

П.Гордон П.Грегори

ОРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ
КРАСИТЕЛЕЙ

P. F. GORDON, P. GREGORY
**Organic Chemistry
in Colour**

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · HEIDELBERG · NEW YORK

547
Г-684
П.Гордон П.Грегори
**ОРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ
КРАСИТЕЛЕЙ**

Перевод с английского
Ю. М. Славина-Мирского

под редакцией
д-ра хим. наук Г. Н. Ворожцова



МОСКВА «МИР» 1987

ББК 24.2

Г68

УДК 547.

Гордон П., Грегори П.

Г68 Органическая химия красителей: Пер. с англ. М.: Мир, 1987.—344 с., ил.

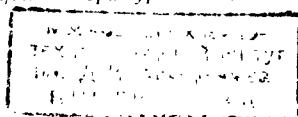
В книге английских ученых дается общее и в то же время достаточно глубокое представление о химии красителей, рассмотренной на уровне современной органической химии. Вместе с тем в книге уделяется значительное внимание вопросам взаимодействия и фиксации красителей на волокне, а также факторам, оказывающим влияние на колористические свойства красителей.

Предназначена для научных и инженерно-технических работников, специализирующихся в области химии красителей, для студентов и аспирантов химико-технологических вузов.

Г 1803000000-312 85-86, ч. 1
041 (01)-87

ББК 24.2

Редакция литературы по химии



МОНОГРАФИЯ

Пол Френсис Гордон, Питер Грегори
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КРАСИТЕЛЕЙ

Старший научный редактор Г. Б. Шкляева. Младший научный редактор И. И. Землячева. Художник А. В. Захаров. Художественный редактор М. Н. Кузьмина. Технические редакторы М. А. Станшова, А. Ю. Фомичева. Корректор В. С. Соколов.

45 5645

Сдано в набор 20.11.85. Подписано к печати 29.10.86. Формат 60 × 90^{1/16}. Бумага офсетная № 1. Печать офсетная. Гарнитура таймс. Объем бум. л. 10,75. Усл. печ. л. 21,50. Усл. крог. л. 43,50. Уч.-изд. л. 24,13. Изд. № 3/4145. Тираж 3100 экз. Зак. 1205. Цена 3 р. 90 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» 129820, ГСП, Москва, И-110, 1-й Рижский пер., 2

Можайский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. 143200, ул. Мира, 93.

© by Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1983.
All Rights Reserved.
Authorized translation from English language edition published by Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo.
© перевод на русский язык, «Мир», 1987.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Подавляющее большинство синтетических красителей, применяющихся в настоящее время, представляют собой сложные соединения, относящиеся к различным классам органических веществ. Поэтому неудивительно, что развитие химии красителей самым тесным образом связано с прогрессом органической химии вообще. Достаточно вспомнить реакцию азосочетания, открытие которой положило начало химии азокрасителей — наиболее важного и самого многочисленного класса органических красителей и пигментов. Потребность в высокопрочных красителях и пигментах стимулировала (да и в настоящее время она остается основной движущей силой) обширные исследования в области химии полициклических соединений, которые находят теперь все большее применение и в других нетрадиционных областях, например в лазерной технике, фармацевтической промышленности и др.

Попытки объяснить окраску органических соединений, взаимосвязь цвета и химической структуры привели к появлению ранних теорий цветности, например «хиноидной» теории, хромофорно-ауксохромной теории, гипотезы Дильгера и Вичингера и др., которые внесли свой вклад в становление современной теоретической органической химии.

Химии красителей посвящено не так уж много изданий, среди которых следует особо выделить превосходный многотомный труд К. Венкатарамана «Химия синтетических красителей»*, новое издание учебника Б. И. Степанова «Введение в химию и технологию органических красителей»** и некоторые другие, в которых обсуждаются отдельные классы красителей. В них собран и обобщен огромный материал по органическим красителям и пигментам, рассмотрены практически все основные вопросы химии красителей: теория цветности, классификация, способы получения и применения различных типов красителей и пигментов, их свойства, т. е. все то, что имеет исключительно важное значение для специалистов анилиноокрасочной промышленности.

* На русский язык переведены шесть томов: Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Т. 1. Пер. с англ. — Л.: Госхимиздат, 1956; Т. 2. — Л.: Госхимиздат, 1957; Химия синтетических красителей. Т. 3. Пер. с англ./Под ред. К. Венкатарамана. — Л.: Химия, 1974; Т. 4. — Л.: Химия, 1975; т. 5 и 6. — Л.: Химия, 1977.

** Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984.

См. также: Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. — М.: Госхимиздат, 1955; Коган И. М. Химия красителей. — М.: Госхимиздат, 1956; Порай-Кошиц Б. А. Азокрасители. Л.: Химия, 1972; Чекалин М. А., Пассет Б. В., Иоффе Б. А. Технология органических красителей и промежуточных продуктов. — Л.: Химия, 1980; Эфрос Л. С., Горелик М. В. Химия и технология промежуточных продуктов. — Л.: Химия, 1980.

Но в то же время из-за обилия фактического материала желающему ознакомиться с химией красителей весьма сложно составить общее представление о том, что делает окрашенное вещество собственно красителем, почему одни соединения можно назвать красителями, а другие нет, какие факторы оказывают влияние на красящие свойства красителей.

На эти и ряд других вопросов можно получить ответы в предлагаемой вниманию читателей книге английских химиков П. Гордона и П. Грегори, которую можно рекомендовать для широкого круга специалистов, знакомых с основами органической химии. Настоящая книга является, пожалуй, одной из первых, в которой химия красителей рассматривается с позиций современных воззрений в органической химии.

При довольно сжатом изложении настоящая монография дает общее, но достаточно глубокое представление о химии красителей. К числу несомненных достоинств книги следует отнести то, что вопросы химического строения, взаимосвязи структуры красителей и цвета обсуждаются с привлечением современной теории молекулярных орбиталей, которая дается в сравнении с методом валентных схем, причем оба подхода рассматриваются применительно к конкретным классам красителей. Большое внимание уделяется характеру взаимодействия и фиксации красителей на различных типах волокон, выявлению причин, оказывающих влияние на потребительские свойства красителей.

Особый интерес представляют разделы книги, посвященные сольватохромии и таутомерии азо-, антрахиноновых и других красителей, поскольку в других изданиях этим вопросам уделено недостаточно внимания.

Достаточно подробно обсуждается влияние стерических и электронных факторов на цвет и красящие свойства красителей, на проявление фотохромизма и механизм фотовыцветания красителей на окрашенном материале, которые также нашли объяснение с позиций современной теории МО.

Данное издание предназначено не только для специалистов анилино-красочной промышленности, которых безусловно заинтересует такой нетрадиционный подход к химии красителей, но и для большинства химиков-органиков, поскольку красители представляют собой удобные объекты для фундаментальных теоретических исследований, в частности для квантовохимических расчетов, на основании которых могут быть выданы практические рекомендации по синтезу и применению красителей.

Вместе с тем сравнительно небольшой объем книги обусловил некоторую схематичность изложения материала, и при переводе мы считали необходимым дать кое-где построчные примечания.

Перевод названия книги «Органическая химия красителей» осуществлен в соответствии с принятой в нашей литературе терминологией. Однако он не в полной мере отражает неординарный подход к химии красителей и эмоциональную окраску, заложенную авторами в названии книги, дословный перевод которого с английского звучал бы так: «Органическая химия в цвете».

Г. Ворожцов

ПРЕДИСЛОВИЕ

История анилинокрасочной промышленности начинается с открытия в 1856 г. В. Перкином Мовеина. Примерно в то же время определилась и современная химия, многие научные гипотезы которой были апробированы в химии красителей.

Однако в настоящее время химия красителей достаточно развита и наши академические и учебные институты не уделяют должного внимания этой важной области органической химии. Поэтому мы надеемся, что настоящее издание поможет исправить создавшееся положение.

В большинстве опубликованных ранее книг, посвященных красителям, основное внимание уделено технологии, что, как нам кажется, не попадает в круг основных интересов химика-органика. Чтобы показать значение органической химии для исследования красителей, нами были привлечены современные теории и в первую очередь метод молекулярных орбиталей. Мы полагаем, что читатель владеет основными принципами органической химии* и что он, естественно, интересуется органической химией вообще**. Настоящее издание предназначено как для начинающих изучение химии, так и для специалистов анилинокрасочной промышленности.

Мы приносим глубокую благодарность всем, кто помог нам в подготовке к изданию этой книги. В частности, хочется поблагодарить проф. С. В. Риса из Королевского колледжа (Лондон), д-ра Дж. Гриффитса из Лидского университета, а также д-ра Р. Прайса и Б. Партона из Отделения органической химии фирмы ICI, которые прочитали рукопись и сделали ценные замечания. Мы также благодарны за неоценимую помощь нашим коллегам из Исследовательского отдела фирмы и особенно тем, кто помог нам в подготовке окончательного текста: Пэт Марр, Вере Грегори, Дереку Торпу, Эндрю Гордону и Эду Марру. Мы также признательны А. Бордман, Д. Хатчисон и Дж. Принсу за их помощь в фотокопировании готовой рукописи. И наконец, благодарим Дж. Бута, который от лица фирмы ICI предоставил нам крайне ценную литературу и документы.

Блекли, Манчестер,
Великобритания,
ноябрь 1982

Пол Френсис Гордон
Питер Грегори

* Основы физики цвета и восприятия цвета не включены в настоящее издание. Однако библиография по этим вопросам приведена в приложении 1.

** Первоначально мы предполагали включить главу, посвященную красителям для фотографии, однако впоследствии отказались от этого, чтобы чрезмерно не увеличивать объем книги.

Глава 1

ИСТОРИЯ КРАСИТЕЛЕЙ

1.1. ВВЕДЕНИЕ

Оглянитесь вокруг – все, что окружает нас, имеет цвет. Одежда, которую мы носим, окружающие нас предметы – все окрашено. С древнейших времен цвет очаровывал человека. Начиная с эпохи доисторических людей, украшавших стены пещер разноцветными изображениями животных, со времен египтян, греков и римлян по настоящее время цвет постоянно сопутствует человеку.

До конца XIX в. все эти цвета получали с помощью красителей, добытых из природных источников. В большинстве своем они имели растительное происхождение (из деревьев, трав, лишайников), хотя некоторые получали из насекомых и моллюсков. Природные красители использовались несколько тысячелетий, но не более десятка из них сохранили свое значение до нашего времени, что обусловлено неустойчивостью этих красителей. Число же синтетических органических красителей в 1974 г. превысило 7000, а сумма мировой продажи достигла ошеломляющей величины: 1500 млн. фунтов стерлингов (в ценах 1974 г.).

1.2. ЭПОХА ДО ОТКРЫТИЯ ПЕРКИНА.

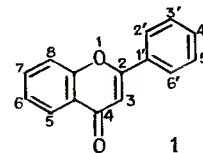
ПРИРОДНЫЕ КРАСИТЕЛИ

1.2.1. Введение

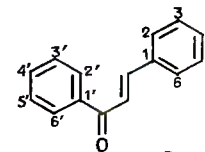
По числу марок желтые красители составляют самую многочисленную группу природных красителей, хотя в практическом отношении они уступают красным, синим и черным красителям, поскольку обладают меньшей красящей силой (т. е. не так интенсивно окрашивают) и худшими показателями устойчивости окраски, особенно к свету (т. е. быстро выцветают). Напротив, красные и синие красители обладают хорошими прочностями, даже по современным стандартам. В основе природных желтых красителей лежат неустойчивые хромогены* [главным образом флавоны (1), халконы (2) и полиены (3)], которые впоследствии были полностью вытеснены более прочными синтетическими хромогенами; в то же время хромогены антрахинонового (4) и индигоидного (5) типов, со-

* Термин «хромоген» используется для обозначения всей совокупности атомов, обуславливающей появление окраски. Термин «хромофор» обозначает различные химические группы (блоки), из которых строится хромоген.

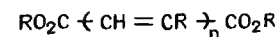
державшиеся в красных и синих природных красителях, являются основой многих современных синтетических красителей, особенно антрахиноновых (гл. 4).



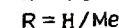
1



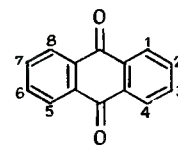
2



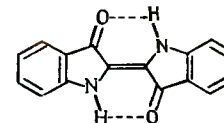
$$n = 7/9$$



3



4



5

1.2.2. Желтые красители

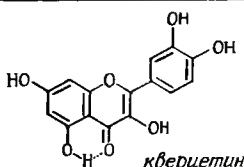
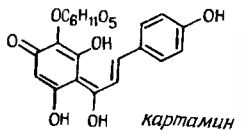
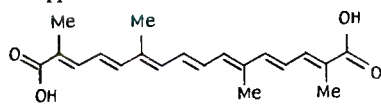
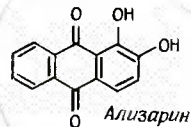
Все желтые красители имеют растительное происхождение (табл. 1.1). Наиболее важным желтым красителем в средние века была Резеда*. В сочетании с синим красителем Вайдой (см. ниже) из нее получали знаменитый краситель – Линкольн зеленый, получивший свою известность благодаря Робину Гуду. В отличие от большинства желтых красителей основой Резеды является флавоны (1), а не флавонолы (3-гидроксифлавоны), и поскольку флавоны более устойчивы к атмосферным воздействиям, чем флавонолы, светопрочность изделий, окрашенных Резедой, вероятно, была выше, чем в случае красителей на основе флавонола (табл. 1.1).

Таблица 1.1. Некоторые важнейшие природные красители

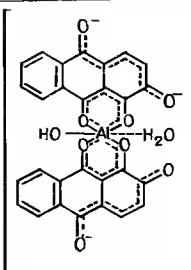
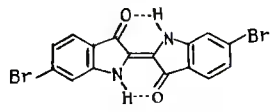
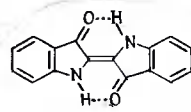
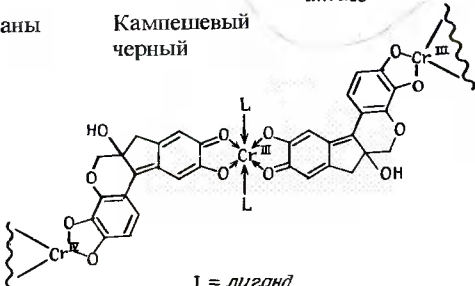
Цвет	Класс	Типичные красители	Строение	Источник получения
Желтый	Флавоны	Резеда	 лютеолин	Семена, стебли и листья растения <i>Reseda luteola</i> L.

* В этой книге названия красителей пишутся с прописной буквы.

Продолжение табл. 1.1

Цвет	Класс	Типичные красители	Строение	Источник получения
	Флавонолы	Кверцитрон	 кверцетин	Кора североамериканского дуба (<i>Quercus tinctoria nigra</i>)
	Халконы	Сафлор	 картамин	Высушенные лепестки сафлора красильного (<i>Cart-hamus tinctorius</i>)
	Полиены	Шафран	 кроцетин	Рыльца шафрана (<i>Crocus sativus</i>) (для получения 25 г красителя необходимо 4000 рылец)
Красный	Антрахиноны	Кермес	 кермесовая кислота	Самки червеца кермесового (<i>Coccus ilicis</i>) — насекомого, поражающего кермесовый дуб
»	»	Кошениль	 карминовая кислота	Самки червеца карминоносного (<i>Coccus cacti</i>) — насекомого, живущего на одном из видов мексиканского кактуса (из 200 000 особей получают 1 кг красителя)
»	»	Марена или Ализарин	 Ализарин	Корни растения <i>Rubia tinctoria</i> , известные под названием <i>alizeri</i>

Продолжение табл. 1.1

Цвет	Класс	Типичные красители	Строение	Источник получения
Красный	Антрахиноны	Турецкий красный		2- Ca ²⁺ ...2H ₂ O
Пурпурный	Индигоиды	Тирский пурпур	 6,6'-диброминдиго	Моллюски, обычно <i>Murex brandaris</i> , обитающие в Средиземном море
Синий	»	Вайда, Индиго	 Индиго	Листья индигоносного растения <i>Indigofera tinctoria</i> L.
Черный	Хроманы	Кампешевый черный	 L = лиганд	Сердцевина кампешового дерева <i>Haematoxylon campechianum</i> L., произрастающего в Северной Америке

1.2.3. Красные красители

В отличие от желтых красителей три из четырех красных природных красителей (Кермес, Кошениль и Лак) были животного происхождения, однако важнейший красный краситель — Марену (известный также под названием Ализарин) получали из растения. Все названные красители являются гидроксипроизводными антрахинона (4), различные производные которого находят широкое применение и в настоящее время, причем все они образуют яркие окраски, отличающиеся высокой устойчивостью к свету (гл. 4), поэтому нет ничего удивительного в том, что природные красные красители значительно устойчивее к различным воздействиям по сравнению с желтыми.

Важнейшим красным красителем была Марена (табл. 1.1), которая использовалась, например, для крашения обмундирования во французской и английской армиях. Так, в XIX в. Луи Филипп одел свою пехоту в рейтузы, окрашенные Мареной, но наиболее знамениты были английские красные плащи. Красный цвет был выбран, вероятно, потому, что на его фоне кровь во время сражений была не так заметна.

Ализарин применяли главным образом с различными металлическими протравами*. Наиболее известный краситель на основе Ализарина — Турецкий красный, отличающийся чистым синевато-красным оттенком и высокими показателями устойчивости, получают с использованием алюминиево-кальциевой протравы. Возможная структура Турецкого красного, приведенная в табл. 1.1, представляет собой комплекс (1:2) иона алюминия с Ализарином.

1.2.4. Пурпурные красители

Строение Тирского пурпура было установлено Фридлендером в 1909 г. Из 12 000 моллюсков он добыл 1,4 г красителя, который охарактеризовал как 6,6'-диброминдиго (6). Этот факт подчеркивает одну особенность, характерную для природных красителей, а именно: для получения даже небольших количеств этих красителей необходимо огромное количество сырья.

Лишь недавно на примере моллюска *Dacathais orbita* удалось установить химизм образования Тирского пурпура. Исходным соединением является окрашенный в кремовый цвет тириноксилсульфат (7). Ферментативный гидролиз тириноксилсульфата приводит к тириноксилу (8), часть которого окисляется кислородом воздуха до 6-бром-2-метилтиоиндоленинона (9). В свою очередь соединение 9 образует с тириноксилом (8) комплекс (1:1) хингидронного типа (тиривердин), который под действием солнечного света превращается в 6,6'-диброминдиго (6), являющийся основой Тирского пурпура (схема 1.1).

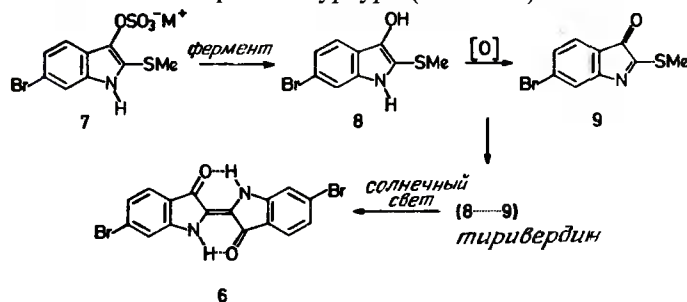


Схема 1.1.

* Протрава представляет собой обычно соль металла или кислоту, наносимую на ткань перед крашением. При крашении она образует внутри волокна нерастворимый комплекс с красителем, благодаря чему краситель и удерживается на волокне. Протравы обычно вызывают углубление окраски (сдвиг максимума поглощения в более длинноволновую область).

Название Тирского пурпура происходит от древнего средиземноморского города Тира, где начиналось и развивалось производство этого красителя. Окрашенные пурпурные изделия ценились очень дорого еще в Древнем Риме. Известно, что 1 кг шерсти, окрашенной Тирским пурпуром, стоил до 150 фунтов стерлингов, что было доступно лишь императору и жрецам. До сих пор в английском языке бытует выражение: «Быть рожденным для пурпура», т. е. быть богатым и иметь положение.

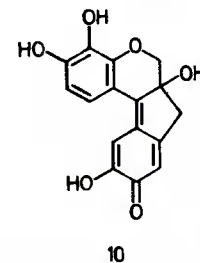
1.2.5. Синие красители

Известно лишь два природных синих красителя: Вайда и Индиго, причем оба в качестве красящей основы имеют одно и то же вещество — индиго (5) (хотя этот факт долгое время оставался неизвестным). Считалось, что Индиго имеет минеральное происхождение, и в 1705 г. даже был выдан английский патент на добычу Индиго как полезного ископаемого.

Индиго — один из двух природных красителей, не утративших по сей день своего значения (второй — Кампешевый черный), хотя в настоящее время он получается синтетически.

1.2.6. Черные красители

Единственный имеющий значение черный природный краситель — Кампешевый черный. Он был известен еще в 1500 г., однако приобрел свою настоящую ценность лишь в 1812 г., когда французский химик Шеврёль открыл его свойство образовывать с солями металлов окрашенные лаки. Гематеин (10), красящее начало кампешевого дерева, сам



по себе красный, но с солями хрома он дает черную окраску, благодаря чему кампешевое дерево приобрело известность. Хотя строение металлического комплекса практически не изучено, можно предполагать, что он имеет макромолекулярную структуру, в которой ионы хрома связывают молекулы гематеина между собой за счет комплексообразования (табл. 1.1). Необходимо отметить, что даже в настоящее время большинство черных красителей представляют собой смеси двух и более красителей, поскольку индивидуальные синтетические черные красители образуют тусклые и невыразительные окраски. Поэтому Кампешевый черный, используемый как индивидуальный краситель для крашения шелка и кожи, не утратил своего значения и поныне.

1.3. ПЕРКИН И ЕГО ПОСЛЕДОВАТЕЛИ. СИНТЕТИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ

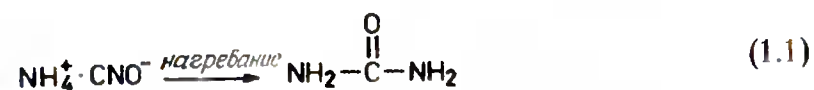
1.3.1. Введение

В начале XIX в. на мировом рынке, как уже упоминалось, преобладали природные красители, а синтетические были практически неизвестны. Единственный синтетический краситель, пикриновая кислота, имеющий практическое значение, был открыт Вульфом в 1771 г., и его производство составляло лишь 1% от мирового производства красителей. Однако к середине XIX в. ситуация изменилась коренным образом. Через 50 лет после открытия в 1856 г. Перкином Мовеина доля синтетических красителей в общем потреблении составляла уже 90%.

Эти разительные перемены были обусловлены успехами относительно молодой науки — органической химии. Так как органическая химия сыграла огромную роль в развитии производства синтетических красителей, то целесообразно дать общее представление о ее прогрессе в период до 1856 г.

В 1800 г. было настолько мало известно об органической химии, что ее едва ли можно было назвать наукой. В 1807 г. Берцелиус дал определение органических веществ как веществ, происходящих от живой материи. (В настоящее время органическими веществами называют фактически все соединения углерода, как природные, так и синтетические). За двадцать лет до этого Антуан Лавуазье изобрел метод сжигания органических веществ и анализа образующихся при этом газов. С помощью этого метода им было установлено наличие углерода во всех органических веществах, а также обнаружены водород и азот, наиболее часто встречающиеся в них. С 1800 по 1831 г. были разработаны более совершенные методы анализа, позволяющие помимо качественного определения вычислять соотношение углерода, водорода, азота и кислорода в органическом соединении. В то же время структура органических молекул практически была не изучена. Например, структура бензола, крайне важного для промышленности красителей продукта, была установлена лишь во второй половине XIX в.

Синтетическая органическая химия в то время находилась еще в худшем положении. Ее развитие сдерживалось теорией «жизненной силы», сторонники которой утверждали, что в органических соединениях наряду с составляющими их элементами присутствует некая «жизненная сила», причем только она якобы позволяет живому организму синтезировать эти вещества. Однако этой теории был нанесен серьезный удар, когда в 1878 г. Вёлер доказал, что мочевины можно синтезировать из цианата аммония без всякого участия живого организма [уравнение



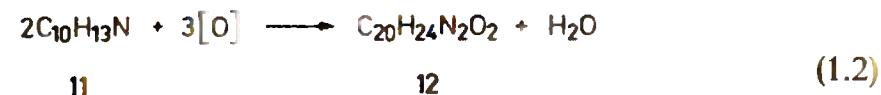
(1.1)]. Это наблюдение подтверждалось также тем, что превращения органических веществ подчиняются таким же химическим законам, как

и неорганических, так что разделение химии на органическую и неорганическую скорее чисто условное. Вследствие этого синтетическая и особенно стереохимия стала областью наибольшего интереса для химиков.

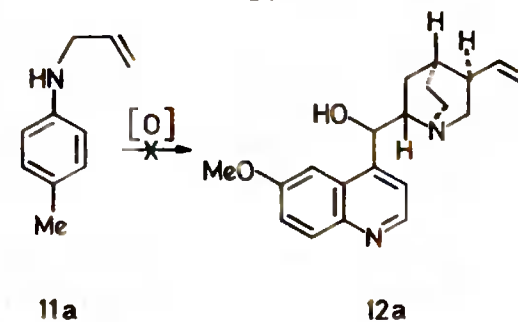
1.3.2. Открытие Мовеина

Открытие бензола Фарадеем в 1829 г. и обнаружение его Ли в 1842 г. в каменноугольной смоле прошли незамеченными. Только работы А. В. Гофмана с 1845 г. заставили химиков обратить внимание на бензол и другие ароматические соединения, получаемые из каменноугольной смолы. Гофману удалось фракционной перегонкой каменноугольной смолы выделить ощутимые количества бензола и других интересных ароматических соединений. С помощью группы талантливых и энергичных молодых химиков, сплотившихся вокруг него, Гофман разработал химию этих соединений.

В 1856 г. В. Г. Перкин, работавший тогда с Гофманом, открыл Мовеин, что положило начало эре синтетических красителей. Однако следует отметить, что Перкин не стремился целенаправленно синтезировать краситель, он пытался получить синтетическим путем хинин, противомаларийный лекарственный препарат. Сопоставляя эмпирические формулы аллилтолуидина (11) и хинина (12), он связал их уравнением (1.2) и попытался получить хинин окислением аллилтолуидина



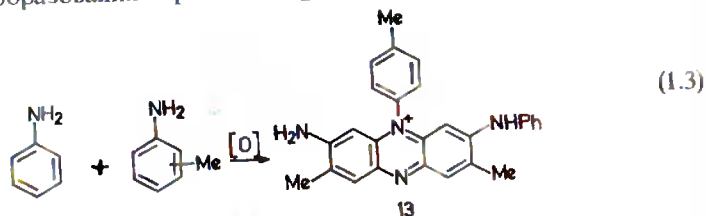
бихроматом калия в серной кислоте. Если бы Перкину была известна структура хинина (12a) и аллилтолуидина (11a), он наверняка оставил бы свою попытку, но в 1856 г. структура бензола была неизвестна, не



говоря уже о хинине! Перкин попытался подтвердить экспериментально свои теоретические предположения, но получил лишь небольшое количество коричневатого порошка, не содержавшего хинина. Тогда он обратился к простейшему ароматическому амину — анилину, чтобы проверить, происходит ли вообще окисление. И опять получил весьма малообещающую смесь, на этот раз черного цвета. Однако кипячение этой массы с этанолом дало ярко-пурпурный раствор, из которого при охлаждении выпадали пурпурные кристаллы. Перкин понял, что это новое соединение можно применять как краситель [впоследствии он был назван Мовеином (13)], и направил образец шотландской красильной

фирме Pullar. Красильщики с энтузиазмом восприняли сообщение о новом красителе, поскольку по устойчивости окраски на натуральном шелке он превосходил существовавшие природные красители.

Перкину повезло не только в том, что он сделал открытие на основании ошибочной теории, но и в том, что в исходном анилине оказались значительные количества примеси толуидинов, которые необходимы для образования красителя [уравнение (1.3)]. Но путь, по



которому пошел Перкин после своего неожиданного открытия, отнюдь не был гладким. Убедившись в ценности Мовеина как красителя, Перкин решил производить этот продукт в крупном масштабе. При этом он столкнулся с огромными трудностями. Однако ему удалось не только наладить производство Мовеина, но и получить значительные количества анилина по методу Гофмана [уравнение (1.4)] и стать пионером в области крупномасштабного синтеза.



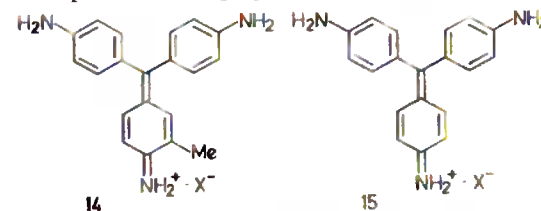
Перкин справился со всеми проблемами за удивительно короткий срок и с помощью своей семьи вскоре организовал производство и продажу Мовеина. В качестве красителя для шелка Мовеин сразу же завоевал признание. Однако значение открытого Перкином красителя неизмеримо возросло, когда он с сотрудниками открыл способ крашения Мовеином шерсти с применением таниновой протравы. Замечательные успехи Перкина принесли ему заслуженную славу основателя анилино-красочной промышленности.

Успех Перкина вдохновил многих крупных химиков на работу в области производства красителей; некоторые наиболее важные открытия, сделанные в эту «послемовеиную эпоху», рассматриваются ниже.

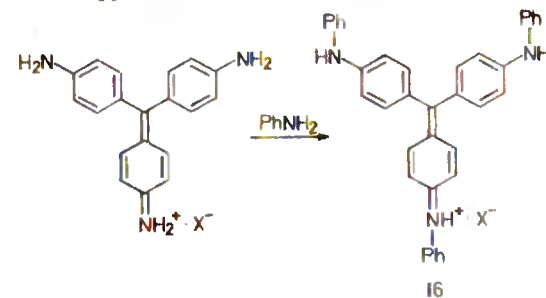
1.3.3. Период после открытия Мовеина

Отправной точкой явилось исследование химии ароматических аминов, в частности анилина. Так, Верген в 1859 г., изучая реакцию между техническим анилином и хлоридом олова(IV) в качестве окислителя, открыл Фуксин, который фактически является смесью солянокислых солей *n*-триаминотрифенилкарбинола (15) и *n*-диаминодифенилтолилкарбинола (14); состав смеси зависит от количества *o*- и *n*-толуидинов в исходном анилине. Последствия замены окислительного агента в реакции бы-

ли более значительными, нежели мог ожидать Верген; он открыл новый и важный класс красителей — трифенилметановые красители.



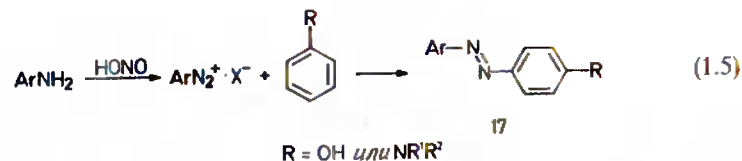
Открытый класс красителей вызвал большой интерес, что привело к синтезу новых трифенилметановых красителей. Первый из этих красителей, так называемый Фиолетовый Гофмана, был получен путем метилирования аминогрупп в Фуксине. Наряду с алкилированием оказалось возможным введение вместо незамещенных аминогрупп ариламиногрупп; эту реакцию открыли Жиран и Делер. Нагревая Фуксин с чистым анилином, они получили Розанилиновый голубой (16). К сожалению, введение гидрофобных фенильных групп приводит к тому, что этот краситель, интересный во всех других отношениях, плохо растворяется в воде. Однако Никольсон, открывший этот краситель независимо от Жерана и Делера, разработал способ повышения его растворимости. Он случайно обнаружил, что при обработке красителя 16 концентрированной серной кислотой растворимость его в воде существенно повышается. В действительности Никольсон имел дело с сульфированным Розанилиновым голубым. Наличие сульфогрупп обеспечило красителю высокую растворимость. Этот метод был впоследствии распространен на другие красители и применяется по сей день.



Другим важным красителем был анилиновый черный, открытый в 1863 г. Он представляет собой смесь многих веществ и образуется непосредственно на волокне при окислении анилина. Для этого при крашении волокно пропитывают солью анилина и затем проводят окисление; образующийся при этом краситель осаждается внутри волокна и тем самым обеспечивает высокую устойчивость окраски к мокрым обработкам. Анилиновый черный и поныне широко применяется для крашения хлопка.

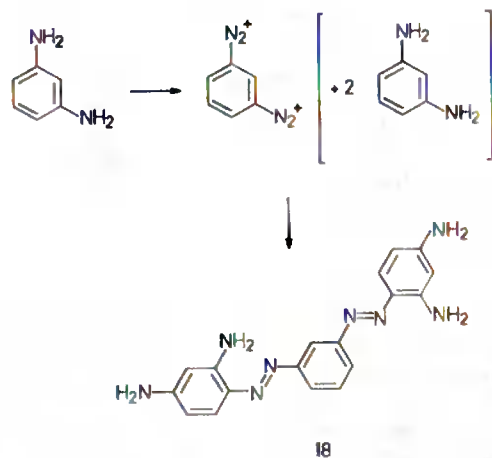
В это же время Петер Грисс, работавший в Королевском колледже,

открыл реакцию диазотирования. Это несомненно важнейшая реакция в химии синтетических органических красителей, поскольку более 50% существующих красителей — азокрасители. Грисс обнаружил, что при обработке ароматического амина нитрозирующим агентом, например азотистой кислотой, образуется неустойчивая соль (соль диазония), которая реагирует с рядом соединений, образуя интенсивно окрашенные продукты. Соль диазония вступает в реакцию сочетания с фенолом или ароматическим амином с образованием азосоединения 17 [уравнение (1.5)]. Первым азокрасителем, имевшим успех на рынке, был Бисмарк



коричневый, открытый Марциусом в 1863 г. Бисмарк коричневый в действительности представляет собой смесь красителей, получаемых при диазотировании *m*-фенилендиамина. Один из красителей, входящих в эту смесь, Бисмарк коричневый В* (18), можно получить бис-диазотированием *m*-фенилендиамина с образованием бис-диазониевой соли, сочетание которой с 2 молями исходного диамина приводит к дисазокрасителю.

Химики, выполнившие все эти блестящие работы в течение девяти лет после открытия Перкином Мовеиша, не имели представления о структуре ароматических аминов, что делало почти невозможным поиск рациональных путей синтеза, и все исследования велись методом проб и ошибок. Однако ситуация изменилась благодаря открытию Кекуле.



* Здесь и далее в обозначениях иностранных марок красителей сохранены латинские буквы. — Прим. перев.

1.3.4. Открытие Кекуле

До 1850 г. эмпирическую формулу органического соединения можно было легко установить, тогда как структура молекулы оставалась для химика-органика неразрешимой проблемой. И вот в 1857–1858 гг. Кекуле опубликовал ряд работ по теории валентности соединений углерода. В этих статьях он постулировал четырехвалентность углерода и эквивалентность всех атомов водорода в метане. Кекуле понял, что очевидное бесконечное многообразие органических соединений можно, вероятно, объяснить способностью углеродных атомов образовывать простые и кратные связи друг с другом и атомами многих других элементов.

Ценнейшим вкладом Кекуле в органическую химию была его статья о строении бензола, опубликованная в 1865 г. Небольшой отрывок из журнала Химического общества* показывает, как Кекуле впервые зримо осознал циклическую структуру молекулы бензола:

«Я сидел, делая записи в журнале, но работа продвигалась плохо; мои мысли блуждали где-то далеко. Я подвинул кресло к камину и задремал. Опять атомы запрыгали перед моими глазами. На этот раз малые группы скромно оставались на заднем плане. Мой мысленный взор, обостренный повторением таких видений, мог теперь различить структуры большего размера и многочисленных конфигураций: длинные цепи иногда тесно группировались, все они изгибались и поворачивались, подобно змеям. Но что это!? Одна из змей ухватила своей собственной хвост, и эта фигура завертелась перед моими глазами, как бы насмехаясь надо мной. Как от вспышки молнии, я пробудился... Остаток ночи я пролежал, обдумывая следствие из моей гипотезы. Дайте же видеть сна, господи, и тогда, возможно, мы постигнем истину..., но воздержимся от публикации своих снов, пока наше бодрствующее сознание не подтвердит их».

Установление структуры бензола дало сильнейший толчок развитию как органической химии, так и промышленности красителей. Многое из того, что казалось загадочным, прояснилось, и большую часть того, что было сделано в химии раньше, теперь можно было привести в систему. Наконец, стали возможны целенаправленные, заранее спланированные исследования, значительная часть которых выполнялась для создания основы новой отрасли — промышленности красителей. Особый интерес химия ароматических соединений представляла для химиков, занимающихся синтезом красителей, которые внесли большой вклад в изучение ароматических систем.

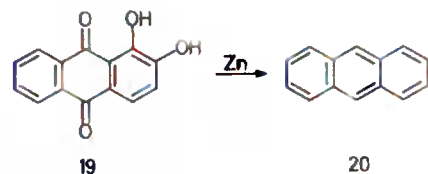
Все эти новые знания были с успехом использованы при синтезе двух важнейших природных красителей — Ализарина и Индиго. Эти два синтеза не только свидетельствуют о таланте химиков-органиков, но и характеризуют стремительный успех органической химии конца прошлого столетия.

1.3.5. Ализарин

Ровно три года прошло с момента открытия Кекуле структуры бензола до установления Гребе и Либрманом строения Ализарина. За это время они показали, что Ализарин представляет собой 1,2-дигидрок-

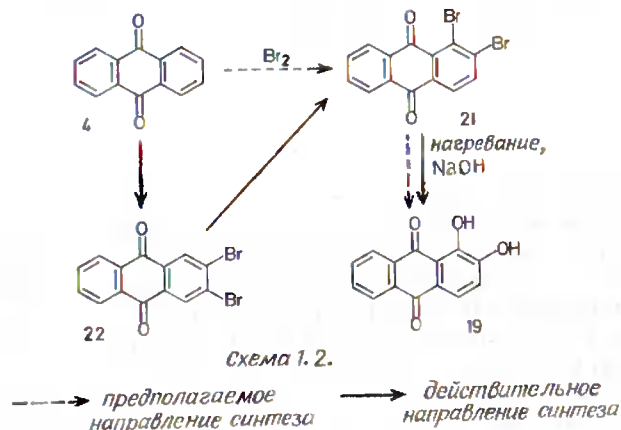
* J. Chem. Soc., Trans., 1898, 100.

сиантрахинон (19); это явилось результатом многолетних кропотливых исследований антрахиноновых красителей. Важным экспериментом, по-



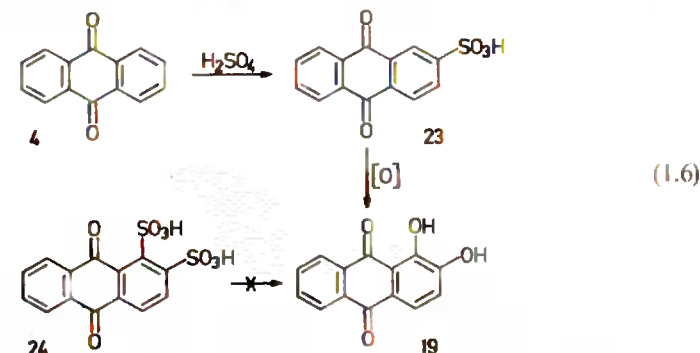
зволившим определить строение скелета Ализарина, было восстановление натурального Ализарина, полученного из растения Марены, при кипячении с цинковой пылью до антрацена (20), в ту пору уже известного соединения. Это подтверждало наличие трициклической ароматической системы в Ализарине. Используя опыт, приобретенный ими при работе с антрахиноновыми красителями, Греббе и Либерман смогли установить структуру этого природного красителя.

Затем Греббе и Либерман осуществили, как они предполагали, направленный, т.е. встречный, синтез Ализарина из антрахинона — метод, который широко используется в современной органической химии при определении структуры. Они намеревались осуществить двухступенчатый синтез Ализарина (15) из антрахинона (3) через 1,2-дибромантрахинон (21) (схема 1.2).



Соединение, которое Греббе и Либерман получили, бромлируя антрахинон, было на самом деле не 1,2-дибромантрахиноном (21), а 2,3-изомером (22). Однако они не заметили своей ошибки и продолжали синтез, подвергнув полученный продукт 22 щелочной плавке. К счастью, при щелочной плавке 2,3-изомер (22) перегруппировывается в 1,2-дибромантрахинон (21), а последний, как и предполагалось, быстро превращается в 1,2-дигидроксиантрахинон (19). Таким образом, Греббе и Либерман «подтвердили» структуру Ализарина, хотя они не знали, что происходит на самом деле.

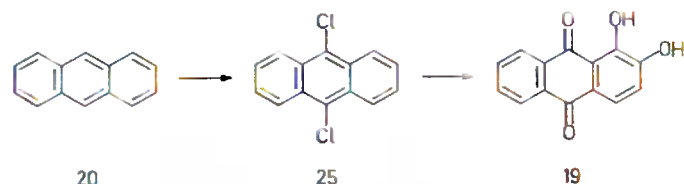
Способ, открытый Греббе и Либерманом, оказался технологически неприемлемым; более выгодный и дешевый способ нашли независимо друг от друга Каро и Перкин. Опять же счастливая случайность привела Каро к открытию. В то время на фирме BASF, в которой работал Каро, скопились большие количества антрахинона, не находившего применения. Каро в поисках пути использования этого продукта смешал его с щавелевой и серной кислотами и стал нагревать эту смесь; он надеялся таким образом получить новый синтетический краситель. Однако щавелевая кислота разложилась раньше, чем началась реакция. В это время Каро вызвали из лаборатории, и он ушел, забыв по счастливой случайности выключить горелку. Возвратясь, он увидел розовую корку вокруг спекшихся остатков реакционной массы. Эта розовая корка оказалась Ализарином! Каро быстро сообразил, что антрахинон можно при нагревании сульфировать высококонцентрированной серной кислотой и что образовавшийся сульфированный антрахинон гидролизует до Ализарина. Каро, таким образом, натолкнулся на гораздо более дешевый способ получения синтетического Ализарина, что позволило последнему соперничать на рынке с природным продуктом. Способ, осуществленный Каро, показывает уравнение (1.6). Необходимо отметить, что Ализарин (19) в действительности получается из моносульфокислоты (23), а не из дисульфопроизводного (24), причем необходимым ус-



ловием является наличие окислителя, в роли которого у Каро выступает кислород воздуха.

Примерно в это же время Перкин независимо открыл тот же способ, но подал патент на день позже, чем Каро. Однако Перкин вскоре открыл третий, еще более удачный способ. Он заключался в хлорировании антрацена (20) (который был отходом после переработки каменноугольной смолы) до 9,10-дихлорантрацена (25), последний затем сульфировали, окисляли и подвергают щелочному плавлению, получая Ализарин (19).

Таким образом, был разработан способ, позволяющий получать Ализарин, не только более дешевый, но и более чистый, чем природный. За несколько лет синтетический Ализарин полностью вытеснил на рын-



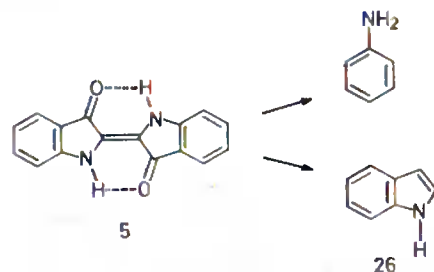
ке природный краситель, и 0,5 млн. акров пахотных земель в Европе, ранее занятых под Марену, отошли под другие культуры.

Успех, достигнутый в синтезе Ализарина, стимулировал исследования в области синтеза другого важного природного красителя — Индиго. В этом случае, однако, прогресс был не столь стремительным, как в случае Ализарина.

1.3.6. Индиго

Хотя исследованием структуры и поиском путей синтеза Индиго занимались многие химики, главной фигурой здесь был Байер.

Уже в то время было известно, что при перегонке Индиго (5) образуется анилин. Действительно, само слово «анилин» происходит от португальского названия Индиго anil. В 1869 г. Байер, восстанавливая Индиго (5), получил индол (26), что дало ему наряду с другими



имеющимися сведениями возможность предложить правильную структуру 5 Индиго*. Через 11 лет он опубликовал синтез Индиго из *o*-нитрокоричной кислоты (27) (схема 1.3). Однако лишь в 1897 г., после того как фирма BASF израсходовала 1 млн. фунтов стерлингов на исследовательские работы, К. Хейман открыл промышленно приемлемый способ синтеза Индиго.

Окончательно для синтеза Индиго был выбран семистадийный способ (схема 1.4)**. Первая стадия, окисление нафталина во фталевый ангидрид (28), первоначально вызывала много неприятностей: реакция шла медленно и не всегда с хорошим выходом. Но как-то во время проведения очередной операции разбился термометр, с помощью кото-

* Вернес, он предложил для Индиго структуру *цис*-изомера, что считалось правильным до 1928 г., когда данными рентгеноструктурного анализа было установлено, что это *транс*-изомер (5).

** Способ Хеймана был заменен более эффективным (см. гл. 2).

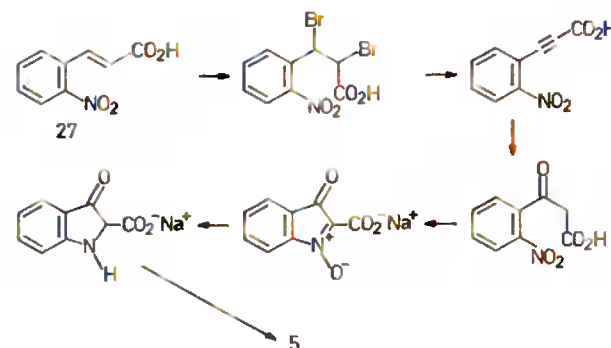


Схема 1.3.

рого контролировали температуру реакции, ртуть попала в реакционную массу, и почти мгновенно нафталин превратился во фталевый ангидрид высокой чистоты с хорошим выходом. Причиной этого было каталитическое действие сульфата ртути(II), который образовался при взаимодействии ртути с горячей серной кислотой. Счастливая случайность была использована фирмой BASF, и сульфат ртути(II) стал применяться во всех последующих операциях получения фталевого ангидрида.

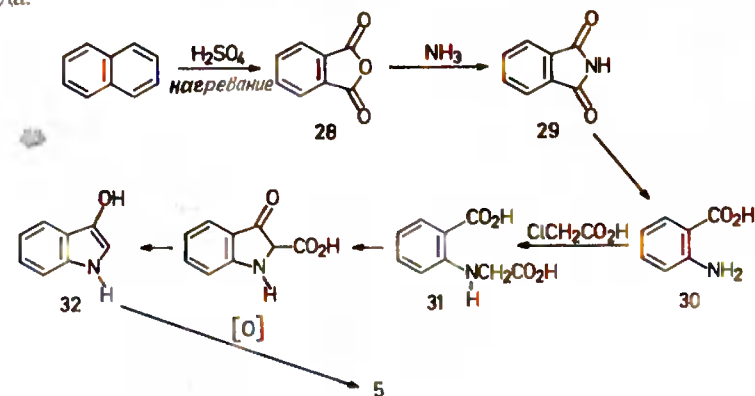


Схема 1.4.

Фталимид (29), образующийся с хорошим выходом при пропускании через расплавленный фталевый ангидрид аммиака, реагирует затем с гипохлоритом натрия, образуя антралиловую кислоту (30); эта стадия была первым промышленным применением реакции расщепления по Гофману. Антралиловую кислоту затем в две стадии превращают в индоксил (32), сначала реакцией с хлоруксусной кислотой, затем циклизацией полученной дикислоты 31 по Дикману. Образовавшийся индоксил (32) сразу же окисляется кислородом воздуха, образуя Индиго (5).

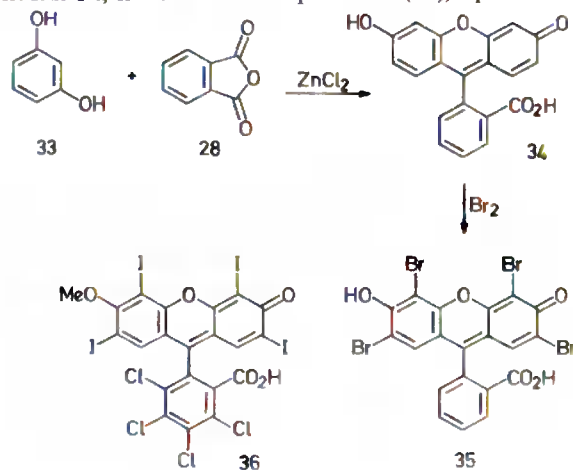
Эта впечатляющая схема отражает не только успехи органической химии, но и высоту технического уровня. Многие из применявшихся ве-

ществ, такие, как хлоруксусная кислота, в то время были вообще недоступны, и их производство было организовано специально для этого процесса. Далее, этот технологический процесс должен был обеспечить максимальную эффективность с тем, чтобы сделать синтетический Индиго дешевле природного продукта. Так, где только возможно, утилизируют побочные продукты; например, образующийся на первой стадии диоксид серы превращали в серную кислоту и возвращали в цикл. Несмотря на многостадийность процесса, синтетический Индиго был дешевле и по качеству превосходил натуральный. Весьма удивительно, что именно благодаря высокому качеству синтетический продукт неохотно принимался красильщиками. Натуральный Индиго содержал примеси, которые придавали окраскам другой оттенок по сравнению с синтетическим красителем. Но все же преимущества использования чистого красителя с предсказуемым и воспроизводимым оттенком постепенно склонили на свою сторону довольно консервативных красильщиков, и через 10 лет большая часть Индиго была синтетического происхождения.

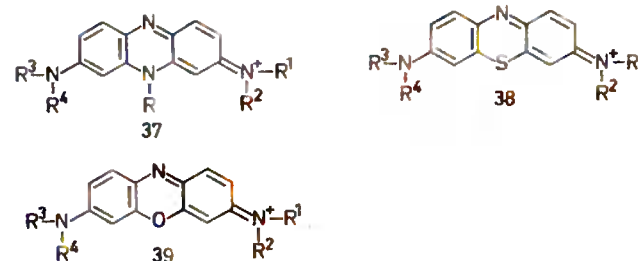
1.3.7. Создание новых хромогенов

Пока разрабатывались процессы получения двух этих важных красителей, появились другие синтетические красители, не имеющие природных аналогов. Было открыто несколько новых классов красителей, таких, как ксантеновые, фенотиазиновые и сернистые красители, и значительные успехи были сделаны в развитии существовавших тогда классов красителей.

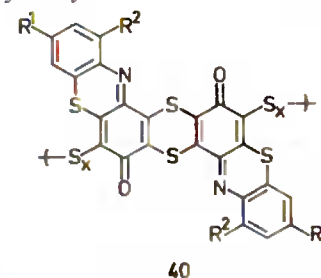
Первый ксантеновый краситель был открыт Байером, который получил Флуоресцеин (34) конденсацией резорцина (33) с фталевым ангидридом (28). Бромированием флуоресцеина Каро позднее получил другой ценный краситель — Эозин (35). К этому же классу красителей, отличающихся яркостью окраски, относятся Родамин В, диметиламинопроизводное красителя 34, и Бенгальский розовый (36), причем последний до



сих пор используется как фотосенсибилизатор. В это же время было получено много других ценных красителей, структурно родственных ксантеновым красителям. Это азины, такие, как сафранины (37) [например, Мовеин (13)], фенотиазины (38) (например, Метиленовый голубой $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{CH}_3$) и оксазины (39) (например, С. I. Основной голубой 3; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{C}_2\text{H}_5$).

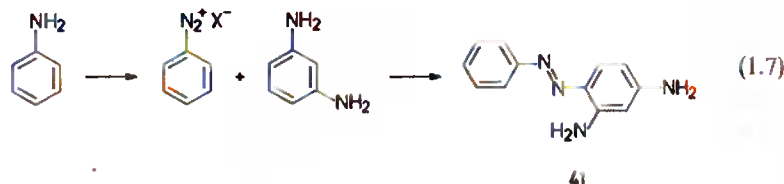


Круасан и Бретоньер в 1873 г. открыли первый сернистый краситель. Сернистые красители в отличие от красителей других классов имеют сложную макромолекулярную структуру и образуются внутри волокна. Их обычно получают, нагревая серу с ароматическими аминами, фенолами или аминокфенолами. Образующиеся при этом красители нерастворимы в воде, но восстанавливаются в красильной ванне до водорастворимых лейкосоединений, которые проникают в волокно. При окислении воздухом сернистые красители регенерируются внутри волокна, что и обеспечивает устойчивость окраски к стирке. Наиболее важный сернистый краситель для целлюлозы — Сернистый черный, используемый по сей день, — получают кипячением 2,4-динитрофенола с полисульфидом натрия; по-видимому, этот краситель относится к фенотиазантиоантроновому типу 40.

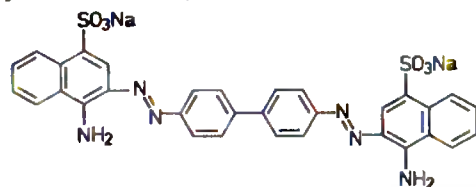


Значительный прогресс был достигнут также и в области азокрасителей. Так, в 1875 г. диазотированием анилина и сочетанием полученного диазосоединения с *m*-фенилендиамином [уравнение (1.7)] Каро синтезировал первый азокраситель для шерсти — Хризоидин (41), который находит применение и в настоящее время.

В 1884 г. был получен Конго красный (42) (в настоящее время используется как индикатор) диазотированием бензидина и сочетанием бис-диазониевой соли с 2 молями 1-нафтиламин-4-сульфокислоты. Кон-

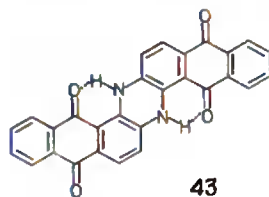


го красный был первым красителем, который непосредственно окрашивал целлюлозу (красители, имеющие сродство к целлюлозе, называются прямыми или субстантивными).



В это же время фирмой Read Holliday and Sons был разработан способ так называемого холодного (или ледяного) крашения, при котором ткань пропитывают раствором азосоставляющей, а затем добавляют сильно охлажденный раствор соли диазония; образующийся в результате реакции краситель осаждается внутрь волокна. Крашение по этому способу в принципе аналогично крашению Анилиновым черным и кубовыми красителями.

В начале XX столетия (1901 г.) Бен открыл Индантрон (43), имеющий показатель устойчивости окраски выше, чем все ранее известные красители. Это соединение открыло путь для разработки исключительно важных современных кубовых красителей (гл. 5).



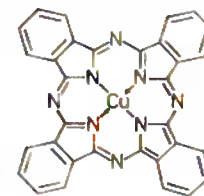
Во второй половине XIX в. было открыто много новых классов красителей. И с тех пор к числу имеющихся добавилось очень мало новых хромогенов. Однако прежде, чем перейти к обсуждению этих открытий, интересно рассмотреть роль, которую играли Германия и Великобритания, крупнейшие производители красителей, в развитии этой отрасли промышленности.

После открытия Перкином в 1856 г. Мовейна Великобритания заняла главенствующее положение в области исследований и разработок красителей и производила большую часть новых синтетических красителей. Немецкие химики ездили перенимать опыт в Англию. Однако ли-

дерство Англии скоро кончилось, и к 1875 г. Германия стала производить большую часть красителей. Некоторые ведущие немецкие химики, в частности Говман и Каро, вернулись из Англии в Германию, обогащенные ценным опытом. Они объединили свои усилия вместе с хорошо подготовленными специалистами, работавшими в германских научных учреждениях, с тем чтобы создать солидный фундамент этой отрасли. В Англии, напротив, учебные заведения мало делали для подготовки химиков-органиков, и поэтому британская промышленность испытывала острый недостаток в самом необходимом — в хороших специалистах. К этому следует добавить полнейшее равнодушие к интересам анилино-красочной промышленности британского правительства, которое отдавало предпочтение развитию текстильной промышленности.

После 1875 г. Германия в течение сорока лет непрерывно развивала свою анилинокрасочную промышленность, тогда как Англия пребывала в состоянии застоя. В 1914 г. на долю Германии приходилось 90% мирового производства красителей, причем она контролировала британский рынок, поставляя на него 80% всего количества потребляемых красителей. С началом первой мировой войны в 1914 г. торговля между Великобританией и Германией прекратилась, и британские красильщики лишились своего основного поставщика. Ситуация стала критической, когда выяснилось, что Англия не имеет достаточного количества красителей для крашения военной одежды, которые она была вынуждена закупать у Германии! Это заставило британское правительство реконструировать анилинокрасочную промышленность, и в результате производство красителей с 1913 по 1914 г. выросло на 40%. В числе мер, принятых правительством, было слияние нескольких небольших фирм с British Dyestuffs Corporation (позднее ставшей частью фирмы ICI), что было сделано по аналогии с большими германскими концернами, такими, как Bayer и BASF.

Период после первой мировой войны ознаменовался интенсивным развитием анилинокрасочной промышленности. Наряду с Великобританией, Германией и Швейцарией крупнейшими производителями красителей стали США и Япония. Уровень исследовательских работ продолжал оставаться высоким, хотя основное внимание уделялось усовершенствованию уже известных хромогенов, а не поиску новых. Однако нельзя сказать, что ничего не делалось в направлении поиска новых типов красителей. Примером может служить открытие фталоцианина меди (44) химиками фирмы Scottish Dyes Ltd. (впоследствии ICI).



Хотя фталоцианин был открыт Брауном еще в 1907 г., а фталоцианин меди 20 лет спустя Дисбахом, реализовать потенциальные возможности нового пигмента удалось лишь Дендриджу, Дрешеру, Данворту и Томасу (фирма Scottish Dyes Ltd.). Они впервые обнаружили фталоцианин металла в качестве окрашенной примеси во фталимиде, который получали реакцией аммиака с расплавленным фталсвым ангидридом в железном аппарате. Примесью оказался фталоцианин железа, причем железо попало в реакцию из стенок сосуда. Дальнейшие исследования показали, что фталоцианин меди обладает еще более ценными свойствами; его строение **44** было установлено позже. Интересно отметить, что фталоцианины структурно родственны порфиринам—пигментам, созданным самой природой. Фталоцианины—очень ценные красители с отличными прочностями, они широко используются в настоящее время (гл. 5).

Второе важное открытие было сделано в 1954 г. Ратти и Стефеном (фирма ICI). Они обнаружили, что красители, содержащие дихлортриазиновый остаток, способны реагировать с целлюлозой в щелочной среде (схема 3.5). При этом краситель связывается с целлюлозой ковалентной химической связью, что обеспечивает высокую устойчивость окраски на хлопке к мокрым обработкам (подробное описание этого метода приведено в гл. 6).

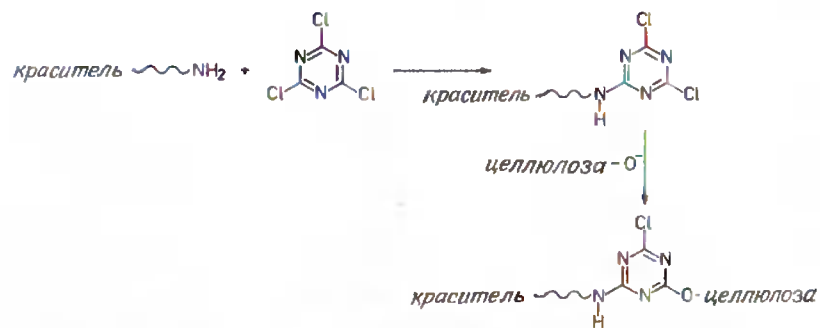


Схема 1.5.

Несколько в стороне от этих открытий оказались сложные задачи, которые поставило перед производителями красителей появление трех синтетических волокон—полиамидного (наилон), полиэфирного и полиакрилонитрильного. Проблемы, связанные с крашением найлона, были быстро решены благодаря использованию кислотных красителей, которые, о чем свидетельствует само их название, содержат кислотные группы, в частности сульфогруппы.

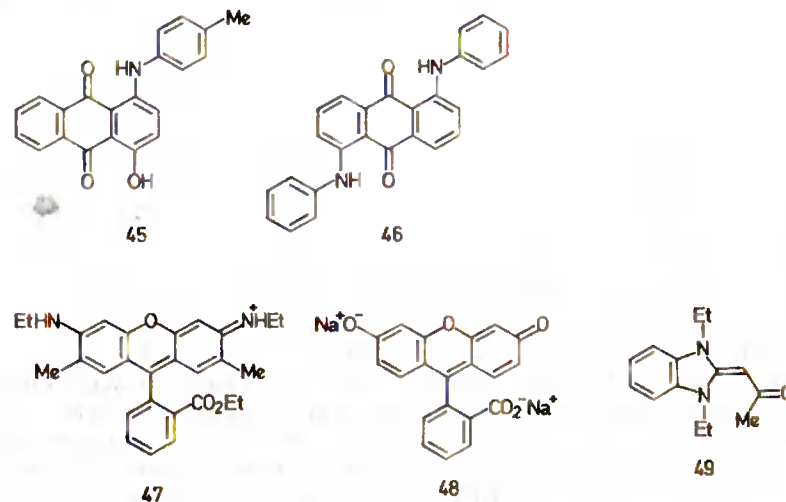
При крашении более гидрофобных волокон, полиэфирного и полиакрилонитрильного, встретились большие трудности. Однако в конце концов были найдены нейтральные красители с низкой молекулярной массой (дисперсные), пригодные для крашения полиэфирного волокна, и катионные (основные) красители для полиакрилонитрильного (гл. 6).

Хотя для крашения этих волокон применяются красители специальных типов, все они в основном представляют собой модификации уже известных красителей.

1.4. ТЕНДЕНЦИЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО РАЗВИТИЯ

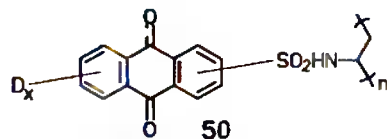
Два события определяют в последнее время тенденции развития промышленности красителей—это резкое повышение цен на нефть и энергию и значительное ужесточение требований с точки зрения токсичности и охраны окружающей среды. Вследствие этого число новых марок, включаемых в ассортименты производящих красители фирм, в последние годы резко сократилось; основные усилия фирмы направили на поиски более рациональных и экономичных путей производства существующих марок.

Красители нашли также новые области применения в ряде интенсивно развивающихся отраслей промышленности, например электронной промышленности. Так, красители представляют интерес для жидкокристаллических дисплеев (например, **45** и **46**), лазеров (**47** и **48**), солнечных батарей (**49** и **44**).



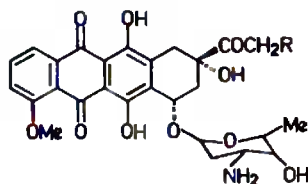
Все более жесткое законодательство в отношении охраны здоровья и техники безопасности стимулировало разработку совершенно безвредных полимерных красителей для пищевых продуктов. Многообещающими являются полимерные антрахиноновые красители общей формулы **50**.

И наконец, некоторые соединения, относящиеся к старейшему классу антрахиноновых красителей, дали интереснейшие результаты при испытании их в качестве противораковых средств. Примерами важнейших из этих лекарственных средств могут служить адриамицин (**51**) и дауномицин (**52**). Учитывая исключительную важность для человечества поиска



D = OH, NHR
x = 1 - 4

эффективного противоракового средства, работы в этом направлении продолжаются.



51, R = OH
52, R = H

1.5. ВЫВОДЫ

Получение красителей из природного сырья было длительным, малоэффективным, трудоемким и сопряженным с образованием значительного количества отходов процессом. Получаемые красители редко представляли собой индивидуальные соединения, и поскольку соотношение компонент в смеси было непостоянным, воспроизводимость представляла серьезную проблему. Поэтому неудивительно, что природные красители были вытеснены синтетическими красителями, производство которых более эффективно и которые представляют собой чистые вещества определенного строения, что обеспечивает воспроизводимость.

Анилинокрасочная промышленность развивалась параллельно с молодой органической химией. И вряд ли она достигла бы современного высокого уровня без этой тесной взаимосвязи, особенно в начальный период. Анилинокрасочная промышленность в свою очередь решила многие проблемы крупномасштабного органического синтеза, столь важные для современного производства. Действительно, значительная часть производств современной промышленности органического синтеза — это ответвление анилинокрасочной промышленности, и не случайно большинство фирм, производящих красители, имеют преуспевающие фармацевтические, агрохимические и другие отделения.

Итак, если Перкина справедливо называют отцом анилинокрасочной промышленности, то последнюю в свою очередь можно назвать матерью современной промышленности органического синтеза.

1.6 ЛИТЕРАТУРА

А. Природные красители

1. Cofrancesco A.J., Dyes, natural, In: Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer (eds.), 2nd ed., Vol. 7, Interscience, New York, London, Sydney, 1965, pp. 614-629.
2. Faris R.E., Dyes, natural, In: Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer (eds.), 3rd ed., Vol. 8, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1979, pp. 351-373.
3. Mayer F., Cook A.H., The Chemistry of the Natural Colouring Matters, Reinhold, New York, 1943.
4. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Т. 2. Пер. с англ.-Л.: Госхимиздат, 1957, с. 847-851, 936-940, 953-954, 1452-1453.
5. Baker J.T., Endeavour, Vol. XXXIII, № 118, 11 (1974).
6. Colour Index, Rowe F.M. (ed.), 1st ed., Society of Dyers and Colourists, Bradford, 1924, pp. 292-300.
7. Kiel E.G., Heertjes P.M., J. Soc. Dyers and Colourists, 79, 21 (1963).
8. Holmyard E.J., Dyestuffs in the Nineteenth Century, In: A History of Technology, Vol. V, Singer C., Holmyard E.J., Hall A.R., Williams T.I. (eds.), Oxford University Press, Oxford, 1958, pp. 257-267.
9. Brown B., Textile Colorist, 65, 487, 517 (1943).
10. Taylor F.S., A History of Industrial Chemistry, Heinemann, London, 1957, pp. 114-127.

Б. А. Кекуле

1. Hafner K., Angew. Chem., Int. Ed., 18, 641 (1979).

В. История современной промышленности красителей и промышленной органической химии

1. Holmyard E.J., Dyestuffs in the Nineteenth Century, In: A History of Technology, Vol. V, Singer C., Holmyard E.J., Hall A.R., Williams T.I. (eds.), Oxford University Press, Oxford, 1958, pp. 267-283.
2. Clow A., Clow N.L., The Chemical Revolution, The Patchwork Press Ltd., London, 1952.
3. Gray G.W., Chimia 34, 47 (1980).
4. Taylor F.S., A History of Industrial Chemistry, Heinemann, London, 1957, pp. 214-274.
5. Miall S., History of the British Chemical Industry, Ernest Benn Ltd., London, 1931.
6. Johnson A., Turner H.A., The Dyer and Textile Printer, 1956, 765.

Г. Тенденции развития

а) Новейшие исследования

1. Clarke A.C., Seventies Scientists, 1979, 18.
2. Feeman J.F., American Dyestuff Reporter, 1980, 19.

б) Электронная промышленность

Жидкие кристаллы

3. Gray G.W., Chimia, 34, 47 (1980).

4. Pellat M. C., Roe I. H. C., Constant J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **59**, 299 (1980).
5. Jones F., Reeve T. J., *J. Soc. Dyers and Colourists*, **95**, 352 (1979).

Лазеры

6. Ready J. F., *Lasers*, In: *Encyclopedia of Chemical Technology*, Kirk-Othmer (eds.), Vol. 14, 3rd ed., Wiley-Interscience, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1981, pp. 42-81.
7. Leone S. R., Moore C. B., *Dye Lasers*, In: *Chemical and Biochemical Application of Lasers*, Moore (ed.), Vol. 1, Academic Press, New York, San Francisco, London, 1974, pp. 12-15.

Солнечные батареи

8. *New Scientist*, **89**, 279 (1981).
9. Chamberlain G. A., Cooney P. J., *Nature*, **289**, 45 (1981).
10. Kampa F. J., Yamashita K., Fajer J., *Nature*, **284**, 40 (1981).

в) Полимерные пищевые красители

11. Leonard W. J., Jr., *Midland Macromolecular Monographs*, Vol. 5, Polymeric Delivery Systems, Gordon and Breach, New York, 1978, pp. 269-292.

з) Лекарственные средства

12. Elek S. D., *Principles of Antimicrobial Activity*, In: *Disinfection, Sterilisation and Preservation*, Lawrence C. A., Block S. S. (eds.), Lea and Febiger, Philadelphia, 1971, pp. 20-25.
13. Remers W. A., *The Chemistry of Antitumour Antibiotics*, Vol. 1, Wiley, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1979, pp. 63-132.
14. Bham R. H., Carter S. K., *Ann. Int. Med.*, **80**, 249 (1974).
15. Davis H. L., Davis T. E., *Cancer Treat. Repts.*, **63**, 809 (1979).
16. Zunino F. et al., *Biochim. Biophys. Acta*, **277**, 489 (1972).
17. Plumbridge T. W., Brown J. R., *Biochem. Biophys. Acta*, **479**, 441 (1977).
18. Neidle S., *Cancer Treat. Repts.*, **61**, 928 (1977).
19. Murdock K. C. et al., *J. Med. Chem.*, **22**, 1024 (1979).
20. Wallace R. E. et al., *Cancer Res.*, **39**, 1570 (1979).

Глава 2

КЛАССИФИКАЦИЯ И СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

2.1. ВВЕДЕНИЕ

Подавляющее большинство природных красителей, применявшихся до XIX в., было заменено впоследствии синтетическими. Это было результатом тех успехов, которые делала молодая органическая химия, неразрывно связанная с химией красителей. В то же время по мере расширения объектов исследования органической химии, например природных соединений, ее развитие уже в меньшей степени зависело от работ, проводимых в области красителей. Однако впоследствии красители вновь стали объектом пристального внимания теоретиков, поскольку, обладая планарной системой π -электронов, они представляют собой удобную модель для изучения с помощью теории молекулярных орбиталей, разработанной в XX столетии (приложение 1).

Прежде чем рассмотреть некоторые из этих исследований (гл. 3-5), следует остановиться на важнейших классах красителей по их химическому строению и областям применения (разд. 2.2) и вкратце обсудить стратегию их синтеза (разд. 2.3).

2.2. КЛАССИФИКАЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ

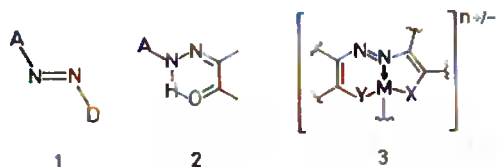
Красители можно классифицировать в зависимости либо от их применения, либо их химического строения, причем по мере развития химии красителей все большее распространение получает вторая система классификации, которая, не будучи строго логичной, тем не менее охватывает важнейшие как в теоретическом, так и в практическом плане классы красителей.

2.2.1. Азокрасители

Как уже было сказано в гл. 1, азокрасители — важнейший класс красителей. Это также наиболее изученный класс красителей, исследованию которых посвящена обширная литература за последние сто лет.

В общем виде структура азокрасителя представлена формулой 1, где A и D — ароматические фрагменты. Первоначально это были замещенные ароматические карбоциклы, в последние годы, однако, все шире применяются ароматические гетероциклы.

В большинстве случаев молекула азокрасителя состоит из электроноакцепторной части A, которая представляет собой ароматический цикл, содержащий хромофорные группы, например NO_2 (разд. 3.5.2),

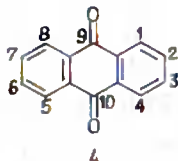


и электронодонорной части – ароматического цикла D с ауксохромными группами (например, NR^1R^2 , OH) (разд. 3.5.2). В этот общий класс входят также красители, существующие в гидразонной форме (например, 2), и красители, образующие комплексы с металлами (например, 3).

Азокрасители могут содержать более одной азогруппы: например, в дисазо- и трисазокрасителях число азогрупп соответственно две или три. Красители, содержащие более четырех азогрупп, встречаются редко.

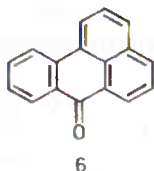
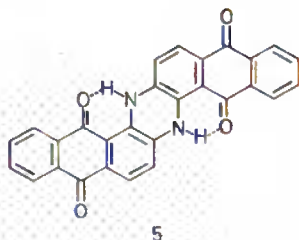
2.2.2. Антрахиноновые красители

По коммерческой значимости антрахиноновые красители уступают лишь азокрасителям. Все практически применяемые антрахиноновые красители являются производными 9,10-антрахинона (4), который сам по себе слабо окрашен в желтый цвет. Красители получают из антрахинона (4) введением одного или нескольких электронодонорных заместителей, особенно в положения 1, 4, 5 и 8. К числу таких заместителей относятся amino-, алкиламино-, ариламино-, гидрокси- и алкоксигруппы.



2.2.3. Кубовые красители

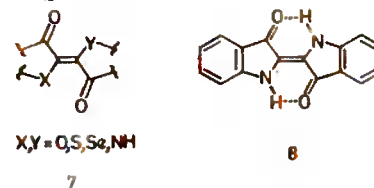
Большинство кубовых красителей (гл. 6) представляют собой полициклические ароматические карбонильные соединения, например Индантрон (5) или Бензантрон (6). По строению они весьма сходны с антрахиноновыми красителями и имеют много общих с ними свойств.



В качестве других примеров кубовых красителей можно привести индигоидные и сериштые красители.

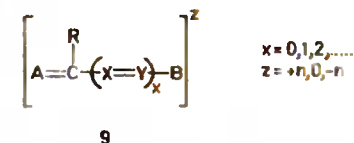
2.2.4. Индигоидные красители

Все индигоидные красители содержат структурный элемент 7. Важнейший из этих красителей, Индиго (8), уже был рассмотрен в разд. 1.3.6. Однако существует также большое число аналогов и замещенных производных Индиго (разд. 5.3).



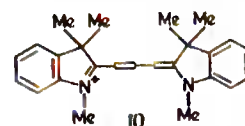
2.2.5. Полиметиновые красители

Полиметиновые красители могут быть представлены общей формулой 9. Эти красители могут иметь катионный ($z = +n$), нейтральный ($z = 0$) или анионный ($z = -n$) характер в зависимости от природы A и B; X и Y – либо углерод, либо азот.

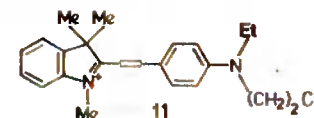


К катионным полиметиновым красителям, когда X и Y – атомы углерода, относятся цианины (например, 10) и геминцианины (например, 11); к полиметиновым красителям с гетероатомом в цепи сопряженных связей (т.е. когда X и Y = N) относятся, например, диазакеминцианины (12), азакарбоцианины (13) и диазакарбоцианины (14).

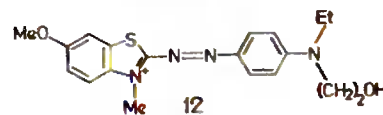
Полиметины нейтрального типа, например мероцианины (15), или анионного типа, как оксопол (16), имеют меньшее практическое значение.



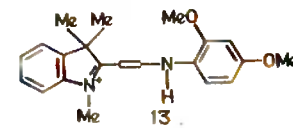
С.1. Основной красный 12



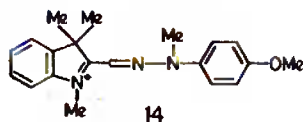
С.1. Основной фиолетовый 7



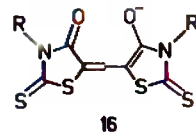
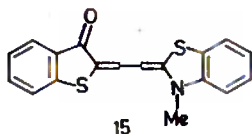
С.1. Основной синий 41



С.1. Основной желтый 11

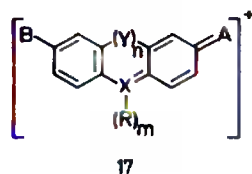


С.І. Основной желтый 28



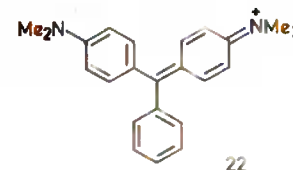
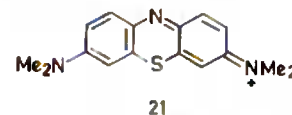
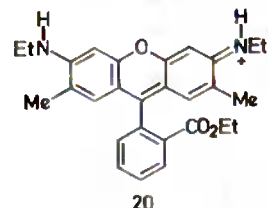
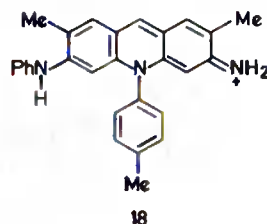
2.2.6. Арилкарбониевые красители*

Этот обширный класс включает разнообразные соединения общей формулы (17).



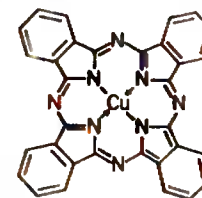
$m, n = 0, 1$
 $X = C, N$
 $Y = O, S, NR$
 $A, B = O, S, NR$
 $R = \text{алкил, арил}$

Красители этого класса, хотя и уступают азокрасителям и антрахиноновым красителям, имеют определенное практическое значение. Кстати, первый синтетический краситель, Мовсин (18), принадлежит именно к этому классу (разд. 1.3.2). Красители указанного типа охватывают всю цветовую гамму от желтого (например, 19) и красного (например, 20) до голубого (21) и зеленого (22) цветов. Описывать все отдельные структурные типы, попадающие в этот класс, было бы слишком утомительно, тем более что соединения 18–22 дают довольно полное представление о красителях данного типа.



2.2.7. Фталоцианиновые красители

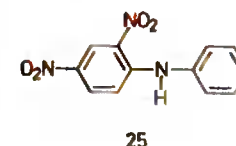
Фталоцианиновые красители – сравнительно новый класс красителей; они были открыты в начале XX в. и приобрели за это время большое значение, особенно в качестве пигментов. Фталоцианины по своему строению близки к природным пигментам, таким, как порфирины, и подобно им могут образовывать комплексы с металлами. Наиболее стабильны комплексы с переходными металлами, особенно с медью, поэтому важнейшим из фталоцианиновых красителей является фталоцианин меди (23).



23

2.2.8. Нитрокрасители

Нитрокрасители – простейшие по строению красители. Они не имеют большого практического значения. Чаще всего эти красители состоят из двух или более ароматических циклов (бензола или нафталина), содержащих не менее одной нитрогруппы и одной электронодонорной группы (NH_2 , OH). Типичными представителями этих красителей являются Марциус желтый (24) и С.І. Дисперсный желтый I (25).



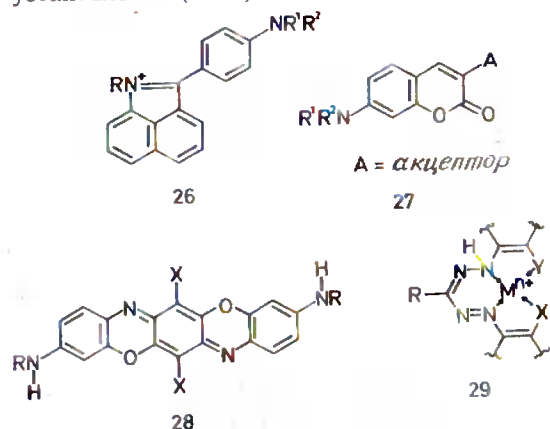
$M = NH_4^+, Na^+, Ca^{2+}$

2.2.9. Прочие красители

Существует большое число красителей, не относящихся ни к одному из вышеуказанных классов. Мы о них здесь умышленно не говорим, поскольку они имеют либо гораздо меньшее практическое значение, чем

* В отечественной литературе чаще употребляется термин «арилметановые красители». Прим. ред.

названные в предыдущих разделах, как, например, нафтолактамы (26) и кумарины (27), либо мало изучены, как трифендиоксазины (28) и формазаны (29), либо, как в случае сернистых красителей, их строение вообще точно не установлено* (гл. 5).



2.3. СИНТЕЗ ПОЛУПРОДУКТОВ ДЛЯ КРАСИТЕЛЕЙ

Большинство красителей получают из предварительно синтезированных полупродуктов. Конечной стадией синтеза обычно является стадия, на которой образуется собственно хромоген: например, при диазотировании и сочетании ароматических аминов получается азокраситель. Так бывает в большинстве случаев, но не всегда; важное исключение составляют антрахиноновые красители. В этом случае обычно сначала строят антрахиноновое ядро, а затем вводят в него необходимые заместители. Поэтому прежде всего необходимо рассмотреть синтез полупродуктов (разд. 2.3.1 и 2.3.2), а затем методы получения хромогенов (разд. 2.4). В случае антрахиноновых красителей синтез антрахиноновой структуры рассматривается вместе со способами введения различных заместителей, вследствие чего разд. 2.4.2 и 2.3.1 в некоторой степени перекрываются.

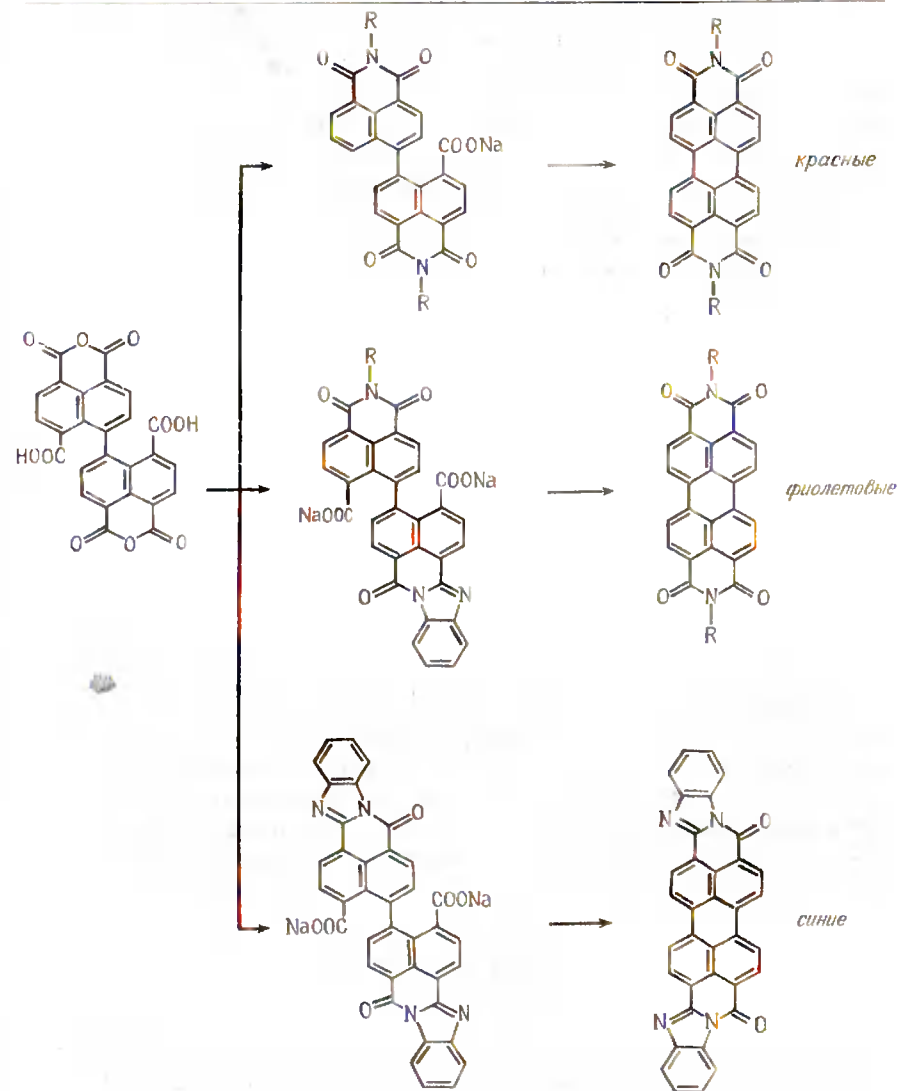
2.3.1. Синтез карбоциклических ароматических соединений

Бензол и нафталин — важнейшие карбоциклические ароматические соединения, используемые в производстве красителей; их получают из не-

* В начале 70-х годов советскими химиками Н.С. Докунихиным и Г.Н. Ворожцовым были открыты кубогены — первый отечественный класс прогрессивных водорастворимых красителей, в основе которых лежит способность производных 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакискарбоновой кислоты превращаться в водно-щелочной среде под действием восстановителей в соответствующие производные 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты (ПТКК) (авт. свид. 359956, 366705, 790751, 866968, 919342 и др.).

Мягкие условия реакции позволяют проводить ее непосредственно на волокне в процессах крашения и печати.

фти или фракционной перегонкой каменноугольной смолы. Сотни полупродуктов бензольного и нафталинового ряда можно получить



Высокая растворимость кубогенов в воде (до 250 г/л) исключает трудоемкую стадию приготовления выпускных форм и значительно упрощает их применение. В то же время образуемые кубогенами окраски от алого и красного до синих цветов различных оттенков отличаются высокой устойчивостью ко всем видам физико-химических воздействий.

Следует отметить, что с помощью кубогенов впервые были получены несимметричные производные ПТКК. — Прим. ред.

последовательным введением различных заместителей: NO_2 , NR^1R^2 , Cl , SO_3H , CN , SO_2R и др., которые обычно вводят в ароматическое ядро либо электрофильным, либо нуклеофильным замещением.

Вообще ароматические циклы, имеющие высокую электронную плотность, скорее чувствительны к электрофильной атаке, чем нуклеофильной. Нуклеофильное замещение происходит в более жестких условиях, если только ароматическое ядро не содержит сильную электроноакцепторную группу, например NO_2 . В этом случае нуклеофильная атака облегчается вследствие понижения электронной плотности у углеродных атомов цикла.

Электрофильное замещение. Самый общий механизм электрофильного замещения ароматического соединения включает первоначальную атаку электрофильной частицы E^+ с образованием промежуточного комплекса с тетраэдрическим углеродным атомом и отщепление X^+ , обычно протона, из промежуточного комплекса с образованием продукта [уравнение (2.1)].

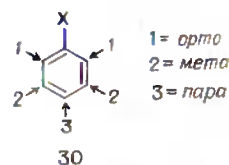


$\text{S}_{\text{E}}1$ -механизм [уравнение (2.2)], при котором X^+ уходит прежде, чем произойдет электрофильная атака, встречается гораздо реже.



Электрофильным агентом может быть либо катионная группа (NO_2^+), либо склонная к поляризации система ($\text{Cl}^{\delta+} - \text{Cl}^{\delta-}$). Стадией, определяющей скорость этих реакций, является обычно или образование электрофильного агента, или его атака ароматического ядра.

В незамещенном бензоле вследствие его симметричности направление атаки не имеет значения. В то же время при электрофильном замещении бензольного кольца, уже содержащего заместитель, возможны три направления атаки (30):

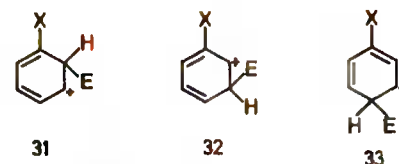


Направление атаки можно предсказать с высокой степенью точности, поскольку все заместители X подразделяются на две группы: те, которые направляют электрофильное замещение в *орто*- и *пара*-положения, и те, которые направляют его в *мета*-положение. Но ориентирующее действие не абсолютно, и *мета*-ориентирующая группа может дать некоторое количество *орто*- и *пара*-изомеров и наоборот. Однако влияние заместителя, как правило, достаточно, чтобы обеспечить получение

продукта «одного типа». Так, при нитровании нитробензола образуется приблизительно 93% *мета*-, 6% *орто*- и 1% *пара*-динитробензолов.

Большинство *орто*-*пара*-ориентантов также и облегчают замещение по сравнению с водородом, тогда как *мета*-ориентирующие заместители дезактивируют бензольное кольцо. К заместителям первого рода относятся следующие группы: $-\text{O}^-$, $-\text{NR}^1\text{R}^2$, $-\text{OR}$, $-\text{SR}$, алкил, арил, COO^- , к заместителям второго рода относятся $-\text{NR}_3^+$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOR}$ и $-\text{CCl}_3$. Галогены (F , Cl , Br , I) отличаются тем, что дезактивируют бензольное кольцо в отношении электрофильной атаки, однако направляют заместители в *орто*- и *пара*-положения.

Существует две теории, объясняющие наблюдаемые закономерности. Первая основывается на устойчивости промежуточного комплекса, образующегося после атаки. Оценивается энергия каждого из трех возможных промежуточных соединений (31–33) путем сравнения энергий соответствующих орбиталей*. Предпочтительным будет образование промежуточного соединения с самой низкой энергией, на основании чего предсказывается атака в то положение, при которой получается наиболее устойчивое промежуточное соединение. В большинстве случаев эта гипотеза хорошо согласуется с экспериментальными данными.



Вторая теория основана на принципе граничных орбиталей; она рассматривает взаимодействие между высшей занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО) замещенного бензола и низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО) электрофильного агента. В отличие от первого метода здесь рассматривается изменение энергий, как только реагенты начинают взаимодействие друг с другом, в частности орбитальные коэффициенты ВЗМО для пяти вакантных положений замещенного бензольного цикла. Электрофильной атаке будет подвергаться положение с наиболее высоким орбитальным коэффициентом. Этот метод хорошо работает при условии, если ВЗМО бензольного ядра существенно отличаются от нижележащих орбиталей. В противном случае обычно учитывают и высшие занятые орбитали, и ближайшие к ним по энергии орбитали, беря среднее значение.

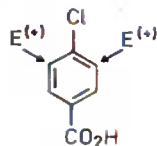
Способность заместителя активировать или дезактивировать бензольное кольцо в отношении электрофильной атаки можно также оце-

* Читатель может сравнить ряд канонических структур, которые можно написать для каждого промежуточного соединения. Ясно, что в 31 и 33 можно приписать положительный заряд атому углерода с заместителем X , тогда как в 32 это невозможно. Таким образом, заместитель, который стабилизирует положительный заряд, будет благоприятствовать образованию 31 и 33 и наоборот.

нить, сравнивая энергии ВЗМО замещенного бензола и бензола*. Метод граничных орбиталей хорошо зарекомендовал себя для перечисленных выше заместителей. Он особенно изыщен при объяснении поведения галогенов, поскольку здесь высоки орбитальные коэффициенты для орто- и пара-положений, но энергии ВЗМО для галогенбензолов ниже, чем для незамещенного бензола.

Если бензольное кольцо содержит больше одного заместителя, то обычно труднее предсказать, куда вступит следующий. Однако для ди-замещенного бензольного цикла можно сформулировать несколько простых приведенных ниже правил:

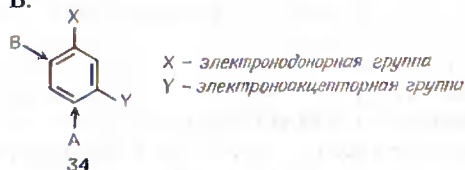
1. Если обе группы благоприятствуют замещению в одно и то же положение, электрофильная атака будет направлена именно в это положение (см. ниже). Так, *n*-хлорбензойная кислота реагирует с электрофильными агентами в орто-положении к хлору и в мета-положении к карбоксилу, т.е.



2. Если сильно активирующая группа конкурирует с дезактивирующей группой или группой, которая лишь слабо активирует бензольное кольцо, положение атаки определяется сильно активирующей группой.

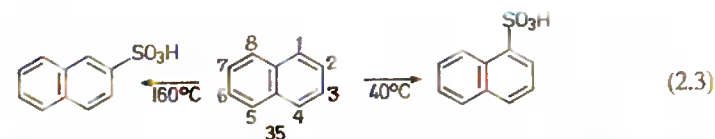
3. По стерическим соображениям электрофильный агент в последнюю очередь будет атаковать то положение между двумя группами, которое является мета-положением для каждой группы.

4. В примере, показанном формулой 34, атака пойдет скорее в положение А, чем в В.

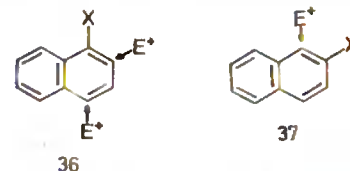


Другой важной карбоциклической системой, используемой в синтезе красителей, является нафталин (35). Здесь предпочтительным для атаки является положение 1. Однако 2-замещенные нафталины термодинамически более устойчивы, и при прочих равных условиях получается предпочтительно 2-изомер. Так, 1-нафталинсульфокислота образуется при сульфировании нафталина при более низкой температуре, 2-нафталинсульфокислота — при более высокой [уравнение (2.3)]. Подобный кинетический или термодинамический контроль наблюдается только в реакциях сульфирования и отсутствует в случае других электрофильных реакций.

* Заместители, для которых энергия ВЗМО выше, чем в случае бензола, будут активировать ядро, и наоборот.



Наличие активирующих заместителей в одном из колец нафталина способствует замещению в это кольцо (см. 36 и 37). Эти явления можно объяснить с помощью простых рассуждений, подобных тем, которые приводились в случае бензола, и вообще между этими двумя ароматическими системами есть много общего.



Нуклеофильное замещение. Как уже отмечалось, незамещенное бензольное кольцо не вступает в реакцию нуклеофильного замещения. Однако, если оно содержит легко отщепляющуюся группу (например, Cl) и сильный электроноакцепторный заместитель (например, NO₂) в орто- или пара-положении к ней, нуклеофильное замещение значительно облегчается. Важнейший механизм нуклеофильного замещения — S_NAr-механизм [уравнение (2.4)]. Скорость реакции обычно определяет первая стадия, поскольку на этой стадии нарушается ароматичность. S_N1-Механизм, при котором заместитель отщепляется прежде, чем начнется нуклеофильная атака, встречается реже, хотя известно, что он проявляется при замещении диазониевой группы (—N⁺≡N).



Известны также некоторые другие особые механизмы нуклеофильного замещения в бензольном цикле. Один из них предполагает образование в качестве промежуточных продуктов дегидробензолов (бензинов), которые затем атакуются нуклеофильными агентами с образованием замещенных продуктов. Если нуклеофильная атака направляется в иное положение, чем то, которое освобождается при отщеплении имеющейся группы, такое замещение называется *кине*-замещением. Для такой реакции необходимо наличие очень сильного основания (например, NaNH₂) [уравнение (2.5)].



Определение ориентации при нуклеофильном ароматическом замещении обычно не вызывает затруднений, поскольку нуклеофил обычно замещает отщепляющуюся группу, хотя бывают и исключения [см.

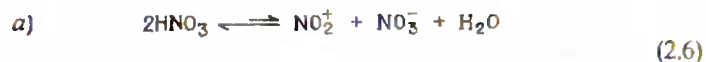
уравнение (2.5)]. Как и при нуклеофильном алифатическом замещении, замещающимися группами обычно являются галогены, сульфонаты и аммонийные. Кроме того, при ароматическом нуклеофильном замещении часто замещаются нитро-, алкокси-, сульфонильная и сульфогруппы. Нитрогруппа считается прекрасной замещаемой группой. По способности замещаться группы можно расположить приблизительно в следующем порядке: $F > NO_2 > OTs > SOPh >$ галогены $> NR_3^+ > OR, SR, NR_2$; однако в некоторой степени этот порядок зависит от нуклеофильного агента.

Расположить подобным образом нуклеофильные агенты несколько проблематично, поскольку нуклеофильность зависит от субстрата, растворителя и условий реакции. Тем не менее можно представить следующий ряд нуклеофильности: $NH_2^- > PhNH^- > ArS^- > RO^- > R_2NH > ArO^- > OH^- > ArNH_2 > I^- > Br^- > Cl^- > H_2O > ROH$. Из этого ряда выпадает CN^- , который является слабым нуклеофилом для ароматических систем и атакует ароматические ядра лишь в исключительных случаях.

