

Азокрасители

Азокрасители

Азокрасители - органические красители, в молекулах которых содержится одна или несколько азогрупп $—N=N—$, связывающих ароматические радикалы. По числу этих групп различают моно-, дис- и полиазокрасители. Обычно азокрасители в ароматическом ядре содержат замещенные или незамещенные группы NH_2 и OH , а также NO_2 , Cl , SO_3H , $COOH$ и др. Кислотные группы обуславливают растворимость азокрасителей в воде.

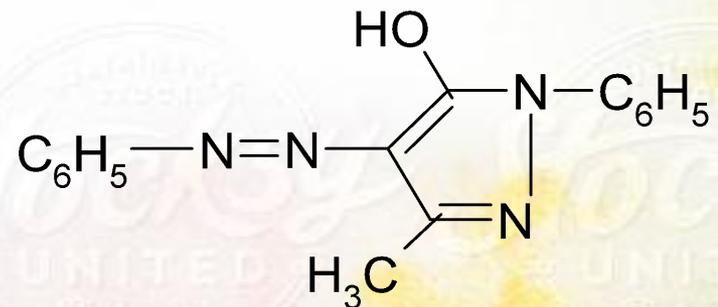


Цвет

Цвет моно-азокрасителей определяется хим. строением связанных азогруппой остатков числом и положением в них заместителей. Наиболее практически важные моно-азокрасители, содержащие один электронодонорный заместитель, имеют следующие цвета: желтый - производные бензолазоацетоацетарилидов, пиразолоназобензола и азобензола, например пигмент желтый светопрочный (1), жирорастворимый желтый 3 (2); оранжевый и красный-производные соотв. нафталиназобензола и азонафталина, напр. кислотный



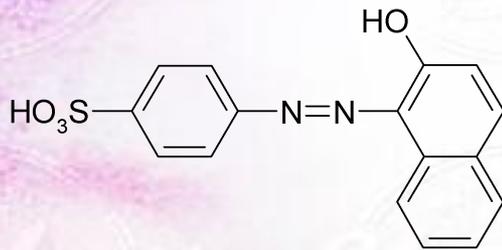
(1)



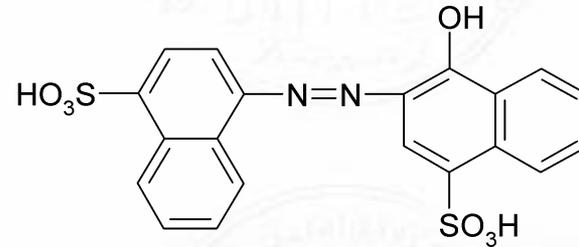
(2)

Цвет

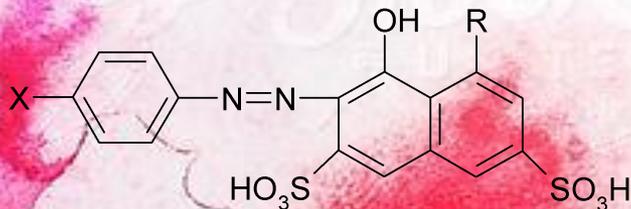
Углубление цвета достигается увеличением π -электронной системы и усилением ее поляризации след. способами: заменой электронодонорных заместителей на более сильные или введением дополнит. заместителей (напр., как в моно-азокрасители общей формулы 5); введением электроноакцепторных заместителей в остаток диазосоставляющей (VI); применением в качестве диазосоставляющей аминов гетероциклич. ряда. Моно-азокрасители общей формулы 5 могут иметь оранжево-красный ($X = H, R = H$), ярко-красный ($X = H, R = NHCOCH_3$), синевато-красный ($X = H, R = NH_2$), красно-фиолетовый ($X = CH_3CONH, R = OH$), фиолетовый ($X = NH_2, R = OH$) и голубой [$X = (CH_3)_2N, R = OH$] цвета; моно-азокрасители общей формулы 6-рубиновый ($X = NH_2$) и фиолетовый ($X = NO_2$).



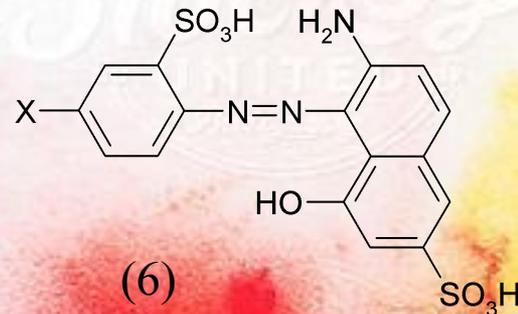
оранжевый (3)



кислотный красный 2С (4)



(5)

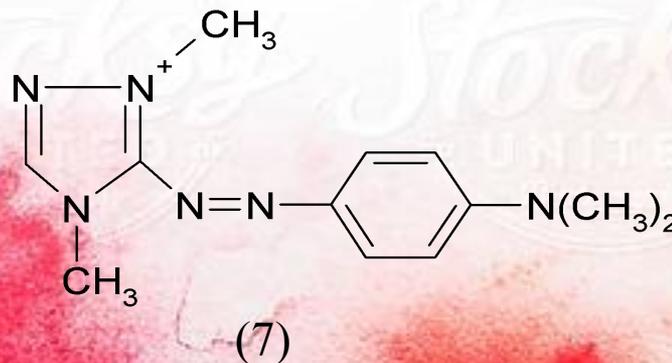


(6)

Классификация

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

1. **Пигменты** (азопигменты) - моно-азокрасители и дис-азокрасители (1); не содержат кислотных (SO_3H , COOH), основных [NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ или др.], ониевых [$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$ и др.] групп и поэтому не растворимы в воде; высокопрочные пигменты не растворимы также в большинстве орг. растворителей и пластмассах.
2. **Жиро-, спирто- и ацетонорастворимые азокрасители** (2) по химическому строению аналогичны пигментам; не растворимы в воде, хорошо растворимы в орг. растворителях, моторных топливах, жирах, маслах и т.п.
3. **Дисперсные азокрасители** - обычно моно-азокрасители; плохо растворимы в воде, растворимы в орг. растворителях и полимерах.
4. **Основные и катионные азокрасители** содержат в молекуле основные или ониеые группы; растворимы в воде с образованием цветных катионов.

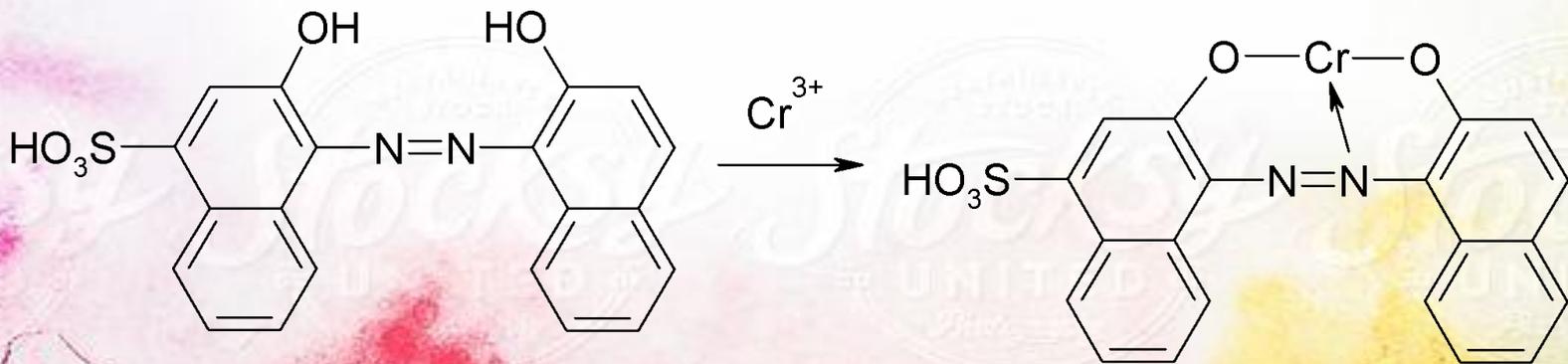


Классификация

5. **Кислотные азокрасители** - чаще всего моно-азокрасители и дис-азокрасители, содержащие одну или несколько групп SO_3H , напр. красители (3 и 4); растворимы в воде с образованием цветных анионов.

6. **Лаки** (азолаки)-не р-римые в воде соли (обычно Ва или Са) нек-рых 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 (хромовый сине-черный 8). При крашении хромовыми азокрасителями белковых волокон атом Cr связывает в комплекс молекулы азокрасителя и белка (напр., кератина шерсти) по его функц. группам (COOH , OH , NH_2), в результате чего возрастает устойчивость окрасок.



(8)

Классификация

8. **Прямые азокрасители** - в основном дис-азокрасители и поли-азокрасители, напр. прямой ярко-оранжевый (9). Обладают сродством к целлюлозным волокнам благодаря ван-дер-ваальсовому взаимодействию и водородным связям между группами красителя (ОН и NH₂, атомы N гетероциклов и особенно NH—CO) и группами ОН целлюлозы.

9. **Активные азокрасители** обычно растворимы в воде; содержат группировки, которые при крашении вступают в хим. 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 дис-азосоединений с азосоставляющими.

11. **Металлсодержащие азокрасители** - внутрикомплексные соединения азокрасителей с Cu²⁺, Cr³⁺, Co³⁺, реже с Ni²⁺ и Fe²⁺. 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.



(9)

Прямые азокрасители

Прямые красители способны непосредственно из водных ванн в присутствии электролитов окрашивать целлюлозные волокна, за что они и получили название прямых, или *субстантивных*. С их помощью можно получить окраски широкой гаммы цветов — от желтого до черного. По яркости и насыщенности цветов прямые красители уступают кубовым, активным и кислотным. Из общего числа марок прямых красителей около 70 % составляют азокрасители.

По химическому строению и методам получения прямые азокрасители разделяются на следующие подгруппы: моноазокрасители, дис- и полиазокрасители (фосгенированные, первичные, вторичные, производные диаминов и красители с триазиновым кольцом), металлсодержащие азокрасители.



Моноазокрасители

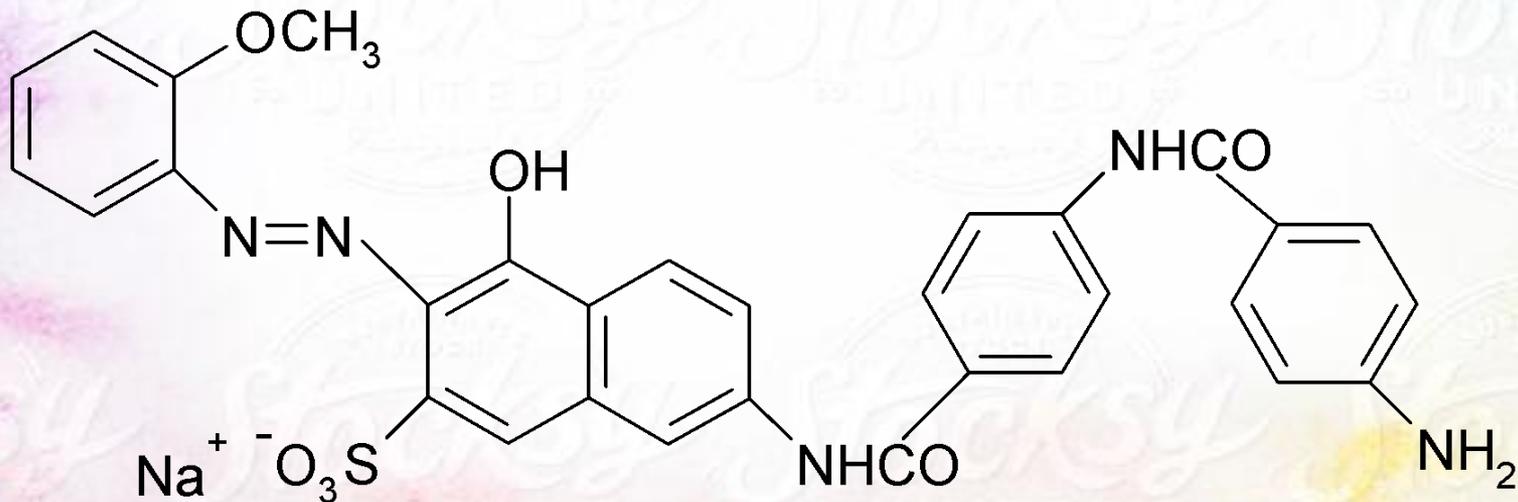
Моноазокрасители. Среди моноазокрасителей, отличающихся в основном небольшими размерами молекул, прямых красителей мало: в основном это красители, содержащие в молекулах амидные группы или гетероциклические ядра. Для получения азокрасителей с амидными группами в качестве азосоставляющих применяют *N*-ацилированные, чаще бензоилированные, аминогидроксинафталинсульфонокислоты. Обычно применяют *N*-бензоил-*I*-кислоту, которая при сочетании в щелочной среде образует красители, отличающиеся чистотой оттенков. При этом во избежание сочетания в *para*-положение к гидроксигруппе следует выбирать не очень активные диазосоединения и вести процесс в слабощелочных средах.

Образующиеся моноазокрасители обладают достаточным сродством для того, чтобы закрепиться на целлюлозе, но недостаточным для того, чтобы обеспечить высокую устойчивость к мокрым обработкам.

Моноазокрасители

Красителем такого типа является Прямой диазо-алый .

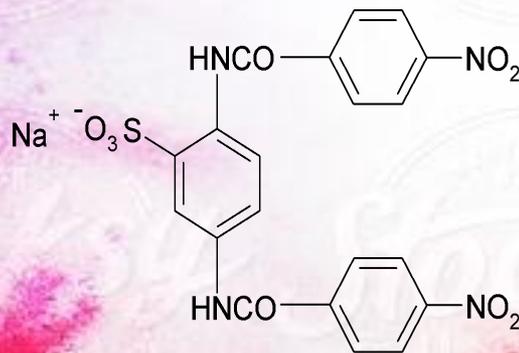
Ярко-алый цвет возникает после диазотирования красителя на волокне и сочетания с 2-гидроксинафталином, образующиеся окраски отличаются большой устойчивостью к мокрым обработкам.



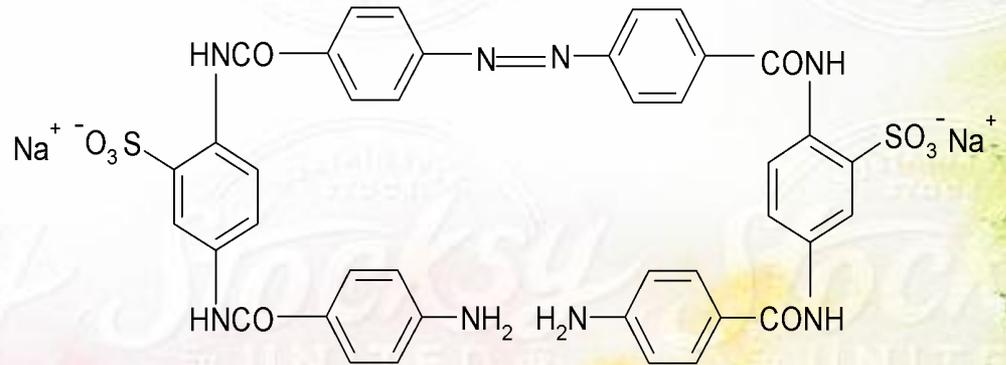
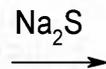
(10)

Моноазокрасители

Часто применяемый на практике краситель Прямой диазо-желтый светопрочный (12) принадлежит к немногим азокрасителям, получаемым без использования традиционных реакций диазотирования и сочетания. Краситель получают взаимодействием 4-нитробензоилхлорида с 2,5-диаминобензолсульфокислотой и последующим восстановлением образовавшейся 2,5-ди(4-нитробензоиламино)бензолсульфокислоты (11) избытком Na_2S в щелочной среде. Восстановление происходит таким образом, что в каждой двух молекулах динитропроизводного только две нитрогруппы восстанавливаются до аминогрупп, а вторые две нитрогруппы этих молекул восстанавливаются до азогруппы.



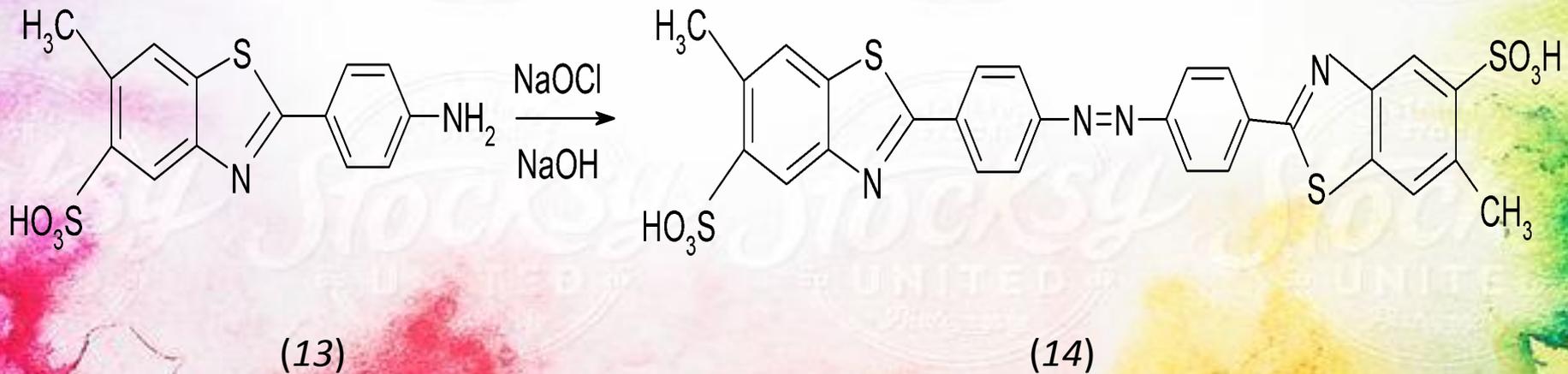
(11)



(12)

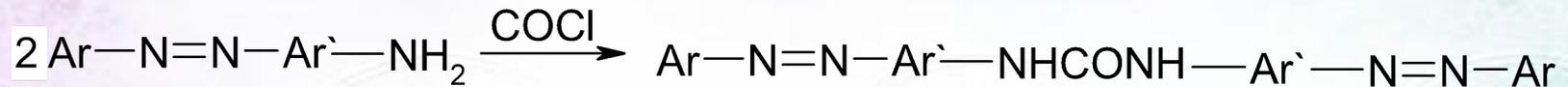
Моноазокрасители

Прямые моноазокрасители, содержащие в своих молекулах гетероциклы, имеют меньшее значение. К их числу относится Прямой желтый светопрочный (14), который получают осторожным окислением 2-(4-аминофенил)-6-метилбензотиазол-5-сульфо кислоты (13) гипохлоритом натрия в щелочной среде при 20 °С. Это еще один пример синтеза азокрасителя без применения реакций диазотирования и сочетания.

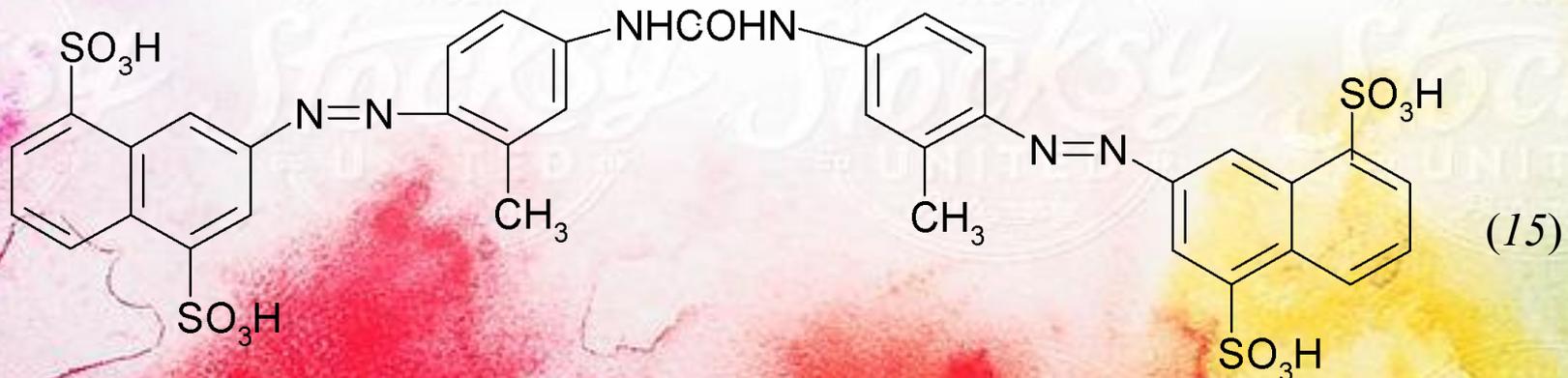


Фосгенированные азокрасители

Красители этой группы получают, ацилируя аминогруппы азокрасителей дихлорангидридом угольной кислоты (фосгеном)

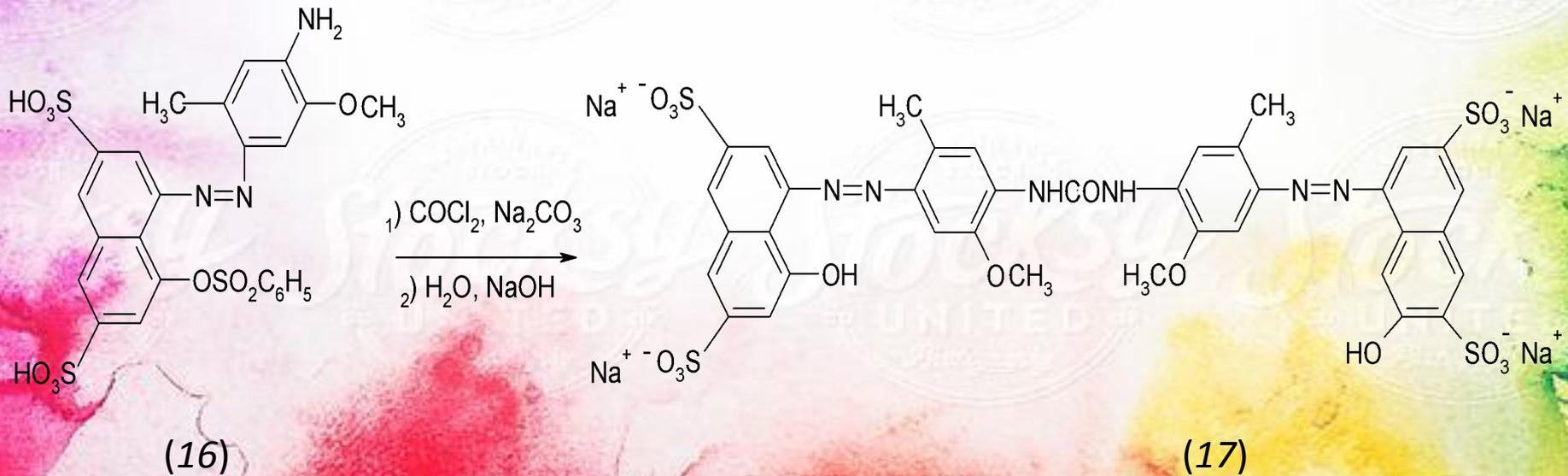


В результате этой реакции сродство к целлюлозе возрастает и краситель приобретает свойства прямого, т. е. фосгенирование — это удобный способ превращения кислотных азокрасителей в прямые. Взаимодействие с фосгеном обычно осуществляется в водно-содовых растворах или суспензиях. Этим способом получают ряд красителей желтого, розового и красного цветов. Так, фосгенированием оранжевого кислотного моноазокрасителя получают Прямой желтый светопрочный К (15).



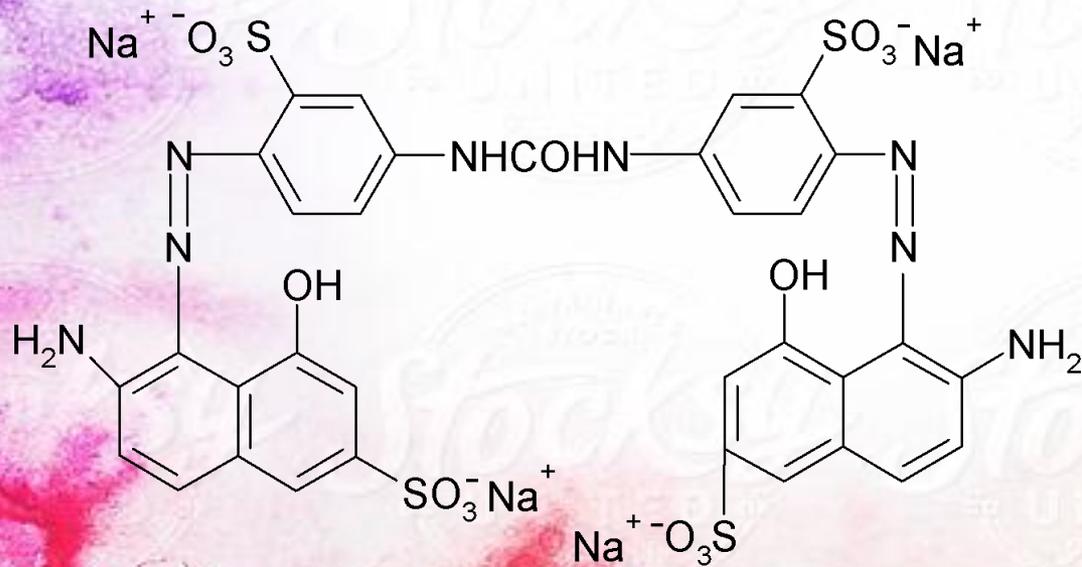
Фосгенированные азокрасители

При наличии в молекуле фосгенируемого красителя свободной ОН-группы ее предварительно необходимо защитить. Например, при получении Прямого красного светопрочного С (17) фосгенированием моноазокрасителя из Н-кислоты и крезидина ОН-группу Н-кислоты предварительно ацилируют бензолсульфонилхлоридом в присутствии NaOH. Образовавшуюся О-фенилсульфонил-Н-кислоту диазотируют и сочетают с крезидином, получая моноазокраситель (16), после фосгенирования которого сульфэфирные группы удаляют нагреванием дисазокрасителя с раствором NaOH.



Фосгенированные азокрасители

Аналогичным образом получают практически важный краситель Прямой розовый светопрочный С (18). Он применяется для крашения хлопка и вискозного волокна, окраски обладают высокой устойчивостью к свету и мокрым обработкам.



(18)



Первичные дисазокрасители

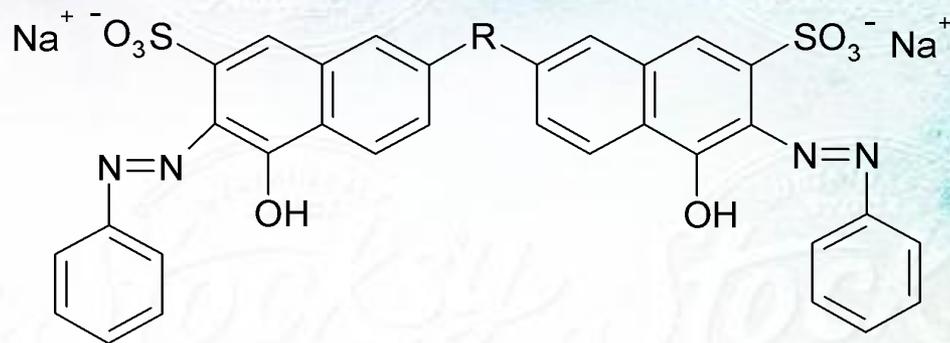
Эти красители получают по схеме:



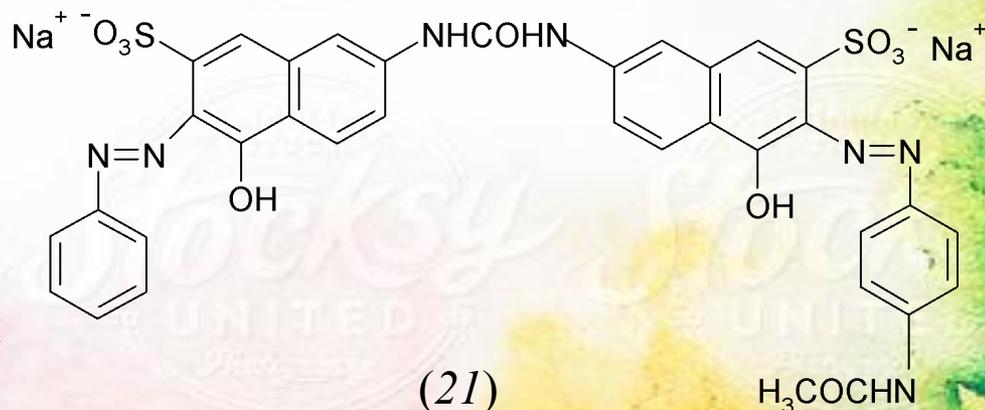
В качестве центральной азосоставляющей применяются главным образом производные динафтиламина и динафтилмочевины.

Как группа $-\text{NH}-$, так и группа $-\text{NHCONH}-$ являются хорошими разобщающими (изолирующими) группами, поэтому получаемые красители имеют неглубокие цвета.

Примерами таких красителей являются Прямой красный 4С (19); Прямой ярко-оранжевый (20); Прямой алый (21).



(19) $R = \text{NH}$; (20) $R = \text{NHCONH}$



(21)



Первичные дисазокрасители

Красители — производные алой кислоты — отличаются большим сродством к целлюлозному волокну и более высокой светостойкостью, чем аналогичные производные ди-И-кислоты, однако устойчивость окрасок к различным обработкам и у тех и у других красителей недостаточно высокая.

При замене бензольных диазосоставляющих нафталиновыми происходит углубление цвета, например в красителе Прямой красный 2С (22). Краситель образует окраски, недостаточно устойчивые к свету и мокрым обработкам, но очень устойчивые к трению, поэтому применяется для крашения галошной байки.



Вторичные дис- и полиазокрасители

Вторичные дис- и полиазокрасители получают по схеме: $M \rightarrow A \rightarrow A' \rightarrow \dots \rightarrow K$.

(M) — диазосоставляющие бензольного или нафталинового ряда

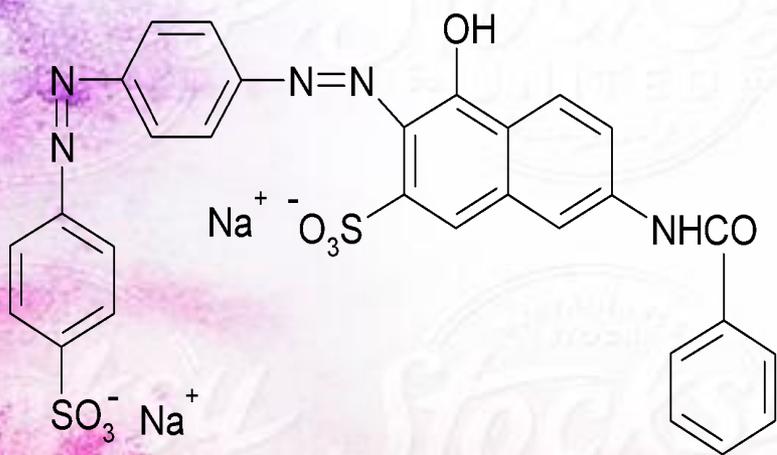
(A) — 1-аминонафталин и его производные и иногда крезидин,

(K) — гидроксинафталин- и аминогидроксинафталинсульфо кислоты и их производные.

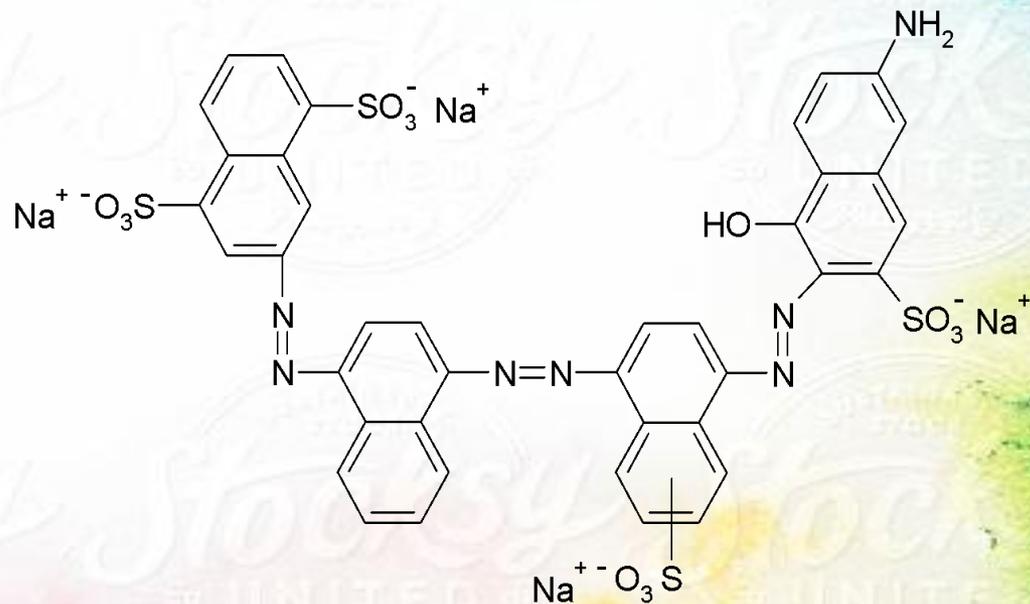
Увеличение числа азогрупп в молекулах вторичных азокрасителей с сопряженными азогруппами до трех и более приводит к образованию прямых азокрасителей, обладающих сродством к целлюлозным волокнам независимо от наличия заместителей, повышающих это сродство. Практическое значение имеют азокрасители, содержащие не более четырех азогрупп, т. к. с дальнейшим увеличением их числа нарушается плоское строение молекулы вследствие усиления тенденции к закручиванию вдоль продольной оси.

Вторичные дис- и полиазокрасители

Представителями практически значимых вторичных полиазокрасителей являются Прямой красный светопрочный 2С (23); Прямой синий светопрочный (24).



(23)



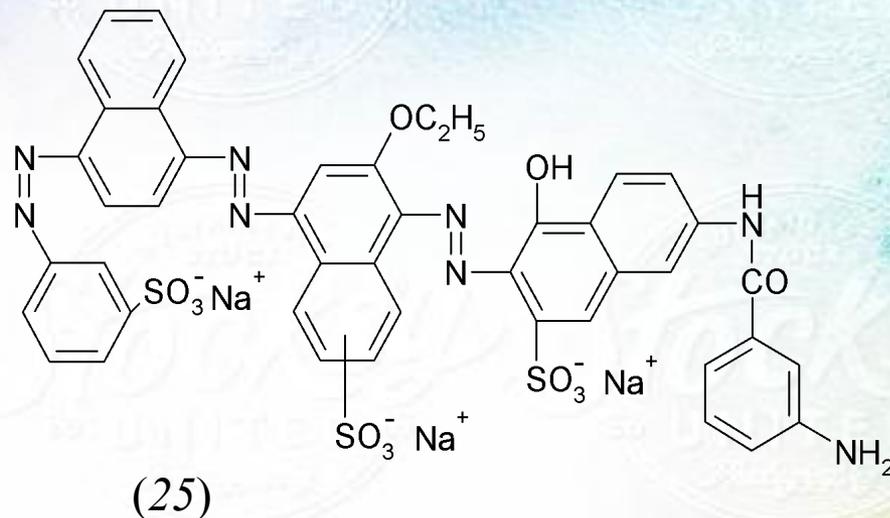
(24)

Вторичные дис- и полиазокрасители

Красители в значительных количествах используются для крашения хлопка и вискозного волокна, окраски устойчивы к свету и стирке.

Прямой диазо-зеленый (25) — один из самых светостойких зеленых прямых красителей; его выпускают в виде трисазокрасителя.

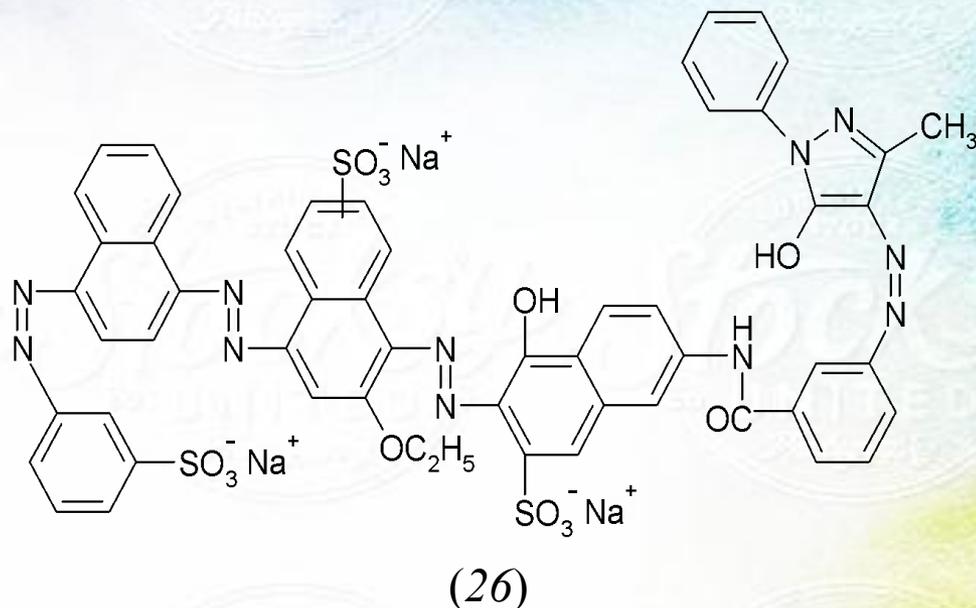
В процессе синтеза красителя для успешного проведения третьего сочетания требуется проведение реакции в среде пиридина. Краситель (25) окрашивает хлопок и вискозное волокно в голубой цвет.



Вторичные дис- и полиазокрасители

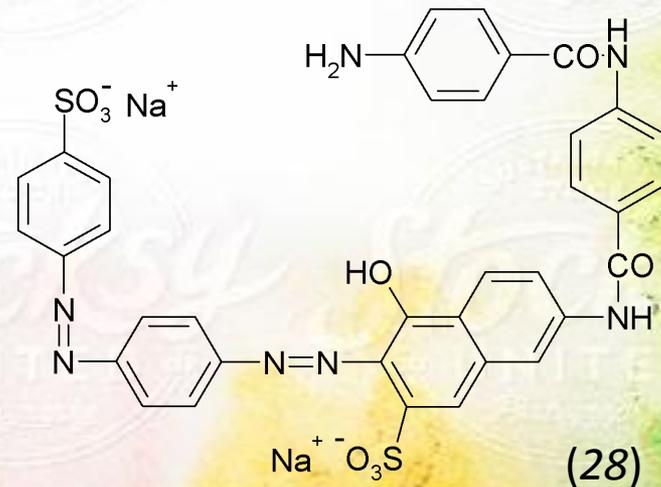
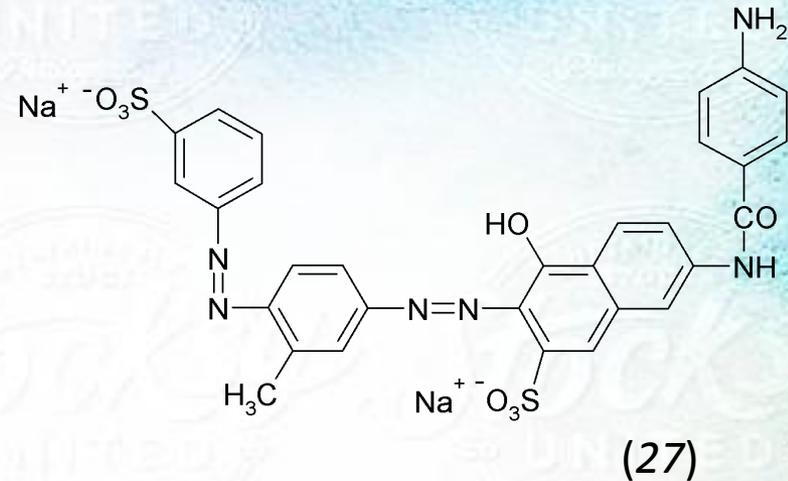
После крашения краситель на волокне диазотируют и сочетают с 3-метил-1-фенилпиразолоном.

Получается тетракисазокраситель (26), четвертая азогруппа которого разобщена с тремя первыми. А т. к. моноазокраситель, построенный из бензольного и пиразолонового ядер, является чисто-желтым, то цвет красителя, образовавшегося на волокне, будет результатом смешения голубого и желтого, т. е. зеленым. Диазотирование и сочетание на волокне делают светостойкую окраску устойчивой и к мокрым обработкам.



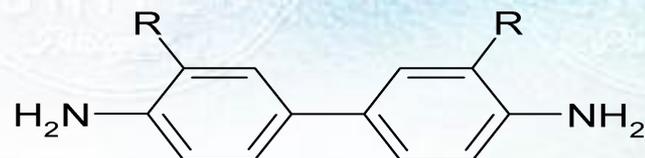
Вторичные дис- и полиазокрасители

Из других диазотируемых на волокне красителей практическое значение имеют Прямой диазо-бордо С (27); Прямой диазо-бордо Ж (28). Оба красителя окрашивают целлюлозные волокна в фиолетово-красный цвет, который после диазотирования на волокне и сочетания с 2-гидроксинафталином переходит в цвет бордо. Повышение цвета объясняется тем, что после сочетания на волокне образуются трисазокрасители с разобщенными азогруппами, цвет которых является результатом внутримолекулярного смешения цветов фиолетово-красных дисазокрасителей и оранжевых моноазокрасителей.

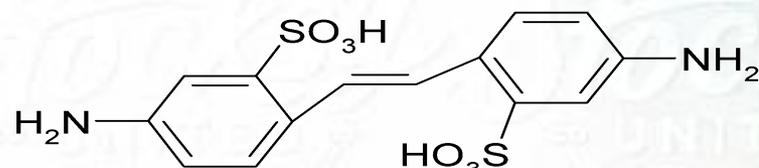


Производные диаминов

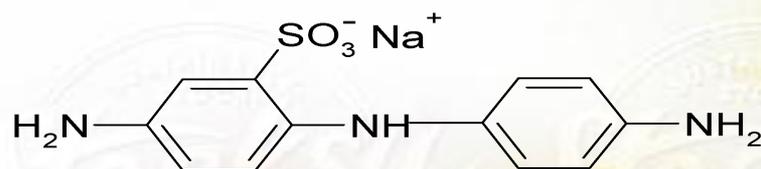
Прямые дис- и полиазокрасители — производные ароматических диаминов — включают практически всю цветовую гамму: от желтых до черных красителей. В качестве диаминов для получения дисазокрасителей с разобщенными азогруппами чаще всего используют следующие соединения: бензидин (29), *o*-толидин (30), *o*-дианизидин (31), 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоту (32), 4,4'-диаминодифениламин-2-сульфокислоту (33), 4,4'-диаминобензанилид (34).



(29) R = H; (30) R = CH₃; (31) R = CH₃



(32)



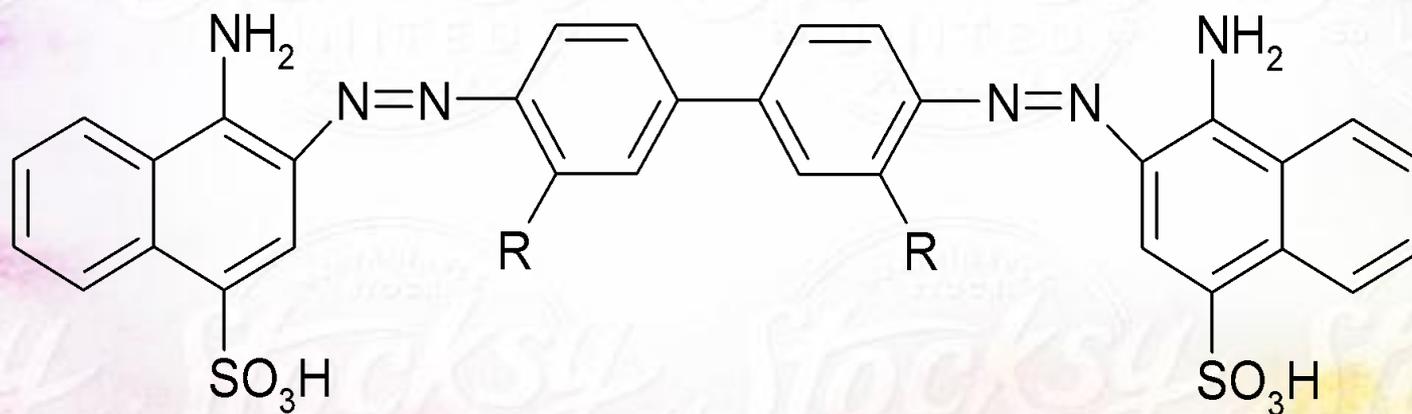
(33)



(34)

Производные диаминов

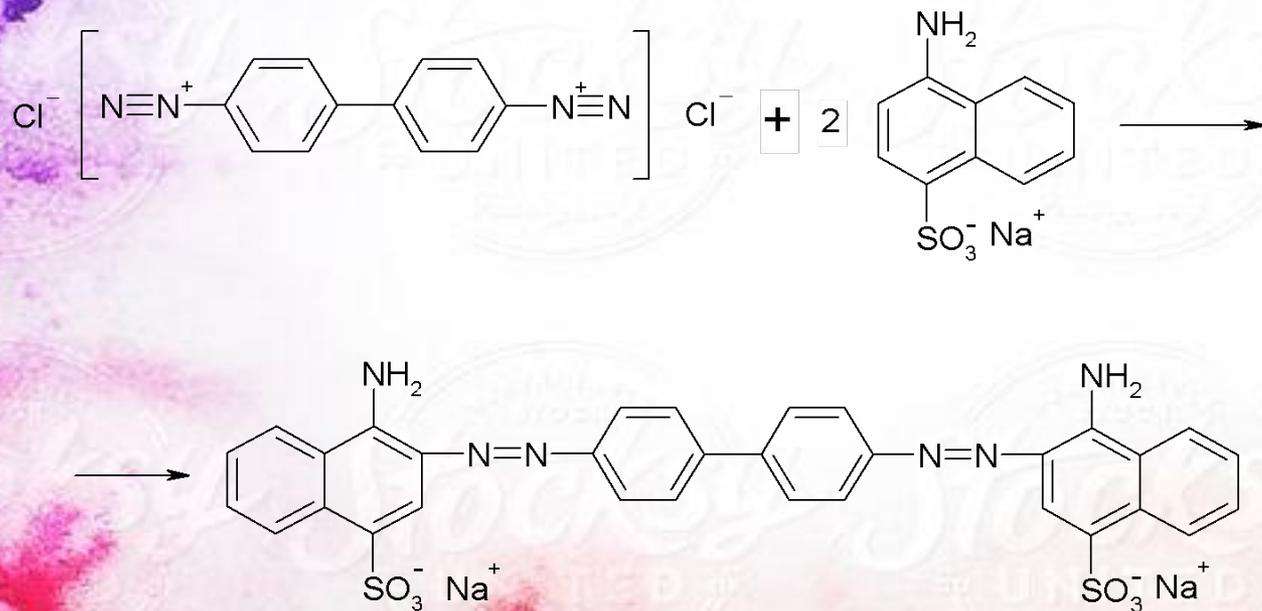
Цвет бензидиновых красителей всегда глубже, чем цвет моноазокрасителей, которые образовались бы при разрыве молекулы по месту бифенильной связи. К бензидиновым дисазокрасителям относятся Конго красный (35) и его производные Бензопурпурин 4Б (36) и Бензопурпурин 10Б (37).



(35) $R = H$; (36) $R = CH_3$; (37) $R = OCH_3$

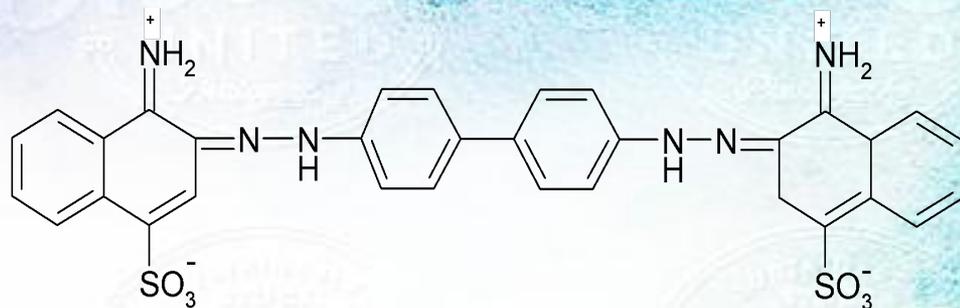
Производные диаминов. Конго красный

Конго красный получается путем сочетания диазотированного бензида с нафтионовой кислотой:

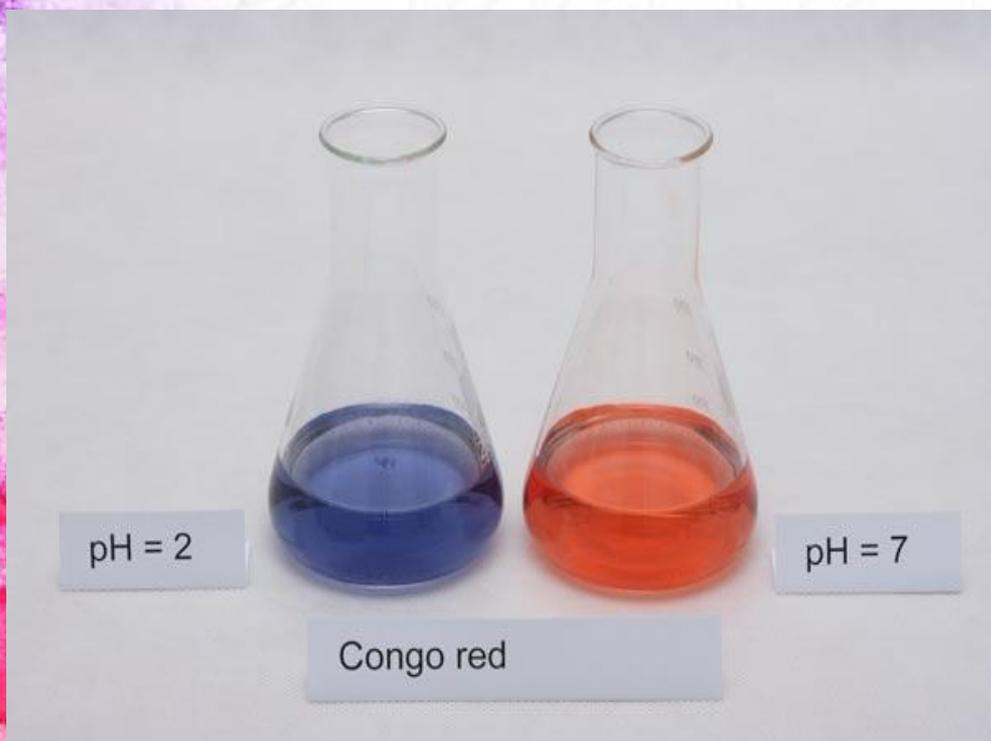


Производные диаминов. Конго красный

Конго красный широко применяется в качестве индикатора. В кислой среде краситель приобретает хиноидную структуру и цвет его меняется на синий:



Конго «синий» (38)

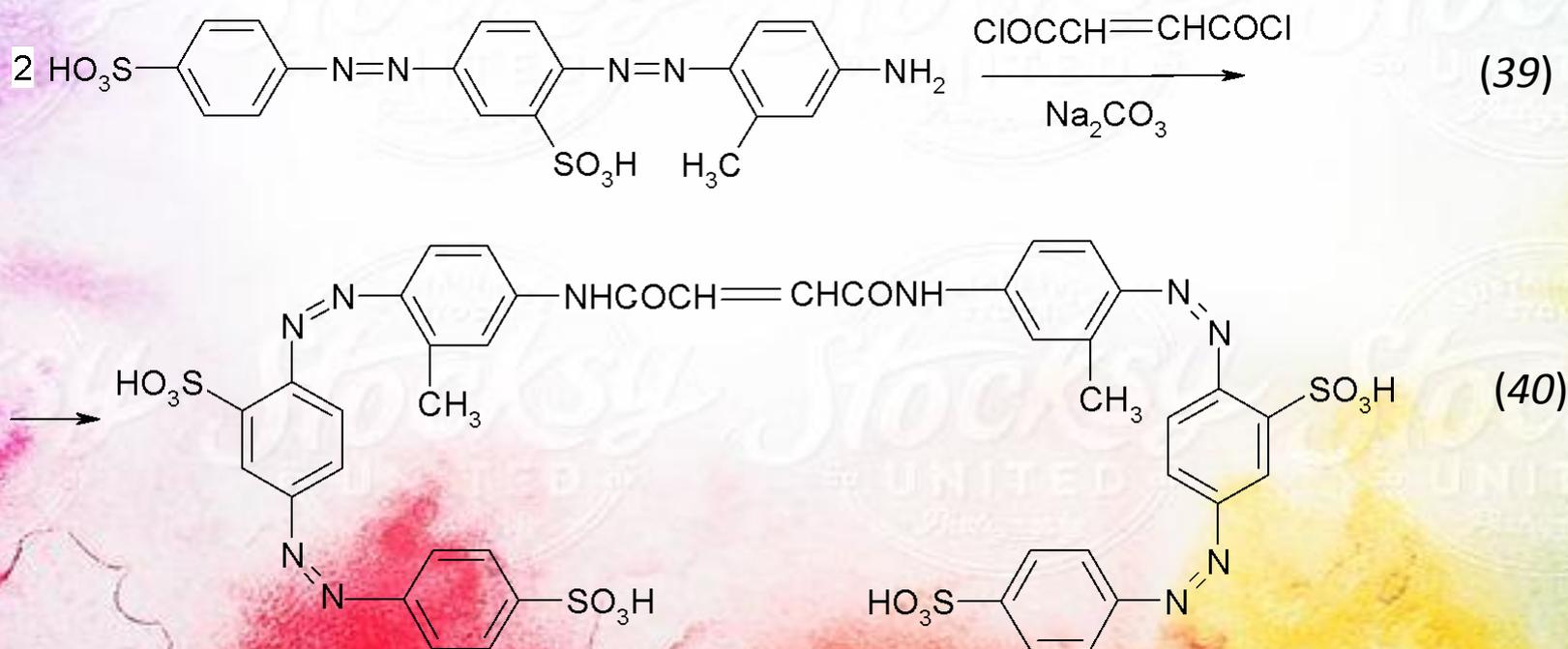


Полиазокрасители

Полиазокрасители — производные бис (фениламида) фумаровой кислоты. Яркие прямые полиазокрасители, образующие устойчивые к свету и мокрым обработкам окраски, могут быть получены ацилированием кислотных аминоазокрасителей дихлорангидридом фумаровой кислоты — фумароилдихлоридом. Этот способ получения прямых красителей аналогичен фосгенированию и также приводит к удвоению молекулы красителя, что и обуславливает необходимое сродство к целлюлозе.

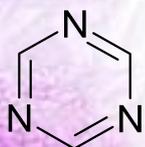
Полиазокрасители

Представителем этой группы красителей является Прямой оранжевый светопрочный 6Ж (40), получаемый взаимодействием оранжевого кислотного дисазокрасителя (39) с фумароилдихлоридом в присутствии соды. Благодаря хорошим изолирующим свойствам фумароилдиаминогруппы $-\text{NHCOCH}=\text{CHCONH}-$ тетракисазокраситель (40) сохраняет чистоту оттенка дисазокрасителя (39).

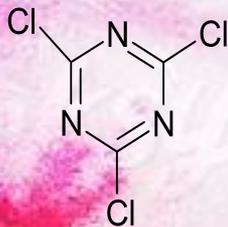


Полиазокрасители с триазиновым кольцом

Исключительно ценные полиазокрасители с чистыми и яркими оттенками образуются при разрыве сопряженной системы триазиновым кольцом (41). Триазиновое кольцо увеличивает сродство красителей к целлюлозе, повышает светостойкость окрасок и их устойчивость к мокрым обработкам.

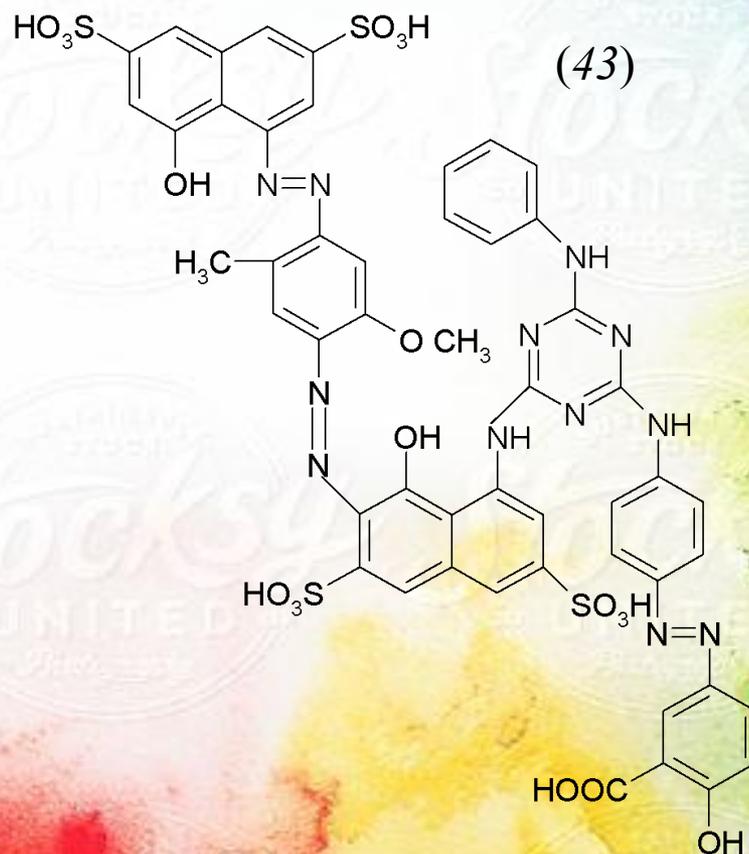


(41)



(42)

Триазиновое кольцо вводится в молекулу красителя или его промежуточного продукта с помощью цианурхлорида (42). Атомы хлора в цианурхлориде легко обмениваются на $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ и другие группы, содержащиеся в молекулах красителя. Краситель Прямой зеленый светопрочный (43) получают, последовательно вводя в реакцию с цианурхлоридом синий дисазокраситель, желтый моноазокраситель и анилин.



Полиазокрасители с триазиновым кольцом

С помощью цианурхлорида можно соединять азокрасители с красителями других классов, например антрахиноновых, в этом случае также соблюдается эффект внутримолекулярного смешения цветов. Примером такого красителя является Прямой ярко-зеленый светопроочный 4Ж (44), в молекуле которого светостойкий голубой антрахиноновый краситель соединен через триазиновое кольцо со светостойким желтым моноазокрасителем. Оба исходных красителя — кислотные, однако увеличение размеров молекулы, ее линейность, плоскостность и наличие триазинового кольца превращают гибридный краситель в прямой, обеспечивая ему высокое сродство к целлюлозе.

