Получение азокрасителей

Области применения органических красителей очень многочисленны и разнообразны. Их применяют для окрашивания пряжи и тканей: из льняных, шерстяных, хлопчатобумажных, шёлковых, искусственных и синтетических волокон. Органические красители используют для окрашивания кожи, мехов, дерева, бумаги, различных видов пластмасс, резины, и даже пищевых продуктов. Органические красители используют при изготовлении лакокрасочных материалов, художественных красок, цветных карандашей, типографских красок и чернил.

Для окрашивания разных материалов нужны различные по свойствам органические красители. В настоящее время известно около 10000 видов синтетических красителей, и число их непрерывно растёт. Каждый год появляется большое число новых все более прочных, ярких и удобных в применении красителей, которые заменяют устаревшие. Отрасль химической промышленности, производящая органические красители и промежуточные продукты, необходимые для их производства, называется анилинокрасочной промышленностью. Название это сложилось исторически, так как первые синтетические красители были получены из анилина.

1. Общая характеристика

Красители — химические соединения, обладающие способностью интенсивно поглощать и преобразовывать энергию электромагнитного излучения в видимой и в ближних ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра, и применяемые для придания этой способности другим телам. Само слово «краситель» происхождением своим обязано А. Е. Порай-Кошицу.

Азокрасители – органические соединения, содержащие одну или несколько азогрупп –N=N–, связывающих ароматические радикалы например, конго красный, метиловый оранжевый, β-нафтолоранж и др. Азокрасители разнообразны по цвету, и, как правило, не очень стойки. Азокрасители – самый многочисленный класс синтетических красителей. Их применяют для крашения тканей, кожи, бумаги, резины, в лакокрасочной, полиграфической и других отраслях, в аналитической химии как индикаторы.. Обычно азокрасители в ароматическом ядре содержат замещенные или незамещённые группы $–NH_2$ и –OH, а также $–NO_2$, –Cl, $–S0_3H$, –COOH и др. Кислотные группы обусловливают растворимость азокрасителей в воде.

Синтез азокрасителей основан на сочетании ароматических диазосоединений ArN_2Cl с фенолами, ароматическими аминами или их производными.

Простейшие моноазокрасители обычно окрашены в жёлтый, оранжевый или красный цвет. Увеличение числа азогрупп, замена фенильных радикалов нафтильными и увеличение числа гидрокси- и аминогрупп приводят к углублению цвета.

2. Деление азокрасителей по группам

В зависимости от растворимости, химической природы и особенностей взаимодействия с окрашиваемыми материалами азокрасители делят на следующие группы:

1. Пигменты (азопигменты) – главным образом, это моноазокрасители и диазокрасители, которые не содержат кислотных (–SO_3H, –COOH) или основных (–NH_2, – $(CH_3)_2N$ или др.) групп и поэтому не растворимы в воде. Высокопрочные пигменты не растворимы также в большинстве органических растворителей и пластмассах. Как правило, молекулы пигментов содержат –NO_2, –Cl, –CH_3, –OCH_3, –$(C_2H_5)_2NSO_2$ и др. заместители. Иногда пигменты наносят на минеральные субстраты, например, $Al(OH)_3$, $BaSO_4$, мел, часто с добавками минеральных наполнителей для понижения интенсивности окраски.

2. Жиро-, спирто- и ацетонорастворимые азокрасители по химическому строению аналогичны пигментам, но обычно не содержат –NO_2 и –Cl групп; не растворимы в воде, хорошо растворимы в органических растворителях, моторных топливах, жирах, маслах и т.п.

3. Дисперсные азокрасители — обычно моноазокрасители; плохо растворимы в воде, но растворимы в органических растворителях и полимерах.

4. Основные и катионные азокрасители содержат в молекуле основные или ониевые группы, например, красный азокраситель, растворимый в воде с образованием цветных катионов.

5. Кислотные азокрасители — чаще всего моноазокрасители и диазокрасители, содержащие одну или несколько групп –SO_3H. Они растворяются в воде с образованием цветных анионов.

6. Лаки (азолаки) — не растворимые в воде соли (обычно бариевые или кальциевые) некоторых кислотных азокрасителей. Применяются для тех же целей, что и пигменты.

