

В. Ф. БОРОДКИН

---

# ХИМИЯ КРАСИТЕЛЕЙ

---

*Допущено  
Министерством высшего и  
среднего специального образования СССР  
в качестве учебника для студентов  
вузов, обучающихся по специальности  
«Химическая технология и оборудование  
отделочного производства»*



МОСКВА  
«ХИМИЯ»  
1981

2  
5  
8  
7  
3

Бородкин В. Ф.

Химия красителей.—М.: Химия, 1981.—248 с., ил.

Изложены современные представления о зависимости цвета, физических и химических свойств красителей от их строения. Описаны общие методы синтеза красителей отдельных классов на примерах типичных для этого класса представителей. Рассмотрены свойства, которыми должны обладать красители, применяемые в текстильно-отделочной и других отраслях промышленности. Отдельная глава посвящена оптическим осветлителям.

Книга предназначена в качестве учебника для студентов химико-технологических специальностей вузов текстильной и легкой промышленности. Она может быть полезна также инженерам и техникам, работающим в текстильной, легкой, полиграфической и других отраслях промышленности.

248 с., 11 рис., 17 табл., 14 литературных ссылки.

Рецензенты: проф. докт. хим. наук Б. И. СТЕПАНОВ,  
проф. докт. хим. наук М. А. ЧЕКАЛИН.

31408-027  
Б 050(01)-81 27.81.2803030300.

© Издательство «Химия», 1981 г.

Предисловие . . . . .	7
Введение . . . . .	8
<b>Глава 1. Строение красителей и цвет . . . . .</b>	<b>11</b>
1.1. Физические основы цветности . . . . .	11
1.2. Ранние химические теории цветности . . . . .	14
1.3. Энергетические уровни молекул . . . . .	16
1.4. Хромофорная система молекул красителей . . . . .	19
1.4.1. Сопряженная система . . . . .	19
1.4.2. Подармзующие заместители . . . . .	21
1.4.3. Ионизация молекул красителей . . . . .	24
1.4.4. Комплексообразование с металлами . . . . .	27
1.5. Измерение цвета . . . . .	29
<b>Глава 2. Классификация и номенклатура красителей . . . . .</b>	<b>38</b>
2.1. Химическая классификация красителей . . . . .	38
2.2. Техническая классификация красителей по применению в текстильной промышленности . . . . .	39
2.2.1. Растворимые красители . . . . .	40
2.2.2. Нерастворимые красители . . . . .	41
2.3. Техническая классификация красителей в СССР . . . . .	42
2.4. Номенклатура красителей . . . . .	45
<b>Глава 3. Нитро- и нитрозокрасители . . . . .</b>	<b>48</b>
3.1. Нитрокрасители . . . . .	48
3.2. Нитрозокрасители . . . . .	50
<b>Глава 4. Полиметиновые красители . . . . .</b>	<b>52</b>
<b>Глава 5. Арилметановые красители . . . . .</b>	<b>55</b>
5.1. Трифенилметановые красители . . . . .	58
5.2. Ксантеновые и акридиновые красители . . . . .	67

Глава 6. Хинолиновые красители . . . . . 72

6.1. Оксазиновые, тиазиновые и диазиновые красители . . . . . 75

Глава 7. Азокрасители . . . . . 82

7.1. Диазотирование . . . . .	83
7.2. Строение и превращения диазосоединений . . . . .	86
7.3. Азосочетание . . . . .	88
7.4. Строение азокрасителей . . . . .	90
7.5. Химические свойства азокрасителей . . . . .	91
7.6. Моноазокрасители . . . . .	93
7.6.1. Кислотные красители . . . . .	95
7.6.2. Дисперсные красители . . . . .	105
7.6.3. Катионные красители . . . . .	109
7.6.4. Азониенты . . . . .	110
7.6.5. Азолаки . . . . .	111
7.6.6. Жирорастворимые красители . . . . .	111
7.6.7. Азокрасители, получаемые на волокна . . . . .	111
7.6.8. Активные моноазокрасители . . . . .	121
7.6.8.1. Красители, содержащие активную гетероциклическую группировку . . . . .	122
7.6.8.2. Красители, содержащие винильную и другие активные группы . . . . .	131
7.7. Диазо- и полдиазокрасители . . . . .	135
7.7.1. Красители с сопряженными азогруппами . . . . .	138
7.7.2. Красители с разобщенными азогруппами . . . . .	142
7.7.3. Металлизвращающиеся и металлизосодержащие дис- и пол-азокрасители . . . . .	146

Глава 8. Азотиновые красители . . . . . 147

Глава 9. Антрахиноновые красители . . . . . 150

9.1. Гидроксиантрахиноновые (адизариновые) красители . . . . .	152
9.2. Амфоантрахиноновые красители . . . . .	154
9.3. Дисперсные красители . . . . .	155
9.4. Катионные красители . . . . .	156
9.5. Кислотные красители . . . . .	156
9.6. Активные красители . . . . .	159

Глава 10. Антрапиридиновые красители . . . . . 161

Глава 11. Кубовые красители . . . . . 163

11.1. Индигоидные красители . . . . .	164
11.1.1. Собственно индигоидные красители . . . . .	165

11.1.2. Твиондигоидные красители . . . . .	168
11.1.3. Несимметричные индигоидные красители . . . . .	171
11.2. Антрахиноновые и другие кубовые красители . . . . .	173
11.2.1. Ациламиноантрахиноновые красители . . . . .	173
11.2.2. Антрамиды . . . . .	176
11.2.2.1. Фталонилкарбазолы (карбазолированные антрамиды) . . . . .	176
11.2.3. Антрахинопиридиновые (фталонилкардиоловые) красители . . . . .	178
11.2.4. Антрахинопирразиновые и антрахинопидигидроксиновые красители . . . . .	181
11.2.5. Диазипиратроновые красители . . . . .	184
11.2.6. Антрахиноназолотые красители . . . . .	184
11.2.6.1. Антрахиноноксазолотые красители . . . . .	185
11.2.6.2. Антрахинонтиазолотые красители . . . . .	185
11.2.6.3. Антрахинонилоксидазолотые красители . . . . .	186
11.3. Перитионовые красители . . . . .	188
11.3.1. <i>peri</i> -Дикарбонимидные красители . . . . .	188
11.3.2. Ароленимидазолотые красители . . . . .	189
11.3.3. Кубогены . . . . .	190
11.4. Полициклохиноновые (антроковые) красители . . . . .	192
11.4.1. Группа антрова . . . . .	192
11.4.2. Группа бензантрова . . . . .	195
11.4.3. Группа пирозолантрова . . . . .	198
11.5. Кубазолы . . . . .	199

Глава 12. Сернистые красители . . . . . 200

12.1. Тиазолные красители . . . . .	201
12.2. Тиазиновые красители . . . . .	202
12.3. Диазиновые красители . . . . .	205
12.4. Тиозолы . . . . .	206

Глава 13. Фталоцианиновые красители . . . . . 207

13.1. Фталоцианиновые пигменты . . . . .	209
13.2. Растворимые и нерастворимые фталоцианиновые красители . . . . .	211
13.2.1. Прямые красители . . . . .	211
13.2.2. Активные красители . . . . .	212
13.2.3. Цианоловые красители . . . . .	212
13.2.4. Кубовые красители . . . . .	213
13.2.5. Фталоцианогены . . . . .	214
13.3. Другие макрогетероциклические красители . . . . .	215

15.1. Пасты кубовых красителей . . . . .	221
15.2. Порошки кубовых красителей . . . . .	222
15.3. Жидкие формы красителей . . . . .	223
Дополнительная литература . . . . .	223

Приложение I. Красители, выпускаемые странами — членами СЭВ и некоторыми капиталистическими странами . . . . .	224
--	-----

Приложение II. Свойства важнейших азосоставляющих . . . . .	229
---	-----

Предметный указатель . . . . .	242
--------------------------------	-----

В последние годы в области химии красителей произошли значительные изменения. Теория цветности органических соединений прочно стала на фундамент квантовохимических представлений и далеко ушла от классических понятий о хромофорах и аухромомах. Ослабевает интерес к таким «классическим» группам красителей, как нитро- и нитрозокрасители, арилметановые, хиноцианиновые и сернистые, но встречаются новые патенты на полициклохпированные красители. В производстве текстильных материалов увеличивается доля синтетических волокон, поэтому химики-синтики заняты созданием специфических красителей для крашения этих волокон. Основное внимание уделяется синтезу дисперсных красителей. Более широко стали использовать пигменты в печати текстильных материалов. Возросли масштабы применения оптических отбеливателей.

Все эти тенденции были учтены автором при написании учебника. В основу предлагаемого учебника положен курс лекций по химии красителей, который автор читает студентам кафедры «Химическая технология волокнистых материалов» в Ивановском химико-технологическом институте. Автор учебника ставил целью рассмотреть свойства красителей (цвет, красящую способность, светостойкость и устойчивость к различным обработкам) в зависимости от их строения на примерах типичных представителей отдельных классов. Поэтому в учебнике синтеза красителей приводятся лишь в общем виде. Желающим более подробно ознакомиться с химией и технологией синтеза и применения красителей можно рекомендовать следующие руководства: Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. М., Химия, 1977; Венкатаражан К. Химия синтетических красителей. Л., Химия, 1975, 1977. Необходимые для цветовых расчетов данные и графики приводятся в книге: Юстова Е. Н. Таблицы основных колориметрических величин. М., Комитет стандартов, 1967. Раздел «Измерение цвета» написан канд. техн. наук Е. А. Кирядловым.

Автор выражает глубокую благодарность рецензентам проф. Б. И. Степанову и проф. М. А. Чекалкину за ценные советы и критические замечания, которые были учтены при окончательном редактировании книги.

Красителями называются органические соединения, обладающие способностью поглощать и преобразовывать световую энергию (энергию электромагнитных излучений) в видимой и ближних ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра и не утрачивающие этой способности при нанесении на различные тела. Поглощая часть световых лучей определенной длины волны в видимой области спектра, эти соединения становятся цветными.

Применение веществ, способных придавать тот или иной цвет (окраску) предметам (в том числе волокнам, тканям и т. п.), известно с незапамятных времен. Для этого использовались цветные глины, а также вещества, содержащиеся в различных частях растений и в организмах животных.

Ремесленники окрашивали ткани в синий цвет, используя Индиго, который добывали из листьев растения индигофера, произрастающего в Индии и Индонезии. Для получения 3 кг красителя необходимо было переработать 100 кг листьев растения. В красный цвет красили Алizarином, извлекаемая его из корней растения марены. Некоторые из красителей, например, Пурпур древних, или Тирский пурпур, были дороже золота. Его добывали из особой улитки — багрянки, обитающей в Средиземном море. Сама улитка не окрашена в пурпурный цвет. Обычно ее тело измельчали с водой и полученным соком пропитывали ткань, которую развешивали на воздухе. При окислении кислородом воздуха сок багрянки окрашивался в пурпурный цвет. Из десяти тысяч улиток можно было получать всего около одного грамма красителя; не удивительно, что он ценился дороже золота. Плятья, окрашенные этим красителем, могли носить только знатные сановники. Плебея, осмелившегося надеть такое платье, казнили. Для получения красителей использовали также крушину, чернику, реzedу, водные вытяжки из коры дуба, ольхи и другие средства.

Многие из естественных красителей растительного и животного происхождения добывались в значительных количествах, удовлетворявших потребности общества.

Бурное развитие текстильной промышленности в XVIII в. и переход к машинному производству текстильных изделий резко повысил спрос на дешевые красители, способные окрашивать различные волокна быстрее, чем при кустарном способе.

Исследование продуктов, содержащихся в каменноугольной смоле, привело к открытию бензола, толуола, нафталина и других аро-

матических углеводородов. Изучение их свойств и продуктов превращения увенчалось открытием общего метода получения ароматических аминов (Н. Н. Зинин, 1842 г.). Открытие удобного метода получения анилина, толуидинов, нафталина, бензидина и других ароматических аминов явилось предпосылкой к созданию первых синтетических красителей.

Первый синтетический краситель был получен в 1855 г. профессором Варшавского университета Я. Натансоном, работавшим в то время в Юрьеве (Тарту). Нагреванием анилина с дихлорэтаном в запаянной трубке он получил соединение красного цвета, которое окрашивало шерсть и шелк в красный красивый цвет. В 1858 г. Верген (Франция) другим способом получил этот же краситель, который он назвал Фуксином за сходство окраски с цветом фуксии. Под этим названием он известен и сейчас. В 1856 г. английский химик В. Перкин окислением анилина получил красновато-фиолетовое вещество, которое окрашивало шелк. В короткий срок было организовано его производство и выпуск под названием Анилиновый пурпурный, но этот краситель не нашел сбыта. Позднее французские красильщики назвали его Мовесином за сходство с окраской цветка мальвы и начали применять в крашении. Шелк цвета мальвы пользовался большим спросом. Промышленное производство Мовенна послужило началом развития анилиноокрасочной промышленности. В 1858 г. была открыта реакция диазотирования (П. Грисс), положившая начало синтезу азокрасителей — самого многочисленного класса красителей с разнообразными химическими свойствами.

Все первые синтетические красители были получены случайно. Разработавшая А. М. Бутлеровым (1861 г.) теория строения органических соединений подвела теоретический фундамент под органическую химию, в том числе и химию синтеза органических красителей. В результате целенаправленных исследований было установлено строение и осуществлен синтез Алizarина (1863 г.), Индиго (1870 г.) и открыты красители новых классов (сернистые, антрахиноновые, полициклические и др.). За короткий промежуток времени были получены сотни синтетических красителей широкой цветовой палитры, более ярких, более дешевых и с лучшими прочностными показателями, чем немногочисленные естественные красители. К 1900 г. было синтезировано 1230 индивидуальных красителей, которые постепенно вытеснили из практики крашения природные красители.

Родной промышленной получением красителей была Англия, однако быстрое развитие капитализма в Германии привело к тому, что в каун первой мировой войны доля Германии в производстве красителей составляла около 90%. Практически красочная промышленность Германии снабжала красителями весь мир.

В ходе первой мировой войны страны, не имевшие своих красителей, начали их производство и к началу второй мировой войны создали свою красочную промышленность.

Царская Россия не имела красительной промышленности. Отдельные фабриканты в 80—90 гг. были организованы небольшие производства, но их продукция не выдерживала конкуренции с красителями, производимыми в филиалах немецких фабрик, работавших в России. Кроме того, промышленность России не располагала сырьевой базой для синтеза красителей.

После Великой Октябрьской социалистической революции была создана мощная сырьевая база для синтеза красителей, что дало возможность уже в 1932 г. выработать 12,8 тыс. тонн красителей.

Активное участие в создании отечественной анилинокрасочной промышленности принимали видные советские ученые: Н. Н. Воржцов (ст.), В. А. Измайловский, М. А. Ильинский, Н. М. Кижнер, А. И. Королев, А. Е. Порай-Кошиц, В. М. Родионов, Р. К. Эйхман и другие. В 1940 г. было выработано 34,2 тыс. тонн красителей всех известных в то время классов, в том числе триазилиновых, кубовых полициклических и антрахиновых.

Во время Великой Отечественной войны анилинокрасочной промышленности был нанесен огромный ущерб: 80% ее мощностей было разрушено. Однако уже в 1950 г. на восстановленных старых и вновь построенных заводах было выработано 46,5 тыс. тонн красителей, т. е. был превзойден довоенный уровень. В последующие пятилетки были достигнуты новые успехи. В 1975 г. было выработано 88,7 тыс. тонн красителей. В десятой пятилетке основная задача анилинокрасочной промышленности в области производства красителей заключалась в улучшении их ассортимента путем замены красителей среднего качества лучшими, в резком увеличении выпуска высококачественных красителей (дисперсных, активных, кубовых, пигментов, оптических отбеливателей), улучшении выпускных форм красителей, облегчающих их применение и обеспечивающих высокое качество окраски.

Основными потребителями красителей являются текстильная и легкая промышленности, в том числе такие их отрасли, как хлопчатобумажная, шелковая, льняная, трикотажная, текстильной галантереи, кожевеннообувная, меховая и в меньшей степени — промышленность химических волокон, пластических масс, резинотехнических изделий, лакокрасочных материалов, полиграфическая и бумажная.

## 1.1. Физические основы цветности

Цвет красителей является следствием их взаимодействия со светом, в результате которого происходит поглощение части световых лучей определенной длины волны. Поэтому предметом теории цветности красителей является изучение процессов поглощения световых лучей в видимой и ближних ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра.

Световой луч — это поток фотонов, т. е. отдельных порций (квантов) электромагнитной энергии  $E$  (кДж), величина которой выражается уравнением Планка

$$E = h\nu$$

где  $h$  — постоянная Планка, равная  $6,62 \cdot 10^{-37}$  кДж·с;  $\nu$  — частота электромагнитных колебаний, с<sup>-1</sup>.

Частота колебаний связана с длиной волны, которая соответствует каждому фотону, соотношением

$$\nu\lambda = c$$

где  $\lambda$  — длина волны, выраженная в нанометрах (нм);  $c$  — скорость света, равная в вакууме  $3 \cdot 10^8$  м/с =  $3 \cdot 10^{17}$  нм/с.

Возное число — величина, обратная длине волны; оно выражает число волн, уменьшающихся в единице длины, например, при выражении  $\nu$  в см<sup>-1</sup> — в 1 см:  $\nu\lambda = 1$ .

Глаз человека способен воспринимать лишь лучи с энергией от  $2,5 \cdot 10^{-22}$  до  $5 \cdot 10^{-22}$  кДж, относящиеся к видимой области спектра; им соответствуют длины волн от  $7,6 \cdot 10^{-7}$  м (760 нм) до  $4 \cdot 10^{-7}$  м (400 нм). Свет с длиной волны менее 400 нм называют ультрафиолетовым (УФ-область), а с длиной волны более 760 нм — инфракрасным (ИК-область). Световые лучи с длиной волны менее 400 и более 760 нм не вызывают зрительных ощущений, т. е. невидимы для человека. (Часть электромагнитного спектра приведена на рис. 1.)

При действии на зрительный аппарат всех световых лучей с длинами волн от 400 до 760 нм возникает ощущение белого све-

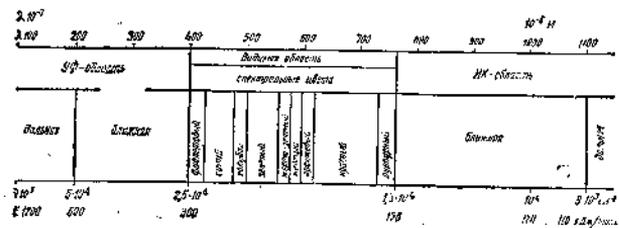


Рис. 1. Ультрафиолетовая, видимая и инфракрасная области электромагнитного спектра.

та. Раздельное действие световых лучей в более узких интервалах длин волн производит ощущение окрашенного света, характер которого зависит от длин волн лучей, входящих в эти узкие интервалы. Ниже приведены приблизительные границы интервалов длин волн монохроматических световых лучей (так называемые спектральные цвета) и вызываемые этими лучами цветовые ощущения (дополнительные цвета), которые возникают в зрительном аппарате, если из белого луча изымается (поглощается) какой-либо из спектральных цветов.

Длина волны, нм	Спектральный цвет	Дополнительные цвета
400—435	Фиолетовый	Зеленовато-желтый
435—480	Синий	Желтый
480—490	Зеленовато-синий*	Оранжевый
490—500	Синевато-зеленый*	Красный
500—560	Зеленый	Пурпурный
560—580	Зеленовато-желтый	Фиолетовый
580—595	Желтый	Синий
595—605	Оранжевый	Зеленовато-синий*
605—730	Красный	Синевато-зеленый*
730—760	Пурпурный	Зеленый

\* Голубой.

Если, например, тело избирательно поглощает лучи с длиной волны 580—595 нм, которые при действии на зрительный аппарат вызывают ощущение спектрального желтого цвета, то воздействие оставшихся лучей видимой части спектра с длинами волн от 400 до 580 нм и от 595 до 760 нм вызовет ощущение дополнительного синего цвета. Таким образом, дополнительный цвет является смешанным цветом, который образовался смешением всех непоглощенных цветных лучей. Следовательно, причиной окраски (цвета) тела (красителя) является избирательное поглощение им цве-

товых лучей с определенными длинами волн из общего светового потока в видимой области электромагнитного спектра.

Визуальное наблюдение цвета дает только качественную его характеристику. Количественную оценку цвета вещества производят с помощью спектрофотометров различных конструкций. Для этого раствор вещества подвергают действию световых лучей определенных длин волн и для каждого луча определяют степень ослабления в результате прохождения через слой раствора. Согласно закону Ламберта — Бугера — Бера (для достаточно разбавленных растворов)

$$\lg(I_0/I) = \epsilon cd$$

где  $I_0$  и  $I$  — интенсивности светового луча соответственно до и после прохождения раствора;  $c$  — концентрация раствора, моль/л;  $d$  — толщина слоя раствора, см;  $\epsilon$  — молярный коэффициент поглощения (коэффициент поглощения, или экстинкции), характерный для каждого вещества; отношение  $I_0/I$  выражает ослабление интенсивности света и называется поглощением, или экстинкцией.

На основании полученных данных строят график зависимости  $\epsilon$  от  $\lambda$ , откладывая по оси абсцисс длины волн  $\lambda$ , а по оси ординат — молярные коэффициенты поглощения  $\epsilon$  или  $\lg \epsilon$ , и получают кривую поглощения света данным веществом — спектральную кривую поглощения. Положение максимума на кривой характеризует цвет (окраску) вещества (рис. 2).

Если  $\lambda_{\text{макс}}$  лежит в пределах 435—480 нм, т. е. избирательно поглощаются синие лучи, то вещество имеет желтый цвет. Изменение цвета, вызванное поглощением более длинных волн света, происходящее в порядке чередования дополнительных цветов, принято называть углублением цвета, или батохромным сдвигом, а

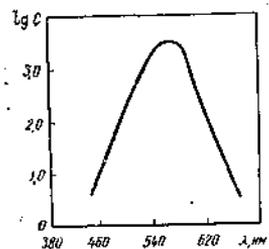


Рис. 2. Кривая поглощения красителя Основного фиолетового К.

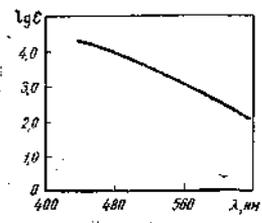


Рис. 3. Кривая поглощения красителя Красного коричневого К.

изменение цвета в противоположном направлении — повышением цвета, или гипохромным сдвигом.



Максимум спектральной кривой поглощения на оси ординат  $\epsilon_{\text{макс}}$  характеризует интенсивность поглощения (интенсивность окраски). Увеличение интенсивности поглощения называется гиперхромным эффектом, уменьшение интенсивности поглощения — гипохромным эффектом.

Спектральная кривая поглощения характеризует также оттенок, чистоту и яркость красителя. Чем круче склоны кривой, тем чище и ярче оттенки (см. рис. 2), и наоборот, чем более пологие склоны кривой, тем менее чист и ярк оттенок красителей. Красители «нечистых» тонов (коричневые, серые, черные, оливковые) на кривой поглощения не имеют четкого максимума (рис. 3).

В ряде случаев кривая поглощения имеет несколько максимумов (рис. 4). В этих случаях цвет вещества является результатом суммарного действия дополнительных цветов. Так, наличие двух максимумов — одного в области 400—430 нм (желтый цвет), а другого в области 600—700 нм (синий цвет) — обуславливает результирующий зеленый цвет.

## 1.2. Ранние химические теории цветности

Зависимость цвета органических соединений от их строения впервые была отмечена А. М. Бутлеровым в 1864—1866 гг. Он указывал, что введение в бесцветные органические соединения некоторых групп, например нитро и нитрозо, сообщает им окраску, а при восстановлении этих групп окраска исчезает.

В 1868 г. Гребе и Либерман подтвердили и развили мысль А. М. Бутлерова о связи ненасыщенности молекул органических соединений с их окраской. В 1876 г. П. П. Алексеев отметил, что интенсивно окрашен-

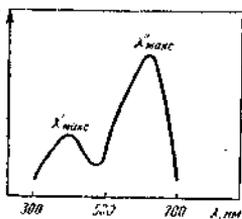


Рис. 4.  
Кривая поглощения с двумя максимумами.

ные соединения паряду с ненасыщенными группами имеют и такие заместители, как окси- и аминогруппы. Эти идеи получили законченное выражение в хромофорно-ауксохромной теории цветности О. Витта (1876 г.).

**Хромофорно-ауксохромная теория цветности.** Согласно этой теории, при введении в бесцветное органическое соединение ненасыщенных групп (нитро, нитрозо, карбонильной, азо, этиленовой), называемых хромофорными, или хромофорами, соединение становится окрашенным. Это соединение, называемое хромогеном, еще не является красителем из-за малointенсивной окраски. Для превращения хромогена в краситель, т. е. для усиления окраски и приобретения способности окрашивать, в его молекулу необходимо ввести окси-, амино- или меркаптогруппы, которые были названы ауксохромными (ауксохромами). Хромофорно-ауксохромная теория оказала большое влияние на развитие химии красителей. На ее основе была создана классификация красителей по хромофорам.

**Теория координационно ненасыщенных атомов.** После открытия свободных радикалов, оказавшихся окрашенными соединениями, Пфеифер (1911 г.) включил в число хромофоров трехвалентный углерод, а Дилей (1920 г.) все многообразие хромофорных групп свел к нескольким хромофорным атомам. По его мнению, координационная ненасыщенность атома является признаком его хромофорного характера. Ненасыщенность выражается в том, что атом связан с меньшим числом других атомов, чем это соответствует его максимальному координационному числу. Например, атом углерода, координационное число которого четыре, в алмазе и парафине не является хромофором, так как связан с четырьмя другими атомами и, следовательно, координационно насыщен, но в графите, этилене, бензоле и подобных соединениях он является хромофором, поскольку связан только с тремя другими атомами. Если хромофорных атомов в соединении достаточно много, оно становится окрашенным. Окраска соединения усиливается в результате ионизации молекул. Позднее Винингер (1926 г.) значительно дополнил эту теорию; он преобразовал понятие об ауксохромах и дал новую классификацию красителей.

Хромофорно-ауксохромная теория и теория координационно ненасыщенных атомов окраску соединений сводила к присутствию в молекуле хромофорных и ауксохромных групп. Остальная часть молекулы рассматривалась как пассивный носитель этих групп.

**Хиноидная теория.** Хиноидная теория цветности, созданная Армстронгом и Неджим (1888 г.), объясняла появление окраски перегруппировкой ароматического (бензенодного) ядра в хиноидное. Только наличие в молекуле хиноидного ядра придает окраску соединению. Например, *l*-бензохинон окрашен в желтый цвет, а гидрохинон бесцветен. На основе этой теории была создана классификация красителей по типу хиноидных систем.

Переход к электронной теории цветности. Хромофорно-ауксхромная и хиноидная теории цветности по-разному объясняли причины окраски органических соединений, однако обе они рассматривали молекулу окрашенного вещества при взаимодействии со светом как нечто неизменяемое. Между тем факты, свидетельствующие о подвижности связей между атомами в молекуле, породили теории, которые пытались установить зависимость между изменениями связей в молекуле и поглощением света.

Согласно осцилляционной теории А. Е. Порай-Кошица (1910 г.), избирательное поглощение света происходит в результате интерференции между колебаниями световых лучей и перемещением (осцилляцией) связей внутри насыщенного соединений. Чем больше скорость осцилляции, тем меньше длина волны поглощаемых лучей. Таким образом, теория А. Е. Порай-Кошица связывала поглощение света с процессами изменения связей в молекулах. С появлением электронной теории валентности эта идея получила полное признание.

Основы современной электронной теории цветности органических соединений были заложены в многочисленных работах В. А. Измайльского, начатых в 1913 г. По В. А. Измайльскому, способность органических соединений поглощать свет определяется особым электронным состоянием их молекул. Это состояние возникает при наличии достаточно длинной цепочки сопряженных двойных связей и присоединенных к ней электронодонорных (поставляющих электроны) и электроакцепторных (принимающих электроны) заместителей (соответственно ЭД- и ЭА-заместители). Уточнение и развитие представлений В. А. Измайльского привели к созданию принятой в настоящее время теории цветности органических соединений.

### 1.3. Энергетические уровни молекул

Причиной избирательного поглощения веществом фотонов определенной энергии является квантованность внутренней энергии молекулы. Молекула поглощает энергию светового потока скачкообразно, извлекая каждый раз целую порцию, или квант, энергии, причем поглощается только такой квант энергии, который переводит молекулу из нормального (основного) состояния в другое — возбужденное (с одного уровня на другой).

Полная энергия молекулы складывается из вращательной энергии  $E_v$ , колебательной энергии  $E_k$  и энергии электронов  $E_e$ :

$$E = E_v + E_k + E_e$$

В эту сумму наибольший вклад вносит энергия электронных переходов. Обозначим энергию молекулы в нормальном (основном) состоянии через  $E_0$ , а энергию возбужденного состояния через  $E^*$ ; тогда разность  $\Delta E$ , называемая энергией возбуждения, со-

ответствует энергии фотона, избирательно поглощаемого данной молекулой:

$$\Delta E = E^* - E_0$$

Длина волны поглощаемого света и величина энергии возбуждения связаны уравнением

$$\Delta E = hc/\lambda$$

а для моля вещества

$$\Delta E = hcN_A/\lambda$$

где  $N_A$  — число Авогадро. Подставляя значения  $N = 6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>,  $h = 6,62 \cdot 10^{-37}$  кДж·с и  $c = 3 \cdot 10^{17}$  км/с, получим:

$$\Delta E \text{ (кДж/моль)} = 12 \cdot 10^{17} / \lambda \text{ (нм)}$$

Расчет по этой формуле показывает, что на границах видимой части спектра ( $\lambda$  400 и 760 нм) энергия возбуждения  $\Delta E$  соответствует 300 и 158 кДж/моль. Таким образом, окраской обладают только те вещества, которые переходят в возбужденное состояние от поглощения порций энергии в пределах 158—300 кДж/моль. Такая порция энергии недостаточна для перехода в возбужденное состояние внутренних электронных слоев ( $\sigma$ -электронов), поэтому эти электроны не участвуют в поглощении света в видимой и ближних УФ- и ИК-областях спектра. Электроны наружного электронного слоя (валентные электроны) слабее удерживаются ядром и переходят в возбужденное состояние значительно легче — при поглощении порций энергии порядка 110—1050 кДж/моль. Величина этих порций определяется характером электронных переходов, в которых участвуют валентные электроны. Относительное расположение энергетических уровней валентных электронов показано на рис. 5.

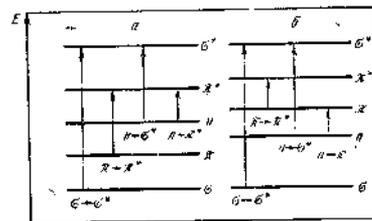


Рис. 5.

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

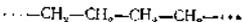
Валентные электроны, не участвующие в образовании связей с другими атомами (неподеленные пары электронов, локализованные в поле одного ядра), имеют энергию того же порядка, что и валентные электроны в атоме, они занимают так называемые несвязывающие орбитали, обозначаемые буквой  $l$ . Если атомы связаны между собой простой связью ( $\sigma$ -связь), то два электрона ( $\sigma$ -электроны) находятся в поле двух соседних ядер и образуют единое вытянутое электронное облако, причем наибольшая плотность  $\sigma$ -электронного облака сосредоточена между этими атомами.

Переход электронов с несвязывающих  $l$ -орбиталей на связывающую  $\sigma$ -орбиталь сопровождается вытиснением энергии, вследствие чего уровень энергии связывающих  $\sigma$ -орбиталей значительно ниже уровня энергии  $l$ -орбиталей.

Если атомы связаны двойной связью ( $\pi$ -связь), то в поле двух ядер находятся еще два электрона ( $\pi$ -электроны). Электронные облака их симметричны относительно прямых, перпендикулярных линии  $\sigma$ -связи, и имеют в сечении вид «восьмерки», расположенной по обе стороны от этой линии. Плотность образованного единого электронного облака  $\pi$ -электронов сосредоточена по обеим сторонам от линии  $\sigma$ -связи, она максимальна на расстоянии приблизительно 0,1 нм (1 Å) от линии  $\sigma$ -связи (по ту и другую сторону) и равна нулю на этой линии. Переход электронов с несвязывающих  $l$ -орбиталей на связывающую  $\pi$ -орбиталь сопровождается вытиснением энергии, но меньшим, чем при образовании  $\sigma$ -связи, вследствие чего уровень энергии связывающих  $\pi$ -орбиталей располагается между уровнями энергии  $l$ -орбиталей и связывающих  $\sigma$ -орбиталей.

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

В молекулах насыщенных углеводородов имеются только связи  $\sigma$ -C—H и  $\sigma$ -C—C, молекула, независимо от числа таких связей, переходит в возбужденное состояние ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ) от порции энергии более 800 кДж/моль, которая соответствует фотонам дальней УФ-части спектра ( $\lambda < 150$  нм), не оказывающим воздействия на наш зрительный аппарат. Поэтому, например, бесцветен подсолнечный, в молекуле которого



имеются десятки и сотни тысяч  $\sigma$ -C—H и  $\sigma$ -C—C-связей.

В молекулах ненасыщенных углеводородов электроны  $\pi$ -связей более подвижны (более делокализованы), чем  $\sigma$ -электроны, так как испытывают меньшее притягивающее действие со стороны атомных ядер. Поэтому переход одного из них со связывающей  $\pi$ -орбитали на разрыхляющую  $\pi^*$ -орбиталь требует меньших затрат энергии, вследствие чего энергетический уровень  $\pi^*$ -орбитали расположен ниже уровня  $\sigma^*$ -орбитали. А так как энергетический уровень связывающей  $\pi$ -орбитали выше уровня  $\sigma$ -орбитали (см. рис. 5), то энергия  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода (т. е. энергия возбуждения  $\pi$ -электронов) оказывается меньше энергии  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходов.

## 1.4. Хромофорная система молекул красителей

Цвет красителей и его глубина зависят от энергии возбуждения  $\Delta E$ , необходимой для перевода молекулы красителя из нормального (основного) состояния в возбужденное. Напомним, что вещество становится окрашенным (цветным), если оно поглощает порцию энергии от 158 до 300 кДж/моль. Какие именно порции энергии будет поглощать краситель, зависит от его хромофорной системы и ее строения, т. е. от длины цепочки сопряженных двойных связей (сопряженная система), от характера поляризующих заместителей, общего состояния молекулы и ее способности к комплексообразованию.

### 1.4.1. Сопряженная система

В молекулах с сопряженными двойными связями  $\pi$ -электроны образуют единое электронное облако, вследствие чего степень делокализации  $\pi$ -электронов увеличивается, энергия возбуждения молекулы снижается. Полосы поглощения, появление которых вызывается  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами, обусловленными наличием сопряженной цепочки, получили название  $K$ -полос (от слова «конъюгация» — сопряжение).

По мере удлинения сопряженной цепочки происходит сближение уровней верхней связывающей и нижней разрыхляющей  $\pi$ -орбиталей. В результате  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход требует все меньших порций энергии и  $K$ -полоса все больше смещается в длинноволновую область спектра (табл. 1).  $K$ -полоса характеризуется высокой интенсивностью (максимум от 10 000 до 200 000).

Для того, чтобы алифатические соединения имели цвет, необходимо наличие в их молекуле длинной цепи сопряжения. Синтез таких соединений сложен и, кроме того, они мало устойчивы и как красители не могут быть использованы для окрашивания волокон. Поэтому в химии красителей большую роль играют ароматические и гетероциклические соединения с замкнутыми системами сопряженных двойных связей.

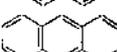
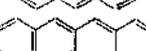
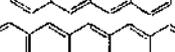
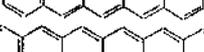
Таблица 1. Энергия возбуждения и длинноволновые полосы поглощения алифатических углеводородов

Соединение	Число сопряженных двойных связей	$E_{\text{в.к}}$ , КДж/моль	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\epsilon_{\text{макс}} \cdot 10^{-3}$	Цвет
Бутадиен	2	739	217	21	Бесцветен
Гексадиен	3	481	258	35	»
Октадиен	4	379	302	42	»
Витамин А	5	366	328	51	Бледно-желтый
Линколин	11	237	506	17	Красный

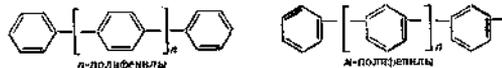
В ароматических и гетероароматических системах (бензол, нафталин, пиридин и др.) облака  $\pi$ -электронов, перекрываясь друг с другом, образуют единое электронное облако («восьмерка»). Увеличение числа  $\pi$ -электронов в молекулах ароматических соединений оказывает на цвет такое же влияние, как удлинение сопряженной цепочки в алифатических соединениях: энергия возбуждения снижается и поглощение смещается в длинноволновую область, возникает окраска (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что накопление ароматических сопряженных колец, у которых облака  $\pi$ -электронов взаимодействуют друг с другом, оказывает влияние на спектры поглощения. Если такое

Таблица 2. Энергия возбуждения и длинноволновые полосы поглощения ароматических углеводородов

Соединение	Формула	$E_{\text{в.к}}$ , КДж/моль	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	Цвет
Бензол		471	265	Бесцветен
Нафталин		383	311	»
Антрацен		324	370	»
Тетрацен		261	460	Оранжевый
Пентацен		207	590	Фиолетовый
Гексацен		173	693	Сине-зеленый

взаимодействие отсутствует или ограничено, то простое накопление ароматических колец не будет влиять на спектры поглощения. Примером тому являются пара- и мета-полифенилы:



В  $p$ -полифенилах  $\pi$ -электронные системы всех колец сопряжены между собой, и поэтому при введении каждого нового кольца максимум поглощения сдвигается в длинноволновую область спектра (табл. 3). Однако у  $m$ -полифенилов, где сопряжение ограничено только двумя фенильными ядрами,  $\lambda_{\text{макс}}$  остается почти постоянной и мало отличается от  $\lambda_{\text{макс}}$  бифенила, а интенсивность поглощения ( $\epsilon_{\text{макс}}$ ) возрастает. Таким образом, при наличии в молекуле органических соединений открытой или замкнутой достаточно длинной цепи сопряженных двойных связей поглощение света происходит в видимой области спектра и соединение становится окрашенным.

#### 1.4.2. Поляризующие заместители

Переход молекулы с сопряженными двойными связями в возбужденное состояние связан с ее поляризацией, т. е. с появлением положительного заряда на одном конце молекулы и отрицательного — на другом. Введение в такую молекулу заместителей вызывает постоянное, не зависящее от поглощения света смещение  $\pi$ -электронов.

Заместители делятся на две группы: электронодонорные (ЭД) и электроноакцепторные (ЭА).

Электронодонорные заместители. Заместители такого типа обладают неподеленными электронами ( $p$ -электронами), способными отталкивать и отдавать свои электроны в сопряженную систему.

Таблица 3. Длинноволновые полосы поглощения полифениленов

Соединение	$n$	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\epsilon_{\text{макс}}$
Бифенил	0	251,3	20 000
$p$ -Терфенил	1	280	33 000
$p$ -Кватерфенил	2	300	50 000
$p$ -Квинквифенил	3	310	62 500
$p$ -Сексифенил	4	317,5	80 000
$m$ -Терфенил	1	251,5	39 000
$m$ -Кватерфенил	2	252	64 000
$m$ -Квинквифенил	3	252	80 000
$m$ -Новифенил	7	253	184 000
$m$ -Додецифенил	10	253	288 000
$m$ -Кватурдесифенил	12	253	283 000
$m$ -Седесифенил	14	255	320 000

...), последние включаются в общую  $\pi$ -электронную систему молекулы, энергия возбуждения уменьшается. Макс сдвигается в длинноволновую область спектра. Наиболее важными ЭД-заместителями являются свободные и замещенные амино-, гидроксильные и меркаптогруппы. Об их влиянии на смещение максимума поглощения ароматических сопряженных систем можно судить по приведенным ниже данным:

	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{нм}}$		$\lambda_{\text{макс}}^{\text{нм}}$
Бензол	255	Толуол	261
Анилин	290	Этилбензол	260
Диметиланилин	298	трет-Бутилбензол	257
Фенол	275	Нафталин	320
Анизол	270	1-Метилнафталин	322
Тиофенол	289	2-Метилнафталин	324

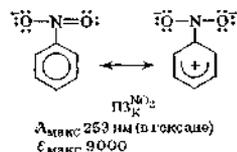
В ароматических системах с ЭД-заместителями bathochromный сдвиг возможен за счет электронных переходов с переносом неподеленных электронов на ароматическое ядро (перенос заряда, ПЗ). Эти переходы для анилина и фенола можно представить следующим образом:



Полосы ПЗ часто сливаются с полосами  $\pi$ - $\pi^*$ -переходов. Гидроксильная и меркаптогруппа являются более слабыми ЭД-заместителями, чем аминогруппа. Атомы кислорода и серы, являясь более электроотрицательными, чем атом азота, труднее отдают свои неподеленные электроны в сопряженную систему. Еще более слабое влияние оказывают алкильные группы. Они не имеют неподеленных электронов и воздействуют на сопряженную систему по механизму сверхсопряжения (гиперконъюгации).

**Электроакцепторные заместители.** Эти заместители, гетероатомы в которых связаны двойной связью (нитрогруппа  $\text{NO}_2$ , нитрозогруппа  $\text{N}=\text{O}$ , карбонильная группа  $\text{C}=\text{O}$ , кетонимидная группа  $\text{C}=\text{NH}$ ), притягивают  $\pi$ -электроны сопряженной системы и, подобно электронодонорным заместителям, создают постоянное, не зависящее от действия света смещение  $\pi$ -электронов в сопряженной системе; уровни основного и возбужденного состояний сближаются, энергия возбуждения уменьшается, полоса поглощения смещается в длинноволновую область спектра. В этих случаях также возможны электронные переходы, но с переносом

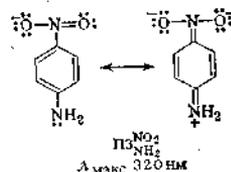
$\pi$ -электронов ароматического кольца на ЭА-заместитель, как например, в нитробензоле:



Влияние ЭА-заместителей хорошо иллюстрируется на примере замещенных бензола:

	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{нм}}$		$\lambda_{\text{макс}}^{\text{нм}}$
Бензол	255	Бензойная кислота	270
Нитробензол	268	Бензонитрил	271
Нитрозобензол	280	Ацетофенон	273

Особенно сильное влияние на сдвиг полосы поглощения ЭД- и ЭА-заместители оказывают при совместном действии, если они находятся на противоположных концах цепочки сопряжения. Это, возможно, связано с появлением полос переноса заряда с донора на акцептор (ПЗ<sub>дн</sub>):



	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{нм}}$		$\lambda_{\text{макс}}^{\text{нм}}$
Бензол	255	л-Нитроанизол	334
л-Нитроанилин	320	л-Нитрозодиметиланилин	420,5
л-Нитрофенол	312	л-Нитро- $\alpha$ -фенол	315

Положение полос ПЗ зависит от полярности растворителя. С увеличением полярности они испытывают bathochromный сдвиг, в отличие от полос  $\pi$ - $\pi^*$ , на которые изменение полярности растворителя почти не влияет. Например у л-нитроанилина полоса ПЗ<sub>дн</sub> в гексане лежит при 320 нм, в диоксане — при 351 нм, в спирте — при 372 нм, а полосы  $\pi$ - $\pi^*$ -перехода соответственно при 226, 227 и 228 нм.

ЭД- и ЭА-заместители усиливают интенсивность поглощения (гиперхромный эффект). Так, молярный коэффициент поглощения

$\epsilon_{\text{макс}}$  водных растворов фенола и анилина приблизительно в 7 раз, нитробензола в гексане — в 9 раз, *m*-нитрофенола в 40 раз, а *n*-нитроанилина в 55 раз больше, чем  $\epsilon_{\text{макс}}$  бензола в этих же растворителях.

### 1.4.3. Ионизация молекул красителей

Влияние ЭД- и ЭА-заместителей в молекулах красителей может быть усилено или ослаблено ионизацией.

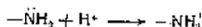
**ЭД-заместители.** Ионизация гидроксильной группы и меркаптогруппы происходит в щелочной среде, в результате протон удаляется от атома кислорода или серы:



Гидроксильная группа и меркаптогруппа переходят в ионное состояние, их электронодонорные свойства усиливаются,  $\lambda_{\text{макс}}$  *K*-полосы смещается в длинноволновую область спектра, усиливается интенсивность поглощения. Это видно из приведенных примеров:

	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\epsilon_{\text{макс}}$		$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\epsilon_{\text{макс}}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	210,5	6200	<i>p</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O}^-$	400	24 000
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	235	9400	<i>p</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SH}$	315	15 000
<i>p</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$	312	12 000	<i>p</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{S}^-$	425	24 000

Ионизация аминогруппы происходит в кислой среде, при этом протон присоединяется к атому азота за счет его неподеленной пары электронов, причем нейтральная молекула становится катионом:

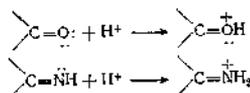


В результате «исчезновения» неподеленной пары электронов аминогруппа перестает быть ЭД-заместителем; она как бы «выключается» из соединения и последнее взаимодействует со светом так, как будто этого заместителя вообще нет. Например, при ионизации анилина *K*-полоса претерпевает гипохромный и гипохромный сдвиги; в результате эта полоса практически не отличается от соответствующей полосы незамещенного бензола.

	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\epsilon_{\text{макс}}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	240	3600
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^+$	203	7500
$\text{C}_6\text{H}_5$	203,5	7400

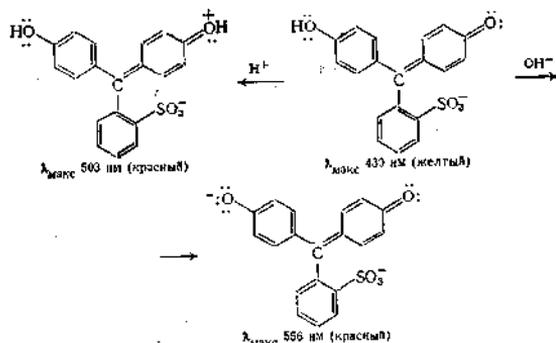
**ЭА-заместители.** Ионизация группы  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}=\text{NH}$  происходит в кислой среде и заключается в присоединении протона к ато-

му кислорода или азота за счет их неподеленных пар электронов:

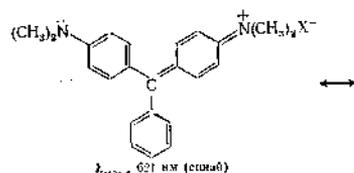


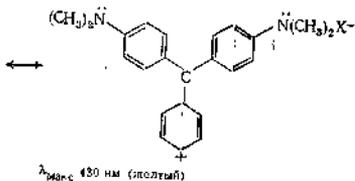
Появление положительного заряда у ЭА-заместителей усиливает их электроноакцепторное действие, что в свою очередь приводит к углублению окраски и увеличению ее интенсивности.

При наличии в молекулах красителей одновременно групп OH и  $\text{C}=\text{O}$  цвет красителей зависит от pH среды, поскольку ионизация может происходить и в кислой, и в щелочной среде, как, например, у красителя Фенолового красного:

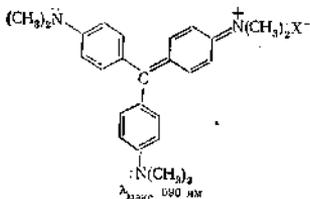


В сложных хромофорных системах имеются дополнительные возможности смещения  $\pi$ -электронов и появления дополнительных полос поглощения. Например, краситель Малахитовый зеленый в видимой области спектра имеет две полосы поглощения с  $\lambda_{\text{макс}}$  621 и 430 нм. Видимый зеленый цвет является результатом смешения желтого и синего цветов:

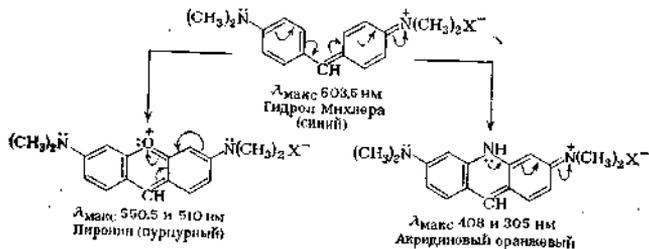




При введении третьего ЭД-заместителя такой же донорности обе полосы сдвигаются в одну и цвет повышается, как, например, в Кристаллическом фиолетовом:



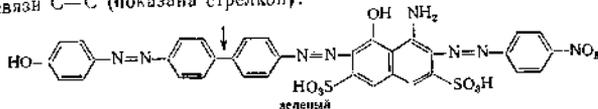
Если в молекулу с сопряженными двойными связями ввести гетероатом с неподеленными электронами в виде мостика между ароматическими остатками с ЭД- и ЭА-заместителями, то наряду с электронными переходами в первоначальной пятизвенной сопряженной системе (Гидрол Михлера) возможны переходы в двухзвенной сопряженной системе (Пирионин, Акридиновый оранжевый):



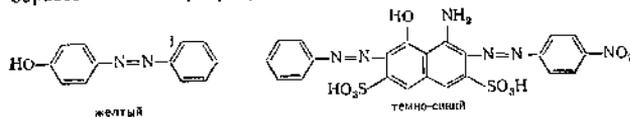
В результате появляется вторая полоса поглощения (у Пирионина 510 нм, у Акридинового оранжевого 305 нм), а первые полосы

поглощения претерпевают гипсохромный сдвиг, соответственно до  $\lambda_{\text{max}} = 550,5$  и  $408 \text{ nm}$ .

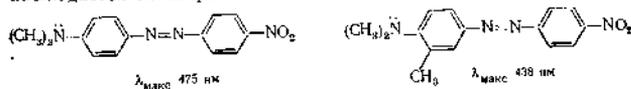
В сложных хромофорных системах, в которых нарушена цепочка сопряжения (вследствие вращения вокруг простой С—С-связи, пространственных затруднений и т. д.), наблюдается эффект внутримолекулярного смешения цветов и гипсохромный эффект; например, зеленый цвет трисазокрасителя обусловлен нарушением цепочки сопряжения в бифениле вследствие вращения вокруг связи С—С (показана стрелкой):



Такой же цвет получается при смешении красителей, которые образовались бы при разрыве молекулы красителя по этой связи:



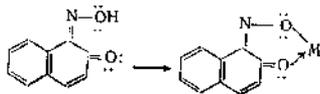
Свободное вращение вокруг связи С—N, где атом углерода принадлежит ароматическому кольцу, а атом азота обладает неподеленной парой электронов, затруднено вследствие взаимодействия (сопряжения) этой пары с л-электронами кольца. Однако поворот вокруг связи С—N может быть вызван пространственными препятствиями, создаваемыми объемными заместителями. Так, при введении в орто-положение к ЭД-заместителю (диметиламиногруппе) метильной группы диметиламиногруппа выходит из плоскости ароматического кольца. Вследствие этого неподеленные электроны атома азота диметиламиногруппы в какой-то степени исключаются из сопряжения с л-электронами кольца, что ослабляет электронодонорное действие этой группы; в результате наблюдается гипсохромный сдвиг максимума поглощения.



#### 1.4.1. Комплексообразование с металлами

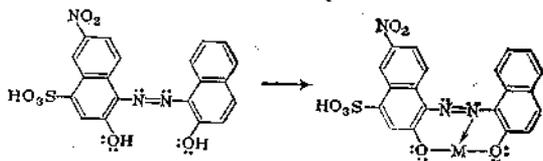
Хромофорная система красителя, содержащая группировки, способные образовывать комплексные соединения с металлами, при комплексообразовании претерпевает изменения, которые могут влиять на цвет красителя.

при образовании внутрикомплексного соединения атом металла  $M$  входит в устойчивый пяти- и шестичленный цикл. При этом он связывается с двумя различными атомами, один из которых отдает ему неподеленную пару электронов (донорноакцепторная, или координационная связь), например



В этом комплексном соединении атом кислорода, отдающий пару электронов атому металла, входит в систему сопряженных двойных связей, ответственную за поглощение света. Цвет этого соединения углубляется от оранжевого до зеленого при комплексообразовании с железом, до оливкового — с хромом и до краснокоричневого — с кобальтом.

Углубление цвета происходит также в случае образования внутрикомплексных соединений с азокрасителями, например



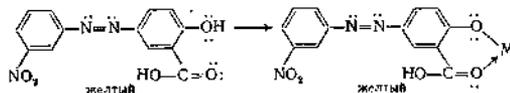
Атом азота азогруппы, участвующий в комплексообразовании, входит в цепочку сопряжения. При комплексообразовании с хромом цвет красителя углубляется от коричнево-красного до сине-черного.

В качестве металлов-комплексообразователей наиболее часто используют хром, медь, никель, кобальт, железо, алюминий. Атомы этих металлов имеют вакантные  $d$ -орбитали, которые и принимают участие в образовании связей при комплексообразовании. При этом происходит перенос заряда (ПЗ) от органической молекулы, называемой лигандом (донор), на атом металла (акцептор).

Изменение первоначального цвета красителей будет зависеть во всех случаях, когда атом кислорода или азота, входящий в цепочку сопряжения, будет отдавать свою неподеленную пару электронов металлу-комплексообразователю.

Если комплексообразование происходит за счет неподеленных пар электронов атомов, не входящих в систему сопряженных двойных связей, то оно не отражается на цвете красителя. Например,

азокрасители — производные салициловой кислоты при комплексообразовании почти не изменяют свою окраску:



Здесь карбоксильная группа, атом кислорода которой отдал пару электронов атому металла, находится в  $m$ -положении к азогруппе и в сопряженной системе не участвует.

### 1.5. Измерение цвета

Наблюдаемые нами различные цвета образуются по двум методам — субтрактивному и аддитивному.

Субтрактивный синтез — это синтез, при котором образование цвета происходит за счет избирательного поглощения части излучения из пучка падающего на тело света. Такой вид синтеза наблюдается при последовательном прохождении светового потока через несколько различных окрашенных сред (например, цветных пленок), а также при прохождении через раствор, содержащий несколько красителей.

Субтрактивный синтез лежит в основе современных способов цветной фотографии, кинематографии, трехцветной печати. По этому методу образуется цвет материалов, окрашенных несколькими красителями.

За счет использования триад красителей, цвет которых соответствует трем линейно-независимым цветам (т. е. цветам, каждый из которых не может быть получен смешением двух других) в различных соотношениях, методом субтрактивного синтеза можно получить различные цвета. Наиболее приемлемы для этих целей красящие вещества, соответствующие желтому, голубому и пурпурному цветам. Особенно широкая гамма получается в том случае, когда эти цвета являются «идеальными» (их спектры пропускания показаны на рис. 6). Характерной особенностью таких спектров является то, что излучение каждой из трех зон спектра или полностью поглощается ( $\tau=0$ ) или полностью пропускается ( $\tau=100$ ). Красители, обладающие такими спектрами пропускания, являются идеальными для различных процессов воспроизведения цвета и обеспечивают получение практически любого цвета.

При использовании же реальных красящих веществ, спектры пропускания которых характеризуются отсутствием полного поглощения в любой из зон спектра (см. рис. 6), палитра получаемых цветов сужается и при этом невозможно воспроизведение цвета с высокой чистотой.

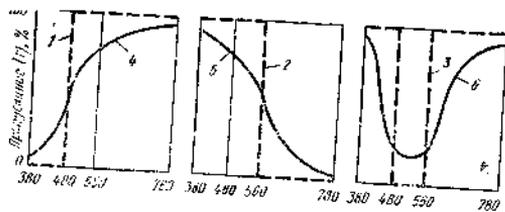


Рис. 6.

Спектры пропускания идеальных и реальных цветов.  
Идеальные цвета: 1 — желтый; 2 — голубой; 3 — пурпурный; реальные цвета: 4 — желтый; 5 — голубой; 6 — пурпурный.

Имея спектральные характеристики составляющих цветов (например, кривые спектрального пропускания красителей) и зная спектральный состав падающего на тело света, можно определить результирующий цвет. Спектральный состав результирующего цвета определяют перемножением значений интенсивности излучения освещающего источника на коэффициенты пропускания составляющих цветов при одних и тех же значениях длины волны, после чего строят результирующую кривую.

Аддитивный метод — это метод, при котором образование различных цветов происходит вследствие смешения (сложения) двух или нескольких световых потоков. Примером аддитивного синтеза цвета является одновременная проекция нескольких цветных лучей на одну и ту же площадь экрана. Образование цвета по методу аддитивного синтеза происходит и при вращении разноцветного диска со скоростью примерно 1800 об/мин. Различные цвета при этом сливаются в один и диск кажется однородным. Аналогичный результат наблюдается при рассмотрении с определенного расстояния или полосками. В случае, когда глаз не способен различить отдельно каждый из этих элементов (вследствие их малости), вся поверхность будет восприниматься окрашенной в один цвет, который образуется смешением исходных цветов.

