

и конечное давление. Можно отметить следующие недостатки и ошибки в некоторых работах:

- неверно обозначены равновесные концентрации;
- не учтена степень димеризации NO_2 ;
- не нашли простой путь решения, а пошли через составление сложных алгебраических уравнений;
- неверно определен тепловой эффект реакции димеризации NO_2 ;
- был сделан неверный вывод о влиянии температуры на плотность по водороду конечной газовой смеси.

Задача Ф-5. Учащимися одного из химических кружков был сделан прибор для электролиза воды. Опыт удался, и они провели количественный эксперимент. А именно: с помощью электролиза проверить число Авогадро. Поступили так: в течение 15 мин пропускали через раствор ток в 0,5 А. За время опыта выделилось 59 мл водорода и 30 мл кислорода. Температура была 22°C , атмосферное давление – 740 мм рт. ст. а) На основании этих данных рассчитайте число Авогадро. Насколько оно отли-

чается от точного значения? б) Улучшится ли результат, если учесть, что собранный газ был влажным?

Эта задача оказалась наиболее привлекательной для большинства, ее решали более половины участников олимпиады. Многими был предложен более краткий путь решения через расчет *моль* электронов. В тех работах, где правильно определено N_A , сделан и правильный вывод о влиянии на результат влажности воздуха, но, как правило, качественно. Произвести точные расчеты удалось примерно 10 % участников. Часть студентов, решавших задачу, не написали реакции электролиза воды, приводили объемы газов к стандартным и нормальным условиям, и дальше записи закона Фарадея не пошли.

К сожалению, жесткие временные рамки олимпиады не позволяют проводить апелляцию, что позволило бы участникам увидеть свои ошибки и недочеты, а также убедиться в объективности оценки.

УДК 547.673

В. Я. Денисов, С. В. Лузгарев

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ АНТРАХИНОНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Радость от восприятия цвета – одно из важнейших культурно-эстетических восприятий человека. Зеленый бархат лугов, золото осеннего леса или созревших посевов, восхитительные венчики цветов, красочное оперение птиц – все это не раз видно и запечатлено в памяти. Красочный мир, окружающий нас, настолько привычен, что, говоря о тех или иных предметах и явлениях, мы часто даем их цветовую характеристику: зеленый лес, алая заря, золотая осень. Как сказал великий немецкий поэт В. Гете, все живое стремится к цвету. В. Гете пытался разобраться в воздействии цвета на психику человека и пришел к выводу, что красный цвет побуждает к активности, зеленый вызывает состояние покоя и умиротворения, фиолетовый наводит грусть. Современные психофизические исследования подтверждают указанные наблюдения: созерцание красно-оранжевых тонов в течение длительного времени увеличивает артериальное давление и частоту пульса, тогда как созерцание зеленого и синего цвета успокаивает человека.

Эстетические потребности в цвете столь глубоко коренятся в природе людей, что вопрос об их удовлетворении возник на заре человечества. Добывание и применение красящих веществ относится к числу самых древних областей человеческой деятельности [1]. На протяжении многих веков человек учился добывать из природных источников и использовать красящие вещества. Предки человека раскрашивали одежду, посуду, оружие, собственные тела. Указания на использование человеком окрашенных материалов встречаются в древнейших

письменных документах. В некоторых местах до наших дней сохранились красочные росписи на стенах доисторических пещер и другие произведения древнего искусства.

С первобытных времен и до середины XIX века человечество пользовалось красящими веществами природного происхождения: цветными глинами, окрашенными минералами (охры, гематиты, лимониты), полудрагоценными рудами (киноварь, азурит, малахит), древесным углем, а также веществами, которые добывали из растений, насекомых, некоторых животных [2]. Краситель красного цвета «кармин» получали из кошенили – насекомых, обитающих в Алжире. Из листьев тропического растения индигофера добывали синий краситель «индиго», из корней растения марена – красный краситель «ализарин». Желтый краситель «шафран» получали из цветов шафрана. В античную эпоху высоко ценился «тирийский пурпур», красно-фиолетовый краситель, добываемый из средиземноморских моллюсков. Для получения 1 грамма красителя требовалось около 60 тысяч моллюсков. Во второй половине XVIII века наступил период, получивший название промышленной революции [3]. Для этого периода характерен переход от мануфактурного производства, основанного на ручном труде, к использованию машин. Промышленная революция вызвала бурное развитие таких отраслей, как металлургия и текстильное производство. В свою очередь, это стимулировало развитие химической промышленности. Так, например, внедрение машинного прядения и

