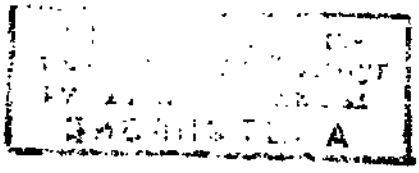
667

Б. И. СТЕПАНОВ

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ И ТЕХНОЛОГИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебника для студентов
вузов, обучающихся по специальности
«Химическая технология
органических красителей
и промежуточных продуктов»



МОСКВА, «ХИМИЯ», 1984

УДК 668.8 (075.8)

Степанов Б. И.

Введение в химию и технологию органических красителей: Учеб. для вузов. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1984. — 592 с., ил.

Содержит современные сведения (2-е изд. вышло в 1977 г.) о зависимости между химическим строением органических соединений и их окраской. Дан обзор способов производства наиболее важных представителей красителей всех классов. Особое внимание уделено механизмам реакций, используемых в производстве красителей, зависимости устойчивости окраски от химического строения красителей, вопросам охраны труда в производстве красителей и защиты окружающей среды. Приведены современные данные об использовании красителей в различных областях техники.

Для студентов химико-технологических специальностей вузов. Полезна инженерно-техническим и научным работникам химической, текстильной и других отраслей промышленности.

592 с., 18 табл., 49 рис., 55 литературных ссылок.

Рецензент: проф., доктор хим. наук А. В. Ельцов (Ленинградский технологический институт им. Ленсовета)

С $\frac{1803000000\text{-}001}{050(01)\text{-}84}$ 01-84

© Издательство «Химия», 1977 г.
© Издательство «Химия», 1984 г.

СОДЕРЖАНИЕ

	Предисловие к третьему изданию	7
	Введение	11
Глава 1.	**Теория цветности органических соединений**	19
1.1.	Физические основы цветности	19
1.2.	Ранние химические теории цветности	26
1.3.	Энергетические уровни молекул	29
1.4.	Электронные переходы	30
1.5.	Квантово-химический расчет энергии электронных переходов	32
1.6.	Электронные переходы в молекулах углеводородов	37
	Первое положение теории цветности	47
1.7.	Электронные переходы в молекулах, содержащих гетероатомы	48
	Второе положение теории цветности	58
1.8.	Поляризующие заместители	58
	Третье положение теории цветности	69
1.9.	Ионизация молекул	69
	Четвертое положение теории цветности	72
1.10.	Конкурирующие и перекрещивающиеся сопряженные системы	72
	Пятое положение теории цветности	78
1.11.	Влияние пространственных факторов	79
	Шестое положение теории цветности	86
1.12.	Комплексообразование с металлами	86
	Седьмое положение теории цветности	91
1.13.	Хромофорная система красителей	91
1.14.	Возбужденные состояния молекул и их дезактивация	92
Глава 2.	**Классификация и номенклатура красителей**	94
2.1.	Химическая классификация красителей	94
2.2.	Техническая классификация красителей	96
2.3.	Номенклатура красителей	101
Глава 3.	**Полиметиновые красители**	105
3.1.	Строение и цвет	105
3.2.	Применение полиметиновых красителей	109
3.3.	Симметричные полиметиновые красители	113
3.4.	Несимметричные полиметиновые красители	117
3.5.	Другие полиметиновые красители	125
3.6.	Меры предосторожности в производстве полиметиновых красителей	126
Глава 4.	**Полициклохиноновые (антроновые) красители**	127
4.1.	Группа дибензопиренхинона	130
4.2.	Группа антантрона	133
4.3.	Группа пиранфроиа	135
4.4.	Группа дибензантрона	136
4.5.	Группа ацедиантроиа	143
4.6.	Кубозоли	145
4.7.	Меры предосторожности в производстве полициклохиноновых красителей	148
Глава 5.	**Нитро- и нитрозокрасители**	149
5.1.	Нитрокрасители	150
5.1.1.	Нитрофенолы, нитронафтолы	151
5.1.2.	Ароматическне нитроамины	152
5.2.	Нитрозокрасители	156
5.3.	Меры предосторожности в производстве нитро- и нитрозокрасителей	161
Глава 6.	**Арилметановые красители**	162
6.1.	Собственно арилметановые красители	165
6.1.1.	Диарилметановые красители	165

6.1.2. Триарилметановые красители 167
6.2. Ксантеновые красители 188
6.2.1. Дигидроксиксантеновые красители 189
6.2.2. Диаминоксантеновые красители 191
6.3. Акридиновые красители 196
6.4. Меры предосторожности в производстве арилметановых красителей 200

Глава 7. **Антрахиноновые красители** 200
7.1. Гидроксиантрахиноновые (ализариновые) красители . . 206
7.2. Аминоантрахиноновые красители 212
7.2.1. Дисперсные аминоантрахиноновые красители 213
7.2.2. Дихроичные аминоантрахиноновые красители 220
7.2.3. Катионные аминоантрахиноновые красители 222
7.2.4. Кислотные аминоантрахиноновые красители 223
7.2.5. Карболаны 230
7.2.6. Активные аминоантрахиноновые красители 232
7.2.7. Прямые аминоантрахиноновые красители 237
7.3. Ациламиноантрахиноновые красители 238
7.4. Антримиды 242
7.4.1. Фталоилкарбазолы (карбазолированные антримиды) . . 243
7.4.2. Другие карбазолированные красители 250
7.5. Антрахинонилоксадиазоловые красители 253
7.6. Меры предосторожности в производстве антрахиноновых красителей 256

Глава 8. **Ариламиновые красители** 257
8.1. Хининиминовые (собственно ариламиновые) красители 258
8.1.1. Бис[алкил(арил)тио]хинондиимины 261
8.1.2. Хининиминовые красители в цветной фотографии . . . 262
8.1.3. Хининиминовые красители в качестве промежуточных продуктов 264
8.2. Оксазиновые красители 265
8.2.1. Монооксазиновые красители 266
8.2.2. Диоксазиновые красители 267
8.3. Тиазиновые красители 269
8.3.1. Основные тиазиновые красители 269
8.3.2. Сернистые тиазиновые красители 271
8.4. Диазиновые красители 278
8.4.1. Основные диазиновые красители 279
8.4.2. Кислотные диазиновые красители 282
8.4.3. Индулины 283
8.4.4. Нигрозины 286
8.4.5. Полидиазиновые красители 287
8.4.6. Красители для меха 289
8.4.7. Сернистые диазиновые красители 289
8.4.8. Тиозоли 295
8.4.9. Кубовые диазиновые красители 296
8.5. Меры предосторожности в производстве ариламиновых красителей 297

Глава 9. **Азометиновые красители** 298
9.1. Азометиновые красители и пигменты 299
9.2. Азометиновые красители в цветной фотографии . . . 302
9.3. Меры предосторожности в производстве азометиновых красителей 304

Глава 10. **Азокрасители** 304
10.1. Диазотирование 304
10.2. Строение и равновесные превращения диазосоединений 313
10.3. Азосочетание 317
10.4. Светочувствительные диазосоединения 328
10.5. Строение азокрасителей 330

10.6. Химические свойства азокрасителей 332
10.7. Моноазокрасители 336
10.7.1. Строение и цвет 336
10.7.2. Строение и светостойкость 348
10.7.3. Строение и яркость 350
10.7.4. Сродство к белковым веществам. Устойчивые к валке моноазокрасители 351
10.7.5. Сродство к целлюлозе. Прямые моноазокрасители . . 353
10.7.6. Комплексообразование с металлами. Протравные моноазокрасители 356
10.7.7. Металлсодержащие моноазокрасители 362
10.7.8. Активные моноазокрасители 369
10.7.9. Азопигменты 374
10.7.10. Азолаки 376
10.8. Дис- и полиазокрасители 377
10.8.1. Строение и цвет 377
10.8.2. Классификация дис- и полиазокрасителей по схемам синтеза 380
10.8.3. Красители с сопряженными азогруппами 382
10.8.4. Красители с разобщенными азогруппами 390
10.8.5. Металлизирующиеся и металлсодержащие дис- и полиазокрасители 412
10.9. Азогены 417
10.9.1. Простые азогены 419
10.9.2. Стойкие диазопрепараты 422
10.9.3. Полные красочные составы 432
10.10. Растворимые производные нерастворимых азокрасителей 435
10.10.1. Неокотоны 435
10.10.2. Азозоли 436
10.11. Меры предосторожности в производстве азокрасителей и азогенов 437
Глава 11. Формазановые красители 438
11.1. Меры предосторожности в производстве формазановых красителей 443
Глава 12. Индигоидные красители 443
12.1. Бис(индол)индигоиды 446
12.2. Бис(бензотиофен)индигоиды 452
12.3. Несимметричные индигоидные красители 460
12.3.1. Индолбензотиофениндигоиды 463
12.3.2. Индоларен- и бензотиофенареннидигоиды 465
12.4. Меры предосторожности в производстве индигоидных красителей 466
Глава 13. Тиазоловые красители 467
13.1. Меры предосторожности в производстве тиазоловых красителей 471
Глава 14. Красители на основе гетероциклических производных антрахинона 471
14.1. Антраазоловые (антрахиноназоловые) красители . . . 472
14.1.1. Антраоксазоловые (антрахиноноксазоловые) красители 473
14.1.2. Антратиазоловые (антрахинонотиазоловые) красители 475
14.2. Нафтоакридиновые (антрахинонопиридиновые или фталоилакридоновые) красители 477
14.3. Нафтохиноксалиновые (фталоилхиноксалиновые, антрахинонопиразиновые) красители 483
14.4. Динафтофеназиновые (антрахинонодигидроазиновые) красители 485
14.5. Меры предосторожности в производстве антрахиноногетероциклических красителей 489
Глава 15. Красители на основе гетероциклических производных антрона 490

15.1. Нафтохинолиновые (антрапиридоновые) красители . . 490
15.2. Бензоперимидиновые красители 495
15.2.1. Бензоперимидиноновые (антрапиримидиновые) красители 496
15.2.2. Бензоперимидиндионовые (антрапиримидоновые) красители 497
15.3. Нафтоилдазолоновые (пиразолантроновые) красители . . 498
15.4. Диазапирантреновые красители 503
15.5. Меры предосторожности в производстве антропогетероциклических красителей 505

Глава 16. **Перионовые красители** 506
16.1. Азафеналеновые (*пери*-дикарбоксимидные) красители . . 506
16.2. Диазаинденофеналеновые (*пери*-ароиленимидазоловые) красители 509
16.3. Кубогены 515
16.4. Меры предосторожности в производстве перионовых красителей 519

Глава 17. **Макрогетероциклические красители** 520
17.1. Фталоцианиновые красители 520
17.1.1. Фталоцианиновые пигменты 527
17.1.2. Растворимые фталоцианиновые красители 530
17.1.3. Кубовые фталоцианиновые красители 531
17.1.4. Арилированные фталоцианины 532
17.1.5. Активные фталоцианиновые красители 533
17.1.6. Полимерные фталоцианины 535
17.1.7. Азогены на основе фталоцианинов 535
17.1.8. Цианали 536
17.1.9. Фталоцианогены 538
17.1.10. Применение фталоцианинов в электронной и лазерной технике и в качестве катализаторов 539
17.2. Сопряженные и несопряженные аналоги фталоцианина 540
17.3. Порфирины 543
17.4. Гексаазациклотетрадециновые красители 544
17.5. Меры предосторожности в производстве макрогетероциклических красителей 546

Глава 18. **Флуоресцентные (оптические) отбеливатели** 546
18.1. Меры предосторожности в производстве оптических отбеливателей 552

Глава 19. **Заключительные операции производства красителей. Выпускные формы красителей. Очистка сточных вод** . . . 552
19.1. Заключительные операции производства красителей . . 552
19.1.1. Выделение и промывка 553
19.1.2. Сушка 554
19.1.3. Измельчение 555
19.1.4. Установка на тип 556
19.2. Специальные выпускные формы красителей 556
19.2.1. Пасты кубовых красителей для печати 557
19.2.2. Порошки кубовых красителей для крашения 559
19.2.3. Порошки кубовых красителей для суспензионного крашения 559
19.2.4. Порошки кубовых красителей для крашения вискозы в массе 560
19.2.5. Непылящие порошки и гранулы 560
19.2.6. Жидкие формы красителей 560
19.2.7. Стабильные морозоустойчивые пасты дисперсных красителей 561
19.2.8. Выпускные формы пигментов 562
19.2.9. Меры предосторожности при выполнении заключительных операций производства красителей 564
19.3. Очистка сточных вод в производстве красителей . . . 565
Дополнительная литература 569
Предметный указатель 572

ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

В основу предлагаемой книги, как и предыдущих изданий, положен курс лекций по химии и технологии органических красителей, который читается автором студентам специальности «Химическая технология органических красителей и промежуточных продуктов» в Московском ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени химико-технологическом институте имени Д. И. Менделеева.

За 13 лет, прошедших со времени первого издания (1971 г.), некоторые принципиальные вопросы, казавшиеся в то время дискуссионными (новое определение понятия «краситель»; новая классификация красителей по принципу общности хромофорных систем; новое расположение материала — в порядке последовательного усложнения хромофорных систем; вытекающая отсюда необходимость выделения в самостоятельные главы некоторых красителей, отличающихся оригинальной хромофорной системой, но ранее рассматривавшихся вместе с красителями других классов, и, наоборот, исключения некоторых глав, посвященных красителям, имеющим разные хромофорные системы и ранее объединявшимся по принципу общности способов получения или применения), сейчас уже не представляются таковыми. Еще не все нововведения стали общепринятыми, но они постепенно завоевывают все больше сторонников. Выход в Польской Народной Республике перевода книги свидетельствует о том, что взгляды автора начинают находить признание и за пределами нашей страны.

В процессе подготовки второго и третьего изданий, как и в процессе совершенствования курса лекций в МХТИ им. Д. И. Менделеева, продолжалась работа по уточнению формулировок хромофорных систем и классификаций красителей. Так, формазаны выделены в самостоятельный класс красителей из-за оригинальности их хромофорной системы, а также вследствие того, что началось их промышленное производство и они перестали быть интересным, но не имеющим практического значения добавлением к азокрасителям.

В то же время оказалось целесообразным рассматривать некоторые красители (антрахиноназоловые, антрахинонопиридоновые и антрахинонодиазиновые; антрапиридоновые, пиразолантроновые и диазапиранторновые) не как самостоятельные классы, а как отдельные группы более крупных классов (антрахиноногетероциклических и антроногетероциклических красителей), поскольку хромофорные системы красителей как первых трех групп, так и вторых трех групп имеют много общего.

В новом издании нашли отражение основные достижения мировой анилинокрасочной промышленности за время, прошедшее с момента выхода предыдущего издания (1977 г.). Благодаря интенсивной работе ученых многих стран, существенно

изменилась роль некоторых классов красителей. Полиметиновые красители, которые прежде применялись почти исключительно в качестве фотосенсибилизаторов, в настоящее время широко используются в традиционной области применения красителей — крашении текстильных материалов. Класс макрогетероциклических красителей пополнился новыми группами — синтетическими порфиринами и гексаазациклотетрадециновыми красителями, которые уже нашли практическое применение и имеют большие перспективы в ближайшем будущем. Растет интерес к азометиновым красителям в связи с появлением новых типов этих красителей. Разработаны новые типы активных красителей, отличающихся повышенной фиксируемостью на волокне, открыт метод переводной (сублимационной) печати узоров на тканях и созданы пригодные для этой цели специальные виды дисперсных красителей. Начато промышленное производство кубогенов — нового класса красителей, созданного советскими учеными.

Как и во втором издании, автор с большим удовлетворением отмечает, что за прошедшие годы работы советских ученых, всегда занимавших ведущие позиции в области теории цветности (В. А. Измаильский, А. И. Киприанов, И. И. Левкоев, Н. С. Докунихин и др.), в разработке способов синтеза и изучении механизмов реакций, используемых в синтезе красителей (Н. Н. Ворожцов, М. А. Ильинский, Н. М. Кижнер, Н. Н. Ворожцов мл., В. В. Шарвин, В. М. Родионов, С. В. Богданов, Б. А. Порай-Кошиц, Н. С. Докунихин, В. В. Козлов, В. О. Лукашевич, С. Ф. Филиппычев, В. Н. Уфимцев, М. А. Чекалин и др.), стали более заметными и в области разработки новых типов красителей. К именам В. А. Титкова и И. Д. Плетнева (синтез ациламиноантрахиноновых красителей с использованием меламина вместо цианурхлорида), Б. Н. Мельникова, П. В. Морыганова и Б. М. Красовицкого (синтез перинонового красителя на волокне), В. Ф. Бородкина (синтез аналогов фталоцианиновых красителей), И. А. Троянова, Г. М. Оксенгендлера и Е. Ф. Костомаровой (новый способ синтеза тиоиндигоидных красителей) и некоторых других прибавились имена А. В. Ельцова (внесшего совместно с И. Л. Багалом много нового в изучение диазосоединений и установившего совместно с В. В. Шабуровым, Л. М. Быковой и др. структуру внутрикомплексных соединений железа с *о*-хинондииминами и *о*-иитрозонафтолами), Г. Н. Ворожцова (выяснение механизма превращения открытых им и Н. С. Докунихиным кубогенов — производных бинафтилдикарбоновой кислоты — в перинонового красители), Е. А. Лукьянца (синтез фталоцианиновых красителей, растворимых в органических средах, и порфиринов), В. М. Дзиомко (синтез макрогетероциклических красителей нового типа — гексаазациклотетрадециновых), Л. С. Эфроса (выяснение механизма реакции Герца, играющей большую роль в синтезе тиоиндигоидов), В. П. Есипа (изучение процессов циклизации

с участием хлорида алюминия, усовершенствование технологии некоторых полициклохиноновых красителей) и др.

В новом издании нашли отражение результаты работ кафедры красителей МХТИ им. Д. И. Менделеева по изучению элементорганических хромофорных систем и механизмов некоторых реакций в ряду арилметановых красителей. В связи с успехами квантово-химического изучения органических соединений в книгу включены данные Б. Е. Зайцева и Г. В. Шебана по расчету электронной структуры антрахиноновых, арилметановых, азо- и некоторых других красителей, что, по мнению автора, должно послужить началом систематического использования квантово-химических представлений, в общем виде затронутых в главе о теории цветности, при изложении материалов, относящихся к конкретным классам красителей. Отсутствие такой преемственности, отражая состояние предмета химии красителей в предыдущий период, несомненно, было одним из крупных пробелов прежних изданий.

В связи с завершением перехода на систему ИЮПАК в области номенклатуры органических соединений в настоящем издании проделана большая работа по уточнению, а во многих случаях замене традиционных названий многочисленных соединений, используемых в синтезе красителей. Особенно это коснулось красителей на основе гетероциклических соединений (гл. 14—16), где потребовалось изменение традиционных названий целых групп красителей. Чтобы сохранить преемственность в номенклатуре красителей и промежуточных продуктов и обеспечить учащимся возможность пользования ценными изданиями по химии и технологии красителей и промежуточных продуктов, вышедших в предыдущие годы, наряду с новыми (по системе ИЮПАК) названиями в книге приводятся (и в ряде случаев используются) старые (традиционные) названия.

В связи с тем что в последние годы появились специальные справочники по предельно допустимым концентрациям вредных веществ в атмосфере рабочих помещений, соответствующие данные исключены с целью сокращения объема книги. По той же причине, а также учитывая введение в учебные планы химико-технологических вузов специальных курсов, посвященных вопросам природоохранных мероприятий в химической промышленности, и появление пособий по этим вопросам, соответствующий раздел книги не был расширен.

По совету коллег-преподавателей восстановлены опущенные в предыдущем издании краткие формулировки основных положений теории цветности (гл. 1) и указания на дополнительную литературу по каждой главе.

В процессе работы автор пользовался официальными и неофициальными рецензиями, консультациями, письменными и устными советами многих работников вузов, НИИ, промышленности. С глубокой благодарностью автор вспоминает неоценимую помощь ныне покойных Н. Н. Ворожцова мл., Б. А. По-

рай-Кошица, Н. С. Докунихина, Н. И. Масанова, В. А. Дроздова и выражает искреннюю признательность за помощь в работе над книгой А. В. Ельцову, М. А. Чекалину, В. Ф. Бородкину, В. Н. Лисицыну, Б. Н. Мельникову, М. А. Литвиненко, Л. С. Эфросу, В. М. Дзиомко, Е. А. Лукьянцу, Б. Е. Зайцеву, М. В. Горелику, Ю. Н. Шапину, В. И. Алексееву, Г. П. Степановой, А. И. Боканову, Г. Н. Ворожцову, С. И. Попову, П. И. Петровичу, В. В. Карпову, В. Ф. Травеню, Г. В. Шебану, В. С. Арутюнову, Л. Б. Красновой, А. Я. Желтову, В. П. Перевалову, Н. Н. Бычкову, М. А. Андреевой, В. П. Есипу, Б. Д. Березину, Г. В. Авраменко, В. А. Маятниковой. Большую помощь по уточнению номенклатуры ряда классов красителей оказал А. М. Цукерман, которому автор выражает искреннюю благодарность. С особым удовольствием автор выражает признательность польскому коллеге доктору Ежи Шадовскому — инициатору и одному из переводчиков книги на польский язык, который помог устранить неточности в изложении химии пологенов и сделал ряд других ценных замечаний.

Автор и в дальнейшем с признательностью примет любые замечания, советы, пожелания.

Автор

ВВЕДЕНИЕ

Красителями называются органические соединения, обладающие способностью интенсивно поглощать и преобразовывать энергию электромагнитных излучений (световую энергию) в видимой и ближних ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра и применяемые для придания (сообщения) этой способности другим телам. В зависимости от характера преобразования поглощенной энергии эти соединения обладают цветом (окраской), люминесценцией или способностью воздействовать на фотохимические процессы. В первом случае они применяются для окрашивания различных материалов (красители в узком значении этого слова), во втором — для придания материалам люминесцентных свойств (органические люминофоры и оптические, или флуоресцентные, отбеливатели), а также в специальных устройствах, в которых используют люминесцентные материалы (активные компоненты жидкостных лазеров и модуляторы добротности лазеров), в третьем — для повышения или понижения светочувствительности фотоматериалов (оптические сенсибилизаторы и десенсибилизаторы).

Предметом химии и технологии красителей является изучение способов их производства и зависимости между химическим строением и способностью поглощать и преобразовывать световую энергию, закрепляться на различных телах и устойчивостью образующихся окрасок к внешним воздействиям (свет, тепло, химические реагенты и т. п.).

Данный предмет является продолжением курса химии и технологии промежуточных продуктов, поскольку производство красителей также основано на использовании общих методов органического синтеза в ароматическом ряду (сульфирования, нитрования, диазотирования, окисления, конденсации и др.). Специфика курса химии и технологии красителей, обусловливающая существование его в качестве самостоятельной дисциплины, заключается в учении о зависимости между химическим строением органических соединений и способностью поглощать световую энергию, называемом теорией цветности органических соединений. Теория цветности служит основным стержнем, вокруг которого группируется все многообразие классов, групп и отдельных видов органических красителей.

Применение веществ, способных сообщать различным телам ту или иную окраску, придавать им тот или иной цвет, было известно в самые отдаленные эпохи. Для окрашивания одежды, жилищ, оружия, посуды, собственных тел предки современного человека применяли ряд веществ минерального и органического происхождения — цветные глины, оксиды металлов, вещества, содержащиеся в различных частях растений и в организмах некоторых животных.

Так, из стеблей и листьев растений рода индигофера, произрастающих в странах жаркого и влажного климата (Индия, Индонезия и др.), путем сбраживания выделяли синий краситель Индиго. Из корней растения марена, культивировавшегося на юго-востоке Европы и в Западной Азии, сбраживанием и обработкой кислотами и щелочами извлекали красный краситель Ализарин. Крушина, резеда, черника и ряд других растений также служили источниками красителей различных цветов и оттенков. Большим успехом пользовался алый краситель Кармин, добывавшийся из высушенных тел самок кошенили — насекомых, обитающих в Мексике, Алжире и других странах. Известно значение в античную эпоху Тирийского («античного») пурпура — красновато-фиолетового красителя, источником которого служили некоторые средиземноморские моллюски. Интересным примером сотрудничества растительного и животного мира является хорошо известный художникам краситель Индийский желтый, который извлекали из мочи коров и слонов, питавшихся листьями мангового дерева.

Многие из естественных красителей растительного и животного происхождения добывались в значительных количествах и в течение длительного времени удовлетворяли потребности человеческого общества в красящих веществах.

Положение изменилось в XVIII в., когда начавшееся бурное развитие промышленности, и в первую очередь текстильной, резко повысило спрос на красители. Машинное производство текстильных изделий породило совершенно иные масштабы потребности в красителях и поставило вопрос о приведении цен на них в соответствии с ценами на удешевляющуюся текстильную продукцию фабричного изготовления. Становилась неотложной задача замены дорогих естественных красителей дешевыми и доступными синтетическими красителями.

Источник сырья для производства красителей был порожден тем же неудержимым развитием промышленности, которое вызвало к жизни потребность в красителях. Рост черной металлургии, перешедшей от использования древесного угля к коксу, и развитие газовой промышленности выдвинули проблему утилизации каменноугольной смолы и других отходов производства кокса и газа. Исследование продуктов, содержащихся в отходах коксохимического и газового производств привело к открытию бензола (Фарадей, 1825 г.), толуола, нафталина и других ароматических углеводородов. Изучение их свойств и продуктов превращения увенчалось в 1842 г. открытием Н. Н. Зининым общего метода синтеза чрезвычайно реакционноспособных органических соединений — ароматических аминов. С открытием удобного метода получения анилина из доступного сырья, с открытием толуидинов, α-нафтиламина, *м*-фенилендиамина, бензидина и других ароматических аминов появление первых синтетических красителей стало лишь делом времени, наблюдательности и проницательности исследователей.

Первый синтетический краситель был получен в нашей стране польским ученым Я. Натансоном в 1855 г. Работая в г. Юрьеве (ныне Тарту, Эстонская ССР), он нагреванием анилина с дихлорэтаном в запаянной трубке получил соединение красного цвета, способное окрашивать шерсть и шелк в более красивый красный цвет, чем Кармин.

В 1858 г. французский химик Верген получил то же вещество окислением технического анилина (содержащего примесь толуидинов) и назвал его Фуксином, так как краситель напоминал окраской цветок фуксии.

В 1856 г., полугодом позже Натансона, английский химик В. Перкин в безнадежной (с точки зрения наших знаний) попытке получить хинин окислением технического анилина обнаружил образование красновато-фиолетового вещества, интенсивно окрашивающего шелк. Назвав его за сходство с окраской цветка мальвы (по-французски «мов») Мовеином, Перкин в короткий срок организовал производство этого красителя в заводском масштабе и тем самым положил начало новой отрасли химического производства — анилинокрасочной промышленности, названной так потому, что все первые синтетические красители были получены либо из анилина, либо из его технических смесей с аналогичными продуктами.

В 1858 г. немецкий ученый П. Грисс открыл реакцию диазотирования, проложившую путь к синтезу многочисленных азокрасителей.

Все эти открытия совершались чисто эмпирическим путем, как правило, случайно, так как не существовало еще основы для сознательной, целенаправленной работы по синтезу новых красителей с заданными свойствами — теории строения органических соединений.

В 1858 г. начаты работы А. М. Бутлерова по созданию такой теории. Завершенная в основных чертах к 1861 г., она подвела надежный теоретический фундамент под органическую химию, в том числе и под ее новый раздел — химию органических красителей. Результаты этого не замедлили сказаться. Уже в 1868 г. был осуществлен синтез Ализарина, а в 1870 г. Индиго — двух важнейших природных красителей. В итоге систематических целенаправленных усилий многочисленных ученых разных стран были открыты новые классы красителей, не имеющих аналогов среди природных, — сернистые, аминоантрахиноновые, кубовые полициклические и др. В короткий срок рядом с тремя десятками природных органических красителей, открытых за многие тысячелетия истории человечества, возникли сотни синтетических. Чрезвычайное разнообразие цветов, оттенков и свойств, неуклонное повышение качества (устойчивости окрасок к свету, стирке и другим воздействиям), усовершенствование способов производства и удешевление синтетических красителей обусловили полное вытеснение ими красителей природных.

Неравномерность развития капитализма привела к тому, что до первой мировой войны производство синтетических красителей сосредоточивалось главным образом в Германии, которая снабжала продукцией своей анилинокрасочной промышленности весь мир: в 1913 г. во всем мире было произведено 150,3 тыс. т красителей, из них в Германии 127 тыс. т и на заводах филиалов германских фирм в других странах (США, Россия, Франция), вырабатывавших красители из привозимых из Германии промежуточных продуктов, — 13 тыс. т, т. е. на долю Германии приходилось около 90% мирового производства красителей.

Нарушение международных экономических связей, вызванное первой мировой войной, вынудило и другие страны создавать собственное производство красителей. Крупная промышленность красителей возникла в США, Англии, Швейцарии, Франции, Италии, Японии. Если в 1913 г. красители производились лишь в пяти странах, то в 1937 г. — уже в 18 странах, причем мировое производство составляло около 235 тыс. т. В настоящее время мировое производство красителей колеблется от 770 тыс. т до 860 тыс. т в год.

В развитии анилинокрасочной промышленности большую роль сыграли ученые нашей страны. Выдающимся русским химикам А. М. Бутлерову, В. В. Марковникову, М. А. Ильинскому, Н. М. Кижнеру, Н. Н. Ворожцову, А. Е. Порай-Кошицу, Н. Д. Зелинскому, П. П. Шорыгину, В. В. Родионову, В. В. Шарвину, В. А. Измаильскому и другим принадлежат неоценимые заслуги в разработке теоретических основ органической химии и методов синтеза промежуточных продуктов и красителей. По данным акад. Н. Н. Ворожцова мл., из двенадцати промежуточных продуктов, включенных немецким концерном «ИГ Фарбениндустри» в список наиважнейших, восемь впервые синтезированы русскими учеными: анилин и α-нафтиламин (Н. Н. Зинин, 1842 г.), бензидин (он же, 1845 г.), *n*-нитротолуол (В. П. Яворский, 1865 г.), нитрохлор- и динитрохлорбензолы (Н. В. Соколов, 1866 г.), β-нафтол (Б. С. Майкопар, 1869 г.), *о*-нитротолуол (Ф. Ф. Бейльштейн и А. П. Кульберг, 1869 г.).

Несмотря на это царская Россия не имела своей анилинокрасочной промышленности, и до первой мировой войны потребность страны в красителях покрывалась импортом из Германии и продукцией филиалов германских фирм в России. В 1912 г. было импортировано 2,2 тыс. т красителей и выработано в России из привозных промежуточных продуктов 8,7 тыс. т. По данным акад. А. Е. Порай-Кошица, из 11 млн. руб. — стоимости (по ценам того времени) произведенных в 1912 г. в России красителей 7—8 млн. руб. было переведено в Германию, в том числе около 5,7 млн. руб. в виде платы за промежуточные продукты, остальное в уплату за амортизацию оборудования и в виде чистой прибыли немецких фирм. Наглядный пример хищнической политики транснациональных ка-

питалистических компаний, грабящих развивающиеся страны под флагом «оказания технической помощи»!

Война 1914—1918 гг. поставила Россию в тяжелое положение и в отношении красителей. Лихорадочные попытки организовать отечественное производство наталкивались на такие препятствия, как слабость коксохимической и основной (неорганической) химической промышленности. Только Великая Октябрьская социалистическая революция и переход к плановой социалистической экономике решили судьбу отечественной анилинокрасочной промышленности.

Генеральная линия Коммунистической партии Советского Союза на преимущественное развитие тяжелой промышленности и освобождение нашей страны от экономической зависимости от капиталистических государств привела к созданию мощной сырьевой базы производства красителей. При активном участии крупных советских ученых (Н. Н. Ворожцов, В. А. Измаильский, М. А. Ильинский, Н. М. Кижнер, А. И. Королев, А. Е. Порай-Кошиц, В. М. Родионов, Р. К. Эйхман и др.) было организовано отечественное производство важнейших промежуточных продуктов, позволившее уже к концу первой пятилетки почти полностью прекратить их импорт и увеличить выпуск красителей от 4,3 тыс. т в 1925 г. до 12,8 тыс. т в 1932 г.

Новых успехов советская анилинокрасочная промышленность добилась в годы второй и третьей пятилеток. В 1940 г производство красителей возросло до 34,2 тыс. т, причем среди вырабатывавшихся 186 товарных марок были уже представители наиболее сложных классов красителей (тиоиндигоидные, антрахиноновые, кубовые полициклические).

Временная оккупация ряда районов нашей страны в первый период Великой Отечественной войны нанесла огромный ущерб советской анилинокрасочной промышленности. Около 88% ее мощностей было потеряно. Однако новые заводы, возникшие на базе эвакуированного оборудования, вместе с восстановленными и реконструированными старыми предприятиями позволили уже в 1948 г. достичь, а к концу четвертой пятилетки (1950 г.) значительно превзойти довоенный выпуск красителей как по объему производства (46,5 тыс. т), так и по числу товарных марок (320).

К 1950 г. было освоено производство 214 новых промежуточных продуктов, значительно увеличен выпуск химикатов для резины (ускорители вулканизации, стабилизаторы), организовано производство химикатов для цветной фотографии — около 130 сложных органических соединений, для получения которых необходимо более 300 промежуточных продуктов. Было начато производство текстильно-вспомогательных веществ, применение которых облегчает процессы подготовки текстильных материалов к крашению, улучшает качество крашения и печати, повышает устойчивость окрасок к свету, стирке и другим воздействиям, улучшает физико-механические свойства тек

стильных изделий (несминаемость, уменьшение усадки при стирке и т. п.).

Новые успехи принесли последующие послевоенные пятилетки. При этом наряду с количественным ростом происходило непрерывное облагораживание ассортимента за счет исключения малостойких и неярких красителей и замены их высококачественными. Так, из 186 марок красителей, производившихся в 1940 г., в ассортимент 1955 г. перешло лишь 134 марки (72%); остальные были заменены красителями более высокого качества; доля красителей, вырабатывавшихся до войны, составляла в ассортименте 1955 г. всего 31,2%. Та же политика облагораживания ассортимента настойчиво проводилась и в последующие годы.

Большим достижением послевоенного периода явилась организация производства красителей новых классов — дисперсных, катионных, активных, а также оптических (флуоресцентных) отбеливателей. Одновременно резко сократился выпуск малоценных сернистых красителей, недостаточно светостойких азокрасителей и т. д.

В 1980 г. объем производства красителей в СССР увеличился по сравнению с довоенным уровнем в 2,8 раза, а ассортимент — более чем в 2,5 раза, в него входят красители более 500 марок. Производство пигментов выросло в 27 раз, их ассортимент — в 4,6 раза, ассортимент текстильно-вспомогательных веществ увеличился в 13 раз, а выпуск — почти в 200 раз и достиг 110 тыс. т. В десятой пятилетке много внимания уделялось вопросам защиты окружающей среды — строительству очистных сооружений для уменьшения количества вредных выбросов в атмосферу и водоемы.

Основная задача советской анилинокрасочной промышленности в области производства красителей в одиннадцатой и последующей пятилетках заключается в дальнейшем улучшении ассортимента красителей, увеличении доли высококачественных красителей, выпуске красителей в улучшенных выпускных формах, облегчающих применение и обеспечивающих достижение высокого качества окрасок. В этом отношении большим достижением явилось начало в одиннадцатой пятилетке производства кубогенов — высококачественных красителей нового оригинального класса, открытого советскими учеными.

Будут приложены дальнейшие усилия для улучшения условий труда на анилинокрасочных заводах путем замены токсичного сырья и промежуточных продуктов нетоксичными, разработки новых, более совершенных химических и технологических процессов, автоматизации технологических процессов. Много внимания будет по-прежнему уделяться мероприятиям по охране окружающей среды.

Все это очень трудные задачи. Материальный индекс производства красителей (количество перерабатываемого сырья на 1 т готовой продукции) очень высок — около 10—20 т, а по

наиболее сложным и ценным красителям достигает 160—170 т. Все это огромное количество сырья должно пройти большое число тонких в химическом и сложных в технологическом отношении стадий, прежде чем превратиться в готовую продукцию. Анилинокрасочная промышленность — промышленность тонкого органического синтеза. Она требует чрезвычайно высокой квалификации рабочих и инженерно-технического персонала, а также использования сложного разнообразного и дорогостоящего оборудования. Наличие такой промышленности является одним из показателей высокого научно-технического потенциала государства. Недаром американские авторы Д. Хогертон и Э. Реймонд в книге «Когда Россия будет иметь атомную бомбу» (Издатинлит, 1948, с. 28) ставят производство красителей на одно из первых мест среди показателей технического прогресса, говоря, «что при сооружении и в работе атомных установок использовались знания и производственный опыт девяти решающих отраслей американской промышленности: автомобильной, химических красителей, электрических машин, станкоинструментальной, радиоаппаратуры, центробежных насосов, телефонного оборудования, кабельной и часовой».

Несмотря на то что промышленное производство органических красителей относится к числу старейших отраслей промышленности тонкого органического синтеза, оно находится в состоянии непрерывного и интенсивного развития. Развитие этой области стимулируется не только ростом потребностей в красителях в связи с увеличением народонаселения и изменением требований к их качеству. Оно обусловлено также особым значением красителей в производственной деятельности современного общества. Появление новых областей применения красителей (цветная фотография, оптическое отбеливание, лазерная техника, производство жидкокристаллических материалов, современная копировальная и множительная техника, производство органических полупроводников и преобразователей тока, применение в качестве катализаторов химических процессов), появление новых объектов крашения, новых способов крашения (высокотемпературный, дисперсный, активный и др.) неизбежно влекут за собой необходимость разработки специальных красителей, отвечающих новым требованиям. В связи с этим непрерывно обновляется ассортимент красителей, создаются новые классы и типы красителей, изменяются роль и значение отдельных классов. Все это диктует необходимость непрерывного интенсивного опережающего развития научных исследований в области химии и технологии красителей.

Анилинокрасочная промышленность тесно связана с другими отраслями тонкого органического синтеза — производством лекарственных веществ, кинофотоматериалов, ускорителей вулканизации резины, синтетических душистых веществ, стабилизаторов полимерных материалов, взрывчатых веществ, химических средств защиты растений, которые используют те же методы

синтеза органических соединений и аналогичные технологи
ские приемы и оборудование. Не случайно крупнейшие капи
листические фирмы, специализирующиеся в области тонк
органического синтеза, одновременно производят красители,
мико-фармацевтические препараты, душистые и взрывчатые
щества и т. п., на наших заводах наряду с красителями так
производится много других продуктов.

В решении задачи максимального удовлетворения мате
альных и духовных потребностей советского народа анилинок
сочная промышленность играет большую роль. Нет ни одн
области производственной и культурной деятельности, в ко
рой так или иначе не находили бы применение органичес
красители. Производство одежды, обуви, машин, средств тра
порта, строительство жилищ, предприятий, культурно-быто
учреждений, издание книг, плакатов, создание произведе
живописи, выпуск цветных кинофильмов и т. п. обусловлива
постоянный рост потребности в красивых ярких устойчивы
дешевых красителях. Развитие и совершенствование их п
изводства требуют глубокого знания способов синтеза и за
симости между химическим строением, цветом и другими св
ствами. Введение в круг этих вопросов и является целью д
ной книги.

Глава 1

ТЕОРИЯ ЦВЕТНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Главное свойство красителей (в широком смысле этого слова) заключается в способности интенсивно поглощать и преобразовывать энергию электромагнитных излучений (световую энергию) в определенной области спектра, причем от характера преобразования поглощенной энергии зависит специфика практического использования красителей.

Красители (в узком смысле этого слова) преобразуют поглощенную световую энергию в тепловую и передают ее в окружающую среду в виде тепла, в результате чего в спектре отраженного света появляются пробелы, обусловливающие при воздействии отраженных лучей на зрительный аппарат человека ощущение цвета (окраски).

Красители — *сенсибилизаторы* (очувствители) фотографических эмульсий преобразуют поглощенную световую энергию в энергию химического процесса превращения веществ (например, галогенидов серебра) в фотоэмульсии, приводящего к возникновению фотографического изображения.

Красители — *люминофоры* и красители — *флуоресцентные* (оптические) *отбеливатели* преобразуют часть поглощенной световой энергии в тепловую, отдавая ее в окружающую среду, а остаток поглощенной энергии излучают в виде световых лучей иной (большей) длины волны.

Во всех случаях первым и основным актом работы красителя является взаимодействие его со светом, приводящее к поглощению части световых лучей.

Изучение процессов поглощения световых лучей видимой и ближних ультрафиолетовой и инфракрасной областей спектра органическими соединениями является предметом теории цветности органических соединений.

1.1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЦВЕТНОСТИ

Электромагнитный спектр. Световой луч представляет собой поток фотонов — отдельных порций (квантов) электромагнитной энергии, величина которых E (кДж) выражается уравнением Планка (1).

$$E = h\nu \qquad (1)$$

где ν — частота электромагнитных колебаний, $с^{-1}$; h — постоянная Планка, $6{,}62 \cdot 10^{-37}$ кДж·с.

Каждому фотону соответствует определенная длина электромагнитной волны, связанная с частотой колебаний уравнением (2).

$$\nu\lambda = c \qquad (2)$$

где λ — длина волны, выражаемая обычно в метрах или нанометрах* (м, нм); c — скорость света, равная в вакууме $3 \cdot 10^8$ м/с $= 3 \cdot 10^{17}$ нм/с.

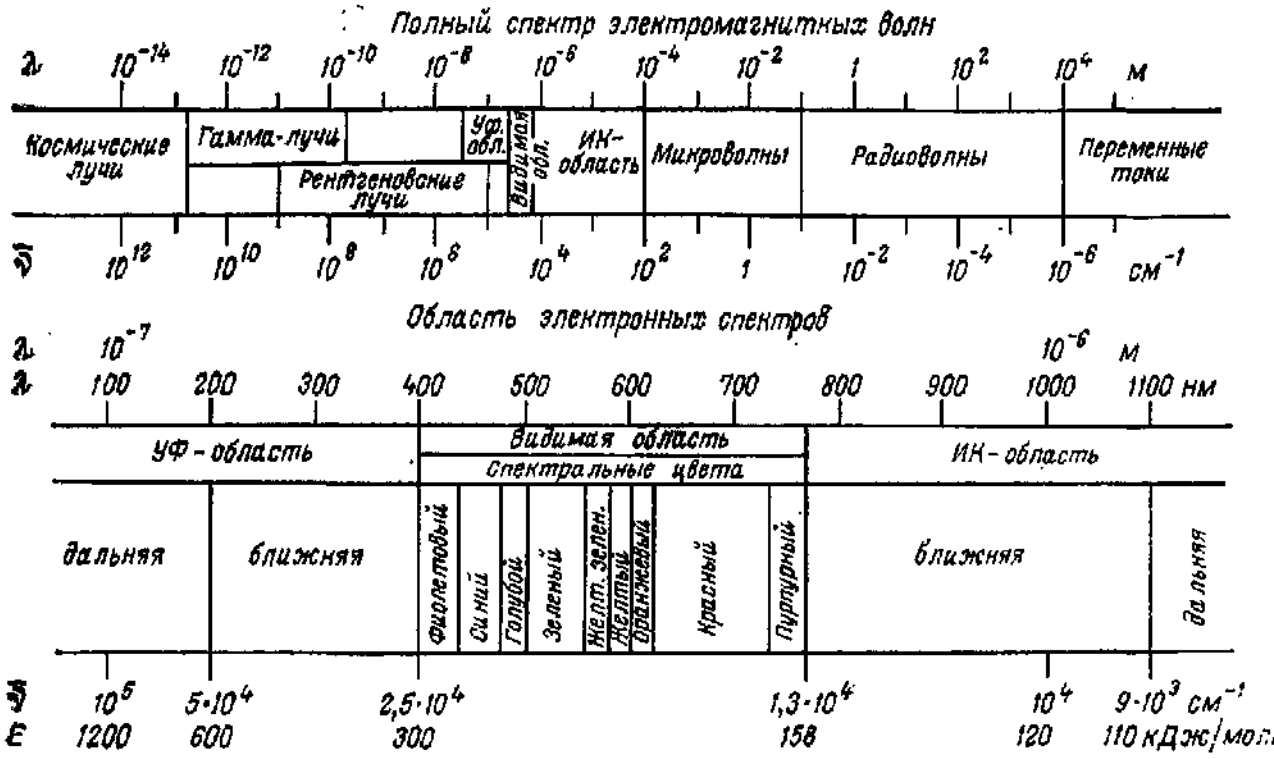


Рис. 1. Электромагнитный спектр.

Волновое число $\bar{\nu}$ — величина, обратная длине волны ($\bar{\nu}\lambda = 1$); оно выражает число волн, умещающихся в единице длины, например, при выражении $\bar{\nu}$ в $см^{-1}$ — в 1 см.

Электромагнитный спектр весьма широк (рис. 1). Он охватывает диапазон длин волн λ от 10^{-14} м (стотысячные доли нанометра) у космических лучей до 10^{6} м (тысячи километров) у переменных токов. Этим длинам волн соответствуют: частоты колебаний ν от $3 \cdot 10^{22}$ до $3 \cdot 10^{2}$ $с^{-1}$, волновые числа $\bar{\nu}$ от 10^{12} до 10^{-8} $см^{-1}$, энергии фотонов E от $2 \cdot 10^{-14}$ до $2 \cdot 10^{-34}$ кДж.

Из всего этого огромного диапазона электромагнитной энергии зрительный аппарат человека способен воспринимать как ощущение света воздействие фотонов лишь в узком интервале энергий — приблизительно от $2{,}5 \cdot 10^{-22}$ до $5 \cdot 10^{-22}$ кДж. Этим фотонам соответствуют световые лучи со следующими параметрами: частоты колебаний ν от $4 \cdot 10^{14}$ до $7{,}5 \cdot 10^{14}$ $с^{-1}$, волновые числа $\bar{\nu}$ от $1{,}3 \cdot 10^{4}$ до $2{,}5 \cdot 10^{4}$ $см^{-1}$, длины волн λ от $7{,}6 \cdot 10^{-7}$ м (760 нм) до $4 \cdot 10^{-7}$ м (400 нм).

Световые лучи с длинами волн, выходящими за пределы этого интервала, называемого видимой частью спектра, не вызывают у нас зрительных ощущений, т. е. невидимы.

Особенностью зрительного восприятия человека является то, что при совместном действии всех фотонов с энергией от $2{,}5 \cdot 10^{-22}$ до $5 \cdot 10^{-22}$ кДж, или, что то же, всех световых лучей с длинами волн от 400 до 760 нм, возникает ощущение так называемого белого, неокрашенного света. Раздельное действие на

---

* 1 нм (ммк) $= 10^{-9}$ м $= 10^{-7}$ см $= 10$ Å.

Таблица 1.1. Интервалы длин волн монохроматических световых лучей видимой части спектра, спектральные и дополнительные цвета

Длины волн, нм	Спектральные цвета	Дополнительные цвета
400—435	Фиолетовый	Зеленовато-желтый
435—480	Синий	Желтый
480—490	Зеленовато-синий*	Оранжевый
490—500	Синевато-зеленый*	Красный
500—560	Зеленый	Пурпурный
560—580	Желтовато-зеленый	Фиолетовый
580—595	Желтый	Синий
595—605	Оранжевый	Зеленовато-синий*
605—730	Красный	Синевато-зеленый*
730—760	Пурпурный	Зеленый

* Голубой.

зрительный аппарат световых лучей в более узких интервалах длин волн («монохроматический свет») производит ощущение окрашенного света (так называемые *спектральные цвета),* причем характер окраски (цвет) строго зависит от длин волн лучей, входящих в эти узкие интервалы (табл. 1.1).

Исследование видимой части спектра производится с помощью спектральных приборов со стеклянными или кварцевыми призмами.

К видимой части спектра со стороны спектральных фиолетовых лучей примыкает невидимая *ультрафиолетовая (УФ) область,* простирающаяся в коротковолновую часть спектра приблизительно до $\lambda\ 10^{-7}$ м (100 нм). Эта часть спектра подразделяется на ближнюю ультрафиолетовую (λ 200—400 нм, $\bar{\nu}$ $5\cdot10^4$—$2{,}5\cdot10^4$ см$^{-1}$, E $10\cdot10^{-22}$—$5\cdot10^{-22}$ кДж), исследуемую с помощью спектральных приборов с кварцевыми призмами, и дальнюю ультрафиолетовую (λ 100—200 нм, $\bar{\nu}$ 10^5—$5\cdot10^4$ см$^{-1}$, E $20\cdot10^{-22}$—$10\cdot10^{-22}$ кДж), исследуемую с помощью специальной вакуумной аппаратуры.

Со стороны спектральных красных лучей к видимой части спектра примыкает невидимая *инфракрасная (ИК) область,* простирающаяся в длинноволновую часть приблизительно до $\lambda = 10^{-4}$ м ($\bar{\nu}$ 10^2 см$^{-1}$, E $2\cdot10^{-28}$ кДж). Участок этой области, непосредственно примыкающий к видимой части спектра, называется ближней инфракрасной областью (λ 760—1100 нм, $\bar{\nu}$ $1{,}3\cdot10^4$—$9\cdot10^3$ см$^{-1}$, E $2{,}5\cdot10^{-22}$—$1{,}8\cdot10^{-22}$ кДж).

Избирательное поглощение света. В естественных условиях мы, как правило, не имеем дела со спектральными цветами. При взаимодействии белого цвета с различными телами могут наблюдаться следующие явления.

1. Все лучи видимой части спектра полностью проходят сквозь прозрачное тело или отражаются от непрозрачного; в этом случае прозрачное тело представляется неокрашенным, бесцветным, а непрозрачное — белым.

2. Все лучи видимой части спектра полностью поглощаются телом; тело кажется черным.

3. Все лучи видимой части спектра проходят сквозь прозрачное тело или отражаются от непрозрачного более или менее равномерно ослабленными вследствие частичного поглощения телом; в этом случае тело представляется серым, причем оттенки меняются от светло-серого до темно-серого в зависимости от степени ослабления лучей.

4. Тело избирательно поглощает некоторые лучи видимой части спектра, остальные же проходят сквозь тело или отражаются от него; тело представляется окрашенным (цветным).

Цвета, ощущение которых возникает в результате воздействия на зрительный аппарат всех световых лучей видимой части спектра за вычетом поглощенных лучей (т. е. тех, которые вызывают ощущение спектрального цвета), называются *дополнительными к спектральным* (см. табл. 1.1), так как совместное действие тех и других производит ощущение белого цвета (они «дополняют» спектральный цвет до белого).

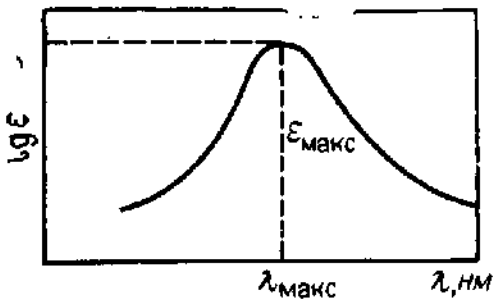
Если, например, тело избирательно поглощает лучи с длинами волн от 500 до 560 нм (которые при действии на зрительный аппарат вызывают ощущение спектрального зеленого цвета), то воздействие оставшихся лучей видимой части спектра, т. е. лучей с длинами волн от 400 до 500 и от 560 до 760 нм, вызовет ощущение дополнительного пурпурного цвета. Как и все дополнительные цвета, он представляет собой *смешанный цвет*, так как ощущение его вызывается совместным действием монохроматических лучей, порознь производящих ощущение фиолетового, синего, голубого, оранжевого и др.

Цвета тел, с которыми мы имеем дело в естественных условиях, как правило, являются дополнительными цветами. Отсюда следует, что причиной окраски (цвета) тела является избирательное поглощение им части световых лучей из общего светового потока в видимой области электромагнитного спектра.

Спектральные кривые поглощения. Для определения избирательного поглощения света тем или иным веществом раствор его подвергают действию световых лучей определенных длин волн в спектрофотометрах различных конструкций и для каждого луча определяют степень ослабления в результате прохождения через слой раствора. По закону Ламберта — Бера (уравнение 3), действительному для достаточно разведенных растворов (в которых отсутствует ассоциация частиц растворенного вещества), отношение I_0/I выражает ослабление интенсивности света и называется *погашением* или *экстинкцией*: ε — *мольный коэффициент поглощения (коэффициент погашения,* коэффициент *экстинкции),* характерный для каждого вещества.

$$\lg (I_0/I) = \varepsilon cd \qquad (3)$$

где I_0 и I — интенсивности светового луча соответственно до и после прохождения раствора; c — концентрация раствора (моль/л); d — толщина слоя раствора (см).



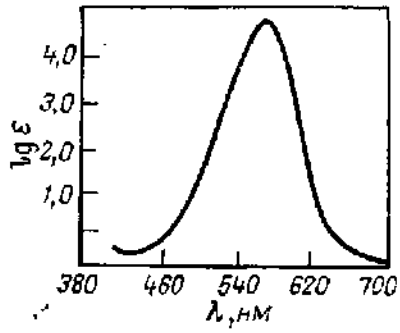


Рис. 2. Спектральная кривая поглощения.

Рис. 3. Кривая поглощения ярко-фиолетового красителя.

Откладывая по оси абсцисс длины волн λ (или волновые числа $\bar{\nu}$), а по оси ординат — мольные коэффициенты поглощения ε или $\lg \varepsilon$ [или логарифмы отношения интенсивностей $\lg(I_0/I)$], получают кривую поглощения света данным веществом — *спектральную кривую поглощения* (рис. 2). Положение максимума этой кривой на оси абсцисс ($\lambda_{макс}$) характеризует цвет (окраску) вещества. Если $\lambda_{макс}$ лежит в пределах 400—435 нм, т. е. избирательно поглощаются световые лучи, соответствующие спектральному фиолетовому цвету, то тело имеет зеленовато-желтый (дополнительный) цвет, если $\lambda_{макс}$ лежит в пределах 435—480 нм — желтый, и т. д. По мере сдвига максимума поглощения в сторону более длинных волн цвета тел меняются в порядке чередования дополнительных цветов:

← Углубление цвета		Повышение цвета →
	Зеленовато-желтый	
	Желтый	
	Оранжевый	
	Красный	
	Пурпурный	
	Фиолетовый	
	Синий	
	Зеленовато-синий	
	Синевато-зеленый	
	Зеленый	

Изменение цвета в последовательности, соответствующей сдвигу максимума поглощения в длинноволновую часть спектра, называется *углублением цвета,* или *батохромным сдвигом* (от греческих слов «ба́тос» — глубина, «хро́ма» — цвет). Изменение цвета в обратном направлении (соответствующее сдвигу максимума поглощения в коротковолновую область спектра) называется *повышением цвета* или *гипсохромным сдвигом* (по-гречески «гипсос» — высота).

Если $\lambda_{макс} < 400$ нм, т. е. поглощение происходит в УФ-части спектра, тело кажется нам бесцветным. При $\lambda_{макс} > 760$ нм поглощение происходит в ИК-части спектра, и тело также представляется нам бесцветным. Это справедливо, однако, лишь в тех случаях, когда $\lambda_{макс}$ полосы поглощения лежит далеко от

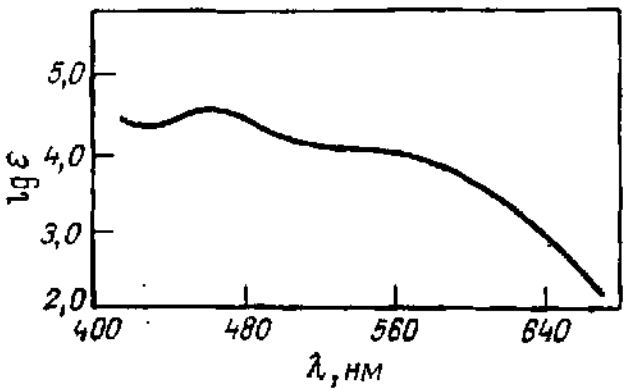


Рис. 4. Кривая поглощения коричневого красителя.

границ видимой части спектра, а сама полоса является узкой, характеризующейся кривой с острым пиком и круто падающими склонами; в противном случае участки кривой могут распространиться в видимую часть спектра и обусловить более или менее интенсивную окраску.

Положение максимума спектральной кривой поглощения на оси ординат ($\varepsilon_{макс}$) характеризует *интенсивность поглощения* (интенсивность окраски). Увеличение интенсивности поглощения (т. е. увеличение ε) называется *гиперхромным эффектом* (по-гречески «гипе́р» — над, возвышение), уменьшение — *гипохромным эффектом* (по-гречески «гипо́» — под, снижение).

Если цвет вещества определяется величиной $\lambda_{макс}$, т. е. положением максимума поглощения на оси длин волн (оси абсцисс), то оттенки этого цвета зависят от общего характера кривой поглощения. Красители, отличающиеся чистым, ярким оттенком, например ярко-фиолетовый краситель, имеют узкую полосу поглощения, которая изображается кривой с четко выраженным максимумом и круто падающими склонами (рис. 3). Чем более пологи склоны кривой (т. е. чем шире полоса поглощения), тем менее чист и ярок оттенок красителя (больше «примесь» серого): желтый, оранжевый и красный цвета приобретают коричневый оттенок, синий — черноватый, зеленый переходит в оливковый и т. д. Отсутствие четкого максимума характерно для красителей «нечистых» тонов — коричневых, оливковых, серых, черных (рис. 4).

Многие вещества, в том числе красители, имеют сложную кривую поглощения с несколькими максимумами (рис. 5) или с дополнительными нечеткими максимумами в виде изгиба (инфлексия, «плечо») кривой поглощения (рис. 6). В этих случаях цвет вещества является результатом суммарного действия дополнительных цветов. Так, наличие двух максимумов, одного в районе 400—430 нм, а другого в районе 600—700 нм, обусловливает результирующий зеленый цвет (сложение дополнительных желтого и голубого).

Энергия возбуждения молекул. Причиной избирательного поглощения световых лучей определенных длин волн, или, что то же, фотонов определенной энергии, является *квантованность внутренней энергии молекул.* Поскольку каждому виду молекул свойственны строго определенные значения (уровни) внутренней энергии, переход от одного значения к другому совершается скачкообразно, путем поглощения или выделения только

такого кванта (порции) энергии, который сразу переводит молекулу с одного, присущего ей энергетического уровня на другой. Вследствие этого молекула способна поглотить из светового потока только такие фотоны, энергия которых соответствует разности характерных для нее уровней энергии. Все остальные фотоны меньшей и большей энергии не будут поглощаться данным веществом.

Если энергию молекулы в свойственном ей обычном, нормальном состоянии, называемым основным, обозначить через E_0, а энергию в состоянии возбуждения, в которое молекула переходит в результате поглощения света, через E^*, то разность $\Delta E = E^* - E_0$, называемая *энергией возбуждения*, будет соответствовать энергии фотона, избирательно поглощаемого данной молекулой.

Так как $E = h\nu$, а $\nu\lambda = c$, то связь между длиной волны избирательно поглощаемого света и энергией возбуждения для одной молекулы выразится уравнением (4), а для моля вещества — уравнением (5).

$$\Delta E = hc/\lambda \qquad (4)$$

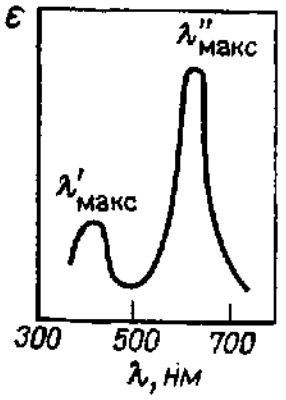
$$\Delta E = hcN/\lambda \qquad (5)$$

N — число Авогадро.

Подставляя значения $N = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$, $h = 6{,}62 \cdot 10^{-37}$ кДж·с, $c = 3 \cdot 10^{17}$ нм/с, получаем уравнение (6) (λ в нм).

$$\Delta E \approx 12 \cdot 10^4/\lambda \text{ (кДж/моль)} \qquad (6)$$

По формуле (6) легко подсчитать, что длинам волн на границах видимой части спектра (λ 400 и 760 нм) соответствуют энергии возбуждения ΔE 300 и 158 кДж/моль. Отсюда следует, что способностью избирательного поглощения в видимой части спектра (и окраской) обладают лишь те вещества, молекулы которых переходят в возбужденное состояние от порций энергии 158—300 кДж/моль. Если энергия возбуждения $\Delta E >$ >300 кДж/моль, вещество поглощает в УФ-части спектра (в ближней — при ΔE 300—600 кДж/моль, в дальней — при



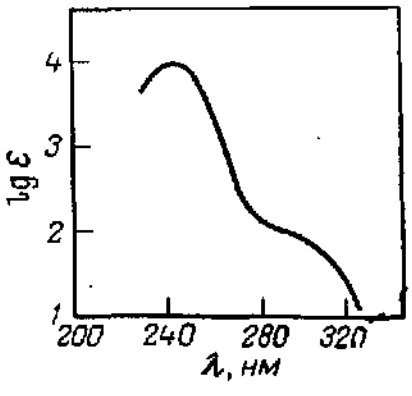


Рис. 5. Кривая поглощения ярко-зеленого красителя.

Рис. 6. Кривая поглощения окиси мезитила $Me_2C{=}CHCOMe$.

ΔE 600—1200 кДж/моль). Если энергия возбуждения ΔE <158 кДж/моль, вещество поглощает в ИК-части спектр (в ближней — при ΔE 110—158 кДж/моль). В обоих случа вещество кажется нам бесцветным.

В свете сказанного величина $\lambda_{макс}$, характеризующая цв (окраску) вещества, является мерой энергии возбуждения е молекул, а величина $\varepsilon_{макс}$, характеризующая интенсивнос окраски (интенсивность поглощения), — мерой вероятности т го, что при взаимодействии со светом с длиной волны $\lambda_{ма}$ молекула вещества поглотит соответствующий фотон и пере дет в возбужденное состояние.

1.2. РАННИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ ЦВЕТНОСТИ

Уровни энергии молекул в основном и возбужденном состо ниях, от которых зависит энергия возбуждения и равная энергия фотона, избирательно поглощаемого данным веществ и обусловливающего его цвет, определяются химическим стро нием вещества.

Первая попытка найти зависимость между химическ строением и окраской органических соединений была предпр нята почти одновременно с созданием теории строения этих с единений ее основоположником А. М. Бутлеровым. В вышедш в 1864—1866 гг. в Казани знаменитом «Введении к полно изучению органической химии» он отметил, что все цветные о ганические соединения способны присоединять водород, превр щаясь в бесцветные; введение же в бесцветные органическ соединения некоторых групп, способных восстанавливаться, н пример нитро- и нитрозогрупп, сообщает им окраску. Таки образом, Бутлеров установил фундаментальный для теор цветности факт — ненасыщенность молекул веществ, облада щих цветом.

Хромофорно-ауксохромная теория. В 1868 г. книга Бутлер ва была издана в Германии на немецком языке и стала досту ной европейским ученым. В том же году мысль Бутлерова связи между ненасыщенностью молекул органических соедин ний и их окраской была повторена и развита немецкими хим ками Гребе и Либерманом. Дальнейшее развитие она нашла трудах русского ученого П. П. Алексеева, который в 1876 г. о метил, что для образования интенсивно окрашенных соединен обычно необходимо, чтобы наряду с ненасыщенными замест телями, такими, как нитро-, карбонильная и другие групп в соединении присутствовали и такие заместители, как гидро си- и аминогруппы. Эти идеи получили законченное выражен в хромофорно-ауксохромной теории, сформулированной в 187 немецким ученым О. Виттом.

Согласно этой теории причиной окраски органических с единений является присутствие в их молекулах хромофорн групп, или *хромофоров* («цветоносителей» — от греческих сл

«хро́ма» — цвет, «фо́рео» — ношу). К ним относятся ненасыщенные группы: нитро- NO_2, нитрозо- NO, карбонильная C=O, азо- N=N, виниленовая CH=CH и некоторые другие. Введение хромофоров в молекулу бесцветного соединения придает ему цвет. При этом образуется *хромоген*, который еще не является красителем, так как обладает малоинтенсивной окраской и не имеет сродства к волокнам.

Для усиления окраски и придания способности окрашивать волокна, т. е. для превращения хромогена в краситель, в его молекулу необходимо ввести ауксохромные группы, или *ауксохромы* («цветоусилители», по гречески «а́уксо» — помогаю, увеличиваю), к числу которых относятся амино-, гидрокси- и меркаптогруппы.

Хромофорно-ауксохромная теория оказала большое влияние на развитие химии красителей. На ее основе была создана классификация красителей (по хромофорам), выявлен ряд общих закономерностей зависимости между характером, числом и положением хромофоров и ауксохромов и цветом красителей, предсказана возможность синтеза большого числа новых окрашенных соединений.

Теория координационно ненасыщенных атомов. Своеобразное развитие хромофорно-ауксохромная теория получила после того, как были открыты свободные радикалы типа трифенилметила (работы А. Е. Чичибабина и др.), оказавшиеся окрашенными соединениями, и установлен ряд других фактов, говоривших о зависимости между ненасыщенностью молекул и их окраской. В 1911 г. Пфейфер включил в число хромофоров трехвалентный углерод. Следующий шаг был сделан Дилтеем (1920 г.), который свел все многообразие прежних хромофорных групп к нескольким хромофорным атомам.

Признаком хромофорного атома, по Дилтею, служит его *координационная ненасыщенность*, выражающаяся в том, что атом связан с меньшим числом других атомов, чем это соответствует его максимальному координационному числу. Например, атомы углерода, координационное число которого четыре, в алмазе и парафинах не являются хромофорами, так как каждый из них связан с четырьмя другими атомами и, следовательно, координационно насыщен. Но в графите, этилене, бензоле и подобных веществах атомы углерода являются хромофорами, так как связаны только с тремя другими атомами. При достаточном числе хромофорных атомов соединение становится окрашенным, причем окраска особенно усиливается в результате ионизации молекул. Теория Дилтея была дополнена Вицингером (1926 г.), который преобразовал понятие об ауксохромах и дал новую классификацию красителей.

Хиноидная теория. Согласно хромофорно-ауксохромной теории появление окраски объясняется присутствием в молекуле органического соединения специальных хромофорных и ауксохромных групп. Остальная же часть молекулы, в частности аро-

матические ядра, рассматривалась лишь как пассивный носитель этих групп. Сильнейшее влияние различных заместителей, в том числе хромофоров и ауксохромов, на реакционную способность и другие свойства ароматических соединений хромофорно-ауксохромная теория не учитывала. Это обстоятельство было отмечено уже вскоре после возникновения хромофорно-ауксохромной теории. В хиноидной теории цветности, созданной в 1888 г. Армстронгом и Нецким, все внимание сосредоточено на изменениях, происходящих в ароматических остатках молекул, когда вещество приобретает окраску. Появление окраски объяснялось перестройкой обычного ароматического (бензоидного) ядра в хиноидное, поскольку ни наличие ароматического ядра, ни наличие хромофоров и ауксохромов Витта само по себе не делает вещество окрашенным. Так, циклогександион-1,4, содержащий две карбонильные группы (хромофоры Витта), и гидрохинон, имеющий ароматическое ядро и две гидроксигруппы (ауксохромы Витта), бесцветны. Однако *п*-бензохинон, обладающий хиноидным ядром, окрашен в желтый цвет.

Сторонники хиноидной теории считали, что все окрашенные органические соединения имеют хиноидное строение. На основе этой теории была создана классификация красителей (по типу хиноидных систем) и сделан ряд новых наблюдений о влиянии различных структурных изменений на цвет органических веществ. Благотворное воздействие на развитие химии красителей оказала полемика между сторонниками хромофорно-ауксохромной и хиноидной теорий, стимулировавшая поиски новых фактов и создание новых представлений.

Переход к электронной теории цветности. Несмотря на коренное различие в объяснении причин окраски органических соединений, хромофорно-ауксохромная и хиноидная теории имели одну общую черту — не ставился вопрос о том, что́ происходит с молекулой окрашенного вещества при взаимодействии со светом, молекула рассматривалась как нечто неизменное. Новые факты, говорившие о подвижности связей между атомами в молекулах, породили теории, в которых делались попытки установить зависимость между изменениями связей в молекуле и поглощением света.

Так, согласно *осцилляционной теории* А. Е. Порай-Кошица (1910 г.) избирательное поглощение света происходит в результате интерференции между колебаниями световых лучей и осцилляцией (перемещением) связей внутри молекул ненасыщенных соединений: чем больше скорость осцилляции связей, тем больше частота колебаний поглощаемых лучей (и, следовательно, меньше длина волны этих лучей).

В теории А. Е. Порай-Кошица поглощение света связывалось с процессами изменения связей в молекулах. С появлением электронной теории валентности, раскрывшей физическую природу связей между атомами, эта идея получила полное признание.

Основы современной *электронной теории цветности* органических соединений были заложены в многочисленных работах В. А. Измаильского, начатых им в 1913 г. Основная его идея заключается в том что способность органических соединений поглощать свет определяется особым электронным состоянием их молекул, которое возникает при наличии достаточно длинной цепи сопряженных двойных связей и присоединенных к ней *электронодонорных* (поставляющих, отталкивающих электроны) и *электроноакцепторных,* или *электронофильных* (принимающих электроны) заместителей. Развитие и уточнение представлений В. А. Измаильского привело к созданию принятой в настоящее время теории цветности органических соединений.

1.3. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ МОЛЕКУЛ

Энергия фотонов электромагнитных излучений, поглощаемая молекулой, идет на увеличение ее внутренней энергии, т. е. на перевод молекулы из основного состояния в возбужденное. Поскольку полная энергия молекулы складывается из вращательной энергии $E_в$, колебательной энергии $E_к$ и энергии электронов $E_э$ ($E=E_в+E_к+E_э$), энергия поглощенных фотонов может расходоваться на увеличение каждого из этих слагаемых.

Разность уровней вращательной энергии молекул в основном и возбужденном состоянии $\Delta E_в$ обычно составляет 2,1—4,2 кДж/моль; энергия таких фотонов соответствует излучениям с длиной волны $56\cdot10^3$—$28\cdot10^3$ нм ($\bar{\nu}$ 180—360 $см^{-1}$), характерным для микроволновой части спектра (см. рис. 1).

Разность уровней колебательной энергии молекул $\Delta E_к$ обычно значительно больше (5,5—40 кДж/моль), энергия таких фотонов соответствует излучениям с длиной волны $22\cdot10^3$—$3\cdot10^3$ нм ($\bar{\nu}$ 450—3300 $см^{-1}$), характерным для ИК-части спектра.

Еще больше разность уровней энергии электронов молекул $\Delta E_э$. Она колеблется в весьма широких пределах — от значений около 110 кДж/моль, соответствующих излучениям с длиной волны λ 1100 нм ($\bar{\nu}$ $9\cdot10^3$ $см^{-1}$), что характерно для ближней ИК-области спектра, до $4\cdot10^3$—$4\cdot10^6$ кДж/моль, соответствующих излучениям с длинами волн порядка 30—0,03 нм ($\bar{\nu}$ 10^5—10^8 $см^{-1}$), что характерно для рентгеновских лучей. В этих границах находятся и световые лучи видимой части спектра (ΔE 158—300 кДж/моль, λ 760—400 нм, $\bar{\nu}$ $2{,}5\cdot10^4$—$1{,}3\cdot10^4$ $см^{-1}$), поглощение которых сопровождается возникновением окраски.

Таким образом, только переходы между электронными уровнями могут в принципе обусловить возникновение цвета (окраски). Поглощение фотонов, переводящих молекулу с основных вращательных и колебательных уровней на соответствующие возбужденные, не связано с возникновением зрительных ощуще-

ний. Однако каждое изменение энергии электронов сопровождается изменениями вращательной и колебательной энергии, так как молекула одновременно поглощает фотоны, соответствующие различным частям электромагнитного спектра, и электронные переходы (электронное возбуждение) происходят одновременно с вращательными и колебательными переходами. Поэтому спектры поглощения состоят из большого числа линий поглощения, которые перекрываются и образуют полосы. В этом смысле поглощение фотонов, вызывающих вращательные и особенно колебательные энергетические переходы, оказывает влияние на цвет вещества, поскольку оттенки окраски зависят от ширины и характера полосы поглощения (см. разд. 1.1).

1.4. ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Весьма большие различия в энергии возбуждения электронов, входящих в состав молекул, от 30—100 до нескольких тысяч и даже миллионов кДж/моль, обусловлены различиями между ними: принадлежностью к наружным или внутренним электронным оболочкам (слоям) атомов, участием или неучастием в образовании связей между атомами, характером этих связей и их взаимным расположением и т. п.

Возбуждение прочно связанных (т. е. удерживаемых притяжением атомного ядра) электронов внутренних электронных слоев атомов требует очень больших порций энергии ($4 \cdot 10^3$—$4 \cdot 10^6$ кДж/моль), соответствующих энергии фотонов рентгеновских лучей, вследствие чего эти электроны не участвуют в поглощении света в видимой и ближних УФ- и ИК-частях спектра. Более подвижные (слабее удерживаемые атомным ядром) электроны наружного электронного слоя атомов (валентные электроны) переходят в возбужденное состояние значительно легче — от порций энергии порядка 110—1050 кДж/моль. Размер этих порций определяется характером электронных переходов, в которых участвуют валентные электроны.

На рис. 7 представлено относительное расположение энергетических уровней валентных электронов. Валентные электроны, которые не участвуют в образовании связей с другими атомами, — неподеленные пары электронов, локализованные в поле одного ядра, — имеют энергию того же порядка, что и валентные электроны в атоме; они занимают так называемые *несвязывающие орбитали,* обозначаемые буквой *n*.

При возникновении простой связи между атомами (σ-связи) два электрона (σ-электроны), которые по своей природе в большинстве случаев относятся к числу *s*-электронов, *p*-электронов и гибридных sp^3- и sp^2-электронов, переходят в поле двух соседних ядер и образуют единое вытянутое электронное облако, симметричное относительно прямой, соединяющей центры атомов, причем наибольшая плотность облака σ-электронов сосредоточивается в промежутке между этими атомами.

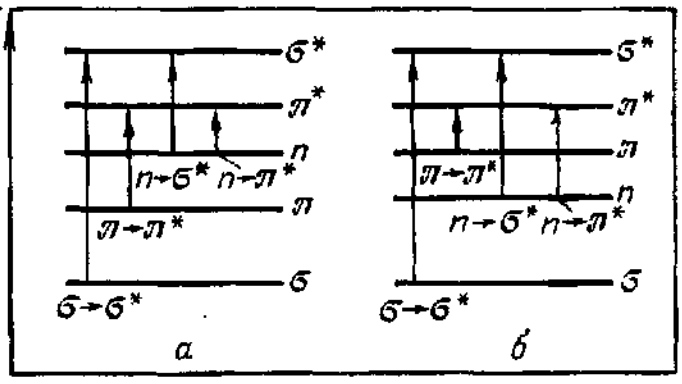


Рис. 7. Энергетические уровни и типы электронных переходов в простых (*а*) и сложных (*б*) молекулах.

Переход электронов с несвязывающих *n*-орбиталей на *связывающую σ-орбиталь* сопровождается выигрышем энергии, вследствие чего уровень энергии связывающих σ-орбиталей значительно ниже уровня энергии *n*-орбиталей.

При возникновении между атомами второй связи (π-связи) в поле двух ядер переходят еще два электрона (π-электроны), относящиеся по своей природе в большинстве случаев к числу *p*-электронов. Электронные облака их симметричны относительно прямых, перпендикулярных линии σ-связи, и имеют в сечении вид восьмерки, расположенной по обе стороны от этой линии.

Плотность образовавшегося единого облака π-электронов также сосредоточена по обеим сторонам от линии σ-связи, она максимальна на расстоянии приблизительно 0,1 нм от линии σ-связи (по ту и другую сторону) и равна нулю на уровне этой линии. Переход электронов с несвязывающих *n*-орбиталей на *связывающую π-орбиталь* сопровождается выигрышем энергии, но меньшим, чем при образовании σ-связи, вследствие чего уровень энергии связывающих π-орбиталей располагается между уровнями энергии *n*-орбиталей и связывающих σ-орбиталей.

В соответствии с принципом Паули на каждой орбитали может размещаться не более двух электронов. Обычно в основном состоянии все связывающие и несвязывающие орбитали заняты, и переход в возбужденное состояние означает переход соответствующих электронов на свободные орбитали с более высокими уровнями энергии, так называемые *разрыхляющие (антисвязывающие) орбитали* ($\sigma \longrightarrow \sigma^*$-, $\pi \longrightarrow \pi^*$-, $n \longrightarrow \sigma^*$- и $n \longrightarrow \pi^*$-переходы; см. рис. 7). По уровню энергии эти орбитали расположены выше несвязывающих *n-орбиталей,* причем каждой связывающей σ- и π-орбитали соответствует разрыхляющая σ*- и π*-орбиталь.

В большинстве случаев по уровню энергии орбитали располагаются в ряд: $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$ (см. рис. 7, *а*). Однако в случае сложных молекул с достаточно большими сопряженными системами (см. разд. 1.10) энергия некоторых π-орбиталей может быть больше энергии *n*-орбиталей, и тогда последовательность меняется: $\sigma < n < \pi < \pi^* < \sigma^*$ (см. рис. 7, *б*).

1.5. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

Для расчета энергии основного и возбужденного электронного состояний молекул используется волновое уравнение Шредингера (уравнение 7).

$$\sum_i \left[\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x_i^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y_i^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z_i^2}\right)+\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(\frac{e^2 Z_\mu}{r_{i\mu}}-\frac{e^2}{r_{ij}}\right)\Psi\right]+$$

$$+\frac{8\pi^2 m}{h^2}E\Psi=0 \qquad (7)$$

где Ψ — волновая функция многоэлектронной системы (молекулы, иона, свободного радикала, комплекса); x, y и z — координаты i-го электрона; m и e — соответственно масса и заряд электрона; h — константа Планка; $r_{i\mu}$ — расстояние между i-м электроном и ядром μ; Z_μ — эффективный положительный заряд ядра μ; r_{ij} — расстояние между i-м и j-м электронами; E — полная энергия системы; суммирование производится по всем электронам и ядрам.

Уравнение (7) преобразуется с учетом того, что выражение (8) представляет собой оператор Лапласа (лапласиан) для кинетической энергии i-го электрона, в уравнение (9) или в окончательном виде в уравнение (10).

$$\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_i^2}=\nabla_i^2 \qquad (8)$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\sum_i \nabla_i^2\Psi-\sum_{i\mu}\frac{e^2 Z_\mu}{r_{i\mu}}\Psi+\sum_{ij}\frac{e^2}{r_{ij}}\Psi=E\Psi \qquad (9)$$

$$H\Psi=E\Psi \qquad (10)$$

где H — оператор Гамильтона (гамильтониан) для многоэлектронной системы, описываемый уравнением (11).

$$H_{(1,2,\ldots,i,j,\ldots,n)}=-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\sum_i \nabla_i^2-\sum_{i\mu}\frac{e^2 Z_\mu}{r_{i\mu}}+\sum_{ij}\frac{e^2}{r_{ij}} \qquad (11)$$

В гамильтониане (11) первый член представляет собой сумму операторов кинетической энергии электронов, второй — сумму потенциальных энергий притяжения электронов к ядру, третий — сумму потенциальных энергий межэлектронного отталкивания.

Метод молекулярных орбиталей (МО). Поскольку методов точного решения уравнения (10) для многоэлектронной системы нет, используются приближенные методы, из которых наиболее плодотворным является *метод молекулярных орбиталей (МО)*. Метод МО основан на предположении о возможности представить волновую функцию многоэлектронной частицы как совокупность (произведение) волновых функций отдельных электронов, двигающихся в поле всех атомных ядер и остальных электронов (уравнение 12).

$$\Psi=\psi_1\psi_1\ldots\psi_i\psi_j\ldots\psi_n \qquad (12)$$

Это дает возможность значительно упростить расчеты, в частности заменить сложный, многоэлектронный гамильтониан более простым, одноэлектронным. Однако и в этом случае точные расчеты все еще недоступны, вследствие чего приходится прибегать к дальнейшим упрощениям (приближениям).

Метод свободного электрона (СЭ). Наиболее простым методом МО является *модель свободного электрона* в одномерном потенциальном ящике. В качестве свободных электронов рассматриваются подвижные π-электроны, а в качестве одномерного потенциального ящика — цепочка атомов, в поле которых могут двигаться эти электроны. В основе метода СЭ лежит предположение, что потенциальная энергия π-электрона, двигающегося по МО, остается постоянной на протяжении всего ящика. Это дает возможность приравнять ее к нулю и таким образом исключить из гамильтониана (11) второй и третий члены, относящиеся к потенциальной энергии, т. е. ограничиться рассмотрением только оператора Лапласа для кинетической энергии π-электрона. При этом вследствие одномерности ящика лапласиан (8) сводится к одной частной производной по одной координате. В результате уравнение Шредингера принимает вид

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\cdot\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = [E - V(x)]\,\Psi \qquad (13)$$

где $V(x)$ — потенциальная, а разность $E - V(x)$ — кинетическая энергия электронов.

Достоинствами метода СЭ являются простота и отсутствие необходимости вводить в расчеты эмпирические параметры (кроме длины связей), недостатками — игнорирование различий между атомами и связями и влияния заместителей в молекуле. Поэтому метод СЭ дает удовлетворительное совпадение с экспериментом лишь в тех случаях, когда степень делокализации π-электронов велика, связи в молекуле достаточно выравнены и отсутствуют заместители, сильно влияющие на подвижность π-электронов.

Метод линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО). Более общее значение имеют методы МО, в которых принимается, что электрон, двигающийся по МО, попадая в окрестности атома μ, ведет себя так, как если бы он находился на атомной орбитали (АО) этого атома, которая описывается волновой функцией φ_μ. В этом случае волновая функция i-го электрона, находящегося на МО, может быть представлена *линейной комбинацией* (суммой) *атомных орбиталей (ЛКАО)* (уравнение 14).

$$\psi_i = \sum_\mu c_{\mu i}\varphi_\mu \qquad (14)$$

где $c_{\mu i}$ имеет такое значение, при котором доля электронной плотности i-го электрона вблизи атома μ составляет величину $c^2_{\mu i}$.

Метод МО Хюккеля (МОХ). Наиболее простым вариантом метода МО ЛКАО является *метод Хюккеля (метод МОХ)*, осно-

ванный на следующих допущениях. Во-первых, принимается что последний член гамильтониана (11), учитывающий потенциальную энергию отталкивания электронов атомов μ и ν, имеет некоторую среднюю постоянную величину и поэтому исключается из рассмотрения; это значительно упрощает решение волнового уравнения. Во-вторых, получающийся при этом решении интеграл, учитывающий взаимодействие i-го электрона ядром μ (так называемый *кулоновский интеграл,* являющийся мерой электроотрицательности атома μ), рассматривается как эмпирический параметр α_μ (уравнение 15), одинаковый для всех атомов углерода. Далее, из двух получающихся при решении волнового уравнения интегралов, учитывающих взаимодействие разных атомов, так называемый интеграл перекрывания выражающий степень перекрывания АО атомов μ и ν, принимается равным нулю (уравнение 16), а так называемый *резонансный (обменный) интеграл,* являющийся мерой энергии связи между атомами μ и ν, рассматривается как эмпирический параметр $\beta_{\mu\nu}$ (уравнение 17), одинаковый для соседних атомов углерода, связанных ковалентной связью, и равный нулю для атомов, непосредственно друг с другом не связанных.

$$\int \varphi_\mu H \varphi_\mu dv = \alpha_\mu \tag{15}$$

$$\int \varphi_\mu \varphi_\nu dv = 0 \tag{16}$$

$$\int \varphi_\mu H \varphi_\nu dv = \beta_{\mu\nu} \tag{17}$$

С учетом этих допущений метод МОХ приводит к системе уравнений вида

$$c_{\mu i}(\alpha - E) + \sum_{\mu\nu} c_{\nu i}\beta = 0 \tag{18}$$

или, обозначая

$$(\alpha - E)/\beta = x \tag{19}$$

к уравнениям вида:

$$c_{\mu i}x + \sum_{\mu\nu} c_{\nu i} = 0 \tag{20}$$

Решение систем уравнений (20) сложнее, чем уравнения (13) в методе СЭ, но возможно, причем метод МОХ применим к гораздо большему числу соединений, чем метод СЭ.

Достоинствами метода МОХ являются не слишком большие математические трудности, учет влияния природы атомов и заместителей и достаточно удовлетворительные результаты расчетов, относящихся к основному состоянию молекул, в котором заняты только связывающие и несвязывающие орбитали. Что же касается возбужденных состояний, в которых число занятых орбиталей значительно возрастает вследствие перехода части

электронов со связывающих и несвязывающих орбиталей на разрыхляющие, то здесь игнорирование межэлектронного отталкивания делает результаты расчетов совершенно неудовлетворительными. Поэтому вычислять энергию возбуждения (энергию электронных переходов) методом МОХ нельзя.

Метод самосогласованного поля (ССП). Более совершенным вариантом метода МО является *метод самосогласованного поля (ССП)*, учитывающий потенциальную энергию отталкивания электронов, отражаемую последним членом гамильтониана (11). Математических приемов прямого решения этой задачи нет. Чтобы вычислить энергию электронного взаимодействия, необходимо решить уравнение Шредингера, но точное решение его возможно лишь с учетом этой энергии. Иными словами, прежде чем решать уравнение, необходимо знать его решение. В методе МО ССП это затруднение преодолевается следующим образом. Взаимодействие любого электрона со всеми остальными рассматривается как воздействие на него некоторого эффективного электрического поля, образующегося в результате усреднения положений всех остальных электронов. Это дает возможность не учитывать в волновом уравнении координаты всех электронов, ограничившись учетом координат только данного электрона, что значительно упрощает и уравнение, и его решение. Последнее сводится к тому, что сначала задаются наиболее вероятными значениями волновой функции ψ^0_μ (функции нулевого приближения) для каждого из электронов (в качестве таких функций обычно принимают функции, найденные по методу МОХ) и находят среднее поле, создаваемое всеми остальными электронами. Средним полем считают либо просто суммарное поле этих электронов, либо (лучше) поле, усредненное по всем направлениям в пространстве.

Используя функции нулевого приближения и учитывая среднее поле, составляют гамильтониан нулевого приближения H^0 для произвольно выбранного электрона и решают соответствующее уравнение. Получают улучшенную функцию — теперь уже первого приближения ψ^1_μ для данного электрона, которую используют для расчета среднего поля, действующего на второй электрон, составляют для него гамильтониан, решают уравнение и таким образом находят и для второго электрона улучшенную функцию первого приближения. Ее используют аналогичным образом в расчетах для третьего электрона и т. д., пока не будут найдены функции ψ^1_μ для всех электронов.

Функции первого приближения ψ^1_μ применяют для нового расчета среднего поля, действующего на первый электрон, составляют для него гамильтониан первого приближения H^1 и, решая новое уравнение, находят для первого электрона еще более улучшенную функцию второго приближения ψ^2_μ, которую используют для получения функции ψ^2_μ для второго электрона, и т. д., пока не получат полный набор функций второго приближения для всех электронов. Далее повторяют эту процеду-

ру, называемую самосогласованием (отсюда название метода), до тех пор, пока функции двух последующих циклов, ψ_μ^{n-1} и ψ^n_μ, не совпадут (или пока функции ψ^n_μ покажут лишь незначительное улучшение по сравнению с функциями ψ_μ^{n-1}). Весь процесс самосогласования осуществляется с помощью электронных вычислительных машин.

Метод МО ССП имеет несколько вариантов, различающихся между собой степенью учета межэлектронного отталкивания. Главным недостатком этого метода является то, что задачи здесь решаются численно, а не аналитически, т. е. решение дает величины, относящиеся к каждой конкретной молекуле, но не отражает общие закономерности явления.

Учет конфигурационных взаимодействий (КВ). Метод МО ССП дает значительно лучшие результаты расчета энергий возбуждения молекул, чем метод МОХ. Дальнейшее улучшение достигается учетом так называемых *конфигурационных взаимодействий.* Под конфигурациями подразумевают различные возможные распределения электронов по орбиталям, от которых зависит взаимодействие электронов друг с другом. Особенно большое значение КВ имеют для возбужденных состояний частицы, так как при возбуждении число занятых орбиталей (энергетических уровней) значительно возрастает. Например, для очень простой частицы — радикала аллила (1), имеющего всего три π-электрона, возможны 18 электронных конфигураций, даже если учитывать только первый возбужденный (разрыхляющий) уровень (рис. 8). Из этих конфигураций лишь первые две соответствуют распределению электронов по орбиталям основного состояния. Ясно, что без учета КВ получить хорошие результаты для возбужденного состояния, а следовательно, и для энергии возбуждения невозможно.

$$CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2 \longleftrightarrow \dot{C}H_2{-}CH{=}CH_2 \qquad (1)$$

Для нахождения вклада КВ в энергию частиц сначала находят волновые функции электронов по методу МО ССП, а затем на их основе производят дополнительные расчеты для учета влияния КВ, составляя и решая волновые уравнения для каждой конфигурации. Такой метод называется *методом МО ССП с КВ*; он является в настоящее время лучшим приближенным

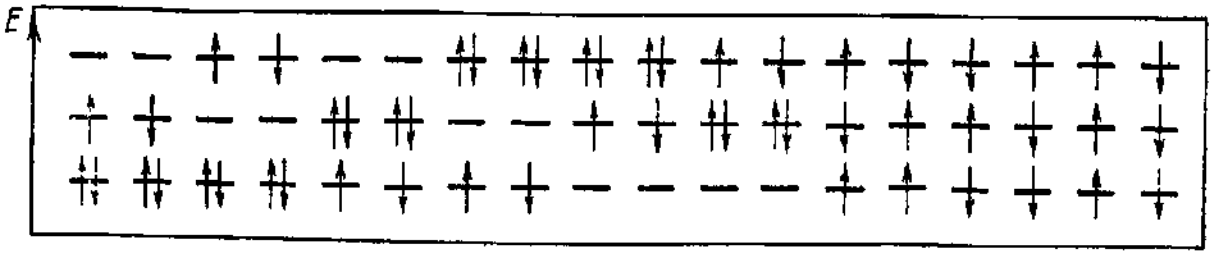


Рис. 8. Электронные конфигурации радикала аллила.

методом расчета энергетических уровней многоэлектронных частиц.

Для упрощения иногда при учете КВ вместо функций, найденных по методу МО ССП, применяют функции, найденные по методу МОХ. Поскольку вклад КВ в энергию МО частицы очень велик, это часто перекрывает неточности, вытекающие из метода МОХ, и дает достаточно удовлетворительные конечные результаты (см. с. 42).

Значение квантовохимических расчетов. Следует иметь в виду, что отдельные методы МО, кратко охарактеризованные выше, отличаются друг от друга не принципиально, а лишь по степени приближения к истинному состоянию частиц. Поэтому различные методы дают разные абсолютные величины энергетических уровней, а следовательно, и энергий возбуждения, но одинаковым образом объясняют причины возникновения этих уровней. Следовательно, при качественном рассмотрении вопросов о влиянии структурных факторов на уровни электронной энергии различных частиц, на энергии возбуждения этих частиц и на положение полос поглощения в их электронных спектрах весьма полезны и простые методы МО, в частности метод МОХ.

1.6. ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОЛЕКУЛАХ УГЛЕВОДОРОДОВ

$\sigma \rightarrow \sigma^*$-Переходы. В молекуле водорода H_2 σ-связь образуется двумя прочно связанными *s*-электронами, которые в основном состоянии занимают связывающую σ-орбиталь (рис. 9, *а*). Разрыхляющая σ*-орбиталь и связывающая σ-орбиталь по уровню энергии расположены симметрично относительно несвязывающей *n*-орбитали, причем разность уровней энергии связывающей и разрыхляющей орбиталей молекулы водорода составляет около 1090 кДж/моль. При поглощении фотона с такой энергией происходит $\sigma \longrightarrow \sigma^*$-переход, который заключается в том, что один из электронов со связывающей σ-орбитали переходит на разрыхляющую σ*-орбиталь, так что в возбужденном состоянии на каждой из этих орбиталей находится по одному электрону (рис. 9, *б*). Поскольку энергия фотона, равная примерно 1090 кДж/моль, соответствует излучению с длиной волны около 110 нм, переход в возбужденное состояние молекулы водорода приводит к появлению полосы поглощения в дальней УФ-области спектра.

В молекуле метана CH_4 имеются четыре σ-C—H-связи, образованные *s*-электронами атома водорода и несколько менее прочно удерживаемыми sp^3-гибридными электронами атома углерода. Энергия $\sigma \longrightarrow \sigma^*$-перехода в данном случае составляет около 1000 кДж/моль, что соответствует поглощению в области длин волн около 120 нм.

В молекуле этана $CH_3—CH_3$ наряду с σ-C—H-связями такой же природы, как в метане, имеется одна σ-C—C-связь, образованная парой sp^3-гибридных электронов; энергия $\sigma \longrightarrow \sigma^*$-перехо-

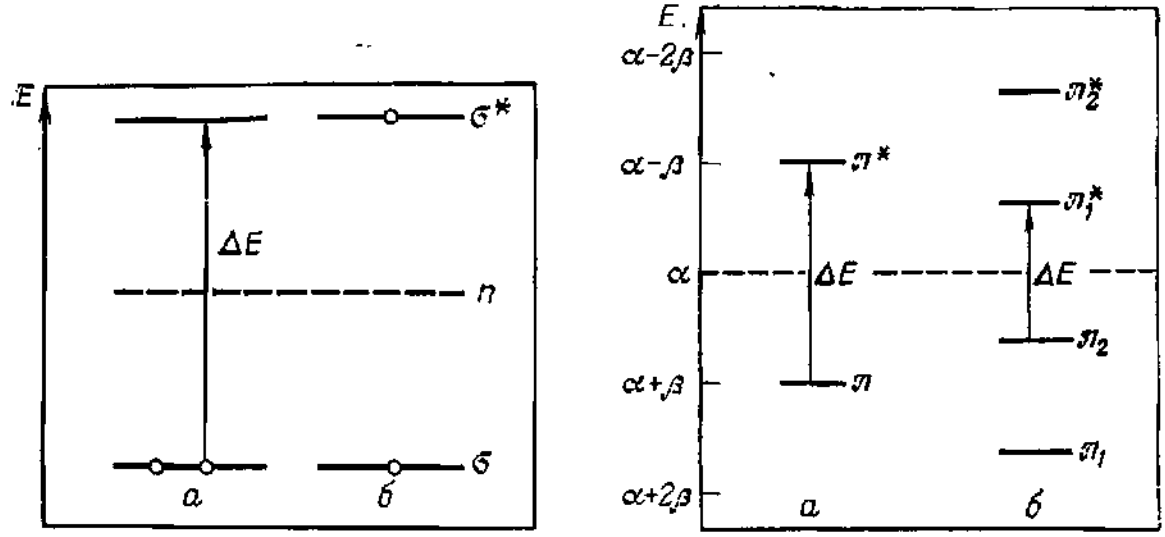


Рис. 9. Уровни энергии и распределение σ-электронов в молекуле водорода: *а* — основное состояние; *б* — возбужденное состояние.

Рис. 10. Уровни энергии π-электронов и π→π*-переходы в молекулах этилена (*а*) и бутадиена (*б*).

да в этом случае составляет примерно 890 кДж/моль, что соответствует поглощению в области длин волн около 135 нм.

Поскольку в молекулах насыщенных углеводородов имеются только связи σ-С—Н и σ-С—С, все они независимо от числа таких связей переходят в возбужденное состояние от порций энергии более 800 кДж/моль, которая соответствует фотонам дальней УФ-части спектра ($\lambda < 150$ нм), не оказывающим воздействия на наш зрительный аппарат. Поэтому, например, бесцветен полиэтилен ···—$CH_2(CH_2)_nCH_2$—···, в молекуле которого имеются десятки и сотни тысяч σ-С—Н- и σ-С—С-связей.

π⟶π*-Переходы. Электроны π-связей более подвижны (более делокализованы), чем σ-электроны, так как испытывают притягивающее действие со стороны атомных ядер. Поэтому переход одного из них со связывающей π-орбитали на разрыхляющую π*-орбиталь требует меньших затрат энергии, вследствие чего энергетический уровень π*-орбитали расположен ниже уровня σ*-орбитали. А так как уровень энергии связывающей π-орбитали расположен выше уровня σ-орбитали (см. рис. 7), то энергия π⟶π*-перехода (т. е. энергия возбуждения π-электронов) оказывается существенно меньше энергии σ⟶σ*-переходов.

Пронумеровав атомы углерода в молекуле этилена — простейшего углеводорода с π-связями — и применяя метод МОХ, получаем на основании уравнения (20) систему из двух уравнений:

$c_1x + c_2 = 0$ (для электрона атома 1) $\qquad c_2x + c_1 = 0$ (для электрона атома 2

Преобразование этой системы с помощью матричной алгебры приводит к уравнению $x^2 - 1 = 0$, откуда $x = \pm 1$. Подставляя эти значения в выражение (19), получаем значения энергии π-электронов молекулы этилена $E = \alpha \pm \beta$. Резонансный интеграл β — всегда отрицательная величина, поэтому минимальная энер-

гия π-электронов $E_1=\alpha+\beta$, а максимальная $E_2=\alpha-\beta$; величина E_1 соответствует энергии π-электронов, находящихся на π-связывающей МО (основное состояние), а E_2 — энергии π-электронов на π*-разрыхляющей МО (возбужденное состояние). Кулоновский интеграл в приближении МОХ соответствует энергии электрона на несвязывающей *n*-орбитали (которая принимается равной энергии электрона на АО атома углерода). В единицах α и β уровни энергии π-электронов молекулы этилена и π⟶π*-переход изображены на рис. 10, *а*, из которого следует, что энергия возбуждения молекулы этилена $\Delta E=-2\beta$. Для молекулы этилена эта величина составляет 739 кДж/моль, что соответствует поглощению лучей с $\lambda_{макс}$ 162,5 нм.

Условно процесс перехода молекулы этилена в возбужденное состояние (π⟶π*-переход, возбуждение π-электронов) можно представить схемой:

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{h\nu} \overset{+}{C}H_2-\overset{-}{\underset{\cdot\cdot}{C}}H_2$$

Хотя полоса поглощения этилена (162,5 нм) заметно ближе к видимой части спектра, чем у этана (135 нм), тем не менее она находится еще в дальней УФ-области. Другие углеводороды, также обладающие лишь изолированными (разобщенными) двойными связями, независимо от числа этих связей поглощают в дальней УФ-части спектра ($\lambda_{макс}<200$ нм) и кажутся нам бесцветными. В частности, разобщенностью двойных связей объясняется отсутствие окраски у каучука (2), который поглощает в области длин волн менее 200 нм, несмотря на то что макромолекулы каучука содержат до 1000 и более двойных связей.

$$\cdots-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-\cdots \qquad (2)$$

π⟶π*-Переходы в сопряженных системах. В молекулах с сопряженными двойными связями π-электроны образуют единое электронное облако, принадлежащее всей сопряженной цепочке, вследствие чего подвижность (степень делокализации) π-электронов увеличивается и снижается энергия возбуждения молекул.

Пронумеровав атомы углерода в молекуле бутадиена-1,3 — простейшего углеводорода с сопряженными двойными связями — и применяя метод МОХ, получим по формуле (20) систему из четырех уравнений:

$c_1x+c_2=0$ (для электрона атома 1, ковалентно связанного с атомом 2)

$c_2x+c_1+c_3=0$ (для электрона атома 2, связанного с атомами 1 и 3)

$c_3x+c_2+c_4=0$ (для электрона атома 3, связанного с атомами 2 и 4)

$c_4x+c_3=0$ (для электрона атома 4, связанного с атомом 3)

Преобразование этой системы дает уравнение $x^4-3x^2+1=0$, решив которое, получаем значения x, равные $\pm 1{,}618$ и $\pm 0{,}618$. Подставляя эти значения в уравнение (19), получаем энергии π-электронов на МО молекулы бутадиена (в порядке возрастания): $E_1=\alpha+1{,}618\beta$, $E_2=\alpha+0{,}618\beta$, $E_3=\alpha-0{,}618\beta$ и $E_4=\alpha-1{,}618\beta$ (рис. 10, *б*). Таким образом, у молекулы бутадиена появляются по сравнению с этиленом две дополнительные орбитали. В соответствии с принципом Паули на каждой орбитали могут находиться два электрона с антипараллельными спинами, и четыре π-электрона бутадиена в основном состоянии занимают две низшие (связывающие) МО π_1 и π_2, а две высшие МО π_1^* и π_2^* являются разрыхляющими. В принципе при возбуждении возможен переход электронов с любой связывающей на любую разрыхляющую МО, причем разности уровней энергии соответствующих пар орбиталей (нижних разрыхляющей и связывающей, т. е. π_1^* и π_1, и верхних разрыхляющей и связывающей, т. е. π_2^* и π_2) мало отличаются от разности уровней энергии орбиталей этилена. Однако в молекуле бутадиена появляется возможность нового $\pi\longrightarrow\pi^*$-перехода: с верхней связывающей на нижнюю разрыхляющую орбиталь ($\pi_2\longrightarrow\pi_1^*$), разность уровней энергии ΔE которых значительно меньше (553 кДж/моль; у этилена 739 кДж/моль), что соответствует излучениям с $\lambda_{макс}$ 217 нм (батохромный сдвиг на 44,5 нм по сравнению с этиленом).

Переход $\pi_2\longrightarrow\pi_1^*$, приводящий к появлению максимума поглощения в области более длинных волн, чем в случае этилена, является *специфическим свойством молекулы с сопряженными двойными связями, свойством сопряженной системы в целом.* Условно этот процесс возбуждения можно представить так:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{h\nu} \overset{+}{C}H_2{-}CH{=}CH{-}\overset{-}{\underset{\cdot\cdot}{C}}H_2$$

Полосы поглощения, появление которых вызывается электронными $\pi\longrightarrow\pi^*$-переходами, обусловленными наличием сопряженной системы в целом, получили название *К-полос* (от слова «конъюгация» — сопряжение). Отличительная особенность *К*-полос — очень высокая интенсивность, которая обычно характеризуется значениями $\varepsilon_{макс}$ от 10 000 до 200 000 ($\lg\varepsilon_{макс}\geqslant 4$). Так, для бутадиена-1,3 $\varepsilon_{макс}$ 20 900 (в гексане), для гексадиена-2,4 ($\lambda_{макс}$ 227 нм) $\varepsilon_{макс}$ 22 500 (в гексане), для изопрена ($\lambda_{макс}$ 220 нм) $\varepsilon_{макс}$ 23 900 (в гексане), 17 900 (в метилциклогексане).

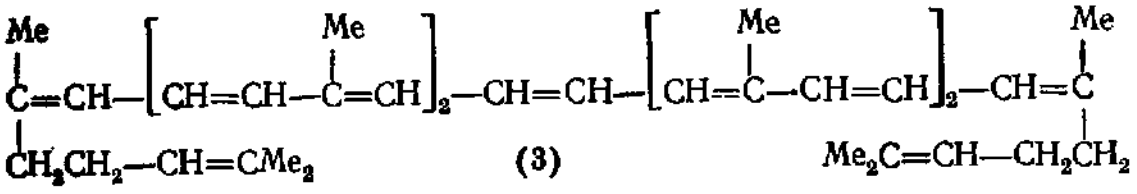
По мере удлинения цепочки сопряженных двойных связей появляются новые связывающие и разрыхляющие π-орбитали и происходит дальнейшее сближение уровней верхней связывающей и нижней разрыхляющей π-орбиталей.

В результате $\pi\longrightarrow\pi^*$-переход, обусловленный наличием сопряженной системы в целом, требует все меньших порций энер-

гии, и *K*-полоса все больше смещается в длинноволновую часть спектра:

	ΔE, кДж/моль	$\lambda_{макс}$, нм
$CH_2{=}CHCH{=}CH_2$	553	217
$CH_2{=}CHCH{=}CHCH{=}CH_2$	481	260
$CH_2{=}CHCH{=}CHCH{=}CHCH{=}CH_2$	397	302

При достаточном удлинении цепи сопряжения энергия возбуждения снижается до величин, соответствующих энергии фотонов видимой части спектра, *K*-полоса смещается в эту часть спектра, и вещество становится окрашенным. Это наблюдается, например, в случае углеводорода ликопина (3) — красящего вещества томатов. Наличие в его молекуле цепочки из одиннадцати сопряженных двойных связей обусловливает ярко-красный цвет с синеватым оттенком (ΔE 237 кДж/моль, $\lambda_{макс}$ 506 нм, $\varepsilon_{макс}$ 170 000).



(3)

$\pi\rightarrow\pi^*$-Переходы в ароматических системах. Особое значение для химии красящих веществ имеют замкнутые системы сопряженных двойных связей — ароматические ядра. В бензольном ядре двойные облака шести π-электронов симметричны относительно прямых, перпендикулярных плоскости σ-связей (плоскости ароматического ядра). Перекрываясь друг другом, они образуют единое электронное облако, состоящее из двух кольцеобразных частей, расположенных по обе стороны плоскости ароматического ядра.

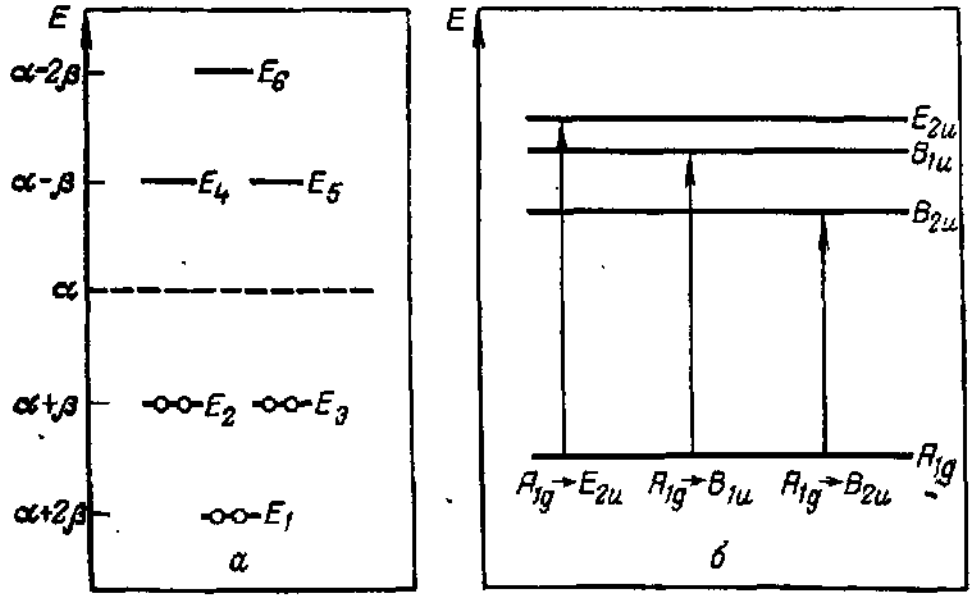


Рис. 11. Уровни энергии и электроинные переходы в молекуле бензола, рассчитанные по методу МОХ (*а*) и МОХ с КВ (*б*).

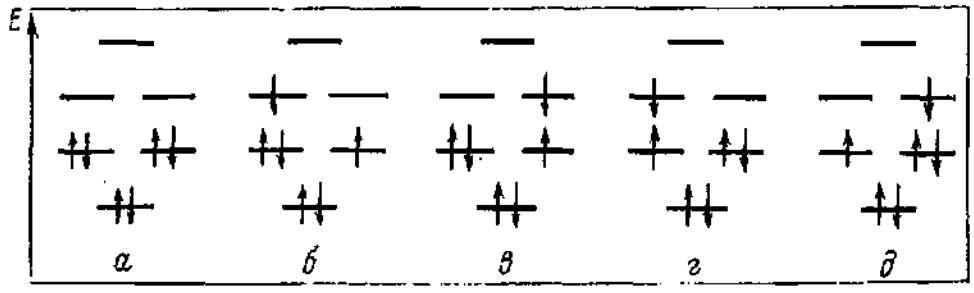


Рис. 12. Электронные конфигурации молекулы бензола, рассчитанные по методу МОХ с КВ:
а — основное состояние; *б—д* — возбужденные состояния.

Специфический характер ароматических сопряженных систем как систем замкнутых создает дополнительные возможности электронных переходов и соответственно вызывает появление дополнительных полос поглощения.

С помощью метода МОХ (применяя ту же процедуру, что при расчете молекул этилена и бутадиена) были вычислены значения энергий π-электронов на МО бензола (рис. 11, *а*). (Орбитали с одинаковой энергией называются *вырожденными.*) Шесть π-электронов бензола в основном состоянии занимают три МО наименьших энергий (E_1, E_2, E_3). Остальные три орбитали (E_4, E_5 и E_6) являются разрыхляющими, и в принципе переход π-электронов на эти орбитали обусловливает появление полос поглощения в спектре бензола. Однако, как указывалось выше, расчет по методу МОХ не дает удовлетворительных результатов для энергий возбужденных состояний молекул. Применяя метод МОХ с КВ (см. разд. 1.5) и учитывая только электронные переходы с верхних занятых на нижние разрыхляющие МО (и притом переходы без изменения спина электронов), получаем (рис. 12) кроме конфигурации основного (*а*) состояния четыре конфигурации возбужденных (*б, в, г* и *д*) состояний бензола. Учет этих конфигураций дает значения $\lambda_{макс}$ полос поглощения 185, 206 и 263 нм, близкие к экспериментально найденным (184, 203,5 и 255 нм; рис. 13). Этим полосам соответствуют электронные переходы между уровнями энергий, изображенные на рис. 11, *б*.

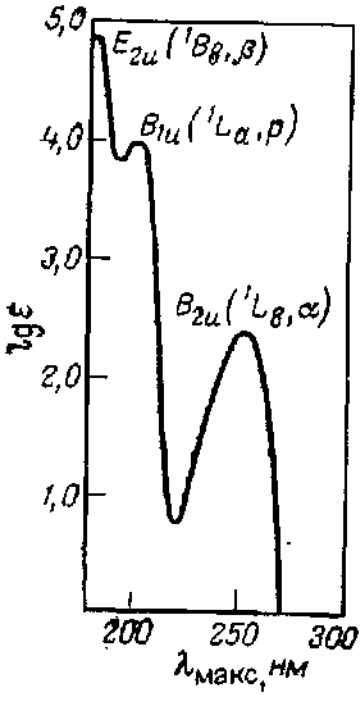


Рис. 13. Спектр поглощения бензола.

Симметрия молекул. При решении волновых уравнений большое значение имеет симметрия молекул и связанные с ней операции симметрии, рассматриваемые специальным разделом математики — теорией групп.

Если молекула обладает симметрией, то в окружающем пространстве имеются точки, полностью эквивалентные и переходя-

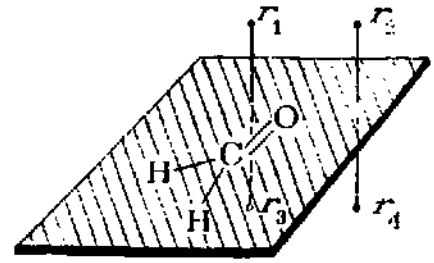


Рис. 14. Эквивалентные точки ($r_1 - r_4$) в пространстве вокруг молекулы формальдегида.

щие друг в друга при операциях симметрии, т. е. таких перемещениях молекулы, после которых каждый ее атом попадает в положение, полностью эквивалентное первоначальному. Например, при повороте плоской молекулы формальдегида вокруг связи С—О на 180° атомы водорода меняются положениями, а так как эти атомы эквивалентны, то новое положение молекулы неотличимо от первоначального (рис. 14).

Но это означает, что и электронное облако молекулы в новом положении неотличимо от первоначального, т. е. в пространстве имеются точки, в которых плотности электронного облака равны. Плотность электронного облака в любой точке пространства определяется квадратом волновой функции Ψ^2 в этой точке. Если имеется несколько эквивалентных точек, например r_1 и r_2, то $\Psi^2(r_1) = \Psi^2(r_2)$, что возможно либо при $\Psi(r_1) = \Psi(r_2)$, либо при $\Psi(r_1) = -\Psi(r_2)$. А это значит, что волновая функция либо симметрична, либо антисимметрична по отношению к замене точки r_1 точкой r_2.

Применение теории групп очень облегчает решение волновых уравнений. Поэтому символика теории групп широко применяется для классификации волновых функций и соответствующих им орбиталей, а также для классификации электронных переходов.

Согласно теории групп все молекулы делятся на группы симметрии в зависимости от наличия у них элементов симметрии, например: осей, вращение вокруг которых на угол $2\pi/n$ (n — целое число) переводит молекулу в эквивалентное положение; плоскостей, отражение в которых дает тот же результат; центра симметрии, инверсия в котором (операция, при которой точка с координатами x, y, z переходит в точку с координатами $-x$, $-y$, $-z$) дает тот же результат. Группы симметрии характеризуются так называемыми *неприводимыми представлениями (НП)* — наборами матриц, показывающих, как преобразуются функции при операциях симметрии, и *характерами НП* — суммами диагональных элементов матрицы.

НП, характеры которых одномерны и равны $+1$ для поворотов вокруг главной оси на угол $2\pi/n$, обозначаются буквой A; НП, у которых характеры одномерны и равны -1, — буквой B; двухмерные НП обозначаются буквой E, трехмерные — буквой T (или F).

Для молекул, обладающих центром симметрии (например, бензол), дополнительно вводятся индексы g и u (от немецких слов gerade — четный и ungerade — нечетный), указывающие на симметричность или антисимметричность НП по отношению к инверсии в центре; для g-представлений характеры операций

инверсии равны $+1$, для u-представлений равны -1. Если имеется несколько НП с характерами, равными $+1$ для поворотов вокруг главной оси на угол $2\pi/n$, из которых одно является полносимметричным, т. е. таким, для которого характеры равны $+1$ для всех операций симметрии, то оно обозначается буквой A с индексом 1 (A_1).

С использованием этих правил симметрия электронного облака молекулы бензола в основном состоянии обозначается символом A_{1g}. Переход молекулы бензола в возбужденные состояния сопровождается таким перераспределением электронной плотности, которое изменяет симметрию электронного облака до B_{1u}, B_{2u} или E_{2u} (по другим данным, E_{1u}); этими символами и обозначаются уровни энергии молекулы бензола в основном и возбужденном состояниях (см. рис. 11, *б*). Соответствующие электронные переходы обозначаются: $A_{1g} \longrightarrow B_{1u}$, $A_{1g} \longrightarrow B_{2u}$ и $A_{1g} \longrightarrow E_{2u}$ (или $A_{1g} \longrightarrow E_{1u}$).

Бензольное поглощение. Электронный переход $A_{1g} \longrightarrow E_{2u}$ в молекуле бензола требует энергии возбуждения ΔE, равной 652 кДж/моль; этому переходу соответствует полоса поглощения с $\lambda_{макс}$ 184 нм ($\varepsilon_{макс}$ 60 000) (см. рис. 13), которую обозначают символами E_{2u} (иногда E_{1u}), ^1B_b или β.

Энергия электронного перехода $A_{1g} \longrightarrow B_{1u}$ (ΔE) составляет 590 кДж/моль; соответствующая полоса поглощения имеет $\lambda_{макс}$ 203,5 нм ($\varepsilon_{макс}$ 7400). Эту полосу обозначают символами B_{1u}, ^1L_a или p. Полосы E_{2u} и B_{1u} (184 и 203,5 нм) имеют много общего с K-полосами соединений с открытыми сопряженными системами (высокая интенсивность, большой батохромный сдвиг при увеличении числа сопряженных связей и т. п.), поэтому их часто также называют K-полосами.

Наименьших энергетических затрат требует электронный переход $A_{1g} \longrightarrow B_{2u}$ (ΔE 471 кДж/моль), которому соответствует наиболее длинноволновая полоса поглощения бензола с $\lambda_{макс}$ 255 нм. Однако вероятность этого перехода в силу высокой симметрии молекулы бензола (запрет по симметрии) мала, вследствие чего интенсивность полосы поглощения низка ($\varepsilon_{макс}$ 230). Эту полосу обозначают символами B_{2u}, ^1L_b или α.

Полосы типа B_{2u} являются специфическими для ароматических соединений и в свое время получили название *B-полос* («бензольное поглощение»). Их отличительная особенность — сравнительно невысокая интенсивность ($\varepsilon_{макс}$ 200—3000). Другая особенность B-полос заключается в том, что под влиянием одних и тех же факторов они значительно меньше, чем K-полосы (в частности, полоса B_{1u}), смещаются в длинноволновую область спектра (например, вследствие увеличения сопряженной системы). В результате B-полосы часто перекрываются более интенсивными K-полосами и как бы «исчезают» в спектре соответствующих соединений (табл. 1.2).

Из приведенных в табл. 1.2 данных видно, что в то время как увеличение сопряженной системы на одно конденсированное

Таблица 1.2. Полосы поглощения бензола, нафталина и антрацена

Соединение	*K*-Полоса (B_{1u})		*B*-Полоса (B_{2u})	
	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}$	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}$
Бензол	203,5	7400	255	230
Нафталин	275	5600	311	250
Антрацен	370	8000	Перекрыта	

бензольное кольцо сдвигает *K*-полосу на 70—100 нм, соответствующий сдвиг *B*-полосы составляет всего около 50 нм; в результате уже у антрацена *B*-полоса «не проявляется», так как она перекрыта *K*-полосой.

Но в любом случае как для *K*-, так и для *B*-полос, имеет место общая закономерность. Рост замкнутых систем сопряженных двойных связей оказывает такое же действие, как удлинение открытых цепей сопряжения; энергия возбуждения молекул снижается, и поглощение переходит в область более длинных волн, приводя в конце концов к возникновению окраски. Это хорошо видно на примере ряда линейно-конденсированных ароматических углеводородов — полиаценов (табл. 1.3). Первые члены этого ряда — нафталин и антрацен — бесцветны, как и бензол (поглощение в УФ-области спектра), тогда как тетрацен (нафтацен; четыре конденсированных бензольных кольца), пентацен (пять колец) и гексацен (шесть колец) окрашены соответственно в оранжевый, фиолетовый, сине-зеленый (голубой) цвета.

Альтернантные и неальтернантные углеводороды. Сказанное выше не относится к так называемым *неальтернантным углеводородам*, которые являются исключением из правила.

Альтернантными углеводородами называют углеводороды с сопряженными двойными связями, имеющие плоские молекулы и не содержащие колец с нечетным числом атомов. Если пометить атомы углерода через один, то в молекуле альтернантных углеводородов не окажется двух связанных друг с другом атомов, относящихся к одному набору (помеченных или непомеченных); в случае нечетного числа атомов в молекуле метят атомы большего набора.

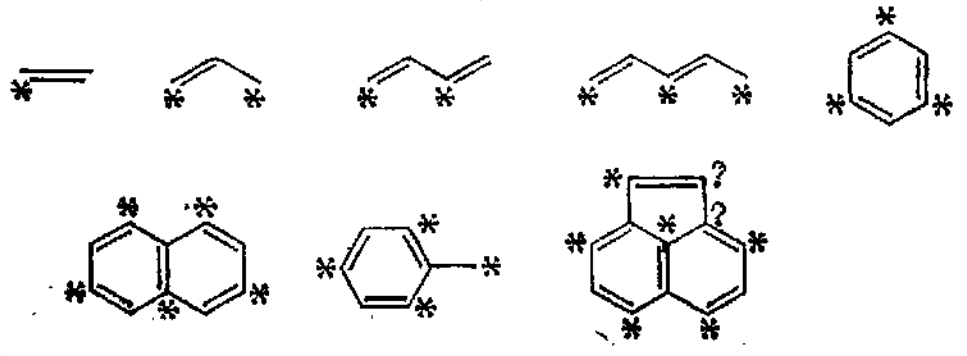


Таблица 1.3. Энергии возбуждения и длинноволновые полосы поглощения бензола и полиаценов

Соединение	ΔE, кДж/моль	$\lambda_{макс}$, нм	Соединение	ΔE, кДж/моль	$\lambda_{макс}$, нм
Бензол	471	255	Тетрацен	261	460
Нафталин	383	311	Пентацен	207	580
Антрацен	324	370	Гексацен	173	693

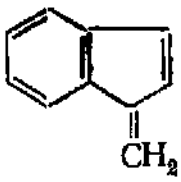
В молекулах неальтернантных углеводородов обязательно имеются пары соседних атомов, относящихся к одному набору.

Физический смысл альтернантности заключается в том, что в молекулах альтернантных углеводородов π-электроны любой пары атомов, связанных σ-связями, имеют антипараллельные спины, тогда как в молекулах неальтернантных углеводородов обязательно есть пара соседних атомов, π-электроны которых имеют параллельные спины. Это обстоятельство приводит к существенному различию в распределении электронной плотности молекул обоих типов углеводородов, а следовательно, и в свойствах этих соединений. Например, альтернантные углеводороды, как правило, неполярны, неальтернантные имеют дипольный момент, отличный от нуля.

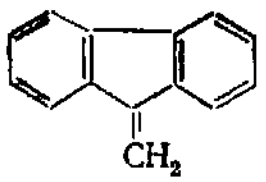
Особое электронное состояние молекул неальтернантных углеводородов сказывается и в специфическом влиянии структурных факторов на поглощение света этими соединениями. Если в ряду альтернантных углеводородов бензол — нафталин — антрацен с увеличением числа сопряженных двойных связей энергия возбуждения снижается (ΔE в единицах β: —2β, —1,24β и —0,83β соответственно) и полосы поглощения смещаются в длинноволновую область (см. выше), то в ряду изомерных им соединений фульвен (**4**) — бензофульвен (**5**) — дибензофульвен (**6**), неальтернантных углеводородов, наблюдается противоположный эффект—увеличение энергии возбуждения (ΔE соответственно —0,81β, —0,88β, —1,03β) и смещение полосы поглощения в коротковолновую область (гипсохромный сдвиг).



(4)



(5)



(6)

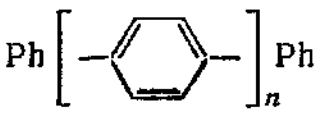
Сопряженные и несопряженные ароматические кольца. Как и в случае открытых цепей сопряжения, заметное влияние на спектры поглощения ароматических соединений оказывает не просто накопление ароматических колец, а накопление лишь сопряженных колец, т. е. таких, у которых облака π-электронов могут взаимодействовать друг с другом.

Это видно на примере *K*-(B_{1u})-полос *пара*- (**7**) и *мета*-полифенилов (8) (табл. 1.4). В ряду первых, где есть возможность

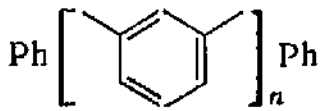
Таблица 1.4. К-(B_{1u})-Полосы поглощения п-полифенилов и м-полифенилов

п-Полифенилы			м-Полифенилы					
n	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}$	n	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}$	n	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}$
1	280	33 000	1	251,5	39 000	10	253	233 000
2	300	50 000	2	252	64 000	12	253	283 000
3	310	62 500	3	252	80 000	13	254	309 000
4	317,5	80 000	7	253	184 000	14	255	320 000

сопряжения π-электронных систем всех колец, с введением каждого нового кольца $\lambda_{макс}$ сдвигается в длинноволновую область. В ряду вторых, где невозможно сопряжение π-электронных систем более двух соседних колец, $\lambda_{макс}$ практически остается постоянным и мало отличается от $\lambda_{макс}$ бифенила ($n=0$, $\lambda_{макс}$ 251,3 нм, $\varepsilon_{макс}$ 20 000). В то же время интенсивность поглощения ($\varepsilon_{макс}$) в ряду *м*-полифенилов возрастает, так как каждый сопряженный фрагмент молекулы (остаток бифенила) поглощает соответствующие фотоны и в целом молекула *м*-полифенила «работает» как несколько изолированных молекул бифенила. Об этом свидетельствует и то обстоятельство, что для всех *м*-полифенилов частное $\varepsilon/(n+1)$ составляет приблизительно постоянную величину (20 000—23 000).



(7)



(8)

Первое положение теории цветности

Из приведенных экспериментальных данных о поглощении света углеводородами различных классов можно вывести первое, основное положение теории цветности органических соединений.

При наличии в молекулах углеводородов только ординарных (простых) и изолированных (разобщенных) двойных связей независимо от их числа поглощение света происходит в дальней ультрафиолетовой части спектра. Поглощение смещается в длинноволновую часть спектра лишь при наличии в молекулах органических соединений открытых или замкнутых систем (цепочек) сопряженных двойных связей. Удлинение сопряженной системы приводит к сдвигу полосы поглощения в сторону более длинных волн (т. е. к углублению цвета, если поглощение происходит в видимой части спектра).

Исключение составляют неальтернантные углеводороды, характеризующиеся специфическим электронным строением молекул.

1.7. ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОЛЕКУЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОАТОМЫ

При расчете молекул, содержащих гетероатомы (галогены, O, N, S и др.), необходимо наряду с кулоновским (α) и резонансным (β) интегралами для атома углерода (см. уравнения 16, 17) применять аналогичные интегралы для гетероатомов. Обычно их выражают через соответствующие параметры для атома углерода, вводя для гетероатома Z необходимые поправочные коэффициенты h_Z и k_{CZ}, которые подбирают из опытных данных. Эти коэффициенты зависят от порядка связи гетероатома с атомом углерода (например, в анилине N—, в пиридине N=, в нитрилах N≡) и от валентного состояния гетероатома (например, $^+$N= в пиридинии); некоторые поправочные коэффициенты приведены ниже.

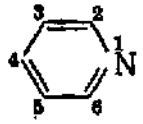
$$\alpha_Z = \alpha + h_Z\beta \qquad \beta_{CZ} = k_{CZ}\beta$$

Z	h_Z	k_{CZ}	Z	h_Z	k_{CZ}
N—	1—1,5	0,8—0,9	O—	2	0,8—0,9
N=	0,4—0,5	1	O=	1—1,2	1—2
N≡	0,5—1	1,4	F	3	0,7
$^+$N=	2	1	Cl	2	0,4

С учетом гетероатомов уравнение типа (20) соответственно преобразуется в уравнение (21), причем для атомов углерода $h_Z=0$ и $k_{CZ}=1$.

$$c_{\mu i}(x + h_Z) + \sum_{\mu\nu} k_{CZ} c_{\nu i} = 0 \qquad (21)$$

$\pi\rightarrow\pi^*$-Переходы в гетероароматических системах. Пронумеровав атомы в молекуле пиридина и принимая поправочные коэффициенты $h_{N=}=0{,}5$ и $k_{C=N}=1$, получаем согласно (21) систему уравнений



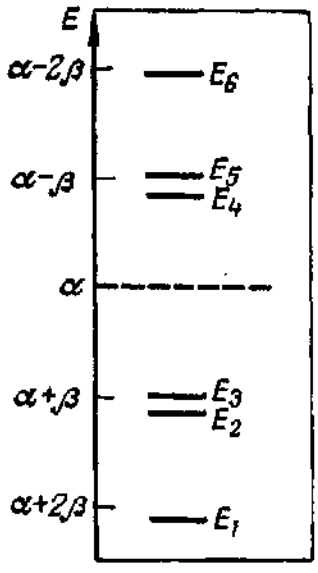
(9)

$$c_1(x + 0{,}5) + c_2 + c_6 = 0 \qquad c_4x + c_4 + c_6 = 0$$
$$c_2x + c_1 + c_3 = 0 \qquad c_5x + c_4 + c_6 = 0$$
$$c_3x + c_2 + c_4 = 0 \qquad c_6x + c_5 + c_1 = 0$$

преобразование которой приводит к уравнению

$$x^6 - 0{,}5x^5 - 6x^4 + 2x^3 + 9x^2 - 1{,}5x - 4 = 0$$

Решение этого уравнения дает следующие значения x: $x_1=-2{,}107$, $x_2=-1{,}167$, $x_3=-1$, $x_4=0{,}841$, $x_5=1$ и $x_6=1{,}934$. Отсюда энергии π-электронов на МО пиридина (см. уравнение 19) составляют: $E_1=\alpha+2{,}107\beta$, $E_2=\alpha+1{,}167\beta$, $E_3=\alpha+\beta$, $E_4=\alpha-$



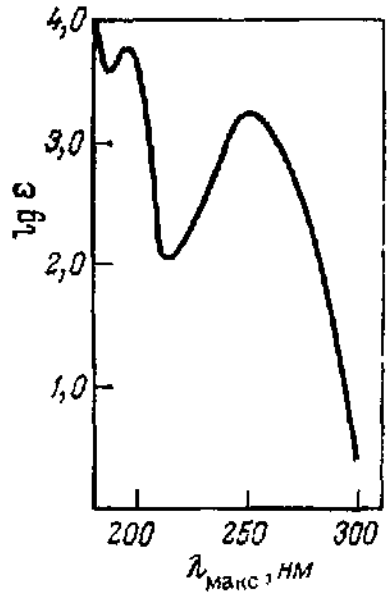


Рис. 15. Уровни энергии молекулы пиридина.

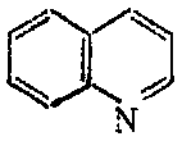
Рис. 16. Спектр поглощения пиридина.

—0,841β, $E_5=\alpha-\beta$ и $E_6=\alpha-1{,}934\beta$ (рис. 15). Энергия $\pi\rightarrow\pi^*$-перехода с высшей связывающей МО (E_3) на низшую разрыхляющую (E_4) $\Delta E=-1{,}841\beta$, т. е. (в приближении МОХ) очень близка к энергии соответствующего перехода в молекуле бензола ($\Delta E=-2\beta$). Вследствие этого наблюдается большое сходство спектров поглощения бензола и пиридина (рис. 16; ср. рис. 13).

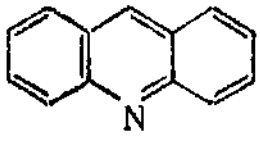
И в других случаях включение в ароматические сопряженные системы гетероатомов второго периода Периодической системы Д. И. Менделеева (т. е. элементов того же периода, к которому относятся атомы углерода, и, следовательно, как и углерод, предоставляющих для образования π-связей 2*p*-орбитали) обычно не оказывает существенного влияния на положение полос поглощения. Так, полосы поглощения бензола и пиридина (**9**); нафталина и хинолина (**10**); антрацена, акридина (**11**) и феназина (**12**) весьма мало отличаются по положению $\lambda_{макс}$ (табл. 1.5).

Таблица 1.5. Спектры поглощения ароматических и гетероароматических соединений

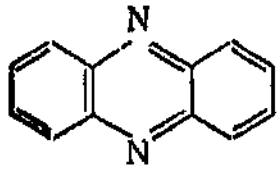
Соединение	*B*-полоса		*K*-полоса	
	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}$	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}$
Бензол	255	250	198	8 000
Пиридин	250	2 000	195	7 500
Нафталин	311	320	275	5 600
Хинолин	311	6 300	275	4 500
Антрацен	380	6 500	252	160 000
Акридин	347	8 000	252	170 000
Феназин	370	15 000	250	120 000



(10)

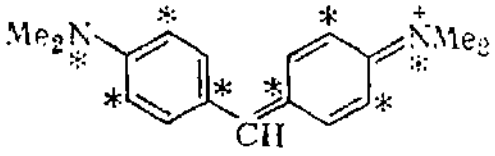


(11)

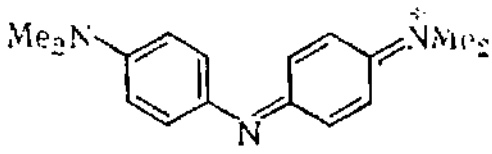


(12)

$\pi \longrightarrow \pi^*$-Переходы в молекулах с гетероатомами, не входящими в цикл. В отличие от гетероароматических соединений, поглощение которых сравнительно мало отличается от поглощения соответствующих ароматических соединений, замена атомов углерода гетероатомами в алифатических участках сопряженных систем часто весьма сильно сказывается на положении полосы поглощения. Это видно, например, при сравнении гидрола Михлера* (13) и красителя Зеленый Биндшедлера (14).



(13) $\lambda_{макс}$ 603,5 нм (синий)

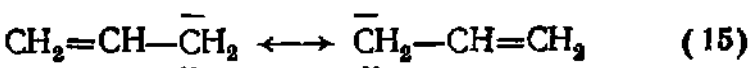


(14) $\lambda_{макс}$ 726 нм

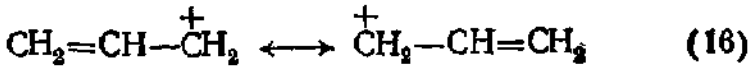
В подобных случаях проявляется одно из свойств нечетных альтернантных систем (см. разд. 1.6).

Этилен, бутадиен и бензол являются представителями *четных альтернантных углеводородов*, у которых число помеченных и непомеченных атомов одинаково. Как видно из приведенных расчетов по методу МОХ (см. разд. 1.6), характерной особенностью четных альтернантных углеводородов является то, что у них число связывающих МО (с энергией $E=\alpha+y\beta$), на которых находятся электроны в основном состоянии, равно числу разрыхляющих МО ($E=\alpha-y\beta$); уровни энергии каждой пары МО (связывающая — разрыхляющая, $E=\alpha\pm y\beta$) расположены симметрично относительно уровня $E=\alpha$, который у четных альтернантных углеводородов отсутствует.

Простейшим представителем *нечетных альтернантных систем* (которые могут существовать либо в виде свободных радикалов, либо в виде положительных или отрицательных ионов) является аллил [радикал (1), анион (15), катион (16)]. Расчет этой частицы по методу МОХ дает следующие значения энергии МО: $E_1=\alpha+\sqrt{2}\beta$, $E_2=\alpha$ и $E_3=\alpha-\sqrt{2}\beta$ (рис. 17, *а, б, в*).



(15)

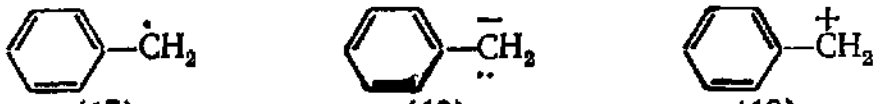


(16)

---

* Это широко распространенное в литературе и потому применяемое в данной книге тривиальное название неточно: гидролом является соединение, содержащее группировку —CH(OH)— вместо —CH=.

Аналогичные расчсты для более сложного нечетного альтернантного производного — бензила [радикал (17), анион (18), катион (19)] дают значения энергий МО: $E_1=\alpha+2{,}101\beta$, $E_2=\alpha+1{,}259\beta$, $E_3=\alpha+\beta$, $E_4=\alpha$, $E_5=\alpha-\beta$, $E_6=\alpha-1{,}259\beta$ и $E_7=\alpha-2{,}101\beta$ (рис. 17, *г*, *д*, *е*).



(17) (18) (19)

Как видно, у нечетных альтернантных углеводородов также имеются пары МО (связывающая — разрыхляющая), уровни энергий которых ($E=\alpha\pm y\beta$) расположены симметрично относительно уровня $E=\alpha$ (E_1 и E_3 в случае аллила, E_1 и E_7, E_2 и E_6, E_3 и E_5 в случае бензила), но в отличие от четных у них имеется МО с энергией $E=\alpha$ (E_2 у аллила, E_4 у бензила); условно эта МО называется «несвязывающей (по аналогии с несвязывающими *n*-орбиталями, на которых находятся электроны, не участвующие в образовании связей; см. разд. 1.4). В случае аллила на несвязывающей МО находится неспаренный электрон радикала или неподеленная пара электронов аниона, у катиона она является вакантной.

Характерная особенность нечетных альтернантных углеводородов состоит в том, что у несвязывающих МО коэффициенты $c_{\mu i}$ (см. уравнение 14), с которыми соответствующие АО входят в данную МО, для всех непомеченных атомов равны нулю и велики для помеченных атомов. Это означает, что *вероятность пребывания электронов, находящихся на несвязывающей МО, в поле непомеченных атомов равна нулю и электронная плотность этих электронов сосредоточена только в окрестностях помеченных атомов.* На низшей разрыхляющей МО электронная плотность распределена более равномерно по всем помеченным и непомеченным атомам. Это различие в распределении электронной плотности электронов, находящихся на несвязывающей

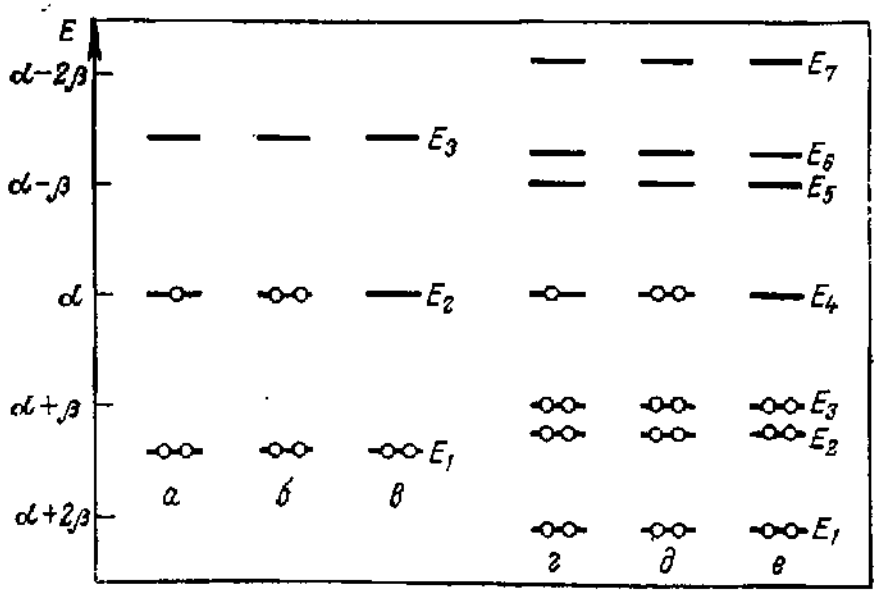


Рис. 17. Уровни энергии радикалов (*а*, *г*), анионов (*б*, *д*) и катионов (*в*, *е*) аллила (*а* — *в*) и бензила (*г* — *е*) и заполнение МО.

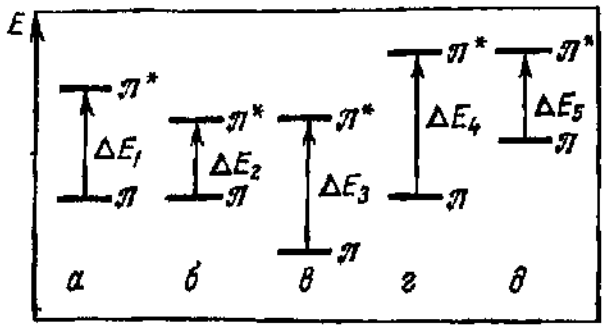


Рис. 18. Уровни энергии несвязывающей (π) и нижней разрыхляющей (π*) МО нечетных альтернантных систем:

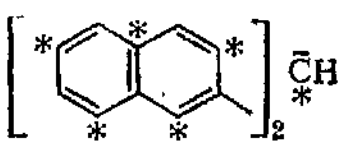
а — углеводород; *б* — при замене непомеченного атома углерода более электроотрицательным атомом; *в* — то же, но при замене помеченного атома; *г* — при замене непомеченного атома углерода менее электроотрицательным атомом; *д* — то же, но при замене помеченного атома.

МО нечетных альтернантных углеводородов, оказывает очень большое влияние на энергию возбуждения молекул таких соединений, так как эта МО является высшей занятой орбиталью и именно с нее при возбуждении в первую очередь происходит переход электронов на низшую разрыхляющую МО.

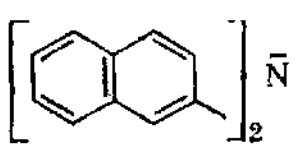
При замене атома углерода более электроотрицательным гетероатомом (например, атомом азота) энергии как несвязывающей, так и низшей разрыхляющей орбиталей снижаются, при замене менее электроотрицательным гетероатомом (например, атомом мышьяка) — повышаются. Но это верно только в том случае, если коэффициент $c_{\mu i}$ при данном атоме не равен нулю. В противном случае замена такого атома углерода гетероатомом не изменяет энергию несвязывающей орбитали и отражается лишь на энергии низшей разрыхляющей МО.

В молекуле гидрола Михлера (**13**) центральный атом углерода является непомеченным, поэтому замена его более электроотрицательным атомом азота не изменяет энергию несвязывающей МО, но приводит к снижению энергии низшей разрыхляющей МО (рис. 18, *б*), в результате энергия возбуждения уменьшается ($\Delta E_2 < \Delta E_1$), и Зеленый Биндшедлера (**14**) поглощает в более длинноволновой области.

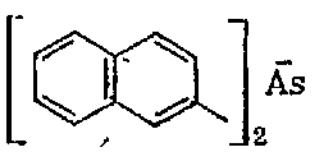
Напротив, центральный углеродный атом аниона бис(нафтил-2)метана (**20**) помечен, и замена его атомом азота снижает энергию как несвязывающей, так и низшей разрыхляющей МО (см. рис. 18, *в*), но первой в большей степени, так как коэффициенты $c_{\mu i}$ помеченных атомов в несвязывающей МО больше, чем в других МО. В результате энергия возбуждения возрастает ($\Delta E_3 > \Delta E_1$), и $\lambda_{макс}$ аниона бис(нафтил-2)амина (**21**) смещается в коротковолновую область. Замена же центрального углерода менее электроотрицательным атомом мышьяка сопровождается повышением энергии обеих МО, но более значительным для несвязывающей МО (см. рис. 18, *д*); соответственно снижается энергия возбуждения ($\Delta E_5 < \Delta E_1$), и $\lambda_{макс}$ аниона бис(нафтил-2)арсина (**22**) претерпевает батохромный сдвиг.



(**20**) $\lambda_{макс}$ 522 нм

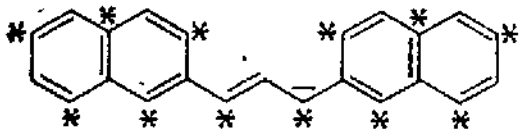


(**21**) $\lambda_{макс}$ 421,5 нм

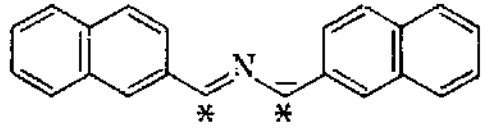


(**22**) $\lambda_{макс}$ 642 нм

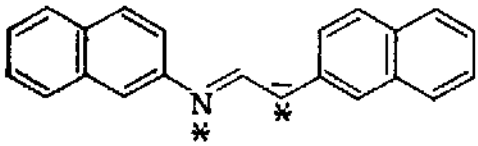
Та же закономерность — батохромный сдвиг при замене непомеченных атомов углерода на более электроотрицательные гетероатомы и гипсохромный сдвиг при аналогичной замене помеченных атомов — видна и при сравнении $\lambda_{макс}$ следующих ионов:



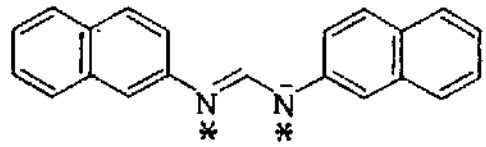
$\lambda_{макс}$ 605 нм



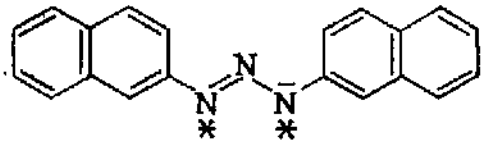
$\lambda_{макс}$ 631 нм



$\lambda_{макс}$ 519 нм



$\lambda_{макс}$ 430 нм



$\lambda_{макс}$ 471 нм

Электронные переходы с участием неподеленных электронов. Поскольку гетероатомы (галогены, кислород, азот, сера и др.) обладают парами неподеленных электронов (*p*-электроны), введение их в молекулы органических соединений создает возможность иных (помимо $\sigma \longrightarrow \sigma^*$ и $\pi \longrightarrow \pi^*$) электронных переходов.

Неподеленные электроны в молекулах в основном состоянии занимают несвязывающие *n*-орбитали, энергетический уровень которых у простых соединений является промежуточным между уровнями связывающих и разрыхляющих (антисвязывающих) орбиталей (см. рис. 7, *а*). Вследствие этого переход одного электрона с несвязывающей *n*-орбитали на разрыхляющую орбиталь требует значительно меньших затрат энергии, чем соответствующий переход со связывающих σ- и π-орбиталей.

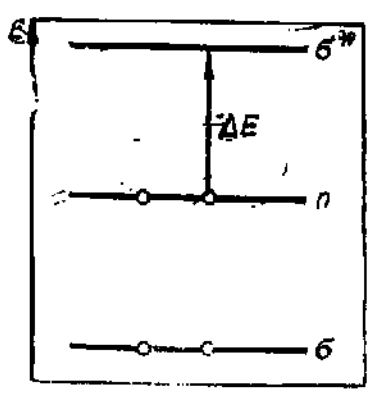


Рис. 19. Уровни энергии электронов и $n \rightarrow \sigma^*$-переход в молекулах, содержащих гетероатомы.

$n \longrightarrow \sigma^*$-Переходы. Если атом с неподеленными электронами связан с соседним атомом насыщенного углеводо-

родного остатка простой (σ-) связью, в молекуле имеются только σ-, *n*- и σ*-орбитали (рис. 19), как, например, в молекуле метилхлорида CH_3Cl. Переход $n \rightarrow \sigma^*$ здесь происходит в результате поглощения фотона, энергия которого составляет около 700 кДж/моль (на $\sigma \longrightarrow \sigma^*$-переход в молекуле метана затрачивается 1000 кДж/моль); это соответствует излучениям с $\lambda_{макс}$ 173 нм. Схематически это можно изобразить так:

$$CH_3Cl\,[\uparrow\downarrow] \longrightarrow CH_3Cl^*\,[\uparrow]\,[\downarrow]$$

Энергия $n \longrightarrow \sigma^*$-перехода зависит от способности гетероатома удерживать свои неподеленные электроны, т. е. от его электроотрицательности. Так, в ряду алкилгалогенидов CH_3Cl, CH_3Br и CH_3I значение ΔE уменьшается и составляет соответственно 700, 588 и 463 кДж/моль, $\lambda_{макс}$ поглощаемого света соответственно возрастает: 173, 204 и 259 нм.

Аналогично возбуждение неподеленных *p*-электронов атомов кислорода в метаноле, азота в метиламине, серы в диметилсульфиде ($n \longrightarrow \sigma^*$-переходы) происходит в результате поглощения фотонов, энергия которых составляет около 652, 558 и 571 кДж/моль соответственно и отвечает излучениям с $\lambda_{макс}$ 184, 215 и 210 нм.

$n \longrightarrow \pi^*$-Переходы. Когда атом с неподеленными электронами связан с соседним атомом двойной (π-) связью, в молекуле имеются (в порядке возрастания энергетических уровней) σ-, π-, *n*-, π*- и σ*-орбитали (см. рис. 7, *а*). В этом случае появляется возможность электронного перехода $n \longrightarrow \pi^*$, требующего наименьших затрат энергии по сравнению с другими переходами. В результате возникают наиболее длинноволновые полосы поглощения, называемые *R-полосами* (от слова «радикал»).

Так, $n \longrightarrow \pi^*$-переход в молекуле ацетальдегида, заключающийся в переходе одного из неподеленных электронов атома кислорода карбонильной группы с несвязывающей *n*-орбитали на разрыхляющую π*-орбиталь, происходит в результате поглощения фотона с энергией 409 кДж/моль, что соответствует излучениям с $\lambda_{макс}$ 293,4 нм.

Отличительной особенностью *R*-полос является очень малая интенсивность: обычно $\varepsilon_{макс}$ этих полос $\leqslant 100$ и почти никогда не бывает больше 2000 (табл. 1.6). Причиной этого является то, что симметрия орбиталей неподеленных *p*-электронов, с кото-

Таблица 1.6. R-Полосы поглощения некоторых соединений

Соединение	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}$	Соединение	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}$
MeCHO	293,4	11,8	$Ph_2C{=}NH$	340	125
Me_2CO	272	16	$Ph_2C{=}S$	605	66
MeCOOH	204	40	$BuN{=}O$	665	20
Ph_2CO	330	180	$MeNO_2$	271	18,6

рых совершается переход, отличается от симметрии орбиталей π-электронов, на которые он совершается (оси симметрии этих орбиталей взаимно перпендикулярны), т. е. отсутствуют подходящие условия для перекрывания этих орбиталей; в таких случаях вероятность электронного перехода мала (запрет по симметрии), а следовательно, мала и $\varepsilon_{макс}$, которая характеризует вероятность поглощения соответствующих фотонов.

Электронные переходы в молекулах с гетероатомами элементов третьего периода. Скелеты подавляющего большинства красителей построены из атомов углерода, азота и кислорода, т. е. атомов элементов II периода Периодической системы Д. И. Менделеева. Тем ие менее учитывать роль атомов элементов высших периодов, в особенности серы, фосфора и кремния, в построении электронных систем молекул органических соединений необходимо.

Между внешними электронными оболочками атомов углерода и кремния ($2s^22p^2$ и $3s^23p^2$), азота и фосфора ($2s^22p^3$ и $3s^23p^3$), кислорода и серы ($2s^22p^4$ и $3s^23p^4$) имеется формальное сходство, однако влияние атомов непереходных элементов III периода (Si, P и S) на электронные системы органических молекул весьма заметно отличается от влияния их аналогов из II периода. Это объясняется, во-первых, тем, что 3*p*-орбитали имеют значительно большие размеры (они более диффузны), что снижает эффективность их перекрывания не только с 2*p*-орбиталями атомов элементов II периода, но и с 3*p*-орбиталями атомов того же или других элементов III периода; во-вторых, тем, что электроотрицательность элементов III периода существенно меньше (2,5 и 1,8 эВ у C и Si; 3,0 и 2,1 — у N и P; 3,5 и 2,5 — у O и S), что может оказывать влияние на энергии высших занятых МО соответствующих соединений; в-третьих, тем, что у атомов элементов III периода имеются вакантные 3*d*-орбитали и близкие к ним по энергии вакантные 4*s*-орбитали, которые могут оказывать влияние на энергии низших свободных МО. Указанные особенности в той или иной степени проявляются у каждого элемента.

Подобно углероду, атомы кремния способны соединяться друг с другом, образуя аналогичные алканам открытые и цикли-

Таблица 1.7. Полосы поглощения некоторых силанов

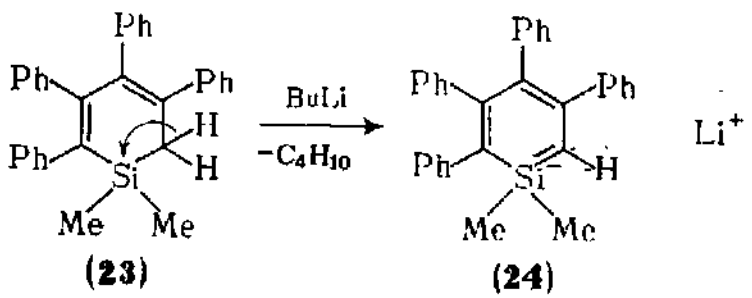
Соединение	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}$	Соединение	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}$
$Me_3Si—SiMe_3$	198	8 500	*цикло*-$(SiMe_2)_6$	230	6 000
$Me—(SiMe_2)_3—Me$	215	9 090		252	1 200
$Me—(SiMe_2)_4—Me$	235	14 700	*цикло*-$(SiMe_2)_7$	217	4 500
$Me—(SiMe_2)_5—Me$	250	18 400		242	2 100
$Me—(SiMe_2)_6—Me$	260	21 000	$Ph—(SiMe_2)_2—Me$	231	11 000
цикло-$(SiMe_2)_5$	261	1 100	$Ph—(SiMe_2)_3—Me$	240	14 000
	272	900	$Ph—(SiMe_2)_4—Me$	243	9 270

ческие силаны. Однако в отличие от алканов эти соединения, содержащие только σ-связи, интенсивно поглощают свет в ближней УФ-области, подобно ненасыщенным углеводородам с сопряженными π-связями, причем наращивание цепочки Si—Si-связей оказывает такое же действие, как увеличение сопряженной системы (табл. 1.7).

Аналогичное действие оказывает подключение моно- и поли-Si—Si-фрагментов к ароматическим ядрам, что видно на примере положения полосы B_{1u} соответствующих фенилсиланов (см. табл. 1.7) (соответственно для бензола $\lambda_{макс}$ 203,5 нм, $\varepsilon_{макс}$ 7400).

Таким образом, σ-МО связи Si—Si способны эффективно взаимодействовать друг с другом и с π-МО связей C=C по типу $(p—p)\pi$-взаимодействия, причем это взаимодействие оказывает более сильное влияние на положение $\lambda_{макс}$, чем участие σ-МО связей H—C и C—C в гиперконъюгации с π-МО связи C=C.

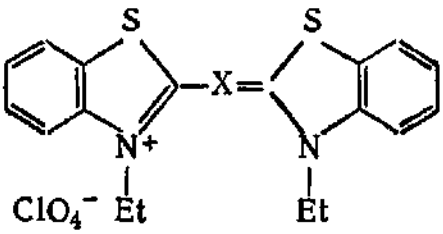
В этих взаимодействиях главную роль играют 3*s*- и 3*p*-электроны атома Si, участвующие в гибридизации; в этом отношении атомы Si подобны атомам C с его 2*s*- и 2*p*-электронами; различие определяется в основном меньшей электроотрицательностью атомов Si, которая приводит к повышению уровня верхней занятой МО (ВЗМО) кремнийорганического соединения и соответственно к батохромному сдвигу полосы поглощения. В то же время кремний не образует кратных связей за счет своих 3*p*-электронов (в отличие от углерода с его 2*p*-электронами). Образование двойных связей C=Si возможно в случае четырехкоординированного атома Si, причем в этом участвуют вакантные 3*d*-орбитали атома Si [$(d—p)\pi$-взаимодействие]. Участие 3*d*-орбитали в формировании низшей свободной МО (НСМО) приводит к понижению ее энергии и вызывает батохромный сдвиг полосы поглощения. Так, при действии бутиллития на бесцветный 1,1-диметил-2,3,4,5-тетрафенил-1-силациклогексадиен-2,4 (**23**) электроны одной из связей C—H переходят на *d*-орбиталь атома Si, и образуется анион 1,1-диметил-2,3,4,5-тетрафенил-1-силабензола (**24**) — соединение красного цвета ($\lambda_{макс}$ 506 нм).



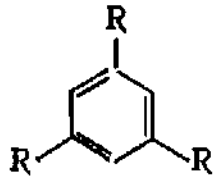
(**23**) (**24**)

В отличие от кремния в образовании кратных связей атома фосфора участвуют 3*p*-электроны; фосфор в таких соединениях является двухкоординированным. Вследствие меньшей электроотрицательности атома фосфора (2,1 эВ) по сравнению с ато-

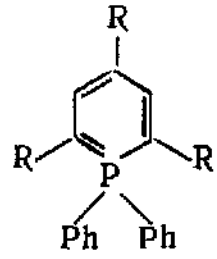
мами углерода (2,5 эВ) и азота (3,0 эВ) уровень ВЗМО повышается, и замена атомов C и N атомами P сопровождается батохромным эффектом. Так, в соединениях общей формулы (25) $\lambda_{макс}$ изменяется от 376 (X=N) до 423 (X=CH) и 472 нм (X=P).



(25)



(26)



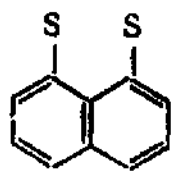
(27)

В молекулах же с тетракоординированным атомом фосфора кратные связи с атомом углерода образуются за счет вакантных 3*d*-орбиталей атома фосфора [(*d*—*p*)π-связывание]. Как и в случае с четырехкоординированным атомом Si, это снижает уровень НСМО, вследствие чего замена атома C атомом P приводит к большому батохромному сдвигу полосы поглощения; например, при переходе от бензола (26; R=H) и трифенилбензола (26; R=Ph) к соответствующим фосфабензолам (27; R=H) и (27; R=Ph) $\lambda_{макс}$ длинноволновых полос поглощения изменяется соответственно от 255 и 250 нм до 409 и 515 нм.

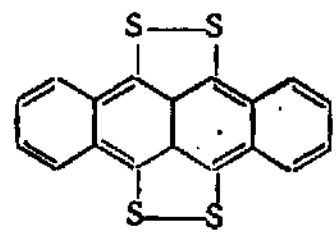
Электроотрицательность атома серы практически не отличается от электроотрицательности атома углерода, поэтому сера достаточно легко вступает как в (*p*—*p*)π-взаимодействия за счет 3*p*-электронов, так и в (*d*—*p*)π-взаимодействия за счет вакантных 3*d*-орбиталей. В результате этого атом серы в органических соединениях способен изменять свой электронный характер в весьма широком диапазоне — от сильного донора до сильного акцептора (см. следующий разд.).

Влияние атомов серы на сопряженные системы особенно ярко проявляется в соединениях с дисульфидной группой S—S. При наличии подходящих условий (заместители, пространственная структура) эта группа может превратиться в группировку S=S (за счет пары 3*p*-электроиов одного атома и вакантной 3*d*-орбитали другого) и включиться в ароматическую систему, что сопровождается очень сильным батохромным эффектом. Это видно из сравнения $\lambda_{макс}$ длинноволновых полос поглоще-





(28)



(29)

ния соединений (28; $\lambda_{макс}$ 376 нм) и (29; $\lambda_{макс}$ 710 нм; зеленый) с $\lambda_{макс}$ соответствующих полос поглощения нафталина (311 нм) и тетрацена (460 нм; оранжевый).

Второе положение теории цветности

На основании данных об электронных переходах в молекулах с гетероатомами можно сформулировать второе положение теории цветности органических соединений.

Включение в молекулы соединений с сопряженными двойными связями гетероатомов изменяет уровни энергии их связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей и приводит к появлению несвязывающих молекулярных орбиталей. Эти изменения сопровождаются бóльшим или меньшим батохромным или гипсохромным сдвигом полос поглощения в электронных спектрах и появлением новых полос, обусловленных электронными переходами с участием несвязывающих молекулярных орбиталей. Характер всех изменений зависит от природы гетероатома (электроотрицательности, наличия или отсутствия неподеленных пар электронов и доступных вакантных орбиталей, валентности и координации), что определяется его положением в Периодической системе Д. И. Менделеева, и от положения гетероатома в сопряженной системе (в составе гетероцикла, на концах или в нециклических внутренних участках сопряженной системы, в четных или нечетных альтернантных системах).

1.8. ПОЛЯРИЗУЮЩИЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ

Электронодонорные заместители. Сами по себе $n \longrightarrow \sigma^*$-переходы в большинстве случаев существенно не влияют на цветность органических соединений, так как приводят к поглощению света обычно в достаточно далекой УФ-области спектра. Гораздо большее значение имеет поляризующее влияние заместителей, обладающих неподеленными парами электронов, на π-электронную систему молекул с сопряженными двойными связями.

Переход молекулы с такими связями в возбужденное состояние в результате поглощения энергии из светового потока сам по себе связан с изменением в распределении электронной плотности, т. е. с поляризацией молекулы, появлением некоторого положительного заряда на одном конце цепи сопряжения и отрицательного — на другом. Как указывалось выше (см. разд. 1.6), в случае бутадиена (30) электронное возбуждение означает приближение к состоянию, описываемому полярной (правой) предельной структурой.

Заместители, обладающие неподеленной парой электронов, оказывают на молекулы с сопряженными двойными связями

поляризующее действие, вызывая постоянное, не зависящее от поглощения света смещение π-электронов. Это объясняется способностью неподеленных электронов (*p*-электронов) вступать во взаимодействие с π-электронами цепочки сопряженных двойных связей, отталкивая их и в конечном счете включаясь в общую π-электронную систему молекулы, например (**31**).

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longleftrightarrow \overset{+}{C}H_2{-}CH{=}CH{-}\overset{-}{\underset{\cdot\cdot}{C}}H_2 \qquad (30)$$

$$Et_2\ddot{N}{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longleftrightarrow Et_2\overset{+}{N}{=}CH{-}CH{=}CH{-}\overset{-}{\underset{\cdot\cdot}{C}}H_2 \qquad (31)$$

В данном случае полярная структура вносит значительный вклад уже в основном состоянии. А так как всякое отклонение от идеального состояния облегчает дальнейшее отклонение, переход диэтиламинобутадиена в возбужденное состояние, в котором полярная структура становится главной, требует меньших энергетических затрат (ΛE 428 кДж/моль), чем в случае незамещенного бутадиена (553 кДж/моль), что соответствует поглощению света с $\lambda_{макс}$ 281 нм ($\lambda_{макс}$ бутадиена 217 нм).

Расчет молекулы анилина по методу МОХ (см. уравнение 21) с учетом поправочных коэффициентов $h_{N-}=1{,}5$ и $k_{C-N}=0{,}8$ дает следующие значения энергии π-электронов на его МО: $E_1=\alpha+2{,}229\beta$, $E_2=\alpha+1{,}643\beta$, $E_3=\alpha+\beta$, $E_4=\alpha+0{,}747\beta$, $E_5=\alpha-\beta$, $E_6=\alpha-1{,}083\beta$ и $E_7=\alpha-2{,}033\beta$ (рис. 20). Восемь π-электронов анилина (включая неподеленную пару электронов атома азота) занимают МО E_1—E_4. С ВЗМО E_4 и осуществляется $\pi\rightarrow\pi^*$-переход на НСМО E_5. Энергия этого перехода (ΔE) равна —1,747β, т. е. меньше, чем энергия $\pi\longrightarrow\pi^*$-перехода в молекуле бензола ($\Delta E=-2\beta$; соответственно длинноволновая полоса L_b (у бензола B_{2u}) в спектре анилина смещена батохромно по сравнению с бензолом.

Аналогичное действие оказывают все заместители, способные отталкивать электроны и отдавать свои неподеленные электроны в сопряженную систему, — электронодонорные (ЭД) заместители (табл. 1.8).

Более слабое влияние алкильных групп, также являющихся ЭД-заместителями, объясняется тем, что в отличие от амино- и гидроксигрупп они не имеют неподеленных электронов, влива-

Таблица 1.8. Влияние ЭД-заместителей на положение длинноволновой полосы поглощения

Соединение	$\lambda_{макс}$, нм	Соединение	$\lambda_{макс}$, нм	Соединение	$\lambda_{макс}$, нм
C_6H_6	255	$C_6H_5NH_2$	280	C_6H_5SH	269
C_6H_5Me	261	$C_6H_5NMe_2$	298	$C_{10}H_8$	320
C_6H_5Et	260	C_6H_5OH	275	$C_{10}H_7Me$-1	322
$C_6H_5CMe_3$	257	C_6H_5OMe	270	$C_{10}H_7Me$-2	324

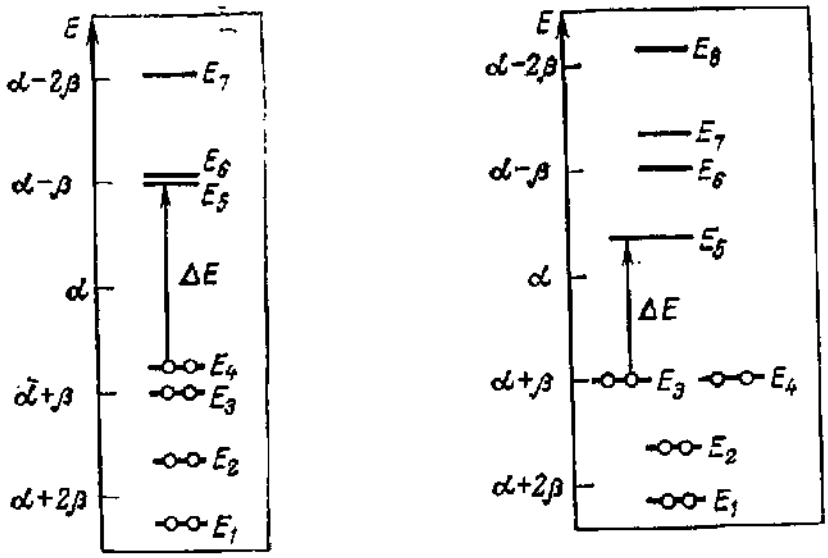


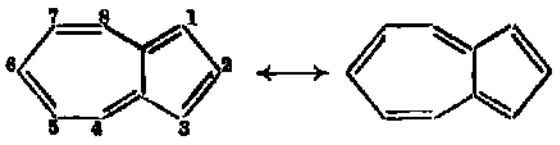
Рис. 20. Уровни энергии и $\pi \rightarrow \pi^*$-переход в молекуле анилина.

Рис. 21. Уровни энергии и $\pi \rightarrow \pi^*$-переход в молекуле бензальдегида.

ющихся в общую π-электронную систему молекулы. Алкильные группы воздействуют на сопряженные системы по индуктивному механизму и по механизму сверхсопряжения (гиперконъюгации).

Атом кислорода более электроотрицателен, чем атом азота, он прочнее удерживает свои неподеленные электроны, труднее отдает их в сопряженную систему; поэтому гидроксигруппа является более слабым ЭД-заместителем, чем аминогруппа.

Из приведенных данных видно, что введение ЭД-заместителей в любое положение ароматической молекулы (ср. нафталин и его метилзамещенные) всегда сопровождается батохромным эффектом. Это, однако, относится только к альтернантным системам. В случае неальтернантных углеводородов закономерности совершенно иные. Так, введение метильной группы в молекулу неальтернантного углеводорода азулена (32; $\lambda_{макс}$ длинноволновой полосы 580 нм) сопровождается в зависимости от положения этой группы либо батохромным ($\lambda_{макс}$ 860 нм у 1- или 3- и 592 нм у 5- или 7-замещенных), либо гипсохромным ($\lambda_{макс}$ 566 нм у 2-, 568 нм у 4- или 8-, 565 нм у 6-замещенных) эффектом. Здесь снова проявляется особое электронное состояние молекул неальтернантных углеводородов.

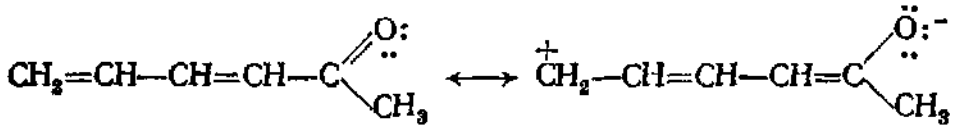


(32)

Электроноакцепторные заместители. В отличие от ЭД-заместителей, в которых гетероатомы связаны ординарной связью, заместители, в которых гетероатомы связаны двойной связью, часто оказывают весьма сильное влияние на окраску соедине-

ния. Так, именно наличию группы N=O такое простое соединение, как нитрозобутан, обязано глубокой зеленой окраской, присутствие группы C=S обусловливает глубокую голубую окраску тиобензофенона (бензофенон бесцветен).

Однако несравненно большее влияние такие заместители, как нитрозогруппа N=O, нитрогруппа NO_2, карбонильная группа C=O, кетониминная (хинониминная) группа C=NH и т. п., оказывают тогда, когда они подключены к сопряженной системе. В этом случае они играют роль поляризующих *электроноакцепторных (ЭА)*, притягивающих электроны *заместителей*. Подобно ЭД-заместителям они создают некоторое постоянное, не зависящее от действия света смещение π-электронов в сопряженной системе, усиливают их делокализацию в основном состоянии молекулы, увеличивают вклад полярной структуры, что приводит к сближению уровней основного и возбужденного состояний и уменьшает энергию возбуждения; соответственно происходит сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область. Так, для бутадиена $\Delta E = 553$ кДж/моль, $\lambda_{макс} = 217$ нм, а в случае гексадиен-1,3-она [ацетилбутадиена; **(33)**] $\Delta E = 456$ кДж/моль, $\lambda_{макс} = 263$ нм.



(33)

Расчет молекулы бензальдегида по методу МОХ (см. уравнение 21), принимая коэффициенты $h_{O=}$ и $k_{C=O}$ равными 1, дает следующие значения энергии π-электронов: $E_1 = \alpha + 2{,}183\beta$, $E_2 = \alpha + 1{,}667\beta$, $E_3 = E_4 = \alpha + \beta$, $E_5 = \alpha - 0{,}386\beta$, $E_6 = \alpha - \beta$, $E_7 = \alpha - 1{,}342\beta$ и $E_8 = \alpha - 2{,}123\beta$ (рис. 21). Энергия перехода ΔE π-электрона с ВЗМО (E_3 или E_4) на НСМО (E_5) равна $-1{,}386\beta$ (-2β у бензола); длинноволновая полоса поглощения (B_{2u}) бензальдегида смещена батохромно по сравнению с бензолом. Аналогичное влияние оказывают и другие ЭА-заместители (табл. 1.9).

Совместное действие поляризующих заместителей. Особенно сильное действие оказывает одновременное подключение к концам цепочки сопряженных двойных связей с одной стороны отталкивающего электроны ЭД-заместителя, а с другой — притягивающего электроны ЭА-заместителя. Совместное действие по-

Таблица 1.9. Влияние ЭА-заместителей на положение длинноволновой полосы поглощения

Соединение	$\lambda_{макс}$, нм	Соединение	$\lambda_{макс}$, нм
C_6H_6	255	$C_6H_5NO_2$	268
C_6H_5COMe	273	C_6H_5NO	280
C_6H_5COOH	270	C_6H_5CN	271

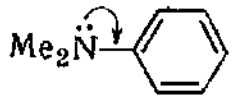
ляризующих заместителей противоположного характера приводит обычно к резкому сдвигу полос поглощения в сторону более длинных волн не только по сравнению с незамещенным соединением, но и с любым из соответствующих монозамещенных (табл. 1.10).

Заместители, содержащие атомы элементов третьего периода. Способность σ-электронов связи Si—Si эффективно взаимодействовать с π-электронами связей C=C сообщает остаткам типа $-(SiMe_2)_nMe$ свойства довольно силыных ЭД-заместителей, причем электронодонорность их возрастает с увеличением числа атомов кремния (см. табл. 1.7).

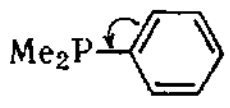
Фосфиногруппа PH_2 и диалкилфосфиногруппы, например PMe_2, формально аналогичны группам NH_2, NMe_2 и т. п., так как атом фосфора в них имеет пару неподеленных электронов, подобно атому азота. Однако в отличие от атома азота атом фосфора в молекуле фосфина PH_3 для образования σ-связей предоставляет не гибридные sp^3-орбитали, а почти неизмененные 3*p*-орбитали, вследствие чего неподеленные электроны атома P в PH_3 практически являются *s*-электронами. Замена атомов водорода алкильными группами несколько понижает *p*-характер σ-орбиталей и *s*-характер неподеленных электронов, но не настолько, чтобы сообщить атому фосфора способность к эффективному взаимодействию с π-электронами сопряженных систем (симметрия π- и σ-орбиталей различна).

В результате пара неподеленных электронов атома фосфора в группировках PH_2, PMe_2 и т. п. практически не взаимодействует с π-электронами сопряженных систем, т. е. эти группы не являются ЭД-заместителями. Это подтверждается, например, тем, что связывание неподеленной пары атома P при переходе от группы PMe_2 к группе $P(O)Me_2$ практически не отражается на положении $\lambda_{макс}$ соответствующей полосы поглощения, тогда как связывание неподеленной пары атома азота при протонировании аминогруппы сопровождается очень сильным гипсохромным эффектом.

Напротив, при подключении фосфиногрупп к ароматическим ядрам π-электроны ядра взаимодействуют с вакантными 3*d*-орбиталями атома фосфора, т. е. эти группы играют роль ЭА-заместителей (слабых).



[ЭД-заместитель; (*p*–*p*)π-взаимодействие]



[ЭА-заместитель; (*p*–*d*)π-взаимодействие]

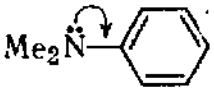
В отличие от амино- и гидроксигрупп, которые как в основном, так и в возбужденном состоянии являются ЭД-заместителями (за счет своих 2*p*-электронов), а также от фосфиногрупп, являющихся слабыми ЭА-заместителями (за счет своих 3*d*-ор-

Таблица 1.10. Совместное влияние ЭА- и ЭД-заместителей на положение полосы поглощения

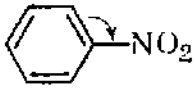
Соединение	$\lambda_{макс}$, нм	Соединение	$\lambda_{макс}$, нм
$CH_2=CHCH=CH_2$	217	$CH_2=CHCH=CHCOMe$	263
$Et_2NCH=CHCH=CH_2$	281	$Et_2NCH=CHCH=CHCOMe$	378

биталей), меркаптогруппы в основном состоянии ведут себя поразному: в сопряжении с достаточно сильными акцепторами — как типичные ЭД-заместители (за счет своих 3*p*-электронов), а в сопряжении с достаточно сильными донорами — как типичные ЭА-заместители (за счет своих 3*d*-орбиталей); в возбужденном же состоянии они ведут себя как сильные ЭД-заместители.

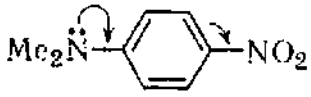
Электронодонорный характер меркаптогрупп в основном состоянии проявляется, например, в увеличении дипольного момента при переходе от нитробензола к 4-метилтио-1-нитробензолу (здесь действие MeS-группы подобно действию Me_2N-группы), электроноакцепторный характер — в увеличении дипольного момента при переходе от N,N-диметиланилина к *n*-метилтио-N,N-диметиланилину (здесь действие MeS-группы подобно действию NO_2-группы):



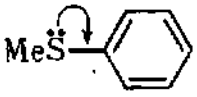
1,58 Д



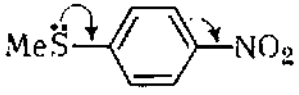
4,01 Д



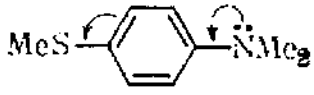
6,87 Д



1,38 Д



4,36 Д



2,82 Д

ЭД-характер меркаптогрупп в возбужденном состоянии подтверждается, например, корреляцией значений батохромного сдвига $\lambda_{макс}$ L_a-полосы в спектре 1-замещенных нафталинов (рис. 22) с потенциалами ионизации *I* ЭД-заместителей (NH_2, OH, Cl, Br). Поскольку атомы элементов разных периодов обладают различной способностью к образованию двойной связи при переходе молекулы в возбужденное состояние (34) (показано для производных бензола), при корреляции следует использовать «приведенный потенциал ионизации» — отношение потенциала

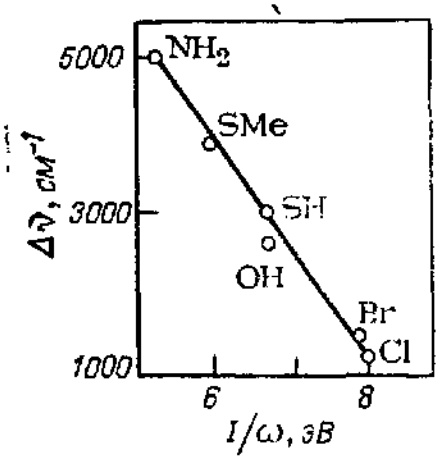
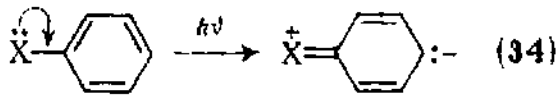


Рис. 22. Корреляция батохромного сдвига L_a-полосы в электронных спектрах 1-замещенных нафталина с «приведенным» потенциалом ионизации заместителя (NH_2, SMe, SH, OH, Br, Cl).

ионизации I к показателю способности гетероатомов к образованию двойной связи (ω); $\omega \approx 2$ у атомов II периода (N, O), $>1{,}5$ у атомов III периода (S, Cl) и $<1{,}5$ у атомов IV периода (Br).



(34)

X	NH_2	OH	SH	SCH_3	Cl	Br
ω	1,94	1,90	1,54	1,54	1,58	1,44

Из данных, приведенных на рис. 22, видно, что группы SH и SMe по силе ЭД-действия занимают промежуточное положение между группами NH_2 и OH.

В случае заместителей, в которых атом серы связан с кислородом, большое значение имеет степень координации атома серы. В трехкоординированных производных типа сульфоксидов ArS(O)Me сера сохраняет одну пару неподеленных электронов, которая в принципе может участвовать в сопряжении с ароматической π-системой по типу $(p—p)\pi$-взаимодействия. Однако вакантные $3d$-орбитали серы под влиянием кислорода сжимаются (уменьшается их диффузность), что делает их энергетически более доступными для $(p—d)\pi$-взаимодействия. В результате сульфоксидные группы при поглощении света проявляют слабое ЭД-действие лишь при сопряжении с сильными ЭА-заместителями, во всех же остальных случаях ведут себя как ЭА-заместители.

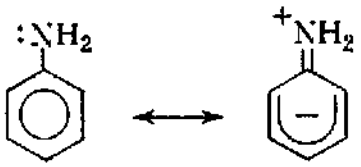
В заместителях типа SO_2R (SO_3H, SO_3^-, SO_2Me, SO_2NH_2, SO_2OMe и т. п.) с четырехкоординированной серой, у которой отсутствует неподеленная пара электронов, проявляется только влияние $3d$-орбиталей, т. е. все подобные заместители выступают в качестве ЭА-заместителей. Электроноакцепторность их зависит от природы R в SO_2R, но вообще не очень велика (табл. 1.11).

Полосы переноса заряда (ПЗ). В молекулах ароматических соединений, содержащих сильные ЭД-заместители, возможны электронные переходы, сопровождающиеся переносом неподе-

Таблица 1.11. Влияние заместителей на положение L_a-полосы поглощения в спектрах 1-замещенных нафталинов ($Ar = C_{10}H_7$)

Соединение; ион	$\lambda_{макс}$, нм	Соединение; ион	$\lambda_{макс}$, нм
$C_{10}H_8$	275	$ArSO_2OMe$	292
$ArSO_3^-$	284	$ArSO_2OPh$	293
$ArSO_2NH_2$	287	$ArSO_2F$	296
$ArSO_2Me$	290		

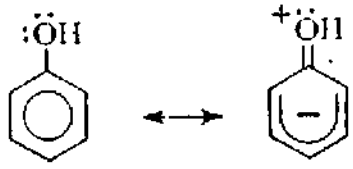
ленных электронов заместителя на ароматическое кольцо; соответствующие полосы поглощения называются *полосами переноса заряда (ПЗ)*. При обозначении этих полос с помощью нижнего и верхнего индексов указывают фрагменты молекулы, соответственно с которого и на который осуществляется перенос заряда. Так, в случае анилина и фенола это $ПЗ^{к}_{эд}$ — перенос заряда с ЭД-группы на кольцо (к). Эти переходы могут быть изображены следующим образом:



$ПЗ^{к}_{NH_2}$

$\lambda_{макс}$ 233 нм, $\varepsilon_{макс}$ 9000

(в воде)

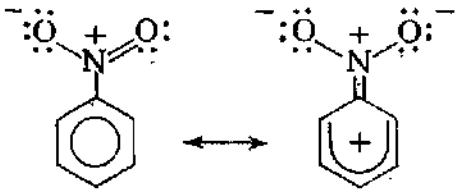


$ПЗ^{к}_{OH}$

$\lambda_{макс}$ 210,5 нм, $\varepsilon_{макс}$ 6200

(в воде)

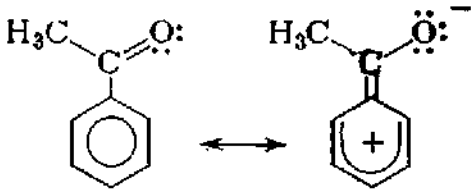
При введении в ароматическое кольцо сильных ЭА-заместителей возникает возможность электронных переходов с переносом π-электронов ароматического кольца на ЭА-группу и соответственно появляются полосы $ПЗ_{к}^{эа}$, например:



$ПЗ^{NO_2}_{к}$

$\lambda_{макс}$ 253 нм, $\varepsilon_{макс}$ 9000

(в гексане)



$ПЗ^{COCH_3}_{к}$

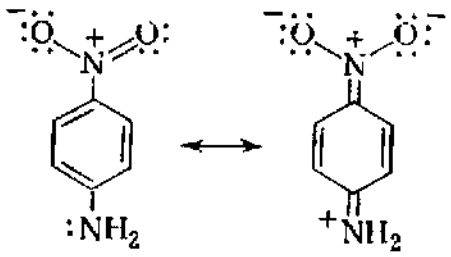
$\lambda_{макс}$ 245 нм, $\varepsilon_{макс}$ 9800

(в воде)

Полосы $ПЗ^{к}_{эд}$ и $ПЗ_{к}^{эа}$ часто сливаются с коротковолновыми *K*-полосами локальных π⟶π*-переходов в ароматическом кольце (полосами B_{1u}), которые под влиянием заместителей сами претерпевают батохромный сдвиг по сравнению с незамещенным соединением.

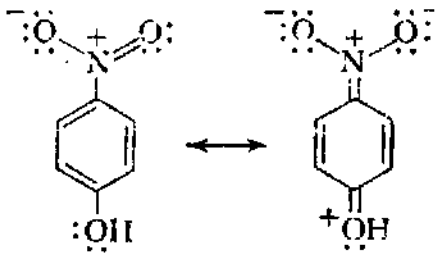
При одновременном введении сильных ЭД- и ЭА-заместителей в сопряженные положения ароматического кольца (например, в *пара*-положение) появляются полосы переноса заряда с донора на акцептор ($ПЗ^{эа}_{эд}$) — интенсивные длинноволновые полосы, обычно перекрывающие длинноволновые, но малоинтенсивные *B*-полосы локальных π⟶π*-переходов в ароматическом кольце (полосы B_{2u}, которые поэтому, как правило, не проявляются в спектрах подобных соединений). Эти переходы могут

быть изображены следующим образом:



ПЗ $^{NO_2}_{NH_2}$

$\lambda_{макс}$ 320 нм, $\varepsilon_{макс}$ 14000 (в гексане)

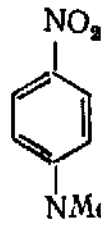


ПЗ $^{NO_2}_{OH}$

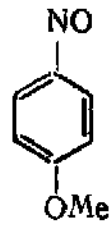
$\lambda_{макс}$ 286 нм, $\varepsilon_{макс}$ 10000 (в гексане)

$\lambda_{макс}$ 312 нм, $\varepsilon_{макс}$ 12 000 (в воде)

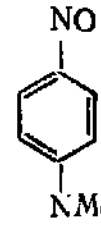
Полосы ПЗ $^{ЭА}_{ЭД}$ имеют и другие замещенные ароматические соединения. Все они смещены в длинноволновую область по сравнению с соответствующими монозамещенными бензола.



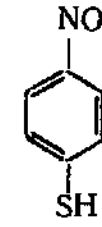
$\lambda_{макс}$ 389 нм



$\lambda_{макс}$ 333 нм



$\lambda_{макс}$ 420,5 нм



$\lambda_{макс}$ 315 нм

Отличительная черта полос ПЗ — очень сильная зависимость их положения от полярности растворителя: при увеличении полярности они испытывают большой батохромный сдвиг (см. пример с *п*-нитрофенолом). Этим полосы ПЗ существенно отличаются от полос локальных $\pi \longrightarrow \pi^*$-переходов в ароматических кольцах (например, B_{1u}), которые очень слабо реагируют на изменение полярности растворителя. По-видимому, в случае переноса заряда полярные растворители стабилизируют молекулы в возбужденном состоянии, характеризующемся появлением эффективных зарядов, и тем самым снижают энергию возбуждения; локальные же $\pi \longrightarrow \pi^*$-переходы в ароматических системах не сопровождаются появлением эффективных зарядов, вследствие чего существенного различия в действии растворителя на молекулу в основном и возбужденном состоянии нет (табл. 1.12).

Гиперхромный эффект поляризующих заместителей. Действие ЭД- и ЭА-заместителей на соединения с сопряженными двойными связями не исчерпывается сдвигом поглощения в длинноволновую область спектра (т. е. углублением цвета, если поглощение происходит в видимой части спектра). Делая π-электронную систему более подвижной, ЭД- и ЭА-заместители увеличивают вероятность электронных переходов, т. е. вероятность избирательного поглощения фотонов, переводящих молекулу из основного состояния в возбужденное. А от этого зависит интенсивность поглощения света, т. е. интенсивность

Таблица 1.12. Влияние растворителя на положение полос поглощения п-нитроанилина

Растворитель	Полоса $ПЗ^{NO_2}_{NH_2}$		Полоса B_{1u}	
	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}$	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}$
Гексан	320	14 500	226	7200
Диоксан	351	15 750	227	7100
Этанол	372	15 300	228	6300

окраски. Очевидно, что если вероятность поглощения фотонов мала, то окраска будет слабой; с увеличением вероятности поглощения фотонов возрастает и интенсивность окраски.

В соответствии с этим мольный коэффициент поглощения ($\varepsilon_{макс}$) водных растворов фенола и анилина приблизительно в 7, а раствор нитробензола в гексане в 9 раз больше $\varepsilon_{макс}$ соответствующих растворов бензола (для $\lambda_{макс}$ *B*-полос). Еще более сильное гиперхромное влияние оказывает совместное действие ЭД- и ЭА-заместителей; так, $\varepsilon_{макс}$ водного раствора *п*-нитрофенола приблизительно в 40 раз, а раствора *п*-нитроанилина в гексане в 55 раз выше, чем $\varepsilon_{макс}$ соответствующих растворов бензола. Высокая интенсивность поглощения (высокий мольный коэффициент поглощения) является типичным признаком красителей, отличающим их от других соединений, обладающих окраской.

Сложные сопряженные системы с поляризующими заместителями. Усложнение сопряженной системы молекулы — подклю-

Таблица 1.13. Спектры поглощения различных соединений
Растворители: В — вода, Э — этанол, Г — гексан

Соединение (растворитель)		*K*-полоса		*B*-полоса		*R*-полоса	
		$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}$	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}$	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}$
C_6H_6	(В)	203,5	7400	255	204	—	—
C_6H_5OH	(В)	210,5	6200	270	1450	—	—
$C_6H_5NH_2$	(В)	230	8600	280	1430	—	—
$(CH_3)_2CO$	(Э)	—	—	—	—	272	16
$(C_6H_5)_2CO$	(Э)	244	15 800	278	1000	319	50
CH_3CHO	(Г)	—	—	—	—	293,4	11,8
C_6H_5CHO	(Э)	244	15 800	280	1580	328	19
CH_3NO_2	(Э)	—	—	—	—	271	18,6
$C_6H_5NO_2$	(Г)	252	10 000	280	2160	330*	126
$C_6H_5NO_2$	(В)	268	7800	Перекрыты *K*-полосой			
CH_3COOH	(Г)	—	—	—	—	197	60
$MeCH{=}CHCOOH$	(Г)	208	12 500	—	—	Нет данных	
$Me(CH{=}CH)_2COOH$	(Г)	261	25 600	—	—	193	2430
$Me(CH{=}CH)_3COOH$	(Г)	303	36 500	—	—	Нет данных	
$Me(CH{=}CH)_4COOH$	(Г)	332	48 000	—	—	Нет данных	

* Эта полоса, по некоторым данным, является полосой $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода.

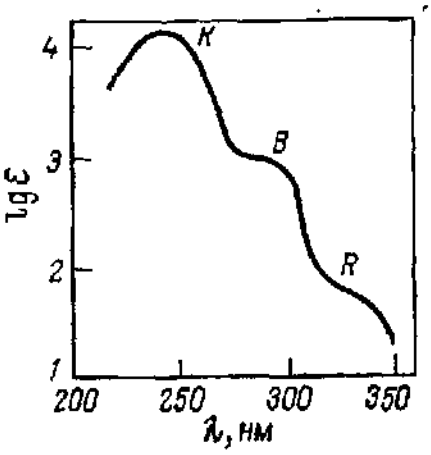


Рис. 23. Кривая поглощения ацетофенона (в спирте).

чение ЭД- и ЭА-заместителей, образование замкнутых (ароматических) цепей сопряжения — увеличивает число возможных электронных переходов и соответственно число полос в спектре поглощения.

Вероятность этих переходов различна, а следовательно, различна и интенсивность соответствующих полос (табл. 1.13).

Из данных табл. 1.13 следует, что введение ЭД- и ЭА-заместителей в сопряженную систему ароматических соединений смещает *K*- и *B*-полосы в длинноволновую область и увеличивает их интенсивность. В то же время подключение этих заместителей к сопряженной системе оказывает аналогичное действие и на их *R*-полосы, что видно из сравнения $\lambda_{макс}$ ацетона и ацетофенона, ацетальдегида и бензальдегида, уксусной и сорбиновой кислот.

Во всех случаях наиболее интенсивными полосами в электронных спектрах органических соединений являются *K*-полосы, отражающие электронные процессы во всей сопряженной системе в целом, полосы типа B_{1u} и E_{2u} в спектрах ароматических соединений (часто также называемые *K*-полосами) и полосы ПЗ, наименее интенсивными — *R*-полосы. *B*-Полосы (типа B_{2u}) в спектрах ароматических соединений занимают промежуточное положение.

Все указанные полосы или часть из них прослеживаются (в виде максимумов или изгибов кривых поглощения) в спектрах соединений (например, в спектре ацетофенона, рис. 23), за исключением тех случаев, когда слабые полосы перекрываются более интенсивными. Например, в молекуле азобензола PhN=NPh в сопряженной цепочке участвует азогруппа —N=N—. *K*-Полоса этого соединения имеет $\lambda_{макс}$ 323 нм ($\varepsilon_{макс}$=20 000), батохромно сдвинутый относительно $\lambda_{макс}$ аналогичного соединения без гетероатомов — стильбена PhCH=CHPh ($\lambda_{макс}$=295 нм, $\varepsilon_{макс}$=27 000). В отличие от стильбена в спектре азобензола имеется *R*-полоса азогруппы с $\lambda_{макс}$ 440 нм ($\varepsilon_{макс}$=425), батохромно смещенная относительно *R*-полосы азометана MeN=NMe ($\lambda_{макс}$=340 нм, $\varepsilon_{макс}$=15). При наличии в молекулах типа азобензола ЭД- и ЭА-заместителей малоинтенсивные *R*-полосы обычно не проявляются, так как они перекрываются более интенсивными батохромно смещенными *K*-полосами. Это наблюдается, например, в случае *n*-нитро *n'*-диметиламиноазобензола *n*-$O_2NC_6H_4N=NC_6H_4NMe_2$-*n*, в спектре которого *K*-полоса ($\lambda_{макс}$=478 нм, $\varepsilon_{макс}$=33 100) перекрывает *R*-полосу.

Третье положение теории цветности

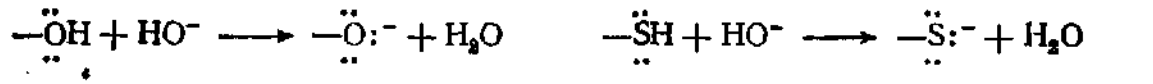
Данные о влиянии поляризующих заместителей на электронные переходы в молекулах органических соединений позволяют сформулировать третье положение теории цветности этих соединений.

Введение в молекулы органических соединений с сопряженными двойными связями поляризующих ЭД- и ЭА-заместителей, обусловливающих постоянное (т. е. не зависящее от действия света) смещение электронов в сопряженной системе, приводит к сдвигу полос поглощения в длинноволновую область спектра (т. е. к углублению окраски) и к увеличению интенсивности поглощения (т. е. интенсивности окраски) и может привести к появлению в спектре дополнительных полос переноса заряда.

1.9. ИОНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛ

Влияние поляризующих ЭД- и ЭА-заместителей в молекулах органических соединений может быть усилено или ослаблено ионизацией.

Ионизация ЭД-заместителей. Ионизация гидрокси- и меркаптогрупп происходит при увеличении основности среды и заключается в удалении протона от кислорода или серы:



Процесс сопровождается появлением у атомов кислорода или серы еще одной неподеленной пары электронов, постоянного эффективного отрицательного заряда и превращением нейтральной молекулы в анион. Возникновение эффективного отрицательного заряда значительно усиливает электронодонорность гидрокси- и меркаптогрупп, что в свою очередь приводит к сдвигу $\lambda_{макс}$ в длинноволновую область спектра и к увеличению интенсивности поглощения (табл. 1.14). Это видно, например, из сравнения полос поглощения фенола C_6H_5OH и феноксид-иона $C_6H_5O^-$. *B*-Полоса в результате ионизации смещается батохромно на 14 нм и интенсивность ее увеличивается в 1,8 раза; *K*-полоса смещается батохромно на 24,5 нм и интенсивность ее возрастает в 1,5 раза.

В отличие от бесцветных *п*-нитрофенола и *п*-нитротиофенола их анионы имеют желтую окраску, так как *K*-полосы этих соединений при ионизации смещаются в видимую часть спектра (см. табл. 1.14).

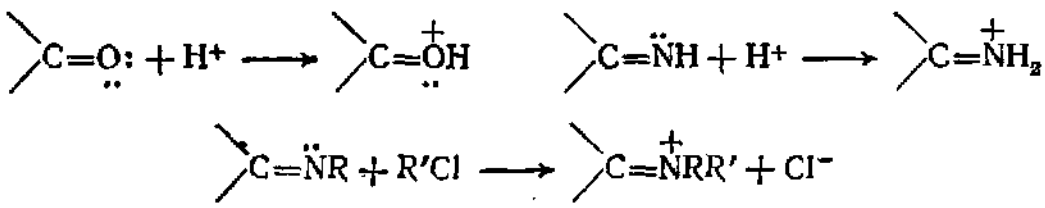
Ионизация электронодонорной аминогруппы большей частью происходит при увеличении кислотности среды и заключается в присоединении протона к атому азота за счет его неподеленной пары электронов, причем нейтральная молекула превращается в катион ().

Таблица 1.14. Влияние ионизации ЭД-заместителей на положение полос поглощения

Соединение; ион	*B*-Полоса		*K*-Полоса	
	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}$	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}$
C_6H_5OH	275	1450	210,5	6200
$C_6H_5O^-$	289	2600	235	9400
n-$O_2NC_6H_4OH$	—	—	312	12 000
n-$O_2NC_6H_4O^-$	—	—	400	24 000
n-$O_2NC_6H_4SH$	—	—	315	15 000
n-$O_2NC_6H_4S^-$	—	—	425	24 000
$C_6H_5NH_2$	280	1430	230	8600
$C_6H_5\overset{+}{N}H_3$	254	160	203	7500

В результате исчезновения неподеленной пары электронов аминогруппа перестает быть ЭД-заместителем; она как бы «выключается» из соединения, и последнее взаимодействует со светом так, как будто этого заместителя вообще нет. Например, при ионизации анилина *B*- и *K*-полосы его претерпевают гипсохромный и гипохромный сдвиги (см. табл. 1.14); в результате эти полосы практически не отличаются от соответствующих полос незамещенного бензола (см. табл. 1.13).

Ионизация ЭА-заместителей. Ионизация групп C=O и C=NH происходит при увеличении кислотности среды и, как и в случае аминогруппы, заключается в присоединении протона к атому кислорода или азота за счет имеющихся у них неподеленных пар электронов:

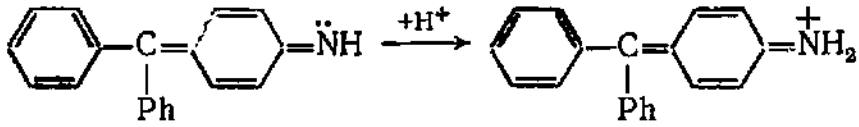


Ионизация замещенной хининиминогруппы (переход в ониевое состояние) может осуществляться также в результате алкилирования или арилирования.

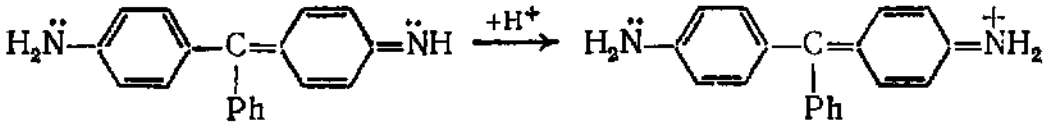
Во всех случаях процесс сопровождается появлением постоянного эффективного положительного заряда у атома кислорода или азота и превращением нейтральной молекулы в катион. Возникновение у ЭА-заместителей эффективного положительного заряда усиливает их электроноакцепторное действие, так как увеличивает способность групп C=O и C=NH притягивать электроны. В свою очередь это приводит к углублению и увеличению интенсивности окраски.

Действительно, ионизация бесцветного фуксонимина (35) приводит к смещению максимума поглощения из УФ-части спектра в видимую и появлению желтой окраски. Ионизация 4-амино-

фуксонимина (36) сопровождается углублением цвета от желтого до фиолетового [краситель Фиолетовый Дейбнера; (37)].



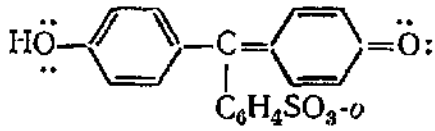
(35)



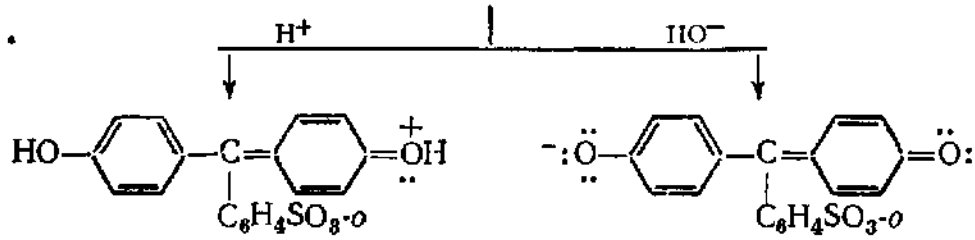
(36) (37)

Ионизация сложных молекул. В сложных молекулах, содержащих как ЭД-, так и ЭА-заместители, возможности ионизации увеличиваются и соответственно возрастает зависимость окраски от pH среды.

Так, бензауринсульфокислота (Феноловый красный) (38) углубляет цвет в кислой среде за счет ионизации ЭА-, а в щелочной — ЭД-заместителя, причем в первом случае $\varepsilon_{макс}$ в 2,2 раза, а во втором — в 2,7 раза больше $\varepsilon_{макс}$ исходного неионизированного соединения.

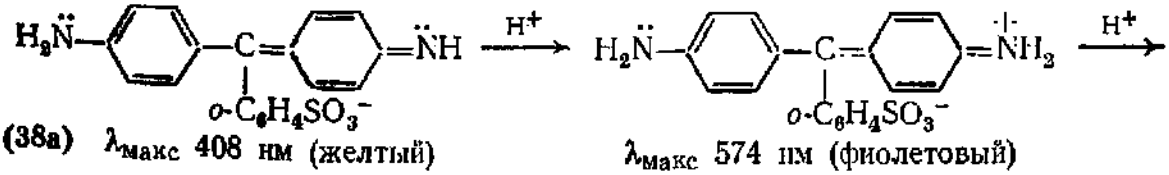


(38) $\lambda_{макс}$ 430 нм (желтый)

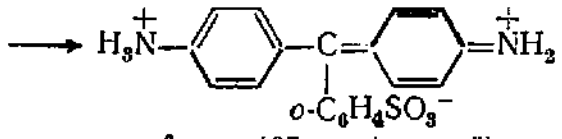


$\lambda_{макс}$ 503 нм (красный) $\lambda_{макс}$ 556 нм (красный)

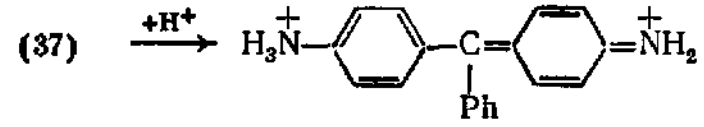
Цвет анилинсульфофталеина (38а) углубляется при переходе в состояние однозарядного катиона (ионизация ЭА-заместителя, увеличивающая его электроноакцепторность), причем $\varepsilon_{макс}$ увеличивается почти в 5,9 раза, и вновь повышается при переходе в состояние двухзарядного катиона (ионизация ЭД-заместителя, уничтожающая его электронодонорность), что сопровождается уменьшением $\varepsilon_{макс}$ приблизительно в 3,1 раза по сравнению с однозарядным катионом.



(38а) $\lambda_{макс}$ 408 нм (желтый) $\lambda_{макс}$ 574 нм (фиолетовый)



$\lambda_{макс}$ 405 нм (желтый)

(37) 

Фиолетовый Дейбнера (37) в результате ионизации под действием кислоты «утрачивает» свой ЭД-заместитель, что приводит к повышению окраски от фиолетовой до желтой (как у иона фуксонимина, лишенного ЭД-заместителя).

Четвертое положение теории цветности

Из приведенных данных вытекает четвертое положение теории цветности органических соединений.

Ионизация молекул органических соединений, приводящая к усилению электронодонорности ЭД-заместителей или электроноакцепторности ЭА-заместителей, сопровождается сдвигом максимума поглощения в длинноволновую область спектра и увеличением интенсивности поглощения; ионизация молекул, приводящая к уничтожению электронодонорности ЭД-заместителей, оказывает противоположное действие.

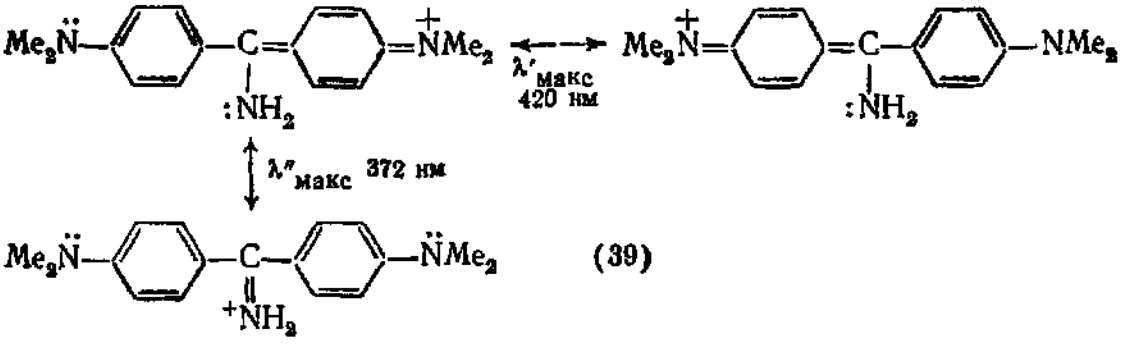
1.10. КОНКУРИРУЮЩИЕ И ПЕРЕКРЕЩИВАЮЩИЕСЯ СОПРЯЖЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Сопряженные системы с одним ЭД- и одним ЭА-заместителем на концах являются простейшими. Присоединение к системе сопряженных двойных связей между концевыми ЭД- и ЭА-заместителями дополнительных ЭД-заместителей, новых ароматических колец, образование дополнительных связей между ароматическими ядрами, входящими в сопряженную систему, и другие изменения в молекуле оказывают очень сильное влияние на поглощение света.

Введение второго ЭД-заместителя и разветвление сопряженной системы. Введение в молекулу с цепочкой сопряженных двойных связей и ЭД- и ЭА-заместителями на концах второго ЭД-заместителя приводит к тому, что на более близком расстоянии от ЭА-заместителя появляется новая пара подвижных неподеленных электронов. Эти электроны вступают во взаимодействие с ЭА-заместителем по более короткой сопряженной цепочке, чем та, по которой с ним взаимодействует пара электронов первого ЭД-заместителя. Возникающая конкуренция уменьшает постоянное (не зависящее от действия света) смещение электронов на участке между концевым и новым ЭД-заместителями. По своему действию это равносильно укорочению цепи сопряжения и, соответственно, приводит к сдвигу полосы поглощения в коротковолновую область спектра, т. е. к повышению окраски.

Так, присоединение аминогруппы к центральному атому углерода гидрола Михлера [(13); $\lambda_{макс}$ 603,5 нм] повышает цвет

от синего до желтого [краситель Аурамин (39); $\lambda_{макс}$ 420 нм]. Это объясняется тем, что новая аминогруппа создает возможность электронных переходов не только в первоначальной (пятизвенной) сопряженной системе, характерной для гидрола Михлера, но и в новой, более короткой (трехзвенной), т. е. возникает разветвленная сопряженная система.



(39)

Квантово-химические расчеты показывают, что введение нового ЭД-заместителя, во-первых, приводит к появлению еще одной МО, на которой размещаются неподеленные электроны заместителя, во-вторых, изменяет энергию орбиталей исходного соединения: повышает уровень разрыхляющих (свободных) МО и снижает уровень занятых МО при условии, что коэффициент $c_{\mu i}$ (см. уравнение 14) при АО атома, к которому присоединяется новый ЭД-заместитель, не равен нулю. Если же $c_{\mu i}=0$, то энергия занятой МО остается неизменной.

Поскольку гидрол Михлера — нечетная альтернантная система (см. разд. 1.7), центральный углеродный атом которой является непомеченным, то коэффициент в несвязывающей МО при этом атоме $c_{\mu i}=0$. Поэтому присоединение аминогруппы к центральному атому не изменяет энергию несвязывающей (высшей занятой) МО (ВЗМО), уровень же низшей свободной (разрыхляющей) МО (НСМО) повышается (рис. 24). В результате энергия перехода электрона с ВЗМО (π-) на НСМО (π^*-) увеличивается ($\Delta E_2 > \Delta E_1$) и $\lambda_{макс}$ Аурамина гипсохромно смещается на 183,5 нм по сравнению с $\lambda_{макс}$ гидрола Михлера.

Энергия новой МО, на которой размещаются неподеленные электроны аминогруппы (n-орбиталь Аурамина, см. рис. 24, *б*), ниже уровня высшей занятой орбитали гидрола Михлера (несвязывающей π-орбитали нечетной альтернантной системы, см. рис. 24*а*), так как электроотрицательность атома азота больше, чем электроотрицательность атома углерода. Переход электронов с этой МО на НСМО требует большей затраты энергии,

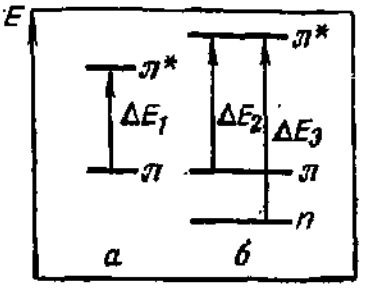
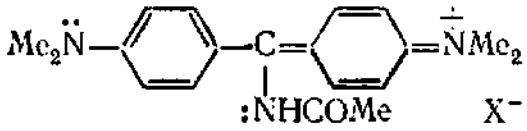


Рис. 24. Уровни энергии ВЗМО и НСМО и электронные переходы в молекулах гидрола Михлера (*а*) и Аурамина (*б*).

чем с ВЗМО ($\Delta E_3 > \Delta E_2$), и соответствующая полоса поглощения находится в более коротковолновой области ($\lambda_{макс}$ 372 нм).

В случае Аурамина чередование энергетических уровней молекулы соответствует изображенному на рис. 7, *б* порядку для сложных сопряженных систем.

Ацетилирование аминогруппы Аурамина резко уменьшает возможность смещения неподеленной пары электронов атома азота к ЭА-заместителю, сводя почти на нет электронодонорность аминогруппы. В результате цепь сопряжения восстанавливается почти до того же состояния, что и у незамещенного гидрола Михлера; соответственно окраска вновь углубляется до синей [ацетилаурамин (40); $\lambda_{макс}$ 590 нм].



(40)

В случае Аурамина вторая полоса поглощения с $\lambda_{макс}$ 372 нм не отражается на цвете соединения, так как лежит в УФ-области. Однако не всегда возникновение разветвленной сопряженной системы приводит к появлению дополнительных полос поглощения в невидимой УФ-области спектра.

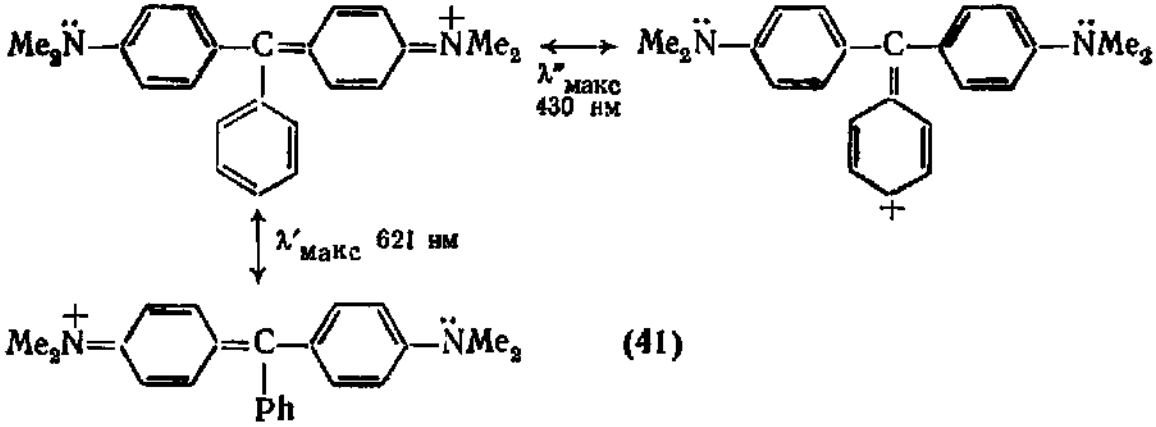
Например, присоединение фенильной группы к центральному атому углерода гидрола Михлера, обогащая сопряженную систему между ЭД и ЭА-заместителями π-электронами, приводит к сдвигу $\lambda_{макс}$ полосы поглощения в длинноволновую область. Однако одновременно возникает разветвленная сопряженная система и появляется возможность электронных переходов в конкурирующей цепочке, приводящая к появлению новой полосы поглощения. Вследствие отсутствия в этой цепочке ЭД-заместителя данный электронный переход требует больших энергетических затрат и сопровождается поглощением света в более коротковолновой части спектра. Кроме того, вероятность такого перехода меньше, что находит отражение и в меньшей интенсивности второй полосы (см. ниже).

В результате разветвления сопряженной системы и возникновения конкурирующей системы в видимой части спектра соединения появляются две полосы поглощения с $\lambda_{макс}$ 621 и 430 нм. Первая обусловливает дополнительный синевато-зеленый (голубой) цвет, вторая — зеленовато-желтый; результирую-

Таблица 1.15. Влияние ЭД-заместителя в третьем кольце на положение полос поглощения красителей (42)

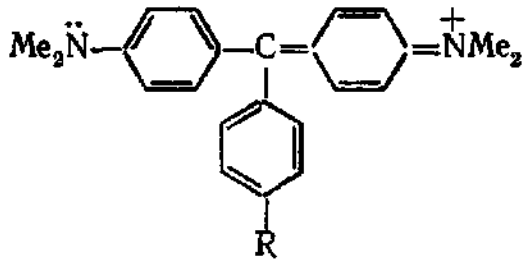
R	$\lambda'_{макс}$, нм	$\varepsilon'_{макс}$	$\lambda''_{макс}$, нм	$\varepsilon''_{макс}$
H	621	51 300	430	13 200
Me	611	82 000	450	25 000
OMe	600	95 300	477	33 100
NMe_2	590	100 000	Слилась с $\lambda'_{макс}$	

щий цвет соединения — зеленый [краситель Малахитовый зеленый (41)].



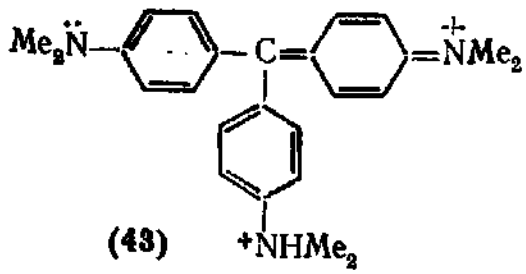
(41)

Введение ЭД-заместителя в *пара*-положение третьего бензольного кольца молекулы Малахитового зеленого [красители (42)] облегчает электронные переходы во второй сопряженной системе. Благодаря этому вторая полоса поглощения смещается батохромно, и ее интенсивность возрастает. Одновременно вследствие усилившейся коикуренции уменьшается смещение электронов в первой сопряженной системе, и первая полоса поглощения претерпевает гипсохромный сдвиг (табл. 1.15). Оба эффекта (гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы и батохромный сдвиг коротковолновой полосы) зависят от электронодонорности второго ЭД-заместителя, которая возрастает в ряду: $H < Me < OMe < NMe_2$. При равной электронодонорности этих заместителей обе полосы сливаются в одну интенсивную полосу, как у красителя Кристаллического фиолетового (42; $R=NMe_2$).

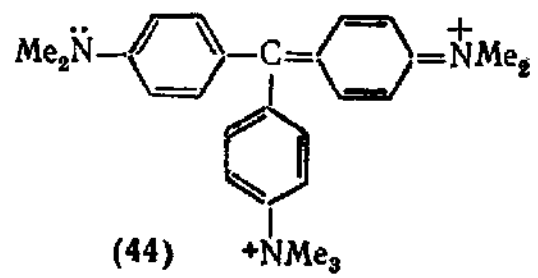


(42)

Стоит, однако, уничтожить электронодонорность второго ЭД-заместителя, как первоначальная цепь сопряжения восстанавливается со всеми вытекающими отсюда последствиями. В молекуле Кристаллического фиолетового это может быть достигнуто протонированием [катион (43)] или метилированием диметиламиногруппы [Метиловый зеленый (44)]; в обоих случаях цвет снова углубляется до зеленого: $\lambda_{макс}$ соответственно 630 и 636 нм.



(43)



(44)

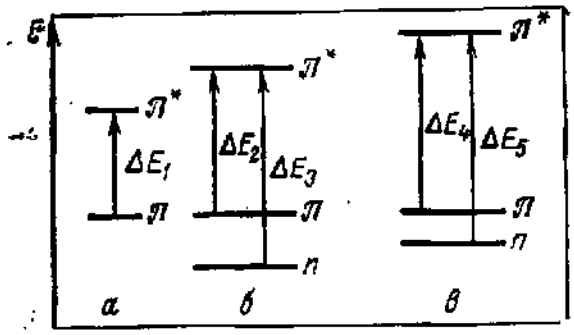
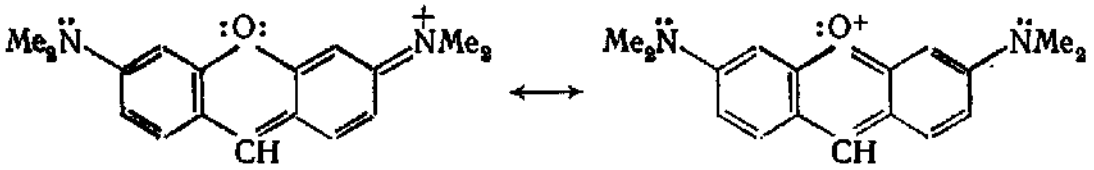
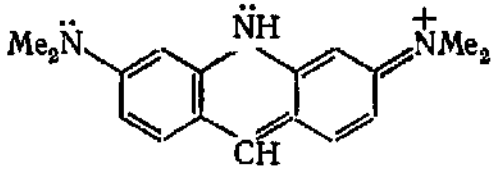


Рис. 25. Уровни энергии ВЗМО и НСМО и электронные переходы в молекулах гидрола Михлера (*а*), Пирониа (*б*) и Акридинового оранжевого (*в*).

Замыкание гетероциклов. Разветвленные конкурирующие сопряженные системы возникают и при введении в молекулу с сопряженными двойными связями гетероатома с неподеленными электронами в составе мостика между ароматическими остатками, несущими ЭД- и ЭА-заместители, т. е. при замыкании гетероциклов. Например, в молекуле Пиронина (45), отличающегося от синего гидрола Михлера ($\lambda_{макс}$ 603,5 нм) наличием кислородного мостика между бензольными ядрами, наряду с электронным переходом в пятизвенной сопряженной системе, характерной для гидрола Михлера, возможны переходы и в двухзвенной сопряженной системе между атомом кислорода гетероцикла и тем же ЭА-заместителем. В результате появляется вторая полоса поглощения с $\lambda_{макс}$ 510 нм. Что же касается первой полосы, то вследствие конкуренции она претерпевает гипсохромный сдвиг до $\lambda_{макс}$ 550,5 нм.



(45) (пурпурный)



(46) $\lambda_{макс}$ 488 и 305 нм

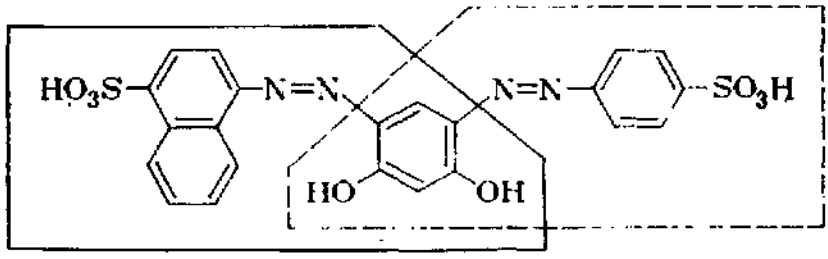
Замена кислорода в мостике менее электроотрицательным атомом азота, неподеленные электроны которого более подвижны [Акридиновый оранжевый (46)], сопровождается более значительным гипсохромным смещением длинноволновой полосы и появлением коротковолновой полосы.

Здесь мы сталкиваемся с эффектом, аналогичным возникающему при переходе от гидрола Михлера к Аурамину. Атомы кислорода и азота в мостике между бензольными кольцами гидрола присоединяются к непомеченным углеродным атомам его нечетной альтернантной системы. В результате ВЗМО гидрола (его несвязывающая π-орбиталь) остается неизменной, а НСМО повышается (рис. 25); этот эффект сильнее в случае атома азота вследствие его большей электронодонорности. Энергия элек-

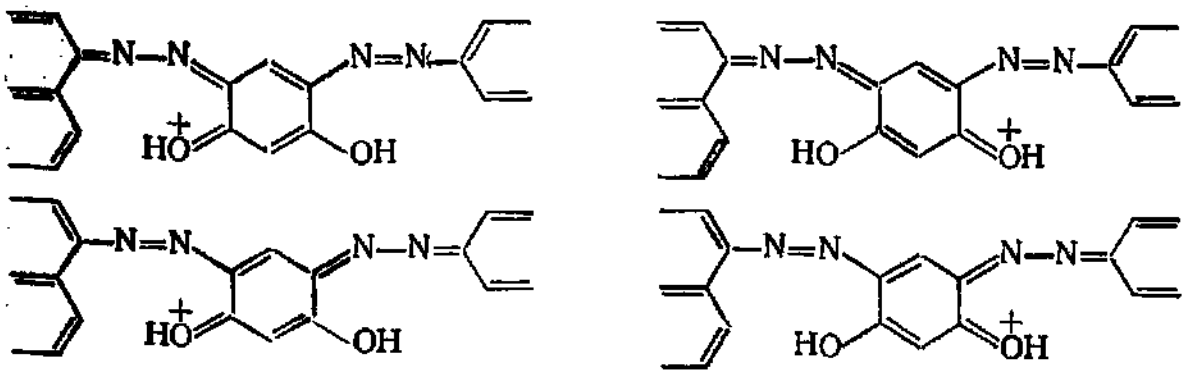
тронных переходов с ВЗМО на НСМО возрастает в ряду: гидрол Михлера < Пиронин < Акридиновый оранжевый ($\Delta E_1 < \Delta E_2 < \Delta E_4$) и $\lambda_{макс}$ длинноволновых полос уменьшается (соответственно, 603,5,550,5 и 488 нм). Появляющиеся новые МО атомов кислорода (у Пиронина) и азота (у Акридинового оранжевого) вследствие большей электроотрицательности этих атомов по сравнению с атомом углерода располагаются ниже уровня высшей занятой π-орбитали (см. рис. 25, *б* и *в*). Электронные переходы с этих орбиталей (энергии возбуждения ΔE_3 и ΔE_5) обусловливают появление коротковолновых максимумов поглощения Пиронина и Акридинового оранжевого (510 и 305 нм соответственно).

Перекрещивающиеся сопряженные системы. Если новый ЭД-заместитель или новая сопряженная цепочка присоединяются к молекуле в таком положении, что между ними и имеющимися заместителями или отдельными участками молекулы сопряжение невозможно, возникает перекрещивающаяся сопряженная система, которая характеризуется тем, что некоторые участки ее одновременно входят в несколько *квазиавтономных сопряженных систем*. В этих случаях возможные электронные переходы по затратам энергии мало отличаются друг от друга, и в спектре появляются близко расположенные полосы, сливающиеся в одну широкую полосу. В результате получаются неяркие («нечистые») оттенки («с примесью серого») — коричневатые, черноватые.

Так, в молекуле красителя Кислотного светло-коричневого для кожи (47) азогруппы и связанные с ними нафталиновое и бензольное ядра не сопряжены друг с другом (показаны две квазиавтономные сопряженные системы), тогда как центральное бензольное ядро и обе гидроксигруппы в нем находятся в сопряжении с каждой из азогрупп и связанным с нею ароматическим остатком. Вследствие этого в центральном бензольном ядре пе-



(47)



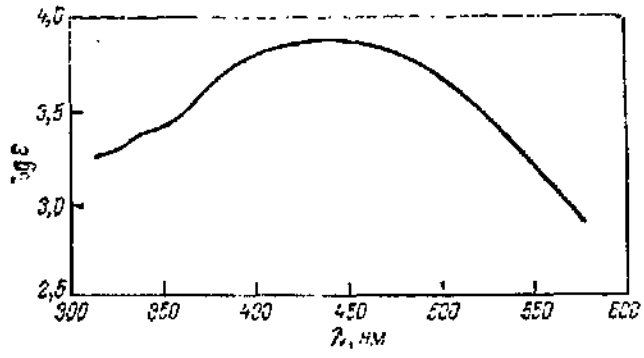
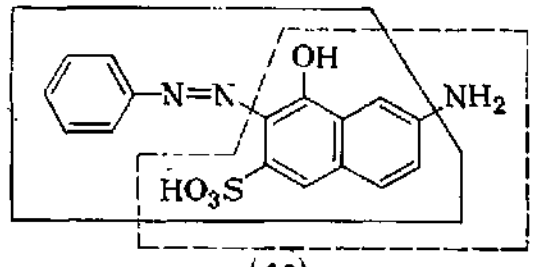


Рис. 26. Кривая поглощения красителя Кислотный светло-коричневый для кожи.

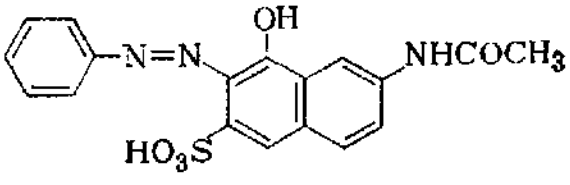
рекрещиваются две квазиавтономные сопряженные системы, причем π-электроны этого ядра и неподеленные электроны гидроксигрупп участвуют в смещении в обеих сопряженных системах. В результате возникает возможность ряда электронных переходов с образованием различных возбужденных предельных структур.

В спектре красителя появляются близко расположенные полосы, сливающиеся в одну широкую полосу (рис. 26), характерную для светло-коричневого красителя (оранжевый с примесью серого).

В молекуле коричнево-оранжевого красителя (48) аминогруппа не сопряжена с азогруппой и бензольным ядром, вследствие чего возникает перекрещивающаяся сопряженная система и краситель приобретает коричневатый оттенок. Ацилирование аминогруппы «выключает» аминогруппу, лишая ее ЭД-свойств, вторая сопряженная система перестает функционировать и цвет становится ярким [ярко-оранжевый краситель (49)].



(48)



(49)

Пятое положение теории цветности

Из приведенных данных вытекает пятое положение теории цветности органических соединений.

При введении в молекулы органических соединений новых заместителей, введении или замыкании новых ароматических или гетероароматических циклов могут возникать конкурирующие разветвленные или перекрещивающиеся сопряженные системы. В первом случае полоса поглощения смещается в коротковолновую часть спектра и появляются новые полосы поглощения, вследствие чего происходит повышение окраски (если новые полосы находятся в УФ-части спектра) или образование окраски, являющейся результатом сложения дополнительных цветов (если новые

полосы находятся в видимой части спектра). Во втором случае происходит расширение полосы поглощения и образование окраски, отличающейся нсярким оттенком.

1.11. ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ФАКТОРОВ

Большое влияние на поглощение света органическими соединениями оказывают пространственные (стерические) факторы, приводящие к искажениям формы молекул. При этом существенное значение имеет характер такого искажения. В основном все случаи такого рода можно разделить на две группы: искажения формы с нарушением плоскостности молекул и без такового.

Нарушение плоскостности. Возникновение сопряженной системы приводит к образованию единого облака π-электронов в результате перекрывания отдельных облаков π-электронов соседних атомов.

Поскольку эти облака симметричны относительно осей, перпендикулярных линии, которая соединяет центры атомов (т. е. линии σ-связи), а в случае ароматических соединений — относительно осей, перпендикулярных плоскости кольца, то наибольшее перекрывание облаков π-электронов имеет место при параллельном расположении их осей симметрии, что возможно лишь при плоском строении молекулы. Искажение плоскостности молекулы нарушает параллельность осей симметрии π-электронных облаков и уменьшает степень их взаимного перекрывания. Тем самым нарушается взаимодействие π-электронов, в том числе и возможность смещения их по цепочке сопряженных двойных связей.

При повороте осей симметрии облаков π-электронов соседних атомов на 90° по отношению друг к другу перекрывание облаков полностью снимается, что означает фактический разрыв в этом месте цепи сопряжения. Однако и меньшее нарушение плоскостного строения, которое не приводит к полному снятию перекрывания соседних π-электронных облаков и полному разобщению участков цепи сопряжения, лежащих по обе стороны от места нарушения параллельности осей симметрии π-электронных облаков, сказывается на поглощении света: $\lambda_{макс}$ сдвигается в сторону более коротких волн.

Это объясняется тем, что нарушение плоскостности молекулы затрудняет ее переход в возбужденное состояние, требуя дополнительных энергетических затрат на восстановление плоской структуры, вследствие чего возрастает уровень энергии молекулы в возбужденном состоянии, а следовательно, и энергия возбуждения.

Так, молекулы бифенила (50) и 9,10-дигидрофенантрена (51) имеют одинаковые сопряженные системы и равное число π-электронов в них, но молекула бифенила в основном состоянии (50а) не плоская из-за вращения вокруг связи $C_{ар}$—$C_{ар}$ и

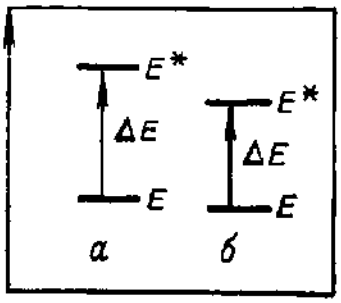
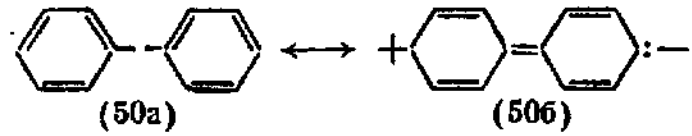


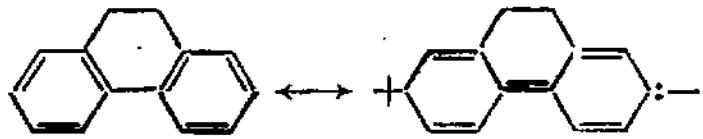
Рис. 27. Энергетические уровни и энергии возбуждения молекул бифенила (*а*) и 9,10-дигидрофенантрена (*б*).

взаимодействия Н-атомов в *орто*-положениях фенильных остатков, тогда как в молекуле (**51**) бензольные кольца жестко закреплены мостиком CH_2CH_2, поворот вокруг связи $C_{ар}$—$C_{ар}$ невозможен и она плоская как в основном (**51а**), так и в возбужденном (**51б**) состояниях.

В возбужденном состоянии плоской становится и молекула бифенила (**50б**), так как свободное вращение вокруг двойной связи между кольцами (образовавшейся в результате перераспределения электронной плотности при возбуждении) невозможно. В основном состоянии уровни энергии обеих молекул мало отличаются друг от друга (рис. 27), в возбужденном состоянии энергия (E^*) молекулы бифенила выше, чем в случае дигидрофенантрена, так как нужна дополнительная энергия для перевода молекулы бифенила (**50**) в плоское состояние. В итоге энергия возбуждения (ΔE) бифенила (477 кДж/моль) выше, чем в случае дигидрофенантрена (450 кДж/моль), и его полоса поглощения ($\lambda_{макс}$ 251,5 нм) смещена на 15,5 нм в коротковолновую область по сравнению с дигидрофенантреном ($\lambda_{макс}$ 267 нм).



(**50а**) (**50б**)



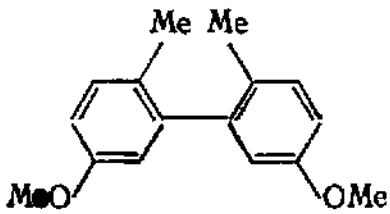
(**51а**) (**51б**)

Свободное вращение. Наиболее часто нарушение плоскостности молекулы происходит вследствие свободного вращения отдельных частей молекулы вокруг связи $C_{ар}$—$C_{ар}$. Так, в ряду *п*-полифенилов $Ph(C_6H_4)_nPh$ (см. разд. 1.6) возможен поворот бензольных колец по отношению друг к другу вокруг каждой бифенильной связи, в то время как линейно конденсированные ароматические углеводороды (полиацены; см. разд. 1.6) имеют плоское строение.

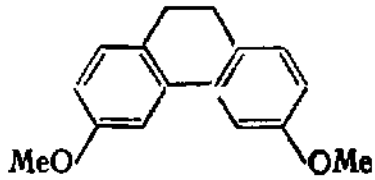
Несмотря на то что в ряду полифенилов каждое новое кольцо вносит три дополнительные двойные связи, а в ряду полиаценов только две, батохромный эффект во втором случае во много раз сильнее: в среднем около 100 нм на одно кольцо (у полифенилов около 17 нм) (см. табл. 1.3 и 1.4). При этом в ряду полифенилов при введении каждого нового кольца батохромное смещение $\lambda_{макс}$ уменьшается, так как появляется новая связь $C_{ар}$—$C_{ар}$, вокруг которой возможно вращение; плоскостность

молекулы еще больше нарушается и на восстановление ее требуется больше энергии.

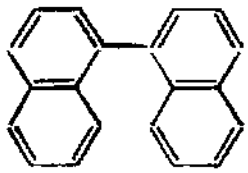
Чем больше поворот вокруг простой связи, тем больше затраты энергии на восстановление плоскостности молекулы и тем сильнее гипсохромный сдвиг полосы поглощения по сравнению с соединениями, в молекулах которых свободное вращение невозможно. Возникновение плоской структуры в молекулах 2,2′-диметил-5,5′-диметоксибифенила (52) и бинафтила (54) осуществляется труднее, чем в случае бифенила (50): у (52) вследствие помех, создаваемых двумя метильными группами, находящимися в *орто*-положениях фенильных ядер, у (54) вследствие громоздкости нафталиновых остатков. Поэтому разница в положениях $\lambda_{макс}$ этих соединений и соответствующих соединений с плоскими молекулами — диметоксидигидрофенантрена (53) и перилена (55) — составляет соответственно 34,8 и 141 нм, тогда как при переходе от (50) к (51) она равна 15,5 нм.

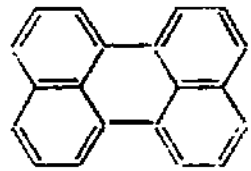


(52) $\lambda_{макс}$ 286,9 нм

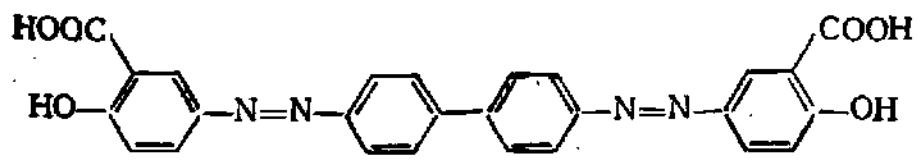


(53) $\lambda_{макс}$ 321,7 нм

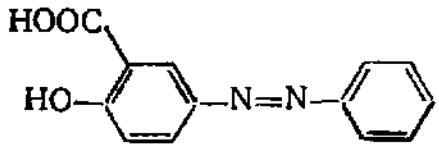

(54) $\lambda_{макс}$ 291 нм
(бесцветный)


(55) $\lambda_{макс}$ 432 нм
(желтый)

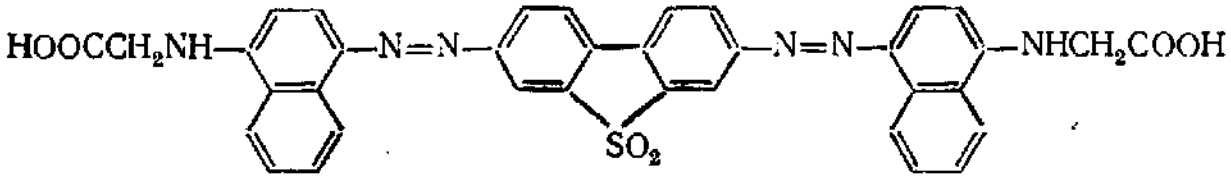
Вследствие нарушения плоскостности желтый азокраситель (56), содержащий четыре бензольных кольца и две азогруппы, по цвету почти не отличается от более простого азокрасителя (57), в молекуле которого имеются всего два бензольных кольца и одна азогруппа. Это объясняется тем, что хотя цепь сопряжения в молекуле (56) формально вдвое больше, чем у (57), фактически она разорвана посередине поворотом вокруг связи $C_{ар}$—$C_{ар}$. По той же причине из двух аналогичных азокрасителей краситель (58) окрашен глубже, чем (59), у которого плоскостность нарушена поворотом вокруг связи $C_{ар}$—$C_{ар}$.



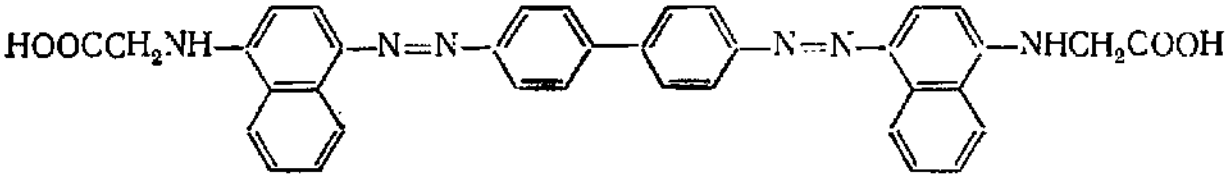
(56)



(57)

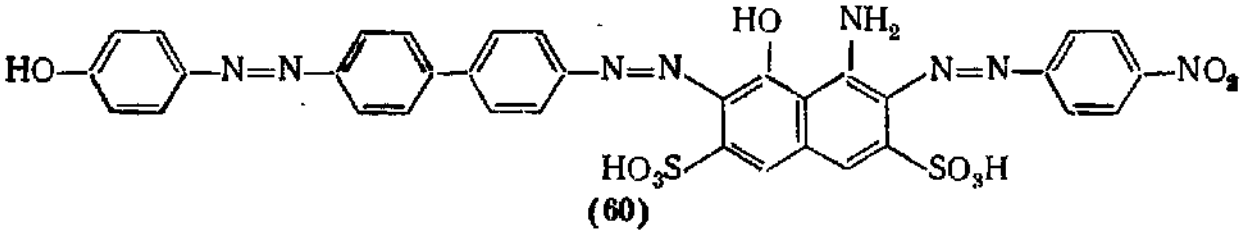


(58) синий

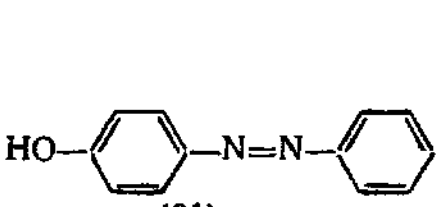


(59) коричневато-красный

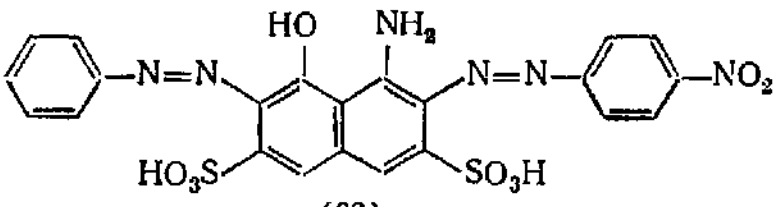
Разобщение отдельных частей сопряженной системы вследствие вращения вокруг связи С—С является причиной так называемого *эффекта внутримолекулярного смешения цветов*, особенно часто наблюдаемого в случае азокрасителей; каждая независимая сопряженная система молекулы поглощает «свои» фотоны подобно самостоятельной изолированной молекуле, и цвет соединения приблизительно отвечает цвету смеси соответствующих окрашенных соединений. Например, зеленый цвет азокрасителя (**60**), в молекуле которого вращение вокруг связи $C_{ар}$—$C_{ар}$ между бензольными остатками нарушает единую цепь сопряжения, приблизительно соответствует цвету смеси желтого (**61**) и темно-синего (**62**) красителей, которые образуются при фактическом разрыве молекулы (**60**) по месту этой связи.



(60)



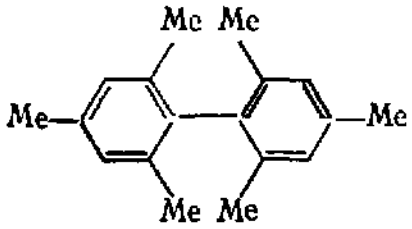
(61)



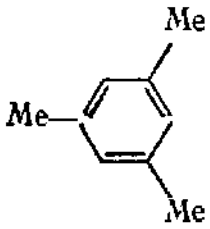
(62)

Пространственные затруднения. При наличии вблизи связи С—С крупных по размерам заместителей возникают пространственные затруднения, делающие неизбежным поворот вокруг этой связи и закрепляющие неплоское строение молекулы. Вследствие этого, например, $\lambda_{макс}$ бимезитила [(**63**); 264 нм], у которого пространственные затруднения, создаваемые метильными группами в *орто*-положениях к связи $C_{ар}$—$C_{ар}$, обусловливают поворот колец на 90° и полное разобщение их

π-электронных систем, практически совпадает с $\lambda_{макс}$ мезитилена [(64); 266 нм].

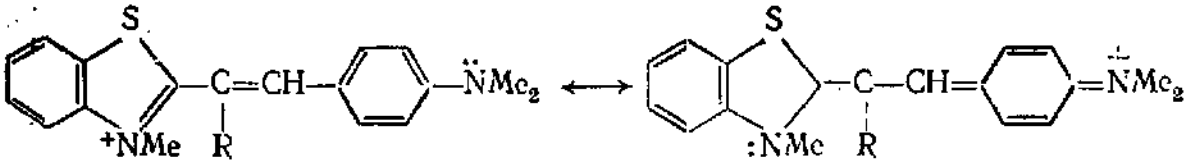


(63)



(64)

В тех случаях, когда поворот колец (из-за пространственных затруднений) не приводит к полному разобщению отдельных участков сопряженной системы, наблюдается гипсохромный эффект. Так, введение метильной группы в краситель [(65); $\lambda_{макс}$ 528 нм] [образование красителя (66); $\lambda_{макс}$ 467 нм] создает пространственные затруднения, которые в основном состоянии сравнительно легко преодолеваются поворотом вокруг связи С—С между остатком бензотиазола и замещенной метиновой группой. Поэтому энергии этих молекул в основном состоянии [(65а) и (66а)] мало отличаются друг от друга (рис. 28). Перераспределение электронной плотности при переходе в возбужденное состояние [(65б) и (66б)] существенно меняет положение: теперь уже выход бензотиазольного кольца из плоскости молекулы (66) невозможен, так как связь его с атомом углерода метиновой группы стала двойной, свободное вращение относительно которой невозможно. Поэтому при возбуждении в молекуле (66) происходит не нарушение плоскостности, а искажение валентных углов, требующее значительных энергетических затрат. В результате в возбужденном состоянии уровень энергии (66) существенно выше уровня энергии (65) и соответственно энергия возбуждения (ΔE) красителя (66) больше, чем в случае (65), что и приводит к гипсохромному сдвигу при переходе от (65) к (66). Одновременно и интенсивность поглощения снижается почти в пять раз.



(65а) R = H; $\lambda_{макс}$ 528 нм
(66а) R = Me; $\lambda_{макс}$ 467 нм
(65б) R = H
(66б) R = Me

В отличие от связи С—С свободное вращение вокруг связи С—N, где атом углерода принадлежит ароматическому кольцу, а атом азота обладает неподеленной парой электронов, затруднено вследствие взаимодействия (сопряжения) этой пары с π-электронами кольца. Поэтому, в частности, молекулы, в которых все ароматические кольца (при их не слишком большом числе) соединены друг с другом азогруппами, имеют плоское строение. Так, азокраситель (67) имеет оранжевую окраску, более глубокую, чем уже упоминавшийся желтый краситель

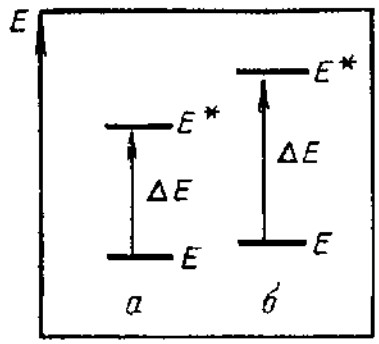
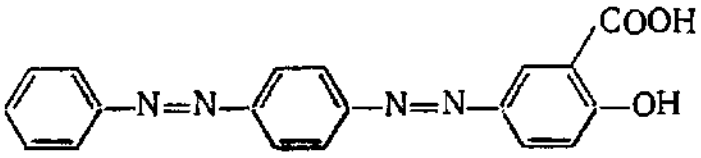


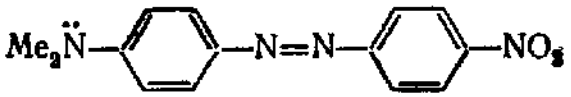
Рис. 28. Энергетические уровни и энергии возбуждения молекул красителей (65) (*а*) и (66) (*б*).

(56), в молекуле которого на одно бензольное кольцо больше, но π-электронная система частично разобщена поворотом вокруг связи между бензольными кольцами. Только по мере увеличения числа ароматических колец, связанных с азогруппами, тенденция к закручиванию молекулы вдоль ее продольной оси начинает преобладать над силами взаимодействия неподеленных пар электронов атомов азота с π-электронами колец, и плоскостность молекулы нарушается. Этим объясняется наблюдаемое повышение цвета некоторых полиазокрасителей при увеличении числа азогрупп сверх трех-четырех.

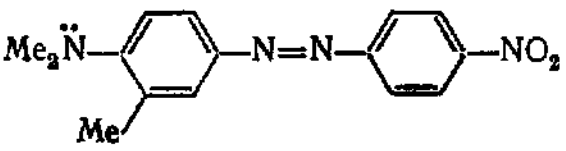


(67)

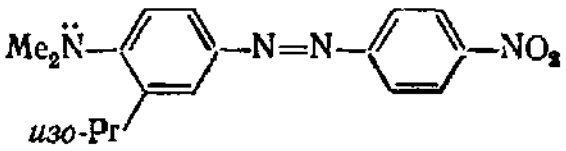
Хотя поворот вокруг связи C—N обычно затруднен, он может быть вызван пространственными препятствиями, создаваемыми объемистыми заместителями. Например, если в молекулу красителя (68) в *орто*-положение к ЭД-заместителю (группе Me_2N) ввести метильную группу [краситель (69)] или еще более объемистую изопропильную группу [краситель (70)], возникают пространственные затруднения, выводящие диметиламиногруппу из плоскости ароматического кольца. Вследствие этого неподеленные электроны атома азота диметиламиногруппы в той или иной степени выходят из сопряжения с π-электронами кольца, что ослабляет электронодонорное действие этой группы, в результате чего наблюдается гипсохромный сдвиг максимума поглощения и уменьшение интенсивности поглощения соответственно в 1,5 и 1,7 раза.



(68) $\lambda_{макс}$ 475 нм



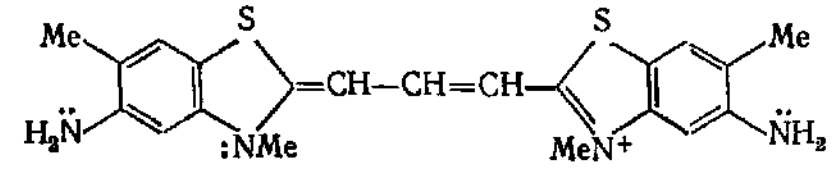
(69) $\lambda_{макс}$ 438 нм



(70) $\lambda_{макс}$ 420 нм

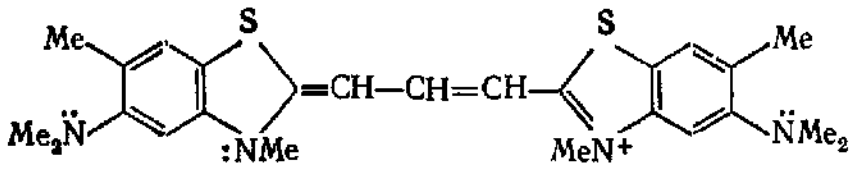
Аналогично метилирование аминогруппы красителя (71) [образование красителя (72)] создает пространственные затруднения, выводящие ЭД-заместитель из сопряжения с ароматическим ядром. Это вызывает гипсохромный сдвиг максимума поглощения и повышение цвета красителя, несмотря на то что

электронодонорность диметиламиногруппы выше, чем незамещенной аминогруппы.



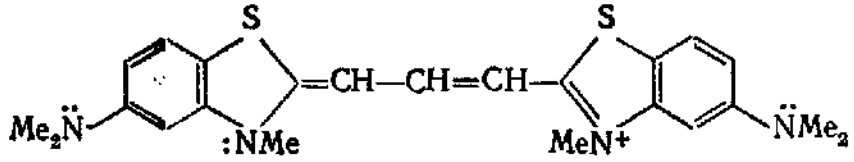
(71)

$\lambda_{макс}$ 594 нм



(72)

$\lambda_{макс}$ 575 нм



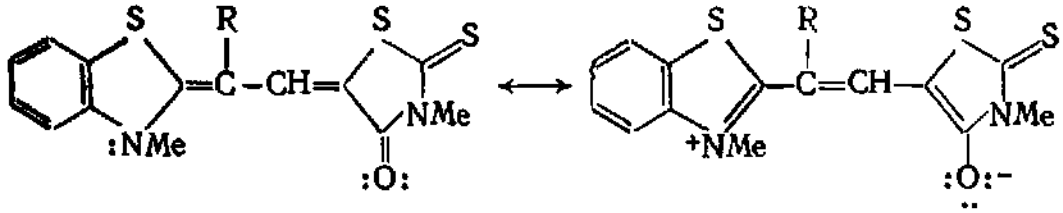
(73)

$\lambda_{макс}$ 608 нм

Устранение пространственных затруднений путем удаления метильных групп из бензольных ядер снова сдвигает $\lambda_{макс}$ красителя (73) в длинноволновую область, причем полностью проявляются и более сильные ЭД-свойства диметиламиногруппы.

Искажение валентных углов. Если искажение формы молекулы происходит без значительного нарушения ее плоской структуры и заключается в изменении нормальных углов между направлениями связей атомов, то наблюдается сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область спектра, т. е. углубление цвета. Причиной этого является то, что при изменении валентных углов без нарушения плоскостности молекулы сопряжение π-электронов существенно не нарушается, так как оси симметрии облаков π-электронов остаются параллельными. Однако возникающее в молекуле напряжение приближает уровень ее энергии в основном состоянии к уровню энергии возбужденного состояния, снижая тем самым энергию возбуждения.

Это, в частности, отмечается при введении метильной группы в молекулу красителя [(74); $\lambda_{макс}$ 521 нм] [образование красителя (75); $\lambda_{макс}$ 542 нм].



(74а) R = H
(75а) R = Me

(74б) R = H
(75б) R = Me

Энергия молекулы (75) в основном состоянии (75а) выше энергии основного состояния (74а) (рис. 29), так как пространственные затруднения, создаваемые метильной группой, находящейся рядом с ядром бензотиазола, могут быть преодолены только за счет искажения валентных углов (вращение бензотиазольного остатка вокруг двойной связи невозможно). В возбуж-

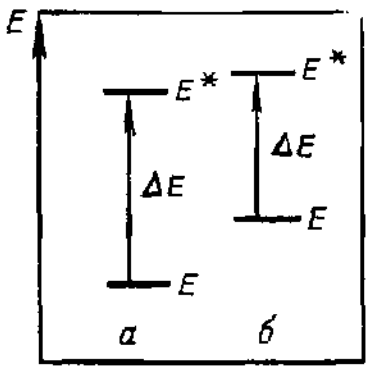


Рис. 29. Энергетические уровни и энергии возбуждения молекул красителей (74) (*а*) и (75) (*б*).