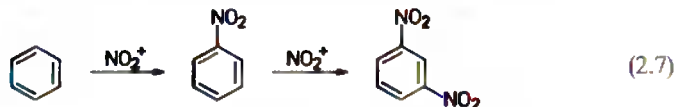
Реакции. Тсперь рассмотрим методы введения важнейших для синтеза красителей групп.

а) Нитрогруппы. Нитрование ароматических углеводородов — один из важнейших процессов в производстве красителей. Нитрогруппа важна не только сама по себе как хромофор, она еще легко превращается при восстановлении в аминогруппу.

Нитрогруппу почти всегда вводят в ароматическое ядро прямым нитрованием концентрированной азотной кислотой или смесью концентрированной азотной и серной кислот. Активной нитрующей частицей служит нитроний-катион (NO_2^+), образующийся по уравнениям (2.6a) и (2.6б). Поскольку в уравнении (2.6б) равновесие сильно сдвинуто вправо, нитрование чаще всего проводят смесью концентрированной азотной и серной кислот.



Мононитрование протекает очень легко, и в промышленном масштабе нитробензол получают с высоким выходом нитрованием бензола при $\sim 50^\circ C$ [уравнение (2.7)]. Введение второй нитрогруппы с образованием *м*-динитробензола требует более высокой температуры и более сильных реагентов, что согласуется с дезактивирующим влиянием первой нитрогруппы [уравнение (2.7)].



Как уже говорилось выше, при получении *м*-динитробензола образуются небольшие количества *орто*- и *пара*-изомеров. В промышленном масштабе эти примеси удаляют обработкой продуктов динитрования

сульфитом натрия [уравнения (2.8a) и (2.8б)]. Сульфит реагирует с *о*- и *п*-динитробензолами с образованием соответствующих водорастворимых нитросульфонатов, легко отделяющихся от нерастворимого в воде *м*-динитробензола. Этот интересный метод очистки показывает, насколько сильно нитрогруппа облегчает нуклеофильное замещение в *орто*- и *пара*-положения бензольного кольца, а также то, насколько легко замещается нитрогруппа при соответствующей активации.



Нафталин нитруется в еще более мягких условиях, чем бензол, с образованием 1-нитронафталина, важнейшего исходного продукта для получения 1-нафтиламина. В более жестких условиях возможно нитрование до ди- и тринитропроизводных, хотя при этом образуется смесь нитрованных нафталинов. В особо жестких условиях возможно также нитрование до тетранитропроизводных (схема 2.1).

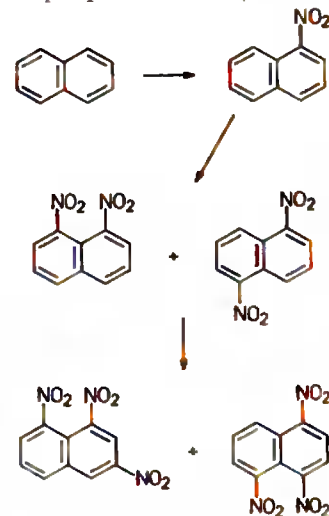
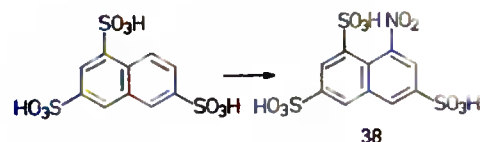


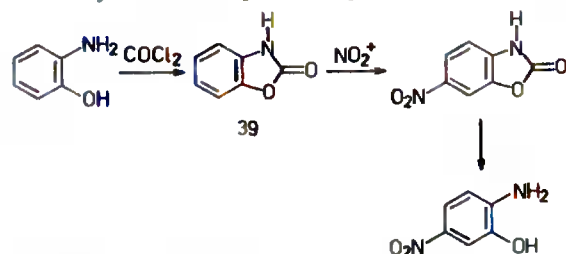
Схема 2.1.

Нитрованием нафталинсульфокислот получают ряд важных промежуточных продуктов для синтеза красителей. Если положение 1 свободно, нитрогруппа вступает в это положение (например, 38). Значение этих нитропроизводных обусловлено их способностью восстанавливаться до соответствующих аминосоединений, которые в свою очередь исполь-

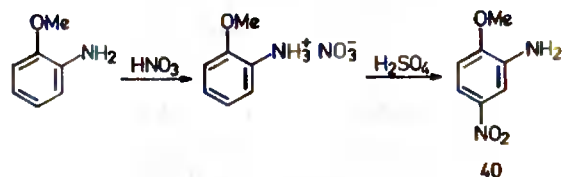
зуются в качестве азосоставляющих при получении азокрасителей.



Если ароматический углеводород содержит активирующую группу, например CH_3 , NH_2 , OH , нитрование можно проводить в более мягких условиях. Однако при этом следует проявлять осторожность, чтобы избежать окисления. Так, в промышленном масштабе толуол нитруют до *o*- и *p*-нитротолуолов при $\sim 20^\circ\text{C}$, чтобы избежать окисления до соответствующей карбоновой кислоты. Аминогруппы обычно защищают ацелированием. Изящным методом защиты *o*-аминофенолов является превращение их в бензоксазалидон (39), который нитруют и гидролизуют до соответствующего нитроаминофенола.



Протонирование аминогруппы также предохраняет ее от окисления, но образующаяся аммониевая соль обладает, естественно, и дезактивирующим действием. Этот путь успешно применяют при нитровании *o*-анизидина до нитроанизидина (40). Метокси- и аммонийная группы согласованно направляют в положение, являющееся *para*-положением по отношению к метоксигруппе и *meta*-положением по отношению к аммонийной.



Хлорнитробензолы также являются важными промежуточными продуктами в синтезе красителей, так как их можно восстановить до хлоранилинов или аминировать до нитроанилинов. Два возможных варианта взаимного расположения хлора и нитрогруппы можно легко осуществить, меняя последовательность хлорирования и нитрования, как показано на схеме 2.2. *o*- и *p*-Хлорнитробензолы разделяют фракционной перегонкой и кристаллизацией. Дальнейшее нитрование каждого из этих соединений дает 2,4-динитрохлорбензол (схема 2.3). (Следует

отметить, что 2,6-динитрохлорбензол из 2-хлорнитробензола образуется лишь в небольших количествах.)

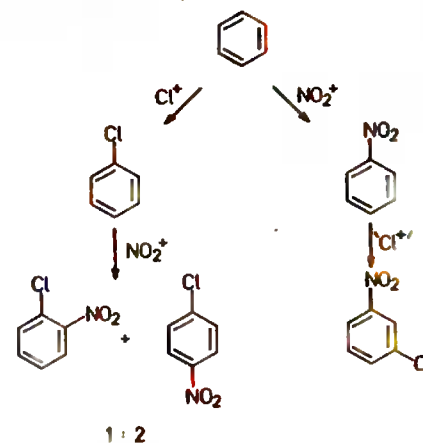


Схема 2.2.

Атом хлора в 2,4-динитрохлорбензоле сильно активирован двумя нитрогруппами, что позволяет аминированием легко получить 2,4-динитроанилин.

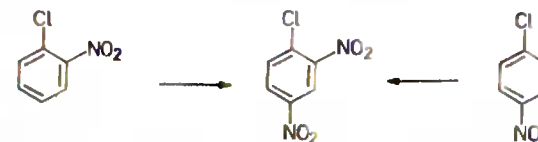


Схема 2.3.

б) Сульфогруппы. Введение сульфогруппы широко применяется в промышленности красителей, поскольку она сообщает растворимость в воде и является легко уходящей группой при нуклеофильном замещении. Сульфогруппу вводят почти исключительно для этих целей, так как на цвет красителя она почти не влияет.

Сульфогруппу можно ввести в ароматический цикл с помощью различных реагентов (например, H_2SO_4 , олеума, SO_3 и ClSO_3H) и при различных условиях реакции. Как и в случае нитрования, условия сульфирования зависят от субстрата, реагента и числа вводимых сульфогрупп.

Трудно сказать, что является активным началом при сульфировании, поскольку это зависит от применяемого реагента. Так, в серной кислоте электрофильной частицей является, по-видимому, H_3SO_4^+ ; в концентрированной серной кислоте ($> 85\%$ -ной) это, вероятно, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$; в олеуме ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$)—это еще более активный электрофил $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$, а при высоких концентрациях SO_3 —это $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$. Все эти реагенты содержат SO_3 , и неудивительно, что SO_3 в свободном состоянии служит наиболее активным сульфлирующим агентом. Однако SO_3 применяют лишь

в апротонных растворителях; поэтому в промышленном масштабе предпочитают использовать в качестве сульфорирующих агентов серную кислоту, олеум и хлорсульфоновую кислоту. Общий механизм сульфирования показан на схеме 2.4.

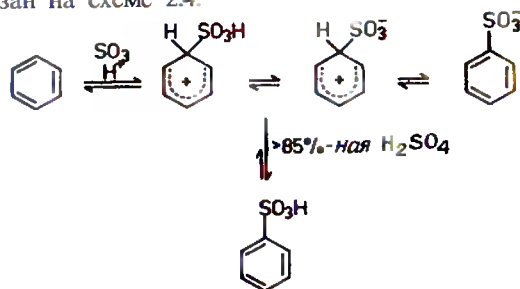


Схема 2.4.

Сульфогруппа может быть введена в молекулы, уже содержащие другие группы, такие, как галоген, гидроксигруппа, ациламиногруппа и др., которые при этом остаются без изменения. Сульфирование замедляется в присутствии дезактивирующих заместителей, особенно нитрогруппы. Например, при обычных условиях не удается сульфировать 2,4-динитробензол. При сульфировании бензола образуется сначала моносulfоkислота, которую можно превратить в *м*-дисulfоkислоту в более жестких условиях или при увеличении продолжительности реакции. При сульфировании толуола образуется смесь *орто*- и *пара*-изомеров, которые можно далее сульфировать до толуол-2,4-дисulfоkислоты.

Как при нитровании, так и при сульфировании нафталина образуется 1-замещенный нафталин. Однако, поскольку обратная реакция (десульфирование) заметно ускоряется при более высокой температуре, термодинамически контролируя реакцию, можно получить нафталин-2-сульфокислоту. Таким образом, можно получить нафталин-2-сульфокислоту. При кинетическом контроле реакции получают нафталин-1-сульфокислоту, тогда как в термодинамически контролируемых условиях — нафталин-2-сульфокислоту (схема 2.5).

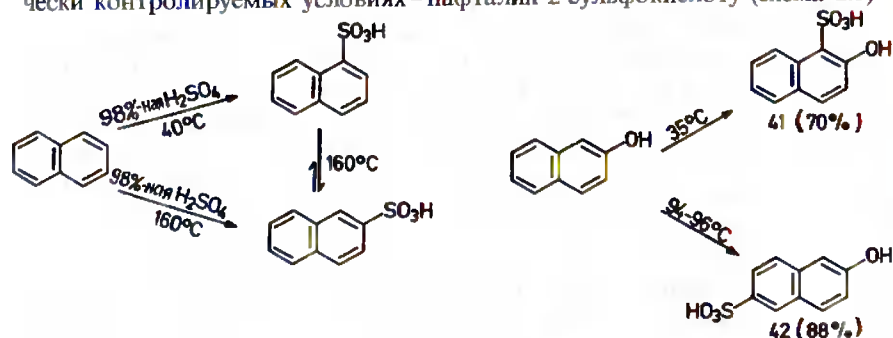
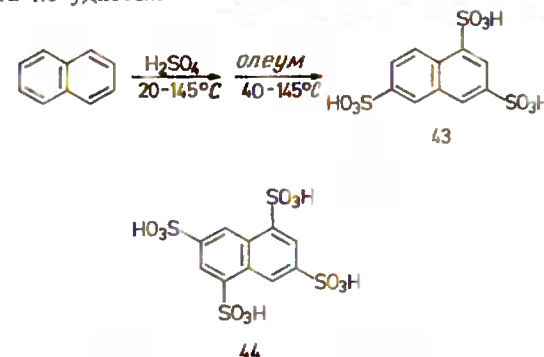


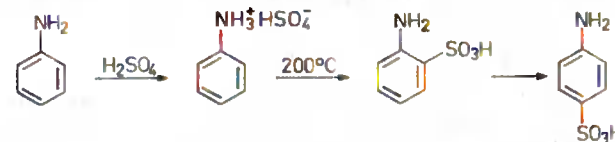
Схема 2.5.

Аналогично из 2-нафтола можно получить либо 1-сульфокислоту (41), либо 6-сульфокислоту (42).

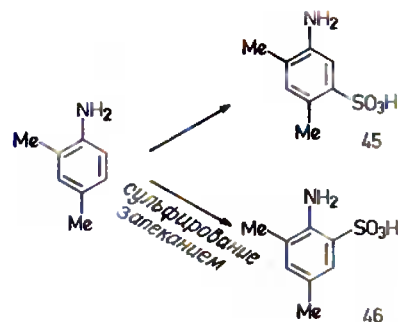
Как и в случае бензола, продолжительное нагревание и применение более сильных реагентов приводят к дальнейшему введению сульфогрупп в нафталиновое кольцо. Таким способом можно синтезировать ди- и трисульфокислоты. Тщательно подбирая условия реакции, можно с высоким выходом получить один изомер, например 1,3,6-нафталин-трисульфокислоту (43). Сульфогруппы при введении в нафталиновое ядро всегда занимают свободное положение, не находящееся в *орто*-, *пара*- и *пери*-положении к имеющейся сульфогруппе. В подтверждение этого интересного правила можно получить лишь один изомер тетра-сульфокислоты нафталина (44), а пентасульфокислоту сульфированием синтезировать не удастся.



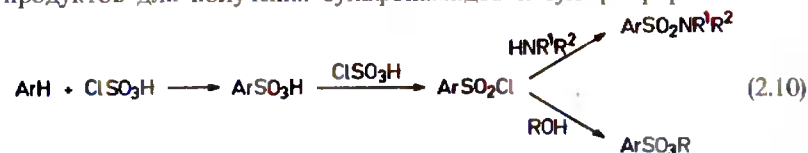
Сульфирование запеканием представляет собой важный способ сульфирования. Этот способ применяется только для сульфирования ароматических аминов, которые превращаются в сульфаты и нагревают примерно при 200°C в вакууме. Сульфогруппа вступает в *орто*- и *пара*-положения к аминогруппе [уравнение (2.9)]; та же тенденция про-



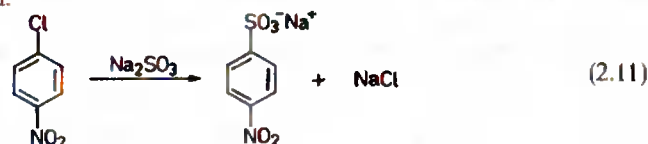
является в многоядерных системах, что позволяет из 1-нафтиламина получить 1-нафтиламин-4-сульфокислоту. Эта реакция представляет, таким образом, интерес для введения сульфогруппы в определенное положение. Примером, когда сульфирование запеканием дополняет обычный способ сульфирования, может служить сульфирование 2,4-диметиланилина. Обычное сульфирование приводит к введению сульфогруппы в положение 5 (т.е. в *орто*- и *пара*-положения к метильной группе и в *мета*-положение к NH_2^+) с образованием анилин-3-сульфокислоты (45), тогда как сульфирование запеканием дает анилин-2-сульфокислоту (46).



В тех случаях, когда нежелателен большой избыток кислоты, применяют хлорсульфоновую кислоту [уравнение (2.20)]. Избыток хлорсульфоновой кислоты приводит к введению хлорсульфонильных групп; получающиеся при этом соединения находят применение в качестве полупродуктов для получения сульфонамидов и сульфозфиров.

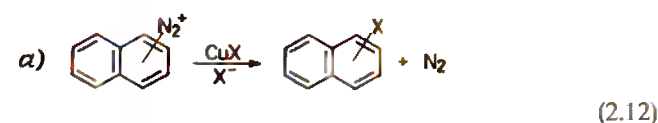


Сульфогруппы можно вводить и другими методами, но они мало применяются в промышленности красителей. Стоит упомянуть лишь сульфитирование, поскольку оно является примером введения сульфогрупп нуклеофильным замещением. При этом на соединение, содержащее активированный атом хлора, действуют сульфитом натрия [уравнение (2.11)]. Как отмечалось выше, эту реакцию используют для очистки *m*-динитробензола.



в) Галогены. Подобно нитро- и сульфогруппам, галогены (F, Cl, Br и I) выполняют в синтезе красителей две функции; во-первых, они являются заместителями в готовых красителях и, во-вторых, используются в промежуточных продуктах. Важнейшие из галогенов — хлор и бром.

Хлор и бром обычно вводят в ароматические соединения бензольного ряда непосредственным галогенированием, тогда как для введения в нафталиновое ядро применяют реакции Зандмейера [уравнение (2.12a)] или Гаттермана [уравнение (2.12б)]. Если хлор и бром вводят непосредственно при помощи свободного газообразного хлора или жидкого брома, необходимо наличие катализатора — обычно соответствующего галогенида железа(III) (FeCl_3 или FeBr_3). Катализатор вводят как таковой или же получают *in situ*, вводя железо в реакционную



массу ($2\text{Fe} + 3\text{X}_2 \xrightarrow{\text{in situ}} 2\text{FeX}_3$). В присутствии катализатора галогенирование протекает за счет электрофильной атаки ароматического ядра галогеном-ионом ($\text{FeX}_3 + \text{X}_2 \rightarrow \text{X}^+ + \text{FeX}_4^-$) с образованием соответствующего галогенбензола. Так, бензол хлорируют, пропуская ток газообразного хлора через бензол, содержащий каталитические количества FeCl_3 примерно при 30°C . Аналогично хлорируют толуол; образуется смесь *o*- и *p*-хлортолуолов, которую разделяют фракционной перегонкой. Как и следовало ожидать, для галогенирования дезактивированных производных бензола, например нитробензола, требуется высокая температура реакции ($> 50^\circ\text{C}$).

Напротив, активированные соединения, такие, как фенолы и анилины, не требуют катализатора и легко реагируют при комнатной температуре. Действительно, фенолы настолько активны, что для получения моноклорпроизводных необходимо применение разбавленного раствора гипохлорита натрия (NaOCl), а ароматические амины приходится дезактивировать ацетилированием, чтобы избежать перехлорирования (схема 2.6).

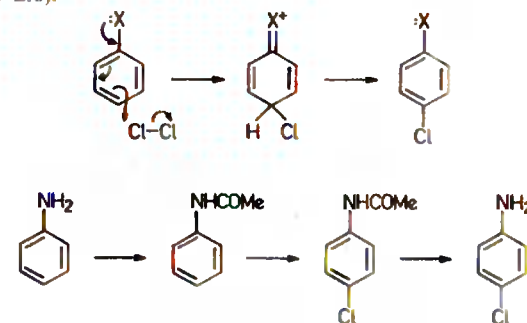


Схема 2.6.

Если ароматические углеводороды содержат алкильные группы, при правильном подборе условий реакции можно провести галогенирование в боковую цепь (схема 2.7). Этот процесс протекает по радикальному механизму, поэтому необходимо избегать факторов, способствующих галогенированию в ядро, например не должны присутствовать какие-либо катализаторы типа кислот Льюиса (FeX_3). Поэтому реакцию проводят в емкостях, не содержащих свободного железа (эмалированная аппаратура). Благоприятное влияние оказывает также повышение температуры, облегчающее гомолитическое расщепление галогена, и при-

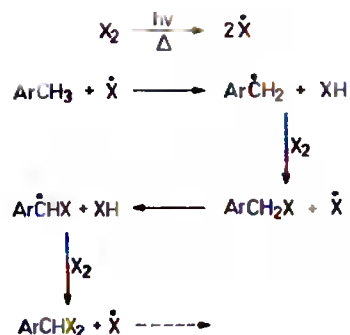
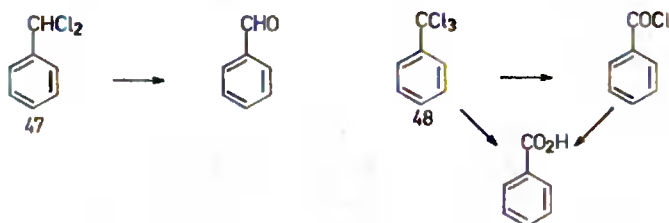
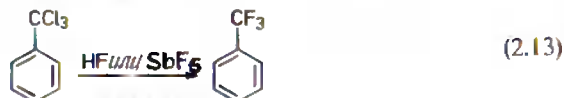


Схема 2.7.

сутствие инициаторов радикальной реакции (УФ-свет или пероксид бензоила). Таким образом, из толуола можно получить бензилхлорид, ценный алкилирующий агент. Дальнейшее хлорирование бензилхлорида приводит к образованию дихлор- (47) и трихлорпроизводного (48). Эти соединения являются важными промежуточными продуктами для получения соответственно бензальдегида, бензоилхлорида и бензойной кислоты.



Фторирование и иодирование очень мало используются в синтезе красителей. Следует упомянуть лишь о трифторметильной группе, которую получают из трихлорметильной действием фтороводорода или фторида сурьмы(V) [уравнение (2.13)].



г) **Гидроксигруппы.** Гидроксигруппы входят в самые разнообразные красители; их значение обусловлено прежде всего тем, что, во-первых, они придают желаемые свойства красителям (см. гл. 3–5) и, во-вторых, они способны вступать в реакции. Гидроксигруппа редко вводится в ароматическое ядро непосредственно, а чаще всего – нуклеофильным замещением уже имеющихся групп, особенно хлора, брома и сульфогруппы.

Фенол, например, можно получить нагреванием хлорбензола с раствором едкого натра при высокой температуре (> 300°C) и давлении

(> 200 атм). Этот способ используется для промышленного синтеза фенола. Другим промышленным способом является окисление кумола (49), получаемого из легкодоступных нефтехимических продуктов – 1-пропена и бензола (схема 2.8). При этом получается также ценный органический растворитель – ацетон. Второй способ используется исключительно для получения фенола, тогда как первый является общим для промышленного гидроксирования.

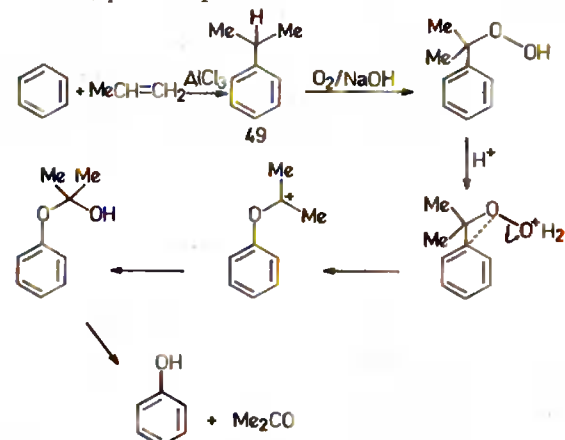
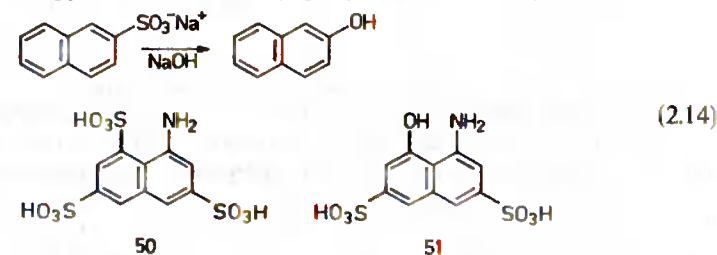
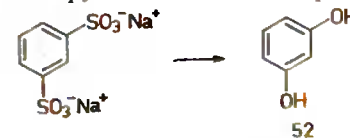


Схема 2.8.

Сульфогруппу в бензольных и нафталиновых циклах можно замещать на гидроксил. Например, 2-нафтол можно получить из 2-нафталинсульфокислоты [уравнение (2.14)], а селективное замещение только одной сульфогруппы в трисульфокислоте нафтиламина (50) позволяет синтезировать другой важный полупродукт – Ам-кислоту (51).



Замещение двух сульфогрупп в ароматическом цикле приводит к соответствующим дигидроксисоединениям; так получают резорцин (52). Введение одной гидроксигруппы замедляет скорость вступления второй,



что особенно заметно при синтезе *о*- и *п*-дигидроксибензолов. Например, для получения пирокатехина из *о*-дихлорбензола необходима высокая температура (275°C), давление (110 ат) и катализатор (CuCl).

Напротив, сильные электроноакцепторные группы в *орто*- и *пара*-положениях значительно облегчают замещение хлора в ароматических соединениях на гидроксигруппу. Так, из *п*-хлорнитробензола получают *п*-нитрофенол при действии 15%-ного водного раствора едкого натра при 160°C, а из соответствующего хлординитробензола – 2,4-динитрофенол обработкой 5%-ным раствором едкого натра при 100°C.

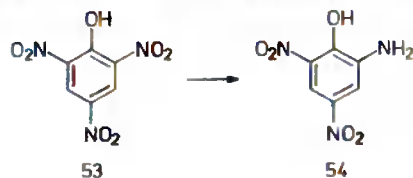
Широко распространенный в лабораторной практике метод введения гидроксигруппы в бензольное кольцо – гидролиз diaзониевой группы. Однако в промышленном масштабе этот метод не находит широкого применения, поскольку здесь используется замещение галогенов и сульфогрупп.

д) **Аминогруппы.** Аминогруппа – исключительно важная группа в химии красителей. В синтезе азокрасителей она не только обеспечивает образование азогруппы (через диазотирование и сочетание), но и широко применяется в качестве аукохрома, о чем свидетельствует ее наличие во многих азосоставляющих (гл. 3). Большое значение аминогруппа имеет в качестве электронодонорного заместителя для антрахиноновых красителей (гл. 4); она присутствует также в нитро-, арилметановых и полиметинных красителях (гл. 5).

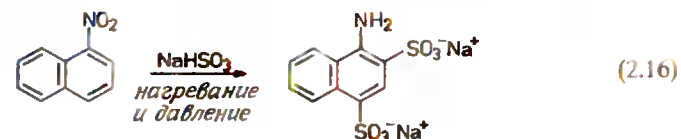
Как и гидроксигруппу, аминогруппу почти всегда получают преобразованием другой группы. Самый распространенный способ введения аминогруппы – это восстановление нитрогруппы, который известен как восстановление по Бешану. По этому способу нитросоединение, железо и небольшое количество кислоты смешивают с водой и нагревают до начала реакции. Восстановление протекает согласно уравнению (2.15) и применяется для получения многих аминосоединений.



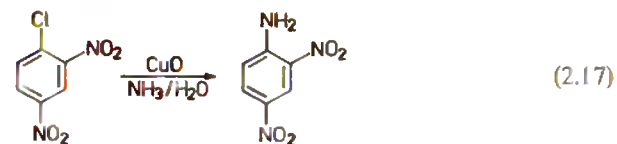
Этим способом получают анилин, хлоранилины, аминифенолы, анилисульфонокислоты и другие производные анилина и нафтиламина. В качестве восстановителя могут быть использованы кроме железа также сульфид и бисульфид натрия. Особенно ценен сульфид натрия, который способен избирательно восстанавливать нитрогруппы в присутствии азогрупп и только одну нитрогруппу в полинитросоединениях. Так, *м*-динитробензол можно восстановить до *м*-нитроанилина, а пикриновую кислоту (53) – до нитроаминофенола (54). И в том и другом случае продукты получаются с хорошими выходами.



Бисульфит натрия применяют для получения сульфированных аминов, поскольку здесь одновременно с восстановлением нитрогруппы вводится сульфогруппа [уравнение (2.16)].



Как и введение гидроксигруппы, аминирование может осуществляться по реакции нуклеофильного замещения. Обычно замещается атом галогена или сульфогруппы, а также любая легкоотходящая группа [уравнение (2.17)].



В нафталиновом ряду очень важным способом введения аминогруппы является реакция Бухерера. На схеме 2.9 эта реакция показана на примере превращения 2-нафтола в 2-нафтиламин, ценный промежуточный продукт для синтеза красителей. Однако было найдено, что 2-нафтиламин является потенциальным канцерогеном для человека, поэтому в настоящее время он не производится. К счастью, его сульфопроизводные не канцерогенны, и нафтолсульфонокислоты превращают в нафтиламинсульфонокислоты с помощью реакции Бухерера.

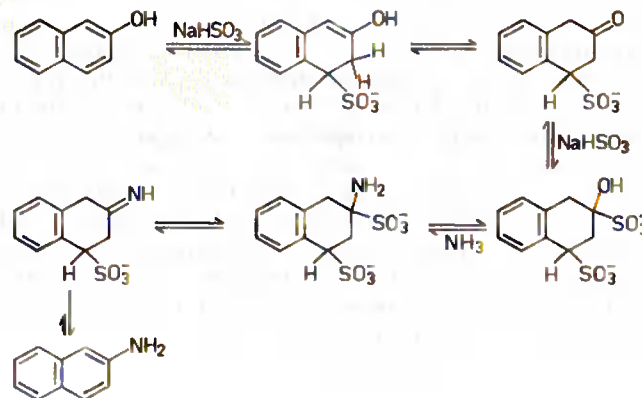


Схема 2.9.

Бензидиновая перегруппировка, как показывает само название, позволяет получить производные бензидина (55), важные промежуточные продукты. Хотя механизм процесса не изучен до конца, схема 2.10 отра-

жает современные представления об этой реакции, которая протекает по внутримолекулярному механизму, на что указывает отсутствие «кросс-продуктов»*.

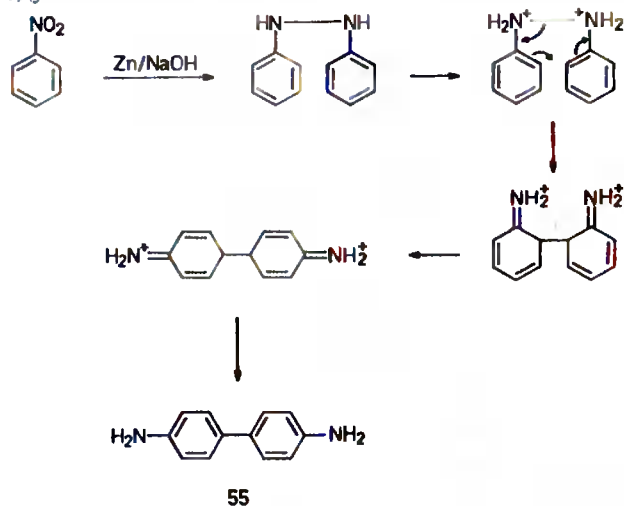


Схема 2.10.

е) *Прочие группы.* Перечисленные примеры касались наиболее важных функциональных групп и способов их введения в ароматические системы. Однако имеется много других функциональных групп, а также типов реакции, которые не рассматривались. Это алкилирование, арилирование, ацилирование, формилирование и нитрозирование, которые не только позволяют получить важные промежуточные продукты, например салициловую кислоту (схема 2.17) или фталевый ангидрид (56) (схема 2.15), но и демонстрируют интересные химические превращения, например перегруппировку с цианидом меди (схема 2.16). Чтобы сохранить объем этой главы в разумных пределах, мы опустили эти способы, подчас совершенно произвольно. Однако приводимые схемы 2.11–2.17 в некоторой степени дают представление, как используются различные химические реакции в синтезе промежуточных продуктов, и, переходя к последующим главам, читатель сможет представить себе достаточно полную картину синтеза красителей.

* «Кросс-продукты» — это продукты, образующиеся в результате соединения структурных фрагментов двух родственных исходных субстратов, которые превращаются независимо друг в друга с образованием однотипных продуктов. Образование «кросс-продуктов» свидетельствует о межмолекулярном протекании реакции.

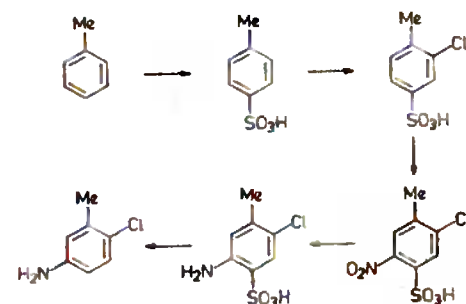


Схема 2.11. Сульфирование - десульфирование.

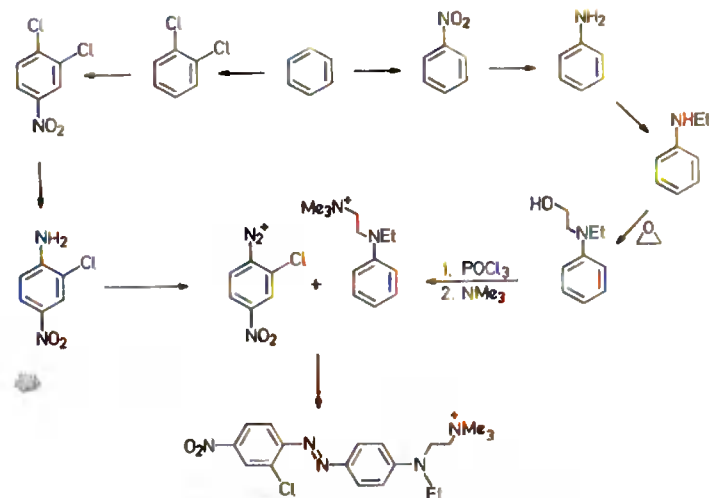


Схема 2.12. Синтез красителя С.1. Основного красного 18.

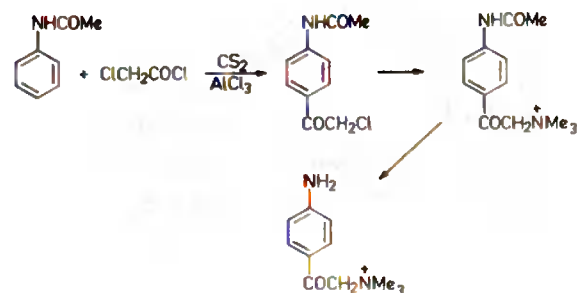


Схема 2.13.

Синтез диазосоставляющей для катионных красителей по реакции Фриделя-Крафтса.

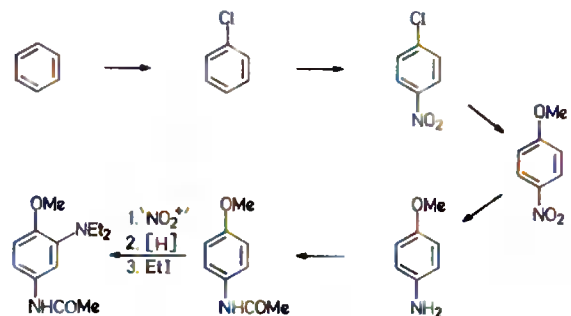


Схема 2.14.

Синтез азосоставляющей для дисперсных красителей.

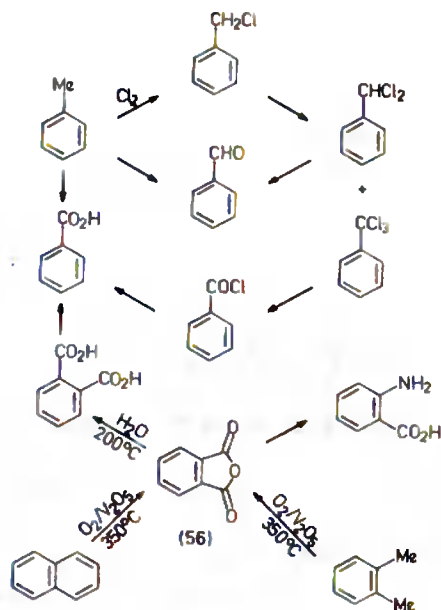


Схема 2.15. Синтез некоторых важных промежуточных продуктов.

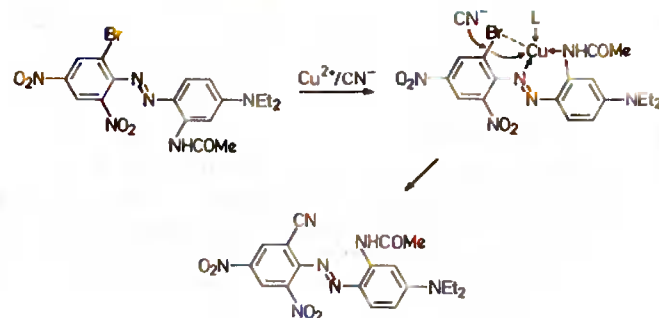


Схема 2.16. Катализируемое медью замещение брома.

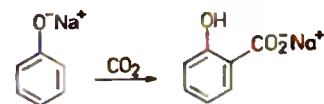


Схема 2.17. Реакция Кольбе-Шмидта.

2.3.2. Синтез ароматических гетероциклов

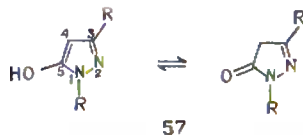
На заре анилинокрасочной промышленности большинство красителей получали из промежуточных продуктов бензольного и нафталинового ряда; были, правда, и отдельные гетероциклические* красители, как Мовеин и Индиго. Однако впоследствии наметилась тенденция к использованию все большего числа гетероциклических соединений в качестве промежуточных продуктов для красителей, причем наиболее заметно это нашло отражение в области азокрасителей. Благодаря применению гетероциклических промежуточных продуктов удалось получить азокрасители ранее недостижимых чистых и ярких цветов, особенно синих и зеленых, что еще более увеличило практическое значение азокрасителей. Поэтому представляется целесообразным рассмотреть в этом разделе такие гетероциклические промежуточные продукты, которые применяются для синтеза азокрасителей. Некоторые гетероциклические соединения являются производными бензола (индолы, бензотриазолы), но многие (например, пиразолы, пиридины) могут быть получены из ациклических соединений. В отличие от соединений бензольного ряда гетероциклические продукты синтезируют обычно не из соответствующих незамещенных гетероциклических соединений, что обусловлено отсутствием последних в ощутимых количествах в нефти и каменноугольной смоле.

* Ароматический гетероцикл — это система, содержащая один или несколько гетероатомов (чаще всего N, S и O) в ароматическом кольце.

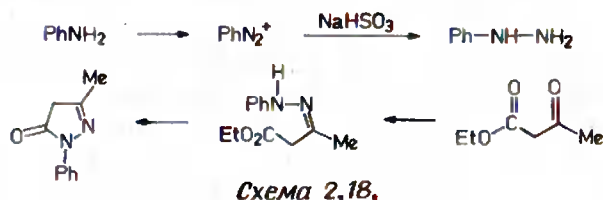
Наибольшее значение имеют пяти- и шестичленные гетероциклы, причем они могут быть сконденсированы с бензольным ядром. Наиболее часто встречающимися гетероатомами являются азот, сера и, реже, кислород.

Синтез пятичленных циклов. Ниже будет рассмотрен синтез ряда пятичленных гетероциклов, как неконденсированных, так и конденсированных с другими циклическими системами. В каждом случае будет описан лишь один синтез. Можно надеяться, однако, что общие принципы синтеза гетероциклов станут ясны из этих примеров, в большинстве случаев иллюстрирующих важнейшие промышленные способы их получения.

а) **Пиразолоны.** Пиразолоны, например 57, применяют в качестве азосоставляющих, поскольку они легко сочетаются в положении 4 в щелочной среде, образуя ценные азокрасители желтых и оранжевых цветов (гл. 3).



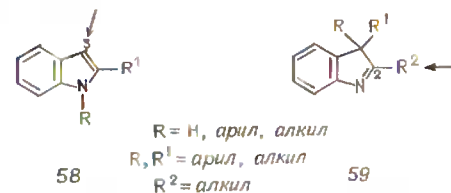
Наибольшее значение имеет синтез пиразолонов конденсацией гидразина с β -кетозфиром. Промышленно важные производные пиразолонов содержат арил в положении 1, что вызвано главным образом, тем, что гидразины могут быть легко получены восстановлением доступных и недорогих солей диазония. На первой стадии синтеза гидразина конденсируют с β -кетозфиром с образованием гидразона, при нагревании которого с карбонатом натрия происходит циклизация до пиразолона. Практически конденсация и циклизация осуществляются в одном аппарате без выделения промежуточного гидразона. Примером этого может служить конденсация фенилгидразина с ацетоуксусным эфиром (схема 2.18).



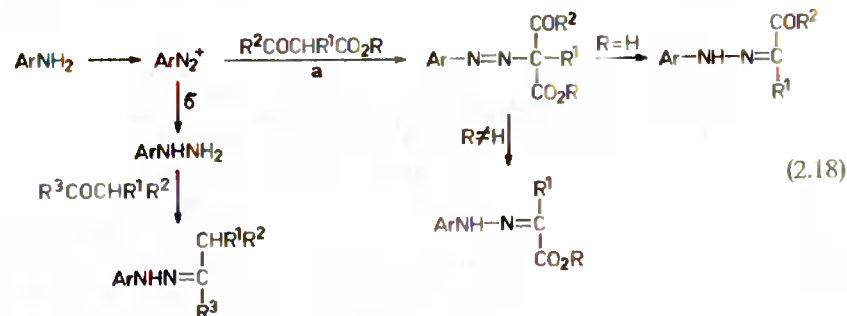
Используя различные замещенные анилины для синтеза соответствующих гидразинов, можно широко варьировать заместители в положении 1 пиразолона. Наиболее часто применяются пиразолоны, содержащие сульфогенильную и хлорфенильную группы. Заместители в положении 3 ограничены алкилами, арилами и карбоксигруппой (и их производными), что обусловлено доступностью соответствующих β -ке-

тоэфиров. Чаще всего для синтеза пиразолонов используются ацетоуксусный эфир ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$) и диэтиловый эфир щевелевоуксусной кислоты ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$).

б) **Индолы.** Индолы (58) применяют в качестве азосоставляющих для получения азокрасителей; структурно близкие к ним индоленины (59) находят применение в качестве исходных продуктов для полиметиновых красителей (см. ниже). Азокрасители синтезируют сочетанием индола (58) с солями диазония в положении 3, тогда как важнейшие полиметиновые красители для текстильных волокон получают за счет реакционноспособного заместителя в положении 2 3,3-дизамещенного индоленина (59).



Большинство промышленно важных производных индолов получают по методу Финнера, который заключается в перегруппировке фенилгидразонов в индолы и их производные. Гидразоны можно получить также либо конденсацией гидразина с кетоном [уравнение (2.18б)], либо сочетанием солей диазония с кетозфиром (реакция Яппа-Клинге-мана) [уравнение (2.18а)]. Гидразоны должны содержать по крайней мере один атом водорода в α -положении, что обеспечивает возможность перегруппировки, которая обычно осуществляется в присутствии катализаторов (ZnCl_2 , HCl , полифосфорная кислота и серная кислота) (схема 2.19).



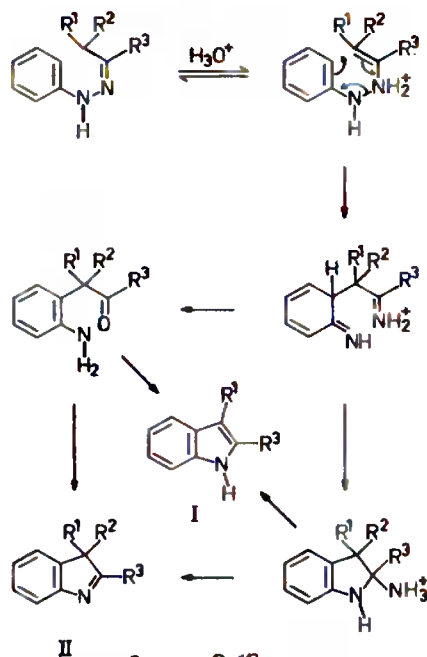
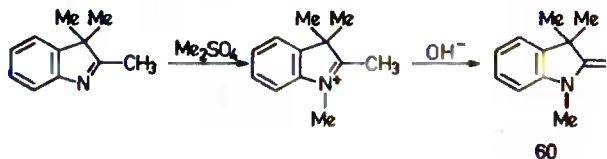


Схема 2.19.

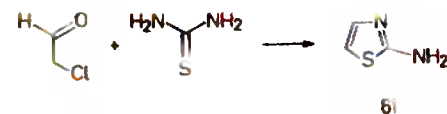
Для синтеза азокрасителей имеют значение лишь индолы типа I ($R^1 = H$), где R^3 — обычно арил (из производных ацетофенона) или метил (из ацетона). Индолины (II) используются для получения полиметиновых красителей, причем для активации заместителя в положении 2 их алкилируют. Наиболее важным из них является основание Фишера (60).



60

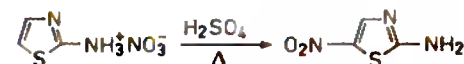
в) **Аминотиазолы**. В отличие от описанных выше пиразолонов и индолов аминотиазолы применяются как диазосоставляющие, что позволяет получить красители, имеющие более глубокую окраску по сравнению с их бензольными аналогами. Так, аминотиазолы используются главным образом для получения красителей от красного до синего цвета.

Наиболее удобный путь синтеза 2-аминотиазолов — конденсация тиомочевин с α -хлоркарбонильными соединениями. Например, 2-аминотиазол (61) получают конденсацией вполне доступных продуктов: тиомочевин с α -хлорацетальдегидом.

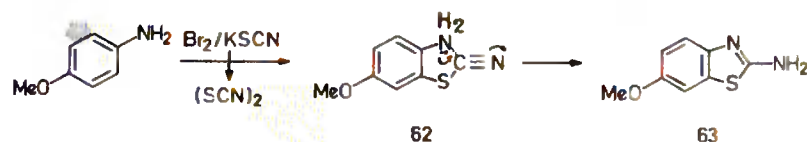


61

Заместители могут быть введены в тиазольный цикл либо применением соответствующих замещенных исходных продуктов, либо непосредственным электрофильным замещением. Интересным примером последнего метода может служить получение 2-амино-5-нитротиазола из нитрата 2-аминотиазола.

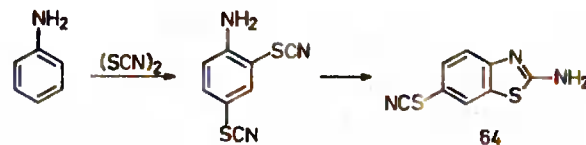


г) **Аминобензотиазолы**. Аминобензотиазолы получают несколько иначе, чем тиазолы, причем тиазольный цикл аннелируют к бензольному обычно с использованием производных анилина. Так, 2-амино-6-метоксибензотиазол (63) получают из *n*-анилина и тиоцианогена. Тиоцианоген, образующийся *in situ* из брома и тиоцианата (роданида) калия (реакция Кауфмана), сразу же реагирует с *n*-анилином с образованием тиоцианатного производного (62), которое циклизуется далее с образованием аминобензотиазола (63). Если положение 4 в анилине свободно, то тиоцианатная группа вступает в это положение, а также в положение 2 с образованием 6-тиоцианатобензотиазола (64), которое используют и как диазосоставляющую, и как продукт для получения других ценных диазосоставляющих бензотиазольного ряда (например, 65).

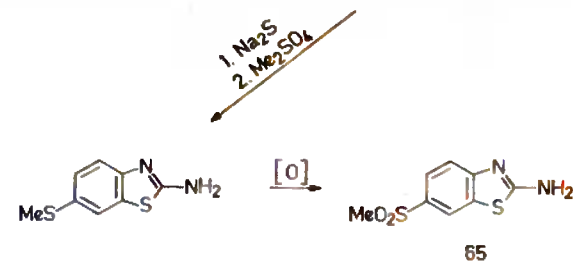


62

63

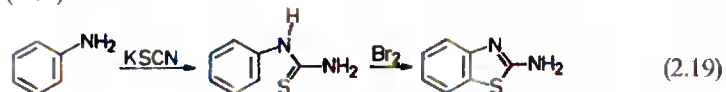


64



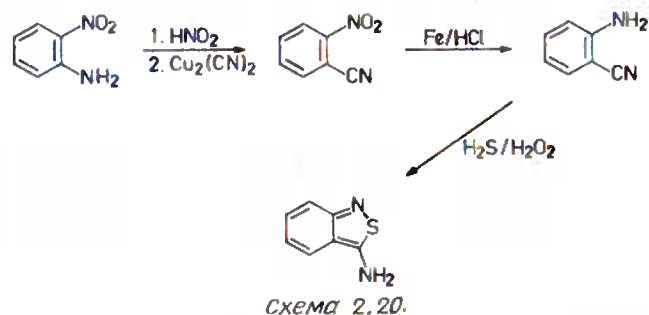
65

Незамещенные в положение 6 бензотиазолы получают другим способом: сначала взаимодействием ароматического амина с тиоцианатом калия получают 1-арилтиомочевину, которая затем циклизуется в присутствии брома в соответствующий 2-аминобензотиазол, например, по уравнению (2.19):



Красители на основе аминотиазолов и аминобензотиазолов применяются для крашения самых разнообразных волокон. Так, анионные* тиазольные и бензотиазольные азокрасители используют для крашения полиамидных волокон, катионные* — для полиакрилонитрильных волокон, а нейтральные — для полиэфигов.

д) Бензизотиазолы. 5-Аминоизотиазолы довольно трудно получить обычными способами, тогда как конденсированные с бензолом гомологи, являющиеся важными диазосоставляющими, образуются сравнительно легко. На основе аминобензотиазолов красители получают еще более глубоких цветов, чем соответствующие красители из аминобензотиазолов. Аминобензизотиазолы могут быть синтезированы из *o*-нитроанилинов обычными реакциями (схема 2.20).



Так, *o*-нитроанилин диазотируют с образованием соли диазония, а затем в присутствии цианида меди (I) превращают в *o*-цианонитробензол (реакция Зандмейсера), который затем восстанавливают до *o*-цианоанилина. Последний обрабатывают сначала сероводородом с образованием тиамида 66, а затем циклизуют под действием пероксида водорода. Предполагаемый механизм приведен на схеме 2.21.

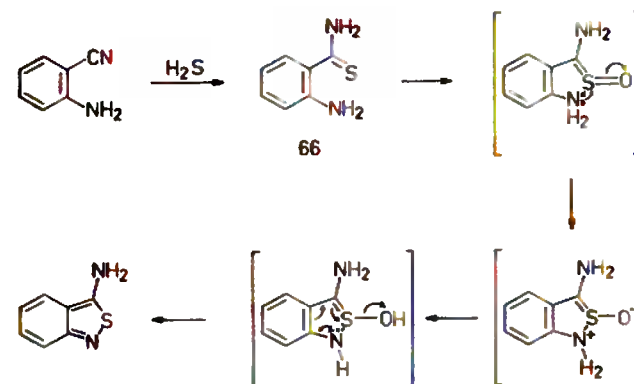
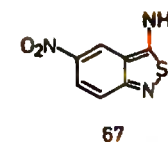
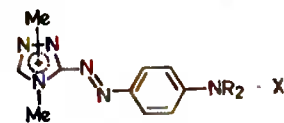


Схема 2.21

Наиболее важное бензотиазольное производное — аминонитробензотиазол (67) — получают аналогичным образом из 2-циано-4-нитроанилина.



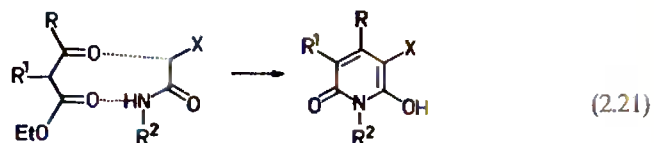
е) Триазолы. Триазолы являются представителями пятичленных гетероциклов, содержащих три гетероатома*. Гетероциклы, содержащие большое число гетероатомов, не имеют практического значения, в том числе даже триазолы, хотя они и позволяют получить некоторые интересные красные красители (например, 68) для полиакрилонитрильных волокон (разд. 5.5.3).



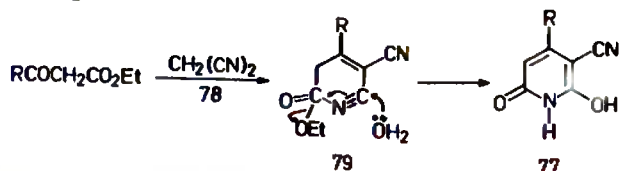
68

Важнейшим производным является 3-амино-1,2,4-триазол, который используется для получения названного диазатемидиазинового красителя 68 (разд. 2.4). Синтез 3-амино-1,2,4-триазола (69) довольно прост, а сырье легкодоступно и дешево. Так, реакцией цианамиды с гидрази-

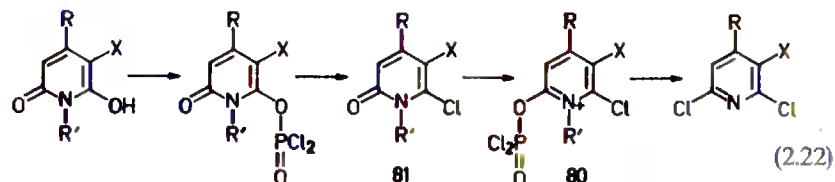
* Типичные анионные красители содержат группы COOH или SO_3H , тогда как катионные — группы NR_3^+ (см. диазатемидиазины).



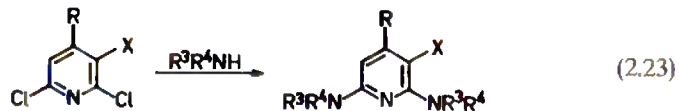
Интересный случай представляет синтез пиридола (77) с применением малондинитрила (78) в качестве активной метиленовой компоненты. Здесь не требуется амина, так как реакция протекает через промежуточное образование комплекса 79.



Диаминопиридины легко получают из соответствующих 6-гидрокси-2-пиридонов под действием галогенидов фосфора (например, POCl_3) [уравнение (2.22)] с последующим аминированием. На первой стадии реакции гидроксипиридон превращается в дихлорпиридин, причем реакция идет даже с 1-алкилзамещенными гидроксипиридоном, которые в условиях реакции отщепляют алкил (обычно в виде галогенида) от промежуточного соединения, такого, как 80. В мягких условиях можно выделить монохлорпроизводное (81).

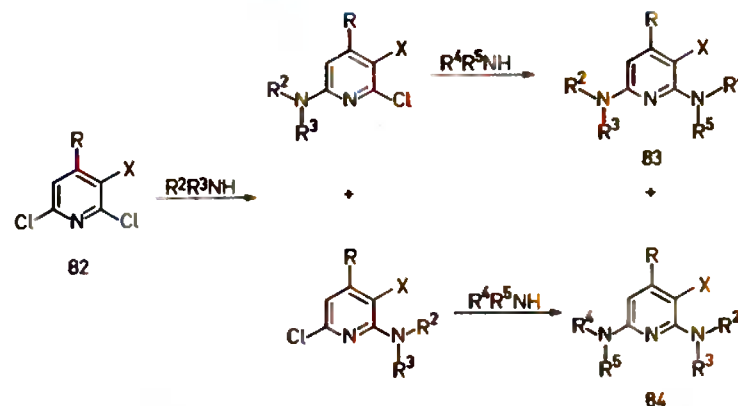


Действием на дихлорпиридин 2 молей амина [уравнение (2.23)] получают диаминопиридин:

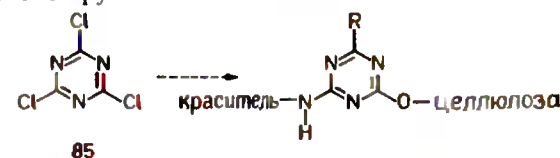


Реакция значительно облегчается, если X — электроноакцепторная группа, например CN. В принципе в пиридиновое ядро можно ввести два различных амина; однако в случае несимметричного дихлорпиридина (82) получается смесь диаминопиридинов, например 83 и 84, хотя стерические факторы могут способствовать преимущественному и даже исключительному образованию изомера 83.

б) *Триазины*. Промышленно наиболее важный триазин — это 2,4,6-трихлор-симм-триазин (цианурхлорид, 85). Ценность цианурхлори-



да обусловлена не тем, что он является частью хромогена, а тем, что он обладает способностью связывать краситель с целлюлозой, т.е. является активной группой (гл. 6). Впервые такие красители были получены фирмой ICI в 1954 г., и с тех пор появились также другие галогенсодержащие активные группы.



В промышленном масштабе цианурхлорид получают тримеризацией хлорциана, который синтезируют хлорированием синильной кислоты и тримеризуют, пропуская над углем или углем, пропитанным хлоридом щелочноземельного металла, при высокой температуре (250–480°C) (схема 2.23).

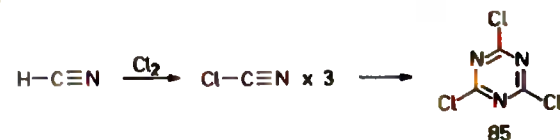


Схема 2.23.

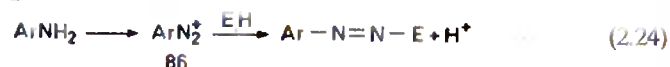
2.4. СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

В данном разделе рассматриваются реакции, с помощью которых уже готовые хромогены превращаются в красители, поэтому ниже будут упоминаться многие из промежуточных продуктов, рассмотренных в разд. 2.3.

2.4.1. Азокрасители

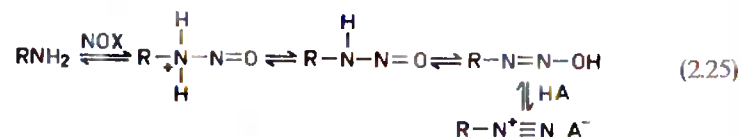
Настоящий раздел охватывает общие вопросы диазотирования и сочетания — единственного и очень важного способа синтеза азокрасителей. При диазотировании ароматических аминов получают соли диа-

зона (86), которые являются относительно слабыми электрофилами. Атака азосоставляющей (ЕН) приводит к образованию азокрасителя [уравнение (2.24)].



Синтез необходимых исходных продуктов описан в разд. 2.3. Обычно это ароматические амины, из которых получают как диазо-, так и азосоставляющие, и ароматические гидроксипроизводные (карбоциклические и гетероциклические).

Диазотирование. Реакция диазотирования [уравнение (2.25)] включает нитрозирование первичного амина с последующей его депротонизацией и дегидратацией:



Изучение кинетики реакции значительно упрощается тем, что стадией, определяющей скорость реакции, является образование нитрозирующего агента или нитрозирование амина. Эти выводы сделаны на основании изучения нитрозирования N-метилаанилина, кинетика которого очень близка кинетике реакции диазотирования, но при этом нет последующих стадий. В водном растворе нитрозирующий агент чаще всего присутствует в виде азотистого ангидрида (N_2O_3), нитрозилгалогенида ($\text{O}=\text{N}-\text{X}$), *аци*-нитрозо-катиона ($\text{O}=\text{N}-\text{OH}_2^+$) и нитрозоний-катиона (NO^+). В какой именно форме находится нитрозирующий агент в конкретной реакции, зависит прежде всего от кислотности реакционной массы. При низкой кислотности (0,1 М H_3O^+) скорость диазотирования первичных ароматических аминов выражается уравнением (2.26). Однако по мере снижения кислотности достигаются такие условия, при которых скорость диазотирования уже не зависит больше от концентрации амина, т.е. выражается уравнением (2.27).

$$\text{Скорость} = k[\text{HNO}_2]^2[\text{ArNH}_2] \quad k = \text{константа скорости} \quad (2.26)$$

$$\text{Скорость} = k[\text{HNO}_2]^2 \quad (2.27)$$

В этих условиях стадией, определяющей скорость реакции, является образование нитрозирующего агента, азотистого ангидрида (87), который сразу же вступает в реакцию со свободным амином, присутствующим в больших концентрациях при высоких значениях рН.



87

То, что скорость реакции зависит от скорости образования азотистого ангидрида, было продемонстрировано также на примере реакции об-

мена меченого кислорода (^{18}k) [уравнение (2.28)], кинетика которой сходна с кинетикой реакции диазотирования.



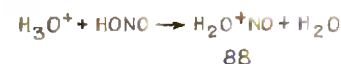
В случае малоосновных аминов, например *n*-нитроанилина, кинетика реакции не подчиняется уравнению (2.27) даже при низкой кислотности, что обусловлено слабой нуклеофильностью N-атома аминогруппы.

По мере увеличения кислотности среды при диазотировании (0,1 М → 6,5 М H_3O^+) меняется нитрозирующий агент, и скорость реакции подчиняется другой зависимости [уравнение (2.29)].

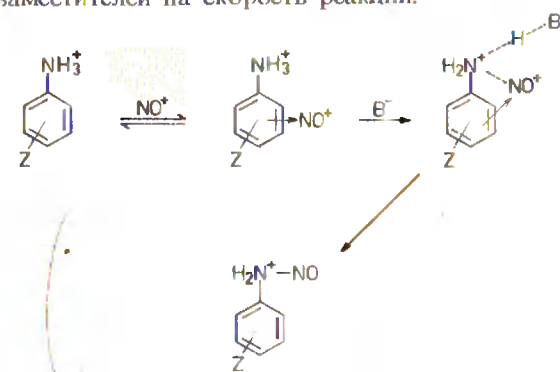
$$\text{Скорость} = k_1[\text{ArNH}_2][\text{HNO}_2]h_0 + k_2[\text{ArNH}_2^+][\text{HNO}_2]h_0 \quad (2.29)$$

$h_0 = \text{функция кислотности Гаммета}$

Теперь нитрозирующим агентом является *аци*-нитрозо-катион (88). Относительный вклад каждого из двух членов уравнения (2.29) для каждого амина зависит от кислотности среды и основности амина; первый член имеет большее значение при низких кислотностях (в слабокислой среде) и в случае малоосновных аминов (например, нитроанилинов), второй — при высоких кислотностях (сильнокислая среда) и в случае основных аминов.

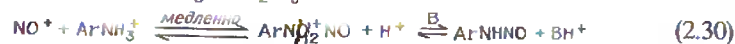


Совершенно неожиданно из уравнения (2.29) вытекает, что в отсутствие ощутимых концентраций свободного амина нуклеофилом является протонированный амин. На основании этого был предложен механизм (схема 2.24), который был подтвержден при изучении влияния характера заместителей на скорость реакции.



При очень высоких концентрациях кислоты нитрозирующим агентом является нитрозоний-катион (NO^+). В этом случае скорость реакции уменьшается с увеличением кислотности [уравнение (2.30)], что свидетельствует об изменении стадии, определяющей скорость реакции, — теперь это депротонирование нитрозирующего агента 89.

$$\text{Скорость} = k[\text{ArNH}_3^+][\text{HNO}_2]h_0^{-2}$$



89

Два момента подтверждают этот факт: во-первых, высокий первичный изотопный эффект, наблюдаемый для дейтерированного аналога первичного амина (ArNH_2D^+), и, во-вторых, то, что различные ароматические амины при высоких концентрациях кислоты реагируют примерно с одинаковой скоростью.

Если диазотирование ароматических аминов проводится в присутствии галоген-иона (X^-), то наблюдается заметное увеличение скорости диазотирования по сравнению с диазотированием в отсутствие галоген-иона. Это катализирующее действие особенно существенно при низких концентрациях азотистой кислоты и проявляется в случае ионов Cl^- , Br^- и I^- , но не F^- . Скорость реакции определяется уравнением (2.31),

$$\text{Скорость} = k[\text{ArNH}_2][\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{X}^-] \quad (2.31)$$

что вполне соответствует нитрозированию свободных аминов при низких концентрациях азотистой кислоты нитрозилгалогенидом (схема 2.25), а не азотистым ангидридом.



Схема 2.25.

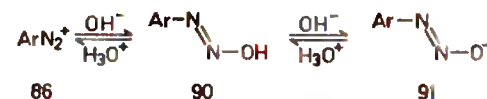
Как правило, диазотирование ароматических аминов проводят в разбавленных водных растворах неорганических кислот. Амин обычно растворяют в 2,5 М кислоте и диазотируют при 0–5°C концентрированным раствором нитрита натрия. Диазотирование в концентрированной кислоте применяется в случае малоосновных аминов, таких, как полинитроанилины, и большинства гетероциклических аминов (аминодинитрофенов, аминобензотиазолов), поскольку в разбавленной кислоте происходит гидролиз соли диазония. Используется также концентрированная серная кислота сама по себе или в смеси с ледяной уксусной или фосфорной кислотой. Особенно важным нитрозирующим реагентом для малоосновных аминов является нитрозилсерная кислота ($\text{ON} \cdot \text{HSO}_4$)*. Концентрированная азотная кислота не применяется из-за опасности взрыва и возможности протекания конкурирующих реакций нитрования и окисления. Концентрированная соляная кислота также не используется, поскольку она окисляется азотистой кислотой до хлора.

Диазотирование в органических растворителях (спиртах, кетонах, амидах и др.) органическими нитратами (например, пентилнитритом) обычно применяется лишь в лабораторной практике для получения

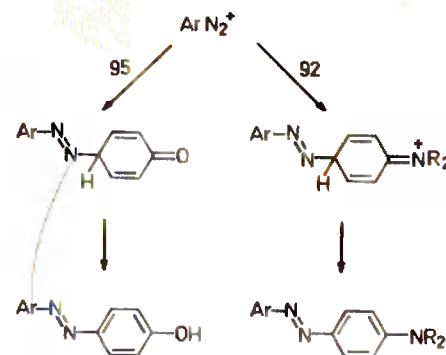
* Нитрозилсерную кислоту можно получить из нитрита натрия и концентрированной серной кислоты; ее можно выделить в виде твердого кристаллического продукта.

твердых солей диазония. Без соответствующей стабилизации большинство твердых солей диазония взрывается; поэтому в промышленном масштабе диазониевые соли не выделяются.

Реакция сочетания. Как уже упоминалось в последнем разделе, соли диазония подвергают дальнейшему сочетанию с азосоставляющей без выделения. В водном растворе соль диазония (86) находится в равновесии с диазогидратом (90) и диазотатом (91); положение равновесия зависит от pH раствора. При высоких pH равновесие смещено вправо, при низких – влево.

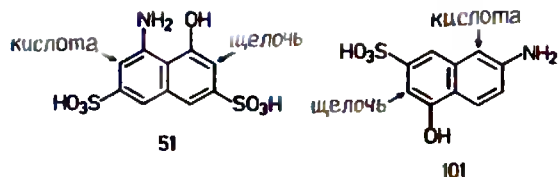


Чаще всего в качестве азосоставляющих применяются ароматические амины (92) и фенолы (93), которые также находятся в равновесии с аммонийными солями (94) и фенолятами (95) соответственно. Положение равновесия опять зависит от pH: при высоких значениях pH оно смещено влево для аминов и вправо для фенолов. В реакции сочетания с солями диазония фактически участвуют феноляты (95) и свободные амины (92) [уравнение (2.32)].

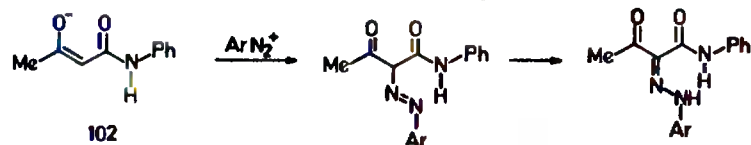


Вполне очевидно, что pH реакционной массы играет важную роль в реакции сочетания и необходимо поддерживать оптимальные условия, обеспечивающие реакционную способность как азо-, так и диазосоставляющей. При сочетании величина pH находится в пределах 4–10 и зависит от реагентов. Фенолы и нафтолы обычно сочетаются при $\text{pH} \geq 7$,

ность в поведении аминафтолов в реакциях азосочетания позволяет получить моноазосоединения и, что более важно, дисазосоединения с двумя различными диазосоставляющими*. Используя этот принцип из аминафтолсульфокислот [например, Аш-кислоты (51) и И-кислоты (101)], получают ряд ценных красителей.

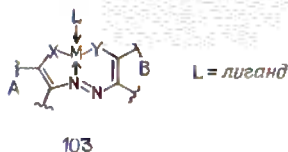


Азокрасители с солями диазония могут образовывать не только ароматические соединения, но и алифатические производные. В технологии красителей использование таких алифатических соединений ограничено производными β -кетокислот, например 102. Сочетание протекает в щелочной среде с образованием желтых красителей, применяемых для крашения волокон или в качестве пигментов (разд. 3.3.3).



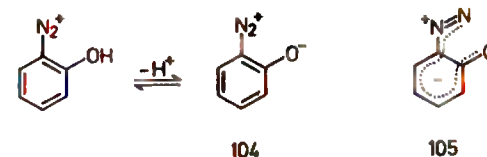
Металлкомплексные азокрасители. В настоящее время большинство важных металлкомплексных азокрасителей представляют собой хелатные комплексы, в которых азогруппа непосредственно связана с металлом. Комплексообразование красителей проводят либо для повышения сродства к волокну (разд. 1.2.2), либо для увеличения устойчивости окраски, особенно к свету (гл. 3 и 6), либо для того и другого одновременно.

Для эффективного комплексообразования азокраситель должен содержать заместители в *орто*-положениях ароматических циклов (А и В). В принципе достаточно одного заместителя, но более стабильные комплексы образуются при наличии двух заместителей, например 103. Заместителями обычно являются гидроксигруппы (ОН) или карбоксигруппы (СООН). В качестве металлов используются элементы переходных групп — Cu(II), Co(III) и Cr(III) (разд. 3.4).

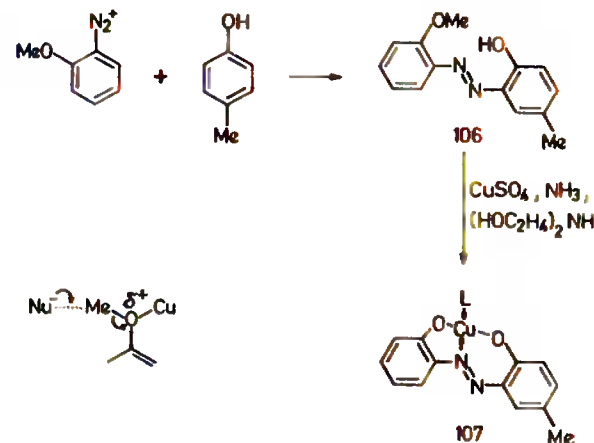


* В этом случае проводят сочетание сначала при низком значении pH, затем при высоком.

В большинстве случаев сначала получают азокраситель, а затем металлизуют его до нанесения на волокно, реже наносят на волокно краситель и проводят металлизацию (гл. 6). Однако синтез металлкомплексных *o,o'*-дигидроксиазокрасителей связан с рядом проблем, возникающих из-за трудности получения *o,o'*-дигидроксиазокрасителей обычным диазотированием и сочетанием диазосоставляющих на основе *o*-аминофенола и 2-аминонафтола, что обусловлено в случае производных 2-аминонафтола их способностью окисляться азотистой кислотой до 2-нафтохинонов. *o*-Аминофенолы, напротив, диазотируются легко, но образующиеся соли *o*-гидроксibenзолдиазония очень медленно сочетаются, так как легко образуют внутренние бетаины 104, что понижает электрофильность диазониевой группы, как показано на 105. Поэтому медные комплексы *o,o'*-дигидроксиазокрасителей получают другими способами.



Первый способ состоит в получении азокрасителя 106, например, из *o*-метоксианилина и соответствующего замещенного фенола. Азокраситель 106 при нагревании в присутствии медно-аммиачного комплекса и алканоламина претерпевает катализируемое медью дезалкилирование до 107. Этот метод, применимый также к нафтолам, известен как дезалкилирующее омеднение.



Второй метод основан на легком замещении *o*-галогена, обычно хлора, которое также катализируется в присутствии медного комплекса (схема 2.27). Эта реакция называется гидролитическим омеднением.

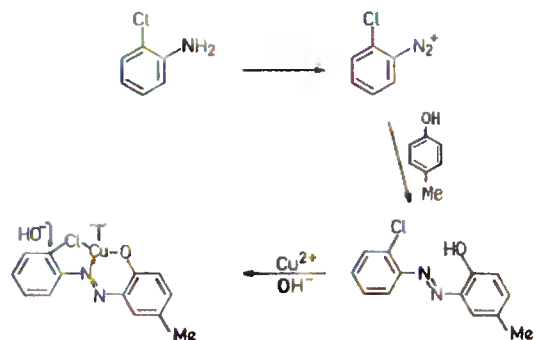


Схема 2.27.

Третий способ, известный как окислительное омеждение, требует наличия окислителя, например O_2 или H_2O_2 . Водород в *орто*-положении при этом замещается на гидроксигруппу, причем окисление облегчается также в присутствии ионов меди (схема 2.28).

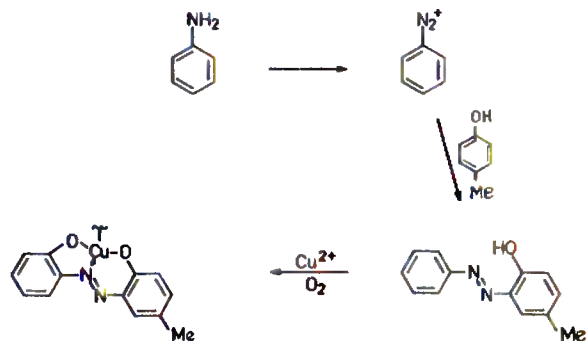
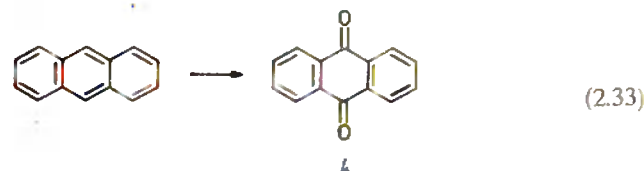


Схема 2.28.

2.4.2. Антрахиноновые красители

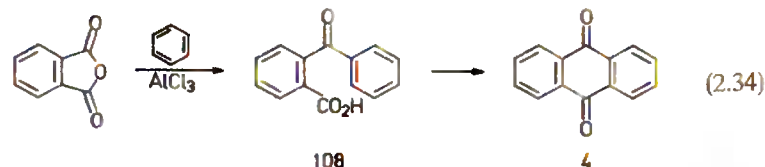
В отличие от азокрасителей антрахиноновые красители обычно синтезируют, получая антрахиноновую структуру и затем вводя нужные заместители.

Синтез антрахиноновой структуры. Антрахинон (4) получают в промышленности двумя способами: окислением антрацена и реакцией Фриделя–Крафтса из бензола и фталевого ангидрида. Как уже упоминалось, антрацен легко получается из каменноугольной смолы, при его окислении образуется с хорошим выходом 9,10-антрахинон [уравнение (2.33)]. Два наиболее часто используемых окислителя в этом процессе – это азотная и хромовая кислоты. При применении хромовой кислоты образующиеся восстановленные хромовые соли выделяют и используют для нужд кожевенной промышленности, потребность которой в хроме удовлетворяется в основном за счет данного процесса.



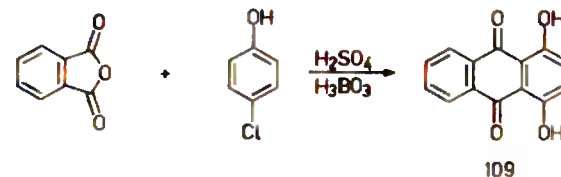
(2.33)

По второму способу антрахинон получают нагреванием фталевого ангидрида с бензолом в присутствии кислоты Льюиса, например хлорида алюминия. Эта реакция является примером ацилирования по Фриделю–Крафтсу [уравнение (2.34)]. Окончательная циклизация до антрахинона осуществляется нагреванием бензофенона (108) в концентрированной серной кислоте.



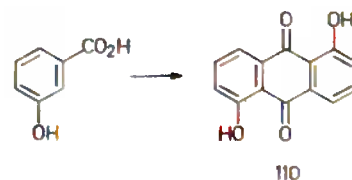
(2.34)

Полученный антрахинон можно превратить в самые разнообразные производные (разд. 3). Однако прежде, чем рассмотреть эти реакции, необходимо дать представление о многих прямых способах получения гидроксиантрахинонов и видоизменениях синтеза с фталевым ангидридом. Например, если фталевый ангидрид нагревать с *n*-хлорфенолом и серной кислотой в присутствии борной кислоты, то с хорошим выходом образуется хинизарин (109), очень ценное производное антрахинона. (По этому способу хинизарин получается относительно дешевым, что связано с использованием недорогого сырья.)

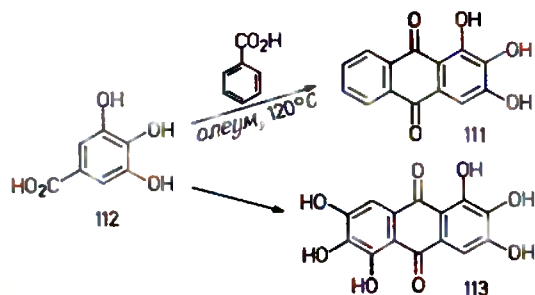


109

Изомер хинизарина – антрауфин (110) – можно получить димеризацией *m*-гидроксibenзойной кислоты с последующим дегидрированием. Аналогично из галловой кислоты (112) и бензойной кислоты можно синтезировать антрагаллол (111), а димеризацией галловой кислоты (112) можно получить гексагидроксиантрахинон (113).



110

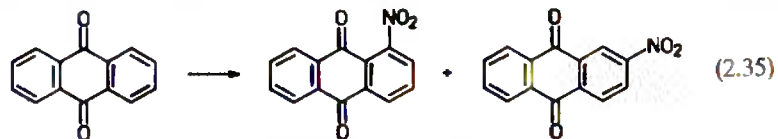


Введение заместителей. Электрофильное замещение (разд. 2.3.1) в антрахиноне происходит довольно трудно из-за дезактивирующего влияния карбонильных групп. Однако две реакции электрофильного замещения — нитрование и сульфирование — широко используются для получения производных антрахинона.

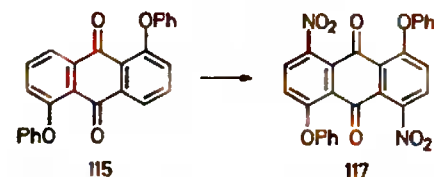
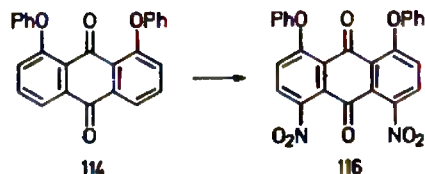
Часто применяется реакция нуклеофильного замещения (разд. 2.3.1), особенно для введения amino- и гидроксигрупп. Борная кислота, образующая комплексы с карбонильными группами антрахинона, заметно катализирует нуклеофильное замещение и, как будет показано в этом разделе, применяется во многих реакциях.

а) **Нитрогруппы.** Как и в соединения бензольного ряда, нитрогруппы вводят нитрованием либо азотной кислотой, либо смесью азотной и серной кислот. Нитрогруппу затем почти всегда восстанавливают до аминогруппы.

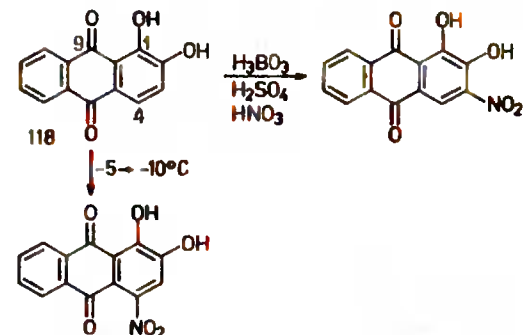
При нитровании антрахинона образуется смесь 1- и 2-мононитроантрахинонов [уравнение (2.35)]. Однако эту смесь трудно разделить, и ре-



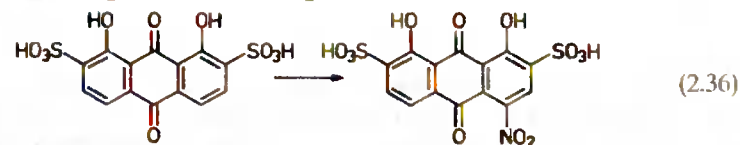
акция нитрования находит лишь ограниченное применение. Производные антрахинона, содержащие электронодонорный заместитель, зачастую дают один продукт нитрования. Например, из дифеноксидифеноксиантрахинонов (114 и 115) образуются соответственно только динитродифеноксиантрахиноны (116 и 117), хотя соответствующие дигидроксисоединения все еще дают смесь.



Иногда, варьируя условия реакции и реагенты, можно изменить направление электрофильного замещения, как, например, в случае нитрования ализарина (118). При нитровании олеумом при -5°C образуется 4-нитроализарин, тогда как нитрование в концентрированной серной кислоте в присутствии борной кислоты приводит к получению 3-нитроализарина. Здесь борная кислота связывает в комплекс атомы кислорода, т.е. 1-гидроксид- и карбонильный атомы кислорода в положении 9, что приводит к дезактивации по отношению к электрофильной атаке положения 4.



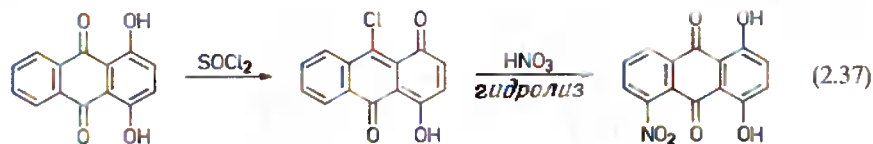
Ценный общий метод получения строго одного изомера заключается в блокировании положения, в которое может быть направлена электрофильная атака [уравнение (2.36)].



Как ни странно, хиизарин, несмотря на наличие двух гидроксигрупп, не нитруется. Нитрование удается осуществить с помощью несколько необычной последовательности реакций, как показано ниже*:

* При действии на 1,4-дигидрокси-9,10-антрахинон (хиизарин) хлористого тионила образуется вещество Грина, которое имеет структуру 9-гидрокси-10-хлор-1,4-антрахинона, а не приведенного здесь 4-гидрокси-9-хлор-1,10-антрахинона.

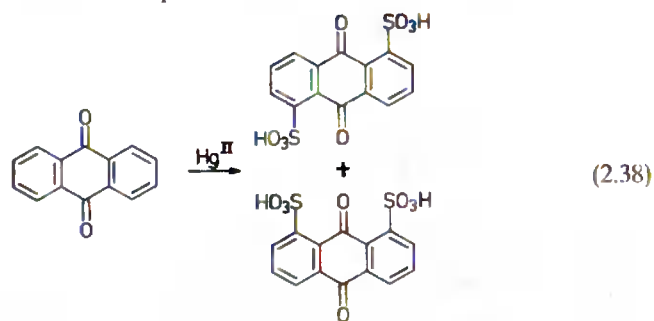
Более подробно о производных 1,10-антрахинона см.: Горелик М. В. Химия антрахинонов и их производных. — М.: Химия, 1983, с. 36–40 и ссылки на оригинальные работы, приведенные в этой книге. — Прим. ред.



б) **Сульфогруппы.** Сульфогруппы вводят в производные антрахинона по тем же соображениям, что и в соединения бензольного ряда, т.е. для придания водорастворимости и в качестве замещаемой группы при нуклеофильном замещении.

Антрахинон сульфруется с образованием 2-сульфо-кислоты. Однако большее значение имеет 1-антрахинонсульфо-кислота, которую получают сульфированием в олеуме в присутствии солей ртути(II). Согласно современным представлениям, антрахинон первоначально меркурируется в положение 1, затем сульфрующий активный агент замещает ртуть с образованием желаемого 1-сульфо-производного. Кроме ртути эту реакцию катализирует один-единственный металл — таллий, известный своей способностью образовывать арилталлиевые соли.

Дисульфирование антрахинона в присутствии солей ртути приводит к образованию смеси 1,5- и 1,8-антрахинон-дисульфо-кислот [уравнение (2.38)], которую можно легко разделить.



Как ни странно, введение гидроксигруппы в антрахинон не активирует заметным образом антрахиноновый цикл в отношении сульфирования, причем сульфогруппа вступает в *орто*-положение к оксигруппе. Дисульфирование приводит к введению сульфогрупп в разные кольца гидроксидантрахинона. Так, из ализарина получают антрахинон-3,6- и антрахинон-3,7-дисульфо-кислоты; в присутствии ртутных солей образуются смесь антрахинон-3,5- и антрахинон-3,8-дисульфо-кислот (схема 2.29). Образование подобной смеси не наблюдается в случае симметричных дигидроксидантрахинонов, например антраурина (110).

В некоторых случаях для проведения сульфирования необходимо применять соли ртути. Так, хинизарин сульфруется лишь в присутствии борной кислоты и сульфата ртути, причем сульфирование идет только в положение 6 [уравнение (2.39)], т.е. в реакции сульфирования хинизарин также пассивен, как и в случае нитрования.

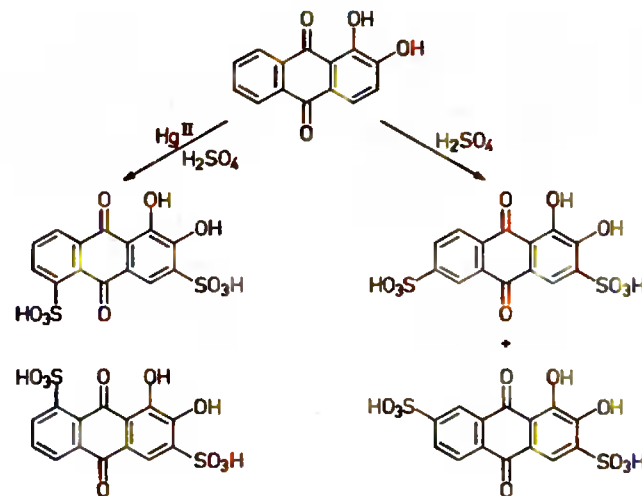
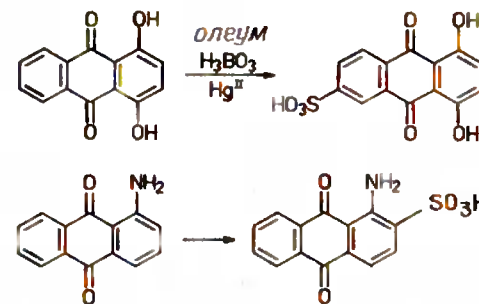


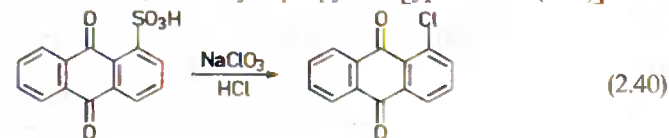
Схема 2.29.



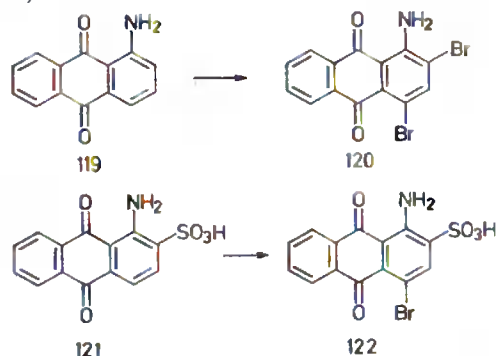
119

Аминоантрахиноны обычно сульфуются, подобно 1-аминоантрахинону (119), в *орто*-положение к аминогруппе. Как и в случае гидроксидантрахинонов, дальнейшее сульфирование приводит к смеси дисульфированных аминоантрахинонов.

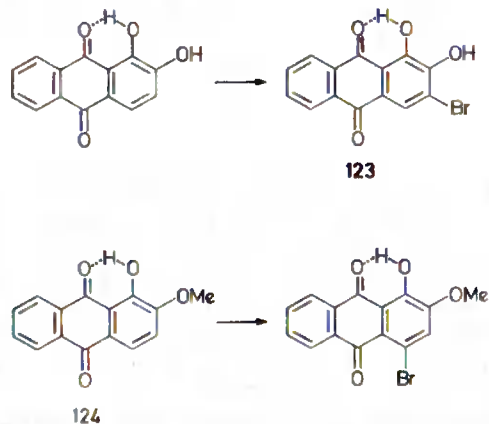
в) **Галогены.** Галогены, особенно бром и хлор, вводятся для проведения дальнейших превращений, поскольку они легко замещаются под действием нуклеофилов. Хотя производные антрахинона подвергаются электрофильному замещению под действием брома и хлора, сам антрахинон непосредственно не галогенируется. Поэтому галоген приходится вводить в антрахинон замещением сульфогруппы [уравнение (2.40)]. На-



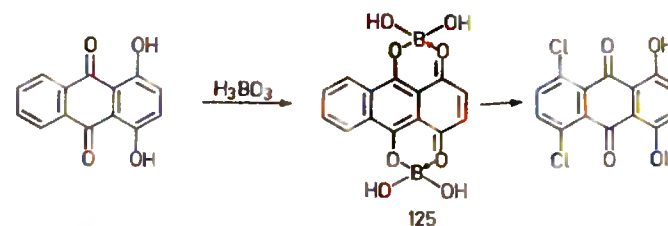
личие сильной электронодонорной группы в антрахиноновом ядре, как и следовало ожидать, облегчает прямое галогенирование. Так, из 1-аминоантрахинона (119) получают дибромпроизводное (120), а из аминокислоты (121) — монобромпроизводное (122). Соединение 122, известное под названием бромаминовой кислоты, является очень важным продуктом в синтезе практически важных 1,4-диаминоантрахиноновых красителей (гл. 4).



Ализарин также легко бромится до 3-бромпроизводного (123). Здесь гидроксигруппа в положении 2 является основной направляющей заменением группой, так как гидроксигруппа в положении 1 связана внутримолекулярной водородной связью с карбониллом. Направление замещения можно изменить, если использовать метилированное производное ализарина, содержащее в положении 2 метоксигруппу (124). В этом случае бромирование идет в положение 4.

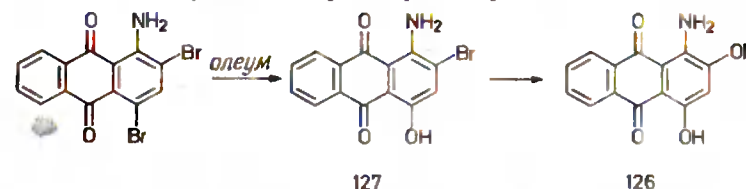


Интересно, что хиизарин хлорируется в незамещенное бензольное кольцо, а не в кольцо, содержащее электронодонорные группы. Кроме того, для реакции необходимо наличие борной кислоты, которая выступает не в роли катализатора, а препятствует хлорированию в замещенное кольцо в результате образования комплекса (125).

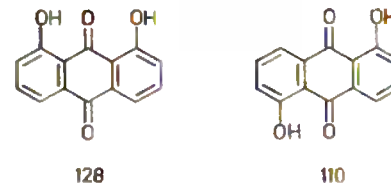


г) Гидроксигруппы. Как было показано на примере синтеза хиизарина, гидроксидантрахиноны могут быть получены прямым синтезом. Однако чаще гидроксигруппу вводят в антрахинон нуклеофильным замещением групп, обладающих высокой подвижностью, например SO_3H , Br , Cl . Так, в 2,4-дибром-1-аминоантрахиноне легко замещаются атомы брома в положениях 2 и 4. Интересно, что замещение можно проводить в две стадии, что даст возможность вводить последовательно две различные группы.

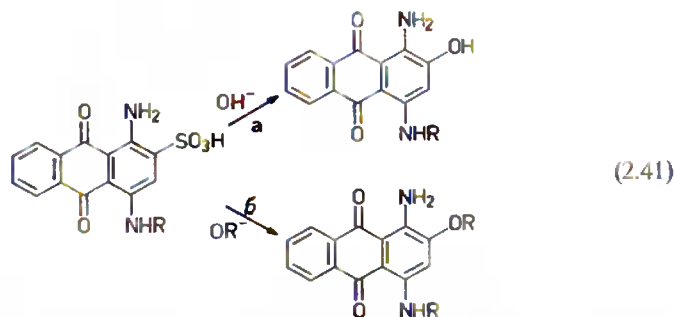
Гидроксиалкоксиаминоантрахинон (126) можно, таким образом, получить региоспецифичным гидроксигруппированием сначала до 4-гидроксипроизводного (127), в котором бром затем обменивают на алкоксигруппу. Аналогичным образом можно получить другие гидроксидантрахиноны из соответствующих хлор- и бромантрахинонов.



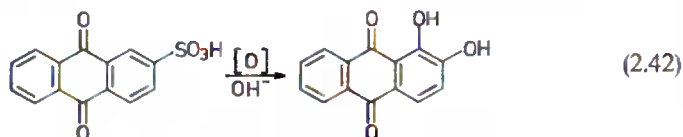
Сульфированные антрахиноны являются также удобными промежуточными продуктами для синтеза гидроксипроизводных. Два важных дигидроксидантрахинона — хризазин (128) и антрауфин (110) — легко получают при нагревании соответственно 1,8- и 1,5-дисульфоантрахинонов с известными под давлением.



Сульфогруппы в положении 2 также легко подвергаются нуклеофильному замещению с образованием соответствующих 2-гидрокси- или 2-алкоксипроизводных [уравнения (2.41а) и (2.41б)]. Если положение 1 свободно, например, в антрахинон-2-сульфокислоте (серебристая соль), то происходит не только замещение сульфогруппы

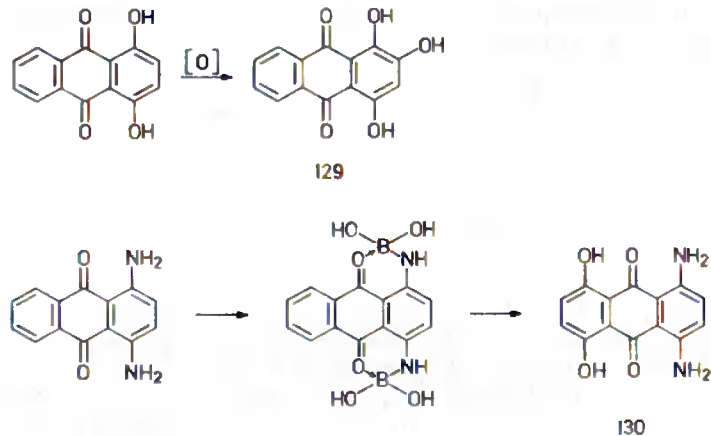


на гидроксигруппу, но и окисление молекулы до дигидроксиантрахинона [уравнение (2.42)]. Эта реакция была открыта в прошлом столетии и послужила основой для первого промышленного производства ализарина (разд. 1.3.5).



Как следует из последнего примера, гидроксигруппы можно вводить также реакцией окисления; другими вариантами этой реакции является окисление хиinizарина до пурпурина (129) и катализируемое борной кислотой окисление 1,4-диаминоантрахинона до дигидроксипроизводного (130). Последний пример снова показывает пользу вездесущего катализатора — борной кислоты, которая так же, как при хлорировании хиinizарина, препятствует реакции в замещенное кольцо за счет образования комплекса. Следует отметить, что реакция окисления имеет меньшее значение, чем реакция замещения.

