

Хімія органічних напівпродуктів для аніліно-барвникової промисловості

Зміст

Вступ

Розділ 1. Сировина для аніліно-барвникової промисловості

- 1.1. Аніліно-барвникова промисловість та її значення
- 1.2. Виникнення та розвиток аніліно-барвникової промисловості
- 1.3. Додаткова сировина
- 1.4. Стандарти і технічні умови

Розділ 2. Номенклатура барвників

- 2.1. Барвники нерозчинні у воді
- 2.2. Колір як фізичне явище
- 2.3. Залежність кольору від хімічної будови

Розділ 3. Сульфкування

Розділ 4. Нітрування

- 4.1. Нітрування бензолу
- 4.2. Нітрування толуолу
- 4.3. Нітрування нафталіну

Розділ 5. Хлорування

Розділ 6. Відновлення

- 6.1. Відновлення сульфідами лужних металів
- 6.2. Відновлення в паровій фазі з воднем
- 6.3. Відновлення в рідкій фазі з воднем

Розділ 7. Методи визначення аміносполук

Розділ 8. Лужне плавлення ароматичних сульфокислот

Розділ 9. Виробництво Р-нафтолу

Висновки та рекомендації

Список використаних джерел

Вступ

“Хімія” – одна з найважливіших для сучасного суспільства спеціальностей. Спеціалісти-хіміки потрібні практично в усіх галузях промисловості. Прикарпатський університет ім. В.Стефаника готує бакалаврів та спеціалістів хіміків.

До програми підготовки хіміків входять багато курсів різноманітних галузей хімії, зокрема курс органічних барвників. Зважаючи на те, що спеціалізована хімічна література, зокрема література з хімії органічних барвників не є дуже поширеною, підручники старі й переважно написані не українською мовою з використанням старої номенклатури, а відомості про нові дослідження опубліковані в спеціалізованих журналах, виникла потреба в згрупуванні всіх раніше відомих і нових даних, що стосуються даної теми в один курс лекцій по хімії органічних барвників.

Актуальною проблемою є укладання такого курсу лекцій. Дана курсова робота є першою частиною вищезгаданого курсу. В цій курсовій роботі описуються характерні реакції по одержанні їв для подальшого синтезу барвників.

СИРОВИНА ДЛЯ АНІЛІНОБАРВНИКОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Аніліно-барвникова промисловість та її значення

Галузь хімічної промисловості, що виготовляє органічні барвники та проміжні продукти які необхідні для їх синтезу називається аніліно-барвниковою промисловістю. Дана назва склалась історично. Оскільки перші синтетичні барвники були отримані саме з аніліну.

Області застосування органічних барвників є багаточисельні і різноманітні. Барвники застосовуються для фарбування пряжі і тканин самих

різних видів як з природних волокон, так і з синтетичних. Органічними барвниками фарбують шкіру та хутро, папір, гуму, пластмаси та ін.

При цьому слід врахувати, що для фарбування різних матеріалів необхідні різноманітні за своїм хімічними властивостями барвники.

На даний час відомо більше десяти тисяч синтетичних барвників і пігментів. Даний асортимент постійно росте і оновлюється. З кожним роком промисловість освоює виробництво великої кількості нових все більш стійких, яскравих і зручних в використанні барвників.

Роль аніліно-барвникової промисловості не обмежується виготовленням барвників. Проміжні продукти застосовуються в різноманітних галузях народного господарства, з них найбільшими споживачами є промисловість пластичних мас, яка використовує більшу частину фталевого і малеїнового ангідриду, а також багато інших продуктів. Окрім цього багато продуктів використовується в лакофарбовій промисловості, при виробництві фармацевтичних препаратів, пахучих речовин, вітамінів, миючих засобів і ядохімікатів для сільського господарства. Продукція аніліно-барвникових заводів має велике значення і для оборонної промисловості.

Аніліно-барвникова промисловість є сукупністю великої кількості виробництв, що відрізняються один від одного як по хімізму технологічних процесів так і по апаратному оформленню і масштабам. Практично немає жодного прийому хімічної техніки, жодного апарату, які б не застосовувались в аніліно-барвниковій промисловості.

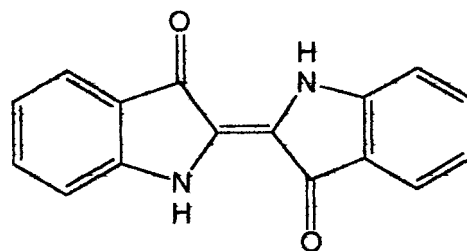
Очевидно, що спеціаліст аніліно-барвникової промисловості повинен володіти глибокими знаннями.

ВИНИКНЕННЯ ТА РОЗВИТОК АНІЛІНО-БАРВНИКОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

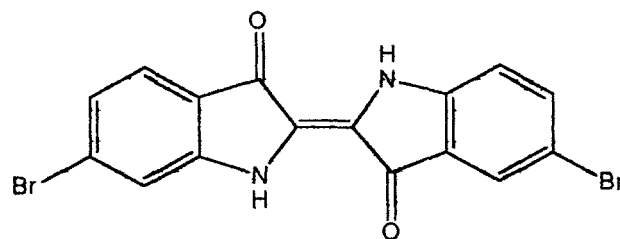
Більше ста років тому барвники добували лише з природних речовин. Таких барвників було небагато, всього близько 30. Більша частина природних

барвників давала не яскраві викраски, стійкість окраски була невисока, а процес фарбування був довгий і складний. Найбільш стійкий і яскравий з природних барвників є індиго. Саме слово “індиго” походить від “індику”, що означає індійський. В індії цей барвник був відомий більше 4000 років тому. Приблизно в той же час фарбування індиго було відоме в Єгипті. У восьмому столітті він був завезений в Європу арабським купцями.

Близький родич Індиго — Античний пурпур, який добували з молюсків Середземного моря.



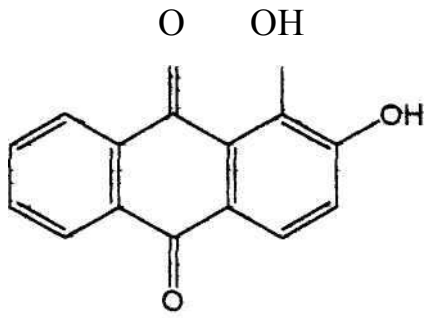
Індиго



Античний пурпур

Найбільш поширеним і важливим червоним барвником був Алізарин (Крапп), що добувався з кореню марени. Слід відзначити, що сам алізарин має жовтий колір і дає червоне забарвлення лише після протрави тканин солями алюмінію. У давнину для цього застосовували алюмінієві квасці. З солями інших металів він дає інші кольори.

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



Алізарин

До 70-х років 19 ст. фарбувальна справа і отримання барвників залишались мистецтвом, в якому досвід, практика були всім, і яке майже не було зв'язане з науковими досягненнями.

Однак в середині 19 ст. була підготовлена основа для створення синтетичних барвників. До цього часу були отримані й вивчені багато органічних сполук. 50-60-ті роки 19 ст. стали періодом численних відкриттів у сфері проміжних продуктів і барвників.

У 1856 році Беркій отримав Мовеїн. Мовеїн з'являється на ринку завдяки організації промислового вжитку.

У 1869 на засіданні німецького хімічного товариства Гребе продемонстрував алізарин. Ще в 1865 році Байер почав роботи по синтезу Індиго. Через 15 років йому вдалося встановити будову індиго і синтезувати його. Але барвник був дорогий і лише в 1897 році вийшов у продаж.

Економічний договір Росія – Німеччина 1894 року давав пільги Німеччині, але після початку війни Росія виявилась без хімічної промисловості. В 1914 році було організовано акціонерне товариство “Руско-краска”.

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

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

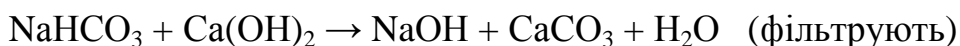
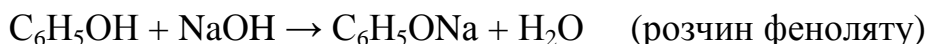
Кам'яновугільна смола	85-130 г/м ³
Сирий бензол	20-40 г/м ³
Аміак	10 г/м ³
Вода	200-300 г/м ³
Сірководень	6-30 г/м ³

Кам'яновугільна смола є в'язкою рідиною майже чорного кольору, яка складається з складної суміші вуглеводнів і гетероциклічних сполук. Її розганяють на спеціальних установках (фракційний склад є наступним):

- легке масло до 1%
- фенольне масло до 2%
- нафталінове масло до 8%
- важкі оливи до 13%
- антраценові оливи до 25%
- пек до 60 %

З масел, отриманих при розгонці кам'яновугільної смоли, виділяють індивідуальні речовини, після чого масла поступають на подальше використання.

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



Із нафталінового масла шляхом кристалізації виділяють сирий нафталін, який очищають сублимацією.

При кристалізації антраценового масла випадає смолиста маса зеленого кольору, яка складається з суміші антрацену, карбазолу і феннантрону. Цю масу фільтрують, а потім розділяють на складові частини шляхом хімічної обробки і дистиляції.

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

Індивідуальні речовини можуть бути виділені з сирого бензолу ректифікацією.

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

Процесам дегідрування і дегідроциклізації піддаються не тільки індивідуальні вуглеводні, а й їх складні суміші – нафтові фракції.

Далі наведені деякі характеристики основної сировини для аніліно-барвникової промисловості.