денном же состоянии [структуры (74б) и (75б)] разница в энергиях не так значительна, поскольку здесь связь между бензотиазольными остатками и метиновыми группами (вследствие перераспределения электронной плотности) простая и пространственные затруднения красителя (75) преодолеваются значительно легче за счет вращения вокруг этой связи. В результате энергия возбуждения (ΔE) пространственно затрудненного красителя (75) меньше и его $\lambda_{макс}$ (542 нм) смещен в длинноволновую область по сравнению с $\lambda_{макс}$ красителя (74) (521 нм). В то же время интенсивность поглощения красителя (75) в 1,2 раза меньше: по-видимому, вероятность поглощения фотонов молекулами, находящимися в напряженном состоянии из-за искажения валентных углов, уменьшается.

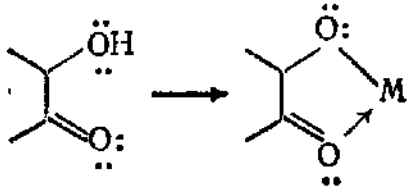
Шестое положение теории цветности

Нарушение плоскостности молекул в результате свободного вращения вокруг простой связи или поворота вокруг простой связи под влиянием пространственных затруднений приводит к частичному или полному разобщению отдельных участков сопряженной системы, что сопровождается сдвигом полосы поглощения в коротковолновую область спектра (т. е. повышением цвета). Изменение валентных углов атомов под влиянием пространственных затруднений, происходящее без нарушения плоскостности молекулы, сопровождается сдвигом полосы поглощения в длинноволновую область (т. е. углублением цвета).

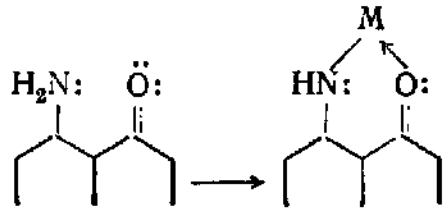
1.12. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С МЕТАЛЛАМИ

Поскольку поглощение света органическими соединениями зависит от перехода в возбужденное состояние электронов, участвующих в процессах смещения в системах сопряженных связей, всякое изменение в молекуле, в котором участвуют эти электроны, отражается на окраске. Это наблюдается, в частности, при некоторых процессах образования внутрикомплексных соединений с металлами.

В молекуле внутрикомплексного соединения атом металла входит в устойчивый пяти- или шестичленный цикл, например (76) или (77), будучи связан по крайней мере с двумя различными атомами.



(76)



(77)

С атомом кислорода гидроксигруппы или с атомом азота аминогруппы атом металла М связывается, замещая атом водорода; электронное состояние атомов кислорода и азота при этом существенно не изменяется, так как принадлежащие им пары свободных электронов остаются свободными. Напротив, электронное состояние атома кислорода карбонильной группы существенно изменяется, поскольку одна из принадлежавших ему неподеленных пар электронов расходуется на связь с атомом металла. Атом металла при этом включается в сопряженную систему, оказывая на нее влияние как своей электронной оболочкой, так и зарядом ядра.

Эти изменения в электронном состоянии органической молекулы при комплексообразовании — включение атома металла в сопряженную систему и изменение структуры электронной оболочки атомов, входящих в эту систему, влияют на характер электронных переходов в молекуле, а следовательно, и на поглощение света.

В качестве металлов-комплексообразователей в химии красителей наиболее часто используют хром, медь, никель, кобальт, железо, алюминий.

Комплексообразование с металлами создает новые возможности электронных переходов, обусловливающие появление новых полос поглощения в спектрах комплексов.

Во-первых, в комплексах возможен *перенос заряда (ПЗ) от органической молекулы (лиганда) — донора на атом металла — акцептора:* переход электрона с высшей занятой МО лиганда на свободную АО металла (рис. 30, *а*). Процесс этот сопровождается появлением в спектре комплекса полосы $ПЗ_{Л}^{M}$ (Л — лиганд, М — атом металла).

Во-вторых, в комплексах атомов переходных металлов, имеющих электроны на *d*-орбиталях, возможен *переход d-электрона металла на низшую свободную π*-МО лиганда* (рис. 30, *б*), *приводящий к появлению в спектре полосы d→π*-перехода.*

В-третьих, в комплексах переходных металлов под влиянием лиганда, воздействующего своими электронами на атом (или ион) металла, происходит изменение («расщепление») уровней энергии *d*-орбиталей металла, которые равны (вырождены) у свободного (не участвующего в комплексообразовании) атома или иона, причем разность энергий (величина расщепления)

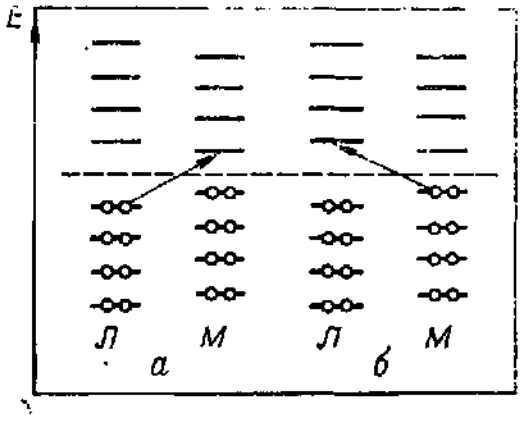
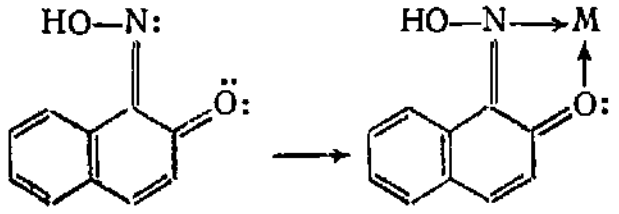


Рис. 30. Уровни энергии МО лиганда (Л) и АО металла (М) и электронные переходы в комплексах:
а — перенос заряда с ВЗМО лиганда на свободную АО металла; *б* — $d \rightarrow \pi^*$-переход.

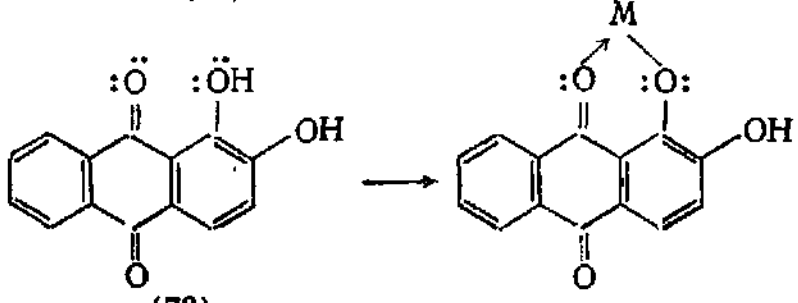
уровней зависит от химической природы (электродонорности) лиганда. Например, в комплексе Fe^{2+} с водой $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ эта разность составляет около 125 кДж/моль, с цианид-ионами $[Fe(CN)_6]^{4-}$ — ~400 кДж/моль. В результате появляется возможность электронных переходов с одной *d*-орбитали металла на другую, приводящих к появлению в спектре полос $d \longrightarrow d$-переходов. Так как расщепление *d*-уровней в большинстве случаев не очень велико, полосы $d \longrightarrow d$-переходов лежат в длинноволновой, часто в ИК, области спектра. Интенсивность таких полос обычно мала и $\varepsilon_{макс}$ их редко превышает значения порядка 10 000.

Комплексообразование с углублением цвета. Если атом, предоставляющий неподеленную пару электронов для образования связи с атомом металла, входит в главную систему сопряженных двойных связей органического соединения, ответственную за поглощение света в длинноволновой области, то комплексообразование сопровождается углублением цвета.

Так, цвет 2-гидрокси-1-нитрозонафталина, существующего в хиноноксимной таутомерной форме (78), углубляется от оранжево-красного до зеленого при комплексообразовании с соединениями железа, до оливкового — с соединениями хрома, до красно-коричневого — с соединениями кобальта. Цвет Ализарина (79) углубляется от желтого до красного при комплексообразовании с соединениями алюминия, до коричневого — с соединениями хрома, до фиолетового — с соединениями железа. Здесь комплексообразование также изменяет электронную оболочку атома кислорода, входящего в сопряженную систему, что и является причиной углубления окраски.

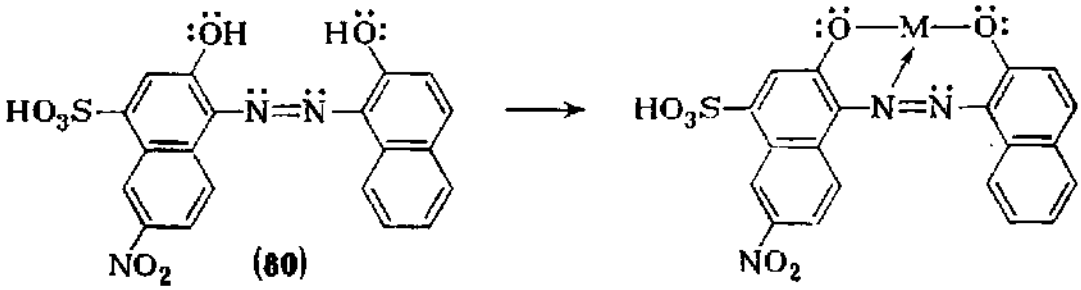


(78)



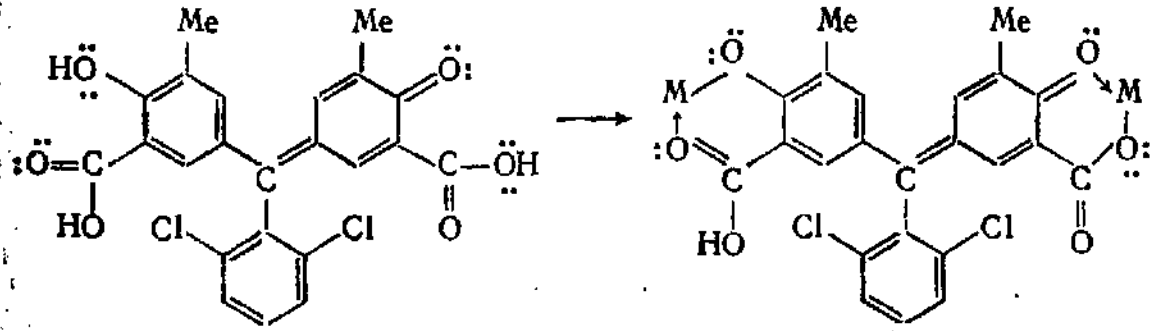
(79)

При образовании внутрикомплексных соединений *o,o'*-дигидроксиазокрасителей и *o,o'*-аминогидроксиазокрасителей в комплексообразовании участвуют своими неподеленными парами электронов атомы азота азогруппы. Поскольку эти атомы входят в сопряженную систему красителя, изменение их электронных оболочек приводит к углублению цвета. В частности, цвет красителя (80) в результате комплексообразования с соединениями хрома углубляется от коричневато-красного до синевато-черного.



(80)

Углублением цвета сопровождается и комплексообразование триарилметановых красителей — производных *o*-крезотиновой кислоты. Так, в результате обработки солями хрома цвет красителя (81) углубляется от красного до голубого.



(81) (красный) (голубой)

Необходимо отметить, что при комплексообразовании с металлами положение $\lambda_{макс}$ полосы поглощения смещается в длинноволновую область часто не очень значительно, а иногда даже наблюдается некоторый гипсохромный сдвиг. Однако во всех случаях комплексообразование сопровождается повышением интенсивности поглощения и значительным расширением полосы поглощения, причем ее граница резко смещается в длинноволновую область, что и обусловливает существенное углубление окраски соединения.

Так, полоса поглощения 2-фенилазо-*n*-крезола (82) имеет

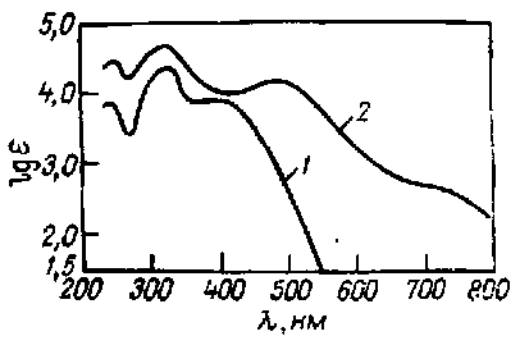
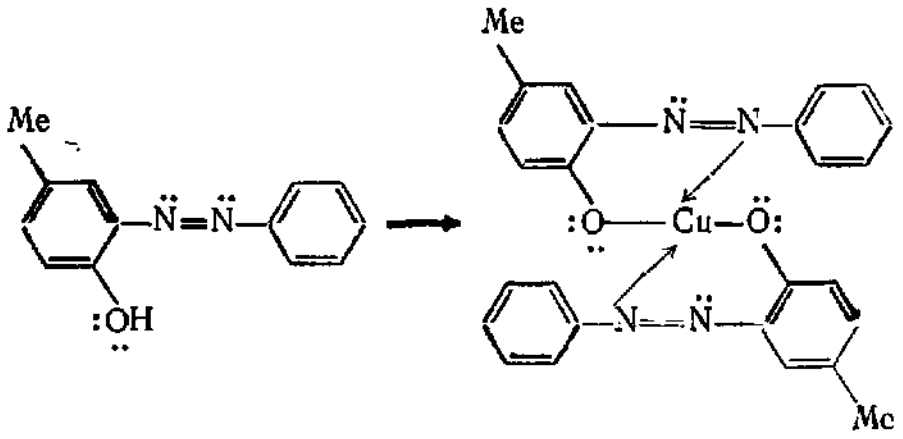


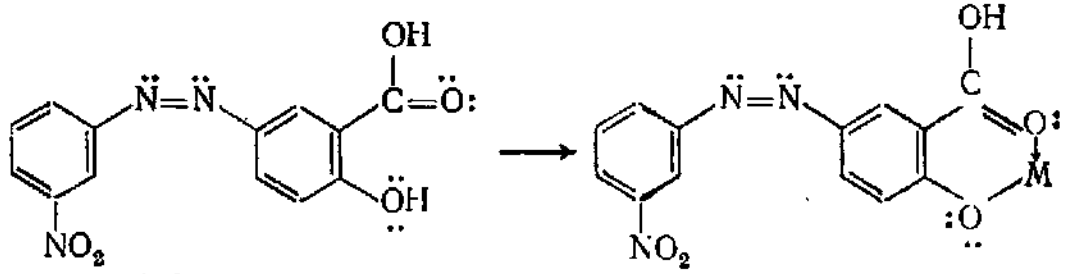
Рис. 31. Спектры поглощения 2-фенилазо-*n*-крезола (*1*) и его медного комплекса (*2*).

$\lambda_{макс}$ 400 нм, а ее граница распространяется приблизительно до 550 нм. При образовании внутрикомплексного соединения с медью (83) $\lambda_{макс}$ смещается батохромно на 89 нм (до 489 нм), граница же полосы — приблизительно на 300 нм (до 850 нм) (рис. 31). В результате цвет углубляется от желтого до красновато-коричневого.

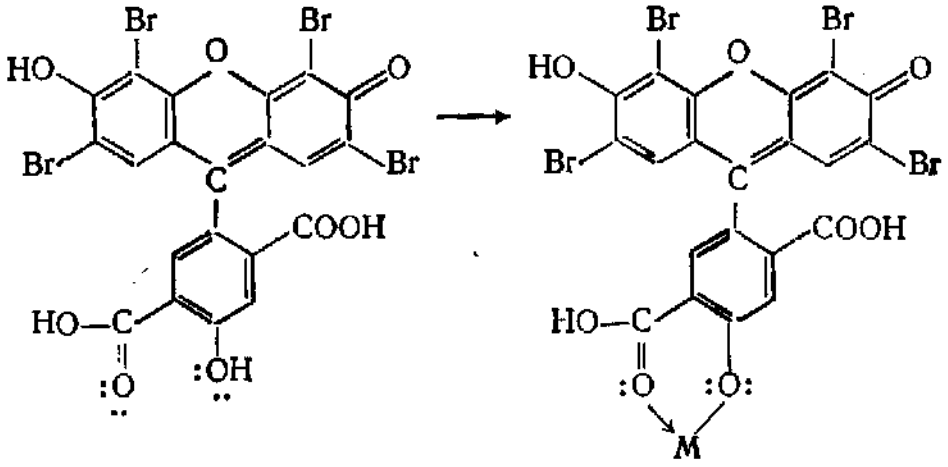


(82) (желтый) (83) (коричневый)

Комплексообразование без углубления цвета. Если образование внутрикомплексного соединения существенно не меняет электронную оболочку атомов, входящих в систему сопряженных связей, т. е. происходит не за счет неподеленных пар электронов, участвующих в процессах смещения электронов в этой системе, то комплексообразование практически не отражается на цвете. Так, азокрасители, являющиеся производными салициловой кислоты, например (84), почти не изменяют окраску при образовании внутрикомплексных соединений. Это объясняется тем, что карбоксильная группа находится в *мета*-положении к азогруппе и не сопряжена с нею, вследствие чего неподеленные электроны кислорода, за счет которых возникает координационная связь с атомом металла, не участвуют в процессах смещения в главной сопряженной системе; электронная же оболочка кислорода гидроксигруппы, входящего в эту систему, существенно не изменяется при замещении связанного с ним атома водорода металлом. По этой же причине не изменяется при комплексообразовании цвет ксантеновых красителей — производных гидрокситримеллитовой кислоты, например (85).



(84) (желтый) (желтый)



(85) (красный) (красный)

Седьмое положение теории цветности

Комплексообразование органических соединений с металлами создает возможность дополнительных электронных переходов: переноса заряда с высшей МО органического соединения (лиганда) на свободную АО металла (переход $ПЗ^{M}_{л}$), перехода *d*-электрона металла на низшую свободную π*-МО лиганда (*d*→π*-переход) и перехода *d*-электрона металла с одной *d*-орбитали на другую, если под влиянием лиганда происходит изменение (расщепление) уровней энергии *d*-орбиталей металла (*d*→*d*-переход).

При этом, если при образовании внутрикомплексного соединения с металлом координационная связь возникает за счет неподеленной пары электронов атома, который входит в сопряженную систему лиганда, ответственную за поглощение света в видимой части спектра, комплексообразование приводит к углублению цвета.

1.13. ХРОМОФОРНАЯ СИСТЕМА КРАСИТЕЛЕЙ

Рассмотрение основных положений теории цветности органических соединений приводит к выводу, что классические понятия о хромофорах как специфических атомных группах, присутствие которых в молекулах обусловливает возникновение окраски, и ауксохромах как заместителях, усиливающих действие хромофоров, утратили значение. С формальной точки зрения большинство хромофоров Витта представляют собой ЭА-заместители, а ауксохромы — ЭД-заместители. Однако их роль коренным образом отличается от той, какая приписывалась им хромофорно-ауксохромной теорией. Как ЭД-, так и ЭА-заместители способствуют возникновению окраски вследствие поляризующего воздействия, которое они оказывают на π-электроны системы сопряженных двойных связей.

Поэтому в настоящее время целесообразно говорить не об отдельных группах, играющих роли цветоносителей или цвето-

усилителей, а о единой *хромофорной системе*, включающей все элементы, взаимодействие которых создает условия для достаточно интенсивного поглощения света в видимой части спектра.

Основой хромофорной системы является в простых случаях достаточно длинная цепочка сопряженных двойных связей, а в более сложных — несколько (две и больше) изолированных, конкурирующих или перекрещивающихся цепочек сопряженных двойных связей в составе единой молекулы. В хромофорную систему входят все присоединенные к сопряженным цепочкам ЭД- и ЭА-заместители и заместители, усиливающие или ослабляющие их электронодонорность и электроноакцепторность, а также комплексообразующие заместители и атомы металлов-комплексообразователей.

Первая задача, возникающая при изучении красителей, — выявление всех элементов, относящихся к хромофорной системе. Далее необходимо установить, входят ли все они в единую сопряженную систему или в молекуле имеется несколько сопряженных систем: изолированных, конкурирующих или перекрещивающихся. При наличии единой сопряженной системы существенно важно выявить возможность фактического разобщения отдельных ее участков в результате свободного или вынужденного вращения вокруг простых связей.

Большое значение имеет решение вопроса о взаимном влиянии ЭД-заместителей (если их несколько) и последствиях ионизации, если она возможна. При наличии заместителей, обусловливающих способность к комплексообразованию с металлами, следует рассмотреть вопрос о возможных изменениях электронной структуры атомов, входящих в хромофорную систему, в результате комплексообразования.

Подобный анализ позволяет выявить основные типы хромофорных систем и установить закономерности цветности, характерные для каждого типа, что имеет существенное значение для синтеза новых красителей с заданными свойствами.

1.14. ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ И ИХ ДЕЗАКТИВАЦИЯ

Поглощение энергии электромагнитных излучений и переход в возбужденное электронное состояние — первый и основной акт работы молекулы красителя, обусловливающий возникновение цвета (окраски). Большое значение имеет и дальнейшая судьба возбужденной молекулы.

Прежде всего необходимо отметить очень большую разницу в энергиях основного и возбужденного электронных состояний молекул. Уже различие энергий высшей занятой (связывающей) МО (ВЗМО) и низшей свободной (разрыхляющей) МО (НСМО) обычно столь велико, что вызвать переход электрона с ВЗМО на НСМО термическим («темновым») путем практически невозможно. Так, если энергия возбуждения молекулы ΔE составляет

250 кДж/моль, то при комнатной температуре число молекул данного соединения в возбужденном состоянии ничтожно и отношение его к числу молекул в основном состоянии едва достигает $2{,}5 \cdot 10^{-44}$. Даже при температуре порядка 7500 К лишь около 2% молекул могло бы находиться в возбужденном состоянии (если бы молекула могла существовать в этих условиях). Лишь передача электронам энергии в виде фотонов электромагнитных излучений способна перевести в возбужденное состояние значительное число (десятки процентов) молекул.

Ясно, что молекула, обладающая таким избытком энергии, резко отличается от молекулы того же вещества в основном состоянии. По существу, *возбужденная молекула — это новая молекула с новыми физическими и химическими свойствами* (изучение их является предметом фотохимии).

Возбужденные состояния одной и той же молекулы отличаются по уровням энергии разрыхляющих МО, на которые перешел электрон при возбуждении, и по спину этого электрона. Если электрон на разрыхляющей МО имеет тот же спин, что и в основном состоянии, образуется так называемое *синглетное* (S) возбужденное состояние, если же спин электрона изменился на противоположный — так называемое *триплетное* (T) возбужденное состояние (электронные переходы соответственно с сохранением или изменением *мультиплетности*).

Синглетные возбужденные состояния, при которых электрон находится на второй и более высоких разрыхляющих МО, имеют малое время жизни и обычно за время порядка 10^{-11} с электрон со второй разрыхляющей МО (S_2) переходит на первую (S_1); этот переход, подобно другим переходам, не сопровождающимся излучением фотонов электромагнитной энергии, называется *безызлучательным* (обозначается волнистой стрелкой, в данном случае переход $S_2 \rightsquigarrow S_1$). Время жизни молекул в состоянии S_1 обычно составляет около 10^{-8} с, но в некоторых случаях может быть и больше.

Из состояния S_1 молекула может путем излучения фотона перейти в основное состояние S_0 (*излучательный переход* $S_1 \rightarrow S_0$; *флуоресценция*), или безызлучательным путем перейти в триплетное состояние (*интеркомбинационная конверсия*, например переход $S_1 \rightsquigarrow T_1$). Время жизни низших триплетных возбужденных состояний T_1 молекул значительно больше, чем у синглетных состояний — до 0,1—10 с. Излучательный переход $T_1 \rightarrow S_0$ (*фосфоресценция*) подобно переходу $S_1 \rightarrow S_0$ возвращает молекулу в основное состояние.

Энергия возбуждения молекул может расходоваться на увеличение их колебательной энергии и, в конечном счете, рассеиваться в виде тепла. С точки зрения практики применения красителей это наиболее желательный путь дезактивации возбужденных молекул, так как он не сопровождается изменением (разрушением) их, приводящим к *выцветанию* окраски. Но энергия может расходоваться и на разрыв одних связей в моле-

кулс и образование других, что деласт молекулу способной к фотохимическим реакциям, приводящим к частичному или полному ее разрушению — выцветанию окраски.

Наконец, возбужденная молекула может передавать свою избыточную энергию акцепторам (например, молекулам других веществ) в окружающей среде. Этот процесс способствует осуществлению различных химических реакций, которые не могут протекать без подвода дополнительной энергии. К таким реакциям относятся, например, восстановление галогенидов серебра в фотографических материалах, приводящее к получению изображений, или окисление молекул окрашенного материала, приводящее к уменьшению его механической прочности.

Некоторые из этих процессов дезактивации возбужденных молекул будут рассмотрены в последующих главах.

Глава 2

КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА КРАСИТЕЛЕЙ

2.1. ХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ

Всякая классификация является кратким выражением суммы накопленных знаний в той или иной области.

В период, когда число известных красящих веществ было невелико, а о химической природе их достоверных сведений не было, классификация основывалась на происхождении красителей. Их делили на красители минерального, растительного и животного происхождения.

Выделение органической химии в самостоятельную научную дисциплину, создание теории строения органических соединений и последовавшая за этим разработка хромофорно-ауксохромной теории цветности привели к первой химической системе классификации органических красителей, основанной на наличии типичных хромофоров. По этому признаку были выделены в самостоятельные классы нитрозокрасители, нитрокрасители, азокрасители, азометиновые красители, полициклокетоновые красители и др. Однако невозможность охватить все явления цветности с помощью представления о хромофорах отразилась и на классификации красителей. Наряду с классами, объединяющими красители по наличию одинаковых хромофоров, пришлось часть красителей разбить на классы по сходству химического строения. Так появились классы триарилметановых, индигоидных, аминоантрахиноновых и других красителей. Но и этого дополнительного принципа оказалось недостаточно, и часть красителей

была объединена по сходству методов получения и применения. По этому признаку был выделен, например, класс сернистых красителей. Несмотря на то что в основу первой химической классификации красителей было положено несколько принципов, она получила широкое распространение и в главных чертах сохранилась до последнего времени.

Более последовательной была классификация, созданная А. Е. Порай-Кошицем на основе хиноидной теории цветности. Рассматривая красители как производные хинонов, А. Е. Порай-Кошиц разделил их на хиноидные (к числу которых относятся антрахиноновые, индигоидные и оксикетонные красители по предыдущей классификации), хиноноксимные (нитрозо- и нитрокрасители), хинонгидразонные (азокрасители), хинониминные (хинониминовые и сернистые) и метиленхинонные (арилметановые и фталоцианиновые).

Разработка основных положений теории цветности органических соединений, опирающейся на современные представления о природе химической связи и строении молекул, позволяет создать новую систему классификации органических красителей. Согласно этой классификации красители разделены на классы по признаку общности хромофорных систем, порядок же чередования классов определяется последовательным усложнением хромофорных систем. Простейшей хромофорной системой является открытая или замкнутая цепь сопряженных двойных углерод-углеродных связей. Поэтому первым по сложности хромофорной системы классом красителей целесообразно признать класс полиметиновых красителей, в основе которых лежат открытые углерод-углеродные сопряженные системы. Следующими по сложности хромофорными системами представляются полициклические хиноны — замкнутые углерод-углеродные сопряженные системы, содержащие, как правило, только электроноакцепторные заместители в виде карбонильных групп. Далее идут нитро- и нитрозокрасители, замкнутая сопряженная система которых имеет по концам как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители. Еще более сложная хромофорная система у арилметановых красителей, сопряженная система которых включает замкнутые сопряженные участки, соединенные центральным атомом углерода.

Дальнейшее усложнение хромофорной системы заключается в участии гетероатомов в построении сопряженной цепи. Первыми по сложности здесь являются ариламиновые красители, у которых в сопряженную цепочку между замкнутыми участками включается один центральный атом азота. Далее идут азометиновые и азокрасители, в молекулах которых цепь сопряжения включает двойные азот-углеродные или азот-азотные связи, и, наконец, ряд классов красителей, хромофорные системы которых характеризуются наличием различных гетероциклов. Сложную хромофорную систему антрахиноновых красителей целесообразно рассматривать перед классами красителей с ге-

тероатомом в сопряженной цепи (между арилметановыми и ариламиновыми красителями).

Отступление от принятого принципа классификации допущено только в отношении флуоресцентных (оптических) отбеливателей, поскольку на первый план здесь выдвигается способность к флуоресценции, не связанная с какой-либо одной хромофорной системой.

В соответствии со сказанным в данной книге принята следующая классификация красителей.

1. Полиметиновые красители.
2. Полициклохиноновые (антроновые) красители.
3. Нитро- и нитрозокрасители.
4. Арилметановые красители.
5. Антрахиноновые красители.
6. Ариламиновые красители.
7. Азометиновые красители.
8. Азокрасители.
9. Формазановые красители.
10. Индигоидные красители.
11. Тиазоловые красители.
12. Антрахиноногетероциклические красители.
13. Антроногетероциклические красители.
14. Перионовые красители.
15. Макрогетероциклические красители.
16. Флуоресцентные (оптические) отбеливатели.

2.2. ТЕХНИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ

Химическая классификация красителей удобна при изучении способов синтеза, химического строения и зависимости между строением и различными свойствами красителей. Однако удовлетворяя тех, кто производит и изучает красители, она малоприемлема для тех, кто применяет их для окрашивания различных материалов. В данном случае на первый план выступают растворимость и химические свойства красителей, так как этим определяется применимость красителей для тех или иных целей и способ крашения, химическое же строение имеет второстепенное значение. Поэтому наряду с химической классификацией существует техническая, основы которой были сформулированы в 1896 г. В. Г. Шапошниковым. Техническая классификация учитывает факторы, определяющие способ и области применения красителей: их химический характер, растворимость и отношение к окрашиваемым телам различной природы.

Окрашивание различных тел может основываться на наличии сродства красителей к этим телам, способности растворяться или диспергироваться в них, на механическом распределении в окрашиваемых телах, на приклеивании к их поверхности а также на образовании красителей из промежуточных продуктов непосредственно на окрашиваемом теле.

Сродство красителей к окрашиваемым телам практически выражается в способности красителей переходить на них из раствора. В этом случае краситель закрепляется на окрашиваемых телах в результате химического взаимодействия с образованием ковалентных или ионных связей, образования водородных связей, межмолекулярного взаимодействия (сил Ван-дер-Ваальса) или вследствие перехода в нерастворимое состояние. На наличии сродства к окрашиваемым телам основано крашение большей части волокнистых материалов — шерсти, шелка, хлопка, искусственных волокон из регенерированной целлюлозы (вискозного, медноаммиачного), некоторых синтетических волокон, кожи, меха. Для этих целей применяются красители, растворимые в воде (непосредственно или в результате временного перевода в растворимое состояние).

На способности некоторых красителей растворяться в окрашиваемом материале основано крашение углеводородов (бензина, парафина и др.), жиров, масел, спиртов, пищевых продуктов (сиропов, кондитерских изделий), изготовление чернил, введение компонентов в фотоэмульсию при изготовлении фотопленок для цветной фотографии и т. п. На способности красителей растворяться или диспергироваться в окрашиваемом материале основано крашение некоторых искусственных и синтетических волокон (ацетатное волокно, синтетические полиэфирные волокна и т. п.) и пластических масс. На механическом распределении красителей в окрашиваемых телах основано крашение резины, пластических масс, искусственных и синтетических волокон в массе (т. е. в момент формования нитей из полимерных материалов), масс для изготовления стержней цветных карандашей и т. п.

Следует отметить, что растворение, диспергирование, механическое распределение красителя в окрашиваемых полимерных материалах — лишь первая стадия крашения, за которой следует фиксация красителя на субстрате.

На приклеивании к поверхности окрашиваемых тел (поверхностное крашение) основано применение нерастворимых в воде красителей в лакокрасочной и полиграфической промышленности, для пигментной печати на тканях, для покрывного крашения кожи. Приклеивание производится при помощи различных связующих веществ (олифы, белковых веществ, растворов нитрата целлюлозы, глифталевых и других синтетических смол), в которых краситель растворяется, диспергируется или механически распределяется. В этом случае на поверхности тела образуется тонкая окрашенная полимерная пленка. Применяемые для поверхностного крашения составы, главными компонентами которых являются красители и связующие вещества, называются *красками* (малярные, типографские, для пигментной печати и т. п.).

При печатании цветных узоров на тканях применяются краски, отличительной особенностью которых является то, что вхо-

дящие в их состав красители и связующие вещества (крахмалопродукты, белковые вещества и т. п.) растворимы в воде. Связующие находятся в красках временно, до момента фиксирования красителя на волокне, после чего вымываются с волокна. Исключение составляют краски для пигментной печати, в состав которых входят нерастворимые красители, а связующие остаются на волокне в виде тончайшей окрашенной пленки.

Нерастворимые в воде красители называются *пигментами*. Растворимому красителю могут быть сообщены свойства пигмента путем перевода в нерастворимое в воде производное (соль или комплексное соединение с металлом); такие нерастворимые производные растворимых красителей называются *лаками*.

По технической классификации красители делят на ряд классов, важнейшими из которых являются следующие.

1. *Кислотные красители.* Представляют собой растворимые в воде соли органических кислот, главным образом сульфо-, реже карбоновых кислот, иногда соли фенолов. В водных растворах диссоциируют с образованием цветных анионов. Компенсирующим катионом большей частью является катион натрия, реже — аммония. Обладают сродством к волокнам, имеющим амфотерный характер (белковые и полиамидные волокна), и окрашивают их из водного раствора в присутствии кислот, вступая в солеобразование с молекулами этих веществ за счет содержащихся в них основных групп (аминогрупп); удерживаются на волокне силами ионных связей. К целлюлозным волокнам сродством не обладают.

2. *Основные красители.* Представляют собой растворимые в воде соли органических оснований. В водных растворах диссоциируют с образованием цветных катионов. Компенсирующими анионами обычно являются хлорид-, бисульфат- и оксалат-анионы. Обладают сродством к волокнам, имеющим амфотерный (белковые и полиамидные) и кислотный (ацетатные, полиэфирные, полиакрилонитрильные и т. п.) характер, и окрашивают их из водного раствора, вступая в солеобразование с молекулами этих веществ за счет содержащихся в них кислотных групп (карбоксильные и др.); удерживаются на волокне силами ионных связей. К целлюлозным волокнам сродством не обладают, но могут окрашивать их после предварительной обработки волокна веществами фенольного характера (таннины, синтетические олигомерные фенольные смолы и т. п.), придающими целлюлозным волокнам слабокислый характер (крашение по танниновой и т. п. протравам).

3. *Протравные красители.* Представляют собой растворимые в воде (или водно-щелочной среде) красители, содержащие заместители, обусловливающие способность к комплексообразованию с металлами (крашение по металлической протраве). Не обладают достаточным сродством к целлюлозе, но закрепляются на ней после предварительной обработки целлюлозы солями металлов вследствие образования нерастворимого внутрикомп-

лексного соединения (*протравные красители для хлопка*). При наличии кислотных групп обладают сродством к белковым волокнам (*кислотно-протравные красители*). Поскольку в комплексообразовании с металлами участвуют не только молекулы красителя, но и молекулы белкового вещества, кислотно-протравные красители удерживаются на белковом волокне как силами ионных связей краситель—волокно, так и силами координационных связей краситель—металл—волокно.

4. *Прямые красители.* Представляют собой растворимые в воде соли органических сульфокислот. В водных растворах диссоциируют с образованием цветных анионов, обладающих сильно выраженной способностью к ассоциации. Компенсирующими катионами обычно являются катионы натрия, реже — аммония. Обладают сродством к целлюлозным волокнам (хлопок, лен, волокна из регенерированной целлюлозы — вискозное, медноаммиачное и др.) и окрашивают их непосредственно из водного раствора в присутствии электролитов. Переходят на целлюлозное волокно в виде солей и удерживаются силами водородных связей и силами Ван-дер-Ваальса. Обладают также сродством к волокнам амфотерного характера (шерсть, натуральный шелк, кожа и т. п.), переходят на них из водного раствора в присутствии кислот в виде анионов и удерживаются силами ионных связей.

5. *Активные красители.* Представляют собой растворимые в воде соли органических кислот или оснований, содержащих подвижные (активные) атомы или группы, которые в момент крашения отщепляются, или активные (легко раскрывающиеся) связи. Достаточным сродством к окрашиваемым веществам, как правило, не обладают, закрепляются на них силами ковалентных связей, которые образуются между окрашиваемым веществом и красителем за счет отщепления от последнего активных атомов или групп или раскрытия активных связей. Применяются для крашения целлюлозных, белковых и некоторых синтетических волокон.

6. *Кубовые красители.* Представляют собой нерастворимые в воде красители (пигменты), способные восстанавливаться с образованием производных, растворимых в щелочных средах и обладающих сродством к целлюлозным волокнам. После крашения восстановленные производные окисляются на волокне кислородом воздуха в исходный нерастворимый краситель. Удерживаются на волокне вследствие нерастворимости. Так как восстановление производится большей частью действием дитионита (гидросульфита) натрия в щелочной среде, применяются главным образом для крашения целлюлозных волокон. Некоторые кубовые красители, способные восстанавливаться в слабощелочной среде в мягких условиях, могут применяться для крашения белковых волокон.

7. *Сернистые красители.* Представляют собой нерастворимые в воде красители, по способу применения аналогичные кубовым,

но отличающиеся от них тем, что восстановление в растворимые производные осуществляется действием растворов сульфида натрия. Так как восстановление ведется в сильнощелочной среде, применяются лишь для крашения целлюлозных волокон.

8. *Дисперсные красители.* Представляют собой нерастворимые или слаборастворимые в воде красители, окрашивающие гидрофобные волокна (ацетатные, синтетические) из водных дисперсий. Процесс крашения заключается в растворении красителя в волокне с образованием твердого раствора.

9 *Красители, растворимые в органических средах* (жирорастворимые, спирторастворимые, ацетонорастворимые и т. п.). Представляют собой нерастворимые в воде красители, применяемые для окрашивания соответствующих органических веществ (углеводородов, восков, жиров, спиртов и т. п.), синтетических волокон в массе, пластических масс, резины.

10. Специальные *пигменты и лаки.* Представляют собой нерастворимые в воде красители (пигменты) или нерастворимые производные растворимых красителей (лаки). Применяются для изготовления малярных и типографских красок и красок для пигментной печати на тканях, а также для окрашивания резины, пластических масс, бумажных и карандашных масс и других целей. Процесс крашения заключается в механическом распределении в связующих веществах, растворах связующих веществ или непосредственно в окрашиваемых материалах.

11. *Растворимые производные нерастворимых красителей: кубозоли* — растворимые производные кубовых красителей, *тиозоли* — растворимые производные сернистых красителей, *цианалы* — растворимые производные макрогетероциклических фталоцианиновых красителей. Выпускаются для упрощения процессов крашения нерастворимыми красителями, повышения качества окрасок и расширения областей применения. Обладают свойствами растворимых красителей (прямых, основных, кислотных) и окрашивают волокна соответствующим способом из водных растворов. После крашения превращаются на волокне в исходные нерастворимые красители или в нерастворимые производные, отличающиеся от исходных, и закрепляются вследствие нерастворимости.

12. Нерастворимые *красители, образуемые на окрашиваемых материалах — азогены, компоненты для окислительного крашения, кубогены, фталоцианогены.* Представляют собой промежуточные продукты, из которых красители синтезируются в момент крашения непосредственно на окрашиваемом материале. Закрепляются на окрашиваемом теле вследствие нерастворимости.

Техническое значение имеют лишь те красители, которые образуют окраски, достаточно устойчивые к различным физико-химическим воздействиям в процессе эксплуатации окрашенных изделий (устойчивость к действию света, стирке, глажению, поту, трению, химической чистке, дымовым газам и т. п.), а также в процессе переработки окрашенных материалов (устойчи-

вость к щелочной отварке, к активному хлору, т. е. к отбеливанию гипохлоритом, к валке, декатировке, плиссировке и другим обработкам, которым подвергаются текстильные изделия, к вулканизации, которой подвергаются резиновые изделия и т. п.). Оценку светостойкости окрасок производят по восьмибалльной шкале (8 — максимальная устойчивость, 7 — превосходная, 6 — очень хорошая, 5 — хорошая, 4 — удовлетворительная, 3 — умеренная, 2 — низкая, 1 — плохая), оценку устойчивости окрасок ко всем остальным воздействиям — по пятибалльной шкале (5 — оттенок не изменяется, 4 — очень слабое изменение, 3 — значительное, 2 — видимое, 1 — большое). Устойчивость окрасок к некоторым воздействиям (мокрые обработки и др.) оценивается также по способности противостоять переходу красителя на неокрашенный материал (5 — не закрашивает, 4 — очень слабое закрашивание, 3 — заметное закрашивание, 2 — сильное закрашиваиие, 1 — глубокое закрашивание).

Следует иметь в виду, что устойчивость окрасок зависит не только от химической природы красителя, но и от окрашиваемого материала, концентрации выкраски, способа крашения и других факторов. Так, некоторые основные красители, образующие на хлопковом волокне окраски с низкой светостойкостью, на полиакрилонитрильном волокне обнаруживают исключительную светостойкость. Для одного и того же красителя устойчивость к стирке и трению тем ниже, чем концентрированнее выкраска, а устойчивость к свету повышается с увеличением концентрации выкраски.

2.3. НОМЕНКЛАТУРА КРАСИТЕЛЕЙ

Названия первых искусственных органических красителей обычно производились от слов, указывающих на цвет образуемых ими окрасок. Так, название Мовеин указывало на сходство цвета окраски с цветом мальвы, Фуксин — фуксии, Родамин — розы (по-гречески «родон» — роза), Сафранин — шафрана, названия желтых красителей — Аурамин, Хризофенин, Хризоидин, Хризамин, Хризанилин происходят от латинского и греческого названий золота — «аурум» и «хризос»; нежно-розовый краситель Эозин был назван в честь «розовоперстой Эос» — богини утренней зари в древнегреческой мифологии.

Хотя эти названия ничего не говорят о химической природе и химических свойствах красителей, они удобны своей краткостью и определенностью и быстро стали интернациональными. Положение осложнилось, когда число синтетических красителей превысило многие сотни, а производством их стали заниматься многочисленные конкурирующие между собой капиталистические фирмы. Анархия производства, характерная для капитализма, отразилась и в номенклатуре красителей. Соображения рекламы, стремление зашифровать от конкурентов химическую природу красителей, попытки обойти патентные ограничения с

помощью новых названий породили множество наименований красителей, не имеющих химического смысла и не указывающих на сходство цвета окрасок с цветом природных тел. Так, в названиях Замбези чисто-голубой, Конго красный, Капри голубой неизвестно почему используются географические наименования, в названиях Сириус ярко-голубой и Процион ярко-красный — наименования звезд из созвездий соответственно Большого и Малого Пса; краситель Коричневый Бисмарка носит имя немецкого реакционного государственного деятеля, не имеющего никакого отношения к синтезу этого красителя, и т. д. Хуже всего, однако, то, что одни и те же красители выпускаются различными фирмами, а нередко одной и той же фирмой, под разными наименованиями. Например, краситель Паракрасный имеет около 40 фирменных обозначений, Фуксин — более 110 и т. д. Все это, в конце концов, привело к невообразимому хаосу и вынудило в учебной и научной литературе наряду с наиболее употребительными фирменными названиями указывать номера, под которыми красители значатся в специальных справочниках (в немецком, ныне устаревшем справочнике Шульца «Farbstofftabellen», англо-американском — «Colour Index»).

Плановая социалистическая экономика, свободная от причин, породивших хаос в наименованиях красителей капиталистических стран, вызвала к жизни первую в истории мировой анилинокрасочной промышленности советскую *рациональную номенклатуру* красителей. Названия, образуемые по правилам советской номенклатуры, которая впервые была предложена В. Г. Шапошниковым в 1932 г., дают полное представление о свойствах и областях применения каждого красителя.

Советская номенклатура основана на технической классификации красителей, из которой в название красителя в качестве первого слова включается групповое обозначение: Прямой, Сернистый, Кубовый, Активный, Дисперсный, Протравной, Основный, Кислотный, Пигмент, Лак, Кубозоль, Тиозоль, Спирторастворимый, Жирорастворимый, Ацетонорастворимый. Дополнительно в качестве первого слова в названиях красителей применяются групповые обозначения: Катионный — для специальных основных красителей для полиакрилонитрильного волокна; Тиоиндиго — для кубовых тиоиндигоидных красителей, отличающихся от прочих кубовых красителей способностью восстанавливаться в лейкосоединения не только дитионитом, но и сульфидом натрия; Хромовый — для кислотно-протравных (хромирующихся) красителей для шерсти; Однохромовый — для хромовых красителей, крашение которыми можно производить одновременно с обработкой солями хрома; Лаковый — для кислотных красителей, специально предназначенных для производства лаков; Белофор — для оптических (флуоресцентных) отбеливателей.

Второе слово в названии красителя указывает на его цвет (желтый, красный, сине-черный и т. п.) иногда с уточняющей

приставкой, которая пишется через дефис и указывает или на особенности оттенка окраски (чисто, светло, темно, ярко), например чисто-голубой, ярко-красный и т. д., или на особые способы применения красителей (диазо), например диазо-алый, диазо-темно-зеленый, — для красителей, способных после крашения диазотироваться на волокне и сочетаться с различными азосоставляющими (что приводит к повышению устойчивости окрасок к стирке).

После названия цвета могут добавляться слова, указывающие на особые достоинства или свойства красителей (прочный, светопрочный, легкосмываемый) или на наличие в их молекулах определенных структурных группировок, обусловливающих повышенную устойчивость окрасок (антрахиноновый, фталоциановый и т. п.), а также на специфические области применения (для меха, для кожи и т. п.).

После названия цвета в необходимых случаях ставятся буквенные обозначения, указывающие на оттенок красителя: Ж — желтоватый, К — красноватый, С — синеватый, З — зеленоватый. Буква О обозначает основной оттенок данного цвета, по отношению к которому определяются все остальные оттенки (например, Кубовый синий К имеет красноватый оттенок по сравнению с Кубовым синим О). Для указания на более резко выраженные оттенки перед соответствующей буквой ставятся цифры 2, 4, 5 и т. п. (например, Прямой красный 2С); цифра 3 не применяется во избежание путаницы с буквой З («зеленоватый»).

Если в названии красителя имеется буква, обозначающая оттенок, то другие буквенные обозначения ставятся после нее. Исключение составляет буква Н в названиях кислотных красителей, которая ставится перед буквенным и цифровым обозначением оттенка и указывает, что данный краситель окрашивает шерсть из нейтральной ванны (например, Кислотный красный Н2С). Буква Х в названиях прямых красителей указывает на то, что устойчивость окраски к стирке может быть повышена обработкой солями хрома, а в названиях кубовых и активных красителей — что крашение может производиться по так называемому холодному способу (при низкой температуре, а в случае кубовых красителей и при малой щелочности среды, что позволяет применять их для окрашивания белковых волокон). Буква Т в названиях кубовых и активных красителей означает, что крашение может производиться по так называемому теплому способу (средний между обычным и холодным). Буква М в названиях прямых, дисперсных и кислотных красителей означает, что они являются металлсодержащими (внутрикомплексными соединениями с металлами), в названиях кубовых красителей — что они специально предназначены для крашения меха, а в названиях лаков — что они представляют собой соли марганца. Буква У в названиях прямых и сернистых красителей указывает на то, что устойчивость окраски к свету может быть

увеличена обработкой солями меди («упрочняемые» окраски), а в названиях пигментов (фталоцианиновых) — на особую устойчивость формы, в которой они выпускаются. Буквы Б, К и Н в названиях лаков означают, что они являются бариевыми, кальциевыми или натриевыми солями. В названиях пигментов буква А указывает на то, что они специально предназначены для крашения ацетатного волокна в массе, В — вискозы в массе (то же и в названиях кубовых красителей), Р — резины, ТП — для пигментной печати текстильных материалов (тонкодисперсные пигменты), Б — на то, что пигмент (фталоцианиновый) выпускается в кристаллической β-модификации, отличающейся повышенными качествами. Буква П в названиях кубовых красителей означает, что они выпущены в виде специальных паст для печати, а в названиях активных — что они предназначены для крашения полиамидных волокон. Буква Д указывает на то, что красители выпущены в тонкодисперсном состоянии. Буква Ш в названиях кубовых и активных красителей означает, что они предназначены для крашения шерсти, а в названиях прямых — что они применяются только для крашения шубной овчины. Буква Ц означает, что краситель выпускают в виде двойной соли с хлоридом цинка, а Бс — в виде бисульфитного производного. Буквенное обозначение б/к в названиях кислотных красителей указывает на то, что краситель не закрашивает хлопчатобумажную кромку.

Названия красителей для специфических областей применения могут начинаться со слова, указывающего на его цвет (например, Красный легкосмываемый, Серый для меха М).

Названия, образованные по правилам советской рациональной номенклатуры, дают исчерпывающие сведения о свойствах, способах и областях применения красителей и свойствах окрасок. Так, название Прямой диазо-бордо светопрочный С указывает на то, что это краситель, способный окрашивать целлюлозные волокна непосредственно из водного раствора в присутствии электролитов в цвет бордо с синеватым оттенком, причем образующаяся окраска весьма светостойка, а устойчивость ее к стирке может быть повышена путем диазотирования на волокне и сочетания с подходящей азосоставляющей (для красных красителей — с β-нафтолом). Название Однохромовый оливковый Ж означает, что это кислотно-протравной краситель для шерсти, окрашивающий ее в оливковый цвет с желтоватым оттенком, причем протравление (обработку солями хрома) можно производить одновременно с крашением. Название Кислотный оранжевый светопрочный Н4КМ означает, что это металлсодержащий краситель для шерсти, образующий оранжевые с заметным красноватым оттенком окраски, которые обладают высокой светостойкостью; краситель можно применять для крашения полушерстяных изделий, так как крашение им ведут из нейтральной ванны. Аналогично расшифровываются названия и других красителей.

В виде исключения в советской номенклатуре сохранены старые названия небольшого числа (около десятка) красителей, ставшие интернациональными и не вызывающие сомнений в химической природе, свойствах, областях и способах применения этих красителей: Индиго, Ализарин, Родамин, Сафранин, Аурамин, Хризофенин, Эозин, Индулин, Нигрозин и некоторые другие.

Глава 3

ПОЛИМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Хромофорная система полиметиновых красителей характеризуется наличием цепочки сопряженных двойных связей, состоящей из свободных или замещенных метиновых групп, с электродонорным и электроноакцепторным заместителями по концам:

$$\text{ЭД}-\left[\begin{matrix}\text{C}=\text{C}\\ |\quad |\\ \text{R}\quad \text{R}'\end{matrix}\right]_i-\begin{matrix}\text{C}=\text{ЭА}\\ |\\ \text{R}''\end{matrix}$$

Если R, R′ и R″ — атомы водорода, соединение содержит открытую цепь из свободных метиновых групп —CH=, связывающую ЭД- и ЭА-заместители. Таковы простейшие представители данного класса, например производное глутаконового альдегида [так называемый перхлорат бис(диметилимида) глутаконового альдегида] (1), являющееся основным красителем желтого цвета.

$$\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\overset{+}{\text{N}}\text{Me}_2\ \text{ClO}_4^- \qquad (1)$$

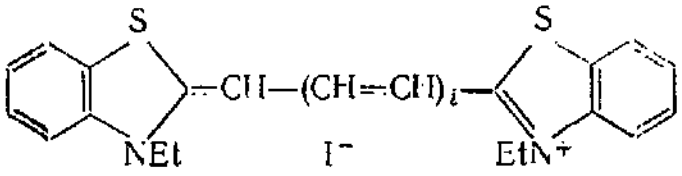
3.1. СТРОЕНИЕ И ЦВЕТ

Соединения с достаточно длинными полиметиновыми цепочками даже в отсутствие поляризующих заместителей поглощают свет в видимой части спектра и имеют окраску (ср. ликопин, разд. 1.6). Подключение к полиметиновой цепи ЭД- и ЭА-заместителей смещает полосу поглощения в длинноволновую область и увеличивает интенсивность поглощения до размеров, делающих возможным использование вещества в качестве красителя.

В молекулах полиметиновых красителей ЭД- и ЭА-заместители или один из них, а также часть метиновых групп могут входить в состав гетероциклических систем — хинолина, пиридина, индола, бензотиазола и др. Часть метиновых групп сопря-

женной цепочки может также входить в состав ароматических систем — бензола, нафталина и др.

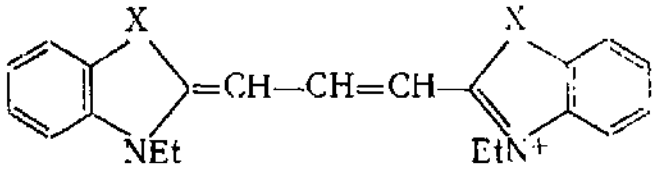
Цвет полиметиновых красителей зависит главным образом от протяженности сопряженной цепочки двойных связей между ЭД- и ЭА-заместителями и от электронодонорности и электроноакцепторности этих заместителей. Особенно большое значение имеет длина сопряженной цепочки: увеличение ее на одно звено смещает $\lambda_{макс}$ красителей в длинноволновую часть спектра на 90—140 нм, что хорошо видно на примере красителей (2) — производных бензотиазола.



(2)

i	$\lambda_{макс}$, нм	Цвет	i	$\lambda_{макс}$, нм	Цвет
0	422	Желтый	4	890	Бесцветный (ИК-часть спектра)
1	558	Пурпурный			
2	650	Голубой			
3	762	Зеленый	5	990	Бесцветный (ИК-часть спектра)

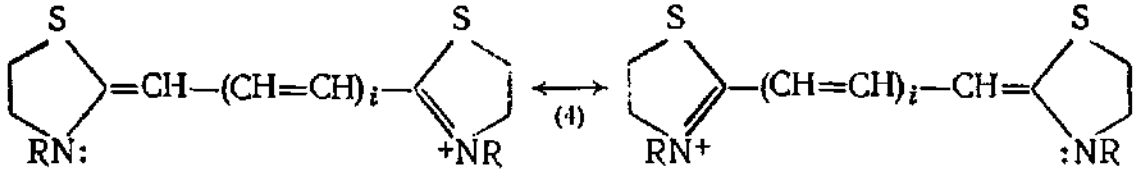
Весьма заметное влияние оказывает также электронодонорность или электроноакцепторность соответствующих заместителей, определяемая, в частности, характером гетероциклического остатка, в состав которого они входят. Так, в красителях типа (3) разница в положении $\lambda_{макс}$ составляет от 10 до 120 нм в зависимости от природы группы X, входящей в гетероцикл и оказывающей влияние на электронодонорность группы NEt и электроноакцепторность группы $^{+}$NEt.



(3)

X	$\lambda_{макс}$, нм	X	$\lambda_{макс}$, нм
O	486	S	558
NEt	496	Se	572
CMe_2	548	CH=CH	605

Для многих полиметиновых красителей, например (4), характерна высокая выравненность связей в сопряженной системе, т. е. высокая степень делокализации π-электронов.



(4)

Как указывалось ранее (см. разд. 1.5), в таких случаях достаточно хорошие результаты дает расчет полос поглощения по методу СЭ (свободный электрон в одномерном потенциальном

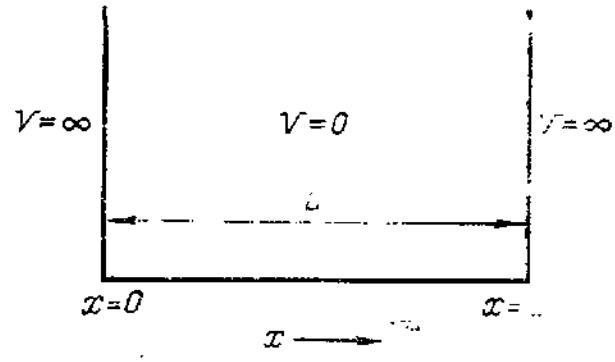


Рис. 32. Одномерный потенциальный (энергетический) ящик.

ящике), т. е. по уравнению (13; разд. 1.5). По условию, внутри ящика (в качестве которого рассматривается сопряженная цепочка) с длиной L (рис. 32) потенциальная энергия электрона постоянна и равна нулю, но на границах резко возрастает до бесконечности, т. е. $V(x)=0$ при $0<x<L$ и $V(x)=\infty$ при $0 \geqslant x \geqslant L$. Это означает, что электрон свободно движется вдоль отрезка L, но на его границах наталкивается на бесконечный потенциальный барьер (т. е. π-электрон не может выйти за пределы сопряженной цепочки).

Уравнение (13) имеет 2 решения:

$$\Psi = \sin \sqrt{8\pi^2 mE/h^2}\cdot x \qquad (1) \qquad \Psi = \cos \sqrt{8\pi^2 mE/h^2}\cdot x \qquad (2)$$

Поскольку электрон не может выйти за пределы потенциального ящика, вероятность его пребывания на границах ящика, определяемая квадратом волновой функции, равна нулю, т. е. $\Psi^2=0$ при $x=0$ и $x=L$ и соответственно $\Psi=0$ при $x=0$ и $x=L$. Тогда решение (2) отпадает ($\cos 0$ не может быть равен нулю). Остается решение (1), из которого следует, что

$$\Psi = \sin \sqrt{8\pi^2 mE/h}\cdot L = 0$$

что может быть при

$$\sqrt{8\pi^2 mE/h^2}\cdot L = n\pi \qquad (3)$$

где n, равное 1, 2, 3, ..., соответствует главному квантовому числу, характеризующему МО, на которой находится электрон.

Решая уравнение (3), получаем, что энергия электрона на МО с квантовыми числами n и $n+1$ составляет соответственно $E_n=h^2n^2/8mL^2$ и $E_{n+1}=h^2(n+1)^2/8mL^2$, откуда энергия возбуждения электрона с орбитали n на орбиталь $n+1$

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = h^2(n+1)^2/8mL^2 - h^2n^2/8mL^2$$

$$\text{т. е. } \Delta E = (2n+1)\,h^2/8mL^2 \qquad (4)$$

Рассмотрение структурной формулы соединения (3) показывает, что число атомов в сопряженной цепи (включая оба концевых атома азота) $z=2i+5$ (i — число групп CH=CH), а число π-электронов в этой цепи (включая 2 электрона атомов азота) $N=z+1=2i+6$. Принимая, что электроны могут свободно перемещаться вдоль сопряженной цепочки между атомами азота и на расстояние, равное длине одной связи, с каждой стороны за пределами этой цепочки, получаем, что длина потенциального ящика L равна сумме длин связей сопряженной цепочки между

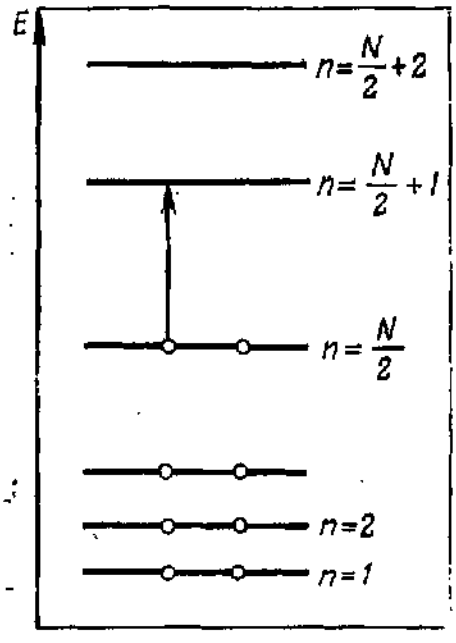


Рис. 33. Уровни энергии электронов и электронный переход в молекуле красителя (3).

атомами азота и между этими атомами и атомами углерода ближайших групп CH_2; нетрудно убедиться, что число этих связей равно $z+1$. Полагая, что длины всех этих связей равны между собой и равны длине связи между атомами углерода в молекуле бензола, отличающейся абсолютной выравненностью связей [$l=0{,}139$ нм (139 пм)], получаем

$$L = Nl = (z+1)\,l$$

Согласно принципу Паули на каждой орбитали может находиться не более двух электронов. Следовательно, число МО, занимаемых N электронами молекулы в основном состоянии, равно $N/2$ (рис. 33), причем высшей занятой МО является орбиталь с $n=N/2$. Подставляя это значение в уравнение (4), получаем, что энергия возбуждения

$$\Delta E = (N+1)\,h^2/8mL^2$$

или, поскольку $L=Nl$, а $N=2i+6$

$$\Delta E = (h^2/8ml^2)\,[(2i+7)/(2i+6)^2] \qquad (5)$$

Подстановка в уравнение (5) значения $\Delta E=(hc)/\lambda$ дает выражение для длины волны поглощаемого света

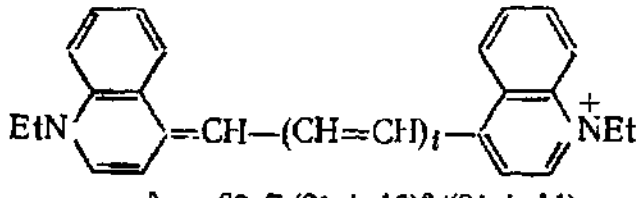
$$\lambda = (8mcl^2/h)\,[(2i+6)^2/(2i+7)]$$

Зная значения $m=9{,}107\cdot10^{-31}$ кг, $c=3\cdot10^{17}$ нм/с, $h=6{,}62\cdot10^{-37}$ кДж·с и принимая, как указывалось выше, $l=0{,}139$ нм, получаем расчетное уравнение (6) для длины волны полосы поглощения красителей (3).

$$\lambda = 63{,}7\,(2i+6)^2/(2i+7)\ \text{нм} \qquad (6)$$

Для красителя (4) с $i=1$ расчет по уравнению (6) даст $\lambda=453$ нм, что хорошо согласуется с экспериментально найденным значением $\lambda_{макс}=445$ нм.

Аналогично производится расчет полос поглощения других молекул. Так, для красителей типа (5), вводя дополнительное условие, заключающееся в пренебрежении π-электронами конденсированных с пиридиновыми бензольных колец (т. е. двенадцатью π-электронами), получают уравнение (7)



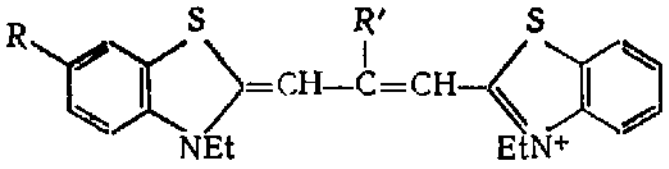
(5)

$$\lambda = 63{,}7\,(2i+10)^2/(2i+11)\ \text{нм} \qquad (7)$$

расчет по которому дает значения λ, также хорошо согласующиеся с экспериментальными данными:

i	$\lambda_{макс}$, нм		i	$\lambda_{макс}$, нм	
	расч.	эксп.		расч.	эксп.
0	579	590	2	834	820
1	706	710	3	959	930

Приведенные примеры показывают как применимость метода СЭ к расчету полос поглощения определенного типа соединений, так и слабые места этого метода: полное пренебрежение специфическими особенностями отдельных атомов (например, атомов азота) и влиянием заместителей [например, конденсированного бензольного ядра в соединениях типа (5)]. В действительности, заместители как в гетероциклическом остатке полиметиновых красителей, так и в открытой цепи их молекул влияют на цвет соединений. Так, например, у красителей (6) (производных бензотиазола) $\lambda_{макс}$ изменяется в зависимости от природы заместителей R в гетероциклическом остатке и R′ в полиметиновой цепи:



(6)

R	R′	$\lambda_{макс}$, нм	R	R′	$\lambda_{макс}$, нм
H	H	558	NO_2	H	583
OMe	H	572	H	Me	545
NH_2	H	594	H	OMe	448
NEt_2	H	618	H	NEt_2	468
NHAc	H	577			

3.2. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Бóльшая часть полиметиновых красителей представляет собой соли довольно сильных оснований и является основными (катионными) красителями. Некоторые полиметиновые красители являются нейтральными соединениями, нерастворимыми в воде, и могут применяться в качестве пигментов и дисперсных красителей. Как правило, полиметиновые красители характеризуются узкой полосой поглощения и дают очень яркие и чистые окраски. *Устойчивость окрасок к свету (светостойкость)* в высокой степени зависит от природы окрашиваемого материала (субстрата). На природных волокнах — белковых (шерсть, натуральный шелк) и целлюлозных (таннированный хлопок) — светостойкость окрасок обычно низка, вследствие чего для крашения таких материалов полиметиновые красители практически не применяются. Однако на химических волокнах — ацетатных (ацетаты целлюлозы) и особенно синтетических (полиакрилонитрильных, полиэфирных, полиамидных) — многие полиметиновые красители дают окраски очень высокой светостойкости

(6—7 по восьмибалльной шкале), вследствие чего находят широкое применение в крашении этих волокон.

Зависимость светостойкости полиметиновых красителей от природы окрашиваемого субстрата является следствием особенностей процесса разрушения (выцветания) красителей, находящихся на субстрате, под действием света.

Выцветание красителей представляет собой фотохимический процесс, т. е. химический процесс, активированный световой энергией. В этом процессе могут принимать участие возбужденные светом молекулы красителей и других находящихся в системе соединений, которые генерируют активные частицы радикальной, ионной или ион-радикальной природы. Как процессы генерирования активных частиц, так и процессы взаимодействия их с молекулами красителей могут сопровождаться изменением химической природы последних.

Как правило, процесс выцветания окраски начинается с перехода в возбужденное состояние молекул красителя: $Кр + h\nu \rightarrow Кр^*$. При этом активным участником фотохимических реакций является возбужденная молекула в низшем триплетном состоянии T_1 (см. разд. 1.13), так как время жизни синглетных состояний обычно слишком мало ($\leqslant 10^{-8}$ с), чтобы молекула успела прореагировать. Если в системе находятся вещества, способные отдавать электрон, т. е. выступать в качестве восстановителей, то возбужденная молекула красителя принимает от них электрон, превращаясь в анион-радикал, который быстро присоединяет протон с образованием радикала (уравнение 8); последний в результате диспропорционирования переходит в бесцветный продукт восстановления красителя (уравнение 9).

$$Кр^* + RH \xrightarrow[-[RH]^+]{} Кр^{\cdot -} \xrightarrow{+H^+} [КрH]\cdot \qquad (8)$$

$$2[КрH]\cdot \longrightarrow Кр + КрH_2 \qquad (9)$$

Восстановителями в фотохимическом процессе могут выступать амины, гидроксисоединения, простые эфиры, соединения с активными метиленовыми и метиновыми группами, неорганические ионы (Fe^{2+}, Sn^{2+}, SO_3^{2-} и др.). В некоторых случаях первичным актом фотовосстановления может быть возбуждение молекулы восстановителя ($RH + h\nu \rightarrow [RH]^*$), которая далее восстанавливает краситель.

Если в системе, в которой возникают возбужденные молекулы красителя, присутствуют вещества, способные выступать в качестве окислителей, например кислород, то краситель отдает им электрон и превращается в катион-радикал (см. схему 10), претерпевающий далее распад с образованием продуктов обесцвечивания. Кислород при этом превращается в анион-радикал, быстро присоединяющий протон с образованием пероксидного радикала (см. схему 11), диспропорционирование которого приводит к пероксиду водорода (уравнение 12). Пероксид водо-

рода может реагировать с окрашенным волокном, ослабляя его. В фотохимическом окислении может участвовать вода, также образующая активные частицы (см. схемы 10, 11).

$$\left.\begin{array}{l} Кр^{+} + O_2^{\cdot-} \leftarrow \\ Кр + O_2^{*} \leftarrow \end{array}\right| \xleftarrow{O_2} Кр^{*} \xrightarrow{НОН} [КрОН]\cdot + H^{+} \qquad (10)$$

$$\left.\begin{array}{l} O_2^{\cdot-} + H^{+} \rightarrow \\ H\cdot + O_2 \rightarrow \end{array}\right| \rightarrow H\dot{O}_2 \xleftarrow[-HO\cdot]{} O_2^{*} + HOH \qquad (11)$$

$$2H\dot{O}_2 \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (12)$$

$$Кр^{*} \xrightarrow{h\nu} [Кр^{+}]^{*} \xrightarrow{HO^{-}} КрОН \qquad (13)$$

Возбужденные молекулы красителя могут участвовать и в других фотохимических реакциях, приводящих к обесцвечиванию, например в реакциях нуклеофильного присоединения (обесцвечивание катионов красителя в результате присоединения гидроксид-ионов, схема 13), в реакциях замещения (вытеснение одних заместителей другими) и т. д. Однако основными реакциями фотовыцветания красителей являются реакции окисления — восстановления.

Как и обычному («темновому») окислению и восстановлению, фотоокислению и фотовосстановлению, как правило, легче подвержены соединения, менее устойчивые в химическом отношении вообще. Поэтому в большинстве случаев более светостойкими оказываются красители, в молекулах которых нет «уязвимых» мест в виде легкоподвижных атомов и непрочных связей. Наличие или отсутствие таких атомов и связей обусловливает различие в светостойкости окрасок разными красителями на одном и том же субстрате. Различие же в светостойкости окрасок, образуемых одним и тем же красителем на разных субстратах, определяется другими факторами сложного процесса фотодеструкции красителей.

Природные волокна (хлопок, шерсть, шелк) гидрофильны, в их достаточно больших микропорах всегда имеется сорбированная вода, в которой могут быть растворены активные участники фотохимических реакций (кислород, восстановители и др.), и которая сама может принимать участие в этих реакциях (см. выше). Химические же волокна гидрофобны, микропоры у них значительно меньше и практически не содержат сорбированной влаги. В этом случае из фотохимического процесса выключаются активные участники (окислители, восстановители, вода), вследствие чего возбужденные молекулы красителя теряют свою энергию в виде тепла, а не в результате химической реакции, приводящей к разрушению молекулы. Поэтому выцветание красителей на химических волокнах происходит на много порядков медленнее, чем на природных. Это и обусловливает

возможность применения полиметиновых красителей, быстро выцветающих на природных (гидрофильных) волокнах, для крашения синтетических (гидрофобных) волокон.

Очень важной областью применения полиметиновых красителей является производство фотокиноматериалов.

Бромид серебра, входящий в состав светочувствительных эмульсий фотографических пластинок и пленок, обладает ограниченной чувствительностью к действию света. Лишь спектральные фиолетовые и синие лучи (с длиной волны до 500 нм, энергия фотонов $\geqslant$240 кДж/моль) возбуждают фотохимический процесс с бромидом серебра. Остальные лучи — зеленые, желтые, оранжевые, красные, пурпурные (энергия фотонов $<$240 кДж/моль) — не действуют на бромид серебра, вследствие чего предметы, окрашенные в эти цвета, при фотографировании на пластинках и пленках, содержащих только бромид серебра, на негативах выходят белыми, а на позитивах — черными. В результате нарушается привычное цветоощущение, которому чуждо восприятие «светлых» тонов (желтых, зеленых, красных и т. д.) как черных. Кроме того, спектральные фиолетовые и синие лучи поглощаются атмосферой, особенно содержащейся в ней влагой, значительно сильнее, чем более длинноволновые лучи, что делает невозможным использование чисто бромосеребряных фотоматериалов для фотосъемок с больших расстояний (например, для аэрофотосъемок).

Введение в фотоэмульсию, содержащую бромид серебра, ничтожных количеств (несколько миллиграммов на 1 м^2 пластинки или пленки) некоторых полиметиновых красителей включает их молекулы в фотохимический процесс: молекула красителя поглощает фотон и переходит в возбужденное состояние, а затем передает избыточную энергию галогениду серебра ($Кр^* + AgBr \rightarrow Кр + AgBr^*$). Перенос энергии с красителя на галогенид серебра делает фотоэмульсию чувствительной к световым лучам длинноволновой части спектра, в том числе и к инфракрасным лучам. Такие красители получили название *оптических сенсибилизаторов* («очувствителей»).

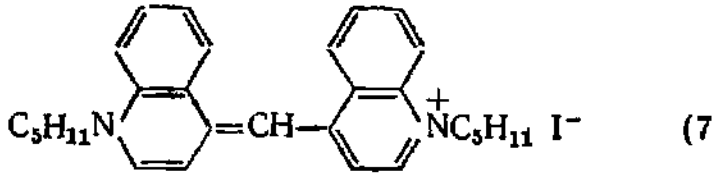
Следует отметить, что хотя существует прямая зависимость между максимумом поглощения раствора красителя и максимумом сенсибилизации, т. е. длиной волны световых лучей, чувствительность к которым в наибольшей степени обусловливается введением данного красителя в фотоэмульсию, максимумы эти не совпадают. Как правило, $\lambda_{макс}$ сенсибилизации на 20—50 нм сдвинут в сторону более длинных волн, чем $\lambda_{макс}$ поглощения спиртового раствора красителя. Объясняется это адсорбцией молекул красителя поверхностью зерен бромида серебра в желатиновой эмульсии. Подобный эффект наблюдается и в водных растворах красителей под влиянием коллоидных добавок.

Некоторые полиметиновые красители нашли применение в бурно развивающейся области современной науки и техники — квантовой электронике, одним из важнейших разделов которой

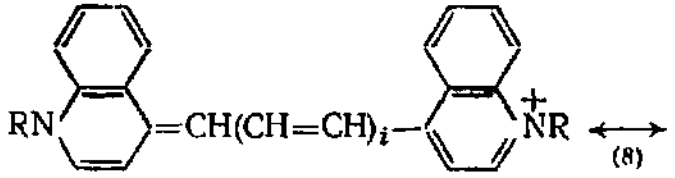
является техника оптических квантовых генераторов (лазеров). Полиметиновые красители используются в качестве активных сред лазеров (лазеры на красителях) — основных компонентов лазерных устройств, генерирующих лазерное излучение, и в качестве модуляторов добротности лазеров — компонентов лазерных устройств, улучшающих важнейшие характеристики лазерного излучения. Применение красителей в качестве активных сред дает возможность создавать лазеры с перестраиваемой частотой излучения, представляющие большую ценность, а их использование в качестве модуляторов добротности позволяет получать гигантские импульсы излучения сверхкороткой длительности.

3.3. СИММЕТРИЧНЫЕ ПОЛИМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

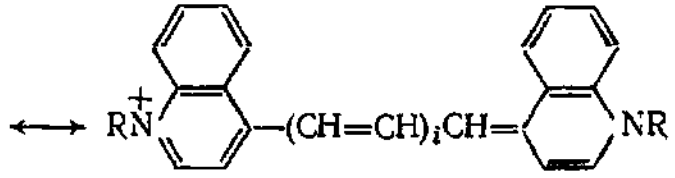
Первый синтезированный полиметиновый краситель (7) содержит два остатка хинолина, связанных метиновой группой. Он обладает ярко-синей окраской и был назван Цианином (по-гречески «кианос» или «цианос» — синий). Впоследствии все полиметиновые красители с двумя азотсодержащими гетероциклами (азотсодержащими ЭД- и ЭА-заместителями на концах полиметиновой цепочки) стали называть *цианиновыми*. Цианины с одинаковыми гетероциклами (симметричные), например (8), отличаются высокой выравненностью связей в сопряженной полиметиновой цепи и равномерным распределением (делокализацией) положительного заряда между атомами азота, что характеризуется равноценностью двух предельных (резонансных) структур.



(7)



(8)



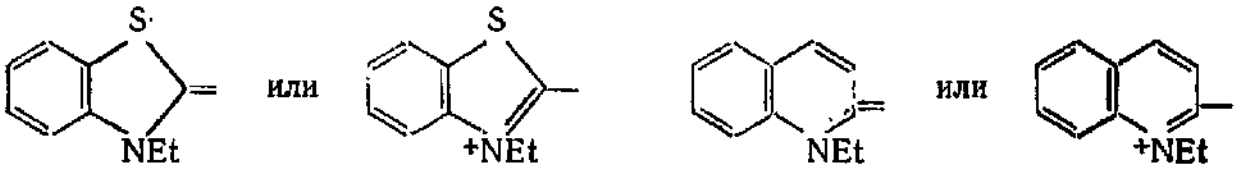
При наличии гетероциклов разной природы (несимметричные цианины) степень выравненности связей и делокализации заряда уменьшается и одна из резонансных структур становится преобладающей, т. е. истинное состояние связей и распределение положительного заряда приближаются к одной из предельных структур; степень этого приближения зависит от соотношения основностей гетероциклов.

Как показали советские ученые А. И. Киприанов и Г. Т. Пилюгин в 1937 г. и американский ученый Л. Брукер в 1942 г., при наличии на концах полиметиновой цепи гетероциклов одинаковой основности предельные структуры несимметричного красителя (**9**) равноценны, и $\lambda_{макс}$ его является средним арифметическим $\lambda_{макс}$ двух симметричных красителей (**10**) и (**11**).

$$Z(CH{=}CH)_iCH{=}Z' \longleftrightarrow Z{=}CH(CH{=}CH)_iZ'$$
(9)

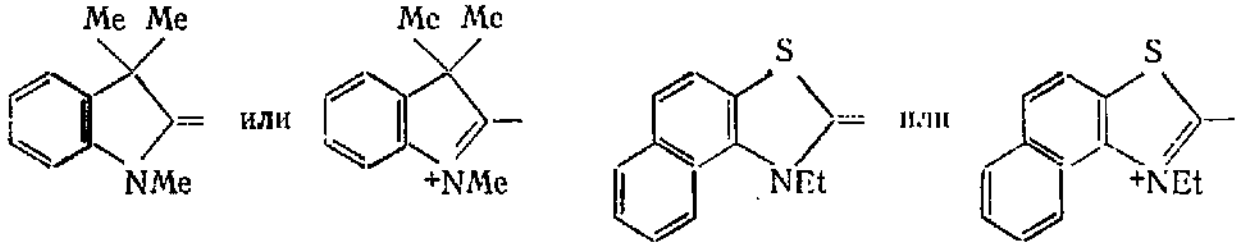
$$Z(CH{=}CH)_iCH{=}Z \qquad Z'(CH{=}CH)_iCH{=}Z'$$
(10) (11)

Например, если у красителя (**10**; $i=1$) Z — остатки бензотиазола (или бензотиазолина) (А) и $\lambda_{макс}$ 558 нм, а у красителя (**11**; $i=1$) Z′ — остатки хинолина (или дигидрохинолина) (Б), основность которого близка основности бензотиазола, и $\lambda_{макс}$ 605 нм, то у несимметричного красителя (**9**; $i=1$), у которого Z — остаток А, Z′ — остаток Б, $\lambda_{макс}$ 580 нм, что почти точно совпадает со среднеарифметическим [(558+605)/2=581].



А **Б**

Если же основности гетероциклов Z и Z′ значительно различаются, то λ несимметричного красителя всегда меньше $\lambda_{ср}$, т. е. $\lambda_{ср}-\lambda=\Delta$, где Δ — величина положительная. Например, если у красителя (**10**; $i=1$), у которого Z — остатки индоленина (В), $\lambda_{макс}$ 545 нм, а у красителя (**11**; $i=1$), у которого Z′ — остатки более основного нафтотиазола (Г), $\lambda_{макс}$ 597 нм, то у несимметричного красителя (**9**; $i=1$; Z=В, Z′=Г) $\lambda_{макс}$ 561 нм, тогда как $\lambda_{ср}=(545+597)/2=571$ нм, т. е. $\Delta=571-561=10$ нм.



В Г

Величину Δ называют *гипсохромным смещением* (А. И. Киприанов) или *девиацией* (Л. Брукер) (по-латыни «девиатио» — отклонение). Величина эта настолько характерна, что зная основность одного гетероцикла, можно вычислить основность второго, что и используется в химии гетероциклических соединений.

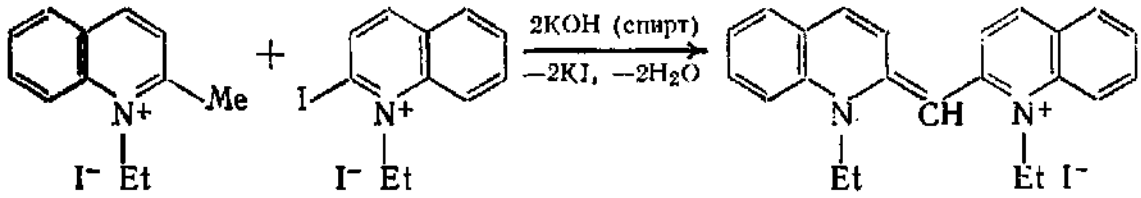
По числу метиновых групп CH, связывающих гетероциклические остатки, цианины делятся на моно-, три-, пента-, гептаметинцианины и т. д., а по числу виниленовых групп CH=CH—

на карбо-, дикарбо-, трикарбоцианины и т. д. (поликарбоцианины).

Цианины представляют собой соли четвертичных оснований и являются катионными (основными) красителями.

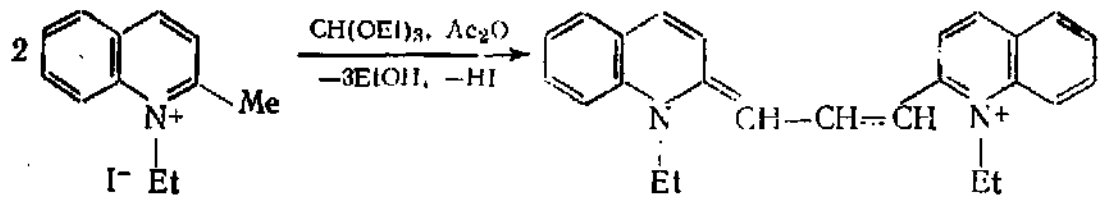
Симметричные цианины с одной метиновой группой — *монометинцианины* — получают взаимодействием двух гетероциклических соединений одного класса, из которых одно содержит активную метильную группу, а второе — подвижный заместитель (атом галогена, OH, MeS и т. п.), в присутствии оснований. Активация метильной группы является следствием индуктивного влияния атома азота гетероцикла; для усиления этого влияния атом азота обычно переводят в ониевое состояние, т. е. применяют гетероциклические компоненты в виде четвертичных солей.

Так, при взаимодействии иодидов 2-метил-1-этилхинолиния [который иногда называют иодэтилатом хинальдина, т. е. продуктом присоединения этилиодида к хинальдину (2-метилхинолину)] и 2-иод-1-этилхинолиния (иодэтилата 1-иодхинолина) в спирте в присутствии щелочи образуется краситель Псевдоцианин (12), сенсибилизирующий фотоэмульсии к голубовато-зеленым лучам.



(12)

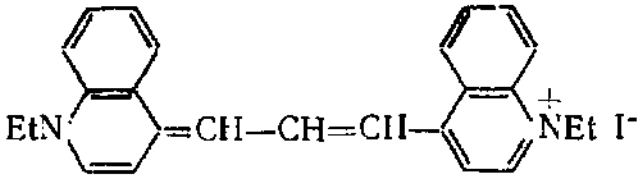
Симметричные цианины с цепочкой из трех метиновых групп, две из которых образуют виниленовую группу, — *триметинцианины (карбоцианины)* получают конденсацией гетероциклических соединений, содержащих активную метильную или метиленовую группу, с муравьиной кислотой или ее производными, обычно с этиловым эфиром ее ортоформы — этилортоформиатом. Так, при нагревании иодида 2-метил-1-этилхинолиния с этилортоформиатом в уксусном ангидриде образуется краситель Пинацианол (13), сенсибилизирующий фотоэмульсии к оранжевым и красным лучам ($\lambda_{макс}$ сенсибилизации 635 нм).



(13)

Изомерный Пинацианолу Криптоцианин (14), получаемый аналогичным способом из иодида 4-метил-1-этилхинолиния [иодэтилата лепидина (4-метилхинолина)], сенсибилизирует фотоэмульсии к лучам ближней ИК-области спектра — до 800 нм

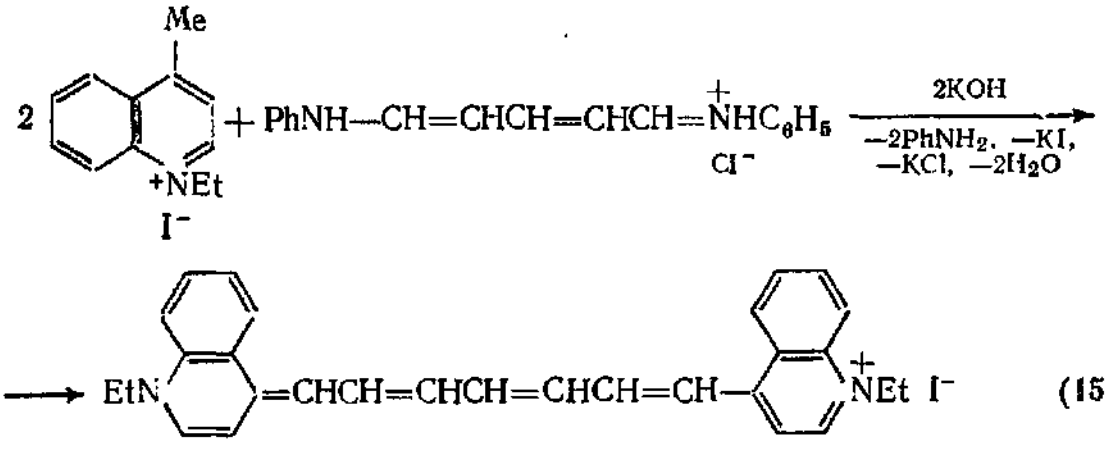
($\lambda_{макс}$ сенсибилизации 750 нм). Криптоцианин оказался хорошим модулятором добротности для рубинового лазера.



(14)

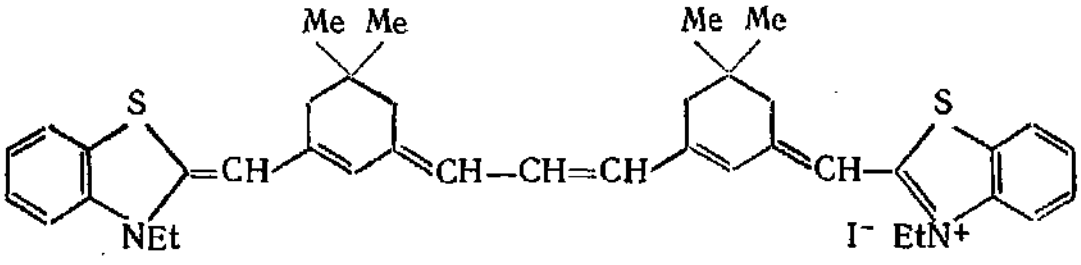
Симметричные цианины с более длинной цепочкой метиновых групп (*поликарбоцианины*) получают взаимодействием гетероциклических соединений, содержащих активные метильные или метиленовые группы, с полиметиновыми соединениями, содержащими активные заместители на концах цепи. Многие поликарбоцианины сенсибилизируют фотоэмульсию к лучам ИК-части спектра, а так как такие лучи испускаются всеми телами, имеющими температуру, отличную от абсолютного нуля, и практически не поглощаются атмосферой, в том числе содержащимися в ней парами воды, применение подобных сенсибилизаторов делает возможным фотографирование на больших расстояниях (например, из космоса), в темноте, сквозь туман и облака.

Например, краситель Хеноцианин (**15**), относящийся к ряду *гептаметинцианинов (трикарбоцианинов)*, сенсибилизирует фотоэмульсии к лучам ИК-части спектра ($\lambda_{макс}$ сенсибилизации 850 нм). Хеноцианин получают конденсацией иодида 4-метил-1-этилхинолиния с дианилом глутаконового альдегида в спиртовой щелочи.



(15)

Ундекаметинцианин (пентакарбоцианин) (**16**), сенсибилизирующий фотоэмульсии к лучам ИК-части спектра ($\lambda_{макс}$ сенсибилизации 1060 нм), предложен в качестве модулятора добротности для лазера на стекле с примесью неодима.

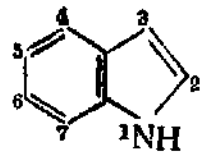


(16)

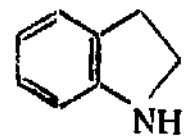
3.4. НЕСИММЕТРИЧНЫЕ ПОЛИМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Несимметричные цианины и другие несимметричные полиметиновые красители — *гемицианины*, имеющие на концах полиметиновой цепочки азотсодержащие ЭД- и ЭА-заместители, из которых только один входит в состав гетероцикла, и *мероцианины*, имеющие азотсодержащий ЭД- и кислородсодержащий ЭА-заместитель, получают взаимодействием альдегидов (или их производных, например, анилов), лактамов ароматических *орто-* и *пери*-аминокарбоновых кислот (например, 8-аминонафталинкарбоновой-1 кислоты), ангидридов и других производных ароматических *орто-* и *пери*-дикарбоновых кислот (например, имидов, диминоимидов) с ароматическими и гетероароматическими соединениями, а также с соединениями, содержащими активные метильные или метиленовые группы.

Некоторые несимметричные полиметиновые красители имеют большое значение в качестве красителей для синтетических волокон. Значительная часть из них содержит в молекулах остатки индола (**17**) или его дигидропроизводного — индолина (**18**).

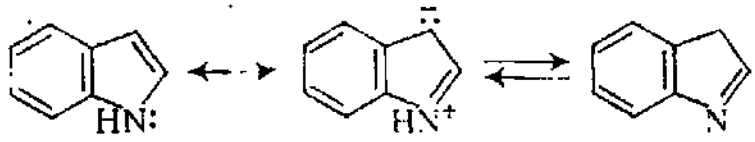


(**17**)



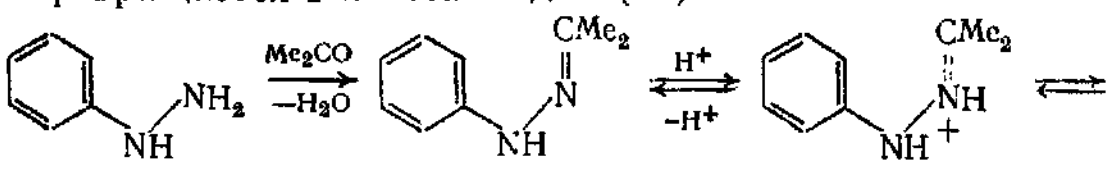
(**18**)

Для индола характерна повышенная электронная плотность в положении 3, вследствие чего он способен участвовать в реакциях в таутомерной форме индоленина (**19**), которая в свободном состоянии не существует.

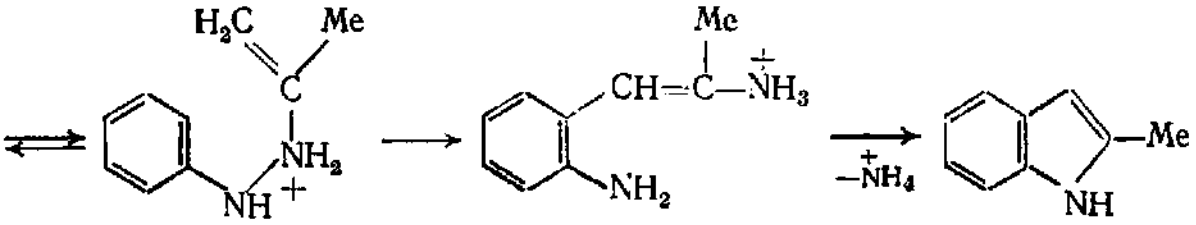


(**17**) (**19**)

Особое значение в синтезе полиметиновых красителей имеет 2-метилиндол, который получают по реакции Фишера — взаимодействием фенилгидразина с ацетоном и последующей циклизацией образовавшегося фенилгидразона (**20**) в присутствии кислых конденсирующих агентов ($ZnCl_2$, HCl, H_2SO_4). Реакция идет через стадии протонирования фенилгидразона, таутомерного превращения образовавшегося катиона (**21**) в катион гидразопроизводного (**22**), который претерпевает перегруппировку типа *орто*-бензидиновой с образованием 2-(2-аммонио-2-метилвинил)анилина (**23**); последний с отщеплением катиона аммония превращается в 2-метилиндол (**24**).

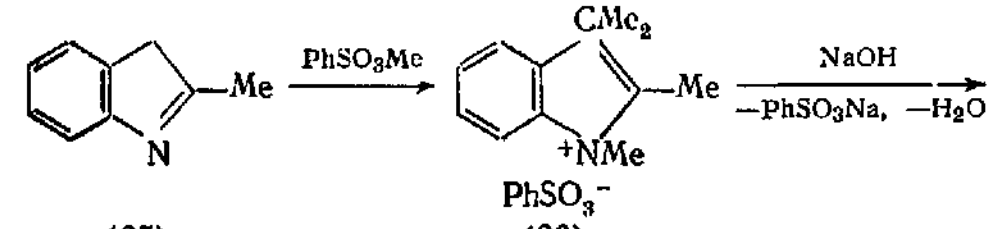


(**20**) (**21**)

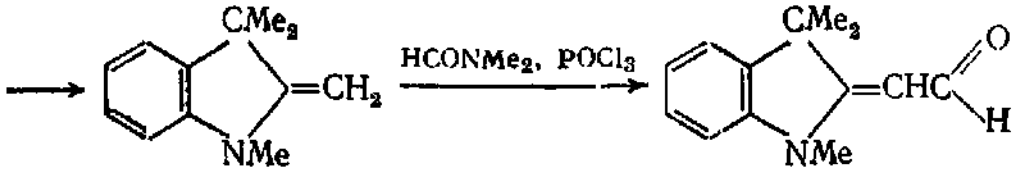


(22) (23) (24)

2-Метилиндол в таутомерной форме 2-метилиндоленина (25) реагирует с алкилирующими агентами, например с метиловым эфиром бензолсульфокислоты, с образованием соли 1,2,3,3-тетраметилиндоленинния (26), которая при действии щелочи превращается в 1,3,3-триметил-2-метилидениндолин (27). Последний при взаимодействии с диметилформамидом и $POCl_3$ (реакция Вильсмайера) образует 1,3,3-триметил-2-формилметилидениндолин (28) — альдегид Фишера.

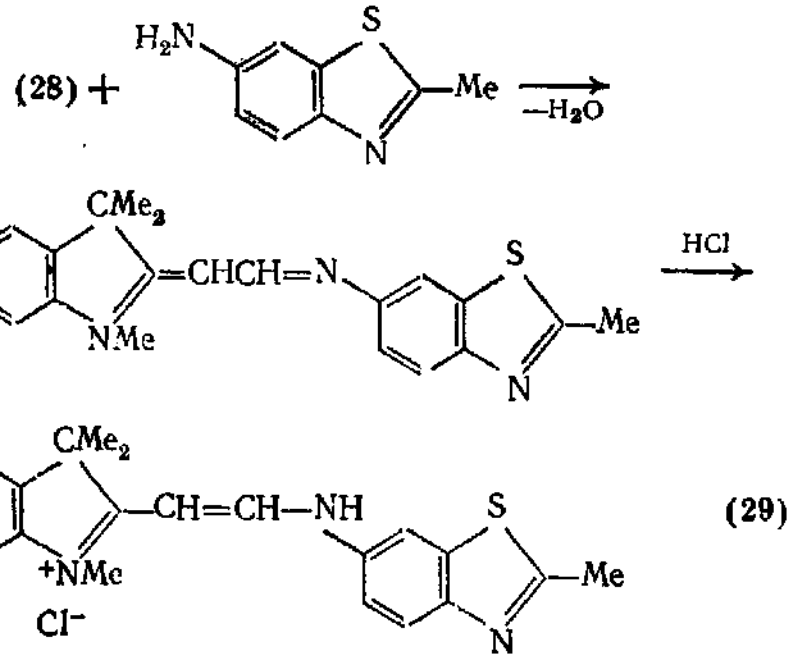


(25) (26)

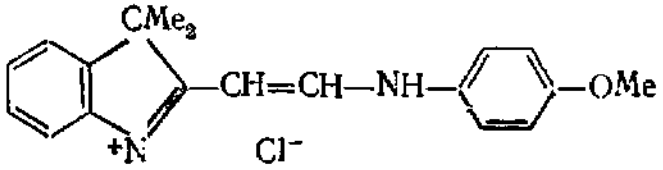


(27) (28)

Для получения полиметиновых красителей желтого цвета альдегид Фишера вводят в реакцию с первичными ароматическими и гетероароматическими аминами. Так, взаимодействием (28) с 6-амино-2-метилбензотиазолом получают гемицианиновый краситель (29) для полиакрилонитрильного волокна — Катионный желтый 23; а с *n*-анизидином — Катионный желтый 43 (30).

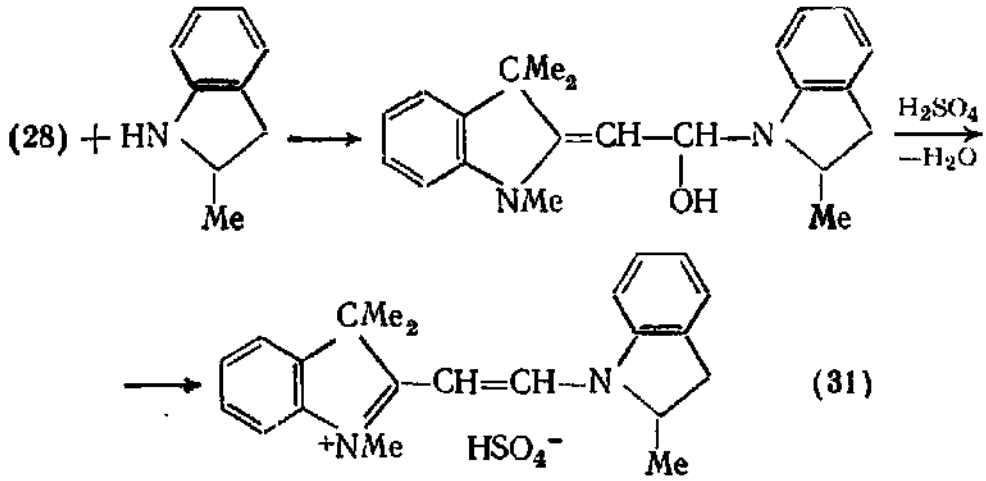


(29)



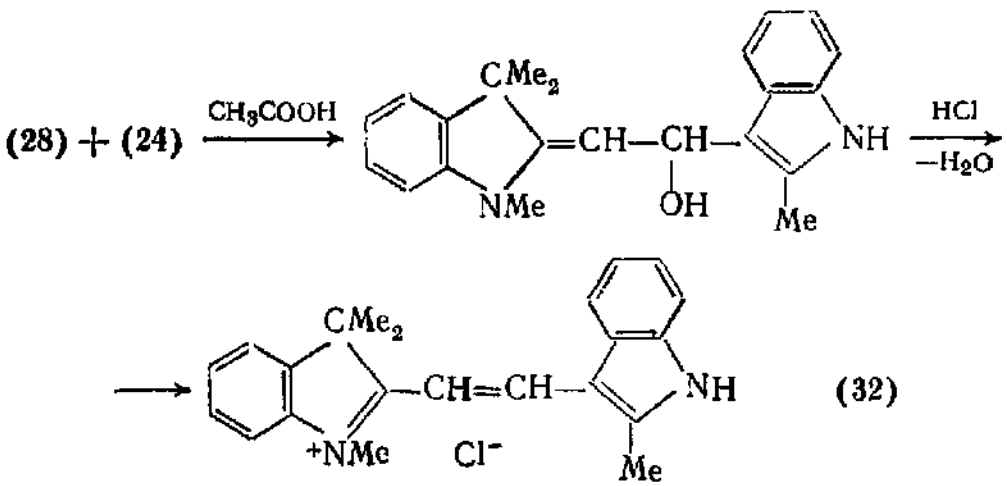
(30)

Наряду с первичными ароматическими аминами можно применять вторичные циклические амины, например 2-метилиндолин, который с альдегидом Фишера (28) образует желтый катионный краситель (31).

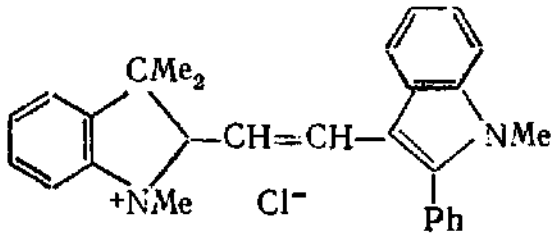


(31)

Сравнение красителей (29)—(31) свидетельствует о малом влиянии на их цвет природы ЭД-заместителя. Для получения красителей более глубокого цвета необходимо удлинить полиметиновую цепь между ЭД- и ЭА-заместителями. Этого можно достичь, например, используя в реакции с альдегидом Фишера (28) соединения, у которых электрофильной атаке подвергается не атом азота, а ароматическое или гетероароматическое ядро. Так, конденсацией (28) с 2-метилиндолом (24) (у которого реакционным центром является положение 3) при нагревании в ледяной уксусной кислоте при температуре около 100 °С получают краситель для полиакрилонитрильных и ацетатных волокон — Катионный оранжевый Ж (32). Аналогично, взаимодействием (28) с 1-метил-2-фенилиндолом получают Катионный оранжевый К (33).

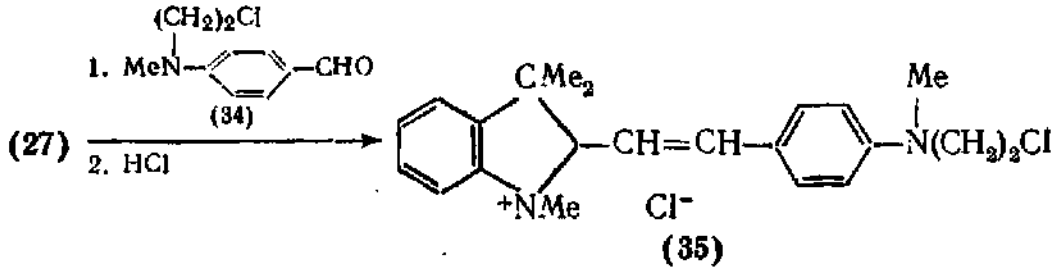


(32)



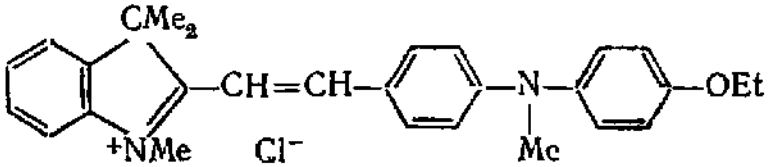
(33)

Дальнейшее удлинение полиметиновой цепи между ЭД- и ЭА-заместителями и, соответственно, углубление цвета красителей происходит при использовании гетероциклических соединений с активной метильной или метиленовой группой и ароматических альдегидов, содержащих ЭД-заместители. Например, Катионный розовый 2С (**35**) получают конденсацией 4-(N-метил-N-β-хлорэтиламино)бензальдегида (**34**) с 1,3,3-триметил-2-метилидениндолином (**27**) в ледяной уксусной кислоте при 100 °С.



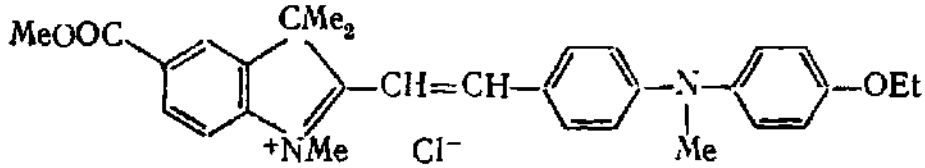
(**35**)

Замена хлорэтильной группы *п*-этоксифенильной усиливает электронодонорные свойства ЭД-заместителя: цвет красителя углубляется до красно-фиолетового. Так, при конденсации (**27**) с 4-[N-метил-N-(4-этоксифенил)амино]бензальдегидом, получают Катионный красно-фиолетовый (**36**).



(**36**)

Введение же в гетероциклический компонент, атом азота которого играет роль ЭА-заместителя, дополнительного ЭА-заместителя, сопряженного с этим атомом азота, позволяет получать красители фиолетового цвета. Таков фиолетовый краситель (**37**), образующийся при конденсации 4-[N-метил-N-(4-этоксифенил)-амино]бензальдегида с 1,3,3-триметил-2-метилиден-5-метоксикарбонилиндолином в ледяной уксусной кислоте при 100 °С.

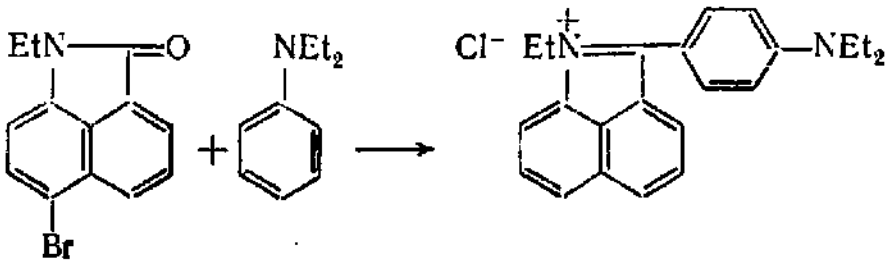


(**37**)

Красители (**35**)—(**37**) иногда называют «*красителями-стирилами*», так как они содержат радикал стирил (остаток стирола) PhCH=CH—.

Из других карбонильных соединений в синтезе гемицианинов используют лактамы, например лактам 8-аминонафталинкарбо-

новой-1 кислоты (1,8-нафтолактам) и его замещенные. Так, при конденсации лактама 5-бром-8-этиламинонафталинкарбоновой-1 кислоты (38) с N,N-диэтиланилином в присутствии $POCl_3$ и и P_2O_5 при 80—90 °С с последующим разбавлением водой и размешиванием при 40 °С получают катионный краситель (39), окрашивающий полиакрилонитрильные волокна в яркий синий цвет.



(38) (39)

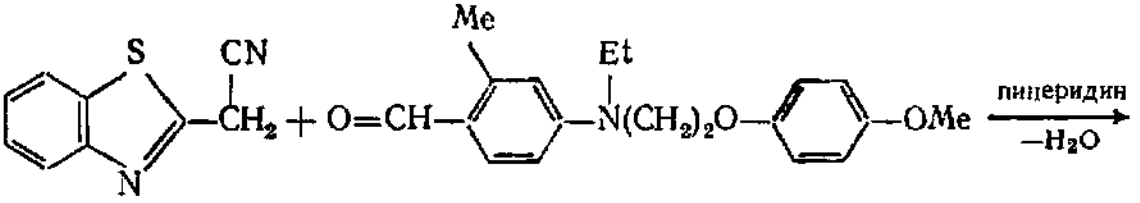
Если красители гемицианинового ряда являются не солями органических катионов, а нейтральными соединениями, они нерастворимы в воде и могут быть использованы в качестве пигментов или дисперсных красителей.

Дисперсные красители имеют исключительно большое значение в современной текстильной промышленности. Связано это с постоянно растущим объемом производства синтетических волокон, многие из которых являются гидрофобными и не окрашиваются или плохо окрашиваются из водных растворов красителей. В частности, это относится к представителям одного из важнейших классов синтетических волокон — полиэфирных волокон типа лавсан, которые не только обладают плотной молекулярной упаковкой и очень малыми размерами микропор, что характерно для многих синтетических волокон, но и инертны к веществам как кислого, так и основного характера, а потому не могут окрашиваться красителями, обладающими свойствами органических кислот или оснований (кислотными, прямыми, основными). Практически наиболее удачным способом крашения полиэфирных волокон является крашение из водных дисперсий нерастворимых или очень слаборастворимых в воде красителей. Краситель из водной дисперсии сорбируется поверхностью волокна, а затем начинается процесс проникновения красителя в глубь волокна по механизму образования твердого раствора; для успешного осуществления этого процесса существенно важно, чтобы краситель находился в высокодисперсном состоянии. Поскольку процесс не связан с наличием в макромолекулах волокна активных центров, взаимодействующих с активными центрами молекулы красителя, краситель не фиксируется в каких-либо определенных участках волокна и окраски получаются очень ровными.

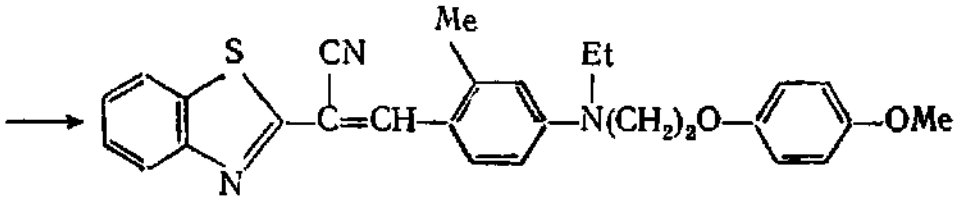
Этот способ крашения получил название *дисперсного*, а красители, предназначенные для применения этим способом, *дисперсных*. Дисперсные красители широко применяются в крашении не только полиэфирных, но и других синтетических волокон,

например полиамидных волокон типа капрон, которые в принципе могут окрашиваться и растворимыми в воде красителями (кислотными, активными).

При конденсации 2-цианометилбензотиазола (**40**) с 2-метил-4-[N-(4-метоксифеноксиэтил)-N-этиламино]бензальдегидом (**41**) в спирте в присутствии пиперидина при кипении получается дисперсный краситель (**42**), образующий на полиэфирных волокнах устойчивые окраски желтого цвета.



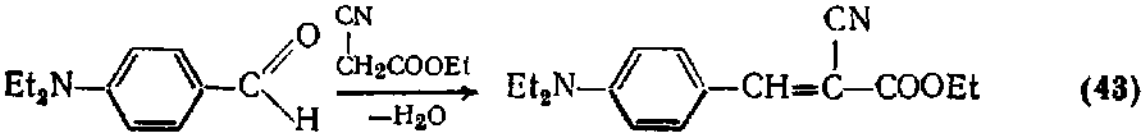
(**40**) (**41**)



(**42**)

В отличие от цианинов и гемицианинов, в большинстве случаев являющихся основными (катионными) красителями, мероцианины как правило являются нейтральными соединениями, т. е. могут быть использованы в качестве пигментов или дисперсных красителей.

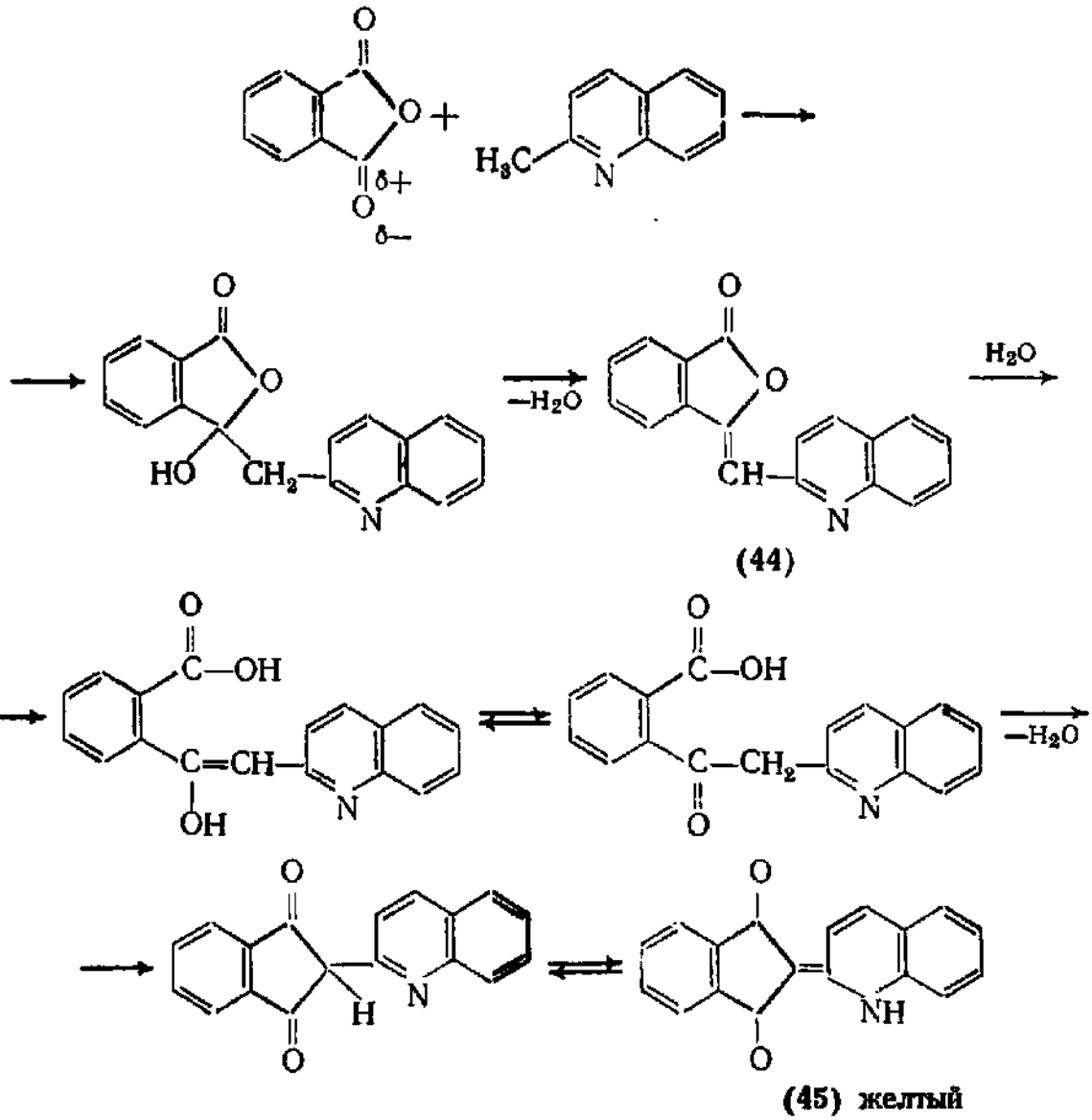
Мероцианиновый краситель Дисперсный желтый 43 (**43**) образуется при конденсации *п*-(диэтиламино)бензальдегида с циануксусным эфиром в спирте в присутствии гетероциклических оснований типа пиперидина. Его применяют для крашения ацетатного и синтетических волокон. Окраски очень светостойки на ацетатном волокне, но малоустойчивы на полиамидных волокнах.



(**43**)

К мероцианинам относятся *хинофталоновые красители*, которые получают конденсацией 2-метилхинолина и его замещенных с ангидридами ароматических *орто-* и *пери*-дикарбоновых кислот. Так, при взаимодействии с фталевым ангидридом (сплавление при 200—220 °С в присутствии $ZnCl_2$ или нагревание в растворителе типа *о*-дихлорбензола при 180 °С) образуется простейший хинофталон (**45**). Реакция начинается с электрофильной атаки метильной группы 2-метилхинолина одной из карбонильных групп ангидрида и протекает через стадии присоединения, образования изохинофталона (**44**), у которого в ус-

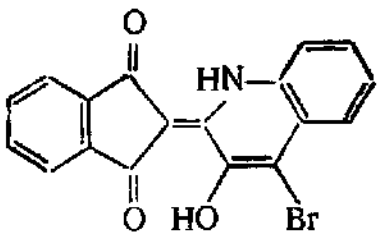
ловиях реакции раскрывается один пятичленный цикл и замыкается новый — более устойчивый.



(44)

(45) желтый

Аналогично, применяя замещенный 2-метилхинолин — 4-бром-3-гидрокси-2-метилхинолин, получают практически важный желтый дисперсный краситель (46).



(46)

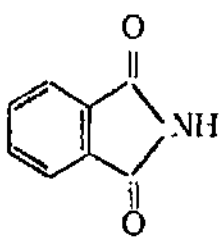
Крашение полиэфирных волокон часто проводят при высоких температурах — до 180—220 °С. В связи с этим к дисперсным красителям предъявляется особое требование: они не должны возгоняться (сублимироваться) при таких температурах. Устойчивость к сублимации достигается повышением полярности молекул красителей введением таких заместителей, как CN, NO_2, CF_3, $CONH_2$, SO_2Me, атомы галогенов, карбонильные группы и т. п. В названиях специальных несублимирующихся

дисперсных красителей для полиэфирных волокон имеются буквы «ПЭ» или слово «полиэфирный» (второе менее удачно, так как в русском языке слово «полиэфирный» означает «из полиэфира», а не «для полиэфира»). Приведенный выше краситель (46) относится к несублимирующимся красителям.

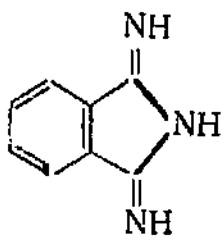
Прямо противоположные требования предъявляются к красителям, используемым для нанесения узоров на ткани способом *переводной* (сублимационной) *печати* (*термопечати*). По этому способу рисунок печатают на специальной бумаге краской, содержащей легко сублимирующийся краситель, не переходящее на ткань связующее вещество (синтетические смолы, эфиры целлюлозы), растворители (вода, органические растворители) и вспомогательные вещества, облегчающие процесс перевода рисунка с бумаги на ткань при пропускании их через каландр при температуре, при которой краситель возгоняется с бумаги и поглощается волокном (обычно 190—230 °С). Способ обеспечивает исключительно высокий художественный эффект печати, не уступающий лучшей цветной полиграфической печати, исключает необходимость промывки (а следовательно, образования сточных вод) и сушки напечатанных тканей, сокращает длительность процесса.

Для того чтобы краситель обладал способностью хорошо сублимироваться, он должен иметь не очень большую молекулярную массу (обычно 250—350) и, по-возможности, не содержать сильнополярных групп, имеющихся в молекулах дисперсных красителей марки ПЭ. При наличии таких групп желательно, чтобы они участвовали в образовании внутримолекулярных водородных связей, так как это уменьшает способность к межмолекулярному взаимодействию, затрудняющему сублимацию. Такое же действие оказывает неплоскостное строение молекул красителей и наличие в них объемистых заместителей. Так, при замене метиламиногрупп более крупными изопропиламино- или *трет*-бутиламиногруппами кристаллическая структура красителя становится настолько рыхлой, что он нередко способен сублимироваться даже при молекулярной массе выше 400.

Наряду с карбонильными соединениями для синтеза мероцианинов можно применять их производные, например 1,3-дииминоизоиндолин (48) — дииминопроизводное фталимида [изоиндолиндиона-1,3 (47)].



(47)

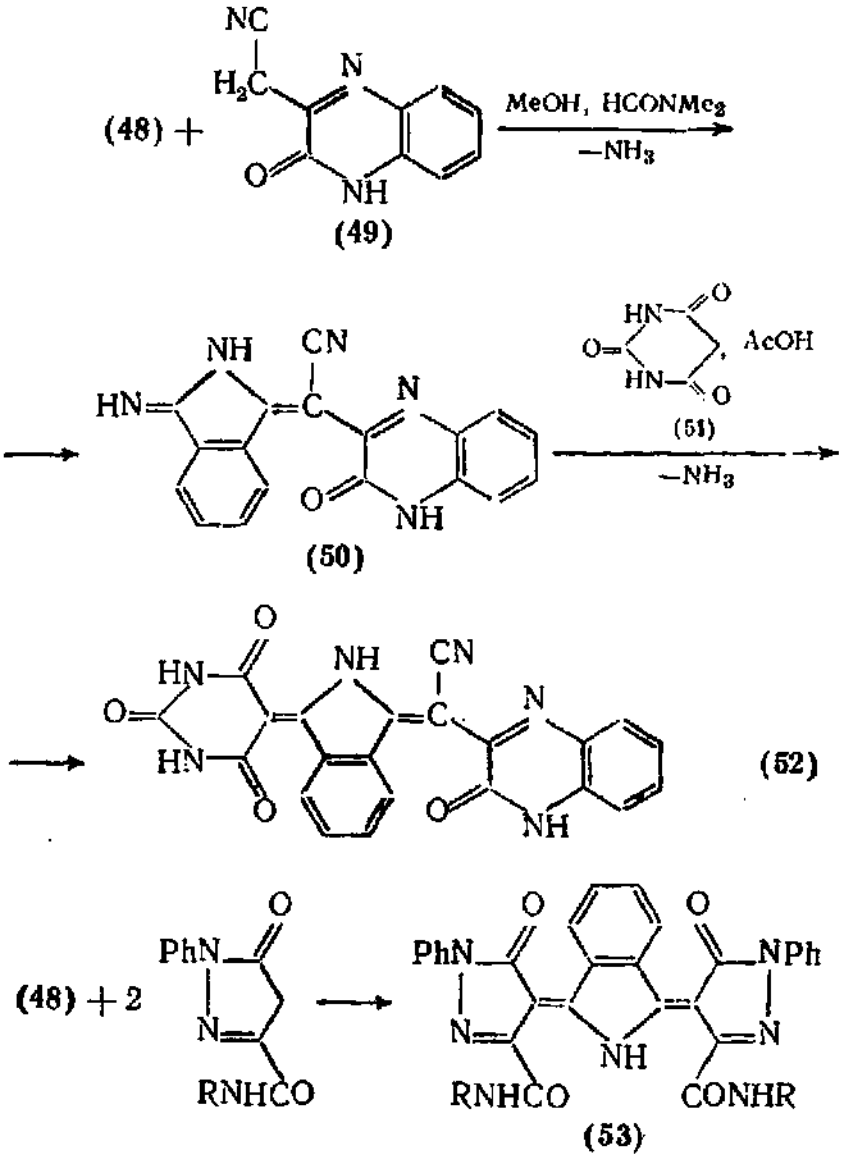


(48)

На основе соединения (48) получают *изоиндолиновые красители* (пигменты). Например, при кипячении эквимольных коли-

честв (48) и 2-цианометилхиноксалинона (49) в смеси метанола и диметилформамида (2 : 1) образуется зеленовато-коричневый пигмент (50), кипячение которого с эквимольным количеством барбитуровой кислоты, реагирующей в таутомерной оксоформе (51), в ледяной уксусной кислоте приводит к образованию синевато-красного мероцианинового пигмента (52).

Аналогично, используя 1,3-дииминоизоиндолин (48) и 3-(N-алкилкарбамоил)-1-фенилпиразолон-5, получают пигмент черного цвета (53).

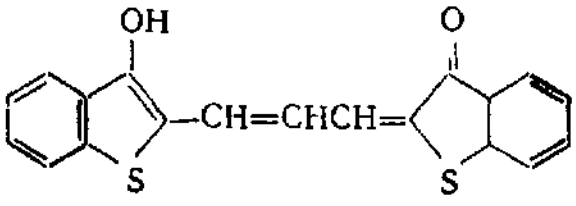


Пигменты (50), (52), (53) пригодны для крашения пластических масс и приготовления лаков и типографских красок.

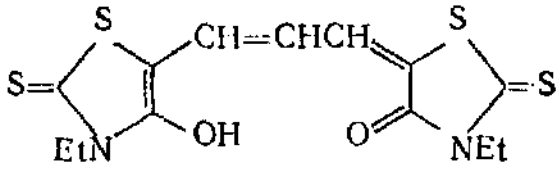
3.5. ДРУГИЕ ПОЛИМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Полиметиновые красители, например (54) и (55), у которых ЭД- и ЭА-заместители представляют собой кислородсодержащие группы (производные, соответственно, бензотиофена и ро-

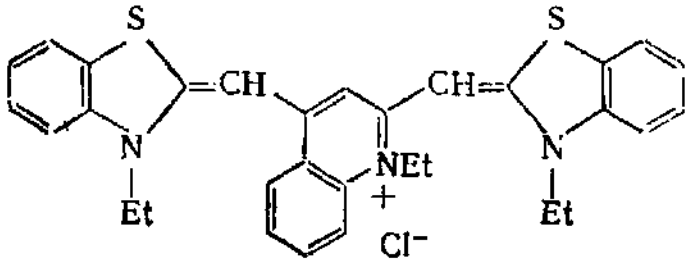
данина), называются оксаниновыми.



(54)



(55)



(56)

К полиметиновым красителям относятся также сложные красители, содержащие более двух гетероциклических остатков, например (56). В крашении текстильных и иных материалов такие красители пока не используются; некоторые из них находят применение в качестве сенсибилизаторов.

3.6. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Производство полиметиновых красителей связано с использованием ядовитых, сильнодействующих, горючих, взрывоопасных веществ. Из них особо следует отметить чрезвычайно ядовитый метанол, который по запаху трудно отличим от этанола; работа с метанолом регламентирована специальными правилами.

К числу сильнодействующих относятся едкие щелочи, попадание которых (в твердом виде или в виде концентрированных растворов) на кожу вызывает тяжелые ожоги. Очень тяжелые травмы вызывает попадание на кожу концентрированной уксусной кислоты и уксусного ангидрида; это связано с тем, что они вызывают не поверхностные ожоги, а активно всасываются белковыми веществами кожной и мышечной тканей, вследствие чего поражение может быть глубоким и трудно заживающим.

Раздражающим действием на слизистые оболочки обладают альдегиды, хлориды фосфора (в том числе вследствие образования газообразного HCl при действии влаги воздуха).

Многие из широко применяемых в производстве полиметинов гетероциклические соединения (пиридин, хинолин и др.) и их производные обладают биологической активностью (и служат основой многих лекарственных средств), среди них есть ядовитые вещества и соединения, оказывающие мутагенное действие. Поэтому одной из важнейших задач при организации производства полиметиновых красителей является защита ра-

ботников цеха от попадания в организм даже малых количеств гетероциклических соединений.

Все это требует тщательного наблюдения за работой вентиляции, за чистотой в рабочих помещениях, исключения попадания соответствующих продуктов на кожу, в дыхательные пути, пищеварительный тракт, на спецодежду. В помещениях, где производится работа с взрывоопасными веществами, электрооборудование должно быть во взрывобезопасном выполнении.

Глава 4

ПОЛИЦИКЛОХИНОНОВЫЕ (АНТРОНОВЫЕ) КРАСИТЕЛИ

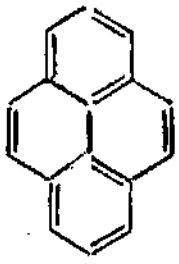
Хромофорная система полициклохиноновых красителей характеризуется наличием замкнутой системы сопряженных двойных связей, состоящей из значительного числа конденсированных ароматических колец, с двумя электроноакцепторными заместителями в виде карбонильных групп.

Ароматические полициклические соединения поглощают свет в видимой части спектра и без поляризующих (ЭД- или ЭА-) заместителей при условии, что число конденсированных ароматических колец в их молекулах достаточно велико (см. ряд нафталин — гексацен, разд. 1.6). При этом существенное значение имеет линейность расположения конденсированных колец, от которого зависит возможность смещения π-электронов на большее расстояние (поляризация вдоль длинной оси молекулы).

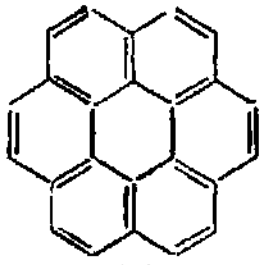
Действительно, линейный четырехъядерный тетрацен имеет оранжевую окраску ($\lambda_{макс}$ 460 нм), а линейный шестиядерный гексацен — синевато-зеленую ($\lambda_{макс}$ 693 нм). Однако при более компактном расположении конденсированных ароматических колец поглощение значительно смещено в коротковолновую часть спектра: четырехъядерный пирен (1) поглощает в ультрафиолетовой области ($\lambda_{макс}$ 373 нм), и даже семиядерный коронен (2) ($\lambda_{макс}$ 411 нм) и одиннадцатиядерный динафтокоронен (3) ($\lambda_{макс}$ 448 нм) имеют более высокую (желтую) окраску, чем тетрацен.

Значение линейного расположения конденсированных ароматических ядер видно также из сопоставления семиядерного коронена (2) с пятиядерным периленом (4) ($\lambda_{макс}$ 432 нм; желтый) и восьмиядерным терриленом (5) ($\lambda_{макс}$ 518 нм; пурпурный), а также одиннадцатиядерных динафтокоронена (3) и ква-

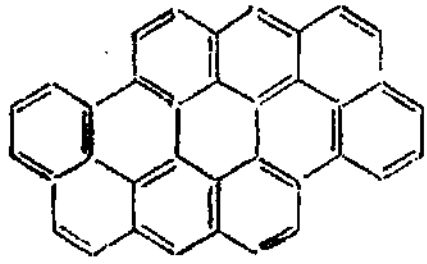
террилена (6) ($\lambda_{макс}$ 540 нм; фиолетовый).



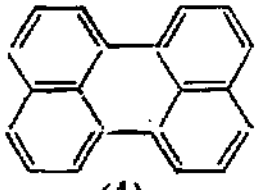
(1)



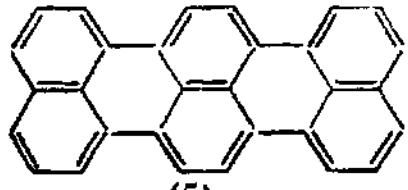
(2)



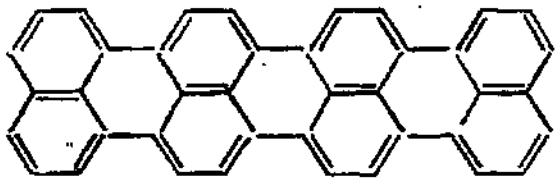
(3)



(4)

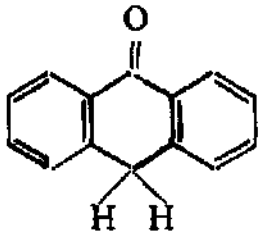


(5)

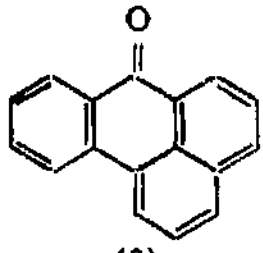


(6)

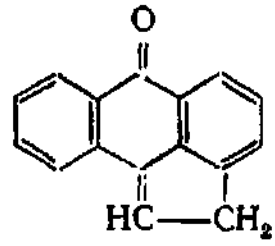
Все практически важные полициклохиноновые красители можно рассматривать как производные антрона (7), поскольку они содержат в своих молекулах остатки антрона, конденсированные друг с другом непосредственно [дибензопиренхинон (10) и антантрон (13)] или при помощи других циклических систем; в последнем случае красители можно рассматривать как производные бензантрона (8) [пирантрон (15), дибензантрон (11), изодибензантрон (14)] и ацеантрона (9) [ацедиантрон (12)].



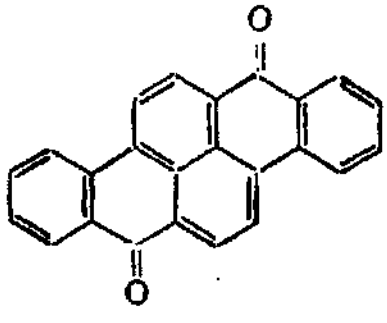
(7)



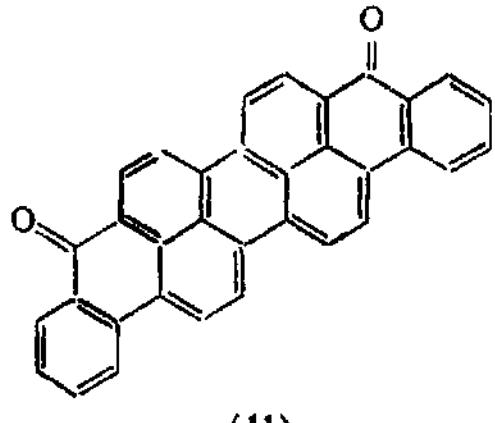
(8)



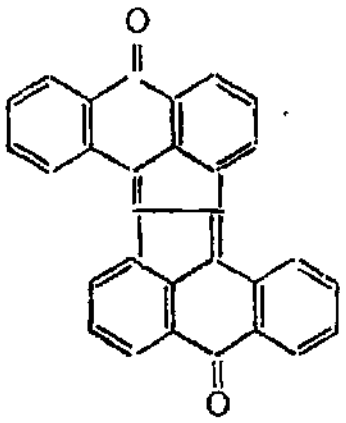
(9)



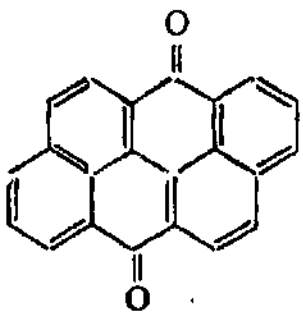
(10)



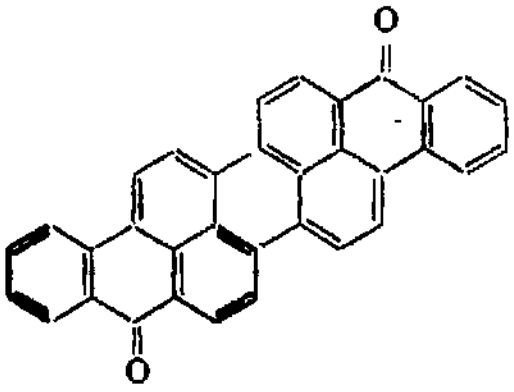
(11)



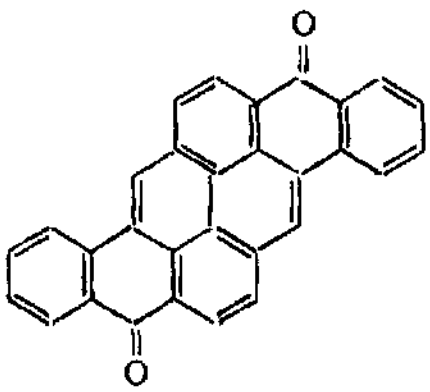
(12)



(13)

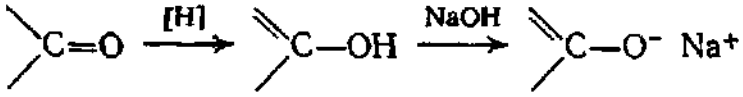


(14)



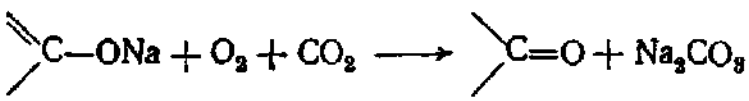
(15)

Полициклические хиноны нерастворимы в воде и могут применяться в качестве пигментов. Для перевода их в растворимое состояние используется способность карбонильных (хинонных) групп при восстановлении превращаться в енольные группы, ионизирующиеся в щелочной среде и обусловливающие растворимость соединения:



Продукты восстановления красителей получили название «*лейкосоединений*» (по-гречески — «ла́укос» — белый, неокрашенный) по аналогии с названием почти бесцветного продукта восстановления синего Индиго — древнейшего красителя, крашение которым производится таким же способом. Однако в случае полициклических хинонов лейкосоединения не только окрашены, но часто имеют более глубокую окраску, чем сами красители, так как при восстановлении электроноакцепторной карбонильной группы в электронодонорную енольную в соединении сохраняется мощная сопряженная система двойных связей; к тому же ионизация енольных гидроксигрупп значительно усиливает их электронодонорность.

Крашение проводят из раствора лейкосоединения, после чего лейкосоединение окисляется на волокне кислородом воздуха в исходный краситель:



Так как в древности восстановление Индиго в лейкосоединение осуществляли в больших чанах («кубах»), подобный процесс крашения получил название *кубового*, а сами красители — *кубовых*. Словом «куб» часто называют щелочной раствор лейкосоединения.

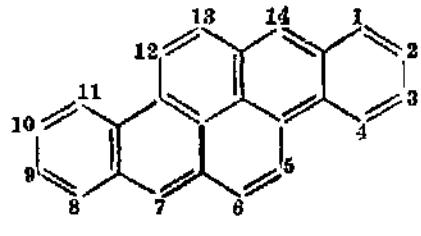
Восстановление большинства кубовых красителей класса полициклических хинонов в лейкосоединения происходит в жестких условиях — при значительной щелочности среды и довольно высокой температуре. Поскольку белковые вещества разрушаются (гидролизуются) в таких условиях, эти красители неприменимы для окрашивания шерсти и шелка. Лишь отдельные кубовые красители, способные восстанавливаться в более мягких условиях (при меньшей щелочности и низкой температуре), могут использоваться для крашения белковых волокон; в названиях таких красителей имеется буква «Х» (указывающая на возможность крашения по так называемому холодному способу).

Восстановление кубовых красителей в лейкосоединения обычно осуществляют при помощи дитионита натрия $Na_2S_2O_4$ (при гладком крашении) и его производного — продукта взаимодействия с формальдегидом — гидроксиметансульфината натрия $HOCH_2SO_2Na$, называемого ронгалитом (при печати). Оба восстановителя активны в щелочной среде.

Некоторые кубовые красители находят применение в качестве пигментов для пигментной печати, крашения искусственных и синтетических волокон в массе, пластических масс и резины, а также для приготовления типографских, малярных и художественных красок.

4.1. ГРУППА ДИБЕНЗОПИРЕНХИНОНА

Красители данной группы можно рассматривать как производные пирена (**1**), содержащие два конденсированных бензольных ядра, — производные дибензо[*b*,*i*]пирена (**16**) и дибензо[*b*,*i*]пиренхинона-7,14 (**10**).



(16)

Общим методом получения красителей данной группы является ацилирование соответствующих ароматических соединений бензоилхлоридом в присутствии хлорида алюминия с последующим превращением образовавшихся ароматических кетонов в хиноны путем циклизации с одновременным дегидрированием. Циклизацию осуществляют нагреванием с избытком хлорида алюминия или (лучше) со смесью хлоридов алюминия и натрия

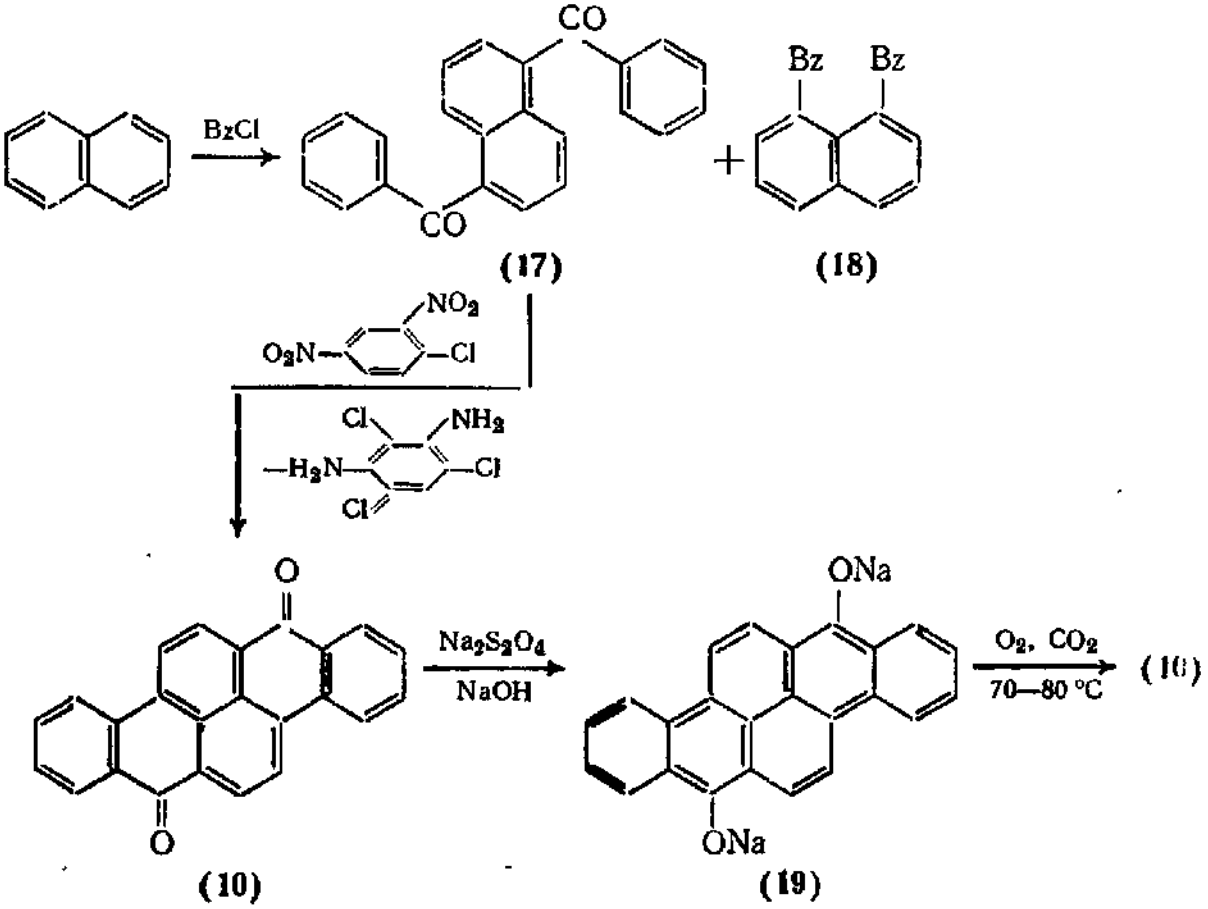
(5 : 1). Применение смеси $AlCl_3$ и NaCl позволяет проводить реакции в гомогенной среде (в расплаве) при более низких температурах (чистый $AlCl_3$ плавится при 194 °С; смесь, содержащая 34% NaCl, — при 150 °С, 37% — при 130 °С, 41% — при 124 °С). При этом не происходит возгонки хлорида алюминия, летучесть которого резко снижается в присутствии NaCl (вследствие образования равновесной системы $AlCl_3 + NaCl \rightleftarrows Na^+ AlCl_4^-$). В расплаве $AlCl_3$ и NaCl реакция протекает при 150—170 °С. Добавление нитросоединений (в качестве окислителей) позволяет снизить температуру реакции до 125—130 °С, а добавление KCl — даже до 90 °С. При этом следует подчеркнуть, что количества $AlCl_3$ и NaCl или $AlCl_3$ и (NaCl + KCl) не должны быть эквивалентными, так как в этом случае весь $AlCl_3$ будет связан в $Na^+AlCl_4^-$ (или $K^+AlCl_4^-$) и перестанет быть активным, поскольку активность $AlCl_3$ является следствием незаполненности электронной оболочки атома алюминия, который именно из-за наличия у него вакантной орбитали способен образовывать координационную связь с атомом кислорода карбонильной группы, увеличивая тем самым положительный заряд на атоме углерода — электрофильном центре ($\delta_2^+ > \delta_1^+$):



Краситель Кубовый золотисто-желтый ЖХ — дибензо[*b*,*i*]-пиренхинон-7,14 (**10**) — получают взаимодействием бензоилхлорида с нафталином в присутствии хлорида алюминия при 60—80 °С с последующей циклизацией образующегося 1,5-дибензоилнафталина («дикетона») нагреванием в расплаве смеси $AlCl_3$ и NaCl в присутствии динитрохлорбензола при температуре 125—132 °С.

Бензоилхлорид загружают в эмалированный аппарат, добавляют $AlCl_3$, размешивают 3 ч при 85—90 °С до полного растворения — образования комплекса $PhCOCl \cdot AlCl_3$ и при 60—65 °С в течение 3—4 ч вносят нафталин. Затем добавляют вторую порцию бензоилхлорида (2—3 ч при 64—68 °С) и нафталина (1,5—2 ч при 64—68 °С), нагревают 1—2 ч при 80 °С. Реакционную массу разбавляют водой, подкисленной H_2SO_4, отфильтровывают осадок и промывают его горячей водой. При этом наряду с 1,5-дибензоилнафталином (**17**) (75—80%) образуется изомерный 1,8-дибензоилнафталин (**18**) (25—20%). Для отделения от изомера (**18**) смесь перекристаллизовывают, для чего ее вносят в хлорбензол и для растворения и обезвоживания нагревают (с отгонкой воды) до 132—135 °С, затем медленно (6 ч) охлаждают раствор до 60 °С и быстро — до 30 °С. При таком режиме большая часть изомера (**17**) выкристаллизовывается в хорошо фильтрующемся виде, а изомер (**18**) остается в маточнике с остатком (**17**) [при этом теряется до 30% (**17**)]. Выпавший (**17**) отфильтровывают, промывают хлорбензолом,

отгоняют остаток хлорбензола с водяным паром и высушивают. Сухой измельченный (17) вносят в эмалированный аппарат с расплавом $AlCl_3$ и NaCl при 125—130 °С, размешивают 30 мин и в течение 6—7 ч при 125—132 °С добавляют окислитель — динитрохлорбензол. Процесс циклизации 1,5-дибензоилнафталина экзотермичен, для отвода тепла в рубашку аппарата подается вода с температурой 80—85 °С. Динитрохлорбензол, применяемый в качестве окислителя, восстанавливается в диамин, а последний за счет образующегося в реакционной массе HCl в присутствии окислителя хлорируется, так что в конечном счете образуются продукты типа 1,3,5-трихлор-2,4-фенилендиамина. Кубовый золотисто-желтый ЖХ (10) выделяют разбавлением реакционной массы водой, подкисленной H_2SO_4, в аппарате, футерованном кислотоупорной плиткой, при 60—65 °С и очищают, окисляя примеси NaClO (пропуская хлор через суспензию красителя в растворе NaOH при 75—95 °С), а затем переосаждая из «куба». Для этого краситель восстанавливают дитионитом в 10%-ном растворе NaOH при 60—65 °С в лейкосоединение (19) и последнее окисляют продувкой воздуха при 70—80 °С. «Куб» окрашен в вишнево-красный цвет.

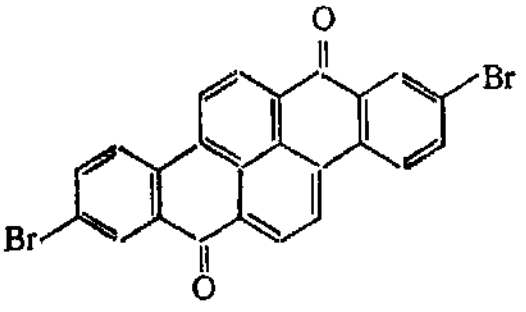


Существенное улучшение процесса циклизации 1,5-дибензоилнафталина (17) может быть достигнуто добавлением в качестве компонента, снижающего температуру плавления хлорида алюминия, вместо NaCl смеси NaCl и KCl, третичных аминов (пиридин или хинолин), амидов карбоновых кислот (мочевина) (В. П. Есип, А. Б. Тарасенко с сотр.). Это позволяет почти в

полтора раза снизить расход хлорида алюминия, сократить продолжительность процесса (за счет повышения концентрации реагирующих веществ в реакционной массе) и уменьшить количество сильно минерализованных сточных вод и газовых выбросов. Мольное соотношение (17) : $AlCl_3$: NaCl : KCl при этом составляет 1 : (11,7—13,7) : (1,9—2,3) : (1,3—1,5), а (17) : $AlCl_3$: мочевина равно 1 : (13—13,7) : (3—3,7); обычное соотношение (17) : $AlCl_3$: NaCl составляет 1 : 18 : 8,6. Выход на стадии циклизации близок к количественному.

Кубовый золотисто-желтый ЖХ является очень ценным красителем, дающим красивые желтые окраски, устойчивые к мокрым обработкам и довольно стойкие к свету и трению. Широко применяется для крашения хлопка и вискозного волокна, печати по хлопку, вискозному волокну и натуральному шелку, для крашения пластических масс (полистирола). Недостатком этого красителя является ослабление окрашенного им волокна под действием света (фотохимическое окисление с участием возбужденных молекул красителя, см. разд. 1.14).

Дибромпроизводное дибензопиренхинона — Кубовый золотисто-желтый КХ (20) — получают бромированием Кубового золотисто-желтого ЖХ бромом в 12,5%-ном олеуме при 8—20 °С в присутствии небольшого количества иода (катализатор) и $NaNO_2$ (окислитель, снижающий расход брома за счет реакции $2HBr + [O] \rightarrow Br_2 + H_2O$). Атомы галогена углубляют оттенок красителя до красноватого и повышают его сродство к волокну, вследствие чего возрастают устойчивости окрасок к мокрым обработкам и трению. Ослабление окрашенного волокна под действием света меньше, чем в случае Кубового золотисто-желтого ЖХ. Области применения те же.

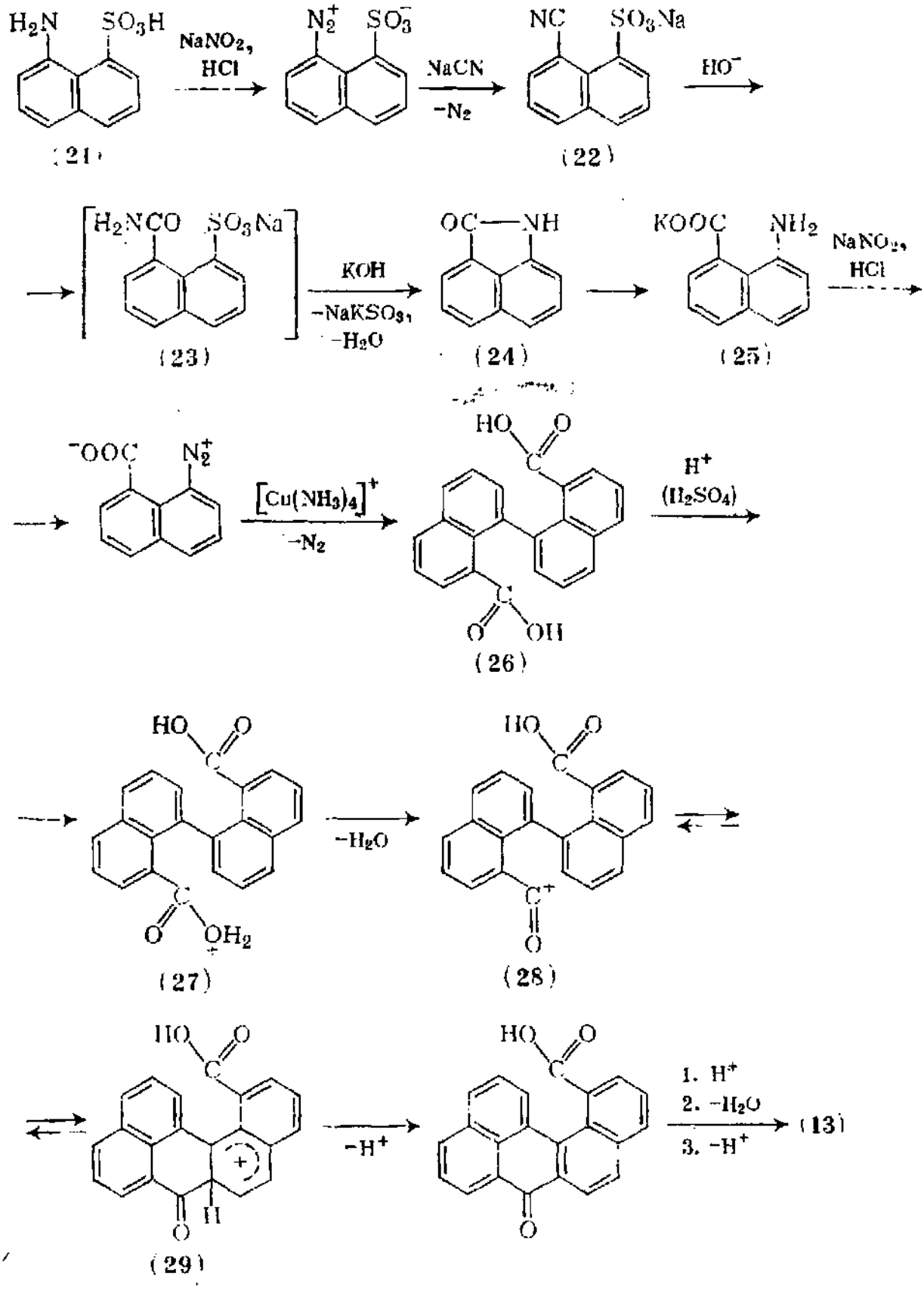


(20)

4.2. ГРУППА АНТАНТРОНА

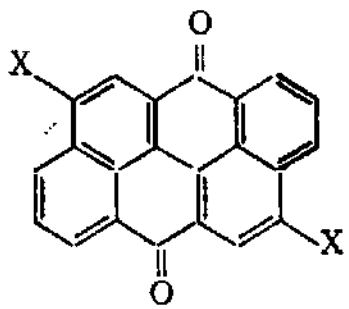
Сам антантрон (13) — соединение оранжевого цвета — не применяется в качестве красителя, так как его лейкосоединение (красно-фиолетового цвета) обладает слишком слабым сродством к волокну. Для повышения сродства к волокну в молекулу антантрона вводят атомы галогенов. При этом несколько углубляется оттенок (тем сильнее, чем выше атомная масса галогена) и увеличивается яркость окраски.

Исходным продуктом для получения антантрона является 8-аминонафталин-1-сульфокислота (аминоперикислота) (21).



Диазотированием этой кислоты при 10 °С с последующей заменой диазогруппы на нитрильную действием NaCN в присутствии CuCl при 40 °С (по Зандмейеру) получают 8-цианонафталин-1-сульфокислоту (22). При нагревании этой кислоты с концентрированной (77%-ной) щелочью (4 ч до 185 °С, 4 ч при 185 °С) образуется нестойкая в условиях реакции 8-карбамоилнафта-

лин-1-сульфокислота (23), быстро переходящая в 1,8-нафтолактам (24) («нафтостирил»). Нафтолактам при разбавлении плава водой при 100 °С гидролизуется до 8-аминонафталинкарбоновой-1 кислоты [1,8-аминонафтойной кислоты (25)], из которой затем диазотированием при 0 °С и диазореакцией в присутствии медноаммиачного раствора при 15—20 °С получают 1,1′-бинафтилдикарбоновую-8,8′ кислоту [«дина-кислоту» (26)]. Последняя под действием моногидрата серной кислоты при 35 °С циклизуется с образованием антантрона (13). Замыкание каждого из двух новых циклов в молекуле (26) протекает через стадии протонирования карбоксильной группы, дегидратации образовавшегося катиона (27) и электрофильного внутримолекулярного присоединения в карбокатионе (28) с последующим депротонированием продукта присоединения (29); аналогично замыкается и второй цикл.



(30) X = Cl
(31) X = Br

Для получения Кубового ярко-оранжевого ЖХ (30) антантрон хлорируют газообразным хлором в серной кислоте в присутствии $FeSO_4$ при 50 °С. Краситель образуется в виде сульфата, который разлагается при разбавлении водой.

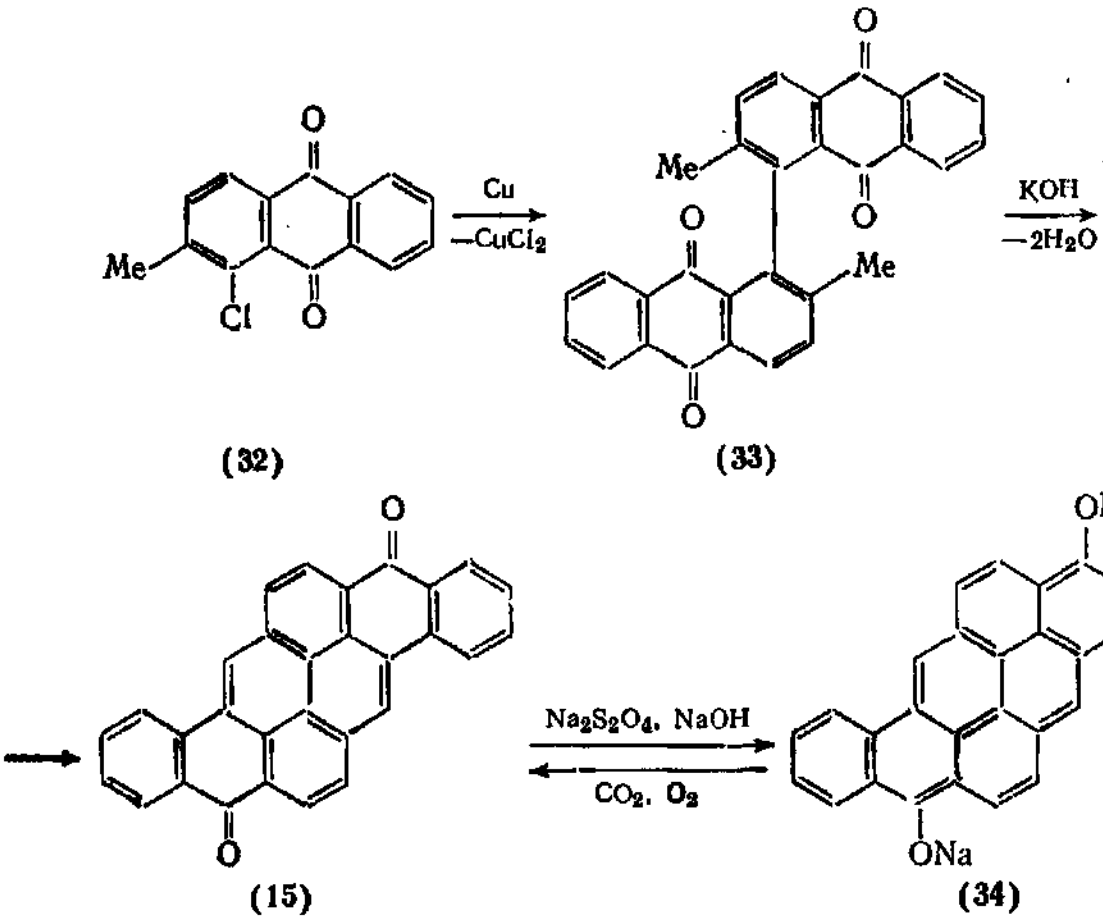
Дибромантантрон — Кубовый ярко-оранжевый КХ (31) — можно получать аналогичным способом действием брома на антантрон в олеуме в присутствии иода при 60 °С. Удобнее, однако, проводить бромирование в одну операцию с циклизацией. Для этого сухую 1,1′-бинафтилдикарбоновую-8,8′ кислоту (26) растворяют в 18%-ном олеуме при 20—30 °С, добавляют небольшое количество иода (катализатор), бром и нагревают в течение 5 ч при 50—60 °С, после чего краситель выделяют разбавлением реакционной массы водой.

Оба красителя дают окраски, обладающие высокой устойчивостью к свету (7—8 по восьмибалльной шкале), хлору (5 по пятибалльной шкале) и стирке (3—4 по пятибалльной шкале). Применяются для крашения и печатания хлопчатобумажных, вискозных и льняных тканей, а также для окрашивания бумаги. Кубовый ярко-оранжевый КХ под названием Пигмент ярко-оранжевый антрахиноновый КХ применяется для крашения пластических масс и в полиграфии.

4.3. ГРУППА ПИРАНТРОНА

Исходным продуктом для синтеза пирантрона (15) является 2-метил-1-хлорантрахинон (32), который при взаимодействии с медным порошком в *о*-дихлорбензоле в присутствии пиридина

при 150—160 °С (реакция Ульмана) образует 2,2′-диметил-1,1′-биантрахинонил (33). Дегидратацией (33) кипячением в изобутиловом спирте с КОН осуществляют циклизацию с образованием пирантрона (15).



Пирантрон восстанавливается дитионитом в щелочной среде с образованием раствора натриевой соли лейкосоединения (34) — «куба», имеющего пурпурный цвет. Пирантрон окрашивает ткани в красивый ярко-оранжевый цвет; окраски устойчивы к свету (5—6 по восьмибалльной шкале) и другим воздействиям (4—5 по пятибалльной шкале). Однако для крашения тканей Пирантрон не применяется, так как активно вовлекает окрашенное им волокно в фотохимический окислительный процесс (см. разд. 3.2), вследствие чего механическая прочность волокна при действии света очень быстро падает.

Пирантрон находит применение в качестве очень светостойкого ярко-оранжевого пигмента.

4.4. ГРУППА ДИБЕНЗАНТРОНА

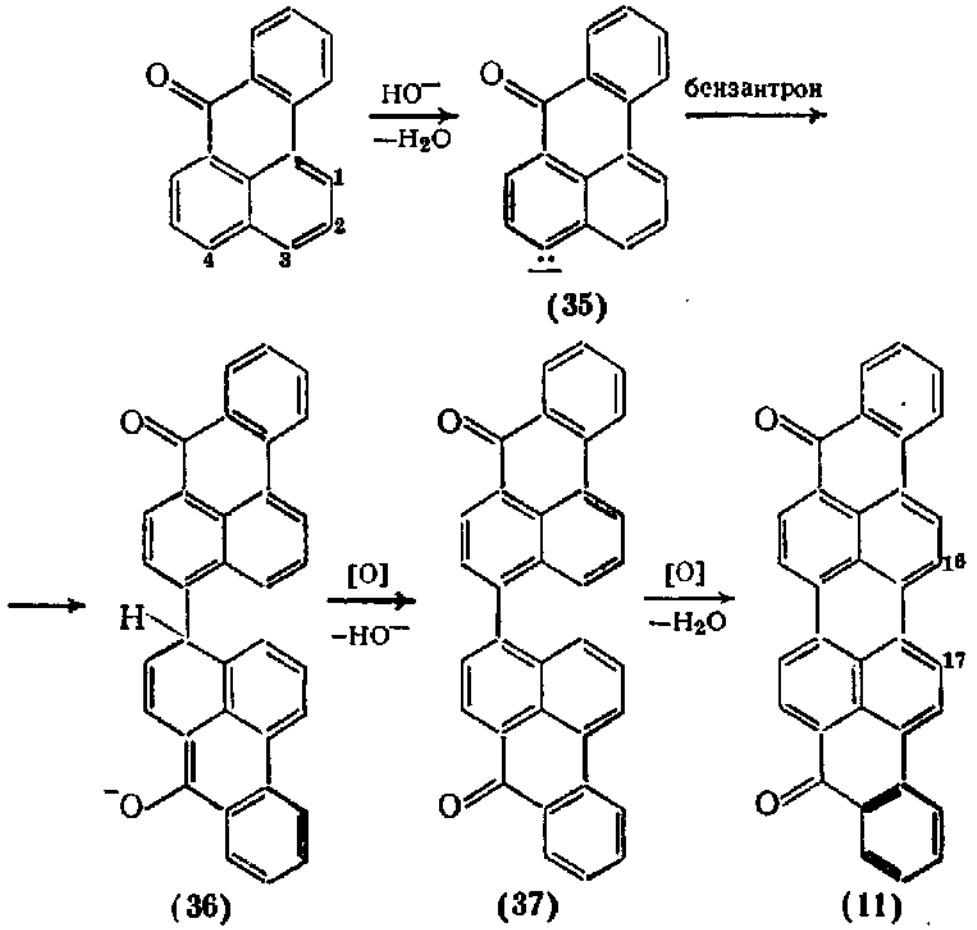
Дибензантрон (11) и изодибензантрон (14) образуются при щелочном плавлении бензантрона (8) при 170 °С в спиртовой среде, однако эти изомеры трудно разделить, поэтому для получения каждого из них применяют особые методы.

Подгруппа дибензантрона. Дибензантрон (11) — Кубовый темно-синий О, называемый также Виолантроном, в технике получают сплавлением бензантрона (8) с эквимольной смесью

KOH и NaOH в присутствии окислителя ($NaNO_2$). Применение смеси едких щелочей, плавящейся при более низкой температуре, чем каждый из компонентов (NaOH — при 328 °С, KOH — при 360 °С), позволяет проводить реакции при относительно невысоких температурах в гомогенной жидкой среде (в расплаве). Температура плавления смеси еще более понижается при добавлении даже небольших количеств воды. Кроме того, применение смеси едких щелочей позволяет использовать бо́льшую активность KOH по сравнению с NaOH в реакциях щелочного плавления при минимальном расходе этого более дорогого реагента.

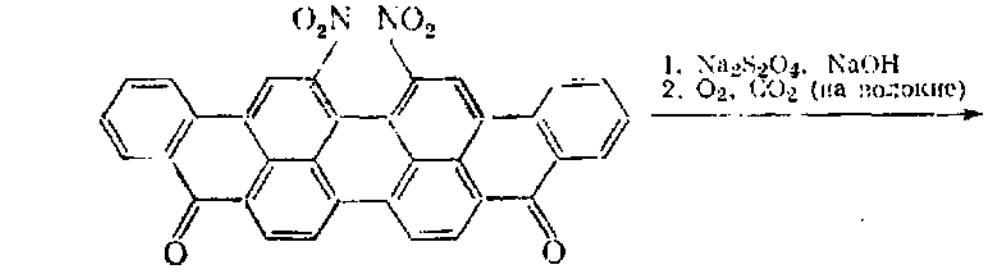
Суспензию бензантрона и $NaNO_2$ в триэтиленгликоле вносят в 72%-ный раствор смеси щелочей при 140 °С, повышают температуру до 160—170 °С и нагревают при этой температуре в течение 2—3 ч.

По-видимому, сначала от четвертого углеродного атома одной молекулы бензантрона отщепляется протон и образуется нуклеофильная частица — анион бензантронил (карбанион) (35). Нуклеофильная атака карбанионом второй молекулы бензантрона (в положение 4) приводит к образованию дигидробибензантронил-аниона (36). В результате окисления этого аниона образуется 4,4′-бибензантронил (37), окислительное дегидрирование которого приводит к Кубовому темно-синему О (11).

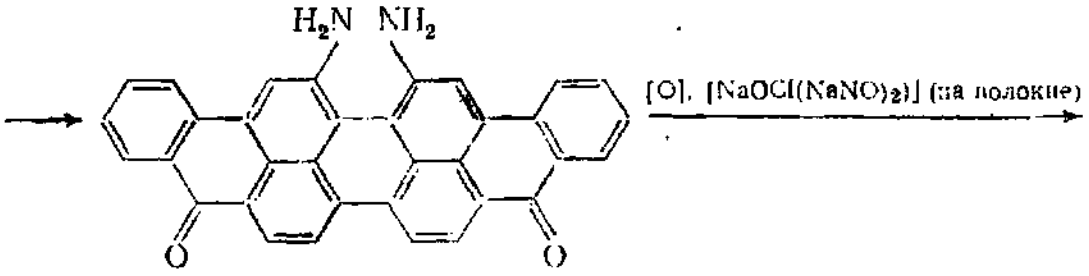


Кубовый темно-синий О окрашивает хлопок из красновато-фиолетового «куба» в сине-фиолетовый цвет. Окраски очень устойчивы к действию света, к стирке, хлору.

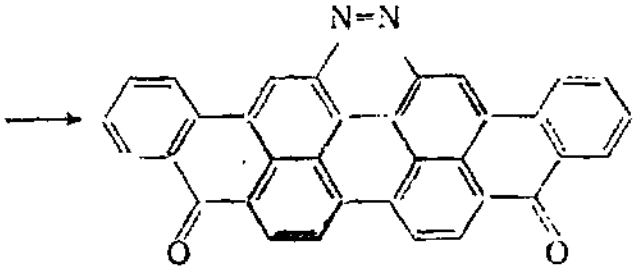
При нитровании Кубового темно-синего О в уксусной (или хлоруксусной) кислоте или нитробензоле при 20—35 °С образуется 16,17-динитродибензантрон (**38**). Восстановление его в лейкосоединение сопровождается превращением нитрогрупп в аминогруппы; образуется «куб» синевато-фиолетового цвета. После крашения и окисления на волокне остается 16,17-диаминодибензантрон (**39**), который имеет зеленую окраску (углубление цвета является результатом появления в молекуле двух сильных ЭД-заместителей). При действии на окрашенное волокно окислителей ($NaNO_2$ или NaClO) аминогруппы красителя окисляются, по-видимому, с образованием гетероциклического соединения (**40**), сообщающего волокну глубокую черную, исключительно устойчивую окраску. 16,17-Динитродибензантрон (**38**) выпускается в качестве черного красителя под названием Кубовый черный.



(**38**)



(**39**)



(**40**)

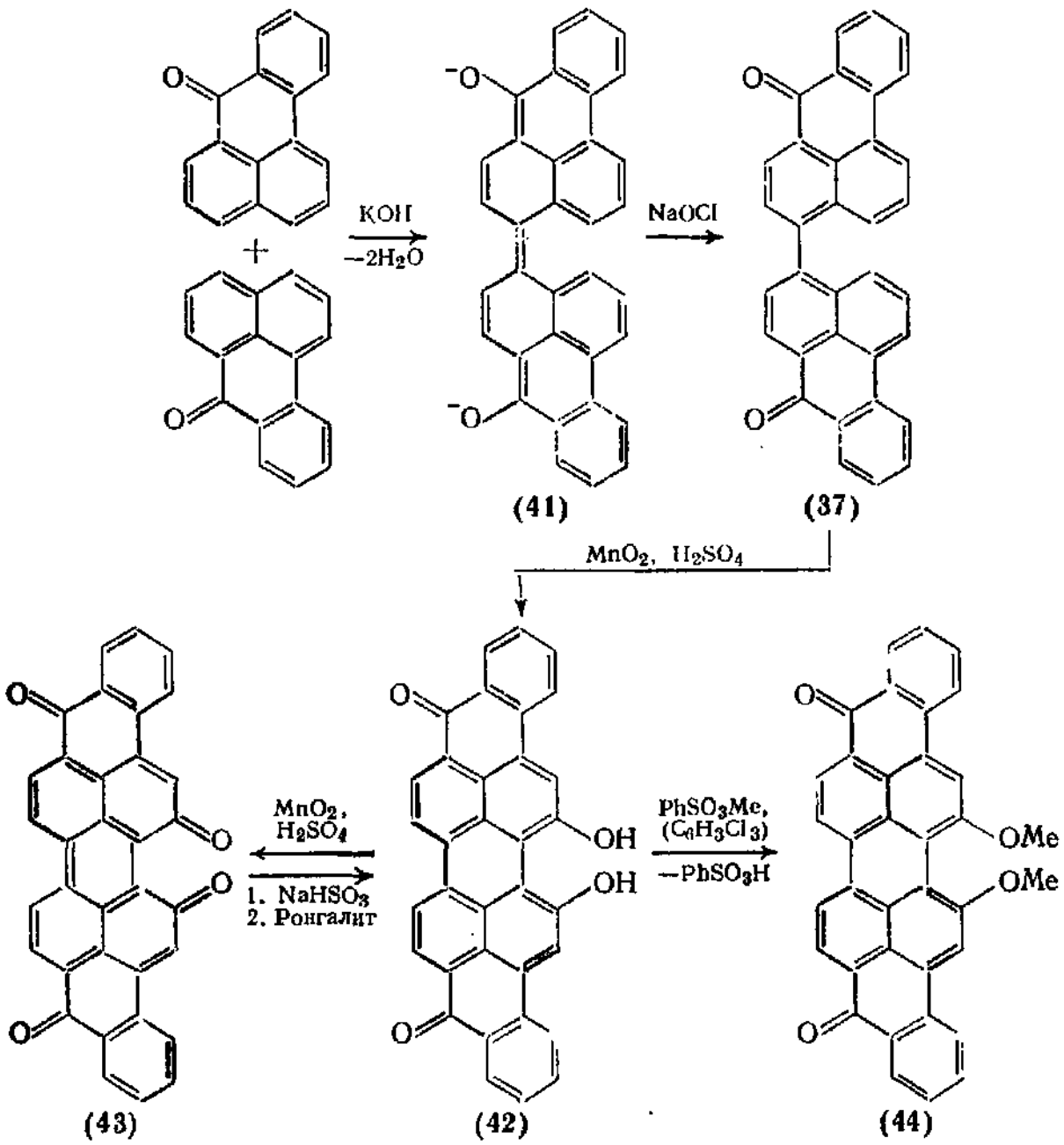
Кубовый черный — один из немногих кубовых красителей черного цвета. При восстановлении черный цвет переходит в зеленый (расщепление гетероцикла с образованием 16,17-диаминодибензантрона).

Для получения стабильных, не изменяющихся от действия окислителей и восстановителей зеленых красителей вместо аминогрупп в молекулу дибензантрона вводят иные ЭД-заместители. Гидроксигруппы также углубляют цвет до зеленого, но при-

сутствие свободных гидроксигрупп нежелательно вследствие их способности к ионизации. Алкилирование гидроксигрупп устраняет возможность их ионизации. Цвет красителя при этом повышается до голубого (электронодонорность алкоксигрупп ниже), но при нанесении на субстраты, содержащие активные атомы водорода, например на целлюлозу, окраска становится зеленой за счет участия атома кислорода алкоксигрупп в образовании водородных связей. При окрашивании субстратов, не содержащих активных атомов водорода (например, полистирола и полиакрилатов), сохраняется голубой цвет.

16,17-Дигидроксидибензантрон (42) может быть получен окислением дибензантрона (11) MnO_2 в H_2SO_4 при 25—30 °С. Удобнее, однако, применять 4,4′-бибензантронил (37), так как в этом случае превращение (37) в (11) и окисление (11) в (42) осуществляются в одну операцию. При этом и получение 4,4′-бибензантронила (37) конденсацией двух молекул бензантрона можно проводить в более мягких условиях — не сплавлением с едкой щелочью в присутствии окислителя при 160—170 °С, как в производстве Кубового темно-синего О, а нагреванием со щелочью в растворителе в отсутствие окислителя при 100—107 °С.

В производстве Кубового ярко-зеленого С (44) бензантрон нагревают с избытком КОН в изобутиловом спирте в присутствии безводного ацетата натрия при 100—107 °С; образовавшийся 4,4′-дигидробибензантронил-дианион (41) окисляют в (37) гипохлоритом при 80 °С. Изобутиловый спирт отгоняют, (37) отфильтровывают, промывают водой, высушивают при 100 °С и окисляют MnO_2 в 84%-ной H_2SO_4 при 15—35 °С. Образующийся 16,17-дигидроксидибензантрон (42) в кислоте такой концентрации нерастворим и выпадает в осадок [чем предупреждается значительное окисление его в 16,17-диоксодибензантрон (43)]; (42) отфильтровывают, очищают от минеральных примесей растворением в моногидрате H_2SO_4 и фильтрацией раствора, осаждают из раствора разбавлением водой до концентрации H_2SO_4 77% и отфильтровывают. Так как некоторое количество диоксодибензантрона (43) все же образуется, для восстановления его в (42) осадок несколько часов кипятят с раствором $NaHSO_3$, отфильтровывают, промывают, вносят в трихлорбензол и обезвоживают отгонкой воды с частью трихлорбензола (до достижения температуры реакционной массы 212—214 °С). Непрореагировавший и при этом диоксодибензантрон (43) восстанавливают в той же реакционной массе ронгалитом в присутствии безводного поташа при 212—214 °С, и, не выделяя из трихлорбензола, полученный чистый дигидроксидибензантрон (42) метилируют метиловым эфиром бензолсульфокислоты при 212—216 °С в течение 6 ч. Образовавшийся 16,17-диметоксидибензантрон (44) — Кубовый ярко-зеленый С отфильтровывают и освобождают от остатков трихлорбензола отгонкой последнего с водяным паром.



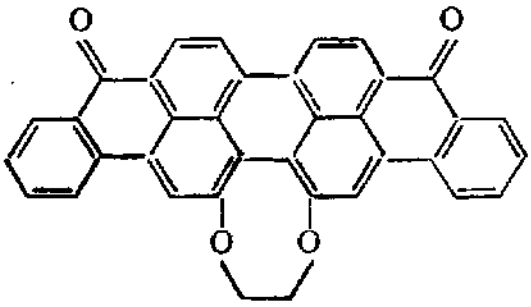
Кубовый ярко-зеленый С является одним из самых ярких и красивых зеленых красителей, широко применяется для крашения хлопка, вискозного волокна, льна, натурального шелка, а также пластических масс (полистирол, аминопласты) и резины. «Куб» — темно-синего цвета. Окраски отличаются высокой устойчивостью к свету (7—8 по восьмибалльной шкале), к стирке и хлору (4—5 по пятибалльной шкале).

Бромированием Кубового ярко-зеленого С в серной кислоте в присутствии борной кислоты при 25—30 °С получают дибромпроизводное (положение атомов брома точно не установлено), причем частично происходит деметилирование одной из метоксигрупп. Образующийся краситель выделяют обработкой реакционной массы 2%-ным раствором $NaHSO_3$ при охлаждении льдом (для удаления избытка брома). Он дает окраски несколько более желтого оттенка и выпускается под названием Кубовый ярко-зеленый Ж. Применяется для крашения

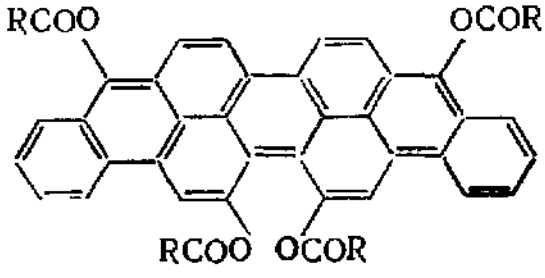
хлопка, льна и вискозного волокна (в том числе для крашения вискозы в массе); устойчивость окрасок к свету и мокрому трению высокая, но ниже, чем у Кубового ярко-зеленого С.

Кубовые ярко-зеленые С и Ж под названиями соответственно Пигменты ярко-зеленые антрахиноновые С и Ж применяются для крашения пластических масс и в полиграфии.

При взаимодействии 16,17-дигидроксидибензантрона с этиленоксидом или β-хлорэтиловым эфиром бензолсульфокислоты $PhSO_3CH_2CH_2Cl$ образуется Кубовый темно-синий 23 (**45**). Повышение окраски по сравнению с исходным красителем является, по-видимому, результатом выхода атомов кислорода эфирных групп из плоскости молекулы вследствие пространственных затруднений, создаваемых образующимся мостиком CH_2CH_2. Кубовый темно-синий 23 дает окраски, обладающие превосходной светостойкостью.



(**45**)

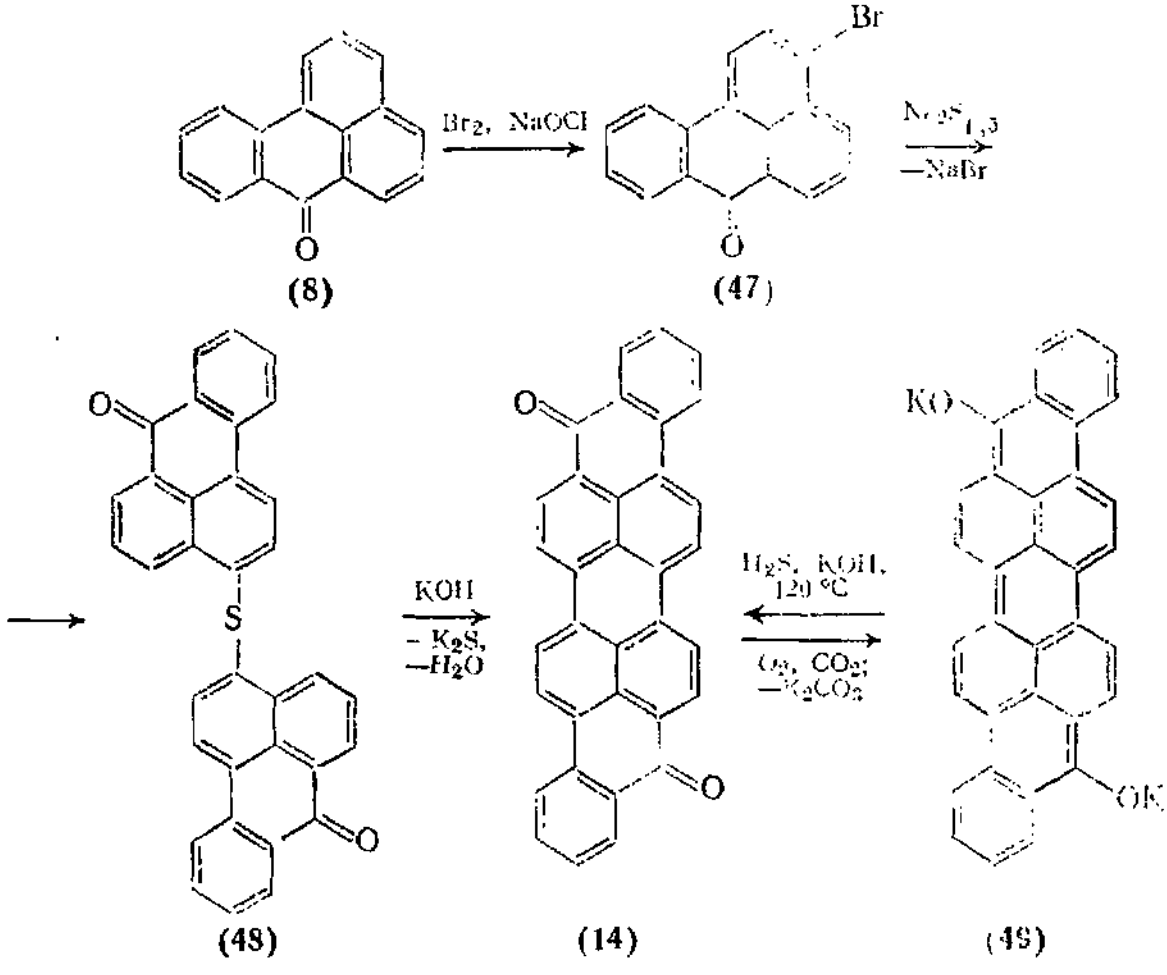


(**46**) $R = C_{17}H_{35}$

Ацилированием лейкосоединения дигидроксидибензантрона хлорангидридом стеариновой кислоты получают тетрастеароильный эфир — Дефектол (Флуорол НР) (**46**). Дефектол растворяется в алифатических углеводородах с образованием желтовато-красных растворов, отличающихся сильной желто-зеленой флуоресценцией, что используется в дефектоскопии металлов для обнаружения микротрещин. Он применяется для подкрашивания искусственных смазочных масел, сообщая им способность флуоресцировать подобно естественным нефтяным продуктам, а также для крашения полистирола и некоторых других полимерных материалов.

Подгруппа изодибензантрона. Для синтеза изодибензантрона (**14**) (называемого также изовиолантроном) в качестве исходного вещества применяют не сам бензантрон, а его монобромзамещенное, которое получают бромированием бензантрона (**8**) в водной суспензии в присутствии хлороводородной кислоты и NaClO (окислитель, снижающий расход брома) при 70 °С. Образовавшийся 3-бромбензантрон (**47**) нагревают с эквимольной смесью Na_2S и Na_2S_2 (суммарный состав $Na_2S_{1,5}$) при 135 °С и давлении 250—300 кПа в течение ~40 ч. При этом образуется 3,3′-дибензантронилсульфид (**48**), который отделяют от примесей обработкой раствором NaOH, промывают водой, сушат в вакууме при 70 °С и под-

вергают щелочному плавлению (с КОН) в среде изобутилового спирта при 125 °С в течение 2 ч. Атом серы при этом отщепляется в виде аниона S^{2-}, а атомы водорода в положениях 4,4′, связи которых с углеродом ослаблены оттягиванием электронов находящимися в *пара*-положениях карбонильными группами, отщепляются в виде протонов. В результате образуется сероводород (реагирующий с КОН : $H_2S + 2KOH \rightarrow K_2S + 2H_2O$), у углеродных атомов в положениях 3,3′ освобождаются орбитали, а в положениях 4,4′ — пары электронов. За счет этих орбиталей и электронов происходит соединение остатков бензантрона с образованием изодибензантрона (**14**), а K_2S восстанавливает (**14**) в лейкосоединение (**49**). Изобутиловый спирт отгоняют, (**49**) выделяют разбавлением смеси горячей водой и окисляют в изодибензантрон (**14**) продувкой воздуха при 95 °С.



(8) (47) (48) (14) (49)

Изодибензантрон окрашивает хлопок из синего «куба» в красновато-фиолетовый цвет, но вследствие тусклости оттенка в качестве красителя не применяется. Для повышения яркости оттенка в молекулу вводят атомы галогена; одновременно возрастает сродство красителя к волокну и увеличивается устойчивость окрасок к стирке.

Кубовый ярко-фиолетовый К представляет собой дихлоризодибензантрон (положение атомов хлора не установлено). Получают его хлорированием изодибензантрона сульфурил-

хлоридом SO_2Cl_2 в присутствии пиридина при 30 °С в течение 24 ч. В конце реакции добавляют серную кислоту и при 75 °С отгоняют избыточный сульфурилхлорид, после чего краситель выделяют разбавлением водой. «Куб» окрашен в небесно-голубой цвет. Этот краситель широко применяется для крашения хлопка, вискозного волокна и шелка. Окраски отличаются высокой устойчивостью. Под названием Пигмент ярко-фиолетовый антрахиноновый К он используется для крашения пластических масс (аминопласты, полистирол), а также в лакокрасочной и полиграфической промышленности.

Кубовый ярко-фиолетовый 2С (монобромизодибензантрон) получают бромированием изодибензантрона в серной или хлорсульфоновой кислоте в присутствии небольшого количества серы. Применяется для крашения хлопка, льна, вискозного волокна и шелка, а также резины, дает очень устойчивые окраски.

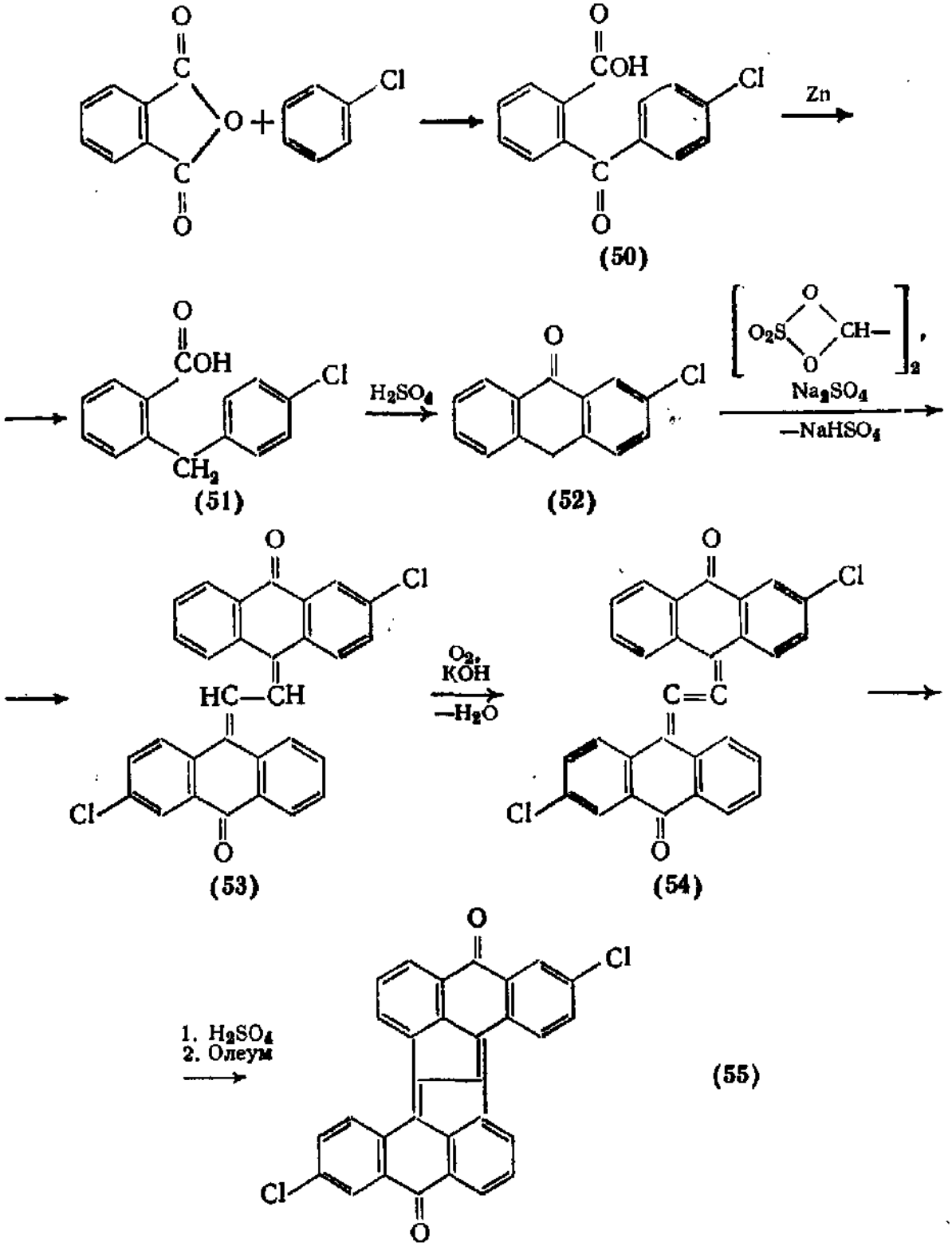
4.5. ГРУППА АЦЕДИАНТРОНА

Синтез ацедиантрона (**12**) и его производных осуществляют взаимодействием соответствующих производных антрона с глиоксалем или глиоксальсульфатом (получаемым действием олеума на тетрахлорэтан) с последующим окислением образовавшегося бис(антронилиден)этана в бис(антронилиден)этилен и циклизацией последнего.

Способ получения производных антрона зависит от положения заместителей. Если заместитель должен находиться в положении 2, то синтез удобно вести через соответствующую бензоилбензойную кислоту с восстановлением карбонильной группы в метиленовую до замыкания антрахинонового цикла. Таким путем получают, например, краситель Индантреновый красно-коричневый 2Р (**55**) из 2-хлорантрона-9 (**52**).

Сначала конденсацией фталевого ангидрида с хлорбензолом в присутствии $AlCl_3$ получают *о*-(хлорбензоил)бензойную кислоту (**50**). Восстановление ее цинковой пылью в присутствии аммиака и $CuSO_4$ приводит к *о*-(хлорбензил)бензойной кислоте (**51**), которую подвергают циклизации действием концентрированной H_2SO_4 в присутствии порошка меди при 15—25 °С в отсутствие воздуха. Образовавшийся 2-хлорантрон-9 (**52**) конденсируют с глиоксальсульфатом в хлорбензоле в течение 30 мин при 130 °С; для связывания выделяющейся серной кислоты добавляют сульфат натрия ($Na_2SO_4+H_2SO_4\longrightarrow$ $\longrightarrow 2NaHSO_4$). Образовавшийся желтый 2,2′-дихлорбис(антронилиден)этан (**53**) окисляют кислородом воздуха в спиртовом растворе едкой щелочи при 85 °С в 2,2′-дихлорбис(антронилиден)этилен (**54**) (синий). Последний сначала нагреванием с 66%-ной H_2SO_4 в присутствии сульфата натрия при 132 °С, затем взаимодействием с олеумом при 15—20 °С превращают

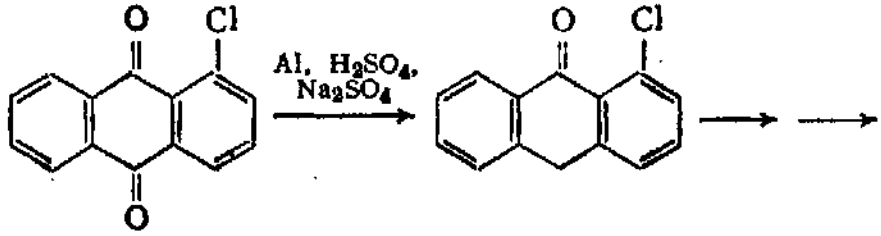
в 2,2′-дихлорацедиантрон (55) — Индантреновый красно-коричневый 2Р.



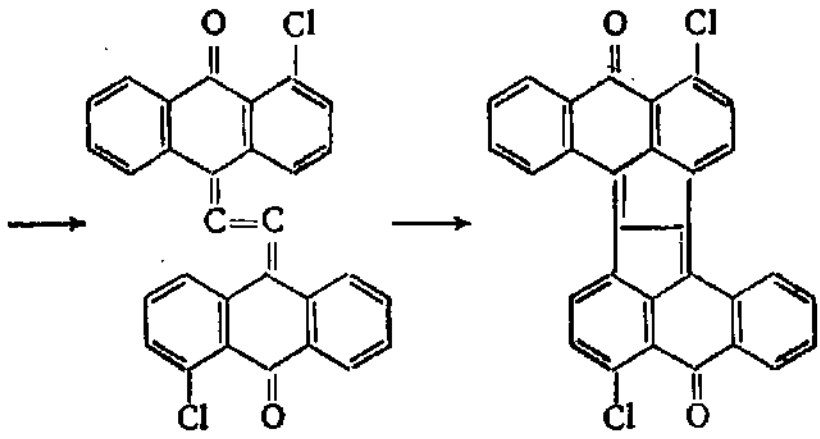
Краситель отличается очень высокой светостойкостью, применяется для крашения хлопка, вискозного волокна, льна.

Если заместитель в антроновом ядре должен находиться в положении 1, приведенный выше способ неприменим, так как конденсация с фталевым ангидридом не идет в *мета*-положение к такому заместителю, как галоген. В этом случае 1-замещенные антрона получают восстановлением 1-замещенных антрахинона, обычно действием медной стружки или по-

рошка алюминия в концентрированной H_2SO_4 при 30—40 °С. Так, 1-хлорантрон-9 (56) получают из 1-хлорантрахинона действием порошка алюминия в 95%-ной H_2SO_4 в присутствии Na_2SO_4 при 35—40 °С. Дальнейшие стадии синтеза аналогичны описанным выше, но вследствие ориентирующего влияния атомов хлора в α-положениях в образование пятичленных циклов вовлекаются атомы углерода, находящиеся в *пара*-положении к атомам хлора.



(56)



(57)

1,1′-Дихлорацедиантрон (57) также является красно-коричневым кубовым красителем, но сам по себе не используется, а служит промежуточным продуктом при синтезе других кубовых красителей (см. разд. 7.4.2).

4.6. КУБОЗОЛИ

Кубовые полициклохиноновые красители представляют большой интерес для текстильной промышленности. Многие из них относятся к числу лучших красителей среди всех известных. Однако они имеют ряд недостатков.

Во-первых, перед крашением их необходимо восстанавливать («переводить в куб»), т. е. осуществлять чисто химический процесс, не имеющий прямого отношения к текстильной технологии. Во-вторых, перевод красителей в «куб» часто весьма нелегок, так как многие кубовые красители образуют прочные кристаллические структуры, с трудом разрушающиеся при действии щелочного раствора восстановителя. В-третьих, восстановление кубовых красителей проводится в щелочной среде, что исключает возможность использования большинства из них для крашения белковых материалов.

Наконец, образующиеся лейкосоединения полициклохиноновых красителей обладают значительным сродством к целлюлозному волокну (порядка 17—25 кДж/моль). Дело в том, что сродство красителей (в том числе и лейкосоединений кубовых красителей) к целлюлозе зависит от сил межмолекулярного взаимодействия (сил Ван-дер-Ваальса) между красителем и целлюлозой и сил водородных связей, которые могут возникать между гидроксигруппами целлюлозы и красителем при наличии у него подходящих заместителей (группы OH, CO, CONH, NH_2, атомы азота и кислорода гетероциклов, атомы галогенов и т. д.). Макромолекулы целлюлозы имеют линейную, близкую к плоской, форму и для усиления межмолекулярного взаимодействия между целлюлозой и красителем необходимо, чтобы молекулы красителя обладали значительными размерами (большой молекулярной массой), линейной и плоскостной конфигурацией. Увеличению сил Ван-дер-Ваальса способствует и электромагнитное поле, возникающее в молекуле красителя вдоль цепочки сопряженных двойных связей в результате смещений подвижных электронов, которое тем значительнее, чем длиннее сопряженная цепь. Все эти условия налицо в случае лейкосоединений кубовых полициклохиноновых красителей, молекулы которых плоски и, как правило, имеют значительные линейные размеры и мощную сопряженную систему. Нежелательным же последствием высокого сродства лейкосоединений полициклохиноновых красителей к целлюлозе является то, что в момент крашения краситель закрепляется на наиболее доступных участках поверхности волокна, плохо перераспределяется по поверхности и с трудом проникает вглубь. В результате окраска получается неровной (пятнистой) и в значительной мере поверхностной, что снижает ее устойчивость к трению.

Некоторые из перечисленных недостатков могут быть устранены или ослаблены. Применение специальных поверхностно-активных веществ, облегчающих процессы смачивания и диспергирования, позволяет избежать трудностей с переводом красителей в «куб»; другие поверхностно-активные вещества, так называемые выравниватели, дают возможность получать более ровные окраски и т. д. (см. разд. 19.2). Однако многие трудности все же остаются, и это побудило искать иные пути применения кубовых красителей. Одним из них оказалось превращение кубовых красителей в кубозоли.

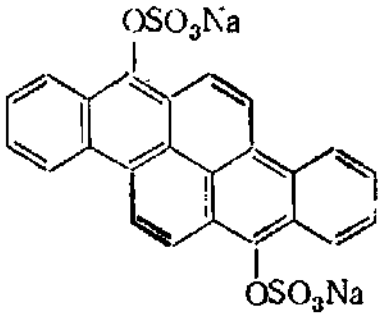
Кубозолями называют растворимые (обычно натриевые) соли кислых серокислых эфиров (бисульфатов) лейкосоединений кубовых красителей общей формулы $ROSO_3Na$. Они устойчивы к действию воздуха, не расщепляются в нейтральных, слабощелочных и слабокислых растворах при нагревании. Применение их не требует предварительного восстановления и не связано с использованием сильнощелочных ванн. Поэтому кубозолями можно окрашивать как целлюлозные, так

и белковые волокна. Белковые волокна окрашивают кубозолями из кислых ванн, целлюлозные — из нейтральных или слабощелочных. Сродство кубозолей к целлюлозе меньше, чем у исходных лейкосоединений, поэтому они более равномерно распределяются по поверхности целлюлозного волокна и легче проникают в глубь его, что позволяет получать ровные окраски, более устойчивые к трению, чем при крашении исходным кубовым красителем.

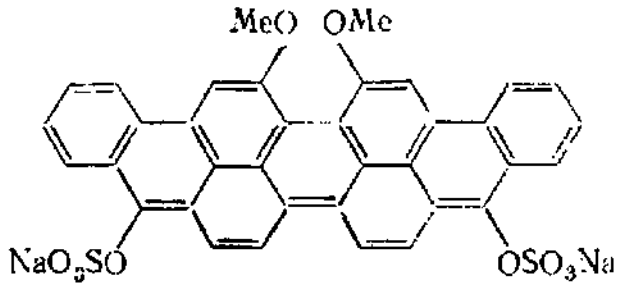
После крашения кубозоль на волокне подвергают гидролизу в присутствии слабых окислителей. Сложный эфир расщепляется, и освободившееся лейкосоединение окисляется в краситель. Гидролиз осуществляют в слабокислой среде; в качестве окислителей обычно применяют $NaNO_2$ или $FeCl_3$:



В названиях кубозолей слово «кубозоль» заменяет слово «кубовый» в названии исходного красителя; например, Кубозоль золотисто-желтый ЖХ (58) — производное Кубового золотисто-желтого ЖХ. Кубозоль ярко-зеленый С (59) — производное Кубового ярко-зеленого С.



(58)



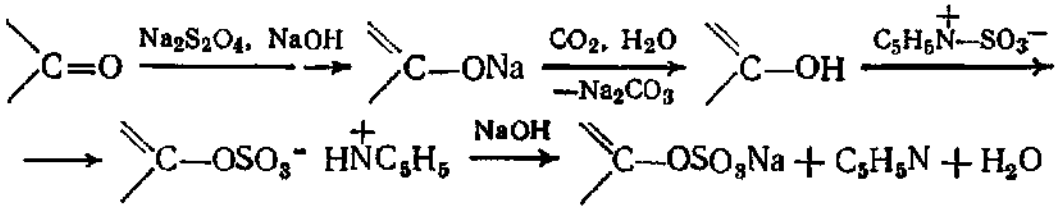
(59)

Существуют два основных технических способа производства кубозолей — двухстадийный и одностадийный. По двухстадийному способу восстановление красителя в лейкосоединение и этерификация последнего осуществляются раздельно, в две технологические стадии производства, по одностадийному — в одну.

По *двухстадийному способу* кубовый краситель восстанавливают в лейкосоединение, которое далее этерифицируют хлорсульфоновой кислотой. Восстановление ведут водородом в присутствии катализатора (никель) или дитионитом натрия в водно-щелочной среде. Поскольку реакцию с хлорсульфоновой кислотой необходимо вести в безводной среде, во втором случае лейкосоединение выделяют из водно-щелочного раствора («куба») обработкой диоксидом углерода, отфильтровывают и высушивают. Вследствие легкой окисляемости лейкосоединений фильтрование и сушку проводят в атмосфере азота или диоксида углерода.

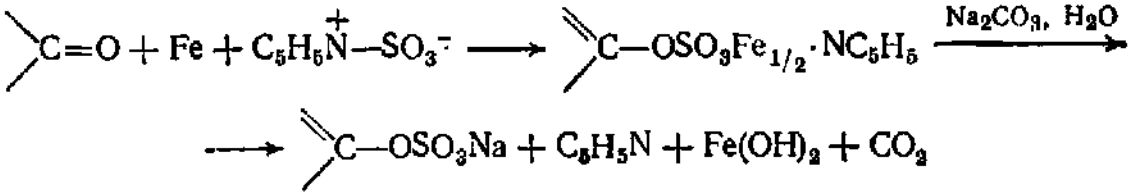
Сухое лейкосоединение обрабатывают хлорсульфоновой кислотой в присутствии пиридина при 50—60 °С. Образую-

щийся при этом пиридинийсульфотриоксид $C_5H_5N^+—SO_3^-$ этерифицирует лейкосоединение, после чего образующуюся пиридиниевую соль бисульфата лейкосоединения действием щелочи переводят в кубозоль (натриевую соль):



Необходимость выделения и сушки лейкосоединений является существенным недостатком двухстадийного способа. Кроме того, этот способ неприменим к кубовым красителям, лейкосоединения которых очень хорошо растворимы в воде или малоустойчивы.

По *одностадийному способу* кубовые красители восстанавливают в среде пиридина действием железа (электролитически восстановленное, порошок железа, чугунная пыль), реже — меди или цинка, в присутствии олеума или хлорсульфоновой кислоты при 40—60 °С. Олеум и хлорсульфоновая кислота участвуют в восстановлении красителя и одновременно реагируют с пиридином, давая этерифицирующий агент — пиридинийсульфотриоксид. Образующееся лейкосоединение сразу реагирует с этерифицирующим агентом; при этом получается бисульфат лейкосоединения в виде соли того металла, какой применялся для восстановления; эта соль обычно содержит координационно связанный с атомом металла пиридин. При обработке содой эта соль эфира переходит в растворимую натриевую соль — кубозоль. После отгонки пиридина с водяным паром кубозоль выделяют высаливанием.



К недостаткам кубозолей относятся их более высокая стоимость, а также меньшая светостойкость окрасок по сравнению с исходными кубовыми красителями. Понижение светостойкости, по-видимому, является следствием того, что при крашении кубозолями на волокне образуются менее крупные агрегаты молекул красителей, чем при обычном кубовом крашении, а это всегда связано с увеличением способности красителя разрушаться под действием света.

4.7. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИЦИКЛОХИНОНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Производство полициклохиноновых красителей связано с использованием и получением ряда токсичных (цианид натрия, нитросоединения, хлорпроизводные бензола, бензантрон,

пиридин), потенциально канцерогенных (дибензопиренхинон и другие многоядерные соединения), огне- и взрывоопасных (спирты, нитросоединения) веществ, а также концентрированных кислот, щелочей, хлора, брома и др.

Необходимо тщательно следить за тем, чтобы эти вещества не попадали на тело и одежду работающих (использование спецодежды, защитных очков, шлемов-масок, перчаток), а также не допускать накопления этих веществ в атмосфере помещения, на полах, стенах и т. д. Везде, где это допускает технологический процесс, аппараты должны быть герметизированы, а в остальных случаях снабжены эффективно действующей локальной вытяжной вентиляцией. Работа с летучими и пылящими веществами должна проводиться в противогазах соответствующих марок.

Все операции с цианидом натрия (хранение, отвешивание, загрузка и т. п.) должны осуществляться очень ограниченным кругом специально обученных лиц. Необходимо иметь в виду, что при подкислении растворов NaCN образуется легколетучий, чрезвычайно ядовитый и огнеопасный цианистый водород, предельно допустимая концентрация которого в рабочей зоне производственных помещений составляет 0,3 мг/м^3; область воспламенения 5,6—40% (об.). Во время загрузки цианида натрия лицам, не участвующим в этой работе, нельзя находиться не только в помещении, где установлен соответствующий аппарат, но и во всех выше расположенных этажах цеха.

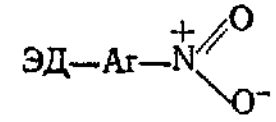
При работе с $AlCl_3$ следует иметь в виду, что от следов влаги он разлагается с выделением HCl, раздражающего слизистые оболочки, а при действии большего количества воды разлагается со взрывом.

Применяемый в производстве некоторых красителей нитрит натрия чрезвычайно ядовит, что надо учитывать при организации работы с ним.

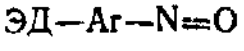
Глава 5

НИТРО- И НИТРОЗОКРАСИТЕЛИ

Хромофорные системы нитрокрасителей (1) и нитрозокрасителей (2) характеризуются наличием замкнутой (ароматической) цепочки сопряженных двойных связей с присоединенными к ней электронодонорным заместителем и нитро- или нитрозогруппой в качестве электроноакцепторного заместителя.



(1)



(2)

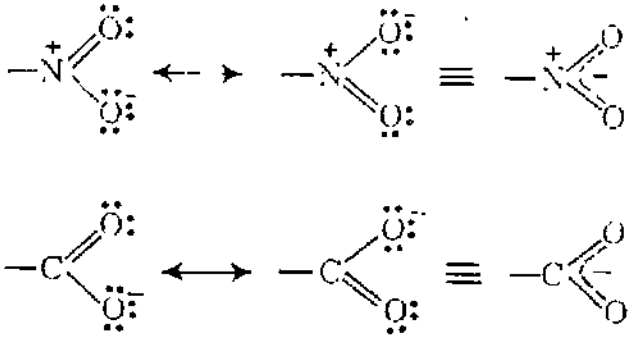
Нитро- и нитрозогруппы являются гетероаналогами карбонильной группы, что проявляется в их электроноакцепторных свойствах и обусловливает структурное сходство этих красителей с полициклохиноновыми.



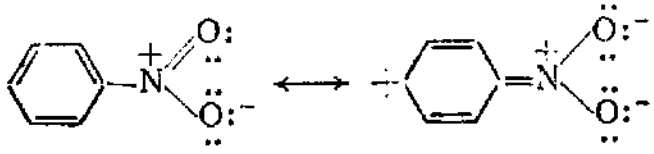
В то же время различия в электроотрицательностях атомов C, N и O и в поляризуемости связей C=O, N=O и C=N, а также то, что в полициклических хинонах атом углерода группы CO входит непосредственно в циклическую сопряженную систему, тогда как атомы азота групп NO_2 и NO лишь подключены к такой системе, а сами в нее не входят, обусловливают различия во влиянии карбонильной группы и ее гетероаналогов на распределение π-электронной плотности в молекулах.

5.1. НИТРОКРАСИТЕЛИ

Связи между атомами N и O и заряды на атомах O в группе NO_2 полностью выравнены, и группа NO_2 является аналогом не столько карбонильной группы, сколько карбоксилат-аниона, который не проявляет свойств карбонильных соединений.



Однако в ароматических нитросоединениях (3) возможно сильное взаимодействие нитрогруппы с π-электронами кольца — перенос заряда, приводящий к образованию хиноидных структур, в которых имеется полная аналогия между группой $C=N^+$ (также являющейся гетероаналогом карбонильной группы) нитросоединений и группой C=O полициклических хинонов (циклической карбонильной группой):



(3)

При этом за счет большей поляризуемости связи $C=N^+$, по сравнению со связью C=O, введение группы NO_2 в арома-

тическое ядро оказывает более сильное влияние на распределение электронной плотности в нем, чем введение нециклической карбонильной группы (например, группа NO_2 увеличивает активность *пара*-положения ароматических соединений в реакциях нуклеофильного замещения в 10^5–10^{10} раз, тогда как группа $COCH_3$ — только в 10^3 раз).

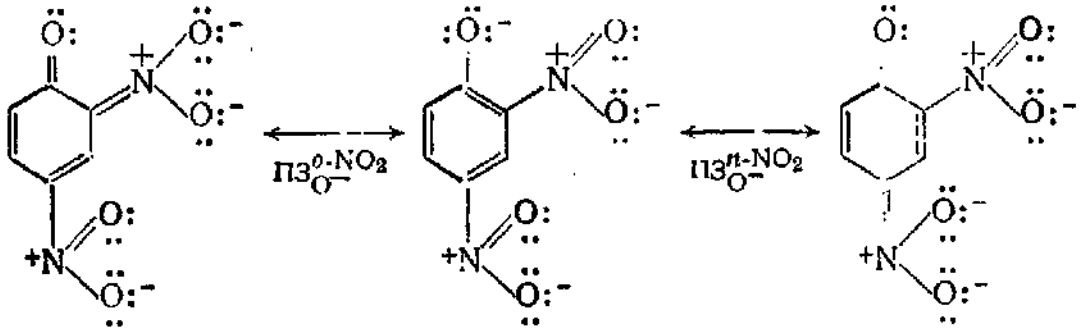
В зависимости от природы ЭД-заместителя нитрокрасители подразделяются на нитрофенолы (нитронафтолы) и ароматические нитроамины.

5.1.1. НИТРОФЕНОЛЫ, НИТРОНАФТОЛЫ

Введение нитрогруппы в любое положение молекулы фенола приводит к значительному сдвигу максимума поглощения в сторону более длинных волн, причем смещение в длинноволновую область усиливается при ионизации молекул (превращении в феноксид-ионы):

	$\lambda_{макс}$, нм		$\lambda_{макс}$, нм
C_6H_5OH	275	$C_6H_5O^-$	289
o-$O_2NC_6H_4OH$	350	o-$O_2NC_6H_4O^-$	416
$м$-$O_2NC_6H_4OH$	333	$м$-$O_2NC_6H_4O^-$	385
n-$O_2NC_6H_4OH$	315	n-$O_2NC_6H_4O^-$	400

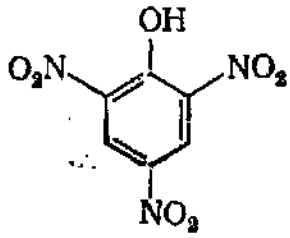
Длинноволновые полосы поглощения нитрокрасителей (от которых зависит их цвет) являются полосами переноса заряда (ПЗ) (см. разд. 1.8). Поскольку в переносе заряда одновременно может участвовать только одна нитрогруппа, введение второй, третьей и т. д. нитрогрупп не оказывает существенного влияния на цвет нитрокрасителей. Так, у 2,4-динитрофеноксида (4) длинноволновый $\lambda_{макс}$ 398 нм, у 2,4,6-тринитрофеноксида (пикрата) он равен 395 нм, эти значения очень мало отличаются от $\lambda_{макс}$ *о*- и *п*-нитрофеноксидов (416 и 400 нм); все эти соединения имеют желтую окраску.



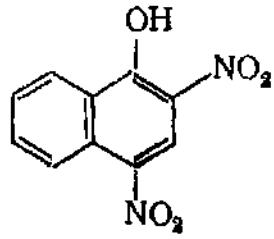
$\lambda_{макс}$ 398 нм, $\varepsilon_{макс}$ 15 400 **(4)** $\lambda_{макс}$ 360 нм, $\varepsilon_{макс}$ 17 900

Нитрофенолы обладают свойствами кислотных красителей и ранее использовались для крашения шерсти, шелка, кожи, а нерастворимые производные некоторых нитрофенолов (лаки) находили применение в полиграфии. Достоинством нитрофенолов является красивый, чистый желтый цвет, недостатком — малая светостойкость окрасок.

Старейшими нитрокрасителями являются пикриновая кислота — 2,4,6-тринитрофенол (5) и Желтый Марциуса — 2,4-динитронафтол-1 (1-гидрокси-2,4-динитронафталин) (6). Применение пикриновой кислоты для окрашивания шелка в чистый желтый цвет было начато еще в конце XVIII в. В настоящее время она не применяется в качестве красителя вследствие низкой устойчивости окрасок к свету, мокрым обработкам и теплу (легко возгоняется). Теми же недостатками и, кроме того, малой растворимостью отличается Желтый Марциуса, также полностью утративший значение в качестве красителя.

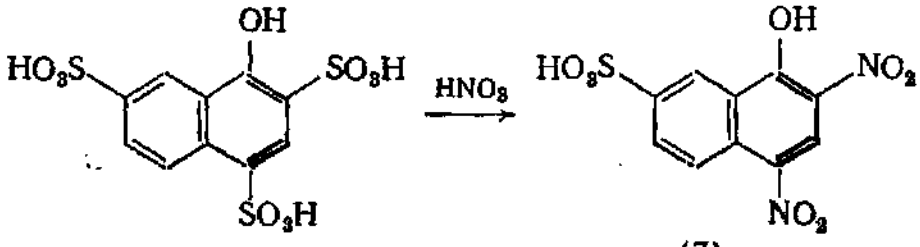


(5)



(6)

Введение в молекулу нитрокрасителя сульфогруппы сообщает ему растворимость в водных средах, делает нелетучим и повышает прочность связи с белковыми веществами шерсти и шелка, увеличивая тем самым стойкость к мокрым обработкам. Такими свойствами обладает Нафтоловый желтый (7), который получали из 4-гидроксинафталин-1,3,6-трисульфокислоты действием разбавленной азотной кислоты при 50 °С (интересный случай вытеснения сульфогрупп нитрогруппами). В настоящее время и Нафтоловый желтый почти утратил свое значение.



(7)

Некоторые нитрофенолы, в частности пикриновая кислота, находят применение в качестве взрывчатых веществ.

5.1.2. АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРОАМИНЫ

Аминогруппа — более сильный ЭД-заместитель, чем гидроксигруппа, поэтому ароматические нитроамины имеют более глубокую окраску, чем соответствующие нитрофенолы; $\lambda_{макс}$ сдвинут в сторону более длинных волн:

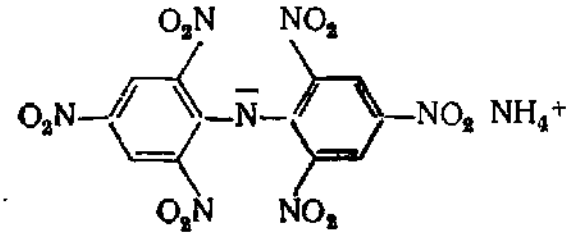
	$\lambda_{макс}$, нм		$\lambda_{макс}$, нм
$C_6H_5NO_2$	282	*м*-$O_2NC_6H_4NH_2$	345
п-$O_2NC_6H_4NH_2$	318	*о*-$O_2NC_6H_4NH_2$	380

Алкилирование аминогруппы, усиливая ее электронодонорность, значительно смещает максимум поглощения нитроаминов в сторону более длинных волн; например, у *п*-нитро-N,N-

диметиланилина $\lambda_{макс}$ 388 нм (смещение на 70 нм по сравнению с *п*-нитроанилином). Арилирование аминогруппы еще более усиливает ее электронодонорные свойства и настолько смещает поглощение в длинноволновую область, что производные нитродифениламинов могут применяться в качестве красителей.

Как и в случае нитрофенолов, введение новых нитрогрупп в молекулы нитроаминов не вызывает настолько значительного сдвига максимума поглощения в длинноволновую область спектра, чтобы цвет стал более глубоким. Однако интенсивность поглощения при этом заметно возрастает. Поэтому бо́льшая часть нитроаминов, применяемых в качестве красителей, содержит несколько нитрогрупп.

Старейший представитель красителей данной группы Ауранция (8) является аммониевой солью гексанитродифениламина. Наличие трех электроноакцепторных заместителей в каждом бензольном ядре, связанном с иминогруппой, настолько ослабляет связь протона с центральным атомом азота, что гексанитродифениламин проявляет свойства довольно сильной кислоты. В настоящее время Ауранция — желтый кислотный краситель — не используется как краситель, так как раздражает кожу; применяется в качестве взрывчатого вещества (детонатор).

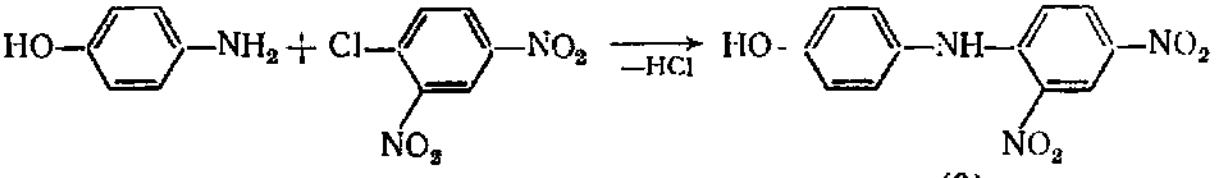


(8)

Общий метод получения ароматических нитроаминов основан на реакции активированного нуклеофильного замещения — взаимодействия ароматических аминов с ароматическими динитрохлор- или нитрохлорсульфопроизводными, у которых нитро- и сульфогруппы находятся в *орто-* и *пара*-положениях к атому хлора. Реакцию обычно проводят в водной среде при 70—150 °С (если требуется, в автоклаве) в присутствии веществ, связывающих образующийся хлористый водород (мел, сода, оксид магния и т. д.). В ряде случаев в качестве катализатора применяют медь и ее соединения. Аппарат должен быть защищен от корродирующего действия хлороводородной кислоты (эмаль или кислотоупорная плитка).

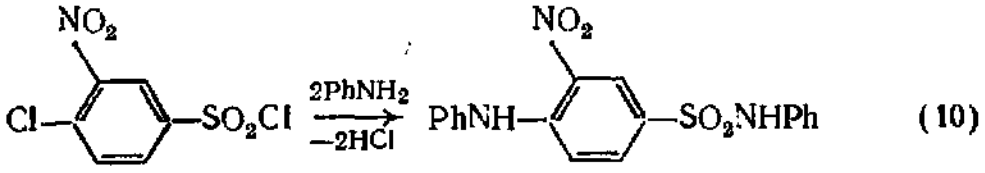
Нитроамины являются более светостойкими красителями, чем нитрофенолы, но обладают менее чистым желтым оттенком. Красители, не содержащие сульфо- и карбоксильных групп, применяются в качестве дисперсных красителей для окрашивания ацетатного и полиамидных волокон по суспензионному способу и для крашения пластических масс. Нитроамины с сульфо- или карбоксильной группами являются кислотными красителями.

Дисперсный желтый прочный 2К (**9**) получают взаимодействием динитрохлорбензола с *п*-аминофенолом в водной среде в присутствии $NaHSO_3$ (для предохранения *п*-аминофенола от окисления) и мела при 80 °С в течение 4 ч; отфильтрованный и промытый краситель сушат при 50 °С.

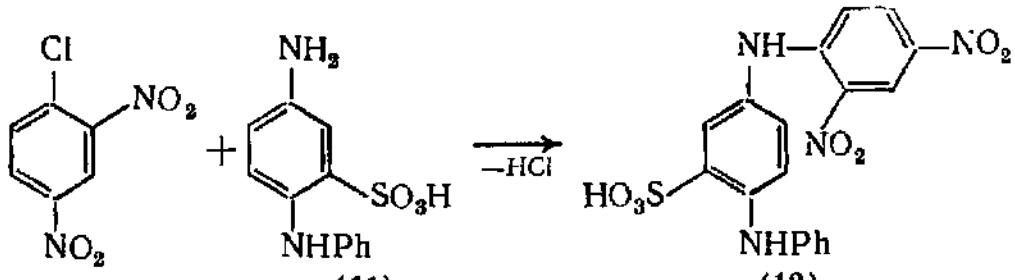


(**9**)

К числу специальных дисперсных красителей для полиэфирных волокон (см. разд. 3.4) относится **Дисперсный желтый ПЭ** (**10**), который получают взаимодействием 3-нитро-4-хлорбензол-1-сульфонилхлорида с анилином. Пригодный для крашения шерсти, шелка, синтетических полиамидов и кожи кислотный краситель Антралан желтый РРТ (**12**) получают реакцией 5-амино-2-фениламинобензол-1-сульфокислоты (фенилпараминовой кислоты) (**11**) с 2,4-динитро-1-хлорбензолом.

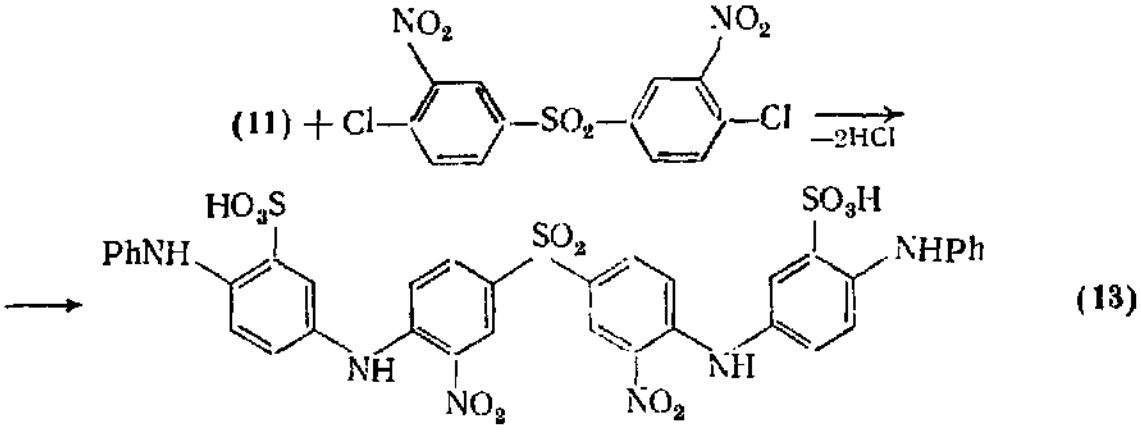


(**10**)



(**11**) (**12**)

Накопление ариламиногрупп в молекулах нитрокрасителей приводит к уширению полосы поглощения и переходу окраски от чисто-желтой к желто-коричневой. Так, при взаимодействии кислоты (**11**) с 3,3′-динитро-4,4′-дихлордифенилсульфоном образуется краситель Кислотный коричневый 13 (**13**). Он образует на шерсти ровные окраски, устойчивые к мокрым обработкам и валке.



(**13**)

Способность давать ровные окраски, или *ровняющая способность* (иначе, *эгализация*, или *эгализирующая способность*), имеет очень большое значение для кислотных красителей. Зависит она главным образом от сродства красителей к волокну и их растворимости. Чем больше сродство, тем быстрее краситель в момент крашения связывается с волокном, не успевая равномерно распределиться по всей его поверхности. Повышенная растворимость, напротив, облегчает последующее перераспределение красителя по всем участкам поверхности. Так как красители, обладающие высоким сродством к волокну, дают окраски более устойчивые к мокрым обработкам, в настоящее время применяют специальные вспомогательные вещества — выравниватели, позволяющие производить ровное окрашивание красителями с плохой ровняющей способностью.

Устойчивость к валке имеет особое значение для кислотных красителей, применяемых для окрашивания шерсти. Процессу валки (или свойлачивания) подвергаются как шерстяные волокна (производство фетра, войлока, валяной обуви), так и шерстяные ткани (производство сукон). Целью валки в суконовальном производстве является уплотнение ткани, при котором ее линейные размеры уменьшаются и на поверхности создается сплошной застил (характерный для суконных материалов), почти полностью скрывающий рисунок переплетающихся нитей. Валка повышает механическую прочность и снижает теплопроводность тканей. В основе свойлачивания лежит физико-химический процесс изменения формы белковых молекул шерсти (кератина), происходящий при обработке слабощелочными растворами (например, растворами мыла) при умеренных температурах в условиях механического воздействия (сдавливание между валами и т. д.). При валке окрашенных шерстяных тканей краситель должен быть устойчив к условиям щелочной обработки, а при свойлачивании окрашенных и неокрашенных волокон не должен переходить на неокрашенные. Эти требования и выражаются понятием устойчивость к валке.

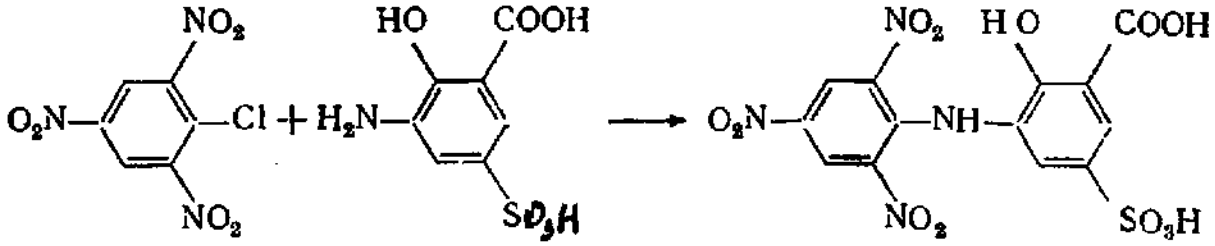
Устойчивость к валке является более жестким требованием, чем устойчивость к мокрым обработкам (стирке); не всякий краситель, устойчивый к стирке, дает окраски, выдерживающие процесс валки. Устойчивость к мокрым обработкам и к валке зависит (в тех случаях, когда краситель не разрушается от действия воды и щелочей) от сродства красителей к волокну, его растворимости и кинетической подвижности его частиц. Чем выше растворимость, тем легче краситель вымывается с волокна и переходит с окрашенных волокон на неокрашенные. Чем больше сродство к волокну и менее кинетически подвижны частицы красителя, тем труднее они перемещаются с одних участков волокна на другие или с волокна в водно-щелочной раствор.

Растворимость и подвижность частиц зависят главным образом от числа кислотных групп (в основном, сульфогрупп) и размеров молекул (молекулярной массы). Увеличение числа сульфогрупп обычно сопровождается повышением растворимости и ухудшением устойчивости окрасок к валке и к мокрым обработкам; уменьшение растворимости и увеличение молекулярной массы оказывают противоположное действие.

Таким образом, факторы, обусловливающие высокую устойчивость к валке, прямо противоположны тем, от которых зависит хорошая ровняющая способность; эта способность понижается с увеличением сродства красителей к волокну, уменьшением растворимости и подвижности его частиц.

В красителе (13) сочетаются оба эти свойства. Две сульфогруппы при довольно большой молекулярной массе делают краситель достаточно растворимым, чтобы обеспечить хорошее распределение по всей поверхности ткани, но не настолько растворимым, чтобы облегчить его вымывание с волокна. В молекуле красителя присутствует также сульфонильная группа SO_2, которая способна к специфическому взаимодействию с кератином шерсти, что повышает сродство к нему и тем самым заметно увеличивает устойчивость окрасок к валке и вообще к мокрым обработкам.

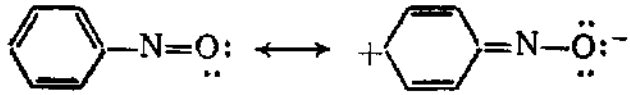
Интересным кислотным нитрокрасителем для кожи является Вогеналь коричневый П2Г (14), образующийся при взаимодействии тринитрохлорбензола с 3-амино-2-гидрокси-5-сульфобензойной кислотой. Большое число заместителей, способных участвовать в различных электронных переходах, приводит к уширению суммарной полосы поглощения, что и обусловливает коричневый цвет этого красителя.



(14)

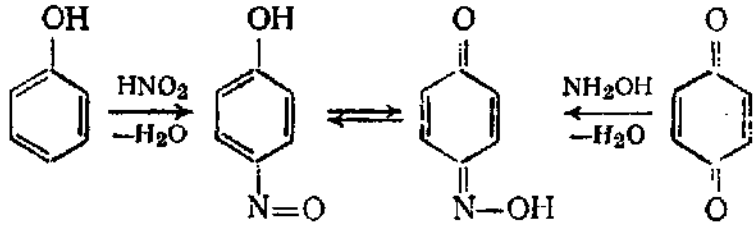
5.2. НИТРОЗОКРАСИТЕЛИ

Нитрозогруппа в ароматических нитрозосоединениях (15) подобно нитрогруппе способна взаимодействовать с π-электронами кольца с образованием хиноидных структур; в этом проявляется структурная аналогия ароматических нитрозосоединений с полициклохиноновыми красителями.



(15)

По этой же причине нитрозокрасители, из которых практическое значение имеют лишь нитрозофенолы (16) и нитрозонафтолы, существуют в двух таутомерных формах — нитрозо- (16а) и хиноноксимной (16б). Это следует, в частности, из того, что они могут быть получены как нитрозированием фенолов, так и взаимодействием хинонов с гидроксиламином:

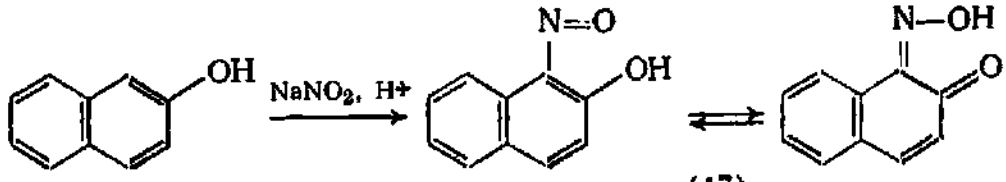


(16а) (16б)

Изучение спектров поглощения растворов нитрозофенолов и нитрозонафтолов показало, что для *п*-нитрозофенола, 1-нитрозонафтола-2 и 2-нитрозонафтола-1 преобладающей является хиноноксимная форма, для 4-нитрозонафтола-1 — нитрозоформа.

Окраски нитрозофенолов неглубоки, мало интересны по оттенкам (от желтых до коричневато-желтых) и отличаются низкой устойчивостью. Поэтому сами по себе нитрозофенолы в качестве красителей не используются. Применение находят внутрикомплексные соединения *о*-нитрозофенолов (нитрозонафтолов) с металлами, отличающиеся глубоким цветом и высокой светостойкостью. Практическое значение в настоящее время имеют нитрозопроизводные β-нафтола (нафтола-2) и его замещенных.

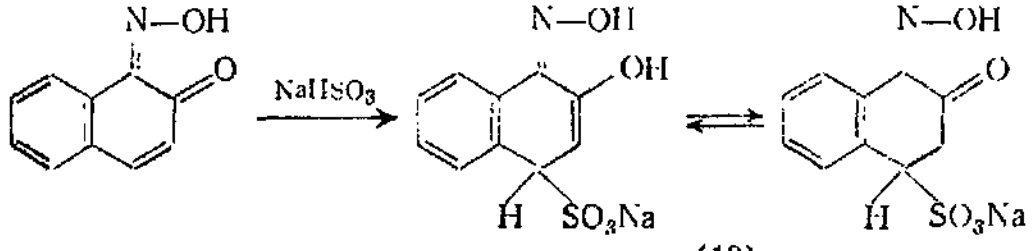
Для нитрозирования β-нафтола его тонкую суспензию смешивают с водным раствором $NaNO_2$ и при 0 °С медленно подкисляют серной кислотой. Необходимую суспензию β-нафтола получают действием разбавленной серной кислоты на водный раствор нафтолята натрия в присутствии диспергатора НФ, обеспечивающего получение и сохранение высокой степени дисперсности суспензии.



(17)

1-Нитрозо-β-нафтол (1-нитрозонафтол-2) (17) представляет собой нерастворимое вещество зеленовато-желтого цвета. Применяется в виде растворимого бисульфитного производного (18), образующегося при действии раствора бисульфита натрия в слабокислой среде (pH 6) при комнатной температуре (18 °С). Бисульфитное производное выделяют высаливанием и сушат при 40—60 °С. Оно чрезвычайно легко, уже при действии слабой щелочи, распадается с образованием исходного

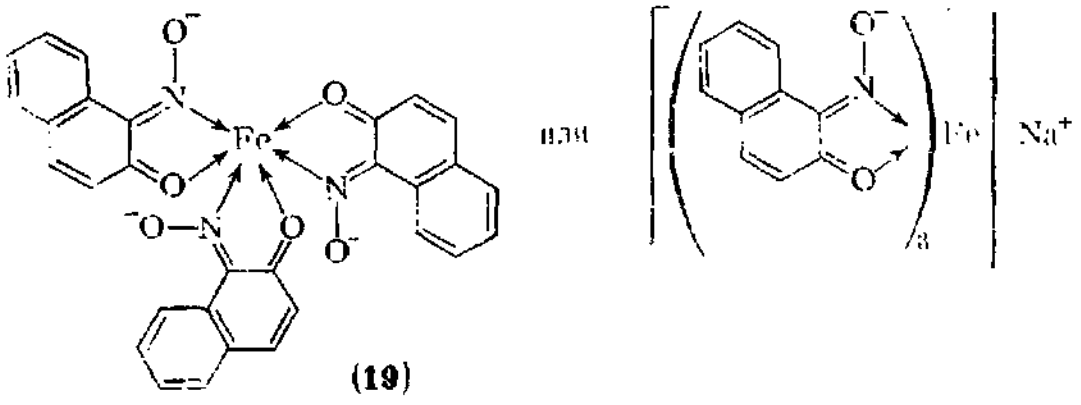
нитрозонафтола. Если при этом присутствуют соли металлов, то мгновенно образуется внутрикомплексное соединение: зеленое — с соединениями железа, оливковое — с соединениями хрома, красно-коричневое — с соединениями кобальта, желтое — в случае соединений никеля и цинка. Во время второй мировой войны для маскировочных целей производилось крашение бисульфитным производным нитрозо-β-нафтола тканей, обработанных в разных местах солями различных металлов.



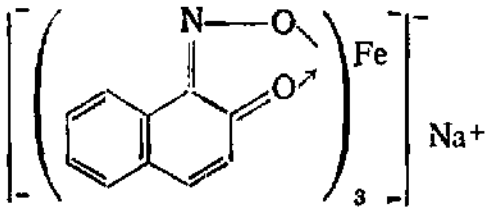
(18)

Бисульфитное производное нитрозо-β-нафтола выпускалось под названием Протравной зеленый Бс и использовалось для крашения и печатания хлопка: в первом случае ткань предварительно обрабатывали солями Fe^{2+}, во втором — такие соли вводили в печатную краску. Образующееся на волокне внутрикомплексное соединение нитрозо-β-нафтола с железом имеет красивый темно-зеленый цвет; окраска отличается высокой светостойкостью. В настоящее время Протравной зеленый Бс практически утратил свое значение в качестве красителя и применяется лишь в качестве промежуточного продукта в производстве очень ценного Пигмента зеленого — готового внутрикомплексного соединения нитрозо-β-нафтола с железом.

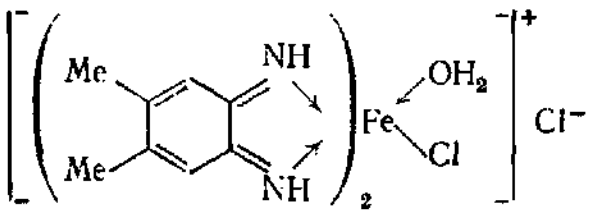
Ионы Fe^{2+} (координационное число 6) могут образовывать различные комплексы: катионные, например $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ $2Cl^-$, нейтральные, например $[Fe(H_2O)_4Cl_2]$, и анионные, например $[Fe(CN)_6]^{4-}$ $4K^+$. В комплексообразовании с железом участвуют три молекулы нитрозо-β-нафтола; образующееся внутрикомплексное соединение состава 1 : 3 (один атом металла на три молекулы красителя) — Пигмент зеленый (**19**) — относится к анионному типу. До недавнего времени Пигменту зеленому приписывалась структура (**20**) с шестичленным хелатным циклом.



(19)



(20)



(21)

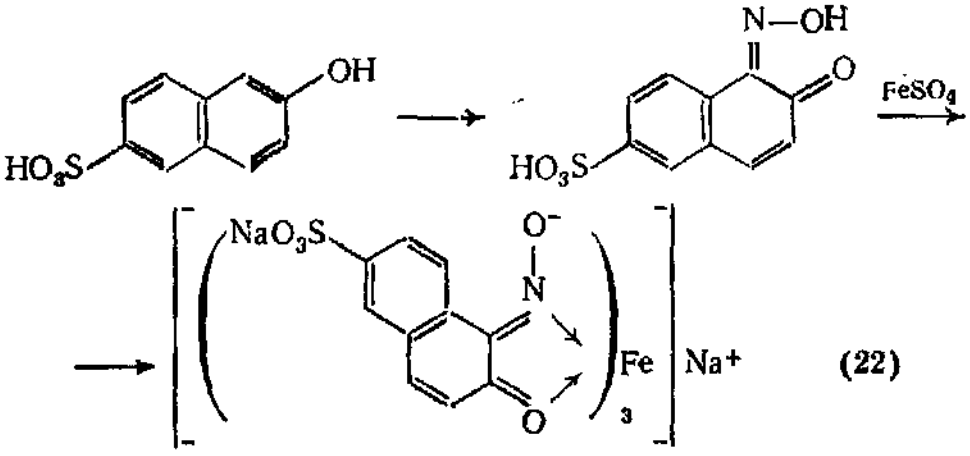
Советские ученые (А. В. Ельцов с сотр.) установили, что в комплексах нитрозокрасителей с Fe^{2+} остатки нитрозофенолов обладают хининиминной структурой и что строение этих комплексов аналогично строению комплексов Fe^{2+} с *о*-хинондииминами [(21)], которые были получены ими окислением *о*-фенилендиаминов $FeCl_3$. Они поглощают свет в длинноволновой видимой и ближней ИК-областях спектра, имеют зеленый цвет и пригодны в качестве красителей для светофильтров (*фильтровые красители*). В их спектрах кроме полос $\pi \longrightarrow \pi^*$-переходов и ПЗ $л^м$ имеются полосы $d \longrightarrow \pi^*$-переходов (см. разд. 1.12), которые находятся в длинноволновой части спектра и наряду с полосами ПЗ обусловливают глубокую окраску комплексов — зеленую.

А. В. Ельцов и сотр. показали, что аналогичную структуру с пятичленным хелатным циклом имеют и железные комплексы нитрозофенолов, которые являются изоэлектронными аналогами дииминовых комплексов, характеризуются наличием таких же электронных переходов и тоже имеют зеленый цвет.

Тот факт, что многие внутрикомплексные соединения Fe^{2+} с сильными электронодонорными лигандами имеют зеленый цвет, свидетельствует о малой чувствительности полос ПЗ в спектрах комплексов к изменению электронодонорности лигандов. По-видимому, уровни энергии верхних занятых МО лигандов и вакантных АО центрального иона металла таковы, что разности энергий орбиталей, между которыми осуществляются электронные переходы, остаются приблизительно одинаковыми: малая донорность лиганда компенсируется большей акцепторностью центрального иона, и наоборот. То же по-видимому, относится и к разности энергий *d*-электронов металла и π^*-МО лиганда, между которыми происходят $d \longrightarrow \pi^*$-переходы, также ответственные за поглощение света в длинноволновой области.

Пигмент Зеленый (19) легко образуется при действии водного раствора гидроксида натрия и соды на смесь растворов Протравного зеленого Бс и $FeSO_4$. Благодаря высокой устойчивости к свету и действию высоких температур (до 200 °С), а также нерастворимости в воде и большинстве органических растворителей Пигмент зеленый находит широкое применение в лакокрасочной и полиграфической промышленности, в производстве цветных карандашей, в крашении обоев, резины, пластических масс и т. п.

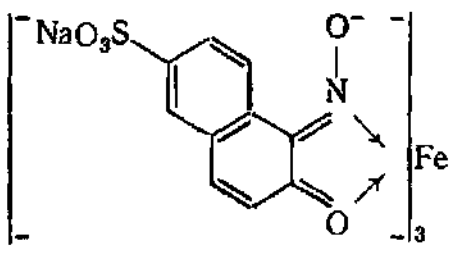
Внутрикомплексное соединение нитрозопроизводного 6-гидроксинафталин-2-сульфокислоты (кислота Шефера) с солью железа растворимо в воде и применяется под названием Кислотный зеленый 4Ж (22). Комплексообразование осуществляют действием на нитрозопроизводное сульфата железа в присутствии извести и соды.



(22)

Кислотный зеленый 4Ж применяют для крашения шерсти и шелка. Интересно отметить, что водные растворы этого красителя чрезвычайно интенсивно поглощают световые лучи красной видимой и инфракрасной частей спектра. Даже при разведении 1 : 300 000 эти растворы поглощают около 90% падающих на них лучей. Поэтому добавление ничтожных количеств красителя к морской воде заметно ускоряет ее испарение под действием солнечных лучей, что используется при извлечении из морской воды содержащихся в ней солей. Кислотный зеленый 4Ж применяют также для подкрашивания мыла, а в виде нерастворимой бариевой соли (лака) — в лакокрасочной и полиграфической промышленности, в производстве обоев и т. п.

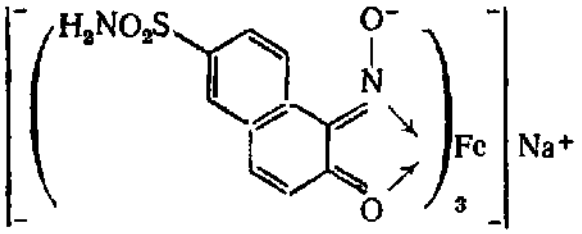
При использовании солей Fe^{3+} образуется нейтральный комплекс состава 1 : 3 — Кислотный зеленый 1 (23).



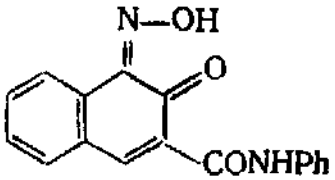
(23)

При замене сульфогруппы в Кислотном зеленом 4Ж сульфонамидной группой анионные свойства красителя будут обусловлены только отрицательным зарядом комплекса в целом в отличие от обычных кислотных красителей, анионные свойства которым придают кислотные группы (сульфо-, карбоксильные, иногда фенольные). При крашении белковых веществ такими комплексами отпадает необходимость вводить в красильную ванну большие количества кислоты, как в случае

обычных кислотных красителей. Такой краситель способен окрашивать шерсть из слабокислой, почти нейтральной ванны, что дает возможность применять его для крашения полушерстяных тканей. Соответствующий краситель известен под названием Кислотный зеленый Н5ЖМ (24). Исходным веществом для его синтеза служит 2-нафтол-6-сульфонамид (6-гидроксинафталин-2-сульфонамид).



(24)



(25)

Устойчивые и яркие зеленые окраски при взаимодействии с солями Fe^{2+} образует нитрозопроизводное анилида 3-гидроксинафтойной-2 кислоты (Азотола А), выпускаемое под названием Нитрозол А (25). Железный комплекс Нитрозола А предложено применять для окрашивания белого портландцемента в яркий, устойчивый к действию света и воды зеленый цвет.

5.3. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ НИТРО- И НИТРОЗОКРАСИТЕЛЕЙ

Нитросоединения весьма токсичны, а полинитросоединения взрывоопасны. При работе с этими веществами необходимо принимать все меры для исключения возможности попадания их на тело и одежду работающих и накопления в виде пыли на полах и стенах помещений.

В процессе нитрования и нитрозирования возможно выделение оксидов азота, поражающих дыхательные пути и вредно действующих на центральную нервную систему. Аппаратура, в которой осуществляются эти процессы, должна быть оборудована локальной вытяжной вентиляцией.

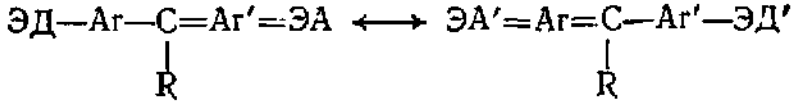
При нитрозировании применяется чрезвычайно ядовитый нитрит натрия. Необходимо исключить возможность попадания его в пищеварительный тракт.

Нитрозосоединения оказывают раздражающее действие на кожу человека, поэтому, как и в случае нитросоединений, следует принимать меры, исключающие попадание их на тело и одежду работающих. Транспортировка, загрузка и выгрузка нитрозосоединений должны быть механизированы.

Глава 6

АРИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Хромофорная система арилметановых красителей (1) характеризуется наличием цепочки сопряженных двойных связей, которая состоит из двух ароматических остатков, способных существовать в хиноидной форме и несущих электронодонорный и электроноакцепторный заместители, и соединяющего их центрального атома углерода.

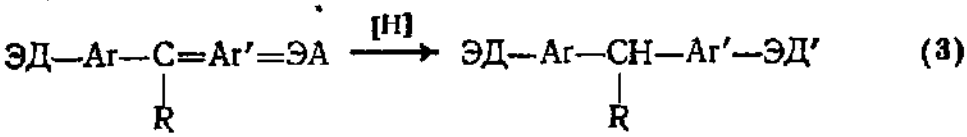


(1)

При восстановлении арилметановых красителей ЭА-заместитель (2а, 2б) превращается в ЭД-заместитель. Образующиеся при этом бесцветные лейкосоединения (3) представляют собой продукты замещения атомов водорода в молекуле метана остатками Ar, Ar′ и R, поэтому арилметановые красители можно рассматривать как производные метана, у которых центральный («метановый») атом углерода входит в единую сопряженную цепочку хромофорной системы. Если заместитель R— атом водорода или неароматический остаток, краситель является диарилметановым, если же R — ароматический остаток, т. е. R=Ar″, — триарилметановым.

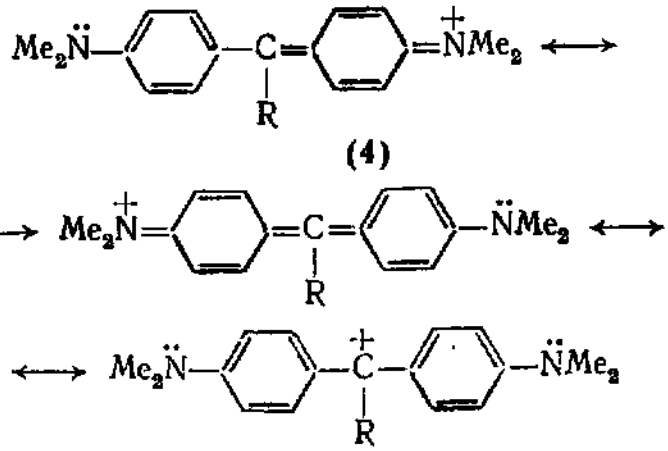


(2а) (2б)



(3)

Арилметановые красители являются солями органических катионов (4), положительный заряд которых рассредоточен (делокализован) по всей хромофорной системе.



(4)

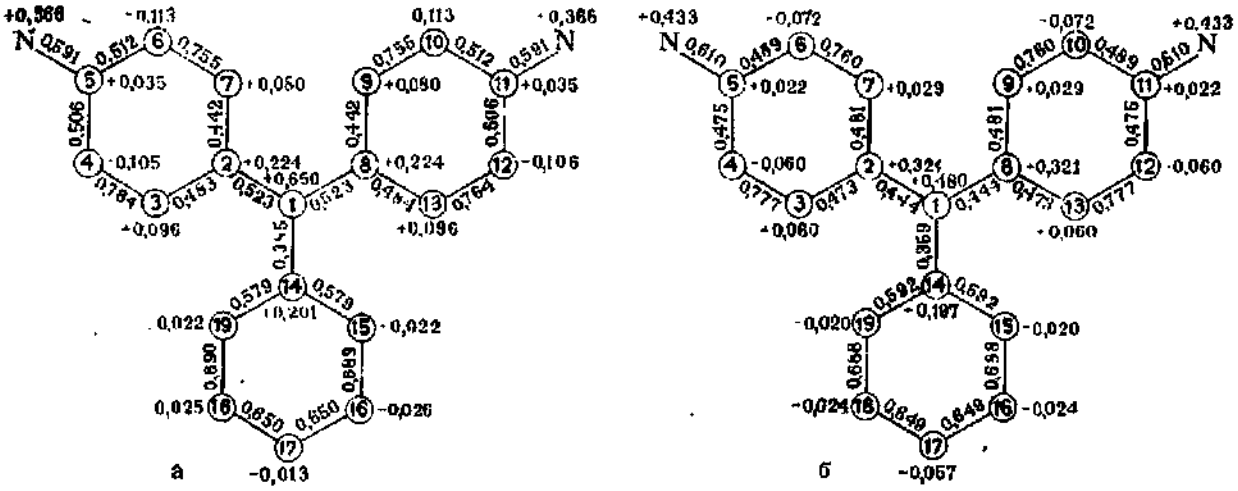


Рис. 34. Молекулярная диаграмма красителя Малахитовый зеленый: *а* — основное состояние; *б* — возбужденное состояние.

На рис. 34 представлены результаты квантово-химического расчета молекулы триарилметанового красителя, у которого R=Ph (Малахитовый зеленый; см. разд. 6.1.2) по методу ССП. Отчетливо видна полная эквивалентность обоих фрагментов, несущих диметиламиногруппы, как в основном, так и в возбужденном состояниях, и делокализация положительного заряда по всей молекуле, причем центрами наибольшего сосредоточения положительного заряда являются атомы азота и центральный атом углерода. Оба бензольных кольца в основном состоянии (рис. 34, *а*) имеют тенденцию к образованию хиноидных структур, о чем свидетельствуют повышенные π-порядки связей C—N и C—C в положениях 3—4 (12—13), 6—7 (9—10) и между центральным атомом углерода и углеродом бензольного ядра (1—2 и 1—8). В третьем (незамещенном) бензольном кольце связи значительно более выравнены и порядок связи с центральным атомом углерода (1—14) ближе к ординарной. Переход в возбужденное состояние (рис. 34, *б*) сопровождается усилением переноса электронной плотности с атомов азота на центральный атом углерода и атомы углерода незамещенного кольца. Порядки связей в замещенных кольцах еще больше приближены к хиноидным, положительные заряды на атомах азота увеличены, а на центральном атоме углерода и атомах углерода незамещенного кольца уменьшены (суммарный заряд на незамещенном кольце в основном состоянии 0,182, в возбужденном 0,052).