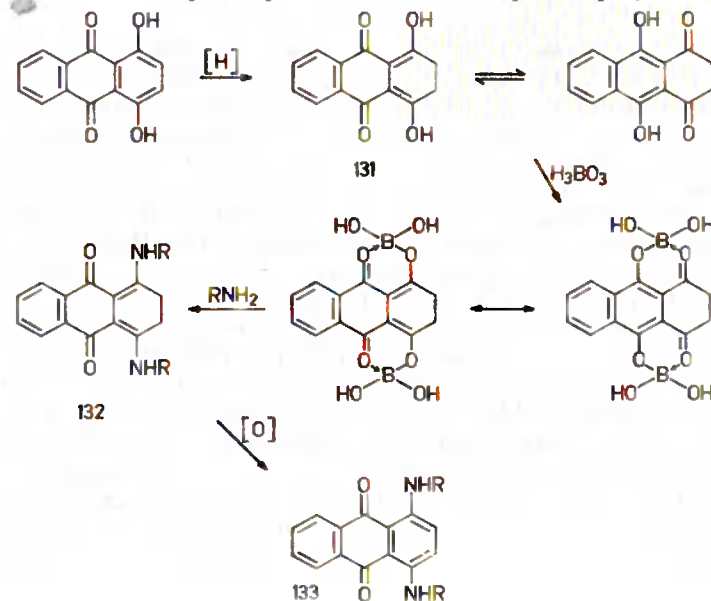
д) Аминогруппы. Аминоантрахиноны составляют значительную часть производных антрахиноновых красителей (гл. 4). В большинстве



случаев аминогруппу вводят нуклеофильным замещением подвижных групп (см. синтез аминазокрасителей).

Как и в случае гидроксипроизводных, аминоантрахиноны могут быть получены заменой галогена на аминогруппу. Примером использования этой реакции может служить синтез разнообразных производных 1,4-диаминоантрахинона на основе бромаминокислоты 122, синтез которой был приведен выше. Замещение брома заметно катализируется солями меди. Медь, как известно, образует комплекс с карбонильным атомом кислорода антрахинона и исходным амином и тем самым способствует, вероятно, нуклеофильной атаке, сближая реагенты и оказывая электронное воздействие на молекулу антрахинона, что позволяет проводить реакцию замещения в относительно мягких условиях. Она идет даже с малоосновными аминами (например, ароматическими). Таким образом, замещение галогена представляет собой самый общий метод получения аминоантрахинонов, особенно содержащих более одной аминогруппы.

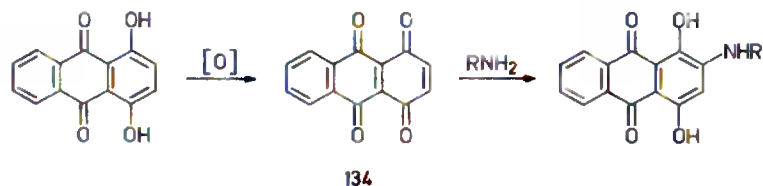
Другим очень важным способом синтеза 1,4-диаминоантрахинонов является их получение через лейкохиinizарин (131), восстановленную форму хиinizарина. Поскольку хиinizарин относительно доступен (см. выше) и легко превращается в 1,4-диаминоантрахиноны, он стал исключительно важным промежуточным продуктом для синтеза антрахиноновых красителей. Алкиламины образуют с лейкохиinizарином соответствующие 1,4-диаминопроизводные, которые затем окисляют воздухом в 1,4-диаминоантрахиноны. Однако ариламины, которые менее нуклеофильны, чем алкиламины, реагируют с лейкохиinizарином лишь в присутствии катализатора — борной кислоты, которая образует комплекс



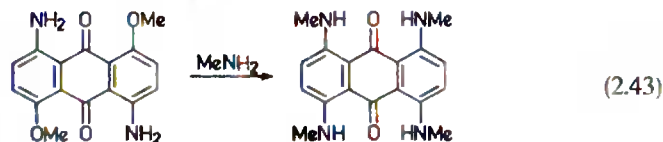
с лейкохинизарином (131) и значительно облегчает нуклеофильную атаку ариламина. Образующееся 1,4-диаминосоединение (132) легко окисляется, даже воздухом, до 1,4-диаминоантрахинона (133).

Несимметричные 1,4-диаминоантрахиноны можно получить из хинизарина, используя эквимольную смесь ариламина и алкиламина или же проводя реакцию в две стадии. Тот же метод применим в случае 1,4,5-тригидрокси- и 1,4,5,8-тетрагидрооксидантрахинонов.

При окислении хинизарина образуется активный дихинон 134, который в очень мягких условиях присоединяет амины с образованием 2-аминохинизаринов, что демонстрирует синтетические возможности хинизарина



В молекуле антрахинона можно замещать также и другие кислородсодержащие группы. Чаще всего это метоксигруппа, которая обменивается на алкиламиногруппу. Приведенный ниже пример снова иллюстрирует еще один вариант реакции аминирования, поскольку при этом замещаются также и две аминогруппы [уравнение (2.43)].



Нитропроизводные, как и другие ароматические соединения, могут быть легко превращены в аминантрахиноны. Соответствующие аминосоединения можно получить либо восстановлением, либо нуклеофильным замещением нитрогруппы на аминогруппу. В случае динитроантрахинона эти реакции можно проводить постадийно (схема 2.30).

е) *Разные реакции.* Выше была рассмотрена лишь незначительная часть всех реакций антрахинона и его производных. Помимо перечисленных выше находят применение также и реакции многих других групп, например CN, COOH, SR и др., превращения которых подчинены тем же закономерностям. Однако следует упомянуть об одном способе конденсации гетероциклических соединений с антрахиноновым циклом, который является первым примером общего метода синтеза хинолинов. В 1877 г. антрахинон (135) был получен случайно реакцией ализарина, 3-нитроализарина, глицерина и концентрированной серной кислоты. Выход был небольшим, но значительно повышался при замене на 3-аминоализарин, который получается при восстановлении 3-нитроализарина ализарином. Последовательность реакций приведена на схеме 2.31. Впоследствии данный способ, который известен как синтез Скрауна, был распространен на синтез хинолинов из апилина.

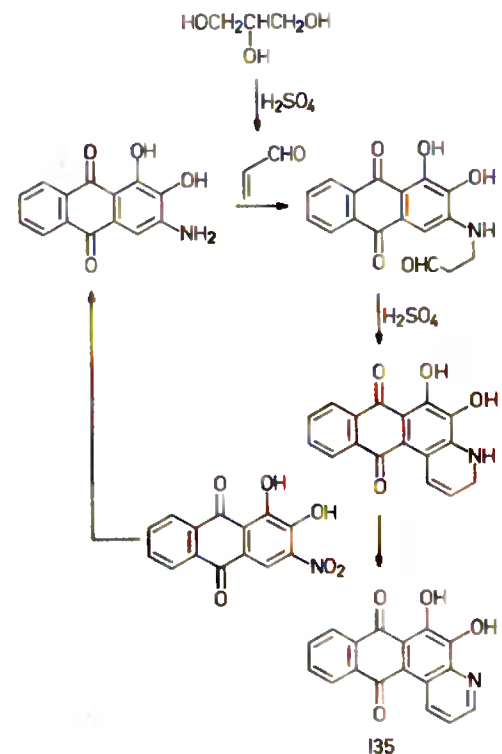
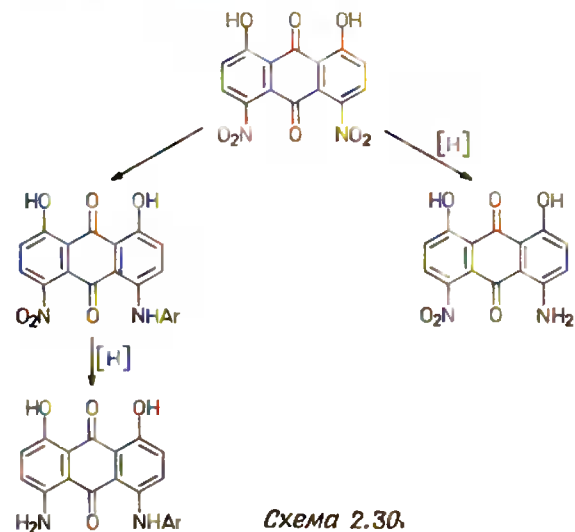
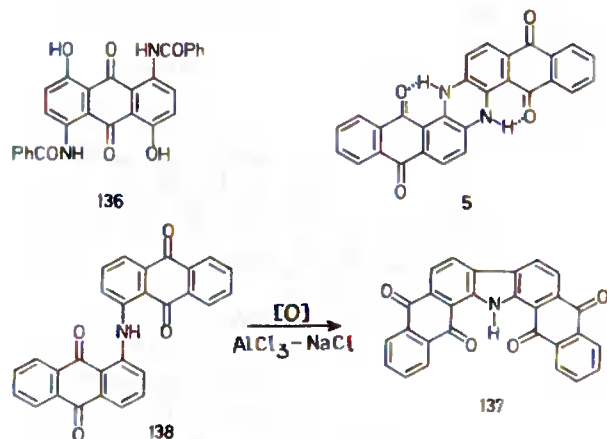


Схема 2.31.

2.4.3. Кубовые красители

В отличие от азокрасителей кубовые красители имеют самую разнообразную структуру. Термин «кубовые красители» относится не к определенному химическому классу, а к классу красителей, окрашивающих волокна специфическим способом. При этом краситель переводят в восстановленную водорастворимую форму, которая диффундирует в волокно, затем окисляется. Образовавшийся после окисления кубовый краситель осаждается в агрегированной форме и остается внутри волокна. Несмотря на многообразие кубовых красителей, самыми распространенными являются кубовые красители антрахинонового ряда. Конечно, существуют и другие типы кубовых красителей, например индигоидные, которые будут обсуждены в соответствующем разделе. В рамках настоящего раздела будут рассмотрены кубовые красители, структурно подобные антрахиноновым красителям, т.е. имеющие развитую сопряженную ароматическую систему, содержащую две или более карбонильные группы.

Простейшие кубовые красители — это модифицированные производные антрахиноны, например (136), методы синтеза которых изложены в основном в разд. 2.4.2. Однако большинство важных кубовых красителей представляют собой конденсированные полициклические системы, причем некоторые из них получают на основе антрахиноновых красителей. Например, для синтеза Индантрона (5), первого важного кубового красителя (разд. 5.2.2), до сих пор действуют расплавом едкого натра на 2-аминоантрахинон. Аналогично карбазол (137) получают из антримида (138) по реакции Шолля, заключающейся в нагревании в расплаве хлорида алюминия с хлоридом натрия. Механизм стадии окисления еще не выяснен, хотя предполагают радикальный характер протекания реакции.



Катализаторы типа кислот Льюиса широко применяются для циклизации при получении кубовых красителей. Еще одним примером может служить циклизация 1,5-дибензоилнафталина в присутствии хлорида

алюминия до дибензопиренхинона (139). Механизм указанного превращения, который является разновидностью реакции Шолля, приведен на схеме 2.32, хотя нельзя исключить и радикальный механизм. Серная кислота также является эффективным катализатором и облегчает циклизацию дикислоты 140 до антантрона (141, X = H), который затем превращают под действием хлора или брома в более интересное производное антантрона (141, X = Cl, Br).

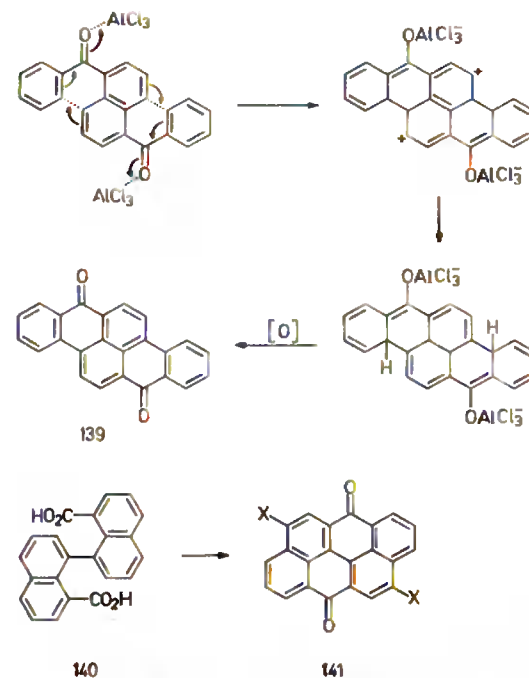


Схема 2.32.

Пирантрон (142) получают катализируемой основаниями циклизацией диантрахинона (143). Метильные группы в положениях 2 и 2' активируются в достаточной для ионизации степени, что способствует конденсации, аналогичной альдольной.

Бензантрон (6), важный полупродукт для Каледона* нефритового зеленого XBN, можно получить двумя способами. Первый — это реакция Шолля с 1-бензоилнафталином (см. выше), а второй — синтез на основе антрахинона с железным порошком, серной кислотой и глицерином. Механизм этой интересной реакции не вполне выяснен, но, по-видимому, она протекает по схеме 2.33, согласно которой железо и серная кислота восстанавливают полностью одну карбонильную группу антрахи-

* Торговая марка фирмы ICI.

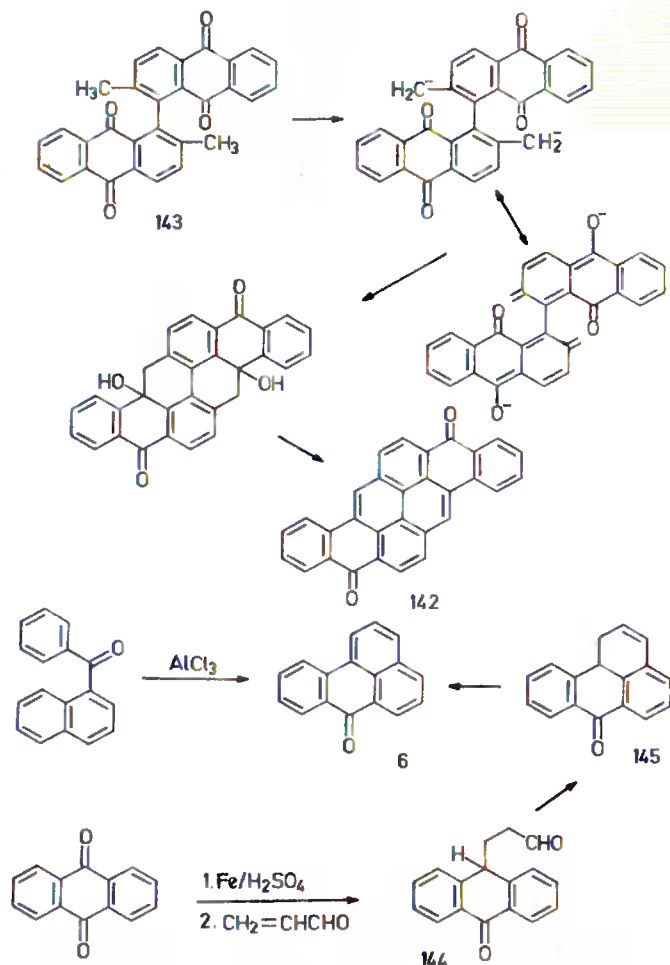
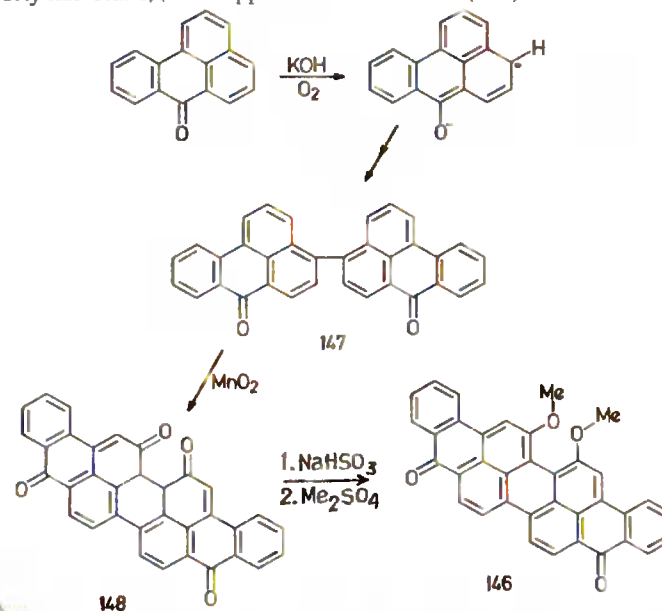


Схема 2.33.

нона и образовавшаяся молекула вступает в реакцию Михаэля с акролеином, образующимся из глицерина под действием концентрированной серной кислоты (ср. синтез Скраупа). Промежуточный продукт **144** затем претерпевает внутримолекулярную реакцию Фриделя-Крафтса с последующей дегидратацией до дигидробензантрона (**145**), который затем окисляется до бензантрона (**6**). Эта реакция обычно проводится в присутствии сульфата меди(II). Вряд ли ее механизм настолько прост, хотя последняя стадия, по-видимому, обоснованна.

Как уже говорилось, бензантрон, хотя и не является сам по себе кубовым красителем, получают в первую очередь в качестве исходного продукта для важного кубового красителя Каледона нефритового зеленого XBN (**146**). В присутствии едкого кали и кислорода воздуха бензан-

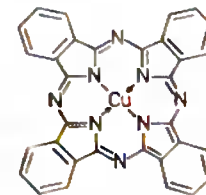
трон димеризуется, вероятно, по радикальному механизму до 4,4'-дигидробензантрона (**147**), который в свою очередь окисляется под действием диоксида марганца и серной кислоты при 35°C с образованием производного **148**, которое затем селективно восстанавливают и метилируют, получая Каледон нефритовый зеленый (**146**).



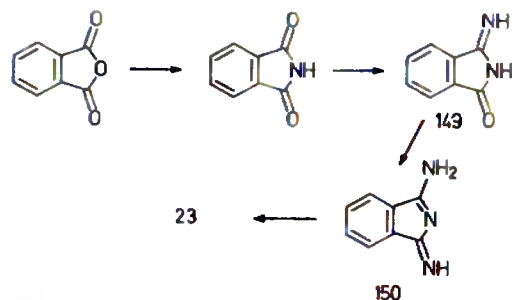
Таким образом, большинство кубовых красителей представляют собой весьма сложные системы, хотя методы их синтеза из молекул меньшего размера довольно просты — конденсации, окислительные циклизации и др.

2.4.4. Фталоцианиновые красители

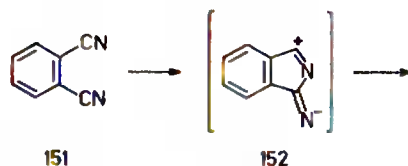
Фталоцианин меди (**23**) и его галогенипроизводные остаются важнейшими фталоцианиновыми красителями, хотя в настоящее время получено много других металлкомплексных фталоцианинов (например, Сг, Мо, Fe, Co, Rh). Поэтому общие принципы синтеза фталоцианинов будут показаны на примере получения фталоцианина меди.



Существуют два основных способа получения фталоцианина меди: первый — из фталевого ангидрида и мочевины, второй — фталонитрильный. По первому способу фталевый ангидрид нагревают с мочевиной, хлоридом меди (I) и катализатором — молибдатом аммония — в высококипящем растворителе. Мочевина служит источником азота, причем карбонильная группа мочевины отщепляется в виде диоксида углерода, что подтверждено с помощью меченых атомов. Сначала фталевый ангидрид превращается во фталимид под действием аммиака, образовавшегося из мочевины. Избыток аммиака превращает фталимид в изоиндолин (149), а затем в изоиндолин (150), который был выделен и идентифицирован. В присутствии хлорида меди(I) изоиндолин (150) спонтанно тетрамеризуется и окисляется до фталоцианина, который затем образует комплекс с медью.



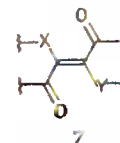
По фталонитрильному способу фталодинитрил (151) нагревают в присутствии основания и ацетатов меди и аммония с использованием растворителя или без него. Механизм этого процесса менее изучен, чем в первом случае; предполагается, что перед тетрамеризацией до фталоцианина образуется промежуточное соединение типа 152. В отсутствие ацетата меди образуется фталоцианин, не содержащий металла.



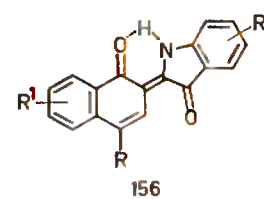
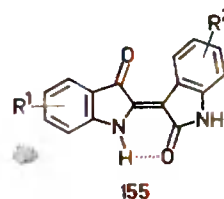
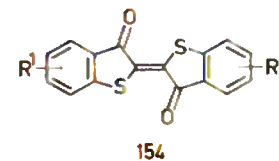
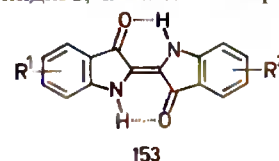
Оттенок фталоцианина можно несколько изменить введением различных групп в ароматические карбоциклы, что может быть достигнуто реакциями фталоцианина, например хлорированием SO_2Cl_2 – AlCl_3 – NaCl , а также хлорсульфированием хлорсульфоновой кислотой. Можно также при синтезе фталоцианина использовать соответствующие производные фталевой кислоты. При этом, естественно, получают симметричные тетразамещенные фталоцианины.

2.4.5. Индигоидные красители

Основной структуры индигоидов является 7. Однако в подавляющем



большинстве индигоидных красителей X/Y и карбонил включены в циклическую систему, поскольку такие соединения гораздо легче синтезируются и значительно более устойчивы. Важнейшими индигоидными красителями являются производные Индиго (153) и Тиюиндиго (154). Индигоиды типа 155 и 156 имеют гораздо меньшее значение. В настоящем разделе будут рассмотрены лишь способы синтеза Индиго и Тиюиндиго, а также их производных.



Первые синтетические способы получения Индиго, включая и практически важный способ Хеймана, уже рассматривались в разд. 1.3.6. Однако впоследствии синтез Индиго был усовершенствован, и в настоящее время Индиго получают исходя из анилина. На первой стадии анилин конденсируют с солью гидроксиметансульфоновой кислоты и цианидом натрия и получают N-цианометиланилин. Последний затем гидролизуют до фенилглицината натрия, циклизация которого в расплаве едкого натра и едкого кали (содержащем амид натрия) приводит к индоксилу. При окислении индоксила на воздухе образуется Индиго (схема 2.34).

Этот путь не пригоден для N-алкилглицинов и производных тиогликолевой кислоты. Поэтому N-алкилглицины (157) сначала превращают в соответствующие хлорангидриды (158), затем циклизуют под действием хлористого алюминия (внутримолекулярная реакция Фриделя–Крафтса). В этом случае индоксильное производное также окисляют в Индиго.

Тиюиндигоиды получают конденсацией замещенных бензолтиолов (159) с хлоруксусной кислотой через соответствующие тиогликолевые

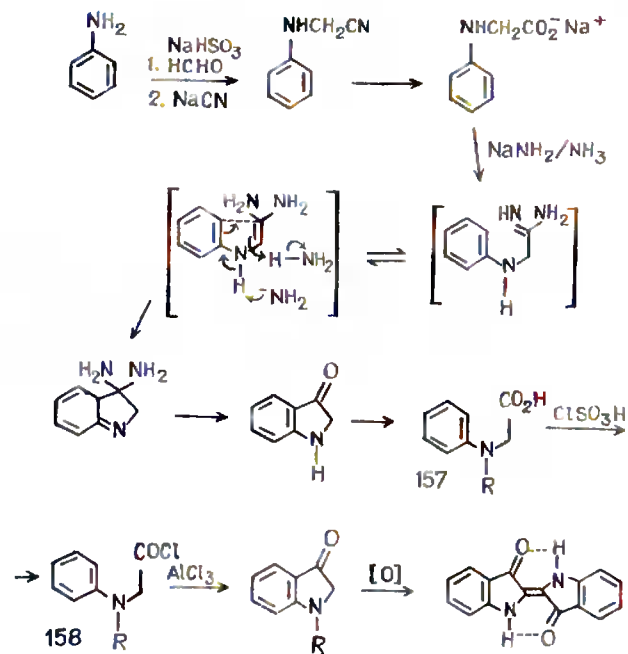
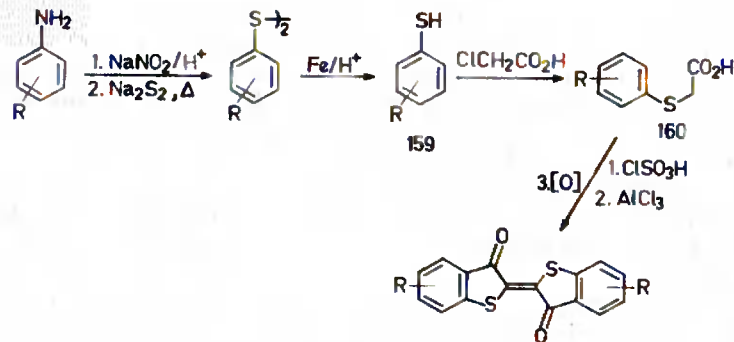
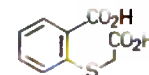


Схема 2.34.

кислоты (160). Дальнейший путь аналогичен тому, который был приведен в случае N,N'-диалкилиндиго. Бензолтиолы получают из производных анилина следующим образом:

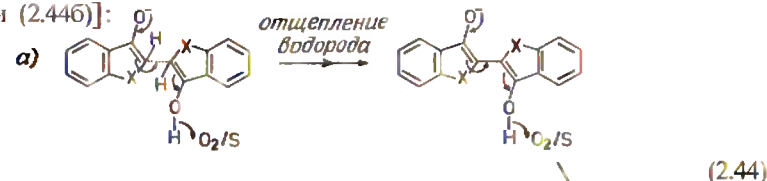


Более высокий выход по данному методу получается в случае замещенных тиюиндигоидов. Тиюиндиго целесообразнее синтезировать из *o*-карбоксибензолтиогликолевой кислоты (161) реакцией, аналогичной синтезу Хеймана — получению Индиго из *o*-карбоксибензилглицина (разд. 1.3.6).

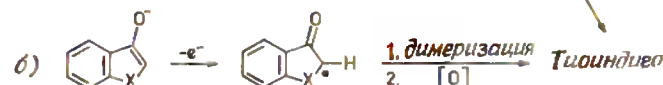


161

Конечной стадией получения Индиго и Тиюиндиго всегда является окисление. В промышленном масштабе в качестве окислителя применяют кислород воздуха при синтезе индигоидных красителей и серу при синтезе тиюиндигоидов. Механизм окисления окончательно не установлен; можно предложить два варианта, приведенных ниже [уравнения (2.44a) и (2.44b)]:



(2.44)



Получены производные Индиго и Тиюиндиго, содержащие самые разнообразные заместители. Эти заместители вводят либо непосредственно, либо применяя соответствующий замещенный анилин. Например, 5,5'-дихлориндиго (162) образуется при хлорировании Индиго или из *m*-хлоранилина (схема 2.35).

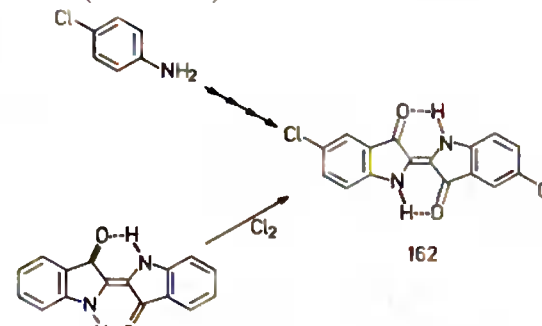
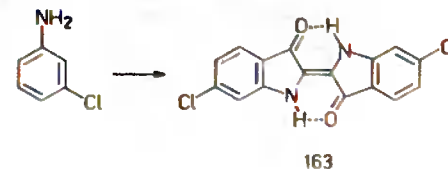


Схема 2.35.

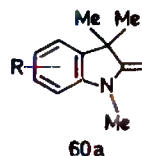
В некоторых случаях индигоидное соединение можно получить лишь одним-единственным способом. Например, для синтеза 6,6'-дихлориндиго (163) используют *m*-хлоранилин, поскольку непосредственным хлорированием получить его невозможно.



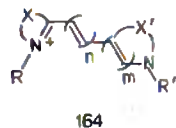
163

2.4.6. Полиметиновые красители

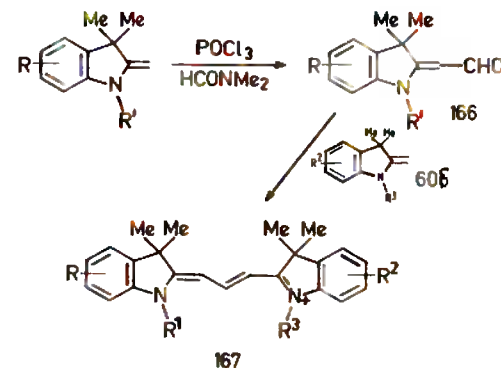
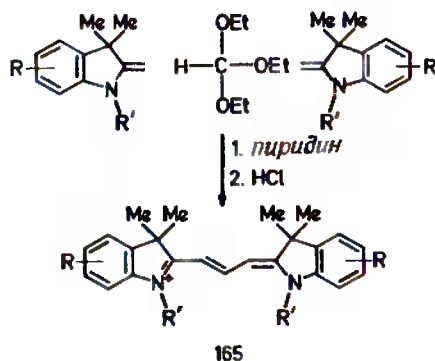
Вообще полиметиновые красители имеют большее значение в качестве сенсibilизаторов в фотографических процессах, а не как красители для текстильных материалов. Основная причина этого — низкая светопрочность. Тем не менее некоторые полиметиновые красители находят применение в качестве красителей для текстиля, на их примере будет продемонстрирована общая стратегия синтеза. В частности, конкретные примеры будут даны по возможности для производных индоленина (60a) (см. выше).



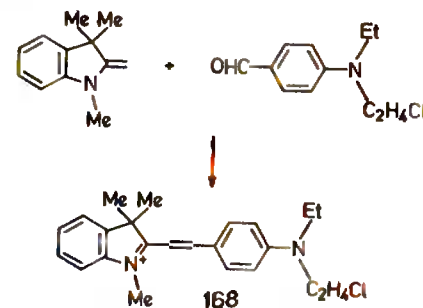
Апоцианины (164, $n = 0$, $m = 1$), цианины (164, $n = 0$, $m = 0$), карбоцианины (164, $n = 1$, $m = 0$) и поликарбоцианины (164, $n \geq 2$, $m = 0$) структурно очень близки. Поэтому получение карбоцианинов дает представление о применяемой стратегии синтеза.



Симметричные карбоцианины, например 165, могут быть получены нагреванием 2 молей индоленина (60a) с фтормуравьиным эфиром в присутствии основания типа пиридина. После подкисления с хорошим общим выходом образуется карбоцианин (165). Аналогичным образом легко получают также несимметричные карбоцианины. Например, производное основания Фишера (60b) при нагревании с производным альдегида Фишера (166) в присутствии основания даст соответствующий несимметричный карбоцианин (167).



Подобным образом, нагревая основание Фишера с альдегидом, можно получить гемицианины (168). Примером может служить получение С.И. Основного фиолетового 7.

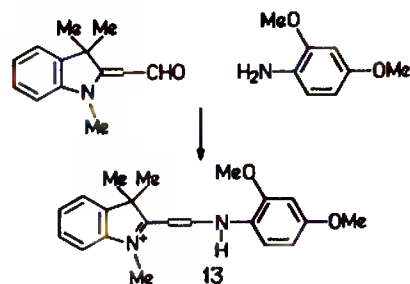


С.И. Основной фиолетовый 7

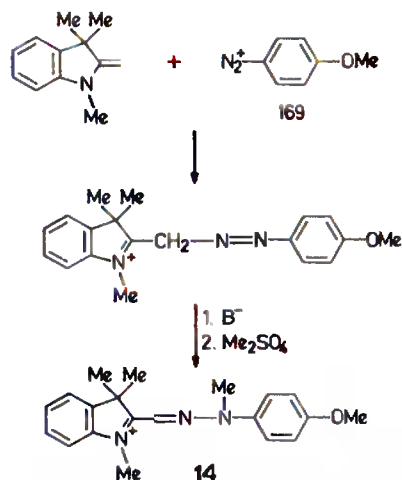
Рассмотренные полиметиновые красители не имеют большого значения в качестве красителей для текстиля. Однако азааналоги полиметиновых красителей представляют интерес, особенно для крашения полиакрилонитрильных волокон, что обусловлено чистотой ярких окрасок и наличием сродства к этим волокнам (гл. 5 и 6). В отличие от полиметиновых красителей азаполиметиновые красители не находят применения в качестве фотосенсибилизаторов.

Типичным азаполиметиновым красителем является желтый азакарбоцианиновый краситель 13. Его получают нагреванием альдегида Фишера с 2,4-диметоксианилином в уксусной кислоте, причем возможно множество простых вариантов этой структуры.

Диазакробоцианиновый краситель 14, содержащий два гетероциклических атома в сопряженной цепи, является чрезвычайно важным желтым красителем для полиакрилонитрильных волокон. Он обладает высокой красящей силой и дает на полиакрилонитриле яркую золотисто-желтую окраску, обладающую высокими показателями устойчивости, в частности к свету. Этот краситель получают с высоким выходом сочетанием соли диазония 169 с основанием Фишера с последующей кватернизацией под действием диметилсульфата.



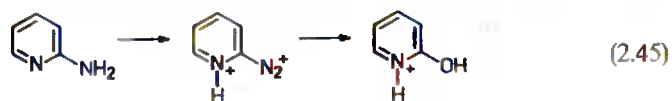
С.І. Основной желтый 11



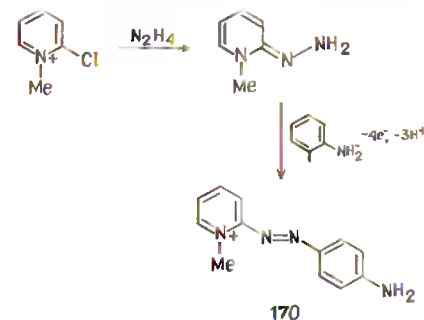
С.І. Основной желтый 28

Азаполиметиновые красители охватывают широкий спектр цветов от желтого до синего. В области от красного до синего цвета особенно интересны диазагемицианины. Существует два основных способа синтеза этих красителей: первый — окислительное сочетание гетероциклического гидразина или гидразона с ароматическим амином и, при необходимости, превращение в четвертичную аммониевую соль; второй — кватернизация гетероциклического азокрасителя, полученного сочетанием гетероциклической соли диазония с ароматическим амином.

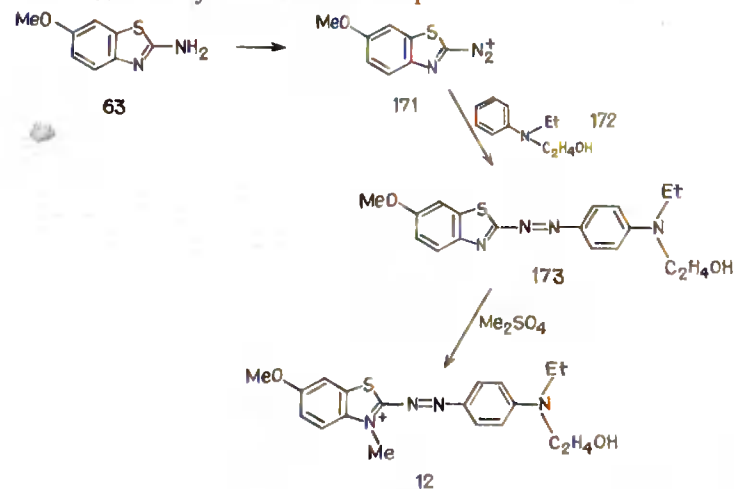
Первый способ применяют в тех случаях, когда ароматический амин не диазотируется или когда образующаяся соль диазония настолько неустойчива, что ее разложение идет быстрее, чем сочетание [уравнение (2.45)].



Синтез красителя С.І. Основного красного 30 (170) — типичный пример этого способа, причем гидразон окисляется легче до анилина, хотя последний может вступать в нежелательные побочные реакции.

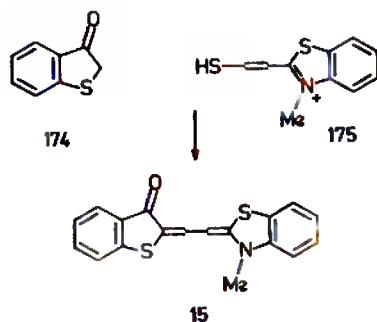


По возможности стараются применять второй способ. Типичным примером может служить синтез бензотиазольного красителя (12), С.І. Основного синего 41. Гетероциклический амин 63 диазотируют нитрозилсерной кислотой с образованием соли диазония 171 и сочетают с N-гидроксиэтил-N-этиланилином (172) с образованием гетероциклического азокрасителя 173, кватернизация которого диметилсульфатом дает с хорошим выходом голубой катионный краситель 12.

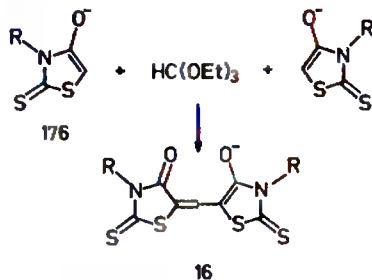


Как уже упоминалось, не все полиметиновые красители являются катионными, среди них есть и нейтральные, и анионные. Поскольку и нейтральные, и анионные полиметиновые красители не имеют большого практического значения, ниже приводится лишь по одному примеру синтеза.

Реакцией активной метиленовой компоненты 174 с бензотиазольтиолом (175) получают мероцианин (15), не имеющий, однако, практического применения.



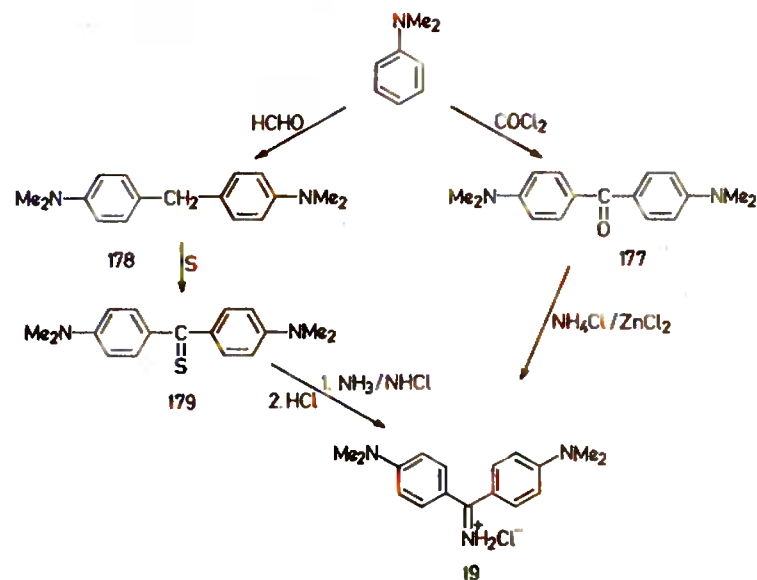
Оксанолаы типа 16 могут использоваться для крашения волокон основного характера, например нейлона. Типичный синтез – конденсация роданина (176) с ортомуравьиным эфиром с образованием оксанола (16) [ср. синтез карбоцианина Астрафлюксина FF (165)].



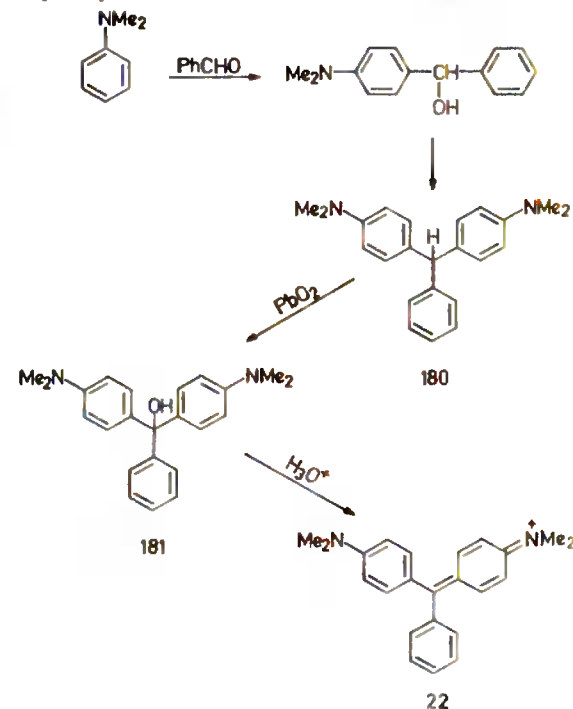
2.4.7. Ди- и триарилкарбоциевые (ди- и триарилметановые) красители

Как и полиметины, арилкарбоциевые красители включают большое количество разнообразных, но структурно родственных красителей. Вообще красители этого класса имеют меньшее значение, чем азо- и антрахиноновые красители, и поэтому они будут рассмотрены лишь вкратце.

Многие из первых синтетических красителей относятся к этому классу, некоторые находят применение и по сей день, в частности для крашения полиакрилонитрильных волокон. Один из простейших арилкарбоциевых красителей – Аурамин О (19) дифенилметановый краситель, применяемый уже около ста лет. Одно время этот желтый краситель синтезировали из кетона Михлера (177), получаемого из диметиланилина и фосгена. Однако в настоящее время Аурамин О получают из диарилметана (178), который нагревают с серой и хлоридом аммония в токе аммиака при 200°C. Сера участвует в окислительно-восстановительной реакции с образованием тиобензофенона (179), который затем реагирует с аммиаком.

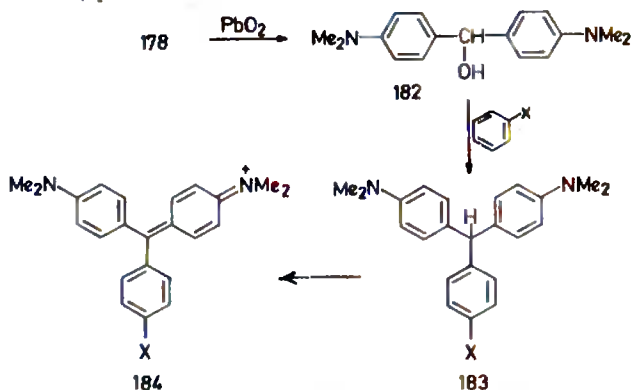


Арилкарбоциевые красители охватывают широкую цветовую гамму. Так, другим примером является Малахитовый зеленый (22), который

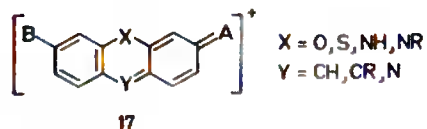


получают аналогичным способом. Диметиланилин конденсируют с бензальдегидом в присутствии кислоты с образованием бензгидрола. Последний реагирует с диметиланилином с образованием лейкооснования **180**, которое окисляют свежеприготовленным диоксидом свинца до карбинольного основания **181**. После подкисления образуется Малахитовый зеленый (**22**).

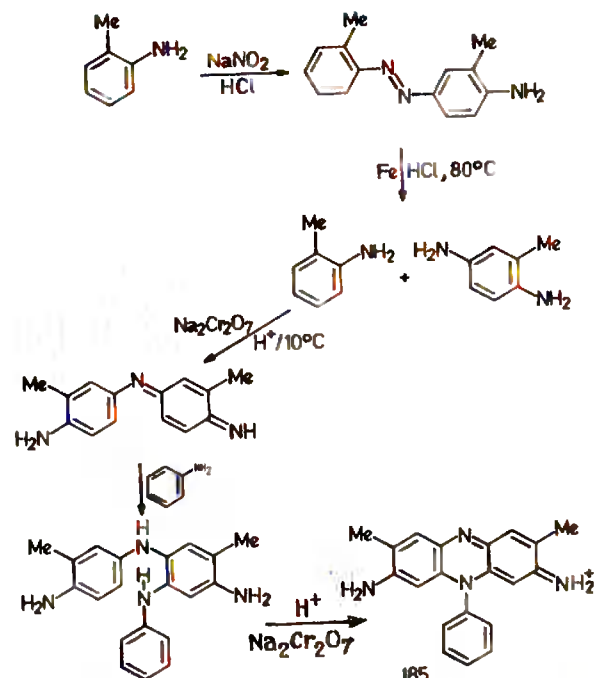
Применяя различные ароматические альдегиды и амины, можно получить самые разнообразные трифенилметановые красители. Введение более одной сульфогруппы в молекулу трифенилметанового красителя, например прямым сульфированием, позволяет получить красители для полиамидных волокон (найлона, шерсти). Второй важный метод получения трифенилметановых красителей заключается в окислении диарильного производного **178** диоксидом свинца до бензгидрола (**182**), который затем реагирует с активным ароматическим соединением, например фенолом, нафтолом или анилином, с образованием лейкооснования **183**. Окислением и подкислением получают триарилметановый краситель **184** (ср. синтез Малахитового зеленого).



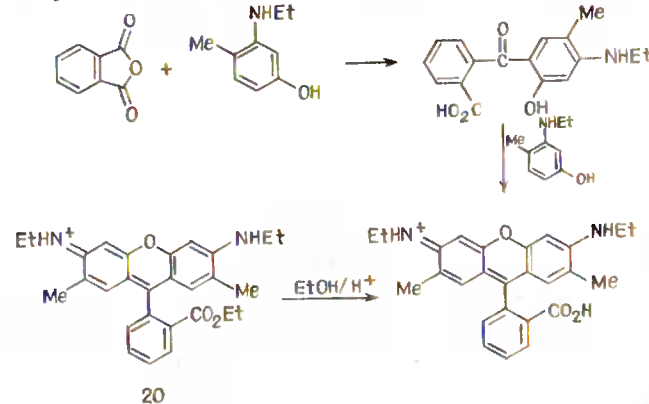
К трифенилметановым красителям можно отнести также гетероциклические красители **17**. Первый синтетический краситель — Мо-всин — был сафранином, относящимся к этому классу (см. выше). В настоящее время сафранины утратили свое значение, хотя Сафранин Т (**185**) все еще находит некоторое применение в качестве красителя для бумаги. Синтез этих красителей довольно длителен, но, что интересно, промежуточные соединения не выделяются, и все реакции проводят в одном аппарате*.



* Имеются, правда, стадии фильтрации для удаления неорганических солей.



Родамин 6G (**20**) относится к числу кислородсодержащих гетероциклических красителей этого класса, хотя он и не находит широкого применения из-за низких показателей устойчивости окраски; синтез этого красителя представляет интерес для иллюстрации стратегии синтеза.



Метиленовый голубой, применяемый в настоящее время в качестве индикатора pH и красителя для микробиологии, представляет собой наиболее интересный из тиазиновых красителей. Способ его получения, основанный на простых химических реакциях, дешевом доступном сырье, позволяет получать продукт с хорошим выходом (схема 2.36).

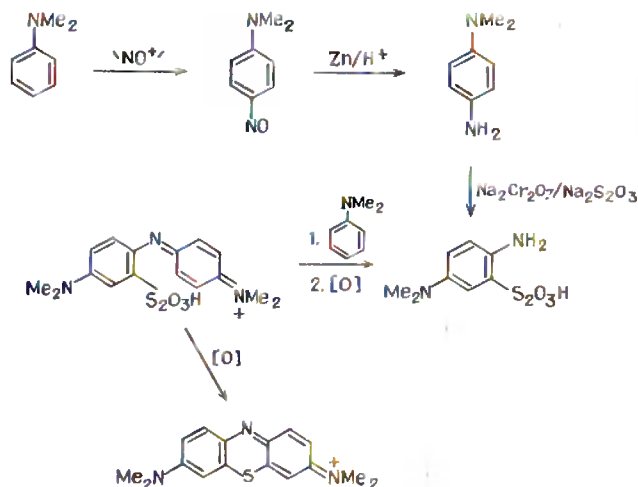
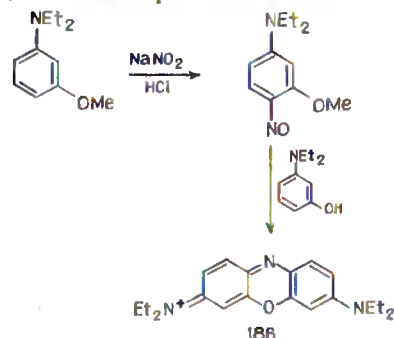


Схема 2.36.

Наконец, оксазиновый краситель **186** и в настоящее время применяется в качестве красителя для полиакрилонитрильных волокон. Его получают нитрозированием N,N-диэтил-м-анизида с последующей конденсацией с м-диэтиламинофенолом.



С.И. Основной синий 4

2.5. ВЫВОДЫ

Большинство практически важных красителей можно разделить на восемь классов: азо, антрахиноновые, кубовые, фталоцианиновые, индигоидные, полиметиновые, карбоновые и нитрокрасители.

Методы получения каждого из этих классов были рассмотрены выше, причем для большинства классов хромоген образуется из предварительно синтезированных промежуточных продуктов. Исключения составляют антрахиноновые и нитрокрасители. Антрахиноновые красители обычно получают введением заместителей в антрахиноновое ядро. Нитрокрасители получают в основном так же, как промежуточные про-

дукты для азокрасителей. Для большинства красителей промежуточные продукты можно разделить на два класса: карбоциклические и гетероциклические ароматические соединения. Первые получают из исходных углеводородов путем последовательных реакций, вторые, напротив, обычно получают из ациклических промежуточных продуктов.

В последние годы достигнуты большие успехи в синтезе гетероциклических азокрасителей, что еще больше повысило их практическое значение.

2.6. ЛИТЕРАТУРА

Основная информация о синтезе красителей и промежуточных продуктов содержится в серии "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vols. I–VIII, Venkataraman K. (ed.), изданной Academic Press (1952–1978), и в ссылках, приведенных в этом издании. Дополнительная информация может быть получена из следующих источников:

А. Азокрасители (включая диазотирование и сочетание)

1. Abrahart E. N., Dyes and Their Intermediates, E. Arnold, London, 1977.
2. Buttler R. N., Chem. Revs., **75**, 241 (1975).
3. Ridd J. H., Quart. Revs., **15**, 418 (1961).
4. Zollinger H., Chem. Revs., **51**, 347 (1952).
5. Zollinger H., Azo and Diazo Chemistry, Interscience Publishers, New York, London, 1961.
6. Hegarty A. F., Kinetics and Mechanisms of Reactions Involving Diazonium and Diazo Groups, In: The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups, Patai S. (ed.), Part 2, John Wiley & Sons, New York, 1978, pp. 511–593.
7. Schenk K., Preparation of Diazonium Groups, In: The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups, Patai S. (ed.), Part 2, John Wiley & Sons, New York, 1978, pp. 645–659.
8. Wulfsberg S., Synthetic Applications of Diazonium Ions, In: The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups, Patai S. (ed.), Part 1, John Wiley & Sons, New York, 1978, pp. 241–341.
9. Lewis J. R., Chem. and Ind., **1962**, 159.
10. Lewis J. R., Chem. and Ind., **1964**, 1672.

Б. Другие классы красителей

1. Abrahart E. N., Dyes and Their Intermediates, E. Arnold, London, 1977.
2. Greenhalgh C. W., Endeavour, **126**, 134 (1976).

Глава 3

Азокрасители

3.1. ВВЕДЕНИЕ

Азокрасители — важнейший класс красителей, составляющих свыше 50% всего мирового производства. Такое широкое распространение азокрасителей обусловлено следующими причинами: они обладают высокой красящей силой, почти в 2 раза превосходящей красящую силу антрахиноновых красителей; их, как правило, легко получать на установках широкого профиля из дешевого легкодоступного сырья; они охватывают широкую гамму цветов и обеспечивают получение прочных окрасок. Первые две причины обуславливают то, что азокрасители более экономичны в производстве по сравнению с красителями других классов, особенно с антрахиноновыми. Кроме того, легкость получения из огромного ассортимента всегда имеющихся промежуточных продуктов делает эти красители незаменимыми при любых изменениях моды.

Однако азокрасители имеют также и недостатки. По сравнению с антрахиноновыми красителями, их основными конкурентами, они тусклее по оттенку, а окраски, как правило, не обладают такой высокой устойчивостью к свету, особенно в области синих тонов, хотя последние работы показывают, что это вполне достижимо. Несомненным преимуществом азокрасителей является очень низкая себестоимость, которая наряду с перечисленными выше достоинствами вполне компенсирует указанные недостатки.

Изучение азокрасителей сыграло важную роль в развитии теоретической органической химии — теории цветности, теории строения, таутомерии, индикаторов и кислотно-основных равновесий.

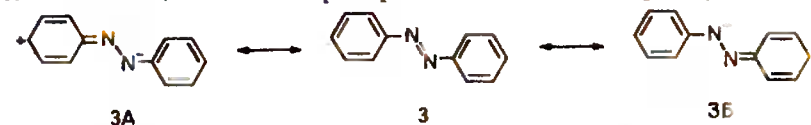
3.2. СТРОЕНИЕ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

Все азокрасители содержат не менее одного (обычно два) ароматического фрагмента, связанного с азогруппой. Они существуют чаще в *транс*-форме (1), более устойчивой по сравнению с *цис*-конфигурацией (2). Оба атома азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, так что угол связи углерод—азот составляет около 120° .

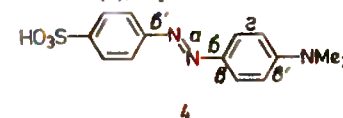


Важнейший азокромоген *транс*-азобензол (3) имеет плоскую струк-

туру как в твердом состоянии, так и в растворах, но, по-видимому, непланарен в газовой фазе. Определение длин связей показывает некоторый вклад резонансных форм 3А и 3Б, так что связь С—N несколько короче, а связь N—N несколько длиннее ожидаемой. При этом оба бензольных кольца частично приобретают хиноидный характер. Электро-



донорные группы в одном кольце и электроноакцепторные — в другом, особенно сопряженные с азогруппой, увеличивают вклад этих резонансных форм. Это подтверждают данные рентгеноструктурного анализа Метилового оранжевого (4), приведенные на рис. 3.1.



Связь	Длина связи, Å	
	фактическая	ожидаемая
α	1,244	1,22–1,24 (алифатические азосоединения)
β	1,407	1,472 (алифатическая связь C—N)
β'	1,44	
ϵ	1,392	1,39 (бензольная связь C=C)
ϵ'	1,406	
z	1,372	

Рис. 3.1. Данные рентгеноструктурного анализа для Метилового оранжевого.

Влияние пространственных факторов будет рассмотрено в разд. 3.5.9.

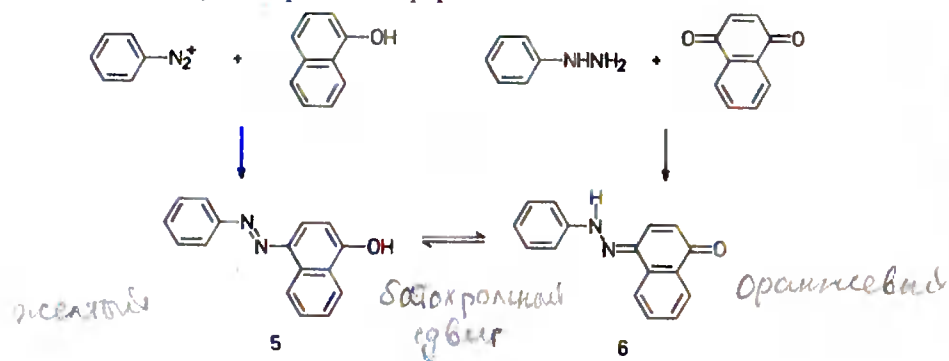
3.3. ТАУТОМЕРИЯ

3.3.1. Таутомерия гидроксиазокрасителей. Азо-гидразонная таутомерия

В 1884 г. Цинке и Биндевальд получили один и тот же продукт двумя различными способами: сочетанием хлорида фенилдиазония с 1-нафтолом и конденсацией фенилгидразина с 1,4-нафтохиноном. Поскольку ожидаемыми продуктами в этих синтезах были азокраситель (5) и гидразон (6), авторы совершенно справедливо допустили, что между этими двумя формами существует динамическое равновесие, т.е. таутомерия. После этого наблюдения последовал ряд исследований азо-гидразонной таутомерии, которые продолжаются и по сей день.

Такой большой интерес к таутомерии обусловлен ее исключительной важностью не только для химии красителей, но и для теоретической химии в целом. Таутомерные формы отличаются не только по цве-

ту (разд. 3.5.7), но и обладают различной красящей силой (а следовательно, и экономичностью) и различными колористическими свойствами (например, устойчивостью к свету). Обычно гидразонная форма имеет более глубокую и интенсивную окраску по сравнению с азо-формой. В случае системы 4-фенилазо-1-нафтола азо-таутомер (5) – желтый ($\lambda_{\text{макс}} \sim 410$ нм, $\epsilon_{\text{макс}} \sim 25\,000$), а гидразонная форма (6) – оранжевая ($\lambda_{\text{макс}} \sim 480$ нм, $\epsilon_{\text{макс}} \sim 35\,000$). Поэтому товарные гидроксиазокрасители выбраны из числа тех, которые существуют предпочтительно, если не исключительно, в гидразонной форме.



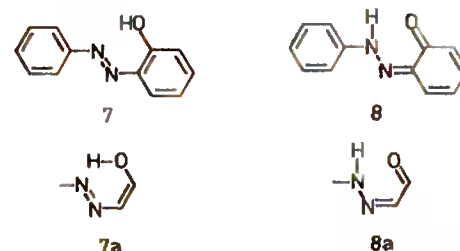
Следует отметить, что азо-гидразонная таутомерия возможна только в тех гидроксиазокрасителях, в которых гидроксигруппа сопряжена с азогруппой, т.е. в *о*-гидроксиарил- и *п*-гидроксиарилазокрасителях (но не в *м*-гидроксиарилазокрасителях). Будет ли таутомерия проявляться на самом деле, зависит от ряда факторов, главный из которых – относительная термодинамическая устойчивость азо- и гидразонной форм. Если они близки по устойчивости, таутомерия наблюдается. Когда же один из таутомеров более стабилен, краситель существует именно в этой таутомерной форме. Проиллюстрировать это можно на следующих примерах.

Рассмотрим 2-фенилазофенол. В азо-форме (7) сумма энергий связей азоенольной системы (7а) примерно на 108 кДж/моль меньше, чем кетогидразонной системы (8а). Поэтому может показаться, что гидразонный таутомер должен быть более стабильным, чем азо-таутомер. Однако для ароматических систем следует принимать во внимание также резонансную энергию стабилизации (РЭС). Азо-форма (7) содержит два чисто ароматических бензольных цикла, РЭС для каждого из которых составляет 150,5 кДж/моль. В гидразонной форме (8) ароматический характер одного бензольного цикла утрачен полностью, что снижает РЭС на 134 кДж/моль (табл. 3.1). Таким образом, при учете этих факторов получаем, что азо-таутомер (7) примерно на 26 кДж/моль (134–108) стабильнее, чем гидразонный (8); этого различия достаточно для существования большинства азофенольных красителей исключительно в азо-форме.

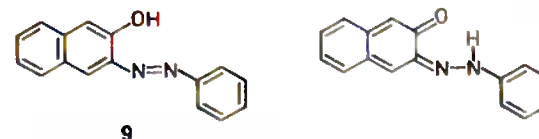
Таблица 3.1. Величины РЭС ароматических углеводородов и их хинонов

Соединение	РЭС, кДж/моль	Разность
Бензол	150,5	134
1,4-Бензохинон	16,5	
1,2-Бензохинон ^а	—	
Нафталин	255	90,7
1,4-Нафтохинон	164,3	
1,2-Нафтохинон ^а	—	
Антрацен	349	3
Антрахинон ^б	346	

^а Данные для этих соединений отсутствуют. По-видимому, величина РЭС близка к значению для 1,4-изомера.
^б Здесь и далее имеется в виду 9,10-изомер.

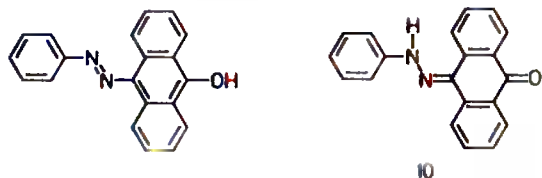


Наличие конденсированных бензольных колец в 1,2- и 1,4-нафтохинонах заметно стабилизирует их по сравнению с соответствующими бензохинонами. Таким образом, потеря в РЭС при переходе от дигидроксибензола к бензохинону меньше, чем при переходе от дигидроксибензола к бензохинону (табл. 3.1). Поэтому РЭС 90,7 кДж/моль недостаточно, чтобы компенсировать разницу в 108 кДж/моль. Следовательно, в отличие от азофенолов в азонифтолах более устойчивым должен быть гидразонный таутомер. Однако вследствие меньшей разности энергий азо- (5) и гидразонной форм (6) таутомерия азонифтолов более частое явление, чем таутомерия азофенолов. Интересное исключение составляет 3-фенилазо-2-нафтол. Для него известен лишь значительно более устойчивый азо-таутомер (9) с полностью ароматическим нафталиновым ядром.



В случае азонифтонов относительная потеря РЭС в гидразонной форме будет еще меньше, чем в случае азонифтолов, поскольку РЭС ан-

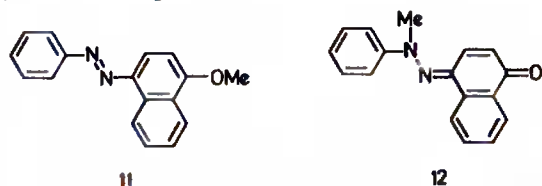
трахиона и антрацена очень близки (табл. 3.1). Вследствие этого энергия стабилизации гидразона выше, и поэтому эти красители существуют исключительно в гидразонной таутомерной форме (10).



Ниже будет более подробно рассмотрена таутомерия наиболее важных классов красителей – азонифтолов и азофенолов, а также их гетероциклических аналогов и будет показано, как влияют на равновесие такие факторы, как природа растворителя, наличие водородной связи, а также электронные и стерические эффекты.

3.3.2. Гидроксиазокрасители нафталинового ряда

Первоначальная гипотеза Цинке и Биндевальда о том, что между азо- (5) и гидразонной (6) таутомерной формой 4-фенилазо-1-нафтола имеется динамическое равновесие, вызвала оживленную дискуссию вплоть до 1935 г., когда появилась классическая работа Куна и Бара, предположивших, что спектр поглощения азо-таутомера (5) должен быть аналогичен спектру О-метилпроизводного (11), а спектр гидразонной формы (6) – спектру N-метилпроизводного (12). (О-Метилпроизводное получали метилированием 4-фенилазо-1-нафтола в сильнощелочной водной среде, а N-метилпроизводное – конденсацией 1-метил-1-фенилгидразина с 1,4-нафтохиноном.) Сравнение спектров модельных соединений подтверждает существование азо-гидразонной таутомерии (рис. 3.2). Так, спектр О-метилпроизводного имеет пик при $\lambda_{\text{макс}}$



при $\lambda_{\text{макс}}$

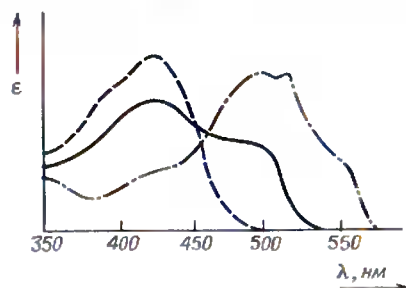
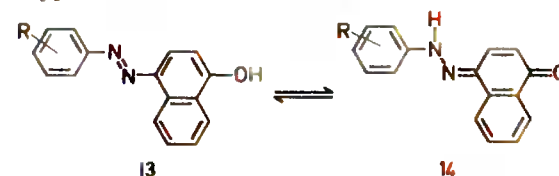


Рис. 3.2. Спектры поглощения 4-фенилазо-1-нафтола и его О- и N-метилпроизводных.
— 5/6; ---- О-метилпроизводное (11); -.-.- N-метилпроизводное (12).

~ 410 нм (желтая область), а спектр N-метилпроизводного – пик при $\lambda_{\text{макс}}$ ~ 480 нм (оранжевая область). В спектре 4-фенилазо-1-нафтола отчетливо видны пики, соответствующие азо- и гидразонной формам. Благодаря чувствительности системы 4-фенилазо-1-нафтола к различным воздействиям ее часто используют в качестве модели при изучении азо-гидразонной таутомерии.

Природа растворителя оказывает существенное влияние на таутомерное равновесие. Обычно более полярный растворитель способствует преобладанию гидразонной формы (14), менее полярный – азо-формы (13), хотя из этого общего правила есть исключения. Последние работы дают более корректное объяснение влияния растворителей. Соотноше-



ние азо- и гидразонной таутомерных форм определяется не общими свойствами растворителей, как, например, диэлектрической проницаемостью и др., а его строением и микроструктурой окружения молекулы красителя в растворителе. Гидразонная форма красителей, чувствительных к растворителям, преобладает в тех случаях, когда растворитель образует трехмерную структуру, тогда как стабилизации азо-формы благоприятствует растворитель, образующий двумерную структуру или неструктурированный. К первому типу растворителей относятся, например, вода, формамид и уксусная кислота, ко второму – пиридин, низшие спирты и углеводороды. Влияние природы растворителя показано на рис. 3.3, причем кривые проходят через изобесстическую точку, что характерно для равновесного состояния.

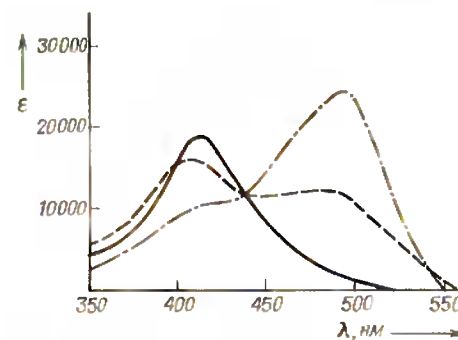
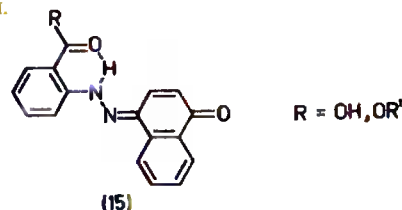


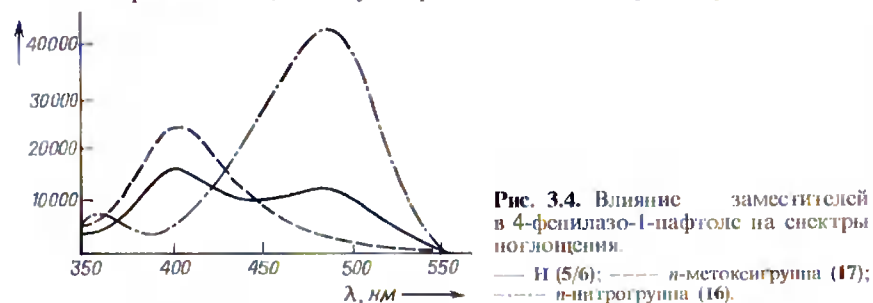
Рис. 3.3. Влияние растворителей на спектр поглощения 4-фенилазо-1-нафтола.
— пиридин; ---- метанол; -.-.- уксусная кислота.

Пространственные затруднения при введении заместителя в орто-положение бензольного ядра дестабилизируют гидразонную форму (14), и влияние растворителя оказывается аномальным: полярные, образующие водородные связи растворители, «типичные» для гидразонной

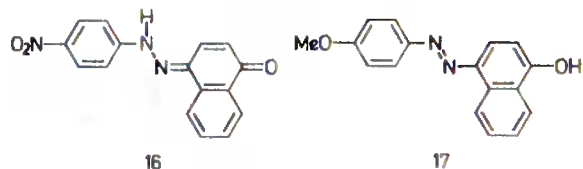
формы, в данном случае благоприятствуют образованию азо-формы (13), поскольку сольватация гидроксигруппы затруднена из-за наличия заместителя в *орто*-положении.* В то же время если заместитель в *орто*-положении (например, карбоксил) способен к образованию внутримолекулярной водородной связи с водородом в гидразонной форме, то эта таутомерная форма (15) будет преобладающей, независимо от природы растворителя.



Электроакцепторные группы (особенно нитрогруппа), как правило, увеличивают долю гидразонной формы (14), а электронодонорные группы (особенно метокси)-долю азо-формы (13) (рис. 3.4). Эти электроны воздействия весьма сильны, особенно в случае *пара*-замещенных производных, и могут перевесить влияние растворителей. Так,

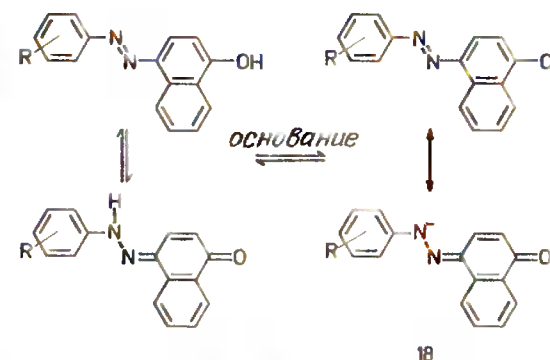


наличие *p*-нитрогруппы обуславливает существование красителя исключительно в гидразонной форме (16) во всех растворителях, тогда как *p*-метоксигруппа стабилизирует азо-форму (17)

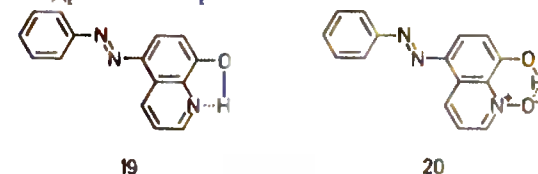


Чувствительность таутомерного равновесия замещенных 4-фенилазо-1-нафтолов, особенно к pH и природе растворителей, препятствует использованию этих соединений в качестве товарных красителей. Краситель 18 ($R = H$), например, легко ионизируется даже под действием слабых оснований, превращаясь в красный мезомерный анион. При

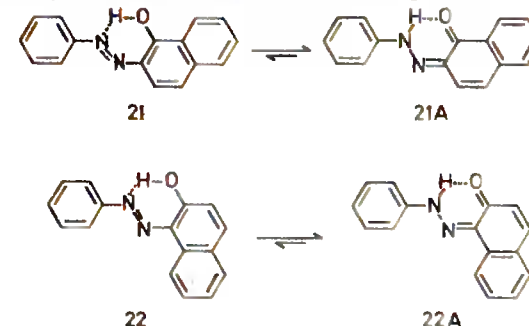
* По-видимому, *орто*-заместитель препятствует сольватации гидроксигруппы. —Прим. ред.



стирке изделий, окрашенных этими красителями, в присутствии соды или даже мыла происходит не только изменение желтого или оранжевого цвета на красный, но возможно даже и смывание красителя с волокна из-за низкого сродства ионизированной формы. Химическая чистка таких изделий также может привести к изменению цвета вследствие смещения азо-гидразонного равновесия.



Не меньшую роль, чем образование межмолекулярной водородной связи (МВС) между красителем и растворителем, играет возникновение внутримолекулярных водородных связей (ВВС). Для *o*-гидроксиазокрасителей ВВС не очень характерна, но в тех особых случаях, когда она образуется, как, например, в красителях 19 и 20, ВВС стабилизирует азо-форму. Однако большее значение образование ВВС имеет для *o*-гидроксиазокрасителей, таких, как 2-фенилазо-1-нафтол (21) или 1-фенилазо-2-нафтол (22), в которых преобладание гидразонной формы (21А и 22А) настолько велико, что природа растворителя и характер заместителей не оказывают такого существенного влияния, как в системе 4-фенилазо-1-нафтола. Одним из объяснений преобладания гидразонной



формы является большой выигрыш энергии при образовании ВВС в гидразоне по сравнению с азо-таутомером. Во всяком случае, *о*-гидроксиазокрасители действительно образуют прочную водородную связь, средняя расчетная энергия которой 30 кДж/моль, причем в литературе приводятся и более высокие значения – 67 кДж/моль.

Образованием прочной ВВС объясняется устойчивость красителей к щелочам (они трудно ионизируются) и их пассивность к дейтерообмену. Неудивительно, что производные **21** и **22** в отличие от 4-фенилазо-1-нафтола находят широкое практическое применение. То, что они существуют в гидразонной форме, обладающей большей интенсивностью окраски и не чувствительной к изменениям pH и природе растворителей, делает эти красители идеальными. Как видно из их спектров поглощения (рис. 3.5), они имеют цвет от оранжевого до красного ($\lambda_{\text{макс}}$ 475–500 нм).

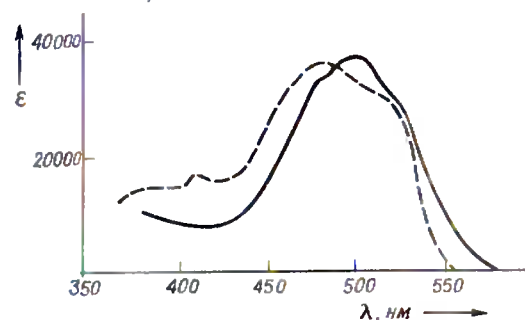
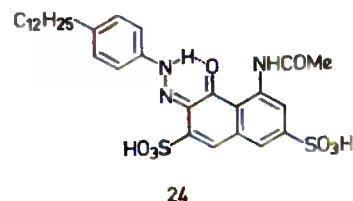
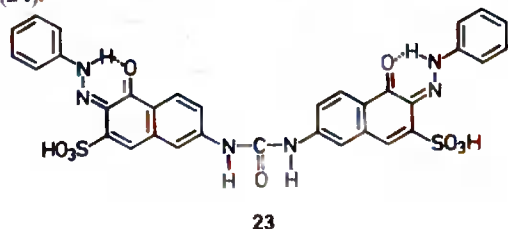
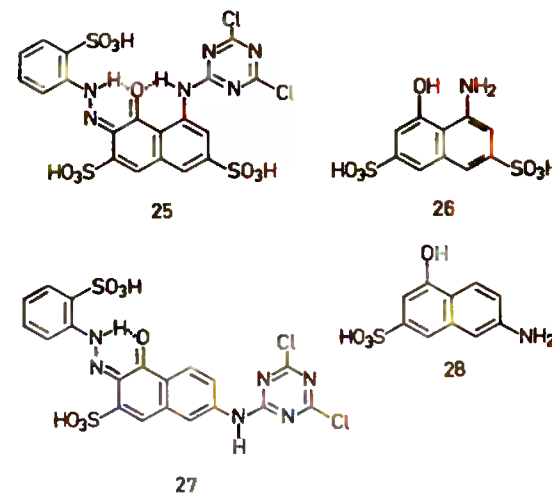


Рис. 3.5. Спектры поглощения 1-фенилазо-2-нафтола и 2-фенилазо-1-нафтола (в CH_3COOH).
— 2-фенилазо-1-нафтол; ---- 1-фенилазо-2-нафтол.

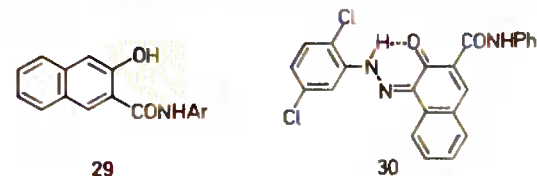
Сульфированные производные 2-фенилазо-1-нафтола нашли широкое применение в качестве красителей различных классов; к ним относятся, например, прямой краситель для хлопка (С.І. Прямой оранжевый **26**) (**23**) и кислотный красный для нейлона и шерсти (С.І. Кислотный красный 138) (**24**).



На их основе получают большую часть ярких красных и оранжевых активных красителей для хлопка. В качестве типичных примеров можно привести С.І. Активный красный **1** (**25**) – производное Аш-кислоты (**26**) и Продион* оранжевый МХ-Г (**27**) – производное И-кислоты (**28**).



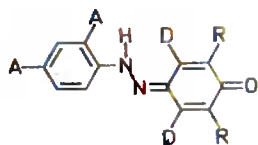
Производные 1-фенилазо-2-нафтола используются в основном в качестве пигментов. Так, большую часть оранжевых и красных пигментов, а также красителей для холодного крашения (разд. 6.3.4) составляют производные ариламидов 2-гидрокси-3-нафтольной кислоты (**29**). Типичным примером может служить С.І. Пигмент красный **2** (**30**).



3.3.3. Гидроксиазокрасители бензольного ряда

Как уже отмечалось, *о*- и *п*-гидроксиазобензолы существуют исключительно в азо-форме из-за ее большей устойчивости по сравнению с гидразонной формой. Таутомерная гидразонная форма встречается лишь в исключительных случаях, при благоприятном сочетании электронных и пространственных факторов, а также наличии водородных связей, обеспечивающих стабилизацию, достаточную для компенсации потери ароматичности. В общем виде это можно представить следующим образом:

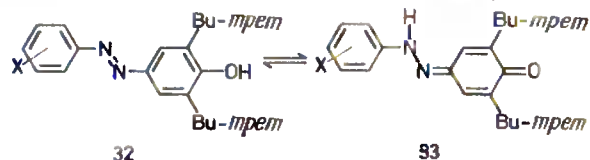
* Продионы – торговая марка фирмы ICI.



31

1-й тип—31, где R—объемная алкильная группа; 2-й тип—31, где D—электронодонорная группа, в особенности способная образовывать ВВС; 3-й тип—31, где А—электроноакцепторная группа, в особенности способная образовывать ВВС с группой N—H.

Производные 2,6-ди-*трет*-бутилфенола относятся к первому типу красителей. Здесь образование гидразонного таутомера (33) обусловлено пространственными взаимодействиями в азо-таутомере (32) между

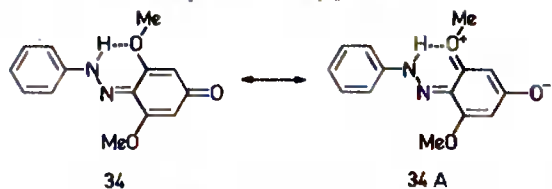


32

33

объемистой *трет*-бутильной группой и гидроксигруппой (пространственные требования хиноидного карбонила меньше, чем гидроксигруппы). Как и в ряду азонифтолов, электроноакцепторные группы X увеличивают долю гидразонного таутомера, тогда как электронодонорные группы уменьшают ее.

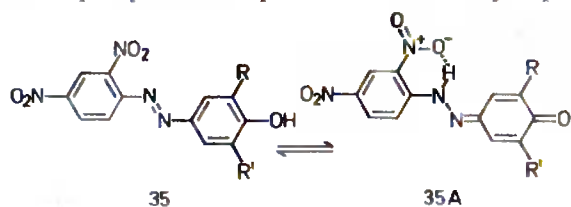
Примером второго типа является краситель 34. Здесь метоксигруппы стабилизируют гидразонный таутомер благодаря образованию водородной связи, а также электронным эффектам, как показано в 34А.



34

34 А

Динитроазофенольные красители 35 демонстрируют третий тип стабилизации гидразонной формы, особенно эффективной, когда по соседству с гидроксигруппой в *орто*-положениях к ней расположены две алкильные группы (табл. 3.2). Значение нитрогруппы в *орто*-положении наглядно видно при сравнении красителей 36 и 37: у первого доля ги-



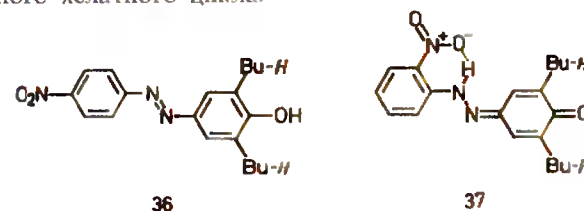
35

35А

Таблица 3.2. Данные спектров поглощения азо- и гидразонной форм (в тетрагидроэтане)

R	R ₁	Азо-форма		Гидразонная форма		Доля гидразонной формы, %
		$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	
H	H	383	—	—	—	8
H	Me	393	26 100	429	25 900	60
H	<i>n</i> -Bu	394	—	435	—	84
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Bu	401	28 600	440	33 100	100

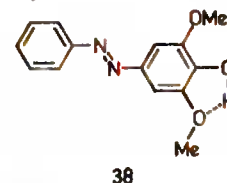
дразонного таутомера составляет лишь 4%, тогда как второй краситель целиком существует в гидразонной форме, что объясняется способностью *о*-нитрогруппы стабилизировать гидразонный таутомер путем образования внутримолекулярной водородной связи с образованием шестичленного хелатного цикла.



36

37

Как видно из данных табл. 3.2, наличие алкильных групп в *орто*-положении к гидроксигруппе увеличивает долю гидразонного таутомера. Однако если заместители в *орто*-положениях могут образовывать внутримолекулярную водородную связь, будет преобладать азо-форма. Так, соединение 38 существует исключительно в азо-форме.



38

Вследствие слабой выраженности таутомерии азофенольных красителей прямое сопоставление оттенков и красящей силы азо- и гидразонной форм затруднено. Однако сравнение спектра азо-красителя 38 со спектром изомерного гидразонного красителя 34 четко показывает их различие (рис. 3.6). Азокраситель имеет не только меньшую экстинкцию, чем гидразонный, но и поглощает в более коротковолновой части спектра, причем поглощение в основном приходится на УФ-область. По этой причине азофенольные красители не находят практического применения. Однако их сульфированные производные (окрашенные, естественно) применяются в качестве красителей для нейлона, поскольку на этом волокне устойчивость окраски к свету у азо-формы выше, чем у гидра-

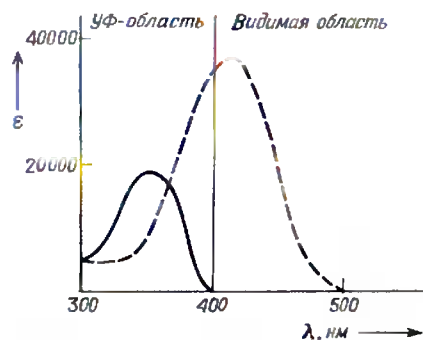
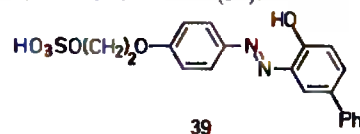


Рис. 3.6. Спектры поглощения азо- и гидразонной таутомерной форм азо-фенольных красителей (в циклогексане).

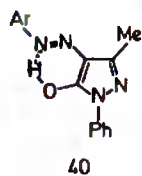
--- гидразонная форма (34); — азо-форма (38).

зоной (разд. 6.4.4). Характерным примером такого красителя может служить С.І. Кислотный желтый 135 (39).

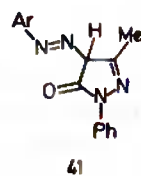


В то же время некоторые пяти- и шестичленные гетероциклические аналоги азофенольных производных широко применяются в качестве красителей. Важнейшие из них – азопиразолоновые и азогидроксипиридоновые красители.

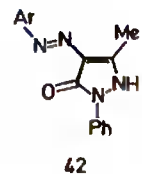
В течение многих лет оставалось неясным, какая из четырех возможных таутомерных структур – 40, 41, 42 и 43 – соответствует азопиразолоновым красителям. Эту задачу удалось решить лишь в последнее время с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии. Так, в спектре ЯМР четко видны сигналы, обусловленные наличием дезэкранированного протона, химический сдвиг которых не зависит от концентрации и трех эквивалентных протонов винильной метильной группы. ИК-спектр указывает на наличие связанного водородной связью карбонила, что свидетельствует в пользу структуры 43. Таким образом, азопиразолоновые красители существуют в гидразонной форме.



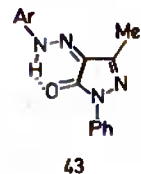
40



41



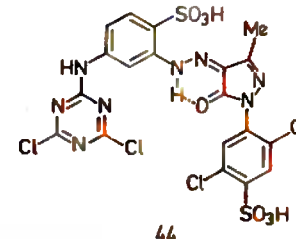
42



43

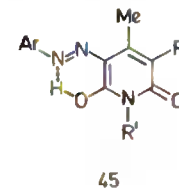
Электронные спектры поглощения согласуются с этими выводами. Действительно, соединение 41 не может быть окрашенным из-за отсутствия сопряжения между арилазо- и пиразолоновым остатками.

Примером выпущенного в продажу пиразолонового красителя является С.І. Активный желтый 1 (44).

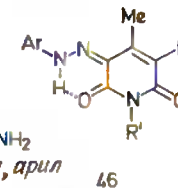


44

Преобладание гидразонной формы (43) по сравнению с азо-формой (40) и другими структурами еще раз подтверждается данными термодинамических расчетов. Основным фактором является значительно более низкая РЭС пиразолонового цикла по сравнению с бензольным; ее недостаточно, чтобы компенсировать избыток (108 кДж/моль) энергии стабильности связей гидразонной группировки.



45



46

R = H, CN, CONH₂
R' = H, алкил, арил

Аналогичным образом гидроксипиридоновые красители существуют предпочтительно в гидразонной (46), реже в азо-форме (45). Эти красители имеют большое значение, поскольку дают окраски от зеленовато-желтой до оранжевой при красящей силе, значительно превосходящей азопиразолоновые красители. По конкурентным соображениям структура азогидроксипиридоновых красителей хранится в секрете; типичным примером такого красителя может служить соединение 47*.

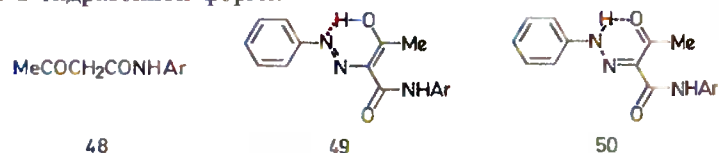


47

Товарные марки желтых красителей (особенно для холодного крашения) получают также из ацетоацетариламида (48). Поскольку различие в РЭС между азо- (49) и гидразонной (50) формами очень мало (нет по-

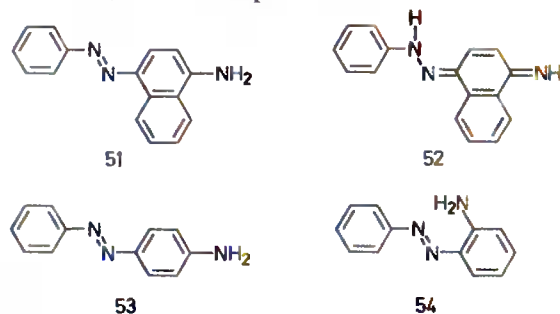
* Пример 2 англ. пат. 1256093.

тери ароматического характера соединения), красители существуют лишь в гидразонной форме.*



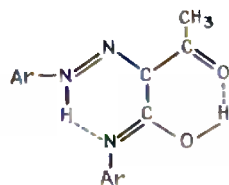
3.3.4. Таутомерия аминозокрасителей. Амино-иминная таутомерия

В отличие от соответствующих гидроксипродуктов 4-фенилазо-1-нафтиламины существуют исключительно в аминозо-форме **51**. Никаких доказательств существования аминогидразонной формы **52** не получено. Аминозобензольные красители (**53** и **54**) тоже существуют только в аминозо-форме. К этому выводу пришел ряд исследователей, изучив спектры красителей на основе первичных аминов и соответствующих N,N-диалкил- и N-ацетиламинопроизводных.

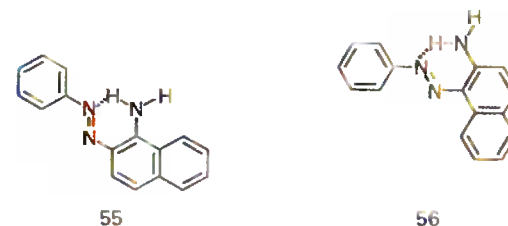


Пока точно не установлено явление таутомерии в случае *o*-фенилазо-нафталиновых красителей, но, скорее всего, эти соединения также существуют в аминозо-форме (**55** и **56**).

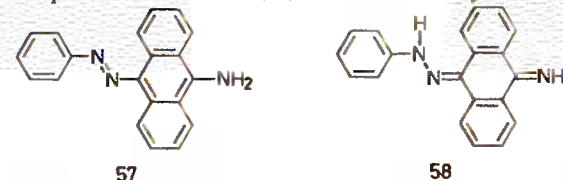
* Следует отметить, что при изучении ацетоацетиридных азопигментов основное внимание уделялось вопросам азо-гидразонной таутомерии, тогда как возможность прототропной перегруппировки в арильном фрагменте не рассматривалась. В то же время советскими химиками убедительно показано, что указанные пигменты существуют в гидразо-имидольной форме:



См.: Дюмаев К. М., Тамбиева О. А., Лисицина Е. С. — ЖОрХ, 1979, XV(8), с. 1586. — Прим. ред.

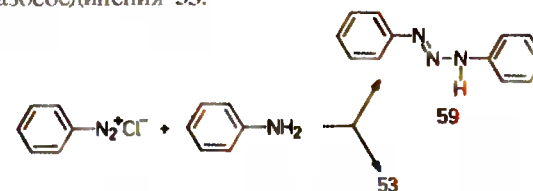


Аналогично азоантроловым красителям аминопроизводные антрацена (**57**), по-видимому, образуют иминогидразонный таутомер (**58**). К сожалению, эти красители пока еще детально не изучены.

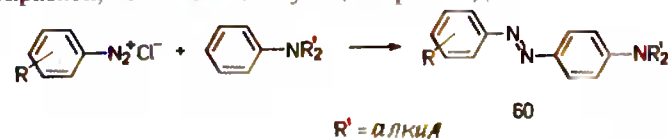


Причины преобладания азо-формы в аминозокрасителях не вполне очевидны, тем более что термодинамическая стабильность этого таутомера ниже, чем иминогидразонной формы, хотя относительная неустойчивость иминогруппы должна быть значительной (энергия связи $\text{C}=\text{NH}$ 614,5 кДж/моль)*.

В отличие от гидроксизокрасителей коммерческое значение имеют красители на основе *p*-аминозобензола (**53**), а не *o*-фенилазоафтиламиновые красители (**55** и **56**), что объясняется рядом причин, важнейшие из которых легкость их получения и высокая красящая сила. Как было рассмотрено в разд. 2.4.1, взаимодействие солей диазония с производными анилина идет либо по азоту с образованием диазоаминосоединения **59**, либо в *para*-положение по углеродному атому с образованием аминозосоединения **53**.

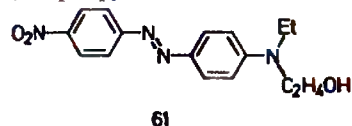


Применение производных N,N-диалкиламина исключает образование диазоаминосоединения, и единственным продуктом является краситель **60**. Эти красители обладают большей красящей силой и более глубокой окраской, чем соответствующие производные анилина **53**. Кроме



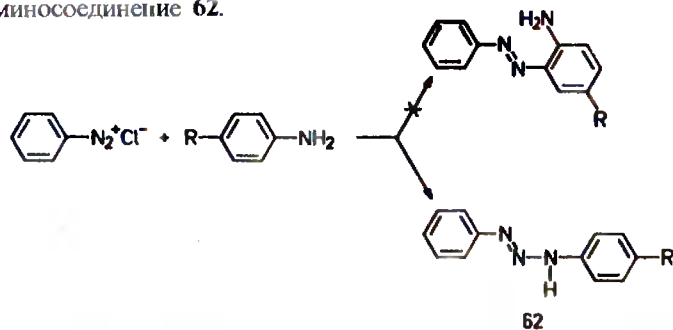
* См.: Dudek G. O., Holm R. H., J. Amer. Chem. Soc., 84, 2695 (1962).

того, они обеспечивают возможность более тонкого варьирования их свойств путем изменения алкильных групп. Красители этого типа, не содержащие кислотных групп, широко применяются на практике в качестве дисперсных красителей для полиэфирных волокон. Типичным примером может служить С.И. Дисперсный красный 1 (61). Для крашения полиэфирных волокон (разд. 6.3.3) необходимы красители с низкой молекулярной массой; азокрасители такого типа от желтого до синего цвета легко получить, варьируя заместители.



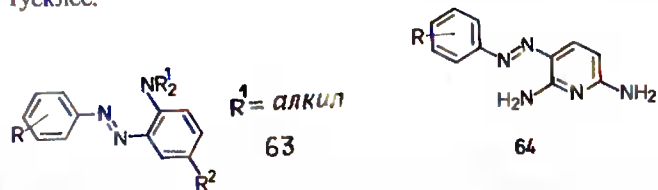
61

Сочетание в *орто*-положение к аминогруппе идет, как правило, очень трудно. Блокирование *пара*-положения не дает результата — образуется диазоаминосоединение 62.



62

Краситель 63 из N,N-диалкиламинопроизводного получается труднее, причем из-за пространственных затруднений, нарушающих копланарность *о*-диалкиламиногруппы, красители этого типа обладают меньшей красящей силой, чем их *пара*-аналоги 60 (разд. 3.5.9), оттенок их также тусклее.



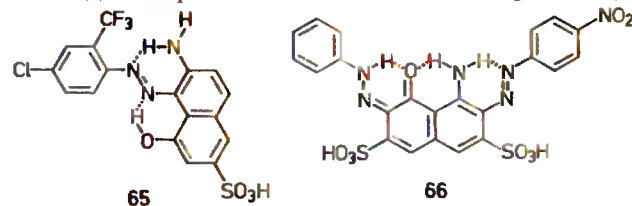
63

64

При применении в качестве азосоставляющей *м*-фенилендиамина происходит сочетание в *орто*-положение к аминогруппе, но получающиеся красители находят лишь ограниченное применение. Однако, судя по появляющимся в последнее время патентам, фирмы-производители активно заинтересовались возможностью использования полиаминогетероциклических красителей, в частности производных 2,6-диаминопиридина, таких, как 64, который существует, по-видимому, в азо-форме.

В отличие от азокрасителей, полученных с применением анилина

в качестве азокомпоненты, красители из сульфированных аминафтолов с арилазогруппой в *орто*-положении к аминогруппе находят широкое практическое применение, что объясняется в основном легкостью их получения, поскольку нафтиламины вступают предпочтительно в реакцию С-сочетания с образованием аминоазокрасителя. Типичными примерами таких красителей могут служить красный моноазокраситель 65 для пайлона и дисазокраситель С.И. Кислотный черный 1 (66).

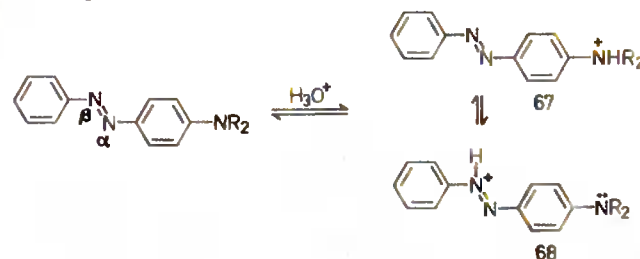


65

66

3.3.5. Протонированные азокрасители. Азонио-аммониевая таутомерия

Протонирование 4-аминоазобензола происходит либо по концевой аминогруппе с образованием аммониевой таутомерной формы (67), либо по β -атому азота азогруппы с образованием азониевой таутомерной формы (68). Аммониевый таутомер, в котором атом азота уже не имеет свободной пары электронов, похож на азобензол, замененный в *пара*-положении электроноакцепторной группой, и поэтому поглощает в УФ-области с $\lambda_{\text{макс}} \sim 325$ нм и более низким значением $\epsilon_{\text{макс}}$, чем в случае нейтрального красителя.



68

Азониевый таутомер, напротив, содержит не локализованный положительный заряд (68 $\leftrightarrow$ 69) и тем самым похож на цианиновые красители (разд. 5.5.3). Он более глубоко окрашен (обычно синевато-красный, $\lambda_{\text{макс}} \sim 520$ нм) и обладает большей красящей силой, чем нейтральный краситель.

