

## 21.4. Азобарвники

Барвниками називають кольорові органічні сполуки, які застосовують для забарвлення різноманітних матеріалів. Здатністю до забарвлення володіють органічні сполуки, що містять достатньо довгий ланцюг спряжених двійних зв'язків, причому атоми спряженої системи знаходяться в одній площині (або близько до площини). Електронодонорні та електроноакцепторні замісники в ланцюгу спряження, зазвичай, поглиблюють колір, збільшують інтенсивність поглинання та підвищують його вибірковість.

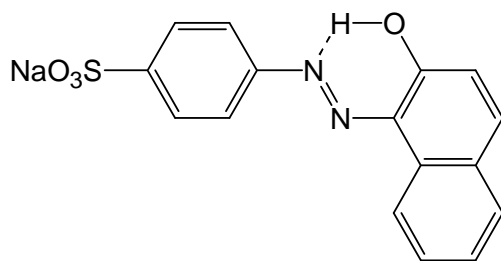
Серед барвників окремо виділяють пігменти – барвники, що практично нерозчинні у воді та інших розчинниках.

Для барвників прийняті дві системи класифікації – хімічна і технічна. Хімічна класифікація базується на особливостях хімічної будови барвників – азобарвники, арилметанові, сірчисті, індигоїдні, антрахінонові, поліциклічні та інші. Технічна класифікація барвників базується на їх властивостях і відношенні до зафарбовуваних матеріалів, як от: кислотні, хромові, основні, прямі, жиророзчинні і т.д.

Назви барвників, зазвичай, складаються зі слів, що характеризують належність барвника до певної групи технічної класифікації та визначають його колір, наприклад Кубовий бордо. Крім слів, до назв додають букви, що характеризують відтінок кольору: Ж – жовтуватий, Ч – червонуватий, С – синюватий, З – зеленуватий, О – основний відтінок кольору. При більшому зміщенні кольору додають цифри: Активний фіолетовий 4Ч має більш фіолетовий відтінок від Активного фіолетового 2Ч. Крім відтінку, буквами позначають також деякі технічні властивості барвників: Х – фарбує з холодної ванни, М – містить комплекснозв'язаний метал, Ш – спеціально для шерсті та ін.

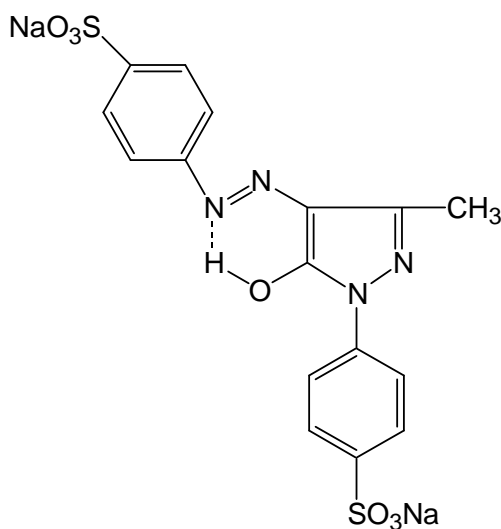
Для азобарвників характерна наявність однієї або декількох азогруп  $-N=N-$ , що зв'язують ароматичні залишки; іноді місце одного з ароматичних залишків займає гетероциклічний або аліфатичний залишок. До складу азобарвників, окрім азогруп, зазвичай входять групи  $-NH_2$  і  $-OH$ , часто заміщені аміно- і оксигрупи  $-OCH_3$ ,  $-NHCOCH_3$ . Азобарвники можуть містити також атоми хлору і групи  $-SO_3H$ ,  $-COOH$ ,  $-CH_3NO_2$  та інші.

Зокрема, Кислотний оранжевий, містить ароматичні залишки, Кислотний жовтий світлостійкий у своєму складі містить гетероцикл піразол (1,2-діазол), а у Пігмента жовтого світлостійкого азогрупа зв'язана з аліфатичним карбоном аніліду ацетооцтової кислоти:



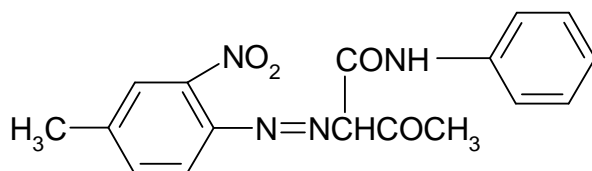
(21.4.1)

Кислотний оранжевий



(21.4.2)

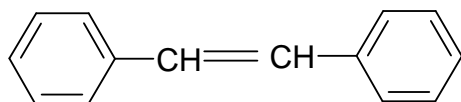
Кислотний жовтий світлостійкий



(21.4.3)

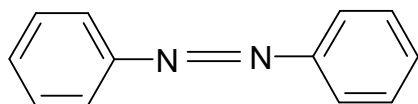
Пігмент жовтий світлостійкий

Атоми нітрогену азогрупи володіють неподіленими  $\pi$ -електронами, участь яких в ланцюзі спряження приводить до значного поглиблення кольору. Так, стильбен (1,2-дифенілетен) поглинає тільки в ультрафіолетовій області, а азобензол вже у видимій частині спектру, він забарвлений в жовтий колір:



(21.4.4)

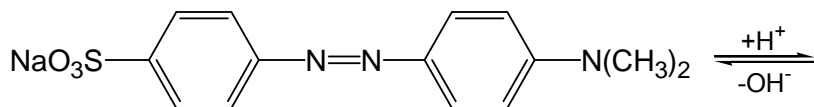
стильбен (не зафарбований)  $\lambda_{\text{макс}} = 295 \text{ нм}$



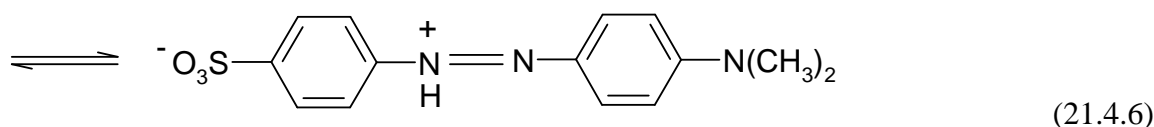
(21.4.5)

азобензол (жовтого кольору)  $\lambda_{\text{макс}} = 450 \text{ нм}$

За наявності груп  $-OH$  і  $-NH_2$  в пара-положенні до азогрупи барвники більшою чи меншою мірою володіють властивостями індикаторів. Це пояснюється іонізацією азобарвників, зокрема Метилового оранжевого:



в лужному середовищі ( жовтого кольору)



в кислому середовищі (червоного кольору)

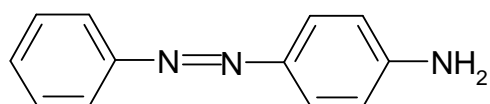
Такі барвники, що чутливі до зміни рН в умовах застосування (звичне для шерсті рН  $2 \div 9$ , для бавовни  $4 \div 11$ ), непридатні для кінцевих цілей фарбування. Тому зазвичай в азобарвниках групи  $-OH$  і  $-NH_2$  знаходяться в орто-положенні до азогрупи; при цьому внаслідок утворення водневого зв'язку між групами  $-OH$  (або  $-NH_2$ ) і  $-N=N-$  значно підвищується стійкість кольору азобарвників до зміни рН. Зокрема, попередньо приведений Кислотний оранжевий змінює колір тільки при рН  $> 11$ .

Стійкість до зміни рН в кислому середовищі азобарвників, що містять аміногрупи, підвищується при ацилюванні аміногруп, а також за наявності в орто- або пері- положенні до аміногрупи  $-NH_2$  груп кислотного характеру ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{NO}_2$ ), що знижують основність аміногрупи.

Азобарвники залежно від числа азогруп розділяють на моноазобарвники- з однією азогрупою, дисазобарвники - з двома, трисазобарвники - з трьома і тетраазобарвники - з чотирма.

Азобарвники з числом азогруп більше двох називають також поліазобарвниками.

Властивості азобарвників залежать не тільки від числа азогруп, але також і від їх розташування в молекулі барвника, наявності і положення інших замісників. При класифікації за числом азогруп в одну і ту ж групу часто відносять барвники з абсолютно різними властивостями. Хімічні назви азобарвників маловживані зважаючи на їх громіздкість, і використовуються тільки для простих представників, наприклад, 4-аміноазобензол:



(21.4.7)

Азобарвники, що містять групи  $-\text{SO}_3\text{H}$  і  $-\text{COOH}$ , розчинні у воді у вигляді натрієвих (рідше калієвих, амонієвих) солей. Ці групи, так само, як і атоми хлору і групи  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{OCH}_3$  та інші, впливають на колір, міцність і інші властивості азобарвників.

### 21.4.1. Отримання азобарвників

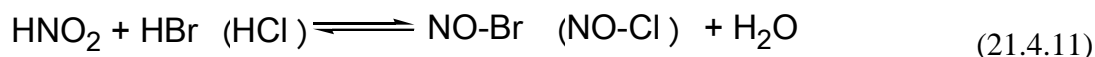
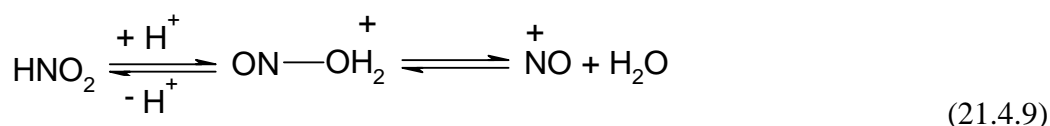
Отримання азобарвників проводять шляхом послідовного проведення двох реакцій – діазотування і азосполучення. Реакція діазотування полягає у взаємодії первинних ароматичних (або деяких гетероциклічних) амінів з азотистою кислотою з утворенням діазосполук.

Азотисту кислоту одержують дією на нітрит натрію розбавленої сильною кислотою, найчастіше соляної або сірчаної:

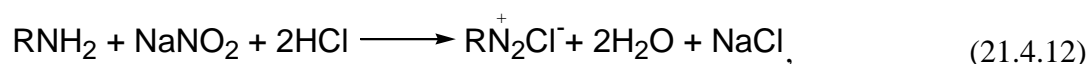


В реакції діазотування більш активні від  $\text{HNO}_2$ , наступні частинки, що знаходяться в розчині в рівновазі з  $\text{HNO}_2$  (розташовані по їх послаблюючій реакційній здатності):  $\text{ON}^+$  - нітрозоній-іон >  $\text{ONOH}_2$  - нітрозацидій-іон >  $\text{ONBr}$  - бромистий нітрозил (у присутності іонів броду) >  $\text{ONCl}$  - хлористий нітрозил (у присутності іонів хлору) >  $\text{ONNO}_2$  - триокис нітрогену.

Шляхи утворення цих частинок наступні:

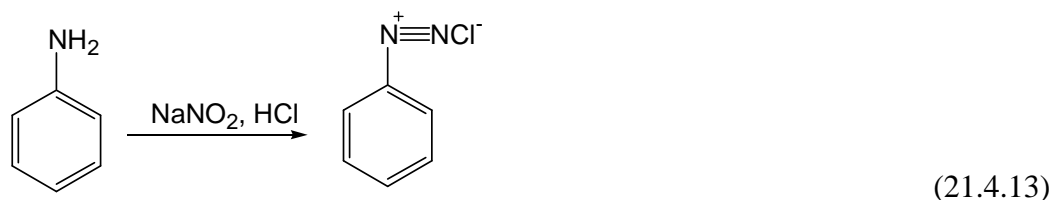


Сумарне рівняння реакції діазотування наступне:



де R – ароматичний або гетероциклічний залишок.

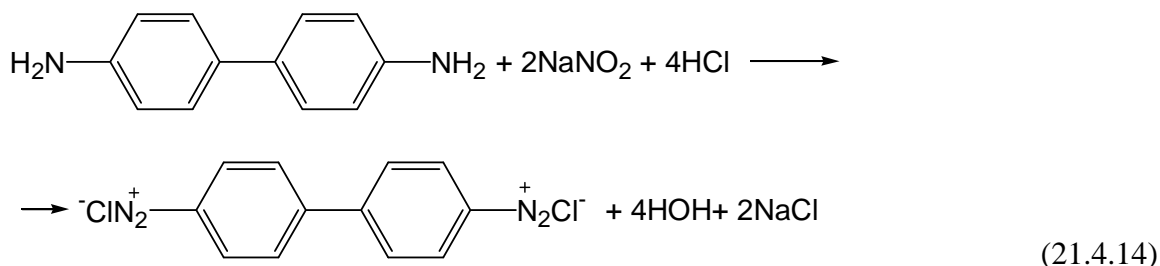
Діазотування найпростого ароматичного аміну - аніліну відбувається за наступною схемою:



Практично соляну кислоту беруть в більшій кількості, ніж 2 моль на 1 моль аміну, найчастіше від 2,1 до 2,5 моль. Надлишок кислоти підвищує стабільність діазосполук, що утворюються, і оберігає їх від побічних реакцій. Аміни  $\text{RNH}_2$  перед діазотуванням розчиняють у воді; якщо вони містять групи  $-\text{SO}_3\text{H}$  або  $-\text{COOH}$ , для розчинення додають  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  або  $\text{NaOH}$  і утворюють розчинні натрієві солі.