Расчет показывает наличие у Малахитового зеленого двух групп полос поглощения, обусловленных близкими по энергиям электронными переходами; эти полосы сливаются в две интенсивные полосы в области 430 и 620 нм, что соответствует экспериментальным данным (см. разд. 1.10). Расчет, основанный на предположении, что одно из замещенных бензольных колец существует в хиноидной форме, а второе — в бензоидной, дал результаты, весьма далекие от эксперименталь-

ных, подтвердив тем самым вывод о равноценности арильных остатков, несущих ЭД-заместители. Поэтому формулы с хиноидными ядрами в дальнейшем используются только ради удобства.

Компенсирующими анионами в молекулах основных красителей являются анионы хлороводородной, серной, щавелевой и других кислот, а в молекулах кислотных красителей — анионные группы (сульфо-, карбоксильные), находящиеся в самой молекуле красителя.

Делокализация положительного заряда по всей хромофорной системе молекул арилметановых красителей приводит к тому, что при химических и, особенно, фотохимических (т. е. активированных световой энергией) реакциях деструкция молекул начинается именно с хромофорной системы. Поэтому устойчивость окрасок на целлюлозных (хлопок) и белковых (шерсть, шелк) волокнах к свету, как правило, низка. Это привело к тому, что в настоящее время арилметановые красители для крашения природных волокон почти не применяются, несмотря на то что в большинстве случаев они дают чистые и яркие окраски.

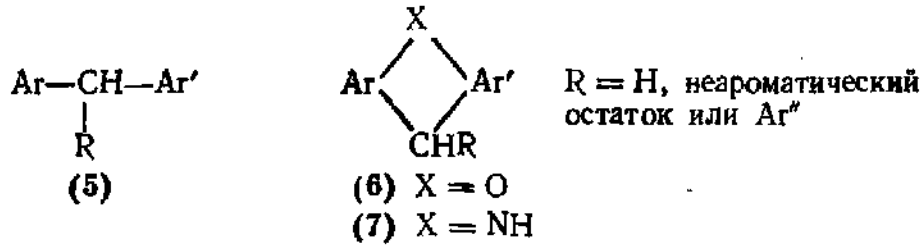
Однако на гидрофобных волокнах, в частности полиакрилонитрильных (например, нитроне), у которых проникновение влаги, являющейся средой или активным участником фотохимического процесса (см. разд. 3.2), в глубь микропор затруднено, устойчивость окрасок арилметановыми красителями к свету выше. Поэтому некоторые из них находят применение в крашении полиакрилонитрильных волокон, главным образом в составе смесовых композиций для получения окрасок черного и некоторых других цветов, являющихся результатом смешения нескольких дополнительных (см. разд. 1.2), которые не могут быть образованы с помощью индивидуальных красителей.

Основными областями применения арилметановых красителей в настоящее время являются крашение бумаги, дерева, изготовление чернил, цветных карандашей, лаков для полиграфии. Используются они также в гистологической практике для окрашивания тканей и клеток организмов.

Некоторые бесцветные производные арилметановых красителей (например, лейкосоединения) нашли широкое применение в современной копировальной и множительной технике в качестве цветообразующих компонентов благодаря способности легко превращаться в красители при действии электрофильных реагентов. На лицевую сторону листа бумаги, используемой в множительной технике, наносят тонкий слой твердого электрофильного реагента (кислые неорганические соединения — каолин, сульфат алюминия, цеолит и т. п.), а на обратную сторону — столь же тонкий слой желатиновых или агар-агаровых микрокапсул с раствором бесцветного цветообразующего компонента в гидрофобном растворителе (на-

пример, в хлорзамещенном бифениле). Микрокапсулы образуются при отверждении тонкой эмульсии раствора компонента в водном желатиновом растворе. При надавливании на пачку бумаги микрокапсулы на обратной стороне вышележащих листов разрушаются, бесцветное производное вступает в контакт с кислым агентом на лицевой стороне нижележащих листов и превращается в краситель; в результате на лицевой стороне бумаги в точках соприкосновения (буквы, рисунки) получаются цветные отпечатки.

Арилметановые красители делятся на следующие группы.



(5) (6) X = O (7) X = NH

1. *Собственно арилметановые* (5), представляющие собой производные ди- и триарилметанов (здесь и ниже даны в форме лейкосоединений).

2. *Ксантеновые* (6), отличающиеся от собственно арилметановых наличием мостика из атома кислорода, связывающего ароматические остатки в *орто*-положениях к связи с центральным атомом углерода.

3. *Акридиновые* (7), отличающиеся от ксантеновых наличием мостика NH вместо кислородного мостика.

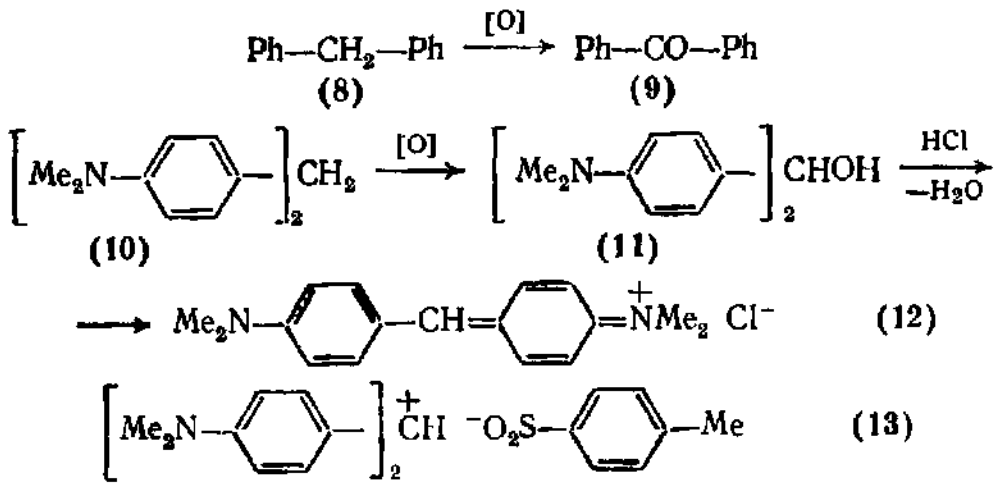
Ксантеновые и акридиновые красители иногда рассматривают как самостоятельные классы красителей, однако сходство хромофорных систем (а следовательно, закономерностей изменения цвета) и способов синтеза делает целесообразным рассмотрение их как отдельных групп одного и того же класса красителей.

6.1. СОБСТВЕННО АРИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

6.1.1. ДИАРИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

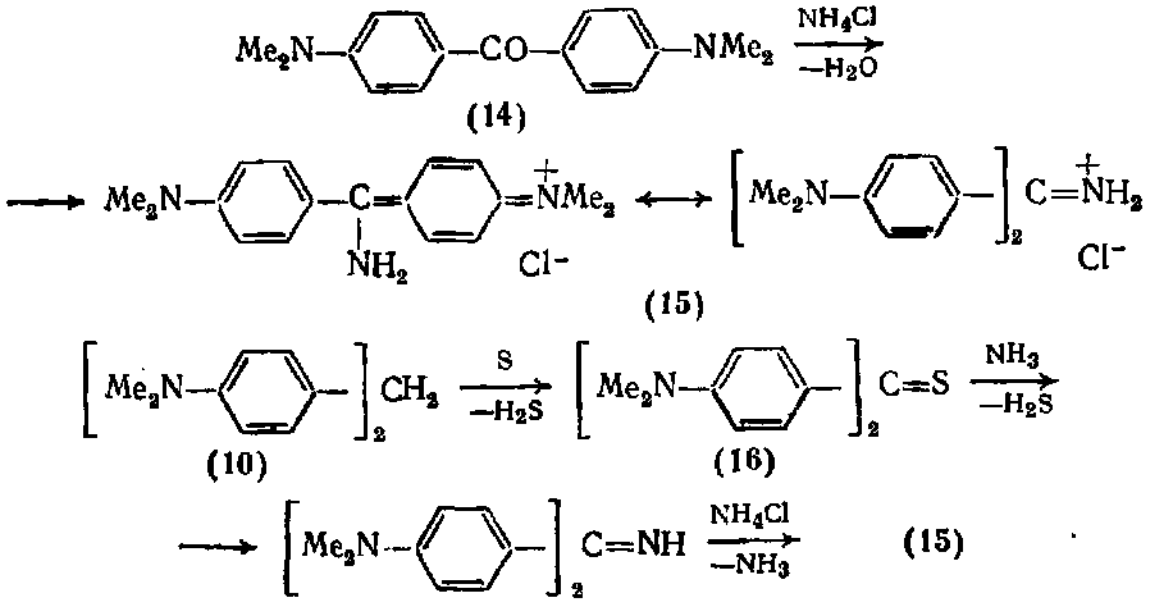
Введение двух арильных радикалов в молекулу метана увеличивает подвижность атомов водорода метанового остатка. Это выражается, в частности, в относительно легкой окисляемости дифенилметана и его производных по центральному атому углерода. Так, дифенилметан (8) окисляется бихроматом в бензофенон (9), а 4,4′-бис(диметиламино)дифенилметан (10) дает при окислении 4,4′-бис(диметиламино)бензгидрол (11), который при действии кислот теряет гидроксильную группу и образует соль (12). Эта соль окрашена в синий цвет ($\lambda_{макс}$ 603,5 нм) вследствие возникновения единой сопряженной системы с ЭД- и ЭА-заместителями на концах. Из-за малой химической устойчивости соединение (12) (гидрол Михле-

ра) не используется в качестве красителя. При действии на раствор гидрола (12) в уксусной кислоте солей слабых кислот, например *п*-толуолсульфиновой, образуются бесцветные соли (13), выпадающие в осадок при разбавлении водой. Эти соли используют в качестве цветообразующих компонентов в множительной технике; при контакте с каолином они дают ярко-синие окраски.



Несколько устойчивее продукт замещения водорода при центральном атоме углерода в гидроле Михлера аминогруп пой, имеющий значительно более высокую окраску — желтук ($\lambda_{макс}$ 420 нм; влияние второго ЭД-заместителя). Это основ ный краситель Аурамин (15), отличающийся очень чистой красивой желтой окраской.

Аурамин получают взаимодействием бис(диметилами но)производных бензофенона или тиобензофенона с аммиако или солями аммония. Например, фосгенированием N,N-диме тиланилина получают кетон Михлера (14), сплавление кето рого с хлоридом аммония в присутствии безводного $ZnCl_2$ при водит к Аурамину (15).

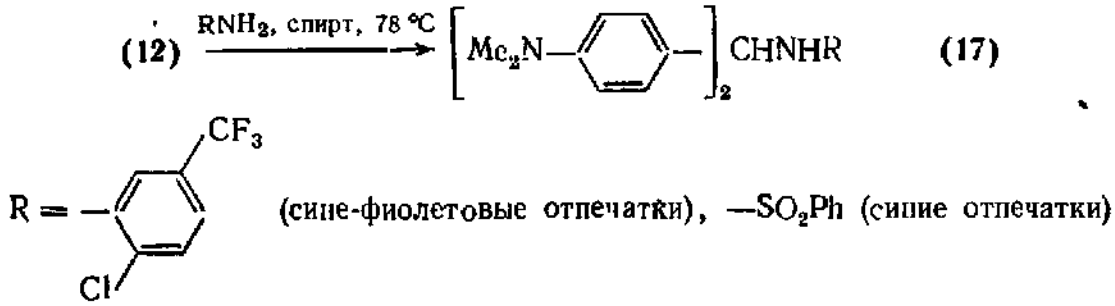


По другому способу 4,4′-бис(диметиламино)дифенилмета (10), полученный конденсацией диметиланилина с формальд

гидом, нагревают до 160—200 °С в токе сухого аммиака с серой и сухим NH_4Cl в присутствии большого количества сухого NaCl (10 ч на 1 ч дифенилметанового производного), создающего развитую поверхность соприкосновения реагентов с газообразным NH_3. Первоначально образующийся тиоаналог кетона Михлера [(16)] реагирует далее с аммиаком и хлоридом аммония.

Недостатком Аурамина является легкая гидролизуемость; уже при температуре выше 70 °С под действием воды он превращается в кетон Михлера (14). Поэтому крашение Аурамином возможно при температуре не выше 50—60 °С. В СССР производство Аурамина прекращено из-за его канцерогенности.

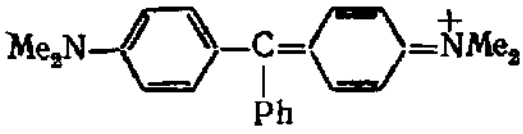
Бесцветные производные лейкоаурамина (17), содержащие алкильные, арильные или ацильные остатки при аминогруппе у центрального атома углерода, применяются в качестве цветообразующих компонентов для множительной техники (R — алкил, арил или ацил). Их получают взаимодействием гидрола Михлера (12) с соответствующими аминами или амидами. В частности, при кипячении спиртового раствора гидрола Михлера с избытком 5-трифторметил-2-хлоранилина или с эквимольным количеством бензолсульфонамида в присутствии оснований образуются бесцветные N-замещенные лейкосоединения Аурамина (17), которые при контакте с электрофильными реагентами (каолин) дают соответственно сине-фиолетовые и синие отпечатки.



6.1.2. ТРИАРИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Введение третьего арильного остатка в молекулу диарилметанового красителя несколько смещает максимум поглощения в длинноволновую область вследствие расширения хромофорной системы за счет электронов нового ароматического кольца. Так, замещение атома водорода при центральном углеродном атоме гидрола Михлера (12; $\lambda_{макс}$ 603,5 нм) фенильным остатком приводит к сдвигу $\lambda_{макс}$ до 621 нм; цвет при этом должен был бы несколько углубиться: от зеленовато-синего до синевато-зеленого. Однако поскольку в видимой части спектра появляется второй максимум при 430 нм (см. разд. 1.10), соответствующий дополнительному желтому цвету, то

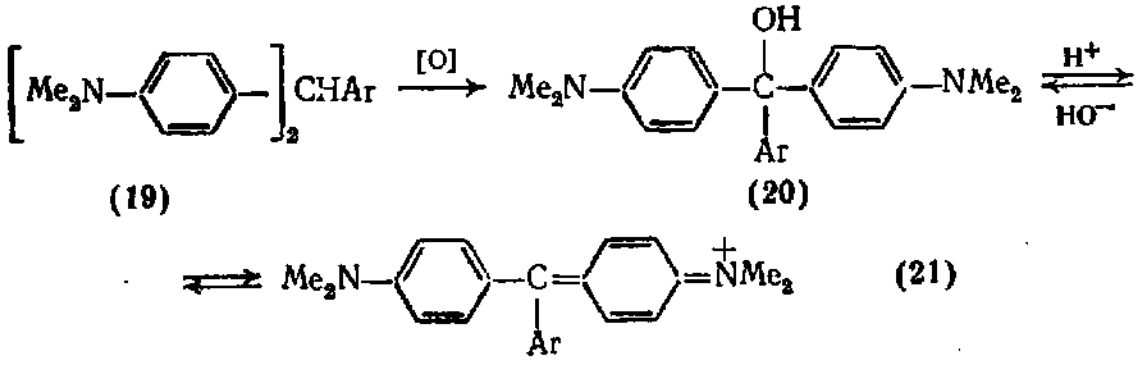
суммарный цвет (сложение голубого и желтого) оказывается ярко-зеленым [краситель Малахитовый зеленый (18)].



(18) $\lambda_{макс}$ 430 и 621 нм

Из-за пространственных затруднений, вследствие того что атомы водорода бензольных колец в *орто*-положениях к центральному углеродному атому не могут разместиться в одной плоскости, бензольные кольца повернуты по отношению друг к другу подобно лопастям пропеллера. Угол поворота составляет около 18°, что мало нарушает сопряжение π-электронов всех трех колец. При введении в *орто*-положение заместителей нарушение плоскостности усиливается и приводит к разобщению сопряженной системы и повышению цвета (см. разд. 1.11).

Введение третьего арильного остатка еще более повышает подвижность атома водорода, связанного с центральным углеродным атомом: так, трифенилметан, например, окисляется в трифенилкарбинол уже при пропускании воздуха через его раствор в сероуглероде в присутствии следов хлорида алюминия. Способность к окислению по центральной СН-группе значительно возрастает при наличии сопряжения с сильными ЭД-заместителями. Это используется в производстве триарилметановых красителей для превращения лейкосоединений (19) при действии окислителей в карбинольные соединения (20) (карбинол — старое название метилового спирта). В присутствии кислот бесцветные карбинолы дегидратируются с образованием красителей (21).



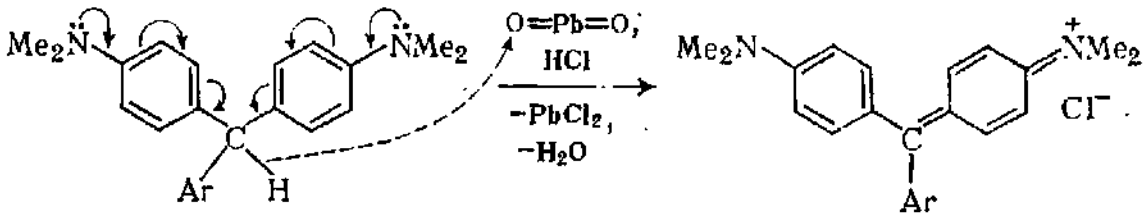
(19) (20)

(21)

В зависимости от pH среды равновесие (20) ⇄ (21) может быть сдвинуто либо в сторону бесцветной недиссоциированной формы (20) (при добавлении щелочи), либо в сторону окрашенной диссоциированной формы (21) (при подкислении). Характерной особенностью данного процесса является то, что он протекает не мгновенно, а с измеримой скоростью, различной для разных красителей, и носит характер медленной нейтрализации.

Предложена и другая схема превращения лейкосоединения (19) в красители (21), согласно которой это превращение осу

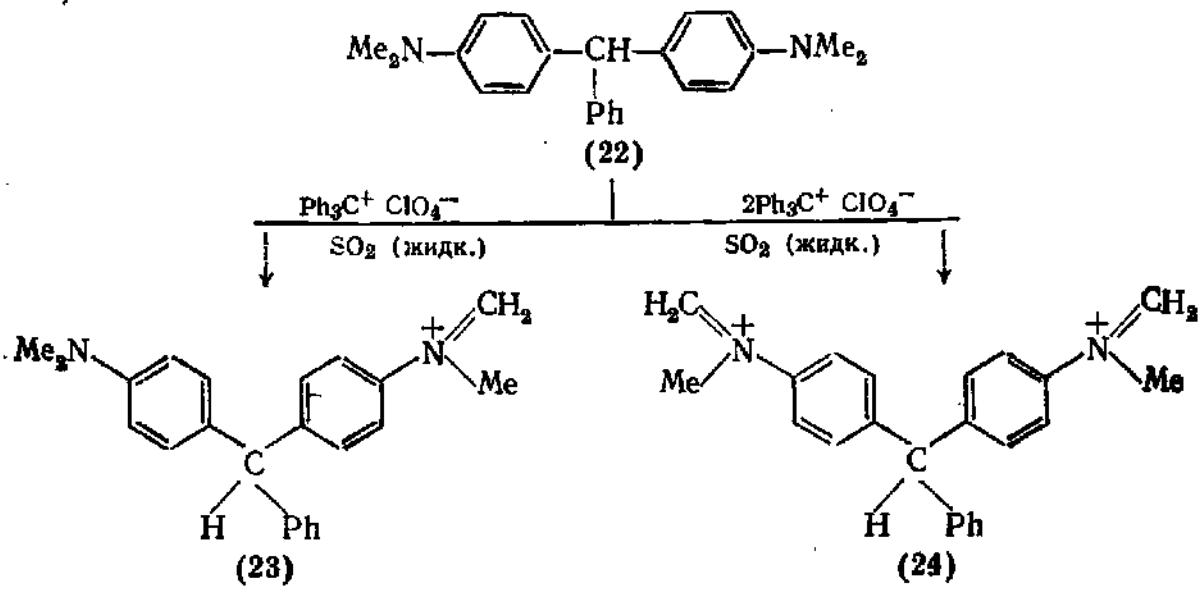
ществляется, минуя стадию карбинола, — по механизму гидридного перемещения; окислитель (например, PbO_2+HCl) играет роль акцептора гидрид-иона $H:^-$ (не способного существовать в качестве кинетически независимой частицы).



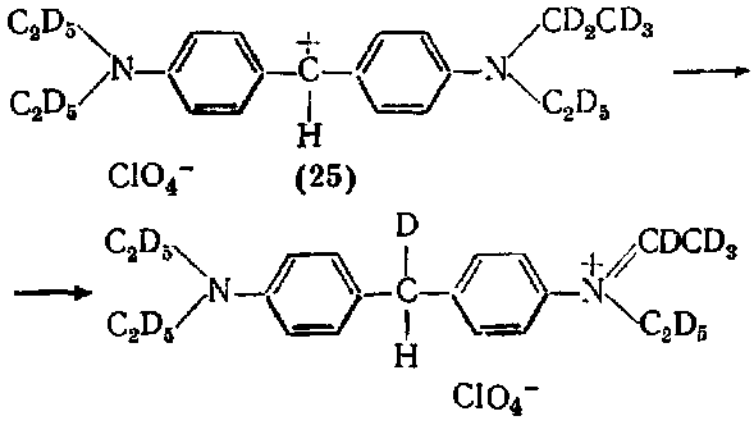
(19) (21)

Причиной легкости отщепления водорода в виде гидрид-аниона является увеличение электронной плотности на центральном атоме углерода за счет сопряжения с сильными ЭД-заместителями и высокая стабильность образующегося катиона красителя вследствие делокализации положительного заряда по всей частице [см. формулу (4)].

В настоящее время концепция одностадийного гидридного переноса интенсивно изучается. С одной стороны, рассматривается возможность протекания реакции по двухстадийному механизму одноэлектронного переноса, т. е. постадийного отрыва электрона, а затем атома водорода, с другой, — ставится под сомнение вся схема реакции, предполагающая начальным актом одно- или двухстадийный отрыв электрона и атома водорода от центрального атома углерода лейкосоединения. В частности, показано (Б. И. Степанов, Н. Н. Бычков), что в условиях гидридного перемещения красители типа Малахитового зеленого из лейкосоединения практически не образуются. При действии на 1 моль лейкосоединения (22) в жидком SO_2 1 или 2 моль перхлората трифенилкарбения $Ph_3C^+\ ClO_4^-$ образуется не перхлорат красителя, а термодинамически более устойчивые моноиммониевая (23) или диимmониевая (24) соли, соответственно.



При действии влаги иммониевые соли разлагаются с превращением иммониевой группировки $-{}^{+}N(Me)=CH_2$ во вторичную аминогруппу —NHMe. Бо́льшая термодинамическая устойчивость иммониевых солей по сравнению с солями карбения является причиной карбениево-иммониевой перегруппировки, которая была обнаружена с помощью метода меченых атомов для соли карбения (25) при повышенных температурах. Не исключено, что подобная перегруппировка является одним из первых актов процесса термо- и фотодеструкции арилметановых красителей.



ClO_4^- (25)

ClO_4^-

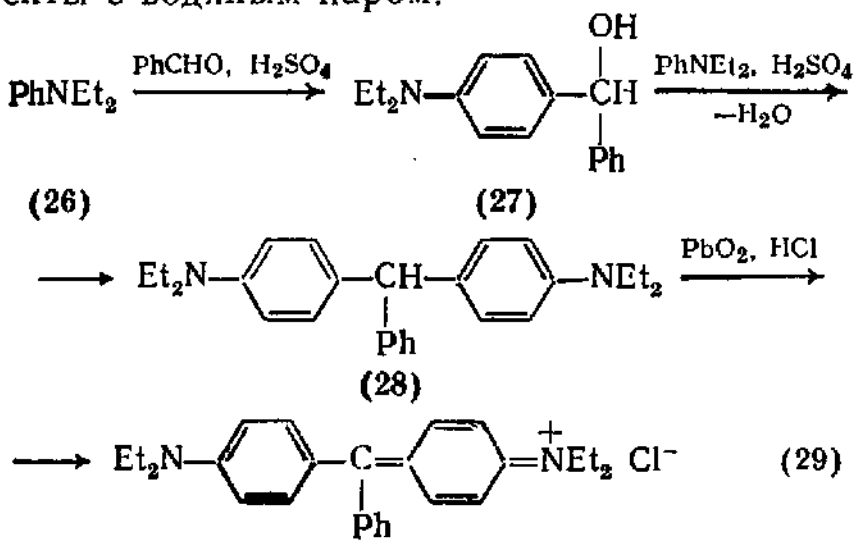
Триарилметановые красители представляют собой соли слабых оснований. При действии воды они гидролизуются вследствие чего их водные растворы обладают кислой реакцией. Гидролиз до соответствующих карбинолов — причина недостаточной устойчивости триарилметановых красителей стирке.

Способы получения. Существуют два основных метода получения триарилметановых красителей — бензальдегидный бензгидрольный (формальдегидный).

По бензальдегидному способу центральный («метановый») углеродный атом красителя образуется и карбонильной группы бензальдегида. Метод состоит в конденсации вторичных или третичных ароматических аминов с свободным *пара*-положением по отношению к аминогруппе бензальдегидом (или его замещенными) в присутствии кислых конденсирующих агентов (безводный $ZnCl_2$, хлороводородная и серная кислоты, безводная щавелевая кислота и т. п.). Реакция протекает через стадию образования несимметричного бензгидрола, при взаимодействии которого со второй молекулой амина образуется лейкосоединение красителя.

Так, при конденсации бензальдегида с N,N-диэтиланилином (26) в производстве красителя Основного ярко-зеленого (29) последовательно образуются 4-диэтиламинобензгидрол (27) и 4,4′-бис(диэтиламино)трифенилметан (28) (лейкосоединение красителя). В качестве конденсирующего средства чаще всего используют серную кислоту (моногидрат) в количестве около 0,15 моль на 1 моль бензальдегида. Конденсацию проводят при 115—120 °С в течение длительного времени — до 48

даже 70 ч. Для отделения образовавшегося лейкосоединени от непрореагировавших бензальдегида и амина реакционну массу нейтрализуют содой до слабощелочной реакции и отго няют реагенты с водяным паром.



Окислителями для перевода лейкосоединений в красител служат PbO_2, MnO_2, бихроматы (в кислой среде). Наиболе удобным окислителем, реагирующим в мягких условиях, яв ляется тонкодисперсный PbO_2. В этом случае лейкосоединени перед окислением обычно растворяют на холоду в разбавлен ной хлороводородной кислоте и быстро приливают водну суспензию свежеприготовленного PbO_2. Реакцию ведут пр температуре не выше 10 °С в течение 10—30 мин. Соли свинц осаждают раствором сульфата натрия, и раствор красител (хлорида) отделяют фильтрованием. Для очистки от примесе краситель может быть осажден в виде основания подщелачи ванием раствора содой при температуре около 40 °С и промы декантацией или каким-либо другим способом.

Примерно в тех же условиях окисляет и MnO_2, которы дешевле PbO_2; однако отделение красителя от образующихс соединений марганца происходит труднее. Окисление бихро матом требует более жестких условий (температура окол 60 °С).

Если краситель выпускают в виде хлорида, то очищенно основание обрабатывают хлороводородной кислотой и выса ливают краситель NaCl, если в виде сульфата — хлороводо родную кислоту заменяют серной (обработка при 60—70 °С а NaCl заменяют Na_2SO_4 (высаливание при 70—80 °С).

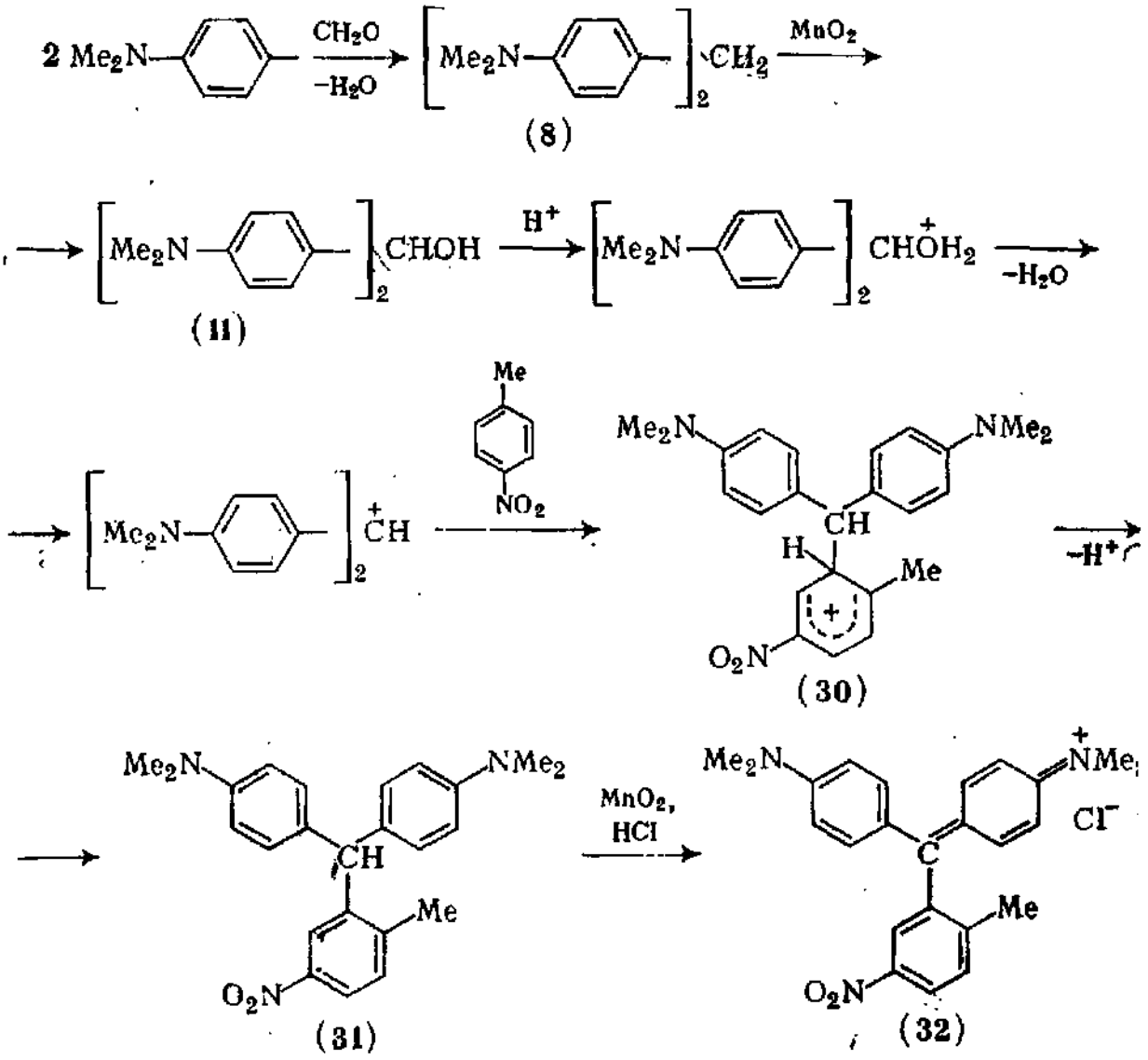
Для получения красителя в виде оксалата промытый ос док основания размешивают с горячей водой и щавелево кислотой до полного растворения; кристаллы оксалата (в слу чае Основного ярко-зеленого состава $[C_{27}H_{33}N_2]^+ HC_2O_4^- \cdot H_2O$) выпадают при охлаждении.

Для получения красителя в виде двойной соли раствор хло рида обрабатывают хлоридом цинка; для Основного ярко-зе леного выпавшая в осадок двойная соль имеет состав

$$[C_{27}H_{33}N_2Cl]_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 2H_2O \quad \text{или} \quad [C_{27}H_{33}N_2]^+_2\ ZnCl_4^{2-} \cdot 2H_2O$$

По бензгидрольному способу центральный («метановый») углеродный атом красителя вводится с помощью формальдегида через дифенилметановое, а затем бензгидрольное производное. Метод состоит в конденсации ароматических аминов (со свободным *пара*-положением к аминогруппе) с формальдегидом в водной среде в присутствии небольших количеств серной и сульфаниловой кислот при 65 °С, последующем окислении образующегося дифенилметанового производного в симметрично замещенный бензгидрол и конденсации последнего с ароматическими соединениями, обладающими достаточно подвижным атомом водорода.

Таким способом получают, в частности, Основный бирюзовый (32) из N,N-диметиланилина и *п*-нитротолуола. Окисление дифенилметанового производного (8) в бензгидрол (11) чаще всего осуществляется с помощью тонкодисперсных PbO_2 или MnO_2 в серной кислоте и протекает очень быстро (10—20 мин) при 0—10 °С. Конденсацию бензгидрола с ароматическими соединениями проводят в присутствии кислых конденсирующих агентов, чаще всего серной кислоты. Иногда первично образующийся продукт присоединения (30) может



быть выделен высаливанием и таким образом отделен от солей марганца или свинца. Обычно конденсацию проводят в среде моногидрата или олеума при температурах ~100 °С; продолжается она от нескольких часов до 24 ч. Образовавшееся лейкосоединение (31) выделяют выливанием реакционной массы в воду.

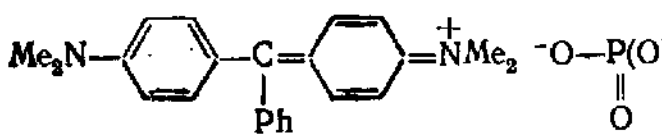
Окисление лейкосоединения в краситель (32) не отличается от соответствующей стадии бензальдегидного метода. В ряде случаев окисление дифенилметанового производного осуществляют в присутствии соединения, с которым предстоит затем конденсировать бензгидрол; при этом удается получить краситель в одну технологическую стадию.

Диаминотриарилметановые красители. При отсутствии сульфо- и карбоксильных групп диаминотриарилметановые красители диссоциируют в водных средах с образованием цветного катиона и, следовательно, относятся к числу основных красителей. Выпускают их в виде солей с минеральными или органическими кислотами (хлориды, сульфаты, оксалаты) или в виде двойных солей хлоридов с хлоридом цинка.

Простейший представитель диаминотриарилметановых красителей — Фиолетовый Дейбнера (см. разд. 1.9), лейкосоединение которого представляет собой диаминотрифенилметан, отличается малой устойчивостью к свету и химическим воздействиям и практического значения не имеет.

Алкилирование аминогрупп углубляет цвет до зеленого; типичными представителями таких красителей являются Малахитовый зеленый (18) и Основный ярко-зеленый (29). Оба красителя дают яркие, но мало устойчивые к свету и стирке окраски. Применяются главным образом для крашения бумаги, дерева, изготовления лаков. Малахитовый зеленый в смеси с красным Фуксином (см. разд. 6.1.2) применяется для крашения полиакрилонитрильных волокон в черный цвет. Интересно, что светостойкость окраски смесью красителей значительно выше, чем при крашении каждым из них в отдельности.

Красители, компенсирующие анионы которых содержат достаточно длинные алкильные цепочки (например, анион дибутилфосфорной кислоты), растворимы в маслах и углеводородах и пригодны для окрашивания полиолефиновых волокон. Так, при нагревании основания Малахитового зеленого с дибутилфосфорной кислотой в водном растворе образуется дибутилфосфат красителя (33), окрашивающий полиолефины в глубокий зеленый цвет.



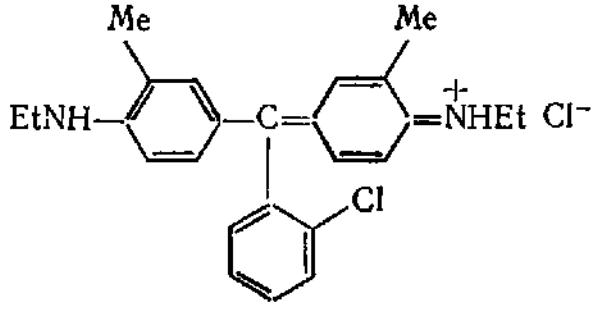
(33)

Основный ярко-зеленый обладает бактерицидными свойствами и в виде спиртового раствора под названием «Бриллиан-

товый зеленый» применяется для обеззараживания ран (слово «бриллиантовый» в иностранных названиях красителей эквивалентно слову «яркий»).

Несколько более устойчивые окраски дают красители, у которых имеются заместители в *орто*-положении к центральному атому углерода. К таким красителям относится Основный бирюзовый (**32**). Пространственные затруднения, создаваемые метильной группой, нарушают плоскостность молекулы настолько, что происходит значительное повышение цвета (по сравнению с Основным ярко-зеленым). По этой же причине при действии щелочей затрудняется атака центрального атома углерода гидроксид-анионом, приводящая к переходу красителя в бесцветное карбинольное соединение, т. е. увеличивается устойчивость окрасок к стирке.

Примерно такой же устойчивостью окрасок обладает Основный голубой 3 (**34**), который получают бензальдегидным способом из N-этил-*о*-толуидина и *о*-хлорбензальдегида (конденсация в серной кислоте, 48 ч). Здесь плоскостность молекулы нарушается атомом хлора, также стоящим в *орто*-положении к центральному атому углерода.



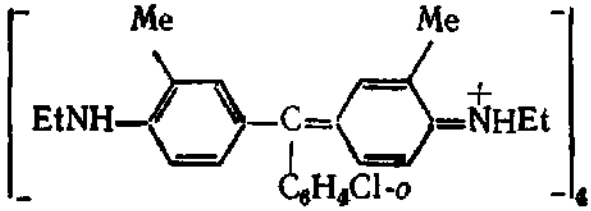
(**34**)

Лаки основных красителей. При взаимодействии основных триарилметановых красителей с гетерополикислотами — фосфорномолибденовой $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$, фосфорновольфрамовой $H_7[P(W_2O_7)_6]$, кремнемолибденовой $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$ и другими — и смешанными гетерополикислотами образуются нерастворимые соли — лаки. Замечательным свойством таких лаков (иногда называемых «фаналевыми», так как под этим наименованием они были впервые выпущены) является то, что, будучи производными красителей, отличающихся крайне низкой светостойкостью, они, однако, обладают очень высокой устойчивостью к свету. А благодаря тому, что при этом сохраняется главное достоинство триарилметановых красителей — чистота и яркость оттенков, фаналевые лаки нашли широкое применение в полиграфии (для цветной печати), а также для изготовления художественных красок и цветных карандашей, окраски бумаги и обоев, росписи по стеклу и т. д.

Для лакообразования часто используют смешанные гетерополикислоты, в частности фосфорновольфрамовомолибденовую кислоту $H_7[P(W_2O_7)_4(Mo_2O_7)_2]$, получаемую из фосфорновольфрамовой и фосфорномолибденовой кислот, взятых в отношении 4 : 2.

Для образования лаков растворы гетерополикислот приливают к нагретым до температуры около 100 °С растворам красителей. Катионы последних замещают часть протонов в молекуле кислоты с образованием кислой соли — лака основного красителя.

Так, из Основного ярко-зеленого получают Лак основный зеленый, из Основного голубого 3 (**34**) — Лак основный голубой 3 (**35**) и т. д.

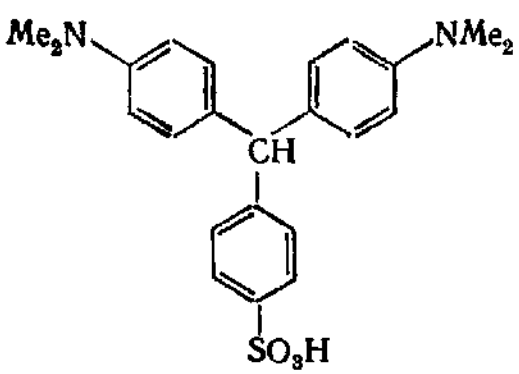


(**35**)

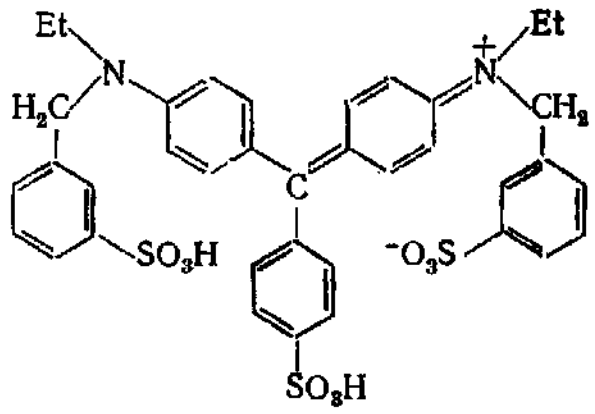
Интересно отметить, что светостойкость основных триарилметановых красителей возрастает и при окрашивании полимеризационных смол (полиметилметакрилата, поливинилацетата, полистирола и т. п.) путем введения водного раствора красителя в эмульсию смолы перед ее коагуляцией. Вызывая коагуляцию частиц смолы, краситель прочно закрепляется на них и равномерно распределяется по всей массе. Полученные окраски обладают также высокой водостойкостью.

Кислотные диаминотриарилметановые красители. Для получения практически интересных кислотных триарилметановых красителей в их молекулы необходимо ввести не менее двух кислотных групп. Одна из них своим отрицательным зарядом компенсирует положительный заряд катиона красителя, а вторая обусловливает способность образовывать растворимые соли и вступать в солеобразование с основными группами белковых веществ. Выпускают кислотные красители обычно в виде натриевых солей.

Прямым сульфированием красителей типа Малахитового зеленого (**18**) (или их лейкосоединений) удается ввести только одну сульфогруппу, которая вступает в незамещенное бензольное ядро в *пара*-положение к центральному атому углерода [(**36**)].



(**36**)



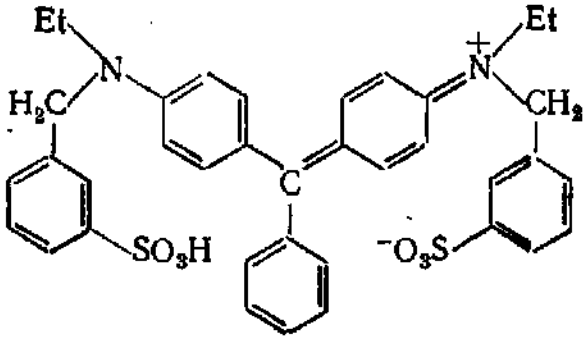
(**37**)

При сульфировании в более жестких условиях, которые требуются для образования ди- и трисульфокислот, краситель

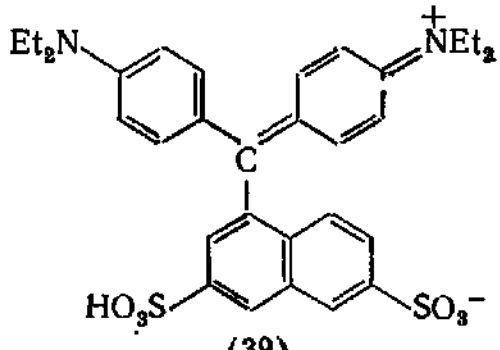
претерпевает глубокие изменения. Лишь при наличии в молекуле красителя арильных остатков, не связанных непосредственно с центральным углеродным атомом, может быть осуществлено прямое сульфирование с образованием ди- и полисульфокислот. Так, сульфированием лейкосоединения, образующегося при конденсации N-бензил-N-этиланилина с бензальдегидом, олеумом при 80 °С и окислением трисульфокислоты лейкосоединения диоксидом свинца получают Кислотный зеленый для кожи (37).

Наличие в красителях с относительно небольшой молекулярной массой более двух сульфогрупп нежелательно, так как сообщаемая ими повышенная растворимость уменьшает устойчивость окрасок на текстильных материалах к мокрым обработкам. Триарилметановые красители с тремя сульфогруппами используют для крашения нетекстильных материалов (кожа) или в качестве промежуточных продуктов для синтеза других красителей, получаемых заменой сульфогруппы, находящейся в *пара*-положении к центральному атому углерода, на другие заместители [например, краситель (**50**)]. Для крашения же шерсти и шелка предпочтительнее триарилметановые красители с двумя сульфогруппами. Для их синтеза используют компоненты, в молекулах которых уже имеются сульфогруппы.

К таким красителям относится Кислотный зеленый (**38**), который получают из N-(*м*-сульфобензил)-N-этиланилина и бензальдегида (конденсирующий агент — серная кислота, 100—105 °С, 36 ч); лейкосоединение окисляют бихроматом или диоксидом свинца. Его применяют для крашения шерсти и шелка в яркий зеленый цвет, близкий к цвету Основного ярко-зеленого.



(38)



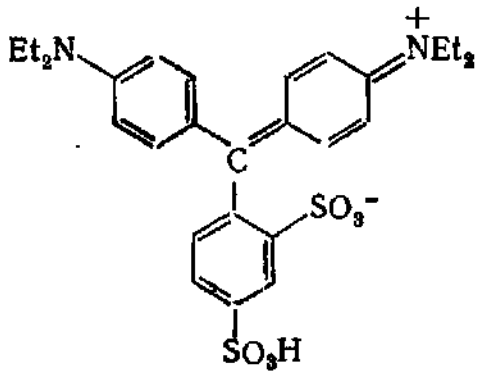
(39)

Краситель с нафталиновым ядром — Кислотный зеленый Ж (**39**) — получают из N,N-диэтиланилина, формальдегида и нафталин-2,7-дисульфокислоты бензгидрольным методом. Конденсацию N,N-диэтиланилина с формальдегидом осуществляют в присутствии небольших количеств серной и сульфаниловой кислот (24 ч при 62—64 °С, 24 ч при 72—74 °С), полученное дифенилметановое производное окисляют MnO_2 в смеси

серной и муравьиной кислот при 0—2 °С и конденсируют образовавшийся бензгидрол с нафталин-2,7-дисульфокислотой. Первоначально образующийся продукт взаимодействия отфильтровывают, высушивают, вносят в олеум (~1%-ный) и нагревают в течение 24—30 ч при 98—100 °С. Лейкосоединение окисляют бихроматом калия в присутствии щавелевой кислоты при 60 °С. Кислотный зеленый Ж применяется для крашения шерсти, шелка, кожи, в лакокрасочной промышленности (для спиртовых лаков).

Красители (38) и (39) образуют окраски, не отличающиеся высокой устойчивостью к свету и стирке.

Значительно устойчивее к действию щелочей (стирке) красители, содержащие сульфогруппы в *орто*-положении к центральному атому углерода (по тем же причинам, что и основные красители с заместителем в этом положении). Одновременно возрастают светостойкость, чистота оттенка и способность давать ровные окраски; в то же время происходит повышение цвета красителя. К таким красителям относится, например, Кислотный ярко-голубой 3 (40), получаемый из N,N-диэтиланилина и формилбензолдисульфокислоты (бензальдегиддисульфокислоты) (конденсирующий агент — серная кислота, 95—98 °С, 60—70 ч, окисление лейкосоединения бихроматом).



(40)

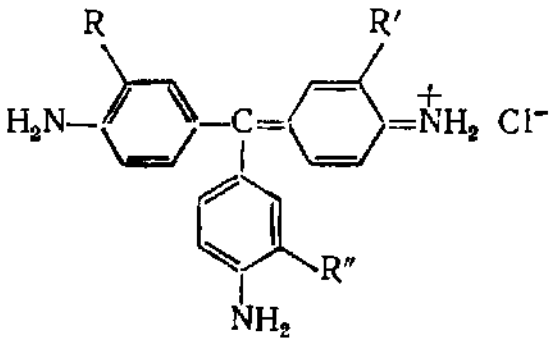
Отмечено, что введение второй сульфогруппы в *орто*-положение к центральному атому углерода не приводит к дальнейшему повышению устойчивости окрасок к щелочам (стирке), но улучшает чистоту оттенка и несколько увеличивает светостойкость.

Триаминотриарилметановые красители. Введение свободной или замещенной аминогруппы в третий ароматический остаток диаминотриарилметановых красителей в *пара*-положение к центральному атому углерода приводит к значительному повышению цвета (влияние второго ЭД-заместителя, см. разд. 1.10).

Как и в подгруппе диаминопроизводных триарилметана, триаминотриарилметановые красители являются основными при отсутствии кислотных групп и кислотными при наличии не менее двух таких групп.

Способы получения этих красителей в основном те же, что и для красителей предыдущей подгруппы.

Простейшими триаминотриарилметановыми красителями являются красные красители. Парарозанилин (41) и его гомологи (42)—(44), содержащие метильные группы. Накопление метильных групп приводит к незначительному углублению оттенка; в остальном все четыре красителя чрезвычайно близки по свойствам: отличаются яркостью, но невысокой устойчивостью окрасок. Используются главным образом для крашения бумаги, кожи, приготовления чернил.



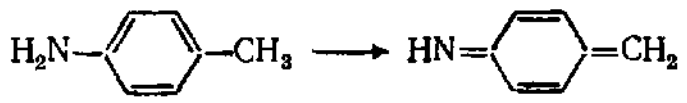
(41) $R = R' = R'' = H$

(42) $R = Me,\ R' = R'' = H$

(43) $R = R' = Me,\ R'' = H$

(44) $R = R' = R'' = Me$

Смесь Парарозанилина (41) с его моно- (42) и диметилзамещенными (43), выпускаемую под названием «Фуксин», получают окислением смеси анилина, *о*- и *п*-толуидинов нитробензолом (или нитротолуолом) в присутствии $FeCl_3$ при ступенчатом нагревании в течение ~20 ч от 100 до 175 °С. Процесс идет, по-видимому, по схеме, аналогичной схеме бензальдегидного метода, так как первой стадией является окисление *п*-толуидина в метилиденхинонимин (45), вступающий далее в конденсацию с двумя молекулами анилина и *о*-толуидина в любом сочетании.

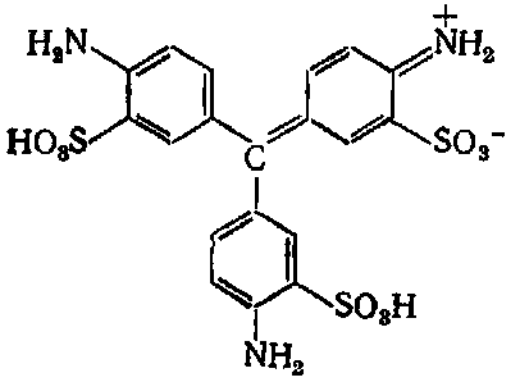


(45)

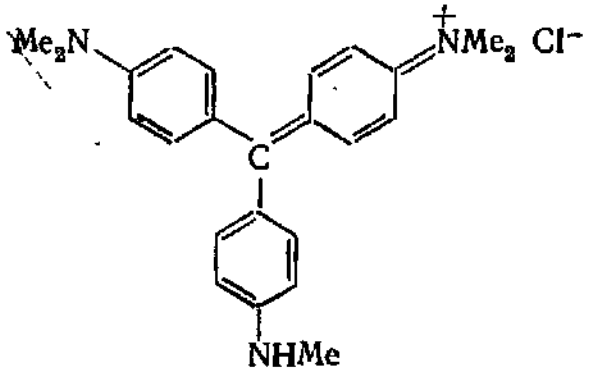
Фуксин новый (44) получают из *о*-толуидина и формальдегида по бензгидрольному методу. Диарилметановое производное окисляют в бензгидрол в присутствии *о*-толуидина нитробензолом и $FeCl_3$ (без выделения бензгидрола). В смеси с Малахитовым зеленым краситель применяется для окрашивания полиакрилонитрильного волокна в черный цвет.

Наличие еще одной аминогруппы в молекуле облегчает сульфирование соответствующих красителей. В частности, прямым сульфированием Фуксина и Парарозанилина олеумом могут быть получены ди- и трисульфокислоты, например Кислотный фуксин (46), применяемый для крашения шерсти, кожи, дерева (спичечной соломки) и в производстве фотоматериалов. Вступление сульфогруппы в *мета*-положение к цент-

ральному атому углерода на цвете красителя практически не сказывается.



(46)



(47)

Алкилирование аминогрупп триаминотриарилметановых красителей (в том числе бензилирование) углубляет цвет от красного до фиолетового. Так, окислением диметиланилина кислородом воздуха в присутствии медного купороса при 50—60 °С получают краситель Основный фиолетовый К (47). Для создания развитой поверхности, способствующей лучшему контакту продуваемого воздуха с другими реагентами, в реакционную массу вводят NaCl. Реакция идет более гладко при добавлении фенолов (ксиленолы, крезолы). Процесс протекает по схеме бензгидрольного метода, так как первой стадией является окисление N,N-диметиланилина с образованием N-метиланилина и формальдегида:

$$PhNMe_2 \xrightarrow{O_2\ (CuSO_4)} PhNHMe + CH_2O$$

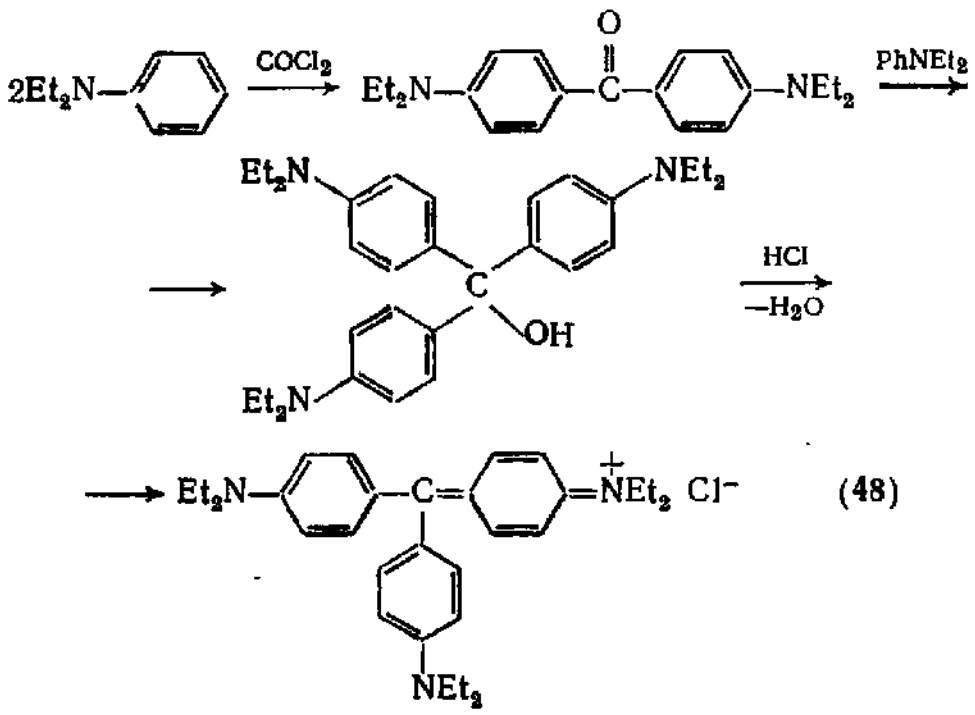
Формальдегид может вступать в конденсацию не только с диметиланилином, но и с монометиланилином, а бензгидрол — не только с монометиланилином, но и с диметиланилином, поэтому конечный продукт представляет собой смесь красителей с разным числом N-моно- и N,N-диметиламиногрупп. В зависимости от их соотношения оттенки могут меняться от красноватого (больше молекул с N-монометиламиногруппами) до синеватого (больше молекул с N,N-диметиламиногруппами).

Вместо воздуха в качестве окислителя можно применять хлораты натрия или калия также в присутствии $CuSO_4$ и NaCl в водной среде при pH 4,5—5,4. В этом случае возможно получение красителя более красного оттенка за счет окисления большего количества диметиланилина, чем это необходимо для образования формальдегида. Поэтому обычно окисление ведут кислородом воздуха, а хлорат вводят в небольшом количестве для сокращения времени окисления.

Основный фиолетовый К вследствие низкой светостойкости в текстильной промышленности используется мало, но зато широко применяется для изготовления полиграфических лаков, чернил, «химических» карандашей, штем-

пельной краски, копировальной бумаги, лент для пишущих машин и т. п. При взаимодействии красителя с фосфорновольфрамовомолибденовой кислотой образуется Лак основный фиолетовый $[C_{24}H_{28}N_3]_4H_3[P(W_2O_7)_4(Mo_2O_7)_2]_2$, отличающийся высокой светостойкостью и применяющийся в полиграфии.

Основный фиолетовый С (48) — краситель несколько более глубокого оттенка, чем предыдущий, получают из N,N-диэтиланилина по способу, представляющему собой некоторое видоизменение бензгидрольного: вместо формальдегида применяют фосген. Получающийся при взаимодействи фосгена с диэтиланилином в присутствии хлорида цинка 4,4′-бис(диэтиламино)бензофенон (аналог кетона Михлера) сразу же конденсируется с непрореагировавшими диэтиланилином, образуя карбинол, при подкислении которого образуется краситель. Весь процесс протекает при ступенчатом нагревании от 15 до 80 °С в течение длительного времени (свыше 60 ч). Устойчивость окрасок и области применения этого красителя примерно те же, что у Основного фиолетового К.

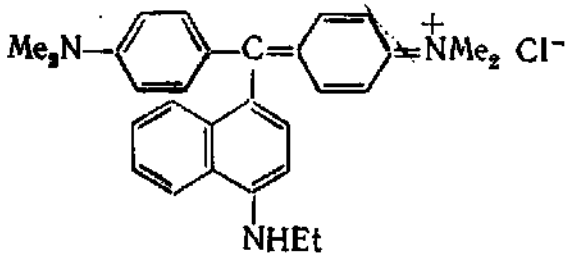


(48)

Для получения триаминотриарилметановых красителей более глубокого цвета необходимо либо заменить часть бензольных ядер нафталиновыми, либо ввести в аминогруппы арильные остатки вместо алкильных.

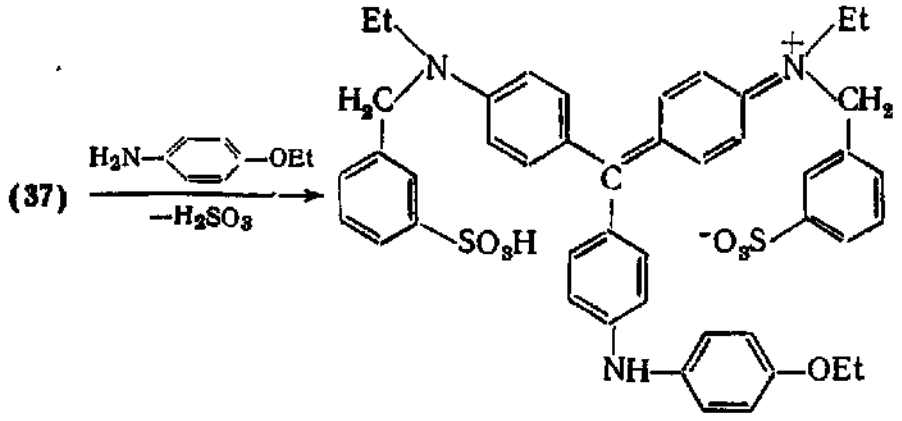
Так, Основный синий К (49) получают по видоизмененному бензгидрольному способу конденсацией кетона Михлера с N-этил-α-нафтиламином в присутствии $POCl_3$ в толуольном растворе. Процесс идет при 60 °С около 12 ч; карбинольное основание превращают в краситель подкислением хлороводородной кислотой. Краситель применяется главным образом для крашения бумаги, а также для приготовления светостойкого Лака основного синего состава

$[C_{29}H_{32}N_3]_4H_3[P(W_2O_7)_4(Mo_2O_7)_2]$.



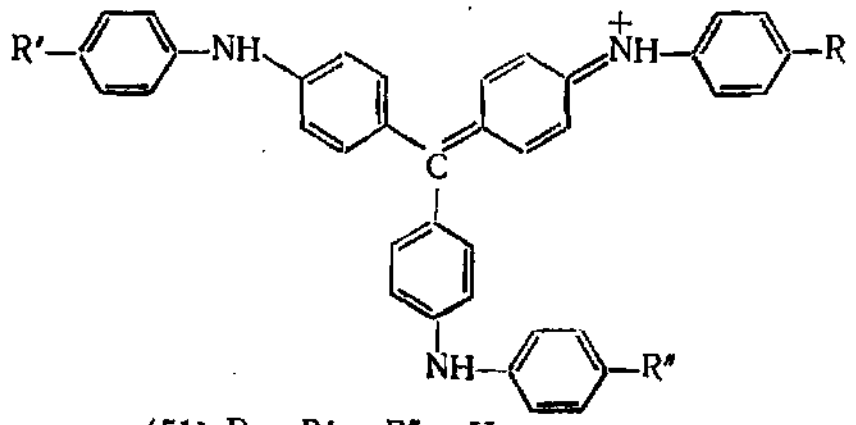
(49)

Краситель Кислотный ярко-синий (50) содержит одну ариламиногруппу, которую вводят в молекулу диаминотриарилметанового красителя путем нуклеофильного замещения сульфогруппы, стоящей в *пара*-положении к центральному атому углерода и обладающей повышенной подвижностью вследствие активирующего действия имеющегося на этом углеродном атоме положительного заряда. Исходным красителем для синтеза (50) является Кислотный зеленый для кожи (37). При нагревании его с большим избытком *п*-фенетидина в течение 3 ч при 100—125 °С на место сульфогруппы вступает второй ЭД-заместитель и цвет от зеленого повышается до синего. Светостойкость Кислотного ярко-синего не очень велика, хотя и выше, чем у кислотных фиолетовых, устойчивость же к мокрым обработкам — стирке (щелочам) и солевым растворам (морской воде) — довольно высока.



(50)

Арилирование аминогрупп в молекуле Пararозанилина (41) углубляет цвет от красного до голубого. Реакцию проводят путем нагревания Пararозанилина с избытком ароматического амина при кипении в присутствии небольшого количества бензойной кислоты. Избыток амина затем отгоняют в вакууме. Используя в качестве ароматического амина анилин (при 180—182 °С), получают Пигмент синий трифенилметановый (51), который применяется в полиграфии сам по себе и как подцветка для черных типографских красителей, а также для изготовления спиртовых лаков.

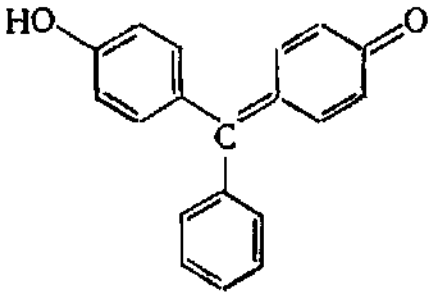


(51) $R = R' = R'' = H$
(52) $R = SO_3^-$, $R' = R'' = H$
(53) $R = SO_3^-$, $R' = SO_3H$, $R'' = H$
(54) $R = SO_3^-$, $R' = R'' = SO_3H$

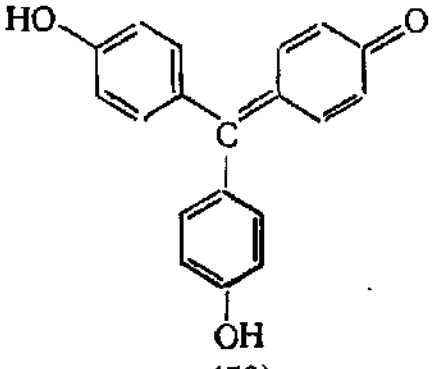
Для придания растворимости краситель сульфируют, причем в зависимости от условий образуются моно-, ди- и трисульфокислоты. Моносульфокислоту — краситель Щелочной голубой (52) — получают сульфированием (51) 96%-ной серной кислотой при 35 °С в течение 3 ч. Этот краситель нерастворим в воде; при действии щелочи переходит в растворимую натриевую соль бесцветного карбинольного производного. Раствором карбинольного производного обрабатывают шерстяное волокно, после чего действием разбавленного раствора кислоты карбинол снова переводят в краситель. Высокая чувствительность красителя к действию щелочей обусловила применение его в аналитической химии в качестве индикатора.

При сульфировании (51) концентрированной серной кислотой в течение 4 ч при 65 °С образуется смесь растворимых в воде ди- и трисульфокислот (53) и (54), соответственно, применяемая под названием Водяной голубой в производстве чернил для авторучек.

Гидрокситриарилметановые красители. Простейшими представителями гидрокситриарилметановых красителей являются производные фуксона — гидроксифуксон (Бензаурин) (55) и дигидроксифуксон (Аурин) (56).



(55)

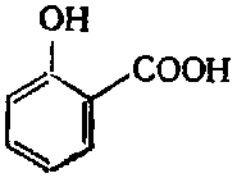


(56)

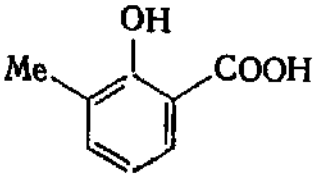
В неионизированной форме (в спиртовом растворе) Бензаурин окрашен в желтый, Аурин — в оранжевый цвет; при ионизации в щелочной (за счет гидроксигрупп) или кислой

(за счет карбонильных групп) среде цвет углубляется до красного (см. разд. 1.9). Высокая чувствительность к изменениям pH среды (Аурин и его метильное производное — розоловая кислота используются в качестве индикаторов), малое сродство к белковым волокнам вследствие слишком слабого кислотного характера и отсутствие сродства к целлюлозным волокнам исключают возможность использования Бензаурина, Аурина и их гомологов в качестве красителей.

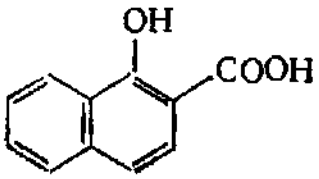
Практическое значение имеют лишь такие гидрокситриарилметановые красители, для синтеза которых используют *о*-гидроксикарбоновые кислоты со свободным *пара*-положением к гидроксигруппе — салициловую (**57**), *о*-крезотиновую (**58**), 1-гидроксинафтойную-2 (**59**).



(57)



(58)



(59)

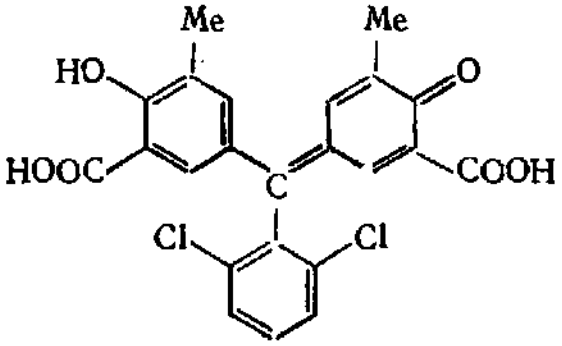
Наличие в молекулах таких красителей карбоксильных групп сообщает им хорошую растворимость и кислотность, достаточную для высокого сродства к белковым волокнам. Присутствие гидроксигрупп в *орто*-положении к карбоксильной группе обусловливает способность к образованию внутрикомплексных соединений с металлами, что дает возможность применять их по кислотно-протравному способу крашения. Получаемые при этом окраски обладают очень высокой устойчивостью к мокрым обработкам и повышенной светостойкостью. Так как крашение производится практически по хромовой протраве, эти красители получили название *хромоксановых*.

Получают их главным образом бензальдегидным способом с использованием в качестве конденсирующего агента серной кислоты. Для окисления лейкосоединения необходимо применять мягкие окислители из-за легкой окисляемости гидроксипроизводных. Подходящим окислителем оказалась азотистая кислота, которая образуется при внесении $NaNO_2$ в реакционную массу после конденсации. Поскольку при этом возможно нитрозирование, во избежание его удобнее использовать такие *о*-гидроксикарбоновые кислоты, у которых занято и второе *орто*-положение к гидроксигруппе и которые, следовательно, не могут нитрозироваться. Именно потому для синтеза хромоксановых красителей собственно триарилметанового ряда применяют преимущественно *о*-крезотиновую кислоту (**58**). Такие красители получили название *хромоксановых из группы о-крезотиновой кислоты*.

При окислении лейкосоединений хромоксановых красителей нитрит обычно вводят при 15—20 °С очень медленно, в течение 5—6 ч. После этого реакционную массу перемешивают без нагревания еще ~1 ч, затем быстро нагревают до 60—65 °С и

выдерживают при этой температуре 1—2 ч. Красители выпускают в виде натриевых солей.

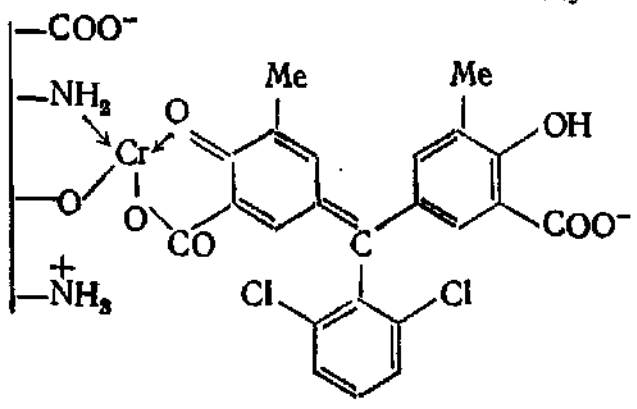
Характерной особенностью хромоксановых красителей из группы *о*-крезотиновой кислоты является углубление окраски при взаимодействии с солями хрома (хромирование). Так, краситель Хромовый чисто-голубой для шелка (**60**), получаемый конденсацией кислоты (58) с 2,6-дихлорбензальдегидом в серной кислоте при 15—20 °С в течение 12—15 ч с последующим окислением нитритом натрия, окрашен в цвет бордо. После обработки солями хрома цвет углубляется до чисто-голубого, так как при комплексообразовании связь кислорода карбонильной группы с атомами хрома образуется за счет одной из неподеленных пар электронов атома кислорода, а этот атом входит в сопряженную систему, ответственную за поглощение данным красителем света в видимой части спектра.



(60)

Хромоксановые красители обладают хорошей ровняющей способностью и применяются для крашения шерсти и шелка, а также кожи. Окраски устойчивы к мокрым обработкам, валке и довольно светостойки.

Хорошая ровняющая способность хромоксановых красителей объясняется тем, что растворимость красителя, обусловленная наличием двух карбоксильных групп при сравнительно небольшой молекулярной массе красителя, обеспечивает хорошее распределение его по всей поверхности волокна. В результате же комплексообразования с металлом краситель утрачивает растворимость и прочно связывается с белковым веществом шерсти (кератином), что обусловливает высокую устойчивость к валке и вообще к мокрым обработкам. Связь с волокном осуществляется через атом металла, который образует внутрикомплексное соединение как с красителем, так и с кератином, становясь как бы мостиком между ними [(**61**)].

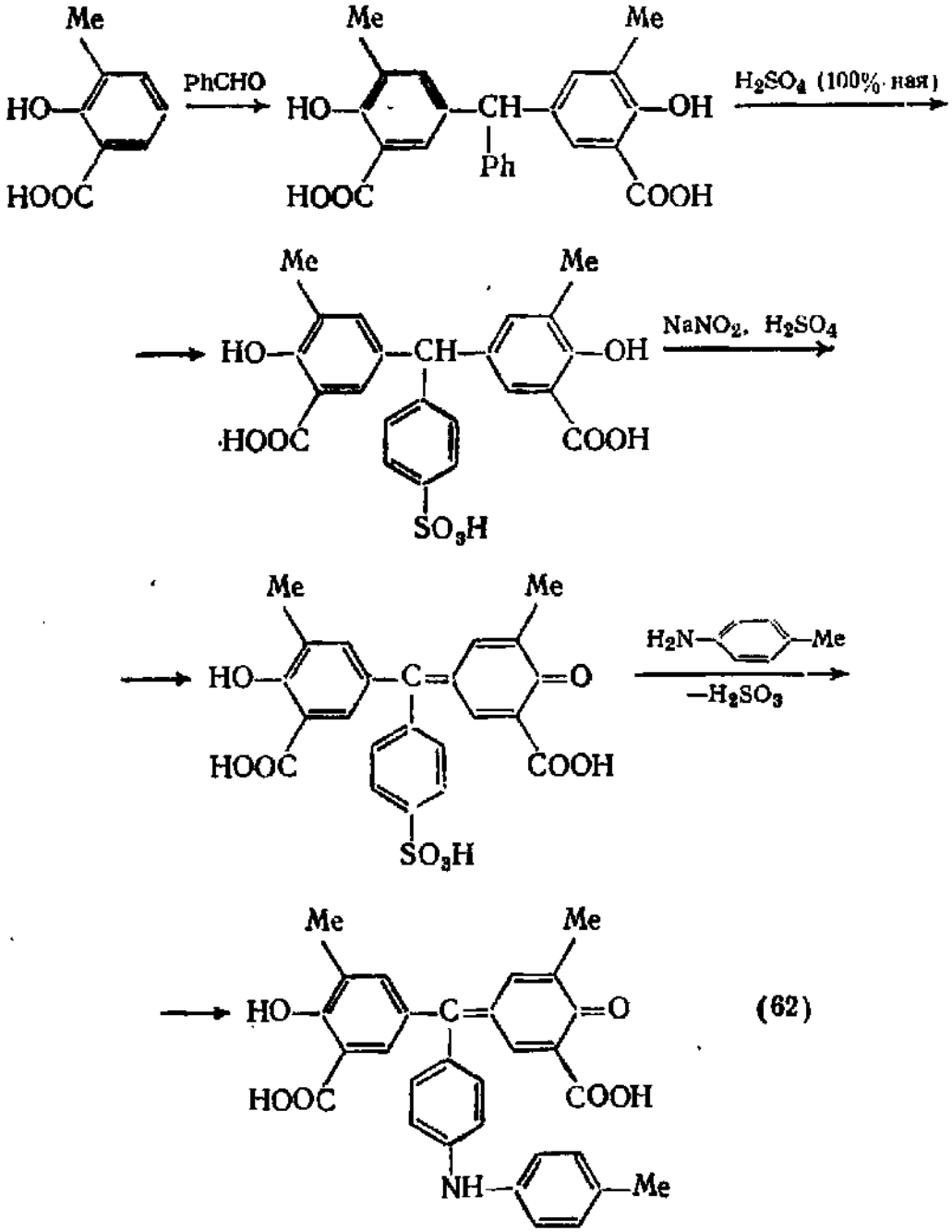


(61)

кератин краситель

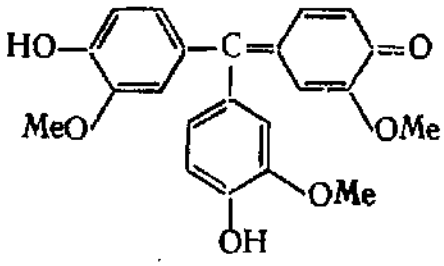
Для получения хромоксаиовых красителей из группы *о*-крезотиновой кислоты более высокого цвета, чем голубой, необходимо ввести в молекулу второй ЭД-заместитель. Удобнее всего это осуществляется заменой подвижного заместителя в *пара*-положении к центральному атому углерода.

Таким способом получают Хромовый фиолетовый 2С для шелка (62). При конденсации *о*-крезотиновой кислоты с бензальдегидом (конденсирующий агент — 85%-ная H_2SO_4, ступенчатое нагревание от 25 до 45 °С в течение 48 ч) образуется лейкосоединение, которое сульфируют моногидратом H_2SO_4 (30—35 °С, 48 ч). Сульфокислоту лейкосоединения окисляют нитритом натрия (ступенчатое нагревание от 15 до 35 °С в течение 48 ч) и заменяют сульфогруппу *п*-толиламиногруппой нагреванием с избытком *п*-толуидина в присутствии небольшого количества H_2SO_4 (96—100 °С, 20 ч).



(62)

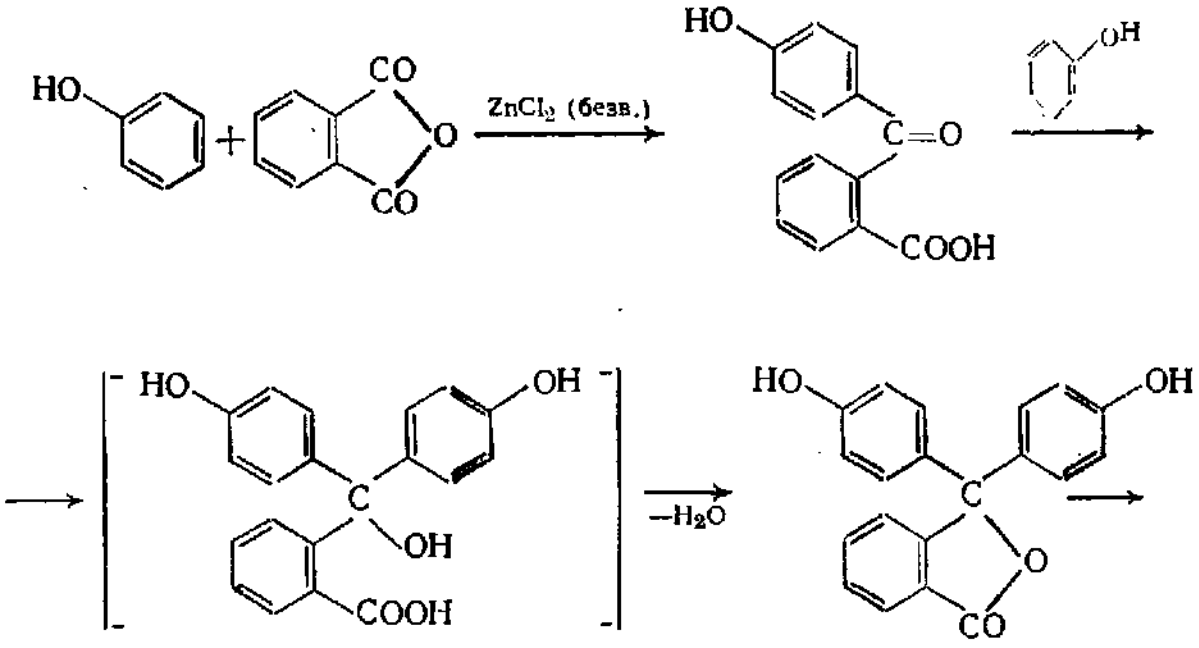
Отдельные представители гидрокситриарилметановых красителей обладают противотуберкулезной активностью, в частности Руброкол (63), получаемый по бензальдегидному методу из гваякола (*о*-метоксифенола) и ванилина (4-гидрокси-3-метоксибензальдегида).



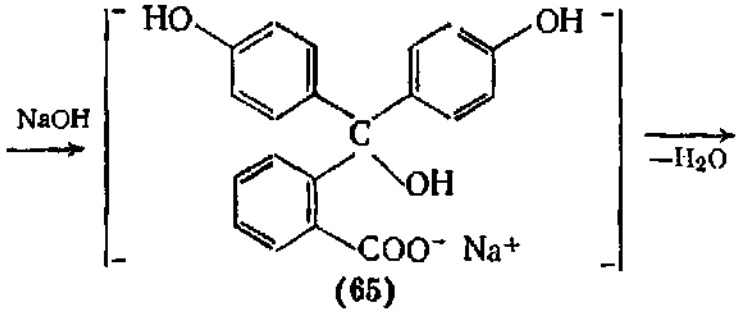
(63)

Фталеиновые красители. Гидрокситриарилметановые красители, содержащие в *орто*-положении к центральному атому углерода карбоксильную или сульфогруппу, называются фталеиновыми.

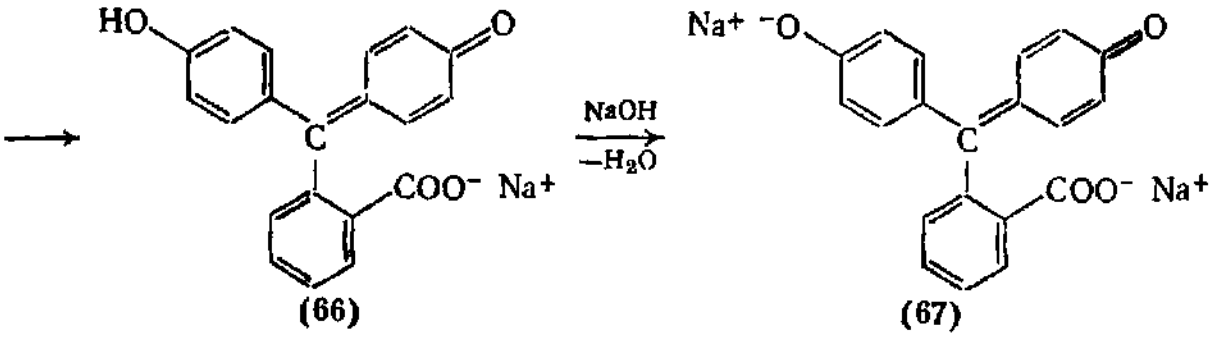
Фталеиновые красители получают конденсацией фенолов с фталевым ангидридом или ангидридом *о*-сульфобензойной кислоты при нагревании в присутствии водоотнимающих веществ ($ZnCl_2$ или H_2SO_4). Таким способом получают, например, Фенолфталеин — бензауринкарбоновую кислоту. В ходе реакции сначала образуется бесцветный лактон Фенолфталеина — 4,4′-дигидроксифталофенон (64), лактонное кольцо которого раскрывается при действии щелочи. Образующийся при этом бесцветный карбинол (65) неустойчив и мгновенно с потерей воды превращается в желтую мононатриевую соль Фенолфталеина (66), гидроксигруппа которой сразу ионизируется под действием щелочи с образованием красной динатриевой соли Фенолфталеина (67).



(64)

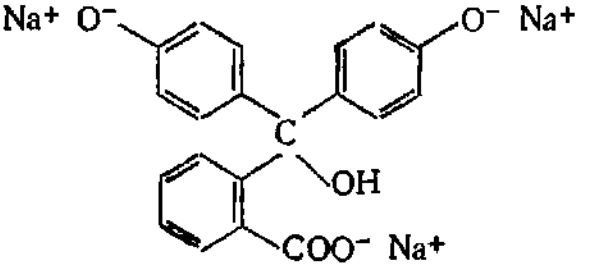


(65)



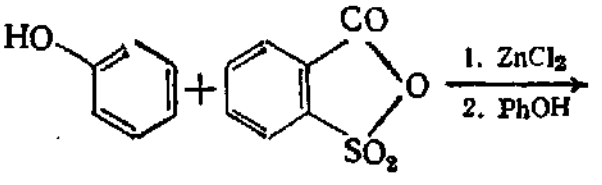
(66) (67)

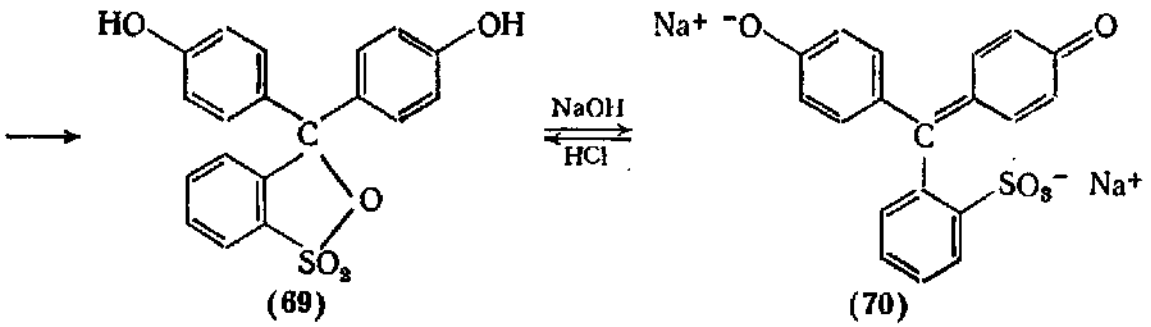
Высокая чувствительность Фенолфталеина и других фталеиновых красителей к изменениям pH среды исключает возможность использования их для крашения текстильных и прочих материалов, но делает ценными индикаторами для алкали- и ацидиметрии. Значение pH, при котором осуществляется переход окраски, зависит от строения красителя, в частности в случае Фенолфталеина переход окраски осуществляется при pH 8,2—10. Необходимо, однако, учитывать, что при действии концентрированной щелочи красная динатриевая соль (67) превращается в бесцветную тринатриевую соль карбинольного соединения (68) (поэтому титровать концентрированные щелочи в присутствии Фенолфталеина нельзя).



(68)

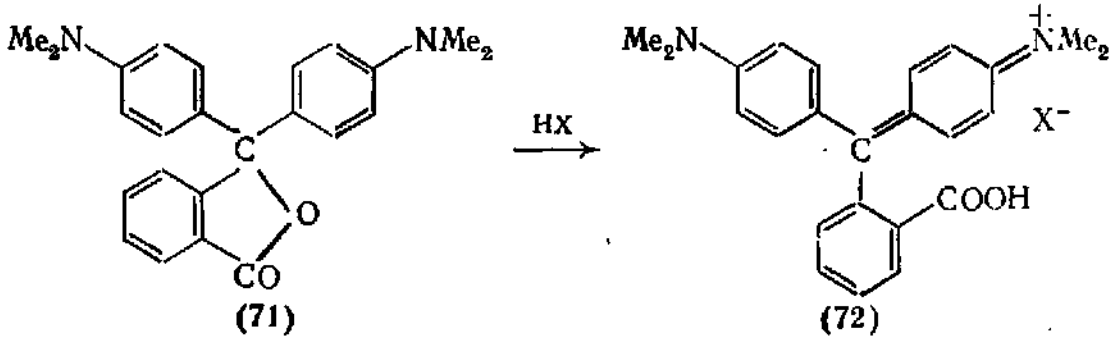
При замене фталевого ангидрида ангидридом *о*-сульфобензойной кислоты образуются [через стадию бесцветного лактона, например (69)] сульфофталеины, также являющиеся ценными индикаторами. Аналогом Фенолфталеина является Феноловый красный (70), переход окрасок которого наблюдается в интервале pH 6,8—8,4.





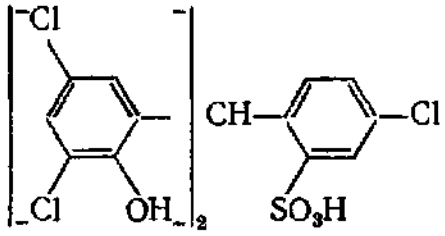
(69) (70)

Бесцветные 4,4′-диаминофталофеноны [лактоны диаминотриарилметановых красителей, например (71)] применяют в качестве цветообразующих компонентов для множительной техники; при контакте с кислыми средами они превращаются в красители, например голубой (72), и образуют цветные отпечатки.



(71) (72)

Молеотпугивающие средства. Некоторые бесцветные триарилметановые соединения, например 2-[бис(2-гидрокси-3,5-дихлорфенил)метил]-5-хлорбензолсульфокислота (73), рекомендованы в качестве средств против моли. Соединения этого типа наносят на шерстяные или шелковые ткани по способу кислотного крашения.



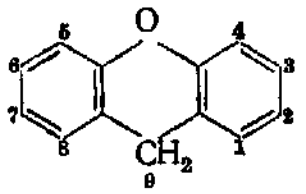
(73)

6.2. КСАНТЕНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

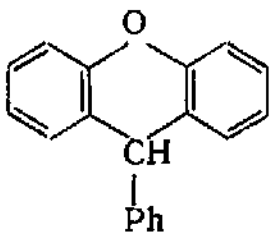
Ксантеновые красители являются производными гетероциклических соединений: ксантена (74) (соответствуют диарилметановым красителям) и 9-фенилксантена (75) (соответствуют триарилметановым красителям).

Все представляющие практический интерес красители этой группы являются производными 9-фенилксантена, имеющими в *орто*-положении к центральному атому углерода сульфо- или карбоксильную группу. Являясь, таким образом, гетероциклическими аналогами соответствующих фталеиновых красителей,

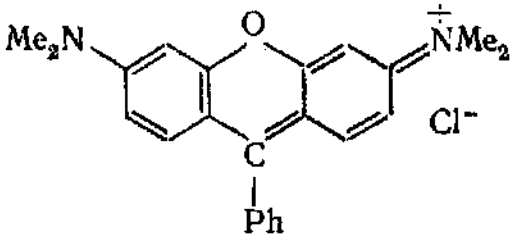
ксантеновые красители в отличие от них не изменяют окраску под действием щелочей.



(74)



(75)



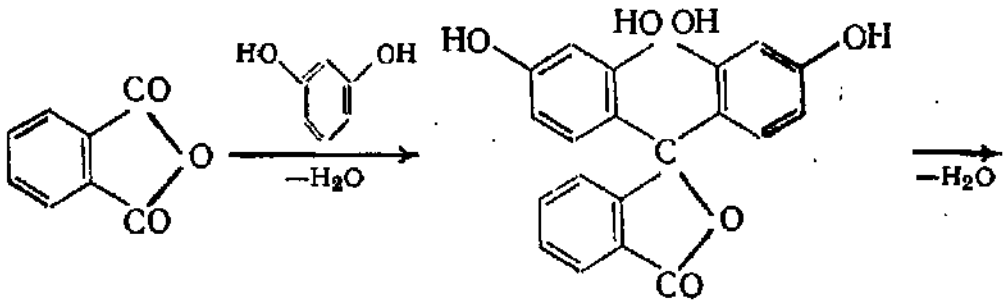
(76)

Атом кислорода, входящий в состав гетероцикла, повышает цвет (см. разд. 1.10) ксантеновых красителей по сравнению с собственно арилметановыми, например от зеленого (18) до красного (76).

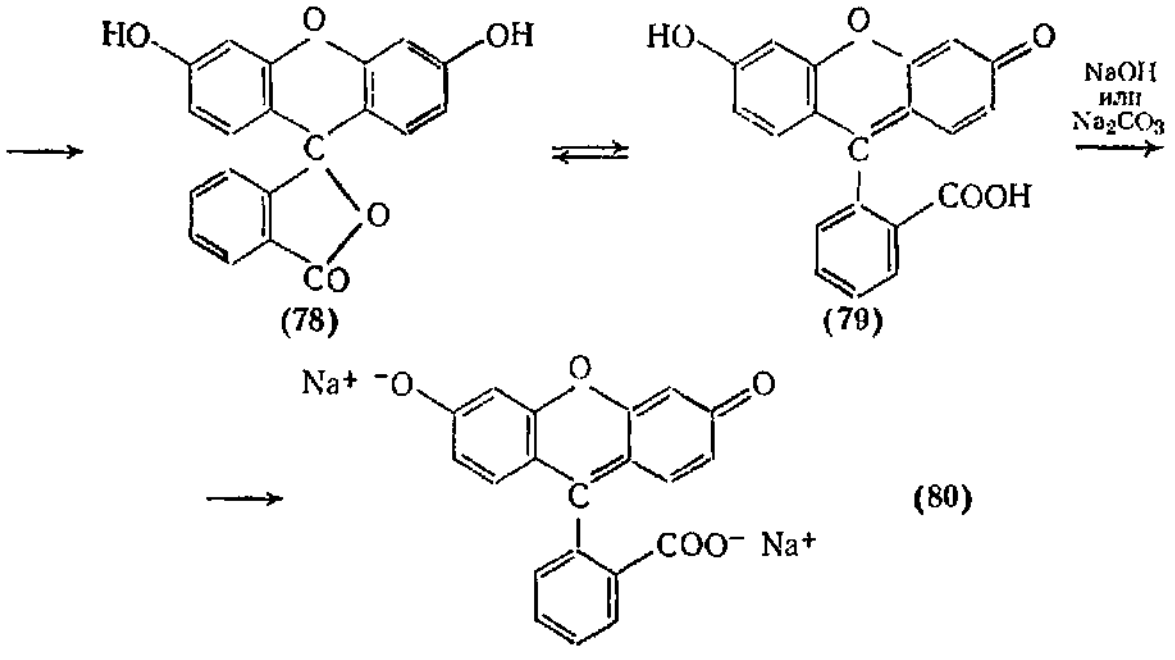
Способы получения ксантеновых красителей аналогичны способам получения фталеиновых, но вместо фенола применяют его *м*-гидрокси- и *м*-аминозамещенные.

6.2.1. ДИГИДРОКСИКСАНТЕНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Дигидроксиксантеновые красители получают из *м*-дигидроксипроизводных ароматического ряда. Простейший представитель красителей этого ряда — Флуоресцеин — получают конденсацией фталевого ангидрида с резорцином, лучше в присутствии водоотнимающих веществ, например безводного $ZnCl_2$. Хлорид цинка быстро вносят в расплав резорцина и фталевого ангидрида при 105 °С и продолжают нагревание до загустевания плава, которое наступает при 175—195 °С. Образующийся 2,2′,4,4′-тетрагидроксифталофенон (77) (аналог лактона Фенолфталеина), теряя воду, превращается в дигидроксифлуоран (78), представляющий собой бесцветную лактонную форму Флуоресцеина, которая в результате таутомерного превращения переходит в желтую хиноидную форму (79).

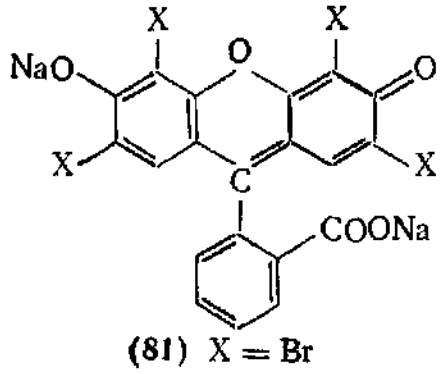


(77)

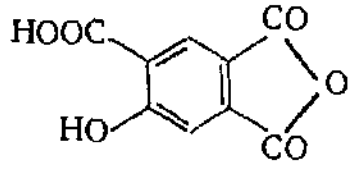


Солеобразование (действие щелочей) закрепляет хиноидную форму. Щелочной раствор красителя отличается очень сильной зеленой флуоресценцией (отсюда название красителя) в отраженном свете, которая заметна даже при разведении 1 : 40 000 000, поэтому его используют при изучении водных течений. Динатриевую соль Флуоресцеина — Уранин (80) — применяют для крашения шелка в ярко-желтый цвет и для окрашивания морских опознавательных знаков, которые видны на большом расстоянии благодаря исключительно яркой флуоресценции при дневном свете.

Вследствие малого сродства к волокну устойчивость окрасок Флуоресцеином к мокрым обработкам невелика. Для повышения сродства к волокну в молекулу вводят атомы галогенов; цвет при этом углубляется тем сильнее, чем больше атомная масса галогена. Так, Эозин (тетрабромфлуоресцеин) (81) — яркий розовый краситель — получают бромированием Флуоресцеина в спиртовой среде при кипении в присутствии окислителей ($NaClO_3$) для уменьшения расхода брома. Краски на шелке отличаются красивой яркой желтой флуоресценцией. Эритрозин (тетраиодфлуоресцеин) (82) — яркий красный краситель — получают аналогичным способом, применяя иод, а в качестве окислителя — иодат калия.



(81) X = Br
(82) X = I



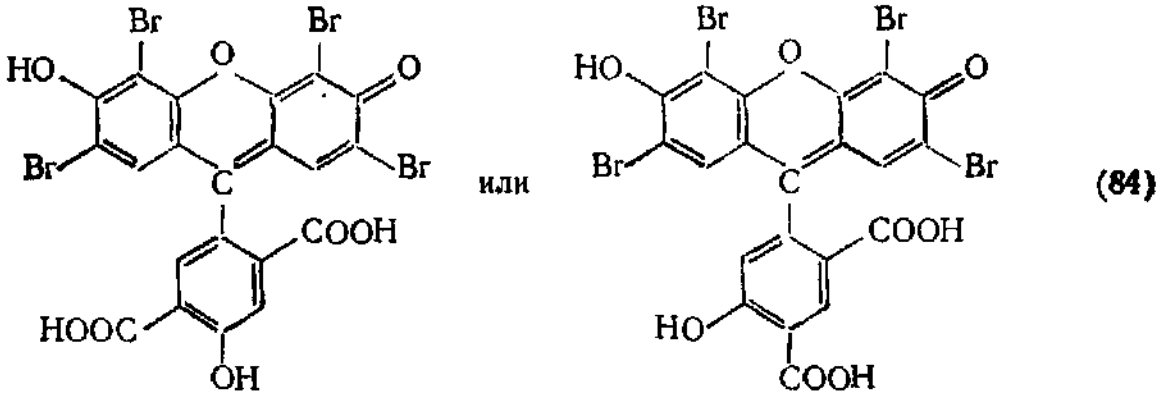
(83)

Устойчивость окрасок этих красителей выше, чем у Флуоресцеина, но не очень велика. Поэтому главные области их применения — производство чернил, цветных карандашей, художественных красок (в виде лаков — солей с металлами), губной помады и румян, крашение бумаги и пищевых продуктов, а также в качестве сенсибилизаторов в фотографии.

Применение вместо фталевого ангидрида ангидрида гидрокситримеллитовой кислоты (83) позволяет получать хромоксановые красители, сочетающие яркость ксантеновых красителей с высокой устойчивостью окрасок.

Отличительной особенностью *хромоксановых красителей из группы гидрокситримеллитовой кислоты* является то, что комплексообразование их с металлами, в частности с хромом, резко повышая устойчивость окрасок к стирке и свету, не отражается на цвете, так как не изменяет электронную структуру атомов основной хромофорной системы.

Так, Хромоксановый ярко-красный ГД (84) отличается от Эозина (81) только наличием *орто*-расположенных гидрокси- и карбоксильной групп, делающих краситель хромирующимся (протравным). Получают его конденсацией резорцина с ангидридом гидрокситримеллитовой кислоты (сплавление, по достижении температуры 170—175 °С постепенное добавление концентрированной H_2SO_4) и бромированием образовавшегося аналога Флуоресцеина в кипящем спиртовом растворе бромом в присутствии $NaClO_3$.



(84)

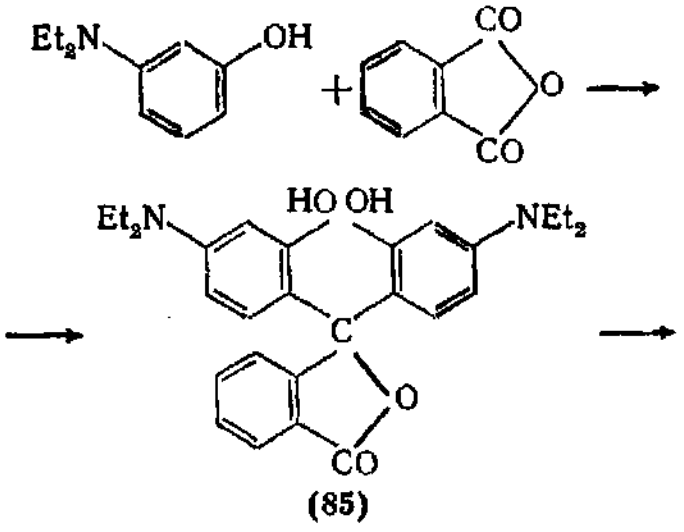
6.2.2. ДИАМИНОКСАНТЕНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Диаминоксантеновые красители получают из *м*-аминогидроксипроизводных ароматического ряда. По яркости оттенков они не уступают дигидроксиксантеновым красителям, но несколько превосходят их по устойчивости окрасок.

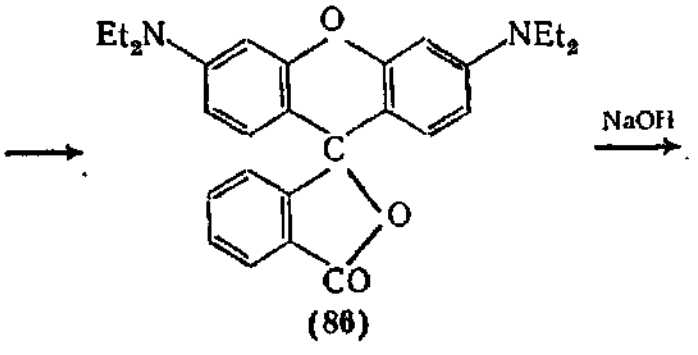
Красный краситель Родамин С (88) получают из *м*-диэтиламинофенола и фталевого ангидрида. Первая стадия конденсации [образование производного фталофенона (85)] осуществляется сплавлением при 155—160 °С (около 4 ч), вторая стадия (замыкание ксантенового кольца) — нагреванием в присутствии небольшого количества серной кислоты (моногидрат) при 180—185 °С (3 ч). Лактонная форма красителя —

диаминофлуоран (86) — образуется в виде фталевокислой соли (солеобразование по аминогруппам), вследствие чего приходится применять избыток фталевого ангидрида или вводить в плав фталевую кислоту (значительная часть ее затем регенерируется).

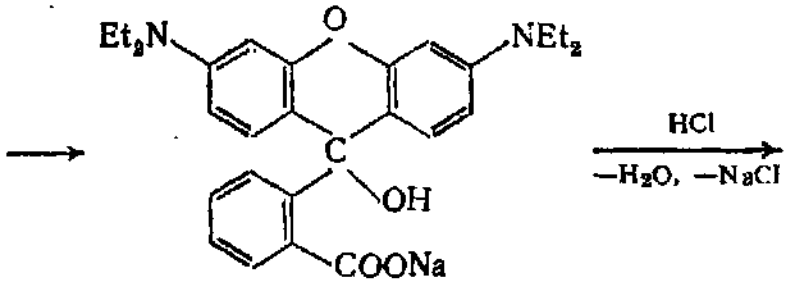
В отличие от дигидроксиксантеновых красителей в данном случае раскрытие лактонного кольца не может произойти в результате таутомерного превращения, и его осуществляют через стадию образования карбинольного соединения. С этой целью плав выливают в раствор едкой щелочи при 30—35 °С, после чего выделившийся карбинол (87) (при этом разлага-



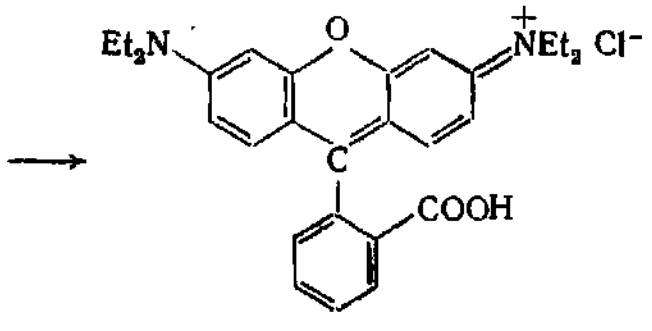
(85)



(86)



(87)



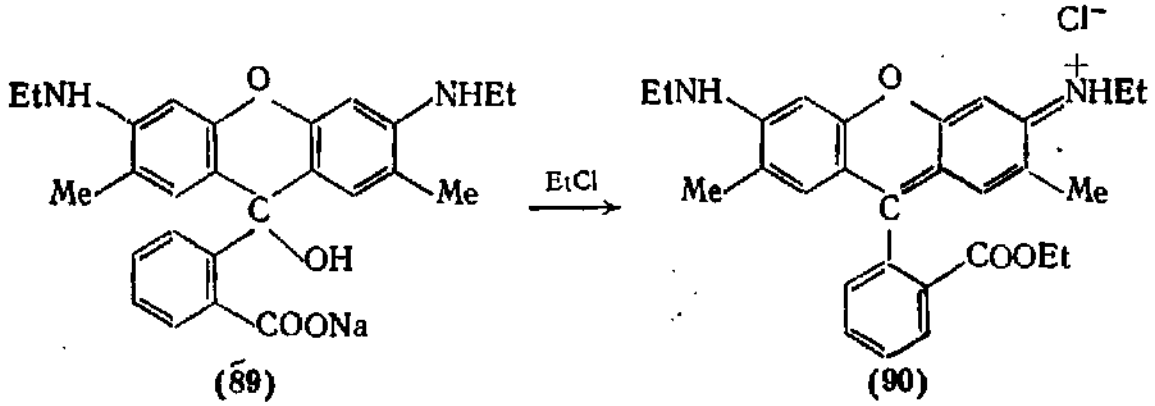
(88)

ется и фталевокислая соль) отфильтровывают (из маточника извлекают фталевую кислоту) и обрабатывают хлороводородной кислотой при 60—65 °С.

Родамин С — основный краситель, окрашивающий шелк и шерсть из нейтральной ванны в яркий синевато-красный цвет с сильной флуоресценцией; хлопок он окрашивает по таннивовой протраве (окраска не флуоресцирует). Устойчивость окрасок невысокая. Применяется для крашения кожи, бумаги, мыла, подкрашивания спиртовых лаков. С фосфорновольфрамовомолибденовой кислотой образует светостойкий Лак основный красный.

Наличие карбоксильной группы сильно снижает основность Родамина С, уменьшая тем самым его сродство к белковым веществам, а следовательно, и устойчивость окрасок к стирке. Для повышения основности необходимо блокировать карбоксильную группу, например превращением в сложноэфирную.

Так, основность Родамина Ж (**90**) и устойчивость образуемых им окрасок выше, чем у предыдущего красителя, вследствие отсутствия свободной карбоксильной группы. Краситель получают взаимодействием 4-гидрокси-2-этиламинотолуола с избытком фталевого ангидрида (2—3 ч при 160 °С, затем 2 ч при 185—190 °С), выделением карбинольного производного (**89**) выливанием плава в раствор щелочи при 90—95 °С и этилированием отфильтрованного и высушенного при 70—80 °С карбинольного производного этилхлоридом в спиртовом растворе (6 ч при 125—127 °С. и 1,2—1,4 МПа); последнюю операцию проводят в автоклаве, эмалированном или футерованном кислотоупорной плиткой для защиты от выделяющегося HCl (для связывания его в реакционную массу вводят соду или оксид магния).



(**89**) (**90**)

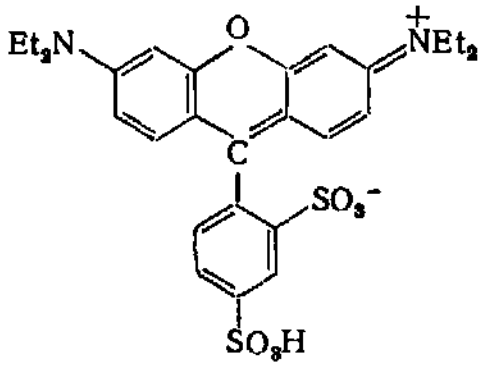
Родамин Ж имеет очень красивый чистый и яркий красный цвет. Он применяется для крашения шелка (флуоресцирующая окраска) и для приготовления очень ценного светостойкого Лака основного розового $[C_{28}H_{31}N_2O_3]_4H_3[P(W_2O_7)_3(Mo_2O_7)_3]$ для полиграфии. Большое значение Родамин Ж приобрел в лазерной технике: он оказался лучшей активной средой для лазеров на красителях.

Диаминоксантеновые красители в бесцветной лактонной

форме (диаминофлуораны) применяют в качестве цветообразующих компонентов для множительной техники; возникновение окраски при контакте с кислыми агентами обусловлено теми же причинами, что и в случае лактонов арилметановых красителей [см. превращение (71)→(72)].

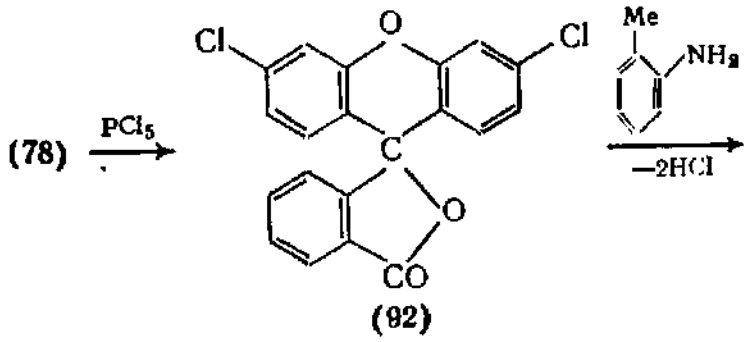
Применяя вместо фталевого ангидрида 4-формилбензол-1,3-дисульфокислоту (бензальдегиддисульфокислоту), получают аналогичные родаминам кислотные красители — сульфородамины. Они образуют на шерсти более устойчивые к стирке окраски, чем родамины.

В частности, Сульфородамин С (91) получают конденсацией *м*-диэтиламинофенола с 4-формилбензол-1,3-дисульфокислотой в присутствии серной кислоты (моногидрат) при нагревании сначала при 140—150 °С (образование триарилметанового производного), затем при 185 °С (замыкание ксантенового кольца) с последующим окислением лейкосоединения бихроматом в серной кислоте. Сульфородамин С окрашивает шерсть в чисто-красный цвет.

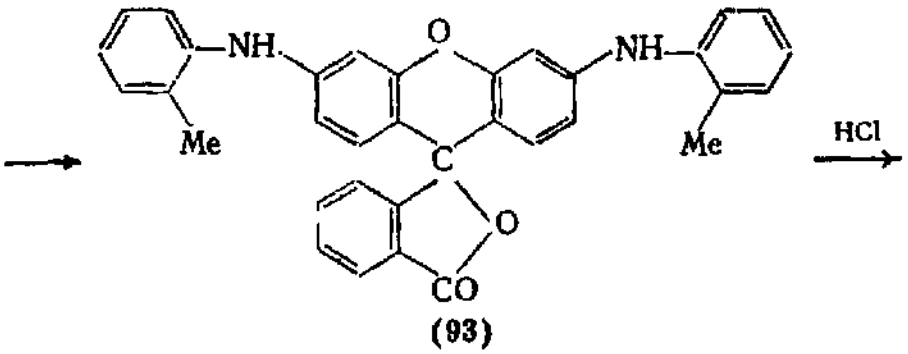


(91)

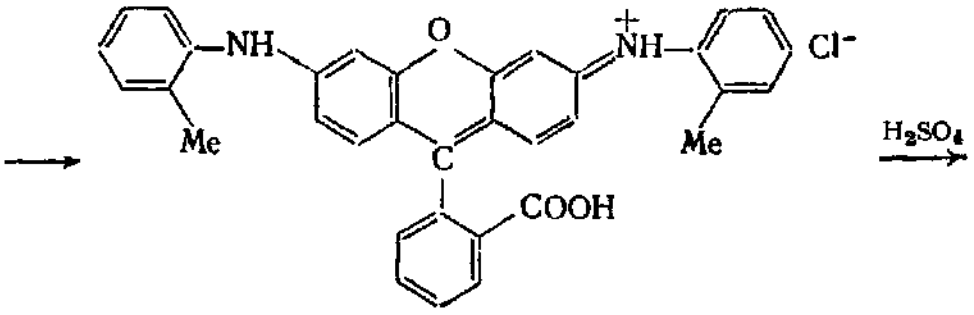
Для получения аминоксантеновых красителей более глубокого цвета, чем Родамин, необходимо вместо алкиламиногрупп вводить ариламиногруппы. Удобнее всего это осуществлять через галогенпроизводные ксантена, в частности 3,6-дихлорфлуоран (92), который получают действием PCl_5 на дигидроксифлуоран (78). При нагревании (92) с первичными ароматическими аминами в течение нескольких часов при 200 °С в присутствии хлорида цинка и оксида кальция оба атома хлора замещаются ариламиногруппами. Подкислением бесцветную лактонную форму (93) переводят в основный краситель (94), который далее сульфируют. Таким путем получают Кислотный фиолетовый 2К (95); для ариминирования применяют *о*-толуидин.



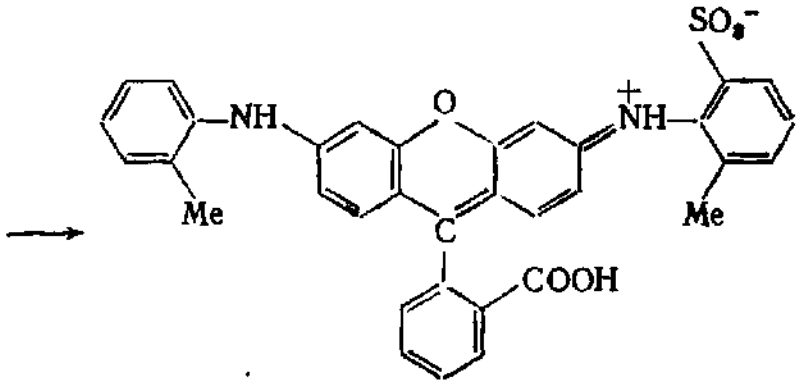
(92)



(93)



(94)



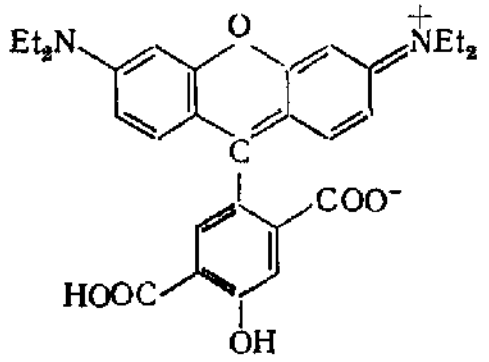
(95)

Кислотный фиолетовый 2К применяют для крашения шерсти и шелка. Устойчивость окрасок к свету выше, чем у родаминов. Нерастворимое в воде основание красителя (94) образует спиртовые растворы красного цвета и под названием Спирторастворимый красный применяется для подкрашивания спиртовых лаков.

Исключительно ценные аминоксантеновые красители получают при использовании вместо фталевого ангидрида ангидрида гидрокситримеллитовой кислоты (83). Образующиеся при этом красители, как и все хромоксановые красители из группы гидрокситримеллитовой кислоты, вступают в комплексообразование с металлами без изменения цвета красителя. Получающиеся окраски обладают высокой устойчивостью и сохраняют красоту и яркость родаминов.

Так, из *п*-диэтиламинофенола и ангидрида (83) по рецептуре, близкой к рецептуре получения Родамина С, получают Хромовый ярко-красный 4С (96). Краситель является кислотным и дает окраски, очень близкие по оттенку к Родамину С. После хромирования на волокне устойчивость окрасок к мокрым обработкам возрастает до высшей (5 по пятибалльной шкале), а к свету — до хорошей (5 по восьмибалльной шка-

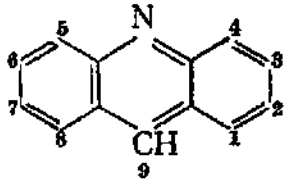
ле), в то время как у родаминов светостойкость не превышает 2 (по восьмибалльной шкале).



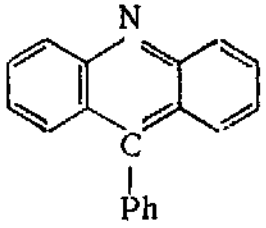
(96)

6.3. АКРИДИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

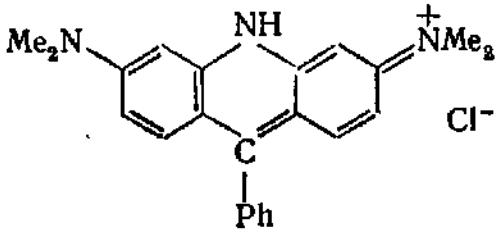
Акридиновые красители являются производными гетероциклического соединения акридина (97) (соответствуют диарилметановым красителям) или 9-фенилакридина (98) (соответствуют триарилметановым красителям).



(97)



(98)



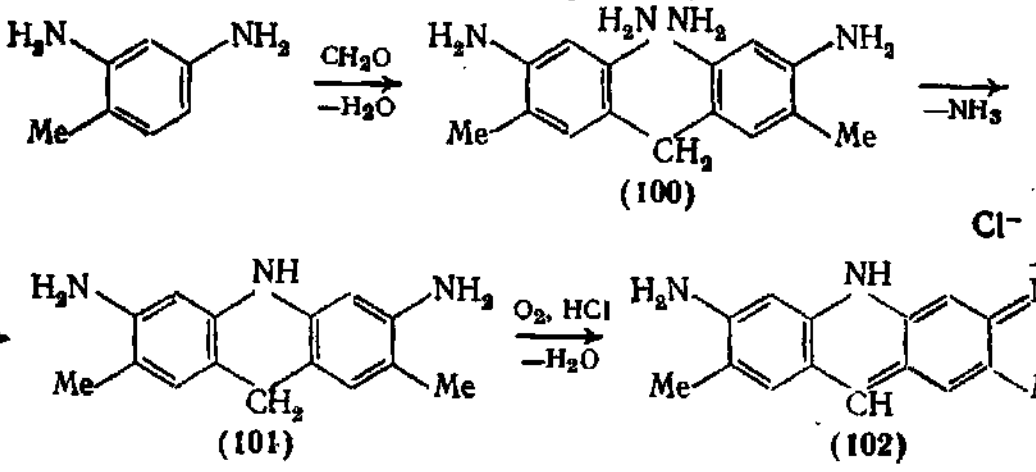
(99)

Атом азота гетероцикла повышает цвет акридиновых красителей по сравнению с собственно арилметановыми красителями, причем в большей степени, чем кислород в случае ксантеновых красителей (см. разд. 1.10), например от зеленого (18) до оранжевого (99).

Акридиновые красители получают конденсацией ароматических *м*-диаминов, имеющих хотя бы одну незамещенную аминогруппу, с альдегидами. В зависимости от природы альдегида образуются ди- или триарилметановые производные. При нагревании их с кислотами (обычно с серной кислотой) под давлением отщепляется молекула NH_3 и происходит замыкание акридинового кольца. Полученное лейкосоединение затем окисляют в краситель.

Так, например, Основный желтый К (102) получают конденсацией *м*-толуилендиамина с формальдегидом в присутст-

вии H_2SO_4 при 45—50 °С с последующим превращением образовавшегося тетрааминодитолилметана (**100**) в лейкосоединение акридинового красителя (**101**) нагреванием в автоклаве в присутствии H_2SO_4 (150 °С, 7 ч) и окислением лейкосоединения кислородом воздуха в кислой среде при 80 °С.

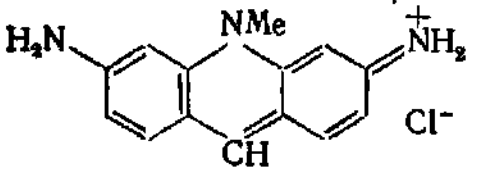


(100)

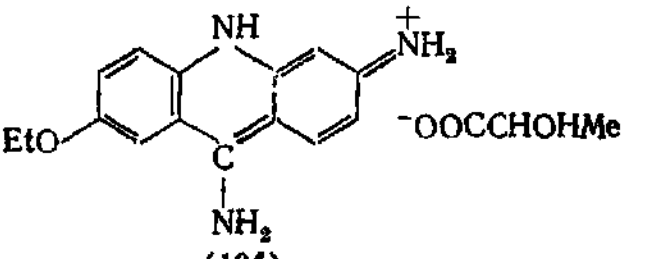
(101) (102)

Основный желтый К по оттенку близок к Аурамину, но в отличие от него устойчив к нагреванию с водой; светостойкость красителя невысока. Он находит ограниченное применение для крашения хлопка (по танниновой протраве) и шелка, а также кожи.

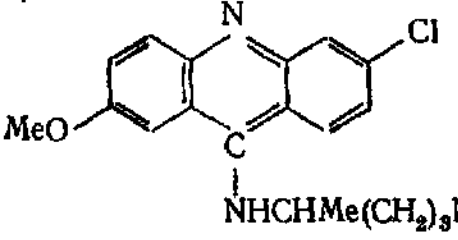
Некоторые акридиновые красители нашли применение в медицине. Важнейшими из них являются Трипафлавин (**103**), воздействующий на трипанозомы, дифтерийную палочку и некоторых других возбудителей болезней, и противомалярийные препараты Риванол (**104**) и Акрихин (**105**).



(103)

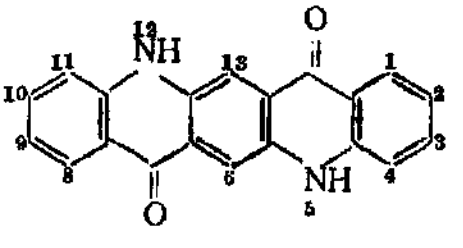


(104)



(105)

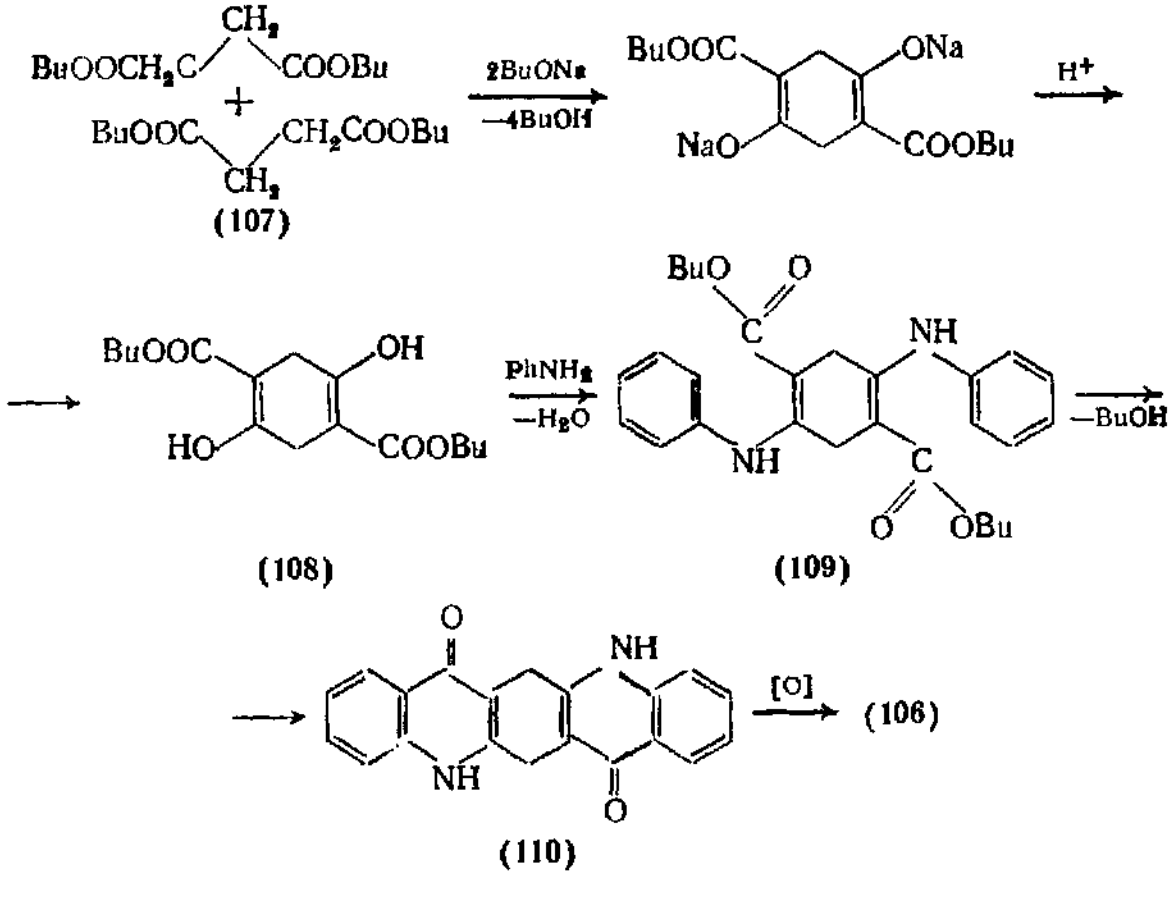
Линейные хинакридоны. Особой, важной подгруппой акридиновых красителей являются линейные хинакридоны — производные *транс*-хинакридиндиона-7,14 (хинакридона) (**106**).



(106)

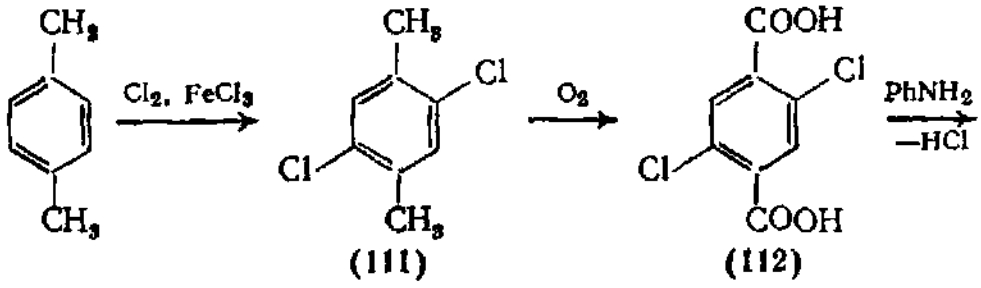
Исходными продуктами для получения хинакридиндиона-7,14 и его замещенных являются эфиры янтарной кислоты (сукцинаты) и первичные ароматические амины.

Взаимодействием дибутилсукцината (**107**) с бутоксидом натрия в среде высококипящего органического теплоносителя (даутерм) в токе азота при 110—120 °С с последующим подкислением получают дибутиловый эфир 2,5-дигидрокси-3,6-дигидротерефталевой кислоты (так называемый дибутилсукцинилсукцинат) (**108**). При нагревании этого эфира с анилином (в присутствии его гидрохлорида) в атмосфере азота в вакууме при 110 °С (с отгонкой выделяющейся воды) образуется дибутиловый эфир 2,5-ди(фениламино)-3,6-дигидротерефталевой кислоты (**109**). Последний при нагревании в среде даутерма при 250 °С в токе азота превращается в 6,13-дигидрохинакридон (**110**). Окисление дигидрохинакридона в хинакридон (**106**) производят нагреванием с *м*-нитробензолсульфонатом натрия в присутствии этиленгликоля при 100 °С.

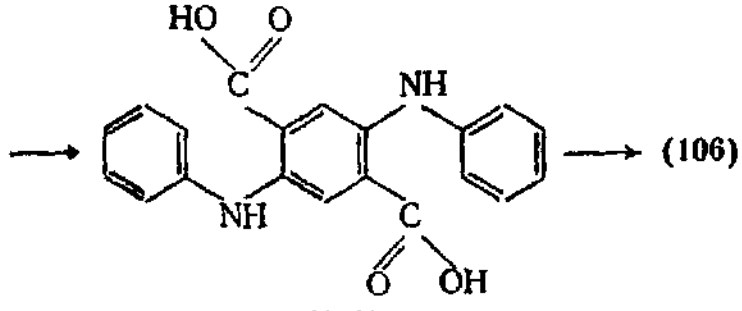


По другому способу синтеза хинакридона исходным продуктом является *п*-ксилол, который хлорируют в ядро в присутствии $FeCl_3$; при этом образуется 2,5-дихлор-*п*-ксилол (**111**) с примесью 2,3-дихлор-изомера и небольшого количества 2,3,5-трихлорзамещенного. (Если проводить хлорирование в ледяной уксусной кислоте, количество 2,3-изомера уменьшается, а трихлорзамещенное не образуется вовсе.) Для отделения от примесей 2,5-дихлор-*п*-ксилол перекристаллизовывают из изопропилового спирта, а затем окисляют кислородом воздуха

в растворителе, обычно в уксусной кислоте, в присутствии катализаторов жидкофазного окисления, например соли Co^{3+}, с добавкой ацетальдегида или бромида натрия или калия. Образовавшуюся 2,5-дихлортерефталевую кислоту (**112**) взаимодействием с анилином превращают в 2,5-ди(фениламино)терефталевую кислоту (**113**), дегидратацией которой получают хинакридон (**106**).



(111) (112)



(113)

Линейный *транс*-хинакридон нерастворим в воде и применяется в качестве пигмента. Однако продукт, образовавшийся в результате синтеза, непригоден к непосредственному использованию. Это объясняется тем, что в процессе синтеза хинакридон образуется в красной кристаллической α-модификации, отличающейся тусклым оттенком, неустойчивостью к органическим растворителям и плохими красящими свойствами. Для того чтобы получить пигмент с нужными свойствами, необходимо изменить кристаллическую структуру его частиц — придать ему необходимую выпускную форму (см. разд. 19.2.8.). Диспергированием α-модификации хинакридона в вибромельнице в присутствии хлорида натрия и ксилола или *о*-дихлорбензола получают кристаллическую β-модификацию, имеющую красновато-фиолетовый цвет, которую выпускают под названием Пигмент фиолетовый хинакридоновый. Диспергированием α-модификации в присутствии NaCl и диметилформамида или в присутствии резината калия получают γ-модификацию, имеющую розовый цвет с синеватым оттенком, — Пигмент розовый хинакридоновый С. Оба пигмента применяют для окрашивания поливинилхлорида и других пластмасс, в полиграфической и лакокрасочной промышленности, в частности для изготовления автомобильных эмалей горячей сушки, а также для пигментной печати на тканях. Окраски отличаются очень высокой устойчивостью ко всем видам воздействия.

6.4. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ АРИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Производство арилметановых красителей связано с использованием ядовитых, горючих и взрывоопасных веществ, что требует соответствующей организации работы. Особое внимание следует уделять работе с ароматическими аминами (анилин и др.), которые чрезвычайно ядовиты, энергично всасываются через кожу, поражают центральную нервную систему и кровь.

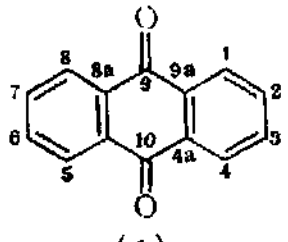
Некоторые арилметановые красители ядовиты и оказывают раздражающее действие на кожу, а в виде пыли — на слизистые оболочки. Как правило, более опасны основные красители, так как они хуже растворимы, однако опасны и кислотные красители: они могут вызывать отиты и ларингиты, заболевания пищеварительного тракта, сердечно-сосудистой системы.

Глава 7

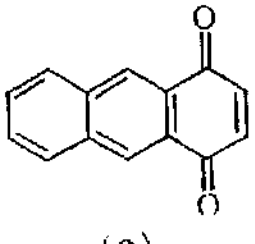
АНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Хромофорная система антрахиноновых красителей характеризуется наличием двух несущих электронодонорные заместители ароматических остатков (бензольных колец), которые связаны двумя карбонильными группами — электроноакцепторными заместителями, разобщающими их сопряженные системы.

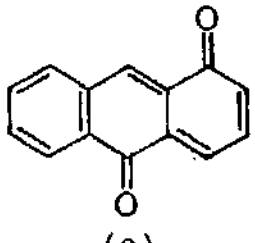
Антрахиноновые красители являются производными 9,10-антрахинона (1), который в дальнейшем будет называться просто антрахиноном, в отличие от изомерных ему антрахинонов, например 1,4- (2) и 1,10-антрахинонов (3).



(1)



(2)



(3)

Длинноволновый максимум поглощения незамещенного антрахинона (рис. 35) находится в УФ-области спектра ($\lambda_{макс}$ 325 нм), но кривая поглощения простирается и в видимую область — приблизительно до 420 нм, вследствие чего антрахинон имеет желтую окраску. А так как интенсивность поглощения

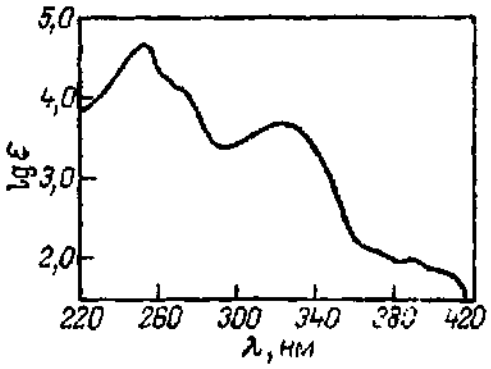


Рис. 35. Спектр поглощения антрахинона (в диоксане).

в видимой области спектра в 150—170 раз меньше, чем в области $\lambda_{макс}$, окраска эта очень слаба.

На рис. 36 приведены молекулярные диаграммы антрахинона в основном (*а*) и первом синглетном возбужденном (*б*) состояниях, составленные по данным квантово-химических расчетов по методу МО ССП. Вычисленные значения π-электронных порядков связей свидетельствуют о высокой выравненности связей в основном состоянии в обоих бензольных кольцах: π-составляющие связей колеблются в пределах 0,649—0,669, за исключением связей между атомами 4а—9а и 8а—10а, π-составляющие которых понижены до 0,599 взаимодействием с соседними карбонильными группами. Это же взаимодействие (оттягивание электронов) обусловливает возникновение положительных зарядов на α- (1, 4, 5, 8) и β-углеродных атомах (2, 3, 6, 7) антрахинона, дезактивирующих молекулу в реакциях электрофильного замещения. Переход в возбужденное состояние существенно нарушает выравненность связей в бензольных кольцах: их π-составляющие в возбужденном состоянии различаются значительно больше (от 0,507 до 0,683), причем π-порядки связей 4а—9а и 8а—10а снижаются до 0,415. Одновременно усиливается перенос π-электронной плотности с бензольных колец на атомы кислорода карбонильных групп: π-заряды на атомах кислорода возрастают в 1,3 раза (от —0,408 до —0,533), а на бензольных кольцах увеличивается дефицит π-электронов, выражающийся в возрастании положительных зарядов на атомах: суммарный заряд на углеродных атомах каждого бензольного кольца возрастает по сравнению с основным состоянием в 3,2 раза (от +0,114 до +0,368).

Введение ЭД-заместителя в любое положение молекулы антрахинона приводит к взаимодействию между ним и одной из карбонильных групп по более или менее длинной цепочке сопряженных двойных связей.

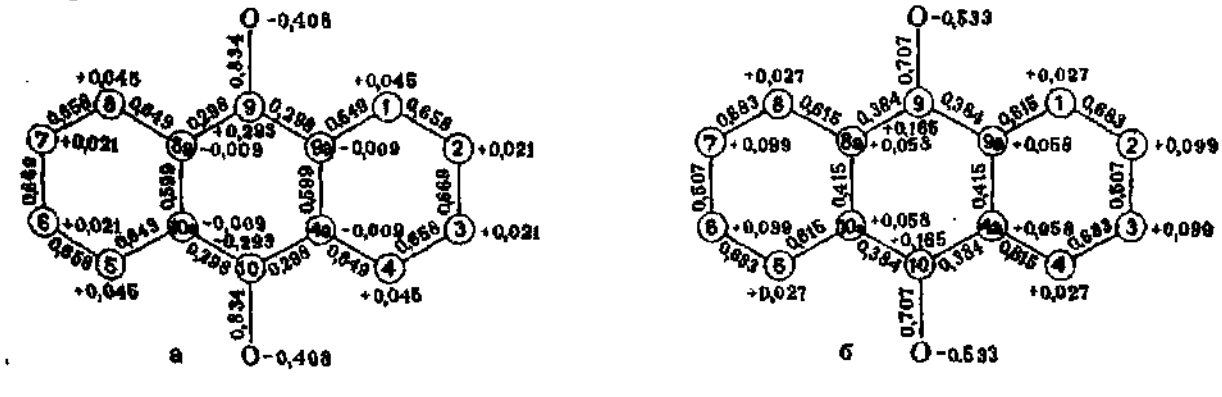


Рис. 36. Молекулярная диаграмма антрахинона:
а — основное состояние; *б* — возбужденное состояние.

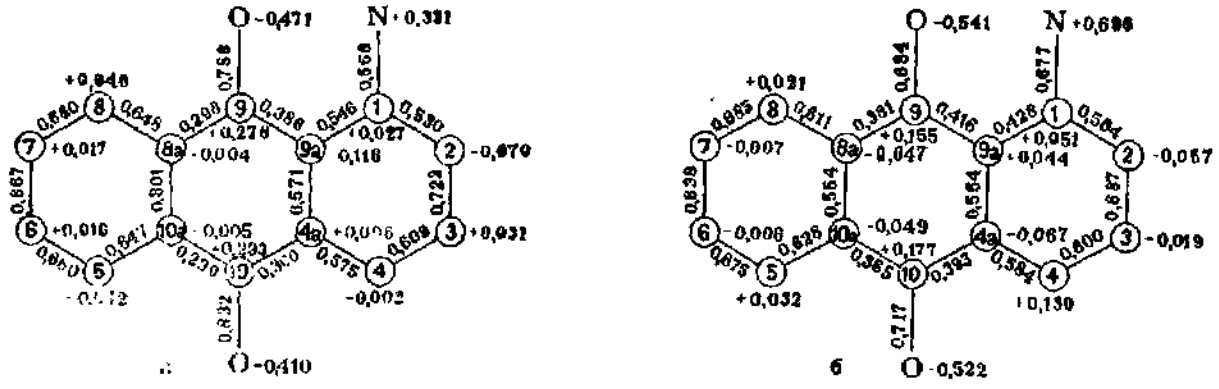


Рис. 37. Молекулярная диаграмма α-аминоантрахинона:
а — основное состояние; *б* — возбужденное состояние.

Сравнение молекулярных диаграмм α- и β-аминоантрахинонов (рис. 37, 38) с молекулярной диаграммой антрахинона (см. рис. 36) показывает, что сильный ЭД-заместитель (аминогруппа) в основном состоянии (*а*) практически не изменяет распределение π-электронной плотности (π-электронные порядки связей и π-заряды на атомах) в незамещенном бензольном кольце, что подтверждает отсутствие сопряжения между бензольными кольцами в молекуле антрахинона. В то же время распределение π-электронной плотности в бензольном кольце, несущем ЭД-заместитель, изменяется весьма существенно: нарушается выравненность связей, на некоторых атомах углерода появляются или возрастают отрицательные заряды, на других уменьшаются положительные, в результате суммарные заряды на углеродных атомах замещенных бензольных колец меняют знак — становятся отрицательными (—0,124 в случае α-, —0,133 в случае β-аминоантрахинона). При этом перенос заряда осуществляется с ЭД-заместителя (у которого вследствие этого появляется положительный заряд) на сопряженную с ним карбонильную группу — в положении 9 в случае α- и в положении 10 в случае β-замещенного. Это находит отражение в возрастании отрицательного заряда на соответствующих атомах кислорода по сравнению с незамещенным антрахиноном, увеличении порядка связей 9—9а у α-, 4а—10 у β-замещенных и уменьше-

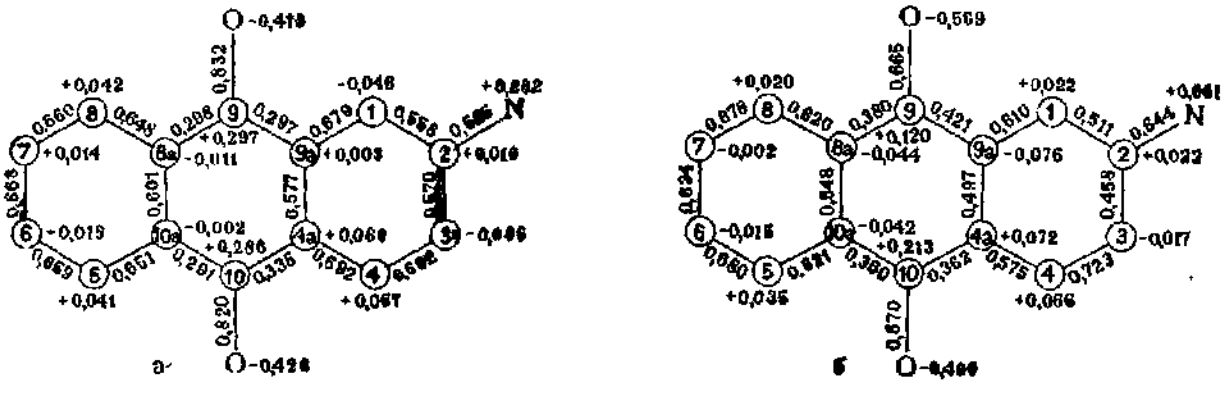
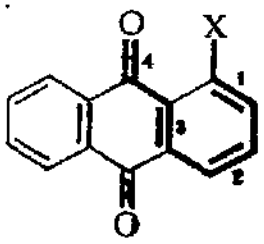


Рис. 38. Молекулярная диаграмма β-аминоантрахиноиа:
а — основное состояние; *б* — возбужденное состояние.

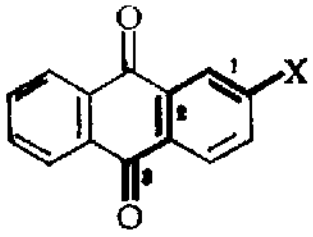
нии порядка связей С—О соответствующих карбонильных групп; несопряженные карбонильные группы при этом практически не изменяются.

Переход в возбужденное состояние (*б*) заметно изменяет распределение электронной плотности. Значительно усиливается перенос заряда с ЭД-заместителя, в результате возрастают отрицательные заряды на обоих атомах кислорода, соответственно увеличиваются положительные заряды на ЭД-заместителях, изменяются порядки связей и заряды на углеродных атомах, причем процесс этот распространяется, хотя и в меньшей степени, на второе бензольное кольцо.

Так как ЭД-заместитель в α-положении образует более длинную сопряженную цепь [четыре звена; (4)], чем в β-положении [три звена; (5)], то α-замещенные антрахиноны всегда имеют более глубокий цвет, чем β-замещенные (при одинаковой электронодонорности заместителя). В соответствии с этим α-гидроксиантрахинон имеет оранжевую окраску ($\lambda_{макс}$ 410 нм), а β-гидроксиантрахинон — желтую ($\lambda_{макс}$ 375 нм), α-аминоантрахинон — красную ($\lambda_{макс}$ 480 нм), а β-аминоантрахинон — оранжевую ($\lambda_{макс}$ 450 нм).



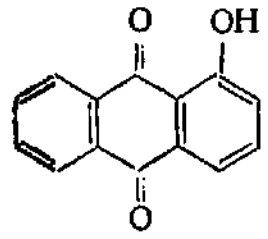
(4)



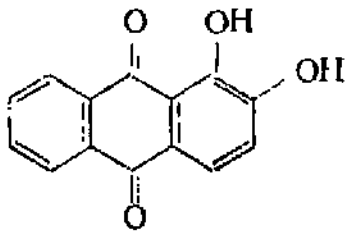
(5)

Введение второго ЭД-заместителя в то же бензольное кольцо молекулы антрахинона приводит к углублению цвета в тех случаях, когда этот заместитель образует более длинную сопряженную цепочку с той же карбонильной группой, что и первый заместитель, или вступает во взаимодействие со второй карбонильной группой, и к повышению — если он вступает во взаимодействие с той же карбонильной группой, что и первый заместитель, но по более короткой цепи сопряжения. Поэтому при наличии ЭД-заместителя в положении 1 введение второго заместителя в положение 2 углубляет цвет (взаимодействие со второй карбонильной группой), в положение 3 — повышает (взаимодействие с той же карбонильной группой, но по цепи из трех звеньев вместо четырех), в положение 4 — углубляет (взаимодействие со второй карбонильной группой) и притом сильнее, чем в положении 2 (цепочка из четырех звеньев вместо трех). Действительно, 1-гидроксиантрахинон (6) имеет оранжевую окраску, 1,2-дигидроксиантрахинон (Ализарин) (7) — красновато-оранжевую, 1,3-дигидроксиантрахинон (8) — оранжево-желтую, 1,4-дигидроксиантрахинон (9) — красную.

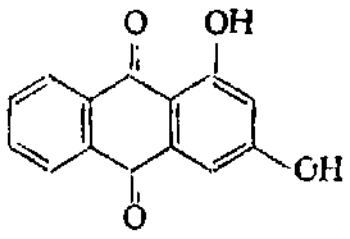
При наличии ЭД-заместителя в положении 2 введение второго заместителя в положение 1 углубляет цвет (взаимодействие со второй карбонильной группой), в положение 3 — углубляет (взаимодействие со второй карбонильной группой), но меньше, чем в положение 1 (цепочка из трех звеньев вместо четырех), в положение 4 — незначительно углубляет (так как возникающая цепочка из четырех звеньев с первой карбонильной группой в значительной степени выключена первым заместителем, находящимся от той же карбонильной группы на расстоянии трех звеньев). Действительно, 2-аминоантрахинон (**10**) — оранжевый, 1,2-диаминоантрахинон (**11**) — фиолетовый, 2,3-диаминоантрахинон (**12**) — красный, 2,4 (или 1,3)-диаминоантрахинон (**13**) — красновато-оранжевый.



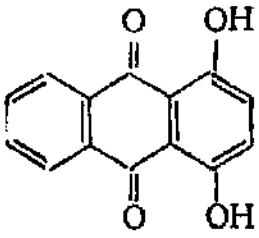
(**6**)



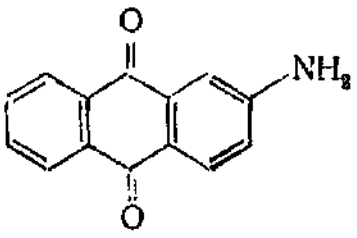
(**7**)



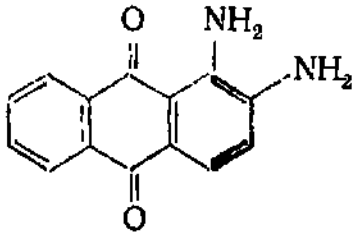
(**8**)



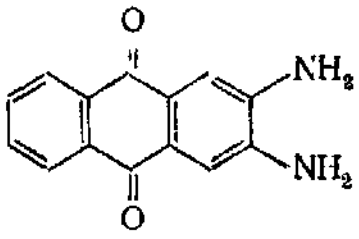
(**9**)



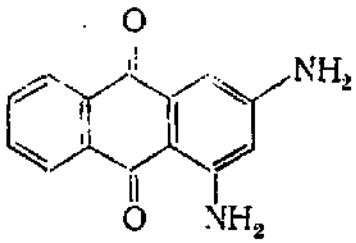
(**10**)



(**11**)



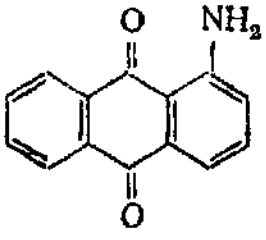
(**12**)



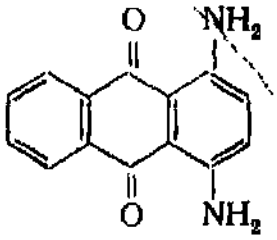
(**13**)

Карбонильные группы разобщают сопряженные системы бензольных ядер молекулы антрахинона, поэтому введение второго ЭД-заместителя в другое бензольное кольцо молекулы антрахинона оказывает значительно меньшее влияние на цвет. Так, если при переходе от 1-аминоантрахинона (**14**) к 1,4-диаминоантрахинону (**15**) $\lambda_{макс}$ сдвигается в длинноволновую область на 100 нм, то при переходе к 1,5-диаминоантрахинону (**16**) — всего на 10 нм. При этом большее углубление цвета имеет место в тех случаях, когда второй ЭД-заместитель взаимодействует с той же карбонильной группой, что и первый (при одинаковой протяженности сопряженной цепочки). Так, $\lambda_{макс}$ 1,8-диаминоантрахинона (**17**) больше смещен в длинноволновую область, чем $\lambda_{макс}$ 1,5-диаминоантрахинона (**16**), так как в случае 1,8-изо-

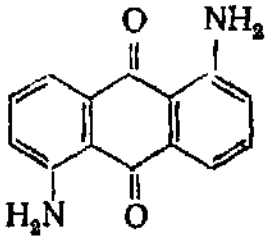
мера обе аминогруппы взаимодействуют с одной и той же карбонильной группой в положении 9.



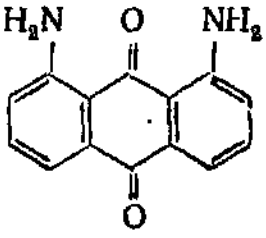
(14) $\lambda_{макс}$ 480 нм



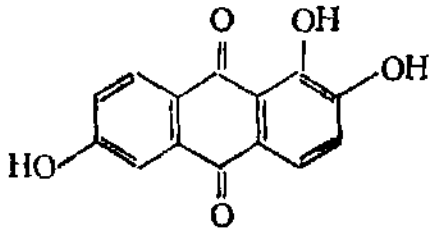
(15) $\lambda_{макс}$ 580 нм



(16) $\lambda_{макс}$ 490 нм



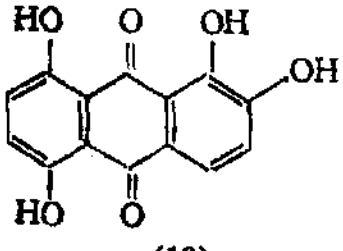
(17) $\lambda_{макс}$ 505 нм



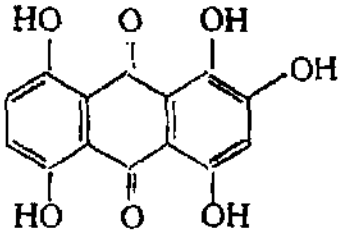
(18)

Влияние третьего и последующих ЭД-заместителей подчиняется тем же закономерностям: если они оказываются ближе к карбонильной группе, с которой вступают во взаимодействие по сопряженной цепочке, чем один из уже имеющихся ЭД-заместителей, то цвет повышается, если дальше — углубляется. Например, 1,2,6-тригидроксиантрахинон (Флавопурпурин) (18) имеет более желтый оттенок, чем 1,2-дигидроксиантрахинон (Ализарин) (7), так как гидроксигруппа в положении 6 образует более короткую сопряженную цепочку (три звена) с карбонильной группой, с которой взаимодействует гидроксигруппа в положении 1 (четыре звена).

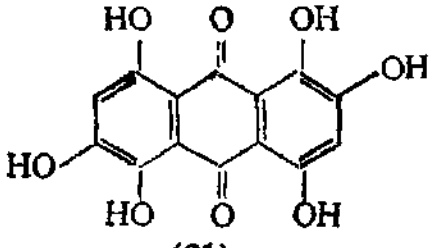
Введение гидроксигруппы в положение 4 молекулы 1,2,5,8-тетрагидроксиантрахинона (19) углубляет цвет [$\lambda_{макс}$ смещается от 490 нм для (19) до 559 нм для (20)], так как новый заместитель образует более длинную сопряженную цепь с карбонильной группой, чем гидроксигруппа в положении 2. Введение же еще одной гидроксигруппы — в положение 6 [1,2,4,5,6,8-тетрагидроксиантрахинон (21)] — приводит к повышению цвета ($\lambda_{макс}$ 546 нм), так как эта группа входит в более короткую сопряженную цепочку между карбонильной группой и заместителем в положении 8.



(19)



(20)

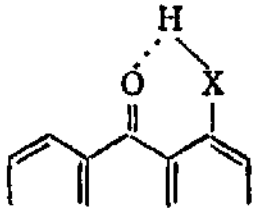


(21)

Между заместителями в α-положении и карбонильными группами всегда имеется более длинная цепочка сопряженных двойных связей, чем между заместителями в β-положении и теми же группами. Поэтому в общем случае можно сказать, что

введение ЭД-заместителей в α-положение молекулы антрахинона всегда в той или иной степени углубляет цвет, в то время как новые ЭД-заместители в β-положении углубляют цвет лишь в тех случаях, когда своим действием не ослабляют смещение электронов в цепочках сопряженных двойных связей между уже имеющимися ЭД-заместителями и карбонильными группами.

Если заместитель X в α-положении антрахинонового ядра [(22)] содержит атом водорода, способный участвовать в образовании водородной связи, возникает внутримолекулярная водородная связь с атомом кислорода соседней карбонильной группы. В результате снижается подвижность атома водорода и увеличивается устойчивость молекулы к химическим и фотохимическим воздействиям, в частности к процессу фотодеструкции. В этом одна из причин высокой светостойкости многих антрахиноновых красителей.



(22) X = O, NH, NR

Антрахиноновые красители делятся на следующие группы.

1. Гидроксиантрахиноновые (ализариновые) красители.
2. Аминоантрахиноновые красители.
3.Ациламиноантрахиноновые красители.
4. Антримиды.
5. Антрахинонилоксадиазоловые красители.

7.1. ГИДРОКСИАНТРАХИНОНОВЫЕ (АЛИЗАРИНОВЫЕ) КРАСИТЕЛИ

Гидроксиантрахиноны не обладают сродством к целлюлозе, поэтому не проявляют свойств прямых красителей и непосредственно не могут применяться для окрашивания целлюлозных волокон. Практическое значение в крашении целлюлозных материалов приобрели лишь такие гидроксиантрахиноновые красители, в молекулах которых имеется не менее одной гидроксигруппы в α-положении, т. е. в *пери*-положении к атому кислорода карбонильной группы, что обусловливает возможность образования внутрикомплексных соединений с металлами (см. разд. 1.12) и, следовательно, применения этих соединений в качестве протравных красителей.

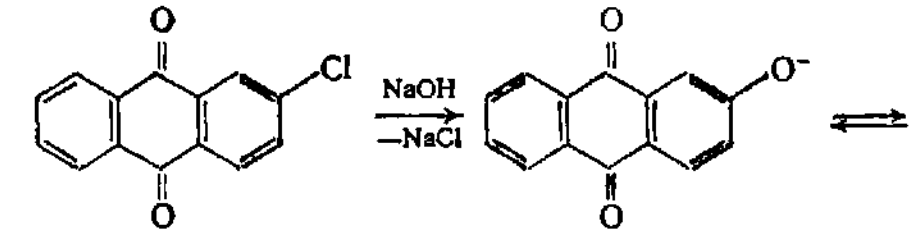
Получаемые окраски отличаются исключительной устойчивостью к свету и мокрым обработкам, что обусловило в свое время широкое применение гидроксиантрахиноновых красителей для крашения хлопчатобумажных изделий. Однако процесс крашения хлопка протравными гидроксиантрахиноновыми кра-

сителями столь сложен, что постепенно они вытеснялись красителями других классов, и в настоящее время их применение для крашения хлопчатобумажных материалов весьма ограничено.

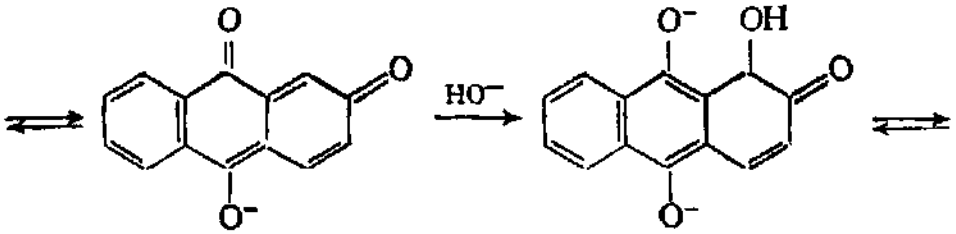
Если число гидроксигрупп в молекуле антрахинона меньше пяти-шести, эти соединения не проявляют свойств кислотных красителей и не могут применяться для окрашивания белковых волокон. Лишь при введении сульфо- или карбоксигрупп гидроксиантрахиноны становятся кислотными красителями. При этом практически важные кислотные гидроксиантрахиноновые красители содержат сульфогруппу и по крайней мере одну гидроксигруппу в α-положении, что дает возможность применять их по способу кислотно-протравного крашения и получать чрезвычайно устойчивые окраски. По устойчивости окрасок эти красители превосходят почти все кислотные красители других классов. В то же время они отличаются высокой яркостью оттенков, приближающейся к яркости лучших арилметановых красителей.

Представителем гидроксиантрахиноновых красителей является Ализарин (1,2-дигидроксиантрахинон) — один из старейших известных человеку органических красителей, давший название всей группе протравных антрахиноновых красителей.

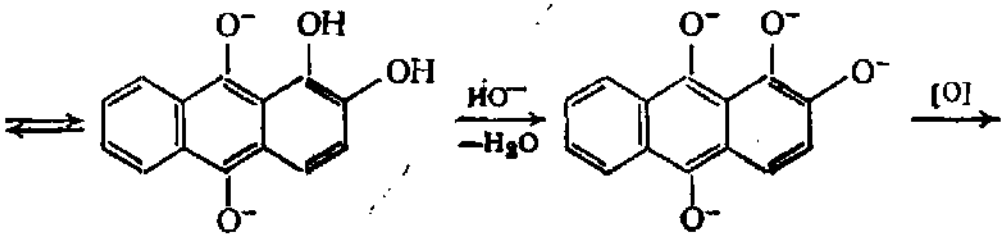
Ализарин (7) в настоящее время получают главным образом щелочным плавлением (с 40%-ным раствором NaOH) 2-хлорантрахинона в присутствии KNO_3 (окислитель) и NaCl при 235 °С и давлении ~2,2 МПа в течение 3 ч. Процесс, вероятно, идет через промежуточное образование аниона 2-гидроксиантрахинона (23), который в таутомерной форме (24) подвергается нуклеофильной атаке и присоединяет гидроксид-ион с образованием аддукта (25). Последний через стадии таутомерной перегруппировки и ионизации превращается в анион лейкосоединения Ализарина (лейкоализарат) (26), который окисляется нитратом калия в анион Ализарина (ализарат) (27). Свободный краситель (7) выделяют подкислением раствора ализарата серной кислотой.



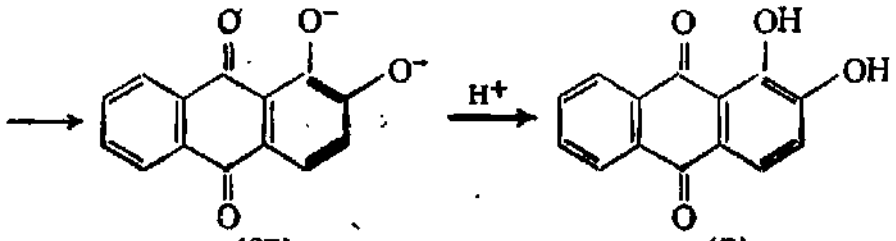
(23)



(24) (25)

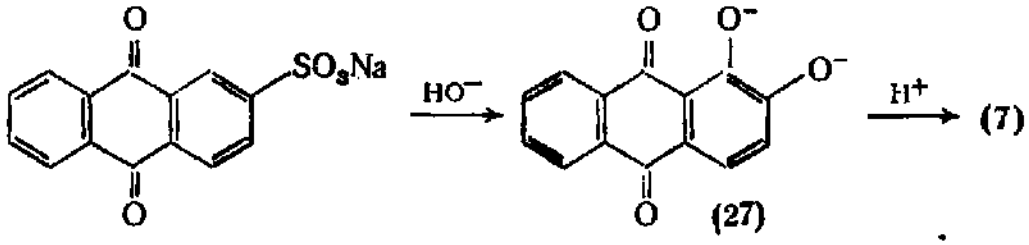


(26)



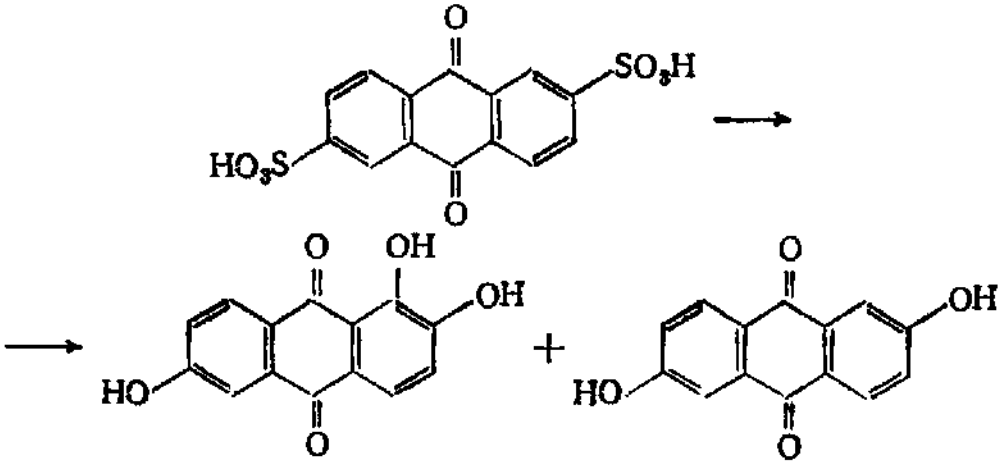
(27) (7)

По другому способу Ализарин (7) получают щелочным плавлением антрахинон-2-сульфокислоты. Антрахинон сульфируют 30%-ным олеумом при 125—140 °С, причем образуется смесь 2-сульфокислоты с 2,6- и 2,7-дисульфокислотами. Менее растворимую моносульфокислоту высаливанием отделяют от дисульфокислот в виде натриевой соли («серебристая соль») и подвергают щелочному плавлению в присутствии KNO_3 при 193 °С; механизм реакции тот же, что и при щелочном плавлении 2-хлорантрахинона.

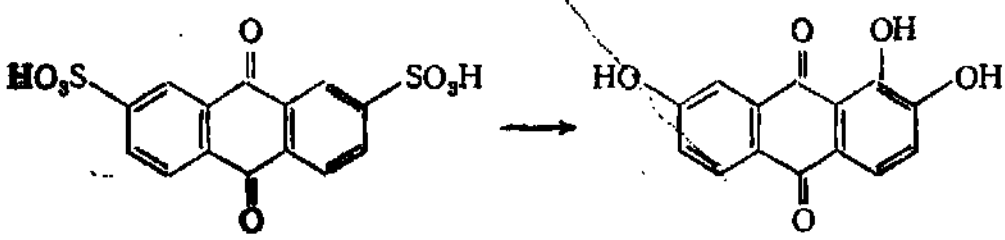


(27)

При щелочном плавлении дисульфокислот антрахинона, получающихся одновременно с 2-сульфокислотой, образуются 1,2,6- и 1,2,7-тригидроксиантрахиноны — красители Флавопурпурин (18) и Антрапурпурин (29), соответственно. Эти красители дают несколько более желтые окраски, чем Ализарин. Их применяют в смеси с Ализарином в качестве различных торговых марок этого красителя, отличающихся степенью желтизны оттенка.



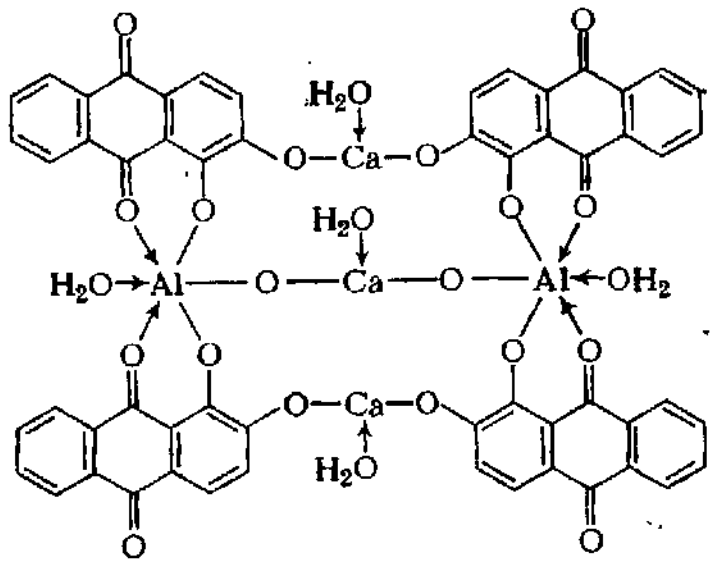
(18) (28)



(29)

При щелочном плавлении антрахинон-2,6-дисульфокислоты наряду с (18) образуется (до 30% и более) 2,6-дигидроксиантрахинон (антрафлавиновая кислота) (28). Антрафлавиновая кислота не обладает красящими свойствами, так как не содержит гидроксигрупп в α-положении. Она является ценным вспомогательным веществом при крашении кубовыми красителями (как и 2,7-изомер).

Крашение Ализарином обычно проводят по алюминиево-кальциевой протраве. При этом образуется внутрикомплексное соединение ярко-красного цвета с красивым синеватым оттенком («кумачовый цвет»). Наряду с комплексообразованием с алюминием происходит солеобразование с кальцием за счет β-гидроксигрупп. Под названием Крапплак алюминиево-кальциевое соединение Ализарина (30) применяется для изготовления художественных и полиграфических красок высокого качества.

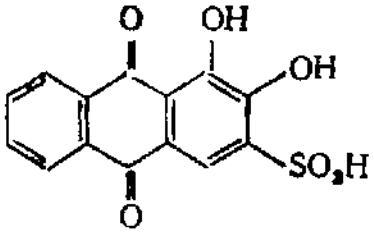


(30)

С солями других металлов Ализарин образует внутрикомплексные соединения иных цветов: с хромовыми — коричневое, с железными — фиолетовое и т. д., которые, однако, не находят такого применения, как красный алюминиево-кальциевый лак Ализарина.

При сульфировании Ализарина олеумом при 170 °С образуется 1,2-дигидроксиантрахинон-3-сульфокислота — Хромовый красный ализариновый (31). Этот краситель окрашивает шерсть в алый цвет по алюминиевой протраве и в цвет бордо по хромо-

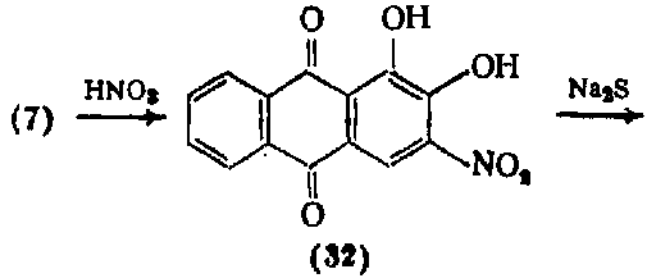
вой. Окраски отличаются высокой устойчивостью к свету, стирке и валке.



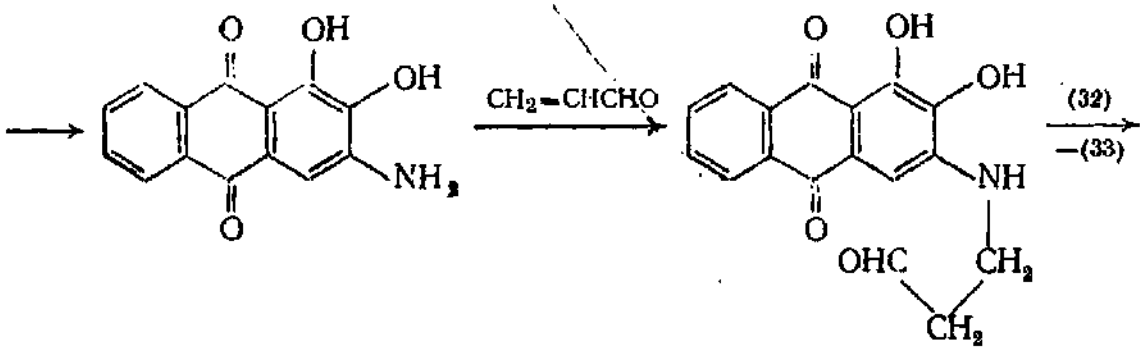
(31)

При сульфировании в аналогичных условиях Флавопурпурина и Антрапурпурина образуются 1,2,6- и 1,2,7-тригидроксиантрахинон-3-сульфокислоты, которые применяют в смеси с Хромовым красным ализариновым.

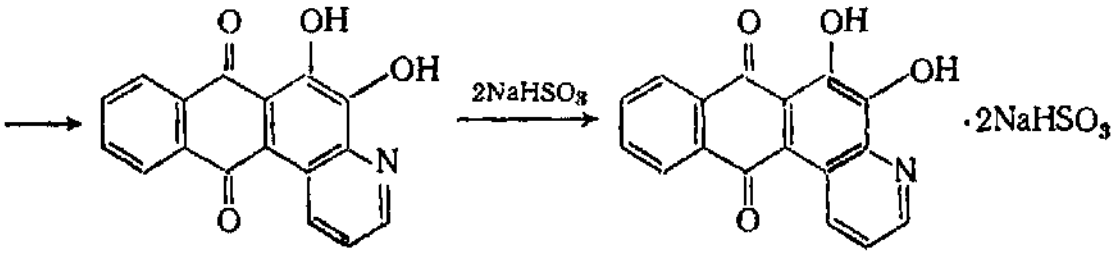
При нитровании Ализарина 62%-ной HNO_3 в среде *о*-дихлорбензола при 40 °С нитрогруппа вступает в положение 3 и образуется 3-нитроализарин (32) — краситель Ализариновый оранжевый, который дает устойчивые окраски оранжевого цвета по алюминиевой протраве, фиолетовые — по железной, красновато-оранжевые — по хромовой. При восстановлении 3-нитроализарина сульфидом натрия в присутствии хлорида аммония при 100 °С образуется 3-аминоализарин (33) — Ализариновый каштановый Б, дающий красивые темно-коричневые («каштановые») окраски по хромовой протраве и цвета бордо — по алюминиевой. Нагревание 3-аминоализарина с глицерином в 83%-ной серной кислоте в присутствии 3-нитроализарина при 110 °С приводит к образованию нерастворимого в воде фталоилдигидроксихинолина (35). В реакции с (33) участвует акролеин $CH_2=CHCHO$, образующийся при дегидратации глицерина под действием серной кислоты, а (32) играет роль окислителя на последующей стадии окислительной конденсации 3-[(1,2-дигидроксиантрахинонил-3)амино]пропионового альдегида (34), приводящей к замыканию пиридинового кольца (реакции подобного типа впоследствии были подробно изучены Скраупом и получили название реакций «скраупирования»). Образующийся при этом (33) вступает в реакцию с новыми порциями акролеина. Фталоилдигидроксихинолин (35) окрашивает хлопок, шерсть и шелк по хромовой протраве в синий цвет, устойчивый к свету, стирке, солевым растворам (морской воде). Это — краситель Ализариновый синий, который применяется в виде растворимого бисульфитного производного (образующегося при взаимодействии красителя с водным раствором $NaHSO_3$ при 45 °С) под названием Ализариновый синий Бс (36).



(32)



(33) (34)

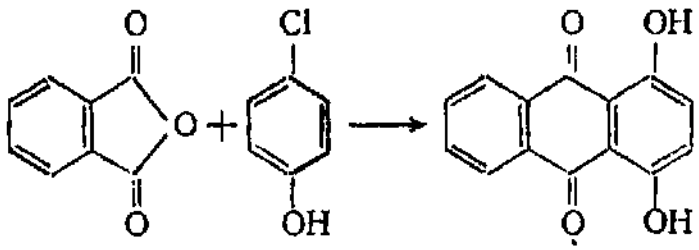


(35) (36)

Протравные красители Ализарин, Ализариновые оранжевый, аштановый Б и синий Бс в настоящее время вследствие сложости процесса протравного крашения хлопка применяются ало.

Важное значение имеют 1,4-дигидрокси- и 1,2,4-тригидроксиитрахиноны — промежуточные продукты синтеза ценных амиоантрахиноновых красителей.

1,4-Дигидроксиантрахинон (Хинизарин) (9) получают конденсацией фталевого ангидрида с *п*-хлорфенолом при 194 °С в онцентрированной серной кислоте в присутствии борной кисоты; в процессе реакции атом хлора замещается гидроксигруп**ой.**

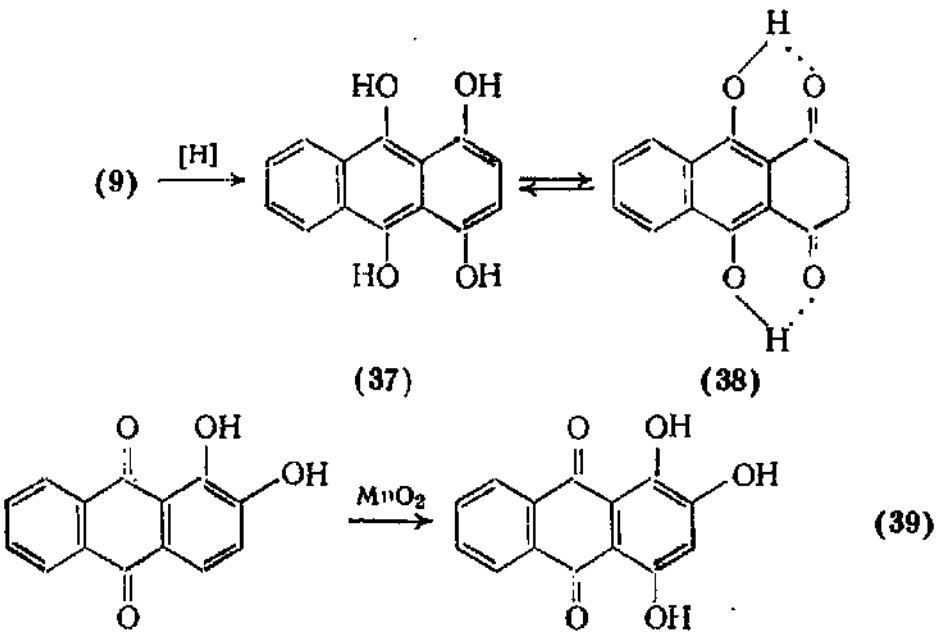


(9)

По другому способу Хинизарин получают конденсацией фтаевого ангидрида с гидрохиноном в расплаве хлоридов алюмиия и натрия. Хинизарин применялся одно время для крашения каней в более глубокий красный цвет (по алюминиевой протраe), чем Ализарин.

Хинизарин легко восстанавливается дитионитом натрия в рисутствии соды или цинком в присутствии кислоты в лейкоединение (37), которое существует и реагирует в более стаильной (вследствие образования внутримолекулярных водоодных связей) таутомерной форме 9,10-дигидрокси-2,3-дигидо-1,4-антрахинона (38). Эта особенность лейкохинизарина ши-

роко используется в синтезе антрахиноновых красителей.



1,2,4-Тригидроксиантрахинон (Пурпурин) (**39**) получают окислением Ализарина диоксидом марганца в 93%-ной H_2SO_4 при 20 °С в присутствии борной кислоты. Пурпурин также применялся для получения ярко-красных (по алюминиевой протраве) окрасок, несколько более синего оттенка, чем Ализарин.

7.2. АМИНОАНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Аминоантрахиноны окрашены значительно глубже, чем соответствующие гидроксиантрахиноны, вследствие более сильного электронодонорного характера аминогрупп.

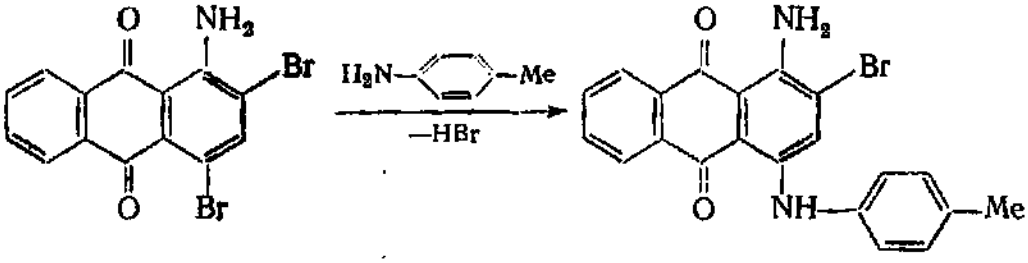
Аминоантрахиноны получают восстановлением нитроантрахинонов или обменом имеющихся заместителей (главным образом атомов галогена, NO_2-, OH- и SO_3H-групп) в ароматических ядрах. При обменных реакциях, имеющих гораздо большее практическое значение, используется, во-первых, более высокая подвижность заместителей в α-положениях. Так, при взаимодействии 1-амино-2,4-дибромантрахинона (**40**) (получаемого бромированием 1-аминоантрахинона в разбавленной серной кислоте при 70—80 °С с пропусканием хлора для регенерации брома из выделяющегося HBr) с *п*-толуидином в присутствии ацетата натрия (для связывания HBr) в течение 5 ч при 190 °С образуется 1-амино-2-бром-4-(*п*-толиламино)антрахинон (**41**), т. е. ариламиногруппа замещает атом брома лишь в положении 4. Краситель (**41**) — Жирорастворимый чисто-голубой антрахиноновый — применяют для окрашивания жиров, восков, парафина, пластических масс, резины.

Необходимо иметь в виду, что даже следы меди, которая, как известно, катализирует замещение атомов галогенов в ароматических ядрах, могут вызвать обмен брома и в β-положении.

Во-вторых, используются различия в подвижности замести-

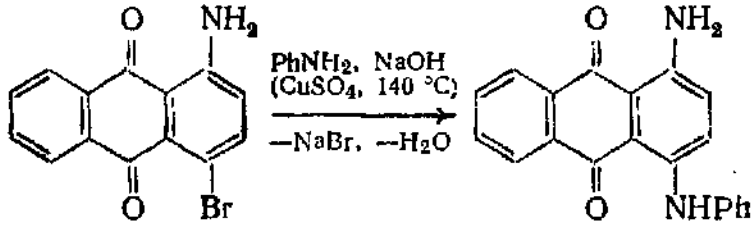
телей в антрахиноновом ядре, которая обычно уменьшается в ряду: Br > Cl > NO_2 > OH > NH_2. Это позволяет, например, при наличии в α-положениях одновременно атома брома и аминогруппы заместить ариламиноостатком только атом брома [(42)].

В-третьих, используется последовательность вступления в реакции одинаковых заместителей, что позволяет при соблюдении определенного режима реакции (соотношение реагентов, температура и т. п.) получать несимметричные продукты. Например, взаимодействие *п*-толуидина с 1,5-динитроантрахиноном можно остановить на стадии моноариламинозамещенного (43).

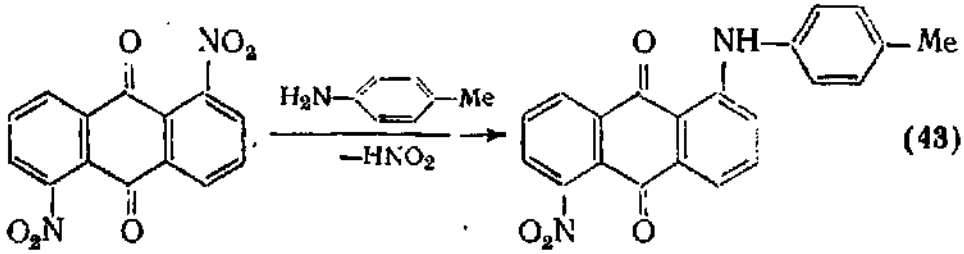


(41)

(40)



(42)



(43)

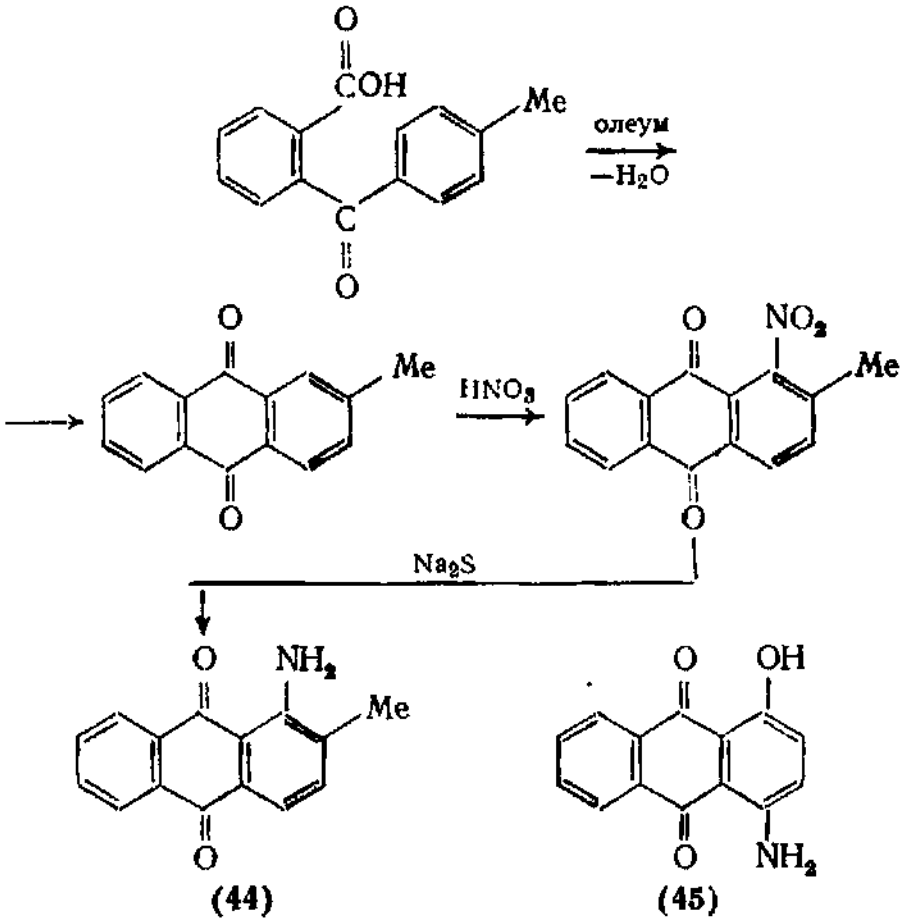
Перечисленные выше особенности реакций соединений антрахинона широко используются при синтезе аминоантрахиноновых красителей.

7.2.1. ДИСПЕРСНЫЕ АМИНОАНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Амино- и аминогидроксиантрахиноны, не содержащие сульфо- и карбоксильных групп, нерастворимы в воде и не могут применяться для крашения целлюлозных и белковых волокон. Их используют в качестве дисперсных красителей для крашения гидрофобных волокон (см. разд. 3.4).

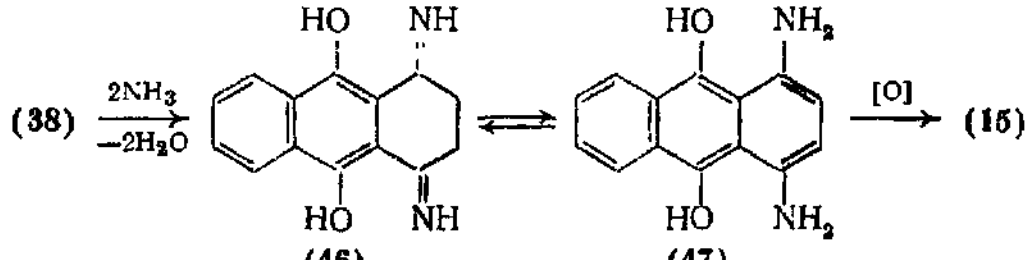
Дисперсный оранжевый (1-амино-2-метилантрахинон) (44) получают нитрованием 2-метилантрахинона (обычно без выделения его из раствора после циклизации *п*-толуилбензойной кислоты) в 2—3%-ном олеуме при 95 °С с последующим восстановлением нитрогруппы сульфидом натрия. Нитрованием 1-гидроксиантрахинона (6) в присутствии борной кислоты с последующим восстановлением нитрогруппы сульфидом натрия полу-

чают Дисперсный красный 2С (45).



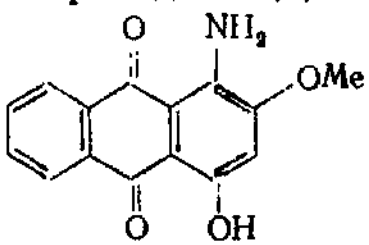
(44) (45)

Дисперсный фиолетовый К (1,4-диаминоантрахинон) (15) получают аминированием Хинизарина (9). Хинизарин восстанавливают дитионитом натрия в лейкосоединение и нагревают с водным раствором аммиака при 90 °С и давлении 400—500 кПа; лейкосоединение реагирует с аммиаком в таутомерной форме 9,10-дигидрокси-2,3-дигидро-1,4-антрахинона (38). Образовавшееся при этом лейкосоединение 1,4-диаминоантрахинона (47) [сначала в таутомерной форме (46)] высушивают и окисляют хлором в серной кислоте при 95—100 °С.



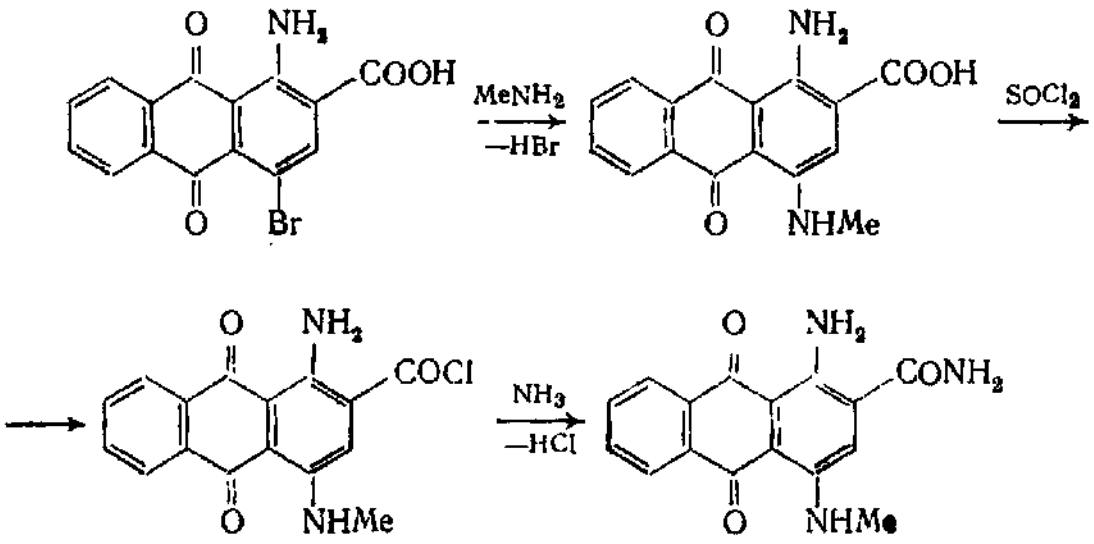
(46) (47)

Аминирование Пурпурина (39) при действии аммиака с последующим метилированием β-гидроксигруппы диметилсульфатом в циклогексане приводит к Дисперсному розовому Ж (48).



(48)

Алкилирование аминогрупп углубляет цвет аминоантрахиноновых красителей. Так, взаимодействием 1-амино-4-бромантрахинонкарбоновой-2 кислоты с метиламином замещают атом брома метиламиногруппой. Далее последовательными реакциями с $SOCl_2$ и NH_3 получают Дисперсный синий 3 (49), дающий на ацетатном волокне очень устойчивые и красивые окраски.



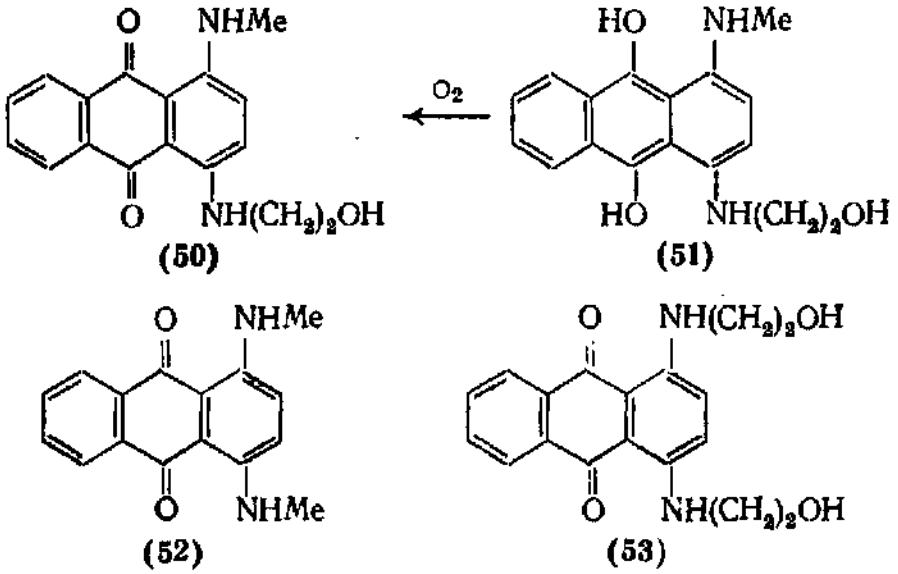
(49)

К дисперсным красителям для ацетатного волокна предъявляется особое требование — устойчивость окрасок к выхлопным (дымовым) газам. Оно обусловлено тем, что ацетатное волокно активно адсорбирует из воздуха оксиды азота, содержащиеся в дымовых газах (особенно много их в атмосфере больших городов с интенсивным движением автотранспорта), которые вступают с молекулами красителей в реакции нитрозирования, диазотирования, окисления. Наличие в *орто*-положении к аминогруппе ЭА-заместителей [в частности, группы $CONH_2$ в Дисперсном синем 3 (29), а также CF_3, CN, SO_2Me и т. п.], понижающих ее основность, тормозит такие реакции и повышает устойчивость окрасок к выхлопным газам.

Особый интерес в качестве дисперсных красителей представляют соединения с гидроксиалкильными остатками в аминогруппе. Присутствие гидроксиалкильных остатков облегчает диспергирование красителя и диффузию его в глубь волокна, способствуя образованию более ровных и устойчивых окрасок.

При взаимодействии смеси Хинизарина (9) и лейкохинизарина, реагирующего в таутомерной форме (38), или взаимодействии лейко-1,4-диаминоантрахинона, реагирующего в таутомерной форме (46), с метиламином и моноэтаноламином в изобутиловом спирте при 92 °С (3 ч до 92 °С и 3 ч при 92 °С) с отщеплением H_2O [в случае (9) и (38)] или NH_3 [в случае (46)] образуется смесь красителя (50) и его лейкосоединения (51). Лейкосоединение окисляют кислородом воздуха в присутствии ацетата меди при 65—70 °С. Наряду с несимметричным красителем (50) (основной продукт) образуются два симметричных

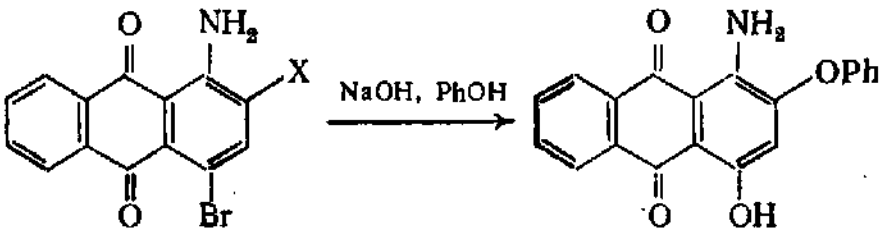
красителя — (52) и (53).



(50) (51) (52) (53)

Эту смесь без разделения выпускают под названием Дисперсный синий К. Отмечено, что подобные смеси близких по строению дисперсных красителей обычно образуют более ровные и интенсивные окраски, чем индивидуальные компоненты; это, по-видимому, связано с особенностями процесса образования твердого раствора красителя в гидрофобном волокне.

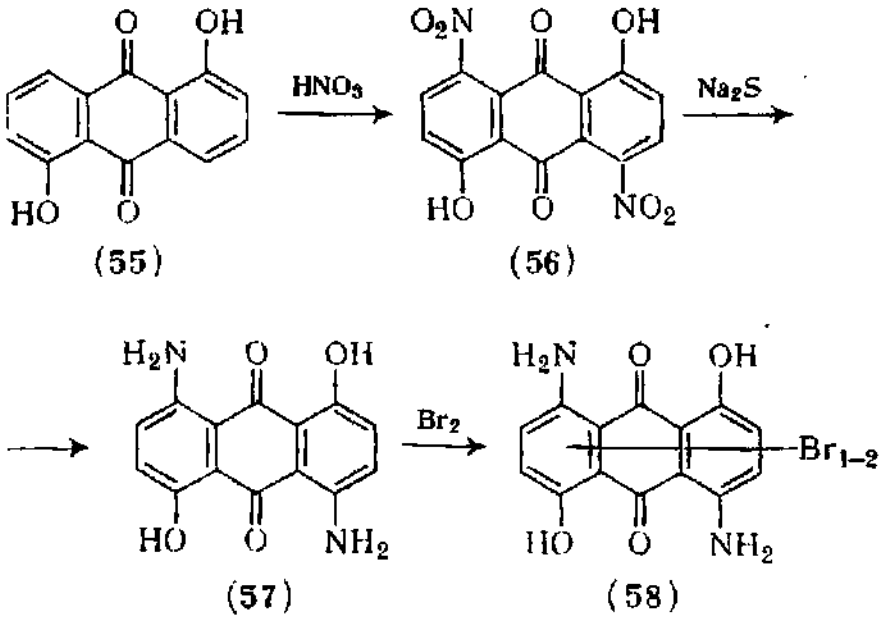
Специальный краситель для полиэфирного волокна (см. разд. 3.4) Дисперсный розовый 2С ПЭ (54) получают взаимодействием 1-амино-2,4-дибром- или 1-амино-4-бром-2-хлорантрахинона с фенолом в щелочной среде; при этом сначала более подвижный атом брома в положении 4 обменивается на гидроксигруппу, а уже затем менее подвижный атом брома в положении 2 или еще менее подвижный атом хлора — на феноксигруппу. Учитывая бóльшую подвижность брома по сравнению с хлором, предпочтительнее применять бромхлорзамещенное во избежание образования примеси 1-амино-2,4-дигидроксиантрахинона.



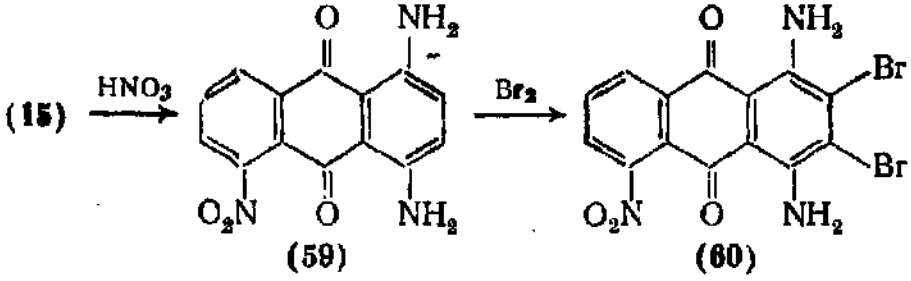
(54)

X = Cl или Br

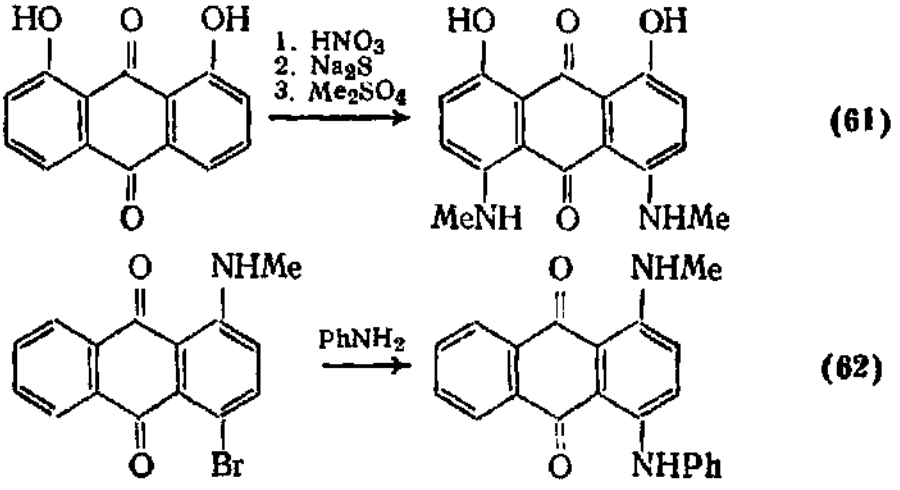
Дисперсный синий ПЭ (58) получают из 1,5-дигидроксиантрахинона (Антраруфина) (55) нитрованием, восстановлением 1,5-дигидрокси-4,8-динитроантрахинона (56) сульфидом натрия и бромированием образовавшегося 4,8-диамино-1,5-дигидроксиантрахинона (57); краситель представляет собой смесь моно- и дибромзамещенных с различным расположением атомов брома.



Нитрованием 1,4-диаминоантрахинона (15) получают 1,4-диамино-5-нитроантрахинон (59) — краситель Дисперсный фиолетовый 2С, при бромировании которого образуется 2,3-дибромзамещенное — краситель Дисперсный синий 4К ПЭ (60).



Дисперсный темно-синий ПЭ (61) получают нитрованием 1,8-дигидроксиантрахинона с последующим восстановлением нитрогрупп сульфидом натрия и метилированием образующихся аминогрупп диметилсульфатом. Краситель применяется сам по себе, а также в составе смесевого (с дисперсными желтым и красным) черного красителя для полиэфирных волокон.



Еще более углубляет цвет аминоантрахинонов арилирование аминогрупп. Так, при взаимодействии 4-бром-1-метиламиноан-

трахинона с анилином образуется краситель Дисперсный голубой (62).

Большие трудности возникают с получением дисперсных красителей черного цвета. Получение черных красителей, т. е. красителей, интенсивно и достаточно равномерно поглощающих световые лучи всей видимой части спектра, — вообще очень трудная задача. Решение ее требует создания сложной хромофорной системы, как правило перекрещивающейся, что обычно затруднительно при малых размерах молекул. Поэтому бо́льшая часть красителей черного цвета имеет сложные, большие молекулы и относится к числу полиазокрасителей (см. разд. 10.8), сернистых (см. разд. 8.3.2 и 8.4.7) и полиазиновых (см. разд. 8.4.4 и 8.4.5) красителей. Среди красителей других классов известны буквально считанные единицы красителей черного цвета: Кубовый черный (см. разд. 4.4), Хромовый сине-черный антрахиноновый С (см. разд. 7.2.4) и Тиоиндиго черный (см. разд. 12.3.1).

Красители с молекулами больших размеров для крашения полиэфирных и других синтетических волокон непригодны, так как они не могут проникать в чрезвычайно малые микропоры таких волокон. Поэтому для окрасок черного (и серого) цветов приходится применять смеси дисперсных красителей разного цвета, которые в сумме обеспечивают интенсивное поглощение по всей видимой части спектра. Обычно черные смесевые красители готовят смешением красителей желтого или оранжевого цвета (поглощение в коротковолновой части видимой области спектра), красного или розового цвета (поглощение в средней части видимой области) и синего или сине-зеленого (голубого) цвета (поглощение в длинноволновой части видимой области).

Смеси могут составляться как из красителей одного класса (например, антрахиноновых), так и из красителей разных классов (антрахиноновых, азо- и др.) Необходимо только, чтобы компоненты смеси обладали приблизительно одинаковыми свойствами как в процессе крашения (одинаковая устойчивость к сублимации, одинаковая скорость диффузии в глубь волокна), так и (что особенно важно) в процессе использования окрашенного изделия (одинаковая устойчивость к свету, стирке, выхлопным газам и т. д.). Если это условие не соблюдается, в процессе эксплуатации изделия может произойти нежелательное изменение цвета. Так, если один из компонентов смеси (например, красный) обладает более низкой светостойкостью и «выцветает» раньше других, окраска станет зеленеть (смешение оставшихся желтого и синего цветов).

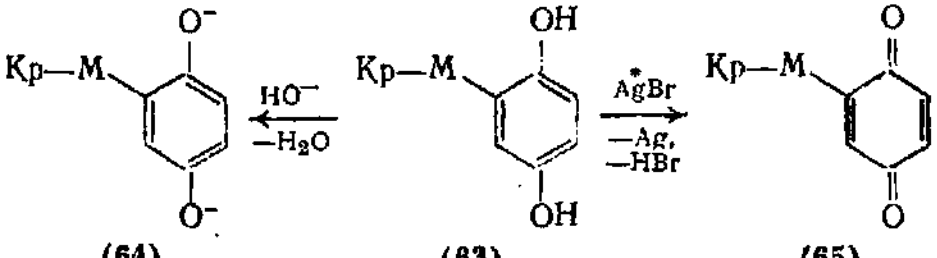
Следует отметить, что тенденция к выпуску смесевых красителей вместо индивидуальных является прогрессивной и в перспективе может привести к замене значительной части индивидуальных марок красителей комбинациями из трех красителей (желтый — пурпурный — голубой) — *смесевыми триадами.* Различные комбинации компонентов триады, подбираемые с по-

мощью электронно-вычислительных машин, дадут возможность получать окраски любых цветов и оттенков. Это позволит сократить число выпускаемых индивидуальных марок красителей и повысить объем производства каждой из них. Это в свою очередь облегчит создание полностью автоматизированных производств красителей, что экономически невыгодно в случае малотоннажных производств.

По химическому строению и способам получения к дисперсным антрахиноновым красителям близки голубые компоненты для разработанного сравнительно недавно цветного диффузионного фотографического процесса — «моментальной» цветной фотографии, позволяющей получать изображение (позитив) в течение 2—3 мин после экспонирования, непосредственно в фотокамере.

В «обычной» цветной фотографии (см. разд. 8.1.2) желтый, пурпурный и голубой красители, сочетание которых позволяет воспроизвести все цвета фотографируемого объекта, синтезируются после съемки вне фотокамеры в результате совместного окисления засвеченным (активированным световой энергией) бромидом серебра бесцветных соединений — цветообразующего компонента и проявителя, т. е. хромофорная система красителя образуется после съемки, в процессе так называемого цветного проявления. В отличие от этого в цветном диффузионном фотопроцессе применяются готовые красители желтого, пурпурного и голубого цветов, каждый из которых (подобно цветообразующим компонентам в обычной цветной фотографии) находится в отдельном слое фотоэмульсии, сенсибилизированном к соответствующим световым лучам. Молекулы этих красителей, которые получили название «красители-проявители», содержат три фрагмента — готовую хромофорную систему (остаток красителя), остаток, выполняющий роль проявителя, т. е. изменяющийся под действием активированного светом бромида серебра, и связывающий их «мостик» — группу атомов, надежно разобщающую сопряженные системы красителя и проявителя. Мостиком обычно служит цепочка из двух-трех метиленовых групп, а проявителем — остаток гидрохинона.

Сам по себе краситель-проявитель (**63**) нерастворим, но в щелочных средах в результате ионизации гидроксигрупп остатка гидрохинона переходит в раствор и приобретает способность диффундировать в слое фотоэмульсии [(**64**)]. После экспонирования бромид серебра окисляет остаток гидрохинона, краситель

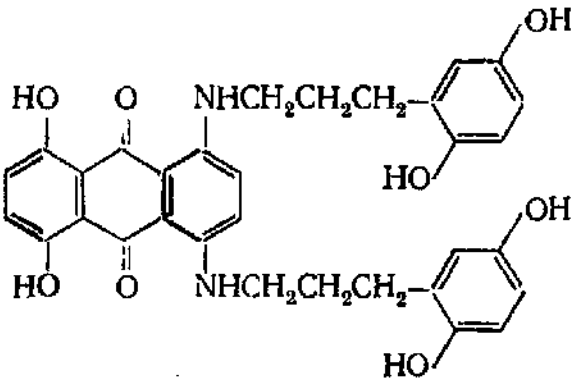


(**64**) (**63**) (**65**)

Кр—остаток красителя, М—мостик из метиленовых групп

становится нерастворимым и теряет способность к диффузии [(65)].

После экспонирования фотоэмульсия с помощью специального приспособления в фотокамере смачивается раствором основания; оставшиеся неокисленными красители переходят в раствор и из своих слоев диффундируют к поверхности подложки — пленки из пластика, где и возникает изображение. Поскольку количество перешедшего в нерастворимую форму красителя прямо пропорционально количеству света, поглощенного в каждом слое бромидом серебра, а количество оставшегося растворимого красителя обратно пропорционально, удается воспроизвести интенсивность окраски, т. е. передать полутона.



(66)

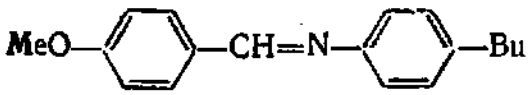
Примером голубого антрахинонового красителя-проявителя является краситель (66). Желтый и пурпурный цвета в диффузионном фотопроцессе получают обычно с помощью азо- и некоторых других красителей.

7.2.2. ДИХРОИЧНЫЕ АМИНОАНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

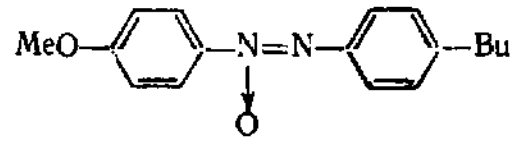
Некоторые аминоантрахиноновые красители, растворимые в органических растворителях, обладают свойствами дихроичных красителей и могут использоваться в жидкокристаллических системах.

Жидкокристаллическим состоянием называется агрегатное состояние вещества, в котором сочетаются реологические свойства жидких тел (текучесть) со свойствами твердых кристаллов (анизотропия физических свойств); в основе жидкокристаллического состояния лежит известная упорядоченность расположения молекул вещества, приближающаяся к упорядоченному расположению структурных единиц твердых кристаллов. Важнейшие в практическом отношении *нематические жидкие кристаллы* (НЖК) характеризуются одноосной упорядоченностью, т. е. таким расположением молекул, имеющих линейную форму и достаточно большие размеры, при котором их длинные оси параллельны друг другу. Типичными примерами соединений, обладающих свойствами НЖК, являются 4-*н*-бутил-N-(4′-меток-

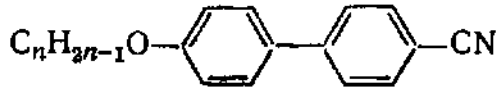
сибензилиден)анилин (67), 4-бутил-4′-метоксиазоксибензол (68), 4-алкокси-4′-цианобифенилы (69).



(67)



(68)



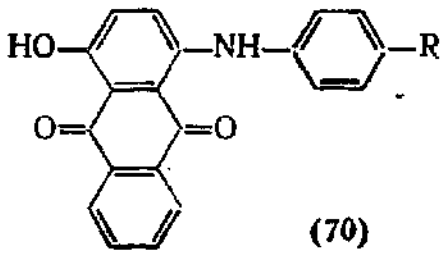
(69)

Применяются как индивидуальные НЖК, состоящие из молекул одного вида, так и (чаще) смесевые НЖК, являющиеся смесями индивидуальных.

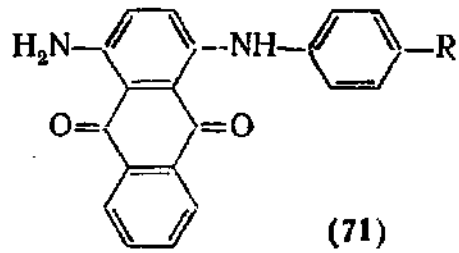
Если в жидкокристаллическую систему ввести краситель, молекулы которого имеют вытянутую форму, то они располагаются так, что их длинные оси ориентированы параллельно длинным осям НЖК. В результате раствор красителя в НЖК будет проявлять свойство дихроизма, т. е. поглощать или не поглощать свет в зависимости от направления светового луча — параллельно или перпендикулярно длинным осям НЖК (и красителя). При освещении поляризованным светом, направленным параллельно длинным осям НЖК, ячейка с жидким кристаллом будет выглядеть окрашенной. Если же путем наложения электрического поля осуществить переориентацию НЖК так, чтобы они расположились перпендикулярно световому лучу, окраска исчезнет. Этот эффект, называемый *эффектом «гость — хозяин»* (НЖК — «хозяин», краситель — «гость»), широко используется в оптоэлектронике. Красители, используемые для получения эффекта «гость — хозяин», называются *дихроичными (плеохроичными)*.

Дихроичные красители характеризуются анизотропией поглощения света, которая является следствием того, что поляризация молекулы (смещение π-электронов) при переходе в возбужденное состояние вдоль длинной оси молекулы существенно отличается от поляризации вдоль короткой оси. В обычных растворах и на окрашенных субстратах (волокнах и т. п.) дихроизм красителей не проявляется вследствие хаотичности расположения их молекул; он проявляется лишь после того как жидкокристаллическая система вызовет одноосную ориентацию молекул красителя.

К числу дихроичных красителей относятся фиолетовые 1-гидрокси-4-ариламиноантрахиноны (70) и голубые 1-амино-4-



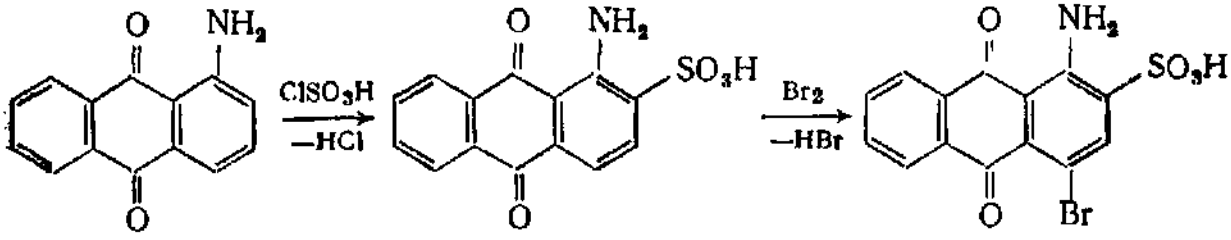
(70)



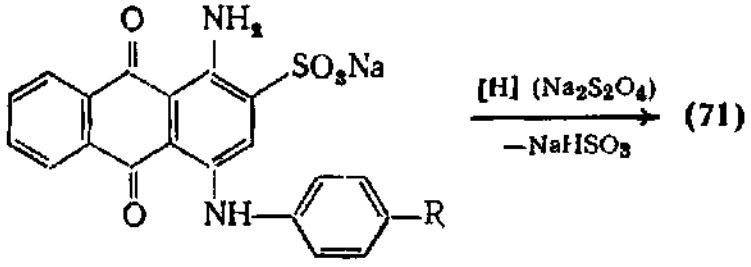
(71)

ариламиноантрахиноны (71), обычно имеющие заместители R (алкокси-, алкилтио-, диалкиламиногруппы) в *пара*-положении фенильного остатка.

Фиолетовые дихроичные красители (70) получают взаимодействием Хинизарина с анилином или его *пара*-замещенными в присутствии восстановителей [см. описание синтеза 1-гидрокси-4-(*п*-толиламино)антрахинона (88)]. Исходным продуктом для получения голубых дихроичных красителей (71) служит 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислота (бромаминовая кислота) (72) — один из важнейших промежуточных продуктов в производстве антрахиноновых красителей. Ее получают сульфированием 1-аминоантрахинона хлорсульфоновой кислотой и бромированием образовавшейся 1-аминоантрахинон-2-сульфокислоты.



(72)



(71)

(73)

Взаимодействием бромаминовой кислоты с анилином или его *пара*-замещенными получают соответствующие 1-амино-4-ариламиноантрахинон-2-сульфокислоты (73) [см. синтез Кислотного чисто-голубого антрахинонового 3 (81)]; при нагревании их в щелочной среде с восстановителями (например, дитионитом натрия) происходит обмен сульфогруппы на водород (десульфирование) с образованием (71).

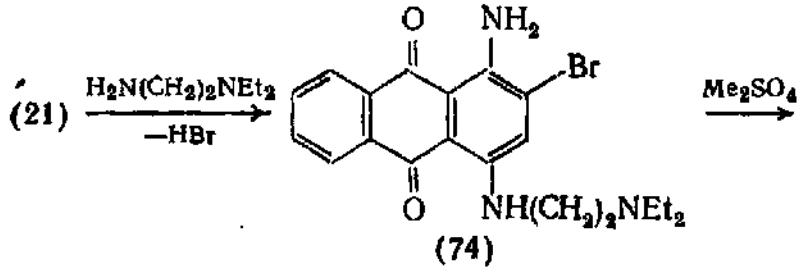
7.2.3. КАТИОННЫЕ АМИНОАНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

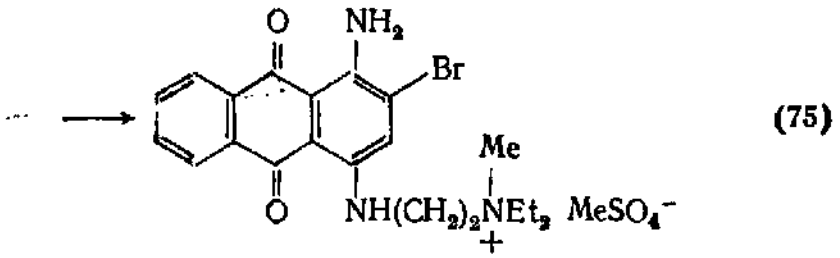
Основность аминогрупп, связанных с углеродными атомами антрахинонового ядра, понижена взаимодействием с сильными ЭА-заместителями — карбонильными группами, что выражается в наличии на атомах азота значительных положительных зарядов (см. рис. 37, 38). Вследствие этого антрахинониламмониевые соли неустойчивы и не могут быть использованы в качестве катионных красителей. Для получения катионных антрахиноновых красителей применяют соединения, у которых в ониевое состояние переводят аминогруппы, связанные с алкильными остатками в боковых цепях. Превращение в соли четвертичных

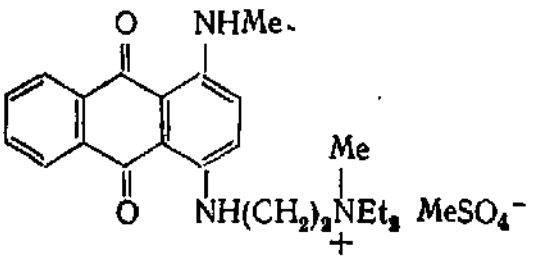
аммониевых оснований осуществляют взаимодействием с алкилирующими агентами.

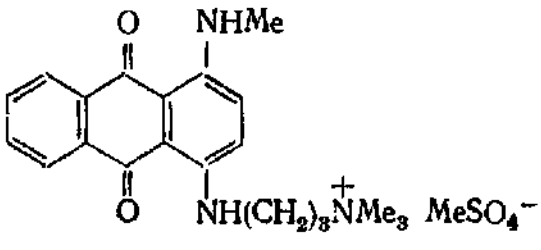
Антрахиноновые соединения, содержащие аминогруппу (обычно третичную) в боковой цепи, получают взаимодействием галогензамещенных аминоантрахинонов с α,ω-алкилендиаминами, у которых одна аминогруппа первичная, а вторая — третичная, например с 1-амино-2-диэтиламиноэтаном $H_2N(CH_2)_2NEt_2$ или 1-амино-3-диметиламинопропаном $H_2N(CH_2)_3NMe_2$.

Катионный фиолетовый 4С (75) получают взаимодействием 1-амино-2,4-дибромантрахинона (21) с 1-амино-2-диэтиламиноэтаном и обработкой образующегося 1-амино-2-бром-4-(2-диэтиламиноэтиламино)антрахинона (74) диметилсульфатом.









Аналогично, из 4-бром-1-метиламиноантрахинона получают Катионный синий 4К (76) и катионный краситель Астразон синий ФГЛ (77).

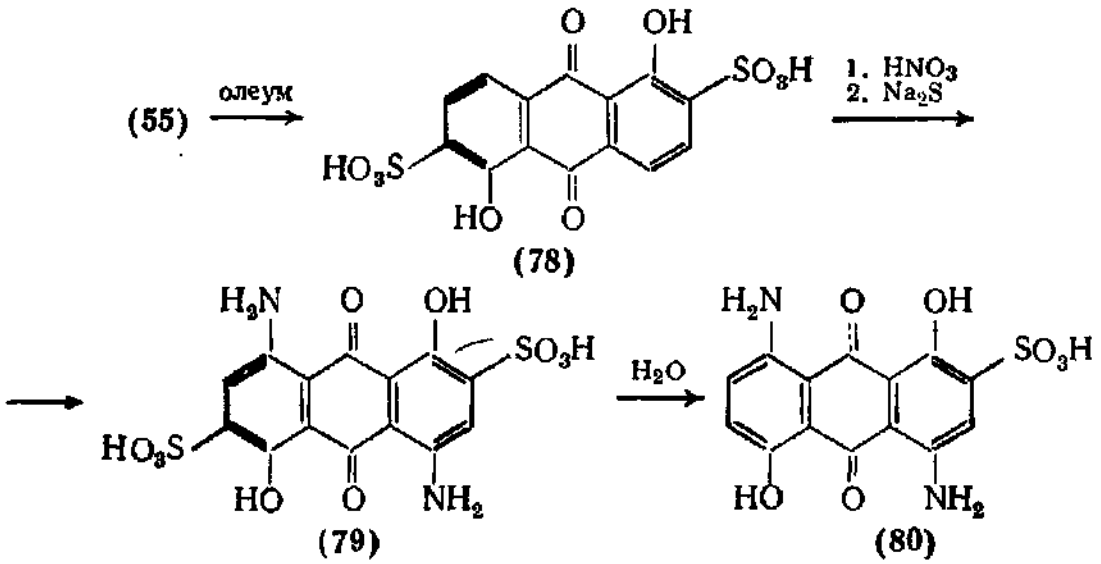
7.2.4. КИСЛОТНЫЕ АМИНОАНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Кислотные аминоантрахиноновые красители содержат сульфогруппы непосредственно в антрахиноновом ядре или в арильном остатке ариламиногруппы. Они отличаются яркостью оттенков, высокой устойчивостью окрасок к свету и мокрым обработкам и относятся к числу лучших кислотных красителей. Сказанное выше о влиянии положения аминогрупп, их алкилирования и арилирования на окраску аминоантрахинонов целиком сохраняет свою силу и для кислотных красителей этой группы.

Для введения сульфогруппы в различные положения молекул аминоантрахиноновых красителей используют разные спо-

собы. Если сульфогруппу вводят в антрахиноновое ядро, дезактивированное карбонильными группами к реакциям электрофильного замещения, сульфирование проводят в жестких условиях (20%-ный олеум, температура выше 100 °С) и обычно осуществляют в качестве одной из первых стадий синтеза красителя. Если же сульфогруппу вводят в арильный остаток ариламиногруппы, активированный аминогруппой к реакциям электрофильного замещения, то сульфирование протекает значительно легче (3—5%-ный олеум, температура 15—40 °С) и является заключительной стадией.

Кислотный синий антрахиноновый 3 (79) и Кислотный синий антрахиноновый (80), содержащие сульфогруппы в антрахиноновом ядре, получают из 1,5-дигидроксиантрахинона (55). 1,5-Дигидроксиантрахинон сульфируют 20%-ным олеумом в присутствии Na_2SO_4 в течение 2 ч при 125 °С. Образовавшуюся 1,5-дигидроксиантрахинон-2,6-дисульфокислоту (78) после разбавления реакционной массы концентрированной H_2SO_4 нитруют в течение 8 ч при 30—60 °С, выделяют 1,5-дигидрокси-4,8-динитроантрахинон-2,6-дисульфокислоту разбавлением 10%-ным раствором NaCl при 60 °С и восстанавливают Na_2S в присутствии NaOH в течение 3 ч при 90 °С. Полученная 4,8-диамино-1,5-дигидроксиантрахинон-2,6-дисульфокислота — Кислотный синий антрахиноновый 3 (79) — выпадает в осадок. После отделения от примесей нагреванием с разбавленной HCl при 80 °С ее промывают, высушивают при 100 °С и для удаления одной из сульфогрупп гидролизуют нагреванием с 96%-ной H_2SO_4 в присутствии H_3BO_3 при 130 °С. Образовавшуюся моносульфокислоту — Кислотный синий антрахиноновый (80) — выделяют разбавлением реакционной массы кипящей водой и постепенным охлаждением до 60 °С; при этом краситель выкристаллизовывается, а примеси остаются в растворе.

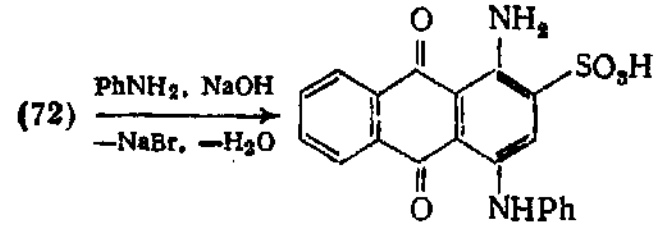


Кислотный синий антрахиноновый 3, впервые полученный М. А. Ильинским в 1891 г. и выпускавшийся в Германии под названием Ализарин сафирол Б, окрашивает шерсть в яркий синий цвет с зеленоватым оттенком. Окраски очень устойчивы

к свету, но неустойчивы к действию солевых растворов (в частности, к морской воде), так как две сульфогруппы при наличии большого числа гидрофильных заместителей (две гидроксии две аминогруппы) сообщают красителю повышенную растворимость в таких растворах. Для устранения этого недостатка и производится гидролитическое отщепление одной сульфогруппы. Кислотный синий антрахиноновый дает на шерсти ярко-синие окраски с красноватым оттенком, очень устойчивые к свету и ко всем мокрым обработкам.

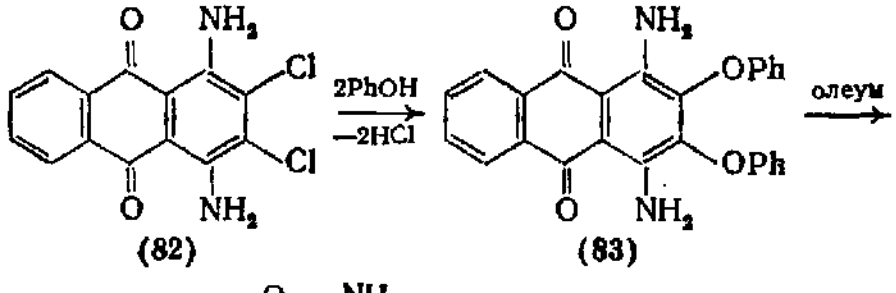
При арилировании одной из аминогрупп 1,4-диаминоантрахинона цвет углубляется от фиолетового до голубого, при арилировании обеих аминогрупп — до зеленого.

Кислотный чисто-голубой антрахиноновый 3 (81) получают взаимодействием бромаминовой кислоты (72) с водно-щелочным раствором анилина в присутствии $CuSO_4$ при 140 °С. Краситель образует на шерсти окраски, очень устойчивые к свету и стирке, но недостаточно устойчивые к валке.

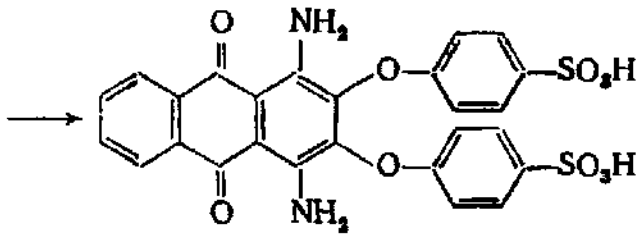


(81)

Значительно проще осуществляется, а потому чаще практикуется введение сульфогруппы не в антрахиноновое ядро, а в ариламиногруппу. Так, Кислотный ярко-фиолетовый антрахиноновый 4К (84) получают взаимодействием 1,4-диамино-2,3-дихлорантрахинона (82) с фенолом в присутствии поташа в течение 10 ч при 165—200 °С. Образующееся при этом дифеноксипроизводное (83) сульфируют 2%-ным олеумом при 20—25 °С. Краситель дает на шерсти чистые красновато-фиолетовые окраски, устойчивые к свету и стирке.



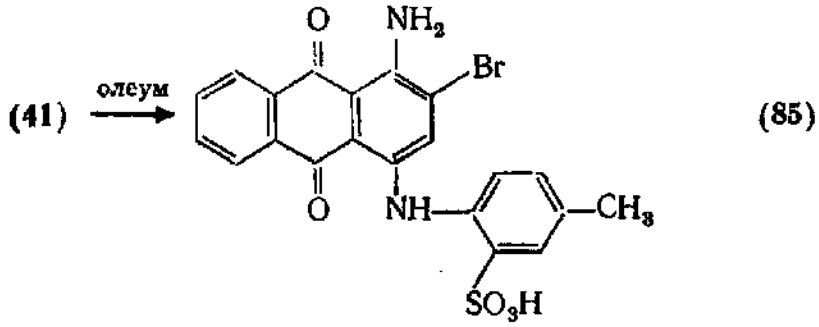
(82) (83)



(84)

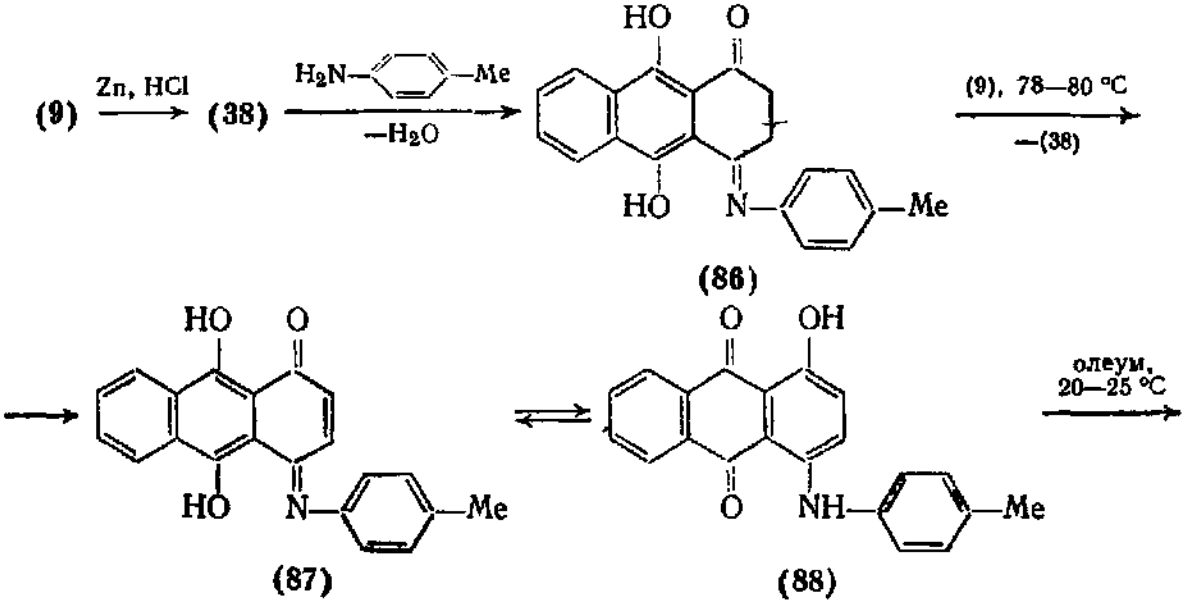
Сульфированием 1-амино-2-бром-4-(*n*-толиламино)антрахинона (41) 5%-ным олеумом при 15—20 °С получают Кислотный чисто-голубой антрахиноновый (85). Краситель дает окраски

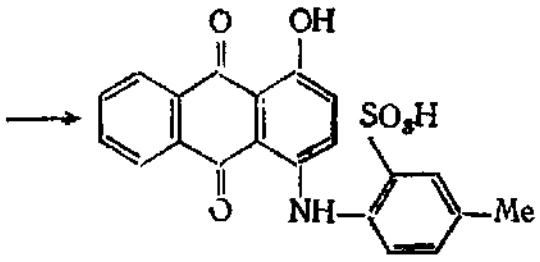
без зеленоватого оттенка, свойственного Кислотному чисто-голубому антрахиноновому 3, очень светостойкие и довольно устойчивые к стирке; находит широкое применение для крашения шерсти и шелка.



Весьма важным методом синтеза ариламиноантрахиноновых красителей является замещение ариламиногруппами гидроксигрупп в антрахиноновом ядре. При этом в зависимости от условий проведения реакции можно заместить одну или более гидроксигрупп. При замещении одной из гидроксигрупп в положениях 1,4 образуются фиолетовые красители, двух — зеленые.

Кислотный фиолетовый антрахиноновый (89) получают из Хинизарина (9) нагреванием его с *п*-толуидином в этаноле при кипении (78—80 °С) в присутствии небольшого количества цинковой пыли (менее 0,5 моль на 1 моль Хинизарина) и хлороводородной кислоты. При этом часть Хинизарина восстанавливается в лейкосоединение, которое в таутомерной форме (38) реагирует с *п*-толуидином, образуя монотолуидид (86). Последний окисляется невосстановленным Хинизарином в 1-гидрокси-4-(*п*-толиламино)антрахинон (88) [сначала образуется таутомерная форма (87)]; Хинизарин при этом превращается в лейкосоединение (38) и в свою очередь реагирует с *п*-толуидином. Сульфированием (88) 2%-ным олеумом при 20—25 °С получают краситель (89), образующий на шерсти и шелке фиолетовые окраски, устойчивые к свету, причем хромированием на волокне можно повысить устойчивость окрасок к стирке и валке.

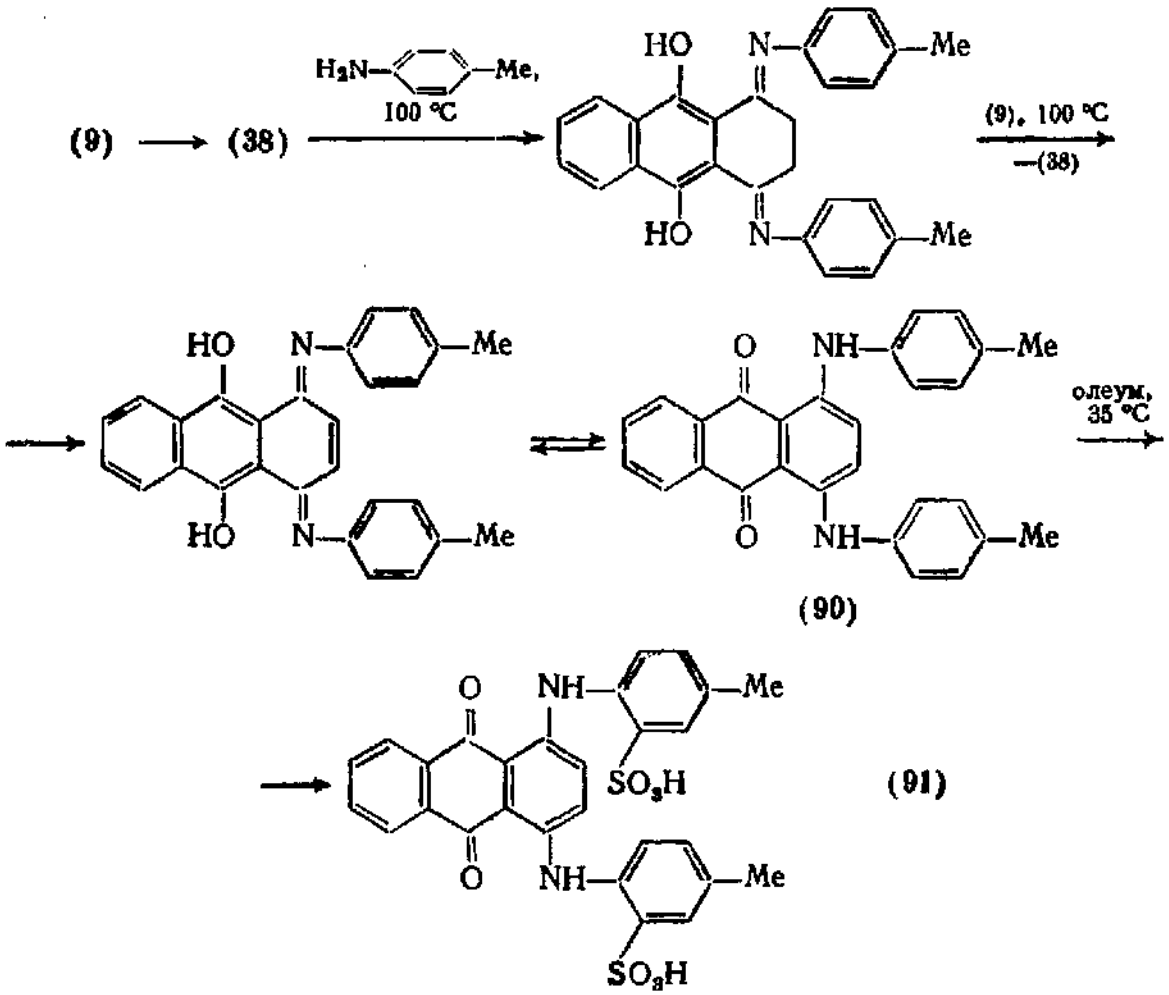




(89)

Если взаимодействие частично восстановленного Хинизарина с ароматическим амином проводить при более высокой температуре и в присутствии борной кислоты, то замещаются обе гидроксигруппы.

Хромовый зеленый антрахиноновый (91) получают взаимодействием Хинизарина с *п*-толуидином в присутствии H_3BO_3 (с добавкой хлороводородной кислоты и цинковой пыли) при 100 °С в течение 4 ч. Образующийся по схеме, аналогичной представленной выше, 1,4-бис(*п*-толиламино)антрахинон (90) растворяют в метаноле при 70 °С и выкристаллизовывают при охлаждении раствора до 45 °С. После промывки и сушки при 80—90 °С его сульфируют 3%-ным олеумом в течение 15 ч при 35 °С, и выделяют краситель (91) разбавлением 1%-ным раствором Na_2SO_3 и высаливанием 25%-ным раствором NaCl.



(90)

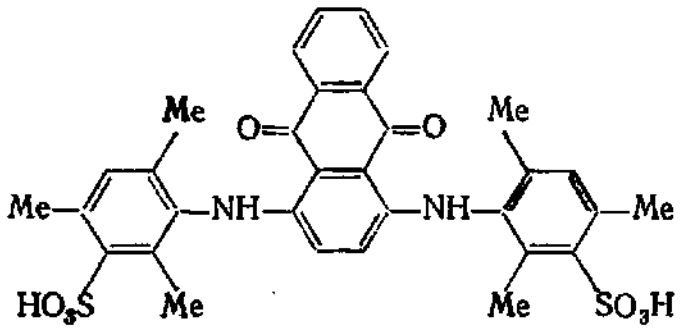
(91)

Хромовый зеленый антрахиноновый дает очень яркие зеленые окраски, весьма устойчивые к свету, стирке и валке, приме-

няется для крашения шерсти, шелка и кожи, а также для приготовления лаков. Несульфированный промежуточный продукт (90) под названием Жирорастворимый зеленый антрахиноновый находит применение для окрашивания жиров, восков, пластических масс и т. п., а под названием Пигмент зеленый антрахиноновый А — для крашения ацетатного волокна в массе.

Как указывалось выше, арилирование одной аминогруппы в 1,4-диаминоантрахиноне углубляет цвет от фиолетового до голубого, а арилирование обеих аминогрупп — до зеленого. Подобное углубляющее цвет действие, однако, оказывают лишь те арильные остатки, которые не содержат двух заместителей в *орто*-положении к группе NHAr. В противном случае пространственные затруднения, создаваемые этими заместителями, выводят ариламиногруппу из плоскости антрахинонового ядра, нарушая тем самым ее взаимодействие с карбонильными группами (ЭА-заместители), и вызывают повышение цвета.

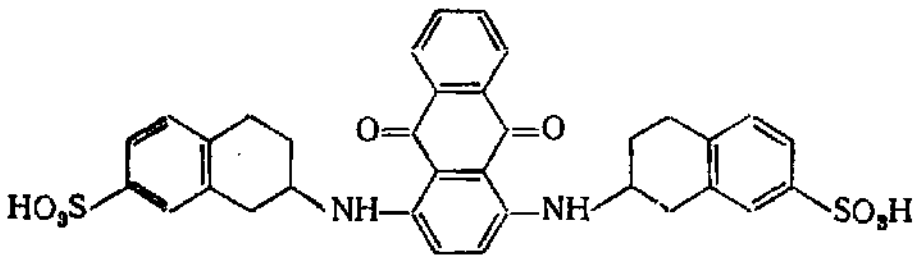
В качестве примера влияния пространственных затруднений можно привести краситель Кислотный ярко-синий антрахиноновый (92), получаемый из Хинизарина и мезидина. Краситель дает на шерсти и шелке устойчивые красивые окраски.



(92)

Ценные красители образуются при введении в аминогруппы аминоантрахинонов частично гидрированных ароматических остатков, которые влияют на цвет подобно алкильным остаткам. Такие красители отличаются способностью давать ровные и устойчивые (в том числе к валке) окраски.

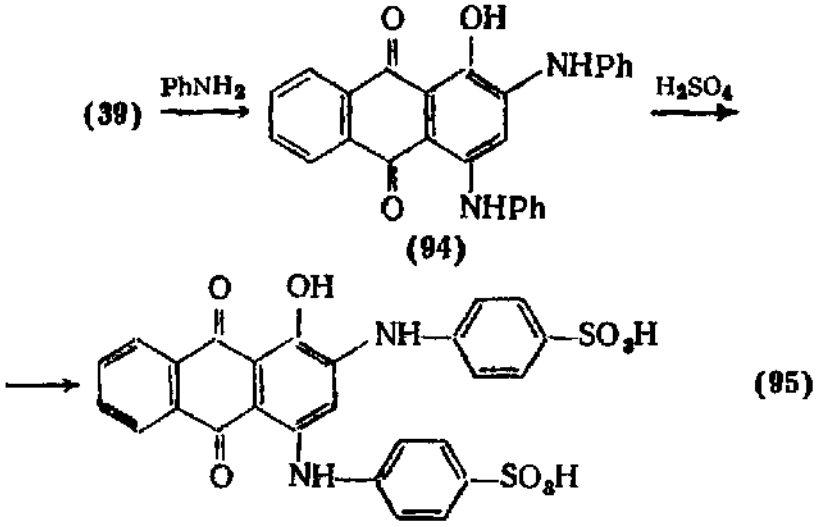
Так, из Хинизарина и 2-амино-1,2,3,4-тетрагидронафталина с последующим сульфированием продукта реакции получают Кислотный голубой антрахиноновый (93).



(93)

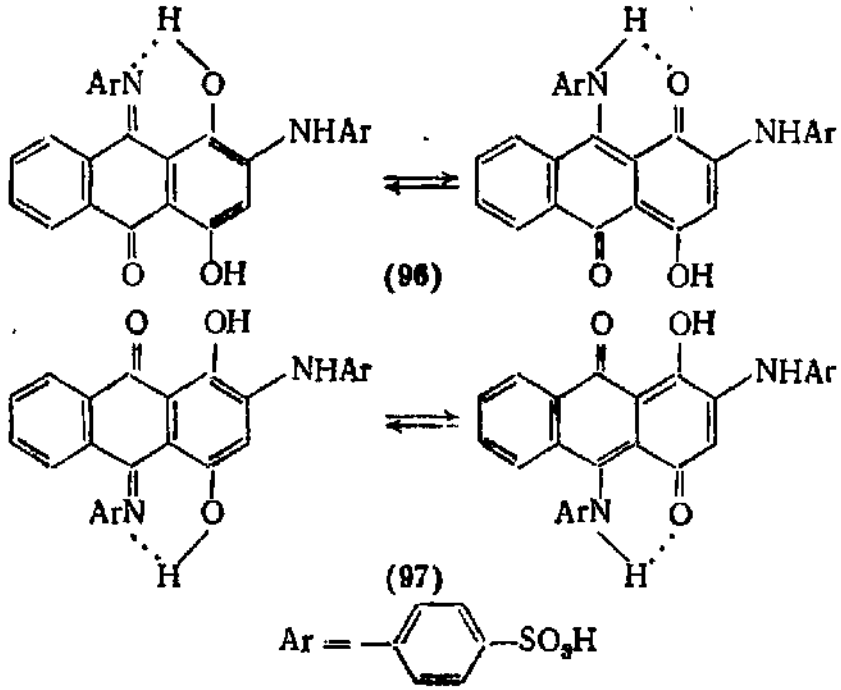
При взаимодействии Пурпурина (39) с анилином в присутствии H_3BO_3 при 150 °С образуется производное с двумя фениламиногруппами (94). Полученный продукт (в виде эфира борной кислоты) для очистки от непрореагировавшего Пурпурина подвергают кратковременному кипячению с 5%-ным раствором

NaOH, затем фильтруют, промывают водой, высушивают и сульфируют 100%-ной H_2SO_4 при 35 °С. При этом остатки борной кислоты отщепляются и после разбавления реакционной массы водой удаляются с фильтратом. Образовавшуюся дисульфокислоту — краситель Хромовый сине-черный антрахиноновый С (95) — промывают, высушивают и размалывают.



Вместо анилина в реакцию можно вводить сульфаниловую кислоту *n*-$HO_3SC_6H_4NH_2$; в этом случае не нужно сульфировать продукт реакции.

Строение Хромового сине-черного антрахинонового С, как и схема реакции, строго не доказаны. Возможно, что на первой стадии реакции замещается фениламиногруппой только одна гидроксигруппа Пурпурина в положении 2, а на второй стадии анилин реагирует с одной из карбоимильных групп антрахинона с образованием 9- или 10-фенилиминопроизводных, каждое из которых может существовать в таутомерной форме производного 1,10-антрахинона. Тогда строение красителя будет выражаться формулами (96) или (97), соответственно.



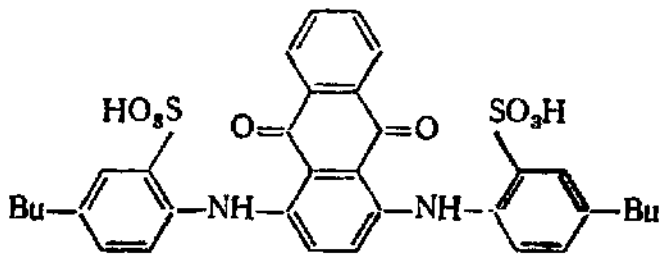
Хромовый сине-черный антрахиноновый окрашивает шерсть и шелк в красновато-фиолетовый цвет, углубляющийся в результате комплексообразования с хромом (крашение по хромовой протраве) до черного с синеватым оттенком.

7.2.5. КАРБОЛАНЫ

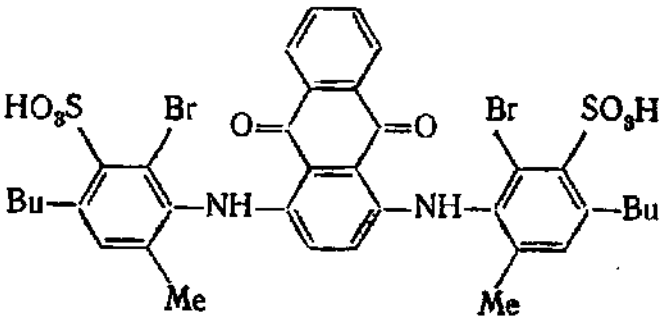
Недостатком многих ярких и светостойких аминоантрахиноновых красителей является относительно невысокая устойчивость к мокрым обработкам и валке. Оказалось, что введение в молекулы этих красителей длинных («тяжелых») алкильных остатков (C_4—C_{20}) заметно повышает их сродство к белковому волокну (около 1,7 кДж на каждую CH_2-группу), вследствие чего окраски становятся устойчивее к валке и мокрым обработкам. Особенно ценно то, что такие красители могут окрашивать белковые волокна из слабокислой, почти нейтральной ванны и, следовательно, пригодны для крашения полушерстяных тканей. Эти красители получили название *карболанов;* в их названиях имеется буква «Н».

Алкильный остаток может быть связан с молекулой красителя любым способом: через атомы углерода антрахинонового ядра или ариламиногруппы, через атомы кислорода и т. д. Если алкильный остаток содержит небольшое число углеродных атомов (например, четыре), то вводят не менее двух таких остатков.

Существует ряд способов получения карболанов. Один из них заключается в аминировании замещенных антрахинонов алкиланилинами. Так, ценные красители Кислотный зеленый антрахиноновый Н2С (**98**) и Кислотный ярко-синий антрахиноновый Н4К (**99**) получают аналогично Хромовому зеленому антрахиноновому (**91**) из Хинизарина и 4-бутиланилина или 6-бром-4-бутил-2-метиланилина, соответственно, с последующим сульфированием оснований красителей. Повышение цвета второго красителя является результатом пространственных затруднений, создаваемых *орто*-расположенными заместителями (Me, Br).

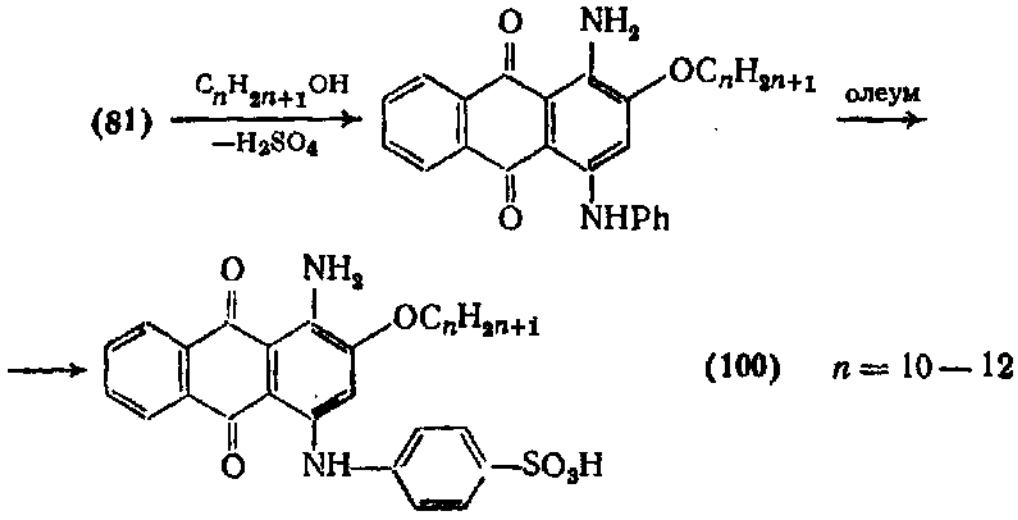


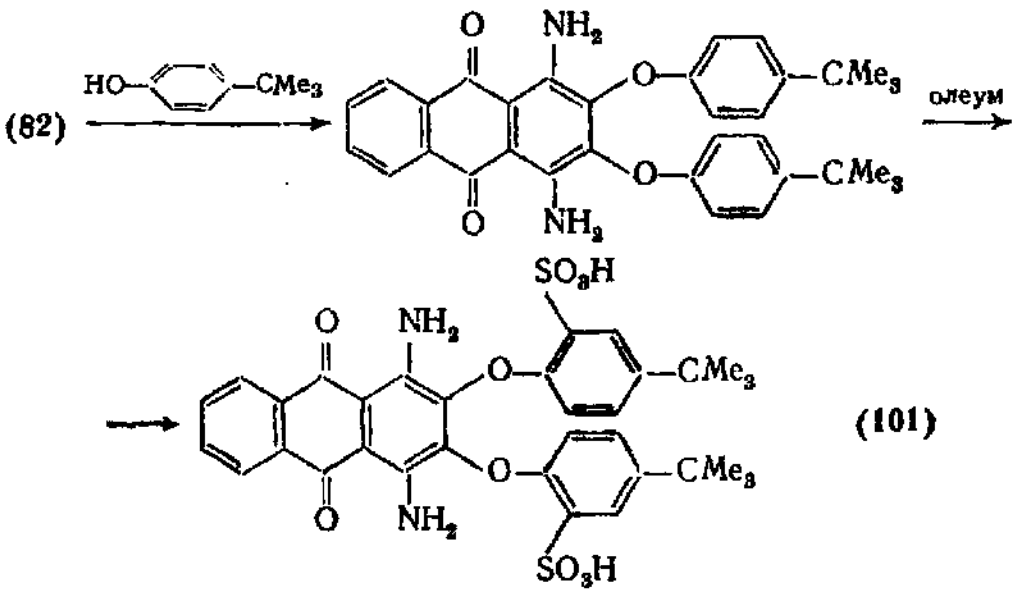
(98)

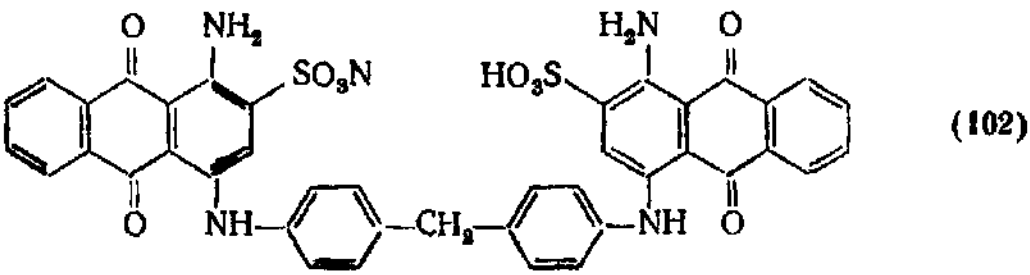


(99)

По другому способу тяжелый алкильный остаток можно ввести заменой атома галогена или сульфогруппы в молекуле соответствующего производного антрахинона взаимодействием с высшими спиртами или алкилзамещенными фенолами. Таким путем получают, например, Кислотный фиолетовый антрахиноновый НК (**100**) из Кислотного чисто-голубого антрахинонового 3 (**81**) и смеси высших спиртов C_{10}—C_{12} (с последующим сульфированием) и Кислотный фиолетовый антрахиновый Н4К (**101**) из 1,4-диамино-2,3-дихлорантрахинона (**82**) и 4-*трет*-бутилфенола (также с последующим сульфированием).







Аналогичные по свойствам красители, способные окрашивать белковые волокна из нейтральных ванн, образуются при увеличении молекулярной массы красителя. Так, например, при взаи-

модействии 2 моль бромаминовой кислоты с 1 моль 4,4′-диаминодифенилметана образуется голубой кислотный краситель (102).

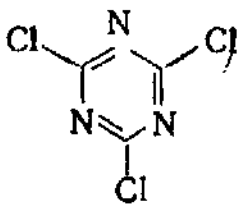
7.2.6. АКТИВНЫЕ АМИНОАНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

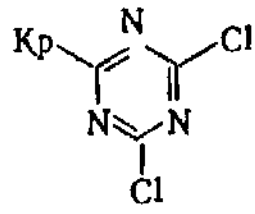
При введении в молекулы аминоантрахинонов заместителей с активными (подвижными) атомами, группами или связями, обусловливающими способность реагировать с окрашиваемым веществом с образованием ковалентных связей, получаются *активные* (реакционноспособные) *красители.* Окраски активными красителями исключительно устойчивы к мокрым обработкам, так как связанный ковалентной связью краситель становится частью окрашенного вещества и практически с него не смывается. На основе аминоантрахинонов получают активные красители главным образом фиолетового, синего, голубого и зеленого цветов.

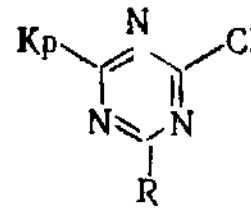
Активные красители различаются природой реакционноспособных (активных) заместителей и группировок, несущих эти заместители. В настоящее время важнейшими видами активных красителей являются триазиновые, пиримидиновые и винилсульфоновые.