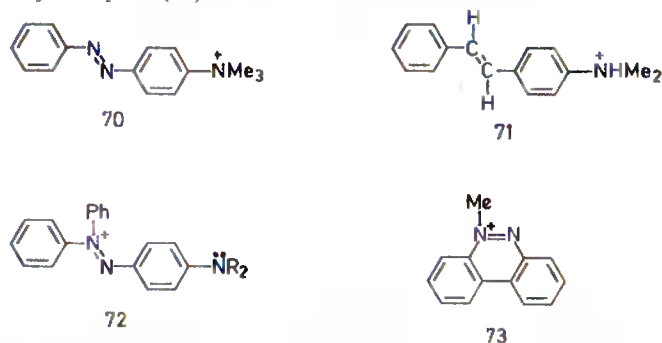


68

69

До некоторых пор причина изменений, наблюдаемых при добавлении кислоты к аминазокрасителям, была непонятна, однако в настоя-

шее время можно считать доказанным наличие таутомерного равновесия, что вытекает из следующих фактов. Во-первых, электронные спектры поглощения аммониевого таутомера **67** ($R = \text{Me}$) очень близки к спектрам метилированных производных **70**, так же как спектр поглощения 4-N,N-диметиламиностильбена в кислом растворе к спектру стильбена в нейтральном растворе, как и следовало ожидать в случае присоединения протона к диметиламиногруппе (**71**). Во-вторых, 4,4'-диметоксиаминобензол имеет в кислом растворе лишь одну полосу поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$ 500 нм; $\epsilon_{\text{макс}}$ 43 000), что типично для азониевого таутомера. В-третьих, заместители в *орто*-положении к азогруппе влияют на $\lambda_{\text{макс}}$ и $\epsilon_{\text{макс}}$ (разд. 3.5.6). В-четвертых, электронные спектры поглощения N-фенилазокрасителей (**72**)*, существующих в азониевой форме, сходны со спектрами соответствующих азониевых таутомеров (**68**). Аналогичные N-метилпроизводные неизвестны, но N-метилированные азогруппы приводят к образованию стабильных красителей в том случае, если азогруппа имеет *цис*-конфигурацию, как в бенз[с]диннолине (**73**)**; эти красители по цвету и интенсивности поглощения близки к азониевым таутомерам (**68**).



Наибольшее влияние на положение азониево-аммониевого таутомерного равновесия оказывают кислотность среды, электронные и пространственные факторы, а также образование водородной связи в самом красителе. Повышение кислотности всегда ведет к увеличению доли азониевой формы, что можно приписать различному поведению таутомеров в зависимости от функции кислотности (H_0). Различия в поведении красителей, полученных на основе первичных или вторичных анилинов, объясняются разной степенью сольватации, поскольку ионы первичного и вторичного анилина имеют соответственно три и две связи N—H, способные образовывать водородную связь с растворителем, обычно водой или спиртом, в то время как азониевый таутомер имеет лишь одну связь N—H. Поэтому азониевый таутомер более чувствителен к уменьшению концентрации кислоты в растворителе, чем аммониевый таутомер.

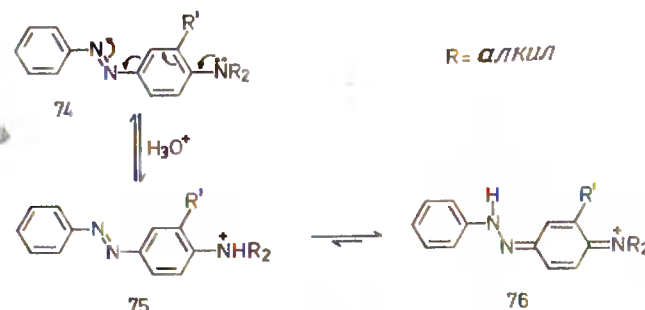
* Англ. пат. 947107.

** Англ. пат. 1326323.

Влияние заместителей на равновесие производных 4-аминоазобензола (наиболее изученной группы красителей) может быть весьма значительным. Так, введение объемного заместителя в *орто*-положение к диалкиламиногруппе выводит ее из плоскости молекулы. Это приводит к увеличению основности атома азота диалкиламиногруппы и к снижению основности азота азогруппы, что обусловлено уменьшением сопряжения неподеленной пары электронов азота с π -системой, как показано на **74**. Поэтому протонирование будет происходить в основном по азоту аминогруппы и, следовательно, равновесие будет сильно смещаться в сторону образования аммониевого таутомера (**75**) (табл. 3.3).

Таблица 3.3. Влияние заместителей в *орто*-положении к N,N-диалкиламиногруппе

R'	Аммониевая таутомерная форма [(75), $R = \text{Me}$]		Азониевая таутомерная форма [(76), $R = \text{Me}$]	
	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$
H	320	9800	512-520	35 500
Me	319	19 800	500	500



Электронодонорные группы в *мета*-положении к концевой аминогруппе стабилизируют азониевую форму. Особенно сильно повышается устойчивость таутомера, когда заместители образуют водородную связь с протоном при азогруппе. Важнейшими примерами таких заместителей являются метокси- и аминогруппа, и соответствующие красители имеют уже практическое значение. Это, например, С.1. Основной оранжевый 2 (**77**), применяющийся главным образом для крашения бумаги. Электроноакцепторные группы, наоборот, увеличивают долю аммониевого таутомера (табл. 3.4).

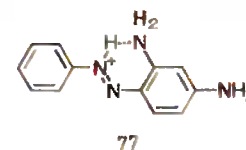
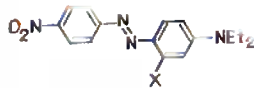
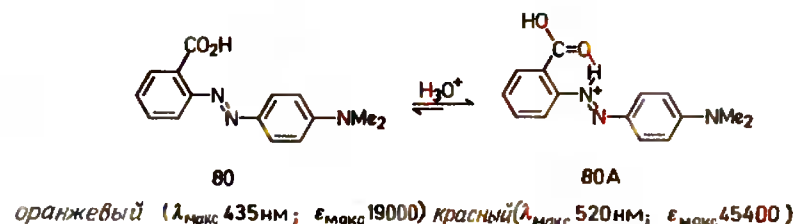
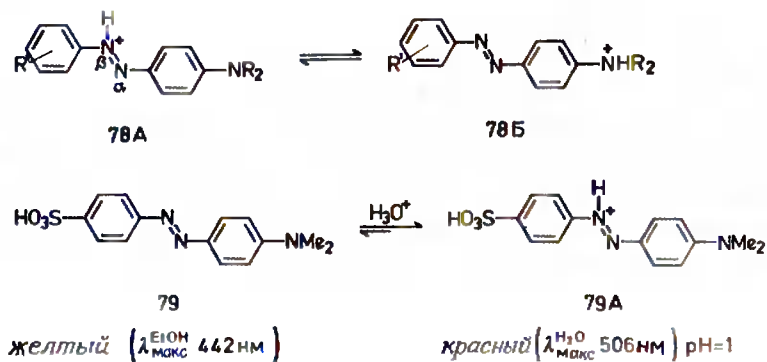


Таблица 3.4. Спектр  в смеси EtOH – конц. HCl (2:1)

X	Азониевая таутомерная форма		Аммониевая таутомерная форма	
	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$
NH ₂	482	63 800	—	—
H	515	43 500	326	16 000
CF ₃	530	21 000	324	22 800

В красителях общей формулы 78 электроноакцепторная группа R в *мета*- или *пара*-положении к азо-связи стабилизирует азониевую таутомерную форму (78А), тогда как электронодонорные группы – аммониевый таутомер (78Б). Наличие заместителей R в *орто*-положении создает пространственные затруднения для протонирования по β -азоту азогруппы, и равновесие смещается в сторону аммониевой формы. Поэтому большинство товарных 4-аминоазобензольных красителей содержит хотя бы один заместитель в *орто*-положении к β -атому азота азогруппы, что препятствует образованию азониевого таутомера и, следовательно, изменению цвета. Одновременно заместитель в *орто*-положении влияет на цвет и светосточность красителей. В то же время заместители в *орто*-положении, способные к образованию устойчивых шестичленных хелатных циклов за счет ВВС, значительно стабилизируют азониевую форму и сдвигают равновесие в сторону ее образования.

Легкость, с которой протонируются азокрасители, находит практическое применение: они используются в качестве индикаторов pH. Типичными примерами могут служить Метиловый оранжевый (79) и Метиловый красный (80).

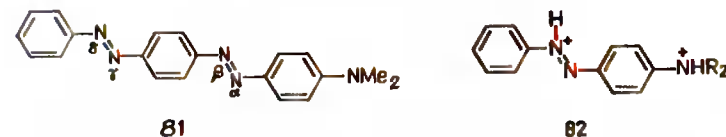


В случае дисазокрасителей 81 первый протон присоединяется к β -, а второй к δ -атому азота азогруппы, в результате чего происходит последовательный bathochromный сдвиг $\lambda_{\text{макс}}$ и увеличение $\epsilon_{\text{макс}}$ (табл. 3.5).

Таблица 3.5. Влияние кислоты на дисазокраситель 81

Растворитель	$\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon_{\text{макс}}$)	Формы красителя	Цвет
95%-ный спирт	476 (35 800), 330 (16 000)	Нейтральная	Алый
1,2 н. HCl в 50%-ном спирте	548 (59 600), 355 (17 000)	β -Протонированная	Фиолетовый
50% спирта + 50% H ₂ SO ₄	635 (106 300)	β,δ -Дипротонированная	Зеленый

Дипротонирование моноазокрасителей вызывает, напротив, гипсохромный сдвиг с образованием желтого соединения 82 – $\lambda_{\text{макс}} \sim 420$ нм.



3.4. МЕТАЛЛКОМПЛЕКСНЫЕ АЗОКРАСИТЕЛИ

3.4.1. Введение

Способность некоторых красителей образовывать комплексы с металлами известна давно. На этом свойстве основано протравное крашение. Подлежащую крашению ткань сначала пропитывали растворимой солью металла, затем добавляли растворимую щелочь для осаждения нерастворимого гидроксида металла в порах волокна. Затем протравленную таким образом ткань погружали в раствор соответствующего природного красителя (например, Кошенили или Ализарина), который образовывал с гидроксидом металла комплекс и оставался внутри волокна. Типичный пример – Турецкий красный, Al/Ca-комплекс Ализарина (разд. 1.2.3). Для протравы обычно применяли многовалентные ионы

металлов непреходящих групп, такие, как Al(III), Ca(II) и Sn(II).

Среди природных красителей нет представителей класса азокрасителей: важнейшие из металлизующихся красителей – бидентатные производные антрахинона, обычно *о*-дигидрокси- или *о*-гидроксикарбоксиантрахиноновые красители. Когда появились первые азокрасители, стало ясно, что металлизация способна решать ряд технических проблем, но с использованием в первую очередь переходных металлов: меди, хрома и кобальта.

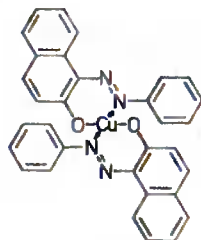
Можно либо получать готовые комплексы азокрасителей заранее, либо синтезировать их непосредственно на волокне. Первые предварительно металлизированные азокрасители, которые представляли собой хромовые(III) (1:1) азокрасители для шерсти, были выпущены лишь в 1919 г. фирмами Ciba и IG.

Металлсодержащие азокрасители делятся на две группы: те, в которых азогруппа является координирующим лигандом для металла (центрально-металлизированные красители), и те, в которых этого нет (терминально-металлизированные красители). Первые имеют гораздо большее практическое значение, поэтому им будет уделено основное внимание.

3.4.2. Центрально-металлизированные азокрасители.

Характер связи азогруппы

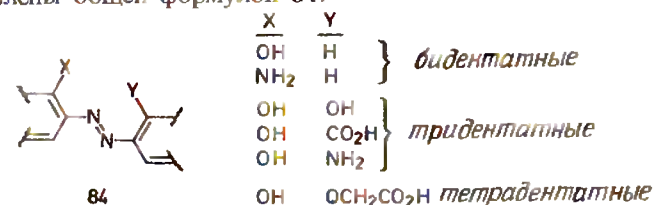
Об участии азогруппы в образовании связи с ионом металла говорит тот факт, что азобензолы, имеющие *о*-гидрокси- или *о*-аминогруппы, образуют комплексы с металлом, тогда как при наличии гидроксид- и аминогрупп в *мета*- и *пара*-положениях к азогруппе комплексы не образуются. До некоторого момента было неясно, каким образом азогруппа связана с металлом: то ли за счет неподеленной пары электронов атома азота, то ли с участием π -электронов азогруппы, и лишь с помощью рентгеноструктурного анализа было установлено, что в образовании связи с металлом участвует лишь один атом азота. В случае медного комплекса 83 β -атом азота, который связан с ионом Cu(II) неподеленной парой электронов sp^2 -орбитали, образует шестичленный хелатный цикл.



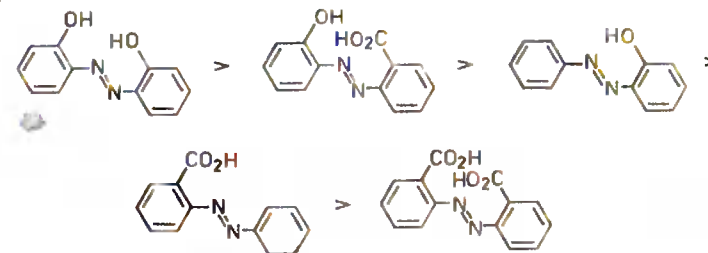
83

3.4.3. Типы красителей и их устойчивость

Азокрасители, способные образовывать металлические комплексы, представлены общей формулой 84:



Естественно, что практическое значение имеют лишь стабильные металлкомплексные красители*, производство которых экономично. Устойчивость комплексов зависит от следующих факторов: 1) размера хелатного цикла, 2) числа хелатных циклов в молекуле, 3) основности лиганда и 4) природы металла. Планарные пяти- и шестичленные циклы значительно стабильнее непланарных семичленных, и чем больше хелатных циклов в молекуле, тем выше устойчивость. Как правило, более основными лигандами образуют более стабильные комплексы, а более кислотные – менее стабильные. В соответствии с этими принципами можно представить следующий ряд устойчивости би- и тридентатных азокрасителей:

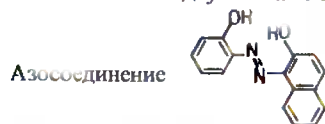


Комплексы последнего красителя, естественно, образуют семичленный цикл.

Для производства промышленных марок металлкомплексных азокрасителей применяют хром(III), кобальт(III) и медь(II). Хром(III) и кобальт(III) образуют октаэдрические комплексы, в которых энергия стабилизации кристаллической решетки и, следовательно, устойчивость комплексов максимальна для d^3 - и d^6 -электронных конфигураций, которые характерны для ионов хрома(III) и кобальта(III). Медь(II), имеющая d^9 -конфигурацию, образует плоские квадратные комплексы, которые значительно более прочны, чем комплексы, образуемые двухвалентными ионами других металлов (табл. 3.6).

* Речь идет о химической стабильности в красильной ванне, а не о термодинамической стабильности.

Таблица 3.6. Константы устойчивости азокомплексов с двухвалентными катионами



Величина pK_a для каждой из двух гидроксигрупп

11,00

13,75

Ион металла

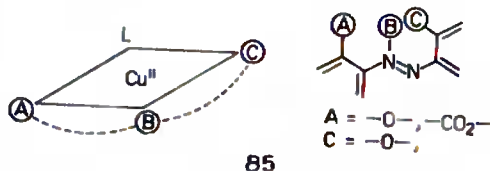
 $\lg K_1^a$ в 75%-ном диоксане при 30°C

Ba	5,74
Sr	6,81
Ca	8,61
Mg	10,93
Pb	14,65
Zn	16,35
Ni	19,62
Cu	23,30

$$^a K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

3.4.4. Структура и стереохимия

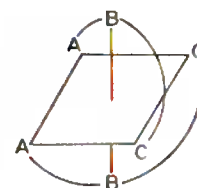
Медные(II) металлкомплексные азокрасители (1:1) имеют плоскую квадратную конфигурацию 85, в которой металл образует три связи с молекулой красителя, а четвертую связь — с монодентатным лигандом, например с молекулой воды.



Для хромовых(III) и кобальтовых(III) металлкомплексных азокрасителей (1:2) возможны два геометрических изомера: тип Дрю—Пфизнера или меридианальный тип (*mer*) (86), в котором две молекулы красителя взаимно перпендикулярны и октаэдрически координированы по отношению к центральному иону металла, и тип Пфейфера—Шетти или фасиальный тип (*fac*) (87), в котором две молекулы красителя параллельны. (Существуют энантиомеры этих изомеров. Однако, поскольку эти энантиомеры не влияют на колористические свойства *mer*- и *fac*-изомеров, нет необходимости их рассматривать.) Первый тип геометрической структуры образуют *o,o'*-дигидроксиазокрасители, имеющие

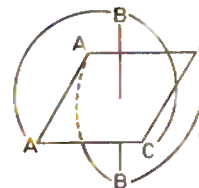
5:6-хелатную циклическую систему (86A), второй тип — *o*-карбокси-*o'*-гидроксиазокрасители, имеющие 6:6-хелатную циклическую систему 87A.

Хромовые(III) комплексы с *fac*-конфигурацией менее растворимы в воде и при крашении шерсти дают более яркие окраски с более высокой светопрочностью, но с меньшей устойчивостью к мокрым обработкам по сравнению с комплексами, имеющими *mer*-конфигурацию.



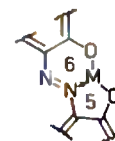
A = -O-
C = -O-

86

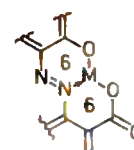


A = -CO2-
C = -O-

87



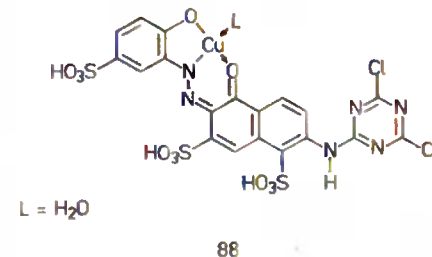
86A



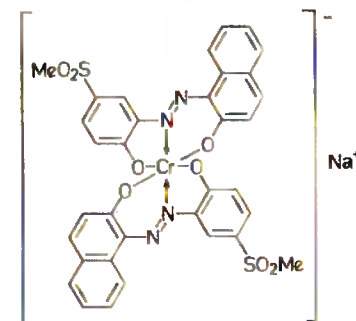
87A

3.4.5. Применение металлкомплексных азокрасителей

Медные (II) 1:1-комплексы широко используются в случае активных и прямых красителей для хлопка. Типичным примером служит С.1. Активный красный 6 (88), темно-рубиновый краситель. Из-за низкой устойчивости в красильной ванне 1:2-комплексы меди (II) не находят практического применения.



88



89

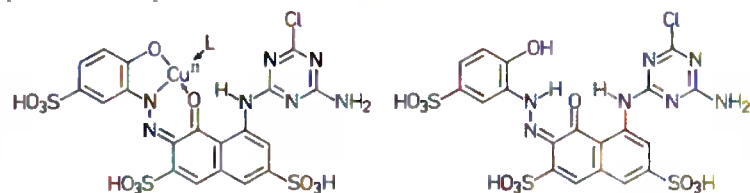
Хотя до сих пор применяются хромовые(III) 1:1-комплексы, они

имеют гораздо меньшее значение по сравнению с хромовыми(III) 1:2-комплексами, поскольку первые устойчивы лишь при низких pH и, следовательно, могут применяться для крашения волокна, обычно шерсти, из кислых ванн, что отрицательно сказывается на свойствах шерсти, в частности на ее мягкости. В то же время 1:2-комплексы Cr(III) очень стабильны в широком интервале pH и могут окрашивать шерсть и найлон из нейтральной ванны. Хромовые(III) 1:2-комплексы настолько устойчивы, что выдерживают условия щелочной среды при крашении активными красителями. Примером хромового(III) комплексного красителя (1:2) для шерсти является С.1. Кислотный фиолетовый 78 (89).

Относительная устойчивость хромовых(III) 1:1-комплексов позволяет получать несимметричные (или смешанные) хромовые(III) 1:2-комплексы реакцией с другой триденатной молекулой азокрасителя, что дает возможность варьировать свойства конечного красителя. Кобальтовые(III) 1:1-комплексы неустойчивы, и поэтому могут быть получены лишь симметричные кобальтовые(III) 1:2-комплексы, что делает их менее ценными по сравнению с хромовыми(III).

3.4.6. Свойства металлизированных красителей

Ион металла довольно значительно изменяет свойства красителя. Как правило, наблюдается bathochromный сдвиг, и краситель становится тусклее. Обычно улучшается устойчивость к действию света и окислителей, в то время как прочность к мокрым обработкам уменьшается, что было показано на примере красителя 90 и соответствующего неметаллизированного красителя 91.

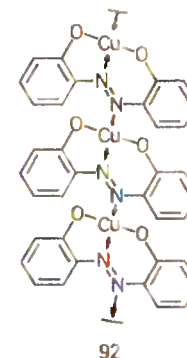


L = лиганд		90		91	
Краситель	Цвет	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (0,1 н. NaOH)	Свето- прочность	Устойчи- вость к ги- похлориту	Водорастворимость
90	Фиолетовый	558	Очень хорошая	Очень хорошая	Средняя
91	Красный	517, 539	Плохая	Плохая	Хорошая

Изменение цвета красителя при металлизации обусловлено хелатированием металлом важнейших электронодонорных и электроноакцепторных групп (гидрокси- и азогрупп соответственно), что вызывает возмущение распределения π -электронов, а не запрещенными $d \rightarrow \pi$ -переходами в самом металле, которые настолько слабы ($\epsilon_{\text{макс}} \ll 10^3$), что полностью поглощаются разрешенными интенсивными $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами хромогена ($\epsilon_{\text{макс}} \sim 25\,000$).

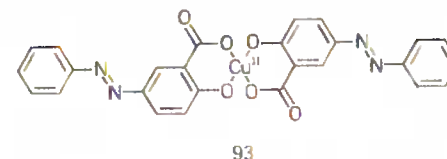
Возмущение π -электронов и вызывает увеличение светопрочности металлизированных азокрасителей. Испытывающий дефицит электронов ион металла оттягивает электроны от оксидо- (O^-) и азогрупп, при этом электронная плотность у этих групп снижается. Поскольку фотохимическое окисление азогруппы играет важную роль в процессе выцветания азокрасителей под действием света (разд. 6.4.4), в металлсодержащих азокрасителях атака окислителя в это положение замедляется.

Для объяснения низкой водорастворимости комплексов меди(II) предложено образование пластинчатых агрегатов, как показано на 92. Добавление энергичного лиганда, такого, как алифатический амин или мочевины, который вытесняет второй атом азота азогруппы из четвертого координационного положения, заметно улучшает растворимость.



3.4.7. Терминально металлизированные красители

Как уже говорилось, красители этого типа имеют небольшое практическое значение. Типичным примером может служить комплекс 93, производное салициловой кислоты. Вообще металлические комплексы красителей этого типа ярче, чем те, в которых азогруппа является лигандом. Терминально-металлизированные азокрасители обычно мало отличаются по оттенку и устойчивости к свету от исходных азокрасителей.



3.5. ЦВЕТ И СТРОЕНИЕ

3.5.1. Введение

Прежде чем перейти к рассмотрению приложения зависимости цвета от строения азокрасителей, следует вкратце осветить историю развития этого вопроса, начиная с ранних теорий и кончая современными представлениями.

3.5.2. Ранние теории

Зависимость между цветом красителя и его химическим строением интересовала химиков с давних пор. Более ста лет назад, когда химия красителей была еще в зачаточном состоянии, о строении окрашенных органических веществ ничего не было известно. И неудивительно, ведь только в 1865 г. Кекуле опубликовал структуру бензола (разд. 1.3.4). И хотя уже начались исследования строения природных красителей Ализарина и Индиго (разд. 1.3.5), единственным окрашенным соединением, структура которого была известна, был *п*-бензохинон.

И именно в это время, в 1867 г., Грсе и Люберман, положившие начало изучению зависимости цвета от химического строения, установили, что восстановление всех известных красителей сразу же вызывает их обесцвечивание. Отсюда они сделали вывод, что красители являются химически ненасыщенными соединениями.

На основании изучения соединений типа азобензола и *п*-бензохинона Витт сформулировал в 1876 г. свою знаменитую теорию, согласно которой красители состоят из ненасыщенных групп (хромофоров) и сольобразующих групп (ауксохромов), а соединения, содержащие указанные группы, получили названия хромогенов. Типичными хромофорами являются этиленовая, карбонильная, азо- и нитрогруппы, а гидроксид- и (алкил)аминогруппы — типичные ауксохромы, которые, как считал Витт, придают окрашенным соединениям красящую способность. Хотя сама теория Витта в значительной степени устарела, предложенная им терминология используется в современной химии красителей.

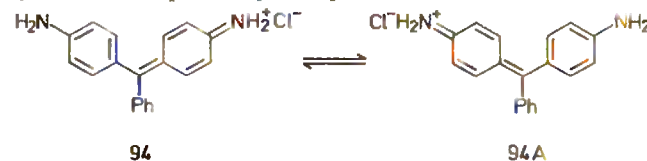
Три года спустя Ницкий высказал предположение, что увеличение молекулярной массы красителя путем введения таких заместителей, как метил-, этил-, фенил-, этоксигруппа или бром, вызывает bathochromный сдвиг. «Правило Ницкого» в свое время сыграло положительную роль, хотя впоследствии были обнаружены многочисленные исключения из этого правила.

Следующий важный шаг в развитии теории цветности был сделан Армстронгом, предложившим в 1887 г. «хиноидную теорию», согласно которой все красители являются производными хинонов. Поскольку в то время большинство красителей попадало в эту категорию, хиноидная теория была популярной в течение многих лет.

В 1900 г. Гомберг открыл первый окрашенный свободный радикал — трифенилметильный. Хотя его строение строго не было доказано в то время, новый тип окрашенной молекулы, в которой не было хромофора — карбонила или азогруппы, а также ауксохромов, вызвал повышенный интерес у химиков-органиков того времени. На основании исследования трифенилметильного радикала Байер выдвинул теорию «галохромии», предполагавшую, что цвет появляется при превращении бесцветного соединения в соль. Термин «галохромизм» используется до сих пор для обозначения явления изменения цвета при добавлении кислоты или щелочи.

На основании исследования галохромизма трифенилметановых красителей Байер в 1907 г. предположил возможность таутомерии для

объяснения цветности красителей, например Фиолетового Дебнера (94), т.е. существование быстрой осцилляции между двумя таутомерными формами ($94 \rightleftharpoons 94A$), причем «атом хлора» быстро перескакивает от одной аминогруппы к другой. Следует заметить, что в то время различия между ионной и ковалентной связью не проводилось. Ганч, на основании своих работ с бесцветными нитрофенолами и их окрашенными солями, пришел к выводам, аналогичным тем, которые сделал Байер, и выдвинул свою теорию «хромотропии».



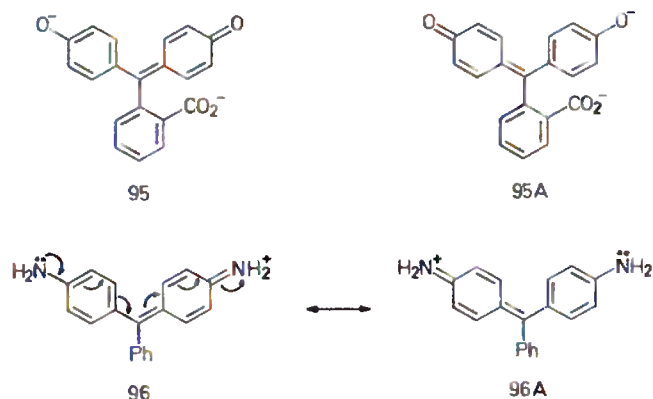
В ряде статей, опубликованных с 1904 по 1907 г., Бали высказал предположение, что цвет обусловлен быстрым разрывом и образованием связей при осцилляции молекулы из одной таутомерной формы в другую. Он назвал это явление «изоронией». В 1914 г. Уотсон выдвинул таутомерную теорию цветности, согласно которой для получения интенсивно окрашенного соединения (красителя) необходима таутомерия, причем во всех возможных таутомерах сопряженные цепочки должны существовать в хиноидной форме. Впоследствии, когда были открыты красители, которые не могут существовать в хиноидной форме, теории Армстронга и Уотсона оказались несостоятельными.

Значение сопряжения впервые оценили Хевит и Митчел в 1907 г. На основании изучения азокрасителей они установили, что углубление цвета красителя непосредственно связано с длиной сопряженной цепи атомов в хромогене, причем чем длиннее эта цепь, тем более глубокий цвет имеет краситель. Это правило известно как правило Хевита, и оно остается одним из наиболее важных в химии красителей, несмотря на некоторые исключения, найденные позже Брюккером и др.

В 1928 г. Дилтей и Визингер расширили и уточнили хромофорно-ауксохромную теорию Витта. Они предложили теорию, согласно которой краситель состоит из электронодонорной, основной группы, ауксохрома, связанной системой сопряженных двойных связей с электроноакцепторной кислотной группой. Они также установили, что чем сильнее выражен электронодонорный и соответственно электроноакцепторный характер этих групп и чем длиннее цепь двойных связей, соединяющая их, тем сильнее bathochromный сдвиг.

В 1914 г. Адамс и Розенштейн впервые показали, что цвет обусловлен осцилляциями или переходом электронов, а не атомов. Они совершенно правильно полагали, что колебания атомов вызывают поглощение в инфракрасной области, тогда как осцилляция электронов приводит к поглощению ультрафиолетового или видимого излучения; последнее и воспринимается собственно как цвет. Таким образом, они предположили, что цвет красителя, как, например, двухосновного иона Фенолфталеина, возникает вследствие непрерывной осцилляции элект-

тронов между двумя хиноидными атомами кислорода, т.е. между **95** и **95A**.



Однако лишь в 1935 г. Бари установил связь между резонансом и цветностью красителя. Он опроверг объяснение Байера, что цвет трифенилметановых красителей, как, например, Фиолетового Дебнера, обусловлен осцилляцией атомов, т.е. осцилляцией между **94** и **94A**. Теперь, когда уже было известно различие между ковалентной и ионной связью, Бари понял, что перемещаться могут лишь электроны, а не атомы* и что такое смещение электронов — просто проявление резонанса, т.е. **96** ↔ **96A**. Он предположил, что «интенсивное поглощение света, которое свойственно красителям, является следствием тесной взаимосвязи хромогена и резонанса в молекуле». Его теория объясняет также функцию аукохрома, наличие которого необходимо для реализации резонанса. Резонансная теория цветности Бари была принята в целом, а дальнейшие исследования Шварценбаха и Брукера привели к выводу, что наиболее глубокую окраску имеют красители с большим числом граничных структур с близкой энергией.

Из всех ранних теорий цветности наиболее близка к современным теория Льюиса, предложенная им в 1916 г. Он предположил, что «цвет обусловлен селективным поглощением света валентными электронами, частоты которых синхронны с соответствующей частотой световых колебаний». Пользуясь ссылками в приложении I, читатель может сам удостовериться в том, насколько эта концепция близка к современным представлениям о происхождении цвета.

3.5.3. Современные теории

Для ранних теорий характерна одна общая черта — все они качественные. Необходим был совершенно новый подход, который не только позволил бы по-новому проникнуть во взаимосвязь цвета и строе-

* По-видимому, Бари не знал, что Адаме и Розенштейн уже установили это ранее; в своих работах он не ссылается на их статью.

ния, но и дал бы возможность количественной оценки. Квантовая теория Эйнштейна — Планка, согласно которой энергия принимает только определенные дискретные значения, сделала возможным этот скачок. На основании новой фундаментальной теории были разработаны две современные теории цвета и строения: теория валентных связей (ВС) и теория молекулярных орбиталей (МО). Главное различие между этими теориями в том, что первая основывается на представлении, что пары электронов, образующих валентные связи, локализируются при определенных атомах в молекуле, тогда как, согласно второй, электроны распределены в системе молекулярных орбиталей с дискретными энергиями.

На основании квантовой теории в 1926 г. Шрёдингер вывел свое знаменитое волновое уравнение. Теоретическое решение этого уравнения позволяет рассчитать поведение атомов и молекул, не прибегая к эксперименту. К сожалению, уравнение может быть точно решено лишь для одноэлектронной системы, такой, как атом водорода или ион молекулярного водорода H_2^+ . Для многоэлектронных систем математические трудности, связанные прежде всего с взаимодействиями электрон — электрон, в настоящее время еще непреодолимы.

Теория валентных связей была разработана Хайтлером, Лондоном, Полингом и Слейгером вскоре после опубликования уравнения Шрёдингера. Качественная теория ВС исходит из химических представлений и широко применяется химиками, поскольку в ней используются традиционные химические структуры и применение ее быстро и просто. В качественной форме теория ВС близка к предложенной Бари теории резонанса. Количественная теория валентных связей, напротив, в настоящее время не имеет большого значения из-за того, что область ее применения ограничена и не распространяется на большие молекулы. Естественно, что количественная теория ВС никогда не использовалась для красителей.

В то же время, когда разрабатывалась теория валентных связей, Гунд, Леннард-Джонс и Малликен предложили теорию линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО). Но наибольший вклад в приложении этой теории к молекулам ненасыщенных соединений, представляющих интерес для химиков, внес Хюккель. Как уже говорилось, уравнение Шрёдингера не может быть точно решено для молекул (атомов), содержащих более одного электрона. Для решения уравнения в этом случае делаются различные допущения и приближения. Хюккель сделал, вероятно, самое смелое допущение, когда стал рассматривать σ - и π -электроны отдельно. Используя теорию молекулярных орбиталей Хюккеля (ХМО), стало возможным рассчитать свойства ненасыщенных молекул, таких, как этилен, бутадиен и бензол. Однако следует заметить, что полученные приемлемые результаты были до некоторой степени случайны, поскольку, как теперь известно, ошибки при подобных расчетах взаимно уничтожают друг друга.

В 1948 г. Кюн разработал модель молекулярных орбиталей со свободными электронами (СЭМО), являющуюся простейшей моделью МО

(«электроны в ящике»). Она применима только для сопряженных систем, в которых все связи имеют одинаковый порядок π -связи, например, для цианиновых красителей, поэтому эта модель будет рассмотрена в гл. 5.

Первая общая теория МО для красителей была предложена Дьюаром в 1950 г. Основываясь на теории возмущенной МО (ВМО), он сформулировал ряд правил для предсказания качественного влияния заместителей на цвет красителей. Эти правила будут изложены и обсуждены в 3.5.5 после того, как будут приведены экспериментальные данные.

В 1951 г. Руган* четко сформулировал систему уравнений, основанных на теории ЛКАО-МО и описывающих поведение молекул. Решение этих уравнений для молекулы красителя позволило бы точно вычислить его цвет и красящую способность. Однако эти уравнения являются чисто теоретическими и непригодными для расчета сложных молекул, интересующих химиков. Поэтому на основании уравнений Ругана Паризером, Парром и Поплом в 1953 г. была разработана полумпирическая теория, предназначенная для определения длин волн и интенсивностей поглощения важнейших полос в видимой и УФ-части спектра для ненасыщенных органических молекул. Модель Паризера—Парра—Пола (ППП) включает допущение Хюккеля в отношении π -электронов плюс метод самосогласованного поля (ССП) для учета взаимодействий электрон—электрон, а также метод конфигурационного взаимодействия для учета влияния других переходов на основной переход с высшей занятой на низшую свободную МО (ВЗМО $\rightarrow$ НСМО-переход). Эти допущения приводят к более реальным результатам. Кроме того, удается освободиться от наиболее сложных интегралов в уравнении, заменив их величинами, полученными из экспериментальных данных.

Именно ППП-модель наиболее широко и успешно применяется для предсказания цвета и интенсивности поглощения красителей. С помощью мощных компьютеров расчеты по методу ППП МО для азокрасителей выполняются за несколько секунд. Однако этот метод не универсален и применим только к плоским молекулам, но, поскольку большинство красителей в принципе имеют плоские молекулы, это ограничение не столь уж важно; кроме того, он не учитывает влияние σ -электронов, т.е. водородные связи и пространственные эффекты, и, наконец, результаты расчетов относятся к газовой фазе и влияние растворителей, часто весьма сильное, не учитывается. Тем не менее, несмотря на эти ограничения, метод ППП, как будет показано ниже, дает отличные результаты при расчете цвета и интенсивности поглощения красителей, особенно азокрасителей.

Как теории ВС и МО объясняют наблюдаемые соотношения цвета

* Это уравнение независимо было сформулировано Холлом [Proc. Royal. Soc., 205, 541 (1951)].

и строения для азокрасителей, будет показано после изложения экспериментального материала.

Азокрасители. Рассмотрим теперь взаимосвязь цвета и структуры азокрасителей. Условно здесь введены подразделы: моноазокрасители — производные 4-аминоазобензола, протонированные азокрасители, азогидразонные таутомеры и полиазокрасители. В каждом случае сначала будут изложены экспериментальные данные, затем объяснения с точки зрения теорий ВС и МО. Отдельно будут рассмотрены электронные и пространственные эффекты.

3.5.4. Экспериментальные наблюдения

Моноазокрасители — производные 4-аминоазобензола. Азобензол, простейший ароматический азохромоген, окрашен в бледно-желтый цвет. Введение электроноакцепторных групп лишь незначительно влияет на цвет азобензола. Однако электронодонорные группы вызывают bathochromный сдвиг. Сильная электронодонорная группа, как, например, диэтиламиногруппа, вызывает новый $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход, причем соответствующее ему поглощение лежит целиком в видимой части спектра (т.е. 400–700 нм). Этот переход называется переходом с переносом заряда, поскольку в возбужденном состоянии происходит довольно сильное перераспределение электронных плотностей. Поэтому в отличие от азобензола 4-N,N-диэтиламиноазобензол имеет интенсивную желтую окраску (табл. 3.7).

Таблица 3.7. Влияние электроноакцепторных и электронодонорных групп в азобензоле

R	R'	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{EtOH}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$
H	H	320	21 000
H	CO ₂ Me	325	21 900
H	NO ₂	332	24 000
NO ₂	NO ₂	338	22 900
H	Me	333	23 400
H	MeO	349	26 000
H	NH ₂	385	24 500
H	NMe ₂	407	30 900
H	NEt ₂	415	29 500
Me	NMe ₂	407	—
MeO	NMe ₂	407	—
NH ₂	NMe ₂	410	—
NH ₂	NH ₂	399,435 ^a	33 900
NMe ₂	NMe ₂	460	33 100

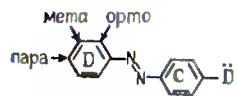
^a S — выступ.

Введение второй группы с образованием симметричного замещенного азобензола вызывает незначительные изменения, за исключением того случая, когда оба заместителя — диалкиламиногруппы. Так, введение 4'-метоксигруппы в 4-N,N-диметиламиноазобензол не вызывает изменения положения максимума поглощения, тогда как 4'-диметиламиногруппа вызывает bathochromный сдвиг на 53 нм (табл. 3.7).

Введение электроноакцепторного заместителя в ядро D диазосоставляющей азобензола, содержащего электронодонорную группу в азокмпоненте, вызывает bathochromный сдвиг. Поэтому большинство коммерческих азокрасителей относятся к этому типу. Как правило, bathochromный сдвиг больше, когда обе группы сопряжены через азо-связь; это достигается введением заместителей в *орто*- и *пара*-положения к азогруппе.

Тенденция к углублению цвета с увеличением электронодонорной силы заместителя, характерная для монозамещенных азобензолов (табл. 3.7), сохраняется при наличии электроноакцепторной группы во втором бензольном кольце. Для каждой электронодонорной группы наибольший bathochromный сдвиг вызывает введение такой ненасыщенной электроноакцепторной группы, как нитро- или цианогруппа, а введение насыщенных групп, таких, как трифторметильная, или галогены, вызывает меньший сдвиг. Эти закономерности можно проследить на основании данных табл. 3.8.

Таблица 3.8. Совместное влияние электронодонорных и электроноакцепторных групп в азобензоле

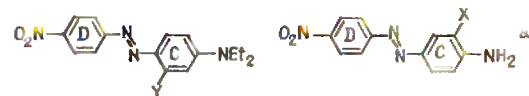


D	A	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{EtOH}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$
OH	<i>p</i> -NO ₂	386	29 500
NH ₂	<i>p</i> -NO ₂	439	27 400
NEt ₂	<i>p</i> -NO ₂	486	34 000
NEt ₂	<i>o</i> -Cl	427	29 500
NEt ₂	<i>m</i> -Cl	423	29 800
NEt ₂	<i>p</i> -Cl	422	26 700
NEt ₂	<i>o</i> -CN	462	30 000
NEt ₂	<i>m</i> -CN	446	28 100
NEt ₂	<i>p</i> -CN	466	32 700

Наличие электроноакцепторной группы в ядре C обычно вызывает относительно небольшой гипсохромный сдвиг, что видно из данных табл. 3.9.

Сведений о влиянии электронодонорных заместителей в ядре D не так уж много. Однако введение метоксигруппы в краситель 97 (X=H) с образованием красителя 97 (X=OMe) приводит к незначительному

Таблица 3.9. Влияние электроноакцепторных групп в кольце C азосоставляющей

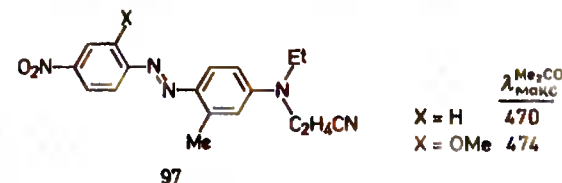


Y	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{EtOH}}$, нм	$\Delta\lambda^b$	$\epsilon_{\text{макс}}$	X	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{EtOH}}$, нм	$\Delta\lambda^b$	$\epsilon_{\text{макс}}$
H	486		34 000	H	439		27 400
Cl	472	-14	33 800	Cl	427	-12	25 800
CN	472	-14	32 400	NO ₂	394	-45	24 900
NO ₂	470	-16	31 800				
CF ₃	467	-19	31 400				

^a Эти красители выбраны с целью исключения пространственных факторов (см. разд. 4.5.9).

^b Относительно X или Y = H.

углублению цвета. Наибольший bathochromный сдвиг достигается при введении сильной электроноакцепторной группы в кольцо D и сильной электронодонорной — в кольцо C. Электроноакцепторные группы оказы-



вают наибольшее воздействие, когда они находятся в *орто*- или *пара*-положениях к азо-связи, тогда как электронодонорные группы более эффективны в *мета*- и особенно *орто*-положениях к азогруппе, что видно из данных табл. 3.10 и 3.11 соответственно.

Влияние заместителей на цвет азокрасителей широко используется химиками для получения товарных марок от желтого до синего цветов. Чтобы обеспечить необходимые показатели устойчивости окраски (гл. 6), кольцо D, как правило, должно содержать электроноакцепторную группу, обычно нитрогруппу в *орто*- или особенно *пара*-положении к азо-связи, а кольцо C — это обычно производное анилина. Исходный хромоген этого типа — 98 (X=H) — красный. Многие товарные марки красных красителей для полиэфирных волокон получают на основе *мета*-ацетиламинопроизводных 98 (X=NHAc), поскольку они ярче и обладают более высокой красящей силой, чем соединение 98 (X=H). Последние данные показывают, что это объясняется наличием внутримолекулярной водородной связи, что показано в 99, поскольку N-этилацетиламинопроизводные, в которых нет внутримолекулярной водородной связи, по яркости и красящей способности близки к 98 (X=H). В действительности же они обладают несколько более высоким цветом, чем 98 (X=H), так как объемистая группа —N(Et)Ac не может лежать в пло-

Таблица 3.10. Влияние нескольких электроакцепторных групп в кольце D

A	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{EtOH}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$
	478	33 600
	495	36 000
	500	38 800
	503	33 100
	515	39 800
	562	46 600

Таблица 3.11. Влияние электронодонорных групп в кольце C

X	Y	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{EtOH}}$, нм	$\Delta\lambda^a$	$\epsilon_{\text{макс}}$
H	H	486		34 000
H	OMe	501	+ 15	32 800
OMe	H	488	+ 2	22 600 ^b
OMe	OMe	516	+ 30	29 600 ^b
OMe	NHAc	530	+ 44	32 600 ^b

^a Относительно X = Y = H.
^b Значение невелико вследствие пространственного затруднения (разд. 3.5.9).

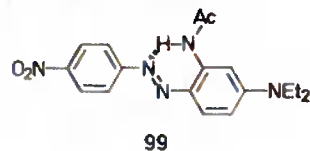
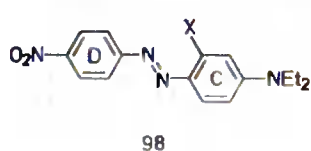
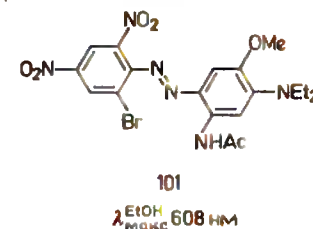
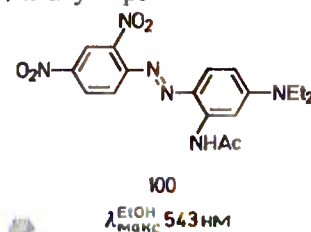


Таблица 3.12. Влияние ациламиногруппы в кольце C

X в (98)	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{EtOH}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\Delta\nu_{1/2}$, см ⁻¹
H	486	34 000	5000
NHCOCH ₃	511	47 000	3900
N(Et)COCH ₃	482	36 000	4900

скости молекулы, поэтому преобладает отрицательный индуктивный эффект этой группы (табл. 3.12).

Как уже отмечалось, красители более глубоких цветов, фиолетовые и синие, получают введением дополнительных электроакцепторных групп в кольцо D и электронодонорных групп в кольцо C. Типичный фиолетовый и синий красители — это 100 и 101 соответственно. Однако увеличение числа заместителей, в частности нитрогрупп, приводит к тому, что красители получаются более тусклыми, чем антрахиноновые, особенно синих цветов. По-видимому, дополнительные группы вызывают изменения геометрии возбужденного и основного состояний, приводящих к уширению полосы поглощения.



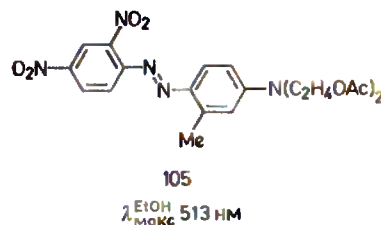
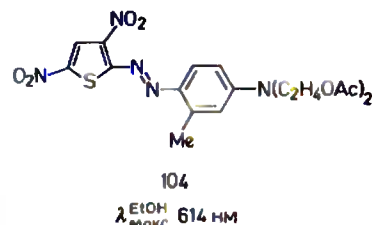
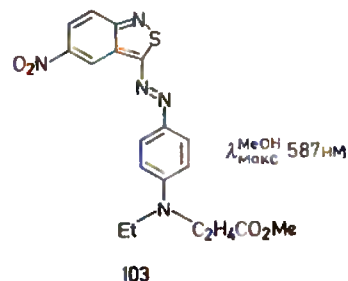
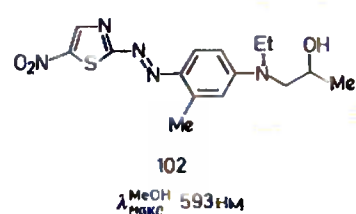
Решением указанной проблемы является использование гетероциклических diazosоставляющих, поскольку в этом случае для достижения необходимого bathochromного сдвига требуется меньше электроакцепторных групп. Так, для получения синих цветов в системе тиазола (102)* или бензоизотиазола (103)** достаточно всего одной нитрогруппы. Динитротиазоловый краситель 104***, аналог нитротиазолового красителя 102, имеет зеленовато-синий цвет. Нитрогруппа обладает, по-видимому, более сильным электроакцепторным влиянием, чем атом азота в цикле. Интересно, что соответствующий динитроанилиновый краситель 105 всего лишь красный.

Гетероциклические соединения, широко применяемые в качестве diazosоставляющих, совсем не используются как азокомпоненты. Однако немногочисленные имеющиеся данные показывают, что азокрасители (106) с азосоставляющими, производными фурана и тиафена, имеют более глубокий цвет, чем их бензольные аналоги (107). Красители, в ко-

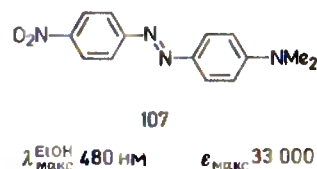
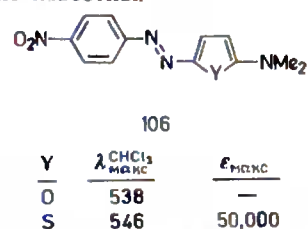
* Пример 3 пат. США 2659719.

** Пункт 5 англ. пат. 1112146.

*** Пример 1 англ. пат. 1394367.

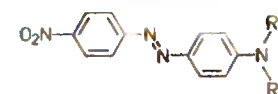


торых и диазо-, и азосоставляющие относятся к гетероциклическому ряду, не известны.



Желтые красители получают с использованием диазосоставляющих, не содержащих электроноакцепторных групп, как, например, желтый ($\lambda_{\text{макс}}$ 415 нм) 4-N,N-диэтиламиноазобензол. Красители этого типа имеют небольшое практическое значение из-за того, что они неудовлетворительны в других отношениях, например такие красители обычно фотохромны (разд. 6.5). Поэтому большинство товарных желтых азокрасителей содержит электроноакцепторный заместитель в *пара*-положении диазосоставляющей, причем для достижения требуемого цвета используется модифицированная азосоставляющая. Один из методов состоит в применении в качестве азосоставляющей не ди-, а моно-N-замещенного анилина или даже самого анилина. Другой метод заключается во введении электроноакцепторных заместителей в N-алкильную цепь, отрицательный индуктивный эффект которых снижает положительный индуктивный эффект от алкильной группы. Очевидно, что чем ближе заместитель к атому азота, тем сильнее гипсохромный сдвиг. Как видно из данных табл. 3.13, это влияние может быть достаточно сильным. Так, N,N-диэтиламинный краситель имеет поглощение в более коротковолновой области, чем краситель из анилина! Введение элект-

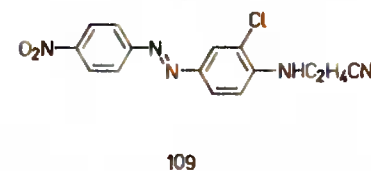
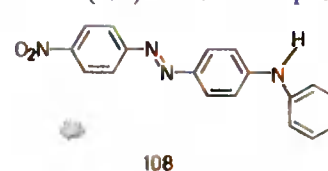
Таблица 3.13. Влияние заместителей в концевой аминогруппе



R	R'	$\lambda_{\text{EtOH}}^{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$
Et	Et	486	34 000
Et	C ₂ H ₄ CN	452	30 900
Me ^a	CH ₂ CN	422	26 000
C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ CN	432	30 000
H	H	439	27 400

^a Для Et данные отсутствуют.

троноакцепторной группы в *орто*-положение к аминогруппе еще более усиливает гипсохромный сдвиг. Во избежание нежелательных пространственных затруднений эти заместители, например хлор, обычно применяют лишь в азосоставляющих на основе моно- или ди-N-замещенных анилинов. Типичными примерами могут служить С.1. Дисперсный оранжевый 1 (108) и желтый краситель 109.



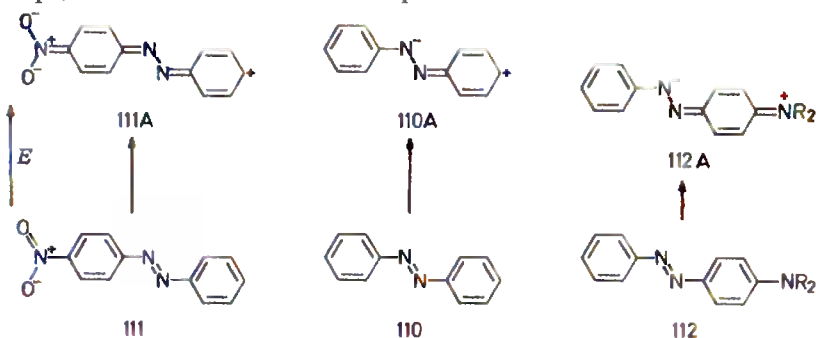
3.5.5. Применение теорий валентных связей и молекулярных орбиталей

Как рассмотренное влияние заместителей на цвет азобензолов можно объяснить с точки зрения теорий валентных связей и молекулярных орбиталей? Ниже мы попытаемся ответить не только на этот вопрос, но и показать, как эти теории характеризуют другой важный параметр красителей – красящую способность.

Объяснение цветности

Теория валентных связей (ВС) (качественная теория). В качественной теории валентных связей за основное состояние молекулы принимается наиболее стабильная структура, а первое возбужденное состояние – это наименее стабильная структура, обычно с разделенными зарядами. Цвет углубляется с уменьшением разности энергий основного и первого возбужденного состояния, поскольку $\Delta E = hc/\lambda$. Для азобензола основное состояние представлено не имеющей зарядов структурой 110, а первое возбужденное состояние – гораздо менее стабильной структурой

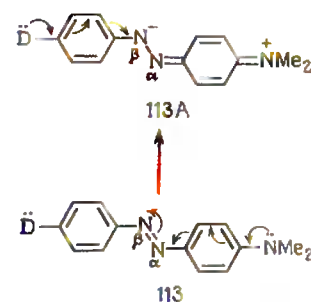
с разделенными зарядами **110A**, где положительно заряженный атом углерода имеет лишь шесть электронов.



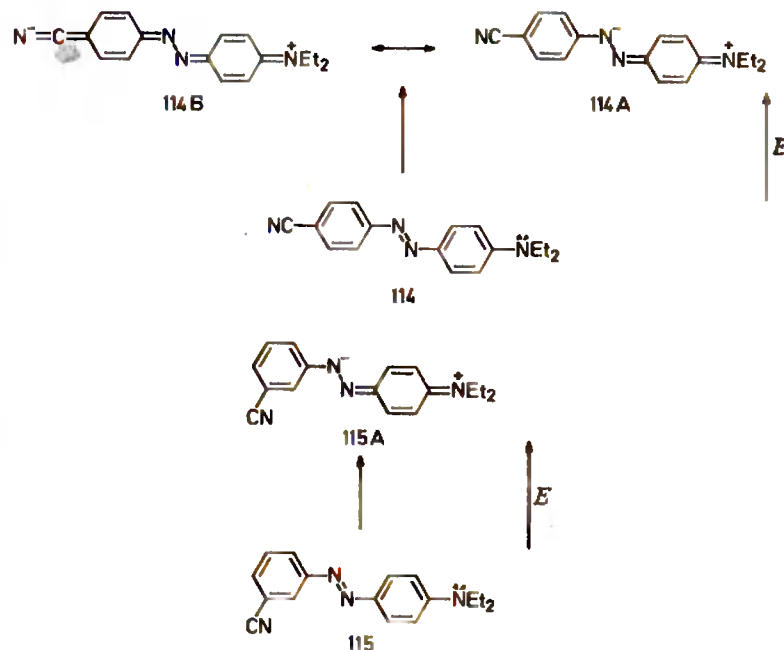
Введение электроакцепторной группы, такой, как нитрогруппа, оказывает лишь незначительное влияние на цвет. Это объясняется двумя причинами: первая и главная причина та, что в структуре (**111A**), представляющей возбужденное состояние, уже содержится атом углерода с шестью валентными электронами (C^+), а вторая заключается в том, что азогруппа сама по себе является достаточно сильной электроакцепторной группой, так что нет большого выигрыша в смещении электронов к какой-либо другой группе.

Напротив, электронодонорные заместители в *орто*- и *пара*-положениях к азо-связи заметно стабилизируют структуру возбужденного состояния с разделенными зарядами за счет вклада резонансной структуры **112A**, в которой внешняя оболочка всех атомов содержит по 8 электронов. Следовательно, разность энергий между **112** и **112A** намного меньше, чем между **110** и **110A** или **111** и **111A**. Поэтому можно предсказать, что *п*-аминоазобензол будет иметь более глубокую окраску, чем азобензол или его *п*-нитропроизводное, что и наблюдается на самом деле (табл. 3.7). То же самое, по-видимому, относится к *орто*-замещенным азобензолам, но не к *мета*-замещенным. В последнем случае заместитель не сопряжен с азогруппой, и поэтому невозможен стабилизирующий резонанс между заместителем и азогруппой. Следовательно, электронодонорные заместители должны вызывать меньший bathochromный сдвиг в *мета*-положении, чем в *орто*- или *пара*-положении.

В соответствии с теорией валентных связей введение электронодонорной группы в незамещенный бензольный цикл азобензола, содержащего электронодонорный заместитель, должно приводить к гипсохромному сдвигу вследствие возникающей тенденции к увеличению электронной плотности у β -атома азогруппы, уже богатого электронами. Это явно неблагоприятная ситуация отражена на схеме **113A**. Однако, как следует из экспериментальных данных в табл. 3.7, вторая электронодонорная группа либо не оказывает никакого влияния на цвет, либо вызывает bathochromный сдвиг, т.е. в данном случае теория валентных связей не оправдывает себя.

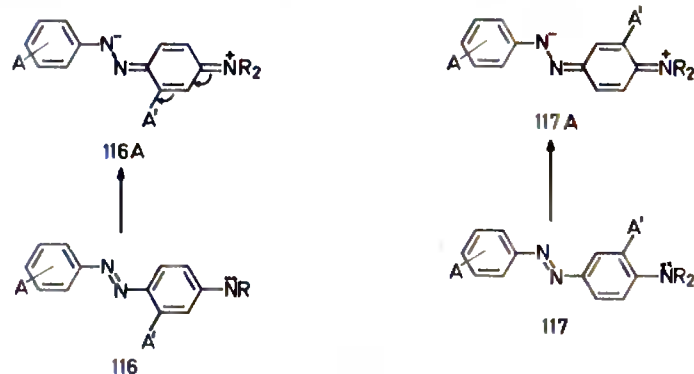


Теория валентных связей хорошо объясняет наблюдаемый bathochromный сдвиг, когда электроакцепторная группа вводится в незамещенный цикл азобензола, содержащего электронодонорный заместитель. Как уже упоминалось, большинство коммерческих марок азокрасителей относится к этому типу. Для примера рассмотрим цвет *о*-, *м*- и *п*-цианопроизводных 4-*N,N*-диэтиламинобензола. В *о*- и *п*-цианопроизводных отрицательный заряд может находиться и при азо-, и при цианогруппе, как показано на схемах **114A** и **114B** соответственно (для *пара*-производного). Такое распределение заряда существенно стабилизирует возбужденное состояние, что должно приводить к уменьшению ΔE и, следовательно, к bathochromному сдвигу. В случае цианогруппы, находящейся в *мета*-положении, никакая стабилизация возбужденного состояния **115A** невозможна, поскольку отсутствует сопряжение с азогруппой.

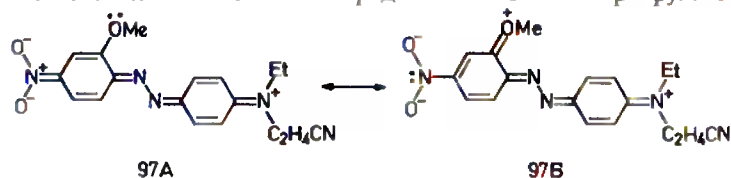


пой. В этом случае только электроакцепторный индуктивный эффект цианогруппы может снизить плотность отрицательного заряда при азогруппе. Следовательно, можно предсказать, что красители с *м*-цианогруппой будут иметь несколько более глубокий цвет, чем 4-*N,N*-диэтиламиноазобензол, но значительно более высокий, чем *о*- и *п*-цианоизомеры. Как видно из данных табл. 3.8, этот вывод подтверждается экспериментально.

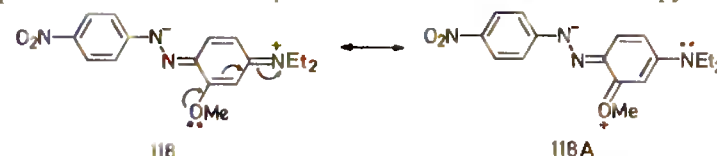
Введение электроакцепторных групп в ядро *C* азобензола, содержащего донорный и акцепторный заместители, согласно теории валентных связей, должно вызвать гипсохромный сдвиг, обусловленный дальнейшим снижением электронной плотности у атома азота, уже испытывающего дефицит электронов. Для заместителей в *орто*-положении к аминогруппе, как в 117, это происходит вследствие индуктивного эффекта, поскольку в возбужденном состоянии электроакцепторная группа не сопряжена с положительно заряженным атомом азота нитрогруппы. Напротив, заместители в *мета*-положении к диалкиламиногруппе сопряжены с положительно заряженным атомом азота и дестабилизация происходит в соответствии с индуктивным и мезомерным эффектами 116А. Теория валентных связей довольно удовлетворительно объясняет влияние Cl- и CF₃-групп, которые также вызывают гипсохромный сдвиг, как и NO₂-, и CN-группы (табл. 3.9). Причем дестабилизация возбужденного состояния обусловлена отрицательным индуктивным эффектом (А и А'-электроакцепторные группы).



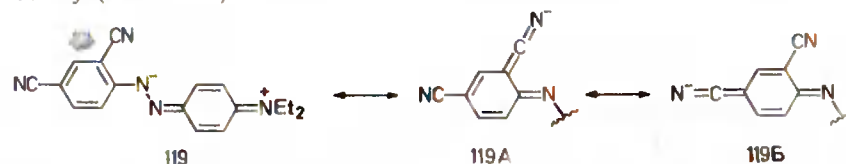
Теория валентных связей объясняет также bathochromный сдвиг, вызванный введением метоксигруппы в кольцо *D* красителя 97 (X = H). Метоксигруппа стабилизирует возбужденное состояние, частично принимая на себя положительный заряд атома азота нитрогруппы (97Б).



Теория валентных связей также достаточно хорошо применима в случае практически важных красителей, в которых кольцо *C* содержит более одного электронодонорного, а кольцо *D* — более одного электроакцепторного заместителя. Так, bathochromный сдвиг, вызванный введением метоксигруппы в *мета*-положение к диэтиламиногруппе в кольце *C*, объясняется ее способностью стабилизировать возбужденное состояние участием в делокализации положительного заряда атома азота концевой аминогруппы, как изображено на 118А. В то же время с помощью теории ВС нельзя объяснить bathochromное влияние электронодонорных заместителей в *орто*-положении к диэтиламиногруппе.



Легко объясняется bathochromное влияние дополнительных электроакцепторных групп в кольце *D*. Если эти группы сопряжены с азосвязью, т.е. находятся в ней в *орто*- или *пара*-положении, они стабилизируют возбужденное состояние, распределяя отрицательный заряд при β-атоме азота азогруппы за счет индуктивного и, что более важно, мезомерного эффектов. Мезомерная стабилизация цианогруппами в положениях 2 и 4 показана для красителя 119, А и Б. Значительная делокализация отрицательного заряда приводит к существенному bathochromному сдвигу (табл. 3.10).



В соответствии с теорией валентных связей большой bathochromный эффект гетероциклических diazosоединений, содержащих серу (только эти соединения достаточно хорошо изучены), объясняется двумя причинами. Во-первых, РЭС таких гетероциклов, как тиофен или тиазол, меньше, чем РЭС бензола, поэтому потери в РЭС при переходе от основного состояния к возбужденному соответственно ниже. Другими словами, возбужденное состояние гетероциклических азокрасителей в меньшей степени дестабилизировано по отношению к основному состоянию, чем в случае соответствующих азокрасителей бензольного ряда. Во-вторых, сера имеет вакантные 3d-орбитали, которые также могут принимать участие в резонансе, причем вклад структур 120А в стабильность возбужденного состояния тиофеновых и тиазольных красителей значителен. В данном случае атом серы выступает как дополнительная электроакцепторная группа.

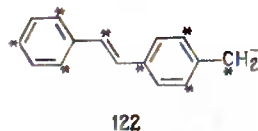
В красителях 121, у которых diazosоединяющая имеет в основном состоянии хиноидную структуру, в возбужденном состоянии 121А она



становится ароматической, т.е. получается выигрыш в энергии, который стабилизирует возбужденное состояние.

Теория молекулярных орбиталей (МО). Рассмотрим теперь, как теория молекулярных орбиталей объясняет экспериментально установленную зависимость строения и цвета для 4-аминоазобензольных красителей. Поскольку количественный и качественный подходы дают сильно отличающиеся результаты, они будут рассмотрены по отдельности.

Качественная теория молекулярных орбиталей. Правила Дьюара. Как уже упоминалось, на основании теории молекулярных орбиталей Дьюар сформулировал ряд правил для предсказания качественного влияния заместителей на цвет ($\lambda_{\text{макс}}$) красителей. В случае азокрасителей эти правила получены при рассмотрении 4-аминоазобензола как аналога плоского альтернантного углеводородного аниона **122**. Альтернантные атомы отмечены звездочками, причем 1) два отмеченных звездочками атома никогда не являются соседними и 2) число отмеченных звездочками атомов больше числа неотмеченных.



дочками атома никогда не являются соседними и 2) число отмеченных звездочками атомов больше числа неотмеченных.

Правила Дьюара гласят:

1. Любой электронодонорный заместитель в отмеченном звездочкой положении или любой электроноакцепторный заместитель в неотмеченном положении должны вызывать сильный гипсохромный сдвиг.

2. Любой электронодонорный заместитель в не отмеченном звездоч-

кой положении и любой электроноакцепторный — в отмеченном должны вызывать незначительный bathochромный сдвиг.

3. Замена атома углерода дает тот же эффект, что и введение электроноакцепторного заместителя в это положение.

4. Любая нейтральная ненасыщенная группа, например винил или фенил, в любом положении вызывает bathochромный сдвиг.

Проверка этих правил в случае нейтральных 4-аминоазобензольных красителей показывает, что вероятность как правильного, так и неправильного предсказания (рис. 3.7)* одинакова! Причина заключается

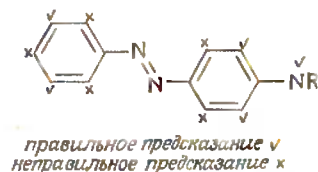


Рис. 3.7. Предсказания на основании правил Дьюара для 4-аминоазобензольных красителей.

в том, что основное допущение теории возмущения молекулярных орбиталей — одинаковый порядок связи в альтернативном углеводородном анионе. Однако в действительности в нейтральных азокрасителях порядок связи азогруппы близок к 2, а порядок связи арил-азот — к 1. Различный порядок связей и является основной причиной того, что правила Дьюара не годятся для указанных красителей.

Если правила Дьюара мало пригодны для предсказания цвета нейтральных красителей, то в случае протонированных азокрасителей (разд. 3.5.6) и катионных красителей (гл. 5) они дают более удовлетворительные результаты.

Количественная теория молекулярных орбиталей. Модель ППП. Доступность программы ППП МО в сочетании с имеющимися в настоящее время мощными вычислительными машинами сделали обычными расчеты ППП. Однако в расчет принимаются лишь π -электроны, а σ -электроны не рассматриваются. Так, слабый $n \rightarrow \pi^*$ -переход азогруппы ($\lambda_{\text{макс}} \sim 444$ нм, $\epsilon_{\text{макс}} 450$), который в первую очередь обуславливает бледно-желтый цвет азобензола, нельзя рассчитать по модели ППП. Этот метод позволяет рассчитать, и весьма успешно, интенсивный $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход, который характерен для всех красителей.

Большим преимуществом метода ППП перед другими методами является то, что он дает количественное выражение таких важных параметров, как цвет ($\lambda_{\text{макс}}$) и красящая способность** красителей. Кроме того, он позволяет получить много других ценных данных. Например, можно рассчитать дипольные моменты основного и различных возбужденных состояний, что позволяет не только предсказать сольватохромию, но и определить ее тип. Для нейтральных азокрасителей дипольный момент первого возбужденного состояния всегда больше, чем

* Читатель может сам удостовериться в этом, обратившись к экспериментальным данным в табл. 3.8–3.13.

** Теория ППП позволяет вычислить величину f , так называемую силу осциллятора, прямо пропорциональную $\epsilon_{\text{макс}}$.

Красящая способность. Возможность предсказания красящей способности красителя имеет, вероятно, большую ценность, чем предсказание его цвета, поскольку красящая способность, собственно, и определяет экономическую целесообразность красителя. Так, предположим, что требуется 2 г желтого красителя для того, чтобы окрасить данное количество ткани в желтый цвет определенного оттенка. Если открыт новый желтый краситель, имеющий вдвое большую красящую способность, чем первый, и близкую к нему молекулярную массу, тогда для достижения того же результата потребуется всего 1 г этого нового красителя. Поэтому если новый краситель не более чем вдвое дороже прежнего, он будет экономически выгоднее.

Красящую способность красителя предсказать гораздо труднее, чем его цвет. В качественной теории ВС невозможно предсказание красящей способности. Существует, однако, эмпирическое правило, используемое на практике многими химиками-колористами, что для данного ряда красителей красящая способность растет с углублением окраски. Так, синие азокрасители должны обладать большей красящей способностью, чем красные, которые в свою очередь крепче желтых азокрасителей. Хотя это правило в общем справедливо, оно имеет много исключений. Например, оно не оправдывается в случае азобензола и его *о*-, *м*- и *п*-аминопроизводных (табл. 3.15).

Таблица 3.15. Экспериментальная и рассчитанная по методу ППП сила осциллятора азобензола и его *о*-, *м*- и *п*-аминопроизводных

	Соединение	Экспериментальные величины		Рассчитанная величина ^а
		$\lambda_{\text{макс}}^{\text{EtOH}}$, нм		
		$\epsilon_{\text{макс}}$	f	
↑ Углубление	<i>о</i> -NH ₂	414	6 500	0,67
	<i>м</i> -NH ₂	412	1 300	0,17
	<i>п</i> -NH ₂	387	24 500	1,31
	Азобензол	320	21 000	1,21

^а Gregory P., Hutchings M. G., неопубликованная работа.

Из всех рассмотренных методов лишь модель ППП дает количественное выражение для оценки красящей способности красителей – величину f , называемую силой осциллятора. Из уравнения (3.1) видно, что f прямо пропорциональна квадрату переходного дипольного момента M , но обратно пропорциональна длине волны поглощаемого излучения, поскольку ν_M , средняя частота поглощения полосы, равно $1/\lambda_M$. Иными словами, предполагая дипольный момент M постоянным, теория МО предсказывает, что красящая способность должна уменьшаться с увеличением $\lambda_{\text{макс}}$; это прямо противоположно упомянутому выше эмпирическому правилу.

$$f = 4,703 \cdot 10^{29} \cdot M^2 \cdot \nu_M \quad (3.1)$$

Сила осциллятора f прямо пропорциональна $\epsilon_{\text{макс}}$, как показано в уравнении (3.2):

$$f = 4,32 \cdot 10^{-9} \cdot \Delta\nu_{1/2} \cdot \epsilon_{\text{макс}} \quad (3.2)$$

где $\Delta\nu_{1/2}$ – ширина полуполосы, т.е. ширина полосы поглощения (в см⁻¹) при $E = 1/2 \epsilon_{\text{макс}}$.

В отличие от $\epsilon_{\text{макс}}$ f даст истинную меру красящей способности, так как она соответствует площади под кривой поглощения. Так, краситель А (рис. 3.8) с высокой величиной $\epsilon_{\text{макс}}$, но с узкой кривой поглощения (т.е. низким $\Delta\nu_{1/2}$), колористически слабее, чем краситель Б, у которого $\epsilon_{\text{макс}}$ хотя и ниже, но полоса поглощения шире.

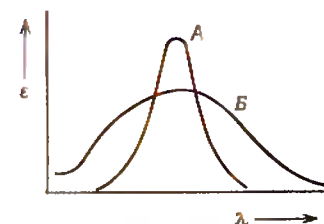
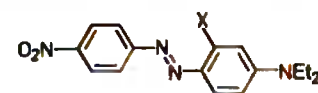


Рис. 3.8. Зависимость силы осциллятора от площади под кривой поглощения.

В ряду красителей общей формулы (126) красящая способность, соответствующая площади под кривой поглощения, остается практически постоянной* в диапазоне выше 100 нм, начиная с желтого (126, X = CF₃; $\lambda_{\text{макс}}^{\text{EtOH}}$ 467 нм) и кончая фиолетовым красителем (126, X = O; $\lambda_{\text{макс}}^{\text{EtOH}}$ 567 нм). С точки зрения теории МО переходный дипольный момент M должен существенно возрасти с увеличением длины волны поглощаемого излучения, чтобы компенсировать уменьшение f , неявно выраженной в уравнении (3.1), т.е. $|a|/\lambda$.



126

Для азокрасителей переходный дипольный момент направлен вдоль оси молекулы от электронодонорной группы D к электроноакцепторной группе A. Следовательно, оптимальной ориентацией молекулы для максимальной абсорбции будет та, которая показана на рис. 3.9.

* Красители 126 (X = OH и NHAc) имеют более высокую красящую способность, по-видимому, вследствие образования сильной внутримолекулярной водородной связи между заместителем и азогруппой.

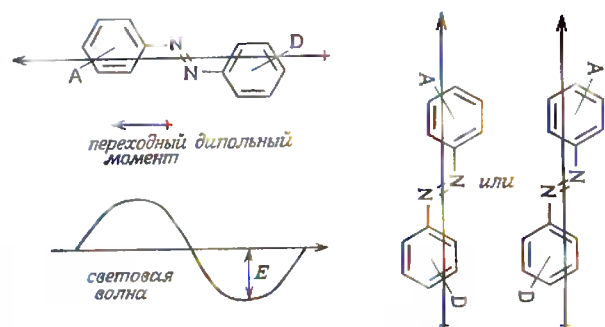
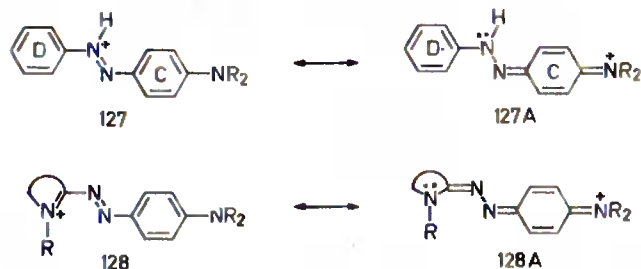


Рис. 3.9. Ориентация молекул азокрасителей, обеспечивающая максимальное поглощение излучения (E – амплитуда электромагнитного вектора).

3.5.6. Протошированные азокрасители

Как уже отмечалось в разд. 3.3.5, протонирование 4-аминоазобензольных красителей протекает либо по концевой аминогруппе с образованием аммониевой таутомерной формы (67), либо по β -атому азота азогруппы с образованием азониевой формы (68). Аммониевые таутомеры, лишенные мощного ауксохрома – аминогруппы, имеют поглощение в УФ-области, аналогичное поглощению азобензола (~ 320 нм). Так как аммониевая форма бесцветна, то рассмотрим взаимосвязь строения и цвета для азониевого таутомера.

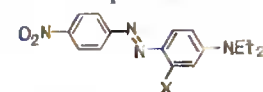
Азониевая таутомерная форма. Азониевая форма (127) очень похожа на диазотеминицианиновые красители (128) (гл. 5), поскольку она содержит делокализованный положительный заряд $127 \leftrightarrow 127A$.



Вообще азониевый таутомер имеет более глубокий цвет, колористически сильнее и ярче по оттенку, чем нейтральный азокраситель; как видно из данных табл. 3.16, величина его $\epsilon_{\text{макс}}$ может вдвое превышать $\epsilon_{\text{макс}}$ нейтрального красителя. Яркость свидетельствует о более узкой полосе поглощения; если ее выразить через полуширину полосы ($\Delta\nu_{1/2}$), то типичная величина для азониевых таутомеров составляет 3500 см^{-1} , тогда как для нейтральных азокрасителей $\sim 5000 \text{ см}^{-1}$.

Влияние заместителей на цвет азониевых таутомеров обратно их влиянию в нейтральных азокрасителях. Электронодонорные заместители в любом положении кольца D вызывают bathochromный сдвиг, тогда

Таблица 3.16. Спектральные характеристики нейтральных и протонированных азокрасителей



X	Нейтральный краситель			Азониевая таутомерная форма ^a			
	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{EtOH}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\Delta\nu_{1/2}$, см^{-1}	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{HCl}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\Delta\nu_{1/2}$, см^{-1}	$\Delta\lambda^b$
H	486	34 000	5000	515	43 500	3100	+ 29
OMe	501	32 800	5000	486	70 000	3400	– 15
NHCONH ₂	518	41 000	4300	500	47 300	3700	– 18
NH ₂	514	45 000	4200	482	63 800	3500	– 32

^a В смеси EtOH – конц. HCl (2:1 по объему).

^b Относительно соответствующего нейтрального красителя.

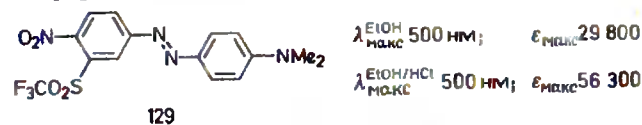
как электроноакцепторные – небольшой гипсохромный сдвиг. В кольце C электронодонорные заместители обычно вызывают гипсохромный сдвиг, а электроноакцепторные – bathochromный (табл. 3.17). Другими словами, электронодонорные заместители в кольце D увеличивают разницу в цвете нейтрального и протонированного красителя, тогда как электроноакцепторные группы нивелируют различие. Подбором со-

Таблица 3.17. Влияние заместителей на спектральные характеристики нейтральных и протонированных азокрасителей

Краситель	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{EtOH}}$ нейтрального красителя, нм	Азониевая таутомерная форма	
		$\lambda_{\text{макс}}^{\text{HCl/HCl}}$, нм	$\Delta\lambda^a$
	408	516	
	405, 440 (выступ)	548	+ 32
	475	508	– 8
	501	486	– 30

^a Азониевой формы.

ответствующего электроноакцепторного заместителя можно получить краситель, который имеет одинаковый цвет и в нейтральной, и в протонированной формах. Такой краситель, например **129**, будет обладать по-



лезным свойством – его цвет не будет изменяться при действии кислоты.

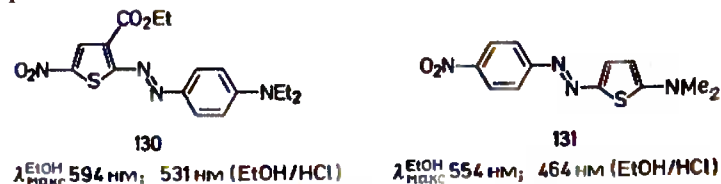
Явления отрицательного галохромизма, при котором протонирование будет вызывать гипсохромный сдвиг, трудно достичь введением заместителя в кольцо *D*. Необходимы очень сильные электроноакцепторные заместители, а таких известно лишь два – диазониевая и триазиновинильная группы (табл. 3.18).

Таблица 3.18. Отрицательная галохромия при замещении в кольцо *D*

R	X	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{EtOH}}$ нейтральной красителя, нм	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{EtOH/HCl}}$ азониевой формы, нм	$\Delta\lambda$
Me	$-\text{N}^{\oplus} \equiv \text{N}$	596	506	– 90
Et		592 ^a	586 ^b	– 6

^a В бензоле.
^b В смеси сухого бензола и газообразного HCl.

В то же время большинство красителей с электронодонорным заместителем в *мета*-положении к концевой аминогруппе в кольце *C* проявляет отрицательную галохромную (табл. 3.16). Азокрасители, содержащие гетероциклы, например **130** и **131**, также проявляют отрицательную галохромную.



Как теории ВС и МО объясняют эти явления? Вообще теория ВС дает гораздо менее удовлетворительные результаты в применении к заряженным красителям, чем к нейтральным. Однако в определенной мере она может объяснить наблюдаемые явления. Так, углубление цвета

азониевого таутомера по сравнению с цветом нейтральной формы объясняется весьма просто. Поскольку молекула как в основном состоянии, так и в первом возбужденном состоянии положительно заряжена, то разделения зарядов при переходе от основного к возбужденному состоянию не происходит, а имеет место лишь перераспределение заряда. Следовательно, разность энергий между двумя состояниями для азониевого таутомера меньше, чем для нейтрального красителя. Вследствие этого основное и первое возбужденное состояния в случае азониевого таутомера структурно ближе, чем в случае нейтральных азокрасителей, а это делает более узкой полосу поглощения и, следовательно, окраску более яркой.

Влияние заместителей на цвет азониевых таутомеров четко указывает на смещение электронов при возбуждении от атома азота гидразогруппы (β в **132**) к кольцу *C*, что свидетельствует о наибольшем вкладе хиноидной структуры **132** в основное состояние, а бензольной структуры **132A** – в возбужденное состояние! Например, bathochrome влияние электронодонорного заместителя в кольце *D* соединения **132**, особенно когда он находится в *орто*- и *пара*-положениях к азогруппе, объясняется его способностью стабилизировать возбужденное состояние **132A** за счет повышения электронной плотности при атоме углерода кольца, с которым связан положительно заряженный β -атом азота азогруппы. Напротив, этот заместитель дестабилизирует основное состояние **132**, вызывая увеличение электронной плотности при уже богатом электронами β -атоме азота гидразогруппы. Очевидно, если *X* – электроноакцепторная группа, наблюдается обратная зависимость. Эти явления иллюстрирует рис. 3.10.

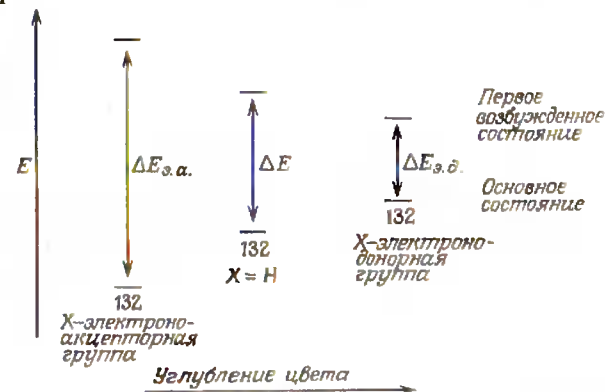
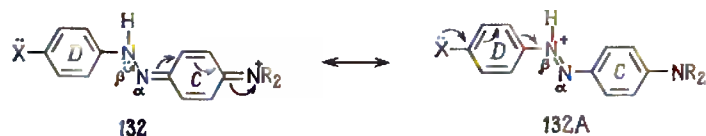


Рис. 3.10. Влияние электроноакцепторных и электронодонорных групп на цвет азониевой таутомерной формы.

Эмпирическое правило предсказания красящей способности вновь оказывается несостоятельным для азониевых таутомерных форм, поскольку независимо от того, имеют ли они тот же, более глубокий или более высокий цвет, чем нейтральные красители, например (**129**), они обладают большей интенсивностью поглощения.



Расчеты по методу ППП МО дают более высокие значения f для азониевой формы по сравнению с нейтральным азокрасителем (типичные величины $\sim 1,8$ и $\sim 1,3$ соответственно). Это свидетельствует о более высокой красящей способности азониевого таутомера. Эта теория успешно объясняет влияние заместителей в кольце как C , так и D на цвет. В отличие от теории ВС модель ППП указывает на электронное смещение при возбуждении от атома азота концевой аминогруппы к α -атому азота азогруппы (рис. 3.11).

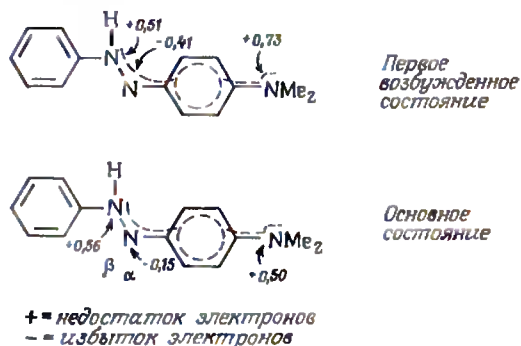


Рис. 3.11. Расчет по методу ППП МО для азониевой тауомерной формы.

Весьма любопытно, что рассчитанные электронные плотности при атоме азота концевой аминогруппы и при β -атоме азота азогруппы приблизительно одинаковы ($+0,5$); с точки зрения теории ВС это можно объяснить тем, что основное состояние состоит из двух резонансных гибридных структур 132 и 132A.

Расчеты также свидетельствуют об усреднении порядка связи в основном состоянии азониевой формы по сравнению с нейтральными азокрасителями. В этом отношении они напоминают цианиновые красители (гл. 5). Следовательно, в данном случае правила Дьюара более справедливы, хотя и не позволяют делать прогнозы с полной достоверностью (рис. 3.12).

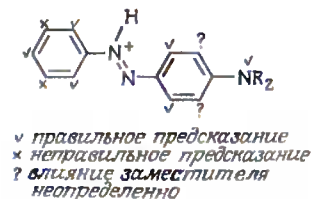
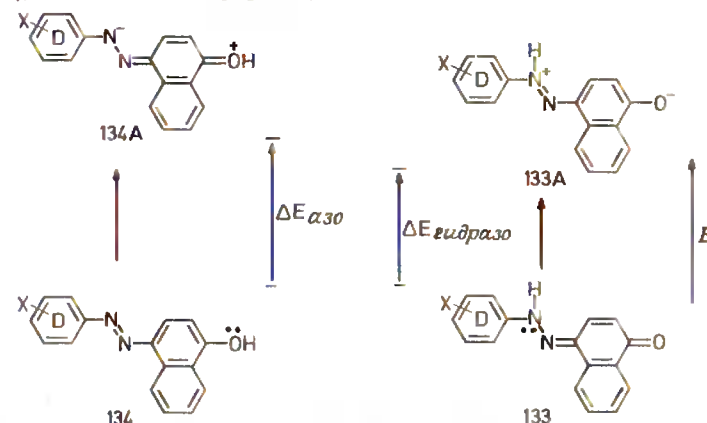


Рис. 3.12. Применение правил Дьюара в случае азониевых тауомерных форм.

3.5.7. Азо-гидразонная таутомерия

Как отмечалось в разд. 3.3.1, гидразонная тауомерная форма, как правило, обладает более глубоким цветом, чем азо-форма. В системе 4-фенилазо-1-нафтола гидразонная форма (133) — оранжевая ($\lambda_{\text{макс}}$ 478 нм), тогда как азо-форма (134) — желтая ($\lambda_{\text{макс}}$ 407 нм).



Заместители по-разному влияют на цвет азо- и гидразонного тауомеров. В азо-тауомере (134) электроноакцепторная группа в кольце D вызывает bathochromic сдвиг, а электронодонорная группа — bathochromic сдвиг, тогда как в случае гидразонной формы (133) — наоборот. Так, электронодонорная группа в кольце D вызывает bathochromic сдвиг, а электроноакцепторная — bathochromic сдвиг (табл. 3.19). Следовательно, по характеру влияния заместителей на цвет гидроксиазокрасителя можно определить, в какой тауомерной форме существует краситель.

Таблица 3.19. Максимум поглощения в видимой области азо- (134) и гидразонной (133) форм

n -X	$\lambda_{\text{макс}}$ азо-формы (134) в EtOH, нм	$\Delta\lambda^a$	$\lambda_{\text{макс}}$ гидразонной формы (133) в HOAc, нм	$\Delta\lambda^a$
MeO	404	- 3	485	+ 7
Me	405	- 2	489	+ 11
H	407		478	
CN	424 ^b	+ 17	462	- 16
NO ₂	432 ^b	+ 25	465	- 13

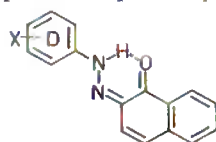
^a Относительно X = H.

^b Величины приведены для метиловых эфиров.

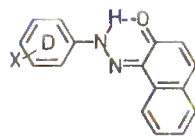
Электронодонорные группы в кольце D увеличивают разницу в цвете между азо- и гидразонной тауомерными формами, а электроноакцепторные, наоборот, сближают. Теоретически при наличии сильной электроноакцепторной группы может быть достигнута критическая точ-

ка, когда азо-таутомер становится более глубокоокрашенным, чем гидразонный. Однако в системе 4-фенилазо-1-нафтола этого не происходит; даже в случае *p*-нитропроизводного гидразонный таутомер более глубоко окрашен ($\Delta\lambda_{\text{макс}}$ 33 нм), чем азо-таутомер (табл. 3.19).

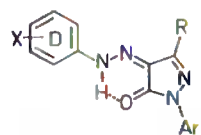
Большой интерес для химиков представляют системы 2-фенилазо-1-нафтола (135), 1-фенилазо-2-нафтола (136), арилазопиразолона (137) и арилазогидроксипиридола (138). Поскольку эти красители существуют преимущественно, если не исключительно, в гидразонной форме, электронодонорные заместители X в кольце D вызывают батохромный сдвиг, особенно когда они находятся в *орто*- или *пара*-положении к азо-связи, а электронодонорные группы вызывают гипсохромный сдвиг.



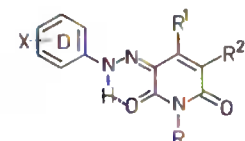
135



136



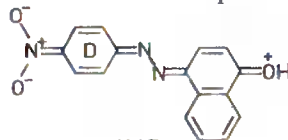
137



138

С точки зрения теории ВС разность энергий основного и первого возбужденного состояний в азо-таутомере относительно велика, поскольку основное состояние представляет собой полностью ароматическую нейтральную структуру 134, тогда как возбужденное состояние — структуру с разделенными зарядами 134А, ароматический характер которой утрачен. Напротив, первое возбужденное состояние гидразонного тауомера 133А является более ароматическим, чем основное состояние 133, и это частично компенсирует дестабилизацию, вызванную разделением зарядов. Следовательно, ΔE меньше и можно предсказать, что гидразонный тауомер более глубоко окрашен, чем азо-тауомер.

В тауомерной азо-форме гидроксигруппа является донором, а фенилазо — акцептором электронов. Таким образом, электроноакцепторная группа в кольце D стабилизирует возбужденное состояние 134А делокализацией отрицательного заряда, как изображено на схеме 134Б для случая *p*-нитрозамещенного. Напротив, электронодонорные группы дестабилизируют возбужденное состояние, вызывая увеличение электронной плотности в уже богатых электронами положениях.

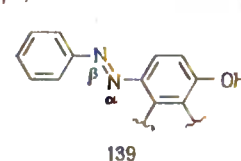


134Б

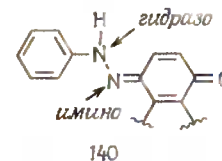
Согласно теории ВС, смещение электронов в гидразонной форме (133) происходит от азота гидразогруппы к карбонильной группе. Следовательно, электронодонорные группы в кольце D стабилизируют возбужденное состояние 133А, снижая величину положительного заряда при атоме азота. Напротив, электроноакцепторные группы дестабилизируют структуру 133А, увеличивая величину положительного заряда на гидразонном атоме азота.

Большая красящая способность гидразонной формы опять же объясняется большей батохромностью.

Электронные эффекты, рассчитанные в соответствии с моделью ППП МО, отличаются от тех, которые даст теория ВС, особенно в отношении электроноакцепторных групп. Для азо-тауомера (139) в соответствии с моделью ППП наиболее электронодонорная группа в возбужденном состоянии — это гидроксигруппа, что согласуется с теорией ВС, но наиболее электроноакцепторной группой, согласно расчетам, является не β -, а α -атом азота азогруппы.



139



140

В гидразонном тауомере (140), согласно расчетам по модели ППП, основным донором является атом азота гидразогруппы, а наиболее электроноакцепторной группой — атом азота иминогруппы, а не карбонил. И опять же, для обоих тауомеров основное состояние, рассчитанное по модели ППП, соответствует возбужденному состоянию теории ВС. Тем не менее обе теории весьма успешно объясняют наблюдаемые явления.

Модель ППП дает также правильный порядок красящей способности для азо- и гидразонной форм. Так, типичная величина f для азо-тауомера и азофенольного, и азонфтольного рядов составляет 1,2–1,4, что ниже, чем для соответствующих гидразонных тауомеров ($f = 1,4–1,8$).

3.5.8. Полиазокрасители

Хотя существуют различные подклассы полиазокрасителей, в аспекте взаимосвязи цвета и строения достаточно остановиться лишь на двух видах: красители с сопряженными и красители с не сопряженными между собой азогруппами.

В красителях, в которых азогруппы не сопряжены, спектры полиазокрасителей приближаются к сумме спектров индивидуальных моноазокрасителей. Красители этого типа образуются тогда, когда делокализованные системы π -электронов индивидуальных хромогенов изолированы друг от друга двумя или более простыми связями. Обычно это достигается включением изолирующей группы между хромогенами

(табл. 3.20). Очевидно, чем эффективнее изолирующее действие этой группы, тем ближе спектр полиазокрасителя к сумме спектров соответствующих индивидуальных красителей.

Таблица 3.20. Важнейшие изолирующие группы

Формула	Название
$-\text{CH}_2-$	Метиленовая
$-\text{HNCONH}-$	Карбамидная
	Триазиновая
$-\text{X}-$	
$-\text{S}-$	Тиогруппа
$-\text{O}-$	Оксогруппа
$-\text{NH}-$	Иминогруппа
$-\text{CO}-$	Карбонильная

Связанные друг с другом красители могут быть одинаковыми или разными. В первом случае полиазокраситель имеет тот же цвет, что и моноазокраситель, но в n раз интенсивнее* (n —число азогрупп). Например, дисазокраситель 141 имеет интенсивность поглощения в 2 раза выше, чем моноазокраситель 142, но оба они желтого цвета (рис. 3.13).

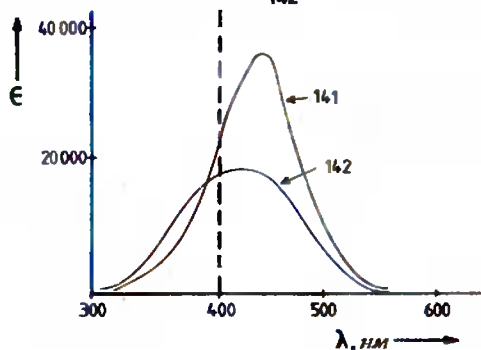
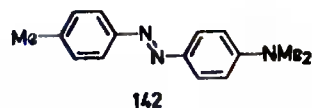
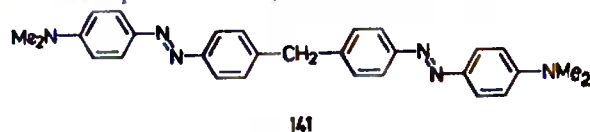
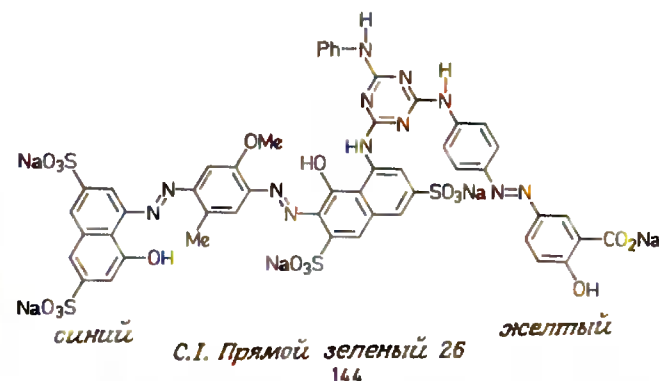
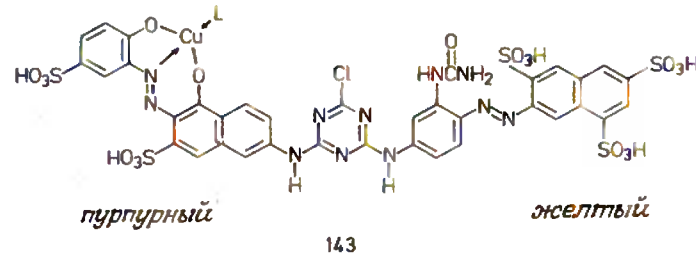


Рис. 3.13. Спектры поглощения дисазокрасителя с изолирующей группой и исходного моноазокрасителя.