Аміни, що є дуже слабкими основами (наприклад, 2,4-динітроанілін), розчиняють в 100%-ній  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і діазотують нітрозилсірчаною кислотою  $\text{HSO}_4\text{NO}$ , що одержується розчиненням сухого  $\text{NaNO}_2$  в 100%-ній  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Аміни, з яких одержують діазосполуки, називають діазоскладовими. Деякі діаміни при діазотуванні утворюють бісдіазосполуки; наприклад, при діазотуванні бензидину утворюється 4,4'-дифеніл-бісдіазоній :



Діазосполуки найменш стійкі в середовищі, близькому до нейтрального, більш стійкі вони в кислому середовищі у вигляді солей діазонію. У зв'язку з малою стійкістю діазосполук діазотування звичайно проводять при зниженій температурі - від 0 до 10 - 15°C; при цьому слід враховувати екзотермічність реакції діазотування.

Зберігають діазосполуки тільки в спеціальних стабільних формах. У сухому вигляді діазосполуки вибухонебезпечні, тому їх одержують і переробляють у водному середовищі.

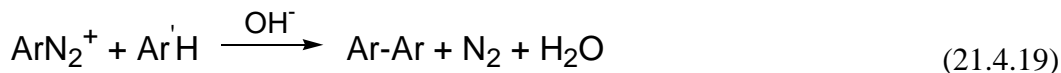
Діазосполуки легко вступають в різні реакції.

При нагріванні діазосполук в кислому розчині швидко, а при кімнатній температурі поволі, відбувається нуклеофільне заміщення діазогрупи на гідроксил води або на іони хлору, залишки спиртів чи нуклеофільні реагенти. Діазогрупа більшою чи меншою мірою заміщається цими реагентами, паралельно відбувається заміна на гідроксил. Реакції протікають за схемами:





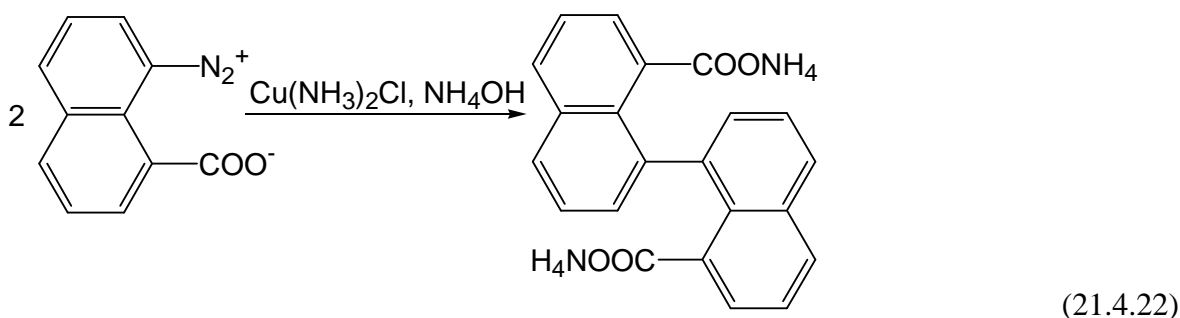
Якщо розкладання діазосполук проводиться у присутності ароматичних вуглеводнів, останні приєднують арильний радикал діазосполуки:



Якщо в реакційному розчині є іони  $-\text{CN}$  або  $-\text{NO}_2$ , то у присутності солей міді утворюються відповідно нітрили або нітросполуки:



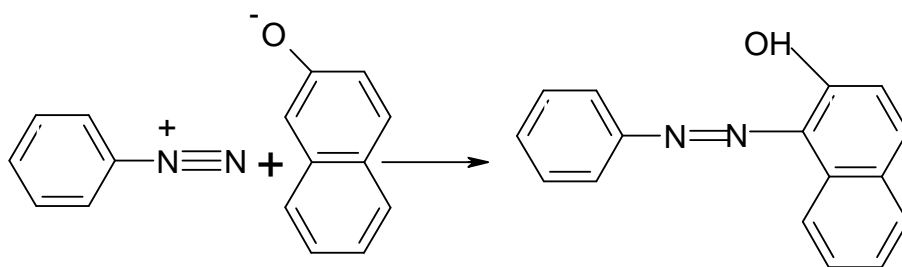
У присутності мідного порошку або аміачного розчину  $\text{CuCl}$  діазосполуки утворюють діарили:



1,1'-динафтил-8,8'-дикарбонової кислоти діамонієва сіль

Реакція азосполучення відбувається між діазосполуками і азоскладовими.

До найпоширеніших азоскладових належать феноли, нафтоли і нафтиламіни, а також їх похідні, що містять групи  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$  і ін. Здатність цих речовин до реакції азосполучення обумовлена наявністю сильних електродонорних груп  $-\text{OH}$  і  $-\text{NH}_2$  (а також  $-\text{NHR}$  і  $-\text{NR}_2$ , де R-алкіл або арил). Ці групи створюють часткові негативні заряди в орто- і пара-положеннях ароматичного ядра. У ці місця і вступають катіони діазонію, наприклад:



(21.4.23)

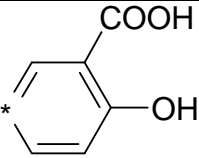
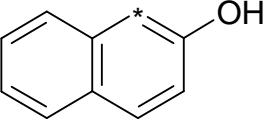
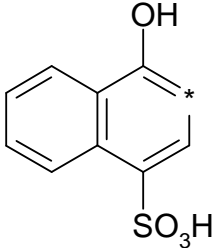
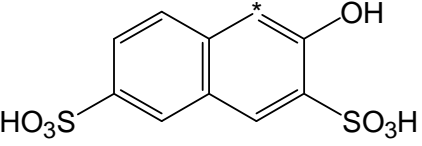
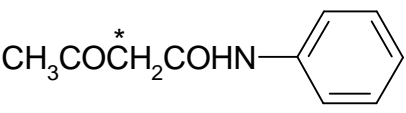
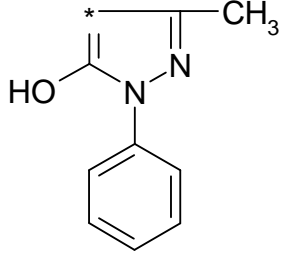
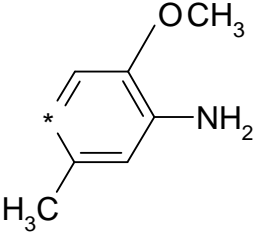
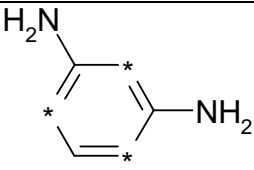
### Азобарвник Жиророзчинний оранжевий

Азосполучення належить до реакцій електрофільного заміщення. Діазосполуки беруть участь в цій реакції у формі солей діазонію, вони є електрофільними реагентами. Феноли і нафтоли вступають в поєднання в іонізованій формі ( $\text{RO}^-$  - сильніший донор електронів, ніж  $\text{ROH}$ ). Аміни реагують з діазосполуками в неіонізованій формі  $\text{RNH}_2$ .

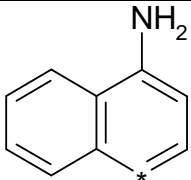
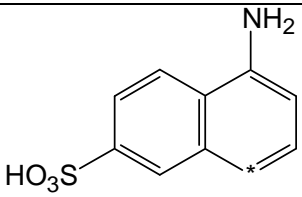
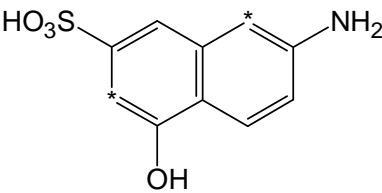
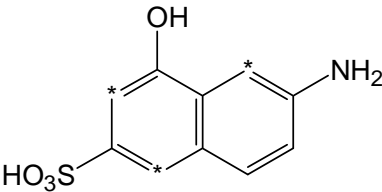
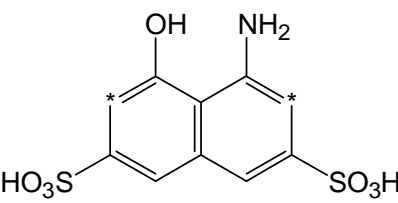
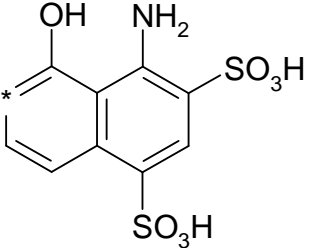
Солі амінів не можуть вступати в реакцію азосполучення, так як в них групи  $\text{NH}_3^+$  є не донорами, а акцепторами електронів. Азосполучення відбувається в пара-положення до груп  $-\text{OH}$  і  $-\text{NH}_2$ ; у невеликій кількості утворюються орто-ізомери, а мета-ізомери ніколи не утворюються. Якщо пара-положення до груп  $-\text{OH}$  і  $-\text{NH}_2$  зайнято іншими замісниками, а орто-положення вільне, поєднання йде в це місце. Затрудняють сполучення в пара-положення сульфогрупи, що знаходяться в орто-положенні до цього місця. І в цих випадках воно йде в орто-положення до груп  $-\text{OH}$  або  $-\text{NH}_2$ ; проте при цьому частково можуть утворюватися і пара-ізомери. Так, 1-нафтол-5-сульфо кислота поєднується переважно в положення 2 і частково в положенні 4.

### Найважливіші азоскладові

Азоскладові	Будова (зірочкою позначено місце сполучення)	Примітки
Фенол		Може з'єднуватися три рази: перший - в положенні 4, потім в 2 і 6
Резорцин		Те ж
<i>n</i> -Крезол		

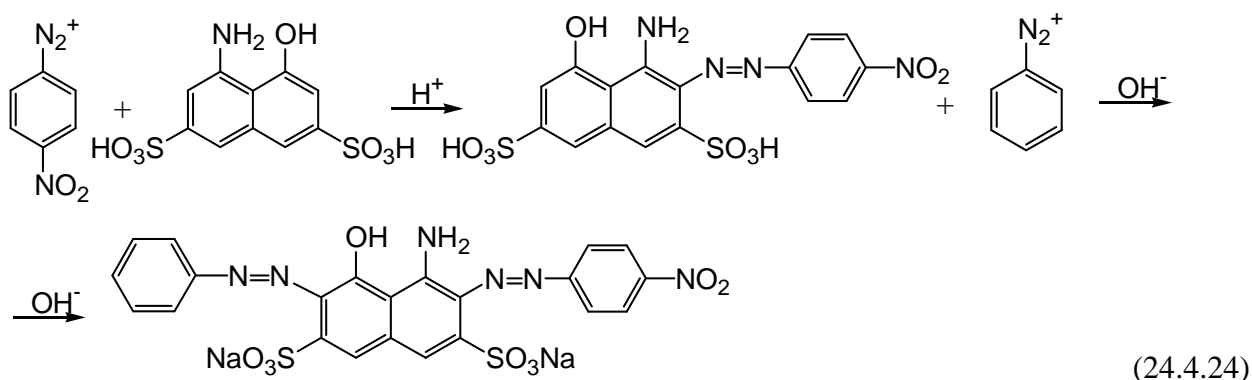
Саліцилова кислота		
2- Нафтол		
Невіль-Вінтера кислота		
P-кислота		
Анілід ацетооцтової кислоти	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CONH}$ 	
1-феніл-3-метилпіразолон-5		
Крезидин		
m- Фенілендіамін		