Триазиновые активные красители содержат в качестве реакционноспособных заместителей чаще всего атомы хлора, реже брома, еще реже пиридиниевые и т. п. остатки, а в качестве их носителя — триазиновое кольцо. В большинстве случаев триазиновые красители получают взаимодействием красителей, содержащих способные ацилироваться заместители (первичные и вторичные аминогруппы, гидрокси- и меркаптогруппы), с 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазином (цианурхлоридом) (103).

Это соединение является хлорангидридом трехосновной циануровой кислоты, причем подвижность атомов хлора в нем различна. Первый атом хлора замещается при 0—5 °С, второй — при 20—40 °С, третий — при 70—100 °С. Реакцию проводят в водной, органической или водно-органической среде, в растворе или суспензии, с добавлением щелочных агентов для связывания выделяющегося HCl.


(103)


(104)

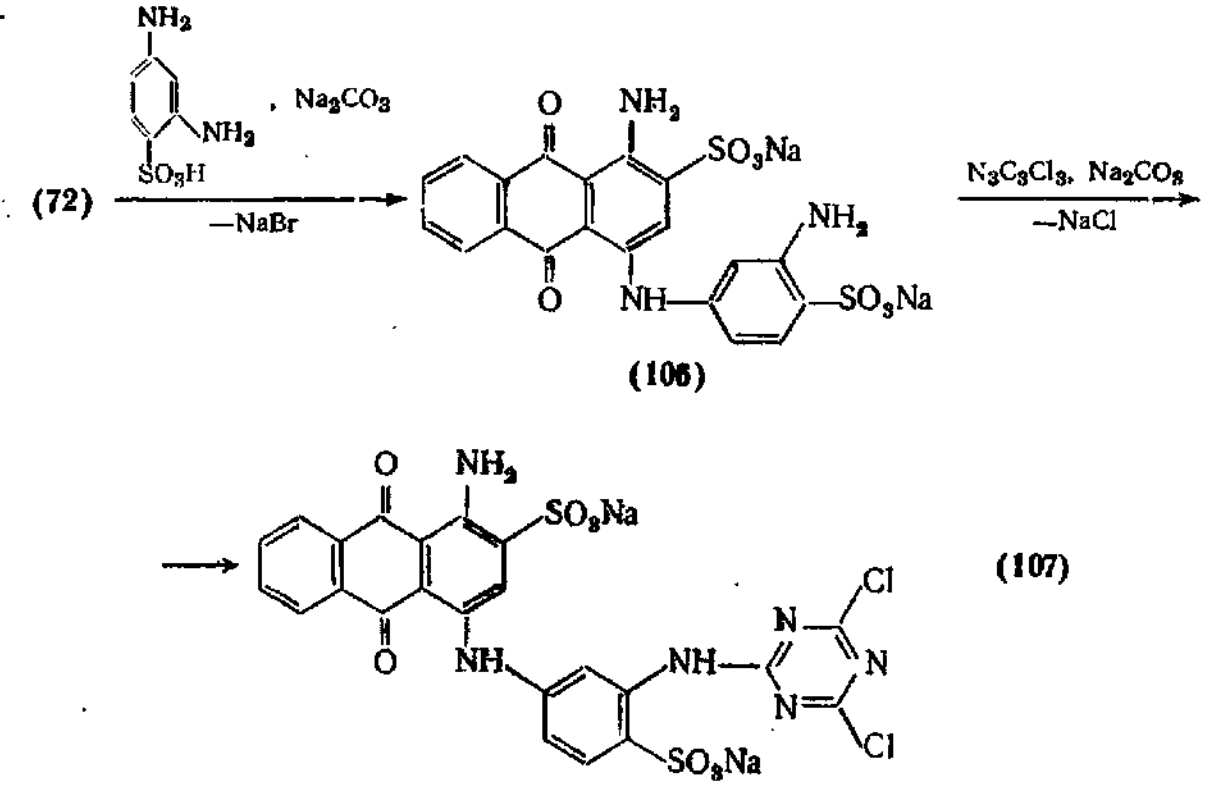

(105)

Триазиновый остаток вводят обычно в первичную или вторичную аминогруппу, реже — в гидрокси- или меркаптогруппу,

так как связи с кислородом и серой менее устойчивы к щелочному гидролизу, чем связь с азотом.

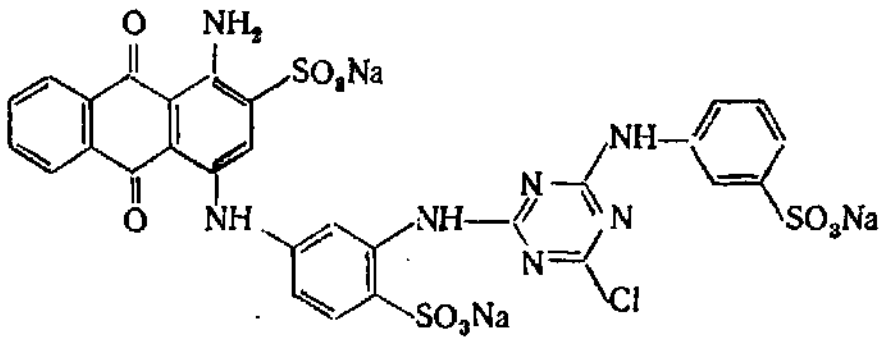
При взаимодействии красителей с цианурхлоридом в мольном соотношении 1 : 1 образуются *дихлортриазиновые красители* (104; Кр — остаток красителя). Они способны химически взаимодействовать с окрашиваемым веществом в мягких условиях (на что указывает буква X в их названиях): при ~20—30 °С в присутствии щелочных агентов (сода, Na_3PO_4).

Дихлортриазиновый краситель Активный ярко-голубой КХ (107) получают взаимодействием бромаминовой кислоты (72) с 2,4-диаминобензолсульфокислотой с последующим ацилированием образовавшейся 1-амино-4-(3-амино-4-сульфофениламино)антрахинон-2-сульфокислоты (106) цианурхлоридом. Ацилирование проводят при 0—5 °С, медленно приливая раствор (106) в рассчитанном количестве водного раствора соды в водную суспензию или в ацетоновый раствор цианурхлорида ($N_3C_3Cl_3$) и поддерживая добавлением раствора соды pH реакционной массы около 6.



При взаимодействии дихлортриазинового красителя с бесцветным, способным ацилироваться соединением в мольном соотношении 1 : 1 образуются *монохлортриазиновые красители* (105; Кр — остаток красителя, R — остаток красителя или бесцветного соединения). Они реагируют с окрашиваемым веществом при 70—90 °С в присутствии щелочных агентов. Так, при взаимодействии красителя (107) с метаниловой кислотой при 40 °С при постепенном добавлении раствора соды для поддер-

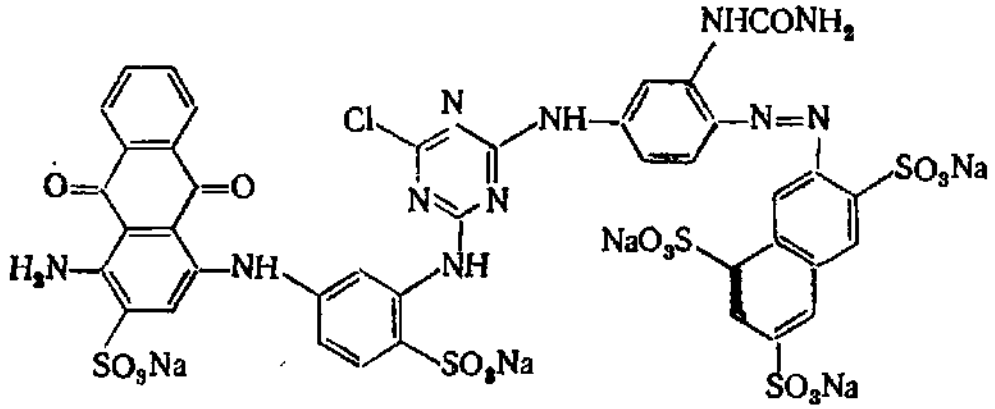
жания постоянного pH среды образуется монохлортриазиновый краситель Активный ярко-голубой К (108).



(108)

Замещение второго атома хлора в триазиновом кольце протекает значительно медленнее замещения первого атома.

Триазиновое кольцо является хорошим разобщителем сопряжения. Поэтому если при синтезе монохлортриазиновых красителей вместо бесцветного соединения типа метаниловой кислоты взять другой краситель, в молекуле которого имеются способные ацилироваться заместители, цвет образовавшегося монохлортриазинового красителя в соответствии с правилом «внутримолекулярного смешения цветов» (см. разд. 1.11) будет соответствовать цвету смеси обоих исходных красителей (например, зеленый, если исходные красители желтого и синего цветов). Например, в молекуле зеленого красителя (109) посредством триазинового кольца объединены голубой антрахиноновый краситель и желтый азокраситель.

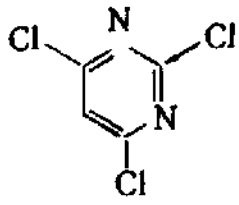


(109)

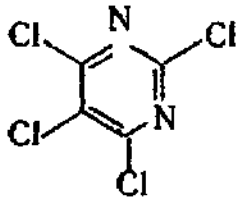
Монохлортриазиновые красители образуются также при ацилировании исходных красителей производными цианурхлорида, полученными путем замещения одного атома хлора бесцветным остатком.

Пиримидиновые активные красители (112) содержат в качестве реакционноспособных заместителей атомы хлора или брома, а в качестве их носителя — пиримидиновое кольцо. В большинстве случаев их получают взаимодействием красителей, содержащих способные ацилироваться заместители, с

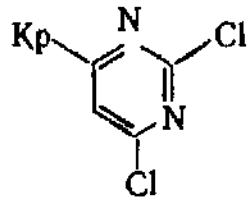
2,4,6-трихлорпиримидином (110) или 2,4,5,6-тетрахлорпиримидином (111).



(110)



(111)



(112)

Подвижность атомов хлора в хлорпиримидинах ниже, чем в цианурхлориде, в частности, замещение первого атома хлора в 2,4,6-трихлорпиримидине происходит при 60—70 °С. Соответственно в более жестких условиях происходит и фиксирование красителя на окрашиваемом материале — при температурах выше 100 °С.

При крашении активными триазиновыми и пиримидиновыми красителями целлюлоза участвует в реакции своими гидроксигруппами, белковые и синтетические полиамидные волокна — аминогруппами, например:

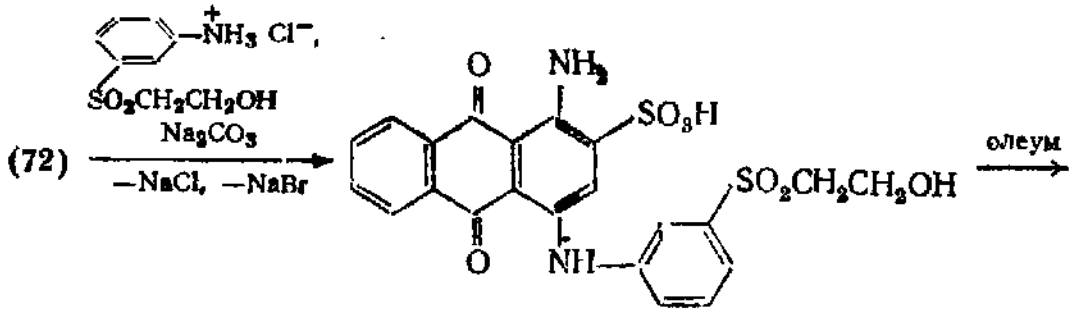
$$\text{Целл—OH} + \text{Кр—Т—Cl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \text{Целл—O—Т—Кр} + \text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

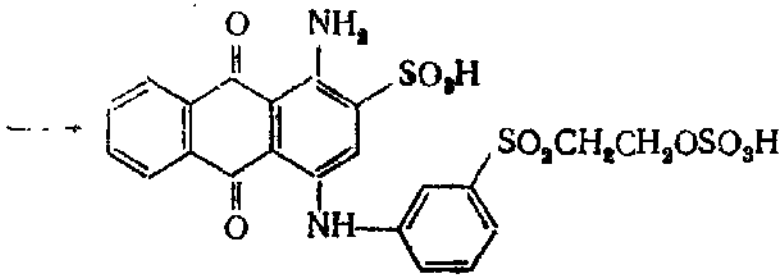
Целл — остаток целлюлозы, Кр — остаток красителя, Т — триазиновое (или пиримидиновое) кольцо

Винилсульфоновые активные красители содержат винилсульфонильную группу $-SO_2CH=CH_2$ или, чаще, группу, превращающуюся в винилсульфонильную в процессе крашения, обычно β-сульфатоэтилсульфонильную группу $-SO_2(CH_2)_2OSO_3Na$. Под действием щелочи от этой группы отщепляется остаток серной кислоты и образуется винилсульфонильная группа, взаимодействующая с окрашиваемым веществом, например с целлюлозой. Процесс протекает при 60—70 °С.

$$\text{Кр—SO}_2\text{(CH}_2\text{)}_2\text{OSO}_3\text{Na} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{Кр—SO}_2\text{CH=CH}_2 \xrightarrow{\text{Целл—OH}}$$
$$\longrightarrow \text{Целл—O—(CH}_2\text{)}_2\text{SO}_2\text{—Кр}$$

Винилсульфоновый краситель Активный голубой 2КТ (113) получают взаимодействием бромаминовой кислоты (72) с гидрохлоридом 3-(2-гидроксиэтилсульфонил)анилина в присутствии соды с последующей этерификацией гидроксигруппы 3—5%-ным олеумом или хлорсульфоновой кислотой.





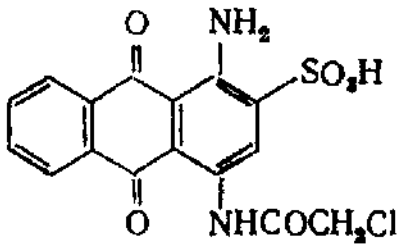
(113)

Многие активные триазиновые и винилсульфоновые красители (особенно последние) могут окрашивать не только целлюлозные, но и белковые, и полиамидные волокна. Однако для крашения этих волокон часто удобнее применять специальные активные красители.

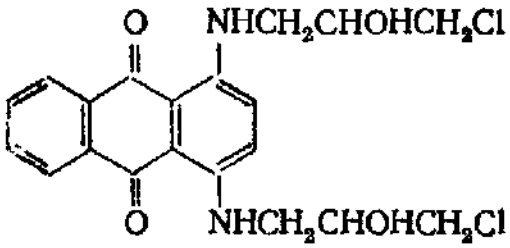
Активные красители для шерсти и натурального шелка содержат такие активные группировки, как α-бромакрилоиламино- —NHCOCBr=CH$_2$ или хлорацетиламино- —NHCOCH$_2$Cl, а для полиамидных волокон — такие, как 2-гидрокси-3-хлорпропиламиногруппа — NHCH$_2$CHOHCH$_2$Cl. Подвижные атомы галогена активных группировок в процессе крашения реагируют с аминогруппами белковых и полиамидных волокон, например (Ш — остаток белковой молекулы шерсти или шелка):

$$Кр—NHCOCH_2Cl + H_2N—Ш \xrightarrow[-NaCl,\ -CO_2,\ -H_2O]{Na_2CO_3} Кр—NHCOCH_2—NH—Ш$$

Активным антрахиноновым красителем для шерсти является, например, Цибалан ярко-голубой ГЛ (114), для полиамидных волокон — Проционайл синий Р (115).



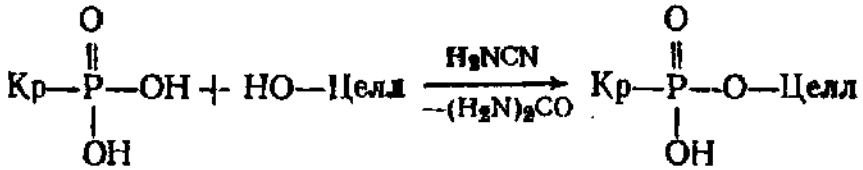
(114)



(115)

Наряду с перечисленными находят применение и другие активные группировки, например фтортриазиновая. Монофтортриазиновые красители обладают повышенной реакционной способностью и более полно фиксируются на волокне, чем хлортриазиновые.

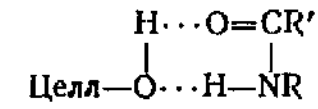
Появились также красители, у которых активной группой является остаток PO_3H_2. В отличие от всех других активных красителей для целлюлозных волокон такие красители окрашивают их в слабокислой (pH 5—6,5), а не в щелочной среде. Крашение производится в присутствии водоотнимающих агентов (цианамид, дициандиамид), обеспечивающих фиксацию красителя на волокне.



Фосфорсодержащие красители особенно удобны для крашения смешанных полиэфирно-целлюлозных материалов в смеси с дисперсными красителями.

7.2.7. ПРЯМЫЕ АМИНОАНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Для того чтобы краситель мог непосредственно («прямо»), т. е. без участия протрав, окрашивать целлюлозные волокна, необходимо, чтобы он обладал достаточно высоким сродством к целлюлозе. Ранее уже указывалось, что увеличению сродства к целлюлозе способствуют плоская линейная форма молекул красителя, облегчающая проявление сил межмолекулярного взаимодействия с плоской линейной макромолекулой целлюлозы, и наличие заместителей, обусловливающих возможность образования межмолекулярных водородных связей с гидроксигруппами целлюлозы. Одним из лучших заместителей этого рода является амидная группа NHCO. Межатомные расстояния в этой группе таковы, что атомы кислорода и водорода чрезвычайно легко взаимодействуют с гидроксигруппами молекулы целлюлозы, образуя водородные связи.

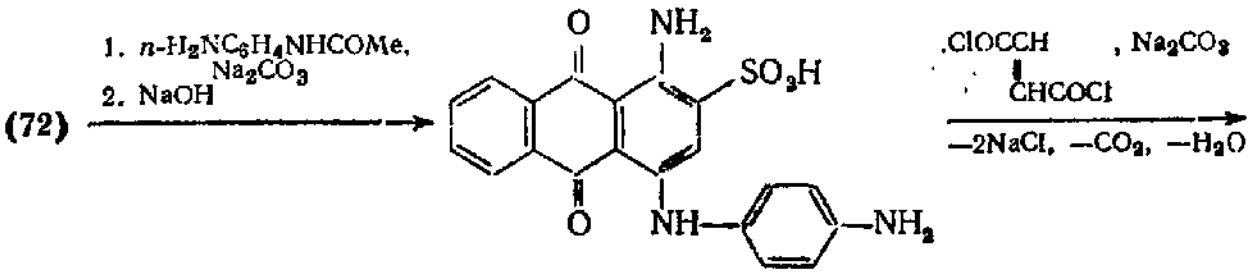


Прочность водородной связи (21—30 кДж/моль) примерно в 10 раз меньше прочности нормальной ковалентной связи, но зато приблизительно во столько же раз больше ван-дер-ваальсовых сил обычного межмолекулярного взаимодействия (2—5,5 кДж/моль). В настоящее время считается, что водородные связи — главные силы, которые удерживают на целлюлозном волокне красители, не закрепляемые протравами.

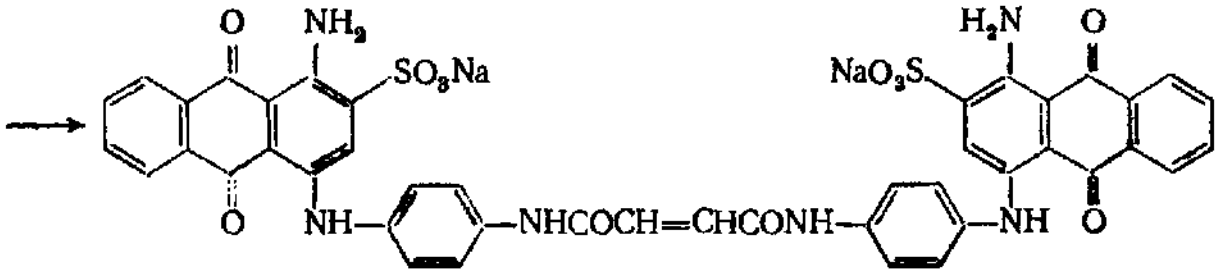
При ацилировании соединений типа 1-амино-4-(*п*-аминофениламино)антрахинон-2-сульфокислоты (**116**) дихлорангидридом фумаровой кислоты (фумароилдихлоридом) в мольном соотношении 2 : 1 образуются красители, молекулы которых имеют значительные линейные размеры и содержат две амидные группы и два плоских антрахиноновых остатка. Все это сообщает им настолько высокое сродство к целлюлозе, что они могут применяться в качестве прямых красителей.

Исходную кислоту (**116**) получают взаимодействием броманиновой кислоты (**72**) с N-ацетил-*п*-фенилендиамином с последующим омылением ацетиламиногруппы. Ацилирование (**116**) проводят в присутствии соды при pH 6,5—7 и 40 °С. Раствор фумароилдихлорида в небольшом количестве CCl_4 приливают

к водному раствору (116) одновременно с раствором соды. Выделяют прямой краситель (117) высаливанием NaCl.



(116)



(117)

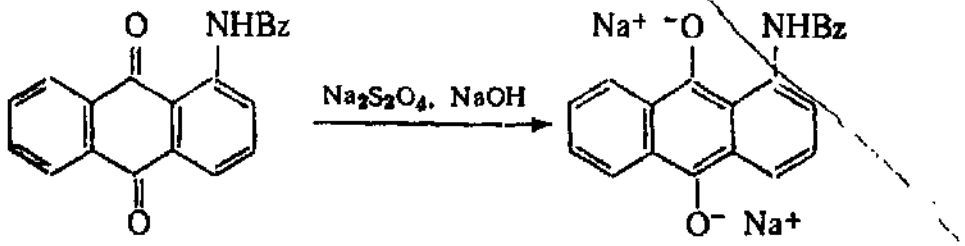
Прямые антрахиноновые красители дают окраски очень высокого качества, но применяются мало, так как они значительно дороже прямых красителей других классов.

7.3. АЦИЛАМИНОАНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Антрахинон и его гидрокси- и аминозамещенные способны восстанавливаться с образованием растворимых лейкосоединений. Однако сродство этих лейкосоединений к волокнам столь ничтожно, что они не выбираются ими из раствора или выбираются очень слабо. Так, нерастворимый краситель Ализариновый синий (35) при действии щелочного раствора дитионита дает типичный «куб» — раствор лейкосоединения, но малое сродство последнего к волокну делает более предпочтительным крашение с помощью растворимого бисульфитного производного этого красителя (36).

Для использования аминоантрахинонов в качестве кубовых красителей необходимо ввести в их молекулы заместители, повышающие сродство к целлюлозе, в частности амидные группы. Таким образом, наиболее простой путь к получению кубовых антрахиноновых красителей — это ацилирование аминоантрахинонов.

Действительно, если лейкосоединения моно- или диаминоантрахинонов практически не обладают сродством к волокну, то сродство лейкосоединения 1-бензоиламиноантрахинона (119) уже настолько значительно, что он некоторое время использовался в качестве кубового красителя [Алголевый желтый ВГ; (118)].



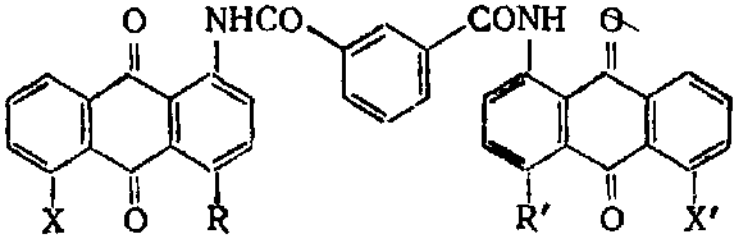
(118) (119)

Дальнейшее повышение сродства достигается увеличением числа ациламиногрупп и размеров молекулы красителя, если оно происходит без нарушения ее плоскостности. Увеличение размеров молекулы красителя может быть достигнуто за счет накопления числа антрахиноновых остатков, например путем ацилирования аминоантрахинонов двух- или трехосновными кислотами.

Практически ацилирование аминоантрахинонов осуществляют действием хлорангидридов кислот (бензойной, изофталевой, терефталевой, бифенилдикарбоновой-4,4′ и др.) в среде высококипящих органических растворителей (нитробензол, *о*-дихлорбензол, трихлорбензол) при температурах от 45 до 160—170 °С. Для связывания образующегося HCl в реакционную массу вводят кислотосвязывающие агенты (сода, ацетат натрия) или удаляют HCl в виде газа (в безводной среде он не корродирует аппаратуру) с последующим поглощением водой и получением хлороводородной кислоты.

Введение ацильного остатка в молекулу аминоантрахинона уменьшает электронодонорность аминогруппы и тем самым повышает цвет. Так, при переходе от 1-амино- и 1,5-диаминоантрахинонов (красные) к 1-бензоиламино- и 1,5-дибензоиламиноантрахинонам (желтые) $\lambda_{макс}$ смещается соответственно от 480 до 435 и от 490 до 445 нм, а при переходе от 1,4-диаминоантрахинона (фиолетовый) к его дибензоилпроизводному (красный) — от 580 до 498 нм.

При этом все закономерности влияния ЭД-заместителей в антрахиноновом ядре целиком распространяются и на ациламиногруппы: в α-положении они углубляют цвет сильнее, чем в β-положении, две группы в положениях 1,4 (в одном бензольном кольце антрахинонового остатка) сильнее, чем в положениях 1,5 (в разных бензольных кольцах системы антрахинона), и т. д. Это видно на примере красителей (120)—(123).

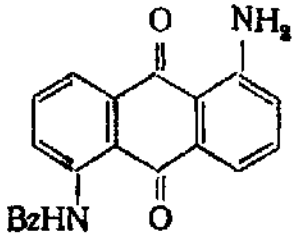


(120) R = R′ = X = X′ = H
(121) R = R′ = H, X = X′ = NHBz
(122) R = R′ = NHBz, X = X′ = H
(123) R = X′ = NHBz, R′ = X = H

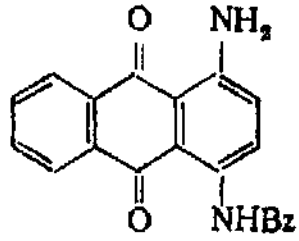
Так, у Кубового желтого 2ЗХ (120) в каждом остатке антрахинона находится по одной ациламиногруппе, у Кубового желтого (121) — по две, в положениях 1,5 и 1′,5′ (малый батохромный эффект), у Кубового красно-оранжевого (122) — по две, в положениях 1,4 и 1′,4′ (большой батохромный эффект), у Индантренового оранжевого ГГ (123) — по две, в положениях 1,4 и 1′,5′ (промежуточный случай по отношению к двум предыдущим, цвет средний между желтым и оранжевым).

Все перечисленные красители в настоящее время не имеют большого значения, так как их окраски не отличаются высокой светостойкостью (4—5 по восьмибалльной шкале), а желтые и оранжевые красители сенсибилизируют фоторазрушение волокна.

Однако остатки ациламиноантрахинонов часто вводят в молекулы кубовых красителей других классов для повышения сродства к волокну. Для этой цели используют такие промежуточные продукты, как 1-амино-5-бензоиламиноантрахинон (124) и 1-амино-4-бензоиламиноантрахинон (125), которые могут быть получены, например, частичным ацилированием соответствующих диаминоантрахинонов (или их лейкосоединений, с последующим окислением) бензоилхлоридом. Так, при нагревании 1,5-диаминоантрахинона с бензоилхлоридом и содой в нитробензоле в течение 3 ч при 150—155 °С образуется смесь (124) и 1,5-дибензоиламиноантрахинона; последний при охлаждении до 120 °С выпадает в осадок, а из фильтрата выделяют монобензоильное производное.



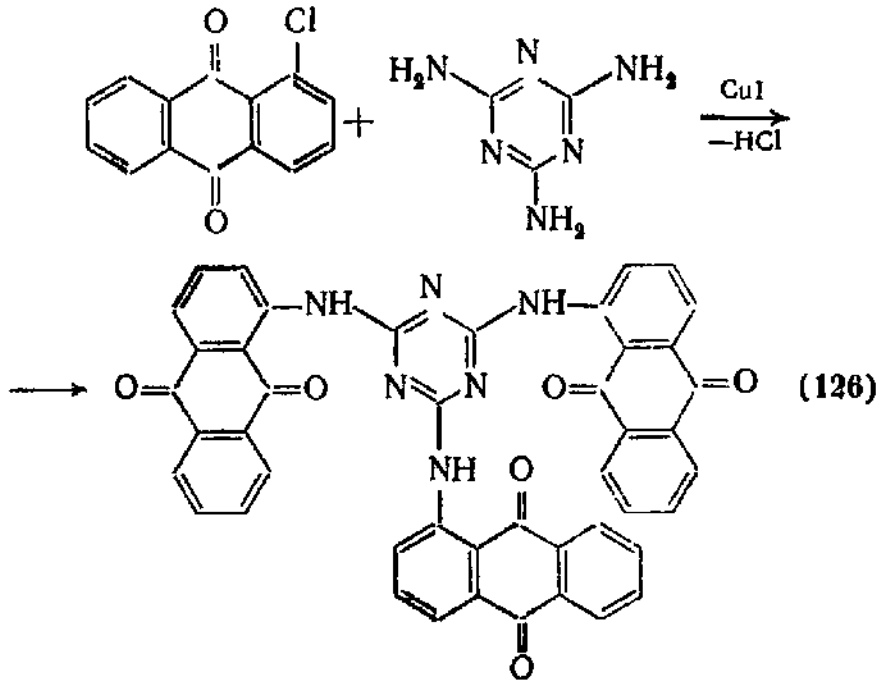
(124)



(125)

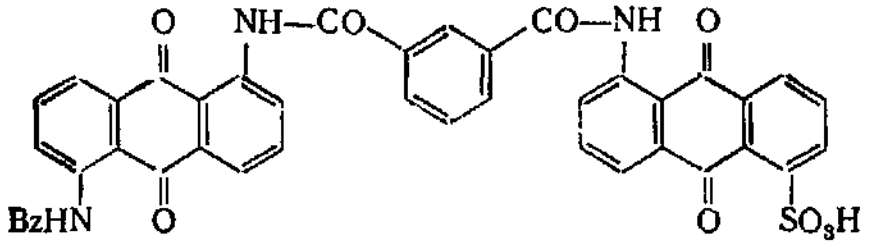
Интересные красители, образующие устойчивые окраски (устойчивость к свету 5—6 по восьмибалльной шкале, к стирке и хлору 4—5 по пятибалльной) и не ускоряющие разрушение волокна под действием света, получают, применяя в качестве ацилирующего агента цианурхлорид. Так, при взаимодействии цианурхлорида с 1-метилантрахиноном в кипящем феноле в присутствии CuCl получают Кубовый желтый 2КХ (126). Более удобным способом синтеза этого красителя (как и других кубовых красителей, содержащих триазиновое кольцо), разработанным советскими химиками (В. А. Титков, И. Д. Плетнев), является взаимодействие галогеноантрахинонов с 2,4,6-триамино-1,3,5-триазином (меламином) в присутствии меди или ее галогенидов. Данный способ позволяет избежать использования дорогого и токсичного цианурхлорида, заменив его дешевым и нетоксичным

меламином. В частности, Кубовый желтый 2КХ получают взаимодействием 1-хлорантрахинона с меламином в присутствии CuI в нитробензоле при 200 °С.



(126)

Представляет интерес синтез кубовых красителей, содержащих сульфогруппы в количестве, недостаточном для сообщения красителю растворимости в воде, но достаточном для улучшения растворимости лейкосоединений (обычно одну-две). Однако главная роль сульфогрупп заключается не в улучшении растворимости лейкосоединений, а в том, что своим отрицательным зарядом они снижают сродство лейкосоединений красителей к целлюлозе, которая при кубовом крашении (т. е. в щелочной среде) приобретает отрицательный заряд. Вследствие этого выбирание лейкосоединения из «куба» замедляется и одновременно облегчается его диффузия в глубь волокна. Окраски получаются более ровными и устойчивыми к трению.



(127)

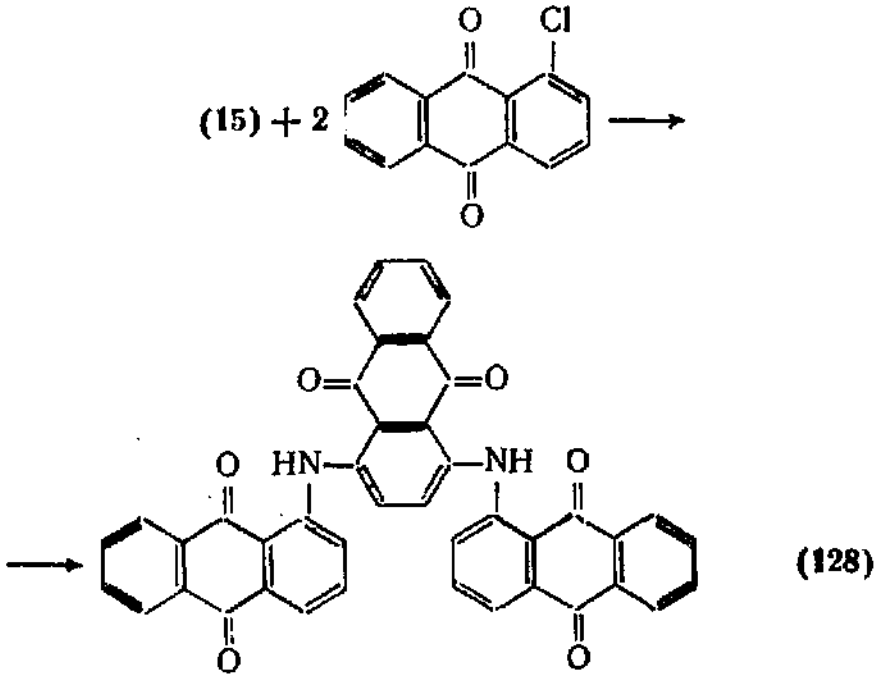
Так, например, краситель (127), который получают последовательным взаимодействием дихлорангидрида изофталевой кислоты с 1-амино-5-бензоиламиноантрахиноном и 1-аминоантрахинон-5-сульфокислотой, образует очень ровные устойчивые окраски чисто-желтого цвета. Не исключено, что при восстановлении дитионитом в процессе крашения происходит десульфирование и на волокне закрепляется краситель без сульфогруппы; процесс этот аналогичен тому, который имеет место при синтезе красителей типа (71).

7.4. АНТРИМИДЫ

В молекулах антримидов два или более остатков антрахинона связаны иминогруппами. Простейшие антримиды — диантрахониниламины — содержат два остатка антрахинона, триантримиды — ди(антрахониниламино)антрахиноны — три таких остатка, тетраантримиды — три(антрахониниламино)антрахиионы — четыре, пентаантримиды — тетра(антрахониниламино)антрахиноны — содержат пять остатков антрахинона.

Антримиды нерастворимы в воде, но продукты их восстановления (лейкосоединения) растворимы в щелочных средах. Если лейкосоединения антримидов обладают сродством к волокну, соответствующие антримиды можно применять в качестве кубовых красителей. Многие из них дают окраски, обладающие высокой устойчивостью к свету (6—8 по восьмибалльной шкале) и прочим воздействиям (4—5 по пятибалльной шкале). Образуемые ими оранжевые, красные, цвета бордо окраски не отличаются яркостью, и в этом отношении они не имеют преимущества перед такого же цвета кубовыми красителями других классов. Поэтому в настоящее время антримиды используют лишь в качестве промежуточных продуктов при синтезе более сложных кубовых красителей — производных карбазола (фталоилкарбазолов, см. ниже).

Общий способ получения антримидов заключается во взаимодействии аминоантрахинонов с галогенантрахинонами в среде высококипящих растворителей (нитробензол, реже нафталин) в присутствии щелочных агентов для связывания выделяющегося галогеноводорода (сода, ацетат натрия, оксид магния) и порошка меди или ее соединений (катализатор) при высокой температуре (обычно выше 200 °С).



Так, при нагревании 1,4-диаминоантрахинона (15) с 1-хлорантрахиноном в нитробензоле в присутствии соды, ацетата на-

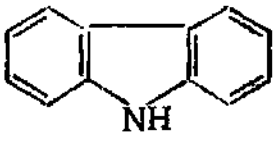
трия и порошка меди при 204—205 °С получают триантримид (128), используемый для синтеза красителя Кубовый коричневый СК (133) (см. следующий раздел).

7.4.1. ФТАЛОИЛКАРБАЗОЛЫ (КАРБАЗОЛИРОВАННЫЕ АНТРИМИДЫ)

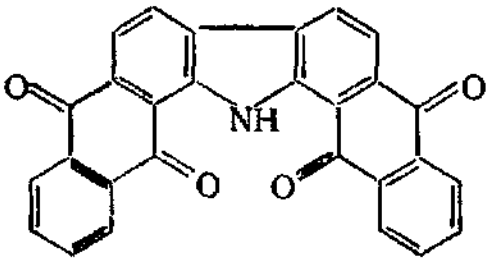
Хромофорная система фталоилкарбазолов характеризуется наличием пятичленного гетероцикла — ядра пиррола (129), конденсированного с двумя остатками антрахинона. Название «фталоилкарбазолы» означает, что эти красители, например Индантреновый желтый (131), можно рассматривать и как продукты конденсации карбазола (дибензопиррола) (130) с двумя молекулами фталевого ангидрида.



(129)

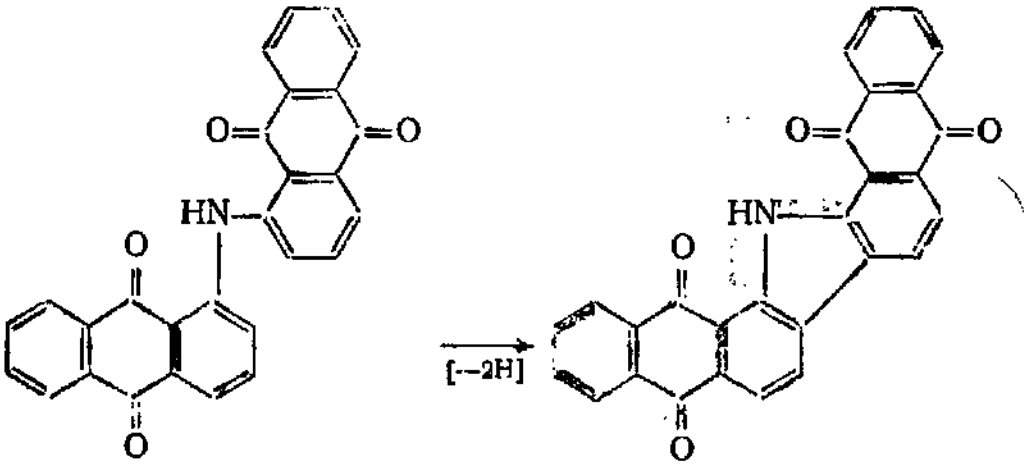


(130)



(131)

Поскольку фталоилкарбазолы получают из антримидов, например (132), замыканием гетероцикла путем отщепления двух атомов водорода в положениях 2,2′, их называют также «карбазолированными антримидами», а процесс замыкания гетероцикла — «карбазолированием».



(132) (131)

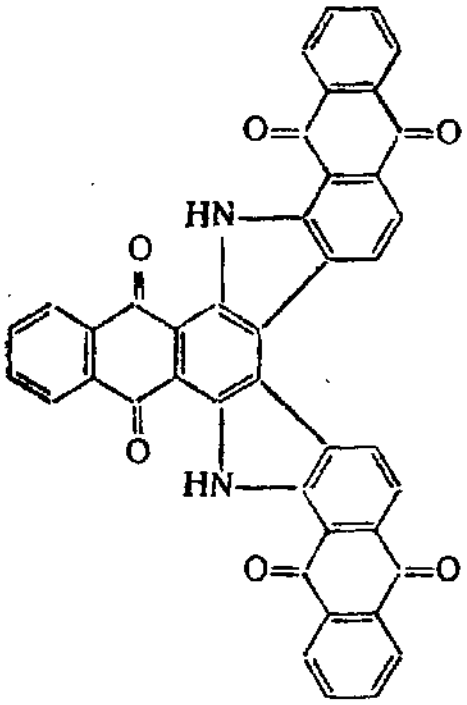
Образование новой связи между остатками антрахинона приводит к резкому возрастанию сродства лейкосоединений фталоилкарбазолов к волокну по сравнению с исходными антримидами. Так, сродство лейкосоединения антримида (132) к целлюлозе настолько мало, что он не может применяться в качестве Кубового красителя, тогда как дифталоилкарбазол (131) является типичным кубовым красителем и одно время его выпускали под названием Индаитреновый желтый ФФРК. Это объясняется строго плоскостным строением фталоилкарбазолов — невозможностью вращения антрахиноновых остатков вокруг связей с группой NH.

Существуют несколько способов карбазолирования антримидов. Выбор осуществляется в зависимости от природы антримида; в частности, большое значение имеет наличие в молекуле антримида ациламиногрупп. Антримиды, содержащие ациламиногруппы, карбазолируются значительно легче незамещенных антримидов.

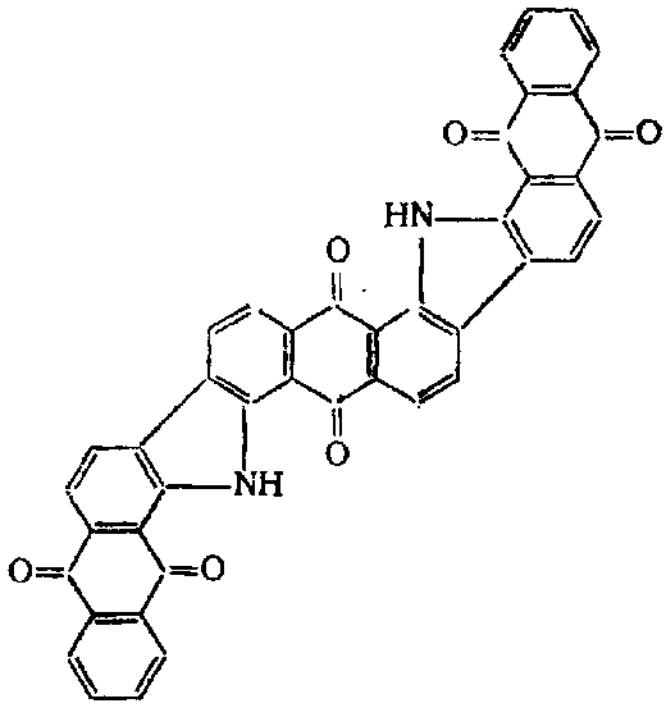
Карбазолирование незамещенных (не содержащих ациламиногрупп) антримидов проводят чаще всего сплавлением с хлоридом алюминия, в большинстве случаев с добавкой NaCl. Обычно смесь антримида с $AlCl_3$ (в соотношении 1 : 2) нагревают примерно до 160 °С, при этой температуре в плав добавляют NaCl (приблизительно четвертую часть от массы антримида) и продолжают нагревание до затвердевания плава. После этого температуру повышают до тех пор, пока плав снова не станет жидким (примерно до 250 °С); на этой стадии реакция экзотермична и заканчивается в течение нескольких минут. Плав выливают в воду или разбавленную хлороводородную кислоту и очищают от минеральных примесей кипячением, фильтрованием и промывкой. Поскольку выделяющийся при карбазолировании водород восстанавливает краситель (с образованием продуктов, не являющихся лейкосоединениями, так как восстановление по карбонильным группам затруднено комплексообразованием с хлоридом алюминия: $C{=}O\cdots AlCl_3$), полученный продукт реакции окисляют $Na_2Cr_2O_7$ в кислой среде или NaOCl в щелочной среде. Таким образом получают, в частности, краситель (131). Карбазолирование проводят при 160—250 °С; продукт реакции окисляют в краситель действием NaClO в растворе NaOH при 80—85 °С.

В некоторых случаях карбазолирование с помощью хлорида алюминия проводят в среде органических растворителей, что позволяет снизить температуру реакции. Так, карбазолирование триантримида (128) осуществляют нагреванием с хлоридом алюминия в среде пиридиновых оснований при 135 °С с последующим окислением образовавшегося продукта гипохлоритом. Полученный краситель с двумя пиррольными кольцами — Кубовый коричневый СК (133) — образует на хлопке исключительно устойчивые окраски (устойчивость к свету 7 по восьмибалльной шкале, к стирке и хлору 5 — по пятибалльной). Накопление в

молекулах фталоилкарбазолов антрахиноновых ядер приводит к повышению устойчивости окрасок, в частности к стирке (действию щелочей).



(133)



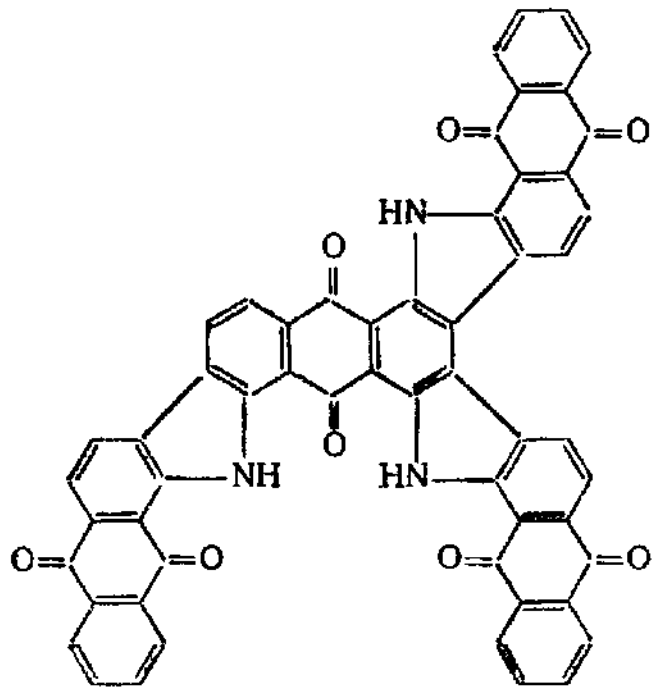
(134)

Как и в случае других производных антрахинона, для цвета фталоилкарбазолов решающее значение имеет положение ЭД-заместителей в антрахиноновом ядре. Так, более высокая окраска Кубового желтого 4К (134), изомерного красителю (133) (и получаемого аналогичным образом из триантримида, приготовленного взаимодействием 1,5-дихлорантрахинона с 1-аминоантрахиноном), является следствием того, что иминогруппы в его молекуле связаны с центральным антрахиноновым ядром в положениях не 1,4, а 1,5 (т. е. находятся не в одном, а в разных бензольных кольцах остатка антрахинона).

Введение в молекулу Кубового желтого 4К дополнительного ЭД-заместителя в виде (антрахинонил-1)аминогруппы углубляет цвет до коричневого с сильным зеленоватым оттенком. Так, взаимодействием 1,4,5-трихлорантрахинона (1 моль) с 1-аминоантрахиноном (3 моль) в присутствии соединений меди и карбазолированием образовавшегося тетраантримида — 1,4,5-три[(антрахинонил-1)амино]антрахинона в расплаве $AlCl_3$ и NaCl с последующим окислением продукта реакции получают очень ценный краситель Кубовый коричневый 5З (135). Возможно, что при карбазолировании образуются не три, а два пирольных цикла (вероятно, в положении 1,5 центрального антрахинонового ядра).

Другими способами карбазолирования незамещенных антримидов являются сплавление с КОН, а также кипячение с $TiCl_4$ (окислитель) в органическом растворителе (например, *о*-дихлорбензоле) с последующей отгонкой избытка $TiCl_4$ вместе с растворителем.

Карбазолирование антримидов, содержащих ациламиногруппы, осуществляется значительно легче — взаимодействием с концентрированной H_2SO_4 в течение нескольких часов при 30 °С. Обычно антримид растворяют в пятикратном (по массе) количестве 100%-ной H_2SO_4 при 30 °С и в течение нескольких часов при этой температуре добавляют шести-семикратное (по массе



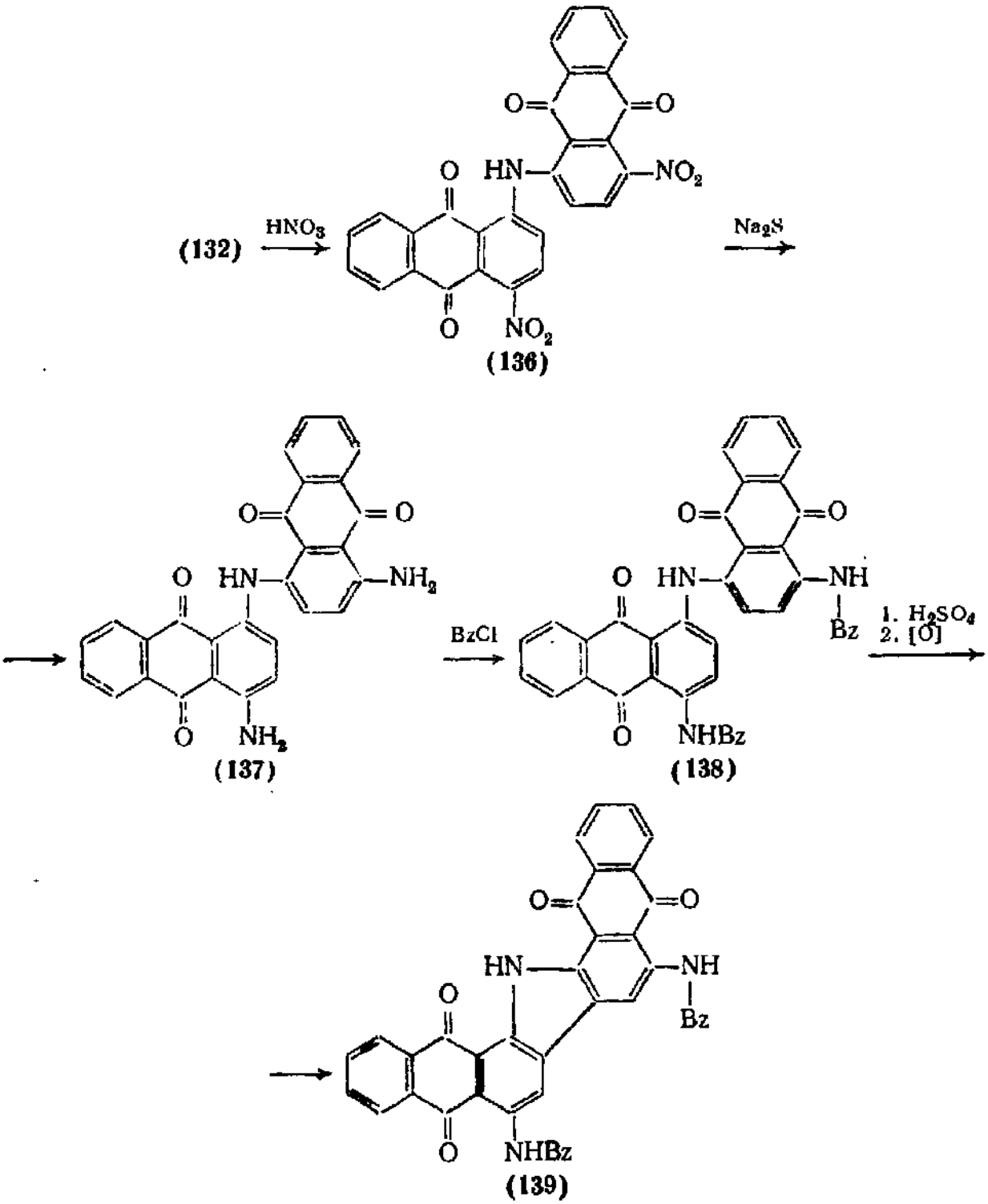
(135)

антримида) количество 78%-ной H_2SO_4. Образующийся краситель при этом осаждается; его фильтруют, промывают 85—87%-ной H_2SO_4 и очищают от примесей окислением 1%-ным раствором $NaClO_3$ или $Na_2Cr_2O_7$ в разбавленной H_2SO_4 при 90 °С.

Карбазолированные антримиды, содержащие ациламиногруппы, очень устойчивы к свету, мокрым обработкам, хлору и поту. Цвет их зависит от взаимного расположения имино- и ациламиногрупп.

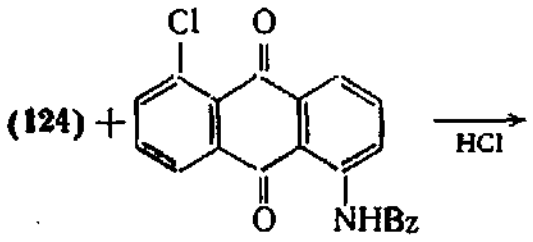
При взаимодействии 1-аминоантрахинона с 1-хлорантрахиноном в нитробензоле в присутствии соды, ацетата натрия и порошка меди при 250 °С образуется антримид (132), нитрованием которого в присутствии H_3BO_3 при 25 °С, последующим восстановлением 4,4′-динитроантримида (136) Na_2S в присутствии NaOH и бензоилированием 4,4′-диаминоантримида (137) получают 4,4′-дибензоиламиноантримид (138) — кубовый краситель Алголевый серый К [по другому способу его получают взаимодействием 1-амино-4-бензоиламиноантрахинона (125) с 4-бензоиламино-1-хлорантрахиноном и содой в нитробензоле в присутствии $CuCl_2$ при 208—210 °С]. При карбазолировании (138) действием H_2SO_4 при 30 °С и последующем окислении образуется краситель с ациламиногруппами в положениях 4 и 4′, т. е.

в тех кольцах, которые в положениях 1 и 1′ связаны с иминогруппой, — краситель Кубовый оливковый К (**139**).

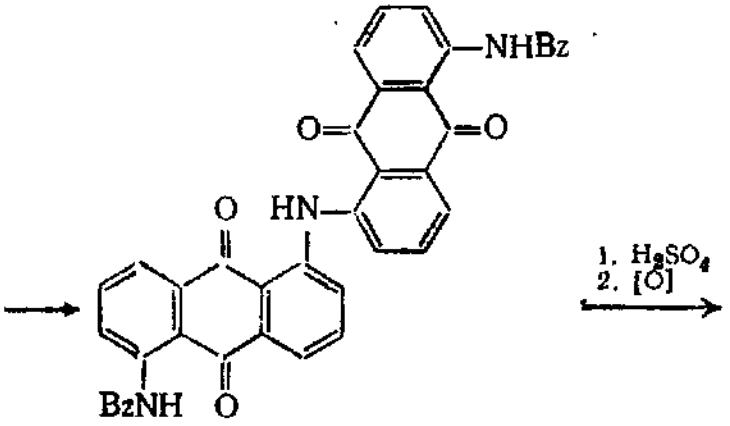


Изомерный краситель, отличающийся тем, что бензоиламиногруппы находятся в положениях 5,5′, имеет значительно более высокую окраску. Это Кубовый золотисто-оранжевый 2Ж (**142**), исходный антримид (**141**) для которого получают взаимодействием 1-амино-5-бензоиламиноантрахинона (**124**) с 5-бензоиламино-1-хлорантрахиноном (**140**) в нитробензоле в присутствии соды и $CuCl_2$ при 208—210 °С. Карбазолирование осуществля-

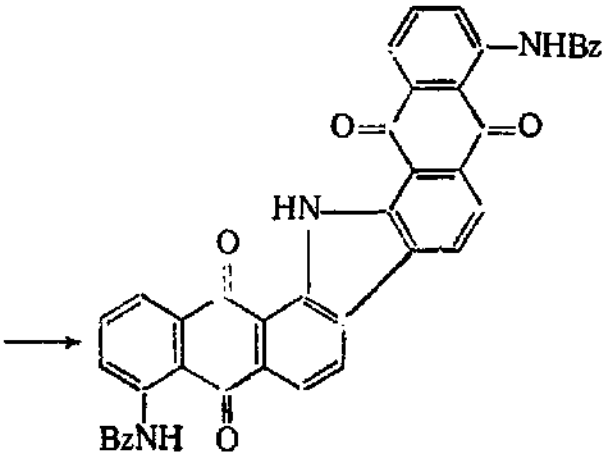
ют действием концентрированной H_2SO_4 при 30 °С с последующим окислением $KClO_3$ в H_2SO_4 при 90 °С.



(140)

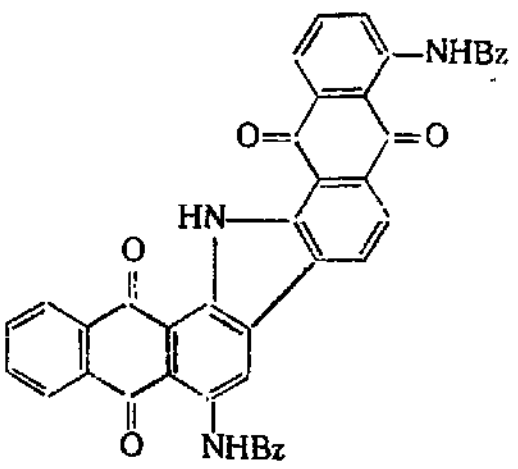


(141)



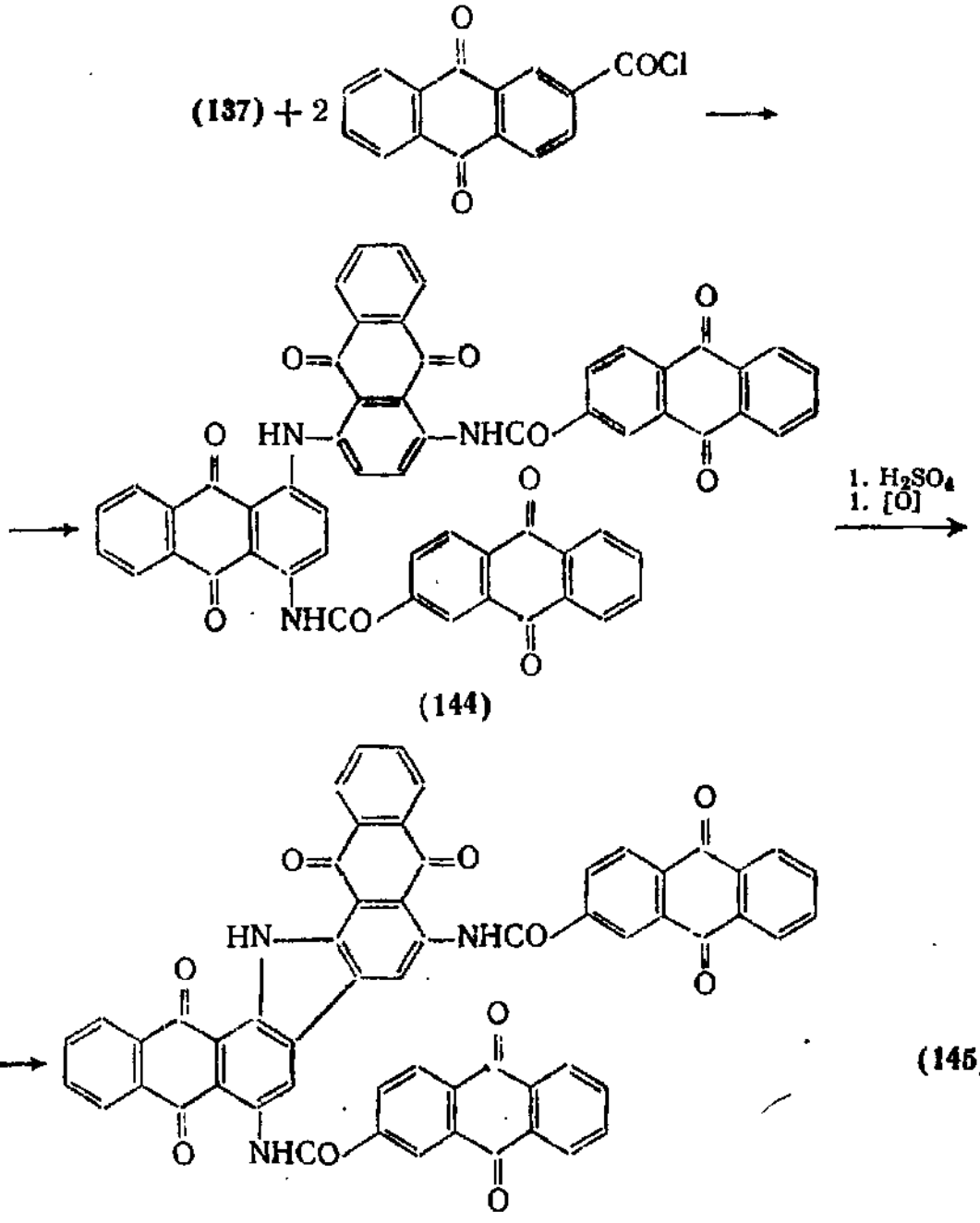
(142)

Как и следовало ожидать, цвет третьего изомера этих красителей — Кубового коричневого К (**143**) — с бензоиламиногруппами в положениях 4 и 5′ является промежуточным. Его получают аналогичным способом из 1-амино-4-бензоиламиноантрахинона (**132**) и 5-бензоиламино-1-хлорантрахинона (**140**).

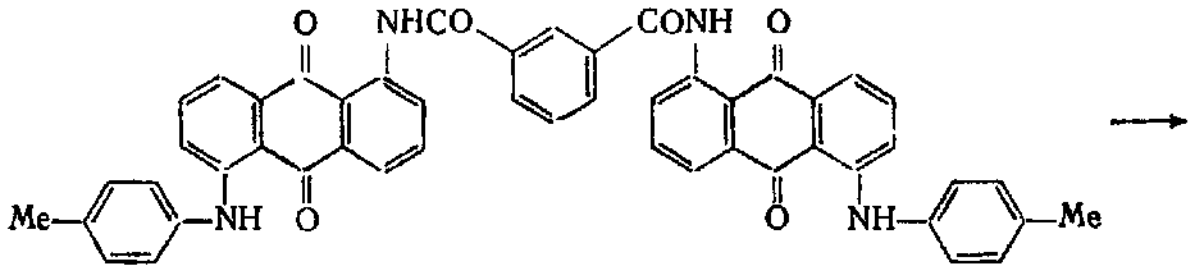


(143)

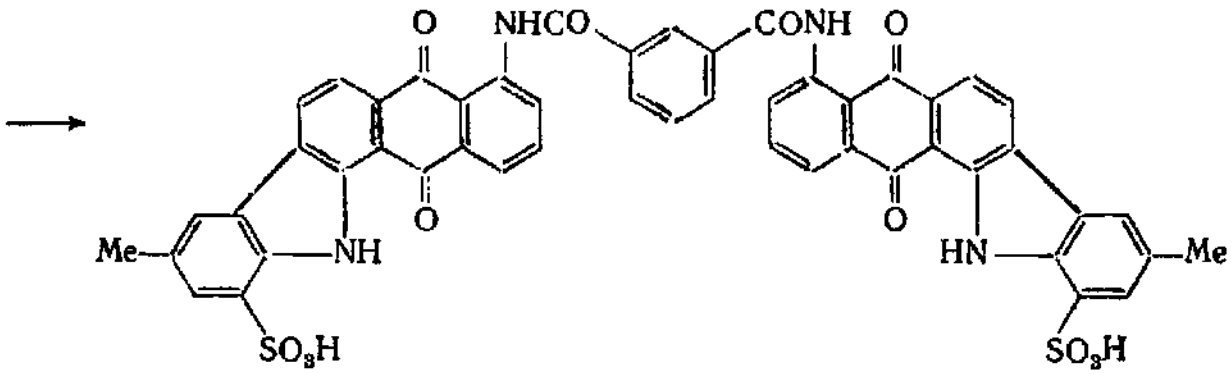
Поскольку устойчивость окрасок возрастает с накоплением в молекуле красителей антрахиноновых ядер, в некоторых случаях в качестве ацилирующего агента вместо бензоилхлорида применяют хлорангидрид антрахинонкарбоновой кислоты, получаемый действием на кислоту тионилхлорида $SOCl_2$ в нитробензоле при 120°С. Так, очень устойчивый краситель Кубовый оливковый 2Ж (**145**) получают ацилированием 1 моль антримида (**137**) действием 2 моль хлорангидрида антрахинонкарбоновой-2 кислоты в нитробензоле при 145°С в течение 3 ч, последующим карбазолированием диацильного производного (**144**) 96%-ной H_2SO_4 при 30°С в течение 2 ч и окислением образующегося при этом продукта $KClO_3$ при 90°С.



При карбазолировании действием H_2SO_4 ациламиноантрахинонов, содержащих фениламиногруппы, одновременно с замыканием гетероциклов возможно сульфирование бензольных ядер. В результате образуются кубовые красители отличающиеся вы-



(146)



(147)

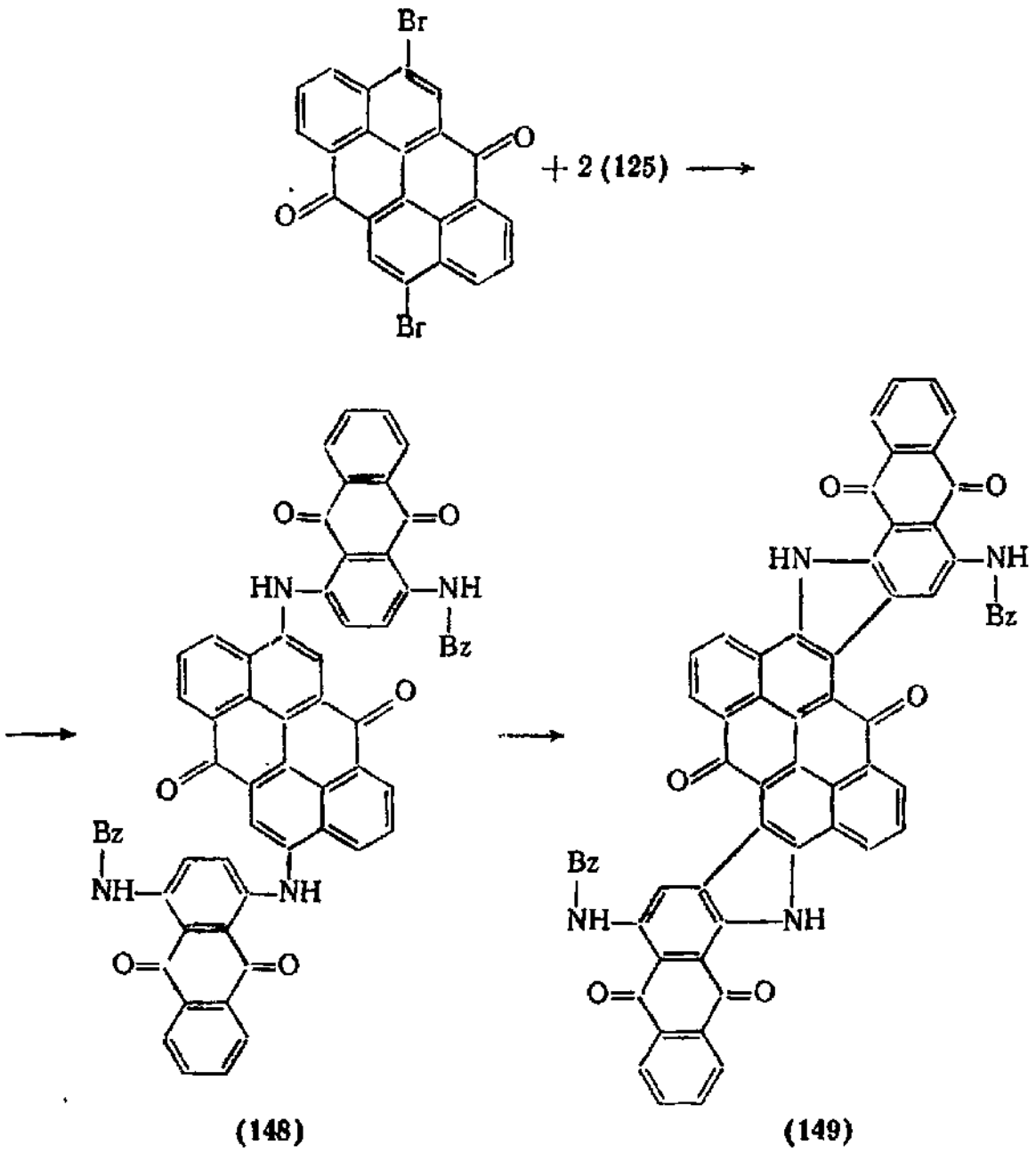
сокой ровняющей способностью [ср. краситель (127)]. Например, взаимодействием 1-амино-5-(*n*-толиламино)антрахинона с изофталоилдихлоридом получают соединение (146), которое при размешивании в 100%-ной H_2SO_4 в течение 3 ч при комнатной температуре превращается в дисульфокислоту (147) — краситель, окрашивающий целлюлозные волокна методом обычного кубового крашения [возможно, с десульфированием — ср. красители (73) и (71)] в очень ровный оранжево-коричневый цвет.

7.4.2. ДРУГИЕ КАРБАЗОЛИРОВАННЫЕ КРАСИТЕЛИ

Ценные свойства карбазолированных антримидов побудили распространить данный метод получения кубовых красителей на иные ди(полициклохинонил)амины (также часто называемые антримидами).

Так, взаимодействием 1 моль дибромантантрона (Кубового ярко-оранжевого КХ, см. разд. 4.2) с 2 моль 1-амино-4-бензоиламиноантрахинона (125) в расплавленном нафталине в присутствии ацетата натрия и порошка меди с последующим карбазолированием образовавшегося антримида (148) действием H_2SO_4 при 30 °С получают Кубовый серый 2С (149). Этот краситель дает окраски, обладающие высокой устойчивостью ко всем видам воздействия, хотя светостойкость его несколько ниже, чем у исходного Кубового ярко-оранжевого КХ. Краситель особенно пригоден для окрашивания плотных тканей, так как обладает способностью хорошо диффундировать в толщу материала.

Взаимодействием 1,1′-дихлорацедиантрона (см. разд. 4.5) с 1-амино-5-бензоиламиноантрахиноном (124) в нитробензоле в присутствии ацетата натрия и порошка меди и последующим карбазолированием образовавшегося антримида действием H_2SO_4 при 30 °С получают Кубовый коричневый 4Ж (150), даю-



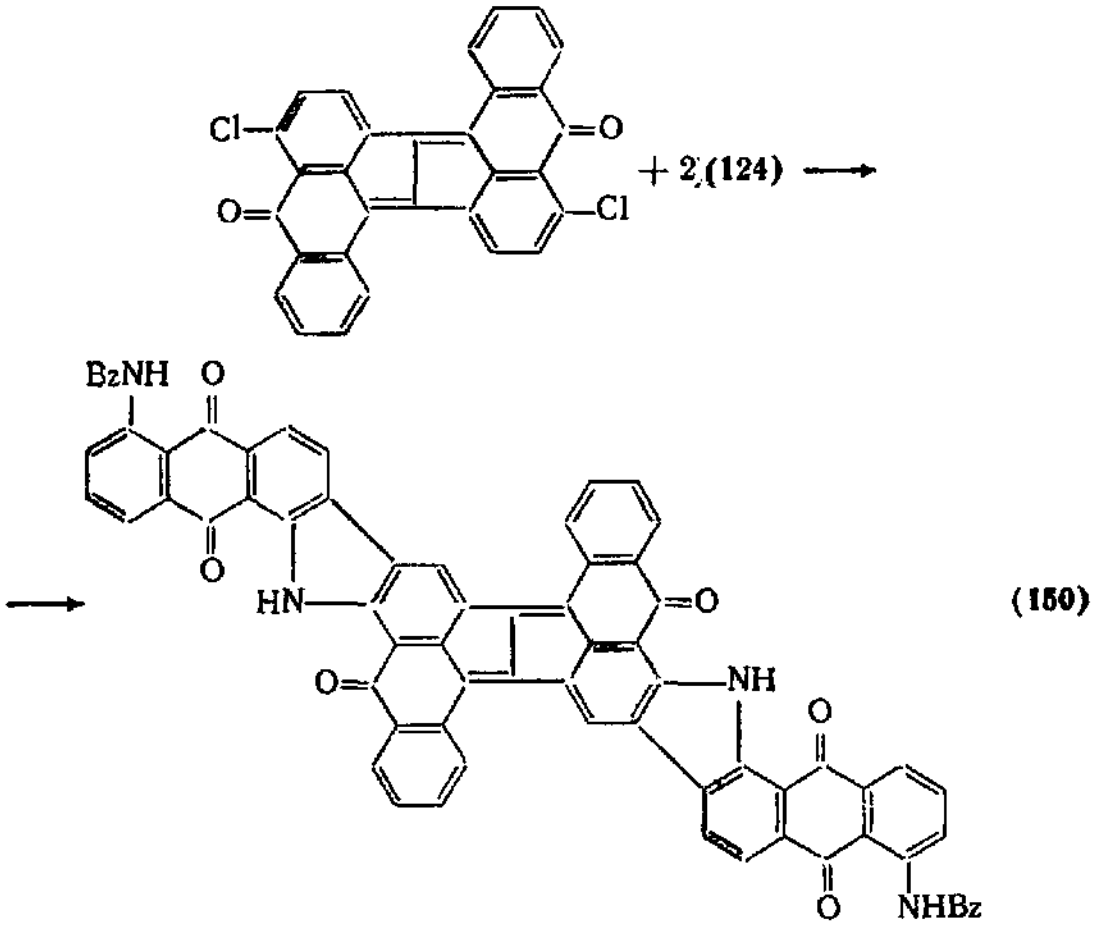
(148) (149)

щий очень светостойкие окраски. Аналогичным способом, применяя вместо (124) его изомер (125), получают Кубовый коричневый 3.

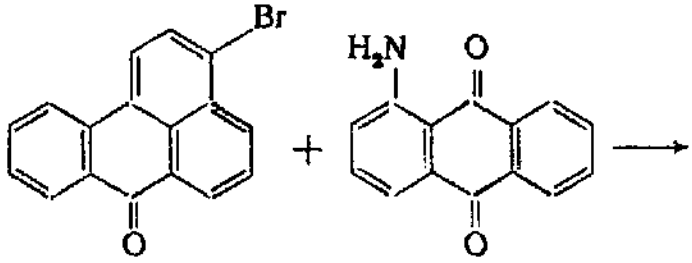
Иное строение имеет Кубовый темно-зеленый Ж (152), который синтезируют из 3-бромбензантрона и 1-аминоантрахинона. Их взаимодействие в среде нафталина в присутствии соды и оксида меди дает антрахинонилбензантрониламин (151), в котором далее замыкают гетероцикл нагреванием с КОН в кипящем изобутиловом спирте (так называемая «изобутанольная плавка») в течение 3 ч. Последний процесс аналогичен карбазолированию (и обычно так и называется). Однако в данном случае образуется не пятичленный гетероцикл (пиррольное кольцо), характерный для карбазола, а шестичленный.

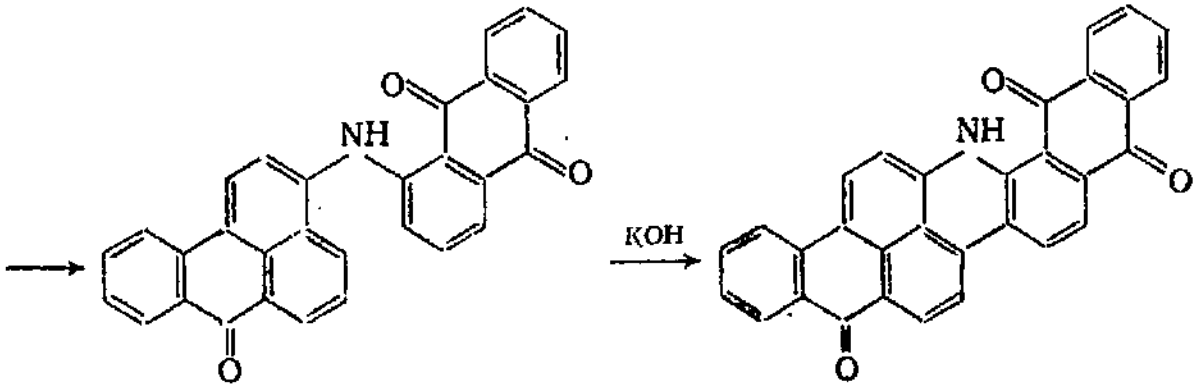
Краситель характеризуется высшей устойчивостью к свету (8 по восьмибалльной шкале) и хорошей устойчивостью к хлору (4—5 по пятибалльной шкале) и стирке (4 по пятибалльной

шкале). Применяется для крашения хлопка, льна, вискозного волокна (в частности, для крашения вискозы в массе).



(150)

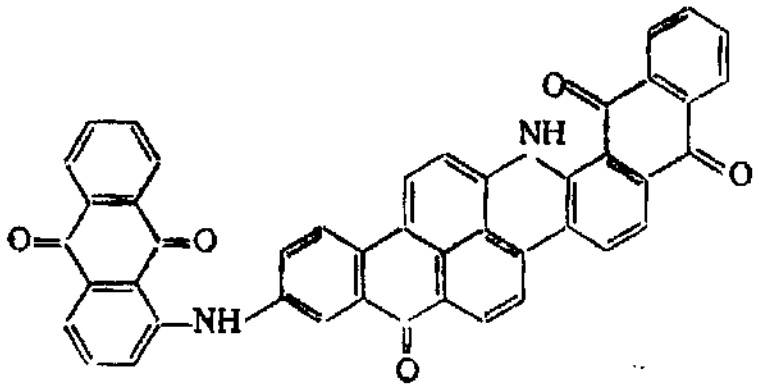




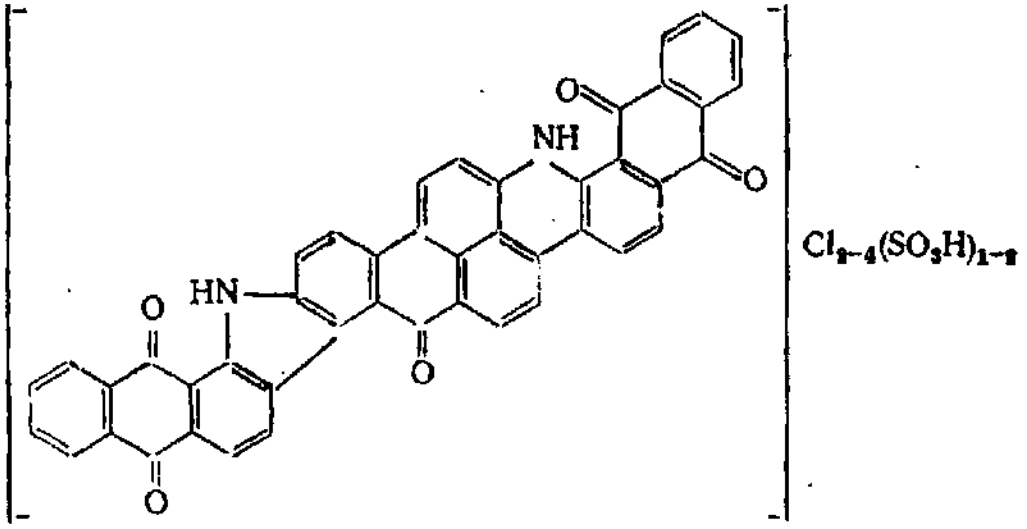
(151) (152)

Шестичленный гетероцикл содержит и Кубовый серый 23 (153), который образуется при изобутанольной плавке антримида, полученного из 3,9-дибромбензантрона и 1-аминоантрахинона; пятичленный пиррольный цикл, характерный для производных карбазола, в условиях изобутанольной плавки не образует-

ся. Краситель дает окраски со светостойкостью 7—8 (по восьмибалльной шкале) и устойчивостью к хлору и стирке 4—5 (по пятибалльной шкале).



(153)



(154)

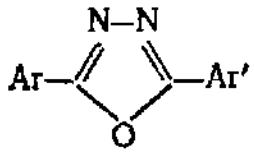
При карбазолировании (153) в условиях замыкания пиррольного цикла, например нагреванием в расплаве $AlCl_3$ и NaCl в присутствии окислителя или (лучше) в расплаве $AlCl_3$ и мочевины в присутствии галогенпроизводных серы [тионилхлорид, сульфурилхлорид, хлорсульфоновая кислота или S_2Cl_2 (В. П. Есип с сотр.)], при мольном соотношении краситель: $AlCl_3$: мочевина : галогенпроизводное серы, равном 1:(20—30): (5—10) : (4—8), и температуре 90—95 °С образуется очень ценный краситель Кубовый оливковый Ж (154). В ходе реакции одновременно с циклизацией происходит хлорирование (2—4 атома Cl) и осернение красителя; серусодержащие заместители при заключительном окислении продукта реакции превращаются в сульфогруппы (1—2 группы SO_3H). Положение атомов хлора и групп SO_3H не установлено.

7.5. АНТРАХИНОНИЛОКСАДИАЗОЛОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Хромофорная система антрахинонилоксадиазоловых красителей (156) характеризуется наличием остатка 1,3,4-оксадиазола (155), связанного с двумя ароматическими остатками, из которых по крайней мере один является антрахиноновым.



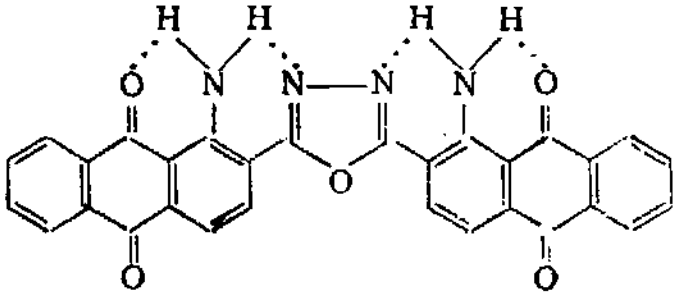
(155)



(156)

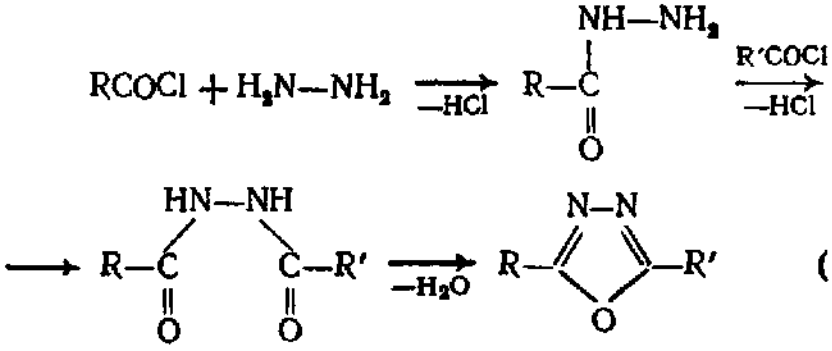
В большинстве случаев кольцо оксадиазола связывает два антрахиноновых остатка. Система оксадиазола находится с ними в сопряжении, вследствие чего цвет антрахинонилоксадиазолов глубже, чем цвет соответствующих антрахиноновых производных. Плоское кольцо оксадиазола с тремя гетероатомами, способными участвовать в образовании водородных связей, сообщает лейкосоединениям антрахинонилоксадиазолов сродство к целлюлозе. Поэтому антрахинонилоксадиазолы могут использоваться в качестве кубовых красителей.

Если в молекулах антрахинонилоксадиазоловых красителей имеются гидрокси- или аминогруппы в *орто*-положениях к кольцу оксадиазола, как, например, в (**157**), то возникающие водородные связи с атомами азота гетероцикла стабилизируют красители к фотоокислительным воздействиям и препятствуют нарушению плоскостности молекулы. В результате этого обеспечивается высокая светостойкость красителей, а также повышенное сродство к волокну.



(157)

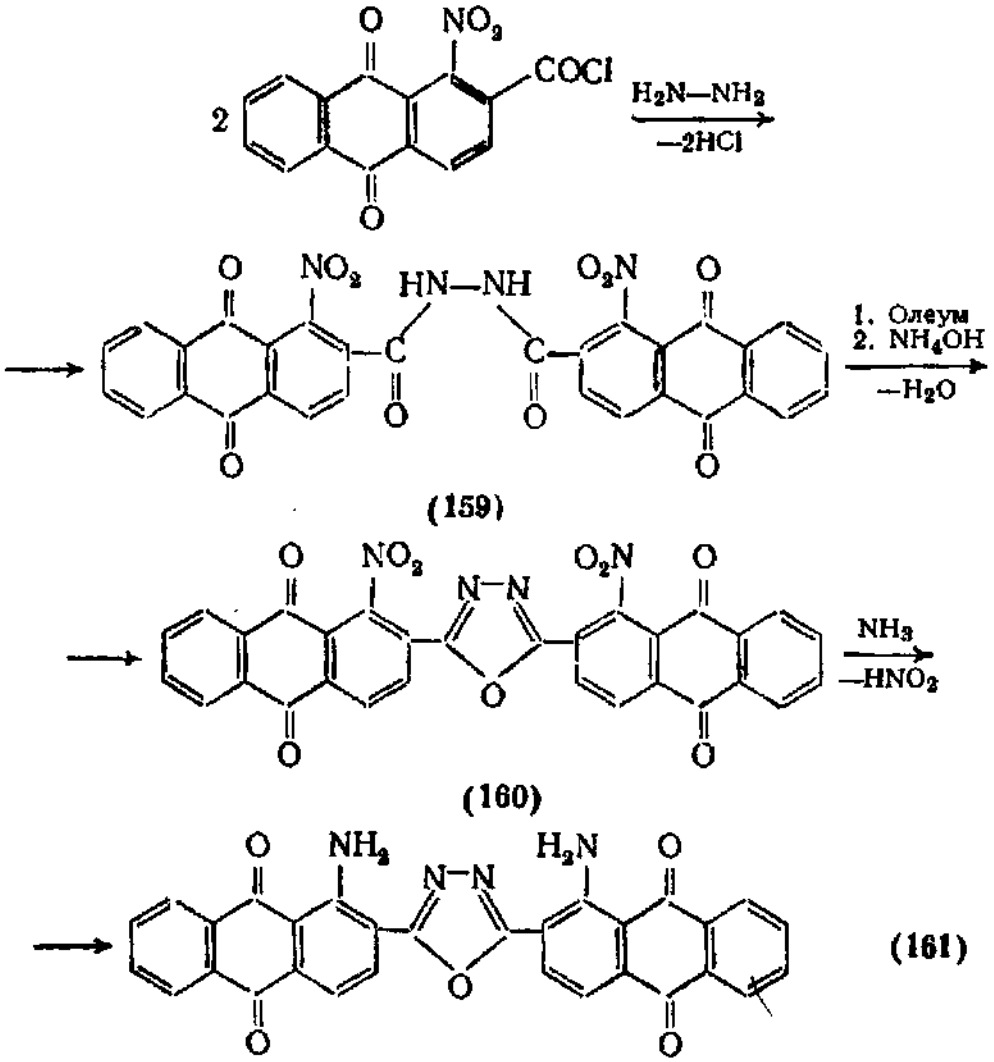
Производные оксадиазола (**158**) получают взаимодействием хлорангидридов соответствующих карбоновых кислот с гидразином и замыканием в образующихся гидразидах оксадиазолового цикла дегидратацией под действием водоотнимающих средств.



(158)

Для получения Кубового бордо С (**161**) 30%-ный водный раствор гидразина медленно приливают к охлажденной до 25 °С суспензии хлорангидрида 1-нитроантрахинонкарбоновой-2 кислоты в хлорбензоле, размешивают 1 ч при 25 °С, нагревают 1 ч

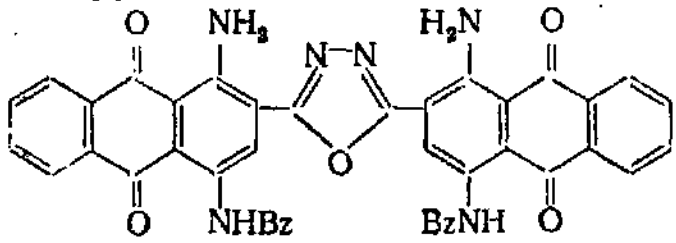
до 50 °С и 1 ч при 50 °С, затем 1 ч до 100 °С и 1 ч при 100 °С. Далее отгонкой воды с частью хлорбензола повышают температуру до 132 °С, после чего образовавшийся диацилгидразид (**159**) отфильтровывают и промывают хлорбензолом. Хлорбензол удаляют отгонкой с водяным паром. Промытый горячей водой и высушенный при 90—100 °С (**159**) медленно вносят в 1—2%-ный олеум при 25 °С, размешивают 1 ч при 25—30 °С и нагревают 1,5 ч до 85—90 °С и 1 ч при 85—90 °С. Образовавшийся сульфат 2,5-бис(1-нитроантрахинонил-2)-1,3,4-оксадиазола отфильтровывают, промывают 65%-ной H_2SO_4, затем водой и разлагают действием аммиачной воды. Полученный 2,5-дизамещенный оксадиазол (**160**) отфильтровывают, промывают водой и взаимодействием с 15%-ным водным раствором NH_3 в автоклаве (6—7 ч до 130—135 °С и 4—5 ч при 130—135 °С; 0,6—1 МПа) замещают нитрогруппы аминогруппами.



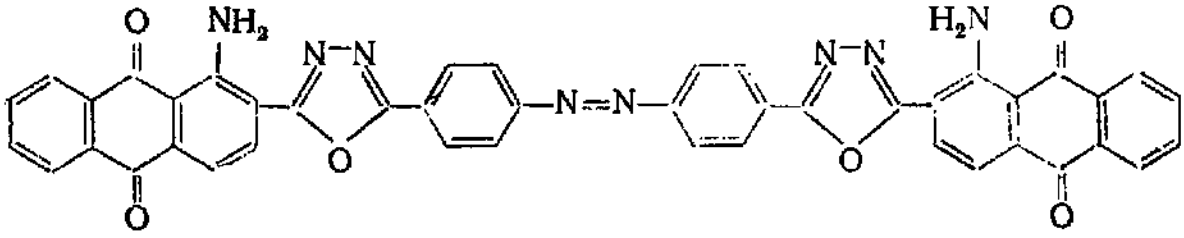
Краситель применяют для крашения и печатания по хлопку, а также для крашения вискозы в массе. «Куб» вишнево-красного цвета. Окраски очень устойчивы к свету, мокрым обработкам, хлору и трению.

Для получения красителей более глубокого цвета в положение 4 антрахинонового ядра вводят амино- или ациламиногруп-

пы. Так, например, краситель Кубовый синий 3 (162) содержит бензоиламиногруппы.



(162)



(163)

Комбинируя хлорангидриды антрахинонкарбоновых и различных дикарбоновых кислот, можно получить красители с двумя остатками оксадиазола, обладающие более высоким сродством к волокну. Так, использование хлорангидрида 4,4′-азобензолдикарбоновой кислоты позволяет получить кубовые красители типа (163). Такие красители, как и Кубовый синий 3, образуют окраски, обладающие высокой устойчивостью ко всем видам воздействия.

7.6. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ АНТРАХИНОНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Производство антрахиноновых красителей связано с использованием и получением ряда токсичных и огнеопасных веществ. Многие производные антрахинона, особенно аминоантрахиноны, токсичны, поэтому необходимо исключить возможность попадания их на тело и одежду работающих. Особое внимание следует обращать на нерастворимые (лишенные сульфогрупп) производные, которые не могут быстро выводиться из организма и потому особенно опасны.

Ряд процессов синтеза антрахиноновых красителей протекает при высоких температурах с участием едких щелочей, а также ядовитых и огнеопасных (нитробензол и др.) веществ. Особо следует отметить также гидразин, который вызывает тяжелые отравления при попадании в организм и обладает кумулятивным действием. В производстве некоторых ациламиноантрахиноновых красителей в значительных количествах выделяется HCl — ядовитый газ, сильно раздражающий слизистые оболочки. Соблюдение всех мер предосторожности, в необходимых случаях герметизация аппаратуры, поддержание в должном порядке приточно-вытяжной вентиляции являются непременными условиями проведения таких процессов.

Применение в качестве реагента или растворителя концентрированной уксусной кислоты требует исключения возможности

попадания ее на тело работающих. Концентрированная уксусная кислота быстро впитывается белковыми веществами кожи и мышечной ткани и вызывает болезненные и труднозаживающие ожоги и язвы.

Особо следует подчеркнуть необходимость соблюдения самых строгих мер предосторожности при работе с активными красителями, исходными веществами для них и промежуточными продуктами, образующимися в процессе их синтеза. Соединения с активными группами (цианурхлорид, моно- и дихлортриазиновые красители и другие продукты взаимодействия цианурхлорида с различными соединениями, сохраняющие активные атомы галогенов, красители и промежуточные продукты с винилсульфоновыми или сульфатоэтильными группами, а также другими активными группами) опасны своей способностью химически взаимодействовать с белковыми веществами. Результатом этого взаимодействия могут быть как простое раздражение кожи и слизистых оболочек, так и более серьезные заболевания. Поскольку биологическое действие активных красителей, компонентов для их производства и промежуточных продуктов изучено недостаточно, к ним следует относиться как к потенциально опасным веществам. При работе с ними необходимо исключить возможность попадания на тело и спецодежду работающих, накопления в виде пыли и грязи в производственных помещениях.

Глава 8

АРИЛАМИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

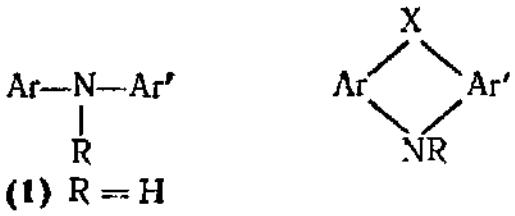
Хромофорная система ариламиновых красителей характеризуется наличием цепочки сопряженных двойных связей, которая построена из двух ароматических остатков, способных существовать в хиноидной форме и несущих электронодонорный и электроноакцепторный заместители, и соединяющего их центрального атома азота:

$$ЭД—Ar—N=Ar'=ЭА \longleftrightarrow ЭА'=Ar=N—Ar'—ЭД'$$

При восстановлении ариламиновых красителей образуются (с превращением заместителя ЭА в ЭД) бесцветные лейкосоединения, представляющие собой производные дифениламина. Поэтому ариламиновые красители можно рассматривать как производные дифениламина, у которых центральный атом азота входит в единую сопряженную цепочку хромофорной системы.

$$ЭД—Ar—N=Ar'=ЭА + [H] \longrightarrow ЭД—Ar—NH—Ar'—ЭД'$$

Ариламиновые красители делятся на следующие группы.



(1) R = H

(2) X = O, R = H
(3) X = S, R = H
(4) X = NH, R = H

1. *Собственно ариламиновые (хинониминовые)* **(1)**, представляющие собой производные диариламинов (здесь и ниже даны в форме лейкосоединений).

2. *Оксазиновые* (2), отличающиеся от собственно ариламиновых наличием кислородного мостика, связывающего два ароматических остатка в *орто*-положениях по отношению к связи с центральным атомом азота.

3. *Тиазиновые* (3), отличающиеся от оксазиновых тем, что вместо кислородного мостика у них имеется мостик S.

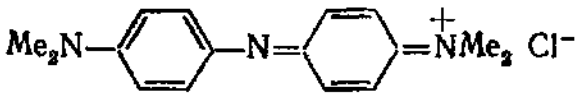
4. *Диазиновые* (4), отличающиеся от оксазиновых тем, что вместо кислородного мостика у них имеется мостик NH.

Оксазиновые, диазиновые и тиазиновые красители иногда рассматривают как самостоятельные классы красителей. Однако целесообразнее рассматривать их как отдельные группы одного и того же класса по тем же соображениям, по которым ксантеновые и акридиновые красители отнесены к классу арилметановых красителей.

Центральный атом азота в молекулах ариламиновых красителей и их лейкосоединений может быть связан с третьим ароматическим остатком; в этом случае ариламиновые красители являются производными триариламинов [(1)—(4); R=Ar″].

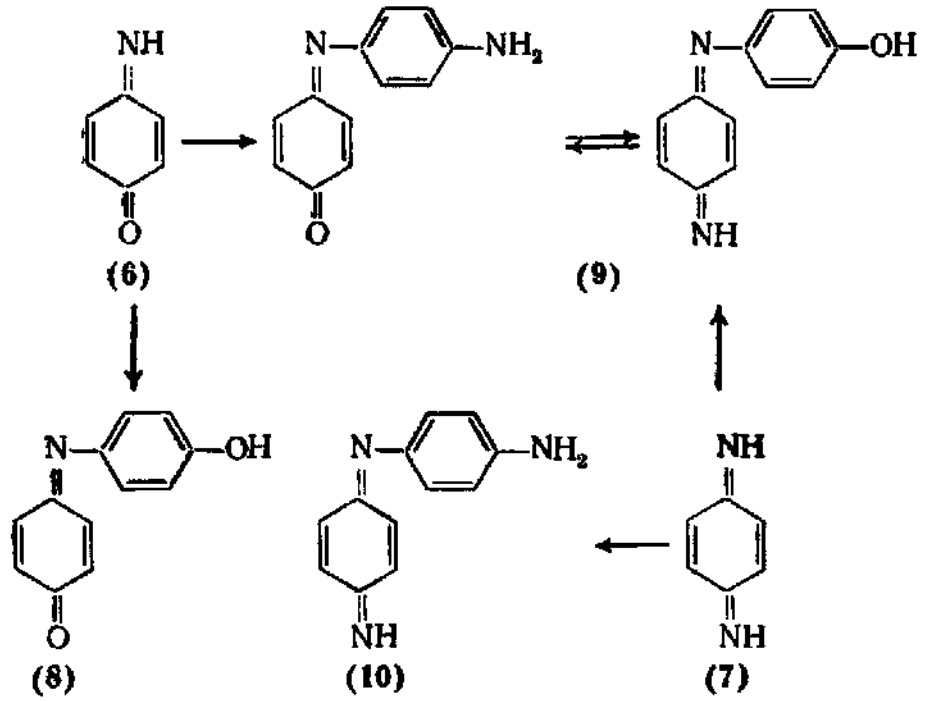
8.1. ХИНОНИМИНОВЫЕ (СОБСТВЕННО АРИЛАМИНОВЫЕ) КРАСИТЕЛИ

По своему строению хинониминовые красители представляют собой нечетные альтернантные системы (см. разд. 1.7). Они аналогичны арилметановым красителям, но отличаются от них тем, что место центрального (непомеченного) атома углерода занимает более электроотрицательный атом азота. В соответствии со свойствами несвязывающих МО нечетных альтернантных систем это приводит к значительному уменьшению разности уровней энергий ВЗМО и НСМО (энергии возбуждения) и сопровождается большим батохромным сдвигом полосы поглощения. Поэтому цвет хинониминовых красителей значительно глубже цвета соответствующих арилметановых красителей. Это видно из сравнения диарилметанового красителя гидрола Михлера (синий, $\lambda_{макс}$ 603,5 нм; см. разд. 6.1.1) с аналогичным ему хинониминовым красителем Зеленым Биндшедлера [(5)]; $\lambda_{макс}$ 726 нм].



(5)

Хининиминовые красители можно рассматривать как производные хинонмоноимина (6) или хинондиимина (7), полученные замещением атома водорода иминогруппы ароматическим остатком с ЭД-заместителем. В зависимости от характера этого заместителя из соединений (6) и (7) могут быть получены индофенолы (8), индоанилины (9) и индамины (10).

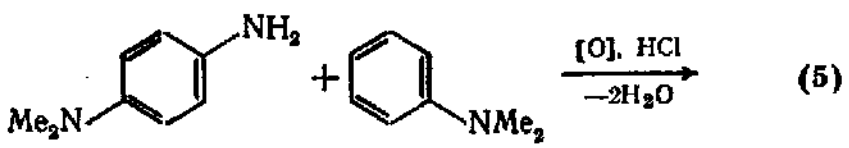


В названиях этих соединений имеется частица «инд» — от названия синего красителя Индиго, который по цвету напоминает многие хининиминовые красители.

Имеются два основных способа получения хининиминовых красителей: окислительный и нитрозный.

Окислительный способ заключается в окислении смеси арилеидиамина или аминофенола с ариламином или фенолом. В зависимости от комбинации указанных компонентов образуются индамин (диамин+амин), индоанилин (диамин+фенол или аминофенол+амин) или индофенол (аминофенол+фенол). В качестве окислителей обычно применяют бихроматы калия или натрия в среде минеральной кислоты или гипохлорит в щелочной среде.

Так, при окислении смеси *п*-амино-N,N-диметиланилина и N,N-диметиланилина бихроматом в кислой среде при 15—20 °С образуется индамин — основный краситель Зеленый Биндшедлера (5).

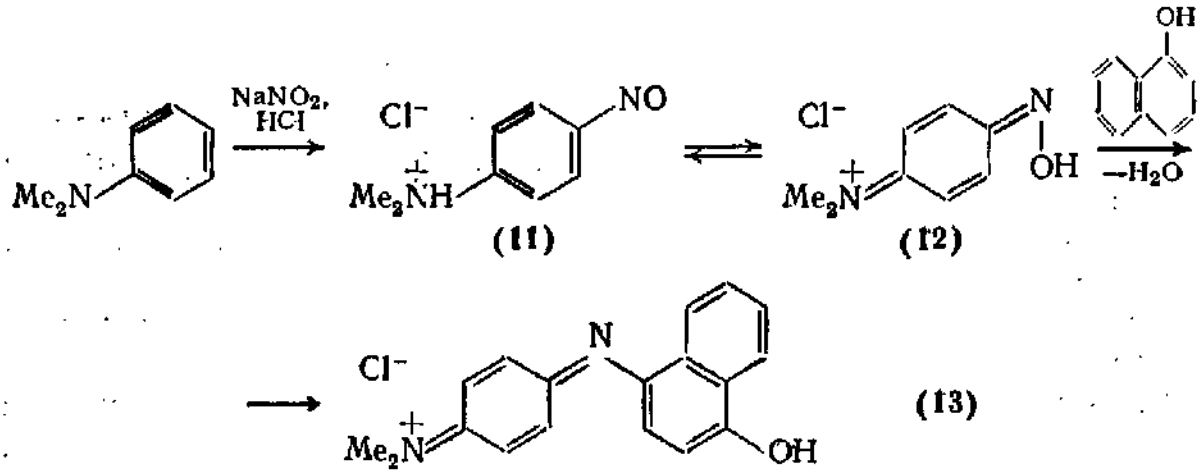


(5)

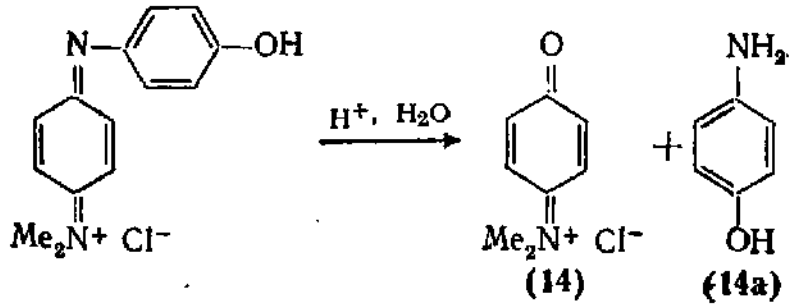
Нитрозный способ заключается во взаимодействии С-нитрозодиалкилариламина или нитрозофенола с ариламином или фенолом. В зависимости от комбинации указанных компонен-

тов образуются индамин (нитрозоамин+амин), индоанилин (нитрозоамин+фенол или нитрозофенол+амин) или индофенол (нитрозофенол+фенол). Поскольку взаимодействие нитрозосоединений, реагирующих в таутомерной хиноноксимной форме, с аминами и фенолами происходит с выделением воды, его часто осуществляют в присутствии водоотнимающих средств, например концентрированной H_2SO_4, которая одновременно служит и растворителем. Реакцию проводят при 0—5°С (при охлаждении); нитрозосоединения применяются свежеприготовленными. Нитрозофенолы получают нитрозированием фенолов действием серной или хлороводородной кислоты на смесь раствора феноксида и нитрита натрия при охлаждении, С-нитрозодиалкилариламины — нитрозированием N,N-диалкилариламинов действием водного раствора нитрита натрия на раствор соли амина в присутствии избытка минеральной кислоты при охлаждении.

Так, индоанилин — основный краситель α-Нафтоловый синий (**13**) — получают нитрозированием диметиланилина действием водного раствора $NaNO_2$ на раствор гидрохлорида амина в присутствии хлороводородной кислоты с последующим взаимодействием полученной соли *п*-нитрозодиметиланилина (**11**), реагирующей в таутомерной хиноноксимной форме (**12**), с α-нафтолом при 0—5°С.



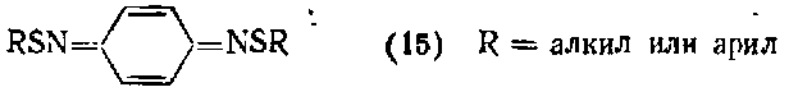
Хининиминовые красители имеют глубокие цвета — от красновато-синего до зеленого. Они довольно светостойки, но очень чувствительны к действию химических реагентов. При действии восстановителей они восстанавливаются до бесцветных лейкосоединений — производных диариламина, окислителями окисляются до хинонов. При обработке разбавленными кислотами хи-



нониминовые красители гидролизуются по двойной связи между центральным атомом азота и хиноидным ядром, образуя хинон [или хинонимин (14)] и диамин [или аминофенол (14а)].

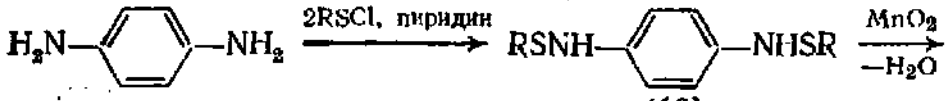
8.1.1. БИС[АЛКИЛ(АРИЛ)ТИО]ХИНОНДИИМИНЫ

Неустойчивость к действию химических реагентов сделала нецелесообразным использование индаминов, индофенолов и индоанилинов в качестве красителей. Некоторые из них нашли применение в аналитической химии в качестве окислительно-восстановительных индикаторов. В то же время более простые производные хинондииминов, а именно N,N′-бис[алкил(или арил)тио]хинондиимины {или бис [алкил(или арил)тиоимино]циклогексадиены-1,4} (15) предложены в качестве дисперсных красителей, образующих на полиэфирных волокнах устойчивые окраски.



(15) R = алкил или арил

Получают их взаимодействием алкил- или арилсульфенилхлоридов RSCl с *n*-фенилендиамином или его замещенными в присутствии пиридина (для связывания выделяющегося HCl) и окислением образовавшихся 1,4-бис[алкил(или арил)тиоамино]бензолов (16) диоксидом марганца.



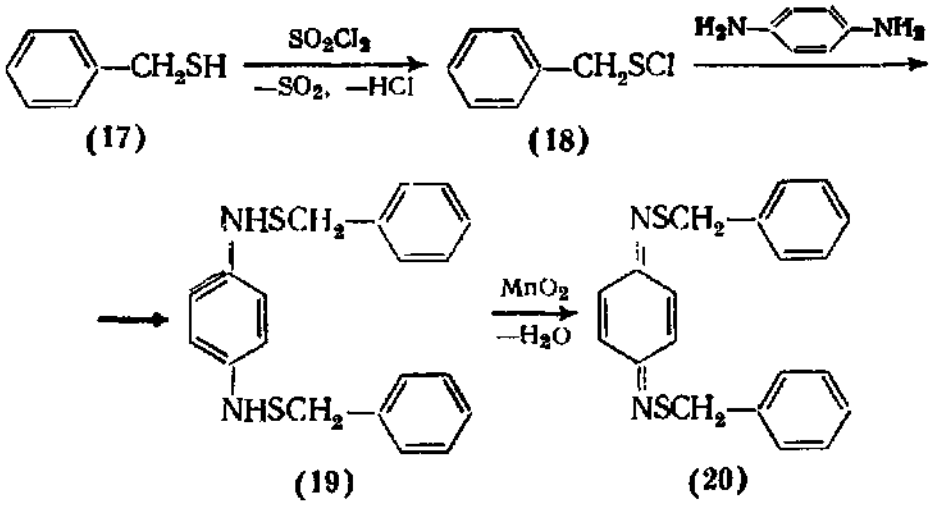
(15)

(16)

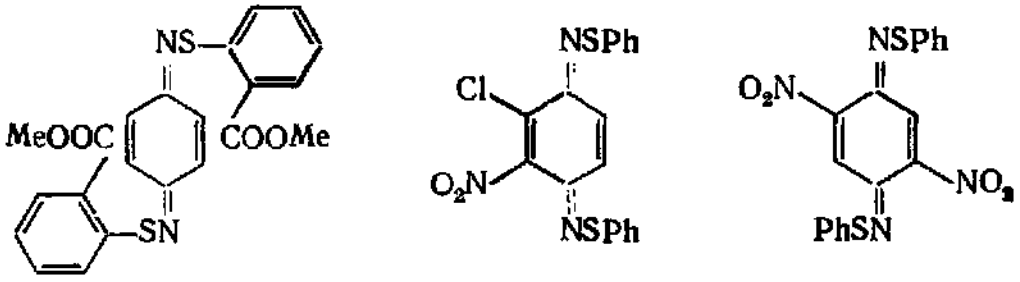
Исходные алкил- и арилсульфенилхлориды получают реакцией соответствующих тиолов с сульфурилхлоридом при низкой температуре:

$$RSH + SO_2Cl_2 \longrightarrow RSCl + SO_2 + HCl$$

Так, например, для получения дисперсного красителя (20), окрашивающего полиэфирные волокна в ярко-желтый цвет, к раствору α-толуолтиола (бензилтиола) (17) в дихлорметане, охлажденному до —15 °С, приливают свежеперегнанный сульфурилхлорид. Температура реакционной смеси постепенно повышается до 20 °С, после чего образовавшиеся SO_2 и HCl удаляют продувкой реакционной массы азотом, а раствор бензилсульфенилхлорида (18) приливают при 20 °С к раствору *n*-фенилендиамина в дихлорметане с добавкой пиридина. Через 1 ч реакционную массу промывают водой, органический слой сушат и выпаривают досуха в вакууме. Остаток, содержащий 1,4-бис(бензилтиоамино)бензол (19), вносят в хлороформ, добавляют MnO_2 и размешивают до окончания окисления (1 ч), после чего отфильтровывают соединения марганца, а из фильтрата выделяют и очищают краситель (20) ($\lambda_{макс}$ 444 нм).



При замене алкильных остатков при атоме серы арильными и введении заместителей в хиноидное ядро получают дисперсные красители, окрашивающие полиэфирное волокно в более глубокие цвета. Так, краситель (21) имеет оранжевый цвет ($\lambda_{макс}$ 483 нм), (22) — синевато-красный ($\lambda_{макс}$ 519 нм), (23) — фиолетовый ($\lambda_{макс}$ 545 нм). Красители не разрушаются и не возгоняются при крашении в течение 1 ч при 130 °С и в течение 30 с при 200 °С.



(21) (22) (23)

Внутрикомплексные соединения *о*-хинондииминов с Fe^{2+} используют в качестве фильтровых красителей (см. разд. 5.2).

8.1.2. ХИНОНИМИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ В ЦВЕТНОЙ ФОТОГРАФИИ

Самостоятельное значение некоторые хинониминовые красители приобрели в цветной фотографии, где с их помощью воспроизводятся синие (голубые) тона и те тона, в которые синие входят в качестве одного из слагаемых (зеленые, фиолетовые и др.).

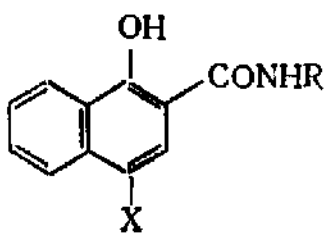
В состав содержащей AgBr фотоэмульсии вводят один из компонентов, используемых для получения хинониминовых красителей окислительным способом (например, фенол). При обработке засвеченной (т. е. активированной поглощением световой энергии) фотоэмульсии вторым компонентом (например, арилендиамином) происходит совместное окисление обоих компонентов

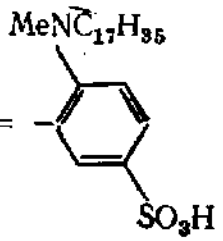
с образованием соответствующего красителя (например, индоанилина). Окислителем является только активированный световой энергией бромид серебра (Ag*Br, который при этом восстанавливается до металлического серебра, как и при обычном проявлении), поэтому количество образовавшегося красителя пропорционально интенсивности облучения при съемке, что дает возможность передавать оттенки окраски фотографируемых объектов.

Соединение, которое вводят в фотоэмульсию, называют «цветным» компонентом, а соединение, которым эмульсию обрабатывают в процессе проявления, — «цветным» проявителем. (Необходимо иметь в виду, что «цветные» компоненты и «цветной» проявитель в действительности бесцветны.) Так как в настоящее время в качестве цветного проявителя применяют обычно соединения типа *п*-аминодиалкиланилина, то «голубым» компонентом, вводимым в фотоэмульсию, является соответствующий фенол.

Фенол, применяемый в качестве «голубого» компоиента, должен быть хорошо растворим в воде, чтобы он мог равномерно распределиться в соответствующем слое желатиновой фотоэмульсии. В то же время он не должен быть способен к диффузии, так как переход в слой эмульсии, предназначенный для красителя другого цвета, нарушит правильность цветопередачи. Поэтому в молекуле фенола, используемого в качестве «голубого» компонента для цветной кино(фото)пленки, одновременно должны присутствовать заместители, обусловливающие как растворимость фенола (сульфогруппы, карбоксильные группы), так и неспособность его к диффузии (длинные алкильные цепи, обычно не менее C_{12}).

В качестве «голубых» компонентов применяют замещенные амиды 1-гидроксинафталинкарбоновой-2 кислоты, например (24) и (25), у которых заместитель R содержит группу, препятствующую диффузии (тяжелый алкильный остаток), и, иногда, группу, обусловливающую растворимость (SO_3H), а заместитель X является либо атомом водорода (если сульфогруппа содержится в заместителе R), либо сульфогруппой (в процессе цветного проявления эта сульфогруппа отщепляется).

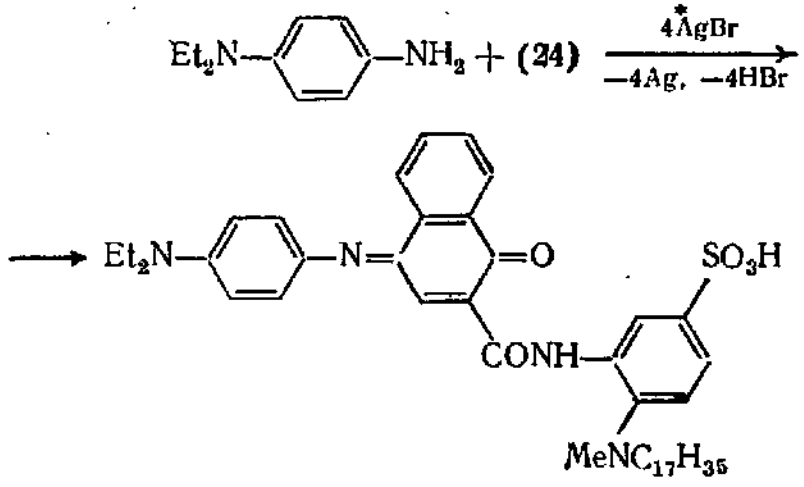




(24) $X = H$, $R =$ —

(25) $X = SO_3H$, $R = C_{18}H_{37}$

Цветное проявление с участием этих компонентов приводит к образованию голубых красителей (индоанилинов), например (26); цветным проявителем является *п*-аминодиэтиланилин.



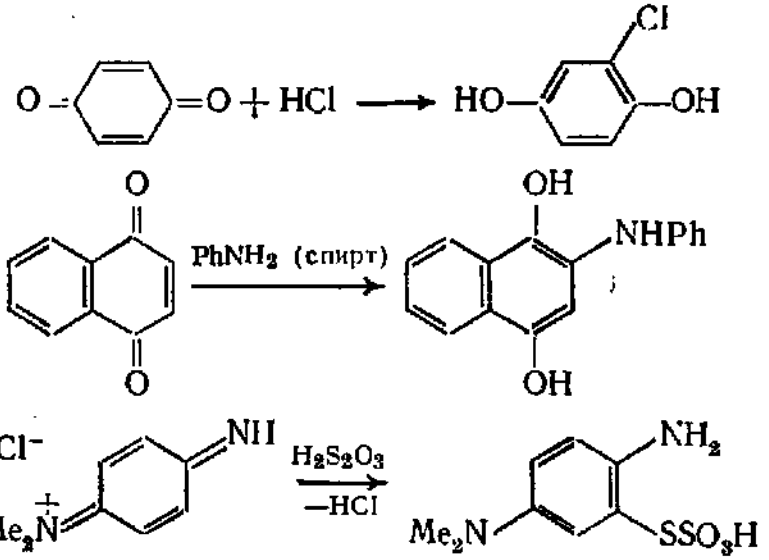
(26)

8.1.3. ХИНОНИМИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ В КАЧЕСТВЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

В настоящее время хининиминовые красители применяются главным образом в качестве промежуточных продуктов при синтезе диазиновых, оксазиновых и тиазиновых красителей. При этом используется характерное свойство хининиминовых красителей как соединений с хиноидными ядрами — способность легко присоединять различные реагенты с превращением хиноидных ядер в ароматические (т. е. с восстановлением хиноидных ядер).

Известно, что при взаимодействии хинонов с безводным HCl легко образуются соответствующие хлоргидрохиноны (27), а при взаимодействии с анилином — соответствующие фениламиногидрохиноны (28).

Способность к присоединению различных реагентов сохраняется у хинонимина и хиндиимина. Например, N,N-диметил-*п*-хиндиимин в очень мягких условиях присоединяет остаток тиосерной кислоты, превращаясь в 2-амино-5-диметиламинофенилтиосульфат (29).



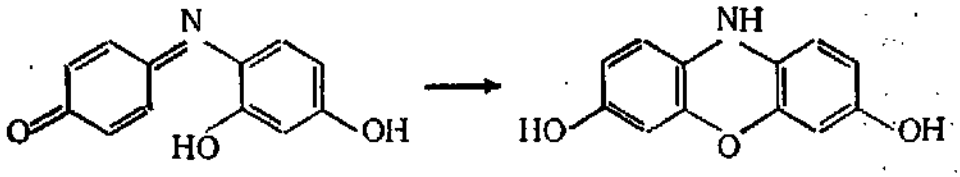
(27)

(28)

(29)

Хининиминовые красители как производные хинонимина и хиндиимина также обладают способностью присоединять раз-

личные реагенты к хиноидному ядру, причем присоединение происходит в первую очередь в *орто*-положение к центральному атому азота. При этом особенно важно, что наряду с присоединением реагентов извне может протекать и внутримолекулярное присоединение (при подходящем расположении соответствующих заместителей), приводящее к образованию новых циклов. Например, индофенол из *п*-нитрозофенола и резорцина в результате такого внутримолекулярного присоединения превращается в производное феноксазина (30).

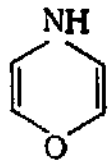


(30)

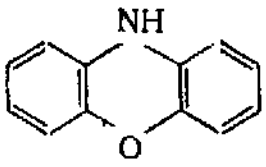
Эта особенность хининиминовых красителей и используется при синтезе оксазиновых, тиазиновых и диазиновых красителей.

8.2. ОКСАЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

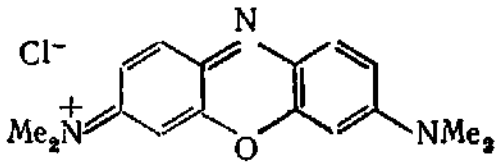
Оксазиновые красители являются производными гетероциклического соединения оксазина (31), точнее, его дибензопроизводного — феноксазина (32).



(31)



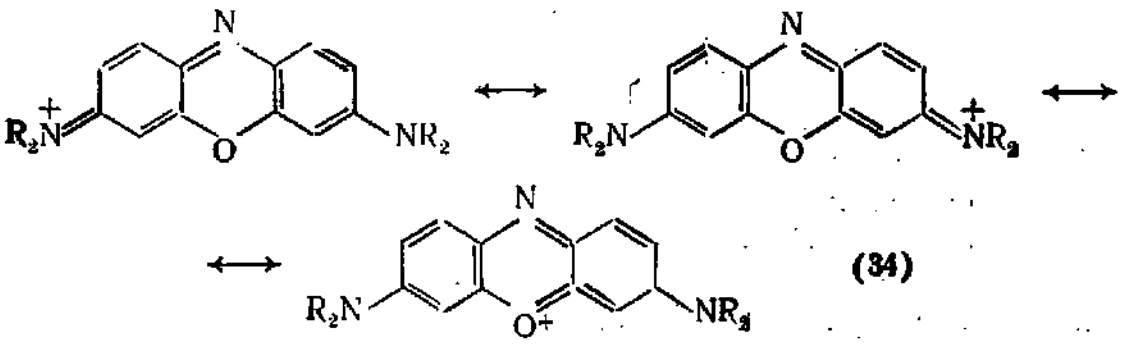
(32)



(33)

Атом кислорода гетероцикла повышает цвет оксазиновых красителей по сравнению с соответствующими хининиминовыми. Так, например, краситель (33) имеет голубой цвет ($\lambda_{макс}$ 665,5 нм), тогда как его хининиминовый аналог (5) имеет зеленую окраску ($\lambda_{макс}$ 726 нм).

Оксазиновые красители, у которых отсутствуют кислотные группы, являются основными (катионными) (34). Положительный заряд у них делокализован.



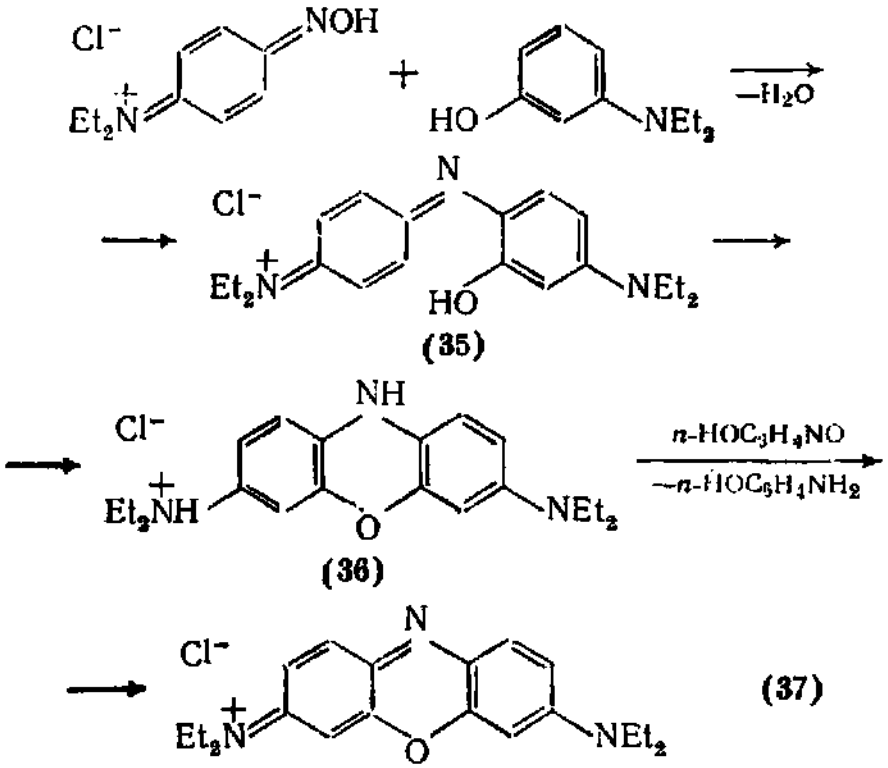
(34)

8.2.1. МОНООКСАЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Оксазиновые красители с одним оксазиновым кольцом получают из хининиминовых красителей, содержащих гидроксигруппу в *орто*-положении к центральному атому азота, замыканием гетероцикла вследствие внутримолекулярного присоединения. Практически синтез исходного хининиминового красителя, замыкание гетероцикла и окисление образующегося при этом лейкосоединения обычно осуществляют в одну технологическую операцию без выделения продуктов отдельных стадий.

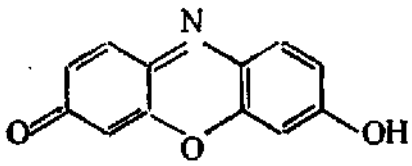
Для крашения текстильных материалов из природных волокон монооксазиновые красители в настоящее время полностью утратили значение вследствие недостаточной устойчивости окрасок к свету и стирке. В то же время некоторые из них, например Катионный бирюзовый 23 (37), применяют для крашения синтетических волокон, в частности полиакрилонитрильных, на которых они образуют достаточно устойчивые окраски (см. разд. 3.2).

Синтез красителя (37) осуществляют следующим способом. При нагревании избытка *п*-нитрозо-N,N-диэтиланилина с *м*-(N,N-диэтиламино)фенолом в спирте образуется индамин (35), превращающийся в результате внутримолекулярного присоединения в лейкосоединение диаминофеноксазинового красителя (36), которое окисляется избытком нитрозосоединения (или специально вводимым окислителем).

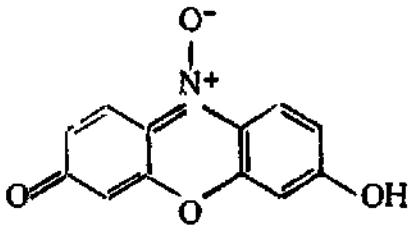


Некоторые монооксазиновые красители нашли применение в лазерной технике. В частности, раствор перхлората Катионного бирюзового 23 (анион ClO_4^- вместо Cl^-) в метиловом спирте используется в качестве активного компонента жидкостного лазера с $\lambda_{макс}$ излучения 715 нм.

Дигидроксифеноксазиновый краситель (38), который получают из *п*-нитрозофенола и резорцина по схеме, аналогичной схеме получения Катионного бирюзового 2З, и N-оксид этого красителя (39) также используют в жидкостных лазерных системах (растворитель метанол); они генерируют излучения с $\lambda_{макс}$ 608 и 656 нм, соответственно.



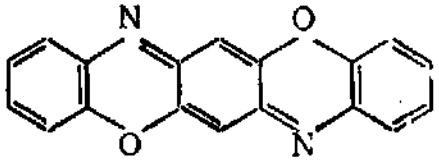
(38)



(39)

8.2.2. ДИОКСАЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Большое практическое значение имеют красители с двумя оксазиновыми кольцами — производные трифенодиоксазина (40).



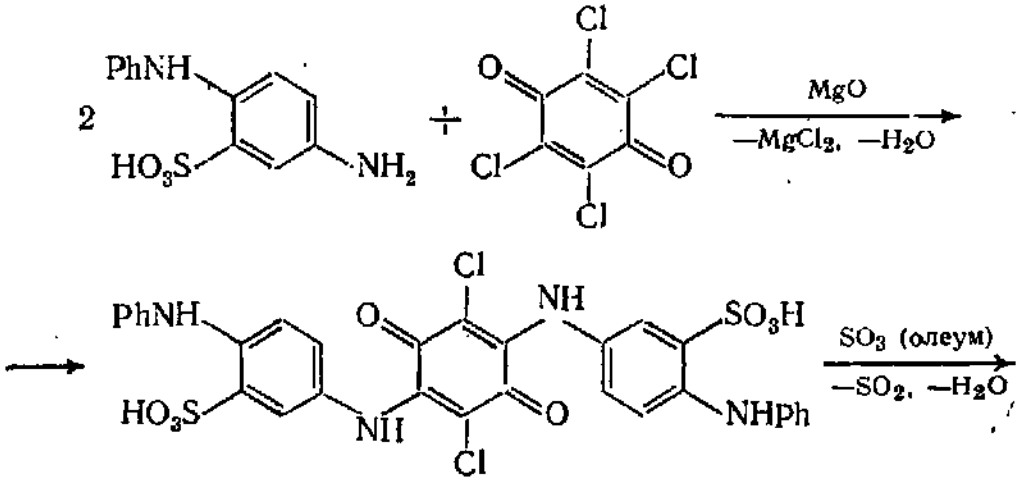
(40)

Плоское строение значительных по размеру молекул и наличие четырех гетероатомов, способных участвовать в образовании водородных связей, сообщают диоксазиновым красителям большое сродство к целлюлозе, вследствие чего они могут окрашивать целлюлозные волокна без протрав, т. е. являются прямыми красителями. Цвета диоксазиновых красителей — глубокие (фиолетовые, синие, голубые); окраски отличаются очень высокой яркостью и светостойкостью.

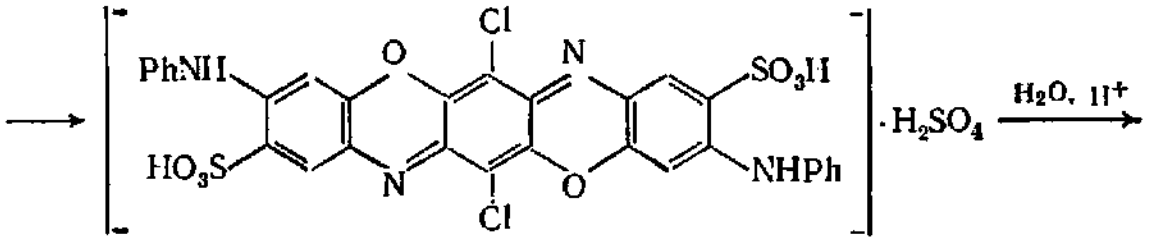
Диоксазиновые красители получают взаимодействием первичных аминов ароматического и гетероциклического рядов, у которых свободно *орто*-положение по отношению к аминогруппе, с 2,3,5,6-тетрахлорбензохиноном (хлоранилом) в присутствии оснований (оксид магния, ацетат натрия, пиридин) для связывания выделяющегося HCl при температурах до 80 °С с последующим замыканием оксазиновых колец. При отсутствии в исходных веществах сульфогрупп образовавшиеся замещенные трифенодиоксазина сульфируют для придания им растворимости. Замыкание оксазиновых колец осуществляют взаимодействием с водоотнимающими средствами или окислителями, например нагреванием с арилсульфонилхлоридами в высококипящих растворителях при 180—260 °С, с безводными хлоридами металлов, нитробензолом или концентрированной H_2SO_4 при 95—100 °С, с олеумом при 50—55 °С.

Так, Прямой ярко-голубой светопрочный (43) получают взаимодействием 5-амино-2-фениламинобензолсульфокислоты

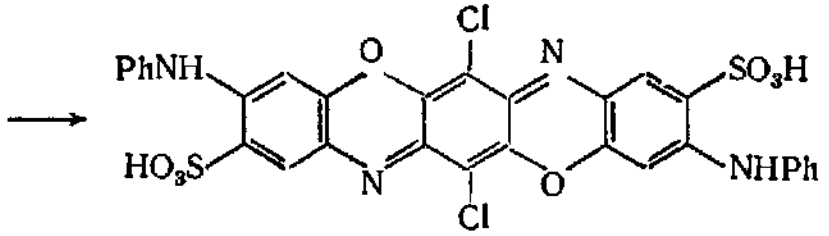
(фенилпараминовой кислоты) с хлоранилом в водной среде в присутствии MgO в течение 6 ч при 60 °С и окислением образовавшегося сульфопроизводного ди(ариламино)дихлорбензохинона (41) 20%-ным олеумом при 55 °С. Полученный сульфат красителя (42) гидролизуют нагреванием с разбавленной H_2SO_4 при 95—98 °С. Краситель (43) применяют для крашения хлопка, вискозного волокна и натурального шелка. Окраски исключительно устойчивы к действию света и к стирке.



(41)

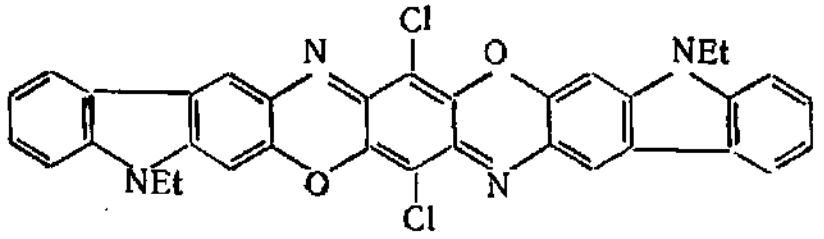


(42)



(43)

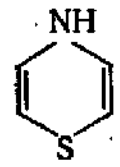
Применение аминопирена, аминокарбазола и других ароматических и гетероциклических аминов приводит к получению аналогичных красителей. В частности, из 3-амино-N-этилкарбазола и хлоранила получают очень ценный краситель — Пигмент фиолетовый диоксазиновый (44). Он обладает высокой красящей способностью и применяется в полиграфии для цветной печати, в лакокрасочной промышленности, для крашения пластмасс и химических волокон в массе.



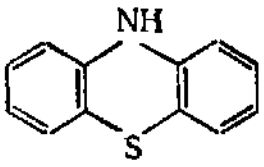
(44)

8.3. ТИАЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

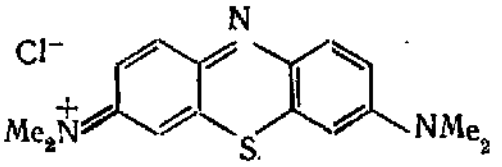
Тиазиновые красители являются производными гетероциклического соединения тиазина (45), точнее, его дибензопроизводного — фенотиазина (46).



(45)



(46)



(47)

Мостик из атома серы, играющий роль второго ЭД-заместителя, повышает цвет тиазиновых красителей по сравнению с соответствующими хиноиминовыми. Так, например, краситель (47) имеет голубой цвет ($\lambda_{макс}$ 667,8 нм; Метиленовый голубой), тогда как его хиноиминовый аналог (5) имеет зеленый цвет ($\lambda_{макс}$ 726 нм).

Гипсохромное действие атома серы несколько слабее, чем действие атома кислорода в оксазиновых красителях, так как способность неподеленных электронов атома серы участвовать во взаимодействии с π-электронами углерод-углеродных сопряженных систем меньше вследствие различия в размерах облаков *p*-электронов (кислород и углерод относятся к одному периоду системы Д. И. Менделеева, сера и углерод — к разным).

Как и у катионов оксазиновых красителей (см. разд. 8.2), положительный заряд катионов тиазиновых красителей делокализован.

8.3.1. ОСНОВНЫЕ ТИАЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

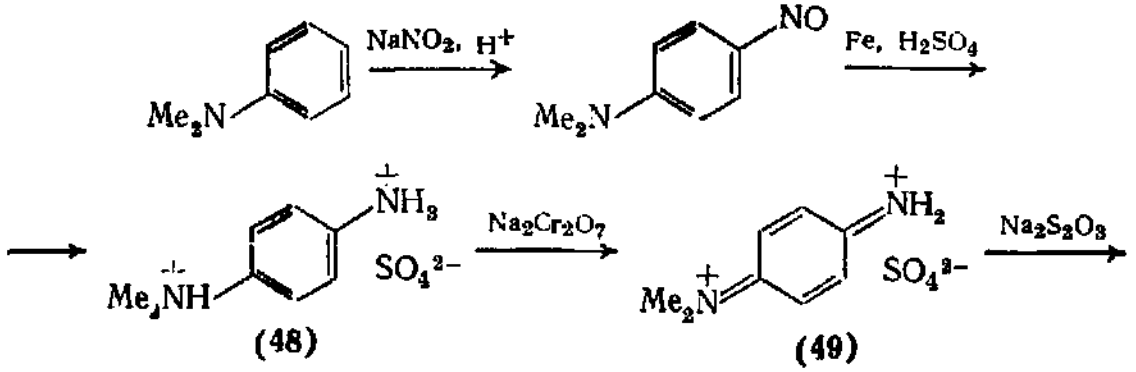
Тиазиновые красители имеют глубокие цвета — от фиолетового до зеленого. Окраски отличаются чистотой и яркостью оттенков, но не очень устойчивы к свету. Практическое применение находят основные тиазиновые красители (не содержащие сульфогрупп), окрашивающие шерсть и шелк непосредственно, хлопок — по танниновой протраве. Замечено, что если шелк также красить по танниновой протраве, то светостойкость окрасок значительно повышается.

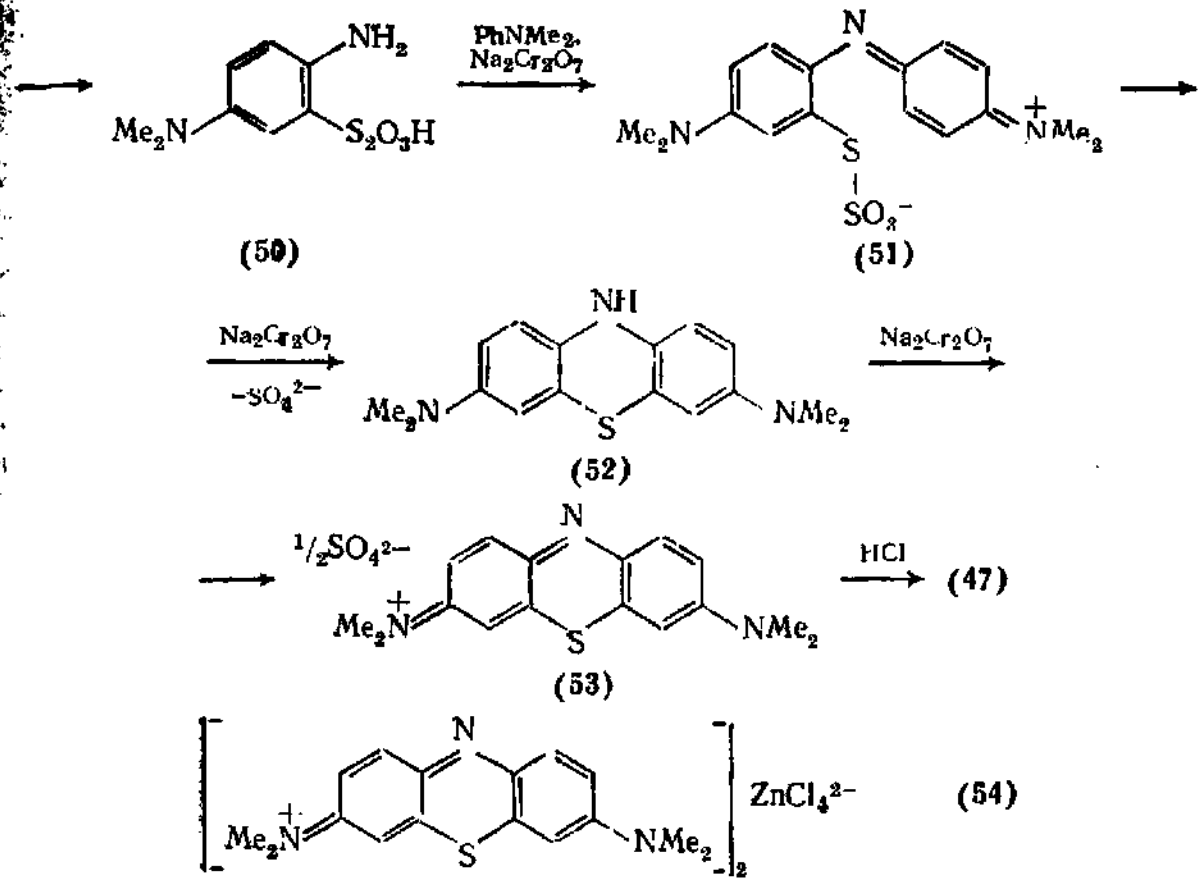
Тиазиновые красители получают из соответствующих хиноиминовых, у которых в *орто*-положении к центральному атому азота находится серусодержащий заместитель, участвующий далее в замыкании тиазинового цикла в результате внутримолекулярного присоединения. Таким заместителем обычно является остаток тиосерной кислоты SSO_3H, от которого в момент циклизации отщепляется группа SO_3H.

Остаток тиосерной кислоты вводят в молекулу действием тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ в кислой среде на соль *п*-хинондиимина при температуре около 0 °С. Получение *п*-хинонди-

имина окислением соответствующего диамина, взаимодействие с тиосульфатом и окисление тиосульфокислоты диамина совместно с амином для получения хиноиминового красителя обычно осуществляют в ходе одной операции технологического процесса. Последняя стадия проходит при температуре около 20 °С. Замыкание тиазинового цикла требует повышения температуры до 90—100 °С. Нагревание до этой температуры необходимо проводить с максимальной скоростью, чтобы быстрее миновать температурный интервал 50—80 °С, в котором циклизация протекает медленнее гидролитического расщепления хиноиминового красителя. Быстрый нагрев удобнее всего осуществлять действием острого пара. Замыкание тиазинового кольца легче идет в присутствии соли меди.

Важнейший представитель тиазиновых красителей — Метиленовый голубой (**47**) — получают по описанной выше схеме. Исходный *п*-амино-N,N-диметиланилин готовят нитрозированием N,N-диметиланилина с последующим восстановлением нитрозосоединения. Нитрозирование осуществляют медленным приливанием раствора $NaNO_2$ под слой раствора сульфата диметиланилина в разбавленной H_2SO_4 при температуре от —3 до 0 °С; в конце реакции добавляют NaCl и восстанавливают *п*-нитрозодиметиланилин действием чугунной стружки в присутствии H_2SO_4 при 20—35 °С. Полученный раствор сульфата *п*-амино-N,N-диметиланилина (**48**), содержащий небольшой избыток H_2SO_4, отфильтровывают от шлама, охлаждают до 0 °С и быстро приливают к нему растворы $Na_2Cr_2O_7$ и $Na_2S_2O_3$; образование 2-амино-5-диметиламинофенилтиосульфата (**50**) происходит через стадию хинондиимина (**49**) и заканчивается в течение 45 мин при 1—2 °С. Далее к реакционной массе приливают раствор диметиланилина (в виде сульфата) и новой порцией $Na_2Cr_2O_7$ при 10—20 °С окисляют образовавшуюся смесь аминов в хиноиминовый краситель (**51**) — производное Зеленого Биндшедлера. После этого прибавляют раствор $CuSO_4$ и острым паром быстро нагревают реакционную массу до кипения. Циклизация сопровождается отщеплением сульфит-иона, окисляющегося в условиях реакции до сульфат-иона. Образовавшееся при циклизации лейкосоединение (**52**) окисляется в тех же условиях в краситель (**47**). Раствор фильтруют от шлама и осаждают краситель (**47**) хлороводородной кислотой.





Метиленовый голубой Ц (54), представляющий собой двойную соль красителя (47) с $ZnCl_2$, получают добавлением $ZnCl_2$ при осаждении красителя из раствора хлороводородной кислотой.

Метиленовый голубой окрашивает хлопок (по таннивовой протраве) и шелк в очень чистый голубой цвет. Светостойкость окрасок невысока. Метиленовый голубой Ц применяют для изготовления цветных карандашей, окраски бумаги, в полиграфии и лакокрасочной промышленности, а также в качестве реактива в аналитической химии, в гистологии и в качестве лекарственного вещества.

Подобно оксазиновым красителям некоторые тиазиновые красители используют в лазерной технике.

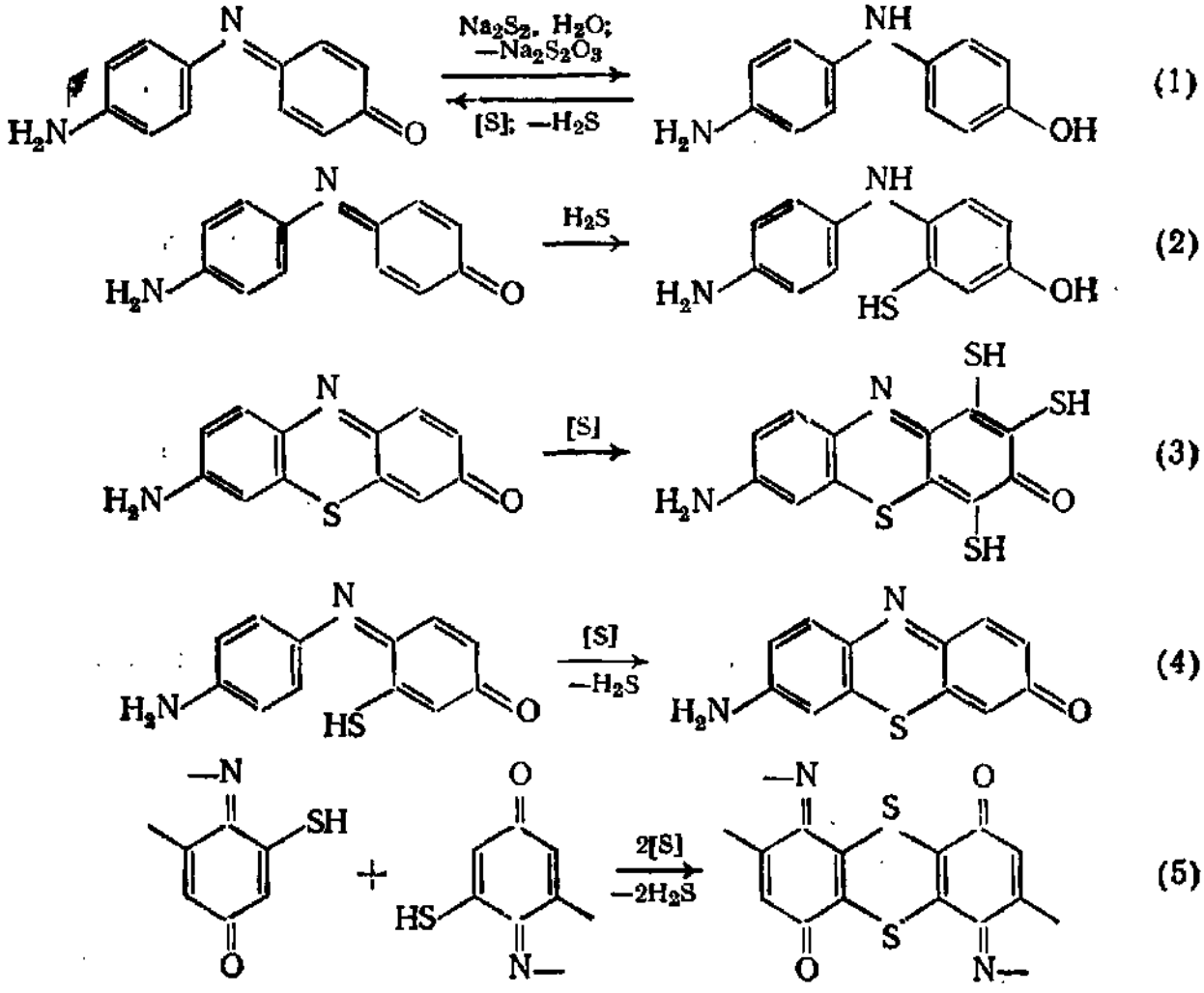
Селеновый аналог Метиленового голубого — хлорид 3,7-бис(диметиламино)феноселеназиния с радиоактивным изотопом ^{75}Se в молекуле предложен в качестве лекарственного препарата, воздействующего на эпителиальные клетки некоторых опухолей (аденомы).

8.3.2. СЕРНИСТЫЕ ТИАЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Введение в хининиминовые красители серы (осернение) с помощью тиосульфата натрия, применяемое при синтезе основных тиазиновых красителей, — не единственный способ получения красителей с тиазиновым кольцом. Гораздо большее практическое значение имеет способ, основанный на осернении

с помощью полисульфидов натрия (обычно от Na_2S_2 до Na_2S_6).

Процесс осуществляется взаимодействием хинониминовых красителей с полисульфидом натрия в водном (иногда спиртовом) растворе при 100—120 °С и носит название *мокрого сернистого плава* или *сернистой «варки»*. В реакциях с хинониминовым красителем и продуктами его превращения во время сернистой варки могут участвовать как продукты распада полисульфида натрия — Na_2S, Na_2S_2 и активная сера, так и H_2S и $Na_2S_2O_3$, образующиеся при взаимодействии серы и Na_2S_2 с водой и реагирующими веществами. В зависимости от этого могут протекать различные реакции: восстановление и окисление (уравнение 1), осернение (уравнения 2, 3), циклизация с образованием тиазиновых колец (уравнение 4) и тиантреновых систем (уравнение 5).



(1) (2) (3) (4) (5)

Направление процесса определяется температурой и продолжительностью реакции, составом полисульфида, характером заместителей в осерняемом соединении, наличием примесей и др.

Продукты сернистой варки (55) представляют собой нерастворимые в воде вещества с относительно высокой молекулярной массой, так как при окислении происходит соединение отдельных молекул в результате образования дисульфидных

мостиков. Такие продукты получили название *сернистых красителей.*

$$2RSH \xrightarrow[-H_2O]{[O]} R—S—S—R \qquad (55)$$

Чтобы осуществить крашение, необходимо перевести нерастворимый краситель (**55**) в растворимое состояние (**57**). С этой целью его восстанавливают действием Na_2S в щелочной среде, при этом дисульфидные связи разрываются и образуются соединения с меньшей молекулярной массой (**56**), а возникающие HS-группы ионизируются. Образовавшееся лейкосоединение после крашения действием воздуха (O_2+ $+CO_2$) превращается на волокне в краситель.

$$R—S—S—R \underset{O_2}{\overset{Na_2S}{\rightleftharpoons}} 2R—SH \underset{CO_2}{\overset{NaOH}{\rightleftharpoons}} 2R—S^- Na^+$$

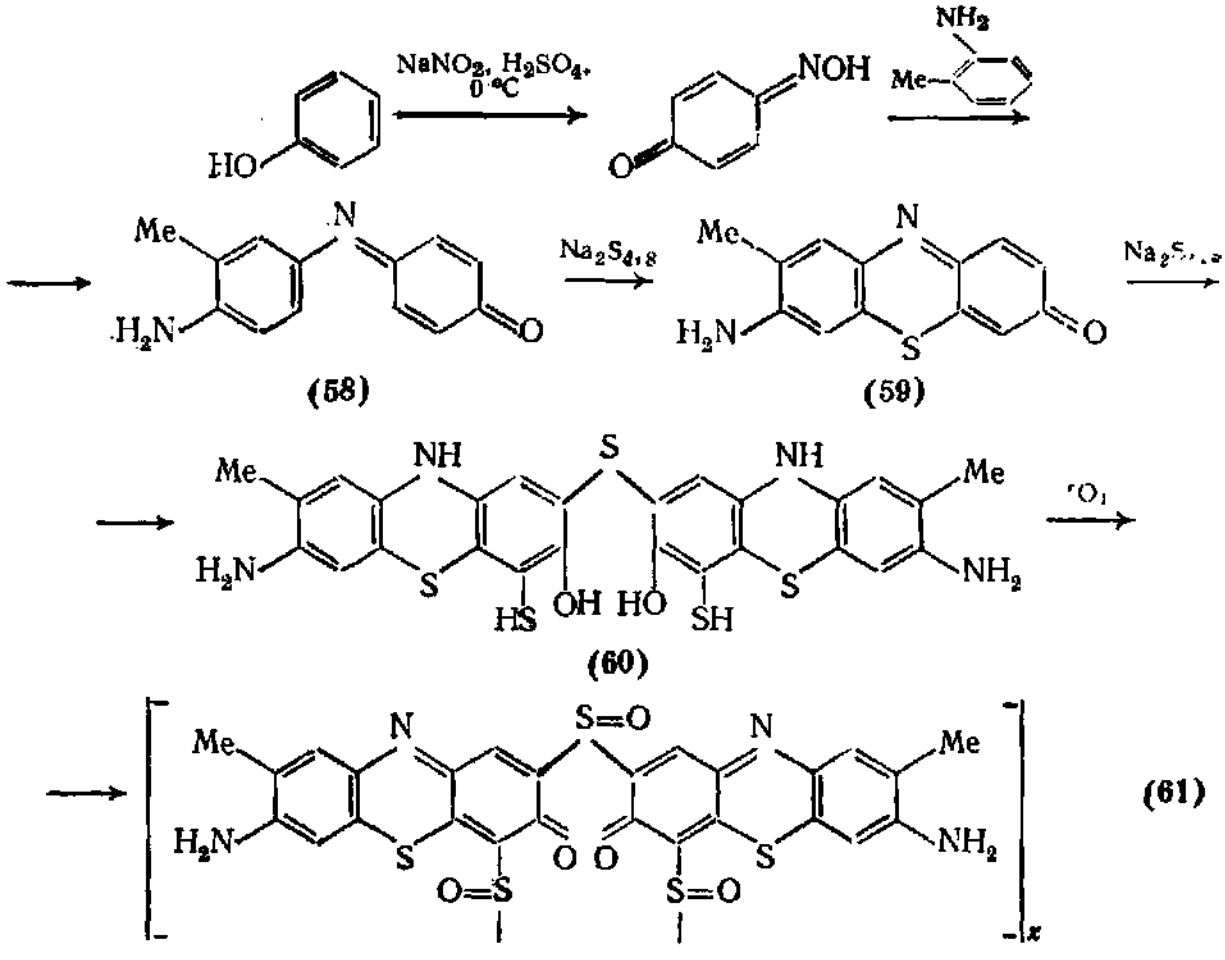
(55) **(56)** **(57)**

Таким образом, процесс крашения сернистыми красителями аналогичен процессу крашения кубовыми красителями. В отличие от последних сернистые красители восстанавливаются легче — действием сульфида натрия, который восстанавливает лишь некоторые кубовые красители (тиоиндигоидные).

При окислении лейкосоединений сернистых красителей (на волокне после крашения или при выделении красителя продувкой воздуха через раствор лейкосоединения, образовавшийся в результате сернистой варки) могут происходить процессы окисления, в которых участвуют атомы серы. В результате этого в молекулах сернистых красителей могут присутствовать сульфоксидные —S(=O)— и дисульфоксидные —S(=O)—S(=O)— группы. При восстановлении сернистых красителей эти группы переходят в исходные (сульфидные и дисульфидные, соответственно).

Сернистый синий К (**61**) получают осернением индоанилина (**58**), который получают нитрозным способом взаимодействием *о*-толуидина с *п*-нитрозофенолом в 81%-ной H_2SO_4 при 30 °С. Осернение проводят «варкой» с полисульфидом натрия состава $Na_2S_{4,8}$ (смесь Na_2S_4 и Na_2S_5, получаемая растворением 3,8 моль серы в водном растворе 1 моль Na_2S при кипении) в течение 20—24 ч. Пасту (**58**), выделенную из раствора нейтрализацией серной кислоты содой и аммиаком, вносят в раствор $Na_2S_{4,8}$ при 85—95 °С, постепенно повышают температуру до 105—110 °С периодическим упариванием реакционной массы и продолжают осернение при этой температуре в течение 20—24 ч. В ходе осернения образуется фенотиазон (**59**) и лейкосоединение красителя (**60**). Краситель (**61**) выделяют продуванием воздуха через разбавленную реакционную массу при 85—90 °С.

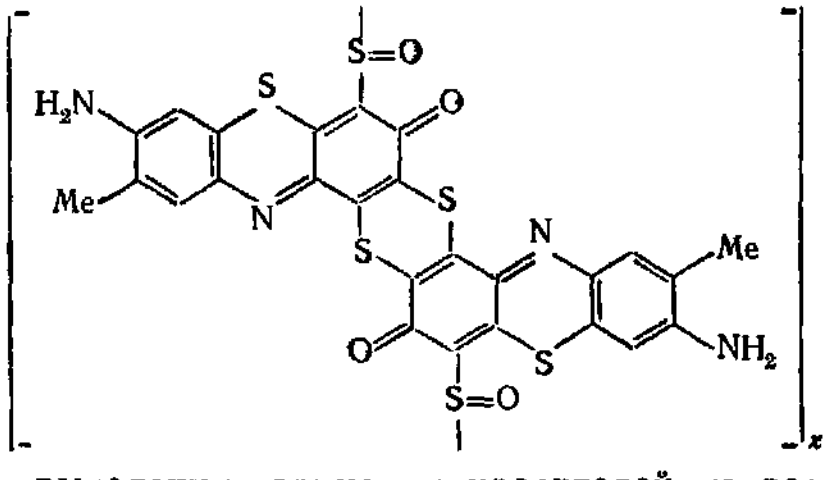
В процессе окисления отдельные остатки лейкосоединения связываются друг с другом дисульфоксидными группами



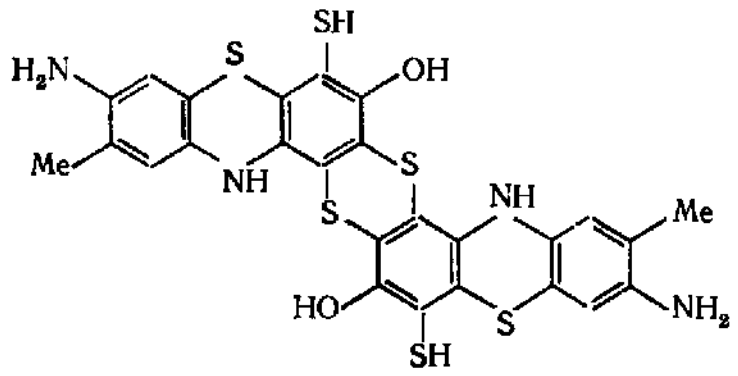
—SO—SO— в крупные молекулы нерастворимого красителя.

Следует иметь в виду, что химизм процесса осернения и строения красителя (61), как и других сернистых красителей, не доказаны. Возможно, что фенотиазиновые остатки связаны не сульфоксидными группами, а двумя атомами серы, т. е. в процессе осернения образуется тиантреновая система. В этом случае Сернистый синий К будет иметь строение (62), а его лейкосоединение — (63).

Сернистый синий К производится в больших количествах и применяется для крашения хлопка. Окраски устойчивы к стирке и довольно светостойки, устойчивость к хлору низка.



При выделении сернистых красителей из реакционной массы после сернистой варки окислением воздуха наряду с лейкосоединением окисляется и избыточный полисульфид; при



(63)

этом сера в количестве, соответствующем дисульфиду, связывается в виде тиосульфата, а остальная, так называемая сверхдисульфидная сера, выделяется в свободном состоянии и загрязняет краситель. Для связывания «сверхдисульфидной» серы перед продувкой воздуха добавляют сульфит натрия.

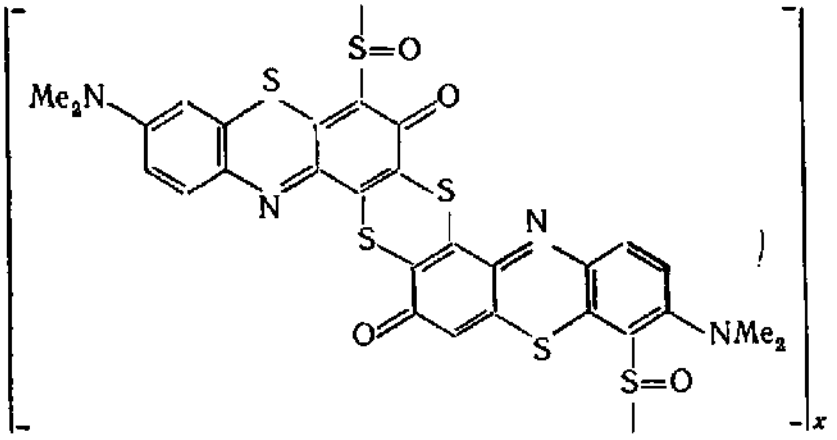
$$Na_2S_x + O_2 \longrightarrow Na_2S_2O_3 + (x-2)\,S$$

$$S + Na_2SO_3 \longrightarrow Na_2S_2O_3$$

Сернистые красители сушат в вакууме при 60—70 °С. Чтобы предотвратить самовозгорание красителя в конце сушки, к пасте красителя перед сушкой добавляют NaCl (10% от массы красителя).

Если осернению подвергают индоанилины, содержащие не свободную аминогруппу, как в случае Сернистого синего К, а диалкиламино- или ариламиногруппу, то образуются красители более глубокого цвета.

Сернистый чисто-голубой К (**64**; одна из возможных структур) получают осернением индоанилина из *n*-амино-N,N-диметиланилина и фенола «варкой» с полисульфидом натрия состава Na_2S_3 в спиртовом растворе в течение 24 ч при 110—115 °С.

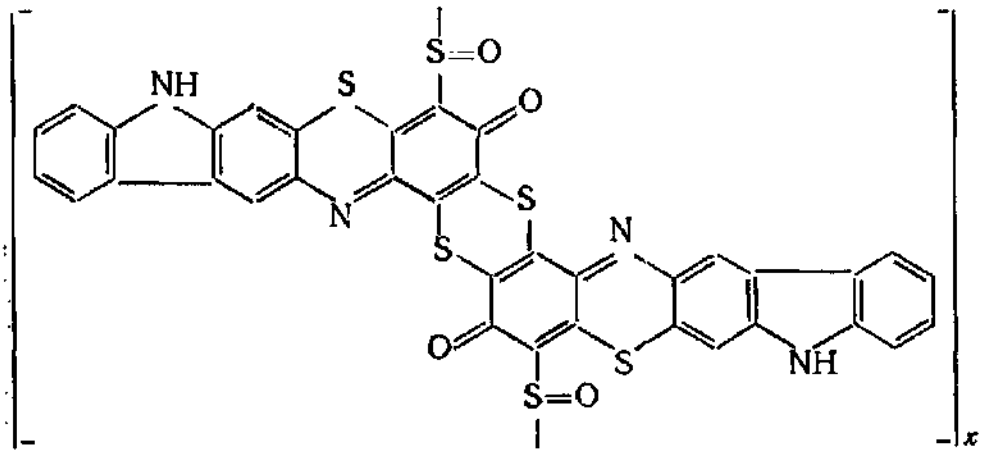


(64)

Интересный краситель Гидроновый синий Р (**65**) образуется из индофенола, получаемого взаимодействием *n*-нитрозофенола с карбазолом в концентрированной H_2SO_4 при —20 °С. Выделенный добавлением льда и воды, промытый и высушенный в вакууме индофенол подвергают «варке» с полисульфидом состава Na_2S_6 в бутиловом спирте при кипении в тече-

ние 24 ч, после чего растворитель отгоняют с водяным паром и очищают краситель обработкой раствором Na_2S, нагреванием с хлороводородной кислотой и промывкой водой, отфильтровывают и сушат в распылительной сушилке.

В отличие от других сернистых красителей Гидроновый синий Р не восстанавливается в лейкосоединение раствором Na_2S; для этого требуются более сильные восстановители (дитионит, ронгалит), т. е. он является типичным кубовым красителем. Он образует на целлюлозных волокнах красивые синие окраски, устойчивые к свету и мокрым обработкам.



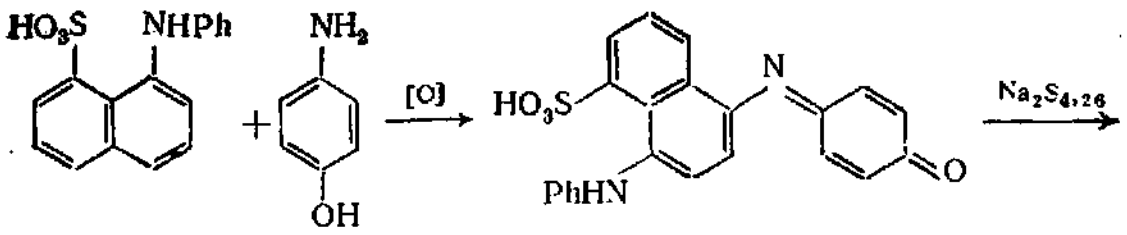
(65)

Осернение индоанилинов, содержащих нафталиновое ядро, которое связано в α-положении с центральным атомом азота [например, из 5-амино- и 8-аминонафталин-2-сульфокислот (кислот Клеве) и *n*-аминофенола], приводит к образованию красителей еще более глубокого цвета — зеленовато-голубых. Для получения зеленых сернистых красителей осернение проводят в присутствии солей меди. В результате комплексообразования красителя с медью, в котором участвуют своими неподеленными парами электронов атомы кислорода карбонильной группы, входящей в хромофорную систему красителя, цвет углубляется от синего или голубого до сине-зеленого или зеленого.

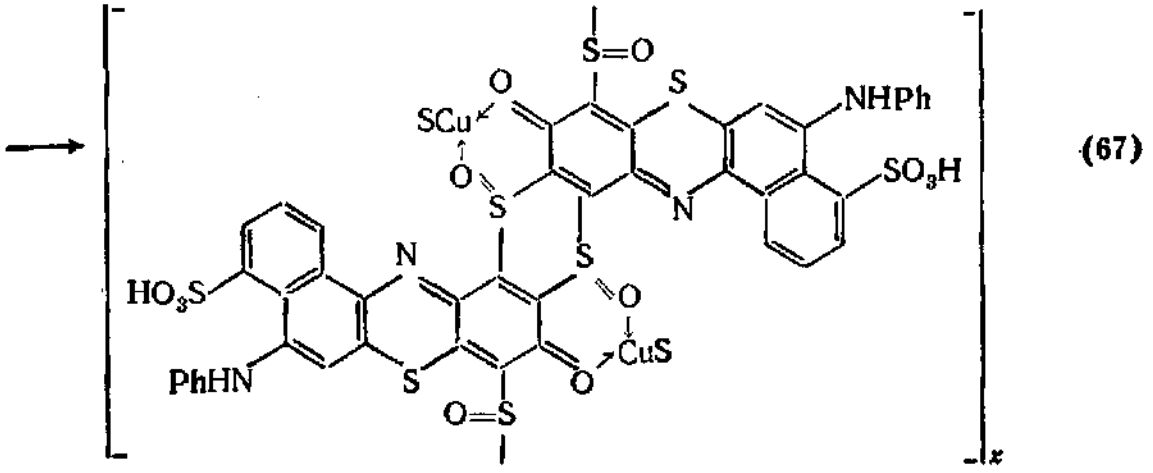
Сернистый ярко-зеленый Ж (**67**) получают «варкой» индоанилина (**66**), приготовленного из фенилперикислоты и *n*-аминофенола окислительным способом (окислитель NaClO) с полисульфидом натрия состава $Na_2S_{4,26}$ в присутствии $CuSO_4$ в течение 50 ч при 102—103 °С.

Число сульфогрупп в столь больших молекулах мало и его недостаточно для сообщения красителю растворимости. Сернистый ярко-зеленый Ж окрашивает хлопок и вискозное волокно из раствора лейкосоединения в водном растворе Na_2S. Окраски достаточно устойчивы к стирке, но обладают малой устойчивостью к свету и мокрому трению.

При осернении индоанилинов, содержащих нафталиновое ядро, которое связано с центральным атомом азота в β-положении, образуются черные красители.

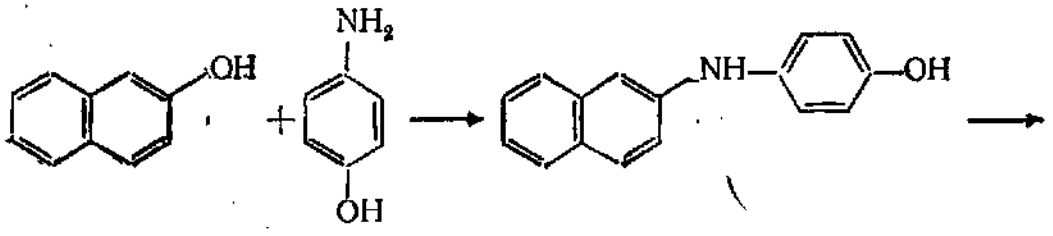


(66)

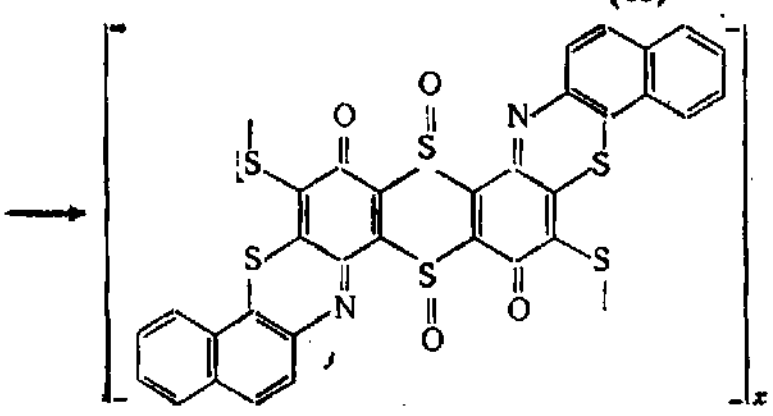


(67)

Исходный индоанилин (68) для Сернистого черного С (69) получают в виде лейкосоединения взаимодействием β-нафтола и *п*-аминофенола с водным раствором $NaHSO_3$ (с добавкой 10—20% Na_2SO_3) при 110—120 °С. Осернение проводят «варкой» с полисульфидом натрия состава Na_2S_5 в течение 30 ч в кипящем бутиловом спирте в присутствии небольших количеств 4,4′-дигидроксидифениламина и фенола или при 110 °С в бутиловом спирте с добавкой небольших количеств *п*-нитрофенола и *м*-толуилендиамина. Краситель выделяют добавлением к реакционной массе $NaNO_2$, кипячением в течение 1—2 ч и отгонкой бутилового спирта после разбавления реакционной массы водой.

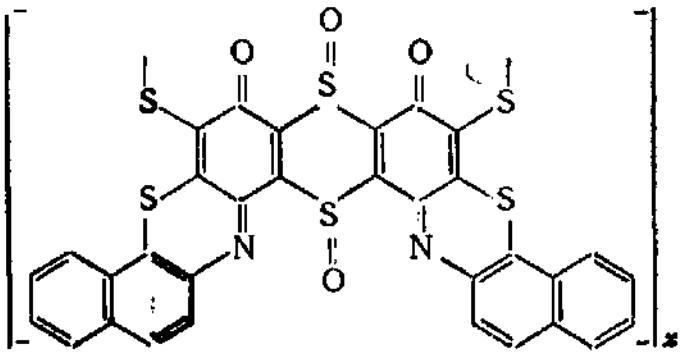


(68)



(69)

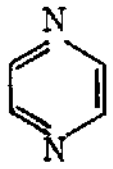
или



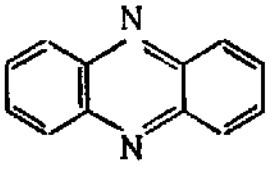
Сернистый черный С образует окраски, обладающие очень высокой устойчивостью к свету, стирке и хлору. Ценным качеством этого красителя, отличающим его от многих сернистых красителей, в частности от Сернистого черного (см. разд. 8.4.7), является то, что он не способствует разрушению окрашенного им волокна.

8.4. ДИАЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

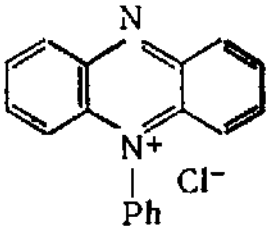
Диазиновые красители являются производными гетероциклического соединения пиразина (**70**), точнее, его дибензопроизводных — феназина (**71**) и N-фенилфеназония (**72**).



(**70**)

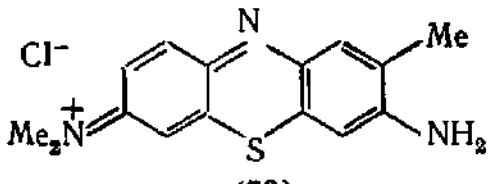


(**71**)

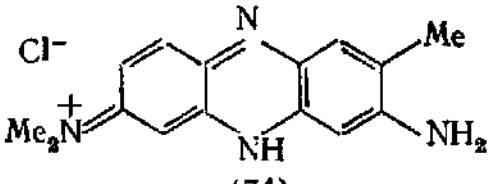


(**72**)

Мостик из атома азота приводит к еще большему повышению цвета по сравнению с хининиминовыми красителям, чем в случае оксазиновых и тиазиновых красителей. Так, например, диазиновый краситель (**74**) имеет красный цвет ($\lambda_{макс}$ 533 нм), тогда как соответствующий тиазиновый краситель (**73**) — голубой ($\lambda_{макс}$ 640 нм). Это объясняется большей электронодонорностью атома азота по сравнению с атомами кислорода и серы.



(**73**)



(**74**)

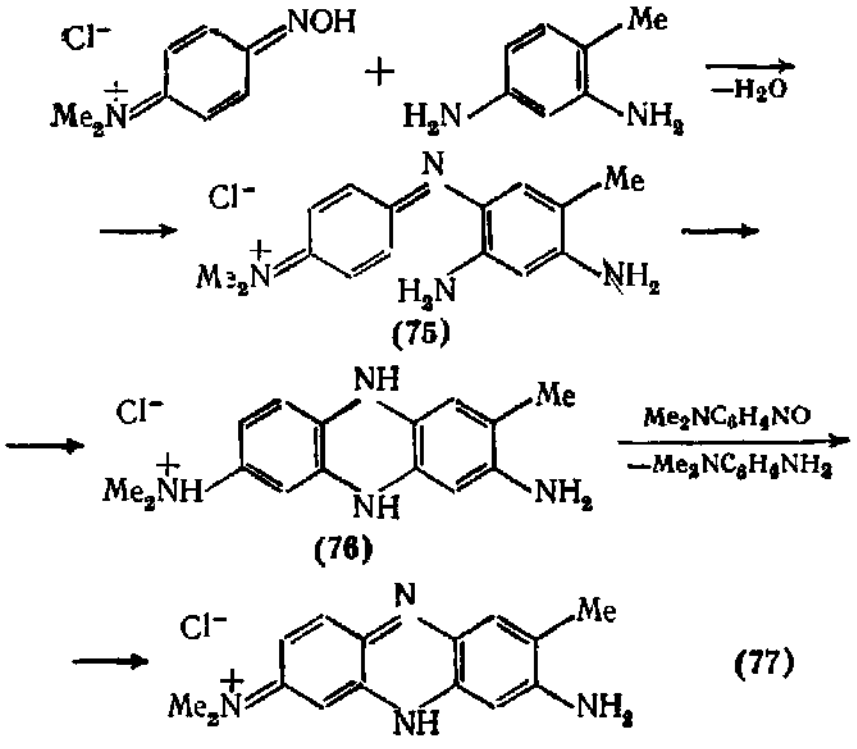
Положительный заряд катионов диазиновых красителей делокализован аналогично заряду катионов оксазиновых и тиазиновых красителей (см. разд. 8.2).

8.4.1. ОСНОВНЫЕ ДИАЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Диазиновые красители, не содержащие сульфо- и карбоксильных групп, являются основными. Их получают из соответствующих хининиминовых красителей, которые содержат в *орто*-положении к центральному атому азота первичную или вторичную аминогруппу, участвующую далее в замыкании диазинового цикла в результате внутримолекулярного присоединения. Циклизация осуществляется очень легко, обычно сразу же после образования *о*-аминохининиминового красителя.

Необходимая для образования гетероцикла первичная или вторичная аминогруппа вводится в молекулу хининиминового красителя либо в составе одного из исходных компонентов при синтезе этого красителя, либо путем присоединения первичного амина к хиноидному ядру хининиминового красителя. В первом случае в качестве одного из компонентов для синтеза исходного хининиминового красителя берут ароматический диамин, имеющий по крайней мере одну незамещенную аминогруппу.

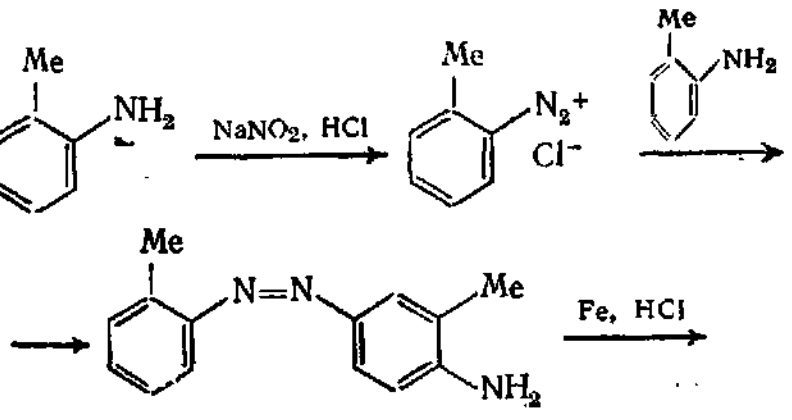
Например, для синтеза Толуиленового красного (77) исходный индамин [хининиминовый краситель Толуиленовый голубой (75)] получают из N,N-диметиланилина и *м*-толуилендиамина нитрозным способом, добавляя *п*-нитрозодиметиланилин к раствору *м*-толуилендиамина в хлороводородной кислоте в присутствии небольшого количества $FeCl_2$ при 90—95 °С. Образующийся индамин (75) сразу циклизуется, причем полученное при этом лейкосоединение азинового красителя (76) тут же окисляется в краситель (77) избыточным нитрозосоединением.



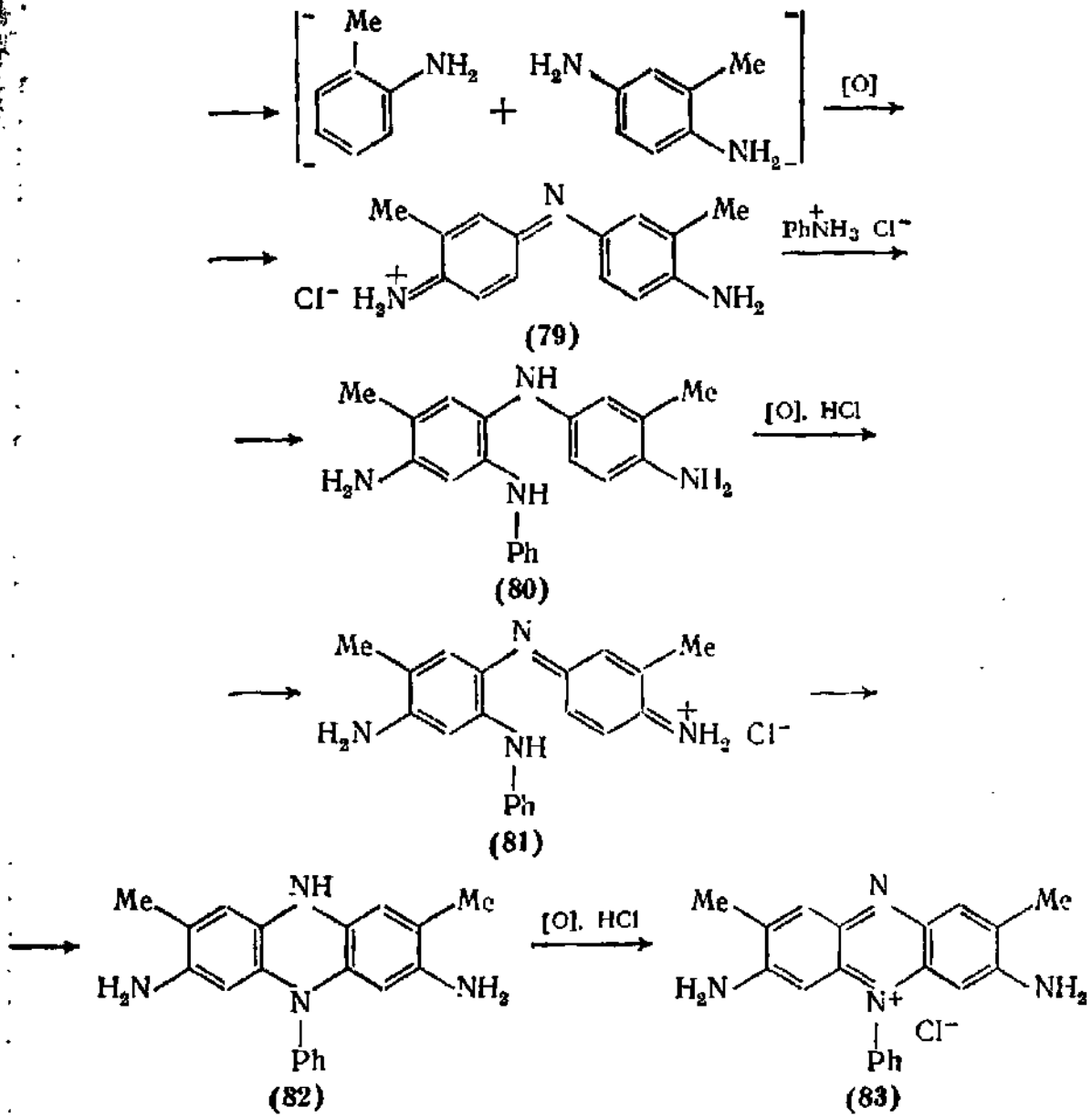
Диазиновые красители типа (77), соответствующие дифениламиновым, чувствительны к щелочам и не применяются в качестве красителей. Их используют для получения сернистых красителей красного цвета. Диазиновые красители, соответствующие трифениламиновым, устойчивы к действию щелочей и применяются в качестве красителей.

Сафранин (83) — краситель ярко-красного цвета — получают из индамина, не имеющего в *орто*-положении к центральному атому азота аминогрупп. Заместитель, содержащий необходимый для замыкания гетероцикла второй атом азота, вводят в индамин путем присоединения к хиноидному ядру.

Практически Сафранин получают окислением смеси *п*-толуилендиамина, *о*-толуидина и анилина бихроматом в среде хлороводородной кислоты; при этом исходными органическими продуктами являются только *о*-толуидин и анилин. Для получения необходимой смеси аминов сначала диазотируют при 0—5 °С *о*-толуидин, причем $NaNO_2$ берется в количестве, необходимом для диазотирования половины всего количества толуидина. Образовавшееся диазосоединение сразу же вступает в сочетание с оставшимся толуидином. Получаемый при этом аминоазотолуол (78) восстанавливают чугунной стружкой в среде хлороводородной кислоты при температуре около 100 °С. Раствор образовавшейся смеси *п*-толуилендиамина и *о*-толуидина отделяют от шлама, разбавляют водой, нейтрализуют избыток кислоты мелом при 25 °С, охлаждают до 0 °С и приливают охлажденные до такой же температуры растворы $Na_2Cr_2O_7$ и гидрохлорида анилина. Окисление проводят при 2—3 °С; при этом образуется индамин (79) (синего цвета). Затем реакционную массу нагревают до кипения. В процессе нагревания происходит присоединение остатка анилина к молекуле индамина с образованием лейкосоединения *о*-фениламиноиндамина (80), окисление лейкосоединения в *о*-фениламиноиндамин (81), замыкание диазинового кольца и окисление образовавшегося лейкосоединения диазинового красителя (82). Раствор фильтруют и выделяют Сафранин (83) высаливанием NaCl. Для очистки красителя от солей железа, ухудшающих оттенок, его снова растворяют в воде и при кипении

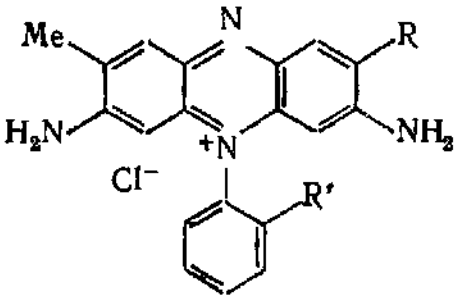


(78)



обрабатывают раствором Na_2S, отделяют осадок FeS, а Сафранин вновь высаливают NaCl.

В реакцию с *п*-толуилендиамином при окислении смеси аминов может вступать не только *о*-толуидин, но и анилин, а к молекуле индамина (79) может присоединяться не только анилин, но и *о*-толуидин. Поэтому наряду с красителем (83), являющимся основным продуктом, образуются его изомеры и гомологи (84)—(86), различающиеся числом и расположением метильных групп. Все они очень близки по цвету и по



(84) $R = H$, $R' = Me$
(85) $R = R' = Me$
(86) $R = R' = H$

свойствам; смесь без разделения выпускается под названием Сафранин.

Сафранин окрашивает шерсть и шелк непосредственно, а хлопок — по таннивовой протраве в ярко-красный цвет (несколько желтее Фуксина). Окраски красивы, но малостойки к свету, поэтому Сафранин применяется в настоящее время только для крашения бумаги и кожи.

Диазиновые красители типа Сафранина, соответствующие триариламиновым, используют для получения сернистых красителей фиолетового цвета.

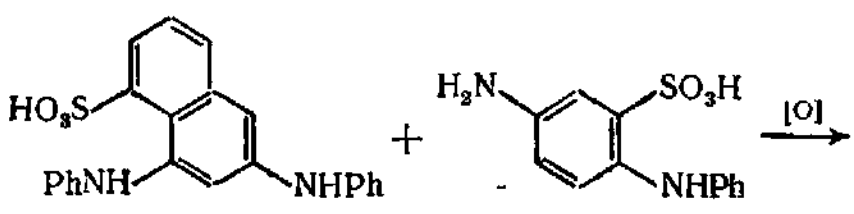
Алкилирование аминогрупп в молекуле Сафранина (и других солей диаминофенилфеназония) углубляет цвет до фиолетового; образующиеся красители не имеют практического значения. Арилирование аминогрупп углубляет цвет до синего. Если при этом одно из бензольных ядер, участвующих в образовании диазинового кольца, заменить нафталиновым, т. е. от производных феназина перейти к производным нафтофеназина, то цвет углубляется до голубого.

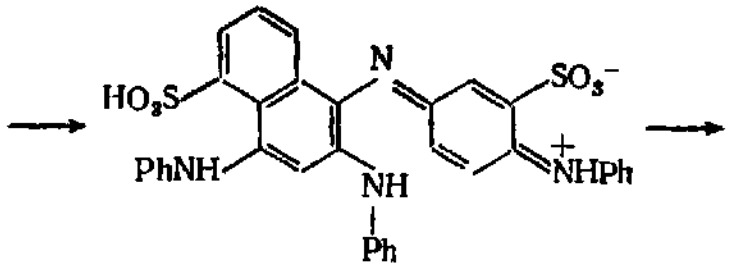
Некоторые диазиновые красители нашли применение в лазерной технике.

8.4.2. КИСЛОТНЫЕ ДИАЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

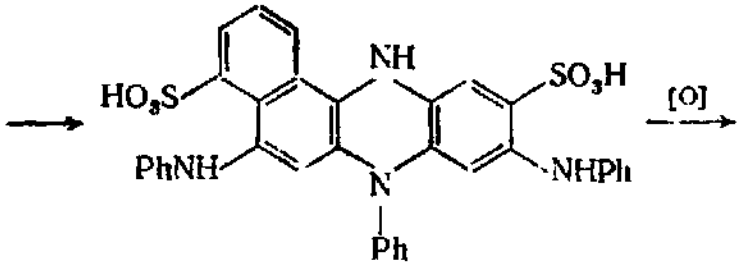
Для того чтобы диазиновые красители обладали свойствами кислотных красителей, в их молекулах должно присутствовать не менее двух кислотных групп: одна из них своим зарядом компенсирует положительный заряд катиона феназония, а вторая сообщает красителю растворимость и кислотные свойства. Некоторые голубые кислотные диазиновые красители устойчивы к свету, стирке и валке.

Кислотный темно-голубой (89) получают из индамина (87), содержащего в *орто*-положении к центральному атому азота ариламиногруппу. Индамин (87) образуется при окислении 6,8-бис(фениламино)нафталин-1-сульфокислоты (дифенил-ε-кислоты) и фенилпараминовой кислоты кислородом воздуха в водно-бутанольной среде в присутствии соды и медноаммиачной соли (получаемой растворением $CuSO_4$ в водном NH_3) при 40—50 °С. Образующийся при этом индамин сразу циклизуется, превращаясь в лейкосоединение диазинового красителя (88), которое далее окисляется в краситель. Весь процесс занимает около 10 ч. Краситель высаливают концентрированным раствором NaCl при 20 °С и сушат при 80 °С.

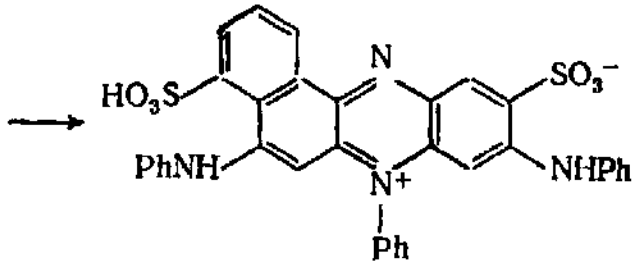




(87)



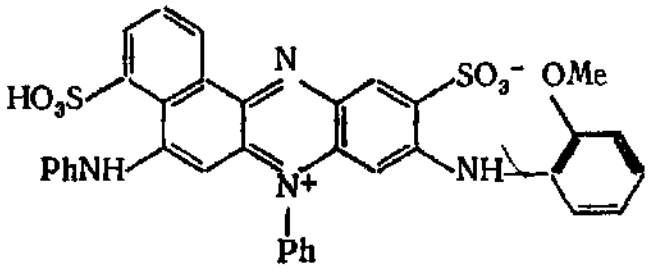
(88)



(89)

Кислотный темно-голубой применяют для крашения шерсти. Окраски очень красивы, довольно устойчивы к свету (4—5 по восьмибалльной шкале) и к стирке (3—4 по пятибалльной шкале).

Кислотный темно-голубой 3 (90) получают аналогичным путем из 6,8-бис(фениламино)нафтолин-1-сульфокислоты и 5-амино-2-(2-метоксифениламино)бензолсульфокислоты. Он окрашивает шерсть в голубой цвет более зеленоватого оттенка, чем Кислотный темно-голубой. Светостойкость окрасок выше.

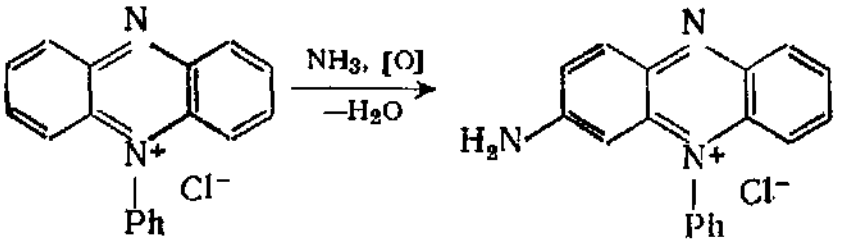


(90)

8.4.3. ИНДУЛИНЫ

Атомы водорода феназинового остатка солей N-фенилфеназония (91) обладают повышенной подвижностью. Например, уже при действии водного раствора аммиака в присутствии окислителей в молекулу вступает аминогруппа. При нагревании с ароматическими аминами в остаток N-фенилфеназония вступают ариламиногруппы. Эта высокая реакционная способ-

ность производных N-фенилфеназония используется при син тезе индулинов и нигрозинов.



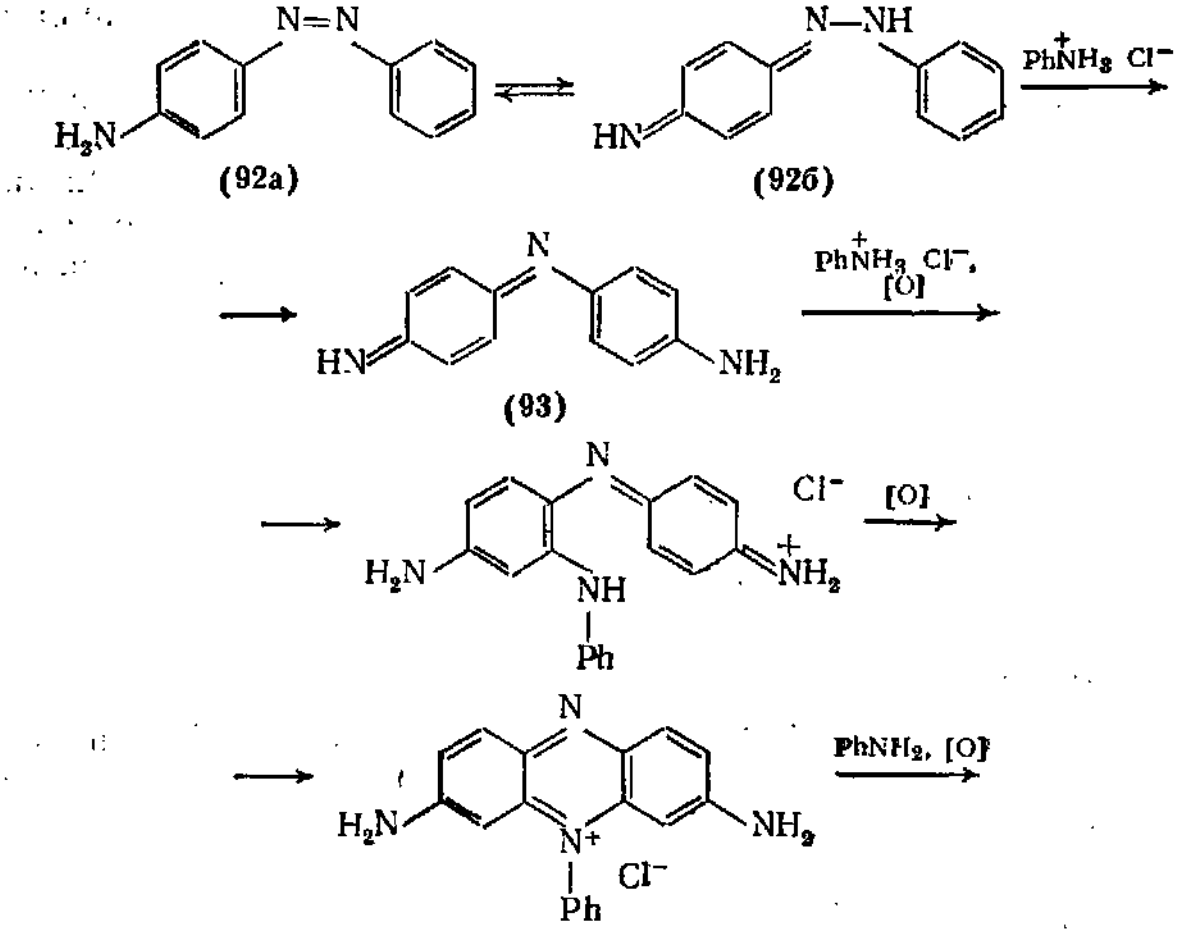
(91)

Индулины — синие красители — получают взаимодействием *n*-аминоазобензола с анилином и его гидрохлоридом при 150–200 °С («индулиновая плавка»). Важнейшими среди протекающих при этом процессов являются следующие.

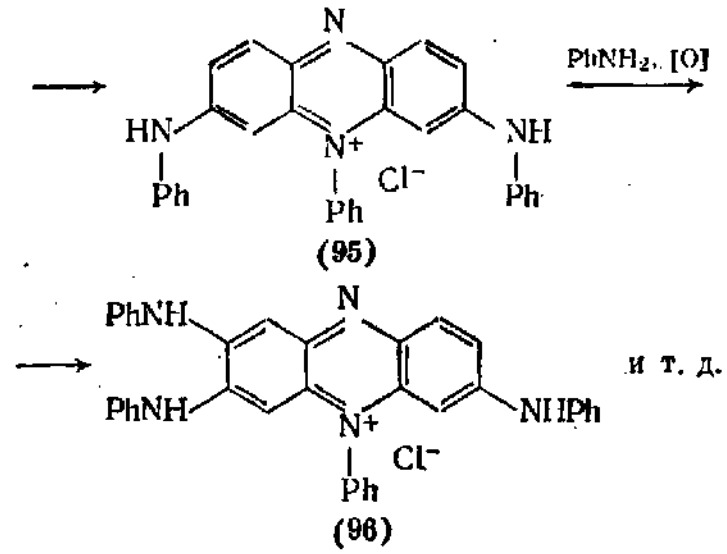
а) Превращение *n*-аминоазобензола (92) при нагревании с солями аминов в индамин (93); *n*-аминоазобензол реагирует при этом в хинонгидразонной форме (92б), претерпевая превращение, аналогичное превращению диазоаминосоединений в аминоазосоединения (см. разд. 10.3).

б) Взаимодействие индамина (93) с анилином с образованием [через промежуточные стадии лейкосоединений (на схеме не приведены)] Феносафранина (94), отличающегося от Сафранина отсутствием метильных групп.

в) Арилирование аминогрупп Феносафранина (94) и последующее присоединение новых фениламиногрупп к продукту



(92а) (92б) (93) (94)



(95)

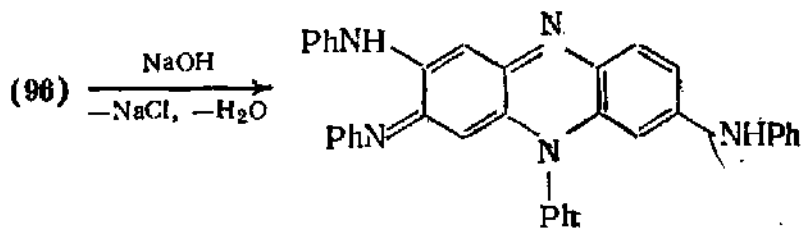
(96)

арилирования (95) с образованием красителя (96) с тремя фениламиногруппами, и т. д.

В результате образуется сложная смесь продуктов с различным числом ариламиногрупп. В зависимости от условий индулиновой плавки (соотношение реагентов, температура, продолжительность реакции) получаются продукты различной степени ариминирования и, соответственно, различных оттенков: от красновато-синего до зеленовато-синего.

Образовавшиеся смеси хлоридов ариламинофенилфеназониев нерастворимы в воде, но растворимы в спирте. Их выпускают под названием Индулин спирторастворимый и применяют для изготовления спиртовых лаков.

При обработке Индулина спирторастворимого разбавленным раствором NaOH при 100 °С образуются соответствующие основания, например (97). Эти основания растворимы в спирте, восках, жирах, маслах, углеводородах (парафин, бензин и др.). Их выпускают под названием Индулин жирорастворимый и применяют для изготовления типографских красок, смесевого черного лака для резиновой обуви, а также для крашения пластических масс.

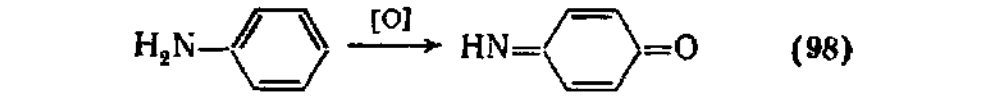


(97)

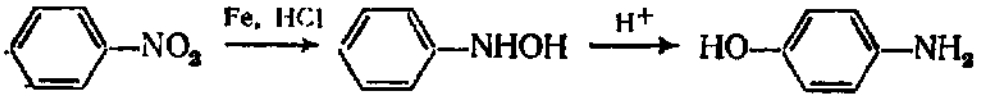
Сульфированием Индулина спирторастворимого или жирорастворимого 100%-ной H_2SO_4 при 25—80 °С получают сульфокислоты, натриевые соли которых растворимы в воде и являются кислотными красителями. Под названием Индулин водорастворимый их применяют для крашения кожи, шелка и шерсти и для приготовления чернил.

8.4.4. НИГРОЗИНЫ

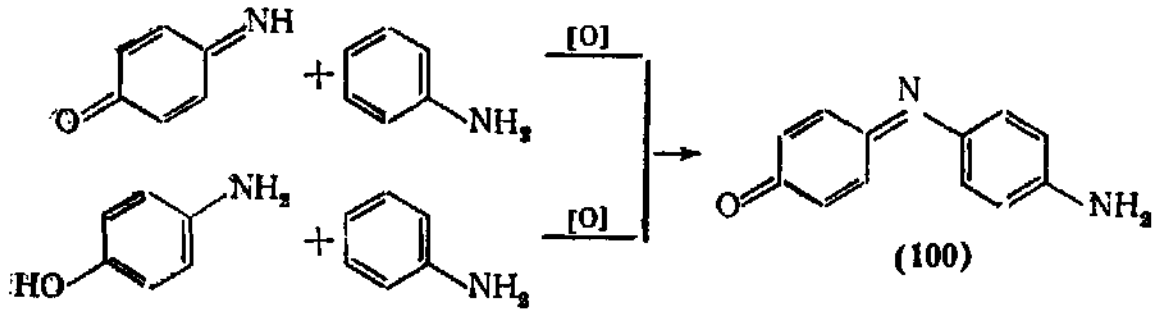
Нигрозины — черные красители — получают нагреванием анилина, его гидрохлорида и нитробензола с чугунной стружкой при 170—180 °С (*«нигрозиновая плавка»*). Химизм нигрозиновой плавки сложен. По-видимому, первыми стадиями процесса являются окисление анилина нитробензолом в *п*-хинонимин (98) или восстановление нитробензола чугунной стружкой в кислой среде (создаваемой гидрохлоридом анилина) фенилгидроксиламин, перегруппировывающийся в *п*-аминофенол (99), и взаимодействие этих веществ с анилином с образованием индоанилина (100).



(98)

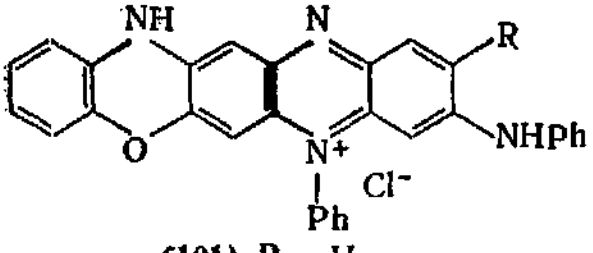


(99)

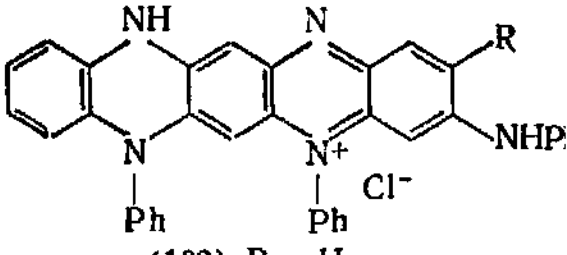


(100)

Индоанилин (100) далее претерпевает обычные для хинониминовых красителей превращения (присоединение к хиноидному ядру, замыкание циклов и т. д.). В результате образуется сложная смесь красителей, имеющих различные оттенки — от красновато-черных до синевато-черных в зависимости от условий проведения плавки. Главной составной частью красновато-черных нигрозинов являются красители с одним диазиновым и одним оксазиновым кольцами (101) и с двумя диазиновыми кольцами (102). Красители (103), (104), являющиеся главной составной частью синевато-черных нигрозинов, отличаются от красновато-черных нигрозинов наличием еще одной фениламиногруппы.

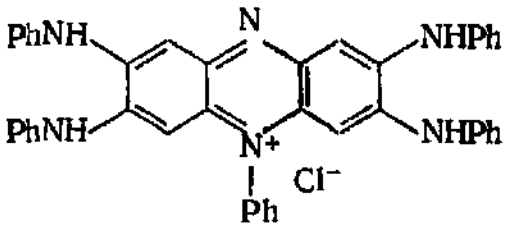


(101) R = H
(103) R = NHPh



(102) R = H
(104) R = NHPh

Наряду с этими красителями в нигрозинах содержится большое количество тетрафениламинопроизводного N-фенилфеназония (105) — одного из компонентов индулинов.



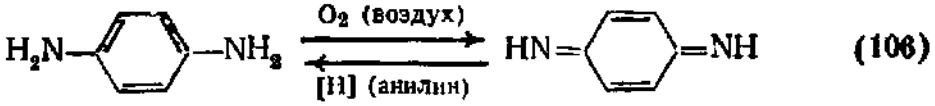
(105)

Подобно индулинам нигрозины выпускают в виде Нигрозинов спирторастворимого, жирорастворимого и водорастворимого. Нигрозин спирторастворимый образуется в результате «плавки» и применяется для крашения пластмасс, дерева и изготовления спиртовых лаков. Нигрозин жирорастворимый получают обработкой Нигрозина спирторастворимого 40%-ным раствором NaOH при нагревании; его используют для изготовления сапожных кремов, краски для лент пишущих машин, типографских красок и т. д. Сульфированием Нигрозина спирторастворимого 100%-ной H_2SO_4 при 125—130 °С получают Нигрозин водорастворимый, применяемый в качестве кислотного красителя для кожи, шелка и шерсти, а также для изготовления чернил.

8.4.5. ПОЛИДИАЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

К числу сложных диазиновых красителей, содержащих несколько диазиновых группировок, относятся черные красители — продукты окисления анилина. Это Анилиновый черный, получаемый окислением анилина непосредственно на волокне (так называемое *окислительное крашение*), и Пигмент глубоко-черный, который применяется для крашения пластических масс, изготовления копировальной бумаги, краски для лент пишущих машин и т. п.

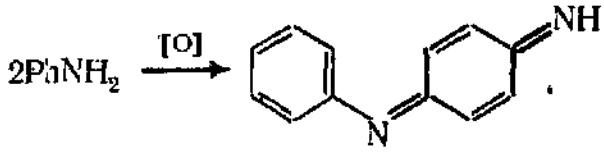
При окислительном крашении окисление анилина проводят в кислой среде бихроматом или хлоратом натрия обычно в присутствии катализаторов (соединений меди, железа, ванадия и др.). Чрезвычайно облегчается окисление добавкой *п*-фенилендиамина, который легко окисляется в *п*-хинондиимин (106), в свою очередь энергично окисляющий анилин.



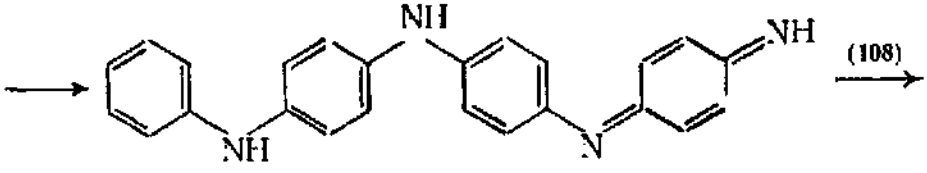
(106)

Для получения Пигмента глубоко-черного разбавленный водный раствор гидрохлорида анилина окисляют бихроматом в присутствии H_2SO_4 и $CuSO_4$ при 25—30 °С. Окисление можно проводить и воздухом, если его вести в присутствии *п*-фенилендиамина (до 15% от массы анилина) и $CuSO_4$ при температуре выше 70 °С и pH около 2.

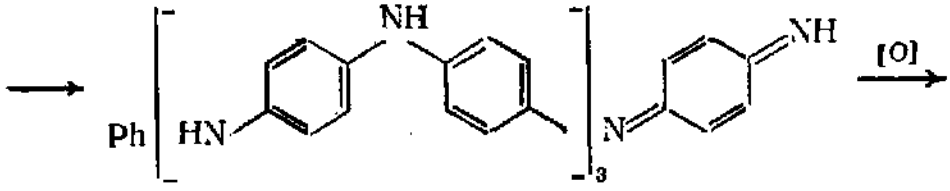
Образование Анилинового черного (Пигмента глубоко-черного) (**113**) проходит через ряд стадий: образование индамина (**107**) из двух молекул анилина, соединение двух молекул (**107**) в четырехъядерный индамин (**108**) и двух молекул (**108**) — в восьмиядерный индамин (**109**) с одним хиноидным ядром (фиолетовый Протоэмеральдин), окисление в последнем еще одного ядра в хиноидное [синий Эмеральдин (**110**)], далее окисление третьего ядра [темно-синий Нигранилин (**111**)] и четвертого [зеленеющий черный Перниграниллин



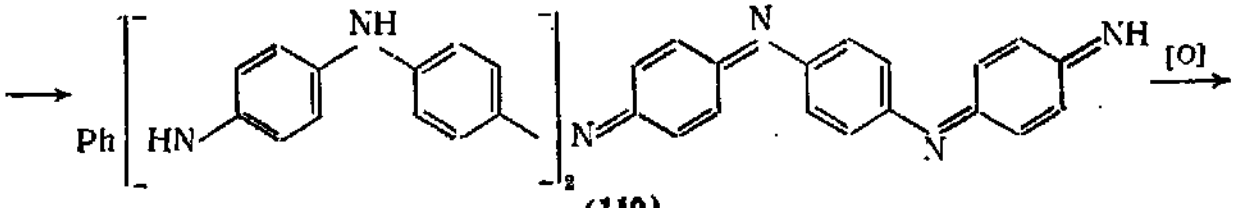
(107)



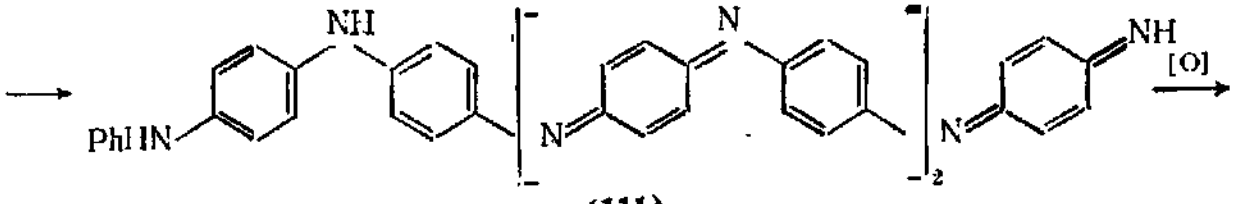
(108)



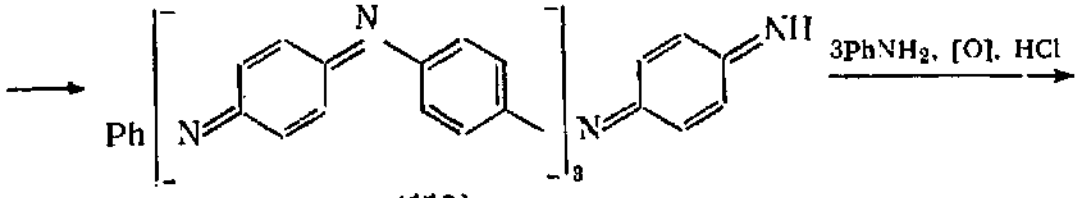
(109)



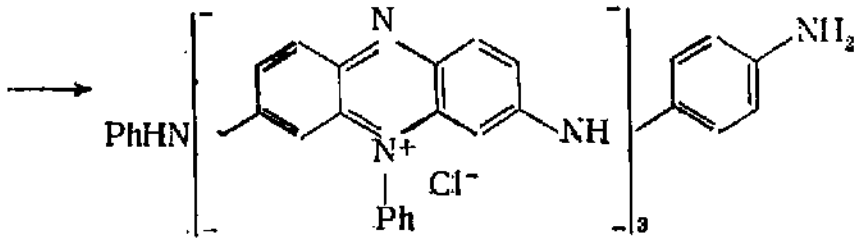
(110)



(111)



(112)



(113)

(112)] и, наконец, присоединение трех молекул анилина с образованием незеленеющего (113), в молекуле которого имеются три остатка N-фенилфеназония.

В зависимости от условий проведения процесса могут получиться и продукты дальнейшего окисления, в которых последнее ядро имеет хиноидное строение, причем место концевой иминогруппы может занять атом кислорода. Все стадии изменения окраски в ходе окисления хорошо прослеживаются, особенно при окислительном крашении тканей.

Анилиновый черный отличается очень глубоким, «сочным» черным цветом, на фоне которого особенно ярко выглядят расцветки другими красителями. Ни один из черных красителей других классов не может сравниться с ним в этом отношении. Окраски отличаются высокой устойчивостью к свету и стирке, но недостаточно устойчивы к глажению; кроме того, в процессе окислительного крашения происходит ослабление волокна. Большим недостатком процесса окислительного крашения является необходимость использования токсичного анилина.

Рыболовные сети, окрашенные Анилиновым черным методом окислительного крашения, устойчивы к гниению.

8.4.6. КРАСИТЕЛИ ДЛЯ МЕХА

Окислением анилина и ряда других ароматических аминов производится окрашивание мехов в различные цвета. Окислительное крашение меха обычно проводят при низких температурах (20—30 °С) действием пероксида водорода в присутствии солей металлов (хрома, железа, меди), являющихся катализаторами окисления, а затем вступающих в комплексообразование с образующимися красителями и обусловливающих возникновение различных оттенков. Амины, применяемые для окислительного крашения меха, называют «красителями для меха», например *п*-фенилендиамин — Черный для меха Д, *о*-аминофенол — Желтый для меха А, *п*-аминофенол — Коричневый для меха А, 1-аминодифениламин — Серый для меха Д и т. д.

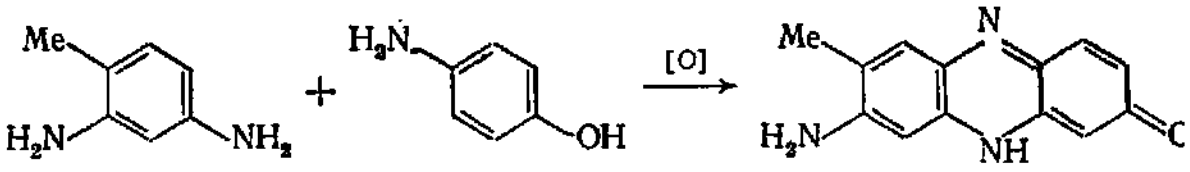
8.4.7. СЕРНИСТЫЕ ДИАЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Осернением диазиновых красителей методом мокрого сернистого плава («сернистая варка») получают сернистые красители красного, коричневого и фиолетового цветов. Предполагают, что при этом сохраняется хромофорная система диазиновых красителей, но возникают дисульфидные и дисульфоксидные группы, соединяющие диазиновые остатки в крупные молекулы нерастворимых красителей. В процессе крашения при восстановлении Na_2S эти крупные молекулы распадаются вследствие разрыва дисульфидных (дисульфоксидных)

связей (образование SH-групп); после крашения SH-групп на волокне снова окисляются, образуя дисульфидные (ди сульфоксидные) связи.

Осернение диазиновых красителей, соответствующих ди ариламиновым, приводит к получению сернистых красителе красного и коричневого цветов. Следует, однако, иметь в ви ду, что красители чисто-красного цвета при этом не образую ся (и вообще отсутствуют среди сернистых красителей).

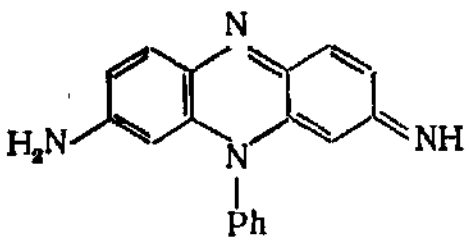
Сернистый коричневый К получают осернением диазин (114), приготовленного из *м*-толуилендиамина и *п*-аминофен ла окислительным способом. Диазин осерняют варкой с поли сульфидом состава Na_2S_4 (4,58 моль на 1 моль диазина) добавкой $CuSO_4$ в течение 10—12 ч при 115—118 °С. Серни стый коричневый К окрашивает хлопок и вискозное волокно красновато-коричневый цвет.



(114)

При осернении того же диазина полисульфидом состав $Na_2S_{5,5}$ (6,8 моль на 1 моль диазина) в течение 20 ч при 115-116 °С образуется краситель Сернистый бордо С.

Осернение диазиновых красителей, соответствующих тр ариламиновым — производным N-фенилфеназония, приводит получению сернистых красителей фиолетового цвета. Напр мер, варкой с полисульфидом состава $Na_2S_{5,15}$ (с добавкой с ли меди) основания Феносафранина (115), образующегося пр обработке содой продукта окисления смеси *п*-фенилендиами с анилином [протекающего по схеме, аналогичной схеме пол чения Сафранина (83) из *п*-толуилендиамина, *о*-толуиди и анилина], получают Сернистый фиолетовый К. В настоящ время этот краситель (как и Сернистый бордо С) не примен ется вследствие недостаточно высокой яркости и устойчивос окрасок.



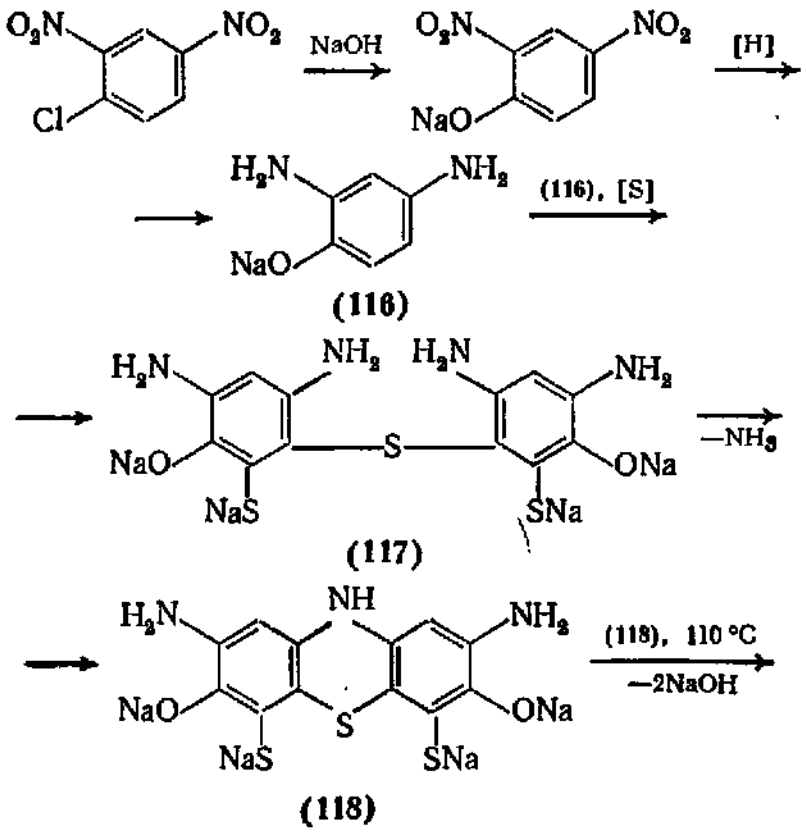
(115)

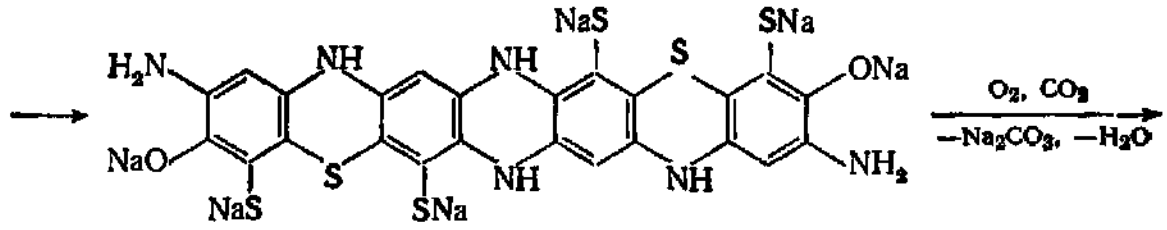
Сложные сернистые красители черного цвета получа осернением методом варки соединений типа 2,4-диаминофен ла. По-видимому, в результате происходящих при этом пр цессов образуются вещества, в молекулах которых имеют тиазиновые, диазиновые, а может быть, и иные гетероцикл

Сернистый черный (120) получают осернением 2,4-диами

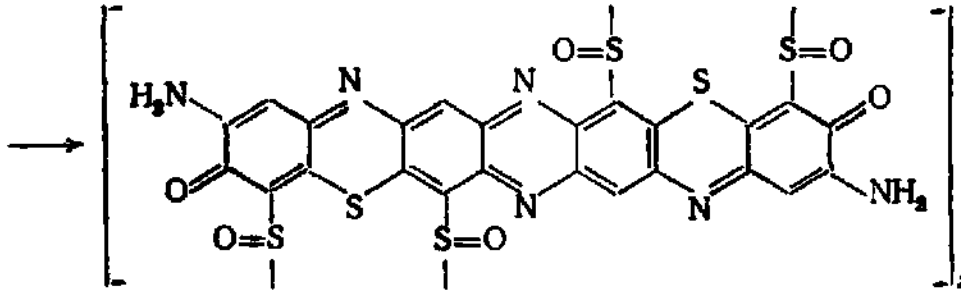
фенола, который образуется путем омыления 2,4-динитрохлорбензола и последующего восстановления продукта омыления. Расплавленный 2,4-динитрохлорбензол обрабатывают раствором NaOH при 97 °С. Образовавшийся раствор 2,4-динитрофеноксида приливают при 85—90 °С к раствору полисульфида $Na_2S_{3,7}$, взятому в избытке. (Раствор полисульфида готовят нагреванием серы с 24%-ным раствором Na_2S при 95—98 °С.) Реакционную массу в течение 7 ч постепенно упаривают до достижения температуры 110 °С. После этого упаривание продолжают до тех пор, пока реакционная масса не достигнет определенной плотности, а краситель — стандартной концентрации и нужного оттенка (около 70 ч). Далее добавляют небольшое количество раствора Na_2S (для предохранения красителя от окисления и повышения его растворимости) и разливают плав в железные барабаны, где он застывает. Таким способом получают Сернистый черный в пасте. Для получения Сернистого черного в порошке (в сухом виде) плав растворяют в воде, содержащей Na_2S, и осаждают краситель продуванием воздуха, после чего осадок отфильтровывают и сушат.

Процесс осернения диаминофеноксида (**116**) изучен недостаточно. Предполагают, что сначала образуется замещенный дифенилсульфид (117), содержащий группы SNa, образовавшиеся в ходе процесса осернения. Из (**117**) с отщеплением NH_3 образуется лейкотиазин (**118**). Далее две молекулы лейкотиазина связываются с отщеплением NaOH, образуя лейкосоединение Сернистого черного (**119**), содержащее два тиазиновых и одно азиновое кольцо. При окислении (**119**) по окончании сернистой варки образуется нерастворимый краситель





(119)



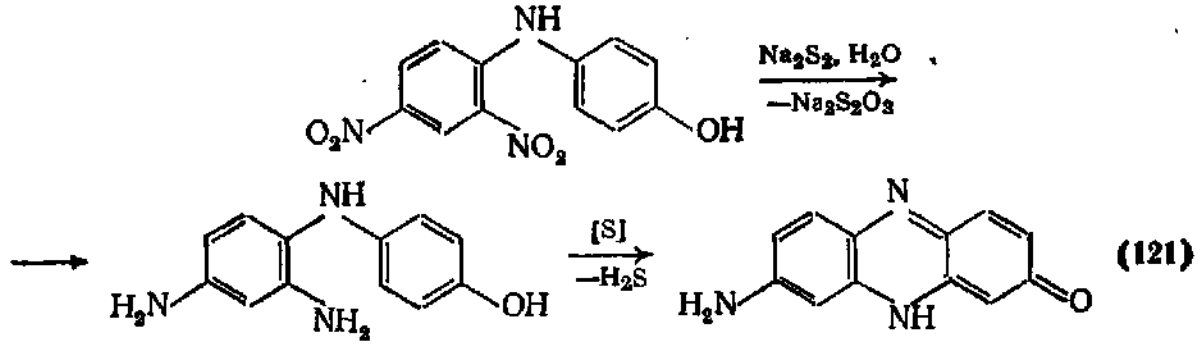
(120)

(120), в сложных молекулах которого отдельные гетероциклические фрагменты связаны дисульфидными (или дисульфоксидными) связями; строение Сернистого черного строго не установлено.

Сернистый черный является самым дешевым и распространенным красителем. Он окрашивает хлопок, лен, вискозное волокно в черный и серый (в зависимости от количества красителя) цвет. Окраски устойчивы ко всем видам воздействия, за исключением мокрого трения и активного хлора. Недостатком Сернистого черного является ослабление окрашенного им волокна при хранении. Установлено, что ослабление вызывается действием сернистой или серной кислот, образующихся в результате окисления красителя на волокне воздухом. Ткани, периодически подвергающиеся стирке, ослабляются в значительно меньшей степени, так как кислоты при стирке вымываются. О получении черного сернистого красителя (69), не ослабляющего волокно, говорилось выше (см. разд. 8.3.2); однако он значительно дороже Сернистого черного.

Некоторые коричневые и красновато-коричневые сернистые красители получают не из самих диазинов, а из соединений, которые могут образовать их в процессе осернения.

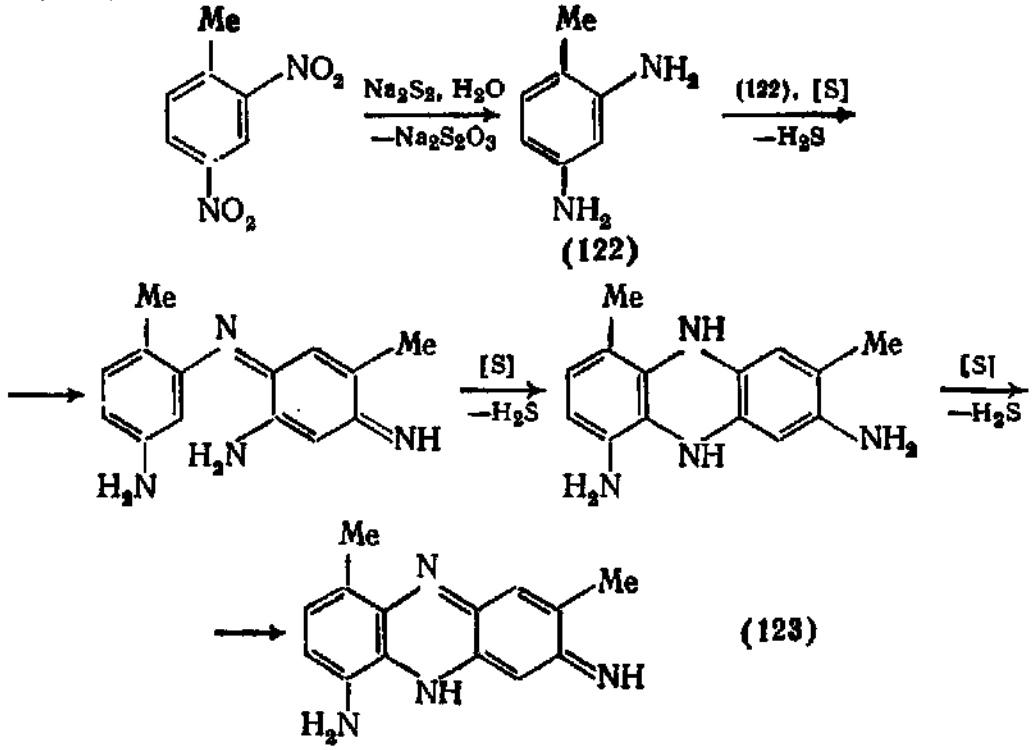
Так, по-видимому, при осернении 4-гидрокси-2′,4′-динитродифениламина в процессе производства Сернистого темно-коричневого Ж первоначально образуется соединение (121),



(121)

аналогичное диазину (114), из которого получают Сернистый коричневый К.

Можно предположить, что образование диазинов является одной из первых стадий осернения и более простых соединений. Так, например, в процессе осернения 2,4-динитротолуола при производстве Сернистого коричневого Ж образуется диазин (123).



Осернение таких соединений требует более жестких условий, чем осернение хинониминовых и заранее приготовленных диазиновых красителей, и обычно осуществляется способом так называемого *сухого сернистого плава* (*«запекания»*).

Способ заключается в нагревании смеси исходных продуктов с полисульфидом натрия или элементной серой при высокой температуре (обычно выше 200 °С, до 250—300 °С) в отсутствие растворителя. При этом либо сразу запекают смесь, в которой отсутствует растворитель (*запекание с серой*), либо предварительно удаляют растворитель (обычно воду) выпариванием (*запекание с полисульфидом*). Процесс запекания осуществляют в обогреваемых чугунных котлах, снабженных мощными мешалками, пригодными для перемешивания густой массы, с приспособлением для подъема и опускания мешалки в ходе процесса. По мере загустевания плава размешивание сначала замедляют, а затем прекращают, поднимая мешалку. По окончании процесса охлажденный плав разрыхляют («распахивают»), медленно опуская работающую мешалку, или выщелачивают водой и в случае необходимости очищают краситель от загрязнений растворением в растворе Na_2S и фильтрованием, после чего осаждают подкислением разбавленной кислотой или окислением продувкой воздуха. Запекание можно проводить также во вращающихся печах.

Для получения Сернистого темно-коричневого Ж растворяют 4-гидрокси-2′,4′-динитродифениламин в 15%-ном растворе NaOH при 70—80 °С, нагревают раствор до 100 °С и выдерживают при этой температуре около 3 ч. Затем при 102—104 °С загружают Na_2S и серу для получения полисульфида состава Na_2S_4, в образовании которого участвует и избыточный NaOH:

$$Na_2S + 3S \longrightarrow Na_2S_4 \qquad 6NaOH + 10S \longrightarrow 2Na_2S_4 + Na_2S_2O_3 + 3H_2O$$

В реакционную смесь вносят также сульфитно-целлюлозный щелок (облегчающий восстановление динитропродукта на первой стадии процесса) и небольшое количество $CuSO_4$. Восстановление продолжается 2—3 ч при 110 °С. После этого реакционную массу «передавливают» в котел для запекания, обогреваемый перегретой водой, медленно повышают температуру до 235—240 °С (со скоростью 7—15 °С в час) и ведут процесс 3,5—4 ч при этой температуре. Реакционная масса упаривается и плав загустевает (размешивание сначала замедляют и под конец прекращают, поднимая мешалку). После охлаждения плав дробят («распахивают») медленно опускаемой работающей мешалкой, после чего краситель окончательно измельчают в мельнице.

Сернистый темно-коричневый Ж применяют для крашения хлопка. Окраски довольно устойчивы к мокрым обработкам, но устойчивость к свету и трению в мокром состоянии низка.

Из того же исходного продукта осернением в иных условиях получают красители Сернистый темно-синий (полисульфид состава $Na_2S_{4,5}$, варка 15 ч при 108—110 °С) и Сернистый синий (полисульфид состава Na_2S_4, варка 2,5—3 ч при 112—115 °С).

Аналогично Сернистому темно-коричневому Ж получают Сернистый коричневый Ж — осернением 2,4-динитротолуола полисульфидом натрия состава Na_2S_8. Первую стадию — восстановление (см. выше) — проводят при 125 °С в жидкой среде, далее реакционную массу упаривают и запекают при 230 °С. После измельчения плава добавляют NaOH, плав растворяют, отделяют от примесей, осаждают краситель H_2SO_4 и продувкой воздуха и высушивают в вакууме. Краситель дает окраски, устойчивые к стирке, но недостаточно светостойкие.

Сернистый коричневый получают осернением смеси 1,5- и 1,8-динитронафталинов в присутствии $CuSO_4$. Первую стадию — восстановление — осуществляют в водном растворе дисульфида Na_2S_2, взятого в большом избытке, в течение 4 ч при 107—109 °С. Затем реакционную массу упаривают вдвое, передавливают в котел для запекания и добавляют раствор $CuSO_4$; температуру в течение 8 ч повышают до 230 °С (масса упаривается и загустевает) и ведут запекание в течение 12—15 ч (до получения нужного оттенка). Краситель применяют для крашения хлопка. Окраски более светостойки, чем у Сернистого коричневого Ж и Сернистого темно-коричневого Ж, и устойчивы к стирке.

8.4.8. ТИОЗОЛИ

Потребность в водорастворимых производных сернистых красителей явилась следствием стремления упростить и усовершенствовать процесс крашения сернистыми красителями, а также появления новой области применения сернистых красителей — окрашивание вискозы в массе.

Из всех способов получения растворимых производных или препаратов сернистых красителей наиболее широко применяются взаимодействие с монохлоруксусной кислотой и обработка бисульфитом или сульфитом натрия. Полученные растворимые производные выпускаются под названием *тиозоли*; цвет окрасок тиозолями часто отличается от цвета, полученного при обычном крашении исходным сернистым красителем, что свидетельствует о существенных изменениях в химическом строении красителя.

При взаимодействии с монохлоруксусной кислотой в молекуле появляются остатки тиогликолевой кислоты $—SCH_2COOH$, которые и обусловливают растворимость красителя. Таким способом получают Тиозоль бордо (из Сернистого бордо С), Тиозоль синий К (из Сернистого синего 3) и др.

Например, для получения Тиозоля синего К используют лейкосоединение исходного Сернистого синего 3. Для выделения лейкосоединения реакционную массу после осернения индоанилина из *п*-нитрозофенола и *о*-толуидина методом варки подкисляют H_2SO_4 и удаляют «сверхдисульфидную» серу взаимодействием с $NaHSO_3$. Затем лейкосоединение обрабатывают монохлорацетатом натрия при 60—65 °С, нейтрализуя выделяющийся HCl с помощью NaOH.

При взаимодействии сернистых красителей или их лейкосоединений с бисульфитом или сульфитом натрия или их смесями при нагревании образуются растворимые соединения типа бисульфитных производных хинонов. Так, взаимодействием Сернистого черного с Na_2SO_3 и $NaHSO_3$ получают Тиозоль черный Бс, взаимодействием Сернистого чисто-голубого К с Na_2SO_3 — Тиозоль голубой Бс, Сернистого темно-синего с $NaHSO_3$ — Тиозоль синий Бс, Сернистого темно-коричневого Ж с $NaHSO_3$ — Тиозоль коричневый Бс и т. д.

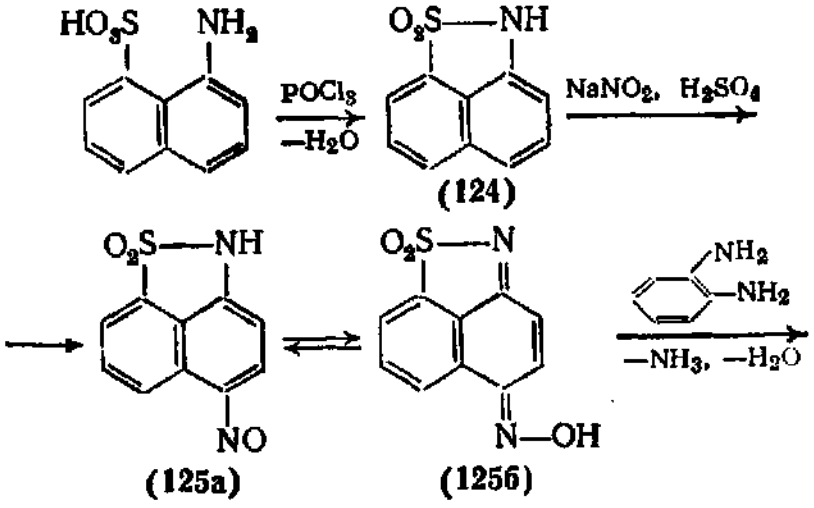
Например, для получения Тиозоля синего Бс исходный Сернистый темно-синий в виде 50%-ной пасты замешивают с кристаллическим Na_2SO_3, высушивают на вальце-ленточной сушилке (температура вальцевой части 100—105 °С) током горячего воздуха с температурой 100—105 °С («окислительная сушка»), затем нагреванием с водой при 70—85 °С переводят в суспензию и окисляют воздухом при 95 °С. Далее приливают раствор $NaHSO_3$ и нагревают при 100 °С, поддерживая pH 6,5 добавлением NaOH. После перехода всего красителя в раствор его концентрируют упариванием в вакууме при 75—85 °С.

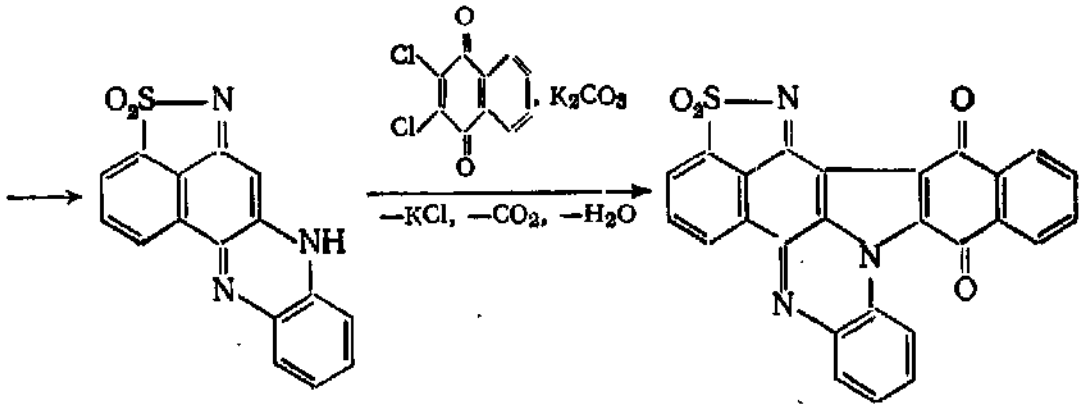
Значительно реже в производстве тиозолей применяется сульфирование сернистых красителей серной кислотой, в результате которого в молекуле появляются сульфогруппы, придающие растворимость в воде. Красители при этом приобретают свойства прямых красителей, чему способствуют значительные размеры и плоскостность молекул сернистых красителей. Сульфированием, например, Сернистого ярко-зеленого Ж получают Тиозоль ярко-зеленый Ж.

8.4.9. КУБОВЫЕ ДИАЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

В молекулы диазиновых красителей можно ввести группировки, сообщающие им способность восстанавливаться под действием дитионита натрия. Получающиеся при восстановлении лейкосоединения обладают сродством к целлюлозным волокнам и легко окисляются (например, кислородом воздуха) с образованием исходного красителя. Такие красители могут применяться в качестве кубовых. Подобные свойства азинам придает, в частности, остаток нафтохинона.

Исходным продуктом для синтеза Кубового желтого 3Х (**127**) является так называемый нафтсультамфеназин (**126**). Нагреванием перикислоты в нитробензоле с $POCl_3$ в присутствии NaCl в течение 12 ч при 138—140 °С ее превращают в 1,8-нафталинсультам [«нафтсультам»; (**124**)], который затем нитрозируют, приливая H_2SO_4 под слой смеси его водной суспензии с $NaNO_2$ при 33—35 °С. Нагреванием образовавшегося нитрозопроизводного (**125**), реагирующего в хиноноксимной форме (**125б**), с водным раствором *о*-фенилендиамина в присутствии соды в течение 6 ч при 88—92 °С получают нафтсультамфеназин (**126**), высушивают его в вакууме при 60—70 °С и нагревают с 2,3-дихлор-1,4-нафтохиноном в нитробензоле в присутствии поташа при 165—170 °С в течение 16 ч. Затем реакционную массу медленно охлаждают до 35 °С, выделяют краситель (**127**) отгонкой нитробензола с водяным паром и очищают от примесей хлорированием в водно-щелочной среде при 85—90 °С.





(126) (127)

Кубовый желтый 3Х восстанавливается в лейкосоединение в аммиачно-щелочной среде и может применяться для крашения не только хлопка, но и шерсти. Окраски очень устойчивы к свету и другим воздействиям.

8.5. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ АРИЛАМИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Производство ариламиновых красителей связано с использованием и получением ряда взрывоопасных (ди- и полинитросоединения), токсичных (нитросоединения, амины, сероводород, основные красители, не содержащие сульфогрупп), канцерогенных (например, аминоазотолуол) веществ.

При работе с полинитросоединениями необходимо предотвращать возможность ударов, попадания посторонних веществ, перегрева и накопления нитросоединений на полах и стенах рабочих помещений. При проведении реакций с ароматическими аминами и нитросоединениями при высоких температурах (сернистые, индулиновые и нигрозиновые плавки, проведение реакций в среде нитробензола и т. п.) должна быть исключена возможность попадания паров этих веществ в атмосферу помещений.

В производстве сернистых красителей особое внимание следует уделять контролю за содержанием в атмосфере помещений сероводорода, который не только чрезвычайно ядовит (причем человек быстро утрачивает способность чувствовать запах сероводорода вследствие паралича окончаний обонятельного нерва), но и образует с воздухом взрывчатые смеси. Все аппараты, где возможно образование H_2S, должны быть подключены к вытяжной вентиляции, а вентиляционные трубопроводы подведены к скрубберам с раствором NaOH, чтобы исключить выбрасывание H_2S в атмосферу.

Опасность представляет и продукт взаимодействия H_2S с железом, так называемое пирофорное железо, которое при действии кислорода воздуха окисляется; вследствие экзотермичности этой реакции она может привести к пожару или взрыву.

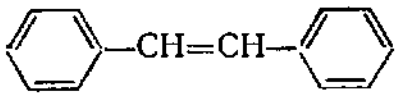
Глава 9

АЗОМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

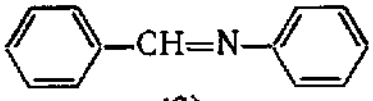
Хромофорная система азометиновых красителей характеризуется наличием цепочки сопряженных двойных связей, в которую в качестве одного или нескольких звеньев входят азометиновые группы: R—CH=N—R′.

Если оба участка сопряженной системы R и R′, связанные азометиновой группой, являются ароматическими кольцами, то данную хромофорную систему можно рассматривать как дальнейшее усложнение хромофорных систем арилметановых красителей, у которых связь между ароматическими кольцами осуществляется одним центральным атомом углерода, и ариламиновых, у которых такая связь осуществляется одним центральным атомом азота.

Включение в открытый участок сопряженной цепочки атома азота, обладающего неподеленной парой электронов, приводит к значительному сдвигу максимума поглощения в длинноволновую область спектра по сравнению с аналогичными соединениями, сопряженная система которых построена лишь из атомов углерода. Это видно, например, из сравнения стильбена [(1); $\lambda_{макс}$ 295 нм] и бензилиденанилина (бензальанилина) [(2); $\lambda_{макс}$ 330 нм].



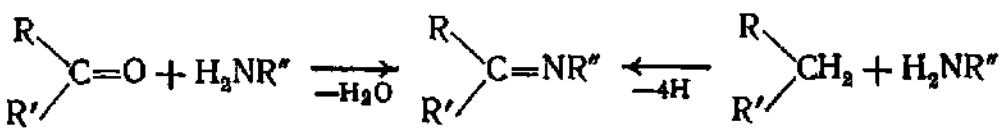
(1)



(2)

Азометиновые красители немногочисленны и находят применение для крашения ацетатного и синтетических волокон и в цветной фотографии.

Основными способами получения азометиновых красителей (3) являются взаимодействие альдегидов и других карбонильных соединений (кетонов, хинонов, соединений типа фталимида — изоиндолиндиона и т. п.) с первичными аминами, протекающее в случае альдегидов очень легко, часто без нагревания или при кратковременном нагревании, обычно без участия водоотнимающих средств, а в случае менее активных карбонильных соединений при нагревании в среде растворителей при температурах до 100—250 °С, часто в присутствии водоотнимающих средств (безводного $ZnCl_2$ и т. п.), а также окисление смеси первичных аминов с соединениями, содержащими активную метиленовую группу.



(3)

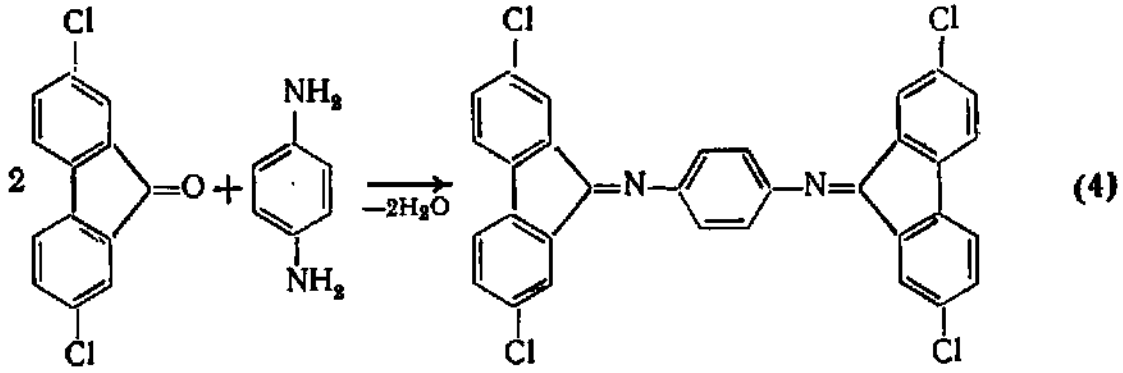
Первый способ используется в производстве азометиновых красителей и пигментов, второй — в цветной фотографии при образовании азометиновых красителей в процессе цветного проявления.

9.1. АЗОМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ И ПИГМЕНТЫ

Азометиновая группировка обычно легко расщепляется под действием разбавленных кислот, особенно при нагревании. Поэтому практическое значение для окрашивания текстильных материалов приобрели лишь те немногие азометиновые красители, которые достаточно устойчивы в условиях крашения.

В то же время многие нерастворимые азометиновые красители могут применяться в качестве пигментов для крашения в массе синтетических полимерных материалов — полиэфиров, полиамидов, полиолефинов и т. п., для окрашивания лаков, изготовления типографских красок, паст для шариковых ручек и т. д.

Так, при взаимодействии 2,7-дихлорфлуоренона (2 моль) с *п*-фенилендиамином (1 моль) в присутствии безводного $ZnCl_2$ в *о*-дихлорбензоле при 170—180 °С образуется ярко-оранжевый бисазометиновый пигмент (4).

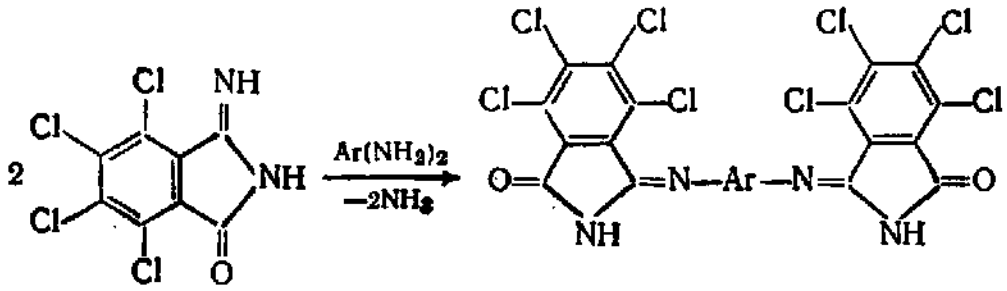


(4)

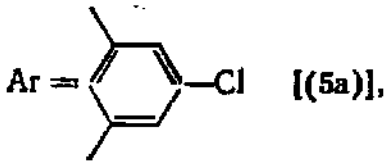
Вместо *п*-фенилендиамина можно применять другие диамины и полиамины, например меламин; в таких случаях образуются красители с тремя и более азометиновыми группами.

При нагревании 3-имино-4,5,6,7-тетрахлоризоиндолинона-1 с 3,5-диаминохлорбензолом, 4,4′-диаминодифенилсульфидом или 4,4′-диаминодифениламином в уксусной кислоте или с их солями (сульфатами, гидрохлоридами) в *о*-дихлорбензоле, толуоле или нитробензоле при 100—250 °С (в зависимости от исходных веществ) образуются бисазометиновые пигменты (5а)—(5в) соответственно зеленовато-желтого, красного или фиолетового цвета.

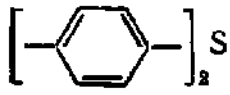
Для повышения химической устойчивости азометиновых красителей в их молекулы в *орто*-положения к азометиновой группе вводят заместители, обусловливающие способность образовывать внутрикомплексные соединения с металлами.



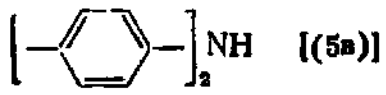
(5а)—(5в)



[(5а)],



[(5б)],



[(5в)]

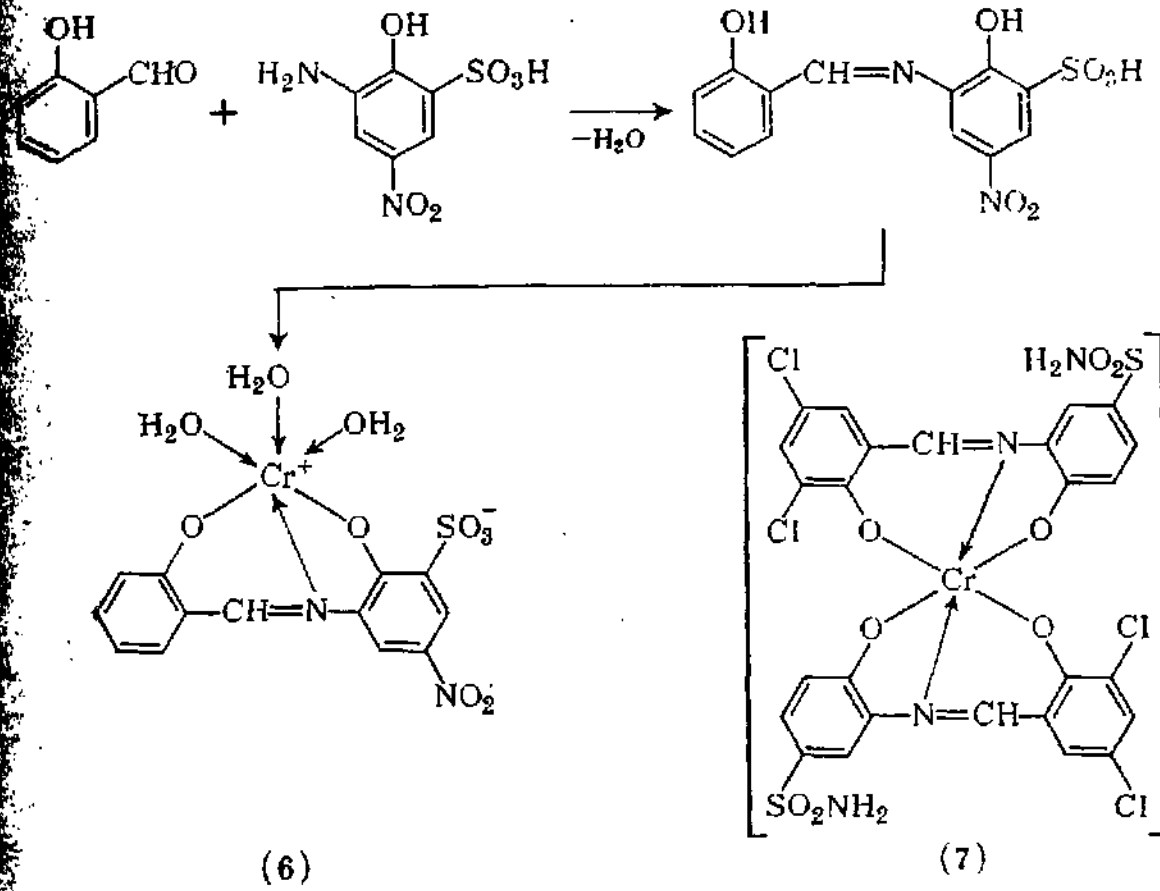
В комплексообразовании участвует атом азота азометиновой группы, и это стабилизирует азометиновую группу, делает ее устойчивой к гидролизу. Подбирая соответствующие компоненты можно получить растворимые комплексы, пригодные к использованию в качестве металлсодержащих красителей. Некоторые из них пригодны и для окрашивания природных волокон (шерсти и шелка).