Бензол C_6H_6 , $T_{пл} = 5,5^{\circ}C$, $T_{кип} = 80,1^{\circ}C$. Застосовується у виробництві напівпродуктів. ГДК 20 мг/м.

Толуол $C_6H_6CH_3$, легкоспалахуюча рідина.

Ксилол $C_6H_4(CH_3)_2$, о-, м-, п-, $T_{пл}$ від $(-25,2$ до $+13,3^{\circ}C)$

Нафталін $C_{10}H_8$, $T_{пл} = 80,2^{\circ}C$

Антрацен $C_{14}H_{10}$, $T_{пл} = 216^{\circ}C$

Додаткова сировина

Крім основної ароматичної сировини і отриманих з неї продуктів в виробництві органічних барвників застосовується багато органічних і

неорганічних речовин. Властивості більшої частини цих речовин описувались в курсах органічної і неорганічної хімії, а також в курсі хімічної технології. Саме тому нижче приводяться лиш специфічні властивості деяких додаткових речовин.

Сірчана кислота.

Є одною з найпоширеніших сировин неорганічного походження для аніліно-барвникової промисловості. Вона випускається в деяких товарних формах, а саме:

- купоросне масло (92,5% H_2SO_4) рідина з температурою замерзання $-30,3^{\circ}C$
- моногідрат (100% H_2SO_4) – $T_{заст} = -10,45^{\circ}C$
- олеум 20% (20% розчин сірчаного ангідриду в сірчаній кислоті $T_{заст} = -11^{\circ}C$)

Соляна та хлорсульфонові кислоти

Не є вибухонебезпечними і горючими речовинами, але при попаданні води в хлорсульфонову кислоту можливий її викид або розрив посуду в якому зберігається продукт. На повітрі дані кислоти виділяють хлористий водень, що подразнює слизові оболонки і верхні дихальні шляхи.

Азотна кислота і меланж (7-10 % сірчаної кислоти)

Не є вибухонебезпечними і горючими речовинами. В анілінобарвниковій промисловості використовують концентровану азотну кислоту з концентрацією 96-98% та розбавлену з концентрацією 50-60%. При змішуванні концентрованої азотної кислоти з деяким органічними речовинами можливий вибух і загорання.

Їдкий натр (каустична сода), їдке калі, карбонат натрію (кальцинована сода)

Використовується в великих кількостях в виробництві проміжних продуктів і барвників. Всі ці продукти не є вибухонебезпечними і горючими речовинами.

Нітрит натрію

Широко використовується в виробництві азобарвників в якості реагенту для діазотування і нітרוзування. Взаємодія з кислотами призводить до утворення нестійкої азотистої кислоти і отруйних оксидів азоту.

Стандарти і технічні умови

Для барвників прийняті дві системи класифікації: хімічна і технічна, хімічна класифікація заснована на особливостях хімічної будови барвників і виділяє одинадцять основних класів:

1. Нітробарвники;
2. Нітрозобарвники;
3. Азобарвники;
4. Арилметанові барвники;
5. Хінонімінові барвники;
6. Сірчисті барвники;
7. Індигоїдні та тіоіндигоїдні барвники;
8. Антрахінонові барвники;
9. Поліциклічні кубові барвники;
10. Фталоціанінові барвники;
11. Поліметинові і азометиннові барвники.

До барвників відносять оптично-відбілюючі речовини, які надають білизну рідким матеріалам.

Технічна класифікація заснована на властивостях барвників та їх відношенням до фарбуючих матеріалів.

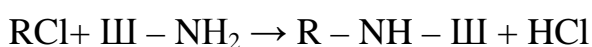
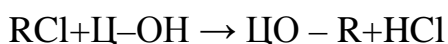
а) Кислотні — містять кислотні групи SO_3H , COOH . Випускають у вигляді натрієвих, амонієвих і калієвих солей. Застосовують для фарбування шерсті, натурального шовку, шкіри, хутра та поліамідного волокна. Перечисленні волокна містять аміно- та інші основні групи, з якими аніонні барвники утворюють зв'язки іонного характеру, крім того сили Ван-дер-Вальса та водневі зв'язки амідних груп волокон з OH і NH_2 групами барвників.

б) Хромові барвники — утворюють комплекс з металом у процесі фарбування. Для цього фарбують хромовим барвником, а потім кип'ятять з хромпіком, Cr^{6+} відновлюється шерстю до Cr^{3+} , який і утворює комплекс як із барвниками так і з аміногрупами волокна.

в) Основні барвники — мають барвниковий катіон, який містить основні аміногрупи. Ці барвники утворюють солі з карбоксильними групами шерсті та натурального шовку. Бавовну і віскозне волокно фарбують разом із протравами – таніном, або синтетичними протравами. Протрави утворюють на волокні нерозчинні у воді сполуки. Яскраві, але малостійкі.

г) Прямі барвники. Утримуються без протравлення целюлозними волокнами — субстантивність. Утримуються на волокні силами адсорбції і водневими зв'язками. Молекула плоска і довга.

д) Активні барвники — містять реакційні групи:



де Ц — целюлоза, а Ш — шерсть.

НОМЕНКЛАТУРА БАРВНИКІВ

а) Належність барвника до групи згідно технічної класифікації;

б) Колір барвника;

в) Різні додатки.

Окремі барвники зберегли старі назви Індиго, Нігрозин.

Кубовий бордо, кислотний червоний 4Ж (Ж, З, К, С, О), прямий чорний для шкіри.

Буква Ш — для шерсті, М-метилокомплексний, Х — фарбує на холоді, Т — фарбує при 60-70 С, П — для поліамідного волокна, Х — хромові.

Барвники — кольорові органічні сполуки, що застосовуються для фарбування різних матеріалів.

Пігменти – Барвники, які нерозчинні у воді і інших розчинниках.

Барвники, нерозчинні у воді

а) Кубові барвники - перед фарбуванням відновлюють у лейкосполукиаки $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, які розчинні у воді й адсорбуються целюлозними волокнами, потім при окисленні повітрям в порах волокна знову утворюються вихідні нерозчинні сполуки.

б) Сірчисті барвники теж нерозчинні. їх перед фарбуванням відновлюють у лейкосполуки сульфідом натрію, розчинні лейкосполуки адсорбуються целюлозними волокнами, потім при окисленні киснем повітря в порах волокна знову утворюються нерозчинні у воді сірчані барвники.

в) Дисперсні барвники. Щоб вони проникли у волокно і фарбували його, їх диспергують до величини частинок 0,2-2 мкм. Використовують для фарбування ацетатного, поліефірного, полівінілхлоридного, поліпропіленового волокон.

КОЛІР ЯК ФІЗИЧНЕ ЯВИЩЕ

Сонце та інші джерела світла випромінюють хвилі з різними довжинами. Серед них умовно виділяють три області:

1) невидимі ультрафіолетові промені з довжиною хвилі від 2 до 400 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-7} \text{ см}$); вони виявляються по сильній дії на звичайну фотографічну пластинку, а також завдяки здатності викликати явище люмінесценції.

2) видиме світло - 380-760 нм. Промені що сприймаються людським оком.

3) невидиме інфрачервоне світло - 760 до $4 \cdot 10^5$ нм. Наявність інфрачервоних променів виявляється по підвищеній температурі тіл, на які вони падають, а також за допомогою спеціальних сенсibiliзацийних фотографічних матеріалів.

За допомогою трьохгранної призми білий колір може бути розкладений на спектральні кольори.

Відчуття білого кольору отримується при змішуванні як всіх частин спектру, так і тільки двох певних частин спектру взятих у відповідних співвідношеннях.

Колір тіла, якщо воно світла не випромінює, обумовлений променями, які тіла відбивають і розсіюють, а для прозорих тіл – променями, які тіло пропускає.

Склад відбитих та пропущених променів світла залежить від освітлення і поглинання світла тілом. Непрозорі тіла білого кольору відбивають і розсіюють майже все падаюче на них світло. Чорні тіла поглинають більшу частину падаючого світла. Сірі тіла поглинають частину падаючих променів, причому всі промені спектра поглинаються рівною мірою.

Спектральні кольори:

Фіолетовий	380 - 435 нм
Синій	435 - 480 нм
Голубий	480 - 490 нм
Синьо-зелений	490 - 500 нм
Зелений	500 - 560 нм
Жовтий-зелений	560 - 580 нм
Жовтий	580 - 595 нм
Оранжевий	595 - 605 нм
Червоний	605 - 730 нм
Пурпуровий	730 - 760 нм

При поглинанні променів якого-небудь одного кольору тіло забарвлене в додатковий колір. Тіло, яке поглинає промені синьої частини спектру, має жовте забарвлення. Реальні забарвлені тіла зазвичай поглинають всі промені спектру, проте одні промені сильніше, а інші слабше. Промені, які залишилися не поглинутими, попадаючи в око, викликають відчуття певного кольору. При

цьому необхідно врахувати, що чутливість ока до різних променів спектру неоднакова, око найбільш чутливе до зелених і жовтих кольорів, а по мірі переміщення до крайніх точок спектру чутливість ока зменшується.

При вивченні барвників використовуються спектрофотометри, спектральні криві поглинання.

Концентрація барвника визначається за формулою:

$$C = \frac{b \cdot 100}{a}$$

b , a – ординати спектрометричної кривої для типового еталону і дослідження барвника.

За фарбуванням однакових концентрацій оцінюють чистоту і відтінок досліджуваного барвника.