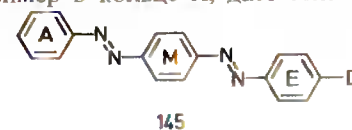
* В мольном отношении, а не в массовом, которое используется при крашении (разд. 3.5.5).

Приведенный выше способ связывания двух различных хромофоров в одной молекуле применяется для получения красителей сложных цветов, таких, как коричневый и зеленый. Так, коричневый краситель 143 получают, соединяя желтый хромоген с рубиновым или пурпурным, а зеленый краситель 144—связывая желтый и синий хромофены. Такие красители не имеют экономических преимуществ перед индивидуальными.

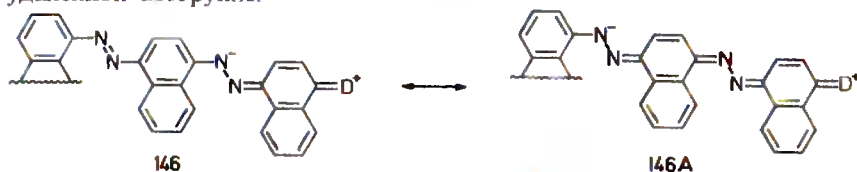


Полностью сопряженные полиазокрасители можно подразделить на красители, которые содержат только азогруппы, и красители, в которых имеется смесь азо- и гидразонных групп. И в том, и в другом случае повышенное сопряжение приводит к углублению цвета, хотя величина сдвига резко падает с каждой последующей арилазогруппой; максимальное число азогрупп, которое можно ввести при синтезе,—это четыре в одной молекуле.

Типичные дисазокрасители, существующие в азо-форме,—это красители типа $A \rightarrow M \rightarrow E$ (145). Увеличение электронодонорности концевой группы D, введение электронодонорных групп в M или E и замена M и E на нафтил—все это вызывает bathochromic сдвиг. Однако изменения в кольце, более удаленном от несущего главную электронодонорную группу D, например в кольце A, дает меньший эффект.



Согласно теории ВС, bathochromный сдвиг возникает вследствие стабилизации возбужденного состояния. Например, нафталиновый краситель (146) имеет более глубокий цвет, чем бензольные красители, поскольку структура диминонафтохинона (146А) значительно стабильнее соответствующей бензохиноидной структуры. Этим объясняется также относительно малое воздействие кольца А на цвет, поскольку оно не играет такой роли в сопряжении, как М или Е. Расчеты по методу ППП не противоречат этому объяснению. Так, расчет указывает на смещение электронов при возбуждении от электронодонорной группы D к азогруппе, ближайшей к донорной группе и, в меньшей степени, к наиболее удаленной азогруппе.



Наибольший теоретический интерес представляют полиазо- и особенно дисазокрасители, в которых одна из азогрупп находится в гидразонной форме. Важный класс составляют дисазопроизводные Ани-кислоты (147). Эти красители имеют тусклый синий, зеленый или черный цвет и интересны тем, что их электронные спектры имеют три максимума поглощения в видимой области (рис. 3.14), тогда как большинство азокрасителей имеет лишь один.

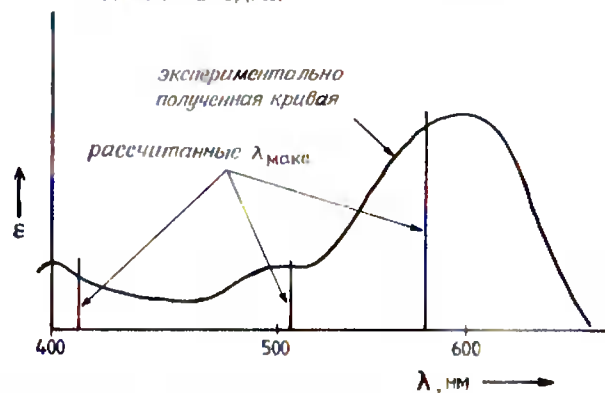
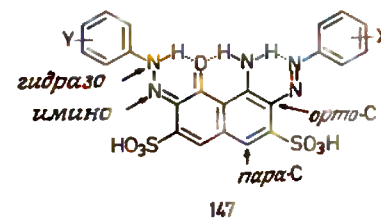


Рис. 3.14. Экспериментальные и рассчитанные спектры поглощения красителя 147 ($X = Y = \text{NHAc}$) в УФ- и видимой областях (в воде).

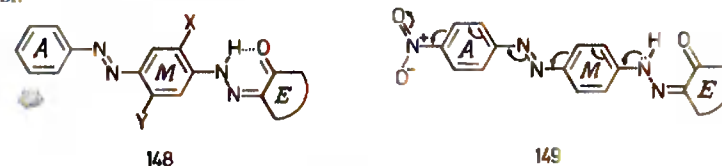
Расчеты по модели ППП МО для этих красителей* также указывают на наличие трех пиков, что блестяще согласуется с экспериментом, как показано на рис. 3.14. На основании изучения смещения электронной плотности в первом, втором и третьем возбужденном состояниях,

* Эти расчеты выполнены для таутомерной формы, изображенной на схеме 147.



а также эффектов, вызываемых заместителями, следует, что основной синий пик с $\lambda_{\text{макс}} \sim 550\text{--}660\text{ нм}$ обусловлен смещением электронов от аминогруппы и орто-, и пара-углеродных атомов к азо- и карбонильной группе, а также к атому азота иминогруппы. Менее интенсивные пики — красный с $\lambda_{\text{макс}} \sim 500\text{ нм}$ и желтый с $\lambda_{\text{макс}} \sim 400\text{ нм}$ — обусловлены смещением электронной плотности от азота гидразогруппы и азота аминогруппы к карбонильной группе и азоту иминогруппы.

Важными красителями являются также смешанные азо-гидразонные красители формулы 148. Вообще электронодонорная группа X и особенно Y в кольце М вызывают bathochromный сдвиг. Как электронодонорные, так и электроакцепторные группы в кольце А вызывают bathochromный сдвиг, первые за счет усиления смещения электронов от атома гидразогруппы к имино- и карбоксильной группам, вторые за счет создания дополнительной донорноакцепторной хромофорной системы.



E = ядро α-нафта, пиразолон или гидроксипиридон

3.5.9. Стерические эффекты

Пространственные затруднения в молекулах красителей могут оказывать значительное влияние на цвет и интенсивность поглощения красителей. Они могут вызвать как bathochromный, так и гипсоchromный сдвиг $\lambda_{\text{макс}}$, но во всех случаях снижают интенсивность. Стерические эффекты наиболее полно изучены в случае моноазокрасителей, в частности на примере производных 4-аминоазобензола, и поэтому будет рассмотрен именно этот тип красителей, хотя все установленные закономерности распространяются на любые азокрасители.

Для азокрасителей возможны три типа пространственных затруднений: между азогруппой и заместителем в орто-положении, между ауксохромом (диалкиламиногруппой) и заместителем, а также между хромофором (нитрогруппой) и заместителем. Пространственные затруднения в области азогруппы, особенно между азогруппой и кольцом D, часто встречаются в товарных азокрасителях, поэтому они будут рассмотрены вначале.

Пространственные затруднения при азогруппе. Для *орто*-замещенного *транс*-азобензола возможны две плоскостные конформации (рис. 3.15). Наибольшие пространственные затруднения возникают между замести-

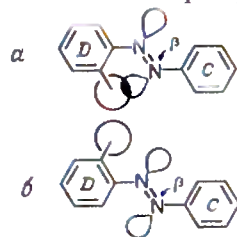


Рис. 3.15. Возможные конформации *орто*-замещенных азобензолов.

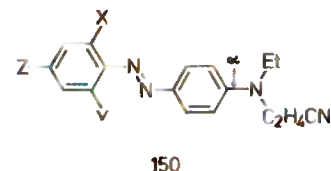
телем и свободной парой электронов β -атома азота, как показано в случае конформации (а). Эти затруднения исчезают при переходе в конформацию (б), поэтому один заместитель обычно не вызывает существенных пространственных затруднений. Однако, когда в одном кольце имеются два заместителя в *орто*-положении, стерические затруднения существуют и в той и в другой конформации, и вполне естественно, что нарушается копланарность молекулы. Так, введение одного атома хлора в *орто*-положение красителя **150** ($X = Y = H$, $Z = NO_2$) вызывает bathochromный сдвиг и лишь незначительное уменьшение интенсивности поглощения из-за электронного влияния доминирующих заместителей. Однако второй атом хлора в *орто*-положении уже вызывает сильный гипсохромный сдвиг и значительное снижение интенсивности поглощения (табл. 3.21). Весьма странно, по, несмотря на снижение интенсивности поглощения, красители этого типа широко применяются для получения оранжевых и желтых окрасок.

Таблица 3.21. Спектральные характеристики некоторых производных красителей **150** в метаноле

X	Y	Z	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\Delta\lambda^a$
H	H	NO_2	453	44 000	
Cl	H	NO_2	475	40 000	+ 22
Cl	Cl	NO_2	417	31 000	- 36
NO_2	H	H	425	36 000	- 28
NO_2	H	NO_2	491	38 000	+ 38
NO_2	NO_2	NO_2	520	48 000	+ 67
CN	H	H	434	42 000	-
H	H	CN	433	45 000	-
CN	H	NO_2	504	45 000	+ 51
CN	CN	NO_2	549	38 000	+ 96

^a По отношению к красителю **150** ($X = Y = H$, $Z = NO_2$).

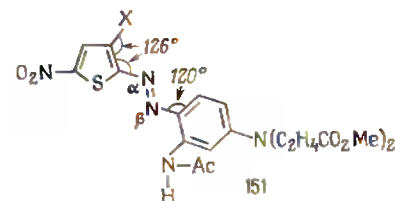
Такие группы, как нитрогруппа, проявляют максимальный электронный эффект, когда находятся в плоскости молекулы. Если нитрогруппа находится в *орто*-положении к азогруппе, то плоская конформация невозможна, даже в благоприятном варианте (б), из-за простран-



150

ственным препятствиям, возникающих между нитрогруппой и орбиталью свободной пары электронов α -атома азота азогруппы. Эти пространственные препятствия сводятся к минимуму при выведении нитрогруппы из плоскости молекулы, в результате чего *о*-нитрокраситель (**150**, $X = NO_2$, $Y = Z = H$) имеет на 28 нм более высокий цвет, чем *п*-нитроизомер. Далее, введение *о*-нитрогруппы в исходный *п*-нитрокраситель (**150**, $X = Y = H$, $Z = NO_2$) приводит к дальнейшему небольшому bathochromному сдвигу первой полосы поглощения (табл. 3.21). Напротив, цианогруппы благодаря своей геометрии не вызывают явных пространственных затруднений, и параметры поглощения для *о*- и *п*-цианзамещенных красителей (**150**, $X = CN$ или H , $Z = H$ или CN , $Y = H$) практически одинаковы (табл. 3.21). Таким образом, 2,6-дицианонитроанилин является одной из наиболее bathochromных диазосоставляющих бензольного ряда.

Если в качестве диазосоставляющей применяются производные пятичленных гетероциклов, например тиафена, то пространственные препятствия между заместителем X в *орто*-положении и орбиталью неподеленной пары у α -атома азота азогруппы становятся меньше, поскольку углы между связями (126°) в этом случае больше 120° . Поэтому такие группы, как нитрогруппа, могут находиться в более копланарной конформации и их мезомерный эффект усилится. Действительно, диштитотиофеновый краситель (**151**, $X = NO_2$; $\lambda_{\text{макс}}^{EtOH}$ 618 нм) поглощает в более длинноволновой области, чем цианонитрокраситель (**151**, $X = CN$; $\lambda_{\text{макс}}^{EtOH}$ 595 нм).



151

Пространственные затруднения между азогруппой и заместителями в кольце C в химии красителей встречаются реже. Тем не менее они могут быть весьма существенны. Так, если введение в *орто*-положение красителя **152** ($R^1 = R^2 = H$) метильной группы вызывает bathochromный сдвиг 15 нм и некоторое увеличение интенсивности поглощения, то вторая метильная группа вызывает гипсохромный сдвиг и снижение интенсивности (табл. 3.22).

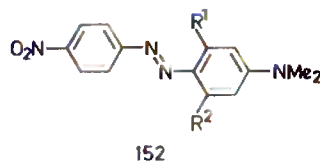


Таблица 3.22. Спектральные характеристики некоторых *орто*-замещенных азокрасителей

R ¹	R ²	EtOH λ _{макс} , нм	ε _{макс}	Δλ ^a
H	H	480	30 400	
Me	H	495	31 000	+ 15
Me	Me	468	26 800	- 12

^a Относительно R¹ = R² = H.

Пространственные затруднения при концевой диалкиламиногруппе. Влияние пространственных затруднений у концевой диметиламиногруппы на свойство красителей было изучено на примере введения метильных групп. Например, при введении в 4-N,N-диметиламиноазобензол (153, X = Me, Y = Z = H) метильной группы в положение 3 наблюдается гипсохромный сдвиг на 33 нм и снижение интенсивности; вторая метильная группа (153, X = Y = Me, Z = H) мало влияет на цвет, но вызывает дальнейшее уменьшение интенсивности поглощения (табл. 3.23). В случае соответствующих нитропроизводных (153, X = Me, Y = H или Me, Z = NO₂) сдвиг достигал 57 нм.

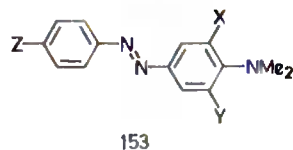


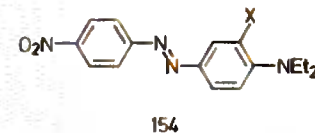
Таблица 3.23. Спектральные характеристики некоторых красителей с пространственно затрудненными концевыми группами

X	Y	Z	EtOH λ _{макс} , нм	ε _{макс}	Δλ
H	H	H	408	28 250	
Me	H	H	375	18 200	- 33 ^a
Me	Me	H	380	10 300	- 28 ^a
Cl	H	H	377	19 900	- 31 ^a
Me	H	NO ₂	422	19 500	- 57 ^b
Me	Me	NO ₂	423	11 200	- 56 ^b

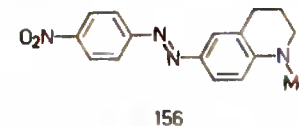
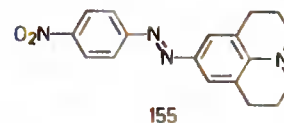
^a Относительно красителя 153 (X = Y = Z = H).

^b Относительно красителя 153 (X = Y = H, Z = NO₂).

При увеличении размеров *орто*-заместителя эти явления еще более сильно выражены. Введение 3-метильной группы в 4-N,N-диэтиламино-4'-нитроазобензол вызывает по сравнению с соответствующим диметиламиносоединением гипсохромный сдвиг полосы поглощения с λ_{макс} 486 нм (ε_{макс} 34 000) до λ_{макс} 420 нм (ε_{макс} 21 300). *трет*-Бутильная группа в *орто*-положении к концевой диметиламиногруппе практически исключает сопряжение. Даже метоксигруппа здесь создает значительные пространственные затруднения. Так, в красителе 154 (X = OMe) метоксигруппа очень незначительно влияет на λ_{макс}, поскольку электронные и пространственные эффекты взаимно компенсируют друг друга, но снижение ε_{макс} с 34 000 (154, X = H) до 22 600 почти такое же, как в случае метильной группы. Как уже отмечалось в разд. 3.5.4, некоторые коммерческие марки синих красителей содержат метоксигруппу в *орто*-положении к концевой аминогруппе, поскольку в сочетании с *м*-ацетиламиногруппой достигается большой bathochromный эффект, значительно превышающий сумму эффектов от каждой группы в отдельности. Однако при этом происходит снижение интенсивности поглощения.



Bathochromное влияние электронодонорного заместителя в *орто*-положении к концевой диалкиламиногруппе становится доминирующим, если он образует пяти- или шестичленный цикл с атомом азота аминогруппы. Образование терминальных мостиков переводит молекулу в более плоскую конформацию и обеспечивает лучшее перекрывание неподеленной пары электронов атома азота с π-системой. Оптимальный эффект достигается в случае производных 9-фенилазотолуидина. Например, *п*-нитропроизводное (155) имеет поглощение в этаноле при 521 нм (ε_{макс} 38 000) в сравнении с λ_{макс} 486 нм (ε_{макс} 34 000) для диэтиламинопроизводного (152, R¹ = R² = H).



Аналогичным образом, но с меньшим эффектом ведут себя различные производные тетрагидрохинолина. Так, краситель 156 имеет максимум поглощения при 496 нм (ε_{макс} 36 300).

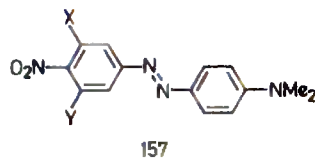
Пространственные затруднения при хромофоре. Данные в этой области весьма скудны, имеется всего лишь одна работа о влиянии *о*-метильной группы на концевую нитрогруппу. Хотя здесь и наблюдался ожидаемый гипсохромный эффект, уменьшение интенсивности очень незначительно, даже в случае двух метильных групп в *орто*-положениях (157, X = Y = Me) (табл. 3.24), что свидетельствует о решающем значении электронных факторов по сравнению с пространственными. Дей-

Таблица 3.24. Спектральные характеристики красителя 157

X	Y	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\Delta\lambda^a$
H	H	479	31 300	
Me	H	460	32 000	- 19
Me	Me	443	31 000	- 36

^a Относительно красителя 157 (X = Y = H).

ствительно, пространственные молекулярные модели показывают, что между метильной и нитрогруппой нет значительного пространственного взаимодействия.



Теоретическая интерпретация стерических эффектов. Можно ли стерические эффекты объяснить теоретически, и если да, то можно ли их предсказать? В принципе это возможно. Поскольку стерические напряжения чаще всего снимаются поворотом связи с образованием исплапной молекулы (удлинение связи требует гораздо больше энергии), то орбитальное взаимодействие между заместителем и π -системой уменьшается, что приводит к уменьшению дипольного момента переходного состояния и, следовательно, снижает интенсивность поглощения (разд. 3.5.5).

Чтобы предсказать влияние пространственных затруднений на цвет, необходимо знать относительные порядки связи для основного и первого возбужденного состояний, которые можно получить с помощью расчета по модели ППП. Существует общее правило, что связь с низким порядком π -связи в основном состоянии молекулы имеет высокий порядок в первом возбужденном состоянии, и наоборот. Поворот вокруг простой связи* требует значительно меньше энергии, чем вокруг двойной. Поэтому если заместитель приводит к повороту вокруг одинарной связи в основном состоянии и вокруг двойной связи в первом возбужденном состоянии, то ΔE возрастает, поскольку поворот вокруг двойной связи требует больше энергии и, следовательно, будет наблюдаться гипсохромный сдвиг (рис. 3.16, а). В противном случае энергия основного состояния возрастает больше, чем первого возбужденного; ΔE понижается, и происходит bathochromный сдвиг (рис. 3.16, б).

Так же объясняется сильное повышение окраски красителя, содержащего нитрогруппу (150, X = Y = H; Z = NO₂), по сравнению с красителем 150 (X = Y = Z = H) (табл. 3.21). Электроноакцепторная нитрогруппа, увеличивая степень переноса заряда в возбужденном состоянии,

* Имеется в виду приближенный порядок связи.

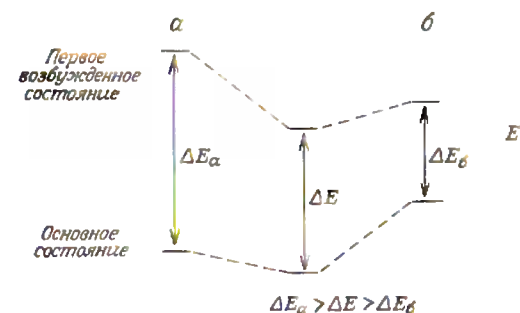
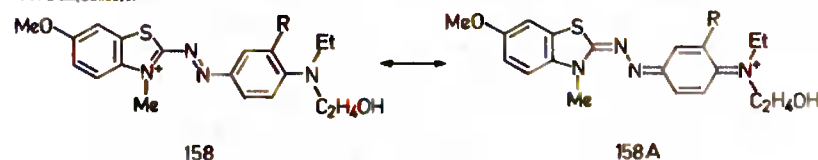


Рис. 3.16. Влияние пространственных затруднений на цвет азокрасителя.

повышает порядок π -связи концевой α -связи в большей степени в первом возбужденном состоянии, чем в основном; это подтверждают расчеты модели ППП. Следовательно, пространственные препятствия вызывают большее увеличение энергии в возбужденном состоянии в нитрозамещенных красителях, чем в незамещенных, что приводит к гипсохромному сдвигу.

Пространственные затруднения в азониевых таутомерах и родственных соединениях. В азониевых таутомерах (132) порядок π -связей в основном и первом возбужденном состояниях примерно одинаков (около 0,6, разд. 3.8.6). Поэтому пространственное влияние заместителей будет изменять энергию того и другого состояния на одинаковую величину, и максимум поглощения будет оставаться по существу таким же. Однако вследствие уменьшения перекрытия p -орбиталей интенсивность поглощения будет ниже. К сожалению, такие заместители (например, метил) в орто-положении к диалкиламиногруппе существенно сдвигают таутомерное равновесие в сторону бесцветной аммониевой формы (67), поэтому на протонированных азокрасителях это трудно проверить. Однако исследование аналогичных диазагемицианиновых красителей подтвердило правильность сделанных выводов. Введение орто-метильной группы в синий краситель 158 (R = H) оказывает ничтожное влияние на $\lambda_{\text{макс}}$, но почти вдвое снижает интенсивность поглощения.



3.6. ВЫВОДЫ

Азокрасители – важнейший класс красителей, обеспечивающий более 50% мирового производства. Азокрасители с гидроксигруппами в орто- и пара-положениях к азогруппе способны к азо-гидразонной таутомерии. Преобладание той или иной формы зависит от многих факторов

и в первую очередь от относительной термодинамической устойчивости двух таутомерных форм. Азофенольные красители находятся обычно в азо-форме, азоантрольные, напротив, — в гидразонной. Коммерчески важные производные 2-фенилазо-1-нафтола и 1-фенилазо-2-нафтола, так же как азоксипиридиновые и азоксипиридиноновые красители, существуют исключительно в гидразонной форме, тогда как в случае производных 4-фенилазо-1-нафтола таутомерное равновесие чувствительно к влиянию растворителей и заместителей. Вообще гидразонная форма имеет более глубокий цвет и более высокую интенсивность поглощения, чем азо-форма. Аминоазокрасители существуют в азо-форме.

Добавление кислоты к азокрасителям может привести к протонированию либо по азогруппе, либо по ауксохромной группе. В производных 4-аминоазобензола протонирование по концевой аминогруппе приводит к образованию бесцветной аммониевой таутомерной формы, которая более гипсохромна и по интенсивности поглощения ниже, чем нейтральный краситель; напротив, азониевый таутомер по красящей способности сильнее и ярче, чем нейтральный краситель, и имеет также более глубокий цвет.

Азокрасители, содержащие гидрокси-, карбокси- или аминогруппы в орто-положении к азогруппе, образуют комплексы с ионами металлов. Металлы изменяют свойства красителей, т.е. их цвет и устойчивость к различным воздействиям, например к свету. В качестве коммерческих красителей применяют лишь прочные металлосодержащие красители. Обычно это комплексы *o,o'*-дигидрокси- и *o*-гидрокси-*o'*-карбоксиазокрасителей с медью(II), хромом(III) и кобальтом(III).

Взаимосвязь цвета и красящей способности красителей с их строением является весьма сложной и зависит в первую очередь от π -электронного строения молекулы, хотя пространственные факторы также могут играть немаловажную роль. Для объяснения и предсказания влияния строения на цвет предложены многочисленные теории и правила. Из них наиболее полное объяснение этой взаимосвязи дает количественная модель ППП. Это единственный метод, позволяющий найти количественное выражение как для $\lambda_{\text{макс}}$, так и для $\epsilon_{\text{макс}}$ (через f). Последняя величина играет особенно важную роль, поскольку она непосредственно связана с экономической эффективностью красителя. Модель ППП имеет ряд ограничений; она не учитывает влияния σ -электронов, водородных связей, пространственных затруднений, а также влияние растворителей (ее результаты относятся к изолированным молекулам в газовой фазе). Качественная теория МО, в виде правил Дьюара, совершенно непригодна для предсказания влияния заместителей на цвет нейтральных азокрасителей. Их можно с большим успехом использовать для протонированных азокрасителей. Теория ВС, не столь успешно применяемая в случае простейших красителей, полезна для объяснения и даже предсказания цвета более сложных нейтральных красителей.

Таким образом, в тех случаях, когда необходимо количественное выражение, особенно для красящей способности, а также глубокое пони-

мание взаимосвязи цвета и строения, следует применять теорию ППП МО. Для качественных предсказаний цвета нейтральных красителей удобна теория ВС, а в случае протонированных азокрасителей — правила Дьюара. Однако это не означает, что в химии красителей можно обойтись без квалифицированных специалистов, особенно для прогнозов в традиционной области.

3.7. ЛИТЕРАТУРА

А. Строение азокрасителей

1. Allmann R., Structural Chemistry. In: The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups, Patai S. (ed.), Part 1, John Wiley and Sons, London, New York, Sydney, Toronto, 1975, pp. 44–45.
2. Zollinger H., Azo and Diazo Chemistry, Interscience, New York, London, 1961, pp. 59 and 293.
3. Fabian J., Hartmann H., Light Absorption of Organic Colorants: Theoretical Treatment and Empirical Rules, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980, pp. 42–50.

Б. Таутомерия

а) Обзорные работы

1. Бернштейн И. Я., Гинзбург О. Ф. — Усп. хим., 1972, 41, с. 172.
2. Zollinger H., Azo and Diazo Chemistry, Interscience, New York, London, 1961, pp. 322–337.
3. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Т. I. Пер. с англ. — Л.: Госхимиздат, 1956, с. 493–499.
4. Cox R. A., Bunce E., Azo-hydrazone Tautomerism of Aromatic Azo Compounds, In: The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups, Patai S. (ed.), Part 2, John Wiley and Sons, London, New York, Sydney, Toronto, 1975, pp. 838–844.

б) Азо-гидразонная таутомерия

5. Zincke T., Bindewald H., Ber., 17, 3026 (1884).
6. Kuhn R., Bar F., Annalen, 516, 143 (1935).
7. Ospensen J. N., Acta Chem. Scand., 5, 491 (1951).
8. Burawoy A., Salem A. G., Thompson A. R., J. Chem. Soc., 1952, 4793.
9. Burawoy A., Thompson A. R., J. Chem. Soc., 1953, 1443.
10. Reeves R. L., Kaiser R. S., J. Org. Chem., 35, 3670 (1970).
11. Juvik P., Sundby B., Acta Chem. Scand., 27, 3632 (1973).
12. Jacques P. et al., Tetrahedron, 35, 2071 (1979).
13. Kishimoto S. et al., J. Org. Chem., 43, 3882 (1978).
14. Parent R. A., J. Soc. Dyers and Colourists, 92, 368 (1976).

в) Азониево-аммониевая таутомерия

См. разд. Д.д.

В. Протонированные азокрасители

См. разд. Д.д.

Г. Металлосодержащие азокрасители

а) Общие вопросы

1. Прайс Р. Химия металлических комплексов красителей. — В кн.: Химия синтетических красителей. Т. 3. Пер. с англ./Под ред. К. Венкатарамана. — Л.: Химия, 1974, с. 1946–2009.
2. Zollinger H., Azo and Diazo Chemistry, Interscience, New York, London, 1961, pp. 338–360.
3. Drew H.D.K., Landquist J.K., J. Chem. Soc., 1938, 292.
4. Allen R.L.M., Colour Chemistry, Nelson, London, 1971, pp. 46–52.
5. Abrahart E.N., Dyes and Their Intermediates, 2nd ed., Edward Arnold, London, 1977, p. 108–116.

б) Стабильность и строение

6. Snavey F.A., Fernelius W.C., Douglas B.E., J. Soc. Dyers and Colourists, 73, 491 (1957).
7. Lassette E.N., Chem. Rev., 20, 267 (1937).
8. Wulf O.R., Liddel U., J. Amer. Chem. Soc., 57, 1464 (1935).
9. Ooi S., Fernando Q., Carter D., Chem. Commun., 1967, 1301.
10. Jarvis J.A.J., Acta Cryst., 14, 961 (1961).
11. Snavey F.A., Fernelius W.C., Science, 117, 15 (1952).

Д. Взаимосвязь цвета и строения

а) Ранние теории цветности

Обзоры и монографии

1. Godlove I.H., Textile Res., J., 17, 185 (1947).
2. Curtiss R.S., J. Amer. Chem. Soc., 32, 795 (1910).
3. Watson E.R., Colour in Relation to Chemical Constitution, Longmans, London, 1918.
4. Kauffmann H. et al., Z. Farben-Ind., 5, 417 (1906); Die Auxochrome, Ahrens' Sammlung, 12, 1 (1903).

Оригинальные работы

5. Graebe C., Liebermann C., Ber., 1, 106 (1868).
6. Witt O.N., Ber., 9, 522 (1876); 21, 321 (1888).
7. Nietzki R., Verhandl. des Vereins zum Beforderung des Gewerbflusses, 58, 231 (1879).
8. Armstrong H.E., Philos. Mag., 23, 73 (1887); Proc. Chem. Soc., 1888, 27.
9. Gomberg M., J. Amer. Chem. Soc., 22, 757 (1900).
10. Baly E.C.C., J. Chem. Soc., 1904, 1029; 1905, 766; 1906, 489; 1907, 426, 1572.
11. Hantzsch A., A Series of Papers Published from 1906–16, especially in Chemische Berichte.
12. Hewitt J.T., Mitchell H.V., J. Chem. Soc., 1907, 1251.
13. Baeyer A., Annalen, 354, 152 (1907).
14. Adams E.Q., Rosenstein L., J. Amer. Chem. Soc., 36, 1452 (1914).
15. Watson E.R., J. Chem. Soc., 1914, 759.
16. Lewis G.N., J. Amer. Chem. Soc., 38, 762 (1916).
17. Dilthey W., Wizinger R., J. Prakt. Chem., 118, 321 (1928).
18. Bury C.R., J. Amer. Chem. Soc., 57, 216 (1935).

б) Современные теории (BC и MO)

19. Hückel E., Z. Physik, 70, 204 (1931); 72, 310 (1931).
20. Kuhn H., J. Chem. Phys., 17, 1198 (1949).
21. Dewar M.J.S., J. Chem. Soc., 1950, 2329.
22. Pariser R., Parr R.G., J. Chem. Phys., 21, 466 (1953).
23. Pople J.A., Trans. Faraday Soc., 49, 1375 (1953); J. Phys. Chem., 61, 6 (1959).
24. Roothaan C.C.J., Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951).

в) Общие вопросы (монографии и обзоры)

25. Lewis G.N., Calvin M., Chem. Rev., 25, 273 (1939).
26. Shephard S.E., Rev. Mod. Phys., 14, 303 (1942).
27. Maccoll A., Quart. Rev. (London), 1, 16 (1947).
28. Ferguson L.N., Chem. Rev., 43, 385 (1948).
29. Coates E., J. Soc. Dyers and Colourists, 83, 95 (1967).
30. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Т. 1. Пер. с англ.—Л.: Госхимиздат, 1956, с. 374–448.
31. Lubs H.A., The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments, Reinold, New York, 1955, pp. 662–687.
32. Zollinger H., Azo and Diazo Chemistry, Interscience, New York, London, 1961, pp. 311–322.
33. Brooker L.G.S., Van Lare E.J., Color and Constitution of Organic Dyes, In: Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer (eds.), 2nd ed., Vol. 5, Interscience, New York, London, Sydney, 1964, pp. 763–788.
34. Griffiths J., Colour and Constitution of Organic Molecules, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1976.
35. Klessinger M., Chemie in Unserer Zeit., 12, 1 (1978).
36. Dahne S., Science, 199, 1163 (1978).
37. Fabian J., Chimia, 32, 323 (1978).
38. Allen R.L.M., Colour Chemistry, Nelson, London, 1971, pp. 14–20.
39. Hallas G., J. Soc. Dyers and Colourists, 95, 285 (1979).
40. Griffiths J., Rev. Prog. in Colouration, in press.

г) Производные 4-аминоазобензола

41. Bridgeman I., Peters A.T., J. Soc. Dyers and Colourists, 86, 519 (1970).
42. Sawicki E., J. Org. Chem., 22, 915 (1957).
43. Ross W.C.J., Warwick G.P., J. Chem. Soc., 1956, 1719.
44. Griffiths J., Roozpeikar B., J. Chem. Soc. Perkin I, 1976, 42.
45. Castelino R.W., Hallas G., J. Chem. Soc. (B), 1971, 793.
46. Hallas G., Ho W.L., Todd R., J. Soc. Dyers and Colourists, 90, 121 (1974).
47. Martynoff M., Compt. rend., 235, 54 (1952).
48. Gregory P., Thorp D., J. Chem. Soc. Perkin I, 1979, 1990.

д) Протонированные азокрасители

49. Lewis G.E., Tetrahedron, 10, 129 (1960).
50. Liler M., Adv. in Phys. Org. Chem., 11, 308 (1975).
51. Sawicki E., J. Org. Chem., 22, 1084 (1957).
52. Ягупольский Л.М., Гандельсман Л.З.—ЖОХ, 1967, 37, с. 1992; 1964, 35, с. 1258.
53. Жмурова Н.—ЖОХ, 1957, 27, с. 2745.
54. Yamamoto S., Tenno Y., Nishimura N., Austral. J. Chem., 32, 41 (1979).
55. Chu K.Y., Griffiths J., Tetrahedron Lett., 1976, 405.

е) Азо-гидразонная таутомерия

56. Griffiths J., J. Soc. Dyers and Colourists, **88**, 106 (1972).

ж) Гетероциклические азокрасители

57. Dickey J.B. et al., J. Org. Chem., **24**, 187 (1959).

58. Dickey J.B. et al., J. Soc. Dyers and Colourists, **74**, 123 (1958).

59. Михайленко Ф.А., Шевчук Л.И., Киприанов А.И.—Химия гетероцикл. соед., **1973**, с. 923.

60. Михайленко Ф.А., Шевчук Л.И.—Химия гетероцикл. соед., **1974**, с. 1325.

з) Азонафтиламиновые красители

61. Brode W.R., Eberhart D.R., J. Org. Chem., **5**, 157 (1940).

и) Пространственные эффекты

62. Hoyer E., Schickfluss R., Steckelberg W., Angew. Chem., Int. Ed., **12**, 926 (1973).

63. Киприанов А.И., Жмурова Н.—ЖПХ, 1953, **23**, с. 653.

64. Yamamoto S., Bull. Chem. Soc. Japan, **46**, 3139 (1973).

Глава 4

АНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

4.1. ВВЕДЕНИЕ

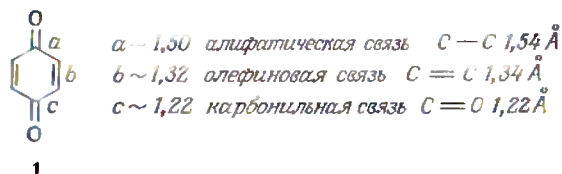
Антрахиноновые красители – второй по значению класс красителей. В отличие от азокрасителей (гл. 3), не имеющих природных аналогов, антрахиноновый хромоген присутствует во всех важнейших природных красных красителях, которые отличаются исключительной устойчивостью окраски, особенно к действию света (разд. 1.2.3).

Основная причина того, что антрахиноновые красители не находят столь широкого рынка, как азокрасители, заключается в том, что их производство менее выгодно. Это обусловлено двумя причинами: во-первых, более низкой красящей способностью антрахиноновых красителей (они примерно в 2 раза уступают по интенсивности окраски азокрасителям) и, во-вторых, отсутствием гибкой тактики синтеза антрахиноновых красителей, поскольку в отличие от азокрасителей заместители вводятся в уже готовое антрахиноновое ядро (разд. 2.4.2).

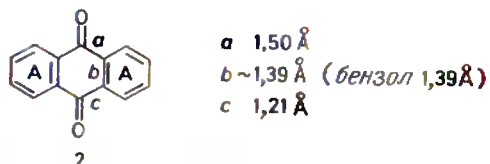
В ассортиментах красителей азокрасители доминируют в желто-оранжево-красной области, где они могут конкурировать с антрахиноновыми красителями, обеспечивая такие же высокие прочности при значительно более низкой стоимости. В области же ярких синих, голубых и бирюзовых тонов преобладают антрахиноновые красители, поскольку азокрасители еще не могут обеспечить здесь достаточно прочные окраски. Таким образом, эти два класса красителей взаимно дополняют друг друга, перекрывая всю гамму цветов, поскольку зеленый цвет можно получить смешением желтого с синим.

4.2. СТРУКТУРА АНТРАХИНОНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

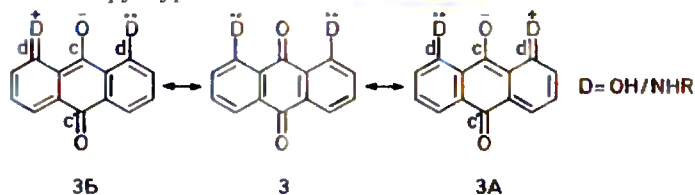
Антрахиноны можно рассматривать как бензохинон, к которому ангелированы бензольные кольца. Методами рентгеноструктурного анализа и дифракции электронов показано, что *n*-бензохинон имеет плоскую молекулу **1**, в которой длина связи *a* приближается к длине простой связи C—C, а длина связей *b* и *c* – к длине олефиновой и кетонной двойных связей соответственно. Валентные углы составляют около 120°, т.е. атомы углерода и кислорода *sp*²-гибридизованы. Отсутствие делокализации π -электронов подтверждается также результатами расчетов ССП МО, согласно которым порядок связи *a* менее 1,15, а связи *b* – более 1,98. Таким образом, *n*-бензохинон по активности приближается к α,β -ненасыщенным карбонильным соединениям, тогда как антрахинон



(2) значительно менее активен. Кристаллографические данные показывают, что длины связей в двух кольцах А соответствуют длинам связей в бензоле, включая связи b ; длина связи a опять же близка к длине простой связи $C-C$ (2). Следовательно, антрахинон можно рассматривать, как два бензольных кольца, связанных двумя карбонильными группами, слабо взаимодействующими с бензольными ядрами. Молекула антрахинона плоская с валентными углами около 120° , что свидетельствует о sp^2 -гибридизации атомов углерода и кислорода.



Введение amino- и гидроксигрупп в молекулу антрахинона приводит к удлинению карбонильной связи углерод-кислород и укорачиванию связи арильный углерод-гетероатом по сравнению с ожидаемыми величинами. Например, в 1,5- и 1,8-дифениламиноантрахиноне длина карбонильной связи c равна $1,23-1,25 \text{ \AA}$, а связи углерод-азот — $1,36 \text{ \AA}$ против ожидаемых величин $1,22$ и $1,43 \text{ \AA}$ соответственно. Особенно это заметно у 1,8-дифениламинопроизводных (3, $D = NPh$), где c существенно длиннее c' ($1,25$ и $1,22 \text{ \AA}$). Эти данные свидетельствуют о вкладе резонансных структур 3А и 3Б.



4.3. ТАУТОМЕРИЯ

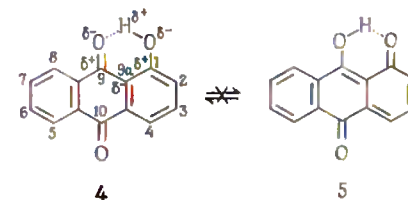
4.3.1. Таутомерия производных гидроксиантрахинонов

По таутомерии гидроксиантрахиновых красителей в отличие от гидроксиазокрасителей (разд. 3.3.1) опубликовано немного работ, поскольку эти явления стали изучать лишь в последние годы.

Для изучения азо-гидразонной таутомерии наиболее широко используется электронная спектроскопия, поскольку таутомерные формы значительно различаются по своим спектральным характеристикам, напри-

мер $\Delta\lambda_{\text{макс}}$ может достигать около $70-80 \text{ нм}$ (разд. 3.3.2). В то же время изучение гидроксиантрахинонов было направлено на установление структуры соединений, поскольку чаще всего производные антрахинона существуют только в одной таутомерной форме. Одним из наиболее мощных инструментов для установления структуры органических соединений является ЯМР- ^{13}C -спектроскопия, которая позволяет определить величину химического сдвига атомов углерода в молекуле по отношению к какому-либо внутреннему стандарту; для гидроксиантрахиновых соединений самые характерные сигналы — это химические сдвиги карбонильного углеродного атома и атома углерода, с которым связана гидроксигруппа. Сопоставление полученных величин со значениями химических сдвигов модельных хинонов и фенолов позволяет сделать определенный вывод.

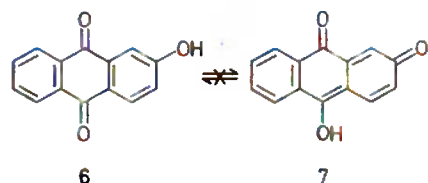
Сравнение ЯМР- ^{13}C -спектров 1-гидроксиантрахинона и антрахинона показывает, что сигнал карбонильного углерода в положении 9 1-гидроксиантрахинона проявляется на $5,6 \text{ м.д.}$ в более слабом поле по сравнению с сигналом антрахинона, тогда как сигнал карбонильного углерода в положении 10 слегка сдвигается в сильное поле ($-0,7 \text{ м.д.}$). Сигнал от узлового атома углерода в положении 9а значительно сдвигнут в сильное поле ($-17,4 \text{ м.д.}$), хотя этот сдвиг исчезает при метилировании гидроксигруппы.



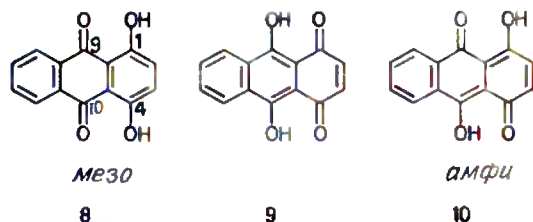
Эти результаты полностью согласуются со структурой 4 с внутримолекулярной водородной связью. Таким образом, хелатирование увеличивает поляризацию карбонильной группы, вызывая снижение электронной плотности у карбонильного атома в положении 9 (C_9), т.е. дезэкранирует его. При этом увеличивается также электронодонорность гидроксигруппы, что отражается на увеличении электронной плотности у узлового углеродного атома в положении 9а, и снижается электронная плотность у атома углерода в положении 1. Итак, в шестичленном хелатном цикле происходит перераспределение электронной плотности, см. структуру 4. В то же время в 1-метоксиантрахиноне не наблюдается дезэкранирования и экранирования узлового углеродного атома C_{9a} , что обусловлено невозможностью образования водородной связи.

Доказательства в пользу таутомерной формы 5 отсутствуют, поскольку величины химического сдвига атомов C_9 и C_1 характерны для атома углерода хиноидного карбонила и углерода, с которым связана гидроксигруппа.

В случае 2-гидроксиантрахинона данные ЯМР- ^{13}C -спектров соответствуют структуре 6, а не таутомерной форме 7.

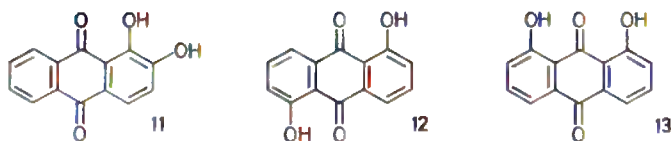


Из числа дигидроксиантрахинонов четыре соединения широко применяются либо как красители, либо как промежуточные продукты, а именно: 1,2-дигидроксиантрахинон (Ализарин), 1,4-дигидроксиантрахинон (хинизарин), 1,5-дигидроксиантрахинон (антраруфин) и 1,8-дигидроксиантрахинон (хризазин) (разд. 2.4.2).



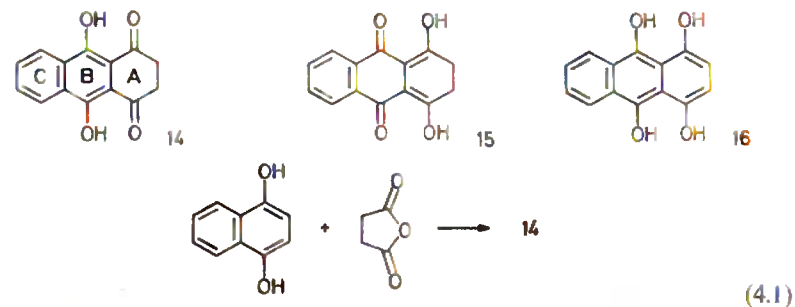
Для важнейшего из дигидроксиантрахинонов, хинизарина, возможны три таутомерные формы: 8, 9 и 10. В молекуле хинизарина длина связи в обеих карбонильных группах около 1,29 Å, т.е. находится между величинами, соответствующими ароматической простой связи C—O (1,36 Å) и двойной связи C=O (1,22 Å). Поэтому на основании данных о длинах связей трудно различить таутомеры. В то же время сравнение рассчитанных и экспериментально найденных дипольных моментов показывает, что хинизарин существует в *мезо*-форме (8). Более строгое доказательство дает изучение ЯМР-¹³C-спектров. Они ясно показывают, что химические сдвиги для атомов углерода в положениях 9/10 и 1/4 характерны соответственно для хиноидного углеродного атома и атома углерода, связанного с гидроксигруппой. Таким образом, можно считать доказанным существование хинизарина в *мезо*-форме (8).

Аналогичным образом данные ЯМР-¹³C-спектров и величины длин связей указывают на отсутствие таутомерии в трех других важных дигидроксиантрахинонах: ализарине (11), антраруфине (12) и хризазине (13). Дополнительные доказательства структуры антраруфина были получены с помощью ПМР-спектров, согласно которым протон локализован у атомов кислорода в положениях 1 и 5.

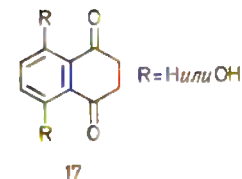


4.3.2. Восстановленная форма гидроксиантрахиновых красителей. Лейкохинизарин

Как было показано в разд. 2.4.2, практически важные 1,4-диаминоантрахиноновые красители получают реакцией нуклеофильного замещения лейкохинизарина, для которого возможны три таутомерные структуры: 14, 15 и 16. Цан и Охват*, получившие в 1928 г. лейкохинизарин конденсацией 1,4-дигидроксиантралина с янтарным ангидридом [уравнение (4.1)], приписали этому соединению структуру 14. С помощью ИК-спектроскопии Флетт в 1948 г. не смог сделать выбора между формами 14 и 15, хотя полоса поглощения при 2950 см⁻¹ указывает на наличие метиленовой группы, что свидетельствует скорее в пользу изомеров 14 и (или) 15, чем 16.



Эту проблему решили в 1963 г. Блум и Хаттон, которые тщательно исследовали строение лейкохинизарина с помощью ПМР-спектроскопии. Они обратили внимание на то, что в спектре ПМР лейкохинизарина исчезает синглет ароматических протонов (7,27 м.д.) кольца А хинизарина и появляется сигнал в виде синглета с химическим сдвигом 3,03 м.д., который относится, так же как и в случае модельных 2,3-дигидро-1,4-нафтохинона (17, R = H) и его дигидроксипроизводных (17, R = OH), к протонам метиленовой группы, что дает основание приписать лейкохинизарину структуру 14.



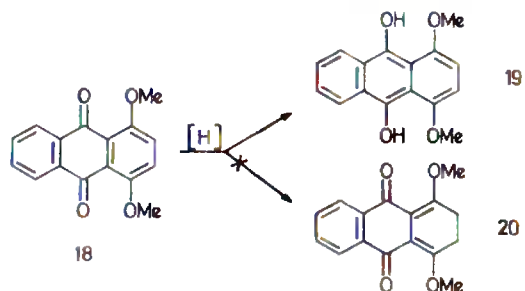
Как и в случае азо-гидразонной таутомерии, преобладание той или иной формы определяется относительной термодинамической устойчивостью. Для 1- и 2-гидроксиантрахинонов таутомерные формы 4 и 6 заметно более стабильны, чем 5 и 7, из-за их большей ароматичности: первые содержат два бензольных цикла, а последние — один бензольный

* Annalen, 462, 72 (1928).

и один хиноидный циклы. Как видно из данных табл. 3.1, резонансная энергия стабилизации (РЭС) бензольного цикла примерно на $134 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ больше, чем хиноидного цикла, что достаточно, чтобы обеспечить существование 1- и 2-гидроксиантрахинонов исключительно в форме **4** и **6** соответственно.

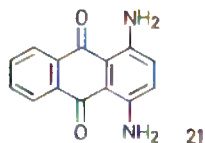
Термодинамическая устойчивость трех возможных таутомерных форм хиизарина увеличивается в последовательности $10 < 9 < 8$, поскольку два бензольных цикла сообщают большую стабильность, чем сочетание бензольного и *o*-хиноидного циклов (табл. 3.1). Аналогичным образом объясняется существование единственной таутомерной формы **11** для ализарина, **12** для антраруфина и **13** для хризарина; читатель может самостоятельно проверить это, представив все возможные таутомерные формы для этих соединений и сравнив их термодинамическую стабильность.

Из трех возможных таутомерных форм лейкохиизарина (**14–16**) форма **14** с целым нафталиновым фрагментом и полностью ароматическая форма **16** несомненно более стабильны, чем **15**. Используя данные РЭС из табл. 3.1 и стандартные энергии связи, можно подсчитать, что таутомер **14** примерно на $40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ стабильнее, чем **16**. Поскольку восстановление диметилового эфира хиизарина (**18**) приводит к **19**, а не к **20**, следует полагать, что две сильные внутримолекулярные водородные связи между водородом гидроксигруппы и карбонильным кислородом также должны являться существенным фактором стабилизации формы **14**.

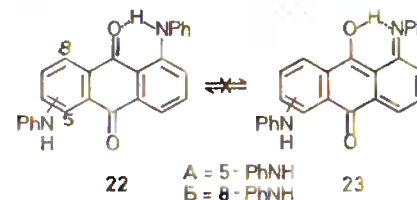


4.3.3. Аминоантрахиновые красители

Эти красители являются важнейшими производными антрахинона, поскольку наиболее распространенные антрахиноновые красители содержат по крайней мере одну аминогруппу. В качестве примера приведем С.1. Дисперсный фиолетовый 1, представляющий собой 1,4-диаминоантрахинон (**21**).

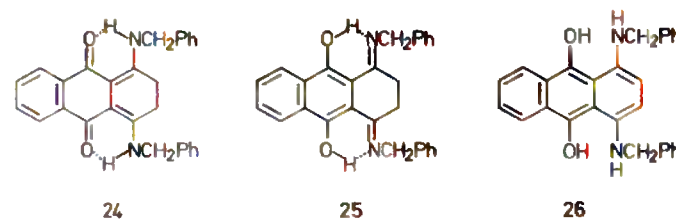


Как отмечалось в разд. 4.2, структура двух производных аминокантрахинонов—1,5- (**22А**) и 1,8-дифениламиноантрахинонов (**22Б**)—была определена методом рентгеноструктурного анализа. В том и другом случае длина связей C—N и C—O характерна для amino- и карбонильной связей при некоторой делокализации π -электронов между amino- и карбонильной группой (разд. 4.2). Хотя экспериментально не установлено положение водородного атома аминокантрахинонов, геометрия молекулы соответствует образованию внутримолекулярной водородной связи. Следовательно, производные аминокантрахинонов, как и их аминокантрахиноны (разд. 3.3.4), существуют полностью в amino-форме (**22**); отсутствие имино-формы (**23**) объясняется, вероятно, относительной низкой стабильностью иминной связи (C=N)*.



4.3.4. Восстановленные производные аминокантрахинонов

Эти соединения являются промежуточными продуктами для получения технически важных красителей. Для лейко-1,4-дифениламиноантрахинона, например, возможны три таутомерные формы: **24**, **25** и **26**. Тщательные исследования с применением ПМР-спектроскопии показывают, что в действительности существует лишь форма **24**. Преимущество этой формы перед полностью ароматической формой **26** обусловлено наличием прочной внутримолекулярной водородной связи между amino-группой и атомом кислорода карбонильной группы. Таутомерная форма **25** наименее вероятна, поскольку она содержит две иминогруппы, и, естественно, эта форма не была обнаружена.



* См.: Dudek G.O., Holm R.H., J. Amer. Chem. Soc., **84**, 2691 (1968).

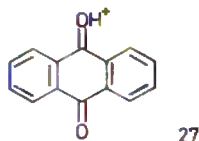
4.4. ПРОТОНИРОВАННЫЕ И ИОНИЗИРОВАННЫЕ АНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

4.4.1. Введение

Отличительным признаком практически применяемых антрахиноновых красителей является отсутствие чувствительности к изменениям pH; хозяйка вряд ли оценила бы краситель, меняющий свой цвет на ткани под действием уксуса (уксусная кислота) или соды. Поэтому следует рассмотреть влияние кислот и щелочей на свойства антрахиноновых красителей и прежде всего самого антрахинона. Кислоты сильнее действуют на антрахиноновые красители, содержащие аминогруппы, тогда как гидроксидантрахиноновые красители более чувствительны к действию щелочей.

4.4.2. Антрахинон

Антрахинон очень стоек к действию как кислот, так и щелочей, причем щелочи совершенно не действуют на него. Антрахинон протонируется в очень жестких условиях (концентрированная серная кислота) по карбонильному атому кислорода с образованием катиона **27**, который окрашен в красный цвет (сам антрахинон бледно-желтый) вследствие повышенной электроноакцеторной способности протонированной карбонильной группы (разд. 4.6.3).



4.4.3. Аминоантрахиноновые красители

Чувствительность к кислоте аминоантрахиноновых красителей зависит как от положения, так и от характера аминогруппы.

Красители, содержащие первичную или вторичную аминогруппу в положении 1, менее чувствительны к действию кислот, чем их 2-изомеры. Как показано в разд. 4.6.3, заместители в положении 1, если есть возможность, образуют внутримолекулярную водородную связь, что снижает основность заместителя, как видно из данных табл. 4.1.

Таблица 4.1. Основность аминоантрахинонов (в MeOH)

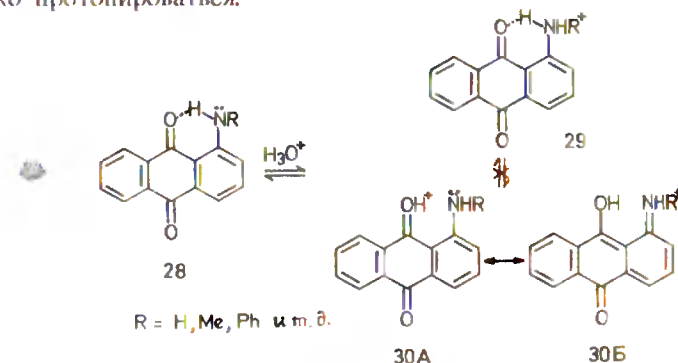
Заместитель	pK _b	Заместитель	pK _b	Заместитель	pK _b
1-NH ₂	16,1	2-NH ₂	15,1	1,5-Ди-NH ₂	~ 15,7
1-NHMe	16,5	2-NHMe	16,0	1,4-Ди-NH ₂	14,3
1-NMe ₂	~ 12,3	2-NMe ₂	16,2		

Примечание. Чем ниже величина pK_b, тем выше основность.

^a Первая ступень диссоциации.

В случае антрахинонов, замещенных в положении 1 третичной аминогруппой, образование внутримолекулярной водородной связи невозможно. Пространственные молекулярные модели показывают, что такие группы, как, например, NMe₂, не могут находиться в плоскости молекулы антрахинона из-за *peri*-взаимодействия с кислородом карбонильной группы. Следовательно, перекрывание неподеленной пары 2p_z-орбитали аминогруппы и π-электронной системы антрахинона уменьшается, вследствие чего очень сильно возрастает основность диметиламиногруппы^{*}; например, 1-N,N-диметиламиноантрахинон обладает примерно в 10 000 раз более высокой основностью, чем 1-аминоантрахинон (табл. 4.1), и поэтому протонирование его протекает гораздо легче.

Теоретически протонирование аминоантрахиноновых красителей (**28**) может идти либо по азоту с образованием **29**, либо по кислороду с образованием резонансно стабилизированного катиона **30**. Однако на самом деле наблюдается лишь N-протонированный катион **29**, который аналогичен аммониевому таутомеру в случае аминозокрасителей (разд. 3.5.6), — и тот, и другой бесцветны. Поэтому одной из причин того, что производные 2-амино- и 1-N,N-диалкиламиноантрахиноны редко применяются в качестве коммерческих красителей, является их способность легко протонироваться.



Многие практически важные красители являются производными 1,4-диаминоантрахинона. Постепенное добавление кислоты к этому соединению приводит к образованию катиона, спектр поглощения которого в видимой области близок к спектру 1-аминоантрахинона (рис. 4.1). Таким образом, происходит протонирование одной аминогруппы с образованием **31**. Поскольку кривые проходят через четко выраженную изобесцветную точку, то в растворе имеются лишь две формы: 1,4-диаминоантрахинон и **31**.

^{*} В действительности основной причиной аномально высокой основности 1-N,N-диалкиламиноантрахинонов является стабилизация образующегося катиона за счет образования внутримолекулярной водородной связи между аммонийной группой и *peri*-карбонильным атомом кислорода, что было показано в работе: Горелик М.В., Королев Б.А., Хан Ир Гвон. — ЖОрХ, 1978, XII, с. 2589. — Прим. ред.

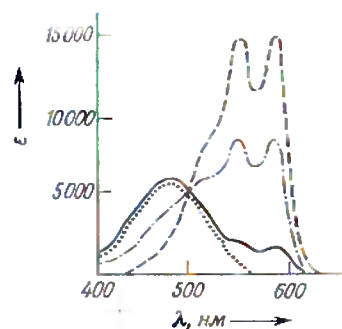
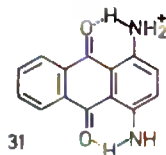


Рис. 4.1. Влияние кислоты на спектр поглощения 1,4-диаминоантрахинона.

--- 1,4-диаминоантрахинон в метаноле (9,66 мг/л);
- - - и — при добавлении HCl; 1-аминоантрахинон.



Так, в отличие от азонисво-аммониевой таутомерии, наблюдаемой в случае протонированных азокрасителей (разд. 3.3.5), при протонировании аминантрахинонов таутомерия отсутствует.

4.4.4. Гидроксиантрахиноновые красители

Поскольку гидроксигруппа в 2-гидроксиантрахиноне не образует внутримолекулярной водородной связи, она легче ионизируется, чем в 1-гидроксиантрахиноне, что находит отражение в соотношении их величин pK_a , составляющих 7,6 и 11,5 соответственно.

Практическое значение имеют дигидроксиантрахиноновые красители, особенно такие, в которых гидроксигруппы соседствуют с карбонильной группой, например 1,4-, 1,5- и 1,8-дигидроксиантрахиноны. Величины pK_a этих красителей выше, чем у соответствующих красителей (например, 2,6-дигидроксиантрахинона), в которых гидроксигруппы не связаны внутримолекулярной водородной связью (табл. 4.2). В таких красителях, как 1,2-дигидроксиантрахинон, как и следовало ожидать, гидроксигруппа в положении 2 ионизируется при значительно более низких значениях pH, чем связанная внутримолекулярной водородной связью гидроксигруппа в положении 1.

Таблица 4.2. Величина pK_a некоторых дигидроксиантрахинонов

Дигидроксиантрахинон	pK_{a1}	pK_{a2}
1,4	9,9	11,2
1,5	9,5	11,1
1,8	8,3	12,5
2,6	6,2	8,3
1,2	7,5	11,8

Во всех гидроксиантрахиноновых красителях ионизация одной гидроксигруппы снижает кислотность другой гидроксигруппы, что обусловлено электронодонорным влиянием отрицательно заряженного атома кислорода. Поскольку оксидная группа обладает более сильным электронодонорным действием, чем гидроксигруппа, ионизация гидроксиантрахиноновых красителей приводит к батохромному сдвигу, как показано на рис. 4.2, а и б. Используя значения pK_a , приведенные

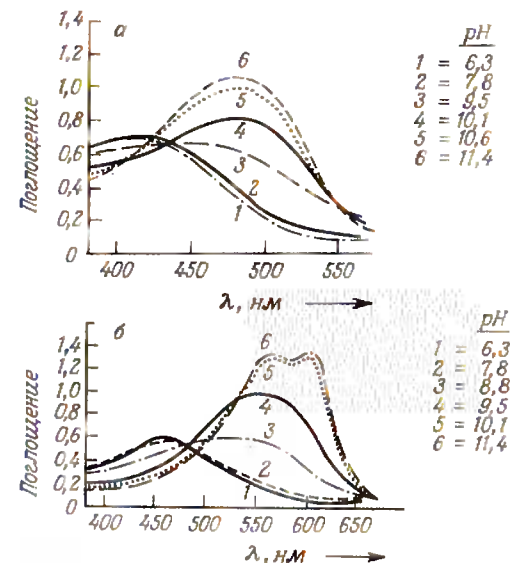
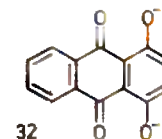


Рис. 4.2. Влияние изменений pH растворов антрауфина (а) и хинизарина (б) на спектры поглощения в видимой области.

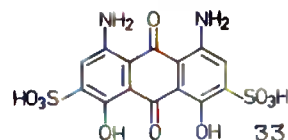
в табл. 4.2, можно вывести кривые поглощения, соответствующие дигидроксиантрахинону, его одноосновному и двуосновному иону. Например, на рис. 4.2, а (1, 3 и б) это показано для 1,5-дигидроксиантрахинона. Интересной особенностью спектра 1,4-дигидроксиантрахинона при высоких значениях pH является наличие двух максимумов на длинноволновой полосе поглощения для двуосновного аниона (32 и рис. 4.2, бб), тогда как неионизированный краситель имеет один максимум. Это явление обсуждается в разд. 4.6.3.



Производные 1-гидроксиантрахинона представляют интерес для получения металлкомплексных красителей, в которых водород в шестичленном хелатном цикле замещен металлом (разд. 4.5).

4.4.5. Аминогидроксиантрахиноновые красители

Антрахиноновые красители, содержащие как амино-, так и гидроксигруппу, имеют амфотерный характер; они претерпевают гипсохромный сдвиг при действии кислоты и батохромный — при действии щелочи. Типичным примером этой группы красителей может служить С.1. Кислотный синий 69 (33):



4.5. МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ АНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

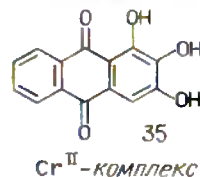
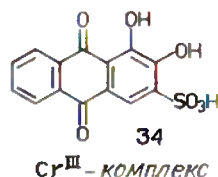
4.5.1. Введение

В случае азокрасителей металлизация применяется для улучшения некоторых свойств красителей, в частности их устойчивости к свету (разд. 3.4.6). Поскольку антрахиноновые красители и так обладают высокими прочностями к свету, металлизация в этом отношении не даст никаких преимуществ. Действительно, металлизация может привести к тусклости оттенка и тем самым свести на нет одну из важнейших преимуществ антрахиноновых красителей перед азокрасителями — их исключительную яркость. Поэтому металлкомплексные антрахиноновые красители не получили широкого распространения.

4.5.2. Товарные металлсодержащие красители

Большинство металлсодержащих азокрасителей синтезируются как таковые до нанесения на волокно (т.е. это предварительно металлизированные красители). В отличие от этого немногочисленные антрахиноновые красители являются протравными красителями, т.е. металлизуются в процессе крашения при нанесении красителя на волокно (разд. 1.2.2 и 3.4.1).

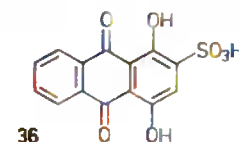
Наиболее известный металлсодержащий антрахиноновый краситель — это Турецкий красный, алюминиево-кальциевый комплекс Ализарина (разд. 1.2.3). Другие типичные представители этой группы: С.1. Протравной красный 3 (34) и С.1. Протравной коричневый 42 (35).



Из одного и того же гидроксидантрахинона с различными ионами металлов можно получить комплексы разных цветов. Это свойство на-

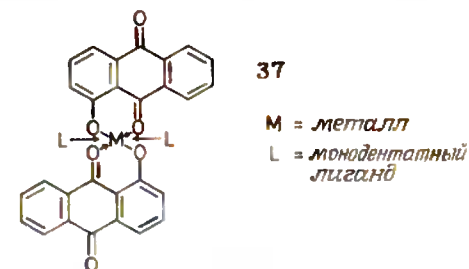
зывается полихнезмом. Так, из ализарина можно получить комплексы следующих цветов: с алюминием (III) — красный, с железом (II) — темно-фиолетовый, с железом (III) — коричневатый-черный, с оловом (II) — красно-фиолетовый, с оловом (IV) — фиолетовый и с хромом (III) — коричнево-фиолетовый.

Немногочисленные антрахиноновые пигменты, находящие практическое применение, имеют в основном цвета от красного до фиолетового, причем в отличие от протравных красителей они металлизуются перед применением. Типичными примерами может служить С.1. Пигмент красный 83, металлический комплекс ализарина, и С.1. Пигмент фиолетовый 51, алюминиевый комплекс 36.



4.5.3. Структура и свойства

Все металлсодержащие антрахиноновые красители являются производными 1-гидроксидантрахинона. По аналогии с Турецким красным, структура которого была рассмотрена в разд. 1.2.3, они содержат, вероятно, в качестве основы шестичленное хелатное кольцо, в котором ион металла связан координационной связью с кислородом 1-гидроксигруппы и карбонильным кислородом (37). Таким образом, они похожи на 2:1-комплексы азокрасителей (разд. 3.4.2), в которых азогруппа замещена карбонильной.



M = металл

L = монодентатный лиганд

Как и в случае азокрасителей, металлизация вызывает заметный батохромный сдвиг, поскольку усиливаются как электронодонорные свойства гидроксигруппы, так и электроноакцепторные — карбонильной группы. Водорастворимость металлизированного красителя обычно ниже, чем безметалльного.

4.6. СТРОЕНИЕ И ЦВЕТ

4.6.1. Введение

Знание взаимосвязи структуры с цветом важно потому, что позволяет не только синтезировать красители нужного оттенка, но и коррелировать со структурой красящую способность красителя — исключительно важный показатель, определяющий практическую ценность красителя.

Первые серьезные попытки связать цвет и структуру антрахиноновых красителей были сделаны в 1953 г. Петером и Самнером, а в 1957 г. Лабхартом, исследовавшим спектры 68 красителей. Однако работы общего характера по изучению взаимосвязи цвета со структурой антрахиноновых красителей относительно немногочисленны, особенно по сравнению с работами в области азокрасителей (разд. 3.5.4–3.5.8).

В данном разделе сначала будут представлены результаты экспериментов, затем интерпретация их в свете теории валентных связей и резонанса и теории ППП МО. Отдельно будут рассмотрены пространственные факторы (разд. 4.6.4).

4.6.2. Результаты экспериментальных работ

Спектр антрахинона. Электронный спектр поглощения антрахинона содержит три широкие полосы (рис. 4.3). Длинноволновая полоса при

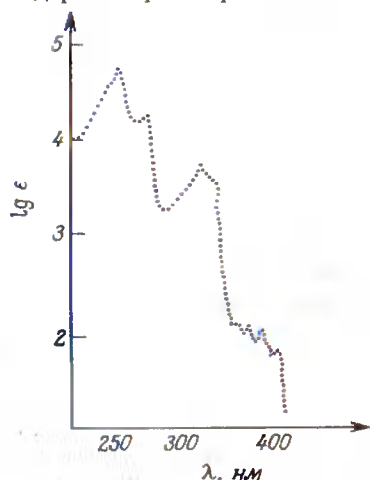


Рис. 4.3. Электронный спектр поглощения антрахинона.

~405 нм обуславливает бледно-желтый цвет антрахинона. Она настолько слаба ($\epsilon_{\text{макс}} \sim 60$), что часто оставалась не обнаруженной многими исследователями, ошибочно считавшими длинноволновой полосой поглощения следующую полосу (при ~325 нм). Хорошо разрешенная коротковолновая полоса наиболее интенсивна из всех трех, и из-за ее сложной структуры (она имеет максимумы при 246, 252, 263 и 272 нм) правильнее было бы говорить о шести полосах поглощения антрахинона.

Производные антрахинона. Общая картина. Изучение влияния заместителей на электронные спектры антрахинона показывает, что природа и число заместителей, а также их положение в ядре антрахинона играют важную роль.

Существует четкое различие между электронодонорными и электроноакцепторными заместителями. Введение электроноакцепторных заместителей, как и в случае азокрасителей (разд. 3.5.4), не оказывает существенного влияния, и спектры этих красителей похожи на спектр антрахинона. Электронодонорные заместители, напротив, могут оказать значительное воздействие; введением этих заместителей можно получить красители от желтого до зеленого цветов, включая красный и синий.

Положение заместителя в молекуле также важно; например, 1-замещенные производные антрахинона имеют более глубокий цвет, чем 2-замещенные изомеры. Образование внутримолекулярной водородной связи в положении 1 и пространственные факторы также могут существенно влиять на цвет красителей. При последующем изложении экспериментальных данных будет показано, как эти факторы влияют на спектр антрахинона. Представляется целесообразным рассматривать лишь полосы поглощения в видимой области, поскольку именно они в первую очередь определяют цвет красителя.

Монозамещенные антрахиноны. Вследствие симметрии молекулы антрахинона возможны только два изомера — 1- и 2-монозамещенные антрахиноны. Как уже говорилось, электроноакцепторные группы мало влияют на спектр поглощения. Однако они ослабляют $n \rightarrow \pi^*$ -переход карбонильной группы, при этом полоса при ~405 нм обычно смещается в сторону более длинных волн (табл. 4.3).

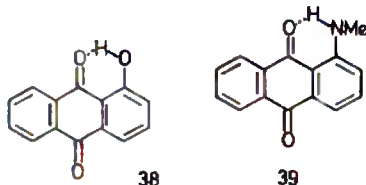
Таблица 4.3. Спектральные характеристики 1- и 2-замещенных антрахинонов (в MeOH)

Заместитель	2-Замещенный антрахинон			1-Замещенный антрахинон		
	$\lambda_{\text{макс}}$	ИМ	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\lambda_{\text{макс}}$	ИМ	$\epsilon_{\text{макс}}$
H	~410 ^a		~60 ^a	~410 ^a		~60 ^a
NO ₂	~420 ^a		~50 ^a	—		—
Cl	—		—	~415 ^a		~100 ^a
OMe	363		3950	378		5200
NHCOCH ₃	367		4200	400		5600
OH	368		3900	402		5500
NH ₂	440		4500	475		6300
NHMe	462		5700	503		7100
NHPh	467		7100	500		7250
NMe ₂	472		5900	503		4900

^a $n \rightarrow \pi^*$ -Переходы.

Степень воздействия электронодонорных групп определяется их природой. Группы, имеющие неподеленные пары $2p_z$ -электронов (такие, как OR или NR_2), оказывают сильное воздействие. В спектрах производных антрахинона, содержащих подобные группы, появляются новые относительно интенсивные полосы в видимой части (полосы, связанные с переносом заряда), и именно они определяют цвет антрахиновых красителей. Поэтому все товарные антрахиновые красители содержат как минимум одну электронодонорную группу такого типа. Электронодонорные группы другого типа, такие, как алкилы или фенил, вызывают лишь незначительный bathochromный сдвиг $\pi \rightarrow \pi^*$ -полосы поглощения антрахинона при ~ 325 нм (рис. 4.3); поскольку эта полоса находится все же в УФ-области, основное внимание будет уделено производным антрахинона с электронодонорными заместителями первого типа.

Для 2-замещенных антрахинов глубина цвета возрастает с увеличением электронодонорности заместителей. Это в общем справедливо и для 1-замещенных антрахинов, но здесь имеются исключения, обусловленные либо образованием внутримолекулярных водородных связей, либо пространственными затруднениями (табл. 4.3); первые усиливают bathochromное смещение, вторые уменьшают его по сравнению с ожидаемым. Так, если 1-гидроксиантрахинон (38) имеет поглощение в значительно более длинноволновой области, чем 1-метоксиантрахинон, соответствующая пара 2-изомеров поглощает примерно при одинаковой длине волн (табл. 4.3). Пространственные факторы будут рассмотрены в разд. 4.6.4.



1-Замещенные соединения обычно обладают большей интенсивностью поглощения, чем 2-изомеры (табл. 4.3), но, поскольку и в том, и другом случае интенсивность поглощения мала ($\epsilon_{\text{макс}} < 10000$), монозамещенные производные антрахинона редко используются как товарные красители. Исключение составляет 1-метиламиноантрахинон (39) — С.И. Дисперсный красный 9 — один из наиболее ценных красителей этого типа.

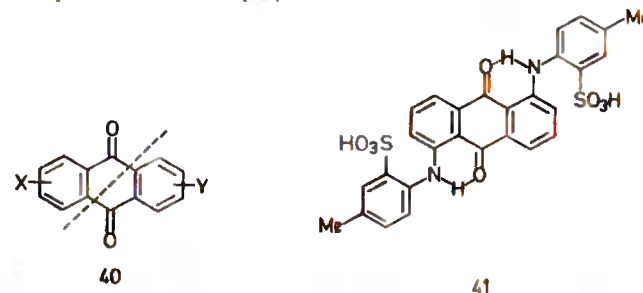
Дизамещенные антрахины. Дизамещенные антрахины четко разделяются на два типа: имеющие заместители в разных бензольных кольцах и в одном кольце. Эти два типа обладают различными спектральными характеристиками.

Производные антрахинона с заместителями в разных кольцах. Как уже говорилось в разд. 4.2, антрахинон можно рассматривать как состоящий из двух отдельных бензольных хромофенов, как это показано в 40. Поэтому между заместителями, расположенными в разных циклах (например, X и Y в 40), существует очень незначительное взаимодей-

Таблица 4.4. Спектральные характеристики диаминоантрахинов с заместителями в разных кольцах

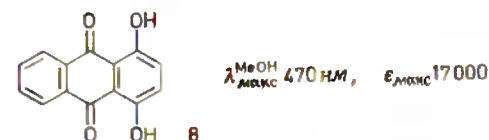
Антрахинон	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{MeOH}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$
1-NH ₂	475	6300
1,5-Ди-NH ₂	487	12 600
1,8-Ди-NH ₂	507	10 000

ствии. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что величины $\epsilon_{\text{макс}}$ для 1,5- и 1,8-диаминоантрахинов примерно вдвое больше, чем для 1-аминоантрахинона, тогда как максимумы поглощения довольно близки (табл. 4.4). Красители этого типа находят ограниченное коммерческое применение. Типичным примером может служить С.И. Кислотный фиолетовый 34 (41).

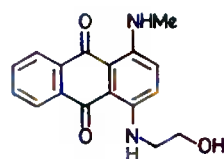


Производные антрахинона с заместителями в одном цикле. Важнейшими красителями этого типа являются 1,4- и 1,2-дизамещенные антрахины. Большинство товарных антрахиновых красителей являются 1,4-бис-электронодонорозамещенными антрахинонами, которые мы и рассмотрим в первую очередь.

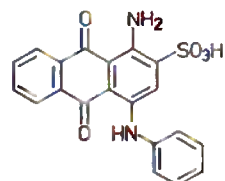
1,4-Дизамещенные антрахины. Варьируя электронодонорные группы, можно получить цвет от желтого до бирюзового. Если две группы являются средней силы электронодонорами (например, гидроксигруппы), то получается оранжевый краситель. Так, 1,4-дигидроксиантрахинон (хипизарин) (8) применяют в качестве оранжевого дисперсного красителя.



Две сильные электронодонорные группы, такие, как амино- или замещенная аминогруппа, дают красители от синего до бирюзового цветов. Введение заместителей такого типа широко практикуется для получения товарных марок, например С.И. Дисперсного синего 3 (42) и С.И. Кислотного синего 25 (43).

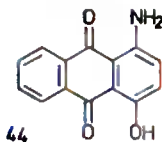


42

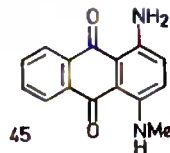


43

Почти все промежуточные цвета можно получить введением в положения 1 и 4 электронодонорных групп различной силы. Так, 1-амино-4-гидроксиантрахинон (44) — это краситель С. I. Дисперсный красный 15, а 1-амино-4-метиламиноантрахинон (45) — С. I. Дисперсный фиолетовый 4.



44



45

1,4-Дизамещенные антрахиноны имеют более глубокий цвет, чем 1,5- и 1,8-изомеры. Как видно из данных табл. 4.5, это различие очень сильно.

Антрахионовые красители, замещенные в положения 1 и 4 первичными или вторичными аминогруппами, необычны тем, что в электронных спектрах длинноволновая полоса имеет два максимума поглощения, обычно одинаковой или близкой интенсивности (табл. 4.5 и рис. 4.4).

Таблица 4.5. Цвет 1,4-, 1,5- и 1,8-дизамещенных антрахинонов (в MeOH)

Антрахинон	Цвет	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$
1,4-Ди-NH ₂	Синий	550, 590	15 850, 15 850
1,5-Ди-NH ₂	Красный	487	12 600
1,8-Ди-NH ₂	»	507	10 000
1,4-Ди-OH	Оранжевый	470	17 000
1,5-Ди-OH	Желтый	425	10 000
1,8-Ди-OH	»	430	10 960

Положение и интенсивность этих пиков не меняются при разбавлении; следовательно, явление не вызвано агрегацией. Поскольку они наблюдаются и в парообразном состоянии, это не является также и особенностью влияния растворителей. Ацилирование, однако, нарушает тонкую структуру и вызывает сильный гипсохромный сдвиг; так, например, краситель 46 — оранжевый (рис. 4.4). Как будет показано в разд. 4.6.3, это обусловлено, по-видимому, тонкой колебательной структурой.

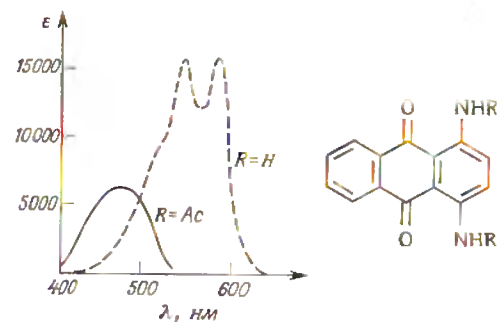
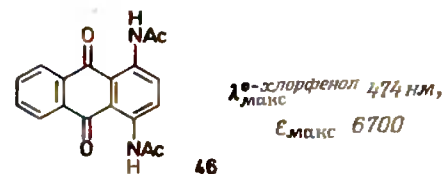
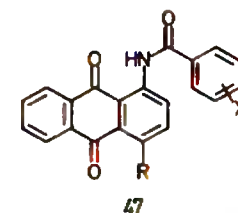


Рис. 4.4. Расщепление полосы поглощения в спектре 1,4-диаминоантрахинонов.



46

В красителях — бензоиламинопроизводных антрахинона (47) — можно несколько менять цвет, варьируя заместитель X в бензольном кольце;



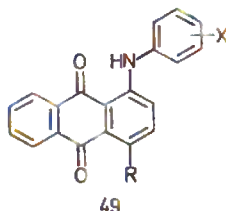
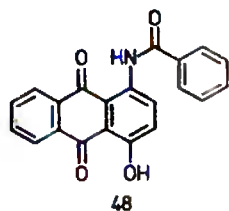
47

электроноакцепторные заместители вызывают гипсохромный сдвиг, электронодонорные — батохромный, как показано в табл. 4.6. Аналогичное явление наблюдается в случае 1,4-дibenзоиламиноантрахионовых красителей. Красители этого типа из-за низкой красящей способности находят лишь ограниченное практическое применение, обычно в качестве пигментов, как, например, С. I. Пигмент красный 89 (48).

Таблица 4.6. Влияние заместителя X на спектр красителей 47 (R = H) в пиридине

X	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$
<i>n</i> -NO ₂	407	6500
H	415	6350
<i>n</i> -MeO	424	6200

Гораздо более интересны в практическом отношении ариламиноантрахиноны типа 49. Здесь также можно варьировать цвет, меняя заместители. В общем случае, когда X — электронодонорная группа, происхо-



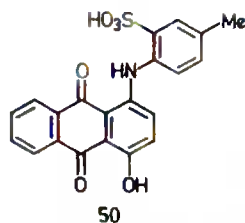
диг батохромный сдвиг, а когда X – электроноакцепторная группа, то наблюдается гипсохромный сдвиг (табл. 4.7).

Таблица 4.7. Влияние заместителей на спектр аминоантрахионов (49, R = H)

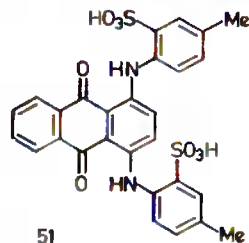
X	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$
$n\text{-NO}_2^a$	487	10 700
H^b	500	7 600
$n\text{-NH}_2$	525	6 000

^a В трихлорбензоле.
^b В MeOH.

Типичный товарный краситель этого типа – С.І. Кислотный фиолетовый 43 (50).



В большинстве случаев 1,4-диариламиноантрахионы – зеленые, что объясняется наличием дополнительной слабой полосы поглощения при ~ 410 нм, добавляющей желтую компоненту к синему цвету 1,4-диаминоантрахиона. Так, в спектре водного раствора С.І. Кислотного зеленого 25 (51) имеются три полосы поглощения с максимумами при 410,



608 и 646 нм (рис. 4.5). Из-за малой интенсивности более коротковолновой полосы зеленый цвет обычно имеет синеватый оттенок. Однако вве-

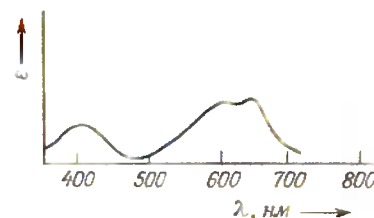
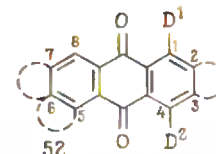


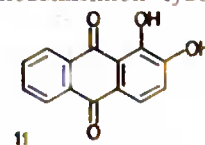
Рис. 4.5. Спектр поглощения красителя С.І. Кислотного зеленого 25.

дение нитрогрупп, особенно в пара-положение, или расширение сопряженной системы арильного остатка увеличивают интенсивность полосы при ~ 410 нм, что приводит к получению красителей более нейтрально-го зеленого цвета.

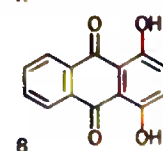
Аппелирование бензольных циклов с 1,4-бис-донорноантрахионовой системой (52) приводит либо к батохромным, либо к гипсохромным сдвигам в зависимости от положений, к которым конденсируется цикл. Так, наличие конденсированного бензольного цикла в 5,6-положении приводит к батохромному сдвигу на 20–30 нм, тогда как конденсированный цикл в положениях 2,3 или 6,7 вызывает некоторый гипсохромный сдвиг, что является исключением из общего правила, в соответствии с которым увеличение сопряжения системы приводит к батохромному сдвигу (разд. 3.5.2). Два бензольных цикла, конденсированные в положениях 2,3 и 5,6, вызывают углубление цвета, тогда как два цикла, конденсированные в положениях 2,3 и 6,7, повышают цвет.



1,2-Дизамещенные антрахионы. Эти соединения гораздо менее изучены, чем соответствующие 1,4-дизамещенные, прежде всего потому, что они не имеют большого практического значения. Основная причина заключается в том, что 1,2-дизамещенные антрахионы, как правило, ниже по красящей способности и более высоко окрашены, чем 1,4-изомеры. Можно сравнить, например, 11 и 8. В некоторой степени это обусловлено повышенной чувствительностью 1,2-дизамещенных антра-



$\lambda_{\text{макс}}^{\text{MeOH}}$ 430 нм, $\epsilon_{\text{макс}}$ 5 500



$\lambda_{\text{макс}}^{\text{MeOH}}$ 470 нм, $\epsilon_{\text{макс}}$ 17 000

хинонов к пространственным затруднениям, что более подробно будет рассмотрено в разд. 4.6.4.

Не следует, однако, забывать, что знаменитый природный красный краситель Ализарин является 1,2-дигидроксиантрахиноном (разд. 1.2.3). Старый протравной краситель – Турецкий красный – металлокомплексное производное ализарина. Большинство товарных красителей – 1,2-дизамещенных производных антрахинона, и в первую очередь Ализарин, применяются в виде комплексов с металлами (разд. 4.3.2).

Другие ди- и полизамещенные антрахиноны. Кроме рассмотренных выше производных антрахинона, другие изомерные им производные не находят практического значения, чем и объясняется отсутствие достаточного количества спектральных данных для этих соединений. Тем не менее имеются данные для пяти из десяти возможных изомеров диаминоантрахинона. Как видно из данных табл. 4.8, 2,3-изомеры – наиболее высокоокрашенные, а 1,4-производные – наиболее глубоко окрашенные соединения этого ряда.

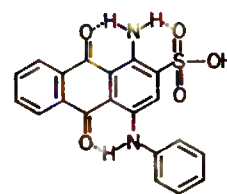
Таблица 4.8. Спектральные характеристики изомерных диаминоантрахинонов

Положение заместителей	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$, нм
2,3	442
1,2	480
1,5	
1,8	492
1,4	550, 592

Производные антрахинона, содержащие три и более заместителей, широко применяются в качестве товарных красителей. Наиболее важны 1,2,4-тризамещенные антрахиноны и особенно 1,4,5,8-тетразамещенные антрахиноны, поскольку они обладают наиболее высокой красящей способностью и наиболее глубокой окраской среди антрахиноновых красителей.

Многие товарные 1,2,4-тризамещенные красители получают из 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислоты (броаминовой кислоты) конденсацией с амином (разд. 2.4.2). Так, при конденсации с анилином получается синий краситель 53. Длинноволновая полоса поглощения этого красителя имеет три пика (а также два выступа); предполагается, что появление дополнительного пика вызвано образованием внутримолекулярной водородной связи между сульфо- и аминогруппами. Примером одного из многих товарных красителей этого типа может служить С.І. Активный синий 4 (54).

Введение электронодонорной группы в положение 2 красителей, уже содержащих в положениях 1,4 электронодонорные заместители, вызывает гипсохромный сдвиг. Большинство товарных красных антрахиноновых красителей имеют строение, представленное формулой 55.

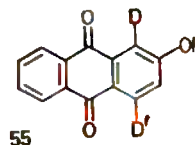


53

$\lambda_{\text{макс}}^{\text{H}_2\text{O}}$ 604 623 640

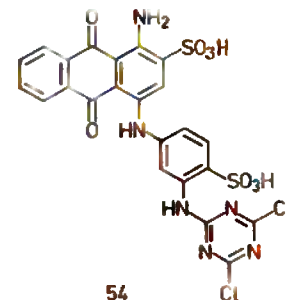
$\epsilon_{\text{макс}}$ 11500 11200 11200

Плечи при 570(8300) и 660(10000)



55

R = алкил или арил
D, D' = электронодонорные группы

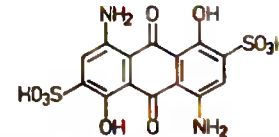


54

Важнейшие тетразамещенные антрахиноновые красители содержат четыре электронодонорные группы, обычно аминогруппы или аминогидроксигруппы, в положениях 1, 4, 5 и 8. Это синие красители, как, например, С.І. Дисперсный синий 1 (56) и С.І. Кислотный синий 45 (57).

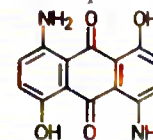


56

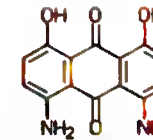


57

Многие важные синие красители являются смесовыми, например частично бромированными или метилированными производными (58) и частично метилированными производными (59).



58



59

Как будет рассмотрено в разд. 6.4, антрахиноновые красители, особенно синих цветов, отличаются исключительной термо-, фото- и химической устойчивостью, что и определяет их большое значение.

Влияние электроноакцепторных групп на антрахиноновые красители, содержащие электронодонорные заместители. Введение электроноакцепторных групп в производные антрахинона, содержащие электронодонорные заместители, может вызвать либо гипсохромный, либо bathochромный сдвиг в зависимости от количества и положения электронодонорных групп и места введения электроноакцепторных групп. Чаще все

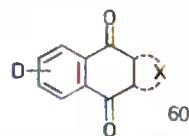
же наблюдается bathochромный сдвиг (табл. 4.9). Например, в производных антрахинона, содержащих электронодонорные заместители в положениях 1 и 4, введение цианогруппы в положение 2 вызывает bathochромный сдвиг с образованием синих красителей. Это явление будет рассмотрено в разд. 4.6.3.

Таблица 4.9. Максимумы поглощения в видимой области некоторых донорно-акцепторнозамещенных антрахинонов

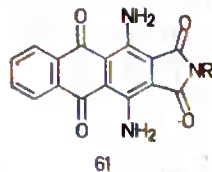
Антрахинон	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$, нм	$\Delta\lambda$, нм
1-NH ₂	465	0
1-NH ₂ -6-Cl	470	+ 5
1-NH ₂ -6,7-ди-Cl	477	+ 12
1-NH ₂ -4-NO ₂	460	- 5
2-NH ₂	410	0
2-NH ₂ -1-Cl	405	- 5
2-NH ₂ -1-NO ₂	410	0
1,8-Ди-NH ₂ -4,5-ди-ОН	590	0
1,8-Ди-NH ₂ -4,5-ди-ОН-2,3,6,7-тетра-Br	654 ^a	+ 64

^a В хлорбензоле.

Гетероциклические антрахиноновые красители. В качестве красителей изучено лишь немного гетероциклических аналогов антрахинона. Гетероциклические красители строения **60** обладают примерно такой же красящей способностью, как и соответствующие антрахиноновые красители, по обычно они более глубоко окрашены, причем окраска углубляется с увеличением электроакцепторной активности гетероцикла. Красители этого типа практически не используются. Напротив, 2,3-ди-карбоксиимидные производные 1,4-диаминоантрахинона (**61**) представляют собой интересные ярко-бирюзовые красители.



D = электронодонорные группы
X = гетероатом



R = H, $\lambda_{\text{трихлорбензол}}^{\text{макс}}$ 685 нм

Полиантрахиноновые красители. В отличие от полиазокрасителей (разд. 3.5.8) полиантрахиноновые красители (сюда не относятся кубовые красители, см. разд. 5.2) не имеют большого значения. Если два идентичных антрахиноновых красителя связаны изолирующей группой, например метиленовой или м-фениленовой, образующийся краситель **63** имеет $\lambda_{\text{макс}}$ такую же, как и исходный **62**, но вдвое большую интенсивность (рис. 4.6). Поскольку при этом, естественно, молекулярная масса

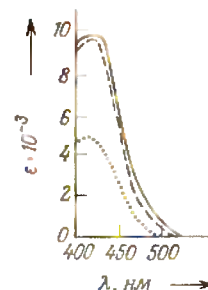
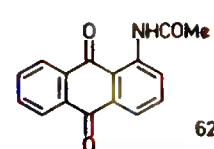
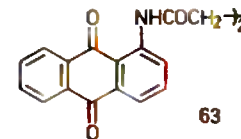


Рис. 4.6. Влияние связывания двух молекул антрахинонового красителя в одну на спектры поглощения. 63; ---- 62 в удвоенной концентрации; — 63.



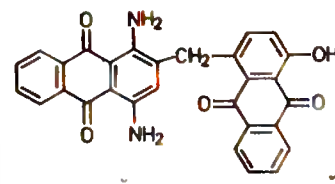
62



63

тоже удваивается, это не даст никаких экономических преимуществ.

Как и в случае азокрасителей, комбинация желтого и синего красителей дает зеленый краситель **64**.



синий

желтый

64

$\lambda_{\text{макс}}^{\text{C}_6\text{H}_6}$ 412; 585 нм

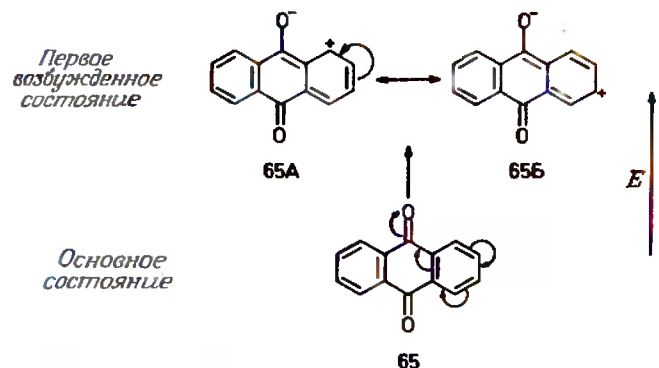
$\epsilon_{\text{макс}}$ 7250; 1800

4.6.3. Взаимосвязь цвета и строения в свете теории валентных связей и молекулярных орбиталей

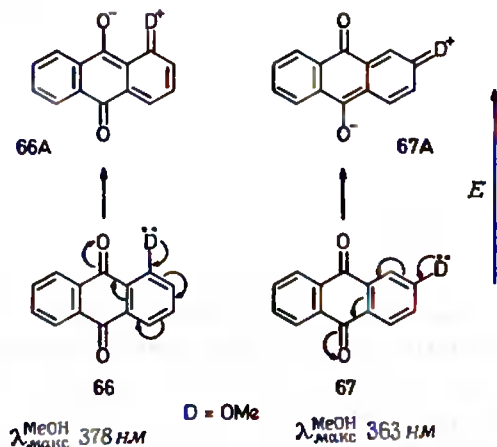
Ниже будут отдельно рассмотрены приложения теории валентных связей и молекулярных орбиталей для объяснения взаимосвязи цвета и строения антрахиноновых красителей.

Теория валентных связей. Как и в случае азобензола (разд. 3.5.4), в антрахиноне (**65**) интенсивный длинноволновый переход (если не считать слабого перехода $n \rightarrow \pi^*$ при ~ 405 нм) приходится на УФ-область (рис. 4.3). Это происходит потому, что структуры с разделенными зарядами (**65A** и **65B**), в первом приближении соответствующие возбужденному состоянию, относительно нестабильны, поскольку утрачена ароматичность одного бензольного цикла и образуется положительно заряженный атом углерода. Это приводит к значительной разнице в энергиях основного и первого возбужденного состояний.

Монозамещенные антрахиноны. Электроакцепторные заместители оказывают очень незначительное влияние, поскольку основной электронодонорной группой остается атом углерода антрахинонового ядра.