В качестве металла-комплексообразователя обычно применяют хром, реже медь и кобальт. Участвующий в комплексообразовании с красителями катион Cr^{3+} (координационное число шесть) может образовывать комплексы катионного типа, например $[Cr(H_2O)_6]^{3+}\ Cl_3^-$, $[Cr(OH)(H_2O)_5]^{2+}\ Cl_2^-$, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+\ Cl^-$, нейтральные, например $[Cr(OH)_3(H_2O)_3]$, $[Cr(H_2O)_3Cl_3]$, и анионного типа, например $[Cr(NH_3)_2\cdot(RSO_3)_4]^-\ Na^+$, $[Cr(H_2O)Cl_5]^{2-}\ Na_2^+$, $[CrF_6]^{3-}\ K_3^+$.

Получение внутрикомплексного соединения красителя с хромом (*металлизацию*, в данном случае *хромирование*) осуществляют взаимодействием красителя с солями Cr^{3+} в кислой среде при нагревании. Операцию проводят в эмалированном аппарате во избежание комплексообразования с железом, что ухудшает оттенок красителя.

Цапон прочно-желтый Г (6) получают нагреванием 3-амино-2-гидрокси-5-нитробензолсульфокислоты с салициловым альдегидом в течение нескольких минут и последующей металлизацией красителя нагреванием с $Cr_2(SO_4)_3$ в присутствии H_2SO_4. При этом образуется нейтральный комплекс состава 1 : 1 (один атом металла на одну молекулу красителя), так как оставшийся положительный заряд внутримолекулярно компенсируется зарядом сульфогруппы. Краситель нерастворим в воде и применяется в качестве дисперсного.

Аналогичным образом из 3-амино-4-гидроксибензолсульфонамида и 2-гидрокси-3,5-дихлорбензальдегида получают

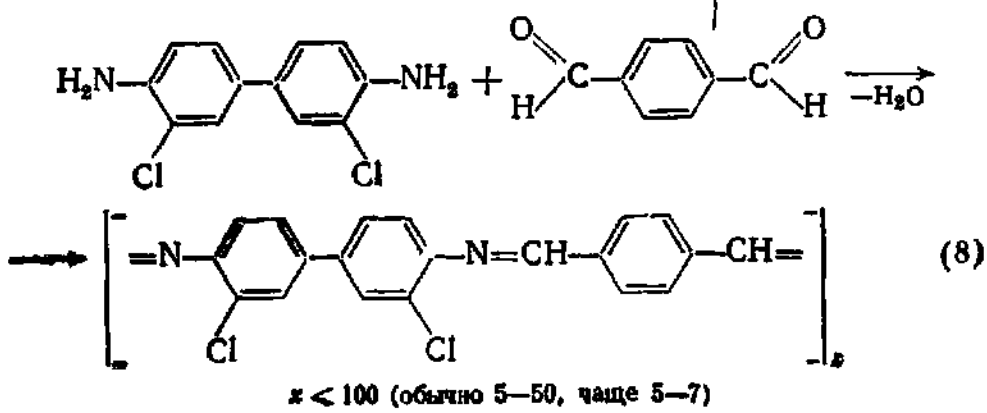


(6) (7)

Перлон прочно-желтый РС (7). После хромирования образуется анионный комплекс состава 1 : 2 (один атом хрома на две молекулы красителя). Краситель окрашивает белковые и синтетические полиамидные волокна из нейтральной ванны.

Комплексы некоторых азометиновых красителей обладают очень высокой светостойкостью.

Применяя диальдегиды и диамины, можно получить полиазометиновые красители-полимеры. Например, при взаимодействии 3,3′-дихлорбензидина с терефталевым альдегидом в *п*-ксилоле при кипении реакционной массы с отгонкой выделяющейся воды в виде азеотропной смеси с ксилолом образуется желтый полимерный пигмент (8), который отфильтровывают, промывают горячим *п*-ксилолом и сушат в вакууме. Пигмент выдерживает нагревание на воздухе до 350 °С, в инертном газе выше 400 °С. Он окрашивает термопласты в интенсивный лимонно-желтый цвет.

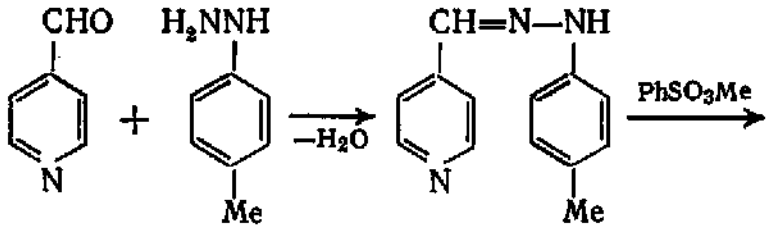


(8)

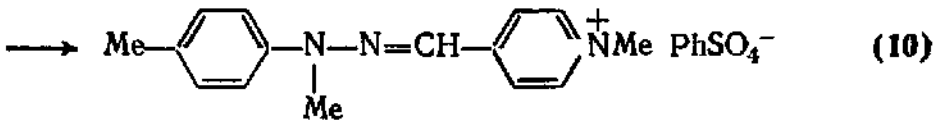
$x < 100$ (обычно 5—50, чаще 5—7)

К азометиновым красителям близки по способу получения и свойствам гидразоны, образующиеся при взаимодействии ароматических и гетероароматических альдегидов с арилгидразинами. При наличии в их молекулах атомов, способных переходить в ониевое состояние, их можно алкилированием превратить в соли четвертичных оснований, обладающие свойствами катионных красителей.

Например, реакцией 4-формилпиридина с *п*-толилгидразином в водной среде при 20—25 °С, поддерживая pH 7—9 добавлением 5%-ного раствора NaOH, получают гидразон (**9**). Метилированием (**9**) метиловым эфиром бензолсульфокислоты получают краситель (**10**), который окрашивает полиакрилонитрил в желтый цвет.



(**9**)



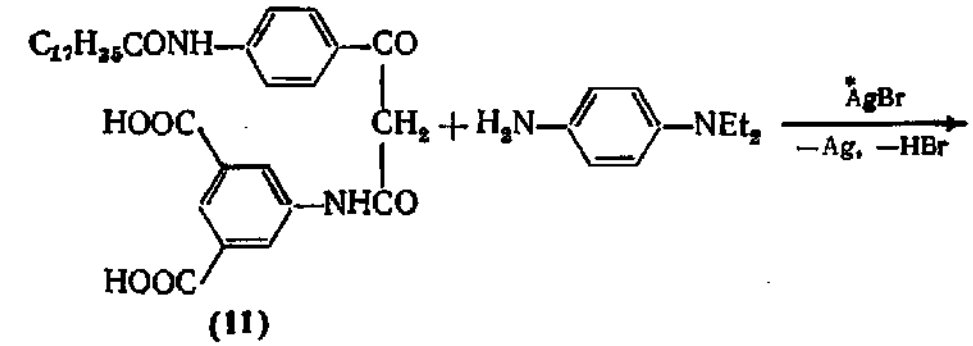
(**10**)

9.2. АЗОМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ В ЦВЕТНОЙ ФОТОГРАФИИ

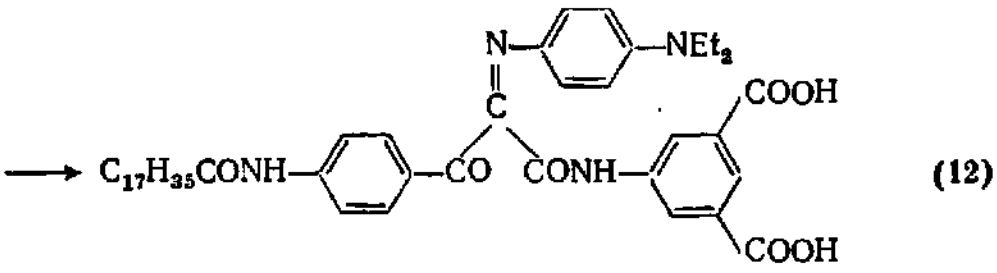
Очень важной областью применения азометиновых красителей является цветная фотография, где с их помощью воспроизводятся желтый и пурпурный цвета и те цвета, в которые желтый и пурпурный входят в качестве составляющих (оранжевые, красные, зеленые и др.). С этой целью в соответствующие слои желатиновой фотоэмульсии кино(фото)пленки вводят соединения, которые при совместном окислении (действием засвеченного, т. е. активированного световой энергией бромида серебра) с «цветным» проявителем образуют желтый или пурпурный азометиновый краситель. Поскольку «цветной» проявитель является первичным амином, «цветные» компоненты должны быть соединениями с активными метиленовыми группами.

В качестве «желтых» компонентов используют арилиды бензоилуксусной кислоты, содержащие группы, которые способствуют растворимости (карбоксильные, сульфогруппы) и препятствующие диффузии (длинные алкильные остатки).

Например, при цветном проявлении одного из «желтых» компонентов — 3,5-дикарбоксианилида *п*-(стеароиламино)бензоилуксусной кислоты (**11**) («цветной» проявитель — *п*-аминодиэтиланилин) образуется желтый азометиновый краситель (**12**).



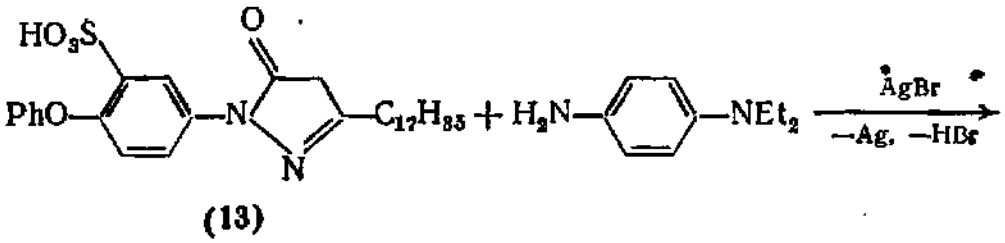
(11)



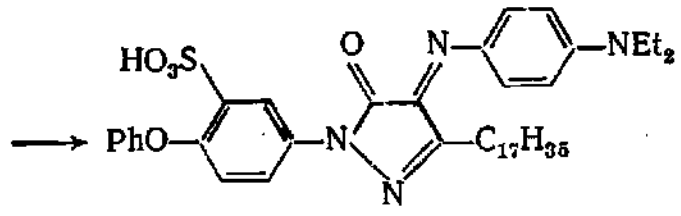
(12)

В качестве «пурпурных» компонентов используют производные пиразолона и ω-цианоацетофенона, которые также содержат группы, обусловливающие растворимость и препятствующие диффузии.

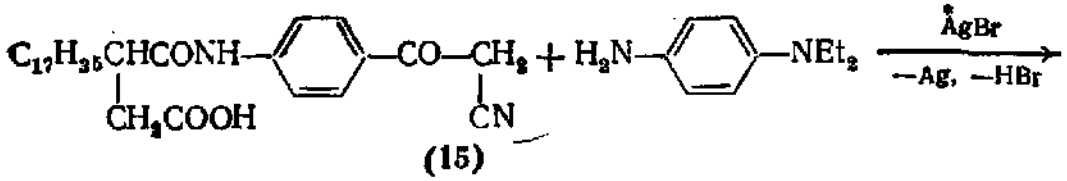
Так, пурпурный азометиновый краситель (14) образуется при цветном проявлении 3-гептадецил-1-(3-сульфо-4-феноксифенил)пиразолона-5 (13), а пурпурный азометиновый краситель (16) — при цветном проявлении *n*-(2-карбоксиметилнонадеканоиламино)-ω-цианоацетофенона (15).



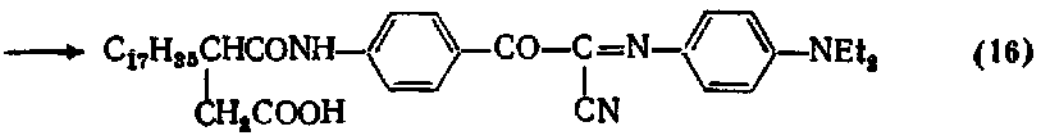
(13)



(14)



(15)



(16)

9.3. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

В дополнение к тому, что говорилось в предыдущих главах, следует отметить особую опасность арилгидразинов, поражающих нервную систему и кровь. Поэтому необходимо особо тщательно следить за тем, чтобы гидразины не попадали на кожу и в дыхательные пути.

Глава 10

АЗОКРАСИТЕЛИ

Хромофорная система азокрасителей характеризуется наличием цепочки сопряженных двойных связей, в которую входят одна или несколько азогрупп:

$$R—N=N—R'—N=N—R''—\cdots$$

Включение в сопряженную систему азогруппы, содержащей два атома азота с неподеленными парами электронов, приводит к очень сильному углублению цвета, что видно из сравнения максимумов поглощения стильбена [(1); 295 нм], бензилиденанилина [(2); 330 нм] и азобензола [(3); 440 нм, желтый].

PhCH=CHPh (1) PhCH=NPh (2) PhN=NPh (3)

По числу представителей азокрасители стоят на первом месте среди всех классов красителей, на их долю приходится более половины известных и выпускаемых марок красителей. Азокрасители составляют около четверти всей продукции промышленности синтетических красящих веществ.

Азокрасители обычно получают путем последовательного применения двух химических реакций: *диазотирования* и *азосочетания* (сочетания). В отдельных случаях при получении азокрасителей используют реакции окисления аминосоединений, восстановления нитро- и нитрозосоединений, взаимодействия нитро- и нитрозосоединений с аминами, реакции гидразинов с хинонами, совместного окисления гидразинов или гидразонов с ароматическими соединениями.

10.1. ДИАЗОТИРОВАНИЕ

Диазотированием называют взаимодействие первичных аминов с азотистой кислотой в присутствии сильной минеральной кислоты, приводящее к образованию солей диазония (уравнение 1). Обычно используют не саму азотистую кислоту, а ее натриевую соль, поэтому в реакцию вводят дополни-

гельное количество сильной минеральной кислоты для получения азотистой кислоты из ее соли (уравнение 2).

$$ArNH_2 + HNO_2 + HX \longrightarrow ArN_2X + 2H_2O \quad (1)$$

$$ArNH_2 + NaNO_2 + 2HX \longrightarrow ArN_2X + 2H_2O + NaX \quad (2)$$

Диазотирование является реакцией электрофильного замещения у атома азота первичной аминогруппы. Амин вступает в реакцию в свободном (неионизированном) состоянии, а так как диазотирование проводится в кислой среде (pH≤3), то концентрация реакционноспособной формы амина определяется равновесием (3).

$$ArNH_2 + H_3O^+ \rightleftharpoons Ar\overset{+}{N}H_3 + H_2O \quad (3)$$

Для каждого амина имеется оптимальное значение pH, при котором диазотирование протекает наилучшим образом. В общем случае можно сказать, что чем меньше основность амина, тем более кислой должна быть среда при диазотировании. Высокоосновные амины диазотируют при pH 1—3, слабоосновные — при pH<1.

Атакующими электрофильными агентами при диазотировании в водной среде могут быть азотистая кислота и продукты ее взаимодействия с различными частицами, присутствующими в реакционной среде (уравнения 4—6). При диазотировании в концентрированной серной кислоте диазотирующим агентом является нитрозоний-катион (нитрозил-катион) O=N+ (уравнение 7).

$$ON—OH + H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + ON—\overset{+}{O}H_2 \quad (4)$$

нитрозацидий-катион

$$ON—\overset{+}{O}H_2 + NO_2^- \rightleftharpoons H_2O + ON—NO_2 \quad (5)$$

азотистый ангидрид

$$ON—\overset{+}{O}H_2 + X^- \rightleftharpoons H_2O + ON—X \quad (6)$$

нитрозил-галогенид

X = Cl или Br

$$ON—OH + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons ON^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^- \quad (7)$$

По электрофильной активности диазотирующие агенты располагаются в ряд: $ON^+ > ON—{}^+OH_2 > ON—Cl > ON—Br > ON—NO_2 > ON—OH$.

Наиболее энергичный диазотирующий агент — нитрозоний-катион O=N+, атом азота которого имеет незаполненную электронную оболочку и несет полный (эффективный) положительный заряд, существует лишь в среде концентрированной серной кислоты и в водной среде в реакции диазотирования не участвует.

Остальные члены ряда в принципе могут участвовать в реакциях диазотирования в водной среде. Однако вероятность этого различна. Так, поскольку протонирование по уравнению (4) протекает чрезвычайно легко, практически можно считать, что свободная азотистая кислота в реакции диазотирования не принимает участия. Далее необходимо учитывать, что взаимодействие нитрозацидий-катиона с ароматическими аминами (т. е. собственно диазотирование) протекает значительно медленнее, чем его взаимодействие с нитрит-, бромид- и хлорид-анионами (уравнения 5,6). Так, например, реакция с *о*-хлоранилином идет в 7 раз медленнее, чем с нитрит-анионом, и в 8 раз медленнее, чем с бромид-анионом. Поэтому практически нитрозацидий-катион принимает непосредственное участие в диазотировании лишь в тех случаях, когда скорости его взаимодействия с ароматическим амином и другими частицами, присутствующими в реакционной среде, соизмеримы.

Таким образом, практически при диазотировании в водной среде N_2O_3 всегда является одним из диазотирующих агентов, а при диазотировании в присутствии таких сильных кислот, как хлорная кислота $HClO_4$, анион которой не способен образовывать ковалентную связь с нитрогруппой, — единственным. Кроме него в реакции принимают участие нитрозацидий-катион (при диазотировании в присутствии серной кислоты), нитрозилхлорид (при диазотировании в присутствии хлороводородной кислоты) и нитрозилбромид (при диазотировании в присутствии бромоводородной кислоты). Доля участия того или иного агента диазотирования определяется природой диазотируемого амина и условиями проведения реакции (pH среды, температура, концентрация и т. п.).

Диазотирование в водной среде может быть описано следующими кинетическими уравнениями: диазотирование в присутствии хлорной кислоты — уравнением (8), в присутствии серной кислоты — уравнением (9), в присутствии хлоро- или бромоводородной кислоты (X=Cl или Br) — уравнением (10).

$$\frac{d[ArN_2^+]}{dt} = k[ArNH_2][HNO_2]^2 \qquad (8)$$

$$\frac{d[ArN_2^+]}{dt} = k[ArNH_2][HNO_2]^2 + k'[ArNH_2][HNO_2][H^+] \qquad (9)$$

$$\frac{d[ArN_2^+]}{dt} = k[ArNH_2][HNO_2]^2 + k'[ArNH_2][HNO_2][H^+][X^-] \qquad (10)$$

При диазотировании в присутствии серной кислоты вторым слагаемым в уравнении (9), описывающим участие в реакции нитрозацидий-катиона, обычно можно пренебречь. Однако в некоторых случаях, определяемых основностью амина и pH среды (например, при диазотировании *о*-хлоранилина при pH 1,69), участие нитрозацидий-катиона становится заметным.

При диазотировании в присутствии хлоро- или бромоводородной кислот второе слагаемое в уравнении (10), характеризующее участие в реакции нитрозилгалогенидов, значительно больше в случае бромоводородной кислоты, хотя по активности нитрозилбромид уступает нитрозилхлориду. Это объясняется тем, что константа равновесия реакции образования нитрозилбромида приблизительно в 300 раз больше константы равновесия реакции образования нитрозилхлорида и доля участия в реакции нитрозилбромида становится выше; поэтому введение в реакционную массу солей бромоводородной кислоты, например KBr, всегда резко ускоряет диазотирование.

Приведенные уравнения справедливы для реакций, осуществляемых при концентрации кислот не менее 0,05 н. При диазотировании в растворах кислот низкой концентрации (<0,002 н.) скорость реакции не зависит от концентрации амина, и реакция описывается кинетическим уравнением (11).

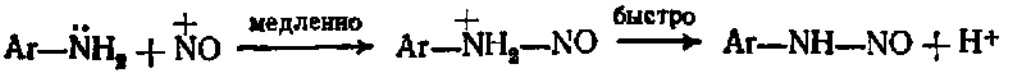
$$\frac{d[ArN_2^+]}{dt} = k\,[HNO_2]^3 \qquad (11)$$

В зоне промежуточных концентраций (0,002—0,05 н.) наблюдается переход от реакции второго порядка, описываемой уравнением (11), к реакциям более высокого порядка, описываемым уравнениями (8)—(10).

Первой (медленной) стадией диазотирования в водной среде является присоединение атакующей электрофильной частицы ON—Z (Z=$^+OH_2$, NO_2, Cl, Br) к атому азота аминогруппы за счет его неподеленной пары электронов. Последующими (быстрыми) стадиями являются отщепление частицы Z с образованием ионизированного (протонированного) N-нитрозамина (4) и переход последнего с потерей протона в нейтральный N-нитрозамин (5).



При диазотировании в концентрированной серной кислоте, где атакующим электрофильным агентом является нитрозоний-катион, число стадий реакции сокращается (уравнение 12).



(12)

Образующийся N-нитрозамин претерпевает прототропную перегруппировку в диазогидрат (6), который при действии гидроксоний-катиона превращается в диазоний-катион.

$$Ar—NH—N=O \longrightarrow Ar—N=N—OH \xrightarrow[-2H_2O]{H_3O^+} Ar—N_2^+$$

(6)

Так как лимитирующей стадией реакции диазотирования является первая, т. е. присоединение диазотирующего агента к азоту аминогруппы, то выбор диазотирующего агента определяется основностью амина. Амины высокой и средней основности (анилин, его гомологи и их мононитросоединения и сульфокислоты, нафтиламины и аминонафтолы и их сульфокислоты, аминопроизводные бифенила и дифениламина и др.) диазотируют в водной среде. Слабоосновные амины (ди- и тринитроанилины, нитродихлоранилин, аминоантрахиноны и др.), отличающиеся пониженной электронной плотностью на атоме азота аминогруппы и практически не реагирующие с малоактивными диазотирующими агентами, диазотируют в концентрированной серной кислоте, которая к тому же является хорошим растворителем для этих труднорастворимых аминов.

При диазотировании в водной среде существенное значение имеет растворимость диазотируемых аминов и их солей, а в случае малой растворимости — способность образовывать тонкодисперсные суспензии. Обычно амины и соли аминов, растворимые в воде или растворяющиеся при нагревании и выпадающие при охлаждении в тонкодисперсном состоянии, диазотируются быстро. Этими данными определяется выбор кислоты, применяемой при диазотировании в водной среде, и порядок подготовки амина к проведению реакции.

Анилин и его гомологи, анизидины, хлоранилины, анилинкарбоновые кислоты хорошо растворяются в разбавленных серной и хлороводородной кислотах и диазотируются быстро (анилин — при достаточно высокой концентрации в растворе). Нитропроизводные анилина и его гомологов растворяются в водных растворах кислот при нагревании и при охлаждении выпадают в виде легко диазотируемых осадков. Хорошо диазотируются также тонко размолотые нитрозамещенные. Поэтому все перечисленные выше соединения можно диазотировать в присутствии как серной, так и хлороводородной кислоты. Например, к раствору 1 моль соли анилина ($PhNH_3^+ Cl^-$) в воде добавляют 0,7 моль H_2SO_4 и лед в таком количестве, чтобы после охлаждения до 0 °С часть льда оставалась нерастаявшей. Затем в течение 5—10 мин приливают 25%-ный раствор $NaNO_2$ (1 моль), поддерживая температуру 0—2 °С, и перемешивают реакционную массу еще 30 мин. Для диазотирования *о*-нитроанилина 1 моль амина в тонко измельченном

виде вносят в раствор 3 моль HCl и быстро приливают 30%-ный раствор $NaNO_2$ (1 моль) при температуре не выше 20 °С; реакция заканчивается в течение 20—30 мин.

Аминопроизводные бифенила (например, бензидин) и нафтиламины хорошо растворяются при нагревании в разбавленной хлороводородной кислоте и при охлаждении дают легко диазотирующиеся осадки гидрохлоридов. Сульфаты этих аминов в воде нерастворимы и диазотируются медленно. Например, при диазотировании сульфата бензидина 1 моль амина размешивают с водой, приливают хлороводородную кислоту (2,5 моль), охлаждают до 10—12 °С и медленно (в течение 1—2 ч) приливают 30%-ный раствор $NaNO_2$ (2 моль) при 15—18 °С, после чего перемешивают реакционную массу еще 1—2 ч.

Сульфокислоты аминов бензольного ряда, нафтиламинов и аминонафтолов обычно плохо растворимы в воде, но образуют хорошо растворимые натриевые и аммониевые соли. При подкислении растворов этих солей серной или хлороводородной кислотой выпадают свободные сульфокислоты в легко диазотируемом состоянии. Так, для диазотирования сульфаниловой кислоты 1 моль натриевой соли кислоты растворяют в воде, охлаждают до 5 °С и приливают 1,1 моль H_2SO_4; к образовавшейся суспензии при 15—20 °С приливают 25%-ный раствор $NaNO_2$ (1 моль) и перемешивают 30 мин.

Во всех перечисленных случаях применяют так называемый *прямой порядок диазотирования:* приливают раствор $NaNO_2$ к кислому раствору или суспензии амина. В случае особенно плохо растворимых аминосульфокислот применяют так называемый *обратный порядок диазотирования:* смесь растворов $NaNO_2$ и натриевой (или аммониевой) соли сульфокислоты приливают к серной или хлороводородной кислоте; выделившаяся свободная сульфокислота сейчас же вступает в реакцию диазотирования, не успевая выпасть в осадок. Так диазотируют, например, аминогруппу в дисазокрасителе из 8-аминонафталин-1,5-дисульфокислоты (амино-Ц-кислота), α-нафтиламина и 8-аминонафталин-2-сульфокислоты: 1 моль красителя размешивают с водой, добавляют раствор 1 моль $NaNO_2$ и приливают смесь к раствору 2,5 моль хлороводородной кислоты со льдом, поддерживая температуру не выше 5 °С, после чего размешивают реакционную массу еще 2 ч.

Выбор дальнейших условий диазотирования определяется устойчивостью и реакционной способностью образующихся диазосоединений и их отношением к непрореагировавшему исходному амину.

В большинстве случаев диазосоединения неустойчивы и легко распадаются, причем процесс этот резко ускоряется при повышении температуры. Но поскольку диазотирование — процесс экзотермический (тепловой эффект 84—135 кДж/моль), то перед началом реакции раствор амина охлаж-

дают до 0—10 °С и диазотирование ведут с охлаждением при 0—20 °С (обычно 0—5 °С). Охлаждение достигается прибавлением льда непосредственно в реакционную массу или погружением в нее змеевиков с циркулирующим охлажденным рассолом. Последнее предпочтительнее, так как позволяет избежать разбавления реакционной массы тающим льдом, что понижает концентрацию реагирующих веществ и замедляет реакцию, а главное, вызывает необходимость увеличивать размеры, а следовательно, и стоимость аппаратов. В случае более устойчивых диазосоединений (аминоантрахиноны и некоторые другие амины) реакцию можно проводить при 30—40 °С и выше.

Наряду с понижением температуры большей устойчивости диазосоединений способствует наличие избытка минеральной кислоты.

Если образующееся диазосоединение отличается высокой реакционной способностью, а исходный амин способен вступать с ним в реакцию азосочетания, то необходимо создать условия, делающие невозможным этот нежелательный побочный процесс. Это достигается понижением температуры, увеличением избытка минеральной кислоты, затрудняющей азосочетание, а в ряде случаев применением «обратного порядка» диазотирования, при котором амин все время находится в присутствии большого избытка минеральной кислоты, а диазосоединение — в таких условиях, когда отсутствует избыток непрореагировавшего амина.

Наконец, многие диазосоединения могут реагировать с исходным амином с образованием диазоаминосоединений (уравнение 13). Для предотвращения этой побочной реакции необходимо, чтобы в течение всего процесса диазотирования в реакционной массе был избыток сильной минеральной кислоты, смещающий указанное равновесие влево, и агент диазотирования, конкурирующий с диазосоединением в реакции с амином. Постоянное присутствие диазотирующего агента достигается приливанием раствора $NaNO_2$ со скоростью, соответствующей скорости диазотирования. Так, при диазотировании *п*-нитроанилина раствор нитрита приливают по возможности мгновенно, при диазотировании анилина — в течение 5—10 мин, при диазотировании сульфата бензидина — в течение 1—2 ч. Контроль за наличием в реакционной массе ионов NO_2^- осуществляют с помощью иодкрахмальной бумажки (посинение), красителя Метаниловый желтый (покраснение), специального индикатора — «сульфон-реактива» (появление сине-зеленой окраски) или (лучше) непрерывным измерением окислительно-восстановительного потенциала системы с помощью редоксметра.

$$ArN_2X + H_2NAr \rightleftharpoons Ar—N=N—NH—Ar + HX \qquad (13)$$

Практически количество сильной минеральной кислоты, применяемой при диазотировании, составляет обычно от 2,4 до 3 моль на моль амина (по уравнению реакции 2 моль). Количество $NaNO_2$ (применяемого при диазотировании в водной среде большей частью в виде 25—30%-ного раствора) берется близким к расчетному.

Диазотирование в водной среде осуществляют в стальных эмалированных (при охлаждении с помощью змеевиков с рассолом) или футерованных кислотоупорной плиткой (при охлаждении льдом) аппаратах или аппаратах из титана емкостью 1000—15 000 л. Для удаления оксидов азота, выделяющихся при взаимодействии $NaNO_2$ с сильной кислотой, реакторы подключают к вытяжной вентиляции.

Диазотирование в концентрированной серной кислоте проводят в стальных аппаратах обычно при комнатной температуре. Диазотирующий агент — нитрозоний-катион применяют в виде нитрозилсерной кислоты $NOSO_4H$, которую получают растворением сухого нитрита натрия в концентрированной серной кислоте. По окончании диазотирования реакционную массу разбавляют льдом. Так, для диазотирования 2,4-динитроанилина 1 моль сухого измельченного $NaNO_2$ медленно вносят в охлажденный до 10 °С моногидрат серной кислоты, поддерживая температуру 10—12 °С, после чего постепенно нагревают массу до 80 °С до полного растворения нитрита. К образовавшемуся раствору нитрозилсерной кислоты, охлажденному до 15 °С, постепенно добавляют 1 моль сухого измельченного 2,4-динитроанилина, поддерживая температуру 15—25 °С. По окончании реакции раствор диазосоединения в концентрированной серной кислоте выливают на лед; для удаления непрореагировавшего амина полученный раствор диазосоединения в разбавленной серной кислоте быстро фильтруют.

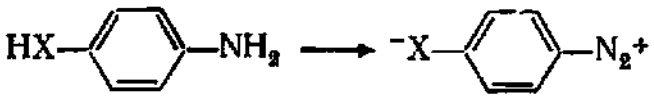
По окончании диазотирования обычно бывает необходимо избавиться от избытка азотистой кислоты, которая может в дальнейшем в процессе азосочетания вступать в нежелательные реакции с компонентами или продуктами этой реакции. Для этой цели обычно применяют сульфаминовую кислоту, реже — мочевину, которые быстро реагируют с азотистой кислотой (уравнения 14, 15).

$$HNO_2 + H_2NSO_3H \longrightarrow N_2 + H_2SO_4 + H_2O \qquad (14)$$

$$2HNO_2 + (NH_2)_2CO \longrightarrow 2N_2 + CO_2 + 3H_2O \qquad (15)$$

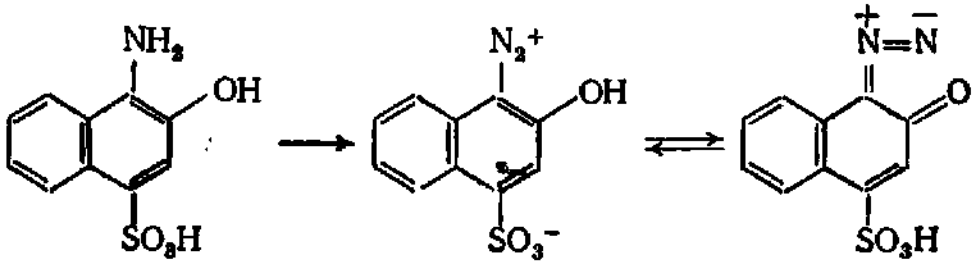
Особые случаи диазотирования. При диазотировании аминосульфо- и аминокарбоновых кислот образуются амфионы (цвиттер-ионы)—(7).

Диазотирование *о-* и *п-*аминофенолов и аминонафтолов приводит к образованию хинондиазидов (диазофенолов, диазонафтолов, неправильно называемых также диазоксидами) [(8), (9)].

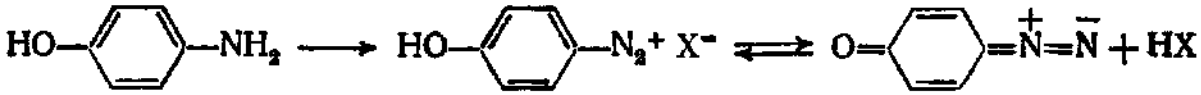


(7)

$X = SO_3$ или COO



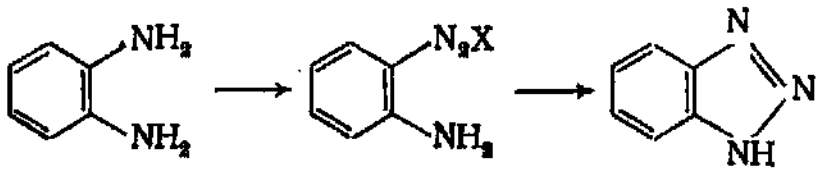
(8)



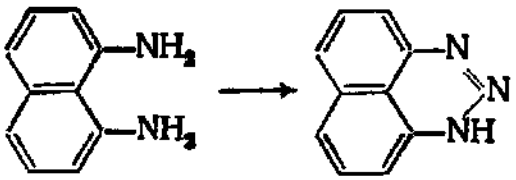
(9)

Диазотирование *о*-аминонафтолов, легко окисляющихся в хиноны под действием азотистой кислоты в среде сильной минеральной кислоты, ведут в очень слабокислой среде — в присутствии $CuSO_4$, $ZnSO_4$ или $ZnCl_2$; эти соли, гидролизуясь, обеспечивают необходимое для диазотирования количество кислоты.

Диазотирование *о*- и *пери*-диаминов в производстве азокрасителей не применяется, так как при этом образуются устойчивые, не способные к сочетанию циклические диазоаминосоединения — триазолы (**10**) и триазины (**11**).

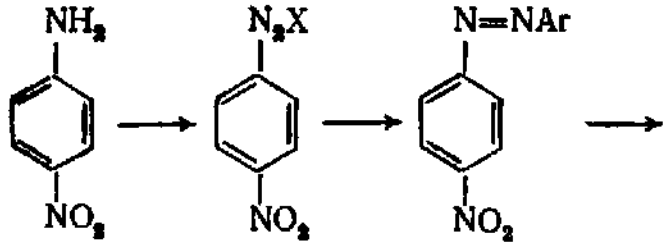


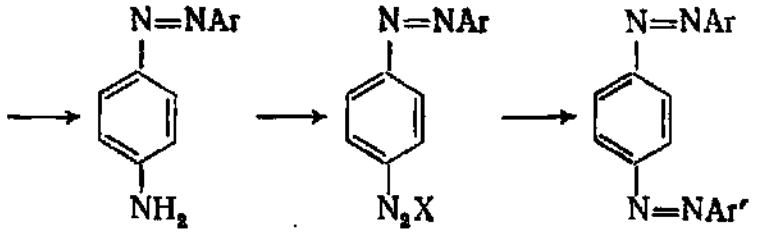
(10)



(11)

Диазотирование *п*-диаминов также практически не применяется: под действием азотистой кислоты они легко окисляются в хиноны или хинонимины. Необходимые производные *п,п'*-бисдиазосоединений получают обходным путем, используя *п*-нитроамины или N-моноацил-*п*-диамины с восстановлением или омылением промежуточно образующихся моноазосоединений и последующим повторным диазотированием и сочетанием (см., например, уравнение 16).





(16)

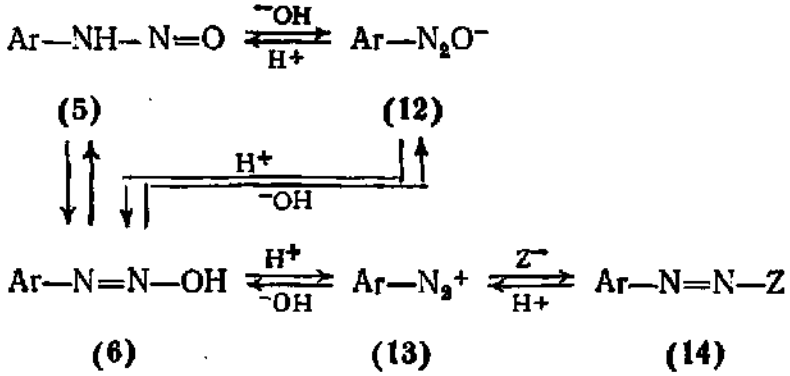
м-Диамины, весьма активно вступающие в реакцию с диазосоединениями, обычно уже в процессе диазотирования образуют соответствующие азокрасители. Во избежание этого *м*-диамины необходимо диазотировать в присутствии большого избытка минеральной кислоты или (лучше) в присутствии глицерина и других многоатомных спиртов, а также углеводов (например, глюкозы).

Диамины, содержащие аминогруппы в разных неконденсированных ароматических ядрах, — 4,4′-диаминопроизводные бифенила, стильбена, дифенилметана, дифениламина, дифенилмочевины, дифенилсульфида, а также 1,5-нафтилендиамин диазотируются легко, с образованием бисдиазосоединений.

10.2. СТРОЕНИЕ И РАВНОВЕСНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Под влиянием внешних факторов (среда) диазосоединения с большей или меньшей легкостью, зависящей от внутренних факторов (заместители), претерпевают ряд превращений, в результате которых весьма резко изменяются их свойства.

В общем случае эти превращения могут быть описаны сложным равновесием (17).



(17)

Первый член этого равновесия — N-нитрозамин (или просто нитрозамин) (5), являющийся слабой кислотой, образуется на одной из стадий диазотирования (см. выше). Он существует в таутомерном равновесии с диазогидратом (6), причем таутомерная (прототропная) перегруппировка (5) ⇌ (6) катализируется протонами и протекает через стадию мезомерного катиона (15).

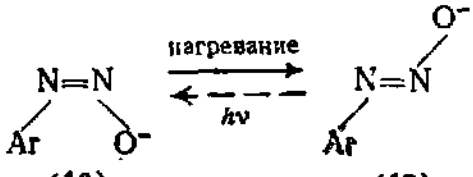
Специальным приемом — быстрым подкислением щелочных растворов диазосоединений — частное равновесие (5) ⇌ ⇌ (12) можно сдвинуть влево.

$$Ar{-}NH{-}N{=}O + H^+ \rightleftarrows [Ar{-}NH{-}N{=}\overset{+}{O}H \longleftrightarrow$$
(5) (15)

$$\longleftrightarrow Ar{-}\overset{+}{N}H{=}N{-}OH] \rightleftarrows Ar{-}N{=}N{-}OH + H^+$$
(6)

Иногда экстракцией органическими растворителями после подкисления удается изолировать нитрозамин (5). Однако в водной среде осадок, который иногда выпадает при подкислении щелочных растворов диазосоединений, через некоторое время исчезает. При этом образуется диазокатион (13), если в реакционной среде присутствует свободная кислота, или смесь диазокатиона (13) и диазоаниона (12) — при недостатке кислоты. Таким образом, в обычных условиях в водной среде нитрозамин (5) в заметных количествах не присутствует.

Диазоанион (12), называемый также диазотат-анионом, является анионом кислоты (6) средней силы. Он образуется при достаточно больших значениях pH среды, которые в каждом конкретном случае определяются природой ароматического остатка Ar — характером и расположением заместителей в нем. Диазоанион может существовать в двух стереоизомерных формах — *цис-* (*син-*) (16) и *транс-* (*анти-*) (17).



(16) (17)

син-Диазотат-анион неустойчив; при действии кислот он моментально превращается в диазокатион (13), а при нагревании с концентрированными щелочами — в *анти*-диазотат-анион. *анти*-Диазотат-анион устойчив; обратный переход *анти*-диазотатов в *син*-диазотаты происходит лишь в некоторых случаях под действием УФ-света.

Частные равновесия (5)⇄(12) и (12)⇄(6) легко могут быть сдвинуты нацело в сторону образования аниона (12) (действием, например, NaOH). Получающуюся при этом соль диазокислоты (6) — *анти*-диазотат $ArN{=}NO^-\ Na^+$ можно выделить высаливанием, что используется для получения стойких препаратов диазосоединений (см. разд. 10.9.2).

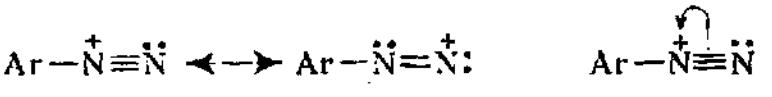
Диазокислота (6), называемая диазогидратом или диазогидроксидом, при увеличении pH среды быстро диссоциирует с образованием диазоаниона (диазотат-аниона) (12), а при уменьшении pH превращается в диазокатион (13), называемый также диазоний-катионом.

В зависимости от соотношения константы кислотности диазогидрата и константы основности диазония, концентрация диазогидрата в растворе может быть либо ничтожно малой,

практически неуловимой, как в случае диазобензолов, либо достаточно большой в определенной области значений pH (зависящей от химического строения Ar), как в случае диазонафталинов и ряда других диазосоединений. И. Л. Багал и А. В. Ельцов впервые установили, что кислотно-основные превращения диазогидрат $\rightleftarrows$ диазоний аналогичны превращениям с участием карбениевых ионов (например, превращению карбинол $\rightleftarrows$ краситель, в котором последний может выступать в форме триарилкарбениевого иона, см. разд. 6.1.2). Это дает основание рассматривать соли диазония как гетероаналоги карбениевых ионов — сопряженные гетерокарбениевые ионы.

Диазогидраты крайне термически нестабильны и легко распадаются с выделением азота и образованием смолообразных продуктов. Это приводит к уменьшению выхода, загрязнению и ухудшению фильтруемости конечного продукта. Поэтому знание области pH, в которой то или иное диазосоединение может существовать в форме диазогидрата, чрезвычайно важно для правильной организации технологического процесса.

Частное равновесие **(6)** $\rightleftarrows$ **(13)** действием сильной кислоты может быть легко нацело сдвинуто вправо — в сторону диазокатиона **(13)**, который является конечным продуктом диазотирования и представляет собой катион сильного основания. Строение его описывается резонансными структурами **(13а)** и **(13б)** или формулой **(13в)**.



(13а) **(13б)** **(13в)**

Как тот, так и другой способы изображения подчеркивают распределение положительного заряда катиона диазония между обоими атомами азота $Ar-\overset{\delta_1+}{N}\equiv\overset{\delta_2+}{N}$, причем величина δ_2+ зависит главным образом от характера и расположения заместителей в остатке Ar. ЭА-Заместители, оттягивая электроны от ароматического ядра, уменьшают влияние его π-электронов на диазогруппу и увеличивают вклад структуры **(13б)** (т. е. увеличивают δ_2+). ЭД-Заместители влияют в противоположном направлении и уменьшают вклад структуры **(13б)** (т. е. уменьшают δ_2+). Существенно важно отметить пониженную электронную плотность у крайнего атома азота диазониевой группы, обусловливающую способность диазоний-катиона высту-

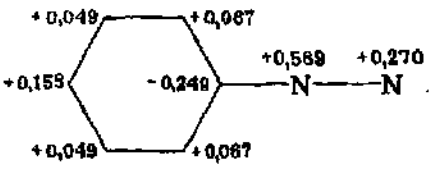


Рис. 39. Распределение зарядов на атомах катиона бензолдиазония.

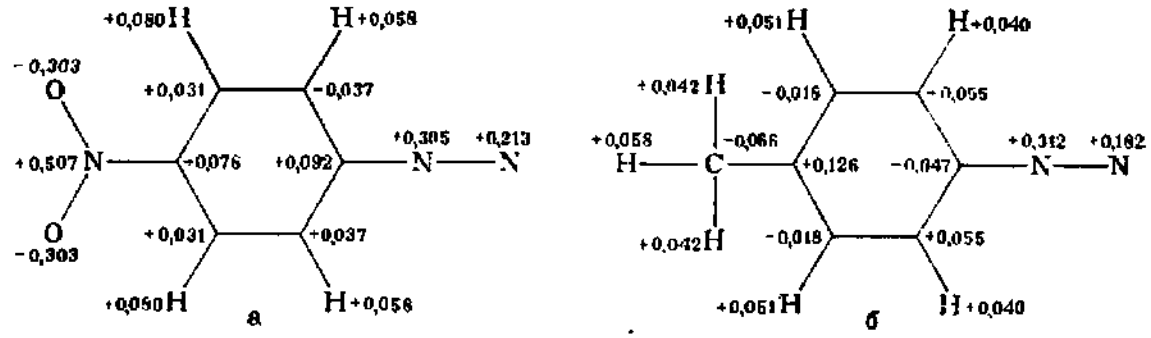


Рис. 40. Распределение зарядов на атомах катионов *п*-нитробензолдиазония (*а*) и *п*-толилдиазония (*б*).

пать в качестве электрофильного агента, в частности в реакции азосочетания.

На рис. 39 приведены заряды на атомах катиона бензолдиазония по данным квантово-химического расчета по методу ССП в приближении Паризера — Парра — Попла (ППП). Как видно, положительный π-заряд на атомах азота диазониевой группы распределен между обоими атомами, причем на крайнем атоме (δ_2+) он приблизительно лишь вдвое меньше, чем на первом (δ_1+). На рис. 40 показаны аналогичные данные для катионов *п*-нитробензолдиазония и *п*-толилдиазония, полученные по методу ППДП/2 (вариант метода МО с «полным пренебрежением дифференциальным перекрыванием», т. е. приравниванием нулю интегралов перекрывания). Как видно, положительный заряд (в данном случае суммарный σ+π-заряд) на крайнем атоме азота (δ_2+) и здесь составляет 60—70% по отношению к заряду на первом атоме (δ_1+). При этом ЭА-заместители, оттягивая электроны от ароматического кольца, несущего диазониевую группу (рис. 40, *а*), увеличивают заряд на крайнем атоме азота, т. е. делают соединение более активным электрофильным реагентом; ЭД-заместители (рис. 40, *б*) оказывают противоположное действие.

Соли диазония $Ar—N_2^+ X^-$ (где X — анион сильной кислоты) в ряде случаев могут быть выделены из раствора; это используется для получения стойких препаратов диазосоединений (см. разд. 10.9.2).

Последний член приведенного выше сложного равновесия (17) — ковалентное соединение (14) — не может образоваться по частному уравнению (13) $\rightleftharpoons$ (14), если Z — анион сильной кислоты.

Однако при действии слабых кислот (циановодородная, сернистая, некоторые карбоновые кислоты и др.) соединение (14) образуется и может быть выделено из раствора, что используется для получения стойких препаратов диазосоединений (см. разд. 10.9.2). Особыми случаями частного уравнения (13) $\rightleftharpoons$ (14) являются реакция образования диазоаминосоединений (Z — остаток первичного или вторичного амина), также используемая для получения стойких диазопрепаратов, и реак-

ция азосочетания (Z — органический радикал). В обычных условиях реакции диазотирования соединение (14) не образуется.

Таким образом, в сложном равновесии (17) соединения (5), (6) и (14) либо образуются в специальных условиях, либо присутствуют в ничтожных количествах. Пренебрегая ими, получаем простое равновесие (18), которое практически полностью характеризует свойства водных растворов диазосоединений. В зависимости от pH среды, выбор которого в каждом конкретном случае определяется природой ароматического остатка Ar, т. е. характером и расположением заместителей, равновесие (18) можно нацело сдвинуть в сторону образования как диазоаниона, так и диазокатиона. При этом ЭА-заместители, оттягивая электроны и увеличивая вклад структуры (13б), облегчают присоединение гидроксид-иона и образование диазоаниона (12). ЭД-Заместители оказывают противоположное влияние.

$$\underset{(12)}{Ar{-}N_2O^-} \underset{^-OH}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} \underset{(13)}{Ar{-}N_2^+} \qquad (18)$$

$$\underset{(13б)}{Ar{-}\ddot{N}{=}\overset{+}{\ddot{N}}:} + {}^-OH \longrightarrow \underset{(6)}{Ar{-}N{=}N{-}OH} \xrightarrow[-H_2O]{^-OH} \underset{(12)}{Ar{-}N_2O^-}$$

В общем случае можно считать, что в области низких значений pH среды равновесие (18) смещается вправо, в сторону диазокатиона, в области высоких значений pH — влево, в сторону диазоаниона.

10.3. АЗОСОЧЕТАНИЕ

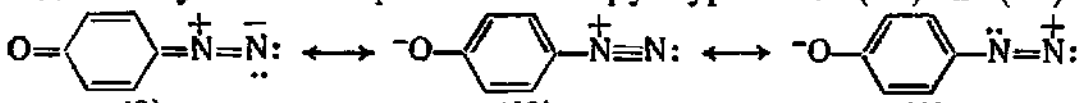
Реакцией азосочетания (сочетания) называют взаимодействие диазосоединений с веществами, способными замещать атом водорода или иной заместитель у атома углерода, что приводит к образованию азосоединений (уравнение 19).

$$Ar{-}N_2X + R{-}Y \longrightarrow Ar{-}N{=}N{-}R + Y^+ + X^- \qquad (19)$$

Амин, из которого образуется активный компонент реакции — диазосоединение, называется *диазосоставляющей*, а вещество, с которым диазосоединение реагирует с образованием азосоединения (пассивный компонент) — *азосоставляющей*.

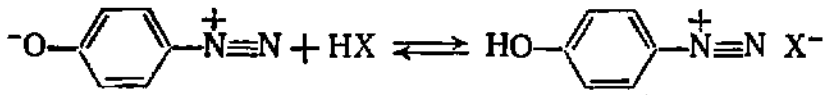
Азосочетание относится к реакциям электрофильного замещения. Из всех форм диазосоединений, которые участвуют в диазоравновесиях, единственной формой, способной к реакции сочетания, является катион диазония (13), характеризующийся пониженной электронной плотностью у крайнего атома азота.

Из тех форм диазосоединений, которые не участвуют в диазоравновесиях, к сочетанию способны хинондиазиды (8), (9) вследствие участия в резонансе структур типа (18) и (19).



(9) (18) (19)

Хинондиазиды активно сочетаются в серной кислоте с концентрацией не ниже 50%; в этих условиях к кислороду присоединяется протон и образуется обычная соль диазония (20).



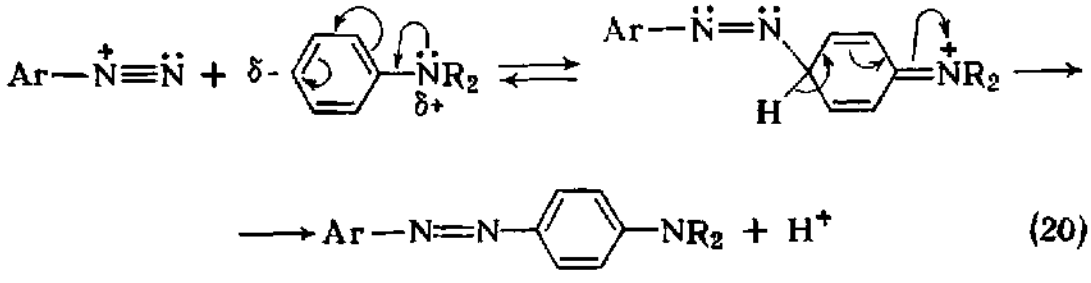
(20)

Сочетание диазосоединений в форме хинондиазидов в концентрированной серной кислоте пока что не получило практического значения. Во всех случаях, когда образуются хинондиазиды, сочетание с ними ведут в сильнощелочной среде (в присутствии едкой щелочи). В этих условиях увеличивается вклад структур (18) и (19).

Поскольку преобладает структура (9), положительный заряд на крайнем атоме азота невелик и электрофильная активность соединения в реакции сочетания мала. Поэтому сочетание приходится проводить при повышенной температуре (50—55 °С).

Азосоставляющей, т. е. объектом электрофильной атаки диазосоединения, может быть соединение с повышенной электронной плотностью у атома углерода. Поэтому подавляющее большинство азосоставляющих, в том числе все без исключения азосоставляющие, используемые для синтеза азокрасителей, являются соединениями с ЭД-заместителями, практически — амино- и гидроксисоединениями. При этом за редкими исключениями замещению азогруппой в молекуле азосоставляющей подвергается атом водорода.

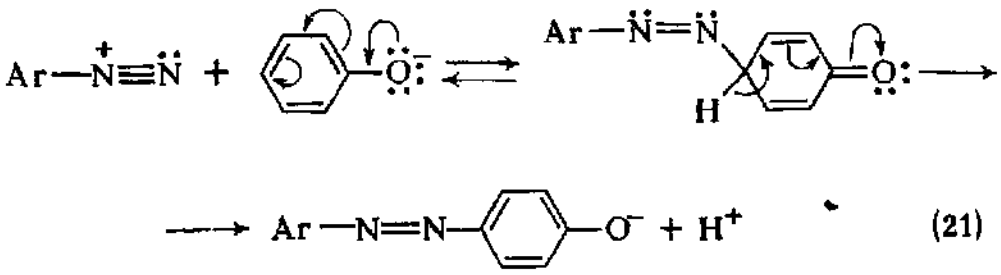
Реакция азосочетания протекает через стадии образования σ-комплекса и протолиза последнего. При этом активной формой аминосоединений в реакциях азосочетания является свободный (неионизированный) амин. Механизм сочетания с аминами может быть представлен схемой (20).



(20)

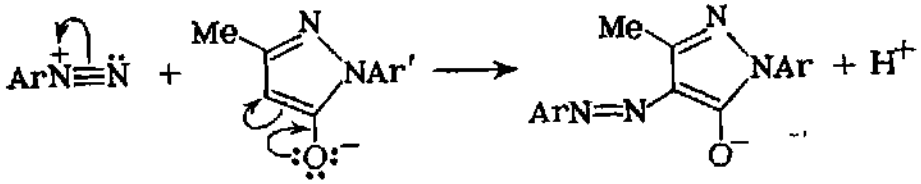
Гидроксисоединения (фенолы, нафтолы) могут вступать в реакцию сочетания как в неионизированной, так и в ионизи-

рованной (феноксид-ионы) формах. Однако активность ионизированных форм в реакции сочетания во много раз (приблизительно на 10 порядков) выше, и практически почти всегда сочетание проводят с феноксид-ионами. Механизм сочетания с феноксидами представлен схемой (21).

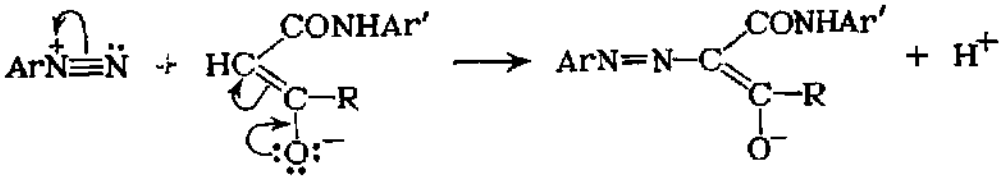


(21)

Из других соединений практическое значение в качестве азосоставляющих имеют некоторые гетероциклические кетоны [главным образом производные пиразолона (21)] и арилиды β-кетокислот (22) (главным образом ацетоуксусной и бензоилуксусной). Они реагируют в енольной форме (в виде енолятов), в которой повышенная электронная плотность создается на углеродном атоме активной метиленовой группы.



(21)



(22)

Сочетание обычно проводят в такой среде, в которой диазосоединение и азосоставляющая находятся в присущей им активной форме и в то же время исключена (или уменьшена) возможность побочных процессов. Поскольку активность диазосоединений в реакции сочетания определяется содержанием диазокатионов, которое заметно снижается лишь в сильнощелочной среде, в большинстве случаев диазосоединения хорошо сочетаются в кислой, нейтральной и слабощелочной средах.

Сочетание с гидроксисоединениями, которые наиболее активны в форме феноксид-ионов, проводят почти всегда в щелочной среде (pH 7—9). Лишь с очень активными диазосоединениями сочетание некоторых гидроксисоединений (например, β-нафтола) проводят в слабокислой среде (pH 5—7), для того чтобы уменьшить скорость реакции и избежать образования побочных продуктов из-за повышения температуры вследствие

экзотермичности реакции. В кислой среде ведут сочетание и в том случае, если необходимо остановить процесс на стадии моноазопродукта (например, с хромотроповой кислотой).

Для сохранения активной к сочетанию формы аминосоединений следовало бы проводить сочетание в нейтральной или щелочной среде. Однако в большинстве случаев это исключается, так как в этих условиях диазосоединения реагируют с аминами с образованием не азосоединений, а диазоаминосоединений (см. уравнение 13).

В слабощелочной среде сочетание проводят лишь с теми аминами, которые не образуют диазоаминосоединений; к ним относятся некоторые аминонафталинсульфокислоты. В подавляющем же большинстве случаев сочетание с аминами проводят в слабокислой среде (pH 3,5—7). Здесь используется то обстоятельство, что ионизация (протонирование) ароматических аминов начинается при pH$\leqslant$6 и что, следовательно, они активны к сочетанию и в слабокислой среде, в которой образование диазоаминосоединений исключено или затруднено. Однако некоторые аминопроизводные (анилин, *о*- и *п*-толуидины, *о*-анизидин, сульфаниловая и антраниловая кислоты и др.) и в этих условиях образуют диазоаминосоединения. Диазоаминосоединения расщепляются лишь при длительном нагревании в кислой среде при 30—35 °С. Чтобы избежать получения диазоаминосоединений, в таких случаях практикуется предварительная обработка аминов формальдегидом и бисульфитом. Образующаяся при этом ω-метансульфокислота (23) нормально сочетается с диазосоединением, после чего сульфометильную группу удаляют гидролизом в щелочной среде (схема 22).

$$ArNH_2 + CH_2O + NaHSO_3 \xrightarrow[-H_2O]{} \underset{(23)}{ArNHCH_2SO_3Na} \xrightarrow[-HX]{Ar'N_2^+\ X^-}$$

$$\longrightarrow Ar'N{=}N{-}Ar{-}NHCH_2SO_3Na \xrightarrow{H_2O,\ NaOH}$$

$$\longrightarrow Ar'N{=}N{-}Ar{-}NH_2 + CH_2O + Na_2SO_3 \qquad (22)$$

Азосочетание — бимолекулярная реакция, описываемая следующими кинетическими уравнениями: сочетание с феноксидами и енолятами — уравнением (23), сочетание с аминами — уравнением (24).

$$\frac{d[Ar{-}N{=}N{-}R{-}OH]}{dt} = k[ArN_2^+][HRO^-] \qquad (23)$$

$$\frac{d[Ar{-}N{=}N{-}R{-}NH_2]}{dt} = k[ArN_2^+][HRNH_2] \qquad (24)$$

Из двух стадий, через которые проходит реакция сочетания (образование σ-комплекса и протолиз), медленной обычно является первая стадия. Однако в ряде случаев, например при третьем и последующих сочетаниях в синтезе некоторых поли-

азокрасителей, возникает необходимость в ускорении стадии протолиза. Это достигается введением в реакционную массу акцепторов протонов — пиридина, хинолина, многоатомных спиртов, некоторых углеводов.

Азосочетание осуществляют в таких же аппаратах, как и диазотирование, но большей емкости (5000—40 000 л). Необходимую для сочетания среду создают, главным образом, добавлением соды и ацетата натрия. Их обычно вводят в раствор азосоставляющей, а при повторном сочетании — в реакционную массу от предыдущего сочетания.

Если сочетание проводят в слабощелочной среде, то кислый раствор диазосоединения приливают к раствору азосоставляющей, содержащему соду; в этом случае обеспечивается необходимая щелочность среды в течение всего процесса. Такой порядок ведения процесса называют *прямым*. Например, при сочетании бензолдиазония с 7-гидроксинафталин-1,3-дисульфокислотой (Г-кислота) 1 моль монокалиевой соли сульфокислоты и 0,6 моль соды растворяют в воде, добавляют еще 2 моль соды, охлаждают раствор до 10 °С и в течение 10—20 мин приливают кислый раствор диазосоединения. Сочетание продолжается в течение 1—2 ч при 15—20 °С.

Если же реакцию необходимо вести в слабокислой среде, то часто применяют так называемый *обратный порядок сочетания*.

В этом случае раствор азосоставляющей, содержащий ацетат натрия или соду, приливают к кислому раствору диазосоединения; таким образом в течение всего процесса обеспечивается необходимая кислотность среды. Так, при сочетании бис(диазо)бифенила с 5-амино-4-гидроксинафталин-2,7-дисульфокислотой (Аш-кислота) 1 моль последней и 0,5 моль соды растворяют в воде. Образовавшийся слабокислый (по лакмусу) раствор приливают в течение 3 ч тонкими струйками (через сито) к охлажденному до 10 °С раствору бис(диазо)бифенила, полученному диазотированием 1,05 моль бензидина в среде хлороводородной кислоты; одновременно приливают раствор 0,5 моль соды для нейтрализации кислоты, образующейся в ходе сочетания (все количество соды сразу вводить в раствор Аш-кислоты нельзя из-за легкой окисляемости этой кислоты в щелочной среде). Температура во время добавления раствора азосоставляющей 10—12 °С. Сочетание заканчивается после кратковременного перемешивания по добавлении всего количества Аш-кислоты.

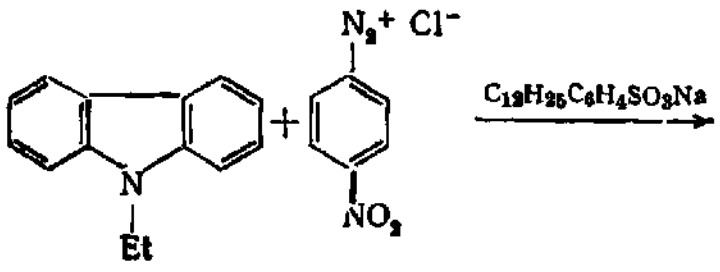
В некоторых случаях сочетание проводят в растворах NaOH (например, с 1,5-дигидроксинафталином, а также при сочетании хинондиазидов), аммиака, серной и хлороводородной кислот, в среде пиридина и т. д.

Важным фактором успешного проведения реакций сочетания является температура. В щелочной среде диазосоединения менее устойчивы, чем в кислой, поэтому сочетание в щелочной

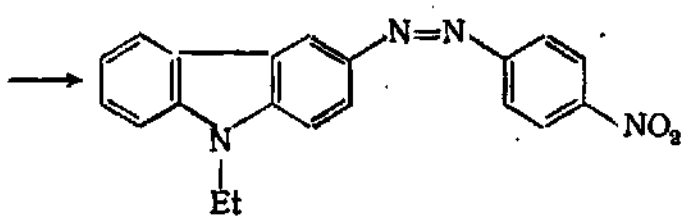
среде проводят, как правило, при более низких температурах: в щелочной среде — при 0—10 °С, в кислой — при 15—25 °С. В случае устойчивых или малореакционноспособных диазосоединений (диазосоединения антрахинонового ряда) сочетание осуществляют и при более высоких температурах — до 40—50 °С. Обычно растворы диазосоединений и азосоставляющих предварительно охлаждают внесением льда или с помощью змеевиков с циркулирующими холодильными рассолами (что предпочтительнее, так как не приводит к разбавлению реакционной массы тающим льдом).

Весьма перспективным является сочетание в двухфазной системе, состоящей из воды и несмешивающихся с водой полярных апротонных растворителей в присутствии катализаторов межфазного переноса (КМП). Способ дает возможность успешно сочетать диазосоединения, содержащие в ароматическом ядре атомы галогена, группы CN, NO_2, CF_3, $MeSO_2$, и т. п., с такими нерастворимыми в воде, трудно сочетающимися азосоставляющими, как дифениламин, N-бензил-N-этиланилин, карбазол, N-этилкарбазол и т. п. В качестве полярных апротонных растворителей пригодны дихлорметан, хлороформ, нитробензол и т. п., а в качестве КМП — калиевые или натриевые соли карбоновых и сульфокислот, содержащих тяжелые алкильные или ароматические остатки, например соли декановой $C_9H_{19}COOH$, 2-додецилтетрадекановой $(C_{12}H_{25})_2CHCOOH$, диизопропилнафталинсульфокислоты $(изо\text{-}Pr)_2C_{10}H_5SO_3H$, *n*-додецилбензолсульфокислоты *n*-$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3$, тетрафенилборат натрия $Ph_4B^-\ Na^+$ и т. п.

Например, *n*-нитроанилин растворяют при нагревании в концентрированной хлороводородной кислоте, добавлением льда осаждают амин в тонкодисперсном состоянии, охлаждают суспензию до 0 °С, приливают водный раствор $NaNO_2$ и перемешивают в течение 30 мин. Профильтрованный раствор хлорида *n*-нитробензолдиазония (25) приливают к раствору N-этилкарбазола (24) и *n*-$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$ в дихлорметане при 0 °С и энергичном перемешивании; температура реакционной массы постепенно повышается до комнатной. По окончании сочетания органический слой отделяют от водного, отгоняют дихлорметан и очищают обычными способами дисперсный краситель (26), окрашивающий полиэфирное волокно в желтый цвет с красноватым оттенком.



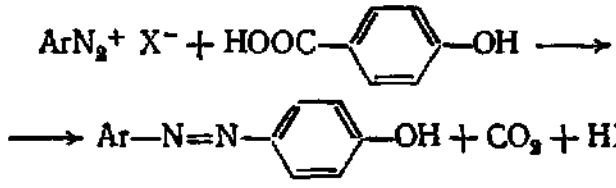
(24) (25)



(26)

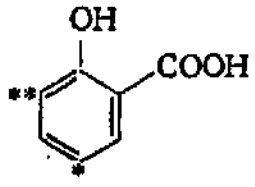
Частные случаи сочетания. Фенол сочетается в *пара*-положение по отношению к гидроксигруппе, но частично и в *орто*-положение, причем увеличение щелочности среды усиливает побочный процесс. В сильнощелочной среде фенол может давать 2,4-дис- и 2,4,6-трисазосоединения.

Заместители в *пара*-положении снижают активность фенола как азосоставляющей; в частности, *п*-крезол медленно сочетается в положение 2 к гидроксигруппе и лишь с трудом вступает в сочетание вторично (с образованием 2,6-дисазосоединений). При наличии заместителей в *пара*-положении сочетание либо происходит в *орто*-положение к гидроксигруппе (*п*-крезол, *п*-хлорфенол, *п*-ацетиламинофенол), либо в *пара*-положение с вытеснением заместителя (*п*-гидроксибензойная кислота, *п*-гидроксибензолсульфокислота), т. е. с заменой в молекуле азосоставляющей не атома водорода (например, уравнение 25).

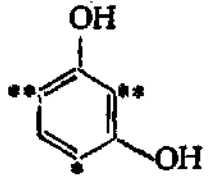


(25)

Салициловая кислота (27) сочетается в *пара*-положение к гидроксигруппе (обозначено одной звездочкой), но наличие карбоксильной группы в *орто*-положении к гидроксигруппе резко понижает активность этой азосоставляющей. Тем не менее с очень активными диазосоединениями она способна сочетаться два раза, второй раз — в *орто*-положение к гидроксигруппе (обозначено двумя звездочками).



(27)

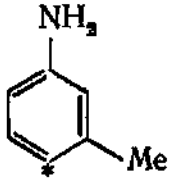


(28)

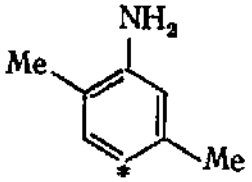
Резорцин (28) вследствие совпадающей ориентации двух ЭД-заместителей сочетается весьма энергично, причем в молекулу могут вступать одна, две и три азогруппы. Первое сочетание происходит в положение 4 (частично, особенно при увеличении щелочности, и в положение 2), второе — в положения 6 и 2.

При сочетании с анилином, *о*- и *п*-толуидинами, *о*-анизидином и т. п. образуются диазоаминосоединения (см. выше). ЭД-Заместители в *мета*-положении благодаря совпадающей

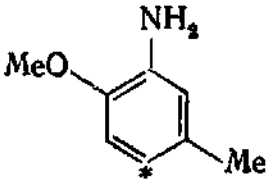
ориентации с аминогруппой настолько активируют *пара*-положение (к NH_2-группе), что *м*-толуидин (29), *п*-ксилидин (30), крезидин (31) и другие соединения без образования диазоаминосоединений сразу сочетаются в это положение. Еще более активно сочетаются *м*-фенилендиамин (32) и *м*-толуилендиамин (33) (первый — до трех раз; ориентация, как в случае резорцина; второй — до двух раз).



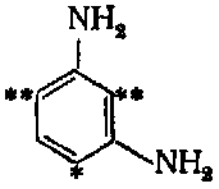
(29)



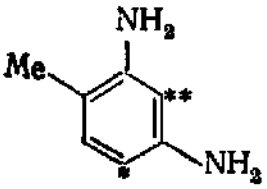
(30)



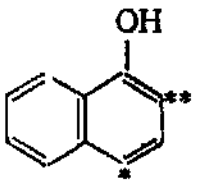
(31)



(32)



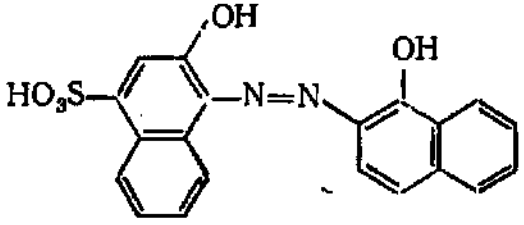
(33)



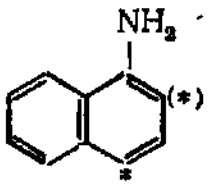
(34)

N-Моноалкиланилины образуют диазоаминосоединения, N,N-диалкиланилины активно сочетаются в *пара*-положение. Дифениламин медленно сочетается в положение 4.

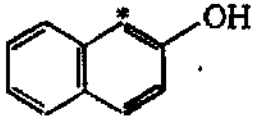
α-Нафтол (34) первый раз сочетается в положение 4, второй — в положение 2. В сильнощелочной среде усиливается первое сочетание в положение 2, в уксуснокислой среде сочетание идет только в положение 4. С некоторыми диазосоединениями, например из 4-амино-3-гидроксинафталин-1-сульфокислоты или ее 7-нитропроизводного, которые существуют в форме хинондиазидов, α-нафтол сочетается только в положение 2 с образованием азокрасителя (35), очевидно вследствие того, что сочетание с хинондиазидами проводят в сильнощелочной среде.



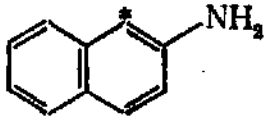
(35)



(36)



(37)



(38)

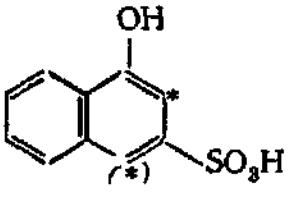
α-Нафтиламин (36) сочетается в положение 4, но одновременно (иногда до 15%) и в положение 2. Сочетание в положение 2 уменьшается при понижении температуры реакции и

кислотности среды. β-Нафтол (**37**) и β-нафтиламин (**38**) сочетаются очень энергично только в положение 1, причем если положение 1 занято некоторыми заместителями (карбоксильная, сульфо- и даже арилметильная группы), сочетание происходит с вытеснением этих заместителей (сочетание с замещением не атома водорода), как и в случае *пара*-замещенных фенолов (ср. уравнение 25).

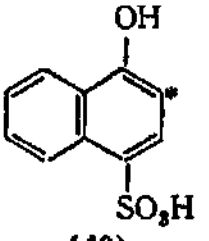
Если в молекулах сульфозамещенных α-нафтола и α-нафтиламина сульфогруппы находятся в положениях 3, 4 или 5 [(**39**)—(**44**)], сочетание идет в положение 2. Однако 1-нафтол-3- и 1-нафтол-5-сульфокислоты (4-гидроксинафталин-2- и 5-гидроксинафталин-1-сульфокислоты) частично сочетаются и в положение 4, а с активными диазосоединениями (например, из *п*-нитроанилина) в сильнощелочной среде — преимущественно в это положение.

α-Нафтиламин-6-, -7- и -8-сульфокислоты (5-амино- и 8-аминонафталин-2-сульфокислоты и 8-аминонафталин-1-сульфокислота, соответственно) (**45**)—(**47**) сочетаются в положение 4. α-Нафтиламин-6- и -7-сульфокислоты одновременно частично сочетаются и в положение 2. N-Фенил и N-толилперикислоты (**48**; Ar = Ph или C_6H_4Me-*n*) сочетаются только в положение 4.

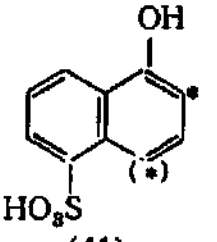
β-Нафтолсульфокислоты с сульфогруппами в положениях 6; 8; 3,6 и 6,8 [(**49**)—(**52**)] сочетаются в положение 1. Сульфогруппа в положении 8 создает пространственные затруднения и резко замедляет реакцию, так что в смесях 6- и 8-моносульфокислот и 3,6- и 6,8-дисульфокислот β-нафтола сначала практически полностью реагируют изомеры с сульфогруппами в положениях 6 и 3,6.



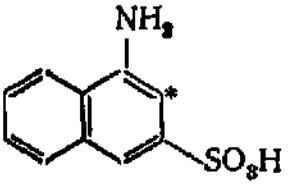
(**39**)



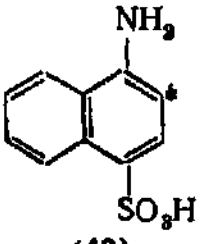
(**40**)



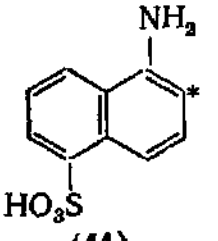
(**41**)



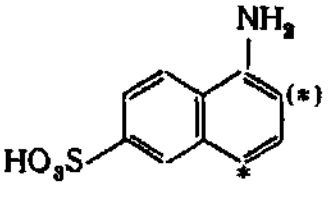
(**42**)



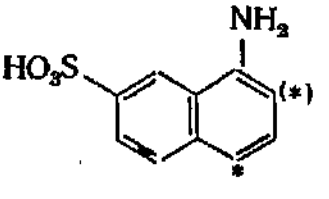
(**43**)



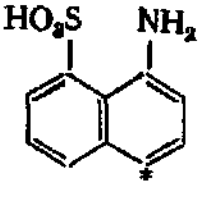
(**44**)



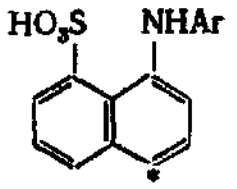
(**45**)



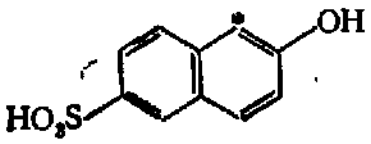
(**46**)



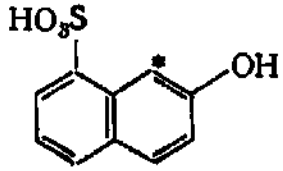
(**47**)



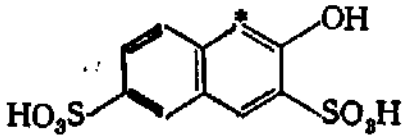
(48)



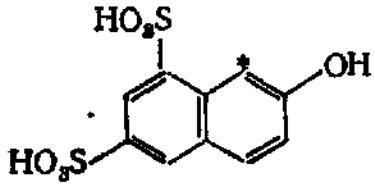
(49)



(50)

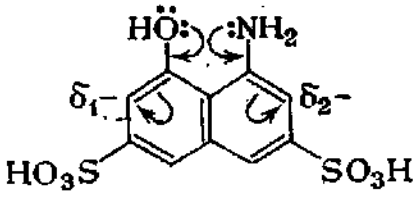


(51)

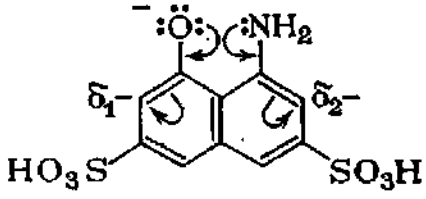


(52)

Если в молекуле азосоставляющей одновременно присутствуют гидрокси- и аминогруппы, решающим для ориентации при сочетании является то обстоятельство, что электронодонорность аминогруппы выше, чем электронодонорность неионизированной гидроксигруппы, но ниже, чем электронодонорность ионизированной гидроксигруппы. Это видно, например, из сравнения $\lambda_{макс}$ поглощения фенола (275 нм), анилина (282 нм) и феноксид-иона (289 нм). Поэтому в кислой и нейтральной средах наибольшая электронная плотность будет у атома углерода, подверженного влиянию аминогруппы, а в щелочной — у атома углерода, подверженного влиянию ионизированной гидроксигруппы.



$\delta_2 -> \delta_1$ (pH≤7)

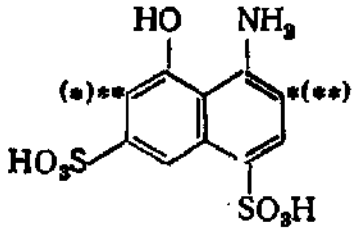


$\delta_1 -> \delta_2$ (pH>7)

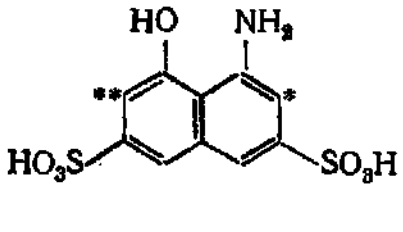
Соответственно сочетание в кислой и нейтральных средах преимущественно определяется ориентирующим влиянием аминогруппы, а в щелочной — гидроксигруппы. Особенно часто с этим приходится сталкиваться в случае аминонафтолов и их сульфокислот, у которых гидрокси- и аминогруппы находятся в разных кольцах. Если сочетание с этими соединениями необходимо проводить два раза, первое сочетание всегда проводят в кислой среде (и притом, по возможности, с более активным диазосоединением), т. е. в ядро, несущее аминогруппу, а второе — в щелочной среде, т. е. в ядро, несущее гидроксигруппу. Если вести процесс в обратном порядке, то второе сочетание (в кислой среде) с образовавшимся в щелочной среде моноазокрасителем протекает настолько медленно, что практически осуществить его с удовлетворительными результатами не удается. Объясняется это тем, что в данном случае сочетание в кислой среде, вообще происходящее труднее, чем в ще-

лочной, еще осложняется потерей кинетической подвижности молекулы азосоставляющей вследствие значительного увеличения ее массы. Исключение составляет К-кислота (4-амино-5-гидроксинафталин-1,7-дисульфокислота) (53), которая достаточно активно сочетается второй раз в кислой среде.

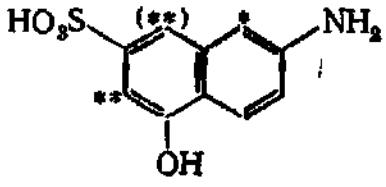
Кроме К-кислоты два раза способны сочетаться (последовательно в кислой и щелочной средах) Аш-кислота (4-амино-5-гидроксинафталин-2,7-дисульфокислота) (54), И-кислота (7-амино-4-гидроксинафталин-2-сульфокислота) (55), С-кислота (4-амино-5-гидроксинафталин-1-сульфокислота)) (56), Гамма-кислота (6-амино-4-гидроксинафталин-2-сульфокислота) (57) и М-кислота (8-амино-4-гидроксинафталин-2-сульфокислота) (58).



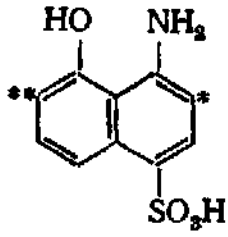
(53)



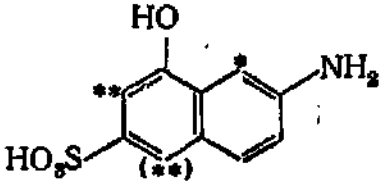
(54)



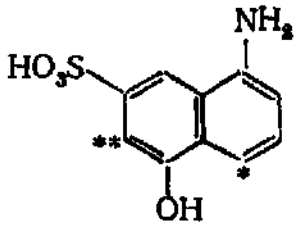
(55)



(56)

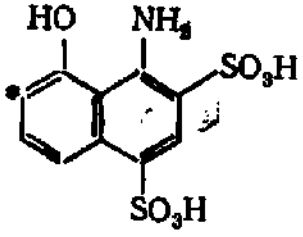


(57)



(58)

СС-Кислота (4-амино-5-гидроксинафталин-1,3-дисульфокислота) (59) способна сочетаться только один раз в щелочной среде (в положение 6, т. е. в *орто*-положение к гидроксигруппе).



(59)

При сочетании с Аш-кислотой в кислой среде наряду с главным продуктом реакции образуется и продукт сочетания в положение 7, а в щелочной среде (если оно проводится пер-

вым) сочетание частично идет в положение 2. Последний побочный процесс может быть полностью предотвращен предварительным ацилированием аминогруппы. И-Кислота и Гамма-кислота в щелочной среде сочетаются в *орто*-положение к гидроксигруппе (в положение 3), но частично сочетание идет и в *пара*-положение (в положение 1), причем при возрастании щелочности среды второе направление усиливается.

4,5-Дигидроксинафталин-2,7-дисульфокислота (хромотроповая кислота) сочетается в уксуснокислой среде один раз в положение 3 (*орто*-положение к гидроксигруппе), в щелочной среде она может сочетаться два раза (второй раз очень медленно) в положения 3,6.

10.4. СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

Все диазосоединения способны к фотохимическому разрушению, особенно под действием УФ-света (ртутная лампа). Это свойство широко используется в *диазотипии* и производстве *фоторезистов.*

Под влиянием кванта поглощенного света диазокатионы переходят в возбужденное состояние и вступают во взаимодействие с частицами окружающей среды — молекулами растворителя или других присутствующих в растворе частиц, в том числе и с анионами, компенсирующими заряд диазокатиона. Это взаимодействие сопровождается разрывом связи C—N в диазокатионе и отщеплением азота, причем характер этого процесса зависит от потенциала ионизации растворителя или другой участвующей в реакции частицы ZH (Z=OH, OAlk, галоген и т. п.). Если потенциал ионизации такой частицы велик, происходит гетеролитический разрыв связи C—N с образованием очень активных, короткоживущих арил-катионов, которые реагируют с ZH, образуя продукты присоединения (уравнение 26).

$$ArN_2^+ \xrightarrow{h\nu} [ArN_2^+]^* \xrightarrow[-N_2]{} Ar^* \xrightarrow[-H^+]{ZH} Ar{-}Z \qquad (26)$$

$$[Ar\overset{+}{N}{\equiv}\ddot{N}]^* \xrightarrow[-\cdot ZH]{ZH} Ar\ddot{N}{=}\ddot{N}\cdot \xrightarrow[-N_2]{} Ar\cdot \xrightarrow[-Z^\cdot]{ZH} ArH \qquad (27)$$

Если же потенциал ионизации частицы ZH мал, диазокатион принимает от нее электрон и превращается в диазорадикал; ZH при этом также становится радикалом. Диазорадикал быстро распадается, причем связь C—N разрывается гомолитически и образуются арил-радикал и молекулярный азот, а арил-радикал реагирует с ZH, обычно с образованием продуктов восстановления (уравнение 27).

Фотораспад арилдиазониевых солей облегчается при наличии ЭД-заместителей в арильном остатке и затрудняется в присутствии ЭА-заместителей. Так, квантовый выход (отноше-

ние числа прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов света) реакции фотораспада соли 4-(N,N-диметиламино)бензолдиазония близок к количественному (0,95—0,99), тогда как в случае *п*-сульфобензолдиазония составляет всего 0,07—0,10.

Если соль диазония термически устойчива, но обладает высокой светочувствительностью, она может использоваться в диазотипном процессе воспроизведения изображений, — в составе одно- или двухкомпонентных диазотипных материалов.

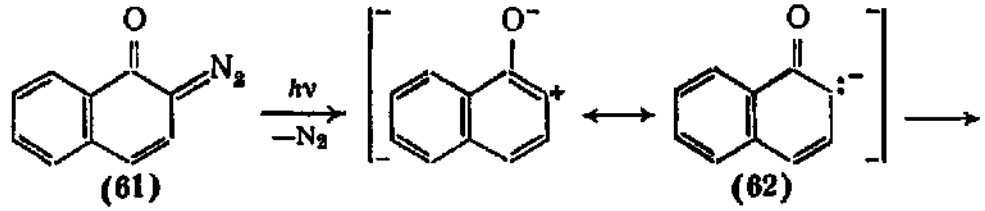
В случае однокомпонентного материала на бумагу или пленку наносят только диазосоединение, обычно в виде двойной соли диазония с хлоридом цинка, и некоторые вспомогательные вещества. При засвечивании светом ртутной лампы через кальку с нанесенным изображением (чертеж, печатный текст и т. п.), диазосоединение разрушается во всех местах, которые подвергались действию света, и сохраняется в незасвеченных местах (соответствующих линиям чертежа, буквам и т. п.). При обработке таких материалов раствором азосоставляющей и нейтрализующих агентов, в местах с сохранившимся диазосоединением происходит азосочетание, т. е. проявление воспроизводимого изображения.

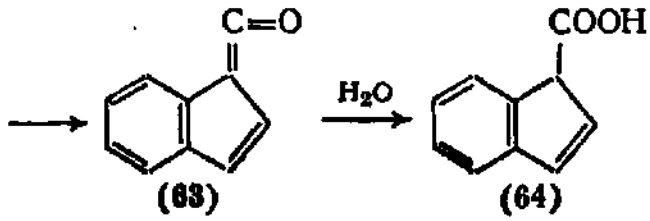
В двухкомпонентных диазотипных материалах в состав, наносимый на бумагу или пленку, входит и азосоставляющая, а также кислота (обычно лимонная или фосфорная), препятствующая преждевременному сочетанию. Проявление таких материалов после засвечивания ртутной лампой осуществляют действием паров аммиака, нейтрализующего кислоту.

В качестве термически устойчивых, но высокочувствительных к свету диазосоединений в диазотипии применяются соли *п*-диметиламино-, *п*-диэтиламино- и *п*-морфолинобензолдиазония (60) и т. п.; анионом X^- могут быть комплексные ионы типа $ZnCl_3^-$ и $ZnCl_4^-$ (в случае двойной соли с $ZnCl_2$).



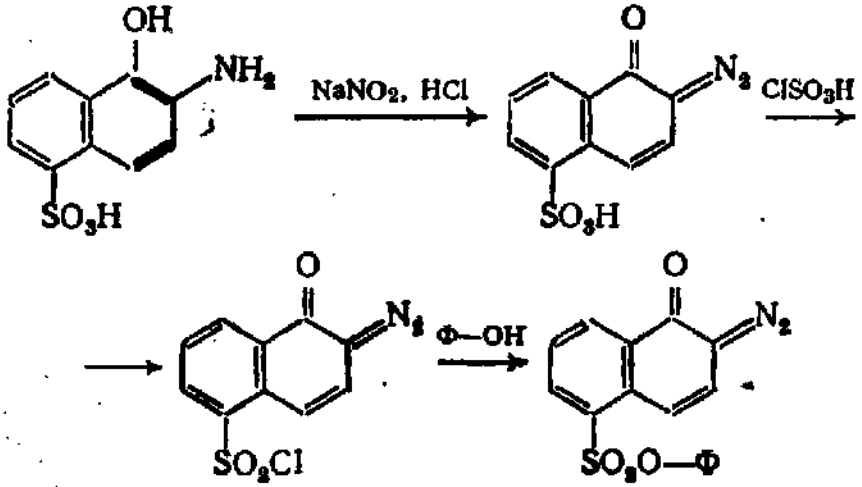
Фоторезистами называют светочувствительные составы для получения рельефных изображений. Применение их основано на способности *о*-хинондиазидов (61) к фотохимическому превращению, сопровождающемуся отщеплением азота и перегруппировкой образующегося карбена (62) в производное кетена (63), которое реагирует с водой, давая производное циклопентадиенкарбоновой кислоты (64).





(63) (64)

Остатки *о*-хинондиазида вводят в молекулу полимера (схема 28; Ф — остаток полифенола), а последний — в светочувствительный состав, который наносится на поверхность металла. При засвечивании нерастворимый полимер превращается в растворимый в щелочных средах за счет образовавшихся остатков карбоновой кислоты, например инденкарбоновой-1 кислоты (64), и вымывается с засвеченных участков, которые таким образом становятся доступными травлению кислотами. Это используется в полиграфии и электронике.



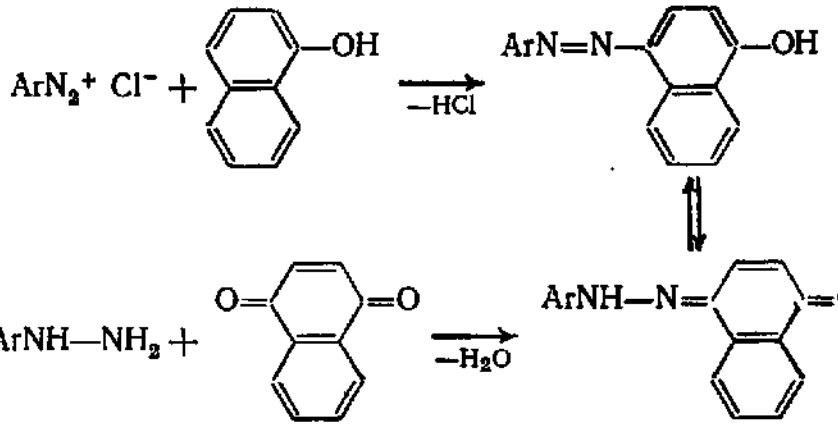
(28)

Остаток хинондиазида можно связывать с молекулами соединений типа бисфенола А $(4\text{-}HOC_6H_4)_2CMe_2$ посредством группы SO_2, а полученное соединение вводить в фенолоформальдегидную смолу; в этом случае, по-видимому, замещенный бисфенол не образует химической связи с молекулой полимера, но достаточно прочно удерживается в полимерной композиции силами адсорбции.

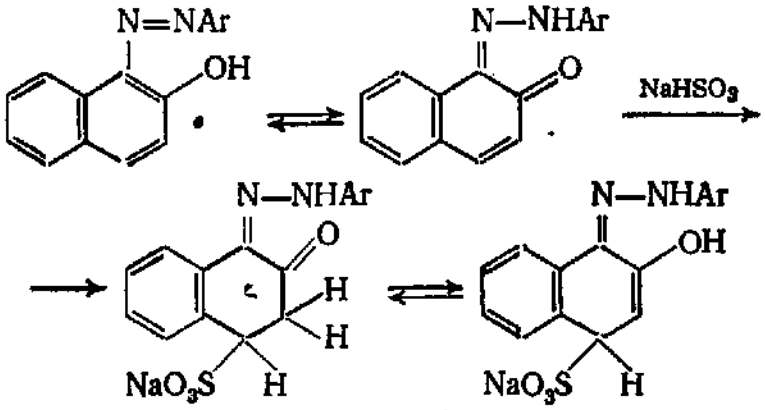
Большим достоинством фоторезистов по сравнению с другими светочувствительными материалами является отсутствие зернистой структуры, что позволяет получать рельефное изображение с очень высокой разрешающей способностью. Это особенно ценно для технологических процессов, применяемых в электронике.

10.5. СТРОЕНИЕ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

О химическом строении азокрасителей можно судить по тому, что как при сочетании диазосоединений с гидроксисоединениями, так и в результате взаимодействия арилгидразинов с хинонами образуются идентичные продукты. Эти продукты являются таутомерными формами азосоединений — азо- [например, (65а)] и гидразонной [например, (65б)].



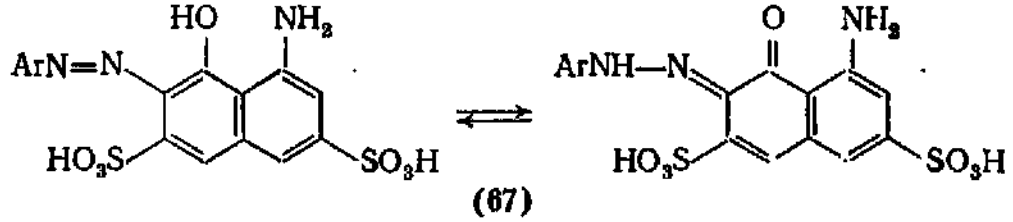
Наличие азо-гидразонной таутомерии проявляется во многих свойствах азокрасителей. Так, азокрасители способны давать бисульфитные соединения (66). Отсутствие у хинонгидразонной формы способной к ионизации гидроксигруппы — одна из причин трудной растворимости *о*-гидроксиазокрасителей в щелочах.



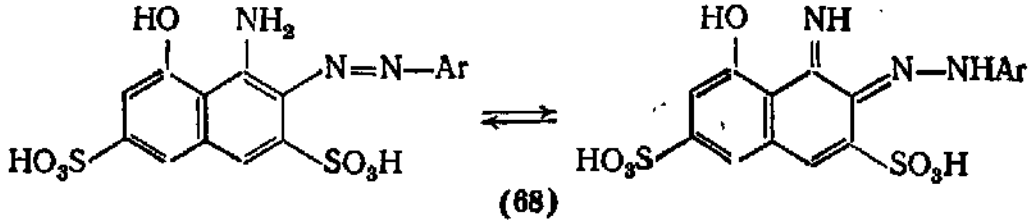
(66)

Следует, впрочем, иметь в виду, что способность образовывать бисульфитные производные может быть результатом переноса реакционного центра, а трудная растворимость *о*-гидроксиазосоединений в щелочах — результатом образования прочной внутримолекулярной водородной связи с атомом азота азогруппы.

о-Аминоазокрасители ведут себя подобно хинониминам, т. е. они не способны диазотироваться. Так, из двух изомерных кра-



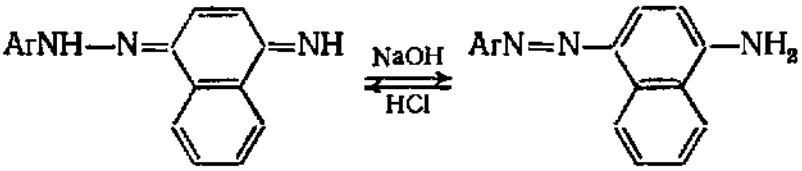
(67)



(68)

сителей (67) и (68), полученных сочетанием одного и того же диазосоединения с Аш-кислотой в щелочной и кислой средах, диазотироваться способен лишь (67).

Затруднения, возникающие при диазотировании некоторых *п*-аминоазокрасителей в производстве полиазокрасителей, также объясняются образованием неспособной диазотироваться хинонгидразонной формы (**69а**); перевод в способную диазотироваться азоформу (**69б**) осуществляют длительной обработкой красителя едкой щелочью с последующим высаливанием NaCl (и быстрым подкислением в момент диазотирования).



(69а) (69б)

Соотношение таутомерных форм определяется совокупностью внутренних (заместители) и внешних (среда) факторов. Так, согласно данным спектральных исследований бензолазо-α-нафтол в пиридине и в водной среде существует преимущественно в азоформе, в нитробензоле — в хинонгидразонной, а в бензоле находится приблизительно равная смесь обеих форм.

10.6. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

Мягкие восстановители [Na_2S, соли Fe^{2+} в растворе аммиака и др.] не восстанавливают азогруппы. Это используется в производстве азокрасителей, когда возникает необходимость восстановить нитрогруппу, не затрагивая азогруппы (уравнение 29). Более энергичные восстановители (полисульфиды Na_2S_x, олово, цинк и чугунная стружка с хлороводородной кислотой, $SnCl_2$ и $TiCl_3$ с хлороводородной кислотой, VSO_4 с серной кислотой, $Na_2S_2O_4$ в щелочном растворе и др.) расщепляют азогруппу с образованием двух аминогрупп (уравнение 30).

$$HO—Ar—N=N—Ar'—NO_2 \xrightarrow{Na_2S} HO—Ar—N=N—Ar'—NH_2 \quad (29)$$

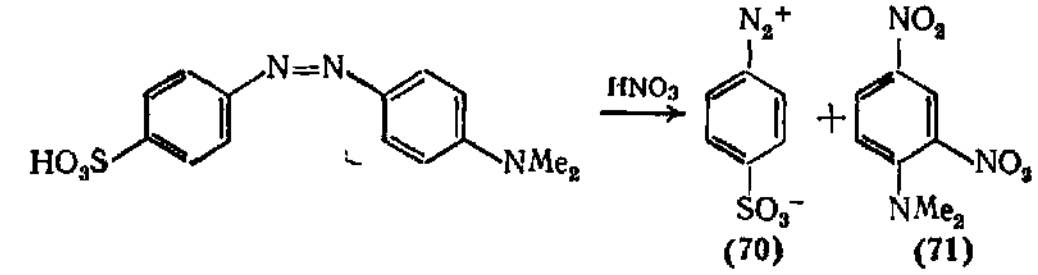
$$Ar—N=N—Ar'—N=N—Ar'' \xrightarrow{[H]} ArNH_2 + H_2NAr'NH_2 + H_2NAr'' \quad (30)$$

Восстановительное расщепление используется для получения некоторых аминов и их смесей (см. производство Сафранина, разд. 8.4.1), широко применяется при установлении строения и количественном анализе азокрасителей, а в текстильной промышленности — для вытравной печати по фонам, окрашенным азокрасителями.

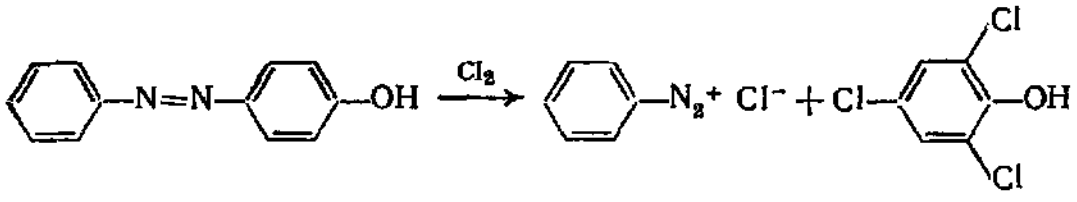
Длительное кипячение с водой постепенно разрушает молекулы многих азокрасителей. Процесс ускоряется при нагревании с разбавленными кислотами и щелочами.

Концентрированная серная кислота при умеренных температурах сульфирует некоторые азокрасители, но при повышении температуры полностью разрушает их.

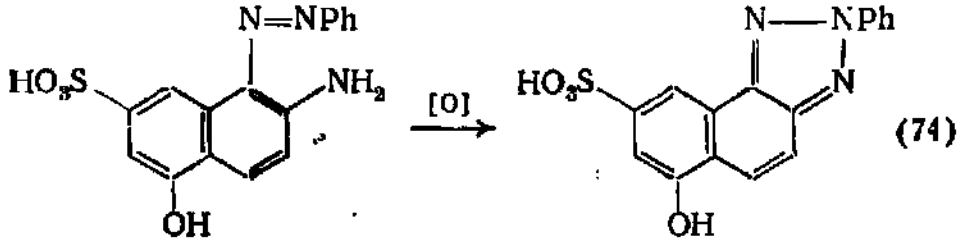
Под действием дымящей азотной кислоты на холоду или галогенов (хлор, бром) краситель расщепляется на исходное азосоединение (70) или (72) и продукт нитрования (71) или галогенирования (73) азосоставляющей, что может использоваться для установления строения азокрасителей. Расщепляет азосоединения, но медленнее, и азотистая кислота, взятая в избытке.



(70) (71)



(72) (73)



(74)

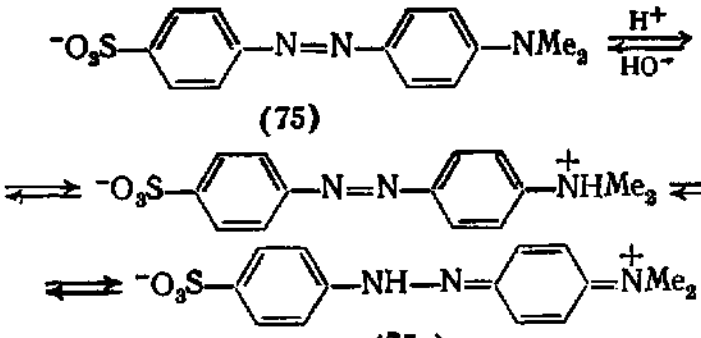
Практическое значение для производства некоторых азосоставляющих имеет окисление *о*-аминоазосоединений, приводящее к образованию триазолов (74). Окисление обычно проводят в щелочной среде действием гипохлорита, перманганата и других окислителей.

Из всех реакций, к которым способны азокрасители, чаще всего на практике используют восстановление нитрогрупп и гидролитическое расщепление ациламиногруппы с целью образования способных диазотироваться аминогрупп, а также ацилирование аминогрупп в производстве так называемых фосгенированных и активных азокрасителей. Такие процессы, как нитрование, сульфирование, галогенирование, в случае азокрасителей применяются крайне редко; соответствующие заместители (нитро- и сульфогруппы, атомы галогенов и др.) обычно вводятся в молекулы азокрасителей в составе исходных диазо- и азосоставляющих.

Незамещенные ароматические азосоединения, например азобензол PhN=NPh, являются слабыми основаниями. Введение в их молекулы амино- и алкиламиногрупп усиливает ос-

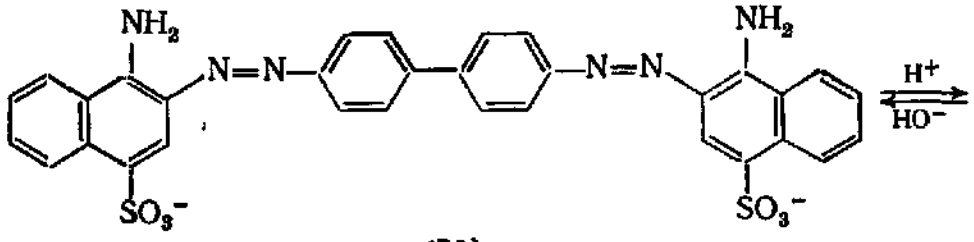
новность настолько, что образующиеся красители могут вступать в солеобразование с белковыми веществами (шерсть, натуральный шелк) и многоатомными фенолами (таннин). Если эти красители растворимы, их можно использовать в качестве основных красителей.

Аминоазокрасители способны участвовать в кислотно-основных равновесиях, которые могут сопровождаться таутомерным азо-гидразонным превращением и изменением окраски. Это делает возможным применение некоторых азокрасителей, например Гелиантина [Метиловый оранжевый; (75)] и Конго красного (76), в качестве индикаторов ацидиметрии: желтый цвет красителя (75) изменяется на красный при переходе в (75а), красный цвет красителя (76) — на синий при переходе в (76а).

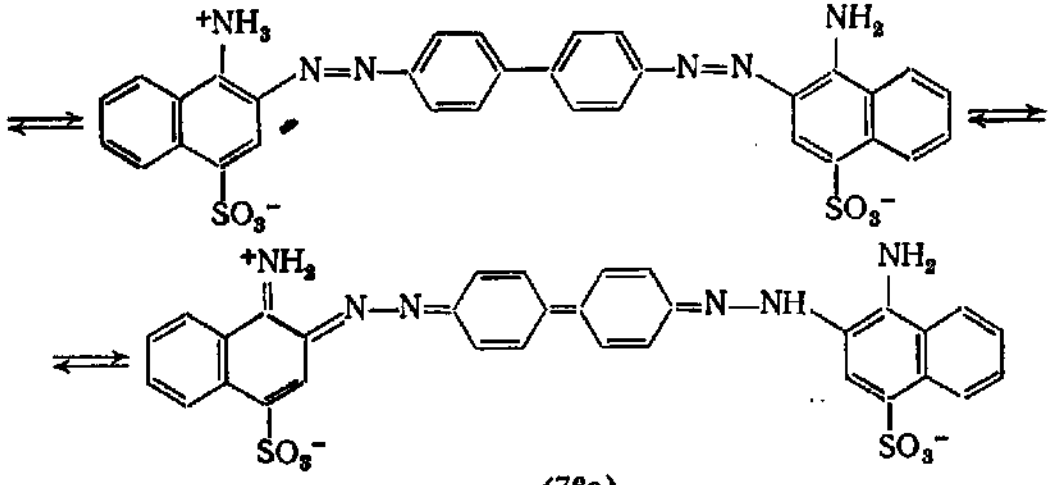


(75)

(75а)



(76)

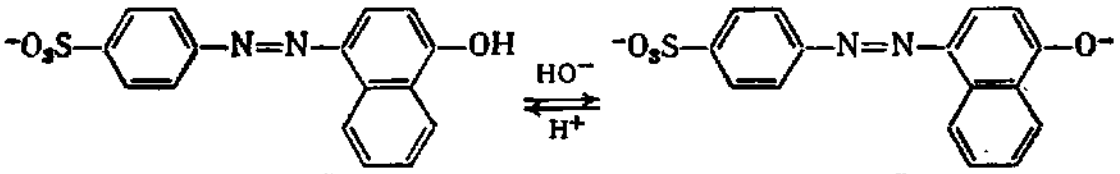


(76а)

Введение в молекулы азосоединений гидроксигрупп обычно не приводит к образованию кислотных азокрасителей, хотя азогруппа несколько усиливает кислотные свойства фенолов. Лишь при введении сильных ЭА-заместителей (нитрогруппы

и др.), усиливающих способность гидроксигрупп к ионизации, гидроксиазосоединения могут приобретать свойства кислотных красителей.

Некоторые гидроксиазокрасители, например Оранжевый I (77), способны участвовать в кислотно-основных равновесиях, сопровождающихся изменением окраски вследствие усиления электронодонорности гидроксигруппы при ионизации. Это делает возможным применение их в качестве индикаторов алкалиметрии.



оранжевый (77) красный

Нерастворимые амино- и гидроксиазокрасители можно использовать в качестве пигментов или дисперсных красителей.

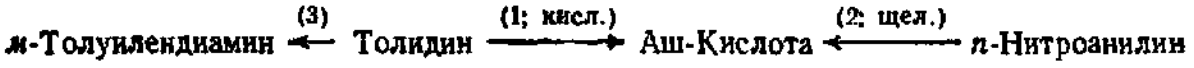
Введение сульфо- и карбоксильных групп сообщает азокрасителям растворимость и кислотные свойства при условии, что число этих групп соответствует размерам молекулы и достаточно для подавления основных свойств азо- и аминогрупп (если последние имеются).

При наличии группировок, делающих возможным образование внутрикомплексных соединений с металлами, азокрасители могут применяться в качестве протравных красителей, упрочняемых обработкой солями металлов, и металлсодержащих красителей.

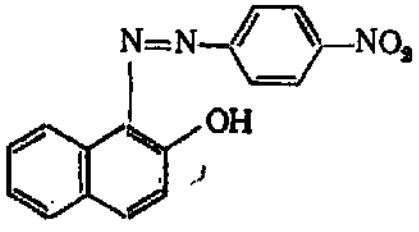
Присутствие в молекуле азокрасителей способной диазотироваться первичной аминогруппы часто используется для проведения диазотирования после крашения непосредственно на волокне с целью последующего сочетания с азосоставляющими. В результате такой операции обычно значительно возрастает устойчивость окрасок к мокрым обработкам. Соответствующие красители называются «диазотирующимися» и имеют в названии слово «диазо» (например, Прямой диазо-синий). По числу имеющихся азогрупп азокрасители делятся на моноазокрасители, дисазокрасители и полиазокрасители (трисазо-, тетракисазо- и т. д.).

Для сокращенного изображения структуры азокрасителей принято писать названия компонентов, из которых они получены, словами и соединять их стрелками, направленными от диазо- к азосоставляющей. В случае необходимости перед стрелкой в скобках указывается среда, в которой проводилось сочетание (кислая, щелочная). Для полиазокрасителей часто удобнее указывать среду и очередность сочетания (первое, второе и т. д.) над соответствующей стрелкой. В результате получаются условные формулы азокрасителей, заменяющие обычные структурные формулы. Например, моноазокрасители (78) и (79) условно изображаются соответственно: *п*-нитро-

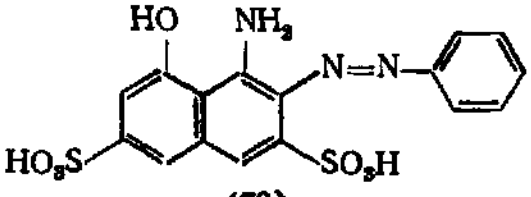
анилин⟶β-нафтол и анилин (кисл.)⟶Аш-кислота. Условное изображение трисазокрасителя



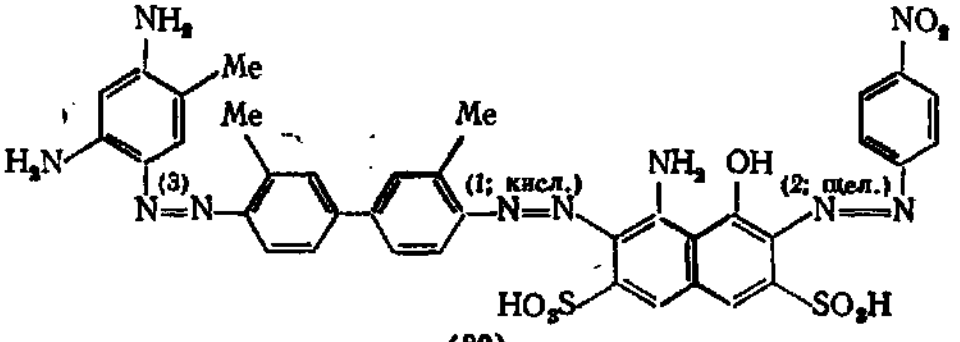
означает, что бисдиазотированный толидин сначала сочетали с Аш-кислотой в кислой среде, затем Аш-кислоту вторично сочетали с диазотированным *п*-нитроанилином в щелочной среде, и, наконец, проводили сочетание с *м*-толуилендиамином. Эта условная запись соответствует обычной структурной формуле (80) (над азогруппами указаны очередность сочетания и среда).



(78)



(79)



(80)

10.7. МОНОАЗОКРАСИТЕЛИ

Красители, хромофорная система которых содержит одну азогруппу, являются простейшими представителями класса азокрасителей как по химическому строению, так и по способам производства и закономерностям зависимости между химическим строением и цветом, светостойкостью, сродством к окрашиваемым материалам и другим свойствам. Основные приемы производства моноазокрасителей и закономерности зависимости между строением и важнейшими свойствами сохраняют значение и для более сложных представителей данного класса.

10.7.1. СТРОЕНИЕ И ЦВЕТ

Цвет моноазокрасителей определяется природой связанных азогруппой остатков и числом и положением ЭД- и ЭА-заместителей. Природа связанных азогруппой остатков определяет

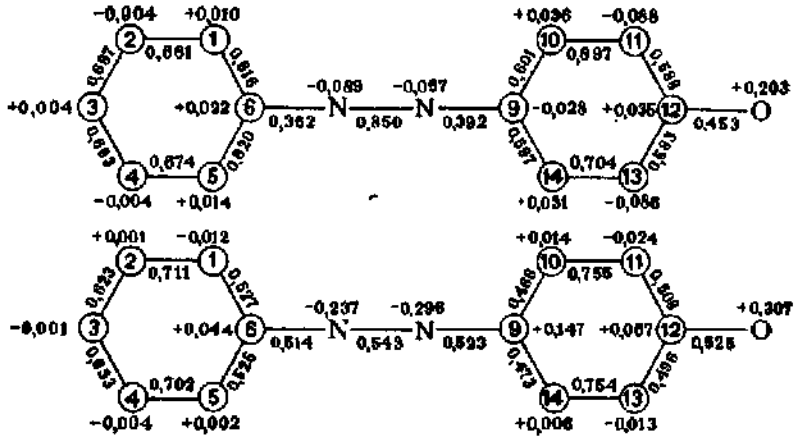
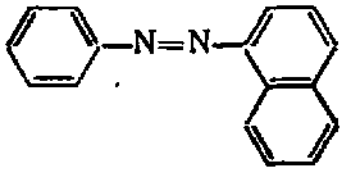


Рис. 41. Молекуляриая диаграмма 4-гидроксиазобензола:
а — основное состояние; *б* — возбужденное состояние.

границу наиболее высокой окраски азосоединений данного типа, которая может быть лишь углублена введением заместителей. Так, если у 1-бензолазонафталина (81) $\lambda_{макс}$ 455 нм, а граница поглощения распространяется приблизительно до 500 нм (оранжевый цвет), то определенным подбором заместителей можно добиться углубления цвета до красного, фиолетового, синего, но в ряду бензолазонафталина нельзя получить краситель желтого цвета, характерного для производных азобензола PhN=NPh ($\lambda_{макс}$ 440 нм). Для этого потребовалось бы изменить π-электронную систему самого бензолазонафталина, что невозможно без разрушения его молекулы.



(81)

На рис. 41 и 42 представлены результаты квантово-химического расчета 4-гидроксиазобензола и его 4′-нитрозамещенного по методу ССП. У первого соединения в основном состоя-

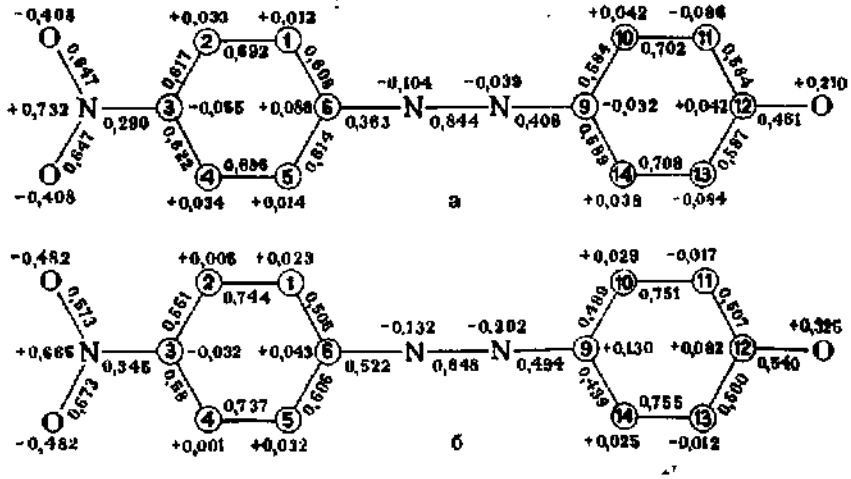


Рис. 42. Молекулярная диаграмма 4-гидрокси-4′-нитроазобензола:
а — основное состояние; *б* — возбужденное состояние.

нии отмечается высокая выравненность связей незамещенного бензольного кольца и незначительное обеднение его электронами (суммарный заряд на атомах +0,042). Напротив, в замещенном кольце наблюдается тенденция к образованию хиноидной структуры (повышенные порядки связей между атомами 10—11 и 13—14, а также между атомами кольца и атомами азота и особенно кислорода) и некоторая избыточная электронная плотность (суммарный заряд на атомах —0,070). В то же время имеется значительный положительный заряд на атоме кислорода и заметные отрицательные заряды на атомах азота азогруппы. Все это свидетельствует о том, что азогруппа является сильным акцептором электронов, активно взаимодействующим с замещенным кольцом и ЭД-группой (OH). Суммарный положительный заряд на незамещенном кольце также является результатом электроноакцепторного действия азогруппы.

Переход в возбужденное синглетное состояние сопровождается усилением переноса электронной плотности с ЭД- на ЭА-заместитель (азогруппа). Существенно возрастает положительный заряд на атоме кислорода, а на связанном с ним кольце суммарный заряд на атомах изменяется на положительный (+0,197), резко возрастают отрицательные заряды на азогруппе, увеличиваются порядки связей O—C и N—C и между атомами 10—11 и 13—14, т. е. еще более усиливается тенденция к образованию хиноидной структуры. Та же тенденция начинает проявляться и во втором бензольном кольце, в котором нарушается выравненность связей (увеличиваются порядки связей между атомами 1—2 и 4—5). В то же время порядок связи N—N заметно понижается. В целом наблюдается тенденция к переходу азогруппы в азиновую (=N—N=).

Введение во второе бензольное кольцо сильного ЭА-заместителя (NO_2), направление поляризующего действия которого совпадает с действием ЭД-заместителя (OH), уже в основном состоянии приближает порядки связей в обоих бензольных кольцах (см. рис. 42) к возбужденному состоянию первого красителя. В то же время электроноакцепторное действие группы NO_2 заметно обедняет электронами связанное с нею кольцо (суммарный заряд на атомах +0,097) и способствует переносу электронной плотности с ЭД-группы (OH) на азогруппу. Переход в возбужденное состояние усиливает конкуренцию между ЭА-действием нитро- и азогрупп, вследствие чего отрицательные заряды на азогруппе и порядок связи N—N ближе к основному состоянию, чем в первом красителе.

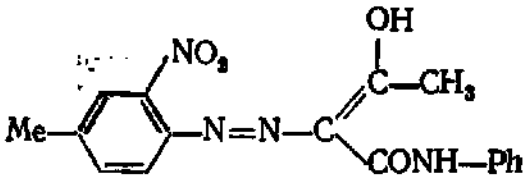
Расчеты молекулы *п*-аминоазобензола $PhN{=}NC_6H_4NH_2$-*п* дали аналогичные результаты: в основном состоянии на атоме азота группы NH_2 заряд +0,194, на атомах азота азогруппы —0,057 (на атоме азота, связанном с группой $C_6H_4NH_2$) и —0,089 (на атоме азота, связанном с группой Ph), в возбужденном соответственно +0,321, —0,295 и —0,239.

Рассчитанные значения $\lambda_{макс}$ всех перечисленных азокрасителей хорошо согласуются с экспериментально найденными значениями, что подтверждает правильность квантово-химического расчета электронных плотностей и порядков связей в их молекулах.

Моноазокрасители с одним ЭД-заместителем. При наличии одного ЭД-заместителя моноазокрасители наиболее важных типов имеют следующие цвета: производные бензолазоацетоацетарилида, бензолазопиразолона и азобензола — желтый, бензолазонафталина — оранжевый, азонафталина — красный.

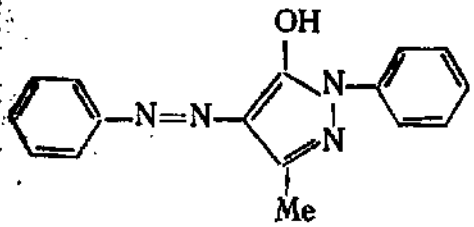
Сопряженная система бензолазоацетоацетарилида невелика; она состоит из бензольного кольца, которое связано азогруппой с алкенильным остатком, несущим гидроксигруппу, Ph—N=N—C=C—OH.

Представителем красителей этой группы является Пигмент желтый светопрочный [(82); 4-амино-3-нитротолуол⟶анилид ацетоуксусной кислоты], отличающийся чисто-желтым цветом и высокой свето-, водо- и термостойкостью, устойчивостью к действию извести и другим воздействиям. Применяется в полиграфии и производстве цветных карандашей.

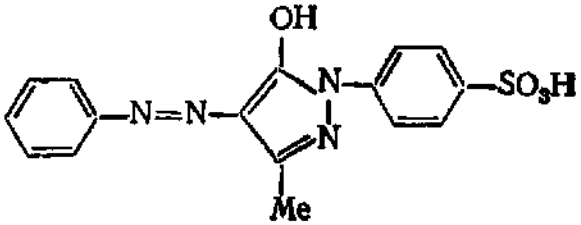


(82)

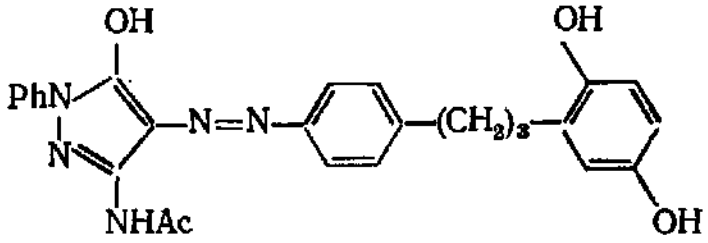
В молекуле бензолазопиразолона азогруппа связывает ароматический (бензольный) и гетероароматический (пиразольный) остатки. Более богатая π-электронами сопряженная система обусловливает несколько более глубокий желтый цвет и бóльшую интенсивность окрасок по сравнению с красителями предыдущей группы. Производные бензолазопиразолона отличаются очень чистым желтым цветом и высокой светостойкостью. Представителями их являются Жирорастворимый желтый 3 [(83); анилин⟶3-метил-1-фенилпиразолон-5], Кислотный желтый светопрочный [(84); анилин⟶3-метил-1-(4-сульфофенил)пиразолон-5], а также желтые красители-проявители для цветного диффузионного фотографического процесса (см. разд. 7.2.1), например (85) (здесь и далее для аналогичных производных приводятся енольные структуры).



(83)



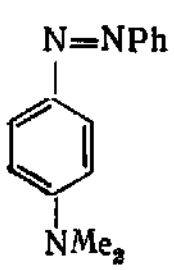
(84)



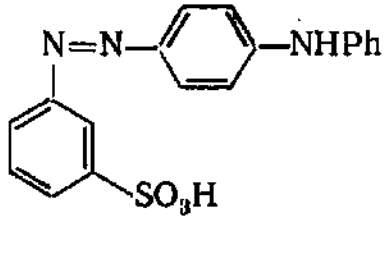
(85)

Краситель (83) применяется для окрашивания жиров, воска, парафина, сапожных кремов, а также пластических масс, резиновых изделий, спиртовых лаков и т. п., (84) — для крашения шерсти и шелка. Способностью растворяться в жирах обладают красители, в молекулах которых отсутствуют кислотные группы (сульфо-, карбокси-), нитрогруппы и атомы галогенов.

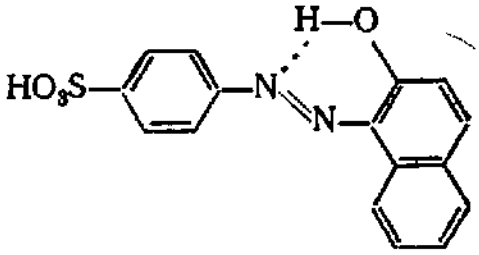
π-Электронная система бензола изоэлектронна системе пиразолона (6 π-электронов), поэтому в группе азобензола (два бензольных ядра, связанных азогруппой), изоэлектронного бензолазопиразолону, цвета тоже желтые. Представителями красителей этой группы являются Жирорастворимый желтый 2Ж [(86); анилин⟶N,N-диметиланилин], краситель-индикатор Метиловый оранжевый [(75); сульфаниловая кислота⟶N,N-диметиланилин] и Кислотный желтый метаниловый [(87); метаниловая кислота⟶дифениламин)]. В отличие от красителя (75), содержащего алкилированную аминогруппу и пригодного только в качестве индикатора, краситель (87) с арилированной аминогруппой менее чувствителен к изменениям pH среды и пригоден для крашения. Им красят шерсть, синтетические полиамидные волокна, бумажную массу и мастики для натирки полов.



(86)



(87)

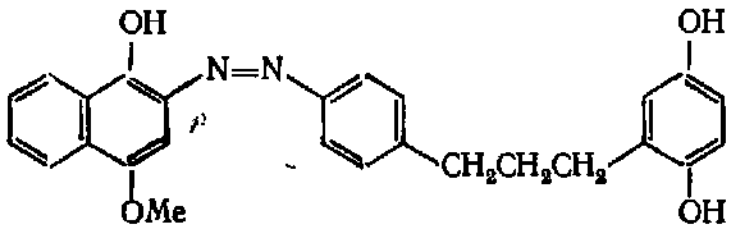


(88)

Еще богаче π-электронами сопряженная система бензолазонафталина (бензольное и нафталиновое ядра, связанные азогруппой), и цвета здесь более глубокие — оранжевые. Представителями этой группы являются Оранжевый I [(77); сульфаниловая кислота⟶α-нафтол] и Кислотный оранжевый [(88); сульфаниловая кислота ⟶β-нафтол]. Гидроксигруппа в *пара*-положении к азогруппе настолько легко ионизируется при действии щелочей, что красители с таким положением гидроксигруппы пригодны только в качестве индикаторов. Гидроксигруппа в *орто*-положении к азогруппе стабилизирована внутримолекулярной водородной связью с азотом азогруппы и ионизируется значительно труднее, поэтому соответствующие

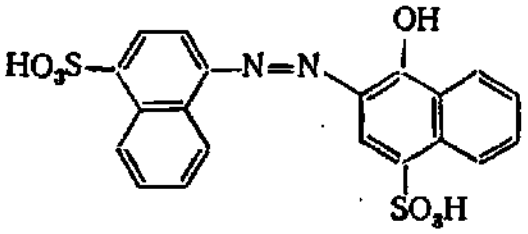
красители устойчивы к действию щелочей (в частности, к стирке). Кислотный оранжевый (88), отличающийся яркостью оттенка, применяется для крашения шерсти, приготовления лаков и как составная часть смесевых черных красителей [с Кислотным бордо (91) и Кислотным сине-черным (211)].

Среди моноазокрасителей ряда бензолазонафталина имеются пурпурные красители-проявители для цветного диффузионного фотографического процесса (см. разд. 7.2.1), например (89).

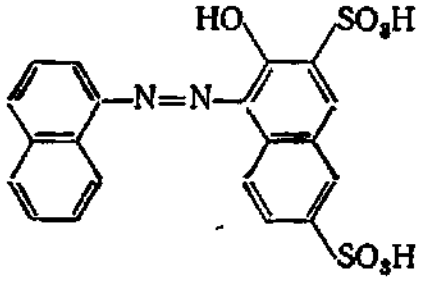


(89)

Дальнейшее увеличение сопряженной системы в азонафталине (два нафталиновых ядра, связанных азогруппой) углубляет цвет до красного, что видно на примере красителей Кислотного красного 2С [(90); нафтионовая кислота⟶4-гидроксинафталин-1-сульфокислота] и Кислотного бордо [(91); α-нафтиламин⟶Р-кислота (3-гидроксинафталин-2,7-дисульфокислота)], дающих на шерсти умеренно устойчивые окраски.

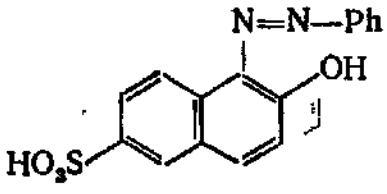


(90)



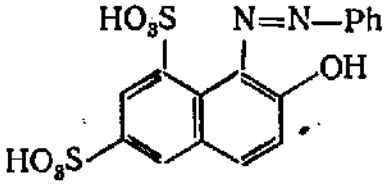
(91)

Роль сульфогрупп. Роль сульфогрупп в молекулах азокрасителей заключается главным образом в сообщении красителю растворимости и кислотных свойств, влияние же их на цвет относительно невелико. Будучи слабым ЭА-заместителем, сульфогруппа в остатке азосоставляющей, т. е. в ядре, несущем ЭД-заместитель, несколько повышает цвет, тогда как в остатке диазосоставляющей, выполняя роль ЭА-заместителя, стоящего на другом конце сопряженной цепочки, углубляет цвет. Это видно из сравнения Кислотного оранжевого (88) с изомерным ему Кислотным ярко-оранжевым Ж [(92); анилин⟶⟶6-гидроксинафталин-2-сульфокислота], имеющим желтоватый оттенок.

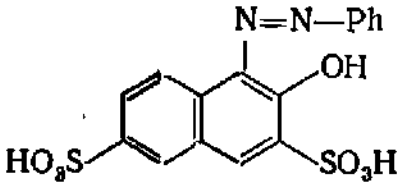


(92)

Сульфогруппа, находящаяся в *орто-* или *пери*-положении к азогруппе, повышает цвет азокрасителей, так как при этом происходит некоторое нарушение плоскостности молекул. Так, из двух изомерных красителей Кислотный оранжевый светопрочный [(93); анилин⟶Г-кислота (7-гидроксинафталин-1,3-дисульфокислота)], у которого сульфогруппа находится в *пери*-положении к азогруппе, не имеет красноватого оттенка, присущего Оранжевому Р [(94); анилин⟶Р-кислота].

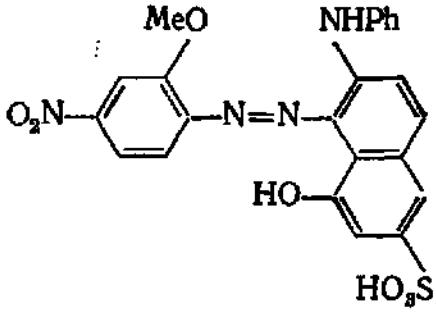


(93)

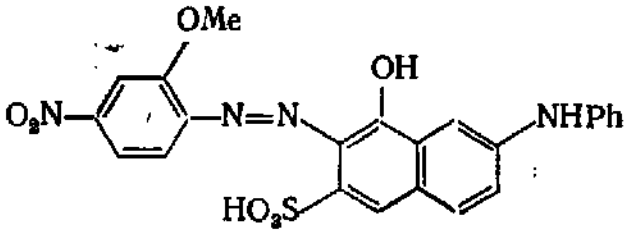


(94)

Гораздо большее влияние сульфогруппы оказывают на ровняющую способность красителей (см. разд. 5.1.2). При наличии двух и более сульфогрупп, когда доля молекулярной массы (ДММ) красителя, приходящаяся на одну сульфогруппу, меньше или несколько больше 300, красители хорошо растворимы в воде и обладают хорошей ровняющей способностью; таковы Кислотные оранжевый светопрочный [(93); ДММ 204], бордо (91) и красный 2С (90) (ДММ 229) и др. При меньшем числе сульфогрупп и, соответственно, большей ДММ (обычно >400) красители хуже растворимы в воде и являются плохоровняющими; таковы Кислотные черный 2С (95) и коричневый К (96) (ДММ 494) и др. Красители с промежуточными значениями ДММ обычно относятся к среднеровняющим.



(95)



(96)

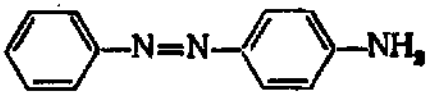
Углубление цвета моноазокрасителей достигается несколькими путями: введением дополнительных ЭД-заместителей, введением ЭА-заместителей, применением в качестве диазосоставляющих гетероциклических соединений.

Влияние ЭД-заместителей. Углубление цвета в результате обогащения π-электронной системы при введении дополнительных или более сильных ЭД-заместителей видно из сравнения желтого *п*-аминоазобензола (97) с красновато-оранжевым («золотистым») Хризоидином (98) — (по-гречески «хризос» — золото), Оранжевого Р (94) с Кислотным алым [(99); *м*-ксилидин⟶Р-кислота), а также при сравнении серии красителей общей формулы (100), цвет которых углубляется как при уси-

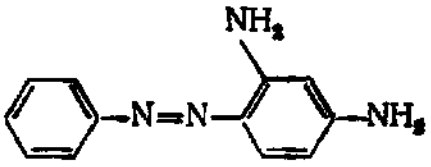
Таблица 10.1. Зависимость цвета красителей (100) от силы и числа ЭД-заместителей

X	R	$\lambda_{макс}$, нм	Краситель
H	OH	529,5	Хромотроповый 2Р (красный)
H	NHAc	540,3	Кислотный ярко-красный
H	NH_2	545,3	Кислотный прочный фуксиновый 2Б (синевато-красный)
NHAc	OH	560,2	Хромотроповый 6Р (красновато-фиолетовый)
NH_2	OH	579,5	Ацилан фиолетовый 4БС
NMe_2	OH	584	Кислотный голубой 3

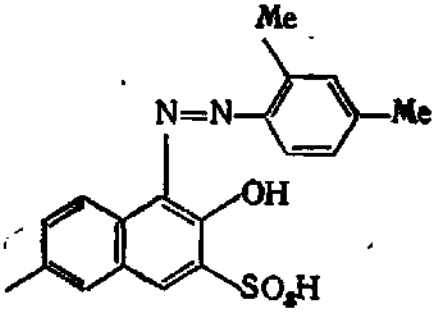
лении электронодонорности ЭД-заместителей (HO < AcNH < < NH_2 < Me_2N), так и при увеличении их числа (от двух до трех) (табл. 10.1).



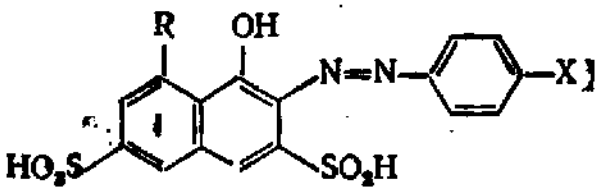
(97)



(98)

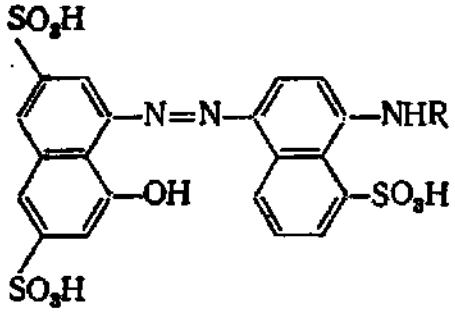


(99)



(100)

В серии красителей общей формулы (101) цвет углубляется при усилении электронодонорности ЭД-заместителей (EtNH < PhNH < *n*-MeC_6H_4NH).



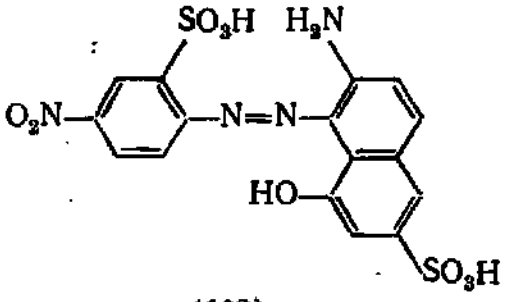
(101)

R	Краситель
Et	Лавацил фиолетовый БФ
Ph	Кислотный синий 2К
n-C_6H_4Me	Кислотный голубой

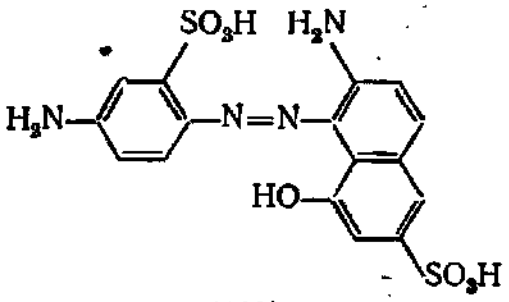
Из перечисленных в табл. 10.1 красителей следует отметить Кислотный ярко-красный (анилин⟶N-ацетил-Аш-кислота). Причиной яркости его оттенка является то, что ацилирование аминогруппы подавляет сочетание в *орто*-положение к ней, предотвращая образование изомера, ухудшающего оттенок.

Краситель отличается довольно высокой светостойкостью (5—6 по восьмибалльной шкале) и применяется для крашения шерсти и приготовления чернил.

Влияние ЭА-заместителей. Очень сильное углубляющее цвет действие оказывает введение в остаток диазосоставляющей ЭА-заместителя, который таким образом попадает в противоположный от ЭД-заместителя конец сопряженной системы молекулы. ЭА-Заместитель в этом случае оказывает гораздо большее влияние, чем третий ЭД-заместитель. Это видно из сравнения Ацилана прочно-фиолетового РР [(102); 4-нитроанилин-2-сульфокислота⟶Гамма-кислота] и Кислотного рубинового (103), получаемого восстановлением нитрогруппы в этом красителе сульфидом натрия.



(102)



(103)

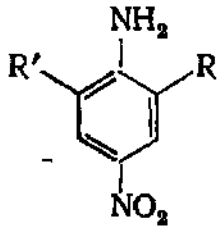
Увеличением числа ЭД-заместителей в остатке азосоставляющей, усилением их электронодонорности (например, арилированием аминогруппы) и введением сильного ЭА-заместителя в остаток диазосоставляющей можно добиться значительного углубления цвета. Так, из 2-амино-5-нитроанизола и N-фенил-Гамма-кислоты (сочетание в кислой среде) получают Кислотный черный 2С (95). Изомерный ему краситель, получаемый из тех же компонентов сочетанием в щелочной среде, т. е. в *орто*-положение к более слабому ЭД-заместителю — гидроксигруппе, имеет более высокий цвет; это Кислотный коричневый К (96), образующий окраски, устойчивые к свету и валке.

Оба красителя имеют в остатке азосоставляющей несопряженные с азогруппой ЭД-заместители (первый — гидроксигруппу, второй — фениламиногруппу); возникающая вследствие этого перекрещивающаяся сопряженная система (см. разд. 1.10 и 10.7.3) обусловливает размытость полосы поглощения (большую примесь «серого») и изменение цвета от темно-синего до черного с синеватым оттенком — у первого, от красного до коричневого с красноватым оттенком — у второго.

Введением дополнительных сильных ЭА-заместителей в остаток диазосоставляющей и ЭД-заместителей в остаток азосоставляющей можно получить красители очень глубоких цветов даже в случае производных азобензола. Это имеет огромное значение при синтезе дисперсных красителей для полиэфирных и других гидрофобных волокон, имеющих очень ма-

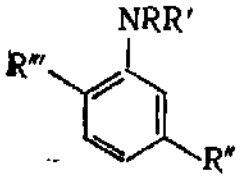
ые микропоры, в которые способны проникать лишь молекулы с небольшими размерами.

Применение в качестве диазосоставляющих соединений типа 4-нитро-2-циано-, 4,6-динитро-2-хлор(бром)-, 2,4-динитро-6-этиламиносульфонил- и 2-бром-4-нитро-6-цианоанилинов (**104**), а в качестве азосоставляющих — соединений типа N-цианоэтил-N-этил-, N,N-ди(цианоэтил)-, N-ацетоксиэтил-N-цианоэтил- и N,N-ди(ацетоксиэтил)анилинов (**105**) и их 3-метил-, 3-ацетиламино-, 3-бензоиламино-, 5-ацетиламино-2-метокси-, 5-ацетиламино-2-этоксизамещенных (**105**) позволяет получать устойчивые к сублимации дисперсные красители глубоких цветов, например Дисперсные рубиновый ПЭ (**106**), фиолетовый 4К (**107**), темно-синий ПЭ (**108**).



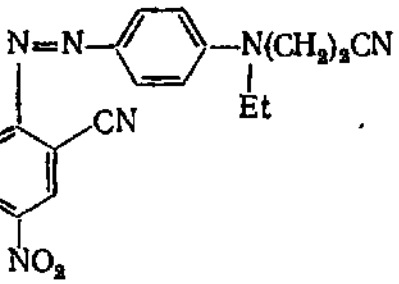
$R = CN;\ R' = H$
$R = Cl(Br);\ R' = NO_2$
$R = SO_2NHEt;\ R' = NO_2$
$R = Br;\ R' = CN$

(**104**)

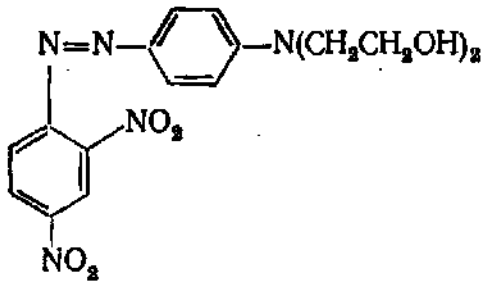


$R = Et;\ R' = (CH_2)_2CN;\ R'' = H,\ Me;\ R''' = H$
$R = R' = (CH_2)_2CN;\ R'' = H,\ NHAc,\ NHBz;\ R''' = H$
$R = R' = (CH_2)_2CN;\ R'' = NHAc;\ R''' = OEt$
$R = (CH_2)_2CN;\ R' = (CH_2)_2OAc;\ R'' = R''' = H$
$R = R' = (CH_2)_2OAc;\ R'' = R''' = H$

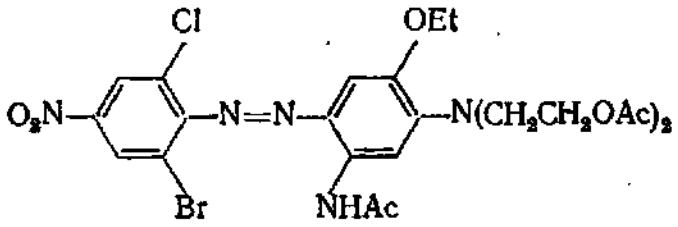
(**105**)



(**106**)



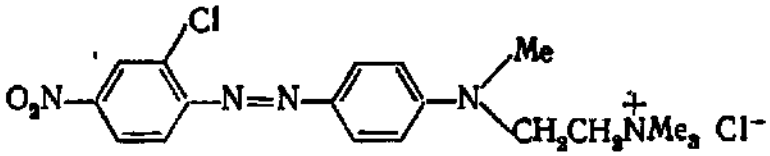
(**107**)



(**108**)

Для крашения полиакрилонитрильных волокон, имеющих кислый характер, применяют *катионные* (основные) красители, которые, подобно дисперсным, должны иметь малые размеры молекул. Применение диазо- и азосоставляющих такого же типа, как в случае дисперсных азокрасителей, но содержащих катионные группы (например, замещенные аммониевые), позволяет и здесь получать красители глубоких цветов. Таков, например, красный катионный краситель (**109**) из 4-нитро-

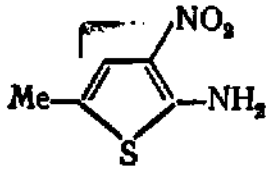
2-хлоранилина и хлорида N-метил-N-триметиламмониоэтиланилина, который окрашивает полиакрилонитрильное волокно в красный цвет с желтоватым оттенком. Подобно другим основным красителям, он пригоден для крашения шерсти, шелка и кожи.



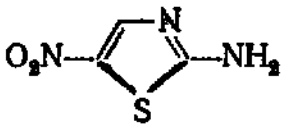
(109)

Красители с гетероциклическими диазосоставляющими. Применение в качестве диазосоставляющих гетероциклических соединений, у которых аминогруппа связана с пятичленным гетероциклом, позволяет получать очень простые моноазокрасители глубоких цветов. При этом серусодержащие диазосоставляющие (производные тиофена, тиазола, бензизотиазола, бензотиазола) дают красители более глубоких цветов, чем диазосоставляющие, содержащие в гетероцикле только атомы азота (триазол, имидазол и т. п.). По-видимому, в этом сказывается влияние атома серы (третий период системы Д. И. Менделеева), имеющего бо́льшие размеры 3*p*-орбиталей по сравнению с 2*p*-орбиталями атомов углерода и азота, а также вакантные 3*d*-орбитали, оказывающие влияние на уровень энергии молекул в возбужденном состоянии.

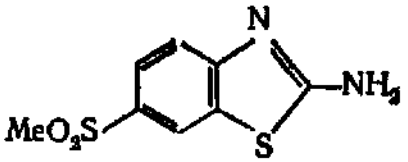
В качестве диазосоставляющих используют, например, 2-амино-5-метил-3-нитротиофен (**110**), 2-амино-5-нитротиазол (**111**), 2-амино-6-метилсульфонилбензотиазол (**112**), 2-амино-6-нитробензотиазол (**113**), 3-амино-5-нитробензизотиазол (**114**), 3-амино-1,2,4-триазолкарбоновую-5 кислоту (**115**) и др. На основе этих и аналогичных диазосоставляющих получают дисперсные красители типа (**116**; синий), (**117**; голубой), (**118**; ярко-красный), (**119**; ярко-синий).



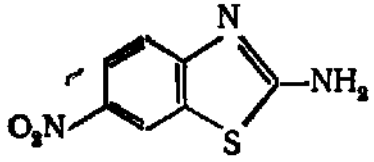
(110)



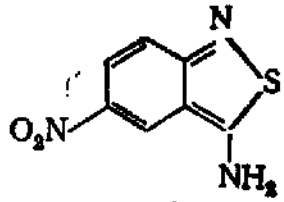
(111)



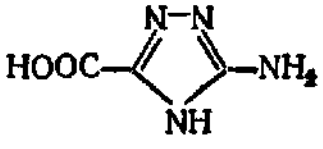
(112)



(113)

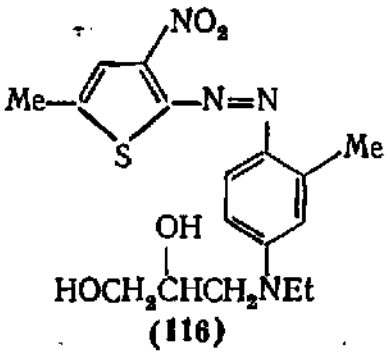


(114)

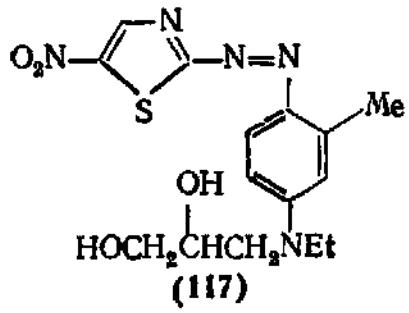


(115)

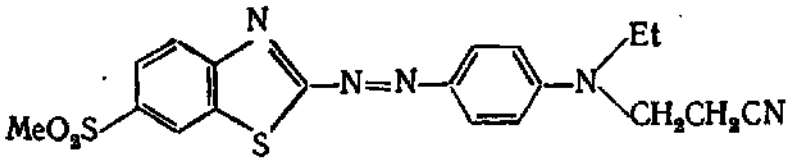
Алкилированием дисперсных красителей, которые имеют в гетероциклах атомы азота, способные переходить в ониевое состояние, получают катионные красители для полиакрилонитрильных волокон. Алкилирование обычно осуществляют дейст-



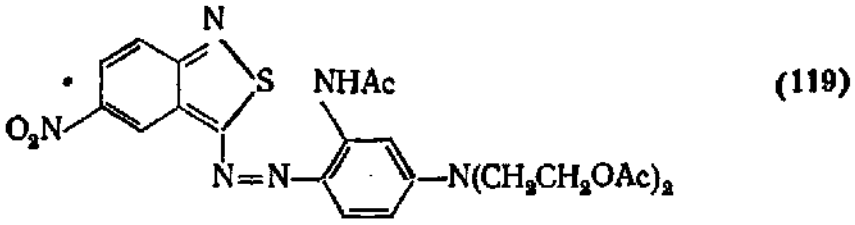
(116)



(117)



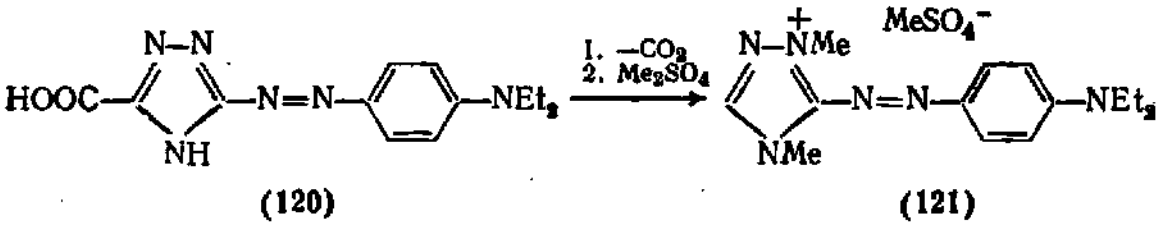
(118)



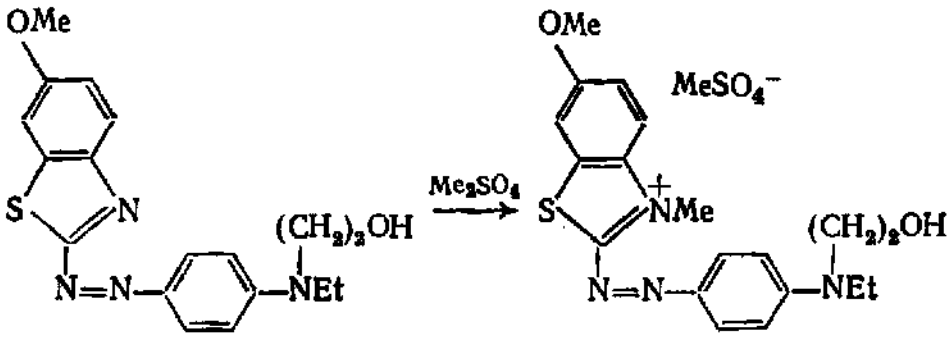
(119)

вием диметилсульфата или метилового эфира бензолсульфокислоты.

Например, из красителя [(120); 3-амино-1,2,4-триазолкарбоновая-5 кислота⟶N,N-диэтиланилин) декарбоксилированием путем нагревания в кислой водной среде и последующим метилированием диметилсульфатом получают Катионный красный 2С (121), а из красителя [(122); 2-амино-6-метоксибензотиазол⟶N-(β-гидроксиэтил-N-этиланилин] — Катионный синий О (123).



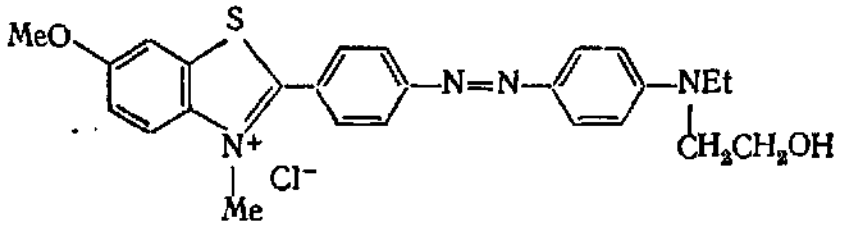
(120) (121)



(122) (123)

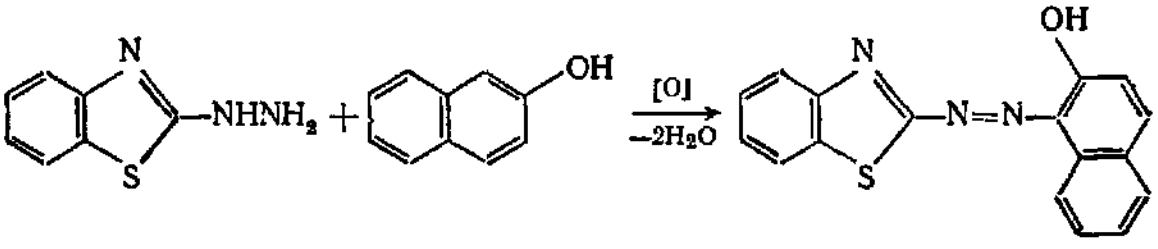
Необходимо подчеркнуть, что глубокие цвета присущи лишь тем красителям, у которых азогруппа связана непосредственно с пятичленным гетероциклом. Так, включение бензольного кольца между бензотиазольным остатком и азогруппой

повышает цвет от синего [краситель (123)] до желтого [краситель (124)], характерного для простых производных азобензола, т. е. бензотиазолиевый остаток в данном случае играет роль ЭА-заместителя в остатке диазосоставляющей.

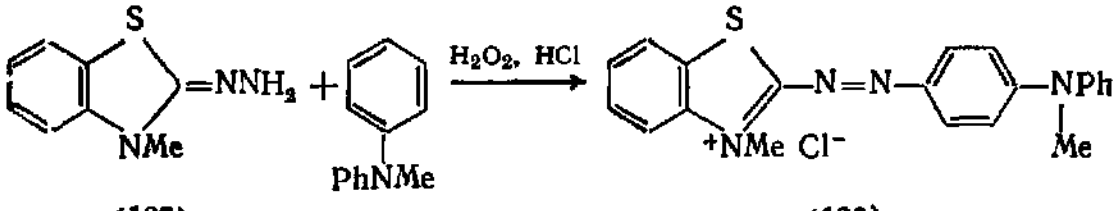


(124)

Некоторые азокрасители с гетероциклическими диазосоставляющими получают без применения реакций диазотирования и азосочетания — окислением смеси гидразинов или гидразонов гетероциклического ряда с азосоставляющими (*окислительное сочетание*). Так получают, например, красители (**126**) из 2-гидразинобензотиазола (**125**) и β-нафтола и Астразон синий ГЛ (**128**) из 2-гидразоно-3-метилбензотиазола (**127**) и N-метилдифениламина.



(125) (126)



(127) (128)

Реакцию обычно проводят в водной среде (иногда с добавкой метанола, диметилформамида, гликолевых эфиров и других органических растворителей) с использованием мягких окислителей — солей Fe^{3+}, Cu^{2+}, ди- или тетраоксида свинца, пероксида водорода и т. п.

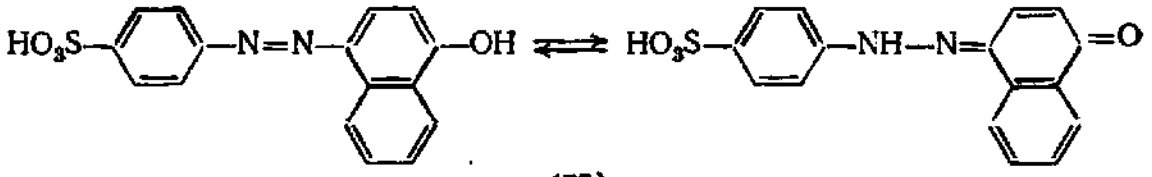
10.7.2. СТРОЕНИЕ И СВЕТОСТОЙКОСТЬ

Ранее указывалось (см. разд. 3.2), что устойчивость красителей к фотохимическому разрушению зависит от наличия или отсутствия в их молекулах легкоподвижных атомов и непрочных связей. В азокрасителях к числу подвижных, легко замещающихся и отщепляющихся атомов относятся в первую очередь атомы водорода амино- и гидроксигрупп, а к числу непрочных связей — связи в хиноидных ядрах, т. е. в ядрах с нарушенной ароматичностью. Уменьшение числа подвижных

атомов водорода или снижение их подвижности, а также уменьшение возможности образования хиноидных структур всегда повышает светостойкость красителей.

Уменьшение числа подвижных атомов водорода достигается ацилированием, алкилированием и арилированием амино- и гидроксигрупп, а также замещением атомов водорода в этих группах атомами металлов при комплексообразовании. Снижение подвижности атомов водорода гидрокси- и аминогрупп происходит также при участии этих атомов в образовании водородных связей, что возможно при благоприятном расположении амино- и гидроксигрупп по отношению к атомам с неподеленными парами электронов, в частности в *орто*- и *пери*-положении к азогруппе.

Хиноидные структуры в азокрасителях возникают в результате азо-гидразонной таутомерии. Затруднение таутомерного превращения в хинонгидразонную форму уменьшает возможность возникновения хиноидных структур. Закрепление устойчивой азоформы происходит в результате ацилирования, алкилирования и арилирования гидроксигрупп и ацилирования аминогрупп. Таутомерное превращение в хинонгидразонную форму тормозится также нарушением плоскостности молекулы вследствие пространственных затруднений, возникающих при наличии объемистых заместителей в *орто*- и *пери*-положениях к азогруппе.

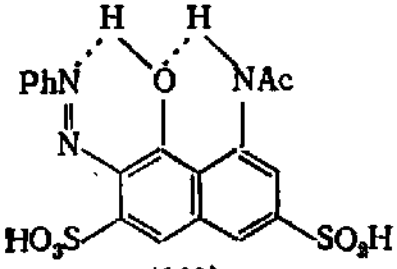


(77)

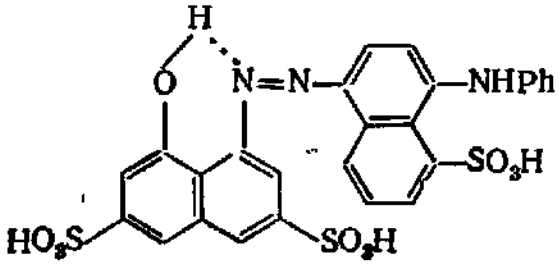
Так, Кислотный оранжевый (88) превосходит по светостойкости изомерный ему Оранжевый I (77), во-первых, потому, что у него атом водорода гидроксигруппы участвует в образовании водородной связи, что для (77) невозможно, а во-вторых, вследствие меньшей склонности *о*-гидроксиазосоединений образовывать химически менее устойчивую хинонгидразонную структуру. По этой причине *о*-амино- и *о*-гидроксиазокрасители всегда превосходят по светостойкости красители с амино- и гидроксигруппами в *пара*-положении к азогруппе.

Хорошая светостойкость (6 по восьмибалльной шкале) Кислотного ярко-красного (100; X=H, R=NHAc) и Кислотного синего 2К (101; R=Ph) является у первого красителя следствием уменьшения числа подвижных атомов водорода за счет ацилирования аминогруппы и закрепления оставшихся водородными связями, а у второго — результатом участия атома водорода гидроксигруппы в образовании водородной связи и выхода фениламиногруппы из плоскости нафталинового кольца вследствие пространственных затруднений, создаваемых

сульфогруппой в *пери*-положении, что затрудняет образование хинонгидразонной структуры.

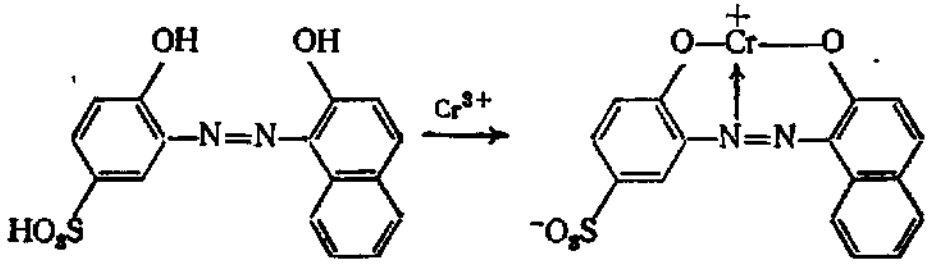


(100)



(101)

Поскольку во внутрикомплексных соединениях с металлами последние замещают подвижные атомы водорода гидрокси- и аминогрупп, комплексообразование всегда резко повышает светостойкость красителей. Например, устойчивость к свету Хромового фиолетового К (129) (3-амино-4-гидроксибензолсульфокислота⟶β-нафтол; до комплексообразования — красный) в результате обработки солями хрома возрастает на 2 балла [(130)].



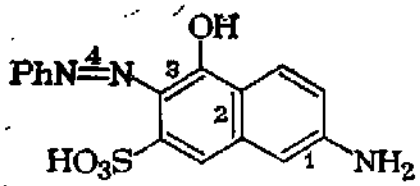
(129) (130)

10.7.3. СТРОЕНИЕ И ЯРКОСТЬ

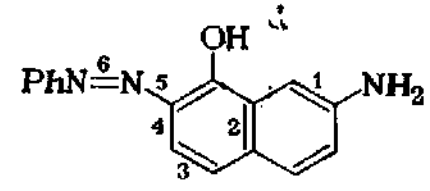
Фактором, определяющим чистоту и яркость оттенка красителя (что спектрально характеризуется узкой полосой поглощения с крутыми склонами), является наличие в его молекуле единой сопряженной системы, включающей все ЭД-заместители. Присутствие хотя бы одного ЭД-заместителя в таком положении, в котором он оказывается разобщенным с главной цепочкой сопряженных двойных связей, включающей азогруппу, приводит к образованию красителей, имеющих неяркие, тусклые оттенки (широкая полоса поглощения с пологими склонами). Цвета здесь преобладают нечистые (с примесью серого), т. е. коричневые вместо красного, оливковые вместо зеленого, синевато-черные вместо синего и т. д.

Так, при сочетании одного и того же диазосоединения с И- и Гамма-кислотами образуются изомерные оранжевые красители (131) и (132), из которых только (131) отличается чистой яркой окраской, а (132) имеет тусклый коричневатый оттенок.

В красителе (131) неподеленные электроны азота аминогруппы (по цепочке сопряженных двойных связей 1, 2, 3, 4) и кислорода гидроксигруппы (по цепочке связей 3, 4) вливаются в об-



(131)

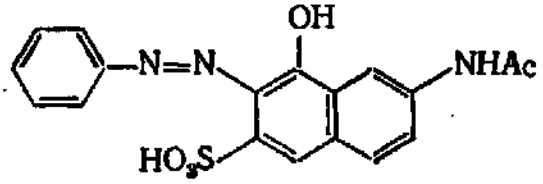


(132)

щую сопряженную систему молекулы, в которую входят оба ароматических ядра и азогруппа, а в красителе (132) неподеленные электроны атома азота аминогруппы разобщены с азогруппой двумя простыми связями 4 и 5, находящимися между сопряженной цепочкой двойных связей 1, 2, 3 и двойной связью азогруппы 6. Поэтому в красителе (132) наряду с главной сопряженной системой, в которую входят оба ароматических ядра, азогруппа и гидроксигруппа, возникает другая система, в которую входят только нафталиновое ядро, амино- и гидроксигруппы. Эти системы перекрещиваются, так как некоторые их звенья (нафталиновое ядро с гидроксигруппой) входят в обе сопряженные системы. Это приводит к возникновению широких, размытых полос поглощения, что и характеризует нечистые оттенки (примесь серого цвета).

Следует отметить, что это обстоятельство отнюдь не всегда является пороком, так как на практике потребность в неярких красителях (коричневых, оливковых, серых, черных) нисколько не уступает потребности в красителях чистых и ярких тонов.

Так как ацилирование ЭД-заместителей почти полностью лишает их электронодонорности, введение ацильных остатков в амино- и гидроксигруппы, выпадающие из единой сопряженной системы, практически ликвидирует вторую сопряженную цепочку, перекрещивающуюся с первой, и оттенок становится ярким. Так, краситель (133) (анилин⟶N-ацетил-Гамма-кислота) имеет чистый желтовато-оранжевый цвет.

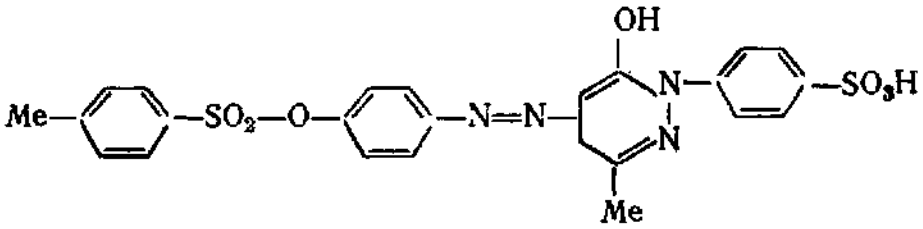


(133)

10.7.4 СРОДСТВО К БЕЛКОВЫМ ВЕЩЕСТВАМ. УСТОЙЧИВЫЕ К ВАЛКЕ МОНОАЗОКРАСИТЕЛИ

Ранее (см. разд. 5.1.2) уже отмечалось значение устойчивости кислотных красителей к процессу валки (свойлачивания) и указывалось, что повышение устойчивости к валке наблюдается при увеличении сродства красителей к волокну и уменьшении их растворимости. Одним из реальных путей к тому и другому является увеличение молекулярной массы красителей путем ацилирования гидроксигрупп красителя остатками арилсульфокислот. Таков, например, устойчивый к валке, другим мокрым обработкам и трению краситель Кислотный желтый проч-

ный Ж (134) (О-тозил-*п*-аминофенол→метил-*п*-сульфофенилпиразолон).

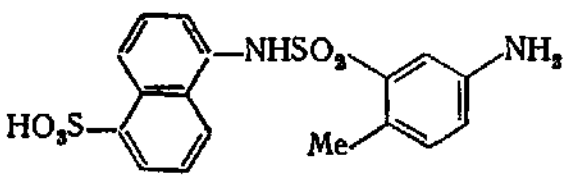


(134)

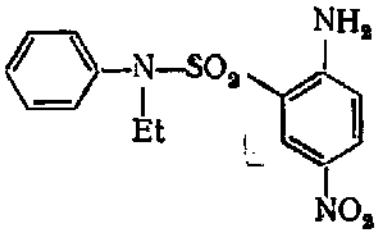
Однако гораздо большее значение имеет ацилирование аминогрупп, так как получающиеся ацильные производные более устойчивы. Замещение оставшегося атома водорода амииогруппы алкильным остатком еще более увеличивает молекулярную массу красителя.

Особое значение имеет введение в молекулу красителя сульфонамидных групп, сообщающих красителю сродство к белковому волокну, подобно сульфогруппам, но в отличие от них в значительно меньшей степени повышающих его растворимость. Замена сульфогрупп сульфонамидными позволяет получить красители, у которых высокая устойчивость к валке сочетается с высокой ровняющей способностью (см. разд. 5.1.2). Как уже указывалось, получения более ровных окрасок можно добиться либо уменьшением сродства красителя к волокну, что нежелательно, так как от величины сродства зависит устойчивость окрасок к мокрым обработкам и трению, либо замедлением процесса крашеиия, чтобы частицы красителя успели до закрепления на волокне равномерно распределнться по всем его участкам. Замедлить же процесс крашения можно применением вспомогательных веществ (выравнивателей) или изменением структуры молекулы красителя. Замена сульфогрупп сульфонамидными оказывается одним из факторов, способствующих замедлению процесса крашения при сохранении высокого сродства к волокну.

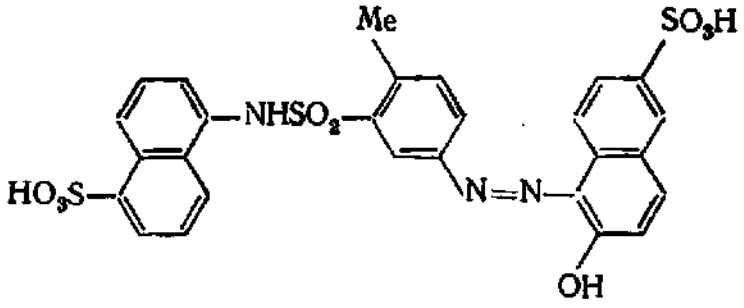
Для получения красителей, устойчивых к валке, применяют диазосоставляющие с арилсульфонамидными группами, например 5-N-(5-амино-2-метилфенилсульфонил)аминонафталин-1-сульфокислоту (135) и 4-нитро-2-(N-фенил-N-этиламиносульфонил)анилин (136). Примером красителей на основе таких диазосоставляющих является Кислотный оранжевый прочный (137) [(135)⟶6-гидроксинафталин-2-сульфокислота], который отличается высокой устойчивостью к валке (4—5 по пятибалльной шкале) и хорощей ровняющей способностью.



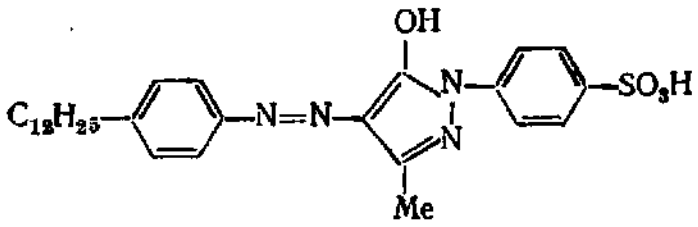
(135)



(136)



(137)



(138)

Другим способом получения азокрасителей, обладающих хорошей ровняющей способностью и устойчивых к мокрым обработкам, является введение в их молекулы тяжелых алкильных или циклоалкильных остатков. Получающиеся красители близки по свойствам к карболановым красителям антрахинонового ряда (см. разд. 7.2.5); их часто также называют карболанами, например Карболан желтый 3ГС (*п*-додециланилин⟶метил-*п*-сульфофенилпиразолон) (138).

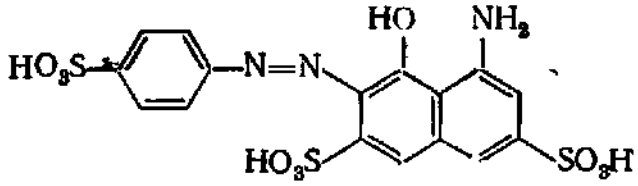
10.7.5. СРОДСТВО К ЦЕЛЛЮЛОЗЕ. ПРЯМЫЕ МОНОАЗОКРАСИТЕЛИ

Ранее уже указывалось (см. разд. 4.6), что появлению и усилению сродства к целлюлозе (субстантивности) способствуют увеличение размеров молекулы (молекулярной массы) красителя, линейность и плоскостность ее конфигурации, а также наличие заместителей и группировок, атомы которых способны участвовать в образовании водородных связей с гидроксигруппами целлюлозы. При прочих равных условиях сродство красителя к целлюлозе тем выше, чем длиннее в его молекуле сопряженная цепочка, включающая ЭД- и ЭА-заместители, поскольку увеличению сил межмолекулярного взаимодействия способствует электромагнитное поле, возникающее вдоль цепочки сопряженных двойных связей в результате смещения подвижных π-электронов, которое тем значительнее, чем длиннее сопряженная цепь.

Из факторов, отрицательно влияющих на сродство красителей к целлюлозе, прежде всего необходимо отметить нарушение плоскостности молекулы. Если небольшое нарушение плоскостности в первую очередь вызывает повышение цвета красителя (см. разд. 1.11) и сравнительно мало отражается на его субстантивности, то дальнейшее нарушение сказывается весьма резко и довольно быстро приводит к полной утрате способности окрашивать целлюлозу. Нарушение плоскостности молекулы может полностью свести на нет влияние всех других факто-

ров, благоприятствующих проявлению сродства красителя к волокну.

Отрицательное, хотя и в меньшей степени, влияние на субстантивность прямых красителей оказывает накопление в их молекулах сульфогрупп, что вызывается чрезмерным повышением растворимости красителя. Это используется для синтеза легкосмываемых красителей, предназначенных для временного нанесения на волокно с целью маркировки на период текстильной переработки. Например, в красно-фиолетовом красителе (139) [сульфаниловая кислота (щел.)⟶Аш-кислота] три сульфогруппы при относительно малой молекулярной массе настолько снижают субстантивность, что он не может прочно удерживаться на целлюлозном волокне.



(139)

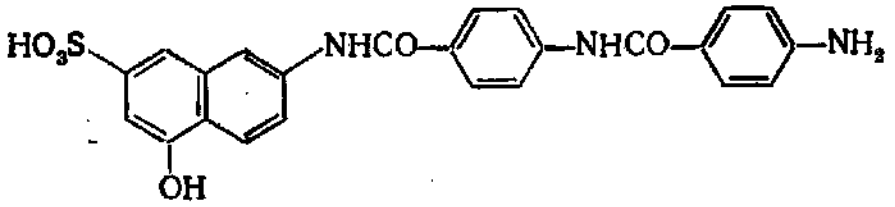
Среди моноазокрасителей, отличающихся в основном небольшими размерами молекул, прямых красителей мало — это красители, содержащие в молекулах амидные группы или гетероциклические остатки.

Для получения первых применяют в качестве азосоставляющих N-ацилированные, чаще всего бензоилированные, аминогидроксинафталинсульфокислоты. Обычно применяют N-бензоил-И-кислоту, которая при сочетании в щелочной среде образует красители, отличающиеся чистотой оттенков. При этом во избежание сочетания в *пара*-положение к гидроксигруппе рекомендуется выбирать не очень активные диазосоединения и вести процесс в слабощелочных средах.

Образующиеся моноазокрасители обладают достаточным сродством для того, чтобы зафиксироваться на целлюлозе, но недостаточным для того, чтобы обеспечить высокую устойчивость к мокрым обработкам. Для повышения устойчивости окрасок в бензольный остаток вводят аминогруппу, с тем чтобы после крашения продиазотировать краситель на волокне и сочетать с новой азосоставляющей, так называемым *проявителем окраски*. В названии диазотирующегося красителя есть слово «диазо», причем цвет, указанный в названии, соответствует конечной окраске после диазотирования и проявления на волокне. Краситель, образующийся на волокне, уже не является моноазокрасителем.

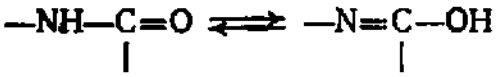
В качестве проявителей окраски, как правило, применяют азосоставляющие, не содержащие сульфогрупп и других заместителей, повышающих растворимость образующихся на волокне дис- и полиазокрасителей. Для получения конечных окрасок оранжевого, красного, бордо и синего цвета обычно используют β-нафтол, желтого и зеленого — метилфенилпиразолон, коричневого, серого и черного — *м*-фенилен- и *м*-толуилендиамины.

Поскольку накопление амидных групп в молекулах красителей усиливает их сродство к целлюлозе, в качестве азосоставляющих для получения прямых моноазокрасителей предпочитают использовать соединения типа N-[4-(4-аминобензоиламино)-бензоил]-И-кислоты, иначе *n'*-аминобензоил-*n*-аминобензоил-И-кислоты (**140**).



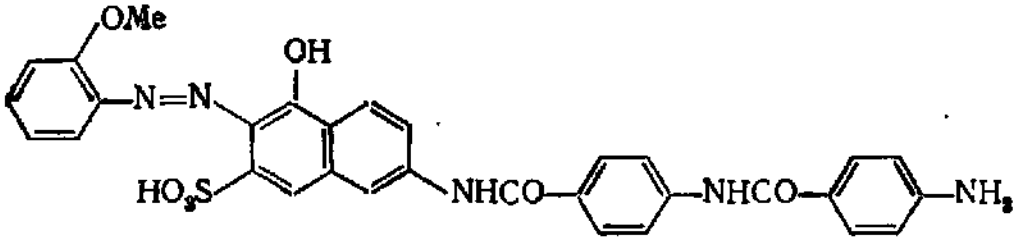
(140)

Наличие двух амидных групп удобно еще и тем, что они более надежно разобщают сопряженные системы двух частей молекулы образующегося на волокне красителя, чем одна. Это имеет большое значение для чистоты оттенка. Сопряжение через амидную группу возможно вследствие ее таутомерного превращения в енольную форму (уравнение 31).



(31)

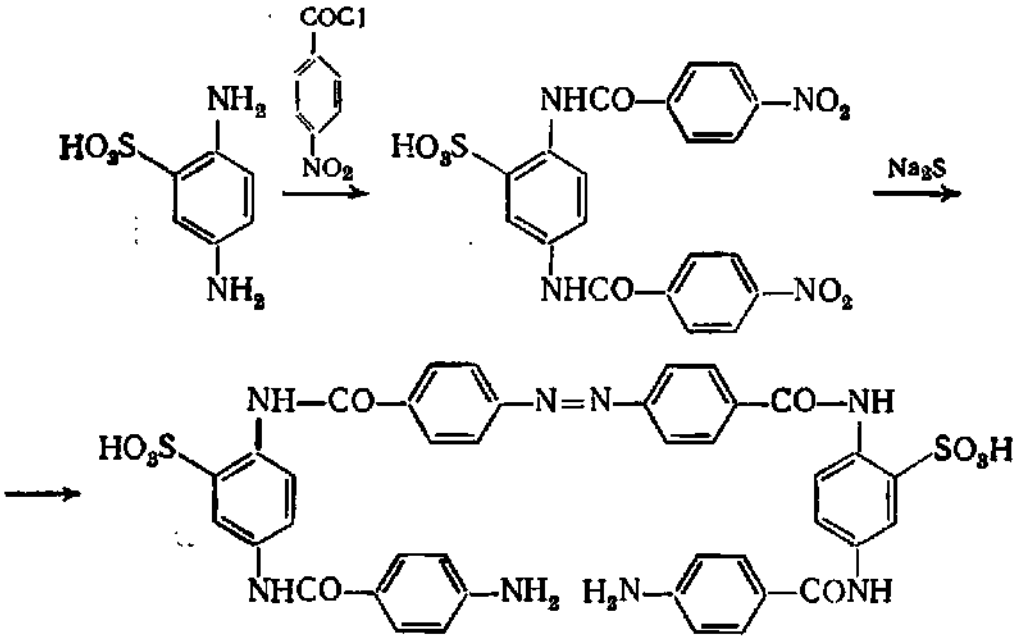
Красителем такого типа является Прямой диазо-алый (**141**) (диазосоставляющая — *о*-анизидин). Ярко-алая окраска этого красителя отличается (после диазотирования и сочетания на волокне с β-нафтолом) большой устойчивостью к мокрым обработкам.



(141)

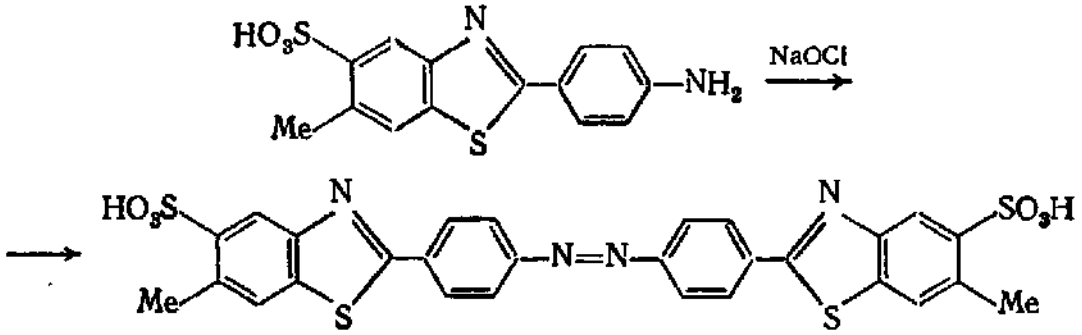
Интересный моноазокраситель с четырьмя амидными группами — Прямой диазо-желтый светопрочный О (**142**) — получают взаимодействием *n*-нитробензоилхлорида с 2,5-диаминобензолсульфокислотой (параминовой кислотой) и последующим восстановлением образовавшейся 2,5-ди(4-нитробензоиламино)-бензолсульфокислоты избытком Na_2S в щелочной среде. При этом до аминогрупп восстанавливаются лишь две нитрогруппы на каждые две молекулы динитропроизводного, а оставшиеся нитрогруппы этих молекул восстанавливаются до азогруппы. Это один из немногих примеров получения азокрасителей без использования реакций диазотирования и азосочетания.

Наличие четырех амидных групп сообщает красителю (**142**) большое сродство к волокну. В качестве проявителя используется метилфенилпиразолон. После проявления на волокне образуется яркий, интенсивно-желтый трисазокраситель; окраска отличается высокой устойчивостью к стирке и свету.



(142)

Меньшее значение имеют прямые моноазокрасители с гетероциклическими остатками. К их числу относится Прямой желтый светопрочный (143), который получают осторожным окислением 2-(*n*-аминофенил)-6-метилбензотиазол-5-сульфокислоты гипохлоритом натрия в щелочной среде при 20 °С. Синтез его — еще один из немногих случаев производства азокрасителей без использования реакций диазотирования и сочетания.



(143)

Прямые моноазокрасители мало применяются, так как хотя они и дают очень яркие и красивые окраски, но устойчивость окрасок к свету, как правило, невелика.

10.7.6. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С МЕТАЛЛАМИ. ПРОТРАВНЫЕ МОНОАЗОКРАСИТЕЛИ

В отличие от прямых протравные (хромирующиеся) моноазокрасители имеют большое значение. Объясняется это простотой получения, а следовательно, относительно невысокой стоимостью этих красителей, которые дают окраски, обладающие высокой устойчивостью к свету и мокрым обработкам.

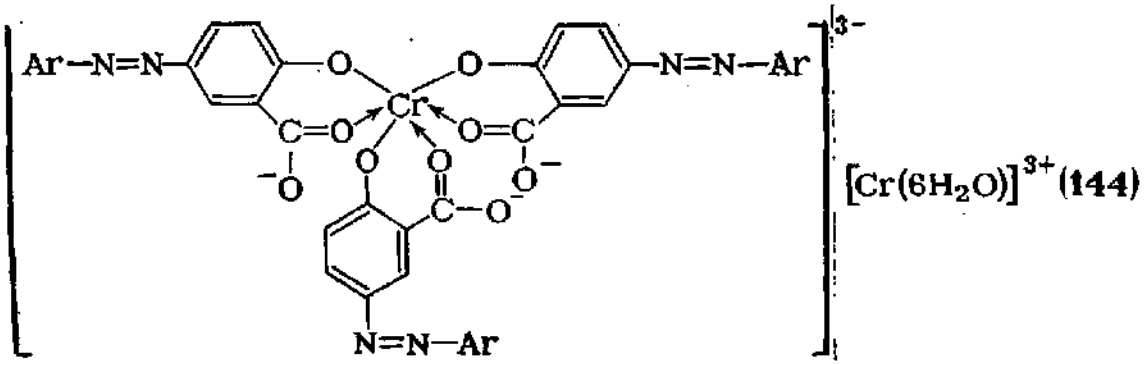
Причиной повышения устойчивости окрасок к мокрым обработкам является образование при хромировании красителя на

волокне мостика из атома металла, вступающего в комплексообразование как с молекулой красителя, так и с молекулой белкового вещества шерсти (ср. разд. 6.1.2). Светостойкость окрасок возрастает по двум причинам. Во-первых, при комплексообразовании атом металла замещает подвижные, легко участвующие в процессах фотохимической деструкции атомы водорода гидрокси- и аминогрупп. Во-вторых, возникший между молекулами красителя и белкового вещества мостик из атома металла обеспечивает быстрый отвод избыточной энергии, поглощенной красителем из светового потока и дающей начало фотохимическому процессу.

Как и всегда при комплексообразовании с металлами, в тех случаях, когда оно осуществляется за счет электронов, которые участвуют в процессах смещения в сопряженной системе, ответственной за поглощение света данным красителем, происходит углубление цвета. В остальных случаях окраска практически не изменяется.

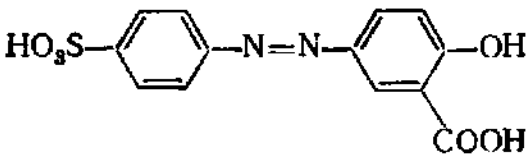
Производные салициловой кислоты и 8-гидроксихинолина. Хромирующиеся моноазокрасители, комплексообразование которых не сопровождается изменением цвета, содержат остатки салициловой кислоты или 8-гидроксихинолина.

Производные салициловой кислоты отличаются от других протравных азокрасителей яркостью оттенков. В образовании хромовых комплексов этих красителей **(144)** (анионного типа) участвуют три молекулы красителя и два атома хрома, из которых один входит во внутреннюю координационную сферу, а второй выступает в качестве компенсирующего катиона.

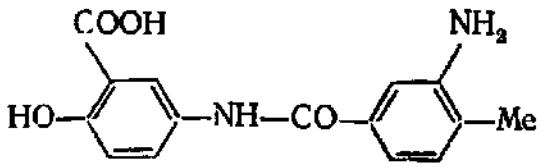


$[Cr(6H_2O)]^{3+}$ **(144)**

К производным салициловой кислоты относится Хромовый желтый К **(145)** (сульфаниловая кислота→салициловая кислота), применяемый для крашения шерсти и шелка.

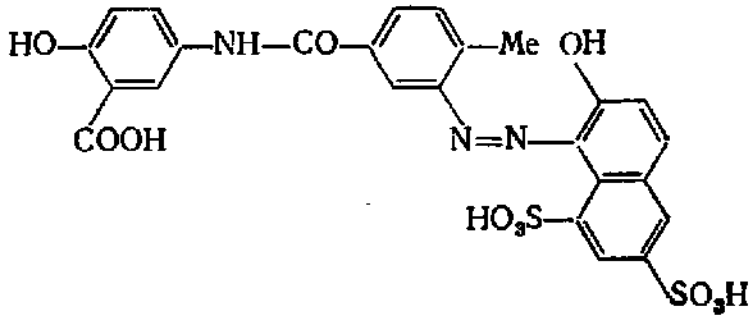


(145)



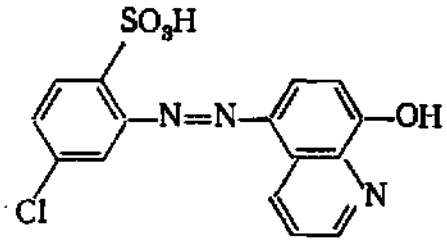
(146)

Так как салициловая кислота относится к числу трудно сочетающихся азосоставляющих, в ряде случаев удобнее вводить комплексообразующую *о*-гидроксикарбоксильную группировку в составе диазосоставляющей. В качестве диазосоставляющей применяют 5-аминосалициловую кислоту или, лучше, продукты ацилирования ее аминогруппы остатками аминокарбоновых и аминосульфокислот, например 5-[(2-аминотолуил-4)амино]салициловую кислоту (**146**). Диазопроизводные таких аминов сочетаются легко, а полученные красители обладают повышенным сродством к волокну, дают ровные окраски и в ряде случаев отличаются более чистым оттенком. К ним относится, например, Хромовый прочно-оранжевый РД (**147**), у которого азосоставляющая — Г-кислота.



(147)

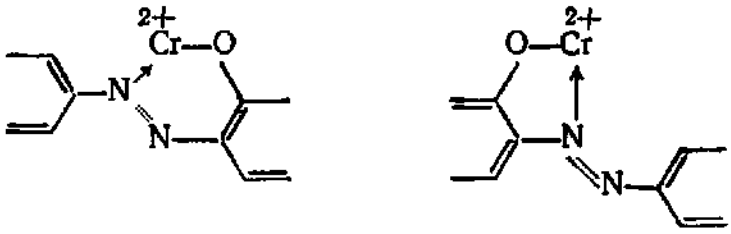
Без изменения окраски хромируются красители, полученные сочетанием диазосоединений с 8-гидроксихинолином, например Хромовый прочно-оранжевый Г (**148**) (2-амино-4-хлорбензолсульфокислота→8-гидроксихинолин). В комплексообразовании здесь участвуют гидроксигруппа, электронная структура которой не изменяется, и атом азота гетероцикла, неподеленная пара электронов которого не участвует в π-электронной системе молекулы.



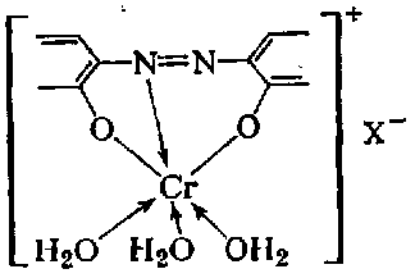
(148)

Красители с комплексообразующими заместителями в *орто*-положениях к азогруппе. Гораздо большее значение имеют протравные моноазокрасители, комплексообразование которых происходит за счет гидрокси-, карбокси- или аминогрупп, находящихся в *орто*-положениях к азогруппе, — *о,о'*-дигидрокси-, *о*-амино-*о'*-гидрокси- и *о*-гидрокси-*о'*-карбоксиазокрасители. В образовании внутрикомплексных соединений красителей данной группы участвуют своими неподеленными электронами атомы азота азогруппы, вследствие чего комплексообразование сопровождается углублением цвета. Возможность участия атомов азота азогруппы в образовании устойчивых пяти- и шестичленных колец, характерных для внутрикомплексных соединений,

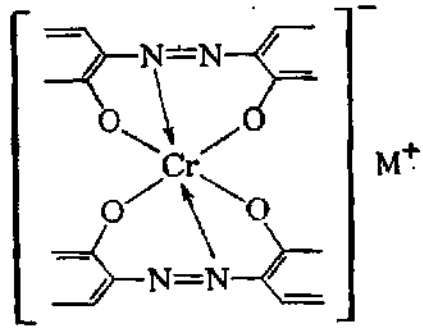
объясняется *транс*-конфигурацией молекул азокрасителей:



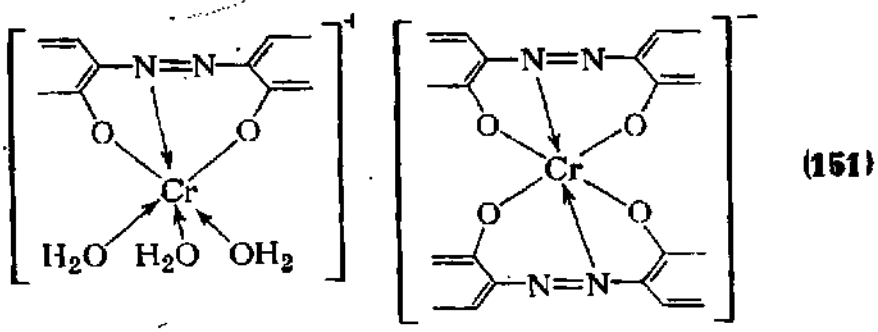
В зависимости от соотношения реагентов и условий металлизации (хромирования) один и тот же краситель может образовывать хромовые комплексы различного состава, отличающиеся соотношением числа атомов хрома и числа молекул красителя и химическим характером: катионные комплексы состава 1 : 1 (**149**), анионные комплексы состава 1 : 2 (**150**) и нейтральные комплексы состава 2 : 3 (**151**), в которых взаимно компенсируются заряды катионного (1 : 1) и анионного (1 : 2) комплексов.



(**149**)



(**150**)



(**151**)

Комплексы состава 1 : 2 и 2 : 3 имеют более глубокую окраску, чем комплексы состава 1 : 1. Координационно связанная вода удерживается прочно вплоть до температур 100—120 °С. Все комплексы неплоские, так как связи в атомах шестикоординационного хрома (sp^3d^2-гибридизация) направлены к углам октаэдра. Наибольшее практическое значение имеют комплексы состава 1 : 1 и 1 : 2.

Для получения красителей с комплексообразующими заместителями в *орто*-положениях к азогруппе в качестве диазосоставляющих применяют *о*-аминофенолы и -нафтолы (3-амино-4-гидроксибензолсульфокислота, 2-амино-4-хлорфенол, пикраминовая кислота, 4-амино-3-гидроксинафталин-1-сульфокислота),

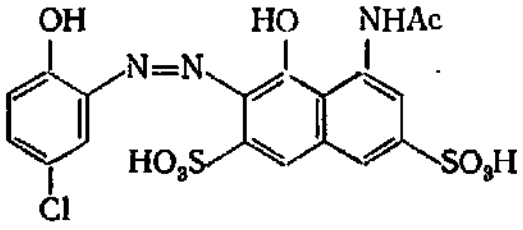
о-аминокарбоновые кислоты (антраниловая кислота), в качестве азосоставляющих — соединения, сочетающиеся в *орто*-положение к гидрокси- или аминогруппе (метилфенилпиразолон, β-нафтол, 4-гидроксинафталин-1-сульфокислота, Аш-кислота, хромотроповая кислота, 2,4-диаминобензолсульфокислота).

о-Аминофенолы и -нафтолы легко окисляются при диазотировании в сильнокислой среде. Поэтому их диазотируют в отсутствие свободной кислоты, вводя в реакционную массу $CuSO_4$ или $ZnCl_2$ (см. разд. 10.1; особые случаи диазотирования). Например, к суспензии 4-амино-3-гидроксинафталин-1-сульфокислоты при 20 °С прибавляют $CuSO_4$ и приливают раствор $NaNO_2$. Температура быстро повышается до 35 °С, и диазотирование заканчивается. Поскольку при диазотировании *о*-аминофенолов и -нафтолов образуются хинондиазиды, сочетание приходится проводить в сильнощелочной среде в присутствии едкой щелочи при повышенной температуре (до 50—55 °С).

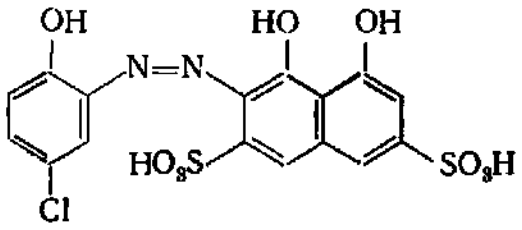
Как указывалось выше, хромирование *о,о′*-дигидрокси-, *о*-гидрокси-*о′*-карбокси- и *о*-амино-*о′*-гидроксиазокрасителей происходит с углублением цвета.

Для получения оранжевых окрасок применяют желтые красители — производные бензолазопиразолона, для красных — оранжевые (производные нафталиназопиразолона и бензолазонафталина), для фиолетовых — красные (производные бензолазонафталина), для синих — красные и фиолетовые (производные бензолазонафталина), для сине-черных — фиолетовые (производные азонафталина), для получения черных — синие (производные азонафталина).

К числу *о,о′*-дигидроксиазокрасителей относятся Хромовый синий 2К (**152**) и Хромовый темно-синий (**153**) — из 2-амино-4-хлорфенола и соответственно N-ацетил-Аш-кислоты и хромотроповой кислоты. До хромирования краситель (**152**) окрашивает шерсть в красно-фиолетовый, а (**153**) — в красный цвет. Более глубокий цвет второго красителя после хромирования является следствием характерного для производных хромотроповой кислоты участия в комплексообразовании красителя в хинонгидразонной форме (**153а**).

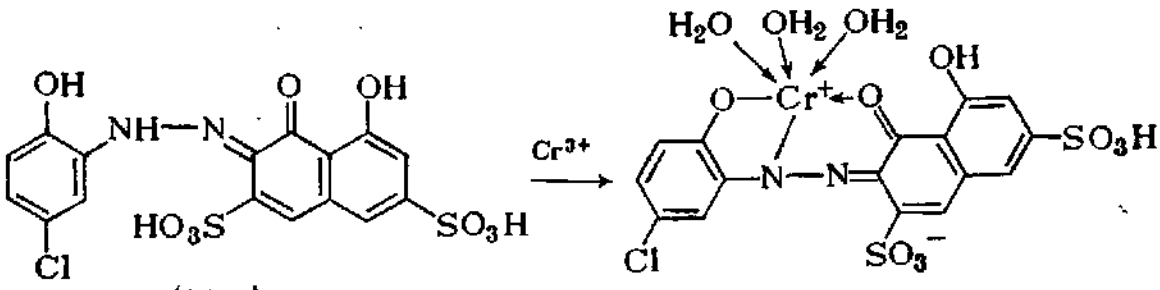


(**152**)



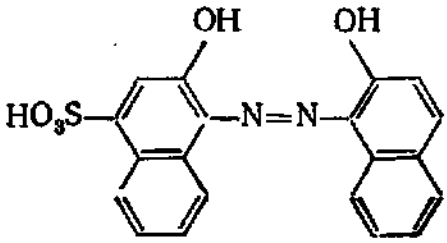
(**153**)

о,о′-Дигидроксиазокрасителями являются Хромовый сине-черный (**154**) и Хромовый черный С (**155**). Их получают из 4-амино-3-гидроксинафталин-1-сульфокислоты и β-нафтола, но во втором случае хинондиазид, образующийся в результате диазотирования и являющийся подобно всем хинондиазидам (в от-

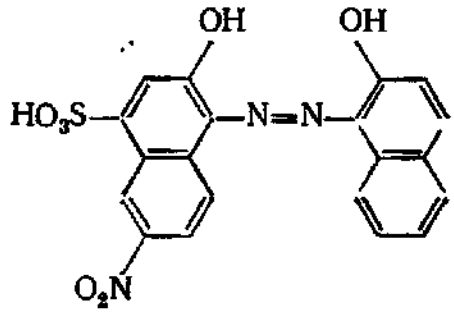


(153а)

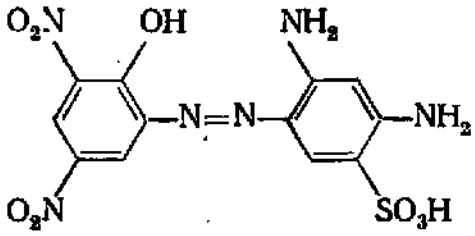
личие от нормальных диазосоединений) весьма устойчивым соединением, перед сочетанием нитруют. Краситель (154) окрашивает шерсть в синевато-фиолетовый, (155) — в темно-фиолетовый цвет; углубление цвета происходит в результате хромирования. Окраски устойчивы к свету (7 по восьмибалльной шкале) и другим воздействиям.



(154)



(155)



(156)

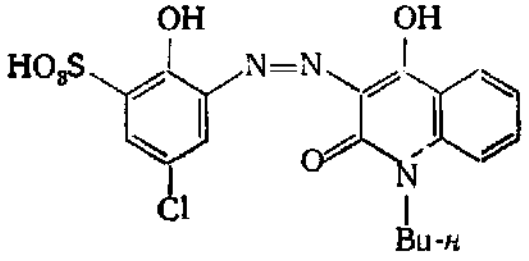
К числу *о*-амино-*о'*-гидроксиазокрасителей относится Хромовый коричневый К (156) (пикраминовая кислота→2,4-диаминобензолсульфокислота). Он окрашивает шерсть в светло-коричневый цвет, углубляющийся в результате хромирования до темно-коричневого (каштанового).

Однохромовые красители. Перечисленные выше хромовые красители и подобные им хромируют на волокне после крашения. Такой способ крашения дорог, так как требует большой затраты времени, кроме того, при хромировании после крашения трудно подогнать окраску под заданный образец. Гораздо удобнее хромирующиеся красители, позволяющие вести одновременно крашение и протравление (хромирование). Это возможно в тех случаях, когда комплексообразование красителя с хромом происходит медленнее (или, во всяком случае, не быстрее) выбирания красителя волокном из раствора; в противном случае комплексное соединение образуется в красильной ванне и выпадает в осадок. Красители, пригодные для крашения с одновременным протравлением, называют «однохромовыми».

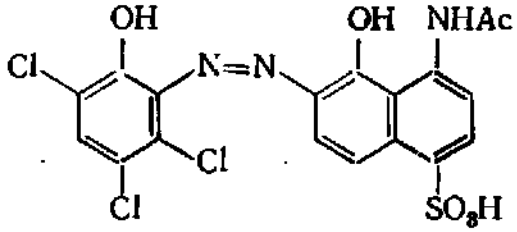
При крашении однохромовыми красителями создают специальные условия, чтобы замедлить комплексообразование (слабокислая ванна, применение медленно гидролизующихся солей хрома), однако решающее значение имеет строение самого красителя.

Для того чтобы замедлить комплексообразование красителя, необходимо понизить его реакционную способность, а для ускорения выбирания красителя волокном из ванны — повысить его сродство к волокну. Для понижения реакционной способности красителей в их молекулы вводят заместители, дезактивирующие ароматические соединения, — нитрогруппы, атомы галогенов. Последние одновременно способствуют и повышению сродства красителей к волокну; с целью повышения сродства к волокну вводят также амидные группы, гетероциклические азотсодержащие остатки и т. д. Сульфогруппы в молекулах однохромовых красителей должны отсутствовать или присутствовать в количестве не более одной.

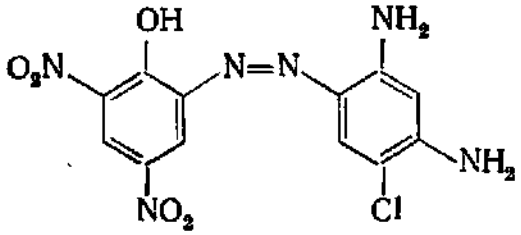
Перечисленным требованиям отвечают Однохромовый бордо С [(157); 3-амино-2-гидрокси-5-хлорбензолсульфокислота→1-бутил-4-гидроксихинолон-2], Однохромовый синий З [(158); 2-амино-3,4,6-трихлорфенол→N-ацетил-С-кислота], Однохромовый коричневый З [(159); пикраминовая кислота→2,4-диамино-1-хлорбензол], Однохромовый оливковый Ж [(160); пикраминовая кислота→*п*-ацетиламинофенол] и др.



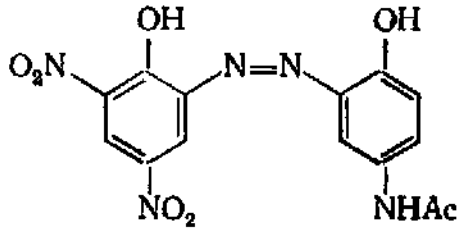
(157)



(158)



(159)



(160)

10.7.7. МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ МОНОАЗОКРАСИТЕЛИ

Следующим шагом в усовершенствовании кислотно-протравного крашения был выпуск металлсодержащих красителей, представляющих собой уже готовые внутрикомплексные соединения красителей с металлами. Применение их для окрашивания волокна возможно лишь при условии растворимости таких комплексов в водных средах. В этом случае крашение произво-

дится по способу, мало отличающемуся от крашения обычными кислотными красителями; образующиеся же окраски по устойчивости не уступают или почти не уступают окраскам, полученным с помощью обычных протравных красителей.

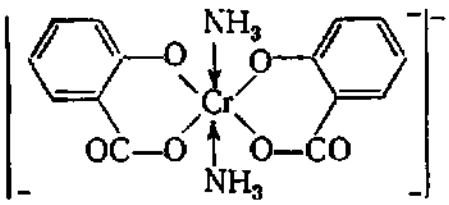
При хромировании в комплексообразовании с красителем участвует трехвалентный хром. Соединения шестивалентного хрома (бихроматы и др.), обычно применяющиеся для хромирования на волокне, восстанавливаются белковым веществом шерсти, что сопровождается довольно значительной потерей механической прочности волокна (до 25—30%). Этот недостаток устраняется при использовании металлсодержащих красителей.

Металлизацию в производстве хромсодержащих красителей осуществляют солями Cr^{3+}. Наиболее удобно для этой цели использовать формиат хрома или хлорид хрома в присутствии формиата натрия.

Взаимодействие красителей с солями хрома проводят обычно в водной среде (в растворе или суспензии красителя) при pH 2—4 и температуре кипения реакционной массы (103—105 °С). Для сокращения времени комплексообразования процесс можно осуществлять при более высокой температуре (105—135 °С) под давлением 120—400 кПа. Реакцию следует проводить в эмалированном аппарате во избежание образования внутрикомплексных соединений с железом, имеющих другой цвет и загрязняющих краситель.

Другой способ получения хромсодержащих азокрасителей заключается в сочетании соответствующих диазо- и азосоставляющих в присутствии солей хрома. Образующийся в момент сочетания *о,о'*-дигидроксиазокраситель вступает в комплексообразование с металлом.

В качестве хромотдающих агентов используют также хромово-аммиачные комплексы салициловой кислоты (хромсалицилат аммония (**161**) и других соединений. При взаимодействии красителя с таким комплексом при 90—100 °С образуется металлсодержащий краситель.

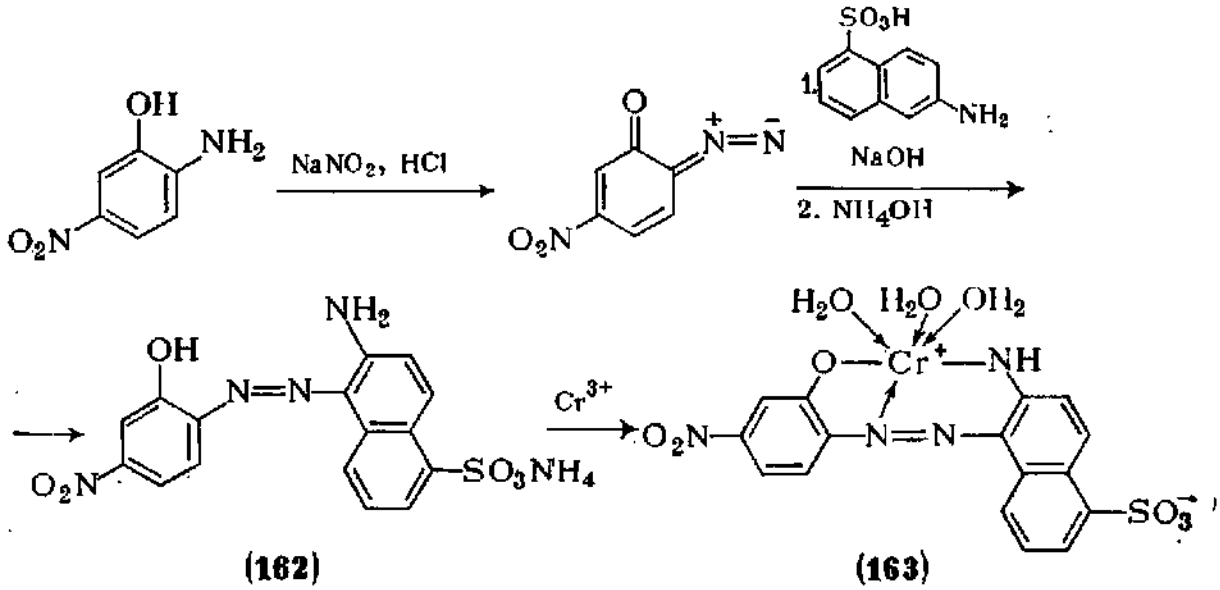


(**161**)

Комплексы состава 1 : 1 и 2 : 3. Наиболее часто хромирование моноазокрасителей осуществляют действием формиата хрома при температуре несколько выше 100 °С (под небольшим давлением).

Например, Кислотный зеленый ЖМ (**163**) получают хромированием темно-красного моноазокрасителя (**162**), приготовленного из 2-амино-5-нитрофенола и 6-аминонафталин-1-сульфокислоты. 2-Амино-5-нитрофенол диазотируют в среде водной хло-

роводородной кислоты при 20 °С. Образующийся хинондиазид сочетают при 50—55 °С с 6-аминонафталин-1-сульфокислотой в присутствии NaOH и небольшого количества (около 0,4 моль на 1 моль диазосоединения) нафталин-2-сульфокислоты в течение 6 ч. (Нафталин-2-сульфокислоту добавляют для повышения устойчивости диазосоединения, которое при более низкой температуре сочетается слишком медленно, а при повышении температуры начинает разлагаться.) После этого охлаждают реакционную массу до 40 °С, создают слабощелочную среду добавлением аммиака, разбавляют водой и отфильтровывают аммониевую соль темно-красного моноазокрасителя (**162**). Хромирование проводят в эмалированном аппарате. Осадок аммониевой соли красителя (**162**) нагревают с водой до 60 °С, приливают избыток муравьиной кислоты и добавляют гидроксид хрома, приготовленный действием раствора NaOH на хромово-калиевые квасцы при 70 °С. Реакционную массу нагревают до 100 °С, аппарат герметизируют и далее ведут процесс при 105 °С (давление 120 кПа) в течение 3 ч. По охлаждении осадок зеленого хромсодержащего красителя (**163**) отфильтровывают; для получения растворимой натриевой соли его обрабатывают в пастосмесителе раствором NaOH и высушивают.

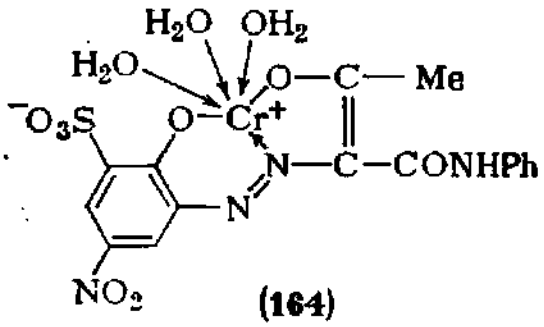


(**162**) (**163**)

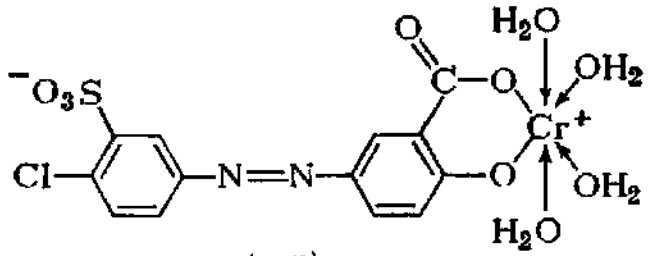
Кислотный зеленый ЖМ применяется для крашения шерсти и кожи. Окраски отличаются яркостью и устойчивостью. Это особенно ценно, так как хромирование на волокне красителей — производных β-нафтиламина дает лишь тусклые окраски зеленого цвета.

Аналогичным образом металлизируют и другие моноазокрасители. Подбирая подходящие исходные азосоединения, можно получить металлсодержащие красители всех цветов. Например, желтые — Кислотный желтый 4КМ [(**164**); 3-амино-2-гидрокси-5-нитробензолсульфокислота→анилид ацетоуксусной кислоты] и Хромолан желтый Г [(**165**); 5-амино-2-хлорбензолсульфокислота→салициловая кислота; хромирование без углубления цве-

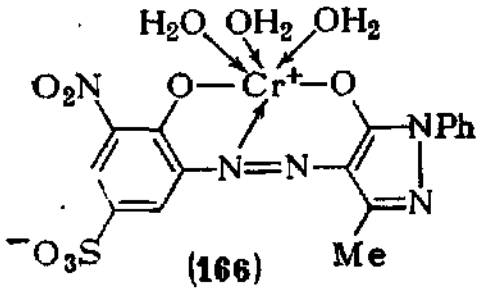
та]; оранжевые—Кислотный оранжевый [(166); 3-амино-4-гидрокси-5-нитробензолсульфокислота→метилфенилпиразолон] и изомерный ему Оранжевый 2Ж для алюминия [(167); 3-амино-2-гидрокси-5-нитробензолсульфокислота → метилфенилпиразолон], применяющийся для окрашивания анодированного алюминия; фиолетовый — кислотный краситель [(168); 2-амино-4-хлорфенол→7-гидроксинафталин-1,3-дисульфокислота] и др.



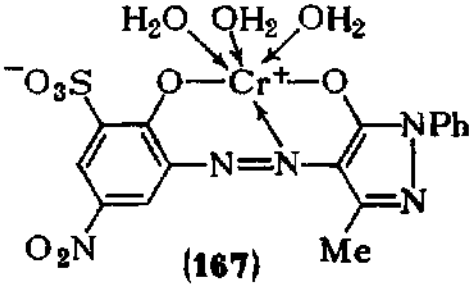
(164)



(165)



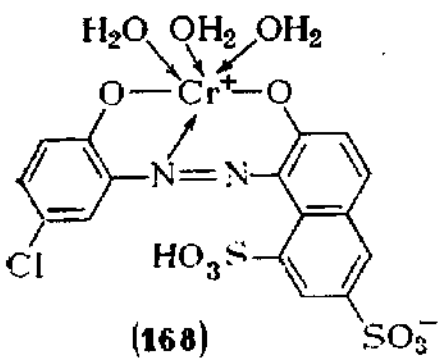
(166)



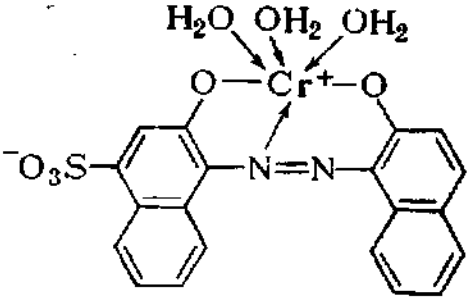
(167)

Интересно отметить, что в ряде случаев металлсодержащие красители образуют значительно более чистые и яркие окраски, чем те же красители при хромировании на волокне. Так, хромовый комплекс состава 1 : 1 красителя Хромового сине-черного (154) окрашивает шерсть не в синевато-черный цвет, а в синий (с зеленоватым оттенком) и выпускается под названием Кислотный синий 3М (169).

При хромировании Хромового черного С (155) образуется комплекс состава 2 : 3 (170). Он окрашивает шерсть в глубокий черный цвет и выпускается под названием Кислотный черный М.

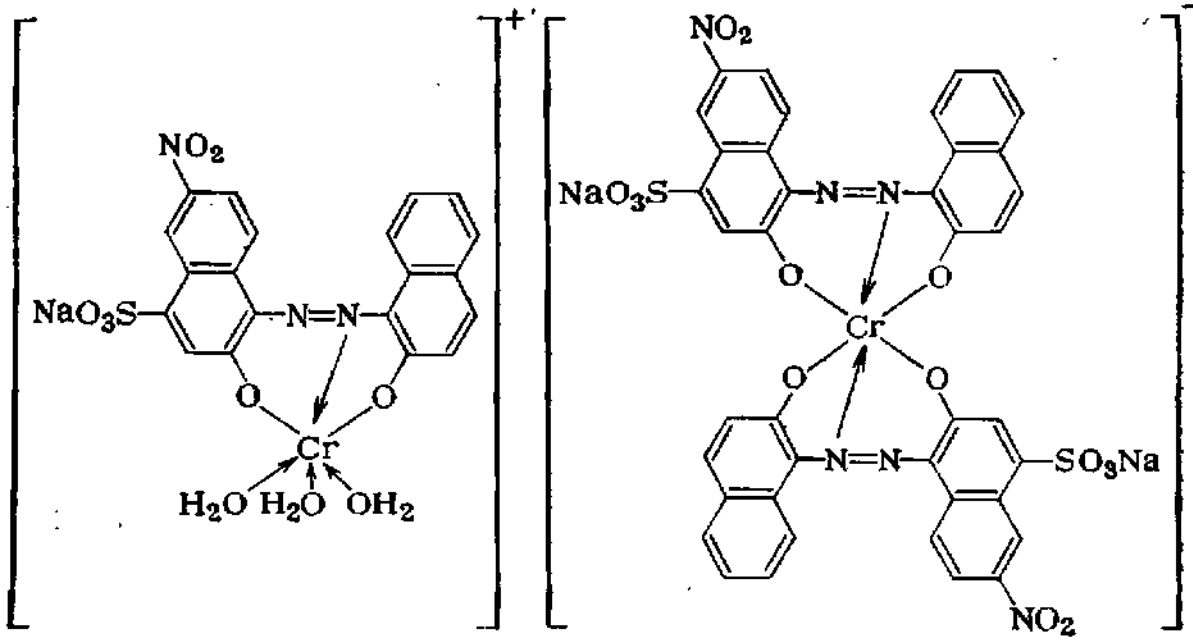


(168)



(169)

По-видимому, комплексы такого состава образуются при хромировании красителей на волокне наряду с комплексами состава 1 : 1, что и является причиной получения менее чистых и ярких оттенков при кислотно-протравном крашении.



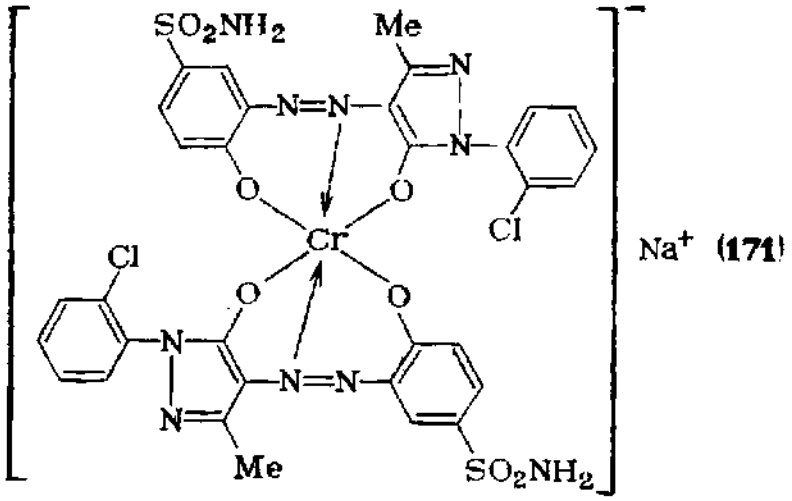
(170)

Комплексы состава 1 : 2. Крашение кислотными хромсодержащими моноазокрасителями состава 1 : 1 имеет существенный недостаток: необходима высокая концентрация H_2SO_4 в красильной ванне — до 6—8% от массы волокна, тогда как при использовании обычных кислотных красителей концентрация H_2SO_4 составляет 1—2%. Вследствие этого такие комплексы нельзя применять для крашения полушерстяных тканей, да и для самой шерсти действие столь кислых ванн нежелательно.

Хромовые комплексы состава 1 : 1 обладают очень большим сродством к белковому волокну и при крашении из слабокислых ванн выбираются волокном со столь высокой скоростью, что окраски получаются неровными. Для замедления крашения и приходится повышать концентрацию кислоты в красильном растворе. Применение специальных выравнивателей, поверхностно-активных веществ, позволяет снизить содержание H_2SO_4 в ванне.

Оказалось, что, если в исходных моноазокрасителях заменить свободные сульфогруппы сульфонамидными или алкилсульфонильными, а карбоксильные — амидными или ацильными и комплексообразование вести при таком соотношении количеств красителя и соединения металла, чтобы образовался комплекс состава 1 : 2, получаются своеобразные кислотные (анионные) красители, у которых отрицательный (анионный) заряд обусловлен не наличием сульфо-, карбокси- или иной кислотной группы, а принадлежит всему комплексу (*комплексы анионного типа*). Таков, например, Кислотный оранжевый светопрочный Н4КМ (171) — хромовый комплекс анионного типа состава 1 : 2 моноазокрасителя 3-амино-4-гидроксибензолсульфонамид→метил-*о*-хлорфенилпиразолон.

Натриевые, калиевые и аммониевые соли этих комплексов растворимы в воде и равномерно окрашивают белковые волок-



(171)

на из нейтральных или слабокислых ванн. Они пригодны также для крашения полушерстяных тканей и синтетических волокон (капрона и др.). В названиях таких красителей имеется буква Н.

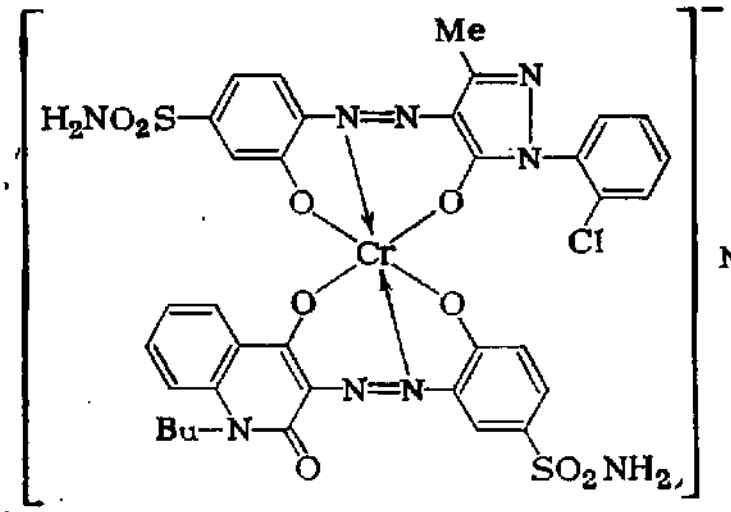
В отличие от комплексов состава 1 : 1 комплексы состава 1 : 2 неустойчивы в сильнокислой среде, поэтому хромирование проводят в слабокислой, нейтральной или слабощелочной среде обычно с помощью хромсалицилата аммония. Поскольку атом металла в комплексах состава 1 : 2 координационно насыщен, при крашении не происходит комплексообразования с веществом субстрата (белковым веществом и т. д.) и краситель закрепляется на волокне силами межмолекулярного взаимодействия и ионными связями.

Комплексы состава 1 : 2 можно получать как обычным способом металлизации, так и взаимодействием комплекса состава 1 : 1 с эквивалентным количеством свободного красителя. Второй способ особенно удобен для получения смешанных комплексов, в которых один атом металла связан с остатками двух разных красителей или с одним остатком красителя и одним остатком бесцветного комплексообразующего соединения, например салициловой кислоты. Смешанные комплексы двух разных красителей позволяют получать интересные цвета и оттенки комбинацией соответствующих исходных красителей. Смешанные комплексы с бесцветным компонентом дают возможность получить красители, образующие окраски такой же чистоты и яркости, как комплексы состава 1 : 1, но способные окрашивать волокна из нейтральных ванн.

Примером смешанного комплекса двух моноазокрасителей — 4-амино-3-гидроксибензолсульфонамид → метил-*о*-хлорфенилпиразолон и 3-амино-4-гидроксибензолсульфонамид→1-бутил-4-гидроксихинолон-2 — является Кислотный красный НЖМ (172).

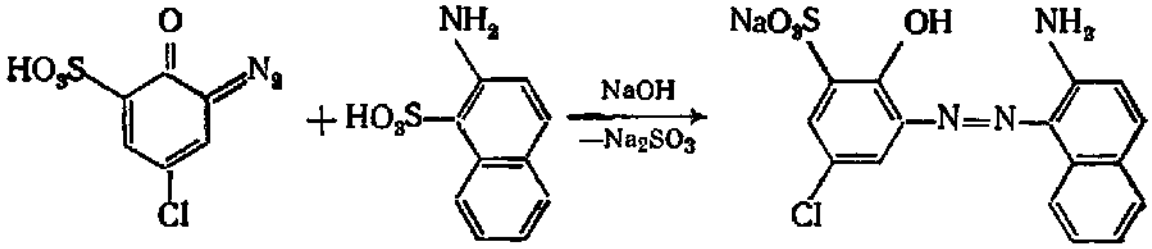
Для его получения эквимольную смесь моноазокрасителей и хромсалицилата аммония нагревают в эмалированном аппарате с водным раствором NaOH в течение 3—4 ч при кипении, ох-

лаждают реакционную массу до 20—25 °С и нейтрализуют H_2SO_4; выпавший при этом краситель отфильтровывают, промывают 10%-ным раствором NaCl и высушивают при 40 °С.

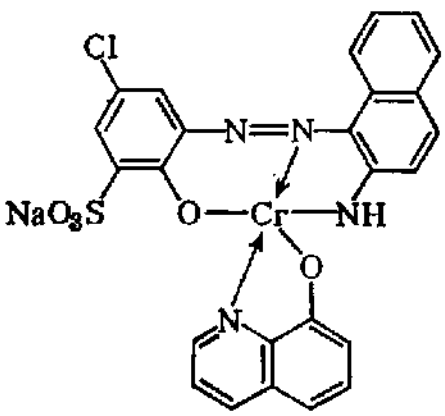


(172)

Примером комплекса состава 1 : 2 с бесцветным компонентом является зеленый кислотный краситель (174). Исходный азокраситель (173) для него содержит остаток β-нафтиламина. Чтобы избежать работы с этим чрезвычайно канцерогенным соединением, применяют его неканцерогенное производное — 2-аминонафталин-1-сульфокислоту (кислота Тобиаса). Сочетание ее с диазопроизводным 3-амино-2-гидрокси-5-хлорбензолсульфокислоты (хинондиазидом) происходит с вытеснением сульфогруппы (редкий случай замены при азосочетании не атома водорода). В качестве бесцветного комплексообразующего компонента применяют 8-гидроксихинолин.



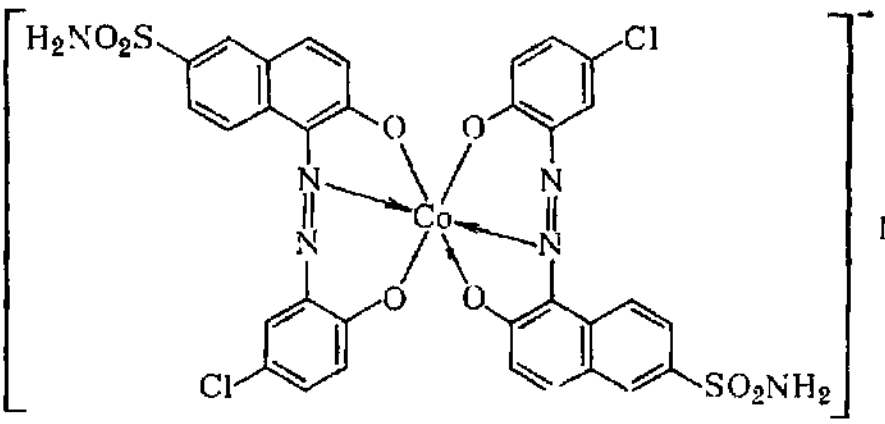
(173)



(174)

Наряду с хромом в качестве металлов-комплексообразователей для получения комплексов состава 1 : 2, красящих из нейтральных ванн, используют кобальт, реже — никель, железо и другие металлы. Обычно цвет кобальтовых комплексов выше цвета соответствующих хромовых комплексов, а светостойкость красок несколько больше.

Кислотный рубиновый Н2СМ (175) представляет собой кобальтовый комплекс анионного типа состава 1 : 2 моноазокрасителя из 2-амино-4-хлорфенола и 6-гидроксинафталин-2-сульфонамида (диазотирование в среде хлороводородной кислоты при —2 °С, сочетание в присутствии соды при 2—5 °С).



(175)

Краситель после сочетания высаливают NaCl, отфильтровывают, размешивают в эмалированном аппарате с водой, нагревают суспензию до 75 °С и приливают раствор соли кобальта и NaOH (щелочная реакция по фенолфталеину). Комплексообразование продолжается 30—35 мин при 75—80 °С, после чего раствор комплекса охлаждают до 70 °С и фильтруют от примесей. Краситель выделяют высаливанием NaCl и подкислением хлороводородной кислотой при 20 °С, затем отфильтровывают и высушивают при 90—100 °С. Кислотный рубиновый Н2СМ применяется для крашения шерсти и шелка из нейтральной или слабокислой (уксусная кислота) ванны.

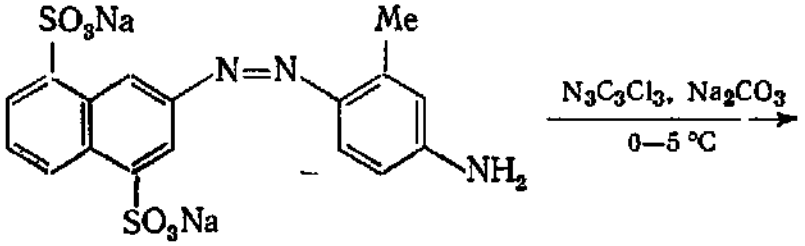
10.7.8. АКТИВНЫЕ МОНОАЗОКРАСИТЕЛИ

Введением в моноазокрасители заместителей, обладающих легкоподвижными (активными) атомами, группами или связями, получают активные моноазокрасители. На основе моноазокрасителей получают активные красители желтого, оранжевого, красного и коричневого цветов.

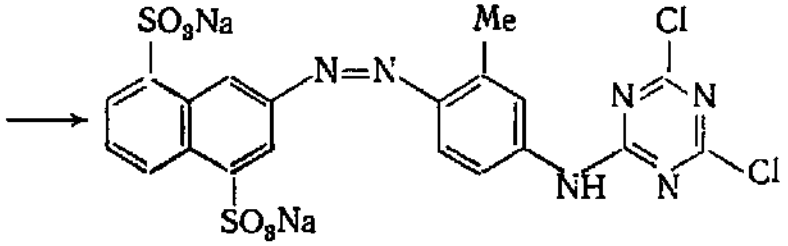
Дихлортриазиновые красители получают взаимодействием моноазокрасителей, содержащих первичные или вторичные аминогруппы, с цианурхлоридом ($N_3C_3Cl_3$) при 0—5 °С. Обычно раствор красителя в рассчитанном количестве водного раствора соды медленно вносят в охлажденную добавлением льда водную (или водно-ацетоновую) суспензию цианурхлорида (мольное соотношение краситель : цианурхлорид 1 : 1), одновременно

добавляя раствор соды с такой скоростью, чтобы pH реакционной массы поддерживался близким к 6.

Так получают, например, золотисто-желтый активный краситель (177) на основе моноазокрасителя [(176); 3-аминонафталин-1,5-дисульфокислота (амино-Ц-кислота)→*м*-толуидин]. Реакция заканчивается в течение нескольких часов, после чего краситель выделяют высаливанием, промывают и сушат в вакууме.

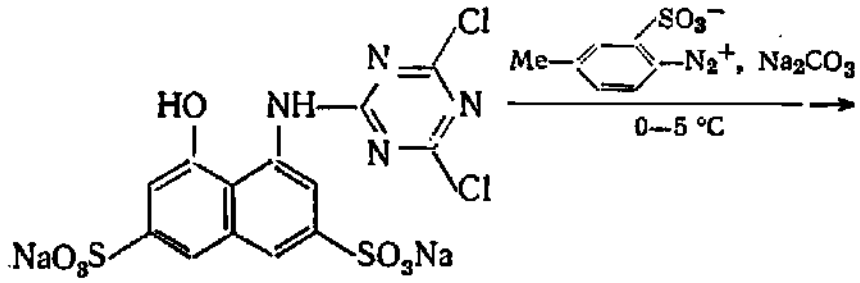


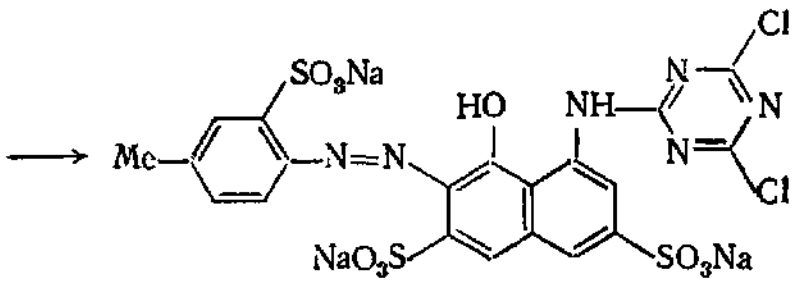
(176)



(177)

По другому способу сначала вводят активную группу в диазо- или азосоставляющую, а затем осуществляют диазотирование и азосочетание. Например, взаимодействием Аш-кислоты с цианурхлоридом в присутствии соды при 0—5 °С получают N-(2,4-дихлор-1,3,5-триазинил-6)-Аш-кислоту. Сочетанием ее с диазосоединением, например из 4-аминотолуол-3-сульфокислоты, получают дихлортриазиновый краситель (178).

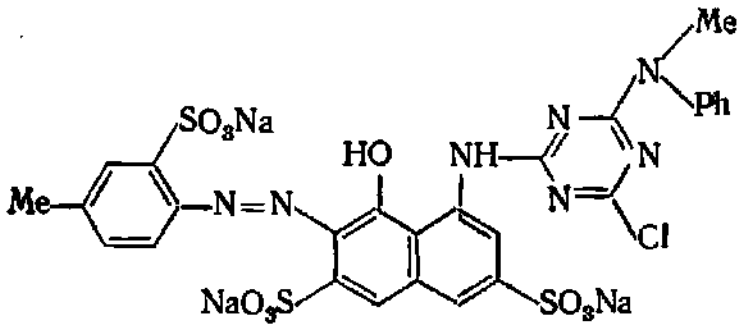




(178)

Монохлортриазиновые красители получают взаимодействием дихлортриазиновых красителей с аммиаком или бесцветным, способным ацилироваться соединением, обычно ароматическим амином, при 20—40 °С, поддерживая pH 7—8 добавлением раствора соды. (Реакция протекает в несколько раз медленнее, чем первое ацилирование.) В частности, взаимодействием краси-

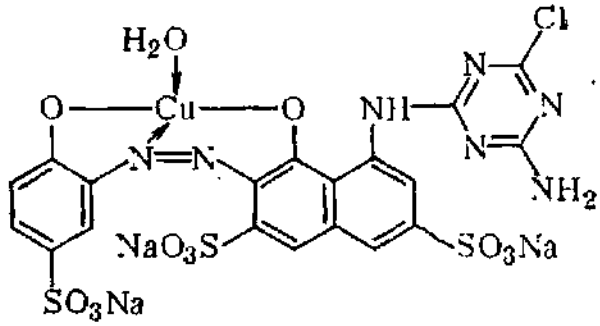
ия (178) с N-метиланилином при 40°С в присутствии соды по-
лучают монохлортриазиновый краситель Активный ярко-крас-
ный 6С (179).



(179)

Активные красители выделяют из раствора обычными спосо-
бами (например, высаливанием), добавляют к пасте буферную
смесь для поддержания pH 6—7 (обычно смесь NaH_2PO_4 и
Na_2HPO_4) и высушивают. Буферная смесь повышает устойчи-
вость красителей при сушке и последующем хранении. Сушку
осуществляют при температурах до 80—100°С в возможно бо-
лее короткое время, что лучше всего достигается в распыли-
тельных сушилках или сушилках кипящего слоя. Остаточная
влажность активных красителей должна быть минимальной во
избежание гидролиза при хранении.

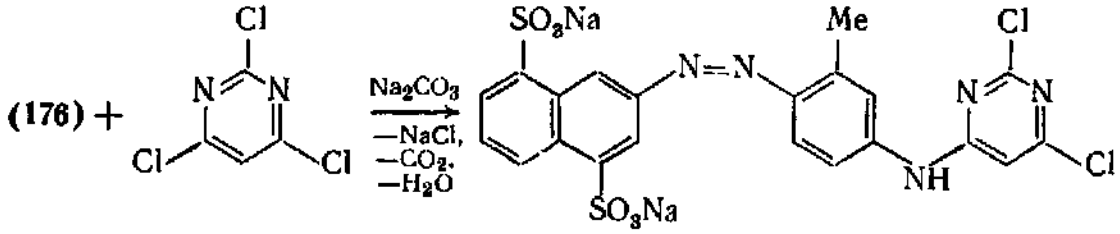
Исходными веществами для получения активных красителей
могут быть комплексы моноазокрасителей с металлами. Так,
металлсодержащий краситель Активный фиолетовый 4К (180)
получают последовательным взаимодействием цианурхлорида
сначала с медным комплексом моноазокрасителя 3-амино-4-
гидроксибензолсульфокислота (щел.)→Аш-кислота, а затем с
аммиаком. Краситель образует окраски, обладающие высокой
светостойкостью.



(180)

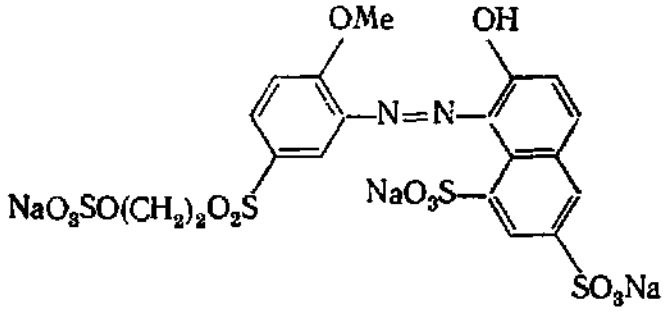
Активные красители, содержащие остаток пиримидина, по-
лучают аналогично триазиновым красителям взаимодействием
моноазокрасителей, имеющих способную ацилироваться амино-
группу, главным образом с 2,4,6-трихлор- или 2,4,5,6-тетрахлор-
пиримидином. Так, для получения активного красновато-желто-
го дихлорпиримидинового красителя (181) на основе моноазо-
красителя (176) водный раствор натриевой соли красителя вно-
сят в спиртовой раствор 2,4,6-трихлорпиримидина и нагревают в
течение нескольких часов при 60°С, добавляя раствор соды для
нейтрализации выделяющегося хлористого водорода. Готовый

краситель выделяют высаливанием, промывают и сушат в вакууме.



(181)

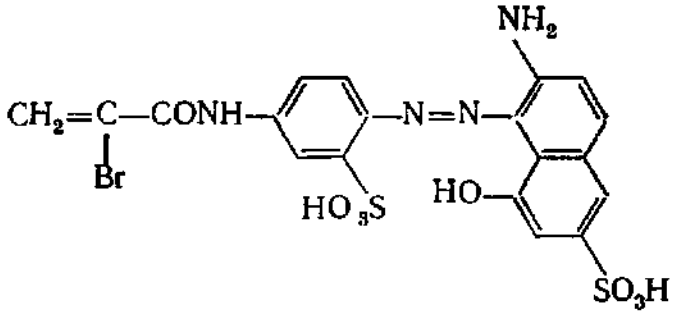
Синтез активных винилсульфоновых азокрасителей практически не отличается от синтеза обычных азокрасителей, так как активная группа этих красителей уже присутствует в одном из исходных промежуточных продуктов. Например, активный оранжевый ЖТ (182) получают обычным сочетанием диазопроизводного (3-амино-4-метоксифенил)сульфонилэтилсульфата натрия с Г-кислотой.



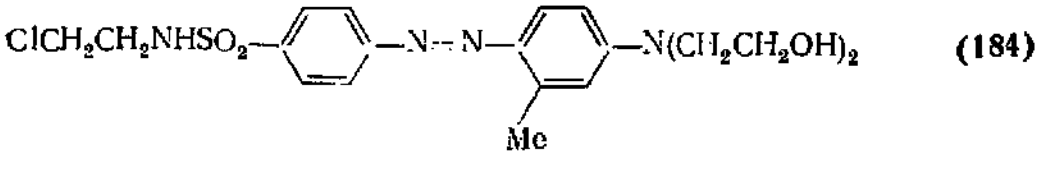
(182)

При наличии комплексообразующих заместителей активные винилсульфоновые красители могут выпускаться в виде комплексов с металлами.

Активные триазиновые и особенно винилсульфоновые азокрасители применяют и для крашения шерсти. Специальные активные красители для шерсти содержат α-бромакрилоиламино- или хлорацетиламиногруппы (см. разд. 7.2.6). α-Бромакрилоиламиногруппа имеется, например, в красителе Ланазоль красный [(183); 4-α-бромакрилоиламиноанилин-2-сульфокислота (кисл.)→Гамма-кислота].



(183)



(184)

Активные красители для синтетических полиамидных волокон должны сочетать свойства дисперсных и активных красителей: они должны давать ровные (как дисперсные) и устойчивые (как активные) окраски на полиамидном волокне. Примером такого красителя является Процинайл оранжевый Г (184); 4-β-хлорэтиламиносульфониланилин→N,N-ди(β-гидроксиэтил)-3-метиланилин].

При крашении в кислой среде краситель ведет себя как дисперсный и равномерно окрашивает волокно; при последующем подщелачивании и нагревании до 100 °С β-хлорэтильная группа реагирует с аминогруппами полиамида с образованием ковалентной связи краситель — волокно.

Недостатком многих активных красителей является относительно малая фиксируемость на волокне в процессе крашения. Это объясняется тем, что скорость взаимодействия красителя с волокном с образованием ковалентной связи соизмерима со скоростью гидролиза красителя (уравнения 32, 33; Т — триазиновый остаток), приводящего к образованию неактивного производного. В результате этих конкурирующих процессов степень фиксации, т. е. полезного использования красителя, часто составляет менее 70%, остальное количество красителя теряется и загрязняет сточные воды красильных фабрик.

$$Кр—TCl + {}^-OH \longrightarrow КрТ—OH + Cl^- \quad (32)$$

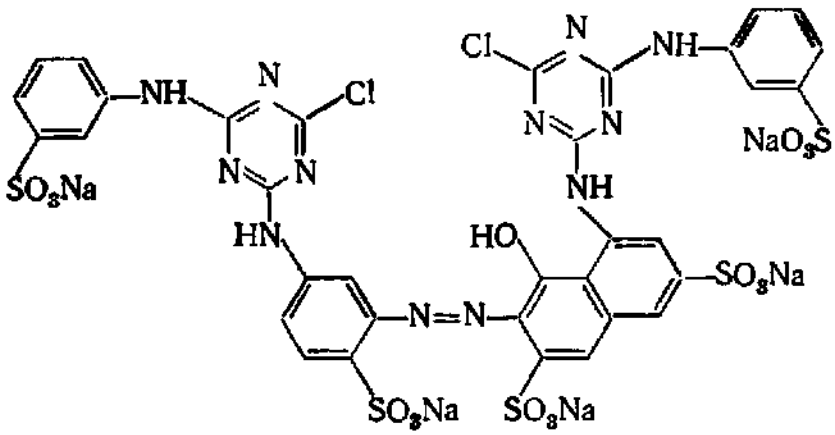
$$Кр—SO_2CH_2CH_2OSO_3Na + {}^-OH \longrightarrow Кр—SO_2CH_2CH_2OH + Na_2SO_4 \quad (33)$$

Эффективным способом повышения фиксируемости активных красителей является введение в их молекулы двух и более активных групп, причем иногда комбинируют хлортриазиновую активную группировку с винилсульфоновой (точнее, сульфатоэтилсульфонильной). Вводят эти группировки обычными способами: хлортриазиновую с помощью цианурхлорида или его монозамещенных, винилсульфоновую — в составе диазо- или азосоставляющих. Степень фиксации таких красителей достигает 95% и выше.

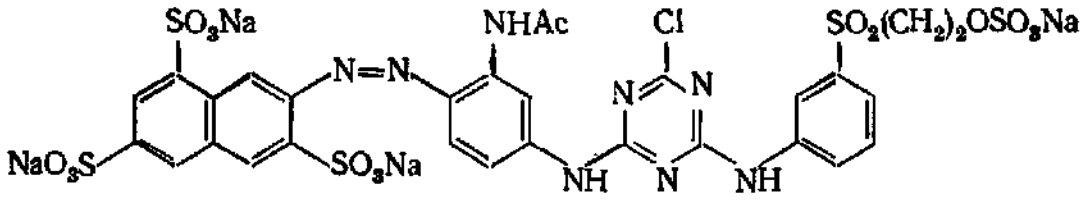
Две хлортриазиновые группы содержит азокраситель (185) — 2-амино-4-[4-*м*-сульфофениламино-2-хлор-1,3,5-триазинил-6)амино]бензолсульфокислота → N-(4-*м*-сульфофенил-2-хлор-1,3,5-триазинил-6)-Аш-кислота, окрашивающий целлюлозные волокна в красный цвет; степень фиксации около 97%.

Содержащий хлортриазиновую и сульфатоэтилсульфонильную группы желтый краситель (186) получают взаимодействием азокрасителя 7-аминонафталин-1,3,6-трисульфокислота→N-ацетил-*м*-фенилендиамин с цианурхлоридом и *м*-(β-сульфатоэтилсульфонил)анилином (или с продуктом взаимодействия двух последних); степень фиксации красителя (186) на целлюлозных волокнах 95—97%.

Следует иметь в виду, что такие высокофиксируемые активные красители значительно дороже красителей с одной активной группировкой.



(185)



(186)

10.7.9. АЗОПИГМЕНТЫ

Нерастворимые азокрасители (пигменты) в значительных количествах используют в лакокрасочной и полиграфической промышленности, а также применяют для крашения резины, пластических масс, изготовления цветных карандашей и т. п. Их выпускают нанесенными на различные минеральные субстраты (гидроксид алюминия, сульфат бария, мел), часто с добавкой минеральных наполнителей для понижения интенсивности окраски. В ряде случаев необходимо переводить пигмент из одной кристаллической модификации в другую (см. разд. 19.2.8).

Лучшим способом нанесения (осаждения) пигментов на субстраты, обеспечивающим однородность продукта, высокую степень дисперсности и яркость оттенка, является синтез красителя в присутствии субстрата. Например, Пигмент алый (187) получают сочетанием диазосоединения из 4-амино-3-нитротолуола с β-нафтолом в присутствии смешанного субстрата — $BaSO_4$ и $Al(OH)_3$.

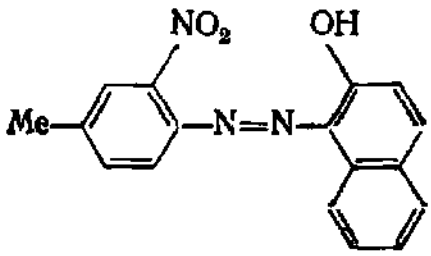
4-Амино-3-нитротолуол диазотируют в среде хлороводородной кислоты при температуре в начале реакции 15—17 °С, в конце реакции 7—9 °С, отфильтровывают раствор диазосоединения, охлажденный до 3—5 °С, от нерастворимых примесей и постепенно приливают к смеси раствора β-нафтолята с суспензией $BaSO_4$ и $Al(OH)_3$. Для приготовления этой смеси раствор β-нафтолята, полученный взаимодействием β-нафтола с раствором NaOH при 30—40 °С, добавляют к охлажденному раствору небольшого количества поверхностно-активных веществ (обычно используют ализариновое масло — продукт взаимодействия касторового масла с H_2SO_4 или асидол — смесь нафтеновых кислот) и приливают полученный раствор к смеси 10%-ных раство-

ров алюминиево-калиевых квасцов и $BaCl_2$. Сульфат бария и гидроксид алюминия образуются по реакциям (34), (35).

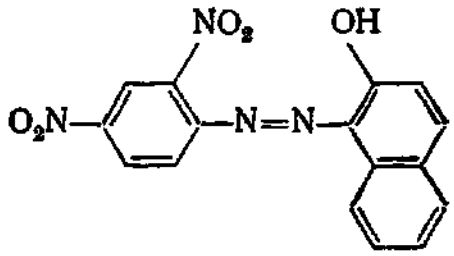
$$KAl(SO_4)_2 + 2BaCl_2 \longrightarrow 2BaSO_4 + KCl + AlCl_3 \quad (34)$$

$$AlCl_3 + 3NaOH \longrightarrow Al(OH)_3 + 3NaCl \quad (35$$

Сочетание проводят при 20—23 °С. Далее реакционную массу нагревают до 50—60 °С, отфильтровывают пигмент, промывают до полного удаления растворимых минеральных солей и высушивают при 50—60 °С.



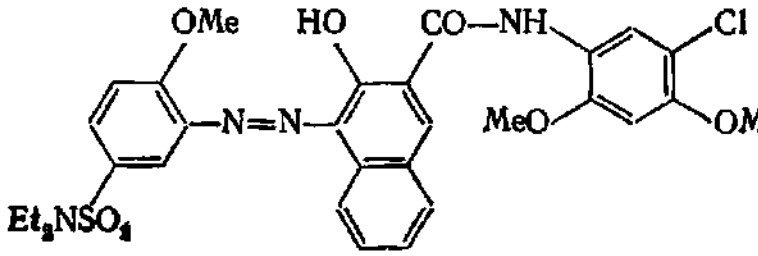
(187)



(188)

Иногда нерастворимый краситель смешивают с субстратом уже в готовом виде. В этих случаях субстрат по существу является наполнителем. Таким способом получают, например, Пигмент оранжевый прочный (188) (динитроанилин→β-нафтол; диазотирование нитрозилсерной кислотой при 15—25 °С, сочетание в сильнокислой среде во избежание отщепления *о*-нитрогруппы при нейтрализации раствора диазосоединения). Субстрат — смесь $BaSO_4$ и $Al(OH)_3$ — добавляют перед сушкой промытого красителя.

Для увеличения молекулярной массы, повышающей стойкость пигментов к органическим растворителям, в их молекулы вводят арилсульфоновые, алкилсульфонамидные, ациламиногруппы, а также нитрогруппы и атомы галогенов. Например, Пигмент розовый Ж (189) (2-аминоанизол-4-N,N-диэтилсульфонамид→2,4-диметокси-5-хлоранилид 3-гидроксинафталинкарбоновой-2 кислоты) обладает высокой светостойкостью и устойчив к действию растворителей и щелочей.



(189)

Большое значение имеют выпускные формы пигментов, представляющие собой композиции с участием веществ, облегчающих распределение пигментов в окрашиваемых материалах. Так, для крашения полиолефинов и полистирола применяют смеси пигментов с полиэтиленом малой молекулярной массы (до 10 000), для крашеиия поливинилхлорида, полиэфирных и эпоксидных смол (в том числе для стеклопластиков) — смеси с дибутил- или диоктилфталатом, для крашения резины — смеси с

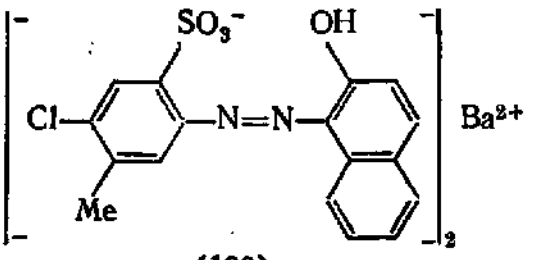
некоторыми синтетическими смолами, для приготовления водоэмульсионных красок, разбавляемых перед крашением не маслами или органическими разбавителями, а водой, — стабильные дисперсии пигментов в органических растворителях с добавкой поверхностно-активных веществ. Применение водоэмульсионных красок не только выгодно экономически, но и существенно улучшает условия труда при нанесении лакокрасочных покрытий, снижает пожароопасность и уменьшает загрязнение атмосферы органическими разбавителями.

10.7.10. АЗОЛАКИ

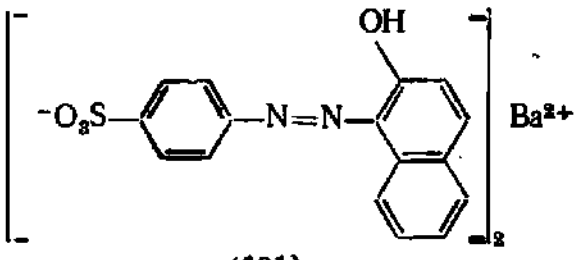
Кислотные азокрасители, применяемые для приготовления нерастворимых солей — «лаков», называются лаковыми. Поскольку лаки предназначены в основном для тех же целей, что и пигменты, их также обычно выпускают нанесенными на различные минеральные субстраты часто с добавкой минеральных наполнителей.

