

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«Харківський Політехнічний Інститут»

Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

**до лабораторних робіт з курсу
«Хімія і технологія органічних барвників і люмінофорів»**

для студентів спеціальності
161 «Хімічні технології та інженерія»

Харків
2019

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«Харківський Політехнічний Інститут»

Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

**до лабораторних робіт з курсу
«Хімія і технологія органічних барвників і люмінофорів»**

для студентів спеціальності
161 «Хімічні технології та інженерія»

денної та заочної форм навчання

Затверджено
вченою радою навч.-наук. інститут
хім. техн. та інженерії
протокол № 5 від 26.06.2018 р.

Харків
НТУ «ХПІ»
2019

Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу «Хімія і технологія органічних барвників і люмінофорів» для студентів спеціальності 161 – «Хімічні технології та інженерія» денної та заочної форм навчання / уклад.: Т.В. Фалалєєва, В.Б. Дістанов, С.О. Петров, Л.С. Мироненко, Т.В. Школьнікова – Харків: НТУ «ХП», 2019. – 39 с.

Укладачі: Т.В. Фалалєєва
В.Б. Дістанов
С.О. Петров
Л.С. Мироненко
Т.В. Школьнікова

Рецензент: О.І. Зеленський

Кафедра органічного синтезу і нанотехнологій

ВСТУП

Барвники — це інтенсивно забарвлені сполуки, які мають здатність інтенсивно поглинати і перетворювати світову енергію, тобто енергію електромагнітних випромінювань, у видимій і ближніх ультрафіолетовій та інфрачервоних областях спектру, та можуть передавати ці здібності іншим матеріалам. Залежно від характеру перетворювання поглинутої енергії ці органічні сполуки мають колір, люмінесценцію або здатність впливати на фотохімічні процеси [1-2].

Барвники застосовують для фарбування рослинних, білкових, синтетичних волокнистих матеріалів у вигляді волокон, пряжи, тканини, а також, хутра, шкіри, паперу, харчових продуктів, резини, пластмаси, дерева та ін. Деякі органічні барвники виявляють протизапальну дію і застосовуються у виробництві лікарських засобів [6].

Вибіркове поглинання світла речовиною, тобто певна специфічність взаємодії світла з речовиною, завжди викликало увагу дослідників. Ця проблема не розв'язана і в теперішній час, незважаючи на велику кількість робіт і на достатньо успішне розв'язання окремих часткових питань.

Правильне, хоча б якісне, усвідомлення процесів поглинання світла стало можливим тільки після розвитку електронної теорії будови атома та квантової хімії. Правда, в органічній хімії ряд цінних узагальнень відносно зв'язку між будовою і забарвленням був зроблений ще до появи електронної теорії.

Електронна і квантова теорії лише надали певний фізичний зміст деяким уявленням, а в окремих випадках указали принципи розрахунку положення максимуму спектра поглинання або зсуву цього поглинання при введенні замісників. Для обчислень смуг поглинання забарвлених хімічних сполук (виходячи з їх структурних формул) існують квантовомеханічні методи, які в багатьох випадках дають результати, які співпадають з експериментом [2-3].

Теорія кольоровості виникла у зв'язку з розвитком хімії синтетичних органічних барвників і необхідністю пояснення залежності кольору барвника від його хімічної будови. Наступним кроком було створення класифікації барвників за методами отримання, за хімічною будовою, за методами застосування [2-4].

Основними завданнями лабораторних робіт як форм навчальної роботи у вищих закладах освіти є такі:

- поєднати в єдине ціле лекційну форму занять із систематичною самостійною роботою слухачів із підручниками, навчальними посібниками та іншими літературними джерелами;
- для того, щоб провести на належному науковому і методичному рівні ту чи іншу лабораторну роботу, студентам слід прочитати і вивчити рекомендовану літературу, підготувати себе до роботи з приладами і установками, вивчити їхню будову, принцип дії, усвідомити мету роботи;
- сприяти формуванню у слухачів діалектико-матеріалістичного світогляду

В процесі цих робіт слухачі навчаються застосовувати теоретичні знання на практиці; готуються до подальшої науково-експериментальної діяльності та науково-дослідницької роботи.

В процесі виконання лабораторних робіт по курсу «Хімія і технологія органічних барвників і люмінофорів» студенти знайомляться з методами синтезу і властивостями синтетичних органічних барвників. Результатом виконання лабораторних робіт повинні бути зразки синтезованих барвників та оформлений лабораторний журнал.

Навчальне видання: методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу «Хімія і технологія органічних барвників і люмінофорів» для студентів спеціальності 161 – «Хімічні технології та інженерія» сприятиме надбанням навиків синтезу органічних барвників і люмінофорів, роботі в лабораторії з агресивними речовинами, розрахунку необхідної кількості сировини та оцінки виходу продуктів реакції.

1. ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПРОВЕДЕННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

1.1. Загальні положення

Роботи з хімічними речовинами дозволяється проводити тільки у витяжній шафі, з увімкненою вентиляцією. Забороняється залишати без нагляду прилади, що працюють, увімкнені електроприлади, газові пальники, а також залишати хімічні речовини в посуді без етикеток.

При роботі в лабораторному залі необхідно мати: халат, гумові рукавиці, захисні окуляри, фартух.

З метою попередження бурхливого закипання та викидання рідини, яка нагріта до кипіння, необхідно додавати в ємкість декілька капілярів, один кінець яких запаятий.

У лабораторії ні в якому разі не куштувати речовини на смак, визначати запах хімічних речовин з обережністю, не роблячи при цьому глибокого вдихання, направляючи до себе пари або газу, помахуючи рукою.

Забороняється приймати їжу в хімічній лабораторії.

1.2. Правила безпечної роботи з їдкими речовинами

До їдких речовин належать кислоти: сірчана, соляна, азотна; твердий луг: їдкий натр, їдке калі, їх концентровані розчини, розчин аміаку, формальдегіду. Якщо їдка речовина попадає на шкіру, утворюється термічний опік.

Для приготування розчину сірчаної кислоти її необхідно приливати тонким струменем до води при постійному перемішуванні, щоб не було місцевого перегріву та викиду кислоти на людей.

Відпрацьовані кислоти та луги треба збирати в окремий посуд і після нейтралізації зливати в каналізацію.

Розчиняти луги треба додаванням до води невеликих шматків при постійному помішуванні. При розчиненні концентрованих кислот, змішуванні їх між собою та при змішуванні речовин, що супроводжується виділенням тепла, необхідно використовувати тільки тонкостінний хімічний або порцеляновий посуд.

1.3. Правила безпечної роботи з електроприводами

Хімічна лабораторія за ступенем небезпеки ураження людей електричним струмом належить до приміщень підвищеної небезпеки, а нерідко – до дуже небезпечних. Небезпека обумовлена можливістю дії на електрообладнання хімічно активного середовища, а при роботі у витяжній шафі зростає можливість одночасного притискання до металевих корпусів електро-

обладнання, заземлених водопроводів та газових комунікацій. Напруга живлення обладнання в навчальній лабораторії 220 В.

У разі зникнення напруги обладнання необхідно вимкнути від електромережі.

Роботи повинні проводитись на справному електрообладнанні, з обов'язковим зануленням його корпусів. Забороняється використовувати електроплити з відкритою спіраллю, вмикати і вимикати електроприлади поблизу легкозаймистої рідини. Студент, який виявив несправність, що може бути небезпечною для людей, повинен доповісти викладачеві, який проводить лабораторні заняття [5-6].

1.4. Вимоги після закінчення роботи

Необхідно перевірити вимкнення газу, води, електропостачання, вимити використаний хімічний посуд, усі легкозаймисті рідини здати інженеру кафедри, перевірити герметичність закриття посуду з хімічними речовинами.

У приміщенні після закінчення роботи повинно бути чисто і на робочому місці не повинно бути зайвого обладнання.

1.5. Надання першої допомоги

При хімічних опіках необхідно одразу промити уражену ділянку водою та обробити 2 %-м розчином соди при опіках кислотою та 1–25 %-м розчином оцтової кислоти при опіках лугом. При теплових опіках шкіри уражене місце обробити етиловим спиртом і негайно звернутися до лікаря [7].

2. Синтетичні органічні барвники

Під час, коли число відомих барвників було невелике, а про хімічну природу їх достовірних відомостей не було, класифікація базувалась на походженні барвників. Їх ділили на барвники мінерального, рослинного і тваринного походження.

Разом з тим, барвники поділяють на натуральні і синтетичні. Натуральні барвники добувають різними способами з рослинних і тваринних джерел. Іноді барвники піддають хімічній модифікації для поліпшення технологічних і споживчих властивостей. Ряд барвників отримують не тільки виділенням з природної сировини, але і синтетичним шляхом. Наприклад, натуральному барвнику β -каротину, виділеному з моркви, відповідає синтетичний барвник β -каротин, отриманий мікробіологічними або хімічним шляхом. За хімічною структурою барвники природного походження переважно відносяться до флавоноїдів (антоціани, флавони, флавоноли) і каротиноїдів. Крім того, в природі поширені хлорофіл, рибофлавін, кармін та ін.

Різноманіття барвників, що випускається промисловістю, викликало необхідність їх класифікації.

Існують дві системи класифікації синтетичних органічних барвників: хімічна і технічна.

Для фахівців, що мають справу із застосуванням барвників (фарбуванням), зручніше користуватися технічною класифікацією.

Хімічна класифікація об'єднує барвники в окремі класи за подібністю будови молекул, методам отримання та хімічними властивостями. Хімічна класифікація зручна при вивченні хімії і технології отримання барвників.

Вперше залежність між їх будовою та кольором дослідили К. Ліберман і К. Гребе (1869). О. Вітт припустив в 1876 р. так звану хромофорну теорію, відповідно до якої за колір органічних сполук відповідають групи атомів, які містять кратні зв'язки, наприклад $-N=N$, $-N=O$. Ці групи були названі хромофорами (від грец. *chroma* — колір і *phorós* — який несе). Р. Нієцький та англ. хімік Г. Армстронг відзначили (1888) виключну роль хіноїдних хромофорів. Значний вплив на колір органічних речовин, відповідно до хромофорної теорії, мали групи: $-OH$, $-SH$, NH_2 , C_6H_5O та ін., названі ауксохромами (від грец. *auxo* — збільшую). В.А. Ізмаїльський прийшов в 1915 р. до висновку, що істина будова барвників описується не класичною структурною формулою, а відповідає деякому проміжному стану, названому пізніше мезомерним. Для цього стану характерна делокалізація зв'язків і зарядів атомів в молекулі. Особливо легко така делокалізація відбувається в молекулах, що містять систему спряжених зв'язків в комбінації з розташованими на її кінцях електронодонорними та електроакцепторними групами. Ця комбінація, характерна практично для усіх типів барвників,

обумовлює як легкість поляризації молекул (внаслідок зміщення π -електронів по ланцюгу спряження), так і переходу молекул у збуджений стан. Перше визначає інтенсивність поглинання світла, друге — глибину забарвлення речовини.