7. Хромовые (протравные) азокрасители характеризуются наличием групп –SO_3H (реже –COOH), придающих растворимость в воде, и в *орто-орто′*-положениях к азогруппе – групп –OH, –NH_2 или –COOH, которые при крашении могут образовывать с Cr^{3+} внутрикомплексные соединения; пример, хромовый сине-черный. В некоторых хромовых азокрасителях группы –OH и –COOH содержатся в одном ароматическом ядре

в *орто*-положении друг к другу. При крашении хромовыми азокрасителями белковых волокон, атом хрома связывает в комплекс молекулы азокрасителя и белка (например, кератина шерсти) по его функциональным группам (–COOH, –OH, $–NH_2$), в результате чего возрастает устойчивость окраски.

8. Прямые азокрасители — в основном ди- и полиазокрасители, например, прямой ярко-оранжевый. Они обладают сродством к целлюлозным волокнам благодаря ван-дер-ваальсовому взаимодействию и водородным связям между группами красителя (–OH и $–NH_2$, атомов азота гетероциклов и особенно NH–CO) и группами –OH целлюлозы.

9. Активные азокрасители обычно растворимы в воде; содержат группировки, которые при крашении вступают в химическую реакцию с молекулами субстрата с образованием ковалентных связей, благодаря чему окраски устойчивы к мокрым обработкам и трению.

10. Азогены — нерастворимые азокрасители, образующиеся непосредственно на волокне сочетанием диазосоединений с азосоставляющими.

11. Металлсодержащие азокрасители – внутрикомплексные соединения азокрасителя с Cu^{2+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, реже с Ni^{2+} и Fe^{2+}. Исходные азокрасители содержат группировки, характерные для хромовых азокрасителей. По свойствам и способам применения относятся к кислотным, дисперсным, активным и прямым красителям. Окраски отличаются повышенной светостойкостью и другими ценными свойствами.

3. Классификация азокрасителей

3.1. Классификация по способу применения

В текстильной промышленности обычно используются красители восьми основных классов. Первые пять классов красителей (прямые, сернистые, азоидные, реактивные и кубовые) используются в основном для крашения целлюлозных волокон, например, хлопковых и вискозных. Последние три класса красителей (кислотные, основные и дисперсные) применяются для крашения других натуральных и синтетических волокон.

Прямые красители. Эти анионные водорастворимые красители называются так потому, что обладают высоким сродством к целлюлозным волокнам и могут применяться без вспомогательных химических средств. Однако на практике скорость крашения и интенсивность окраски могут быть увеличены добавками неорганических солей, например, хлорида или сульфата натрия. Прямые красители широко используются для крашения хлопковых и вискозных тканей. Их достоинство — простота применения, а недостаток в том, что в ряде случаев они неустойчивы к мокрым обработкам. Устойчивость прямых красителей к мокрым обработкам повышают введением закрепителей и с помощью различных технологических приемов.

Сернистые красители — это органические соединения, получаемые нагревом соединений из группы аминов или фенолов в присутствии серы. Сернистые красители существуют в форме пигментов, не обладающих сродством к целлюлозе. В процессе обработки сернистыми красителями используются химические реакции восстановления и окисления. Путем восстановления сернистые красители переводятся в водорастворимую форму, обладающую сродством к целлюлозе. После их поглощения волокнами сернистые красители надо окислить для обратного преобразования в пигментную форму. Наибольшее достоинство сернистых красителей — низкая стоимость. К недостаткам относятся невысокая яркость и, в некоторых применениях, низкая устойчивость к мокрым обработкам и воздействию света.

Азоидные красители. Эти красители синтезируются внутри волокон в ходе реакции двух компонентов, ни один из которых не является красителем. Поскольку один из компонентов — нафтол, азоидные красители иногда называют нафтоловыми. Вещество, образующееся при азоидном крашении, является пигментом. Однако азогены классифицируются как красители, потому что отдельные их компоненты действуют как

таковые перед тем, как они прореагируют внутри волокна с образованием пигмента. Важное достоинство азоидных красителей состоит в том, что они обеспечивают дешевый способ получения оттенков некоторых цветов, особенно красного. Их недостаток — не всегда достаточная устойчивость к трению.

Реактивные красители. Реактивные красители, иногда называемые активными или волоконно-реактивными, разработаны в 1950-х годах. Реактивные красители образуют химическое соединение с волокном и становятся его частью. Поскольку связь между красителем и волокном прочна, реактивные красители очень устойчивы к мокрым обработкам, что является их основным достоинством. Реактивные красители, как правило, дороже прямых, сернистых и азоидных. Устойчивость реактивных красителей к воздействию хлора и других отбеливателей иногда бывает невысокой.