Нанесение лака на субстрат может быть осуществлено осаждением нерастворимой соли (обычно бариевой или кальциевой) красителя в присутствии субстрата или смешением с ним готовой нерастворимой соли; в последнем случае субстрат по существу является наполнителем. При осаждении соли красителя в присутствии субстрата образующийся лак отличается большей однородностью и яркостью. Хорошие результаты дает одновременное осуществление сочетания и лакообразования в присутствии субстрата.

В производстве Лака красного ЖБ (**190**) нерастворимая бариевая соль моноазокрасителя Лакового красного Ж (5-амино-2-хлортолуол-4-сульфокислота→β-нафтол) образуется при действии сухого $BaCl_2$ на раствор натриевой соли красителя, полученный обработкой содой реакционной массы после сочетания в присутствии ализаринового масла или асидола при 85—90 °С. После охлаждения суспензии бариевой соли до 50 °С добавлением холодной воды или льда вносят сухой $BaSO_4$, размешивают в течение 30 мин, фильтруют лак, промывают водой, высушивают при 50—60 °С и размалывают.



(**190**)



(**191**)

В производстве Лака оранжевого (**191**) осаждение нерастворимой бариевой соли красителя Кислотного оранжевого (сульфаниловая кислота→β-нафтол) проводят в момент сочетания в присутствии смеси $BaSO_4$ и $Al(OH)_3$. Для этого к суспензии

$Al(OH)_3$, приготовленной взаимодействием алюминиево-калиевых квасцов или $Al_2(SO_4)_3$ с содой, приливают последовательно растворы $BaCl_2$ (реагирующего с имеющимся в растворе Na_2SO_4 с осаждением $BaSO_4$) и β-нафтолята и при 20—25 °С постепенно добавляют суспензию диазосоединения, полученного диазотированием сульфаниловой кислоты в разбавленной H_2SO_4 при 15—20 °С. Через 4 ч лак отфильтровывают, тщательно отмывают от растворимых солей и высушивают.

10.8. ДИС- И ПОЛИАЗОКРАСИТЕЛИ

В молекулах дис- и полиазокрасителей содержатся две и более азогрупп. Вследствие этого к закономерностям, характерным для моноазокрасителей и в основном сохраняющим свое значение и для дис- и полиазокрасителей, прибавляются специфические закономерности, присущие лишь этим, более сложным азокрасителям.

10.8.1. СТРОЕНИЕ И ЦВЕТ

По строению и связанными с этим закономерностями цветности дис- и полиазокрасители делятся на две группы: красители с сопряженными азогруппами и красители с разобщенными азогруппами.

Красители с сопряженными азогруппами характеризуются тем, что в их молекулах все ароматические (и гетероциклические) ядра связаны друг с другом азогруппами:

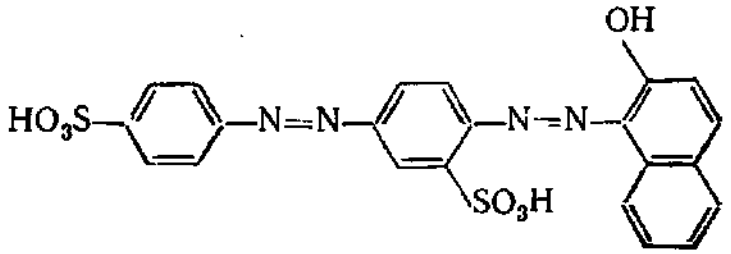
$$Ar—N=N—Ar'—N=N—Ar''$$ (дисазокрасители)

$$Ar—N=N—Ar'—N=N—Ar''—N=N—Ar'''—\cdots$$ (полиазокрасители)

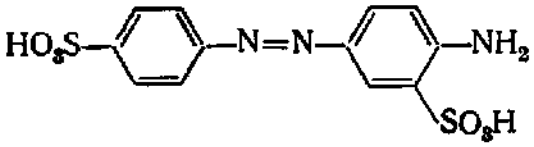
Для красителей с сопряженными азогруппами характерно, что цвет их более глубок, чем цвет каждого из моноазокрасителей, которые могли бы образоваться из тех же диазо- и азосоставляющих, взятых в том же порядке, и чем цвет смеси этих моноазокрасителей. Так, цвет красителя **(192)** более глубок, чем цвета моноазокрасителей **(193)** и **(194)** и чем цвет смеси этих красителей.

$Ar—N=N—Ar'—N=N—Ar''$ **(192)** $Ar—N=N—Ar'$ **(193)** $Ar'—N=N—Ar''$ **(194)**

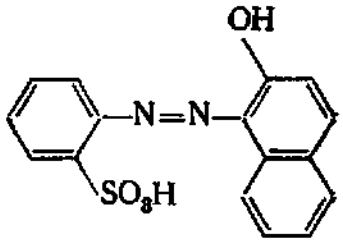
Например, дисазокраситель **(195)** имеет алый цвет, тогда как соответствующие моноазокрасители **(196)** и **(197)** — желтый и оранжевый, а их смесь — желто-оранжевый.



(195)

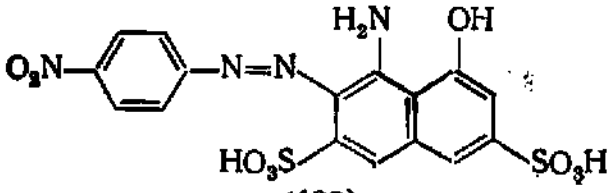


(196)

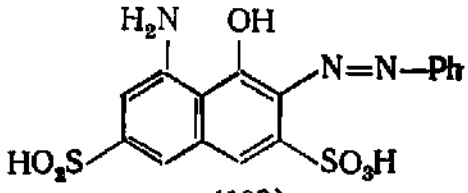


(197)

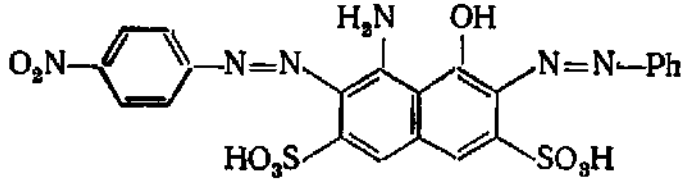
Точно так же моноазокрасители (198) и (199), полученные сочетанием диазосоединений из *п*-нитроанилина и анилина с Аш-кислотой соответственно в кислой и щелочной средах, имеют красный цвет, как и их смесь, тогда как дисазокраситель (200), полученный из этих же компонентов последовательным сочетанием в том же порядке, — темно-синий:



(198)



(199)



(200)

Красители с разобщенными азогруппами отличаются тем, что в их молекулах часть ароматических (и гетероциклических) ядер связана друг с другом не азогруппами:

$$Ar—N=N—Ar'—X—Ar''—N=N—Ar'''$$ (дисазокрасители)

$$Ar—N=N—Ar'—X—Ar''—N=N—Ar'''—N=N—Ar''''—\cdots$$ (полиазокрасители с одним разрывом сопряженной системы)

$$Ar—N=N—Ar'—X—Ar''—N=N—Ar'''—X'—Ar''''—N=N—Ar'''''—\cdots$$

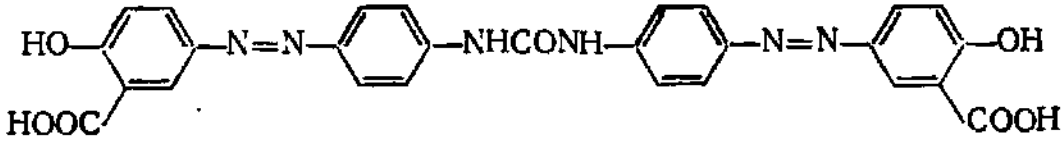
(полиазокрасители с дважды разорванной сопряженной системой)

К числу важнейших разобщающих атомов, групп и связей (X, X′) относятся: метиленовая группа, иминогруппа, атом кислорода, атом серы; амидная группа, карбамидная (уреиленовая) группа (остаток мочевины), триазиновое (циануровое) кольцо, этиленовая группа, биарильная связь.

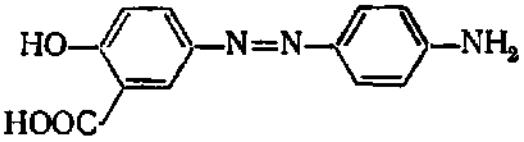
Для красителей с разобщенными азогруппами характерен эффект внутримолекулярного смешения цветов (см. разд. 1.11), который выражается в том, что цвет их приблизительно соответствует цвету смеси красителей, которые могли бы образоваться в результате разрыва молекул по месту разобщающих связей и групп, т. е. цвет красителя (201) приблизительно соответствует цвету смеси красителей (202) и (203).

$Ar—N=N—Ar'—X—Ar''—N=N—Ar'''$ (201) $Ar—N=N—Ar'$ (202) $Ar''—N=N—Ar'''$ (203)

Действительно, желтый цвет дисазокрасителя (204) с разобщающей уреиленовой группой мало отличается от цвета смеси соответствующих моноазокрасителей (205) (в данном случае идентичных).

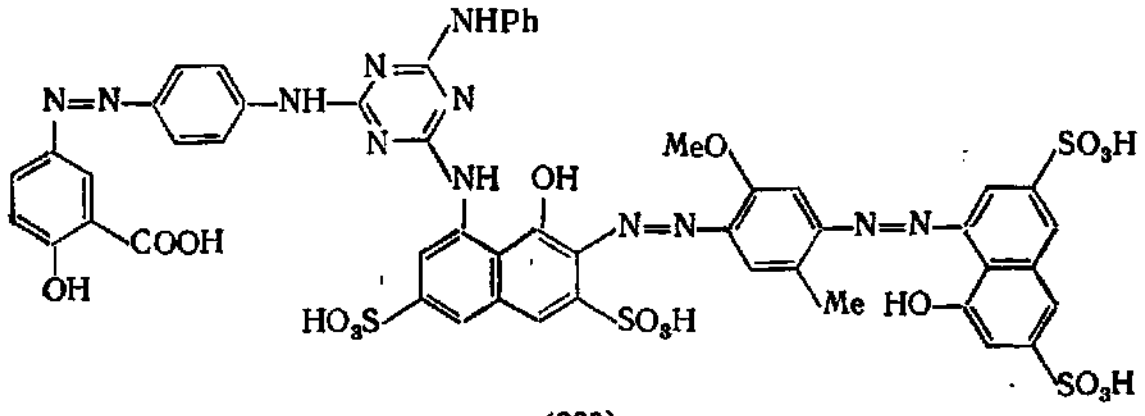


(204)

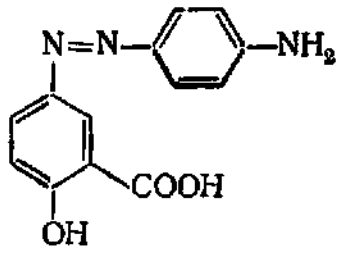


(205)

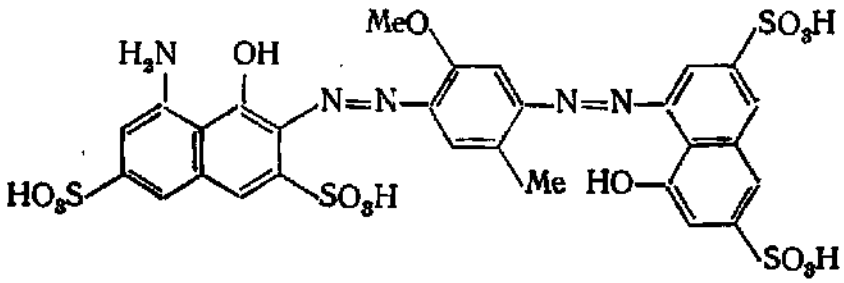
Зеленый цвет трисазокрасителя (206) с разобщающим триазиновым кольцом практически не отличается от цвета смеси желтого моноазо- (207) и голубого дисазокрасителей (208), которые образуются при разрыве связей с разобщающей группой.



(206)



(207)

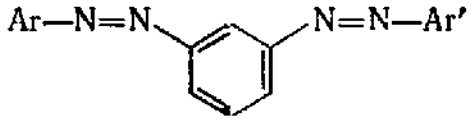


(208)

Среди красителей с сопряженными азогруппами имеется значительное число представителей, в молекулах которых формально отсутствуют разобщающие группы и связи (т. е. все ароматические ядра связаны между собою азогруппами), однако в действительности полного сопряжения азогрупп нет. Это

красители с перекрещивающимися сопряженными системами, т. е. такие, в молекулах которых азогруппы (все или часть) не входят в единую цепочку сопряженных двойных связей. Возникает несколько различных сопряженных цепочек, причем некоторые звенья входят по крайней мере в две сопряженные цепочки. В результате этого смещения электронов в одной сопряженной цепочке налагаются на смещения в другой и получаются размытые полосы поглощения и неяркие, тусклые оттенки (см. разд. 10.7.3.). К таким красителям относятся продукты сочетания нескольких диазосоединений с *м*-диаминами и *м*-дигидроксисоединениями бензольного ряда, 1-амино-8-гидроксинафталинсульфокислотами, продукты сочетания бисдиазотированных *м*-диаминов бензольного ряда с азосоставляющими и др.

Действительно, в красителе (209), полученном сочетанием бисдиазотированного *м*-фенилендиамина с двумя азосоставляющими, азогруппы не входят в единую сопряженную систему. Двойные связи центрального бензольного ядра входят в сопряженные цепочки, в которых участвуют как одна, так и другая азогруппы.



(209)

В результате перекрещивания сопряженных систем образующиеся красители в основном имеют коричневые цвета (вместо красных и оранжевых).

Дисазокрасители с Аш-кислотой в качестве азосоставляющей также имеют перекрещивающиеся сопряженные системы. В то время как каждый из моноазокрасителей, полученных односторонним сочетанием с Аш-кислотой, отличается чистотой оттенка (гидрокси- и аминогруппы входят в единую сопряженную систему), продукты двустороннего сочетания имеют неяркие оттенки (серые, черные), так как в молекуле возникают две сопряженные системы, перекрещивающиеся в среднем (нафталиновом) ядре.

Следует, однако, подчеркнуть, что во всех случаях полиазокрасители с перекрещивающимися сопряженными системами имеют более глубокий цвет, чем каждый из соответствующих моноазокрасителей и их смесь. Среди дис- и полиазокрасителей с перекрещивающимися сопряженными системами преобладают коричневые, серые, коричневато-зеленые, оливковые, черные цвета. Многие из них представляют не меньший практический интерес, чем красители чистых, ярких тонов.

10.8.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ДИС- И ПОЛИАЗОКРАСИТЕЛЕЙ ПО СХЕМАМ СИНТЕЗА

По схемам синтеза дис- и полиазокрасители делятся на три группы: первичные, вторичные и производные диаминов.

При изображении этих схем приняты следующие обозначения: М — моноамин (диазосоставляющая, например *п*-нитро-

илин), Д — диамин (бисдиазосоставляющая, например бензи-
н или *м*-фенилендиамин), К — конечная азосоставляющая
очетается при синтезе данного красителя один раз, например
лициловая кислота), С — центральная азосоставляющая (со-
тается при синтезе данного красителя два раза, например
ш-кислота, или три раза, например резорцин), А — азосостав-
ющая-амин (применяется сначала в качестве азосоставляю-
ей; после сочетания аминогруппа диазотируется и сочетается с
вой азосоставляющей; например, α-нафтиламин). Сложные
осоставляющие, которые представляют собой синтезируемые
дельно азокрасители, заключаются в квадратные скобки (на-
имер, моноазокраситель из анилина и Аш-кислоты).

Первичные дис- и полиазокрасители получают последова-
льным сочетанием двух или трех одинаковых или разных
азосоединений с одной азосоставляющей по схемам:

М→С←М′ (дисазокрасители) и М→С←М′ (трисазокрасители)
↑
М″

Вторичные дис- и полиазокрасители получают сочетанием
азосоединения с азосоставляющей-амином, диазотированием
разовавшегося аминомоноазокрасителя и сочетанием или с
нечной азосоставляющей (в случае дисазокрасителей), или
такой же или другой азосоставляющей-амином, диазотирова-
ем полученного аминодисазокрасителя и сочетанием с конеч-
й азосоставляющей (в случае трисазокрасителей) или с той
е или другой азосоставляющей-амином, диазотированием об-
зовавшегося аминотрисазокрасителя и т. д. Указанная после-
вательность синтеза изображается схемами:

М→А→К (дисазокрасители) и М→А→А′→···→К (полиазокрасители)

Дис- и полиазокрасители — производные диаминов. Дисазо-
расители получают бисдиазотированием диаминов и сочетани-
образовавшегося бис(диазо)соединения с двумя одинаковы-
или разными конечными азосоставляющими. Это изобража-
ся схемой:

К←Д→К′

В случае трисазокрасителей бис(диазо)соединение сочетают
ачала с одной конечной азосоставляющей, а затем или с
нтральной азосоставляющей, которую потом сочетают с диазо-
единением, или с азосоставляющей-амином с последующим
азотированием образовавшегося аминодисазокрасителя и со-
танием со второй конечной (такой же или другой) азосостав-
ющей, или с моноазокрасителем, азосоставляющая которого
особна сочетаться два раза:

К←Д→С←М К←Д→А→К′ К←Д→[С←М]

Тетракис- и другие полиазокрасители получают по еще бо-
ее сложным схемам, например:

К←А←Д→А′→К′ К←Д→А→А′→К′ К←А←Д→[С←М]

Первичные дис- и полиазокрасители получают по схемам:

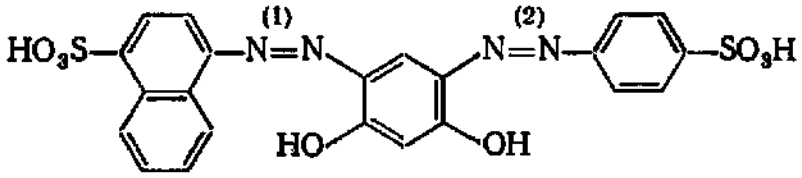
M→C←M′ (дисазокрасители) и M→C←M′ (трисазокрасители)
↑
M″

В качестве центральной азосоставляющей С для синтеза первичных дисазокрасителей с сопряженными азогруппами применяют главным образом резорцин и Аш-кислоту, реже — *м*-фенилендиамин и другие соединения, способные сочетаться дважды. В качестве центральной азосоставляющей для синтеза первичных полиазокрасителей (трисазокрасителей) применяется почти исключительно резорцин.

В результате сочетания двух или трех диазосоединений с перечисленными азосоставляющими образуются красители с перекрещивающимися сопряженными системами. Поэтому в данной группе красителей преобладают цвета коричневые (С — резорцин, *м*-фенилендиамин), черные и темно-зеленые (С — аминогидроксинафталинсульфокислоты).

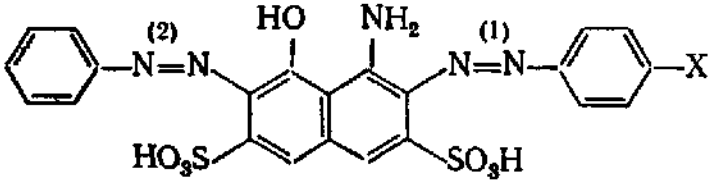
Резорцин — весьма активная азосоставляющая, сочетание с которой протекает очень легко. Красители — производные резорцина применяют главным образом для крашения кожи.

Кислотный светло-коричневый для кожи (210) получают из сульфаниловой и нафтионовой кислот (диазосоставляющие) и резорцина (цифры над азогруппами указывают на очередность реакций азосочетания). Он применяется для крашения кожи и анодированного алюминия.



(210)

Кислотный сине-черный (211) (из Аш-кислоты, *п*-нитроанилина и анилина) — один из наиболее широко применяемых красителей для шерсти. Первое сочетание проводят, применяя «обратный порядок»: слабокислый раствор Аш-кислоты, полученный добавлением к ее суспензии соды или щелочи, приливают к охлажденному до 4—5 °С раствору соли *п*-нитробензолдиазония. К образовавшейся суспензии моноазокрасителя добавляют соду, охлаждают до 5—7 °С и приливают раствор соли бензолдиазония. Дисазокраситель высаливают NaCl.

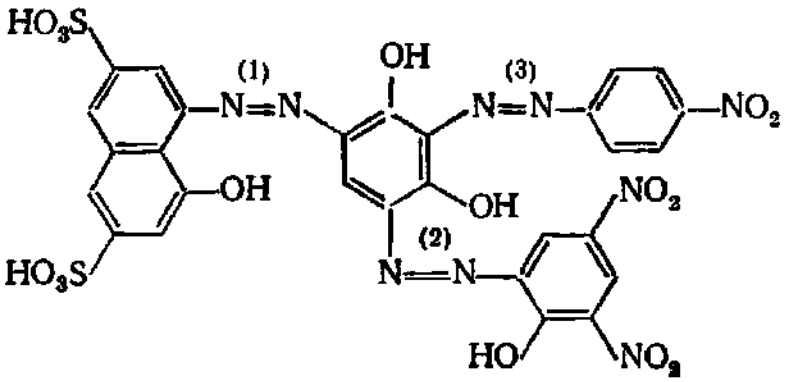


(211) X = NO_2
(212) X = NH_2

В смеси с Кислотным оранжевым (88) и Кислотным бордо (91) Кислотный сине-черный (211) образует смесевой краси-

ель Кислотный черный для валенок, дающий очень глубокие ерные окраски. Устойчивость окрасок умеренная, но краситель ешев и доступен и потому производится в больших количествах. Восстановлением нитрогруппы в (211) сульфидом натрия ри 25 °С получают зеленый кислотный дисазокраситель Ацилан емно-зеленый Б (212).

Кислотный коричневый К для кожи (213) — один из немногочисленных первичных трисазокрасителей — получают из резорцина, Аш-кислоты, пикраминовой кислоты и *п*-нитроанилина. Он применяется для крашения кожи и шелка, давая окраски удовлетворительной устойчивости.

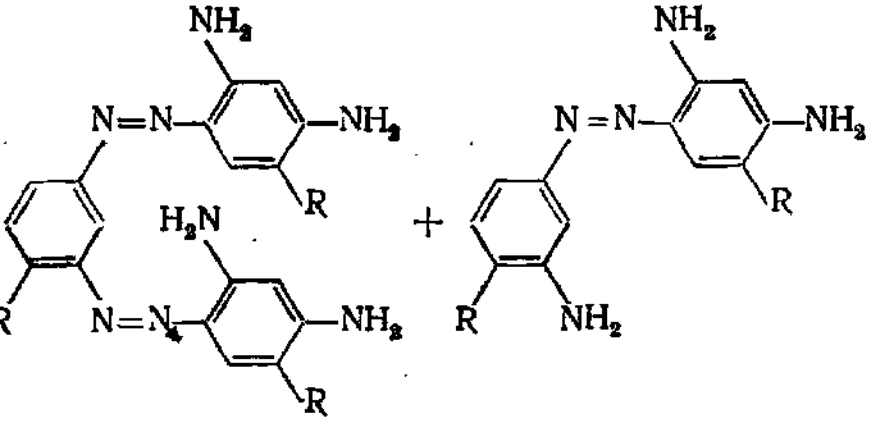


(213)

Дисазокрасители — производные диаминов. Красители этой группы, получаемые по схеме: К←Д→К′, по строению и свойствам очень близки к красителям предыдущей группы.

Практическое значение имеют красители, получаемые из *м*-фенилен- и *м*-толуилендиаминов. Так как из этих диаминов образуются красители с перекрещивающимися сопряженными системами, цвет их коричневый.

Основный коричневый (214) и Основный коричневый 2К (215) (отличающийся от первого наличием метильных групп) получают диазотированием соответственно *м*-фенилен- или *м*-толуилендиамина с применением 2 моль $NaNO_2$ на 3 моль диамина. Образующееся бис(диазо)соединение немедленно вступает в сочетание с избыточным диамином, который является весьма активной азосоставляющей. Несмотря на то что обе аминогруппы *м*-фенилендиамина диазотируются очень быстро, все же вследствие высокой активности в качестве азосоставляющей он частично успевает вступить в сочетание с моноазосоединением; в результате образуется примесь моноазокрасителя.



(214) R = H
(215) R = Me

Оба красителя применяют для крашения кожи, хлопка по таннииовой протраве и для приготовления лаков для полиграфии.

Вторичные дисазокрасители получают по схеме: М—→А—→К. В группе вторичных дисазокрасителей есть представители всех цветов от оранжевого до черного; отсутствуют только желтые красители, так как у самого *п*-бис(бензолазо)бензола (216) $\lambda_{макс}$ 450 нм и введение уже одного ЭД-заместителя сообщает соединению оранжевую окраску.



(216)

Большинство красителей этой группы является кислотными. Лишь введение заместителей, сообщающих повышенное сродство к целлюлозе (амидные группы и др.), позволяет получать прямые красители.

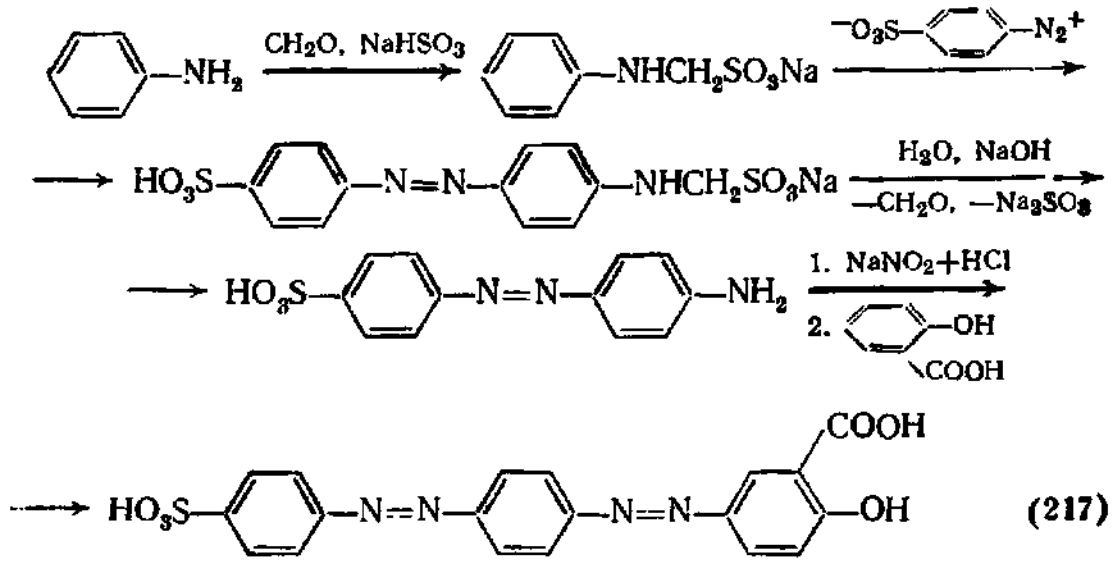
В подавляющем большинстве случаев при синтезе красителей, имеющих практическое значение, в качестве среднего компонента А применяются соединения, сочетающиеся в *пара*-положение к имеющейся аминогруппе. Это анилин, *м*-толуидин, крезидин, α-нафтиламин и его замещенные — кислоты Клеве (5-аминонафталин-2- и 8-аминонафталин-2-сульфокислоты) и этоксикислота Клеве (5-амино-6-этоксинафталин-2-сульфокислота). По влиянию на цвет красителя крезидин занимает промежуточное положение между бензольными и нафталиновыми компонентами. Введение остатков крезидина и этоксикислоты Клеве обычно повышает светостойкость красителей.

Вторичные дисазокрасители, у которых компоненты М, А, К относятся к бензольному ряду, имеют оранжевые цвета; значение их невелико, так как они не обладают заметными преимуществами перед более дешевыми оранжевыми моноазокрасителями. Красители, у которых компоненты М и А — производные бензола, а конечный (К) — нафталина, имеют цвета от красного до фиолетового (если компонент А — крезидин). Если первый компонент бензольного ряда, а средний и конечный — нафталинового, то цвета дисазокрасителей синие и синевато-черные. И, наконец, красители, построенные из трех нафталиновых компонентов, имеют глубокие цвета, большей частью черные.

При синтезе промежуточного моноазокрасителя М→А, если А — амин бензольного ряда, велика вероятность получить вместо необходимого аминоазосоединения диазоаминосоединение (см. разд. 10.3). Во избежание этого аминогруппу компонента А часто временно защищают сульфометилированием — действием формальдегида и бисульфита.

Так, при получении Хромового оранжевого (217) (сульфаниловая кислота→анилин→салициловая кислота) анилин перед сочетанием с диазопроизводным сульфаниловой кислоты переводят в N-сульфометиланилин (N-метиланилин-ω-сульфокислоту). После сочетания сульфометильную группу удаляют кипя-

ением с раствором NaOH. Диазотирование *п*-аминоазобензола его сульфокислот протекает легко.

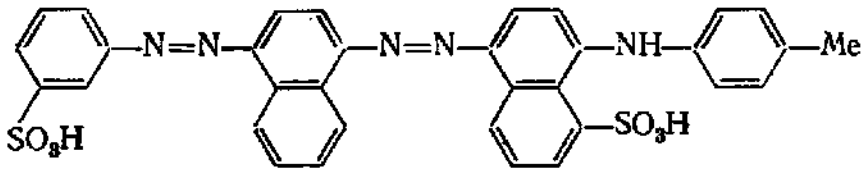


(217)

Хромовый оранжевый хромируется на волокне без углубления окраски.

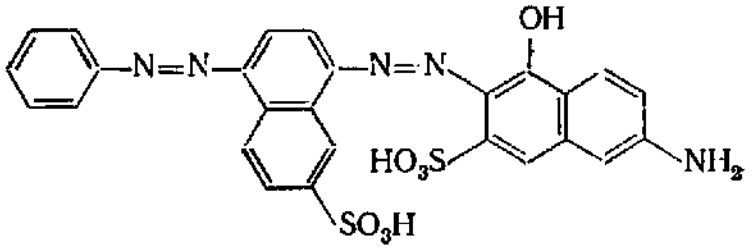
При диазотировании промежуточного *п*-аминоазокрасителя М→А, если *А* — амин нафталинового ряда, часто возникают затруднения, связанные со склонностью таких соединений переходить в таутомерную недиазотирующуюся хинонгидразонную форму. В этих случаях прибегают к переосаждению моноазокрасителя из щелочного раствора. Так, синтез одного из важнейших кислотных азокрасителей Кислотного синего К (218) (метаниловая кислота→α-нафтиламин→толилперикислота) осуществляют следующим образом. Метаниловую кислоту диазотируют в водной сернокислой среде при 10—15 °С (в конце реакции — до 20 °С). Образовавшееся диазосоединение сочетают в течение 3—4 ч при 15—18 °С с α-нафтиламином, раствор которого (приготовленный растворением в разбавленной HCl при 80—90 °С) приливают к раствору диазосоединения («обратный порядок» сочетания). Так как *п*-аминоазосоединение получается в недиазотирующейся хинонгидразонной форме, его растворяют в избытке раствора NaOH и высаливают перешедшее в азоформу соединение добавлением NaCl. К охлажденной до 5 °С суспензии добавляют часть $NaNO_2$ и быстро приливают 20%-ную H_2SO_4, после чего так же быстро вносят остальную часть нитрита. Диазотирование продолжается 5 ч при 8—10 °С. Осадок диазосоединения отфильтровывают для освобождения от примесей, пасту размешивают с водой и образовавшуюся суспензию при 13—15 °С медленно приливают к слабокислому раствору толилперикислоты, содержащему ацетат натрия; сочетание происходит очень быстро. Для выделения красителя раствор нагревают до 70 °С, прибавляют раствор NaOH до щелочной реакции и высаливают краситель NaCl.

Кислотный синий К образует на шерсти и шелке красивые темно-синие окраски с хорошей устойчивостью к стирке и валке.

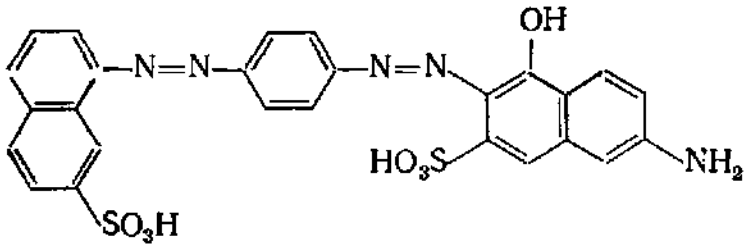


(218)

Интересно отметить, что если поменять местами первый (бензольный) и средний (нафталиновый) компоненты, то происходит значительное повышение цвета, если бензольный компонент не является крезидином. Например, из двух изомерных красителей (219) и (220), полученных из анилина, 8-аминонафталин-2-сульфокислоты и И-кислоты, краситель (219) окрашивает хлопок в фиолетовый цвет ($\lambda_{макс}$ 550 нм), а краситель (220) — в цвет бордо ($\lambda_{макс}$ 530 нм).

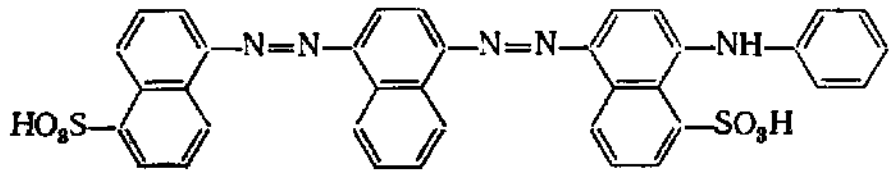


(219)

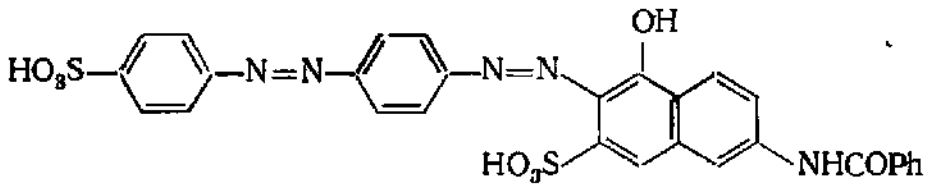


(220)

К числу вторичных дисазокрасителей относится один из лучших черных кислотных красителей — Кислотный черный С [(221); 5-аминонафталин-1-сульфокислота→α-нафтиламин→фенилперикислота]. Он окрашивает шерсть и шелк в черный цвет с синеватым оттенком; окраски устойчивы к свету (6—7 по восьмибалльной шкале), стирке (5 по пятибалльной шкале) и другим воздействиям.



(221)



(222)

Введение в молекулу вторичного дисазокрасителя, всегда отличающуюся более или менее значительными линейными размерами, даже одной амидной группы сообщает ему сродство к целлюлозе, достаточное для использования в качестве прямого красителя. Таков, например, Прямой красный светопрочный 2С

(222), который получают сочетанием диазотированной 4-аминоазобензол-4′-сульфокислоты с бензоил-И-кислотой.

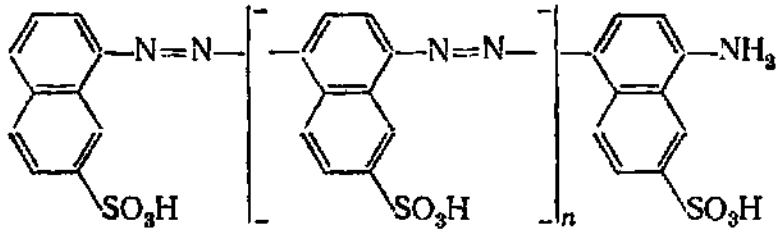
Вторичные полиазокрасители получают по схеме:

$$М \rightarrow Л \rightarrow А' \rightarrow \cdots \rightarrow К$$

Увеличение числа азогрупп в молекулах вторичных азокрасителей с сопряженными азогруппами до трех и более приводит к образованию прямых красителей, обладающих достаточным сродством к целлюлозным волокнам независимо от наличия заместителей, повышающих это сродство.

По мере увеличения числа азогрупп до трех-четырех наблюдается углубление цвета; дальнейшее наращивание молекулы не вызывает углубления цвета или приводит к его повышению, очевидно, за счет нарушения плоскостного строения молекул вследствие усиления тенденции к закручиванию вдоль продольной оси. По той же причине сродство красителей к целлюлозным волокнам, зависящее как от линейных размеров, так и от плоскостности молекул, возрастает при увеличении числа азогрупп до трех-четырех, а затем несколько снижается. Поскольку нарушение плоскостности затрудняет таутомерную перегруппировку в хинонгидразонную форму, способность вторичных азокрасителей к образованию хинонгидразонных структур уменьшается с увеличением числа азогрупп, вследствие чего значительно возрастает их светостойкость.

В табл. 10.2 приведены данные об изменении цвета ($\lambda_{макс}$), светостойкости (по пятибалльной шкале) и сродства к целлюлозе [по количеству красителя (в %), поглощенного хлопковым волокном из раствора в стандартных условиях крашения] вторичных азокрасителей (223) из 8-аминонафталин-2-сульфокислоты.



(223)

Исключительно большое значение имеет положение бензольных и нафталиновых компонентов в молекуле вторичного азо-

Таблица 10.2. Зависимость цвета, светостойкости и сродства к целлюлозе красителей (223) от числа азогрупп

Число азогрупп	n	$\lambda_{макс}$, нм	Светостойкость, баллы	Сродство к целлюлозе, %
1	0	470	1	18
2	1	530	2	30
3	2	590	3	46
4	3	550	3—4	44
5	4	550	4	43,5

Таблица 10.3. Зависимость цвета, светостойкости и сродства к целлюлозе от строения красителя

А — анилин, Н — 8-аминонафталин-2-сульфокислота, И — И-кислота

Краситель	$\lambda_{макс}$, нм	Цвет	Светостойкость	Сродство к целлюлозе
А → Н → И	550	Фиолетовый	1—2	30
Н → А → И	530	Бордо	1	15,5
А → Н → Н → И	590	Синий	3	46
Н → А → Н → И	550	Красновато-синий	2	39
Н → Н → А → И	530	Фиолетовый	1—2	32
А → Н → Н → Н → И	590	Синий	4	44
Н → Н → А → Н → И	550	Красновато-синий	2	28

красителя с сопряженными азогруппами: включение бензольного компонента в любое место, кроме крайнего (первого), приводит к значительному повышению цвета и уменьшению светостойкости и сродства к целлюлозе. Это наглядно иллюстрируют приведенные в табл. 10.3 данные.

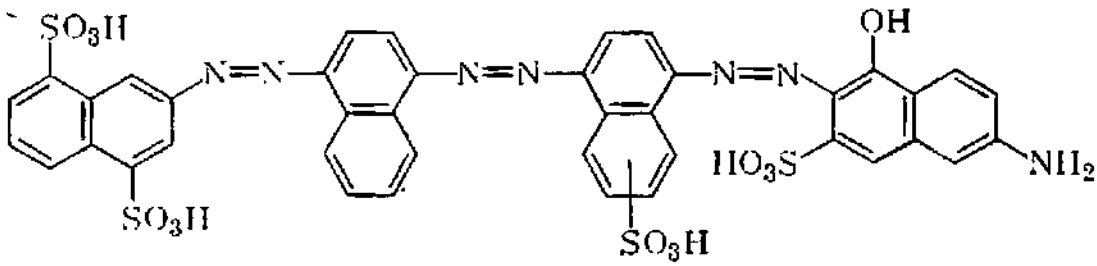
В соответствии с этими данными, в подавляющем большинстве случаев имеющие техническое значение вторичные полиазокрасители с сопряженными азогруппами содержат три-четыре азогруппы, т. е. являются трис- и тетракисазокрасителями. В качестве первого компонента (М) обычно используют диазосоставляющие бензольного или нафталинового ряда, в качестве промежуточных (А) — α-нафтиламин и его производные (кислоты Клеве, этоксикислота Клеве) и иногда крезидин, а в качестве конечной азосоставляющей (К) — гидроксинафталин- и аминогидроксинафталинсульфокислоты и их производные.

В производстве вторичных полиазокрасителей возникают некоторые специфические трудности, заключающиеся в том, что скорости третьего и последующих сочетаний значительно уменьшаются, уменьшается и устойчивость (особенно в щелочной среде) соответствующих диазосоединений. В результате скорость распада диазосоединений становится соизмеримой со скоростью сочетания, что приводит к потерям и загрязнению красителя продуктами распада, затрудняющими фильтрацию и ухудшающими оттенок. Во избежание этого необходимо строго соблюдать температурный режим и pH среды, не допускать излишнего разбавления реакционной массы, так как снижение концентраций диазосоединений и азосоставляющих сильно замедляет процесс азосочетания; в некоторых случаях необходимо вводить специальные добавки, ускоряющие сочетание (пиридин, многоатомные спирты и др.).

Типичным представителем вторичных полиазокрасителей является Прямой синий светопрочный (224). Его получают из амино-Ц-кислоты (3-аминонафталин-1,5-дисульфокислоты), α-нафтиламина, смеси 5-аминонафталин-2- и 8-аминонафталин-2-сульфокислот и И-кислоты. Амино-Ц-кислоту ди-

азотируют при 8—20 °С, диазосоединение сочетают («обратный порядок») в течение 2 ч при 20—25 °С с α-нафтиламином, растворенным в разбавленной HCl при 70—80 °С. Образовавшийся моноазокраситель в том же аппарате диазотируют, приливая при 10 °С HCl и 25%-ный раствор $NaNO_2$. Диазотирование продолжается 2 ч при 15 °С, после чего суспензию диазосоединения нейтрализуют ацетатом натрия и сочетают («обратный порядок») со смесью 5-амино- и 8-аминонафталин-2-сульфокислот, быстро приливая их раствор при температуре не выше 20 °С. Для очистки полученного дисазокрасителя от примесей его растворяют в растворе NaOH, нагревают до 60 °С, медленно высаливают NaCl и отфильтровывают. Очищенный дисазокраситель размешивают с водой, добавляют раствор $NaNO_2$ и в течение 2 ч при 5 °С выливают смесь в разбавленную HCl, охлажденную льдом («обратный порядок» диазотирования). Образовавшуюся сильнокислую суспензию диазосоединения приливают к раствору И-кислоты, к которому после охлаждения до 0 °С добавлена сода. Сочетание продолжается 1 ч при температуре не выше 5 °С, после чего раствор нагревают до 80 °С и высаливают краситель NaCl.

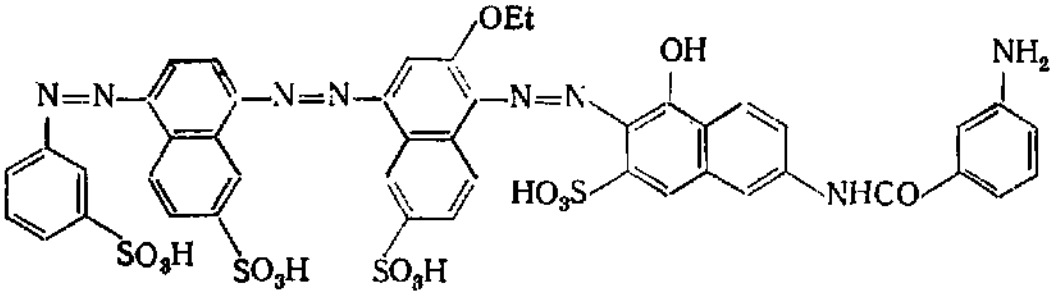
Прямой синий светопрочный в значительных количествах используют для крашения хлопка и вискозного волокна. Окраски устойчивы к свету и стирке.



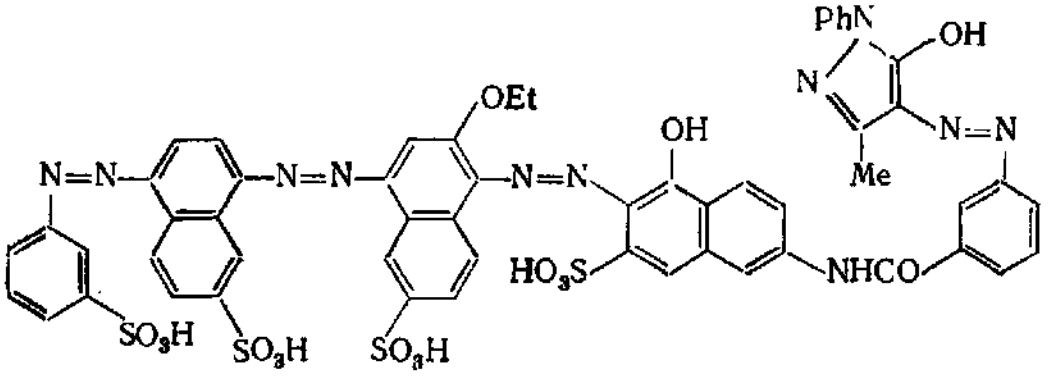
(224)

Прямой диазо-зеленый светопрочный (225) — один из самых светостойких зеленых прямых красителей; его получают из метаниловой кислоты, 8-аминонафталин-2-сульфокислоты, этоксикислоты Клеве и *м*-аминобензоил-И-кислоты. При третьем диазотировании образуется диазосоединение с этоксигруппой в *орто*-положении к диазогруппе. Это делает диазосоединение настолько неустойчивым и неактивным к сочетанию, что для успешного осуществления третьего сочетания требуется проведение реакции в среде пиридина.

Трисазокраситель (225) окрашивает хлопок и вискозное волокно в голубой цвет. После крашения на волокне диазотируют аминогруппу в бензоильном остатке и сочетают с метилфенилпиразолоном. Получается тетракисазокраситель (226), четвертая азогруппа которого разобщена с тремя первыми. А так как моноазокраситель, построенный из бензольного и пиразолонового ядер, является чисто-желтым, то цвет красителя, образовавшегося на волокне, будет результатом смешения голубого



(225)



(226)

и желтого, т. е. зеленым. Диазотирование и сочетание на волокне делают светостойкую окраску очень устойчивой и к мокрым обработкам.

10.8.4. КРАСИТЕЛИ С РАЗОБЩЕННЫМИ АЗОГРУППАМИ

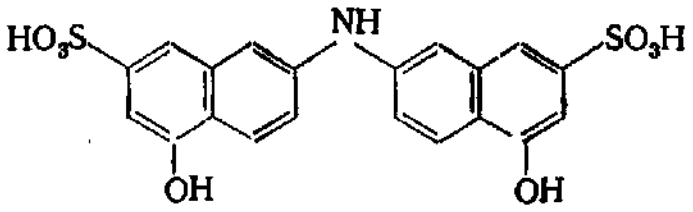
Как указывалось выше, цвет дис- и полиазокрасителей с разобщенными азогруппами определяется цветом тех красителей, которые образовались бы при разрыве молекулы по месту разобщающей группы или связи. Разобщающие группы или связи изолируют друг от друга отдельные участки сопряженной системы, и каждый из этих участков поглощает свет, до известной степени, как самостоятельная независимая единица, так что цвет соединения является результатом внутримолекулярного смешения цветов.

Чем полнее изолирующее, прерывающее сопряжение действие разобщающих групп или связей, тем больше цвет полиазокрасителя соответствует смеси цветов разобщенных частей молекулы. Но и в этих случаях характер разобщающей группы оказывает на цвет влияние, подобное влиянию обычных заместителей. Так, если разобщающей группой является ациламиногруппа, то это влияние подобно действию, производимому ацилированием аминогруппы, — повышению цвета, поскольку ацилирование аминогруппы ослабляет ее электронодонорность.

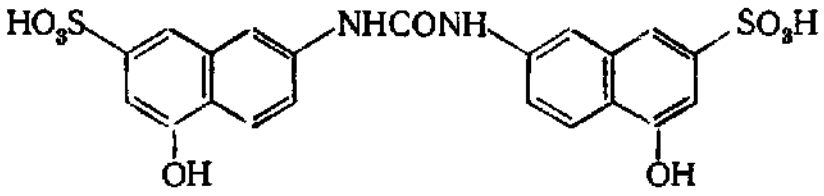
Первичные дисазокрасители получают по схеме: $M \rightarrow C \leftarrow M'$.

В качестве центральной азосоставляющей применяются главным образом производные динафтиламина и динафтилмочевины, так называемые ди-И-кислота [5,5′-дигидрокси-2,2′-динафтиламин-7,7′-дисульфокислота, или 7,7′-иминоди(4-гидрокси-

нафталин-2-сульфокислота)] (227) и алая кислота [N,N′-бис(4-гидрокси-2-сульфонафтил-7)мочевина, или 7,7′-уреиленди(4-гидроксинафталин-2-сульфокислота)] (228).



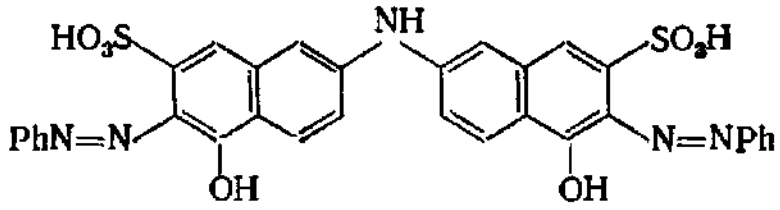
(227)



(228)

Как группа —NH—, так и группа —NHCONH— являются хорошими разобщающими (изолирующими) группами.

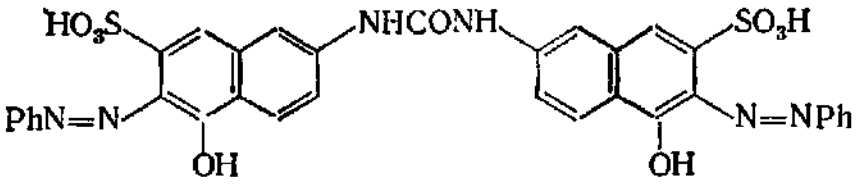
В молекуле ди-И-кислоты каждое из нафталиновых ядер является остатком, арилирующим аминогруппы, т. е. каждая половина молекулы ди-И-кислоты может рассматриваться как N-нафтил-И-кислота. Поскольку арилирование аминогруппы усиливает ее электронодонорность, цвет дисазокрасителя, полученного сочетанием двух диазосоединений с ди-И-кислотой, всегда несколько глубже цвета смеси моноазокрасителей, которые образовались бы при сочетании тех же диазосоединений с И-кислотой. Так, Прямой красный 4С (229), полученный из анилина и ди-И-кислоты (сочетание в слабощелочной среде), окрашивает хлопок в красный цвет с синеватым оттенком, а краситель из анилина и И-кислоты — в красновато-оранжевый. Светостойкость окрасок низкая, устойчивость к мокрым обработкам также невысока.



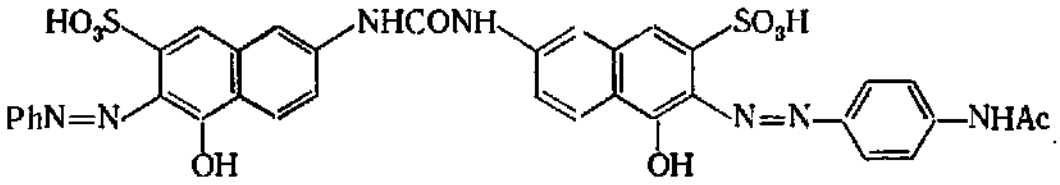
(229)

В молекуле алой кислоты аминогруппы обеих половинок молекулы ацилированы, вследствие чего цвет дисазокрасителей несколько выше, чем цвет смеси соответствующих моноазокрасителей из И-кислоты. Так, Прямой ярко-оранжевый (230), полученный из анилина и алой кислоты, не имеет красноватого оттенка, присущего красителю из анилина и И-кислоты. Красители — производные алой кислоты отличаются значительно большим сродством к целлюлозному волокну и более высокой светостойкостью, чем аналогичные производные ди-И-кислоты.

Введение в бензольное ядро в *пара*-положение к азогруппе аминогруппы, даже ацилированной, углубляет цвет до алого. Прямой алый (231) получают из алой кислоты, анилина и моноацетил-*п*-фенилендиамина (*п*-аминоацетанилида). Сочетание



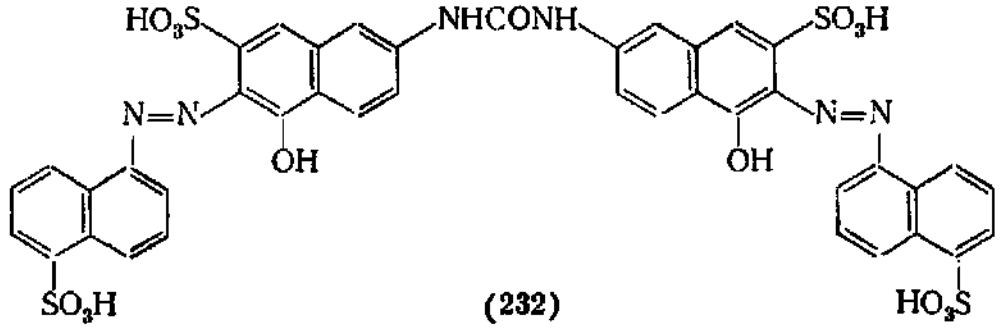
(230)



(231)

ведут со смесью диазосоединений, полученных раздельно, при 5 °С.

Дальнейшее углубление цвета достигается заменой бензольных диазосоставляющих нафталиновыми. Так, Прямой красный 2С (232) получают из алой кислоты и 5-аминонафталин-1-сульфокислоты. Он образует окраски, недостаточно устойчивые к свету и мокрым обработкам, но очень устойчивые к трению; применяется для крашения галошной байки, где как раз требуется высокая устойчивость к трению, а свето- и водостойкость менее важны.



(232)

Фосгенированные красители. По строению и свойствам к первичным дисазокрасителям с разобщенными азогруппами примыкают красители — производные N,N′-ди(4-аминоарил)мочевины, получаемые не сочетанием двух диазосоставляющих с центральной азосоставляющей, а ацилированием *п*-аминоазокрасителей дихлорангидридом угольной кислоты — фосгеном, так называемые *фосгенированные красители* (233).

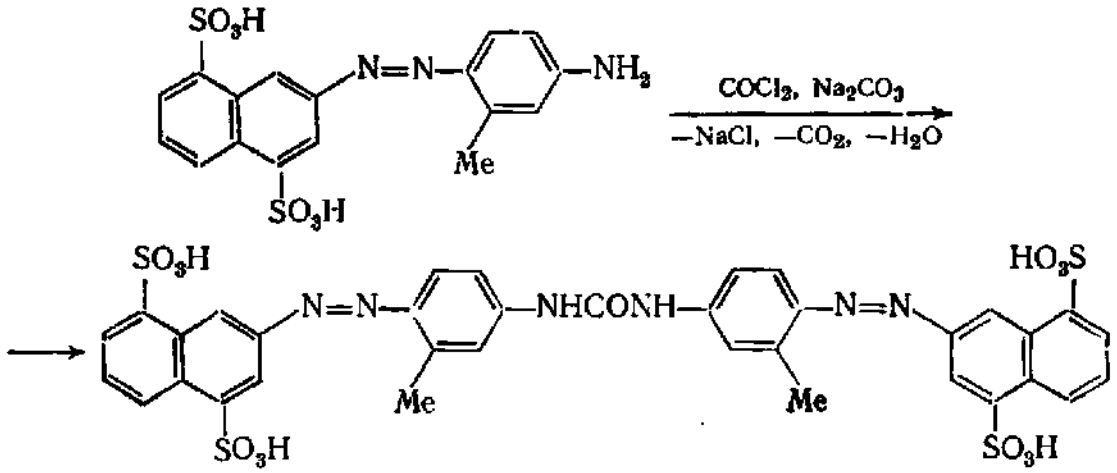
$$2Ar{-}N{=}N{-}Ar'{-}NH_2 \xrightarrow{COCl_2} Ar{-}N{=}N{-}Ar'{-}NHCONH{-}Ar'{-}N{=}N{-}Ar$$

(233)

В результате этой реакции молекула «удваивается» и в ней появляется группа NHCONH; сродство к целлюлозе возрастает, и краситель приобретает свойства прямого. Таким образом, фосгенирование — удобный способ превращения кислотных азокрасителей в прямые. Взаимодействие с фосгеном осуществляют обычно в водно-содовых растворах или суспензиях.

Зависимость между строением и цветом фосгенированных красителей та же, что у производных алой кислоты. Красители устойчивы к мокрым обработкам и, часто, к свету.

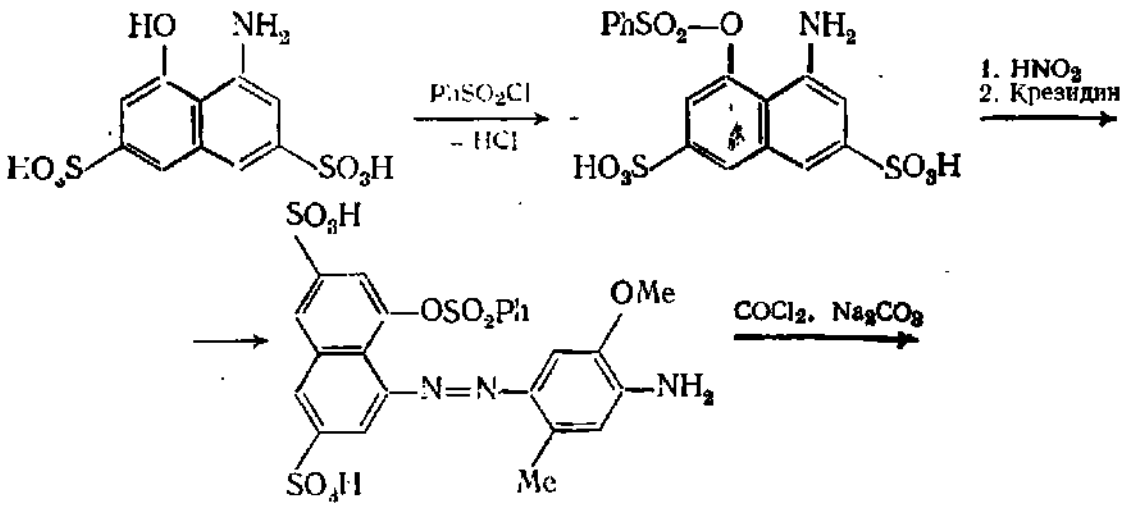
Фосгенированием оранжевого кислотного моноазокрасителя из амино-Ц-кислоты и *м*-толуидина получают Прямой желтый светопрочный К (**234**).

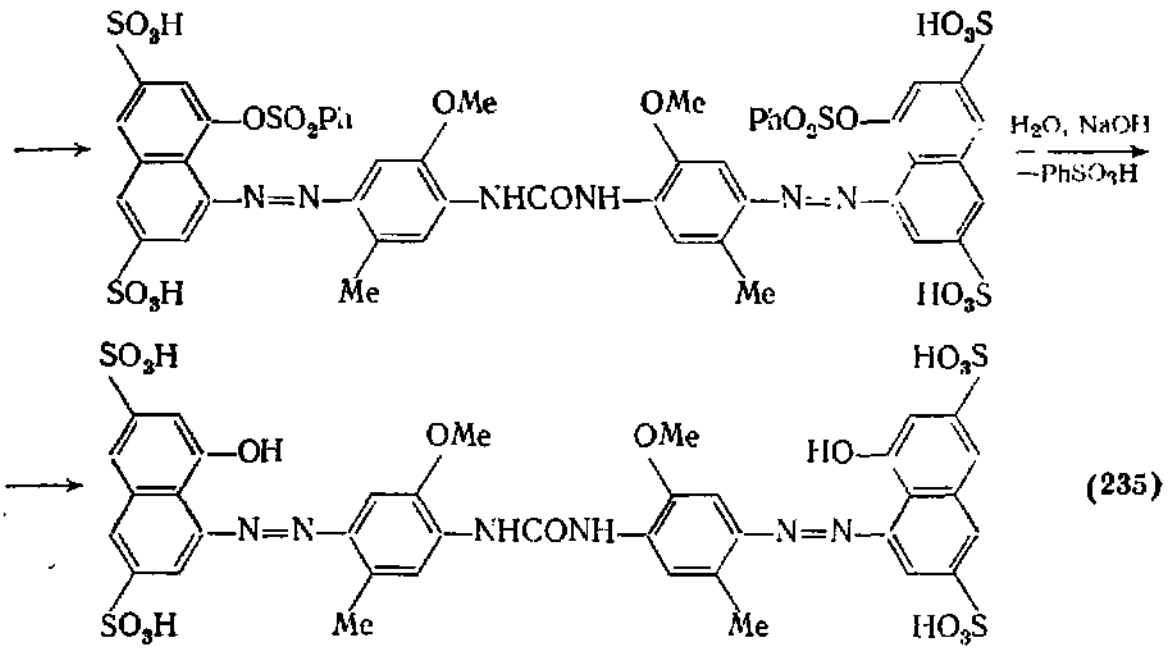


(**231**)

При наличии в молекуле фосгенируемого красителя свободной гидроксигруппы ее предварительно защищают легко удаляемым остатком. Например, при получении Прямого красного светопрочного С (**235**) фосгенированием моноазокрасителя из Аш-кислоты и крезидина гидроксигруппу Аш-кислоты предварительно ацилируют бензолсульфонилхлоридом в присутствии NaOH. Образовавшуюся О-фенилсульфонил-Аш-кислоту диазотируют и сочетают с крезидином. Ацилирование гидроксигруппы оказывается полезным и еще в одном отношении: уменьшая ее электронодонорность, оно исключает возможность так называемого самосочетания Аш-кислоты в процессе ее диазотирования, т. е. сочетания образующегося диазопроизводного с еще непродиазотировавшейся Аш-кислотой. После фосгенирования моноазокрасителя сульфоэфирные группы омыляют нагреванием дисазокрасителя с раствором NaOH.

Прямой красный светопрочный С применяется для крашения хлопка и вискозного волокна, образует окраски, обладающие высокой устойчивостью к свету и мокрым обработкам.





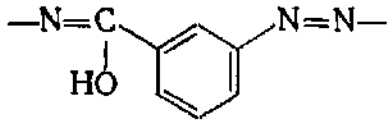
(235)

Вторичные полиазокрасители получают по схеме:

$$M \rightarrow A \rightarrow A' \rightarrow \cdots \rightarrow K$$

Вторичные полиазокрасители с разобщенными азогруппами получают, используя в качестве одного из компонентов соединения типа *м-* и *п*-аминобензоил-И-кислоты. В большинстве случаев эти соединения используют в качестве конечного компонента К; при этом получается диазотирующийся краситель. Сложный полиазокраситель с разобщенными азогруппами образуется уже на волокне в результате сочетания с азосоставляющей — проявителем.

Амидная группа относится к числу разобщающих групп, не полностью прерывающих сопряженную систему. Это объясняется возможностью ее таутомерной перегруппировки в енольную форму (см. уравнение 31). В енольной форме амидная группа становится звеном сопряженной цепочки между ароматическими ядрами, которые она связывает. Чтобы исключить возможность сопряжения и в этом случае (или ослабить его), целесообразно применять в качестве азосоставляющих не *п-*, а *м*-аминобензольные производные аминов. При этом новая азогруппа образуется в *мета*-положении к амидной группе, т. е. не будет сопряжена с нею [см. (236)].

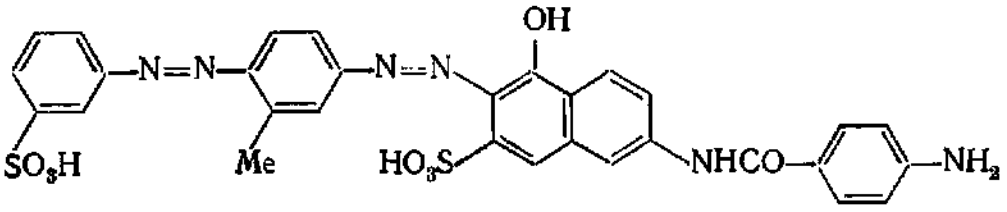


(236)

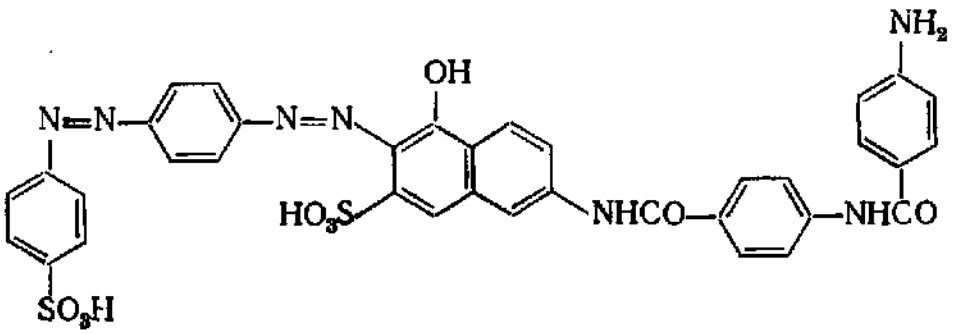
Другой способ устранения или ослабления возникающего сопряжения заключается в применении соединений с цепью из нескольких амидных групп, например *п*-аминобензоил-*п'*-аминобензоил-И-кислоты.

Это видно из сравнения красителей Прямого диазо-бордо С [(237); метаниловая кислота→*м*-толуидин→*п*-аминобензоил-И-кислота] и Прямого диазо-борто Ж [(238); 4-аминоазобен-

зол-4′-сульфокислота→*n*-аминобензоил-*n*′-аминобензоил-И - кислота].

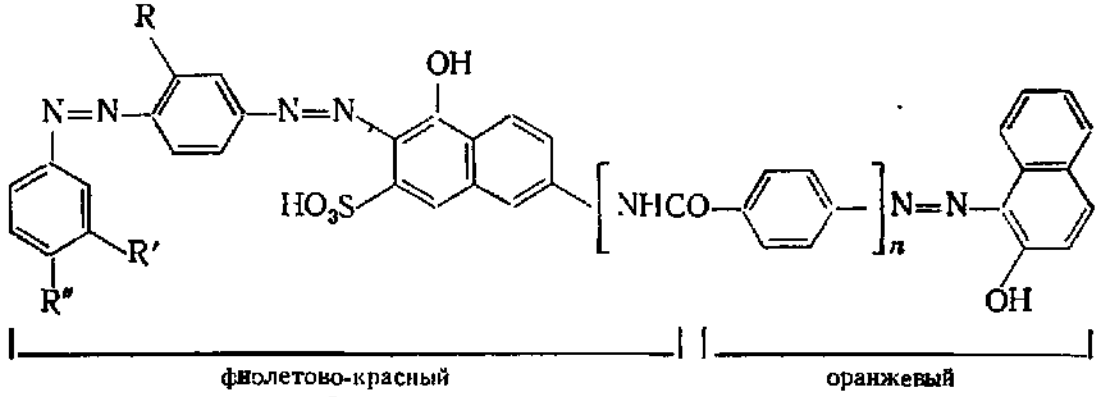


(237)



(238)

Оба красителя окрашивают целлюлозные волокна в фиолетово-красный цвет, который после диазотирования на волокне и сочетания с β-нафтолом переходит в цвет бордо. Повышение цвета объясняется тем, что после сочетания на волокне образуются трисазокрасители [соответственно (239) и (240)] с разобщенными азогруппами, цвет которых является результатом внутримолекулярного смешения цветов фиолетово-красных дисазокрасителей и оранжевых моноазокрасителей.



(239) R = Me, R′ = SO_3H, R″ = H, $n = 1$

(240) R = R′ = H, R″ = SO_3H, $n = 2$

Вследствие более полного разобщения в случае трисазокрасителя (240) (две ациламиногруппы) окраска имеет более высокий оттенок (желтоватый) по сравнению с красителем (239) (синеватый).

Дисазокрасители — производные диаминов получают по схеме: К←Д→К′.

В качестве диаминов для получения вторичных дисазокрасителей с разобщенными азогруппами используют диаминодиарильные производные, у которых арильные остатки связаны друг с другом непосредственно (бензидин и другие производные бифенила) или через различные атомы и группы (S, N,

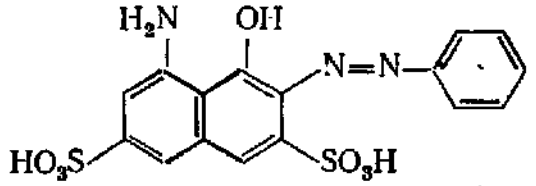
CH_2, CH=CH и т. п.). В зависимости от природы разобщающей группы или связи разобщение достигается либо за счет фактического разрыва сопряженной цепочки (иминогруппа, атом серы, метиленовая группа и др.), либо вследствие нарушения плоскостности молекулы в результате свободного вращения вокруг простых углерод-углеродных связей (производные бифенила). Как правило, в последних случаях разобщение менее полное, чем в первых.

Диазотирование обеих аминогрупп диаминов с аминогруппами в разных ядрах происходит практически одновременно, т. е. сразу образуются бис(диазо)соединения. Напротив, скорости реакций сочетания, в которые вступают образовавшиеся диазониевые группы, настолько различны, что вторая диазогруппа вступает в реакцию только после того, как полностью закончилось сочетание с первой. Это позволяет получать как симметричные дисазокрасители — продукты сочетания обеих диазогрупп с одной и той же азосоставляющей, так и несимметричные — продукты сочетания с разными азосоставляющими.

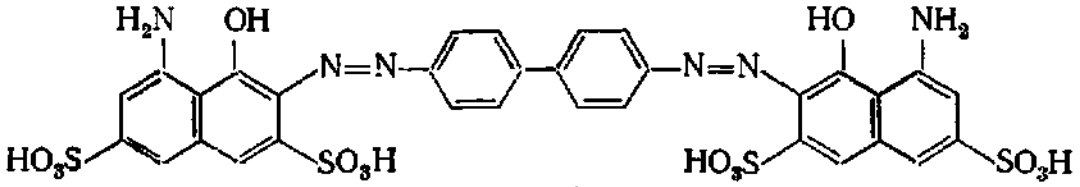
Производные диаминобифенила. Дисазокрасители — производные диаминов ряда бифенила, в первую очередь бензидина, являются наиболее многочисленными представителями данной группы. Вследствие канцерогенности бензидина производство бензидиновых красителей быстро сокращается.

Разобщение в молекулах красителей с остатком бифенила происходит из-за нарушения плоскостности молекулы в результате свободного вращения вокруг бифенильной связи и не является полным. Поэтому цвет красителей — производных бензидина, его гомологов и аналогов всегда глубже, чем цвет смеси моноазокрасителей, которые образуются при разрыве молекулы по месту бифенильной связи.

Так, краситель (241) из анилина и Лш-кислоты (сочетание в щелочной среде) имеет $\lambda_{макс}$ 545,3 нм, а соответствующий краситель из бензидина — Прямой голубой К (242) — $\lambda_{макс}$ 580 нм.

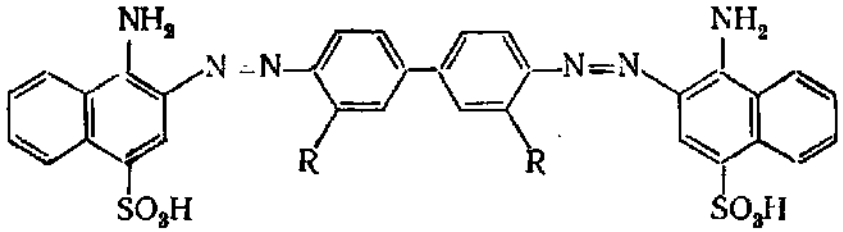


(241)



(242)

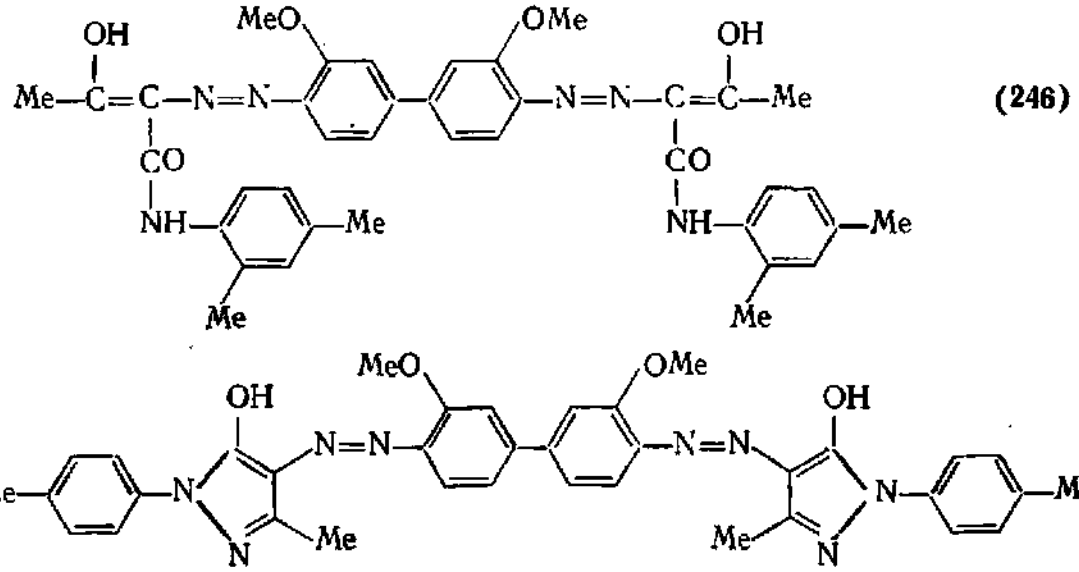
Введение в положения 3,3′ остатка бензидина ЭД-заместителей приводит к некоторому углублению цвета. Это видно на примере красителей из нафтионовой кислоты и соответственно бензидина, толидина и дианизидина — Конго красного (243), Бензопурпурина 4Б (244) и Бензопурпурина 10Б (245).



(243) R = H; $\lambda_{макс}$ 497 нм
(244) R = Me; $\lambda_{макс}$ 501,6 нм
(245) R = OMe; $\lambda_{макс}$ 518,6 нм

Все три красителя при действии кислот резко изменяют окраску (см. разд. 10.6) и применяются в качестве индикаторов в аналитической химии.

На основе 3,3′-замещенных бензидинов (толидина, дианизидина, 3,3′-дихлорбензидина) и азосоставляющих, не содержащих сульфогрупп, получают пигменты, отличающиеся высокой миграционной устойчивостью, термо- и светостойкостью, нерастворимостью в большинстве органических растворителей, что позволяет использовать их в полиграфии, для крашения резины и пластических масс. Таковы Пигмент оранжевый 2Ж (246) (из дианизидина и *м*-ксилидида ацетоуксусной кислоты), Пигмент красный 2Ж (247) (из дианизидина и метил-*п*-толилпиразолона) и др. Очень ценный для крашения резины Пигмент оранжевый Ж (из 3,3′-дихлорбензидина и метилфенилпиразолона) в СССР снят с производства вследствие канцерогенности дихлорбензидина.

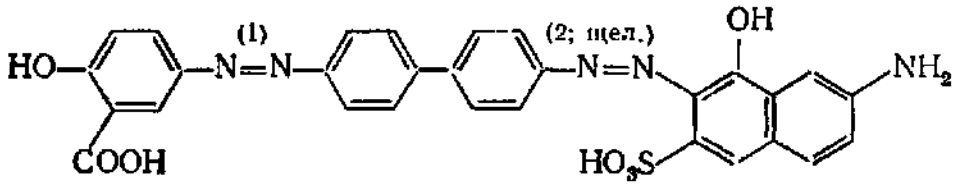


(246)

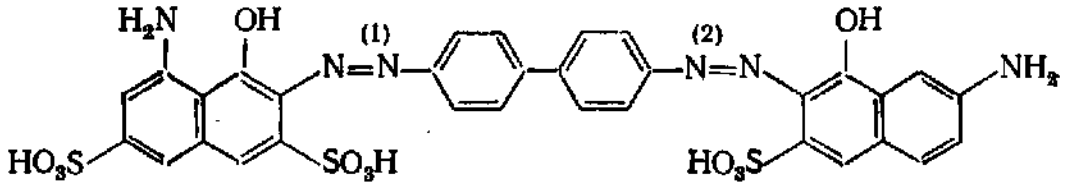
(247)

При синтезе растворимых красителей для повышения устойчивости окрасок к мокрым обработкам используют компоненты, обусловливающие способность к комплексообразованию с металлами, например салициловую кислоту. Так, из салициловой кислоты, бензидина и Гамма-кислоты получают несимметричный дисазокраситель Прямой коричневый КХ (248), образующий окраски, упрочняемые солями хрома.

Второй путь повышения устойчивости окрасок к мокрым обработкам — синтез красителей, диазотируемых на волокне. Таков несимметричный Прямой диазо-черный С (249), получаемый из бензидина, Аш-кислоты и Гамма-кислоты (сочетание в щелочной среде). Он окрашивает целлюлозу в сине-черный цвет, переходящий в глубокий черный после диазотирования и сочетания на волокне с *м*-фенилендиамином. Применяется в больших количествах для крашения хлопка и вискозного волокна.



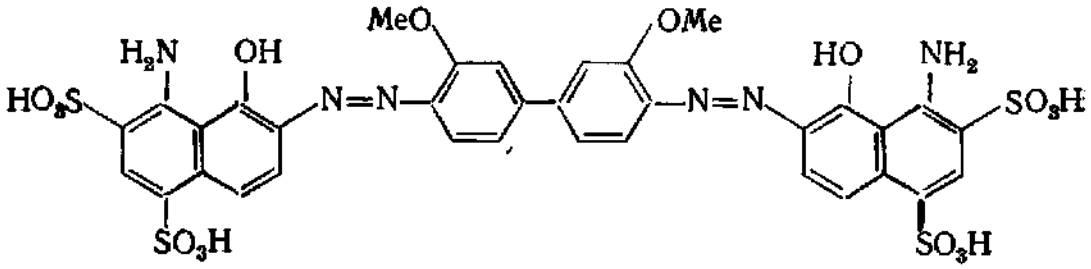
(248)



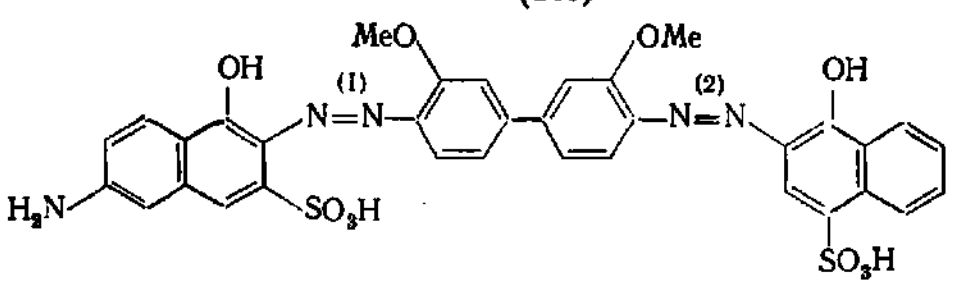
(249)

Для повышения устойчивости окрасок к свету заменяют бензидин дианизидином и используют в качестве азосоставляющих соединения, сочетающиеся в *орто*-положение к гидроксигруппе. Образующиеся *о*-гидрокси-*о'*-метоксиазокрасители при обработке на волокне солями меди вступают в комплексообразование, значительно повышающее светостойкость окрасок.

Так, краситель (250) из дианизидина и 4-амино-5-гидроксинафталин-1,3-дисульфокислоты (СС-кислота), которая сочетается только в *орто*-положение к гидроксигруппе (что весьма ценно, так как не образуется примеси изомерного красителя, ухудшающего оттенок), — Прямой чисто-голубой — окрашивает хлопок и вискозное волокно в очень красивый, яркий голубой цвет. Он применяется в больших количествах, хотя окраски чрезвычайно неустойчивы к свету. Обработка солями меди де-



(250)



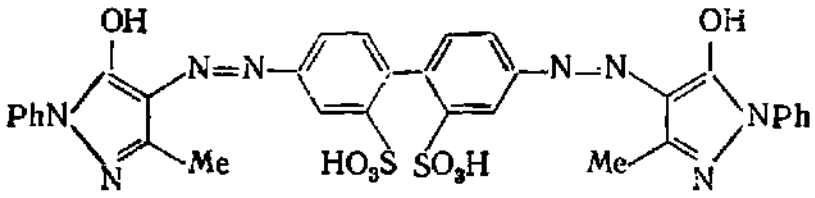
(251)

лает окраски светостойкими, но сильно ухудшает чистоту и яркость оттенка.

Несимметричный краситель Прямой синий светопрочный КУ (251) из дианизидина, И-кислоты (сочетание в щелочной среде) и 4-гидроксинафталин-1-сульфокислоты, также упрочняемый на волокне обработкой солями меди, применяется в основном для крашения полушерстяных тканей. Окраски (после омеднения) достаточно светостойки и устойчивы к стирке.

Применение 2,2′-дизамещенных бензидинов исключает возможность получения прямых красителей, так как пространственные затруднения, вызываемые заместителями в непосредственной близости к бифенильной связи, полностью нарушают плоскостность молекулы и лишают ее сродства к целлюлозе. Образующиеся красители могут применяться лишь в качестве кислотных или протравных.

Кислотный желтый К (252) (из бензидин-2,2′-дисульфокислоты и метилфенилпиразолона) применяется для крашения шерсти и шелка. Светостойкость окрасок удовлетворительная, устойчивость к мокрым обработкам хорошая.

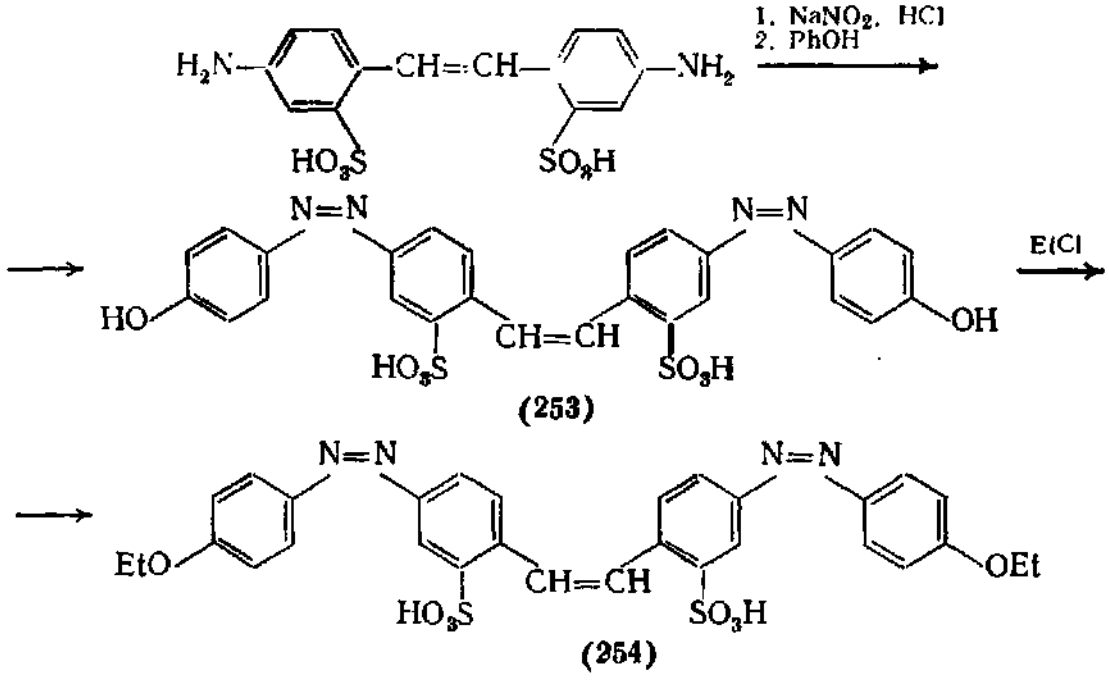


(252)

Производные стильбена. Хорошей светостойкостью, а также устойчивостью к другим воздействиям отличаются красители — производные 4,4′-диаминостильбена. Разобщающей группой здесь является виниленовая группа —CH=CH—. Свободное вращение вокруг двух простых связей между виниленовой группой и бензольными ядрами обеспечивает более полное разобщение, чем в случае производных бензидина, поэтому оттенки стильбеновых красителей, как правило, чище и ярче.

Диазотированием 4,4′-диаминостильбен-2,2′-дисульфокислоты в среде хлороводородной кислоты при 20—25 °С и сочетанием с фенолом в присутствии соды при температуре ниже 10 °С получают краситель Яркий желтый (Бриллиантовый желтый) (253). Краситель чрезвычайно чувствителен к щелочам, вследствие ионизации в щелочной среде цвет его углубляется до красного; он применяется в качестве индикатора. Для устранения чувствительности к щелочам блокируют гидроксигруппы этилированием. Последнее осуществляют действием этилхлорида в спиртовом растворе в присутствии едкого натра и соды при нагревании в эмалированном или футерованном кислотоупорными плитками автоклаве при 120—125 °С (давление 1,1—1,3 МПа) в течение 3 ч. При этом образуется Хризофенин (254) — очень красивый, яркий прямой краситель золотисто-желтого цвета. Он широко применяется для крашения хлопка,

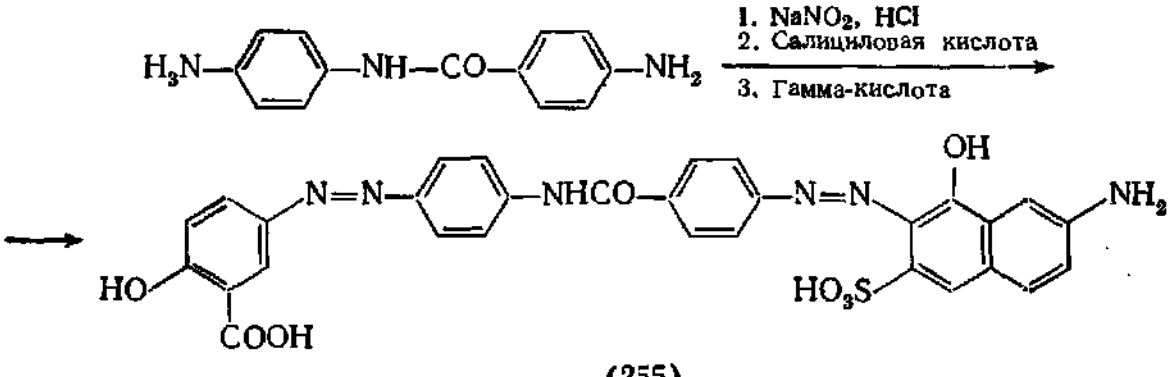
вискозного волокна, бумаги. Окраски устойчивы к свету и стирке.



(253)

(254)

Производные диаминобензанилида. Хорошим сродством к целлюлозе и высокой светостойкостью обладают дисазокрасители — производные 4,4′-диаминобензанилида. Разобщающей группой здесь служит амидная группа — NHCO—, которая вследствие способности к енолизации не может обеспечить вполне надежного разрыва сопряженной системы дисазокрасителя. На основе диаминобензанилида могут быть получены как симметричные, так и несимметричные дисазокрасители. К числу несимметричных относится Прямой коричневый светопрочный 2КХ (255), который получают сочетанием бис(диазо)-производного 4,4′-диаминобензанилида в щелочной среде последовательно с салициловой кислотой и Гамма-кислотой.



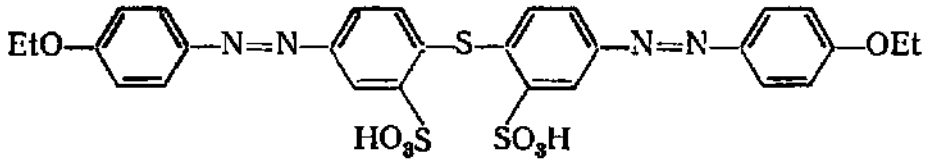
(255)

Этот краситель — аналог бензидинового дисазокрасителя Прямого коричневого КХ (248), но превосходит его по светостойкости.

4,4′-Диаминобензанилид является одним из заменителей бензидина, производство и применение которого сокращается вследствие его канцерогенности.

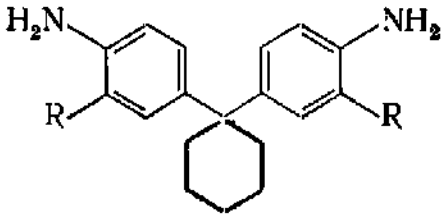
Производные дифенилсульфида. Красители на основе 4,4′-диаминодифенилсульфида, молекула которого не является плоской, не обладают сродством к целлюлозному волокну, но являются ценными кислотными красителями, отличающимися устойчивостью к валке и другим мокрым обработкам. Атом серы хорошо разобщает связанные с ним участки сопряженной системы, причем сам оказывает малое влияние на цвет образующихся красителей.

Кислотный желтый для валки (256) получают из 4,4′-диаминодифенилсульфид-2,2′-дисульфокислоты [2,2′-тиобис(5-аминобензолсульфокислоты)] и фенола с последующим этилированием гидроксигрупп действием этилхлорида для повышения устойчивости к щелочам [ср. Хризофенин (254)].



(256)

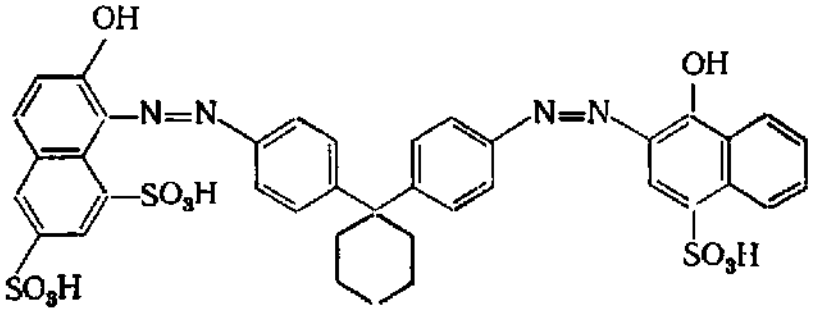
Производные дифенилциклогексана. Хорошим разобщителем сопряженной системы является метиленовая группа, в том числе входящая в состав циклоалканов. К числу диаминов с такой разобщающей группой относятся 1,1-бис(4-аминофенил)циклогексан (257), 1,1-бис(4-амино-3-метилфенил)циклогексан (258) и 1,1-бис(4-амино-3-метоксифенил)циклогексан (259).



(257) R = H
(258) R = Me
(259) R = OMe

Молекулы этих диаминов неплоские (атомы углерода циклогексанового кольца в состоянии тетраэдрической sp^3-гибридизации) и красители на их основе не обладают сродством к целлюлозе. Их используют для синтеза устойчивых к валке кислотных дисазокрасителей.

Так, Кислотный алый 2Ж (260) получают из (257), Г-кислоты и 4-гидроксинафталин-1-сульфокислоты. Он образует на шерсти окраски средней устойчивости к свету (5 по восьмибалльной шкале), хорошей — к валке (3—4 по пятибалльной шкале), высокой — к трению (5 по пятибалльной шкале).



(260)

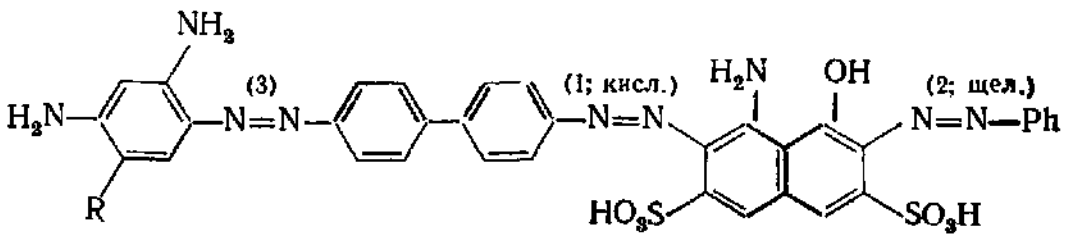
Полиазокрасители — производные диаминов. На основе диаминов может быть получено очень большое число полиазокрасителей с разобщенными азогруппами, обладающих сродством к целлюлозе и являющихся прямыми красителями. Особую ценность представляет возможность получения красителей, цвет которых является результатом эффекта внутримолекулярного смешения цветов, в частности зеленых красителей путем комбинации синих (голубых) и желтых компонентов, связанных разобщающей группой. В отличие от красителей такого же цвета из числа вторичных полиазокрасителей с сопряженными азогруппами, красители с разобщенными азогруппами обладают значительно большей чистотой и яркостью оттенков, причем эти качества тем выше, чем сильнее изолирующие свойства разобщающих групп. В этом отношении исключительное значение имеют полиазокрасители с триазиновым кольцом в качестве разобщителя. Среди них имеются, в частности, красители светло-зеленого («салатного») цвета, тогда как все зеленые полиазокрасители с сопряженными азогруппами обладают нечистым (черноватым) оттенком.

Производные бифенила. На основе бензидина и других производных 4,4′-диаминобифенила получают полиазокрасители глубоких цветов — синие, зеленые, коричневые и черные.

Применение бензидина и его замещенных позволяет использовать разнообразные схемы синтеза полиазокрасителей. Из них наиболее важными и часто применяемыми являются варианты с использованием азосоставляющих, способных сочетаться дважды (компонент С), азосоставляющих, содержащих способную диазотироваться аминогруппу (компонент А), и азосоставляющих, которые представляют собой моноазокрасители — компонент [С←М].

При использовании азосоставляющих, способных сочетаться два раза, красители получают по схеме: К←Д→С←М. Очередность сочетания определяется активностью азосоставляющей К. Если К — активная азосоставляющая типа резорцина, *м*-фенилендиамина и т. п., то с нею сочетают в последнюю очередь, если же она является трудносочетающейся азосоставляющей типа салициловой кислоты, то с нею проводят первое сочетание.

По этой схеме получают один из самых распространенных азокрасителей Прямой черный 3 (**261**) (Д — бензидин, С — Аш-кислота, М — анилин, К — *м*-фенилендиамин), применяемый для крашения хлопка, полушерсти, кожи, бумаги и др.



(**261**) R = H
(**262**) R = Me

Очередность и условия сочетания определяются в данном случае тем, что *м*-фенилендиамин — активная азосоставляющая, а с Аш-кислотой первое сочетание должно проводиться в кислой среде.

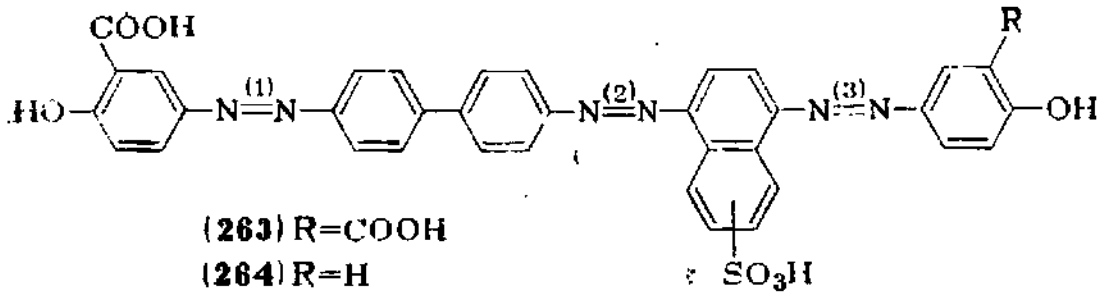
Сульфат бензидина, суспендированный в растворе хлороводородной кислоты, диазотируют при 15—18 °С, медленно приливая раствор нитрита натрия и размешивая затем реакционную массу в течение 1—2 ч. К полученному раствору бис(диазо)соединения при 10—12 °С в течение 3 ч приливают слабокислый раствор Аш-кислоты. Выделяющуюся в процессе сочетания минеральную кислоту постепенно нейтрализуют, медленно приливая раствор соды. Параллельно диазотируют анилин, поскольку сочетание с бензолдиазонием начинают сразу же по окончании первого сочетания. Раствор бензолдиазония приливают к охлажденной до 3 °С суспензии моноазосоединения (которое полностью выпадает в осадок в момент образования) и очень быстро прибавляют избыток соды. Второе сочетание, происходящее в щелочной среде, заканчивается при 5—6 °С в течение 30 мин, причем дисазосоединение также выпадает в осадок. Третье сочетание — с *м*-фенилендиамином — начинают немедленно вслед за вторым, чтобы уменьшить потери от разложения диазосоединения, неустойчивого в щелочной среде. Перед приливанием раствора *м*-фенилендиамина к реакционной массе добавляют NaCl, улучшающий фильтруемость образующегося красителя. Раствор *м*-фенилендиамина приливают быстро; сочетание ведут 2 ч без подогрева, затем еще 1 ч при 25 °С. Далее нагревают реакционную массу до 80 °С и высаливают краситель NaCl.

По этой же схеме получают Прямой черный К (262), но вместо *м*-фенилендиамина применяют *м*-толуилендиамин.

В обоих случаях черный цвет есть результат внутримолекулярного смешения цветов: желто-оранжевого и темно-синего, поскольку красители таких цветов образовались бы при разрыве молекулы по месту разобщающей бифенильной связи. При замене *м*-диамина в качестве конечной азосоставляющей феноломобразуется краситель Прямой темно-зеленый, так как в данном случае в «смешении» цветов с синим красителем участвует не оранжевый, а желтый.

При использовании в качестве азосоставляющих аминов, способных далее диазотироваться и сочетаться с новыми азосоставляющими, красители получают по схеме: К←Д→А→К′. Очередность сочетания и здесь определяется активностью азосоставляющей К.

По этой схеме получают Прямой коричневый светопрочный ЖХ (263) (Д — бензидин, А — смесь 5-амино- и 8-аминонафталин-2-сульфокислот, К и К′ — салициловая кислота), применяемый для крашения хлопковых и вискозных тканей, трикотажа и чулочно-носочных изделий. Устойчивость окрасок повышают обработкой солями хрома (к стирке) и меди (к свету).

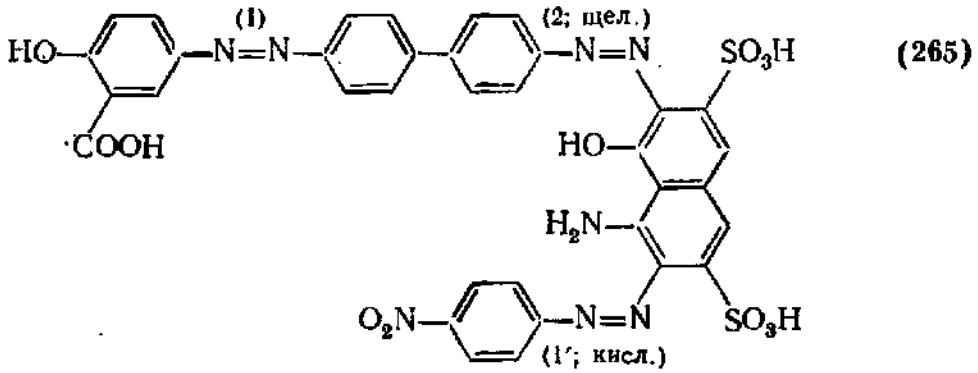


(263) R=COOH
(264) R=H

Поскольку салициловая кислота — трудносочетающаяся азосоставляющая, первое сочетание проводят с ней. Для этого раствор бис(диазо)бифенила, полученный диазотированием бензидина, нейтрализуют содой до слабокислой реакции, быстро приливают раствор салициловой кислоты (приготовленный с применением избытка соды) и ведут сочетание в щелочной среде при 15 °С в течение 30—40 мин. Второе сочетание (со смесью 5-амино- и 8-аминонафталин-2-сульфокислот) проводят в слабокислой среде, создаваемой подкислением реакционной массы минеральной кислотой с последующим добавлением ацетата натрия. Диазотирование образовавшегося дисазокрасителя и сочетание с салициловой кислотой проводят так же, как при получении вторичных полиазокрасителей.

Замена салициловой кислоты фенолом при третьем сочетании приводит к образованию красителя Прямого коричневого светопрочного 2ЖХ (**264**), отличающегося более чистым желтым оттенком.

Краситель Прямой зеленый ЖХ (**265**) нельзя получить по схеме синтеза красителей (**261**) и (**262**), так как после сочетания с Аш-кислотой в щелочной среде второе сочетание в кислой среде осуществить с хорошим результатом практически не удается.



(265)

В таких случаях используют схему, по которой одно из сочетаний бис(диазо)соединения проводят с предварительно приготовленным моноазокрасителем К←Д→[С←М].

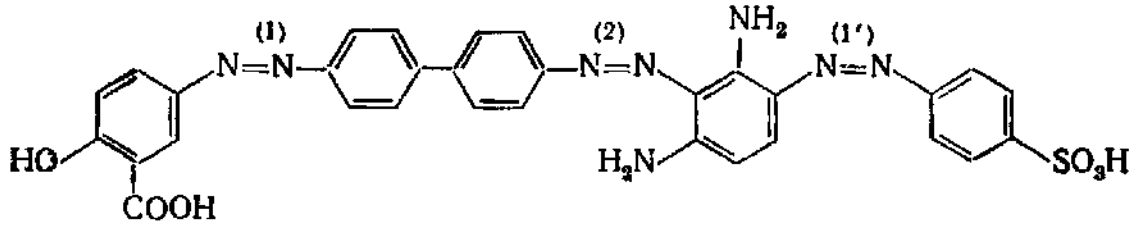
Так как в случае Прямого зеленого ЖХ Д — бензидин, С — Аш-кислота, М — *п*-нитроанилин, а К — салициловая кислота, т. е. трудносочетающаяся азосоставляющая, то первое сочетание бис(диазо)бифенила проводят с нею (в щелочной среде). Параллельно готовят моноазокраситель [С←М] сочетанием

диазотированного *п*-нитроанилина с Аш-кислотой в кислой среде с тем, чтобы использовать его в качестве сложной азосоставляющей для второго сочетания с оставшейся диазониевой группой бис(диазо)бифенила. Второе сочетание необходимо осуществлять немедленно после сочетания с салициловой кислотой, так как диазосоединение неустойчиво в щелочной среде, в которой проводилось сочетание с салициловой кислотой. Моноазокраситель из Аш-кислоты и *п*-нитроанилина перед сочетанием растворяют в растворе NaOH, добавляют к раствору соду и при 15 °С приливают к моноазокрасителю из бензидина и салициловой кислоты. Сочетание протекает медленно (10—12 ч) и заканчивается лишь при последующем нагревании в течение 1 ч до 80 °С. Краситель высаливают NaCl, причем в фильтрате остается непрореагировавший моноазокраситель.

Прямой зеленый ЖХ применяется для крашения хлопка, иногда шерсти и шелка. Устойчивость окрасок увеличивается при обработке солями хрома и меди (от солей меди оттенок ухудшается — становится оливковым).

Если вместо салициловой кислоты применять фенол, то образуется Прямой зеленый (здесь также «смешение» желтого и голубого цветов). В этом случае сочетание с феполом как с активной азосоставляющей проводят в последнюю очередь.

Прямой коричневый ЖХ (266) получают по той же схеме (Д — бензидин, С — *м*-фенилендиамин, М — сульфаниловая кислота, К — салициловая кислота), так как при использовании схемы синтеза красителей (261) и (262) азогруппа, принадлежащая остатку бензидина, займет положение 4 молекулы *м*-фенилендиамина, а не положение 2, а это приводит к получению красителя малоинтересного оттенка. Оба сочетания бис(диазо)бифенила ведут в щелочной среде: первое — с салициловой кислотой, второе — с Сульфохризоидином, приготовленным сочетанием в кислой среде диазотированной сульфаниловой кислоты с *м*-фенилендиамином. Краситель применяется главным образом для крашения хлопчатобумажного трикотажа, так как светостойкость окрасок невысока, а устойчивость к стирке (важнейший показатель для красителей, применяемых для крашения нательного трикотажа) повышается обработкой солями хрома на волокне.



(266)

Возможен и практически используется еще ряд схем синтеза полиазокрасителей — производных диаминов.

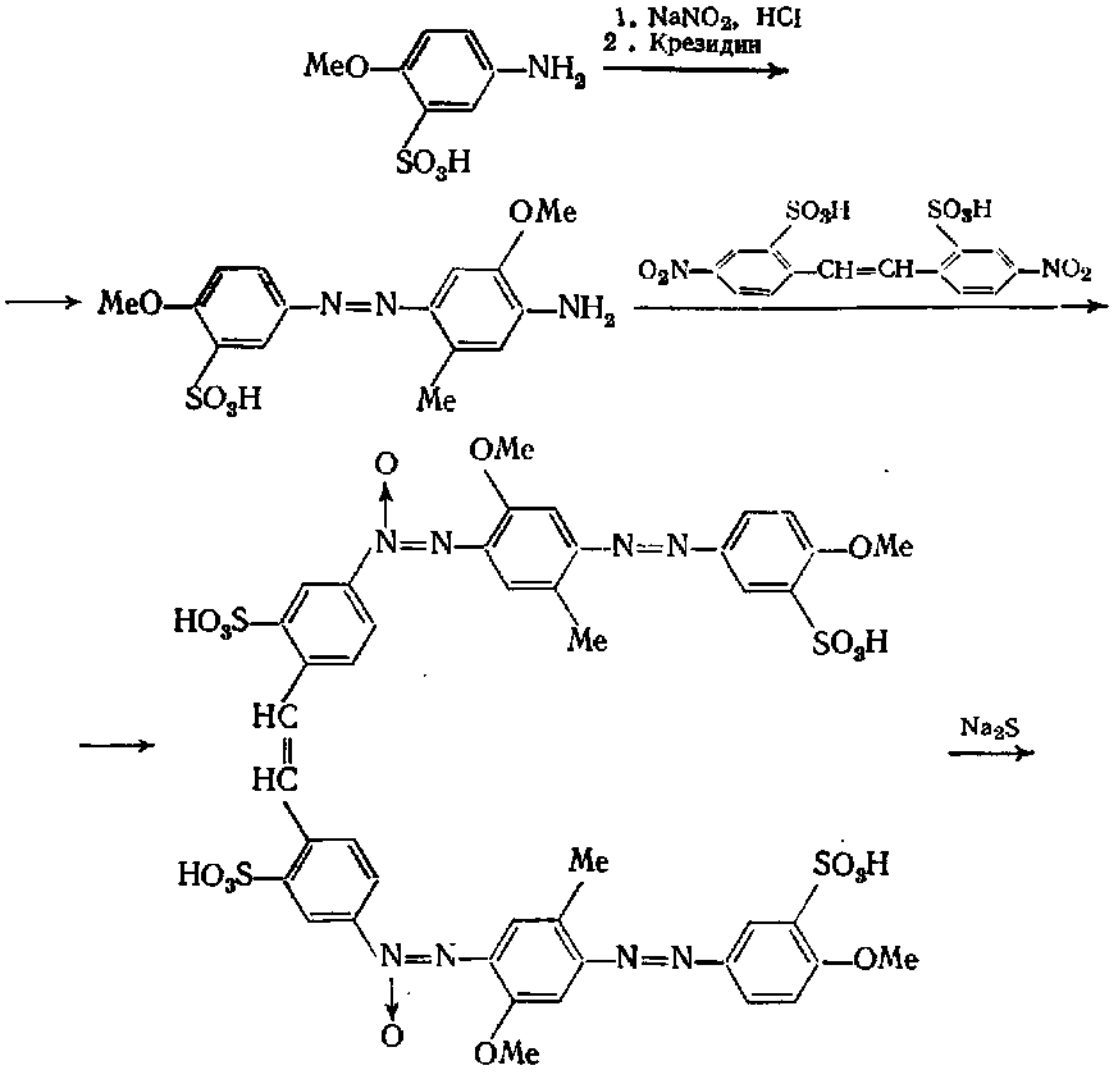
Производные стильбена. В этой группе красителей преобладают желтые, оранжевые, красные, коричневые цвета.

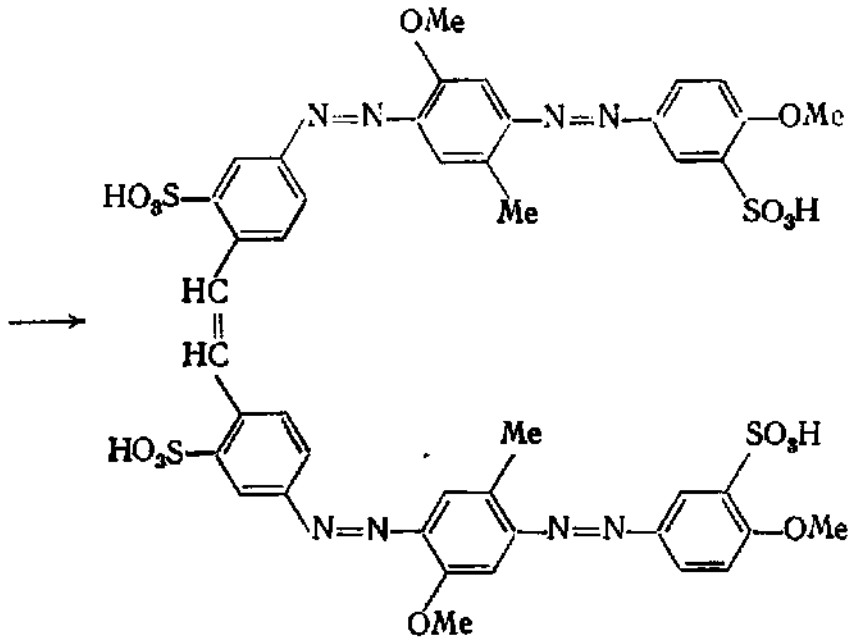
Значительное число полиазокрасителей, содержащих остатки стильбена, получают без использования реакций диазотирования и сочетания для образования части или всех азогрупп. С этой целью для синтеза красителей данной группы применяют не диаминостильбендисульфокислоту, а промежуточные продукты ее синтеза — динитростильбендисульфокислоту и 4-нитротолуол-2-сульфокислоту.

Из 4,4′-динитростильбен-2,2′-дисульфокислоты красители получают взаимодействием ее с аминоазосоединениями (как правило, с *n*-аминоазокрасителями) в 3—5%-ном растворе NaOH при кипении (102—105 °С). Образующиеся азоксипроизводные легко восстанавливаются сульфидом натрия или глюкозой до азосоединений. Полученные красители отличаются устойчивостью к свету и мокрым обработкам.

Тетракисазокраситель Прямой алый светопрочный 2Ж (267) получают взаимодействием моноазокрасителя из 4-аминоанизол-2-сульфокислоты и крезидина с динитростильбендисульфокислотой в растворе NaOH при кипении с последующим восстановлением сульфидом натрия.

Краситель применяется для крашения хлопка и вискозного волокна. Из других аминоазосоединений аналогичным способом

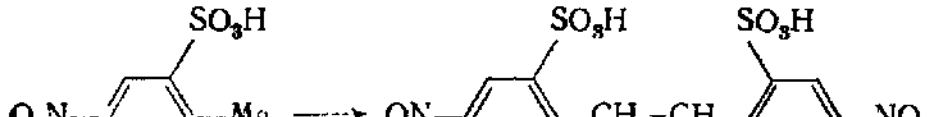




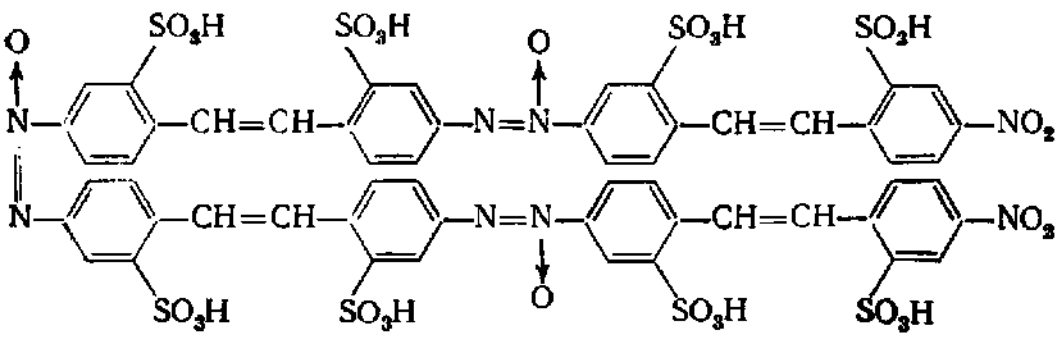
(267)

получают ряд ценных оранжевых, красных и коричневых красителей.

Из 4-нитротолуол-2-сульфокислоты стильбеновые красители получаются в результате окислительно-восстановительных процессов, которые происходят при нагревании этой кислоты с водным раствором NaOH. По-видимому, первым продуктом окислительно-восстановительного процесса (окисление метильных групп нитрогруппами) является 4,4′-динитрозостильбен-2,2′-дисульфокислота (268). Далее она превращается в соединение, в котором четыре стильбеновых остатка связаны тремя азоксигруппами, а две нитрозогруппы окислились в нитрогруппы; это трисазоксикраситель Прямой желтый К (269). Его применяют для крашения хлопка, шерсти, шелка и полушерстяных тканей в красивый золотисто-желтый цвет. Окраски не очень светостойки, но устойчивы к мокрым обработкам.



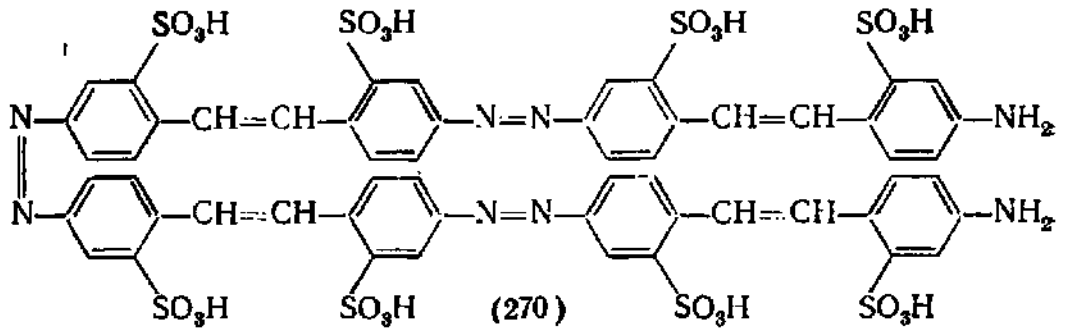
(268)



(269)

При добавлении к реакционной массе мягких восстановителей (сульфид или сульфит натрия, глюкоза) образуется смесь Прямого желтого К (главный компонент) и продукта его вос-

становления (азоксигруппы восстанавливаются в азогруппы, нитрогруппы — в аминогруппы) — трисазокрасителя (270), обладающего более глубоким цветом. Эта смесь окрашивает хлопок, шерсть, шелк в оранжевый цвет и выпускается под названием Прямой оранжевый прочный.



(270)

В молекулах обоих красителей три азо(или азокси)группы разобщены из-за нарушения плоскостности молекулы вследствие свободного вращения вокруг простых связей ароматическое кольцо — остаток CH=CH, чем и объясняется высокий цвет этих трисазокрасителей с формально очень длинной сопряженной цепочкой.

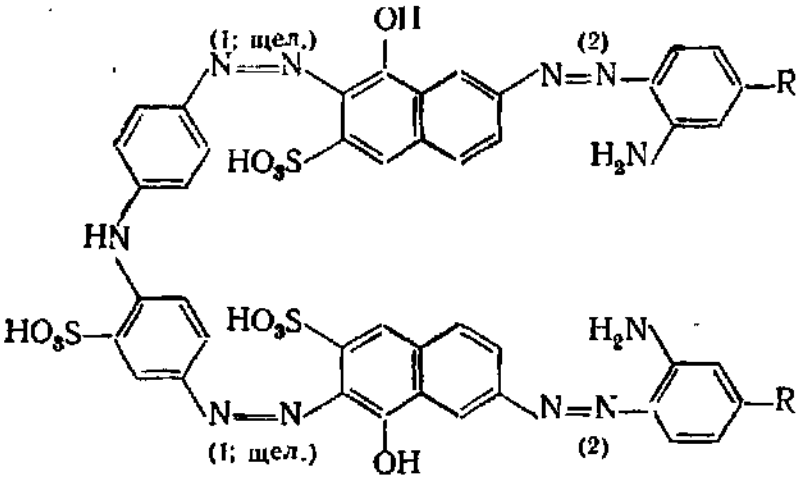
Производные дифениламина. 4,4′-Диаминодифениламин-2-сульфокислота [2,2′-иминобис(5-аминобензолсульфокислота)] применяется для синтеза ценных прямых красителей черного цвета. Иминогруппа является хорошим изолятором сопряжения; в качестве ЭД-заместителя она оказывает на полиазокрасители углубляющее цвет действие.

Практически важные красители этой группы получают по схеме: К←А←Д→А′→К′.

По такой схеме получают Прямой черный 2С (271) [Д—4,4′-диаминодифениламин-2-сульфокислота; А и А′ — Гамма-кислота; К и К′ — N-(2-гидроксиэтил)-*м*-фенилендиамин, получаемый алкилированием *м*-фенилендиамина этиленхлоргидрином]. Поскольку аминогруппу в остатках Гамма-кислоты необходимо диазотировать, сочетание бис(диазо)соединения с этой кислотой осуществляют в щелочной среде, так как при сочетании в кислой среде образуется недиазотирующееся *о*-аминоазосоединение (см. разд. 10.5). Прямой черный 2С применяют для крашения ниток. Окраски имеют красивый иссиня-черный цвет и устойчивы к стирке.

Применяя вместо N-(2-гидроксиэтил)-*м*-фенилендиамина *м*-фенилендиамин, получают краситель с зеленоватым оттенком — Прямой черный 23 (272), образующий менее светостойкие окраски.

Полиазокрасители с триазиновым кольцом. Исключительно ценные полиазокрасители образуются при разрыве сопряженной системы триазиновым кольцом. Триазиновое кольцо является хорошей разобщающей группой, вследствие чего оттенки получающихся красителей очень чисты и ярки. Кроме того, триазиновое кольцо обусловливает повышенное сродство красителей



(271) R = $NHCH_2CH_2OH$

(272) R = NH_2

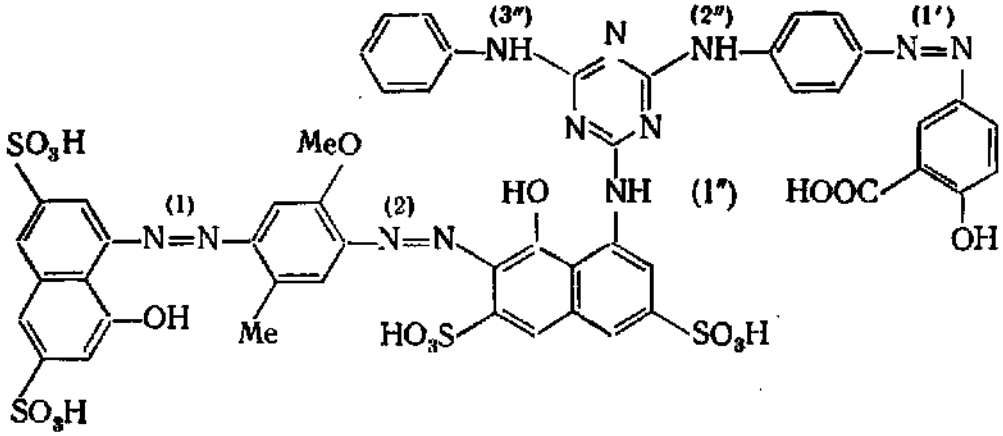
к целлюлозе, увеличивающее устойчивость окрасок к мокрым обработкам, а также высокую светостойкость окрасок.

Триазиновое кольцо вводится в молекулу красителя или его промежуточного продукта действием цианурхлорида на соединения, содержащие способные ацилироваться первичные и вторичные аминогруппы. Ценным свойством цианурхлорида является способность ацилировать не поддающиеся фосгенированию аминогруппы 1-амино-8-гидроксинафталинов, в том числе и входящих в состав сложных азокрасителей. Комбинируя красители различных цветов, можно по правилу внутримолекулярного смешения цветов в азокрасителях с разобщенными азогруппами получать интересные колористические эффекты.

Прямой зеленый светопрочный (273) получают взаимодействием цианурхлорида с синим вторичным дисазокрасителем Аш-кислота→крезидин→(щел.)Аш-кислота и желтым моноазокрасителем, полученным из N-ацетил-*п*-фенилендиамина (или *п*-нитроанилина) и салициловой кислоты с последующим омылением ацетильной группы (или восстановлением нитрогруппы).

Взаимодействие цианурхлорида с раствором натриевой соли синего дисазокрасителя, приготовленной действием на краситель рассчитанного количества водного раствора соды, проводят при 0—5 °С в течение 4 ч, медленно добавляя водную суспензию цианурхлорида и такое количество раствора соды, чтобы среда все время была слабокислой. Далее вносят нейтральный раствор натриевой соли желтого моноазокрасителя и ведут реакцию 24 ч при 40 °С с постепенным добавлением раствора соды для нейтрализации выделяющегося HCl. После того, как образовался зеленый краситель, третий атом хлора замещают остатком анилина, не оказывающим влияния на цвет. Взаимодействие с анилином, который берут в избытке для связывания HCl, продолжается 2 ч при 90—95 °С. Краситель (273) выделяют добавлением соды до щелочной реакции и высаливанием NaCl. Это один из лучших зеленых прямых красителей.

Здесь уместно обратить внимание на следующее. После взаимодействия синего дис- и желтого моноазокрасителей с цианурхлоридом образуется типичный активный монохлортри-



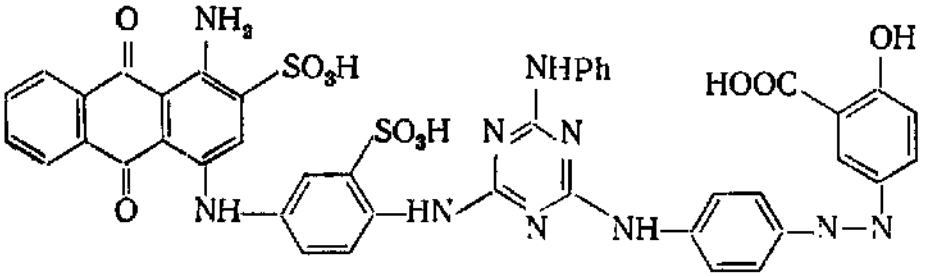
(273)

азиновый краситель. Получен он был в качестве промежуточного продукта в производстве красителя (273) за несколько десятков лет до открытия активных красителей, но остался незамеченным, так как в то время теория активного крашения, т. е. крашения, сопровождающегося образованием ковалентной связи между красителем и окрашиваемым субстратом, еще не была сформулирована. В результате возможность использования промежуточного монохлортриазинового производного в качестве готового красителя нового типа была упущена. Больше того, последняя стадия производства красителя (273) — замена третьего атома хлора в триазиновом кольце остатком анилина — обосновывалась необходимостью избавиться от подвижного атома хлора из опасения, что в противном случае может понизиться устойчивость окрасок к стирке... Наглядный пример того, как отставание теории тормозит развитие производства!

С помощью цианурхлорида можно связать остатки азокрасителей с остатками красителей других классов, например антрахиноновых, причем и в этом случае соблюдается эффект внутримолекулярного смешения цветов. Такая «гибридизация» целесообразна в тех случаях, когда среди красителей одного класса трудно подобрать компоненты, обеспечивающие получение красителя нужного цвета, или когда трудно подобрать компоненты, равные по качеству (светостойкости и т. д.). Например, среди азокрасителей есть желтые красители, обладающие чрезвычайно высокой светостойкостью, тогда как красителей синего и голубого цвета, обладающих такой же светостойкостью, мало. В то же время такие красители имеются среди антрахиноновых, где в свою очередь отсутствуют желтые красители. Комбинация желтого азо- и голубого антрахинонового красителей может дать светостойкий зеленый краситель — гибрид азо- и антрахинонового красителей.

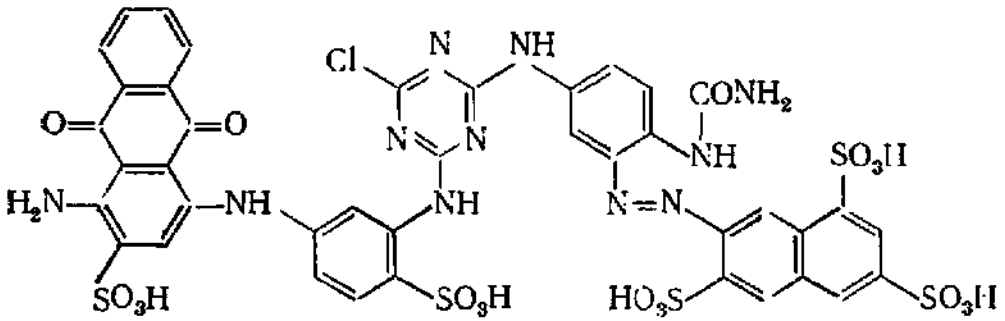
Таков Прямой ярко-зеленый светопрочный 4Ж (274), в молекуле которого остаток светостойкого голубого антрахинонового красителя соединен посредством триазинового кольца с остатком светостойкого желтого моноазокрасителя. Оба исходных красителя — кислотные; увеличение размеров молекулы, ее линейность, плоскостность и наличие триазинового кольца обус-

ловливают высокое сродство гибридного красителя к целлюлозе.



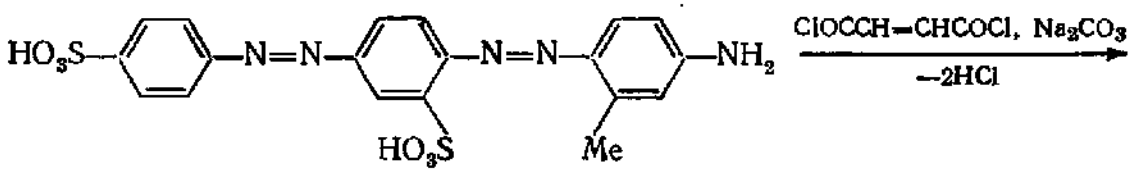
(274)

Если в триазиновом кольце красителей данной группы оставить последний атом хлора, образуются активные красители, например Цибакрон оливковый Г (275).

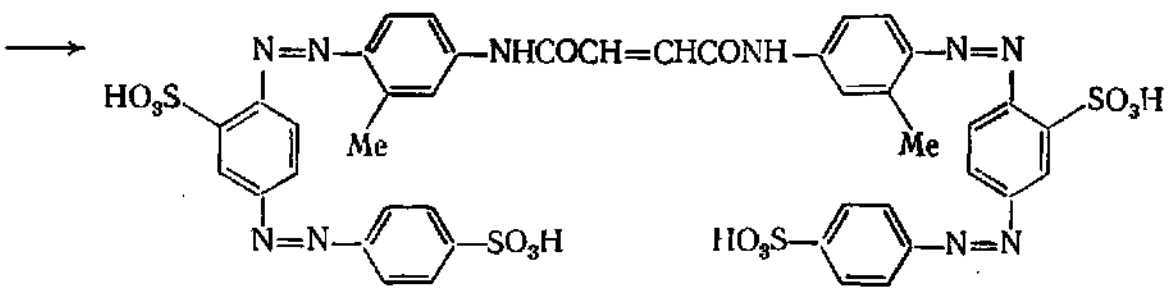


(275)

Полиазокрасители — производные бис(фениламида) фумаровой кислоты. Яркие прямые полиазокрасители, образующие устойчивые к свету и мокрым обработкам окраски, могут быть получены ацилированием кислотных аминоазокрасителей дихлорангидридом фумаровой кислоты — фумароилдихлоридом. Способ аналогичен фосгенированию (см. разд. 10.8.4) и также приводит к удвоению молекулы красителя и появлению двух ациламиногрупп, что и обусловливает необходимое увеличение сродства к целлюлозе. Такие красители содержат остаток бис(ариламида) фумаровой кислоты; фумароилдиаминогруппа —NHCOCH=CHCONH— является хорошим разобщителем сопряженной системы.



(276)



(277)

Представителем таких красителей является Прямой оранжевый светопрочный 6Ж (277), получаемый взаимодействием оранжевого кислотного дисазокрасителя [(276); 4-аминоазобензол-3,4′-дисульфокислота→*м*-толуидин] с фумароилдихлоридом в присутствии соды. Благодаря хорошим изолирующим свойствам фумароилдиаминогруппы тетракисазокраситель (277) сохраняет чистоту оттенка дисазокрасителя (276).

С помощью фумароилдихлорида можно связать остатки разных азокрасителей или остаток азокрасителя с остатком красителя другого класса, например антрахинонового, и тем самым использовать эффект внутримолекулярного смешения цветов.

10.8.5. МЕТАЛЛИЗИРУЮЩИЕСЯ И МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ ДИС- И ПОЛИАЗОКРАСИТЕЛИ

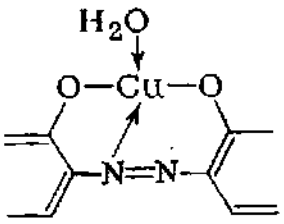
Хромирующиеся и хромсодержащие моноазокрасители играют большую роль в крашении белковых волокон и число их весьма значительно, в группе же дис- и полиазопроизводных число таких красителей невелико. Объясняется это тем, что ни по цвету, ни по устойчивости окрасок хромирующиеся и хромсодержащие дис- и полиазокрасители не имеют преимуществ перед моноазокрасителями, стоимость же их значительно выше. В то же время дис- и полиазокрасители, образующие внутрикомплексные соединения с медью и некоторыми другими металлами (кобальтом, никелем и др.), имеют чрезвычайно большое значение, что объясняется возможностью использовать комплексообразование для значительного повышения устойчивости окрасок прямыми красителями к свету.

Катион Cu^{2+} (координационное число четыре) может образовывать: комплексы катионные, например $[Cu(NH_3)_4]^{2+}\ Cl_2^-$, $[Cu(H_2O)_3Cl]^+\ Cl^-$, нейтральные, например $[Cu(NH_3)_2(RSO_3)_2]$, и анионные, например $[Cu(H_2O)Cl_3]^-\ Na^+$, $[CuCl_4]^{2-}\ Na_2^+$.

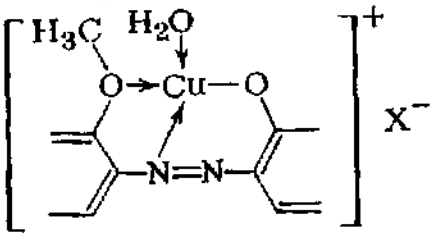
В подавляющем большинстве случаев возможность образования внутрикомплексных соединений с медью (омеднение) обусловливается наличием в одном из *орто*-положений к азогруппе гидроксигруппы, а в другом — гидрокси-, метокси-, карбокси-, карбоксиметокси- или аминогруппы. В этих случаях могут образовываться достаточно устойчивые комплексы состава 1 : 1, в которых один атом меди приходится на одну азогруппу. В зависимости от характера комплексообразующих заместителей красители после омеднения содержат хелатные группировки; *о,о′*-дигидроксиазокрасители образуют комплексы типа (278), *о*-гидрокси-*о′*-метоксиазокрасители — (279), *о*-гидрокси-*о′*-карбоксиазокрасители — (280), *о*-гидрокси-*о′*-карбоксиметоксиазокрасители — (281), *о*-гидрокси-*о′*-аминоазокрасители — (282).

Все комплексы плоские, так как связи в атомах четырехкоординированной меди (sp^2d-гибридизация) расположены в од-

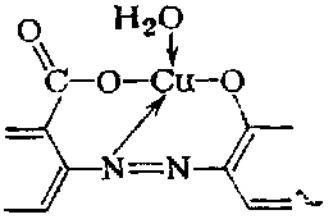
ной плоскости и направлены к углам квадрата. Так как в молекулах большинства прямых красителей содержится не менее двух азогрупп, то при наличии благоприятно расположенных комплексообразующих заместителей каждая из них может принять участие в комплексообразовании, в результате чего в молекулу вступит несколько атомов меди.



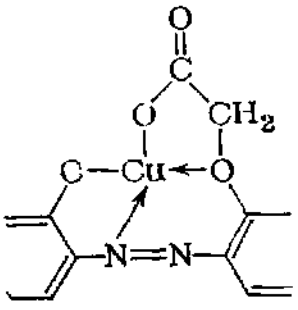
(278)



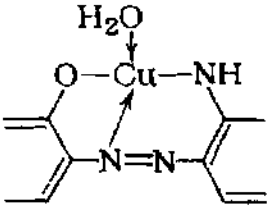
(279)



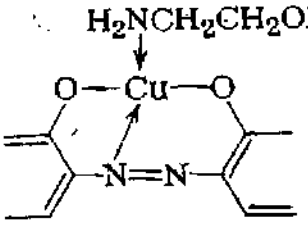
(280)



(281)



(282)



(283)

Образование медных комплексов (омеднение) возможно как до крашения, так и после. В первом случае краситель выпускается в виде готового комплекса (так называемые медьсодержащие красители), причем в большинстве случаев это не ухудшает сродства прямых красителей к волокну, а нередко даже повышает. Во втором случае омеднение производится непосредственно на волокне путем обработки окрашенного волокна соединениями меди.

Получение медьсодержащих азокрасителей осуществляют либо добавлением медных солей в процессе сочетания диазосоединений с азосоставляющими в щелочной среде, либо омеднением уже готовых красителей. По первому способу лучше применять растворимые в воде комплексные соли типа $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, чтобы избежать осаждения меди в виде гидроксида. Более удобен второй способ, который заключается в нагревании красителя с медным купоросом при 50—120 °С, лучше в присутствии аммиака и органических оснований (пиридина, этаноламинов и др.). Известны и другие способы омеднения, например сушка при 120 °С пасты красителя, содержащей медный купорос и аммиак.

В тех случаях, когда образующиеся медьсодержащие красители нерастворимы или труднорастворимы в воде, в комплексы вводят органические основания, сообщающие им растворимость,

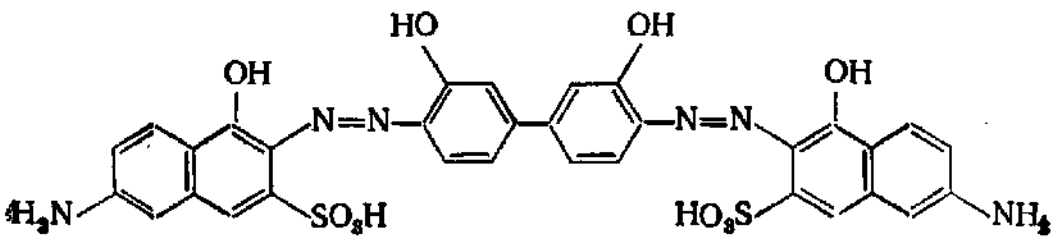
например моноэтаноламин. Крашение таким комплексом, содержащим хелатную группировку (283), ведут в условиях, обеспечивающих отщепление органического основания в момент выбирания комплекса целлюлозным волокном. Тогда на волокне прочно закрепляется нерастворимый медьсодержащий краситель.

По-видимому, в большинстве случаев комплексы, образующиеся при омеднении на волокне, не отличаются от соответствующих медьсодержащих красителей. Исключение представляют красители с алкоксигруппами в *орто*-положении к азогруппе (например, производные *о*-анизидина или дианизидина), у которых при омеднении в жестких условиях (в процессе производства медьсодержащего красителя) часто происходит дезалкилирование. При этом образуется комплекс, содержащий не алкокси-, а незамещенную гидроксигруппу. При омеднении в мягких условиях (на волокне) дезалкилирование обычно не происходит. Как правило, дезалкилирование увеличивает устойчивость комплексов.

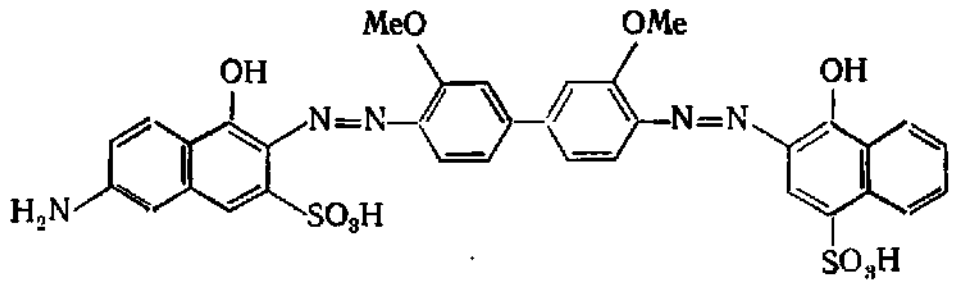
Для синтеза полиазокрасителей, омедняемых на волокне, в качестве диазосоставляющих чаще всего используют 3,3′-дигидроксибензидин, дианизидин, бензидиндикарбоновую-3,3′ кислоту и 3,3′-ди(карбоксиметокси)бензидин (так называемую бензидин-3,3′-диоксиуксусную кислоту), в качестве азосоставляющих — одинаковые или разные соединения, сочетающиеся в *орто*-положение к гидроксигруппе.

Прямой голубой СУ (284) получают из 3,3′-дигидроксибензидина и И-кислоты (сочетание в щелочной среде), Прямой синий светопрочный КУ (285) — из дианизидина, И-кислоты и 4-гидроксинафталин-1-сульфокислоты (оба сочетания в щелочной среде), Прямой фиолетовый светопрочный СУ (286) — из бензидин-3,3′-дикарбоновой кислоты и N-фенил-И-кислоты, Прямой чисто-синий светопрочный 2КУ (287) — из 3,3′-ди(карбоксиметокси)бензидина и N-(*п*-метоксифенил)-И-кислоты.

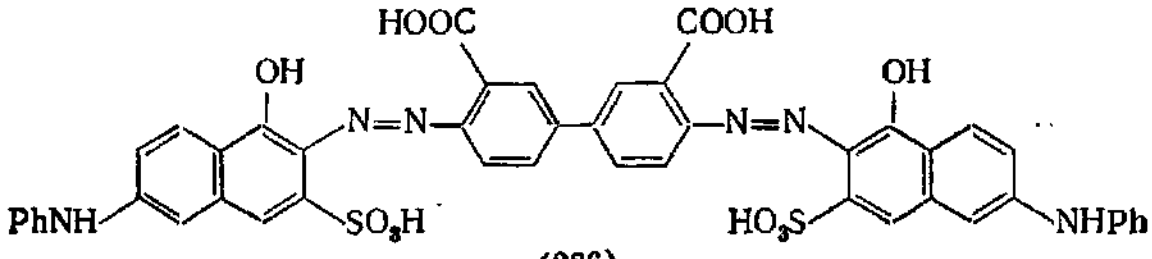
Во всех случаях обработка солями меди на волокне повышает светостойкость окрасок (в среднем на 3 балла по восьми-



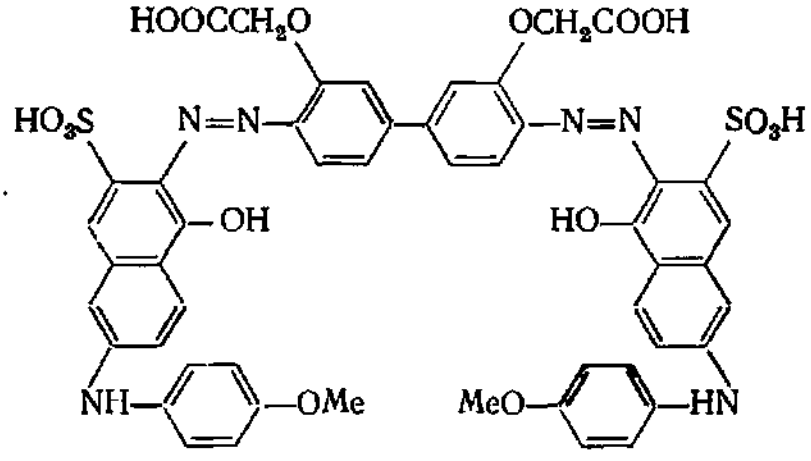
(284)



(285)



(286)

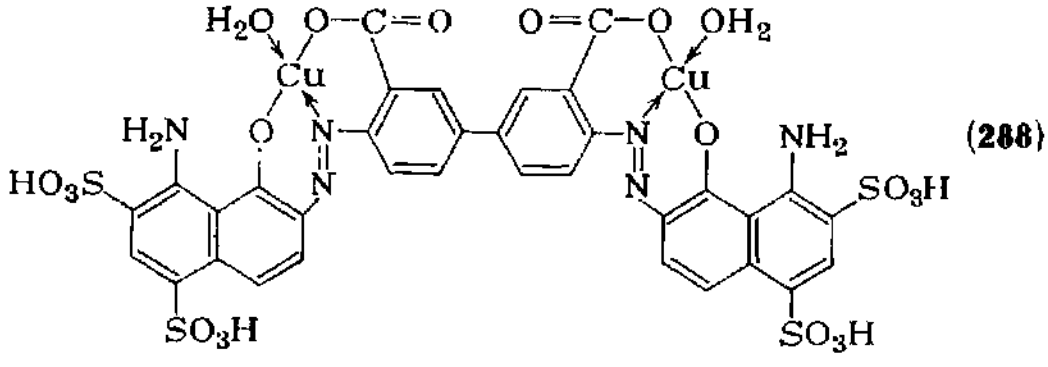


(287)

балльной шкале) и, обычно, устойчивость к мокрым обработкам (в среднем на 1 балл по пятибалльной шкале).

Процесс крашения значительно упрощается при использовании готовых медьсодержащих красителей. Как правило, светостойкость образуемых ими окрасок выше, чем при омеднении на волокне. Многие медьсодержащие азокрасители по светостойкости не уступают лучшим кубовым красителям (6—7 и даже 7—8 по восьмибалльной шкале).

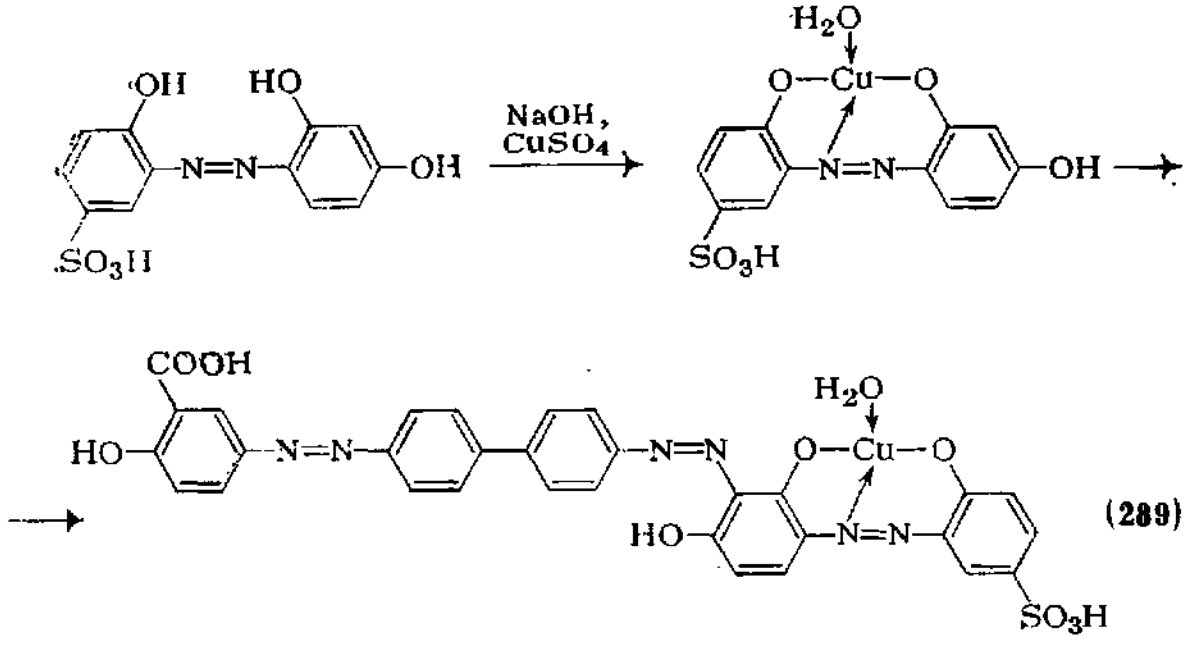
Медьсодержащие красители можно получать омеднением красителей, подобных приведенным выше. Так, нагреванием дисазокрасителя из бензидиндикарбоновой-3,3′ кислоты и СС-кислоты с аммиачным раствором сульфата меди при 90 °С получают Прямой голубой светопрочный 2ЗМ (288).



(288)

Другой способ заключается в синтезе комплексообразующих азокрасителей (например, *о,о′*-дигидроксиазокрасителей) более простого строения с превращением их затем в полиазокрасители методами сочетания, фосгенирования и т. п. Например, при синтезе Прямого коричневого светопрочного М (289) сначала получают моноазокраситель из 3-амино-4-гидроксибензолсульфокислоты и резорцина и взаимодействием его со щелочным

раствором сульфата меди при 85 °С превращают в медный комплекс, который далее используют в качестве азосоставляющей для сочетания с моноазокрасителем из бензидина и салициловой кислоты. Светостойкость окрасок 6 (по восьмибалльной шкале), устойчивость к стирке и другим воздействиям 2—3 (по пятибалльной шкале). Устойчивость к стирке может быть повышена обработкой солями хрома (благодаря наличию остатка салициловой кислоты).

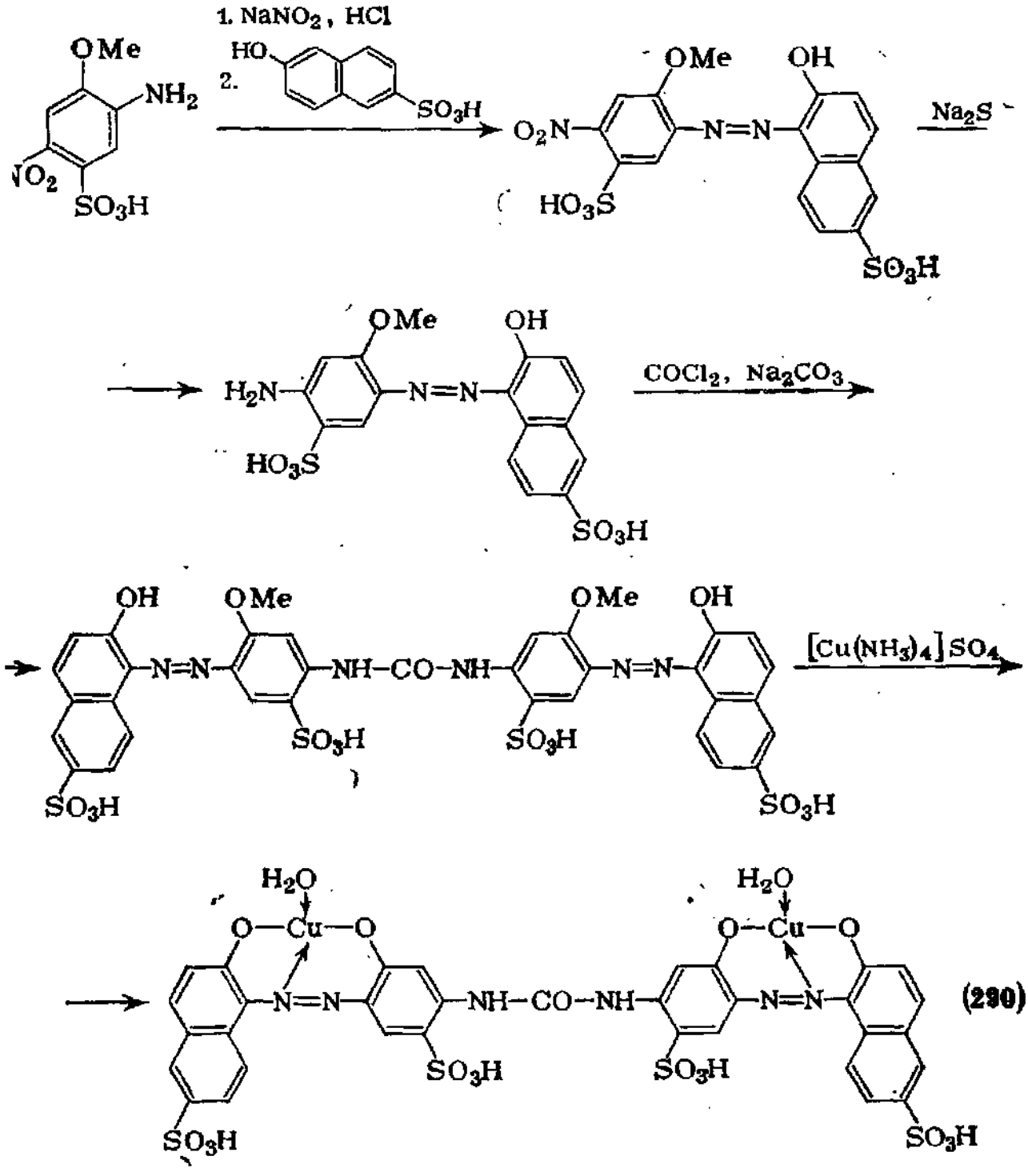


(289)

При синтезе Прямого фиолетового светопрочного 2КМ (290), образующего окраски с устойчивостью к свету 7—8 (по восьмибалльной шкале) и к стирке 3—4 (по пятибалльной шкале), сначала получают моноазокраситель из 5-амино-4-метокси-2-нитробензолсульфокислоты и 6-гидроксинафталин-2-сульфокислоты, затем восстанавливают нитрогруппу сульфидом натрия, фосгенируют образовавшийся аминоазокраситель и омедняют полученный дисазокраситель нагреванием с медноаммиачным раствором; омеднение сопровождается деметилированием метоксигрупп.

Дезалкилирование алкоксигрупп в процессе омеднения *о*-гидрокси-*о'*-алкоксиазокрасителей в ряде случаев значительно облегчает синтез конечного продукта. Действительно, если бы при получении красителя (290) исходный моноазокраситель получали не из *о*-алкоксиамина (5-амино-4-метокси-2-нитробензолсульфокислоты), а из соответствующего *о*-аминофенола (5-амино-4-гидрокси-2-нитробензолсульфокислоты), то при диазотировании последнего образовался бы хинондиазид, что всегда весьма осложняет процесс азосочетания.

Известны способы получения прямых азокрасителей, содержащих одновременно медь и хром и обладающих благодаря этому высокой устойчивостью не только к свету, но и к стирке. Принципиально эти способы не отличаются от описанных выше.



(290)

10.9. АЗОГЕНЫ

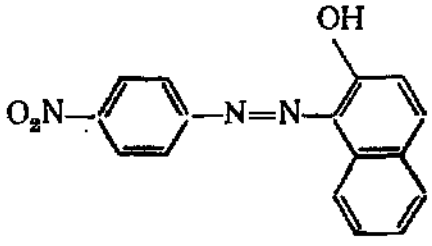
Азогенами называют соединения, используемые для образования нерастворимых азокрасителей непосредственно на волокне.

Как указывалось выше, одним из действенных методов повышения устойчивости окрасок прямыми красителями к мокрым обработкам является диазотирование красителя на волокне (при наличии в его молекуле способных к этой реакции первичных аминогрупп) и сочетание с азосоставляющими, не содержащими сульфо- и карбоксигрупп. Повышение устойчивости окраски в данном случае является следствием меньшей растворимости образовавшегося продукта сочетания.

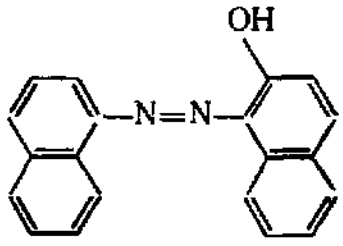
Другим, менее широко применяемым способом упрочнения окрасок является сочетание на волокне красителя, который имеет в качестве конечного компонента остатки активной азосоставляющей, способной сочетаться дважды (например, *м*-фенилендиамина), с активными диазосоединениями (например, солью *п*-нитробензолдиазония). Как и в первом случае, повышение устойчивости окрасок к мокрым обработкам является результатом уменьшения растворимости красителя после дополнительного сочетания.

Прямым развитием этих методов, особенно второго, явился способ так называемого *холодного* или *ледяного крашения*, называемый также *азоидным**, заключающийся в последовательной обработке волокна растворами азосоставляющей и диазосоединения на холоду, часто с применением льда (отсюда название способа), т. е. в образовании красителя непосредственно на волокне в момент крашения.

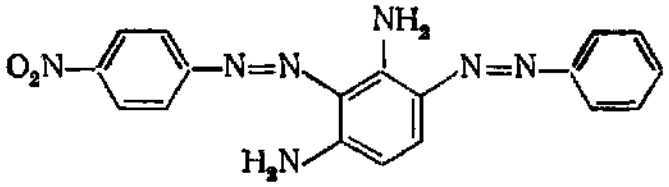
Так, обрабатывая ткань щелочным раствором β-нафтола, а затем слабокислым раствором соли *п*-нитробензол- или α-нафталиндиазония, получают соответственно ярко-красный или цвета бордо красители, устойчивые к мокрым обработкам, — Паракрасный (**291**) и Парабордо (**292**).



(**291**)



(**292**)



(**293**)

Применение в качестве азосоставляющей Хризоидина, а в качестве диазосоединения — *п*-нитробензолдиазония дает краситель Паракоричневый (**293**), образующий красивую устойчивую коричневую окраску.

Способ холодного крашения, открытый в 1880 г., имел особое значение для образования красных окрасок, так как он позволил очень простым и дешевым способом получать красители, способные по яркости и устойчивости конкурировать с дорогими и сложными в применении протравными ализариновыми красителями.

Однако применение β-нафтола в качестве главной азосоставляющей при холодном крашении имеет ряд существенных

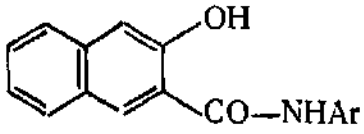
* Встречающееся в литературе название «азоидные красители» неудачно, так как буквально означает «азоподобные красители», тогда как красители, образуемые при холодном крашении, являются настоящими азокрасителями.

недостатков. β-Нафтол обладает чрезвычайно низким сродством к целлюлозе и практически не выбирается целлюлозным волокном из растворов. Вследствие этого пропитанное щелочным раствором β-нафтола волокно приходится перед обработкой раствором диазосоединения высушивать во избежание вымывания β-нафтола в красильную ванну; помимо удорожания производства сушка пропитанного щелочным раствором волокна ухудшает его качество. Сродство образующихся красителей к волокну также недостаточно велико, поэтому окраски неустойчивы к трению и глажению (красители возгоняются с ткани при глажении). Наконец, с помощью одной азосоставляющей трудно добиться большого разнообразия цветов и оттенков даже при наличии значительного числа диазосоставляющих.

10.9.1. ПРОСТЫЕ АЗОГЕНЫ

Азотолы. Указанные недостатки были преодолены заменой β-нафтола арилидами гидроксикарбоновых кислот. Наличие в молекулах арилидов амидной группы настолько увеличивает сродство к целлюлозному волокну, что обработке раствором диазосоединения можно подвергать отжатое, но не высушенное после погружения в раствор азосоставляющей волокно. По той же причине значительно возрастает устойчивость окрасок к трению, глажению, стирке и свету.

Арилиды гидроксикарбоновых кислот, применяемые в качестве азогенов, получили название *азотолов* (*нафтолов AS*). Наибольшее практическое применение нашли арилиды 3-гидроксинафталинкарбоновой-2 кислоты [(294)]. Ацилируя ею различные амины ароматического и гетероциклического рядов, получают азотолы, позволяющие образовывать на волокне красители разнообразных оттенков. На природу ацилированного амина обычно (но не всегда) указывают буквенные обозначения в названии азотола, взятые из названия амина, например: А — анилин, ОТ — *о*-толуидин, МНА — *м*-нитроанилин, АНФ — α-нафтиламин и т. д.



(294)

Ar	Название азотола	Ar	Название азотола
Ph	Азотол А	$C_6H_4NO_2$-*м*	Азотол МНА
C_6H_4Me-*о*	Азотол ОТ	5-ClC_6H_3OMe-2	Азотол ХА
C_6H_4OMe-*о*	Азотол ОА	5-$ClC_6H_2(OMe)_2$-2,4	Азотол О
C_6H_4OMe-*п*	Азотол ПА	Нафтил-1	Азотол АНФ

Сочетание со всеми азотолами, являющимися производными 3-гидроксинафталинкарбоновой-2 кислоты, происходит в положение 4, т. е. в *орто*-положение к гидроксигруппе. Как известно, это способствует повышению светостойкости окрасок, а кро-

ме того, открывает возможность дальнейшего упрочнения окрасок путем обработки солями металлов (*о*-гидроксиазокрасители способны к комплексообразованию).

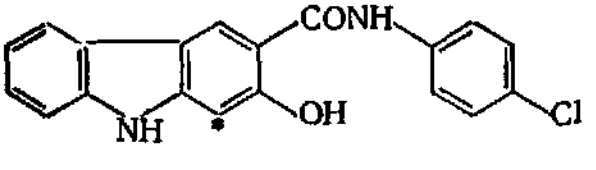
Применение азотолов на основе 3-гидроксинафталинкарбоновой-2 кислоты позволяет получать на волокне, используя различные диазосоставляющие, большое число окрасок оранжевого и более глубоких цветов. Практическое применение, однако, находят лишь такие азотолы, которые образуют окраски, достаточно устойчивые к свету, стирке и другим воздействиям. Среди азотолов на основе 2-гидроксинафталинкарбоновой-3 кислоты такими качествами обладают главным образом азотолы, дающие оранжевые, красные, бордо и синие окраски.

Для получения желтых, зеленых, коричневых и черных окрасок высокого качества используют арилиды других гидроксикарбоновых кислот, а также β-кетокислот. Буквенные обозначения в названиях таких азотолов обычно (но не всегда) указывают на цвет наиболее важных красителей, образующихся при сочетании с ними диазосоединений.

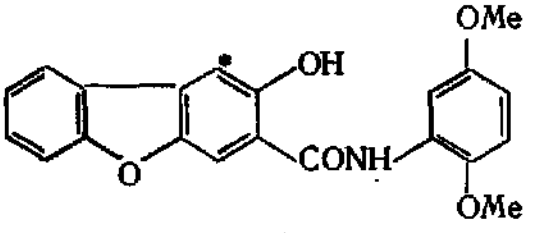
В качестве азотолов для получения коричневых окрасок используют арилиды 2-гидроксикарбазолкарбоновой-3 кислоты [Азотол К (295)] и 3-гидроксидибензофуранкарбоновой-2 кислоты [Азотол КТ (296)], черных — арилиды гидроксибензокарбазолкарбоновой кислоты [Азотол Ч (297)]. (В приводимых формулах азотолов места, по которым происходит сочетание, отмечены звездочками.) В качестве азотолов для получения зеленых окрасок применяют арилиды 2-гидроксиантраценкарбоновой-3 кислоты [Азотол З (298)] или более сложные (комбинированные) азотолы (см. разд. 17.1.7).

В качестве азотолов для получения желтых окрасок используют производные β-кетокислот, главным образом ацетоуксусной [Азотол 2Ж (299)] и бензоилуксусной [Азотол ЖН (300)]. Сочетание с ними происходит по активным метиленовым группам (отмечены звездочками).

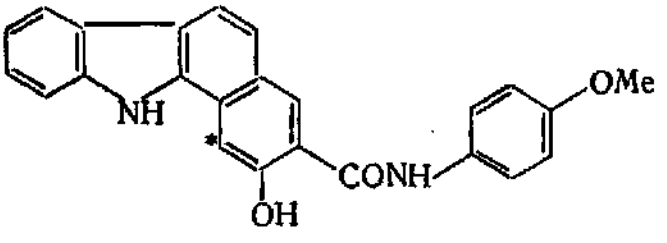
Азоамины. Ко второй группе простых азогенов относятся амины, применяемые в качестве диазосоставляющих при образо-



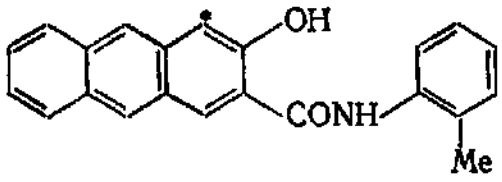
(295)



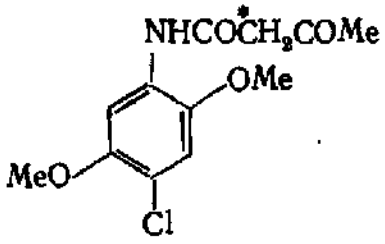
(296)



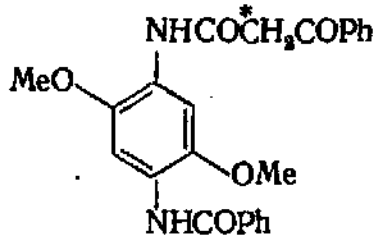
(297)



(298)



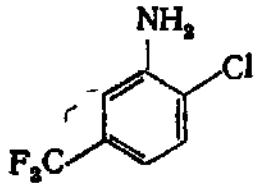
(299)



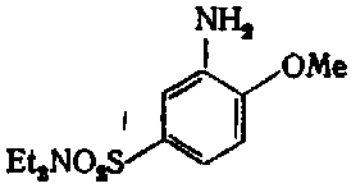
(300)

вании на волокне нерастворимых азокрасителей. Они носят название *азоаминов*, причем к этому групповому наименованию прибавляются слова и буквенные обозначения, указывающие цвет и оттенок наиболее важного красителя, образуемого с участием данного азоамина. Например, *о*-хлоранилин — Азоамин желтый О, *о*-нитроанилин — Азоамин оранжевый О, *п*-нитроанилин — Азоамин красный Ж, 2-амино-4-нитротолуол — Азоамин алый Ж, 2,5-дихлоранилин — Азоамин алый 2Ж, 2-амино-4-нитроанизол — Азоамин алый К, 2-амино-4-хлортолуол — Азоамин красный С, 2-нитро-4-хлоранилин — Азоамин красный 2С, 2-амино-5-нитротолуол — Азоамин красный 4С. Для повышения устойчивости окрасок и углубления цвета в молекулы азоаминов вводят различные заместители — атомы галогенов, трифторметильную, нитрильную, метокси-, этокси-,ациламино-, ариламино-, сульфонамидную и другие группы. К таким азоаминам относятся Азоамин ярко-оранжевый К (**301**), Азоамин красный О (**302**), Азоамин бордо К (**303**), Азоамин фиолетовый (**304**), Азоамин синий О (**305**), Азоамин синий 2С (**306**).

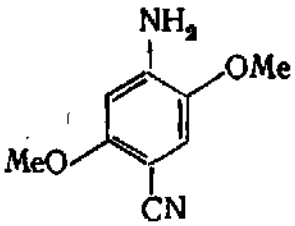
В качестве азоаминов используют и некоторые моноазокрасители, например (**307**) — Азоамин черный К и (**308**) — Азоамин фиолетовый К.



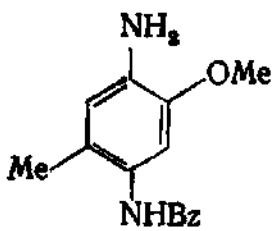
(301)



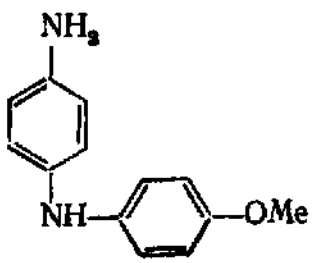
(302)



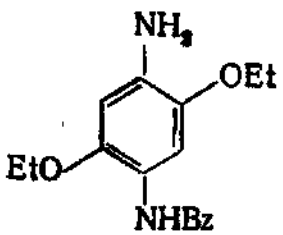
(303)



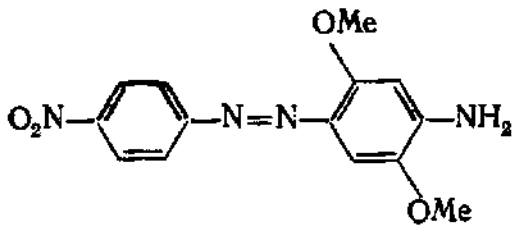
(304)



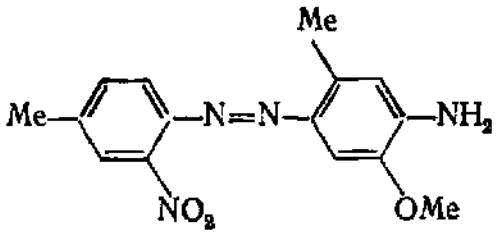
(305)



(306)



(307)



(308)

Подбирая определенные комбинации азотолов и азоаминов, можно получать окраски нужного цвета и оттенка при достаточной устойчивости к свету, стирке и другим воздействиям.

10.9.2. СТОЙКИЕ ДИАЗОПРЕПАРАТЫ

Применение в холодном крашении простых азогенов, в частности азоаминов, создает для текстильных предприятий ряд неудобств. Во-первых, диазотирование азоаминов — чисто химическая операция, далекая от обычной технологии крашения, требующая специальной аппаратуры и навыков обслуживающего персонала. Во-вторых, диазотирование ряда азоаминов протекает медленно и часто занимает больше времени, чем операции собственно крашения. В-третьих, диазотирование требует работы с большими объемами и большого расхода льда; последнее особенно неудобно для текстильных предприятий, расположенных в районах жаркого климата (к которым относятся основные хлопководческие районы). Чтобы избавить текстильные предприятия от несвойственных им чисто химических операций и упростить процесс холодного крашения, вместо простых азогенов — азоаминов — выпускают более сложные, так называемые *диазосоединения в стойкой форме.*

К стойким формам диазосоединений, выпускаемым в качестве азогенов, предъявляются следующие требования: устойчивость к температурам до 50—60 °С; устойчивость к длительному хранению; стойкость к ударам и толчкам; легкость подготовки к сочетанию.

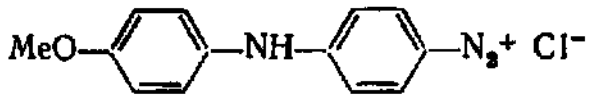
Все стойкие формы диазосоединений делятся на *активные,* которые становятся готовыми к сочетанию в результате простого растворения в воде без дополнительных обработок, и *пассивные,* которые могут сочетаться после специальной обработки.

Активные стойкие диазопрепараты представляют собой соли диазония, различающиеся природой компенсирующего аниона, или двойные соли диазония и металла. Они выпускаются под названием *диазоли*; это слово заменяет слово «азоамин» в названии исходного аминосоединения (например, Диазоль розовый О — активный стойкий диазопрепарат, полученный из Азоамина розового О). Независимо от различий в химическом составе диазолей способ применения их одинаков: для сочетания с азотолом на волокне диазоль достаточно растворить в воде.

Сухие соли диазония способны разлагаться со взрывом, и несмотря на то что у диазолей эта способность понижена, что-

бы полностью устранить опасность взрыва диазоли перед сушкой смешивают с наполнителями — сухим $Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$, безводным Na_2SO_4 и т. п.

Хлориды и сульфаты диазония. В некоторых, не очень многочисленных случаях более или менее устойчивы по своей природе и удовлетворяют требованиям, предъявляемым к стойким формам диазосоединений, хлориды и сульфаты диазониев. К ним относятся, в частности, диазосоединения ряда дифениламина. Таков, например, Диазоль синий О (хлорид диазония из Азоамина синего О) (309), выпускаемый в виде водной пасты.



(309)

Соли диазония с комплексными анионами. Более распространенным видом диазолей являются диазониевые соли с комплексными анионами — так называемые двойные соли хлоридов или сульфатов диазония и некоторых металлов.

Уже осторожное высушивание в вакууме при невысокой температуре смесей бисульфатов диазония с безводными сульфатами натрия или алюминия приводит к образованию довольно устойчивых диазопрепаратов. Гораздо удобнее, однако, получать двойные соли диазония и цинка, так как они легче выделяются, более устойчивы и лучше растворимы. Получают их обычно обработкой кислых растворов диазосоединений избытком $ZnCl_2$ (уравнения 36—39). Эти соли выпадают в осадок или их выделяют упариванием в вакууме.

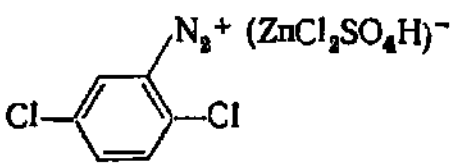
$$ArN_2^+ Cl^- + ZnCl_2 \longrightarrow ArN_2^+ ZnCl_3^- \quad (36)$$

$$2ArN_2^+ Cl^- + ZnCl_2 \longrightarrow (ArN_2^+)_2 ZnCl_4^{2-} \quad (37)$$

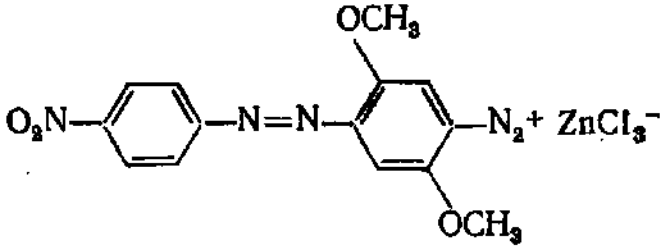
$$ArN_2^+ SO_4H^- + ZnCl_2 \longrightarrow ArN_2^+ (ZnCl_2SO_4H)^- \quad (38)$$

$$(ArN_2^+)_2 SO_4^{2-} + ZnCl_2 \longrightarrow (ArN_2^+)_2 (ZnCl_2SO_4)^{2-} \quad (39)$$

Например, для получения Диазоля алого 2Ж (310) диазотируют 2,5-дихлоранилин (Азоамин алый 2Ж) в разбавленной H_2SO_4 и приливают раствор соли диазония (профильтрованный от нерастворимых примесей) к 20%-ному раствору $ZnCl_2$ (0,55 моль на 1 моль соли диазония) в присутствии NaCl при 0—3 °С. Операцию проводят в эмалированном аппарате. Осадок двойной соли отфильтровывают и при температуре до 30 °С смешивают с сухим $Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ (наполнитель). Сушат диазоль при температуре не выше 50 °С.



(310)

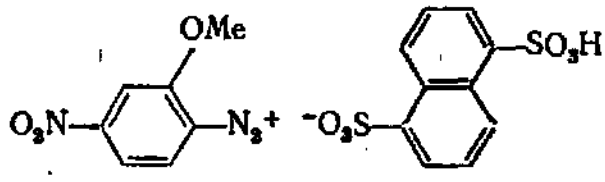


(311)

Аналогично, но проводя диазотирование в водной хлороводородной кислоте, получают Диазоль черный К (311) из Азоамина черного К (307).

Арилсульфонаты диазония. Большое значение имеют диазоли, представляющие собой соли диазония, в которых анионами являются анионы ароматических сульфокислот, например нафталин-1,5-дисульфокислоты, N-ацетилсульфаниловой кислоты и др. Такие диазоли получают действием сульфокислоты на раствор хлорида диазония в присутствии NaOH при низкой температуре; через несколько часов арилсульфонат выпадает в виде бесцветных кристаллов. Арилсульфонаты устойчивее хлорцинкатов, поэтому сушат их при температуре до 60 °С.

Например, Диазоль розовый О (312) получают диазотированием 2-метокси-4-нитроанилина (Азоамина розового О) при 15—20 °С в среде хлороводородной кислоты и последующим взаимодействием профильтрованного от нерастворимых примесей раствора диазосоединения с небольшим избытком нафталин-1,5-дисульфокислоты и рассчитанным количеством NaOH в течение нескольких часов при 5 °С. Выпавший осадок арилсульфоната диазония отделяют центрифугированием, смешивают с наполнителем и высушивают при 55—60 °С.

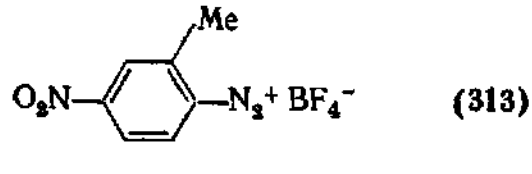


(312)

Борфториды (фторбораты) диазония. Иногда удобнее получать диазоли в виде устойчивых солей с комплексными кислотами, в частности с HBF_4. Эти соли образуются при обработке хлоридов диазониев бурой и фтороводородной (плавиковой) кислотой (уравнение 40). Борфториды диазониев выпадают в осадок, но достаточно легко растворяются.

$$ArN_2^+ Cl^- + Na_2B_4O_7 + HF \longrightarrow ArN_2^+ BF_4^- + HCl + NaCl + H_2O \quad (40)$$

Для получения Диазоля красного 4С (313) к охлажденной до —10 °С HF в освинцованном аппарате при энергичном размешивании добавляют тонкоизмельченную буру; температура при этом повышается до 5—7 °С. После размешивания (2 ч) приливают профильтрованный раствор диазосоединения, полученный диазотированием 2-метил-4-нитроанилина (Азоамина красного 4С) в среде хлороводородной кислоты, и размешивают смесь 8 ч при 3—5 °С. Затем реакционную массу охлаждают до 0 °С, выпавший осадок борфторида диазония отделяют центрифугированием, смешивают с безводным Na_2SO_4 и сушат в вакууме при 45—50 °С.



(313)

Пассивные стойкие диазопрепараты представляют собой формы диазосоединений, не являющиеся солями диазония. К ним относятся не имеющие ионных связей (недиссоциированные) продукты взаимодействия диазосоединений со слабыми кислотами, первичными и вторичными аминами и т. п. или диазотаты, диссоциирующие с образованием диазоаниона. Общим для всех пассивных форм диазосоединений является неспособность вступать в реакцию азосочетания без предварительной специальной обработки.

Соли диазосоединений и щелочных металлов. При действии на соли диазония щелочей образуются соли диазосоединений и щелочных металлов (уравнение 41) — *диазотаты* (см. разд. 10.2).

$$ArN_2^+ X^- + 2NaOH \longrightarrow Ar—N=N—O^- Na^+ + NaX + H_2O \quad (41)$$

Диазотаты неактивны к сочетанию и значительно устойчивее диазониевых солей; при подкислении они снова превращаются в соли диазония. Диазотаты выпускали под названием *нитрозамины*. Вследствие высокой чувствительности к кислотам, в том числе к диоксиду углерода, применение их неудобно (достаточно небольшого повреждения тары, чтобы под действием CO_2 началось превращение диазотата в неустойчивую и легко разлагающуюся соль диазония). Поэтому в настоящее время нитрозамины не применяют.

Диазоаминосоединения. При взаимодействии диазосоединений с первичными и вторичными жирными и ароматическими аминами в нейтральной или слабощелочной среде образуются диазоаминосоединения (уравнение 42).

$$ArN_2^+ X^- + H_2NR + NaOH \longrightarrow Ar—N=N—NH—R + H_2O + NaX \quad (42)$$

Диазоаминосоединения неактивны к сочетанию и устойчивы в отсутствие кислоты, при подкислении расщепляются с образованием исходных соли диазония и амина. Техническое наименование подобного рода стойких форм диазосоединений — *диазамины*.

Первичные и вторичные амины, применяемые для получения диазаминов, называют *стабилизаторами*. Соответствующим подбором амина-стабилизатора почти любое диазосоединение независимо от характера заместителей можно перевести в стойкую, пассивную форму диазамина. При этом практически используемые диазамины лишены главного недостатка нитрозаминов — чрезмерной чувствительности к действию кислых газов и паров, что удобно при транспортировке и хранении.

Амины, применяемые в качестве стабилизаторов, должны удовлетворять ряду требований.

1. Амин-стабилизатор не должен обладать способностью сочетаться с диазосоединениями в ядро с образованием азосоединений. Например, анилин, который в нейтральной и щелочной средах образует с диазониевыми солями диазоаминосоединения,

после расщепления последних вступает в нормальное сочетание (уравнение 43) и поэтому не применяется как стабилизатор.

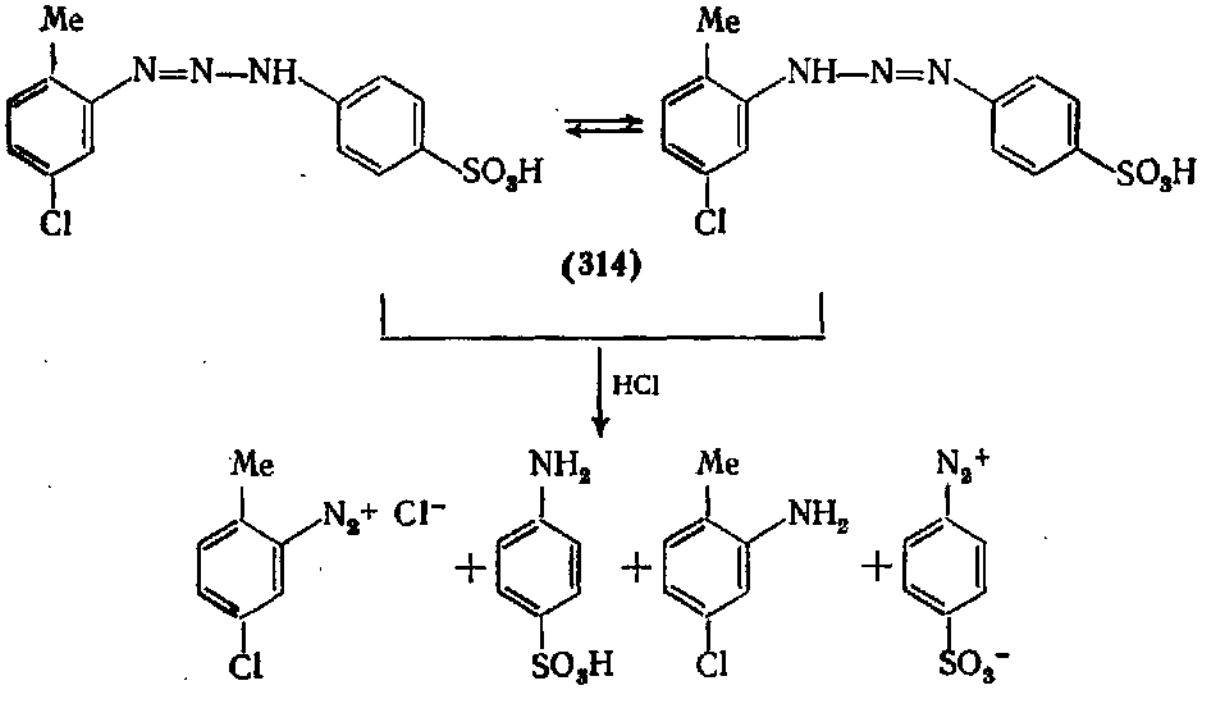
$$ArN_2^+ Cl^- + PhNH_2 \xrightarrow{\text{(нейтр.)}} Ar{-}N{=}N{-}NHPh \xrightarrow{HCl} \longrightarrow Ar{-}N{=}N{-}C_6H_4NH_2 \qquad (43)$$

В качестве стабилизаторов могут применяться замещенные ароматические амины, у которых заместители препятствуют сочетанию в ядро, или алифатические амины, не обладающие способностью к образованию азосоединений.

2. Амин-стабилизатор не должен образовывать диазоаминосоединения, легко подвергающиеся таутомерному превращению

$$Ar{-}N{=}N{-}NHR \rightleftharpoons Ar{-}NH{-}N{=}N{-}R$$

в результате которого при расщеплении образуются вещества, отличные от исходных. Например, при взаимодействии 2-метил-5-хлорбензолдиазония с сульфаниловой кислотой образуется диазоаминосоединение (314), легко претерпевающее таутомерную перегруппировку, в результате которой при расщеплении наряду с исходными получаются еще два соединения, в том числе диазопроизводное сульфаниловой кислоты, способное сочетаться с азотолами.



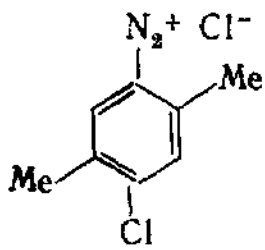
Таутомерное равновесие сдвигается вправо (в сторону образования нежелательного продукта) тем сильнее, чем больше основность амина-стабилизатора превосходит основность исходного азоамина. Поэтому в качестве стабилизаторов могут применяться такие амины, основность которых понижена наличием ЭА-заместителей в ароматическом ядре. Обычно необходимо не менее двух таких заместителей; хотя бы один из них должен находиться в *орто*-положении к аминогруппе.

3. Амин-стабилизатор должен образовывать такие диазоаминосоединения, которые достаточно устойчивы к действию

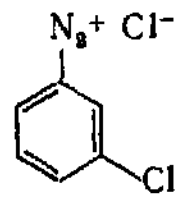
CO_2, но легко расщепляются под действием более сильных минеральных (хлороводородная, серная) и органических (муравьиная, уксусная) кислот.

Устойчивость диазоаминосоединений зависит как от строения диазосоединения, так и от строения амина-стабилизатора.

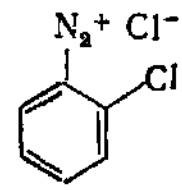
ЭА-Заместители (и атомы галогена) в остатке диазосоединения, особенно в *орто-* и *пара*-положениях к диазогруппе, увеличивают устойчивость диазоаминосоединений; ЭД-заместители (в том числе алкильные группы) оказывают противоположное действие. Например, в ряду диазаминов, полученных из диазосоединений (315)—(319), с одним и тем же стабилизатором — 4-сульфоантраниловой кислотой (320) устойчивость увеличивается от (315) к (319). Диазамин из диазосоединения (315) практически неприменим из-за слишком малой устойчивости (расщепляется диоксидом углерода из воздуха), диазамин из соединения (319) также непригоден, потому что очень трудно расщепляется даже сильными кислотами.



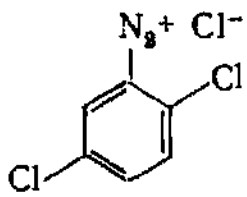
(315)



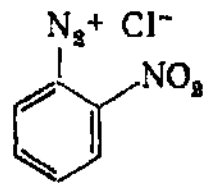
(316)



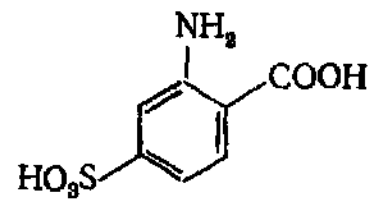
(317)



(318)



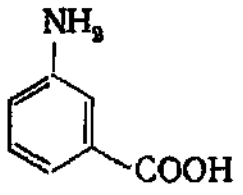
(319)



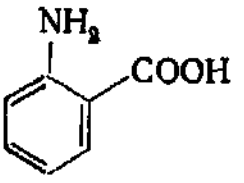
(320)

Напротив, ЭА-заместители в остатке амина-стабилизатора, особенно в *орто-* и *пара*-положениях к аминогруппе, снижая основность амина, уменьшают устойчивость диазоаминосоединений. Так, в ряду диазаминов, полученных из аминов-стабилизаторов (321)—(325) с одним и тем же диазосоединением — 2-метил-5-хлорбензолдиазонийхлоридом (326), устойчивость падает от (321) к (325). Диазамин из амина-стабилизатора (321) практически неприменим, так как слишком трудно расщепляется, из амина (322) — малопригоден, так как расщепляется с трудом, диазамин из соединения (323) очень устойчив и в то же время хорошо расщепляется, из амина (324) — малопригоден, так как хотя и медленно, но все же расщепляется CO_2 из воздуха, а диазамин из соединения (325) практически неприменим из-за слишком малой устойчивости.

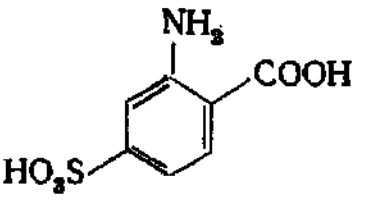
Наиболее часто в качестве аминов-стабилизаторов применяют 4- и 5-сульфоантраниловые кислоты [(327) и (328); R=H] и их N-моноалкильные производные (R=Me, Et), а также N-моноалкильные производные антраниловой кислоты [(329);



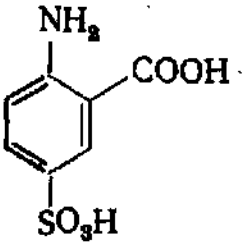
(321)



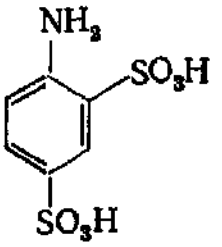
(322)



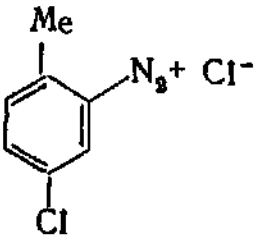
(323)



(324)

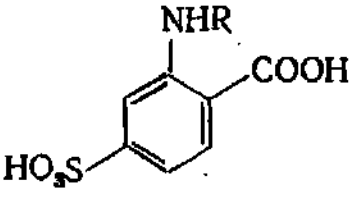


(325)

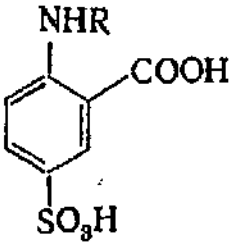


(326)

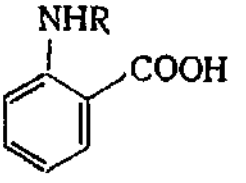
R = $(CH_2)_2OH$; CH_2COOH], и вторичные амины жирного ряда, в частности саркозин (N-метилглицин) (330) и метилтаурин (метиламиноэтансульфокислота) (331).



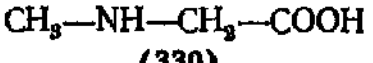
(327)



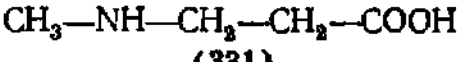
(328)



(329)



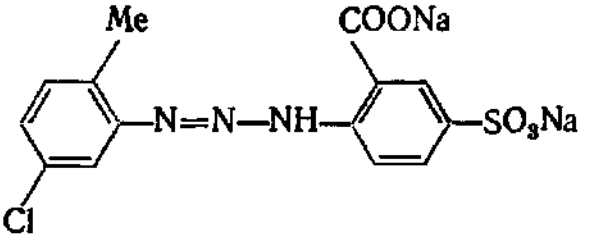
(330)



(331)

Диазамины получают взаимодействием солей диазония с амином-стабилизатором в слабощелочной или нейтральной среде (часто сначала в слабокислой с последующим подщелачиванием) при 5—10 °С в течение нескольких часов. Выделяют диазамины обычно путем высаливания. Осадок отфильтровывают и сушат в вакууме при 60—80 °С.

Для стабилизации диазосоединения из Азоамина красного С (2-амино-4-хлортолуола) в производстве Диазамина красного С (332) применяют 5-сульфоантраниловую кислоту.

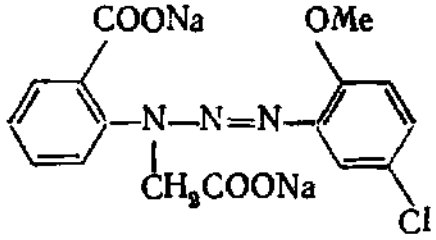


(332)

Азоамин диазотируют в среде хлороводородной кислоты при — 5—0 °С. Раствор диазосоединения медленно приливают к охлажденному до 2 °С раствору натриевой соли 5-сульфоантраниловой кислоты (избыток), к которому добавлен ацетат натрия в таком количестве, чтобы после приливания раствора диазосоединения среда была очень слабокислой (кислотность не должна обнаруживаться бумажкой конго). Образование диазамина

после сливания растворов продолжается несколько часов при 5—10 °С. Выпавший осадок мононатриевой соли диазамина отфильтровывают, вносят в раствор NaOH и нагревают до 85 °С. Образовавшийся раствор динатриевой соли диазамина фильтруют, высаливают ее NaCl при 70 °С, отфильтровывают и сушат в вакууме при 60 °С.

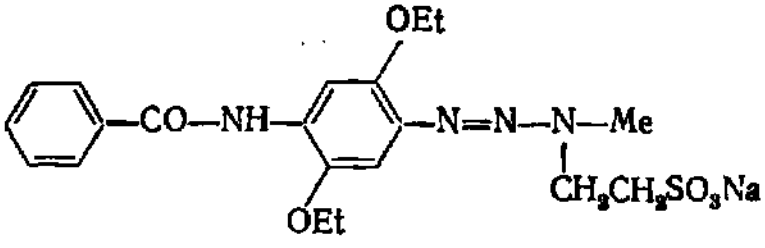
Антраниловую кислоту (**329**; R=H) и ее N-моноалкильные замещенные, например N-(2-карбоксифенил)глицин (фенилглицин-*о*-карбоновую кислоту) (**329**; R=CH_2COOH), применяют для получения *диазаминов, расщепляющихся с образованием активных к сочетанию солей диазония в нейтральной среде* (при нагревании). Таков, например, Диазамин красный К (**333**) (из Азоамина красного К — 2-амино-4-хлоранизола).



(**333**)

Способность образовывать активные к сочетанию диазониевые соли в нейтральной среде является очень ценным свойством диазоаминосоединений типа (**333**) при использовании их для узорчатой расцветки тканей способом печатания. Перевод таких диазаминов в активную форму осуществляется без обработки смесью паров муравьиной или уксусной кислот с водяным паром (*«кислая запарка»*), как в случае обычных диазаминов. Необходимость в такой обработке является большим недостатком обычных диазаминов, так как это требует применения коррозионностойкой аппаратуры, а кроме того делает невозможным использование их вместе с красителями других классов, в частности с кубовыми, которые восстанавливаются в лейкосоединения в щелочной среде.

Вторичные амины жирного ряда применяют для стабилизации диазосоединений с большим числом сильных ЭД-заместителей, например для получения Диазамина синего 2С (**334**) из Азоамина синего 2С (4-бензоиламино-2,5-диэтоксианилина).

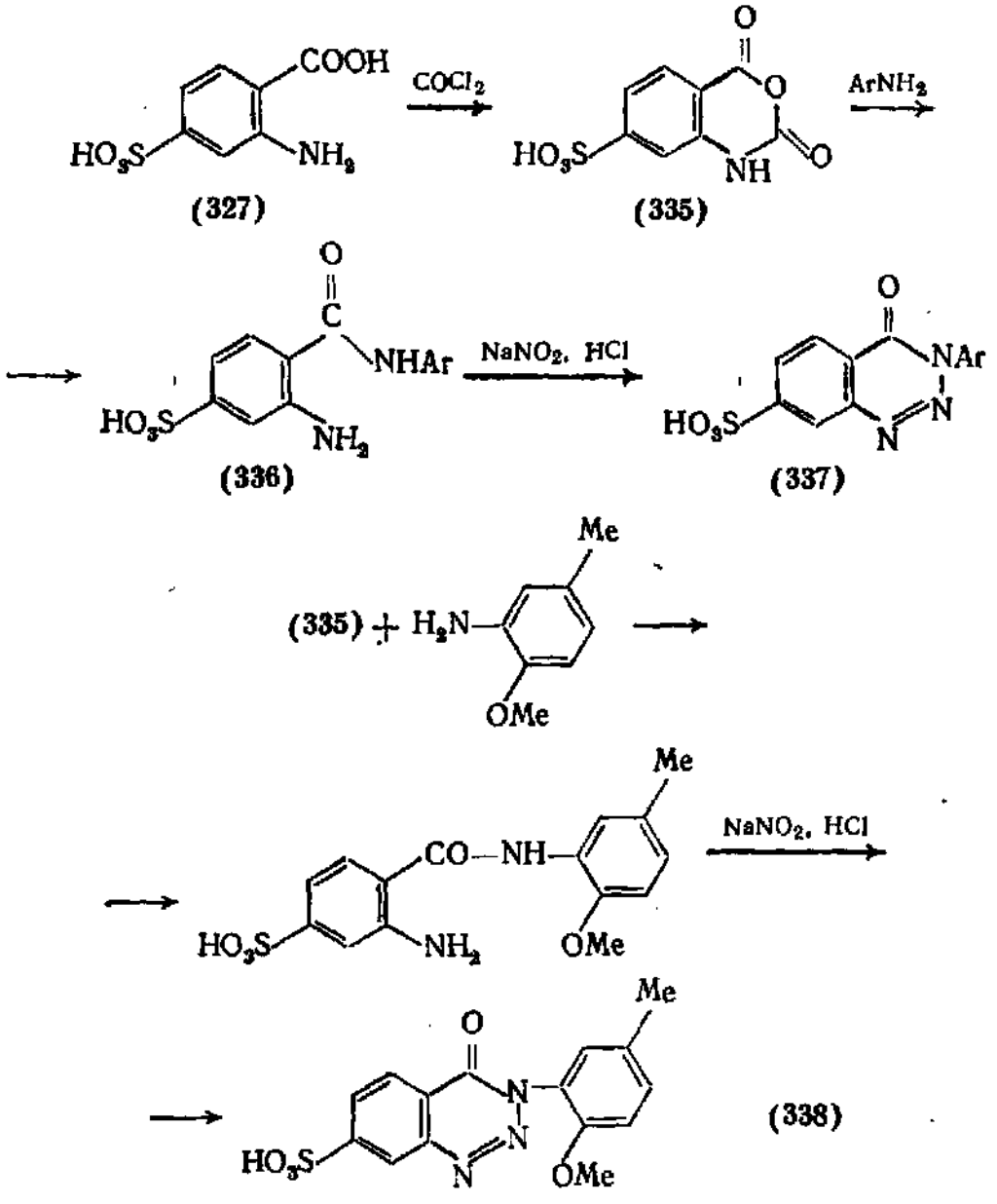


(**334**)

Азоамин диазотируют в среде хлороводородной кислоты при 10 °С, и профильтрованный раствор диазосоединения приливают к раствору взятого с небольшим избытком метилтаурина в минимальном количестве воды, к которому добавлено значительное количество соды (4 ч. на 1 ч. азоамина) и NaCl (6 ч на

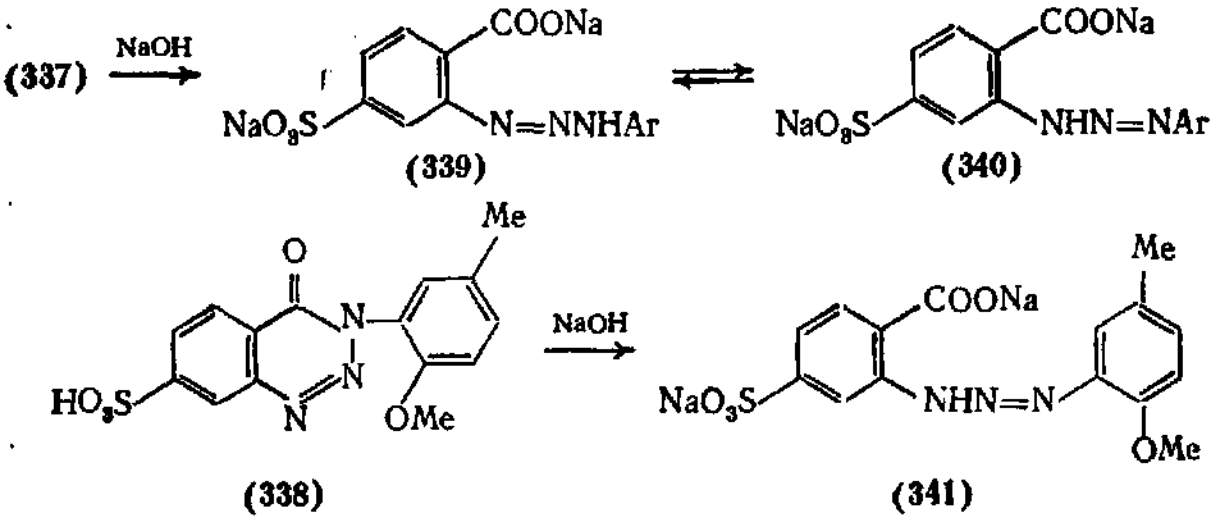
1 ч. азоамина). На следующий день образовавшийся диазамин отфильтровывают и сушат в вакууме при 80 °С.

Триазоны. Интересными стойкими пассивными производными диазосоединений являются разработанные химиками ПНР триазоны (337) — соединения ряда 3,4-дигидробензо[*e*]1,2,3-триазинона-4, которые получают фосгенированием 4-сульфоантраниловой кислоты (327), взаимодействием образовавшейся сульфоизатовой кислоты (335) с азоаминами $ArNH_2$ и последующим диазотированием полученных N-(2-амино-4-сульфобензоильных) производных (336).



При взаимодействии со щелочами триазоны (337) расщепляются с образованием диазоаминосоединений (339) — производных сульфоантраниловой кислоты, которые превращаются в активные к сочетанию соли диазония в нейтральной среде; как указывалось выше, таутомерное равновесие в случае диазоаминосоединений на основе производных антраниловой кислоты

практически нацело сдвинуто в сторону (340). В результате, например, при обработке щелочью триазон (338) образует только одно диазоаминосоединение (341) — производное крезидина.



Триазоны применяются обычно как компоненты полных красочных составов — пологенов (см. ниже).

Диазосульфонаты. При взаимодействии солей диазония с Na_2SO_3 в нейтральной или слабощелочной среде образуются натриевые соли диазосульфокислот — диазосульфонаты (уравнение 44).

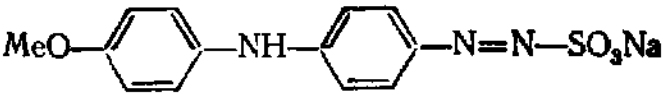
Диазосульфонаты обычно легко выпадают из растворов в кристаллическом состоянии. Они устойчивы в щелочной и нейтральной средах и неактивны к сочетанию. При нагревании (действии водяного пара) диазосульфонаты гидролизуются с образованием бисульфита и диазогидрата, легко переходящего при подкислении в активную к сочетанию диазониевую форму (уравнение 45). Еще легче переход в активную форму осуществляется при действии окислителей, например $K_2Cr_2O_7$; диазосульфонат превращается при этом в сульфат или бисульфат диазония (уравнение 46).

$$ArN_2^+\ Cl^- + Na_2SO_3 \longrightarrow Ar{-}N{=}N{-}SO_3Na + NaCl \qquad (44)$$

$$Ar{-}N{=}N{-}SO_3Na \xrightarrow[-NaHSO_3]{H_2O} Ar{-}N{=}N{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{H^+} ArN_2^+ \qquad (45)$$

$$Ar{-}N{=}N{-}SO_3Na \xrightarrow[-NaOH]{[O],\ H_2O} ArN_2^+\ SO_4H^- \qquad (46)$$

В форме диазосульфоната (342) было предложено получать пассивный стойкий диазопрепарат Азоамина синего О, который не удается удобно переводить в форму диазамина. Практического значения диазосульфонаты не получили.



(342)

10.9.3. ПОЛНЫЕ КРАСОЧНЫЕ СОСТАВЫ

Выпуск стойких форм диазосоединений значительно упростил применение азогенов на текстильных предприятиях. Следующим шагом в этом направлении явился *выпуск полных красочных составов*, которые содержат оба компонента, необходимые для образования нерастворимого азокрасителя на волокне, — диазосоединение в стойкой форме и азотол. Особенно удобно применение полных красочных составов в узорчатой расцветке тканей, т. е. в печатании цветных узоров на тканях. В этом случае отпадает необходимость в предварительной обработке ткани растворами азотола или диазосоединиения, как это делается при раздельном применении азогенов. Полный красочный состав вводят в состав печатной краски, которую наносят на поверхность ткани в виде узора с помощью печатных машин, а затем ткань подвергают кратковременной обработке для перевода диазосоединиения в активную к сочетанию форму (например, действию паров органической кислоты при ~100 °С в течение нескольких секунд). При этом в местах узора происходит сочетание и образующийся нерастворимый краситель прочно закрепляется на волокне.

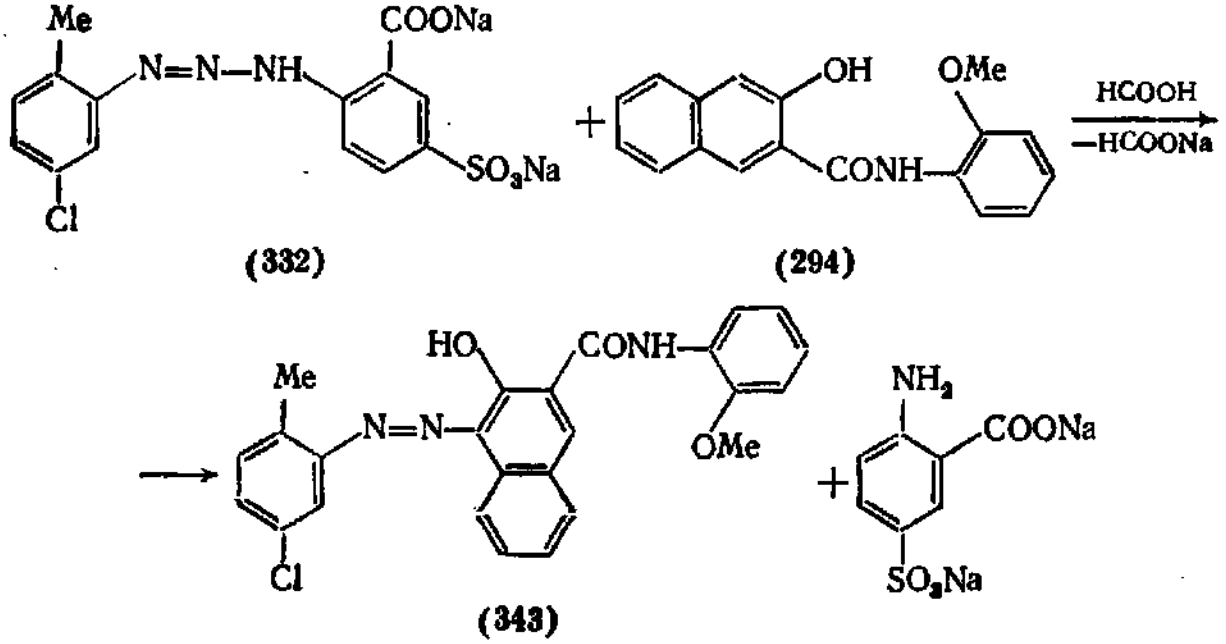
Для приготовления полных красочных составов пригодны лишь неактивные стойкие диазопрепараты, так как активные будут сочетаться с азотолами уже в момент смешения.

Диазотолы. Смеси азотолов с диазотатами («нитрозаминами») выпускали под названием диазотолы. Однако диазотолы, как и нитрозамины, чувствительны к действию CO_2. В настоящее время диазотолы не применяют.

Диазаминолы. Смеси азотолов с диазаминами выпускают под названием *диазаминолы* с добавлением слов и буквенных обозначений, указывающих цвет и оттенок красителя, образующегося из данной комбинации азогенов после проявления кислотой. Например, Диазаминол красный 2Ж является смесью Диазамина красного С (**332**) с Азотолом ОА (**294**; R=C_6H_4OMe-*n*). Для приготовления Диазаминола красного 2Ж высушенный диазамин размалывают и смешивают с сухим порошком Азотола ОА, взятого в эквивалентном количестве.

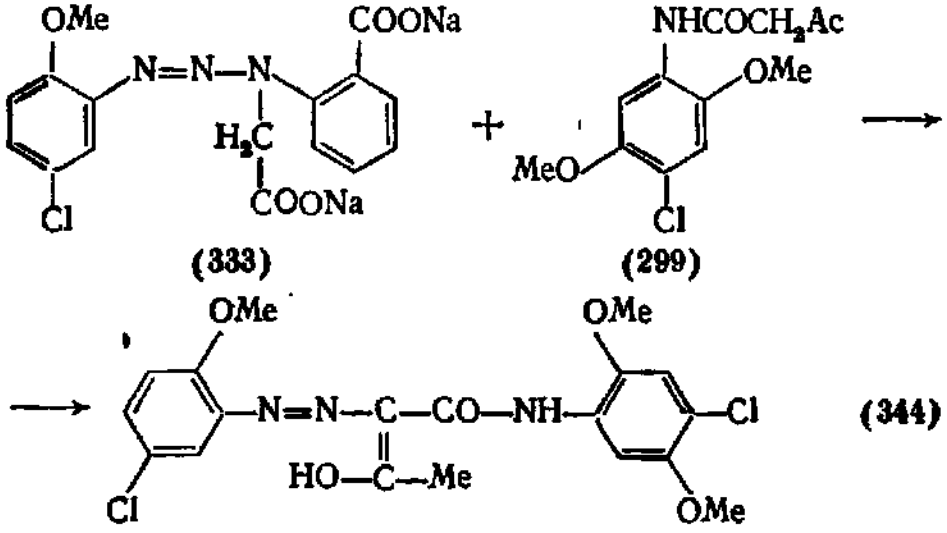
При обработке ткани с узором, напечатанным Диазаминолом красным 2Ж, парами воды и органической кислоты (уксусной или муравьиной) диазоаминосоединение расщепляется с образованием соли диазония, которая вступает в сочетание с азотолом; в результате в местах узора образуется нерастворимый красный азокраситель (**343**) («проявление окраски»). Регенерировавшийся растворимый амин-стабилизатор далее удаляется с ткани при промывке.

Особый интерес представляют диазаминолы, в состав которых входят диазамины на основе производных антраниловой кислоты, расщепляющиеся практически в нейтральной среде. Полные красочные составы с их участием получили название



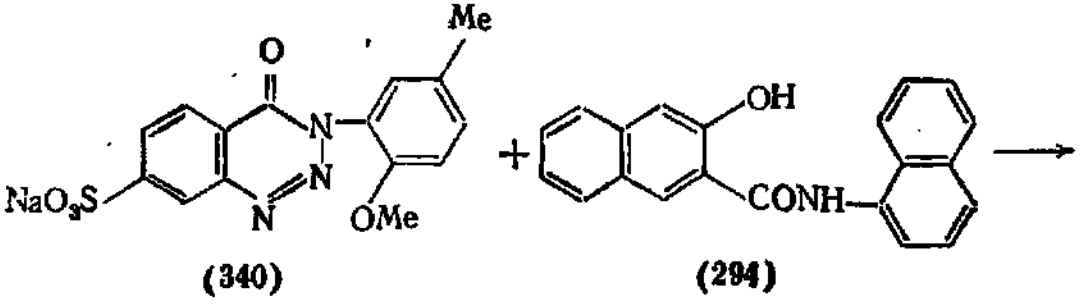
(332) (294) (343)

диазаминолов Н (Н — от слова нейтральный), или *нейтрогенов.* Таков, например, Диазаминол желтый светопрочный НЗ — смесь Диазамина красного К (333) с Азотолом 2Ж (299). После проявления на ткани действием водяного пара в местах узора образуется нерастворимый желтый азокраситель (344).

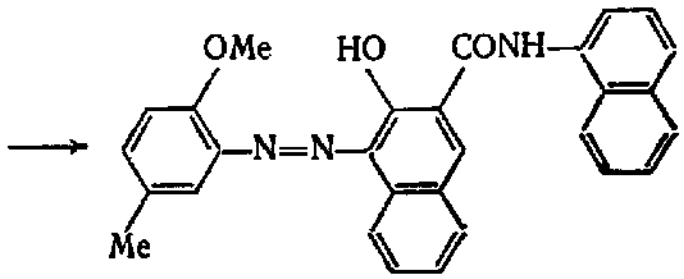


(333) (299) (344)

Пологены. Под названием пологены выпускают смеси азотолов с триазонами (разработаны в ПНР). Пологены по свойствам аналогичны диазаминолам Н, т. е. проявляются в нейтральной среде. При проявлении на ткани узора, напечатанного смесью триазона (340; натриевая соль) с Азотолом АНФ (294; Ar=нафтил-1), образуется нерастворимый азокраситель (345) цвета бордо.

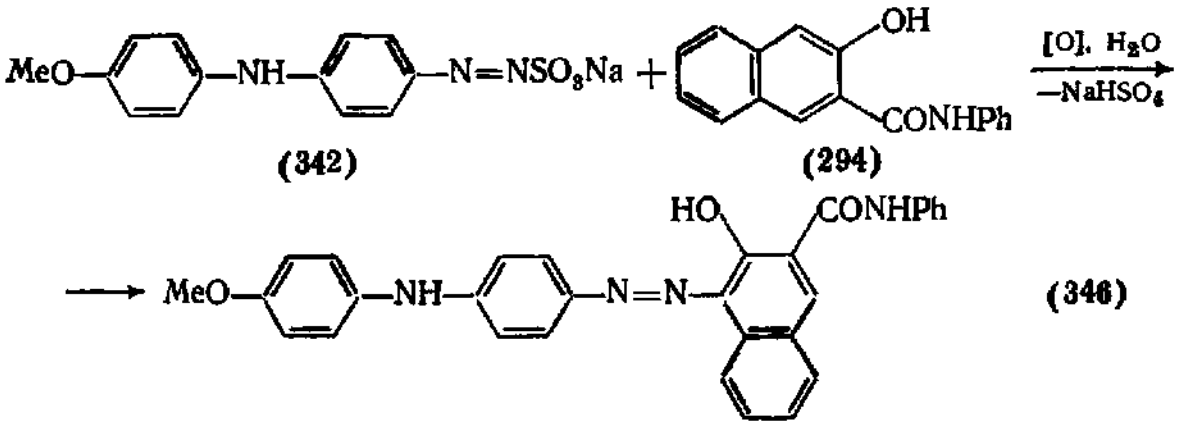


(340) (294)



(345)

Рапидозоли. Смеси азотолов с диазосульфонатами получили название *рапидозоли.* Ассортимент их ограничен, и применяются они значительно меньше других полных красочных составов. Типичным представителем является Рапидозоль синий ИБ — смесь диазосульфоната из Азоамина синего О (342) с Азотолом А (294; Ar=Ph). При проявлении этого рапидозоля на ткани с помощью окислителя образуется синий краситель (346).



(342) (294)

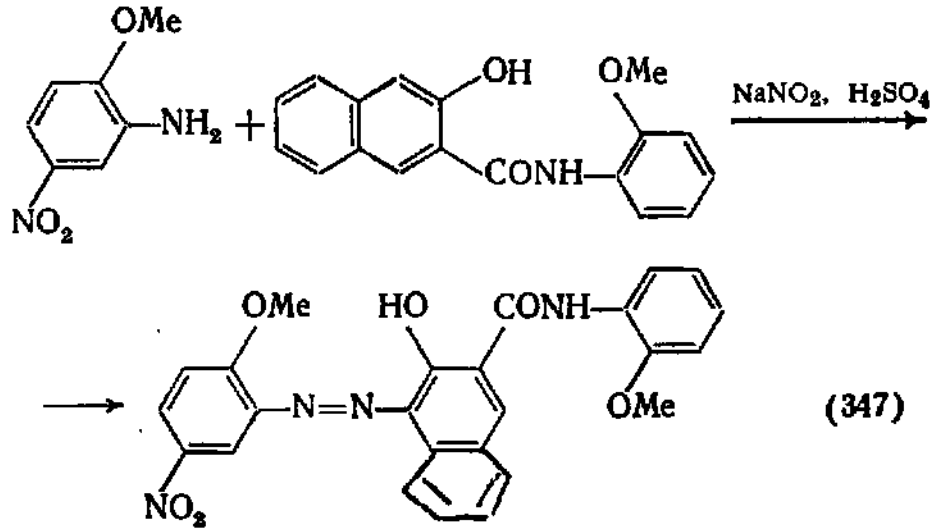
(346)

Азоацеты. Обычные полные красочные составы непригодны для крашения ацетатных и полиэфирных волокон, так как ни один из видов стойких диазопрепаратов не способен диффундировать в глубь этих волокон. В то же время амины, применяемые в качестве диазосоставляющих, обладают такой способностью. Это используется в специальных полных красочных составах для крашения ацетатных и полиэфирных волокон, которые выпускаются под названием *азоацеты.*

Азоацеты представляют собой смеси тонкодиспергированных азоаминов с азотолами. Например, Азоацет алый — смесь Азоамина алого К с Азотолом ОА, Азоацет красный С — Азоамина розового О с Азотолом ОА, Азоацет синий — Азоамина синего 2С с Азотолом А и т. д. На ацетатное волокно они наносятся из слабощелочной ванны при 75 °С, затем волокно обрабатывают подкисленным раствором $NaNO_2$, причем происходит диазотирование азоамина, после чего вновь создают слабощелочную среду, в которой происходит сочетание диазосоединения с азотолом (проявление окраски).

На полиэфирное волокно (например, лавсан) азоацеты наносят либо под давлением при 120—130 °С, либо при 90—95 °С в присутствии так называемых переносчиков (*о*- и *п*-гидроксибифенилы, салициловая кислота и др.), вызывающих набухание волокна и облегчающих диффузию азоацета. После этого обра-

батывают волокно подкисленным раствором $NaNO_2$ при 80—85 °С; в этих условиях образовавшееся диазосоединение сразу сочетается с азотолом и проявляется окраска. Так, при проявлении Азоацета алого на лавсане (85 °С) образуется краситель алого цвета (347).



(347)

10.10. РАСТВОРИМЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НЕРАСТВОРИМЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

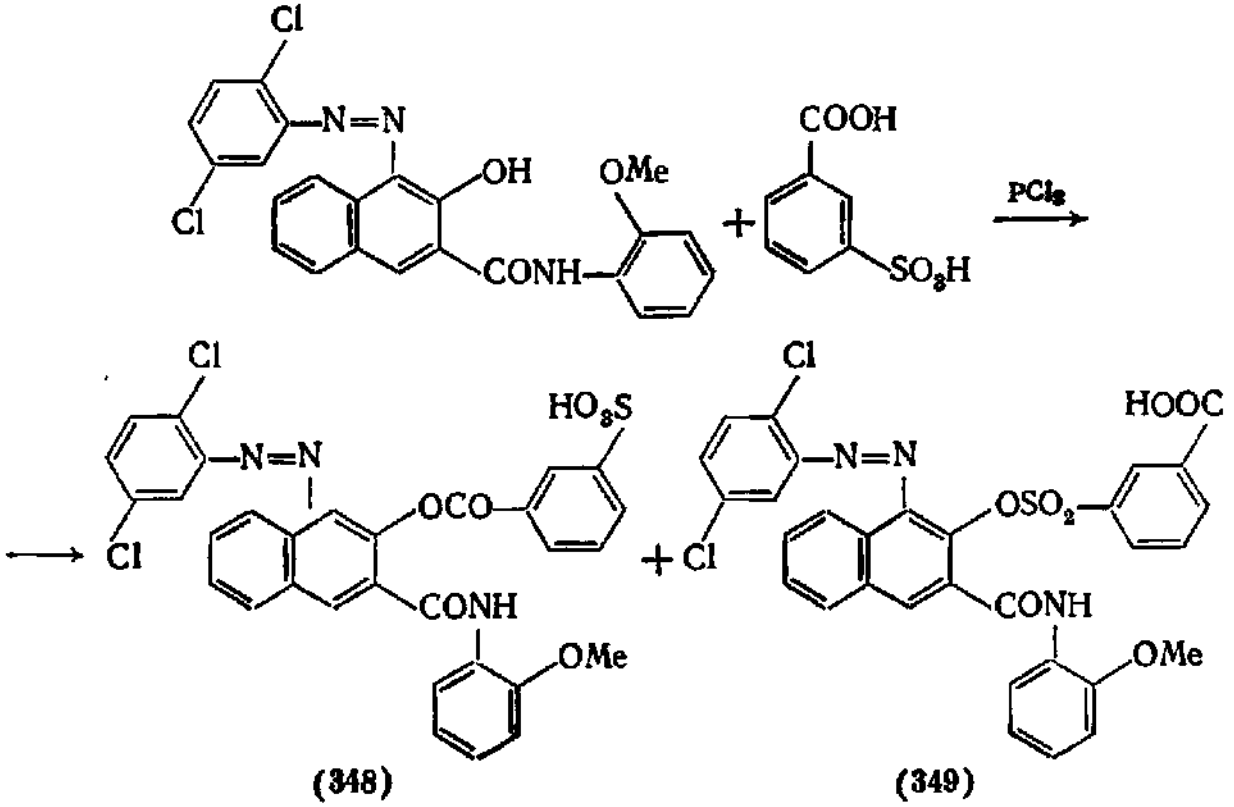
Применение азогенов в любой форме имеет существенные недостатки. Во-первых, трудно избежать преимущественного образования красителя в поверхностных слоях волокна, вследствие чего окраски получаются недостаточно устойчивыми к трению (этот недостаток частично устраняется кипячением в растворе мыла), а во-вторых, трудно регулировать интенсивность окраски в процессе крашения (так называемое крашение «под образец»). Поэтому не прекращаются поиски растворимых (на время крашения) производных нерастворимых азокрасителей.

10.10.1. НЕОКОТОНЫ

Неокотоны представляют собой растворимые натриевые соли сложных эфиров нерастворимых азокрасителей — производных азотолов. Для получения их в качестве этерифицирующих агентов применяют ароматические, алифатические и гетероциклические сульфокарбоновые кислоты, а также ароматические ди- и трисульфокислоты и аналогичные соединения, у которых после образования сложного эфира остается по крайней мере одна свободная солеобразующая группа. Ацилирование гидроксигруппы нерастворимого азокрасителя осуществляют нагреванием с хлорангидридами этих кислот в присутствии третичных оснований (обычно пиридина) или взаимодействием красителя с многоосновной кислотой в пиридиновом растворе в присутствии хлоридов фосфора.

Так, для получения Неокотона алого Г нерастворимый азокраситель из Азоамина алого 2Ж и Азотола ОА нагревают в

пиридиновом растворе с *м*-сульфобензойной кислотой в присутствии PCl_3. При этом образуется смесь сложных эфиров (348) и (349), содержащих свободную сульфо- или карбоксигруппу.



(348) (349)

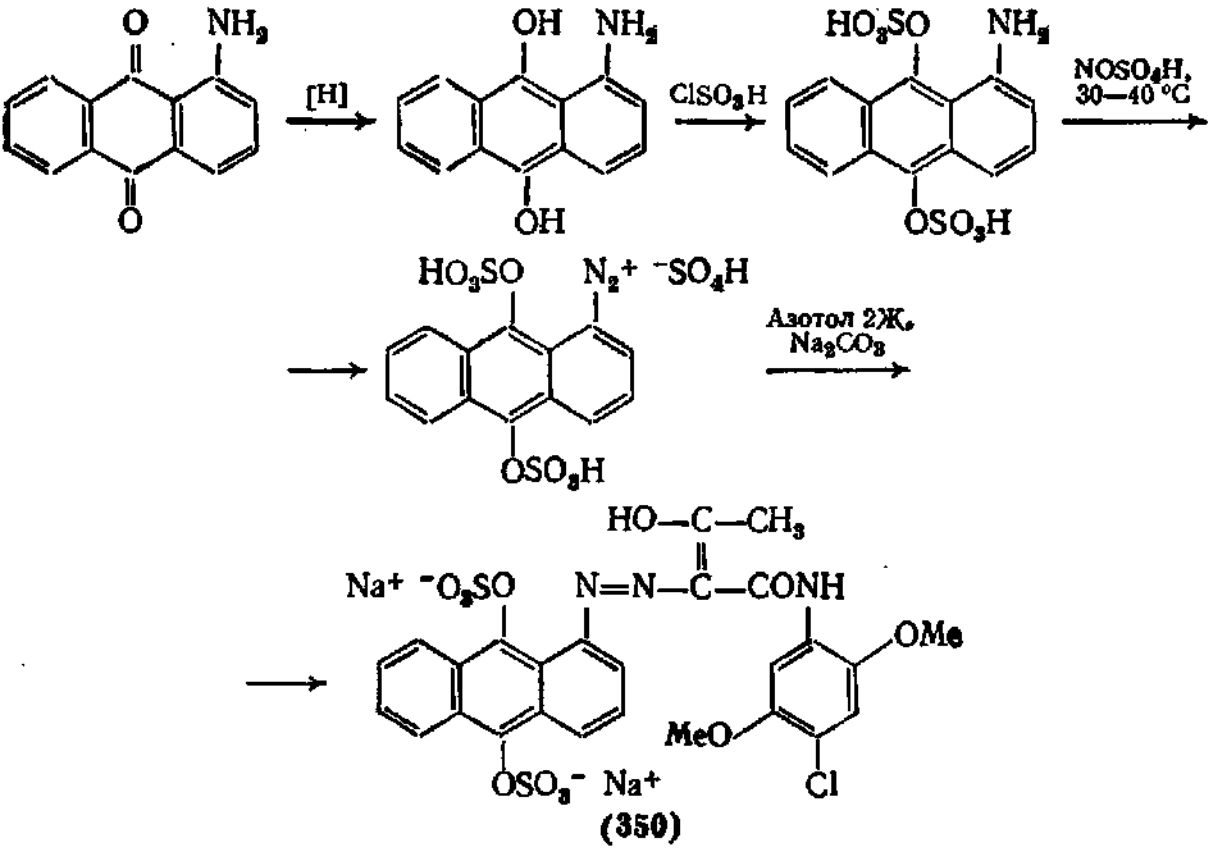
Натриевые соли этих эфиров растворимы и обладают свойствами прямых красителей. После крашения ткань обрабатывают раствором щелочи; сложный эфир омыляется и на волокне прочно закрепляется нерастворимый краситель.

Неокотоны могут применяться для узорчатой расцветки тканей вместо диазаминолов и других полных красочных составов.

10.10.2. АЗОЗОЛИ

Азозоли (или *антразоли*) представляют собой частный случай кубозолей; это растворимые натриевые соли кислых сернокислых эфиров лейкосоединений азокрасителей, содержащих остаток антрахинона. Применение аминоантрахинонов в качестве азосоставляющих позволяет получать исключительно светостойкие окраски, однако условия диазотирования этих аминов (нитрозилсерная кислота в моногидрате серной кислоты) практически исключают их использование в качестве азогенов. Восстановление антрахинонового ядра в антрагидрохиноновое и ацилирование образовавшихся гидроксигрупп действием хлорсульфоновой кислоты приводит к диазосоставляющим, диазотирование и сочетание которых с азотолами позволяет получить растворимые производные нерастворимых азокрасителей, например Азозоль золотисто-оранжевый ИГГ (350).

Применение азозолей не отличается от применения кубозолей.



(350)

10.11. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ И АЗОГЕНОВ

Производство азокрасителей и азогенов связано с использованием и получением ряда токсичных, горючих и взрывоопасных веществ.

К числу токсичных веществ относятся прежде всего ароматические амины — анилин, толуидины и другие, а также нитрит натрия и оксиды азота, образующиеся в процессе диазотирования. Некоторые аминосоединения, применяемые для синтеза азокрасителей, являются канцерогенными веществами: бензидин, толидин, дихлор- и дигидроксибензидин, аминоазобензол и др. Работа с этими веществами требует исключения возможности попадания их на тело и одежду, а также накопления в атмосфере помещений. Транспортировка с помощью трубопроводов или, в крайнем случае, контейнеров, механизация загрузки и выгрузки, мощная вытяжная вентиляция, подключенная к аппаратам для диазотирования, и приточно-вытяжная вентиляция помещений в сочетании с тщательным соблюдением чистоты на рабочих местах должны свести к минимуму вредное действие токсичных веществ.

Диазосоединения в сухом состоянии чрезвычайно взрывчаты, причем причиной взрыва могут быть нагревание, удар, сотрясение воздуха, электрическая искра и т. д. Поэтому должно быть полностью исключено попадание растворов, суспензий, паст диазосоединений в такие места, где они могут подвергаться вы-

сушиванию (стенки и крышки аппаратов, полы и стены помещений, вентиляционные системы и т. п.).

Стойкие формы диазосоединений — диазоли, нитрозамины, диазоаминосоединения менее взрывчаты, но при повышенной температуре могут взорваться. Поэтому работы с ними и хранение их должны проводиться в условиях, исключающих значительное перегревание этих препаратов.

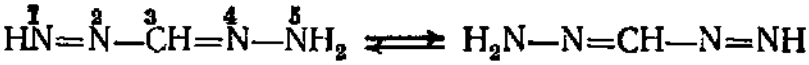
Азокрасители, не содержащие сульфогрупп, горючи, а смеси их пыли с воздухом взрывчаты. Особенно опасны в этом отношении нерастворимые красители, содержащие нитрогруппы. При работе с ними, в частности при сушке, следует исключить возможность перегрева, искрения, пылеобразования.

Особую опасность представляет процесс фосгенирования, используемый при синтезе некоторых прямых азокрасителей, так как фосген чрезвычайно ядовит. Отличаясь большой относительной плотностью (в 3,5 раза тяжелее воздуха), фосген способен накапливаться в низких местах помещений и в приямках, причем вследствие относительной устойчивости может сохраняться в течение длительного времени. Особое внимание должно быть обращено на улавливание фосгена в отходящих газах.

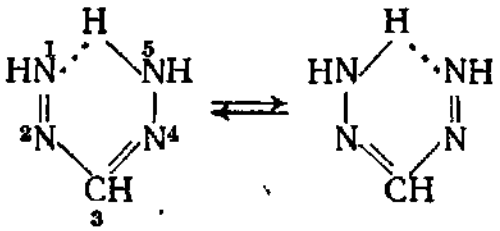
Глава 11

ФОРМАЗАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Хромофорная система формазановых красителей характеризуется наличием сопряженной системы, состоящей из азо- и гидразонной групп и соединяющего их центрального атома углерода.



(1)

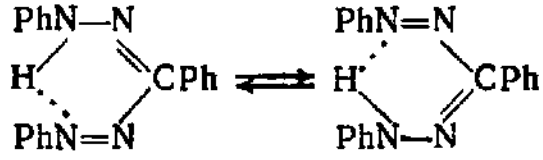


(2)

Формазановая группировка может существовать в двух таутомерных формах, причем наряду с линейной структурой (1) возможна циклическая (хелатная) структура (2) с внутримолекулярной водородной связью.

В формазановых красителях в положениях 1,5 или (чаще) в положениях 1, 3, 5 находятся ароматические остатки, π-электронные системы которых включаются в общую π-электронную систему молекулы. Ди- и триарилформазаны обычно существу-

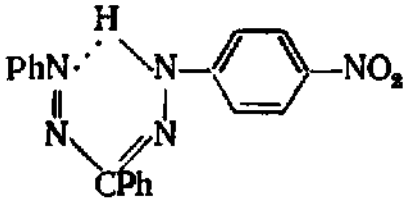
ют в циклической (хелатной) форме. Если ароматические остатки, особенно в положениях 1,5, одинаковы, т. е. формазан является симметричным, как, например, 1,3,5-трифенилформазан (3), это не нарушает равномерности распределения электронной плотности в формазановом фрагменте, и обе таутомерные формы равноценны (равновероятны).



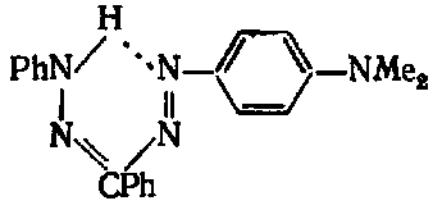
(3)

Таутомерное превращение формазанов происходит чрезвычайно легко, поскольку наличие внутримолекулярной водородной связи облегчает перенос протона в хелатном цикле, поэтому разделить таутомеры не удается. Хелатные циклы симметричных формазанов отличаются большой выравненностью связей.

Если ароматические остатки, подключенные к формазановой системе в положениях 1,5, не одинаковы по своей природе (например, фенил Ph и нафтил $C_{10}H_7$) или по характеру заместителей (например, $C_6H_4NO_2$ и $C_6H_4NH_2$), т. е. формазан является несимметричным, равномерность распределения электронной плотности нарушается и таутомерное равновесие смещается в сторону одной из форм. В молекулах несимметричных формазанов протон локализован преимущественно (или исключительно) при атоме азота, который связан с остатком, имеющим более электроноакцепторный характер по своей природе (например, с бензотиазольным, а не с фенильным) или по характеру заместителей (ЭА, а не ЭД). Например, в молекуле 1,3-дифенил-5-(*п*-нитрофенил)формазана (4) протон локализован у атома 5, а в молекуле 1,3-дифенил-5-(*п*-диметиламинофенил)формазана (5) — у атома 1.



(4)

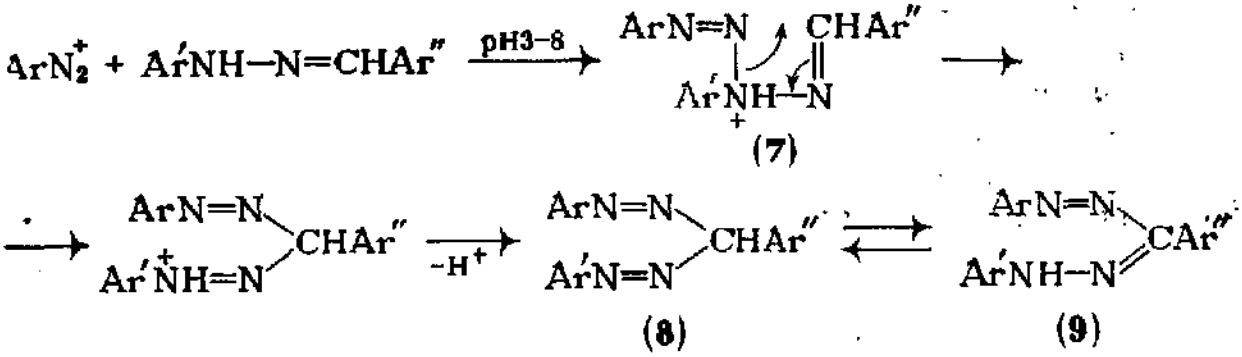


(5)

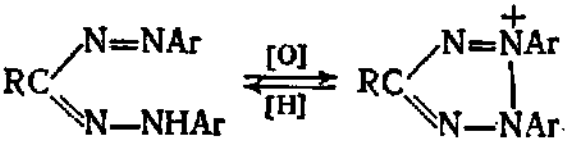
Формазаны образуются при сочетании диазосоединений с арилгидразонами альдегидов в щелочной среде. При pH<3 продуктами сочетания являются нормальные азосоединения (6), содержащие в одном из ароматических ядер гидразонную группировку, а при pH 3—8 образуются тетразены (7), перегруппировывающиеся в формазаны (9), возможно, через стадию бис-(арилазо)арилметанов (8).



(6)

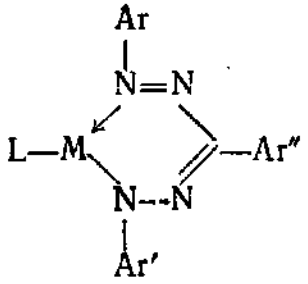


При окислении формазанов образуются бесцветные тетразолиевые соли (**10**), легко восстанавливающиеся в исходные формазаны. Благодаря легкости протекания окислительно-восстановительного процесса тетразолиевые соли и формазаны широко применяются в гистохимии в качестве индикаторов при изучении внутриклеточных процессов в организмах животных.

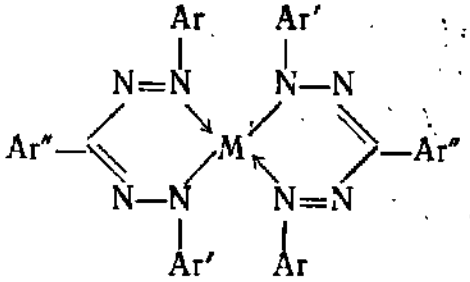


(**10**)

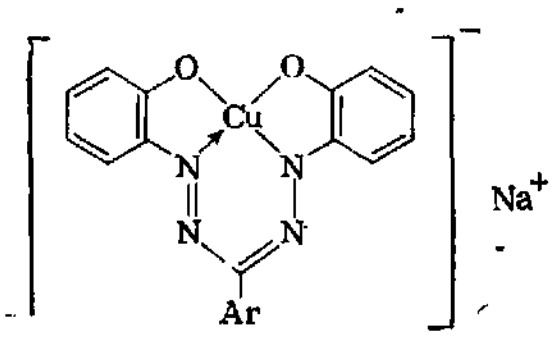
Межатомные расстояния в хелатном цикле формазанов таковы, что формазаны способны к образованию внутрикомплексных соединений с металлами [состава 1:1 (**11**) и 1:2 (**12**); M — ион Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{3+} и т. п.]. В комплексах состава 1:1 роль лигандов L могут играть комплексообразующие заместители в *орто*-положениях остатков Ar и Ar′; например, (**13**) — анионный медный комплекс *o,o′*-дигидрокситриарилформазана, (**14**) — нейтральный медный комплекс *o*-карбокситриарилформазана.



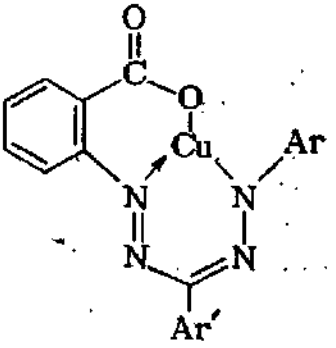
(**11**)



(**12**)



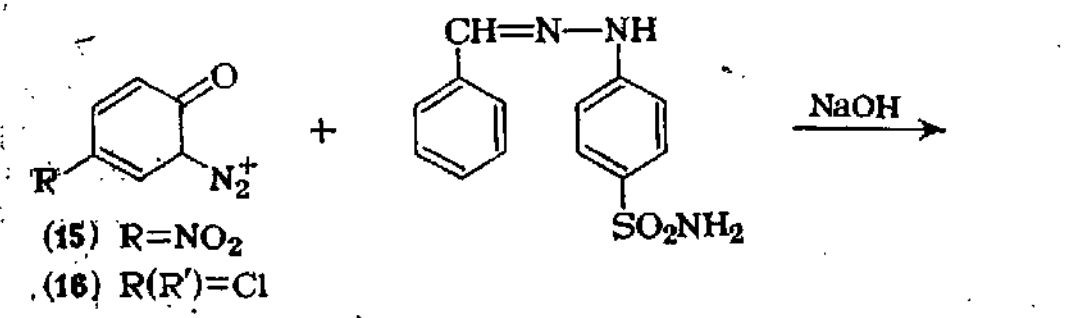
(**13**)

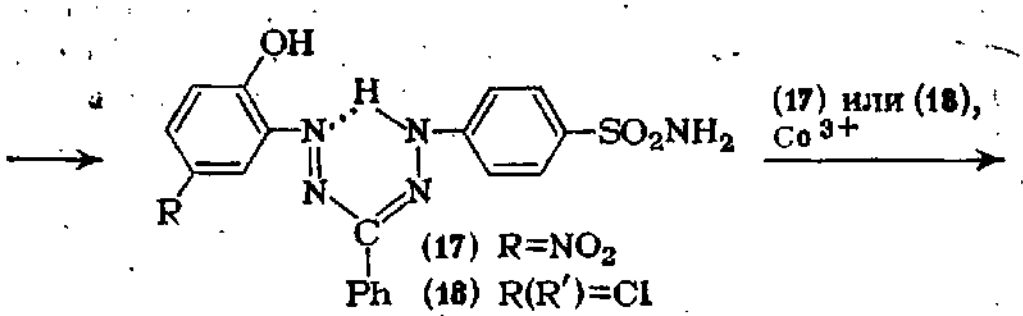


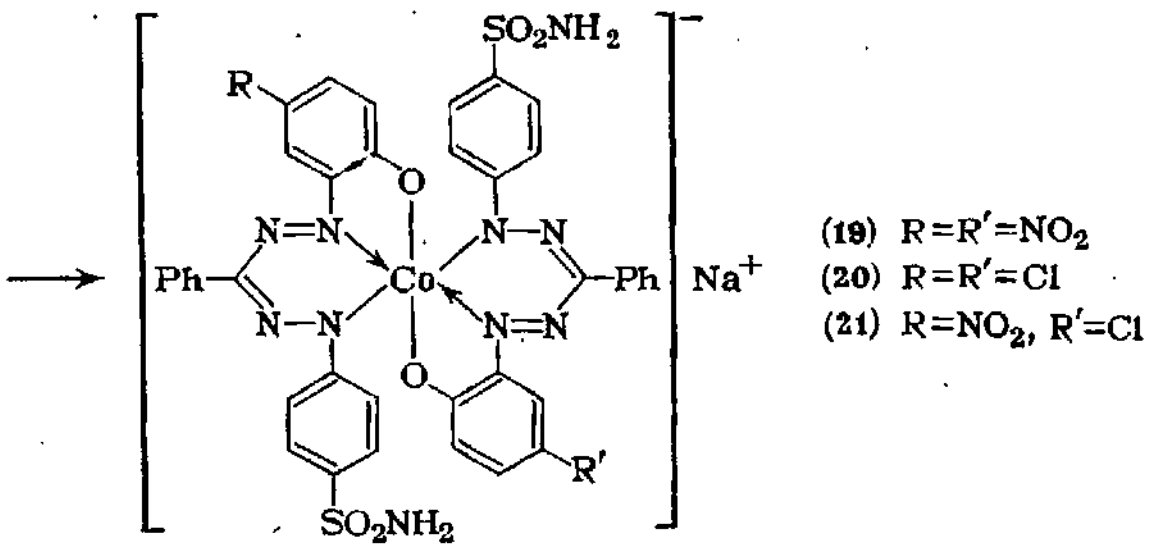
(**14**)

Комплексообразование формазанов с металлами сопровождается углублением цвета. Триарилформазаны имеют длинноволновый $\lambda_{макс}$ в области 450—580 нм (цвета от желтого до фиолетового), комплексы же их с медью, никелем, кобальтом — в области более 600 нм (цвета синие, голубые, зеленые).

Медные, никелевые, кобальтовые и некоторые другие комплексы формазанов устойчивы в щелочных и кислых средах, имеют яркие окраски и могут применяться для крашения текстильных и других материалов. Нейтральные комплексы пригодны в качестве дисперсных красителей для полиэфирных и других гидрофобных волокон, анионные комплексы — в качестве кислотных красителей, окрашивающих шерсть, шелк и полиамидные волокна из нейтральной ваины, комплексы формазанов, имеющих сульфогруппы, — в качестве обычных кислотных красителей, окрашивающих из кислых ванн. В молекулы формазанов могут быть введены заместители с активными группами и атомами или заместители с катионными группами; соответствующие производные могут использоваться в качестве активных или катионных красителей.







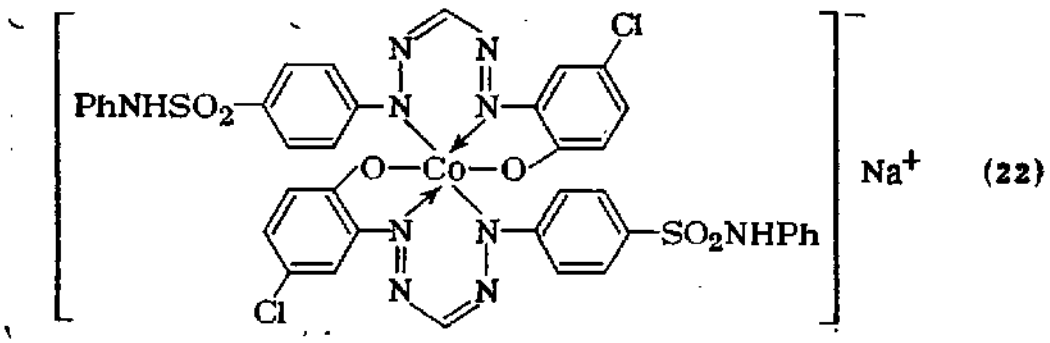
Комплексообразование формазанов с металлами можно осуществлять на волокне в момент крашения, т. е. применять их в качестве протравных или кислотно-протравных красителей.

Наибольшее практическое значение имеют готовые комплексы формазанов с металлами. Так, сочетанием диазосоединения (15), полученного из 2-амино-4-нитрофенола (в сильнощелочной среде, поскольку диазосоединение образуется в форме хинондиазида) с 4-сульфамоилфенилгидразоном бензальдегида и взаимодействием образовавшегося формазана (17) с солями Co^{3+} получают анионный комплекс состава 1:2 (19) — краситель оливкового цвета.

Аналогично из диазосоединения (16), образующегося из 2-амино-4-хлорфенола, и того же гидразона получают анионный краситель (20), который в зависимости от количества взятого красителя (по отношению к количеству окрашиваемого волокна) образует серые или черные окраски.

Черные и серые окраски образует и смешанный анионный комплекс (21), в молекуле которого атом металла связан с остатками двух различных формазанов — (17) и (18).

Для получения красителей более высокого цвета необходимо ослабить π-электронную систему молекулы. Этого можно добиться, в частности, уменьшением числа ароматических остатков, связанных с формазановым фрагментом. Например, используя при синтезе гидразона вместо бензальдегида формальдегид (или, лучше, малоновую кислоту с последующим декарбоксилированием), получают 1,5-диарилформазан, чем исключают из сопряженной системы шесть π-электронов бензольного кольца. Соответствующий анионный краситель (22), полученный на основе 2-амино-4-хлорфенола и 4-(N-фенилсульфамоил)фенилгидразона формальдегида, окрашивает шерсть, шелк и полиамидные волокна в темно-синий цвет.



(22)

В изучении и промышленном освоении производства формазановых красителей большую роль сыграли ученые Польской Народной Республики, где эти красители выпускаются под названием *польфаланы.*

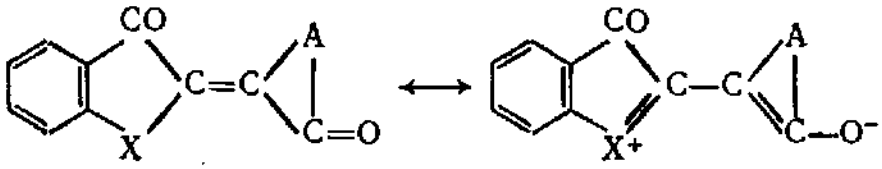
11.1. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ФОРМАЗАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Способы производства формазанов аналогичны способам производства азокрасителей (см. разд. 10.11) и гидразонов (см. разд. 9.3) и требуют соблюдения тех же правил безопасной работы.

Глава 12

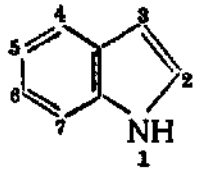
ИНДИГОИДНЫЕ КРАСИТЕЛИ

Хромофорная система индигоидных красителей (1) характеризуется наличием внутриионизированной сопряженной системы с электронодонорным и электроноакцепторным заместителями по концам, часть звеньев которой входит в состав гетероциклических остатков. [Здесь X — гетероатом (N, S, O, Se и др.), A — группа атомов, образующих вместе с атомами углерода пяти- или шестичленный ароматический или гетероциклический остаток.]

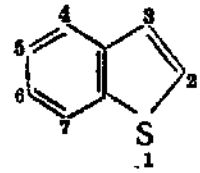


(1)

Остатки, включающие гетероатом X и группу A, в большинстве случаев являются производными индола (X=NH) (2) или бензотиофена (тионафтена) (X=S) (3). Остаток, включающий группу атомов A, может быть также производным и других циклических соединений, например аценафтена, нафталина и т. п.



(2)



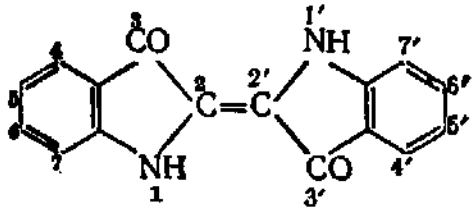
(3)

Условные названия индигоидных красителей принято составлять путем перечисления гетероциклических и ароматических соединений, остатки которых имеются в молекулах красителей, с добавлением слова «индиго». При этом указываются исходные соединения, а не их производные, остатки которых фактически входят в молекулы красителей (индол, а не индоксил; бензотиофен, а не гидроксибензотиофен; аценафтен, а не аценафтенхинон и т. д.); цифрами обозначаются положения, в которых остатки исходных соединений связаны друг с другом. По этим правилам Индиго (4) должен быть назван 2,2′-бис(индол)индиго, Тиоиндиго красный С (6) — 2,2′-бис(бензотио-

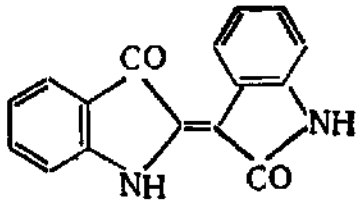
фен)индиго. Тиоиндиго алый Ж (10) — 2-бензотиофен-2-аценафтениндиго и т. д.

В зависимости от природы циклических систем, из которых построены молекулы индигоидных красителей, они делятся на следующие группы.

1. Бис(индол)индигоиды, например 2,2′-бис(индол)индиго (4) и 2,3′-бис(индол)индиго (5).

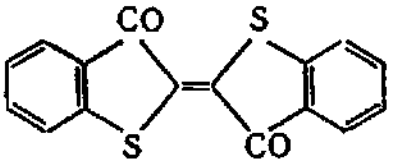


(4)



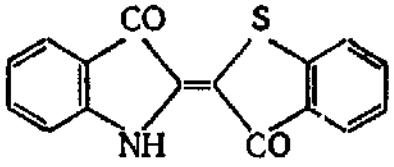
(5)

2. Бис(бензотиофен)индигоиды, например 2,2′-бис(бензотиофен)индиго (6).

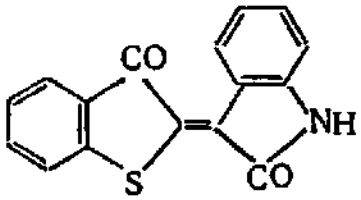


(6)

3. Индолбензотиофениндигоиды, например 2-индол-2′-бензотиофениндиго (7) и 2-бензотиофен-3′-индолиндиго (8).

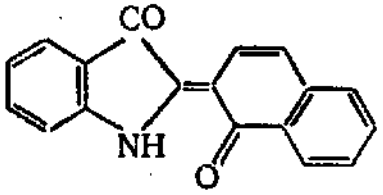


(7)

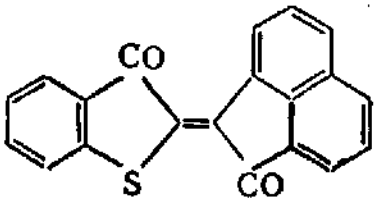


(8)

4. Индоларен- и бензотиофенареннидигоиды, например 2-индол-2′-нафталининдиго (9) и 2-бензотиофен-2′-аценафтениндиго (10).

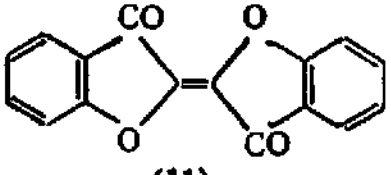


(9)

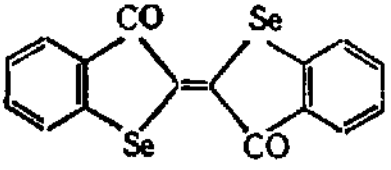


(10)

5. Прочие индигоидные красители, например 2,2′-бис(кумарон)индиго (11) и 2,2′-бис(бензоселенафен)индиго (12).

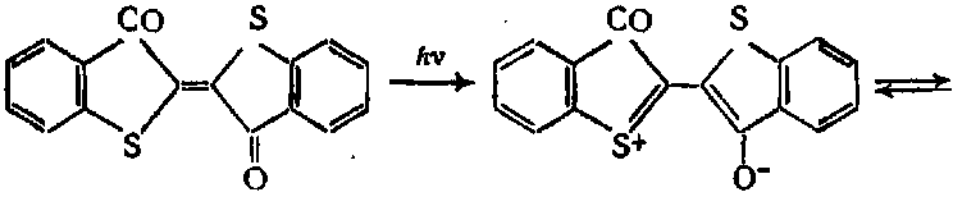


(11)

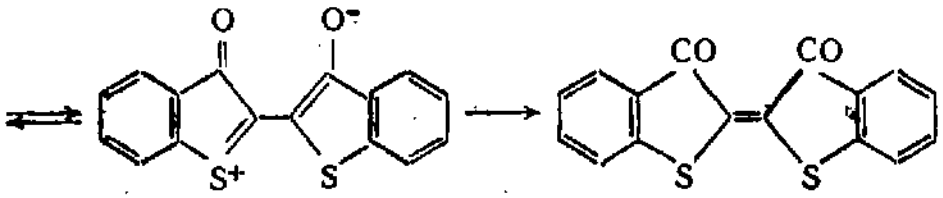


(12)

Индигоидные красители могут существовать в двух стереоизомерных формах — *цис* и *транс*, различающихся положением $\lambda_{макс}$. Так, в случае Тиоиндиго красного С *цис*-форма (13) имеет $\lambda_{макс}$ 485 нм, а *транс*-форма (6) — $\lambda_{макс}$ 546 нм. Более устойчивой («обычной») является *транс*-форма. Для красителей типа Тиоиндиго красный С (6) показана возможность перехода в *цис*-форму (13) в результате поглощения энергии (например, при облучении светом), переводящего молекулу в возбужденное состояние, в котором возможно свободное вращение одной половины молекулы по отношению к другой вокруг простой С—С-связи. Обратный переход в *транс*-форму происходит при более или менее продолжительном выдерживании в темноте.