α- Нафтиламін		Часткове сполучення в положенні 2
Клеве-кислота (суміш 1-нафтиламін 6(7)сульфо-кислот)		Те ж
І-кислота		В кислому середовищі в положенні 1, в лужному - 6, і частково 8. Може поєднуватись 2 рази - спочатку 1, потім 6.
Гамма-кислота		В кислому середовищі -1, в лужному - 7, частково 5. Може поєднуватись 2 рази - в 1 і 7.
Аш-кислота		В кислому середовищі 2, в лужному-7. Може поєднуватись 2 рази, спочатку 2, потім 7.
СС-кислота		

Важливі азоскладові - амінонафтолсульфо-кислоти утворюють в кислому і лужному середовищах різні барвники; у кислому середовищі діазоній вступає в ядро, що містить аміногрупу, а в лужному в ядро з оксигрупою. Амінонафтолсульфо-кислоти певної будови можуть сполучатися 2 рази: спочатку в кислому середовищі в орто- або пара-положенні до аміногрупи, а потім в лужному середовищі в ядро з оксигрупою: так одержують з 1-аміно-

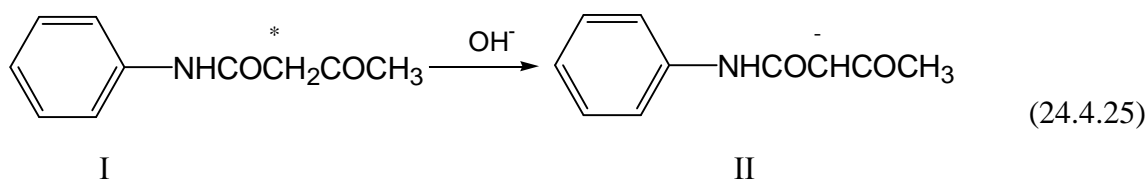
8-нафтол-3,6-дисульфоокислоти (Аш-кислоти) барвник Кислотний синьо-чорний за схемою:



### Кислотний синьо-чорний

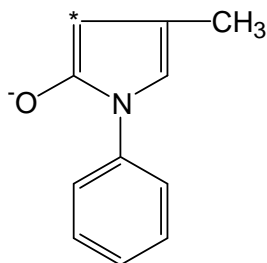
У лужному середовищі перше сполучення пройде в орто-положення до оксигрупи; одержаний барвник вже другий раз сполучатись не може.

До аліфатичних азоскладових належить анілід ацетооцтової кислоти (I, зірочкою відмічене місце сполучення) і його похідні, що містять у фенільному залишку хлор і інші заступники:



Важливою гетероциклічною азоскладовою є 1-феніл-3-метилпіразолон-5, він може містити в бензеновому ядрі -Cl, -SO<sub>3</sub>H і інші замісники.

Піразолони поєднуються в енольній формі у вигляді аніонів; як і у випадку фенолів і нафтолів, електронодонорна група викликає появу негативного заряду в орто-положенні до -ОН групи:

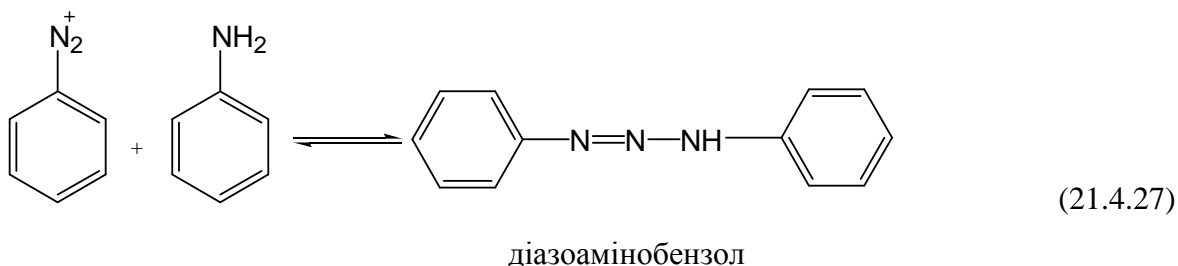


1-феніл-3-метилпіразолон-5, енольна форма;  
аніон (зірочкою відмічене місце азосполучення)

Азосполучення, як і діазотування, проводять у водному середовищі при пониженій температурі. Якщо необхідне слабкисле середовище, додають ацетат натрію, частина

якого утворює з кислотою  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , що виділяється при азосполученні; таким чином утворюється буферна суміш  $\text{CH}_3\text{COONa}-\text{CH}_3\text{COOH}$  і підтримує постійне та оптимальне значення рН.

Малоактивні азоскладові - аміни, наприклад анілін, утворюють з діазосполуками не азо-, а діазоаміносполуки, в яких діазогрупа приєднується не до карбону азоскладової, а до атома нітрогену, наприклад:

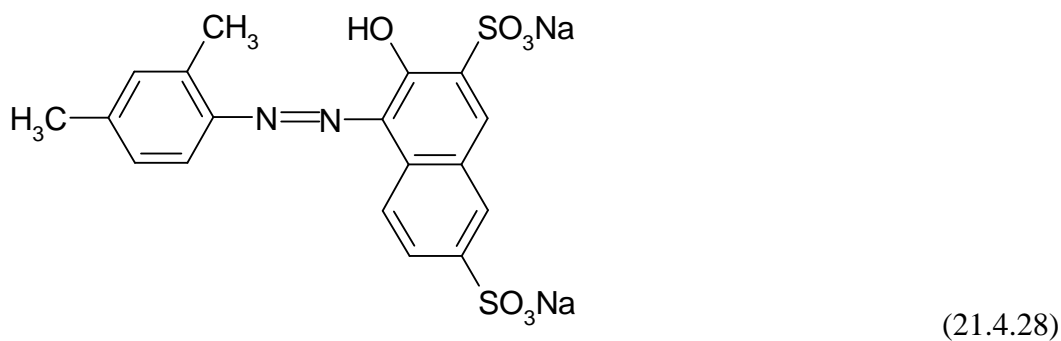


### 21.4.2. Кислотні азобарвники

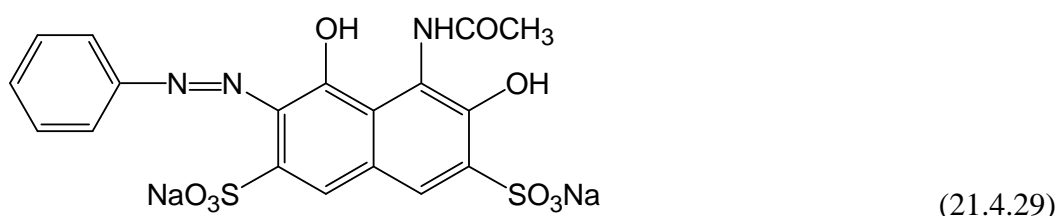
До цієї великої групи входять азобарвники всіх кольорів, зокрема дуже яскраві. За кількістю азогруп це головним чином моно- і дисазобарвники.

Кислотні азобарвники діляться на сильнокислотні (добре рівняючі) і слабокислотні барвники (погано рівняючі), проміжне положення займають середньокислотні барвники.

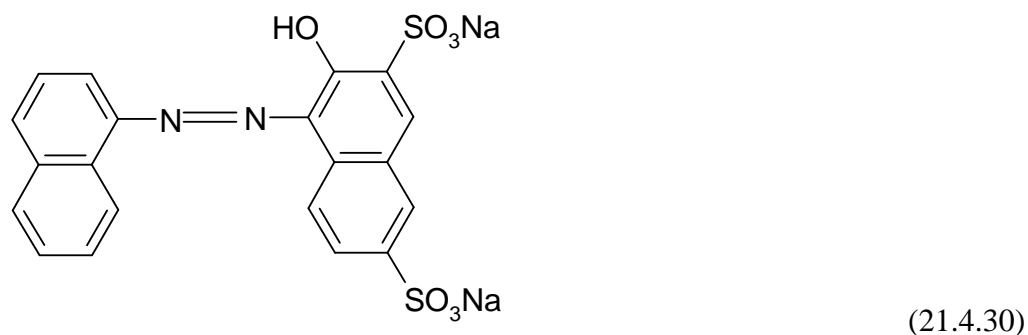
До групи сильнокислотних азобарвників входять прості моноазобарвники: вже згаданий Кислотний жовтий світлостійкий, Кислотний червоний, Кислотний яскраво-червоний, Кислотний бордо, а з дисазобарвників - Кислотний синьо-чорний:



Кислотний червоний



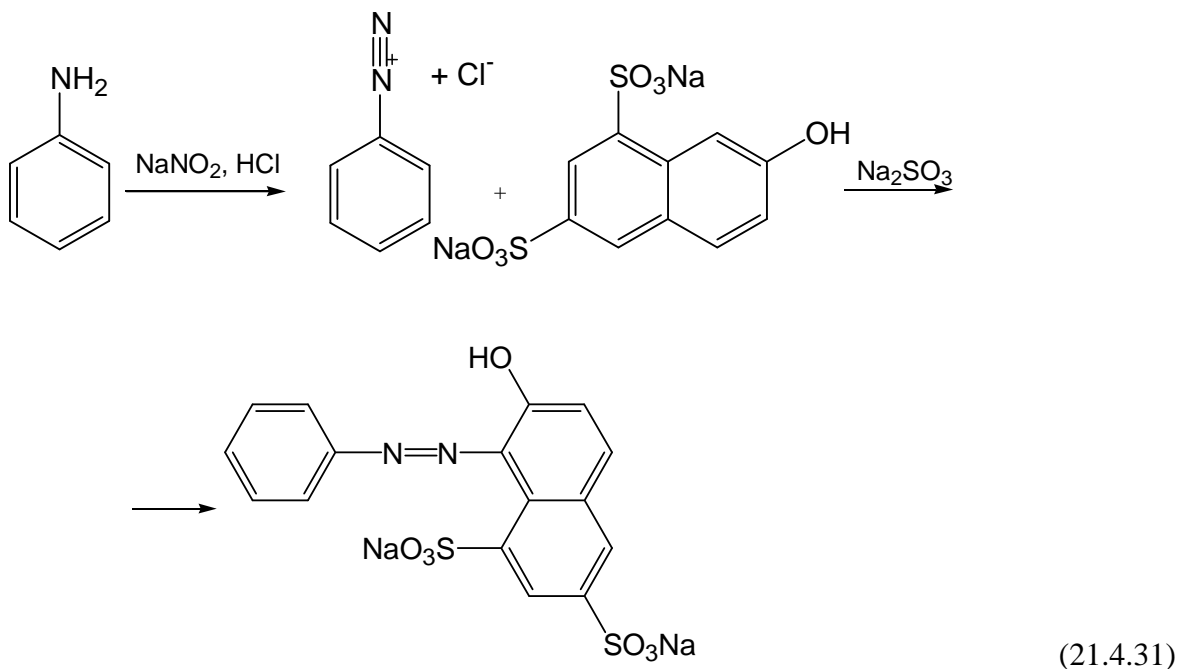
Кислотний яскраво-червоний



#### Кислотний бордо

Для всіх сильнокислотних азобарвників характерна наявність в молекулі двох і більш сульфогруп, які додають сполукам властивості сильних кислот.

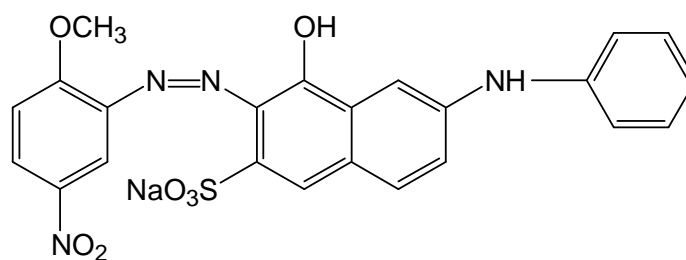
Одержують моноазобарвики цієї групи діазотуванням аміну і сполученням одержаної діазосполуки з азоскладовим. Наприклад, синтез Кислотного оранжевого світлостійкого барвника полягає в діазотуванні аніліну і сполученні одержаного бензолдіазонію з натрієвою сіллю 2-нафтол-6,8-дисульфокислоти (Г-сіллю):



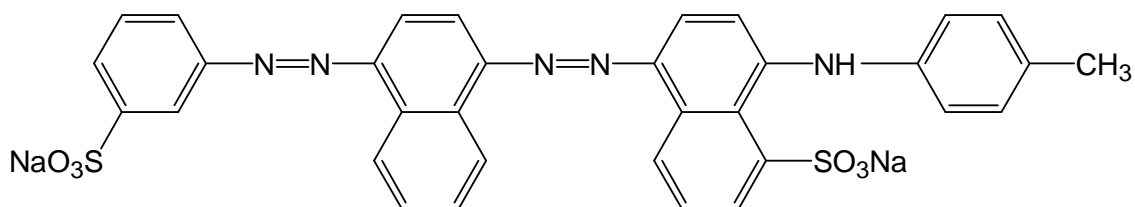
#### Кислотний оранжевий світлостійкий

Підвищена світлостійкість цього барвника і його жовтуватий відтінок пов'язані з наявністю в пері-положенні (1,8) до азогрупи об'ємної сульфогрупи, що заважає розташуванню азогрупи в одній площині з сильною електрондонорною групою -OH і сполученню з нею.