Однако электронодонорные заместители* в значительной степени стабилизируют возбужденное состояние, поскольку теперь все атомы имеют по 8 валентных электронов. Величина bathochromic shift зависит от электронодонорной активности вводимой группы, т.е. $\text{NHMe} > \text{NH}_2 > \text{NHAc} > \text{OMe}$ (табл. 4.3).



Более глубокая окраска 1-замещенных антрахинонов (66) в сравнении с 2-изомерами (67) обусловлена двумя факторами. Во-первых, в 2-замещенных антрахинонах происходит более сильное разделение заряда по сравнению с 1-замещенными, в которых возможна электростатическая (+, - притяжение) стабилизация; во-вторых (это относится лишь к группам с подвижным атомом водорода, таким, как OH, NH_2 и NHR), происходит образование внутримолекулярной водородной связи. Это оказывает глубокое воздействие, поскольку не только усиливается активность как электронодонорных, так и электроноакцепторных групп, но обеспечивается фиксация этой группы в плоскости молекулы,

* Рассматриваются лишь те заместители, которые имеют неподеленную $2p_z$ -пару электронов.

что способствует максимальному орбитальному перекрыванию. Эти явления показаны на рис. 4.7. Протонирование карбонильной группы и ионизация гидроксигруппы представляют собой предельные случаи указанных эффектов, чем и объясняется bathochromic shift, наблюдаемый для антрахинона в кислой среде и гидроксидантрахинонов в щелочной.

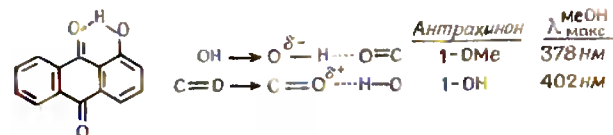
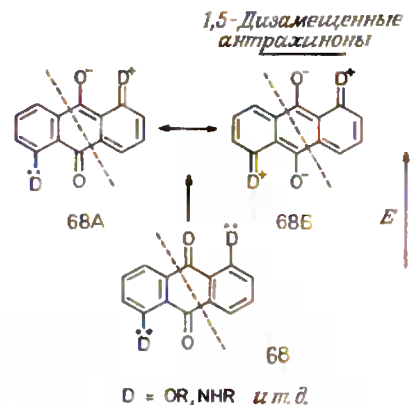


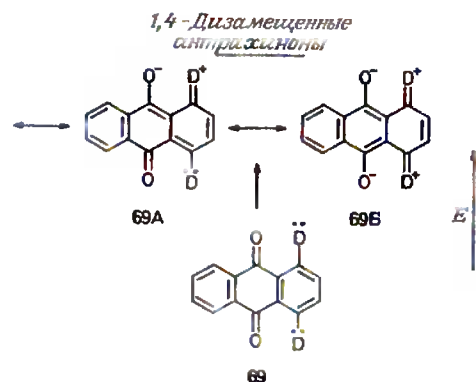
Рис. 4.7. Внутримолекулярные водородные связи в 1-гидроксидантрахиноне.

Дизамещенные антрахиноны. Самой интересной особенностью дизамещенных антрахинонов, имеющих практическое применение, является четко выраженная bathochromic shift 1,4-изомеров по сравнению с 1,5-, 1,8- или 1,2-изомерами.

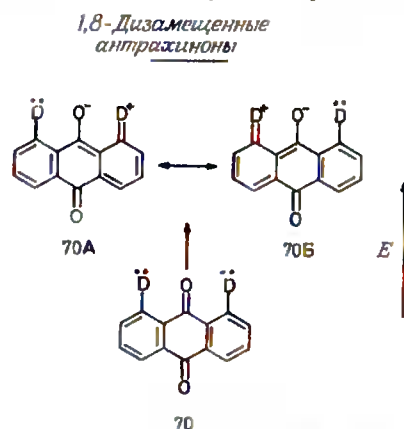
Для 1,5-дизамещенных антрахинонов возбужденное состояние можно грубо представить структурами с разделенными зарядами (68А, таких структур две, и 68Б). Между двумя половинами хромогена, разделенными пунктиром, нет взаимодействия, а поэтому 1,5-дизамещенный антрахинон можно рассматривать как «сдвоенный» 1-замещенный антрахинон: у них одинаковое значение $\lambda_{\text{макс}}$, но интенсивность в случае дизамещенного соединения вдвое больше (табл. 4.4).



Напротив, соответствующие структуры с разделенными зарядами для 1,4-дизамещенных антрахинонов (69Б), как можно предвидеть, должны быть исключительно стабильны, поскольку они содержат полностью ароматический нафталиновый цикл (ср. 68Б). Следовательно, разность энергий основного и первого возбужденного состояний для 1,4-дизамещенных антрахинонов значительно меньше, чем для 1,5-изомера, поэтому 1,4-производные должны поглощать в более длинноволновой области.



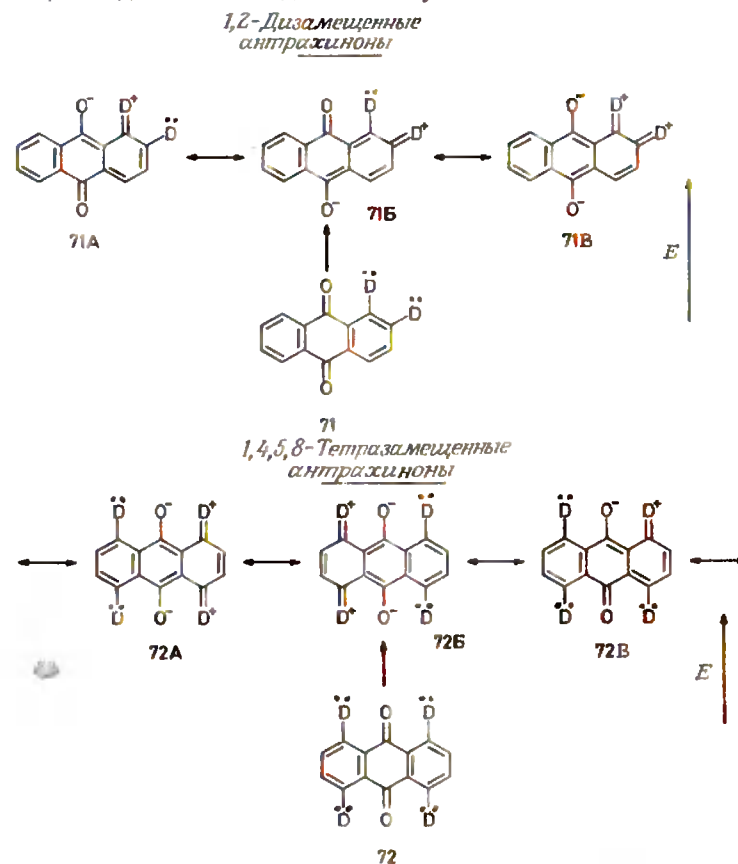
В 1,8-дизамещенных антрахинонах сопряжение больше, чем в 1,5-изомерах, но меньше, чем в 1,4-изомерах. И хотя электронодонорные группы могут взаимодействовать друг с другом, они сопряжены лишь с одной карбонильной группой (70А и 70Б). Ни одна из структур в возбужденном состоянии не содержит нафталинового ядра.



В 1,2-дизамещенных антрахинонах две из возможных структур с разделенными зарядами (71А и 71Б), вносящие вклад в возбужденное состояние, аналогичны структурам для 1- и 2-замещенных антрахинонов (66А и 66Б соответственно). Как и для 1,4-дизамещенного антрахинона, структура 71Б содержит нафталиновое ядро и, следовательно, вносит основной вклад в возбужденное состояние. Энергия возбужденного состояния выше (т.е. оно менее стабильно), чем для 1,4-изомера, вследствие наличия орто-, а не пара-хиноидного цикла, а также меньшего электростатического притяжения (в 71Б имеется одно взаимодействие притяжения и одно отталкивания).

1,4,5,8-Тетразамещенные антрахиноны наиболее глубоко окрашенные из всех антрахиновых красителей, поскольку каждая из вносящих в возбужденном состоянии наибольший вклад структур (72А

и 72Б) содержит нафталиновое ядро; эти красители, следовательно, можно рассматривать как состоящие из двух 1,4-дизамещенных антрахинонов, объединенных в одной молекуле.



Таким образом, теория валентных связей дает следующий порядок углубления цвета для антрахиновых красителей, содержащих электронодонорные заместители (указаны положения заместителей): $2 < 1 < < 1,5 < 1,8 < 1,2 < 1,4 < 1,4,5,8$. Как видно из данных табл. 4.10, это блестяще подтверждается экспериментально.

Теория молекулярных орбиталей. Хотя правила Дьюара теоретически применимы к антрахиновым красителям, их нельзя использовать для качественного предсказания влияния заместителей на цвет антрахиновых красителей. Поэтому мы рассмотрим применение количественной теории ППП МО к антрахиновым красителям.

Число выполненных работ здесь меньше, чем в случае азокрасителей. Некоторые расчетные данные в сравнении с полученными экспериментально приведены в табл. 4.11.

Таблица 4.10. Сравнение глубины цвета замещенных антрахинонов

Антрахинон	$\lambda_{\text{макс}}$ MeOH, нм
2-NH ₂	440
1-NH ₂	475
1,5-Ди-NH ₂	487
1,8-Ди-NH ₂	507
1,2-Ди-NH ₂	509
1,4-Ди-NH ₂	550, 590
1,4,5,8-Тетра-NH ₂	600, 629

Таблица 4.11. Результаты расчета теории ППП МО для некоторых антрахиноновых красителей^a

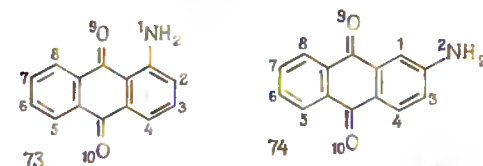
Антрахинон	Расчитанная величина		Экспериментальная величина (в CH ₂ Cl ₂)
	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	f	$\lambda_{\text{макс}}$ нм
1-OMe	381	0,23	380
1-OH (с внутримолекулярной водородной связью)	409	0,25	405
1-NH ₂ (с внутримолекулярной водородной связью)	465	0,25	465
1-NHMe (с внутримолекулярной водородной связью)	509	0,25	508
2-OH	360	0,11	365
2-NH ₂	409	0,17	410
1,2-Ди-OH	414	0,26	416
1,4-Ди-OH	472	0,33	476
1,5-Ди-OH	418	0,40	428
1,8-Ди-OH	424	0,37	430
1,4-Ди-NH ₂	562	0,35	550
1,4-Ди-NHMe	619	0,40	620
1-OH-4-NH ₂	522	0,33	520
1,5-Ди-OH-4,8-Ди-NH ₂	552	0,53	590
1,4,5,8-Тетра-NH ₂	609	0,56	610

^a Kogo Y. et al., J. Soc. Dyers and Colourists, 96, 475 (1980).

Вычисленные изменения электронной плотности* для ключевых положений первого возбужденного состояния 1- и 2-аминоантрахинонов (73 и 74) показаны на рис. 4.8. Хотя вычисления показывают, что амино-

Рис. 4.8. Изменение π -электронной плотности при возбуждении до первого возбужденного состояния соединений 73 и 74.

+ увеличение π -электронной плотности;
- уменьшение π -электронной плотности.



группа является главным донором, остальные изменения весьма сложны. В частности, карбонильная группа — не единственная электроакцепторная группа, незамененное кольцо показывает значительное общее увеличение электронной плотности. Весьма любопытно, что для 1-аминоантрахинона увеличение плотности π -электронов при атоме кислорода в положении 10, который не сопряжен с аминогруппой, больше, чем при сопряженном атоме кислорода в положении 9. Таким образом, как и в случае азокрасителей, выводы теории валентных связей для первого возбужденного состояния отвечают тому, что дает расчет для основного состояния в соответствии с теорией ППП МО.

Электроакцепторная группа вызывает либо углубление, либо повышение цвета в зависимости от положения в антрахиноновом ядре и рассчитанного изменения электронной плотности в этом положении. Так, можно предсказать, что электроакцепторная группа в любом положении незамененного кольца в 1- и 2-аминоантрахиноне даст bathochromic сдвиг, поскольку все эти атомы углерода богаты электронами в возбужденном состоянии. Наличие bathochromic сдвига подтверждается экспериментально (табл. 4.9 и 4.12). Напротив, при введении электроакцепторной группы в положение, обедненное электронами, например в положение 4 1-аминоантрахинона и в положение 1 2-аминоантрахинона, можно предсказать гипсохромный сдвиг, что подтверждается экспериментально (табл. 4.9). Однако предсказание bathochromic сдвига при введении нитрогруппы в положение 1 в 2-аминоантрахиноне оказывается неверным.

Для объяснения появления двух максимумов на длинноволновой полосе поглощения в спектрах антрахинонов, замещенных в положениях 1 и 4 сильными электронодонорными группами, например NH₂, NHMe, NMe₂ и O⁻, предлагались различные гипотезы. Поскольку двойные пики не наблюдаются в случае таких более слабых электронодонорных

* Griffiths J., Colour and Constitution of Organic Molecules, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1976, p. 177.

Таблица 4.12. Максимумы поглощения замещенных антрахинонов

Антрахиноны	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$, нм	$\Delta\lambda$, нм
1-NH ₂	465	
1-NH ₂ -6-Cl	470	+ 5
1-NH ₂ -6,7-ди-Cl	477	+ 11
1-NH ₂ -4-NO ₂	460	- 5
2-NH ₂	410	
2-NH ₂ -1-Cl	405	- 5
2-NH ₂ -1-NO ₂	410	0

групп, как OH и NHAc, вряд ли причина заключается в образовании внутримолекулярной водородной связи. Это не вызвано также действием растворителей или агрегацией, поскольку, как уже отмечалось, пики существуют и в газовой фазе. Предположение, что пики отвечают двум различным электронным переходам, не подтверждается расчетами теории ППП МО, которые четко показывают наличие лишь одного электронного перехода в видимой области для этих соединений. Поэтому предполагается, что появление двух максимумов обусловлено тонкой колебательной структурой.

Расчеты по методу ППП МО объясняют также зеленый цвет 1,4-диариламиноантрахиноновых красителей, таких, как 51. Для видимой области спектра расчет дает две полосы, одну при $\lambda_{\text{макс}}^{\text{CCl}_4}$ 625 нм ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{CCl}_4}$ 638 нм), обуславливающую синий цвет, и другую при $\lambda_{\text{макс}}^{\text{CCl}_4}$ 407 нм ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{CCl}_4}$ 402 нм), соответствующую желтому цвету, в результате наблюдается зеленый цвет (рис. 4.5).

Обе теории, и валентных связей и молекулярных орбиталей, правильно предсказывают влияние растворителей на цвет антрахиноновых красителей. С увеличением полярности растворителя происходит bathochromный сдвиг (положительная сольватохромия), что типично для веществ, для которых возбужденное состояние более полярно (т.е. имеется большее разделение зарядов), чем основное состояние. Эти явления показаны в табл. 4.13.

Таблица 4.13. Положительная сольватохромия антрахиноновых красителей

Антрахинон	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	
	в CH ₂ Cl ₂	в MeOH
2-NH ₂	410	440
1-NH ₂	465	475

Красящая способность. Как уже упоминалось в разд. 3.5.5, с помощью теории валентных связей нельзя предсказать красящую способность.

Эмпирическое правило, по которому она возрастает линейно с углублением цвета, в общем справедливо, хотя есть серьезные исключения. Например, красный краситель 1,8-диаминоантрахинон ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{MeOH}}$ 507 нм, $\epsilon_{\text{макс}}$ 1000) колористически значительно слабее оранжевого красителя, 1,4-дигидроксиантрахинона ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{MeOH}}$ 470 нм, $\epsilon_{\text{макс}}$ 17 000).

В отличие от теории ВС теория ППП МО позволяет количественно оценивать красящую способность через силу осциллятора (разд. 3.5.5), что дает возможность сравнивать различные антрахиноновые красители не только между собой, но и красителями других классов, например азокрасителями. Величина f согласуется для антрахиноновых красителей с экспериментально определенной красящей способностью, изменяясь от $f = 0,25$ для монозамещенных электронодонорными группами антрахинонов, как 1-аминоантрахинон, до $f \approx 0,6$ для 1,4,5,8-тетразамещенных электронодонорными группами антрахинонов (табл. 4.11), что более чем в 2 раза меньше по сравнению с соответствующей величиной f для азокрасителей, которая находится в пределах от ~ 1 до $\sim 1,5$ (разд. 3.5.5). Это и объясняет более низкую красящую способность антрахиноновых красителей.

Как отмечалось в разд. 4.1, антрахиноновые красители, особенно красные и синие, обычно ярче, чем азокрасители. На рис. 4.9 показан

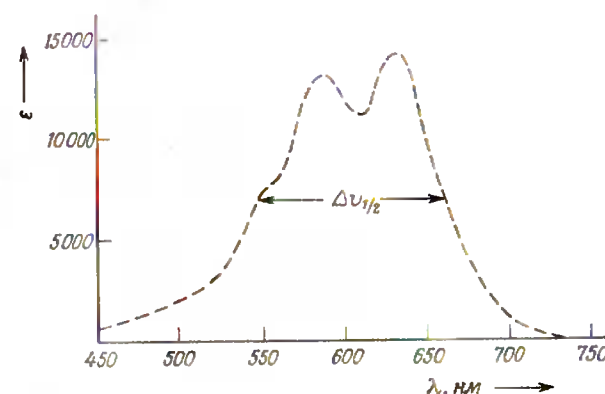
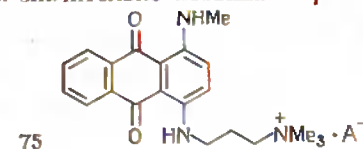


Рис. 4.9. Спектр поглощения красителя С.І. Основного синего 22 (75) (в воде).

спектр поглощения типичного антрахинонового красителя С.І. Основного синего 22 (75). Полоса поглощения широкая ($\Delta\nu_{1/2} = 3300 \text{ см}^{-1}$), как у типичных азокрасителей (например, структура 120 в гл. 3), которые являются тусклыми. Очевидно, яркость антрахиноновых красителей обусловлена другим фактором — флуоресценцией. Почти для всех красителей флуоресценция значительно повышает яркость. Хотя флуоресцен-



ция большинства антрахиноновых красителей невелика, она тем не менее улавливается глазом человека. Более подробно флуоресценция рассмотрена в гл. 6.

Поляризация полос поглощения. Эксперименты с красителями в тонких пленках показывают, что у антрахиноновых красителей, содержащих в положении 1 электронодонорные заместители, длинноволновая полоса поглощения в видимой области спектра поляризована вдоль оси молекулы, т.е. в *x*-направлении. Это соответствует смещению электронов при возбуждении, предсказываемому теориями ВС и МО. Оптимальная ориентация молекулы, обеспечивающая максимальное поглощение света, изображена на рис. 4.10. В производных антрахинона, содержащих

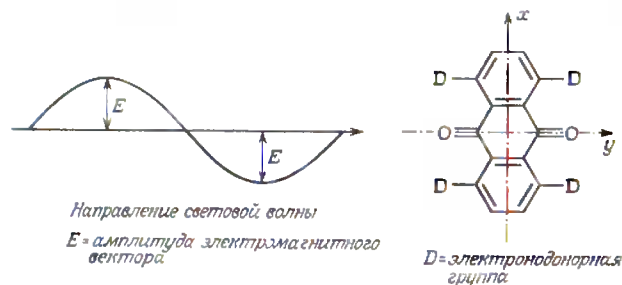


Рис. 4.10. Ориентация молекул антрахиноновых красителей, обеспечивающая максимальное поглощение света.

электронодонорные заместители в положении 2, длинноволновая полоса поляризована вдоль оси *y*. В 1,2-дизамещенных антрахинонах полосы в УФ-области поляризуются попеременно в *x*- и *y*-направлениях, как показано в табл. 4.14.

Таблица 4.14. Поляризация УФ-полосы поглощения антрахиноновых красителей

$\lambda_{\text{макс}} \pi \rightarrow \pi^*$ -полосы, нм	Направление поляризации
~ 324	<i>x</i>
~ 272	<i>y</i>
~ 252	<i>x</i>
~ 249	<i>y</i>

4.6.4. Пространственные факторы

Как отмечалось в разд. 3.5.9, пространственные затруднения всегда вызывают снижение красящей способности и могут вызвать повышение или понижение цвета. Гипсохромный сдвиг наблюдается в том случае, если связь, колебания которой снимают пространственные затруднения, имеет в возбужденном состоянии более высокий порядок, чем в основном состоянии; в противном случае происходит bathochromный сдвиг

(разд. 3.5.9). И расчеты теории ППП МО, и качественная теория ВС показывают, что первый случай распространяется на нейтральные антрахиноновые красители, и поэтому пространственные затруднения должны вызвать гипсохромный сдвиг.

В антрахиноновых красителях пространственные затруднения могут возникнуть между объемистым заместителем в положении 1 и карбонильной группой или между двумя *орто*-заместителями. 1-N,N-Диметиламиноантрахинон служит примером первого типа соединений. Этот краситель имеет несколько более высокий цвет, чем 1-N-метиламиноантрахинон (в CH_2Cl_2) и значительно слабее его (табл. 4.15).

Таблица 4.15. Влияние пространственных затруднений в антрахиноновых красителях на спектральные характеристики

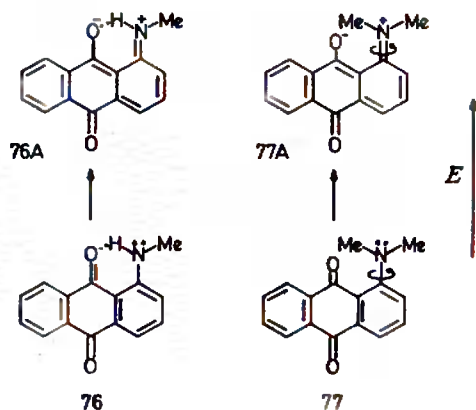
Антрахинон	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$
1-NHMe	508 ^a	7100 ^b
1-NMe ₂	504 ^a	4900 ^b
1-NHAc	414 ^b	5000 ^b
1-NMeAc	337 ^b	5000 ^b

^a В CH_2Cl_2 .
^b В MeOH.
^в В *o*-хлорфеноле.

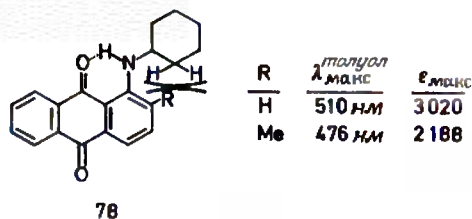
Внутримолекулярная водородная связь удерживает NHMe-группу в плоскости антрахинонового ядра (76), что обеспечивает максимальное перекрытие между неподеленной $2p_z$ -парой и π -системой. При замещении атома водорода более объемистой метильной группой водородная связь исчезает, а копланарность системы из-за пространственных затруднений между NMe₂-группой и расположенной рядом группой C=O нарушается. Пространственное взаимодействие снимается благодаря повороту NMe₂-группы, при котором она выводится из плоскости молекулы, как изображено на схеме 77. При этом перекрытие $2p_z$ -орбитали азота с π -системой значительно уменьшается, что приводит к снижению красящей способности. Это и является основной причиной того, что 1-N,N-диалкиламиноантрахиноны практически не применяются в качестве товарных красителей.

Более объемная N-метилацетиламиногруппа, казалось бы, должна вызвать большой гипсохромный сдвиг (табл. 4.15). Однако, поскольку $\epsilon_{\text{макс}}$ остается неизменным, возможно, полоса ~ 337 нм соответствует длинноволновому $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу в антрахиноне (рис. 4.3). Это означает, что пространственные затруднения между заместителем и близлежащей карбонильной группой столь велики, что полоса, соответствующая переносу заряда, исчезает совсем.

Второй тип пространственных затруднений представлен на примере красителя 78 (R = Me). 2-Метильная группа выводит циклогексиламино-



группу из плоскости молекулы, что проявляется в падении $\epsilon_{\text{макс}}$ и гипсохромном сдвиге. Пространственные взаимодействия такого рода — важный фактор в повышении цвета и снижении красящей способности антрахиноновых красителей, содержащих в положении 1 и 2 две донорные группы, по сравнению с их 1,4-изомерами (ср. красители 11 и 8)



4.7. ВЫВОДЫ

Антрахиноновые красители — второй по значению класс после азокрасителей. Они применяются главным образом для крашения в синий и бирюзовый (в меньшей степени в красный) цвета, поскольку азокрасители обычно не обладают такими высокими прочностями, как антрахиноновые, и особенно такой яркостью и светостойкостью. Однако присущая антрахиноновым красителям невысокая красящая способность делает их неэкономичными в сравнении с азокрасителями, и это является основной причиной постепенного вытеснения антрахиноновых красителей азокрасителями.

В отличие от гидроксиазокрасителей в случае гидроксиантрахиновых красителей таутомерия не наблюдается. Исследование этих соединений при помощи ЯМР- ^{13}C -спектроскопии показывает, что они существуют в виде гидроксипроизводных 9,10-антрахинона.

Протонирование аминокантрахиновых красителей протекает исключительно по атому азота аминогруппы, и, как ни странно, протонирование по атому кислорода карбонильной группы с образованием ре-

зонасно стабилизированного катиона не происходит. Протонирование, таким образом, вызывает гипсохромный сдвиг.

При действии щелочи на гидроксикантрахиноновые красители происходит ионизация гидроксигруппы и вследствие этого bathochromный сдвиг. Гидроксигруппа в положении 1 связана внутримолекулярной водородной связью с карбонилем и поэтому ионизируется труднее, чем в положении 2.

В отличие от металлизированных азокрасителей металлические комплексы антрахиноновых красителей не имеют большого практического значения. Азокрасители металлизуют в первую очередь для того, чтобы улучшить некоторые их свойства, особенно устойчивость к свету. Поскольку антрахиноновые красители и так обладают отличными светопрочностью, металлизация не дает преимуществ, напротив, она снижает яркость, выгодно отличающую антрахиноновые красители от азокрасителей.

Взаимосвязь цвета и строения весьма сложна, но зависит в первую очередь от π -электронной структуры молекулы, хотя важную роль могут играть также пространственные факторы. Лишь производные антрахинона, содержащие электронодонорные заместители с неподеленной $2p_z$ -парой электронов, такие, как NH_2 или OH , имеют интенсивные полосы поглощения в видимой части спектра, поэтому все товарные антрахиноновые красители относятся к этому типу. Вообще производные антрахинона, содержащие электронодонорные заместители в положении 1, обладают большей красящей способностью и более глубоким цветом, чем 2-изомеры. Наиболее важные антрахиноновые красители, обладающие высокой красящей способностью и глубоким цветом, представляют собой 1,4- и 1,4,5,8-производные.

Как и в случае азокрасителей, теории ВС и МО использованы для изучения взаимосвязи цвета и строения. Качественная теория ВС позволяет весьма успешно объяснить и даже предсказать цвет антрахиноновых красителей, но не красящую способность. Теория ППП МО позволяет получить количественное выражение как для цвета, так и для красящей способности красителей, и именно эта теория применяется для фундаментального анализа экспериментальных фактов.

Пространственные затруднения в антрахиноновых красителях всегда снижают красящую способность и вызывают обычно гипсохромный сдвиг.

В заключение следует отметить, что хотя азокрасители представляют серьезную угрозу существованию антрахиноновых красителей, они не смогут их полностью вытеснить, поскольку, во-первых, проводятся изыскания антрахиноновых красителей с повышенной красящей способностью, и, во-вторых, продолжаются поиски путей более простых и, следовательно, дешевых синтезов существующих антрахиноновых красителей, как, например, хинизарина (см. гл. 2).

4.8. ЛИТЕРАТУРА

А. Строение антрахиноновых красителей

1. *Gleicher G.J.*, Theoretical and General Aspects, In: The Chemistry of the Quinonoid Compounds, Patai S. (ed.), Part 1, John Wiley and Sons, London, New York, Sydney, Toronto, 1974, pp. 8-13.
2. *Bernstein J., Cohen M.D., Leiserowitz L.*, The Structural Chemistry of Quinones, In: The Chemistry of the Quinonoid Compounds, Patai S. (ed.), Part 1, John Wiley and Sons, London, New York, Sydney, Toronto, 1974, pp. 70-77.
3. *Bowen H.J.M. (comp.) et al.*, Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Chemical Society Special Publication No. 11, The Chemical Society, London, 1958, p. M238.

Б. Таутомерия

а) Гидроксиантрахиноновые красители

1. *Arnove A. et al.*, J. Mag. Reson., **28**, 69 (1977).
2. *Berger Y., Castonguay A.*, Org. Mag. Reson., **11**, 375 (1978).
3. *Bernstein J., Cohen M.D., Leiserowitz L.*, The Structural Chemistry of Quinones, In: The Chemistry of the Quinonoid Compounds, Patai S. (ed.), Part 1, John Wiley and Sons, London, New York, Sydney, Toronto, 1974, p. 76.
4. *Graf H. et al.*, Chem. Phys. Letters, **59**, 217 (1978).
5. *Dumas J., Cohen A., Gomel M.*, Bull. Chem. Soc. France, **1972**, 1340.

б) Восстановленные гидроксиантрахиноновые красители

6. *Bloom S.M., Hutton R.F.*, Tetrahedron Lett., **1963**, 1993.

в) Аминоантрахиноновые красители

7. *Bernstein J., Cohen M.D., Leiserowitz L.*, The Structural Chemistry of Quinones, In: The Chemistry of the Quinonoid Compounds, Patai S. (ed.), Part 1, John Wiley and Sons, London, New York, Sydney, Toronto, 1974, pp. 76-77.

г) Восстановленные аминоантрахиноновые красители

8. *Bloom S.M., Hutton R.F.*, Tetrahedron Lett., **1963**, 1996.

В. Протонированные и ионизированные антрахиноновые красители

1. *Peters R.H., Sumner H.H.*, J. Soc. Dyers and Colourists, **69**, 2101 (1953); **72**, 77 (1956).
2. *Issa R.M., El-Ezaby M.S., Zewail A.H.*, J. Phys. Chem., **244**, 155 (1970).
3. *Gillet H., Pariaud J.-C.*, Bull. Chem. Soc. France, **1966**, 2624.
4. *Fabian J., Hartmann H.*, Light Absorption of Organic Colorants. Theoretical Treatment and Empirical Rules, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980, pp. 112-114.

Г. Металлсодержащие антрахиноновые красители

1. *Allen R.L.M.*, Colour Chemistry, Nelson, London, 1971, pp. 143-148.
2. Colour Index, 3rd ed., Vol. 4, pp. 4511-4590. The Society of Dyers and Colourists, Bradford; The American Association of Textile Chemists and Colorists, Lowell, Mass. USA.

3. *Chung R.H., Farris R.E.*, Dyes, Anthraquinone, In: Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer (eds.), 3rd ed., Vol. 8, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1979, pp. 212-279.

Д. Взаимосвязь цвета и строения

а) Нейтральные антрахиноновые красители

1. *Fain V.Ya.*, The Electronic Spectra of Anthraquinones, 1970. Translated by R.J. Ramsden and P.J. Rhodes, edited by R.W.A. Oliver, 1974. (R.W.A. Oliver, 71 Harboro Road, Sale, Cheshire).
2. *Peters R.H., Sumner H.H.*, J. Soc. Dyers and Colourists, **69**, 2101 (1953); **72**, 77 (1956).
3. *Labhart H.*, Helv. Chim. Acta, **40**, 1410 (1957).
4. *Griffiths J.*, Colour and Constitution of Organic Molecules, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1976, pp. 176-180.
5. *Fabian J., Hartmann H.*, Light Absorption of Organic Colorants. Theoretical Treatment and Empirical Rules, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980, pp. 100-110.
6. *Hida M.*, Dyestuffs and Chemicals, **8**, 493 (1963).
7. *Griffiths J.*, Rev. Prog. in Colouration, in press.
8. *Tanizaki Y. et al.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, 1018 (1972).
9. *Egerton G.S., Roach A.G.*, J. Soc. Dyers and Colourists, **74**, 401 (1958).
10. *Matsuoka M., Kishimoto M., Kitao T.*, J. Soc. Dyers and Colourists, **94**, 435 (1978).

б) Протонированные и ионизированные антрахиноновые красители

11. *Issa R.M., El-Ezaby M.S., Zewail A.H.*, J. Phys. Chem., **244**, 155 (1970).
12. *Peters R.H., Sumner H.H.*, J. Soc. Dyers and Colourists, **69**, 2101 (1953); **72**, 77 (1956).
13. *Gillet H., Pariaud J.-C.*, Bull. Chem. Soc. France, **1966**, 2624.

в) Флуоресцентные антрахиноновые красители

14. *Allen N.S., McKellar J.F.*, J. of Photochemistry, **5**, 317 (1976); **7**, 107 (1977).
15. *Allen N.S., Bentley P., McKellar J.F.*, J. of Photochemistry, **5**, 225 (1976).
16. *Allen N.S., Harwood B., McKellar J.F.*, J. of Photochemistry, **9**, 559, 565 (1978).
17. *Nakashima M., Roach J.F.*, Spectroscopy Letters, **12**, 139 (1979).

Глава 5 ПРОЧИЕ КРАСИТЕЛИ

5.1. ВВЕДЕНИЕ

Наряду с рассмотренными выше наиболее важными азо- и антрахиноновыми красителями существует еще шесть важных классов красителей: 1) кубовые, 2) индигоидные, 3) фталоциановые, 4) полиметиновые, 5) арилкарбониевые и 6) нитро- и нитрозокрасители. Эти восемь классов охватывают подавляющее большинство синтетических органических красителей, применяющихся в настоящее время.

Для удобства изложения в данной главе будут обсуждены лишь наиболее важные и интересные вопросы, касающиеся каждого из этих классов. Порядок изложения будет тот же, что и в гл. 2. Первыми будут рассмотрены кубовые красители, структурно связанные с рассмотренными в гл. 4 антрахиноновыми красителями.

5.2. КУБОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

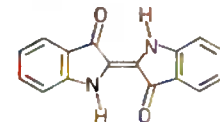
5.2.1. Введение

Кубовыми красителями называются красители любых химических классов, применяющиеся по способу кубового крашения. Они нерастворимы в воде и не способны непосредственно окрашивать волокно из-за отсутствия сродства к нему. Однако после восстановления кубовые красители переходят в водорастворимую лейко-форму, обладающую сродством к целлюлозным волокнам. Под воздействием воздуха на окрашенную ткань лейко-форма превращается обратно в исходную нерастворимую форму, которая остается внутри пор волокна (более подробно см. разд. 6.3.4). Поэтому кубовые красители, как правило, имеют отличные прочности к мокрым обработкам.

В структуре большинства кубовых красителей имеется одна или несколько карбонильных групп, связанных в хиноидную систему. Многие кубовые красители не содержат заместителей. Благодаря отсутствию электронодонорных и электроноакцепторных групп кубовые красители обычно обладают очень высокой химической и фотохимической устойчивостью. (Этот вопрос будет подробно рассмотрен в разд. 6.4.4.) Естественно, по прочности кубовые красители превосходят все прочие классы красителей.

Двумя важнейшими химическими классами кубовых красителей являются поликарбоциклические ароматические системы, содержащие

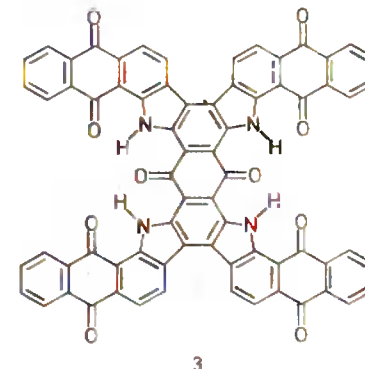
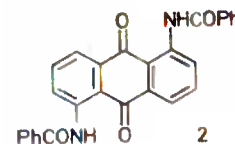
одну или несколько карбонильных групп (так называемые антрахиноидные кубовые красители) и индигоидные красители. Индигоидные красители обладают цветами удивительно глубокими (например, синим) для столь малой молекулы (1). Эти красители будут рассмотрены отдельно (разд. 5.3). В данном разделе мы ограничимся полициклическими кубовыми красителями.



5.2.2. Антрахиноидные кубовые красители

В настоящее время производится свыше 200 марок антрахиноидных кубовых красителей, охватывающих всю цветовую гамму от желтого до синего и черного цветов. Наиболее важны в коммерческом отношении синие, зеленые, коричневые и черные марки, поскольку в отличие от желтых и оранжевых марок они не вызывают фотоослабления* волокна (разд. 6.4.7). Поскольку лейко-форма имеет наибольшее сродство к целлюлозным волокнам, кубовые красители чаще всего применяются для крашения этих волокон.

Строение антрахиноидных кубовых красителей весьма разнообразно, от простых структур типа С.1. Кубового желтого 3 (2), похожего на дисперсные антрахиноновые красители (рассмотрены в гл. 5), до очень сложных, содержащих до 19 конденсированных циклов, как С.1. Кубовый зеленый 8 (3).

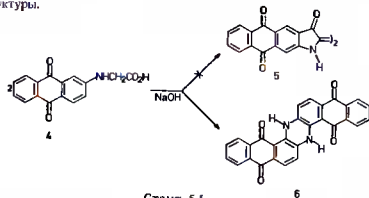


Теперь рассмотрим некоторые из наиболее важных типов антрахиноидных кубовых красителей. Естественно, в таком небольшом разделе могут быть освещены лишь наиболее значительные и интересные аспекты, отражающие самую суть химии этих красителей.

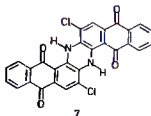
* Фотоослаблением называется явление, при котором окрашенное волокно под воздействием света претерпевает нежелательные структурные изменения.

Ациламиноантрахиноны. В эту группу входят наиболее простые по строению кубовые красители. Обычно это красители от желтого до красного цветов. Следует, однако, отметить, что значение этих красителей падает, поскольку они не выдерживают конкуренции с более экономичными красителями других классов, например азокрасителями. Типичным примером ациламиноантрахинонового кубового красителя может служить С.1. Кубовый желтый 3 (2).

Индантроны. Первый практически важный кубовый краситель был открыт Рене Бюном в 1901 г. Он пытался синтезировать дифлюориндиг (5) щелочной плавкой антрахинона (4) (схема 5.1). Однако вместо ожидаемого соединения он получил ярко-синий краситель с исключительно высокими прочностями. Позднее была установлена его структура 6. Бюн назвал свой краситель Индантроном (от слов «индиг» и «антрацен»), затем этот продукт выпускался фирмой BASF* под названием Индантрон синий R (С.1. Кубовый синий 4). Впоследствии краситель был назван Индантроном, что позволило избежать употребления торгового названия и одновременно указывало на наличие хиноидной структуры.



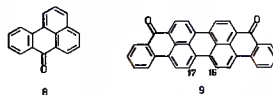
Исключительные свойства Индантрона синего R стимулировали дальнейшие исследования, и вскоре появились производные индантрона. Его бром-, хлор-, метал- и гидроксипроизводные оказались красителями с еще более высокими прочностями. Примером может служить С.1. Кубовый синий 6 (7).



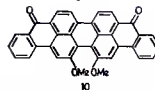
* Фирма BASF и сейчас является ведущим производителем кубовых красителей.

Бензантроны. Бензантроны являются несомненно главнейшей группой кубовых красителей, поскольку к ней относится большое количество очень ценных марок фиолетовых, синих и зеленых красителей.

Первый из них — дибензантрон (называемый также Виолаантроном), С.1. Кубовый синий 20 (9), получаемый щелочным плавлением бензантропа (8). Дибензантрон был впервые выпущен на рынок фирмой BASF в 1904 г. Он окрашивает целлюлозные волокна и шелк в темно-синий цвет с высокой светостойкостью. Дибензантрон широко применяется и по сей день.



Введение в положения 16 и 17 дибензантропа (9) метоксигрупп вызывает значительный bathochromный сдвиг и приводит к получению самого замечательного кубового красителя — Каледона* нефритового зеленого XBN (10) — С.1. Кубового зеленого 1. Как было показано в разд. 2.4.3, этот краситель получают метилированием дигидроксидибензантропа.



Каледон нефритовый зеленый был получен английскими химиками Дэвисом, Фрезер-Томсоном и Томасом в 1920 г. из дигидроксидибензантропа, открытого в Германии Максом Излером. Каледон нефритовый зеленый обладает ярким зеленым цветом и хорошей устойчивостью окраски ко всем воздействиям. Хотя получено много производных этого красителя, сам он остается непревзойденным. Объяснение зеленого цвета этого красителя по сравнению с синим цветом дибензантропа будет дано в разд. 5.2.4.

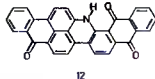
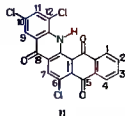
Акридины. К этой группе относится ряд ценных красителей. Один из наиболее важных — С.1. Кубовый фиолетовый 14; его основной составляющей является трихлорпроизводное 11. Этот краситель дает красно-вишневато-фиолетовые тона с исключительной устойчивостью окраски к свету. Цвет исходного соединения весьма чувствителен к числу и положению заместителей. Так, цвет моно-, ди- и трихлорпроизводных охватывает диапазон от оранжевого, через красный и алый, до фиолетового цвета (табл. 5.1).

* Каледоны — торговые марки фирмы ICI.

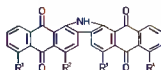
Таблица 5.1. Влияние заместителей на цвет акридоновых кубовых красителей

Положение хлора	Цвет
12	Синевато-красный
9, 12	Алый
9, 11	Оранжевый
10, 11	Фиолетовый
9, 10, 12	Алый
9, 11, 12	Оранжевый

Другой важный представитель этой группы — С.І. Кубовый зеленый 3 (12). Он обладает отличными показателями устойчивости ко всем воздействиям, но особенно следует отметить его исключительную светостойкость, оцениваемую в 8 баллов по восьмибалльной шкале!



Карбазолы. Очень дешевыми являются кубовые красители, содержащие карбазольный цикл; они дают окраски от желтого до черного цвета с хорошими показателями устойчивости. Необычно, что многие коммерческие продукты этого класса красителей являются изомерами. Это можно проиллюстрировать на примере трех красителей: С.І. Кубового оранжевого 15 (13), С.І. Кубового коричневого 3 (14) и С.І. Кубового черного 27 (15). Следует отметить, что краситель 13 является производным бис-1,5-диаминоантрахинона (который тоже оранжевый), краситель 14 можно рассматривать как смесь производных 1,5- и 1,4-диаминоантрахинонов (оранжевый и фиолетовый красители соответственно; оранжевый + фиолетовый = коричневый), а краситель 15 — производное бис-1,4-диаминоантрахинона (все синие, разд. 4.6.2).

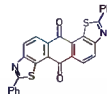


- 13, $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = R^4 = PhCONH$
 14, $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = R^4 = PhCONH$
 15, $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = R^4 = PhCONH$

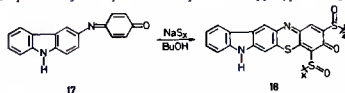
5.2.3. Серусодержащие кубовые красители

При попытке четко разделить кубовые и сернистые красители* выяснилось, что здесь имеется много пограничных случаев. Так, существуют антрахиноидные кубовые красители, содержащие серу; с другой стороны, существуют соединения, которые могут окрашивать и по способу крашения кубовыми красителями, и по сульфидному способу, применяемому для крашения сернистыми красителями. Такие красители называют серусодержащими кубовыми красителями; в свою очередь они подразделяются на производные антрахинона и индофенола.

Серусодержащие кубовые красители. а) *Производные антрахинона.* Представителем этой группы является бис-тиазольное соединение — С.І. Кубовый желтый 2 (16), который обладает лишь удовлетворительной светостойкостью и вызывает заметное ослабление волокон. Несмотря на эти недостатки, этот зеленовато-желтый краситель до сих пор широко применяется, особенно для получения ярко-зеленых тонов в сочетании с Каледоном нефритовым зеленым (10).



б) *Производные индофенола.* Важнейшим кубовым красителем этого типа является несомненно С.І. Кубовый синий 43, выпущенный впервые фирмой Cassella в 1909 г. под названием Гидрон синий R. Сначала проводят конденсацию п-нитрофенола с карбазолом в серной кислоте, затем образовавшийся индофенол (17) кипятят в бутаноле с полисульфидом натрия, получая краситель, вероятная структура которого 18.



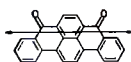
С.І. Кубовый синий 43 дает красновато-синие оттенки. По показателям устойчивости окраски превосходит большинство синих сернистых красителей; применяется как дешевый заменитель Индиго (разд. 5.3).

* Несмотря на то что сернистые красители, особенно сернистый черный, являются практически важными красителями (они используются, в первую очередь для крашения целлюлозных волокон в черный цвет), они не будут рассматриваться, поскольку об их строении практически ничего не известно, хотя со дня их открытия прошло более 100 лет. Обзоры см.: Orton D.G. Sulphur Dyes, In: The Chemistry of Synthetic Dyes, Venkataraman K. (ed.), Vol. VII, Academic Press, New York, San Francisco, London, 1947, pp. 1–34; Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Т. 2. Пер. с англ.—Л.: Госхимиздат, 1976, с. 1212–1238.

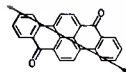
5.2.4. Строение и цвет антрахиноновых кубовых красителей

Взаимосвязь строения и цвета для кубовых красителей, содержащих аминогруппы, например ариламиносантрахинонов (2) и карбазолов (13, 14 и 15), может быть объяснена аналогично тому, как описано в случае аминозамещенных антрахиноновых красителей в гл. 4. Поэтому в данном разделе мы рассмотрим вкратце влияние строения на цвет кубовых красителей, содержащих только конденсированные карбоциклы и карбоксильные группы, и ввиду особого интереса также Каледон нефритовый зеленый (10), содержащий две метоксигруппы.

Многие кубовые красители могут существовать как в *цис*-, так и в *транс*-форме. Во всех случаях *цис*-изомер имеет поглощение в более длинноволновой области, чем *транс*-изомер. Например, *цис*-дибензопиренкион (19) поглощает в более длинноволновой области, чем его коммерчески важный аналог — красновато-желтый *транс*-изомер (20).



19



20

Согласно теории ППП МО, длинноволновая полоса поглощения и у того и у другого изомера обусловлена поляризацией единственного $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода вдоль длинной оси молекулы, как показано на схемах 19 и 20. Как и в случае типичных азо- и антрахиноновых донорно-акцепторных красителей (гл. 3 и 4), этот переход в некоторой степени связан с переносом зарядов. Нафталиновое кольцо выступает как электронодонорная, а CO -группа — как электроакцепторная часть молекулы.

Сравнительность модели ППП еще раз видна на примере антантроновых кубовых красителей. Как видно из рис. 5.1, спектр поглощения антантрона (21) прекрасно согласуется с результатами вычислений при помощи модели ППП МО.

Из кубовых красителей наиболее изучены дибензантроны, поскольку сюда относится важнейший кубовый краситель Каледон нефритовый зеленый (10). Как уже говорилось, Виолантрон (9), являющийся *цис*-изомером дибензантрона, широко применяется в качестве синего кубового

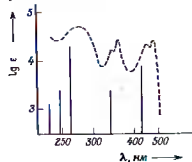
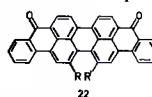


Рис. 5.1. Спектр поглощения антантрона в диоксане и расчет ППП МО.
— экспериментально полученная кривая,
--- рассчитанное поглощение.

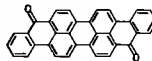


21

красителя, тогда как более гипсохромный *транс*-изомер, известный под названием Изовиолантрон (23) мало используется как краситель.



22



23

	R	R'	λ_{max} нм	ϵ_{max}
9	H	H	600	60 260
10	OCH ₃	OCH ₃	636	41 700
22a	H	OCH ₃	598	38 900
22b	CH ₃	CH ₃	575	—
22c	O—CH ₂ —CH ₃ —O		618	—

λ_{max} 588 нм

ϵ_{max} 41 700

Несмотря на интенсивные исследования, до сих пор остается невыясненным вопрос, почему Каледон нефритовый зеленый (10) имеет зеленый цвет, тогда как Виолантрон (9) — синий. До недавнего времени этот батохромный эффект объяснили пространственными взаимодействиями между метоксигруппами, приводящими к некопланарности молекулы. Однако это объяснение весьма сомнительно, поскольку теоретически предполагаемое ослабление простой связи в основном состоянии должно вызывать батохромный, а не батохромный сдвиг (разд. 3.5.9). Кроме того, при переходе от незамещенного Виолантрона к диметилпроизводному 22b наблюдается существенный гипсохромный сдвиг (25 нм), а в этом соединении пространственные взаимодействия ничуть не меньше, чем в Каледоне нефритовом зеленом.

Батохромный и гипсохромный* сдвиги при переходе от монометоксипроизводного 22a к диметоксипроизводному 10 (т.е. к Каледону нефритовому зеленому) дают основание считать, что повышенная батохромность Каледона нефритового зеленого обусловлена электронными, а не пространственными эффектами. Этиленовый мостик между атомами кислорода 22a вызывает гипсохромный сдвиг по отношению к 10. Это можно объяснить уменьшением перекрытия $2p_z$ -орбиталей кислорода и $p\pi$ -орбиталей циклической системы из-за нарушения планарности образующегося восьмичленного кольца.

Перейдем теперь к другому типу кубовых красителей — индигоидным.

* Увеличение красящей способности, т.е. ϵ_{max} .

5.3. ИНДИГОИДНЫЕ КРАСИТЕЛИ

5.3.1. Введение

Индигоидные красители наносят на волокно при помощи кубования (разд. 6.3.4). Выделение этих красителей в отдельный класс обусловлено тем, что они представляют собой совершенно особый класс окрашенных соединений.

Индигоидные красители важны также и в историческом аспекте. Сам Индиго — один из старейших известных красителей, а его 6,6'-диформ-производное — основная составляющая Тирского пурпура (разд. 1.2.4). В наше время Индиго является единственным природным красителем (разд. 1.2.5), сохранившим свое значение для крашения текстиля* (хотя в настоящее время он, естественно, синтетический). За последние 130 лет были синтезированы и испытаны в качестве красителей сотни производных Индиго. Поэтому удивительно, что сам Индиго до сих пор является важнейшим представителем этого класса красителей.

Индиго окрашивает ткани в приятный синий цвет. Поскольку это кубовый краситель, устойчивость окраски к мокрым обработкам отличная**, однако светостойкость, по современным стандартам, лишь удовлетворительная. Ценным преимуществом Индиго является то, что он выцветает, не меняя оттенка, т.е. тон в тон, и именно это делает изделия, окрашенные Индиго, такими популярными. Индиго красят джинсы и хлопчатобумажные ткани для одежды, которые медленно выцветают до бледных оттенков голубого цвета, что особенно ценится современной молодежью.

5.3.2. Строение и особенности Индиго

Потребовалось много лет, чтобы установить строение Индиго (разд. 1.3.6). Важнейшим исследователем здесь был Байер, который после 13 лет кропотливых исследований (1870–1883) приписал Индиго структуру 24. Однако в 1926 г. на основании данных рентгеноструктурного анализа*** было установлено, что Индиго существует как в твердом состоянии, так и в растворе в виде транс-изомера (1), а не цис-изомера (24), как предполагал Байер. Данные рентгеноструктурного анализа также показали, что Индиго в твердом состоянии образует с помощью водородных связей полимер, в котором каждая молекула Индиго связана с четырьмя другими молекулами Индиго. Молекула Индиго почти плоская, причем центральная углерод-углеродная двойная связь *a* и карбонильные углерод-кислородные связи *b* несколько длиннее, чем ожидалось (рис. 5.2). Связь с углерод-азот короче, чем ожидалось, а длины

* Красный природный краситель — Кошениль (разд. 1.2.3) — также применяется до сих пор, однако лишь как пищевой краситель.

** Индиго образует окраски с индиго, а не отличными, как пишут авторы, показателями устойчивости к различным видам обработки.—Прим. ред.

*** Posner T., Chem. Ber., 59, 1799 (1926).

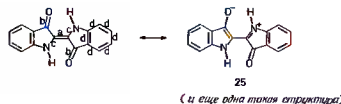
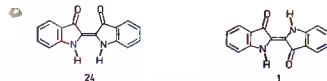


Рис. 5.2. Длины связей в молекуле Индиго.

Связь	Экспериментально найденная длина связи, Å	Связь	Ожидаемая длина связи, Å
<i>a</i>	1,37	Олефиновая C=C	1,34
<i>b</i>	1,25*	Карбонильная C=O	1,22
<i>c</i>	1,35*	Пиррольная C—N	1,42
		Тиазольная C—N	1,37
<i>d</i>	1,36–1,38	Бензольная C=C	1,39

* Средняя величина из двух соединений.

связей углерод-углерод в конденсированных кольцах бензола примерно такие же, как в бензоле. Эти данные свидетельствуют о значительном вкладе таких резонансных форм, как 25, в основное состояние молекулы Индиго.



Полимерность и высокая полярность Индиго являются причиной его плохой растворимости и неожиданно высокой температуры плавления (390–392°С). Однако Индиго можно перекристаллизовать из полярного высококипящего растворителя (например, нитробензола или анилина) в виде передвигающихся медно-красных призм.

Цвет Индиго зависит главным образом от его состояния; он меняется от красного в паровой фазе до фиолетового в неполярных растворителях и до синего в твердом состоянии или в полярных растворителях (табл. 5.2), причем, как видно из рис. 5.3, имеет значение также природа твердой фазы. Так, кристаллический Индиго имеет значительно более глубокий цвет, чем аморфный.

N,N'-Диметилиндиго (табл. 5.2) и другие индигоидные красители (например, Тинииндиг, разд. 5.3.4) не обладают такой чувствительностью к среде. Отсюда можно сделать вывод, что сольватхромия Индиго вызвана, по-видимому, водородными связями. ИК-Спектры ясно указывают на наличие межмолекулярных водородных связей в Индиго,

Таблица 5.2. Влияние растворителей на поглощение*

Соединение	Растворитель	Длине- вещная про- ница- емость (20°C)	$\lambda_{\text{макс}}$, нм
Индиго	В парах	—	540
	CCl_4	2,2	588
	Ксилол	2,3–2,6	591
	Этанол	24,3	606
	Диметилсульфоксид	46,3 (25°C)	620
N,N'-Диметилиндиго	Твердый, в KBr	—	660
	CCl_4	2,2	640
	Бензол	2,3	644
	Хлороформ	4,8	653
	Этанол	24,3	656
	Этанол/вода = 1:2	24,3–80,4	672
	Твердый, в KBr	—	672

* Вследствие плохой растворимости соединений величины $\epsilon_{\text{макс}}$ не могут быть измерены точно, поэтому они не приводятся.

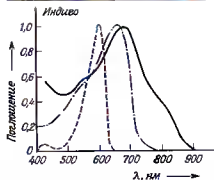


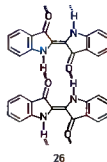
Рис. 5.3. Спектры поглощения раствора Индиго в хлороформе, а также твердого Индиго в аморфном и кристаллическом состояниях. — аморфное состояние; — кристаллическое состояние; — раствор в хлороформе.

например (26), и в большинстве его производных, хотя нельзя исключать и внутримолекулярные водородные связи (27). Даже в паровой фазе Индиго до некоторой степени ассоциирован.

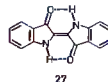
В отличие от N,N'-диметилиндиго, в которых нет внутримолекулярных водородных связей, *транс*-Индиго нельзя просто превратить в *цис*-Индиго. Это служит веским доказательством наличия внутримолекулярных водородных связей, которые в значительной степени должны стабилизировать *транс*-изомер (27). Отсутствие фотохимии у Индиго — одна из причин его коммерческого значения (разд. 5.3.6). Напротив, *транс*-Тиюиндиго легко превращается в *цис*-изомер, который поглощает в значительно более коротковолновой области, чем *транс*-изомер. Поэтому фотохимический переход сопровождается резким изменением цвета с фиолетового ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{цис}}$ 546 нм) на желтово-красный ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{транс}}$ 490 нм). Явление фотохимии рассматривается в разд. 6.5.

Наиболее поразительная черта индигоидных красителей — это их не-

ожиданно глубокий цвет. Поистине замечательно, как такая небольшая молекула может быть синей*; синие азо- и антрахиноновые красители обычно содержат множество электронодонорных и электроноакцепторных групп в таком взаиморасположении, которое обеспечивает максимальное углубление цвета (разд. 3.5.4 и 4.6.2). Теперь более подробно рассмотрим связь цвета и строения индигоидных красителей.



26



27

5.3.3. Строение и цвет индигоидных красителей

Тот факт, что настолько химически простая молекула индигоидов имеет синий цвет, волнует химиков уже много лет. Предложено несколько объяснений этого явления.

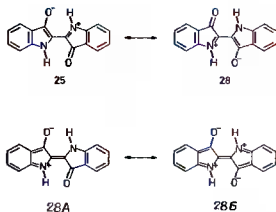
Теория ВС дает два объяснения синего цвета Индиго, которые отличаются в определении значения бензольных циклов.

Аридт** предположил, что два бензольных кольца не являются súčasственной частью хромогена. Он утверждал, что цвет обусловлен взаимодействием двух электронодонорных NH-групп с двумя карбоксильными электроноакцепторными группами через этиленовый мостик, общий для обеих систем. Так, согласно Аридту, важнейшие резонансные формы — это две биполярные структуры 25 и 28. В этих крайних ионных структурах оба бензольных кольца полностью сохраняют ароматический характер. Эта концепция имеет то преимущество, что основной вклад в возбужденное состояние вносят относительно стабильные структуры с разделенными зарядами (отсюда незначительное различие в энергии между основным и первым возбужденным состояниями), и тот недостаток, что имеется лишь короткая цепь сопряжения. В модели Аридта поляризация параллельна оси молекулы.

Объяснение Аридта было подвергнуто критике сначала Куном, затем Ван Алифеном, а также Джилом и Стоунхиллом. Эти интенты утверждали, что бензольные циклы необходимы для обеспечения синего цвета Индиго, и предположили, что наиболее важными резонансными формами являются 28А и 28В. Эти структуры обладают большей эне-

* Во всех случаях практического применения, т.е. на волокне, индигоидные красители синие.

** См.: Knott E. B., J. Soc. Dyes and Colourists, 67, 302 (1951) и приведенные в этой работе ссылки, а также дискуссии о приложении теории ВС к объяснению цвета Индиго.

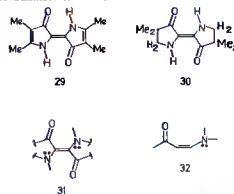


тней, чем предложенные Аридтом, т.е. **25** и **28**, поскольку РЭС* одного или обоих бензольных колец утрачена. Однако при этом образуется длинная цепь сопряжения. В отличие от **25** и **28** поляризация идет от правого угла вдоль молекулы.

Лишь впоследствии это противоречие было разрешено. Данные о поляризации наиболее длинноволнового поглощения (590 нм) 6,6'-диброминдиго вдоль молекулы и очень незначительное влияние заместителей в бензольном кольце на цвет Индиго (см. ниже), казалось бы, свидетельствуют в пользу утверждения Аридта. Однако теперь известно, что когда Индиго приближается к мономолекулярному состоянию, т.е. в паровой фазе, он красный, а не синий (табл. 5.2). Другими словами, хромоген Индиго — красный.

Структурная ячейка, ответственная за этот красный цвет, была выявлена весьма убедительным образом Клессингер и Лютке**. Они синтезировали модельное соединение, не содержащее бензольных колец, и сравнили спектральные характеристики полусинтетического соединения и Индиго. Были синтезированы два соединения: **29** и **30**. Если бензольные кольца играют существенную роль в образовании цвета Индиго, тогда **29** будет поглощать в гораздо более длинноволновой области, чем **30**, поскольку **30** не способно образовывать структуры, аналогичные **28A** и **28B**. Напротив, если бензольные кольца не являются существенной частью хромогена, тогда **29** и **30** будут поглощать свет при одинаковых длинах волн при небольшом bathochromном сдвиге, естественно, в случае **29** из-за сверхсопряжения. Эксперимент показал, что **29** имеет максимум поглощения при 528 нм, а **30** — при 480 нм (оба в этаноле). Незначительное различие в цвете (одно соединение оранжевое, другое красное) строго доказывает, что первичным хромофором Индиго является фрагмент **31**. Родственное мероксантиновое соединение, содержащее всего на три атома меньше, поглощает в УФ-области примерно при 280 нм и совер-

шенно бесцветно! И действительно, основной структурный фрагмент **31** можно рассматривать как состоящий из двух таких мероксантиновых фрагментов **32**, связанных крест-накрест общим этиленовым мостиком. Эффект такого «поперечного» связывания или «кросс-сопряжения» чрезвычайно силен, и поэтому, подчеркивая особый характер этого типа систем, Клессингер и Лютке* предложили называть их «Н-хромофорами» [по форме основного структурного фрагмента **31**, напоминающего латинскую букву H]. Хотя известны и другие Н-хромофоры, индигоиды — наиболее важные из них.



Расчеты с помощью модели ППП МО** также согласуются с этим объяснением. Так, и Индиго, и модельные соединения **29** и **30** по расчетам должны иметь красный цвет. В паровой фазе, к которой и относятся эти расчеты, Индиго действительно красного цвета (табл. 5.2).

Таким образом, только теперь стало ясно, что ни Аридт, ни его критики не были правы, хотя Аридт верно определил первичный хромофорный фрагмент, который, однако, красный, а не синий. Отсюда следует, что синий цвет Индиго в твердом состоянии и в полярных растворителях обусловлен наличием межмолекулярных водородных связей.

Влияние заместителей. Как было показано, бензольные кольца играют в формировании цвета Индиго лишь второстепенную роль. Следовательно, заместители в этих кольцах должны оказывать незначительное влияние на цвет***. Так, для широкого диапазона заместителей максимумы поглощения красителей лежат в относительно узком интервале 570–645 нм (от красновато-синего до зеленовато-синего, табл. 5.3). Однако и характер, и особенно положение заместителей в кольцах оказывают влияние на цвет. Так, электронодонорные группы в *ortho*- (7 или 7') и особенно в *para*-положениях (5 или 5') к донорным NH-группам обычно вызывают bathochromный сдвиг, а электроакцепторные группы в этих положениях — гипсохромный сдвиг. Напротив, электроно-

* Tetrahedron, **19**, (Suppl. 2) 315 (1963).

** Klessinger M., Tetrahedron, **19**, 3355 (1966).

*** Однако в других индигоидах красителях, например в Тиюиндиго, заместители могут заметно влиять на цвет.

* Резонансная энергия стабилизации, см. разд. 3.3.1.

** Lüttke W., Klessinger M., Chem. Ber., **97**, 2342 (1964); Lüttke W., Hermann H., Klessinger M., Angew. Chem., Int. Ed., **5**, 598 (1966).

Таблица 5.3. Длинноволновые максимумы поглощения замещенных индигонидных и тиазидингонидных красителей

X = NH

X = S

$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$

$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$

ПОЛОЖЕНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ

ЗАМЕСТИТЕЛЬ	ПОЛОЖЕНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ			
	5,5'	6,6'	5,5'	6,6'
NO ₂	580	635	513	567
H	605	605	543	543
Me	620	595	—	—
F	615	570	—	—
Cl	620	590	556	539
Br	620	590	553	—
I	610	590	—	—
SEt	—	—	573	531
OEt (OMe)	645	570	584	473
NH ₂	—	—	638	452

донорные группы в *орто*- (4 или 4') или *пара*-положениях (6 или 6') к электроакцепторной карбонильной группе вызывают гипсохромный сдвиг, а электроакцепторные – bathохромный. Иногда наблюдаются аномальные явления для заместителей в положениях 4 или 4' и 7 или 7', но это вызывается пространственными взаимодействиями между заместителем и ближайшей карбонильной или соответствующей иминогруппой.

Влияние заместителей легко объясняется как теорией ВС, так и МО. Согласно теории ВС, электронодонорный заместитель в положениях 5 или 7, которые являются *пара*- или *орто*-положениями по отношению к NH-группе, стабилизируют первое возбужденное состояние, увеличивая электронную плотность вблизи атома азота с дефицитом электронов, поэтому происходит bathохромный сдвиг (рис. 5.4,а). Напротив, электроакцепторные заместители в этих положениях дестабилизируют первое возбужденное состояние, увеличивая положительный заряд у уже испытывающего дефицит электронов атома азота. Следовательно, происходит гипсохромный сдвиг (рис. 5.4,б).

Для заместителей в положениях 4 и 6 ситуация обратная. Здесь заместители сопряжены с электроакцепторной карбонильной группой. Как изображено на рис. 5.5,а, электроакцепторная группа в положениях 4 или 6 стабилизирует первое возбужденное состояние, разделяя отрицательный заряд, в результате происходит bathохромный сдвиг. И наоборот, электронодонорный заместитель в положении 4 или 6 дестаби-

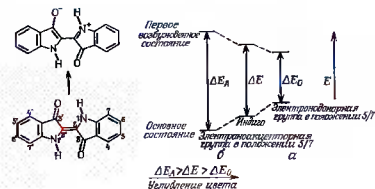


Рис. 5.4. Влияние заместителей в положениях 5 и 7 на цвет Индиго.

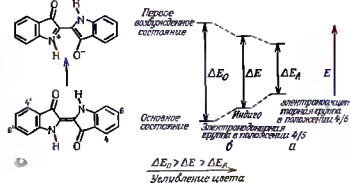


Рис. 5.5. Влияние заместителей в положениях 4 и 6 на цвет Индиго.

лизует первое возбужденное состояние (а также стабилизирует основное состояние), что приводит к гипсохромному сдвигу (рис. 5.5,б).

Расчеты по методу ППП МО подтверждают объяснения теории ВС. Эти расчеты показывают, что NH-группы являются главными электронодонорными группами Индиго, а карбонильные группы – главными электроакцепторными группами. Влияние заместителей также предсказано верно. Так, расчеты методом МО показывают, что при возбуждении в положениях 5,5' и 7,7' происходит снижение электронной плотности, тогда как в положениях 4,4' и 6,6' электронная плотность увеличивается, и поэтому электронодонорные группы (в положениях 5,5' и 7,7') должны вызывать bathохромный сдвиг, а электроакцепторные – гипсохромный. Обратная ситуация предсказывается для положений 4,4' и 6,6'.

Единственный разрешенный $\pi \rightarrow \pi^*$ -электронный переход рассчитан для видимой области спектра; слабая полоса при $\sim 420 \text{ нм}$ (рис. 5.3) обусловлена, вероятно, переходом, запрещенным из-за соображений симметрии.

5.3.4. Другие индигоидные красители

Красители, структурно близкие к Индиго, получаются при замене одной или двух NH-групп другим гетероатомом, обладающим неподеленной парой электронов. Так, Тиюиндиго (33, $X = Y = S$) представляет собой ценный красный краситель (разд. 5.3.6). Известны желтый краситель—Оксииндиго (33, $X = Y = O$) и фиолетовый краситель—Селеноиндиго (33, $X = Y = Se$), а также различные смешанные соединения, например (33, $X = NH$, $Y = S$), но все они имеют гораздо меньшее значение. Спектральные свойства этих красителей приведены в табл. 5.4. Как и следовало ожидать, цвет этих соединений углубляется с ростом электронодонорности X и Y .

Таблица 5.4. Спектральные характеристики некоторых систем индигоидного типа в видимой области



X	Y	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	Растворитель
NH	NH	605 ^a	16 600	Тетрагидроуртан
Se	Se	570 ^b	12 020	Хлороформ
S	S	546 ^c	16 200	«
O	O	420 ^b	12 020	«
NMe	NMe	650 ^d	13 500	«
NH	NMe	636 ^e	—	Ксилол
NH	S	575 ^f	—	«

^a Sadtler P. W., J. Org. Chem., 21, 316 (1956).^b Pinner R., Marandell G., Ber., 93, 2834 (1960).^c Wyman G. M., Brude W. R., J. Amer. Chem. Soc., 73, 1487 (1951).^d Pinner R., Marandell G., Ann., 602, 228 (1957).^e Formanek J., Angew. Chem., 41, 1133 (1928).

Заместители в бензольных циклах этих аналогов Индиго вызывают те же эффекты, что и в самом Индиго. Однако влияние мощного электронодонорного заместителя совершенно неожиданно. Так, 6,6'-диаминотиюиндиго имеет в диметилформамиде максимум поглощения при 452 нм, тогда как 5,5'-изомер в том же растворителе—при 638 нм. При простом перемещении аминогруппы на один атом углерода цвет меняется от оранжевого до сине-зеленого, т. е. почти на всю ширину видимого спектра!

Известны другие Н-хромофory, которые можно рассматривать как позиционные изомеры Индиго. Формально их можно рассматривать как комбинацию любых двух структур из 34, 35 и 36. Это даст шесть возможных структур, три из них (включая сам Индиго) симметричны и три несимметричны [например, Индирубин (37)]. Наиболее глубоководкрашенным из этого ряда является Индиго ($\lambda_{\text{макс}}$ 642 нм в диметил-

сульфоксиде), за ним следует Индирубин ($\lambda_{\text{макс}}$ 551 нм в том же растворителе). Цвет повышается, когда цепь сопряжения от NH-группы в одном кольце к карбонилу в другом *проходит* через бензольное кольцо. Так, Изондиго (38), где в эту цепь вовлечены оба бензольных кольца, является самым гипсохромным, поглощая при 413 нм (желтый цвет) в диметилсульфоксиде.



34

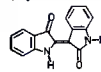


35



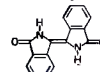
36

Наиболее неожиданное свойство всех индигоидных красителей то, что удлинение сопряжения этиленовой цепи вызывает гипсохромный (!) сдвиг (табл. 5.5, ср. с цининовыми красителями, разд. 5.5.4).



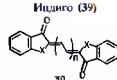
Индирубин

37



Изондиго

38

Таблица 5.5. Длинноволновые максимумы поглощения^a винильных гомологов


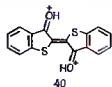
X	n = 0		n = 1		n = 2	
	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	($\epsilon_{\text{макс}}$)	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	($\epsilon_{\text{макс}}$)	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	($\epsilon_{\text{макс}}$)
NH	615	(20 900) ^b	573	(22 400) ^b		
S	554	(14 800) ^c	534	(22 900) ^c	532,5	(36 300) ^d
Se	573	(12 600) ^d	545,5	(17 800) ^e		

^a В бензоле.^b 5-изо-С₁₄H₂₅-5'-н-С₁₄H₂₃-производное.^c 5,5'-Ди-изо-С₁₄H₂₅-производное.^d 5,5'-Ди-трет-С₁₄H₂₅-производное.^e 5,5'-Ди-С₇H₅-производное.

5.5.3. Протонирование и ионизация

Разбавленные кислоты и щелочи мало влияют на индигоидные красители. Однако сильные кислоты и основания вызывают соответственно протонирование или ионизацию. Так, в концентрированной серной кис-

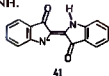
лоте индигоидные красители претерпевают заметный батохромный сдвиг. Протонирование идет, вероятно, по карбонильному кислороду, и это увеличивает электроакцепторность карбонильной группы, результатом чего является батохромный сдвиг. Тиюиндигоидные красители, по-видимому, претерпевают двойное протонирование 40 в концентрированной серной кислоте.



λ_{max} 641 м в конц. H_2SO_4
 $(\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3} 546 \text{ нм для Тиюиндиго})$

40

Сильные основания (например, *трет*-бутилат натрия) вызывает монденитронирование Индиго. Ионизированный краситель 41 имеет зеленый цвет вследствие большей электронодонорности N^- по сравнению с NH .



41

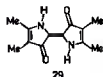
$\lambda_{\text{max}} 773 \text{ нм трет-БуОН/трет-БуO}^-$
 $(\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3} 606 \text{ нм для Индиго})$

5.3.6. Коммерческие индигоидные красители

Все коммерческие индигоидные красители содержат не менее двух конденсированных бензольных циклов; это обусловлено следующими тремя причинами. Во-первых, синтез таких соединений, как Индиго, сейчас относительно прост (разд. 24.5), тогда как нециклические соединения синтезировать крайне трудно. Например, нециклический прототип Индиго 42 до сих пор не синтезирован! Во-вторых, конденсированные бензольные кольца придают молекуле необходимое строение к волокну. И, в-третьих, более простые H -хромофоры колористически слабее (и более гипсохромны). Можно сравнить, например, 29 с Индиго. Это показывает, что бензольные циклы все же оказывают некоторое влияние на цвет и красящую способность индигоидных красителей.



42

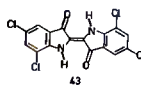


29

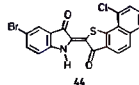
$\lambda_{\text{max}} 528 \text{ нм}$ $\epsilon_{\text{max}} 7080 (\text{CHCl}_3)$

Индиго ----- 606 нм 17000 (EtOH)

Важнейший индигоидный краситель — сам Индиго. Это яркий синий краситель с высокими показателями устойчивости окраски. Он выдерживает конкуренцию с колористически сильными азокрасителями из-за своей исключительной яркости, а также потому, что синие азокрасители обычно очень сложны по строению (разд. 3.5.4) и поэтому сравнительно дороги. Индиго выгоднее ярких, безупречных в применении, но колористически слабых синих антрахиноновых красителей (разд. 4.6.2). На рынок выпускаются также некоторые галогенированные производные Индиго, например С. I. Кубовый синий 41 (43), но они имеют гораздо меньшее значение. Все они синего цвета, что свидетельствует об отсутствии влияния заместителей на цвет Индиго (разд. 5.3.3).



43



44

Хотя тиюиндигоидные красители охватывают широкую гамму цветов (от оранжевого до бирюзового, см. табл. 5.3), они не имеют такого коммерческого значения, как Индиго, из-за меньшей экономичности. Сам Тиюиндиго (С. I. Кубовый красный 41), открытый в 1906 г. Фридлиндером, представляет интерес как красный краситель, но не выигрывает в сравнении с красителями других классов, например красными азокрасителями.

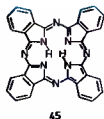
Смешанные индигоидно-тиуюиндигоидные красители дают неяркие тона, такие, как коричневые, серые и черные. Типичным примером такого красителя может служить С. I. Кубовый черный 1 (44), дающий синевато-черные оттенки на различных волокнах.

Индигоидные красители применяют для крашения различных волокон — нейлона, шелка, шерсти, но в первую очередь хлопка. Применение индигоидных красителей, особенно Индиго, подвержено изменению моды, поскольку эти красители больше всего используются для крашения одежды, особенно джинсов.

5.4. ФТАЛОЦИАНИНЫ

5.4.1. Введение

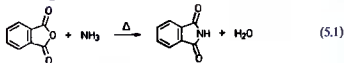
Хотя число синтетических органических красителей в настоящее время превысило 7000 (разд. 1.1), подавляющее большинство их являются производными хромогенов, открытых в XIX в. Единственным, имеющим большое практическое значение новым хромогеном является фталоцианин (45). Очевидно, что открытие новых хромогенов, соответствующих требованиям, предъявляемым к современным красителям, очень редкое явление. Действительно, открытие фталоцианинов покажется еще более замечательным, если знать, как оно произошло.



45

5.4.2. Открытие фталоцианина

В 1928 г. при производстве фталимида из фталевого ангидрида и аммиака [уравнение (5.1)] было замечено, что часть продукта окрасилась.



Дендриджу, Дрешеру, Данворпу и Томасу, химикам фирмы Scottisch Dyes Ltd. (теперь часть фирмы ICI), исследовавшим эту проблему, удалось выделить примесь, темно-синее, нерастворимое в воде кристаллическое вещество. Продукт оказался *очень* стабильным и содержал железо, как потом выяснилось попавшее из материала реактора. Затем был осуществлен независимый синтез пропускаям аммиака через расплавленный фталевый ангидрид, содержащий железные опилки. Стала ясна потенциальная важность этого нового хромогена, и в тот же год была подана патентная заявка*.

5.4.3. Установление строения фталоцианина

В 1934 г. Линстед из Лондонского Королевского колледжа по заданию фирмы ICI установил строение нового красителя; это был железный комплекс 45**. Он назвал новый хромоген фталоцианином. Это название отражало происхождение вещества и его глубокий голубой цвет. Год спустя Робертсон*** подтвердил строение, установленное Линстедом, при помощи рентгеноструктурного анализа; это было одним из первых случаев применения этого метода для установления строения химических соединений (рис. 5.6).

Когда был разработан метод получения и установлено строение вещества, стало ясно, что фталоцианин, не содержащий металла, был получен еще в 1907 г. Брауном и Черияком**** [уравнение (5.2)], а его медный комплекс — в 1927 г. Дисбахом и Вайдом***** [уравнение (5.3)]. Однако эти химики не осознали важности своих наблюдений, и никто

* Англ. пат. 322169, 16.5.1928.

** J. Chem. Soc., 1934, 1016, 1017, 1022, 1027, 1031, 1033.

*** J. Chem. Soc., 1935, 615; 1936, 1195, 1736; 1937, 219; 1940, 36.

**** Chem. Ber., 40, 2709 (1907).

***** Helv. Chim. Acta, 10, 886 (1927).

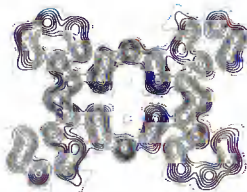


Рис. 5.6. Электронное строение молекулы фталоцианина, полученное при помощи рентгеноструктурного анализа.

не занялся установлением структуры продукта. И так, если бы не пытлиность и усердие химиков фирмы ICI и Королевского колледжа, чрезвычайно важные фталоцианиновые красители могли бы навсегда остаться погребенными в архивах старой химической литературы!



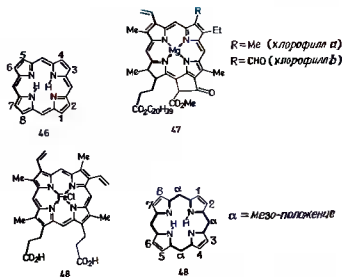
Рс-остаток фталоцианина

5.4.4. Строение и цвет порфиринов и фталоцианинов

Линстед установил, что фталоцианины структурно близки к природным порфириновым пигментам, основой которых являются порфирины (46). Поскольку фталоцианины являются гомологами порфиринов, целесообразно сначала рассмотреть порфирины, а затем проследить, как меняются свойства соединений при переходе к фталоцианинам.

Наиболее известные производные порфирина — это важные природные соединения хлорофилл (47) и гемин (48). Хлорофилл, зеленый пигмент, необходимый для фотосинтеза, находится в растениях, а гемин — это красное вещество, необходимое для переноса кислорода в крови.

Рентгеноструктурный анализ показывает, что порфирины, как и фталоцианины, имеют плоскую молекулу, а также то, что 16-атомная циклическая система, выделенная жирной линией в формуле 49, является основной циклической системой для делокализации π -электронов, поскольку здесь достигается наибольшая степень выравнивания связей; внешние связи 1–2, 3–4, 5–6, 7–8 по существу чистые двойные связи. Эта 16-центровая система, содержащая 18 π -электронов (два пиррольных атома азота содержат по 2 электрона), является хромоном порфирина.



Этим объясняется ранее оставшееся загадочным свойство порфиринов, а именно что восстановление одной, двух, трех или даже всех четырех внешних двойных связей мало влияет на спектр, несмотря на значительное уменьшение сопряжения. Этим также объясняется химическая инертность системы, поскольку в соответствии с правилом Хюккеля ($4n + 2$) она является ароматической (т.е. $n = 4$ в этом случае). ПМР-Спектры подтверждают ароматический характер 16-центрковой системы, поскольку сигналы от протонов в мезо-положениях (см. 49) характерны для ароматических, а не винильных протонов, т.е. ПМР показывает, что система способна поддерживать кольцевой ток, характерный для ароматических систем.

Вследствие большей симметрии спектры металлизированных порфиринов проще, чем свободных оснований. Так, для металлизированных порфиринов характерны лишь две основные полосы поглощения, соответствующие двум электронным переходам: одна малой интенсивности ($\epsilon_{\text{макс}} \sim 10000$) примерно при 550 нм, другая значительно более интенсивная ($\epsilon_{\text{макс}} \sim 100000$) около 400 нм. Они отвечают Q - и B -полосам соответственно (полоса B называется также полосой Soret). На рис. 5.7,а) показан типичный спектр поглощения металлизированного порфирина. Следует отметить, что более длинноволновая полоса (Q -полоса) часто имеет тонкую колебательную структуру. Важнейшее различие спектров поглощения свободных оснований порфиринов заключается в том, что здесь Q -полоса состоит из полос двух самостоятельных электронных переходов Q_x и Q_y (рис. 5.7,б), усложненных тонкой колебательной структурой. Таким образом, фактически наблюдается четыре или больше Q -полос, тогда как B -полоса обычно представлена в виде единичного пика.

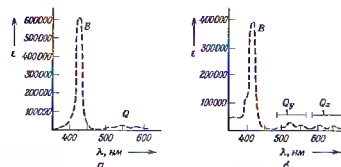


Рис. 5.7. Типичный спектр поглощения металлопорфирина (а) и свободного основания порфирина (б).

Цвет порфиринов, у которых B -полоса находится в УФ-области (т.е. $\lambda_{\text{макс}} < 400$ нм), обусловлен Q -полосой (при ~ 550 нм), поэтому они красные. Типичным примером служит гемин (48). Если B -полоса находится в видимой части спектра (> 400 нм), то добавляется желтая составляющая цвета. Этим объясняется зеленый цвет хлорофилла (47), у которого B -полоса лежит примерно при 400 нм (желтый цвет), а Q -полоса при 600 нм (синий цвет): синий + желтый дают зеленый цвет.

При переходе от порфиринов к фталоцианинам в спектрах поглощения происходят два коренных изменения. Наиболее важным является изменение соотношения интенсивности Q - и B -полос. Интенсивность Q -полосы, попадающей в видимую часть спектра, исключительно сильно возрастает за счет B -полосы так, что $\epsilon_{\text{макс}}$ Q -полосы превышает 100 000 по сравнению с 10 000 в случае порфиринов. Поэтому фталоцианины обладают большей красящей силой. Второе отличие касается положения максимумов Q - и B -полос. Во фталоцианинах не только Q -полоса имеет поглощение в области более длинных волн ($\lambda_{\text{макс}} \sim 660$ нм), чем в случае порфиринов (табл. 5.6), но и B -полоса также смещается, причем в сторону более коротких волн ($\lambda_{\text{макс}} \sim 325$ нм), и поэтому не может снижать прекрасный бирюзовый цвет фталоцианинов. Для иллюстрации этих явлений на рис. 5.8 приведены спектры самого

Таблица 5.6. Влияние аза-замещения и инchelирования безольного кольца на спектральные характеристики порфиринов

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon_{\text{макс}}$)		
	Q_x	Q_y	B
Порфирин (46) ^а	619 (4570)	529 (7586)	398 (112 200)
Тетраазапорфирин ^а	624 (81 300)	556 (46 770)	340 (97 720)
Фталоцианин (45) ^б	698 (162 200)	665 (151 400)	350 (54 950)
Фталоцианин меди ^б	678 (218 800)		350 (57 540)

^а В пиридине

^б В 1-хлорифталеине.

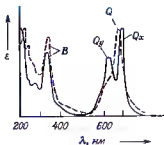


Рис. 5.8. Спектр поглощения фталочланина и фталочланина меди в газовой фазе.
— фталочланин; --- фталочланин меди.

фталочланина и фталочланина меди (ср. также рис. 5.7). Как видно из данных табл. 5.6, обращение интенсивностей Q - и B -полос и гипсохромный сдвиг B -полосы вызваны в первую очередь аци-замещением, тогда как конденсированные бензольные циклы вызывают батохромный сдвиг Q -полос.

Яркость фталочланиновых красителей — одна из основных причин их успеха на рынке; она объясняется двумя причинами. Первая и более важная это то, что пик поглощения в видимой области относительно узок: в растворе при 25°C ширина полуполосы ($\Delta\nu_{1/2}$) находится в пределах 300 → 700 см^{-1} (в паровой фазе при ~500°C пик шире: $\Delta\nu_{1/2}$ 700 → 1300 см^{-1})*. Для сравнения ширина полуполосы типичного азокрасителя ~5000 см^{-1} (разд. 3.5.6). Вторая причина — фталочланины обладают флуоресценцией (красной), что приводит к увеличению яркости красителя (разд. 4.6.3).

Расчеты с помощью модели МО ССП как для порфиринов, так и для фталочланинов очень хорошо согласуются с экспериментальными данными. Так, относительные интенсивности Q - и B -полос, расщепление Q -полосы в случае свободных оснований (рис. 5.7а и 5.8) и тенденции величин $\lambda_{\text{макс}}$ успешно вычислены в соответствии с теорией. Расчеты показывают также, что при возбуждении от основного до первого возбужденного состояния электроны смещаются от центра молекулы к ее периметру. Эти факторы, снижающие электронную плотность у внутренних атомов азота, должны вызвать гипсохромный сдвиг, что и наблюдается в эксперименте. Действительно, существует хорошая линейная корреляция между цветом металллизированных порфиринов и электроотрицательностью металла: чем более электроотрицателен металл, тем выше цвет комплекса. И наоборот, можно предсказать, что электроакцепторные группы на периферии вызовут батохромный сдвиг. Это и наблюдается экспериментально, г.е. хлорированный фталочланин меди зеленее, чем не содержащий хлора аналог. Расчеты модели ППП МО для введения ионов Cu(II) ** показывают, что переходы $d \rightarrow d^*$ и металл → лиганд влияют на энергию электронных переходов порфирина.

Изучение дифракции рентгеновского излучения и нейтронов фтало-

цианинами показывает, что четыре бензольных фрагмента лишь слабо реагируют с 18π-электронной системой (см. 49), вследствие чего заместители в бензольных циклах оказывают незначительное воздействие на цвет фталочланинов, что позволяет получить красители только синего и зеленого цветов.

Коммерческое применение фталочланинов. Большой успех фталочланинов на рынке обусловлен тремя факторами: во-первых, красивым ярким цветом от голубого до зеленого при высокой красящей силе; во-вторых, исключительной химической стабильностью (фталочланин меди, например, сублимируется без разложения при 580°C и растворяется в концентрированной серной кислоте без разложения, что лежит в основе метода очистки); в-третьих, исключительной светостойкостью. Такое сочетание достоинств в других красителях почти недоступно. Для сравнения напомним, что природные вещества хлорофилл и гемин представляют собой соединения, легко разлагающиеся на свету, при нагревании и действии мягких химических реагентов!

Хотя получено много комплексов различных фталочланинов (все они от синего до зеленого цвета), фталочланин меди остается самым важным. Поэтому далее рассматривается только фталочланин меди. Он используется и как пигмент, и как краситель. Поскольку он применяется в основном в качестве пигмента (годовое производство пигментов на основе фталочланина меди в мире составляет тысячи тонн), то сначала будет рассмотрена его пигментная форма.

Пигменты на основе фталочланина меди. Большинство фталочланиновых пигментов, в том числе сам фталочланин меди (С. I. Пигмент синий 15), обладают полиморфизмом, т.е. они существуют более чем в одной кристаллической модификации. В случае фталочланина меди существуют две полиморфные модификации — α-форма и более зеленоватая и более стабильная β-форма.

Все методы производства позволяют получить фталочланин меди в виде крупных кристаллов β-формы, не пригодных к применению в качестве пигмента. Эту форму различными методами (пересаживанием из серной кислоты или размолом с хлоридом натрия) можно превратить в метастабильную тонкокристаллическую α-форму, которая пригодна для использования в качестве пигмента. β-Модификацию также можно получить в тонкокристаллической форме, пригодной для применения в качестве пигмента, путем размла в присутствии добавок (например, жирных аминов), препятствующих образованию α-формы.

В производстве красок предпочитают получать более красноватый оттенок α-формы. Однако это связано с рядом проблем. Метастабильная α-форма, особенно в присутствии следов более стабильной β-формы, проявляет неустойчивость в композиции и постепенно превращается в грубокристаллическую нелигменную β-форму, в результате чего меняется цвет (становится зеленее) и падает интенсивность поглощения. Другой проблемой является флокуляция*. Однако эти проблемы

* Флокуляция — разрушение эмульсии; она характеризуется агрегацией и оседанием пигмента.

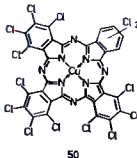
* Edwards L., Gouterman M., J. Mol. Spectroscopy, 33, 292 (1970).

** Roos B., Sundholm M., J. Mol. Spectroscopy, 36, 8 (1970).

могут быть решены введением соответствующих заместителей в молекулу фталоцианина меди. Один из этих методов показан в уравнении (5.4). В качестве дополнительной меры предосторожности небольшое количество монохлорфталоцианина меди, который трудно образует β -форму, тщательно измельчают с продуктом, приведенным в уравнении (5.4).



Как уже говорилось, заместители, особенно хлор и бром, стабилизируют α -форму, но вызывают батокромный сдвиг, так что галогенированные пигменты в зависимости от степени галогенирования имеют зеленовато-голубой или зеленый цвет. Одним из важнейших пигментов этого типа является С.І. Пигмент зеленый 7 (53).



50

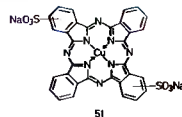
Более зеленая β -форма фталоцианина меди находит применение в основном для производства полиграфических красок. Это один из самых дешевых высокоэффективных пигментов. Поэтому большая часть этого пигмента используется для производства упаковок. Читатель может убедиться в этом сам при посещении универсального магазина, где большинство этикеток на продуктах синего и зеленого цветов.

Хотя потребность в пигментах для лакокрасочных покрытий больше, чем в полиграфических красках, синие тона представляют лишь небольшую часть гаммы красок для лакокрасочных покрытий. Напротив, большая часть типографских красок либо синие, либо содержат синюю компоненту. Таким образом, потребность в α - и β -формах фталоцианина меди примерно одинакова.

5.4.5. Красители на основе фталоцианина меди

В качестве красителей фталоцианины имеют гораздо меньшее значение, что обусловлено в первую очередь размерами молекулы, которые слишком велики, чтобы окрашивать полиэфирные и полиакрилонитрильные синтетические волокна (разд. 6.3.3); применение для крашения нейлона также ограничено. Поэтому эти красители используются почти исключительно для крашения целлюлозных субстратов — хлопка и бумаги.

Типичным фталоцианиновым красителем является С.І. Прямой синий 86 (51). Это был первый коммерческий фталоцианиновый краситель.

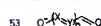


51

5.5. ПОЛИМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

5.5.1. Введение

Полиметиновые красители включают большое число различных структурных типов. Их можно подразделить на три группы: катионные (52), анионные (53) и нейтральные (54) красители. Наиболее известны из них цианиновые красители (52, $X = Y = \text{CH}$).

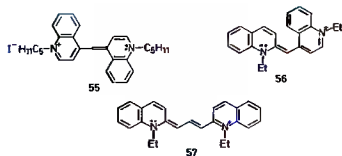


$$X, Y = \text{CH/N}$$

$$n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

Первый цианиновый краситель был открыт Гривилем Уильямсом в 1856 г. в год открытия Перкиномом Мовенина (разд. 1.3.2). Уильямс, нагревая неочищенный хинолич, который, к счастью, содержал некоторое количество лепидина (4-метилхинолина) с изопентилидилом и едким натром, получил синий краситель, названный им Цианином; его структура (55) была установлена позже. Из-за плохой прочности окраски Цианин не годился для крашения текстильных материалов. Естественно, цианиновые красители скоро забыли бы, если бы не важное открытие, сделанное в 1875 г. Фогелем, который установил, что эти красители обладают фотосенсибилизирующими свойствами. Так, если фотопластины были чувствительны только к синему свету, после обработки Цианином они становились чувствительными также и к зеленому свету. К сожалению, этот краситель вызывал появление вуали на пластинках, однако другие цианиновые красители (например, 56) оказались практически пригодными. В 1905 г. Кениг открыл Пинацанол (57); этот голубой краситель был первым сенсibilизатором к красному свету.

После этих открытий цианиновые красители стали предметом интенсивных исследований в фотопромышленности. Однако в данной главе полиметиновые красители рассматриваются исключительно с точки зрения их полезности в качестве красителей для текстиля. Достаточно глубоко будет рассмотрена взаимосвязь строения и цвета.



5.5.2. Оксонолы и мероцианины

Оксонолы общей формулы 53—относительно неустойчивые соединения, их стабильность быстро падает с ростом n . Они не нашли какого-либо практического применения и мало изучены.

Мероцианиновые красители («мерос» по-гречески часть), хотя и имеют большое значение для фотографической промышленности, в качестве красителей для текстиля не представляют интереса, поэтому они не рассматриваются здесь. Этот раздел, таким образом, ограничивается рассмотрением цианиновых красителей и особенно их производных.

5.5.3. Цианиновые красители и их производные

Из-за низких показателей устойчивости, особенно к свету, цианиновые красители (58) (рис. 5.9) не находили применения в качестве красителей для текстильных волокон. Однако на германской фирме IG было открыто, что производные цианиновых красителей, а именно азакарбоцианины (60) и гемидицианины (63) (рис. 5.9) являются ценными красителями для первого синтетического волокна—ацетата целлюлозы (разд. 6.2.3). Ассортимент Астрazoнов (катионных водорастворимых красителей) включал много азакарбоцианиновых и гемидицианиновых красителей. Азакарбоцианины обеспечивали желтые цвета, например С. I. Основной желтый 11 (65), тогда как гемидицианины—цвета от красного до фиолетового, например С. I. Основной фиолетовый 7 (66). Но полностью новая эра катионных красителей началась после того, как фирмой Du Pont в 1953 г. были выпущены полиакрилонитрильные волокна с кислотными группами (например, Орлон 42). Было найдено, что азакарбоцианиновые (60), диазакарбоцианиновые (61), гемидицианиновые (63) и особенно диазгемидицианиновые красители (64) (рис. 5.9) окрашивают полиакрилонитрильные волокна в яркие интенсивные тона, причем устойчивость окрасок на этих волокнах значительно выше (разд. 6.4.4), чем на других волокнах! Во многих случаях светопрочности были отличными.

Некоторые красители, в том числе 65 и 66, использовались без модификации для крашения полиакрилонитрила. Однако было найдено, что

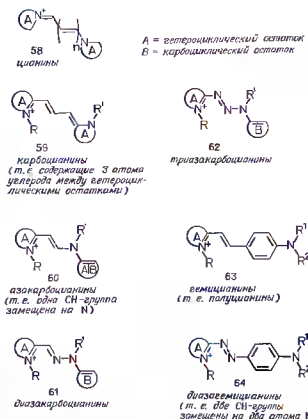


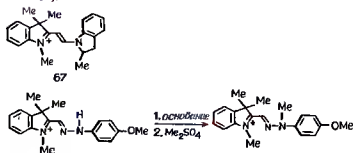
Рис. 5.9. Цианиновые красители и их производные, взаимосвязи структуры.

незначительные модификации известных Астрazoновых красителей могут очень сильно улучшить их свойства. Например, зеленовато-желтый аналог (65), т. е. краситель 67*, в котором атом азота находится в гетероцикле, по устойчивости окраски к свету превосходит 65. Более интересный пример представляет модификация оранжевого красителя (68). Красновато-желтый краситель 69**, который получают просто метилированием диазгемидицианинового красителя (68), имеет значительно бо-

* Пример 2 англ. пат. 448936.