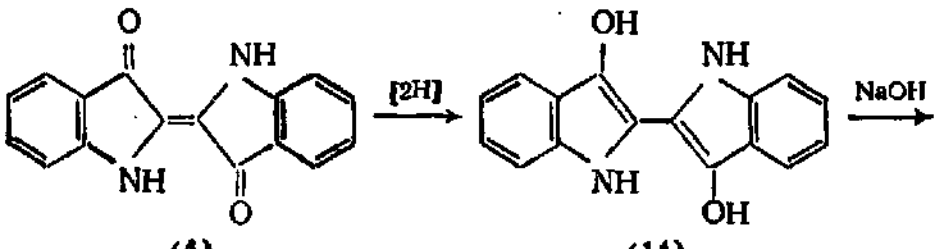


(6)

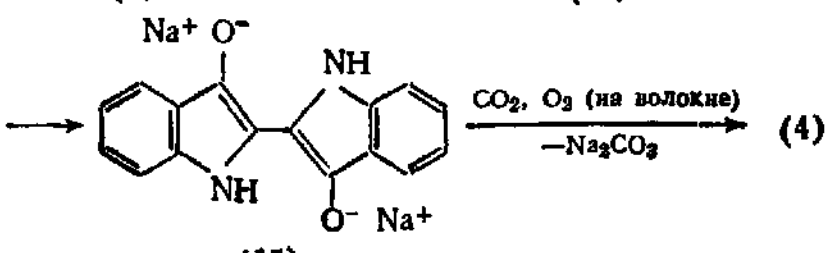


(13)

При отсутствии в молекулах индигоидных красителей солеобразующих групп они нерастворимы в воде и обладают свойствами кубовых красителей, т. е. при восстановлении переходят в лейкосоединения, например (14), натриевые соли (15) которых растворимы (образуют «куб») и обладают сродством к волокну. После крашения под действием диоксида углерода и кислорода воздуха соли лейкосоединений превращаются в нерастворимые красители, прочно закрепляющиеся на волокне.



(4) (14)



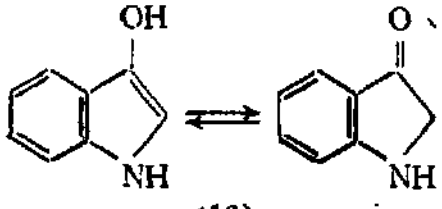
(15)

Поскольку индигоидные красители нерастворимы в воде, а молекулы большинства из них невелики по размерам, то при введении в них заместителей, например COOMe, облегчающих проникновение в глубь гидрофобных волокон с образованием твердых растворов, они могут использоваться в качестве дисперсных красителей.

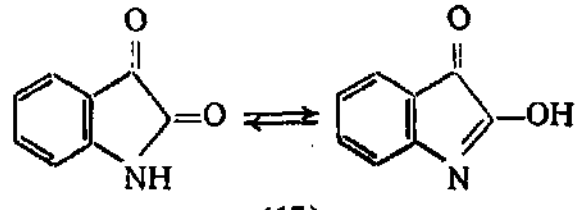
12.1. БИС(ИНДОЛ)ИНДИГОИДЫ

Молекулы бис(индол)индигоидов содержат гетероциклические пиррольные остатки, конденсированные с бензольными (остатки бензопиррола, или индола), нафталиновыми и др.

Продукты окисления индола [индоксил (**16**) и изатин (**17**)] могут существовать в кетонной и енольной таутомерных формах.



(**16**)



(**17**)

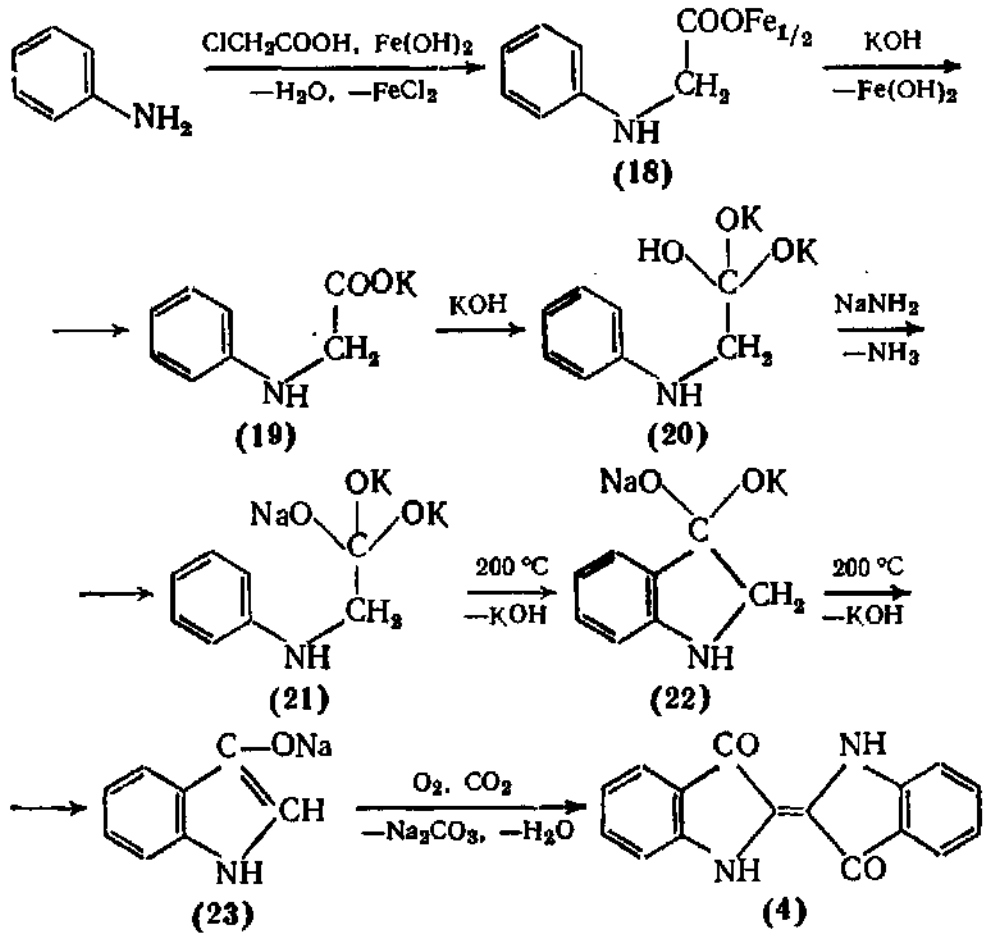
В группе бис(индол)индигоидов практическое значение имеют симметричные красители, а именно 2,2′-бис(индол)индигоиды. Синтез этих красителей сводится к получению индоксила и его замещенных с последующим окислением, которое протекает очень легко.

Важнейшим представителем бис(индол)индигоидов является синий краситель Индиго (**4**), который получают из анилина и монохлоруксусной кислоты. Взаимодействием анилина с монохлоруксусной кислотой в водной суспензии $Fe(OH)_2$ (приготовленной действием щелочи на раствор $FeSO_4$) в течение 3 ч при 93—97 °С получают железную соль фениламиноуксусной кислоты (фенилглицина) (**18**), которая нерастворима в воде и выпадает в осадок. Ее отфильтровывают после охлаждения реакционной массы до 35 °С и отмывают горячей водой от растворимых примесей. Обработкой раствором КОН сначала при 70—75 °С, затем при 95—97 °С соль (**18**) переводят в растворимую калиевую соль (**19**), горячий раствор фильтруют для удаления нерастворимых примесей, упаривают в выпарном аппарате, а затем высушивают досуха в вакууме при 90 °С и измельчают на мельнице. Сухую соль (**19**) постепенно, в течение 3—4 ч вносят в автоклав с электрообогревом, содержащий расплавленную смесь КОН, NaOH и $NaNH_2$. (Амид натрия получают обычно незадолго до загрузки пропусканием газообразного аммиака через расплавленный металлический натрий при 340—400 °С в присутствии небольших количеств сухих КОН и NaOH или взаимодействием металлического натрия с жидким аммиаком на холоду.) Температура реакционной мас-

сы в период загрузки смеси щелочей и $NaNH_2$ 185—200 °С. Вследствие разложения $NaNH_2$ следами влаги образуется аммиак, и в автоклаве создается давление 200—300 кПа, которое периодически сбрасывают. По окончании загрузки соли (19) реакционную массу перемешивают 1 ч при 198—200 °С и давлении 300 кПа.

Предполагают, что замыканию гетероцикла с образованием соли 3,3-дигидрокси-2,3-дигидроиндола (22) и далее соли индоксила (23) предшествует превращение соли фениламиноуксусной кислоты (19) при взаимодействии со щелочью в кислую соль ее *орто*-формы (20), переходящую при действии $NaNH_2$ в среднюю соль (21). В отсутствие $NaNH_2$ замыкание гетероцикла происходит при значительно более высокой температуре (выше 250 °С), что приводит к снижению выхода и загрязнению реакционной массы продуктами распада.

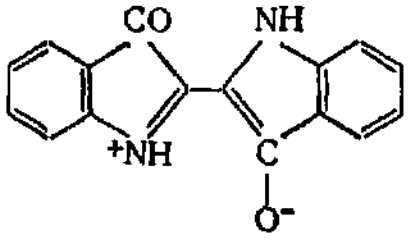
Расплав образовавшейся соли индоксила (23) и щелочи выливают в воду. Продуванием через полученный раствор воздуха при 70—75 °С окисляют индоксил в Индиго (4), который отфильтровывают, промывают и высушивают в вакууме при 110 °С.



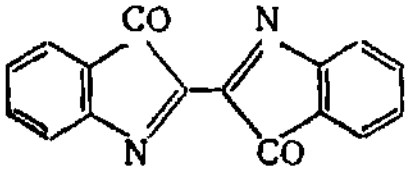
Большой интерес представляет вопрос о причинах глубокой (синей) окраски Индиго, молекула которого мала и насчитывает всего 22 π-электрона (включая неподеленные электроны атомов азота); как известно, содержащие остатки индола и

насчитывающие примерно такое же число π-электронов в сопряженной системе полиметиновые красители имеют значительно более высокий цвет (ср., например, Катионный оранжевый К, разд. 3.4).

Причин здесь две. Во-первых, внутримолекулярная поляризация (ионизация), вследствие которой возникает единая сопряженная система, включающая как бензольные, так и пиррольные ядра, и появляется сильный ЭД-заместитель (ионизированная гидроксигруппа) [см., например, (24)].



(24)



(25)

При невозможности внутримолекулярной ионизации цвет индигоидных красителей всегда значительно выше. Например, в молекуле дегидроиндиго (25) внутримолекулярная ионизация невозможна и соединение это имеет неглубокий цвет — коричневато-красный.

Второй причиной глубокого цвета Индиго является ассоциация отдельных молекул в твердом (кристаллическом) состоянии за счет межмолекулярных водородных связей (водород иминогруппы одной молекулы и кислород карбонильной группы другой). По данным рентгеноструктурного анализа в кристаллах Индиго каждая молекула связана с четырьмя соседними молекулами, и, таким образом, все молекулы, лежащие в одной плоскости, оказываются связанными друг с другом. Агрегирование же молекул красителей всегда сопровождается сдвигом $\lambda_{макс}$ в длинноволновую область. В парообразном состоянии и в некоторых растворителях, где Индиго находится в мономолекулярном состоянии, цвет его не синий, а более высокий — пурпурный.

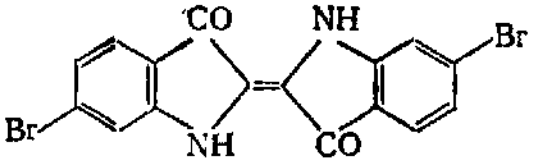
Индиго восстанавливается в лейкосоединение как в сильнощелочной, так и в слабощелочной средах (например, дитионитом в среде аммиака). Поэтому его можно применять для крашения не только целлюлозных, но и белковых волокон.

При действии диоксида углерода на раствор лейкоиндиго, полученный восстановлением красителя в щелочной среде, выпадает соломенно-желтый осадок свободного лейкосоединения, которое может быть отфильтровано и предохранено от окисления добавкой восстановителей (например, мелассы — отхода сахарного производства, содержащего глюкозу). Под названием Индиго белый такой препарат раньше применялся для крашения; при этом исключалась операция восстановления красителя перед крашением.

Индиго образует довольно светостойкие, но не очень яркие окраски, умеренно устойчивые к стирке и мало устойчивые к трению и действию хлора. Вследствие этих недостатков применение Индиго сокращается, хотя еще остается значительным, так как стоимость его сравнительно со стоимостью других кубовых красителей синего цвета невелика; под названием Индиго М в специальной выпускной форме применяется для крашения меха.

В реакциях электрофильного замещения наиболее реакционноспособными положениями в молекуле Индиго являются *пара*-, затем *орто*-положения к иминогруппе. При сульфировании и галогенировании заместители в первую очередь вступают в положения 5,5′, следующие атомы галогенов вступают в положения 7,7′, затем 4,4′ и, наконец, 6,6′. Прямым замещением водорода ввести заместители в иной последовательности невозможно; соответствующие красители можно получать из промежуточных продуктов, содержащих необходимые заместители в нужных местах.

ЭД-Заместители (и атомы галогенов) в положениях 6,6′ (*пара*-положения к карбонильной группе) повышают цвет индигоидных красителей. 6,6′-Диброминдиго (**26**) имеет красновато-фиолетовый цвет; в древности этот краситель применялся для крашения тканей под названием «Тирийский пурпур». Этот краситель добывали из пурпурной улитки, обитающей в Средиземном море. П. Фридлендер, изучавший строение этого красителя, из 12 000 улиток выделил около 1,4 г красителя. Вследствие тусклости оттенка 6,6′-диброминдиго в настоящее время не применяется.



(26)

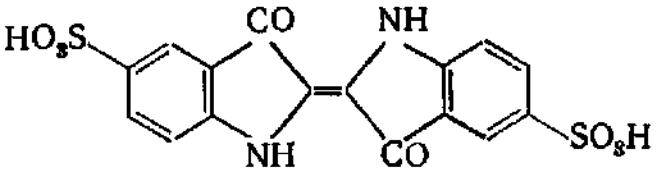
ЭД-Заместители (и атомы галогенов) в остальных положениях бензольного кольца молекулы индигоидных красителей несколько углубляют цвет (в случае Индиго до зеленовато-синего), причем в положениях 5,5′ и 7,7′ (*пара*- и *орто*-положения к иминогруппе) сильнее, чем в положениях 4,4′. Влияние заместителей в положениях 5 и 7 видно из следующих данных:

	$\lambda_{макс}$, нм		$\lambda_{макс}$, нм
Индиго	591	5,5′-Диметилиндиго	604
5,5′-Дихлориндиго	603,5	5,5′,7,7′-Тетрахлориндиго	609
5,5′-Диброминдиго	605,5	5,5′,7,7′-Тетраброминдиго	613,8

ЭА-Заместители оказывают противоположное действие.

Индиго легко сульфируется 100%-ной H_2SO_4 или концентрированной H_2SO_4 при нагревании, образуя 5,5′-дисульфокислоту — синий кислотный краситель Индигокармин (**27**). Инди-

гокармин окрашивает шерсть в красивый синий цвет, но не применяется для этой цели вследствие исключительно низкой светостойкости окраски. Индигокармин используется даже в качестве эталона неустойчивости окрасок к свету; краситель, выцветающий с такой же скоростью, как Индигокармин, получает низшую оценку: 1 по восьмибалльной шкале устойчивости к свету. Индигокармин применяется для изготовления синих чернил и подкрашивания пищевых продуктов.

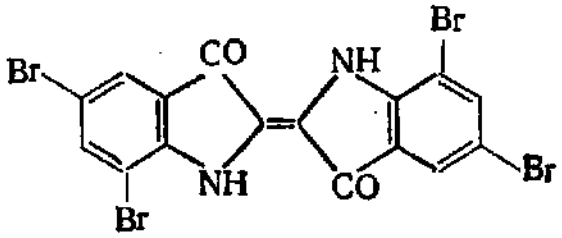


(27)

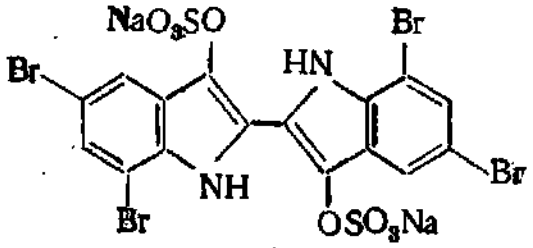
Галогензамещенные Индиго представляют значительный интерес, так как дают более красивые и яркие оттенки, чем сам Индиго, устойчивы к действию хлора и обладают бо́льшим сродством к волокну, вследствие чего лейкосоединения этих красителей выбираются волокном значительно интенсивнее, чем лейкоиндиго, а окраски устойчивее к мокрым обработкам и трению. Введение нескольких атомов галогена (1—3) увеличивает светостойкость, при очень же большом числе атомов галогена светостойкость катастрофически падает; гексаброминдиго выцветает за несколько часов.

Хлорирование и бромирование Индиго проводят в концентрированной серной кислоте, ледяной уксусной кислоте или нитробензоле.

Важнейшим галогензамещенным является 5,5′,7,7′-тетраброминдиго, выпускаемый под названием Броминдиго (28). Для получения его сухой порошок Индиго в течение 5 ч при 0 °С загружают в раствор брома в 90%-ной H_2SO_4 и медленно нагревают до 20 °С. Далее повышают концентрацию H_2SO_4 добавлением 4%-ного олеума, нагревают до 70 °С и бромируют при этой температуре в течение 6 ч. Для уменьшения расхода брома в реакционную массу вводят окислитель ($NaNO_2$), регенерирующий бром из образующегося бромистого водорода. По окончании реакции продувкой воздуха удаляют избыточный бром и выливают охлажденную до 25 °С реакционную массу в разбавленный раствор $NaHSO_3$ для связывания оставшегося бромистого водорода и брома. Выпавший в осадок краситель (28) отфильтровывают, освобождают от примесей кипячением с раствором NaOH, промывают горячей водой и сушат в вакууме при 100—110 °С.



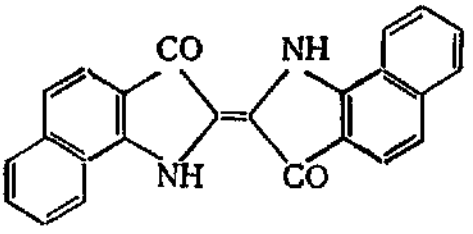
(28)



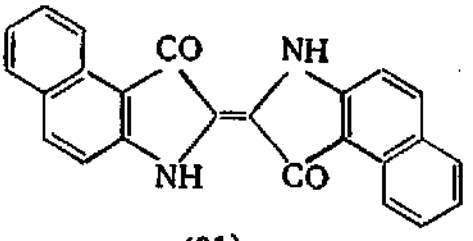
(29)

Натриевая соль сульфата лейкосоединения Броминдиго выпускается под названием Кубозоль синий (29) (способы получения и применения кубозолей см. в разд. 4.6).

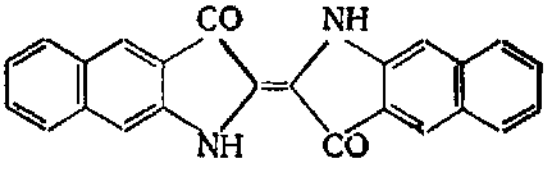
Из α- и β-нафтиламинов могут быть получены три изомерных индигоидных красителя с бензоиндольными (нафтопирольными) ядрами [(30)—(32)] и краситель (33), не содержащий пятичленного гетероцикла и поэтому, строго говоря, не относящийся к индигоидным красителям. Краситель (30) имеет зеленовато-синий цвет, все остальные — зеленый. Практического значения эти красители не получили.



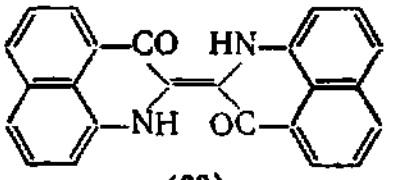
(30)



(31)

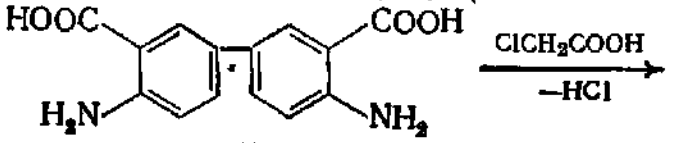


(32)

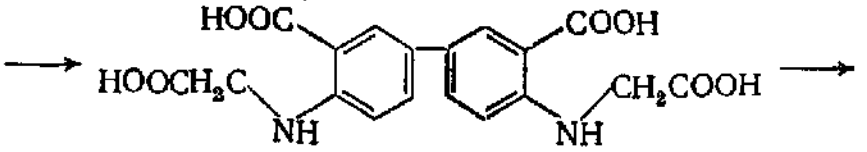


(33)

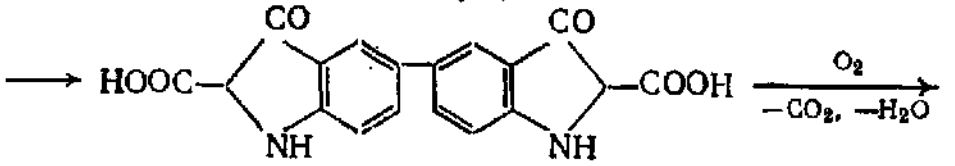
Применяя бифункциональные производные типа бииндоксила, можно получить полимерные индигоидные красители. Например, из 4,4′-диаминобифенилдикарбоновой-3,3′ (бензидиндикарбоновой-3,3′) кислоты (34) и монохлоруксусной кислоты советскими учеными (А. А. Берлин с сотр.) получена 4,4′-ди(карбоксиметиламино)бифенилдикарбоновая-3,3′ кислота (35), которая при щелочном плавлении со смесью KOH и NaOH в присутствии связывающих воду веществ (CaO, BaO) при 270 °C в вакууме циклизуется с образованием 5,5′-бииндоксилдикарбоновой-2,2′ кислоты (36). Окисление ее кислородом воздуха в водно-щелочной среде при комнатной температуре приводит к голубому Полииндиго (37) ($\lambda_{макс}$ 665 нм).



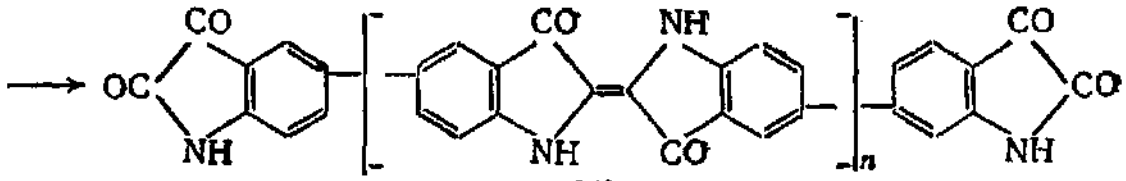
(34)



(35)



(36)

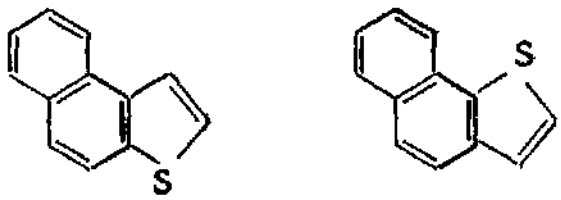


(37)

Полииндиго стабилен на воздухе до 350 °С и обладает полупроводниковыми свойствами. При восстановлении дитионитом натрия в щелочной среде он образует светло-желтый «куб», из которого краситель выделяется окислением кислородом воздуха.

12.2. БИС(БЕНЗОТИОФЕН)ИНДИГОИДЫ

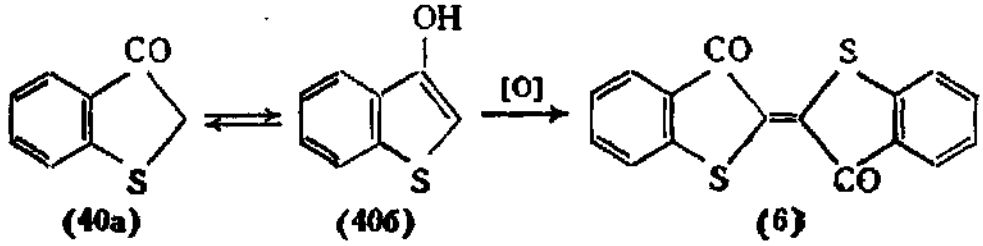
Бис(бензотиофен)индигоиды содержат в своих молекулах гетероциклические тиофеновые остатки, конденсированные с бензольными [остатки бензотиофена (тионафтена) (3)], нафталиновыми [остатки нафтотиофена, например нафто[2,1-*b*]тиофена (38) или нафто[1,2-*b*]тиофена (39)] и др.



(38) (39)

В отличие от бис(индол)индигоидов (собственно индигоидных красителей) бис(бензотиофен)индигоиды (тиоиндигоидные красители) содержат в пятичленном гетероцикле атом серы вместо атома азота. Строение, способы получения, продукты превращения и закономерности цветности тиоиндигоидных красителей в основном аналогичны таковым для собственно индигоидных красителей.

Так, например, 3-гидроксибензотиофен, как и индоксил, может существовать в таутомерных оксо- (кето-) (40а) и гидрокси- (енольной) (40б) формах и при окислении образует краситель Тиоиндиго красный С (6).



(40а) (40б) (6)

Замена атома азота в гетероцикле атомом серы сопровождается сильным повышением цвета — от синего ($\lambda_{макс}$ 591 нм) до красного с синеватым оттенком ($\lambda_{макс}$ 546 нм).

Тиоиндигоидные красители восстанавливаются в лейкосоединения не только дитионитом натрия, но и растворами суль-

фида натрия, что сближает их по способу крашения с сернистыми красителями и позволяет применять в смесях с ними. Во многих случаях тиоиндигоидные красители могут восстанавливаться в лейкосоединения при небольшой щелочности и невысокой температуре, что позволяет применять их для крашения белковых волокон.

По стойкости к химическим воздействиям (к действию окислителей, сильных щелочей и т. п.) тиоиндигоидные красители превосходят собственно индигоидные. Например, Тиоиндиго красный С (6) не изменяется при действии гипохлорита в условиях, когда окрашенное волокно полностью разрушается, окраска не обесцвечивается под действием разбавленной азотной кислоты (в противоположность Индиго) и т. д.

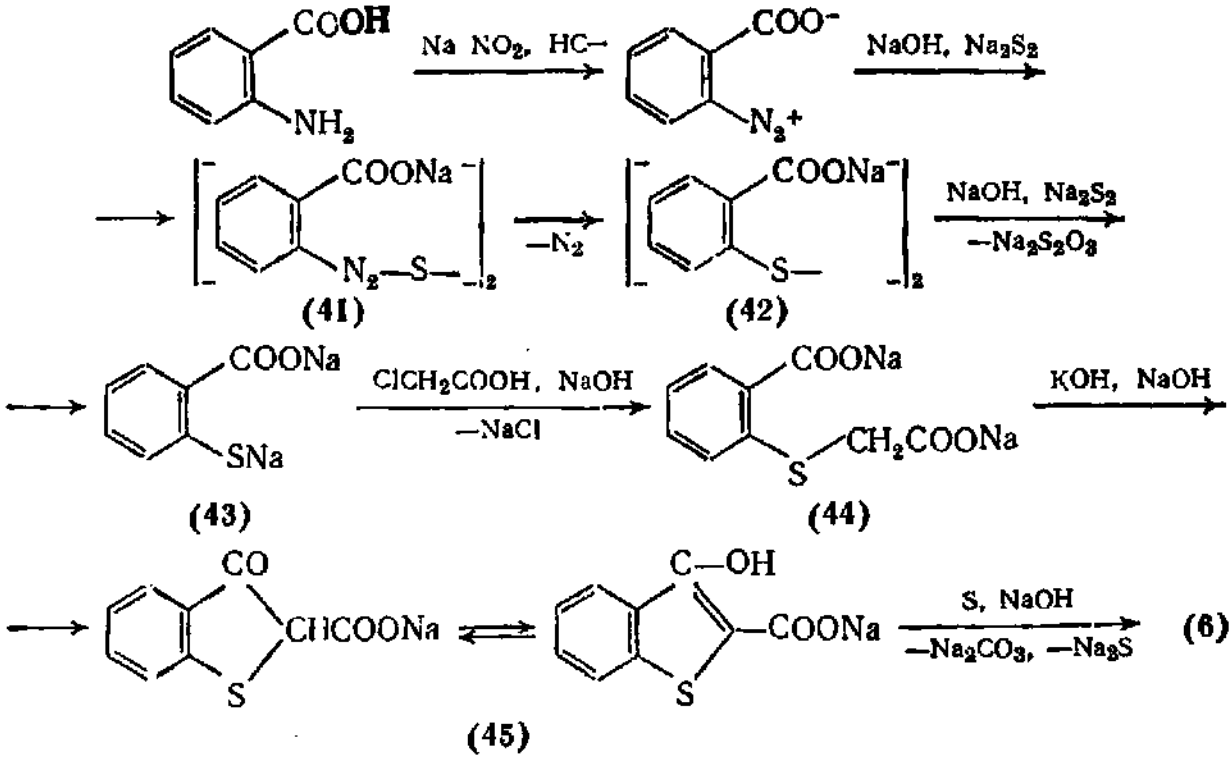
Практическое значение в группе бис(бензотиофен)индигоидов имеют симметричные красители — 2,2′-бис(бензотиофен)индигоиды. Синтез их сводится к синтезу 3-гидроксибензотиофена и его замещенных, которые далее окисляют. В качестве окислителей обычно применяют серу или полисульфиды натрия в щелочной среде, чтобы исключить окисление по атому серы в гетероцикле, возможное при действии кислорода воздуха.

Способы получения тиоиндигоидных красителей отличаются друг от друга в основном способом введения в ароматическое кольцо меркаптогруппы, необходимой для синтеза 3-гидроксибензотиофена и его замещенных.

Синтез с использованием диазореакции. Способ заключается в замене аминогруппы в ароматическом соединении меркаптогруппой с помощью диазореакции. Таким способом получают простейший тиоиндигоидный краситель — Тиоиндиго красный С (6).

Исходным продуктом для его синтеза является антраниловая кислота, которую диазотируют, применяя «обратный порядок» диазотирования, т. е. приливая смесь растворов ее натриевой соли и $NaNO_2$ к HCl при 5—10 °С. Раствор диазосоединения медленно при 0—5 °С приливают к смеси растворов NaOH и Na_2S_2. (Раствор Na_2S_2 готовят взаимодействием серы с раствором Na_2S при 95 °С.) Температура постепенно повышается до 15 °С и образовавшийся диазодисульфид (41) распадается с выделением азота, превращаясь в соль ди(*о*-карбоксифенил)дисульфида [ди(тиосалициловой) кислоты] (42), которая далее восстанавливается Na_2S_2 в присутствии NaOH при 90 °С в соль тиосалициловой кислоты (*о*-меркаптобензойной или тиофенол-*о*-карбоновой кислоты) (43). Избыток Na_2S осаждают насыщенным раствором $FeSO_4$, охлаждают раствор соли (43) до 60 °С, добавляют к нему раствор NaOH и небольшое количество $Na_2S_2O_4$ [для предохранения от окисления снова в кислоту (42)] и, охладив до 40 °С, медленно приливают монохлоруксусную кислоту. Образовавшуюся при этом соль (*о*-карбоксифенилтио)уксусной кислоты [(*о*-карбоксифе-

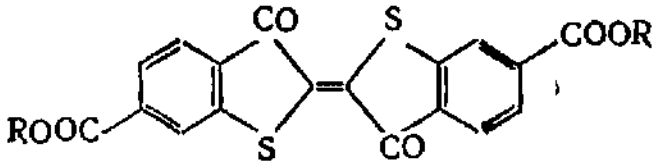
нил)тиогликолевой кислоты] (44) выделяют, приливая раствор ее натриевой соли (предварительно профильтровав от примесей) к раствору HCl, и отфильтровывают осадок при 15 °С. Вследствие наличия в (44) в *орто*-положении к группе SCH_2COONa карбоксильной группы, участвующей в образовании тиофенового кольца, циклизация (44) происходит значительно легче, чем циклизация фенилглицина в производстве Индиго (см. разд. 12.1): в водной среде, в отсутствие $NaNH_2$, при более низкой температуре. Промытую соль (44) небольшими порциями вносят в нагретый до 160 °С концентрированный водный раствор смеси KOH и NaOH, повышают температуру до 170 °С и ведут плавку до образования 3-гидроксибензотиофенкарбоновой-2 кислоты (45). Затем плав растворяют в воде, нейтрализуют серной кислотой часть свободной щелочи (до содержания щелочи 3 моль на 1 моль карбоновой кислоты) и окисляют соль (45) серой в растворе NaOH при 95 °С (при этом отщепляется карбоксигруппа). Выпавший краситель (6) отфильтровывают и очищают нагреванием с $NaHSO_3$ при 90 °С.



Тиоиндиго красный С применяется для крашения целлюлозных и белковых волокон. Окраски не очень ярки, довольно светостойки (5—6 по восьмибалльной шкале), устойчивы к хлору (4—5 по пятибалльной шкале), но менее устойчивы к стирке (3 по пятибалльной шкале). Под названием Пигмент красный тиоиндигоидный С этот краситель применяется в полиграфии для цветной печати.

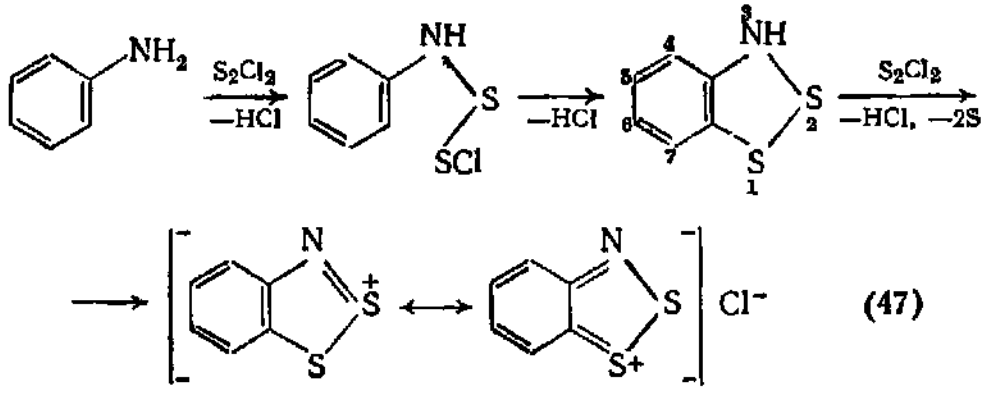
Алкоксикарбонилзамещенные Тиоиндиго красного С, которые кроме групп COOR могут содержать атомы галогена, алкильные или алкоксигруппы, обладают свойствами дисперсных красителей и могут применяться для крашения полиэфирных

и других гидрофобных волокон. Так, например, 6,6′-диалкоксикарбонилзамещенные (46) являются красными дисперсными красителями.



(46) R = Me, Et, $PhCH_2$, $MeOC_2H_4$, CH_2=CH и т. п.

Синтез с использованием хлорида серы (способ Герца). При взаимодействии первичных ароматических аминов, имеющих свободное *орто*-положение к аминогруппе, с хлоридом серы S_2Cl_2 образуются соли соответствующего 1,2,3-дитиазолия (соли Герца), например хлорид 1,2,3-бензо[*d*]дитиазолия (47).

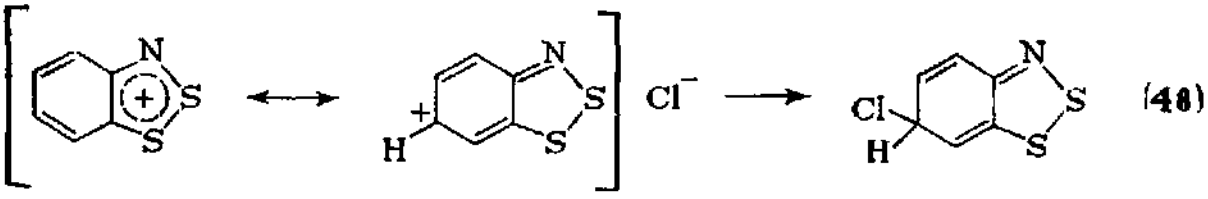


(47)

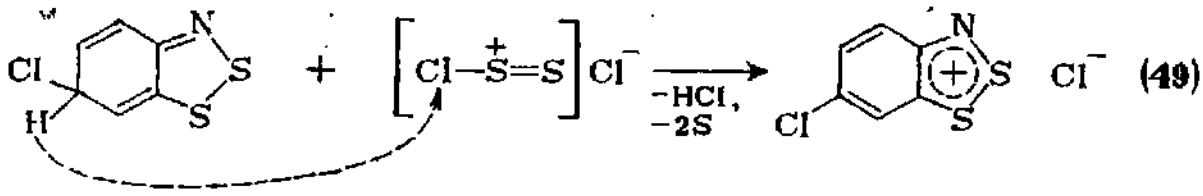
Было показано (Л. С. Эфрос с сотр.), что в делокализации положительного заряда дитиазолий-катиона участвуют главным образом атомы серы гетероцикла, однако частичный положительный заряд возникает и на атоме углерода бензольного кольца в положении 6. Это создает возможность нуклеофильного присоединения хлорид-иона в это положение (*пара*-положение к аминогруппе исходного амина) с образованием нейтрального соединения (48).

В присутствии акцептора гидрид-ионов (которые не существуют в качестве кинетически независимых частиц) далее происходит гидридное перемещение, т. е. отщепление водорода от (48) в виде гидрид-иона H^-; в качестве акцептора гидрид-ионов в данном случае может выступать катион ^+S_2Cl (при избытке S_2Cl_2), образующийся по реакции: $S_2Cl_2 \rightleftarrows {}^+S_2Cl + Cl^-$. В результате гидридного перемещения образуется хлорид 6-хлор-1,2,3-бензо[*d*]дитиазолия (49).

Атом хлора в ходе реакции Герца может вытеснять из положения 6 не только водород, но и ЭА-заместители (сульфо-,



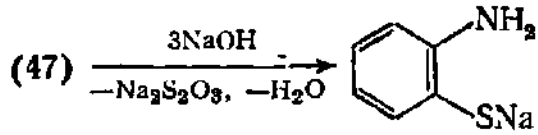
(48)



нитро-, циано- и карбоксигруппы), облегчающие нуклеофильную атаку атома углерода; ЭД-заместители в положении 6 (алкильные, алкоксильные группы), затрудняющие нуклеофильную атаку, сохраняются.

Реакцию проводят при 50—120 °С с избытком S_2Cl_2 (не менее 3 моль на 1 моль соли амина) в среде не взаимодействующего с S_2Cl_2 растворителя (хлорбензол, ледяная уксусная кислота и т. п.).

Полученные дитиазолиевые соли (47) при действии водных щелочей легко гидролизуются с образованием солей ароматических *о*-аминомеркаптосоединений, используемых для синтеза тиоиндигоидных красителей.



Тиоиндиго розовый 2С (59) получают из гидрохлорида анилина (50), т. е. из амина со свободным *пара*-положением к аминогруппе; поэтому реакция с S_2Cl_2 сопровождается хлорированием в это положение.

Гидрохлорид анилина вносят при 20 °С в раствор S_2Cl_2 (3,4 моль на 1 моль соли анилина) в ледяной уксусной кислоте; температуру медленно повышают до 80 °С, причем по достижении 55 °С добавляют в качестве затравки для кристаллизации образующегося хлорида 6-хлор-1,2,3-бензо[*d*]дитиазолия (49) небольшое количество кристаллов этого вещества. Затем реакционную массу выливают в воду со льдом; происходит гидролиз и образуется 6-хлор-3*H*-1,2,3-бензо[*d*]дитиазолоксид-2 (51). Его отфильтровывают, отмывают от кислоты и, размешав в воде со льдом, быстро приливают к охлажденной до —2 °С смеси растворов монохлорацетата натрия и NaOH, к которой добавлено известковое молоко и небольшое количество $Na_2S_2O_4$ [для предохранения (51) от окисления]. Температура постепенно повышается до 20 °С, причем образующаяся в результате расщепления дитиазолового кольца натриевая соль 2-меркапто-4-хлоранилина (52) тут же вступает во взаимодействие с монохлорацетатом натрия с образованием соли (2-амино-5-хлорфенилтио)уксусной кислоты (53). Для диазотирования этой соли к ее раствору прибавляют $NaNO_2$, охлаждают до 5 °С и выливают в разбавленную хлороводородную кислоту, к которой добавлен лед (температура 0—5 °С). Затем раствор диазосоединения (54) подают при 10—12 °С под поверхность раствора $Na_3Cu(CN)_4$. Комплексное соединение меди готовят

восстановлением $CuSO_4$ действием Na_2SO_3 в щелочной среде в присутствии NaCl при 80 °С и взаимодействием образовавшейся CuCl с NaCN в щелочной среде при 35 °С (уравнение 1).

По окончании диазореакции, сопровождающейся выделением азота и образованием натриевой соли (5-хлор-2-цианофенилтио)уксусной кислоты (**55**), для разложения непрореагировавшего комплекса реакционную массу обрабатывают при 80 °С смесью растворов NaOH, Na_2S и Na_2S_4 (уравнение 2).

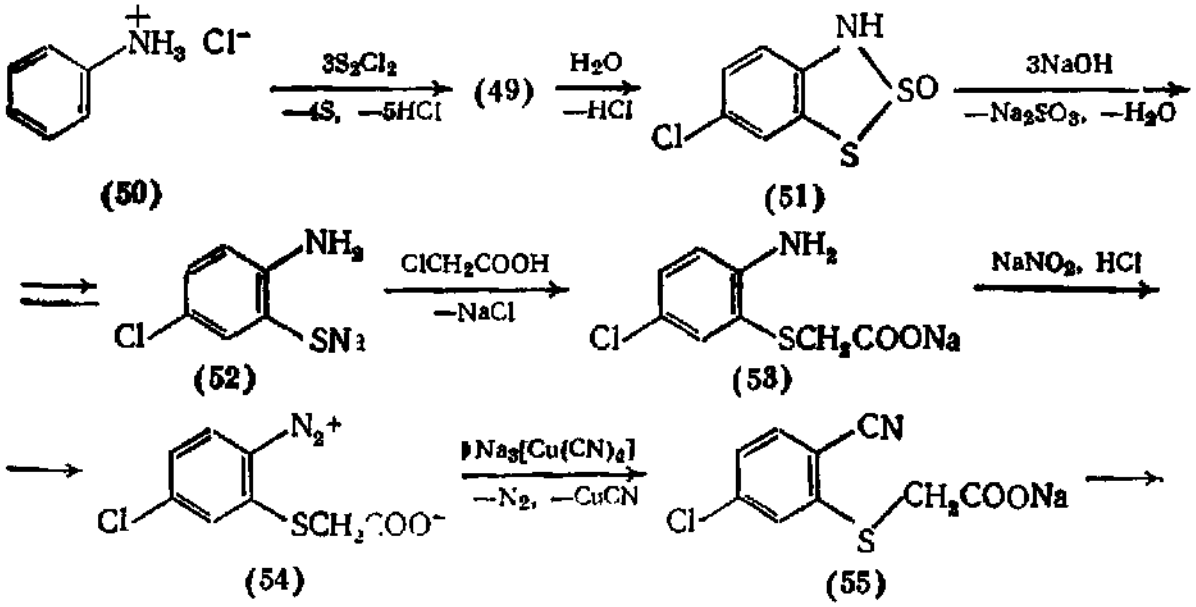
$$2CuSO_4 + 2NaCl + Na_2SO_3 + 2NaOH \xrightarrow[-3Na_2SO_4,\ -H_2O]{}$$

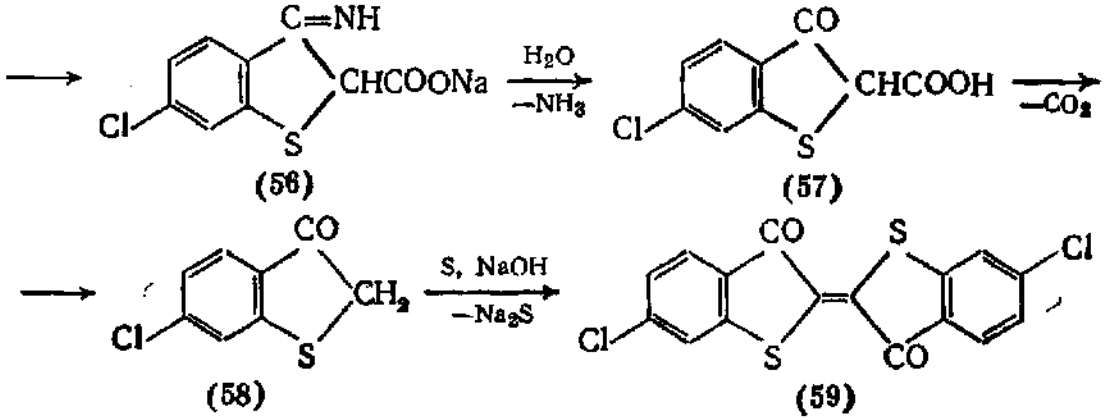
$$\longrightarrow 2CuCl \xrightarrow[-2NaCl]{8NaCN} 2Na_3[Cu(CN)_4] \qquad (1)$$

$$2Na_3[Cu(CN)_4] + 5Na_2S_4 + 2Na_2S \longrightarrow [\,8NaCNS + 2CuS + 6Na_2S_2 \qquad (2)$$

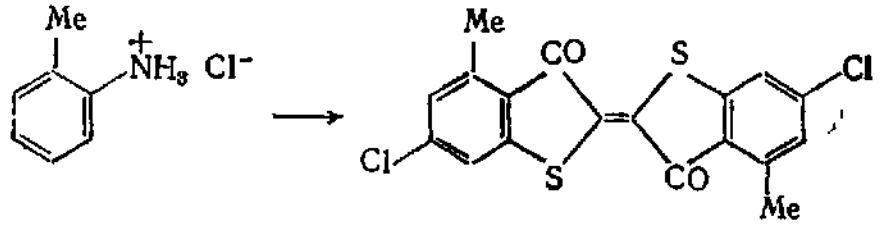
Замыкание тиофенового кольца при наличии в бензольном кольце молекулы (фенилтио)уксусной кислоты группы CN в *орто*-положении к группе SCH_2COONa происходит еще легче, чем при наличии карбоксильной группы (ср. синтез Тиоиндиго красного С): при нагревании с водным раствором NaOH при 80 °С. Образовавшуюся натриевую соль 3-имино-6-хлорбензотиофенкарбоновой-2 кислоты (**56**) высаливают NaCl и отфильтровывают. Для очистки от примесей ее растворяют в разбавленном растворе соды и нагревают с активированным углем. Профильтрованный раствор подкисляют H_2SO_4 и нагревают до 80 °С для гидролиза иминосоединения в 3-оксо-6-хлорбензотиофенкарбоновую-2 кислоту (**57**) и декарбоксилирования последней. Образовавшийся 3-оксо-6-хлорбензотиофен (**58**) выпадает при охлаждении до 35 °С, его отфильтровывают и окисляют в краситель действием серы в растворе NaOH при 85 °С. Краситель (**59**) отфильтровывают, промывают и очищают от примесей кипячением с раствором NaOH.

Более яркие окраски дает близкий по строению краситель Тиоиндиго ярко-розовый Ж (**60**), получаемый аналогичным об-



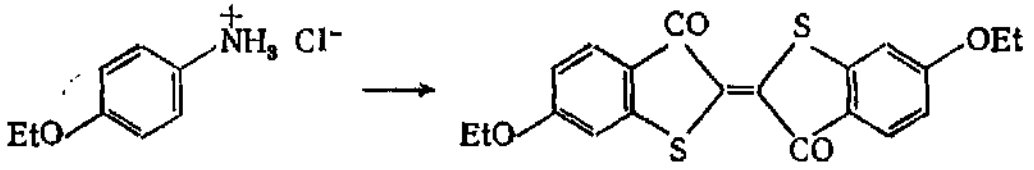


разом из *о*-толуидина (взаимодействие с S_2Cl_2 проводят при 63—65 °С).



Значительное повышение цвета (до оранжевого) происходит при замене атома хлора в положении 6 сильным ЭД-заместителем — этоксигруппой.

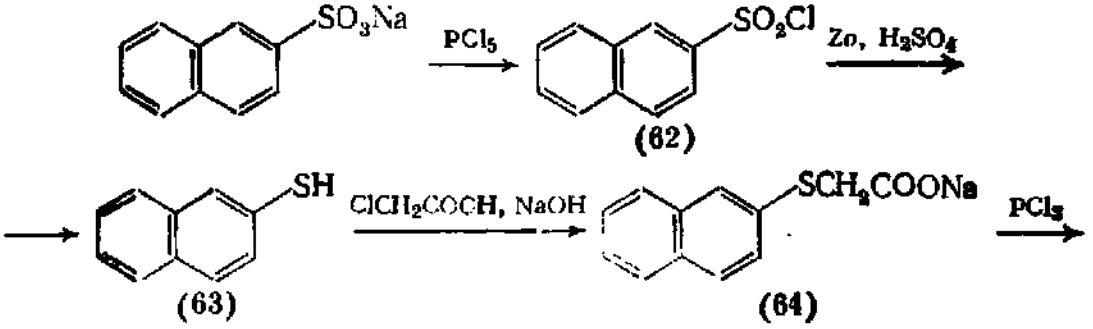
Тиоиндиго оранжевый КХ (**61**) получают из гидрохлорида *п*-фенетидина. Так как в *пара*-положении к аминогруппе находится ЭД-заместитель, реакция с S_2Cl_2 в данном случае не сопровождается хлорированием. Взаимодействие с S_2Cl_2 осуществляют при 70—80 °С, окисление 3-гидрокси-6-этоксибензотиофена в краситель полисульфидом Na_2S_4 — при 85 °С. Устойчивость к свету этого красителя ниже, чем предыдущих.

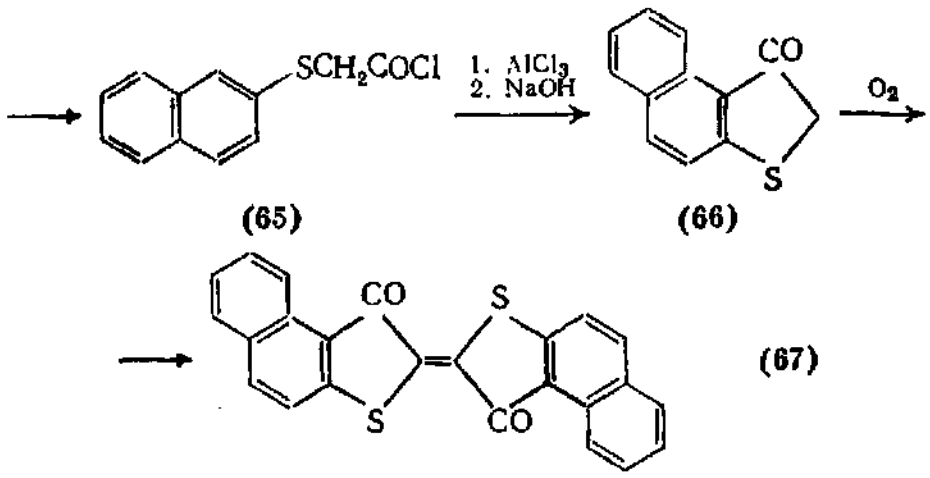


Обычным способом производства кубозолей из Тиоиндиго ярко-розового Ж (**60**) и Тиоиндиго оранжевого КХ (**61**) получают соответственно Кубозоль ярко-розовый Ж и Кубозоль оранжевый К.

Синтез из сульфокислот. Меркаптосоединения можно получить из сульфокислот, превращая их в сульфонилхлориды и восстанавливая последние цинковой пылью и серной или концентрированной хлороводородной кислотой (реже оловом и хлороводородной кислотой) при 70—100 °С. Процесс идет через стадии образования сульфиновой кислоты $ArSO_2H$, арилового эфира арилтиосульфокислоты $ArSSO_2Ar$ и дисульфида ArSSAr. По этому способу получают в основном меркаптосоединения нафталинового ряда.

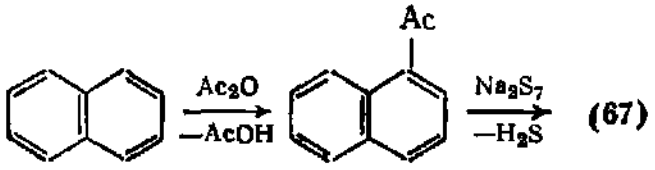
Исходным продуктом для получения Тиоиндиго красно-коричневого Ж (67) является нафталин-2-сульфокислота, которую переводят в сульфонилхлорид (62) действием PCl_5 в хлорбензоле в эмалированном аппарате при 125 °С. Предварительно в этом же аппарате получают PCl_5, медленно пропуская хлор через раствор PCl_3 в хлорбензоле при 20—25 °С, а затем при 60 °С добавляют сухой порошок нафталин-2-сульфоната натрия. Хлорбензольный раствор нафталин-2-сульфонилхлорида (62) выливают при охлаждении в эмалированный аппарат с 20%-ной H_2SO_4, повышают температуру до 75 °С, вносят цинковую пыль (в виде водной пасты) и ведут восстановление при 95 °С. Хлорбензольный раствор 2-меркаптонафталина (63) отделяют от водно-кислотного слоя, промывают горячей водой и приливают к нагретому до 50 °С раствору NaOH, содержащему небольшое количество $Na_2S_2O_4$, после чего прибавляют монохлоруксусную кислоту и выдерживают при 50—55 °С. Хлорбензольный раствор образовавшейся соли (нафтил-2)тиоуксусной кислоты (64) обрабатывают хлороводородной кислотой, отделяют от водного слоя и обезвоживают, отгоняя воду. Для превращения кислоты (64) в хлорангидрид (65) к ее раствору приливают при 60 °С PCl_3 и нагревают смесь до 80 °С. Далее раствор хлорангидрида (65) охлаждают до 60 °С, постепенно вносят $AlCl_3$ и нагревают при 80 °С для замыкания тиофенового кольца. Вследствие более высокой реакционной способности нафталина по сравнению с бензолом циклизация происходит легко даже при отсутствии в *орто*-положении к группе SCH_2COCl карбокси- или цианогруппы. 3-Оксонафто[2,1-*b*]тиофен (66) образуется в виде комплекса с алюминием, который разрушают действием разбавленного раствора NaOH в присутствии небольшого количества $Na_2S_2O_4$ при 95 °С, после чего отгоняют с водяным паром хлорбензол, а горячий водный раствор оксонафтотиофена (66) отделяют от смол, фильтруют от твердых примесей и окисляют кислородом воздуха при 30 °С, предварительно добавив 20%-ный раствор $CuSO_4$ (катализатор). Для очистки от примесей реакционную массу обрабатывают хлором при 80 °С, удаляют растворившийся хлор раствором $NaHSO_3$ и отфильтровывают краситель (67). Для освобождения от меди его размешивают с разбавленной хлороводородной кислотой и продувают воздух, после чего снова отфильтровывают и промывают горячей водой.





Тиоиндиго красно-коричневый Ж (67) был впервые синтезирован П. Фридлендером и Н. Н. Ворожцовым в 1912 г. Он широко применяется для крашения хлопка, вискозного волокна, льна и шелка. По устойчивости окрасок этот краситель превосходит все другие тиоиндигоидные красители и относится к числу лучших кубовых красителей. Под названием Кубовый красно-коричневый 4ЖМ применяется для крашения меха.

По предложению советских химиков (И. А. Троянов, Г. М. Оксенгендлер, Е. Ф. Костомарова) краситель (67) может быть получен более простым и дешевым способом — из 1-ацетилнафталина (образующегося при ацетилировании нафталина уксусным ангидридом в дихлорэтане в присутствии $AlCl_3$ при 0—2 °С) осернением методом варки с полисульфидом натрия Na_2S_7 в бутаноле при 113—115 °С. Краситель, полученный методом осернения, имеет не желтый, а зеленоватый и более тусклый оттенок, поэтому пригоден только для крашения меха, где яркость и чистота оттенка не имеют такого значения, как для текстильных материалов.



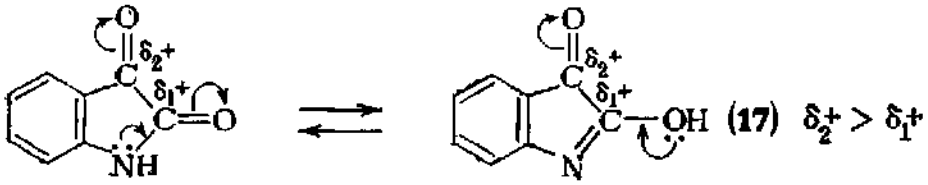
Из Тиоиндиго красно-коричневого Ж получают Кубозоль красно-коричневый Ж.

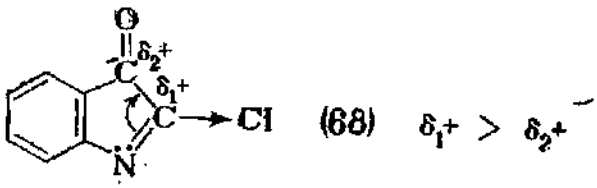
12.3. НЕСИММЕТРИЧНЫЕ ИНДИГОИДНЫЕ КРАСИТЕЛИ

Несимметричные индигоидные красители делятся на две группы: красители, построенные из двух одинаковых циклических систем, но связанных в разных положениях, например 2,3′-бис(индол)индиго (5), 2,3′-бис(бензотиофен)индиго, и красители, построенные из двух разных циклических систем, например 2-индол-2′-бензотиофениндиго (7).

Как те, так и другие несимметричные индигоидные красители получают взаимодействием индоксила или 3-гидрокси-

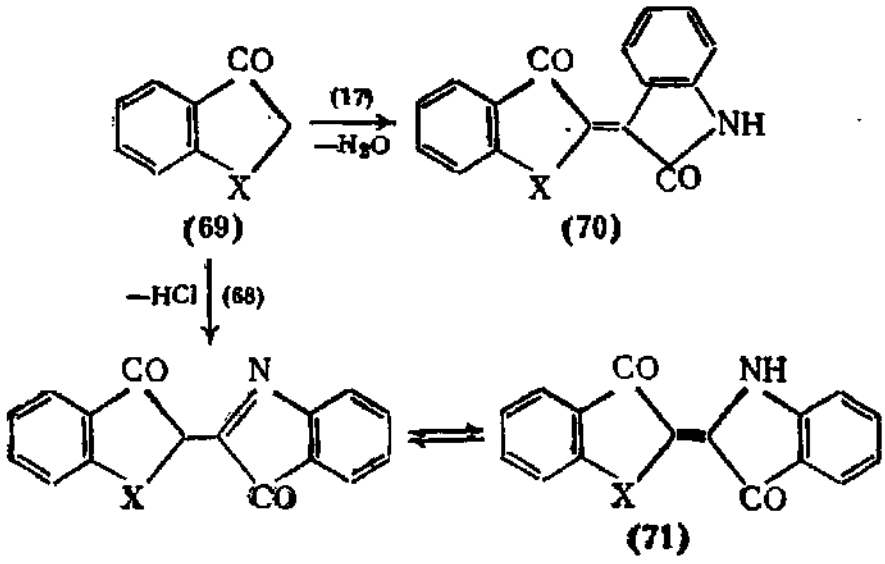
бензотиофена (или их замещенных, реагирующих в оксоформе, т. е. соединений, имеющих активную метиленовую группу, с карбонильными соединениями (хиноны, кетоны, тиокетоны), их производными (анилы, бисульфитные производные) и галогензамещенными с активным атомом галогена. Если в качестве второго компонента применяют карбонильные соединения типа изатина (17), то реакция идет по β-карбонильной группе, электрофильная активность которой выше, так как заряд на α-атоме углерода снижается под влиянием соседней иминогруппы или енольной гидроксигруппы.





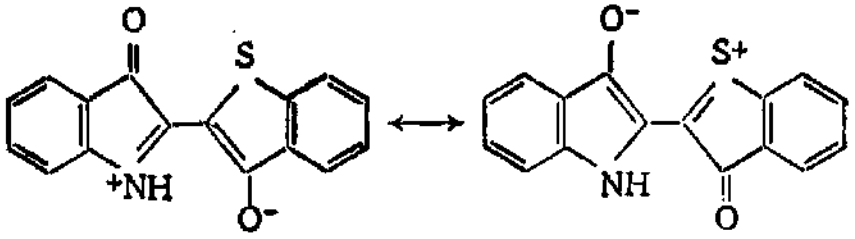
Напротив, в молекуле α-изатинхлорида (68) электрофильная активность выше у α-углеродного атома, положительный заряд на котором увеличивается сильным индукционным влиянием атома хлора, тогда как на β-углеродном атоме он снижается сопряжением с атомом азота.

Взаимодействие индоксила (69; X=NH) или 3-гидроксибензотиофена (69; X=S), реагирующих в оксоформе, с изатином (17) приводит к образованию 2,3′-производных (70), а с α-изатинхлоридом (68) — к образованию 2,2′-производных (71).

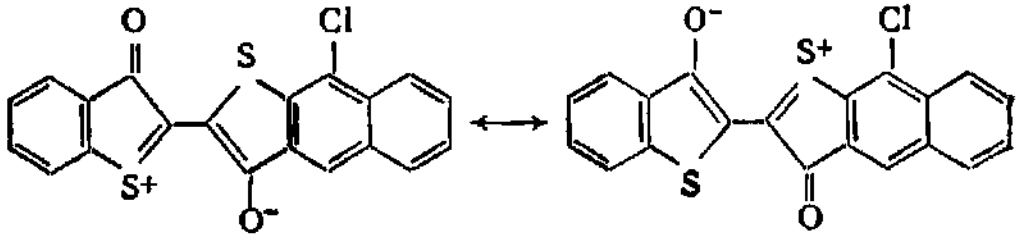


Цвет несимметричных индигоидных красителей 2,2′-ряда зависит от обеих составных частей молекулы и определяется вкладом предельных структур, возникающих в возбужденном состоянии.

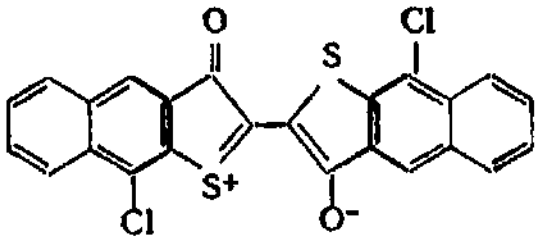
Так, например, при одинаковом вкладе структур (7а) и (7б) цвет красителя (7) соответствует цвету эквимольной смеси двух симметричных красителей, которые построены из циклических остатков, входящих в состав молекулы несимметричного красителя, в данном случае Индиго (4) и Тиоиндиго красного С (6). При неодинаковом вкладе предельных структур цвет несимметричного красителя, являясь промежуточным между цветами обоих симметричных, ближе к цвету одного из них. Фиолетовый цвет красителя (7) свидетельствует о приблизительно равных вкладах структур (7а) и (7б). Пурпурный цвет красителя (72) свидетельствует о преобладании предельной структуры (72а), характерной для Тиоиндиго красного С (6), поскольку пурпурный цвет ближе к красному, чем к синему — цвету симметричного красителя (73), который может быть построен из второй циклической системы пурпурного красителя (72).



(7а) (7б)

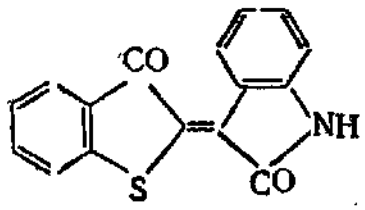


(72а) (72б)

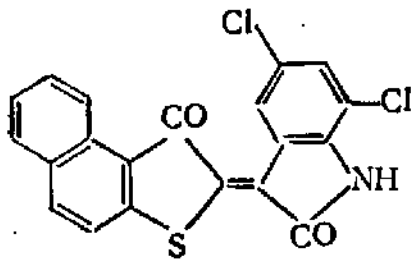


(73)

Цвет несимметричных индигоидных красителей 2,3′-ряда определяется в основном природой остатка, связанного в положении 2, и обычно более или менее близок к цвету симметричного 2,2′-красителя, образованного из двух таких остатков. Например, алый цвет красителя (74) близок к цвету Тиоиндиго красного С (6), а красно-коричневый цвет красителя (75) близок к цвету Тиоиндиго красно-коричневого Ж (67).



(74)



(75)

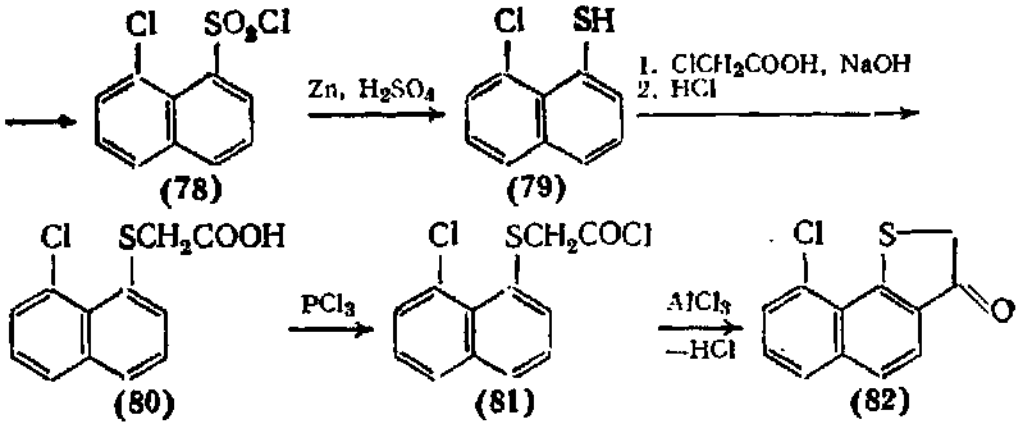
12.3.1. ИНДОЛБЕНЗОТИОФЕНИНДИГОИДЫ

Важнейшим красителем группы 2-индол-2′-бензотиофениндигоидов является Тиоиндиго черный (85) — один из немногочисленных кубовых красителей черного цвета. Его получают взаимодействием 3-оксо-9-хлорнафто[1,2-*b*]тиофена (82) с 5-бромизатинхлоридом (84).

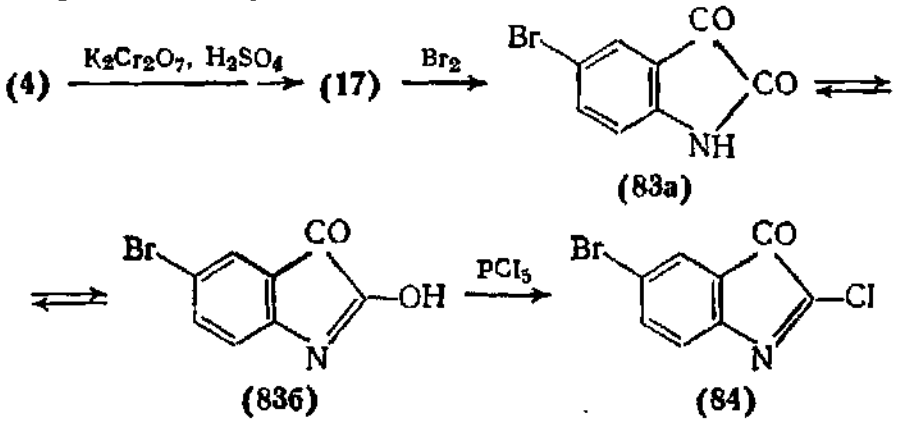
Оксохлорнафтотиофен (82) получают из перикислоты, которую диазотируют в среде хлороводородной кислоты при 6—8 °С. Суспензию отфильтрованного диазосоединения (76) в ледяной воде медленно добавляют к разбавленной хлороводородной кислоте в присутствии CuCl, порошка меди (приготовленного восстановлением $CuSO_4$ цинковой пылью при 65 °С) и NaCl при 25—28 °С, осуществляя замену диазогруппы на хлор. Диазореакцию заканчивают при 55 °С, фильтруют раствор образовавшейся 8-хлорнафталин-1-сульфокислоты (77) и нагревают до 55 °С с раствором NaOH для освобождения от меди. Свободную сульфокислоту (77) осаждают подкислением HCl и высаливанием NaCl, отфильтровывают, промывают и сушат при 100 °С. Сухую кислоту (77) вносят в суспензию PCl_5 в хлорбензоле (приготовленную действием хлора на PCl_3 в хлорбензоле) и нагревают при 80 °С, после чего отделяют хлорбензольный раствор образовавшегося 8-хлорнафталин-1-сульфонилхлорида (78), выливают его в 37%-ную H_2SO_4 и восстанавливают сульфонилхлорид (78) цинковой пылью при 75 °С. Хлорбензольный раствор 1-меркапто-8-хлорнафталина (79) отделяют и при 50 °С обрабатывают монохлоруксусной кислотой в присутствии NaOH и небольшого количества $Na_2S_2O_4$. Затем отгоняют хлорбензол с паром, фильтруют раствор натриевой соли [(8-хлорнафтил-1)тио]уксусной кислоты, подкислением хлороводородной кислотой выделяют свободную кислоту (80) и, отфильтровав ее, вносят в хлорбензол, отгоняют остатки воды и обрабатывают PCl_3 при 80 °С для получения хлорангидрида (81). Добавляя к раствору хлорангидрида $AlCl_3$ при 50 °С, производят замыкание тиофенового кольца с образованием (82).



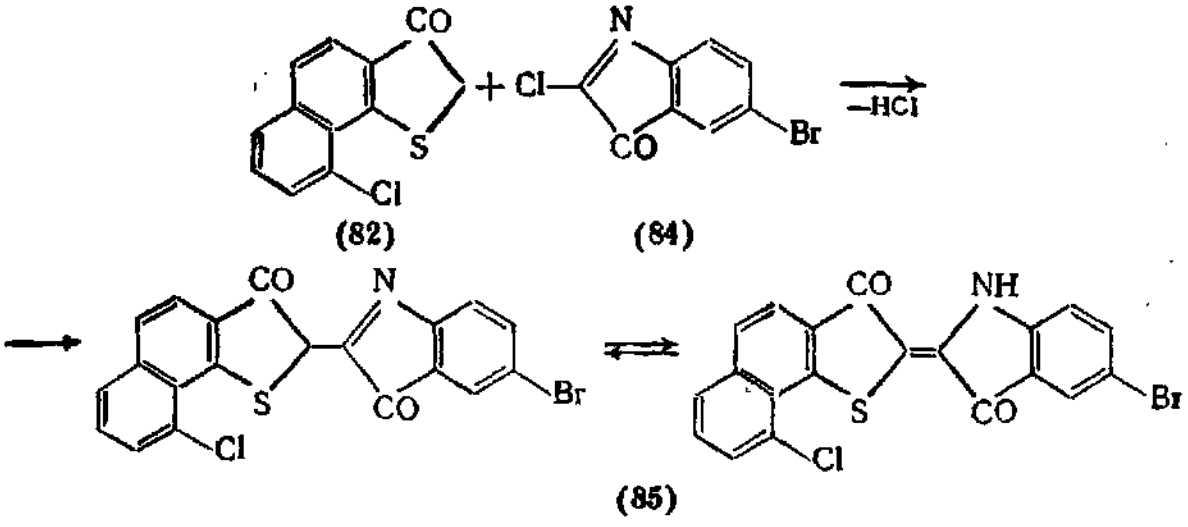
(76) (77)



Для получения 5-бромизатинхлорида (84) окисляют Индиго (4) $K_2Cr_2O_7$ в H_2SO_4 в присутствии небольшого количества нитробензола, очищают полученный изатин (17) переосаждением из щелочного раствора и бромируют в разбавленной HCl при температуре ниже 17 °С. Образовавшийся 5-бромизатин (83) отделяют от маточника, высушивают и обрабатывают PCl_5 в хлорбензоле при 90 °С.



Заключительную стадию синтеза красителя осуществляют, внося охлажденную до 50 °С суспензию (84) в хлорбензоле в охлажденный до 40 °С хлорбензольный раствор (82). Реакция экзотермична и температура повышается до 60 °С. По окончании конденсации (30 мин — 1 ч) реакционную массу охлаждают до 30 °С, отгоняют хлорбензол с водяным паром, краситель (85) отфильтровывают и промывают горячей водой.

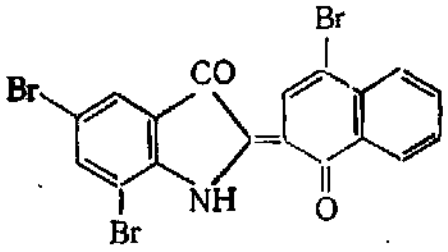


Тиоиндиго черный (85) применяется для печати по хлопку; окраски устойчивы к свету и мокрым обработкам. Поскольку краситель имеет заметный синий оттенок [по-видимому, превалирует вклад структуры типа (7а)], для получения чистого черного цвета к нему добавляют некоторое количество желтого или оранжевого кубового красителя (например, Кубового золотисто-желтого КХ или Кубового золотисто-оранжевого 2Ж), чем достигается суммарное равномерное поглощение по всей видимой части спектра. Обычно краситель выпускается в виде готовой смеси.

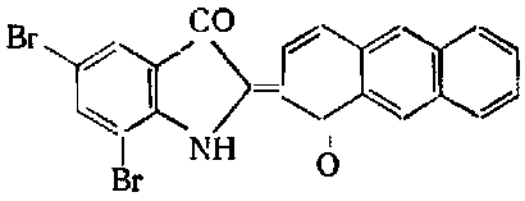
Из Тиоиндиго черного получают обычным способом Кубозоль серый С.

12.3.2. ИНДОЛАРЕН- И БЕНЗОТИОФЕНАРЕНИНДИГОИДЫ

Хромофорная система индигоидных красителей может быть образована без участия второго гетероциклического остатка. Красители этой группы по своему строению являются продуктами конденсации производных индоксила и 3-гидроксибензотиофена с хинонами. К ним относятся, например, Тиоиндиго алый Ж (10), Алголевый голубой 4Р (86), Алголевый синий Г (87).



(86)



(87)

Цвет таких красителей зависит как от гетероциклического, так и от ароматического фрагмента молекулы, так как последний входит в единую сопряженную систему молекулы. Поэтому часто эти красители имеют более глубокую окраску, чем симметричные индигоиды, построенные из двух таких же гетероциклических остатков.

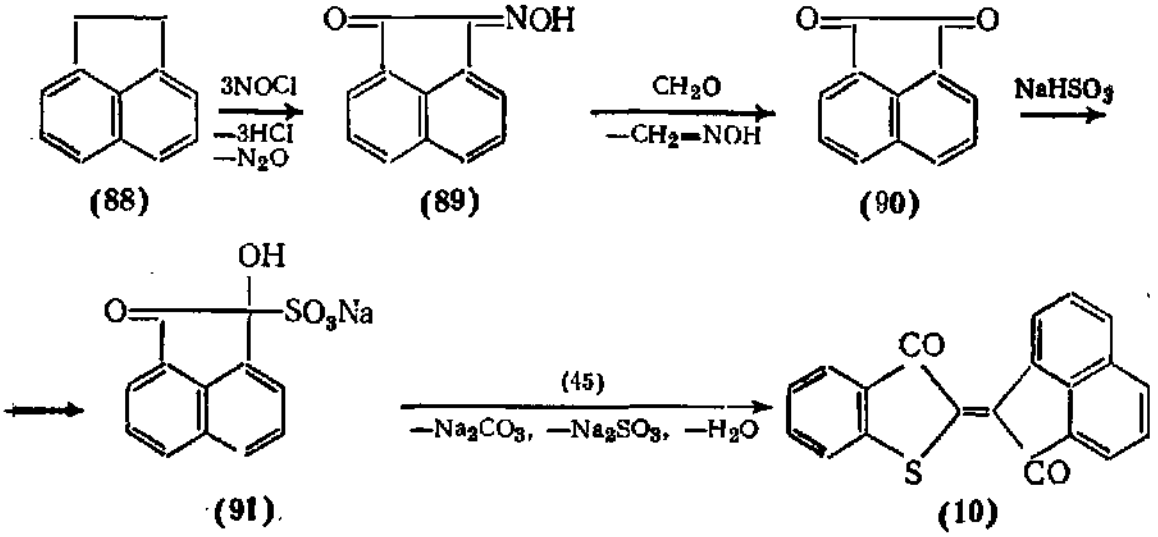
Индоларен- и бензотиофенареннндигоиды получают конденсацией хинонов с производными индоксила и 3-гидроксибензотиофена, а также конденсацией производных изатинхлорида или α-изатинанила с ароматическими гидроксипроизводными.

Наиболее важным красителем данной группы является Тиоиндиго алый Ж (10) (из группы 2-бензотиофен-2-аценафтенниндиго) — продукт конденсации 3-гидроксибензотиофена с аценафтенхиноном.

Аценафтенхинон (90) получают окислением аценафтена (88) в триэтиленгликоле нитрозилхлоридом, образующимся по реакции:

$$NaNO_2 + 2HCl \longrightarrow NOCl + NaCl + H_2O$$

С этой целью в эмалированном аппарате растворяют аценафтен в триэтиленгликоле при 97—100 °С, добавляют небольшое количество HCl и в течение 2 ч приливают суспензию $NaNO_2$ в триэтиленгликоле и одновременно тонкой струей хлороводородную кислоту, поддерживая температуру реакционной массы в пределах 98—104 °С, после чего размешивают при этой температуре еще 1 ч. Образовавшийся аценафтенхинонмонооксим (**89**) выделяют разбавлением реакционной массы водой и нейтрализацией избытка HCl содой. Промытый водой оксим (**89**) превращают в аценафтенхинон (**90**) взаимодействием с формальдегидом в разбавленной H_2SO_4 при 94—98 °С, после чего аценафтенхинон (**90**) отфильтровывают, промывают и обрабатывают $NaHSO_3$ при кипении. Профильтрованный раствор бисульфитного соединения (**91**) при 40 °С приливают к раствору натриевой соли 3-гидроксибензотиофенкарбоновой-2 кислоты (**45**) и нагревают при 90 °С в присутствии небольшого количества диспергатора НФ. Образовавшийся краситель (**10**) отфильтровывают и очищают от примесей нагреванием с раствором NaOCl при 90 °С.



Тиоиндиго алый Ж (**10**) применяется для крашения хлопка, вискозного волокна, шерсти и шелка в красивый алый цвет. Окраски устойчивы к мокрым обработкам и довольно светостойки.

12.4. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ИНДИГОИДНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Производство индигоидных красителей связано с использованием ряда ядовитых и сильнодействующих веществ (цианид натрия, хлор, бром, монохлоруксусная кислота, бутилнитрит и др.), а также веществ, бурно реагирующих с водой, и потому пожаро- и взрывоопасных (металлический натрий, амид натрия).

Все операции с цианидом натрия (хранение, отвешивание, загрузка) должны осуществляться ограниченным числом специально обученных людей, причем в момент загрузки цианида натрия в аппарат из помещения должны быть удалены все, не имеющие отношения к проведению этой операции (см. также разд. 4.7).

При работе с металлическим натрием и амидом натрия должна быть полностью исключена возможность попадания воды. При получении амида натрия, сопровождающемся выделением водорода, необходимо принимать меры для предотвращения образования взрывоопасной смеси с воздухом.

Хлорид серы раздражает слизистые оболочки, горюч, с водой реагирует со взрывом.

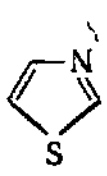
Вредным действием обладают некоторые промежуточные продукты, образующиеся в ходе производства индигоидных красителей. 3-Гидрокси-6-этоксинафтотиофен ядовит и угнетает кроветворение, 6-этокси-1,2,3-бензодитиазолийхлорид раздражает слизистые оболочки и вызывает кожные заболевания. Следует учитывать, что далеко не все промежуточные продукты изучены с точки зрения их биологического действия, а потому работа с ними должна производиться как с потенциально опасными веществами.

Тщательного соблюдения всех мер предосторожности требует работа с едкими щелочами при высоких температурах, а также с бромом и монохлоруксусной кислотой, попадание которых на тело причиняет тяжелые ожоги и приводит к образованию трудно заживающих ран.

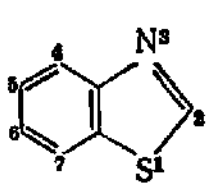
Глава 13

ТИАЗОЛОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Хромофорная система тиазоловых красителей характеризуется наличием пятичленного гетероцикла с атомами азота и серы — тиазола (1), конденсированного с различными ароматическими кольцами, например с бензольным в случае бензо[*d*]тиазола (2).



(1)



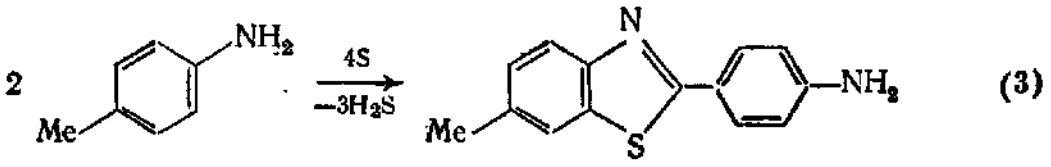
(2)

Бензотиазол имеет в спектре поглощения три полосы с $\lambda_{макс}$ 216 нм ($\varepsilon_{макс}$ 16000), 251 нм ($\varepsilon_{макс}$5000) и 283 нм ($\varepsilon_{макс}$ 1800) и по поглощению света занимает промежуточное положение между бензолом ($\lambda_{макс}$ 184, 203,5 и 255 нм) и нафталином ($\lambda_{макс}$ 220, 275 и 311 нм).

Плоское тиазоловое кольцо с двумя гетероатомами, способными к участию в водородных связях, относится к числу структур, обусловливающих и усиливающих сродство к целлюлозным волокнам. Это используется, в частности, при синтезе прямых моноазокрасителей (см. Прямой желтый светопрочный, разд. 10.7.5).

Простейшим техническим способом получения производных тиазола является осернение смеси ароматических соединений, которые содержат метильную группу, с первичными аминами, имеющими свободное *орто*-положение к аминогруппе, или соединений, содержащих одновременно метильную и аминогруппы, нагреванием с серой при высоких температурах (осернение методом запекания или сухого сернистого плава).

Так, при нагревании с серой *п*-толуидина при 175—180 °С образуется 2-(4-аминофенил)-6-метилбензотиазол («дегидротио-*п*-толуидин») (3). Он имеет слабо-желтую окраску и применяется в качестве промежуточного продукта для синтеза азокрасителей.



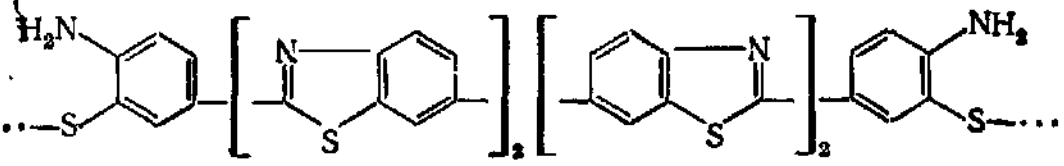
(3)

Если осернение (запекание с серой) ароматических аминов, содержащих метильные группы, проводить при температурах порядка 200 °С в течение длительного времени (20 ч и больше) или при более высоких температурах (до 240—250 °С), образуются нерастворимые соединения с несколькими тиазоловыми кольцами и меркаптогруппами; при окислении меркаптогрупп (воздухом) образуются дисульфидные или дисульфоксидные группы, которые связывают друг с другом отдельные частицы, содержащие остатки бензотиазола. Получаются типичные сернистые красители с большой молекулярной массой, нерастворимые в воде и переходящие в раствор при восстановлении сульфидом натрия.

В группе сернистых тиазоловых красителей имеются красители желтого, оранжевого, желто-коричневого и коричневого цветов.

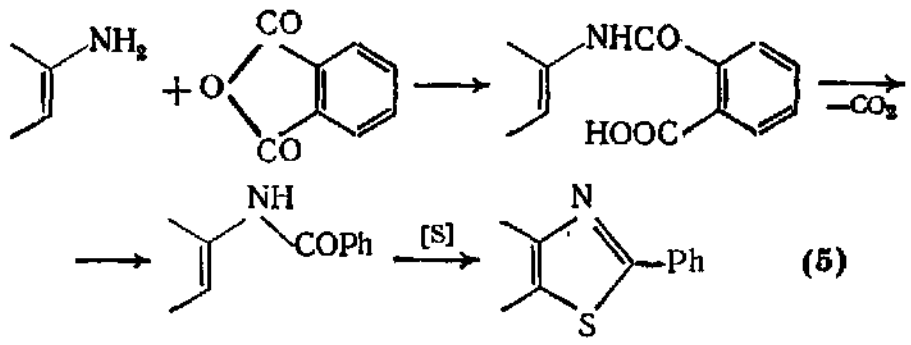
Сернистый желтый (4) получают запеканием смеси *п*-толуидина и бензидина (в отношении 2 : 1) с большим избытком серы при 200 °С в течение 20 ч. В его молекуле бензотиазольные остатки образованы как за счет двух молекул *п*-толуидина, так и с участием молекул бензидина; образовавшиеся структурные ячейки связываются друг с другом дисульфидными связями. Сернистый желтый образует окраски, мало устойчивые к свету, вследствие чего в настоящее время не производится.

Несколько выше светостойкость окрасок у красителя Иммедиаль желтый Г, который получают запеканием с серой



(4)

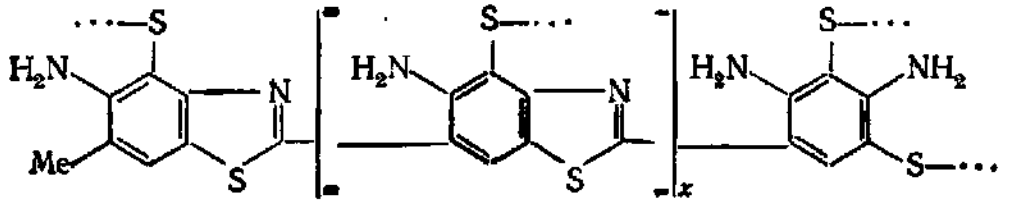
2,4-динитроацетанилида и фталевого ангидрида (11 ч при 130 °С). По-видимому, и в данном случае образуются бензотиазольные структуры (5) (за счет аминогрупп, возникающих при восстановлении нитрогрупп или при расщеплении ацетиламиногрупп).



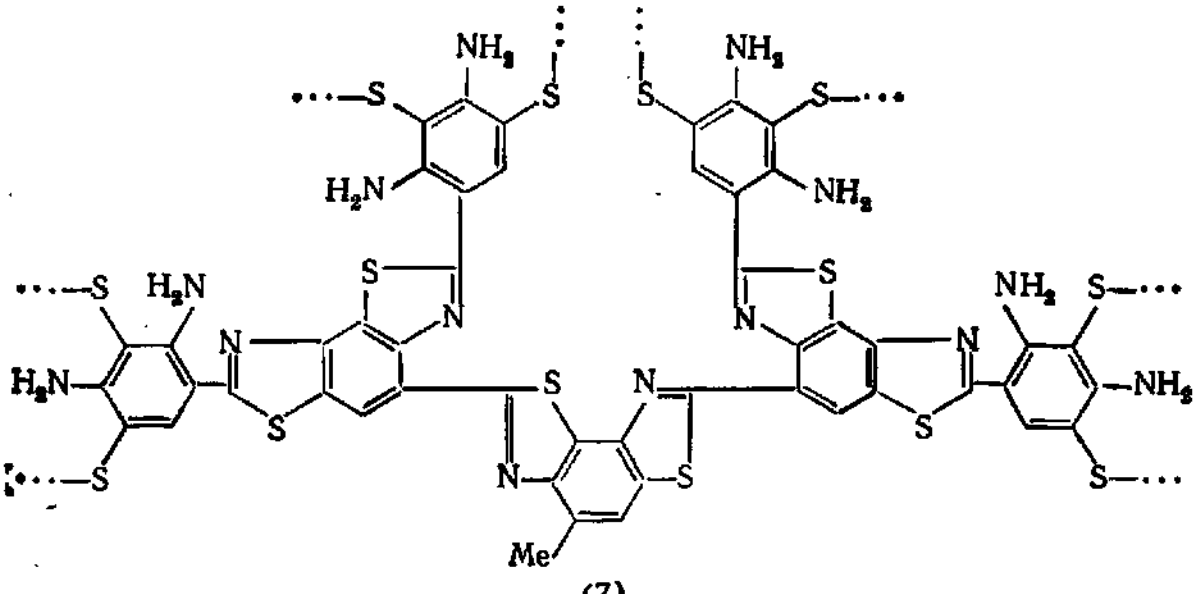
(5)

Введение аминогрупп в остатки бензотиазола приводит к углублению цвета сернистых тиазоловых красителей.

Сернистый оранжевый получают запеканием *м*-толуилендиамина с серой при 215—250 °С в течение 10—15 ч. При этом, по-видимому, образуются прямые (с линейным расположением) (6) или разветвленные (7) цепочки из шести — восьми остатков бензотиазола.



(6)



(7)

Сокращение времени плавки приводит к получению красителей более желтого оттенка, очевидно, вследствие уменьшения числа связанных друг с другом бензотиазольных остатков.

Выделяют краситель из плава растворением в растворе Na_2S и NaOH и подкислением разбавленной HCl профильтрованного от нерастворимых примесей раствора. Краситель образует окраски, устойчивые к мокрым обработкам, но недостаточно светостойкие. Обработка на волокне солями хрома и меди увеличивает устойчивость окрасок к свету.

По своему строению к Сернистому оранжевому, по-видимому, близок краситель Сернистый коричневый Ж, который получают осернением (методом запекания) 2,4-динитротолуола полисульфидом натрия состава $Na_2S_{7,6}$. Так как первой стадией является восстановление 2,4-динитротолуола в *м*-толуилендиамин (исходный продукт для получения Сернистого оранжевого), то запекание его и приводит в дальнейшем к образованию желто-коричневого красителя, по цвету довольно близкого к Сернистому оранжевому.

При получении Сернистого коричневого Ж к раствору полисульфида натрия (приготовленному взаимодействием серы с водным раствором Na_2S при 103—105 °С) прибавляют расплавленный 2,4-динитротолуол и ведут восстановление при 108—118 °С, после чего медленно (на 10 °С в час) повышают температуру до 240 °С. При этом происходит упаривание и загустевание плава, скорость размешивания уменьшается. Затем размешивание прекращают, поднимая мешалку. Запекание при 240 °С ведут до получения красителя нужного оттенка. Далее в котел наливают воду и с помощью мешалки дробят («распахивают») плав, который затем растворяют в концентрированном растворе NaOH при 102—105 °С. Для выделения красителя раствор разбавляют водой и подкисляют разбавленной H_2SO_4, после чего продувкой воздуха удаляют H_2S, краситель отфильтровывают, промывают и высушивают в вакууме при 80 °С.

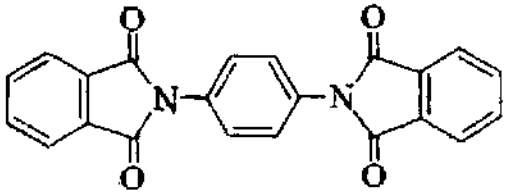
Сернистый коричневый Ж применяется для крашения хлопка. Окраски устойчивы к стирке, устойчивость к свету и мокрому трению недостаточна.

Запеканием с серой других аминов, смесей аминов, нитросоединений, ацильных производных аминов, а также сложных полициклических соединений получают различные по оттенкам и свойствам желтые и оранжевые сернистые красители, строение которых мало исследовано.

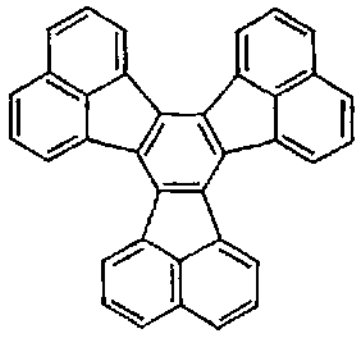
Так, запеканием с серой *о*-толуидина и *п*-нитроанилина в течение 8 ч при 180—250 °С получают Иммедиаль желтый 3ГТ, из *м*-толуилендиамина, бензидина и *м*-нитроанилина (15 ч при 230—250 °С) — Иммедиаль желтый 4РТ, из *м*-толуилендиамина и N,N′-дифталоил-*п*-фенилендиамина (8) (10 ч при 210—215 °С) — Иммедиаль оранжевый ФР и т. д.

При запекании с серой нитропроизводных декациклена (9) в зависимости от условий (соотношение реагентов, время, тем-

пература) получаются желтые, коричневые, оливковые сернистые красители, образующие окраски, устойчивые ко всем видам воздействий. Строение их не изучено.



(8)



(9)

13.1. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТИАЗОЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Производство тиазоловых красителей связано с использованием и получением ряда токсичных (*п*-толуидин, *м*-толуилендиамин, сероводород и др.), горючих и взрывоопасных (нитробензол, сера, аммиак и др.) веществ. Свойства некоторых из них и сведения о мерах предосторожности приведены в предыдущих главах.

Глава 14

КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА

Хромофорные системы антрахиноногетероциклических красителей характеризуются наличием гетероциклов, конденсированных с антрахиноновым ядром.

Остаток антрахинона в молекулах антрахиноногетероциклических красителей обусловливает их способность восстанавливаться в лейкосоединения, что при плоскостном строении молекулы и наличии гетероатомов, способных участвовать в образовании межмолекулярных водородных связей, сообщает лейкосоединениям сродство к целлюлозе. Поэтому антрахиноногетероциклические красители могут применяться в качестве кубовых. Особенно велико сродство к целлюлозе у красителей, в молекулах которых гетероциклы конденсированы с антрахиноновым ядром в положениях 2,3, т. е. линейно, так как в этом случае молекулы имеют большие линейные размеры. В случае ангулярно конденсированных систем (в положениях 1,2) для повышения сродства к целлюлозе обычно увеличивают размеры молекул путем введения двух гетероциклов, конденсированных

с антрахиноновым ядром, или двух антрахиноновых ядер, конденсированных с гетероциклом.

В зависимости от природы гетероцикла, конденсированного с ядром антрахинона, красители данного класса делятся на следующие группы.

1. Антраазоловые (антрахиноназоловые) красители.
2. Нафтоакридиновые (антрахинонопиридоновые, фталоилакридоновые) красители.
3. Нафтохиноксалиновые (фталоилхиноксалиновые, антрахинонопиразиновые) красители.
4. Динафтофеназиновые (антрахинонодигидроазиновые) красители.

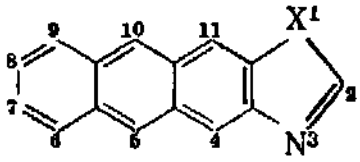
14.1. АНТРААЗОЛОВЫЕ (АНТРАХИНОНАЗОЛОВЫЕ) КРАСИТЕЛИ

В основе молекул антраазоловых красителей лежат гетероциклические системы, образованные пятичленными азолами (1) — оксазолом (X=O), тиазолом (X=S) или имидазолом (X=NH), конденсированными с ядром антрацена в положениях 2,3 или 1,2 — антра[2,3-*d*]азолы (2) или антра[1,2-*d*]азолы (3), соответственно.

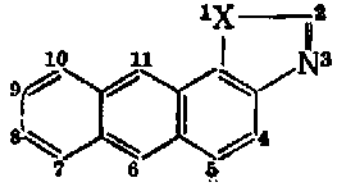
Молекулы антраазоловых красителей фактически содержат остатки не антрацена, а антрахинона (антрацендиона), отсюда второе (традиционное) название красителей данной группы — *антрахиноназоловые*. Соответствующие гетероциклические системы носят названия антра[2,3-*d*]азолдионы-5,10 (4) и антра[1,2-*d*]азолдионы-6,11 (5).



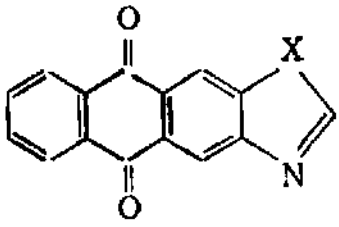
(1)



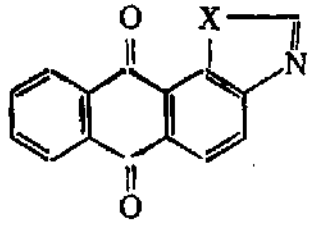
(2)



(3)



(4)



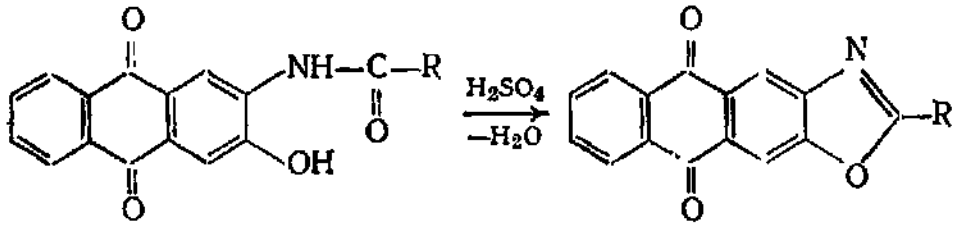
(5)

Практическое значение в настоящее время имеют красители с остатками оксазола (X=O) и тиазола (X=S).

В молекулах соединений (4) и (5) атом азота азолового остатка связан с ядром антрахинона в β-положении, вследствие чего влияние его на цвет не очень велико; поэтому для углубления цвета обычно вводят ЭД-заместители в α-положение антрахинонового остатка.

14.1.1. АНТРАОКСАЗОЛОВЫЕ (АНТРАХИНОНОКСАЗОЛОВЫЕ) КРАСИТЕЛИ

В основе молекул антраоксазоловых (антрахиноноксазоловых) красителей (7) лежит гетероциклическая система антра[2,3-*d*]оксазолдиона-5,10 (4; X=O). Получают эти красители дегидратацией 2-ациламино-3-гидроксиантрахинонов (6) при нагревании с концентрированной серной кислотой при температуре около 100 °С, сопровождающейся замыканием оксазолового цикла (остаток R обычно является производным антрахинона).

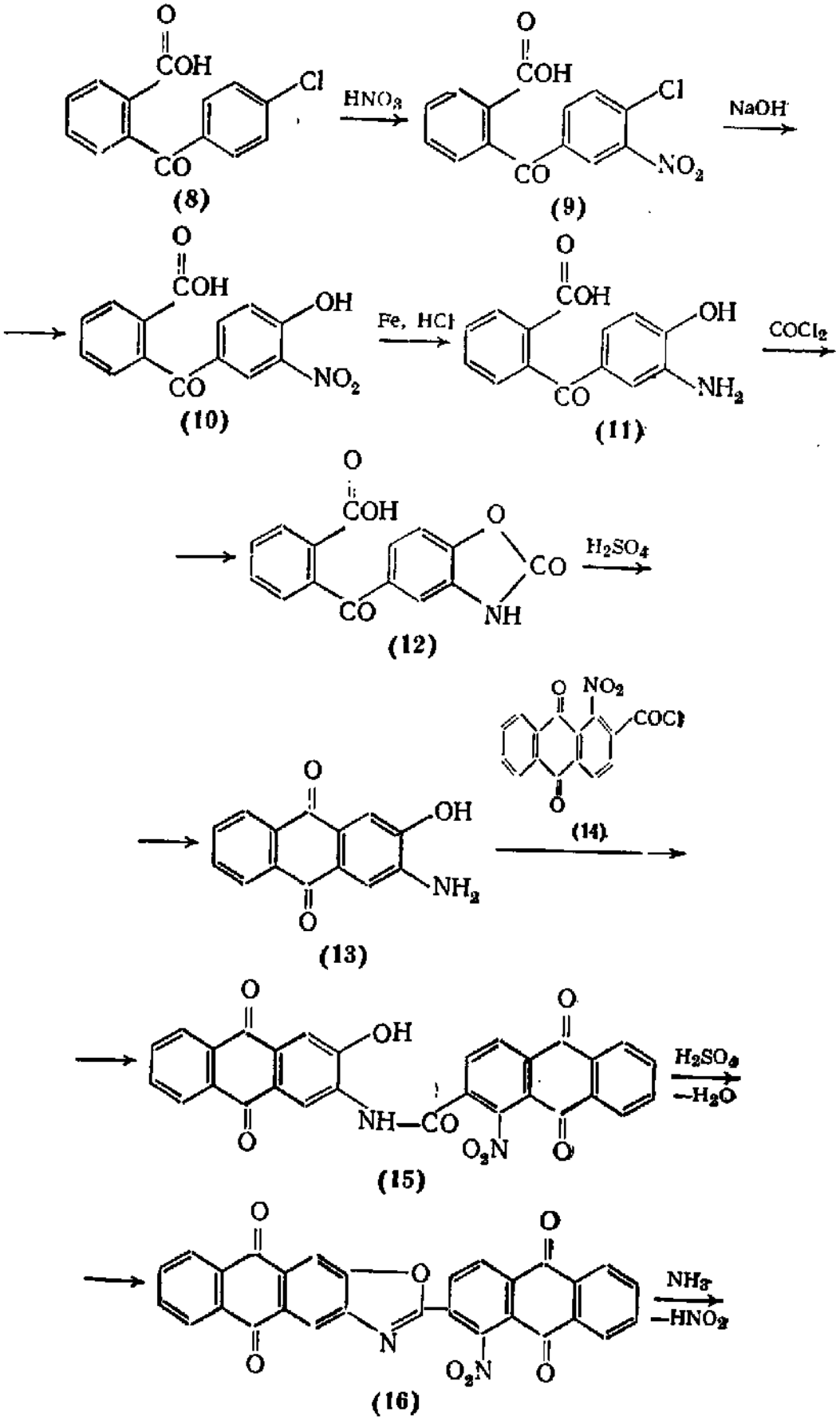


(6) (7)

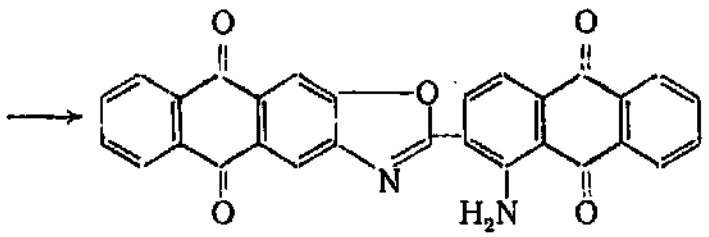
Наибольшее практическое значение имеет Кубовый красный С (17), который синтезирует взаимодействием 2-амино-3-гидроксиантрахинона (13) с хлорангидридом 1-нитроантрахинонкарбоновой-2 кислоты (14) с последующим замещением нитрогруппы аминогруппой.

2-Амино-3-гидроксиантрахинон (13) получают нитрованием 2-(4-хлорбензоил)бензойной кислоты (8) в серной кислоте при 20 °С, замещением атома хлора в образовавшейся 2-(3-нитро-4-хлорбензоил)бензойной кислоте (9) гидроксигруппой кипячением с водным раствором NaOH, восстановлением нитрогруппы в соединении (10) действием чугунной стружки и хлороводородной кислоты, фосгенированием образовавшейся при этом 2-(3-амино-4-гидроксибензоил)бензойной кислоты (11) в присутствии соды для получения оксазолона (12) и замыканием антрахинонового кольца нагреванием оксазолона со 100%-ной H_2SO_4 при 130 °С. В процессе замыкания антрахинонового кольца с образованием 2-амино-3-гидроксиантрахинона (13) серная кислота разрушает оксазолоновое кольцо; если циклизации подвергать не оксазолон (12), а кислоту (11), то наряду с целевым продуктом (13) мог бы получиться его изомер — 1-амино-2-гидроксиантрахинон. Соединение (13) далее ацилируют хлорангидридом 1-нитроантрахинонкарбоновой-2 кислоты (14), который получают нитрованием 2-метилантрахинона в H_2SO_4 при 95 °С, окислением образовавшегося 2-метил-1-нитроантрахинона $Na_2Cr_2O_7$ в H_2SO_4 и превращением полученной карбоновой кислоты в хлорангидрид (14) действием тионилхлорида $SOCl_2$ в хлорбензоле при 125 °С. Ацилирование (13) проводят в *о*-дихлорбензоле в присутствии пиридина при 140 °С, после чего замыкают оксазоловое кольцо нагреванием ациламинопроизводного (15) с 90%-ной H_2SO_4 при 90—105 °С. Последней стадией является замещение нитрогруппы в образовавшемся 2-(1-нитро-

антрахинонил-2)антраоксазолдионе (16) аминогруппой действием 15%-ного раствора NH_3 в автоклаве при 125°С (давление около 1 МПа).



(8) (9) (10) (11) (12) (13) (14) (15) (16)

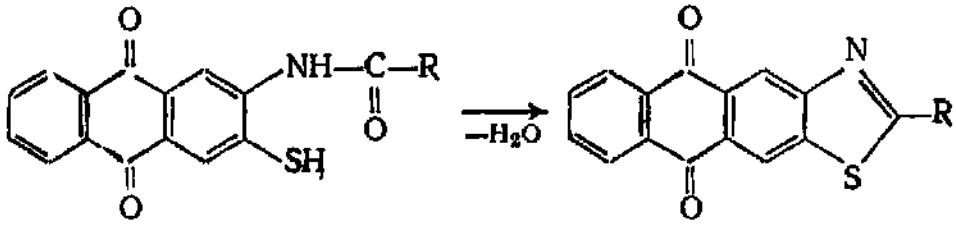


(17)

Кубовый красный С (17) применяется для крашения хлопка, льна и вискозного волокна; образует окраски, устойчивые ко всем видам воздействия. «Куб» красителя имеет тупую коричневую окраску.

14.1.2. АНТРАТИАЗОЛОВЫЕ (АНТРАХИНОНОТИАЗОЛОВЫЕ) КРАСИТЕЛИ

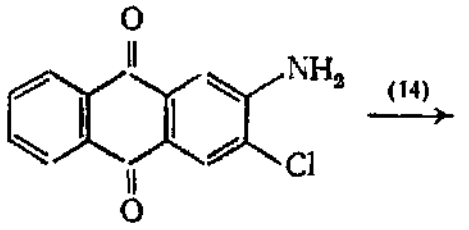
В основе молекул антратиазоловых (антрахинонотиазоловых) красителей (19) лежат гетероциклические системы антра[2,3-*d*]тиазолдиона-5,10 (4; X=S) и антра[1,2-*d*[тиазолдиона-6,11 (5; X=S). Получают антратиазоловые красители дегидратацией 2-ациламино-3-меркаптозамещенных антрахинона (18), сопровождающейся замыканием тиазолового цикла, которую осуществляют обычно нагреванием с концентрированной H_2SO_4 при 100—110 °С. (Остаток R обычно является остатком замещенного антрахинона.)



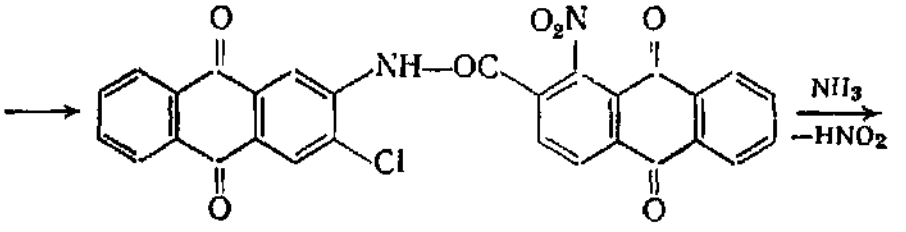
(18) (19)

Кубовый красно-фиолетовый Ж (24) получают из 2-амино-3-хлорантрахинона (20) и хлорангидрида 1-нитроантрахинонкарбоновой-2 кислоты (14). Предварительно соединение (20) синтезируют нагреванием 2,3-дихлорантрахинона с 40%-ным водным раствором NH_3 при 200 °С и давлении 9 МПа или циклизацией 2-(3-нитро-4-хлорбензоил)бензойной кислоты (9) и восстановлением образовавшегося 3-нитро-2-хлорантрахинона водным раствором Na_2S. Ацилирование (20) действием хлорангидрида (14) проводят в нитробензоле при 140 °С. Нитрогруппу в ацильном производном (21) замещают аминогруппой действием 15%-ного раствора NH_3 в автоклаве при 130 °С, далее замещают хлор в образовавшемся аминоацильном производном (22) меркаптогруппой действием Na_2S в присутствии пиридина при 90 °С и замыкают тиазоловое кольцо в производном (23) нагреванием с H_2SO_4 при 105 °С.

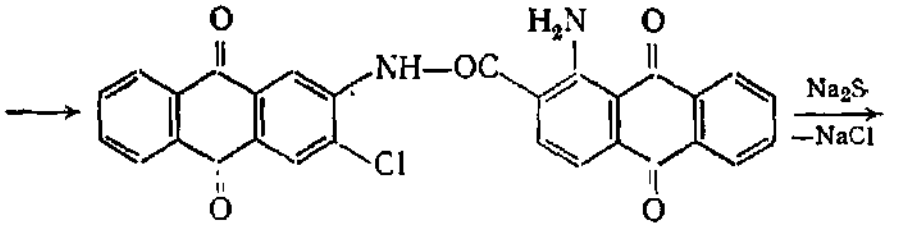
Кубовый красно-фиолетовый Ж (24) отличается высокой светостойкостью окрасок (6—7 по восьмибалльной шкале). Углубление цвета по сравнению с α-аминоантрахиноном (красный)



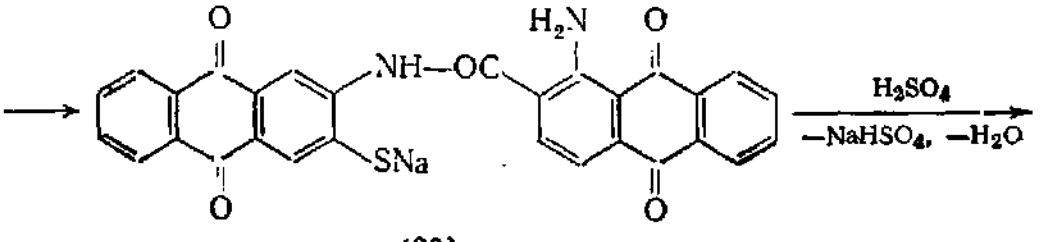
(20)



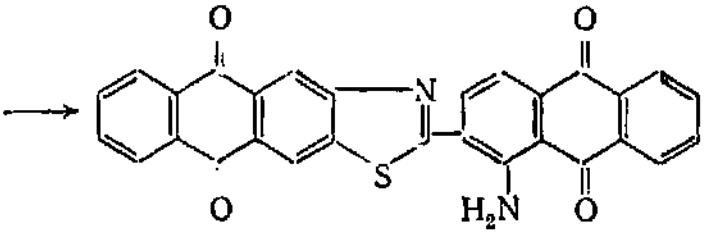
(21)



(22)



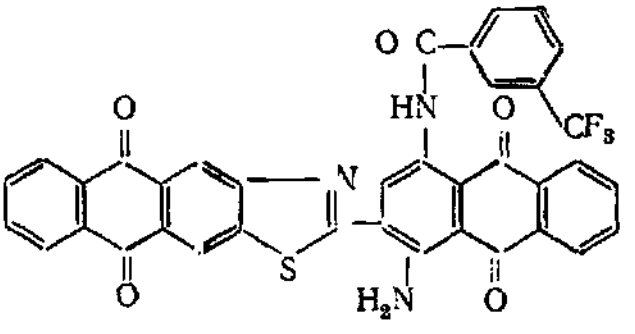
(23)



(24)

объясняется сопряжением антрахинонового ядра с антратиазоловым.

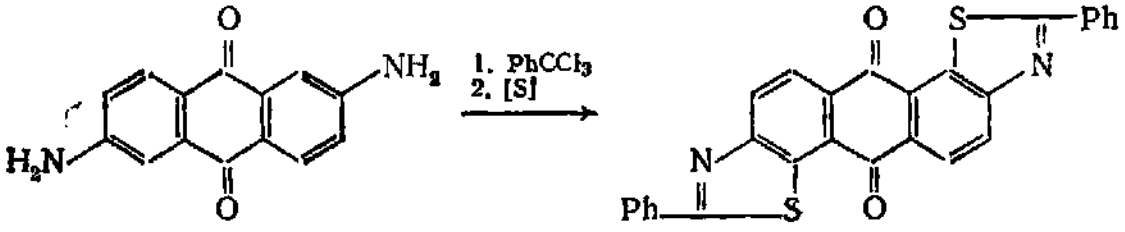
Сильное батохромное действие оказывает введение второй аминогруппы в α-положение антрахинонового остатка красителя (24). Например, краситель (25) с трифторметилбензоиламиногруппой в положении 4 имеет голубой цвет и выпускается



(25)

под названием Индантреновый голубой ЦЛБ. Его получают ацилированием аминогруппы в положении 4 *м*-трифторметилбензоилхлоридом в трихлорбензоле при 200 °С.

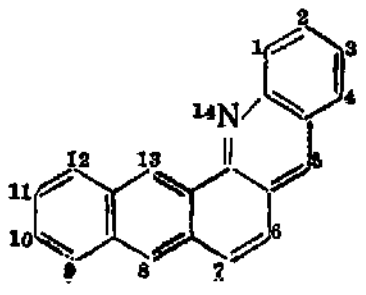
Если гетероцикл конденсирован с антрахиноновым ядром нелинейно, как в соединениях (19), (24) и (25), а ангулярно, то цвет красителей, даже при наличии двух таких гетероциклов, но без ЭД-заместителей в антрахиноновом остатке, значительно выше — желтый. Таков краситель Цибанон желтый ГЦ (26), который получают осернением продукта взаимодействия 2,6-диаминоантрахинона с бензотрихлоридом $PhCCl_3$.



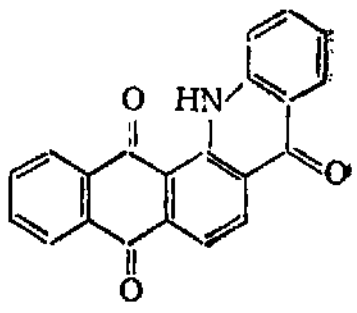
(26)

14.2. НАФТОАКРИДИНОВЫЕ (АНТРАХИНОНОПИРИДОНОВЫЕ ИЛИ ФТАЛОИЛАКРИДОНОВЫЕ) КРАСИТЕЛИ

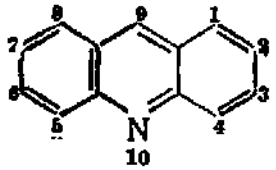
Основой молекул нафтоакридиновых красителей является гетероциклическая система нафто[2,3-*c*]акридина (27), построенная из конденсированных остатков акридина (29) и нафталина. Поскольку молекулы красителей данной группы фактически содержат остатки не акридина и нафталина, а акридона-9 (30) и нафтохинона-1,4, гетероциклической системой красителей является 14*H*-нафто[2,3-*c*]акридинтрион-5,8,13 (28). Соединение (28) можно рассматривать как продукт присоединения остатка фталевой кислоты к ядру акридона-9 (30) или остатка бензопиридона-4 (хинолона-4) (31) к ядру антрахинона; отсюда другие (традиционные) названия красителей данной группы — *фталоилакридоновые и антрахинонопиридоновые.*



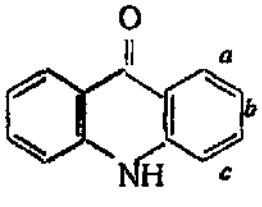
(27)



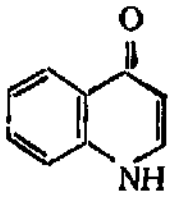
(28)



(29)

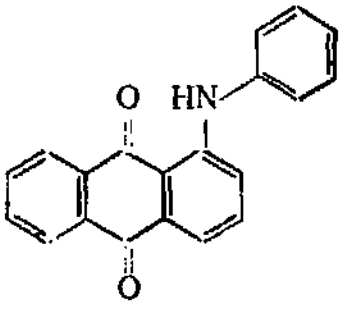


(30)

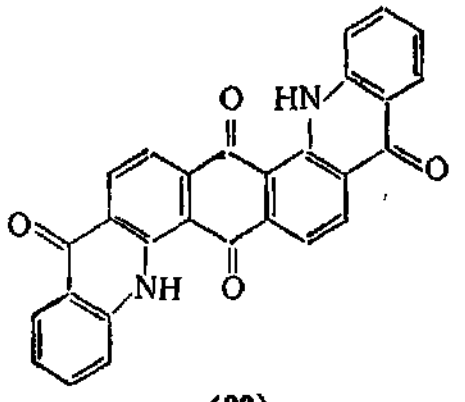


(31)

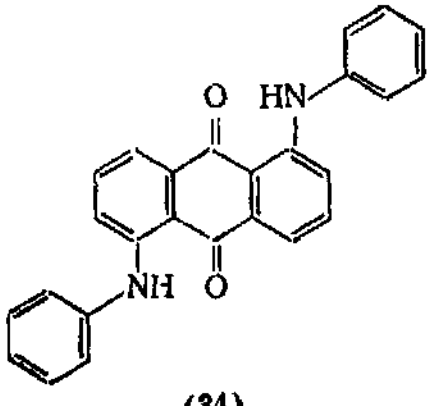
В молекулах всех имеющих техническое значение нафтоакридиновых красителей иминогруппа гетероцикла связана с антрахиноновым ядром в α-положении. Поскольку влияние ЭА-заместителей (в частности, карбонильной группы) на цвет производных антрахинона невелико (особенно, когда они находятся в β-положении), цвет нафтоакридиновых красителей мало отличается от цвета соответствующих ариламиноантрахинонов; например, краситель (28) имеет красный цвет подобно 1-фениламиноантрахинону (32), а краситель (33) — фиолетовый подобно 1,5-ди(фениламино)антрахинону (34).



(32)



(33)



(34)

Наличие в молекуле одного хинолонового (бензопиридонового) остатка, ангулярно конденсированного с антрахиноновым ядром, недостаточно для того, чтобы соединение можно было применять в качестве кубового красителя. Сродство к волокну необходимо повысить введением атомов галогена, амидных групп и т. д. Замена же бензольного кольца бензопиридонового остатка нафталиновым или присоединение к антрахиноновому ядру двух бензопиридоновых остатков делает соединение типичным кубовым красителем и в отсутствие этих заместителей.

Нафтоакридиновые красители получают из 1-ариламиноантрахинонов, имеющих в *орто*-положении к иминогруппе (в антрахиноновом или арильном остатке) карбокси- или метильную группы. В первом случае замыкание пиридинового цикла осуществляется дегидратацией, во втором — хлорированием и последующим гидролизом в щелочной среде образовавшегося производного, содержащего остаток 4-хлорпиридина. При хлориро-

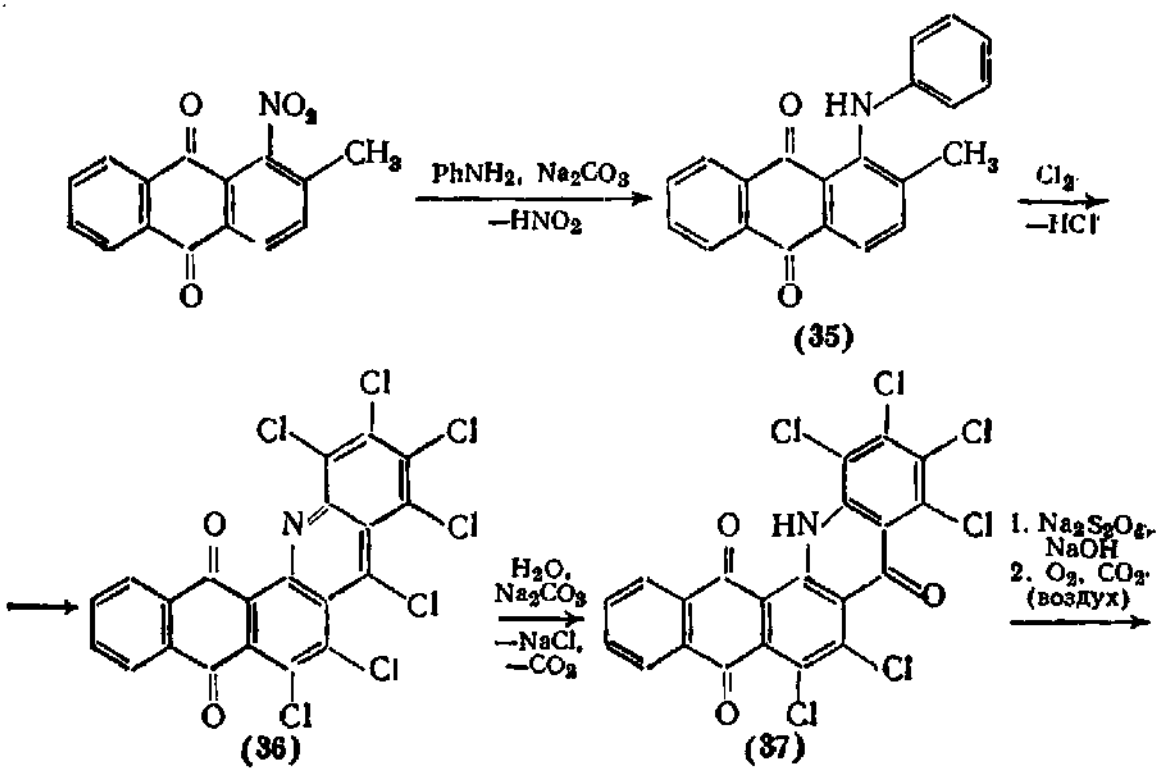
вании атомы хлора вступают не только в метильную группу, но и в арильный остаток, а также в антрахиноновое ядро, связанное с ариламиногруппой. Это повышает сродство красителя к волокну и делает его оттенок более ярким.

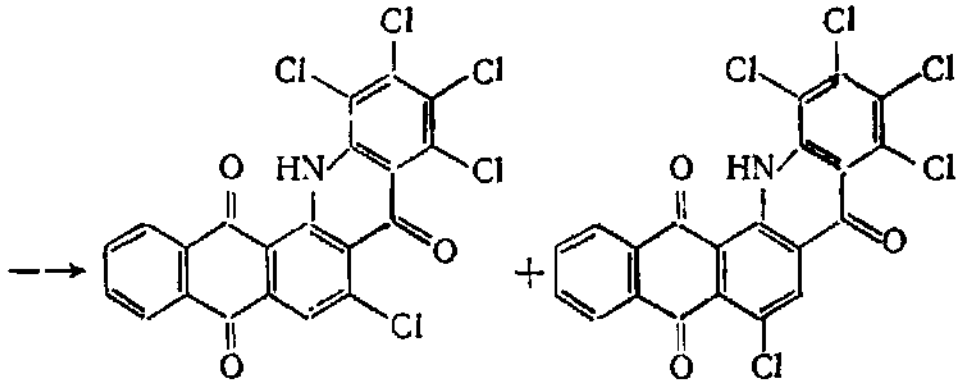
Синтез необходимых ариламиноантрахинонов с *о*-карбокси- или *о*-метильными группами осуществляется различными способами, чаще всего взаимодействием ароматических аминов с галоген- и нитрозамещенными антрахинонами.

Метод хлорирования используют в производстве Кубового ярко-розового С. Необходимый 2-метил-1-фениламиноантрахинон (**35**) получают взаимодействием 2-метил-1-нитроантрахинона (см. разд. 7.2.1) с анилином в присутствии соды при 175—180 °С. Хлорирование ведут в трихлорбензоле при 175—180 °С. В этих условиях последовательно происходят образование трихлорметильного производного, циклизация и отщепление HCl с образованием соединения (**36**), содержащего остаток 4-хлорпиридиния. Последнее гидролизуют нагреванием с водным раствором соды при 100 °С. Образующийся при этом краситель Индантреновый розовый Б (**37**) неустойчив в условиях кубового крашения. При восстановлении его $Na_2S_2O_4$ в растворе NaOH отщепляется один из атомов хлора в антрахиноновом ядре и после окисления воздухом образуется смесь двух изомерных, очень близких по свойствам, пентахлорсодержащих красителей (**38**) и (**39**), устойчивых в этих условиях. Смесь выпускается под названием Кубовый ярко-розовый С.

Кубовый ярко-розовый С применяется для крашения хлопка, вискозного волокна и льна; окраски устойчивы к свету.

Дегидратацией *о*-карбоксиариламиноантрахинонов получают многие нафтоакридиновые красители, в частности Кубовый би-

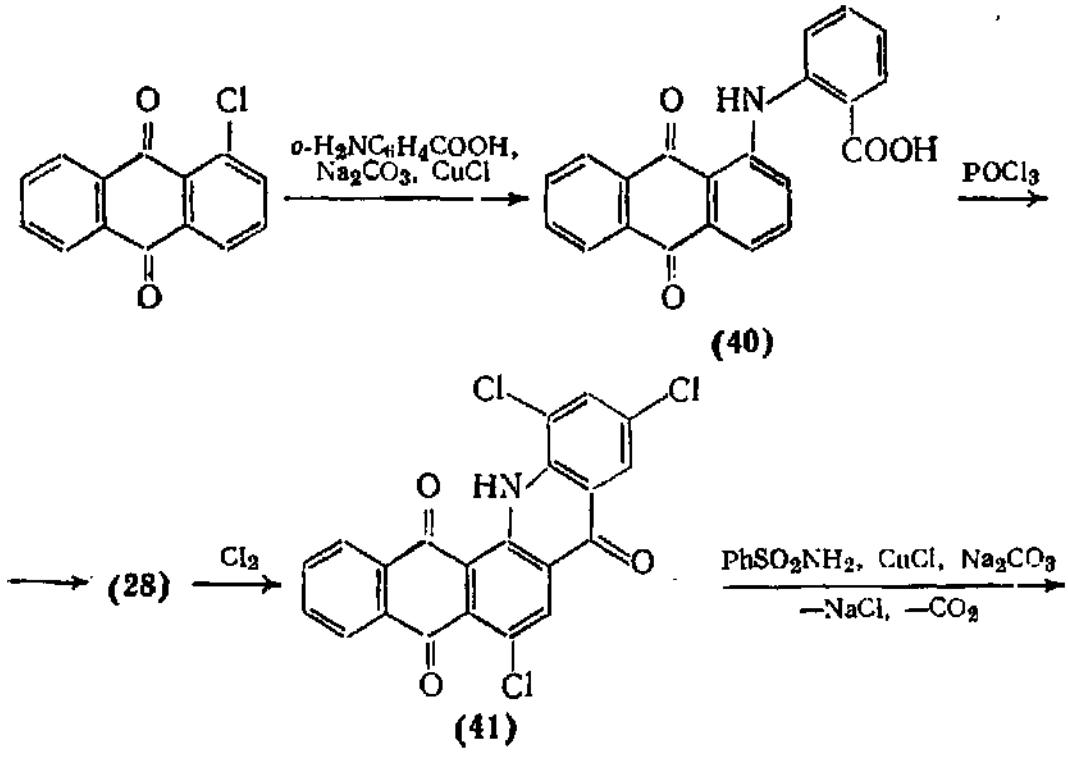




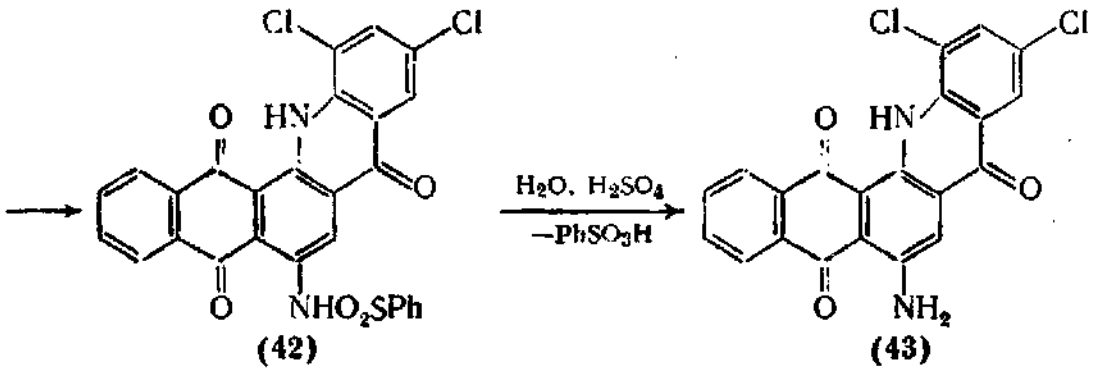
(38) (39)

рюзовый ЗХ (43), более глубокий цвет которого по сравнени с красителями (38) и (39) объясняется электронодонорны действием аминогруппы в положении 4 антрахинонового яд (*пара*-положение к иминогруппе).

При синтезе Кубового бирюзового ЗХ (43) взаимодействи 1-хлорантрахинона с антраниловой кислотой в присутствии с ды и CuCl (катализатор) в нитробензоле при 180 °С получа 1-(*о*-карбоксифениламино)антрахинон (40), переходящий дал в 14*H*-нафтоакридинтрион (фталоилакридон) (28) при нагре нии с $POCl_3$ при 150 °С. Хлорированием (28) в нитробензо в присутствии иода (катализатор) и соды при 100—105 °С пол чают трихлорпроизводное (41), у которого один из атомов хл ра находится в антрахиноновом кольце в *пара*-положении к им ногруппе. Этот атом хлора при действии *п*-толуол- или бензо сульфонамида в нитробензоле в присутствии CuCl и соды п 200 °С замещается арилсульфонамидным остатком; сульфо амидная группа в соединении (42) далее гидролизуется п нагревании с концентрированной H_2SO_4 при 80—90 °С и обра ется краситель Кубовый бирюзовый ЗХ (43).



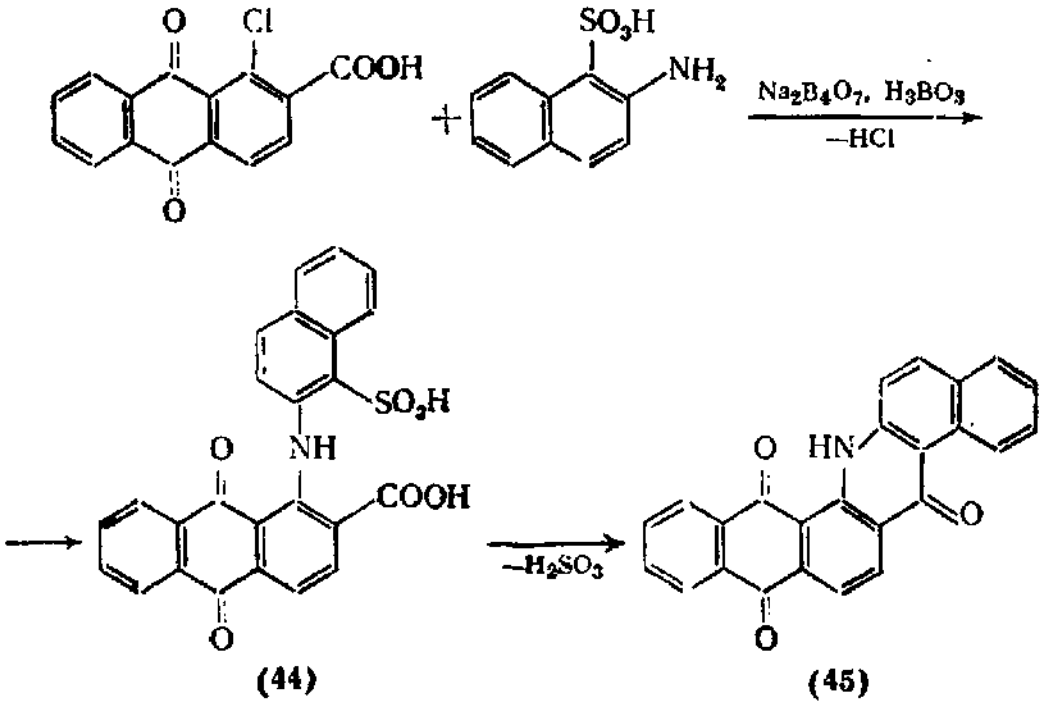
(40) (41)



(42) (43)

Большой интерес представляет краситель с нафталиновым ядром, конденсированным с пиридоновым, — Кубовый красный КХ (45), который получают взаимодействием 1-хлорантрахинонкарбоновой-2 кислоты с 2-аминонафталин-1-сульфокислотой. При нагревании их в нитробензоле в присутствии $Na_2B_4O_7$ и H_3BO_3 сначала при 115 °С, затем при 200—210 °С в течение 2 ч происходит замещение атома хлора (1-сульфонафтил-2)аминогруппой с образованием 1-[(1-сульфонафтил-2)амино]антрахинонкарбоновой-2 кислоты (44), отщепление сульфогруппы и замыкание пиридонового кольца.

Так как в ходе реакции происходит частичное десульфирование 2-аминонафталин-1-сульфокислоты с образованием канцерогенного β-нафтиламина (именно с целью исключения его из производства и применяют неканцерогенную сульфокислоту), в реакционную массу вносят монохлоруксусную кислоту и нагревают еще 2 ч при 200—210 °С; при этом образуется растворимый в воде неканцерогенный β-нафтилглицин β-$C_{10}H_7NHCH_2COOH$. Выделившийся при охлаждении краситель (45) отфильтровывают и отмывают от β-нафтилглицина.

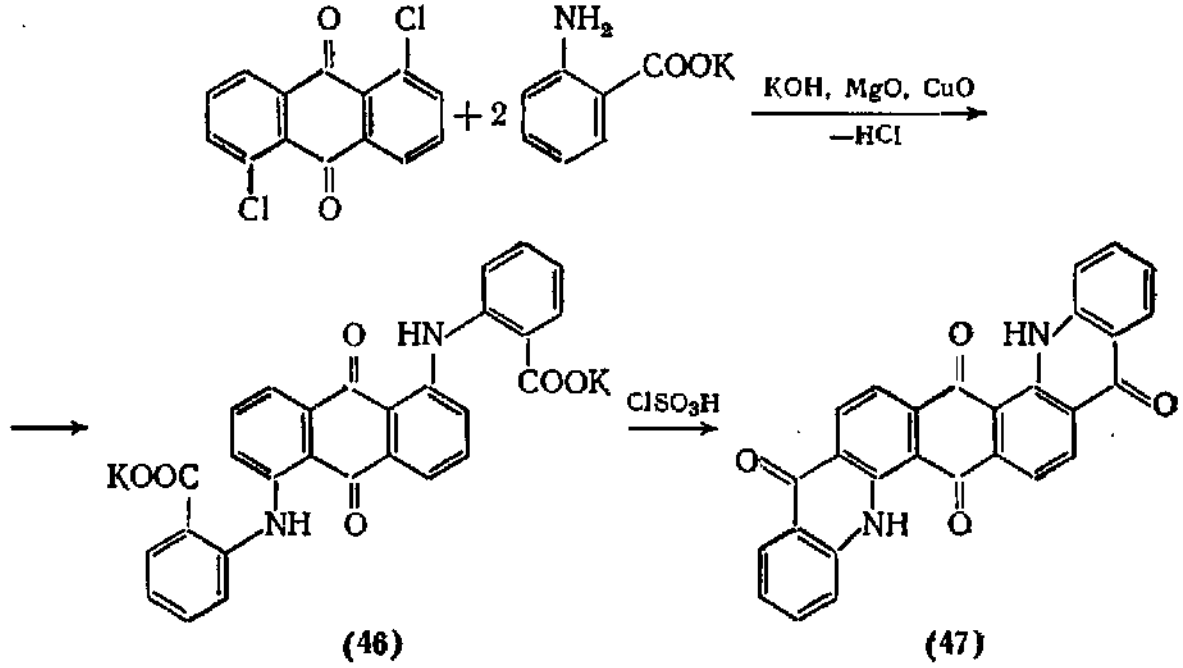


(44) (45)

Кубовый красный КХ применяется для крашения хлопка, вискозного волокна и вискозы в массе; окраски отличаются высокой устойчивостью к свету, хлору, трению и стирке.

Увеличение числа пиридоновых остатков, конденсированных с одним антрахиноновым ядром, которое связано с атомами азота гетероциклов в α-положениях, приводит к углублению цвета, в случае ди(бензопиридоновых)производных — до фиолетового.

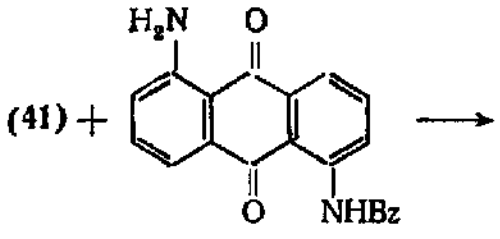
Кубовый фиолетовый С (47) образуется при взаимодействии 1,5-дихлорантрахинона с калиевой солью антраниловой кислоты в водной среде, содержащей около 10% изобутилового спирта, при 150 °С (500 кПа) в присутствии КОН, MgO и CuO с последующим замыканием двух пиридоновых колец при обработке образовавшейся калиевой соли 1,5-ди(2-карбоксифениламино)антрахинона (46) хлорсульфоновой кислотой при 30 °С (или концентрированной H_2SO_4 при 65 °С).

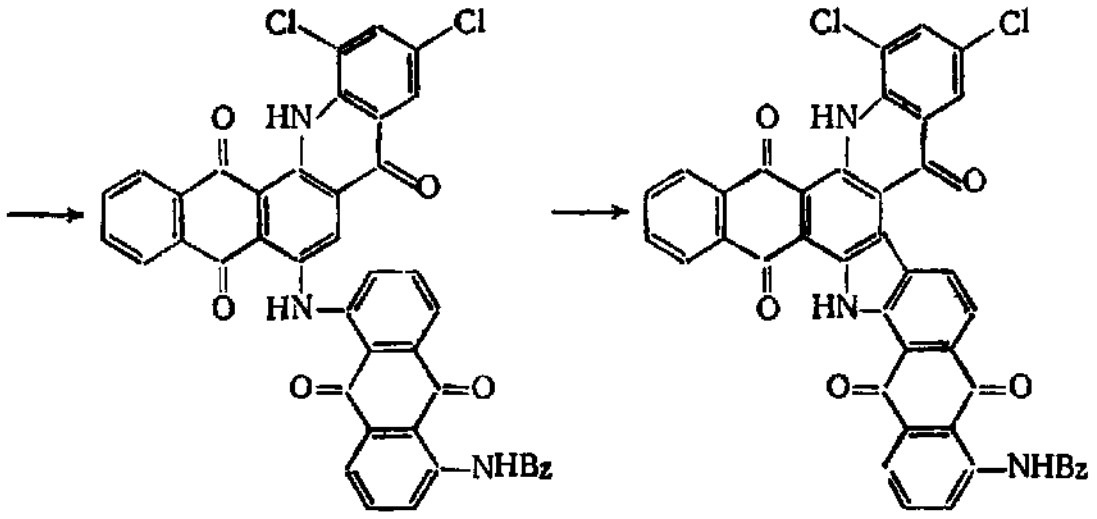


(46) (47)

Кубовый фиолетовый С применяется для крашения льна, хлопка, вискозного волокна; окраски устойчивы к свету, хлору и стирке.

Чрезвычайно высокой устойчивостью окрасок отличаются карбазолированные производные нафтоакридиновых красителей, например Кубовый коричневый Ж (49), получаемый нагреванием трихлорпроизводного фталоилакридона (41) — промежуточного продукта синтеза Кубового бирюзового ЗХ (43) — с 1-амино-5-бензоиламиноантрахиноном и карбазолированием образовавшегося антримида (48).

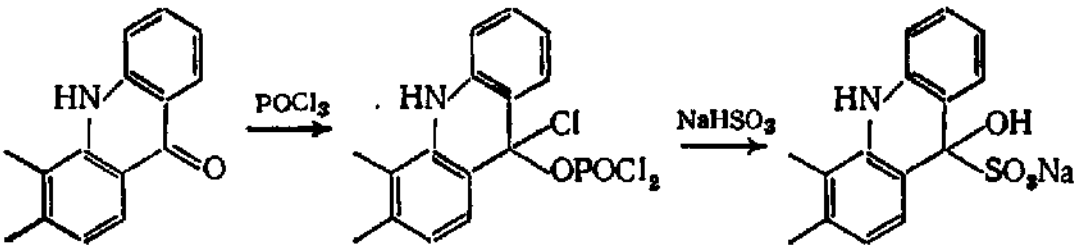




(48) (49)

Кубовый коричневый Ж образует окраски с устойчивостью к свету 7—8 (по восьмибалльной шкале), хлору 5 (по пятибалльной шкале) и стирке 4—5 (по пятибалльной шкале).

Интересной особенностью нафтоакридиновых красителей, отличающей их от других кубовых красителей, является способность давать растворимые в воде бисульфитные производные (50). Их получают обработкой красителя $POCl_3$, а затем бисульфитом натрия. После нанесения такого бисульфитного соединения на волокно производится обработка раствором соды, в результате которой отщепляется бисульфит и на волокне остается исходный краситель.

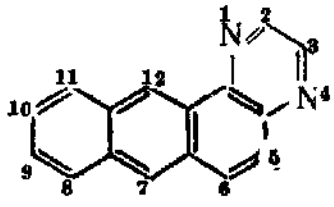


(50)

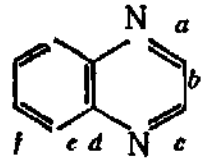
14.3. НАФТОХИНОКСАЛИНОВЫЕ (ФТАЛОИЛХИНОКСАЛИНОВЫЕ, АНТРАХИНОНОПИРАЗИНОВЫЕ) КРАСИТЕЛИ

В основе молекул нафтохиноксалиновых красителей лежит гетероциклическая система нафто[2,3-*f*]хиноксалина (51), построенная из конденсированных остатков хиноксалина (бензопиразина) (52) и нафталина. Поскольку молекулы красителей данной группы фактически содержат остатки не нафталина, а нафтохинона-1,4, гетероциклической системой красителей является нафто[2,3-*f*]хиноксалиндион-7,12 (53).

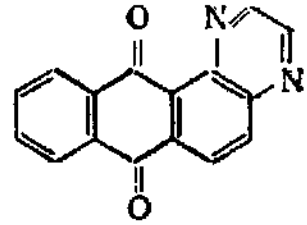
Соединение (53) можно рассматривать как продукт присоединения остатка фталевой кислоты к ядру хиноксалина (52) или остатка пиразина к антрахиноновому ядру; отсюда другие



(51)



(52)



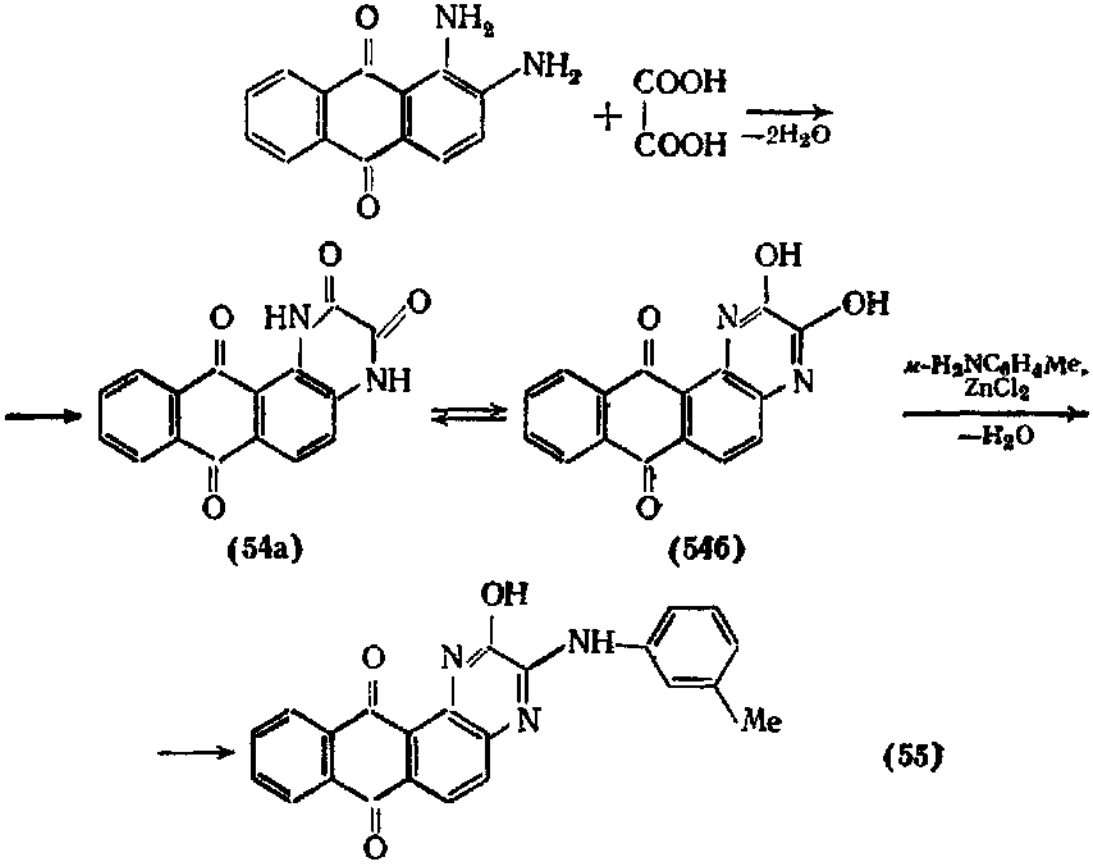
(53)

(традиционные) названия красителей данной группы — *фталоилхиноксалиновые* и *антрахинонопиразиновые.*

Пиразиновое кольцо образует единую сопряженную систему с конденсированным антрахиноновым кольцом, поэтому заместители в пиразиновом кольце оказывают существенное влияние на цвет красителей.

Нафтохиноксалиновые красители получают взаимодействием *о*-диаминоантрахинонов с щавелевой кислотой и последующим замещением гидроксигрупп в образующемся дигидроксинафтохиноксалиндионе различными остатками.

Исходным продуктом для синтеза Кубового ярко-алого ЖХ (55) является 1,2-диаминоантрахинон, который сплавляют с щавелевой кислотой при 150 °С и нагревают полученный 2,3-дигидроксинафтохиноксалиндион (54б) [который сначала образуется в таутомерной форме 1,4*H*-нафтохиноксалинтетраона-2,3,7,12 (54а)] с *м*-толуидином в нитробензоле в присутствии хлорида цинка при 185—190 °С.



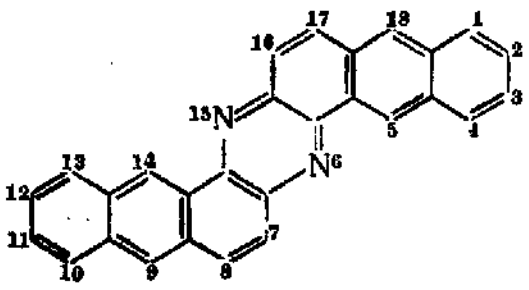
(54а) (54б) (55)

Кубовый ярко-алый ЖХ применяется для крашения хлопка и вискозного волокна; окраски отличаются очень высокой ус-

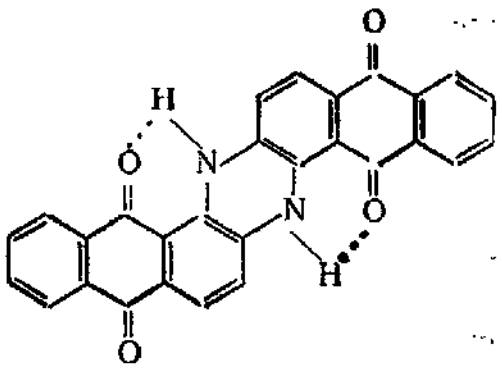
тойчивостью к свету (7 по восьмибалльной шкале) и хлору (5 по пятибалльной шкале), устойчивость к стирке (действию горячей щелочи) несколько меньше (3—4 по пятибалльной шкале).

14.4. ДИНАФТОФЕНАЗИНОВЫЕ (АНТРАХИНОНОДИГИДРОАЗИНОВЫЕ) КРАСИТЕЛИ

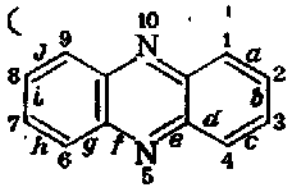
В основе молекул динафтофеназиновых красителей лежит гетероциклическая система динафто[2,3-*c*;2′,3′-*j*]феназина (56), построенная из двух нафталиновых остатков, конденсированных с ядром феназина (58). Поскольку молекулы красителей данной группы фактически содержат остатки не нафталина и феназина, а нафтохинона-1,4 и 5,10-дигидрофеназина, гетероциклической системой красителей является 6,15*H*-динафто[2,3-*c*;2′,3′-*j*]феназинтетраон-5,9,14,18 (57).



(56)



(57)



(58)

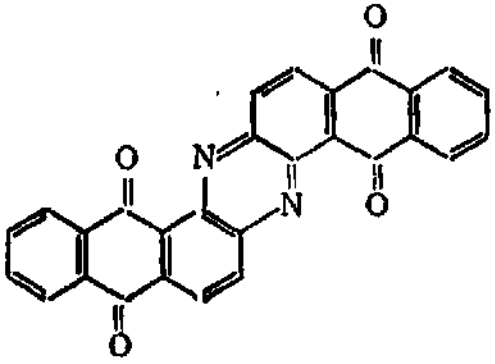


(59)

Соединение (57) можно рассматривать как продукт присоединения двух остатков антрахинона к ядру 1,4-дигидропиразина (дигидроазина) (59); отсюда второе (традиционное) название красителей данной группы — *антрахинонодигидроазиновые.* Соединение (57) впервые было получено из 2-аминоантрахинона и по цвету (синий) и свойствам (кубовый краситель) оказалось сходным с Индиго; оно было названо Индантроном («инд» — от индиго, «антр» — от антрахинона).

Иминогруппы дигидропиразинового кольца разобщают сопряженные системы антрахиноновых ядер и выполняют роль ЭД-заместителей, так что синий цвет Индантрона (57) является результатом арилирования аминогрупп фиолетового 1,2-диаминоантрахинона вторым антрахиноновым остатком. Возникновение сопряжения между антрахиноновыми ядрами в результате превращения Индантрона (57) в дегидроиндантрон (60),

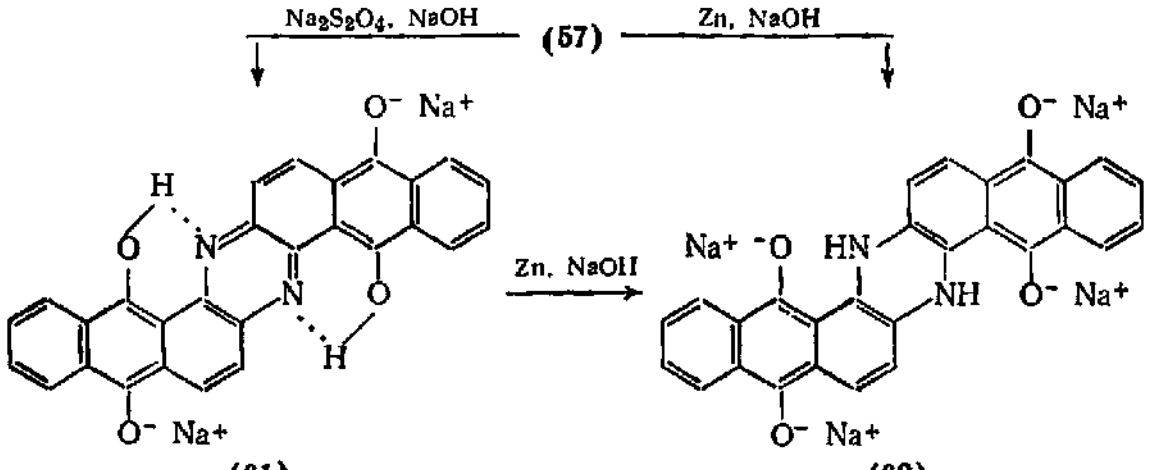
сопровождающееся исчезновением электронодонорных ариламиногрупп, приводит к резкому повышению цвета — от синего до зеленовато-желтого.



(60)

Лейкосоединение Индантрона обладает сродством к целлюлозным волокнам. Водородные связи между иминогруппами дигидрозинового кольца и кислородными атомами карбонильных групп стабилизируют Индантрон к фотоокислительным процессам, что обеспечивает высокую светостойкость окрасок. Под названием Кубовый синий О Индантрон выпускается в качестве красителя для текстильной промышленности, под названием Пигмент синий антрахиноновый применяется в полиграфии, для крашения пластических масс и резины, крашения вискозы в массе, для пигментной печати.

Специфической особенностью динафтофеназиновых красителей является то, что восстановление их в лейкосоединения может протекать по-разному в зависимости от условий. Восстановление дитионитом натрия в щелочном растворе (в обычных условиях кубового крашения) приводит к присоединению двух атомов водорода и образованию динатриевой соли дигидроиндантрона (61), раствор которой («куб») имеет синюю окраску. Восстановление в более жестких условиях, например цинковой пылью, взятой в большом избытке, приводит к образованию тетранатриевой соли тетрагидросоединения (62), раствор которой («куб») имеет коричневатый цвет.



(61) (62)

Технический способ получения Кубового синего О (57) заключается в щелочном плавлении 2-аминоантрахинона в при-

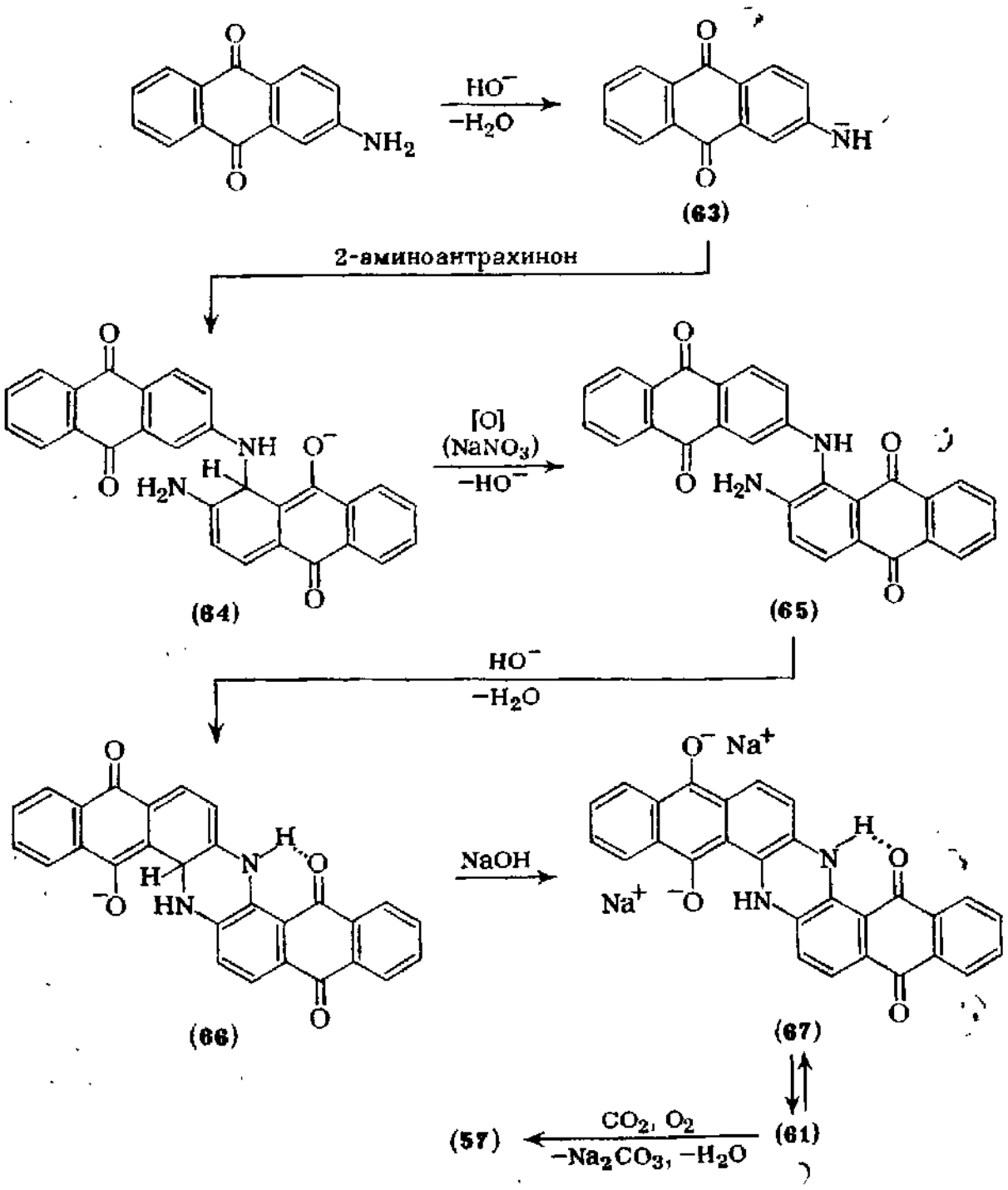
сутствии нитрата натрия (окислитель) и безводного ацетата натрия. В автоклав с расплавленной смесью KOH и NaOH (180—200 °С) вносят безводный ацетат натрия и после расплавления его — небольшое количество олеиновой кислоты, после чего вытесняют воздух азотом и в течение 30 мин при 180—185 °С загружают 2-аминоантрахинон, причем температура повышается до 190—195 °С. Затем в течение 1,5—2 ч при температуре до 225 °С прибавляют окислительную смесь, состоящую из KOH, NaOH и $NaNO_3$, размолотых и тщательно перемешанных в шаровой мельнице. По окончании загрузки окислительной смеси продолжают плавку в течение 30 мин при 220—225 °С, сливают в воду плав, содержащий динатриевую соль дигидроиндантрона (лейкосоединение красителя) (61) и примеси, при 50—55 °С восстанавливают примеси дитионитом натрия и охлаждают реакционную массу до 48 °С. Лейкосоединение, не растворимое при температурах ниже 50 °С, выпадает в осадок. Его отфильтровывают, промывают холодной водой, вносят в 1%-ный раствор NaOH и продуванием воздуха в течение нескольких часов при 60 °С окисляют в краситель (57).

В процессе щелочного плавления 2-аминоантрахинона образуется N-аминоантрахинонил-анион (63). Он реагирует со второй молекулой 2-аминоантрахинона с образованием продукта присоединения — аниона (64). Окисляясь, этот продукт превращается в 2-амино-1,2′-диантрахониниламин (65), который далее претерпевает аналогичный, но уже внутримолекулярный процесс, приводящий сначала к образованию продукта внутримолекулярного присоединения (66), а затем к динатриевой соли дигидроиндантрона (67), которая реагирует в таутомерной форме лейкосоединения (61) и при действии CO_2 и кислорода воздуха превращается в краситель (57).

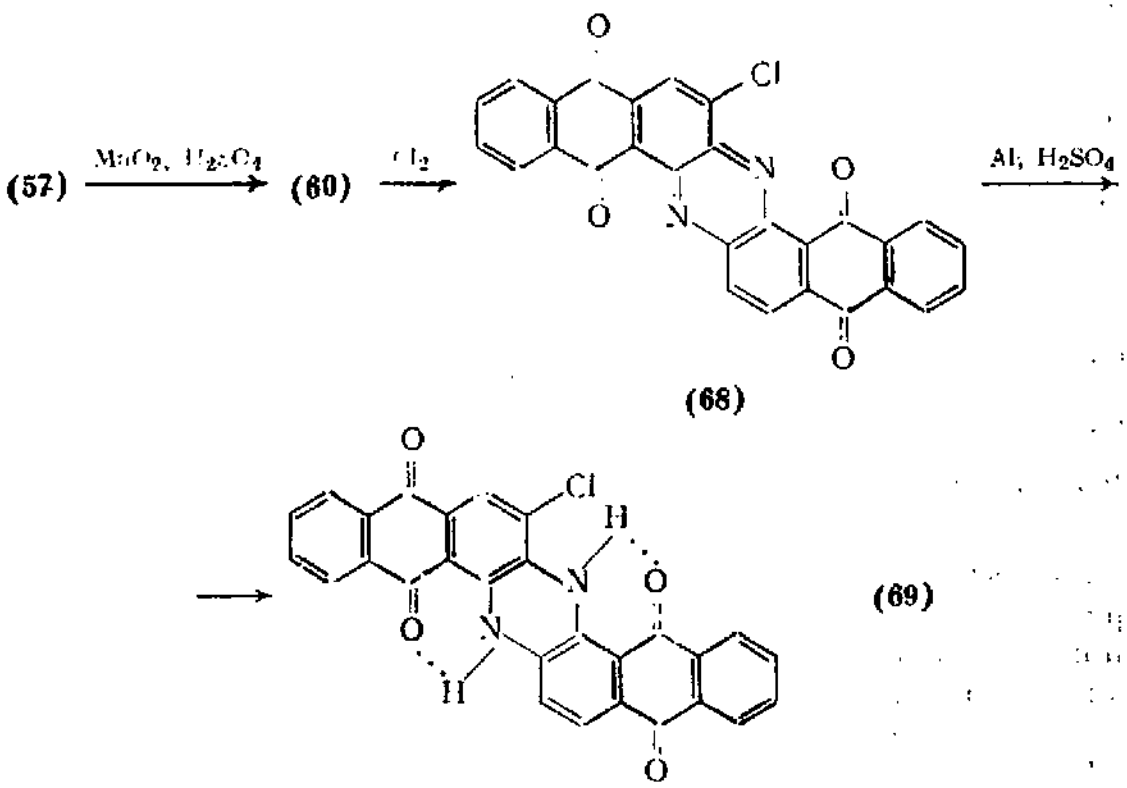
Кубовый синий О образует на целлюлозных волокнах окраски красивого красновато-синего оттенка, обладающие высокой устойчивостью к свету и стирке, но мало устойчивые к хлору и трению. Краситель не разлагается при нагревании на воздухе до 500 °С, в концентрированной хлороводородной кислоте — до 400 °С, в расплавленной едкой щелочи — до 300 °С, выделяясь своей химической устойчивостью среди многих органических соединений.

Дважды переосажденный растворением в слабом олеуме и выливанием в воду краситель выпускается под названием Кубовый чисто-синий О. В особой кристаллической модификации, которая образуется при переосаждении из олеума с одновременным сульфированием части молекул, краситель образует голубые с зеленоватым оттенком окраски и выпускается под названием Кубовый ярко-голубой 3.

Введение в молекулу Индантрона атомов галогена в положения 7,16 увеличивает сродство красителя к волокну и понижает подвижность атомов водорода иминогрупп; в результате этого возрастает устойчивость окрасок к хлору и трению.



Кубовый голубой О получают хлорированием Индантрона (Кубового синего О) (57) в 92%-ной H_2SO_4 в присутствии MnO_2 при 50—55 °С. Диоксид марганца окисляет (57) в дегидроиндантрон (60), который в отличие от исходного красителя не окисляется хлором и в данных условиях хлорируется с образованием главным образом 7-монохлорзамещенного (68); одновременно образуется некоторое количество дихлорзамещенного и остается непрохлорированный продукт. Восстановлением этой смеси действием порошка алюминия в 100%-ной H_2SO_4 при 50 °С получают смесь 7-хлориндантрона (69) (основной продукт), 7,16-дихлориндантрона (71) и Индантрона (57), которая выпускается под названием Кубовый голубой О.

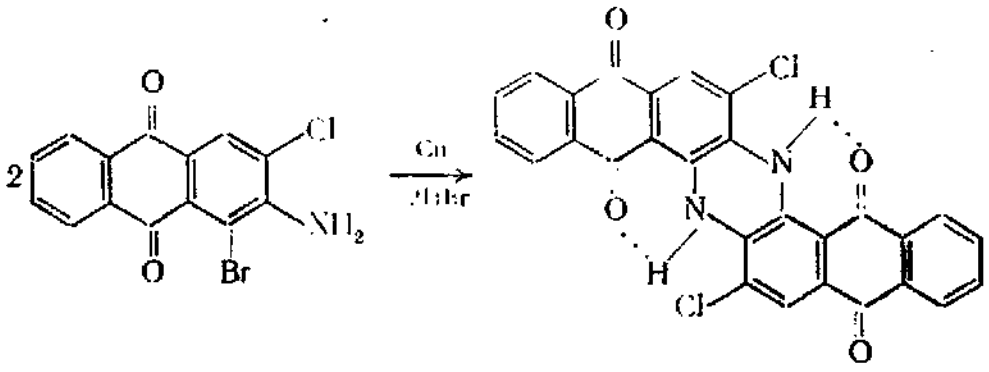


(68)

(69)

Кубовый голубой О окрашивает хлопок и вискозное волокно в синий цвет с зеленоватым оттенком.

Индивидуальный 7,16-дихлориндантрон (**71**) выпускается под названием Кубовый голубой К. Его получают бромированием 2-амино-3-хлорантрахинона и нагреванием образовавшегося 2-амино-1-бром-3-хлорантрахинона (**70**) в высококипящем растворителе в присутствии меди (катализатор).



(70) (71)

Кубовый голубой К применяется для окрашивания целлюлозных волокон и натурального шелка. Окраски очень устойчивы к свету и стирке, а по устойчивости к хлору и трению значительно превосходят Кубовый синий О.

14.5. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ АНТРАХИНОНОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Производство антрахиноногетероциклических красителей связано с применением сильнодействующих (концентрированные кислоты и едкие щелочи, хлор, бром), горючих и взрывоопас-

ных веществ (нитробензол, хлорбензол, аммиак) при высоких температурах.

В ходе производства некоторых нафтоакридиновых красителей возможно образование в качестве побочного продукта канцерогенного β-нафтиламина.

Сведения о мерах предосторожности при работе с такими веществами приведены в предыдущих главах.

Глава 15

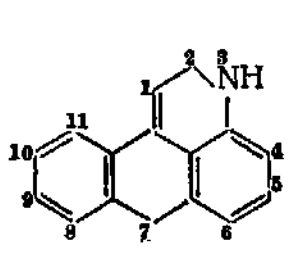
КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРОНА

Хромофорные системы антроногетероциклических красителей характеризуются наличием гетероциклов, конденсированных с ядром антрона. В зависимости от природы гетероцикла красители данного класса делятся на следующие группы.

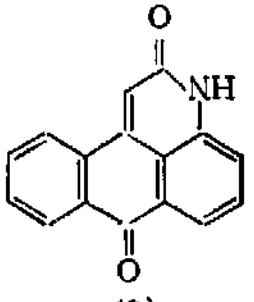
1. Нафтохинолиновые (антрапиридоновые) красители.
2. Бензоперимидиновые красители.
3. Нафтоиндазолоновые (пиразолантроновые) красители.
4. Диазапирантреновые красители.

15.1. НАФТОХИНОЛИНОВЫЕ (АНТРАПИРИДОНОВЫЕ) КРАСИТЕЛИ

В основе молекул нафтохинолиновых красителей лежит гетероциклическая система 2,3,7*H*-нафто[1,3-*d*,*e*]хинолина (1), построенная из конденсированных ядер 1,2-дигидрохинолина (3) и 1,4-дигидронафталина. Поскольку молекулы красителей данной группы фактически содержат остатки не дигидронафталина и дигидрохинолина, а нафтохинона-1,4 и хинолона-2 (бензопиридона-2) (4), гетероциклической системой красителей является 2,3,7*H*-нафто[1,3-*d*,*e*]хинолиндион-2,7 (2).



(1)

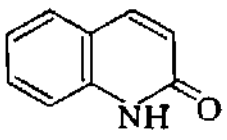


(2)

Соединение (2) можно рассматривать как продукт присоединения остатка пиридона-2 к ядру антрона; отсюда второе (традиционное) название красителей данной группы — *антрапиридоновые.*



(3)



(4)

Квантово-химические расчеты по методу ССП говорят о значительном сопряжении пиридонового кольца с остальной частью молекулы. Из сравнения молекулярных диаграмм 2,3,7*H*-нафто[1,3-*d*,*e*]хинолиндиона-2,7 (антрапиридона) (2) (рис. 43) и антрахинона (см. рис. 36) видно, что в кольце антрапиридона, не связанном с хинолиновым фрагментом, суммарный заряд на атомах в основном состоянии значительно меньше (+0,073), чем на бензольных кольцах молекулы антрахинона (+0,114), что же касается кольца, конденсированного с хинолиновым, то здесь суммарный заряд имеет обратный знак (—0,025). Существенно больше порядки связей 11а—11б и 11б—11в в молекуле антрапиридона по сравнению с соответствующими связями 8а—9 и 9—9а в молекуле антрахинона, и, наоборот, меньше между атомами 3а—11в и 3а—4 в молекуле антрапиридона по сравнению со связями 1—9а и 1—2 в молекуле антрахинона. Различие в электронном строении этих соединений еще более возрастает при переходе в возбужденное состояние. Все это говорит о том, что хромофорные системы антроногетероциклических красителей существенно отличаются от хромофорной системы антрахинона. Данные расчета спектров антроногетероциклических красителей, полученные тем же методом, хорошо согласуются с экспериментальными данными и подтверждают этот вывод.

Нафтохинолиновые красители по свойствам близки антрахиноновым, и иногда в их названиях даже имеется слово «антрахиноновый», что, конечно, неправильно, но оправдано близостью их колористических свойств (способы крашения, устойчивости окрасок и т. п.).

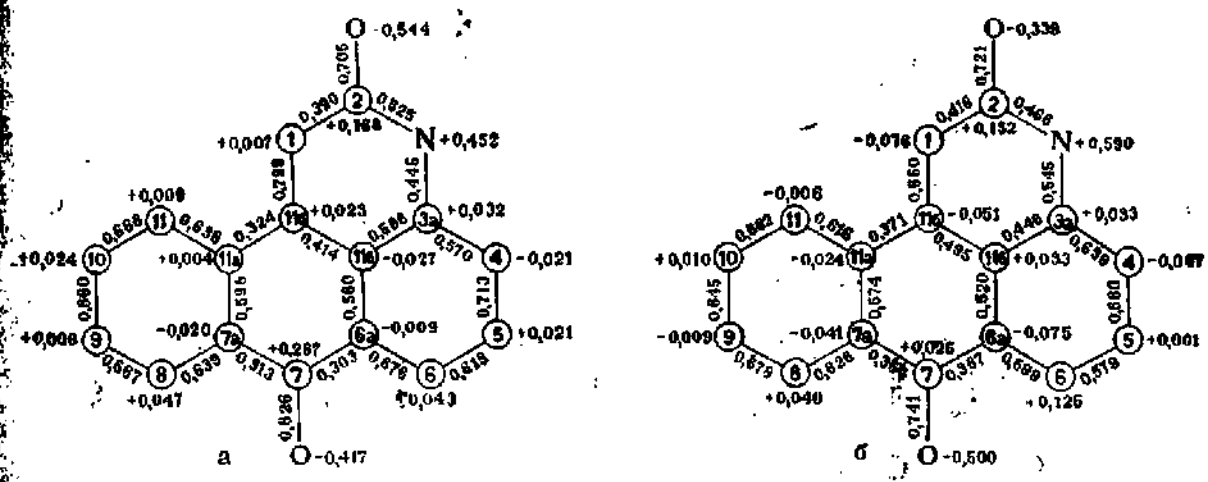
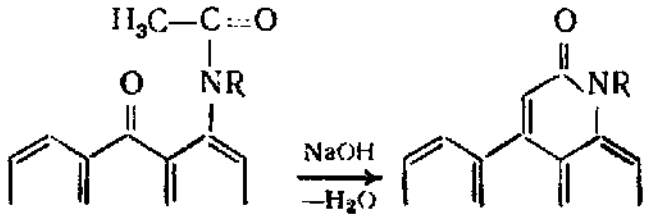


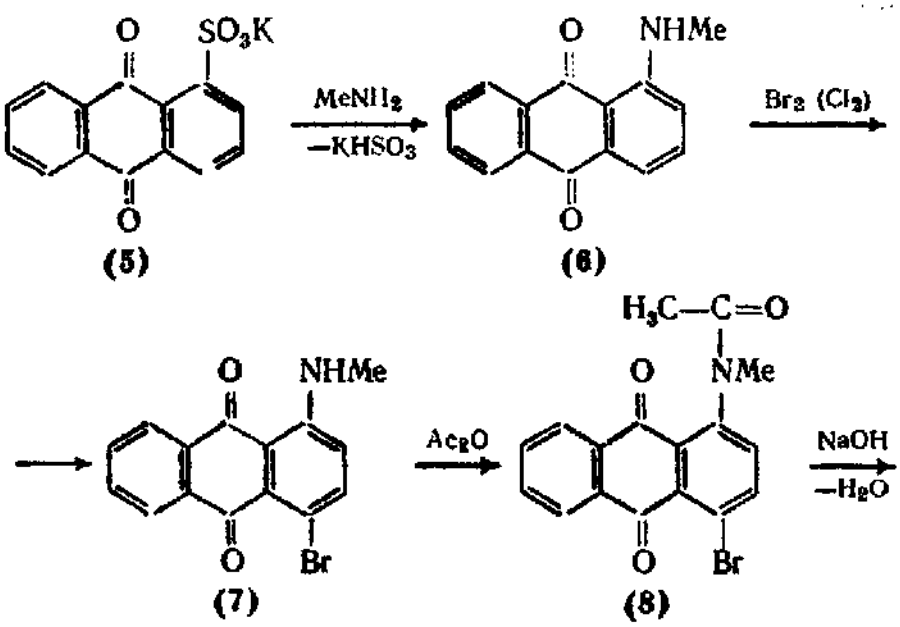
Рис. 43. Молекулярная диаграмма антрапиридона:
а — основное состояние; *б* — возбужденное состояние.

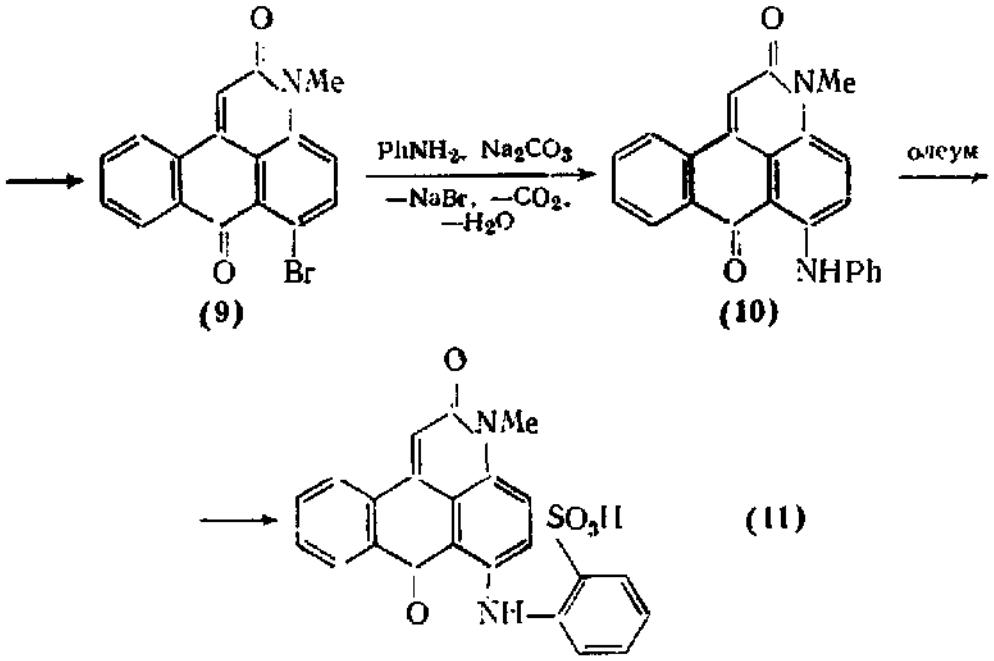
Нафтохинолиновые красители получают дегидратацией N-ацильных производных α-аминоантрахинона и его замещенных, сопровождающейся замыканием пиридонового цикла (уравнение 1), которую осуществляют нагреванием с разбавленным раствором едкой щелочи при 120 °С (200—250 кПа).



(1)

Практически важные нафтохинолиновые красители получают в большинстве случаев из антрахинон-1-сульфокислоты. Например, взаимодействием калиевой соли этой кислоты (5) с разбавленным водным раствором метиламина (в присутствии $CuSO_4$ и *м*-нитробензолсульфоната натрия) при 128 °С в течение 6 ч получают 1-метиламиноантрахинон (6). Действием на него брома в разбавленной хлороводородной кислоте с последующим пропусканием хлора (окислитель, снижающий расход брома) и ацетилированием образовавшегося 4-бром-1-метиламиноантрахинона (7) уксусным ангидридом в присутствии небольшого количества серной кислоты при 110 °С получают 1-(N-ацетил-N-метиламино)-4-бромантрахинон (8). Далее производят замыкание пиридонового кольца нагреванием ацетильного производного (8) с 3%-ным раствором NaOH при 120 °С (200—250 кПа), после чего атом брома в полученном 6-бром-3-метилнафтохинолиндионе (9) замещают фениламиногруппой нагреванием с анилином в присутствии соды. Полученный краситель (10) нерастворим в воде, а так как молекула его относительно невелика по размерам, он пригоден для крашения гидрофобных синтетических волокон из водных дисперсий и выпускается под названием Дисперсный рубиновый 2С.

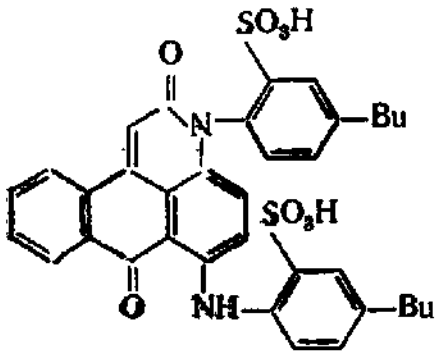




(9) (10) (11)

Сульфированием его 3%-ным олеумом при 30—35 °С получают Кислотный рубиновый антрахиноновый (**11**), окрашивающий шерсть и шелк в красивый красный цвет с синеватым оттенком, напоминающим окраску Фуксина. Окраски светостойки (6 по восьмибалльной шкале), умеренно устойчивы к валке (2—3 по пятибалльной шкале).

Ацетилированием 1 моль 1,4-бис(4-бутилфениламино)антрахинона (основание красителя Кислотный зеленый антрахиноновый Н2С, см. разд. 7.2.5) действием 1 моль ацетилхлорида или уксусного ангидрида получают моноацетильное производное, которое затем циклизуют, как описано выше, а образовавшийся 3,6-ди(4-бутилфениламино)нафтохинолиндион сульфируют слабым олеумом и получают Карболан красный 3Б (**12**), окрашивающий шерсть подобно другим карболановым красителям из нейтральной ванны. При сравнении красителя (**12**) и исходного Кислотного зеленого антрахинонового Н2С видно, что при переходе от антрахиноновой системы к нафтохинолиновой происходит значительное повышение цвета.



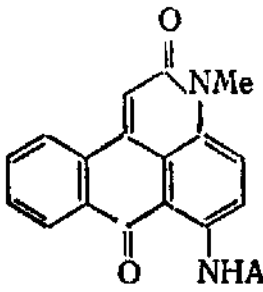
(12)

Нафтохинолиновые красители, не содержащие солеобразующих групп, пригодны не только в качестве ценных дисперсных красителей, но и как красители для крашения полиамидных волокон (например, капрона) в массе. Надо сказать, что кра-

шение полиамидных волокон в массе — задача весьма непростая. Расплавы полиамидов обладают восстанавливающей способностью, а так как формование нитей из полиамидов производится из расплава при 220—250 °С, красители должны быть устойчивы к действию восстановителей при такой температуре. Этому требованию удовлетворяет сравнительно ограниченное число известных красителей (например, из азокрасителей в этих условиях устойчивы только некоторые, причем в виде комплексов с металлами). Для крашения капрона из расплава (в массе) выпускаются специальные красители под названием *«капрозоли»*.

Способы получения капрозолей нафтохинолинового ряда аналогичны способам получения дисперсных красителей, в частности Дисперсного рубинового 2С (10).

Взаимодействием 6-бром-3-метилнафтохинолиндиона (9) с 2-, 3- и 4-хлоранилинами получают соответственно Капрозоль рубиновый К (13), Капрозоль рубиновый С (14) и Капрозоль красно-фиолетовый (15); видно, что цвет красителей углубляется при переходе галогена в фениламиногруппе из *орто-* в *мета-* и *пара*-положения.

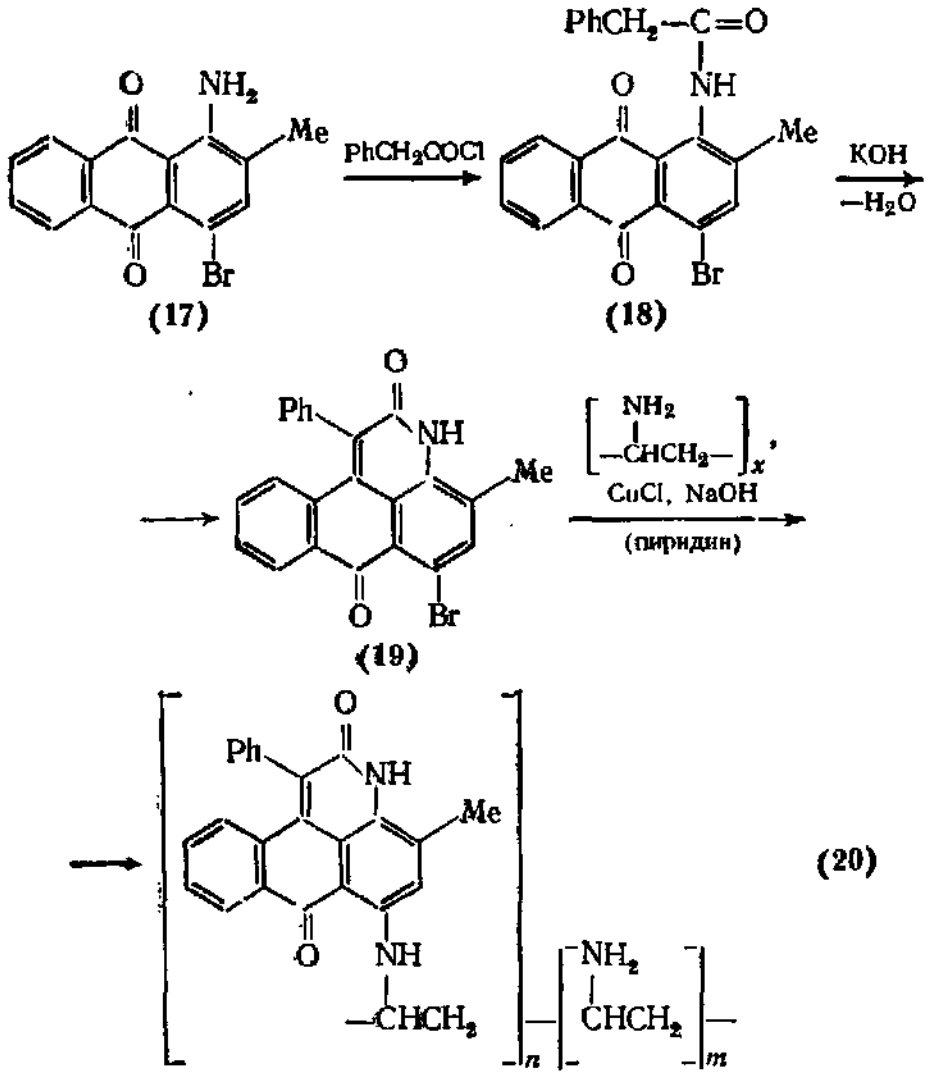


(13) Ar = C_6H_4Cl-*о*
(14) Ar = C_6H_4Cl-*м*
(15) Ar = C_6H_4Cl-*п*
(16) Ar = C_6H_4OMe-*п*

Еще больше углубляет цвет введение в *пара*-положение фениламиногруппы ЭД-заместителя. Так, применение *п*-анизидина приводит к получению Капрозоля фиолетового 4К (16).

Причиной влияния природы и положения заместителей в фениламиногруппе капрозолей (13)—(16) на их цвет является, повидимому, не столько различие в электронодонорности замещенных фениламиногрупп, сколько различие в кристаллической структуре этих нерастворимых красителей (см. разд. 19.2.8).

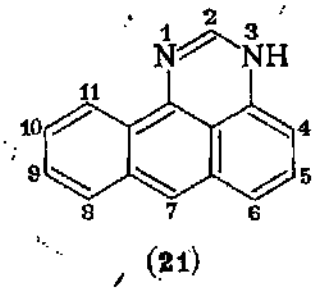
На основе нафтохинолинов получают полимерные красители. Например, бромированием 1-амино-2-метилантрахинона в уксусной кислоте при 40—50 °С получают 1-амино-4-бром-2-метилантрахинон (17), который ацилируют фенилацетилхлоридом в толуоле при кипении. N-Фенилацетильное производное (18) подвергают циклизации нагреванием с КОН в атмосфере инертного газа при 120 °С в метоксиэтаноле $MeOCH_2CH_2OH$. При этом образуется 6-бром-4-метил-1-фенилнафтохинолиндион (19). Последний при нагревании с поли(аминоэтиленом) в разбавленном водном растворе NaOH в присутствии CuCl и небольшого количества пиридина при 96—100 °С образует полимерный краситель (20; $n = 180—200$; $m = 260—700$, $x = n + m$).



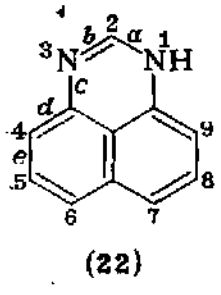
Краситель (20) окрашивает лаки в ярко-красный цвет; устойчив к действию кислот.

15.2. БЕНЗОПЕРИМИДИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

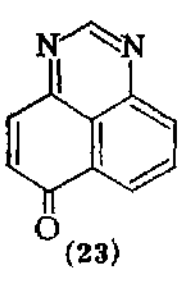
В основе молекул бензоперимидиновых красителей лежит гетероциклическая система бензо[*e*]перимидина (21), построенная из конденсированных ядер перимидина (22) и бензола. Поскольку молекулы красителей данной группы фактически содержат остатки не перимидина, а перимидинона-6 (23) или перимидиндиона-2,6 (24), гетероциклическими системами красителей являются бензо[*e*]перимидинон-7 (25) или бензо[*e*]перимидиндион-2,7 (26) соответственно.



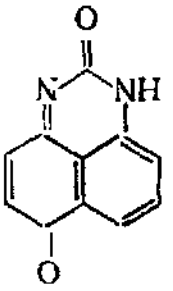
(21)



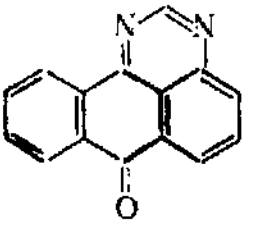
(22)



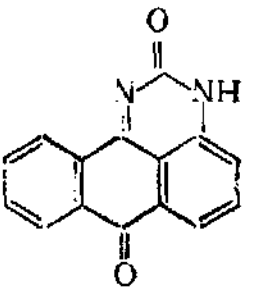
(23)



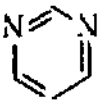
(24)



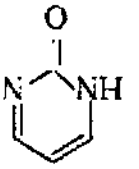
(25)



(26)



(27)



(28)

Соединения (25) и (26) можно рассматривать как продукты присоединения к ядру антрона остатков пиримидина (27) или пиримидона-2 (28) соответственно; отсюда вторые (традиционные) названия таких красителей — *антрапиримидиновые* и *антрапиримидоновые*.

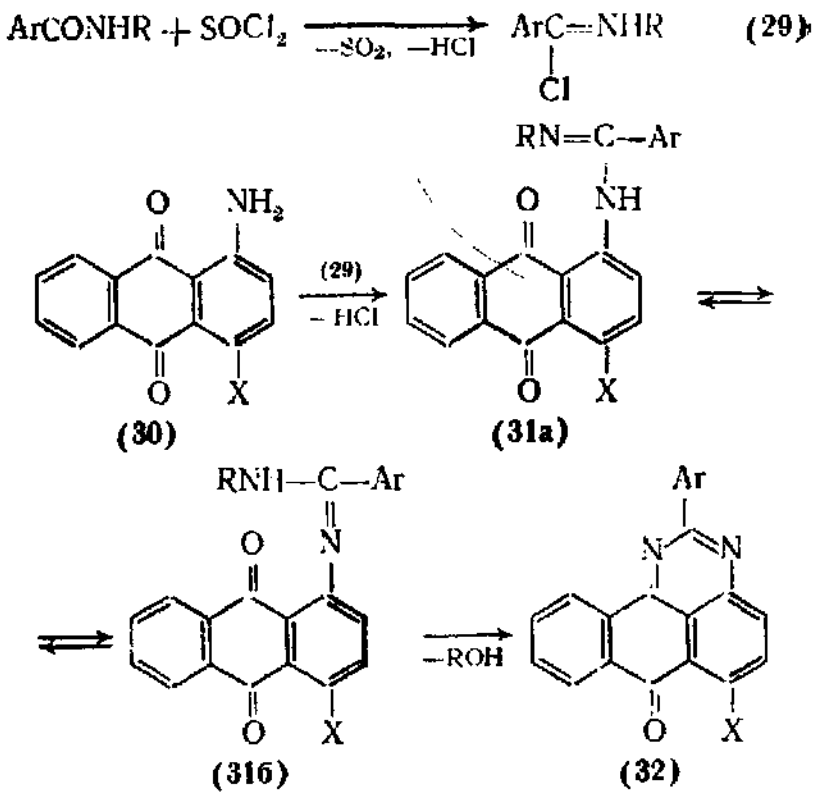
В названиях многих бензоперимидиновых красителей, подобно нафтохинолиновым, имеется слово «антрахиноновый», указывающее на сходство свойств и способов применения этих красителей и антрахиноновых красителей.

15.2.1. БЕНЗОПЕРИМИДИНОНОВЫЕ (АНТРАПИРИМИДИНОВЫЕ) КРАСИТЕЛИ

Наибольшее практическое значение имеют бензоперимидиноны (антрапиримидины), содержащие в положении 2 арильную, а в положении 6 — ариламиногруппу. Одним из удобных способов их синтеза является взаимодействие 1-амино-4-галогенантрахинонов с N-алкиламидами ароматических карбоновых кислот и тионилхлоридом в инертных растворителях при температурах более 150 °С с последующей заменой атома галогена в образовавшемся 2-арил-6-галогенбензоперимидиноне ариламиногруппой и сульфированием полученного продукта (если необходимо получить кислотный краситель).

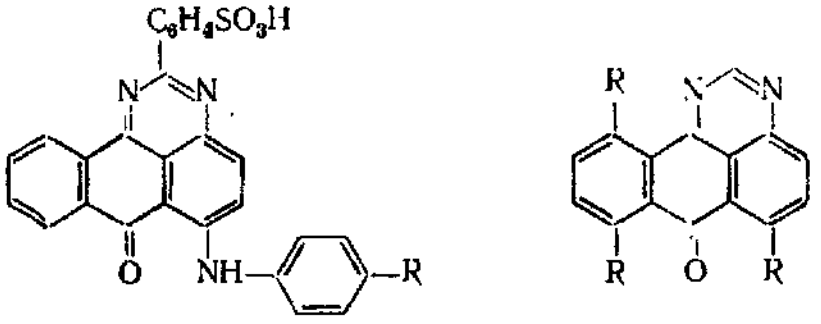
Первой стадией процесса является образование хлоримида аренкарбоновой кислоты (29) при действии тионилхлорида на соответствующий N-алкиламид. Хлоримид (29) реагирует с 1-амино-4-галогенантрахиноном (30; X=Cl или Br) с образованием N-алкил-N′-(4-галогенантрахинонил-1)амидина (31а), который в таутомерной форме (31б) сразу же циклизуется, образуя 2-арил-6-галогенбензоперимидинон (32).

Таким способом получают 6-бром-2-фенилбензоперимидинон (32; X=Br, Ar=Ph) из 1-амино-4-бромантрахинона и N-метилбензамида. Ариминированием его действием анилина или *п*-толуидина и последующим сульфированием получают 2-(сульфофенил)-6-(4-R-фениламино)бензоперимидиноны (33) — кислот-



(30) (31а) (31б) (32)

ные красители, окрашивающие шерсть и полиамидные волокна из нейтральной ванны (подобно карболанам; см. разд. 7.2.5) в алый [краситель (33; R=H)] и красный [краситель (33; R=Me)] цвета; окраски устойчивы к свету и мокрым обработкам.



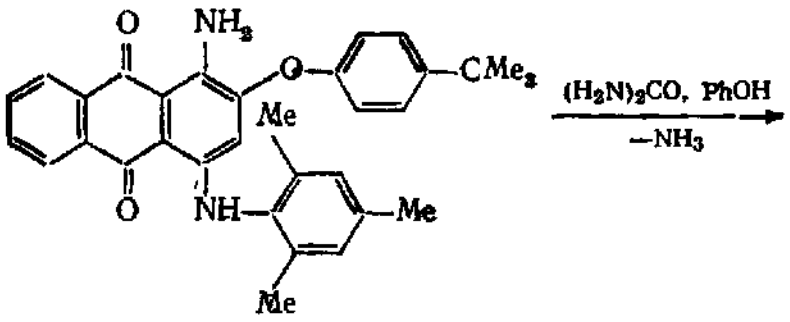
(33) (34)

Соединения (34), не замещенные в положении 2 и не содержащие групп SO_3H, но имеющие в положениях 6, 8, 11 заместители R, не сообщающие растворимость в воде (NHPh, $NHC_6H_4SO_2NH_2$, OH и т. п.), применяют в качестве дисперсных красителей от оранжево-красного до фиолетового цветов для крашения полиэфирных и ацетатных волокон.

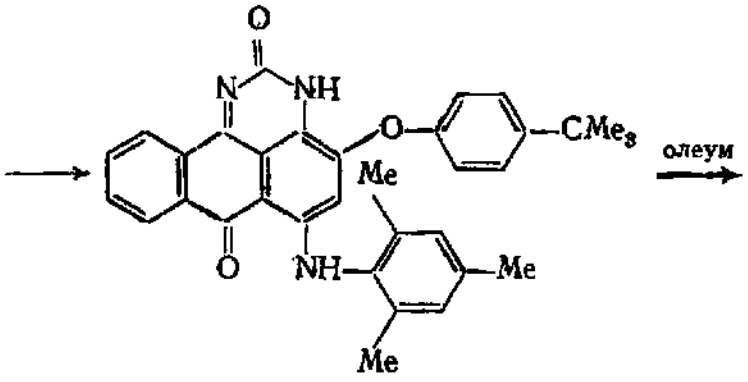
15.2.2. БЕНЗОПЕРИМИДИНДИОНОВЫЕ (АНТРАПИРИМИДОНОВЫЕ) КРАСИТЕЛИ

Бензоперимидиндионы (антрапиримидоны) имеют более глубокие цвета, чем бензоперимидиноны (антрапиримидины). К числу удобных способов получения их относится взаимодействие 1-аминоантрахинонов с мочевиной в расплаве фенола при

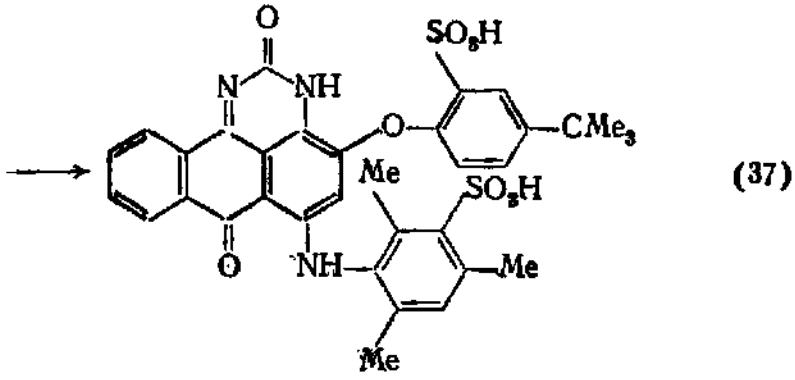
150—200 °C в присутствии $ZnCl_2$ или NH_4Cl. Например, из 1-амино-2-(*п-трет*-бутилфенокси)-4-мезидиноантрахинона (35) (который образуется при взаимодействии бромаминовой кислоты с мезидином и *п-трет*-бутилфенолом) таким способом получают 4-(*п-трет*-бутилфенокси)-6-мезидинобензоперимидиндион (36); сульфированием слабым олеумом при 30—35 °C его превращают в кислотный краситель (37), образующий на шерсти очень яркие, светостойкие окраски рубинового цвета.



(35)



(36)

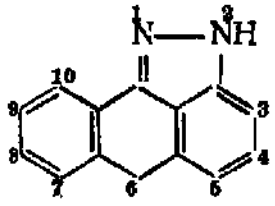


(37)

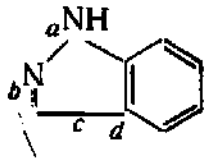
15.3. НАФТОИНДАЗОЛОНОВЫЕ (ПИРАЗОЛАНТРОНОВЫЕ) КРАСИТЕЛИ

Основой молекул нафтоиндазолоновых красителей является гетероциклическая система 2,6*H*-нафто[1,3-*c*,*d*]индазола (38), построенная из конденсированных ядер 1*H*-индазола (39) и 1,4-дигидронафталина. Поскольку молекулы красителей данной группы фактически содержат остаток не 1,4-дигидронафталина, а нафтохинона-1,4, гетероциклической системой красителей яв-

ляется 2,6*H*-нафто[1,3-*c*,*d*]индазолон-6 (41а), существующий также в таутомерной 1,6*H*-форме (41б).



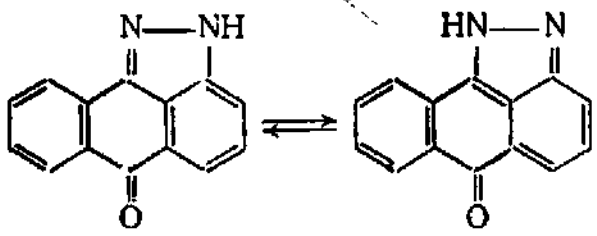
(38)



(39)



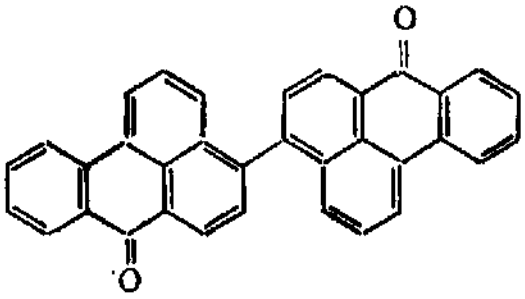
(40)



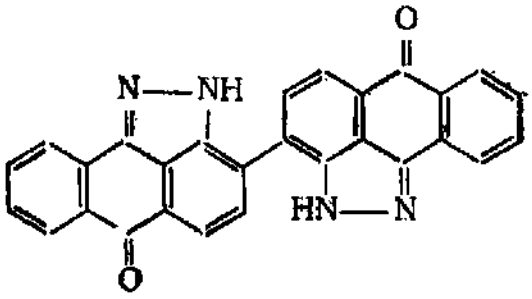
(41а) (41б)

Соединение (41) можно рассматривать как продукт присоединения ядра пиразола (40) к ядру антрона, т. е. как пиразолантрон; отсюда второе (традиционное) название красителей данной группы — *пиразолантроновые*.

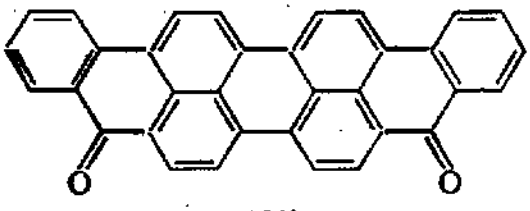
2,6*H*-Нафтоиндазолон (пиразолантрон) (41) является электронным аналогом бензантрона (то же расположение колец и то же число π-электронов, включая неподеленную пару электронов иминного азота, участвующую в образовании единой π-электронной системы); поэтому их аналогичные производные имеют сходные цвета, например: желтый 4,4′-бибензантронил (42) и краситель Пиразолантроновый желтый (43), дибензантрон (Кубовый темно-синий О) (44) и Кубовый темно-синий К (45).



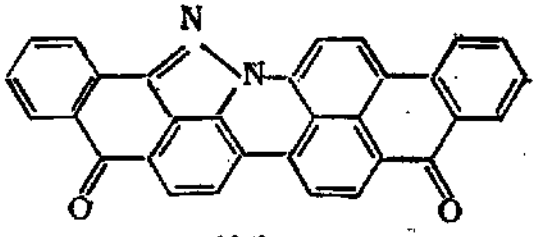
(42)



(43)



(44)

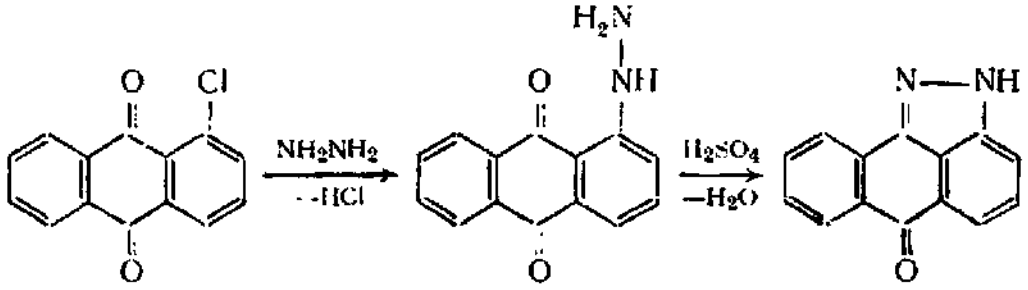


(45)

Наличие пиразольного кольца с двумя гетероатомами, способными участвовать в образовании водородных связей, сообщает лейкосоединениям пиразолантроновых красителей сродст-

во к целлюлозному волокну, что позволяет применять эти красители в качестве кубовых.

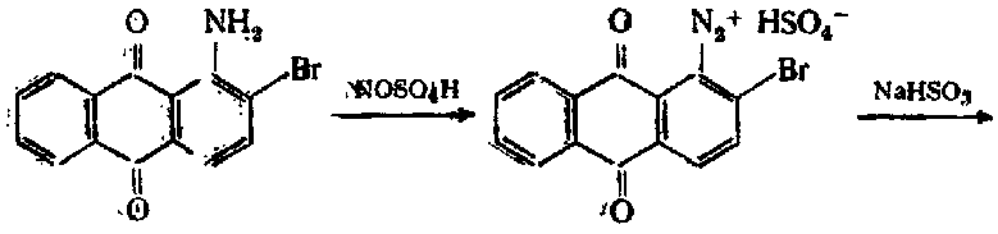
2,6*H*-Нафтоиндазолон (41) получают циклизацией α-антрахинонилгидразина (1-гидразиноантрахинона) (46), который синтезируют взаимодействием 1-хлорантрахинона с гидразином; циклизацию осуществляют нагреванием (46) с концентрированной H_2SO_4 в течение 1—1,5 ч при 90—95 °С.



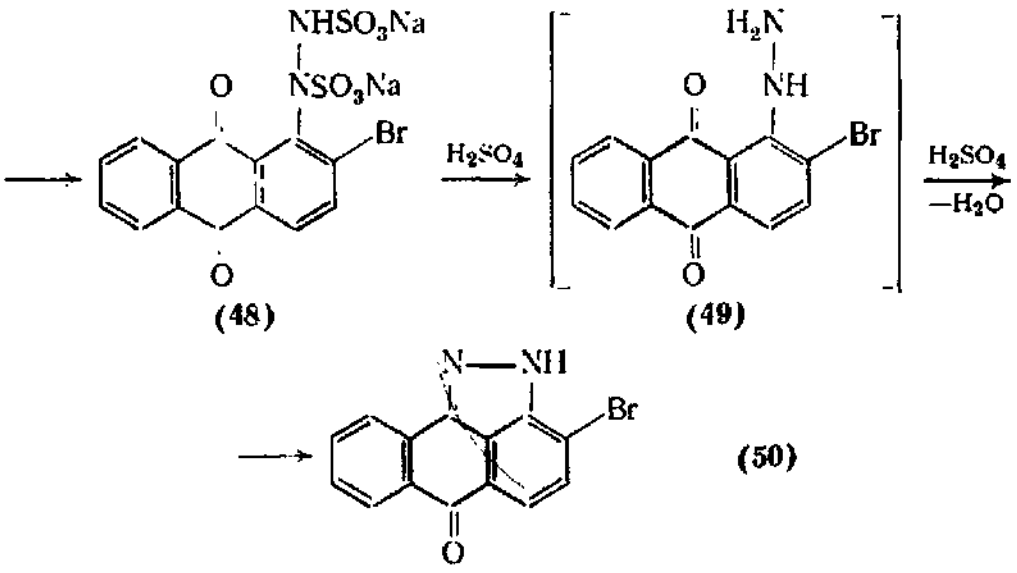
(46) (41)

Более сложный способ синтеза соединения (41) из 1-аминоантрахинона, который использовался ранее, в настоящее время применяют главным образом для получения 3-бром-2,6*H*-нафтоиндазолона (3-бромпиразолантрона) (50). Последний является важным промежуточным продуктом, но не может быть получен прямым бромированием пиразолантрона, так как атом брома при этом вступает преимущественно в положение 5.

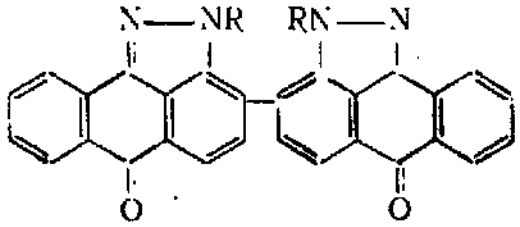
По этому способу 1-амино-2-бромантрахинон диазотируют нитрозилсерной кислотой в концентрированной H_2SO_4 при 60 °С в течение 2 ч. Образовавшееся диазосоединение (47) выделяют выливанием диазораствора на лед (взятый в таком количестве, чтобы конечная концентрация H_2SO_4 составляла 40%), отфильтровывают, промывают раствором NaCl и при 0—5 °С вносят в охлаждаемую прибавлением льда смесь растворов $NaHSO_3$ и NaOH. Восстановление диазосоединения продолжается 15—16 ч при 17—20 °С, после чего реакционную массу разбавляют водой и для освобождения от продуктов осмоления нагревают с активированным углем при 75 °С. Образовавшийся 1-(2-бромантрахинонил-1)гидразин-1,2-дисульфонат (48) выделяют из профильтрованного раствора высаливанием KCl при 0—5 °С, отфильтровывают, сушат и вносят в концентрированную H_2SO_4 (30—40 °С). Полученный раствор соединения (48) в H_2SO_4 нагревают 2 ч до 90—95 °С и 1—1,5 ч при 90—95 °С; в этих условиях образующийся 2-бром-1-гидразиноантрахинон (49) сейчас же превращается в 3-бромпроизводное (50). Реакционную массу охлаждают до 60—65 °С и выделяют (50) разбавлением водой.



(47)



При взаимодействии соединения **(50)** с порошком меди (реакция Ульмана) образуется кубовый краситель Пиразолантроновый желтый (43); в настоящее время его не применяют из-за малой устойчивости окрасок к стирке. Алкилированием иминогрупп этого красителя диэтил- или диизопропилсульфатом получают устойчивые к щелочам красители — Цибанон красный 6Б (51; R=Me) и Цибанон красный 3Б (51; $R=Me_2CH$), соответственно.

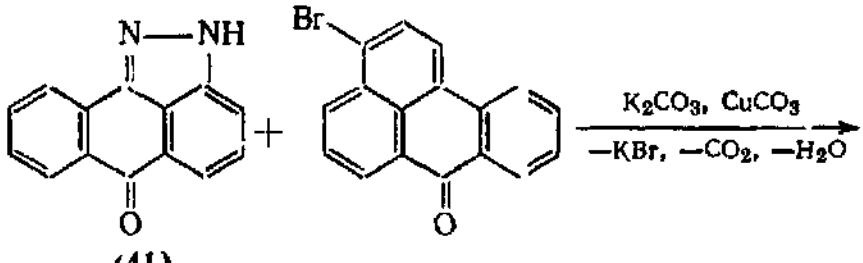


(51)

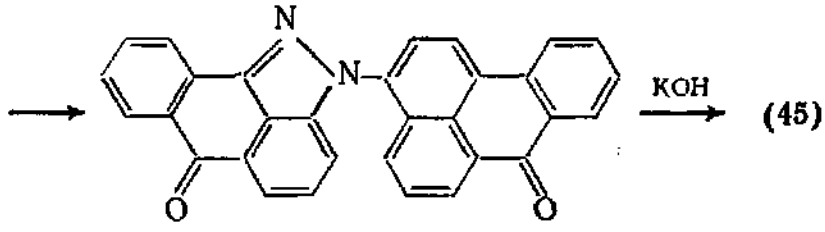
Большое значение имеют сложные полициклические красители, получаемые из 2,6*H*-нафтоиндазолона (41).

Кубовый темно-синий К (45) получают нагреванием (41) с 3-бромбензантроном в нитробензоле в присутствии безводного K_2CO_3 и $CuCO_3$ при 205—208 °С с последующим щелочным плавлением образующегося 2-(бензантронил-3)-2,6*H*-нафтоиндазолона (52), который выпадает в осадок при охлаждении реакционной массы до 70 °С. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, освобождают от остатков нитробензола отгонкой последнего с водяным паром и сушат при 100 °С; затем обрабатывают КОН в этиловом спирте при 95 °С. Процесс аналогичен карбазолированию антримидов, однако в данном случае образуется не пятичленный, а шестичленный гетероцикл. Краситель (45) выделяют разбавлением реакционной массы водой и отгонкой спирта.

Кубовый темно-синий К применяется для крашения хлопка и вискозного волокна; окраски очень устойчивы к свету (7—8 по восьмибалльной шкале), хлору (4—5 по пятибалльной шкале) и достаточно устойчивы к стирке (3—4 по пятибалльной шкале).



(41)

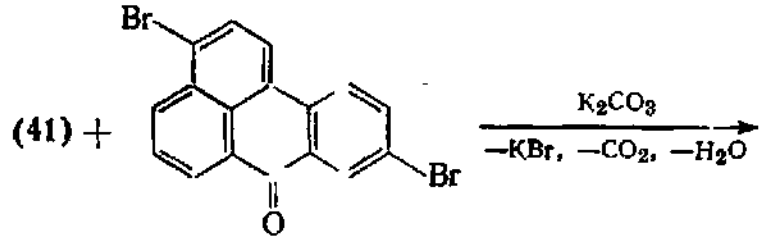


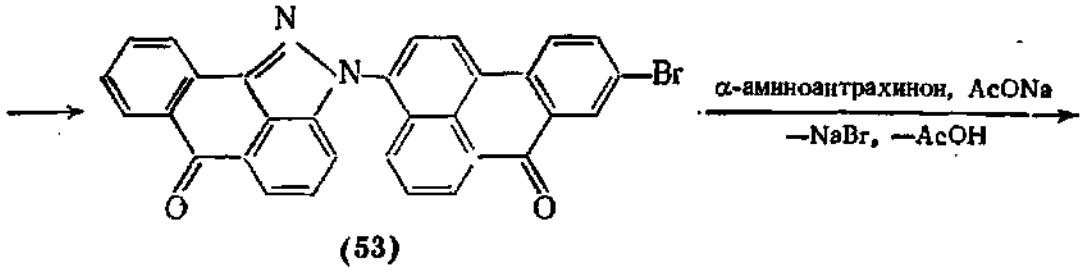
(45)

(52)

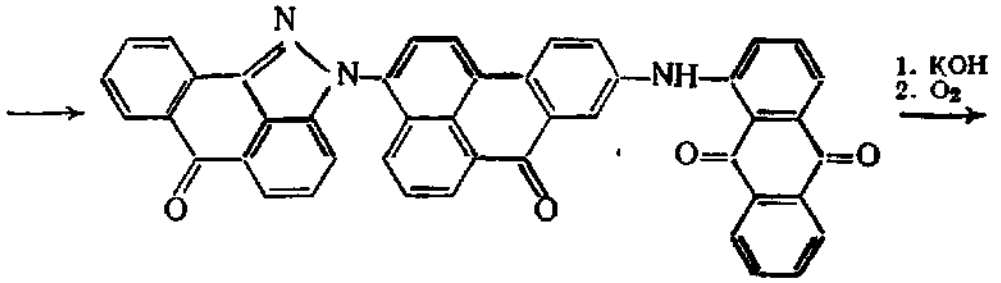
Кубовый серый С (55) получают последовательным взаимодействием 3,9-дибромбензантрона с (41) и α-аминоантрахиноном и карбазолированием образовавшегося антримидоподобного соединения. Из двух атомов брома молекулы дибромбензантрона более подвижен атом, находящийся в положенин 3, так как он сопряжен с карбонильной группой. Поэтому остаток 2,6*H*-нафтоиндазолона, реагирующего первым, присоединяется в положение 3, а остаток α-аминоантрахинона — в положение 9.

Взаимодействие 3,9-дибромбензантрона с (41) проводят в нитробензоле в присутствии безводного поташа при 205 °С. Затем к охлажденной до 170 °С реакционной массе, содержащей образовавшийся 2-(9-бромбензантронил-3)-2,6*H*-нафтоиндазолон (53), добавляют 1-аминоантрахинон, ацетат натрия и нагревают при 205 °С. «Антримид» (54) выделяют обработкой реакционной массы раствором NaOH и отгонкой нитробензола, промывают, высушивают при 90—100 °С, вносят в раствор КОН в этиловом спирте и нагревают при 95—100 °С. Образуется лейкосоединение красителя, которое выделяют разбавлением реакционной массы водой и отгонкой спирта, а затем окисляют продувкой воздуха через водный раствор. Краситель (55) выделяют нейтрализацией реакционной массы серной кислотой.

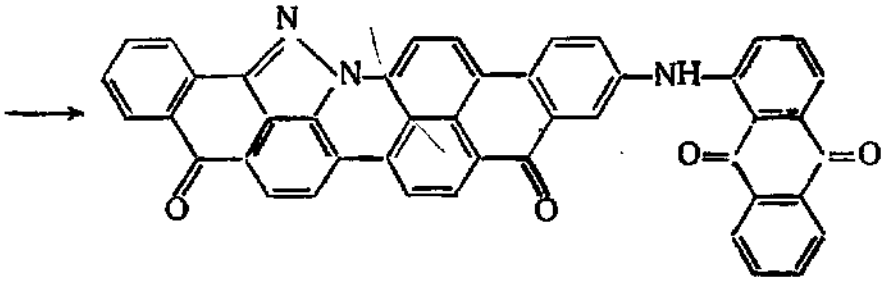




(53)



(54)

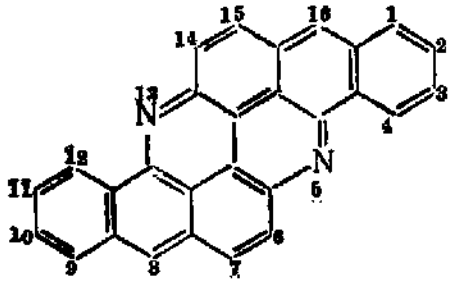


(55)

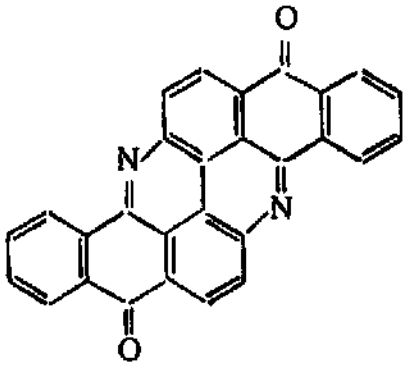
Кубовый серый С применяется для крашения хлопка, льна и вискозного волокна. Устойчивость окрасок такая же, как у Кубового темно-синего К.

15.4. ДИАЗАПИРАНТРЕНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

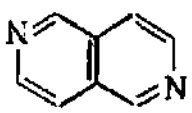
Единственный нашедший практическое применение краситель данной группы относится к гетероциклическим соединениям ряда 5,13-диазапирантрена (56). Это желтый кубовый краситель Флавантрон (57) — 5,13-диазапирантрендион-8,16 (диазапирантрон), который можно рассматривать как продукт присоединения двух остатков антрона к ядру 2,6-нафтиридина (2,6-диазанафталина) (58).



(56)



(57)

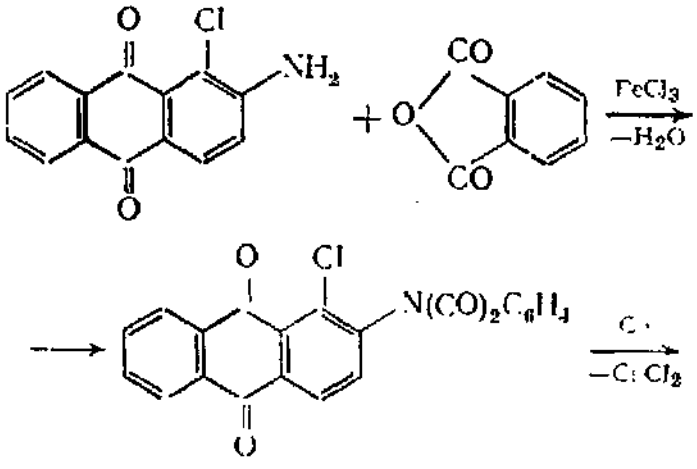


(58)

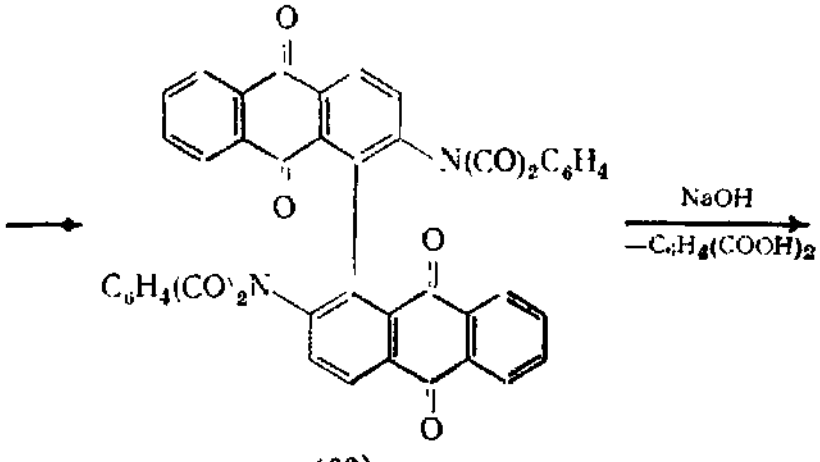
Флавантрон является гетероаналогом Пирантрона (см. разд. 4.3). Он образуется при щелочном плавлении β-аминоантрахинона, если проводить реакцию при более высокой температуре (>270 °С, лучше при 300—350 °С), чем при получении Индантрона (см. разд. 14.4). Однако выход Флавантрона в этих

условиях мал (около 30%), и в промышленности этот способ не используется.

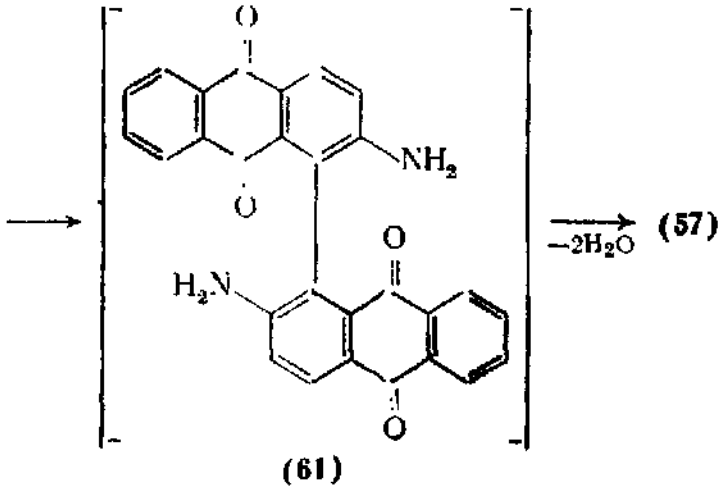
Обычно Флавантрон (57) получают из 2-амино-1-хлорантрахинона, аминогруппу которого сначала защищают взаимодействием с фталевым ангидридом в трихлорбензоле в присутствии $FeCl_3$ при 215—230 °С (с отгонкой выделяющейся воды вместе с растворителем). Образовавшийся 2-фталимидо-1-хлорантрахинон (**59**) [$C_6H_4(CO)_2N$— —фталимидогруппа] нагреванием с порошком меди в трихлорбензоле при 130 °С (конденсация по Ульману) превращают в 2,2′-ди(фталимидо)-1,1′-биантрахино-



(59)



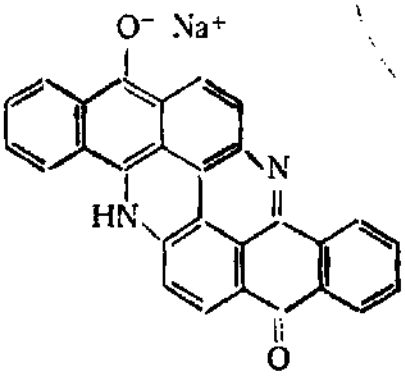
(60)



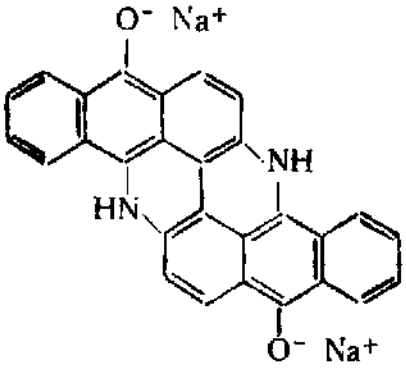
(61)

нил (60), который кипячением с 35%-ным раствором NaOH гидролизуют до 2,2′-диамино-1,1′-биантрахинонила (61), в условиях реакции сразу же циклизующегося в Флавантрон.

При восстановлении Флавантрона дитионитом в щелочной среде образуется растворимая натриевая соль 5,16-дигидрофлавантрона (лейкосоединения Флавантрона) (62) — «куб» фиолетового цвета; более энергичное восстановление затрагивает и вторую половину молекулы, причем образующаяся коричневая динатриевая соль 5,8,13,16-тетрагидрофлавантрона (63) очень устойчива и не окисляется до Флавантрона даже при действии бихромата.



(62)



(63)

Флавантрон образует окраски чисто-желтого цвета с высокой светостойкостью. В отличие от многих желтых кубовых красителей он не участвует в процессе фотохимического окисления окрашенного волокна, а следовательно, не способствует ослаблению окрашенного волокна при действии света, что очень ценно. Однако Флавантрон дорог, и это препятствует его использованию в качестве красителя для текстильных изделий. Под названием Пигмент желтый антрахиноновый К он применяется в полиграфии для изготовления высококачественных красок для цветной печати.

15.5. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ АНТРОНОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Производство антроногетероциклических красителей связано с использованием концентрированной серной кислоты и олеума, растворов едких щелочей при высокой температуре, высококипящих горючих и взрывоопасных растворителей (нитробензол, трихлорбензол), уксусного ангидрида, брома, хлора, нитрита натрия, ароматических аминов (анилин, *п*-анизидин и др.). О мерах предосторожности при работе с этими веществами говорилось в предыдущих главах.

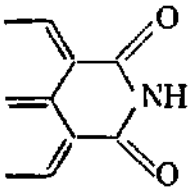
Особое внимание следует обратить на используемый в производстве некоторых красителей метиламин. В обычных условиях это газообразное вещество, горючее и взрывоопасное, хорошо растворимое в воде, раздражающее слизистые оболочки и кожу

и являющееся ядом центральной нервной системы. Работа с ним требует крайней осторожности. Необходимо также учитывать весьма неприятный, вызывающий тошноту запах тионилхлорида, который, кроме того, подобно многим галогенангидридам, при действии влаги выделяет газообразный HCl, раздражающий слизистые оболочки.

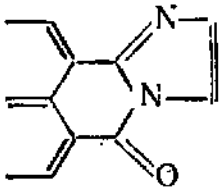
Глава 16

ПЕРИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Хромофорные системы перинонового красителей характеризуются наличием *пери*-ариленового остатка, конденсированного с ядром дигидропиридиндиона (1) или имидазодигидропиридона (2).



(1)



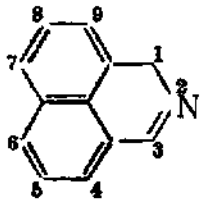
(2)

В зависимости от природы гетероцикла, конденсированного с *пери*-ариленовым остатком, перинонового красители делятся на следующие группы.

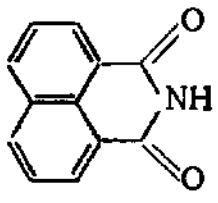
1. Азафеналеновые (*пери*-дикарбоксимидные) красители.
2. Диазаинденофеналеновые (*пери*-ароиленимидазоловые) красители.

16.1. АЗАФЕНАЛЕНОВЫЕ (*ПЕРИ*-ДИКАРБОКСИМИДНЫЕ) КРАСИТЕЛИ

В основе молекул азафеналеновых красителей лежит гетероциклическая система 2-азафеналена (3). Поскольку молекулы красителей данной группы фактически содержат остатки не азафеналена, а его диоксопроизводного, гетероциклической системой красителей является 2-аза-2,3*H*-феналендион-1,3 (4).



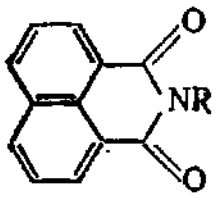
(3)



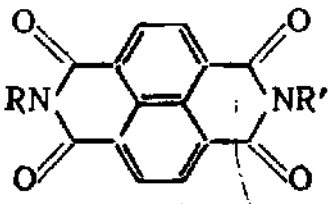
(4)

Соединения типа (2) являются имидами ароматических *пери*-дикарбоновых кислот; отсюда второе (традиционное) название красителей данной группы — *пери-дикарбоксимидные*. Атом

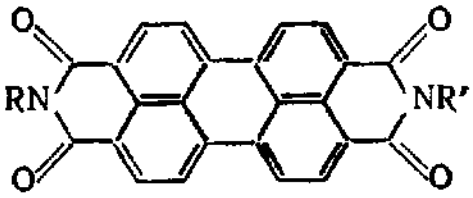
водорода имидной группы обычно замещен алкильным или арильным остатком. В молекулах красителей может быть одна или две *пери*-дикарбоксимидные группировки; например, одну группировку содержит N-замещенный нафталин-1,8-дикарбоксимид [N-замещенный имид нафталевой кислоты (нафтилимид)] (5), две — дизамещенный нафталин-1,4,5,8-тетракарбоксдиимид (6) и N,N′-дизамещенный перилен-3,4,9,10-тетракарбоксдиимид (7).



(5)

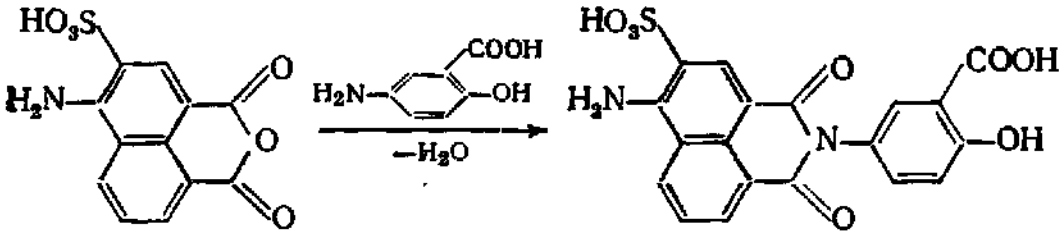


(6)

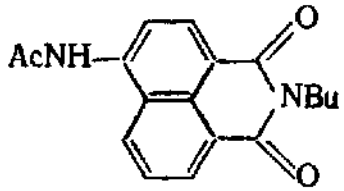


(7)

Азафеналеновые красители получают взаимодействием ангидридов ароматических *пери*-дикарбоиовых кислот с первичными аминами в избытке амина в органическом растворителе (например, в уксусной кислоте) или в водной среде. Так, при нагревании ангидрида 4-амино-3-сульфонафталиндикарбоновой-1,8 кислоты с 5-аминосалициловой кислотой получают кислотно-протравной краситель Хромовый желтый для шелка (8), образующий по хромовой протраве окраски, обладающие высокой устойчивостью ко всем воздействиям.



(8)

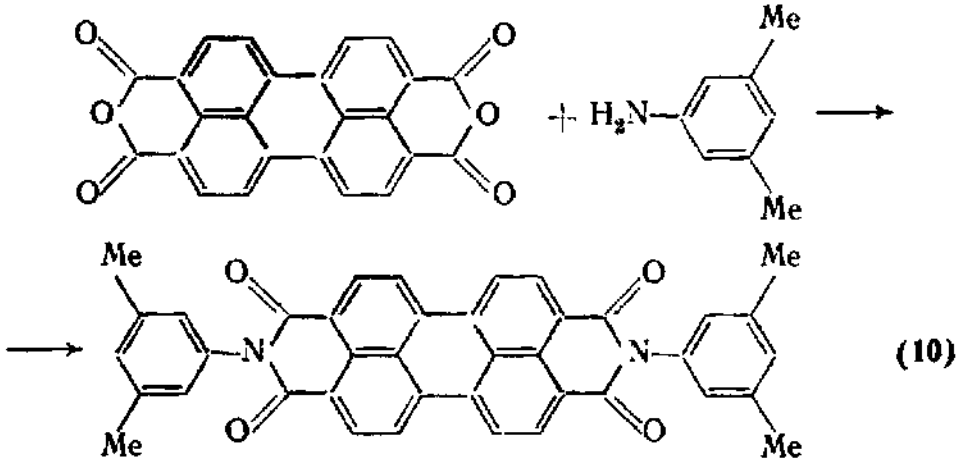


(9)

N-Алкилзамещенные 4-аминонафталимиды обладают флуоресцентной способностью. Так, например, 4-ацетиламино-N-бутилнафталин-1,8-дикарбоксимид (9) — желтый краситель, отличающийся сильной зеленой флуоресценцией. Его получают взаимодействием 4-нитронафталевого ангидрида [ангидрид 4-нитронафталиндикарбоновой-1,8 (4-нитронафталевой) кислоты] с бутиламином в уксусной кислоте с последующим восстановлением нитрогруппы чугунной стружкой и ацетилированием аминогруппы уксусным ангидридом. Краситель применяется для подцветки органических растворителей.

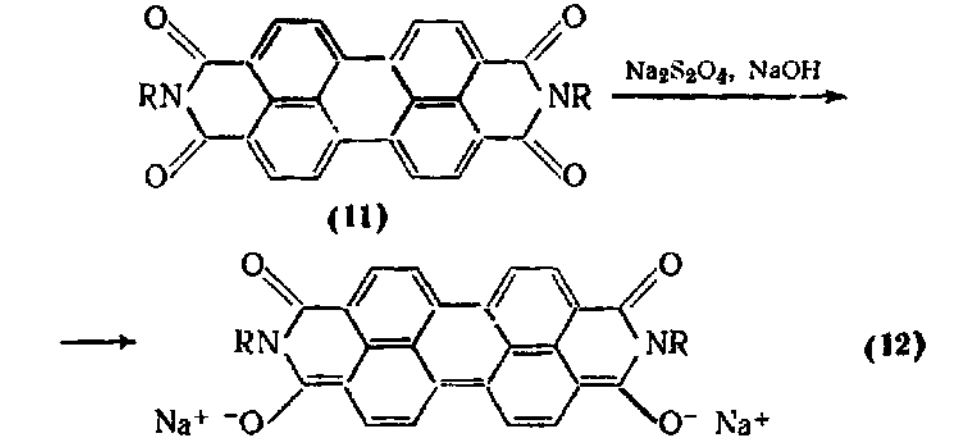
При взаимодействии диангидрида перилентетракарбоновой-3,4,9,10 кислоты с *м*-ксилидином образуется Пигмент крас-

ный 1 (10), который применяют в лакокрасочной и полиграфической промышленности и для крашения пластических масс.



(10)

Если в молекулах азафеналеновых красителей имеется не менее двух сопряженных карбонильных групп, эти красители способны восстанавливаться в лейкосоединения, растворимые в щелочной среде, и при наличии у лейкосоединений достаточного сродства к целлюлозе могут применяться в качестве кубовых красителей. Как известно (см. разд. 4.6), усилению сродства к целлюлозе способствуют увеличение линейных размеров молекул при плоскостном строении, наличие мощной π-электронной системы и атомов, способных участвовать в образовании межмолекулярных водородных связей. Все эти факторы налицо у азафеналеновых красителей — производных перилентетракарбоновой кислоты. Так, продукты взаимодействия дианигидрида этой кислоты с метиламином и *п*-анизидином являются кубовыми красителями и выпускаются под названиями Индантреновый красный ГГ (**11**; R=Me) и Индантреновый алый Р (**11**; R=C_6H_4OMe-*п*) соответственно.



(11)

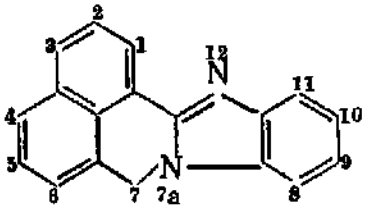
(12)

Красители (**11**) окрашивают хлопок из фиолетового куба (**12**), первый — в землянично-красный цвет; окраски очень устойчивы к свету (6—7 по восьмибалльной шкале) и хлору (4 по пятибалльной), но менее устойчивы к стирке (2—3 по пятибалльной). Второй образует алые окраски; он уступает первому по светостойкости (5—6), но превосходит по устойчивости к хлору (5) и к стирке (3—4).

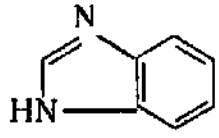
16.2. ДИАЗАИНДЕНОФЕНАЛЕНОВЫЕ (*ПЕРИ*-АРОИЛЕНИМИДАЗОЛОВЫЕ) КРАСИТЕЛИ

В основе молекул диазаинденофеналеновых красителей лежит гетероциклическая система 7а,12-диазаиндено[1,2-*b*]феналена (**13**), построенная из конденсированных ядер 2-азафеналена (**3**) и 1,3-диазаиндена (**14**). Поскольку молекулы красителей данной группы фактически содержат не 2-азафеналеновый, а 2-азафеналеноновый остаток, гетероциклической системой красителей является 7а,12-диазаиндено[1,2-*b*]феналенон-7 (**15**).

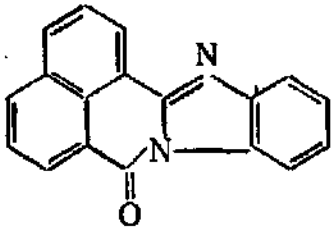
Соединение (**15**) можно рассматривать как продукт последовательного ацилирования 1,3-диазаиндена (бензимидазола) (**14**) аренкарбоновой кислотой [в данном случае нафталинкарбоновой-1 (1-нафтойной) кислотой] и дегидрирования образовавшегося 1-ароилбензимидазола [в данном случае 1-(нафтоил-1)бензимидазола] (**16**). Поэтому тривиальное название соединений типа (**15**) — *пери*-ароиленбензимидазолы [в данном случае 1,2-(нафтоилен-1,8)бензимидазол]; отсюда второе (традиционное) название красителей данной группы — *пери-ароиленимидазоловые*.



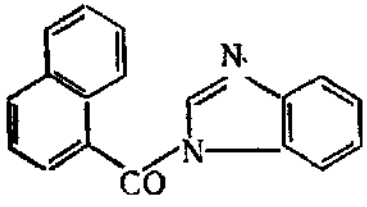
(**13**)



(**14**)



(**15**)



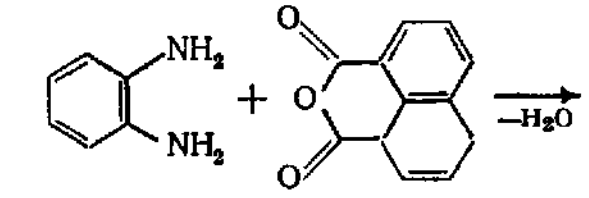
(**16**)

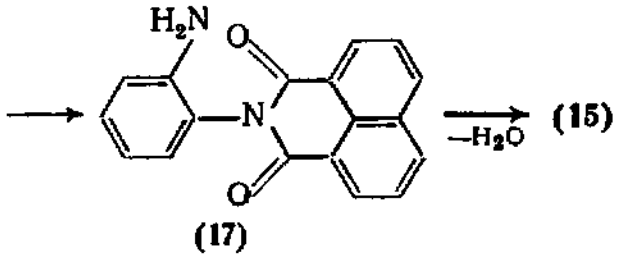
В молекулах таких красителей может быть одна или две диазаинденофеналеноновые группировки.

Диазаинденофеналеновые красители получают взаимодействием ароматических *о*-диаминов с ангидридами *пери*-дикарбоновых кислот. Так, при нагревании нафталевого (нафталиндикарбонового-1,8) ангидрида с *о*-фенилендиамином в уксусной кислоте образуются последовательно N-(2-аминофенил)нафталимид (**17**) и нафтоиленбензимидазол (**15**) — краситель, который выпускается под названием Жирорастворимый желтый 43.

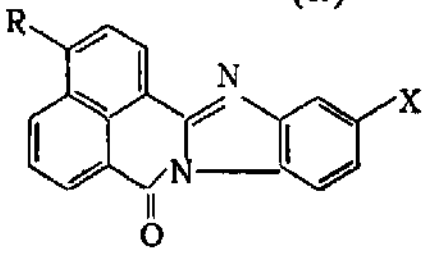
Аналогично получают нерастворимые в воде красители для синтетических волокон, например Дисперсный желтый 43 ПЭ (**18**) — из 4-бензоилнафталевого ангидрида и *о*-фенилендиами-

на, Капрозоль желтый 43 (19) — из нафталевого ангидрида и 3,4-диаминохлорбензола.





(17)



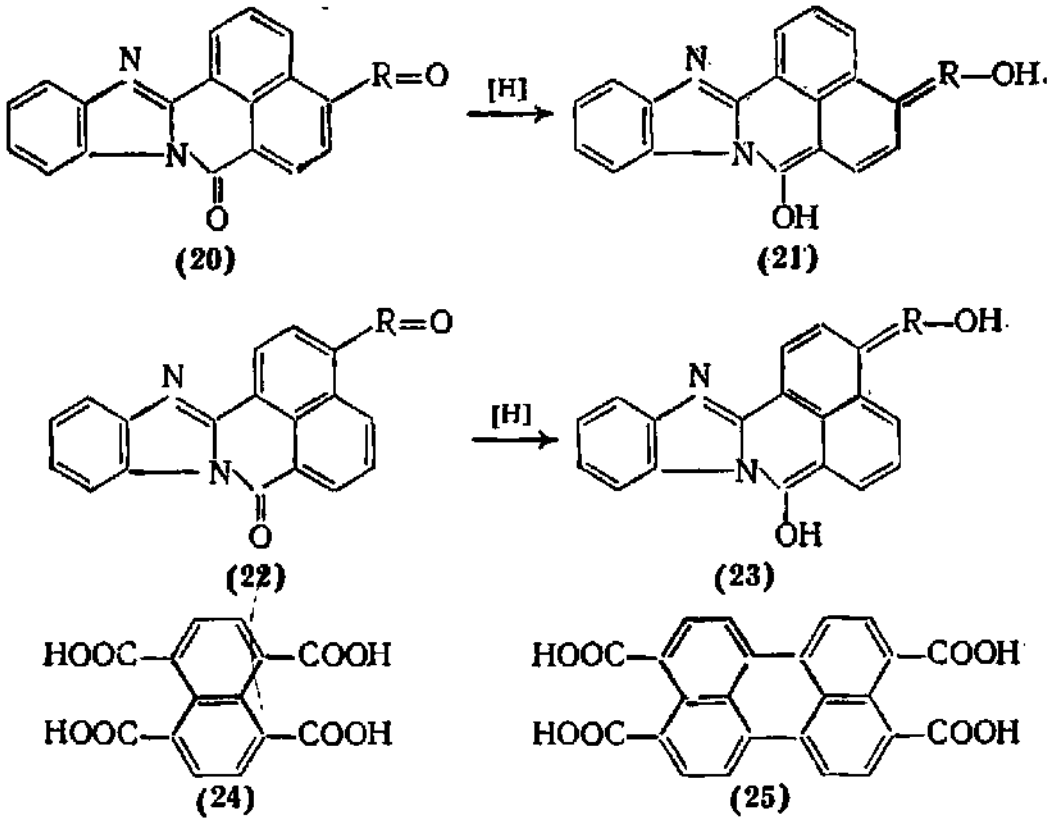
(18) X = H, R = Bz
(19) X = Cl, R = H

Некоторые замещенные нафтоиленбензимидазолы обладают флуоресцентными свойствами и применяются для приготовления дневных флуоресцентных красок.

Увеличение линейных размеров плоских молекул диазаинденофеналеновых красителей увеличивает их сродство к целлюлозе, чему способствуют имеющиеся в молекулах атомы азота, участвующие в образовании водородных связей с целлюлозой. Поэтому растворимые производные диазаинденофеналеновых красителей могут использоваться для крашения целлюлозных волокон. Особую ценность представляют кубовые диазаинденофеналеновые красители.

Для того чтобы диазаинденофеналеновый краситель можно было восстановить в лейкосоединение и получить «куб» (щелочной раствор лейкосоединения), в его молекуле должно быть не менее двух сопряженных карбонильных групп, как, например, в красителях (20) и (22), которые восстанавливаются в лейкосоединения (21) и (23), соответственно (R — участок сопряженной системы красителя, содержащий вторую карбонильную группу). Нафтоиленбензимидазол (15) содержит только одну карбонильную группу и поэтому не образует лейкосоединения. Способностью образовывать лейкосоединения обладают красители, полученные с использованием дианигидридов *пери*-тетракарбоновых кислот — нафталинтетракарбоновой-1,4,5,8 (24), перилентетракарбоновой-3,4,9,10 (25) и др.

При взаимодействии нафталинтетракарбоновой кислоты (24) или, лучше, ее дианигидрида с *о*-фенилендиамином в ледяной уксусной кислоте в эмалированном аппарате в течение 5—6 ч при 120—125 °С образуется N,N′-бис(*о*-аминофенил)нафта-

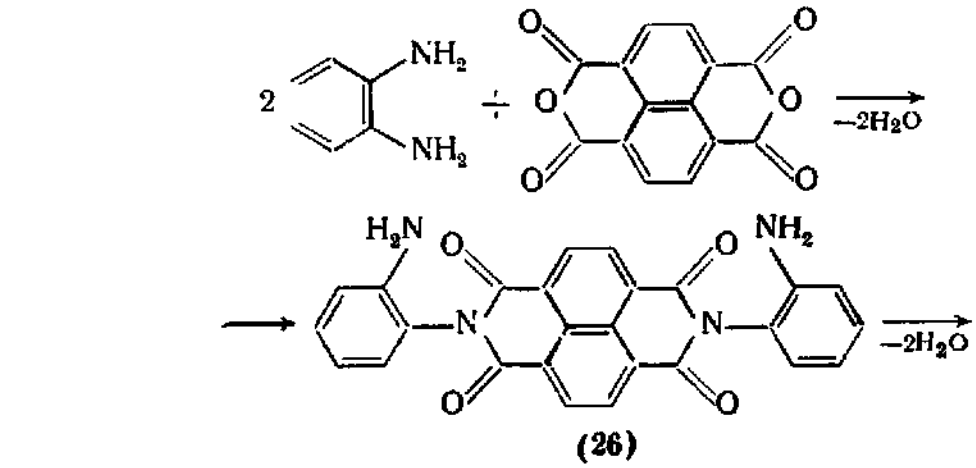


линтетракарбоксдиимид (26), который с отщеплением воды дает смесь *транс-* (27) и *цис-* (28) нафтоиленбис(бензимидазолов), выпадающую при охлаждении реакционной массы до 90 °С. Смесь отфильтровывают, промывают уксусной кислотой и водой. Под названием Кубовый алый 2Ж ее применяют для крашения хлопка и вискозного волокна («куб» оливкового цвета).

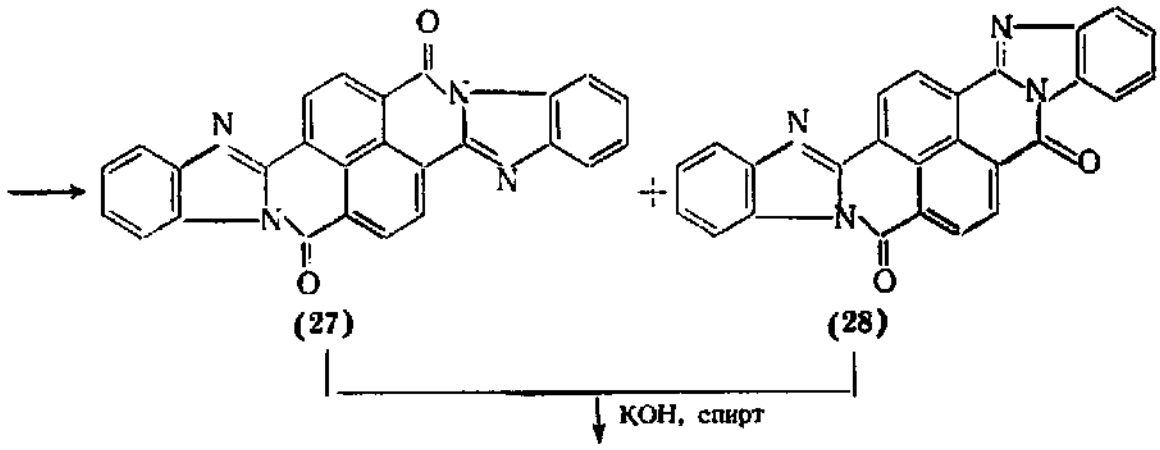
Для разделения этой смеси ее дважды обрабатывают в течение 4 ч спиртовым раствором КОН при 65 °С. При этом образуются продукты присоединения КОН по карбонильным группам красителей. *транс*-Изомер (29) продукта присоединения нерастворим в спирте и остается в осадке, *цис*-изомер (30) переходит в раствор. Осадок отфильтровывают и нагреванием с водой при 50—60 °С разрушают продукт присоединения. При этом получается *транс*-изомер — Кубовый ярко-оранжевый (27) — наиболее яркий краситель среди всех оранжевых кубовых красителей. Окраски его обладают высокой устойчивостью к свету (6—7 по восьмибалльной шкале), хлору (5 по пятибалльной шкале) и достаточно устойчивы к стирке (3—4 по пятибалльной шкале).

Для выделения *цис*-изомера от фильтрата отгоняют спирт и остаток нагревают с водой при 70 °С. Образующийся при этом краситель Кубовый бордо (28) также отличается яркостью и устойчивостью окрасок к свету (6 по восьмибалльной шкале), хлору (5 по пятибалльной шкале) и стирке (4 по пятибалльной шкале).

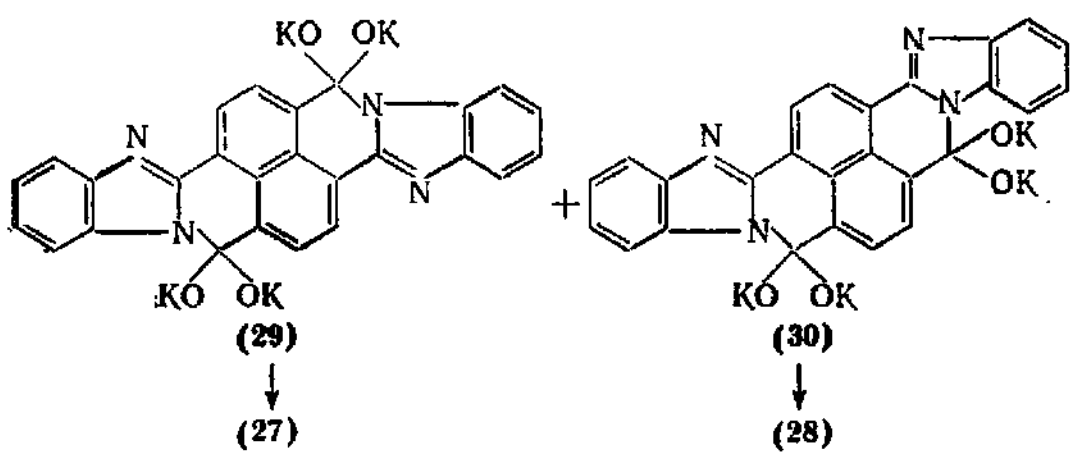
Разделение красителей можно производить также с помощью серной кислоты, в которой растворим *транс*-изомер (27).



(26)



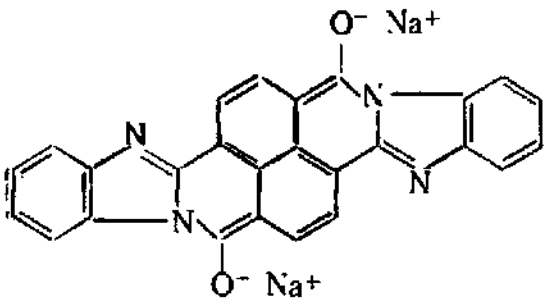
(27) (28)



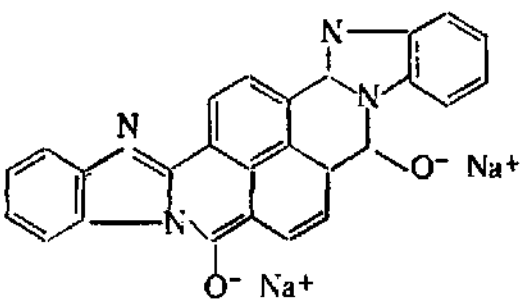
(29) (30)

(27) (28)

При восстановлении красителей образуются щелочные растворы лейкосоединений («кубы») — (31) из красителя (27) и (32) из красителя (28); оба они оливкового цвета.