Кубовые красители. Эти красители похожи на сернистые в том отношении, что они являются пигментами, т.е. в процессе обработки сначала должны быть восстановлены, а потом окислены. На этом, однако, их сходство заканчивается. Кубовые красители обладают, как правило, очень высокой устойчивостью к мокрым обработкам и воздействию света; исключение составляет *индиго*. Большой недостаток кубовых красителей — высокая стоимость.

Кислотные красители. Они называются так потому, что содержат в своей структуре кислотные группы. Кислотные группы красителя реагируют с основными группами белковых (шерсть и шелк) и полиамидных (найлон) волокон с образованием связей между красителем и волокном через органические солевые группы. Эти связи прочны и придают окраске высокую устойчивость к мокрым обработкам.

Основные красители. Эти красители иногда называют катионными, потому что молекула красителя содержит положительный заряд. Основные группы красителя реагируют с кислотными группами акриловых, полиэфирных и полиамидных волокон, поддающихся крашению катионными красителями, а также белковых волокон. При этом между красителем и волокнами образуются связи примерно таким же путем, как в реакциях между кислотными красителями и волокнами. Недостаток основных красителей — низкая устойчивость окраски к свету, особенно для белковых волокон.

Дисперсные красители. Дисперсные красители используются в основном для крашения полиэфирных, полиамидных и ацетилцеллюлозных волокон, хотя они могут окрашивать и другие волокна. Дисперсные красители почти нерастворимы в воде и

должны быть диспергированы в ней для образования красильной ванны. Эти красители были разработаны в 1920-х годах специально для крашения ацетилцеллюлозных волокон. Дисперсные красители — единственный вид красителей, пригодных для крашения ацетатных и немодифицированных полиэфирных волокон.

3.2. Классификация по химической структуре

В молекулах красителей присутствуют разнообразные структурные группы. Однако свыше половины всех красителей можно классифицировать как азокрасители или антрахиноновые красители.

Азокрасители. Азогруппы, т. е. два атома азота, соединенные двойной связью, обусловливают цвет свыше половины всех промышленно производимых красителей. Азогруппа –N=N– является сильным хромогеном (источником цвета), и поэтому азокрасители обычно обладают высокой красящей способностью. Молекулы азокрасителей могут содержать от одной до четырех, а иногда и больше азогрупп. Моноазокрасители (одна азогруппа) наиболее важны, диазокрасители (две азогруппы) — вторые по значению. Азогруппы соединены с ароматическими ядрами, например, бензолом или нафталином, которые в качестве заместителей могут содержать хлор и бром, а также нитро-, амино- и другие группы. Общая структурная формула моноазокрасителя может быть записана в виде A–N=N–B, где A и (или) B — ароматические ядра. Все азокрасители – синтетические соединения, не имеющие натуральных аналогов. Число теоретически возможных молекул с азогруппами чрезвычайно велико. Азокрасители характеризуются наличием в молекуле одной или нескольких азогрупп –N=N–, связывающих остатки ароматического или гетероароматического соединения друг с другом или с остатками соединений, имеющих активные CH_2-группы. Молекулы содержат также электронодонорные заместители, например –OH, $–NH_2$, $–N(CH_3)_2$, $–OCH_3$, $–NHCOCH_3$, чаще всего вместе с электроноакцепторными ($–NO_2$, –CN, $–SO_2CH_3$ и т. п.) и (или) атомами галогенов, реже — только электроноакцепторные. Получают азокрасители способами, общими для всех азосоединений, главным образом, **реакцией азосочетания**.

По числу азогрупп в молекуле различают моно-, ди- и полиазокрасители. Цвет моноазокрасителя определяется химическим строением связанных азогруппой остатков (различающихся структурой и размерами электронной сопряженной системы), числом и положением в них заместителей. Наиболее практически важные моноазокрасители,

содержащие один электронодонорный заместитель, имеют следующие цвета: желтый — производные бензолазоацетоацетарилидов, пиразолоназобензола и азобензола, например, пигмент желтый светопрочный, жирорастворимый желтый 3, оранжевый и красный — производные соответственно нафталиназобензола и азонафталина, например кислотный оранжевый и кислотный красный. Углубление цвета достигается увеличением-электронной системы и усилением ее поляризации следующими способами: заменой электронодонорных заместителей на более сильные, или введением дополнительных заместителей, введением электроноакцепторных заместителей в остаток диазосоставляющей, применением в качестве диазосоставляющей аминов гетероциклического ряда.