При аддитивном синтезе, в отличие от субтрактивного, результирующий цвет не зависит от спектрального состава смешиваемых цветов. Каждый из двух цветов, различающихся спектральным составом, но наблюдаемых визуально одинаковыми, при смешении с третьим цветом будет давать один и тот же в визуальном отношении цвет.

Все цвета делятся на ахроматические и хроматические. К ахроматическим относятся белые и черные цвета. Физической характеристикой ахроматических цветов является спектральный состав излучаемого, отражаемого и пропускаемого ими цвета. Все ахроматические тела неизбирательно поглощают световые лучи и

их спектральный состав характеризуется прямой, параллельной оси абсцисс.

Хроматические цвета, в отличие от ахроматических, характеризуются различной цветностью, тем, что мы выражаем словами: красный, желтый, голубой, малиновый и т. д. Хроматические цвета по своему спектральному составу бывают простыми и сложными. К простым относятся так называемые монохроматические цвета, т. е. цвета, образуемые излучением одной длины волны.

В зависимости от длины волны монохроматические лучи вызывают ощущение различных цветов. Например, монохроматические лучи с длиной волны от 780 до 620 нм воспринимаются нами как красные, лучи с длиной волны 620—590 нм — как оранжевые и т. д. (на стр. 12 были приведены примерные границы основных цветов спектра).

К сложным хроматическим цветам относятся цвета, различающиеся различными длинами волн, в том числе и цвета, содержащие в разных количествах все длины волн видимой части спектра (рис. 7).

Цвет — это характеристика светового стимула, создающего определенное зрительное ощущение. С точки зрения зрительного ощущения хроматический цвет — трехмерная величина, характеризующаяся следующими тремя показателями: цветовым тоном ( $\lambda$ ), чистотой ( $P$ ), светлотой ( $L$ ).

Цветовой тон — это качество хроматического цвета, в отношении которого его можно приравнять к одному из спектральных цветов.

Возможность представления сложных хроматических цветов характеристикой «цветового тона» основывается на том, что, несмотря на наличие в спектре такого цвета нескольких или множества монохроматических лучей, сложный по составу цвет воспринимается глазом как определенный цветовой стимул, т. е. как красный, зеленый и т. д., и в этом отношении, т. е. в отношении цветности, сложные цвета могут быть сопоставлены с монохроматическими цветами. Монохроматические же цвета характеризу-

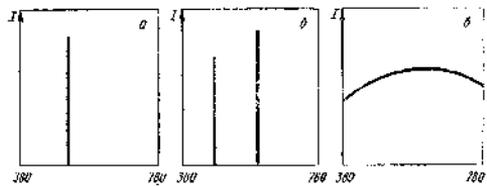


Рис. 7.

Спектры излучения хроматических цветов:  
а — простые; б, в — сложные.

ются одной волне определенной длины волны. Следовательно сложный цвет может быть охарактеризован длиной волны монохроматического цвета, имеющего такую же цветность, что и сложный. Путем смешения монохроматических цветов с белым цветом и проецирования этой смеси на ахроматический экран можно получить цвета, тождественные (визуально неотличимые) любому произвольному хроматическому цвету. Основываясь на этой схеме получения цветов, можно дать следующее определение цветовой тону.

Цветовой тон хроматического цвета — это длина волны такого монохроматического цвета, смешение которого в определенной пропорции с белым при проецировании на хроматический экран обеспечивает получение данного хроматического цвета.

Цветовой тон пурпурных цветов, для которых соответствующие монохроматические цвета в спектре отсутствуют, выражается через длину волны дополнительных к ним цветов. Дополнительными же называются также два цвета, смешение которых в определенной пропорции приводит к получению ахроматического цвета. При записи цветового тона пурпурных цветов при числовом значении ставится дополнительный штрих или буква «g». Например,  $\lambda = 500' = 500(g)$ .

Чистота — это колориметрическая величина, описывающая степень проявления цветового тона в цвете. Определение чистоты цвета, как и определение цветового тона, вытекает из схемы синтеза цвета, согласно которой любой сложный цвет может быть получен путем смешения определенного монохроматического излучения с белым светом. При этом чистота цвета определяется как отношение яркости монохроматического излучения к общей яркости цвета:

$$P = \frac{B_\lambda}{B_\lambda + B_w} \cdot 100$$

где  $B_\lambda$  — яркость монохроматического излучения;  $B_w$  — яркость белого света.

Наибольшей чистотой обладают спектральные монохроматические цвета, чистота которых принята равной 100%.

Светлота цвета — это величина, характеризующая воспринимаемую глазом яркость потока света, отраженного или пропущенного цветным телом по отношению к падающему потоку света:

$$L = \frac{\int_{350}^{750} \Phi(\lambda) \rho(\lambda) \varphi(\lambda) d(\lambda) + \int_{380}^{780} \Phi(\lambda) \varphi(\lambda) d(\lambda)}{380}$$

где  $\Phi(\lambda)$  — интенсивность монохроматических излучений падающего светового потока;  $\rho(\lambda)$  — коэффициент отражения монохро-

матических лучей;  $\varphi(\lambda)$  — функция спектральной чувствительности глаза.

Необходимость учета характера спектральной чувствительности глаза обусловлена тем, что глаз по-разному воспринимает яркость равных по мощности монохроматических излучений.

Ахроматические цвета, в отличие от хроматических, характеризуются только одной величиной — светлотой (или относительной яркостью), представляющей отношение пропущенного или отраженного телом светового потока к падающему на тело потоку, или, в силу неизбирательного характера поглощения света, отношение интенсивности отраженного или пропущенного монохроматического пучка при любой длине волны к интенсивности падающего света.

Наряду с названными тремя величинами, хроматические цвета на основе международной системы измерения цвета, принятой в 1931 г., могут характеризоваться тремя координатами цвета (или координатами цветности) и светлотой. Международная система измерения цвета базируется на первом законе оптического смешения цветов, установленном в середине XIX в. Грассманом: любой цвет может быть выражен через три линейно-независимых цвета. Резолюцией МКО (Международной комиссии по освещению) в качестве трех линейно-независимых цветов выбраны следующие монохроматические излучения: красный ( $R$ ) с длиной волны  $\lambda = 700$  нм и мощностью светового пучка в 1 люмен; зеленый ( $G$ ) с длиной волны  $\lambda = 546,1$  нм и мощностью светового пучка в 4,6 люмена; синий ( $B$ ) с длиной волны  $\lambda = 435,8$  нм и мощностью светового пучка в 0,6 люмена. Эти линейно-независимые цвета  $R$ ,  $G$ ,  $B$ , на которых основана система классификации цветов, называют основными единичными цветами.

Любой произвольный цвет через основные единичные цвета может быть записан следующим уравнением:

$$\Phi = \bar{r}R + \bar{g}G + \bar{b}B$$

В этом уравнении  $\bar{r}$ ,  $\bar{g}$ ,  $\bar{b}$  — множители, показывающие, в каких количествах должны быть взяты основные цвета  $R$ ,  $G$ ,  $B$ , чтобы смесь была тождественна по визуальному восприятию цвету  $\Phi$ . В колориметрии эти величины принято называть координатами цвета.

Реальные цвета  $R$ ,  $G$ ,  $B$  послужили основой экспериментов по определению координат цвета спектральных монохроматических излучений, необходимых для создания системы измерения цвета. В дальнейшем они, однако, с целью упрощения системы измерения цвета были заменены тремя нереальными цветами, обозначаемыми через  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ . вновь выбранные цвета  $XYZ$  связаны определенными соотношениями с реальными цветами  $RGB$ , и на основе этих зависимостей был осуществлен переход к системе с новыми основными цветами.

Любой цвет в системе МКО характеризуется количеством светов  $X, Y, Z$  (координаты цвета), сумма которых обеспечивает получение данного цвета. Сумма координат цвета называется модулем цвета, а отношение координат цвета к модулю — координатами цветности (или трехцветными коэффициентами). Координаты цвета рассчитываются по следующим формулам:

$$\bar{x} = \int_{380}^{780} \Phi_w(\lambda) \rho(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda; \quad \bar{y} = \int_{380}^{780} \Phi_w(\lambda) \rho(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda; \\ \bar{z} = \int_{380}^{780} \Phi_w(\lambda) \rho(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda. \quad (1)$$

где  $\Phi_w(\lambda)$  — интенсивность излучения стандартного источника света при длине волны  $\lambda$ ;  $\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$  — значения ординат кривых сложения цветов в системе  $X, Y, Z$ ;  $\rho(\lambda)$  — коэффициент отражения цветной поверхности при длине волны  $\lambda$ .

В качестве стандартных источников света в колориметрии приняты источники  $A, B, C$ .

Источник  $A$  представляет собой лампу накаливания с вольфрамовой нитью, на которую подается определенное напряжение. Источники света  $B$  и  $C$  воспроизводятся путем пропускания излучения от стандартного источника  $A$  через определенные светофильтры.

Спектральный состав источников  $B$  и  $C$  близок к составу естественного света. Поэтому в случае необходимости получения характеристик цвета при естественном освещении в расчетах по формулам (1) используются величины интенсивности излучения для источников излучения  $B$  или  $C$ , а для выражения цвета при искусственном освещении — для источника света  $A$ .

При расчете координат цвета прозрачных тел или растворов в формулах (1) вместо  $\rho(\lambda)$  используется коэффициент пропускания  $\tau(\lambda)$ .

Нахождение координат цвета по формулам (1) заключается в вычислении произведений вида  $\Phi_w(\lambda)\rho(\lambda)x(\lambda)$  через равные промежутки длин волн  $\lambda$  в последующем их суммировании. Для упрощения расчетов составлены таблицы произведений стандартных величин вида  $\Phi_w(\lambda)x(\lambda)$ , составленные через 5 и 10 нм.

Другим, более простым методом расчета координат цвета является метод избранных ординат. Координаты цвета по этому методу находятся по формулам:

$$\bar{x} = a \sum_{i=1}^n \rho(\lambda_{ix}); \quad \bar{y} = b \sum_{i=1}^n \rho(\lambda_{iy}); \quad \bar{z} = c \sum_{i=1}^n \rho(\lambda_{iz})$$

где  $a, b, c$  — постоянные коэффициенты;  $\rho(\lambda_{ix}), \rho(\lambda_{iy}), \rho(\lambda_{iz})$  — коэффициенты отражения при пропускании света при определенных значениях длин волн.

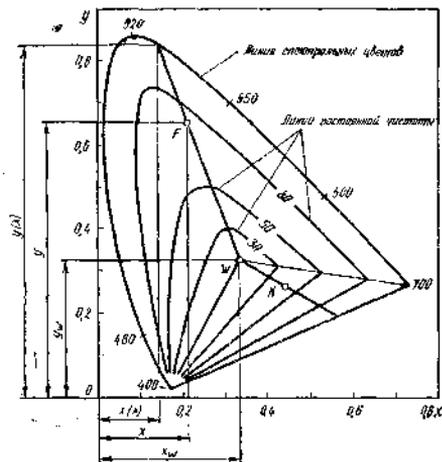


Рис. 8.

Общий вид графика перехода от координат цветности к координатам цветовой тон и чистота цвета (цветовой график МКО).

Для расчета координат цвета с кривой отражения (или пропускания) света при определенных значениях длин волн («избранных ординат») снимается и значений коэффициента отражения (или пропускания), которые затем суммируются и умножаются на постоянные коэффициенты  $a, b, c$ . В зависимости от формы кривых число  $n$  берется равным 30 или 10. В случае плавной формы кривых, не имеющих резких «пиков» и «впадин», и принимается равным 10. Значения длин волн «избранных ординат», а также значения постоянных коэффициентов приводятся в справочных таблицах\*.

Переход от координат цвета к характеристикам «цветовой тон» и «чистота цвета» осуществляется с помощью специальных графиков (рис. 8). По осям откладываются значения координат цветности  $x, y$  и строится точка (например, точка  $F$  или  $K$  на рис. 8).

\* Юстова Е. Н. Таблицы основных колориметрических величин. М., Комитет стандартов, 1967.

Координаты цветности рассчитываются по формулам:

$$x = \frac{\bar{x}}{x + y + z}; \quad y = \frac{\bar{y}}{x + y + z}$$

Для нахождения цветового тона через точку, соответствующую стандартному источнику света, и данную точку проводят прямую. Точка пересечения этой прямой с линией спектральных цветов дает значение цветового тона измеряемого цвета.

Определение чистоты цвета производится с помощью линий постоянной чистоты, нанесенных на цветовых графиках. Более точно чистота может быть рассчитана по формуле:

$$P = \frac{y(\lambda)(y - y_{sp})}{y(y(\lambda) - y_{sp})} = \frac{y(\lambda)(x - x_{sp})}{y(x(\lambda) - x_{sp})}$$

где  $x, y$  — координаты цветности измеряемого цвета;  $x(\lambda), y(\lambda)$  — координаты цветности спектрального монохроматического излучения, имеющего одинаковую цветность с измеряемым цветом;  $x_{sp}, y_{sp}$  — координаты цветности стандартного источника света.

Величины  $x(\lambda), y(\lambda)$  находятся как отрезки по осям цветового графика для точки пересечения прямой, проходящей через точку стандартного источника света и точку измеряемого цвета, с линией спектральных цветов.

Третья характеристика цвета — светлота (или относительная яркость) — согласно построению системы МКО, равна координате цвета  $y$ .

Измерение цвета можно проводить также с помощью колориметрических приборов.

Измерение цвета с помощью фотоэлектрических колориметров основано на том, что излучение от источника света, отраженное от измеряемого образца (или пропущенное через него), воспринимается фотоэлектрическим приемником, величина фототоков которого пропорциональна координатам цвета образца. Последнее достигается за счет трех спектральных светофильтров, которые последовательно применяют при измерении. Из отечественных колориметров наиболее совершенным является колориметр КНО-3, за рубежом наибольшее распространение получили приборы типа колориметра Хантера.

Колориметр КНО-3 позволяет непосредственно измерять координаты цветности и светлоту цветного образца. На передней панели этого прибора нанесен цветовой график МКО. В результате проведения измерений на этом графике появляется светящаяся точка, соответствующая цвету образца. Наличие точки на графике обеспечивает возможность нахождения цветового тона и чистоты цвета. По отдельной шкале определяется светлота цвета.

Определение координат цвета твердых, жидких и порошкообразных образцов можно проводить с помощью фотоэлектрического

компаратора цвета ФКЦ-ШМ. Координаты цвета на этом приборе измеряют путем сравнения исследуемого образца с другим образцом, для которого координаты цвета известны.

Менее точно измерение цвета можно осуществить с помощью цветных атласов. Для цветных образцов, помещенных в атласах, приводятся соответствующие им характеристики цвета. В СССР выпущен атлас цветов ВНИИМ-450 (Всесоюзного научно-исследовательского института метрологии им. Д. И. Менделеева), содержащий 450 цветных образцов.

Наряду с оценкой цвета, осуществляемой путем нахождения трех характеристик, в практической работе часто возникает необходимость оценить различие двух близких цветов, с целью определения общего их различия (или так называемой разнооттеночности). Подобная задача возникает, в частности, при оценке степени соответствия цвета продукции эталонному образцу.

Для определения общего цветового различия используются равноконтрастные колориметрические системы. Разработано несколько таких систем. Комитетом по колориметрии Международной комиссии по освещению рекомендовано использовать систему Выщекко. Расчет цветового различия  $\Delta E$  в этой системе проводится с использованием следующих формул:

$$\Delta E = [(U_1 - U_2)^2 + (V_1 - V_2)^2 + (W_1 - W_2)^2]^{1/2}$$

где  $U_1, V_1, W_1, U_2, V_2, W_2$  — величины, рассчитываемые по приведенным ниже формулам при подстановке в них значений, соответствующих сопоставляемым цветам:

$$U^* = 13W^*(U - U_0); \quad V^* = 13W^*(V - V_0); \quad W^* = 26Y^{1/3} - 17$$

$$U = \frac{4x}{-2x + 12y + 3}; \quad V = \frac{6y}{-2x + 12y + 3} \quad (2)$$

где  $x, y$  — координаты цветности в системе МКО;  $U, V$  — координаты цветности в равноконтрастной системе;  $U_0, V_0$  — координаты цветности стандартного источника света в равноконтрастной системе.

Величины  $U, V$  рассчитывают по формулам (2) при подстановке в них координат цветности стандартного источника света, относительно которого определяется цветовое различие.

В СССР для определения разнооттеночности рекомендовано использовать систему Шкловера. Расчет  $\Delta E$  проводится по формуле ВНИСИ (ГОСТ 18055-72). Инструментальные измерения проводятся на приборах ЭКЦ-1, ФКЦ-ШМ.

$$\Delta E = [(C_{sp} \Delta n_x)^2 + (0,25 C_{sp} \Delta n_y)^2 + (K_C \Delta n_z)^2]^{1/2}$$

где  $C_{sp}, C_{sp}, C_p$  — коэффициенты, зависящие от цвета сравниваемых образцов;  $\Delta n_x, \Delta n_y, \Delta n_z$  — разности отсчетов по шкалам при-

сравнимых образцов относительно промежуточного, близкого к ним по цвету:

$$C_{\alpha\beta} = \frac{1 + 0,01C}{1 + (C/\alpha\beta)}; \quad C_{\beta\gamma} = \frac{1 + 0,01C}{1 + (C/\beta\gamma)}; \quad C_{\gamma} = \frac{1 + 0,01C}{1 + (C/\gamma)}$$

Координаты цветности промежуточного образца  $\alpha$  и  $\beta$  вычисляются по следующим формулам:

$$\lg \alpha = 10^{-3} (n_{\alpha \text{ эт}} + \Delta n_{\alpha \text{ пр. об}}); \quad \lg \beta = 10^{-3} (n_{\beta \text{ эт}} + \Delta n_{\beta \text{ пр. об}})$$

$C$  — коэффициент, зависящий от условий адаптации; выбирается в зависимости от значения коэффициента отражения промежуточного образца  $\rho$  с учетом соотношений:

$\rho, \%$	0—3	3—6	6—30	>30
$C$	5	10	15	20

$K$  — коэффициент, зависящий от четкости границы раздела между сравниваемыми образцами; при отсутствии линии раздела между сравниваемыми участками ткани  $K=0,2$ .

$n_{\text{эст}}, n_{\text{пр. об}}$  — координаты цветности белой эталонной пластинки.  $\Delta n_{\text{эст. об.}}, \Delta n_{\text{пр. об.}}$  — отсчеты по шкале прибора, характеризующие различие по цветности между белым эталоном и промежуточным образцом.

$$\lg \rho = \Delta n_{\gamma \text{ пр. об.}} \cdot 10^{-3} + \lg \rho_{\text{эт}}$$

$\rho_{\text{эт}}$  — коэффициент отражения белого эталона.  $\Delta n_{\gamma \text{ пр. об.}}$  — отсчет по шкале прибора, определяющий различие коэффициентов отражения (в логарифмической системе координат) для белого эталона и промежуточного образца.

## глава 2

# Классификация и номенклатура красителей

## 2.1. Химическая классификация красителей

Первая химическая классификация красителей была основана на хромофорно-ауксохромофорной теории цветности, которая объясняла окраску органических соединений присутствием в их молекулах типичных хромофорных групп. По этому признаку в самостоятельные классы были выделены нитрокрасители, нитрозокрасители,

азокрасители, полициклетоновые и др. Затем к ним добавились группы, объединявшие красители по сходству химического строения и методам получения — трифенилметановые, антрахиноновые, индигоидные, сернистые красители. Эта классификация сохранялась до настоящего времени. Позднее появилась более последовательная классификация на основе хинондной теории цветности, созданная А. Е. Порай-Кошицем.

В последнее время Б. И. Степановым разработана новая классификация красителей, опирающаяся на признаки общности хромофорных систем красителей, а порядок чередования классов определяется последовательным усложнением хромофорных систем. По этой классификации все синтетические красители представлены в виде девятнадцати классов. Она удобна при изучении химии и технологии красителей, но менее удобна для студентов, специализирующихся в области крашения и отделки волокнистых материалов.

В данной книге принята классификация, основанная на сходстве строения красителей, их химических свойств и методов применения. По этим признакам все синтетические красители разделены на следующие классы.

1. Нитро- и нитрозокрасители.
2. Полиметиновые красители.
3. Ариметановые красители.
4. Хинолиминовые красители.
5. Азокрасители.
6. Азометиновые красители.
7. Антрахиноновые красители.
8. Антрахиридиноновые красители.
9. Кубовые красители.
- 9.1. Индигоидные и тиюиндигоидные красители.
- 9.2. Антрахиноновые и другие кубовые красители.
- 9.3. Перлиновые красители.
- 9.4. Полициклохиноновые красители.
10. Сернистые красители.
11. Фталоцианиновые красители.
12. Флуоресцентные (оптические) отбеливатели.

## 2.2. Техническая классификация красителей по применению в текстильной промышленности

Для тех, кто имеет дело с красителями, существенное значение имеют их химические свойства, растворимость, поведение в растворах и в процессе крашения. Поэтому наряду с химической классификацией красителей существует техническая классификация, основой которой были заложены В. Г. Шапошниковым (1896 г.). Техническая классификация позволяет свободно ориентироваться в вопросах применения красителей для крашения волокнистых материалов.

**Кислотные красители** содержат сульфогруппы, реже карбоксильные группы, иногда гидроксильные группы вместе с нитрогруппами. Обычно выпускаются в виде натриевых солей, которые лучше растворяются в воде. В водных растворах они диссоциируют с образованием цветных анионов. Красители обладают средством к волокнам, имеющим амфотерный характер (шерсть, шелк, синтетические полиамидные волокна — капрон), окрашивают их из водного раствора в присутствии минеральных или органических кислот (кислая ванна); вступаая в солеобразование с молекулами этих веществ за счет содержащихся в них основных групп, красители удерживаются на волокне за счет ионных связей и ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Красители не обладают средством к целлюлозным волокнам и не окрашивают их.

**Протравные красители** содержат заместители, способные образовывать комплексные соединения с металлами. Красители растворяются в воде, обладают незначительным средством к целлюлозным волокнам и применяются для крашения после предварительной пропитки их солями металлов — протравами (соли алюминия, хрома, железа и др.). В процессе крашения происходит образование нерастворимого внутрикомплексного интенсивно окрашенного соединения — «лака». Цвет окраски зависит не только от красителя, но и от протравы. Окраска отличается высокой прочностью. Из-за сложности технологии крашения эти красители утратили свое былое значение.

**Протравные красители**, содержащие сульфогруппы, являются в то же время кислотными (кислотно-протравными). Красители окрашивают белковые волокна, как и кислотные красители, но с предварительной, последующей или одновременной обработкой материала протравами (обычно хромовыми солями). Такие красители называют хромовыми. В процессе крашения красители реагируют с волокном (солеобразование) и с протравой. Поскольку в образовании сложного комплексного соединения участвует, помимо молекулы красителя, также и молекула белка, в результате образуются глубокие и более прочные окраски, чем при крашении обычными кислотными красителями. Краситель удерживается на волокне силами ионных и координационных связей.

**Металлсодержащие красители.** Эти кислотные красители содержат атом металла и являются комплексными соединениями состава 1:1 и 1:2. Они окрашивают белковые волокна из слабокислой или нейтральной среды, а полиамидные волокна — из сильнокислой среды.

**Прямые красители** как правило представляют собой растворимые в воде натриевые соли органических сульфокислот. В отличие от кислотных красителей они имеют более сложное строение, обладают средством к целлюлозным волокнам (хлопок, лен, ис-

кусственные волокна из регенерированной целлюлозы — вискозное, медноаммиачное и др.) и окрашивают их непосредственно из водного раствора в присутствии электролитов (поэтому и называются прямыми). Переходят на волокно в виде солей. Удерживаются на волокне силами водородных связей и ван-дер-ваальсовыми силами. В этой группе следует выделить 1) обычные красители, 2) красители, упрочняемые солями меди и 3) красители, диглобулирующиеся на волокне. Прямые красители обладают также средством к волокнам амфотерного характера (кожа, шерсть, натуральный шелк и т. п.), могут окрашивать их из водного раствора в присутствии кислот и удерживаться на волокнах силами ионных и ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Но на практике их используют мало.

**Основные красители** являются солями органических оснований; компенсирующими анионами обычно служат хлорид, бисульфат и оксалат-ионы. В воде диссоциируют с образованием цветного катиона, почему и называются также катионными красителями. Обладая средством к шерсти, шелку, полиамидному и полнакрилонитрильному волокнам, они окрашивают их непосредственно из водного раствора, образуя соли с кислотными группами волокна и удерживаясь на нем силами ионных связей. Средством к целлюлозным волокнам не обладают, но могут окрашивать их по кислой протраве (танин, синтетические фенольные смолы и др.). Из-за малой прочности к свету и водным обработкам этот способ крашения и печати применяется весьма редко.

**Активные красители** растворяются в воде, содержат активные атомы или группы, которые в процессе крашения взаимодействуют с функциональными группами волокон с образованием ковалентной связи, за счет которой и удерживаются на волокне. Образование ковалентной связи красителя с волокном обеспечивает высокую прочность получаемых окрасок, особенно к мокрым обработкам. Красители применяются для крашения целлюлозных, белковых и полиамидных волокон.

2.2.2. Нерастворимые красители

**Кубовые красители.** Нерастворимые в воде красители (пигменты), которые восстанавливаются дитионитом (гидросульфитом) натрия в щелочной среде с образованием водорастворимой натриевой соли лейкосоединения. Она обладает средством к целлюлозному волокну и используется для его крашения и расцветки. После крашения лейкосоединение на волокне окисляется кислородом воздуха в исходный нерастворимый краситель. Кубовые красители, восстанавливающиеся в слабощелочной среде в мягких условиях, могут применяться для крашения белковых волокон.

**Сернистые красители.** Нерастворимые в воде красители, содержащие группировки из атомов серы, способны восстанавливаться сернистым натрием с образованием водорастворимой нат-

лезных волокон. Применяются так же, как и кубовые красители для крашения только целлюлозных волокон.

**Дисперсные красители.** Нерастворимы или слабо растворимы в воде, окрашивают гидрофобные волокна (синтетические и ацетатные) из водных дисперсий. Считается, что крашение происходит за счет растворения дисперсных красителей в волокне (образованье твердого раствора).

**Растворимые производные нерастворимых красителей.** Эту группу составляют кубозолы, тиозолы и цианалы. Они представляют собой растворимые производные соответственно кубовых, сернистых и фталоцианиновых красителей. Обладают свойствами растворимых красителей (кислотных, прямых, основных), окрашивают целлюлозные и белковые волокна соответствующим способом из водных растворов. После крашения их превращают на волокне в исходные нерастворимые красители (кубовые, сернистые) или нерастворимые производные (кубовые, сернистые красители (шаналовые)). Красители удерживаются на волокне вследствие нерастворимости.

**Нерастворимые красители, образующиеся на окрашиваемых материалах.** Эти красители образуются из промежуточных продуктов непосредственно на окрашиваемом материале в момент крашения. К ним относятся азокрасители, получаемые сочетанием диазосоединений (диазолей, азоаминов) с азотолами (холодное крашение); черный анилин, его гомологи, красители для меха, получаемые окислительным крашением в соответствующих условиях; фталоцианиновые, периноловые и некоторые кубовые красители, получаемые обработкой соответственно цианогенов (фталогенов) и кубогенов. Красители закрепляются на материале вследствие нерастворимости.

**Красители, растворимые в органических средах.** Нерастворимы в воде, но растворяются в жирах, спиртах, ацетоне и т. п. Применяются для окрашивания углеводородов, жиров, восков, спиртов, синтетических волокон в массе, пластических масс, резины.

**Пигменты и лаки.** Цветные соединения, нерастворимые в воде (пигменты), и нерастворимые в воде соли растворимых кислотных красителей (лаки). Применяются для приготовления красок для пигментной печати на тканях, типографских и малярных красок, для окрашивания пластических масс, бумажных и карандашных масс и для других целей.

### 2.3. Техническая классификация красителей в СССР

- 1.0. Красители для текстильной промышленности.
- 1.1. Прямые красители.
- 1.1.1. Обычные — со светостойкостью до 4 включительно (по 8-балльной системе).

- 1.1.2. Светопрочные — со светостойкостью выше 4.
- 1.1.3. Обработываемые солями металлов и имеющие после обработки светостойкостью не ниже 5 баллов, а устойчивость к стирке при 60°C не ниже 3—4 баллов.
- 1.1.4. Диазотируемые и провяляемые.

**Примечание.** В группу 1.1.1 включаются также те красители, которые могут диазотироваться или обрабатываться солями металлов или формальдегидом, но в первую очередь применяются в качестве обычных прямых красителей.

- 1.2. Сернистые красители.
- 1.2.1. Обычные
- 1.2.1.1. Черные.
- 1.2.1.2. Цветные.
- 1.2.2. Устойчивые к хлору (не ниже 3 баллов).
- 1.3. Кубовые.
- 1.3.1. Нерастворимые в воде.
- 1.3.2. Индигоидные и тиндигоидные.
- 1.3.3. Растворимые в воде (кубозолы).

**Примечание.** Для каждого отдельного красителя в группах 1.3.1 и 1.3.2 отмечаются следующие 6 подгрупп: а) паста; б) паста для печати; в) паста высокодисперсная; г) порошок; д) порошок тонкий для крашения и печати; е) порошок высокодисперсный; гранулы.

- 1.4. Красители, образуемые на волокне, и компоненты для них.
- 1.4.1. Азокрасители.
- 1.4.1.1. Нафтолы (азотолы, азосоставляющие).
- 1.4.1.2. Амины (азоамины, азосоставляющие).
- 1.4.1.3. Амины и стойкие диазосоли.
- 1.4.1.4. Стойкие диазосоли (диазосоли).
- 1.4.2. Готовые комбинации аминов и нафтолов (диазаминолы).
- 1.4.2. Оксидационные красители.
- 1.4.3. Фталоцианиновые красители.
- 1.5. Протравные красители для хлопка.
- 1.6. Кислотные красители.
- 1.6.1. Несодержащие металлов.
- 1.6.1.1. Окрашивающие материал из сильнокислых растворов.
- 1.6.1.2. Окрашивающие материал из слабокислых и нейтральных ванн.
- 1.6.2. Металлосодержащие, выбираемые из сильнокислых ванн.
- 1.6.3. Металлосодержащие, выбираемые из слабокислых и нейтральных ванн.
- 1.6.4. Легкосмываемые.
- 1.7. Протравные красители для шерсти.
- 1.7.1. С последующим хромированием.
- 1.7.2. С одновременным хромированием.

Примечание. Кислотные красители, применяющиеся, главным образом, с последующим хромированием, например желтый зеленый итрахриноновый, помещаются в группу 1.7.1, а не в группу 1.6.1. В группу 1.7.2 включаются те красители, которые могут применяться только по однохромному способу.

- 1.8. Красители для полшерсти.
- 1.8.1. Обычные (со светостойкостью до 4 баллов включительно).
- 1.8.2. Прочные (с повышенной светостойкостью и устойчивостью к мокрым обработкам).
- 1.8.3. Хромирующиеся.
- 1.8.4. Окрашивающие материал в присутствии солей меди или медных комплексов синтетических полимеров.
- 1.9. Красители для химических волокон.
- 1.9.1. Дисперсные (в том числе диазотирующие).
- 1.9.2. Катионные красители.
- 1.9.3. Готовые композиции аминов и нафтолов (азоацеты).
- 1.9.4. Прочие (в том числе водорастворимые).
- 1.9.5. Растворимые в полиамидах (капрозоли).
- 1.10. Красители, образующие ковалентную связь с волокном.
- 1.10.1. Красящие на холоду.
- 1.10.2. Красящие при повышенных температурах.
- 2.0. Красители для кожи и меха.
- 2.1. Прямые.
- 2.2. Кислотные.
- 2.3. Специальные анионные.
- 2.4. Специальные катионные.
- 2.5. Для покрывных красок.
- 2.6. Оксидационные для меха.
- 2.7. Кубовые для меха.

Примечание. В группу 2.0 входят только те красители, которые производятся по специальным техническим условиям и под особыми торговыми названиями.

- 3.0. Красители для других отраслей промышленности.
- 3.1. Основные красители (кроме входящих в группы 1.9.3 и 2.4).
- 3.2. Нигрозины и индулины.
- 3.2.1. Водорастворимые.
- 3.2.2. Спирторастворимые.
- 3.2.3. Жирорастворимые.
- 3.3. Растворимые в жирах и органических растворителях (кроме нигрозинов и индулинов).
- 3.3.1. Жирорастворимые.
- 3.3.2. Спирторастворимые.
- 3.3.3. Ацетонорастворимые.
- 3.4. Пигменты и красочные лаки.
- 3.4.1. Для полиграфии и лакокрасочной промышленности.

- 3.4.2. Для резины.
- 3.4.3. Для пластических масс.

Примечание. В группы 3.4.2 и 3.4.3 включаются только те пигменты, которые выпускаются по специальным техническим условиям и под особыми торговыми марками.

- 3.4.4. Для текстиля.
- 3.4.4.1. Для пигментной печати и крашения.
- 3.4.4.2. Для крашения вискозы в массе.
- 3.4.4.3. Для крашения ацетатного волокна в массе.
- 3.4.4.4. Для крашения капрона в массе.

Примечание. К группе 3.4.4 относятся препараты из азопигментов, фталоцианиновых пигментов, кубовых красителей, неорганических пигментов и других красителей.

- 3.5. Красители для пищевых и косметических продуктов.
- 3.5.1. Для пищевых продуктов.
- 3.5.2. Для косметических продуктов.
- 3.6. Красители для анодированного алюминия.
- 3.7. Красители для дерева.
- 3.8. Прочие красители, не вошедшие в перечисленные выше группы.
- 3.9. Флуоресцентные (оптические) отбеливатели.

## 2.4. Номенклатура красителей

Названия красителей по рациональной советской номенклатуре, основанной на технической классификации, складываются следующим образом. Первым словом дается групповое обозначение — Прямой, Кислотный, Серпистый, Кубовый, Дисперсный, Актиновый, Основной, Лак, Пигмент, Кубозоль, Тизоль, Спирторастворимый, Жирорастворимый и т. д. Для ряда красителей в качестве первого слова в названиях применяются групповые обозначения: Хромовый — для кислотных протравных хромирующихся красителей для шерсти; Однохромовый — для красителей, крашение которыми можно производить одновременно с обработкой солями хрома; Катионный — для красителей, применяемых для крашения полиакрилонитрила; Тизонидно — для кубовых индигоидных красителей; Лаковый — для кислотных красителей, предназначенных для получения лаков; Люминофор — для красителей, обладающих флуоресценцией; Белофор — для флуоресцентных (оптических) отбеливателей.

Вторым словом в названии красителей обозначается его цвет — желтый, красный, синий и т. д., иногда с качественной характеристикой — «чисто», «темно», «ярко» (ярко-зеленый, чисто-голубой и т. д.). В некоторых случаях указывается способ применения, например приставка «диазо» (диазо-темно-зеленый) — для красителей, диазотирующихся на волокне с последующим сочетани-

...области применения («для кожи», «для меха», «полиэфирный»).

После названия цвета ставятся буквенные обозначения, указывающие на оттенок красителя: Ж, 2Ж — желтоватый, З — зеленоватый, К, 2К — красноватый, С — синеватый. Буква О обозначает основной оттенок данного цвета, по отношению к которому определяют все остальные оттенки. Например, Кубовый синий К имеет красный оттенок по сравнению с Кубовым синим О. Цифры перед буквами указывают на усиление оттенка.

В названиях кислотных красителей перед буквенным обозначением оттенка буква Н указывает на способ крашения шерсти из нейтральной ванны (например, краситель Кислотный рубиновый Н2СМ).

Другие буквенные обозначения после оттенка красителя. Буква Х в названиях прямых красителей указывает на необходимость обработки солями хрома для улучшения прочности окраски к стирке, в названиях кубовых красителей — возможность крашения при низкой температуре и малой щелочности среды (можно окрашивать белковые волокна), в названиях активных красителей — крашение на холоду (25—35°C). Буква Т в названиях кубовых и активных красителей указывает на возможность крашения по теплотому способу (среднее между обычным и холодным). Буква М в названиях прямых, дисперсных и кислотных красителей означает, что они являются металлосодержащими, в кубовых — предназначены для крашения меха, в лаках — соли марганца. Буква У в названиях прямых и сернистых красителей указывает, что устойчивость окраски к свету может быть усилена обработкой солями меди («упрочняемые» окраски), в названиях фталоцианиновых пигментов — на особую устойчивость выпускной формы. Буквы Б, К и Н в названиях лаков — это барьерные, кальциевые и патриневые соли. Буква А в названиях пигментов означает их применение для крашения ацетатного волокна в массе, В — вискозы в массе, Р — резаны, ТП — для пигментной печати, В — пигмент (кубовые красители), крашения полиамидов (активные красители). Буква Д — красители кубовые для суспензионного крашения. Буква Ш в названиях кубовых и активных красителей — применяется для крашения шерсти, в прямых — для крашения шубной овчины. Буква Ц означает, что краситель выпускается в виде двойной соли с хлористым цинком, а буквы Бе — в виде бисульфитного соединения. Обозначение б/к в названиях кислотных красителей указывает, что они не закрашивают хлопчатобумажную крошку.

Название красителей для специфичных областей применения начинается с обозначения цвета, например, Черный для меха Д и др.

Для ряда красителей сохранены традиционные названия: Индиго, Ализарин, Сафранин, Родамин, Аурамин, Хризоефин, Эозин, Индулин, Нигрозин и некоторые другие.

Техническое значение имеют только такие красители, которые образуют окраски, достаточно устойчивые к различным физико-химическим воздействиям в процессе эксплуатации окрашенных изделий (к свету, стирке, глажению, поту, трению, химической чистке, дымовым газам и т. п.), а в ряде случаев также к щелочной отварке, отбеливающим реагентам, валке, декатировке, сублимации, вулканизации и пр.

Оценку светостойкости окрасок производят по восьмибалльной шкале (8 — максимальная устойчивость, 7 — превосходная, 6 — очень хорошая, 5 — хорошая, 4 — удовлетворительная, 3 — умеренная, 2 — низкая, 1 — плохая), оценку устойчивости ко всем другим обработкам — по пятибалльной шкале (5 — оттенок не изменяется, 4 — очень слабое изменение, 3 — значительное, 2 — видимое, 1 — большое). Переход на белый контрольный материал: 5 — не закрашивает, 4 — очень слабо закрашивает, 3 — заметное закрашивание, 2 — сильное закрашивание, 1 — глубокое закрашивание.

Устойчивость окрасок зависит от химической природы красителей, окрашиваемого материала, концентрации выкрасок, способа крашения и других факторов. Красители, содержащие группы, сообщающие им растворимость (сульфо-, карбоксильные и другие), дают окраски, менее устойчивые к мокрым обработкам, стирке, поту, валке и т. д., чем красители, не содержащие таких групп. Например, прямые и обычные кислотные красители имеют прочность к стирке от 1 до 2—4 баллов, а кубовые, сернистые, дисперсные — от 3—4 до 5 баллов. Светостойкость для одного и того же красителя тем выше, чем концентрированнее выкраска, а устойчивость к стирке, наоборот, тем ниже, чем концентрированнее выкраска.

Светостойкость красителей различных классов на целлюлозных и белковых волокнах характеризуется в баллах (в 8-балльной системе):

Прямые	от 1 до 7	Активные	от 3—4 до 7—8
Особые	от 1 до 2	Кубовые	от 3—4 до 7—8
Кислотные	от 1 до 7—8	Сернистые	от 3 до 7
Хромовые	от 4 до 7—8	Азокрасители, образующиеся на волокне	от 1—2 до 7

Светостойкость дисперсных красителей на синтетических волокнах:

Ацетатное	от 3 до 5—6
Полиамидное	от 3—4 до 6—7
Полиэфирное	от 4 до 6—7

## Нитро- и нитроокрасители

Нитро- и нитроокрасители содержат нитро- или нитрогруппы (ЭА-заместители) и ЭД-заместители, присоединенные к замкнутой (ароматической) цепочке сопряженных двойных связей.

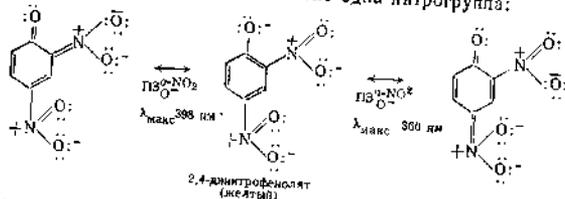
### 3.1. Нитроокрасители

Нитроокрасители в качестве ЭД-заместителей могут содержать гидроксильные группы и аминогруппы; они подразделяются на нитрофенолы, нитронафтолы и нитроамины.

Нитрофенолы и нитронафтолы. Введение в молекулу фенола нитрогруппы приводит к значительному смещению максимума поглощения в длинноволновую область спектра; при ионизации молекулы смещение усиливается, что видно из приводимых ниже примеров.

	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{ион}} \text{ нм}$		$\lambda_{\text{макс}}^{\text{нейтр}} \text{ нм}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	275	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	289
$o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	350	$o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$	416
$m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	333	$m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$	385
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	315	$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$	400

Введение второй и третьей нитрогрупп практически не оказывает влияния на цвет соединений. Так, у 2,4-динитро- и 2,4,6-тринитрофенолатов длинноволновые максимумы поглощения (398 и 395 нм соответственно) мало отличаются от  $\lambda_{\text{макс}}$  *o*- и *p*-нитрофенолатов (416 и 400 нм), поэтому все эти соединения имеют желтую окраску. Объясняется это тем, что длинноволновые полосы нитрофенолов являются полосами переноса заряда (ПЗ), а в переносе заряда может участвовать только одна нитрогруппа:



Нитрофенолы обладают кислотными свойствами, причем с увеличением числа нитрогрупп кислотность соединений возрастает.

Так, константы кислотности *p*-нитрофенола и 2,4-динитрофенола соответственно в 690 и 590 000 раз больше константы кислотности фенола, а тринитрофенол известен под названием пикриновой кислоты (кислота в  $10^{10}$  раз более сильная, чем фенол).

Нитрофенолы в качестве кислотных красителей применялись раньше для крашения шерсти и шелка, а их нерастворимые в воде бариевые соли (лаки) находили применение в полиграфии.

Нитрофенолы, нитронафтолы и их сульфопроизводные имеют красивые, чистые желтые цвета, но низкую светостойкость и поэтому в настоящее время не используются. Пикриновая кислота, известная как краситель еще в конце XVIII в., находит применение в качестве взрывчатого вещества.

Нитроамины. При введении нитрогруппы в молекулу анилина, как и в случае фенолов, максимум поглощения смещается, но в область больших длин волн.

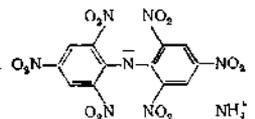
	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{ион}} \text{ нм}$		$\lambda_{\text{макс}}^{\text{нейтр}} \text{ нм}$
Анилин	282	Фенол	275
<i>o</i> -Нитроанилин	380	<i>o</i> -Нитрофенол	350
<i>m</i> -Нитроанилин	345	<i>m</i> -Нитрофенол	333
<i>p</i> -Нитроанилин	318	<i>p</i> -Нитрофенол	315

Поэтому нитроамины имеют более глубокую окраску, чем нитрофенолы.

Большее смещение максимумов поглощения у нитроаминов по сравнению с нитрофенолами является следствием более легкой отдачи пары электронов атомом азота аминогруппы в хромофорную систему (по сравнению с атомом кислорода гидроксильной группы).

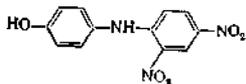
Алкил- и арилзамещенные нитроамины окрашены глубже, чем незамещенные нитроамины. Так, у *p*-нитродиметиланилина максимум поглощения ( $\lambda_{\text{макс}}$  388 нм) смещен в длинноволновую область спектра на 70 нм дальше, чем у *p*-нитроанилина.

При введении нитрогруппы в амины основность их падает. Так, *p*-нитроанилин примерно в 4000 раз менее основен, чем анилин. У ариламинов, например, у дифениламина, основность значительно ниже, чем у анилина, и при введении нескольких нитрогрупп ариламины приобретают кислотные свойства и используются в качестве кислотных красителей. Например, аммонийная соль гексанитродифениламина — Ауранция является старейшим представителем этих красителей:



в настоящее время дурация применяется в качестве взрывчатого вещества (детонатор).

Красители, не содержащие сульфогрупп и карбоксильных групп, применяются как дисперсные красители для окрашивания ацетатного, полиэфирного, полиамидного волокон и пластических масс, например, получаемый из динитрохлорбензола и л-аминофенола в водной среде краситель Дисперсный желтый прочный 2К:



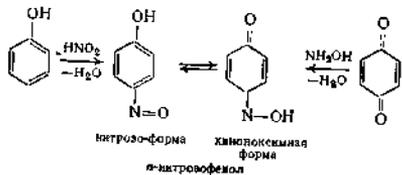
Красители, содержащие сульфо- и карбоксильные группы, применяются для окрашивания кожи.

Нитроамины являются более светостойкими красителями, чем нитрофенолы, но обладают менее чистым желтым оттенком.

### 3.2. Нитрозокрасители

Практическое значение имеют нитрозофенолы и нитрозофталиды.

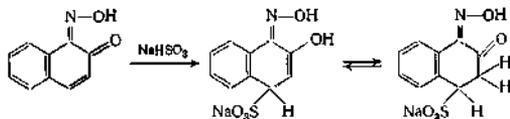
Нитрозосоединения существуют в двух таутомерных формах — нитрозо и хиноноксимной. *п*-Нитрозофенол и нитрозофталиды (2-гидрокси-1-нитрозо- и 1-гидрокси-2-нитрозофталины) существуют преимущественно в хиноноксимной форме:



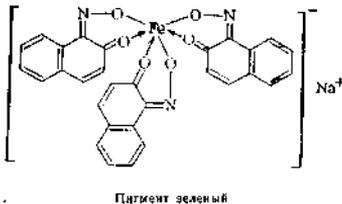
Их можно получить нитрозированием фенолов или взаимодействием хинона с гидроксиламином.

Сами по себе нитрозопроизводные имеют слабую, мало интенсивную окраску (от желтой до коричневатой-желтой) и как красители не используются. Но с металлами они образуют интенсивно окрашенные в глубокий цвет внутрикомплексные соединения высокой светостойкости.

Для получения комплексных соединений практическое значение имеют 2-гидрокси-1-нитрозофталин и некоторые его производные. Это соединение образует с солями железа комплекс зеленого цвета, с солями хрома — оливкового, с солями кобальта — красно-коричневого цвета. Его бисульфитное производное, получаемое действием бисульфита натрия, выпускается под названием Протравной зеленый Бс:



Бисульфитное соединение растворимо в воде, легко разлагается в щелочной среде с образованием 2-гидрокси-1-нитрозофталина. При крашении или печати ткани, протравленной солью железа, образуется комплекс, в состав которого входят три молекулы 2-гидрокси-1-нитрозофталина и по одному атому железа и натрия. Этому составу соответствует анионный комплекс

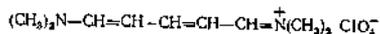


окрашенный в зеленый цвет и отличающийся высокой светостойкостью. Пигмент зеленый нерастворим в воде, органических растворителях, устойчив к действию света, высокой температуры и находит применение в лакокрасочной и полиграфической промышленности, в производстве цветных карандашей, в крашении пластмасс, резины, обоев и т. п.

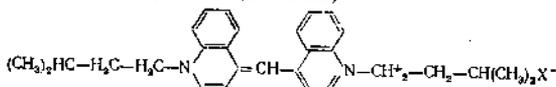
Внутрикомплексное соединение 2-гидрокси-1-нитрозофталин-6-сульфокислоты с солью железа является кислотным красителем (Кислотный зеленый 4Ж). Этот краситель растворим в воде, применяется для крашения шерсти, шелка и для подкрашивания мыла, а в виде нерастворимой бариевой соли (лака) — в полиграфической и лакокрасочной промышленности, в производстве обоев и т. д.

## Полиметиновые красители

Полиметиновые красители характеризуются наличием цепочки сопряженных двойных связей, состоящей из метиновых групп, с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями по концам. Простейшим представителем этих красителей является основной краситель желтого цвета [перхлорат бис(диметиламинда) глутаконного альдегида]

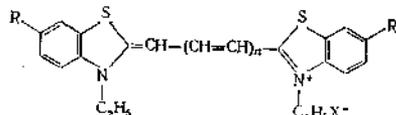


Практическое применение нашли красители, содержащие гетероциклы: пиридин, хинолин, бензотриазол, бензоксазол, индололин (ЭД- и ЭА-заместители или один из них и часть метиновых групп могут входить в состав гетероциклической системы). Это можно видеть на примере первого представителя этого класса — хинолина: шесть из семи метиновых групп и концевые атомы азота входят в состав гетероцикла (хинолина):



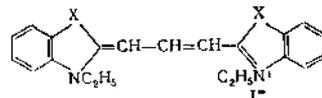
Цвет полиметиновых красителей зависит главным образом от длины цепочки сопряжения между ЭД- и ЭА-заместителями и от их характера. При увеличении длины сопряженной цепочки на одно звено ( $-CH=CH-$ ) максимум поглощения смещается в длинноволновую область спектра на 90—140 нм.

Влияние цепочки сопряженных двойных связей и ЭД- и ЭА-заместителей хорошо прослеживается на примере красителей — производных бензотриазола:



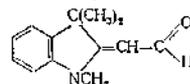
n (R=H)	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	Цвет	R (n=1)	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм
0	422	Желтый	H	558
1	558	Пурпурный	OCH <sub>3</sub>	572
2	650	Голубой	NH <sub>2</sub>	594
3	762	Зеленый	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	618
4	890	ИК-часть спектра	NHCOCH <sub>3</sub>	577
5	990	То же	NO <sub>2</sub>	583

Влияние гетероатома X, входящего в цикл, на смещение максимума поглощения видно на примере красителей типа

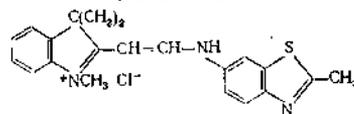
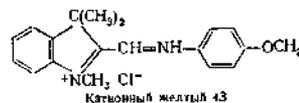


X	Гетероцикл	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм
O	Бензоксазол	486
NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N-Этилбензотриазол	496
S	Бензотриазол	588
Se	Бензоселеназол	572
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,3-Диметилхинолидин	548
CH=CH	Хинолин	605

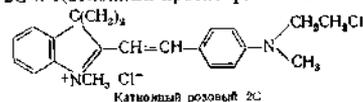
Для окрашения волокон наибольший интерес представляют индололиновые красители. Для их получения используют гетероциклическое соединение 1,3,3-триметил-Δ-индолинацетальдегид:

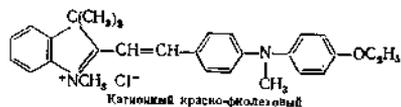


Его конденсируют с ароматическими и гетероциклическими соединениями. Например, конденсацией с *m*-аппидном получают краситель Катионный желтый 43, а конденсацией с 6-амино-2-метилбензотриазолом — Катионный желтый 23:



При конденсации 1,3,3-триметил-2-метил-Δ-индолина с 4-[N-метил-N-(β-хлорэтил)бензалдегидом или 4-[N-метил-N-(4'-этоксифенил)амино]бензалдегидом получают, соответственно, Катионный розовый 2С и Катионный краско-фиолетовый



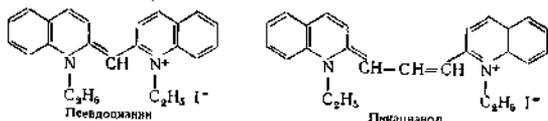


Полиметинные красители являются основными (катионными) красителями, они применяются для крашения полиакрилонитрильного волокна и других волокон, модифицированных основными группами. Окраска, особенно на полиакрилонитрильном волокне, отличается яркостью, чистотой цвета и высокой светостойкостью. На белковых и целлюлозных (таннированных) волокнах светостойкость низкая, поэтому для окрашивания этих волокон полиметинные красители не используются.

Полиметинные красители, флуоресцирующие при дневном свете, применяются для изготовления флуоресцирующих красок. ими окрашивают дорожные знаки, указатели, аэроаромные отметки и т. д. По яркости окраски они в 1,5-2 раза превосходят органические пигменты.

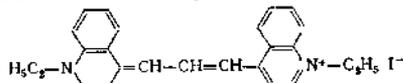
Полиметинные красители нашли большое применение в производстве кинофото материалов. Введение ничтожно малых количеств (несколько мг на 1 м<sup>2</sup> пластинки или пленки) некоторых полиметинных красителей делает ее чувствительной к световым лучам длинноволновой части спектра, в том числе и к инфракрасным лучам. Эти красители получили название оптических сенсibilizаторов («чувствителей»).

Фотоластинки, в фотоэмульсии которых содержится только бромид серебра, чувствительны к фиолетовым и синим лучам (энергия фотона не ниже 240 кДж/моль), которые и возбуждают фотохимический процесс. Остальные лучи — зеленые, желтые, оранжевые, красные (энергия фотонов ниже 240 кДж/моль) — не действуют на бромид серебра, и эти цвета на пластинках и пленках выходят черными. Кроме того, вследствие значительного поглощения фиолетовых и синих лучей атмосферой обычные пластинки невозможно использовать для съемок с больших расстояний. Для улучшения качества фотоснимков в фотоэмульсию вместе с бромидом серебра вносят оптические сенсibilizаторы, например Псевдоцианин и Пинацианол.



Псевдоцианин сенсibilизирует фотоэмульсию к голубовато-зеленым лучам, а Пинацианол — к оранжевым и красным (λ макс сенсibilизации 635 нм).

Некоторые полиметинные красители, например Криптоцианин

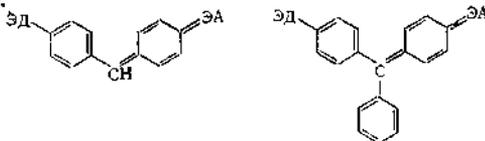


применяются в лазерной технике.

## ГЛАВА 5

### Арилметановые красители

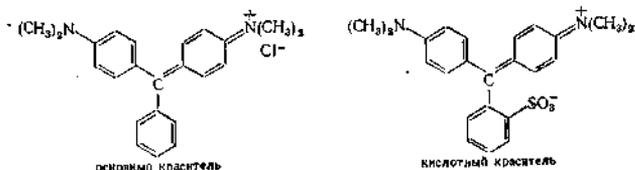
Основой структуры арилметановых красителей является ди- или трифенилметан. Хромовая система красителей характеризуется присутствием в ароматических остатках ЭД- и ЭА-заместителей в пара-положении к центральному (метановому) атому углерода:



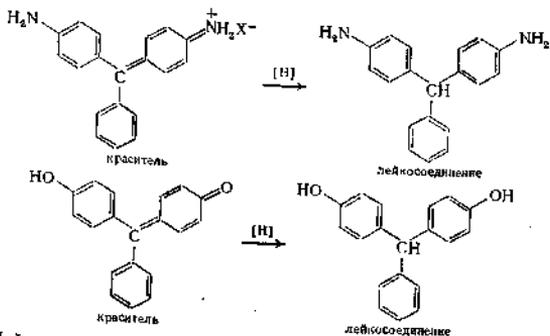
ЭД-заместителями являются аминогруппа (незамещенная или замещенная) и гидроксильная группа, и ЭА-заместителями — карбонильная (=C=NH) и карбоксильная (=C=O) группы.

Красители, в которых ЭД-заместителями являются аминогруппы, обладают основными свойствами, а гидроксильная группа придает красителю слабые кислотные свойства. При введении в красители сульфогрупп или карбоксильных групп красители проявляют кислотные свойства.

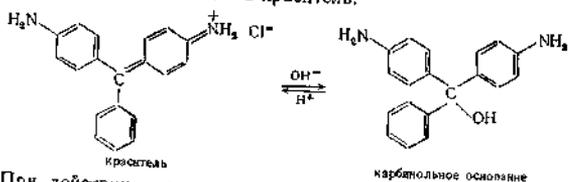
Арилметановые красители являются солями органических катионов и компенсирующих анионов: в основных красителях — это анионы соляной, серной, шавелевой и других кислот, а в кислотных красителях — анионные группы (сульфо, карбоксильные), находящиеся в самой молекуле красителя, например



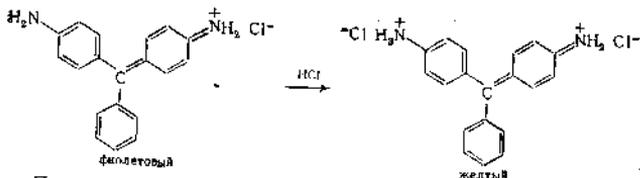
При восстановлении арилметановых красителей образуются бесцветные лейкосоединения, а ЭА-заместитель становится электронодонором:



Лейкосоединения способны легко окисляться и переходить в исходный краситель. При действии щелочи на раствор красителей выделяется бесцветное карбинольное основание, которое при обработке кислотой переходит в краситель:



При действии кислоты на раствор соли основного красителя происходит присоединение протона на неподделенную пару электронов атома азота аминогруппы, что приводит к повышению цвета раствора.