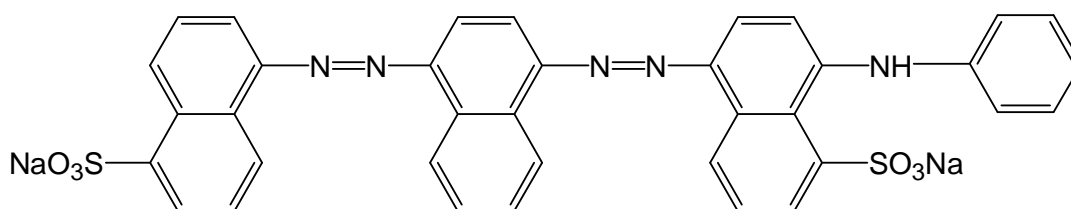
Типовим представником слабокислотних моноазобарвників є Кислотний коричневий (21.4.32), а дисазобарвників - - Кислотний синій (21.4.33) і Кислотний чорний (21.4.34):



(21.4.32)

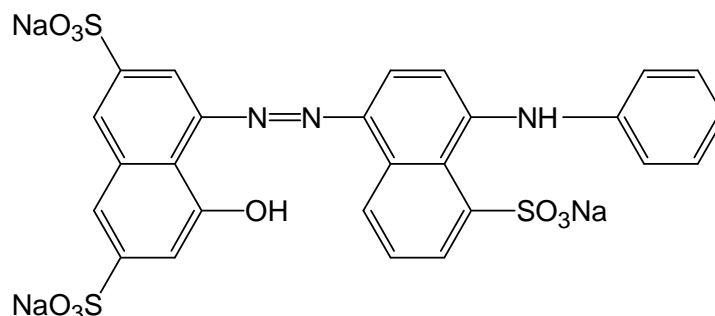


(21.4.33)



(21.4.34)

Ряд кислотних барвників за властивостями займає проміжне положення між сильно- і слабокислотними: до таких середньокислотних барвників належать Кислотний синій 2Ч:

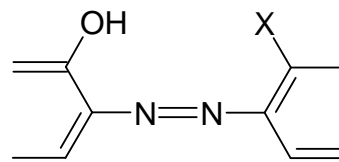


(21.4.35)

Кислотний синій 2Ч

### 21.4.3. Металовмісні (металокомплексні) азобарвники

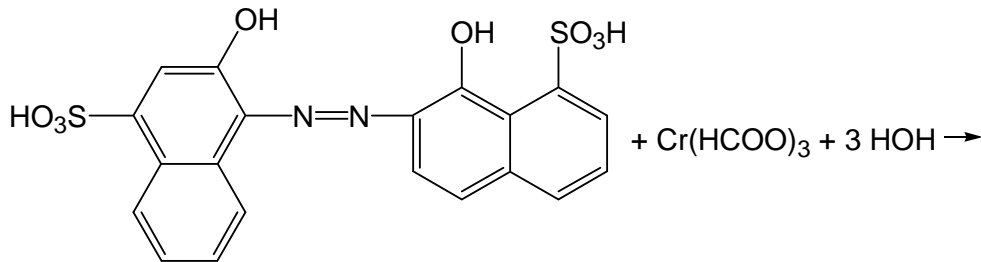
Металовмісними називають азобарвники, що є комплексними сполуками металів. Кислотні металокомплексні азобарвники були випущені вперше в 1924 р., їх одержували дією солей хрому (III) на моноазобарвники, що містять в сусідніх ароматичних ядрах в орто-положеннях до азогрупи дві гідроксильні групи або одну -ОН і одну -NH<sub>2</sub> або -COOH, тобто що містять угруповання



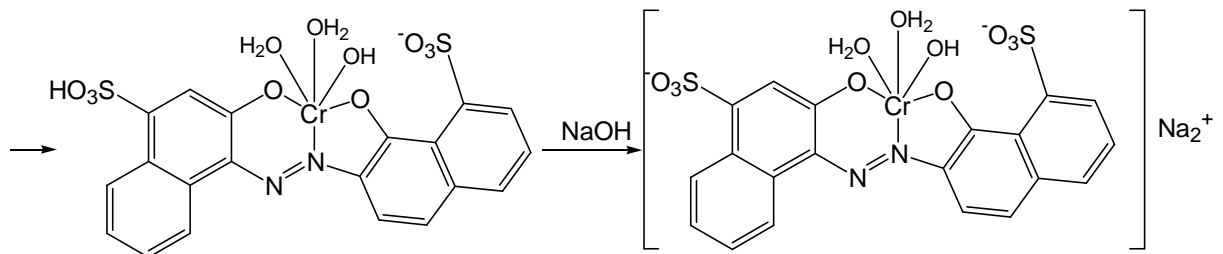
(21.4.36)

де X= -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH

Зокрема, барвник Кислотний синій 23М отримують з моноазобарвника і формиату хрому:



(21.4.37)



Кислотний синій 23М

Кислотний синій 23М містить один атом хрому на одну молекулу моноазобарвника. Такі барвники називають комплексами 1:1. Більш зручна назва – кислотні металокомплексні моноазобарвники, на відміну від комплексів 1:2 - металокомплексних дисазобарвників.

### Будова і властивості металокомплексних азобарвників

Створюючи комплекс, центральні іони металів-комплексоутворювачів - можуть вступати в зв'язок з певним числом іонів або молекул - лігандів. Це число називають координаційним. Воно відрізняється від валентності атомів-комплексоутворювачів; так, для найважливіших в хімії азобарвників металів координаційні числа рівні: Cu (II) - 4 (рідше 5 і 6), Cr (III) - 6, Co (III) -6 (як виняток 4). Ліганди можуть бути іонами або нейтральними молекулами (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> і ін.); останні звичайно є донорами електронів. Ліганди розрізняються по здатні займати тільки одне координаційне місце монодентатне (від dentate - зуб), наприклад Cl, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, і здатні займати два і більш місць - полідентатні. До останніх належать молекули азобарвників певної будови. Полідентатні

ліганди можуть створювати кільчасті комплекси –хелатні (від *chelate* - клішня). Особливо стійкі пяти- і шестичленні кільця. Хелатну будову мають металовмісні азобарвники.

У Кислотному синьому 23М і інших барвниках цього типу в комплексоутворенні беруть участь іонізовані оксигрупи азобарвника і один з атомів азоту азогрупи. Оскільки координаційне число хрому 6, він може приєднати ще 3 різних ліганди. Це можуть бути молекули води, а при  $\text{pH} > 7$  частина або всі молекули води замінені гідроксил-іонами.

Зв'язки в комплексних з'єднаннях вважають ковалентними, що утворилися за рахунок двох неподілених електронів донора (ліганду). У разі  $\text{NH}_4$  наприклад:



Необхідно відзначити також, що зв'язки в комплексах з лігандами - як з іонами, так і з нейтральними молекулами, - часто міцніші звичайних хімічних зв'язків. Зображення одних зв'язків в комплексі суцільною стрілкою, а інших - пунктиром або стрілкою, говорить тільки про походження цих зв'язків, а не про істинний стан валентних електронів; у разі однакових лігандів різне зображення зв'язків безумовно невірне, а при різних лігандах про розташування утворюючих зв'язок електронів (точніше електронної густини) мало що відоме. Тому в сучасних роботах вважають за краще зображати комплексні зв'язки звичайною рисою. У комплексах типу Кислотного синього 23М лігандами є, мабуть, молекули води і гідроксильні іони (точні аналітичні дані в більшості випадків відсутні). При фарбуванні, молекули води заміщаються на  $-\text{NH}_2$ - й  $-\text{OH}$  групи кератину шерсті і інших протеїнових волокон, утворюючи міцніші, ніж вода, зв'язки з хромом. У кислотному синьому 23М у внутрішній сфері комплексу (у квадратних дужках)  $\text{Cr}^{3+}$  пов'язаний з двома іонізованими гідроксильними групами азобарвника  $\text{O}^-$ : у комплексі беруть участь, окрім атома азоту азосполуки, дві нейтральні молекули води і один гідроксил-іон; барвник містить ще дві групи  $\text{SO}_3^-$ , тому загальний заряд внутрішньої сфери комплексу рівний:



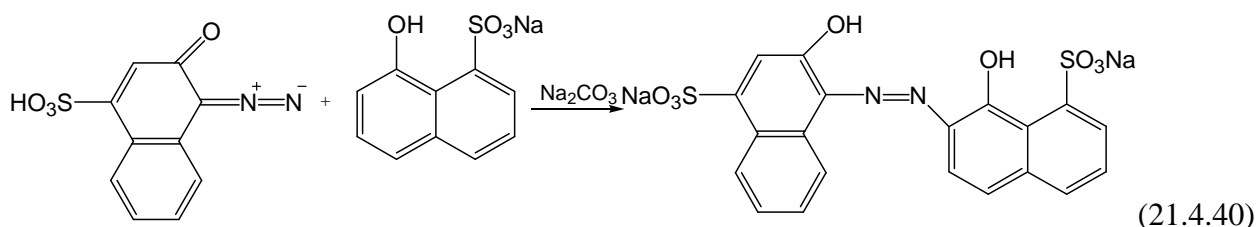
Він компенсується  $\text{Na}_2^+$  в зовнішній сфері комплексу; барвник в цілому є сіллю, добре розчинною у воді.

Комплексоутворення різко змінює властивості азобарвників даного типу, а саме: колір сильно поглиблюється; стійкість до дії світла і хімічних реагентів значно зростає, що пояснюється участю в утворенні комплексу (зв'язуванням) електрондонорних –  $\text{OH}$ - або  $-\text{NH}_2$  груп, а також атома нітрогену азогрупи. Вихідні *o,o'*-диоксиазобарвники є індикаторами, а їх комплекси стійкі до зміни  $\text{pH}$ .

**1.Металокомплексні моноазобарвники** (комплекси 1:1). Синтез металокомплексних барвників складається з отримання початкових моноазобарвників і

комплексоутворення, у разі хромових комплексів — хромування. Як зазначалося, моноазобарвники повинні містити в *o,o'*-положеннях до азогрупи дві або одну -ОН і одну -NH<sub>2</sub>- або -COOH групу. Для отримання моноазобарвників такої будови застосовують діазоскладові, що містять в орто-положенні до аміногрупи -ОН або -COOH групи, зазвичай, *o*-амінофеноли і *o*-амінонафтоли із замісниками -Cl, -SO<sub>3</sub>H, -NO<sub>2</sub> і іншими, а також антранілову кислоту.

Азоскладові, вживані для синтезу металовмісних барвників, повинні сполучатися в орто-положення до груп -ОН або -NH<sub>2</sub>. Найчастіше використовують 1-феніл-3-метилпіразолон-5 та його 3'- 4'-сульфо кислоти, а також  $\alpha$ - і  $\beta$ -нафтоли та їх сульфокислоти.  $\alpha$ -Нафтол поєднується з хинондіазидами переважно не в пара-, а в орто-положення до ОН-групи, утворюючи барвники необхідної будови; так само реагує і 1-нафтол-8-сульфо кислота:



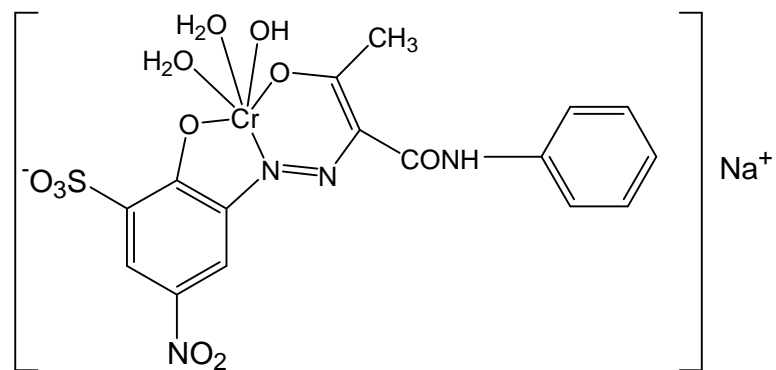
#### моноазобарвник для Кислотного синього 23М

Перетворення моноазобарвників вказаної вище будови в хромові комплекси 1:1 (хромування) досягається нагріванням водних розчинів моноазобарвників з солями Cr<sup>3+</sup>, найчастіше Cr(HCOO)<sub>3</sub>, Cr(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> або CrCl<sub>3</sub>, при температурі більше 100°C, тиску 1-3 ат і рН 2 ÷ 4.