машинного ткачества в текстильное производство сделало необходимой революцию в белильном, ситцепечатном и красильном производствах. Невиданные ранее масштабы выработки текстильных изделий резко подняли спрос на красители. Возросшая потребность в красящих веществах не могла быть удовлетворена за счет труднодоступных и дорогих красителей растительного и животного происхождения. Актуальной стала задача получения красителей синтетическим путем.

К середине XIX века сложились необходимые предпосылки для создания производства красителей. Во-первых, появилась сырьевая база: каменноугольная смола, образующаяся при коксовании угля, накапливалась во все большем и большем количестве (ее сбрасывали либо в море, либо в отработанные карьеры) и все острее вставала проблема ее удаления или использования. Во-вторых, значительных успехов достигла синтетическая органическая химия. После того, как Ф. Вёлером (1828 г.) и другими химиками был нанесен сокрушительный удар по витализму (так называлось учение, считавшее, что синтез органических веществ возможен только в живых организмах при участии их «жизненной силы»), начался бурный расцвет органического синтеза. Синтетическим путем были получены не только многие природные соединения, но и органические соединения, не встречающиеся в природе. Большой вклад в развитие синтетической органической химии и научных основ органического синтеза внесли отечественные химики. А. А. Воскресенский впервые получил бензохинон (1838 г.), А. Ю. Фриче выделил антрацен из каменноугольной смолы (1857 г.), Н. Н. Зинин открыл способ получения ароматических аминов восстановлением нитроаренов (1842 г.), П. П. Алексеев разработал способ восстановления нитроаренов в щелочной среде и открыл азоксибензол (1868 г.). Разработка А. М. Бутлеровым в 1861 г. теории химического строения поставила органическую химию на прочную научную основу, а сама теория послужила путеводной звездой многочисленных органических синтезов.

Первый синтез красителя был осуществлен в 1855 г. польским химиком Я. Натансоном, жившим и работавшим в г. Тарту, путем нагревания анилина с дихлорэтаном в запаянной трубке [1]. Три года спустя этот краситель, способный окрашивать шерсть и шелк в красный цвет, получил французский химик Э. Верген и назвал его фуксином (из-за сходства с окраской цветов комнатного растения фуксии).

Возникновение промышленного производства красителей связано с именем английского химика У. Перкина, который не только открыл в 1856 г. краситель красно-фиолетового цвета, названный мовеином (образуется при окислении технического анилина хромовой смесью), но и в короткий срок организовал его производство и продажу. После открытия П. Гриссом (1858 г.) реакции диазотирования к анилиновым красителям добавились многочисленные азокрасители. Год 1868-й стал началом

химии антрахинона и его производных. В этом году немецкие химики К. Гребе и К. Либерман установили строение антрахинонового красителя «ализарина» и впервые осуществили его синтез путем сульфирования антрахинона и последующего щелочного плавления антрахинонсульфоновой кислоты. Синтетический ализарин вскоре полностью вытеснил природный ализарин, добываемый из корней марены. В 1897 г. в Германии было начато промышленное производство другого природного красителя – «индиго» [3]. В XX веке химия синтетических красителей развивалась быстрыми темпами. В итоге систематических, целенаправленных усилий многочисленных ученых разных стран были открыты новые классы красителей, не имеющие аналогов среди природных красителей: сернистые, антрахиноназоловые, полициклохиноновые и другие. В короткий срок рядом с тремя десятками природных органических красителей, открытых за многие тысячелетия истории человечества, возникли сотни синтетических.

В настоящее время трудно назвать какую-либо область производственной и культурной деятельности, в которой не использовались бы красители. Производство одежды, обуви, машин, предметов домашнего обихода, издание книг, плакатов, создание произведений живописи, цветная фотография и кинематография, строительство гражданских и промышленных объектов так или иначе связаны с применением веществ, способных придавать цвет. Развитие производства красителей стимулируется ростом потребности в них в связи с увеличением народонаселения и повышением требований к качеству применяемых красителей. Появление новых областей применения красителей (люминофоры, оптические отбеливатели, лазерные среды и др.), новых объектов крашения (синтетические полимеры) и новых способов крашения неизбежно подталкивает к созданию красителей, отвечающих новым требованиям. Так, в связи с выпуском тканей из смешанных волокон (например, целлюлозных и полиэфирных) возникла потребность в красителях, которые могли бы одновременно и однородно окрашивать различные по химической природе волокна. Для крашения полимеров в массе необходимы термостойкие красители, обладающие вместе с тем яркостью и широкой цветовой гаммой.

Красящие вещества обозначают различными терминами: краситель, краска, пигмент. Термином «краситель», введенным А. Е. Порай-Кошицем, принято обозначать органические красящие вещества, имеющие определенный химический состав и строение. Термином «краска» обозначают смесь красящих веществ (органических или неорганических) с различными растворителями и связующими, применяемую для поверхностного окрашивания предметов и для печатания на бумаге, тканях, полимерных пленках. В зависимости от природы связующего вещества (пленкообразователя) различают краски масляные, эмаливые, водоземлюльсионные. Название «пигмент» используют для обозначения

нерастворимых красителей, а также некоторых неорганических красящих веществ.

В настоящее время общеприняты две классификации красителей: химическая и техническая. Химическая классификация предназначена для работников, занятых синтезом красителей, и берет за основу хромофорные системы красителей. По типу хромофорных систем (в порядке их усложнения) красители разделяются на следующие классы: полиметиновые, полициклохиноновые, нитро- и нитрозокрасители, арилметановые, антрахиноновые, ариламиновые, азометиновые, азокрасители, индигоидные, тиазоловые, антрахиноназольные, фталоилакридоновые, антрахинон-пиразиновые, диазепиритроновые, антрапиридоновые, пиразолантроновые, периноновые, макрогетероциклические. Техническая классификация предназначена для работников, использующих красители для окрашивания материалов, и берет за основу такие свойства красителей, как растворимость, способность окрашивать, способ нанесения красителя на материал и т. п. Наиболее важными техническими классами красителей являются следующие: кислотные, основные, протравные, прямые, активные, кубовые, дисперсные, растворимые в органических средах, пигменты и лаки, растворимые производные нерастворимых красителей (кубозоли, цианолы), красители, образующиеся на окрашиваемых материалах, сернистые красители [1].

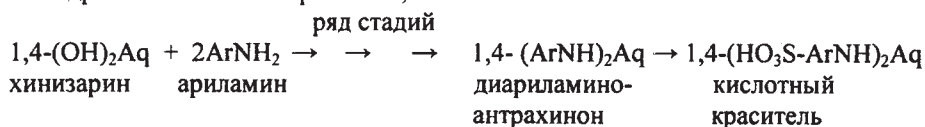
На мировой рынок выпущено несколько тысяч различных красителей. Такое обилие их обусловлено не столько стремлением разнообразить цвета и оттенки, сколько со свойствами окрашиваемых материалов. Для крашения волокнистых материалов (хлопка, шерсти, шелка, химических волокон) применяют органические красители, которые закрепляются на волокне за счет адсорбции или химического взаимодействия. Хлопок, лен и другие целлюлозные волокна окрашиваются водорастворимыми красителями (прямые красители по технической классификации), имеющими сродство к целлюлозе, а также нерастворимыми в воде кубовыми красителями, которые путем химического восстановления сначала переводят в растворимую форму (куб), поглощаемую волокнами, а затем окисляют кислородом воздуха до исходных красителей. Крашение белковых волокон (шерсти, шелка) и синтетических полиамидных волокон обычно проводят кислотными или основными красителями, образующими солевые связи с этими волокнами. Синтетические волокна в зависимости от их химического строения окрашивают кислотными, основными и дисперсными красителями. В последнем случае красители диспергируют в воде и вводят в красильную ванну, содержащую специальные вспомогательные вещества, которые облегчают диффузию красителей внутрь волокна. В практику все более широко внедряются активные красители, способные

к химическому взаимодействию с окрашиваемым материалом, что приводит к повышению прочности окрасок. Для окрашивания углеводов, жиров, восков, полимеров в массе используют красители, растворимые в органических средах. Специальные группы красителей созданы для крашения таких материалов, как бумага, кожа, мех, дерево, фольга, органическое стекло.

Благодаря широкой цветовой гамме, высокой устойчивости к действию света и кислорода, устойчивости к мокрым обработкам, антрахиноновые красители давно завоевали признание колористов и приобрели большое практическое значение. Эти красители включают в себя несколько химических классов: собственно антрахиноновые, антрахиноназольные, фталоилакридоновые, антрахинонпиразиновые, антрапиридоновые, пиразолантроновые. Общим признаком, определяющим принадлежность к данному ряду, является наличие в их молекулах ядра 9,10-антрахинона, в том числе ядра, конденсированного с карбоциклом либо гетероциклом. Собственно антрахиноновые красители представляют собой гидрокси-, amino- или аминогидроксипроизводные антрахинона. Варьирование цветовой гаммы красителей (от красного и желтого до синего и зеленого цветов) достигается путем варьирования числа и положения гидроксильных и аминогрупп в антрахиноновом ядре, замещения у атомов кислорода и азота, введения в молекулу электроноакцепторных групп [4].

Исследования в области химии антрахинона и его производных представляют одно из основных направлений научной работы кафедры органической химии КемГУ. В результате проведенных исследований установлены новые, оригинальные превращения соединений антрахинонового ряда, разработаны способы получения большого числа новых производных антрахинона, которые могут найти практическое применение как промежуточные продукты для синтеза красителей, биологически активные вещества, химические добавки к полимерным материалам, улучшающие их эксплуатационные свойства. В данном сообщении представлены результаты работы по синтезу кислотных антрахиноновых красителей для шерсти, шелка и синтетических полиамидов.

Широко распространенным методом синтеза кислотных антрахиноновых красителей является метод, основанный на замещении гидроксильных групп в хинизарине (1,4-дигидроксиантрахиноне) на ариламиногруппы с последующим сульфированием арильных фрагментов в полученных 1,4-диариламиноантрахинонах. Данным методом получают такие известные красители, как кислотный ярко-синий антрахиноновый, кислотный голубой антрахиноновый, хромовый зеленый антрахиноновый и другие.



В процессе изучения реакции галогенирования хинизарина нами были разработаны способы селективного введения одного или нескольких атомов галогена в определенные положения молекулы хинизарина. В частности, были разработаны способы получения 2,3-дихлор-, 2,5,8-трихлор-, 2,3,5,8-тетрахлор- и 2,3,5,6,7,8-гексахлорхинизаринов [5], 2,3,5,6,7,8-гексабромхинизарина [6], 6-иодхинизарина [7]. Галогенопроизводные хинизарина по сравнению с самим хинизарином обладают рядом преимуществ. Во-первых, они способны обменивать гидроксильные группы на ариламиногруппы с сохранением атомов галогенов (по выше приведенной схеме), что открывает путь к синтезу галогенсодержащих 1,4-диариламиноантрахинонов и из них – галогенсодержащих кислотных красителей. Благодаря наличию атомов галогенов, такие красители имеют новые колористические оттенки и дают более прочные окраски, чем известные негалогенированные красители, выпускаемые промышленностью. Во-вторых, атомы галогенов в галогенсодержащих 1,4-диариламиноантрахинонах в определенных условиях могут быть также замещены на ариламиногруппы с образованием триариламино-, тетраариламино-, пентаариламино-, гекса- ариламиноантрахинонов. Нами показана принципиальная возможность синтеза данным способом триариламино- и тетраариламиноантрахинонов. Так, 6-иодхинизарин путем замещения гидроксильных групп остатками паратолуидина превращен в 6-иод-1,4-ди-паратолуидиноантрахинон, а из него – нуклеофильным замещением атома иода – получен 1,4,6-трис-паратолуидиноантрахинон, который можно использовать как краситель, растворимый в органических средах, либо, после сульфирования, в качестве кислотного красителя. Аналогичным образом гексахлор- и гексабромхинизарины могут быть превращены в 1,4,5,8-тетраариламиноантрахиноны.

Взаимодействием 6-иодхинизарина и 2,3,5,6,7,8-гексабромхинизарина с арил-аминами (пара-толуидином, пара-бутиланилином, мезидином) и последующим сульфированием образовавшихся 1,4-диариламинопроизводных антрахинона синтезированы галогенсодержащие аналоги известных кислотных антрахиноновых красителей: хромового зеленого антрахинонового, кислотного зеленого антрахинонового H₂C, кислотного яркосинего антрахинонового. Галогенсодержащие красители имеют более глубокий зеленый или синий цвет и высокую стойкость к мокрым обработкам.

Гексахлорхинизарин и гексабромхинизарин представляют практический интерес не только в качестве промежуточных продуктов для красите-

лей, но и в качестве инициаторов фотохимических реакций. С накоплением атомов галогенов в молекуле хинизарина возрастают электроноакцепторные свойства и активность молекулы в реакциях отрыва электрона или атома водорода при фотовозбуждении. Это создает предпосылки для использования галогенопроизводных хинизарина в качестве фотоинициаторов. Нами проведено испытание гексабромхинизарина как инициатора процесса фотоотверждения полидиметилсилоксанового каучука. Объектами исследования служили пленочные покрытия из полидиметилсилоксана с добавкой 0,1–1,0 % по весу инициатора. Облучение образцов проводили с помощью лампы ДРТ-1000, степень отверждения полидиметилсилоксана определяли по содержанию золь-фракции. Установлено, что добавка гексабромхинизарина в количестве 0,1 % от веса каучука достаточно эффективно ускоряет процесс фотоотверждения: через 60 минут облучения содержание золь-фракции в присутствии инициатора в 2 раза меньше, чем без добавки инициатора.

Изучение химии антрахинона и его производных продолжается. Нами получены новые результаты, имеющие научное и практическое значение, но это – предмет отдельного сообщения.

Литература

1. Степанов, Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б. И. Степанов. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
2. Штрубе, В. Пути развития химии: в 2 т. / В. Штрубе. – М.: Мир, 1984. – Т. 1. – 239 с.
3. Штрубе, В. Пути развития химии: в 2 т. / В. Штрубе. – М.: Мир, 1984. – Т. 2. – 278 с.
4. Денисов, В. Я. Химия промежуточных продуктов антрахинонового ряда / В. Я. Денисов; КемГУ. – Кемерово, 1987. – 79 с.
5. Денисов, В. Я. Синтез ди- и полихлорпроизводных хинизарина / В. Я. Денисов, М. С. Корнев, В. П. Волосенко, С. В. Лузгарев // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1998. – Т. 41, Вып. 5. – С. 98–102.
6. Авт. свид. № 1504971. 1,4-Диокси-2,3,5,6,7,8-гексабромхинизарин в качестве промежуточного продукта для синтеза антрахиноновых красителей и способ его получения / В. Я. Денисов, С. В. Лузгарев. Оpubл. в 1989 г.
7. Авт. свид. № 852854. 6-Иодхинизарин в качестве промежуточного продукта в синтезе антрахиноновых красителей и способ его получения / В. Я. Денисов, В. П. Волосенко. – Оpubл. в 1981 г.