Первоначальный цвет раствора восстанавливается при разбавлении водой. Основные арилметановые красители трудно раство-

ряются в воде. Поэтому сначала готовят пасту, смешивая краситель с этиловым спиртом или 30%-ной уксусной кислотой. При разбавлении пасты горячей водой получается прозрачный раствор. При длительном кипячении водных растворов красителей они гидролизуются, что является причиной недостаточной устойчивости арилметановых красителей к стирке.

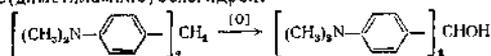
Некоторые арилметановые красители, наряду с Мовениом, были первыми синтетическими красителями, нашедшими практическое применение. Они имеют высокую красящую способность, яркость и чистоту цвета. Ими окрашивали натуральный шелк, шерсть, кожу и целлюлозные волокна (по таниновой протраве). Их недостатком является низкая светостойкость, что обусловлено высокой реакционной способностью красителей. Деструкция красителей при фотохимических реакциях (выцветание окраски) начинается с нарушения их хромофорной системы.

С открытием светостойких и ярких антрахиноновых и кубовых красителей арилметановые красители были вытеснены из употребления, и сейчас они практически не применяются для крашения целлюлозных и белковых волокон. Однако отдельные марки арилметановых красителей оказались вполне пригодными для крашения изделий из акрилонитрильных волокон, обладающих гидрофобными свойствами. Крашение ведут обычным способом, получают яркие окраски, обладающие высокой светостойкостью, что в данном случае можно объяснить трудностью проникновения в глубь волокон влаги и кислорода, которые являются активными участниками фотохимического процесса. Полиакрилонитрильные волокна содержат кислотные группы. Равновесная адсорбция красителей волокном при изменении pH зависит от числа этих групп.

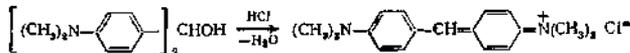
Если полиакрилонитрильные волокна содержат сульфогруппы, то средство красителя к волокну повышается, и окраска в этом случае более устойчива к мокрой обработке.

Арилметановые красители применяются также для крашения бумаги, дерева, для изготовления чернил, цветных карандашей, лаков для полиграфии и в гистологической практике для окрашивания тканей и клеток организмов.

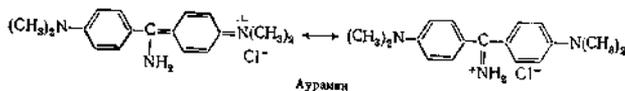
**Дифенилметановые красители.** Производные дифенилметана относительно легко окисляются по центральному атому углерода. Например, 4,4'-бис(диметиламино)дифенилметан окисляется в 4,4'-бис(диметиламино)бензгидрол:



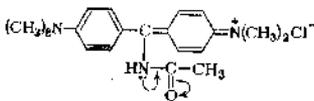
При действии на это соединение кислотой оно теряет гидроксильную группу и образует соль (гидрол Михлера) синего цвета ( $\lambda_{\text{макс}} 603,5 \text{ нм}$ ):



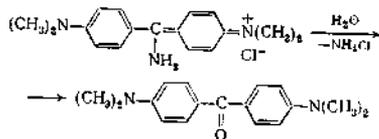
Идрол Михлера мало устойчив и не используется в качестве красителя. При замене в гидрале Михлера атома водорода при центральном атоме углерода аминогруппой получается соединение чистого желтого цвета ( $\lambda_{\text{макс}}$  420 нм), известное как краситель Аурамин:



Повышение цвета произошло вследствие введения второго ЭД-заместителя. Ацилирование аминогруппы Аурамина почти на нет сводит ее электронодонорные свойства. В результате окраска вновь углубляется до синей, как и у гидрала Михлера:



Аурамин легко гидролизуется при 70°C под действием воды с образованием кетона Михлера:

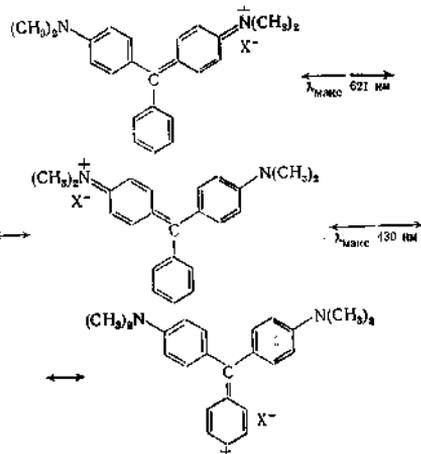


Поэтому крашение Аурамином возможно при температуре не выше 50–60°C. Поскольку установлено, что Аурамин обладает канцерогенными свойствами, его производство в СССР прекращено.

### 5.1. Трифенилметановые красители

При введении третьего фенильного остатка в молекулу дифенилметанового красителя цвет несколько углубляется, так как хромофорная система красителя расширяется. Например, замещение атома водорода при центральном атоме углерода в гидрале Михлера фенильным остатком приводит к сдвигу максимума поглощения от 603,5 до 621 нм. Цвет красителя при этом должен быть голубым. Но поскольку при таком замещении возникает «конъюгирующая» сопряженная цепочка, в которой также происходят электронные переходы, то появляется второй максимум поглощения, соответствующий дополнительно желтому цвету. В резуль-

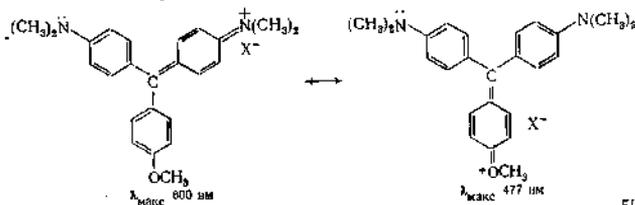
тате сложения голубого и желтого цветов краситель оказывается зеленым (Малахитовый зеленый).



Цвет трифенилметановых красителей зависит от числа ЭД- и ЭА-заместителей, их характера и положения в молекуле. Наибольшую глубину окраски имеют красители, содержащие ЭД- и ЭА-заместители в двух фенильных остатках в *пара*-положении к центральному атому углерода. По углублению цвета красителей ЭД-заместители располагаются в ряд:  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHAlk}$ ,  $\text{N(Alk)}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{g}$ .

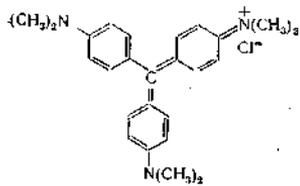
Цвет красителей повышается, если ЭД- и ЭА-заместители находятся в *орто*-положении к центральному атому углерода, так как сопряженная цепочка значительно укорачивается.

Введение ЭД-заместителя (например метоксигруппы) в *пара*-положение третьего фенильного остатка в Малахитовом зеленом облегчает электронные переходы во второй сопряженной системе:

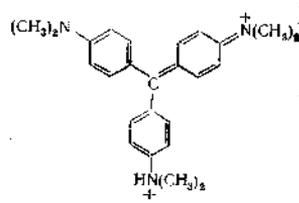


Вследствие этого первая полоса смещается гипсохромно ( $\lambda_{\text{макс}} 600 \text{ нм}$ ), а вторая bathохромно ( $\lambda_{\text{макс}} 477 \text{ нм}$ ).

Если все три ЭД-заместителя имеют одинаковый характер, то обе полосы поглощения сливаются в одну гипсохромно смещенную полосу, как у красителя Кристаллического фиолетового. При присоединении протона к Кристаллическому фиолетовому цвет углубляется до зеленого, так как электронодонорные свойства заместителя «уничтожаются» и первоначальная цепочка сопряжения восстанавливается.



Кристаллический фиолетовый

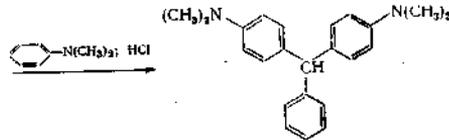
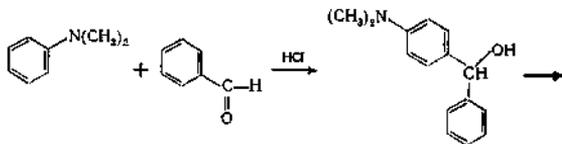


двухарядный катион Кристаллического фиолетового

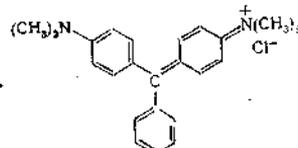
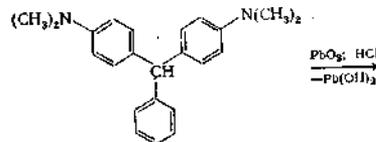
При введении заместителя в третий фенольный остаток в орто-положение к центральному атому углерода цвет красителя повышается, так как при этом этот фенольный остаток выходит из плоскости двух других бензольных колец, что ведет к разобщению системы сопряжения. Цвет красителя повышается еще больше, если ЭД- и ЭА-заместители находятся в орто-положении к центральному атому углерода (значительно укорачивается цепочка сопряжения и возникают пространственные затруднения).

Основные трифенилметановые красители получают двумя способами — бензальдегидным и бензгидрольным (формальдегидным).

Бензальдегидный способ состоит в том, что бензальдегид или его замещенные конденсируют с первичным или вторичным ароматическим амином, в котором *para*-положение по отношению к аминогруппе свободно, в присутствии кислотных агентов (безводный хлористый цинк, соляная и серная кислоты, безводная шавелевая кислота и т. п.). Реакция протекает через стадию образования несимметричного бензгидрола, при взаимодействии которого со второй молекулой амина получается лейкосоединение красителя:

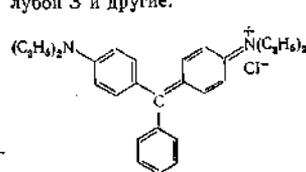


Центральный («метановый») углеродный атом по бензальдегидному способу образуется из карбонильной группы бензальдегида. Для перевода лейкосоединения в краситель проводят окисление с помощью  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  в кислой среде. В процессе окисления атом водорода лейкосоединения отщепляется в виде гидриона:

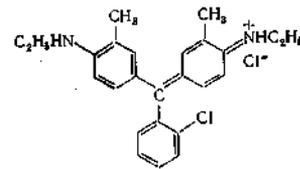


Малахитовый зеленый

Бензальдегидным способом получают диаминотрифенилметановые красители, например Основной ярко-зеленый, Основной голубой 3 и другие.



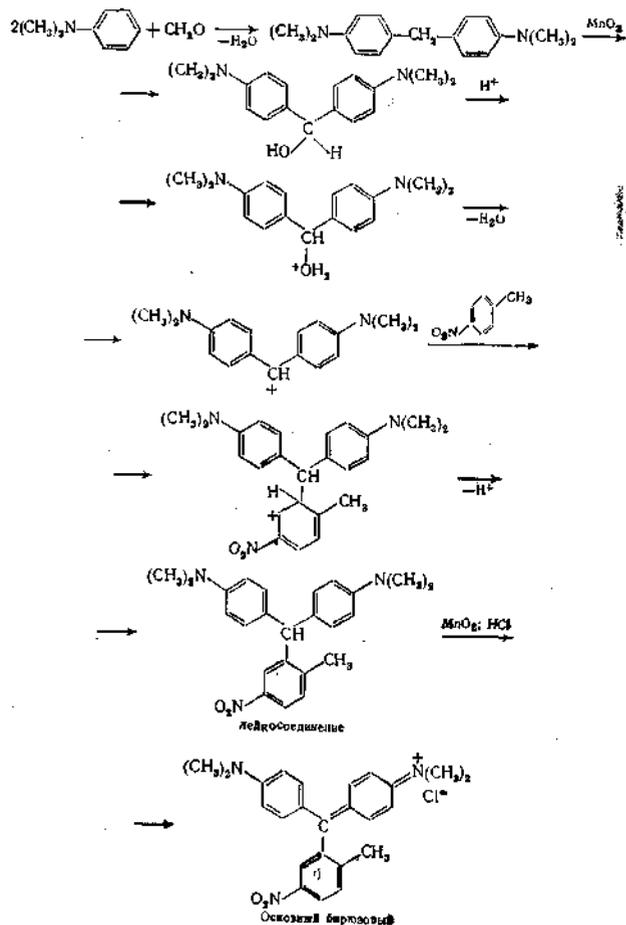
Основной ярко-зеленый



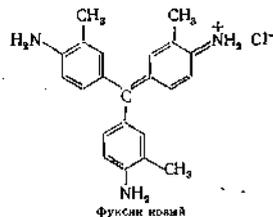
Основной голубой 3

В бензгидрольном методе центральный атом углерода вводится с помощью формальдегида. Взаимодействием формальдегида с аминами получают производное дифенилметана, которое окисляется в симметричный или другими соединениями, со-

держашми активный атом водорода. Так, например, получают Основной бирюзовый:



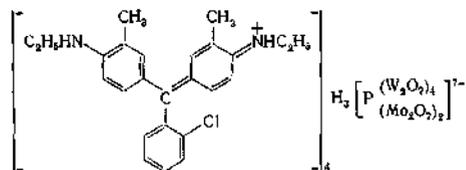
Безгидрольный метод чаще всего используется для получения диаминотрифенилметановых красителей. Так, например, получают Фуксин новый, Кристаллический фиолетовый и другие красители. Фуксин новый в смеси с Малахитовым зеленым применяется для окрашивания полиакрилонитрильного волокна в черный цвет.



Ди- и триаминотрифенилметановые красители в водных растворах диссоциируют с образованием цветных катионов и, следовательно, обладают основными свойствами.

Высокая свето- и водостойкость окраски наблюдается при окрашивании основными трифенилметановыми красителями полимеризационных смол (полиметилметакрилата, полистирола, поливинилацетата и т. п.). Окрашивают водным раствором красителя, который вводят в эмульсию смолы перед ее коагуляцией.

Лаки основных красителей. При обработке основных трифенилметановых красителей гетерополикислотами—фторномolibденовой  $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ , фосфорновольфрамовой  $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ , кремнемолибденовой  $\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$  и другими, а также их смесями происходит образование нерастворимых солей—лаков. Так, например, из Основного голубого 3 получают Лак основной голубой 3:



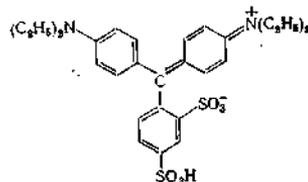
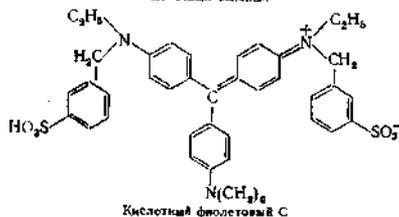
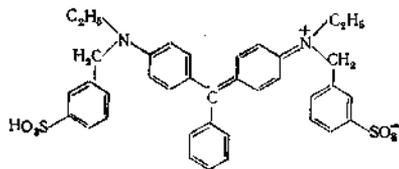
Лаки дают ту же чистоту и яркость оттенков, что и красители, но, в отличие от них, обладают высокой светостойкостью, поэтому они широко применяются в полиграфии (цветная печать), а также для изготовления художественных красок и цветных карандашей, для окраски бумаги, обоев, росписи по стеклу и т. д.

Гетерополициклические использовались для обработки волокон, окрашенных основными трифенилметановыми красителями, для улучшения светостойкости окрасок.

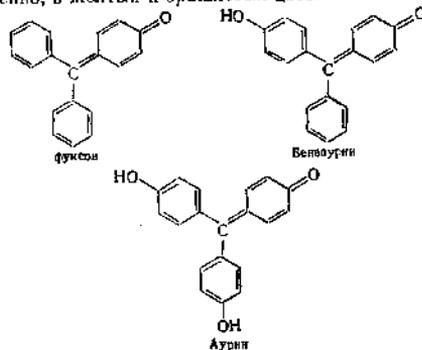
**Кислотные трифенилметановые красители.** При введении в молекулу аминотрифенилметанового красителя кислотных групп (например, сульфогрупп) краситель приобретает кислотные свойства и может применяться для крашения шерсти и шелка как обычный кислотный краситель. Кислотные группы вводятся в краситель с амином или бензальдегидом. Практически интересные красители содержат две кислотные группы. Одна группа своим отрицательным зарядом компенсирует положительный заряд катиона красителя, вторая образует растворимые соли с металлами, а в процессе крашения вступает в солеобразование с основными группами белковых веществ.

Красители, содержащие только одну кислотную группу, плохо растворяются в воде и неустойчивы к действию щелочей. Присутствие более двух сульфогрупп придает красителю повышенную растворимость в воде, что уменьшает устойчивость красителей к мокрым обработкам. Такие красители применяются для крашения кожи. Кислотные красители, содержащие одну из сульфогрупп в орто-положении к центральному углеродному атому, имеют более высокую устойчивость к стирке (щелочи).

Краситель Кислотный зеленый получают из N-этил-N-(м-сульфобензил)анилина и бензальдегида. При замене бензальдегида N,N-диметиланилином бензгидрольным методом получают Кислотный фиолетовый С. Конденсацией бензальдегиддисульфокислоты с N,N-диэтиланилином получают Кислотный ярко-голубой 3.

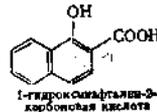
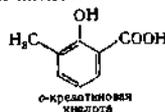
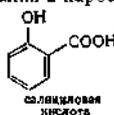


**Гидрокситрифенилметановые красители.** Представителями этих красителей являются производные фуксона — Бензаурин и Аурин, которые в неионизованной форме окрашены, соответственно, в желтый и оранжевый цвет.



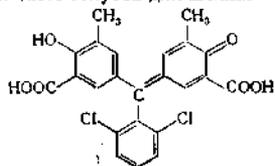
При действии на них щелочи происходит ионизация по гидроксильной группе, а при действии кислоты — по карбонильной группе; цвет красителей при этом углубляется до красного. Из-за высокой чувствительности к изменению рН среды и незначительного сродства к белковым волокнам Аурин и Бензаурин в качестве красителей не используются. Аурин и его метильное производное (розовая кислота) применяются как индикаторы.

Практическое значение получили красители этого ряда, являющиеся производными салициловой, о-крезотиновой и 1-гидрокси-нафталин-2-карбоновой кислот.



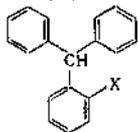
Наличие карбоксильной группы в гидрокситриарилметановых красителях обуславливает достаточную растворимость и кислотность, и, следовательно, сходство к белковым волокнам, а присутствие OH-групп в орто-положении к COOH придает им способность образовывать комплексные соединения с металлами. Этими красителями окрашивают шерсть, шелк по кислотно-протравному способу. Получаемые окраски обладают высокой устойчивостью к мокрым обработкам и повышенной светостойкостью. Поскольку крашение производится практически по хромовой протраве, эти красители получили название хромоксановых.

В результате образования хромовых комплексов окраска углубляется, так как комплексобразование затрагивает хромофорную систему красителей. Представителем хромоксановых красителей является Хромовый чисто-голубой для шелка:

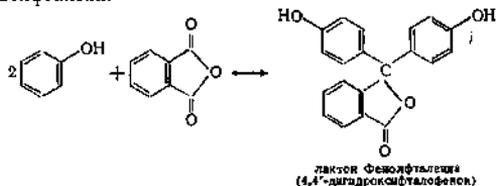


Его получают бензальдегидным методом из 2,6-дихлорбензальдегида и *o*-крезотиновой кислоты. После хромирования бордовый цвет красителя меняется на голубой. Окраска устойчива к мокрым обработкам, валке и довольно светостойка.

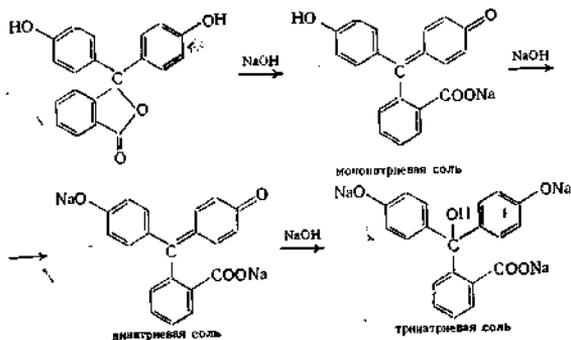
Фталениновые красители. Гидрокситриарилметановые красители, содержащие в орто-положении к центральному атому углерода карбоксильную группу или сульфогруппу, называются фталениновыми красителями. Их можно рассматривать как производные трифенилметан-*o*-карбоновой кислоты или трифенилметан-*o*-сульфокислоты (X = COOH, SO<sub>3</sub>H):



Так, при конденсации фталевого ангидрида с фенолом получают Фенолфталеин:

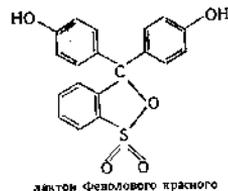


В щелочной среде лактонное кольцо раскрывается, образуется сначала желтая монанатриевая соль и затем красная динатриевая соль фенолфталеина. Под действием концентрированной щелочи динатриевая соль превращается в бесцветную тринатриевую соль карбинольного основания.



Из-за высокой чувствительности фталениновых красителей к pH среды они, как и гидрокситриарилметановые красители, не используются для крашения. Фенолфталеин применяется в качестве индикатора, переход окраски происходит при pH = 8,2–10.

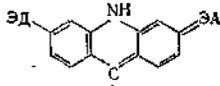
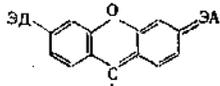
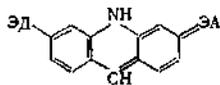
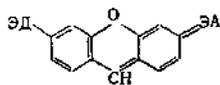
При замене фталевого ангидрида ангидридом *o*-сульфобензойной кислоты получают аналог Фенолфталеина — Феноловый красный. Переход его в окрашенную форму наблюдается при pH = 6,8–8,4.



## 5.2. Ксантеновые и акридиновые красители

Сходной с арилметановыми красителями хромофорной системой обладают ксантеновые и акридиновые красители; они содержат гетероциклическое ядро, образованное за счет кислородного или

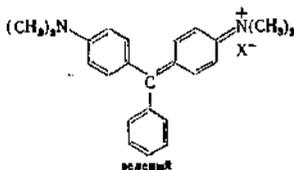
азотного (в виде иминогруппы) мостика в *o,o'*-положении к центральному атому углерода.



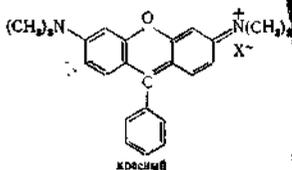
цианлиновые красители

акридиновые красители

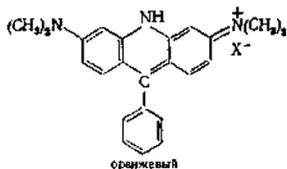
Атомы кислорода и азота, входящие в гетероциклы, повышают цвет красителей в сравнении с арилметановыми красителями, например



голубой



красный

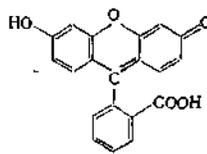


оранжевый

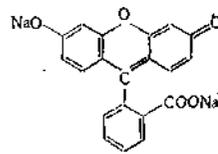
Ксантеновые красители. Практически ценными красителями являются производные фенилксантена, содержащие в *o*-положении к центральному атому углерода карбоксильную группу или сульфогруппу. Они являются аналогами фталеиновых красителей, но, в отличие от последних, не изменяют окраску под действием щелочей.

По характеру ЭД-заместителей ксантеновые красители подразделяются на дигидроксиксантеновые (флуоресцеины) и диаминноксантеновые (родаминны).

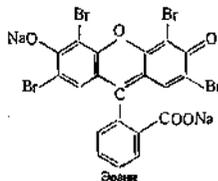
Дигидроксиксантеновые красители Флуоресцеин, Уранин, Эозин, Эритрозин имеют незначительное сродство к белковым волокнам и низкую устойчивость к мыльным обработкам.



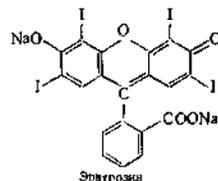
Флуоресцеин



Уранин



Эозин

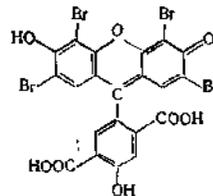


Эритрозин

Щелочной раствор флуоресцеина отличается очень сильной зеленой флуоресценцией, которая заметна даже при разведении 1:400 000 000; его используют для изучения водных течений.

Уранин и Эозин применяются для крашения шелка в яркий желтый цвет. Окраски на шелке отличаются красивой, яркой, желтой флуоресценцией. Бром- и иодпроизводные Флуоресцеина имеют более высокое сродство к волокну, чем сам Флуоресцеин, и повышенную устойчивость окрасок, но их применяют, главным образом, для производства чернил, цветных карандашей, художественных красок, губной помады, румян, для крашения бумаги и в качестве сенсibilизаторов в фотографии.

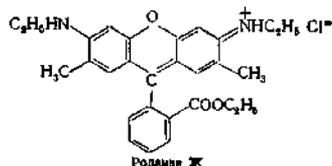
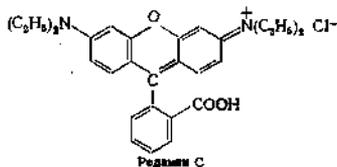
Представляют интерес хромоновые (хромоксантовые) красители— производные гидроксимеллитовой кислоты, способные образовывать комплексные соединения с металлами, например Хромоксантовый ярко-красный ГД:



Красители этого типа имеют средство к белковым волокнам; окрашивают ими из кислой ванны. Обработка окрашенной ткани солями хрома не влияет на окраску, но резко повышает ее устойчивость к стирке и свету.

Диаминоксантеновые красители обладают основными свойствами, которые, однако, по сравнению с ди- и триаминотрифенилметановыми красителями, значительно понижены за счет карбоксильной группы. Поднимается также средство к белковым волокнам и устойчивость окрасок к стирке. Они окрашивают шерсть и шелк из нейтральной ванны. Окраска на шелке флуоресцирует, создавая особый эффект на готовых изделиях. В силу высокой устойчивости получаемых окрасок эти красители используются в основном для крашения бумаги, мыла, кожи, подкрашивания спиртовых лаков; при действии гетерополикислот образуются светостойкие лаки.

Примерами диаминоксантеновых красителей являются Родамин С и Родамин Ж:

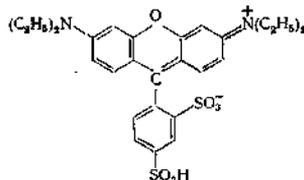


Родамин С получают из м-дихлораминифенола и фталевого ангидрида, а Родамин Ж — из 2-этиламино-4-гидрокситолуола и фталевого ангидрида с последующим этилированием хлористым этилом.

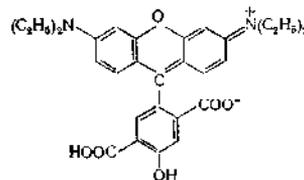
Родамин С окрашивает шерсть и шелк в яркий синевато-красный цвет, а Родамин Ж — в красивый чистый и яркий синий цвет. Устойчивость окраски в первом случае несколько ниже, чем во втором, что объясняется отсутствием свободной карбоксильной группы у второго красителя.

С фосфоромолибденово-вольфрамовой кислотой Родамины С и Ж образуют, соответственно, Лак основной красный и Лак основной розовый, имеющие высокую светостойкость, как и лаки из основных трифенилметановых красителей.

Аминоксантеновые красители, содержащие сульфогруппы, обладают кислотными свойствами, вследствие чего они приобретают средство к белковым волокнам; применяются для крашения шерсти, например, Сульфородамин С:

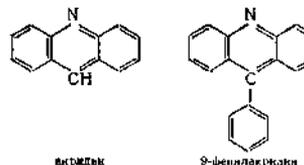


Наиболее ценные аминоксантеновые красители получают при замене фталевого ангидрида ангидридом гидрокситримелитовой кислоты. Красители окрашивают шерсть, как и обычные кислотные красители, из кислой ванны. При обработке окрашенной ткани солями хрома образуются комплексные соединения (без изменения цвета красителя). Окраски обладают высокой устойчивостью. Примером таких красителей можно назвать Хромовый ярко-красный 4С:

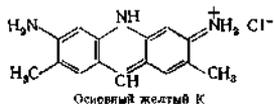


Краситель дает окраски, близкие по оттенку Родамину С. После хромирования на волокне устойчивость окраски к мокрому обрабатыванию возрастает до высшей (5 по пятибалльной шкале), а к свету — до хорошей (5 по восьмибалльной шкале), в то время как у родаминов светостойкость не превышает 2 баллов.

**Акридиновые красители.** Акридиновые красители, являющиеся производными акридина и 9-фенилакридина, не получили широкого применения.

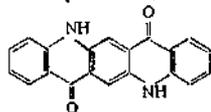


Они имеют основные свойства, окрашивают шелк и кожу. При мером акридиновых красителей может служить Основной желтый К, получаемый из *m*-толуилендиамина и формальдегида. Краситель близок по оттенку Аурамину, но, в отличие от него, устойчив к нагреванию с водой.



Некоторые акридиновые красители, например Риванол, Трипфлавин, Акрихин и другие, применяются в медицине. Они обладают способностью поражать бактерии в простейшие микроорганизмы. Риванол и Акрихин — противомаларийные препараты. Трипфлавин воздействует на дифтерийную палочку.

В ряду акридиновых красителей особо ценным является линейный хинакридон — пигмент красного цвета:

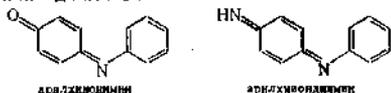


Кристаллическая  $\alpha$ -модификация имеет тусклый цвет и плохие красящие свойства. Диспергированием  $\alpha$ -модификации получают  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификации, выпускаемые промышленностью как Пигмент розовый хинакридоновый С и Пигмент фиолетовый хинакридоновый, соответственно. Оба пигмента применяют для pigmentной печати, для окраски пластических масс, в полиграфической и лакокрасочной промышленности. Окраски отличаются высокой устойчивостью ко всем видам воздействий.

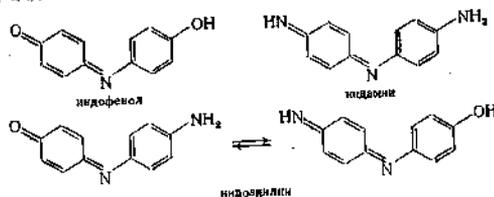
## ГЛАВА 6

### Хинониминные красители

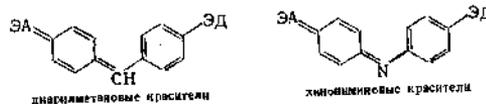
Красители этой группы можно рассматривать как замещенные хинониминны и хинондииминны:



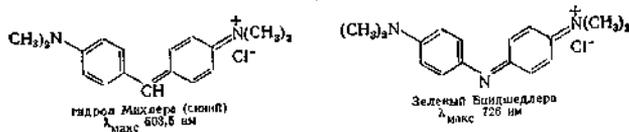
При введении в эти соединения ЭД-заместителей получают глубоко окрашенные соединения, обладающие средством к волокну и значительной красящей способностью. В зависимости от характера ЭД-заместителей могут быть получены индофенолы, индоанилины и индамины:



Хромоформная система хинониминных красителей аналогична таковой в диарилметановых красителях, но, в отличие от последних, центральным атомом, связывающим арильные остатки, является атом азота.



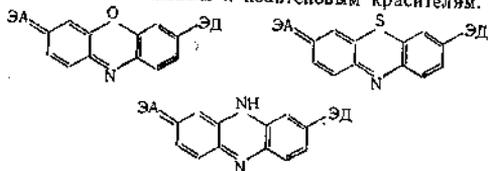
Окраска хинониминных красителей значительно глубже окраски диарилметановых красителей, поскольку атом азота более электроотрицателен, чем атом углерода. Это видно из сравнения двух красителей:



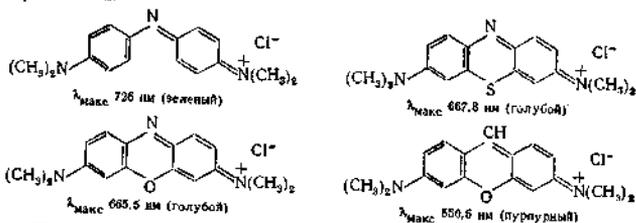
Хинониминные красители получают совместным окислением ароматического диамина (или аминофенола) и ароматического амина (или фенола). В зависимости от комбинации исходных продуктов получают индофенол (аминофенол + фенол), индоанилин (диамин + фенол или аминофенол + амин) или индамин (диамин + амин). Например, Зеленый Винашдлера получают окислением смеси *l*-ампило-*N,N*-диметиланилина и *N,N*-диметиланилина бихроматом в кислой среде при 15–20 °С.



При введении в эти соединения ЭД- и ЭА-заместителей образуются красители, хромофорная система которых аналогична соответствующим хинониновым и ксантоновым красителям.

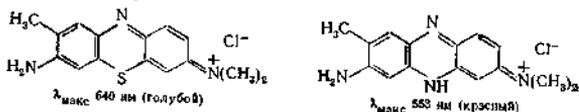


Образование гетероциклического ядра приводит к повышению цвета по сравнению с хинониновыми красителями, в то же время цвет значительно глубже соответствующих ксантоновых красителей.



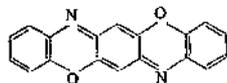
При одинаковых ЭД- и ЭА-заместителях гипсохромное действие атома серы слабее, чем действие атома кислорода в оксазиновых красителях. В приведенных выше примерах максимум поглощения тиазинового красителя сместился относительно  $\lambda_{max}$  хинонинового красителя — на 58,2 нм, а относительно  $\lambda_{max}$  оксазинового красителя — на 60,5 нм. Это следует объяснить тем, что неподеленные электроны атома серы обладают меньшей способностью участвовать во взаимодействии с  $\pi$ -электронами углерод-углеродных сопряженных систем, чем атом кислорода, вследствие различия в размерах облаков  $p$ -электронов, так как сера и кислород находятся в разных периодах Периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Атом азота приводит к еще более значительному повышению цвета вследствие его большей электроотрицательности по сравнению с атомом серы:

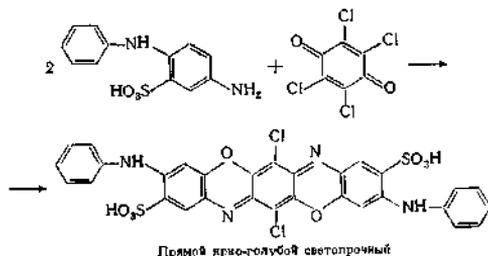


Оксазиновые красители. По числу оксазиновых ядер в молекуле различают монооксазиновые и диоксазиновые красители. Для крашения текстильных и других материалов монооксазиновые красители полностью утратили свое значение вследствие недостаточности светостойкости и устойчивости к стирке. Некоторые из них применяются в лазерной технике.

Практическое значение имеют диоксазиновые красители и пигменты фиолетового, синего и голубого цветов, т. е. производные трифендиоксазина

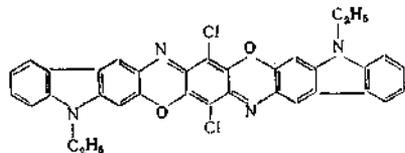


Вследствие плоскостного строения молекулы диоксазиновые красители обладают сродством к целлюлозным волокнам и окрашивают хлопок и вискозу как прямые красители. Окраски отличаются высокой яркостью и светостойкостью. Примером таких красителей является прямой ярко-голубой светопрочный, получаемый из 4-амино-2-сульфодифениламина (фенилпараминовой кислоты) и хлорантра.



Он применяется для крашения хлопка, вискозного волокна и натурального шелка. Окраски имеют высокую светостойкость.

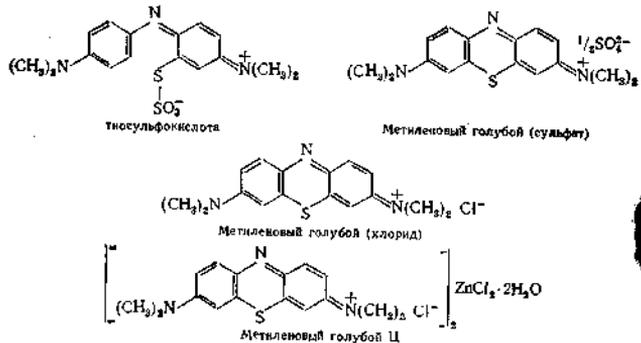
Нерастворимые в воде диоксазиновые красители используются в качестве пигментов, например получаемый из 3-амино-N-этилкарбазола и хлорантра Пигмент фиолетовый диоксазиновый:



Пигмент применяется для крашения пластических масс, в лакокрасочной промышленности, в полиграфии для цветной печати, его можно использовать для печати по текстильным материалам.

**Тиазиновые красители.** Основные тиазиновые красители от фиолетового до зеленого цветов окрашивают шерсть и натуральный шелк непосредственно. Окраски отличаются чистотой и яркостью оттенков, но мало светостойки и не устойчивы к действию восстановителей.

Тиазиновые красители получают из соответствующих хинондиимановых красителей, содержащих в *o*-положении к центральному атому азота серусодержащий заместитель, обычно остаток тиосерной кислоты ( $-S_2O_3H$ ). В результате внутримолекулярного присоединения в момент циклизации отщепляется сульфогруппа ( $-SO_3H$ ) и образуется ядро тиазина. Так, например, получают основной краситель Метиленовый голубой.

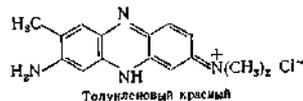


Метиленовый голубой окрашивает хлопок (по таниновой протраве) в очень чистый голубой цвет. Светостойкость окрасок невысока, но повышается при окрашивании шелка по таниновой протраве.

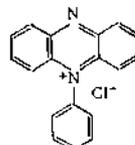
Метиленовый голубой II получают добавлением  $ZnCl_2$  при осаждении красителя Метиленового голубого (хлорида) из раствора соляной кислоты. Этот краситель применяется для изготовления цветных карандашей, для окраски бумаги, а также в полиграфической и лакокрасочной промышленности.

**Диазиновые красители.** Диазиновые красители, не содержащие кислотных групп, обладают основными свойствами. Красители — производные феназина, типа Толуиленового красного, соответствующие диариламиновым красителям, чувствительны к щелочам.

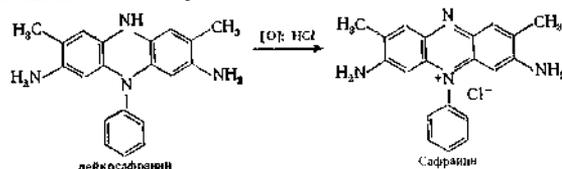
Их используют для получения сернистых красителей красного цвета.



Некоторые значения имеют диазиновые красители — производные *N*-фенилфеназина:

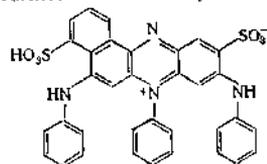


Они соответствуют триарилметановым красителям, устойчивы к действию щелочей и применяются в качестве красителей. Предшественником этих красителей является Сафранин, получаемый совместным окислением *o*-толуиледиамина и анилина:



Сафранин — краситель ярко-красного цвета, основного характера. Окрашивает шерсть и шелк непосредственно. Окраски красны, но малосветостойки, поэтому Сафранином окрашивают только кожу и бумагу. Некоторые красители типа Сафранина используются как исходные продукты для получения сернистых красителей.

При арилизации аминогруппы Сафранина цвет углубляется до синего. Арилированные продукты, содержащие, как и триарилметановые красители, не менее двух сульфогрупп, обладают кислотными свойствами и применяются для крашения шерсти, например, краситель Кислотный темно-голубой:



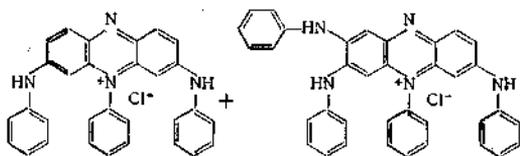
Краситель окрашивает шерсть в кислотной ванне в красный или голубой цвет. Светостойкость 4—5 (по восьмибальной системе) и 3—4 к стирке (по пятибальной системе).

Арилизированные в различной степени производные фенолфталеина известны как индулины, нигрозины и полидиазины.

**Индулины.** Индулинами называют синие красители, получаемые нагреванием азобензола, анилина и его гидрохлорида (солянокислой соли). В результате реакции сначала образуется Феносафранин; далее происходит арилизирование аминогрупп Феносафранина и присоединение новых феноламминогрупп.



Конечным продуктом реакции является сложная смесь ариламинофеносафранинов с различным числом ариламиногрупп:



Получаемая смесь продуктов (в виде хлоридов) нерастворима в воде, но растворяется в спирте и выпускается под названием Индулин спирторастворимый. Его применяют для приготовления спиртового лака.

При обработке Индулина спирторастворимого щелочью образуются соответствующие основания, растворимые в спирте, жирах, восках, маслах, углеводородах; они выпускаются под названием Индулин жирорастворимый и применяются для изготовления типографских красок и смешевого черного лака для галоса, а также для окрашивания пластических масс.

Сульфированием индулинов получают сульфокислоты, натриевые соли которых растворимы в воде и являются кислотными красителями. Под названием Индулин водорастворимый они применяются для крашения шерсти и приготовления чернил.

**Нигрозины** — красители черного цвета, получаемые нагреванием анилина, его гидрохлорида и нитробензола с чугунной стружкой. В результате реакции образуется сложная смесь продуктов.

Как и индулины, они выпускаются в виде Нигрозинов спирторастворимого, жирорастворимого и водорастворимого.

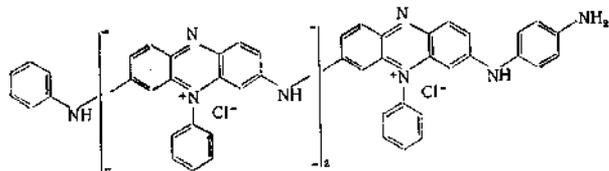
Нигрозин спирторастворимый образуется в результате «плавки» и применяется для крашения пластических масс дерева и для изготовления спиртовых лаков. Обработкой Нигрозина спирторастворимого щелочью получают Нигрозин жирорастворимый. Он используется для приготовления краски для лент пишущих машин, типографских красок, сапожных кремов и т. п.

Сульфированием Нигрозинов (спирторастворимого или жирорастворимого) получают Нигрозин водорастворимый, который используют как кислотный краситель для крашения шелка и шерсти, кожи и для изготовления чернил.

**Полидиазиновые красители** представляют собой сложные продукты окисления анилина и других аминов, содержащие несколько диазиновых группировок. К таким красителям относится Анилиновый черпый, получаемый окислением анилина непосредственно на волокне (окислительное крашение) и Пигмент глубоко-черный, получаемый окислением разбавленного водного раствора гидрохлорида анилина.

Окислительное крашение проводят непосредственно на текстильных отделочных фабриках. Для образования черно-анилиновой окраски ткань пропитывают смесью гидрохлорида анилина, окислителей (хлорат натрия, хромпик) и катализаторов (соли меди, ванадия, железа), обрабатывают при повышенной температуре паром и затем раствором хромпика.

Окисление анилина в Анилиновый черпый (Пигмент глубоко-черный) проходит через образование ряда глубоко окрашенных промежуточных продуктов — индаминов (фиолетового, синего, томяно-синего и черного цветов). Конечному продукту — Анилиновому черному (Пигменту глубоко-черному) приписывается формула



Анилиновый черпый дает самый насыщенный черный цвет. Расцветки на его фоне другими красителями отличаются яркостью. Окраски характеризуются высокой светостойкостью и устойчивостью к стирке, но недостаточной устойчивостью к глажению. Кроме того, в процессе окислительного крашения происходит ослабление ткани. Процесс крашения весьма неудобен из-за высокой токсичности анилина.

Пигмент глубоко-черный применяется для крашения пластических масс и искусственной кожи в смеси с сажей, изготовления краски для лент пишущих машин, копировальной бумаги и т. п.

Красители для меха. Диазными красителями являются также красители, получаемые окислением диаминов и аминофенолов непосредственно на волосном покрове меховых шкурок. Окисляют пероксидом (перекисью) водорода при низкой температуре в присутствии солей металлов (меди, железа, хрома), которые являются катализаторами окисления и комплексообразователями.

Амины и аминофенолы, применяемые для окислительного крашения меха, называют красителями для меха, хотя они сами по себе бесцветны, например, *л*-Фенилендиамин — Черный для меха Д, *о*-аминофенол — Желтый для меха А, *л*-аминофенол — Коричневый для меха А и т. д.

Получаемые на волосном покрове полидiazиновые красители являются сложной смесью различных продуктов, в том числе комплексных соединений, строение которых не установлено.

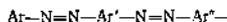
## ГЛАВА 7

### Азокрасители

Азокрасители являются самой многочисленной и наиболее важной группой органических красителей, дающих всю гамму цветов — от желтого до черного. На их долю приходится почти треть от всего производства красителей, а по числу представителей они стоят на первом месте среди всех остальных классов красителей. Например, более 50% красителей, приведенных в Color Index, относятся к классу азокрасителей.

Азокрасители выгодно отличаются от красителей других групп простотой применения, разнообразием свойств и цветов. Главными потребителями азокрасителей являются такие важные отрасли промышленности, как текстильная, лакокрасочная, полиграфическая и т. д. Ими можно окрашивать практически все виды природных, искусственных и синтетических волокон, пластических масс, кожи, бумаги, резиновых изделий и т. д.

Молекула азокрасителя содержит одну или несколько азогрупп, связывающих два или более радикалов:



Для получения большей части азокрасителей используются две последовательные реакции: диазотирование первичных ароматических аминов (дiazосоставляющие) и азосочетание (сочетание) ло-

лученной diaзониевой соли с азотистой кислотой в присутствии минеральной кислоты, содержащими электронодонорные заместители, и другими реакционноспособными компонентами (азосоставляющими).

### 7.1. Диазотирование

Взаимодействие первичного амина с азотистой кислотой в присутствии минеральной кислоты, приводящее к образованию солей diaзония, называют реакцией диазотирования. В промышленности для получения азотистой кислоты, которая в свободном состоянии неустойчива, используют ее натриевую соль (нитрит натрия), разлагаемую минеральной кислотой. Уравнение реакции диазотирования в общем виде записывается следующим образом:

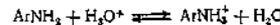


где X = Cl, Br, NO<sub>3</sub>, HSO<sub>4</sub> и т. д.

Обычно минеральной кислоты берется более двух эквивалентов. Необходимо, чтобы в конце реакции диазотирования раствор имел отчетливую кислую реакцию (по конго), что соответствует значению pH ≤ 3. Избыток кислоты необходим для предотвращения образования diaзоаминосоединения и для устойчивости соли diaзония.

Для каждого амина существует оптимальное значение pH, при котором происходит диазотирование.

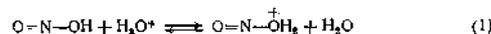
Реакция диазотирования является реакцией электрофильного замещения. Первичный амин вступает в реакцию диазотирования в свободном (неинтеркалированном) состоянии. Его концентрация в кислом водном растворе определяется равновесием



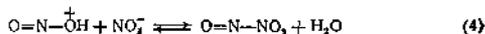
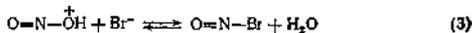
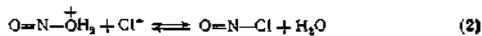
Это равновесие зависит от основности амина: чем меньше основность амина, тем сильнее равновесие смещается в сторону свободного амина. Ниже приведены константы основности ( $K_b \cdot 10^{-10}$ ) некоторых аминов. Из этих данных видно, что, например, *л*-нитроанилин примерно в 4000 раз менее основан, чем анилин ( $K_b$  анилина равна  $4,2 \cdot 10^{-10}$ ).

<i>л</i> -Фенилендиамин	110	<i>м</i> -Фенилендиамин	7,6	<i>о</i> -Фенилендиамин	3,9
<i>п</i> -Анилин	15	<i>м</i> -Анилин	2,0	<i>о</i> -Анилин	3,0
<i>п</i> -Толуидин	12,5	<i>м</i> -Толуидин	4,9	<i>о</i> -Толуидин	2,5
<i>п</i> -Хлоранилин	2,5	<i>м</i> -Хлоранилин	0,3	<i>о</i> -Хлоранилин	0,05
<i>п</i> -Нитроанилин	0,001	<i>м</i> -Нитроанилин	0,032	<i>о</i> -Нитроанилин	0,00035

В кислой среде азотистая кислота протонируется с образованием нитрозацидий-катиона

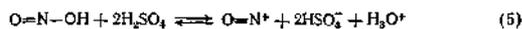


Нитрозащидий-катион может реагировать с первичным амином и с анионами кислот с образованием соответствующих продуктов — нитрозилхлорида (2), нитрозилирубрида (3), азотистого ангидрида (4).



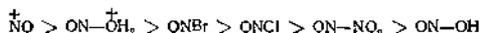
Взаимодействие нитрозащидий-катиона с ароматическими аминами (т. е. собственно диазотирование) протекает значительно медленнее, чем его взаимодействие с нитрит-, бромид- и хлорид-ионами. Например, реакция с *o*-хлоранилином проходит в 7 раз медленнее, чем с нитрит-анионом, и в 8 раз медленнее, чем с бромид-анионом.

При диазотировании в концентрированной серной кислоте образуется нитрозащидий-катион (нитрозил-катион) (5):



Таким образом, диазотирующими первичные амины агентами могут быть нитрозащидий-катион, нитрозилхлорид, нитрозилирубрид, азотистый ангидрид (оксид азота  $\text{N}_2\text{O}_3$ ), а в концентрированной серной кислоте — нитрозащидий-катион.

По электрофильной активности диазотирующие агенты можно расположить в ряд



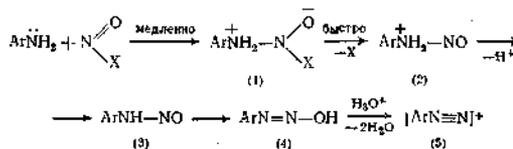
Из-за легкости протонирования по уравнению (1) можно считать, что азотистая кислота в реакции диазотирования не участвует. Нитрозащидий-катион существует лишь в среде концентрированной серной кислоты. Практически при проведении реакции в водной среде диазотирующим агентом всегда является азотистый ангидрид. В ней участвуют также нитрозащидий-катион (при диазотировании в серной кислоте), нитрозилхлорид (при диазотировании в солянокислой среде), нитрозилирубрид (в тех случаях, когда для ускорения реакции диазотирования, особенно в аналитической практике, применяется бромид калия). Константа равновесия реакции образования нитрозилирубрида приблизительно в 300 раз больше константы равновесия образования нитрозилхлорида.

Если константу скорости диазотирования анилина принять за единицу, то для аминов, содержащих электроакцепторные заместители (понижающие основность амина), относительная скорость диазотирования повышается, а для аминов, содержащих электронодонорные заместители (повышающие основность амина), скорость

диазотирования понижается. Об этом свидетельствуют приведенные ниже относительные скорости диазотирования некоторых аминов:

Анилин	1,000	<i>l</i> -Аминофенол	0,519
<i>m</i> -Толуидин	0,998	<i>m</i> -Нитроанилин	4,142
<i>p</i> -Толуидин	0,621	<i>p</i> -Нитроанилин	13,586
<i>m</i> -Аминофенол	0,962		

Первой стадией реакции диазотирования является присоединение атакующей электрофильной частицы  $\text{ON}-\text{X}$  к атому азота аминогруппы за счет неподеленной пары электронов (1), затем быстро образуется протонированный *N*-нитрозамин (2), который переходит в нейтральный *N*-нитрозамин (3). Последний претерпевает прототропную перегруппировку в диазогидрат (4), который под действием гидроксоний-катиона превращается в диазоний-катион (5):



где  $\text{X} = \overset{+}{\text{O}}\text{H}_2, \text{NO}_2, \text{Cl}, \text{Br}$ .

Диазотирование в водной среде описывается следующими кинетическими уравнениями.

Диазотирование в присутствии серной кислоты:

$$\frac{d[\text{ArN}_2^+]}{dt} = k[\text{ArNH}_2][\text{HNO}_2]^2 + k'[\text{ArNH}_2][\text{HNO}_2][\text{H}^+]$$

Диазотирование в присутствии соляной и бромистоводородной кислот ( $\text{X} = \text{Cl}$  или  $\text{Br}$ ):

$$\frac{d[\text{ArN}_2^+]}{dt} = k[\text{ArNH}_2][\text{HNO}_2]^2 + k'[\text{ArNH}_2][\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{X}^-]$$

Эти уравнения справедливы для реакций, проводимых при концентрации кислот не менее 0,05 н. При низкой концентрации кислоты (менее 0,002 н.) скорость реакции диазотирования не зависит от концентрации амина и реакция описывается следующим кинетическим уравнением:

$$d[\text{ArN}_2^+]/dt = k[\text{HNO}_2]^2$$

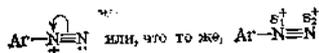
Такие соединения, как анилин и его гомологи, мононитрозамещенные, аminosульфокислоты, нафталины и аминафтолы и их

сульфокислоты, аминокислоты, производные дифениламина, дифенила, стильбена и т. д., диазотируются в разбавленных растворах кислот. Слабоосновные амины — ди- и тринитроанилины, аминоатрахиноны — диазотируются в концентрированной серной кислоте нитроэтиленовой кислотой. Для аминов, хорошо растворимых в воде или в слабых растворах кислот, применяют прямой порядок диазотирования: в их водные растворы вносят раствор нитрита натрия. В случае трудно растворимых сульфокислот аминов применяют «обратный» порядок диазотирования: смесь растворов нитрита натрия и соли аминокислоты вносят в серную или соляную кислоту.

Температура диазотирования зависит от устойчивости диазосоединений. Обычно диазотирование ведется при 5—20 °С и в редких случаях (аминоатрахиноны и некоторые аминокислоты) — при 30—40 °С. При повышении температуры на 10° скорость реакции диазотирования возрастает в 2—2,5 раза, а скорость разложения диазосоединения — в 3,1—5,3 раза.

## 7.2. Структура и превращения диазосоединений

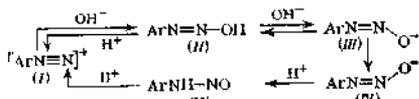
Конечным продуктом реакции диазотирования является диазокатион  $[ArN \equiv N]^+$ . Положительный заряд не сосредоточен на атоме азота, связанном с арильным остатком, а распределен между обоими атомами азота:



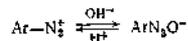
Величина положительного заряда  $\delta_2$  зависит от характера и положения заместителей в арильном остатке. Электроноакцепторные заместители, оттягивающие электроны от ароматического ядра, увеличивают положительный заряд на крайнем атоме азота, а электронодонорные заместители, наоборот, уменьшают его. Важно отметить, что электронная плотность на крайнем атоме азота диазонисовой группы понижена, что обуславливает способность диазонисовой группы вступать в различные реакции, особенно азосочетания, в качестве электрофильного агента.

Под влиянием среды и заместителей диазосоединения претерпевают ряд превращений, в результате которых меняются их свойства. В щелочной среде диазокатион (I) переходит в диазогидрат (II), а в сильнощелочной среде образует диазотат-анион, который может существовать в двух изомерных формах — *сис*- и *транс*- (*анти*-). *сис*-Диазотат-анион (III) неустойчив, он превращается в *анти*-Диазотат-анион (IV), особенно легко при нагревании. *анти*-Диазотат-анион устойчив. В кислой среде он переходит

в нитрозамин (V) и в нитрозамины (VI) (рис. 9). Превращения происходят по схеме:



Диазогидрат, антидiazотат и нитрозамин к реакции сочетания неактивны, кроме того, диазогидрат и нитрозамин в водном растворе содержатся в небольшом количестве. Если ими пренебречь, то получим простое равновесие



В области низких значений pH равновесие смещается влево, в сторону диазокатиона, в области высоких значений pH — вправо, в сторону диазоаниона.

Устойчивость диазосоединений зависит также от характера заместителей. Электроноакцепторные заместители способствуют устойчивости диазосоединений, а электронодонорные заместители снижают ее. Условно все диазосоединения, по-видимому, можно разбить на три группы. В первую группу можно отнести диазосоединения с ЭА-заместителями. Их устойчивость резко падает в нейтральной среде, но в кислой и щелочной средах они устойчивы. Вторая группа диазосоединений довольно устойчива в кислой и нейтральной средах, но их устойчивость не повышается в щелочной среде, как это было с представителями первой группы. Устойчивость диазосоединений третьей группы низка во всех средах. Зависимость устойчивости диазосоединений от pH показана на рис. 9.

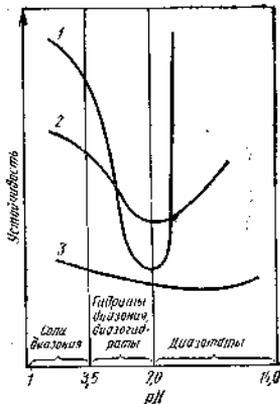
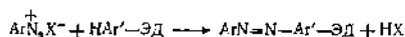


Рис. 9.

Устойчивость диазосоединений в зависимости от pH среды:  
1 — д-нитроанилин; 2 — 5-хлортолуидин; 3 — винилобензол.