Після закінчення хромування реакційну масу нейтралізують їдким натром для отримання добре розчинних у воді натрієвих солей барвників.

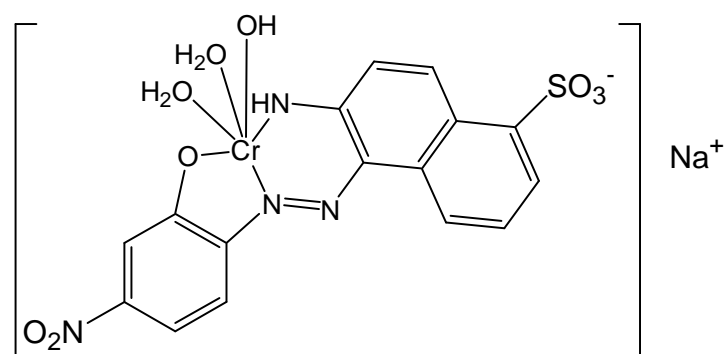
Кислотні металокомплексні моноазобарвники містять одну або дві сульфогрупи. Вони належать до сильнокислотних барвників і зафарбовують шерсть рівномірно тільки в сильнокислотному середовищі (при рН ~ 2) у присутності допоміжних речовин – вирівнювачів. При більшому значенні рН спорідненість барвників до волокна настільки велика, що вони зафарбовують шерсть нерівномірно. Металовмісні барвники 1:1 є всіх кольорів. Вони застосовуються переважно для фарбування чистої шерсті і натурального шовку; одержувані забарвлення стійкі до світла, прання і інших дій. Типовими представниками, окрім Кислотного синього 23М, є Кислотний жовтий 4ЧМ, Кислотний червоний 4ЖМ, Кислотний зелений ЖМ:





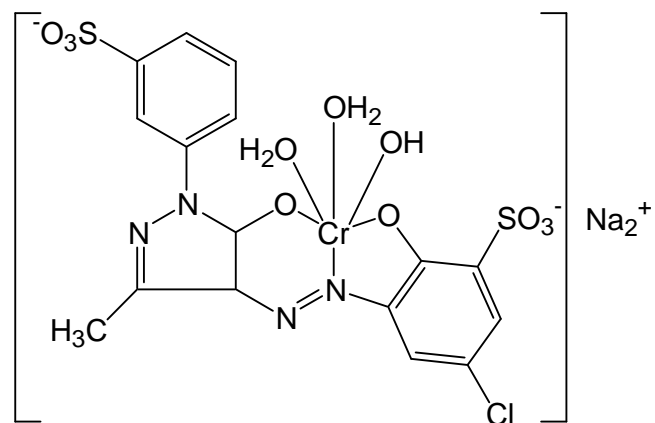
(21.4.41)

Кислотний жовтий 4КМ



(21.4.42)

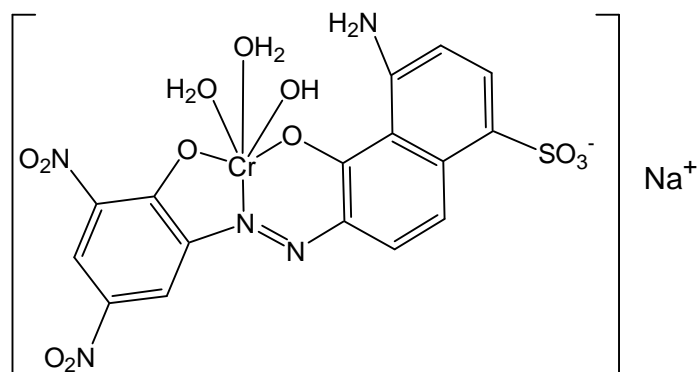
Кислотний зелений ЖМ



(21.4.43)

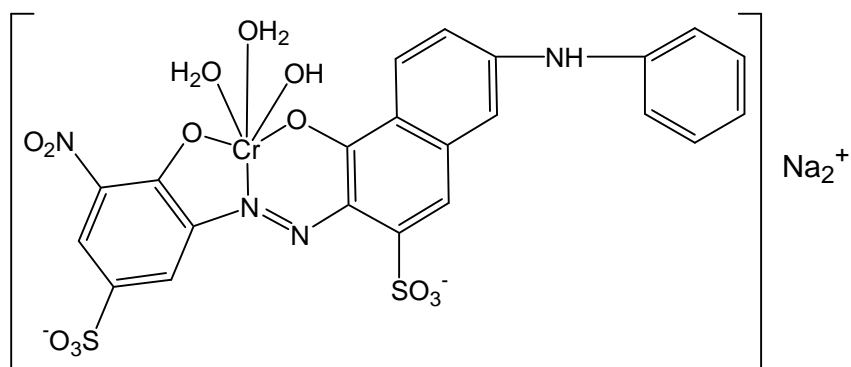
Кислотний червоний 4ЖМ

Барвники аналогічної будови застосовуються для забарвлення шкіри, шубної овчини, нижче приведена будова деяких таких барвників:



(21.4.44)

Кислотний зелений М для шкіри

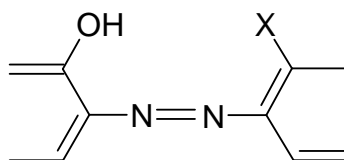


(21.4.45)

Кислотний яскраво-синій ЧМШ

#### 21.4.4. Хромові азобарвники

Хромові азобарвники, як і кислотні металовмісні барвники, містять угруповання, які утворюють з Cr (III) стійкі комплекси; однак комплексоутворення відбувається не в процесі синтезу барвників, а при фарбуванні на волокні. Хромові барвники є двох видів. Барвники першого типу мають такі ж угруповання як і моноазобарвники,

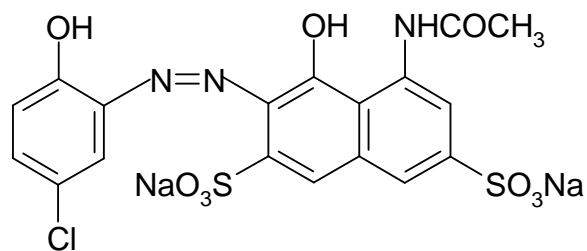


(21.4.46)

де X = -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH

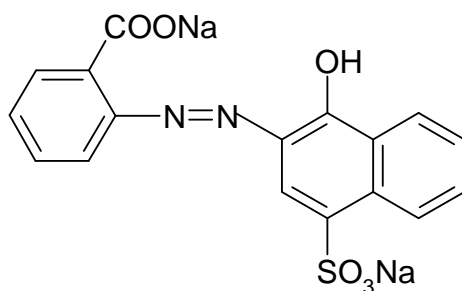
які використовуються для синтезу кислотних металовмісних барвників.

Типовим прикладом барвників такої будови є Хромовий синій 2Ч, хромовий бордо С, хромовий коричневий Ч:



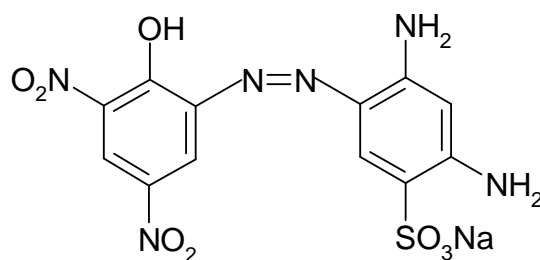
(21.4.47)

Хромовий синій 2Ч



(21.4.48)

Хромовий бордо С

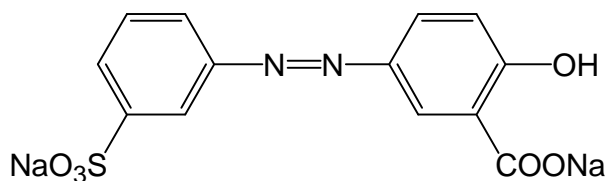


(21.4.49)

Хромовий коричневий Ч

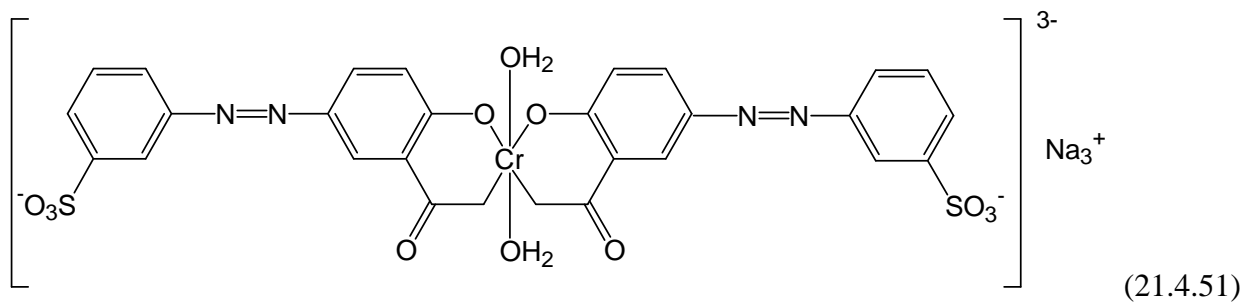
Хромові барвники цього типу в процесі фарбування утворюють переважно комплекси 1:2; інколи, це комплекси 2:3 (з'єднання комплексів 1:1 і 1:2). Забарвлення хромовими барвниками цього типу стійкі до дії світла, прання та інших дій, проте не яскраві.

До хромових барвників другого типу належать Хромовий жовтий 3:



(21.4.50)

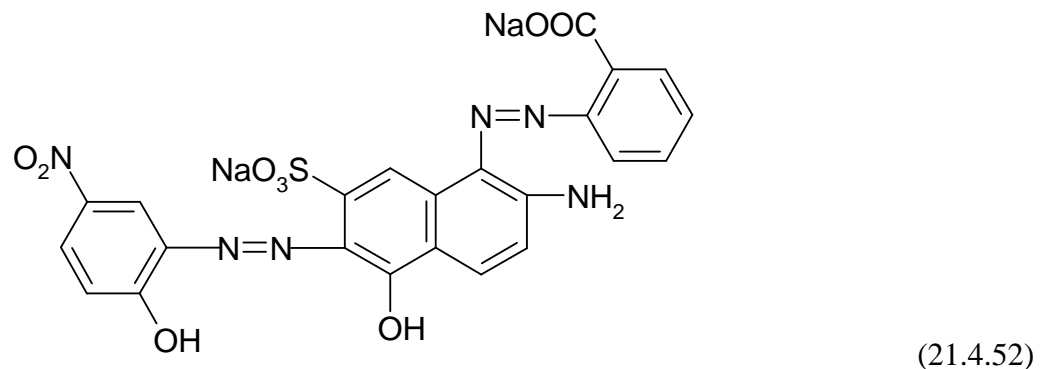
Барвники цього типу утворюють при фарбуванні комплекси 1:2 з участю груп -ОН і -СООН, які знаходяться в орто-положенні один до одного. Для Хромового жовтого 3 комплекс має таку будову :



Дві молекули моноазобарвника насичують 4 із 6 координаційних зв'язки хрому; дві останні зв'язують  $\text{-NH}_2$ ,  $\text{-OH}$  і інші групи кератину шерсті, підвищуючи стійкість забарвлення.