Чистота оцінюється — чистіший (трохи, значно), брудніший (тупіший, мутніший).

Відтінок – дещо, значно червоніший, зеленіший, синіший.

Залежність кольору від хімічної будови

У 1876 році Вітт пояснив колір барвників наявністю в молекулі особливих хромофорних груп (хрома - колір, форео - нести, грец.) груп. Так в азобарвниках — азогрупа $N=N$, в нітробарвниках NO_2 .

За сучасними уявленнями, в поглинанні УФ і видимих променів світла беруть участь в основному валентні електрони молекул. Світловий потік не безперервний, а складається з порцій — квантів енергії фотонів. Енергія кванту затрачається на збудження електрону і перехід його на орбіталь з більш високою енергією - говорять про перехід молекули з основного в збуджений стан.

Органічні молекули мають σ , π , n -електрони. У простих зв'язках беруть участь σ -електрони, двійні зв'язки утворюють σ - і π -електрони; неподілені (не беруть участь у зв'язках) n -електрони є в атомах N, O, S (NH_2 , OH).

σ -електрони сильно утримуються атомами, для їх збудження необхідно велика енергія, яку мають найкоротші УФ промені, π -електрони двійного зв'язку більш рухомі, збуджуються легше, але теж УФ променями. Спряження гвкликає рухомість π -електронів, при деякій довжині спряженої системи вони можуть збуджуватись відносно бідними на енергію видимими променями, тому такі речовини забарвленні. Участь у ланцюгу спряження неподілених π -електронів призводить до поглиблення окрасу і посилення її інтенсивності. Так при переході від бензолу до аніліну поглинання зростає з 255 до 282 нм, а інтенсивність поглинання зростає приблизно в 10 раз.

Знаходячись в ланцюгу спряження електродонорні та електроакцепторні групи поляризують молекулу. Поляризація молекули підвищує рухомість π -електронів і вони поглинають більш бідні енергією довгохвильові промені світла, тобто колір речовини поглиблюється.

Важлива особливість будови молекули барвників – розташування атомів в одній площині (або майже) — компланарність. Е некомпленарних молекулах відсутнє спряження π -електронів, тому такі молекули не можуть бути глибоко зафарбовані.

Барвники часто містять групи SO_3H , COOH , CH_3 , OCH_3 , NO_2 , Cl , Br , які мають вплив на властивості барвників. SO_3H і COOH у вигляді натрієвих, амонієвих і калієвих солей роблять барвники розчинними, OCH_3 – дають яскраві кольори, галогени поглинають колір і підвищують стійкість барвників.

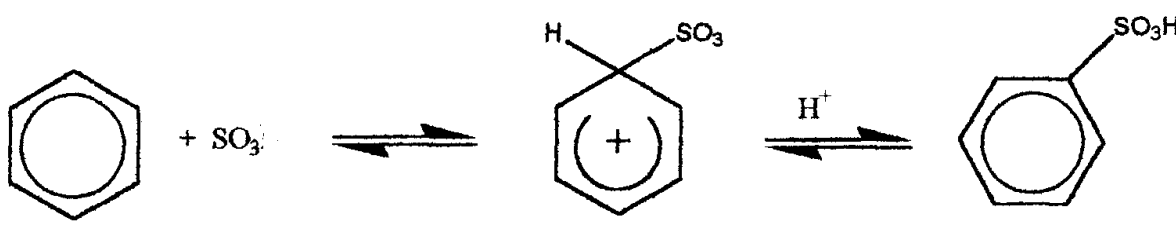
Колірність у видимій області спектру мають сполуки, що містять досить довгий ланцюг спряжених двійних зв'язків. Для спряження необхідно, щоби всі атоми спряженої системи знаходились в одній площині (або близько до неї). Електроннодонорні і електроакцепторні замісники в ланцюгу спряження, як правило, поглиблюють колір і підвищують його вибірковість.

Сульфування

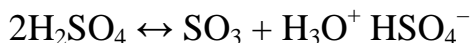
Процес заміщення атома Н на SO_3H , шляхом обробки сульфуючими речовинами, сульфоагентами.

Вихідні продукти – ароматичні вуглеводні (бензол, толуол, ксилол, нафталін, антархінон, аміно- і оксіпохідні ароматичного ряду).

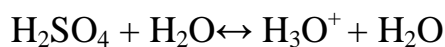
Сульфоагенти — концентрована сірчана кислота, олеум, хлорсульфонова слота, моно- до тетрасульфонової кислот.



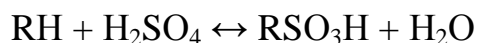
Сульфуючі агенти – SO_3 і сульфорилій катіон HSO_3^+ утворюються при дисоціації:



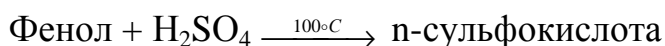
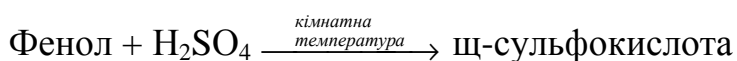
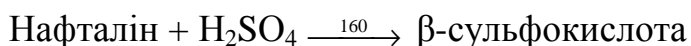
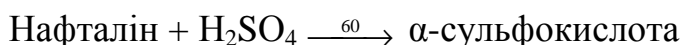
Розведена сірчана кислота не сульфує, бо в присутності води кислота дисоціює по кислотному механізму:



Оскільки при сульфуванні виділяється вода:



тому сірчану кислоту завжди беруть в надлишку. Умови проведення:



π -сульфування – критична концентрація сірчаної кислоти, виражена в відсотках SO_3 , при якій вона ще здатна сульфувати.

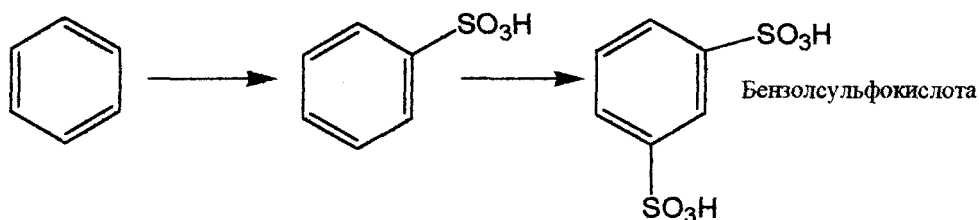
Min H_2SO_4 або олеуму для моноссульфування 1 кмоль органічної речовини

$$G = \frac{80 \cdot (100 - \pi)}{\alpha - \pi}$$

α – концентрація SO_3 в сульфуючому агенті. Збільшення α призводить до зменшення G , але до збільшення полісульфокислот.

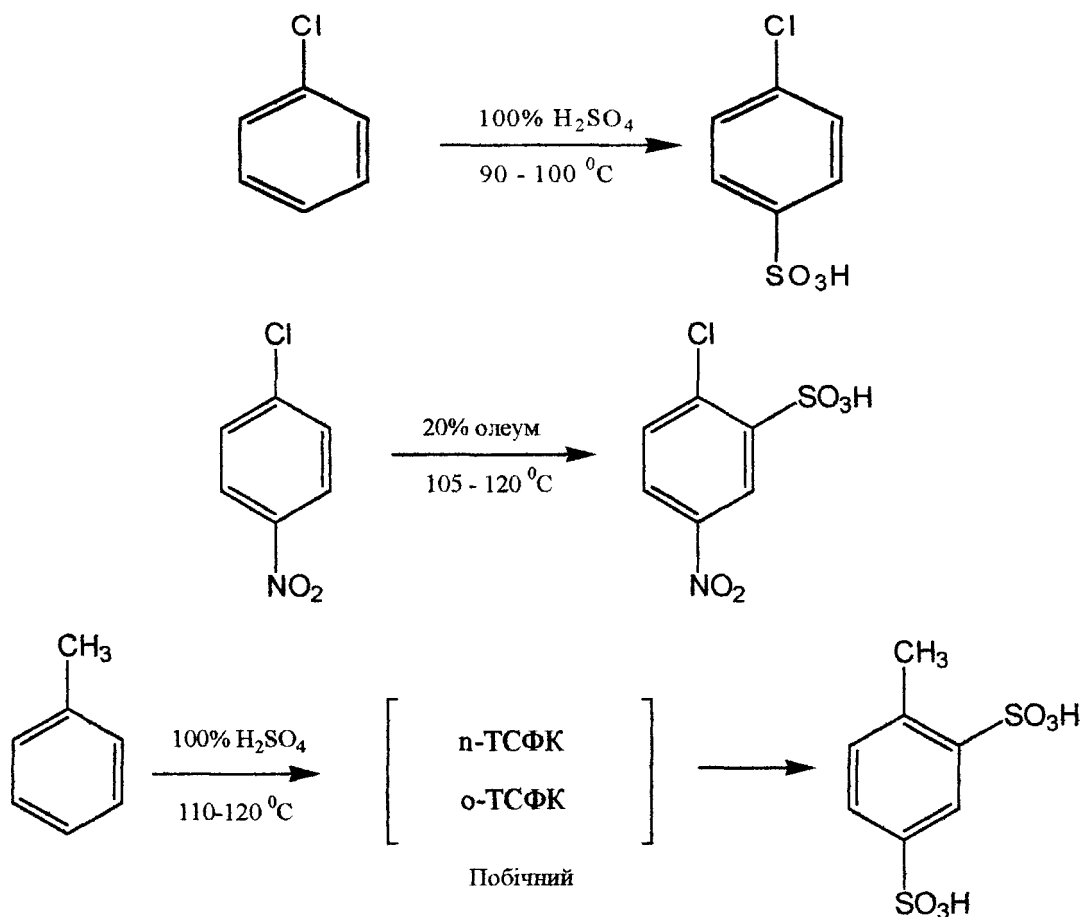
π -сульфування.