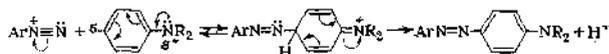
### 7.3. Азосочетание

Взаимодействие диазокатиона с веществами, в которых замещается атом или иной заместитель при атоме углерода, что приводит к образованию азосоединения, называют реакцией азосочетания (сочетания):



Вещество, с которым сочетается диазокатион, называют азосоставляющей. Азосоставляющими являются ароматические и гетероароматические соединения, содержащие ЭД-заместители. В качестве азосоставляющих чаще всего используются нафтолы и нафтиламины, фенолы, а также их замещенные, содержащие метильные, метоксильные гидроксильные карбоксильные группы и сульфогруппы и др. Замещению азогруппой подвергается атом водорода в ядре, содержащем ЭД-заместитель.

Активной формой аминосоединений в реакции сочетания является свободный (неионизированный) амин. Механизм сочетания с аминами может быть представлен следующей схемой:

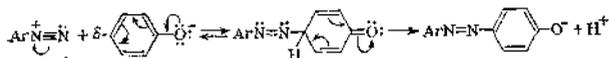


Сочетание аминосоединений можно было бы проводить в щелочной среде (так как амин в этих условиях сохраняет свою активную форму). Однако в большинстве случаев в щелочной среде образуются не азосоединения, а диазоаминосоединения. Поэтому сочетание аминов проводят в кислой среде ( $\text{pH} = 3,5-7,0$ ). В этих условиях амины активны к сочетанию, так как протонирование ароматических аминов начинается при  $\text{pH} < 6$ . Сочетание ведут при температуре 15—25°C.

Азосочетание — бимолекулярная реакция. Сочетание с аминами описывается кинетическим уравнением

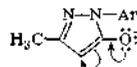
$$\frac{d[\text{ArN=N-Ar}'\text{NH}_2]}{dt} = k[\text{ArN}_2^+][\text{HAgr}'\text{NH}_2]$$

Фенолы и нафтолы могут вступать в реакцию сочетания как в неионизированной, так и в ионизированной (фенолят-ионной) формах. Но поскольку активность неионизированной формы во много раз (приблизительно на 10—12 порядков) выше, чем ионизированной, практически сочетание проводят с фенолят-ионами. Механизм сочетания с фенолят-ионами выражается схемой:



Сочетание фенолов и нафтолов проводят в щелочной среде ( $\text{pH} = 7-8$ ). Только с очень активными диазосоединениями сочетание некоторых гидроксипроизводных ведется в кислой среде. Например, 2-нафтол сочетается с 2,4-динитродиазобензолом в 5%-ной серной кислоте. Сочетание в щелочной среде проводят при 5—20°C.

Из других соединений практическое значение получили производные пиразолона и азетогривусной кислоты. Они сочетаются в виде енолятов, в которых повышенная электронная плотность создается на углеродном атоме метиновой группы.

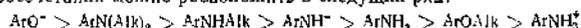


Сочетание с фенолами описывается кинетическим уравнением:

$$\frac{d[\text{ArN=N-Ar}'\text{-OH}]}{dt} = k[\text{ArN}_2^+][\text{HAgr}'\text{O}^-]$$

Медленной стадией реакции сочетания является присоединение диазокатиона к азосоставляющей. Вторая стадия — отщепление протона — проходит быстро. Если она встречается затруднения, то ее ускоряют введенным в реакцию пиридином или хинолином: приняв на себя протон, они тем самым ускоряют реакцию сочетания.

Азосоставляющие по их реакционной способности в реакции азосочетания можно расположить в следующий ряд:



На скорость реакции сочетания оказывают влияние заместители в молекуле азосоставляющей. Электронодонорные заместители ускоряют реакцию, а электроноакцепторные замедляют ее. Влияние заместителей на активность ионов диазония бензольного ряда находится в соответствии с уравнением Гаммета:

$$\lg k - \lg k_0 = \rho \sigma$$

где  $k$  — константа скорости реакции с участием замещенного бензодиазония;  $k_0$  — константа скорости реакции бензодиазония с

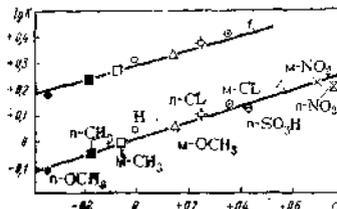


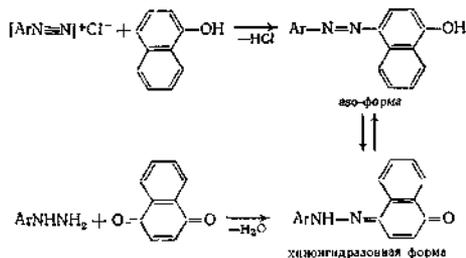
Рис. 10.

Зависимость константы скорости реакции азосочетания ( $\lg k$ ) производных бензодиазония с 2-гидрокси-1-нафталин-6-сульфонатов (1) и с 2-амино-1-нафталин-6-сульфонатов (2) от константы заместителей  $\sigma$  в уравнении Гаммета.

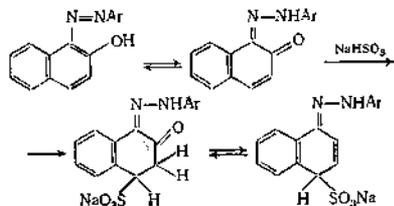
той же азосоставляющей;  $\sigma$  — величина, характерная для данного заместителя;  $\rho$  — константа реакции. На рис. 10 приведены данные, характеризующие это влияние. Диазокатионы, содержащие ЭА-заместители, легче вступают в реакцию сочетания, чем диазокатионы с ЭД-заместителями.

#### 7.4. Структура азокрасителей

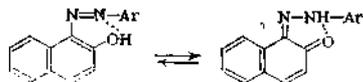
Азокрасители существуют в двух таутомерных формах — азо- и хинонгидрозной. При сочетании диазосоединений с гидроксисоединениями и при взаимодействии хинонов с арилгидразинами образуются идентичные продукты.



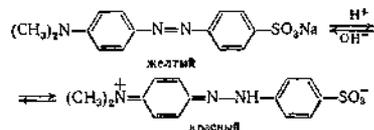
Наличие азо-гидразонной таутомерии проявляется во многих свойствах красителей. Например, азокрасители образуют бисульфитные соединения:



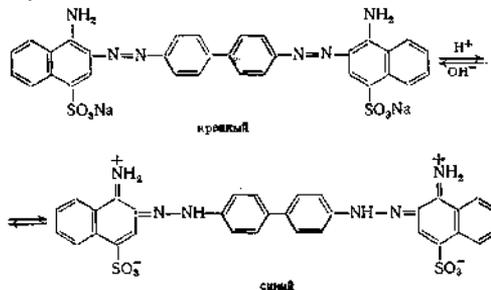
o-Гидроксизазокрасители с трудом растворяются в щелочах, так как образуют устойчивую внутримолекулярную водородную связь:



Азо-гидразонная таутомерия лежит в основе индикаторных свойств многих красителей, например Метилового оранжевого



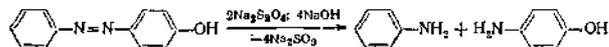
и Конго красного



Соотношение таутомерных форм зависит от заместителей в молекуле и от среды. Так, например, бензолазо-1-нафтаол в воде и пиридине существует в азо-форме, в нитробензоле — в хинонгидрозной форме, а в бензоле — в виде смеси обеих форм (приблизительно поровну).

#### 7.5. Химические свойства азокрасителей

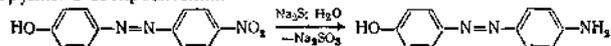
Энергичные восстановители (цинк, олово, чугунная стружка с соляной кислотой, сернистый ванадий с серной кислотой, гидросульфит натрия в щелочном растворе, полисульфиды и др.) расщепляют азогруппу с образованием двух аминогрупп. Получается исходный амин, взятый для получения диазосоединения, и азосоставляющая, содержащая дополнительно аминогруппу. Например, в результате восстановления гидроксизазокрасителя получают анилин и *p*-аминофенол:



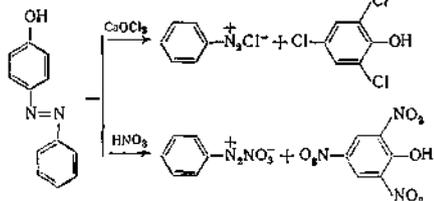
Восстановительное расщепление используется для вытравки печати в отделочном производстве при ситцепечатании, для уста-

новления строения и количественного анализа азокрасителей, для получения некоторых аминов, которые нельзя получить обычными методами.

Мягкие восстановители, например сульфит натрия, не восстанавливают азогруппы. Его используют для восстановления нитрогруппы в азокрасителях:



При действии на азокрасители окислителей происходит их расщепление, в результате которого получается исходное диазосоединение и азосоставляющая, содержащая дополнительные заместители. Если в качестве окислителя была взята азотная кислота, то это нитрогруппы, если хлорная кислота — атомы хлора.



Незамещенные ароматические азосоединения являются слабыми основаниями. При введении аминогруппы или замещенных аминогрупп основной характер азосоединений усиливается. Если получаемые при этом красители растворимы в воде, то они способны окрашивать белковые волокна с образованием ионной связи (солеобразованию).

Если аминогруппы в азокрасителях способны диазотироваться, то такими красителями можно окрашивать волокно, затем проводить диазотирование и сочетать образовавшееся диазосоединение с новой азосоставляющей. Этот метод используется для упрочнения окраски к мокрым обработкам.

При введении сульфогрупп или карбоксильных групп в азокрасители, содержащие аминогруппы, основные свойства красителей подавляются, красители приобретают кислотные свойства, становятся водорастворимыми и могут окрашивать белковые волокна (шерсть, натуральный шелк, полиамидное волокно).

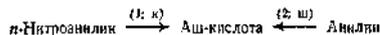
Кислотные свойства азокрасителей, содержащих гидроксильные группы, выражены слабо, но они усиливаются под влиянием нитрогрупп. Поэтому такие красители могут быть использованы как кислотные.

Нерастворимые в воде азокрасители, содержащие гидроксильные или аминогруппы, могут быть использованы в качестве дисперсных красителей для окрашивания искусственных и синтетических волокон.

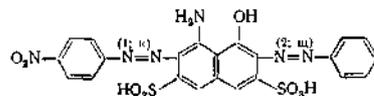
Красители, содержащие группировки, способные образовывать внутрикомплексные соединения, применяются в качестве протравных, хромовых и металлосодержащих для улучшения устойчивости окраски.

По числу азогрупп красители этого класса подразделяют на моно-, дис-, трис- и полиазокрасители (если число азогрупп больше трех).

Для записи формул азокрасителей предложен простой способ: выписываются исходные для синтеза продукты и соединяются стрелками. Острые стрелки всегда направлены от диазосоставляющей к азосоставляющей, а на стрелке помещается цифра, указывающая порядок сочетания (при получении дис- и полиазокрасителей), и буква (к) или (щ), означающая, в какой среде — кислой или щелочной — проводится сочетание, например:



Такой записи соответствует структурная формула красителя



Для сокращенной записи можно также использовать буквенные обозначения для диазо- и азосоставляющих. Например, приведенная выше формула может быть записана так:



где А — азосоставляющая, D и D' — разные диазосоставляющие.

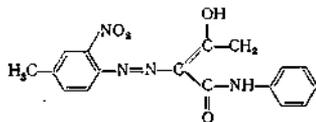
По применению в текстильной промышленности азокрасители можно разделить на следующие группы: кислотные, основные, ясные, нерастворимые, активные, дисперсные, катионные и пигменты.

## 7.6. Моноазокрасители

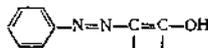
Моноазокрасители являются простейшими представителями большого и важного класса азокрасителей. На их примере можно проследить зависимость между структурой красителя и такими его важными практическими свойствами, как средство к волокну, светостойкость, прочность к мокрым обработкам и другим свойствам. Эти закономерности, присущие моноазокрасителям, сохраняют значение и для более сложных красителей.

Цвет моноазокрасителей зависит от их хромофорной системы, которая определяется природой ароматических и гетероароматических ядер, входящих в молекулу (бензол, нафталин, пиразолол), а также числом и положением ЭД- и ЭА-заместителей. Подбором связанных азогруппов остатков и заместителей получают красители различных цветов.

По расотренной ранее теории цветности, для получения азокрасителей с высоким (желтым) цветом достаточно короткой цепочки сопряжения. Такую сопряженную систему (5 звеньев) имеют красители, состоящие из бензольного ядра и остатка аридила β-кетокислоты или пиразолона, например Пигмент желтый светопрочный:

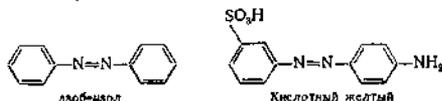


В этом пигменте бензольное кольцо и азогруппа связаны с этиленовой группировкой и через нее с гидроксигруппой:



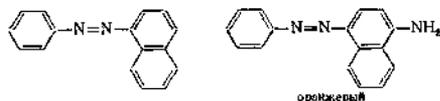
Красители такого типа характеризуются чистотой цвета и высокой светостойкостью.

Более протяженную цепочку сопряженных двойных связей имеют азобензол и красители на его основе:



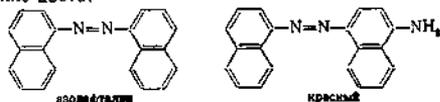
Красители — производные азобензола обладают несколько более глубоким цветом.

Замена бензольного ядра нафталиновым обогащает хромофорную систему двумя парами π-электронов:

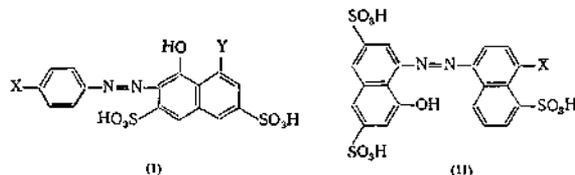


Красители — производные бензолазонафталина имеют оранжевый и более глубокие цвета.

Еще «богаче» π-электронами система сопряжения азоафталина. Красители — производные азоафталина имеют красный и более глубокие цвета:

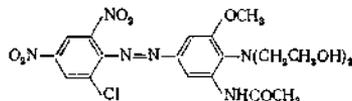


При введении в красители ЭД-заместителей происходит еще большее углубление цвета. При этом природа и местоположение заместителей оказывают значительное влияние на цвет красителей. Примером тому могут служить красители, полученные из хромotropовой кислоты и анилина (или его замещенных) (краситель I) и из Аш-кислоты и замещенного 1-нафтиламина (краситель II).

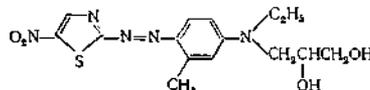


X	Y	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	Цвет	X	Цвет
H	OH	529,5	Красный	$\text{HNC}_6\text{H}_4$	Фиолетовый
$\text{NH}_2$	OH	579,5	Фиолетовый	$\text{HNC}_6\text{H}_3$	Синий
$\text{N(CH}_3)_2$	OH	584,0	Голубой	$\text{HNC}_6\text{H}_2\text{CH}_3$	Голубой

Накопление ЭД-заместителей в красителях приводит к углублению цвета, это дает возможность получать красители глубоких цветов даже в группе азобензола. Например, из 2,4-динитро-6-хлоранилина и 2-N,N-гидроксиэтил-3-метоксианилина получается краситель синего цвета



При использовании в качестве диазосоставляющих гетероциклических соединений — замещенных тиафена и тиазола, например 2-амино-5-нитротиазола, получается краситель голубого цвета:



### 7.6.1. Кислотные красители

Красители, применяемые для крашения шерсти и шелка, получили название кислотных. Они содержат сульфогруппы, являются сильными органическими кислотами и в водной среде полностью дис-

сошированы. Реже кислотные красители содержат карбоксильные или тиокарбоксильные группы, кислотные свойства которых усилены нитрогруппами. К этой же группе относятся также красители, содержащие сульфамидные и сульфалкильные группы. Их кислотные свойства выражены слабее, чем у красителей с сульфогруппами. Красители выпускаются в виде натриевых солей сульфокислот, которые получают при высаливании.

Кислотные красители применяются для крашения шерсти, шелка и полиамидных волокон из кислот, слабокислой и нейтральной среды, поэтому они не должны менять цвет в области pH от 2 до 9. Важными свойствами кислотных красителей являются растворимость в воде, средство к белковым волокнам, ровнота крашения (ровнокрающая способность), прочность к валке (валякопрочность), прочность к мокрым обработкам и, как для всех красителей, светостойкость.

Растворимость красителей зависит от молекулярной массы и числа сульфогрупп в молекуле. С увеличением числа сульфогрупп и уменьшением молекулярной массы растворимость возрастает. Уменьшение растворимости происходит при замене сульфогрупп сульфамидными и сульфалкильными группами, при ацилировании аминогрупп органическими кислотами и введении тяжелых алкильных остатков.

Средство кислотных красителей зависит от характера волокна. Оно возрастает в ряду шерсть > шелк > полиамидное волокно. При прочих равных условиях оно увеличивается при уменьшении растворимости красителей в воде. Средство выше у тех красителей, которые имеют меньше сульфогрупп (или содержат сульфамидные группы), а также у красителей, содержащих ациламиногруппы и тяжелые алкильные остатки ( $C_{12}$ — $C_{18}$ ). Средство ацилированных кислотных красителей увеличивается в ряду: ацетил < пропониол < < бутирил < бензол < *n*-тозил < *n*-трет-бутил ~ каприл. В гомологическом ряду средство красителей увеличивается приблизительно на 1,7 кДж/моль на каждую  $CH_2$ -группу. При ацилировании и алкилировании аминогруппы устойчивость к мокрым обработкам возрастает.

От средства красителей к белковым волокнам зависит эгализирующая способность. Эгализирующими называют такие красители, которые окрашивают шерсть равномерно по всей поверхности ткани. Чем выше растворимость красителей в воде, тем ровнее они окрашивают, однако такие красители имеют низкую устойчивость к мокрым обработкам. Красители с большим средством к волокну быстрее связываются волокном, не успевая равномерно распределиться. Они дают окраски более устойчивые к мокрым обработкам. Крашение такими красителями производится в присутствии выравнивателей.

Для кислотных красителей весьма важным является валякопрочность. Валке или овойлачиванию подвергают шерстяные волокна (производство валяной обуви, войлока, фетра и т. п.) и шерстя-

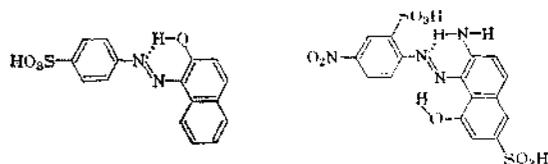
ные ткани (производство сукон). При валке сукон происходит уплотнение (усадка) ткани, на поверхности создается сплошная застиля, скрывающий переплетение нитей. Красители, окрашивающие шерсть, должны быть прочными к валке, т. е. устойчивыми к щелочной обработке. Последняя производится щелочными агентами, например растворами мыла. Красители не должны переходить с окрашенной ткани на неокрашенную.

Устойчивость к валке, как и эгализирующая способность и устойчивость к мокрым обработкам, зависят от растворимости и средства красителей к волокну. Чем выше растворимость красителей, тем легче красители переходят с окрашенных волокон на неокрашенные. Чем больше средство к волокну, тем труднее происходит перемещение красителей на другие волокна. Таким образом, факторы, обуславливающие устойчивость к валке, противоположны тем, которые обеспечивают эгализирующую способность (как указывалось выше, она понижается с увеличением средства к волокну и с уменьшением растворимости).

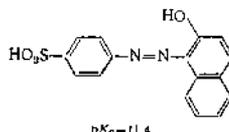
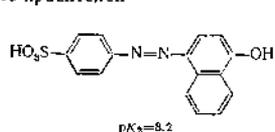
Хорошую валякопрочность и эгализирующую способность имеют металлосодержащие красители. Они хуже растворяются в воде и характеризуются пониженным средством к волокну по сравнению с кислотными красителями. Сравнительно небольшие молекулы красителя равномерно распределяются по всей поверхности волокон.

Устойчивость красителей к свету зависит от их строения. Разрушение красителей под действием света («выцветание») является фотохимическим окислительным или восстановительным процессом. Фотохимическому окислению легче всего подвергаются соединения, менее устойчивые в химическом отношении, имеющие в молекулах «уязвимые» места в виде легкоподвижных атомов и непрочных связей.

В органических красителях легкоподвижными атомами являются атомы водорода амино- и гидроксильных групп, а непрочными связями — связи в хиноидных ядрах. Повышению светостойкости красителей способствует снижение подвижности атомов водорода или уменьшение возможности образования хиноидных структур. Снижение подвижности атомов водорода происходит во всех случаях, когда гидроксильные или аминогруппы находятся в *ortho*- или *peri*-положении к азогруппе. Атомы водорода этих групп участвуют в образовании водородных связей с атомами азота азогрупп, например в красителях



Константы кислотности  $K_a$  и  $\alpha$ -гидроксиазокрасителей различаются больше чем на три единицы, как, например, у приведенных ниже красителей



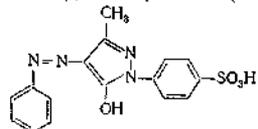
и, следовательно, способность к изменению цвета в условиях мокрых обработок (стирка) у них также различна.

Образование внутримолекулярных водородных связей в красителях приводит к значительному снижению их кислотных свойств. Уменьшение числа подвижных атомов водорода достигается алкилированием, алкилированием и арилированием аминогрупп и гидроксигрупп, а также замещением атомов водорода этих групп при комплексообразовании (хромовые и металлосоодержащие красители). Алкилирование и арилирование гидроксигрупп и алкилирование амино- и гидроксигрупп и образование внутримолекулярных водородных связей затрудняют таутомерные превращения азокрасителей в хинондразонную форму.

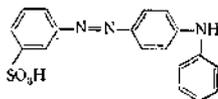
Все кислотные моноазокрасители условно можно разделить на три группы: обычные, хромовые и металлосоодержащие.

Обычные красители содержат одну или несколько сульфогрупп и выпускаются промышленностью в виде натриевых солей сульфокислот. Они имеют широкую цветовую гамму. Окраски отличаются чистотой цвета, яркостью и устойчивостью к мокрым обработкам и удовлетворительной светостойкостью. Они менее светостойки в сравнении с хромовыми и металлосоодержащими красителями, но более ярки. Применяются для крашения чистошерстяных и полшерстяных тканей, пряжи, натурального шелка и полиамидного волокна.

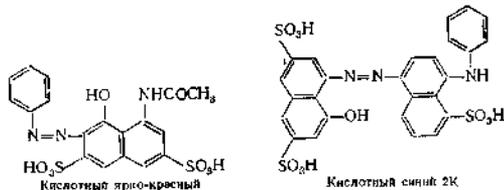
Красители являются производными бензолазопиразола (например, Кислотный желтый светостойкий, получаемый из анилина и сульфокислоты 2-метилфенилпипразолона-5); азобензола (например, Кислотный желтый металиловый, который получают из метиловой кислоты и дифениламина); бензолазофталила (например, Кислотный ярко-красный, получаемый из анилина и ацетил-Аш-кислоты); азофталила (например, Кислотный синий 2К).



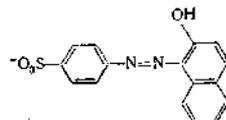
Кислотный желтый светостойкий



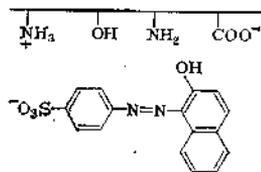
Кислотный желтый металиловый



В водных растворах красители нацело диссоциируют с образованием цветных анионов, например



Красители обладают сродством к амфотерным волокнам (шерсти, натуральному шелку, полиамидному волокну) и окрашивают их из водного раствора в присутствии кислоты (кислая ванна), которую добавляют в количестве от 2 до 5% от массы окрашиваемого материала (рН ванны равен 2—4). Способность волокон связывать кислоту (в эквивалентах кислоты на кг волокна) составляет: для шерсти ~0,85, для шелка — 0,25, для полиамидов — 0,04 эквивалента. В процессе крашения краситель вступает в реакцию солеобразования с основными группами этих волокон и удерживается на них силами полярных и ван-дер-ваальсовых взаимодействий.



Выбираемость красителей из ванны зависит от температуры ванны, продолжительности крашения, а также от строения красителей. При 90 °С в одночасовом крашении выбираемость колеблется от 50 до 70%. В этих условиях краситель Кислотный ярко-красный выбирается на 50%, а Кислотный синий 2К на 97%.

От сродства красителей к волокнам зависит их способность образовывать равномерные окраски и устойчивость к валке. Но ров-

ноте окраски обычные красители можно разделить на три группы: хорошо, средне и плохо выравнивающиеся. Хорошо выравнивающиеся красители дают равномерные окраски, но устойчивость окрасок к мокрым обработкам низкая. Плохо выравнивающиеся красители быстро вымываются из ванны, плохо распределяются и дают неравномерные, но более устойчивые к мокрым обработкам окраски. Для улучшения ровноты крашения такими красителями повышают pH среды, вводя органическую (уксусную) кислоту вместо минеральной или специальные вспомогательные поверхностно-активные вещества, или же электролиты, — т. е. добавки, снижающие скорость вымывания красителей.

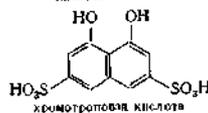
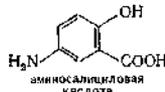
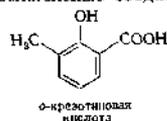
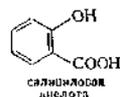
Для улучшения валкопрочности в молекулы этих красителей вводят ацилированные или алкилированные amino- и гидроксигруппы, алкил-, сульфо- и сульфамидные группы или же тяжелые алкильные остатки, в результате растворимость красителей в воде несколько уменьшается и они медленно вымываются из ванны.

Хромовые красители содержат сульфогруппы и растворяются в воде. Они окрашивают белковые волокна как обычные кислотные красители, но, в отличие от последних, способны образовывать комплексные соединения с металлами и благодаря этому прочно закрепляются на волокне. Крашение производится из кислой ванны (pH=4÷6). Получаемые окраски исключительно устойчивы ко всем видам физико-химических воздействий, хотя и не отличаются яркостью оттенков. Находят широкое применение в крашении шерсти. ими хорошо окрашивать в темные (глубокие) тона. Некоторые марки используются для крашения меха и кожи.

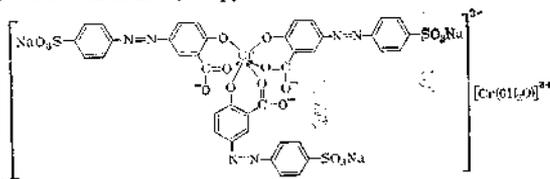
В качестве комплексообразователя используют соли хрома. Хромирование можно проводить перед крашением, после крашения или же одновременно с крашением. Красители, применяемые для крашения с предварительным или последующим хромированием, называют хромовыми, а красители, которые образуют комплекс в процессе крашения, — однохромовыми. Хромирование заключается в обработке ткани или волокна бихроматом калия, которого берут в количестве 0,5—1,5% от массы ткани. При крашении с предварительным хромированием хромированную ткань тщательно промывают с целью удаления незакрепившейся соли хрома и затем краят из свежей ванны. При последующем хромировании соли хрома вводят в красильную ванну после того, как закончится вымывание красителя волокном.

Для получения комплексных соединений используются моноазо-красители различного строения, но все они должны содержать группировку, способную образовывать комплексное соединение. Комплексообразующие группировки содержат красители — производные салициловой, крезотиновой, аминоксалициловой и хромотроповой кислот. В качестве комплексообразующих группировок в этих красителях выступают гидроксильные и карбоксильные группы, находящиеся в *о*-положении относительно друг друга, или две гидроксильные группы в *пери*-положении друг к другу. Красители,

содержащие в *о*,*о'*-положении к азогруппе две гидроксильные группы, или аминоксалициловую и гидроксильную, или же гидроксильную и карбоксильную, также образуют комплексные соединения.

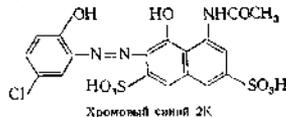


Примером хромовых красителей — производных салициловой кислоты — являются Хромовый желтый К, получаемый из сульфамидной и салициловой кислот. В образовании комплекса участвуют три молекулы красителя и два атома хрома, один из которых входит в состав аниона, а другой — в состав катиона.

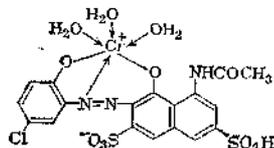


Красители этой группы при комплексообразовании не изменяют цвет, так как в образовании координационных связей участвуют неподеленные электроны атомов, но входящих в хромофорную систему красителя. Получаемые комплексные соединения являются прочными и отвечают требованиям, предъявляемым к красителям.

Хромовые красители — производные хромотроповой кислоты — имеют более глубокие цвета, чем красители группы салициловой кислоты. Примером хромовых красителей может служить краситель Хромовый синий 2К, получаемый из шетил-Аш-кислоты и 2-амино-4-хлорфенола. До хромирования краситель окрашивает шерсть в красно-фиолетовый цвет, который при комплексообразовании переходит в синий.



В хромовом комплексе этого красителя хром во внутренней координационной сфере связан с тремя молекулами воды и с двумя атомами кислорода гидроксильных групп красителя, а положительный заряд хрома нейтрализуется одной сульфогруппой:

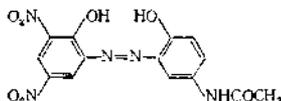


Такое строение краситель имеет вне волокна. На волокне краситель связан координационной связью (за счет неподеленных электронов атомов азота) с аминогруппой кератина шерсти.

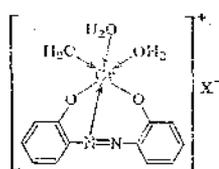
Применение хромовых красителей на практике связано со значительными неудобствами: двухвальный способ крашения, ослабление волокна в связи с длительным пребыванием его в кислой ванне, трудности «подгонки» под образец из-за резкого изменения оттенка при хромировании. Эти неудобства устраняются при одновременном крашении и хромировании.

Однохромовые красители окрашивают шерсть из слабокислой ванны. Для этого в кислую ванну для крашения вносят бихромат калия и сульфат аммония. В процессе крашения сульфат аммония гидролизуетс с выделением аммиака, который взаимодействует с кислотой, понижая ее концентрацию, так что ванна становится слабокислой. Крашение идет медленно с одновременным образованием комплексного соединения на волокне. Крашение можно вести также в присутствии хромата аммония, который в кислой среде превращается в кислый хромат с выделением аммиака.

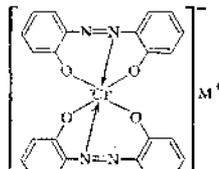
Для одновременного крашения и хромирования используются моноазокрасители, содержащие две гидроксигруппы или гидроксигруппу и аминогруппу в о-положениях к азогруппе. Они могут содержать не более одной сульфогруппы, но предпочтительнее, если сульфогруппа отсутствует. Кислотные свойства красителей обусловлены наличием гидроксильных групп и нитрогрупп. Примером таких красителей является получаемый из пикраминовой кислоты и *п*-N-ацетаминофенола краситель Однохромовый ольвяковый Ж:



В зависимости от соотношения металл:краситель образуются комплексы состава 1:1 или 1:2, например

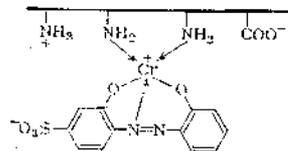


катионный комплекс 1:1



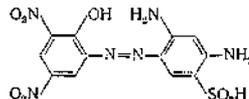
анионный комплекс 1:2

В образовании на волокне комплекса 1:1 участвуют краситель, ион металла и волокно:



Этим объясняется редкое повышение устойчивости окрасок к выкле, мокрому обработкам и свету.

Красители, получаемые из пикраминовой кислоты, применяются для окраски шубной овчины, например Кислотный темно-коричневый МШ:

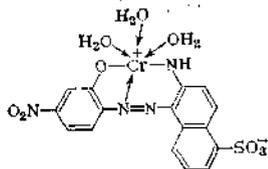


Хромовые красители применяются также для крашения полиэфирных волокон, модифицированных солями никеля. В процессе крашения волокна красителя образуют устойчивые никелевые комплексы.

Металлосодержащие красители. При хромировании в комплексобразовании с красителями участвует трехвалентный хром. Соединения шестивалентного хрома (бихроматы и др.), обычно применяющиеся для хромирования на волокне, восстанавливаются белковым волокном шерсти, что сопровождается значи-

тельной потерей механической прочности (до 25—30%). Этот недостаток устраняется при использовании металлосодержащих красителей. Эти красители являются хромовыми и кобальтовыми комплексами *o,o'*-дигидрокси- или гидроксаминоазокрасителей с соотношением металл:краситель, равным 1:1 и 1:2. Окраски, по сравнению с хромовыми и однохромовыми красителями, имеют более яркие оттенки.

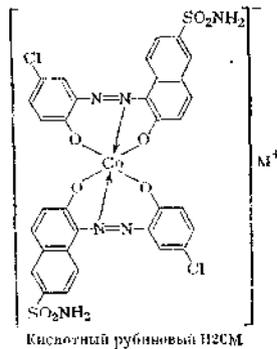
Комплексы состава 1:1 содержат одну сульфогруппу; ими окрашивают из слабокислой ванны, применяя до 10% серной кислоты от массы окрашиваемого материала (рН=0,5÷2,4). В связи с тем, что они обладают небольшой выравнивающей способностью, меньшей, чем обычные красители, в красильную ванну вносят «выравниватели», это позволяет понизить концентрацию кислоты до 4—5% и способствует тем самым меньшему ослаблению ткани. Красители применяются для крашения шерстяных тканей, трикотажа, фетра, ковровой пряжи, полиамидного волокна и смесей полиамидного волокна с шерстью в средние и светлые тона. С увеличением интенсивности окраски ее устойчивость к мокрым обработкам и трению снижается. Рекомендуются для крашения карбонизированной шерсти, так как при этом отпадает необходимость нейтрализации волокна. Металлосодержащие красители имеют более высокую светостойкость и устойчивость к мокрым обработкам, чем обычные красители. Примером такого красителя является Кислотный зеленый ЖМ, получаемый хромированием моноазокрасителя, приготовленного из 2-амино-5-нитрофенола и 2-аминонафталин-5-сульфонкислоты, гидрооксидом хрома в кислой среде.



Кислотный зеленый ЖМ

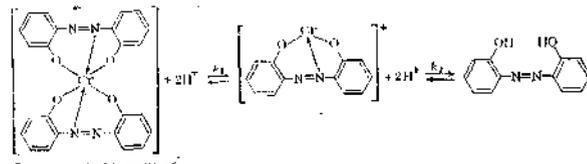
Комплексы состава 1:2 содержат сульфамидные или метилсульфонильные группы, которые придают красителям водорастворимость. Они окрашивают из нейтральной или слабокислой ванны (рН=5,0÷6,5) и рекомендуются для крашения шерсти в виде волокна, чесальной ленты, пряжи, тканей и смешанных волокон. Крашение в нейтральной или слабокислой среде значительно сокращает продолжительность процесса и приводит к меньшему ослаблению материала. Красители более светостойки, чем красители состава 1:1. Примером таких красителей является Кислотный рубиновый Н2СМ, получаемый хромированием моноазокрасителя,

приготовленного из 2-амино-4-хлорфенола и 2-нафтол-6-сульфамида, солью кобальта в щелочной среде.



Кислотный рубиновый Н2СМ

Выбор среды при крашении комплексами 1:1 и 1:2 зависит от их устойчивости. Комплексы 1:1 устойчивы в кислой среде, их получают при рН<4; комплексы 1:2 устойчивы только в слабокислой или нейтральной средах. Их получают при рН=8÷9. При крашении комплексами состава 1:2 в кислой среде происходит диспропорционирование по схеме



В результате диспропорционирования в красильной ванне будет и комплекс состава 1:1, крашение которым повлечет к более низким показателям прочности окраски.

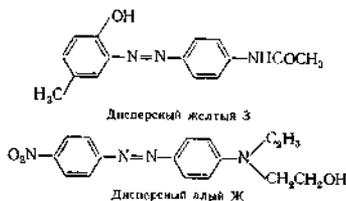
### 7.6.2. Дисперсные красители

Дисперсные красители нерастворимы или малорастворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях. Крашение ими ведется из водной суспензии, в которой они находятся в мелкодисперсном состоянии (отсюда они получили свое название). Для повышения устойчивости водных суспензий и улучшения растворимости красителей в воде в красильную ванну вводят поверх-

ков и паст. Порошки содержат от 15 до 50% красителя, остальная часть приходится на диспергаторы и смачиватели. У большинства марок красителей основная масса частиц имеет размер до 2 мк, но могут быть и частицы до 15 мк. Наличие грубодисперсных частиц может служить причиной пороков крашения.

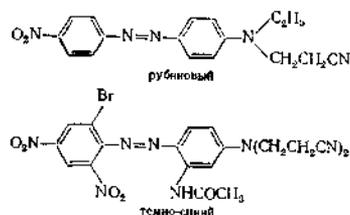
Пасты дисперсных красителей содержат в 2—3 раза меньше красителей, чем порошки этих же красителей. В состав пасты входит также диспергатор, смачиватель, антифриз и вода. Размер основной массы частиц менее 2 мк, но допускается наличие частиц размером до 10 мк. Пасты замерзают при температуре от  $-10$  до  $-12^{\circ}\text{C}$ . Они рекомендуются для крашения и печати. Дисперсными красителями окрашивают химические и искусственные волокна.

Примерами дисперсных красителей могут служить Дисперсный желтый 3, получаемый из *N*-ацетил-*p*-фенилендиамина и крезола, и Дисперсный алый Ж, получаемый из *p*-нитроанилина и *N*-этил-*N*-гидроксиэтиламина:

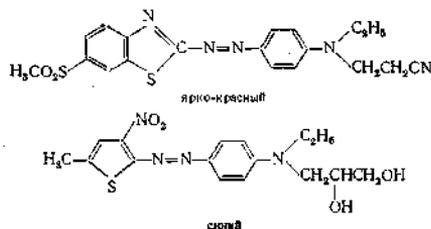


Наличие в молекуле гидроксильных остатков облегчает образование высокодисперсных суспензий красителей.

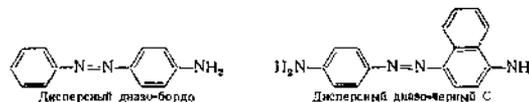
Изменяя характер азо- и диазоостаточных групп путем введения ЭД- и ЭА-заместителей, получают дисперсные красители — производные азобензола от желтого до зеленовато-синего цвета. При наличии в молекуле красителя диазотильных и карбометоксильных групп улучшается устойчивость окраски к сублимации; например, красители, формулы которых приведены ниже, устойчивы к сублимации:



получаемая в качестве диазотетрациклических азосоединения (триазол, бензотриазол, триазол и др.), получают дисперсные красители глубоких цветов, например



Дисперсные моноазокрасители, содержащие свободную аминогруппу в *p*-положении к азогруппе, способны диазотироваться; для примера назовем Дисперсный диазо-бордо и Дисперсный диазо-черный С:

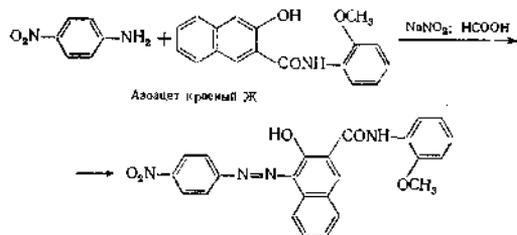


Они, как и описанные ранее дисперсные красители, окрашивают химические волокна из водной суспензии, но затем краситель на волокне диазотируют и сочетают с азосоставляющими, которые часто называют проявителями. Азосоставляющими являются фенол, 2-нафтол, производные пиразолона и др. В названии красителя указывается окраска, возникающая после проявления на волокне. Процесс получения окраски этими красителями более сложен, чем при крашении дисперсными моноазокрасителями, но окраски более устойчивы. Полученные на волокне красители по своему строению относятся к дисазокрасителям, так как содержат две азогруппы.

Азоацетами называют красители, получаемые на ацетатном и полиэфирном волокнах из ароматических аминов и азотолов. Процесс крашения состоит в том, что суспензию азоамина (ароматического первичного амина) и азотола наносят на ткань из одной ванны при  $70-80^{\circ}\text{C}$ , затем амин диазотируют, и полученное диазосоединение вступает в реакцию сочетания с азотолом в присутствии ацетата натрия.

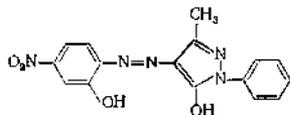
По другому способу готовят смесь из азоамина, азотола, этиленгликоля и едкого натра, замешанную на воде; пропитанную этой смесью ткань при  $60-65^{\circ}\text{C}$  вносят в ванну, содержащую едкий натр, сульфат натрия, смачиватель и нитрит натрия. В этой ванне

муравьиной кислоты и после выдержки ткань промывают водой. Так, из Азоацета красного Ж [соесть Азоамина красного 2С (4-нитроанилин) и Азокола ОА] получается краситель красного цвета



При крашении полиэфирного волокна лавсан азоацеты наносят на волокно в присутствии так называемых переносчиков (о- и л-гидроксифенилы, салциловая кислота и др.), вызывающих набухание волокна и облегчающих диффузию азоацета.

Хромовые, реже кобальтовые, комплексные соединения о,о'-дигидроксиазокрасителей, не содержащие сульфогрупп, применяются для крашения ацетатного, полиамидного и полиэфирного волокон в массе. При этом производится крашение не самих волокон, а полимерной массы. Так, «придающие» ацетатного волокна производится из ацетонового раствора. Поэтому для крашения ацетатной массы применяют красители, растворимые в ацетоне. Примером таких красителей является Спирторастворимый бордо (из 2-амино-5-нитрофенола и фенилметилпиразолона):



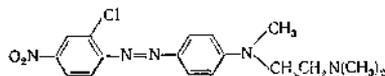
Для крашения полиамидов в массе создан специальный ассортимент красителей, растворимых в капролактаме (капрозоли). Это хромовые и кобальтовые комплексы азокрасителей состава 1:2, например хромовый комплекс красителя Спирторастворимого бордо — Капрозол оранжевый Ж. Капрозоли наносят на полимерную крошку методом «опудривания», затем полимер расплавляют и раствор поддают в «прыльную» машину. Окраски имеют хорошую устойчивость к различного рода воздействиям. Такой метод крашения интересен тем, что красителя расходуется в 2—3 раза меньше, чем при крашении волокна.

ния полиамидного волокна.

### 7.6.3. Катионные красители

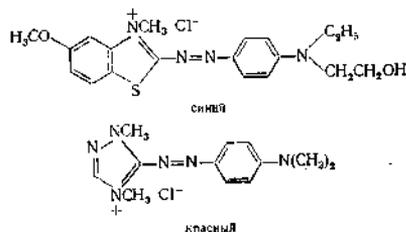
Дисперсные красители, применяемые для крашения гидрофобных волокон, например лавсана, не окрашивают полиакрилонитрильные волокна, например нитрон. Полиакрилонитрильное волокно имеет кислотный характер и окрашивается основными (катионными) красителями. Сначала для этого использовали основные арилметановые красители, окраска которыми имела достаточную светостойкость, но не удовлетворяла требованиям текстильной промышленности. В результате поисков были созданы специальные красители, которые дают окраску исключительной яркости с очень хорошей светостойкостью.

Катионные азокрасители содержат группировки, способные образовывать четвертичную соль. Краситель приобретает основной характер и растворимость в воде. Например, краситель Дисперсный коричневый К



выпускаемый в виде двойной соли с хлористым цинком, окрашивает полиакрилонитрильное волокно в коричнево-красный цвет.

Для получения некоторых катионных красителей, как и дисперсных красителей, используют гетероциклические амины. Четвертичный атом азота в этих красителях находится в гетероцикле, как, например, в синем и красном красителях:

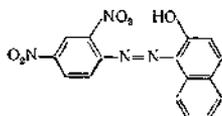


Глубокие цвета красителей, полученных с гетероциклической diaзосоставляющей, присущи лишь тем из них, у которых азогруппа связана непосредственно с гетероциклом.

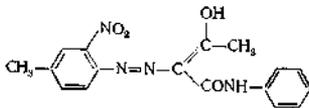
Нерастворимые в воде азокрасители называют пигментами. В последние годы азолигменты стали использоваться в текстильной промышленности для печати по различным тканям. Они не имеют средства к волокнам, поэтому их закрепляют на волокнах с помощью специальных связующих, образующих на ткани пленку, в которой распределяется краситель. Пигментные печатные краски готовят простым смешением составляющих. Пигменты и печатные краски на их основе можно смешивать в любых соотношениях, что дает возможность значительно расширить цветовую гамму; печать получается яркой и ровной. При печатании пигментами сокращается технологический процесс, так как выстиганная ткань не требует мыловки и промывки.

Пигменты отличаются высокой красящей способностью, окраски даже в светлых тонах устойчивы к свету и мыркам обработкам. Рекомендуются для печати по декоративным тканям и для крашения галантерейных изделий (занавеси, шторы, тенты, носовые платки, галстуки и т. п.). Высокодисперсными пигментами можно окрашивать viscосу в массе. Такие пигменты имеют в названии индекс В; размер их частиц меньше 2 мк.

Пигменты используются в лакокрасочной, полиграфической, резиновой, пластмассовой промышленности, для покрывной окраски, при изготовлении карандашей, обоев, для окрашивания различных изделий и т. п. В зависимости от области применения к пигментам предъявляются различные требования. Однако независимо от специфических требований все они должны быть светостойкими, не растворяться в органических растворителях, выдерживать высокую температуру нагревания, обладать миграционной устойчивостью, укрывистостью и т. д. Оптимальные размеры частиц пигмента 1—2 мкм. Пигменты оранжевого цвета являются производными бензоланафталина. Пигмент оранжевый прочный получают из 2,4-динитроанилина и 2-нафтола. Пигменты желтого цвета, например пигмент желтый светостойкий, получают с использованием ариладов ацетоуксусной кислоты.



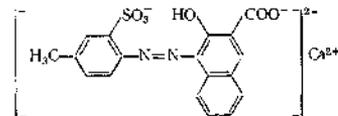
Пигмент оранжевый прочный



Пигмент желтый светостойкий

Пигменты более глубоких цветов (красного, красно-фиолетового, фиолетового и др.) получают при сочетании диазосоставляющих с азолаками.

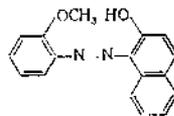
Свойства пигментов могут быть приданы также некоторым красителям, растворимым в воде, путем перевода их в соли и комплексные соединения, нерастворимые в воде (лаки). Обычно это кальциевые, бариевые и (реже) марганцевые соли кислотных красителей. Они используются в тех же отраслях народного хозяйства, что и пигменты. Примером может служить лак Рубиновый СК — кальциевая соль красителя, получаемого из 2-гидрокси-нафталин-3-карбоновой кислоты и *n*-толуидинсульфонкислоты:



Их обычно выпускают навесонными на различные минеральные субстраты. Применять азолаки для печати по тканям не рекомендуется.

### 7.6.6. Жирорастворимые красители

Молекулы жирорастворимых красителей не содержат сульфогрупп или карбоксильных групп и поэтому нерастворимы в воде. В отличие от азолигментов, они не содержат атомов хлора и нитрогрупп. Применяются для окраски жиров, восков, кремов для обуви, спиртовых лаков, органического стекла. Они не устойчивы к миграции. Обычно они желтого, оранжевого и красного цвета, например Жирорастворимый красный С, получаемый из *o*-анилидина и 2-нафтола:



### 7.6.7. Азокрасители, получаемые на волокне

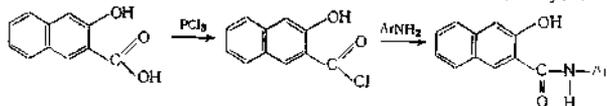
Синтез пигментов непосредственно на ткани явился новой ветвью в крашении. Способ такого крашения заключается в последовательной обработке хлопчатобумажной ткани щелочным раствором азосоставляющей и диазосоставляющей на холоду. В результате такой обработки происходит одновременно образование красителя и красило. Впервые этим способом было проведено крашение хлопчатобумажной ткани в интензивный красный цвет с использованием 2-нафтола (азосоставляющая) и *n*-нитроанилина (диазо-

составляющая). Позднее 2-нафтол был заменен анилидом 2-гидрокси-нафталин-3-карбоновой кислоты (Азотол А), обладающим средством к целлюлозным волокнам (субстантивными свойствами).

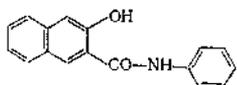
Красители, получаемые на волокне, имеют высокие показатели прочности. Возможны такие комбинации, которые по светостойкости пригодны для крашения оконных занавесей, прочны к щелочной обработке и отбеливанию и могут применяться для крашения пряжи. Некоторые из этих красителей по своей прочности не уступают кубовым красителям.

Крашение путем синтеза красителей на волокне получило широкое распространение после того, как было освоено производство так называемых азогенов. Это азотолы, стойкие диазопрепараты (диазоли), диазамины, диазосульфаты, полные красочные составы (диазотолы, диазоаминолы, рапидозолы). Они применяются для печати и гладкого крашения хлопчатобумажных, вискозных, ацетатных и полиэфирных волокон.

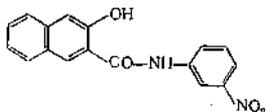
Азотолы в большинстве случаев представляют собой арилаты 2-гидрокси-нафталин-3-карбоновой кислоты, которые получают путем ацилирования различных ароматических и гетероароматических аминов. Для этого 2-гидрокси-нафталин-3-карбоновую кислоту и амин нагревают в растворителе в присутствии трихлорида фосфора. Растворителями служат хлорбензол, ксилол, толуол.



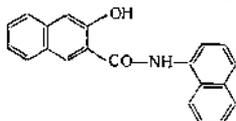
Примерами таких азотолов на основе 2-гидрокси-нафталин-3-карбоновой кислоты могут служить Азотол А, Азотол МНА, Азотол АНФ:



Азотол А



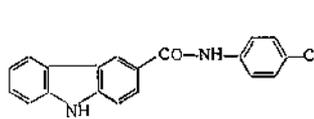
Азотол МНА



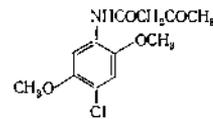
Азотол АНФ

Азотолы на основе 2-гидрокси-нафталин-3-карбоновой кислоты используются, главным образом, для получения ярких оранжевых,

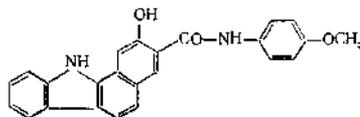
красных, бордовых, каштановых и шоколадных цветов. Желтые, зеленые, коричневые и черные цвета получают, используя азотолы на основе других гидроксикарбоновых кислот. Например, Азотол К является производным 2-гидроксикарбазол-3-карбоновой кислоты, Азотол Ч — бензкарбазолгидроксикарбоновой кислоты, а Азотол 2Ж — производным ацетоуксусной кислоты. Буквы в названиях этих азотолов указывают на цвет наиболее важных красителей, получаемых на их основе.



Азотол К

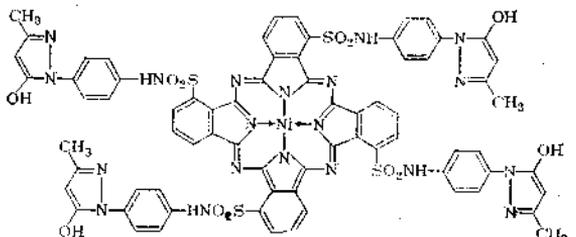


Азотол 2Ж



Азотол Ч

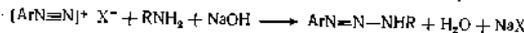
Для окрашивания в зеленый цвет используют Азотол зеленый (продукт взаимодействия сульфохлорида никельфталоцианина с аминомзамещенным фенолметилпиразолом).



Все азотолы обладают субстантивными свойствами, т. е. способностью окрашивать целлюлозные волокна, но в различной степени. Появлению субстантивности у азотолов способствует наличие гидроксильной группы по соседству с ациламидной группой. Азотолы, полученные на основе изомерных гидроксикарбоновых кислот, субстантивными свойствами не обладают. Субстантивность азотолов зависит также от молекулярной массы: она растет с увеличением молекулярной массы. При азотолровании хлопчатобумажной пряжи в ванне, содержащей 5 г/л азотола, при 30°C и



ний с первичными и вторичными алфатическими или ароматическими аминами в нейтральной или слабощелочной среде:



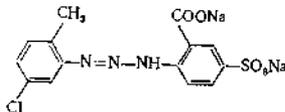
Амины, применяемые для получения диазминов, называются стабилизаторами. Стабилизаторы не должны сами сочетаться с диазосоединениями в ядре, а получаемое соединение не должно подвергаться таутомерному превращению и расщепляться под действием  $CO_2$  при хранении.

Устойчивость диазминов зависит от характера заместителей и стабилизатора. Электроноакцепторные заместители в *o*- и *n*-положении к диазогруппе повышают устойчивость диазминов, а электронодонорные заместители действуют противоположно, т. е. понижают устойчивость.

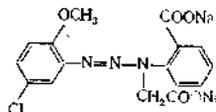
Электроноакцепторные заместители в остатке амина стабилизатора понижают основность амина и уменьшают устойчивость диазминов.

Наиболее часто в качестве стабилизаторов используют сульфантрилиевые кислоты, например 4- и 5-сульфантрилиевые кислоты, антрилиевую кислоту и ее моноалкильные замещенные, фенилглицино-*o*-карбоновую кислоту. Из вторичных аминов применяют саркозин (метиламиноуксусная кислота) и метилтаурин (метилдиаминотансульфокислота).

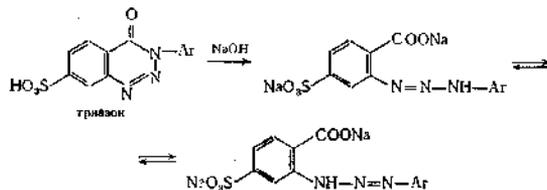
Диазмины, за исключением полученных на основе антрилиевой кислоты и ее *N*-моноалкилзамещенных, переводят в активную форму (соль диазония) обработкой растворами или парами минеральных или органических кислот; пример — получаемый из Азомина красного С, стабилизированного 5-сульфантрилиевой кислотой, Диазамин красный С:



Диазосоединения, например, полученные с фенилглицино-*o*-карбоновой кислотой, расщепляются водяным паром. Примером таких диазминов может служить Диазамин красный К:

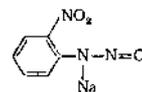


Интересными соединениями являются триазоны. При растворении в щелочи триазоны расщепляются с образованием диазоаминосоединений.



Диазоаминосоединения, проявляемые парами воды, называются нейтрально-проявляемыми. Нейтральное проявление в данных случаях возможно потому, что стабилизаторами являются слабые кислоты.

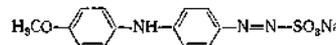
Соли диазосоединений и щелочных металлов (диазотаты) образуются нагреванием диазосоединений со щелочами. Они получают название нитрозаминов (например, Нитрозамин оранжевый О).



Нитроамины не активны к сочетанию, они устойчивее солей диазония, а при подкислении превращаются в соли диазония.

Устойчивые диазосоединения в форме нитрозаминов получают из аминов, содержащих электроноакцепторные заместители в *o*- и *n*-положении к аминогруппе. Для перевода их в активную форму проводят обработку парами минеральных или органических кислот. Чувствительность нитрозаминов к парам кислот, в том числе и к  $CO_2$  (они превращаются в неустойчивые соли диазония), является большим недостатком, и поэтому они не имеют практического значения.

Диазосульфаты являются натриевыми солями диазосульфокислот. Получаются при обработке солей диазония сульфитом натрия в нейтральной или слабощелочной среде, в которой они устойчивы (например, диазосульфат Азомина синего О).



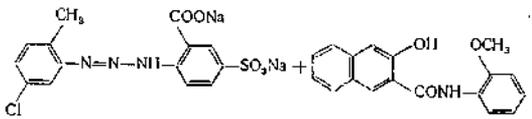
При нагревании (действие водяного пара) или под действием окислителя происходит отщепление группы  $SO_3Na$ , диазосульфат переходит в активную к сочетанию форму. Их получают из тех соединений, которые не дают устойчивых диазотатов или не об-

аминна.

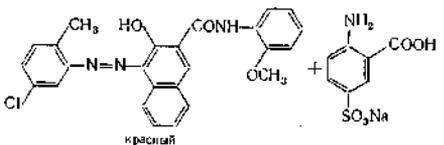
**Полные красочные составы.** Полные красочные составы представляют собой механическую смесь эквивалентных количеств азотола и устойчивого диазосоставляющего — компонентов, необходимых для образования нерастворимого красителя на волокне. Они особенно удобны для применения в печатании цветных узоров на ткани. Печатная краска готовится на основе полного красочного состава. В нее входит щелочь, необходимая для перевода азотола в активную для сочетания форму. Печатная краска наносится на ткань печатной машиной в виде узора, затем ткань подвергается обработке, при которой диазосоставляющая переходит в активную к сочетанию форму и сочетается с азотолом. В местах узора образуется не растворимый в воде краситель и прочно закрепляется на ткани.