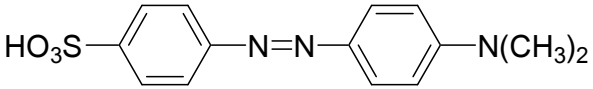
Цвет ди- и полиазокрасителей зависит также от наличия сопряжения между азогруппами. Возникновение единой сопряженной системы углубляет цвет по сравнению с цветом каждого моноазокрасителя, остаток которого входит в состав ди- и полиазокрасителя и который образован из тех же исходных компонентов, взятых в том же порядке, что и при получении последних, а также по сравнению с цветом смеси этих моноазокрасителей.

Антрахиноновые красители. По своему практическому значению антрахиноновые красители уступают только азокрасителям. Хотя антрахиноновые красители имеют более яркий цвет, чем азокрасители, они дороже их и слабее по красящей способности.

4. Получение азокрасителей

Азокрасители обычно получают путем взаимодействия солей диазония с фенолами или ароматическими аминами — **реакцией азосочетания**. Азокрасители — соединения, которые интенсивно окрашены. В зависимости от структуры молекулы они могут быть окрашены в интенсивно желтый, оранжевый, красный, синий и зеленый. Примерно половина используемых в промышленности красителей являются азокрасителями. Многие индикаторы, используемые в аналитической химии, также являются азокрасителями.

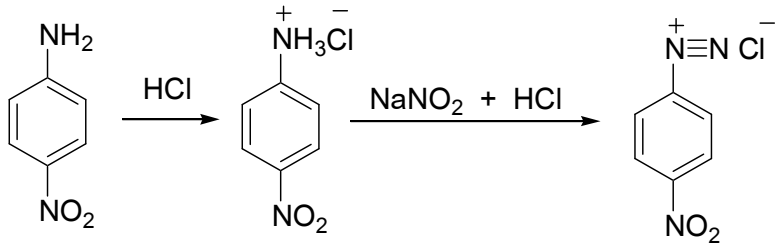
Например:



метиловый оранжевый
(гелиантин)

Исходный для получения азокрасителей первичный ароматический амин, который путем диазотирования превращают в диазосоединение, называется **диазосоставляющей**, а фенол или амин, вводимый в азосочетание, — **азосоставляющей** красителя. Используя различные комбинации диазосоставляющих и азосоставляющих, получают множество азокрасителей различных цветов и назначений. Для примера можно привести полную схему синтеза оранжевого красителя для шерсти и шелка, взяв в качестве диазосоставляющей *п*-нитроанилин и в качестве азосоставляющей салициловую кислоту:

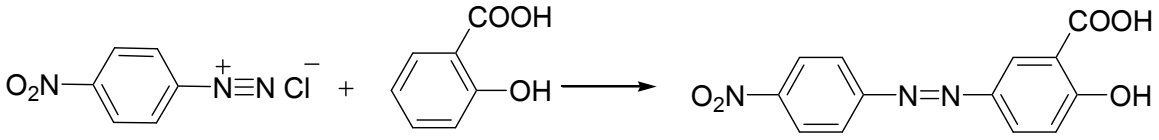
1.



п-нитроанилин
(**диазосоставляющая**)

п-нитрофенил–
диазонийхлорид

2.

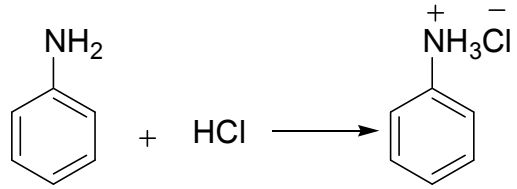


салициловая кислота
(**азосоставляющая**)

азокраситель

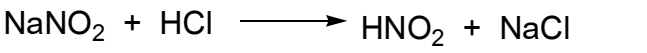
4.1. Получение солей диазония

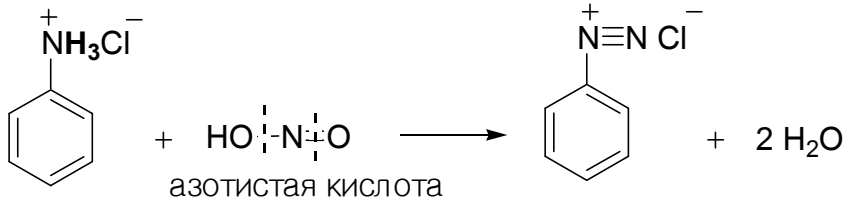
Соли диазония получают **реакцией диазотирования** первичных ароматических аминов, т. е. при действии на них азотистой кислоты. Так как азотистая кислота — неустойчивое соединение, то ее генерируют в присутствии амина взаимодействием нитрита натрия с минеральной кислотой, обычно соляной или серной. Нитрит натрия разлагается кислотой и выделяющаяся азотистая кислота HNO_2 сразу же взаимодействует с солью амина, например:



анилин

соль анилина
(хлорид анилиния)

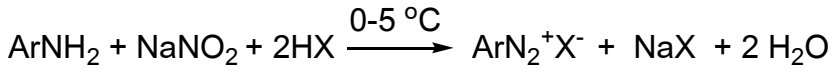




азотистая кислота

фенилдиазонийхлорид

Суммарное уравнение реакции диазотирования следующее:



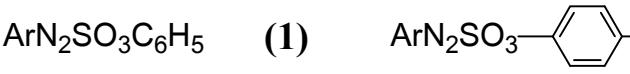
первичный
ароматический
амин

соль
диазония

Диазотирование обычно проводят следующим образом: амин растворяют в водном растворе минеральной кислоты. При этом на 1 эквивалент амина берут 2.5 эквивалента кислоты, при этом 1 эквивалент кислоты идет на выделение азотистой кислоты, 1 — на образование соли диазония, избыток — для поддержания сильнокислой реакции раствора для предотвращения образования побочных продуктов. Смесь амина и кислоты охлаждают в смеси льда с солью до температуры от –10 до 0°С. Затем прибавляют водный раствор нитрита натрия с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 5–10°С. Хотя количество нитрита натрия, теоретически необходимое для реакции, можно рассчитать, происходит некоторая потеря азотистой кислоты в виде NO и NO_2, поэтому необходимо проверять реакционную смесь для того, чтобы убедиться, что добавлено необходимое количество нитрита натрия. Такая проверка осуществляется с помощью йодкрахмальной бумажки. Из избытка нитрита натрия образуется азотистая кислота, которая не расходуется на реакцию с амином; поскольку азотистая кислота является окислителем, она превращает иодид-ион в свободный иод, который, реагируя с крахмалом, дает характерное темно-синее окрашивание. Поскольку избыток азотистой кислоты мешает дальнейшим реакциям с солями диазония, то его разрушают добавлением небольшого количества мочевины (H_2NCONH_2), которая реагирует с азотистой кислотой, образуя азот, двуокись углерода и воду. Избыток мочевины не мешает дальнейшим реакциям.

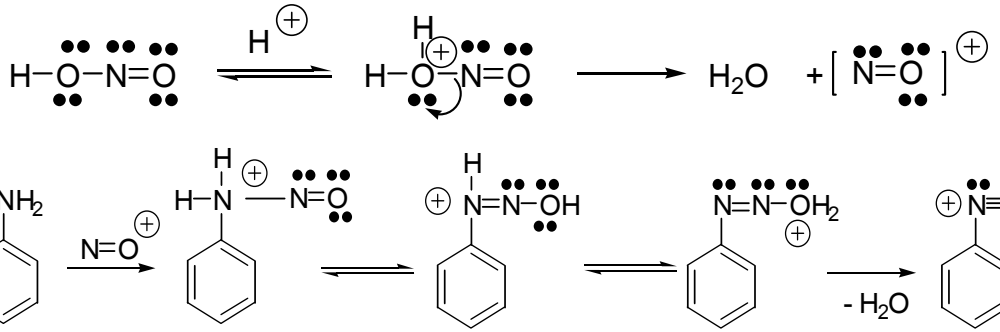
Большинство солей диазония неустойчивы даже при низкой температуре, поэтому их растворы используют немедленно после получения. В сухом виде обычные соли диазония являются взрывчатыми веществами, поэтому в сухом виде их не получают.