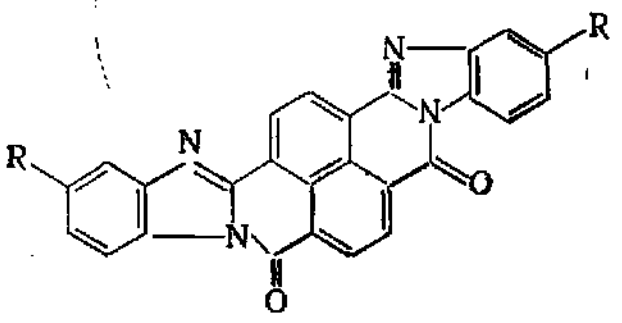
(31)



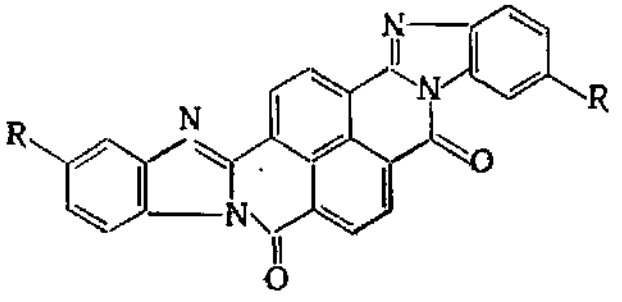
(32)

Под названиями соответственно Пигмент ярко-оранжевый антрахиноновый и Пигмент бордо антрахиноновый красители (27) и (28) применяются для окрашивания полимеров, в лакокрасочной промышленности и полиграфии.

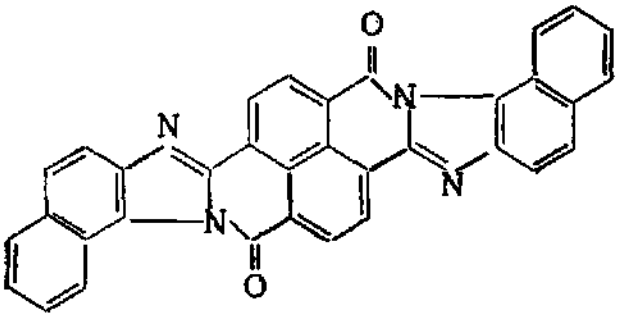
Если вместо *о*-фенилендиамина использовать 3,4-толуилендиамин или 3,4-диаминохлорбензол, получается еще более сложная смесь изомеров, так как в каждом из образующихся *цис*- и *транс*-изомеров возможно различное расположение заместителей, например (33) и (34) в случае *цис*-изомера (R=Me или Cl). Образующиеся смеси (без разделения) применяют в качестве кубовых красителей: метилзамещенные — алого цвета, хлорзамещенные коричневого (Кубовый коричневый 5К). Кубовый коричневый 5К образует окраски высокой устойчивости к свету (7 по восьмибалльной шкале) и стирке (4 по пятибалльной шкале).



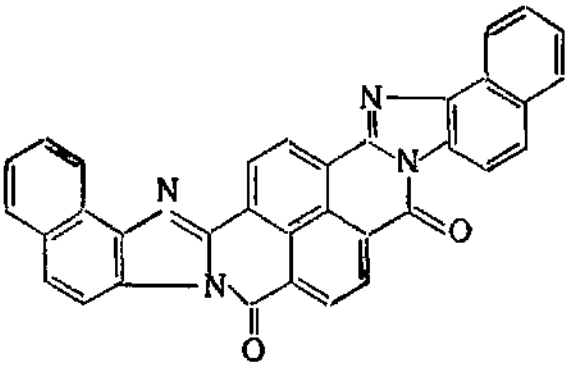
(33)



(34)



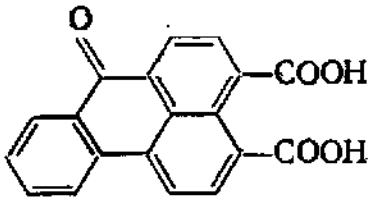
(35)



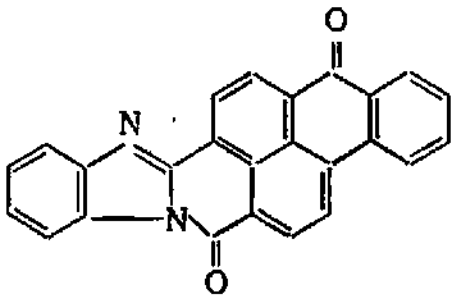
(36)

Значительное углубление цвета происходит при введении алкоксигрупп и других ЭД-заместителей, а также дополнительных конденсированных ароматических колец. Так, смесь изомеров, образующаяся при взаимодействии диангидрида нафталинтетракарбоновой кислоты с 1,2-нафтилендиамином, в которую входят соединения с различным расположением конденсированных колец, например (35) и (36), пригодна в качестве кубового красителя, дающего очень темные фиолетовые окраски.

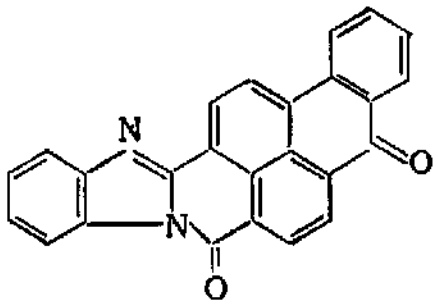
Большие возможности для синтеза кубовых диазаинденофеналеновых красителей открывает использование других *пери*-тетракарбоновых кислот, например, перилентетракарбоновой кислоты (25), а также *пери*-дикарбоновых кислот, которые содержат карбонильную группу, сопряженную с одной из карбоксильных групп, например бензантрон-*пери*-дикарбоновой кислоты (37). При взаимодействии с *о*-диаминами эта кислота образует кубовые красители различных цветов и оттенков, например с диаминами бензольного ряда — оранжевые (38) и красные (39).



(37)



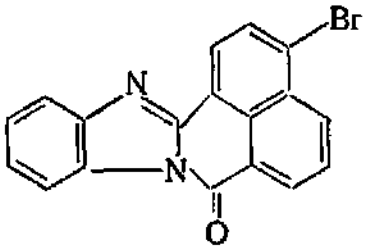
(38)



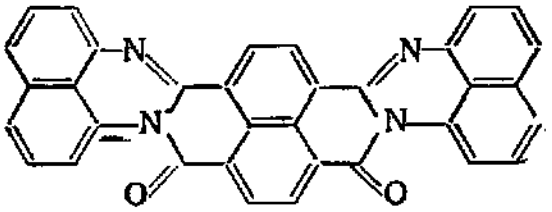
(39)

Большой интерес представляет предложенный советскими учеными (Б. Н. Мельников, П. В. Морыганов, Б. М. Красовицкий) синтез диазаинденофеналеновых красителей в процессе крашения. Компонентами для такого крашения являются те же *пери*-ди- и *пери*-тетракарбоновые кислоты и ароматические *орто*- и *пери*-диамины. На ткань наносят натриевую или аммониевую соль кислоты, диамин, хлорид или другую соль аммония, после чего ткань высушивают и подвергают термообработке при 130 °С в течение 3—5 мин. При этом на волокне образуются красители типа Жирорастворимого желтого 4З (15) — при применении *пери*-дикарбоновых кислот и типа Кубового алого 2Ж [смесь (27) и (28)] — при применении *пери*-тетракарбоновых кислот. Соответствующим подбором компонентов можно получить цвета от лимонно-желтого [краситель (40) — из 4-бромнафталиндикарбоновой-1,8 кислоты и *о*-фенилендиамина] до серо-черного [краситель (41) — из нафталинтетракарбо-

новой кислоты (24) и 1,8-нафтилендиамина]. По-видимому, во всех случаях образуются смеси изомеров, например, атом брома в красителе (40) может находиться в другом ядре, а краситель (41) может иметь *транс*-конфигурацию.



(40)

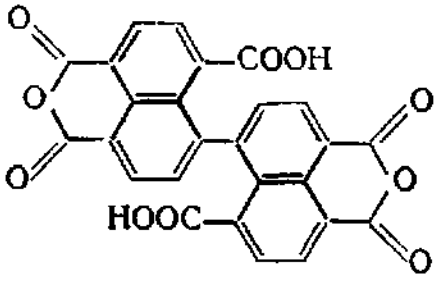


(41)

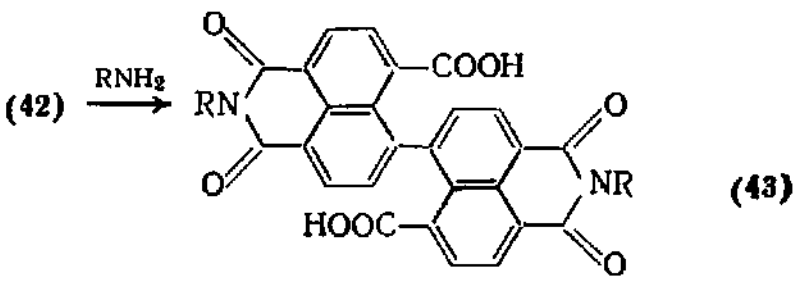
16.3. КУБОГЕНЫ

Большим достижением советской науки является открытие красителей нового типа — кубогенов (Н. С. Докунихин, Г. Н. Ворожцов).

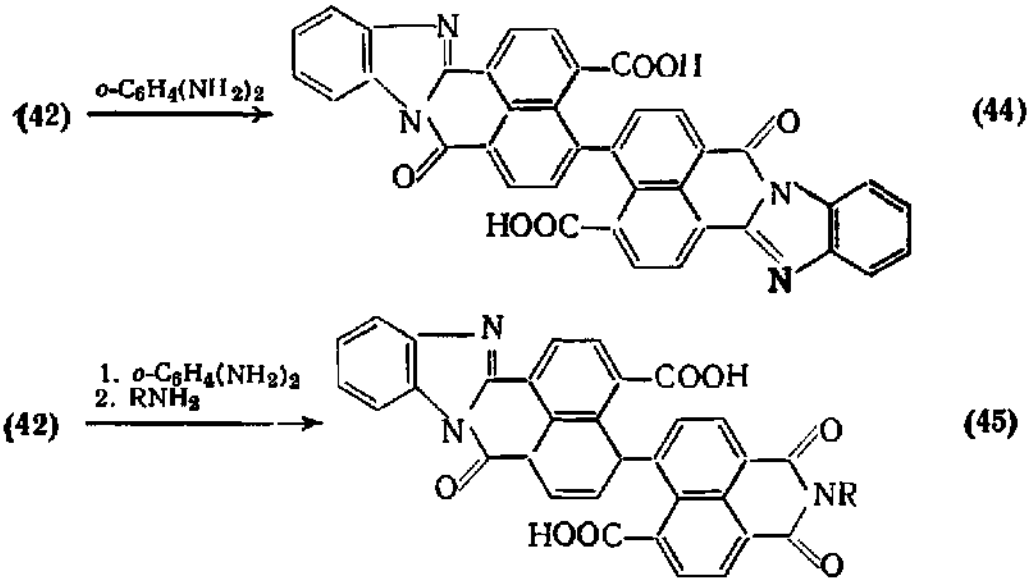
Кубогенами называют соединения, применяемые для образования нерастворимых кубовых красителей (пигментов) непосредственно на волокне. Они представляют собой промежуточные продукты для синтеза перинонових красителей — производных перилентетракарбоновой кислоты (25), а именно продукты взаимодействия диангидрида 1,1′-бинафтилгексакарбоновой-4,4′,5,5′,8,8′ кислоты (42) с первичными алифатическими, ароматическими или гетероциклическими аминами — симметричные кубогены ряда биазафеналенила, например (43; R = алкил, арил или гетерил), с ароматическими *орто*- или *пери*-диаминами — симметричные кубогены ряда бидиазаинденофеналенила, например (44), или последовательно с ароматическими *орто*- или *пери*-диаминами и первичными алифатическими, ароматическими или гетероциклическими аминами — несимметричные комбинированные кубогены, например (45).



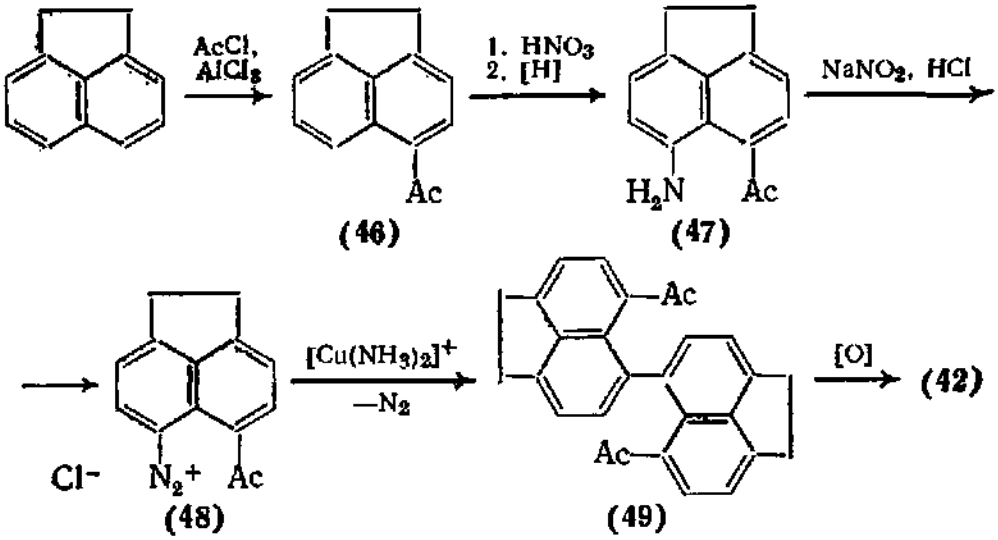
(42)



(43)



Исходный диангидрид (**42**) получают ацетилированием аценафтена ацетилхлоридом в присутствии $AlCl_3$, нитрованием образовавшегося 5-ацетилаценафтена (**46**), восстановлением нитрогруппы и диазотированием полученного 6-амино-5-ацетилаценафтена (**47**), разложением диазосоединения (**48**) в присутствии комплекса $[Cu(NH_3)_2]^+$ и окислением полученного 6,6′-диацетил-5,5′-биаценафтенила (**49**).

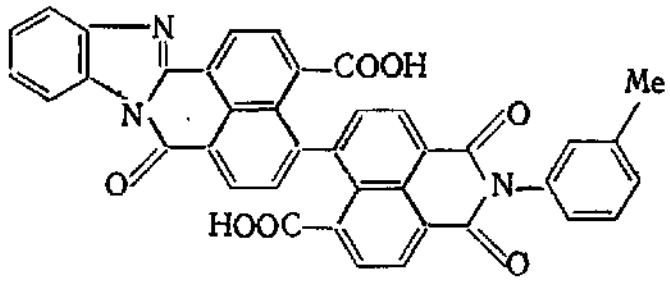


Симметричные кубогены типа (**43**) образуют окраски красного цвета разных оттенков. Получают их с выходами, близкими к количественным, взаимодействием диангидрида (**42**) с первичными аминами в избытке амина, в воде или в органических растворителях при 100—150 °С. Они представляют исключительный интерес, так как среди кубовых красителей отсутствуют красители, окрашивающие в алый и чисто-красный цвета. Оттенки зависят от природы заместителей в арильном остатке, связанном с имидной группой, которые влияют на кристаллическую структуру агрегатов красителя, образующихся на волокне в процессе крашения. Например, при взаимодействии диангидрида (**42**) с 2,5-диметиланилином получается кубоген

(43; R=2,5-$Me_2C_6H_3$), образующий окраски алого цвета, с *м*-толуидином — кубоген (43; R=*м*-MeC_6H_4), образующий окраски красного цвета, с 3,5-диметиланилином — кубоген (43; R=3,5-$Me_2C_6H_3$ (окраски нейтрально-красного цвета).

Симметричные кубогены типа (44) образуют окраски сине-фиолетовых и синих цветов. Получают их взаимодействием диангидрида (42) с ароматическими *орто*-диаминами в водной среде при 100—110 °С и pH 6,3—6,8. В отличие от многих синих кубовых красителей, образуемые ими синие окраски не изменяются при смачивании водой.

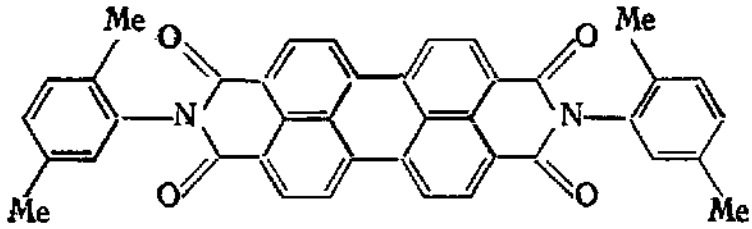
Несимметричные кубогены типа (45) образуют окраски фиолетового цвета. Получают их взаимодействием диангидрида (42) сначала с орто-диамином [1,3 моль на 1 моль (42)] в водной среде при 100—107 °С и pH 6,3—6,8, т. е. в условиях синтеза кубогенов типа (44). При этом образуется монодиазаинденофеналеновое производное с примесью (до 25%) производного типа (44), которое легко отделяется, так как при pH 9—9,5 выпадает в осадок (и может без дополнительной очистки применяться в качестве кубогена синего цвета). Оставшееся же в водном растворе монодиазаинденофеналеновое производное обрабатывают первичными аминами в той же среде при 100—110 °С. Так, получают, в частности, кубоген (50) для окрасок фиолетового цвета — на основе *о*-фенилендиамина и *м*-толуидина. Фиолетовые окраски, полученные с помощью кубогенов, также не изменяются при смачивании водой.



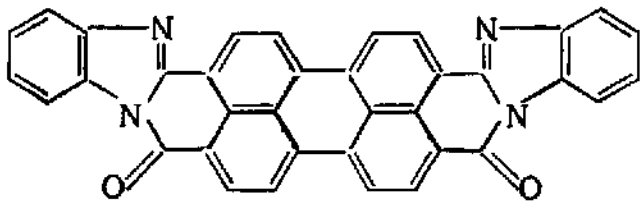
(50)

Крашение кубогенами производится в щелочной среде (pH 10,5—12,8) в присутствии восстановителя (дитионит натрия, ронгалит, диоксид тиомочевины); скорость превращения кубогена в краситель зависит от температуры: при 80 °С оно завершается за 30 мин, при 95—100 °С — за 5—7 мин. В процессе крашения от молекулы кубогена отщепляются две молекулы CO_2 и образуется периленовое ядро; получается лейкосоединение перинонового красителя, которое далее окисляют кислородом воздуха, пероксидом водорода или другими окислителями, как при обычном кубовом крашении. В результате на волокне образуются перионовые красители, например, алый (51) — из кубогена (43; R=2,5-$Me_2C_6H_3$), синий (52) — из кубогена (44), фиолетовый (53) — из кубогена (50).

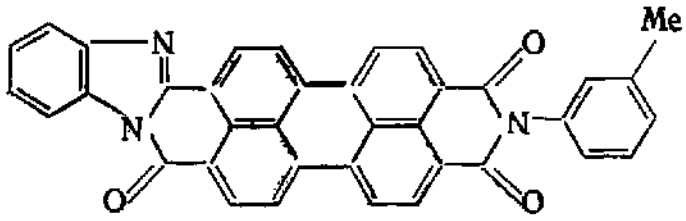
Как установили Г. Н. Ворожцов с сотр., сложный процесс превращения ионизированной в щелочной среде молекулы кубогена, например (43), в краситель при действии восстановите-



(51)



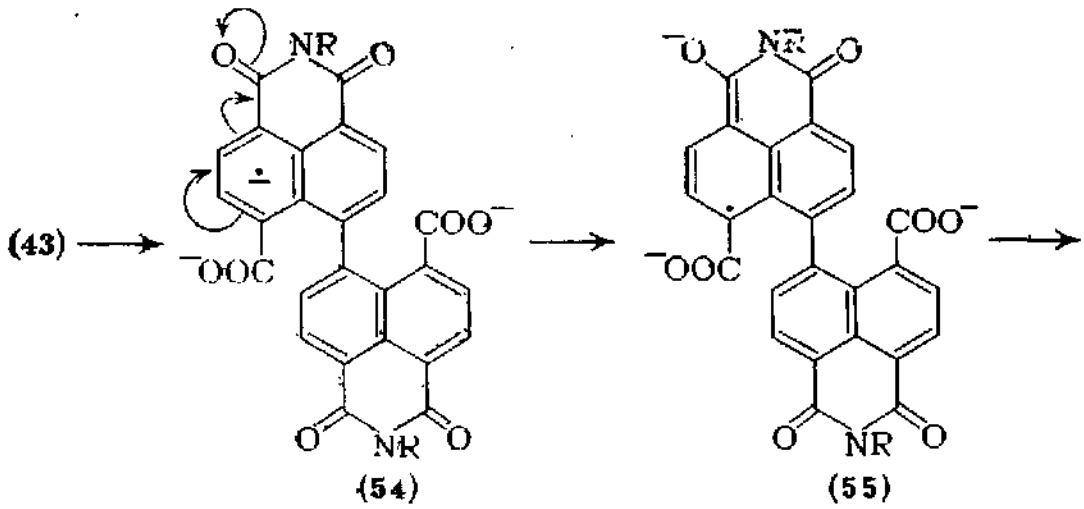
(52)

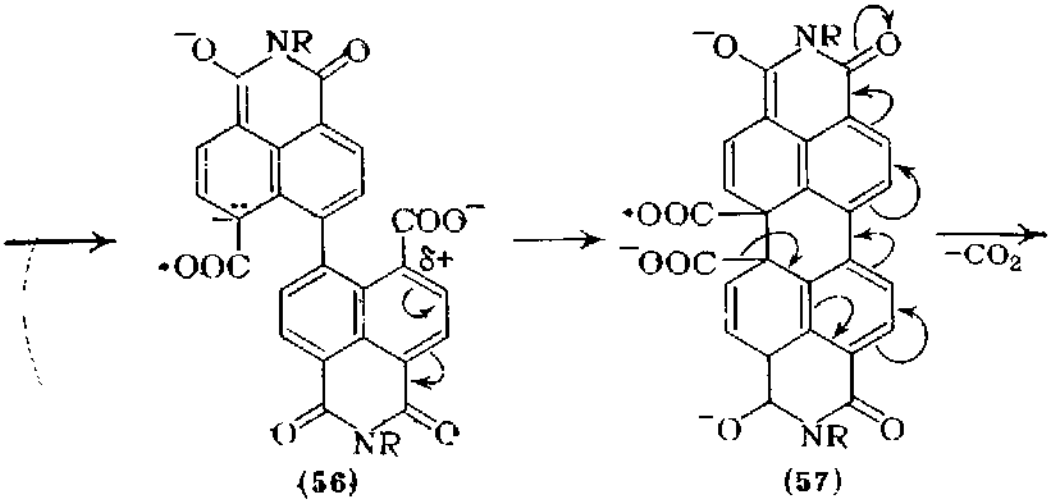


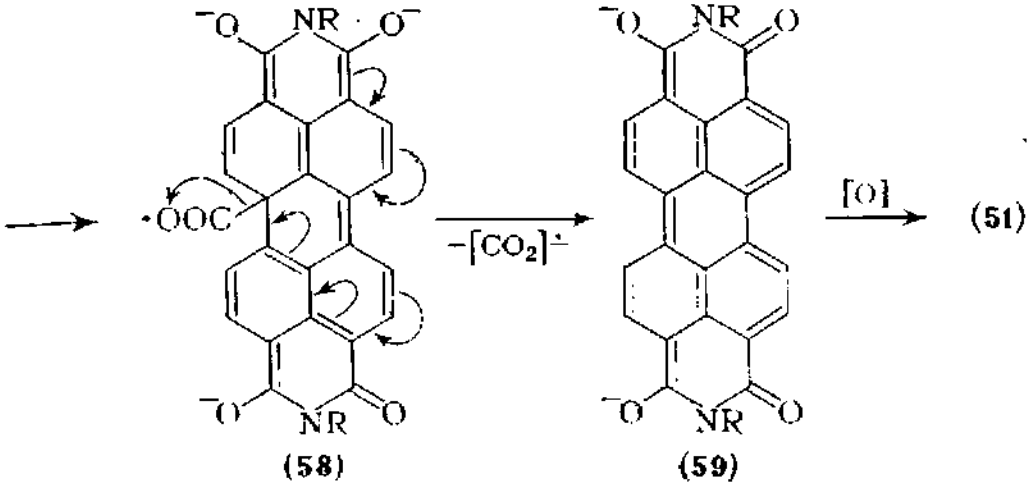
(53)

ля начинается с передачи восстановителем одного электрона кубогену и образования анион-радикала (54) с делокализованным на одном из нафталиновых колец неспаренным электроном. Локализация неспаренного электрона на атоме углерода, несущем карбоксилатную группу, вызывает смещение π-электронов к карбонильному кислороду с образованием анион-радикала (55), который превращается в анион-радикал (56) в результате перехода одного из электронов карбоксилатной группы на атом углерода, с которым она связана. В анион-радикале (56) возникает связь между атомами углерода нафталиновых остатков, несущих карбоксигруппы, за счет пары электронов одного атома (несущего отрицательный заряд) и орбитали второго (несущего заряд δ+); процесс циклизации сопровождается восстановлением второй карбонильной группы и образованием анион-радикала (57). Последовательное отщепление молекулы диоксида углерода от (57) и анион-радикала диоксида углерода от (58) приводит к образованию лейкосоединения кубового красителя (59), которое далее окисляется в перинонового красителя (51).

Кубогены хорошо растворимы в воде и равномерно распределяются на ткани, что обеспечивает получение ровных окрасок. Они могут применяться сами по себе, а также с обычными кубовыми и активными красителями, что весьма ценно при узорчатой расцветке тканей методом печати. Применение кубогенов дает возможность снизить расход восстановителей и щелочных агентов при крашении, а следовательно, уменьшить загрязнение сточных вод текстильных предприятий. Все это выдвигает кубогены в число наиболее перспективных видов красителей.







16.4. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕРИНОНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

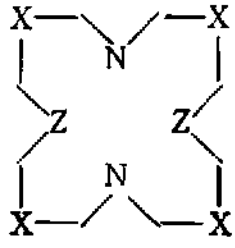
Производство этих красителей связано с использованием и получением ряда токсичных (ароматические амины и др.), пожаро- и взрывоопасных (растворители) веществ. Сведения о мерах предосторожности при работе с некоторыми из них приведены в предыдущих главах.

Глава 17

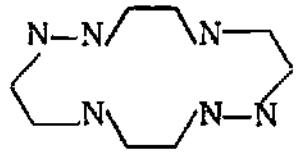
МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ

Хромофорная система макрогетероциклических красителей характеризуется наличием макрогетероциклов, которые построены из ароматических или гетероароматических остатков, связанных мостиками из атомов углерода или гетероатомов.

Макрогетероциклами (макроциклами), лежащими в основе хромофорной системы, являются шестнадцатичленные циклы — «октаазациклогексадецин» (**1**; X=Z=N), «тетраазациклогексадецин» (**1**; X=CH, Z=N), «гексаазадитиациклогексадецин» (**1**; X=N, Z=S), четырнадцатичленный цикл — «гексаазациклотетрадецин» (**2**) и др.



(1)



(2)

В зависимости от химической структуры макроцикла макрогетероциклические красители делятся на следующие группы.

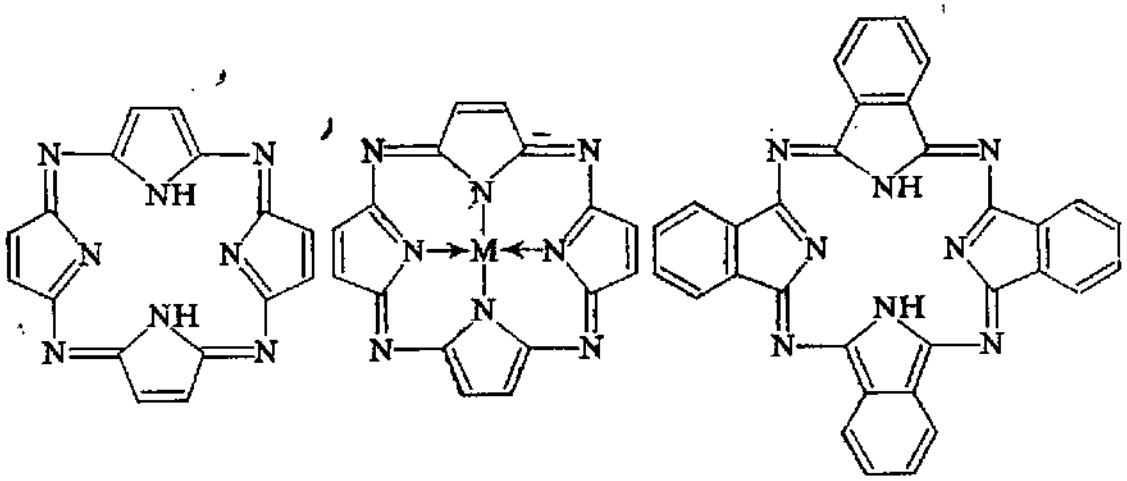
1. Фталоцианиновые красители.
2. Сопряженные и несопряженные аналоги фталоцианина.
3. Порфирины.
4. Гексаазациклотетрадециновые красители.

17.1. ФТАЛОЦИАНИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Основой молекул фталоцианиновых красителей, хромофорная система которых включает шестнадцатичленный макроцикл (**1**; X=Z=N), является тетразапорфиновое (порфиразиновое) кольцо (**3**), построенное из четырех остатков пиррола, связанных атомами азота («внешние» атомы макроцикла). Межатомные расстояния между пиррольными атомами азота «внутренние» атомы макроцикла) делают возможным образование устойчивых комплексов тетразапорфинов с металлами (**4**).

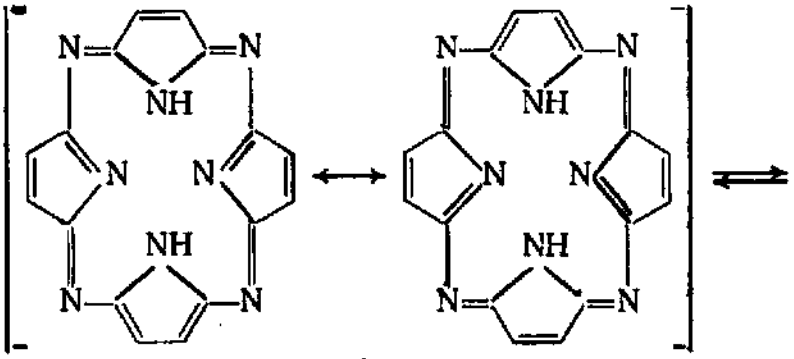
В практически интересных фталоцианиновых красителях присутствуют остатки бензопиррола (изоиндола), связанные атомами азота в тетрабензотетразапорфиновое (тетрабензопорфиразиновое) кольцо фталоцианина (**5**).

Тетразапорфин и его тетрабензопроизводное (фталоцианин) могут существовать в шести таутомерных формах; в двух из них атомы водорода находятся у противоположных атомов азота, например (**6**), и в четырех — у соседних, например (**7**). Каждая из таутомерных форм может быть описана двумя пре-

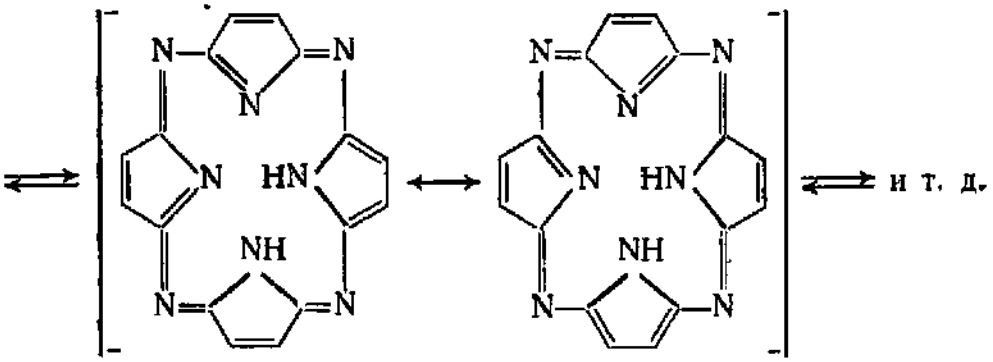


(3) (4) (5)

дельными структурами, т. е. распределение электронов в тетразапорфине описывается двенадцатью предельными структурами, находящимися в сложных таутомерно-мезомерных отношениях.



(6)



и т. д.

(7)

В результате этого все пиррольные остатки тетразапорфина и все изоиндольные остатки фталоцианина, а также оба центральных (иминных) атома водорода и периферические атомы водорода [восемь — в молекуле тетразапорфина (3), шестнадцать — в молекуле фталоцианина (5)] вполне эквивалентны.

Тетразапорфин (3) и его тетрабензопроизводное (5) являются типичными ароматическими соединениями: молекулы их плоские и число π-электронов в сопряженной системе отвечает правилу Хюккеля ($4n+2$); в молекуле тетразапорфина (3) 22 π-электрона (11 двойных связей) и две пары «неподеленных»

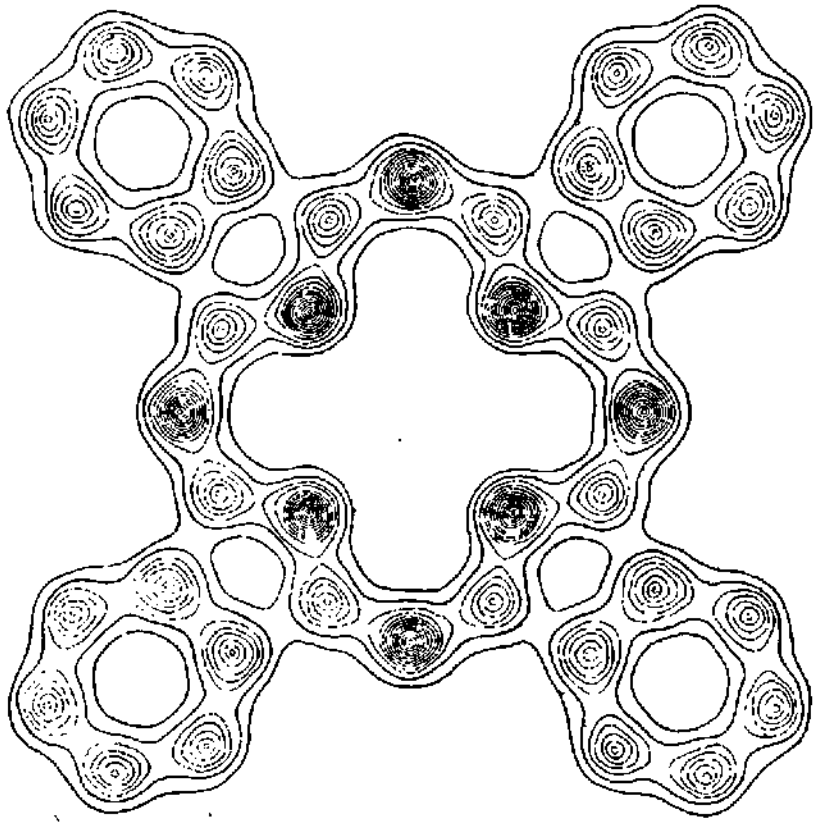


Рис. 44. Распределение электронной плотности в молекуле фталоцианина.
Линии соединяют места с равной электронной плотностью. Густые скопления линий — места повышенной электронной плотности.

электронов иминных атомов азота, т. е. всего 26 «ароматических» электронов (4×6+2); в молекуле фталоцианина (5) 38 π-электронов (19 двойных связей) и 2 пары электронов иминных атомов азота, т. е. всего 42 «ароматических» электрона (4×10+2).

Ароматический характер фталоцианина подтверждается выравненностью связей в молекуле: длина всех шестнадцати связей C—N в макроцикле (134 пм)* очень близка к длине всех двадцати четырех связей в бензольных ядрах (139 пм). В то же время длина всех восьми связей C—C между макроциклом и бензольными остатками существенно больше (149 пм), т. е. приближается к длине σ-связи (154 пм). Это свидетельствует о том, что сопряжение между π-электронными системами макроцикла и четырех бензольных ядер не очень велико, т. е. в молекуле сосуществуют *квази*-автономные ароматические системы четырех бензольных ядер и макроцикла, число собственных π-электронов которого (восемнадцать) соответствует правилу Хюккеля (4×4+2).

На рис. 44 показано распределение электронной плотности в молекуле фталоцианина. Отчетливо видны π-электронная система внутреннего 16-членного макроцикла, образованного атомами C—N—C пиррольных остатков и атомами N, связыва-

* 1 пм (1 пикометр) $=10^{-12}$ м $=10^{-2}$ Å.

ющими эти остатки, и относительно слабо связанные с макроциклом π-электронные системы бензольных колец. π-Электронная система молекулы фталоцианина настолько велика, что разность уровней энергии верхней занятой МО и нижней свободной МО соответствует энергии фотонов длинноволновой части спектра; вследствие этого фталоцианин имеет глубокий цвет — голубой (длинноволновый $\lambda_{макс}$ 703 нм).

Центральные (иминные) атомы водорода в молекулах тетразапорфина и фталоцианина способны замещаться катионами металлов, например при нагревании с металлом или его солью в высококипящем органическом растворителе. Но поскольку атомы азота пиррольных колец в молекулах тетразапорфина и фталоцианина пространственно сближены, то возможно не только простое солеобразование, но и комплексообразование. С катионами K^+, Na^+, Ca^{2+}, Ba^{2+} и Cd^{2+} фталоцианин образует соли, не растворимые в органических растворителях; они не возгоняются и при действии кислот распадаются с образованием свободного («безметалльного») фталоцианина. С катионами большинства остальных металлов образуются типичные внутрикомплексные соединения, возгоняющиеся в вакууме без разложения, устойчивые к действию кислот, слабо растворимые в высококипящих органических растворителях (например, в хинолине) при кипении.

Поскольку в комплексообразовании с металлами участвуют своими неподеленными парами электронов два атома азота макроцикла, комплексообразование сопровождается изменением цвета. В случае фталоцианина цвет красителя изменяется от красновато-голубого до зеленого в зависимости от природы комплексообразователя (платина, железо, кобальт, свинец, серебро, никель, цинк, медь, литий, алюминий, бериллий, хром, церий, стронций, магний). Вследствие сложности сопряженной системы и глубокого цвета самого фталоцианина резкого изменения цвета при комплексообразовании не происходит. Как тетразапорфин и фталоцианин, так и их комплексы имеют сложные кривые поглощения с несколькими максимумами в видимой части спектра:

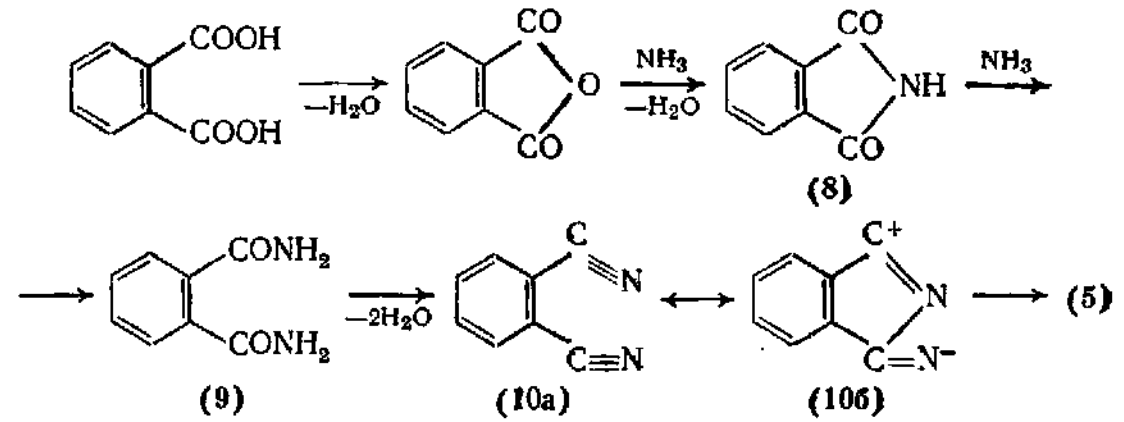
	$\lambda_{макс}$, нм
Тетразапорфин	545; 617
Фталоцианин	556; 576; 604; 636; 663; 703
Медьтетразапорфин	531; 678
Медьфталоцианин	565; 585; 609; 648; 680
Кобальтфталоцианин	561; 580; 604; 642; 672
Никельфталоцианин	558; 580; 602; 641; 687
Магнийфталоцианин	597; 612; 630; 649; 662; 678; 704

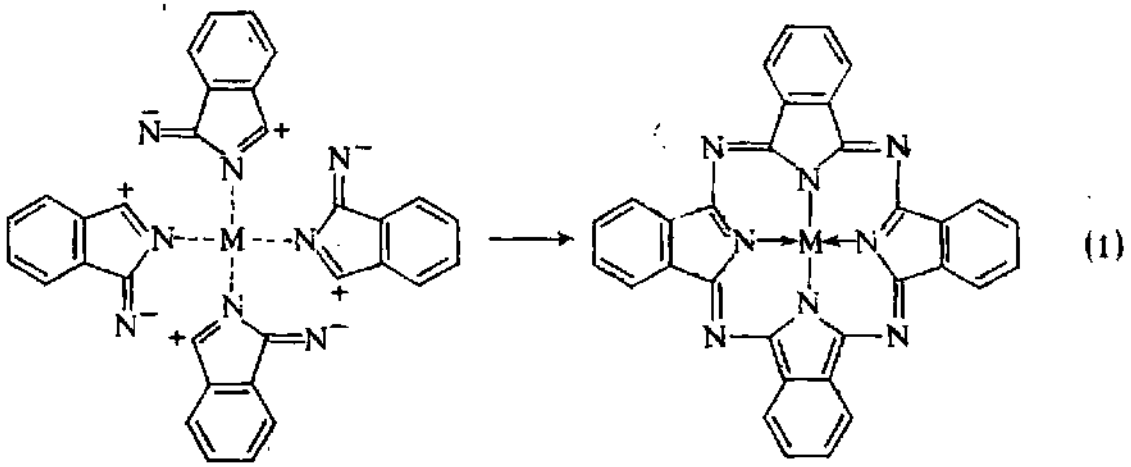
Способы получения. Кристаллическая структура. Фталоцианины образуются при нагревании ароматических *о*-дикарбоновых кислот или их ангидридов с аммиаком или веществами, разлагающимися с выделением аммиака (например, с мочевиной), что удобнее, так как процесс можно вести при нормаль-

ном давлении. Реакцию можно вести как в среде растворителя, так и без него (методом запекания), а также с применением катализаторов. Растворителем обычно служит трихлорбензол. В качестве катализаторов применяют пентаоксид мышьяка, молибдат аммония, борную кислоту и др.

Практически можно применять любое из производных *о*-дикарбоновых кислот, причем реакция всегда протекает через стадию образования *о*-динитрила. Например, в случае фталевой кислоты последовательно образуются фталевый ангидрид, фталимид (**8**), фталамид (**9**) и фталодинитрил (**10а**), который далее реагирует в мезомерной форме биполярного иона иминоизоиндоленина (**10б**), образуя молекулу фталоцианина.

Заключительная стадия процесса образования фталоцианина облегчается присутствием металла, выполняющего роль координационного центра, вокруг которого группируются биполярные ионы иминоизоиндоленина (так называемая *темплейтная*, т. е. «по шаблону», *циклизация*); при этом образуется комплекс фталоцианина с соответствующим металлом — металлфталоцианин (уравнение 1).





Наиболее чистые продукты с высоким выходом образуются при использовании *о*-динитрила. Однако фталодинитрил очень токсичен и дорог. Получают его продуванием аммиака через расплавленный фталевый ангидрид при 340 °С с последующим подогревом образующейся смеси паров ангидрида и аммиака до 400—430 °С и далее пропусканием через прокаленный боксит

(катализатор) в контактном аппарате с электрообогревом (реакция эндотермична). Фталодинитрил выделяется в конденсаторах в результате быстрого охлаждения паров. Вместо фталевого ангидрида, подобрав соответствующий катализатор, можно применять *о*-ксилол, который, окисляясь во фталевый ангидрид, сразу реагирует с аммиаком с образованием фталодинитрила. Из-за токсичности и высокой стоимости фталодинитрила фталоцианины часто предпочитают получать непосредственно из фталевого ангидрида. При этом, несмотря на то что при проведении реакции в среде растворителя (трихлорбензол) процесс протекает более гладко и продукт получается лучшего качества, нередко предпочитают обходиться без растворителя (методом запекания), так как при нагревании трихлорбензола в условиях реакции могут образовываться токсичные продукты.

Металлфталоцианины существуют в четырех кристаллических модификациях — двух α- (устойчивой и неустойчивой), β- и γ-, которые отличаются по оттенкам и свойствам. При синтезе металлфталоцианинов любым способом образуется β-модификация, легко переходящая в неустойчивую α-модификацию при осаждении металлфталоцианина водой из раствора в концентрированной H_2SO_4 или при его возгонке в вакууме при температуре ниже 200 °С. При действии органических растворителей или при нагревании выше 200 °С неустойчивая α-модификация снова переходит в β-модификацию. При наличии хотя бы в небольшой части молекул медьфталоцианина атома хлора в положении 4, что может быть достигнуто частичным хлорированием, или при добавлении к нехлорированному медьфталоцианину небольшого количества монохлорзамещенного, α-модификация становится устойчивой к органическим растворителям. При размешивании металлфталоцианина в разбавленной серной кислоте (концентрации ниже 60%) получается γ-модификация, которая образуется также при обработке раствора металлфталоцианина в нитробензоле неокисляющейся мине-

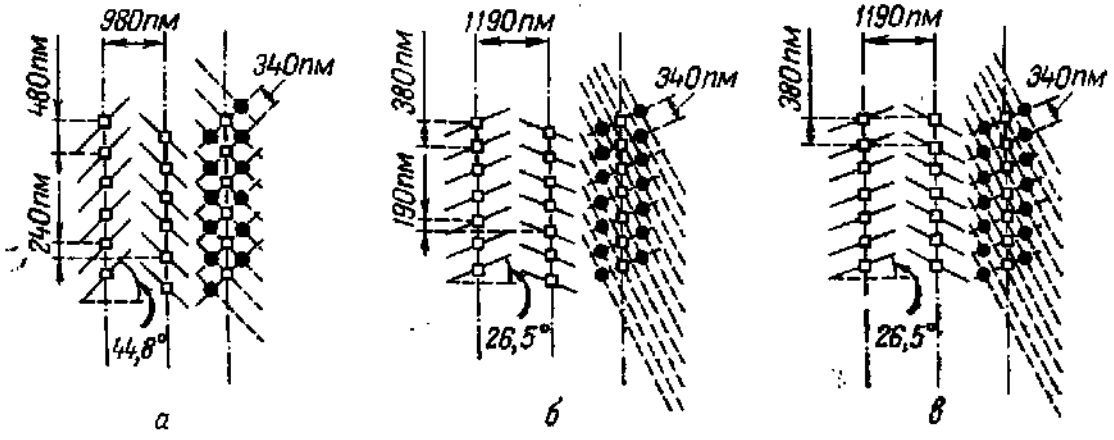


Рис. 45. Положение молекул и «стопок» молекул медьфталоцианина в кристаллах (разрез):

а — β-модификация; *б* — неустойчивая α-модификация; *в* — устойчивая α-модификация. Квадратиками обозначены атомы меди, черными кружками — внешние атомы азота.

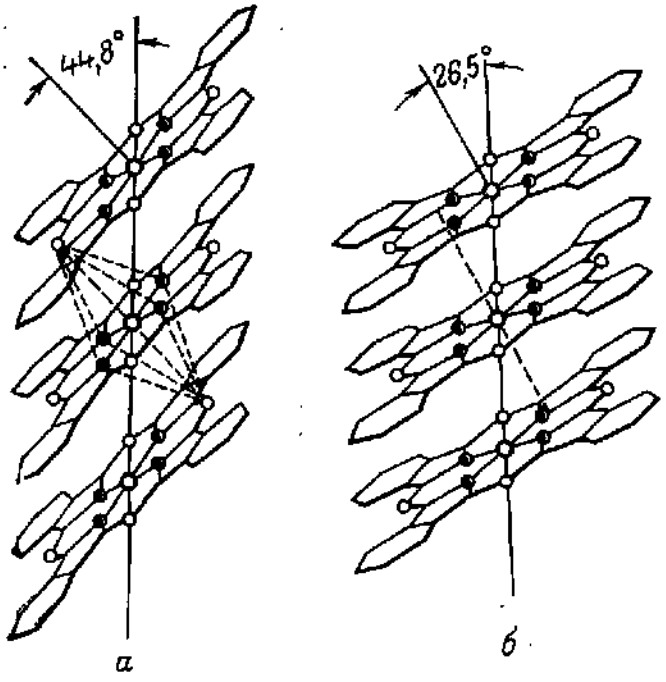


Рис. 46. Схемы взаимного расположения молекул фталоцианина в кристаллах:
а — β-модификация; *б* — α-модификация.

ральной кислотой с последующим отделением выпавшей соли металлфталоцианина фильтрованием и далее гидролитическим расщеплением действием воды. Практическое значение имеют главным образом α- и β-модификации.

Экономически наиболее выгодно использование β-модификации металлфталоцианинов, так как при этом отпадает необходимость в дополнительных операциях, в ходе которых к тому же образуется нежелательный отход — разбавленная серная кислота. Однако красящая способность β-модификации хуже и это часто вынуждает переводить ее в другие, главным образом в одну из α-модификаций.

Модификации медьфталоцианина отличаются структурой кристаллической решетки. Плоские, толщиной около 340 пм, по форме близкие к квадрату со стороной около 1300 пм, молекулы медьфталоцианина расположены в кристаллах как α-, так и β-модификаций параллельно на расстоянии 340 пм одна от другой, образуя вертикальные «стопки» (рис. 45). Но в кристаллах β-модификации плоские, параллельно лежащие молекулы расположены в стопке под углом 44,8° к горизонтали, а в кристаллах α-модификаций — под углом 26,5°. Вследствие этого в стопках β-модификации выше- и нижележащие молекулы смещены относительно друг друга так, что атомы меди одной молекулы находятся точно над и под внешними атомами азота двух соседних (рис. 45, *а*, правый), а в стопках обеих форм α-модификации атомы одной молекулы расположены над и под промежутками выше- и нижележащих молекул (рис. 45, *б*, *в*, правые). По той же причине расстояния между атомами меди в стопках β- и α-модификаций составляют соответственно 480 и 380 пм, а между вертикалями, проходящими через атомы меди соседних стопок — 980 и 1190 пм.

Имеются также различия во взаимном расположении стопок. В кристаллах β-модификации соседние стопки молекул сдвинуты относительно друг друга по вертикали на 240 пм (рис. 45, *а*), в кристаллах неустойчивой α-модификации — на 190 пм (рис. 45, *б*), тогда как в кристаллах устойчивой α-модификации все стопки расположены без сдвига по вертикали (рис. 45, *в*). Имеются и некоторые другие различия.

На рис. 46 изображены схемы взаимного расположения плоских молекул медьфталоцианина в «стопках» α- и β-модификаций.

Все кристаллические модификации фталоцианина меди имеют голубой цвет, но разных оттенков: неустойчивая α-модификация — красноватый, устойчивая — зеленоватый, β-модификация — еще более зеленый. Неустойчивая α-модификация обладает наибольшей красящей силой (образует окраски наибольшей интенсивности) и применяется в полиграфических красках и лакокрасочных составах, не содержащих органических растворителей. β-Модификация и устойчивая α-модификация применяются в красочных составах, содержащих органические растворители.

17.1.1. ФТАЛОЦИАНИНОВЫЕ ПИГМЕНТЫ

Важнейшими фталоцианиновыми красителями являются пигменты на основе медьфталоцианина. Они нерастворимы в воде, маслах, спиртах и большинстве других органических растворителей, исключительно устойчивы к действию света, высокой температуры, к действию кислот и щелочей. Медьфталоцианин на воздухе выдерживает без разложения нагревание до 500 °С, в вакууме возгоняется без разложения при 580 °С, не разрушается расплавленными едкими щелочами и кипящими кислотами. Высокая свето- и термостойкость, красивые и чистые оттенки делают пигменты на основе медьфталоцианина исключительно ценными для полиграфии (цветная печать), лакокрасочной промышленности (окраска автомобилей и т. п.), для крашения резины, пластических масс и т. д.

Для получения медьфталоцианина из фталодинитрила тщательно измельченную смесь последнего с CuCl нагревают (запекают) во вращающейся печи непрерывного действия до расплавления фталодинитрила (т. пл. 141 °С), после чего начинается экзотермический процесс образования медьфталоцианина. Температура быстро повышается до 260—300 °С и реакция заканчивается в течение часа. Наряду с медьфталоцианином образуется некоторое количество его 4-хлорзамещенного в результате участия в реакции $CuCl_2$ (уравнения 2, 3). Эта реакция протекает при температуре выше 200 °С. Образование примеси медьмонохлорфталоцианина дает возможность получать краситель в устойчивой α-модификации без дополнительной операции частичного хлорирования.

$$4C_6H_4(CN)_2 + 2CuCl \longrightarrow C_{32}H_{16}N_8Cu + CuCl_2 \qquad (2)$$

$$4C_6H_4(CN)_2 + CuCl_2 \longrightarrow C_{32}H_{15}ClN_8Cu + HCl \qquad (3)$$

Полученный в результате запекания продукт растворяют в 85—90%-ной серной кислоте и осаждают краситель, выливая раствор в горячую воду. Образовавшуюся суспензию нагревают при перемешивании до кипения, затем останавливают ме-

шалку и после отстаивания отделяют краситель, а затем несколько раз промывают его водой методом декантации. Для полного удаления H_2SO_4 краситель обычно промывают аммиачной водой, а затем водой. В процессе переосаждения из серной кислоты происходит очистка красителя от примесей и превращение β-модификации в устойчивую α-модификацию; полученный краситель выпускается под названием Пигмент голубой фталоцианиновый У (У — устойчивый).

Для получения более яркого пигмента с зеленоватым оттенком медьфталоцианин, содержащий примесь монохлорзамещенного, сначала подвергают так называемой сульфатной очистке: растворяют в 100%-ной серной кислоте, добавлением воды понижают концентрацию кислоты до 70%, отфильтровывают выпавший сульфат медьфталоцианина, а затем переосаждают его из серной кислоты, как описано выше. Таким способом получают Пигмент голубой фталоцианиновый ЗУ.

Из-за примеси монохлорзамещенного невозможно получить пигмент в неустойчивой α-модификации, которая благодаря яркости и интенсивности окраски представляет большую ценность для производства полиграфических красок. Поэтому медьфталоцианин, предназначенный для этой области применения, получают из фталевого ангидрида в среде растворителя. С этой целью тщательно измельченные порознь фталевый ангидрид и смесь мочевины с CuCl (мольное соотношение приблизительно 4 : 14 : 1) вносят в трихлорбензол, добавляют каталитическое количество As_2O_5 (~0,02 моль на 1 моль ангидрида), медленно нагревают до 200 °С и ведут процесс (протекающий с выделением тепла) несколько часов при этой температуре. Затем реакционную массу разбавляют трихлорбензолом, охлаждают, отфильтровывают медьфталоцианин, промывают водой и вносят в нагретую до 60 °С концентрированную H_2SO_4. Раствор красителя в H_2SO_4 отделяют, охлаждают до 10 °С, добавляют новую порцию серной кислоты и касторовое масло и перемешивают, после чего выливают реакционную массу в воду с температурой 90 °С. В результате взаимодействия касторового масла с серной кислотой образуется поверхностно-активное вещество «ализариновое масло», в присутствии которого краситель выделяется в высокодисперсном состоянии. Полученную суспензию промывают декантацией, каждый раз нагревая до кипения, краситель отфильтровывают, промывают на фильтре горячей водой и сушат. Для обезвреживания сточных вод фильтрат обрабатывают Na_2S (осаждение солей мышьяка).

Таким способом получают самый яркий среди всех голубых фталоцианиновых пигментов — отличающийся красноватым оттенком Пигмент ярко-голубой фталоцианиновый К.

Если медьфталоцианин, полученный из фталевого ангидрида в трихлорбензоле и переосаждением из серной кислоты переведенный в неустойчивую α-модификацию, диспергировать в органических растворителях (например, в диэтиленгликоле) в

присутствии NaCl, то вновь образуется β-модификация — Пигмент голубой фталоцианиновый Б4ЗУ (Б — бета), обладающий чистым зеленоватым оттенком и применяющийся в полиграфии и лакокрасочной промышленности в составах, содержащих органические растворители.

Самый дешевый фталоцианиновый краситель — Пигмент голубой фталоцианиновый — получают из фталевого ангидрида, мочевины и CuCl методом запекания; в качестве катализатора при этом обычно используют борную кислоту.

Частичным хлорированием медьфталоцианина, полученного из фталевого ангидрида, или добавлением к нему монохлорсодержащего медьфталоцианина можно получить исходные продукты для производства пигментов в устойчивой α-модификации.

Некоторые фталоцианиновые красители не содержат координационно связанного атома металла; их называют «безметальными» фталоцианинами. Безметальные фталоцианины получают из щелочных солей фталоцианина, обычно натриевых, а последние — взаимодействием фталодинитрила с алкоксидами этих металлов в высококипящих спиртах. С этой целью фталодинитрил вносят в раствор алкоксидов натрия, полученный взаимодействием металлического натрия со смесью изогексилового и изогептилового спиртов при 60 °С, нагревают при кипении (145—155 °С) в течение 5 ч, отфильтровывают динатрийфталоцианин и разлагают его действием метанола при 20 °С. Не содержащий металла фталоцианин (выход количественный) отделяют от раствора метоксида натрия фильтрованием и отмывают от щелочи метанолом и водой.

Безметальный фталоцианин образуется в неустойчивой α-модификации; по оттенку он зеленее медьфталоцианина. Частичным хлорированием его переводят в устойчивую α-модификацию. В зависимости от степени хлорирования получают Пигмент зеленовато-голубой У (5% хлора) или Пигмент бирюзовый 4З (20% хлора). Оба пигмента применяются в полиграфии и лакокрасочной промышленности, но постепенно вытесняются более дешевыми пигментами на основе β-модификации медьфталоцианина.

Исчерпывающим хлорированием медьфталоцианина в расплаве хлоридов алюминия и натрия получают Пигмент зеленый фталоцианиновый. Медьфталоцианин вносят в расплав солей при 170 °С, хлорируют около 20 ч при 180—190 °С, после чего выливают расплав в воду, подкисленную хлороводородной кислотой, размешивают, краситель отфильтровывают, промывают и высушивают.

При исчерпывающем хлорировании медьфталоцианина в смеси тионилхлорида $SOCl_2$ и $AlCl_3$ образуется более яркий краситель — Пигмент ярко-зеленый фталоцианиновый. В обоих случаях в молекулу вступают 14—16 атомов хлора (16 — максимально возможное число, соответствующее числу свободных

к замещению мест в бензольных кольцах фталоцианина). Пигменты переосаждают из 100%-ной H_2SO_4.

Зеленые фталоцианиновые пигменты по химической устойчивости и устойчивости окрасок несколько уступают голубым (влияние большого числа атомов хлора), но тем не менее являются самыми ценными зелеными пигментами для полиграфии, лакокрасочной промышленности, крашения пластических масс и резиновых изделий

17.1.2. РАСТВОРИМЫЕ ФТАЛОЦИАНИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

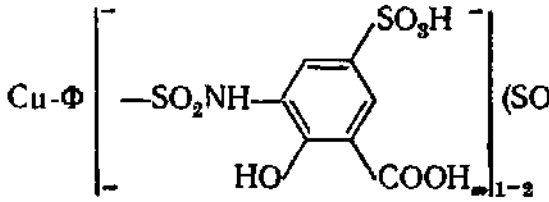
При сульфировании медьфталоцианина 25%-ным олеумом при 45—60 °С образуется дисульфокислота (положение сульфогрупп не установлено), натриевая соль которой Cu-Ф$(SO_3Na)_2$ (Ф — остаток фталоцианина) растворима в воде и обладает сродством к целлюлозному волокну. Оттенок при этом становится несколько более зеленым. Под названием Прямой бирюзовый светопрочный краситель применяется для крашения хлопка, вискозного волокна, полушерсти и шелка, а также для изготовления Лака бирюзового (бариевая соль, осажденная на гидроксиде алюминия), используемого в полиграфии, производстве обоев, бумажной и других отраслях промышленности.

При взаимодействии медьфталоцианина с хлорсульфоновой кислотой в присутствии тионилхлорида (во избежание образования примеси сульфокислоты) при 130—135 °С в течение 1—2 ч образуется тетрасульфонилхлорид Cu-Ф$(SO_2Cl)_4$. Реакционную массу охлаждают до 20 °С и постепенно в течение 2—3 ч выливают в охлажденный до 10 °С водный раствор NaCl. Выделившийся тетрасульфонилхлорид фильтруют, промывают водой и свободную минеральную кислоту нейтрализуют обработкой водной суспензии сульфонилхлорида при 10—12 °С раствором NaOH. Взаимодействие тетрасульфонилхлорида с аммиаком приводит к получению моно- и дисульфонамидов; оставшиеся сульфонилхлоридные группы гидролизуют до сульфогрупп. При этом получается смесь красителей, выпускаемая под названием Прямой бирюзовый светопрочный К (**11**); краситель дает окраски более чистого оттенка и более светостойкие, чем Прямой бирюзовый светопрочный.

$$\text{Cu-Ф}(SO_2Cl)_4 \xrightarrow[-NH_4Cl]{NH_3} \text{Cu-Ф}(SO_2NH_2)_{1-2}(SO_2Cl)_{3-2} \xrightarrow{H_2O} \longrightarrow \text{Cu-Ф}(SO_2NH_2)_{1-2}(SO_3H)_{3-2} \qquad (11)$$

Взаимодействием тетрасульфонилхлорида с 3-амино-5-сульфосалициловой кислотой в молекулу медьфталоцианина вводят один или два сульфоанилидных остатка, содержащих *орто*-расположенные гидрокси- и карбоксильную группы, обусловливающие способность к комплексообразованию с металлами. После гидролиза оставшихся сульфонилхлоридных групп в сульфо-

группы получают краситель Хромовый бирюзовый для шелка (12).

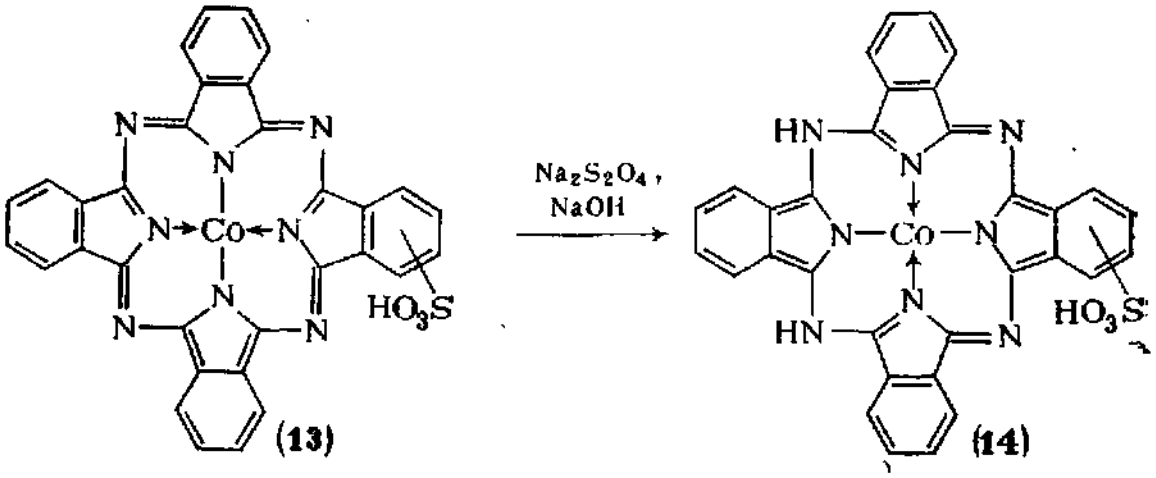


(12)

Как показали советские ученые (Е. А. Лукьянец с сотр.), введение в бензольные кольца молекул фталоцианинов разветвленных алкильных остатков, в частности *трет*-бутильных групп Me_3C, делает кристаллическую структуру красителей рыхлой, т. е. ослабляет силы межмолекулярного взаимодействия между отдельными молекулами в кристаллах. Такие красители растворимы в органических растворителях, что расширяет возможности их практического использования. В частности, они пригодны для изготовления высококачественных паст для шариковых ручек.

17.1.3. КУБОВЫЕ ФТАЛОЦИАНИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Исключительный интерес представляет моносульфокислота кобальтфталоцианина (13). Она нерастворима в воде, так как одной сульфогруппы недостаточно, чтобы сообщить растворимость соединению с такой большой молекулярной массой (652,5). Но сульфогруппа облегчает переход в раствор лейкосоединения (14) моносульфокислоты кобальтфталоцианина, которое образуется при восстановлении ее дитионитом в щелочной среде. Лейкосоединение имеет сродство к целлюлозе (мощная π-электронная система, атомы азота, способные участвовать в образовании водородных связей), а при окислении снова переходит в исходный нерастворимый краситель, т. е. моносульфокислота обладает свойствами кубового красителя. «Куб» — оливкового цвета.



(13) (14)

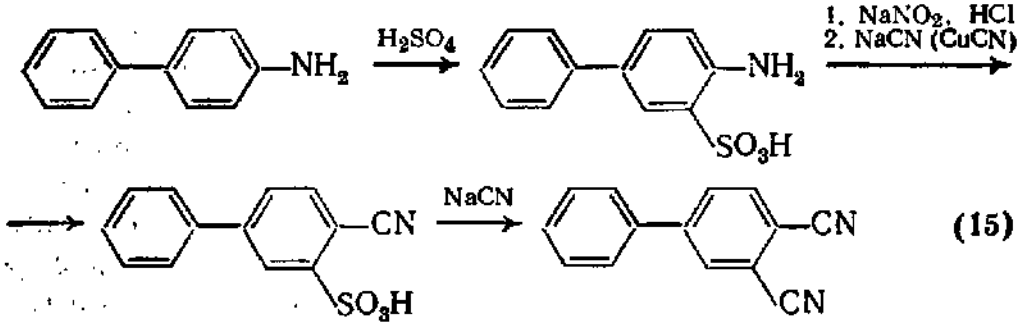
Не исключено, что при восстановлении красителя (13) в лейкосоединение действием дитионита натрия в щелочной среде

происходит его десульфирование, и лейкосоединение (14), а следовательно, и краситель, образующийся после окисления лейкосоединения на волокне, не содержат сульфогруппы.

Под названием Кубовый голубой фталоцианиновый сульфированный кобальтфталоцианин (13) применяется для крашения хлопка и вискозного волокна. Окраски очень светостойки и устойчивы к стирке, но мало устойчивы к действию хлора.

17.1.4. АРИЛИРОВАННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНЫ

Из *о*-дикарбоновых кислот бифенила (и их производных) получают зеленые фталоцианиновые красители, не содержащие атомов хлора и представляющие собой арилированные фталоцианины. Так, сульфированием (методом запекания) 4-аминобифенила, последующей заменой аминогруппы (диазореакцией) и сульфогруппы (сублимацией в вакууме с NaCN) на нитрильные группы получают 3,4-дицианобифенил (15). Нагреванием 3,4-дицианобифенила с CuCl получают смесь изомеров Cu-Ф$(C_6H_5)_4$, различающихся положением фенильных остатков — пигмент Гелиоген зеленый П.

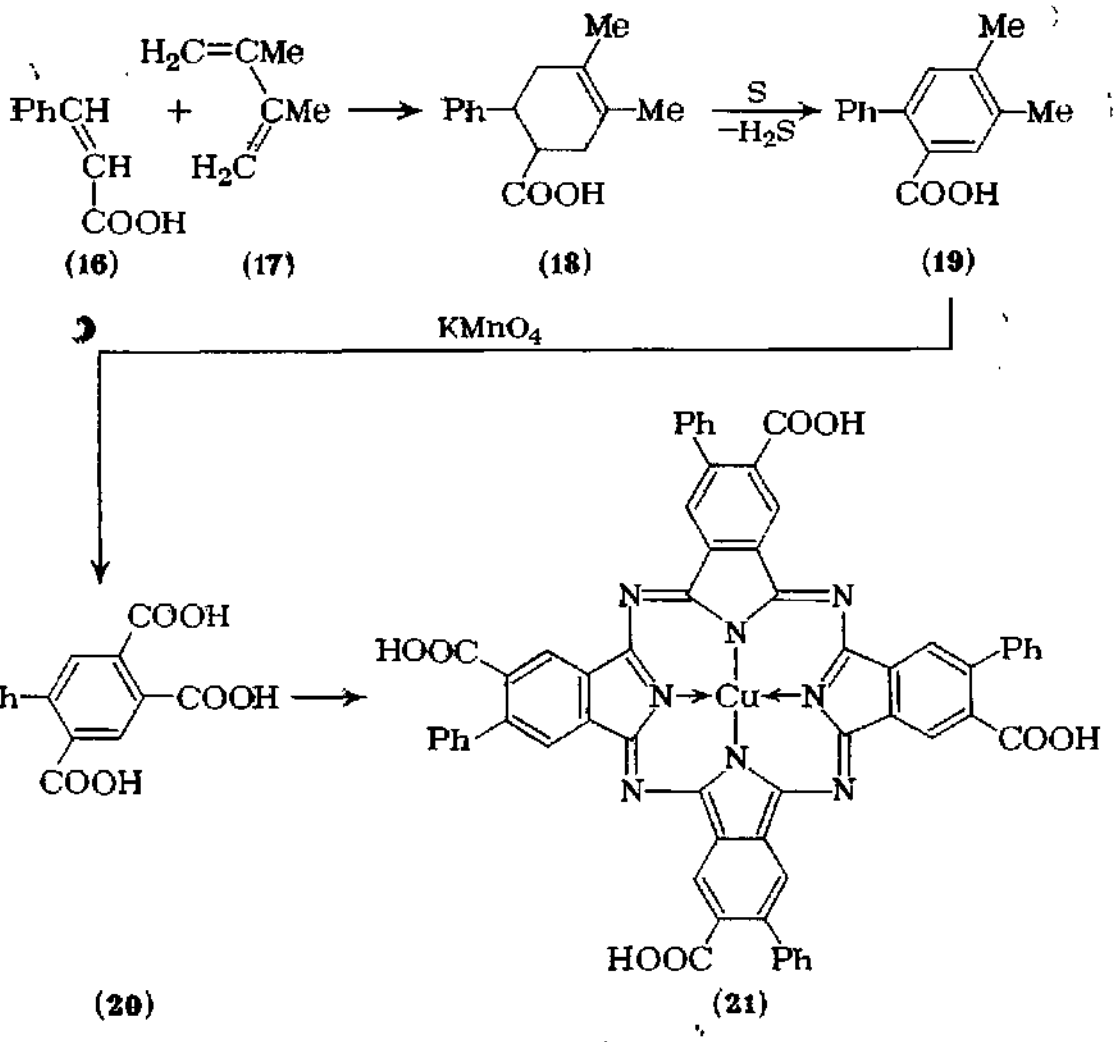


(15)

Арилированные фталоцианины типа Гелиогена зеленого П представляют значительный интерес, так как в отличие от хлорсодержащих красителей, таких, как Пигмент зеленый фталоцианиновый, они устойчивы к действию щелочей при нагревании.

Особую ценность имеют растворимые арилированные фталоцианины. Подобно лейкосоединению Кубового голубого фталоцианинового они обладают большим сродством к целлюлозе и могут применяться в качестве ценных прямых красителей зеленого цвета.

Исключительно светостойкий прямой краситель Сириус ярко-зеленый ФФГЛ (21) получают нагреванием бифенилтрикарбоновой-2,4,5 кислоты (20) с мочевиной и $CuCl_2$ при 180—200 °С. Кислоту (20) получают диеновым синтезом из коричной кислоты (16) и диметилбутадиена (17) в гидрохиноне при 120—180 °С с последующим дегидрированием образующейся карбоновой кислоты (18) нагреванием с серой при 180—250 °С и окислением образующейся диметилбифенилкарбоновой кислоты (19) $KMnO_4$.



Трудности, связанные с получением бифенилди- и -трикарбоновых кислот, ограничивают возможности производства этих светостойких зеленых красителей.

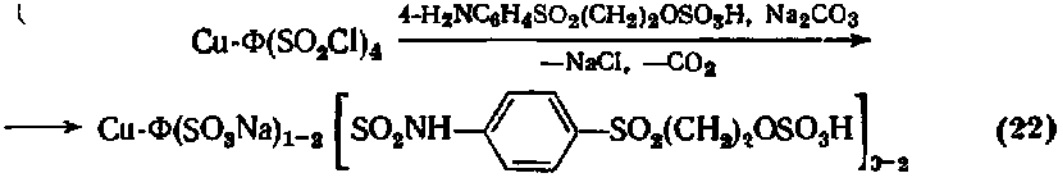
17.1.5. АКТИВНЫЕ ФТАЛОЦИАНИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Введение в молекулы фталоцианиновых красителей заместителей, способных взаимодействовать с окрашиваемыми материалами с образованием ковалентных связей, приводит к активным фталоцианиновым красителям. На основе фталоцианиновых красителей получают активные красители зеленовато-голубого и ярко-зеленого цветов.

Активные группы в молекулы фталоцианинов обычно вводят, используя их сульфонилхлориды. При этом в реакции с сульфонилхлоридом применяют либо амин, уже содержащий активные группировки, либо сначала получают промежуточный продукт, содержащий способную ацилироваться аминогруппу, в которую и вводят активную группу.

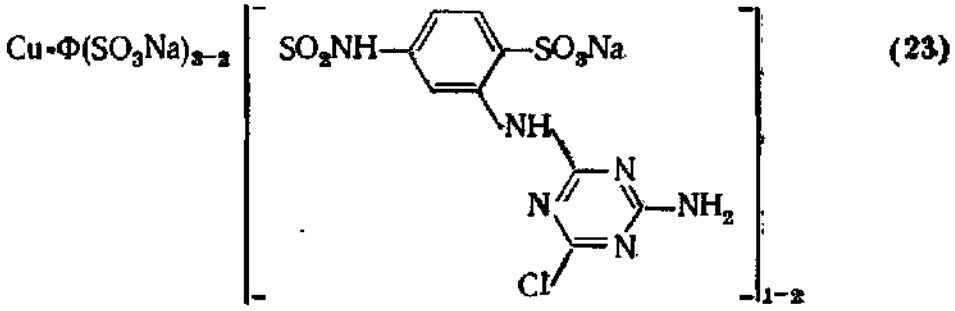
Первым способом получают Ремазол бирюзовый Г (22). К суспензии тетрасульфонилхлорида медьфталоцианина при 20—25 °С постепенно приливают водный раствор натриевой соли 4-аминофенилсульфонилэтилсульфата, поддерживая pH 8—8,5

добавлением раствора соды. По окончании реакции краситель отфильтровывают и высушивают.



(22)

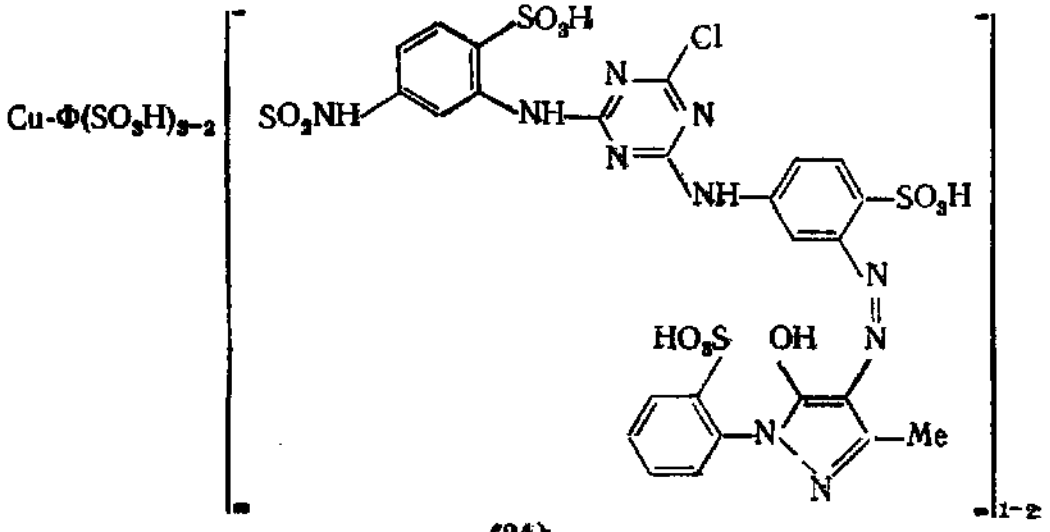
По второму способу обычно сначала в реакцию с сульфонилхлоридом вводят соединения типа 2,4-диаминобензолсульфокислоты, а затем вторую аминогруппу остатка этой кислоты ацилируют цианурхлоридом с последующим или предварительным замещением в нем одиого из атомов хлора аминогруппой (действием аммиака) или остатком аминобеизолсульфокислоты (например, действием метаниловой кислоты). Таким путем получают активный краситель Цибакрон бирюзовый ГФП (23).



(23)

Накопление сульфогрупп в красителях такого типа очень выгодно, так как они понижают сродство к целлюлозе и увеличивают растворимость как самого красителя, так и продуктов его гидролиза, образующихся в процессе крашения, что облегчает удаление продуктов гидролиза с окрашенного материала и тем самым повышает качество окрасок.

Смешивая активные бирюзовые фталоцианиновые красители с активными азокрасителями ярко-желтого (лимонного) цвета, получают смесевые активные ярко-зеленые красители. С помощью цианурхлорида остатки фталоцианиновых красителей и



(24)

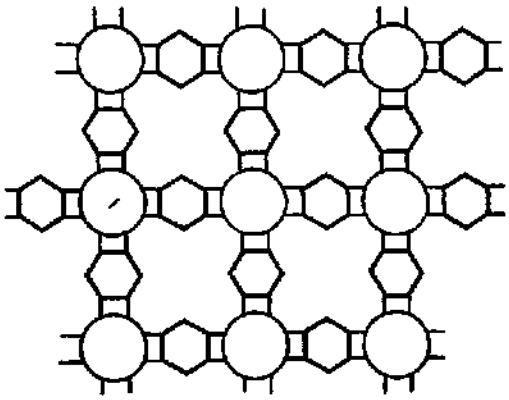


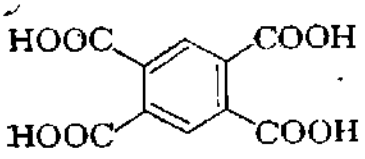
Рис. 47. Схематическое изображение сетчатой структуры полимерного фталоцианина.

Кружками изображены внутренние макроциклы, правильными шестиугольниками — бензольные остатки.

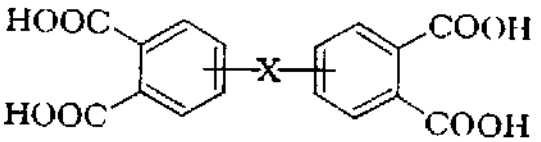
азокрасителей можно связать в единую молекулу гибридного азо-фталоцианинового красителя, в котором проявляется эффект внутримолекулярного смешения цветов (триазиновое кольцо — хороший разобщитель сопряжения). Таков, например, активный ярко-зеленый краситель (24).

17.1.6. ПОЛИМЕРНЫЕ ФТАЛОЦИАНИНЫ

Если в качестве исходных продуктов для синтеза фталоцианинов взять тетракарбоновые кислоты или их производные (ангидриды, имиды, нитрилы и т. п.) с попарно *орто*-расположенными карбоксигруппами, например пиромеллитовую кислоту (25) или кислоты [26; X=CH_2, $(CH_2)_n$, CO, O, SO_2 и т. п.], то образуются полимерные фталоцианины, в макромолекулах которых внутренние макрокольца фталоцианинового остатка связаны друг с другом.



(25)



(26)

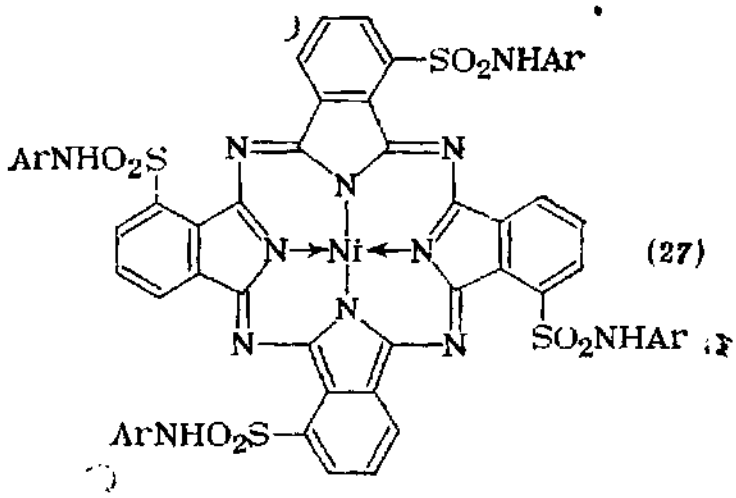
Например, сплавлением пиромеллитовой кислоты (25) с мочевиной и солями металлов в присутствии катализаторов получают полимеры сетчатой структуры, в которых внутренние макрокольца связаны бензольными остатками (рис. 47). Если в реакцию ввести соли разных металлов, получаются полиметаллические полимерные хелаты, содержащие в одной макромолекуле различные металлы.

Полимерные фталоцианины представляют большой интерес в качестве органических полупроводников и катализаторов (см. ниже).

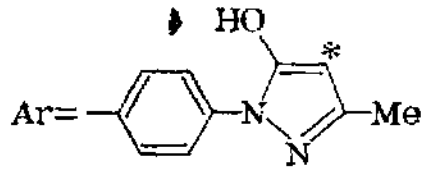
17.1.7. АЗОГЕНЫ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ

Использование обычных азотолов (см. разд. 10.9.1) не позволяет получать окраски ярко-зеленого цвета, равноценные по светостойкости окраскам желтого, красного и других цветов. Для этой цели применяют сложные (комбинированные) азото-

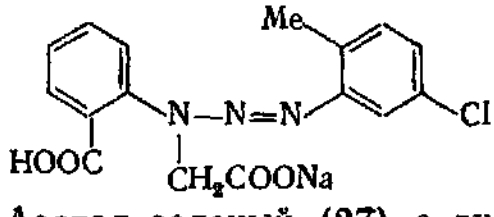
лы, с помощью которых нужный цвет получается на основе эффекта внутримолекулярного смешения цветов. К числу таких азотолов относится Азотол зеленый (27), который синтезируют взаимодействием тетрасульфонилхлорида никельфталоцианина с 1-(4-аминофенил)-3-метилпиразолоном-5.



(27)



При сочетании этого азотола на волокне с диазосоединениями бензольного ряда, например с диазосоединением, полученным из Азоамина красного С (2-амино-4-хлортолуол), образуется сложный гибридный азо-фталоцианиновый краситель ярко-зеленого цвета [четыре азогруппы вступают в положения 4 остатков пиразолона (отмечены звездочкой)]. Окраски отличаются очень высокой устойчивостью к свету и стирке.



(28)

Смешивая Азотол зеленый (27) с диазамином (28) из Азоамина красного С и N-(2-карбоксифенил)глицина получают Диазаминол зеленый светопрочный Н; при проявлении его на волокне образуется ярко-зеленый гибридный краситель, упомянутый выше.

17.1.8. ЦИАНАЛЫ

Цианалами (или *алцианами*) в узком смысле слова называют растворимые производные нерастворимых фталоцианиновых красителей, содержащие четвертичные аммониевые или третичные сульфониевые группы. В широком смысле слова цианалы — это один из видов растворимых производных любых нерастворимых красителей; например, кубовые красители, не являющиеся производными фталоцианина, могут быть превращены в растворимые производные типа цианалов, способные окрашивать текстильные волокна из водных растворов.

Получение цианалов состоит из двух стадий.

1. Хлорметилирование нерастворимого красителя, например действием формальдегида и хлористого водорода в присутствии

хлорида алюминия и пиридина или триэтиламина, приводящее к образованию хлорметильного производного (уравнение 4).

В молекулу медьфталоцианина удается таким способом ввести до восьми хлорметильных групп. Для получения цианалов обычно бывает достаточно двух хлорметильных групп.

2. Взаимодействие хлорметильного производного с третичным амином (в том числе пиридином), алкантиолом (с последующим алкилированием диалкилсульфатом или алкиловым эфиром *n*-толуолсульфокислоты), или тетраалкилтиомочевиной с образованием соответственно четвертичных аммониевых (**29**), пиридиниевых (**30**), третичных сульфониевых (**31**) или тиурониевых (**32**) солей — цианалов.

$$RH + CH_2O + HCl \longrightarrow RCH_2Cl \qquad (4)$$

$$RCH_2Cl + X \longrightarrow RCH_2X^+\ Cl^-$$

(**29**) $X = NEt_3$

(**30**) $X = NC_5H_5$

$$RCH_2Cl + MeSNa \longrightarrow RCH_2SMe \xrightarrow{Me_2SO_4} RCH_2\overset{+}{S}Me_2\ MeSO_4^-$$

(**31**)

$$RCH_2Cl + Me_2NC(=S)NMe_2 \longrightarrow \left[RCH_2\overset{+}{S}{=}C(NMe_2)(NMe_2) \longleftrightarrow RCH_2SC^{+}(NMe_2)(NMe_2) \right] Cl^-$$

(**32**)

Тиурониевая соль медьфталоцианина выпускается под названием Цианал голубой.

Все эти соли растворимы и обладают сродством к волокну. После крашения волокно обрабатывают раствором соды, а после печатания составом, в который наряду с цианалом входят уксусная кислота и ацетат натрия, запаривают. Четвертичные и третичные ониевые соли при этом распадаются и на волокне прочно закрепляется нерастворимый краситель (уравнения 5, 6). В случае пиридиниевой и тиурониевой солей либо также образуется нерастворимый краситель, либо эти соли ведут себя как активные красители, связываясь с гидрокси- или аминогруппами субстрата [например, с целлюлозой (Целл—OH)] за счет отщепления пиридиниевой или тиурониевой групп (уравнения 7, 8).

$$RCH_2\overset{+}{N}Et_3\ Cl^- \xrightarrow[-CO_2,\ -NaCl]{Na_2CO_3,\ H_2O} RCH_2NEt_2 + EtOH \qquad (5)$$

$$RCH_2\overset{+}{S}Me_2\ MeSO_4^- \xrightarrow[-CO_2,\ -Na_2SO_4]{Na_2CO_3,\ H_2O} RCH_2SMe + MeOH \qquad (6)$$

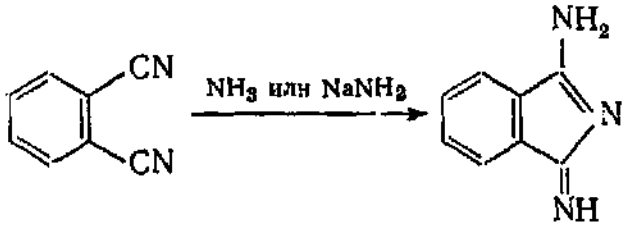
$$RCH_2\overset{+}{N}C_5H_5\ Cl^- + \text{Целл—OH} \xrightarrow[-CO_2,\ -H_2O,\ -NaCl]{Na_2CO_3} \text{Целл—}OCH_2R + C_5H_5N \qquad (7)$$

$$RCH_2SC(=\overset{+}{N}Me_2)NMe_2\ Cl^- + \text{Целл—OH} \xrightarrow[-AcOH,\ -NaCl]{AcONa} \text{Целл—}OCH_2R + (Me_2N)_2CS \qquad (8)$$

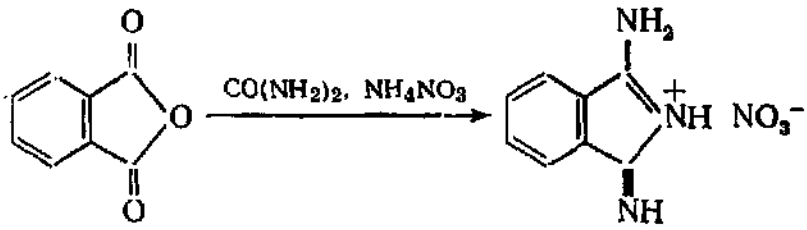
Фталоцианогенами (или *фталогенами*) называют соединения, используемые для образования нерастворимых фталоцианиновых красителей непосредственно на волокне.

Как указывалось, синтез фталоцианиновых красителей проходит через стадию *о*-динитрила, реагирующего в форме биполярного иона иминоизоиндоленина (**10**). Оказалось, что и стабильные нейтральные производные изоиндоленинов способны образовывать нерастворимые фталоцианиновые красители, а так как этот процесс происходит в сравнительно мягких условиях, его можно осуществлять непосредственно на волокне, в момент крашения. Такие соединения были названы фталоцианогенами.

Наиболее удобным из них оказался 1-амино-3-иминоизоиндоленин (**33**), который может быть получен несколькими способами, в частности взаимодействием фталодинитрила с жидким аммиаком при 140—150 °С (давление ~10 МПа) или с амидом натрия в формамиде при 60—70 °С.



(33)



(34)

Более дешевыми исходными продуктами являются ангидриды и амиды *о*-дикарбоновых кислот. Например, при нагревании фталевого ангидрида с мочевиной и нитратом аммония в нитробензоле в присутствии молибдата аммония (15 ч при 165—170 °С и 2 ч при 180—190 °С) образуется нитрат 1-амино-3-иминоизоиндоленинния (**34**). Свободное основание легко выделяется действием щелочи.

Фталоцианогены применяются в виде паст, в состав которых кроме них входят соли металлов-комплексообразователей (обычно хлориды, бромиды или ацетаты меди или никеля), высококипящие растворители, обладающие свойствами восстановителей (этилен- и диэтиленгликоли, формамид, диметилформамид и т. п.), и различные добавки (поверхностно-активные вещества и др.). После нанесения пасты на ткань и высушивания в течение нескольких минут при 45—70 °С ткань подвергают действию перегретого водяного пара при 135—140 °С. В этих

условиях на волокне происходит образование тетразапорфинового кольца и комплексообразование с металлом; получаются яркие и очень устойчивые голубые окраски.

17.1.10. ПРИМЕНЕНИЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ В ЭЛЕКТРОННОЙ И ЛАЗЕРНОЙ ТЕХНИКЕ И В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

Металлфталоцианины нашли применение в электронной технике в качестве органических полупроводников, а также в лазерной технике.

В отличие от неорганических полупроводников металлфталоцианины сочетают высокое электрическое сопротивление и относительно безынерционную фотопроводимость с большой кратностью фототока к темновому току. Это позволило использовать слои медьфталоцианина в качестве фоточувствительной мишени для передающей телевизионной трубки. Прессованные таблетки магнийфталоцианина, покрытые тонкой пленкой тетраметил-*п*-фенилендиамина, используются в качестве фотопреобразователей. Тонкопленочные диоды из медьфталоцианина применяются в электронных цифровых вычислительных машинах. Диоды на основе медьфталоцианина с электродами из меди и из пленки алюминия или серебра работают как выпрямители с коэффициентом выпрямления 10^3.

Все эти области применения фталоцианинов основаны на уникальных особенностях их молекул — наличии макроциклической сопряженной системы, в которой степень делокализации π-электронов очень велика, уровни энергий верхней занятой МО и нижней свободной МО настолько сближены, что молекула способна одинаково легко отдавать и присоединять электрон, что характерно для полупроводников. В то же время сочетание высокой химической и термической устойчивости металлфталоцианинов со способностью легко возгоняться, позволяющей получать слои толщиной 10^{-5}—10^{-4} см, которые обладают высокой механической и электрической устойчивостью и воспроизводимыми электрофизическими характеристиками, обусловливают простоту технологии соответствующих электронных устройств.

Некоторые металлфталоцианины используют в качестве катализаторов. Применение их для катализа реакций окисления позволяет очищать отходящие газы промышленных предприятий от трудно удаляемых малых примесей органических соединений, а также осуществлять обессеривание нефтей и нефтепродуктов.

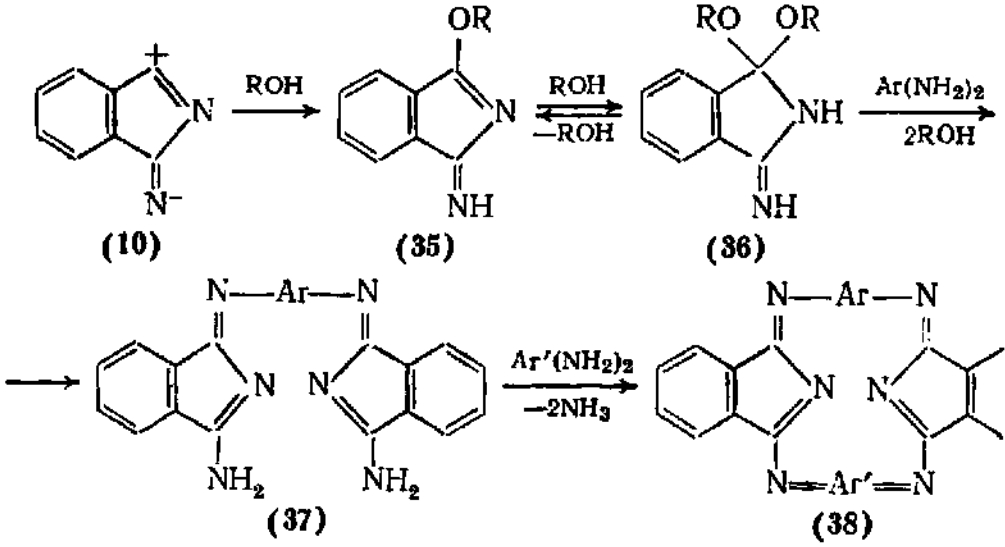
Особый интерес в качестве катализаторов представляют полимерные фталоцианины. Некоторые из них обладают более высокой каталитической активностью, чем соответствующие мономеры. Полимерные фталоцианины с разными металлами в макромолекуле проявляют синергизм и избирательность в реакциях каталитического окисления.

17.2. СОПРЯЖЕННЫЕ И НЕСОПРЯЖЕННЫЕ АНАЛОГИ ФТАЛОЦИАНИНА

Все известные фталоцианиновые красители имеют глубокие цвета — голубые, бирюзовые, зеленые, обусловленные наличием мощной сопряженной системы тетрабензотетразапорфина. Между тем крайне желательно расширение цветовой гаммы этого класса — получение красителей более высоких цветов. Аналоги фталоцианина, у которых все или часть внешних атомов азота замещены метиновыми группами, но сохранены единая сопряженная система макрокольца и общее число π-электронов, обладают подобно фталоцианину глубоким цветом, поэтому возможными путями к получению красителей более высокого цвета являются разрыв этой сопряженной системы или уменьшение в ней числа π-электронов. Много работ в этой области сделано советскими учеными (В. Ф. Бородкин с сотр.).

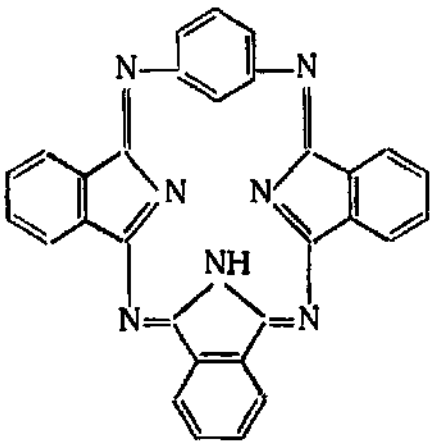
Синтез подобных соединений осуществляют ступенчато, сначала получая нециклические фрагменты молекул и затем из них макрогетероциклы.

Удобным способом является следующий. Взаимодействием фталодинитрила, реагирующего в форме биполярного иона иминоизоиндоленина (10), со спиртами в присутствии алкоксидов тех же спиртов при 25 °С получают через стадию 1-имино-3-алкоксиизоиндоленина (35) 1-имино-3,3-диалкоксиизоиндолины (36). Последние при температуре около 50 °С реагируют в спирте с арилендиаминами с образованием бис[(1-аминоизоиндоленилиден-3)амино]ариленов (37), которые легко взаимодействуют с такими же или другими арилендиаминами, образуя соответствующие макрогетероциклы (38).

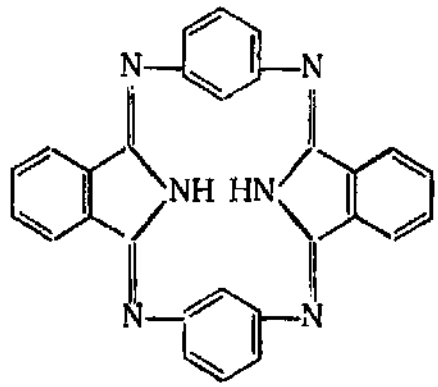


(10) (35) (36) (37) (38)

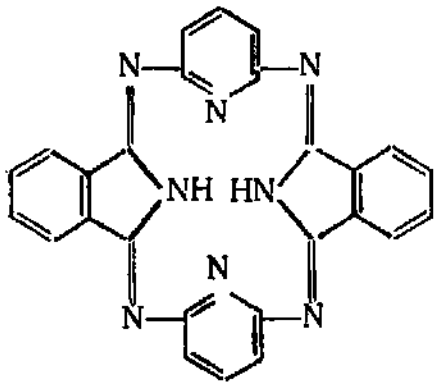
По этой схеме, применяя в качестве диаминов *м*-фенилендиамин, 2,6-диаминопиридин, 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазол, 2,5-диамино-3,4-дицианотиофен и т. п., получены макрогетероциклические соединения (39)—(44) и другие.



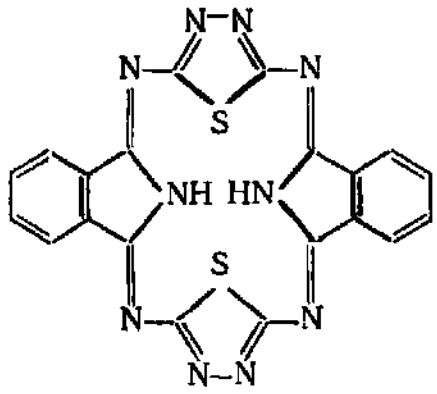
(39)



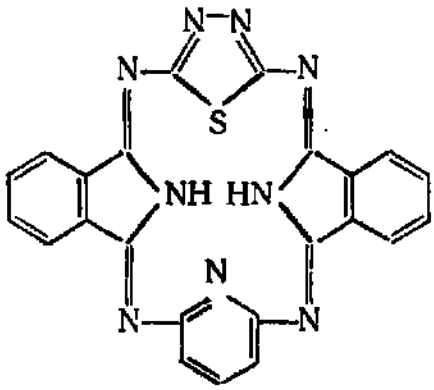
(40)



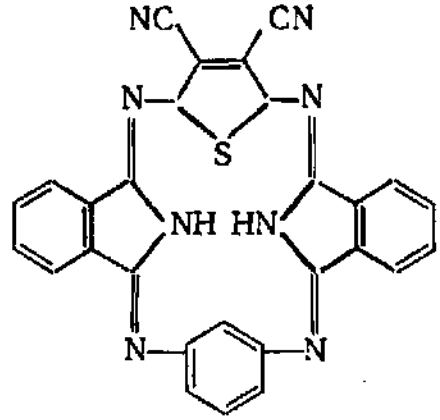
(41)



(42)



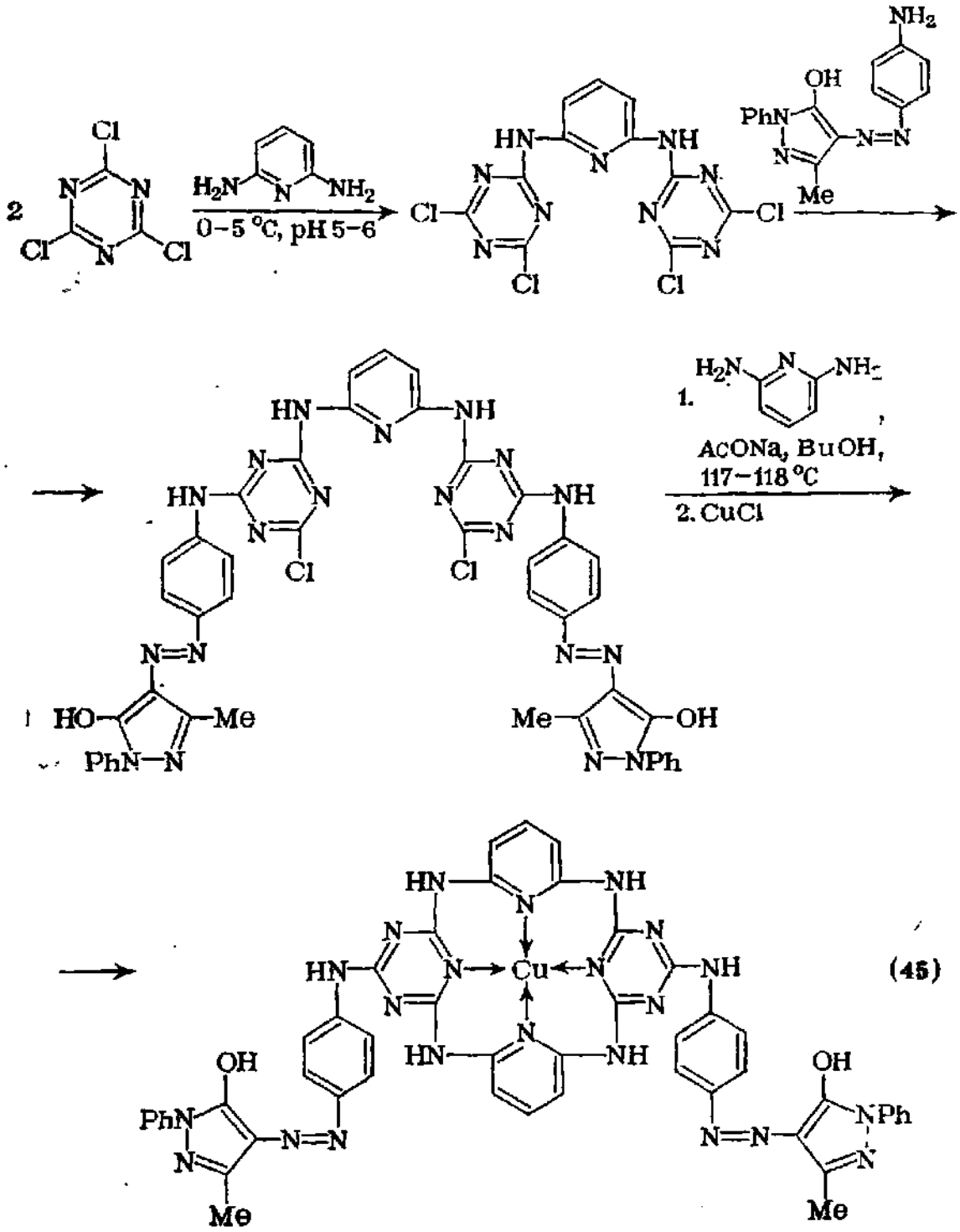
(43)



(44)

В основе хромофорных систем всех этих красителей лежат шестнадцатичленные макроциклы.

В соединении (42) единая сопряженная система макроцикла сохранена, но число π-электронов меньше по сравнению с фталоцианином. Во всех остальных соединениях не только уменьшено число π-электронов, но и сопряженная система макрокольца разорвана остатками *м*-фенилена или 2,6-пиридилена, причем в соединениях (39), (43) и (44) один раз, а в соединениях (40) и (41) — дважды. Соответственно соединения (40) и (41) имеют желтый цвет, (43) и (44) — оранжевый, (39) — пурпурный, (42) — красно-коричневый. Комплексообразование с металлами приводит к некоторому углублению цвета, например при



(45)

комплексообразовании соединения (40) с медью — от желтого до оранжевого.

Подобно фталоцианинам их аналоги также могут существовать в различных кристаллических модификациях. В частности, цвет кристаллов соединений (40) и (41) после возгонки изменяется от желтого до оранжево-желтого и красновато-оранжевого, соответственно.

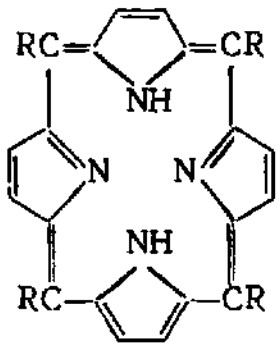
Представляет интерес использование несопряженных макрогетероциклов в качестве носителей хромофорных систем других классов красителей (В. Ф. Бородкин с сотр.). Бесцветная макрогетероциклическая основа такого красителя обусловливает

его высокую температуру плавления, малую растворимость в органических растворителях и высокую миграционную устойчивость окрасок, а хромофорная система, например моноазокрасителей, — чистоту и яркость окрасок. В результате получаются ценные пигменты, для которых как раз важно сочетание таких свойств. Примером может служить ярко-желтый пигмент (45), полученный из цианурхлорида, 2,6-диаминопиридина и моноазокрасителя.

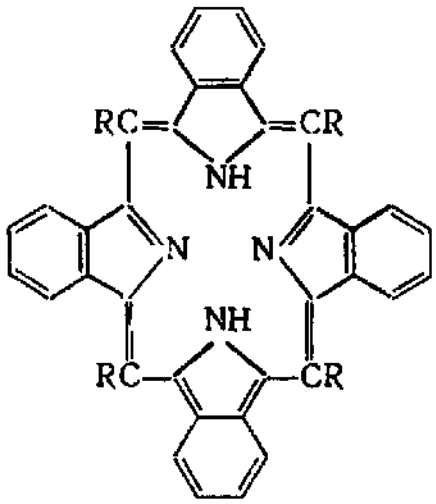
Пигменты этого типа отличаются высокой устойчивостью к действию органических растворителей и различных химических реагентов, высокой термостойкостью и миграционной устойчивостью в лакокрасочных покрытиях и резине.

17.3. ПОРФИРИНЫ

Порфирины являются структурными аналогами фталоцианинов, однако в молекулах порфиринов пиррольные остатки связаны друг с другом не атомами азота, а метиновыми группами CH, т. е. в основе хромофорной системы порфиринов лежит тетраазациклогексадециновое кольцо [1; X=CH, Z=N). Простейшими соединениями данной группы являются порфин (46; R=H) и его *мезо*-замещенные (45; R=алкил, арил и др.). Порфирины играют исключительно важную роль в природе; зеленый магниевый комплекс одного из порфиринов является основой структуры молекулы хлорофилла, красный железный комплекс — основой структуры гема — составной части гемоглобина крови.

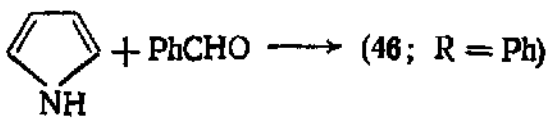


(46)



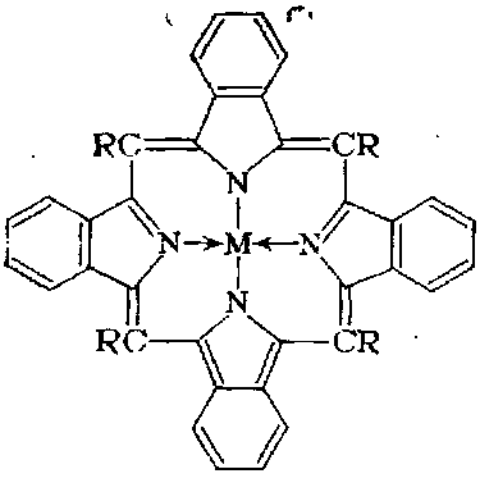
(47)

Некоторые *мезо*-тетраарилпорфирины применяют в качестве красителей (пигментов). Получают их конденсацией ароматических альдегидов, например бензальдегида, с пирролом в пропионовой кислоте.



Комплексы порфиринов с различными металлами пригодны для крашения пластмасс.

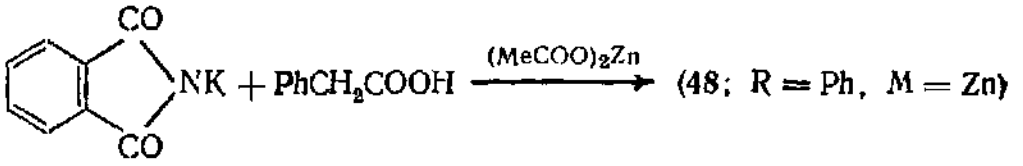
Большой интерес представляют производные тетрабензопорфина (47; R=H), тетрабензопорфиринов (47; R=алкил, арил и др.) и их комплексы с металлами (48) — полные структурные аналоги фталоцианина.



(48)

Е. А. Лукьянцом с сотр. разработан способ синтеза комплексов *мезо*-тетраарилтетрабензопорфиринов (47; R=Ar) с металлами темплейтной циклизацией фталимида (или его калиевой соли) с фенилуксусной кислотой и ее замещенными (или их солями) в присутствии солей металлов. Реакция осуществляется в одну стадию в течение 15 мин — 2 ч при 340—380 °С.

Так, при взаимодействии фталимида калия с избытком фенилуксусной кислоты в присутствии ацетата цинка в течение 30 мин в токе азота при 350—360 °С получают цинковый комплекс *мезо*-тетрафенилтетрабензопорфирина (48; R=Ph, M=Zn), представляющий собой зеленый жирорастворимый краситель, пригодный для крашения пластмасс ($\lambda_{макс}$ 630, 580 и 432 нм). Аналогично получают кадмиевый комплекс, также являющийся зеленым жирорастворимым красителем ($\lambda_{макс}$ 628, 580 и 436 нм).

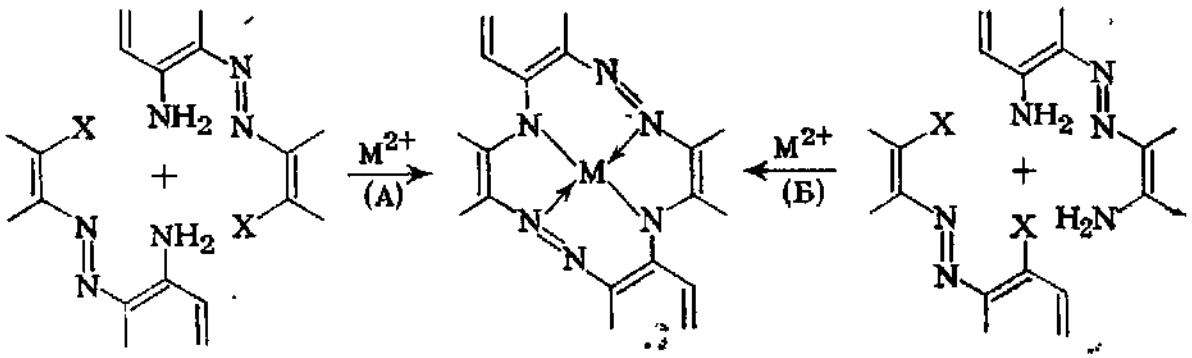


17.4. ГЕКСААЗАЦИКЛОТЕТРАДЕЦИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

В основе хромофорной системы этих красителей лежит четырнадцатичленный макроцикл — гексаазациклотетрадецин (2), обладающий способностью образовывать устойчивые комплексы с металлами. Красители данной группы получены советскими учеными (В. М. Дзиомко с сотр.).

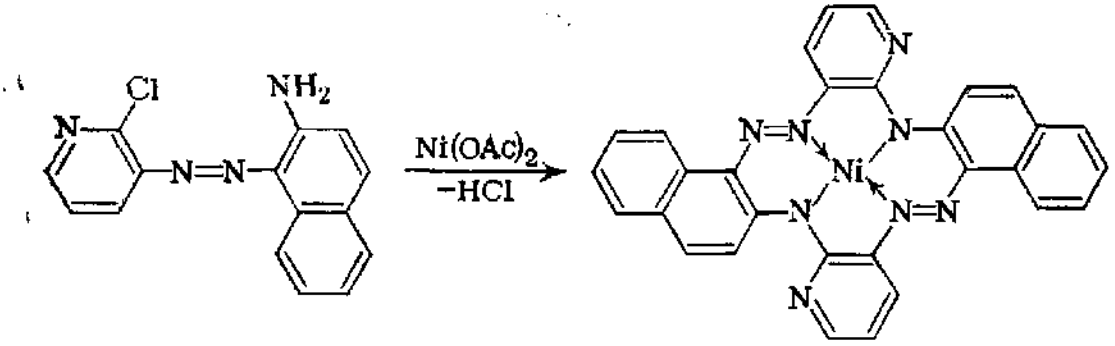
Для получения их разработаны 2 способа: темплейтная циклизация *о*-амино-*о'*-галогеназосоединений (способ А) или сме-

сей *о,о′*-диамино- и *о,о′*-дигалогеназосоединений (способ Б) в присутствии солей металлов:



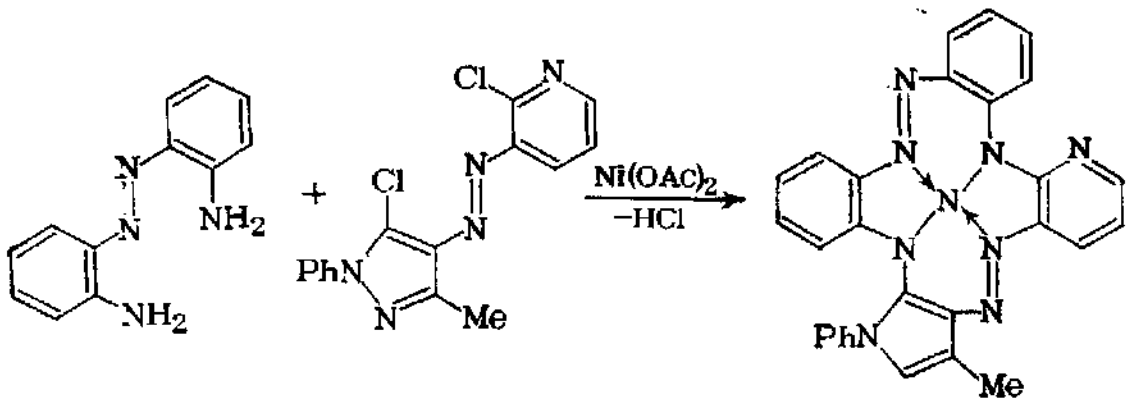
X=галоген; M=Ni, Cu и др.

По первому способу взаимодействием азокрасителя (49) с тетрагидратом ацетата никеля $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ в диметилформамиде в присутствии K_2CO_3 при кипении получают никелевый комплекс (50) — краситель темно-зеленого цвета.



(49) (50)

По второму способу из азокрасителя (52), *о,о′*-диаминоазобензола (51) и $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ в тех же условиях получают краситель темно-зеленого цвета (53).



(51) (52) (53)

Гексаазациклотетрадециновые красители пригодны в качестве пигментов для крашения пластмасс, а в качестве дисперсных красителей — для крашения полиэфирных волокон и их сме-

сей с целлюлозными волокнами в оливково-зеленые цвета разных оттеиков; окраски устойчивы к свету и мокрым обработкам.

17.5. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

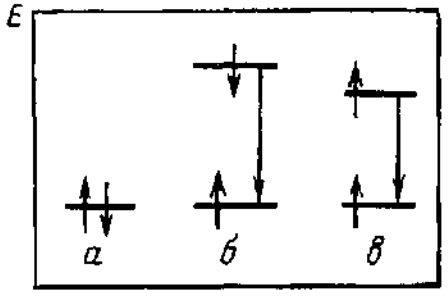
Производство макрогетероциклических красителей связано с использованием ядовитых, горючих, взрывоопасных, сильнодействующих веществ, таких, как оксид мышьяка, цианид натрия, концентрированная серная кислота, цианурхлорид, хлор, нитробензол и т. д., и таких процессов, как плавка при высоких температурах, хлорирование в расплаве хлоридов алюминия и натрия и т. п. О работе с такими веществами говорилось в предыдущих главах.

Глава 18

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ (ОПТИЧЕСКИЕ) ОТБЕЛИВАТЕЛИ

Флуоресцентные (оптические) отбеливатели представляют собой своеобразный класс белых красителей, применяемых для усиления эффекта «белизны» неокрашенных материалов (текстильных, бумаги, пластических масс и др.), и являются частным случаем *люминесцентных (флуоресцентных) красителей.*

Люминесценцией называется выделение энергии в виде электромагнитного излучения (т. е. света) при переходе молекулы из возбужденного состояния в основное. Поскольку в возбужденном состоянии электрон, перешедший на высший уровень, либо сохраняет тот спин, который был у него в основном сос-



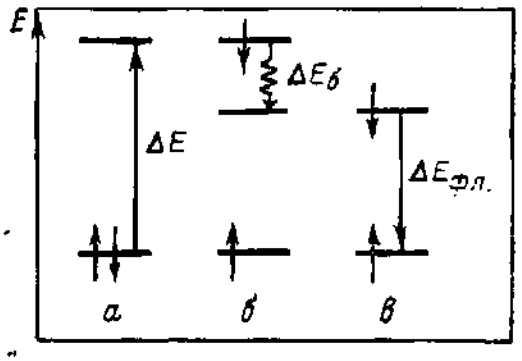


Рис. 48. Электронные переходы при люминесценции:

а — основное состояние; *б* — синглетное возбужденное состояние и электронный переход при флуоресценции (с сохранением мультиплетности); *в* — триплетное возбужденное состояние и электронный переход при фосфоресценции (с изменением мультиплетности).

Рис. 49. Уровни энергии при поглощении и люминесценции:

а — электронный переход при возбуждении и энергия возбуждения (ΔE); *б* — безызлучательный переход и его энергия ($\Delta E_б$); *в* — электронный переход при флуоресценции и его энергия ($\Delta E_{фл} = \Delta E - \Delta E_б$).

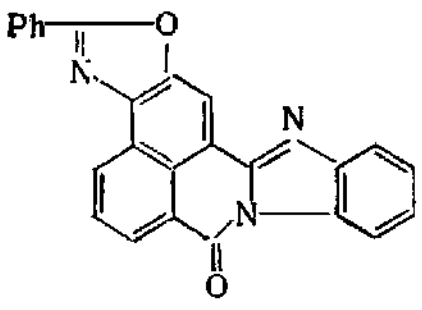
тоянии (так называемое *синглетное возбужденное состояние*: рис. 48, *б*) либо изменяет его на противоположный (так называемое *триплетное возбужденное состояние*; рис. 48, *в*), то и процесс излучения может происходить с сохранением или изменением спина электрона (иначе, с сохранением или изменением мультиплетности). В первом случае процесс излучения называется *флуоресценцией*, во втором — *фосфоресценцией* (см. разд. 1.14).

Как правило, при люминесценции молекула излучает фотон меньшей энергии, чем поглощенный при возбуждении (рис. 49, *а, в*), так как часть поглощенной энергии расходуется на внутримолекулярные процессы и в конечном счете передается окружающей среде в виде тепла (безызлучательные переходы) (рис. 49, *б*). Но поскольку фотонам меньшей энергии соответствуют световые лучи больших длин волн, практически люминесценция заключается в преобразовании световых лучей в более длинноволновые.

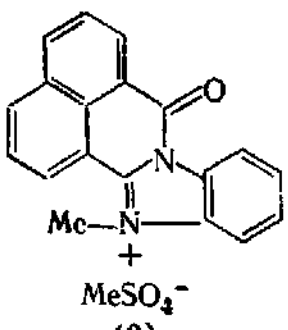
Если этим свойством обладают соединения, поглощающие в видимой части спектра, т. е. обычные красители, то это приводит к значительному возрастанию яркости окраски. Такие красители называют флуоресцентными, люминесцентными, красителями-люминофорами. Они широко применяются в тех случаях, когда надо повысить яркость надписей или знаков, которые должны быть хорошо видны на больших расстояниях (например, в дневных флуоресцентных красках, которые используют для нанесения опознавательных знаков на самолеты, морские суда, аэродромные устройства и т. п.) или для усиления декоративного эффекта (плакаты, театральные декорации, рекламные щиты и т. п.).

Так, дисперсный перинoновый краситель (1) образует на полиэфирных волокнах очень яркие люминесцирующие окраски желтого цвета, а катионный перинoновый краситель (2) — яркие интенсивно люминесцирующие зеленовато-желтые окраски на полиакрилонитрильных волокнах.

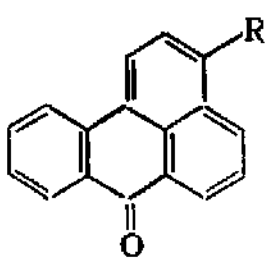
Большое практическое значение имеет 3-метоксибензантрон (3; R=OMe) — люминофор зеленовато-желтого свечения в твердом состоянии; 3-аминобензантрон (3; R=NH_2) в толуоле обладает оранжевой люминесценцией.



(1)



(2)



(3)

Если же флуоресцентными свойствами обладают бесцветные (т. е. не поглощающие в видимой области спектра) соединения, то их можно использовать в качестве флуоресцентных (оптических) отбеливателей.

Все тела поглощают в тех или иных участках УФ-области спектра. При этом тела, которые поглощают только в УФ-области, кажутся нам белыми (или бесцветными). Однако многие «белые» тела (например, отбеленные ткани, бумага) в результате химических и физических воздействий (стирка, продолжительное действие солнечных лучей и т. п.) приобретают способность слабо поглощать и в коротковолновой видимой части спектра. Однако даже малоинтенсивное поглощение в области 400—480 нм вызывает появление желтизны (желтый цвет — дополнительный к спектральному фиолетовому и синему, см. разд. 1.1). Именно потому белые ткани после стирки приобретают неприятный желтоватый оттенок (как и белая бумага, выставленная на длительное время на свет). Эффект подсинивания белья заключается в том, что механическое нанесение на поверхность выстиранных тканей ничтожного количества синего ультрамарина компенсирует убыль коротковолновых лучей видимой части спектра и искусственно дополняет спектр отраженных лучей до белого.

Нанесение на неокрашенные (белые) тела бесцветных соединений, способных поглощать лучи ближней УФ-части спектра и преобразовывать их в лучи коротковолновой видимой части (400—480 нм), т. е. именно в те лучи, которые поглощаются «пожелтевшими» белыми телами, приводит к компенсации поглощенной части видимых лучей и восполнению спектра отраженного света. Вследствие этого тела кажутся часто даже значительно белее, чем сами по себе. Этот эффект называется эффектом *оптического* или *флуоресцентного отбеливания,* а соединения, обладающие такими свойствами, — *оптическими (флуоресцентными) отбеливателями.* Они широко используются при стирке, белении природных и синтетических текстильных материалов, бумаги, пластических масс, для повышения белизны при вытравной печати узоров на тканях и т. п.

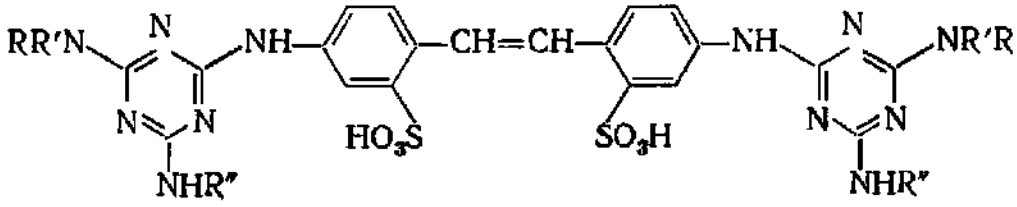
Оптические отбеливатели выпускаются под названием *белофоры* с добавлением буквенных обозначений, указывающих на сообщаемый отбеленному материалу оттенок (первая буква) и на области применения: Ц — для целлюлозных волокон, Б — бумаги, П — полиамидных волокон, Д — детергентов (т. е. моющих средств), Л — полиэфирных волокон (лавсана), А — ацетатных волокон, Н — полиакрилонитрильных волокон (нитрона), Ш — шерсти и шелка, В — вискозы в массе, М — других синтетических волокон в массе.

Наиболее широкое применение получили продукты ацилирования диаминостильбендисульфокислоты цианурхлоридом, имеющие общую формулу (4). Оставшиеся в триазиновом кольце после взаимодействия с дисульфокислотой атомы хлора замеща-

ют одинаковыми или разными бесцветными остатками. В молекуле Белофора КЦБ (4; $R=R''=CH_2CH_2OH$, $R'=H$) (из диаминостильбендисульфокислоты, цианурхлорида и моноэтаноламина) такие атомы хлора замещены одинаковыми остатками. Белофор КЦБ применяют для отбеливания хлопчатобумажных изделий и бумаги.

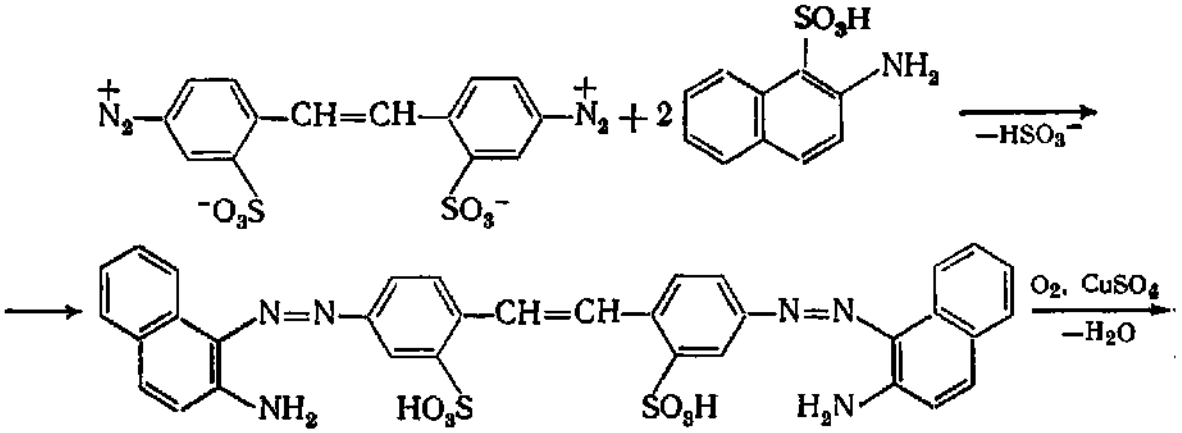
Белофор ОЦД (4; $R=C_6H_4Cl$-*o*, $R'=H$, $R''=CH_2CH_2OH$) (для хлопчатобумажных изделий и моющих средств) получают из диаминостильбендисульфокислоты, моноэтаноламина и *o*-хлоранилина.

Белофор СББ (4; $R=R'=CH_2CH_2OH$, $R''=C_6H_4SO_3H$-*м*), предназначенный для отбеливания бумаги и вискозы в массе, получают из той же дисульфокислоты, метаниловой кислоты и диэтаноламина.

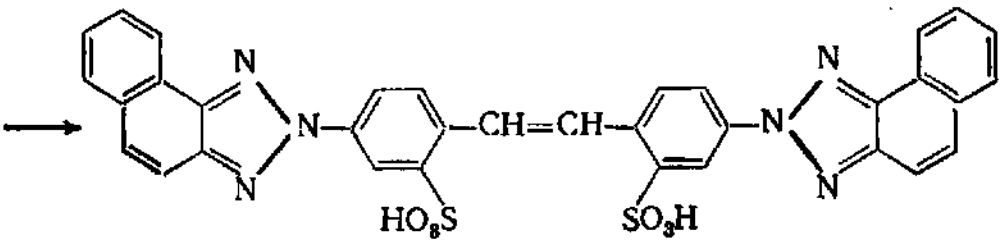


(4)

Из других производных стильбена большое значение в качестве оптических отбеливателей имеют азолилстильбены (триазолил-, оксазолил-, тиазолил-), которые могут быть получены разными способами. Так, сочетанием бис(диазо)производного 4,4′-диаминостильбен-2,2′-дисульфокислоты с 2-аминонафталин-1-сульфокислотой с вытеснением сульфогруппы последней получают *o,o*′-диаминодисазосоединение (5), которое далее подвергается окислительному замыканию триазольных циклов (окисление воздухом в присутствии $CuSO_4$) с образованием 4,4′-бис(нафтотриазолил)стильбен-2,2′-дисульфокислоты (6).

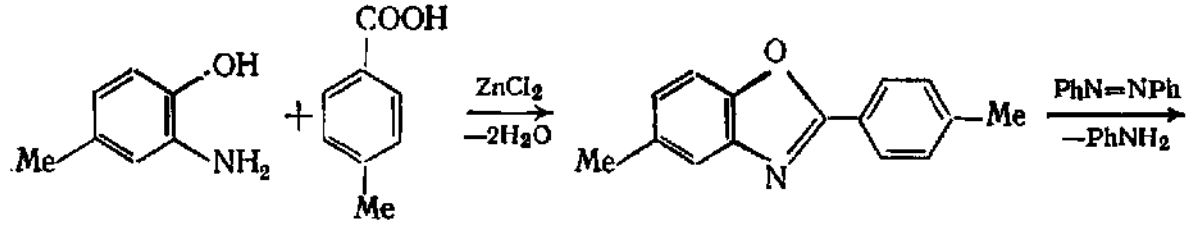


(5)

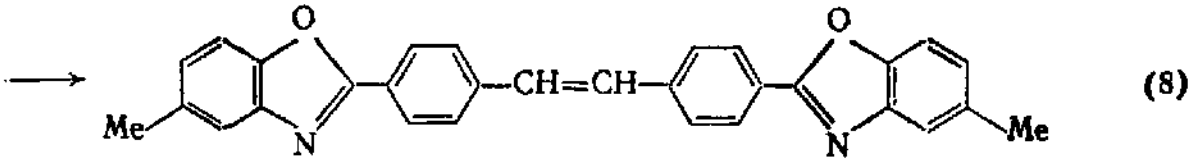


(6)

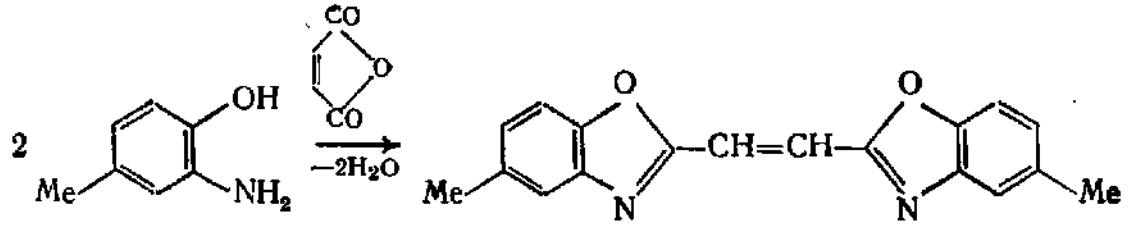
При взаимодействии *n*-толилазолов, например 5-метил-2-*n*-толилбензоксазола (7), с азобензолом и порошком КОН в диметилформамиде в отсутствие воздуха при 90—95 °С образуется 4,4′-бис(5-метилбензоксазолил-2)стильбен (8) (азобензол при этом восстанавливается до анилина). Исходное соединение (7) может быть получено конденсацией соответствующего *о*-аминофенола с *n*-толуиловой кислотой в присутствии водоотнимающих веществ (например, безводного $ZnCl_2$).



(7)



(8)

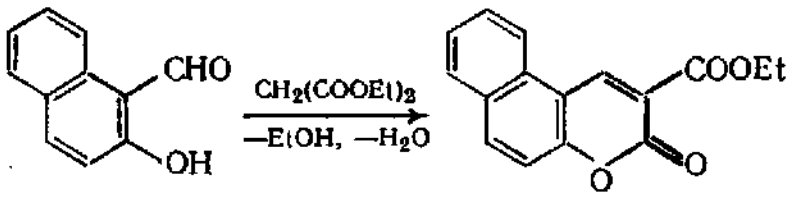


(9)

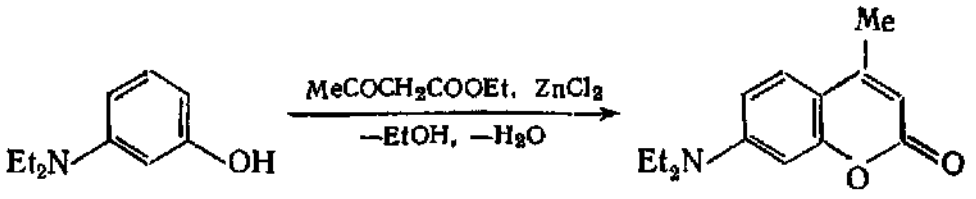
Свойствами флуоресцентных отбеливателей обладают и более простые сопряженные азолы, например 1,2-бис(5-метилбензоксазолил-2)этилен [2,2′-виниленбис(5-метилбензоксазол)] (9), который получают конденсацией 3-амино-4-гидрокситолуола с малеиновым ангидридом.

Соединения с азольными остатками особенно пригодны для отбеливания пластмасс, полиэфирных и других синтетических волокон в массе.

Хорошими оптическими отбеливателями являются производные кумарина, например этиловый эфир бензо[*f*]кумаринкарбоновой-3 кислоты (10), образующийся при конденсации 2-гидрокси-1-формилнафталина с малоновым эфиром, и 4-метил-7-диэтиламинокумарин (11), образующийся при конденсации *м*-диэтиламинофенола с ацетоуксусным эфиром в присутствии безводного $ZnCl_2$. Белофор (10) применяется для отбеливания ацетатных и полиэфирных волокон, (11) — для отбеливания полиамидных волокон и шерсти.



(10)

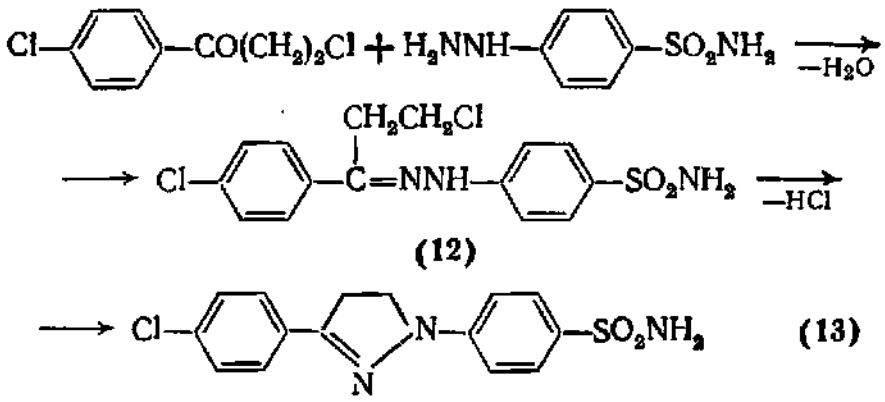


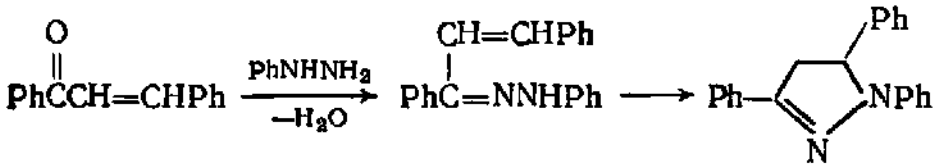
(11)

Большое практическое значение для оптического отбеливания ацетатных и синтетических (полиакрилонитрильных, полиамидных) волокон, а также моющих средств, применяемых для стирки изделий из таких волокон, имеют арилзамещенные пиразолины, которые могут быть получены, например, взаимодействием арилгидразинов с галогензамещенными жирноароматическими кетонами или с халконами.

Так, при взаимодействии 4-хлорфенил-2-хлорэтилкетона с 4-сульфамоилфенилгидразином образуется гидразон (12), далее циклизующийся в 1-(4-сульфамоилфенил)-3-(4-хлорфенил)пиразолин (13) — Белофор СНПА, который применяется для отбеливания полиакрилонитрильных, полиамидных и ацетатных волокон.

Гидразон (15), образующийся при взаимодействии халкона (14) с фенилгидразином, циклизуется в 1,3,5-трифенилпиразолин (16), пригодный для оптического отбеливания природных и синтетических волокон и пленок.





(14) (15) (16)

При наличии в молекуле кислотных групп, например группы SO_3H вместо SO_2NH_2 в молекуле (13), соединение проявляет свойства кислотного красителя и может быть использовано для отбеливания шерсти.

Известен и ряд других флуоресцентных соединений, пригодных в качестве оптических отбеливателей.

18.1. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ОПТИЧЕСКИХ ОТБЕЛИВАТЕЛЕЙ

Производство оптических отбеливателей по ассортименту используемых промежуточных продуктов мало отличается от производства других красителей, в частности активных хлортриазиновых красителей. Сведения о работе с ядовитыми, мутагенными (цианурхлорид), горючими и т. п. веществами содержатся в предыдущих главах.

Глава 19

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ОПЕРАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА КРАСИТЕЛЕЙ. ВЫПУСКНЫЕ ФОРМЫ КРАСИТЕЛЕЙ. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

19.1. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ОПЕРАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА КРАСИТЕЛЕЙ

Решающее значение для качества красителя имеет его химическое строение, от которого зависят стойкость к химическим реагентам, способность противостоять фотохимическому окислению, прочность связи с окрашенным веществом и т. п., т. е. устойчивость окраски к действию света, к стирке и к другим воздействиям, которым краситель, нанесенный на другие тела, подвергается в процессе их использования.

Однако не только химическое строение красителей определяет качество окраски и степень сложности процесса крашения. Исключительно важное значение имеет также физическое состояние красителя перед крашением — размер частиц, степень гидратации, смачиваемость и т. д.

Один и тот же краситель может обладать различной растворимостью в зависимости от условий его выделения из раствора — температуры, концентрации раствора, pH среды, количества и химической природы присутствующих в растворе электролитов и органических примесей и ряда других факторов. Условия приготовления красильного раствора различны для красителя, выпущенного в форме пасты, высушенного в вакууме при комнатной температуре или при нормальном давлении и 100 °С. Способность адсорбироваться поверхностью окрашиваемого материала и диффундировать вглубь зависит не только от химического строения красителя, но и от размера частиц, их склонности существовать обособленно или сливаться в крупные агрегаты и т. д. В связи с этим очень большое значение приобретают заключительные операции производства красителей, т. е. те

физико-химические и физико-механические процессы, которым краситель подвергается после завершения процессов его химического синтеза.

19.1.1. ВЫДЕЛЕНИЕ И ПРОМЫВКА

В момент окончания последней химической операции синтеза краситель обычно находится в виде раствора или суспензии в среде водного или неводного растворителя, реже — в виде твердого или размягченного плава. В любом случае красителю, как правило, сопутствуют различные минеральные и органические примеси, которые могут оказывать как положительное, так (чаще) и отрицательное влияние на свойства красителя и качество окраски.

Первая заключительная операция производства красителей имеет целью выделение красителя из раствора, суспензии или твердого плава в таком состоянии, которое, с одной стороны, обеспечивает максимально благоприятные свойства красителя в процессе самого выделения (например, легкость фильтрации, центрифугирования, промывки), а с другой, — удобство последующего применения (простота приготовления растворов нужной степени дисперсности, устойчивость растворов) и высокое качество окраски (равномерность прокрашивания, устойчивость к трению и т. д.).

Поскольку обработка твердых плавов обычно начинается с выщелачивания, фактически и в этом случае первая заключительная операция сводится к выделению красителя из раствора или суспензии. Именно в ходе этой операции осуществляется отделение красителя от большей части минеральных и органических примесей, удаляемых с маточным раствором и сточными промывными водами. Однако в процессе выделения красителя из раствора при высаливании или подкислении используются вещества, способные влиять на ход последующих операций и на качество красителя. Например, в ряде случаев в процессе сушки происходит ухудшение красящих свойств сернистых красителей, если выделение красителя из раствора производится высаливанием NaCl. При выделении упариванием такие вещества могут выпасть из раствора вместе с красителем. В то же время введение вспомогательных поверхностно-активных веществ — диспергаторов, смачивателей и т. п. оказывает положительное влияние на свойства высушенного красителя.

Осажденный тем или иным способом краситель отделяют от маточного раствора фильтрованием или центрифугированием, осадок в том же аппарате промывают раствором соли (при выделении высаливанием) или кислоты (при выделении подкислением). Концентрации кислоты или раствора соли подбирают таким образом, чтобы при промывке содержание примесей уменьшалось, но не происходило в заметных количествах растворение красителя. Поскольку полученная паста красителя со-

держит много влаги (до 70%), иногда целесообразно подвергнуть ее дополнительному отжиму на гидравлических прессах; при этом с остатками маточного раствора удаляется и дополнительное количество примесей.

В тех случаях, когда последняя стадия синтеза красителя проводится в среде не смешивающегося с водой высококипящего органического растворителя (нитробензол, *о*-дихлорбензол и др.), остатки растворителя после отделения осадка красителя от маточного раствора обычно удаляют из пасты перегонкой с водяным паром.

Таким образом, разработка и точное соблюдение режима выделения, промывки, фильтрации и других операций являются ответственнейшей задачей технологии красителей.

19.1.2. СУШКА

Еще большее значение для качества красителя имеет режим сушки. В процессе этой операции возможно изменение не только физико-химических свойств красителя, но и его химического строения. Поэтому в ряде случаев сушку следует проводить при относительно невысоких температурах, в вакууме, в токе инертного газа и т. д. Следует также учитывать способность некоторых красителей к самовоспламенению и взрыву.

Большое значение для выбора режима сушки имеет химическое строение красителя. Так, многие антрахиноновые красители выдерживают нагревание при высокой температуре в присутствии воздуха, щелочей, кислот и др., тогда как нитрозо-, азо-, сернистые и триарилметановые красители могут претерпевать химические изменения при сушке в сравнительно мягких условиях.

Введение инертных добавок (разбавителей), поверхностно-активных веществ, стабилизаторов предохраняет краситель от разложения в процессе сушки, от чрезмерной дегидратации и агрегации частиц, затрудняющих растворение красителя перед крашением, а введение минерального масла или силиконовой жидкости (1—2%) позволяет избежать пыления красителей при последующих операциях (измельчение, затаривание и т. п.).

При сушке особо неустойчивых к нагреванию красителей, а также при необходимости получать красители с размером частиц 1—2 мкм (дисперсные, кубовые, пигменты для крашения вискозы в массе) рекомендуется применять распылительные сушилки.

В некоторых случаях сушка красителя придает ему новые свойства, например тиозоли иногда получают высушиванием сернистых красителей в присутствии $NaHSO_3$.

Большое значение сушка имеет и с точки зрения экономики производства красителей, так как затраты времени и энергии на нее нередко превышают затраты на весь процесс собственно химического синтеза.

19.1.3. ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ

Легкость перевода красителей в раствор, скорость выбирания волокном из раствора, степень прокрашивания материала и другие свойства красителей в значительной мере обусловлены степенью их измельчения. Последняя зависит как от конструкции аппарата (дезинтеграторы, дисмембраторы, шаровые и коллоидные мельницы), так и от вспомогательных веществ, которые добавляются для облегчения процесса дробления.

Необходимо также учитывать возможность значительного разогрева частиц красителя в процессе измельчения, приводящего к таким нежелательным явлениям, как излишняя дегидратация и др.

19.1.4. УСТАНОВКА НА ТИП

Для получения красителей со строго определенными колористическими свойствами — красящей способностью, оттенком и т. д. — производится операция так называемой установки на тип, т. е. подгонки концентрации и оттенка выпущенной партии красителя под стандартный образец, принятый условно за типовой.

Расчет концентрации красителя обычно ведется не по содержанию химически чистого вещества в техническом препарате, а по способности такого препарата давать выкраску одинаковой интенсивности с той, которая получается при использовании такого же количества типового образца красителя. Поэтому концентрация красителя в техническом препарате может быть как ниже, так и выше типовой; например, концентрации 150%, 200% и т. д. означают, что для получения одинакового колористического эффекта следует брать в полтора, два и т. д. раза меньше красителя, чем типового.

Выпуск красителей с концентрацией ниже типовой не допускается. Выпуск красителей с концентрацией выше типовой допускается, однако нежелателен, так как потребителям удобнее иметь дело с красителями, концентрация которых точно соответствует «типу».

Для «установки на тип» смешивают красители различных партий, отличающихся по концентрации и по оттенку в ту и другую сторону от типового образца, добавляют разбавители (соли, декстрин и т. п.) и другие красители («подцветка»).

При этом необходимо учитывать влияние добавок на свойства красителей. Так, добавка солей (NaCl, Na_2SO_4) к кислотным красителям в дальнейшем замедляет процесс крашения, к прямым — ускоряет, добавка NaCl к сернистым красителям, как правило, ухудшает их красящие свойства и стабильность растворов, в то время как добавка тиосульфата улучшает эти свойства. Следует иметь в виду, что электролиты, особенно NaCl, ухудшают растворимость красителей в воде, поэтому час-

то более предпочтительно применять в качестве разбавителей вещества типа декстрина или мочевины (которая к тому же в ряде случаев улучшает растворимость красителей).

Подцветка другими красителями с целью подгонки оттенка под типовой может производиться лишь с помощью таких красителей, которые не отличаются от подцвечиваемого по химическим свойствам (т. е. также являются кислотными или прямыми и т. д.) и близки по способности выбираться волокном из раствора, по светостойкости, сродству к волокну и др.

19.2. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВЫПУСКНЫЕ ФОРМЫ КРАСИТЕЛЕЙ

Основными выпускными формами красителей являются порошки и пасты. Порошки удобнее для транспортировки и хранения, так как не содержат излишнего балласта (воды), не боятся низких температур (замерзания). Пасты, как правило, удобнее для крашения, так как в этом случае красители не подвергают сушке, в процессе которой происходят дегидратация и агрегация частиц красителя, ухудшающие его смачиваемость, растворимость, устойчивость растворов и другие свойства, имеющие огромное значение для крашения.

Одним из важнейших показателей, характеризующих выпускные формы красителей, является *степень дисперсности* частиц. При этом следует иметь в виду, что требования к степени дисперсности красителя зависят от области применения и технологии крашения. Так, дисперсные красители и кубовые красители в форме порошков для крашения вискозы в массе (марка В) должны иметь наивысшую степень дисперсности (размер частиц менее 2 мкм) — первые потому, что предназначены для крашения гидрофобных синтетических волокон, диффузия в глубь которых затруднена для частиц большего размера, вторые, чтобы не забивались отверстия фильеры в процессе прядения волокна. Высокую степень дисперсности (размер частиц не более 5 мкм) должны иметь кубовые красители в форме порошков для суспензионного крашения (марки Д), так как обеспечить равномерное прокрашивание материала суспензией, состоящей из более крупных частиц, трудно. В то же время для кубовых красителей в форме паст для печати, которые должны иметь размер частиц не более 15 мкм, нежелательна более высокая степень дисперсности, так как это может привести к браку при печатании узоров на тканях (пробивание гравюры). Нет необходимости в чрезмерно высокой степени дисперсности и в случае кубовых красителей в форме порошков для крашения, поскольку при гладком крашении краситель переводится в раствор соли лейкосоединения («куб») или в тонкодисперсную суспензию свободного лейкосоединения («лейкокислоту»).

Большое значение при выборе необходимой и достаточной степени дисперсности красителей имеет экономика производст-

ва, так как стоимость красителей значительно возрастает с увеличением степени их дисперсности.

Особое значение имеет добавка в порошки и пасты вспомогательных поверхностно-активных веществ. В случае порошков такие вещества облегчают смачивание и растворение красителя, для паст обеспечивают сохранение нужной степени дисперсности частиц красителя, устойчивость и однородность пасты.

Исключительно важен правильный выбор выпускной формы в производстве и применении нерастворимых красителей — сернистых, и особенно, кубовых и дисперсных. Без преувеличения можно сказать, что успех применения кубовых и дисперсных красителей в такой же мере зависит от получения удобной выпускной формы, как и от проведения чисто химических операций синтеза.

19.2.1. ПАСТЫ КУБОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПЕЧАТИ

К красителям, применяющимся для узорчатой расцветки тканей (печатания), предъявляются повышенные требования в отношении степени дисперсности частиц, однородности и т. д., так как взаимодействие красителя с волокном при печатании узоров протекает в значительно более короткие сроки и в более вязких средах, чем при гладком крашении. Как правило, порошки кубовых красителей, пригодные для гладкого крашения, непримени мы при узорчатой расцветке. Поэтому кубовые красители приходится выпускать в специальной форме, пригодной для целей печатания, — в виде особых *паст для печати* (называемых также «пастами супрафикс»).

Основными требованиями, предъявляемыми к таким пастам, являются высокая степень дисперсности (размер частиц не более 15 мкм) и устойчивость при хранении (не должны расслаиваться, замерзать, высыхать, загнивать).

Нужная степень дисперсности иногда обеспечивается подбором рационального режима выделения красителя (см. разд. 19.1.1), в частности выделением в присутствии поверхностно-активных веществ. Однако обычно этого оказывается недостаточно и приходится прибегать к специальному диспергированию.

В отдельных случаях хорошие результаты дает механическое измельчение в различных дезинтеграторах, мельницах и т. п. Однако основным методом является химическое и физико-химическое диспергирование. Один из способов химического диспергирования кубовых красителей заключается в «кубовании» красителя (т. е. в переводе его в «куб» — щелочной раствор лейкосоединения) с последующим выделением из «куба» путем окисления в присутствии диспергаторов.

Другой способ состоит в переосаждении красителя из раствора в концентрированной H_2SO_4 (иногда в слабом олеуме). Обычно краситель полностью выпадает при разбавлении H_2SO_4

до концентрации около 60%. Однако для кислоты такой концентрации трудно подобрать фильтрующий материал. Применение фильтровального полотна из синтетических волокон (поливинилхлоридное и др.) позволяет разбавлять кислоту до концентрации 40—50%, использование ткани типа бельтинг требует разбавления до концентрации 10—15%. Добавки поверхностно-активных веществ и в данном случае часто дают хорошие результаты. При любом способе химического диспергирования требуется полная отмывка выделенного красителя от минеральных и органических примесей (первые оказывают вредное влияние на коллоидные свойства частиц, вторые могут ухудшать оттенок). Перспективным является диспергирование красителей с помощью ультразвука.

В результате диспергирования получается *исходная паста*, содержащая 25—50% красителя. Для приготовления готовой пасты для печати, содержащей 10—20% красителя, исходную пасту смешивают с рядом веществ, сообщающих готовому продукту необходимые свойства. К таким веществам относятся следующие.

1. Глицерин, полиэтиленгликоли $HO(CH_2CH_2O)_xH$, тиодигликоль $S(CH_2CH_2OH)_2$, гексантриол (3-гидроксиметилпентандиол-1,5) и др. Эти вещества, применяемые в количестве 20—40% от массы готовой пасты, предохраняют ее от высыхания, расслаивания и замерзания вследствие своей гигроскопичности, высокой вязкости и низкой температуры замерзания. Особенно ценной добавкой является тиодигликоль, увеличивающий фиксируемость красителя волокном и повышающий яркость окрасок.

2. Салициловая кислота, трихлорфенолы и другие антисептики, добавляемые в количестве ~0,5% для предохранения пасты от гнилостных бактерий.

3. 2,6-Дигидроксиантрахинон (антрафлавиновая кислота), 2,7-дигидроксиантрахинон, аценафтенхинон, Ализарин, ализарин-3-сульфокислота (Кислотный красный ализариновый), Хинизарин, вводимые в количестве до 2% в качестве катализаторов восстановления в момент фиксации красителя на волокне при запарке после печатания. Лучшей из этих добавок является антрафлавиновая кислота, далее идут ее смесь с 2,7-дигидроксиантрахиноном и аценафтенхинон, худшими — Хинизарин и Кислотный красный ализариновый.

4. Гидротропные вещества, облегчающие растворимость лейкосоединений (мочевина, бетаины, бензолсульфонат натрия), смачиватели, диспергаторы и другие поверхностно-активные вещества, добавляемые в небольших количествах для сохранения высокой степени дисперсности красителя, лучшего проникновения его в глубь волокна.

Исходную пасту и различные добавки сначала по отдельности смешивают с глицерином (полиэтиленгликолем и т. п.), а затем друг с другом и тщательно перемешивают на коллоидных

мельницах, вибромельницах и других устройствах, обеспечивающих получение гомогенной пасты, после чего пасту процеживают через тонкие сита, имеющие до 5000—8500 отверстий на 1 см². Для облегчения процеживания удобно применять специальные вибросита.

19.2.2. ПОРОШКИ КУБОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ КРАШЕНИЯ

Для гладкого крашения удобны также специальные улучшенные выпускные формы кубовых красителей, отличающиеся хорошей смачиваемостью и высокой степенью дисперсности. Для получения простейшей из подобных форм, так называемых *порошков для крашения,* исходную пасту кубового красителя смешивают с водными растворами смачивателя и диспергатора, высушивают в вакууме при температуре не выше 60 °С и измельчают до размера частиц, проходящих сквозь сито, имеющее 529 отверстий на 1 см².

19.2.3. ПОРОШКИ КУБОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ СУСПЕНЗИОННОГО КРАШЕНИЯ

Очень высокое сродство лейкосоединений кубовых красителей к целлюлозе создает большие трудности при крашении, так как краситель в основном закрепляется в поверхностных слоях волокна, плохо прокрашивая внутренние его части. Это в свою очередь обусловливает низкую устойчивость окрасок к трению. Особые трудности вызывает прокраска плотно скрученных волокон, например в нитках.

Как установлено М. А. Ильинским, равномерное окрашивание волокна по всей толще можно достичь путем применения водных суспензий невосстановленных кубовых красителей. Не обладая сродством к волокну, частички суспендированных красителей не задерживаются в поверхностном слое и быстро и равномерно прокрашивают всю толщу волокна. Если после этого обработать волокно щелочным раствором дитионита, а затем окислить образовавшееся лейкосоединение, то краситель прочно закрепляется на волокне.

Суспензионный метод крашения с каждым годом приобретает все большее значение для гладкого крашения кубовыми красителями. Однако успешное осуществление его требует применения красителей очень высокой степени дисперсности — с размером частиц не более 5 мкм. Для получения специальных *порошков для суспензионного крашения* (порошки марки Д) исходную пасту кубового красителя смешивают с растворами диспергатора и смачивателя и высушивают в распылительных сушилках, обеспечивающих сохранение сухим веществом такой же степени дисперсности частиц, как и в пастообразном состоянии.

19.2.4. ПОРОШКИ КУБОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ КРАШЕНИЯ ВИСКОЗЫ В МАССЕ

Рост производства вискозного волокна потребовал выпус красителей в тонкодисперсном состоянии для крашения волок в массе, т. е. до формования нити. Размер частиц красител должен быть таким, чтобы они не забивали отверстия фильер сквозь которые продавливают раствор ксантогената целлюлоз в момент формования нити, в противном случае происход обрыв нити и требуется остановка производства для чист фильер.

Способ получения *порошков для крашения вискозы в мас* (марки В) аналогичен способу получения порошков для суспе зионного крашения (марки Д), но требования к степени ди персности более жесткие.

19.2.5. НЕПЫЛЯЩИЕ ПОРОШКИ И ГРАНУЛЫ

Существенным недостатком порошков красителей являет пыление, которое приводит к механическим потерям красител и ухудшает санитарные условия труда при их производстве применении. Особенно большие неудобства пыление созда при непрерывных методах крашения, когда загрузка порошк и замешивание их с водой производятся в течение всего раб чего времени.

Одним из способов исключения или резкого снижения это недостатка является выпуск непылящих порошков путем доба ки в порошки веществ, устраняющих образование пыли. Сред таких ингибиторов пылеобразования наиболее эффективны н которые силиконовые жидкости и минеральные масла. При добавлении в порошки в количестве 1—2% пылеобразован снижается в 10—40 раз без ухудшения качества красителей.

Другой способ борьбы с выделением пыли заключается выпуске красителей в виде *гранул*; дополнительным преимущ ством здесь является то, что гранулы при хранении не слеж ваются, легче дозируются, смачиваются и суспендируются. Дл получения гранул исходную пасту красителя подсушивают д содержания влаги 10—30%, дробят крупные куски до нужно размера (0,1—0,8 мм) и окончательно высушивают при темп ратуре не выше 80°С.

19.2.6. ЖИДКИЕ ФОРМЫ КРАСИТЕЛЕЙ

Принципиально иным способом борьбы с пылением являет выпуск красителей в так называемых *жидких формах*, отл чающихся от обычных паст большей устойчивостью к осажд нию и низкой вязкостью. Жидкие формы легко размешиваютс дозируются и доводятся до нужной концентрации холодной в дой. Так как они содержат меньшие количества диспергаторо

чем порошки и гранулы, частицы красителя после разведения менее сольватированы и вследствие этого менее склонны к миграции в окрашиваемом волокне, что облегчает получение ровных окрасок.

Для придания пастам низкой вязкости, присущей жидким формам, исходные пасты подсушивают, а затем размалывают в присутствии минимальных количеств диспергаторов, после чего замешивают с веществами, предохраняющими от замерзания, и т. д.

Большое значение приобретает выпуск красителей в виде стабильных концентрированных растворов (мелкодисперсных суспензий), в которых постоянство степени дисперсности обеспечивается добавкой поверхностно-активных веществ и защитных коллоидов. Особенно широко применяются концентрированные растворы катионных красителей для полиакрилонитрильных волокон, основных красителей для крашения бумаги и др. Применение концентрированных растворов полностью исключает необходимость борьбы с пылением при производстве и применении красителей, позволяет механизировать транспортировку и дозирование (использование насосов и трубопроводов), исключает затраты времени и энергии на сушку. Все это может компенсировать дополнительные расходы на перевозку растворов красителей к местам потребления. Учитывая относительно небольшие масштабы производства и применения красителей, следует считать выпуск красителей в виде стабильных концентрированных растворов весьма перспективным.

19.2.7. СТАБИЛЬНЫЕ МОРОЗОУСТОЙЧИВЫЕ ПАСТЫ ДИСПЕРСНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Дисперсные красители для синтетических волокон выпускают, как правило, в форме тонкодисперсных порошков, которые получают аналогично порошкам кубовых красителей для суспензионного крашения и крашения вискозы в массе, в том числе в форме непылящих порошков и гранул. Но для некоторых видов крашения и узорчатой расцветки тканей из синтетических волокон степень дисперсности таких порошков недостаточна. Это привело к необходимости выпускать дисперсные красители в форме *стабильных морозоустойчивых паст*, в которых высокая степень дисперсности частиц исходной пасты (до 85% частиц с размером менее 0,5 мкм) не изменяется при хранении и охлаждении до минусовых температур.

Красители в форме таких паст легко смешиваются с водой, не требуют предварительного затирания со смачивателями (поскольку смачиватели входят в состав пасты) и обеспечивают получение более ровных окрасок.

Стабильные морозоустойчивые пасты дисперсных красителей получают аналогично пастам кубовых красителей для печати,

учитывая, однако, разницу в свойствах красителей (например, исключают добавки катализаторов восстановления красителя в лейкосоединение).

19.2.8. ВЫПУСКНЫЕ ФОРМЫ ПИГМЕНТОВ

В отличие от растворимых красителей, предназначенных для крашения волокнистых материалов и переходящих из красильной ванны на волокно в молекулярной степени дисперсности, пигменты как до, так и после крашения ими существуют в виде достаточно крупных агрегатов, имеющих реальную поверхность раздела по отношению к окружающей среде и потому способных рассеивать (отражать) свет. Вследствие этого часть световых лучей избирательно поглощается молекулами красителя, входящими в состав агрегатов, а часть — рассеивается ими, причем световые лучи, отраженные поверхностью одних агрегатов, могут поглощаться молекулами, входящими в другие агрегаты. В результате *цвет и яркость пигмента являются суммарными эффектами процессов избирательного поглощения и рассеяния света,* повторенных неоднократно, и поэтому в очень большой степени зависят от структуры кристаллической решетки (кристаллической модификации) и размеров частиц пигмента, которые определяются *выпускной формой пигмента.*

Целью заключительных операций производства пигментов является удаление нежелательных примесей, превращение одних кристаллических модификаций в другие, получение частиц пигмента с необходимой и достаточно постоянной (устойчивой) степенью дисперсности.

Плохо отмытые примеси могут не только ухудшать оттенок пигмента, но и повышать его растворимость в воде или органических средах, делать неустойчивым к воде и растворителям. В процессе сушки при слишком высокой температуре может измениться кристаллическая структура пигмента, а при недостаточно высокой — оставаться излишняя влага, ухудшающая способность пигмента образовывать однородные суспензии в органических средах (маслах, углеводородах и т. п.) при приготовлении красящих композиций. В процессе диспергирования, которое обычно осуществляется на мельницах с мелющими рабочими телами — кварцевым песком, шариками из стекла или базальта, гранулами синтетических полимеров (полиметилметакрилата и др.), в присутствии минеральных солей (например, поваренной соли) и небольших количеств органических растворителей (ксилола, хлорбензола, диметилформамида и др.) происходит не только механическое измельчение частиц пигмента, но и осуществляется перестройка его кристаллической решетки. Органический растворитель ослабляет исходную кристаллическую решетку пигмента («расклинивающий эффект»), облегчает механическое разрушение кристаллов мелющими телами и создает

условия для возникновения новой кристаллической решетки; процесс этот протекает на поверхности кристаллов минеральной соли, которые, по-видимому, принимают участие в формировании новой кристаллической структуры пигмента. Типичными примерами превращений, имеющих место при получении выпускных форм пигментов, являются получение различных кристаллических модификаций линейного хинакридона (см. разд. 6.3) и фталоцианина меди (см. разд. 17.1 и 17.1.1).

Диспергирование пигментов часто осуществляют в присутствии поверхностно-активных веществ — диспергаторов, облегчающих измельчение пигмента, а в дальнейшем обеспечивающих сохранение постоянной степени дисперсности. Оптимальные размеры частиц пигментов обычно 1—2 мкм; при увеличении размеров частиц снижаются яркость и красящая сила пигментов, при уменьшении — ухудшаются светостойкость и устойчивость к агрегации и увеличивается растворимость в органических средах, что нежелательно. Сушат пигменты обычно в распылительных сушилках.

Основными выпускными формами пигментов являются порошки, жидкие дисперсии, модифицированные пигменты и препарированные пигменты.

Порошки (с концентрацией пигмента около 100%) применяются потребителями на месте, например на предприятиях лакокрасочной промышленности в процессе приготовления красящих составов. *Жидкие дисперсии* получают диспергированием порошков в соответствующей среде (например, в воде) в присутствии диспергаторов и защитных коллоидов (например, специальных смол). Так получают *водоэмульсионные краски,* которые перед употреблением разбавляют водой. Такие краски непожароопасны, при их применении не расходуются органические растворители и не происходит загрязнение атмосферы парами этих растворителей.

Крупным недостатком многих пигментов в форме чистых порошков является их агрегативная неустойчивость. Частицы многих пигментов обладают высокой свободной поверхностной энергией, вследствие чего у них появляется тенденция к образованию более крупных агрегатов и агломератов с размерами до 100 мкм и более, приводящая к снижению свободной энергии. Агрегация и агломерация резко уменьшают удельную поверхность пигментов, что приводит к ухудшению красящей силы и диспергируемости, к изменению цвета и оттенка.

Для стабилизации структуры пигментов и свойств их поверхности, а если необходимо — то и для изменения структуры и свойств, осуществляют модифицирование и препарирование пигментов.

Модифицированные пигменты получают обработкой поверхности пигментных частиц веществами, обеспечивающими получение и сохранение необходимой кристаллической модификации и степени дисперсности частиц и улучшающими реологические

свойства красящих препаратов. Обычно целесообразно вводить эти вещества либо в процессе синтеза пигмента, либо перед диспергированием. В качестве таких добавок используют поверхностно-активные вещества, природные смолы (канифоль) и т. п. Содержание чистого пигмента в модифицированных формах достигает 85—95%.

Препарированные пигменты получают введением веществ, которые либо внедряются в кристаллическую решетку их частиц [(что возможно при близости химического строения пигмента и препарирующего вещества, как, например, у низкохлорированного фталоцианина при получении устойчивой α-модификации фталоцианина (см. разд. 17.1.1)] и делают ее более стабильной, либо снижают поверхностную энергию частиц пигмента (пластификаторы — дибутил- и диоктилфталаты и т. п.), либо механически препятствуют слиянию отдельных частиц в крупные агрегаты (полимерные вещества — латексы, природные и синтетические смолы). Выбор препарирующих веществ определяется химической природой как пигмента, так и субстрата для окрашивания которого предназначен пигмент. Например пигменты для поливинилхлорида, эпоксидных и полиэфирных смол препарируют смешением с фталатами, пигменты для полиолефинов и полистирола — с низкомолекулярным полипропиленом и т. д. Смешение обычно производится перед сушкой и диспергированием. Содержание чистого пигмента в препарированных формах составляет 20—40%.

19.2.9. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫХ ОПЕРАЦИЙ ПРОИЗВОДСТВА КРАСИТЕЛЕЙ

Сушка, измельчение, установка на тип, производство некоторых выпускных форм красителей связаны с возможностью запыления рабочих помещений и образования взрывоопасных пыле-воздушных смесей.

Поэтому везде, где это возможно, необходимо исключать образование пылящих продуктов путем добавления специальных ингибиторов пыления. Если это невозможно, необходимо применение обеспыливающих устройств (осадительные камеры, инерционные пылеулавливатели, центробежные обеспыливающие устройства, мокрые пылеулавливатели, механические фильтры и электрофильтры, ультразвуковые аппараты, обеспечивающие коагуляцию и укрупнение частиц пыли).

Рабочие помещения сушильных, размольных и других отделений, где возможно пылеобразование, должны быть оборудованы мощной вентиляцией. Электрооборудование должно быть во взрывобезопасном выполнении. Необходим постоянный контроль за степенью запыленности рабочих помещений, лучше с помощью автоматических регистрирующих приборов.

19.3. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД В ПРОИЗВОДСТВЕ КРАСИТЕЛЕЙ

Производство красителей связано с использованием огромного количества воды, значительная часть которой раньше сбрасывалась в загрязненном состоянии. В среднем на 1 т красителя расходуется около 225 т воды. Если учесть, что материальный индекс производства красителей составляет в среднем 10—20 т на 1 т готовой продукции, а по сложным красителям — до 160—170 т, то станет ясным, что при выпуске каждой тонны красителей вместе со сточными водами предприятия (при отсутствии очистных сооружений) сбрасывают в виде отходов десятки и сотни тонн различных минеральных и органических соединений, нарушающих кислородный режим водоемов, ядовитых для их флоры и фауны.

Идеальным способом избавиться от загрязненных стоков является организация *безотходных производств*, при которых все продукты находят полезное применение. Это очень непростая задача. В то же время существенное снижение отходов в ряде конкретных случаев может быть осуществлено быстрее и с меньшими затратами.

Например, в производстве красителя Кубовый золотисто-желтый ЖХ при бензоилировании нафталина образуется наряду с нужным 1,5-дибензоилнафталином изомерный 1,8-дибензоилнафталин, не находящий пока применения (см. разд. 4.1). Решение проблемы использования 1,8-изомера снизило бы себестоимость красителя, расширило ассортимент выпускаемой продукции и уменьшило количество выбросов в окружающую среду.

Следует, однако, считаться с тем, что на протяжении определенного периода времени многие химические производства, в том числе и производство красителей, еще не станут безотходными и будут давать значительные объемы загрязненных сточных вод. Поэтому неотложной задачей является очистка их до такого состояния, когда они могут быть возвращены в производственный цикл, а при невозможности или экономической нецелесообразности этого — доведены до такой степени чистоты, когда сброс их в естественные водоемы не нанесет ущерба природе.

Действующие в нашей стране санитарно-гигиенические правила запрещают спуск загрязненных вод в естественные водоемы. Сбрасываемые сточные воды не должны изменять pH естественного водоема ниже 6,5 и выше 8,5, не должны снижать содержание растворенного кислорода ниже 4 мг/л, не должны изменять органолептические свойства воды и т. д. Поскольку сточных вод производства красителей, удовлетворяющих этим требованиям, практически не бывает, возникает проблема их очистки, которая нередко лимитирует не только расширение, но и нормальную эксплуатацию действующих заводов.

Вопросы очистки сточных вод должны входить неотъемлемой частью в задание на разработку способа производства любого промежуточного продукта и красителя, а также и в проектные задания при проектировании новых цехов и заводов.

Из известных способов очистки сточных вод наибольший интерес представляют те, которые позволяют извлекать вещества, содержащиеся в сточных водах, для их дальнейшего использования. К ним относятся: экстракция, сорбция, ионный обмен, упаривание, флокуляция, обратный осмос и другие методы.

При очистке сточных вод *методом экстракции* подбором подходящих растворителей (углеводороды и их галогенпроизводные, простые и сложные эфиры и др.) удается извлечь значительную часть органических соединений (фенолы, нитро- и аминосоединения, ароматические карбоновые и гидроксикарбоновые кислоты и т. д.), которые затем легко поддаются отделению от растворителя и дальнейшей очистке. Однако метод экономически целесообразен лишь при некоторой минимальной концентрации органических веществ в сточных водах, так как в противном случае производительность установок будет слишком мала.

Адсорбция с помощью активированных углей различных марок и других сорбентов с последующей отгонкой поглощенных веществ перегретым водяным паром без разгрузки сорбционных фильтров в ряде случаев может заменить или дополнить методы экстракции. Большие перспективы открывает применение ионообменных смол. Однако и здесь производительность является лимитирующим фактором.

Упаривание особенно пригодно для извлечения из сточных вод минеральных солей. При достаточно концентрированных растворах солей удобно применять устройства типа распылительных сушилок. Извлечение солей целесообразно сочетать с использованием образующегося при упаривании водяного пара.

Для извлечения из сточных вод органических катионов и анионов в ряде случаев полезно применение *флокулянтов* — водорастворимых ионитов противоположного знака, вызывающих флокуляцию органических примесей. Образующиеся осадки отделяют затем декантацией или фильтрованием. Методом флокуляции, в частности, удается избавиться от фенолов, органических кислот, небольших количеств катионных и анионных красителей, содержащихся в фильтратах и промывных водах, и т. п. В случае необходимости эти вещества могут быть затем извлечены из полученных осадков экстракцией и другими способами.

Взаимная нейтрализация щелочных и кислых вод целесообразна тогда, когда она приводит к получению полезных продуктов (например, сульфата аммония из стоков, содержащих аммиак и серную кислоту) и не сопровождается образованием минеральных солей типа $NaCl$, Na_2SO_4 и т. п. В последнем слу-

чае целесообразнее извлекать содержащиеся в кислых и щелочных стоках кислоты и щелочи путем низковольтного электродиализа с использованием ионоактивных мембран. Это позволяет получить ценные вещества, возвратить воду в производственный цикл и избежать сбрасывания в водоемы образующихся при нейтрализации солей.

Перспективной является очистка сточных вод с помощью полупроницаемых мембран — методами *ультрафильтрации* и *обратного осмоса*. Первый основан на способности полупроницаемых мембран пропускать молекулы низкомолекулярных соединений и задерживать высокомолекулярные при действии на раствор давления, превышающего атмосферное. Второй метод основан на способности растворителя переходить из раствора через полупроницаемую мембрану при действии на раствор давления, превышающего осмотическое. В результате ультрафильтрации по одну сторону мембраны накапливается концентрат высокомолекулярного соединения, а по другую — раствор низкомолекулярных веществ, в результате обратного осмоса — соответственно концентрат растворенного вещества и более разбавленный раствор или чистый растворитель. Оба процесса отличаются от обычной фильтрации тем, что конечными продуктами здесь являются не твердое вещество и раствор или растворитель, а два раствора, один из которых обогащен растворенным веществом (при обратном осмосе) или высокомолекулярным веществом (при ультрафильтрации). Аппаратурное оформление обоих процессов аналогично (аппараты типа фильтрпресс, с трубчатыми фильтрующими элементами, с фильтрующими элементами рулонного типа), но рабочее давление в случае ультрафильтрации (0,3—1 МПа) ниже, чем в случае обратного осмоса (5—10 МПа). Различны и полупроницаемые мембраны — размеры микропор в мембранах для ультрафильтрации больше.

Для анилинокрасочной промышленности, имеющей дело главным образом с низкомолекулярными соединениями, наибольший интерес представляет обратный осмос. Соответствующим подбором мембран и условий проведения процесса удается достичь очень высоких показателей разделения жидких смесей. Так, при использовании ацетатцеллюлозных мембран, при рабочем давлении 10 МПа, комнатной температуре и концентрации растворенного вещества 0,05 моль/л удается отделить 96,6% NaCl, 86,5% KCl, 86,6% $NaNO_3$, 98,7% Na_2SO_4, 99,7% $CuSO_4$, 99,6% $CoSO_4$ и т. д. При очистке сточных вод производства акрилонитрила с содержанием солей Cu^+ и Cu^{2+} 740 мг/л последние удаляются полностью (ацетатцеллюлозная мембрана, 10 МПа). Такой же результат получен при очистке сточных вод завода синтетического волокна при содержании в них капролактама и других низкомолекулярных органических веществ, соответствующем химическому потреблению кислорода (ХПК) 2000 мг/л. На тех же мембранах при давлении 3 МПа растворенные ор-

ганические вещества из сточных вод текстильного производства удалялись на 95% при содержании их, соответствующем ХПК 24 480 мг/л.

Особо следует отметить, что стоимость получаемых концентратов солей и органических веществ во многих случаях приемлема для практического использования, а очищенная вода в большинстве случаев может быть возвращена в производство.

В настоящее время производительность промышленных установок очистки сточных вод методом обратного осмоса достигает 4—5 тыс. м^3 очищенной воды в сутки, установки же для получения пресной воды из солоноватой имеют суточную производительность до 25 тыс. м^3 и более.

Одним из распространенных на анилинокрасочных предприятиях эффективных методов обезвреживания сточных вод является *биологическая очистка*, которую применяют для очистки стоков, содержащих органические примеси в малых концентрациях и для доочистки вод после удаления большей части органических веществ другими методами.

Имеются культуры микроорганизмов, способных потреблять органические вещества, в том числе анилин, нитро- и аминофенолы, β-нафтол, салициловую кислоту и ряд других. Проводится работа по выведению микроорганизмов, способных потреблять и другие органические соединения. Разросшиеся колонии микроорганизмов могут в дальнейшем использоваться в качестве ценных удобрений.

К сожалению, имеются органические вещества, трудно поддающиеся или не поддающиеся биоочистке. К ним отнюсятся, в частности, хлорсодержащие соединения и некоторые другие. Сточные воды, которые ие могут быть эффективно очищены ни одним из известных методов, подвергаются *термическому разложению* (сжиганию), или (при наличии подходящих геологических условий) *закачиванию в подземные горизонты*. При сжигании хлорсодержащих продуктов образуются хлористый водород, диоксид углерода и водяной пар, которые могут быть утилизированы.

Следует иметь в виду, что на многих предприятиях существует порочная практика смешения сточных вод от разных производств, что чрезвычайно затрудняет их последующую очистку, а главное, как правило, делает иецелесообразным извлечение из стоков полезных веществ.

Так, в производстве красителей широко применяется высаливание конечных продуктов, в результате которого образуются сточные воды, содержащие NaCl, часто в значительных концентрациях, и органические примеси. Упариванием и дожиганием из таких вод можно извлечь NaCl, пригодный к повторному использованию. Точно так же из других сточных вод может быть извлечен сульфат натрия, который пригоден, например, для производства сульфида натрия. Смешение же стоков, содержащих

NaCl и Na_2SO_4, делает практически невозможным использование этих отходов.

Поэтому необходимо возможно шире использовать *локальные установки* для очистки сточных вод отдельных производств или смесей сточных вод разных производств, но имеющих качественно одинаковый состав минеральных примесей.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

*Венкатараман К.** Химия синтетических красителей. Пер. с англ./Под ред. Б. А. Порай-Кошица (т. 1), Н. С. Вульфсона (т. 2). Л., Госхимиздат. Т. 1, 1956, 803 с.; т. 2, 1957, 860 с.

Химия синтетических красителей*/Под ред. К. Венкатарамана. Пер. с 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.

К Введению

Развитие химической промышленности в СССР (1917—1980 гг.)./Под ред. Костандова Л. А. и Жаворонкова Н. М. Т. 2. М., Наука, 1984, с. 194—214.

Бушуев В. М. Химическая индустрия в свете решений XXIV съезда КПСС. М., Химия, 1974. 311 с.

Масанов Н. И. — Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1966, т. 11, № 1, с. 2—6.

Шанин Ю. Н. — Там же, 1974, т. 19, № 1, с. 2—3.

Дюмаев К. М. — Хим. пром., 1981, № 10, с. 2—3.

Карпов В. В. — Там же, с. 4—8.

Народное хозяйство СССР. Статистические ежегодники.

К главе 1

Б-III, с. 1817—1869.

Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. М., Наука, 1967, см. с. 15—84.

Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. Пер. с англ./Под ред. Ю. А. Пентина. М., Мир, 1974. 295 с.

Хабердитцл В. Строение материи и химическая связь. Пер. с нем./Под ред. Н. С. Зефирова. М., Мир, 1974. 296 с.

Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. М., Высшая школа, 1979. 407 с.

Драго Р. Физические методы в химии. Т. 1. Пер. с англ./Под ред. О. А. Реутова. М., Мир, 1981. 422 с.

Жидомиров Г. М., Багатурьянц А. А., Абронин И. А. Прикладная квантовая химия. М., Химия, 1979, 295 с.

Степанов Б. И., Гравень В. Ф., Желтов А. Я., Перевалов В. П. — В кн.: Реакционная способность органических соединений. Изд. МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1978, с. 93—135.

К главе 2

Красители для текстильной промышленности. Колористический справочник./Под ред. Л. Л. Бяльского, В. В. Карпова. М., Химия, 1971. 312 с.

Андросов В. Ф., Голомб Л. М. Синтетические красители в текстильной промышленности. М., Легкая индустрия, 1968. 399 с.

---

* Далее в списке литературы к каждой главе ссылки на эти книги приведены в сокращенном виде: *Б*-I, *Б*-II и т. д., где римскими цифрами обозначен номер тома.

К главе 3

В-II, с. 1305—1356; *В*-IV, с. 207—319, 363—466.

Введение в фотохимию органических соединений/Под ред. Г. О. Беккера. Пер. с нем./Под ред. А. В. Ельцова. Л., Химия, 1976. 379 с.

Горелик М. В., Абрамов И. А., Титова С. П., Громов И. А. — Хим. пром., 1981, № 10, с. 13—16.

Лазеры на красителях/Под ред. Ф. П. Шефера. Пер. с англ./Под ред. Л. Д. Деркачевой. М., Мир, 1976. 329 с.

К главе 4

В-II, с. 1085—1125, 1197—1211; *В*-V, с. 165—183.

К главе 5

В-I, с. 449—457.

К главе 6

В-II, с. 805—870; *В*-IV, с. 109—162.

К главе 7

В-II, с. 919—986, 1009—1043; *В*-V, с. 55—111, 124—139, 144—148, 160—164; *В*-VI, с. 15—328.

Чекалин М. А., Мур В. И. — Хим. пром., 1981, № 10, с. 9—12.

К главе 8

В-II, с. 871—910, 1212—1277.

К главе 9

В-II, с. 1374—1375; *В*-IV, с. 335—343.

К главе 10

В-I, с. 250—252, 458—794; *В*-III, с. 1870—2009.

Порай-Кошиц Б. А. Азокрасители. Л., Химия, 1972. 160 с.

Цоллингер Г. Химия азокрасителей. Пер. с нем./Под ред. Б. А. Порай-Кошица. Л., Госхимиздат, 1960. 363 с.

Герасимов Б. Г., Гуров С. А., Эрлих Р. Д., Дюмаев К. М. — Хим. пром., 1981, № 10, с. 40—44.

К главе 11

В-III, с. 2013—2023.

Бузыкин Б. И. — В кн.: Химия гидразонов/Под ред. Китаева Ю. П. М., Наука, 1977. См. с. 189—204.

К главе 12

В-II, с. 1148—1196.

Минаев В. И. Химия индиго и индигоидных красителей. М.-Л., Госхимиздат, 1934. 280 с.

К главе 13

В-II, с. 1214—1225.

К главе 14

В-II, с. 1043—1084; *В*-V, с. 139—144, 148—160.

К главе 15

В-II, с. 977—980, 1130—1144.

К главе 16

В-II, с. 1359—1365.

Докунихин Н. С., Ворожцов Г. Н., Алексеев В. И. и др. — Хим. пром., 1981, № 10, с. 16—19.

К главе 17

B-II, с. 1278—1304; *B*-V, с. 211—273.

Березин Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М., 1978, Наука. 280 с.

Дзиомко В. М. — Хим. гетероциклических соединений, 1982, № 1, с. 3—18.

К главе 18

B-VI, с. 329—419.

К главе 19

Голомб Л. М., Май Л. С., Морозова И. А. и др. — Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1966, т. 11, № 1, с. 70—78.

Сергеева З. И., Макаровская Г. М. — Хим. пром., 1981, № 10, с. 25—29.

Аристов Б. Г., Лисицына Е. С. — Там же, с. 29—34.

Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1967, т. 12, № 6, с. 602—681 (специальный выпуск, посвященный очистке сточных вод); 1974, т. 19, № 5, с. 482—563 (специальный выпуск, посвященный технике безопасности в химической промышленности; 1976, т. 21, № 4, с. 363—440 (специальный выпуск, посвященный вопросам предотвращения пожаров и взрывов); 1979, т. 24, № 1, с. 3—78 (специальный выпуск, посвященный охране окружающей среды).

Кафаров В. В. Принципы создания безотходных химических производств. М., Химия, 1982. 288 с.

Торочешников Н. С., Родионов А. И., Кельцев Н. В., Клушин В. Н. Техника защиты окружающей среды. М., Химия, 1981. 368 с.

Гуревич Д. А. Переработка отходов в промышленности полупродуктов и красителей. М., Химия, 1980. 158 с.

Дытнерский Ю. И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М., Химия, 1975. 232 с.

Дытнерский Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М., Химия, 1978. 351 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

2-Азафеналеп 506
Азафеналеповые красители 506
Азоамин(ы) 420 сл.
  алый Ж 421
  алый 2Ж 421, 423, 435
  алый К 421
  бордо К 421
  желтый О 421
  красный Ж 421
  красный К 429
  красный О 421
  красный С 428, 536
  красный 2С 421
  красный 4С 421, 424
  оранжевый О 421
  розовый О 422, 424, 434
  синий О 421, 423, 431, 434
  синий 2С 421, 429, 434
  фиолетовый 421
  фиолетовый К 421
  черный К 421, 424
  ярко-оранжевый 421
Азоацеты 434 сл.
Азогены 100, 417 сл., 422, 436 сл., 535 сл.
Азозоли 436 сл.
Азоидное крашение 418
Азоидные красители 418
Азокрасители 95 сл., 304 сл., 332, 376, 418, 437 сл.
Азолаки 376 сл.
Азометиновые красители 95 сл., 257 сл., 299 сл.
Азонафталин 339, 360
Азопигменты 374 сл.
Азотол(ы) 419 сл.
  А 161, 419, 434
  АНФ 419, 433
  2Ж 420, 433
  ЖН 420
  З 420
  зеленый 536
  К 420
  КТ 120
  МНА 419
  О 419
  ОА 432, 434 сл.
  ОТ 419
  ПА 419
  ХА 419
  Ч 419
Акридин 49, 196 сл., 477
Акридиновые красители 165, 196 сл.
Акридиновый оранжевый 76 сл.
Акридон-9 477
Активные красители 99, 232 сл., 234 сл., 333, 369 сл., 533 сл., 537
Активный
  голубой 2КТ 235
  оранжевый ЖТ 372
  фиолетовый 4К 371
  ярко-голубой К 234
  ярко-голубой КХ 233
  ярко-красный 6С 371
Алая кислота 391 сл.
Алголевый
  голубой 4Р 465
  желтый ВГ 239
  серый К 246
  синий Г 465
Ализарин 88, 105, 203, 205, 207, 209, 211, 558
Ализарин сафирол Б 224
Ализариновые красители 206
Ализариновый
  каштановый Б 210 сл.
  оранжевый 210 сл.
  синий Бс 210 сл.
Алцианы 536
Альтернантные углеводороды 45 сл.
Аминоазобензол 284, 338, 342, 385, 437
  сульфокислоты 387, 394, 412
Аминоазокрасители 331, 406
Аминоазотолуол 207, 280
3-Аминоализарин 210
1-Амино-4-(3-амино-4-сульфофениламино)антрахинон-2-сульфокислота 233
1-Амино-4-(*n*-аминофениламино)антрахинон-2-сульфокислота 237
2-Аминоанизол-4-N,N-диэтилсульфонамид 375
4-Аминоанизол-2-сульфокислота 406
N-Аминоантрахинонил-анион 487
Аминоантрахиноновые красители 94, 206, 212 сл., 220 сл., 237
Аминоантрахиноны 202 сл., 212, 222, 245 сл., 251 сл., 310, 475, 487, 492, 500, 502
  сульфокислоты 222, 241
n-Аминоацетанилид 391
6-Амино-5-ацетилаценафтен 516
3-Аминобензантрон 547
Аминобензоиламиноантрахиноны 240 сл., 246 сл., 248, 250, 482
n-Аминобензоил-*n'*-аминобензоил-И-кислота 355, 394 сл.
Аминобензоил-И-кислота 389, 394
4-Аминобифенил 532
1-Амино-4-бромантрахинон 496, 500
  карбоновая кислота 215
  сульфокислота 222
1-Амино-2-бром-4-(2-диэтиламиноэтиламино)антрахинон 223

1-Амино-2-бром-2-метилантрахинон 494
1-Амино-2-бром-4-(*n*-толиламино)-антрахинон 212, 225
2-Амино-1-бром-3-хлорантрахинон 489
1-Амино-2-(*n*-*трет*-бутилфенокси)-4-мезидиноантрахинон 498
о-Амино-*о'*-гидроксиазокрасители 89, 358, 360, 412
Аминогидроксиантрахинон 473
2-(3-Амино-4-гидроксибензоил)-бензойная кислота 473
Аминогидроксибензолсульфокислоты 350, 359, 366 сл., 371, 415
4-Амино-3-гидроксибензолсульфонамид 367
Аминогидроксинафталинсульфокислоты 321, 324, 327, 359 сл., 382, 388, 398
Аминогидроксинитробензолсульфокислоты 156, 300, 364 сл., 416
3-Амино-2-гидрокси-5-сульфобензойная кислота 156
3-Амино-4-гидрокситолуол 550
3-Амино-2-гидрокси-5-хлорбензолсульфокислота 362
2-Амино-1,2'-диантрахинониламин 487
1-Амино-2,4-дибромантрахинон 212, 223
1-Амино-3-диметиламинопропан 223
2-Амино-5-диметиламинофенилтиосульфат 264, 270
n-Амино-N,N-диметиланилин 259, 270
1-Амино-2-диэтиламиноэтан 223
Аминодиэтиланилин 263, 302
Аминоиминоизоиндоленин 538
Аминокарбазол 268
Аминометилантрахинон 213, 494
Аминометилбензотиазол 118
Аминометилнитротиофен 346
2-Амино-6-метилсульфонилбензотиазол 346
5-N-(5-Амино-2-метилфенилсульфонил)аминонафталин-1-сульфокислота 352
2-Амино-6-метоксибензотиазол 347
5-Амино-4-метокси-2-нитробензолсульфокислота 416
(3-Амино-4-метоксифенил)сульфонилэтилсульфат натрия 372
Аминонафталинкарбоновая кислота 120 сл., 135
Аминонафталинсульфокислоты 133, 276, 309, 325 сл., 363 сл., 368, 373, 384, 386 сл., 388 сл., 392, 403 сл., 481, 549
Аминонафтойная кислота 135
Аминонафтолы 311
3-Амино-5-нитробензизотиазол 346
Аминонитроанизолы 344, 421
2-Амино-6-нитробензотиазол 346
2-Амино-5-нитротиазол 346
Аминонитротолуолы 339, 374, 421
Аминонитрофенолы 363, 442
Аминоперикислота 133
Аминопирен 268
Аминосалициловая кислота 358, 507
4-Амино-3-сульфонафталиндикарбоновая кислота-1,8 507
2-Амино-4[4-*м*-сульфофениламино-2-хлор-1,3,5-триазинил-6)амино]бензолсульфокислоты 373
Аминотетрагидронафталин 228
1-Амино-5-(*n*-толиламино)антрахинон 250
5-[(2-Аминотолуил-4)амино]салициловая кислота 358
Аминотриазолкарбоновая кислота 346 сл.
Аминотрихлорфенол 362
5-Амино-2-фениламинобензол-1-сульфокислота 154, 267
2-(4-Аминофенил)-6-метилбензотиазол 468
сульфокислота 356
1-(4-Аминофенил)-3-метилпиразолон-5 536
N-(2-Аминофенил)нафталимид 509
4-Аминофенилсульфонилэтилсульфат натрия 533
Аминофенолы 154, 261, 276 сл., 286, 289 сл., 311, 359
Аминофуксонимин 71
Аминохлоранизол 429
Аминохлорантрахиноны 475, 489, 504
Аминохлорбензолсульфокислоты 358, 364
3-Амино-6-хлорбензотиофенкарбоновая кислота 457
Аминохлортолуолы 421, 428, 536
сульфокислота 376
(2-Амино-5-хлорфенилтио)уксусная кислота 456
Аминохлорфенолы 359 сл., 365, 369, 442
Амино-Ц-кислота 309, 370, 388, 393
3-Амино-N-этилкарбазол 268
Аминоэтоксинафталин-2-сульфокислота 384
2-(2-Аммонио-2-метилвинил)анилин 117
Анизидин 118, 308, 323, 355, 414, 508
Анилин 59 сл., 65, 67, 70, 154, 178, 199, 222, 280 сл., 286, 290, 308, 323 сл., 326, 339, 378, 382, 384, 386, 388, 391, 396, 419, 425, 437, 456, 479
карбоновые кислоты 308
Анилиновый черный 287 сл.
Анилинсульфофталеин 71
Антантрон 128, 133

Антантроновые красители 133 сл.
Антраазоловые красители 472 сл.
Антраазолы 472
Антразоли 436
Антралан желтый РРТ 154
Антраниловая кислота 320, 360, 427, 429 сл., 453, 480, 482
Антраоксазолдион 473
Антраоксазоловые красители 473 сл.
Антрапиридон 491
Антрапиридоновые красители 490
Антрапиримидиновые красители 496
Антрапиримидины 496
Антрапиримидоновые красители 496 сл.
Антрапурпурин 208, 210
Антраруфин 216
Антратиазоловые красители 475
Антратиазолы 475
Антрафлавиновая кислота 209, 558
Антрахиноназоловые красители 472 сл.
Антрахинонгетероциклические красители 471 сл.
Антрахинонилбензантрониламин 251
Антрахинонилгидразин 500
Антрахинонилоксадиазоловые красители 206, 253 сл.
Антрахиноновые красители 95 сл., 200 сл., 491
Антрахиноногетероциклические красители 96
Антрахинонодигидроазиновые красители 485 сл.
Антрахинооксазоловые красители 473 сл.
Антрахинонопиразиновые красители 483 сл.
Антрахинонопиридоновые красители 477
Антрахинонотиазоловые красители 475 сл.
Антрахиноны 200 сл., 471
  сульфокислоты 208 сл.
Антрацендион 472
Антримиды 206, 242 сл., 502
Антрон 128, 490
Антроновые красители 96, 105, 127
Антроногетероциклические красители 96
Ариламиноантрахинон 478
Ариламиновые красители 95 сл., 258 сл.
Арилметановые красители 95 сл., 162 сл.
Ароилбензимидазол 509
пери-Ароиленимидазоловые красители 509
Астразон синий
  ГЛ 348
  ФГЛ 223
Ауксохромы 27 сл.
Аурамин 73 сл., 76, 101, 105, 166
Ауранция 153
Аурин 182 сл.
Ацеантрон 128
Ацедиантрон 128, 143
Ацедиантроновые красители 143 сл.
Аценафтен 443, 465, 516
Аценафтенхинон 465 сл., 558
Ацетиламинофенол 323, 362
Ацетилаурамин 74
Ацетилаценафтен 516
N-Ацетил-Аш-кислота 343, 360
1-(N-Ацетил-N-метиламино)-4-бромантрахинон 492
Ацетилнафталин 460
N-Ацетил-С-кислота 362
N-Ацетил-*п*-фенилендиамин 237, 373, 409
N-Ацетоксиэтил-N-цианоэтиланилин 345
Ацетонорастворимые красители 100, 102
Ацетоуксусная кислота 319, 339, 420
Ациламиноантрахиноновые красители 206, 238
Ацилан
  прочно-фиолетовый РР 344
  темно-зеленый Б 383
Аш-кислота 321, 327, 332, 336, 370 сл. 378, 380 сл., 393, 396, 398, 402 сл., 409

Барбитуровая кислота 125
Батохромный сдвиг 23
Белофор(ы) 102, 548 сл.
  КЦБ 549
  ОЦД 549
  СБВ 549
  СНПА 551
Бензальдегид 60, 61, 68, 170, 176, 185
  сульфокислота 177, 194
Бензантрон 128, 136 сл., 139
Бензантрон-*пери*-дикарбоновая кислота 514
2-(Бензантронил-3)-2,6*H*-нафтоиндазолон 501
Бензаурин 182 сл.
  карбоновая кислота 186
  сульфокислота 71
Бензгидрол 172, 177 сл.
Бензидин 309, 396 сл., 402, 404 сл., 437, 468, 470
  дикарбоновая кислота 414 сл., 451
  диоксиуксусная кислота 414
  дисульфокислота 399
  сульфат 403
Бензидиновые красители 396
Бензизотиазол 346
Бензилиденанилин 298, 304

Бензилсульфонилхлорид 261
Бензилтиол 261
N-Бензил-N-этиланилин 176
Бензимидазол 509
Бензодитиазолийхлорид 455
Бензоиламиноантрахинон 238
Бензоиламино-2,5-диэтоксианилин 429
Бензоиламинохлорантрахиноны 246 сл.
Бензоилбензойная кислота 143
N-Бензоил-И-кислота 354, 387
Бензоилнафталевый ангидрид 509
Бензоилуксусная кислота 319, 420
Бензоилхлорид 131
Бензойная кислота 239
Бензокумаринкарбоновая кислота 550
Бензол 42, 44 сл., 49, 57, 59, 61, 70, 467
Бензолазоацетоацетариламид 339
Бензолазонафталины 337, 339, 360
Бензолазонафтол 332
Бензолазопиразолоны 339, 360
Бензолдиазоний 115, 321, 403
Бензолсульфокислота 141
Бензолсульфонамид 167, 480
Бензоперимидиндионовые красители 497 сл.
Бензоперимидиновые красители 490, 495 сл.
Бензоперимидиноновые красители 496 сл.
Бензоперимидины 495 сл.,
Бензопиридоны 477, 490
Бензопиррол 520
Бензопурпурины 396
Бензотиазолы 85 сл., 106; 346, 467
Бензотиофен 125, 443, 452
Бензотиофенарениндигоиды 444, 465 сл.
Бензотиофенаценафтениндиго 444, 465
Бензотиофениндолиндиго 444
Бензотрихлорид 477
Бензофенон 165
Бибензантронил 137, 139, 499
Бинафтилгексакарбоновая кислота 515
Бинафтилдикарбоновая кислота 135
Бис[алкил(арил)тио]хинондиимин 261 сл.
1,1-Бис(4-амино-3-метилфенил)циклогексан 401
1,1-Бис(4-амино-3-метоксифенил)-циклогексан 401
N,N′-Бис(*о*-аминофенил)нафталинтетракарбоксдиимид 510
1,1-Бис(4-аминофенил)циклогексан 401
Бис(антронилиден)этан 143
Бис(антронилиден)этилен 143
Бис(арилазо)арилметаны 439
1,4-Бис(бензилтиоамино)бензол 261
п-Бис(бензолазо)бензол 384
2,2′-Бис(бензоселенафен)индиго 444
2,2′-Бис(бензотиофен)индиго 443 сл., 460
Бис(бензотиофен)индигоиды 444, 452 сл.
1,4-Бис(4-бутилфениламино)антрахинон 493
2-Бис(2-гидрокси-3,5-дихлорфенил)-метил-5-хлорбензолсульфокислота 188
N,N′-Бис(4-гидрокси-2-сульфонафтил-7)мочевина 391 сл.
Бис(диазо)бифенил 321, 404 сл.
4,4′-Бис(диметиламино)бензгидрол 165
4,4′-Бис(диметиламино)дифенилметан 165 сл.
Бис(диметиламино)феноселеназиний 271
4,4′-Бис-(диэтиламино)бензофенон 180
4,4′-Бис(диэтиламино)трифенилметан 170
5,5′-Бииндоксилдикарбоновая кислота 451
Бис(индол)индиго 443 сл. 460
Бис(индол)индигоиды 444, 446 сл., 452
2,2′-Бис(кумарон)индиго 444
4,4′-Бис(5-метилбензоксазолил-2)-стильбен 550
1,2-Бис(5-метилбензоксазолил-2)этилен 550
4,4′-Бис(нафтотриазолил)стильбен-2,2′-дисульфокислота 549
2,5-Бис(1-нитроантрахинонил-2′)оксадиазол 255
1,4-Бис(*п*-толиламино)антрахинон 227
6,8-Бис(фениламино)нафталин-1-сульфокислота 282
Бифенил 79 сл., 81, 309, 313
карбоновые кислоты 239, 532
Бриллиантовый
желтый 399
зеленый 173 сл.
4-α-Бромакрилоиламиноанилин-2-сульфокислота 372
Бромаминовая кислота 222, 232 сл., 235, 237, 498
1-(2-Бромантрахинонил-1)гидразин-1,2-дисульфонат 500
3-Бромбензантрон 141, 251, 501
2-(9-Бромбензантронил-3)-нафтоиндазолон 502
6-Бром-4-бутил-2-метиланилин 230
4-Бром-3-гидрокси-2-метилхинолин 123
5-Бромизатинхлорид 463 сл.
Броминдиго 450

4-Бром-1-метиламиноантрахинон 218, 223, 492
6-Бром-3-метилнафтохинолиндион 492, 494
6-Бром-4-метил-1-фенилнафтохинолиндион 494
4-Бромнафталиндикарбоновая кислота 514
3-Бром-2,6*H*-нафтоиндазолон 500
2-Бром-4-нитро-6-цианоанилин 345
3-Бромпиразолантрон 500
6-Бром-2-фенилбензопиримидинон 496
5-Бром-8-этиламинонафталинкарбоновая кислота, лактам 121
4-Бутиланилин 230
1-Бутил-4-гидроксихинолон-2 362, 367
4-Бутил-4′-метоксиазоксибензол 221
4-*n*-Бутил-N-(4′-метоксибензилиден)-анилин 220 сл.
4-(*n-трет*-Бутилфенокси)-6-мезидинобензопиримидиндион 498
4-*трет*-Бутилфенол 231, 498

Валентные углы, искажение 85 сл.
Валка, устойчивость окрасок 555
Ванилин 186
«Варка» сернистая 272
2,2′-Винилендибис(5-метилбензоксазол) 550
Винилсульфоновые красители 235, 372
Виолантрон 136
Вискоза, крашение в массе 560
Витта хромофоры 28
Вогеналь коричневый П2Г для кожи 156
Водоэмульсионные краски 563
Водяной голубой 182
Выделение красителей 553
Выпускные формы красителей 552 сл., 556, 560
Выцветание окраски 93 сл., 110

Гамма-кислота 327 сл., 344, 350 сл., 372, 397 сл., 400, 408
Гваякол 186
Гексаазатиациклогексадецин 520
Гексаазациклотетрадецин 520, 544
Гексаазациклотетрадециновые красители 520, 543 сл.
Гексанитродифениламин 153
Гексантриол 558
Гелиантин 334
Гелиоген зеленый П 532
Гемицианины 117
3-Гептадецил-1-(3-сульфо-4-фенокси-фенил)пиразолон-5 303
Гептаметинцианины 116
Герца соли 455
1-Гидразиноантрахинон 500
2-Гидразинобензотиазол 348
2-Гидразоно-3-метилбензотиазол 348
4-Гидроксиазобензол 337
о-Гидроксиазокрасители 335, 412
Гидроксиантрахиноновые красители 206 сл.
Гидроксиантрахиноны 203
Гидроксиариламиноантрахинон 221
n-Гидроксибензойная кислота 323
n-Гидроксибензолсульфокислота 323
3-Гидроксибензотиофен 452 сл., 461 сл., 465
карбоновая кислота 454, 466
Гидроксибифенилы 434
3-Гидроксидибензофуранкарбоновая кислота 420
2-Гидрокси-3,5-дихлорбензальдегид 300
Гидроксидинитродифениламин 292, 294
о-Гидрокси-*о*′-карбоксиазокрасители 358, 360
Гидроксиметансульфинат натрия 130
3-Гидроксиметилпентандиол-1,5 558
Гидроксиметоксибензальдегид 186
Гидроксинафталин(ы)
анилид 161, 375
арилиды 419
карбоновая кислота 183, 263, 419
сульфокислоты 152, 160, 321, 325, 341 сл., 352, 360, 365, 388, 399, 401, 414, 416
сульфонамид 369
Гидроксинитроазобензол 337
Гидроксинитрозонафталин 88
1-Гидрокси-4-(*n*-толиламино)антрахинон 226
Гидрокситриарилметановые красители 182
Гидрокситримеллитовая кислота 90, 191, 195
2-Гидрокси-1-формилнафталин 550
Гидроксифуксон 182
Гидроксихинолин 357
Гидроксиэтиламинотолуол 193
3-(2-Гидроксиэтилсульфонил)анилин, гидрохлорид 235
N-(2-Гидроксиэтил)-*м*-фениленди-амин 408
N-(β-Гидроксиэтил)-N-этиланилин 347
3-Гидрокси-6-этоксибензотиофен 458
3-Гидрокси-6-этоксинафтотиофен 467
Гидроновый синий Р 275 сл.
Гидротропные вещества 558
Гиперхромный эффект 24, 66 сл.
Гипохромный эффект 24
Гипсохромное смещение 114
Гипсохромный сдвиг 23
Г-Кислота 321, 342, 358, 365, 372, 401

Глутаконовый альдегид, перхлорат бис(диметилимида) 105
«Голубые» компоненты 263
«Гость — хозяин», эффект 221
Гранулированные красители 560
Групповые обозначения красителей 102

Девиация 114
Дегидроиндантрон 485
Дегидроиндиго 448
Дегидротио-*п*-толуидин 468
Декациклен 470
Дефектол 141
Диазаинден 509
Диазаинденофеналеновые красители 509 сл.
Диазаинденофеналены 509
Диазамин(ы) 427
красный К 429, 443
красный С 428, 432
синий 2С 429
Диазаминол(ы) 432 сл., 436
желтый светопрочный НЗ 433
зеленый светопрочный Н 536
красный 2Ж 432
Диазамины 429
Диазапирантреновые красители 490, 503 сл.
Диазапирантрены 503
Диазапирантрон 503
Диазиновые красители 258, 278 сл., 282 сл., 289 сл., 296 сл.
«Диазо» 103
Диазогидрат 313 сл.
Диазогидроксид 314
Диазокислота 314
Диазоксиды 311
Диазоль(и) 422, 438
алый 2Ж 423
красный 4С 424
розовый О 422, 424
синий О 423
черный К 424
Диазонафтолы 311
Диазоний-катион 314, 317
Диазопрепараты 422 сл., 425 сл.
Диазосульфонаты 431
Диазотат-анион 314
Диазотаты 425, 432
Диазотипия 328
Диазотолы 432
Диазофенолы 311
N,N-Диалкиланилин 324
Диаминоантрахиноны 204, 214, 217, 242, 477, 484 сл.
Диаминоантримид 246
Диаминобензанилид 400
Диаминобензолсульфокислота 355, 360 сл.
Диаминобиантрахинонил 505
Диаминобифенилы 396 сл., 402
карбоновая кислота 451
Диаминодибензантрон 138
Диаминодигидроксиантрахинон 216
дисульфокислота 224
Диаминодифениламин 299
сульфокислота 408
Диаминодифенилметан 232
Диаминодифенилсульфид 299, 401
дисульфокислота 401
Диаминодихлорантрахинон 225, 231
Диаминодицианотиофен 540
Диаминонитроантрахинон 217
Диаминопиридин 540, 543
Диаминостильбен(ы) 399, 549
дисульфокислота 399, 406, 548 сл.
Диаминотиадиазол 540
Диаминотриарилметановые красители 173 сл.,
Диаминофеноксид 291
Диаминофенол 290 сл.
Диаминофлуорон(ы) 192, 194
Диаминофталофеноны 188
Диаминохлорбензолы 299, 510, 513
Дианизидины 396 сл., 414
Ди(антрахониниламино)антрахиноны 242
Диантрахониниламины 242
Диарилметановые красители 165 сл.
Диацетилбиаценафтенил 516
Ди(ацетоксиэтил)анилин 345
Дибензантрон 128, 136, 139, 499
Дибензантронил 137, 139, 499
сульфид 141
Дибензантроновые красители 136 сл.
Дибензоиламиноантрахинон 240
Дибензоиламиноантримид 246
Дибензоилнафталины 131 сл., 565
Дибензопирен 130
Дибензопиренхинон 128, 130
Дибензопиренхиноновые красители 130
Дибензопиррол 243
Дибромантантрон 135, 250, 252
Дибромбензантрон 502
Диброминдиго 449
Дибутилсукцинат 198
Дибутилсукцинилсукцинат 198
Дигидробензотриазинон 430
Дигидродинитроантрахинон 216
Дигидроиндантрон 487
о,о'-Дигидроксиазокрасители 89, 368, 360, 412, 415
3-[(1,2-Дигидроксиантрахинонил-3)-амино]пропионовый альдегид 210
Дигидроксиантрахиноны 203, 207 сл., 209, 211, 216, 558
сульфокислоты 209, 224
Дигидроксибензидин 414, 437

Дигидроксидибензантрон 139, 141
Дигидроксидигидроантрахинон 211
Дигидроксидигидроиндол 447
Дигидроксидигидротерефталевая кислота 198
Дигидроксидинафтиламиндисульфокислота 390
Дигидроксидинитроантрахинондисульфокислота 224
Дигидроксидифениламин 277
о,о'-Дигидроксиазокрасители 358, 360
Дигидроксиксантеновые красители 189 сл.
Дигидроксинафталин 321
Дигидроксинафтохиноксалиндион 484
о,о'-Дигидрокситриарилформазан 440
Дигидроксифеноксазиновые красители 267
Дигидроксифлуоран 189, 194
Дигидроксифталофенон 186
Дигидроксифуксон 182
Ди(гидроксиэтил)метиланилин 373
Дигидронафталин 498
Дигидропиридиндион 506
Дигидрофеназин 485
Дигидрофенантрен 79 сл.
Дигидрофлавантрон 505
Дигидрохинакридон 198
Дигидрохинолин 490
Ди-И-кислота 390 сл.
Диминоизоиндолин 124 сл.
Ди(карбоксиметиламино)бифенилдикарбоновая кислота 451
Ди(карбоксиметокси)бензидин 414
пери-Дикарбоксимидные красители 506
Ди(2-карбоксифениламино)антрахинон 482
Ди(карбоксифенил)дисульфид 453
пери-Дикарбоновые кислоты 514
Дикарбоцианины 115
Диметиламинобензолдиазоний 329
Диметиланилин 63, 166, 172, 179, 259, 270, 279, 340, 516 сл.
Диметилбиантрахинонил 136
Диметилбифенилкарбоновая кислота 532
Диметилбутадиен 532
Диметилдиметоксибифенил 81
Диметилиндиго 449
Диметилформамид 125
Диметилхиноидиимин 264
Диметоксидигидрофенантрен 81
Дина-кислота 135
Динафтокоронен 127 сл.
Динафтофеназиновые красители 485 сл.
Динафтофеназины 485
Динитроанилины 308, 311, 375
Динитроантрахинон 213
Динитроацетанилид 469
Ди(нитробензоиламино)бензолсульфокислота 355
Динитродибензантрон 138
Динитродихлордифенилсульфон 154
Динитронафтол 152
Динитростильбендисульфокислота 406
Динитротолуол 293 сл., 470
Динитрофеноксид 151, 291
Динитрохлор(бром)анилин 345
Динитрохлорбензолы 131, 154, 291
Динитро-6-этиламиносульфониланилин 345
Диоксазиновые красители 267
Диоксодибензантрон 139
Ди(полициклохинонил)амины 250
Дисазокрасители 377 сл.
Диспергаторы 558
Дисперсности степень 556
Дисперсные красители 100, 121 сл., 154, 213 сл., 335, 345 сл., 373, 441, 446, 493, 556, 561 сл.
Дисперсный
голубой 218, 346
желтый 4З 122
желтый 4З ПЭ 509
желтый ПЭ 154
желтый прочный 2К 154
красный 2С 214
оранжевый 213
розовый Ж 214
розовый 2С ПЭ 216
рубиновый 2С 492
рубиновый ПЭ 345
синий 346
синий З 215
синий К 216
синий 4К ПЭ 217
синий ПЭ 216
темно-синий ПЭ 217, 345
фиолетовый К 214
фиолетовый 4К 345
фиолетовый 2С 217
ярко-красный 346
ярко-синий 346
Ди(тиосалициловая) кислота 453
Ди(фениламино)антрахинон 478
Ди(фениламино)дигидротерефталевая кислота 198
Ди(фениламино)терефталевая кислота 199
Дифениламины 313, 324, 340, 408 сл.
Дифенил(*п*-диметиламинофенил)формазан 439
Дифенил-ε-кислота 282
Дифенилметан 165, 313
Дифенилмочевина 313
Дифенил(*п*-нитрофенил)формазан 439
Дифенилсульфид 313
Дифенилциклогексан 401
Ди(фталимидо)биантрахинонил 504 сл.

Дифталоилкарбазол 244
Дифталоил-*п*-фенилендиамин 470
Дихлоранилин 421, 423
Дихлорантрахиноны 475, 482
Дихлорацедиантроны 144 сл., 250
Дихлорбензальдегид 184
Дихлорбензидин 301, 397, 437
Дихлорбензол 299
Дихлорбис(антронилиден)этан 143
Дихлорбис(антронилиден)этилен 143
Дихлоризодибензантрон 142
Дихлориндантрон 488 сл.
Дихлориндиго 449
Дихлорксилол 198
Дихлорнафтохинон 296
Дихлортерефталевая кислота 199
N-(Дихлортриазинил)-Аш-кислота 370
Дихлортриазиновые красители 233, 369 сл.
Дихлорфлуораны 194, 299
Дихроичные красители 220 сл.
Дицианобифенил 532
Ди(цианоэтил)анилин 345
Диэтиламинобензальдегид 122
Диэтиламинобензгидрол 170
Диэтиламинобензолдиазоний 329
Диэтиламинофенол 191, 194, 266, 550
Диэтиланилин 121, 170 сл., 176 сл., 180, 347
Добавки к красителям 558
  инертные 554
Додециланилин 353

Железо пирофорное 297
«Желтые» компоненты 302
Желтый
  Марциуса 152
  для меха А 289
Жидкие кристаллы 220
Жирорастворимые красители 100
Жирорастворимый 102
  желтый 2Ж 340
  желтый З 339
  желтый 4З 509, 514
  зеленый антрахиноновый 228
  индулин 285
  нигрозин 287
  чисто-голубой антрахиноновый 212

Замбези чисто-голубой 102
«Запарка кислая» 429
«Запекание» 293
Зеленый Биндшедлера 50, 52, 258 сл., 270, 299

Изатин 446, 461, 465
Изатинанил 465
Измельчение красителей 555, 564
«Изобутанольная плавка» 251
Изовиолантрон 141
Изодибензантрон 128, 136, 141 сл.
Изодибензантроновые красители 141 сл.
Изоиндол 520
Изоиндолиндион 124
Изоиндолиновые красители 124
Изофталевая кислота 239, 241
Изохинофталон 122
И-Кислота 327 сл., 350, 386, 388, 399, 414
Имидазол 472
Имидазодигидропиридон 506
Иминобис(аминобензолсульфокислота) 408
Иминоди(гидроксинафталинсульфокислота) 390 сл.
Иминоизоиндоленин 540
Иминотетрахлоризоиндолинон 299
Иммедиаль
  желтый Г 468
  желтый 3ГТ 470
  желтый 4РТ 470
  оранжевый ФР 470
Ингибиторы пылеобразования 560
Индамины 259, 266, 280, 282
Индазол 498
Индантреновый
  алый Р 508
  голубой ЦЛБ 477
  желтый 243
  желтый ФФРК 244
  красно-коричневый 2Р 143 сл.
  красный ГГ 508
  оранжевый ГГ 240
  розовый Б 479
Индантрон 485, 487
Инденкарбоновая кислота 330
Индиго 105, 129, 443, 446 сл., 449, 462
Индиго белый 448
Индиго М 449
Индигоидные красители 94 сл., 443 сл., 460 сл.
Индигокармин 449 сл.
Индоанилины 259, 263, 273, 275 сл., 286
Индоксил 446 сл., 452, 460 сл., 465
Индол 117, 443, 446
Индолареиндигоиды 444, 465 сл.
Индолбензотиофениндиго 444, 460, 463 сл.
Индоленин 117
Индолин 117
Индолнафталининдиго 444
Индофенолы 259, 265
«Индулиновая плавка» 284
Индулины 105, 283, 285
Интенсивность окраски 24
Ионизация молекул 69 сл.

Капри голубой 102
Капрозоль
желтый 4З 510
красно-фиолетовый 494
рубиновый К 494
рубиновый С 494
фиолетовый 4К 494
Карбазол 242 сл.
Карбамоилнафталин-1-сульфокислота 134 сл.
о'-Карбоксиазокрасители 412
(Карбоксиметилнонадекаиоиламино)цианоацетофенон 303
Карбокситриарилформазан 440
(Карбоксифениламино)антрахинон 480
N-(Карбоксифенил)глицин 429, 536
(Карбоксифенил)тиогликолевая кислота 433 сл.
(Карбоксифенилтио)уксусная кислота 453
Карболан(ы) 230 сл., 353
желтый 3ГС 353
красный 3Б 493
Карбоцианины 115
Катионные красители 115 сл., 222 сл., 345 сл.
Катионный 102
бирюзовый 2З 266
желтый 118
желтый 4З 118
красно-фиолетовый 120
красный 2С 347
оранжевый Ж 119
оранжевый К 119, 448
розовый 2С 120
синий 4К 223
синий О 347
фиолетовый 4С 223
Кватерриленовый 127 сл.
Кетон Михлера 180
тиоаналог 167
Кислотно-протравные красители 99, 102, 507
Кислотные красители 98, 100, 102, 153, 223 сл., 282 сл.
Кислотный
алый 342
алый 2Ж 401
бордо 341, 382
голубой антрахиноновый 228
желтый для валки 401
желтый К 399
желтый 4КМ 364
желтый метаниловый 340
желтый прочный Ж 351 сл.
желтый светопрочный 339
зеленый 160, 176
зеленый антрахиноновый Н2С 230, 493
зеленый 4Ж 160, 176 сл.
Кислотный
зеленый ЖМ 363 сл.
зеленый для кожи 176, 181
зеленый Н5ЖМ 161
коричневый 13 154
коричневый К 342, 344
коричневый К для кожи 383
красный ализариновый 558
красный НЖМ 367
красный Н2С 103
красный 2С 341 сл.
оранжевый 341, 349, 365, 376, 382
оранжевый прочный 352
оранжевый светопрочный 342
оранжевый светопрочный Н4КМ 104, 366
рубиновый 344
рубиновый антрахиноновый 493
рубиновый Н2СМ 369
светло-коричневый для кожи 77 сл., 382
сине-черный 341, 382
синий антрахиноновый 224 сл.
синий антрахиноновый З 224
синий К 385
синий 2К 349
темно-голубой 282 сл.
темно-голубой З 283
фиолетовый антрахиноновый 226
фиолетовый антрахиноновый НК 231
фиолетовый антрахиноновый Н4К 231
фиолетовый 2К 194 сл.
фуксин 178
черный для валенок 383
черный М 365
черный С 386
черный 2С 342, 344
чисто-голубой антрахиноновый 225
чисто-голубой антрахиноновый З 225 сл.
ярко-голубой З 177
ярко-красный 343, 349
ярко-оранжевый Ж 341
ярко-синий 181
ярко-синий антрахиноновый 228
ярко-синий антрахиноновый Н4К 230
ярко-фиолетовый антрахиноновый 4К 225
К-Кислота 327
Классификация красителей
техническая 96 сл.
химическая 94 сл.
Клеве кислоты 276
Клеве этоксикислота 384, 388 сл.
Кобальтфталоцианин 523
моносульфокислота 531
Комплексообразование 86 сл., 356 сл.
без углубления цвета 90

Комплексообразование
с углублением цвета 88 сл.
Конверсия интеркомбинационная 93
Конго красный 102, 334, 396
Конфигурационные взаимодействия (КВ) 36 сл.
Координационно-ненасыщенные атомы, теория 27
Коричная кислота 532
Коричневый Бисмарка 102
Коричневый для меха 289
Коронен 127 сл.
Крапплак 209
Красители легкосмываемые 353
Красители для меха 289
«Красители-стирилы» 120
Краски 97
Красный легкосмываемый 104
Красочные составы полные 432 сл.
Крашение «под образец» 435
Крезидин 324, 384, 388, 393, 406, 409, 431
п-Крезол 323
Крезотиновая кислота 89, 183 сл.
Криптоцианин 115 сл.
Кристаллический фиолетовый 75
Ксантен 188
Ксантеновые красители 90, 165, 188 сл.
Ксилидины 324, 342, 397, 507
Ксилолы 198, 301
«Куб» 130, 132
«Кубование» красителей 557
Кубовые красители 99, 102, 130, 145 сл., 250 сл., 445 сл., 472 сл., 475, 484, 503 сл., 510, 531 сл., 536 сл., 557, 559
Кубовый
алый 2Ж 511, 514
бирюзовый 3Х 479 сл.
бордо 511
бордо С 254
голубой К 489
голубой О 488 сл.
голубой фталоцианиновый 532
желтый 240
желтый 3Х 296 сл.
желтый 23Х 240
желтый 4К 245
желтый 2КХ 240
золотисто-желтый ЖХ 131 сл., 147, 565
золотисто-желтый КХ 133, 465
золотисто-оранжевый 2Ж 247, 465
коричневый Ж 482 сл.
коричневый 4Ж 250
коричневый 3 251
коричневый 53 245
коричневый К 248
коричневый 5К 513
коричневый СК 243 сл.
Кубовый
красный КХ 481 сл.
красный С 473, 475
красно-коричневый 4ЖМ 460
красно-оранжевый 240
красно-фиолетовый Ж 475
оливковый Ж 253
оливковый 2Ж 249
оливковый К 247
серый 23 252
серый С 465, 502 сл.
серый 2С 250
синий 3 256
синий К 103
синий О 103, 486 сл., 489
темно-зеленый Ж 251
темно-синий 23 141
темно-синий К 499, 501, 503
темно-синий О 136 сл., 499
тиоиндигоидные 102
фиолетовый С 482
черный 138, 218
чисто-синий О 487
ярко-алый ЖХ 484
ярко-голубой 3 487
ярко-зеленый Ж 140
ярко-зеленый С 139 сл., 147
ярко-оранжевый 511
ярко-оранжевый ЖХ 135
ярко-оранжевый КХ 135, 250
ярко-розовый С 479
ярко-фиолетовый 2С 143
ярко-фиолетовый К 142
Кубогены 515 сл.
Кубозоль(и) 100, 102, 145 сл., 436
золотисто-желтый ЖХ 147
красно-коричневый Ж 460
оранжевый К 458
синий 451
ярко-зеленый С 147
ярко-розовый Ж 458
Кулоновский интеграл 34
Кумарен 550

Лак(и) 98, 102, 174, 376
бирюзовый 530
красный ЖБ 376
оранжевый 376
основной голубой 3 175
основный зеленый 175
основный розовый 193
основный синий 180
основный фиолетовый 180
специальные 100
феналевые 174
Лаковый 102
красный Ж 376
Лакообразование 174 сл.
Ланазоль красный 372
Ледяное крашение 418
Лейкоализарат 207

Лейкоаурамин 167
Лейко-1,4-диаминоантрахинон 215
Лейкохинизарин 211, 215
Лепидин 115
ЛКАО (Линейная комбинация атомных орбиталей, метод) 33 сл.
Лучи световые монохроматические, длина волны 21
Люминесцеитные красители 546
Люминесценция 546
Люминофоры 547

Магнийфталоцианин 523, 539
Макрогетероциклические красители 96, 520 сл., 546
Малеиновый ангидрид 550
Малахитовый зеленый 75, 163, 168 сл., 173, 175, 178
Малоновая кислота 442
Медьсодержащие красители 413, 523
Медьтетразопорфин 523
Медьфталоцианин 523, 525 сл., 528, 539
тетрасульфонилхлорид 530, 533
Мезидин 228, 498
Меламин 240 сл.
Меркаптобензойная кислота 453
Меркаптонафталин 459
Меркаптохлоранилин 456
Меркаптохлорнафталин 463
Мероцианины 117, 122
Металлизация красителей 300
Металлизирующиеся красители 412 сл.
Металлфталоцианины 525, 539
Металлсодержащие красители 412 сл.
Метаниловая кислота 234, 340, 385, 389, 394, 534, 549
Метаниловый желтый 310
Метиламин 505, 508
Метиламиноэтансульфокислота 428
Метиланилин 179, 371, 384
Метилантрахинон 213, 473
Метиламиноантрахинон 492
Метилбензамид 496
Метилглицин 428
Метилдифениламин 348
Метилдиэтиламинокумарин 550
Метилдиэтиламинофенол 550
Метиленовый
голубой 269 сл.
голубой Ц 271
Метиленхинонимин 178
Метиленхиноиные красители 95
Метилиндол 117 сл.
Метилиндоленин 118
Метилиндолин 119
2-Метил-7-[N-(4-метоксифеноксиэтил)-N-этиламино]бензальдегид 122
Метилнитроанилин 424
Метилнитроантрахинон 473, 479
Метиловый
зеленый 75
оранжевый 334, 340
Метилсульфофенилпиразолон 339 сл., 352 сл.
Метилтаурин 428
Метилтолилбензоксазол 550
Метилтолилпиразолон 397
N-Метил-N-триметиламмониоэтиланилин 346
Метилфениламиноантрахинон 479
Метилфенилпиразолон 339, 354, 360, 365, 389, 397, 399
Метилхинолин 115, 122
Метилхлорантрахинон 135
Метилхлорбензолдиазоний 426 сл.
Метил-*о*-хлорфенилпиразолон 336 сл.
4-(N-Метил-N-β-хлорэтиламино)-бензальдегид 120
Метилэтилхинолиний 115
4-[N-Метил-N-(4-этоксифенил)амино]бензальдегид 120
Метоксинитроанилин 424
N-(*п*-Метоксифенил)-И-кислота 414
Метоксифенол 186
Михлера гидрол 50, 52, 72 сл., 76 сл., 165 сл., 180, 258
М-Кислота 327
Мовеин 101
Молекулярные орбитали, метод Хюккеля 33 сл.
Молеотпугивающие средства 188
Моноазокрасители 335 сл., 339, 353 сл., 356 сл., 362 сл., 369 сл.
Моноацетилфенилендиамин 391
Моноацил-*п*-диамины 312
Монобромизодибензантрон 143
Монометинцианины 115
Монооксазиновые красители 266 сл.
Монофтортриазиновые красители 236
Монохлортриазиновые красители 234
Морфолинобензолдиазоний 329

Нафталевый ангидрид 509 сл.
Нафталин 45 сл., 49, 63, 443, 467
диазоний 418
карбоиовые кислоты 509 сл., 515
сульфокислоты 176 сл., 364, 424, 459
Нафталиназопиразолон 360
Нафталиндикарбоксимид 507
Нафталинсультам 296
Нафталинтетракарбоксдиимид 507
Нафтиламинсульфокислота 325
Нафтиламины 309, 324 сл., 341, 368, 384 сл., 388, 419, 451, 481, 490
Нафтилглицин 481
Нафтилендиамины 313, 515

N-Нафтил-И-кислота 391
Нафталимид 507
(Нафтил-2)тиоуксусная кислота 459
Нафтионовая кислота 341, 382
Нафтоакридиновые красители 477
Нафтоакридины 477, 480
Нафтойная кислота 509
Нафтоилбензимидазол 509
Нафтоиленбензимидазолы 509 сл.
Нафтоиленбис(бензимидазолы) 510
Нафтоиндазолы 498 сл.
Нафтоиндазолоновые красители 490, 498 сл.
Нафтолактам 121, 135
Нафтоловый
желтый 152
синий 260
Нафтолсульфонамид 161
Нафтолы 157, 277, 318 сл., 324, 348, 350, 354, 360, 376, 418
Нафтолы AS 419
Нафтостирил 135
Нафтотиофены 452
Нафтохиноксалиновые красители 483 сл.
Нафтохинолиновые красители 490
Нафтохинолины 483 сл., 490 сл.
Нафтохинон 477, 483, 485, 498, 490
Нафтсультам 296
Нафтсультамфеназин 296
Неальтернантные углеводороды 45 сл.
Нейтрогены 433
Неокотоны 435 сл.
Нерастворимые красители 100
Несопряженные системы 46 сл.
Несублимирующиеся красители 123 сл.
Нигранилин темно-синий 288
Нигрозины 105, 286 сл.
«Нигрозиновая плавка» 286
Никельфталоцианин 523
Никельфталоцианинтетрасульфонилхлорид 536
Нитроализарин 210
Нитроамины 151 сл., 312
Нитроанилин 67, 322, 344, 378, 382, 404 сл., 409, 419, 421, 470
Нитроантрахиноны 212 сл.
2-(1-Нитроантрахинонил-2)антраоксазолдион 473 сл.
Нитроантрахинонкарбоновая кислота 254, 473, 475
Нитробензоилхлорид 355
Нитробензол 63, 178, 286
диазоний 316, 322, 382, 418
Нитродиметиланилин 152 сл.
Нитрозамины 307 сл., 313, 425, 432, 438
Нитрозацидий-катион 306
Нитрозилбромид 306
Нитрозил-катион 305
Нитрозилсерная кислота 311
Нитрозилхлорид 307, 465
С-Нитрозодиалкилариламины 259
Нитрозодиметиланилин 260, 279
Нитрозодиэтиланилин 266
Нитрозокрасители 95 сл., 149, 156 сл.
Нитрозол А 161
Нитрозонафтолы 157
Нитрозоний-катион 305
Нитрозофенолы 157, 260, 265, 267, 273
Нитрокрасители 95 сл., 149 сл.
Нитронафталевый ангидрид 507
Нитронафталиндикарбоновая кислота 507
Нитронафтолы 151 сл.
Нитротолуол 172, 178
сульфокислота 406 сл.
Нитро-2-(N-фенил-N-этиламиносульфонил)анилин 352
Нитрофенолы 67, 151 сл., 259
Нитрохлоранилин 345 сл.
Нитрохлорантрахинон 475
2-(3-Нитро-4-хлорбензоил)бензойная кислота 473, 475
Нитрохлорбензолсульфонилхлорид 154
Нитроцианоанилин 345
Номенклатура красителей 94, 101 сл.

Однохромовые красители 102, 361 сл.
Однохромовый 102
бордо С 362
коричневый З 362
оливковый Ж 104, 362
синий З 362
Окислительное крашение 287
Оксадиазол 254 сл.
Оксазин 265
Оксазиновые красители 258, 265
Оксазол 472
Оксазолилстильбен 549
Оксазиновые красители 126
Оксикетоиные красители 95
Оксонафтотиофен 459
Оксохлорбензотиофен 457
карбоновая кислота 457
Оксохлорнафтотиофен 463
Оксаазациклогексадецин 520
Омеднение 413
Оранжевый
I 335, 349
2Ж для алюминия 365
Р 342
Осернение 271
Основные красители 98, 100, 102, 115, 269 сл., 279 сл., 335, 345 сл., 383
Основный
бирюзовый 172, 174

Основный
голубой 3 174 сл.
желтый К 196 сл.
коричневый 383
коричневый 2К 383
синий К 180
фиолетовый К 179 сл.
фиолетовый С 180
ярко-зеленый 170 сл., 173 сл.
Осцилляционная теория цветности 28
Отбеливатели 102
оптические (флуоресцентные) 96 сл., 546, 548
Оттенок красителя, обозначение 103

Парабордо 418
Паракоричневый 418
Паракрасный 102, 418
Парамниновая кислота 355
Парарозанилин 178, 181
Пасты 556
исходные 558
морозоустойчивость 561 сл.
для печати 557
«супрафикс» 557
Пентаантримиды 242
Перилены 81, 127 сл., 507
карбоновая кислота 507, 510
Перимидиндноны 495
Периноповые красители 96, 506 сл., 515, 517
Перлон прочно-желтый РС 300
Перниграпилин 288
Печатание 557
Печать сублимационная (переводная) 124
Пигмент(ы) 98 сл., 102, 124, 129, 299 сл., 335, 374 сл., 515, 543
алый 374
бирюзовый 43 529
бордо антрахиноновый 513
выпускные формы 562 сл.
глубоко-черный 287 сл.
голубой фталоцнаиниовый Б43У 529
голубой фталоцианиновый У 528
желтый антрахиионовый К 505
желтый полимериый 301
желтый светопрочный 339
зеленовато-голубой У 529
зеленый 158 сл.
зеленый антрахиноновый А 228
зеленый фталоцианиновый 529, 532
красный 507 сл.
красный 2Ж 397
красный тиоиндигоидный С 454
модифицированные 563
ораижевый бисазометиновый 299
оранжеиый Ж 397
Пигмент(ы)
оранжевый 2Ж 397
оранжевый прочный 375
очистка 528
препарированные 564
розовый Ж 375
розовый хинакридоновый 199
синий трифенилметановый 181
специальные 100
фиолетовый диоксазиновый 268
фиолетовый хинакридоновый 199
ярко-голубой фталоцианиновый К 528
ярко-зеленый антрахиноновый Ж 141
ярко-зеленый антрахиноновый С 141
ярко-зеленый фталоцианиновый 529
ярко-оранжевый антрахиноновый 513
ярко-оранжевый антрахиноновый КХ 135
ярко-фиолетовый антрахиноновый К 143
Пикраминовая кислота 359, 361 сл., 383
Пикриновая кислота 152
Пинацианол 115
Пиразин 278
Пиразол 303
Пиразолантрон 499
Пиразолантроновые красители 490, 498
Пиразолантроновый желтый 499, 501
Пиразолины 551
Пиразолон 303, 319
Пирантрон 128, 135 сл., 503
Пирантроновые красители 135 сл.
Пирен 127 сл., 130
Пиридин 49, 261
Пиридинийсульфотриоксид 148
Пиридон-2 490
Пирнмидиновые красители 234 сл.
Пиромеллитовая кислота 535
Пиронин 76 сл.
Пиррол 243, 543
Плав
мокрый сернистый 272
распахивание 294
сухой сернистый 293
Плоскостность молекулы, нарушение 79
Погашение света 22
Поглощение света
избирательное 21
интенсивность 24
мольный коэффициент 22
спектральные кривые 22 сл.
«Подцветка» красителей 555

Полиазокрасители 377 сл.
Полидиазиновые красители 287 сл.
Полииндиго голубой 451
Поликарбоцианины 115 сл.
Полиметиновые красители 95 сл., 105 сл., 113 сл., 117 сл.
Полифенилы 47, 80
Полициклохиноновые красители 127 сл., 156
Пологены 433 сл.
Полоса переноса 65
  В-полоса 44, 65, 68
  К-полоса 44, 65, 68
  ПЗ-полоса 64 сл., 68, 87
  Р-полоса 54, 68
Польфаланы 442
Поляризующие заместители 58 сл.
Порошки для крашения 556, 559 сл., 563
Порфин 543
Порфирины 520, 543 сл.
Приклеивание красителей 97
Промежуточные продукты 264 сл.
Промывка красителей 553 сл.
Протоэмеральдин фиолетовый 288
Протравной зеленый Бс 158
Протравные красители 98 сл., 206 сл., 335, 356 сл.
Процинайл
  оранжевый Г 373
  синий Р 236
Процион ярко-красный 102
Проявители окраски 354
Проявление окраски 432
Прямой
  алый 391 сл.
  алый светопрочный 2Ж 406
  бирюзовый светопрочный 530
  бирюзовый светопрочный К 530
  голубой К 396
  голубой СУ 414
  голубой светопрочный 2ЗМ 415
  диазо-алый 355
  диазо-бордо Ж 394
  диазо-бордо С 394
  диазо-бордо светопрочный С 104
  диазо-желтый светопрочный О 355
  диазо-зеленый светопрочный 389
  диазо-черный С 398
  желтый К 407
  желтый светопрочный 356, 468
  желтый светопрочный К 393
  зеленый ЖХ 404 сл.
  зеленый светопрочный 409
  коричневый ЖХ 405
  коричневый КХ 397
  коричневый светопрочный ЖХ 403 сл.
  коричневый светопрочный 2КХ 400
  коричневый светопрочный М 415
  красный 2С 392
Прямой
  красный 4С 391
  красный светопрочный С 393
  красный светопрочный 2С 386
  оранжевый прочный 408
  оранжевый светопрочный 6Ж 412
  синий светопрочный 388 сл.
  синий прочный КУ 399, 414
  темно-зеленый 403
  фиолетовый светопрочный 2КМ 416
  фиолетовый светопрочный СУ 414
  черный З 402
  черный 2З 408
  черный К 403
  черный 2С 408
  чисто-голубой 398
  чисто-синий светопрочный 2КУ 414
  ярко-голубой светопрочный 267
  ярко-зеленый светопрочный 4Ж 416
  ярко-оранжевый 391
Прямые красители 99 сл., 237 сл., 353 сл., 402 сл., 532
Псевдоцианин 115
Пурпурин 212, 214, 228

Рапидозоль(и) 434
  синий ИБ 434
Резонансный (обменный) интеграл 34
Резорцин 189, 265, 323, 381 сл., 415
Ремазол бирюзовый Г 533
Риванол 197
Р-Кислота 341 сл.
Ровняющая способность 155
Родамин(ы) 101, 105, 125 сл.
  Ж 193
  С 191 сл.
Роданин 125 сл.
Розоловая кислота 183
Ронгалит 130
Руброкол 186

Салициловая кислота 90, 183, 323, 357, 363, 367, 381, 384, 397, 400, 403 сл., 409, 434, 558
Салициловый альдегид 300
Саркозин 428
Сафранин 101, 105, 280 сл., 290, 332
«Сверхдисульфидная сера» 295
Светостойкость окрасок, оценка 101
Свойлачивание 155
Сенсибилизаторы оптические («очувствители») 112, 126
«Сернистая варка» 289
Сернистые красители 95, 99, 271 сл., 289 сл., 468 сл.
Сернистый
  бордо С 290, 295
  желтый 468
  коричневый Ж 293 сл., 470

Сернистый
коричневый К 290, 293
оранжевый 469
синий З 295
синий К 273 сл.
темно-коричневый Ж 292, 295
темно-синий 294
темно-фиолетовый Ж 294
фиолетовый К 290
черный 290 сл., 295
черный С 277 сл.
чисто-голубой К 275, 295
ярко-зеленый Ж 276 сл., 296
Серый для меха
Д 289
М 104
Симметрия молекул 42 сл.
Сириус
чисто-голубой 102
ярко-зеленый ФФГЛ 532
С-Кислота 327
Скраупирование 210
Смачиватели 558
Смесевые триады 218
Сопряженные системы 46 сл.
квазиавтономные 77
конкурирующие 72 сл.
макроциклические 520 сл., 540 сл.
перекрещивающиеся 72 сл., 344, 351, 380
Сорбиновая кислота 68
Спектры электромагнитные 19 сл.
Спирторастворимые красители 100, 102, 195, 285, 287
Спирторастворимый красный 195
Сродство к волокну 96 сл., 351 сл., 353 сл., 387, 419
СС-Кислота 327, 398, 415
Стабилизаторы 425, 554
Стеариновая кислота 141
п-(Стеароиламино)бензоилуксусная кислота 302
Стильбен 68, 298, 304, 313, 405
Сточные воды, очистка 552 сл.
Сублимация красителя 123
Субстантивность 353
Сульфаниловые кислоты 176, 309, 320, 340, 357, 376 сл., 382, 384, 405, 426
«Сульфон-реактив» 310
Сульфамоилфенилгидразин 551
Сульфамоилфенилгидразон 442
1-(4-Сульфамоилфенил)-3-(4-хлорфенил)пиразолин 551
Сульфоантраниловые кислоты 427, 430
N-(*м*-Сульфобензил)-N-этиланилин 176
Сульфобензойная кислота 181, 436
Сульфометиланилин 384
1-[(1-Сульфонафтил-2)амино]антрахинонкарбоновая кислота 481
Сульфородамины 194
Сульфородамин С 194
N-(4-*м*-Сульфофенил-2-хлор-1,3,5-триазинил-6)-Аш-кислота 373
Сульфохризоидин 405
Суспензионное крашение 559
Сушка красителей 554, 564

Терефталевая кислота 239
ангидрид 301
Термопечать 124
Террилен 127 сл.
Тетрааминодитолилметан 197
Тетра(антрахинониламино)антрахиноны 242
Тетраантримиды 242
Тетрабензопорфин 544
Тетрабромиданго 449 сл.
Тетрабромфлуоресцеин 190
Тетрагидроксиантрахинон 205
Тетрагидроксифталофенон 189
Тетрагидрофлавантрон 505
Тетразапорфин 520 сл., 523
Тетразациклогексадецин 520
Тетразены 439
Тетраиодфлуоресцеин 190
Тетракисазокрасители 381
Тетраметилиндолениновый 118
Тетраметилфенилендиамин 539
Тетрафенилтетрабензопорфирины 543 сл.
Тетрахлориданго 449
Тетрахлорпиримидин 235, 371
Тиазин 269
Тиазиновые красители 258, 269 сл., 271 сл.
Тиазол 346, 467, 472
Тиазолилстильбен 549
Тиазоловые красители 96, 467 сл.
Тиобензофенон 61
Тиобис(5-аминобензолсульфокислота) 401
Тиодигликоль 558
Тиозоль(и) 100, 102, 294 сл.
бордо 295
голубой Бс 295
коричневый Бс 295
синий К 295
черный Бс 295
ярко-зеленый Ж 296
Тиоиндигоидные красители 102, 273, 452
Тиоиндиго 102
алый Ж 444, 465 сл.
красно-коричневый 462
красно-коричневый Ж 459 сл.
красный С 443, 445, 452, 454, 462
оранжевый КХ 458

Тиоиндиго
розовый 2С 456
черный 218, 463, 465
ярко-розовый Ж 457
Тионафтен 443, 452
Тионилхлорид 506
Тиосалициловая кислота 453
Тиофен 346
Тиофенол-*о*-карбоновая кислота 453
Тирийский пурпур 449
Тобиаса кислота 368
О-Тозил-*п*-аминофенол 352
Толидин 396 сл., 437
Толилгидразин 302
Толилдиазоний 316
Толилперикислота 385
Толундины 178, 185, 194, 213, 226, 273, 280 сл., 290, 323, 370, 384, 393 сл., 412, 419, 437, 458, 468, 484, 517
Толунлбензойная кислота 213
Толуилендиамины 196, 277, 279 сл., 290, 324, 354, 403, 469 сл., 513
Толунленовый
голубой 279
красный 279
Толуиловая кислота 550
Толуолсульфонамид 480
Толуолтиол 261
Триазиновые красители 232
Триазин 232, 312
Триазолилстильбен 549
Триазолы 312
Триазоны 430 сл., 433
Триаминотриазин 240
Триаминотриарилметановые красители 177
Три(антрахиониламино)антрахиноны 242, 245
Триантримиды 242
Триарилметановые красители 94, 167 сл.
Тригидроксиантрахиноны 205, 208, 211 сл.
сульфокислота 210
Трикарбоцианины 115 сл.
Триметил-2-метилидениндолин 118, 120
Триметил-2-метилиден-5-метоксикарбонилиндолин 120
Триметилформилметилиндсиниидолин 118
Триметилцианины 115
Тринитроанилин 308
Тринитрофеноксид 151
Тринитрофенол 152
Тринитрохлорбензол 156
Трипафлавин 197
Трисазокрасители 336
Трифенилбензол 57
Трифенилпиразолин 551
Трифенилформазан 439
Трифенодиоксазин 267
Трифторметилхлоранилин 167
Трихлорантрахинон 245
Трихлорпиримидин 235, 371
Трихлортриазин 232
Трихлорфенилендиамин 132
Трихлорфенолы 558

Ундекаметинцианин 116
«Упрочняемые» окраски 104
Уранин 190
Уренленди (4-гидроксинафталин-2-сульфокислота) 391
Установка на тип 555, 564
Устойчивость окраски 100 сл.
к валке 155
оценка 101
к свету 109

Феназин 49, 278
Феналевые лаки 174
Фенетидин 181, 458
Фенилазо-*п*-крезол 89 сл.
Фенилакридин 196
Фениламиноантрахинон 478
Фениламиноиндамин 280
Фениламиноуксусная кислота 447
Фенилацетилхлорид 494
N-Фенил-Гамма-кислота 344
Фенилгидразин 117
Фенилгидроксиламин 286
Фенилглицин 454
Фенилендиамины 261, 287, 289 сл., 296, 299, 324, 354, 380, 383 сл., 398, 402 сл., 405, 408, 418, 509 сл., 514, 517, 540
N-Фенил-И-кислота 414
Фенилксантен 188
Фенилпараминовая кислота 154, 268, 282
Фенилперикислота 386
О-Фенилсульфонил-Аш-кислота 393
4-(N-Фенилсульфамоил)фенилгидразон 442
Фенилфеназоний 278, 283, 290
Феноксазин 265
Феноксид-ион 69, 319, 326
Феноловый красный 71, 187
Фенолфталеин 186 сл.
Фенолы 65, 67, 69, 318, 322, 326
Феносафранин 284, 290
Фенотиазин 269
Фильтровые красители 159
Фиолетовый Дейбнера 71 сл., 173
Флавантрон 503 сл.
Флавопурпурин 205, 208, 210
Флуоресцеин 189 сл.
Флуоресцентные красители 546
Флуоресценция 93, 547

Флуорол НР 141
Формазановые красители 96, 438 сл.
Формазаны 439
Формилбензолдисульфокислота 177, 194
Формилпиридин 302
Формы красителей выпускные 552 сл.
жидкие 560
специальные 556
Фосген 392, 438
Фосгенирование 333, 392 сл., 438
Фосфоресценция 93, 547
Фотовыцветание красителя 111
Фотокиноматериалы 112
Фотореагенты для цветной фотографии 262 сл., 302 сл.
Фоторезисты 328 сл.
Фталевая кислота 483
ангидрид 186, 189, 191, 469, 524
Фталеиновые красители 186 сл.
Фталимидохлорантрахинон 504
Фталимиды 124, 524
Фталогены 538
Фталодинитрил 524
Фталоилакридон 480, 482
Фталоилакридоновые красители 477 сл.
Фталоилдигидроксихинолин 210
Фталоилкарбазол 242 сл.
Фталоилхиноксалиновые красители 483 сл.
Фталофенон 191
Фталоцианиновые красители 95, 520 сл., 531, 533 сл.
Фталоцианиновые пигменты 527 сл.
Фталоцианиновый ЗУ 528
Фталоцианины 520, 523
арилированные 532 сл.
«безметалльные» 529
полимерные 535 сл., 539
сопряженные и несопряженные аналоги 540 сл.
Фталоцианогены 538 сл.
Фуксин 101 сл., 173, 178, 282, 493
Фуксин новый 178
Фуксин 182
Фуксонимин 70
Фульвен 46
Фумаровая кислота 237
бис(фениламид) 411 сл.
Фумароилдихлорид 237, 411

Хеноцианин 116
Хиноакридоны 197
Хинальдин 115
Хинизарин 211, 214 сл., 222, 226, 228, 230, 558
Хиноидная теория цветности 27
Хиноксалин 483
Хинолоны 477, 490
Хиноидразонные красители 95
Хинондиазиды 311, 318, 330, 368
Хинондиимины 159, 259, 269 сл.
Хининиминные красители 95
Хининиминовые красители 95, 258 сл.
Хининимины 259, 261, 286, 331
Хининные красители 95
Хиноноксимные красители 95
Хиноны 95, 465
Хинофталон 122
Хинофталоновые красители 122 сл.
Хлоранил 268
Хлоранилины 306, 308, 421
Хлорантрахиноны 145, 208, 241 сл., 246, 480, 500
Хлорантроны 143, 145
Хлорбензальдегид 174
(Хлорбензил)бензойная кислота 143
Хлорбензодитиазолий 455 сл.
(Хлорбензоил)бензойная кислота 473
Хлорбензол 463
Хлориндантрон 488
Хлорнафталинсульфонилхлорид 463
[(8-Хлорнафтил-1)тио]уксусная кислота 463
Хлорфенилхлорэтилкетон 551
Хлорфенол 322
(Хлорцианофенилтио)уксусная кислота 457
Хлорэтиламиносульфониланилин 373
Холодное крашение 418
Хризамин 101
Хризанилин 101
Хризоидин 101, 342, 418
Хризофенин 101, 105, 399, 401
Хромирование красителей 102, 184, 191, 195, 230, 300, 350, 356, 412 сл., 470
Хромовый 102
бирюзовый для шелка 531
желтый Г 364
желтый К 357
желтый для шелка 507
зеленый антрахиноновый 227, 230
коричневый К 361
красный ализариновый 209 сл.
оранжевый 384
прочно-оранжевый Г 358
прочно-оранжевый РД 358
сине-черный 360, 365
сине-черный антрахиноновый С 218, 229 сл.
синий 2К 360
темно-синий 360
фиолетовый К 350
фиолетовый 2С для шелка 185
черный С 360
чисто-голубой для шелка 184
ярко-красный 4С 195
Хромоген 27
Хромоксановые красители 183, 191

Хромоксаиовый ярко-красный ГД 191
Хромотроповая кислота 328, 360
Хромофорная система красителей 91 сл.
Хромофорно-ауксохромная теория 26 сл.
Хромофоры 26, 28
Хромсалицилат аммония 363

Цапон прочно-желтый Г 300
Цвет
внутримолекулярные эффекты 82
повышение 23
спектральный и дополнительный 21
углубление 23
Цветность органических соединений, теории 19 сл.
«Цветные» компоненты 302
«Цветные» проявители 302
Цианал голубой 537
Цианалы 100, 536 сл.
Цианиновые красители 113 сл.
Цианины 113
Цианоацетофенон 303
Цианометилбензотиазол 122
Цианометилхиноксалинон 125
Цианонафталинсульфокислота 134
N-Цианоэтил-N-этиланилин 345
Цианурхлорид 232 сл., 369, 373, 409, 543, 548 сл.
Цибакрон
бирюзовый ГФП 534
оливковый Г 411
Цибалан ярко-голубой ГЛ 236
Цибанон
желтый ГЦ 477
красный 3Б 501
красный 6Б 501
Циклизация темплейтная 524
Циклопентадиенкарбоновая кислота 329

Черный для меха Д 289

Щелочной голубой 182

Эгализация 155
Эгализирующая способность 155
Экстинкция 22
Электронные переходы 30 сл.
Электроноакцепторные заместители 60 сл., 70, 317
Электронодонорные заместители 58 сл., 69, 317
Электроны
валентные 30
свободный, метод (СЭ) 33 сл.
уровни энергии 108
Эмеральдин синий 288
Энергетические уровни молекул 29 сл.
Эозин 101, 105, 190 сл.
Эритрозин 190
N-Этилкарбазол 322
N-Этилнафтиламин 180
N-Этил-*о*-толуидин 174
Этоксибензодитиазинийхлорид 467

Яркий желтый 399

Борис Иванович Степанов

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ И ТЕХНОЛОГИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор М. Н. Пастушенко
Художник Н. М. Биксентеев
Художественный редактор К. К. Федоров
Технический редактор Л. А. Молодцова
Корректор М. В. Черниховская

ИБ № 1475

Сдано в наб. 06.03.84. Подп. в печ. 22.06.84. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Гарн. литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 37. Усл. кр.-отт. 37. Уч.-изд. л. 41,34. Тираж 5800 экз. Заказ № 2075. Цена 1 р. 70 к. Изд. № 2458.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия».
107076, Москва, Стромынка, 21/2.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

В 1985 ГОДУ ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» ВЫПУСТИТ КНИГУ

МИРОНОВ В. А., ЯНКОВСКИЙ С. А.

Спектроскопия в органической химии

Сборник задач: Учеб. пособие для вузов. — М.: Химия, 1985 (II кв.)—15 л.—В пер.: 80 к.

Издание содержит систематически подобранные задачи по использованию методов УФ-, ИК-, КР-, ПМР-спектроскопии и масс-спектрометрии для установления строения органических веществ и их количественного анализа. Большое внимание уделено задачам (более 200) на совместное применение названных методов. Для типовых задач дается развернутое решение, для остальных — ответы.

Книга предназначена для студентов-химиков и студентов родственных специальностей, может представить интерес для аспирантов и научных работников в области органической химии.

Данное издание можно заказать предварительно, еще до выхода из печати, во всех магазинах, распространяющих научно-техническую литературу.

Издательство «Химия»