Для приготовления полных красочных составов используются только пассивные формы диазосоединений: диазаминны, диазотаты и диазосульфаты. В зависимости от характера пассивных форм, взятых для приготовления красочных составов, они получили название диазминолов, диазотолов и рапидозолов.

Диазминолы — смесь азотолов с азоаминами. При обработке этой комбинации азотенов кислотами или их парами (проявление) образуется краситель. Например, Диазмином красный 2Ж является смесью Диазамина красного С с Азотолом ОА:

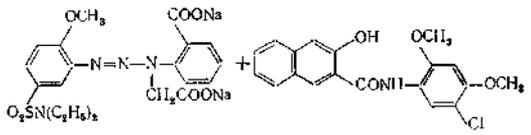


Под действием паров муравьиной или уксусной кислоты происходит реакция, приводящая к образованию красителя на волокне:

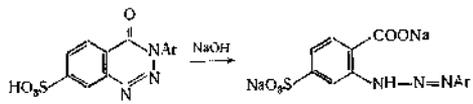


Регенерировавшийся амин-стабилизатор вымывается с ткани при промывке. Существенным недостатком этого типа диазминолов является необходимость проявления в кислой среде, что связано с применением коррозионноустойчивой аппаратуры (запарников). Этого недостатка лишены диазминолы, проявляемые в нейтральной среде (диазминолы Н, или нейтрогены), например Ди-

азамином красный О и Азотолом О:

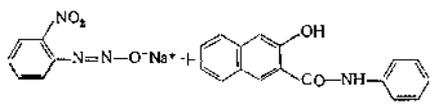


При обработке парами воды образуется краситель. Смеси азотолов с триазолами называют **пологенами** (производятся в Польской Народной Республике). При печати или гладком крашении их растворяют в щелочах. При этом триазоны гидролизуются с образованием диазоаминосоединений:



При последующей обработке водяным паром положены ведут себя как нейтрально-проявляемые диазоаминолы.

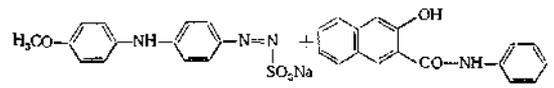
Диазотолы — это смеси азотолов с диазотатами (нитрозаминами). Например, Диазотол оранжевый 2К представляет собой смесь Нитрозамина оранжевого О и Азотолом А:



При обработке парами кислоты ткани с узором, нанесенным этим диазотолом, происходит образование красителя.

Диазотолы чувствительны к действию CO<sub>2</sub> и влаги воздуха (нитрозамин при этом переходит в активную форму и сочетается с азотолом); поэтому они неустойчивы при хранения и в настоящее время не применяются.

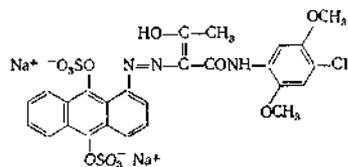
Рапидозолы — это смеси азотолов с диазосульфатами. Их представителем является Рапидозоль синий ИБ — смесь диазосульфата Азоамина синего О с Азотолом А:



При проявлении его на ткани окислителем получают краситель синего цвета. Ассортимент их весьма ограничен из-за небольшого выпуска диазосульфонов.

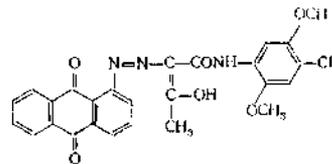
При получении красителей непосредственно на волокне окраски недостаточно устойчивы к трению вследствие того, что нерастворимый краситель, образовавшийся на поверхности волокна, смывается с трудом. Поэтому не прекращаются поиски способов удочнения окраски, а также растворимых (на время крашения) производных нерастворимых красителей. В качестве последних были предложены азозоли и неокотонны.

Азозолями, или антразолями, называют растворимые в воде натриевые соли кислых сернокислых эфиров лейкосоединений азокрасителей, содержащих остаток антрахинона. Например, Азозоль золотисто-оранжевый ИГГ



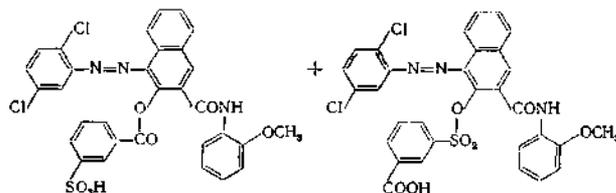
получают восстановлением 1-ампозантрахинона до 1-аминопрохинона, затем гидроксильные группы ацилируют хлорсульфоновой кислотой. Полученное соединение диазотируют и сочетают с Азотолом 2Ж.

Азозоли устойчивы к действию воздуха, к слабокислым и слабощелочным растворам при нагревании; они обладают свойствами прямых красителей. Крашение целлюлозных волокон азозолями производится из нейтральной или слабощелочной ванны, как и в случае прямых красителей. После крашения азозоль на волокне подвергается гидролизу в присутствии слабых окислителей. Эфир при этом расщепляется, освобождаясь лейкоэтиниево окисляется в краситель:



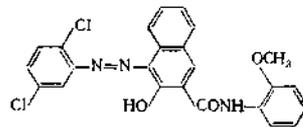
Краситель утрачивает растворимость в воде и прочно закрепляется на волокне.

Неокотонны. Растворимые натриевые соли сложных эфиров нерастворимых азокрасителей производных азотолов получили название неокотонов. Например, Неокотон алый Г



представляет собой смесь сложных эфиров, полученных из нерастворимого красителя путем нагревания его с м-сульфобензойной кислотой и трихлоридом фосфора в пиридиновом растворе.

Натриевые соли неокотонов растворяются в воде и обладают свойствами прямых красителей. Они окрашивают целлюлозные волокна. После крашения ткань обрабатывают щелочью, эфиры омыляются и нерастворимый краситель прочно закрепляется на волокне. Так, после омыления Неокотона алого Г на ткани остается нерастворимый краситель алого цвета:



Неокотонны можно применять для узорчатой расцветки тканей вместо полных красочных составов.

### 7.6.8. Активные моноазокрасители

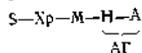
Активными красителями называют также красители, которые в процессе крашения целлюлозных, белковых и подобных им волокон образуют с ними ковалентную связь; в результате краситель становится составной частью волокна, что обеспечивает высокую прочность окраски. Энергия разрыва ковалентной связи составляет 215—300 кДж/моль. Красители других типов (прямые, кислотные и т. д.) удерживаются на волокне за счет водородных связей (21—30 кДж/моль), а также полярных и неполярных взаимодействий.

Активные красители впервые были выпущены в Англии в 1956 г. и с тех пор вошли в практику крашения. На их получение ежегодно выдается много патентов, и они вырабатываются во всех странах с крупным производством красителей.

Быстрое внедрение активных красителей в технологию текстильной промышленности обусловлено их ценными колористическими свойствами: высокой прочностью окраски к мырным обработкам, сравнимой с прочностью окраски кубовыми красителями; большей яркостью окраски по сравнению с прямыми, кислотными и основными красителями; относительно невысокой стоимостью (значительно ниже стоимости кубовых красителей); простотой применения.

Получаемые окраски хорошо вытравляются, и поэтому красители нашли широкое применение в крашении фонов под вытравную печать. Они устойчивы к органическим растворителям и представляют большой интерес для крашения изделий, подвергаемых химической чистке. Они устойчивы к действию смол и препаратов для несминаемой, малоусадочной, водоотталкивающей отделки и к другим видам отделки тканей.

Активные красители характеризуются наличием активных атомов или групп атомов, способных в процессе крашения взаимодействовать с функциональными группами волокнистых материалов. В общем виде их можно представить формулой



где S — группа, обуславливающая растворимость красителя в воде; Xp — хромофорная часть красителя; M — мостиковая группа, соединяющая хромофор с красителем; N — носитель активного атома или группы атомов; A — активный атом или группа атомов; AG — активная группировка.

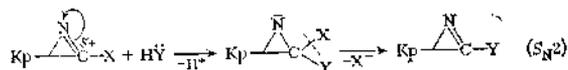
Группой, придающей красителям водорастворимые свойства, является сульфогруппа. Мостиковой группой между хромофором и носителем активной группы в триазиновых красителях служит аминогруппа. При замене ее другими атомами (кислородом, серой) красители становятся чувствительными к действию щелочей; такие красители не нашли практического применения.

Активной частью красителя чаще всего является атом хлора, сульфогенерула и другие группы. По этому признаку все активные моноазокрасители условно можно разделить на два типа. К первому типу можно отнести все красители, носителем активного атома в которых являются остатки гетероциклических соединений, а ко второму типу — красители, у которых активной группой является винильная и другие группы.

#### 7.6.8.1. Красители, содержащие активную гетероциклическую группировку

Красители этого типа реагируют с функциональными группами волокна и водой по механизму нуклеофильного замещения. К ним относятся красители, содержащие активный атом хлора в гетеро-

цикле (триазине, пиримидине, хиноксалине, пирдазине, фталазине, хиразолоне и др.). Для них характерно протекание реакции по механизму  $S_N2$ :



В реакции нуклеофильного замещения ( $S_N2$ ) реакционная способность красителей определяется положительным зарядом  $\delta+$  на углеродном атоме, связанном с атомом хлора. Атом азота гетероцикла оттягивает  $\pi$ -электроны двойной связи  $-\text{N}=\text{C}-$ , снижая тем самым электронную плотность на атоме углерода, связанном с атомом хлора.

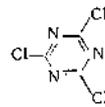
К этому же типу красителей можно отнести красители, содержащие атом галогена в алифатическом радикале, например галогенациальные красители, но они встречаются редко.

Практический интерес представляют красители — производные триазина, пиримидина и хиноксалина, реже используются производные других гетероциклических соединений (табл. 4).

Диазиновые красители менее реакционноспособны, чем триазиновые.

**Триазиновые красители.** Одним из методов получения является цианлирование красителей, содержащих свободную аминогруппу, цианурхлоридом (хлорангидрид циануровой кислоты, 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазин) в водной или водно-ацетоновой суспензии в присутствии связывающих кислоту агентов.

В цианурхлориде все атомы хлора равноценны. Однако при замещении одного атома хлора какой-либо группой, например амино-, гидроксильной или хромогеном, активность других атомов хлора снижается. Так, если первый атом хлора реагирует с И-кислотой (2-амино-5-пироменинфталлин-7-сульфокислота) при 0—20 °С, то второй — уже при 40—50 °С, а третий — только при 90—100 °С. Таким образом, подбирая условия проведения реакции, можно заместить все атомы хлора одинаковыми или различными группами. При этом реакция замещения ускоряется в присутствии кислоты и щелочи.



цианурхлорид

В присутствии кислоты образуется четвертичное аммониевое основание. Протонизация цианурхлорида облегчает замещение

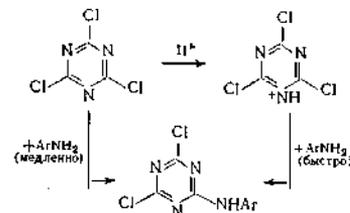
Таблица 4. Типы активных красителей

Типы красителей	Активная группировка	Торговое название	Страна
Дихлортриазиновые		Активные Кедроловые М-Проционы С-Остазины	СССР ГДР Англия ЧССР
Монохлортриазиновые		Активные Н-Остазины Галактионы Н-Проционы	СССР ЧССР ГНР Англия
Галогенпиримидиновые		Реактоны, Драмарены	Швейцария
Дихлорхиноксалиновые		Левафиксы Е, Солидазолы	ФРГ
Дихлорпиримидинозные		Примазины	ФРГ
Фталазиновые		Реактесы	ФРГ
Бензотриазоловые		Реактесы	ФРГ
Винилсульфоновые	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$	Геляктивы Остазины Ремазолы	ГНР ЧССР ФРГ
Акриламидные	$-\text{NHCOCH}=\text{CH}_2$	Примазины Цлбакролазы	ФРГ Швейцария
Алкилсульфамидные	$-\text{SO}_2\text{NHAlkOSO}_3\text{Na}$ $-\text{NHSO}_2\text{AlkOSO}_3\text{Na}$	Левафиксы	ФРГ

Продолжение

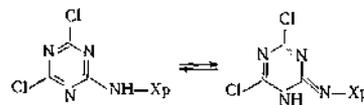
Типы красителей	Активная группировка	Торговое название	Страна
Карбоазидные Хлоразетильные N-Метилсульфидные	$-\text{CON}_3$ $-\text{COCl}$ ; $\text{NHCOCH}_2\text{Cl}$ $-\text{NHCH}_2\text{OH}$	Диактовы Цибалияны Калькарбонды	Япония Швейцария США

атома хлора (кажущаяся константа скорости реакции возрастает в 12 раз).



Второй атом хлора в триазинном красителе чаще всего замещает аминогруппой или ариламиногруппой, например остатком сульфаниловой кислоты. В последнем случае повышается растворимость красителей в воде.

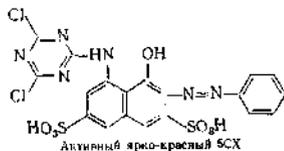
Замещение второго атома хлора происходит более трудно, что обусловлено таутомерными превращениями и уменьшением положительного заряда на связанном с хлором атоме углерода (здесь и далее группа Xp означает хромоген):



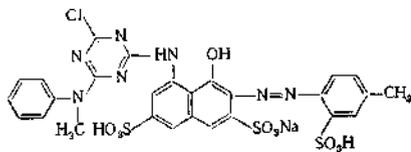
Триазинные красители, содержащие два атома хлора (дихлортриазиновые), более активны, чем монохлортриазиновые. Первые могут окрашивать целлюлозные волокна в щелочной среде при комнатной температуре, а вторые — только при нагревании.

В качестве примера активных триазинных красителей можно привести Активный ярко-красный 5СХ (дихлортриазинный краси-

тель) и Активный ярко-красный 6С (моноклортриазиновый краситель).

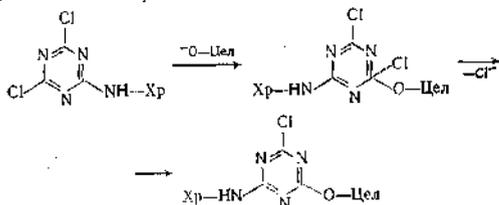


Активный ярко-красный 6СХ

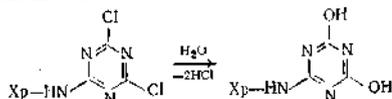


Активный ярко-красный 6С

В процессе крашения триазиновыми красителями ковалентная связь красителя с целлюлозой образуется через промежуточную стадию присоединения красителя к целлюлозе с последующим отщеплением атома хлора:



Одновременно проходит реакция гидролиза, и в результате получается содержащий гидроксильные группы краситель, не зафиксированный на волокне:



Основная реакция, т. е. реакция образования ковалентной связи с целлюлозой, протекает с большей скоростью, чем побочная (гидролиз). Этому способствует более высокая концентрация красителя на поверхности волокна, по сравнению с установившейся в рас-

творе, средстве красителя к волокну и более высокая концентрация щелочи в порах волокна.

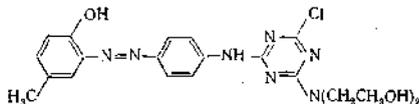
При периодическом способе крашения целлюлозных волокон выбиромостью хлортриазиновых красителей волокном, в зависимости от их строения, составляет от 60 до 95%.

Гидролизостойкий краситель должен быть полностью удален с окрашенного материала, в противном случае снижаются показатели прочности окраски к мокрым обработкам.

Средство к волокну активных красителей примерно в два раза ниже (10—17 кДж/моль), чем для прямых красителей (21—30 кДж/моль), что способствует более легкой отмывке гидролизованного красителя с окрашенного материала, чем прямого красителя.

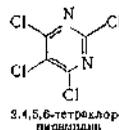
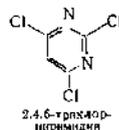
Дихлортриазиновые красители менее устойчивы к нагреванию, чем моноклортриазиновые. Термическая фиксация способствует более полному закреплению красителя на волокне.

Моноклортриазиновые красители, не содержащие групп, придающих им растворимость в воде, применяются как дисперсные активные красители («процинайлы») для крашения полиамидных волокон. К таким красителям относится, например, Процинайл желтый:



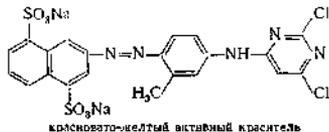
Молекулы красителей этого типа содержат группировки, характерные для дисперсных красителей, а присутствие триазинового цикла придает им активность в реакции с волокном.

**Пиримидиновые красители.** Носителем активного атома хлора в этих красителях является ядро пиримидина. Если для получения красителей используется трихлорпиримидин, то их называют дихлорпиримидиновыми, если тетрахлорпиримидин — трихлорпиримидиновыми.



Замена атома азота в триазиновом цикле атомом углерода приводит к изменению электронной плотности, поэтому в трихлорпиримидине активность атомов хлора значительно ниже по сравнению с цианурхлоридом. Так, в отсутствие катализатора реакция замещения одного атома хлора на остаток анилина в трихлорпиримидине происходит примерно в 2000 раз медленнее, чем в случае Трихлортриазина.

Один из методов получения пиримидиновых красителей — аминирование хлорпиримидинового аминазокрасителями, содержащими свободную аминогруппу. Например, активный дихлорпиримидиновый краситель красновато-желтого цвета получают взамодействием азокрасителя на основе 2-аминонафталин-4,8-дисульфокислоты и *m*-толуидина с трихлорпиримидином в водноспиртовом растворе при 60 °С.



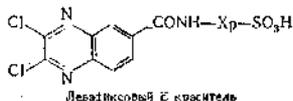
При этом в реакцию с красителем вступает атом хлора при четвертом или при шестом углеродном атоме, а связь с окрашиваемым волокном образуется за счет второго углеродного атома.

Скорость реакции дихлорпиримидиновых красителей с волокном и водой, как и в случае монохлортриазиновых красителей, прямо пропорциональна концентрации щелочи. Скорость же реакции трихлорпиримидиновых красителей при повышении щелочности среды не возрастает.

Трихлорпиримидиновые красители более реакционноспособны по отношению к целлюлозе, чем дихлорпиримидиновые, и более устойчивы к щелочному гидролизу, чем триазиновые красители. Это свойство весьма ценно в технологическом крашении и печатании, так как красильные растворы и печатные краски иногда приходится подвергать длительному хранению. Печатные краски на основе пиримидиновых красителей значительно устойчивее по сравнению с красками на основе триазиновых красителей.

В условиях крашения с фиксацией при высокой температуре в реакции с волокном участвуют два атома хлора трихлорпиримидинового красителя. При этом может происходить сшивание макромолекул целлюлозы с образованием сетчатой структуры, как и при крашении дихлортриазиновыми красителями.

**Хиноксалиновые красители.** Циклическим остатком этих активных красителей является остаток хиноксалина, содержащий два активных атома хлора. Эти красители известны под названием «Левафиксовые Е красители». Их получают ацилированием моноазокрасителей, содержащих аминогруппу, хлорангидридом дихлорхиноксалинкарбонной кислоты в кислой среде (рН=4) при 40 °С.

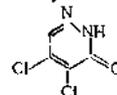


Мостиковой группой может быть и сульфамидная группа (NHSO<sub>2</sub>), если в реакции с моноазокрасителем участвует хлорангидрид дихлорхиноксалинсульфокислоты.

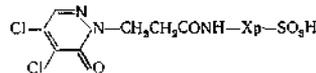
Левафиксовые Е красители очень устойчивы к гидролизу и активны в реакции с волокном. По реакционной способности они занимают промежуточное положение между ди- и монохлортриазиновыми красителями. Благодаря малой скорости гидролиза и высокой активности в реакции с целлюлозой они весьма ценны для использования в печати. При периодическом способе крашения при 40 °С с волокном реагирует один атом хлора. При термической фиксации окраски в реакции участвует и второй атом хлора.

Левафиксовые красители без марки получают на основе нерастворимых в воде азобитментов. Их используют в крашении целлюлозных и полиамидных волокон.

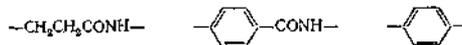
**Пиримидинозные красители.** Активные пиримидинозные красители содержат цикл пиримидина с двумя атомами хлора



Эти красители носят название дихлорпиримидинозных (торговое название «Примазинны»):

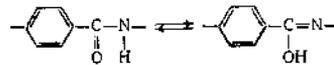


Активным является атом хлора при четвертом углеродном атоме. В качестве мостиковых группировок наиболее распространены этил- и фенилацетиламидные группы и фенильный остаток:



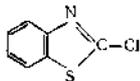
Наиболее благоприятной, с точки зрения фиксации красителя волокном, является этилацетиламидная группа, так как в этом случае отсутствует сопряжение между пиримидиновым циклом и хромофорной системой красителя. Этилацетиламидная группа не оказывает влияния на подвижность атома хлора, что благоприятно сказывается на реакции красителя с волокном и на светостойкости окраски.

Если мостиковые группировки содержат ациламидную группу, такое сопряжение возможно (кето-енольная таутомерия ациламидной группы).

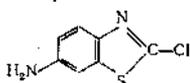
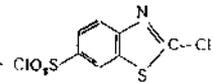


щелочные печатные краски на основе дихлорпиримидазоновых красителей весьма устойчивы.

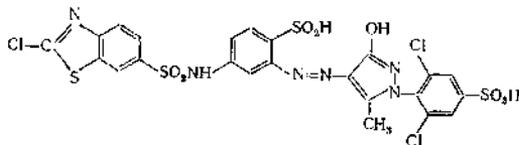
**Бензтиазоловые красители.** Рассмотренные выше активные триазиновые, пиримидиновые, хиноксалиновые и пиридазиновые красители содержат активные атомы хлора в гетероциклах, состоящих из атомов углерода и азота. В бензтиазоловых красителях в состав гетероцикла, помимо углерода и азота, входит атом серы, т. е. эти красители являются производными 2-хлорбензтиазола:



Бензтиазоловые красители получают, исходя из 6-сульфохлорид-2-хлорбензтиазола или 6-амино-2-хлорбензтиазола:

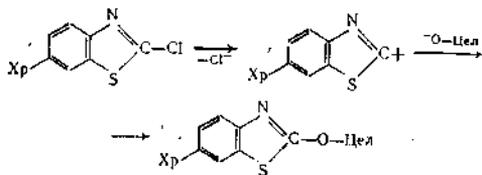


Например, краситель желтого цвета получают ацилированием сульфокислоты м-фенилендиамина, затем проводят diaзотирование и сочетание с производным феилметилпиразолона.



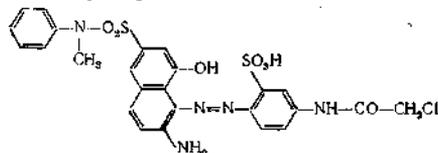
желтый краситель

Подвижность атома хлора, связанного с гетероциклом, как и в случае триазиновых красителей, обусловлена атомом азота. В условиях крашения в щелочной среде атом хлора отщепляется в виде иона и образовавшийся катион красителя вступает в реакцию с ионизованной целлюлозой:



Фиксация красителей этого типа на волокне требует более жестких условий по сравнению с другими рассмотренными активными красителями.

Из других красителей, вступающих в реакцию нуклеофильного замещения, следует отметить галогеналкилильные красители. Активность (подвижность) атома галогена вызвана поляризацией связи C—Cl. Эти красители выпускаются под названием Циба-ловых и применяются в крашении шерсти. Таким красителем является Активный ярко-красный 2СШ:



Красители вступают в реакцию нуклеофильного замещения с аминокгруппами белковых и полиамидных волокон с образованием алкилациламинной связи.

#### 7.6.8.2. Красители, содержащие винильную и другие активные группы

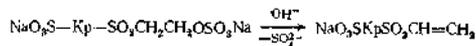
Эти красители содержат ненасыщенную винильную группу, или же эта группа образуется в процессе крашения, например, из сульфокислетиленсульфоновой, акриламидной, алкилсульфамидной и подобных им групп. Красители, содержащие такие группы, называются винилсульфоновыми и акриламидными, соответственно.

Для этих красителей характерны реакции нуклеофильного присоединения. Соседние с винильной группой электроноакцепторные группы ( $-\text{SO}_2$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $\text{SO}_2\text{NH}-$ ,  $-\text{CONH}-$ ) уменьшают электронную плотность двойной углерод-углеродной связи, что способствует протеканию реакции присоединения.

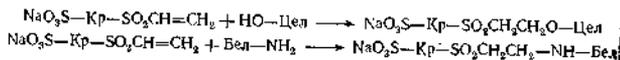
Следует отметить, что красителей с такими группами значительно меньше, чем красителей с активной гетероциклической группировкой.

**Винилсульфоновые красители** содержат сульфокислетиленсульфовую группировку ( $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ ); они являются производными сернокислых эфиров  $\beta$ -гидроксипропиленсульфонов и известны под торговым названием «Ремазолы».

Процесс крашения винилсульфоновыми красителями происходит в две стадии. На первой стадии неактивная форма красителя в щелочной среде, в которой идет крашение, переходит в активную винилсульфовую форму. Щелочь катализирует реакцию нуклеофильного отщепления



На второй стадии винилсульфоновая группа красителя реагирует с гидроксильной или аминогруппой окрашиваемого волокна и гидроксильными группами воды, выполняющими роль нуклеофильных агентов. Реакция протекает по схеме нуклеофильного присоединения:



Активность винилсульфоновой формы красителя обусловлена влиянием сильной электроноакцепторной сульфоновой группы на винильную группу.

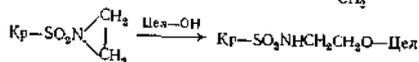
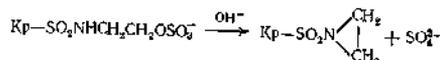
По реакционной способности винилсульфоновые красители уступают дихлортриазинным и превосходят монохлортриазинные красители. Особенностью этих красителей является высокая устойчивость их водных растворов при отсутствии щелочи. Они имеют низкое сродство к волокну, поэтому особенно пригодны для крашения по методу плюсования. Их применяют в качестве фонов под вытравную печать.

Близкими по строению винилсульфоновым красителям являются Левафиксовые красители, содержащие сульфоксиптиламидную или сульфоксиптиламидную группировку:



В отличие от Ремазолов и Левафиксовых Е красителей, они не содержат сульфогрупп при ароматических ядрах. Растворимость в воде им придает сульфозфирная группа. Эти красители менее реакционноспособны, чем ремазоловые, и поэтому для крашения ими требуется более щелочная среда.

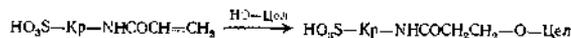
Считают, что как и в случае ремазоловых красителей, процесс крашения в щелочной среде включает две стадии. В первой стадии под влиянием щелочи краситель превращается в активную форму, содержащую этилениминное кольцо. Во второй стадии активная форма вступает в реакцию с целлюлозой:



Выбираемость из красильной ванны для Левафиксовых красителей выше, чем для других активных красителей.

**Акриламидные красители** содержат акриламидную ( $-\text{NHCOCH}=\text{CH}_2$ ) или хлорэтилакриламидную ( $-\text{NHCOCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ ) группировки. Последняя, отщепляя хлористый водород, переходит в активную акриламидную форму. Красители известны под торговым названием Примазины.

Активность красителей в реакции с нуклеофильными реагентами является следствием влияния электроноакцепторной карбонильной группы на винильную группу:

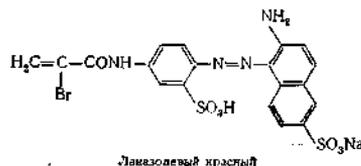


Примазины получают путем взаимодействия красителей, содержащих свободную аминогруппу, с хлорангидридом акриловой или хлорпропионовой кислоты. Они окрашивают целлюлозные, белковые и полиамидные волокна с высокими показателями прочности окраски (В. Ф. Бородин, К. А. Боченкова).

Реакционная способность акриламидных красителей несколько ниже по сравнению с винилсульфоновыми, так как карбонильная группа является менее энергичным акцептором электронов, чем сульфонильная группа.

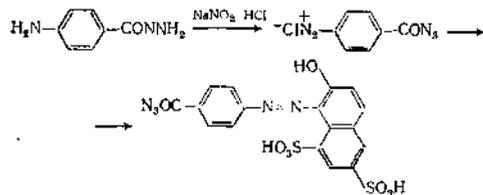
Нерастворимые дисперсные акриламидные красители окрашивают полиамидное волокно из водной суспензии с различными показателями окраски к различным обработкам. Винилловые полимеры (полистирол, полиметилметакрилат) окрашиваются в процессе их получения из мономеров (В. Ф. Бородин, Т. С. Соснова).

Для крашения шерсти применяют специальные активные красители, содержащие  $\alpha$ -бромакрилоиламино- или хлорэтиламиногруппы.  $\alpha$ -Бромакрилоиламиногруппа имеется, например, в красителе Ланазолевом красном, получаемом из  $\alpha$ -бром-4-акрилолдиаминилна-2-сульфокислоты и Гамма-кислоты:



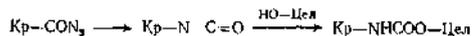
Карбоназидные красители имеют общую формулу  $\text{ArN}=\text{N}-\text{Ar}'\text{CON}_2$ . Активным центром является карбоназидная группировка. Красители выпускаются в Японии под названием «Диактовы». Их получают действием азотистой кислоты на гидразид аминокрбонной кислоты и последующим сочетанием полученно-

го диазосоединения с азосоставляющей, например 2-гидроксинафталин-6,8-дисульфокислотой:

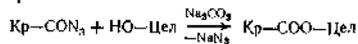


Красители отличаются высокой устойчивостью к гидролизу, так как карбонидная группа не является реакционноспособной.

Крашение целлюлозного волокна проводят в нейтральной или щелочной среде. В нейтральной среде в присутствии уксуснокислоты натрия карбонидная группа изомеризуется в изоцианатную группу, которая затем реагирует с гидроксильной группой целлюлозы. В результате образуется устойчивое производное целлюлозы:

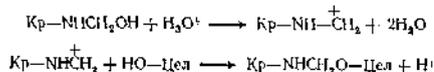


При крашении в щелочной среде реакция взаимодействия красителя с целлюлозой проходит с выделением азиды натрия и образованием эфирной связи



При крашении целлюлозных волокон в нейтральной среде окраска получается более глубокой, чем при крашении в щелочной среде. По-видимому, это связано с участием иминогруппы в хромической системе красителя.

**N-Метилвольные красители.** Рассматриваемые выше активные красители окрашивают целлюлозные волокна в щелочной среде. Красители, содержащие N-метилвольные группы (Калкобондовые красители), реагируют с целлюлозой в кислой среде в присутствии катализаторов, подобно некоторым типам терморезактивных смол. Активным центром красителей является N-метилвольная группа ( $-\text{NHCH}_2\text{OH}$ ), характерная для апретирующих смол, например для смол на основе диметиламоновина. Реакция красителя с целлюлозой в кислой среде протекает по следующей схеме:



Красители обладают высокой стабильностью в водном растворе, низкой субстантивностью и фиксируются в атмосфере горячего воздуха. Они характеризуются высокой степенью фиксации и ус-

тойчивостью к мокрым обработкам, их можно применять вместе с дисперсными красителями, пигментами и апретирующими смолами и использовать в плюсовочных методах крашения, а также для печати по тканям из целлюлозных волокон или по смешанным тканям.

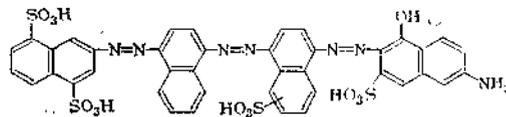
Дисперсные красители с метилвольными группами, устойчивые к воздействию высоких температур, окрашивают полиэтилентерефталат в процессе его получения; окрашенный полиэфир легко перерабатывается в волокно лавсан (В. Ф. Борошкин, Г. Н. Смирнова).

Цветовую гамму, получаемую при крашении активными моноазокрасителями, дополняют, используя активные красители других классов (антрахиноновые, фталоцианиновые).

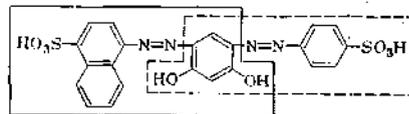
## 7.7. Дисазо- и полиазокрасители

Красители, содержащие две и более азогрупп, получили название дис- и полиазокрасителей. По строению их можно разделить на две большие группы: красители с сопряженными азогруппами и красители с разобщенными азогруппами.

В красителях с сопряженными азогруппами все ароматические ядра связаны друг с другом азогруппами, как, например, в полиазокрасителе Прямом синем светопрочном:



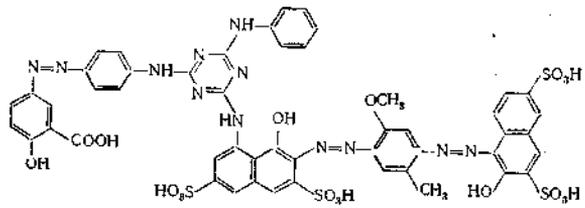
Большая часть красителей с сопряженными азогруппами имеют единую хромическую систему. Поэтому их цвет более глубокий, чем цвет моноазокрасителей, так как накопление ароматических ядер, связанных азогруппами, приводит к удлинению цепочки сопряженных двойных связей и углублению цвета. Однако имеется ряд красителей, в которых азогруппы не входят в единую сопряженную систему. Отдельные звенья молекулы красителя могут входить в две сопряженные системы, при этом происходит наложение (или перекрещивание, по В. А. Измаильскому) хромических систем. Например, Кислотный светло-коричневый для кожи имеет две хромические системы, в каждую из которых входит остаток м-динитрокрезилбензола



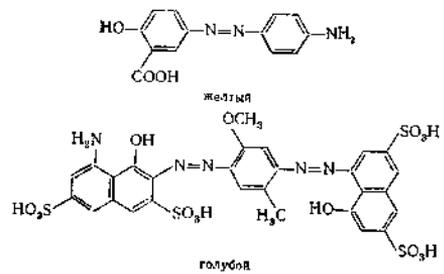
аналогичное явление наблюдается и в случае дисазокрасителей, полученных из 1-аминонафталин-8-сульфокислоты и м-диаминов.

Наложение хромоформных систем приводит к возникновению широких, размытых полос поглощения, что и характеризует не чистые оттенки красителей.

В красителях с разобщенными азогруппами входящие в их состав ароматические и гетероциклические ядра связаны между собой посредством метилсоевой, иминной, адиламидной, карбонил-имидной, этиленовой групп или атомов серы, кислорода. В отличие от красителей с сопряженными азогруппами, эти красители не имеют единой хромоформной системы. Цвет красителей получается смешением цветов, даваемых двумя хромоформными системами (внутримолекулярное смешение цветов), и соответствует приблизительно цвету смеси двух красителей, которые могли бы образоваться при разрыве красителя по месту разобщающих связей и групп. Например, цвет зеленого триазокрасителя

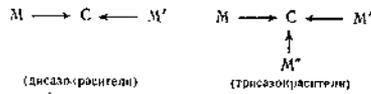


практически не отличается от цвета смеси ацилированных желтого (моноазо) и голубого (дисазо) красителей:

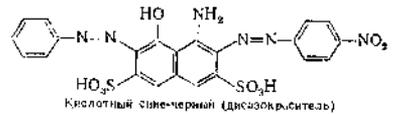


Дис- и полназокрасители, в зависимости от схемы их получения, делятся на три группы: первичные, вторичные и производные диаминов.

Первичные красители получают сочетанием двух или более диазосоставляющих с одной азосоставляющей по схеме (здесь М — моноамин, взятый в качестве диазосоставляющей, С — центральная азосоставляющая):

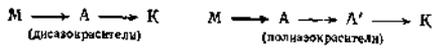


Примеры красителей:

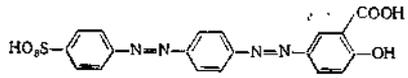


Азосоставляющими могут быть 1-аминонафталин-8-сульфокислота, м-дигидроксибензол, м-фенилдиамин, диазосоставляющими — различные моноамины.

Вторичные азокрасители получают последовательным сочетанием диазосоединения с азосоставляющей (амином), диазотированием образовавшегося аминмоноазокрасителя и новым сочетанием с конечной азосоставляющей. Указанная последовательность синтеза красителей изображается схематично:

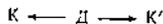


Примером вторичного дисазокрасителя может служить Хромовый оранжевый:

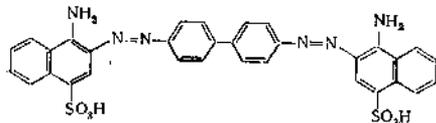


Примером вторичного полназокрасителя является Прямой синий светопрочный, формула которого приведена выше (см. с. 135).

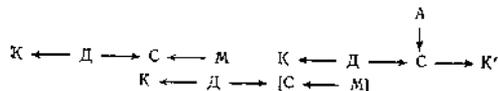
сочетанием диазосоставляющей с двумя одинаковыми или разными азосоставляющими по схеме [Д — диамины (бисдиазосоставляющая)];



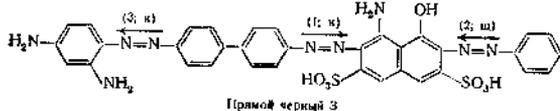
Примером такого красителя может служить Конго красный:



Полиазокрасители — производные диаминов получают по более сложным схемам, например



Очередность соотавля указывается цифрами на стрелках, иногда указывается также среда, например

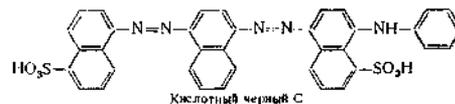
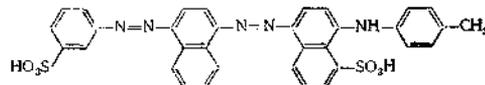
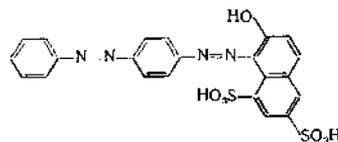


### 7.7.1. Красители с сопряженными азогруппами

Первичные дис- и полиазокрасители обладают сродством к белковым волокнам и не имеют сродства к целлюлозным волокнам; они окрашивают из кислой ванны, они не требуют для крашения протрав, так как не образуют комплексных соединений с металлами.

Для получения первичных дис- и полиазокрасителей в качестве азосоставляющих используют 1-аминонафталин-8-сульфокислоту, Ам-кислоту, м-дигидроксибензол (резорцин), м-фенилендиамин. Получаемые красители имеют обычно коричневые, коричнево-зеленые, оливковые, черные и серые цвета. Примерами таких красителей могут служить Кислотный синий-черный и Кислотный коричневый К для кожи, формулы которых были приведены на с. 137.

вторичные дисазокрасители получают дисазосоединением аммонозамещенных азобензола, бензодиазоафталина и последующим сочетанием с азосоставляющими.



Они не имеют сродства к целлюлозным волокнам, окрашивают шерсть и натуральный шелк.

По принятой терминологии первичные и вторичные дисазокрасители, не содержащие ациламинных групп, относятся к кислотным красителям. Они хорошо дополняют цветовую гамму кислотных моноазокрасителей.

Ценными свойствами первичных и вторичных дисазокрасителей с ациламинными группами и полиазокрасителей является способность окрашивать целлюлозные волокна непосредственно из красильной ванны в присутствии хлорида или сульфата натрия (электролиты) из нейтральной или слабощелочной среды. Такой способ крашения называется прямым, а красители — прямыми, или субстантивными. Под субстантивностью красителя понимают его способность переходить из раствора на волокно и фиксироваться на нем. Субстантивность является функцией химического равновесия краситель=волокно.

Одно из основных требований, предъявляемых к прямым красителям, — их растворимость в воде. Поэтому все прямые красители содержат сульфогруппы, реже — карбоксильные группы и представляют собой растворимые в воде натриевые соли сульфокислот и карбоновых кислот, имеющих сложное строение.

Как и в случае кислотных красителей, растворимость прямых красителей зависит от числа сульфогрупп: чем больше сульфогрупп в молекуле красителя, тем выше его растворимость. Однако это не значит, что красители с одинаковым числом сульфогрупп

элемент одинаковы растворимости. Она зависит также от строения молекулы красителя.

Прямые красители при определенных условиях могут образовывать истинные, полукolloидные или коллоидные растворы. Устанавливается подвижное равновесие: истинный раствор  $\rightleftharpoons$  коллоидный раствор.

Коллоидные растворы чаще всего образуют красители с высокой молекулярной массой и небольшим числом сульфогрупп, т. е. красители с высоким модулем растворимости. Модулем растворимости называется величина, полученная от деления молекулярной массы красителя на число сульфогрупп в нем. Чем ниже модуль растворимости, тем лучше растворяется краситель, тем больше возможность получения истинного раствора.

Степень растворимости прямых красителей определяет области их применения и требует соответствующего режима крашения.

Прямые красители просты в применении, комбинируются друг с другом, обладают эгалзирующей (ровняющей) способностью. Окраска большинства красителей вытравляется, т. е. под действием восстановителей краситель восстанавливается до бесцветных продуктов, которые затем могут быть смыты с волокон.

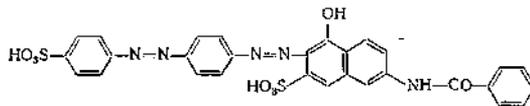
Красители широко применяются для крашения хлопчатобумажных и вискозных материалов, они окрашивают также натуральный шелк, капрон и полушерсть. Недостатком является не очень яркая окраска, низкие показатели устойчивости окрасок к мокрому обработкам в средних и темных тонах. Ряд марок красителей имеет низкую светостойкость.

Многочисленными исследованиями установлено, что субстантивные (прямые) красители должны обладать следующими свойствами: молекулы должны иметь линейную конфигурацию, длинную цепочку сопряженных двойных связей, а также группировки, способные образовывать водородные связи с макромолекулами окрашиваемых волокон. Средство красителей к целлюлозе тем выше, чем длиннее цепочка сопряжения в его молекуле, включая ЭД- и ЭА-заместители. Считается, что она должна состоять не менее чем из восьми сопряженных двойных связей. Наибольшим средством к волокну обладают три- и тетраазокрасители.

При наличии линейности молекулы красителя с достаточно развитой системой сопряжения между красителями и целлюлозой возникают межмолекулярные ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Молекула целлюлозы также линейна, а ее структурные элементы (остатки глюкозы) находятся в одной плоскости. При смешении  $\pi$ -электронов вдоль цепочки сопряженных двойных связей возникает электромагнитное поле, что способствует увеличению средства. Однако силы межмолекулярного взаимодействия недостаточны для удержания красителя на волокне (2—2,5 «Дж/моль»). Поэтому важное значение имеют дополнительные силы взаимодействия за счет водородных связей, которые в 10 раз прочнее сил ван-дер-ваальсового взаимодействия.

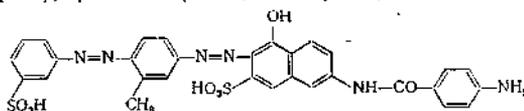
Водородные связи образуют гидроксил- и аминогруппы, ациламино- и карбоксимидные группы, азогруппы, а также атомы, имеющие неподеленные электроны (так называемые гетероатомы в циклических соединениях, например в триазоле, имдазоле, триазине и др.).

Введение в молекулу вторичных дисазокрасителей ациламиногруппы повышает их средство к целлюлозе, и они используются как прямые красители. Представителем этих красителей является Прямой красный светостойкий 2С, получаемый сочетанием диазотированной 4-аминазобензолсульфокислоты с бензоил-И-кислотой:

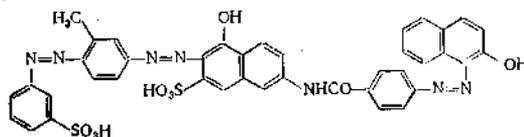


Прямой красный светостойкий 2С

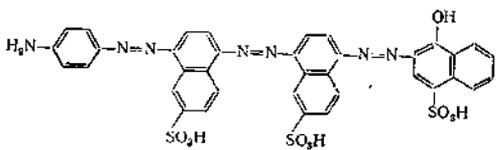
Однако красители с ациламиногруппами, как и другие прямые красители, не имеют хороших показателей устойчивости к мокрому обработкам. Оказалось, что устойчивость окрасок к стирке значительно повышается, если краситель после крашения диазотировать на волокне и сочетать с какой-либо азосоевставляющей. Красители, способные диазотироваться на волокне, должны обязательно содержать свободную аминогруппу. Такие красители в своем названии содержат слово «диазо» и называются «диазотирующими» (например, краситель Прямой диазо-бордо С):



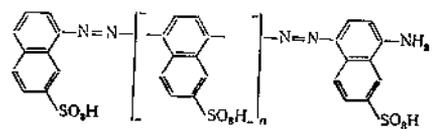
Прямой диазо-бордо С получается из металиловой кислоты, *m*-толуидина и *l*-аминобензоил-И-кислоты. Краситель окрашивает хлопок и вискозное волокно в фиолетово-красный цвет. После диазотирования на волокне и сочетания с 2-нафтолом окраска переходит в красную вследствие внутримолекулярного смешения цветов. На волокне получается краситель с разобщенными азогруппами:



тели, например Прямой диазо-сний 3:



Увеличение числа азогрупп в молекуле вторичных красителей до трех и более приводит к образованию прямых красителей независимо от наличия заместителей, повышающих средство к целлюлозе. При этом по мере увеличения числа азогрупп наблюдается усиление средства и повышение светостойкости красителей. Это можно видеть из приведенных ниже данных на примере красителей, полученных из 1-аминонафталина-7-сульфокислоты (светостойкость в баллах по табитальной шкале, сорбция из раствора в равновесных условиях):



λ, нм	0	1	2	3	4
Светостойкость	470	530	590	550	550
Сорбция, %	18	20	3	3-4	4
			46	44	43,5

По мере увеличения числа азогрупп светостойкость повышается, а средство к целлюлозе остается практически неизменным.

Вторичные полиазокрасители содержат три или четыре азогруппы. Их получают обычным способом, по первому компоненту всегда является диазосоединение бензольного или нафталинового ряда, промежуточными — 1-нафталинами и его производными, а конечной азосоставляющей — нафтол- и аминафтолсульфокислоты и их производные. Типичным примером вторичных полиазокрасителей является Прямой синий светостойкий (см. формулу на с. 135).

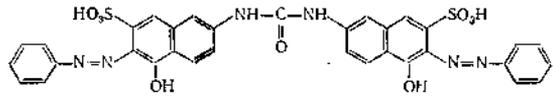
Следует отметить, что включение бензольного остатка в середину молекулы полиазокрасителя ведет к повышению цвета.

### 7.7.2. Красители с разобщенными азогруппами

В красителях этого типа разобшение азогрупп может быть полным или неполным. Некоторые группировки, например метиленовая группа, атом серы, атом кислорода, производят полное разобшение

азогрупп, другие (иминогруппа, ациламиногруппа, способная к кето-енольной таутомерии, биарильная связь) полного разобщения не производят. Например, в красителях ряда диаминодифенила фенильные ядра располагаются под углом друг к другу не более 40°, поэтому полного разобщения не происходит. К этой группе красителей относятся первичные, вторичные дисазокрасители и полиазокрасители, фосгенированные и сильбеновые красители, а также красители с триазиновым ядром. Все они являются прямыми красителями.

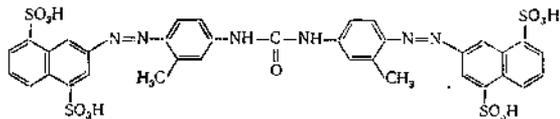
Для получения первичных дисазокрасителей используют Алуго кислоту. Представителем является Прямой арко-оранжевый:



В красителе азогруппы разобщены полностью, так как карбонильная группа не способна к кето-енольной таутомерии. Краситель обладает субстантивными свойствами и окрашивает целлюлозные волокна. Однако светостойкость и устойчивость окрасок к мокрым обработкам недостаточная.

К этой же группе красителей относятся так называемые фосгенированные красители, в которых разобщающей является карбонильная группа. Эти красители получают, ацилируя содержащие аминогруппы моноазокрасители дихлорангидридом угольной кислоты (фосгеном). В результате реакции молекула красителя «удваивается» за счет связывания двух молекул через карбонильную группу, средство к волоку усиливается и краситель приобретает свойства прямого.

Фосгенированные красители светостойки и устойчивы к мокрым обработкам. Примером таких красителей может служить Прямой желтый светостойкий К:

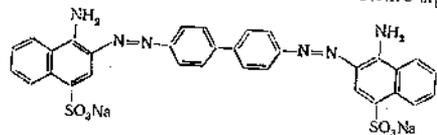


Среди вторичных дис- и полиазокрасителей наибольшее значение имеют производные диаминов с неполным разобщением цепочки сопряжения. К таким диаминам относятся бензидин и его замещенные, диаминобензанилид и диаминостильбендисульфокислота. Получаемые на их основе красители обладают средством к целлюлозным волокнам и применяются как прямые красители.

Аминогруппы, принадлежащие разным ядрам в молекуле диамина, диазотируются одновременно, но с разной скоростью. Ско-

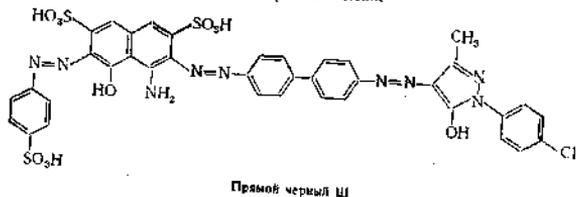
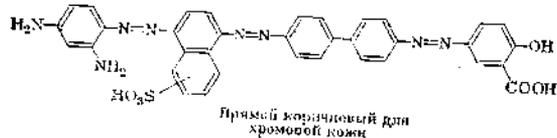
рость сочетания азотуриал также различна. Сначала сочетается одна диазогруппа, затем другая. Это дает возможность разнообразить цветовую гамму красителей.

Многочисленными представителями красителей — производных диаминов являются бензидиновые красители. Правда, производство этих красителей постепенно сокращается вследствие сильной канцерогенности бензидина. Цвет бензидиновых красителей всегда глубже, чем цвет моноазокрасителей, которые образовались бы при разрыве молекулы по месту бифенильной связи. Представителем бензидиновых дисазокрасителей является Конго красный:

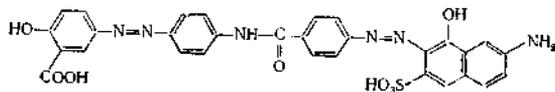


При введении в фенильные остатки заместителей в *o*-положении к азогруппе цвет красителей несколько углубляется. Недостатком этих дисазокрасителей является изменение окраски под действием кислот вследствие образования хинонгидразонных структур. Они нашли широкое применение в аналитической химии в качестве индикаторов. Окраски красителями, не меняющими цвет от действия кислот, имеют низкую светостойкость и невысокую устойчивость к мокрым обработкам. Поэтому чаще всего получают такие красители, которые могут образовывать комплексы с металлами на воздухе.

Некоторые прямые бензидиновые красители применяются для крашения кожи и шубной овчины, например Прямой коричневый для хромовой кожи и Прямой черный III.



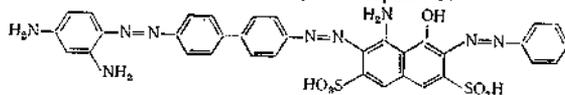
Красители — производные диаминобензанилида обладают высоким средством к целлюлозным волокнам и высокой светостойкостью. Разобшающей группой в красителях является ациламинд-ная группа. Примером красителя — производного 4,4'-диаминобензанилида — может служить Прямой коричневый светостойкий 2КХ:



Интересными по цвету и устойчивости являются пигменты, полученные с использованием 4,4'-диаминобензанилида (В. Ф. Бородин, В. И. Постяников).

На основе диаминов получают самые разнообразные (по цвету) прямые полиазокрасители. Среди них особую ценность представляют такие, цвет которых является результатом внутримолекулярного смешения цветов. Эти красители имеют более яркие и чистые оттенки, чем такие же красители с сопряженными азогруппами, при этом чем сильнее изолирующие свойства разобшающих групп, тем чище оттенок.

Используя бензидин в качестве диамина, получают красители черного, коричневого и зеленого цветов, в том числе способные образовывать комплексные соединения с металлами. Примером прямого полиазокрасителя является Прямой черный 3:

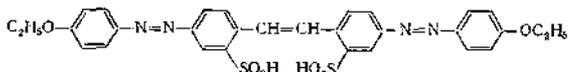


Краситель получают сочетанием дисдизазобифенила сначала с 1-амино-8-гидроксинафталином-3,6-дисульфокислотой в кислой среде, полученный моноазокраситель сочетают с хлористым фенилдиазонием в щелочной среде и, наконец, образовавшийся дисазокраситель сочетают с *m*-фенилендиаминном. Краситель применяется для крашения хлопка, шерсти, кожи, бумаги и т. п.

Черный цвет красителя является результатом внутримолекулярного смешения цветов: желто-оранжевого и темно-синего (красители таких цветов образовались бы при разрыве молекулы по месту разобшающей бифенильной связи). Если конечную азосоставляющую (*m*-фенилендиамин) заменить на фенол, то получится краситель зеленого цвета, так как в этом случае темно-синий краситель смешивается с желтым.

При использовании в качестве диамина диаминостильбенди-сульфокислоты получают так называемые стильбеновые красители, обладающие хорошей устойчивостью к различным воздействиям. Наличие сульфогрупп в *o*-положении к этиленовой группе нарушает плоскостность молекулы, поэтому получаемые красители не

имеют глубокого цвета. Среди них преобладают желтые, оранжево-красные и коричневые цвета. Красители имеют высокое сродство к целлюлозе. Примером таких красителей является Хризифенил:

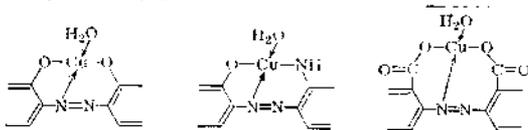


Он широко применяется для крашения хлопка, вязкого волокна, бумаги. Окраски умеренно светостойки и устойчивы к стирке. Краситель получают из диаминостильбендисульфокислоты и фенола с последующим этилированием гидроксигруппы (с целью защиты ее от действия щелочи).

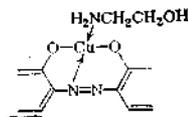
Производные стильбена используются для получения так называемых белых красителей — флуоресцентных (оптических) отбеливателей.

### 7.7.3. Металлизирующиеся и металлосодержащие дис- и полиазокрасители

Для повышения устойчивости прямых красителей к свету их обрабатывают солями меди (омедняют); при этом образуются внутрикомплексные соединения. Омеднение красителей возможно в том случае, если в одном из *o*-положений к азогруппе содержится гидроксигруппа, а в другом — гидроксил-, метоксил-, карбоксил-, карбоксиметоксил- или амниогруппа. В этом случае образуются устойчивые комплексы состава 1:1. Строение комплексов в общем виде можно выразить формулами:

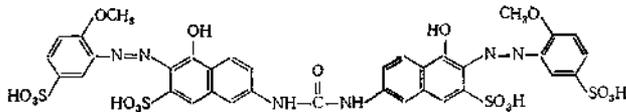


Если медные комплексы получены до крашения, такие красители называют медьсодержащими. Они не теряют сродства к волокну. В случаях, когда медьсодержащие красители плохо растворяются в воде или совсем не растворяются, в комплексы вводят органические основания, сообщающие им растворимость, например моноэтаноламин:



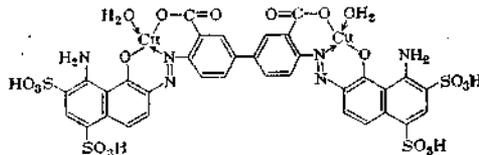
Красение такими комплексами ведут в условиях, обеспечивающих отщепление органического основания в момент связывания комплекса с волокном.

Красители, омедняемые на волокне, содержат в *o*-положениях к азогруппе две гидроксильные группы или же гидроксильную и метоксильную (либо карбоксильную) группы. Примером таких красителей может служить Прямой рубиновый светостойкий МУ:



Обработка солями меди на волокне повышает светостойкость окраски на 3—4 балла (по восьмibalльной шкале) и устойчивость к мокрым обработкам на 1—2 балла (по пятибалльной шкале).

Процесс крашения значительно упрощается при использовании медьсодержащих красителей. Примером такого красителя является Прямой голубой светостойкий 23М:



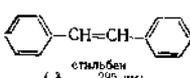
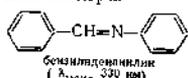
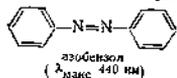
Светостойкость окрасок медьсодержащими красителями выше, чем при омеднении на волокне. Многие из этих красителей по светостойкости не уступают лучшим кубовым красителям (6—7 баллов) при хорошей устойчивости к стирке.