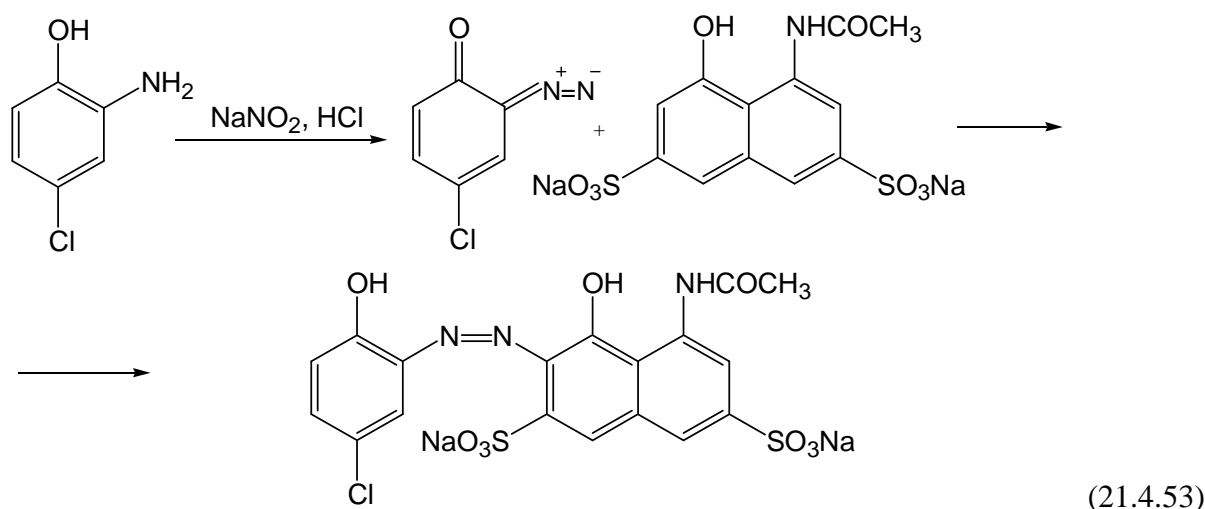
В барвниках цього типу нітроген азогрупи не бере участі в утворенні комплексу, тому колір барвників при комплексоутворенні змінюється трохи, а світлочутливість нижча, ніж у барвників першого типу.

Більша частина хромових азобарвників належать до моноазобарвників, є серед них і дисазобарвники; важливим з яких є Хромовий чорний О:



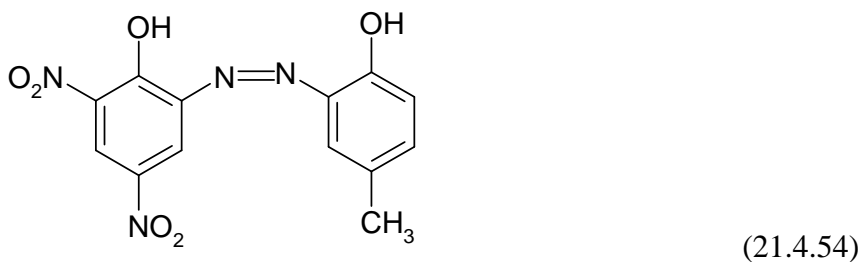
При отриманні хромових барвників першого типу використовують дисазоскладові, які мають в орто-положенні до аміногрупи  $\text{-OH}$  або  $\text{-COOH}$  групи, частіше всього *o*-амінофеноли і 1,2-амінонафтоли, які мають замісники  $\text{-Cl}$ ,  $\text{-NO}_2$ ,  $\text{-SO}_3\text{H}$ , а також антранілову кислоту.

Як азоскладові при отриманні хромових барвників першого типу використовують окси- або аміносполуки, що сполучаються в орто-положенні до  $\text{-OH}$  або  $\text{-NH}_2$  групи. Зокрема, при синтезі Хромового синього 2Ч діазотують 4-хлор-2амінофенол і дисульфокислоту:



Хромові барвники другого типу отримують, використовуючи діазо- або азоскладові, які містять -ОН- і -COOH групи в орто-положенні один до одного. Як діазоскладову використовують аміносаліцилову кислоту, а азоскладовою зазвичай є саліцилова кислота.

**Однохромові барвники.** По будові однохромові барвники відрізняються від хромових тим, що містять не більше одної сульфогрупи або взагалі її не містять, тобто є слабокислотними барвниками. Прикладом однохромового барвника є оливковий Ж:



Однохромовий оливковий Ж

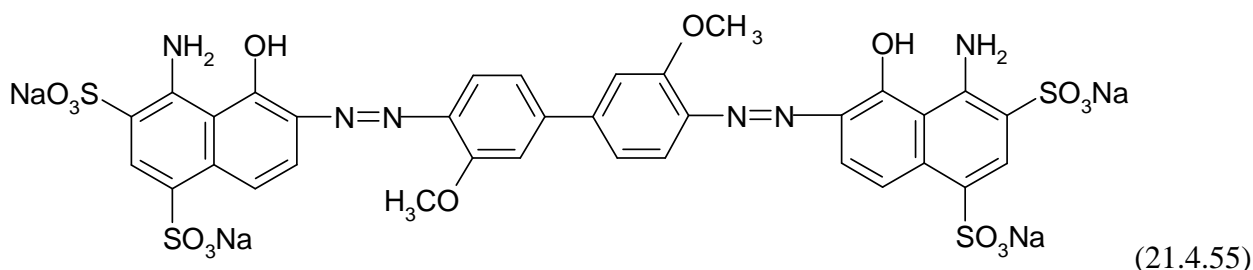
### 21.4.5. Прямі азобарвники

Характерною особливістю прямих барвників є їх здатність інтенсивно і достатньо міцно адсорбуватися целюлозними волокнами; цю властивість називають субстантивністю.

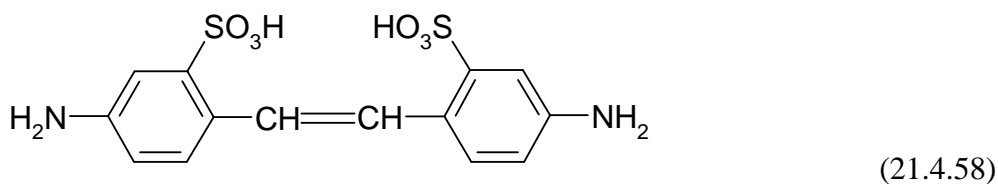
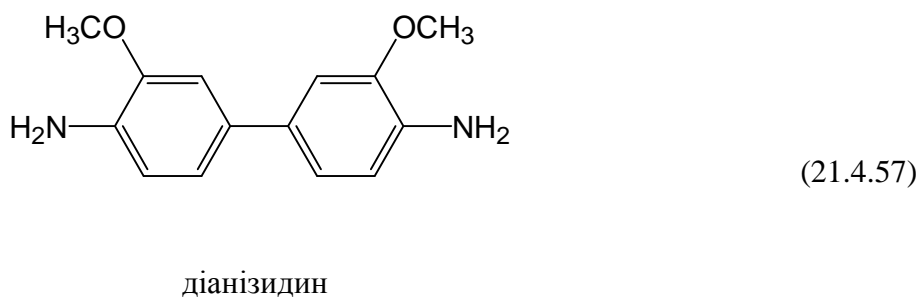
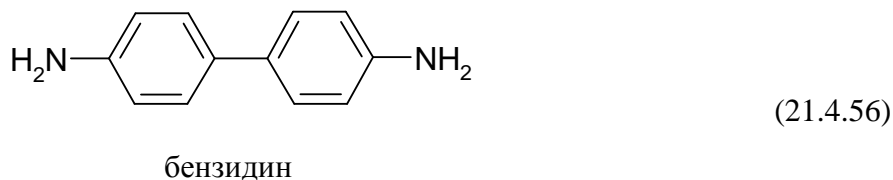
Достатньо високою субстантивністю, що необхідна для практичних цілей, володіють тільки азобарвники визначеної будови. Вони характеризуються: достатньо великою молекулою; відносно довгим ланцюгом спряження, який містить не менше восьми спряжених подвійних зв'язків; розміщенням атомів молекули в одній площині – копланарністю (або - близько до одної площини).

Групи -NR<sub>2</sub>, де R- атоми гідрогену, алкіл, арил або ацил, OR (R - гідроген або алкіл), -N=N-, які входять в склад прямих барвників, можуть утворювати з оксигрупами целюлози водневі зв'язки, які сприяють утриманню барвників волокном. Завдяки

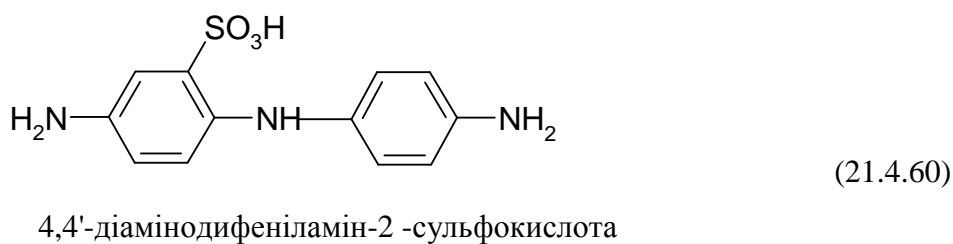
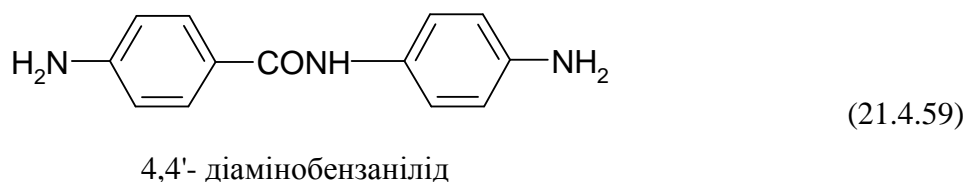
кислотним групам (зазвичай  $-\text{SO}_3\text{H}$ ) прямі барвники добре розчинні у воді. Типовим представником прямих барвників є Прямий чисто-голубий:



Найбільш поширеними прямими азобарвниками є похідні *n,n'*-діамінів, зокрема бензидин, діанізидин, 4,4'-діаміностильбен-2,2'-дисульфокислота, 4,4'-діамінобензанлід і 4,4'-діамінодифеніламін-2-сульфокислота (остання, по суті, являється триаміном, проте група NH в реакції синтезу азобарвників не бере участі):

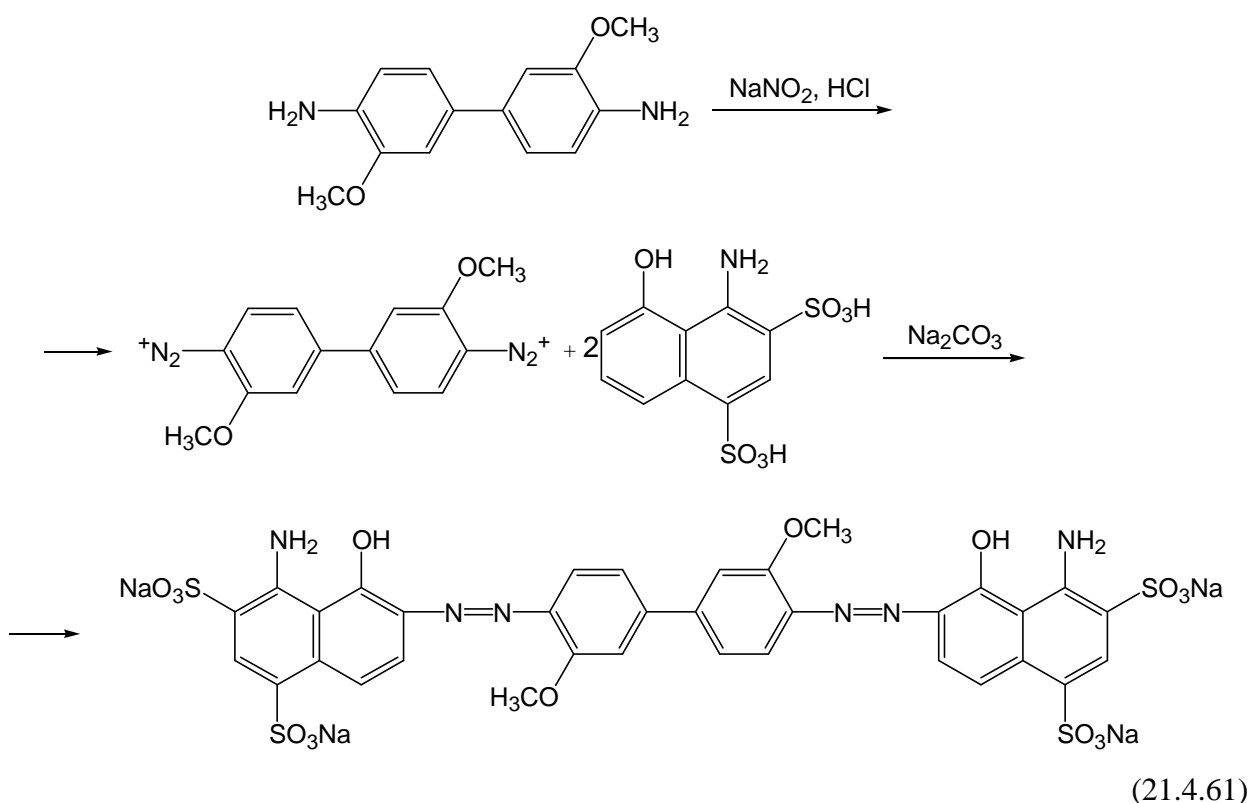


4,4'-діаміностильбен-2,2 - дисульфокислота



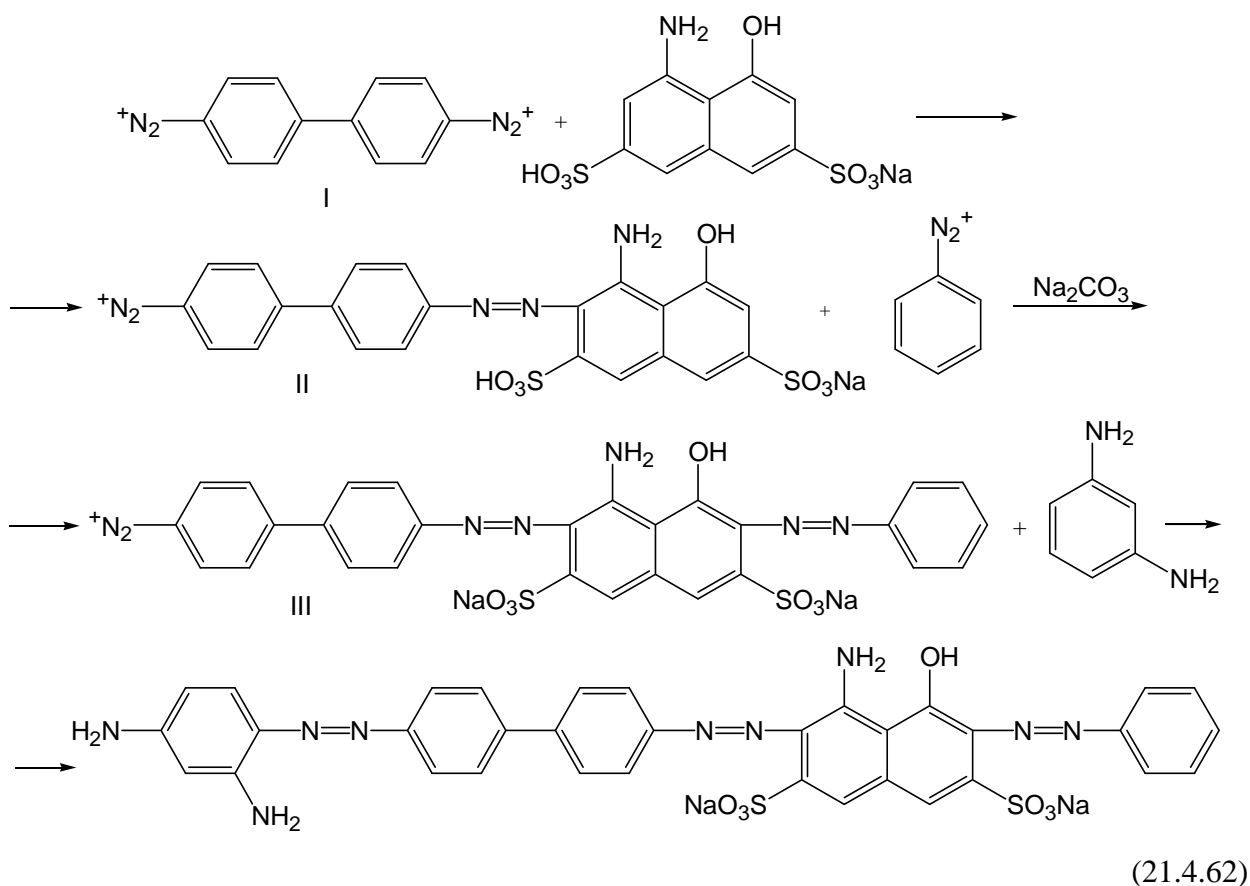
Використовуючи азоскладові, які здатні двічі вступати в реакцію азосполучення, отримують поліазобарвники. Отримані дис- і поліазобарвники містять азогрупи в пароположенні один до одного, завдяки чому при плоскому розміщенні атомів молекули можливе утворення ланцюга спряження, загального для цілої молекули барвника.

Найбільш простим є спосіб отримання симетричних дисазобарвників цієї групи. Так, Прямий чисто-голубий отримують діазотуванням дианізіну і сполученням отриманої бісдіазосполуки з двома молекулами 1-аміно-8-нафтол-2,4-дисульфокислоти (СС-кислота).



### Прямий чисто-голубий

На основі бензидину отримують трисазобарвники зеленого, коричневого і чорного кольорів, наприклад Прямий чорний 3. Для отримання цього барвника діазотують бензидин і отриману бісдіазосполуку (I) сполучають в кислому середовищі з Аш-кислотою. Утворюється моноазобарвник (II), який далі сполучається в лужному середовищі з бензендіазонієм (останній отримують діазотуванням аніліну). Проміжно утворений дисазобарвник (III) сполучають з м-фенілендіаміном:



### Прямий чорний 3

#### 21.4.6.Вторинні азобарвники

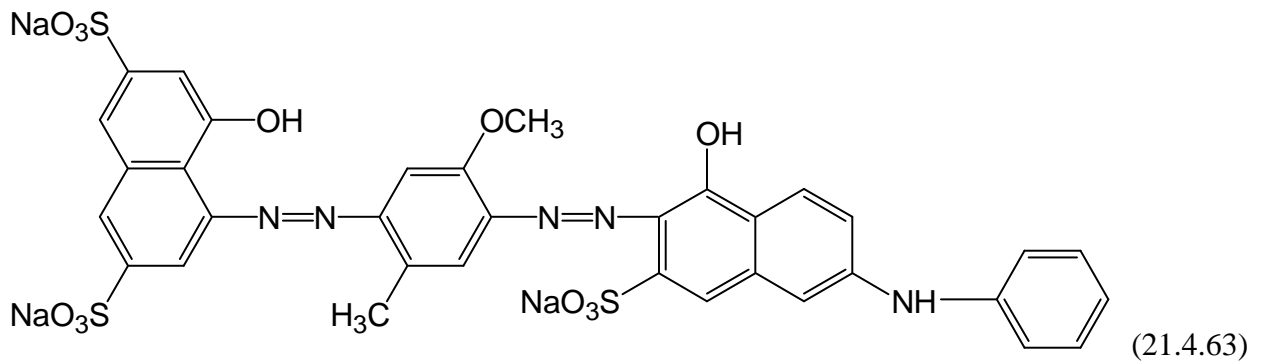
В цій групі мають значення декілька дисазобарвників, проте найбільш важливі трисазобарвники; рідше використовується тетраазобарвники.

Для отримання дисазобарвників першу діазоскладову Д діазотують і поєднують діазосполуку з середньою діазоскладовою А<sub>с</sub>, зазвичай в пара-положенні до аміногрупи. Отриманий моноазобарвник вторинно діазотують і поєднують з кінцевим азоскладовим А<sub>к</sub>.

Таким чином, схема синтезу вторинних діазоскладових: Д → А<sub>с</sub> → А<sub>к</sub>. В якості середніх азоскладових використовують найчастіше α-нафтиламін, 1,6- і 1,7-нафтиламінсульфо кислоти, крезидин, *m*-толуїдин, *n*-ксилідин і деякі інші азоскладові, що містять аміногрупи, які після азосполучення можна продіазотувати.

Прикладом вторинних дисазобарвників є Прямий синій світлостійкий 2Ч (Д - Аш-кислота, А<sub>с</sub> - крезидин, А<sub>к</sub> - фенол-І-кислота):

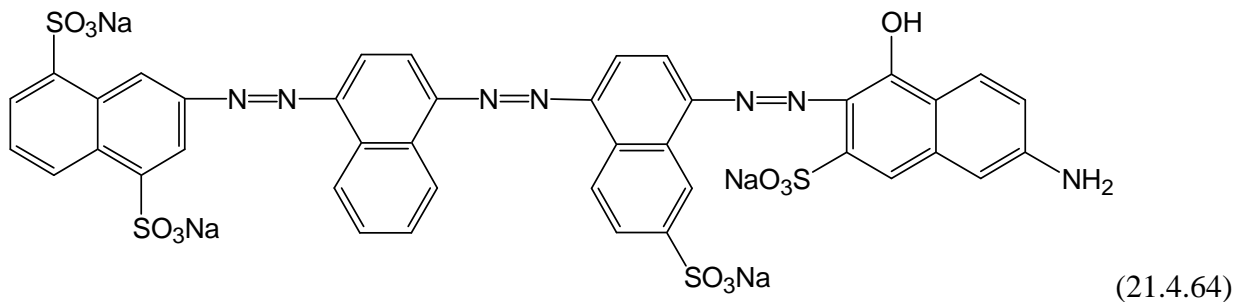




### Прямий синій світлостійкий 2К

При синтезі вторинних трисазобарвників сполучення з середнім азоскладовим і подальше діазотування проміжного аміноазобарвника проводять двічі, за схемою: Д  $\rightarrow$  А<sub>1</sub>  $\rightarrow$  А<sub>2</sub>  $\rightarrow$  А<sub>к</sub>. В цьому випадку азоскладові А<sub>1</sub> і А<sub>2</sub> можуть бути однакові або різні.

Кінцевою азоскладовою вторинних прямих барвників часто служить І-кислота, незаміщена або *N*-феніл-І-кислота. Наявність в молекулі азобарвників І-кислоти або її похідних підвищує спорідненість азобарвників до целюлози. Широко вживаним трисазобарвником є Прямий синій світлостійкий:



### 21.4.7. Дисперсні азобарвники

Ацетатні і велика частина синтетичних волокон не забарвлюються барвниками, що вживаються для природних волокон, внаслідок гідрофобності, малого розміру пор і високого негативного заряду хімічного волокна у воді, що заважає адсорбції барвників з кольоровим аніоном. Завдання зафарбовування цих волокон було вирішене створенням дисперсних барвників.

Дисперсні барвники гідрофобні, завдяки цьому при фарбуванні розчиняються у синтетичних і ацетатних волокнах, що володіють гідрофобними властивостями. Розчинність у воді дисперсних барвників надто мала, і лише при підвищеній температурі (~100°C) вона досягає 1—2%. У волокно проникають тільки молекули дисперсних барвників, а не їх агрегати. В процесі фарбування дисперсні барвники частково розчиняються у воді, а молекули їх з водного розчину адсорбуються на поверхні волокна і

дифундують всередину. Ці процеси - розчинення барвника, адсорбція і дифузія у волокно - протікають протягом всього процесу фарбування до його завершення.

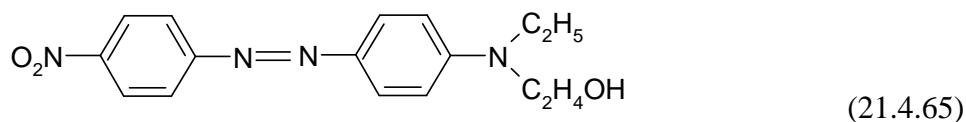
Розчинення дисперсних барвників в процесі фарбування з достатньою для практичних цілей швидкістю може проходити, якщо величина частинок барвників - кристалів і їх агрегатів - не перевищує 2 нм. Надтонке подрібнення до подібних розмірів і називають диспергуванням, а барвники даного типу - дисперсними.

Для того, щоб дисперсні барвники були гідрофобні, вони не повинні містити груп аніонного характеру типу  $-\text{SO}_3\text{H}$  і  $-\text{COOH}$ .

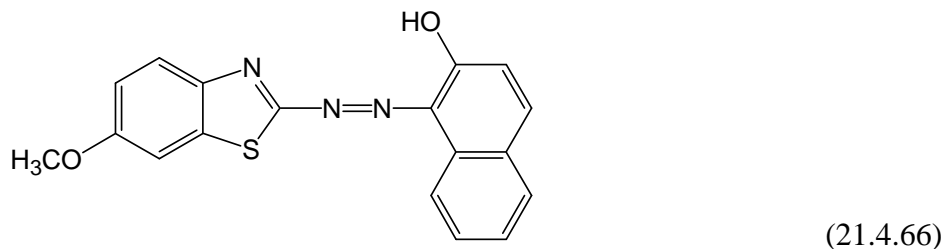
Інша особливість будови дисперсних барвників - невеликі розміри молекул; барвники з великими і жорсткими планарними молекулами не можуть проникнути в щільні синтетичні і ацетатні волокна. Тому дисперсні азобарвники частіше містять одну і рідше — дві азогрупи; у їх склад входять похідні бензену, а нафталінові, звичайно, не більше одного; до складу частини дисперсних азобарвників входять також гетероцикли — піразол, тiazол і деякі інші. Електронодонорні замісники в молекулах дисперсних барвників —  $\text{OH}$  або  $\text{NR}'\text{R}''$ , де  $\text{R}'$  і  $\text{R}''$  — алкіл, рідше  $\text{H}$  або арил, — не тільки поглиблюють колір барвників, але також підвищують спорідненість барвників до волокна, ймовірно, за участю водневих зв'язків. Гідроксильні групи, зокрема в алкілах  $\text{R}'$  і  $\text{R}''$ , наприклад  $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$  підвищують розчинність дисперсних барвників в гарячій воді.

Електроноакцепторні групи  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{CF}_3$ , і атоми  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  підвищують міцність забарвлень, зокрема світлостійкість, зменшують сублимацію барвників, що спостерігається при термічних обробках, яким піддають синтетичні волокна, а також при фарбуванні в умовах підвищених температур. Такий вплив електронакцепторних груп в ланцюзі сполучення пов'язаний із збільшенням полярності молекул дисперсних барвників. Стійкість до сублимації зростає також при збільшенні молекулярної маси барвників.

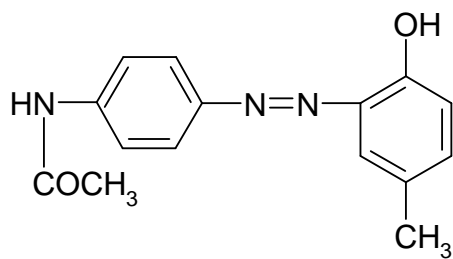
Типовим представником дисперсних барвників є Дисперсний ясно-червоний Ж:



Будова інших типових дисперсних азобарвників приведена нижче:

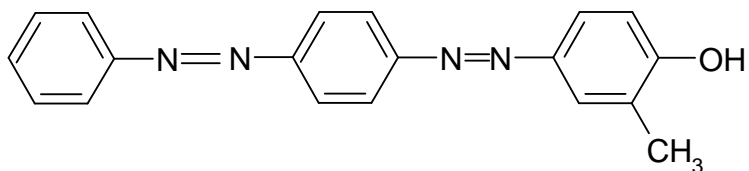


Дисперсний синій поліпропіленовий



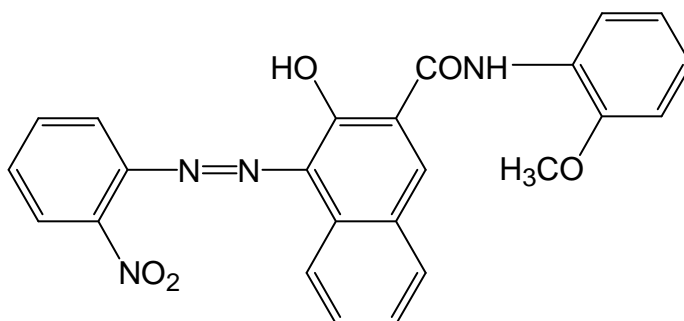
(21.4.67)

Дисперсний жовтий 3



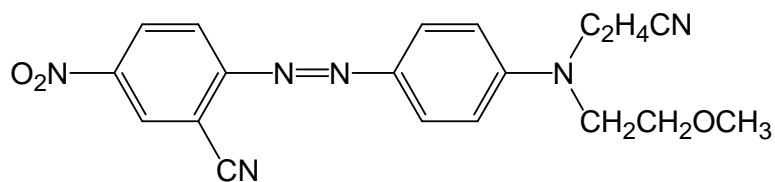
(21.4.68)

Дисперсний жовтий міцний 4Ч



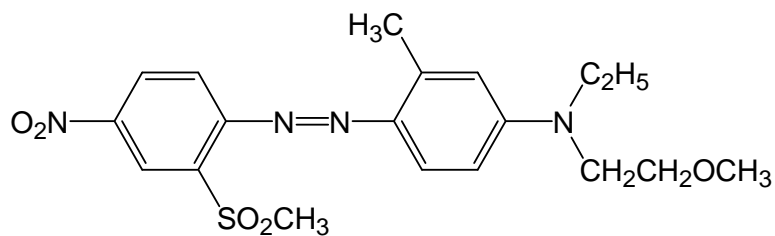
(21.4.69)

Дисперсний оранжевий



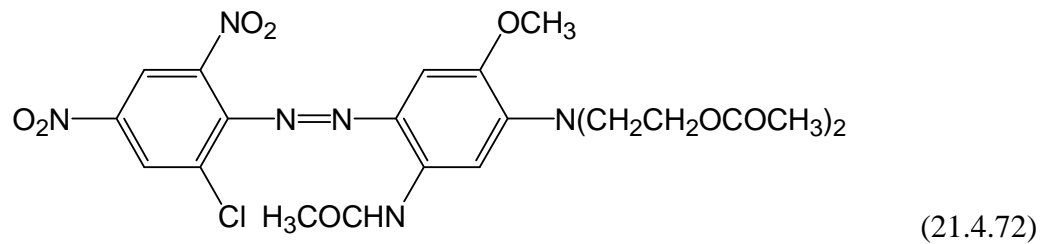
(21.4.70)

Дисперсний червоний



(21.4.71)

Дисперсний рубіновий



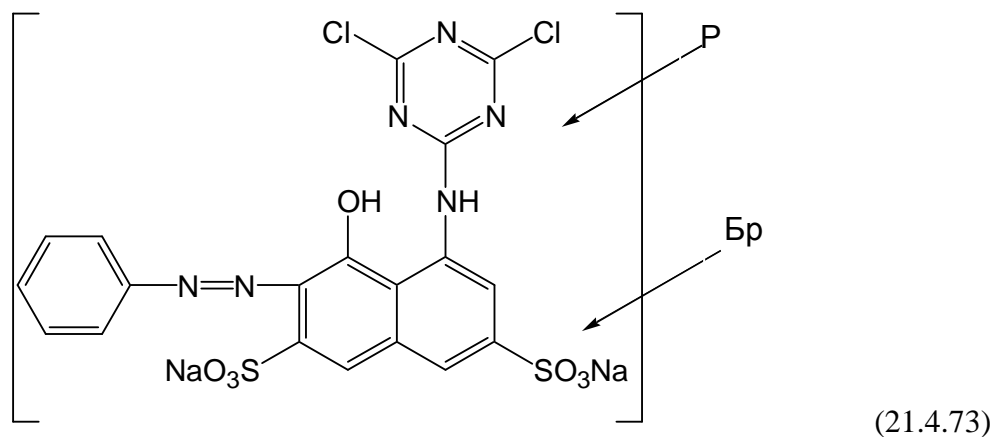
### Дисперсний темно-синій

Дисперсні барвники можуть існувати в декількох кристалічних, а також в аморфних формах. Ці форми володіють різною розчинністю у воді і стійкістю, а тому і різною фарбувальною здатністю. Деякі з кристалічних форм дуже погано розчинні у воді навіть при високій температурі і тому погано забарвлюють. Інші кристалічні форми (а також аморфна) при нагріванні у водному середовищі нестабільні, вони переходять в стабільну кристалічну форму з утворенням крупніших кристалів, також не завжди придатних для фарбування. На їх стійкість мають вплив домішки, що утворюються під час синтезу та природа диспергаторів.

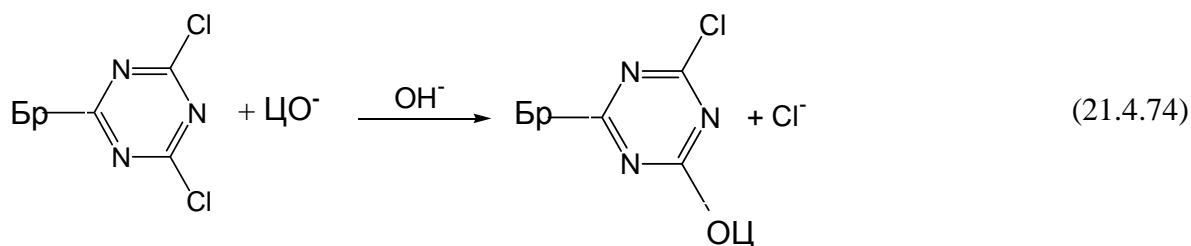
#### 21.4.8. Активні азобарвники

Активними називають барвники, що вступають в процесі фарбування в міцний ковалентний (не іонний) зв'язок з забарвлюваним волокном. Завдяки хімічному зв'язку, при якому барвник стає частиною макромолекул волокна, забарвлення активними барвниками стійкі до прання і інших мокрих обробок, а також до тертя і дії розчинників, вживаних в процесі хімічного чищення одягу.

Для активних барвників характерна присутність особливих реакційних груп, за допомогою яких вони в процесі фарбування вступають в реакцію з -OH, -NH<sub>2</sub> і іншими групами волокон. Одним з перших активних барвників був Прощіон яскраво-червоний М2Б:



У молекулах активних барвників розрізняють дві головні частини, узяті у формулі Прокіона яскраво-червоного М2Б в квадратні дужки і відмічені буквами Бр і Р. Бр — частина молекули від якої залежить колір барвника; її називають хромофорною системою, а Р— реакційна група, завдяки якій активний барвник зв'язується з волокном за механізмом нуклеофільного заміщення  $S_N2$ ., наприклад:

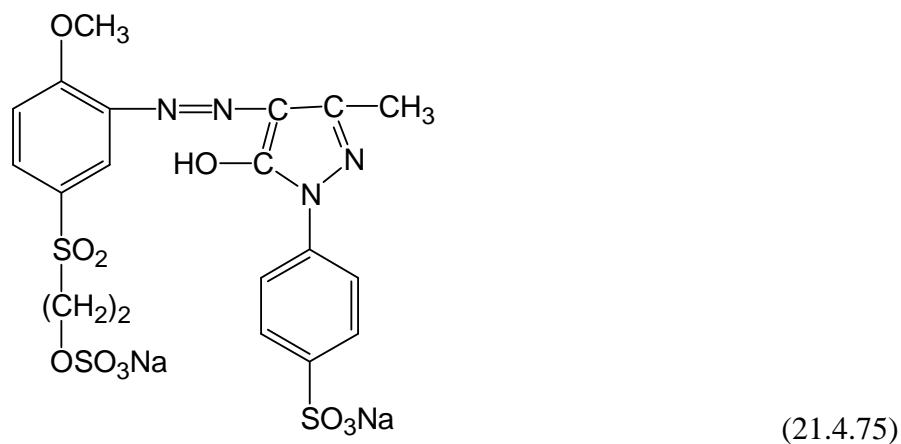


Тут ЦО<sup>-</sup> целюлоза в іонізованій формі, в якій вона реагує з активними барвниками.

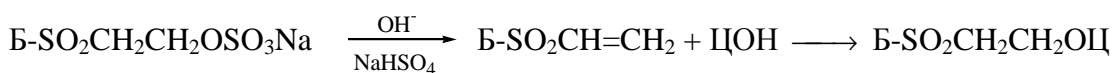
Активні барвники дають яскраве забарвлення, яке стійке практично до всіх видів зовнішніх впливів. Окрім того, вони фарбують при відносно невисоких температурах (35-50<sup>0</sup>С), що сприяє збереженню розмірів матеріалу для фарбування (наприклад, шкіри).

Вінілсульфонові барвники

В 1957 р. з'явилися вінілсульфонові Б-ремазоли (Ф.Хёкст) Активний жовтий 2ЧТ:



В лужному середовищі вони відщеплюють  $\text{NaOSO}_3$ , перетворюючись у вінілсульфони:



Активний ясно-червоний (алий) 4ЖТ:

