

The background is a vibrant watercolor wash in shades of purple, blue, green, yellow, and red. A repeating watermark of the 'Stocks United' logo is visible across the entire page. The logo consists of the word 'Stocks' in a stylized script font, 'UNITED' in a bold sans-serif font below it, and 'Stocks' in a smaller script font at the bottom. The word 'UNITED' is enclosed in a circular border.

Азобарвники

Азобарвники

Азобарвники – органічні барвники, в молекулах яких міститься одна або кілька азогруп $—N=N—$, що зв'язують ароматичні радикали. За числом цих груп розрізняють моно-, дис- і поліазобарвники. Зазвичай азобарвники в ароматичному ядрі містять заміщені або незаміщені групи NH_2 і OH , а також NO_2 , Cl , SO_3H , $COOH$ і розчинні др. Кислотні групи обумовлюють розчинність азобарвників у воді.

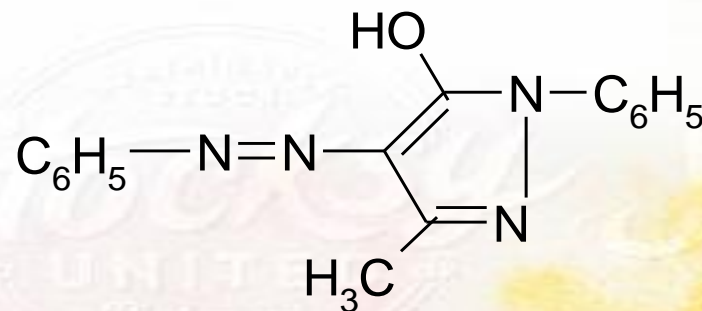


Колір

Колір моно-азобарвників визначається хімічним. будовою пов'язаних азогрупою залишків числом та становищем у них заступників. Найбільш практично важливі моно-азобарвники, що містять один електродонорний заступник, мають наступні кольори: жовтий - похідні бензолазоацетоацетарилідів, піразолоназобензолу і азобензолу, наприклад пігмент жовтий світломіцний (1), жиророзчинний жовтий 3 (2); помаранчевий та червоний - похідні соотв. нафталіназобензолу та азоафталіну, напр. кислотний



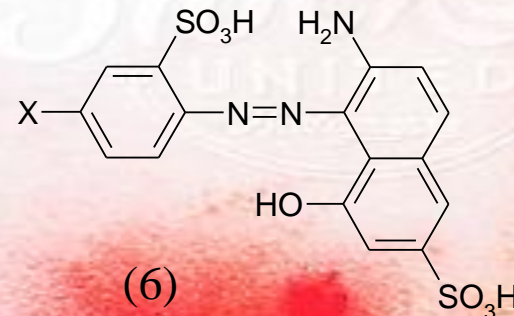
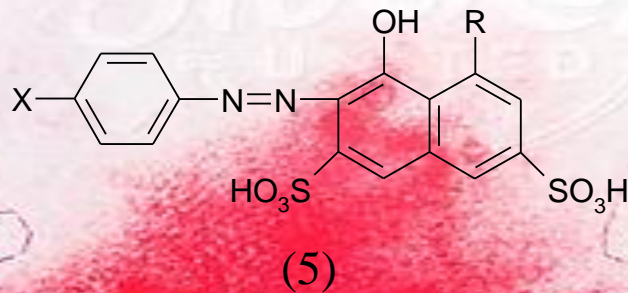
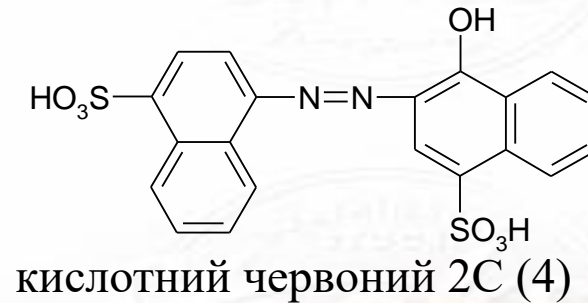
(1)



(2)

Колір

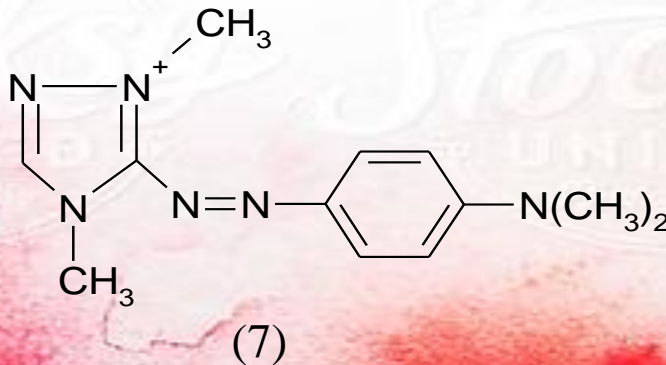
Поглиблення кольору досягається збільшенням π -електронної системи та посиленням її поляризації слід. способами: заміною електродонорних заступників на сильніші або введенням доповн. заступників (напр., як і моно-азобарвники загальної формули 5); введенням електроноакцепторних заступників в залишок діазоскладової (VI); застосуванням як діазосоставляющей амінів гетероцикліч. ряду. Моно-азобарвники загальної формули 5 можуть мати оранжево-червоний ($X = H$, $R = H$), яскраво-червоний ($X = H$, $R = NHCOCH_3$), синювато-червоний ($X = H$, $R = NH_2$), червоно-фіолетовий ($X = CH_3CONH$, $R = OH$), фіолетовий ($X = NH_2$, $R = OH$) та блакитний [$X = (CH_3)_2N$, $R = OH$] кольору; моно-азобарвники загальної формули 6-рубіновий ($X = NH_2$) та фіолетовий ($X = NO_2$).



Класифікація

Залежно від розчинності, хім. природи та особливостей взаємодії з фарбами, що офарблюються, азобарвники ділять на наступні групи:

1. **Пігменти** (азопігменти) - моно-азобарвники та дис-азобарвники (1); не містять кислотних (SO_3H , COOH), основних [NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ або ін.], онієвих [$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$ та ін.] груп і тому не розчиняються у воді; високоміцні пігменти не розчинні також у більшості орг. розчинників та пластмасах.
2. **Жиро-, спирто- та ацетонорозчинні азобарвники** (2) за хімічною будовою аналогічні пігментам; не розчинні у воді, добре розчинні в орг. розчинниках, моторних паливах, жирах, маслах і т.п.
3. **Дисперсні азобарвники** – зазвичай моно-азобарвники; погано розчинні у воді, розчинні в орг. розчинниках та полімерах.
4. **Основні та катіонні азобарвники** містять у молекулі основні або онієві групи; розчинні у воді з утворенням кольорових катіонів.

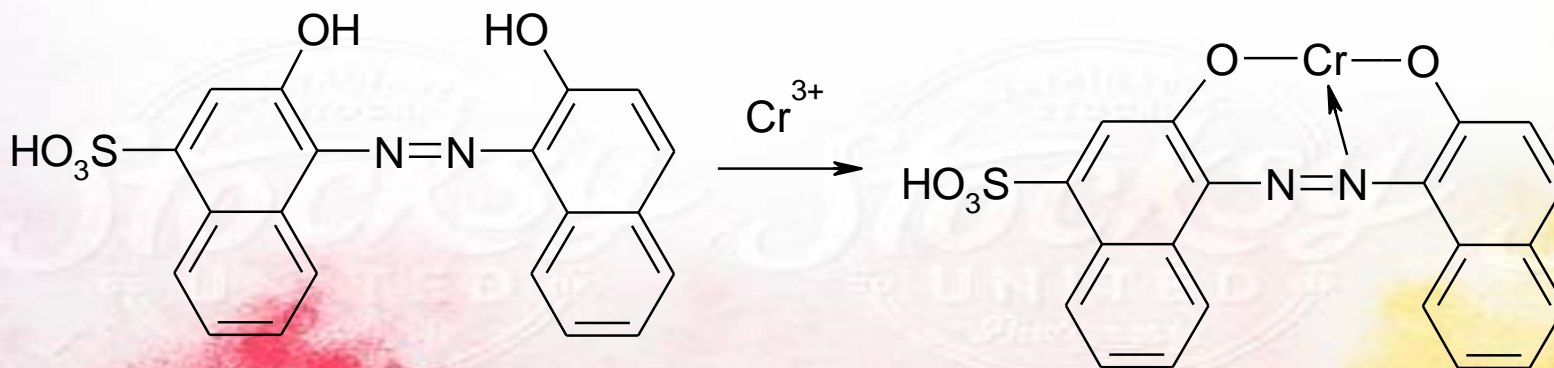


Класифікація

5. **Кислотні азобарвники** – найчастіше моно-азобарвники та дисазобарвники, що містять одну або кілька груп SO_3H , напр. барвники (3 і 4); розчинні у воді з утворенням кольорових аніонів.

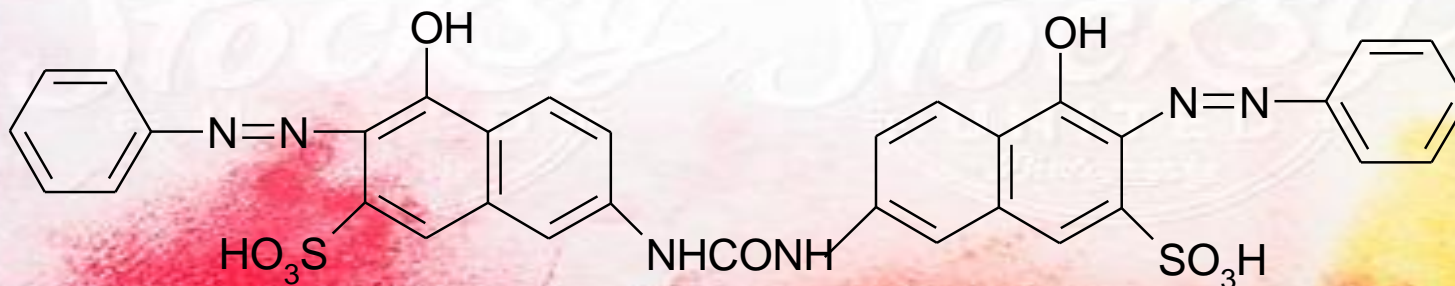
6. **Лаки** (азолаки) – не розчинні у воді солі (звичайно або Ca) деяких кислотних азобарвників. Застосовуються для тих же цілей, що і пігменти.

7. **Хромові (протравні) азобарвники** характеризуються наявністю груп SO_3H (рідше COOH), що надають розчинність у воді, і в орто-орто'-положеннях до азогрупи - груп OH , NH_2 або COOH , які при фарбуванні можуть утворювати з Cr^{3+} внутрішньокмплексні сполуки (хромовий синьо-чорний 8). При фарбуванні хромовими азобарвниками білкових волокон атом Cr зв'язує в комплекс молекули азобарвника та білка (напр., кератину вовни) за його функціями. групам (COOH , OH , NH_2), у результаті зростає стійкість забарвлень.



Класифікація

8. **Прямі азобарвники** – в основному дис-азобарвники та поліазобарвники, напр. прямий яскраво-жовтогарячий (9). Мають спорідненість до целюлозних волокон завдяки ван-дер-ваальсової взаємодії і водневим зв'язкам між групами барвника (ОН і NH_2 , атоми N гетероциклів і особливо NH-CO) і групами ОН целюлози.
9. **Активні азобарвники** зазвичай розчинні у воді; містять угруповання, які при фарбуванні вступають у хім. реакцію з молекулами субстрату, з утворенням ковалентних зв'язків, завдяки чому забарвлення стійкі до мокрих обробок та тертя.
10. **Азогени** - нерозчинні азобарвники, що утворюються безпосередньо на волокні поєднанням дис-азоз'єднань з азоскладовими.
11. **Металовмісні азобарвники** - внутрішньокмплексні сполуки азобарвників із Cu^{2+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , рідше з Ni^{2+} та Fe^{2+} . Вихідні азобарвники містять угруповання, характерні для хромових азобарвників. За властивостями і способами застосування відносяться до кислотних, дисперсних, активних і прямих барвників. Забарвлення відрізняються підвищеною світлостійкістю та іншими цінними властивостями.



(9)

Прямі азобарвники

Прямі барвники здатні безпосередньо з водних ванн у присутності електролітів фарбувати целюлозні волокна, за що вони і отримали назву прямих, або субстантивних. З їхньою допомогою можна отримати забарвлення широкої гами кольорів - від жовтого до чорного. За яскравістю та насиченістю кольорів прямі барвники поступаються кубовим, активним та кислотним. Із загальної кількості марок прямих барвників близько 70% становлять азобарвники. За хімічною будовою та методами одержання прямі азобарвники поділяються на такі підгрупи: моноазобарвники, дис- та поліазобарвники (фосгеновані, первинні, вторинні, похідні діамінів та барвники з триазиновим кільцем), металовмісні азобарвники.

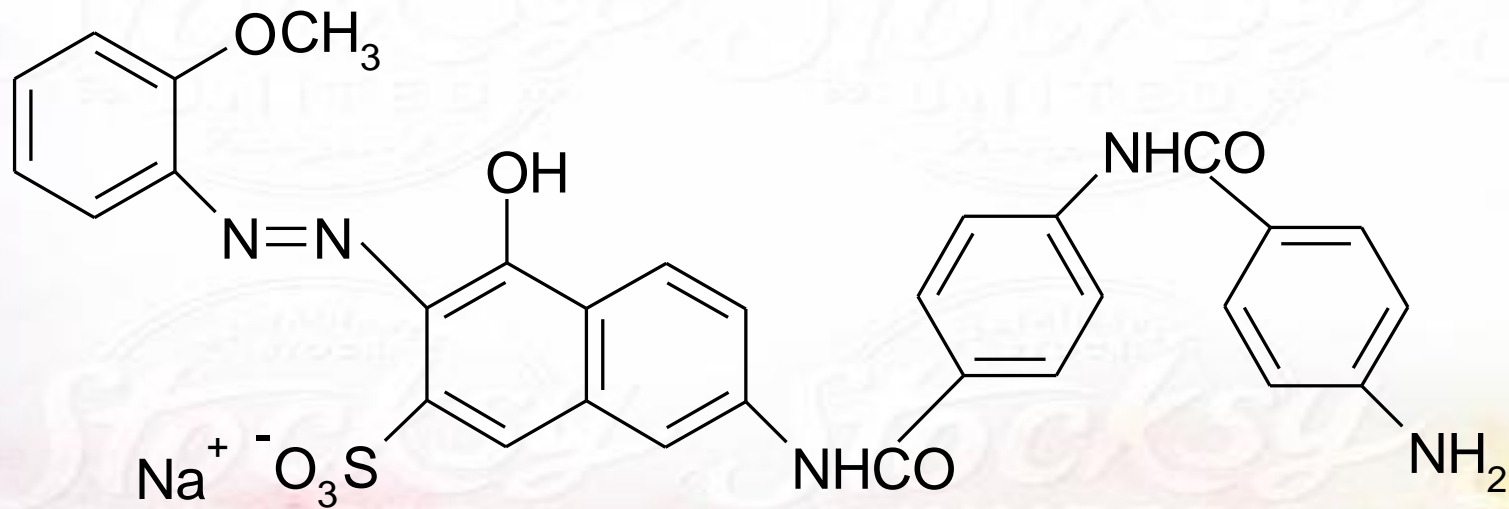


Моноазобарвники

Моноазобарвники. Серед моноазобарвників, що відрізняються переважно невеликими розмірами молекул, прямих барвників мало: в основному це барвники, що містять в молекулах амідні групи або гетероциклічні ядра. Для отримання азобарвників з амідними групами як азосоставляющих застосовують N-ацильовані, частіше бензоільовані, аміногідроксинафталінсульфо кислоти. Зазвичай застосовують N-бензоїл-N-кислоту, яка при поєднанні в лужному середовищі утворює барвники, що відрізняються чистотою відтінків. При цьому, щоб уникнути поєднання в пара-положення до гідроксигрупи, слід вибирати не дуже активні діазосполуки і вести процес у слаболужних середовищах. Моноазобарвники, що утворюються, мають достатню спорідненість для того, щоб закріпитися на целюлозі, але недостатнім для того, щоб забезпечити високу стійкість до мокрих обробок.

Моноазобарвники

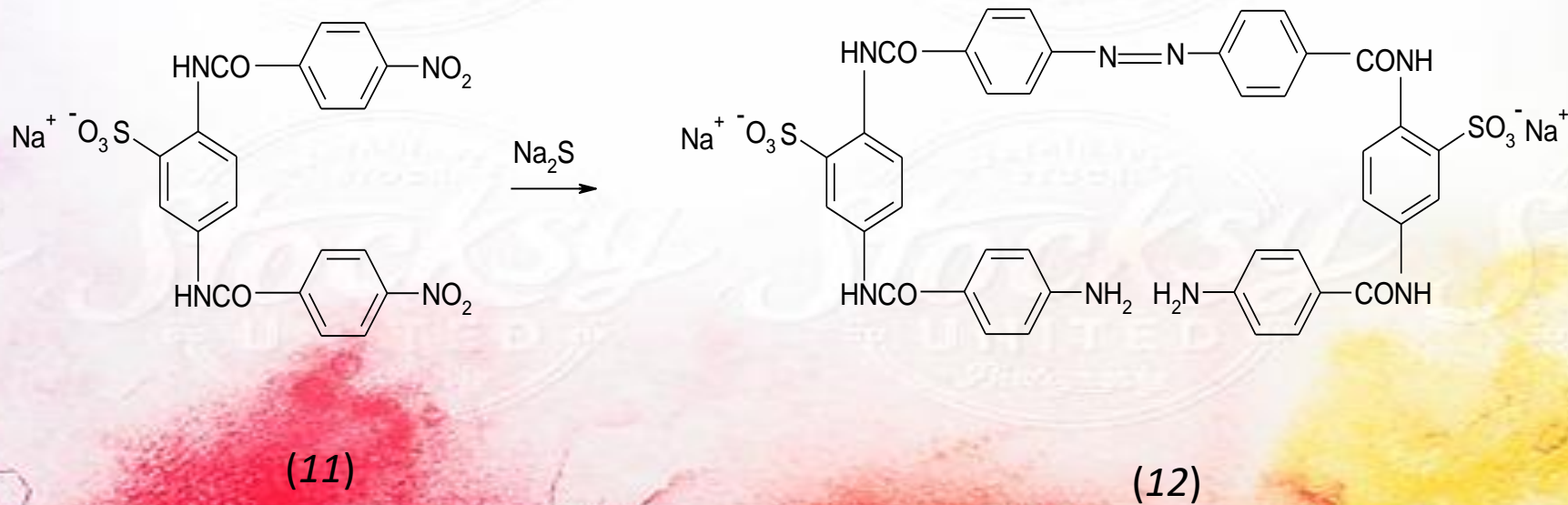
Барвником такого типу є прямий діазо-червоний. Яскраво-червоний колір виникає після діазотування барвника на волокні і поєднання з 2-гідроксинафталіном, забарвлення, що утворюються, відрізняються великою стійкістю до мокрих обробок.



(10)

Моноазобарвники

Прямий діазо-жовтий світломіцний (12), що часто застосовується на практиці, барвник належить до небагатьох азобарвників, одержуваних без використання традиційних реакцій діазотування і поєднання. Барвник отримують взаємодією 4-нітробензоїлхлориду з 2,5-діамінобензолсульфо кислотою і подальшим відновленням 2,5-ди(4-нітробензоїламіно)бензолсульфо кислоти (11), що утворилася, надлишком Na_2S в лужному середовищі. Відновлення відбувається таким чином, що в кожних двох динітропохідних молекул тільки дві нітрогрупи відновлюються до аміногруп, а другі дві нітрогрупи цих молекул відновлюються до азогрупи.



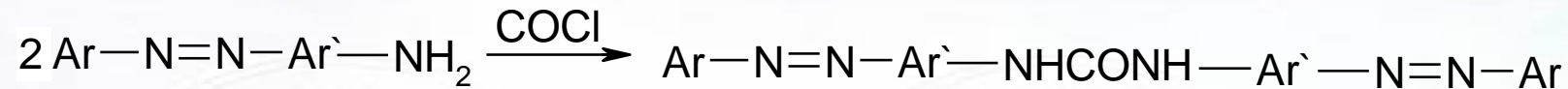
Моноазобарвники

Прямі моноазобарвники, які містять у молекулах гетероцикли, мають менше значення. До них належить Прямий жовтий світломіцний (14), який отримують обережним окисленням 2-(4-амінофеніл)-6-метилбензотіазол-5-сульфоїкислоти (13) гіпохлоритом натрію в лужному середовищі при 20°C. Це ще один приклад синтезу азобарвника без застосування реакцій діазотування та поєднання..

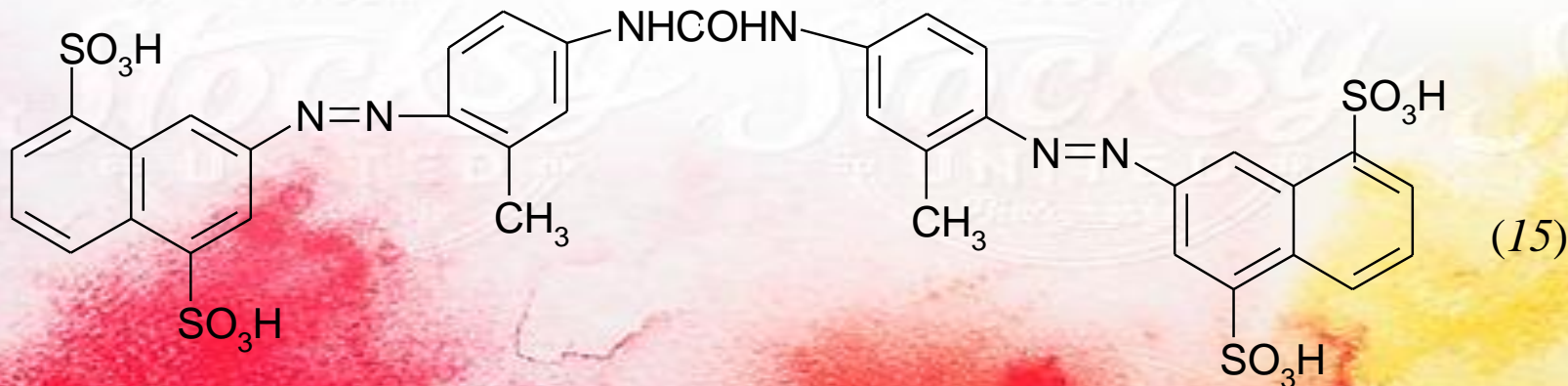


Фосгеновані азобарвники

Барвники цієї групи одержують, ацилюючи аміногрупи азобарвників дихлорангідридом вугільної кислоти (фосгеном)

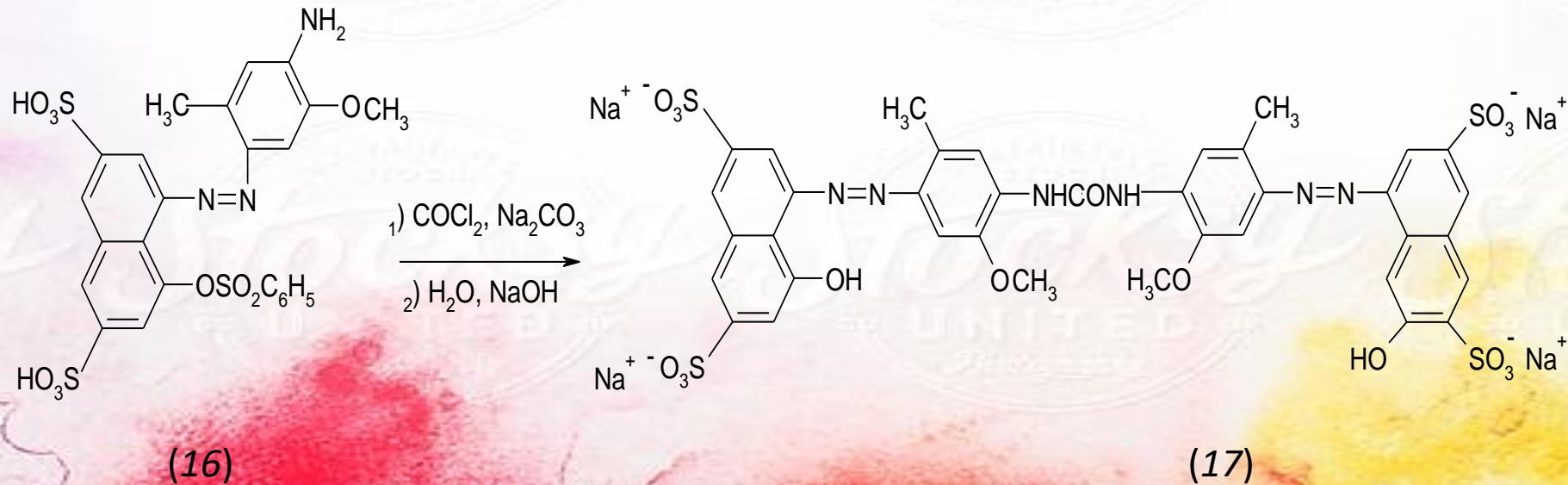


В результаті цієї реакції спорідненість до целюлози зростає і барвник набуває властивостей прямого, тобто фосгеноування – це зручний спосіб перетворення кислотних азобарвників на прямі. Взаємодія з фосгеном зазвичай здійснюється у водно-содових розчинах чи суспензіях. Цим способом отримують ряд барвників жовтого, рожевого та червоного кольорів. Так, фосгеноуванням помаранчевого кислотного моноазобарвника отримують Прямий жовтий світломіцний (15).



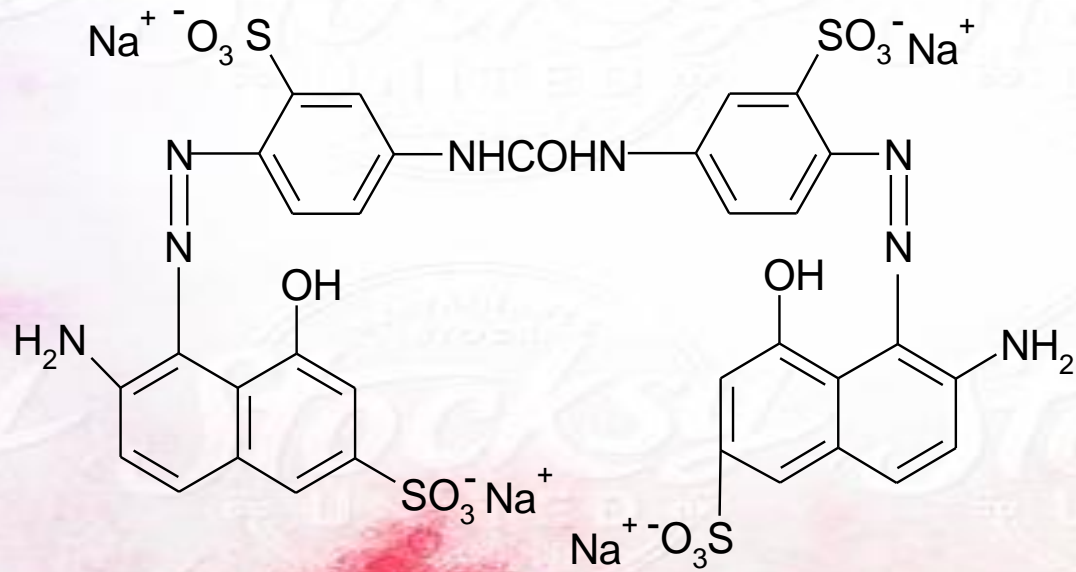
Фосгеновані азобарвники

За наявності молекули фосгенируемого барвника вільної ОН-групи її попередньо необхідно захистити. Наприклад, при отриманні Прямого червоного світломіцного С (17) фосгеновання моноазобарвника з Н-кислоти і крезидину ОН-групу Н-кислоти попередньо ацилюють бензолсульфонілхлоридом у присутності NaOH. О-фенілсульфоніл-Н-кислоту, що утворилася, діазотують і поєднують з крезидином, отримуючи моноазобарвник (16), після фосгеновання якого сульфоефірні групи видаляють нагріванням дисазобарвника з розчином NaOH.



Фосгеновані азобарвники

Аналогічним чином отримують практично важливий барвник Прямий рожевий світломіцний (18). Він застосовується для фарбування бавовни і віскозного волокна, забарвлення мають високу стійкість до світла і мокрих обробок.



(18)

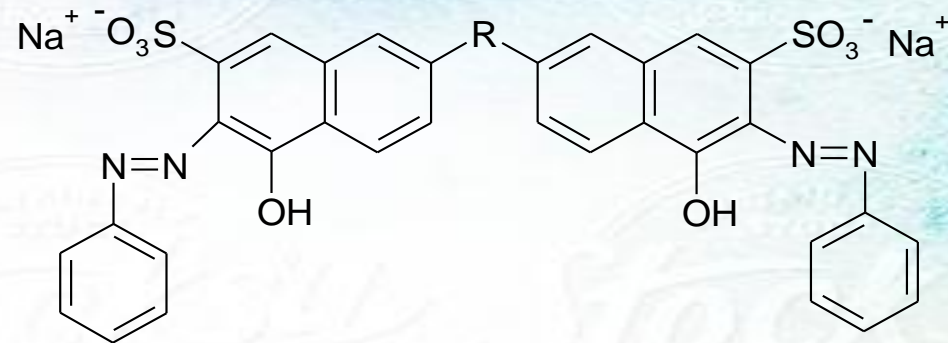


Первинні дисазобарвники

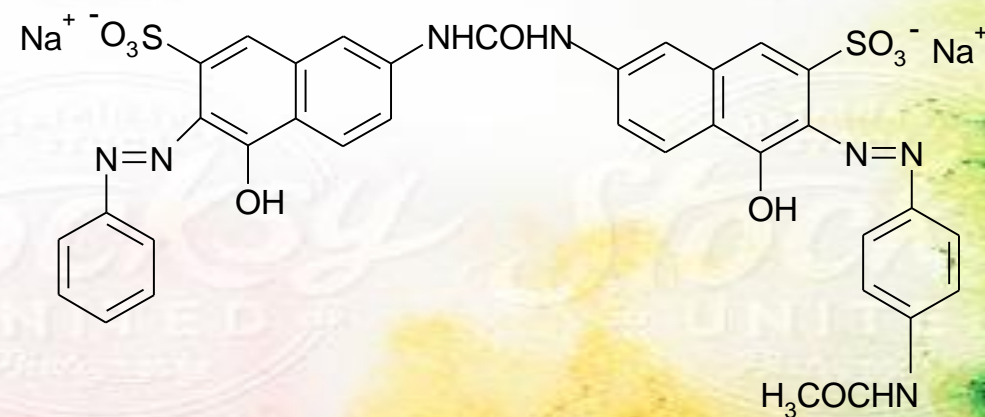
Ці барвники одержують за схемою:



В якості центральної азосоставляючої застосовуються головним чином похідні динафтиламіну і динафтілсечовини. Як група -NH-, так і група -NHCONH- є хорошими роз'єднуючими (ізолюючими) групами, тому одержувані барвники мають неглибокі кольори. Прикладами таких барвників є прямий червоний 4С (19); Прямий яскраво-жовтогарячий (20); Прямий червоний (21).



(19) R = NH; (20) R = NHCONH

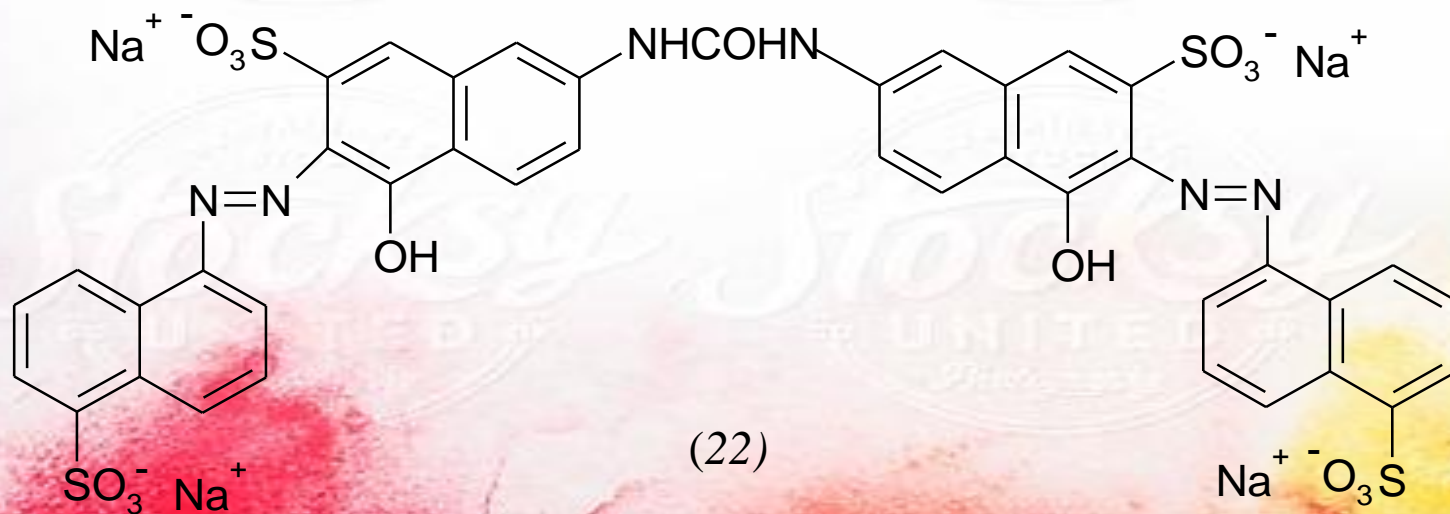


(21)

Первинні дисазобарвники

Барвники - похідні червоної кислоти - відрізняються великою спорідненістю до целюлозного волокна і більш високою світлостійкістю, ніж аналогічні похідні ді-І-кислоти, проте стійкість забарвлень до різних обробок і в тих і інших барвників недостатньо висока.

При заміні бензольних діазосоставляючих нафталіновими відбувається поглиблення кольору, наприклад, у барвнику Прямий червоний 2С (22). Барвник утворює забарвлення, недостатньо стійкі до світла та мокрим обробкам, але дуже стійкі до тертя, тому застосовується для фарбування калошної байки.



Вторинні дис- та поліазобарвники

Вторинні дис- і поліазобарвники одержують за схемою: $M \rightarrow A \rightarrow A' \rightarrow \dots \rightarrow K$.

(M) — діазоскладові бензольного або нафталінового ряду

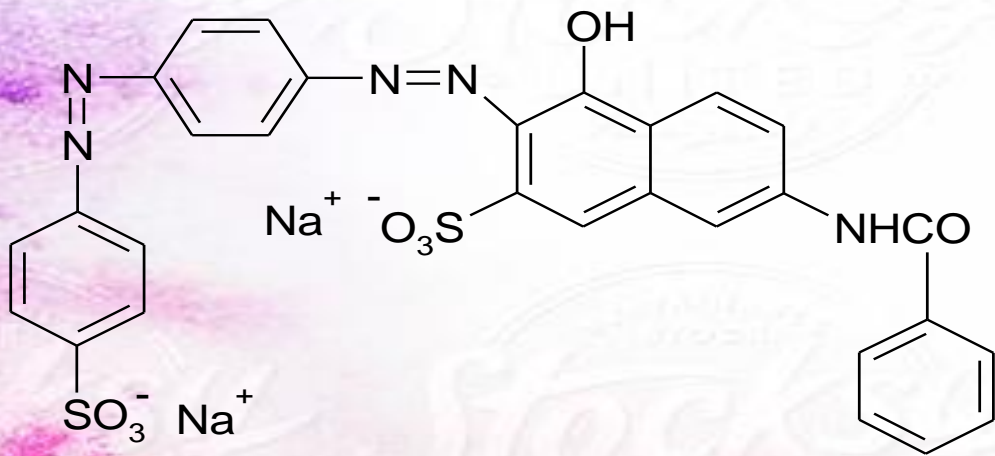
(A) — 1-амінонафталін та його похідні та іноді крезидин,

(K) — гідроксинафталін- та аміногідроксинафталінсульфо кислоти та їх похідні.

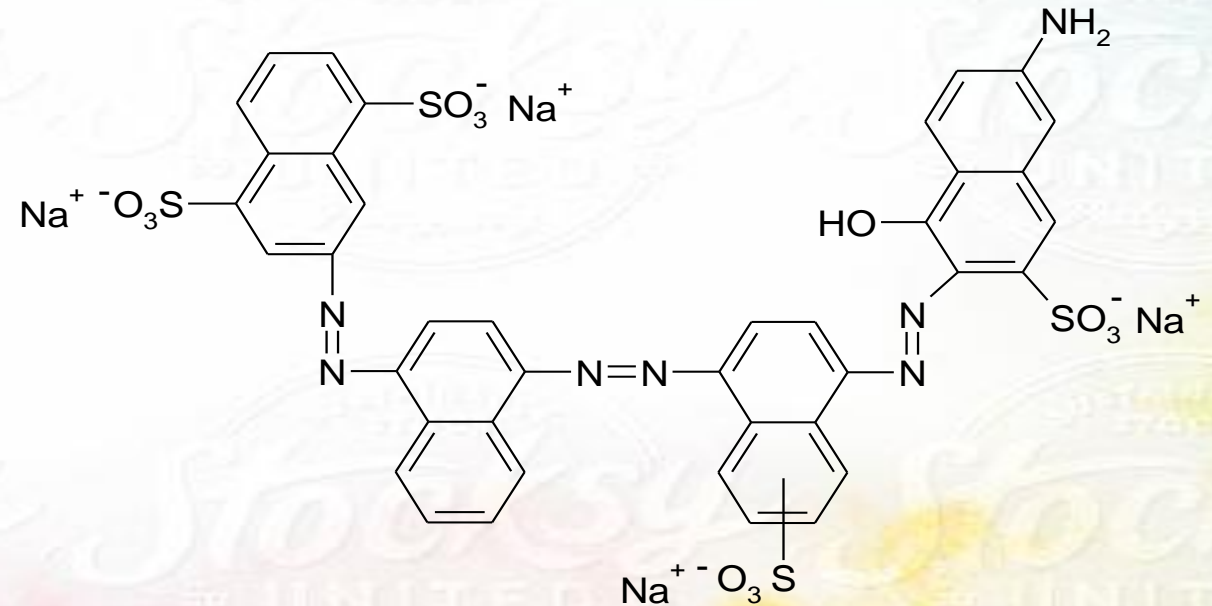
Збільшення числа азогруп у молекулах вторинних азобарвників із сполученими азогрупами до трьох і більше призводить до утворення прямих азобарвників, що мають спорідненість до целюлозних волокон незалежно від наявності заступників, що підвищують цю спорідненість. Практичне значення мають азобарвники, що містять не більше чотирьох азогруп, тому що з подальшим збільшенням їх числа порушується плоска будова молекули внаслідок посилення тенденції до закручування вздовж поздовжньої осі.

Вторинні дис- та поліазобарвники

Представниками практично значущих вторинних поліазобарвників є прямий червоний світломіцний 2С (23); Прямий синій світломіцний (24).



(23)



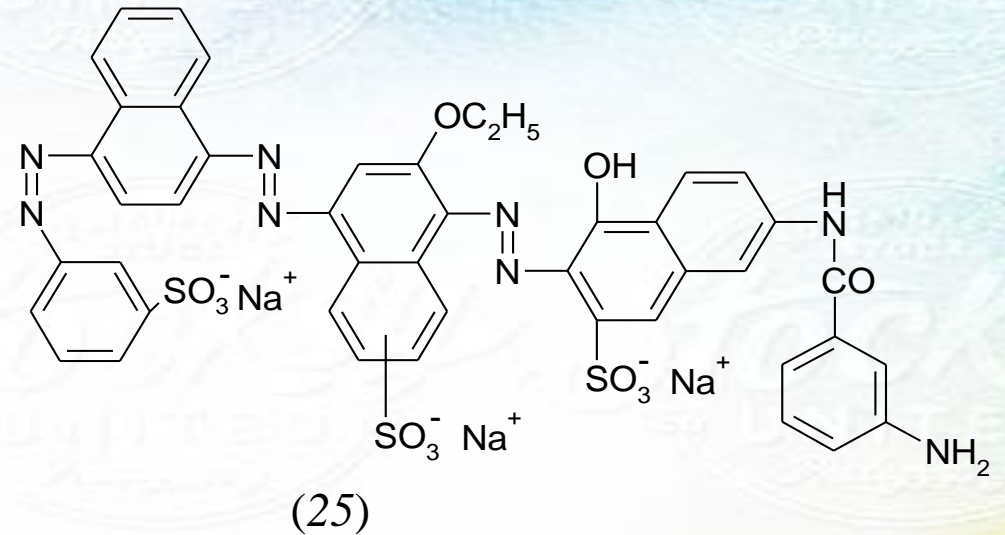
(24)

Вторинні дис- та поліазобарвники

Барвники у значних кількостях використовуються для фарбування бавовни та віскозного волокна, забарвлення стійкі до світла та прання.

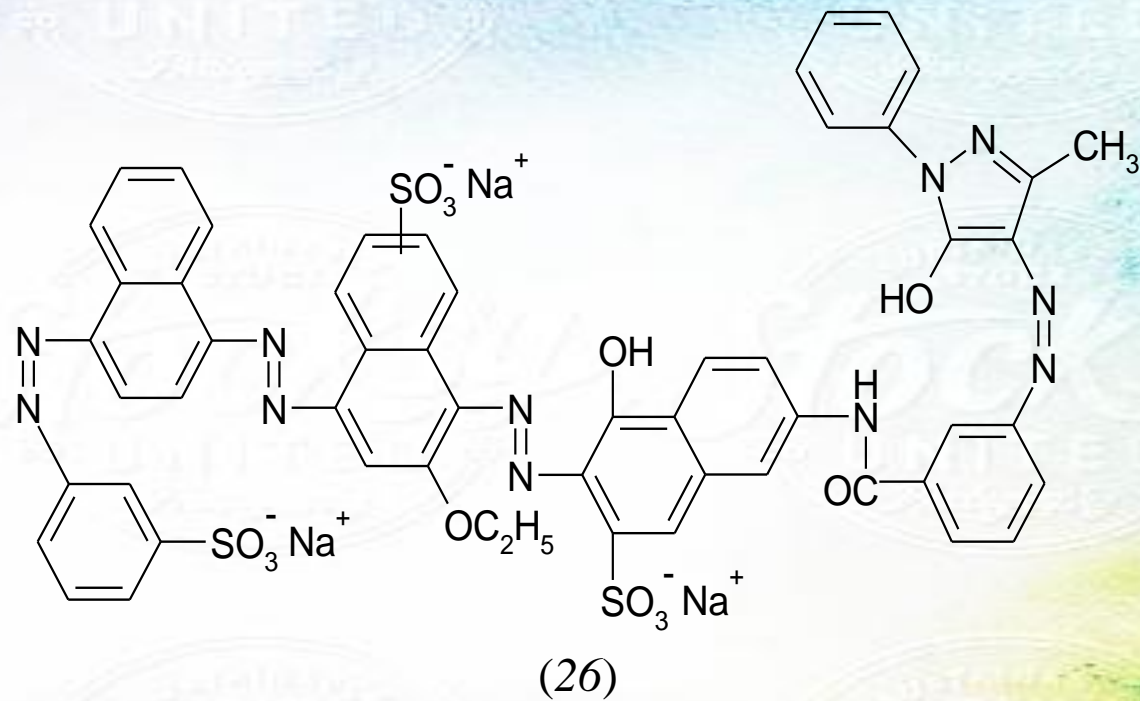
Прямий діазо-зелений світломіцний (25) - один з найбільш світлостійких зелених прямих барвників; його випускають у вигляді трисазобарвника.

У процесі синтезу барвника для успішного проведення третього поєднання потрібно проведення реакції серед піридину. Барвник (25) фарбує бавовну та віскозне волокно у блакитний колір.



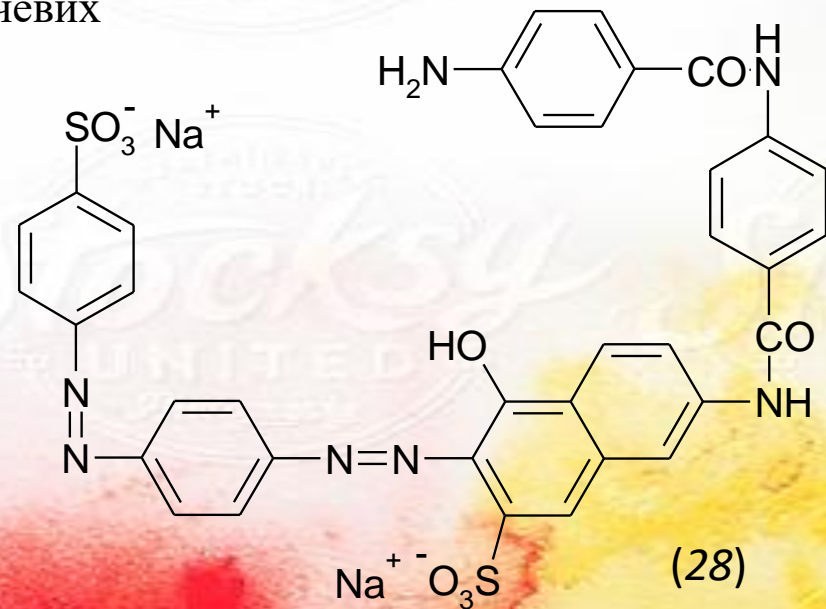
Вторинні дис- та поліазобарвники

Після фарбування барвник на волокні діазотують і поєднують з 3-метил-1-фенілпіразолоном. Виходить тетракісазобарвник (26), четверта азогрупа якого роз'єднана з трьома першими. А тому моноазобарвник, побудований з бензольного і піразолонового ядер, є чисто-жовтим, то колір барвника, що утворився на волокні, буде результатом змішування блакитного і жовтого, тобто зеленим. Діазотування та поєднання на волокні роблять світлостійке забарвлення стійким і до мокрих обробок.



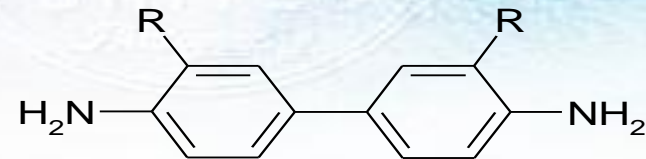
Вторинні дис- та поліазобарвники

З інших діазотованих на волокні барвників практичне значення мають прямий діазо-бордо С (27); Прямий діазо-бордо Ж (28). Обидва барвники забарвлюють целюлозні волокна у фіолетово-червоний колір, який після діазотування на волокні та поєднання з 2-гідроксинафталіном переходить у колір бордо. Підвищення кольору пояснюється тим, що після поєднання на волокні утворюються трисазобарвники з роз'єднаними азогрупами, колір яких є результатом внутрішньомолекулярного змішування кольорів фіолетово-червоних дисазобарвників та помаранчевих моноазобарвників.

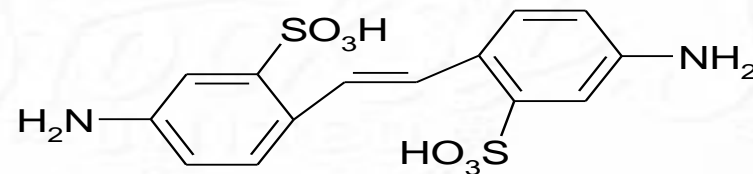


Похідні діамінів

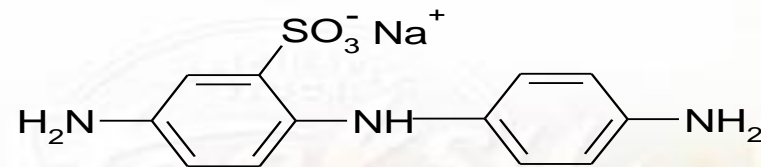
Прямі дис- і поліазобарвники - похідні ароматичних діамінів - включають практично всю кольорову гаму: від жовтих до чорних барвників. Як діаміни для отримання дисазобарвників з роз'єднаними азогрупами найчастіше використовують наступні сполуки: бензидин (29), о-толідин (30), о-діанізидин (31), 4,4'-діаміностильбен-2,2'-дисульфокислоту (32), 4,4'-діамінодифеніламін-2-сульфокислоту (33), 4,4'-діамінобензанлід (34).



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



(32)



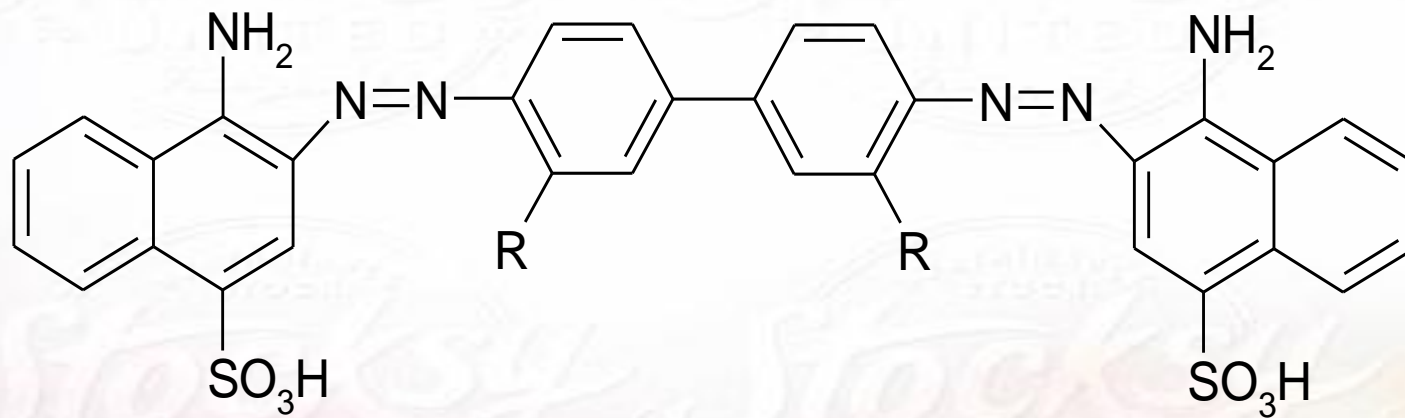
(33)



(34)

Похідні діамінів

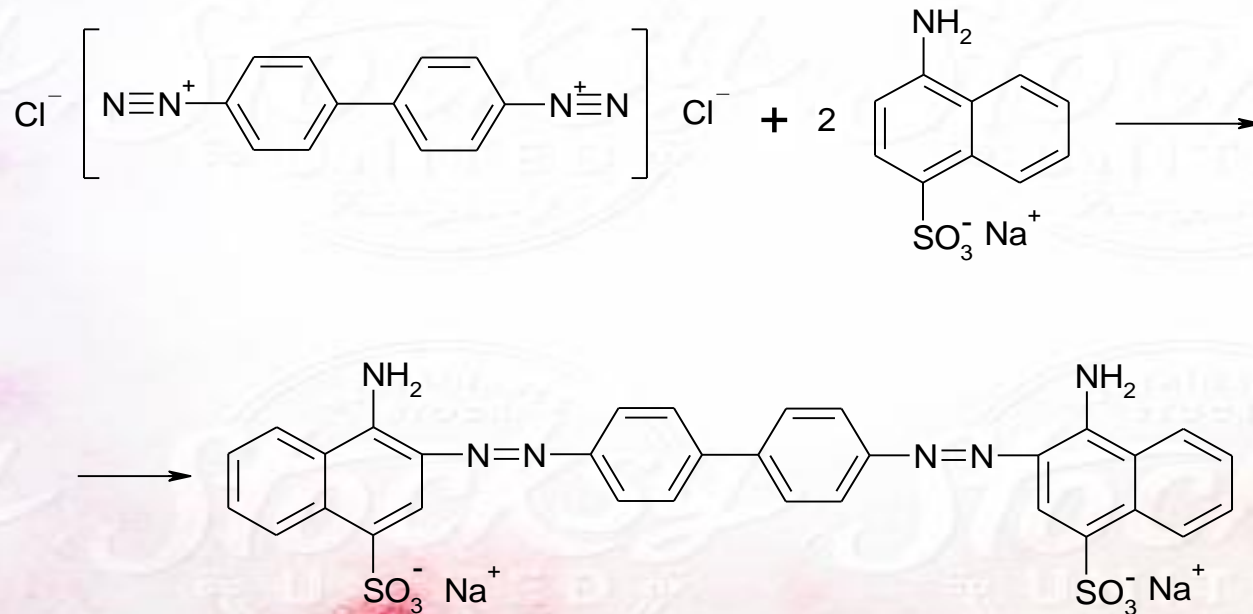
Колір бензидинових барвників завжди глибший, ніж колір моноазобарвників, які б утворилися при розриві молекули за місцем біфенільного зв'язку. До бензидинових дисазобарвників відносяться Конго червоний (35) та його похідні Бензопурпурін 4Б (36) та Бензопурпурін 10Б (37).



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

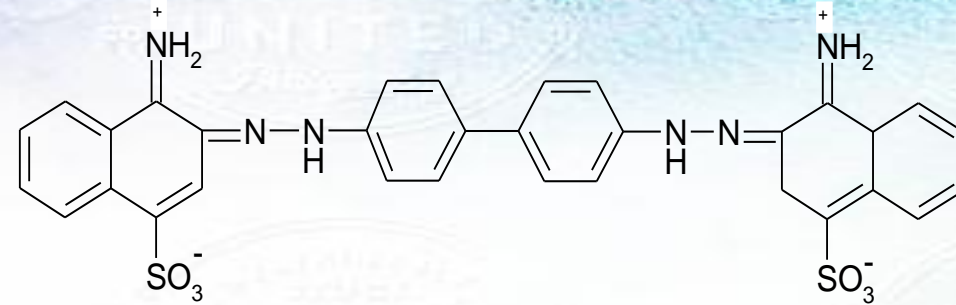
Похідні діамінів. Конго червоний

Конго червоний виходить шляхом поєднання діазотованого бензидину з нафтіоновою кислотою:



Похідні діамінів. Конго червоний

Конго червоний широко застосовується як індикатор. У кислому середовищі барвник набуває хіноїдної структури і колір його змінюється на синій :



Конго «синій» (38)