Для моноссульфатування бензолу $\pi = 66,4$

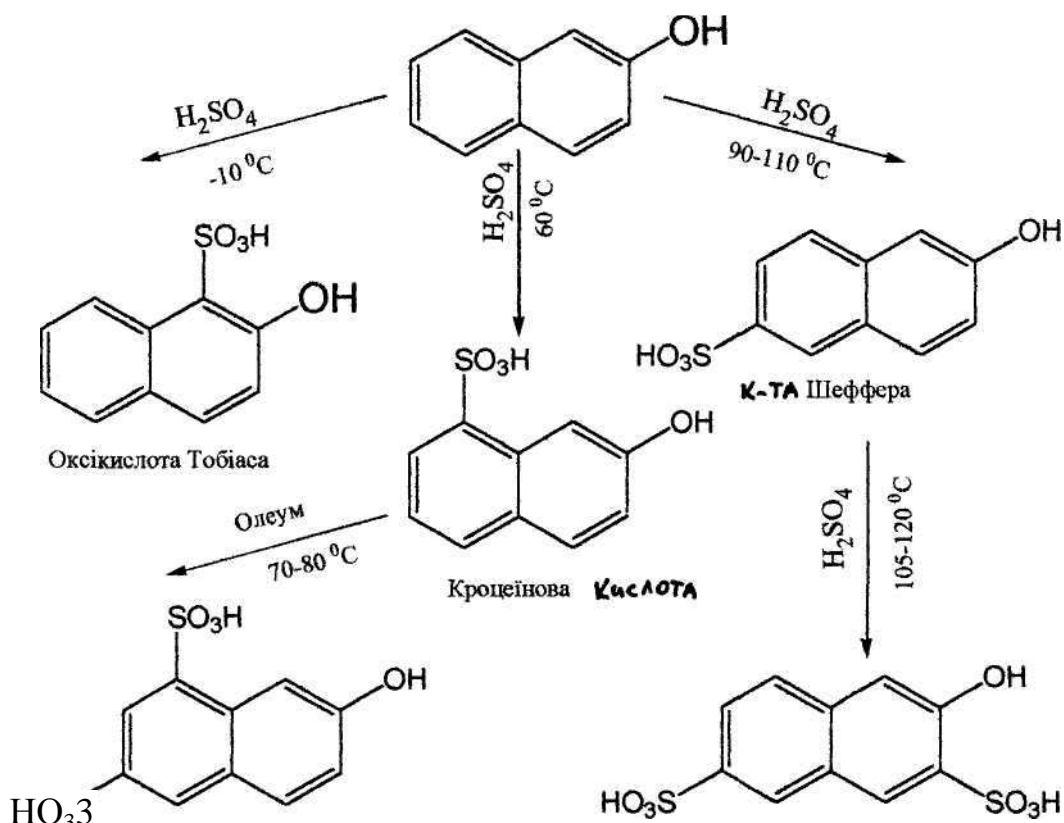


Бензолсульфокислота. Сульфують купоросним маслом або моногідратом з розрахунку 2 моля кислоти на 1 моль бензолу. $T \sim 60 \rightarrow 105^\circ\text{C}$.

БДСК – сульфуванням бензолсульфокислоти при $80-90^\circ\text{C}$.

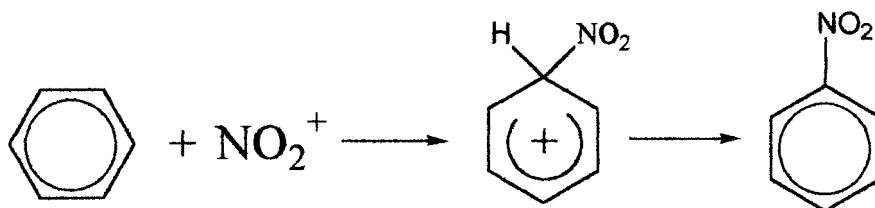


Для нафталіну — правило Армстронга і Вінна: сульфогрупи при прямому сульфуванні ніколи ніколи не вступають в орто, пара, пері положення один до одного.

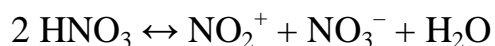


Нітрування

Реакція електрофільного заміщення



Активний агент нітроній катіон NO_2^+ , що утворюється при дисоціації концентрованої HNO_3 .



В присутності H_2SO_4 :

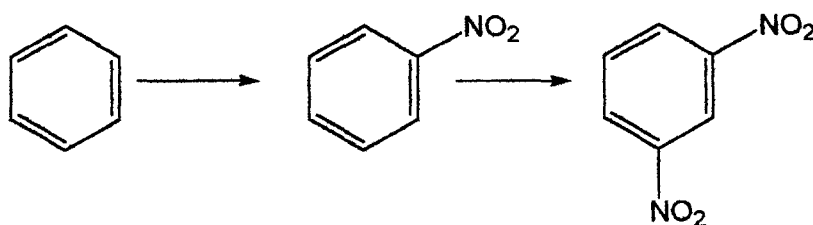


Досліди з D-сполуками показали, що лімітуючою стадією є утворення проміжної сполуки, розпад відбувається практично миттєво.

При низькій температурі процес проходить гладко і з високим виходом. При підвищеній температурі важко відводити тепло. Час реакції залежить від швидкості відводу тепла.

Часто замість азотної кислоти для отримання нітруючої суміші використовують меланж - концентрована азотна кислота з 7,5 - 9% сірчаної кислоти і до 4,5 % розводиться водою. Тоді вона не розідає залізо при транспортуванні.

НІТРУВАННЯ БЕНЗОЛУ



Нітруюча суміш – 1,01 моль азотної кислоти на 1 моль бензолу.

Температура 40-50 °С. Концентрація відпрацьованої кислоти 69%. Воду в азеотропні відганяють з надлишком бензолу.

Для динітробензолу температура становить 90°С, концентрація відпрацьованої кислоти — більше 86%.

Тринітробензол прямим нітруванням не отримується.

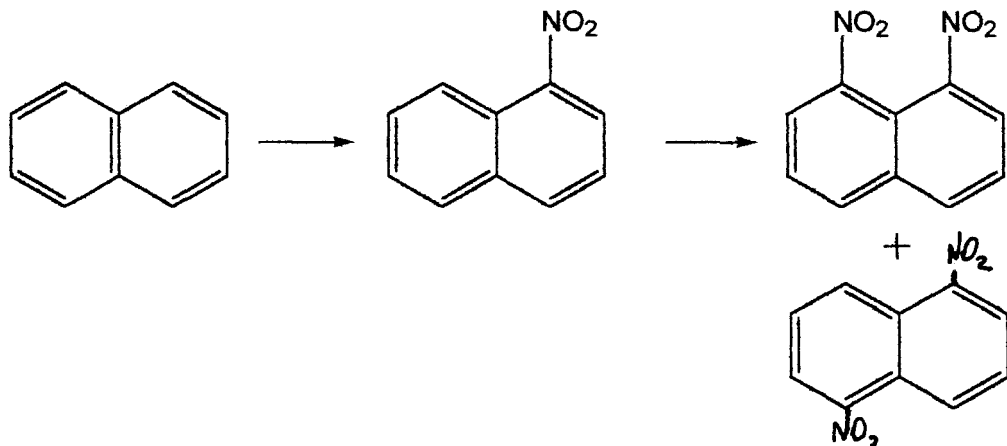
НІТРУВАННЯ ТОЛУОЛУ

Нітрується легше ніж бензол. Мононітропродукти отримують при 35-40°С. Суміш містить 56% ОНТ, 39% ПНТ, 5% МНТО. Суміш розганяють фракційною перегонкою у вакуумі. При подальшому нітруванні суміші утворюється переважно 2,4-динітротолуол.

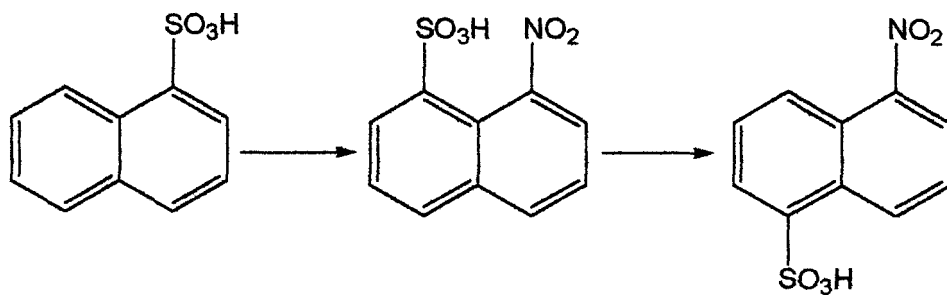
Із тринітротолуолів найбільш важливий 2,4,6-тринітротолуол (тротил). Для нітрування ДНТ в ТНТ застосовують суміш безводних сірчаної та

нітратної кислот (з подвійним надлишком нітратної) при температурі приблизно 100°C.

НІТРУВАННЯ НАФТАЛІНУ



Для розділення використовують розчинення в сірчаній кислоті і дихлоретані (по різному розчиняють).

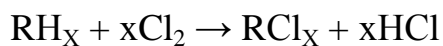


Нітрування проводять зразу за сульфуванням, без виділення продукту із сульфомаси.

