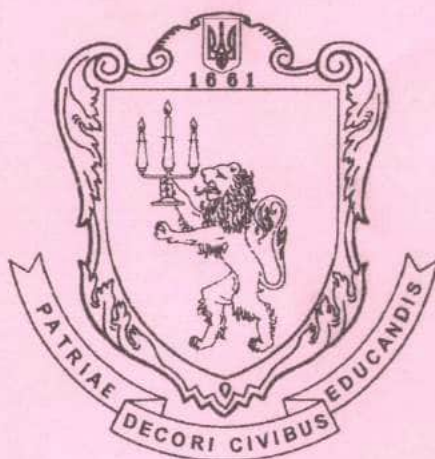


Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

О. І. Муляк

**ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ
ЗІ СПЕЦКУРСУ
“ХІМІЯ БАРВНИКІВ”**

Для студентів хімічного факультету



Львів
Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка
2005

ББК Л62я73-5
М-90

Рецензент

д-р хім. наук *М. В. Вовк*
(Національна академія наук).

Муляк О. І.

М-90 Лабораторний практикум зі спецкурсу "Хімія барвників". –
Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2005. – 55 с.




Коротко схарактеризовано синтетичні барвники різних класів: номенклатуру, головні методи одержання та найважливіші галузі застосування. Описано методики синтезу різних класів барвників. Для студентів хімічних факультетів.

Мета лабораторного практикуму – допомогти студентам хімічного факультету під час виконання лабораторних робіт зі спецкурсу "Хімія барвників".

У лабораторному практикумі методикам синтезу органічних барвників передують теоретична частина, в якій розглянуто специфічні особливості органічних барвників, розуміння яких необхідне для свідомого й ефективного виконання студентами лабораторних робіт. До кожного синтезу складені контрольні питання.

СИНТЕТИЧНІ ОРГАНІЧНІ БАРВНИКИ

Барвниками називають органічні сполуки, що здатні інтенсивно поглинати і перетворювати енергію електромагнітних випромінювань (світлову енергію) у видимій і ближніх ультрафіолетовій та інфрачервоній ділянках спектра та які застосовують для надання цієї здатності іншим тілам. Залежно від характеру перетворення поглинутої енергії ці сполуки мають колір (забарвлення), люмінесценцію або здатність впливати на фотохімічні процеси. Забарвлення органічної речовини зумовлює система спряжених подвійних зв'язків або ароматичних ядер з електроноакцепторними або електронодонорними замісниками. Цю спряжену систему зв'язків називають хромофорною і вона зумовлює забарвлення. Важливими складовими частинами хромофорної системи є такі групи: $-\text{CH}=\text{CH}-$; карбоксильна група COOH ; азометинова група $-\text{N}=\text{CH}-$; азогрупа $-\text{N}=\text{N}-$; азоксигрупа $-\text{N}=\text{NO}-$; нітрозогрупа $-\text{N}=\text{O}-$;

нітругрупа $-\text{NO}_2$; хіноїдна група  або хінонмоноімінна  і хінондиімінна  та ін.

Забарвлена органічна речовина тільки тоді може бути барвником, коли містить, крім хромофорних груп, ще й ауксохромні, які змінюють відтінок кольору і надають здатність забарвлювати матеріали.

До ауксохромних груп належать: OH , NH_2 , NR_2 , NHR , NHCOR , OR , Cl , Br , F , I , SO_3H , COOH . Сульфогрупа та карбоксильна група надають барвнику кислотності й здатності розчинятися у воді.