## ГЛАВА 8

### Азометиновые красители

Азометиновые красители можно рассматривать как аналоги азокрасителей, в которых один атом азота азогруппы заменен метиновой группой ( $—CH=$ ). При этом хромофорная система красителя остается неизменной, но максимум поглощения сдвигается в коротковолновую область спектра. В то же время по сравнению с аналогичной системой сопряжения, построенной только из атомов уг-

в длинноволновую область спектра:



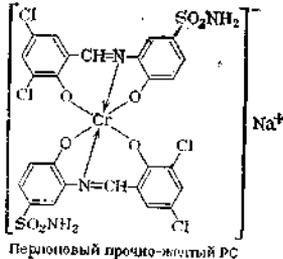
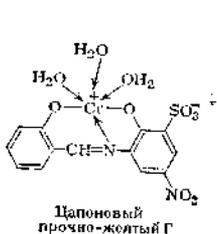
При замене атома азота метиновой группой изменяются и химические свойства красителей. Азотининовые красители легко расщепляются под действием разбавленных минеральных кислот, особенно при нагревании. В связи с этим практическое значение приобрели только те красители, которые достаточно устойчивы в условиях крашения и эксплуатации.

Для повышения химической устойчивости азотининовых красителей, как и в случае азокрасителей, получают их комплексные соединения с металлами. Комплексообразование возможно при наличии в молекулах красителей гидроксильных групп в *о*-положении к азотининовой группировке. Атом азота азотининовой группировки, участвуя в образовании комплекса, стабилизирует ее и делает устойчивой к гидролизу.

Металлом-комплексообразователем чаще всего служит хром. Нерастворимые в воде хромосодержащие комплексы применяются как дисперсные красители для крашения химических волокон, а водорастворимые комплексы используют для крашения шерсти и шелка как металлосодержащие красители.

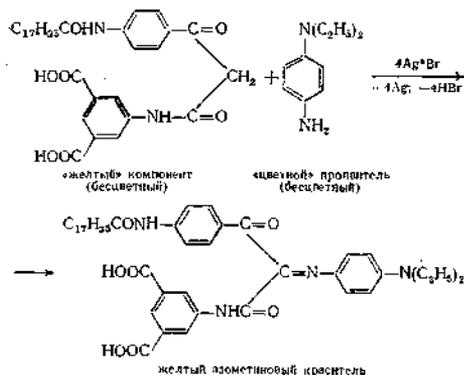
Примером желтого хромосодержащего красителя является Цапоновый прочно-желтый Г (нейтральный комплекс состава 1:1). Его получают взаимодействием салицилового альдегида с 2-амино-4-нитрофенол-6-сульфокислотой и последующей металлизацией путем нагревания с  $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3$  в серной кислоте.

Другой пример — краситель Перлоновый прочно-желтый РС (анионный комплекс состава 1:2). Он, как и кобальтсодержащий азокраситель Кислотный рубиновый Н2СМ (анионный комплекс состава 1:2), окрашивает шерсть и полнамидное волокно из нейтральной или слабосидной ванны.

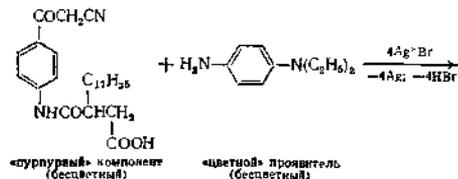


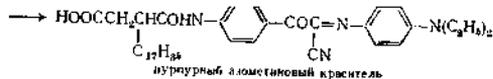
Азотининовые красители, как и хинониновые красители, нашли применение в цветной фотографии. С их помощью получают желтый и пурпурный цвета. Для получения азотининового красителя желтого и пурпурного цветов в соответствующий слой желатиновой фотоэмульсии вносят такие вещества («цветные» компоненты), которые при обработке «цветным» проявителем образуют красители этих цветов. В качестве «желтого» компонента используют арлиды бензоилуксусной кислоты, содержащие такие же заместители, как и «голубой» компонент для получения хинолиминового красителя, т. е. заместители, придающие растворимость в воде ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ) и препятствующие диффузии (длинные алкильные цепи).

При совместном окислении «цветного» компонента и «цветного» проявителя образуется азотининовый краситель. Ниже приводятся примеры цветного проявления для получения желтого и пурпурного красителей.



Пурпурным компонентом является *n*-[(2-карбоксиметил)нонадеканоламино]- $\omega$ -цианоацетофенон.



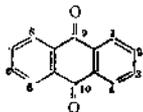


Эти два компонента и голубой компонент, внесенные в фотоэмульсию, после засвечивания пленки и проявления образуют красители трех цветов (желтый, пурпурный и голубой), которые, смешиваясь между собой, и создают многообразие цветов и оттенков на цветной кинопленке или фотографии.

## ГЛАВА 9

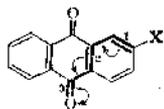
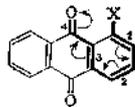
### Антрахиновые красители

Основной антрахиновых красителей является антрахинон, содержащий две электроакцепторные карбонильные группы ( $\lambda_{\text{макс}}$  325 нм):



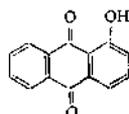
Молекула антрахинона содержит две сопряженные системы, разделенные карбонильными группами. Максимум поглощения незамещенного антрахинона находится в УФ-области спектра, но кривая поглощения заходит в видимую область спектра (до ~435 нм), и поэтому антрахинон имеет слабую желтую окраску.

При введении ЭД-заместителей в молекулу антрахинона окраска углубляется и ее интенсивность усиливается вследствие взаимодействия заместителей с карбонильными группами по сопряженной цепочке. Глубина окраски соединений зависит от положения ЭД-заместителей. При введении ЭД-заместителя в положение 1 окраска соединения глубже, чем если бы он находился в положении 2. Сопряженная цепочка в первом случае длиннее (4 звена), чем во втором (3 звена):

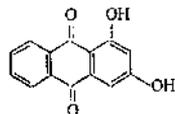


В соответствии с этим 1-гидроксиантрахинон имеет оранжевую окраску ( $\lambda_{\text{макс}}$  410 нм), а 2-гидроксиантрахинон — желтую ( $\lambda_{\text{макс}}$  375 нм); 1-аминоантрахинон — красную ( $\lambda_{\text{макс}}$  480 нм), а 2-аминоантрахинон — оранжевую ( $\lambda_{\text{макс}}$  450 нм).

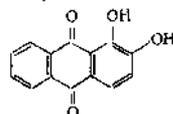
Введение второго ЭД-заместителя приводит к углублению окраски:



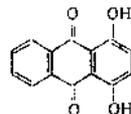
оранжевый



оранжево-красный

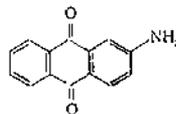


красно-оранжевый

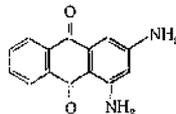


красный

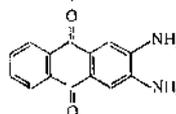
При наличии ЭД-заместителя в положении 2 введение второго заместителя в положение 1 приводит к углублению цвета:



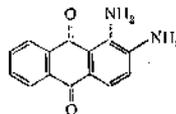
оранжевый



красно-оранжевый

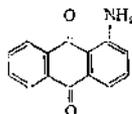


красный

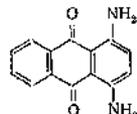


фиолетовый

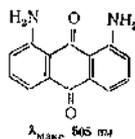
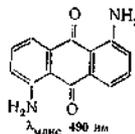
Введение второго ЭД-заместителя в положение 5 или 8 антрахинона приводит к повышению цвета (по сравнению с заместителями в 1,4-положениях).



$\lambda_{\text{макс}}$  480 нм



$\lambda_{\text{макс}}$  580 нм



Разница в смещении максимума поглощения в длинноволновой области спектра между 1,4- и 1,5-диаминоантрахинонами составляет 90 нм.

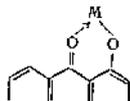
Как общее правило — углубление цвета в замещенных антрахинонах наблюдается во всех случаях, когда ЭД-заместители взаимодействуют с карбонильными группами по четырехзвенной сопряженной цепочке.

По характеру ЭД-заместителей антрахиноновые красители делятся на гидроксн- и аминоантрахиноновые.

### 9.1. Гидроксантрахиноновые (ализариновые) красители

Представителем гидроксантрахиноновых красителей является 1,2-дигидроксантрахинон — Ализарин, один из самых «старых» органических красителей, от которого происходит название всей группы красителей.

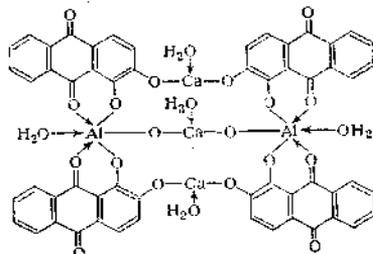
Гидроксантрахиноны не обладают достаточной кислотностью для взаимодействия с белковыми волокнами, и поэтому их не окрашивают. Для крашения белковых волокон в красители необходимо ввести сульфогруппу. Практически использовались только гидроксантрахиноновые красители, содержащие гидроксильные группы в положении 1. Такие красители способны образовывать внутрикомплексные соединения с металлами (лаки) и их применяли как протравные красители для окрашивания целлюлозных волокон



Окрашки имеют исключительную светостойкость и устойчивость к мокрым обработкам. Из-за сложности и длительности протравного крашения гидроксантрахиноновыми красителями они были вытеснены красителями других классов и в настоящее время применяются весьма ограниченно.

Хлопчатобумажные материалы окрашивали, например, Ализарином по алюминиево-кальциевой протраве. Образовавшееся внутрикомплексное соединение ярко-красного цвета с синеватым оттен-

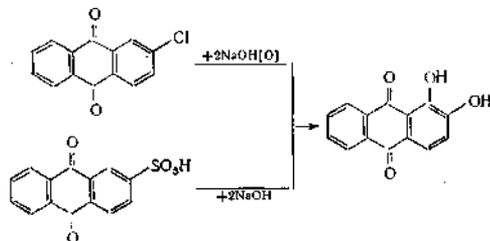
ком («жумачевый цвет») состоит из 4 молекул ализарина, 2 атомов алюминия, 3 атомов кальция и 5 молекул воды. Этому составу отвечает структурная формула



Как видно из формулы, наряду с комплексообразованием (Al) происходит солеобразование с кальцием за счет гидроксигрупп в положении 2. Алюминиево-кальциевое соединение Ализарина под названием Крапплак применяется для изготовления художественных и полиграфических красок высокого качества.

С солями других металлов Ализарин образует лаки иных цветов: с солями хрома — коричневый, с солями железа — фиолетовый и т. д.

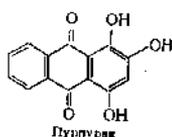
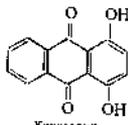
Ализарин получают щелочным плавлением 2-хлорантрахинона или 2-сульфокислоты антрахинона в присутствии окислителя.



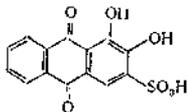
Ализарин без примеси изомеров (наиболее ценный) получается только из 2-хлорантрахинола.

Из других гидроксипроизводных антрахинона имеют значение 1,4-дигидроксантрахинон (Хинизарин) и 1,2,4-тригидроксантра-

хинон (Пурпурин) как исходные продукты в синтезе антрахиноновых красителей.



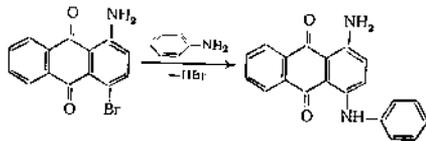
Сульфированием Ализарина получают его сульфокислоту, выпускаемую как кислотный краситель под названием Хромовый красный ализариновый:



Он окрашивает шерсть в алый цвет по алюминиевой протраве и в цвет бордо — по хромовой протраве. Окраски отличаются высокой светостойкостью и устойчивостью к стирке и валке.

## 9.2. Аминоантрахиноновые красители

Аминоантрахиноновые красители получают восстановлением нитроантрахинонов, но чаще всего обменом имеющихся в ядре антрахинона заместителей (галогенов, нитро- и сульфогрупп), используя их различную подвижность, которая убывает в ряду  $\text{Br} > \text{Cl} > \text{NO}_2 > \text{OH} > \text{NH}_2$ . Это позволяет получать красители с различными группами. Например, в 1-амино-4-бромантрахиноне можно заместить остатком ариламина только бром, не затрагивая аминогруппы:



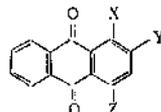
Аминоантрахиноновые красители по яркости и чистоте цвета сравнимы с триарилметановыми красителями, но обладают высокой устойчивостью ко всем видам воздействий, в том числе и к свету. Высокая светостойкость красителей обусловлена образованием водородной связи между аминогруппой в положении 1 и карбонильной группой. Аминоантрахиноновые красители в значительной степени дополняют ассортимент азокрасителей более глубокими яркими цветами. Окраски обладают высокой устойчивостью.

По применению в текстильной промышленности антрахиноновые красители можно разделить на дисперсные, кислотные, катионные и активные красители.

## 9.3. Дисперсные красители

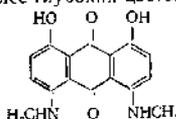
Амино- и аминогидроксиантрахиноновые красители, не содержащие кислотных групп, в воде нерастворимы и поэтому не применяются для окрашения целлюлозных и белковых волокон. Ими, как дисперсными красителями, окрашивают гидрофобные волокна (ацетатное, полиэфирное, полиамидное, полиакрилонитрильное и др.) из водной суспензии. Дисперсные антрахиноновые красители в значительной степени дополняют цветовую палитру более яркими красителями — от оранжевого до голубого цветов.

Цвет дисперсных красителей зависит от числа, характера и положения ЭД-заместителей, как это видно из приведенной ниже таблицы.

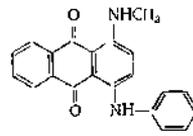


X	Y	Z	Название красителя
$\text{NH}_2$	$\text{CH}_3$	H	Дисперсный оранжевый
$\text{NH}_2$	H	OH	Дисперсный красный 2С
$\text{NH}_2$	H	$\text{NH}_2$	Дисперсный фиолетовый К
$\text{NH}_2$	$\text{CONH}_2$	$\text{HNCH}_3$	Дисперсный синий 3
$\text{NH}_2$		OH	Дисперсный розовый 2С полиэфирный
$\text{HNCH}_3$	H		Дисперсный голубой
$\text{HNCH}_3$	H	$\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Дисперсный синий К

Введением ЭД-заместителей в другое бензольное ядро (в положении 5 и 8) или аральных остатков в положении 4 получают красители более глубоких цветов:



Дисперсный темно-синий полиэфирный

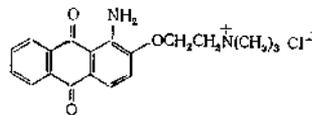


Дисперсный голубой

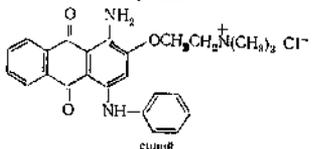
Дисперсные красители, содержащие ариламидные остатки, применяются для крашения гидрофобных волокон (ацетатный шелк, синтетические волокна). В смеси с кислотными металлосодержащими красителями их можно использовать для окрашивания шерстяной пряжи с добавкой полиэфирного волокна.

#### 9.4. Катионные красители

Четвертичные соли аммониевых оснований, полученные обработкой алкиламиноантрахиноновых красителей алкилирующими агентами, растворяются в воде и являются основными красителями. Они выпускаются под названием катионных и применяются для окрашивания нитрона и подобных ему волокон. В качестве примера можно привести красители розового и синего цвета.



розовый



синий

Катионные аминоантрахиноновые красители дополняют ассортимент других катионных красителей.

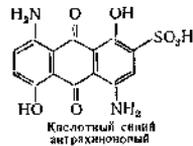
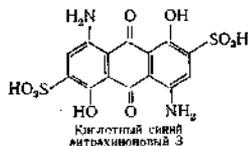
Катионные красители с хорошими прочностными показателями на нитроне можно получать хлорметилированием ариламиноантрахинонов с последующей кватернизацией путем обработки аминами (Р. А. Петрова, В. Ф. Бородкин).

#### 9.5. Кислотные красители

Амино- и ариламиноантрахиноновые красители, содержащие сульфогруппу в ядре антрахинона или в арильном остатке, обладают кислотными свойствами и применяются для крашения чистой шерсти во всех видах: волокна, чесальной ленты, пряжи, ткани и шерстяных трикотажных изделий. Окраски характеризуются яркостью оттенков, высокой устойчивостью почти ко всем видам воздействия, превосходя в этом отношении обычные кислотные красители.

Из кислотных амингидроксиантрахиноновых красителей, содержащих сульфогруппы в ядре антрахинона, следует назвать

Кислотный синий антрахиноновый 3, полученный М. А. Ильинским в 1891 г. и выпущенный в Германии под названием Алзирин сафирол Б, и Кислотный синий антрахиноновый.

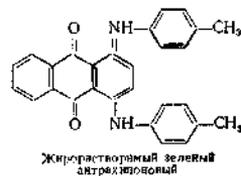
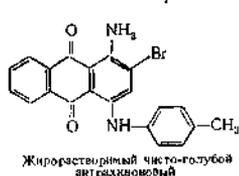


Окраски Кислотным синим антрахиноновым 3 очень светостойки, но не устойчивы к действию солевых растворов, в частности морской воды. В таких растворах он имеет повышенную растворимость. Гидролизом одной сульфогруппы получают Кислотный синий антрахиноновый, окрашивающий шерсть в ярко-синий цвет.

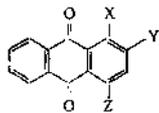
Наиболее широкую цветовую гамму (от фиолетового до желтого цвета) имеют ариламиноантрахиноновые красители, содержащие сульфогруппы в арильных остатках.

Одни из них окрашивают шерсть и шелк из кислой ванны как обычные кислотные красители, хромовые красители — из кислой ванны по хромовой програве или с последующим хромированием, а красители, содержащие длинные алкильные цепочки (с числом атомов углерода от 4 до 20), окрашивают белковые волокна из нейтральной ванны. Окраски красителями этого типа более устойчивы к мокрым обработкам и валке, что объясняется повышенным средством красителей к белковым волокнам (около 1,7 кДж на каждую  $\text{CH}_2$ -группу). Иногда эти красители называют карболоновыми.

Основания некоторых кислотных ариламиноантрахиноновых красителей применяются как жирорастворимые красители и пигменты, например Жирорастворимый чисто-голубой антрахиноновый, Жирорастворимый зеленый антрахиноновый и др.



Они применяются для окрашивания жиров, восков, пластических масс, резины и т. п.

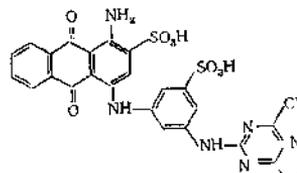


X	Y	Z	Имяние красителя
NH <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	NH-	Кислотный фиолетово-голубой антрахиноновый 3
NH <sub>2</sub>	Br	HO <sub>2</sub> S-	Кислотный фиолетово-голубой антрахиноновый
NH <sub>2</sub>	OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	NH-	Кислотный фиолетовый антрахиноновый НК
OH	H	HO <sub>2</sub> S-	Кислотный фиолетовый антрахиноновый
OH	NH-	NH-	Хромовый синеватый антрахиноновый
NH-	H	NH-	Хромовый зеленый антрахиноновый
HO <sub>2</sub> S-	H	HO <sub>2</sub> S-	Кислотный зеленый антрахиноновый НЗС
NH-	H	NH-	Кислотный фиолетовый антрахиноновый
HO <sub>2</sub> S-	H	H <sub>3</sub> C-	Кислотный фиолетовый антрахиноновый
H <sub>3</sub> C-	H	H <sub>3</sub> C-	Кислотный фиолетовый антрахиноновый
NH-	H	Br-	Кислотный фиолетовый антрахиноновый Н4К
H <sub>3</sub> C-		H <sub>3</sub> C-	

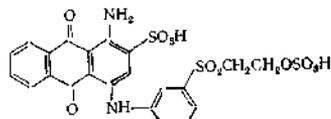
## 9.6. Активные красители

На основе аминоантрахиноновых красителей получают активные красители фиолетового цвета. Для этого в аминоантрахиноновые красители вводят заместители с активными (подвижными) атомами, способными образовывать ковалентную связь с окрашиваемыми волокнами — целлюлозными, белковыми, полиамидными. Как и в активных азокрасителях, в данном случае реакционноспособные заместители — это атомы хлора, носителями которых являются триазинные и пиримидиновые кольца. В ряде активных красителей активной группой является винилсульфоловая.

Примерами активных антрахиноновых красителей для крашения целлюлозных волокон могут служить два красителя:



Активный фиолетовый КХ (диглоротриазинный)



Активный фиолетовый 2КТ (винилсульфоловый)

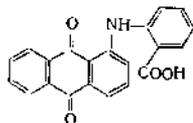
В красителях для крашения белковых и полиамидных волокон активными группами могут быть хлорацетиламидная, 2-гидрокси-3-хлорпропиламидная и др. Например, в Процинале синем Р (активный краситель для полиамидных волокон) активной является 2-гидрокси-3-пропиламидная группа.



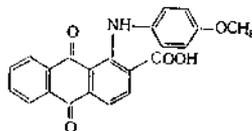
антрахиноновые красители, содержащие хлорметильную группу в арильном остатке.

Окраски активными антрахиноновыми красителями отличаются яркостью и высокой устойчивостью ко всем видам воздействий.

Особым видом активных красителей являются ариламиноантрахиноновые красители, содержащие карбоксильные группы в ядре антрахинона или в арильном остатке, например



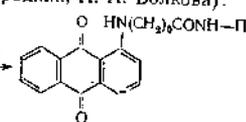
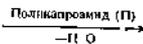
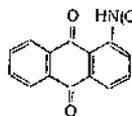
краситель красного цвета



краситель зеленого цвета

Красители устойчивы к действию высоких температур, окрашивают полиэтилентерефталат в процессе его получения с образованием ковалентной связи за счет карбоксильной группы красителя и гидроксильной группы полимера. Полученная окрашенная полиэфиновая смола затем перерабатывается в волокно лавсан. Окраски исключительно прочны к действию света, мокрым обработкам и органическим растворителям. Помимо окрашивания, краситель стабилизирует полимер (А. Н. Быков, В. Ф. Бородин, Г. Н. Смирнова, В. И. Матюшина).

Для окрашения полиамидной смолы в процессе ее получения были успешно испытаны простые производные антрахинона, например 1-хлорантрахинон, окрашивающий полиамидную смолу в красный цвет. В процессе синтеза полимера атом хлора замещается остатком 5-аминокапроновой кислоты, которая затем входит в состав полимера, образуя с ним ковалентную связь (А. Н. Быков, Л. Н. Мизеровский). Полиамидная смола перерабатывается в волокно капрон. Позднее было показано, что антрахинон-5-аминокапроновая кислота, введенная в реакционную массу в качестве красителя при получении полиамидной смолы, окрашивает ее с образованием ковалентной связи (В. Ф. Бородин, Н. И. Волкова).

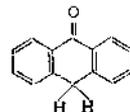


## Антрапиридоновые красители

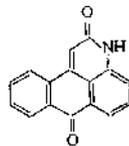
Антрапиридон можно рассматривать как продукт конденсации 2-пиридинового ядра с ядром антрацена:



2-пиридон

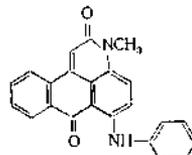


антрацен

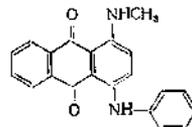


антрапиридон

Входящий в хромофорную систему азотсодержащий гетероцикл незначительно влияет на светопоглощение антрапиридона, так как неподеленная пара электронов атома азота смещается к рядом стоящей карбонильной группе. По-видимому, по этой причине антрапиридоновые красители имеют более высокий цвет, чем близкие к ним по строению ариламиноантрахиноновые красители. Это можно видеть из сопоставления двух красителей — Дисперсного рубинового 2С (антрапиридоновый) и Дисперсного толубого (ариламиноантрахиноновый):



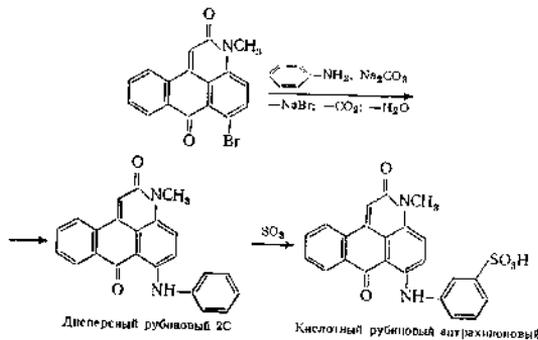
Дисперсный рубиновый 2С



Дисперсный голубой

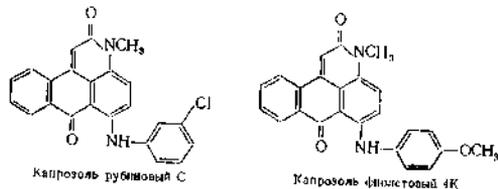
Лейкосоединения антрапиридоновых красителей не имеют сродства к волокну и как кубовые красители не применяются. Замещенные антрапиридоны используются для получения кислотных красителей. Они удачно дополняют цветовую гамму кислотных антрахиноновых красителей красителями красного цвета. Примером таких красителей является Кислотный рубиновый антрахиноновый, получаемый ариламинованием 4-бром-N-метилантрапири-

дона анилином с последующим сульфированием полученного катиона — Дисперсного рубинового 2С:



Кислотный рубиновый антрахиноновый окрашивает шерсть и шелк в красный цвет с синеватым оттенком. Окраски светостойки, но умеренно устойчивы к выделке.

Интересными антрахиноновыми красителями являются капрозоли. Они растворяются в расплаве капролактама и полнкапроамаида, выдерживают высокую температуру нагревания (220—250°C) в условиях высоконапорной среды и применяются для крашения полиамидной смолы в массе с последующим формованием окрашенного волокна (капрон). Иногда этот процесс условно называют крашением волокон в массе.



Капрозолями можно окрашивать в массе также полиэтилентерефталат и формировать из него окрашенное волокно лавсан.

В виде тонкодисперсных порошков и паст антрахиноновые красители применяются как дисперсные красители для крашения синтетических волокон (например, Дисперсный рубиновый 2С).

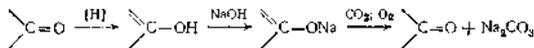
Антрахиноновые красители, содержащие в положении 2 карбоксильную группу, предлагается использовать в качестве активных красителей для крашения полиэтилентерефталата в процессе

его синтеза. Такие красители образуют ковалентную связь с полимером, окраски обладают отличными показателями прочности ко всем видам воздействий.

## ГЛАВА 11

### Кубовые красители

Кубовыми называют нерастворимые в воде красители, способные переходить в растворимое состояние под действием восстановителей в щелочной среде. При этом карбонильные группы превращаются в енольные, которые ионизуются в щелочной среде и обуславливают растворимость красителя в воде. Продукт восстановления красителя называют лейкосоединением, а щелочной раствор восстановленного красителя — «кубом». Крашение волокон производят солью лейкосоединения, обладающей свойством к волоку, из водного раствора, затем сорбирующая волокном соль лейкосоединения окисляется кислородом воздуха или другими окислителями в кислой среде. При окислении лейкосоединение превращается в исходный нерастворимый в воде краситель и прочно удерживается волокном.



Восстановление кубовых красителей в лейкосоединения при гладком крашении обычно производится при помощи дитионита (гидросульфита) натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , а при нечати — гидроксиметансульфинатом натрия (ронгалитом)  $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$ . Оба восстановителя активны в щелочной среде. Их восстановительный потенциал в оптимальных условиях более 1000 мВ, тогда как лейкопотенциал большинства кубовых красителей находится в пределах 600—1000 мВ. (Под лейкопотенциалом понимают потенциал окислительно-восстановительной системы краситель — лейкосоединение, при котором начинается окисление восстановленной формы кубового красителя.)

В качестве более эффективного восстановителя в последнее время рекомендуется сульфоксид (серокись) мочевины.

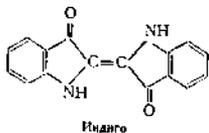
Содержание в растворе лейкосоединения и его соли зависит от pH. Например, при pH=8 99,9% Кубового голубого К находится в виде лейкосоединения, при pH=11 в растворе находится 50% лейкосоединения и 50% его динатриевой соли, а при pH=13—99,0% красителя в виде динатриевой соли. Лейкосоединениями кубовых красителей рекомендуется окрашивать льнолавсановые

ткани (Мельник Б. Н., Ивлев А. Г., Андросов В. Ф., Коновалова Л. И.). При низких значениях pH красильной ванны происходит окрашивание лавсановой составляющей, затем при повышении pH окрашивается целлюлозная составляющая.

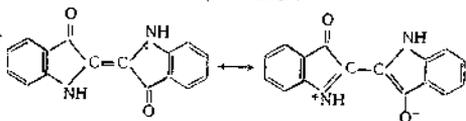
Все кубовые красители можно разделить на следующие группы: индигоидные; антрахиноновые и получаемые из производных антрахинона; перияноновые; полициклохноновые. Кислые сернокислые эфиры лейкосоединений кубовых красителей известны под названием кубозолей.

### 11.1. Индигоидные красители

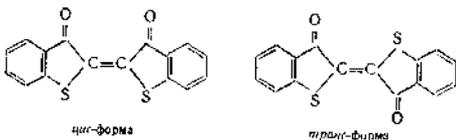
Индигоидные красители получили свое название от красителя Индиго, известного с древних времен.



Хромофорная система Индиго характеризуется внутринионованной сопряженной системой с ЭД- и ЭА-заместителями по концам, при этом часть звеньев цепочки сопряжения входит в гетероциклический остаток (индол). Хромофорная система Индиго характерна для всех индигоидных красителей.



Индигоидные красители могут существовать в двух стереоизомерных формах — *цис* и *транс*. Эти формы различаются величиной максимума поглощения. Так, *цис*-форма Твиоиндиго красного С имеет максимум поглощения при 485 нм, а *транс*-форма — при 546 нм.

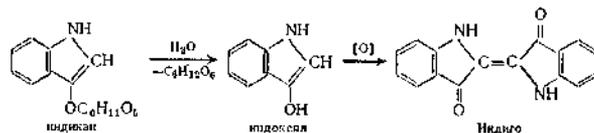


Устойчивой (обычной) формой является *транс*-форма. Переход в *цис*-форму может происходить при облучении светом.

В зависимости от природы входящих в молекулу красителя ароматических ядер их можно разделить условно на собственно индигоидные [бис(индол)индигоиды], твиоиндигоидные [бис(тио-нафтен)индигоиды] и несимметричные индигоидные (индолтионафтениндигоиды, индоларен- и тионафтенарениндигоиды).

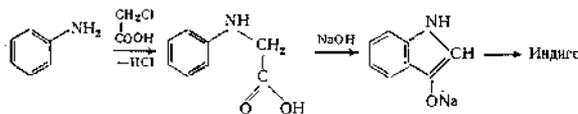
#### 11.1.1. Собственно индигоидные красители

Представителем этой группы красителей является Индиго. До установления его строения и синтеза Индиго добывали из листьев индигоносных растений (индигофера, красильная вайда). В листьях растений содержится гликозид индоксила (индикан). При ферментативном расщеплении он распадается на глюкозу и индоксил, который при окислении кислородом воздуха легко превращается в Индиго:



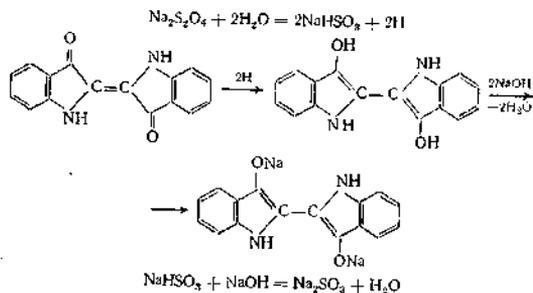
Индиго представляет собой нерастворимый в воде темно-синий порошок, имеет амфотерный характер, но кислотные и основные свойства выражены слабо. Например, он образует соль только с концентрированной серной кислотой. В парах (при возгонке) Индиго имеет пурпурный цвет. Считают, что глубокая окраска Индиго является следствием внутримолекулярной ионизации и агрегации за счет межмолекулярных водородных связей. (В парах Индиго находится в мономолекулярном состоянии.)

Индиго получают из анилина и монохлоруксусной кислоты с последующим щелочным плавлением полученной феиламиноксусной кислоты и окислением натриевой соли индоксила. Ниже приведена схема получения Индиго:

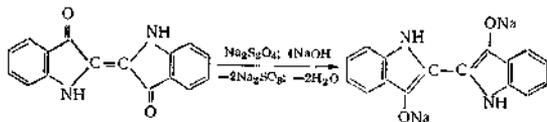


При действии восстановителей в щелочной среде Индиго переходит в лейкоиндиго, нерастворимое в воде (слабая кислота, иногда называемая кубовой кислотой, лейкокислотой), которое легко растворяется в щелочи (NaOH) с образованием натриевой соли, обладающей средством к волокну.

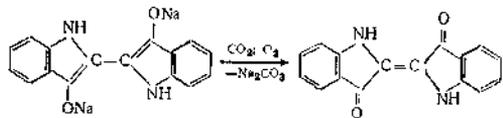
Происходящие при восстановлении Индиго реакции можно представить в следующем виде:



Суммарное уравнение реакции восстановления в щелочной среде



Ткань пропитывают раствором соли лейкосоединения, которая под действием диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) и кислорода воздуха вновь превращается в Индиго.



Восстанавливать Индиго можно в слабой (аммиак) и сильной (едкий натр) щелочной среде, поэтому его можно применять для крашения целлюлозных и белковых волокон.

Окраски Индиго не очень яркие, умеренно устойчивы к стирке и довольно устойчивы, но мало устойчивы к трению и действию хлора; под названием Индиго М в специальной выпускной форме применяется для крашения меха. Применение Индиго постепенно сокращается.

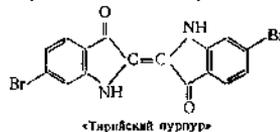
Введение ЭД-заместителей и атомов галогенов в *o*- и *p*-положение (5,5' и 7,7') к иминогруппе приводит к углублению цвета до

зеленого. Влияние заместителей в положении 5 и 7 видно на следующем примере:

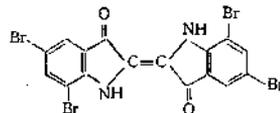
	$\lambda_{\text{макс}}$ , мμ		$\lambda_{\text{макс}}$ , мμ
Индиго	591	5,5'-Диметилиндиго	604,0
5,5'-Дихлориндиго	603,5	5,5',7,7'-Тетрахлориндиго	609,0
5,5'-Диброминдиго	605,5	5,5',7,7'-Тетраброминдиго	613,8

ЭА-заместители в тех же положениях оказывают противоположное действие.

ЭД-заместители в *p*-положениях (6,6') к карбонильной группе повышают цвет Индиго. Так, 6,6'-диброминдиго — краситель красновато-фиолетового цвета — в древности был известен под названием «Тирийский (Античный) пурпур» и применялся для крашения тканей. Однако он имеет тусклый оттенок и в настоящее время не представляет практического интереса.

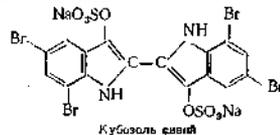


Интересным красителем является тетраброминдиго (Броминдиго):



Его получают бромированием Индиго в растворе серной кислоты. Лейкосоединение Броминдиго обладает большим средством к волокну, чем лейкосоединение Индиго, и интенсивнее выбирается из красильной ванны. Броминдиго окрашивает волокна в более яркий и чистый цвет, чем Индиго. Окраски более устойчивы к действию хлора, мокрому обработкам и трению. При введении в молекулу красителя более четырех атомов брома светостойкость резко падает. Гексаброминдиго выцветает за несколько часов.

Натриевая соль сернокислого эфира лейкосоединения Броминдиго (сульфат) выпускается под названием Кубозоль синий и применяется для крашения в светлые тона целлюлозных волокон из нейтральной ванны и белковых волокон из кислой ванны.

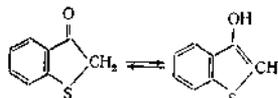


в водорастворимых в воде кислотных красителях — Индигокармин (ди-сульфокислота Индиго) используется для приготовления чернил синего цвета и для подкрашивания пищевых продуктов.

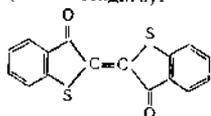
Были получены также индигоидные красители из нафтиламинов. Они имеют зеленый цвет, но практического применения не получили. Не нашел пока также применения для крашения волокон полимерный индиго (Полиндиго) голубого цвета ( $\lambda_{\max}$  665 нм), обладающий полупроводниковыми свойствами. При восстановлении дитионитом натрия в щелочной среде он образует светло-желтый «куб», как и Индиго. Краситель выделяется при окислении «куба» кислородом воздуха.

### 11.1.2. Тиюндигондные красители

Тиюндигондные красители, в отличие от индигоидных, содержат атом серы вместо атома азота. Их основой является 3-гидроксиптолафен, существующий, как и индоксил, в таутомерных кето- и енольной формах:



При окислении 3-гидроксиптолафена образуется краситель Тиюндигонный красный С (изолят Индиго):



Замена атома азота в Индиго атомом серы приводит к повышению цвета — от синего ( $\lambda_{\max}$  591 нм) до красного с синим оттенком ( $\lambda_{\max}$  546 нм).

Тиюндигонные красители, в отличие от индигоидных, имеют более высокую и разнообразную окраску, зависящую от положения заместителей. ЭД-заместители в *o*- и *l*-положениях (5,5',7,7') к атому серы углубляют окраску, а в *l*-положениях (6,6') к карбонильной группе — повышают ее. Приводимые ниже примеры иллюстрируют влияние заместителей на цвет тиюндигонных красителей:

Заместители	Положение заместителей	Цвет красителя
-NH <sub>2</sub>	5,5'	Зеленовато-синий
-NH <sub>2</sub>	6,6'	Желтовато-красный
-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5,5'	Синий
-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6,6'	Оранжевый
-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5,5'	Зеленовато-черный
-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6,6'	Красный

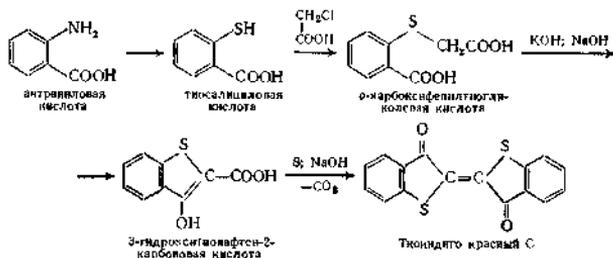
Тиюндигонные красители более устойчивы к действию химических агентов (окислителям, кислотам, щелочам и др.), чем индигоидные красители. Например, окраска Тиюндигонного красным С не обесцвечивается при действии разбавленной азотной кислоты, не изменяется при действии гипохлорита, хлора и др. Растворы сульфида натрия восстанавливают тиюндигонные красители в лейкосоединения, что позволяет использовать их в крашении в смеси с сернистыми красителями.

Восстановление тиюндигонных красителей дитионитом натрия можно проводить в слабых щелочных средах и при низкой температуре, что позволяет использовать их для крашения не только целлюлозных волокон, но также шерсти и шелка.

Из тиюндигонных красителей, как и из индигоидных, получают кубозоли.

Получение тиюндигонных красителей сводится к синтезу 3-гидроксиптолафена и его замещенных с последующим окислением серой или полисульфидами натрия в щелочной среде. Использование других окислителей может привести к окислению 3-гидроксиптолафена по атому серы.

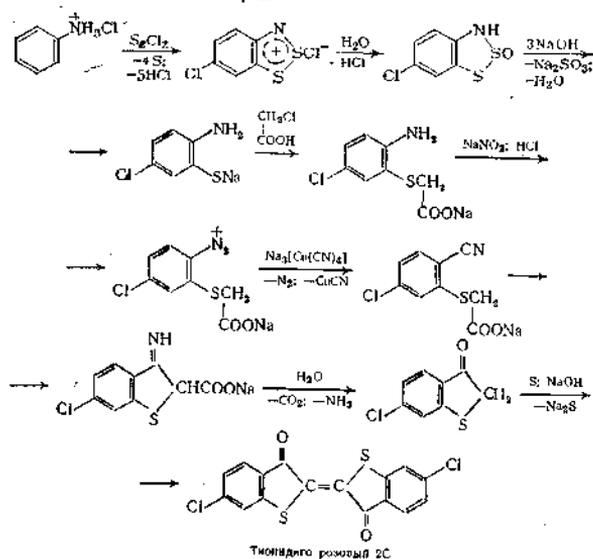
Тиюндигонный красный С получают из антралиновой кислоты. Используя диазореакцию, сначала получают тиосалициловую кислоту, затем превращают ее в карбоксибензотиолиглицоловую кислоту, которая при обработке концентрированной щелочью превращается в 3-гидроксиптолафен-2-карбоновую кислоту; окисление последней дает Тиюндигонный красный С:



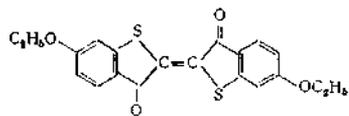
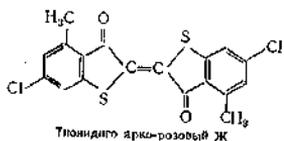
Тиюндигонный красный С применяется для крашения целлюлозных и белковых волокон. Окраски имеют хорошую светостойкость и удовлетворительную устойчивость к стирке.

Для Тиюндигонного красного С известно большое число замещенных, окрашивающих в интересные цвета (синий, фиолетовый, оранжевый, красный и др.). Этот краситель под названием Пигмент красный тиюндигонный С в специальной пигментной форме применяется для окраски натуральной кожи.

Тионидигоные красители других цветов синтезируют из замещенных аммиомеркаптанов, которые получают из гидроклоридов первичных аминов и их замещенных взаимодействием с хлористой серой. Например, для получения Тионидиго розового 2С исходят из гидроклорида анилина. При действии хлористой серы на гидроклорид анилина получается соль дитиазолия, которая гидролизуется под действием щелочи с образованием *o*-аммиомеркаптосоединения; из последнего рядом последовательных реакций получают 3-гидрокси-6-хлортионафтен, который окисляют в краситель действием серы в щелочной среде:



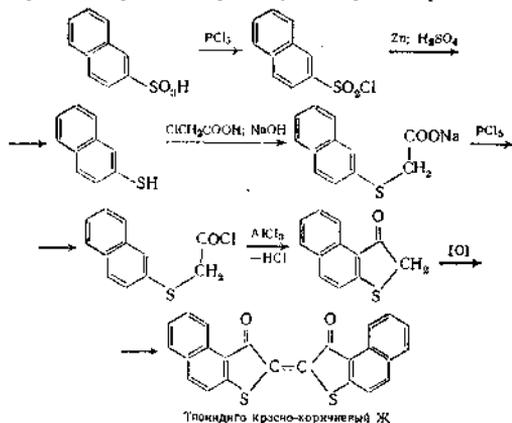
Этим же методом получают Тионидиго ярко-розовый Ж из гидроклорида *o*-толуидина и Тионидиго оранжевый КХ из *p*-фенилдипта.



Тионидиго оранжевый КХ

Из обоих красителей получают соответствующие кубозоли: Кубозоль ярко-розовый Ж и Кубозоль оранжевый К.

Для синтеза тионидигоных красителей, содержащих остатки бензотионафтена, используют соответствующие меркаптосоединения, подучая их восстановлением сульфохлоридов. Так, например, получают Тионидиго красно-коричневый Ж. Для этого 2-сульфохлориду нафталина превращают в сульфохлорид и через 2-нафталилгликолевую кислоту и ее хлорангидрид получают краситель.

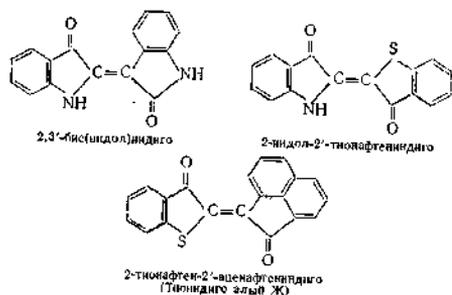


Тионидиго красно-коричневый Ж широко применяется для крашения хлопка, вязкого волокна, шелка и меха. По устойчивости окрасок он относится к числу лучших кубовых красителей. Получаемый из него Кубозоль красно-коричневый Ж применяется для крашения хлопчатобумажной ткани в средние тона.

### 11.1.3. Несимметричные индигоидные красители

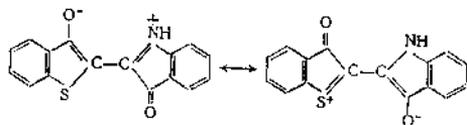
Несимметричные индигоидные красители делятся на две группы: одни построены из двух одинаковых гетероциклических остатков, связанных между собой по положениям 2 и 3', например 2,3'-бис-

(индол)индиго, другие — из двух разных гетероциклических остатков, например 2-индол-2'-тиолафтеиндиго, или же из гетероциклического и ароматического остатка, например 2-тиолафтен-2'-ацеинафтеиндиго.



Несимметричные индигоидные красители не отличаются свойствами от симметричных индигоидных и тюнидигоидных красителей. При действии восстановителей в щелочной среде они переходят в водорастворимые натриевые соли лейко соединений, обладающие свойством к целлюлозным волокнам. При окислении лейко соединений превращаются в исходные красители.

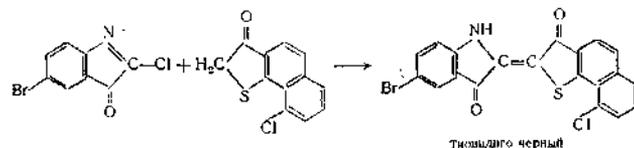
Цвет несимметричных индигоидных красителей зависит от гетероциклов, входящих в молекулы, и от выклада предельных структур в возбужденном состоянии. Так, фиолетовый цвет 2-индол-2'-тиолафтеиндиго соответствует цвету эквимольной смеси Индиго и Тюнидиго красного С. По-видимому, обе структуры в возбужденном состоянии вносят равный вклад в образование цвета, т. е. обе структуры имеют равную энергию возбуждения:



При неравном вкладе цвет будет промежуточным между цветами обоих симметричных красителей, но ближе к цвету одного из них.

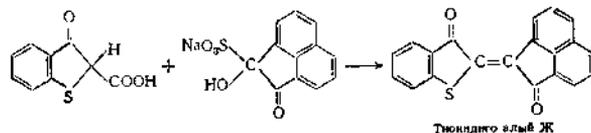
Наиболее интересными являются несимметричные индигоидные красители второй группы, например Тюнидиго черный, получаемый

из бромизатинхлорида и хлорбензотинафена:



Тюнидиго черный применяется для печати по хлопку. Окраски светостойки и устойчивы к мокрым обработкам. Из Тюнидиго черного получают Кубозоль серый, применяемый для крашения хлопка и вискозного волокна.

Примером красителей второй группы, построенных из гетероциклического и ароматического остатков, является Тюнидиго алый Ж, получаемый из натриевой соли 3-оксотинафтен-2-карбоновой кислоты и бисульфитного соединения ацеинафтенхилона:



Тюнидиго алый Ж применяется для крашения хлопка, вискозного волокна и шелка в алый цвет. Окраски устойчивы к мокрым обработкам.

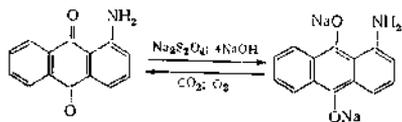
## 11.2. Антрахиноновые и другие кубовые красители

В эту группу объединены красители, которые приобретают средство к целлюлозным волокнам в результате введения специальных групп, например ациламинной, в аминоантрахиноны или в результате приращения доопытного кольца к антрахинону, чаще всего за счет реакции его производных с другими соединениями. К таким красителям относятся ациламиноантрахиноновые, антрахинонные, антрахинонпирозоновые (фталонлакридиноновые), антрахинонпирозоновые и антрахиноназолы красители.

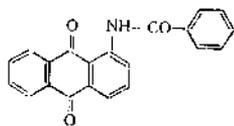
### 11.2.1. Ациламиноантрахиноновые красители

Антрахинон и его замещенные могут восстанавливаться дитионитом натрия в щелочной среде с образованием растворимых в воде натриевых солей лейко соединений. Например, 1-аминоантрахинон

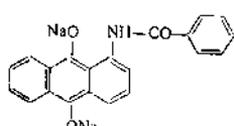
при восстановлении дает 1-аминоантрахинон, который при окислении вновь превращается в 1-аминоантрахинон:



Однако лейкосоединение и натриевая соль лейкосоединения 1-аминоантрахинона не обладают средством к волокну и не вытираются из красильной ванны. Чтобы можно было использовать замещенные антрахиноны в качестве кубовых красителей, они должны содержать группы, которые придают красителю средство к волокну, т. е. образуют водородные связи с волокном. Такими группами, как и в случае азотолов, являются ациламинные группы. Красители получают ацилированием аминоантрахинонов. Например, бензоилированием 1-аминоантрахинона получают 1-бензоиламиноантрахинон. Его лейкосоединение имеет средство к целлюлозному волокну и окрашивают его.



1-бензоиламиноантрахинон



натриевая соль лейкосоединения (кубу)

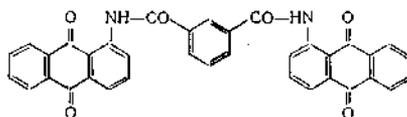
Прочность окраски этим красителем будет низкой, так как его средство к целлюлозным волокнам еще недостаточно, как и у Азотолов А, он легко смывается с целлюлозных волокон водой.

При введении ацильного остатка в молекулу антрахинона цвет его повышается вследствие ослабления электронодонорных свойств аминогруппы. При этом, как и в случае аминоантрахинонов, 1-замещенные красители окрашены глубже 2-замещенных, 1,4-замещенные — глубже, чем 1,5-замещенные, и т. д.

	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	Цвет
1-Аминоантрахинон	480	Красный
1-Бензоиламиноантрахинон	435	Желтый
1,5-Диаминоантрахинон	490	Красный
1,5-Дибензоиламиноантрахинон	445	Желтый
1,4-Диаминоантрахинон	580	Фиолетовый
1,4-Дибензоиламиноантрахинон	498	Красный

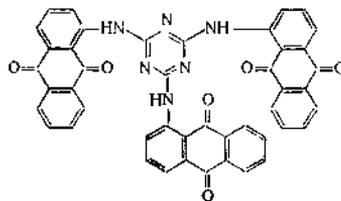
Для повышения средства ациламиноантрахиноновых красителей к волокну вводят несколько ациламинных групп, при этом не должно нарушаться плоскостное строение молекулы красителя.

Например, ацилированием 1-аминоантрахинона дихлорацетидом изофталевой кислоты получают Кубовый желтый 23X:



Ациламиноантрахиноновые красители имеют недостаточную светостойкость (4—5 баллов). Кроме того, красители желтого и оранжевого цветов ускоряют фотохимическое разрушение целлюлозного волокна, в связи с чем они практически утратили свое значение.

При использовании в качестве ацилирующего агента хлористого цианура, а также путем конденсации хлорантрахинона с меламином получают красители желтого цвета, например Кубовый желтый 2КХ, который не ускоряет разрушения волокна под действием света:



Окраски этим красителем, содержащим кольцо триазина, светостойки (5—6 баллов) и устойчивы к стирке, хлору. Краситель окрашивает целлюлозные и белковые волокна.

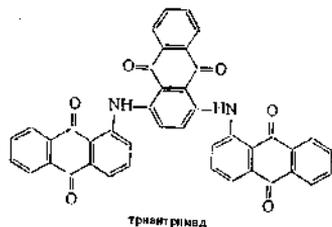
### 11.2.2. Антримиды

Антримиды образованы двумя или более антрахиноновыми остатками, связанными между собой иминогруппой. По числу связанных остатков антрахинона различают ди-, три- и тетраантримиды.

Цвет антримидов зависит от того, какими положениями связаны остатки антрахинона в молекуле красителя. Если остатки антрахинона связаны иминогруппой по положениям 1,1', то красители окрашены глубже, чем в том случае, когда эти остатки связаны по положениям 2,2'. Обычно антримиды имеют оранжевые, красные и бордовые цвета.

Антримиды получают конденсацией хлорантрахинонов с аминокантрахинонами. Например, конденсацией 1,4-диаминоантрахинона

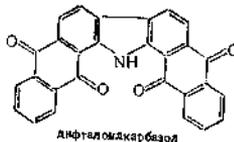
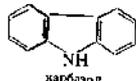
с 1-амирантрахиноном получают триантримид, который используют далее для синтеза красителя Кубового коричневого СК.



Антримиды нерастворимы в воде. Продукты восстановления растворяются в щелочах с образованием натриевых солей. Они обладают сходством к целлюлозному волокну. Окраски имеют высокую светостойкость и устойчивость к различным воздействиям, но недостаточно ярки и не имеют преимуществ перед кубовыми красителями других классов таких же цветов. Поэтому антримиды как кубовые красители практического значения не имеют. Их используют для синтеза более сложных кубовых красителей — карбазолированных антримидов (фталоилкарбазолов).

### 11.2.2.1. Фталоилкарбазолы (карбазолированные антримиды)

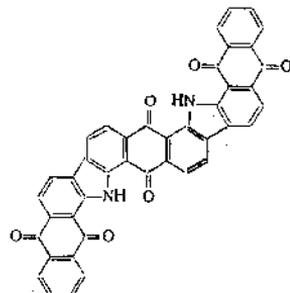
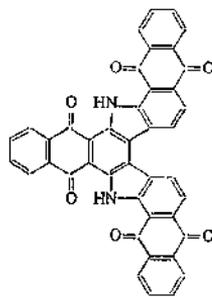
Эти красители можно рассматривать как продукты конденсации карбазола с двумя молекулами фталевого ангидрида или как «карбазолированные антримиды», так как их получают из антримидов (1,1'-диантрахинониламинов) замыканием гетероцикла путем отщепления двух атомов водорода в положениях 2,2'.



При образовании ядра пиррола между остатками антрахинона молекула красителя становится строго плоской, и ее сходство к волокну, в сравнении с исходным антримидом, возрастает, так как исчезает возможность свободного вращения остатков антрахинона по связи C—N. Поэтому все карбазолированные антримиды имеют хорошее средство к волокну.

Цвет фталоилкарбазолов зависит от положения аминогрупп (ЭД-заместители) в антрахиноновом ядре. Красители, содержащие

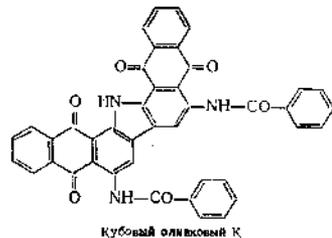
аминогруппы в положении 1,4, окрашены глубже, чем красители с аминогруппами в положениях 1,5, например красители Кубовый коричневый СК и Кубовый желтый 4К:



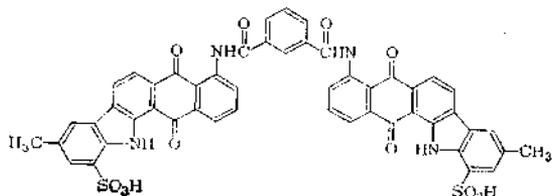
Красители этого типа получают нагреванием антримидов со смесью хлорида алюминия и хлорида натрия (5:1).

Более прочными к свету, хлору, поту и мокрым обработкам являются красители, содержащие ациламидные группы. При этом устойчивость окрасок возрастает с изкоплением в молекулах антрахинона ациламидных групп.

Для синтеза красителей используют ацилированные антримиды. Карбазолирование антримидов, содержащих ациламидные группы, осуществляют взаимодействием с серной кислотой. Примером таких красителей являются Кубовый оливковый К, получаемый карбазолированием антримид, приготовленного взаимодействием 1-амино-4-бензоиламиноантрахинона с 1-хлор-4-бензоиламиноантрахиноном



интересными кубовыми карбазолровыми антрахидами являются частично сульфированные красители, например краситель оранжево-коричневого цвета.

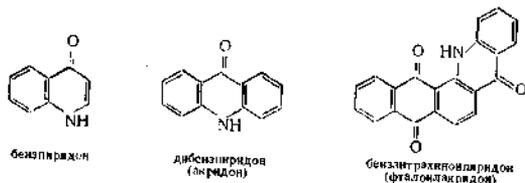


Краситель нерастворим в воде, но его лейкосоединение растворяется лучше, чем лейкосоединение, не содержащее сульфогрупп. Введение сульфогрупп понижает средство лейкосоединений к волокну, они медленно выбираются из красильной ванны и лучше прокрашивают материал. Окраски получаются ровными и устойчивыми к трению.

Фталоилкарбазоловые красители, содержащие ациламидные группы, при крашении в сильнощелочном «кубе» при высокой температуре гидролизуются по ациламидной группе, вследствие чего меняется цвет красителей и снижается его средство к волокну.

### 11.2.3. Антрахинонпиридоновые (фталоилакридоновые) красители

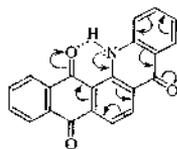
Красители можно рассматривать как продукты присоединения бензпиридона к антрахинону или как продукты присоединения остатка фталевой кислоты к дибензпиридону (акридону); отсюда и два названия красителей.



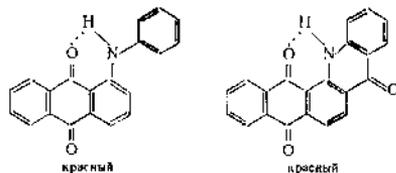
Иминогруппа пиридонового кольца связана с ядром антрахинона по положению 1, так как только в этом случае образуется водородная связь с карбонильной группой антрахинона, усиливающая устойчивость красителей.