В настоящее время получены устойчивые соли диазония, которые могут храниться долгое время. Для получения таких солей используют бензол- (1) и *n*-толуолсульфокислоты (2):

$ArN_2SO_3C_6H_5$ **(1)**  **(2)**

Механизм реакции диазотирования

Диазотирующим агентом данной реакции является смесь соляной (или серной) кислоты и нитрита натрия, взаимодействие которых приводит к образованию реакционноспособного катиона NO^+, участвующего во многих рассматриваемых реакциях:

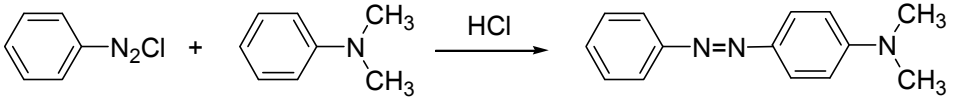


4.2. Получение азокрасителей из солей диазония (азосочетание)

Соли диазония в соответствующих условиях реагируют с некоторыми ароматическими соединениями с образованием азосоединений. Данная реакция является реакцией электрофильного замещения (S_E) в ароматическом ряду, в которой электрофилом является ион диазония.

Ионы диазония — слабые электрофилы. Поэтому они взаимодействуют **только** с ароматическими соединениями, активированными сильными электродонорными заместителями, такими как амино- (-NH_2), алкиламино- (R-NH-), гидрокси- (-OH) и алкоксигруппы (-O-R). Этот процесс называется реакцией **азосочетания.**

Так для получения красителя масляного желтого в качестве субстрата (азосоставляющей) используют диметилфениламин, а в качестве реагента (диазосоставляющей) — фенилдиазонийхлорид:

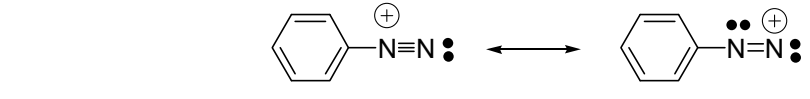


диметилфениламин	масляный желтый
N,N-диметиланилин	N,N-диметиламиноазобензол

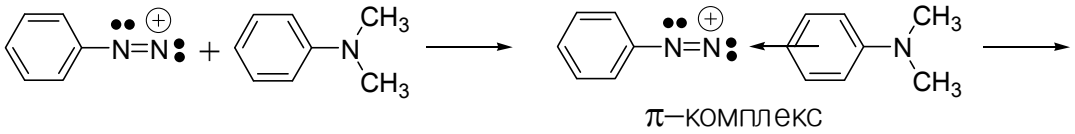
Замещение обычно протекает в *пара*-положение к активирующей группе. Если *пара*-положение занято, то реакция идет по *орто*-положению. Сочетание с фенолами проводят в слабощелочном растворе, а с аминами — в слабокислом.

Механизм реакции азосочетания

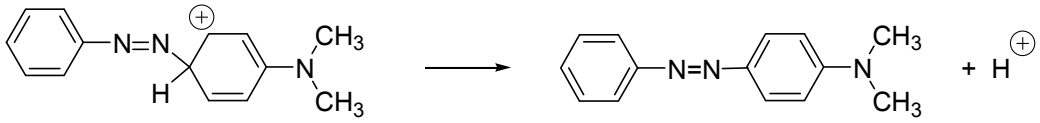
Реакция азосочетания относится к реакциям электрофильного замещения и протекает через образование π- и σ-комплексов. Роль электрофила выполняет катион арилдиазония.



катион арилдиазония



π–комплекс



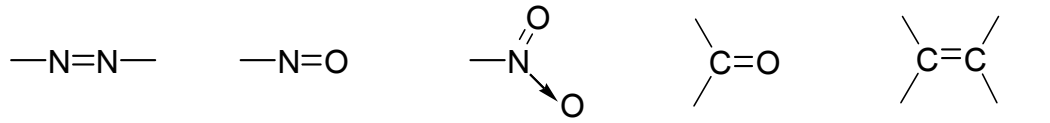
σ–комплекс

N,N-диметиламиноазобензол

5. Связь между строением и окраской

Окраска (цветность) веществ и способность окрашивать зависит от определенных способностей их химической структуры.

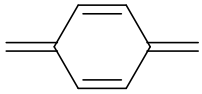
В 1876 году была выдвинута *хромофорная теория цветности* (О. Витт и независимо от него П. П. Алексеев). Согласно этой теории окраска обусловлена наличием в веществе ненасыщенных **хромофорных групп**, или **хромофоров** (от греч. *хромос* — окраска и *форос* — носитель), например:



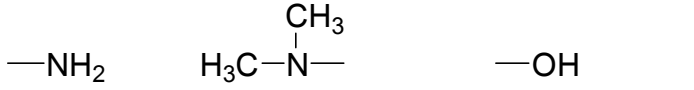
азогруппа нитрозогруппа нитрогруппа карбонильная группа этиленовая группа

Хромофоры не одинаковы по своему влиянию на цветность. Так, в азобензоле наличие азогруппы уже придает ему окраску. В то же время ароматические вещества, содержащие одну карбонильную группу или одну этиленовую группу, не окрашены; вещество имеет окраску только при определенном сочетании нескольких таких групп.