Т/б – блокування мішалки з подачою нітросуміші, або перестати подавати нітросуміш при температурі вищій критичної.

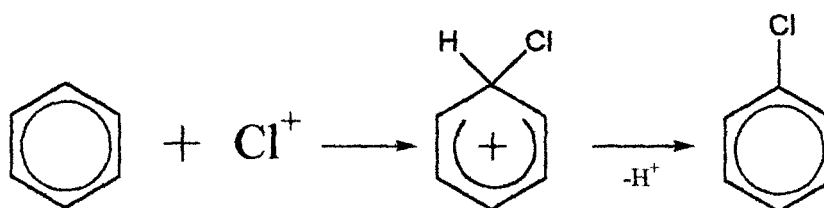
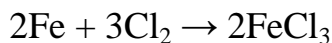
Хлорування

Реакція заміни атомів водню органічних сполук на атоми хлору називається хлоруванням.



Хлоруючі агенти: газоподібний хлор, іноді хлористий сульфурил. Поряд з моно- іде ди- і трихлорування.

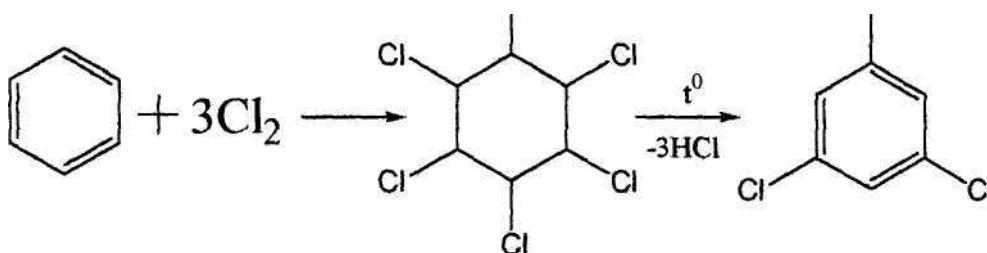
Хлорування в ядро іде в присутності каталізаторів солей заліза або заліза. Механізм – електрофільне заміщення:



При каталізаторі H_2SO_4 :

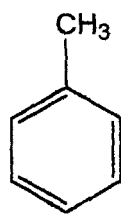


За відсутності каталізатора, що сприяє утворенню катіону Cl^+ , але під дією кванту світла (ламп, сонячне світло) незаміщені ароматичні сполуки здатні приєднувати хлор. У випадку бензолу:

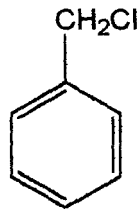


Гексахлорциклогексан

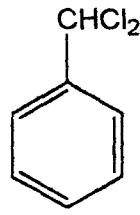
Якщо у відсутності каталізатора на світлі хлорувати ароматичні сполуки, що мають боковий ланцюг, то проходить заміщення водню в боковому ланцюгу, а ядро не зачіпається:



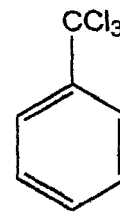
Толуол



Хлористий бензил

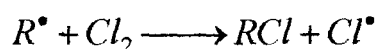
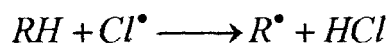
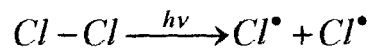


Хлористий бензиден



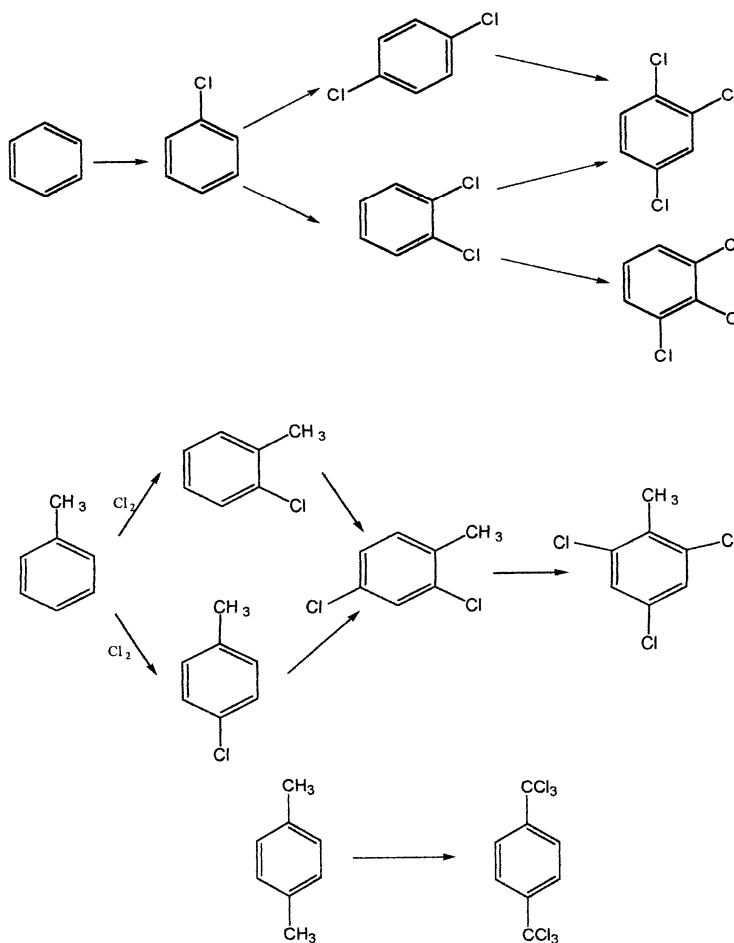
Бензотрихлорид

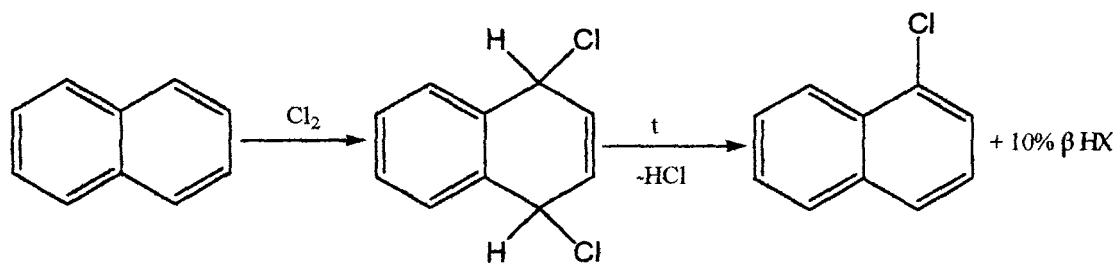
Реакція йде по радикальному механізму:



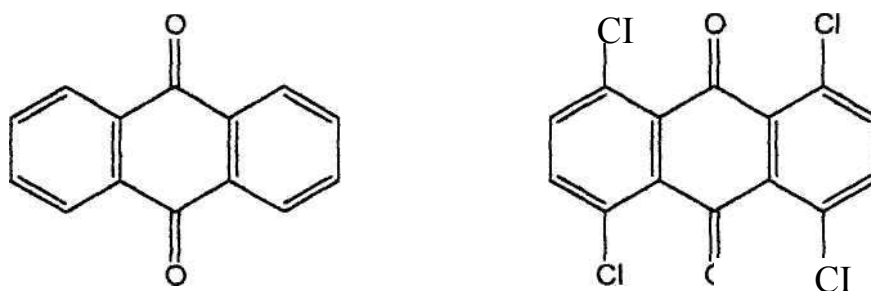
Умови проведення реакції в ядро:

Підвищення температури призводить до утворення поліхлоропохідних, для отримання моно хлоропохідної температура має становити 20-70°C. Каталізатор – залізни ошурки 1% від ваги хлористої сполуки, якщо в бокову частину, то залізо має бути відсутнє в апараті:



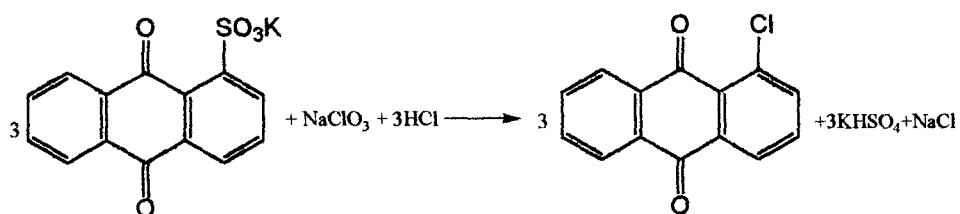


При каталізаторі FeCl утворюються поліхлорпохідні, моноклорпохідні отримують без каталізатора або в якості каталізатора використовують цинк і активоване вугілля:



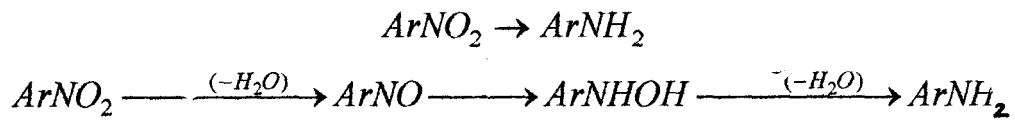
1,4,5,8 тетрахлорантрахінон для отримання поліамінопохідних.

Моно отримують:

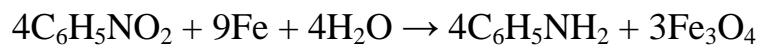


Хлорпохідні токсичні, токсичність збільшується зі збільшенням атомів хлору.

Відновлення

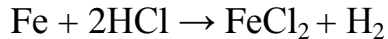


Використовується для отримання амінів. Відновлення залізом характеризується дешевизною, високим виходом, відсутністю побічних продуктів. Реакція була відкрита в 1854 році французьким хіміком Антуаном Бешаном.



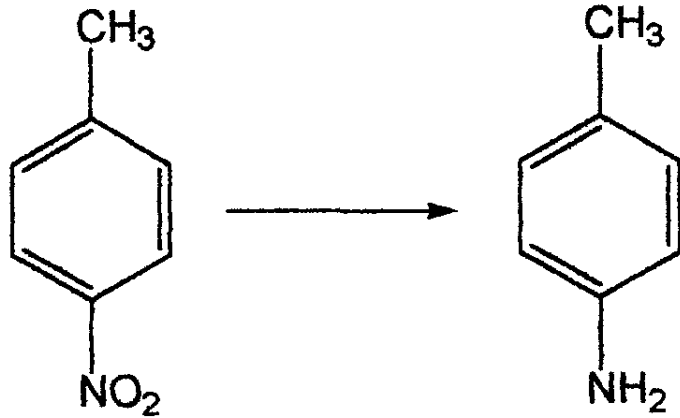
Щоб залізо відновлювало нітросполуки, необхідна його волога корозія, це забезпечується при наявності електrolітів $FeCl_2$, NH_4Cl , $NaCl$. В десять раз збільшується швидкість реакції.

Електrolіти вводять готовими або перед проведенням реакції чавунного чавуну:

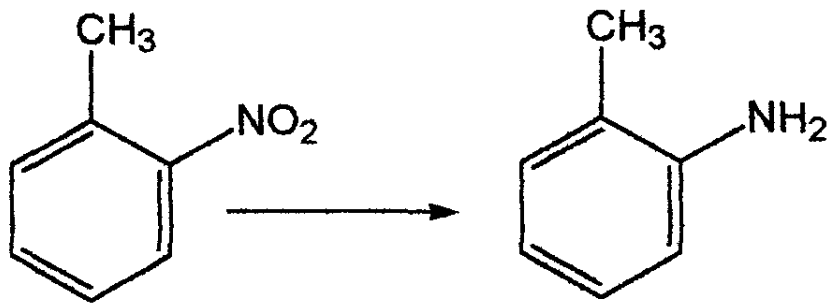


Це процес протравлення чавуну (сірого). Зерниста будова збільшує поверхню реакції. Температура кипіння реакційної маси є робочою температурою реакції:

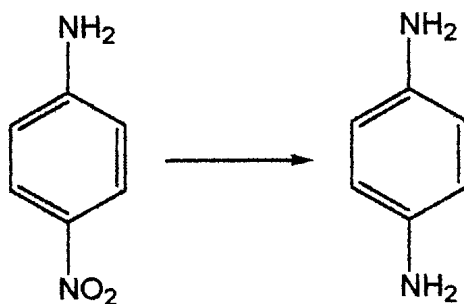
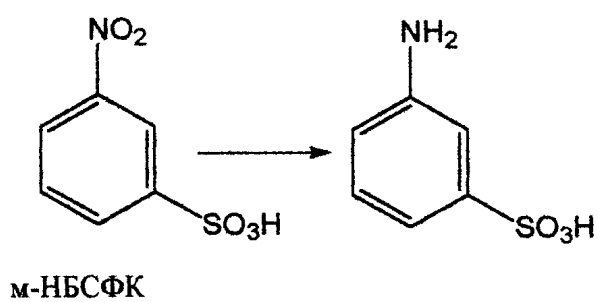
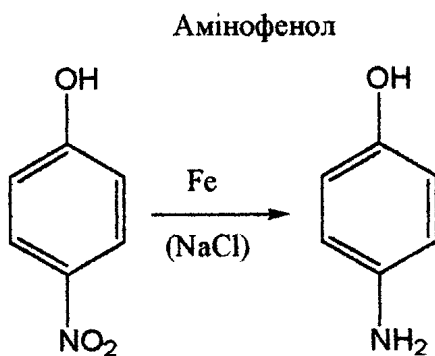
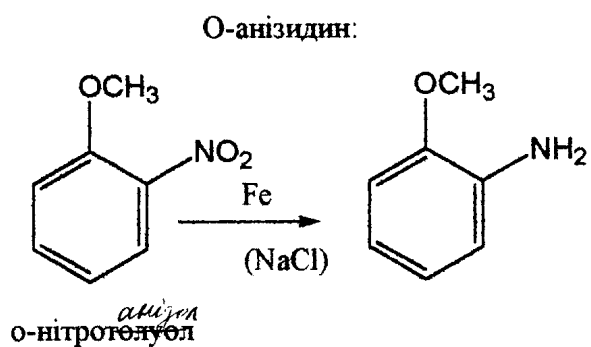
Толуїдини



Нітротолуол

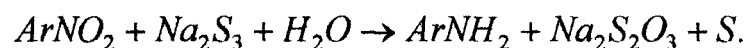
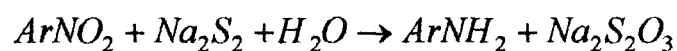
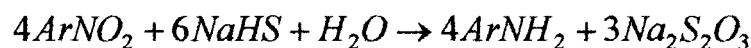
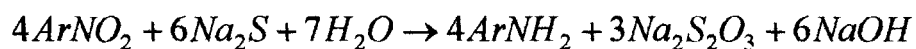
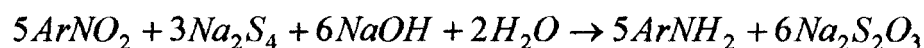
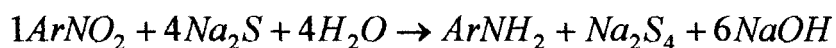


О-толуїдин

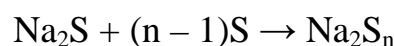


ВІДНОВЛЕННЯ СУЛЬФІДАМИ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

Сульфід натрію, гідросульфід натрію і полісульфіди натрію Na_2S_n ($n = 2; 2,5; 3$). М'яко діють, в ди- і тринітросполуках вони відновлюють лише одну нітрогрупу, тому їх застосовують для часткового відновлення:

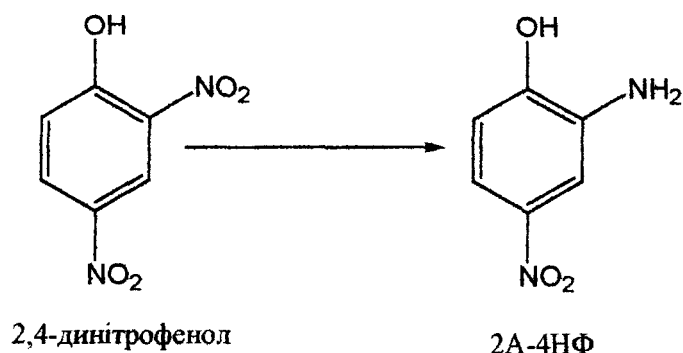
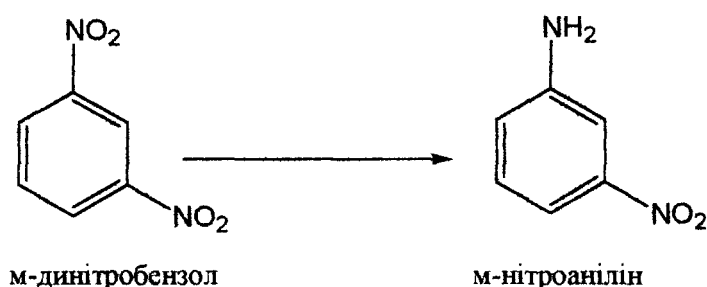


Полісульфіди отримують із сульфїду нагрїванням його з точно розрахованою кількістю сірки:

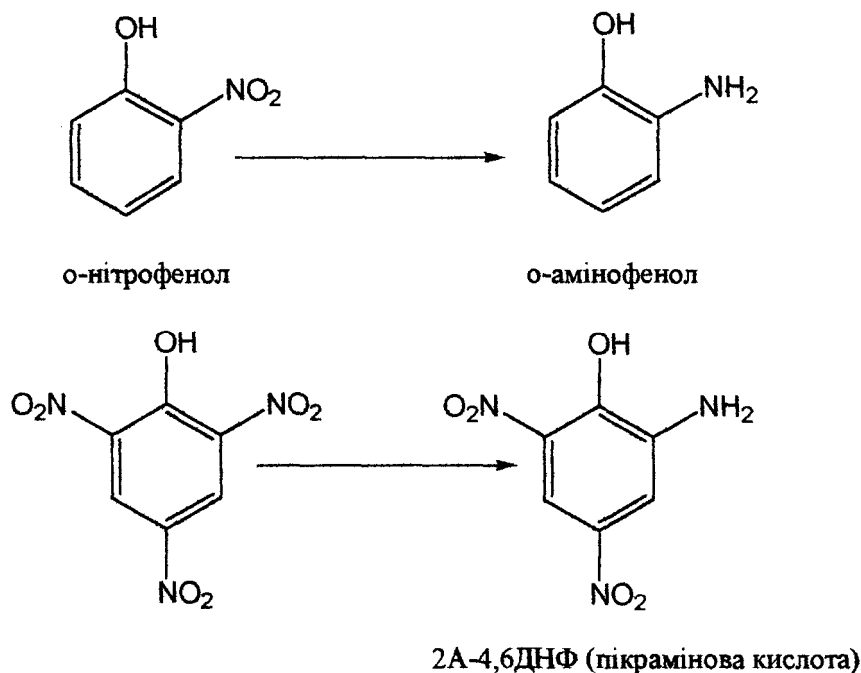


Відновлення проводять наступним чином: до нагрїтої суспензїї нїтросполуки у водї поступово при сильному перемїшуванні додають 15-25% розчин сульфїду. Для повного відновлення беруть 20-50 процентів надлишку сульфїду. Температура 80-90°C, іноді 100-120°C.

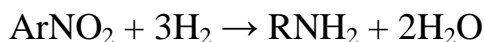
Відновлення сульфїдами:



Пїкрамінову кислоту отримують з тринїтрофенолу:



ВІДНОВЛЕННЯ В ПАРОВІЙ ФАЗІ ВОДНЕМ



При цьому нітросполука випаровується, змішується з надлишком водню і пропускається через контактний апарат, заповнений твердим каталізатором. Процес відновлення іде на поверхні каталізатора до повного перетворення нітросполуки в амін. Реакційне тепло відводиться або надлишком водню, або ВОТ. Реакційні гази охолоджуються, амін конденсується, а надлишок водню повертається в цикл. Каталізатором можуть служити активовані сплави нікелю, алюмінію, вольфраму, купрумунанесені на оксид сіліцію. Найкращий – купрум, так як його дія поширюється тільки на NO_2 групу, не зачіпаючи ароматичного ядра. При даному каталізаторі утворення нітробензол – анілін починається при 230°C , робоча - $300\text{-}400^\circ\text{C}$. Вихід аніліну становить 98%.

Розхід міді становить приблизно 1кг на 1 т аніліну, каталізатор працює рік, двічі регенерується.

ВІДНОВЛЕННЯ В РІДКІЙ ФАЗІ ВОДНЕМ

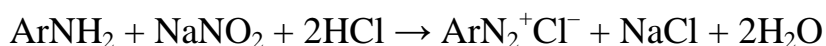
Так як водень газоподібний, то для збільшення його концентрації в системі процес ведуть під тиском водню в автоклавах. Нітросполуку, змішану з твердим каталізатором, обробляють під тиском до зупинки поглинання водню. Після відстоювання утвореного аміну від каталізатора його сифонують і очищують. Каталізатор — металічний нікель (можливо Pt, Pd).

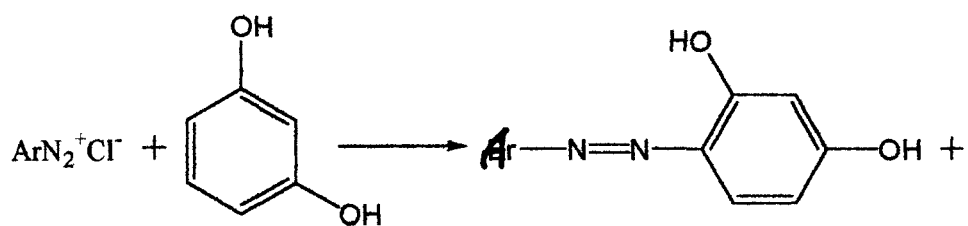
Використовують нікель Ренея. Його отримують, обробляючи Ni–Al сплав їдким натром до повного олужнення алюмінію. Отриманий при цьому дрібно подрібнений нікель має велику поверхню і дуже активний. Каталізатор зберігають під водою або спиртом. В ньому багато водню. Ним можна проводити відновлення при атмосферному тиску і кімнатній температурі.

МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ АМІНОСПЛУК

Якісна реакція на присутність в ароматичному кільці аміногрупи є утворення азобарвників. До водного розчину аналізованої сполуки додають мінеральних кислот (до кислої реакції по Конго) і розчин NaNO_2 до якісної реакції по йодкрохмальному папірці при $0-5^\circ\text{C}$. Отриманий розчин обробляють ацетатом натрію до зникнення кислої реакції по конго і на холододу додають содовий розчин Р-солі (натрієва сіль 3,6 ДСК 2-нафтолу) або лужний розчин резорцину.

Якщо була аміногрупа, то діазосполука вступає в реакцію з Р-сіллю або резорцином. При цьому утворюється барвник. Відсутність барвника – аміногрупи не було:





Кількісне аміногруп основане на використанні цієї ж реакції перетворення амінів в діазосполуку при дії азотистої кислоти. За кількістю розходуваного нітриту натрію судять про вміст первинних аміногруп у сполуці (титрування по йодкрохмальному папірцю нітритом натрію визначають концентрацію до синьо-фіолетового забарвлення йодкрохмального папірця).

Кількість нітриту натрію (в грамах), яке потрібно для діазотування 100 г аміну називається нітритним числом.

Т/б – всі ароматичні аміни в більшій або меншій мірі отрута для людини, їх токсична дія зменшується із збільшенням молекулярної маси. Деякі α -, β -нафтіламіни, бензидин – канцерогени.

Лужне плавлення ароматичних сульфокислот

В 1864 році Дюзар, Вюрц і Кекуле (незалежно один від одного) показали, що при дії розплавленого лугу на БСК проходить заміщення сульфогруп гідроксилем і утворення фенолу. Характерна реакція. Для цього використовують натрієві солі СФК, з лугів їдкий натр (дешевизна).

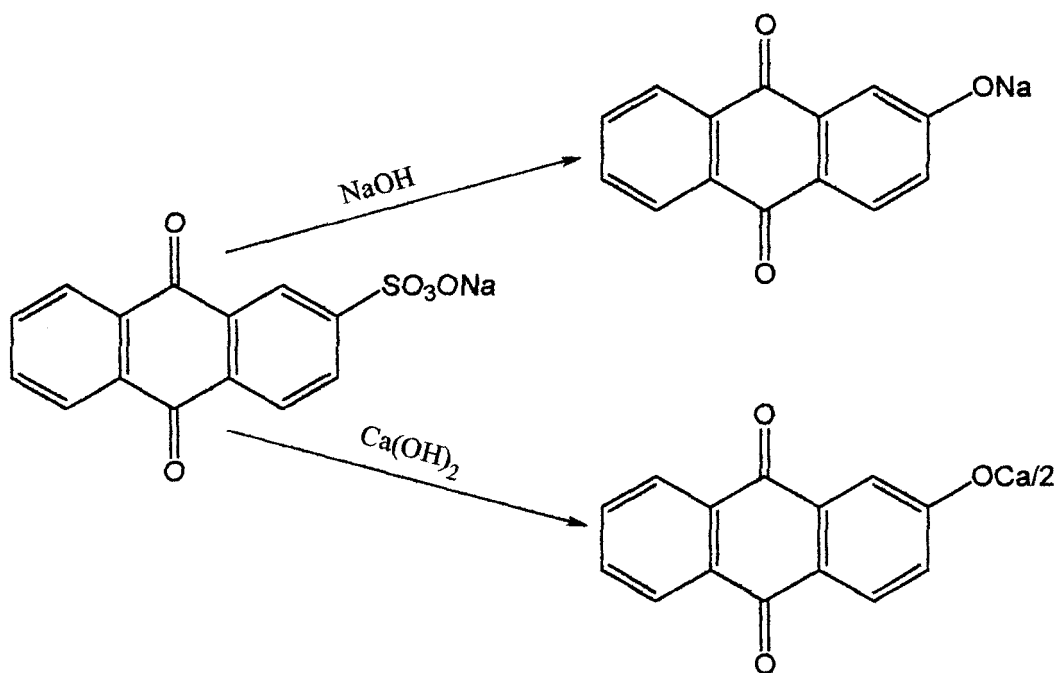


Є три способи лужного плавлення:

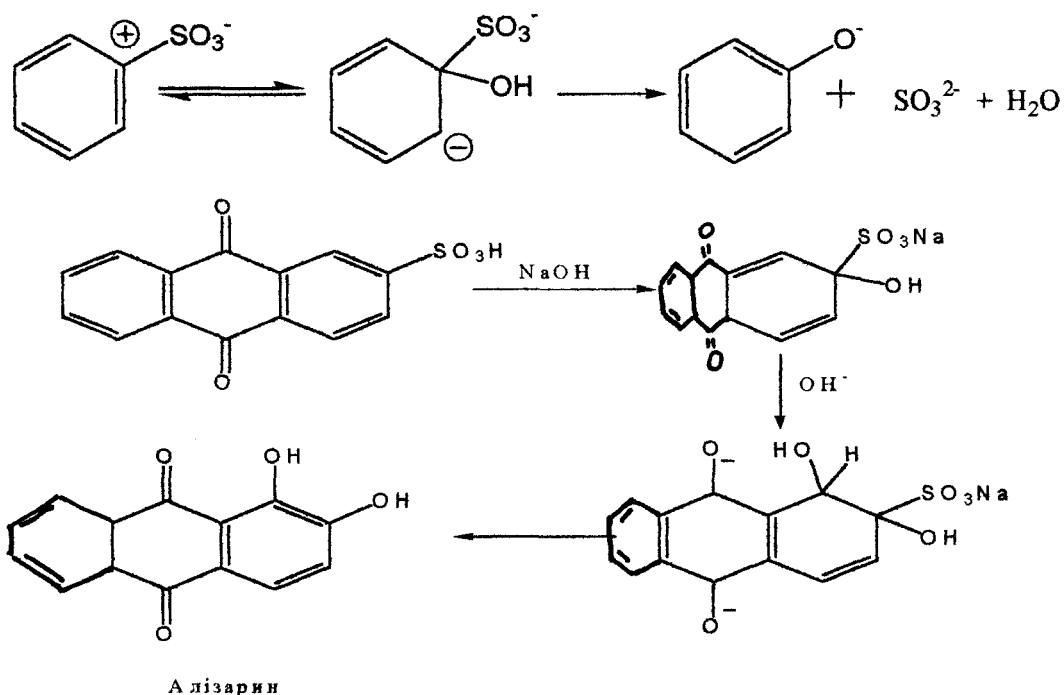
- 1) при атмосферному тиску - так зване відкрите лужне плавлення;
- 2) автоклавне лужне плавлення (використовують водні розчини лугів). Застосовують цей спосіб при наявності в ароматичній сполуці декількох сульфогруп, тільки частина яких заміщена гідроксилем. Ще тоді, коли проводять заміну SO_3H в амінсульфокислотах, бо в більш жорстких

умовах відкритого лужного плавлення аміногрупа також заміщається оксигрупою;

3) автоклавне лужне плавлення з вапном. Використовують коли перші два способи призводять до утворення двох оксигруп. Також при лужному плавленні антрахінон-2-сульфоната утворюється алізарин:

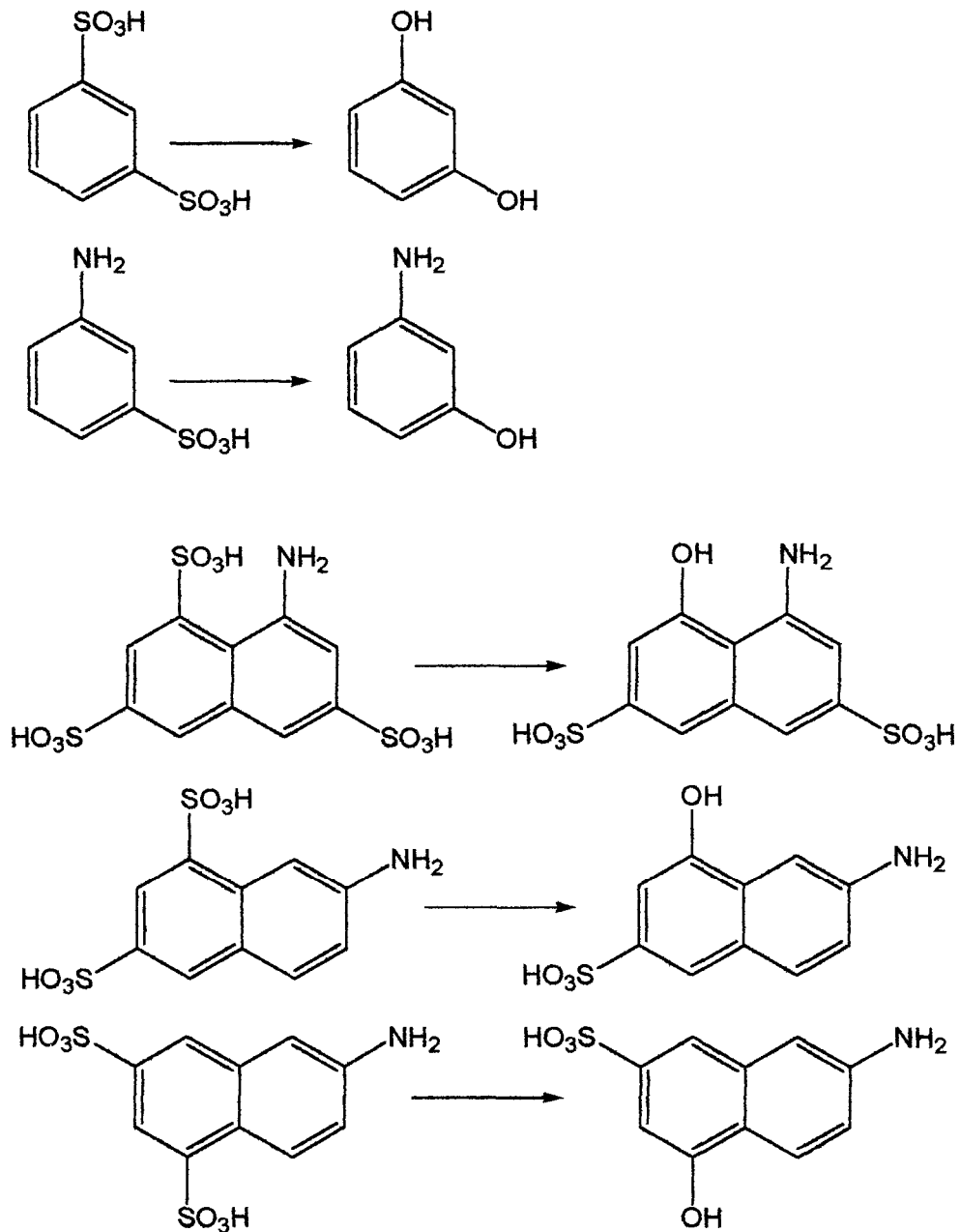


Лужне плавлення – реакція нуклеофільного заміщення.



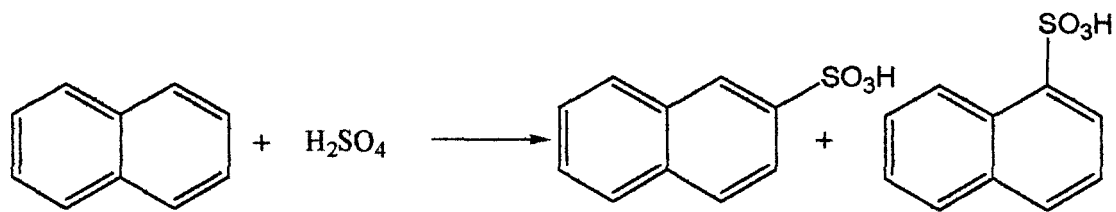
Умови: два моля їдкого натру (середовище), температура плавлення становить 327°C, тому 5-10% додають води. Тоді температура плавлення становитиме 270-290°C.

У розплав лугу вносять сульфонал у вигляді сухого подрібненого порошку або насиченого водного розчину. Температуру доводять до 320°C, час 1-32 години.



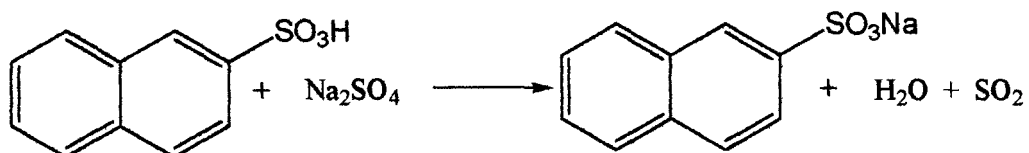
Виробництво В-нафтолу

1) сульфування нафталіну

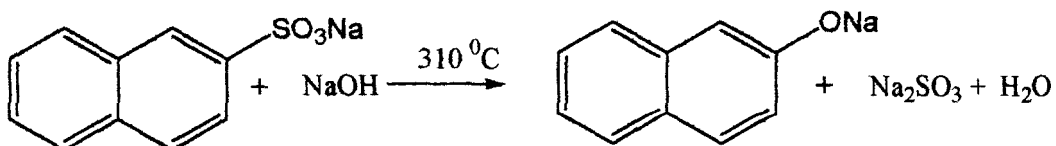


2) гідроліз нафталін-1-сульфокислоти;

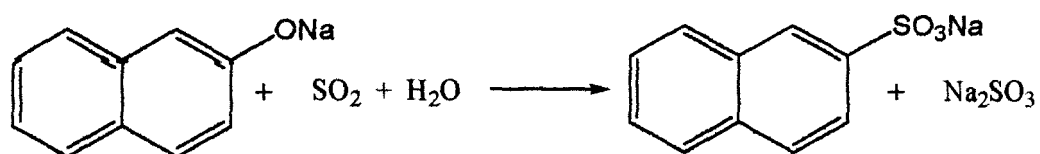
3) отримання солі (нейтралізація)



4) лужне плавлення;



5) розклад нафтоляту.



Висновки та рекомендації

1. Опрацьовано велику кількість літературних джерел.
2. Виділено матеріали, що стосуються синтезу органічних барвників, зокрема їх напівпродуктів.
3. Зібрані дані укладені у вигляді курсу лекцій для студентів спеціальності “Хімія”.
4. Продовжується підбір матеріалів для продовження укладання курсу лекцій по органічних барвниках у наступній курсовій роботі на тему: «Синтез органічних барвників та їх властивості».

Список використаних джерел

1. Венкатараман К. Химия синтетических красителей.пер.с англ., т. 1,2-М.,1956-1958.
2. Венкатараман К. Химия синтетических красителей.пер.с англ., т. 3-6-М.,1974-1977
3. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию орг. красителей. 2 изд.-М.,1977.
4. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей.- М.: Мир, 1987.
5. Аналитическая химия синтетических красителей. Под редакцией К.Венкатарамана. 1977.
6. Николенко Л.Н. Лабораторный практикум по промежуточным продуктам красителям.- М.: Вьюшая школа, 1961.
7. Органические реакции. Сборник 3. - М.: Издательство иностранной литературы, 1951.
8. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертин Д. Идентификация органических соединений.- М.: Мир, 1983
9. Губен-Вейль. Методы органической химии.-М., 1976.