Поняття про колір барвника

Різне забарвлення сполук пояснюють тим, що ці сполуки по різному поглинають і відбивають світлові промені, які утворюють білий колір. Якщо речовина однаково відбиває промені всіх хвиль, то ми бачимо цю речовину білою, якщо відбиває тільки частину довжини хвиль, а інші поглинає, то ми бачимо речовину забарвленою, тобто кольоровою:

Поглинання світла	видимий колір тіла
фіолетовий	жовтий
фіолетовий+синій+частина зеленого	оранжевий
фіолетовий+синій+зелений	червоний
жовтий+червоний+зелений	синій
жовтий+червоний+частина зеленого	голубий
жовтий+червоний+фіолетовий	зелений

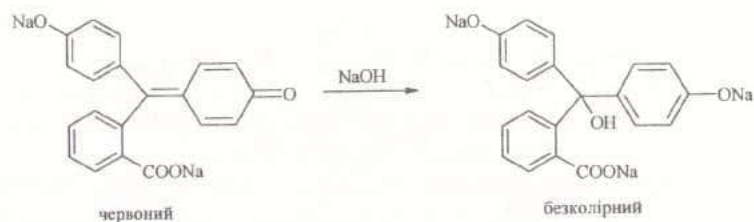
Зміну видимого кольору речовини введенням хромофорних або ауксохромних груп у напрямі від жовтого до синього і зеленого називають поглибленням кольору, або батохромним зсувом.

Зміну видимого кольору речовини в оберненому напрямі називають підвищенням кольору, або гіпсхромним зсувом. Чим вужча смуга поглинальних довжин хвиль, тим яскравіший відтінок видимого кольору. Відсутність чіткого максимуму поглинання складових частин білого кольору характерна для "нечистих" тонів – коричневих, оливкових, сірих та ін.

Якщо максимуми смуг поглинання світла є в ультрафіолетовій або інфрачервоній частинах спектра, то речовина здається нам безколірною.

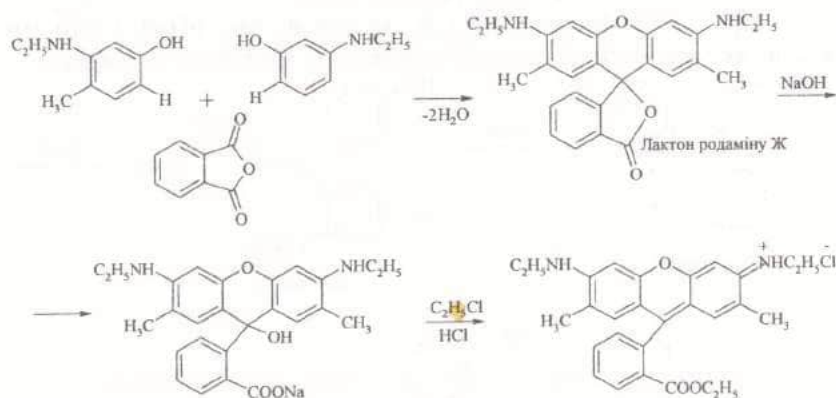
Номенклатура барвників, пігментів та лаків

Назва барвників складається з декількох слів, букв і цифр. Перше слово означає належність барвника до тієї чи іншої групи технічної класифікації: наприклад, прямиий, кислотний, активний пігмент, основний, лаковий і т.д. Слово катіонний застосовують у назвах спеціальних основних барвників для поліакрилонітрильних волокон. Друге слово у назві означає його колір: наприклад, жовтий, синьо-чорний тощо, інколи ставлять уточнювальний префікс (пишуть через дефіс), що відображає особливості відтінку забарвлення (чисто-, темно-, яскраво-, світло-) або особливі способи застосування барвника, наприклад "діазо": діазо-пурпуровий або діазо-темно-зелений (для барвників, здатних після фарбування діазотуватися на матеріалі і з'єднуватися з різними азоскладовими, що підвищує стійкість забарвлення до прання); префікс "пара" (наприклад, пара-коричневий) означає, що барвник на матеріалі здатний з'єднуватися з діазотованим пара-нітроаніліном.



Ксантенові барвники містять ядро ксантену, тобто дибензенопірану.

До ксантенових барвників належать флуоресцеїн (з фталевого ангідриду і резорцину), еозин – тетрабромфлуоресцеїн і родаміни. Родамін Ж одержують з 2-етиламіно-4-гідрокситолуену і фталевого ангідриду.

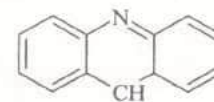


Родамін Ж застосовують для фарбування шовку (флуоресціююча фарба), а також для одержання лаку основного рожевого, який є сіллю фосфорно-молібдено-вольфрамової кислоти і родаміну Ж:



Цей світлостійкий лак застосовують у лакофарбовій та поліграфічній промисловості.

Акридинові барвники відрізняються від ксантенових тим, що в гетероциклі замість оксигенового мостика містять мостик з нітрогену:

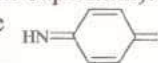


Їх одержують конденсацією формальдегиду або інших альдегідів з ароматичними *мета*-діаминами.

Вони мають невисоку світлостійкість, тому їх використовують, головню, в медицині (акрихін).

5. Ариламинові барвники (хінонімінні барвники).

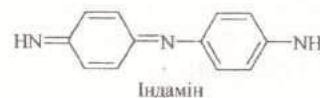
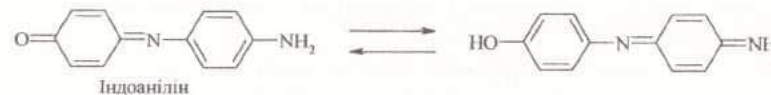
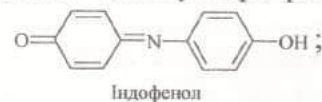
Вони мають у структурі молекули хінонімінне



або хінондиімінне угруповання.

Ці барвники поділяють на підгрупи: 1) індаміни, індоаніліни, індофеноли; 2) гідроксиазинові; 3) тіазинові; 4) діазинові та полідіазинові барвники.

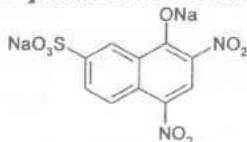
Індофенол одержують окисненням суміші *пара*-амінофенолу і фенолу, індоанілін – окисненням *пара*-амінофенолу і фенолу, індамін – аніліну і *пара*-фенілендіаміну:



МЕТОДИКИ СИНТЕЗІВ БАРВНИКІВ РІЗНИХ КЛАСІВ

Нітро- та нітрозобарвники

Нафтоловий жовтий



Реактиви: олеум 25% – 50 г; 1-нафтол – 12,5 г; нітратна кислота – 30 г; NaCl; Na₂CO₃.

Одержання барвника поділяють на такі етапи: сульфування 1-нафтолу, нітрування 1-нафтол-2,4,7-трисульфоїкислоти, виділення барвника.

Сульфування: в тригорлу колбу, оснащену ефективною механічною мішалкою, термометром і хімічною лійкою, поміщають 50 г 25% олеуму, до нього швидко додають 12,5 г розтертого в дрібний порошок 1-нафтолу. Далі замінюють лійку на корок і перемішують до розчинення взятого нафтолу. Після цього реакційну суміш нагрівають на масляній бані при 125°C протягом години. Відбирають невелику пробу реакційної суміші в пробірку, обережно розчиняють її в 10 мл води, змішують з декількома краплями концентрованої нітратної кислоти і нагрівають до кипіння. Якщо з жовтого розчину під час охолодження не випадають пластівці або він не мутніє, то на цьому сульфування вважають закінченим. Якщо під час охолодження з'являється помутніння через утворення динітро-1-нафтолу, то продовжують нагрівання і, якщо необхідно, додають ще олеуму.

Нітрування: після закінчення сульфування реакційну суміш поступово виливають у 125 г льоду, в цьому разі повинен утворитися бурий розчин, який фільтрують через фільтр Шота. Розчин переливають у тригорлу колбу, додають 30 г нітратної кислоти густиною $\rho_4^{20}=1,4$ і нагрівають до 50°C протягом 0,5 год і залишають стояти на 12 год при кімнатній температурі.

Після цього більша частина 1-нафтол-2,4-динітро-7-сульфоїкислоти випадає в осад. Її відфільтровують і промивають декілька

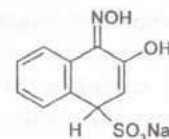
разів насиченим розчином хлориду натрію. Осад розчиняють у гарячій воді, нейтралізують одержаний розчин содою (до pH=8,0), відфільтровують від нерозчинних домішок і з фільтрату барвник висоложують насиченим розчином хлориду натрію. Барвник відфільтровують і сушать при 40–50°C.

Вихід: близько 30 г.

Завдання

1. Напишіть за стадіями рівняння реакції утворення 1-нафтол-2,4,7-трисульфоїкислоти.
2. Напишіть рівняння реакції утворення трисульфоїкислоти з нітратною кислотою.
3. Напишіть рівняння реакції 2,4-динітро-1-нафтол-7-сульфоїкислоти з содою.
4. Напишіть рівняння реакції окиснення вихідного нафтолу і проміжних продуктів сульфування; реакції утворення мононітросполуку.

Протравний зелений Бс



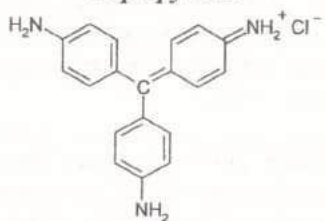
Реактиви: 2-нафтол – 14,4 г; NaOH – 40 г (10%); NaNO₂ – 7,6 г; H₂SO₄ – 65 г (20%); NaHSO₃ – 11,5 г.

Одержання 1-нітрозо-2-нафтолу

У фарфоровій або скляній товстостінній склянці на 0,5 л, з механічною мішалкою, термометром і крапельною лійкою за умов перемішування і нагрівання на водяній бані (не вище 60°C) розчиняють 14,4 г (0,1 моль) 2-нафтолу в 40 г 10% розчину гідроксиду натрію. Розчин повинен бути прозорим і відображати слабколужну реакцію на тїазоловий папірець (рожеве забарвлення). Зовнішнім охолодженням температуру розчину знижують до 0°C, додають 120 мл води і 7,6 г (0,11 моль) нітриту натрію. Після цього з

Арилметанові барвники

Парафуксин



Реактиви: анілін солянокислий – 13 г; *пара*-толуїдин – 5,5 г; нітробензен – 8,25 г; FeCl₃ – 1,5 г.

У круглодонну тригорлу колбу на 150 мл з мішалкою, оберненим холодильником і термометром поміщають 13 г (0,1 моль) солянокислого аніліну, 5,5 г (0,05 моль) *пара*-толуїдину; 8,25 г нітробензену і 1,5 г ферум (III) хлориду. Суміш за умов інтенсивного перемішування нагрівають на масляній бані до 180–190°C і при цій температурі перемішують доти, доки взята проба не стане застигати в хрупку крихку нитку. Процес триває 5–6 год.

Після закінчення реакції реакційну суміш охолоджують до 100°C і переливають у колбу на 250 мл, додають 50 мл гарячої води, нейтралізують содою до лужної реакції на лакмус (соди 6–7 г) і перегонкою з водяною парою відганяють залишки нітробензену і амінів. Після охолодження основу барвника відфільтровують і промивають невеликою кількістю води.

Барвник з осаду виділяють кип'ятінням з 1% розчином хлоридної кислоти доти, доки розчин кислоти не перестане забарвлюватись. Для цього потрібно близько 250 мл 1% розчину хлоридної кислоти. З розчину барвник висолоють поступовим додаванням дрібно розтертого хлориду натрію до майже безколірного витіку на фільтрувальному папері. Барвник відфільтровують і сушать при температурі 35–40°C.

Вихід: 3–4 г.

Завдання

1. Напишіть рівняння реакції між двома молями аніліну й одним молем *пара*-толуїдину за наявності окиснювача.
2. Що утвориться, якщо на одержану сполуку подіяти хлоридною кислотою?



Реактиви: фталевий ангідрид – 7,5 г; резорцин – 11 г; ZnCl₂ – 3,5 г; HCl – 5 мл.

У ступці старанно розтирають 7,5 г (0,05 моль) фталевого ангідриду з 11 г (0,1 моль) резорцину. Суміш пересипають у залізний або фарфоровий тигель і нагрівають на масляній бані до 180°C. Коли суміш розплавиться, до неї додають протягом 10 хв з розмішуванням 3,5 г безводного і подрібненого в тонкий порошок хлориду цинку. Після закінчення додавання хлориду цинку температуру бані підвищують до 210°C і суміш нагрівають доти, доки поступово густіюча маса не затвердне. Для цього потрібно 1–2 год. Охолоджений плав виймають з тигля, тонко подрібнюють і кип'ятять у фарфоровій чашці з 100 мл води, підкисленої 5 мл концентрованої хлоридної кислоти. Далі флуоресцеїн відфільтровують від водного розчину, промивають водою до нейтральної реакції і сушать на водяній бані.

Вихід майже кількісний.

Завдання

1. Напишіть рівняння реакції між двома молями резорцину і молем фталевого ангідриду. Для чого в цій реакції використовують хлорид цинку?

ЗМІСТ

СИНТЕТИЧНІ ОРГАНІЧНІ БАРВНИКИ	4
Поняття про колір барвника	4
Номенклатура барвників, пігментів та лаків	5
Класифікація барвників	6
Найважливіші класи барвників за хімічною класифікацією та методи їх одержання.....	11
МЕТОДИКИ СИНТЕЗІВ БАРВНИКІВ РІЗНИХ КЛАСІВ	30
Нітро- та нітрозобарвники	30
<i>Нафтоловий жовтий</i>	30
<i>Протравний зелений Бс</i>	31
<i>Пігмент зелений</i>	32
Азобарвники	33
<i>Протравний жовтий</i>	33
<i>Жиророзчинний червоний Ж</i>	35
<i>Кислотний оранжевий</i>	36
<i>Кислотний синьо-чорний</i>	38
Арилметанові барвники	40
<i>Парафуксин</i>	40
<i>Флуоресцеїн</i>	41
<i>Малахітовий зелений</i>	42
Ариламинові барвники	43
<i>Основний темно-синій 2К</i>	43
<i>Сафранін Т</i>	45
Сірчисті барвники	46
<i>Сірчистий зелений</i>	46
Антрахінонові барвники	47
<i>Хінізарин</i>	47
Індигоїдні барвники	48
<i>Синій індиго</i>	48
Фталоціанінові барвники	50
<i>Пігмент голубий фталоціаніновий</i>	50
Методики фарбування барвниками різних груп	51
Список літератури	54

Список літератури

1. *Бородкин В. Ф.* Химия красителей. М.: Химия, 1981. 247 с.
2. *Глубиш П.А.* Органічний синтез. К., 1997. 219 с.
3. *Николенко Л.Н.* Лабораторный практикум по промежуточным продуктам и красителям: 2-е изд. М.: Высшая школа, 1965. 343 с.
4. *Поліщук О.* Основи колористики і хімії барвників. Львів, 1997. 303 с.
5. *Родионов В. М., Богословский Б.М., Федорова А. М.* Лабораторное руководство по химии промежуточных продуктов и красителей. М.: Госхимиздат, 1948. 212 с.
6. *Рыклиц С.Г., Высоцкая М.П.* Лабораторное руководство по синтезу промежуточных продуктов и красителей. Киев, 1958. 192 с.
7. *Степанов Б. И.* Введение в химию органических красителей. М.: Химия, 1984. 589 с.
8. *Фирц-Давид Г.Э., Бланже Л.* Основные процессы синтеза красителей. М.: Из-во иностр. л-ры, 1957. 382 с.

Навчальне видання

Олександра Іванівна Муляк

**ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ
ЗІ СПЕЦКУРСУ
“ХІМІЯ БАРВНИКІВ”**

Редактор М. Мартиняк
Технічний редактор С. Сенік

Підп. до друку 15.04.2004. Формат 60x84/16. Папір друк. Друк на різогр.
Умовн.-друк. арк. 3,2. Обл.-вид. арк. 3,3. Тираж ^{№0} прим. Зам. *149*.

Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка.
79000 Львів, вул. Дорошенка, 41.