** Пример 1 пат. США 3345355.

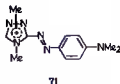
лее высокую светопрочность (6–7 баллов против 4 при стандартной интенсивности).



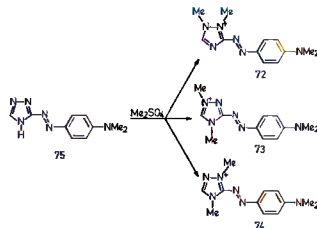
Триазакарбазониновые красители (62) также выпускаются на рынок. Типичный пример — желтый краситель 70*.

Диазегимицианины (64), по-видимому, являются важнейшим классом красителей для ползакрилонитрильных волокон. Они дают в зависимости от гетероциклической диазосоставляющей цвета от красного до синего (см. ниже).

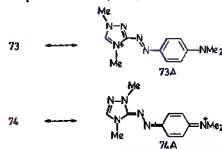
Наиболее ценные красные красители получают, применяя в качестве диазосоставляющей 3-амино-1,2,4-триазол. Представителем этих красителей является С.1. Основной краситель 22 (71). Интересная особенность триазольных диазегимицианиновых красителей состоит в том, что товарный продукт представляет собой смесь двух изомеров. Теоретически при метилировании основания красителя 75 возможны три изомера: 72, 73 и 74, но на практике образуется лишь два: синевато-красный 2,4-изомер (74) ($\lambda_{\text{мкс}}$ 540 нм) и желтовато-красный 1,4-изомер (73) ($\lambda_{\text{мкс}}$ 523 нм) в соотношении ~6:1**.



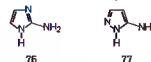
Более глубокий (синевато-красный) цвет 2,4-изомера (74) объясняется тем, что положительный заряд делокализован по всей молекуле (ср. резонансные структуры 74 и 74А), тогда как в случае желтовато-красного



1,4-изомера (73) такая делокализация невозможна, и положительный заряд локализован в триазольном цикле: 73 и 73А.



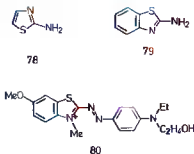
Для получения красных диазегимицианиновых красителей вместо триазола применяют также аминимидазолы (76) и аминопиразолы (77). Эти красители, естественно, представляют собой индивидуальные соединения, поскольку возможно лишь N,N' -диметильное производное.



Синие красители получают из аминотриазола (78) и аминобензотриазола (79) в качестве диазосоставляющих. Важнейшим красителем этого типа является, несомненно, С.1. Основной синий 41 (80). Это яркий голубой краситель ($\lambda_{\text{мкс}}$ 610 нм) с исключительно высокой интенсивностью поглощения ($\epsilon_{\text{мкс}}$ 80000; $\Delta\nu_{1/2}$ 2800 см^{-1}) и высокими прочностями (кроме термостойкости, см. разд. 6.6). Соответствующий краситель без метоксигруппы краснее ($\lambda_{\text{мкс}}$ 600 нм) и менее светопрочный (4–5 баллов против 6–7 при стандартной интенсивности).

* Пример 3 пат. США 3055881.

** Brierley D., Gregory P., Parton B., J. Chem. Research (S), 1980, 174.



Цвета гемиязаниновых красителей, в основе которых лежат наиболее часто применяемые гетероциклы, приведены в табл. 5.7.

Таблица 5.7. Цвет некоторых диазегемиязаниновых красителей

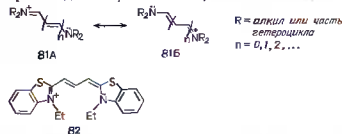
Гетероцикл	Цвет	λ_{max} MeOH, нм
Тетразол	Красный	520
Имидазол-2	«	522
1,2,4-Триазол-2	«	531
Индизол-3	Рубиновый	538
Пиридин-2	Красновато-фиолетовый	553
5-Метил-1,3,4-тиадиазол-2	То же	565
Хинолин-2	Фиолетовый	588
Тиазол-2	«	588
Бензотиазол-2	Красновато-синий	592
3-Метилтиотиазол-5	То же	595
β -Нафтотиазол-2	Синий	619
Бензозотиазол-3	Зеленый	683 ^a

^a В разбавленной уксусной кислоте.

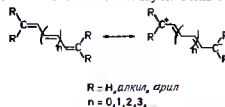
5.5.4. Строение и цвет

Взаимосвязь строения и цвета цианиновых красителей и их производных изучена весьма подробно. Это объясняется двумя причинами: во-первых, потребностью фотопромышленности в этих красителях и, во-вторых, что не менее важно, тем, что цианиновые красители наиболее близки к моделям «идеальных красителей». Две наиболее известные из них — это модель возмущенных МО (ВМО), на основе которой выведены хорошо известные правила Дьюара (разд. 3.5.5), и разработанная Куном модель МО со свободными электронами (СЭМО), которая, вероятно, более известна читателю под названием «электроны в ящике».

Обе эти модели предполагают наличие плоских молекул, в которых π -электроны полностью делокализованы; это приводит, естественно, к полной однородности связей в молекуле (выравнивание связей). В симметричных цианинах (81), в частности, эти условия почти полностью соблюдены, поскольку две граничные резонансные структуры 81А и 81Б строго эквивалентны, и, следовательно, они вносят равный вклад в основное состояние молекулы. Действительно, рентгеноструктурные и ЯМР-исследования на многочисленных примерах симметричных цианиновых красителей подтверждают, что молекулы этих красителей плоские (за исключением, естественно, алкильных групп) и все длины связей углерод-углерод в цепи равны. Например, в красителе 82 средняя длина связи C—C в сопряженной цепи составляет 1,46 Å. Интересно, что атомы серы находятся в *гис*-положении, как и показано*.



В отличие от симметричных цианиновых красителей в полициановых соединениях наблюдается четко выраженное чередование длин связей, поскольку граничные резонансные структуры 83А и 83Б далеко не эквивалентны, а вклад высокэнергетической структуры с разделенными зарядами 83Б в основное состояние молекулы очень мал.



К цианиновым красителям применимы также более совершенные модели МО, такие, как модель ППП (разд. 3.5.3). В то же время большинство более ранних интересных работ, в первую очередь выполненных Брукером с сотрудниками, основано на чистом эмпиризме. Далее мы обсудим эти различные подходы. Отдельно будут рассмотрены электронные и пространственные факторы.

Электронные эффекты. Цвет цианиновых красителей определяется в первую очередь кощевыми группами и длиной углеродной цепи. Влияние концевых групп зависит от их электронодонорной активно-

* Wheatley P. J., J. Chem. Soc., 1959, 3245.

сти; чем легче они отдают электроны, тем глубже цвет красителя. Относительная электронодонорная активность концевых групп обычно определяется экспериментально (т.е. путем синтеза красителей и сравнения их цвета), но применяются также другие методы, например корреляция с окислительно-восстановительными потенциалами. Из сравнения цианиновых красителей в табл. 5.8 видно, что 1) красители с гетероциклическими концевыми остатками более батохромны, чем с ациклическими (ср. 84 и остальные красители); 2) красители с ненасыщенными концевыми группами более батохромны, чем соответствующие красители с насыщенными концевыми группами (ср. 86 и 87); 3) дополнительное сопряжение в концевых группах приводит к дальнейшему батохромному сдвигу (ср. 87, 89 и 90).

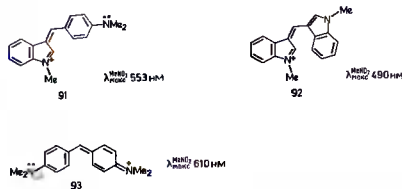
Из данных табл. 5.8 видно также, что $\lambda_{\text{макс}}$ симметричных циани-

Таблица 5.8. Длинноволновые максимумы поглощения некоторых симметричных цианинов

Цианин		n					
		0	1	2	3	4	5
	$\lambda_{\text{макс}}$ в CH_2Cl_2	224	312,5	416	519	625	734,5
	$\lambda_{\text{макс}}$ в EtOH	—	434	545	636	—	—
	$\lambda_{\text{макс}}$ в HOAc	335	442	540	—	—	—
	$\lambda_{\text{макс}}$ в MeOH	409	556	640	—	—	—
	$\lambda_{\text{макс}}$ в EtOH	490	558	—	—	—	—
	$\lambda_{\text{макс}}$ в MeOH	—	557	—	—	—	—
	$\lambda_{\text{макс}}$ в MeOH	—	597	—	—	—	—

новых красителей первоначально равномерно возрастает с увеличением длины цепи n ; каждая дополнительная винильная группа ($-\text{CH}=\text{CH}-$) увеличивает $\lambda_{\text{макс}}$ примерно на 100 нм. В случае более гетероароматных красителей, например 84, полоса длинноволнового поглощения смещается из УФ-области ($n=0,1$; бесцветные соединения) через видимую область спектра ($n=2$ —желтый; $n=3$ —красный; $n=4$ —синий) в ИК-область ($n=5, 6$). Правда, последние два соединения не бесцветные, поскольку полосы поглощения попадают в видимую область.

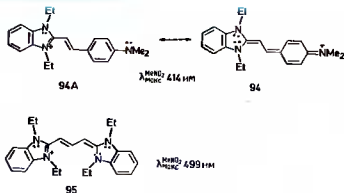
Цианиновые красители с различными концевыми группами называются асимметричными. Если основности обеих концевых групп близки, максимум поглощения несимметричного красителя соответствует примерно среднему значению для двух соответствующих симметричных красителей. Так, в случае 91 величина $\lambda_{\text{макс}}$ близка к среднему значению $\lambda_{\text{макс}}$ для 92 и 93.



Напротив, если концевые гетероциклы в несимметричном красителе сильно различаются по основности, краситель неожиданно поглощает в коротковолновой области. Отклонение от среднего значения $\lambda_{\text{макс}}$ называется «отклонением Брукера». Несимметричный краситель 94, содержащий сидноосновной бензимидазольный остаток и слабоосновной остаток замещенного анилина, имеет большое отклонение Брукера, равное 141 нм.

Как отмечалось ранее, выравнивание связей симметричных цианиновых красителей обусловлена тем, что вклады двух эквивалентных граничных резонансных структур 81А и 81Б равны. В случае несимметричных цианинов вклад граничных резонансных структур разный — положительный заряд находится предпочтительно в более основном гетероцикле. Так, в случае 94 структура 94А вносит значительно больший вклад в основное состояние молекулы, что приводит к увеличению степени альтернирования связей с ростом дифференциации основности гетероциклических остатков. Следовательно, несимметричные цианиновые красители, у которых велико отклонение Брукера, становятся по-

* Обычно это относится к $n=4$ или 5 (см. ниже).



хожими на полиеновые соединения. Поэтому bathochромный сдвиг, вызываемый каждой дополнительной винильной группой, быстро уменьшается, т.е. эти красители, как и полиены, образуют конвергентные ряды.

В цианиновых красителях проявляется интенсивный разрешенный переход с ВЗМО на НСМО, который поляризуется вдоль оси молекулы; более коротковолновое поглощение поляризуется как параллельно, так и перпендикулярно оси молекулы. Коэффициенты жесткости велики (ϵ_{max} 50 000–250 000) и первоначально увеличиваются с ростом длины цепи (рис. 5.10). Однако, когда цепь становится длинной (при

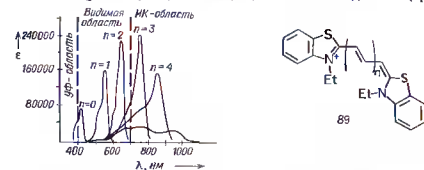
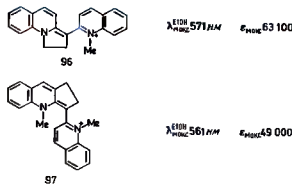


Рис. 5.10. Спектры поглощения симметричных цианиновых красителей (89).

$n=4$ и особенно $n=5$ на рис. 5.10), ϵ_{max} резко падает, что сопровождается сглаживанием кривой поглощения. Причиной этого является, по-видимому, *trans* $\rightarrow$ *cis*-изомеризация, которая облегчается с удлинением цепи. На основании изучения жестких молекул известно, что *cis*-изомер (например, 97) поглощает при более коротких длинах волн и с более низкой ϵ_{max} , чем *trans*-изомер (например, 96).

Другой важной особенностью цианиновых красителей (рис. 5.10) является узкая полоса поглощения. Типичная ширина полуширины составляет примерно 25 нм ($\sim 1000 \text{ см}^{-1}$), тогда как для азокрасителей она обычно превышает 100 нм ($> 5000 \text{ см}^{-1}$), а для типичных антрахи-



ноновых красителей $\sim 3500 \text{ см}^{-1}$ (разд. 3.5.6 и 4.6.3 соответственно). Поэтому дианиновые красители исключительно ярки. Ширина полосы поглощения зависит от того, насколько структура (геометрия) молекулы в первом возбужденном состоянии близка к геометрии в основном состоянии. Для дианиновых красителей эти структуры, естественно, очень близки. Причем они становятся еще более близкими с ростом цепи сопряжения, что сопровождается соответствующим уменьшением ширины полосы поглощения.

Расчеты теории ППМ МО* подтверждают эти экспериментальные наблюдения. Они показывают, что вырываемость связей как в основном, так и первом возбужденном состоянии увеличивается с ростом длины цепи и что при возбуждении не происходит значительного перераспределения электронной плотности (рис. 5.11).

Спектры большинства цианиновых красителей имеют заметную инфлексию на коротковолновой стороне интенсивного пика длинноволнового перехода (рис. 5.10). Они возникают вследствие вибрационных переходов с $0 \rightarrow 1'$ и $0 \rightarrow 2'$ -уровней в дополнение к главному $0 \rightarrow 0'$ -переходу. Как видно из рис. 5.10, интенсивность вибрационной полосы $0 \rightarrow 1'$ увеличивается за счет перехода $0 \rightarrow 0'$ с ростом длины цепи. Многие дианины флуоресцируют (разд. 6.4).

Качественная теория МО. Правила Дьюара. Хотя Кендель и Кнотт сформулировали ряд правил, основанных на эмпирических наблюдениях и теории резонанса, более надежными правилами являются правила Дьюара. Они основаны на теории ПМО и изложены в разд. 3.5.5. Как уже говорилось, они распространяются на полиметиновые красители и прежде всего на симметричные дианины. Рассмотрим приложение правил Дьюара сначала к карбоцианинам и их азапроизводным, затем к гемидианинам и их азапроизводным.

1. **Карбоцианины.** Если взять основной скелет карбоцианина и поместить звездочками альтернативные атомы (разд. 3.5.5), получится общая структура 98. Согласно правилам Дьюара, если атом в положении, помеченном звездочкой, замещается более электроотрицательным атомом

* Klessinger M., Theoret. Chim. Acta, 5, 251 (1966).

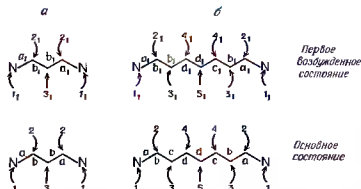


Рис. 5.11. Плотность зарядов и порядок связей основного и первого возбужденного состояний двух симметричных цианинов

Цианин а		Цианин б	
Атом	Плотность заряда	Атом	Плотность заряда
1 ₁	+ 0,29	1 ₁	+ 0,22
2 ₁	+ 0,04	2 ₁	+ 0,22
3 ₁	+ 0,34	3 ₁	+ 0,07
1	+ 0,20	4 ₁	- 0,08
2	+ 0,35	5 ₁	+ 0,15
3	- 0,11		
Связь		Связь	
а ₁	1,47	а ₁	1,48
б ₁	1,45	б ₁	1,62
а	1,52	с ₁	1,58
б	1,67	д ₁	1,58
		а	1,48
		б	1,71
		с	1,60
		д	1,65

(например, азотом) или к атому в помеченном положении присоединяется электроакцепторная группа, происходит гипсохромный сдвиг. Так, α-азакарбоцианины (99) должны иметь более высокий цвет по сравнению с карбоцианинами (98), так же как и α-нитро или α-цианокарбоцианины. Наибольший гипсохромный сдвиг предсказывается для α, γ-диазакарбоцианинов (100), поскольку углеродные атомы в двух помеченных положениях заменены на атомы азота. Экспериментальные данные находятся в полном соответствии с правилами Дьюара (рис. 5.12), согласно которым аза-замещение снижает величину $\epsilon_{\text{макс}}$.

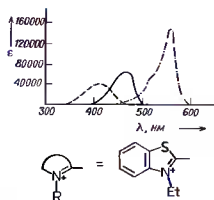
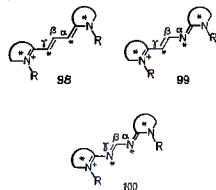


Рис. 5.12. Влияние аза-замещения на спектры поглощения карбоцианинов (в метаноле) [см. Brooker L.G.S. et al., J. Amer. Chem. Soc., 73, 1987 (1951)].

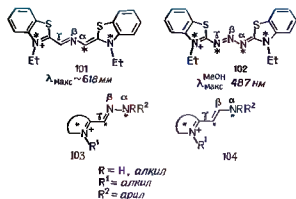
— 100; — 99; --- 98.

Напротив, электронодонорные группы, например алкил, алкокси и др., в помеченных звездочками положениях вызывают батохромный сдвиг.



В соответствии с правилами Дьюара замена атома углерода в не отмеченном звездочкой положении должна вызвать батохромный сдвиг, что и наблюдается на самом деле. β-Азакарбоцианины, например 101, поглощают в более длинноволновой области, чем исходный карбоцианин (98), точно так же как и карбоцианины, замещенные в β-положении электроакцепторной группой, например нитро- или цианогруппой. Триазакарбоцианиновый краситель (102) поглощает при тех же длинах волн, что и моноазакарбоцианиновый (99) (рис. 5.12), поскольку батохромный сдвиг, обусловленный заменой СН-группы азотом в не отмеченном звездочкой β-положении, компенсируется гипсохромным сдвигом за счет одного из α- или γ-атомов азота.

Правила Дьюара объясняют также более глубокий цвет коммерчески важных диазакарбоцианинов (103), например С. I. Основного желтого 28 (69), по сравнению с азакарбоцианинами (104), например С. I. Ос-



новным желтым 11 (65), который обусловлен наличием дополнительно атома азота в не отмеченном звездочкой β -положении.

2. Гемидианины. На гемидианины правила Дьюара могут быть распространены с некоторыми ограничениями. Так, хотя батохромный и гипсохромный сдвиги соответственно α -аза- и β -азагемидианинов предсказываются верно, дополнительный (причем значительный) батохромный сдвиг, наблюдаемый в случае диазгемидианинов, не предсказывается (табл. 5.9). Другими словами, правила Дьюара неприменимы, когда молекула существенно отличается от идеальной системы

Таблица 5.9. Влияние аза-замещения на гемидианины (105)^а

105

Гемидианин	$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{NO}_2^b, \text{нм}}$	ϵ_{max}
105a	519	79 000
105б	529	70 000
105в	561	37 000
105г	600	88 000

^а Кирпичнов А. Н., Михайленко Ф. А.—ЖОХ, 1963, 33, с. 1381.

^б Поскольку β -аза-краситель нестабилен в воде и спирте.

углеводородного аниона, т.е. как в случае нейтральных азокрасителей (разд. 3.3.5).

В отличие от диазкарбодиазонинов (103) диазгемидианины (105г) имеют более высокие значения ϵ_{max} , чем исходные гемидианины (105б). Эта особенность в сочетании с исключительными показателями устойчивости окраски является причиной практического значения диазгемидианиновых красителей.

На основании правил Дьюара можно также предсказать влияние заместителей в диазгемидианиновых красителях. Из данных табл. 5.10

Таблица 5.10. Влияние заместителей на диазгемидианины^а—приложение правил Дьюара

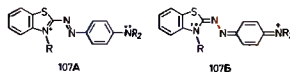
106

Диазгемидианин	R^3	R^2	R	R^1	$\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH, нм}}$	ϵ_{max}
106a	H	H	H	H	563	—
106б	H	H	Me	Me	592	88 000 ^б
106в	OMe	H	Me	Me	610	55 000 ^б
106г	NO ₂	H	Me	Me	580 ^б	77 000 ^б
106д	OMe	OMe	Me	Me	582	—
106е	OMe	NO ₂	Me	Me	617	—

^а Кирпичнов А. Н., Михайленко Ф. А.—ЖОХ, 1963, 33, с. 1381; Voltz J., Chiriac, 15, 168 (1961)
 в нитрометане

видно, что 1) замещение водорода метилом в отмеченной звездочкой концевой аминогруппе вызывает батохромный сдвиг (ср. 106а и 106б); 2) метоксигруппа в неотмеченном положении в анилине (в качестве азосоставляющей) вызывает гипсохромный сдвиг (ср. 106д и 106в); 3) метоксигруппа в отмеченном положении в бензотиазольном ядре дает батохромный сдвиг; напротив, нитрогруппа в этом положении дает гипсохромный сдвиг (красители 106б, 106в и 106г); 4) нитрогруппа в неотмеченном положении в анилине (в качестве азосоставляющей) вызывает батохромный сдвиг (ср. 106 и 106в).

Пункты 2 и 4 свидетельствуют о том, что структура 107б, в которой в значительной мере стабильность бензольного цикла утрачена, анион неожиданно большой вклад в основное состояние молекулы. Это оказы-



васт существенное влияние на устойчивость диазетимидининовых красителей к нагреванию (разд. 6.6).

Теория МО со свободным электроном (СЭМО). Теперь рассмотрим наиболее простую теорию МО — теорию СЭМО. В модели СЭМО энергия перехода (ΔE) первой полосы поглощения линейной молекулы с сопряженными связями выражается уравнением (5.5). Величину n легко найти, если N -атомная система содержит $N+1$ π -электрон; половина этой величины дает число орбиталей. Если уравнение (5.5) взять в сочетании с уравнением Планка (т.е. $E = hc/\lambda$), то длина волны первой полосы поглощения может быть вычислена по уравнению (5.6).

В модели СЭМО сила осциллятора выражается простым уравнением (5.7). Как видно из данных табл. 5.11, эта простая теория позво-

Таблица 5.11. Сравнение экспериментальных и расчетных характеристик спектров поглощения дианинов (84)

n	$\lambda_{\text{эксп}}^{\text{а}}, \text{nm}^{\text{б}}$	$\lambda_{\text{расч}}^{\text{в}}, \text{nm}^{\text{б}}$	$\epsilon_{\text{макс}}^{\text{г}}(\text{эксп.})^{\text{б}}$	$f(\text{эксп.})^{\text{г}}$	$f(\text{вычисл.})^{\text{г}}$
0	224	224	14 500	—	—
1	313	323	64 500	0,87	0,94
2	416	422	119 500	1,12	1,20
3	519	522	207 000	1,32	1,47
4	625	622	295 000	—	—
5	735	722	353 000	—	—
6	848	822	—	—	—

^а Экспериментальные значения $\lambda_{\text{макс}}$ и $\epsilon_{\text{макс}}$ относятся к перхлоратным солям в CH_2Cl_2 (см. табл. 5.8).

^б Malthotra S.S., Whiting M.C., J. Chem. Soc., 1960, 3812.

^в Из уравнения (5.6), где $L = (5,32 + 2,46n) \text{ \AA}$.

^г Baylis N.S., Quart. Rev., 6, 326 (1952).

ляет довольно точно вычислить как $\lambda_{\text{макс}}$, так и красящую силу (f) дианиновых красителей.

$$\Delta E = \frac{h^2}{8mL^2} (2n+1) \quad (5.5)$$

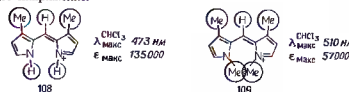
где h — постоянная Планка, m — масса электрона, L — длина сопряженной цепи, n — квантовое число высшей занятой орбитали.

$$\lambda = \frac{8mc}{h} \cdot \frac{L^2}{2n+1} \quad (5.6)$$

$$f = 0,134(N+2) \quad (5.7)$$

где N — число атомов в сопряженной цепи.

Пространственные факторы. Брунингс и Корвин* первыми исследовали пространственные явления в симметричных дианиновых красителях. Они установили, что тетраметилзамещенный краситель 109 поглощает в более длинноволновой области и имеет более низкое значение $\epsilon_{\text{макс}}$, чем диметилзамещенный краситель 108. В отличие от красителя 108 молекула соединения 109, очевидно, неплоская вследствие пространственного взаимодействия двух N-метильных групп; поворот вокруг центральной углерод-углеродной связи снимает, по-видимому, возникающее напряжение.



Как уже отмечалось в разд. 3.5.9, пространственные препятствия, которые нарушают планарность молекулы, всегда вызывают снижение $\epsilon_{\text{макс}}$; большее снижение $\epsilon_{\text{макс}}$ у 109 по сравнению с 108 показывает, что отклонение от плоскости значительно. Наблюдаемый bathochromный сдвиг обусловлен, вероятно, более низким порядком двух связей в центральной цепи в первом возбужденном состоянии по сравнению с основным, что подтверждается расчетами теории ППП МО** (рис. 5.11, а). (Объяснение этой теории см. в разд. 3.5.9.) В случае симметричных и близких к симметричным дианиновым красителям найдено много других примеров эффекта «Брунингса–Корвина».

Характер влияния стерических факторов в асимметричных красителях, например в гемидианинах, существенно отличается от влияния в симметричных красителях. Так, наряду с уменьшением $\epsilon_{\text{макс}}$ происходит гипсохромный сдвиг. Это видно на примере гемидианиновых красителей (110 и 111). Краситель 110 поглощает в области явно более коротких волн, чем 111, при значительно меньшей величине $\epsilon_{\text{макс}}$, причем и то, и другое особенно сильно проявляются в случае, когда R — этил. Поскольку вклад структуры 110 в основное состояние молекулы значи-

R	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{а}}, \text{nm}$	$\epsilon_{\text{макс}}$
Me	500	27 000
Et	493	22 000

R	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{а}}, \text{nm}$	$\epsilon_{\text{макс}}$
Me	525	60 000
Et	525	58 000

* Brunings K.J., Corwin A.H., J. Amer. Chem. Soc., 64, 593 (1942).

** Falk H., Hefer O., Monatsh. Chem., 106, 115 (1975).

телен (см. выше), поворот, снимающий пространственные затруднения, осуществляется вокруг простой связи (α), поэтому наблюдается гипсохромный сдвиг (разд. 3.5.9).

Наличие пространственных затруднений приводит к тому, что непланиарные цианиновые красители не являются сенсibilизаторами* и не могут применяться в фотографическом процессе.

Следует отметить, что пространственные явления в диазегимизиновых и азониевых красителях имеют много общих черт (ср. разд. 3.5.9).

5.6. ДИ- И ТРИАРИЛКАРБОНОВЫЕ (ДИ- И ТРИАРИЛМЕТАНОВЫЕ) КРАСИТЕЛИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

5.6.1. Введение

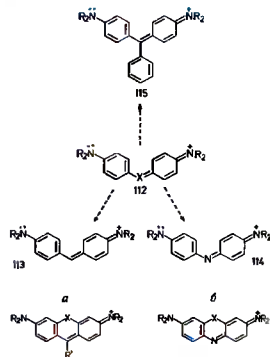
Ди- и триарилкарбониевые красители и их гетероциклические производные представляют собой старейший класс синтетических красителей, большинство которых было открыто в XIX—начале XX в. Структурно они близки к уже рассмотренным (разд. 5.5.3) цианиновым красителям и имеют много общих черт, а именно отличаются исключительной яркостью, высокой красящей силой и, к сожалению, низкой светостойкостью.

В этом кратком разделе будет рассмотрена также взаимосвязь указанных красителей с цианиновыми красителями. Будут рассмотрены прежде всего катионные аминопроизводные (ввиду коммерческого значения этого типа красителей), а также некоторые их нейтральные гидроксисаналогии: Фенолфталеин и Флуоресцеин.

5.6.2. Структурные взаимосвязи

Все наиболее важные красители класса ди- и триарилкарбониевых красителей могут быть представлены структурой 112. Так, если X = —Me — это метиловый краситель — это дифакилметановые красители (113), если X = —N — азот-азадибензилметановые красители (114), а если X = —C — арил-трифенилметановые красители (115).

Гетероциклические производные получают путем образования моستيновой связи через гетероатом между орто-орто'-положениями дифенилметановых и азадибензилметановых красителей, т.е. возможны два ряда красителей (рис. 5.13.а и б).



X	Класс	X	Класс
—O— (Ксантены, если R' = —фенил)	Пиронины	—O—	Оксазины
—S— (Тиоксантены, если R' = —фенил)	Тиопиронины	—S—	Тиазины
—N— R"	Акридины	—N— R" (Сафранины, если R" = —фенил)	Азины

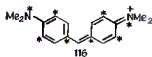
Рис. 5.13. Гетероциклические производные дифенилметанов (а) и азадибензилметанов (б).

5.6.3. Взаимосвязь цвета и строения

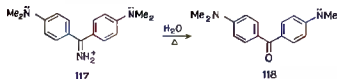
Включение ароматической циклической системы в цепь сопряженных связей Циаина не влияет на характеристические свойства этого хромогена. При этом сохраняется выравненность связей вдоль цепи (разд. 5.5.4), и поэтому правила Дьюара (разд. 3.5.5 и 5.5.4) прекрасно подходят для качественных предсказаний зависимости цвета от строения.

* Sheppard, Lambert, Walker, J. Chem. Phys. 9, 96 (1941).

Основной дифенилметановый краситель, Голубой гидрол Михлера (116), поглощает при 607,5 нм (в 98%-ной уксусной кислоте) с $\epsilon_{\text{макс}}$ 147 500. К сожалению, Голубой гидрол Михлера и близкие по строению дифенилметановые красители обладают плохими светостойкостью и устойчивостью водных растворов и поэтому не имеют практического значения.

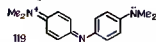


Наличие сильной электронодонорной первичной аминогруппы у центрального атома углерода (неотмеченного положения) Голубого гидрола Михлера (116) вызывает исключительно сильный гипсохромный сдвиг. Образующийся желтый краситель, Аурамин О (117) (С.1. Основной желтый 2), находит практическое применение в ряде областей, в том числе для крашения кожи и бумаги и для получения полиграфических красок. Будучи стабильнее, чем Голубой гидрол Михлера, Аурамин О все же разлагается в кипящей воде с образованием Кетона Михлера (118) и аммиака.

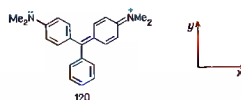


Ацетилирование аминогруппы Аурамина О вызывает резкое углубление цвета от желтого до фиолетового! Это происходит благодаря тому, что ацетиламиногруппы — значительно более слабая электронодонорная группа, чем аминогруппа, поэтому она вызывает соответственно меньший гипсохромный сдвиг, т.е. от голубого до фиолетового.

Если центральный атом углерода заменить на более электроотрицательный атом, например на атом азота, происходит bathochromный сдвиг. Так, аза-аналог Голубого гидрола Михлера, Зеленый Биндшеллера (119), имеет поглощение при 725 нм (в воде). Однако Зеленый Биндшеллера еще менее устойчив, чем Голубой гидрол Михлера, и поэтому не находит практического применения.



Присоединение фенильного остатка к центральному атому углерода Голубого гидрола Михлера приводит к образованию Малахитового зеленого (120) (С.1. Основной зеленый 4), типичного трифенилметанового красителя. Трифенилметановые красители по своей природе более стабильны, чем дифенилметановые, и поэтому они имеют практическое значение.



Длинноволновая полоса поглощения Малахитового зеленого смещена в более длинноволновую область ($\lambda_{\text{макс}}$ 621 нм; $\epsilon_{\text{макс}}$ 104 000), чем соответствующая полоса Голубого гидрола Михлера, что и следовало ожидать при введении нейтрального сопряженного заместителя (например, фенила) в любое положение молекулы (разд. 3.5.5). Однако при этом появляется новая полоса поглощения при более коротких длинах волн ($\lambda_{\text{макс}}$ 427,5 нм; $\epsilon_{\text{макс}}$ 20 000), что вносит желтую компоненту цвета (рис. 5.14). Отсюда зеленый цвет красителя, поскольку голубой + желтый = зеленый. Длинноволновая полоса поглощения изолирует-

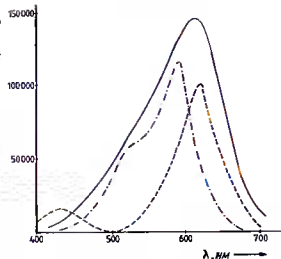


Рис. 5.14. Спектры поглощения Голубого гидрола Михлера (116), Кристаллического фиолетового (121) и Малахитового зеленого (120) в 98%-ной уксусной кислоте.

— 116; ---- 121, —·— 120.

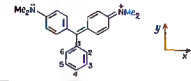
ся вдоль оси x , а коротковолновая — вдоль оси y (см. 120). Поэтому две полосы часто обозначают как x - и y -полосы соответственно.

Расчеты теории МО показывают, что x -полоса возникает вследствие перехода с ВЗМО на НСМО во фрагменте, который соответствует Голубому гидролу Михлера, что переводит молекулу в возбужденное состояние с высокой электронной плотностью при центральном атоме углерода (отсюда bathochromный сдвиг в случае электроотрицательных атомов, например азота, в этом положении). Напротив, y -полоса обус-

ловлена переходом электронов со второй занятой орбитали, т.е. орбитали, находящейся ниже ВЗМО, на НСМО. Расчеты показывают, что при *у*-переходе электронная плотность в незамещенном фенильном цикле снижается.

Заместители в «незамещенном» фенильном цикле* Малахитового зеленого оказывают влияние на главную *х*-полосу в соответствии с теорией. Так, электроноакцепторные группы вызывают батохромный сдвиг, стабилизируя богатый электронами центральный атом углерода в первом возбужденном состоянии. Электронодонорные группы, наоборот, вызывают гипсохромный сдвиг (табл. 5.12). В этом случае наблю-

Таблица 5.12. Характеристики спектров поглощения в видимой области некоторых производных Малахитового зеленого в 98%-ной уксусной кислоте

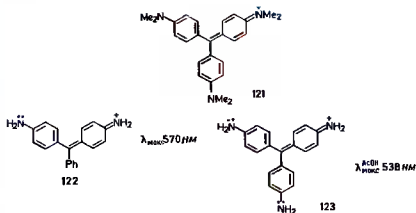


Заместитель	<i>х</i> -Полоса		<i>у</i> -Полоса	
	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$
Незамещенный	621	104 000	427,5	20 000
3-CN	637	89 100	426	15 100
4-CN	643	87 100	420	15 900
4-NO ₂	645	83 200	425	17 000
3-MeO	622,5	107 000	435	18 200
4-MeO	608	107 000	465	33 900
4-NMe ₂	589	117 000		

дается интересное явление: с увеличением активности электронодонорных групп не только происходит последовательный гипсохромный сдвиг *х*-полосы, но также и последовательный батохромный сдвиг *у*-полосы. Когда все три электронодонорные группы идентичны (например, NMe₂-группы), две полосы сливаются в одну полосу поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$ 589 нм) в видимой области спектра (рис. 5.14)

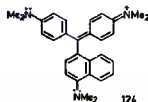
Цвет ди- и трифенилметановых красителей можно также варьировать введением электронодонорных групп. Чем слабее электронодонорная группа, тем выше цвет красителя. Так, Фиолетовый Дёбнера (122) гипсохромнее Малахитового зеленого, а Парарозанилин (123) гипсохромнее Кристаллического фиолетового, так как первичная аминогруппа

* Только в *мета*- и *пара*-положениях; для заместителей в *орто*-положении важную роль играют пространственные факторы (разд. 5.6.4).



па — более слабый электронодонорный заместитель, чем диметиламиногруппа.

Расширение сопряжения фенильного цикла вызывает батохромный сдвиг. Так, интересный голубой краситель этого типа 124, называемый Викторией голубой, широко применяется в течение многих лет.



5.6.4. Пространственные факторы

Пространственные затруднения в ди- и триарилметановых красителях вызывают поворот вокруг связи арил—центральный атом углерода (а на рис. 5.15) или вокруг связи арил—азот конечной аминогруппы (б на рис. 5.15). Сначала рассмотрим первый случай.

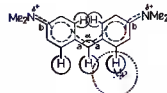


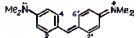
Рис. 5.15. Стерические эффекты в производных Голубого гидрола Михлера.

В ряду Голубого гидрола Михлера молекула красителя имеет плоское строение*, хотя центральный угол связи (α) при этом превышает 120° вследствие взаимодействия *орто*—*орто*-атомов водорода

* По аналогии с жесткими плоскими гомологами.

(рис. 5.15). Объемные заместители вблизи центрального атома углерода (*орто*-положение) приводят к пространственным затруднениям. Как видно из рис. 5.15, один (например, изображенная метильная группа) или два заместителя могут располагаться в крайних *орто*-положениях без серьезного нарушения копланарности молекулы, но дополнительные *орто*-заместители (которые должны будут занять более затрудненное внутреннее положение, см. рис. 5.15) вызывают сильное искажение молекулы. Относительно большой bathochromic сдвиг и сильное снижение $\epsilon_{\text{макс}}$ в случае тетраметильного производного (табл. 5.13) подтверждают

Таблица 5.13. Спектральные характеристики *о*-метилпроизводных голубого гидрола Михлера в 98%-ной уксусной кислоте



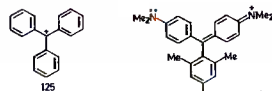
Заместитель	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\Delta\lambda$
Незамещенный	608	147 500	
2-Me	615	130 000	+ 7
2,2'-Me ₂	623	121 000	+ 15
2,2',6,6'-Me ₄	649	55 000	+ 41

это. Bathochromic сдвиг свидетельствует о том, что центральная связь С—арил, вокруг которой происходит поворот, имеет в основном состоянии, как было в случае цианиновых красителей (разд. 5.5.4), более высокий порядок связи, чем в первом возбужденном.

В отличие от дифенилметановых красителей трифенилметановые не могут иметь плоской конформации. Рентгеноструктурные исследования показывают, что и у перхлората Парарозанилина* (123) и перхлората трифенилметила** (125) три ароматических кольца выведены из плоскости молекулы на ~30°. Молекула трифенилметановых красителей напоминает трехлопастный пропеллер. Несмотря на некопланарность, пространственные влияния заместителей в *орто*-положениях у симметричных трифенилметановых красителей, таких, как Парарозанилин (123) и Кристаллический фиолетовый (121), аналогичны наблюдавшимся в случае дифенилметановых красителей, т.е. последовательный bathochromic сдвиг и падение интенсивности с увеличением числа заместителей в *орто*-положениях.

Равномерность сдвига заставляет предположить, что поворот определяется равномерно между фенильными циклами. Однако если два *орто*-заместителя находятся в одном кольце, то оно заметно выводится из плоскости молекулы, и такие красители, например 126, напоминают

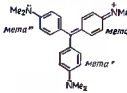
дифенилметановый краситель Голубой гидrol Михлера и имеют синий, а не фиолетовый цвет.



В случае несимметричных трифенилметановых красителей, таких, как Малахитовый зеленый (120), картина более сложная. Например, здесь имеются две полосы поглощения, а не одна. Введение метильных групп в *орто*-положения диметиламинофенильного кольца Малахитового зеленого приводит к снижению интенсивности и регулярному bathochromic сдвигу и уменьшению $\epsilon_{\text{макс}}$. Напротив, заместители в *орто*-положениях «несамозамещенного» кольца Малахитового зеленого вызывают гипсохромный сдвиг у-полосы (и, естественно, уменьшение $\epsilon_{\text{макс}}$), что дает основание предполагать порядок связи С—арил в основном состоянии равным ~1. В то же время х-полоса претерпевает bathochromic сдвиг и увеличение интенсивности!

Заместители в *мета*-положениях к центральному углеродному атому, т.е. в *орто*-положениях к концевым диметиламиногруппам, вызывают сложные явления. В симметричном красителе (Кристаллическом фиолетовом) метильные группы в *мета*-положениях вызывают bathochromic сдвиг, увеличивающийся с ростом числа таких групп. Величина $\epsilon_{\text{макс}}$ соответственно уменьшается (табл. 5.14). Наиболее сильные

Таблица 5.14. Влияние заместителей в *мета*-положениях в Кристаллическом фиолетовом



Заместитель	$\lambda_{\text{макс}}$ в 98% HOAc, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$
Незамещенный	589	117 000
м-Me	599,5	95 000
м,м'-Ди-Me	607,5	78 000
м,м',м'-Три-Me	615	13 000

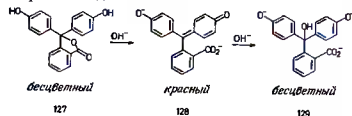
изменения сдвигов наблюдаются в ряду Голубого гидрола Михлера и Малахитового зеленого, причины этого до конца не выяснены.

* Eriks K., Koh L. L., Pet. Res. Fund, 230-A1.

** Eriks K. et al., Ann. Rep. Pet. Res. Fund, 5, 35 (1960).

5.6.5. Фенолфталеин

Хорошо известный индикатор Фенолфталеин является дигидрокси-трифенилметаном. В виде лактона **127** он бесцветен (даже если гидроксигруппы ионизированы). Щелочи размыкают лактонное кольцо с образованием синевато-красного двухосновного аниона **128** ($\lambda_{\text{max}} \sim 550$ нм). Однако при избытке щелочи окраска исчезает, что обусловлено образованием карбинола **129**.



5.6.6. Гетероциклические производные ди- и трифенилметанов

Как уже говорилось в разд. 5.6.2, эти соединения можно условно разделить на два ряда красителей: производные Голубого гидрола Михлера и Зеленого Биндшеллера соответственно (рис. 5.13).

Гетероциклические производные обоих рядов поглощают при более коротких длинах волн, чем их дифенилметановые аналоги; гипсохромность возрастает в следующем порядке: $S < O < NH < NR$ (табл. 5.15 и 5.16). За исключением серы, такой порядок соответствует электроно-

Таблица 5.15. Максимумы поглощения (в видимой области) некоторых гетероциклических аналогов Голубого гидрола Михлера

Формула	Химический класс (тривиальное название)	λ_{max} , нм	Цвет
	Дифенилметаны (Голубой гидрол Михлера)	607,5	Синий
	Тиопирроны (Тиопирроны)	565	Фиолетовый
	Пиронины (Пиронин G)	545	Красный
	Акридины (Акридиновый оранжевый)	490	Оранжевый
	Акридины (Акрифлавы)	460	Желтый

Таблица 5.16. Максимумы поглощения (в видимой области) некоторых гетероциклических аналогов Зеленого Биндшеллера

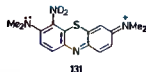
Формула	Химический класс (тривиальное название)	λ_{max} , нм	Цвет
	Азидифенилметаны (Зеленый Биндшеллера)	725	Зеленый
	Тиазины (Метиленовый голубой)	665	Зеленовато-синий
	Оксатины (—)	645	То же
	Азины (—)	567	Фуксин

донорной активности гетероатомов, т.е. чем выше электронодонорная активность заместителя, тем больший гипсохромный сдвиг он вызывает. Другим существенным моментом является то, что каждый член ряда Зеленого Биндшеллера (табл. 5.16) поглощает при большей длине волны (приблизительно на 100 нм), чем его аналог в ряду Голубого гидрола Михлера (табл. 5.15).

Эти экспериментальные данные хорошо согласуются с теорией ПМО, т.е. правилами Дьюара. Так, электронодонорная группа (независимо от того, что это O, NR или S) присоединяется одновременно не к одному, а к двум не отмеченным звездочкой положениям (см. исходные соединения в табл. 5.15 и 5.16). Следовательно, можно предположить большой гипсохромный сдвиг, величина которого увеличивается пропорционально электронодонорной активности заместителя. Поскольку центральный углеродный атом занимает также отмеченное положение, можно предсказать, что замена его на более электроотрицательный атом азота вызовет bathochromic сдвиг.

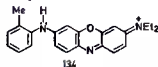
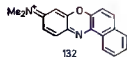
Теперь рассмотрим наиболее важные аспекты некоторых гетероциклических красителей. Основное внимание будет уделено производным Зеленого Биндшеллера, поскольку эти красители имеют наибольшее практическое значение.

Тиазины. Важнейший тиазиновый краситель Метиленовый голубой (**130**, С.1. Основной голубой 9, табл. 5.16) был открыт Каро в 1876 г. Это колористически сильный ($\epsilon_{\text{max}}^{1\%} 92\,000$) зеленовато-голубой краситель с довольно низкой светопрочностью (~ 3 на полиакрилонитриле), тогда как его нитропроизводное Метиленовый зеленый (**131**, С.1. Основной зеленый 5) имеет превосходную светопрочность (7–8 на полиакрилонитриле).

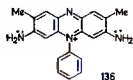
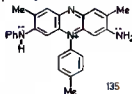


Тиазиновые красители применяются для крашения бумаги (где требуется яркость и дешизвица, а не прочность). Метиленовый голубой также широко используется для окрашивания препаратов в микробиологии.

Оксазины. Первый оксазиновый краситель был открыт Меллоуи в 1879 г. и назван его именем, Голубой Меллоуи (132, С.1. Основной голубой 6). Этот краситель в настоящее время применяется для крашения кожи. Однако другие оксазиновые красители, например С.1. Основной голубой 3 (133) (табл. 5.16), широко используются для крашения полиакрилонрила. Они дают бирюзовые оттенки, несколько более красные, чем у аналогичных тиазиновых красителей. Устойчивость к свету (~ 4–5) выше, чем у аналогичных тиазиновых красителей. Светопрочность может быть понижена до 6–7 введением в молекулу ариламиногруппы. Типичным примером может служить краситель 134*.



Азины. Азиновые красители представляют в основном исторический интерес, поскольку первый синтетический краситель Моисин (135) (разд. 1.3.2) принадлежит к этому классу, хотя близкий по строению краситель Сафранин Т (136, С.1. Основной красный 2) до сих пор находит некоторые применения.



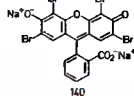
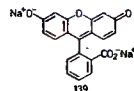
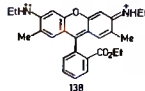
Акридины. Класс акридинов содержит в основном желтые, оранжевые и коричневые красители для кожи. К ним относится также известный антисептик акрифлавин (137) (табл. 5.15).

Ксантены. Основной чертой ксантеновых красителей, как катионных, например Родамина 6G (138, С.1. Основной красный 1), так и анионных, например Флуоресцеина (139, С.1. Кислотный желтый 73), является их сильная флуоресценция. Действительно, Флуоресцеин широко применяется во всем мире в качестве метки, например, для спасения на море, определения подземных течений и выявления нарушений кровообращения.

* Пример 5 англ. пат. 1411479 (BASF).

ния, что обусловлено его сильной зеленой флуоресценцией в растворе, даже при очень сильных разбавлениях.

Ярко-красный краситель Эозин (140, С.1. Кислотный красный 87), тетрабромпроизводное Флуоресцеина, широко применяется для крашения бумаги, типографских красок и карандашей.



Из-за низкой светопрозрачности ксантеновые красители не применяются для крашения текстильных материалов.

5.7. НИТРОКРАСИТЕЛИ (И НИТРОЗОКРАСИТЕЛИ)

5.7.1. Введение

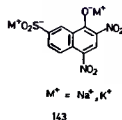
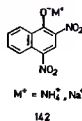
Нитрокрасители имеют относительно простое химическое строение. Обычно это небольшие ароматические молекулы (1–3 бензольных цикла), содержащие по крайней мере одну нитрогруппу и не менее одной амино- или гидроксигруппы. Нитрокрасители выпускаются в основном желтого, оранжевого и коричневого цветов. Нитрозоокрасители представляют собой металлосоединения производные о-нитрозофенолов или о-нитрозоафтолов. Эти красители имеют меньшее значение, чем нитрокрасители, поэтому им здесь будет уделено меньше внимания.

Нитрокрасители имеют историческое значение, так как пикриновая кислота (141) была первым синтетическим соединением, применявшимся в качестве красителя (разд. 1.3.1). «Краситель» окрашивает шелк в зеленоватый-желтый цвет. В настоящее время пикриновая кислота больше не используется вследствие токсичности и низкой прочности окраски.

Маршус желтый (142)–С.1. Кислотный желтый 24–является еще одним примером старого нитрокрасителя. Как и пикриновая кислота, он содержит гидроксигруппу в качестве электронодонорного заместителя. Этот краситель также мало применяется в настоящее время.

С.1. Кислотный желтый 1 (143), открытый Каро в 1879 г., является единственным гидроксинитрокрасителем, который, несмотря на низкие прочности, применяется и по сей день. В настоящее время все коммер-

чески важные нитрокрашители являются нитродифениламинами. Поэтому остальная часть раздела будет посвящена нитрокрашителям этого типа.



5.7.2. Нитродифениламинные красители

Нитродифениламинные красители могут быть представлены общей формулой 144, где каждое кольцо может содержать такие типичные заместители, как Cl, OH, SO₂NR₂ и SO₃H. Большинство коммерческих красителей являются производными *о*-нитродифениламина, как, например, С.1. Дисперсный оранжевый 15 (145). Это объясняется двумя причинами. Первая и наиболее важная заключается в том, что *о*-нитродифениламинные красители обладают более высокими светопрочностями, чем *п*-нитроаналоги. Вторая причина состоит в том, что *о*-нитродифениламины более батохромны, чем *п*-аналоги, и поэтому большая часть кривой поглощения лежит в видимой части спектра, т.е. $\lambda_{\text{макс}} > 400$ нм (рис. 5.16 и табл. 5.17). Напротив, большая часть кривой поглощения *п*-нитродифениламинов лежит в УФ-области спектра (рис. 5.16 и табл. 5.17) и поэтому не влияет на цвет и красящую способность этих красителей (поглощение ниже 400 нм не улавливается человеческим глазом). Однако величина $\epsilon_{\text{макс}}$ для *п*-нитродифениламинных красителей значительно выше, чем соответствующие величины $\epsilon_{\text{макс}}$ *о*-изомерных красителей (табл. 5.17). Поэтому значительная часть товарных нитродифениламинных красителей содержит нитрогруппы и в *орто*-, и в *пара*-положениях, чтобы таким образом повысить красящую силу. Типичными являются красители, представленные формулой 146.

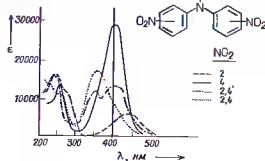


Рис. 5.16. Спектры поглощения нитродифениламинов (в этаноле) (см. Милларези Е.Е., Измайлов Б.А.—ЖОХ, 1965, 35, с. 766 и ссылки, приведенные в этой работе).

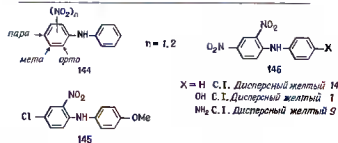
Таблица 5.17. Данные спектров поглощения нитрозамещенных дифениламинов и нитроанилинов (в этаноле)

Заместитель	$\lambda_{\text{макс}}$ нм ($\epsilon_{\text{макс}}$)	
	дифениламин	анилин
Незамещенный	289 (19 000) ^б	—
2-NO ₂	425 (8510) ^а	403 (5890) ^а
3-NO ₂	395 (1740) ^а	373 (1740) ^а
4-NO ₂	393 (21 900) ^а	375 (15 500) ^а
2,4-Ди-NO ₂	354 (20 900) ^а	335 (17 000) ^а
2,6-Ди-NO ₂	423 (7940) ^а	—
4,4'-Ди-NO ₂	402 (38 000) ^а	—
2,2'-Ди-NO ₂	417–423 (9330) ^а	—
2,4'-Ди-NO ₂	408 (15 140) ^а	—
	351 (13 500) ^а	—

^а Aquilini R.S., Bridgeman I., Peters A.T., J. Soc. Dyers and Colourists, 81, 439 (1963).

^б Bell M.G.W., Day M., Peters A.T., J. Soc. Dyers and Colourists, 82, 410 (1966).

^с Schroeder W.A. et al., Anal. Chem., 23, 1740 (1951).



Красители, содержащие нитрогруппы в *мета*-положении, практически не применяются, поскольку они колористически слабы (табл. 5.17), непрочны и их трудно получить*.

* *о*- и *п*-Нитродифениламина легко получают из соответствующих *о*- или *п*-хлорнитробензолов реакцией с анилином или его производными, например:



Атом хлора в *м*-хлорнитробензоле недостаточно активируется *м*-нитрогруппой для такой нуклеофильной реакции (разд. 2.3.11).

Более высокие светопрочности *o*-нитродифениламинов по сравнению с их *l*-аналогами можно объяснить образованием внутримолекулярной водородной связи, как изображено на схеме 147. Более подробно этот вопрос рассмотрен в разд. 6.4.4.



147

Предполагалось, что внутримолекулярная водородная связь такого типа вызывает bathochromный сдвиг *ortho*-изомеров относительно *p*-нитродифениламинов (табл. 5.17). Однако, хотя сам факт образования водородной связи не вызывает сомнения, ее влияние на полосу поглощения в видимой области не может быть значительным, поскольку N-метилирование не вызывает существенных изменений величины $\lambda_{\text{макс}}$.

Замещенный фенильный цикл в 144 мало влияет на цвет нитродифениламинов, поскольку соответствующие нитроанилиновые красители 148 имеют такой же цвет (табл. 5.17). Следовательно, заместители



148

в этом ядре оказывают лишь незначительное влияние на спектр поглощения. Напротив, заместители в нитрофенильном ядре оказывают заметное влияние. Вообще электроноакцепторные группы вызывают гипсохромный сдвиг, а электронодонорные — bathochromный (табл. 5.18).

Таблица 5.18. Максимумы поглощения замещенных (X) нитродифениламинов

Положение заместителей	$\lambda_{\text{погл. макс.}}$, нм							
	CN	CO ₂ Et	CF ₃	H	F	Cl	Br	Me
2-NO ₂ , 4-X	368	367	366	393	385	382	376	396
4-NO ₂ , 2-X	412	412	410	425	444	437	436	438
2,6-Ди-NO ₂ , 4-X	399	402	407	423	—	—	—	465

Исследования производных анилина в качестве модельных соединений показывают, что наиболее глубокий цвет дают электронодонорные группы в положениях 2 и 5 относительно нитрогруппы (ср. 149, 150 и 151)*. Этот факт, когда электронодонорная группа находится в поло-

* Красители такого типа, особенно алкидные производные, широко применяются как красители для волос, поскольку малый размер молекулы позволяет им легко адсорбироваться в мягких условиях.

жения 5, т.е. *meta*-положении к нитрогруппе, не может быть объяснен теорией ВС. Согласно теории ВС, наиболее bathochromный должен быть изомер 149, в котором обе аминогруппы сопряжены с нитрогруппой (разд. 3.5.5). Низкая красящая сила и плохие показатели устойчивости окраски препятствуют применению красителей этого типа, например 152.



Расчеты теории ППП МО удовлетворительно согласуются с наблюдаемой взаимосвязью цвета от строения нитродифениламиновых красителей. Метод МО показывает также, что при возбуждении основного состояния до первого возбужденного состояния происходят снижение электронной плотности при аминогруппе и увеличение ее в нитрофенильном цикле. Таким образом, аминогруппа является главной электронодонорной группой, а нитрофенильный цикл — основной электроноакцепторной группой.

По сравнению с красителями других классов, например азокрасителями, нитрокрасители колористически слабы. Не только их величины $\epsilon_{\text{макс}}$ меньше (обычно < 20000), но и значительная часть кривой поглощения лежит в УФ-области ($\lambda < 400$ нм) и поэтому не влияет на цвет и интенсивность поглощения (рис. 5.16). Нитрокрасители находят до сих пор применение по двум причинам: во-первых, их производство дешево, что компенсирует их низкую интенсивность поглощения; во-вторых, малый размер молекулы делает их идеальными для крашения плотных волокон, таких, как полиэфирные (гл. 6).

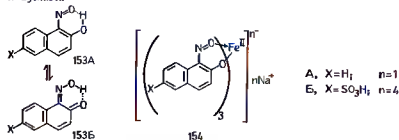
5.7.3. Нитроокрасители

Нитроокрасители составляют очень незначительную долю от общего объема товарных красителей, и поэтому этот раздел будет коротким.

Как уже говорилось в разд. 5.7.1, нитроокрасители представляют собой металлокомплексные производные *o*-нитрофенолов или *o*-нитрозоафтолов, получаемых нитрованием соответствующих фенолов или нафтолов. В безметаллических соединениях возможна таутомерия между нитрогидроксильной формой (153А) и хинономемной формой

(153Б)*. Красители полигенетичны (т.е. образуют комплексы различной окраски в зависимости от металла), однако используются в качестве красителей только железные комплексы зеленого цвета, что обусловлено их высокой светостойкостью.

Коммерческое значение имеют только железные комплексы 1-нитро-2-нафтола и его 6-сульфопроизводного — соответственно С.І. Пигмент зеленый 8 (154А) и С.І. Кислотный зеленый 1 (154Б). Это относительно дешевые красители, применяющиеся главным образом для окрасивания бумаги.



5.8. ВЫВОДЫ

После азо- и антрахиноновых красителей наиболее важными классами красителей являются 1) кубовые, 2) индигоидные, 3) фталоцианиновые, 4) полиметиновые, 5) арилкарбониевые и 6) нитро- и нитрозокрасители. Указанные восемь классов охватывают большую часть используемых в настоящее время красителей.

Кубовые красители — это красители различных химических классов, наносимые на волокно методом кубования. Практически существуют два основных типа кубовых красителей (по химическому строению): полициклические ароматические карбоциклы, содержащие одну или несколько карбонильных групп (красители, называемые часто антрахиноидными кубовыми красителями), и индигоидные красители. Цвета антрахиноидных красителей охватывают полную гамму, но в коммерческом отношении наиболее важны синие, зеленые, коричневые и черные красители. Расчеты по методу молекулярных орбиталей показывают, что карбоциклические ядра выполняют функции электронодонорной группы, а хиноидная карбонильная группа — электроноакцепторной группы. По показателям устойчивости окраски антрахиноидные кубовые красители превосходят все остальные классы красителей.

Сам Индиго, старый природный краситель (разд. 1.2.5), является важнейшим индигоидным красителем, причем необычен его синий цвет для такой небольшой молекулы. Лишь в последнее время удалось установить природу хромофора в молекуле Индиго, которым является так

* Таутомерия нитрозогидроксисоединений (с использованием *n*-нитрозофенолов в качестве модельных соединений) обсуждается в статье: *Hodgson H.N., J. Chem. Soc., 1937, 520* и приведенные в этой работе ссылки; *J. Soc. Dyers and Colourists, 40, 167 (1924)*.

называемый Н-хромофор, хотя водородные связи и бензольные циклы также влияют на цвет.

Фталоцианины представляют собой один из весьма немногочисленных новых хромофоров, появившихся в XX в. Они структурно близки природным порфириновым пигментам, примерами которых являются хорошо известные гемин и хлорофилл. Однако фталоцианиновые красители колористически сильнее и значительно более стабильны. Фталоцианины представляют собой аза[16]аннулены. Как установлено, хромофорной единицей является 16-атомный (18π-электронный) цикл, поэтому заместители в конденсированных бензольных циклах оказывают лишь незначительное влияние на цвет фталоцианинов, которые, таким образом, имеют цвет от синего до зеленого. В практическом отношении фталоцианины меди и его производные являются самыми важными соединениями. Они используются главным образом в качестве пигментов, поскольку большой размер молекулы ограничивает их применение в качестве красителей.

Полиметиновые красители могут быть нейтральными, анионными и катионными, но в качестве красителей чаще всего используются последние. Наиболее известными катионными полиметиновыми красителями являются цианиновые красители. Они очень хорошо изучены, поскольку молекула их приближается к идеальной молекуле красителя с выравненными связями. Поэтому правила, отражающие качественную сторону взаимосвязи цвета и строения, например правила Дьюара, основанные на приложениях теории ПМО к таким модельным системам, очень хорошо применимы в случае цианиновых красителей. Из-за низких прочностей, особенно к свету, цианиновые красители не находят применения в качестве красителей для текстильных материалов. Однако они играют важную роль в фотографии. В последние годы на основе некоторых азотосодержащих производных цианиновых красителей (аза- и диазакрилоидных и диазаметаниновых) получены ценные красители для полиакрилонитрильных волокон.

Дифенилметановые и особенно трифенилметановые красители являются важнейшими (и наиболее известными) арилкарбониевыми красителями. Подобно цианиновым красителям, они отличаются яркостью и высокой красящей силой, но малопрочны. Тщательно изучена взаимосвязь и выявлены сложные пространственные взаимодействия, оказывающие решающее влияние на цвет этих красителей. Поэтому правила Дьюара в отличие от цианиновых красителей неприменимы к трифенилметановым красителям. Путем образования мостиков с атомами O, S или N легко получают многочисленные гетероциклические красители, производные дифенилметановых и аздифенилметановых красителей. Так, пиронины (ксантены), тиопиронины и акридины являются производными дифенилметана, а оксазиды, тиазиды и азины — производными аздифенилметана. Первый синтетический краситель Мовени (см. разд. 1.3.2) относился к классу азиновых красителей. Сильно флуоресцирующий зеленовато-желтый краситель Флуоресцин и хорошо известный индикатор Фенолфталеин являются анионными ксантеновыми

красителями. Некоторые трифенилметановые и оксазиновые красители нашли новое применение в качестве красителей для полиакрилонитрильных волокон, а Флуоресцеин благодаря сильной флуоресценции используется в качестве метки в различных областях науки и техники.

Нитро- и нитрозокрасители, простейшие по строению красители, занимают небольшую долю в мировом производстве. Наиболее важные нитрозокрасители – нитродифениламинны, особенно 2-нитродифениламинны, дающие окраски от желтого до оранжевого цветов. Расчеты теории МО показывают, что их цвет обусловлен переносом электронной плотности от аминогрупп к нитрогруппам. Нитрозокрасители имеют относительно небольшое практическое значение. Товарными красителями являются лишь железные комплексы 1-нитро-2-нафтаола и его 6-сульфопроизводного. Эти дешевые зеленые красители используются в первую очередь для окрасивания бумаги.

5.9. ЛИТЕРАТУРА

А. Кубовые красители

1. Allen R.L.M., Colour Chemistry, Nelson, London, 1971, pp. 162–182.
2. Fox M.R., Vat Dyestuffs and Vat Dyeing, Chapman and Hall, London, 1946, pp. 18–29.
3. Fabian J., Hartmann H., Light Absorption of Organic Colorants. Theoretical Treatment and Empirical Rules, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980, pp. 110–112.
4. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Т. 2. Пер. с англ. – Л.: Госхимиздат, 1957, с. 987–1147.

Б. Индигоподобные красители

1. Fabian J., Hartmann H., Light Absorption of Organic Colorants. Theoretical Treatment and Empirical Rules, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980, pp. 115–136.
2. Griffiths J., Colour and Constitution of Organic Molecules, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1976, pp. 195–200.
3. Rys P., Zollinger H., Fundamentals of the Chemistry and Application of Dyes, Wiley-Interscience, London, New York, Sydney, Toronto, 1972, pp. 114–118.
4. Allen R.L.M., Colour Chemistry, Nelson, London, 1971, pp. 150–162.
5. Sadler P.W., J. Org. Chem., **21**, 316 (1956).
6. Sumpter W.C., Miller F.M., Indigo, $\Delta^{2,3}$ -bis-pseudoindoxyl, In: The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Weissberger A. (ed.), Vol. 8, Interscience, New York, London, 1954, pp. 171–195.
7. Bowen H.J.M. (comp.) et al., Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Chemical Society Special Publication № 11, The Chemical Society, London, 1958, p. M244.

В. Фталоцианины

1. Lever A.B.P., The Phthalocyanines, In: Advances in Organic Chemistry and

- Radiochemistry, Emeleus H.J., Sharp A.G. (eds.), Vol. 7, Academic Press, New York, London, 1965, pp. 27–114.
2. Moser F.H., Thomas A.L., Phthalocyanine Compounds, Chapman and Hall, New York: Reinhold Publishing Corporation, 1963.
3. Бунс Г. Фталоцианины. – В кн.: Химия синтетических красителей. Т. 5. Пер. с англ./Под ред. К. Венкатарамана. – Л.: Химия, 1977, с. 211–250.
4. Moser F.H., Phthalocyanine Blue (and Green) Pigments, In: Pigment Handbook, Patton T.C. (ed.), Vol. 1, Wiley, New York, London, Sydney, Toronto, 1973, pp. 678–695.
5. Fabian J., Hartmann H., Light Absorption of Organic Colorants. Theoretical Treatment and Empirical Rules, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980, pp. 198–204.
6. Griffiths J., Colour and Constitution of Organic Molecules, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1976, pp. 227–233.
7. Allen R.L.M., Colour Chemistry, Nelson, London, 1971, pp. 231–240.
8. Cronshaw C.J.T., Endeavour, **1**, 79 (1942).
9. Ehrlich F.E., Pigments (organic), In: Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer (eds.), 2nd ed., Vol. 15, Interscience, New York, London, Sydney, 1964, pp. 580–581.
10. Pigment Handbook, Patton T.C. (ed.), Vol. I, Wiley, New York, London, Sydney, Toronto, 1973, pp. 429–434.
11. Colour Index, 3rd ed., Vol. 4, pp. 4617–4622. The Society of Dyers and Colourists, Bradford; The American Association of Textile Chemists and Colorists, Lowell, Mass., U.S.A.

Г. Полиметиновые красители

1. Fabian J., Hartmann H., Light Absorption of Organic Colorants. Theoretical Treatment and Empirical Rules, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980, pp. 162–197.
2. Sturmer D.M., Cyanine Dyes, In: Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer (eds.), 3rd ed., Vol. 7, Wiley-Interscience, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1979, pp. 335–358.
3. Griffiths J., Colour and Constitution of Organic Molecules, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1976, pp. 240–250.
4. Бэр Д. Р. Катионные красители для синтетических волокон. – В кн.: Химия синтетических красителей. Т. 4. Пер. с англ./Под ред. К. Венкатарамана. – Л.: Химия, 1975, с. 163–206.
5. Allen R.L.M., Colour Chemistry, Nelson, London, 1971, pp. 190–192.
6. Brooker L.G.S. et al., Chem. Revs., **41**, 325 (1947).
7. Hamer F.M., The Cyanine Dyes and Related Compounds, In: The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Weissberger A. (ed.), Vol. 18, Interscience, New York, London, 1964.
8. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Т. 2. Пер. с англ. – Л.: Госхимиздат, 1976, с. 1305–1356.
9. Фиккен Г. Цианиновые красители. – В кн.: Химия синтетических красителей. Т. 4. Пер. с англ./Под ред. К. Венкатарамана. – Л.: Химия, 1975, с. 207–319.

Д. Арилатарбоновые и родственные им красители

1. Griffiths J., Colour and Constitution of Organic Molecules, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1976, pp. 250–265.

2. Allen R. L. M., Colour Chemistry, Nelson, London, 1971, pp. 103–131.
3. Fabian J., Hartmann H., Light Absorption of Organic Colorants Theoretical Treatment and Empirical Rules, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980, pp. 137–161.
4. Айленгер Н. Р., Туляк Е. Д. Основные красители.—В кн.: Химия синтетических красителей. Т. 4. Пер. с англ./Под ред. К. Венкатарамана.—Л.: Химия, 1976, с. 109–162.
5. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Т. 2. Пер. с англ.—Л.: Госхимиздат, 1957, с. 805–910.

Е. Нитро- и нитрозокрасители

1. Fabian J., Hartmann H., Light Absorption of Organic Colorants Theoretical Treatment and Empirical Rules, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980, pp. 82–86.
2. Griffiths J., Colour and Constitution of Organic Molecules, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1976, pp. 163–167.
3. Allen R. L. M., Colour Chemistry, Nelson, London, 1971, pp. 193–194.
4. Rys P., Zollinger H., Fundamentals of the Chemistry and Application of Dyes, Wiley-Interscience, London, New York, Sydney, Toronto, 1972, pp. 72–73.
5. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Т. 1. Пер. с англ.—Л.: Госхимиздат, 1956, с. 449–457.
6. Colour Index, 3rd ed., Vol. 4, pp. 4001–4008, The Society of Dyers and Colourists, Bradford; The American Association of Textile Chemists and Colorists, Lowell, Mass., USA.
7. Krahler S. E., Miscellaneous Dyes, In: The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments, Luhs H. A. (ed.), Reinhold, New York, 1955, pp. 254–259.

Глава 6

ПРИМЕНЕНИЕ И ПОТРЕБИТЕЛЬСКИЕ СВОЙСТВА КРАСИТЕЛЕЙ

6.1. ВВЕДЕНИЕ

В гл. 3–5 были подробно описаны физико-химические свойства важнейших классов красителей. Теперь рассмотрим, как красители наносятся на субстрат, чаще всего на волокно, и от чего зависит устойчивость окрашенного материала к различным воздействиям, таким, как вода (стирка) и свет. Для этого необходимо иметь некоторое представление о физической и химической природе субстратов, для окрашивания которых применяются красители, поскольку, как это будет показано ниже, один и тот же краситель на различных волокнах дает совершенно различные по устойчивости к воздействиям окраски.

6.2. ТЕКСТИЛЬНЫЕ ВОЛОКНА: ТИПЫ И СТРОЕНИЕ

6.2.1. Введение

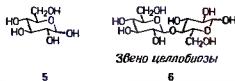
Хотя красители применяются не только для крашения текстильных волокон, но и для крашения бумаги, пластмасс* и др., крашение текстиля остается основным назначением красителей. Текстильные волокна можно разделить на три типа: 1) натуральные, 2) искусственные и 3) синтетические.

Как отмечалось в гл. 1, первоначально текстильная промышленность основывалась исключительно на натуральных волокнах. Они были животного (шерсть, шелк, волосы и др.) или растительного (хлопок, лен, пенька, джут и др.) происхождения. И если природные красители были полностью вытеснены к концу XIX в. превосходящими их синтетическими, то натуральные волокна продолжают господствовать и в настоящее время.

Первым искусственным «волокном» была нитроцеллюлоза, открытая Дж. Свонем в Англии (1883–1884) и Шардоне во Франции (1884), как следствие попыток найти прочное углеродное волокно для ламп. Затем появилось вискозное, медноаммиачное и ацетатное волокно, но лишь после первой мировой войны эти волокна стали играть заметную роль на рынке текстильных материалов. В 1919 г. мировое производство химических волокон составляло около 11 000 т, а через 10 лет оно достигло 197 000 т!

* Пигменты, которые можно рассматривать как нерастворимые в воде красители, широко используются для крашения не текстильных материалов.

в разд. 6.3.2, размер и конфигурация целлюлозного фрагмента оказывают существеннейшее влияние на средство определенных красителей к хлопку.



Хлопковое волокно представляет собой макромолекулярный полимер с числом глюкозных фрагментов в пределах ~1200–3000. Поскольку каждый глюкозный остаток в полимере содержит 3 гидроксигруппы, хлопок является гидрофильным (т.е. имеющим средство к воде) волокном. Между гидроксигруппами целлюлозы образуются многочисленные водородные связи, и чем их больше, тем выше кристалличность волокна. Натуральная целлюлоза за счет многочисленных водородных связей высоккристаллична.

Сухой хлопок имеет плотность 1,05, что характеризует его сильно открытую структуру. (Плотность различных волокон приведена в табл. 6.1.) В воде он набухает в поперечном направлении сильнее, чем в продольном. Иными словами, полимерные цепи раздвигаются, делая структуру еще более открытой, что, конечно, облегчает проникновение молекул красителя.

Таблица 6.1. Плотность важнейших волокон

Волокно	Плотность
Хлопок сухой (альбый)	1,05 (1,55)
Нэйлон	1,14
Полиакрилонитрильное	1,17
Полиэфирное	1,78

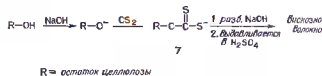
6.2.3. Искусственные волокна

Искусственные волокна представляют собой натуральные волокна, модифицированные либо химической обработкой (анисонное и медноаммиачное волокно), либо введением химической группы (нитроцеллюлоза, ацетат и триацетат целлюлозы). Эти искусственные волокна, таким образом, являются производными целлюлозы.

Нитроцеллюлоза была первым искусственным волокном. Как уже говорилось в разд. 6.2.1, ее получили Дж. Свон и Шардоне в 1883–1884 гг. В настоящее время нитроцеллюлоза не используется как текстильное волокно.

Двумя важнейшими искусственными волокнами являются вискозное и ацетатное волокно. Вискозное волокно — это регенерированное целлюлозное волокно, в котором до 15% гидроксигрупп замещено на эфирные

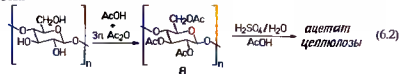
группы, образующие поперечные связи. Его получают растворением целлюлозы (древесной массы, соломы и др.) в растворе едкого натра, добавлением сероуглерода и растворением образующегося ксантогената в разбавленном растворе едкого натра, причем получается так называемый *вискозный* раствор. Этот раствор затем экстрадируют через очень узкие отверстия (фильтры) в раствор серной кислоты, которая нейтрализует щелочь и гидролизует ксантогенат, регенерируя целлюлозу в виде непрерывной нити. Цепь в вискозном волокне содержит около 600 глюкозных фрагментов, тогда как хлопок — около 1200–3000 (разд. 6.2.2).



Аналогичным способом целлюлозу растворяют в медноаммиачном растворе ($\text{CuO} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$). Получающееся медноаммиачное волокно сходно по химическому строению с вискозным, но дает более гофрику прижму. Этим оно заслужило популярность и применяется для получения легких тканей.

В отличие от вискозного и медноаммиачного волокна ацетат целлюлозы (называемый также диацетатом или просто ацетатом) представляет собой действительно химическое производное целлюлозы. Ацетат целлюлозы иногда рассматривают как первое, *истинное* применение на рынке синтетическое волокно. Это волокно было произведено British Celanese Corporation вскоре после первой мировой войны с применением продукта, который использовался во время войны в качестве средства для предохранительной пропитки тканей, предназначавшихся для авиации.

Ацетат целлюлозы получают частичным гидролизом триацетата целлюлозы, образующегося при действии эквимолярных количеств уксусной кислоты и уксусного ангидрида на хлопок [уравнение (6.2)]. Ацетат целлюлозы содержит в среднем 2,3 ацетильные группы на 1 остаток глюкозы.



Удаление более чем 2/3 гидроксигрупп лишает ацетат целлюлозы средства к обычным красителям для хлопка, таким, как прямые красители, поэтому для крашения ацетатного волокна были разработаны специальные красители (разд. 6.3.3).

Триацетат целлюлозы. Как видно из уравнения (6.2), из триацетата целлюлозы (8) гидролизом получают ацетат целлюлозы. Однако технологические трудности замедлили внедрение этого волокна. Даже теперь,

когда эти трудности преодолены, доля триацетатного волокна на мировом рынке невелика. Основным достоинством триацетатного волокна является способность при термообработке придавать тканям несминаемость типа «стирай-носи».

Как отмечалось выше искусственные волокна стали играть заметную роль на рынке лишь после первой мировой войны. Рост потребления как натуральных, так и искусственных волокон продолжался после второй мировой войны, затем появление синтетических волокон внесло изменения в эту картину.

6.2.4. Синтетические волокна

Как показывает само их название, синтетические волокна — это волокна, полученные совершенно независимо от природных полимеров. Существует три важных синтетических волокна: полиамидное (нейлон), полиэфирное (например, терилон) и полиакрилонитрильное. В каждом случае полимер получается из синтетического мономера или мономеров.

Полиамиды. Работа по созданию первого синтетического волокна была начата Карозерсом (фирма Du Pont) в конце 1920-х годов. В результате проведенных исследований было установлено, что гексаметилендиаминдиоксид можно вытянуть в эластичное текстильное волокно, которое известно теперь под названием нейлон.

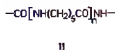
Полиамидные волокна получают взаимодействием диаминов с дикарбоновыми кислотами. Названия волокон отражают число углеродных атомов в исходных полупродуктах; например, нейлон из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты называют нейлон-6,6 (9); аналогично нейлон из каприлдиамина (10) называют нейлон-6 (11) (торговая марка этого волокна — перлон). Нейлон-6,6 более прочное и стойкое волокно, чем нейлон-6; оно имеет также более высокую температуру плавления (265 по сравнению с 220°C). Плотность его 1,14. Нейлон-6,6 преобладает на рынках Англии и США, нейлон-6 — на рынках Европы и Японии. Хотя производятся также другие виды этого волокна, нейлон-6,6 и нейлон-6 остаются важнейшими из полиамидных волокон (другие виды используются для производства канатов, брезента и др.).



9



10



11

Рентгеноструктурные исследования показывают, что нейлон-6,6 имеет высокоориентированную структуру вследствие образования межмолекулярных водородных связей между CO- и NH-группами и связы-

вания полимерных цепей за счет сил Ван-дер-Ваальса (рис. 6.2).

Химически полиамидные волокна представляют собой более простейший вариант белкового волокна. Однако они не обладают способностью

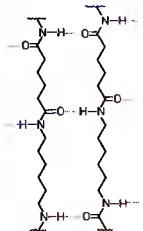


Рис. 6.2. Межмолекулярные водородные связи в нейлоне-6,6.

адсорбировать влагу и такой мягкостью, как шерсть. В то же время они прочнее в носке и используются для получения быстросохнущих изделий. Поэтому эти волокна широко применяются индивидуально или в смесях с другими волокнами, как например, в коврах.

Полиэфир. Наряду с работами в области полиамидных волокон Карозерс занимался также исследованиями алифатических полиэфиров (например, 12), однако в результате не были получены полимеры, пригодные для получения синтетических волокон. Но в 1941 г. Диксон и Винфрид (фирма Courtaulds) открыли, что реакция терефталевой кислоты (ароматической дикарбоновой кислоты) с этиленгликолем (алифатическим диолом) дает синтетический полимер, из которого можно формовать волокно с ценными свойствами. Фирмами ICI и Du Pont были проведены дальнейшие исследования, и в 1947 г. появилось первое полиэфирное волокно.



12

До сих пор волокно из полиэтилентерефталата остается важнейшим полиэфирным волокном. Оно, как и нейлон, является поликонденсатом и получается реакцией этиленгликоля с терефталевой кислотой или ее диметиловым эфиром (схема 6.1).

В волокне полимерные цепи, которые почти полностью вытянуты, плотно прижаты друг к другу (13). Они удерживаются силами Ван-дер-

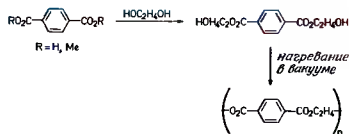
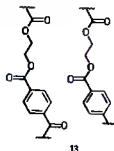


Схема 6.1.

Валльса, которые значительны вследствие близости расположения молекул. Поэтому полиэфиры волокна совершенно свободно от пустот, чем обусловлена его высокая по сравнению с другими волокнами плотность (1,78) (табл. 6.1), непроницаемо даже для небольших молекул, о чем свидетельствует очень низкая величина его набухаемости в воде (табл. 6.2), и его очень трудно окрашивать.

Таблица 6.2. Способность к набуханию некоторых волокон

Волокно	Способность к набуханию, %
Вискозное	100
Ацетатное	25
Триацетатное	10
Полиамидное	11–13
Полиакрилонитрильное	8–10
Полиэфирное	3
Полипропиленовое	0



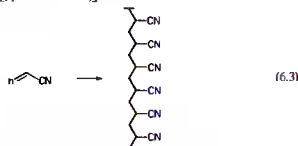
Полиэфиры используются в основном для получения текстильных материалов индивидуально или в смеси с хлопком. В последние годы смешанное волокно полиэфир-хлопок завоевало большую популярность, поскольку оно обладает большей способностью впитывать влагу, чем полиэфиры, и меньшей сминаемостью, чем хлопок.

Большая масса на единицу площади делает полиэфиры менее выгодным по сравнению с другими волокнами (табл. 6.1). Поскольку хлопок значительно легче полиэфира, смешанное с хлопком волокно имеет меньшую плотность, чем чистое полиэфиры, и это также новывает роль таких смесей.

Полиэфир применяется также в виде прозрачной пленки (мелинекс) для пищевых продуктов и изготовления прозрачных пластиковых мешков.

Полиакрилонитрил. Акрилонитрил приобрел известность во время второй мировой войны, когда он использовался в виде сополимера с бутадиеном для производства «нитрильного каучука», чтобы компенсировать недостаток натурального каучука. Поэтому акрилонитрил имелся в изобилии на рынке США в 40-х годах. Это вне сомнения побудило химиков компании Du Pont исследовать свойства полимеров из столь дешевого и недорогого мономера, и в 1950 г. фирма Du Pont выпустила в продажу первое полиакрилонитрильное волокно — орон.

В отличие от полиамидного и полиэфиры волокон, которые являются поликонденсатами, полиакрилонитрил получают полимеризацией акрилонитрила [уравнение 16.3]



Хотя экспериментальные данные о структуре полиакрилонитрила скудны, рентгеноструктурные исследования показывают высокую степень поперечной упорядоченности, но низкую или совсем отсутствующую продольную регулярность молекул полимера. Полимерные цепи упакованы в гексагональные структуры и удерживаются вместе силами Ван-дер-Ваальса и полярными силами между нитрильными группами. Плотность полиакрилонитрила (1,17) ниже, чем полиэфира и полиамида (табл. 6.1), из чего можно заключить о наличии в структуре пустот.

В большинстве производящихся полиакрилонитрильных волокон имеются анионные центры, а именно в олоне (Du Pont), дралоне (Bayer) и акрилане (Chemstrand) — SO_3H -группы, а в куртеле (Courtaulds) — COOH -группы. Эти центры возникают либо из-за добавления инициатора полимеризации, либо из-за введения небольших количеств сополимера, добавляемого специально для создания таких центров. Как будет показано ниже, эти кислотные центры позволяют окрашивать волокно катионными красителями.

Позднее появились так называемые модакрильные (модифициро-

важные полиакрилонитрильные) волокна. Это волокна, в которых акрилонитрил сополимеризован на 20%, или более с такими мономерами, как винилацетат или метилметакрилат. Модифицированные волокна обычно окрашиваются легче, чем немодифицированное полиакрилонитрильное волокно, так как наличие второго мономера нарушает регулярность полимерной цепи и таким образом облегчает внедрение молекулы красителя в волокно. В синтезе путем полимеризации есть большая гибкость, чем в случае поликонденсации, — полимеры легче «скрестить» для придания волокну желательных свойств.

По внешнему виду и на ощупь полиакрилонитрильные волокна напоминают шерсть, однако они значительно дешевле, и этим составляют серьезную конкуренцию шерсти.

6.3. ПРИМЕНЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ И ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ К МОКРЫМ ОБРАБОТКАМ

6.3.1. Введение

Может показаться удивительным, что такое большое число красителей (около 7000)* требуется для окрашивания столь незначительного числа различных волокон. Как мы увидим, частично это объясняется требованиями, предъявляемыми отдельными волокнами к физической и химической структуре красителя. Так, для различных субстратов нужны различные типы красителей. Не менее важная причина кроется в колоссальном разнообразии областей применения готовых изделий. С одной стороны, красители для бумаги, основным требованием к которым является дешевизна, поскольку, что само собой разумеется, требования к прочности красителей для туалетной и упаковочной бумаги минимальны, с другой, красители для первойклассной фурнитуры (ковров и портьер); эти красители должны обладать исключительными прочностями, потому что окрашенные ими изделия используются в течение многих лет. Между этими крайностями много других случаев, когда готовое изделие должно выдерживать определенные специфические воздействия. Например, красители для определенных типов одежды должны быть очень устойчивы к мокрым обработкам, так как они часто подвергаются стирке, тогда как для красителей, окрашивающих купальные костюмы, требуется устойчивость к действию хлора и т.д. Однако краситель прежде всего должен быть нанесен на волокно в процессе крашения, и поэтому устойчивости к мокрым обработкам неразрывно связаны с процессом крашения, ввиду чего эти два аспекта необходимо рассматривать одновременно.

Существует пять основных видов взаимодействия красителя с волокном:

- | | |
|--|-----------------------------|
| 1. Физическая адсорбция | } физическое взаимодействие |
| 2. Твердый раствор | |
| 3. Нерастворимые агрегаты внутри волокон | |
| 4. Ионная связь | } химическое взаимодействие |
| 5. Ковалентная связь | |

Рассмотрим каждый вид в отдельности. Для краткости в каждом случае будут рассмотрены лишь важнейшие примеры.

6.3.2. Физическая адсорбция

Наилучшим примером физической адсорбции является крашение хлопка прямыми красителями. В отличие от шерсти или нейлона хлопок не содержит каких-либо катионных или анионных центров, способных образовывать ионную связь с соответственно заряженным красителем. Поэтому, если всеми анионными красителями можно непосредственно окрашивать нейлон или шерсть (см. ниже), к хлопку средство имеют лишь красители определенного типа, а именно прямые красители. Вследствие этого хлопок очень трудно окрашивать непосредственно и необходимы различные предиспонуции крашению и последующие обработки для того, чтобы «фиксировать» краситель на волокне, например проглажка (разд. 3.4.1). Как уже говорилось, хлопок представляет собой сильно гидрофильное волокно; кроме того, он имеет открытую структуру, что позволяет молекулам красителя легко проникать в волокно; трудности заключаются в том, чтобы удержать их там.

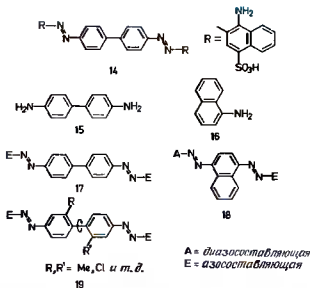
Первым красителем, который, как было установлено, имеет средство к хлопку уже при простом кипячении волокна в растворе, содержащем краситель (и поваренную соль), был Конго красный (14). Это побудило ученых исследовать, почему этот краситель имеет средство* к хлопку, тогда как другие ранее обследованные красители таким свойством не обладают. Впоследствии было найдено, что наибольшим средством обладают длинные, плоскостные полнокрасители с относительно низкой растворимостью в воде. Красителями с наибольшей субстантивностью оказались те, у которых расстояние между азотсодержащими составило около 10,8 Å.

Азокрасители на основе бензидина** (15), например 17, и 1-нафтиламина** (16), например 18, очень хорошо удовлетворяют этим требованиям, поэтому большинство прямых красителей являются их производными. Некопланарные бензидиновые красители, например 19, как и следовало ожидать, имеют незначительное средство к хлопку.

* Часто называемое субстантивностью.

** Бензидин и 2-нафтиламин: часто являющийся примесью 1-нафтиламина канцерогены для человека. Поэтому ряд фирм, производящих красители, в том числе фирма ICI, прекратила производство, связанные с применением этих полупродуктов.

* Включая пигменты.



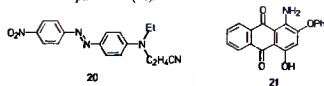
Наиболее вероятное объяснение этих фактов заключается в том, что молекулы таких красителей имеют форму, близко соответствующую форме молекулы целлюлозы. Это подтверждается данными рентгеноструктурного анализа структурного фрагмента целлюлозы (см. формулу 6), показывающего, что такой фрагмент имеет длину 10,3 Å, что близко к оптимальному расстоянию между азогруппами. Близость молекул красителя и целлюлозы в максимальной степени способствует образованию межмолекулярных водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса*, и краситель оказывается связанным с волокном. Поскольку силы Ван-дер-Ваальса и водородные связи являются относительно слабыми силами, связь красителя с волокном не очень прочна. Поэтому прямые красители на хлопке имеют самые низкие показатели устойчивости к мокрым обработкам из всех красителей, применяемых для крашения хлопка. Однако, поскольку они дешевле, их используют для окрашивания бумаги.

6.3.3. Твердые растворы

В отличие от хлопка полиэфирные волокна имеют плотную структуру, и даже такие небольшие молекулы, как молекула воды, в обычных условиях с трудом проникают в волокна (табл. 6.2). Поэтому были разработаны специальные методы крашения, позволяющие красителю проникать в волокно. Эти методы делают волокно временно доступным для проникновения молекул красителя благодаря ослаблению или рас-

* Предполагалось также наличие некоторого взаимодействия между π-электронами красителя и целлюлозой, но изломе прочности к мокрым обработкам является серьезным доводом против этого.

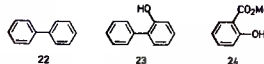
крыванию его структуры; после крашения структура волокна возвращается в плотное состояние, «запирает» молекулы красителя внутри полимера. Но даже при помощи этих методов лишь очень **маленькие** молекулы могут окрашивать полиэфирное волокно; **большие** молекулы, такие, как фталоцианин меди (разд. 5.4), не способны окрашивать. Типичными красителями для полиэфиров являются **моноазокраситель (20)** и **антрахиноновый краситель (21)**.



Помимо прочего, красители для полиэфиров должны обладать очень **низкой** (т.е. <1%) растворимостью в воде. Поэтому они не содержат традиционных водорастворимых групп, как SO_3H , $COOH$ и NR_3^+ . Обычно они **носятся** и применяются в виде водных дисперсий, отсюда их название **дисперсные красители**.

Существует три основных способа временного разрыхления структуры волокна: 1) крашение при 95–100°C с добавлением в красильную ванну так называемых «переносчиков»; 2) крашение без переносчиков при 120–130°C, что требует применения красильных аппаратов, работающих под давлением; 3) метод влипания с термофиксацией при 180–220°C в течение короткого времени (гермозольный способ).

Крашение с переносчиками. Типичные структуры переносчиков приведены ниже (22–24). При влипании устанавливается равновесие между волокном, красителем и водой. Молекула переносчика проникает в волокно с несколькими молекулами воды, раскрывая структуру волокна*.



Это позволяет более крупным молекулам красителя, растворенного в воде, проникнуть в волокно, что и происходит; для восстановления равновесия новая порция красителя растворяется в воде до тех пор, пока весь краситель не проникнет в волокно (рис. 6.3). При охлаждении до нормальной температуры волокно снова приобретает плотную структуру, и краситель оказывается **запертым** в волокне.

Структуры красителей и переносчиков весьма близки, поэтому переносчики могут оставаться в волокне после крашения, что может вызвать осложнения. Например, светочувствительный краситель может **понижиться**, и материал может иметь **затяг переносчика**.

* Механизм крашения с переносчиком еще не выявлен полностью. Хотя допускается возможность набухания, в общем допустим механизм образования переходного слоя на поверхности волокна.

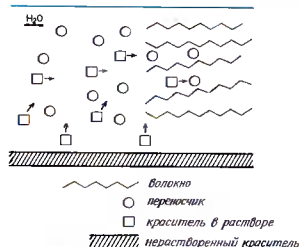


Рис. 6.3. Крашение полиэфирного волокна с переносчиком.

Высокотемпературное крашение. Когда это возможно, следует избегать применения переносчиков. Показано, что полиэфирное волокно способно в значительной степени адсорбировать дисперсные красители при 100°C, при условии, что крашение проводится чрезвычайно долго (т.е. много часов). Для получения глубоких тонов при приемлемой продолжительности крашения (т.е. ≤ 1 ч) необходимо увеличить скорость диффузии. Полимерная структура может быть ослаблена нагреванием до температуры, достаточно высокой, чтобы вызвать сокращение числа межцепных связей благодаря термическим колебаниям молекул полимера; при этом одновременно возрастает энергия молекул красителя. Для этого необходима температура 120–130°C. Поскольку эта температура выше температуры кипения воды при нормальном давлении, необходимо герметизировать крастильный аппарат и подыять давление выше атмосферного. Метод в настоящее время широко применяется, когда полиэфирный материал может выдержать эти условия.

Термозольный способ. Применение еще более высоких температур повышает скорость диффузии красителя в волокно в еще большей степени, сокращая время крашения. Термозольный способ был применен фирмой Du Pont для крашения лакара* в 1949 г.; затем было разработано оборудование для нагревания до 180–220°C. При этой температуре колебания молекул как полимера, так и красителя чрезвычайно сильно возрастают, поэтому диффузия протекает быстро и «фиксация» красителя может завершиться примерно за 60 с.

Фиксация дисперсных красителей в полиэфирном волокне, по-видимому, достигается в основном благодаря растворению красителя в волокне, т.е. образованию твердого раствора. Возможно также образова-

ние водородных связей между карбонильными группами полимера и амини- и гидроксигруппами красителя.

Дисперсные красители применяются также для крашения химического волокна — ацетата целлюлозы. Кроме того, дисперсными красителями можно окрашивать полиамидные и полиакрилонитрильные волокна, однако лишь в бледные тона. Механизмы крашения и взаимодействия красителя с волокном, по-видимому, аналогичны описанным в случае крашения полиэфирного волокна.

6.3.4. Образование нерастворимых агрегатов внутри волокна

Все эти красители окрашивают волокно по принципу образования нерастворимых агрегатов красителя, превышающих по размеру поры в структуре волокна, поэтому краситель прочно «запирается» внутри волокна (схема 6.2).

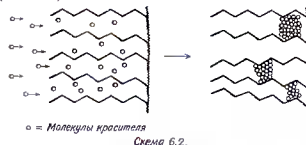
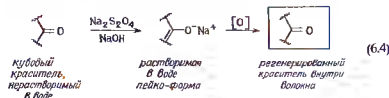


Схема 6.2.

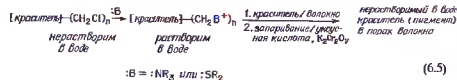
Наиболее известными красителями этого типа являются кубовые (разд. 5.2 и 5.3). Кубовые красители нерастворимы в воде и не имеют средства к хлопку, но способны восстанавливаться до водорастворимой лейко-формы, обладающей средством к хлопку. Поэтому волокно «окрашивают» лейко-формой, а затем благодаря ее окислению кислородом воздуха внутри волокна регенерируется исходный нерастворимый в воде кубовый краситель — агрегирование обычно усиливается при мыловке.

Химическое превращение кубового красителя в лейко-форму состоит просто в восстановлении одной или нескольких карбонильных групп до фенольных. Обычно в качестве восстанавливающего агента используют дитионит натрия. В результате образуются водорастворимые натриевые соли, и их анионный характер обуславливает высокое средство к волокну. Упрощенно процесс изображен уравнением (6.4):

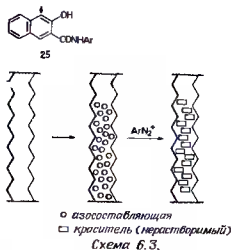


* Торговое название полиэфирного волокна фирмы Du Pont.

Другим методом является придание временной водорастворимости красителям, которые затем образуют водонерастворимые агрегаты внутри волокна. Краситель придают растворимую форму для удобства нанесения на волокно, затем внутри волокна отщепляются гидрофильные группы, и пигмент регенерируется в порах волокна. На этом принципе основано крашение Алцианами, выпущенными фирмой ICI в 1948 г. [уравнение (6.5)].

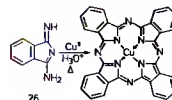


Третий способ получения агрегатов красителей внутри волокон — синтез красителя в волокне. Лучшим примером таких красителей являются азидиновые красители для хлопка. По этому способу волокно пропитывают азосоставляющей, обладающей высоким сродством к хлопку, чаще всего ариламидами β-гидроксинафтойной кислоты (25). Затем добавляют стабилизированную соль диазотия, которая реагирует с азосоставляющей, уже находящейся внутри волокна, с образованием нерастворимого в воде красителя. Упрощенно процесс изображен на схеме 6.3.



По тому же принципу внутри волокна могут быть получены фталоцианиновые пигменты (разд. 5.4). Эти пигменты, «фталогены», были выпущены фирмой Bayer в 1951 г., чтобы избежать нежелательных влияний таких групп, как SO₃H, на устойчивость к мокрым обработкам. В этом случае на волокно наносится промежуточный продукт синтеза фталоцианина 1-амино-3-иминоизоиндоленин (26) (разд. 2.4.4); в присутствии соли меди (или никеля) при обработке кислотным паром внутри во-

локна легко образуется фталоцианин меди (или никеля) [уравнение (6.6)].



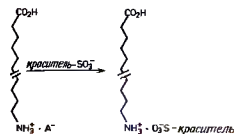
(6.6)

Устойчивости окраски к мокрым обработкам при получении водонерастворимых агрегатов внутри волокна всегда отличные. Как будет показано ниже, еще одним преимуществом агрегирования красителей является обычно повышение светопрозрачности.

6.3.5. Образование ионной связи

Существует два типа ионной связи красителя с волокном в зависимости от того, какой применяется краситель — анионный или катионный.

Анионные красители содержат отрицательно заряженные группы, например сульфогруппы. Поскольку сульфогруппы являются сильно-кислыми*, они, естественно, полностью ионизируются в воде** [уравнение (6.7)]. Само собой разумеется, что анионные красители применяют для крашения волокон, имеющих в условиях крашения катионные центры. Как уже говорилось, лучшими примерами такого типа волокон являются найлон и белковые волокна — шерсть и шелк. В слабодокислой красильной ванне (в разбавленном водном растворе уксусной кислоты) аминогруппы волокна протонируются. В процессе крашения отрицательно заряженный краситель замещает бесцветный протоний и удерживается на волокне благодаря ионной связи между анионным красителем и катионной аммониевой группой [уравнение (6.8)].



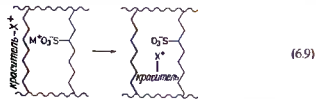
* Отсюда название — кислотные красители.

** Большинство красителей выпускается в виде натриевых солей. Естественно, они полностью ионизированы в воде.

Обычно число сульфогрупп в молекуле красителя тщательно подбирается для достижения оптимального соотношения водорастворимости и сродства к волокну. Как правило, большинство товарных красителей содержит одну или две сульфогруппы.

Катионные красители обычно применяют для крашения полиакрилонитрильных волокон. Как уже говорилось, полиакрилонитрильные волокна содержат анионные центры в виде SO_3^- - или COO^- -групп. Силы ионного притяжения между этими группами и положительно заряженным красителем связывают краситель с волокном.

Аналогично анионным красителям при крашении шерсти и шелка катионные красители окрашивают полиакрилонитрильное волокно из слабосильных ванн. По-видимому, краситель сначала адсорбируется на поверхности волокна, нагревание заставляет его диффундировать в глубь волокна, где он закрепляется на анионных центрах [уравнение (6.9)].



Поскольку число отрицательно заряженных центров в полиакрилонитрильном волокне и положительно заряженных центров в полиамидном волокне и шерсти ограничено, катионные и анионные красители имеют определенную степень насыщения при крашении этих волокон, т.е. краситель перестает выбираться волокном, поскольку все центры оказываются занятыми молекулами красителя. Однако на практике число центров достаточно, чтобы обеспечить необходимую интенсивность оттенка.

Устойчивости к мокрым обработкам в случае красителей, связанных ионной связью, выше, чем при физической адсорбции (например, при крашении хлопка прямыми красителями), но ниже, чем в случае образования агрегатов (например, при крашении кубовыми красителями).

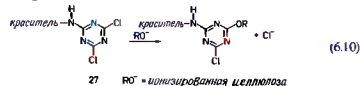
6.3.6. Образование ковалентной связи

Как было показано, наиболее трудную проблему для непосредственного крашения представляет целлюлоза; для этого нужны красители, отвечающие особым структурным требованиям, — прямые красители. Обычно это полиазокрасители, поэтому получаются лишь тусклые оттенки. Кроме того, прямые красители обладают низкой или средней устойчивостью к мокрым обработкам, поскольку связь с волокном осуществляется лишь за счет физических сил. Азодные и кубовые красители обеспечивают высокие прочности к мокрым обработкам, однако они дают тусклые оттенки и требуется специальная техника их применения.

Поэтому было необходимо найти лучший тип красителя для целлюлозы.

Идея связывания красителя с волокном ковалентной химической связью для достижения высоких показателей устойчивости к мокрым обработкам появилась уже давно, и были предприняты многочисленные попытки связать такой связью краситель с целлюлозой. Однако во многих случаях, когда удавалось получить эту связь, условия были настолько жесткими, что происходило разрушение волокна.

Впервые практический успех был достигнут в 1954 г. Ратти и Стефеном (фирма ICI), которые открыли, что красители, содержащие дихлортриазиновую группу, например 27, реагируют с целлюлозой в щелочной среде в мягких условиях, в которых не происходит разрушения волокна [уравнение (6.10)].

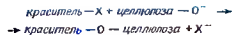


Красители на основе цианурхлорида (28) были известны еще раньше: в 20-х годах фирма Сiba применила остаток цианурхлорида для связывания хромофоров при получении субстантивных зеленых красителей, например типа 29, из синих и желтых красителей.

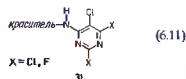


В 1956 г., ровно через 100 лет после открытия Мовенца Перкином, фирма ICI выпустила первые активные красители: желтый, красный и синий. Другие производители красителей вскоре выпустили свои марки, и сейчас все крупные фирмы, производящие красители, выпускают свои ассортименты активных красителей для хлопка.

В большинстве активных красителей используется реакция нуклеофильного замещения, выражения в общем виде уравнением (6.11). Базилены (BASF), Цибакроны (Ciba-Geigy), Дримарены Р (Bayer) и Продионы (ICI) содержат остатки 1,3,5-триазинов (30), тогда как основная гамма Дримаренов и Левафиксов (Bayer) содержит остатки пиримидинов (31).

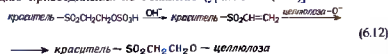


X = уходящая группа

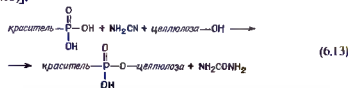


(6.11)

Химики фирмы Hoechst предложили совершенно новую активную систему – винилсульфонильную группу, вступающую в реакцию присоединения по Михаэлю (уравнение (6.12)).



Все названные активные красители требуют мягких щелочных условий для протекания реакции с хлопком. Напротив, предложенные в 1979 г. Прочионы Т реагируют с целлюлозой в нейтральной среде [уравнение (6.13)].



Вполне естественно, что при крашении любыми активными красителями с целлюлозой никогда не реагирует весь краситель; конкурирующей реакцией является реакция красителя с водой (схема 6.4). Степень фиксации красителей меняется в очень широких пределах (от ~30 до 90%) и, следовательно, предстоит затратить еще много усилий, чтобы достичь 100%-ной фиксации.

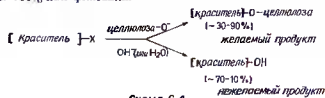
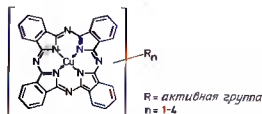
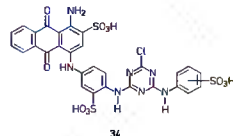
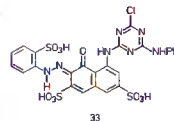
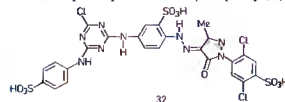


Схема 6.4.

Поскольку практически любой хромоген можно превратить в активный краситель, имеется большая возможность выбора цвета и хими-

ческого класса красителя. Это позволило впервые получить яркие цвета на хлопке. Моноазокрасители позволяют получить яркие тона от желтого до красного цвета, например 32 и 38, антрахиноновые красители – яркие синие цвета, например 34, а красители на основе фталоцианина меди – ярко-бирюзовые тона, например 35.



Активные красители благодаря простоте применения (схема 6.5) завоевали значительную часть рынка, частично вытеснив кубовые

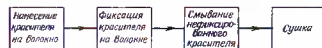


Схема 6.5

и азойидные красители. Однако дешевые серпистые и прямые красители, а также пигменты все еще доминируют в крашении и печати целлюлозных материалов (рис. 6.4).

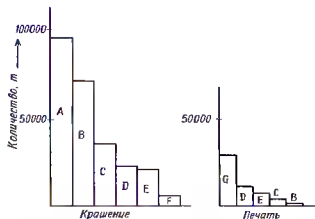


Рис. 6.4. Относительное мировое потребление важнейших классов красителей для окрашивания целлюлозных волокон (1980 г.).

А – серик; В – прямые; С – кубонные; D – активные; Е – азоидные; F – Индиго, G – пинкиты.

6.4. УСТОЙЧИВОСТЬ КРАСИТЕЛЕЙ К ДЕЙСТВИЮ СВЕТА

6.4.1. Выцветание

Как уже говорилось, хороший краситель должен удовлетворять многим требованиям, среди которых первое место занимает светостойкость. Естественно, ни один производитель не станет выпускать товар, если известно, что он выцветет в течение нескольких недель; обычно требуется, чтобы краситель был прочен так же, как и окрашиваемый материал. Вообще низкие светостойкости допустимы в случае красителей для бумаги, например оберточной или туалетной, поскольку здесь можно применять недорогой краситель, продолжительность жизни которого невелика. В случае же изделий, рассчитанных на долговечное использование, таких, как ковры, портьеры, обивка мебели, светостойкость должна быть отличной. Красители для одежды занимают среднее положение между этими крайними случаями. Поэтому многочисленные серьезные работы по изучению процесса выцветания красителей преследовали не только научные, но и практические цели.

Неудивительно, что наибольшее внимание было уделено азокрасителям, что связано с их огромным коммерческим значением. В результате этих работ накопилась масса информации и был предложен ряд теорий и механизмов для объяснения выцветания при действии света азокрасителей и в меньшей степени красителей других классов (антрахиноновых, трифенилметановых и др.). Однако процесс выцветания красителей еще далеко не вполне изучен, и, как будет показано, необходимы дальнейшие исследования в этой области.

Основная причина того, что не все еще сделано в этой области, не в недостаточности приложенных усилий и изобретательности ученых,

а в колоссальном количестве практических трудностей, с которыми приходится сталкиваться при изучении механизма выцветания окрашенного волокна при действии света. Например, волокно обычно окрашивают небольшим количеством красителя*, и поэтому выделение продуктов фотодеструкции в достаточном количестве без примесей, обычно присутствующих в волокне еще до крашения, бывает исключительно сложным. Далее, поскольку выцветание – процесс относительно медленный, даже в случае красителей с низкой устойчивостью к действию света первичные продукты реакции могут снова вступать в реакцию или испаряться из волокна, когда их молекулярная масса низка.

Обсуждаемые ниже работы в основном посвящены окрашенным полимерам, а не фотоклимизму красителей в растворах, что отражает приближенность исследований к интересам промышленности.

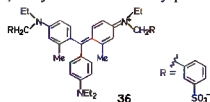
6.4.2. Методы испытаний

Научные методы оценки устойчивости окрашенных волокон к действию света появились примерно триста лет назад. Неудивительно, что в первых методах в качестве источника света использовался солнечный свет, что соответствовало природным красителям с их низкими светостойкостями (разд. 1.2.1). Однако продолжительность и интенсивность действия солнечного света меняются день ото дня, особенно в таких странах, как Англия, где изменчивость погоды пользуется дурной славой. Поэтому испытания красителей с хорошей светостойкостью могут затянуться на недели, месяцы и даже годы. Естественно, что искали другие методы испытаний, где окрашенное волокно могло бы подвергаться действию света 24 ч в сутки, чтобы значительно сократить продолжительность испытания. Трудность здесь заключается в том, что характеристики излучения этого другого источника света могут не соответствовать солнечному излучению. Какой смысл, если краситель будет показывать отличные светостойкости при каком-то особом источнике света и если тот же краситель выцветет под действием солнечного света за несколько дней. Поэтому многие источники света совершенно неприемлемы. Например, ртутная лампа низкого давления имеет очень сильное излучение при 253,7 нм при очень слабом излучении в остальной части спектра. В этом случае окрашенное волокно, не имеющее поглощения при 253,7 нм, покажет прекрасные светостойкости, что, однако, совершенно бессмысленно, поскольку излучение короче 290 нм вообще не достигает поверхности Земли. К счастью, излучение ксеноновой дуговой лампы при соответствующей фильтрации очень близко подходит к солнечному свету, и поэтому этот источник света теперь широко применяется.

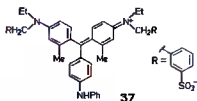
Устойчивость красителя к действию света обычно оценивается по ряду стандартных выкрасок. Международная организация по стандартизации (International Organisation for Standardisation, ISO) выбрала в качестве эталонов восемь синих красителей 36–43, светостойкость ко-

* Обычно это 1%-ное крашение, т.е. 1 г. красителя на 100 г. волокна.

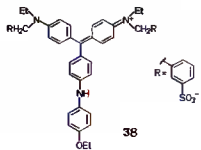
торых (на шерсти) варьирует от очень низкой (1 балл) до отличной (8 баллов). Эти красители были тщательно подобраны таким образом, что повышение светостойкости на 1 балл соответствует примерно ее удвоению, т.е. уменьшению выцветания в 2 раза; это означает, что краситель 43 выцветает примерно в 250 раз медленнее, чем краситель 36. При испытаниях окрашенное волокно облучают вместе с 8 стандартными образцами. Периодически производится визуальная оценка, чтобы сравнить степень выцветания испытуемого красителя со стандартами. Величину устойчивости окрашенного волокна к действию света получают, сравнивая, какому из стандартов соответствует степень его выцветания. Например, если оно начинает выцветать, когда выцветает и стандарт № 3, его устойчивость к свету равна 3.



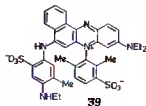
С.1. Кислотный синий 104



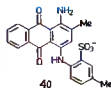
С.1. Кислотный синий 109



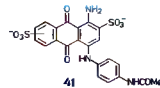
С.1. Кислотный синий В3



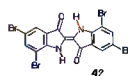
С.1. Кислотный синий 121



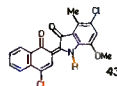
С.1. Кислотный синий 47



С.1. Кислотный синий 23

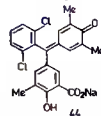


С.1. Кубовый синий 5



С.1. Кубовый синий 8

Наряду с методом ISO существует метод Американской ассоциации химиков-кolorистов (AATC). Этот метод используют семь стандартов (L2–L8), причем они получаются всего из двух красителей, 43 и 44. Каждый стандарт получают, смешивая краситель с высокой светостойкостью (43) с красителем с низкой светостойкостью (44). С увеличением доли 43, естественно, увеличивается устойчивость к свету смеси.



6.4.3. Основные принципы фотохимии

Когда молекула поглощает квант световой энергии, она переходит в возбужденное состояние (рис. 6.5). Чтобы вернуться в основное состояние, возбужденная молекула может потерять энергию в результате различных процессов. Они показаны на рис. 6.5 (1–4).

Возбужденная молекула может также разложиться или вступить в реакцию с другой молекулой до того, как она успеет вернуться в основное состояние (стрелка 5 на рис. 6.5); такая реакция называется фотохимической. Два наиболее важных состояния для фотохимической реакции – это первое возбужденное синглетное состояние и первое возбужденное триплетное состояние; в случае азокрасителей это соответственно $^1(\pi\pi^*)$ и $^3(\pi\pi^*)$ или $^1(\pi\pi^*)$ и $^3(\pi\pi^*)$.

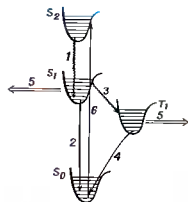


Рис. 6.5. Различные процессы при возвращении возбужденной молекулы в основное состояние.

1 — внутреннее преобразование; 2 — флуоресценция; 3 — межсистемный переход; 4 — фосфоресценция; 5 — фотохимическая реакция; 6 — возбуждение

Эффективность фотохимической реакции оценивается величиной квантового выхода (Φ)

$$\Phi = \frac{\text{число молекул, вступивших в реакцию}}{\text{число поглощенных квантов}}$$

Если $\Phi \gg 1$, реакция является цепной, а энергия света инициирует первую ступень. Если $\Phi \approx 1$, каждый поглощенный фотон вызывает химическую реакцию. Если $\Phi < 1$, эффективность реакции очень мала, и преобладают другие процессы. Обычно при выцветании красителей имеет место последний случай.

На фотохимическую стабильность красителя влияют многие факторы, в том числе природа источника света, характеристика спектра поглощения красителя, продолжительность существования состояний S_1 и T_1 , эффективность межсистемного перехода, природа растворителя или субстрата, наличие воздуха и влаги. Очевидно, чем дольше молекула пребывает в возбужденных состояниях, тем больше вероятность, что она вступит в реакцию. Здесь уместно упомянуть, что существует широко распространенное заблуждение относительно флуоресценции красителей. Чисто считают, что флуоресценция снижает светостойкость красителя. Дело не в этом. Хотя многие флуоресцирующие красители действительно имеют низкую светостойкость, флуоресценция является всего лишь видимым проявлением того, что молекула долго пребывает в синглетном возбужденном состоянии, следовательно, вероятность ее вступления в фотохимическую реакцию возрастает. Существует еще много внешних факторов, влияющих на фотохимическую активность красителя, например природа субстрата, температура, условия окружающей среды.

6.4.4. Механизм выцветания красителей

Как уже говорилось, азокрасители изучены очень основательно в поисках факторов, влияющих на их светостойкость. Поэтому последующее обсуждение относится к азокрасителям. Тем не менее на основании

этих работ можно сделать общие заключения, особенно в отношении взаимодействия красителя с волокном.

Азокрасители. Реакции окисления и восстановления — две важнейшие реакции в процессе выцветания красителей. Неясно, являются ли эти реакции непосредственно фотохимическими реакциями, в которые вступает краситель в возбужденном светом состоянии, или же они являются вторичными и вызваны другой фотовозбужденной молекулой, например кислородом, сенсибилизированном, возможно, красителем. Проблема различия прямого и непрямого механизма реакции осложняется исключительно низким квантовым выходом фотореакции выцветания, при которой $\Phi < 10^{-3}$ даже для наименее светочувствительных (1 балл) по шкале ISO красителей. При столь низком квантовом выходе крайне трудно быть уверенным, что в реакции не участвуют микропримеси волокон.

Известно, что многие красители выцветают значительно скорее в присутствии кислорода. Показано также на полипропилене, что многие красители, выцветающие вследствие реакции окисления, выцветают за счет восстановления при отсутствии кислорода. Однако не всегда требуется отсутствие кислорода для протекания восстановительного выцветания. Этот вывод сделан на основании ряда работ, в которых было показано, что большое влияние на механизм реакции оказывает природа волокна. При этих исследованиях для определения механизма выцветания на график наносит логарифм скорости выцветания в зависимости от константы Гаммета (σ) для ряда заместителей в ароматических азосоединениях. Можно полагать, что более электроотрицательные, чем H, группы должны уменьшать способность азосоединения окисляться* и увеличивать скорость восстановления по сравнению с исходным азосоединением. Поэтому график должен иметь отрицательный наклон для окислительного механизма и положительный для восстановительного, что и было получено экспериментально (рис. 6.6).

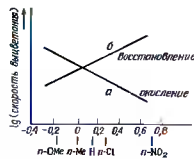
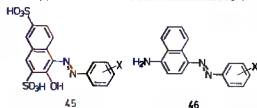


Рис. 6.6. Зависимость логарифма скорости выцветания моноазокрасителей от константы Гаммета (σ). Ожидаемые изменения при варьировании заместителя в парадитолонии фенила.
а — в случае окислительного субстрата; б — в случае восстановительного субстрата.

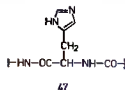
На шерсти азосоединения 45 выцветают по восстановительному механизму, поскольку наблюдается положительный наклон прямой. Однако на ацетате целлюлозы для красителей 46 наблюдается отрица-

* Предполагается, что кислород выступает как электрофильный агент в реакции окисления.

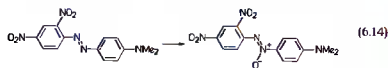
тельный наклон, что указывает на окислительный механизм выцветания. Впоследствии эти данные были подтверждены другими работами. Эти исследования показывают, что существует два различных типа волокон, белковые и небелковые, которые определяют, будет ли краситель окисляться или восстанавливаться. На белковых волокнах, т.е. шерсти и шелке, имеет место восстановительный механизм выцветания, тогда как на небелковых волокнах, т.е. целлюлозе, полиэфире и полиакрилонитриле,—окислительный. Полиамидные волокна, например нейлон, ведут себя несколько аномально, но попадают скорее во вторую категорию, хотя, как будет показано ниже, красители, содержащие нитрогруппы, на полиамидном волокне восстанавливаются.



При окислительном механизме небелковые волокна, по-видимому, не играют существенной роли в фоторазрушении красителя; по существу убедительные доказательства, что белковые волокна участвуют на некоторых стадиях в восстановительном выцветании. В частности, остатки гистидина (47) в молекуле белка непосредственно участвуют в восстановительном процессе, возможно, на какой-то ранней стадии. Это подтверждается наблюдением, что восстановительное выцветание может происходить и на небелковом волокне, импринтированном гистидином.



Окислительное выцветание. Как говорилось выше, кислород заметно ускоряет выцветание красителей на небелковых волокнах, и отсюда, естественно, можно прийти к заключению, что фотореакция включает стадию окисления. Предполагалось, что кислород участвует в превращении азогруппы в азоксигруппу. Однако эксперименты не подтверждают это в качестве общего механизма. Точно известен лишь один пример такой реакции [уравнение (6.14)].



Затем были предложены более вероятные механизмы, которые, по-видимому, являются общими. Первый из них касается азокрасителей, склонных к азо-гидразонной таутомерии. В этих случаях фотодеструкция протекает, вероятно, с гидразонной, а не азо-формой. На примере (схема 6.6) показано, что этот механизм предполагает первоначальную атаку гидразонной формы синглетным кислородом. При этом синглетный кислород может образоваться благодаря сенсibilизации красителем основного состояния триплетного кислорода, хотя сенсibilизацию могут вызывать и другие молекулы (например, кетоны). Молекула активного синглетного кислорода затем участвует в термически разрывном бл-процессе, еновом синтезе, с образованием пероксидного соединения, которое в дальнейшем, по-видимому, разлагается с образованием продуктов, показанных на схеме 6.6. В эксперименте были выделены нафтохинон и краситель 48, который, вероятно, образовался в результате реакции сочетания исходного азонафта со свободной арильазоксигеновой солью, образовавшейся при разложении пероксида.

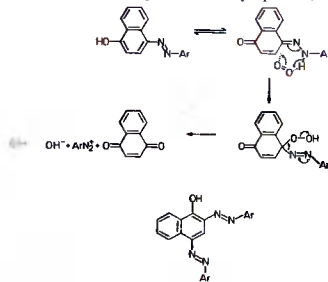
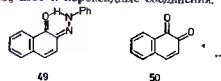


Схема 6.6.

Аналогично при облучении 2-фенилазонафта (49) на флюке образуются 1,2-нафтохинон (50) и другие продукты окисления, такие, как флуевый ангидрид, азот и пероксидные соединения.



Имеются и другие наблюдения, подтверждающие общий механизм, приведенный на схеме 6.6, а именно: 1) синглетный кислород, образовавшийся не фотолитически, вызывает аналогичную реакцию; 2) сенсибилизаторы синглетного кислорода промотируют реакцию и 3) тушители подавляют выцветание.

Если азоафтаол О-метилировать и тем самым закрепить в азо-форме, образующийся азокраситель более стоек к атаке синглетного кислорода, что согласуется с предложенным механизмом.

Другой механизм, не требующий участия синглетного кислорода, можно проиллюстрировать на примере 4-арилазоафтаолов (схема 6.7). Этот механизм работает в тех случаях, когда краситель устойчив к атаке синглетного кислорода либо когда имеются факторы, промотирующие протекание реакции по этому механизму, например способствующее образованию радикалов.

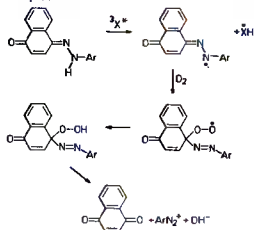


Схема 6.7.

Одним не все красители существуют в гидразонной форме; например, важный класс азокрасителей получается сочетанием с азосоставляющими, содержащими аминогруппу в *пара*-положении. Предложен вероятный механизм выцветания таких красителей (схема 6.8). Он начинается с окислительного разрыва связи C—N с последующим освобождением пероксида водорода. Образовавшийся пероксид водорода может затем реагировать с азохромогеном, в результате чего получается сложная смесь продуктов реакции. Хотя эта схема нуждается в уточнении и экспериментальной проверке, она подтверждается известными данными о светостойкости азокрасителей: чем ниже основность атома азота аминогруппы, тем выше светостойкость красителя.

Восстановительный механизм. Как уже говорилось, восстановительный механизм доминирует в случае некоторых красителей на полипропилене в отсутствие кислорода. Но даже при наличии кислорода красители на белковых волокнах выцветают по восстановительному ме-

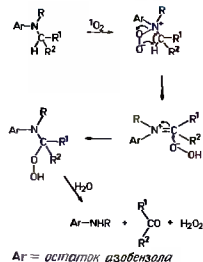


Схема 6.8.

ханизму. Решающую роль в этом изменении механизма, по-видимому, играет гистидин, который выполняет роль тушителя и взаимодействует с синглетным кислородом. Возможно, что при этом гистидин переходит в активную форму, способную промотировать восстановление азокрасителей, хотя это предположение нуждается в экспериментальной проверке.

Предложен механизм восстановительного выцветания с промежуточным образованием радикалов $R_2\dot{C}$ —OH и $\cdot$ COOH; ряд модельных экспериментов подтверждает эту теорию. Вероятный механизм приведен ниже (схема 6.9). Получены радикалы **51** и **52**, что подтверждает эту теорию.

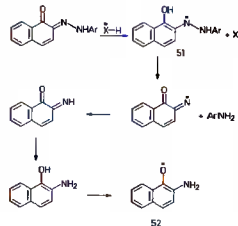
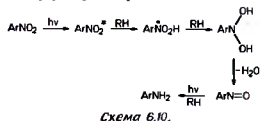


Схема 6.9.

Азокрасители, содержащие нитрогруппы, имеют аномально низкую светостойкость на полиамидных волокнах (найлоне). Для объяснения этой аномалии был предложен восстановительный механизм (схема 6.10), согласующийся с имеющимися многочисленными экспериментальными данными. Хорошо известно фотовосстановление нитрогруппы, причем алкаламины, например бутиламин, прототируют эту реакцию. По аналогии можно ожидать, что концевые аминогруппы полиамидной цепи будут прототирировать восстановление нитрогруппы.



Предполагается также, что при побочных реакциях будут образовываться также более сложные продукты, например азоксисоединения.

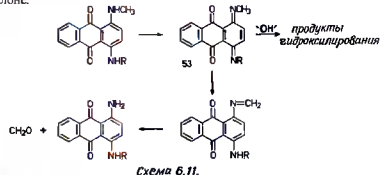
Металлизированные азокрасители. Как было сказано в гл. 2 и 3, металлизация азокрасителей часто приводит к улучшению их прочности, в частности светостойкости. Предложено два объяснения этого явления, а именно: 1) металл защищает благодаря как пространственным, так и электронным факторам атомы азота азо-гидразогруппы от атаки, например, синглетного кислорода, 2) металл прототирует агрегирование красителей, а это приводит к повышению светостойкости (см. ниже). Возможно, что действует и тот и другой фактор.

Антрахиноновые и кубовые красители. Хотя и возможно предсказать с определенной степенью точности светостойкость красителя данного класса, например азокрасителя, на данном волокне, закономерности нельзя распространить на другие классы красителей. Некоторые красители имеют чрезвычайно низкие светостойкости на одном волокне и приемлемые на волокне другого типа. Далее, не всегда бывает так, что если один класс красителей показывает повышение светостойкостей при переходе от одного типа волокон к другому, то другой класс также будет показывать такое повышение. Для каждого класса красителей существуют свои правила; антрахиноновые и кубовые красители не составляют исключения.

Вообще антрахиноновые красители имеют хорошие показатели устойчивости к свету, т.е. 5–6 баллов на шерсти и 5–7 — на ацетатном волокне. К сожалению, большинство работ по изучению светостойкости носит прикладной характер и направлено на поиск структурных модификаций, улучшающих светостойкости, а не на изучение самого механизма фоторазрушения красителя. Однако известно, что одним из механизмов разрушения является дезалкилирование алкаламиноантрахинонов, о чем свидетельствует покраснение окрашенного волокна при

выцветании. Поскольку аминантрахиноны имеют большое коммерческое значение, это очень важное наблюдение.

Механизм, приведенный на схеме 6.11, объясняет многие экспериментальные наблюдения. Образование продуктов при гидроксилировании антрахинонового ядра и замещения метиламиногруппы кислородом можно объяснить, исходя из того, что образуется промежуточное соединение, такое, как 53. Однако справедлив также и механизм, предложенный при дезалкилировании аминазокрасителей (схема 6.8). Поскольку это окислительный механизм, можно ожидать, что он скорее будет протекать на небелковых волокнах, чем на найлоне. Это предположение подтверждается тем, что некоторые антрахиноновые красители действительно быстрее выцветают на полиэфирном волокне, чем на найлоне.

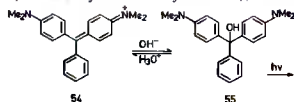


Методы повышения светостойкости аминантрахиноновых красителей почти всегда в качестве первой меры включают исключение алкаламиногруппы, что приводит к желаемым результатам. Антрахиноновые красители, содержащие, например, перичные аминогруппы, ариламиногруппы и группы, легко образующие водородную связь, например ацетиламиногруппу, всегда превосходят по светостойкости соответствующие алкаламиноантрахиноновые красители.

Механизм выцветания кубовых красителей изучен мало. Причиной этого отчасти является отличная светостойкость этих красителей (на хлопке), что затрудняет определение скорости выцветания на волокне. Их прекрасную светостойкость можно объяснить отсутствием сильнополярных заместителей, таких, как электронодонорные и электроакцепторные группы в азокрасителях.

Другие классы красителей. В отличие от антрахиноновых и кубовых красителей арилкарбонные красители отличаются очень низкими показателями устойчивости к свету, особенно на шерсти, шелке и хлопке. На полиакрилонитрильном волокне, однако, они имеют удовлетворительные светостойкости. К этому классу относится несколько самых ярких и колористически сильных из известных красителей, а некоторые красители, например кантенновые, обладают сильной флуоресценцией. Эти свойства, возможно, обусловлены той же причиной, что и их плохая светостойкость.

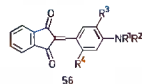
Вода и особенно кислород играют большую роль в снижении светопрозрачности арилкарбониевых красителей. Эксперименты на триарилкарбониевых красителях, например Малахитовом зеленом (54), показывают, что имеются два механизма и оба они применимы ко всем арилкарбониевым красителям. Первый — механизм дезалкилирования, весьма сходный с тем, который был в случае антрахиноновых и аминноазокрасителей. Второй механизм включает фрагментацию молекул, причем были выделены такие продукты, как 4-диметиламинобензофенон, 4-монометиламинобензофенон и 4-диметиламинофенол, что подтверждает механизм фрагментации. Имеются экспериментальные доказательства в пользу того, что фрагментация Малахитового зеленого идет через карбинольное основание 55, возможно через стадию образования радикалов. Действительно, соединения, поглощающие свет в той же области, что и карбинол 55, предохраняют Малахитовый зеленый от выцветания, что четко указывает на участие соединения 55 в реакции.



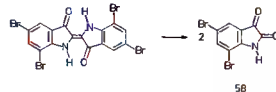
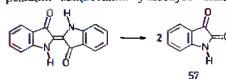
Величина pK_a в местах фиксации красителя также может сильно влиять на светопрозрачность арилкарбониевых красителей. Например, Малахитовый зеленый имеет гораздо более высокую светопрозрачность на сульфоглилизированном хлопке по сравнению с карбоксиглицированным. Это объясняется тем, что более кислая сульфогруппа сдвигает равновесие 54 $\rightleftharpoons$ 55 влево сильнее, чем более слабая карбоксильная группа. Однако следует провести более тщательные эксперименты, прежде чем принять эту гипотезу, поскольку эти явления вполне могут зависеть не от кислотности группы, а от легкости их гомолиза. Так, известно, что карбоксильная группа значительно легче образует радикалы, чем сульфогруппа, и радикальный механизм, инициируемый карбокси-радикалом, также может объяснять различие в светопрозрачности.

Подобно арилкарбониевым красителям, полиметиновые и дианилиновые красители обладают низкой светопрозрачностью на всех волокнах, кроме полиакрилонитрильного. Об их механизме выцветания известно сравнительно немного, но, во всяком случае, можно предположить, что выцветание протекает по окислительному механизму. Например, светопрозрачность красителя 56 уменьшается при введении электронодонорных групп, таких, как $-OMe$. Однако из этого общего правила есть много исключений, и необходимы дальнейшие исследования.

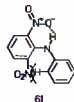
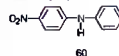
По окислительному механизму протекает, по-видимому, и выцветание индигоидных красителей. Доказательством служит тот факт, что после облучения Индиго и Тетраброминдиго на хлопке были выделены



соответственно изатин (57) и дибромизатин (58). Это свидетельствует о том, что в реакции выцветания участвует сыглетный кислород.



У некоторых красителей светопрозрачность возрастает, когда возможно образование водородной связи. Примером могут служить нитрокрасители. Показано, что 2-нитродибензилмин (59) превосходит по светопрозрачности 4-нитродибензилмин (60). Это объясняется влиянием водородной связи в возбужденном состоянии 2-нитроизомера, когда увеличивается фотостабильность и, возможно, электронодонорные и электроноакцепторные группы защищаются от атаки. Введение второй нитрогруппы (61) вызывает снижение светопрозрачности вследствие либо пространственных затруднений, которые дестабилизируют водородную связь, либо атаки незащитенной нитрогруппы.



6.4.5. Влияние образования агрегатов красителя на светопрозрачность

Фотостабильность красителя и его взаимодействие с субстратом — не единственные факторы, влияющие на светопрозрачность. Агрегация красителя также, по-видимому, весьма существенно влияет на скорость выцветания красителя на волокне. Существуют экспериментальные доказательства, что чем сильнее агрегирован краситель, тем выше его

светопрозрачность, и наоборот, чем ближе краситель к мономолекулярному состоянию, тем она ниже. Так, в одной работе измерялась светопрозрачность ряда красителей в сверхтонкой пленке вискозного волокна после определения степени агрегирования красителя. Было найдено, что те красители, которые сильно агрегированы, обычно имели хорошую светопрозрачность, тогда как у красителей, близких к мономолекулярному состоянию, светопрозрачность, как правило, была низкой. Это хорошо согласуется с характерным явлением, когда при крашении в светлые тона светопрозрачности выше, чем при крашении в темные тона, поскольку в первом случае краситель, вероятно, сильнее агрегировал. Хорошо известно, что симметричные сульфированные красители обычно имеют светопрозрачности более высокого порядка, чем несимметричные. Наиболее вероятное объяснение этого опять же основано на явлении агрегации красителя, поскольку можно ожидать, что молекулы симметричного красителя будут агрегировать сильнее.

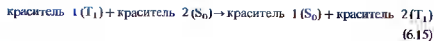
Экспериментальным фактом, легко объяснимым с точки зрения агрегации красителей, является влияние на светопрозрачность длины углеводородной цепи. В серии азокрасителей с углеводородной цепью, содержащей от 8 до 16 метиленовых групп, с увеличением длины цепи заметно падает светопрозрачность, поскольку длинная алкильная цепь обладает большей поверхностной активностью, чем короткая, и благодаря этому стабилизирует агрегаты.

Причины значительного влияния агрегации не вполне понятны. Однако обе нижесприводимые теории объясняют это наблюдение. Согласно первой, высокоагрегированные молекулы красителя рассеивают энергию возбужденного состояния молекулы красителя до того, как она успеет вступить в реакцию (т.е. снижается время жизни возбужденного состояния); согласно второй, в высокоагрегированном красителе меньше площадь поверхности, подвергающейся атаке активных агентов, например синглетного кислорода, радикалов, пероксида водорода и др.

6.4.6. Каталитическое выцветание

Многие факторы могут вызывать ускорение выцветания окрашенных волокон, начиная от наличия загрязнений в окружающей среде и кончая способом обработки волокна. Однако термин «каталитическое выцветание» часто употребляется для обозначения увеличения скорости выцветания одной из составляющих в смеси красителей. Это явление особенно сильно выражено в смесях, содержащих желтые и синие красители, т.е. в зеленых и серых смесевых красителях.

Для объяснения этого явления предложено два механизма: 1) перенос энергии от одного красителя в возбужденном триплетном состоянии к другому красителю в основном состоянии [уравнение (6.15)] и 2) перенос энергии от возбужденного красителя в триплетном состоянии к триплетному кислороду в основном состоянии с образованием синглетного кислорода [уравнение (6.16)], который затем атакует молекулу красителя.



Первый механизм более вероятен для каталитического выцветания батохромных красителей, поскольку перенос энергии от возбужденного состояния гипсохромного красителя к основному состоянию батохромного значительно более вероятен, чем перенос энергии от возбужденного состояния батохромного красителя к основному состоянию гипсохромного. Это происходит потому, что краситель, отдающий энергию, должен иметь более высокую энергию в триплетном возбужденном состоянии, чем получающий энергию краситель в первом возбужденном синглетном состоянии. Такая ситуация встречается наиболее часто для системы желтый → синий краситель (рис. 6.7). Очевидно, межсистемный переход ($S_1 \rightarrow T_1$) для сенсibilизирующего красителя должен быть очень быстрым, чтобы генерировать возбужденное триплетное состояние.

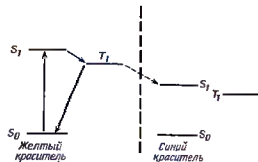
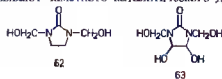


Рис. 6.7. Сенсibilизация синего красителя желтым красителем.

Второй механизм получил экспериментальное подтверждение при изучении смесей азокрасителей с более батохромными антрахиноновыми красителями. Было найдено, что тушители синглетного кислорода заметно подавляют каталитическое выцветание азокрасителей. Впоследствии было показано, что антрахиноновые красители — высокоэффективные сенсibilизаторы синглетного кислорода, однако они более стабильны к синглетному кислороду, чем азокрасители. Итак, образующийся синглетный кислород атакует предпочтительно азокрасители — отсюда эффект каталитического выцветания. Конечно, этот механизм применим в равной степени к каталитическому выцветанию более батохромного красителя, вызванному гипсохромным красителем. Очевидно, в этом случае гипсохромный краситель должен быть сенсibilизатором синглетного кислорода. Способность оптически отбеливающих веществ вызывать каталитическое выцветание также можно объяснить аналогичным механизмом.

Кроме этого узкого значения термина «каталитическое выцветание» может употребляться для обозначения многочисленных явлений сниже-

ния светопрочности красителей. В большинстве случаев остается неизвестной причина этих явлений, однако для некоторых имеются допустимые предположения. Например, диоксид титана, используемый в качестве делострафта блески, часто снижает светопрочность дисперсных красителей. По-видимому, это объясняется каталитическим механизмом, возможно каталитическим образованием пероксида водорода. Аналогично пероксиды вызывают явление, обратное тому, которое вызывает несимметричная отделка окрашенного волокна. Так, смолы с применением легко окисляющегося пероксидами производного мочевины (62) вызывают каталитическое выцветание, а с применением соединения 63 не оказывают заметного каталитического действия.



Однако нельзя игнорировать и другие причины этого явления, такие, как различное влияние, которое соединения 62 и 63 могут оказывать на агрегирование красителей, поскольку известно, что смолы действительно увеличивают степень агрегирования красителей на регистровочной целлюлозе.

Влажность также играет очень большую роль в процессе выцветания красителей. Обычно чем выше влажность, тем ниже светопрочность окрашенного волокна. Это обобщение подтверждено экспериментами, показывающими, что краситель медленнее выцветает в более сухой атмосфере. Это объясняет такое интересное наблюдение, что окрашенные волокна иногда при прямом солнечном освещении выцветают медленнее, чем на свету при облачности. Позже это было объяснено с точки зрения содержания влаги тем, что волокно при прямом солнечном свете находится при более высокой температуре, чем в пасмурный день, и поэтому содержание влаги в нем ниже. Характер влияния, которое оказывает влага на процесс выцветания, не вполне ясен, хотя, по-видимому, это в первую очередь химическое воздействие, как при гидролизе и гидроксилировании антрахиноновых красителей. Однако вода может также принимать участие в окислительном механизме выцветания, поскольку она может облегчать образование пероксида водорода, который, как показано, присутствует во многих случаях окисления.

Ситуация осложняется также известным и тем не менее несамым влиянием некоторых атмосферных загрязнений на светопрочность окрашенных волокон. Так, оксиды серы и азота противоположным образом влияют на светопрочность многих окрашенных волокон. Совместное воздействие этих двух газов на ацетатное волокно, окрашенное некоторыми синими и фиолетовыми красителями, вызывает обесцвечивание, известное под названием «дымовое выцветание», потому что впервые это явление было обнаружено вблизи газового пламени. Затем было по-

казано, что озон также усиливает выцветание красителей, что не удивительно.

Периодически предпринимаются попытки найти бесцветное соединение, которое улучшило бы светопрочность красителей. Так, в качестве УФ-фильтров были применены гидроксibenзофеноны, и это действительно повысило светопрочность многих красителей. К сожалению, их эффективность недостаточна, чтобы окупить дополнительные расходы по введению этих красителей в волокно. То же самое можно сказать в отношении большинства средств для улучшения светопрочности красителей, когда для достижения должного эффекта нужны относительно большие количества этого средства, вследствие чего приходится обычно от него отказаться.

6.4.7. Фотоослабление окрашенного волокна

Кроме каталитического воздействия одного красителя на выцветание другого краситель может также вызывать изменение волокна; это явление известно как фотоослабление волокна. Обычно оно проявляется в изменении таких физических характеристик волокна, как уменьшение сопротивления разрыву, истиранию и др. Фотоослабление чаще встречается в случае целлюлозных волокон, окрашенных кубовыми красителями, особенно желтыми и красными. Азокрасители такого явления не вызывают.

Предложено два механизма фотоослабления. Первый включает атаку синглетного кислорода, генерируемого из кислорода в триплетном основном состоянии и кубового красителя в возбужденном состоянии. Согласно второму, триплетно-сенситбилизировавший краситель, по-видимому, отщепляет радикал водорода или электроны от субстрата; фотоослабление в этом случае вызывается последующими реакциями на образовавшихся при этом радикальных центрах.

На основании экспериментальных данных более вероятным представляется первый механизм. Так, если раствор желтого или красного кубового красителя экспонировать на свету, можно уловить образовавшийся синглетный кислород при помощи тетрафенилдископентадиенола. Далее, фотоослабление наблюдается также и в неокрашенном волокне, если его поместить очень близко (но не касаясь) к окрашенному. Это строго доказывает, что летучие вещества, такие, как синглетный кислород или образовавшийся из него пероксид водорода, вызывают фотоослабление.

Второй механизм менее обоснован, однако он довольно изыщно объясняет, почему желтые кубовые красители вызывают фотоослабление, а синие нет.

На рис. 6.8 приведена типичная диаграмма энергетических уровней для желтого (а) и синего (б) кубовых красителей. Можно заметить, что относительные энергии $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояний меняются местами для этих двух красителей. Предполагают, что отщепление водорода будет легко идти лишь из $n\pi^*$ -состояния. Следовательно, только желтый кра-

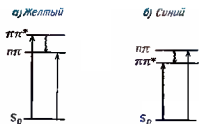


Рис. 6.8. Энергетические уровни типичного желтого и синего кубовых красителей.

ситель вызовет отщепление водорода, поскольку $\pi\pi^*$ -уровень — его более низкое возбужденное состояние. Единственное прямое доказательство отщепления водородного радикала дает изучение модели, в которой кубовый краситель отщепляет H⁺ от растворителя. Получены, однако, доказательства отнятия электронов из субстрата фотовозбужденным хиномом при флеш-фотолизе.

6.5. ФОТОХРОМИЗМ

Некоторые красители обратимо изменяют цвет при экспозиции на свету. Это явление известно под названием фотохромизма и рассматривается как дефект красителей для текстиля.

В случае азокрасителей явление вызвано *транс* → *цис*-изомеризацией относительно азо-связи и сходно с хорошо известной изомеризацией относительно связи C=C в стильбенах. Фотохромизм азокрасителей проявляется как батохромный сдвиг их цвета. Интересно происхождение батохромного сдвига, показанное на рис. 6.9 для гипотетического кра-

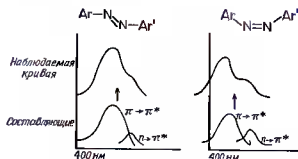


Рис. 6.9. Природа фотохромизма азокрасителей.

сителя. Можно заметить, что $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход становится более гипсохромным и менее интенсивным при переходе от *транс*- к *цис*-азокрасителям. Поэтому можно было бы ожидать, что произойдет гипсохромный сдвиг. Однако имеется действующий в совершенно противоположном направлении $n \rightarrow \pi^*$ -переход, в котором *цис*-краситель колористически сильнее и батохромнее, чем *транс*-изомер. В итоге эти явления складываются, и теперь *цис*-изомер является более батохромным, чем *транс*-изомер.

Фотохромизм менее известен на натуральных волокнах, где сильное взаимодействие красителя с волокном, чем на различных синтетических волокнах — полиамидном, полиакрилонитрильном и полиэфирном. Сильные взаимодействия красителя с волокном, вероятно, затрудняют *транс* → *цис*-изомеризацию и промотируют *цис* → *транс*-изомеризацию, поэтому при равновесии доля *цис*-формы очень мала.

Наличие сильнополярных групп также, вероятно, уменьшает фотохромизм, поскольку резонансные взаимодействия снижают энергию активации *цис* → *транс*-изомеризации, т.е. краситель, содержащий нитро-группы, обычно не показывает фотохромизма. Поскольку большинство красителей от красного до синего цветов содержит хотя бы одну нитро-группу (или подобную полярную группу), то в таких красителях фотохромизм отсутствует. В то же время проявление фотохромизма в случае желтых и оранжевых красителей, которые обычно не содержат сильнополярных групп, таких, как нитрогруппа, вызывает ряд серьезных проблем. Одним из способов предотвращения фотохромизма является введение гидроксигруппы в *орто*- или *пара*-положение к азогруппе. Это приводит к равновесию гидроксизаокрасителя с гидразиноной формой, в которой сразу же происходит поворот вокруг одиларной связи N—N, и краситель превращается в *транс*-изомер (схема 6.12).

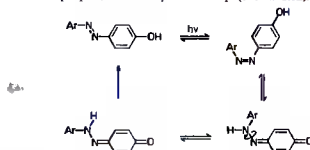
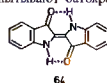


Схема 6.12.

Фотохромизм не ограничен азокрасителями, он встречается и в других классах красителей. Сам Индиго не обладает фотохромизмом, что обусловлено, по-видимому, наличием сильной водородной связи (см. 6.4), но некоторые тиюиндигонные и N-замещенные индигонные красители проявляют фотохромизм. Это обусловлено, по-видимому, изомеризацией в результате поворота вокруг центральной углерод-углеродной двойной связи, поскольку при этом наблюдается гипсохромный сдвиг, например 60 нм в случае тиюиндиго. Напротив, фотохромные цианиновые красители испытывают батохромный сдвиг.



В некоторых случаях фотохромизм вызывается химическими изменениями. Например, желтые кубовые красители присоединяют на целлюлозе атом водорода с образованием лейко-формы. При окислении в темноте цвет восстанавливается.

6.6. УСТОЙЧИВОСТЬ КРАСИТЕЛЕЙ К НАГРЕВАНИЮ

Существует два важных типа красителей, для которых устойчивость к термообработке играет важную роль: это **катионные красители** на полиакрилонитрильном волокне и дисперсные на полиэфирном.

На полиакрилонитрильном волокне при термообработке происходит падение интенсивности окраски, которое выражено при крашении смесью красителей (обычный случай), поскольку при термочувствительности одной компоненты происходит сильное изменение оттенка. Источником тепла может быть либо пар (моделирующий процесс удаления замасливателей с окрашенных изделий), либо сухое тепло ($\sim 180^\circ\text{C}$), моделирующее обработку ковров запариванием, которым может подвергнуться краситель. Катионные красители, чувствительные к нагреванию, склонны также к гидролизу в красильной ванне.

Это явление вызывает особенно серьезные трудности в случае синих диазегимицианиновых красителей, таких, как товарный краситель для кожи С.1. Основной синий 41 (**65**). Установлено, что чувствительность к нагреванию и неустойчивости в красильной ванне являются химическими проблемами. Так, при нагревании красителя **65** в кипящей воде или при действии холодного разбавленного раствора щелочи происходит образование красного мерицианинового красителя **66**. Предложенный механизм представлен на схеме 6.13. Как отмечалось в разд. 5.5.4, вклад резонансной формы **65A** в основное состояние молекулы велик. Следовательно, более строго молекула может быть представлена формулой **65B**, в которой ароматический атом углерода, помеченный звездочкой, более подвержен нуклеофильной атаке, чем следовало бы ожидать на основании структуры, представленной в **65**.

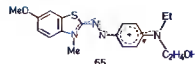
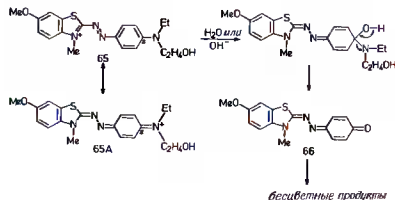
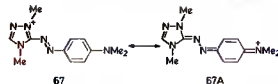
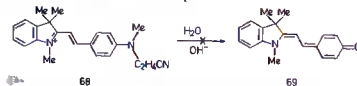


Схема 6.13.

Более гипсохромные диазегимицианиновые красители более устойчивы, поскольку вклад резонансной формы **67A** в основное состояние меньше, чем в случае **65A**, из-за меньшей дисэлектроакцепторной активности тризольного цикла по сравнению с бензотиазольным.



Гимицианиновые красители (разд. 5.5.3), такие, как С.1. Основной красный 14 (**68**), не образуют мерицианинового соединения **69**. Поэтому они обладают большей стабильностью при нагревании и в красильной ванне, чем диазегимицианиновые красители.



В прогнозируемость диазегимицианиновых красителей в случае дисперсных красителей устойчивости к нагреванию представляет собой физическую проблему. Как уже говорилось, дисперсные красители должны иметь небольшую истринную молекулу с низкой молекулярной массой, следовательно, давление их паров часто бывает значительным. Поэтому, если происходит нагревание при их фиксации или высушивании, например, при глажке, красители могут сублимироваться, что приводит к загрязнению аппаратуры или прилегающей неокрашенной ткани.

Давление паров уменьшается с увеличением массы, а также полярности молекулы красителя. Поскольку размеры молекулы ограничены восприимчивостью волокна к крашению, поиски путей улучшения стойкости к сублимации направлены на увеличение полярности молекулы красителя путем введения полярных замесителей. Но поскольку многие заместители, вводимые с этой целью, придают повышенную гидрофильность молекуле красителя, то приходится останавливаться на компромиссном варианте между гидрофильностью и сродством к волоку.

Двумя важнейшими группами, вводимыми для повышения устойчивости красителя к сублимации, являются 2-гидроксиэтильная и ацетиламиногруппы (рис. 6.10).

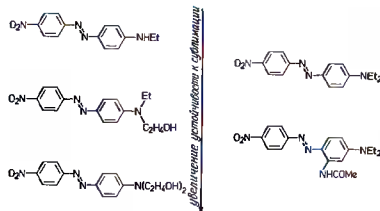
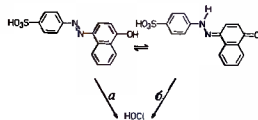


Рис. 6.10. Увеличение гидрофильности красителя с целью повышения устойчивости к сублимации

6.7. УСТОЙЧИВОСТЬ КРАСИТЕЛЕЙ К ОТБЕЛИВАТЕЛЯМ

От некоторых изделий требуется повышенная стойкость к отбеливанию; это, например, купальные костюмы, полотенца, выкиды и др. Следовательно, красители, применяемые для этих тканей, должны быть стойкими к отбеливателям.

Вообще кубовые красители из-за отсутствия функциональных групп обладают отличной устойчивостью к отбеливателям. Последние работы* по изучению влияния отбеливания (например, гипохлоритом натрия) на азокрасители показали, что при отбеливании происходит окисление, в результате которого образуются соль диазония и хинон. Когда возможна азо-гидразонная таутомерия (разд. 3.3), гидразонная форма окисляется быстрее, чем азо-форма. Действующим окисляющим агентом является ион хлоранга (Cl^+); вероятный механизм реакции представлен на схеме 6.14. Продукты этой реакции сходны с продуктами, образующимися при окислительном выцветании азокрасителей (разд. 6.4.4).



* Gregory P., Stead C. V., J. Soc. Dyers and Colorists, 94, 402 (1978).

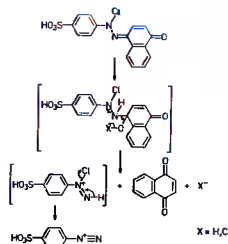


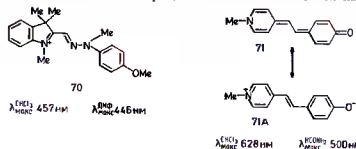
Схема 6.14.

6.8. МЕТАМЕРИЯ

Как и фотохромизм, метамерия является дефектом красителей для текстиля, хотя тщательный подбор красителей часто позволяет решить проблему. Явление это вызвано различием световых потоков различных источников света, что приводит к тому, что окраска бывает разной при различном освещении.

6.9. СОЛЬВАТОХРОМИЯ

Сольвахромиа — это влияние растворителя на цвет красителя. Обычно встречается положительная сольвахромиа, когда краситель претерпевает bathochromный сдвиг при увеличении полярности растворителя. Это показывает, что первое возбужденное состояние красителя более полярно, чем основное состояние. Отрицательная сольвахромиа проявляется сравнительно редко и наблюдается, когда первое возбужденное состояние менее полярно, чем основное. Это обычно характер-



но для красителей с делокализованным зарядом, как, например, С. I. Основной желтый 28 (70), а также для некоторых мероцианиновых красителей, как, например, 71, основное состояние которых полиарно вследствие большого вклада канонической формы 71А.

Более детально сольватохромия отдельных типов красителей была рассмотрена в соответствующих главах этой книги.

6.10. ВЫВОДЫ

Текстильные волокна представляют собой полимеры. Вплоть до 20 столетия существовали только натуральные волокна, т.е. шерсть и хлопок. В 20-х годах этого столетия появились искусственные волокна, например ацетат целлюлозы. Три важнейших применяемых в настоящее время синтетических волокон (полиамидное, полиэфирное и полиакрилонитрильное) были изобретены и выпущены в промышленном масштабе в период 1930–1950 гг.

Различные типы волокон требуют различных способов крашения для нанесения красителя на волокно. Однако простейшим способом крашения все еще остается кипячение красителя и волокна в воде. Краситель удерживается внутри волокна благодаря как физическим явлениям, таким, как образование нерастворимых агрегатов внутри волокна, так и химическим связям — ионным или ковалентным.

Уже много лет большое внимание уделяется устойчивости красителя к свету. Азокрасители в этом отношении изучены достаточно глубоко, механизм их выцветания на белковых волокнах, вероятно, восстановительный, а на небелковых волокнах — окислительный. Предложены механизмы, объясняющие эти наблюдения. Красители других классов изучены в меньшей степени, хотя известно, что здесь, по-видимому, преобладает окислительный механизм, особенно в процессах дезалкилирования.

На светостойкость красителей влияет много других факторов; особенно следует избегать высокой влажности и низкой агрегируемости красителей, когда требуется высокая светостойкость. Кроме того, присутствующие в атмосфере вещества также вызывают ускорение выцветания красителей. К их числу относятся вещества, легко образующие пероксиды, озон и оксиды серы и азота.

Красители должны быть стойкими и к другим видам воздействий, важнейшей из которых термостойкость и стойкость к окислителю.

Единственным важнейшим механизмом фотохромизма является *транс* → *цис*-изомеризация относительно двойной связи. Этот механизм успешно объясняет фотохромизм многих классов красителей от азо до индигонидных.

Большое значение для цвета красителей имеют также влияние растворителя (сольватохромия) и характер источника света (метамерия).

6.11. ЛИТЕРАТУРА

А. Текстильные волокна

1. Skelly J. K., Chem. and Ind., 1965, 1525.
2. Venkataraman K. Химия синтетических красителей. Т. 2. Пер. с англ. — Л.: Госхимиздат, 1957, с. 1429–1440.
3. Roberts W. J., Fibers, Chemical, In: Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer (eds.), 3rd ed., Vol. 10, Wiley-Interscience, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1980, pp. 148–166.
4. Allen R. L. M., Colour Chemistry, Nelson, London, 1971, pp. 68–76.

Б. Применение красителей и прочность к микрным обработкам

1. Skelly J. K., Chem. and Ind., 1965, 1525.
2. Allen R. L. M., Colour Chemistry, Nelson, London, 1971, pp. 77–102, 150–151, 270–277, 238–240.
3. Ramsay D. W., J. Soc. Dyers and Colourists, 97, 102 (1981).
4. Dolby P. J., Amer. Dyestuff Reporter, 1976, 28.
5. Vickerstaff T., The Physical Chemistry of Dyeing, 2nd ed. ICI and Oliver and Boyd, London, 1954.
6. Venkataraman K. Химия синтетических красителей. Т. 2. Пер. с англ. — Л.: Госхимиздат, 1957, с. 1440–1483.
7. Beech W. F., Fibre-Reactive Dyes, Logos, London, 1970.

В. Светостойкость (см. также цитируемую литературу в этих работах)

1. Griffiths J., Rev. Prog. in Colouration, in press.
2. Giles C. H., McKay R. B., Textile Research Journal, 33, 528 (1963).
3. Evans N. A., Stapleton I. W., Structural Factors Affecting the Light Fastness of Dyed Fibres, In: The Chemistry of Synthetic Dyes, Venkataraman K. (ed.), Vol. VIII, Academic Press, New York, 1978, pp. 221–276.

Г. Фотохромизм (и цитируемая литература)

1. Griffiths J., Rev. Prog. in Colouration, in press.
2. Giles C. H., McKay R. B., Textile Research Journal, 33, 528 (1963).
3. Evans N. A., Stapleton I. W., Structural Factors Affecting the Light Fastness of Dyed Fibres, In: The Chemistry of Synthetic Dyes, Venkataraman K. (ed.), vol. VIII, Academic Press, New York, 1978, pp. 221–276.
4. Griffiths J., Chem. Soc. Reviews, 11, 481 (1972).
5. Ross D. L., Blanc J., Photochromism by *cis-trans* Isomerization, In: Techniques of Chemistry, Brown G. H. (ed.), Vol. III, Wiley-Interscience, New York, 1971, pp. 471–557.

Приложение I

НЕКОТОРЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ССЫЛКИ ПО ФИЗИКЕ ЦВЕТА

А. Теория молекулярных орбиталей и квантовая механика

1. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. Пер. с англ.-М.: Мир, 1972.
2. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. Пер. с англ.-М.: Мир, 1977.
3. Borden W.T., Modern Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, Prentice-Hall, Englewood Cliffs N.J., 1975.
4. Zimmerman H.E., Quantum Mechanics for Organic Chemists, Academic Press, New York, 1975.
5. Pople J.A., Beveridge D.L., Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York, 1970.
6. Jorgensen W.L., Salem L., The Organic Chemist's Book of Orbitals, Academic Press, New York, 1973.
7. Робертс Дж. Расчеты по методу молекулярных орбит. Пер. с англ.-М.: ИЛ, 1963.
8. Стирдингс Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. Пер. с англ.-М.: Мир, 1965.
9. Liberies A., Introduction to Theoretical Organic Chemistry, Macmillan, New York, 1968.

Б. Цвет и его измерение

1. Jaffe H.H., Orchin M., Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, Wiley, New York, 1962.
2. Wright W.D. The Measurement of Colour, 4th ed., Adam Hilger, London, 1969.
3. Colour in Theory and Practice, Murray H.D. (ed.), Chapman and Hall, London, 1952.
4. Wyszecki G., Stiles W.S., Colour Science, Wiley, New York, 1967.
5. LeGrand T., The Measurement of Colour, Adam Hilger, London, 1957.
6. Munsell: A grammar of Color, Birren F. (ed.), Van Nostrand Reinhold, New York, 1969.

В. Восприятие цвета и зрение

1. Evans R.M., The Perception of Color, Wiley-Interscience, New York, 1974.
2. Birren F., Principles of Color, Van Nostrand Reinhold, New York, 1969.
3. Colour in Theory and Practice, Murray H.D. (ed.), Chapman and Hall, London, 1952.
4. LeGrand T., The Measurement of Colour, Adam Hilger, London, 1957, p. 358-381.

5. Abbot A.G., The Color of Life, McGraw-Hill, New York, 1947.
6. Wilson R.F., Colour and Light at Work, Seven Oaks Press, London, 1953.
7. Henderson S.T., Daylight and Its Spectrum, Adam Hilger, London, 1970.
8. Graham C.H., Vision and Visual Perception, Wiley, New York, 1965.
9. Hering E., Outlines of a Theory of the Light Sense, Harvard University Press, 1964.
10. Mueller C.G., Rudolph M., Light and Vision, Time-Life International, Netherlands, 1967.
11. Dratz E.A., Science of Photobiology, Plenum, 1977.
12. Waaler G.H.M., J. Oslo City Hosp., 27, 137 (1977).
13. Special issue on the chemistry of vision. Menger E.L. (ed.), Accounts Chem. Res., 8 (3) (1975).
14. Sheppard J.J., Human Color Perception: A Critical Study of the Experimental Foundation, Elsevier, New York, 1968.

Приложение II

COLOUR INDEX

В настоящем издании часто приводится структура красителей с указанием номера С. I., по которому можно найти краситель в Colour Index. Изданный Обществом красильщиков и колористов шеститомный Colour Index содержит много ценной информации о строении и свойствах упоминающихся в книге красителей. Во многих случаях читатель найдет там точную структуру красителя.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азацидифенилметановые красители 264
Азацидобензидиновые красители 35, 99, 247
и сл., 259
Азидиновые красители 25, 274
иран-Азобензол, строение 108 и сл., 148
Азогидроксиниридоновые красители 120
Азидиновые красители 300
Азокрасители 33, 108 и сл.
взаимосвязь цвета и строения 141 и сл.,
147 и сл., 152 и сл.
металлокомплексные 76 и сл., 129 и сл.,
316 и сл.
протонирование 125 и сл., 158 и сл.,
синтез 38, 69 и сл.
таутомерия 109 и сл.
устойчивость к отбеливанию 328
фотохромизм 324
Азопиразолиновые красители 120
Азосочетание 60 и сл., 124
Акридиновые красители 223
Активные красители 117, 121, 202, 302
и сл.
Ализарин 11, 19 и сл., 81, 84, 86, 129
Альдегид Фишера 98 и сл.
3-Амино-2,1-бензоизотиазол 64 и сл.
2-Аминобензоизотиазол 63
2-Амино-3,5-динитрофенол 66
2-Амино-4,6-динитрофенол 54
2-Амино-6-метилсульфамидбензоизотиазол 64
2-Амино-6-метилтиобензоизотиазол 64
2-Амино-6-метоксибензоизотиазол 63
3-Амино-5-нитро-2,1-бензоизотиазол 65
2-Амино-5-нитроизотиазол 63
2-Амино-5-нитрофенол 46
Аминотиазиды 65
2-Аминотиазол 63
2-Амино-6-тиоцианатбензоизотиазол 64
Аминотриазолы 65 и сл.
Актаруфин 79, 82, 85, 191, 184
Антрахиноидные кубовые красители 221
и сл.
1,2-Антрахиноидсульфокислота 20
1,5-Антрахиноидсульфокислота 82
1,8-Антрахиноидсульфокислота 82
Антрахиноновые красители 34, 181 и сл.
взаимосвязь цвета и строения 194 и сл.,
205, 209
гетероциклические 204
1,2-дизамещенные 201 и сл., 208
1,4-дизамещенные 197 и сл., 207
1,5-дизамещенные 207
1,8-дизамещенные 208
красящая способность 212 и сл.
металлокомплексные 192 и сл.
полимерные 29
полеризация полос поглощения 214
природные 11
протонированные 188 и сл.
пространственные факторы 214
синтез 38, 78
таутомерия 182 и сл.
устойчивость к свету 316
флуоресценция 213
1-Антрахинонсульфокислота 82
2-Антрахинонсульфокислота 21, 82, 86
Антракид 90
Аноцианины 98
Ариларбоновые красители 36, 102 и сл.,
264 и сл., 318
Аурамин О 102, 266
Ациламинотиофен 66
Анестоусный эфир 61
Ациламинантрахиноновые красители 222
Батохромный сдвиг 12
Бенгальский розовый 24
Бензальдегид 52
Бензантирон 34, 91
Бензантироновые красители 223
Бенидин 25
Бензиллорид 52, 58
Бензизотиазолы 145
Бисоксимаминоантрахиноновые красители
199
Бензойная кислота 52, 58
Бензол 14, 38 и сл., 57, 58
n-Бензохинон 181
Бенз[c]цинолины 126
Бисмута коричневый 18

Бисмарк коричневый В 18
 Борная кислота 81, 82, 84, 88
 Бромирование
 бензола 20 и сл.
 бензола 50
 /Величина 156, 162, 165, 213, 262
 р_К-Величина 74, 189, 318
 р_К-Величина 189
 Вольфганг 223, 227
 Внутримолекулярные водородные связи
 114 и сл., 126, 143, 206, 230, 278, 319
 Возбужденное состояние молекул красите-
 ля 309
 Волокна
 ацетатные 289
 животного происхождения 286 и сл.
 искусственные 288 и сл.
 модифицированные 289
 монокристаллы 293
 натуральные 286 и сл.
 полиакрилонитрильные 293 и сл.
 полиамидные 290 и сл., 301
 полиэфирные 291 и сл., 297 и сл.
 растительные 287 и сл.
 синтетические 290 и сл.
 триацетатные 289
 Восстановление нитрогруппы 54
 Выщелачивание механизмы 310 и сл.
 Галловая кислота 79
 Галогенирование 50 и сл., 83 и сл.
 Галокромины 136, 160
 1,2,3,5,6,7-Гексагидроксинантрахинон 79
 Гематин 13
 Гемин 241
 Гемизининовые красители 260
 Гетероциклы 59 и сл., 145 и сл., 151, 155,
 160, 171
 Гидразовая форма 34, 110 и сл.
 1-Гидроксинантрахинон, таутомерия 183
 2-Гидроксинантрахинон, таутомерия 183
 Гидроксинантрахиновые красители 190 и сл.
 Гидроксисбензофеноны как УФ-фильтры 323
 Гидроксигруппы введение 52
 2-Гидроксидифенил 297
 1-Гидроксиди-2-метоксид-4-бромантрахинон
 84
 2-Гидроксинафтойной кислоты ариламиды
 117, 300
 6-Гидроксиди-2-пиридон 67
 Гидролитическое окисление 77
 Гистидин 312, 315
 Глюкоза 287
 Голубой гидрозо Миксера 266 и сл.
 Голубой Медола 274
 Гравитационные орбитали 41 и сл.

Деаэрирующее окисление 77
 Десульфирование дифтальнисульфокислот 48
 Дивинилметилдициановые красители 100 и сл.,
 158, 260 и сл., 327
 Дивинилкарбонантрахиновые красители 100, 248,
 258
 Дивинилдиоксидиантрахиноны 123
 Дивиниловая группа
 гидролиз 54
 замещение 43
 Дивиниловые соли 72, 75
 Дивинилдиоксидиантрахиноны 18, 70 и сл.
 4-*N,N*-Дивинилдиоксидиантрахиноны 123
 1,4-Дивинилдиоксидиантрахинон 87
 5,5'-Дивинилдиоксидиантрахинон 236
 6,6'-Дивинилдиоксидиантрахинон 236
 1,4-Дивинилдиоксидиантрахиновые красители
 200
 Дивинилметановые красители см. Дивинил-
 карбониевые красители
 Дивинилдиоксидиантрахинон 92
 Дивинилдиоксидиантрахинон 91
 6,6'-Дивинилдиоксидиантрахинон 91
 о,о'-Дигидродифенилдиоксидиантрахинон, металле-
 ческое камуфажное 132
 1,2-Дигидродифенилдиоксидиантрахинон см. Алгизин
 1,4-Дигидродифенилдиоксидиантрахинон см. Хинизин
 1,5-Дигидродифенилдиоксидиантрахинон см. Антрафурин
 1,8-Дигидродифенилдиоксидиантрахинон см. Хризантин
 1,2-Дигидродифенилдиоксидиантрахинон-3,5-дисульфо-
 кислоты 83
 1,2-Дигидродифенилдиоксидиантрахинон-3,6-дисульфо-
 кислоты 83
 1,2-Дигидродифенилдиоксидиантрахинон-3,7-дисульфо-
 кислоты 83
 1,2-Дигидродифенилдиоксидиантрахинон-3,8-дисульфо-
 кислоты 83
 1,8-Дигидродифенилдиоксидиантрахинон-2,7-дисульфо-
 кислоты 81
 1,4-Дигидродифенилдиоксидиантрахинон-6-сульфо-
 кислоты 83
 1,8-Дигидродифенилдиоксидиантрахинон-4,5-динитроантрахинон
 89
 1,2-Дигидродифенилдиоксидиантрахинон-81, 89
 1,2-Дигидродифенилдиоксидиантрахинон-81, 89
 1,4-Дигидродифенилдиоксидиантрахинон-82
 2,6-Дигидродифенилдиоксидиантрахинон 67
 дигидробензотриазин 92
 1,3-Дивинилдиоксидиантрахинон, очистка 45
 Динитродифенилдиоксидиантрахиноны 81
 Динитродифенилдиоксидиантрахиноны 45
 2,4-Динитродифенилдиоксидиантрахинон 25, 54
 Дисульфокислоты 166 и сл.
 Дисперсные красители 28, 297, 327
 1,2-Дихлорбензол 57
 5,5'-Дихлорбензол 97
 6,6'-Дихлорбензол 97
 Дифенил 297

Дифенилдиоксидиантрахиновые красители 264, 266 и сл.
 1,5-Дифенилдиоксидиантрахинон 80, 81
 1,8-Дифенилдиоксидиантрахинон 80, 81
 Длина связей
 в антрахинонах 181
 в *m*-бензохиноне 181
 в Метилломе оранжевом 109
 Замещение
 нуклеофильное 43 и сл., 50, 54, 85, 88
 электрофильное 40 и сл., 80
 Зеленый Бендишеллера 265, 273
 гетероциклические янголы 272
 Изометилантрахинон 227
 Изонидиол 237
 мет- и *fac*-Изомеры металлкомплексных
 красителей 132
 Индазотриазин 26, 34, 90, 222
 Индазотриазинные красители 222
 Индиго 11, 13, 22 и сл., 95 и сл.,
 228 и сл.
 Индигоидные красители 11, 13, 35, 95
 и сл., 228 и сл.
 Индикаторы pH 25, 128, 272
 Индиурбин 237
 Индокарбон 23
 Индокарбины 61, 98
 Индокарбины 61 и сл.
 Индуктивный эффект 146
 Каледон нефритово-зеленый XBN 91 и сл.,
 227
 Каналитовый чернил 11, 13
 Карбазолы 224
 о-Карбокси-о-гидроксинантрахинон, метал-
 лические комплексы 132
 о-Карбоксифенилглицин 96
 Карбоцианиновые красители 98 и сл., 257
 Карбоцианилы ароматические, синтез 38 и сл.
 Карминовая кислота 10
 Картамин 10
 Катнионы красители 35, 99, 251, 302, 326
 и сл.
 Квантовый выход 310
 Кверцетин 10
 Кверцетин 10
 Кетон Миксера 102
 Кератин 286
 Кермес 10
 кин-Замещение 43
 Аш-Кислота 53, 76, 117
 И-Кислота 76, 117
 Кислоты Льюиса 51, 90
 Кобальт(III) в комплексных азокрасите-
 лях 131
 Конго красный 25, 295
 Константа скорости реакции

диазотирования 70 и сл.
 сочетания 73 и сл.
 Кошениль 10, 11, 228
 Крашение
 полиакрилонитрилом 302
 полиамидом 301
 полиэфиром 296
 хлопка 295, 299, 302
 шерсти 301
 Кристаллический флюоресцент 268, 270
 «Кросс-продукты» 56
 Крохотин 10
 Ксантинные красители 24, 105, 274
 Кубовые красители 26, 90 и сл., 220
 и сл.
 взаимосвязь цвета и строения 226
 в крашении 299
 выцветание 316 и сл.
 фотослабление волокон 323 и сл.
 Кумариновые красители 38
 Кумол 53
 Лак 11
 Лейкоксинизин 87, 185 и сл.
 Лиганды 131
 Лиганды желтый 9
 Маджигитовый зеленый 103 и сл., 266 и сл.
 Маврон 10, 11, 202
 Маршус желтый 37, 275
 Медь(II) в комплексных азокрасителях 130
 и сл.
 Меронцианиновые красители 248
 Металлокомплексные азокрасители 76 и сл.,
 129 и сл.
 3-Метил-1-фенилпирролол 60
 Метиленовый голубой 25, 105, 273
 Метиленовый зеленый 273
 Метиленовый красный 128
 Метиленовый оранжевый 109, 128
 Метод симоскопического поля (ССП)
 140, 244
 2-Метоксигенон 75
 Se-1-Механизм 40
 Sn-1-Механизм 43
 Sn-4-Механизм 43
 Моноин 14 и сл., 36
 Модель
 возмущенных молекулярных орбиталей
 (BMO) 252
 молекулярных орбиталей со свободными
 электронами (СЭМО) 139, 252, 261 и сл.
 Парезера - Парра - Пола (ППП) 140, 153
 и сл., 162, 165, 168 и сл., 174, 212 и сл.,
 233, 235, 244, 254, 263
 «электроны в щелях» 139
 Моменты дипольные 153
 Мочевина 14, 94

Набухаемость волокон 292
 Найлон 28, 291
 Натрия бисульфит 54
 Натрия полисульфид 25
 Натрия сульфид 54
 Нафталин 22, 38, 42
 1-Нафталинсульфонокислота 42, 48
 2-Нафталинсульфонокислота 42, 48, 53
 1,3,6-Нафталинтрисульфонокислота 49
 1-Нафтол 45, 49
 1-Нафтолмин-2,4-дисульфонокислота 55
 1-Нафтолмин-6-сульфонокислота 25, 49
 1-Нафталимин-3,6,8-трисульфокислота 53
 1-Нафтол 109
 2-Нафтол 53
 2-Нафтол-1-сульфонокислота 49
 2-Нафтол-6-сульфонокислота 49
 1,4-Нафтокинсон 109, 111
 1-Нитроантрахинон 80
 2-Нитроантрахинон 80
 Нитроэтанол 46, 80 и сл.
 Нитроглицерин 44, 54, 114, 163, 316
 Нитрофениламиновые красители 276 и сл.
 1-Нитро-3,4-дихлорбензол 37
 Нитрогалогениды 70, 72
 Нитрогидразиды 72
 Нитрозирующие агенты 70
 Нитроокрасители 275 и сл.
 о-Нитрокоричная кислота 22
 Нитрокрасители 37, 275 и сл.
 1-Нитрофталат 45
 Нитрофталон 44
 2-Нитрофталон 46
 4-Нитрофталон 46
 4-Нитрофенол 54
 1-Нитро-4-хлорбензол 58
 Нитрофенололаз 288

Озон 323

Окислительное взаимодействие 312 и сл.
 Окислительное оклеивание 72
 Окислительное сочетание 100
 Окислиновые красители 25, 106, 274 и сл.
 Оксиданто 236
 Оксидирующие красители 35, 102, 248
 Ориентации заместителей в бензоле 40 и сл.
 Ортацисловы кислоты 49
 Основание Фенора 62, 98 и сл.
 Основные красители см. Катионные красители
 Отклонение Брукера 255

Параозанилин 268, 270

Параориентировка бензидиновая 55

Периоды в краслении 297

$d \rightarrow d^*$ -Период 134

$n \rightarrow \pi^*$ -Период 153, 195

$\pi \rightarrow \pi^*$ -Период 141, 195

Пирениновые кислоты 14, 54
 Пивашинол 247
 Пираскопы 59 и сл.
 Пиридин 74
 Полиакрилаты 165 и сл.
 Полиакрилонитрил 28, 293 и сл., 302
 Полиамидные волокна 290 и сл.
 Полиантрахиноновые красители 204
 Полимерные пищевые красители 29
 Полиминовые красители 35, 98 и сл.
 Полиэфирные волокна 28, 291 и сл., 297
 и сл.
 Перформин 28, 241 и сл.
 Правила Дюволя 152 и сл., 162, 257 и сл., 265
 Правило Никого 136
 Правило Хейвита 137
 Природные красители 1 и сл.
 Протравы 12
 Протравные красители 129
 Протравы оранжевый МХ-Г 117
 Пурурион 86
 Прямые красители 295 и сл., 302

Реакция

Бухерера 44 и сл., 55
 Геттермана 50
 Гофмана 23
 Зандмюллера 50, 64
 Кауфмана 63
 Колбе-Шваца 59
 Михаэля 92
 Фриделя-Крафта 79, 92, 95
 Шелля 90
 Янга-Клингема 61
 Резонанс 138
 Резонансная энергия стабилизации (РЭС) 110 и сл.
 Резорцин 24, 53

Рентгенструктурный анализ
 азокрасителей 109, 130
 антрахиноновых красителей 181
 о-бензохинон 181
 Идиго 228
 найлола 290
 полиакрилонитрил 293
 трифениламиновых красителей 270
 фталозиновых красителей 241
 Родамин В 24
 Родамин 6Г 105, 274
 Розовидиновый голубой 16
 Рутин(II) соли как катинызагоры 22 и сл., 82

Сайлон 10

Сайрантин Т 104

Сайранлиновые красители 25

Светостойкость см. Устойчивость к свету
 Селенидидно 236
 Серебряная соль см. 2-Антрахинонсульфонокислота
 Сернистые красители 25, 225
 Сернистый черный 25
 Сернистоокисляющие кубовые красители 225 и сл.
 Силы окислителя см. β -Величина
 Синтетический краситель 312 и сл., 323
 Синтез Сараку 89
 Солянохромная 154, 212, 329 и сл.
 Стереохимия металокомплексных азокрасителей 132 и сл.
 Стереоидные эфиры
 в азокрасителях 113, 117, 169 и сл.
 в антрахиноновых красителях 189, 214 и сл.,
 в антрахиноновых красителях 175, 263 и сл.
 Сульфидиновые кислоты 49
 Сульфирование 47 и сл.
 Сульфогруппы 47, 52, 85 и сл.
 Тауомерия
 амидных окрасителей 122 и сл.
 аминотриазолонов 186 и сл.
 азотостероидов 121
 гидроксидокрасителей 109 и сл.
 гидроксидокрасителей 182 и сл.
 Твердые растворы 296
 Теория валентных связей (ВС) 139, 147
 и сл., 156, 160, 164 и сл., 168, 205
 и сл., 233
 «электронной силы» 6
 линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО) 139
 молекулярных орбиталей (МО) 139, 152
 и сл., 160 и сл., 209 и сл., 233, 257 и сл.
 молекулярных орбиталей Хюккеля (ХМО) 139
 Термодинамическая стабильность тауомеров форм 110, 121, 123, 186
 Термолитический способ красления 298
 Тетрагидроксианлиновые азокрасители 173
 Тизининовые красители 105, 273
 Тиноидно 229, 236
 Тиноидицидные красители 96
 Тифен 145 и сл.
 Тиранирин 12
 Тиранирин 12
 Тирский гургури 11, 12 и сл.
 Титан дихлорид 322
 Толуол 56
 Толуол-4-сульфонокислота 57
 Триакрилоксианлиновые красители 250, 259
 1,3,5-Триметилазобензол 74
 Трифенилазобензол 45

Трифенилазобензол 34
 Трифенилазобензиновые красители 38
 Трифенилазобензиновые красители 264 и сл.
 Трифенилазобензил-радикал 136
 Трифенилазобензол 52
 2,4,6-Трихлор-сим-триазин см. Цианур-хлорид
 Турецкий красный 11, 12, 129, 202
 Углы связей
 в антрахинонах 181
 в о-бензохиноне 181
 в Металловых соединениях 109
 Уравнение
 Рузана 140
 Шпрингера 139 и сл.
 Устойчивость окраски к свету 306 и сл.
 метод испытания ISO 307
 — AATC 309
 4-Фенилазобензол-1-нафтилмин 122
 1-Фенилазобензол-2-нафтол 115, 117, 164
 3-Фенилазобензол-2-нафтол 111
 2-Фенилазобензол-1-нафтол 115 и сл., 164, 313
 4-Фенилазобензол-1-нафтол 110, 112, 114, 164
 2-Фенилазобензол 110
 Фенилдизонийхлорид 109
 м-Фенилдизонийхлорид 125, 124
 1-Фенилдизонийхлорид 64
 Фенол 52
 Фенолфталон 272
 Фенолтиазолиновые красители 25
 Фениловый Гофман 16
 Фениловый Дебьерс 137, 268
 Фенон 8 и сл.
 Фенол 9
 Флуоресценция 24, 274
 Флуоресценция 213, 274, 310
 Формалиновые красители 38
 Фотосенсибилизаторы 24, 247
 Фотозерин 146, 324 и сл.
 Фталевая кислота 56
 Фталевый ангидрид 23 и сл., 78, 94
 Фтазидин 23, 240
 Фталдинитрил 94
 Фталдизонийхлорид 28, 240
 Фталдизонийхлорид 28, 37, 93 и сл., 245
 и сл.
 Фталдизонийхлорид 28, 37, 93 и сл., 239 и сл.
 Фторирование 52
 Фукусин 15
 Халкон 8
 Хелатины гекс 131
 Хингидрин 79, 84 и сл., 184
 Хинин 15
 Хлорок 287 и сл.
 Хлорбензол 58

- 1-Хлор-2,4-динитробензол 46, 47
 1-Хлор-2,6-динитробензол 46, 47
 Хлорирование 39 и сл., 46, 50 и сл., 54
 3-Хлор-4-метилбензолсульфидокислота 57
 5-Хлор-4-метил-2-нитробензолсульфидокислота 57
 Хлорантробензолы 46
 Хлорсульфоновая кислота 50
 2-Хлортолуол 51
 4-Хлортолуол 51
 Хлорфенольные красители 28, 133, 134, 202, 303
 Хлоруксусная кислота 23
 4-Хлорфенол 79
 Хризалин 85, 184
 Хризидин 25
 Хром(III) в комплексных азокрасителях 131
 Хромеген В
 Цвета и строения взаимосвязь для азокрасителей [41 и сл., для антрахиноновых красителей 205 и сл., для арикарбонновых красителей 265 и сл., для индигоидных красителей 231 и сл., для кубовых красителей 226 и сл.]
 для полиметиновых красителей 252 и сл.
 для фталоцианинов 241 и сл.
 теории современные 138 и сл.
 теории Витта (ауксохромно-хромофорная) 136
 — азокрасители 136
 — хромотропин 137
 Целлюлоза 287
 цетат 289
 трицетат 289
 Циннамид 65
 Циннамид-ион 44
 Циннин 247
 Цинниновые красители 98 и сл., 247 и сл., 318
 Циннукусовая кислота 66
 Циннукусид 68, 303
 Цистин 286
 Шерсть 286 и сл.
 Этантомеры металлокомплексных красителей 132
 Энергия стабилизации кристаллической решетки 131
 Эозин 24, 275
 ЯМР-спектроскопия 183, 253

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие	7
Глава 1. История красителей	8
1.1. Введение	8
1.2. Эпоха до открытия Перлина. Природные красители	8
1.2.1. Введение	8
1.2.2. Желтые красители	9
1.2.3. Красные красители	11
1.2.4. Пурпурные красители	12
1.2.5. Синие красители	13
1.2.6. Черные красители	13
1.3. Перкин и его последователи. Синтетические красители	14
1.3.1. Введение	14
1.3.2. Открытие Момина	15
1.3.3. Период после открытия Момина	16
1.3.4. Открытие Кекуле	19
1.3.5. Ализарин	19
1.3.6. Индиго	22
1.3.7. Создание новых хромогенов	24
1.4. Тенденция дальнейшего развития	29
1.5. Выводы	30
1.6. Литература	31
Глава 2. Классификация и синтез красителей	33
2.1. Введение	33
2.2. Классификация красителей	33
2.2.1. Азокрасители	33
2.2.2. Антрахиноновые красители	34
2.2.3. Кубовые красители	34
2.2.4. Индигоидные красители	35
2.2.5. Полиметиновые красители	35
2.2.6. Арикарбонные красители	36
2.2.7. Фталоцианиновые красители	37
2.2.8. Нитрокрасители	37
2.2.9. Прочие красители	37
2.3. Синтез полупродуктов для красителей	38
2.3.1. Синтез карбоциклических ароматических соединений	38

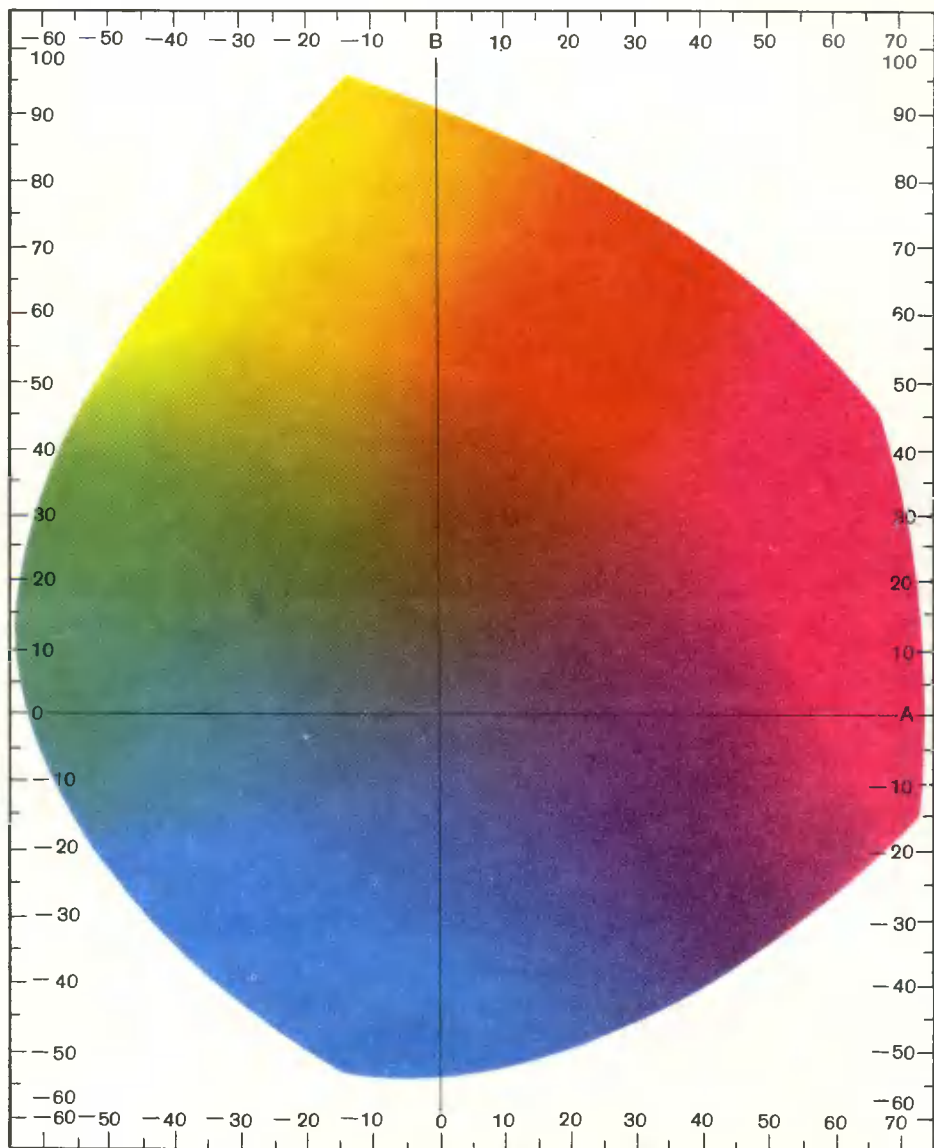
2.3.2. Синтез ароматических гетероциклов	59
2.4. Синтез красителей	69
2.4.1. Азокрасители	69
2.4.2. Антрахиноновые красители	78
2.4.3. Кубовые красители	90
2.4.4. Фталоцианиновые красители	93
2.4.5. Индигоидные красители	95
2.4.6. Полиметинные красители	98
2.4.7. Ди- и триарилкарбиновые (ди- и триарилметановые) красители	102
2.5. Выводы	106
2.6. Литература	107
Глава 3. Азокрасители	108
3.1. Введение	108
3.2. Строение азокрасителей	108
3.3. Таутомерия	109
3.3.1. Таутомерия гидроксизокрасителей. Азо-гидразонная таутомерия	109
3.3.2. Гидроксизокрасители нафталинового ряда	112
3.3.3. Гидроксизокрасители бензольного ряда	117
3.3.4. Таутомерия аминозокрасителей. Амино-иминная таутомерия	122
3.3.5. Протонированные азокрасители. Азонио-аммониевая таутомерия	125
3.4. Металлкомплексные азокрасители	129
3.4.1. Введение	129
3.4.2. Центральные-металлизированные азокрасители. Характер связи азогруппы	130
3.4.3. Типы красителей и их устойчивость	131
3.4.4. Структура и стереохимия	132
3.4.5. Применение металлкомплексных азокрасителей	133
3.4.6. Свойства металлизированных красителей	134
3.4.7. Терминально металлизированные красители	135
3.5. Цвет и строение	135
3.5.1. Введение	135
3.5.2. Ранние теории	136
3.5.3. Современные теории	138
3.5.4. Экспериментальные наблюдения	141
3.5.5. Применение теорий валентных связей и молекулярных орбиталей	147
3.5.6. Протонированные азокрасители	158
3.5.7. Азо-гидразонная таутомерия	163
3.5.8. Полиазокрасители	165
3.5.9. Стерические эффекты	169
3.6. Выводы	175
3.7. Литература	177
Глава 4. Антрахиноновые красители	181
4.1. Введение	181
4.2. Структура антрахиноновых красителей	181

4.3. Таутомерия	182
4.3.1. Таутомерия производных гидроксидантрахинонов	182
4.3.2. Восстановленная форма гидроксидантрахиноновых красителей. Лейкохинозарин	185
4.3.3. Аминоантрахиноновые красители	186
4.3.4. Восстановленные производные аминдантрахинонов	187
4.4. Протонированные и ионизированные антрахиноновые красители	188
4.4.1. Введение	188
4.4.2. Антрахион	188
4.4.3. Аминоантрахиноновые красители	188
4.4.4. Гидроксидантрахиноновые красители	190
4.4.5. Аминогидроксидантрахиноновые красители	192
4.5. Металлсодержащие антрахиноновые красители	192
4.5.1. Введение	192
4.5.2. Товарные металлсодержащие красители	192
4.5.3. Структура и свойства	193
4.6. Строение и цвет	194
4.6.1. Введение	194
4.6.2. Результаты экспериментальных работ	194
4.6.3. Взаимосвязь цвета и строения в свете теорий валентных связей и молекулярных орбиталей	205
4.6.4. Пространственные факторы	214
4.7. Выводы	216
4.8. Литература	218
Глава 5. Прочие красители	220
5.1. Введение	220
5.2. Кубовые красители	220
5.2.1. Введение	220
5.2.2. Антрахиноидные кубовые красители	221
5.2.3. Серусодержащие кубовые красители	225
5.2.4. Строение и цвет антрахиноидных кубовых красителей	226
5.3. Индигоидные красители	228
5.3.1. Введение	228
5.3.2. Строение и особенности Индиго	231
5.3.3. Строение и цвет индигоидных красителей	236
5.3.4. Другие индигоидные красители	237
5.3.5. Протонирование и ионизация	238
5.3.6. Коммерческие индигоидные красители	239
5.4. Фталоцианины	239
5.4.1. Введение	239
5.4.2. Открытие фталоцианинов	240
5.4.3. Установление строения фталоцианина	241
5.4.4. Строение и цвет порфиринов и фталоцианинов	246
5.4.5. Красители на основе фталоцианина меди	247
5.5. Полиметинные красители	247
5.5.1. Введение	248
5.5.2. Оксонылы и меропанины	248
5.5.3. Цианиновые красители и их производные	248
5.5.4. Строение и цвет	252

5.6. Ди- и триарилкарбониевые (ли- и триарилметановые) красители и их производные	264
5.6.1. Введение	264
5.6.2. Структурные взаимосвязи	264
5.6.3. Взаимосвязь цвета и строения	265
5.6.4. Пространственные факторы	269
5.6.5. Фенолфталеин	272
5.6.6. Гетероциклические производные ди- и трифенилметанов	272
5.7. Нитрокрасители (и нитрозокрасители)	275
5.7.1. Введение	275
5.7.2. Нитродифениламиноновые красители	276
5.7.3. Нитрозокрасители	279
5.8. Выводы	280
5.9. Литература	282
Глава 6. Применение и потребительские свойства красителей	285
6.1. Введение	285
6.2. Текстильные волокна. Типы и строение	285
6.2.1. Введение	285
6.2.2. Натуральные волокна	286
6.2.3. Искусственные волокна	288
6.2.4. Синтетические волокна	290
6.3. Применение красителей и их устойчивость к мокрым обработкам	294
6.3.1. Введение	294
6.3.2. Физическая адсорбция	295
6.3.3. Твердые растворы	296
6.3.4. Образование нерастворимых агрегатов внутри волокна	299
6.3.5. Образование ионной связи	301
6.3.6. Образование ковалентной связи	302
6.4. Устойчивость красителей к действию света	306
6.4.1. Введение	306
6.4.2. Методы испытаний	307
6.4.3. Основные принципы фотохимии	309
6.4.4. Механизм выцветания красителей	310
6.4.5. Влияние образования агрегатов красителя на светопрочность	319
6.4.6. Каталитическое выцветание	320
6.4.7. Фотоослабление окрашенного волокна	323
6.5. Фотохромизм	324
6.6. Устойчивость красителей к нагреванию	326
6.7. Устойчивость красителей к отбеливателям	328
6.8. Метамерия	329
6.9. Сольватохромия	329
6.10. Выводы	330
6.11. Литература	331
Приложение I. Некоторые литературные ссылки по физике цвета	332
Приложение II. Colour Index	334
Предметный указатель	335

Карта цвета (фирма ICI)

(цветовое пространство ANLAB 40)



© 1978 Property of Imperial Chemical Industries Ltd.