Відчуття кольору виникає внаслідок впливу на зоровий нерв електромагнітного випромінювання з частотами ν в межах $3.8 \cdot 10^{14}$ - $7.6 \cdot 10^{14}$ Гц, тобто з довжинами хвиль $\lambda = 380 \div 760$ нм (т. зв. видима частина спектра). Сумарна дія електромагнітного випромінювання в усьому вказаному інтервалі викликає відчуття білого кольору, відсутність певного інтервалу довжин хвиль – забарвленого [8-9].

2.1 Азобарвники

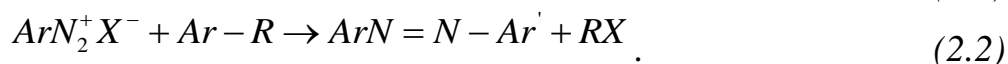
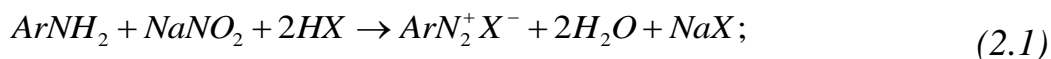
Одним з важливих класів органічних синтетичних барвників є азобарвники. Хромофорна система азобарвників має у своєму складі ланцюг спряжених подвійних зв'язків, що включають одну або декілька азогруп:



Атоми азоту азогрупи $-N=N-$ мають неподілені пари електронів, участь яких в ланцюгу спряження призводить до значного поглиблення кольору.

Клас азобарвників численний, до нього відносять: основні і катіонні азобарвники, кислотні, прямі, дисперсні азобарвники, азопігменти, активні і протравні, компоненти для утворення нерозчинних азобарвників на волокні. В залежності від кількості азогрупи, азобарвники діляться на моно-, біс- і поліазобарвники.

Більш привабливий спосіб отримання азобарвників, з точки зору промислового застосування, це послідовне проведення реакцій діазотування (2.1) і сполучення (2.2):

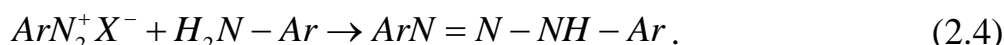
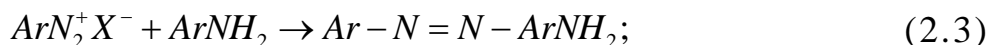


2.1.1 Діазотування ароматичних амінів

Діазотування — це реакція взаємодії первинних ароматичних амінів з азотистою кислотою в присутні сильної мінеральної кислоти, з утворенням солей діазонію. На практиці замість азотистої кислоти використовують її сіль (частіше натрію) і надлишок мінеральної кислоти. Амін, який діазотується, називають діазоскладовою.

Для діазотування кожного аміну відповідає оптимальне значення рН, за відповідною закономірністю: чим нижче основність аміну, тим кисліше середовище. Таким чином, аміни високої основності (анілін та його гомологи, нафтиламіни та ін.) діазотують при рН = 1–3, а аміни слабкої основності (ді- і тринітроанілін, аміноантрахінони та ін.) при рН > 1.

Вірно підібране значення рН середовища дозволяє пригнічувати ряд побічних реакцій, наприклад: азосполучення утвореної солі діазонію з початковим аміном (2.3), утворення діазоаміносполуки (2.4).



Таким чином, кількість мінеральної кислоти, яку використовують для діазотування, зазвичай складає від 2.4 до 3 моль на 1 моль аміну.

Діазосполуки мають низьку термостійкість, тому температуру реакційної маси підтримують в межах 0-5 °С, і лише у випадку відносно стійких солей діазонію реакцію проводять при 20-25 °С та вище.

Необхідно мати на увазі, що світло теж сприяє руйнуванню діазосполук, тому реакційну масу слід охороняти від прямих сонячних променів.

На практиці діазотування частіш за все проводять у водному середовищі, тому для успішного протікання реакції дуже важливою умовою є розчинність діазоскладової у воді, а в разі поганої розчинності – здатність утворювати дрібні дисперсні осади.

В зв'язку з цим в залежності від природи вихідного аміну і його розчинності розрізняють два порядки проведення діазотування: прямий і зворотній.

Прямий порядок передбачає додавання розчину нітриту натрію до кислого розчину або суспензії діазоскладової.

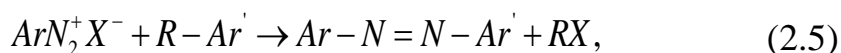
В разі слаборозчинних сполук (зазвичай це аміносульфо кислоти бензольного або нафталінового рядів) готують суспензію вихідного аміну наступним чином: сполуки розчиняють в слабому содовому розчині і отриману суміш додають до розчину мінеральної кислоти. Високодисперсний осад діазоскладової, що утворився, досить легко вступає в реакцію.

В разі дуже низької розчинності аміносульфо кислоти – застосовують зворотній порядок діазотування. Для цього готують лужний розчин діазоскладової і нітриту натрію, який додають до надлишку мінеральної кислоти. Вільна аміносульфо кислота, що виділяється при цьому, відразу вступає в реакцію.

Важливе значення при проведенні реакції діазотування, має контроль протікання реакції. Реакційна маса протягом усього процесу повинна мати кислу реакцію. Необхідно строго контролювати температуру проведення процесу. Кінець діазотування визначають по індикаторному йод-крохмальному папірцю. Навіть невеликий надлишок нітриту натрію дає інтенсивний синьо-фіолетовий колір на індикаторі. Закінчення реакції визначають за відсутністю вихідного аміну, методом відновлення і подальшого діазотування з послідуєчим сполученням.

2.1.2 Реакція азосполучення

Реакція азосполучення (сполучення) – це реакція взаємодії діазосполук з речовинами, які здатні заміщувати атом водню, а в деяких випадках і інший замісник ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$) у атома вуглецю, що призводить до утворення азосполук:



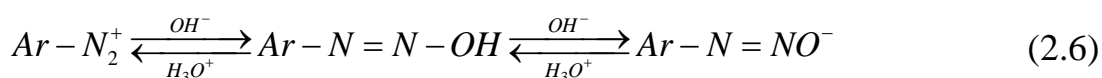
де: $\text{R} = \text{H}, -\text{SO}_3\text{H}, -\text{COOH}$.

Сполуки, які реагують із сіллю діазонію з утворенням азосполук, мають назву азоскладова.

Реакція сполучення — це реакція електрофільного заміщення у атома вуглецю, тому азоскладовими можуть бути сполуки, молекули яких мають атоми вуглецю з підвищеною електронною щільністю. В першу чергу це ароматичні речовини, що містять електронодонорні замісники (феноли, нафтоли, їх прості ефіри, аміни бензольного і нафталевого рядів), також ряд гетероциклічних сполук (пірол, індол та ін.) і деякі сполуки жирного ряду.

Стосовно умов проведення сполучення (азосполучення), в першу чергу необхідно приділити увагу кислотності середовища, що впливає на реакційну здатність електрофілу та субстрату.

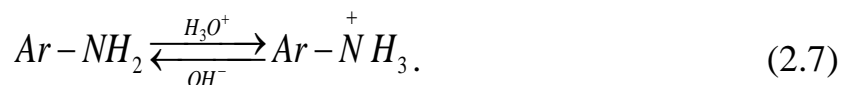
В залежності від значення рН діазосполука існують в різних формах: катіон діазонію, діазогідрати, діазотатаніонів (2.5). Однак найбільш реакційноздатна в умовах електрофільного заміщення частка – катіон діазонію, яка існує переважно в кислому середовищі:



катіон діазонію діазогідрат діазотатаніон

З іншого боку, кислотність середовища суттєво впливає на активність азоскладової. Наприклад, в дуже кислих середовищах відбувається протонування амінів з утворенням четвертинних солей амонію, що перетворює аміногрупу, з замісника донору електронів в

електроноакцепторний і призводить до різкого зниження реакційної здатності амінів в якості азоскладових:



Враховуючи рівновагу (2.6) та (2.7), азосполучення солі діазонію з ароматичними амінами проводять в слабких кислих середовищах (рН = 4-7). В наведених умовах аміни існують переважно у вільному стані.

При азосполученні фенолів і нафтолів підтримують слабе лужне середовище (рН = 7-9). При цьому відбувається посилення електронодонорного характеру оксигрупи внаслідок її іонізації (2.8):



Застосовувати реакційне середовище більш високої основності (рН > 10) недоцільно, в цих умовах відбувається утворення діазотатаніону (2.6) та розкладання солі діазонію.

Важливий фактор успішного проведення азосполучення – контроль температури. В лужному середовищі діазосполуки менш стійкі, ніж у кислому, тому в лужному середовищі реакцію проводять, як правило, при більш низьких температурах: в лужному від 0 до 10 °С, в кислому від 15 до 25 °С.

У разі стійких або мало реакційноздатних діазосполук (діазосполуки ряду антрахінону) сполучення проводять при більш високих температурах від 40 до 50 °С.

Для азосполучення, як і для діазотування, розрізняють прямий та зворотній порядок. Якщо за умовами процесу реакцію необхідно провести в лужному середовищі, то застосовують прямий порядок: до лужного розчину азоскладової додають кислий розчин солі діазонія.

Для проведення реакції в слабкому кислому середовищі застосовують зворотній порядок: до кислого розчину солі діазонія додають лужний розчин азоскладової.

Закінчення реакції азосполучення визначають за присутністю одного з компонентів реакції, зазвичай солі діазонія, пробою на витік.

2.1.3 Виділення азобарвників

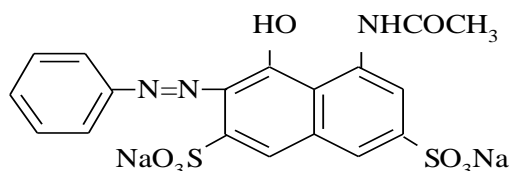
Метод виділення азобарвників залежить від його властивостей. Наприклад, оксіазобарвники, за малим виключенням, практично нерозчинні у воді і содовому розчині, тому легко виділяються з реакційної суміші в процес синтезу.

Аміноазобарвники, мають основний характер і утворюють з мінеральними кислотами, які присутні в реакційній масі розчинні солі. Такі барвники виділяють або висалюванням сіллю цієї ж мінеральної кислоти, або осадженням лугом.

Азобарвники, що мають у своєму складі сульфогрупи, виділяють дією хлориду натрію. Ефект відбувається за рахунок утворення солі сульфокислоти меншої розчинності та здатності електроліту до висалювання. [9-10].

Лабораторна робота 2.1

Кислотний яскраво-червоний



Мета роботи: отримання азобарвника кислотного яскраво-червоного.

Реактиви: Аш-кислота, кальцинована сода, оцтовий ангідрид, анілін, концентрована соляна кислота, нітрит натрію, 20 %-ий аміак, поварена сіль

Обладнання: тригорла круглодонна колба (200 мл), оснащена мішалкою і термометром, крапельною воронкою, фарфорова склянка (200 мл), воронка Бюхнера.

Тривалість: 4-5 годин.

Виконання роботи:

По-перше, для захисту аміногрупи проводять ацилування Аш-кислоти. В колбі готують розчин: 0.05 моль Аш-кислоти, 3 г кальцинованої соди, 100 мл води. До розчину додають 10 г криги і при перемішуванні додають 0.078 моль (8 г) оцтового ангідриду. Витримують реакційну масу при перемішуванні пів години, температура при цьому підтримується на рівні 20-25 °С.

По-друге, проводять діазотування аніліну. У фарфорові склянці перемішують 0.05 моль аніліну, 50 мл води і додають 12 мл концентрованої соляної кислоти. Отриманий розчин охолоджують до 0 °С і при енергійному перемішуванні швидко додають заздалегідь приготовлений розчин 0.051 моль нітриту натрію у 20 мл води. Закінчення реакції діазотування визначають за допомогою йод-крохмального папірця. Якщо діазотування аніліну закінчено, то на йод-крохмальному папері з'являється блакитна

пляма, яка вказує на наявність вільної азотистої кислоти в розчині. Пробу повторюють через хвилину, не додаючи розчину нітриту. Якщо блакитна пляма збереглася, реакція діазотування закінчена. Якщо пляма зникає, додають ще 2 краплі розчину азотистокислого натрію і проводять повторну пробу з йод-крохмальним папером.

Діазотування закінчується досить швидко. Температура проведення діазотування не більш 5 °С.

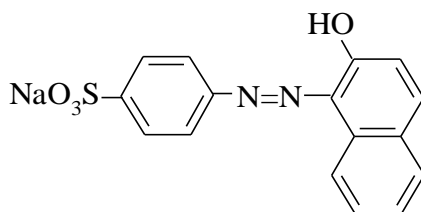
По-третє проводять сполучення діазосолі аніліну з *N*-ацетил-Аш-кислотою. Розчин діазонію при перемішуванні додають до охолодженого розчину *N*-ацетил-Аш-кислоти і 7.5 г кальцинованої соди, при температурі 0 °С. За хвилину з крапельної воронки додати по краплям 10 мл 20 %-го аміаку і залишають на ніч.

Барвник висалюють на холоді повареною сіллю в кількості 20 % від об'єму рідини.

Барвник, що виділився фільтрують, віджимають і сушать при 50 °С. [11].

Лабораторна робота 2.2

Кислотний помаранчевий



Мета роботи: отримання азобарвника кислотного помаранчевого.

Реактиви: сульфанілова кислота; кальцинована сода; соляна кислота; 20 %-ий розчин нітриту натрію; 2-нафтол; 5 %-ий розчин їдкого натру; поварена сіль.

Обладнання: тригорла круглодонна колба (300 мл), склянка (200 мл), фарфорова склянка (500 мл), воронка Бюхнера.

Тривалість: 5-6 годин.

Виконання роботи:

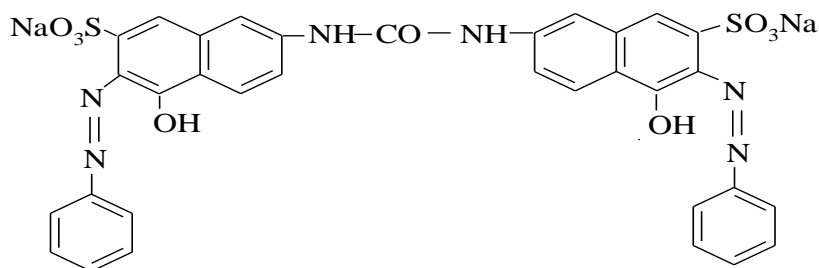
Діазотування. У склянці при кипінні готують розчин 0.05 моль сульфанілової кислоти, 3 г кальцинованої соди, 50 мл води. До розчину при енергійному перемішуванні додають 15 мл концентрованої соляної кислоти і охолоджують до 20 °С, потім додаванням криги знижують температуру до 0 °С і діазотують 20 %-им розчином нітриту натрію кількістю 0.05 моль.

Під час діазотування температура реакційної суміші не повинна бути вище 10-15 °С. Діазосполука частково виділяється у вигляді білих кристалів. Кінець діазотування визначають за допомогою йод-крохмального папірця (див. лаб.роб.2.1).

Сполучення. 0.05 моль 2-нафтола розчиняють у 40 мл 5 %-го розчину їдкого натрію. До приготовленого розчину додають розчин 12.5 г кальцинованої соди в 100 мл води, суміш повинна бути прозорою. Реакційну масу переносять у фарфорову склянку, охолоджують кригою до 0 °С і при перемішуванні поступово додають суспензію діазосульфанілової кислоти. Температурний режим при сполученні 5 °С. Утворюється барвник помаранчевого кольору. Суміш витримують при перемішуванні протягом однієї години, переносять в колбу, нагрівають до повного розчинення осаду, фільтрують і з гарячого розчину висалюють барвник при додаванні 50 г повареної солі. Суміш охолоджують до 50 °С і фільтрують, барвник сушать при температурі 100 °С [10, 12].

Лабораторна робота 2.3

Прямий яскраво-помаранчевий



Мета роботи: отримання азобарвника прямого яскраво-помаранчевого.

Реактиви: Багряна-кислота технічна (86 %); кальцинована сода; анілін; концентрована соляна кислота; нітрит натрію; поварена сіль.

Обладнання: тригорла круглодонна колба (200 мл), оснащена мішалкою і термометром, крапельною воронкою, склянка (250 мл), фарфорова склянка (500 мл), воронка Бюхнера, колба Бунзена.

Тривалість: 4-5 годин.

Виконання роботи:

Діазотування. В склянку завантажують 25 мл води, 25 г криги і 20 мл 30%-ї соляної кислоти. До отриманого розчину при перемішуванні додають по краплям 0.05 моль аніліну. Розчин охолоджують до 0 °С і діазотують 0.05 моль нітритом натрію (у вигляді 30 %-го розчину). Температура при

цьому підтримують на рівні 3-4 °С. Кінець діазотування визначають пробою на витік (див.лаб.роб. 2.1).

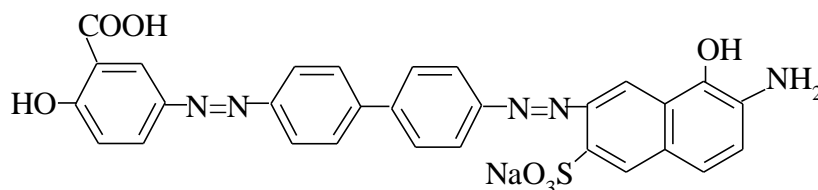
Розчинення багряної кислоти. У фарфоровій склянці перемішують 17 г багряної кислоти (двонатрієва сіль 2,2'-ді-(5-окси-7-сульфонафтил)-сечовини) з 50 мл води. До однорідної суспензії, що отримана, додають 95 мл 3 %-го розчину їдкового натрію, 7.5 г соди. Для повного розчинення багряної кислоти можливо підігріти реакційну масу до 40 °С. Розчин переливають в стакан для сполучення (500 мл) і охолоджують кригою до 3.5 °С.

Сполучення. До охолодженого розчину багряної кислоти протягом 30-40 хвилин, при перемішуванні і температурі 5-7 °С додають розчин діазосполуки. Через 2 години витримки перевіряють закінчення реакції сполучення за відсутністю діазосполуки (проба на витік на фільтрувальному папері з розчином Р-солі не повинна давати забарвлення). Для виділення барвника додають поварену сіль до вмісту її у розчині до 4 %.

Барвник фільтрують і сушать при 40-60 °С [12].

Лабораторна робота 2.4

Прямий коричневий КХ



Мета роботи: отримання азобарвника прямого коричневого КХ.

Реактиви: бензидин; саліцилова кислота; кальцинована сода; анілін; концентрована соляна кислота; нітрит натрію; поварена сіль.

Обладнання: тригорла круглодонна колба (200 мл), оснащена мішалкою і термометром, крапельною воронкою, склянка (250 мл), фарфорова склянка (500 мл), воронка Бюхнера, колба Бунзена.

Тривалість: 4-5 годин.

Виконання роботи:

Діазотування: Розчин 0.025 моль бензидину, 40 мл води, 6 мл концентрованої соляної кислоти нагрівають до 70 °С до повного розчинення бензидинхлорогідрату. Готовий розчин охолоджують до 30-40 °С і додають 2 мл концентрованої сірчаної кислоти, 4 г повареної солі. Суміш охолоджують до 10-12 °С и по краплям при розмішуванні додають 0.051 моль нітриту натрію, який заздалегідь розчиняють в 20 мл води. Температура під час діазотування бензидину 16-18 °С, після додавання

нітриту натрію реакційну масу перемішують 30 хвилин і визначають кінець реакції за допомогою йод-крохмального папірця. Біс-діазодифеніл повинен бути в розчині, середовище кисле; повинен бути залишок азотистої кислоти. Ці умови виконуються якщо темно-блакитне забарвлення папірця не щезне протягом 10 хвилин.

Сполучення. У фарфоровій склянці розчиняють 0.027 моль саліцилової кислоти, 40 мл води, 8 г кальцинованої соди. Окремо в склянці розчиняють 0.023 моль гамма-кислоти (2,8-амінонафтол-6-сульфо кислота) у 50 мл води і 6.5 г кальцинованої соди.

Розчин діазосполуки обережно нейтралізують содою до слабкої кислої реакції, охолоджують до 3-5 °С і відразу додають розчин саліцилової кислоти при температурі 15 °С. Реакційну масу перемішують 30-40 хвилин і визначають кінець реакції сполучення за відсутністю біс-діазодифенілу. Проба на витік на фільтрувальному папері з лужним розчином Аш-кислоти не повинна давати блакитного забарвлення. Відразу після першого сполучення додають розчин гамма-кислоти і перемішують 3 години. Під час другого сполучення в реакційній масі повинно бути надлишок гамма-кислоти (проба на фільтрувальний папір з розчином *n*-нітродіазобензолу забарвлюється у коричнево-помаранчевий колір). По закінченню сполучення масу нагрівають до 80 °С і висалюють барвник повареною сіллю (15 % від загального об'єму рідини), фільтрують, сушать при 50-60 °С [12].

2.2 Антрахінонові барвники

Антрахінонові барвники є важливим класом синтетичних органічних барвників.

Хромофорна система антрахінонових барвників має два електронодонорні (ЕД) замісники, ароматичні залишки, які пов'язані двома карбонільними групами – електроноакцепторами (ЕА), що роз'єднують спряження системи. Введення ЕД-замісника в будь яке положення молекули антрахінону призводить до взаємодії між ним та однією з карбонільних груп. ЕД-замісник в α -положенні утворює більш довгий ланцюг спряження (чотири ланки), ніж у β -положенні (три ланки).

Серед антрахінонових барвників за технічною класифікацією зустрічаються:

- протравні барвники;
- кислотні барвники;
- барвники для ацетатного шовку;
- кубові антрахінонові барвники.

За хімічною будовою антрахінонові барвники поділяють на:

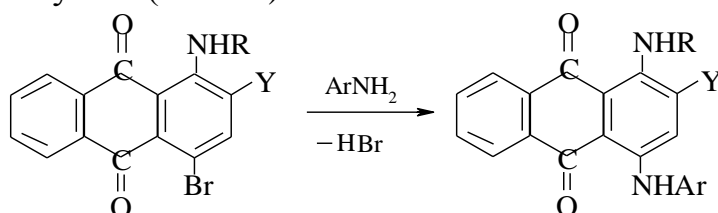
- оксиантрахінонові (алізаринові) барвники;
- аміноантрахінонові барвники;

- ациламіноантрахінонові барвники;
- антриміди.

Антрахінонові барвники мають високу міцність до будь-яких видів обробок, тому мають широкий спектр застосування, тобто для забарвлення тваринних і синтетичних поліамідних волокон.

Кислотні антрахінонові барвники мають, що найменш, одну сульфогрупу як в ядрі антрахінону так і в бензольних ядрах ариламинозамісників, яка обумовлює розчинність у воді.

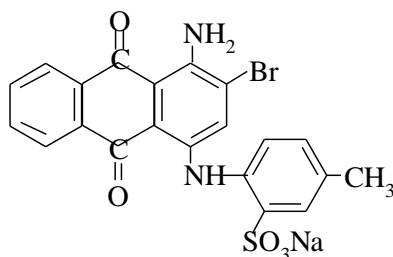
Основним методом отримання антрахінонових барвників є заміна галогену або гідроксигрупи на ариламиногрупу. Для розчинних барвників далі сульфують олеумом (5-15 %).



де: R = H, CH₃; Y = H, Br, SO₃H.

Лабораторна робота 2.5

Кислотний чисто-блакитний антрахіноновий



Мета роботи: отримання антрахінонового барвника розчинного у воді, що містить сульфогрупу у бензольному ядрі ариламиногрупи.

Реактиви: 4-толуїдин; 1-аміно-2,4-дібромантрахінон; кальцинована сода; оцтовокислий натрій (без води); соляна кислота концентрована; олеум (10-15 %); спирт; поварена сіль.

Обладнання: тригорла круглодонна колба (200 мл), оснащена мішалкою і термометром, склянка (250 мл), склянка (200 мл), воронка Бюхнера, колба Бунзена.

Тривалість: 6-7 годин.

Виконання роботи:

По-перше, отримують основу барвника. У колбі суміш 3 г оцтовокислого натрію, 0.56 моль 4-толуїдіна нагрівають при перемішуванні до 140 °С і невеликими порціями додають 0.025 моль 1-аміно-2,4-дібромантрахінону протягом 10-15 хвилин. Реакційну суміш продовжують нагрівати до 185-195 °С і витримують при цій температурі 5 годин. Реакція вважається закінченою, якщо розчин 1-2 краплі реакційної суміші і 5 мл діхлоретану (хлороформу) змінить колір від попередньої проби. По закінченню реакції реакційну суміш охолоджують до 70 °С, додають спирт, перемішують 15-20 хвилин. Основу барвника фільтрують, осад промивають спиртом і в склянці змішують з 30 мл соляної кислоти (10-15 %), знов фільтрують, промивають осад водою і сушать при 60-80 °С. Виходить 8-10 г барвника.

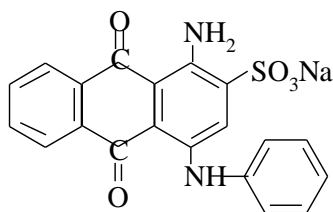
Сульфування основи барвника. В колбу завантажують 40 г олеуму (10-15 %), вмикають мішалку і поступово додають основу барвника при температурі 20-25 °С. Реакційну масу витримують при перемішуванні і кімнатній температурі 1-2 години до тих пір поки проба 1-2 краплі реакційної маси буде розчинятися у 10 мл води.

По закінченні реакції сульфомасу виливають у розчин 100 мл холодної води, 0.5 мл розчину бісульфіту натрію, 10 г повареної солі і добре перемішують при температурі не більш 40 °С протягом години.

Отриманий барвник відфільтровують, промивають 20-30 мл 3 % розчину повареної солі, осад віджимають і сушать при 60-70 °С.

Лабораторна робота 2.6

Кислотний чисто-блакитний антрахіноновий 3



Мета роботи: отримання антрахінонового барвника розчинного у воді, що містить сульфогрупу в ядрі антрахінону.

Реактиви: анілін; натрієва сіль 1-аміно-4-дібромантрахінон-2-сульфоїкислоти; поташ; сульфат міді; поварена сіль.

Обладнання: тригорла круглодонна колба (200 мл), оснащена мішалкою і термометром, склянка (200 мл), воронка Бюхнера, колба Бунзена.

Тривалість: 4-5 годин.

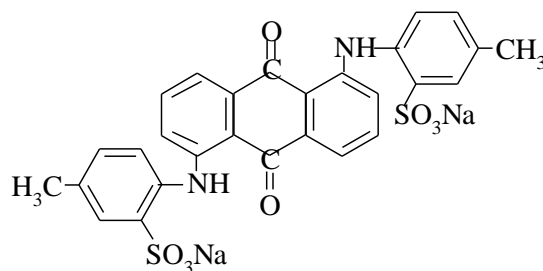
Виконання роботи:

В колбу завантажують 0.2 моль аніліну, 0.06 моль натрієву сіль 1-аміно-4-дібромантрахінон-2-сульфоїкислоти, 7 г поташ, 1.2 г сульфату міді, 180 мл води. Суміш при перемішуванні нагрівають до 90 °С протягом 2 години і витримують ще 30 хвилин, після чого реакційну суміш охолоджують до 50 °С, фільтрують. Отриманий осад знімають з фільтру і розчиняють у склянці з 350 мл гарячої води, додають сіль для висалювання барвника до отримання 7-10 %-го розчину.

Отриманий осад барвника відфільтровують, сушать при 60-80 °С.

Лабораторна робота 2.7

Кислотний червоний антрахіноновий



Мета роботи: отримання антрахінонового барвника розчинного у воді.

Реактиви: 4-толуїдін; 1,5-дінітроантрахінон; спирт етиловий; олеум (10-15 %); поварена сіль.

Обладнання: тригорла круглодонна колба (200 мл), оснащена мішалкою і термометром, склянка (200 мл), воронка Бюхнера, колба Бунзена.

Тривалість: 5-6 годин.

Виконання роботи:

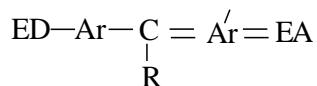
Суміш 0.1 моль 1,5-дінітроантрахінону, 3 моль 4-толуїдину кип'ятять при перемішуванні 3-4 години (185-190 °С), далі, знижують температуру до 120 °С, додають 700 мл спирту і залишають на ніч. Осад 1,5-біс-(4-толіл)-діаміноантрахінону відфільтровують, промивають невеликою кількістю спирту і сушать при 50 °С. Вихід основи барвника 20-24 г.

Сульфування основи барвника проводять аналогічно як при отриманні кислотного чисто-блакитного антрахінонового (див. лаб. роб. 2.5).

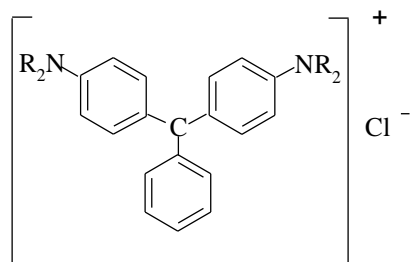
Для сульфування отриманого 1,5-біс-(4-толіл)-діаміноантрахінону необхідно 90 г олеуму (10-15 %).

2.3 Арилметанові барвники

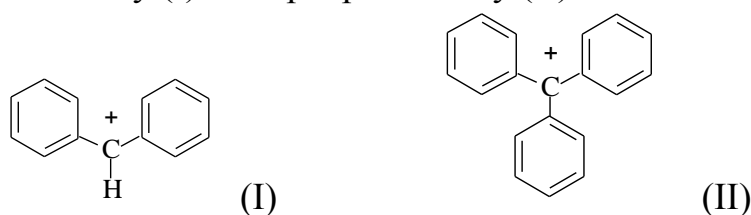
Арилметанові барвники можна розглядати як похідні метану, у яких центральний атом вуглецю входить в єдиний спряжений ланцюг хромофорної системи



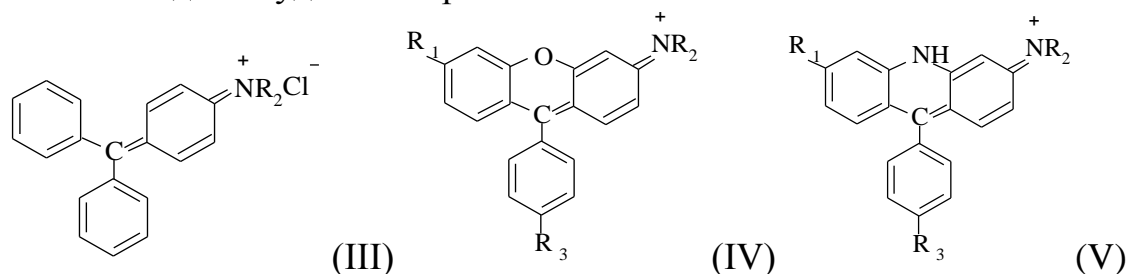
Арилметанові барвники мають будову солі, аніоном якої, частіше є іон хлору, а катіоном решта частина молекули:



Колір арилметанових барвників обумовлений спектром поглинання катіону ряду діарилметану (I) або триарилметану (II):

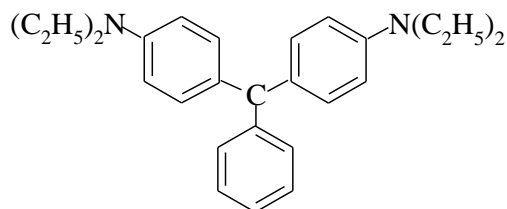


В катіонах типу (I) та (II) центральний атом вуглецю знаходиться в sp^2 -гібридному стані, що призводить до делокалізації позитивного заряду. В хімії барвників прийнято умовне зображення арилметанових барвників за допомогою можливих граничних хіноїдних структур, що вносять найбільший внесок в резонанс, наприклад структура (III). Окрім, так званих, власне арилметанових барвників розрізняють ще ксантенові (IV) і акридинові (V), молекула яких ускладнена введенням міст-груп між *o*- і *o'*-положеннями двох будь-яких арильних залишків.



Арилметанові барвники мають яскраві відтінки, але малу стійкість до світла, лужним агентам (мило, сода), їх застосовують для забарвлення тваринних волокон безпосередньо, а бавовну по протраві. Завдяки яскравості

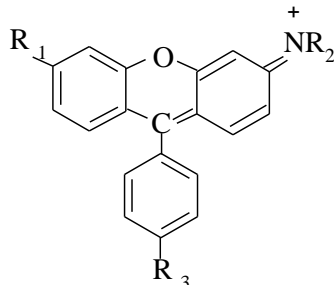
відтінків арилметанові барвники широко використовуються в поліграфічній промисловості. Деякі триарилметанові барвники виявляють антисептичну дію, наприклад основний яскраво-зелений, що використовують для виготовлення спиртового розчину медичного препарату під назвою «Діамантовий зелений»:



Загальний метод синтезу триарилметанових барвників полягає в конденсації вторинних і третинних жирно-ароматичних амінів з ароматичними альдегідами, кетонами або формальдегідом в присутності речовин, що сприяють реакції конденсації, таких як HCl , H_2SO_4 , FeCl_2 , ZnCl_2 , POCl_3 .

Лабораторна робота 2.8

Парафуксін



Мета роботи: отримання триарилметанового барвника.

Реактиви: 4-толуїдин; солянокислий анілін; нітробензол; хлорне залізо; кальцинована сода; соляна кислота; хлористий натрій.

Обладнання: тригорла круглодонна колба (150 мл), оснащена мішалкою і термометром, круглодонна колба (500 мл), склянка (200 мл), воронка Бюхнера, колба Бунзена.

Тривалість: 5-6 годин.

Виконання роботи:

Суміш 0.2 моль солянокислого аніліну, 0.1 моль 4-толуїдину, 0.13 моль нітробензолу. 3 г хлорного заліза підігрівають при перемішуванні до

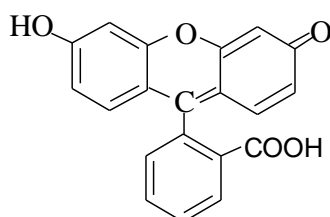
температури 180-190 °С 3-4 години, поки проба не буде застигати у крихку нитку.

По закінченню процесу реакційну масу охолоджують до 100 °С і переносять у колбу, додають 100 мл гарячої води, нейтралізують содою до лужної реакції на лакмус (приблизно 10-12 г) і за допомогою водяної пари відганяють залишки нітробензолу і аміну. Отриману основу барвника охолоджують, одфільтровують і промивають невеликою кількістю води.

Основу переводять в барвник при кип'ятінні в 500 мл розчину соляної кислоти (1 %). Із розчину готовий барвник висалюють додаванням хлористого натрію до безкольорової проби на витік на фільтрувальному папері. Барвник фільтрують і сушать при температурі 35-40 °С. Вихід: 7-8 г.

Лабораторна робота 2.9

Флуоресцеїн



Мета роботи: отримання ксантенового барвника.

Реактиви: фталевий ангідрид, резорцин, нітробензол, хлористий цинк, кальцинована сода, соляна кислота, хлористий натрій.

Обладнання: залізний тигель, круглодонна колба (150 мл), воронка Бюхнера, колба Бунзена.

Тривалість: 3-4 години.

Виконання роботи:

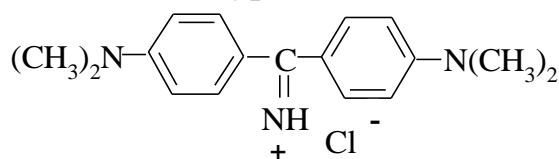
0.033 моль фталевого ангідриду ретельно перемішують у ступці з 0.066 моль резорцину, суміш нагрівають в залізному тиглі на масляній бані до 180 °С. До плаву, поступово при перемішуванні, додають 3 г хлористого цинку (безводн.) і підвищують температуру до 210 °С та витримують 1-2 години поки плав не загусне до твердого стану.

Охолоджений крихкий плав ретельно перетирають у ступці, завантажують у колбу, додають 70 мл води, 3 мл соляної кислоти (густина 1.19 кг/дм³) і кип'ятять 30-40 хвилин.

Отриманий флуоресцеїн відфільтровують, промивають водою до нейтральної води і сушать при температурі 80-90 °С.

Лабораторна робота 2.10

Аурамін



Мета роботи: отримання діарилметанового барвника.

Реактиви: кетон Міхлера (N,N'-тетраметил-4,4'-діамінодіфенілкетон); резорцин; нітробензол; хлористий амоній; кальцинована сода; хлористий цинк; поварена сіль.

Обладнання: залізний котелок (100 мл), оснащений мішалкою, гільзою для термометра і обігрівом у масляній лазні, фарфорова склянка (200 мл), круглодонна колба (1 л), воронка Бюхнера, колба Бунзена.

Тривалість: 2-3 години.

Виконання роботи:

У підігрітій до 160-170 °С котелок завантажують 0.05 моль кетону Міхлера, 14 г хлористого амонію, 10 г безводного хлористого цинку. Суміш нагрівають при перемішуванні до 190-200 °С і витримують 1 годину, поки що проба не буде розчинятись у гарячій воді.

По закінченню сплавлення отриманий плав вивантажують на залізний лист, охолоджують, далі розтирають у ступці.

Порошок плаву завантажують у фарфорову склянку, додають 100 мл холодної води, перемішують 20 хвилин, потім відфільтровують від неорганічних домішок.

Осад завантажують у колбу додають 500 мл води і нагрівають до температури 70-80 °С та фільтрують. Аурамін висалюють з отриманого фільтрату сіллю, доводячи її концентрацію в розчині до 10-15 %. Отриманий барвник відфільтровують, сушать при температурі 60 °С. Вихід: 6-7 г.

Контрольні запитання

1. Як проводять прямий та зворотній порядок діазотування? В яких випадках вони застосовуються?
2. Що означає термін вихід, кратний по нітриту?
3. Які продукти утворюються при відновленні азобарвника гідросульфідом натрію?

4. Що таке прямий і зворотній порядок сполучення? В яких випадках вони застосовуються?
5. Описати основні методи синтезу антрахінонових барвників.
6. Яка роль вмісту сульфогрупи в будові барвника?
7. Що таке хромофори і ауксохроми, їх значення в будові барвників?
8. Описати основні методи синтезу арилметанових барвників.

3. ОРГАНІЧНІ ЛЮМІНОФОРИ

Речовини, які мають можливість випромінювати світло під дією різного роду збудження мають назву – люмінофори.

Відомі два типи люмінофорів – органічні (органолюмінофори) і неорганічні (кристалофосфори). Люмінесценція кристалофосфорів визначається особливостями кристалічної решітки. Руйнування кристалів веде до зміни або зникненню люмінесценції. У органолюмінофорів за люмінесценцію відповідає хромофорна системи, яка і визначає можливість будь якої сполуки випромінювати світло. Тому переведення речовини з твердого кристалічного стану в розплав або пару, а також розчинення його не приводять в багатьох випадках до зникнення люмінесценції.

Досить часто, один і той же органічний люмінофор може збуджуватись різними видами енергії. Іноді фотолюмінофори активуються під дією випромінювання, що іонізує і тому знаходять застосування в якості сцинтиляторів.

Найбільш важливими характеристиками люмінесцентних сполук, які визначають можливість їх використання в якості люмінофорів, являються електронні спектри, квантовий вихід і, в деяких випадках, тривалість світіння.

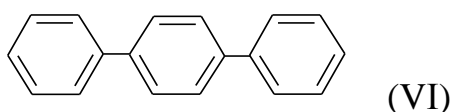
Електронні спектри люмінесцентних речовин обумовлені енергетичними переходами між не збудженим (основним) і збудженим станами молекули. Перехід з основного стану в збуджене характеризується спектром поглинання, а з збудженого в основне – спектром люмінесценції.

Спектри поглинання більшості органічних сполук в видимій і ближній ультрафіолетовій області представляють собою розмиті безструктурні смуги з одним чи декількома максимумами в залежності від числа обумовлюючих їх електронних переходів. Вони характеризують енергію переходу з основного стану на збуджені рівні.

3.1 Ароматичні вуглеводні сполуки з арилметановими угрупованнями

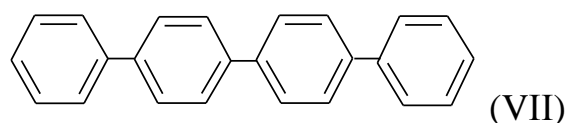
Ароматичні вуглеводні і більшість їх функціональних похідних флуоресціюють в УФ і короткохвильової видимій областях спектру.

Більш простий по будові люмінофор цього ряду – *n*-терфеніл, що утворюється як побічний продукт при пірогенному синтезі дифенілу із бензолу, застосовується в якості активатора органічних сцинтиляторів (VI).



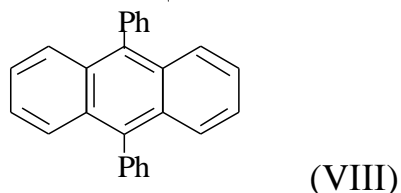
При нітруванні *n*-терфенілу сумішшю азотної кислоти, що димить, і оцтової кислоти отримують 4,4''-дінітро-*n*-терфеніл, який не має люмінесценції, але при відновленні утворений діамін, що є проміжним продуктом синтезу 4,4''-дінітро-*n*-терфенілу, інтенсивно світиться, і застосовується в рідинних лазерах, що генерують у фіолетовій і синє-зеленій ділянках спектру.

n-Кватерфеніл люмінесціє у більш довгохвильовій області і більш інтенсивно ніж *n*-терфеніл (VII).



n-Кватерфеніл отримують нагріванням 4-бром- або 4-йодбіфенілу з порошком міді або магнію і очищують зонною плавкою. *n*-Кватерфеніл застосовується в якості активатора у газових сцинтиляційних детекторах.

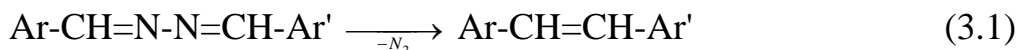
Велике значення як люмінофори мають антрацен і його похідні, що інтенсивно люмінесціюють у кристалах і розчинах на кордоні УФ і видимої ділянок спектру. Антрацен використовують для отримання сцинтиляційних монокристалів, а 9,10-дифенілантрацен (VIII), що відноситься до числа більш ефективних люмінофорів фіолетового світіння, широко застосовуються в сцинтиляторній техніці, в оптичних квантових генераторах, в хемі- і електрохемілюмінесцентних композиціях.



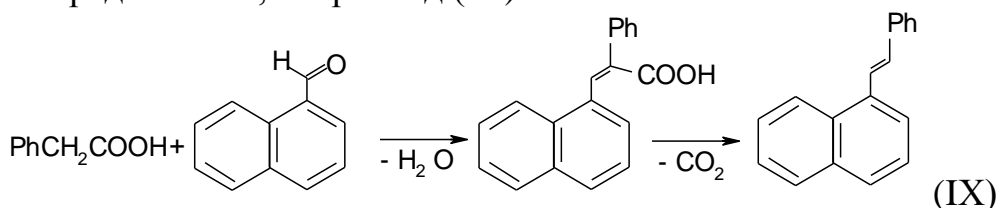
Сировиною для отримання 9,10-дифенілантрацену є антрахінон і магнійфенілбромід. Проміжний продукт, що утворюється при їх взаємодії, гідролізують, а потім відновлюють цинковим пилом в оцтовій кислоті.

Сполучення з арилетиленовими угрупованнями, як і ароматичні вуглеводні, відносяться до числа органічних люмінофорів, в основному, фіолетового і синього світіння. Багато з них застосовуються в сцинтиляційній техніці, мають властивості оптичного відбілювання, деякі використовують в каскадних композиціях з люмінофорами більш довгохвильового світіння, в яких вони виступають донорами енергії електронного збудження. Практичне значення мають транс- ізомери, так як більшість цис- ізомерів мають слабку люмінесценцію.

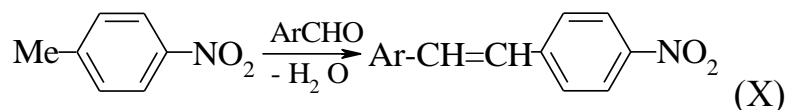
Для отримання 1,2-діарилетиленів пропонується багато різних методів. Один з них — це термічне розкладання азинів, який застосовується для отримання стильбену та інших 1,2-діарилетиленів (3.1).



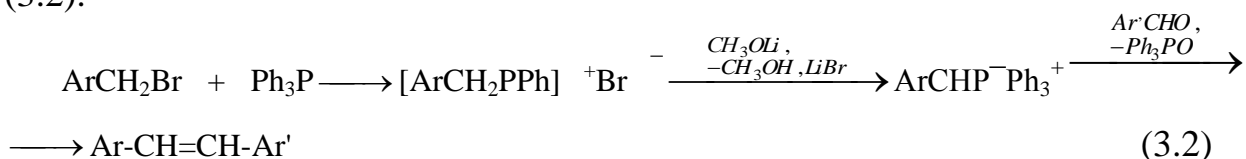
Декарбоксілюванням арилакрилових кислот, які отримані конденсацією ароматичних альдегідів з фенілоцтовою кислотою. При нагріванні їх в хіноліні з мідною бронзою отримують діарилетилену з 1- і 2-нафтильним і дифенільним радикалами, наприклад (IX):



Сполуки з сильними електроноакцепторними замісниками в арильному радикалі (сполука V) отримують із пара- заміщених толуолу конденсацією з ароматичними альдегідами або азометанами, наприклад:



Для отримання арилетіленових сполук також застосовують реакцію Віттіга. Проміжними продуктами є бромметил похідні ароматичних вуглеводів, що реагують з трифенілфосфіном в присутності метилату літію (3.2):

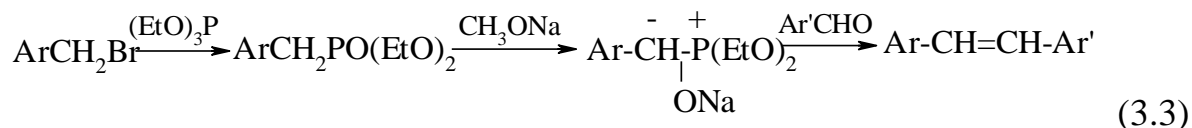


В процесі синтезу Віттіга можливо утворення різних геометричних ізомерів. При отриманні 1,4-дистирілбензолу зазвичай отримують суміш цис-цис-, цис- транс-, і транс- транс- ізомерів.

Для перетворення в транс- ізомери цис- ізомери кип'ятять з йодом в інертних розчинниках.

Для синтезу сполук з арилетіленовими угрупованнями також використовують реакцію Хорнера (РО-олефінірування). Із галогенметильних похідних ароматичних вуглеводів і триетилфосфіту отримують фосфонати в

присутності конденсуючи агентів нуклеофільного характеру, таких як метилат натрію, легко вступають в реакції з альдегідами з утворенням сполук з арилетиленовими угрупованнями по схемі (3.3):

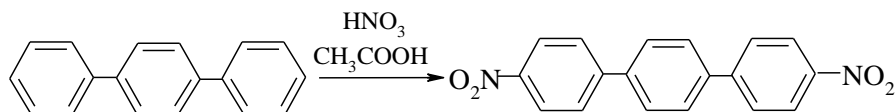


Реакція Хорнера стереоспецифічна і призводить до отримання транс-ізомерів.

Для синтезу ді-, три- і тетраарилполієнів застосовують як декарбоксілування продуктів конденсації фенілоцтової кислоти з ненасиченими ароматичними альдегідами з послідуєчим декарбоксілуванням, так і реакції Віттіга і Хорнера [2, 13].

Лабораторна робота 3.1

4,4'-Дінітро-*n*-терфеніл



Мета роботи: отримання люмінофору з арилметановими угрупованнями.

Реактиви: *n*-терфеніл; оцтова кислота концентрована; азотна кислота; піридин.

Обладнання: колба (200) мл, оснащена мішалкою, фарфорова склянка (200 мл), воронка Бюхнера, колба Бунзена.

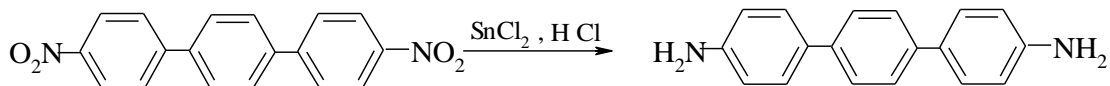
Тривалість: 1-2 години.

Виконання роботи:

У круглодонну з зворотним холодильником, термометром, завантажують до киплячого розчину 2,5 г (0,01 М) *n*-терфенілу в 125 мл льодяній оцтовій кислоті додають на протязі 10 хв. 3,75 мл азотної кислоти ($d = 1,51$) в 12,5 мл льодяній оцтовій кислоті. Суміш кип'яють 15 хв, охолоджують, виділяють та фільтрують 1,1 г (32 %) 4,4'-дінітро-*n*-терфенілу. Після перекристалізації з піридину $T_{пл}$ становить 274-275 °С [14].

Лабораторна робота 3.2

4,4'–Діаміно-*n*-терфеніл



Мета роботи: отримання люмінофору з арилметановими угрупованнями

Реактиви: 4,4'–дінітро-*n*-терфеніл; оцтова кислота концентрована; соляна кислота; їдкий натрій; піридин.

Обладнання: колба (500) мл, оснащена мішалкою, фарфорова склянка (200 мл), воронка Бюхнера, колба Бунзена.

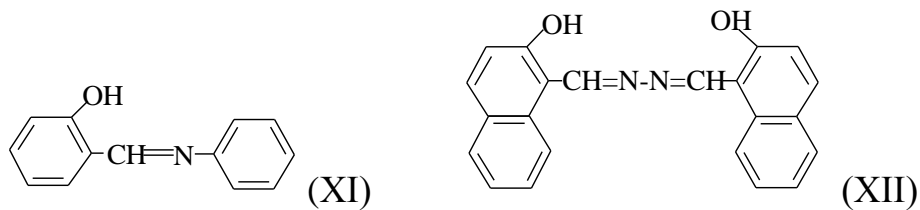
Тривалість: 1-2 години.

Виконання роботи:

У круглодонну колбу місткістю 500 мл, з механічною мішалкою і зворотним холодильником, вносять розчину 2 г (0,006 М) 4,4'–дінітро-*n*-терфенілу у 300 мл 98 % оцтовій кислоті при кипінні та перемішуванні додають по краплям на протязі 15 хв. 10 г SnCl₂ в 10 мл HCl. Суміш кип'ятять 15 хв., охолоджують, фільтрують осад та промивають його послідовно водою, 20 мл киплячим 20 % розчином їдкого натрію, знов водою. Помаранчевий осад кип'ятять в піридині з активованим вуглецем, фільтрують та перекристалізують з 40 % водного піридину. Вихід 1.2 г (74 % від практичного). $T_{пл}$ становить 239 °С [14].

3.2 Люмінофори з екзоциклічною –CH=N– групою, азот і кисневмісними гетероциклами.

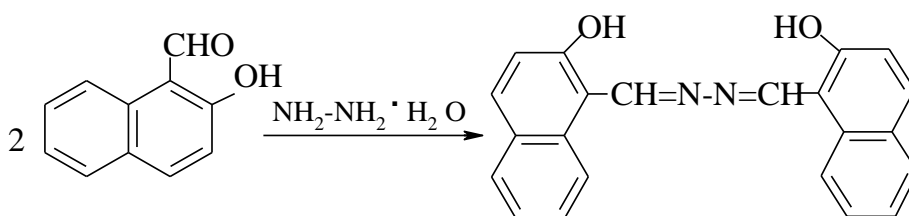
Люмінофори з екзоциклічною –CH=N– групою – азометини і азини – легко утворюються нагріванням ароматичних альдегідів з амінами і гідразином в органічних розчинниках. Важливою структурною особливістю люмінофорів цього ряду є наявність в “альдегідному” ароматичному ядрі в орто- положенні до –CH=N– групи, гідроксилу, що утворюється з атомом азоту цієї групи внутрішньомолекулярний водневий зв'язок. Такі сполуки виявляють люмінесцентні властивості у твердому стані і в замерзлих розчинах. Альдегідними складовими таких сполук є саліциловий альдегід та 2-гідрокси-1-нафтойний альдегід, наприклад, сполуки XI та XII.



Люмінофори азометинового ряду, як правило, застосовують у складі денних флуоресцентних пігментів і барвників.

Лабораторна робота 3.3

2,2'-Дігідрокси-1,1'-нафтальдазин



Мета роботи: отримання люмінофору з екзоциклічною $-\text{CH}=\text{N}-$ групою

Реактиви: 2-гідрокси-1-нафтальдегід; ізопропанол; гідразинсульфат; аміак.

Обладнання: колба (250) мл, оснащена мішалкою, фарфорова склянка (200 мл), воронка Бюхнера, колба Бунзена.

Тривалість: 1-2 години.

Виконання роботи:

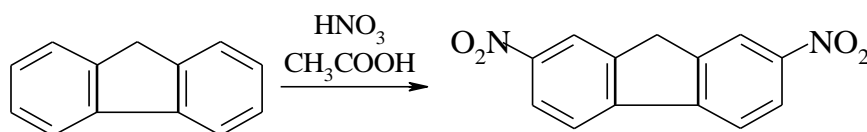
У круглодонній колбі місткістю 250 мл, з зворотним холодильником, термометром, нагрівають до кипіння суміш, що містить 50 г ізопропанолу і 6.1 г (0.35 М) свіжоперегнаного 2-гідрокси-1-нафтальдегіду, витримують 1 годину і охолоджують до 90 °С. При інтенсивному перемішуванні в один прийом приливають гарячий розчин (50 °С) гідразингідрату, що готують заздалегідь наступним чином: у круглодонну колбу місткістю 200 мл, з механічною мішалкою, зворотним холодильником і крапельницею, вносять 7.3 мл води і 2.3 г (0.018 М) гідразинсульфату. Масу гріють при розмішуванні до 50 °С і додають з крапельниці на протязі 5 хв. 1.5 мл 25 % аміаку до нейтральної реакції на лакмус. Температура розчину підіймається до 65-70 °С. Гідразингідрат переходить в розчин, який в гарячому стані і фільтрують.

Реакційну масу нагрівають до кипіння, витримують 1.5 години, потім охолоджують. Осад, що випав фільтрують, промивають гарячою водою,

потім холодною до нейтральної реакції, при кінці невеликою кількістю ізопропанолу. Сушать при 80-100 °С. Вихід 5.3 г (88 % від теоретичного). Максимум люмінесценції 540 нм (порошок). $T_{пл}$ становить 307-308 °С (з розкладанням) [14].

Лабораторна робота 3.4

2,7-Динітрофлуорен



Мета роботи: отримання люмінофору, похідного флуорену.

Реактиви: оцтова кислота, азотна кислота, флуорен.

Обладнання: круглодонна колба (100) мл, оснащена мішалкою, зворотним холодильником, термометром, фарфорова склянка (200 мл), воронка Бюхнера, колба Бунзена.

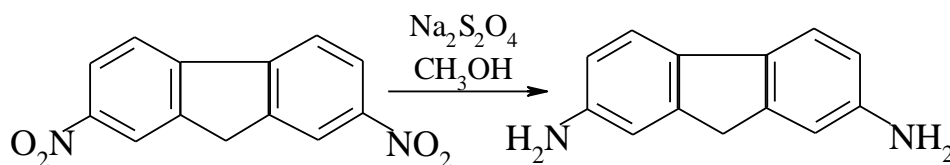
Тривалість: 12-13 години.

Виконання роботи:

У колбу суміш 25 мл льодяної оцтової кислоти і 25 мл азотної кислоти ($d=1.45$), і на протязі 25-35 хв при інтенсивному перемішуванні додають 5 г (0.03 М) флуорену. Перемішування продовжують ще 30 хв. і оставляють 10-12 годин при кімнатній температурі. Осад одфільтровують і промивають холодною (10 °С) водою. Після перекристалізації з льодяної оцтової кислоти вихід 4.5 г (58 % від теоретичного). $T_{пл}$ становить 269 °С [14].

Лабораторна робота 3.5

2,7-Діамінофлуорен



Мета роботи: отримання люмінофору похідного флуорену.

Реактиви: оцтова кислота, азотна кислота, 2,7-динітрофлуорен, дітроніт натрію.

Обладнання: круглодонна колба (100) мл, оснащена мішалкою, зворотним холодильником, склянка (200 мл), воронка Бюхнера, колба Бунзена.

Тривалість: 1-2 години.

Виконання роботи:

У колбу завантажують 3 г (0.012 М) 2,7-динітрофлуорен в 30 мл метанолу і нагрівають на водяній бані. Після часткового розчинення додають 45 мл води і при кипінні невеликими порціями завантажують 12 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. По мірі відновлення продукт, що утворюється переходить до розчину, який кип'ятять ще 30-40 хв і, не проводячи охолодження, швидко фільтрують для відділення 2,7-динітрофлуорен, що не вступив до реакції. Спирт відганяють, залишок реакційної маси кип'ятять з HCl до повного розчинення. Солянокислий розчин фільтрують в посуд з аміаком.

Після перекристалізації з бензолу вихід 2,7-діамінофлуорену складає 1.22 г (53 м% від теоретичного.). $T_{пл}$ становить 157 °С [14].

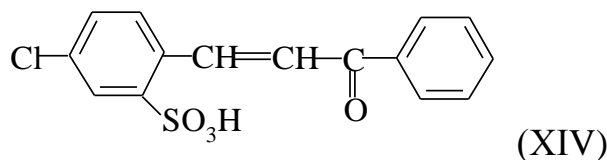
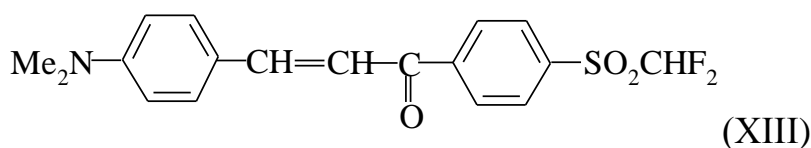
3.3 Люмінофори, що містять карбонільну групу

Люмінофори, що містять карбонільну групу представляють собою велику групу речовин, що світяться, яка відрізняється різноманіттям будови, властивостей та застосуванням.

Екзоциклічну $\text{C}=\text{O}$ - групу містять ароматичні ненасичені кетони, отриманні з ароматичних альдегідів і метиларилкетонів.



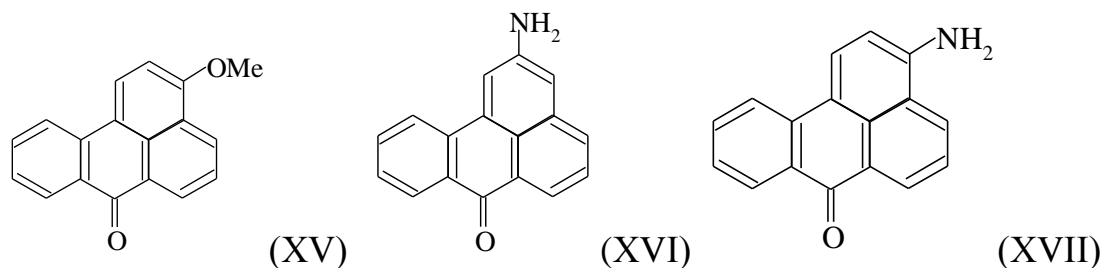
Практичний інтерес представляють 4-диметиламіно-4'-дифторметилсульфонілбензальацетофенон (сполучення I) та 4-хлор-2-сульфобензальацетофенон (сполучення XIII).



Сполука XIII – біологічний флуоресцентний зонд, що дає можливість кількісно визначити зміст холестерину і триглицеридів у плазмі крові. Сполука XIV у твердому стані має яскраву жовто-зелену окраску і інтенсивну люмінесценцію, в присутності води стає безколірною речовиною,

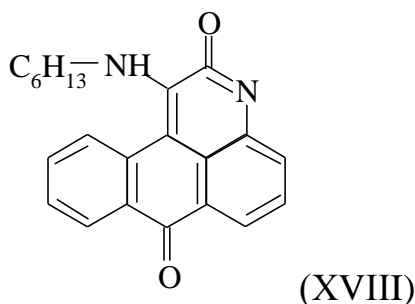
що не світиться і використовується для визначення слідів води в вуглеводневих середовищах.

Важливе значення як люмінесцентна складова денних флуоресцентних пігментів і красок, мають похідні антрону. Більш проста будова у заміщених бензантроні, таких як 3-метокси (XV), 2- і 3-амінобензантрон (XVI, XVII).



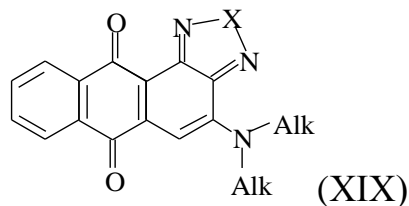
3-Метоксибензантрон — люмінофор з жовто-зеленим світінням, 3-амінобензантрон — з помаранчевим світінням. 2-Амінобензантрон флуоресцює в більш короткохвильовій області, ніж його 3-ізомер.

Більш ефективні як люмінофори, що застосовуються в денних флуоресцентних красках, амінопохідні антрапіридоні, такий як 1-гексиламіно-N-метилантрапіридон (сполука XVIII), близький по кольору люмінесценції, але має більш високий квантовий вихід, ніж 3-метоксибензантрон:

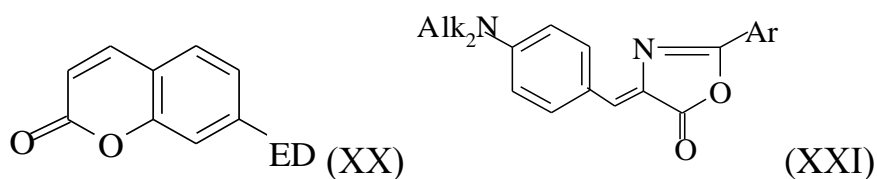


1-Алкілантропіридоні отримують прямим введенням алкіламіногрупи в антропіридоні або дією амінів на 1-нітро-, або 1-хлорантропіридоні.

Похідні антрахіноні з конденсованими азольними циклами мають червоне і фіолетове забарвлення та довгохвильову люмінесценцію (сполука 7, де x = O, S, Se).

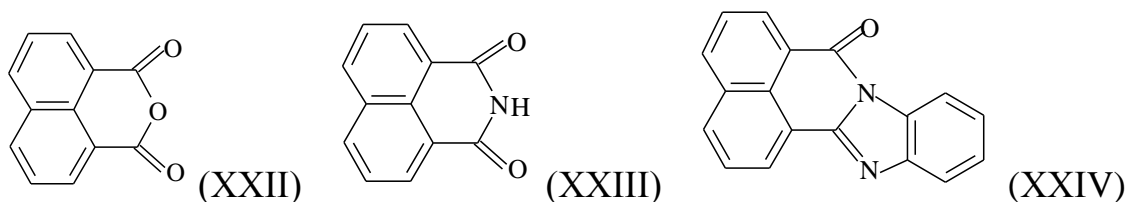


Велике науково і практичне значення мають похідні кумарину і оксазолу-5-ону. Молекули цих речовин включають гетероциклічні фрагменти лактонної будови. Похідні кумарину флуоресціюють переважно у фіолетовій і синій ділянках спектру і застосовуються в якості оптичних відбілювачів, як активне середовище рідинних лазерів. У всіх цих сполук в ароматичному ядрі електродонорний замісник (ED) спряжений з карбонільною групою (XX). Найпростіші люмінесцентні похідні оксазол-5-она – 4-(4-діалкіламіно-бензиліден)-2-арилоказол-5-они (сполука XXI) – сполучення з жовто-помаранчевим світінням.

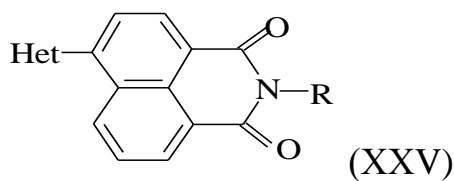


Наведені сполуки легко утворюються при нагріванні еквімолекулярної кількості гіпурової кислоти або її похідних і діалкіламінобензальдегіду в оцтовому ангідриді. Найбільш інтенсивно ці сполуки флуоресціюють в твердому стані.

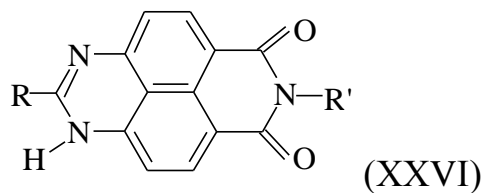
Люмінесцентні похідні нафталевої кислоти відрізняються різноманітністю властивостей і застосувань. Серед сполук цього ряду багато моно- і біфлуорофорів різної будови, в основі молекул яких є структури на фталевого ангідриду (XXII), нафталіміду (XXIII) і 1,8-нафтоілен-1',2'-бензімідазолу (XXIV).



Проміжними продуктами синтезу гетерилнафталевих ангідридів служать 4-ацетилнафталева і 1,4,8-нафталінтрикарбонова кислоти. Отримані люмінофори нестійкі в лужному середовищі, але з них можна синтезувати гетерилнафталіміди та їх N-заміщені (сполука XXV). Конденсацією N-заміщених імідів 4,5-діамінонафталевої кислоти, отриманих з відповідних динітросполук з хлорангідрідами аліфатичних або ароматичних кислот синтезовані жовті і жовто-зелені похідні нафталіміду, що люмінесціюють (XXVI).



де: R = H, Alk.



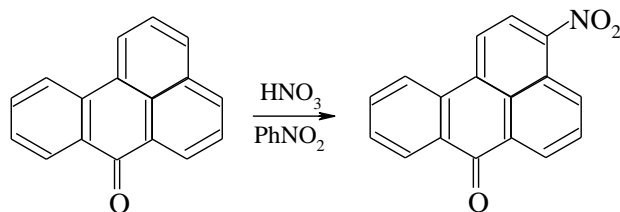
де: R, R' = Ar, Alk.