Хромовая система красителей не отличается от соответствующих арилиминоантрахиноновых красителей, так как в образо-

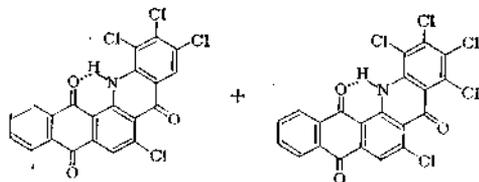
вании цвета пиридоновое кольцо бензпиридона практически не участвует:



Поэтому цвет антрахинонпиридоновых красителей существенно не отличается от цвета соответствующих арилиминоантрахинонов, например



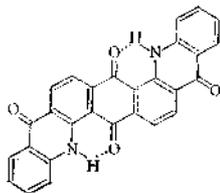
Арилиминоантрахиноновые красители не имеют средства к волокну и как кубовые красители не применяются. Приращение к молекуле антрахинона бензпиридонового кольца, содержащего атомы азота и кислорода, способные участвовать в образовании водородных связей, увеличивает размеры молекулы при сохранении ее плоскостности и усиливает средство лейкосоединения к целлюлозным волокнам. Однако введения одного бензпиридонового остатка недостаточно для того, чтобы соединение можно было применять в качестве кубового красителя. Для усиления средства к волокну вводят атомы галогенов, ациламиногруппы и т. п. Например, краситель Кубовый ярко-розовый содержит атомы хлора.



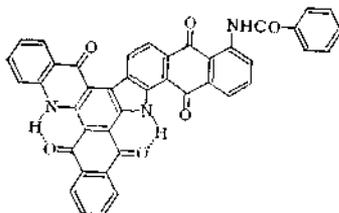
Кубовый ярко-розовый С применяется для крашения хлопка, вискозного волокна и льна. Окраски устойчивы к действию света.

Наличие двух бензпиридоновых ядер в соединении делает его типичным кубовым красителем. Примером таких красителей яв-

ляется Кубовый фиолетовый С:

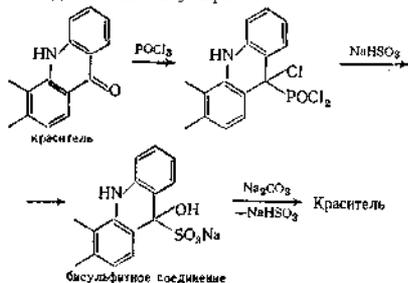


Краситель применяется для крашения хлопка, льна, вязкого волокна. Окраски светостойки, устойчивы к стирке и хлору. Высокоустойчивые окраски дают карбазолированные антрахинонпиридоны, например Кубовый коричневый Ж:



Кубовый коричневый Ж имеет отличную светостойкость (7—8 баллов) и устойчивость к стирке (4—5 баллов) и хлору (5 баллов).

Антрахинонпиридоновые красители способны образовывать бисульфитные соединения за счет карбонильной группы пиридонного кольца. Их получают обработкой красителей хлорксидом фосфора ( $\text{POCl}_3$ ), а затем бисульфитом:



При обработке бисульфитного соединения, нанесенного на волокно, раствором соды, бисульфит отщепляется, на волокне остается исходный краситель.

#### 11.2.4. Антрахинонпирразиновые и антрахинондигидропразиновые красители

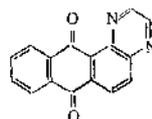
Антрахинонпирразиновые красители можно рассматривать как продукты конденсации антрахинона с пирразином или бензпиридазина (хиноксалина) с фталевой кислотой



пирразин



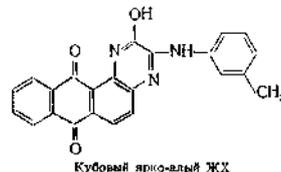
бензопирразин  
(хиноксалин)



антрахинонпирразин  
(фталонлхиноксалин)

Пирразиновое и антрахиноновое кольцо в фталонлхиноксалине составляют единую хромофорную систему, поэтому введение заместителей в кольцо пирразина оказывает влияние на цвет, в отличие от фталоялакридовых красителей, в которых ядро бензпиридона не влияет на цвет антрахинонпиридона.

Атомы азота пирразинового кольца, имеющие неподеленные электроны, способны образовывать водородные связи, что придает лейкосоединенным красителям свойство к целлюлозным волокнам. Красители можно применять в качестве кубовых. Примером такого кубового красителя является Кубовый ярко-алый ЖХ, получаемый из 1,2-диаминоантрахинона, щавелевой кислоты и *m*-толуидина. Краситель применяется для крашения хлопка, вязкого волокна. Окраски отличаются высокой светостойкостью и устойчивостью к действию хлора и удовлетворительной к щелочи.



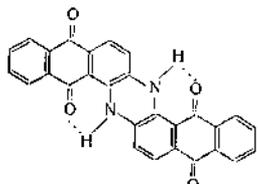
Кубовый ярко-алый ЖХ

В отличие от пирразиновых красителей, в которых остаток пирразина связан с одним ядром антрахинона, в антрахинондигидропразиновых красителях два антрахиноновых ядра связаны ядром дигидропирразина. Такого типа красители можно рассматривать как

1,2-диаминоантрахинон, арилованный остатком антрахинона.  
Примером может служить индантрон.

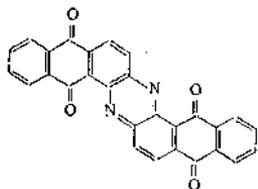


дигидратразил



индантрон (синий)

В индантроне нет единой хромофорной системы, так как имино-группы дигидропиразина разрывают систему сопряжения между ядрами антрахинона. Образование сопряжения между ядрами антрахинона, например при окислении индантрона в дегидроиндантрон, приводит к резкому изменению цвета.



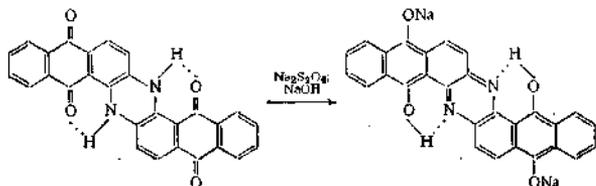
дегидроиндантрон (желтовато-зеленый)

Индантрон получают щелочным плавлением 1-аминоантрахинона в присутствии нитрата натрия и безводного ацетата натрия; выпускают как краситель под названием Кубовый синий О для крашения целлюлозных волокон. Его лейкосоединение обладает средством к волокну. Окраски красновато-синего цвета обладают высокой светостойкостью и устойчивостью к стирке, но малоустойчивы к действию хлора и к трещину. Высокая светостойкость обусловлена образованием водородных связей между водородом имино-группы и кислородом карбонильной группы.

Краситель не разлагается при нагревании на воздухе до 500°C. Под названием Пигмент синий антрахиноновый применяется для крашения пластических масс и резины, вязковы в массе и для пигментной печати.

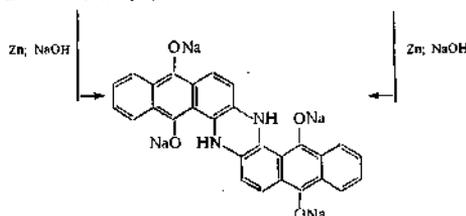
При восстановлении Кубового синего О дитиошитом натрия в щелочной среде образуется динатриевая соль дигидроиндантрона, раствор которой («куб») имеет синюю окраску. При более жест-

ком восстановлении, например, цинковой пылью образуется тетра-натриевая соль, раствор которой («куб») имеет коричневый цвет.



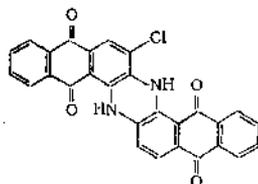
Кубовый синий О (индантрон)

синий

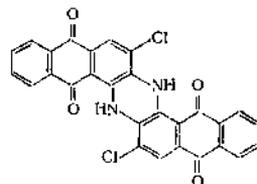


коричневый

Для повышения устойчивости красителя к действию хлора и усилению средства лейкосоединения к волокну в Кубовый синий О вводят атомы хлора (хлорирование). Монохлорпроизводное выпускают под названием Кубовый голубой О, а дихлорпроизводное — под названием Кубовый голубой К:



Кубовый голубой О

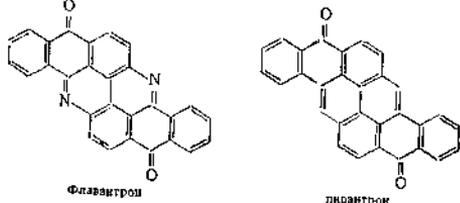


Кубовый голубой К

Красители окрашивают хлопок и вискозное волокно. Окраски устойчивы к свету и стирке, а по устойчивости к хлору превосходят Кубовый синий О.

### 11.2.5. Диазапирантроновые красители

При щелочном плавлении 2-аминоантрахинона при температуре выше 270°C образуется Флавантрон (5,13-дизазапирантрон — изомер пирантрона).

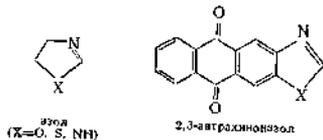


Однако выход Флавантрона низок, поэтому его получают обычно из 1-хлор-2-аминоантрахинона, выпускают под названием Пигмент желтый антрахиноновый К.

Лейкосоединение Флавантрона обладает средством к волокну, и его можно использовать как кубовый краситель. Он дает чистые желтые окраски высокой устойчивости, не способствующие ослаблению ткани под действием света. Ввиду высокой стоимости применяется только как пигмент при изготовлении высококачественных красок для цветной печати.

### 11.2.6. Антрахиноназолловые красители

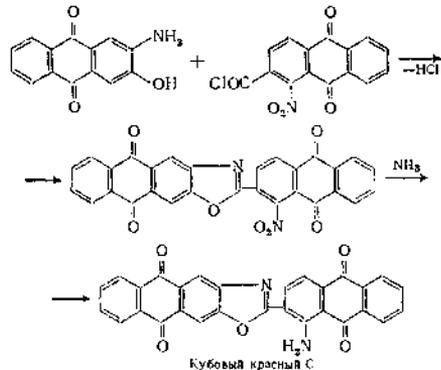
Антрахиноназолловые красители можно рассматривать как продукты конденсации ядра антрахинона и пятичленного азотсодержащего гетероцикла (оксазола, тиазола, имидазола), имеющие единую сопряженную систему



Лейкосоединения этих красителей обладают средством к целлюлозному волокну, так как гетероатомы остатка азола способны образовывать водородные связи с целлюлозой. В зависимости от природы гетероатома антрахиноназолловые красители делятся на группы: антрахиноноксазолловые (X=O), антрахионтиазолловые (X=S) и антрахионимидазолловые (X=NH). Практическое значение получили антрахиноноксазолловые и антрахионимидазолловые красители.

#### 11.2.6.1. Антрахиноноксазолловые красители

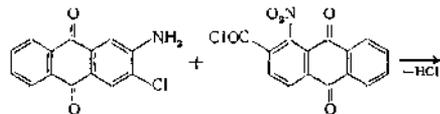
Среди антрахиноноксазолловых красителей практическое значение имеет Кубовый красный С, получаемый из 3-амино-2-гидроксиантрахинона и хлорангирида 1-нитроантрахион-2-карбоновой кислоты с последующим замещением нитрогруппы в полученном продукте на аминогруппу:



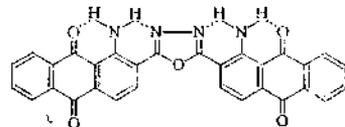
Краситель применяется для крашения хлопчатобумажной ткани и вискозного волокна. Окраски устойчивы ко всем видам обработок.

#### 11.2.6.2. Антрахионимидазолловые красители

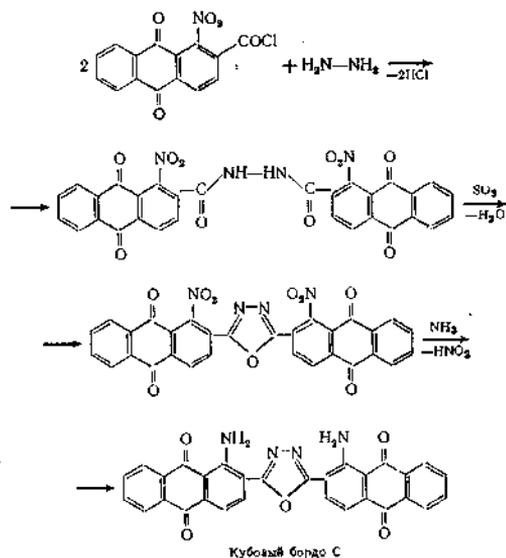
При замене атома кислорода в Кубовом красном С атомом серы получается антрахионимидазолвый краситель Кубовый красно-фиолетовый Ж. Его получают из 2-амино-3-хлорантрахинона и хлорангирида 1-нитроантрахион-2-карбоновой кислоты с последующим замещением нитрогруппы на аминогруппу, атома хлора — на меркаптогруппу и циклизацией.



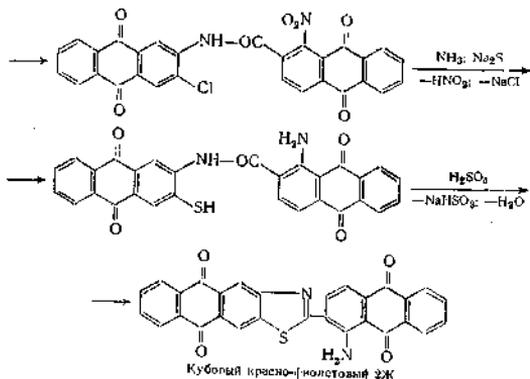
способствует стабилизации красителей к фотоокислительным процессам. Примером такого красителя является Кубовый бордо С:



Краситель получают из хлорацгида 1-нитроантрахинон-2-карбоновой кислоты и гидразина с последующей циклизацией и заменой нитрогруппы на аминогруппу:



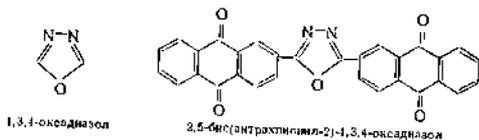
Краситель применяется для крашения и печати по хлопчатобумажным тканям и для крашения вискозы в массе. Окраски устойчивы ко всем видам обработок.



Кубовый красно-фиолетовый Ж окрашивает целлюлозные волокна, отличается высокой светостойкостью окрасок. При введении в краситель заместителей в *п*-положение к аминогруппе цвет красителей углубляется.

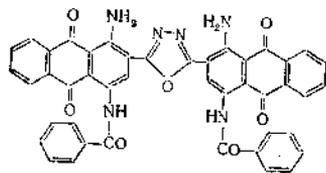
### 11.2.6.3. Антрахинон-оксадиазоловые красители

Хромофорная система красителя состоит из двух остатков антрахинона, связанных ядром оксадиазола, например:



Лейкосоединения красителей обладают средством к целлюлозному волокну, которое обусловлено присутствием в молекуле ядра оксадиазола. Средство усиливается, если в *о*-положении к ядру оксадиазола имеются гидроксид- или амидногруппы, так как в этом случае образуются внутримолекулярные водородные связи, что препятствует нарушению плоскостности молекулы и, кроме того,

Введен в л-положение к аминогруппам ЭД-заместитель цвет углубляется. Например, введением двух бензоламиногрупп получают краситель Кубовый синий З:



### 11.3. Периноновые красители

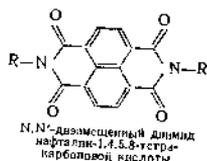
Продукты взаимодействия ангидридов ароматических *пери*-дикарбоновых кислот с ароматическими моно- и диаминными (*орто* и *пери*) называют периноновыми красителями. Они делятся на две группы: *пери*-дикарбоимидные и ароиленимидазоловые.

#### 11.3.1. *пери*-Дикарбоимидные красители

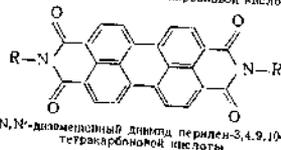
Красители являются производными ароматических *пери*-дикарбоновых кислот: нафталиндикарбоновой, нафталин- и перилентетракарбоновых кислот. Хромофорная система красителей состоит из двух и более конденсированных ароматических колец, связанных с одной или двумя *пери*-карбоимидными группами:



N-замещенный нафталидин



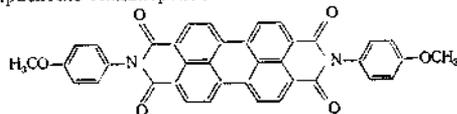
N,N'-дизамещенный диимид нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты



N,N'-дизамещенный диимид перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты

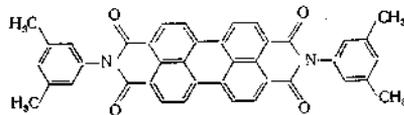
Красители — производные нафталинди- и тетракарбоновой кислоты не обладают сродством к волокну и как кубовые красители не применяются. Красители — производные перилентетракарбоновой кислоты применяются как кубовые красители, например полу-

часмый из диангидрида перилентетракарбоновой кислоты и л-анилидина краситель Индантреновый алый Р:



Окраски имеют высокую устойчивость к мокрым обработкам, хлору и свету.

При взаимодействии перилентетракарбоновой кислоты с 1-амино-3,5-диметилбензолом получается диариленимид красного цвета, который применяется к лакокрасочной и полиграфической промышленности и для крашения пластических масс:



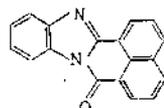
Пигмент красный 1

#### 11.3.2. Ароиленимидазоловые красители

Хромофорная система красителей характеризуется наличием имидазольного кольца, конденсированного с ароматическим кольцом и *пери*-ароилениновым остатком



бензимидазол



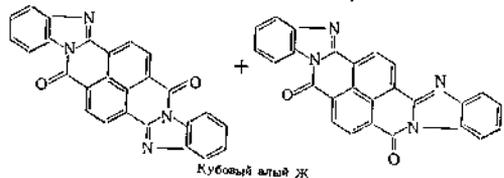
1,2-нафтохинон-4,5-бензимидазол

Имидазольное кольцо сопряжено как с бензольным, так и с нафталиновым остатком, образуя единую сопряженную систему. Введенные в такую сопряженную систему ЭД-заместители оказывают влияние на цвет.

Красители получают из ангидридов периленакарбоновых кислот и ароматических о-диаминов. При этом, чтобы краситель обладал сродством к волокну, он должен содержать не менее двух карбоильных групп. При использовании *пери*-дикарбоновых кислот получают красители с небольшой молекулярной массой, которые применяют в обычном крашении синтетических волокон или для крашения в массе.

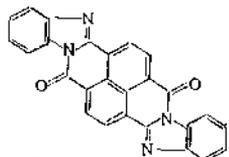
Красители — производные нафталинтетракарбоновой кислоты способны восстанавливаться, и их лейкосоединения обладают сродством к целлюлозному волокну. Так, из диангидрида нафта-

...карбионовой кислоты и *o*-фенилендиамин получают краситель Кубовый алый 2Ж, представляющий собой смесь *транс*- и *цис*-изомеров нафтоленбис(бензимидазола):

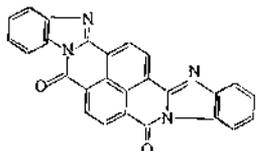


Кубовый алый 2Ж

При обработке Кубового алого 2Ж спиртовым КОН *транс*-изомер переходит в раствор. Его выделяют и выпускают под названием Кубовый ярко-оранжевый. Нерастворимый в спирте *цис*-изомер выпускается под названием Кубовый бордо



Кубовый ярко-оранжевый



Кубовый бордо

Оба красителя окрашивают целлюлозные волокна. Окраски отличаются высокой светостойкостью и устойчивостью к хлору и умеренной устойчивостью к стирке.

Красители в качестве пигментов (Пигмент ярко-оранжевый антрахиноновый и Пигмент бордо антрахиноновый) применяются в полиграфии, лакокрасочной промышленности и для крашения полимеров.

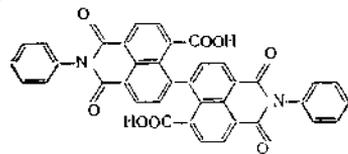
При введении ЭД-заместителей в бензимидазольный остаток или при замене его нафтимидазольным остатком цвет красителей значительно углубляется. Этим путем можно получить красители фиолетового, коричневого и других цветов.

В синтезе ароматенимидазольных красителей могут быть использованы и другие *перри*-тетракарбионовые кислоты, например перилентетракарбионовая кислота.

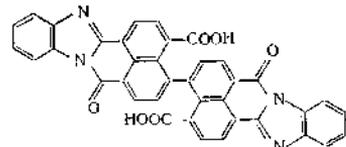
### 11.3.3. Кубогены

Кубогенами называют соединения, из которых получают перлиновые красители (пигменты) непосредственно на волокне. Для этого могут быть использованы *перри*-дикарбионовые и *перри*-тетракарбионовые кислоты и ароматические *орто*- и *перри*-диамины. Красители

получают, нанося на ткань натриевую или аммонийную соль кислоты, диамина и хлорид аммония; последующую термообработку проводят при 130—140°C в течение 2—3 мин. Подбором кубогенов можно получить различные цвета. Можно использовать в качестве кубогенов продукты взаимодействия 1,1'-бифафтол-4,4',5,5',8,8'-гексакрбионовой кислоты или ее ангидрида с первичными аминами или диаминами.

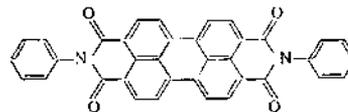


(I) кубоген *перри*-дикарбионидного ряда

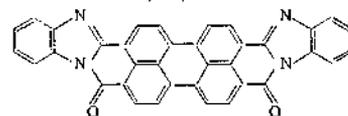


(II) кубоген ароматенимидазольного ряда

Ткань обрабатывают кубогеном (I или II) в щелочной среде в присутствии восстановителя (дитионита натрия или ронгалита) при 80—85°C и затем окисляют. На ткани образуются, соответственно, ярко-красный *перри*-карбионидный или синий ароматенимидазольный красители — производные перилентетракарбионовой кислоты.



ярко-красный



синий

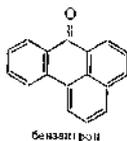
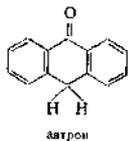
Красители характеризуются высокой устойчивостью ко всем видам обработок.

## 11.4. Полициклохиноновые (антроновые) красители

Ароматические многоядерные (полициклические) соединения с достаточным числом конденсированных колец и линейной структурой поглощают в видимой области спектра, хотя не содержат поляризующих заместителей. Все они имеют замкнутую систему сопряжения. Например, линейный четырехъядерный тетрацен имеет оранжевый цвет, а шестиядерный гексацен — синевато-зеленый.

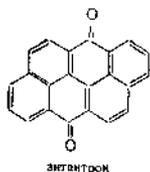
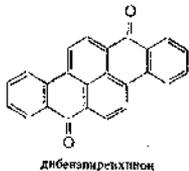
Хромофорная система полициклохиноновых красителей отличается от ароматических полициклических соединений наличием двух ЭА-заместителей в виде карбонильных групп, входящую в общую систему сопряжения. Карбонильные группы полициклохинонов восстанавливаются дитионитом натрия с образованием лейкосоединений, обладающих средством к целлюлозным волокнам. Восстановление происходит при высокой щелочности «куба» и поэтому ими можно окрашивать только высокощелочные целлюлозные волокна.

Представляющие практический интерес полициклохиноновые красители можно рассматривать как производные антраона и бенз-антраона.

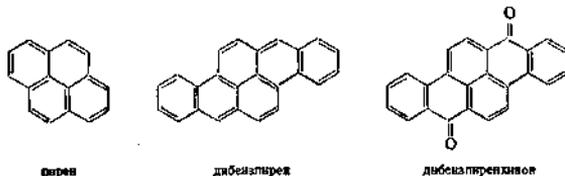


### 11.4.1. Группа антраона

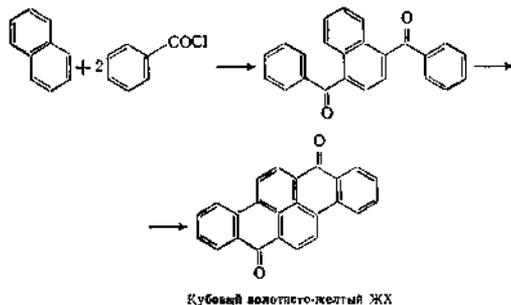
Красители этой группы можно рассматривать как продукты конденсации двух молекул антраона, в результате которой образуются дибензпиренхинон и антрапирон.



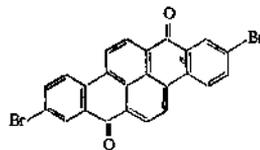
Основой строения дибензпиренхинона является пирен, конденсированный с двумя остатками бензола.



Дибензпиренхинон получают из нафталина и бензоилхлорида в присутствии хлорида алюминия с последующей циклизацией; выпускают под названием Кубовый золотисто-желтый ЖХ.

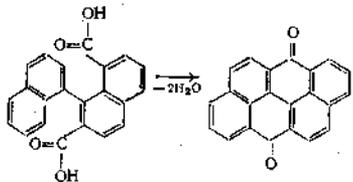


Для усиления средства лейкосоединения к целлюлозным волокнам его бромруют и получают дибромпроизводное. При этом цвет углубляется до красноватого. Дибромпроизводное выпускают как краситель под названием Кубовый золотисто-желтый КХ:

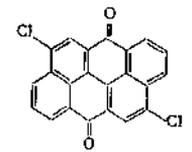


кон в для печати по целлюлозным волокнам и натуральному шелку. Окраски устойчивы к мокрым обработкам и трению, но красители несколько ослабляют окрашенное волокно под действием света.

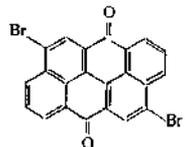
Антаврон получают циклизацией 1,1'-бинафтил-8,8'-дикарбоновой кислоты



Лейкосоединение антаврона имеет еще меньшее сродство к волокну, чем лейкосоединение дибензпиренхинона, поэтому в молекулу вводят два атома хлора или брома; выпускают как краситель под названием Кубовый ярко-оранжевый ЖХ и Кубовый ярко-оранжевый КХ



Кубовый ярко-оранжевый ЖХ



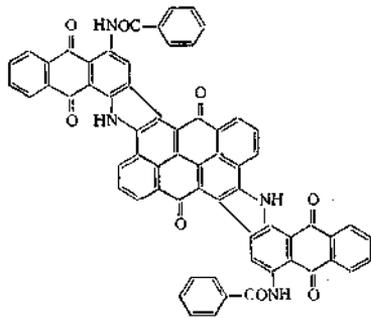
Кубовый ярко-оранжевый КХ

Красители применяются для крашения и печати по целлюлозным волокнам, для печати по льняным тканям и для крашения бумаги. Окраски обладают высокой светостойкостью и устойчивостью к хлору и мокрым обработкам.

Кубовый ярко-оранжевый КХ под названием Пигмент ярко-оранжевый антрахиноновый К применяется для крашения пластических масс и в полиграфической промышленности.

При араминировании (ариламинировании) дибромантаврона 1-амино-4-бензоиламином, с последующим карбазолизированием, по-

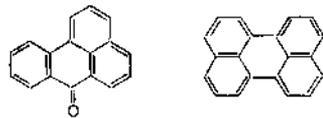
лучают краситель Кубовый серый 2С:



Краситель применяется для крашения плотных тканей. Окраски устойчивы ко всем видам воздействий.

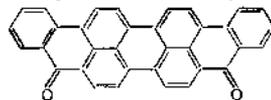
#### 11.4.2. Группа бензантрона

При щелочном плавлении бензантрона в присутствии окислителей образуется дибензантрон (виолантрон), известный как краситель Кубовый темно-синий О. Его можно рассматривать как производное перилена



бензантрон

перилена

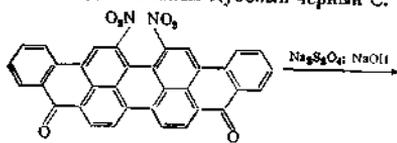


Кубовый темно-синий О

Кубовый темно-синий О окрашивает целлюлозное волокно в сине-фиолетовый цвет. Окраски исключительно устойчивы ко всем видам обработок.

Нитрованием Кубового синего О получают динитропроизводное. При его восстановлении в лейкосоединение восстанавливаются карбонильные и нитрогруппы, получается лейкосоединение диами-

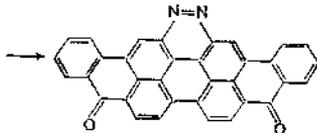
нодидбензантрон, которое обладает хорошим средством к целлюлозному волокну. При окислении лейкосоединения на ткани сначала образуется диаминодибензантрон зеленого цвета, затем окисляются аминогруппы и получается краситель глубокого черного цвета. Остановить окисление лейкосоединения на образовании продукта зеленого цвета невозможно. Динитродибензантрон как краситель выпускают под названием Кубовый черный С.



Кубовый черный С

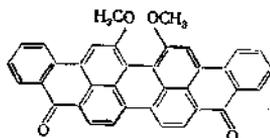


зеленый

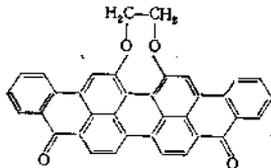


черный

Красители зеленого цвета, не изменяющие цвет от действия окислителей и восстановителей, получают метилированием дигидроксибензантрона метиловым эфиром бензолсульфокислоты и выпускают под названием Кубовый ярко-зеленый С; при взаимодействии с окисью этилена или β-хлорэтиловым эфиром бензолсульфокислоты получается краситель Кубовый темно-синий 23



Кубовый ярко-зеленый С



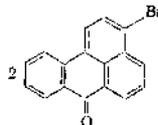
Кубовый темно-синий 23

Кубовый ярко-зеленый С является одним из прочных красителей зеленого цвета. Применяется для крашения целлюлозных волокон, натурального шелка, а также полистирола, амнопластов и резины. Окраски обладают высокой светостойкостью и устойчивостью ко всем видам обработок.

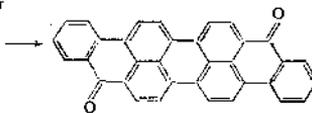
Бромированием Кубового ярко-зеленого С получают дибромпроизводное, которое выпускают под названием Кубовый ярко-зеленый Ж. Применяется для крашения целлюлозных волокон и вискозы в массе.

Оба красителя как Пигменты ярко-зеленые С и Ж применяются для крашения пластических масс.

При обработке бромбензантрона полисульфидом натрия получают дибензантронилсульфид, при щелочном плавлении которого образуется изодибензантрон:



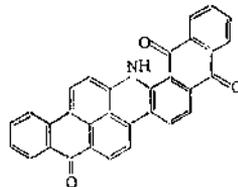
Бромбензантрон



Изодибензантрон

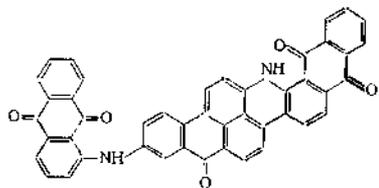
Изодибензантрон имеет тусклый красновато-фиолетовый цвет; его лейкосоединение обладает недостаточным средством к волокну, поэтому его подвергают хлорированию до дихлорпроизводного и дихлорпроизводное выпускают как Кубовый ярко-фиолетовый К. Краситель применяется для окрашивания хлопчатобумажных тканей, шелка, вискозного волокна. окраска характеризуется высокими показателями устойчивости. Под названием Пигмент ярко-фиолетовый антрахиноновый К применяется для крашения пластических масс, используется также в лакокрасочной промышленности.

При взаимодействии бромбензантрона с 1-аминоантрахином получают краситель Кубовый темно-зеленый Ж:



Краситель применяется для крашения хлопчатобумажных тканей и вискозы в массе. Окраска имеет высокую светостойкость, хорошую устойчивость к хлору и стирке.

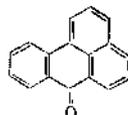
из дибромбензантраона и 1-аминоантрахинона получают интeресный краситель Кубовый серый 23:



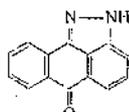
Краситель окрашивает целлюлозные волокна с хорошими прочностными показателями окраски.

#### 11.4.3. Группа пиразолантраона

Красители — производные пиразолантраона по своим свойствам близки бензантроновым красителям. Пиразолантрон и бензантрон имеют одинаковую хромофорную систему

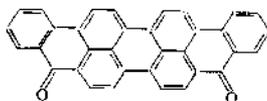


бензантрон

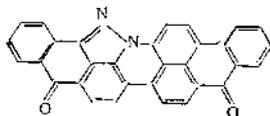


пиразолантрон

Аналогичные соединения, производные бензантраона и пиразолантраона, имеют сходные окраски, например:



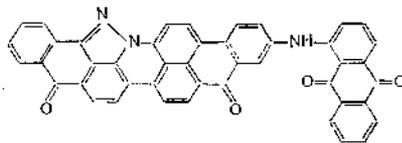
Кубовый темно-синий O



Кубовый темно-синий K

Лейкосоединения пиразолантроновых красителей обладают сходством к целлюлозным волокнам. Красители применяются как кубовые. Промышленное значение имеет Кубовый темно-синий K, получаемый из пиразолантраона и бромбензантраона, и Кубовый се-

рый С, получаемый из пиразолантраона, дибромбензантраона и 1-аминоантрахинона



Кубовый серый С

Оба красителя применяются для окраски целлюлозных волокон. Окраски очень светостойки и устойчивы к хлору и стирке.

#### 11.5. Кубозоли

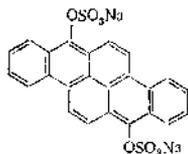
Кубовые красители имеют всю цветовую гамму, кроме ярко-красных цветов. В подавляющем большинстве окраски обладают высокими прочностными показателями ко всем видам обработок и высокой светостойкостью. Они представляют большой интерес для текстильной промышленности. Однако красители имеют ряд недостатков, связанных с их применением. Прежде всего, многие кубовые красители имеют плотную кристаллическую упаковку и к тому же трудно восстанавливаются в лейкосоединения. Восстановление проходит в щелочной среде, что исключает применение большей части красителей для крашения белковых волокон и, наконец, процесс восстановления является чисто химическим, т. е. не имеет прямого отношения к текстильной промышленности.

Лейкосоединения кубовых красителей имеют значительное сродство к волокну (17—25 кДж/моль). В момент крашения краситель закрепляется на наиболее доступных участках поверхности волокна, плохо перераспределяется и с трудом проникает в глубь волокна. Трудно прокрашиваются плотные ткани. Поэтому кубовые красители превращают в такие соединения, при крашении которыми устраняются многие отмеченные выше недостатки. Такими соединениями являются кубозоли.

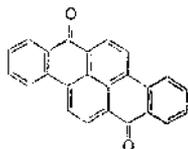
Кубозолями называют растворимые в воде натриевые соли сернистых эфиров лейкосоединений общей формулы  $ROSO_2Na$ . Они устойчивы на воздухе, не расщепляются в нейтральном, слабощелочном и слабощелочном растворах, растворяются в воде и окрашивают целлюлозные волокна из нейтральной или слабощелочной ванны, а белковые волокна — из кислой ванны.

Сродство к волокну у кубозолей меньше, чем у соответствующих им лейкосоединений, поэтому окраски получают более ровными и устойчивыми к трению, чем при крашении лейкосоединениями.

После крашения кубозоли на волокне подвергаются гидролизу в слабощелочной среде в присутствии слабых окислителей. Эфир в этом омыляется, высвобождающееся лейкосоединение окисляется в краситель, который закрепляется на волокне. В качестве окислителя применяют нитрит натрия или хлорное железо. Например, при окислении Кубозоля золотисто-желтого ЖХ на ткани фиксируется Кубовый золотисто-желтый ЖХ:



Кубозоль золотисто-желтый ЖХ



Кубовый золотисто-желтый ЖХ

В названии кубозоля слово «кубозоль» заменяет слово «кубовый» в названии исходного красителя; например, Кубозоль ярко-зеленый С — производное Кубового ярко-зеленого С и т. д.

Применение кубозолей упрощает процесс крашения кубовыми красителями, так как при этом исключается необходимость воздействия на волокно сильнощелочными растворами, что предохраняет его от разрушения, дает возможность окрашивать, кроме целлюлозных волокон, шерсть и шелк, обеспечивает получение ровных окрасок, лучшее прокрашивание материала по всей его толщине и более устойчивые к трению окраски. Однако кубозоли имеют более высокую стоимость; светостойкость окрасок несколько ниже, чем по сравнению с кубовыми красителями.

## ГЛАВА 12

### Сернистые красители

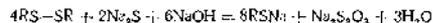
Сернистыми красителями называют продукты, которые образуются при взаимодействии ароматических соединений определенного строения с серой, сернистым натрием (сульфидом натрия) и полисульфидами натрия при повышенной температуре.

Сернистые красители представляют собой аморфные порошки, нерастворимые в воде, в кислотах и большинстве щелочей. При обработке сернистых красителей водным раствором сернистого натрия они восстанавливаются до лейкосоединений, натриевые соли которых растворяются в воде, обладают сродством к целлюлозным волокнам и легко поглощаются ими. При окислении кислородом

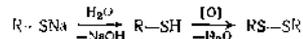
воздуха лейкосоединение превращается в исходный сернистый краситель.

Сернистыми красителями окрашивают только целлюлозные волокна, так как белковые волокна в этой среде значительно ослабляются. Следовательно, процесс крашения сернистыми красителями, как и кубовыми, состоит из трех стадий: 1) приготовление растворимой формы красителя — лейкосоединения, 2) крашение волокон и 3) окисление лейкосоединения в краситель.

Обычно сернистые красители растворяют в присутствии едкого натра; образованием натриевой соли лейкосоединения сернистого красителя можно записать уравнением, представив формулу сернистого красителя в общем виде как R—S—R:



Натриевая соль легко гидролизуются, и сульфгидрильная группа затем окисляется кислородом воздуха, получается исходный краситель:

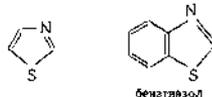


Сернистые красители дают окраски, достаточно устойчивые к трению, мокрым обработкам, к действию света, но уступающие окраскам другими красителями по яркости и чистоте цвета.

По строению сернистые красители можно разделить на три группы: тиазоловые, тиазиновые и диазиновые.

#### 12.1. Тиазоловые красители

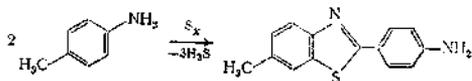
Тиазоловые красители содержат пятичленный гетероцикл тиазола, который поглощает в УФ-области спектра. Конденсация его с различными ароматическими ядрами (бензольным, антрахиноновым и т. п.) приводит к смещению полосы поглощения в длинноволновую область спектра. Следовательно, хромофорная система красителей состоит из ядра тиазола и конденсированного с ним ароматического ядра.



Наличие в молекуле ядра тиазола обуславливает сродство красителей к целлюлозным волокнам за счет образования водородных связей гетероатомами.

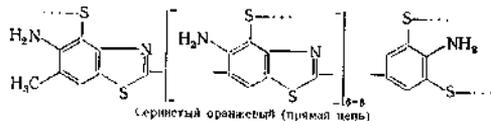
Тиазоловые красители получают осеренением (запеканием с серой) ароматических углеводородов, способных образовывать ядро тиазола, при высоких температурах (осеренение методом запекания, или сухого сернистого плава). Так, например, из л-толуидина

получают 6-метил-2-(4'-аминофенил)бензтиазол («дегидротри-*л*-толуидин»):



При длительном нагревании образуется соединение с несколькими тиазоловыми кольцами и сульфгидрильными группами; при окислении сульфгидрильных групп воздухом молекулы связываются между собой дисульфидными или сульфоксидными группами. Получаются нерастворимые в воде окрашенные продукты, переходящие в раствор при восстановлении сульфидом натрия, т. е. типичные сернистые красители.

Сернистые тиазоловые красители имеют желтый, оранжевый, желто-коричневый и коричневый цвет. Так, запеканием *ж*-толуиленамина с серой получают Сернистый оранжевый, в молекуле которого шесть-восемь остатков бензтиазола, связанных дисульфидными группами:

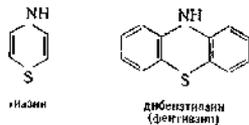


Краситель окрашивает целлюлозное волокно в оранжевый цвет; окраски устойчивы к мокрым обработкам, но недостаточно светостойки.

Из других сернистых тиазоловых красителей отметим Сернистый коричневый Ж, получаемый из 2,4-динитроанилина. По строению он близок Сернистому оранжевому.

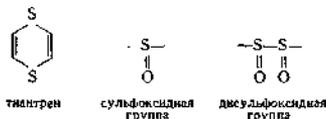
## 12.2. Тиазиновые красители

Красители являются производными дибензтиазина

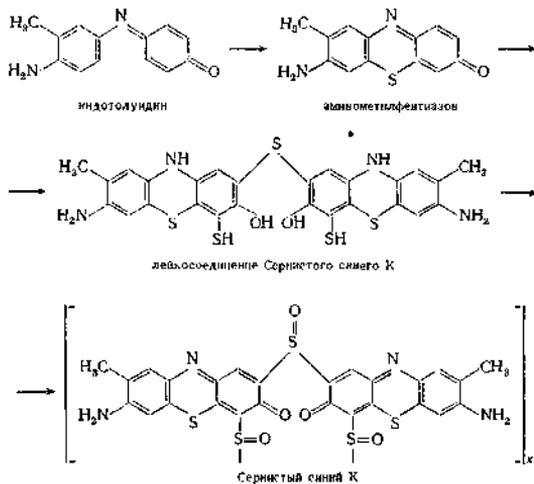


Красители получают осеребренным хинонминовых красителей полисульфидами натрия состава  $\text{Na}_2\text{S}_2$  до  $\text{Na}_2\text{S}_6$ . Реакцию прово-

дят в водном (иногда спиртовом) растворе при 100—120°C (мокрым сернистым плавл, или сернистая «варка»). Этим методом получают сернистые красители синего, голубого, зеленого и черного цветов. Процесс «варки» проходит через стадии восстановления и последовательного образования меркаптопроизводных, циклических ядер тиазина и тиантрена, сульфоксидных и дисульфоксидных групп.

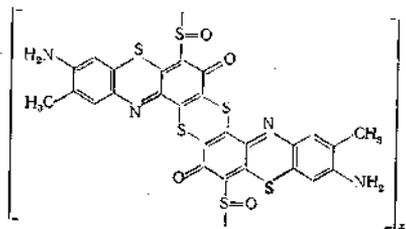


Так, например, «варкой» ацетотолуидина, синтезированного из *о*-толуидина и фенола, с полисульфидом натрия состава  $\text{Na}_2\text{S}_{4,8}$  в водной среде при 105—110°C получают Сернистый синий К. Процесс схематически можно представить следующим образом:



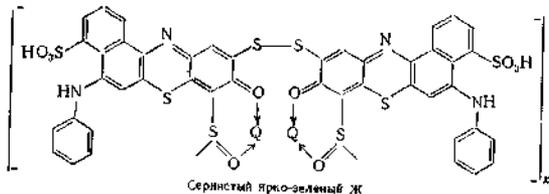
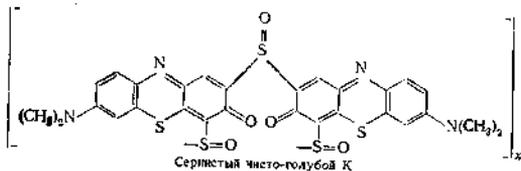
Через сульфоксидные группы (—SO—) фрагменты связываются между собой в молекулу красителя.

Строение Сернистого синего К не доказано. Можно предполагать, что остатки фентиазина могут быть связаны ядром тиантраина, например:



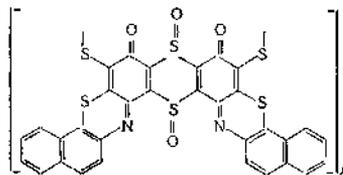
Сернистый синий К окрашивает целлюлозное волокно. Окраски устойчивы к стирке, но мало устойчивы к действию хлора.

Из индоанилина, синтезированного из *l*-аминодиметиланилина и фенола, получают краситель Сернистый чисто-голубой К, а из индоанилина, полученного из фенил-перн-кислоты и *l*-аминофенола — Сернистый ярко-зеленый Ж (где Q=Cus):



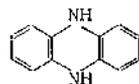
При осернении индоанилинов, содержащих ядро нафталина, получают красители черного цвета, например Сернистый черный С.

Окраска Сернистым черным С имеет высокую светостойкость и устойчивость к стирке, хлору и не разрушает волокно

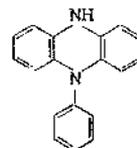


### 12.3. Диазиновые красители

Основой этой группы красителей является дигидрофеназин и фенилдигидрофеназин, т. е. соединения, содержащие два атома азота (диазины)

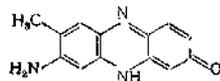


дигидрофеназин



фенилдигидрофеназин

Замещенные диазины являются красителями основного характера, а при введении сульфогрупп они приобретают кислотный характер. Осернением диазиновых красителей методом варки получают сернистые красители. При осернении характерная для диазиновых красителей хромофорная система остается неизменной, а их молекулы соединяются дисульфидными связями. Так, например, осернением диазина, полученного из *m*-толулендиаминна и *l*-аминофенола, полисульфидом состава  $\text{Na}_2\text{S}_4$  синтезируют Сернистый коричневатый К, а с полисульфидом состава  $\text{Na}_2\text{S}_{5.5}$  Сернистый бордо С.



Сернистый коричневатый К

Сернистый коричневатый К окрашивает целлюлозные волокна в красновато-коричневый цвет.

Сернистые диазиновые красители черного цвета получают методом сернистой варки из 2,4-диаминофенола. При этом фрагмент



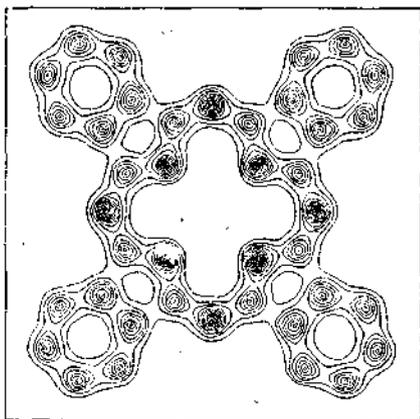


Рис. 11.

Распределение электронной плотности в молекуле фталоцианина. Линии соединяют места с равной электронной плотностью. Густые скопления линий — места повышенной электронной плотности.

ствую кислот и щелочей, почти нерастворимы в органических растворителях даже при нагревании.

Цвет комплексных соединений зависит от металла — комплексообразователя и изменяется в пределах голубой — зеленый.

Периферийные (бензольные) атомы водорода фталоцианина и его металлокомплексов могут быть заменены на другие атомы или группы атомов, при этом происходит углубление цвета.

Металлокомплексы в промышленности получают нитрильным и мочевиным («сухим» или «мокрым») способами.

Нитрильный способ состоит в том, что фталонитрил и соль металла нагревают до 140°C в присутствии хлорида натрия или других солей и затем температура самопроизвольно повышается до 250—300°C.

По мочевиному способу смесь фталевого ангидрида, мочевины, соли металла в определенных пропорциях в присутствии катализатора (молибдат аммония, борная кислота) подвергают нагреванию («запеканию») при температуре 220—230°C определенное время или нагревают в трихлорбензоле при температуре его кипения («мокрым» способ).

Независимо от способа синтеза технический продукт получается в виде кристаллической β-модификации.

Из металлфталоцианинов наибольшее значение имеет медьфталоцианин, из которого получают фталоцианиновые пигменты и растворимые красители.

### 13.1. Фталоцианиновые пигменты

Фталоцианиновые пигменты, получаемые из медьфталоцианина, нерастворимы в воде, в большинстве органических растворителей, маслах, исключительно устойчивы к действию света, высокой температуры, кислот и щелочей. На воздухе выдерживают нагревание без разложения до 500°C, возгораются в вакууме при 580°C, не разрушаются расплавленными едкими щелочами и кипящими кислотами (исключая азотную, которая разрушает их). Чистый цвет и яркость оттенков, высокая термо- и светостойкость делают пигменты исключительно ценными для цветной печати в полиграфии, лакокрасочной промышленности, для крашения резины, пластических масс и т. д.

Медьфталоцианиновые пигменты существуют в разных кристаллических модификациях. Все модификации голубого цвета, но различаются оттенками: неустойчивая α-модификация имеет красноватый оттенок, устойчивая α-модификация — зеленоватый, β-модификация — еще более зеленый. Неустойчивая α-модификация обладает наибольшей интенсивностью окраски и применяется в полиграфических красках и лакокрасочных составах, не содержащих органических растворителей; β-модификация и устойчивая α-модификация применяются в красочных составах, содержащих органические растворители.

Различные модификации медьфталоцианина с необходимыми пигментными свойствами получают в зависимости от способа обработки технического продукта.

При получении медьфталоцианина из фталонитрила вместе с основным продуктом образуется 50% его моноклорзамещенного в результате участия в реакции  $\text{CuCl}_2$ .

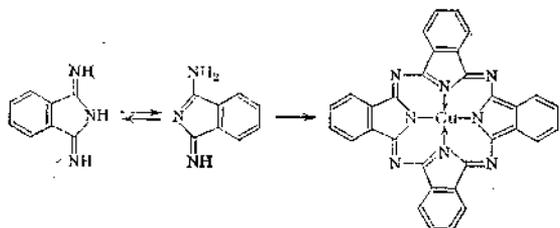
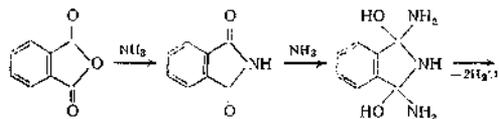


Считают, что фталонитрил реагирует в мезомерной форме би-π-ионного иона. Металл выполняет роль координационного центра.

При пересаживании смеси продуктов из 85—90% серной кислоты β-модификация превращается в неустойчивую α-модификацию. Полученный продукт выпускается под названием Пигмент голубой фталоцианиновый У (устойчивый).

Если технический медьфталоцианин, содержащий примесь хлорированного продукта, перевести в сульфат, выделить последний и затем гидролизовать, то получается более яркий пигмент с зеленоватым оттенком. Этим способом получают Пигмент голубой фталоцианиновый ЗУ.

Неустойчивую  $\alpha$ -модификацию пигмента получают из фталевого ангидрида, мочевины и хлористой меди в присутствии катализатора в трихлорбензоле при 200°С. Образование медьфталоцианина в этих условиях можно представить приводимой ниже схемой:



После отделения трихлорбензола технический продукт обрабатывают серной кислотой в присутствии касторового масла. Полученный пигмент выпускают под названием Пигмент ярко-голубой фталоцианиновый К.

При диспергировании этого пигмента в органических растворителях в присутствии поваренной соли  $\alpha$ -модификация превращается в  $\beta$ -модификацию, получается Пигмент голубой фталоцианиновый В43У (Б —  $\beta$ -модификация).

Путем сухого запекания фталевого ангидрида, мочевины и однохлористой меди в присутствии катализатора получают технический продукт, который затем превращают в пигмент переосаждением из серной кислоты и выпускают под названием Пигмент голубой фталоцианиновый.

Исчерпывающим хлорированием медьфталоцианина в расплаве хлорида алюминия и хлорида натрия (поваренная соль) или тионилхлорида и хлорида алюминия, с последующим переосаждением продукта хлорированья, получают соответственно Пигмент зеленый фталоцианиновый и Пигмент ярко-зеленый фталоцианиновый, содержащие 14—16 атомов хлора. Оба пигмента по химической устойчивости мало уступают голубым фталоцианиновым пигментам и используются в полиграфической и лакокрасочной промышленности, для крашения резины, пластических масс и т. п.

## 13.2. Растворимые и нерастворимые Фталоцианиновые красители

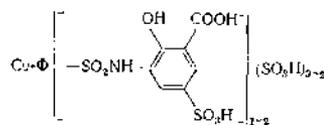
К растворимым фталоцианиновым красителям относятся прямые, активные и цианоловые красители, к нерастворимым — кубовые и фталоцианогены.

### 13.2.1. Прямые красители

Прямой бирюзовый светопрочный представляет собой дисульфокислоту медьфталоцианина, получаемую сульфированием медьфталоцианина с последующим выделением в виде натриевой соли. Краситель растворяется в воде, обладает сродством к целлюлозным волокнам, применяется для крашения хлопчатобуточных тканей, вискозного волокна, полушерсти и шелка, а также для приготовления Лака бирюзового (барсовая соль, осажденная на гидроксиде алюминия), который используется в производстве обоев, в полиграфической и бумажной промышленности.

При взаимодействии медьфталоцианина (Cu-Ф) с хлорсульфоновой кислотой в присутствии тионилхлорида образуется тетрасульфохлорид Cu-Ф (SO<sub>2</sub>Cl)<sub>4</sub>, который является исходным продуктом для получения ряда красителей. Так, при обработке его амином получают краситель Прямой бирюзовый светопрочный К, представляющий собой диаммонийную соль дисульфамида медьфталоцианина Cu-Ф(SO<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. При взаимодействии сульфохлорида с амином два атома хлора замещаются на аминогруппы, а два других гидролизуются до сульфогрупп, которые образуют аммонийную соль. Прямой бирюзовый светопрочный К применяется для крашения целлюлозных волокон. Окраски имеют более чистый оттенок, чем окраски Прямых бирюзовых светопрочных.

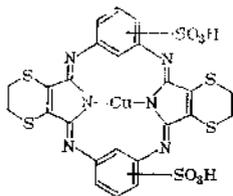
Взаимодействием тетрасульфохлорида с 3-амино-5-сульфосалициловой кислотой получают краситель Хромовый бирюзовый для шелка:



Он содержит до двух арилсульфонамидных остатков, с гидроксильной и карбоксильной группами, расположенными рядом, способными образовывать комплексные соединения, и две сульфогруппы.

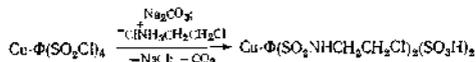
При сульфировании серусодержащего аналога (изолога) фталоцианина меди, полученного из дигидродитиоциклоиндолинена, *m*-фенилендиамина и соли меди, образуется растворимый кра-

ситель, содержащий две сульфогруппы и окрашивающий целлюлозное волокно в черный цвет.



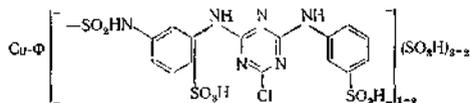
### 13.2.2. Активные красители

При взаимодействии тетрасульфохиорида медьфталоцианина с гидроксидом хлорэтилена получается краситель Активный бирюзовый 23



Активной группой является  $\beta$ -хлорэтильная ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ), которая реагирует с амино- и гидроксигруппами окрашиваемых волокон аналогично винилсульфоновой группе.

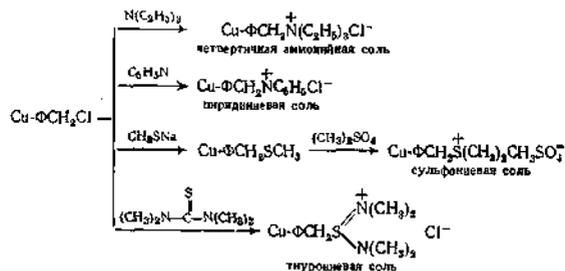
Активные фталоцианиновые красители получают также с использованием цианурхлорида. Для этого тетрасульфохиоридмедьфталоцианина обрабатывают 1,3-фенилендиамин-4-сульфокислотой и затем аминогруппу адилрируют цианурхлоридом или продуктом замещения в нем одного из атомов хлора остатком аминосульфокислоты, например



### 13.2.3. Цианоловые красители

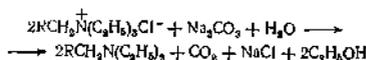
Цианоловыми называют фталоцианиновые красители, содержащие четвертичные аммониевые или третичные сульфониевые группы. Красители получают взаимодействием  $\omega$ -хлорметильных производных медьфталоцианина с третичным амином (в том числе с пиридином), алкантисолом или алкильным эфиром *n*-толуолсульфокислоты, или тетраакрилатмочевинной. В результате образуются со-

ответственно четвертичные аммониевые, пиридиновые, третичные сульфониевые или тиурониевые соли — цианалы:

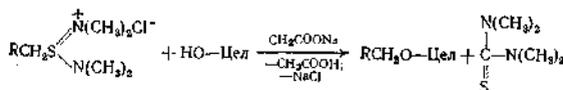


Для получения красителя достаточно двух  $\omega$ -хлорметильных групп в медьфталоцианине.

Цианоловые красители растворимы в воде, обладают средством к целлюлозным волокнам. Применяются в гладком крашении и печати. После крашения волокно обрабатывают раствором соды, а после печати — запаривают. При этом третичные и четвертичные ониевые соли распадаются, образуют нерастворимые в воде красители, которые прочно удерживаются волокном



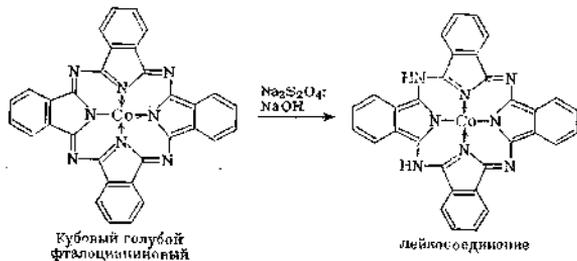
В случае пиридиновой и тиурониевой солей либо также получается нерастворимый краситель, или эти соли могут образовать ковалентную связь с целлюлозой, например



### 13.2.4. Кубовые красители

Моносулфохиорида кобальтфталоцианина и кобальтфталоцианина с примесью его моносулфохиориды под действием дитионита натрия в щелочной среде переходят в раствор (восстанавливаются), образуя «куб» оливкового цвета. Лейкосоединение обладает сред-

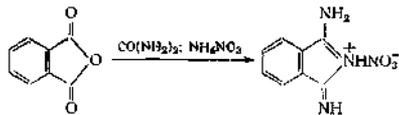
ством к целлюлозным волокнам. Процесс восстановления можно представить следующей схемой:



Фталоцианиновый краситель под названием Кубовый голубой применяется для крашения целлюлозных волокон. Окраски весьма светостойки, устойчивы к стирке, но мало устойчивы к действию хлора.

### 13.2.5. Фталоцианогены

Фталоцианогенами, или фталогенами называют соединения, из которых получают нерастворимые фталоцианиновые красители непосредственно на волокне. Наиболее распространенным из них является 1-амино-3-иминоизоиндоленин, который получают из фталового ангидрида, мочевины и нитрата аммония при 165—190°C. Образующийся в виде нитрата продукт при действии щелочи превращается в свободное основание, которое получило название Фталоцианоген 43М:



Фталоцианогены применяются для гладкого крашения и печати по хлопчатобумажной ткани. В состав красильного раствора или печатной краски, например, при использовании Фталоцианогена 43М, входит медная соль трилона А, мочевины и веноногенное поверхностноактивное вещество. При тепловой обработке в термическом зрелом образует яркая и устойчивая глубокая окраска медьфталоцианина. В других случаях помимо аминоиминоизоиндоленина в красильный раствор входят соли металлов — комплексобразователей, высококипящие растворители, обладающие свой-

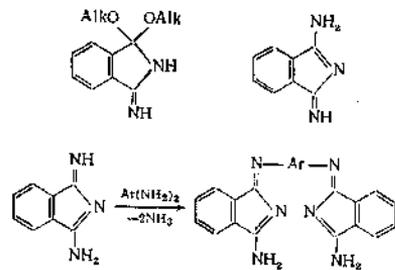
ствами восстановителей (этиленгликоли, формамиды) и поверхностноактивные вещества.

Из дигидродитиоциклоаминоиминоизоиндоленина и соли меди на ткани получают окраски черного цвета с синим и фиолетовым оттенком.

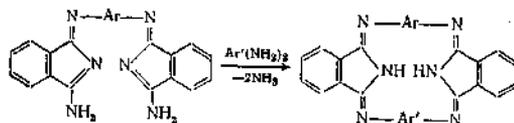
### 13.3. Другие макрогетероциклические красители

Фталоцианиновые красители имеют только глубокие цвета — голубые и зеленые, так как их основу составляет тетрабензотетрапорфин, хромофорная система которого обуславливает его глубокий синий цвет. Усложнение хромофорной системы присоединением ядер бензола и введением ЭД- и ЭА-заместителей в фталоцианин ведет к еще большему углублению окраски — до зеленого цвета.

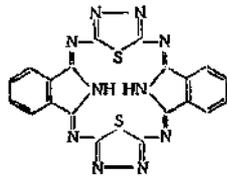
Для получения подобных фталоцианину макрогетероциклических красителей более высокого цвета необходимо разорвать (разомкнуть) цепочку сопряжения макрокольца фталоцианина или уменьшить число π-электронов в хромофорной системе красителя. Получение такого типа соединений осуществляют ступенчатым синтезом; сначала получают нециклические фрагменты молекул и затем макрогетероциклические соединения (макрогетеропиклы). Нециклические соединения (арилены) получают, используя 3,3-диалкокси-1-иминоизоиндоленин или 3-амино-1-иминоизоиндоленин и ароматические диаминны



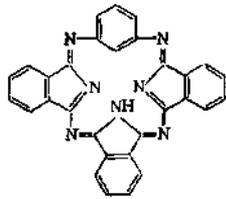
Полученные арилены легко вступают в реакцию с диаминами с образованием макрогетероциклических соединений



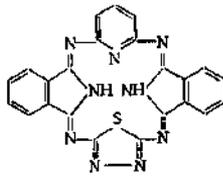
С использованием диаминов (м-фенилендиамин, 2,6-диаминопиридин, 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазол, 2,5-дцианотиофен в т. п.) были получены различные макрогетероциклические соединения:



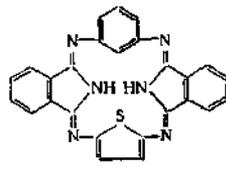
I



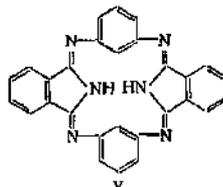
II



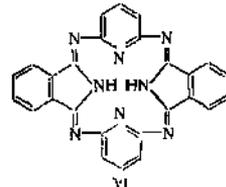
III



IV



V



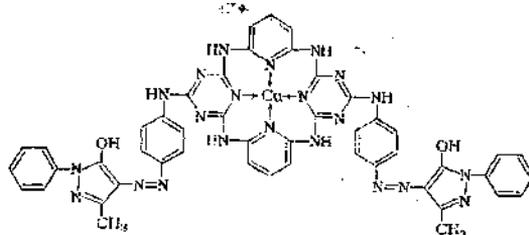
VI

В соединении I единая сопряженная система макрокольца сохраняется, но число π-электронов по сравнению с фталоцианином (тетрабензотетраазофен) значительно меньше. Во всех остальных соединениях не только уменьшилось число π-электронов, но и сопряженная система макрокольца разомкнута остатками диаминов: в соединениях II, III и IV — один раз, а в соединениях V и VI — дважды. Соответственно соединению I имеет красно-коричневый цвет, соединение II — пурпурный, III и IV — оранжевый, а V и VI — желтый. Образование комплексных соединений с металлами приводит к значительному углублению цвета, например в случае соединения V с солями меди — от желтого до оранжевого. Медный комплекс соединения II известен как высокоэффективный

свето- и термостабилизатор полиамидной смолы под названием Стабилиз-9.

Подобно фталоцианнам, комплексные соединения макрогетероциклических соединений существуют в различных кристаллических модификациях; например, желтый цвет кристаллов соединений V и VI после возгонки в вакууме изменяется до оранжевого и красного.

Несопряженные макрогетероциклические соединения (бесцветные) используются в качестве носителей хромофорной системы при получении пигментов, относящихся к другим классам красителей. Бесцветная макрогетероциклическая основа таких пигментов обуславливает их высокую температуру плавления, миграционную устойчивость и низкую растворимость в органических растворителях, а хромофорная система — чистоту и яркость окраски. В качестве примера можно привести ярко-желтый пигмент, полученный из цианурхлорида, 2,6-диаминопиридина и моноазокрасителя:



Пигменты такого типа отличаются высокой устойчивостью к действию органических растворителей, химических реагентов, высокой термостойкостью и миграционной устойчивостью в лакокрасочных покрытиях и резине.

## глава 14

### Флуоресцентные (оптические) отбеливатели

Флуоресцентными, или оптическими, отбеливателями называют такие соединения, которые поглощают лучи с длиной волны 340—400 нм и преобразуют их в лучи с длиной волны 415—466 нм — ви-

димо части спектра. В зависимости от длины поглощенных лучей цвет флуоресценции может быть фиолетовым (максимум флуоресценции 415—429 нм), синим (430—440 нм) и голубым (441—466 нм). В качестве оптических отбеливателей чаще всего используются соединения с голубой флуоресценцией (излучение с длиной волны 400—500 нм).

В отличие от оптических отбеливателей, флуоресцентные красители поглощают свет в видимой области спектра, как обычные красители. Следствием флуоресценции красителей является усиление их яркости.

Оптические отбеливатели применяются как обычные красители и часто называются белыми красителями.

Белая бумага, целлюлозные и другие белые ткани и волокна, поглощая часть лучей коротковолновой области спектра, приобретают желтизну. Если на такие пожелтевшие тела нанести оптические отбеливатели, то последние, испуская лучи с длиной волны 400—500 нм, компенсируют поглощенную часть видимых лучей и восполняют спектр отраженного света. В результате «степень белизны» тел повышается — эффект оптического, или флуоресцентного, отбеливания. Оптические отбеливатели широко используются при белили природных и синтетических материалов (хлопка, шерсти, шелка, волоса, вискозы, ацетатов целлюлозы, полиамидов, полиуретанов, полиакрилонитрила, полипропилена, полиэфира), бумаги, пластических масс, для повышения белизны при вытравной узорчатой печати на ткани, для оживления цвета окрашенной ткани и т. д.

Оптические отбеливатели входят в состав стиральных порошков, а также в состав веществ, используемых при химической чистке.

Нерастворимые в воде, но растворимые в органических растворителях оптические отбеливатели используются для синтетических волокон, в химической чистке с помощью органических растворителей.

Как и красители, оптические отбеливатели должны обладать хорошей светостойкостью, устойчивостью к действию кислот и оснований, окислителей и восстановителей; они не должны образовывать комплексных соединений с металлами. Отбеливатели, используемые для отбеливания полимерных смол в массе, должны быть термостойкими.

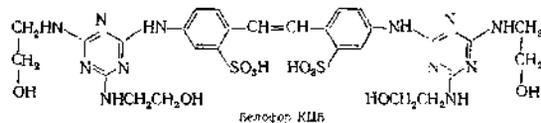
Способ применения оптических отбеливателей апалогичен способу крашения прямыми и кислотными красителями: целлюлозные волокна обрабатывают соответствующими оптическими отбеливателями в нейтральной или слабощелочной ванне, полиамидное волокно, шелк, шерсть (весьма редко) — в слабокислой среде. Полиэфирное и ацетатное волокна отбеливаются дисперсиями отбеливателей, а полиакрилонитрильные — катионными отбеливателями.

Отечественная промышленность выпускает оптические отбеливатели под названием «Белофоры» с добавлением буквенных обозначений. Первая буква означает сообщаемый отбеленному мате-

риалу оттенок, например, К — красный, О — оранжевый, С — синеватый. Вторая и третья буквы указывают на область применения: Ц — для целлюлозных волокон, Б — для бумаги, П — для полиамидного волокна, Д — для детергентов (моющих средств), Л — для полиэфирных волокон (лавсан), А — для ацетатных волокон, Н — для полиакрилонитрильного волокна (шитрон), Ш — для шерсти и шелка, В — для вискозы в массе, М — для других синтетических волокон в массе.

В качестве оптических отбеливателей применяются различные производные диаминостильбена (бистриазенильные, триазолильные, оксазолильные), кумарина, пиразолина, нафталимида и т. д. Наиболее широкое распространение из них получили продукты ацилирования диаминостильбена дисульфокислоты диакрилонитридом (триазещильные производные). При этом оставшиеся атомы хлора в диакрилонитриде замещают одинаковыми или разными остатками, которые не оказывают значительного влияния на оптические свойства отбеливателей, но улучшают ряд других свойств. Эти отбеливатели обладают удовлетворительными прочностными свойствами. Светостойкость в большинстве случаев оценивается в 4 балла.

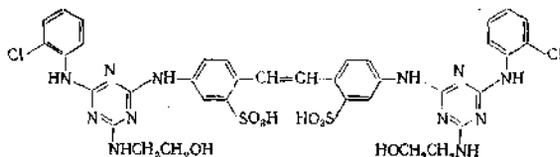
Примером таких оптических отбеливателей является Белофор КЦБ, атомы хлора в котором заменены одинаковыми остатками этаноламина. Такая замена необходима, чтобы воспрепятствовать химическому взаимодействию с отбеливаемым материалом.



Белофор КЦБ

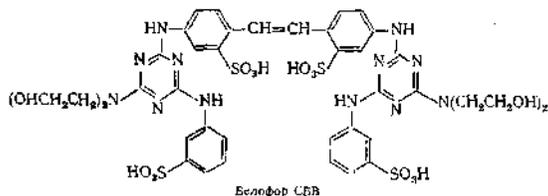
Белофор КЦБ применяется для отбеливания хлопчатобумажных изделий и бумаги.

Замещение двух атомов хлора в Белофоре ОЦД остатками хлорамина усиливает средство к целлюлозе:



Белофор ОЦД

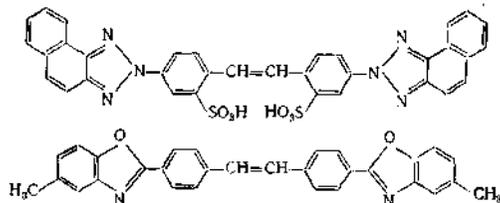
Для улучшения растворимости в Белофор СВВ введены остатки метанной кислоты:



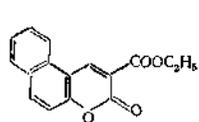
Белофор СВВ

Белофоры с алкил- и диалкиламиногруппами обладают хорошей выравнивающей способностью, растворимостью, средством к целлюлозе и пригодны для использования в широком интервале температур в сочетании с мощными средствами.

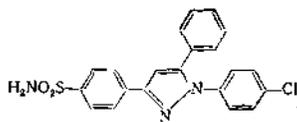
Из других Белофоров — производных стильбена можно привести соединения с триазольными и оксазольными гетероциклическими остатками, например



Хорошими оптическими отбеливателями являются производные кумарина, например этиловый эфир 5,6-кумарин-3-карбоновой кислоты, и арилзамещенные пиазолы, например 4'-хлор-4''-сульфамидо-1,3-дифенилпиазол:



этиловый эфир 5,6-диметилкумарин-3-карбоновой кислоты



4'-хлор-4''-сульфамидо-1,3-дифенилпиазол

## Выпускные формы красителей

Для получения красителей со строго определенными колористическими свойствами — красящей способностью, оттенком и т. д. — производится установка красителя на тип. За «тип» принимается образец стандартного красителя, с которым затем сравнивается качество красителя данной партии. Сначала производится пробная выкраска испытуемым красителем и типовым образцом. Затем интенсивность окраски сравнивается визуально, или с помощью цветowych компараторов, или сопоставлением спектров поглощения растворов. Концентрация выпускаемого красителя, интенсивность окраски и оттенок должны совпадать с показаниями типового образца.

При установке на тип смешивают красители различных партий, отличающиеся по концентрации и оттенку от типового образца, подмешивают небольшим количеством красителя другого цвета и добавляют разбавители (соли), если концентрация красителя выше концентрации типового образца. Технические красители не являются химически чистыми продуктами. Они содержат различное количество минеральных и органических бесцветных и окрашенных примесей, а также влагу.

Основными выпускными формами красителей являются порошки и пасты. Порошки удобны для хранения и транспортировки, но они дают много пыли. В результате происходит их потеря и ухудшаются санитарные условия при их применении. Поэтому предпочтительнее выпускать красители в виде непьющих порошков и гранул. Непьющие порошки содержат 1—2% силиконовой жидкости или минерального масла, которые не ухудшают качества красителей. В этом случае пылеобразование снижается в 10—40 раз, что значительно улучшает условия при дозировке и приготовлении растворов красителей.

Гранулы красителей готовят путем подсушивания пасты красителя до содержания влаги 10—30%, дробят крупные куски до размера 0,1—0,8 мм и окончательно высушивают или высушивают суспензию красителя в распылительных сушилках со специальными распыляющими устройствами, сразу получая гранулы. Гранулы не слеживаются при хранении, легко смачиваются и суспендируются и удобны для дозировки.

### 15.1. Пасты кубовых красителей

Для некоторых видов отделки и крашения тканей красители в виде обычных порошков и гранул не пригодны; для этих целей красители выпускают в виде паст и улучшенных форм порошков для

крашения. Для узорчатой расцветки тканей кубовые красители выпускают в виде паст для печати иногда называемых «пастами супрафикс». Размер частиц в пасте не превышает 15 мкм. Пасты устойчивы при хранении (не должны высыхать, расслаиваться, замерзать, загнивать). Необходимая степень дисперсности красителей в пастах достигается размером или «кубованием» с последующим окислением лейкосоединения в присутствии диспергаторов или переосаждением красителей из концентрированной серной кислоты. Такая первичная паста содержит от 10 до 20% красителя и различные добавки, придающие пасте устойчивость. Такими добавками являются вещества, предохраняющие пасту от замерзания, высыхания, расслаивания (глицерин, этиленгликоль, триглицерин и др.), которые вводят в количестве 20—40% от массы готовой пасты; антисептики (салициловая кислота, трихлорфенол и др.) в количестве 0,5%, предохраняющие пасту от гнилостных бактерий; катализаторы восстановления, действующие в момент фиксации красителя на волокне при запарке после печатания, например аценафтаехинон, 2,6-гидроксинафтрахинон (антрафлавиновая кислота); гидротропные вещества, облегчающие растворимость лейкосоединений (мочевина, безолсульфонат натрия), смачиватели, диспергаторы и другие поверхностноактивные вещества.

## 15.2. Порошки кубовых красителей

Для крашения кубовыми красителями готовят порошки улучшенной формы, отличающиеся от обычных порошков хорошей смачиваемостью и высокой степенью дисперсности. Их готовят из паст кубовых красителей. Для этого исходную пасту кубового красителя смешивают с водным раствором смачивателя и диспергатора, высушивают в вакууме и измельчают до нужной степени дисперсности. Такие порошки применяют для гладкого крашения. Однако при обычном способе крашения кубовыми красителями внутренние части волокон прокрашиваются плохо, так как лейкосоединение имеет высокое сродство к волокну и краситель в большей степени закрепляется на его поверхности. В результате такого крашения не обеспечивается высокая устойчивость окрасок к трению. Во избежание этих недостатков применяют так называемый суспензионный способ крашения.

Для суспензионного крашения выпускают специальные формы порошков (порошки марки Д), размер частиц красителя в которых не превышает 5 мкм. В состав этих порошков входят также диспергаторы и смачиватели.

При использовании кубовых красителей для крашения вискозы в массе готовят специальные порошки (марки В), размер частиц которых меньше отверстия фильеры (менее 2 мкм), сквозь которую продавливают раствор кантогената целлюлозы в момент формирования нити.

## 15.3. Жидкие формы красителей

Жидкие формы красителей отличаются от обычных паст большей устойчивостью к осаждению и низкой вязкостью, хорошо размешиваются и дозируются; их доводят до нужной концентрации холодной водой. Они содержат меньше диспергаторов, смачивателей и других веществ, чем гранулы и порошки, что облегчает получение ровных окрасок.

Особое значение имеет выпуск красителей в виде стабильных концентрированных растворов. Такие растворы, приготовленные из катонных красителей, применяются для крашения полиакрилонитрильных и других волокон.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

### По теории цветности

Теренин А. Н. Фотоярка молекул красителей и родственных органических соединений. М., Наука, 1967.

Штарк Э., Тиммокс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М., Мир, 1974.

Башилевский М. В. Методы молекулярных орбит и реакционная способность органических соединений. М., Химия, 1969.

### По основному курсу

Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. М., Химия, 1977.

Андромов В. Ф., Голод М. М. Синтетические красители для текстильной промышленности. М., Легкая индустрия, 1968, с. 35—39.

Красильский Г. Е. Активные красители. М., Легкая индустрия, 1968.  
Красители для текстильной промышленности. Колористический справочник. Под ред. Вальского А. Л., Карпова В. В. М., Химия, 1971.

Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Т. 3. Л., Химия, 1974, с. 1817—2094; Т. 4. Л., Химия, 1975, с. 109—303; Т. 5. Л., Химия, 1977, с. 55—394; Т. 6. Л., «Химия», 1977, с. 15—407.

Цоллингер Г. Химия азокрасителей. Л., Госхимиздат, 1960.

Порай-Кочин Б. А. Азокрасители. Л., Химия, 1960.

Липтев Н. Г., Бобословский Б. М. Химия красителей. М., Химия, 1970.

Красители, выпускаемые странами — членами СЭВ и некоторыми капиталистическими странами

Таблица 1. Кислотные красители

Страна	Фирма	Красители
ПНР ЧССР Англия	— Chemapol ICI	Кислотные, Метиленовые, Фоланы Этаплены, Мидтоны, Рибациды Кумасон, Лиссамини, Карболапы, Найломины, Дарамини
США ФРГ	Du Pont Bayer	Понтацилы, Метанилы, Литосали Ацилапы, Супраминны, Супрацены, Супранолы, Телон-прочные Аятраланы, Альфанолы, Амидопроч- ные, Ремаланы
Франция	BASF Francolor	Ацилапы, Безолапы, Ортолы Сульфациды, Супрациды, Валкопроч- ные
Швейцария	Ciba-Geigy	Эрио, Эриозины, Ирганолы, Эриони- лы
Япония	Sandoz «ККК»	Салозаны Кайанол, Ямада, Дайинки, Такожа

Таблица 2. Хромовые и однокромовые красители

Страна	Фирма	Хромовые	Однокромовые
ПНР ЧССР Англия	— Chemapol ICI	Кислотные хромовые Ализарини Солюхромы, Омегахром	Ортокромовые Ализаринхром Солюхромы, Солюхро- мат
США Франция ФРГ	Du Pont Francolor Bayer	Понтхромы Франколаны, Хромовые Диаманты, Хромовые	Хроматы Крпноталы Монохромы, Хромо- гены, Хромоксаны
	Hoechst	Салици хромовые, Саль- динхромовые	Метакром
Швейцария	BASF Ciba-Geigy Sandoz	Бензолаты хромовые Эрихромы Омегахромы, Ализарини	— Синхроматы Метаметахромы

Таблица 3. Металлодержательные красители (комплексы состава 1:1 и 1:2)

Страна	Фирма	Комплексы 1:1	Комплексы 1:2
ГДР ПНР ЧССР Англия Франция	— Chemapol ICI Francolor	Вофанилы Хромоданы Ультраланы Супрациды, Инохро- мы	Вофаланы Польфоланы Осталаны Вериланы Нейтрихромы-С
ФРГ	Bayer Hoechst	—	Изоланы Ремаланы прочие, Аза- рины
	BASF	Палатины прочие	Виалолпрочные, Ортола- ны, Ацидолы-М
Швейцария	Ciba-Geigy	Эрио, Эриозины, Эрионилы, Текстило- ны	Цибаланы, Ирганолы, Ланакроны С
Япония	Sandoz «ККК»	Витроланы	Ламазини, Сандоланы Кайякаланы

Таблица 4. Дисперсные красители

Страна	Фирма	Красители
ПНР	—	Синтены
ЧССР	Chemapol	Остаены
Англия	ICI	Дюранолы, Дисперсолы
Франция	Francolor	Эстерохиноны, Ацетохиноны, Эстери- филы, Нейлохиноны, Амидхромы
ФРГ	Bayer Hoechst	Резолины, Виаланы прочие
	BASF	Самороны
Швейцария	Ciba-Geigy	Целлитоны, Целлитоны прочные, Цел- ла, Паланилы, Перитоны, Виалоны
	Sandoz	Артизилы, Фороны

Таблица 5. Катионные красители

Страна	Фирма	Красители	Страна	Фирма	Красители
ГДР ПНР Англия США Франция	Batterfeld Borula ICI Du Pont Franicolor	Крипур Амиланы Акрилоны, Синакрилы Севроны Лиркамиты	ФРГ Швейцария Япония	Bayer BASF Ciba-Geigy SanJoz Chodogaiy Mitsubishi	Астразоны Вазакриды Деорины, Мансилоны Синдрокрилы Айзен-катионы Диакриды

Таблица 6. Азотены

Страна	Фирма	Азотены	Азотены и диазоны	Диазотены	Диазоамины
ПНР ЧССР Англия Италия Франция ФРГ	— Chemapol ICI ACNA Franicolor Hochst	Нитролазы Ультразоны Бреттоны Анаптоны Нафтазоны Нафтолы АС	Основания прочие Основания прочие Бреттамиты Основания прочие Основания прочие Основания прочие, Соли прочие, Варигены	— — — Цитазины — —	Пологены — Бреттогены Цитазолы, Небуротены Нафтазоны —
Швейцария	Bayer Ciba-Geigy Sandoz	— Цибанаптоны, Ирганаптоны Целькоты	Основания Циба, Соли Циба, Основания Ирга, Соли Ирга Деволы	Рапидпрочные Цибогены Тиногены Моментогены	Рапидогены Цибаногены Ирганогены Сантогены

Таблица 7. Прямые красители

Страна	Фирма	Прямые красители			
		общие	светлопрочные	упрочняемые солями меди	диазокрасители
ГДР	Vofsep	Колумбия	Соляными, Соляными фау	Купроксоны	Нафтогены, Замбези
ПНР	Chemicolor	Прямые	Гелионы	—	Диазо
ЧССР	Chemapol	Прямые	Сатурны	Рибантины	Азотены
Англия	ICI	Хлоразолы	Дюразолы, Фиксанол	Дюразол-купро	Хлоразол
США	Du Pont	Понттамыны	Понттамыны прочные, Резофиксы	Понттамыны куплер	Понттамыны диазо
Франция	Franicolor	Диазолы, прямые	Диазолы светлопрочные	Купродиазолы	Диазоамины
ФРГ	Bayer	Бензоноркты	Сириус светлопрочные, Сириус-супра	Бензокупролы, Бензокуплер	Бензаминны, Бензопара красители
	Hochst	—	Ремастралы	—	Днанилы
	BASF	—	Люрантины	—	—
Швейцария	Ciba-Geigy	Дифенилы	Содифенилы	Купрофенилы	Диазофенилы
	Sandoz	Хлорамины	Пиразолы, Соляры	Купрофиксы, Резофиксы	Диазоамины

Таблица 8. Кислотные антрахиноны

Страна	Фирма	Красители
ПНР ЧССР Англия	— Chemapol ICI	Алиарины, Кислотные алиариновые Этаинды, Рибациды, Мидлоны Солвэй, Карболаны, Лиссамии прочие, Най- ломияны
Франция ФРГ	Francolor Bayer Hochst BASF	Валкопрочные Алиарины, Супраины, Супраноли Антралины
Швейцария	Ciba-Geigy Sandoz	Ацидол, Вивалон Эрио, Эриозины, Эриозины, Текстилоны Сандоланы, Сандоланы валкопрочные

Таблица 9. Кубовые красители и кубозолы

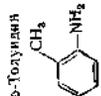
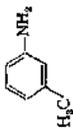
Страна	Фирма	Кубовые красители	Кубозолы
ПНР ЧССР Англия Италия США Франция ФРГ	— Chemapol ICI ACNA Du Pont Kulmap Hochst Bayer BASF	Гелантрены, Кубовые Остантрены Каледоны Романтрены, Соллиндолы Понсолы, Сульфантрены Солантрены Индантрены Индаптрены Индантрены	Гелазолы — Селазолы Соллиндолы Понтозолы Соллазолы, Геллазолы Антразолы —
Швейцария	Ciba-Geigy Sandoz	Цианомы, Цибя, Тина Сандонтрены	Цибантрены, Тинозолы Сандозолы

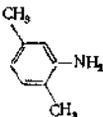
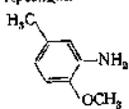
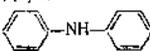
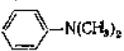
Таблица 10. Сернистые красители

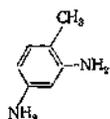
Страна	Фирма	Красители
ГДР ПНР ЧССР Англия Италия США Франция ФРГ Швейцария	Voifen — Chemapol ICI ACNA Du Pont Francolor Hochst Ciba-Geigy Sandoz	Сульфурм Сульфурм Сульфотомы Тиолы Тиволю (Сальфо) Сульфогены Сульфозолы Имидиалы Пирогены, Цибя, Эклипсы, Тротнолы Тионалы, Сандомы

## ПРИЛОЖЕНИЕ II

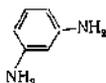
## Свойства важнейших азосоставляющих

Название и формула	Условия растворения	Среды смешения	Активность в сочетании	Примечание
Анилин 	На холоду с кислотой	Слабокислая	Очень малая	При сочетании образует диазониосоединения, которые при нагревании постепенно переходят в азокраситель
o-Толуидин 	То же	То же	То же	
o-Анилидин 	То же	То же	Хорошо сочетается в виде омега-сульфонилата	
ж-Толуидин 	То же	То же	Средняя	

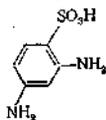
Название и формула	Условия растворения	Среда сочетания	Активность в сочетании	Примечание
<p>п-Ковалидин</p> 	На холоду с кислотой	Слабокислая	Средняя	—
<p>Крезидин</p> 	Готовят эмульсию при нагревании с мылом или р-р с соляной кислотой	»	»	При сочетании идет побочная реакция обмена диазотрупп
<p>Дифениламин</p> 	Готовят эмульсию при нагревании с мылом или р-р в спиртах или маслах	»	Малая	—
<p>Диметиламин</p> 	На холоду с кислотой	»	Средняя	—
<p>м-Толулендиамин</p>	Хорошо растворим в воде	1-е сочетание в кислой среде, 2-е в щелочной	Большая	Может сочетаться дважды: 1-е сочетание в положении 5, 2-е в положении 3



м-Фенилендиамин



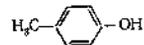
1,3-Фенилендиамин-6-сульфокислота



Фенол

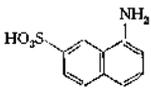
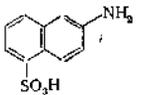
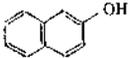
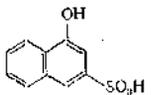
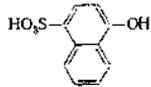
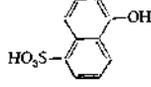
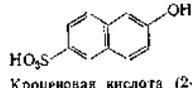
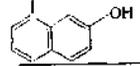


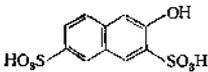
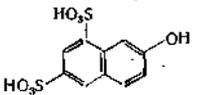
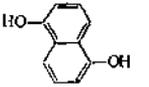
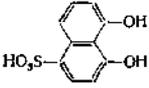
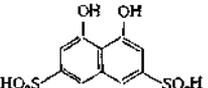
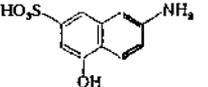
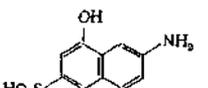
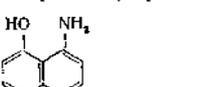
п-Крезол

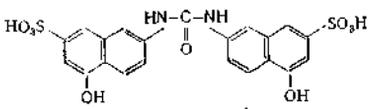
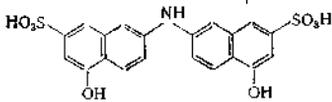
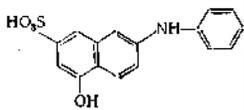
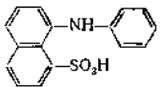
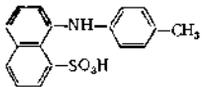
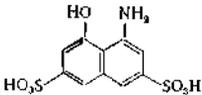


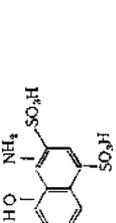
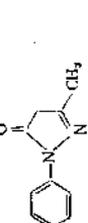
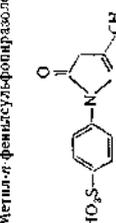
<p>Хорошо растворим в воде</p>	1-е сочетание в кислой среде, 2-е в щелочной	Большая	2-е сочетание в положении 2, частично в положении 6
<p>На холоду со щелочами</p>	Слабокислая	Средняя	—
<p>На холоду с амином или едким натром</p>	Щелочная	»	Может сочетаться трижды: 1-е сочетание в положении 4, 2-е и 3-е в положение 2 и 6
<p>На холоду с NaOH</p>	»	Малая	—

Название и формула	Условия растворения	Среды сочетания	Активность в сочетании	Примечание
<p>л-Ацетиламинофенол</p> <chem>CC(=O)Nc1ccc(O)cc1</chem>	На холоду с NaOH	Щелочная	Малая	—
<p>Резорцин</p> <chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>	Хорошо растворим в воде	Щелочная или уксуснокислая	Большая	Может сочетаться трижды: 1-е сочетание в положение 4, 2-е и 3-е в положение 2 и 6
<p>Салициловая кислота</p> <chem>OC(=O)c1ccccc1O</chem>	На холоду с содой	Щелочная	Малая	Может сочетаться дважды: 1-е сочетание в положение 5, 2-е в положение 3
<p>Крезотиновая кислота</p> <chem>CC1=CC(=C(C=C1)C(=O)O)O</chem>	На холоду с содой	Щелочная	Малая	—
<p>1-Нафтиламин</p> <chem>Nc1ccc2ccccc2c1</chem>	При нагревании с соляной кислотой	Слабокислая	Большая	Частично образуется побочный продукт сочетания в положение 2
<p>2-Нафтиламин</p> <chem>Nc1ccc2ccccc2c1</chem>	То же	—	—	—
<p>1-Нафтиламин-4-сульфонат натрия (Нафтионат Na)</p> <chem>Nc1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1</chem>	Хорошо растворяется в воде	Слабокислая или щелочная	Средняя	—
<p>1-Аминонафталин-5-сульфониколата</p> <chem>Nc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1</chem>	На холоду с содой или едким натром	Слабокислая	—	С активными дватрехсоединениями сочетание в положение 4
<p>1-Аминонафталин-6-сульфониколата</p> <chem>Nc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1</chem>	На холоду с содой	Слабокислая или щелочная	—	Частично сочетание идет в положение 2

Название и формула	Условия растворения	Среды сочетания	Активность в сочетании	Примечание
1-Аминонафталин-7-сульфокислота 	На холоду с содой	Слабокислая	Средняя	Частично сочетание идет в положение 2
2-Аминонафталин-5-сульфокислота 	То же	То же	»	Частично сочетание идет в положение 2
1-Нафтол 	При нагревании с едким натром	Щелочная	Большая	Сочетается дважды, 2-й раз в положении 2. В сильнощелочной среде, а также при сочетании с некоторыми диазосоединениями сочетание в положении 2
2-Нафтол 	То же	»	»	С очень активными диазосоединениями сочетается в кислой среде
1-Гидрокси-нафталин-3-сульфокислота 	На холоду с содой	»	»	Частично сочетание идет в положение 4; в сильнощелочной среде и при сочетании с активными диазосоединениями сочетание преимущественно в положении 4
1-Гидрокси-нафталин-4-сульфокислота 	То же	»	»	»
1-Гидрокси-нафталин-5-сульфокислота 	На холоду с содой	Щелочная	Большая	См. 1-Гидрокси-нафталин-3-сульфокислота
2-Гидрокси-нафталин-6-сульфокислота 	При нагревании с содой	»	»	—
Кроценовая кислота (2-гидрокси-нафталин-8-сульфокислота) 	На холоду с содой	»	Малая	—

Название и формула	Условия растворения	Среда сочетания	Активность в сочетании	Примечание
Р-кислота (2-гидрокси-нафталин-3,6-дисульфокислота) 	На холоду с содой	Щелочная	Большая	—
Г-кислота (2-гидрокси-нафталин-6,8-дисульфокислота) 	То же	»	Малая	—
1,5-Дигидрокси-нафталин 	На холоду с едким натром	Сильнощелочная (едкий натр)	Большая	В слабощелочной среде сочетание в положении 4
1,8-Дигидрокси-нафталин-4-сульфокислота 	На холоду с содой	Щелочная	»	—
Хромотроповая кислота (1,8-дигидрокси-нафталин-3,6-дисульфокислота) 	На холоду с уксуснокислым натрием	Щелочная или уксуснокислая	»	—
И-Кислота (2-амино-5-гидрокси-нафталин-7-сульфокислота) 	При нагревании с содой	В кислой среде в положении 1, в щелочной в положении 6	Большая	Может сочетаться дважды: 1-е сочетание в кислой среде, 2-е в щелочной
Гамма-кислота (2-амино-8-гидрокси-6-сульфокислота) 	На холоду с содой	В кислой среде в положении 1, в щелочной в положении 7	»	В сильнощелочной среде частично сочетается в 5-е положение
С-кислота (1-амино-8-гидрокси-нафталин-4-сульфокислота) 	То же	В кислой среде в положении 2, в щелочной в положении 7	»	Может сочетаться дважды: 1-й раз в кислой среде, 2-й раз в щелочной

Название и формула	Условия растворения	Среда сочетания	Активность в сочетании	Примечание
<p>Алая кислота [6,6'-урейлетбис (1-гидрокси-нафталин-3-сульфо-кислота)]</p> 	При нагревании с содой или аммиачной водой	Щелочная	Средняя	При сочетании образует диазокрасители
<p>Ди-И-кислота [6,6'-иминобис(1-гидрокси-нафталин-3-сульфо-кислота)]</p> 	На холоду с содой	Щелочная	Средняя	При сочетании образует диазокрасители
<p>Фенил-И-кислота</p> 	То же	В кислой среде в положении 1, в щелочной в положении 6	Большая	—
<p>N-Фенил-пери-кислота (8-фенил-аммоноафталин-1-сульфо-кислота)</p> 	>	Уксуснокислая	—	—
<p>N-Толуил-пери-кислота</p> 	На холоду с содой	Уксуснокислая	Большая	—
<p>Аш-кислота (1-амино-8-гидрокси-нафталин-3,6-дисульфокислота)</p> 	>	В кислой среде в положении 2, в щелочной в положении 7	В кислой среде средняя, в щелочной большая	Может сочетаться дважды: 1-е сочетание в кислой среде, 2-е в щелочной

Название и формула	Условия растворения	Среды соцветия	Активность в соцветиях	Примечание
1-Амино-8-гидроксиафталин-2,4-дисульфокислота 	На холоду с содой	Щелочная	Большая	
Анилин ацетосульфокислота 	На холоду с едким натром	Уксуснокислая	Большая	
Метилфенилсульфазолон 	То же	Щелочная	*	
Метил-α-фенилсульфазолон 	На холоду с содой	*	*	

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азобини(ы) 111, 118  
красные Ж, С и 2С 108, 114, 116  
спный О 117, 119
- Азоамет(ы) 107, 108
- Азобензол 80, 94, 98, 139, 148
- Азоены 112, 114, 225
- Азоли 120
- Азокрасители 28, 29, 82, 138, 154
- Азолихи 111
- Азоли 184
- Азометиновые красители 147
- Азофталин 94, 98, 110
- Азопигменты 110, 129
- Азосоединения 88
- Азосоставляющие 88, 106, 107, 111 сл., 137, 138, 229
- Азосочетание 82, 88 сл., 137, 138
- Азотолы 107, 108, 112—114, 118—120, 174
- Акридиновые красители 67, 68, 71, 72
- Акридиновый оранжевый 26
- Акридон 178
- Акриламидные красители 124, 131, 133
- Акрихи 72
- Активные красители 41, 93, 121, 124, 125, 129, 130, 131, 133, 134, 159, 160, 211, 212
- Активный бирюзовый 23 212
- ярко-голубой 2КТ и КХ 159
- ярко-красные 6С, 5СХ и 2СШ 125, 126, 131
- Алая кислота 143, 238
- Ализарин 8, 9, 152, 153
- Ализарин сафирол Б 157
- Ализариновые красители 152
- Алкасульфамидные красители 124
- Аминоазобензол 87, 141
- Аминоантрахиновые красители 152, 154 сл.
- Аминоантрахины 120, 151, 152, 154, 173, 174 сл., 177, 182, 185, 197 сл.
- Аминодиметиланилин 73, 204
- Аминодициклопентиленилы 214, 215
- Аминофталинсульфокислоты 104, 123, 136 сл., 142, 233, 234
- Ацидосинильная кислота 100, 101
- Ацилофены 82, 101, 105, 108, 204, 205
- 6-Амино-2-хлорбензотазол 130
- Ализидин 53, 111, 229
- Алилин 22, 49, 79, 80, 95, 98, 162, 163, 229
- Аниловый пурпурный 9
- черный 81
- Антагон 192, 194
- Античный пурпур см. Пурпур древесных
- Антразоли 120
- Антрахиловая кислота 116, 169
- Антрахиридон 161
- Антрахиридоновые красители 161, 162
- Антрахином 150, 173, 178
- Антрахиновые красители 57, 135, 150, 164 сл., 173 сл.
- Антрахиноказоловые красители 173 сл.
- Антрахиноидгидроксиновые красители 181
- Антрахиноилкоксидазоловые красители 186
- Антрахиноксидазоловые красители 184, 186 сл.
- Антрахиноксазоловые красители 184, 185
- Антрахинонпразиновые красители 173, 181 сл.
- Антрахинонпридоновые красители 173, 178 сл.
- Антрахинонтиазоловые 184, 185 сл.
- Антраимидные красители 173, 175 сл.
- Антраин 161, 192
- Антроновые красители 192
- Арилатиноантрахиновые красители 161, 178, 179
- Арилатановые красители 55
- Аролеинилазоловые красители 188, 189
- Ауксохромы 15
- Аураин 58, 72
- Ауранция 49, 50
- Аурин 65
- Ахроматические цвета 30
- п-Ациламинофенол 232
- Ацетил-Аш-кислота 98, 101
- Ацетосульфокислота 89, 110, 113, 239
- Ациламиноантрахиновые красители 173 сл.
- Аш-кислота 95, 138, 239
- Багочромный сдвиг 13, 22, 60
- Белофор(ы) 218, 219, 220
- Белые красители 146, 218
- Бензантиранопиридон 178
- Бензамгон 192, 195, 198
- Бензантироновые красители 195
- Бензаурин 65
- Бензидин 143, 145
- Бензидиновые красители 144
- Бензидиновый сдвиг 13, 22, 60
- Белые красители 146, 218
- Бензантиранопиридон 178
- Бензамгон 192, 195, 198
- Бензантироновые красители 195
- Бензаурин 65
- Бензидин 143, 145
- Бензидиновые красители 144



Координаты цветности 33, 34  
Коричневый для меха А 82  
Крапплак 153  
Красители, определение 8  
Красители, растворимые в органических средах 42  
Крезидин 230  
Крезол 106, 231  
Крезотиновая кислота 65, 66, 100, 101  
Криптоцианин 55  
Кристаллический фиолетовый 26, 60, 63  
Кроновая кислота 235  
Ксантеновые красители 67, 68 сл.  
л-Ксиллин 230  
Кубовые красители 57, 163, 188, 189, 213, 221, 222, 228  
Кубовый алый 2Ж 190  
бордо 190  
бордо С 186  
голубой К и С 163, 183  
голубой фталоцианиновый 214  
желтый 23Х, 4К, 2ЖХ 175, 177  
золотисто-желтый ЖХ и КХ 193, 200  
коричневый Ж и СК 176, 177, 180  
красно-фиолетовый Ж 185, 186  
красный С 185  
оливковый К 177  
серый 23, С, 2С 195, 198, 199  
синий О 182  
темно-зеленый Ж 197  
темно-синий 23, К, О, 195, 196, 198  
фиолетовый С 180  
черный С 196  
ярко-алый ЖХ 181  
ярко-зеленый Ж и С 190, 197, 200  
ярко-оранжевый 190  
ярко-оранжевый ЖК и КХ 194  
ярко-розовый 180  
ярко-фиолетовый К 197  
Кубогены 190, 191  
Кубозоль(ы) 164, 199, 200, 228  
золотисто-желтый ЖХ 200  
красно-коричневый Ж 171  
оранжевый К 171  
серый 173  
синий 167  
ярко-зеленый С 200  
ярко-розовый Ж 171  
Кумарин 219, 220  
Лак(и) 40, 42, 51, 70, 111, 152  
бархотный 211  
основный голубой 3 63  
основный красный 70

Лак(и)  
основный розовый 70  
основных красителей 63  
Рубиновый СК 111  
Лактоны 66, 67  
Ланказольный красный 133  
Левафисковые красители 129, 132  
Левафисковые Е красители 128, 129  
Лейкопотаенная 163  
Лейкооседина красителей 56, 60, 62, 79, 120, 161, 163 сл., 174, 178, 179, 181, 184, 186, 192, 196 сл., 200 сл., 206, 213, 214  
Линейно-независимые цвета 29  
Макрогетероциклические красители 207 сл., 215 сл.  
Малахитовый зеленый 25, 59, 61, 63  
Медьсодержащие красители 146, 147, 207, 209  
Медальон 175  
Металлсодержащие красители 40, 93, 97, 98, 103 сл., 108, 146, 208, 225  
Метановая кислота 98, 141  
Метилсвой голубой 78  
голубой Ц 78  
Метилафталин 22  
Метилловый оранжевый 91  
N-Метиловые красители 125, 134  
Метилаурин 116  
Метилфенилсульфофазолон 98, 240  
Методы окрашивания 34, 35  
Мовени 9, 57  
Модуль растворимости 140  
Моноазокрасители 93 сл.  
Монооксазиновые красители 77  
Моноклортриазинные красители 124, 125, 127  
Монохроматические цвета 31  
Нафталилд 219  
Нафталикарбоновые кислоты 188, 189  
Нафталин-1,5-дисульфонилсоединения 115  
Нафталилин 95, 222, 223  
Нафтолат натрия 233  
Нафтоловый синий 74  
2-Нафтол-6-сульфамид 105  
Нафтолы 74, 89, 110, 111, 141, 234  
Недрогены 118  
Некотоны 120, 121  
Нерастворимые красители 41, 42, 93  
Нитрозины 80, 81  
Нитрооксины 49, 50  
1-Нитроантрахинон-2-карбоновая кислота, хлорангидрид 185, 187  
Нитрозамин 74, 87, 117, 119  
л-Нитрозодиметиламин 23, 74  
Нитроокрасители 50, 51

Нитрозофтали 50  
Нитрозофталола 50, 73, 75  
Нитроокраситель 48 сл.  
Нитрофталола 48, 49  
Нитрофетолы 23, 48, 49  
Однокромные красители 100, 102, 224  
Однокромный оловянный Ж 102  
1,3,4-Оксидиазол 186  
Оксазиновые красители 75, 77  
Оксалол 184  
Основные красители, 41, 54, 55, 60, 78, 93, 109, 156  
Основной бирюзовый 62  
голубой Э 61, 63  
желтый К 72  
фиолетовый К 13  
ярко-зеленый 61  
Осцилляционная теория цветности 16  
Отбеливатели оптические (флуоресцентные) 146, 217, 218  
Относительная яркость 36  
«Очувствительна» 54  
Пасты красителей 106, 221, 222  
Перелос зарда (ПЗ) 22, 28, 48  
Перилон 195  
Периловы красители 164, 188 сл.  
Периловый лчно-желтый РС 148  
Пигмент(ы) 42, 72, 93, 110, 145, 157  
бордо антрахиноновый 190  
глубоко-черный 81, 82  
голубые фталоцианиновые Б43У, 3У, У 209, 210  
желтый антрахиноновый К 184  
желтый светопрозрачный 94, 110  
зеленый 51  
зеленый фталоцианиновый 210  
красный 1 189  
красный тиндигоидный С 169  
медьсодержащие 217  
розовый хиакридоновый С 72  
синий антрахиноновый 182  
фиолетовый диоксазиновый 77  
фиолетовый хиакридоновый 72  
фталоцианиновые 209  
ярко-голубой фталоцианиновый 210  
ярко-зеленые С и Ж 197  
ярко-зеленый фталоцианиновый 210  
ярко-оранжевый антрахиноновый 190  
ярко-оранжевый антрахиноновый К 194  
Инкариновая кислота 102  
Пикриновая кислота 49  
Пикациловая 54  
Пиразин 181  
Пиразолатрон 198, 199  
Пиразолатронные красители 198, 199  
Пиразони 219  
Пиразолон 89, 94  
Пиранион 184  
Пирол 193  
Пирдазин 123  
Пиразазиновые красители 129  
Пирдин 52  
Пиридол 161  
Пиримидин 123  
Пиримидиновые красители 127, 128  
Пиронин 26  
Пиррол 176  
Повышение цвета 14, 58, 59, 76, 151, 174  
Погашение см. Экстинкция  
Полиазокрасители 135, 138, 142, 145  
Полиидриго 183  
Полистирольные красители 52 сл.  
Полифонилы 21  
Полициклоксановые красители 164, 192 сл.  
Поимые красочные составы 112, 118  
Полгоны 119  
К-Полосы 19, 24  
Полярные заместители 19, 21 сл.  
Порошки красителей 106, 121  
Порфираны 207  
Примазин 129  
Противояльный Бс 61  
Протравные красители 40, 93, 152  
Проинжал(ы) 127, 159  
Проявители  
для цветной фотографии 149  
окраски 107  
Прямой(ые) бирюзовые светопрозрачные 211  
голубой светопрозрачный 23М 147  
диазо-бордо С 141  
диазо-синий 3 142  
желтый светопрозрачный К 143  
красный светопрозрачный 2С 141  
коричневый для хромовой 2ЖХ 144  
коричневый светопрозрачный 2КХ  
рубиново-желтый МУ 147  
синий светопрозрачный 135, 137, 142  
черный Э и Ш 138, 144, 145  
ярко-голубой светопрозрачный 77  
ярко-оранжевый 143  
Прямые красители 40, 77, 120, 121, 139, 140, 145, 211, 218, 227  
Псевдоцианин 54  
Пурпур древесный (Античный пурпур) 8, 167  
Пурпури 154  
Разобшиение цепи сопряжения 27, 142

Рапидозол 112, 119  
Растворимые красители 40, 211  
Реальные цвета 29, 30, 33  
Резорцин 75, 138, 232  
Ремизоловые красители 132  
Ремизолы 131  
Риванол 72  
Р-кислота 236  
Родамины 64, 70, 71  
Розоловая кислота 65  
Ронгалит 114, 163

Саллициловая кислота 29, 65, 100,  
101, 148, 232

Саркозин 116  
Сафранил 79  
Сенсибилизаторы оптические 54, 69  
Сернистые красители 41, 200 сл., 228  
Бордо С 205, 206  
Коричневый 206  
коричневые Ж и К 202, 205, 206  
орашевый 202  
синий З и К 203, 204, 206  
черный 206  
черный С 204, 205  
чисто-голубой К 204, 207  
ярко-зеленый Ж 204

Светлота цвета 31, 32 сл., 36  
Светостойкость красителей, оценка 47  
С-кислота 237  
Смешение цветов  
внутримолекулярное 136, 145  
оптическое 33

Собственно индигоидные красители 165  
Сопряженные системы 19, 93, 94, 150,  
164, 186, 215, 216  
конкурирующие 58, 59  
перекрывающиеся 135, 136  
Соединение см. Ассоциативное  
Спектральные кривые поглощения 13,  
14  
характеристики цвета 30  
цвета 12

Спирторастворимый бордо 108  
Сродство к волоку 96, 99, 127, 199  
Стабилин-9 217  
Стильбеновые красители 143, 145,  
148

Субстантность 112 сл., 139 сл.  
Сульфаниловая кислота 101  
Сульфонфранговые кислоты 116  
м-Сульфобезойная кислота 67, 121  
Сульфодамин С 71

Таутомеры красителей  
азо-гидразовая 90, 91  
кето-смионая 114, 129, 143, 168  
нитрозо-хинонимная 50  
Теория цветности 14 сл.

Тетрабензопорфириназины 207  
Тетрабензотетраэтрофрин 207, 215  
Тетраэтрофрин 207  
Тетраэтрофринидин 127  
Техническая классификация красите-  
лей 39 сл., 42 сл.

Тиазин 302  
Тиазиновые красители 75, 78 сл.,  
201, 202 сл.  
Тиазол 95, 184, 201  
Тиазоновые красители 201, 202  
Тиазолы 206, 207

Трионидо-залил Ж 173  
красно-коричневый Ж 171  
красный С 164, 168, 169, 172  
оранжевый КХ 170, 171  
розовый СС 170  
черный 172, 173  
ярко-розовый Ж 170

Трионидиновые красители 168 сл.  
Трисацетиловая кислота 168  
Трифон 95  
Туркийский пурпур см. Пурпур дра-  
вина  
N-Толуидил-кислота 239  
Толуидины 79, 141, 170, 202, 203, 229  
Толуидилдамины 72, 79, 202, 205,  
231

Толуидиновый красный 78, 79  
Трехцветные коэффициенты 34  
Триады красителей 29

Триазин 115  
Триазин 123, 141  
Триазиновые красители 123, 128, 143  
Триазол 107, 141  
Триазолы 117, 119  
Трианилиды 176  
Триарилдиаминовые красители 60, 61,  
66, 134

1,3,3-Триэтил-2-метилдиетилдилин  
31

Трифталин 72  
Трисаокрасители 27, 137  
Трифендиоксазин 77  
Трифениластаповые красители 58  
2,4,6-Трихлорпиримидин 127, 128  
Трихлорпиримидиновые красители 128

Углубление цвета 13, 14, 95, 151, 152,  
167, 208

Уравнение Гаммста 89  
Уралин 69  
Установка на тип 221  
Устойчивость окрасок, оценка 47

Феназины (дибензпипразин) 75, 78  
9-Фенилпипразин 71  
Фенилпараформазин 205  
Фенилсульфинилсульфокислоты 212,  
231

Фенилендамины 82, 137, 130, 138,  
145, 211, 216, 231

Фенил-Н-кислота 238  
Фенил-пер-кислота 204, 239  
Фенилксантин 68  
Фенилхлентилразолол 108, 113, 130  
Фенилсульфаминовая кислота 77  
N-Фенилфенилазольный 79  
л-Фенилтидин 170  
Феноксазин 75  
Фенол 22, 66, 146, 203, 204, 231  
Феноловый красный 25, 67  
Фенолфталин 66  
Фенилсфранжин 80  
Фототиазин 75, 202  
Флавактрон 184  
Флуоресценция(ы) 68, 69  
Флуоресцентные красители 218  
Флуоресцентные (оптические) отде-  
лители 146, 217  
Фосфорированные красители 143  
Фталевин 123  
Фталевый ангидрид 66, 70, 176, 210,  
214

Фталеновые красители 66  
фталены 214  
Фталоилхлорид 178  
Фталоилхлоридовые красители 178,  
178 сл.

Фталоилкарбазолы 176 сл.  
Фталоилхиноксиалин 181  
Фталоилтрил 208, 209  
Фталоцианин(ы) 113, 207 сл., 211,  
214, 215  
Фталоцианиновые красители 135,  
207 сл.

Фталоцианоген(ы) 214  
Фуксин 9  
Фуксин новый 63  
Фуксин 65

Химическая классификация красите-  
лей 38, 39

Хинозолин 123  
Хинокрилоны 72  
Хиноларин 153, 154  
Хинолин 52, 68  
Хиноксалин 123, 181  
Хиноксалиновые красители 128

Хинолиминовые красители 72 сл.  
Хлорантрахиноны 153, 160, 175, 176  
Хлорофталлиновые красители 125  
2-Хлорбензотиазол 130  
Хризоефин 146  
Хроматические цвета 30, 31  
Хромовые красители 69, 93, 98, 100,  
137, 224

Хромовый  
бронзовый для шелка 211  
желтый К 101  
зеленый антрахиноновый 158  
красный алizarиниловый 154  
сине-черный антрахиноновый 158  
синий 2К 101  
чисто-голубой для шелка 66  
ярко-красный АС 71

Хромозол 15  
Хромоксеновые красители 66, 69  
Хромотроповая кислота 95, 100, 101,  
237  
Хромовые системы см. Сопряжен-  
ные системы

Цапоновый, прочно-желтый Г 148  
Цвет 11, 12, 19  
измерение 29 сл.  
оценка количественная 13  
характеристики 31

Цвета основные единичные 33  
Цветная фотография 29, 74, 75, 149  
Цветовое различие общее 37  
Цветовой тон 31, 32

Циановые красители 211, 212, 213  
Цианолы 213  
Циалин 52  
Цианурхлорид 123, 127, 175, 212,  
217, 219

Цианяновые красители 131

Черный для меха Д 82  
Чистота цвета 31, 32, 36

Эгалпартующая способность 96, 97,  
140  
Экстинкция 13  
Энергетические уровни молекул 16, 17  
Эозин 69  
Эритрозин 69

*Василий Федорович  
Бородкин*

**ХИМИЯ  
КРАСИТЕЛЕЙ**

Редактор  
*Г. Н. Гостеева*  
Художник  
*Н. М. Бекетеева*  
Художественный редактор  
*Н. В. Носов*  
Технический редактор  
*В. М. Скитина*  
Корректор  
*Л. В. Гаврилина*

ИБ № 4194

Сдано в наб. 03.04.81. Подп. в печ.  
25.05.81. Формат бумаги 60×90<sup>16</sup>. Бу-  
мага тип. № 9. Гарн. литературный.  
Печать высокая. Усл. печ. л. 16,50. Усл.  
кп-отт. 15,50. Уч.-изд. л. 16,40.  
Тираж 12 500 экз. Заказ № 1498.  
Цена 80 к. Нал. № 2084.

Орден «Знак Почета»  
Издательство «Химия»,  
107076, Москва, ул. Стромынка, 13.

Московская типография № 11  
Союзполиграфпрома  
при Государственном комитете СССР  
по делам издательств, полиграфии  
и книжной торговли.  
Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.