Дальнейшим развитием хромофорной теории явилось представление о **хиноидном** строении окрашенных веществ: многие соединения, имеющие окраску, содержат хиноидную группировку:



Кроме хромофоров в красителях имеются группы кислотного или основного характера, усиливающие действие хромофорных групп. Эти группы оказывают влияние на интенсивность цвета, углубляют окраску и придают ей определенный оттенок. Такие группы названы **ауксохромами** (от греч. *ауксо* — увеличиваю). Важнейшие ауксохромы:

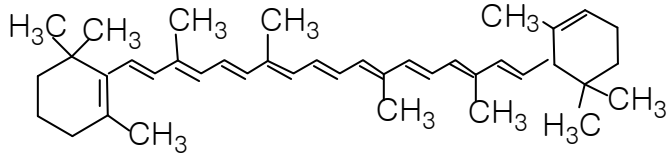


первичная аминогруппа третичная аминогруппа фенольная гидроксильная группа

Ауксохромные группы также обусловливают способность окрашиваемого вещества фиксироваться на окрашиваемом материале. Вещества, имеющие цвет, но не содержащие ауксохромных групп, еще не являются красителями. Например, азобензол, благодаря наличию в нем хромофорной группы (азогруппы), окрашен, но свойствами красителя не обладает, т. к. не содержит ауксохромной группы.

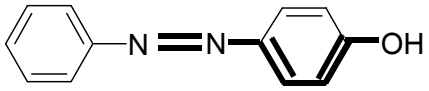
Большую роль в красителях играют карбоксильные группы –COOH и сульфогруппы $–SO_2OH$. Они не оказывают существенного влияния на цвет, но придают красителю растворимость в воде и способность фиксироваться на окрашиваемом материале.

По современным представлениям основным носителем окраски вещества — хромофором — является *система сопряженных кратных связей*. Например, цвет таких природных соединений, как ликопин или каротины, придающих окраску помидорам, моркови, обусловлен наличием в них длинной системы из многих сопряженных связей:

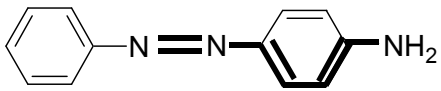


β-каротин

В образовании сопряженных систем в красителях, кроме двойных связей, принимают участие ароматические группировки. Например, в образовании хромофорной системы азокрасителей, полученных сочетанием диазотированного анилина с фенолом (I) или анилином (II), участвуют азогруппа и ядро бензола (в формулах эта система выделена жирными линиями):



I



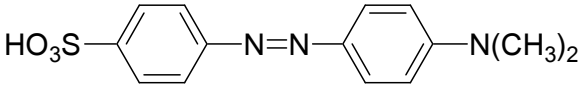
II

В красителях на концах сопряженной системы находятся ауксохромные группы. К ним относятся уже указанные группы ($–NH_2$, $–N(CH_3)_2$, –OH и т. п.), способные подавать электроны, а также электроноакцепторные группы (например, $–NO_2$, –C=O и др.). Влияние этих групп на состояние электронов в системе сопряженных связей является причиной увеличения интенсивности и углубления цвета красителя. Особенно сильно

такое влияние проявляется тогда, когда на одном конце хромофорной системы находится электронодонорная, а на другом — электроноакцепторная группа.

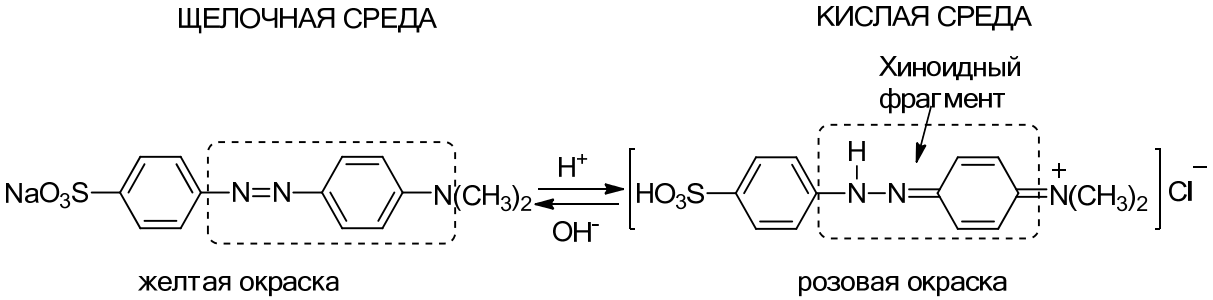
Цвет многих красителей зависит от pH раствора. Это объясняется тем, что в кислой или щелочной среде с участием ауксохромных групп в солеобразовании увеличивается их способность подавать или принимать электроны. На этом основано применение некоторых красителей в качестве индикаторов.