Синтез нафтоілбензімідазолу і його заміщених з ангідридів перикарбонових кислот і ароматичних *o*-діамінів проводять в органічних розчинниках. При використанні *o*-нітроамінів замість *o*-діамінів реакцію проводять в присутності відновників.

При конденсації нафталевого ангідриду або заміщених нафталевого ангідриду з *o*-фенілендіаміном утворюються суміші ізомерів з різним положенням замісників в ароматичному ядрі, які розділяють в більшості випадків кристалізацією з органічних розчинників.

Лабораторна робота 3.6

3-Нітробензантрон



Мета роботи: отримання люмінофору, що містить карбонільну групу.

Реактиви: бензантрон, нітробензол, азотна кислота, метанол, ксилол.

Обладнання: тригорла колба (500) мл з мішалкою, холодильником і термометром, оснащена мішалкою, фарфорова склянка (200 мл), воронка Бюхнера, колба Бунзена.

Тривалість: 1-2 години.

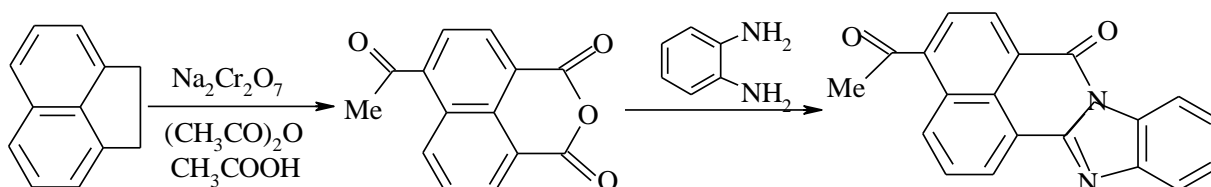
Виконання роботи:

У колбі готують суміш 50.5 г (0.22 М) бензантрону у 350 мл нітробензолі. До суспензії при кімнатній температурі і перемішуванні додають по краплям на протязі 1 години 22 мл 87 % HNO_3 ($d = 1.47$). Бензантрон переходить у розчин червоного кольору. Реакційну масу нагрівають 2.5 години при 45 °С і охолоджують до 0 °С, після чого розчиняють у 400 мл метанолу, перемішують. Осад, що випав, фільтрують, промивають метанолом до зникнення запаху нітробензолу і сушать. Після перекристалізації з ксилолу і

хроматографуванні бензольного розчину на Al_2O_3 отримуємо вихід 40 г (80 % від теоретичного) і $T_{пл}$ 243 °С.

Лабораторна робота 3.7

4(5)-Ацетил-1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазол



Мета роботи: отримання люмінофору, що містить карбонільну групу.

Реактиви: аценафтен, оцтовий ангідрид, оцтова кислота, хлорид олова, дихромат калію, соляна кислота, 4-нафталевий ангідрид, *o*-фенілендіамін.

Обладнання: круглодонна тригорла колба (500) мл оснащена мішалкою, холодильником і термометром, склянка (200 мл), воронка Бюхнера, колба Бунзена.

Тривалість: 7-8 години.

Виконання роботи:

Спочатку отримуємо 4-ацетилнафталевий ангідрид. У колбу завантажують 15.4 г (0.2 М) аценафтену, 21.5 мл оцтового ангідриду і 0.125 г плавленого SnCl_2 . Реакційну масу кип'ять 1 годину, додають 150 мл CH_3COOH , і при 85-90 °С додають 85 г $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Реакційну масу витримують при цій температурі 3 години, потім підвищують температуру до 120 °С і кип'ять ще 3 години. Вміст колби виливають у 250 мл HCl , охолоджують до кімнатної температури, фільтрують, промивають 50 мл HCl , водою, сушать. Вихід 14 г (55 % від теоретичного). $T_{пл}$ становить 194-198 °С.

Отримання 4(5)-ацетил-1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолу складається з наступних етапів. Спочатку у круглодонній колбі ємністю 200 мл, зі зворотним холодильником і мішалкою 4 години кип'ять суміш, що складається з 6 г (0.025 М) 4-нафталевого ангідриду, 4 г (0.037 М) *o*-фенілендіаміну і 50 мл крижаної оцтової кислоти. При охолодженні з розчину випадають жовто-зелені кристали, їх фільтрують і сушать. Після кристалізації з оцтової кислоти вихід 6.6 г (85 % від теоретичного). $T_{пл}$ становить 198-200 °С [14]. Максимум люмінесценції 490 нм (толуол).

Контрольні запитання

1. Що таке люмінесценція?
2. Дати визначення що таке люмінофори, які типи люмінофорів існують?
3. Чим обумовлені електронні спектри люмінесцентних речовин?
4. Описати будову, властивості люмінофорів з арилметновими угрупованнями на прикладі *n*-терфенілу.
5. Яке значення мають антрацен і його похідні як люмінофору?
6. Структурна особливість люмінофорів з екзоциклічною – $\text{CH}=\text{N}$ – групою.
7. Навести приклад люмінофорів, що містять карбонільну групу.
8. Галузь застосування органічних люмінофорів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Введение в химию и технологию органических красителей: Учебник / Б. И. Степанов. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
2. Органические люминофоры: учебник / Б. М. Красовицкий, Б. Б. Болотин - М.: Химия, 1984. – 336 с.
3. Химия и технология красителей. Цветность соединений: учеб. Пособие для бакалаврата и магистратуры / А. Я. Желтков, В. П. Перевалов. – М.: Издательство Юрайт, 2018. – 347 с.
4. Технологія та застосування лікувально-косметичних засобів: навчальний посібник / О. В. Федорова, Н. Л. Заярнюк, Р. О. Петріна, Н. Є. Стадницька, Ю. В. Ковтун, І. Г. Пересадько, О. Г. Башура, В. П. Новіков // - Львів: Видавництво «Тріада плюс», 2011. – 200 с.
5. Техніка лабораторних робіт: Навчально-методичний посібник / Гирина Н. П., Ковальчук І. С., Шляніна А. В. – К., 2017. – 72 с.
6. Особливості дотримання техніки безпеки при роботі в біохімічній та хімічній лабораторіях: навч. посібник для студентів та викладачів вузів / К. В. Александрова, В. М. Швець, М. В. Дячков, Д. А. Васильєв. - Запоріжжя: [ЗДМУ], 2017. – 76 с.
7. Безпека життєдіяльності: Навчальний посібник / Зацарний В. В., Зацарна О. В., Землянська О. В., Праховнік Н. А. – Київ, НТУУ «КПІ», 2016. – 78 с.
8. Химия красителей: Учебник / В. Ф. Бородин. – М.: Химия, 1981 – 248 с.
9. Хімія барвників: навчальний посібник / П. І. Ягодинець, О. В. Скрипська, Ю. М. Андрійчук. – Чернівці: Рута, 2009. – 100 с.
10. Методические указания к лабораторным работам по курсу «Химия и технология красителей» / И. Б. Немченко, А. И. Слачинская. – Х.: ХПИ, 1992. – 52 с.
11. Рыклис С. Г. Лабораторное руководство по синтезу промежуточных продуктов и красителей / С. Г. Рыклис, М. П. Высоцкая. – К.: изд-во Киевского гос. ун-та им. Т.Г.Шевченко, 1958. – 192 с.
12. Николенко Л. Н. Лабораторный практикум по промежуточным продуктам и красителям / Л. Н. Николенко. – М.: Гос. изд-во Высшая школа, 1961. – 284 с.
13. Указатель препаративних синтезів органічних сполук / Лернер И. М., Гонор А. А.,-Львів, 2001.
14. Красовицкий Б. М. Препаративная химия органических люминофоров / Б. М. Красовицкий, Л. М. Афанасиади. – Харьков: Фолио, 1997. – 208 с.

Зміст

Вступ.....	3
1. Техніка безпеки проведення лабораторних робіт.....	5
2. Синтетичні органічні барвники.....	7
2.1 Азобарвники.....	8
Лабораторна робота 2.1 Кислотний яскраво-червоний.....	12
Лабораторна робота 2.2 Кислотний помаранчевий.....	13
Лабораторна робота 2.3 Прямий яскраво-помаранчевий.....	14
Лабораторна робота 2.4 Прями коричневий КХ.....	15
2.2 Антрахінонові барвники.....	16
Лабораторна робота 2.5 Кислотний чисто-блакитний.....	17
Лабораторна робота 2.6 Кислотний чисто-блакитний антрахіноновий З.....	18
Лабораторна робота 2.7 Кислотний червоний антрахіноновий.....	19
2.3 Арилметанові барвники.....	20
Лабораторна робота 2.8 Парафуксін.....	21
Лабораторна робота 2.9 Флуоресцеїн.....	22
Лабораторна робота 2.10 Аурамін.....	23
Контрольні запитання.....	23
3. Органічні люмінофори.....	25
3.1 Ароматичні вуглеводні сполуки з арилметановими угрупованнями ...	25
Лабораторна робота 3.1 4,4'–Дінітро- <i>n</i> -терфеніл.....	28
Лабораторна робота 3.2 4,4'–Діаміно- <i>n</i> -терфеніл.....	29
3.2 Люмінофори з екзоциклічною –СН=N- групою, азот- і кисневмісними гетероциклами.....	29
Лабораторна робота 3.3 2,2'–Дігідрокси-1,1'-нафтальдазин.....	30
Лабораторна робота 3.4 2,7-Динітрофлуорен.....	31
Лабораторна робота 3.5 2,7-Діамінофлуорен.....	31
3.3 Люмінофори, що містять карбонільну групу.....	32
Лабораторна робота 3.6 3-Нітробензантрон.....	35
Лабораторна робота 3.7 4(5)-Ацетил-1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазол.....	36
Контрольні запитання.....	37
Список літератури.....	38

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«Харківський політехнічний інститут»

Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до лабораторних робіт з курсу

«Хімія і технологія органічних барвників і люмінофорів»

для студентів спеціальності
161 «Хімічні технології та інженерія»

Харків
2019

Навчальне видання

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до лабораторних робіт з курсу
«Хімія і технологія органічних барвників і люмінофорів»

для студентів спеціальності
161 «Хімічні технології та інженерія»

денної та заочної форм навчання

Укладачі:

ФАЛАЛЄЄВА Тетяна Василівна
ДІСТАНОВ Віталій Баламірович
ПЕТРОВ Сергій Олександрович
МИРОНЕНКО Лілія Сергіївна
ШКОЛЬНИКОВА Тетяна Василівна

Відповідальний за випуск *Л. В. Кричковська*
Роботу до видання рекомендував *Л. В. Кричковська*
в авторській редакції

Підп. до друку 26.06.2018 р. Формат 60 × 84 ¹/₁₆. Папір офісний.
Ум. друк. арк. 0,9. Тираж 100 прим.
Зам. № . Ціна договірна.

Національний науковий центр,
«Харківський фізико-технічний інститут»
61108, м. Харків, вул. Академічна, 1

Свідоцтво про державну реєстрацію видавців видавничої продукції
ДК №6187 від 17.05.2018 р.