Например:



метилоранж
(гелиантин)

В щелочной среде метилоранж образует соль за счет сульфогруппы и окрашен в желтый цвет. При избытке кислоты происходит протонирование одного из атомов азота азогруппы в молекуле. При этом исчезает хромофорная структура –N=N– и возникает новый хромофор — хиноидная структура (хиноидный фрагмент красителя показан на схеме). В результате цвет индикатора углубляется — он приобретает розовую окраску:



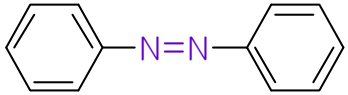
6. Азосоединения и азокрасители

Поскольку азокрасители относятся к классу азосоединений полезно познакомиться с их номенклатурой и химическими свойствами, обусловленными наличием азогруппы.

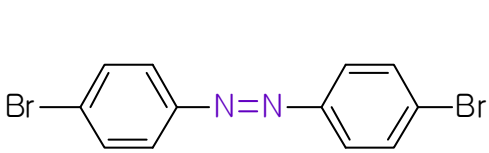
6.1. Номенклатура азосоединений

Азосоединения — это вещества, в молекулах которых содержится группа –N=N– (азогруппа), связанная с двумя углеводородными радикалами.

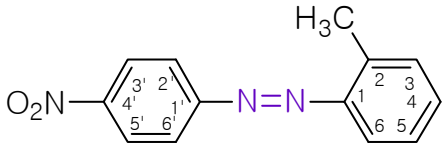
Простейшим азосоединением является азобензол:



Другие азосоединения называют как производные азобензола. Положение заместителей в кольцах обычно обозначают цифрами, причем для обозначения положений в разных кольцах используются цифры со штрихом, например:

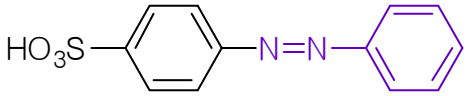


4,4'-дибромазобензол

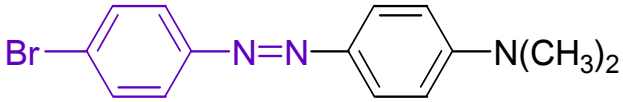


2-метил-4'-нитроазобензол

Более сложные азосоединения называют, рассматривая арилазогруппу Ar–N=N– как заместитель, например:



п-(фенилазо)бензолсульфокислота



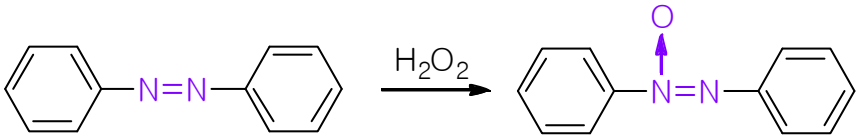
п-(*п*-бромфенилазо)-*N*,*N*-диметиланилин

6.2. Химические свойства азосоединений

1) Окисление.

Азосоединения при окислении в мягких условиях (например, перекисью водорода) превращаются в **азоксисоединения**.

Например:

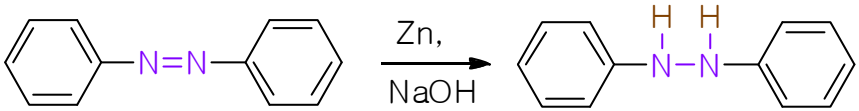


азобезол
оранжево-красный

азоксибезол
желтый

2) Восстановление.

Мягкое восстановление в щелочных условиях (например, цинком и гидроксидом натрия) превращает азосоединения в **гидразосоединения**:



азобезол
оранжево-красный

гидразобезол
бесцветный

Под действием сильных восстановителей (например, хлорида олова) происходит расщепление азосоединения и образование двух аминов. Эта реакция очень полезна при определении структуры азосоединений, например:

