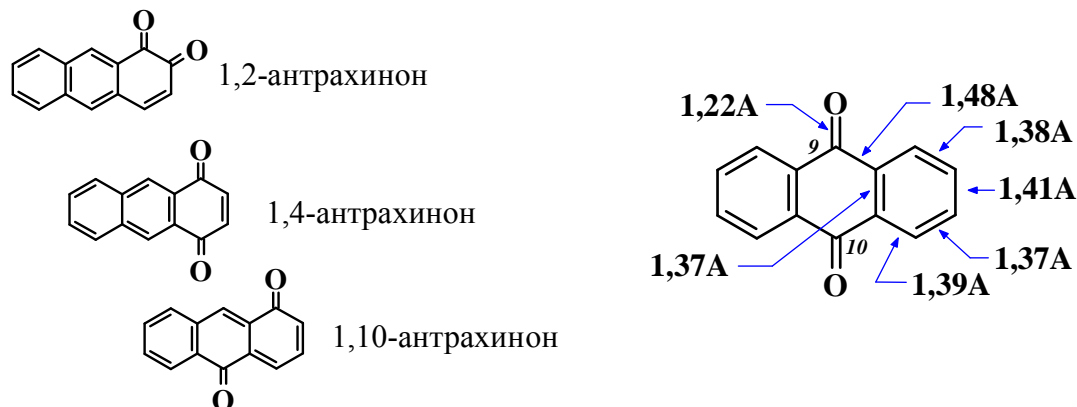


6. Антрахиноновые красители

Антрахиноновые красители являются замещенными 9,10-антрахинона, который в дальнейшем будет называться просто антрахиноном, в отличие от изомерных ему 1,2-, 1,4- и 1,10-антрахинонов, которые не имеют технического применения.



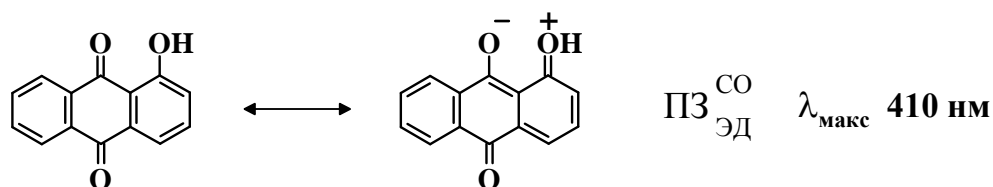
Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что в молекуле антрахинона **не происходит полного выравнивания С-С связей**. Если длины связей в бензольных кольцах близки таковым в бензоле, где они составляют 1,39Å, то четыре связи **ОС–С** 1,48Å оказываются существенно простыми, а две **О=С** связи длиной 1,22Å являются типичными двойными связями.

Иными словами в антрахиноне до некоторой степени **автономно сосуществуют две кольцевые π-системы**, которые связаны разобщающими карбонильными группами – сильными ЭА-заместителями. Результатом этого является необычная реакционная способность соединений антрахинонового ряда и своеобразная зависимость между строением и цветом производных антрахинона.

6.1. Строение и цвет

Незамещенный антрахинон имеет слабо-желтую окраску. Она обусловлена наличием в его электронном спектре малоинтенсивной полосы электронного $n \rightarrow \pi^*$ перехода, длинноволновый склон которой захватывает видимую область приблизительно до 420 нм.

Введение ЭД-заместителя **в любое положение молекулы антрахинона** приводит к взаимодействию между ним и одной из карбонильных групп по более или менее длинной цепочке сопряженных двойных связей.



В результате в электронном спектре появляется длинноволновая полоса переноса заряда (с ЭД заместителя на ЭА карбонильную группу) и замещенный антрахинон, в данном случае α -гидроксиантрахинон, приобретает интенсивную оранжевую окраску.

Положение полосы в видимой области спектра, а, следовательно, и цвет производного определяется местоположением, величиной электронного эффекта и количеством вводимых в молекулу антрахинона заместителей.

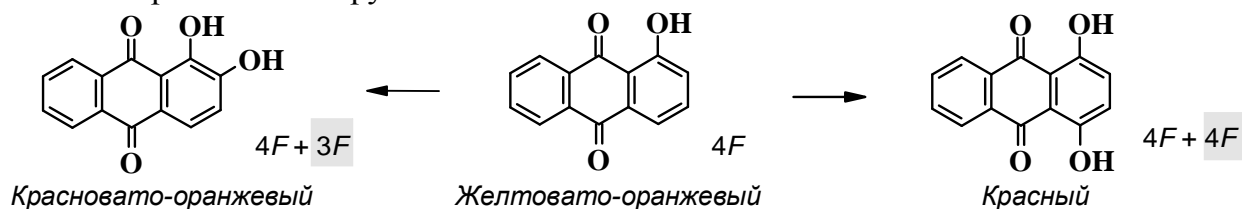
Существующая зависимость между строением и цветом производных может быть сформулирована **в виде шести эмпирических правил**, которые, тем не менее, имеют логичное объяснение в рамках метода возмущения молекулярных орбиталей.

Первое правило. При одинаковой природе ЭД-заместителей α -замещенные антрахинона имеют более глубокий цвет, чем β -замещенные.



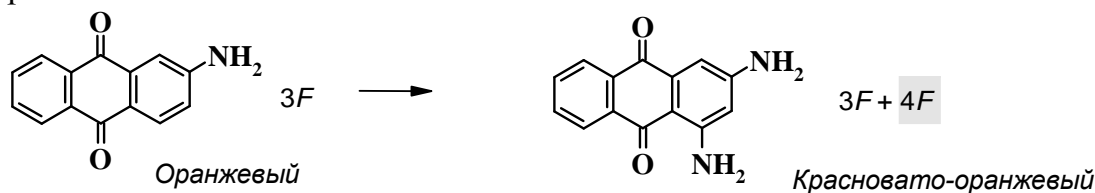
ЭД-заместитель в α -положении вступают в сопряжение с соседней карбонильной группой по четырехзвенной ($4F$) цепочке сопряженных связей. В β -замещенных ЭД-заместитель взаимодействует с дальней карбонильной группе, но по более короткой трехзвенной ($3F$) цепочке.

Второе правило. Введение второго ЭД-заместителя в то же бензольное ядро приводит к **значительному углублению цвета**, если он вступает во взаимодействие с другой карбонильной группой.

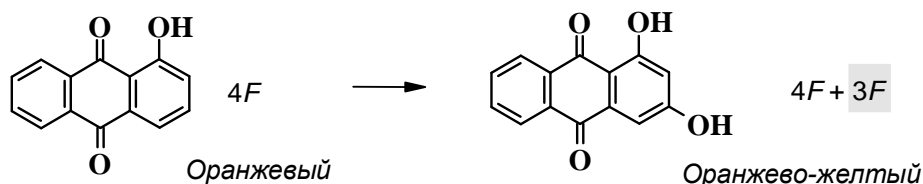


При этом наблюдается большее углубление цвета, если взаимодействие нового ЭД-заместителя с карбонильной происходит по более длинной цепочке.

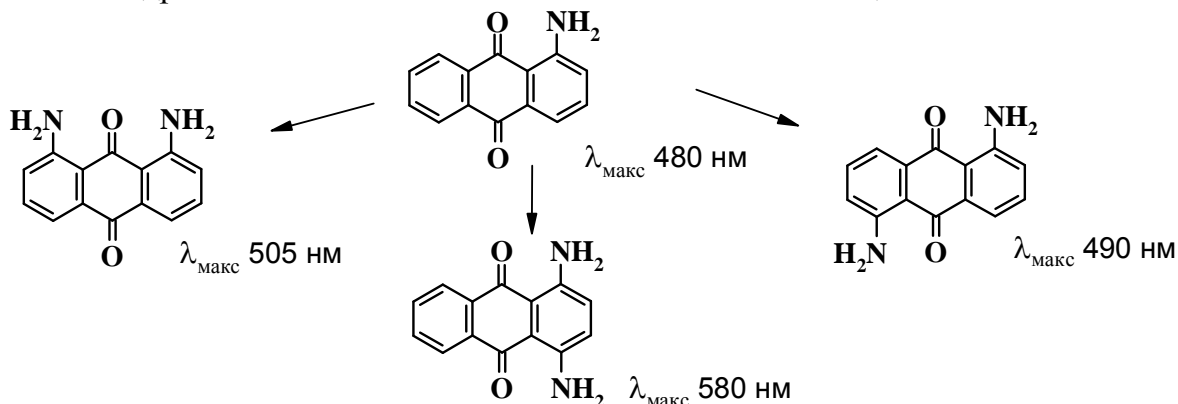
Третье правило. Введение второго ЭД-заместителя в то же бензольное ядро сопровождается **незначительным углублением цвета**, если он вступает во взаимодействие с той же карбонильной группой, что и первый, но по более длинной цепочке сопряжения.



Четвертое правило. Введение второго ЭД-заместителя в то же бензольное ядро вызывает **повышение цвета**, если он вступает во взаимодействие с той же карбонильной группой, что и первый заместитель, но по более короткой цепочке сопряжения.



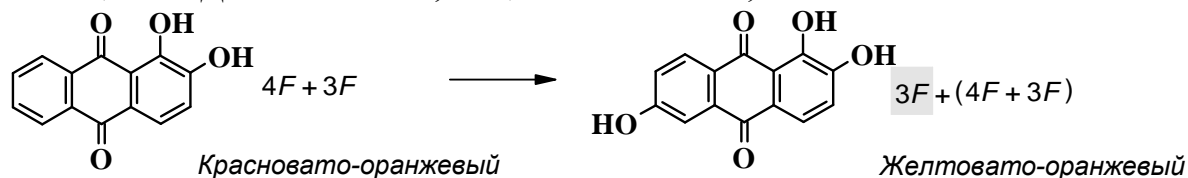
Пятое правило. Поскольку карбонильные группы разобщают сопряженные системы бензольных ядер в антрахиноне, введение второго ЭД-заместителя в другое бензольное ядро оказывает значительно меньшее влияние на цвет.



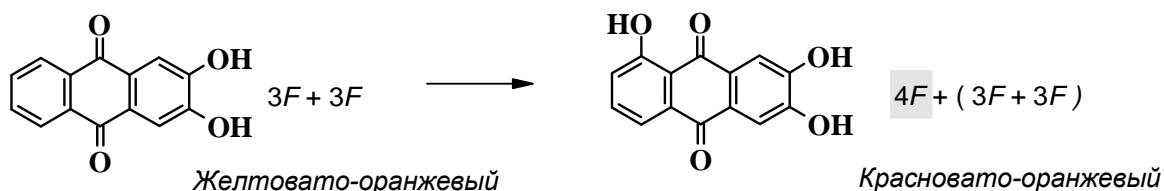
Вместе с тем, если второй заместитель вступает в сопряжение с той же карбонильной группой, что и первый (при одинаковой протяженности цепочки сопряжения) происходит немного большее углубление цвета.

Шестое правило. Влияние третьего и последующих ЭД-заместителей подчиняется тем же закономерностям, а именно,

- если новый заместитель оказывается ближе к карбонильной группе, чем один из имеющихся ЭД-заместителей, то цвет повышается;



- если новый заместитель размещается дальше, то цвет производного углубляется.



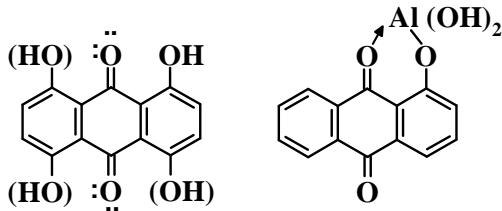
Таким образом, **хромофорная система антрахиноновых красителей характеризуется** наличием замкнутой системы сопряженных связей, состоящей из двух бензольных ядер, несущих ЭД-заместители, и соединяющих бензольные кольца двух карбонильных групп, которые исполняют роль концевых ЭА-заместителей.

В зависимости от природы ЭД-заместителей, которые вступают в сопряжение с карбонильными группами и образуют главную хромофорную систему, антрахиноновые красители делятся на пять групп.

1. Гидроксиантрахиноновые (ализариновые) красители.
2. Аминоантрахиноновые красители.
3. Ациламиноантрахиноновые красители.
4. Карбазолированные антримиды.
5. Антрахинонилоксадиазоловые красители.

6.2. Гидроксиантрахиноновые (ализариновые) красители

Гидроксиантрахиноны и их лейкосоединения не обладают сродством к целлюлозным волокнам и поэтому не могут применяться в качестве прямых или кубовых красителей. Ограниченное значение в крашении целлюлозных материалов приобрели только те гидроксиантрахиноны, в молекулах которых имеется не менее одной HO-группы в α -положении, то есть в положении 1, 4, 5, 8 ядра антрахинона.



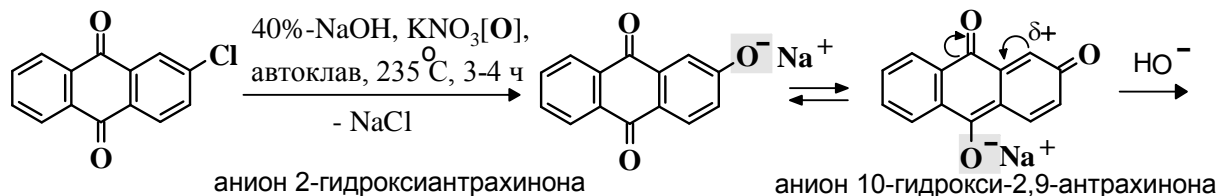
Нахождение в *peri*-положении пространственно сближенной карбонильной (C=O) и гидроксильной групп обуславливает возможность образования устойчивых внутрикомплексных соединений с металлами. Поэтому замещенные α -гидроксиантрахиноны могут применяться в качестве **протравных красителей**.

Гораздо большее практическое значение имеет **1,4-дигидроксиантрахинон** (*Хинизарин*) и **1,5-дигидроксиантрахинон** (*Антраруфин*), которые используются как промежуточные продукты в синтезе ценных аминоантрахиноновых красителей.

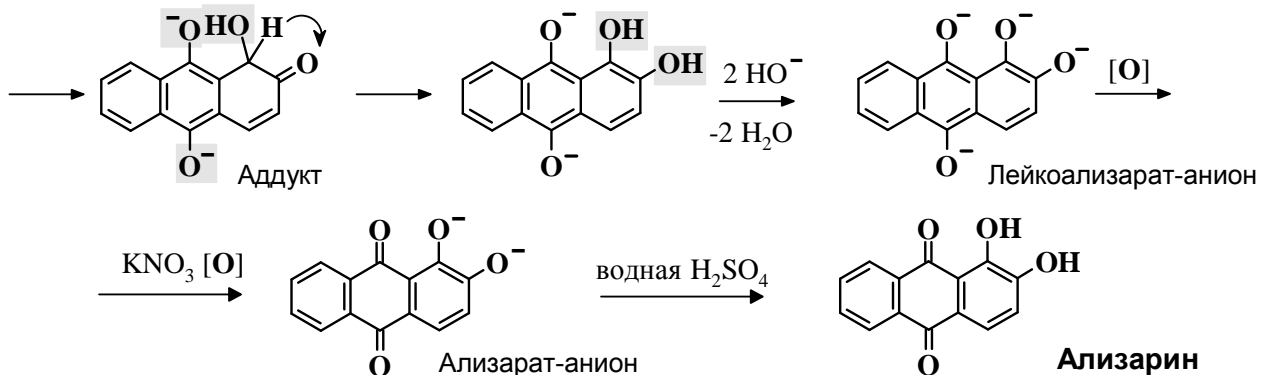
Представителем гидроксиантрахиноновых красителей является **Ализарин** – 1,2-дигидроксиантрахинон. Он был известен уже в доантичные времена и добывался из корней марены. Этот краситель и дал название всей группе протравных красителей.

Ализарин в промышленности получают главным образом **окислительным щелочным плавлением 2-хлорантрахинона** (фталевый ангидрид, хлорбензол, AlCl_3 , H_2SO_4).

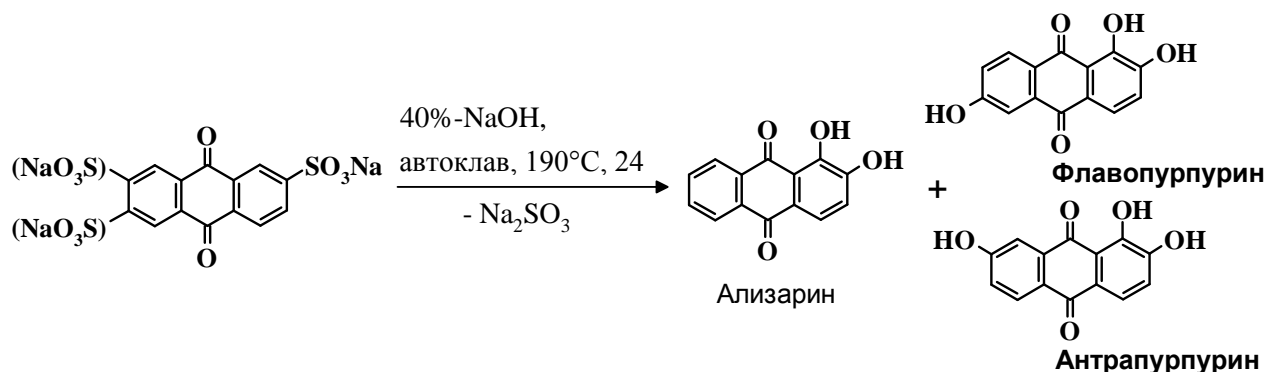
Процесс проводят в автоклаве в 40-50%-ом водном растворе NaOH при 235°C под давлением в течение 4 ч в присутствии KNO_3 в качестве окислителя.



Образующийся в начале анион 2-гидроксиантрахинона, далее реагирует в таутомерной форме аниона 10-гидрокси-2,9-антрахинона, подвергаясь нуклеофильной атаке гидроксид-аниона в положение 1. Аддукт перегруппировывается в Лейкоализарат, который затем окисляется в Ализарат-анион.

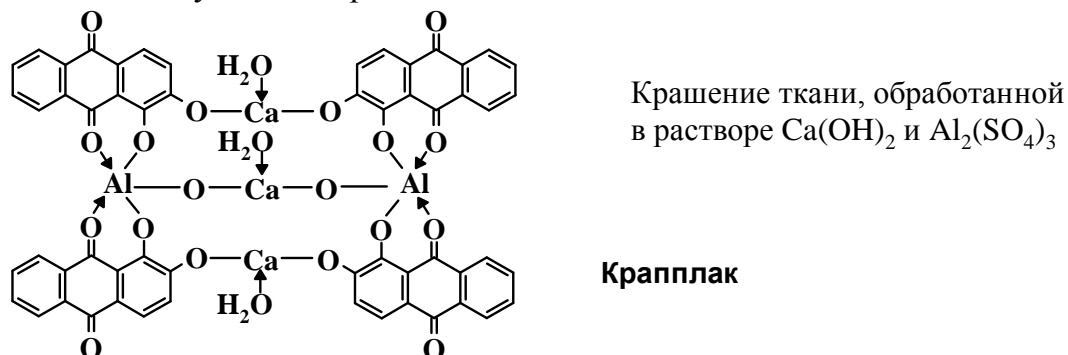


По другому способу Ализарин получают нагреванием натриевой соли антрахинон-2-сульфокислоты в 40%-м растворе NaOH в присутствии NaNO_3 при 180-200°C в течение 20-25 ч. Антрахинон-2-сульфонат натрия или «серебристая соль» (антрахинон, 40% олеум, 120°C) всегда содержит примесь 2,6- и 2,7-антрахинондисульфокислоты. Поэтому в результате окислительной щелочной плавки **наряду с Ализарином** образуется 1,2,6- и 1,2,7-тригидроксиантрахиноны - красители **Флавопурпурин** и **Антрапурпурин**.



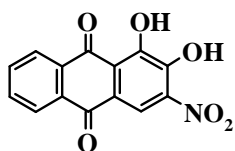
Их присутствие придает желтоватый оттенок красной окраске, обычно получаемой с помощью индивидуального Ализарина.

Крашение Ализарином хлопка проводят по алюминиево-кальциевой протраве. При этом на волокне образуется ярко-красное с синеватым оттенком внутрикомплексное соединение следующего строения.

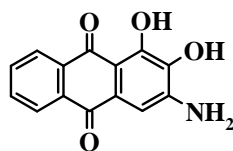


Под названием **Крапплак** алюминиево-кальциевое соединение Ализарина применяется для изготовления высококачественных художественных и полиграфических красок красного цвета.

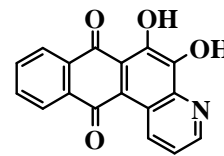
С солями других металлов **Ализарин** образует комплексные соединения других цветов: с $\text{Cr}^{(3+)}$ - **коричневое**, с $\text{Fe}^{(3+)}$ - **фиолетовое**, но они не нашли широкого применения. Из-за сложности процесса протравного крашения Ализарин, его 3-нитро-, 3-аминозамещенные и дигидроксифталойлхинолин, получаемый конденсацией 3-аминоантрахинона с глицерином по Скраупу, в настоящее время не применяются.



Ализариновый оранжевый

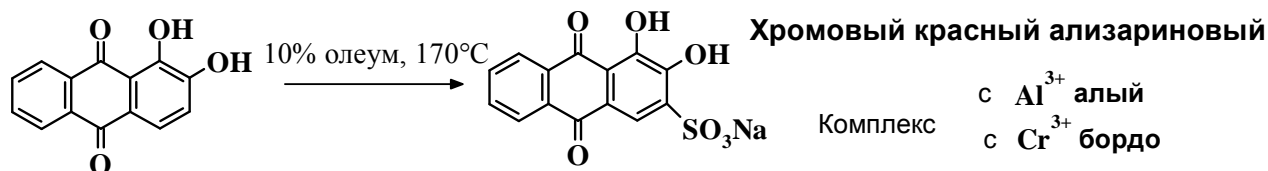


Ализариновый каштановый Б



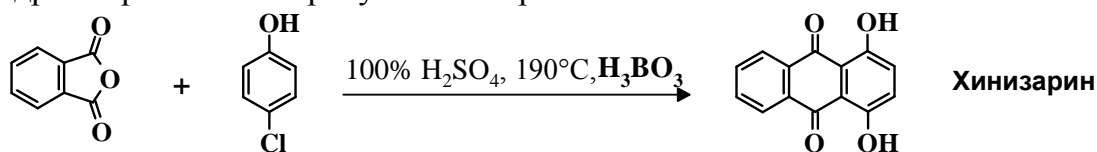
Ализариновый синий

Хромовый красный ализариновый получают сульфированием Ализарина 10%-ым олеумом при 170°C, при этом сульфогруппа вступает в положение 3.



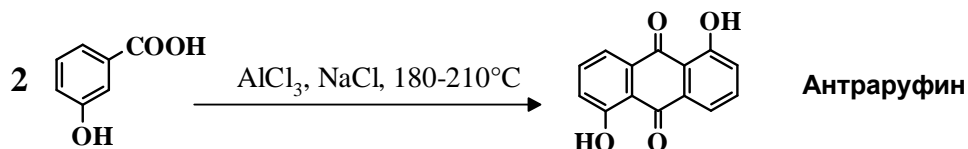
Этот краситель окрашивает шерсть в алый цвет по алюминиевой протраве, в цвет бордо - по хромовой протраве, образуя светостойкие и устойчивые к мокрым обработкам окраски.

Хинизарин (1,4-дигидроксиантрахинон) – ценный промежуточный продукт получают в промышленности конденсацией фталевого ангидрида с *n*-хлорфенолом в моногидрате при 190°C в присутствии борной кислоты.



В ходе реакции хлор замещается гидроксигруппой, чему способствует борная кислота, которая стабилизирует Хинизарин за счет образования инертного хелатного борного комплекса.

Антраруфин (1,5-дигидроксиантрахинон) можно получать по реакции ацилирования сплавлением *m*-гидроксибензойной кислоты со смесью AlCl_3 и NaCl при 180-210°C.



6.3. Аминоантрахиноновые красители

Вследствие более сильного ЭД-эффекта аминогруппы аминоантрахиноны окрашены значительно глубже гидроксиантрахинонов. Наиболее важной областью их применения является получение красителей фиолетового, синего, голубого и зеленого цветов. Именно в этом спектральном диапазоне аминоантрахиноновые красители обеспечивают непревзойденную комбинацию яркости и чистоты цветов с высокой светостойкостью получаемых окрасок. В ассортименте аминоантрахиноновых красителей имеются и представители оранжевого и красного цветов, но тогда их молекулы, как правило, содержат помимо аминогруппы, HO -, RO - или PhO -группы.

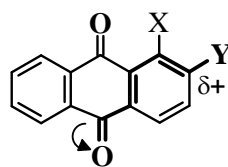
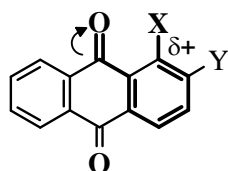
6.3.1. Методы получения аминоантрахинонов

При получении аминоантрахинонов применяют два подхода.

Первый заключается в восстановлении нитроантрахинонов с помощью сульфида Na_2S или гидросульфида натрия NaHS .

Во втором используют способность антрахинона обменивать имеющиеся в бензольных ядрах заместители на амино-, алкиламино- и ариламино-группы.

Реакции аминирования протекают по механизму нуклеофильного замещения S_{NAr} и осуществляются достаточно легко, благодаря активирующему влиянию двух электроноакцепторных $C=O$ групп, которое распространяется как в α -, так и β -положения антрахиноновой системы.



В случае ди- и полизамещенных антрахинона аминирование может быть проведено **избирательно** и **ступенчато**. При этом следует руководствоваться следующими закономерностями и приемами.

Первое. Заместители в α -положении замещаются легче, чем в β -положении, поэтому монозамещение удастся осуществить в определенном температурном интервале и соотношении реагентов.

Второе. Соли меди $CuSO_4$, $Cu(CH_3OO)_2$, смесь $CuCl$ и Cu^0 , и другие соединения катализируют нуклеофильное замещение, поэтому их часто применяют для того, чтобы облегчить второе замещение в β -положении.

Третье. Используется различие в подвижности заместителей в антрахиноновом ядре, которая уменьшается в ряду:



Это позволяет, например, при наличии в 1,4-положениях различных заместителей заменять только одну, более подвижную группу.

Четвертое. Одинаковые заместители в равноценных 1,4-, 1,5- или 1,8-положениях антрахинона **замещаются последовательно**. Изменяя величину избытка аминирующего реагента, поддерживая определенный температурный режим реакции, используя борную кислоту, которая, по-видимому, образует дезактивирующий моноборхелатный цикл, можно получать **несимметричные продукты**. После введения аминогруппы, которая является сильным ЭД-заместителем, нуклеофильная активность остальных положений в антрахиноновом ядре снижается.

Перечисленные выше особенности нуклеофильного замещения производных антрахинона будут проиллюстрированы на примерах получения аминокрасителей различных технических классов.

6.3.2. Дисперсные, жирорастворимые, катионные и кислотные аминокрасители

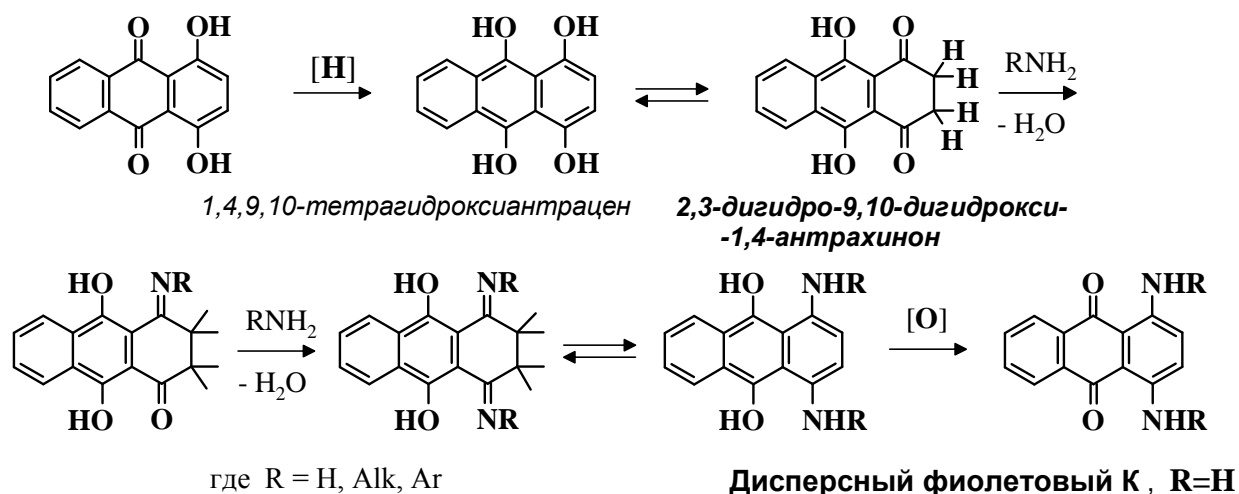
Характерной особенностью строения аминокрасителей является сравнительно небольшой размер хромофорной системы, которая обеспечивает большое разнообразие цветов, высокую интенсивность и яркость окрасок. Это обстоятельство позволяет на основе антрахинона получать компактные и легко диффундирующие в текстильные волокна молекулы, обладающие свойствами **дисперсных, катионных и кислотных** красителей.

Первые два технических класса предназначены для окрашивания высококристаллических и плотноупакованных химических волокон. Кислотные красители позволяют прокрашивать объемное шерстяное волокно, кожу и мех.

Аминоантрахиноны, в которых отсутствуют карбоксильные и сульфогруппы, умеренно растворимы в органических средах и могут применяться как яркие и светостойкие красители **для окрашивания пластмасс, жиров, растворителей**. Некоторые представители аминоантрахиноновых красителей представляют интерес как **дихроичные красители** для жидкокристаллических систем (поглощают или не поглощают свет в зависимости от направления светового поляризованного потока) и как **голубые компоненты** цветного фотографического диффузионного процесса.

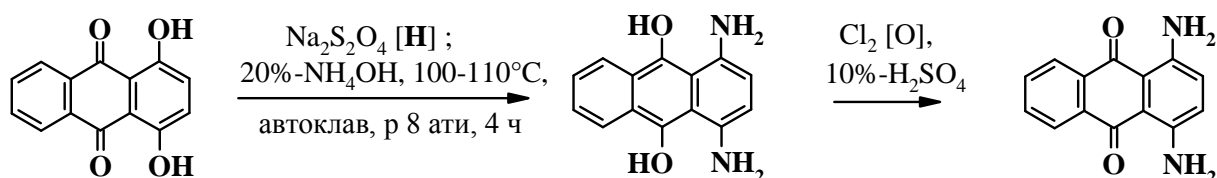
Дисперсный фиолетовый К (1,4-диаминоантрахинон) получают аминированием Хинизарина.

При его синтезе используется свойство Лейкохинизарина (продукта восстановления хинизарина) существовать не в виде 1,4,9,10-тетрагидроксиантрацена, а в более стабильной таутомерной форме **2,3-дигидро-9,10-дигидрокси-1,4-антрахинона**.

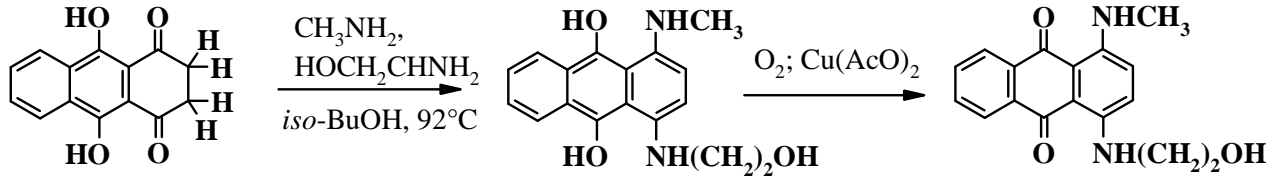


В таком хиноне **оксогруппы** постадийно замещаются аммиаком, первичным алкиламином или ариламином и образующееся лейкосоединение аминопроводных, окисляют кислородом воздуха или другим окислителем в соответствующий аминоантрахинон. Это общий механизм замещения, он реализуется и при получении других аминоантрахиноновых красителей, синтезе которых будет рассмотрен позднее.

1,4-Диаминоантрахинон (R=H) получают нагреванием Хинизарина и дитионита натрия $Na_2S_2O_4$ с 25%-ым водным раствором аммиака в автоклаве при $105^\circ C$ с последующим окислением лейкосоединения 1,4-диаминоантрахинона хлором в серной кислоте в краситель *Дисперсный фиолетовый К*.

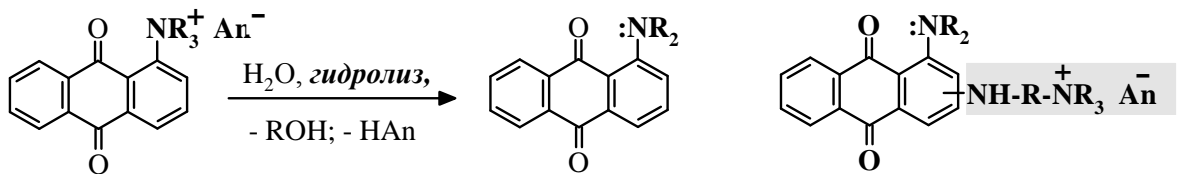


Взаимодействием лейкохинизарина с эквимольной смесью метиламина и этаноламина в *изо*-бутаноле при 92°C с последующим окислением кислородом воздуха в присутствии ацетата меди получают **Дисперсный синий К**, представляющий собой смесь 1,4-бис(алкиламино)производных с разными и одинаковыми алкильными остатками.

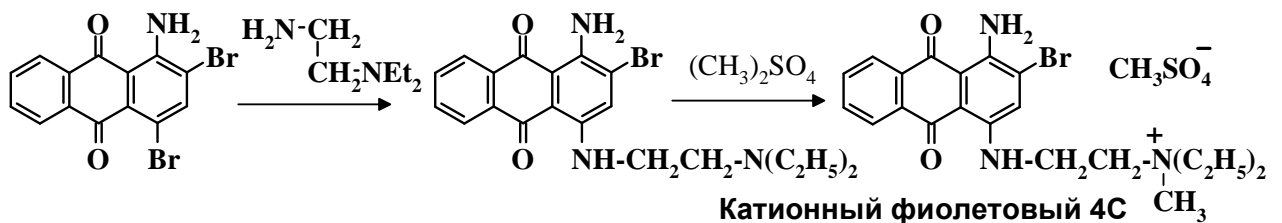


(смесь красителей симметричного и несимметричного строения) **Дисперсный синий К**

Основность аминогрупп, присоединенных непосредственно к ядру антрахинона, очень низка вследствие сильного электроакцепторного эффекта карбонильных групп. Поэтому **соли антрахинониламмония неустойчивы к гидролизу** и не могут быть использованы в качестве **катионных красителей**. Для получения катионных красителей применяют производные антрахинона, которые содержат химически стабильную алкиламмониевую группу в боковой цепи в составе алкильного заместителя.

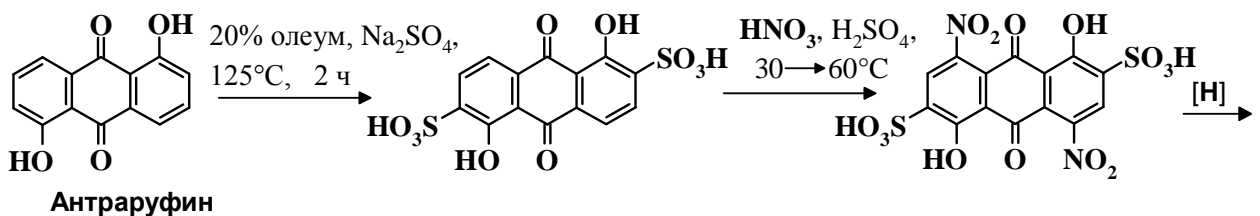


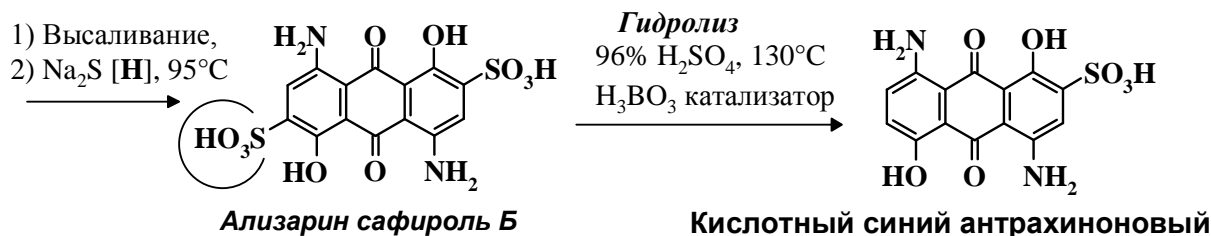
Катионный фиолетовый 4С получают аминированием 1-амино-2,4-дибромантрахинона 1-амино-2-диэтиламиноэтаном с последующим N-метилированием продукта замещения диметилсульфатом.



Кислотные антрахиноновые красители образуются в результате введения сульфогруппы в антрахиноновое ядро или арильный остаток ариламиногруппы, присоединенный к ядру антрахинона.

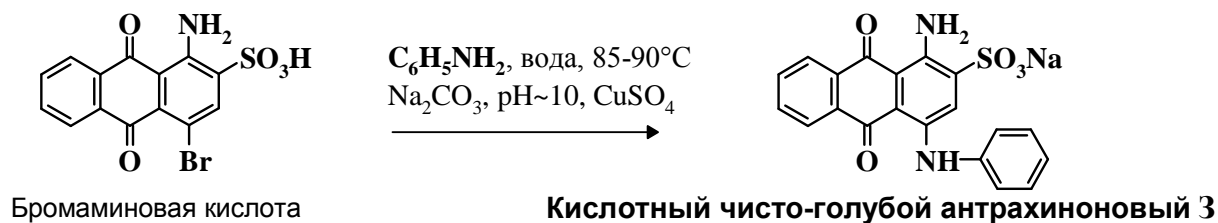
Кислотный синий антрахиноновый получают из 1,5-дигидроксиантрахинона (Антаруфина), последовательно осуществляя реакции сульфирования, нитрования, восстановления и гидролиза.





Гидролитическое отщепление одной сульфогруппы в синем красителе **Ализарин сафироль Б** необходимо для повышения устойчивости окрасок к действию солевых растворов и мыла. Образующийся **Кислотный синий антрахиноновый** дает на шерсти яркие синие с красным оттенком окраски, которые очень устойчивы к свету и мокрым обработкам.

Кислотный чисто-голубой антрахиноновый 3 получают реакцией бромаминовой кислоты с водной эмульсией анилина при $85-90^\circ\text{C}$ с добавкой Na_2CO_3 для поддержания $\text{pH} \approx 10$. В качестве катализатора используют CuSO_4 или смесь CuCl и Cu .

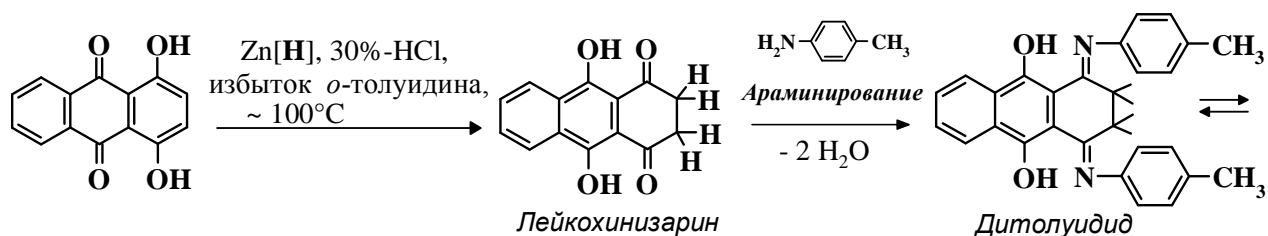


Замещение ускоряют восстановители, превращающие $\text{Cu}(2+)$ в $\text{Cu}(+)$, которая является истинным катализатором замещения.

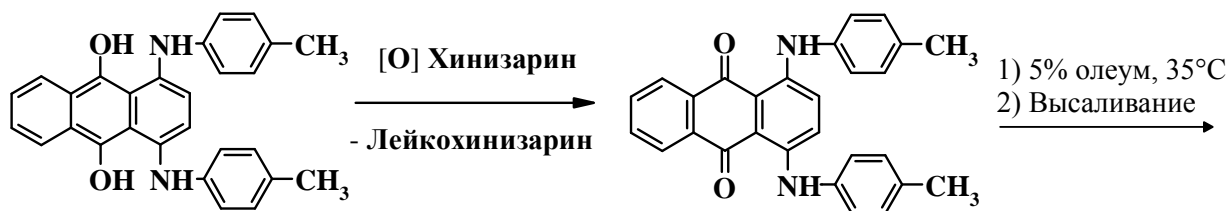
Группу ценных кислотных красителей получают замещением гидроксигрупп в хинизарине ариламиногруппами с последующим введением сульфогрупп в ариламиновый остаток.

Хромовый зеленый антрахиноновый получают из продукта замещения обеих гидроксигрупп в *Хинизарине* на остатки *пара*-толуидина.

Для этого смесь Хинизарина, соляной кислоты, (Zn) цинковой пыли нагревают в расплаве избытка *пара*-толуидина при 100°C , совмещая восстановление с реакцией арамирования. Образующийся в результате восстановления лейкохинизарин реагирует, как отмечалось выше, в таутомерной форме 2,3-дигидро-1,4-хинона.

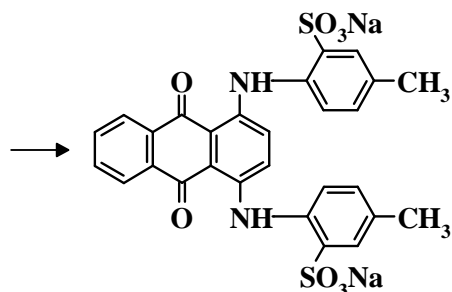


В таких случаях в реакцию вводят меньшее, чем стехиометрическое количество восстановителя (Zn) (не более 0,5 моль на 1 моль Хинизарина). Его достаточно, чтобы запустить реакцию арамирования. Остальная часть Хинизарина постепенно переходит в лейкохинизарин путем окисления образующейся лейкоформы 1,4-бис(*n*-толил-амино)антрахинона – продукта арамирования и вступает в реакцию.



Жирорастворимый зеленый антрахиноновый

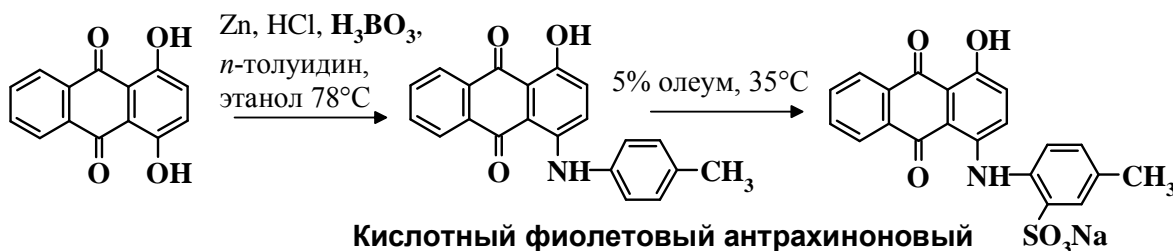
Продукт арамирования выкристаллизовывают разбавлением массы метанолом и после фильтрации сульфатируют слабым олеумом на холоду. Несульфированное основание красителя применяется для окрашивания пластмасс и восков под названием **Жирорастворимый зеленый антрахиноновый** и для крашения ацетатного волокна в массе под названием **Пигмент зеленый антрахиноновый А**.



Хромовый зеленый антрахиноновый

(Красит шерсть, шелк, кожу)

Кислотный фиолетовый антрахиноновый получают по аналогичной схеме. Арамирование *p*-толуидином проводят в мягких условиях – в кипящем этаноле в присутствии борной кислоты H_3BO_3 . Поэтому в результате реакции образуется монозамещенное - 1-гидрокси-4-(*n*-толиламино)антрахинон.



Кислотный фиолетовый антрахиноновый

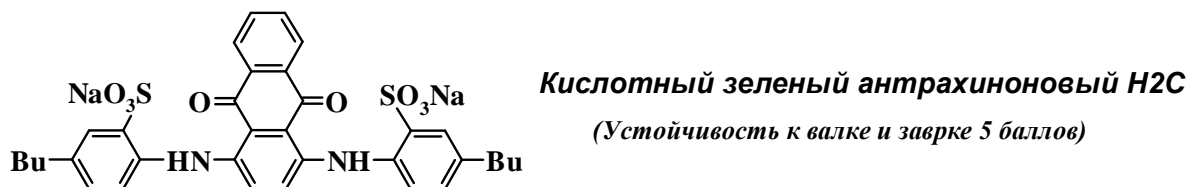
Этот краситель (*Кислотный фиолетовый антрахиноновый*) на шерсти и шелке образует светопрочные фиолетовые окраски, причем хромированием на волокне можно повысить устойчивость окрасок к стирке и мокрому трению.

Карболаны. Недостатком многих ярких и светостойких кислотных аминоантрахиноновых красителей является относительно низкая устойчивость окрасок к валке и мокрым обработкам при повышенной температуре. Специалисты английской фирмы ICI установили, что введение в молекулы таких красителей **длинных алкильных остатков с числом С-атомов от 4 до 20** заметно повышает их сродство к белковым волокнам и увеличивает устойчивость окрасок к валке и заварке материала до наивысших показателей (5 баллов). Модифицированные таким образом красители способны окрашивать белковые волокна из слабокислых и нейтральных ванн и, следовательно, пригодны для крашения меха, кожи и полшерсти.

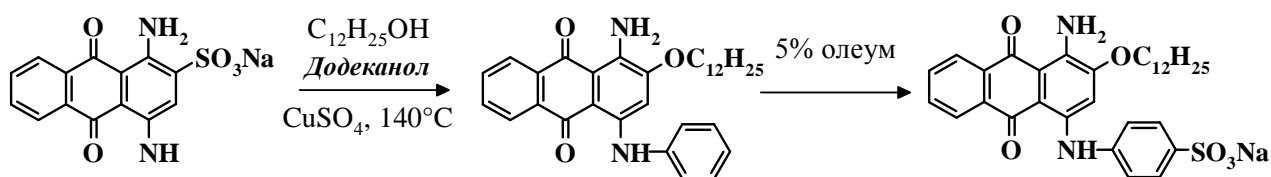
Эта ценная группа красителей получила название **Карболаны**, а в названиях их отечественных аналогов имеется буквенный индекс **Н**.

Алкильный остаток может быть связан с молекулой красителя любым способом: через С-атомы ядра антрахинона или ариламиногруппы, через атомы кислорода и т.д.

Так, **Кислотный зеленый антрахиноновый Н2С** получают аминированием хинизарина 4-бутиланилином с последующим сульфированием основания красителя.



Другой способ получения карболанов заключается в замещении сульфогруппы или атома брома в антрахиноне на алкоксигруппу. Таким путем, например, получают **Карболан фиолетовый 2Р**. Для этого Кислотный чисто-голубой антрахиноновый 3 нагревают в среде **додецилового спирта** в присутствии CuSO_4 и полученное основание красителя сульфатируют слабым олеумом.



Кислотный чисто-голубой антрахиноновый 3

Карболан фиолетовый 2Р

6.3.3. Активные аминоантрахиноновые красители

Проблема совмещения присущих аминоантрахиноновым красителям превосходных колористических свойств и прочностных показателей со способностью окрашивать целлюлозные волокна имеет несколько решений.

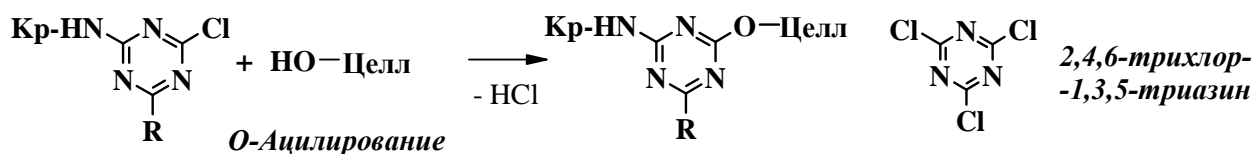
Один из наиболее эффективных способов заключается в том, что в аминоантрахиноновый краситель вводится специальная функциональная группа, которая способна реагировать с окрашиваемым волокном с образованием ковалентной связи. **Красители такого типа получили название активных красителей.** Получаемые с помощью активных красителей окраски исключительно устойчивы к мокрым обработкам и обладают повышенной светостойкостью.

На основе аминоантрахинонов обычно получают активные красители главным образом фиолетового, синего, голубого и зеленого цветов.

Активные красители **различаются** природой реакционноспособных (активных) группировок, обеспечивающих ковалентное связывание красителя с волокном.

В настоящее время важнейшими видами активных красителей являются триазиновые, пиримидиновые и винилсульфоновые красители.

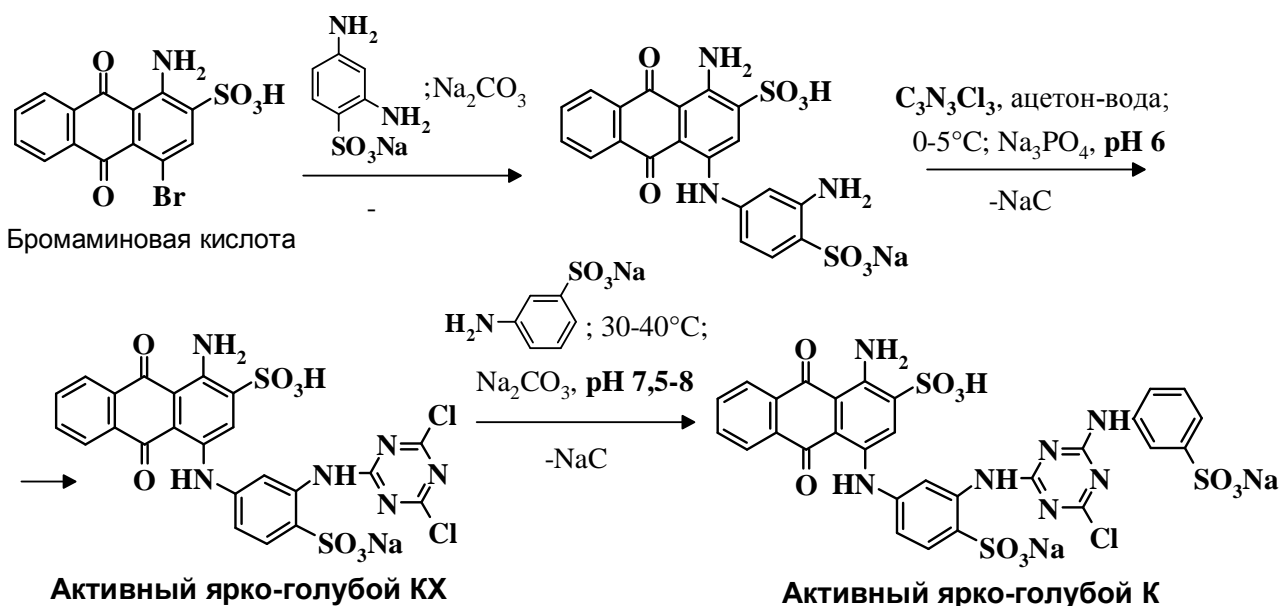
Триазиновые красители содержат легкоподвижные атомы Cl в составе гетероциклической системы 1,3,5-триазина, которая вступает в реакцию нуклеофильного замещения с гидроксильными группами целлюлозы и аминогруппами кератина шерсти.



Такой же принцип применяется и в синтезе активных триазиновых красителей. Их получают N-ацилированием первичной или вторичной аминогруппы в аминоантрахиноновом красителе **цианурхлоридом** (2,4,6-трихлор-1,3,5-триазин). При этом используется способность этого **трихлорангидрида циануровой кислоты** ступенчато замещать Cl-атомы. Первый замещается в водном растворе уже при 0?5 °C и pH 6-7, второй – при 20?40 °C и pH 7-8, третий – при 80?100 °C и pH 8-8,5.

Реакцию проводят в водной или водно-ацетоновой среде, добавляя к суспензии цианурхлорида раствор красителя. Для связывания выделяющегося HCl и поддержания оптимального значения pH вносят водный раствор соды, Na_2CO_3 или фосфата натрия, Na_3PO_4 .

Дихлортриазиновый краситель **Активный ярко-голубой КХ** получают взаимодействием бромаминовой кислоты с 2,4-диаминобензолсульфонокислотой с последующим ацилированием образовавшейся 1-амино-4-(3-амино-4-сульфофениламино)антрахинон-2-сульфонокислоты цианурхлоридом.



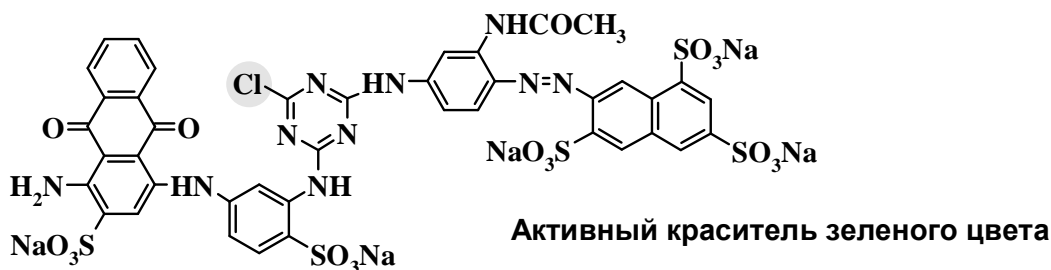
Дихлортриазиновые красители очень реакционноспособны, и в процессе крашения при 35-40°C с целлюлозой химически реагирует не более 40% красителя. Остальная часть гидролизуется, в молекулах атомы Cl заменяются на HO-группы. Гидролизированный краситель утрачивает способность реагировать с волокном и бесполезно терется при промывке окрашенной ткани.

Поэтому большее практическое значение имеют **моноклортриазиновые красители**, которые реагируют с волокном при 80-90°C и менее подвержены гидролизу.

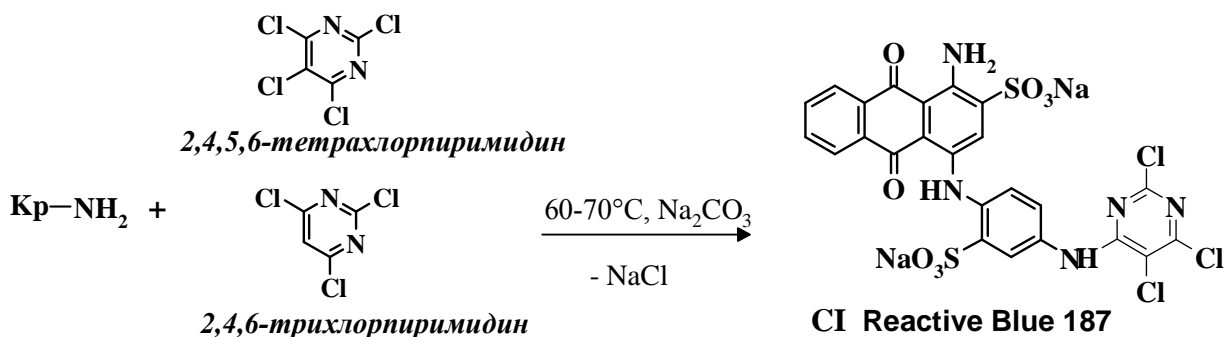
Их получают ацилированием дихлортриазиновым красителем бесцветного амина или аминоазокрасителя, если хотят получить эффект внутримолекулярного смешения цветов, используя разобщающее действие триазинового кольца.

Так при взаимодействии **Активного ярко-голубого КХ** с метаниловой кислотой при 40°C и pH 7,5-7,8 в триазиновом кольце происходит замещением второго атома хлора и образуется **Активный ярко-голубой К..**

Аналогичная реакция с желтым аминоазокрасителем дает монохлортриазиновый краситель зеленого цвета с гибридной хромофорной системой.



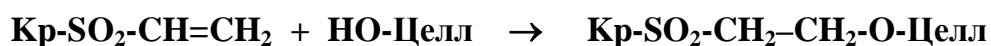
Пиримидиновые красители содержат реакционноспособные атомы Cl в составе гетероциклической системы пиримидина. Активные красители получают ацилированием достаточно основной NH_2 -группы аминоантрахинонового красителя с помощью 2,4,5,6-тетрахлорпиримидина или 2,4,6-трихлорпиримидина.



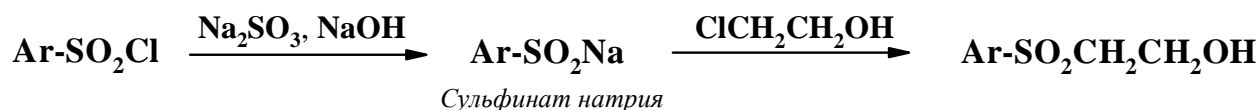
Подвижность Cl-атомов в хлорпиримидинах ниже, чем в хлортриазинах, поэтому замещение первого атома хлора в гетероцикле происходит при 60-70°C, а химическая фиксация на окрашиваемом материале возможна в более жестких условиях – при температуре выше 100°C. Однако меньшая реакционная способность активных пиримидиновых красителей сопряжена с большей устойчивостью к гидролизу и более высокой степенью фиксации (до 80%) по сравнению с хлортриазиновыми аналогами.

Винилсульфоновые красители содержат β -сульфатоэтилсульфонильную группу ($-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{Na}$), которая образует **активную винилсульфоновую группу** ($-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) при действии щелочного агента в процессе крашения.

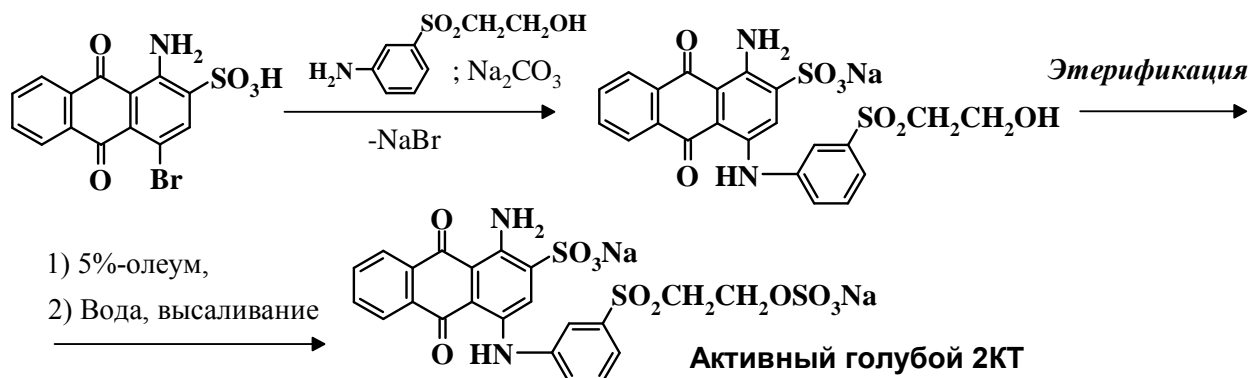
Только после этого происходит химическое взаимодействие винилсульфонового красителя с целлюлозой в результате O-алкилирования гидроксильных групп волокна, которое протекает при 60-70°C.



Носитель активного центра β -сульфатоэтилсульфонильная группа формируется на заключительном этапе синтеза активного винилсульфонового красителя из β -гидроксиэтилсульфонильной функциональной группы-предшественницы, которая формируется в составе одного из промежуточных продуктов следующим образом.



Так **Активный голубой 2КТ** получают взаимодействием бромаминовой кислоты с 3-(β-гидроксиэтилсульфонил)анилином в присутствии соды с последующей этерификацией ОН-группы в красителе 3-5%-ым олеумом или хлорсульфоновой кислотой.

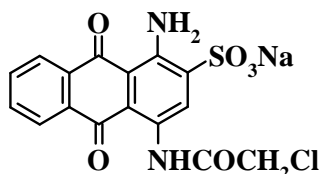


Винилсульфоновые красители довольно устойчивы к гидролизу, степень ковалентного связывания целлюлозным волокном достигает 75%.

Факультативно

Многие активные триазиновые и винилсульфоновые красители (особенно последние) могут окрашивать не только целлюлозные волокна, но и белковые и полиамидные волокна, реагируя с NH_2 -группами волокна. Однако для крашения этих волокон удобнее применять специальные активные красители для шерсти и шелка, которые полнее фиксируются на волокне.

Например, **Цибалан ярко-голубой ГЛ**, содержит в качестве активной группировки хлорацетиламино-группу.



Цибалан ярко-голубой ГЛ
активный краситель для шерсти

Активность (подвижность) атома хлор вызвана поляризацией связи C-Cl . Эти красители вступают в реакцию нуклеофильного замещения с аминогруппами шерсти и капрона с образованием ковалентной связи $\text{Cr-NHCOCH}_2\text{-HN-Шерсть}$.

6.4. Ациламиноантрахиноновые красители

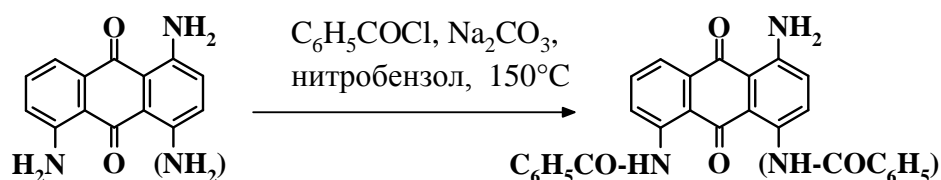
Установлено, что повышению сродства к целлюлозе водорастворимых красителей способствует несколько факторов. Так наращивание линейных размеров молекул при сохранении плоской конфигурации позволяет реализовать межмолекулярные взаимодействия (силы Ван дер Ваальса и Лондона, 2-5 кДж/моль) с линейной молекулой целлюлозы. Еще более эффективным оказывается введение заместителей, обеспечивающих образование водородных связей (20-30 кДж/моль) с гидроксильными группами целлюлозы.

Этот традиционный подход используется и в ряду антрахиноновых красителей для придания им **субстантивности**. В молекулу антрахинона вводят несколько ациламидных групп (ArCONH-), которые являются наилучшими заместителями для образования водородных связей с целлюлозным волокном.

В результате продукты восстановления ациламиноантрахинонов – растворимые в воде лейкосоединения приобретают ярко выраженное сродство к целлюлозному волокну. Таким образом, ацилирование аминоантрахиноновых красителей позволяет получать **кубовые красители**.

Вместе с тем ацилирование аминогруппы вызывает уменьшение ЭД-эффекта этих заместителей, что приводит к повышению цвета соединения. Поэтому для **ациламиноантрахиноновых красителей** характерны только оттенки желтого, оранжевого и красного цвета, но все закономерности влияния ЭД-заместителей в антрахиноновом ядре полностью распространяются и на ациламиногруппы.

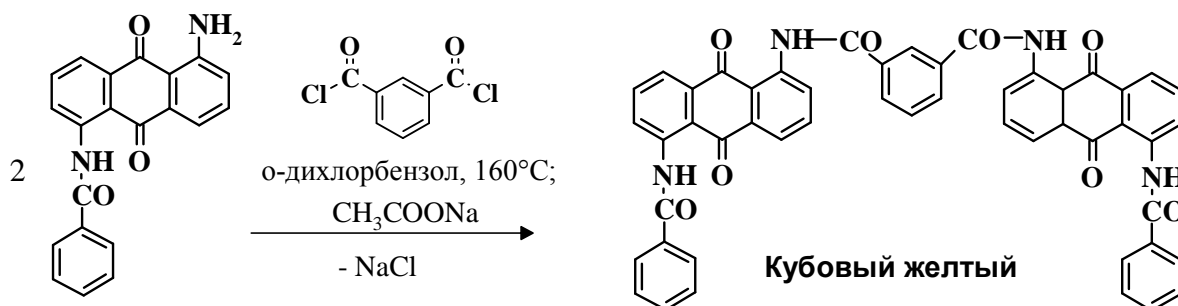
В качестве исходных соединений обычно используют **1-амино-5-бензоиламиноантрахинон** или **1-амино-4-бензоиламиноантрахинон**. Их получают нагреванием при 150°C в нитробензоле соответствующего диаминоантрахинона с эквимольным количеством бензоилхлорида в присутствии соды.



В реакции также образуется немного 1,5- или 1,4-добензоиламиноантрахинона, но при охлаждении до 120°C примесь выпадает в осадок и может быть отделена фильтрованием. Из холодного фильтрата выделяются целевые монобензоильные производные. Для получения кубовых красителей такие аминоантрахиноны ацилируют **дихлорангидридами кислот** (изофталевой, терефталевой, 4,4'-бифенилдикарбоновой) в среде высококипящих растворителей (нитробензол, о-дихлорбензол, трихлорбензол) при $150\text{--}170^\circ\text{C}$.

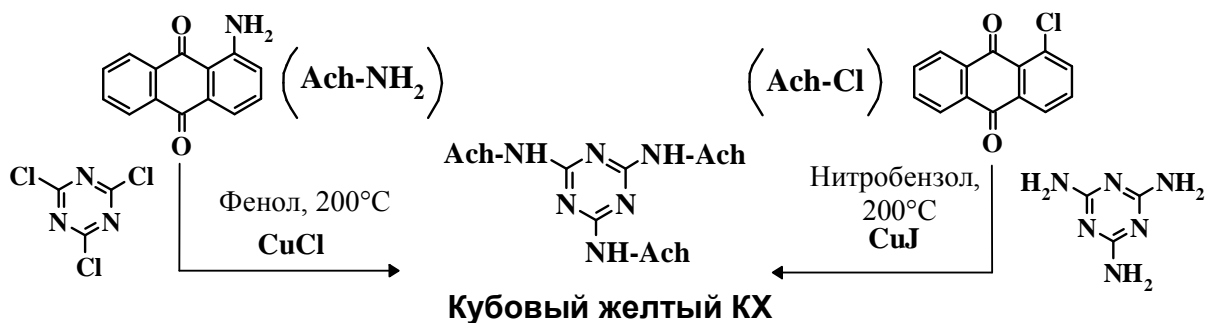
Для связывания образующегося HCl применяют Na_2CO_3 , CH_3COONa , MgO , также возможно его улавливание в виде газа в абсорбере.

Так получают **Кубовый желтый**, исходя из 1-амино-5-бензоиламиноантрахинона и хлорангидрида изофталевой кислоты.



Недостатками красителей этого типа является умеренная светостойкость (всего 4-5 баллов) и сенсбилизация фотохимического разрушения волокна красителями желтого и оранжевого цветов.

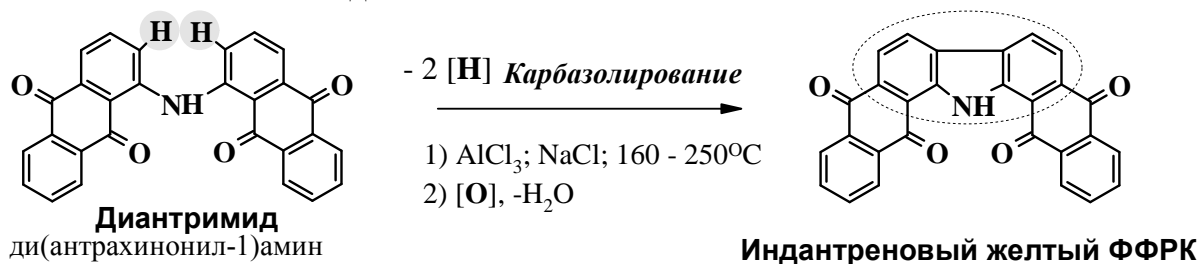
Лишены этих недостатков высокопрочные красители, которые получают ацилированием аминоантрахинона **цианурхлоридом**. Например, из 1-аминоантрахинона в кипящем феноле в присутствии **CuCl** образуется **Кубовый желтый КХ**.



Однако более удобным способом синтеза этого красителя является взаимодействие 1-хлорантрахинона с нетоксичным **меламином** в нитробензоле при 200°C в присутствии **CuI**. Высокое сродство красителя к целлюлозному волокну и устойчивость к мокрым обработкам в этом случае обеспечивается присутствием 1,3,5-триазинового цикла.

6.5. Фталоилкарбазолы или карбазолированные антримиды

Антримидами называют вторичные амины, в которых остатки антрахинона соединены иминой группой (-NH-мостик). Простейшие из них **диантримиды**, например, ди(антрахинонил-1)амин содержит только два остатка антрахинона (см. рисунок), **триантримиды** – ди(антрахинониламино)антрахиноны состоят из трех остатков антрахинона, связанных двумя иминой группами, **тетраантримиды** содержат четыре антрахиноновых остатка и т.д.

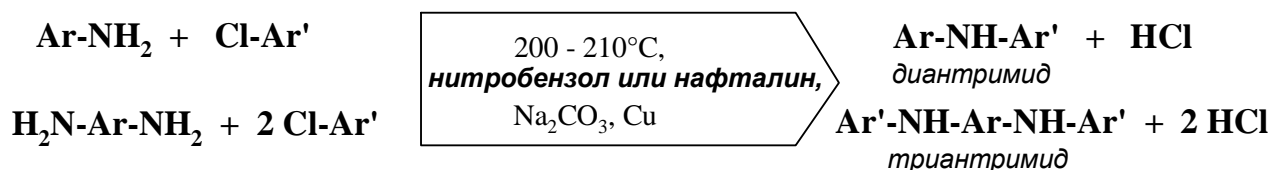


При отщеплении двух атомов водорода и связывании 2,2'-положений в диантримиде формируется пятичленный цикл и образуется гетероциклическая система, в которой ядро пиррола конденсировано с двумя остатками антрахинона, как, например, в красителе **Индантреновый желтый ФФРК**. Такую систему можно назвать и **фталоилкарбазолом**, если рассматривать её как продукт «конденсации» карбазола (дибензопиррола) с двумя молекулами фталевого ангидрида.

Отсюда первое название этой группы красителей. Поскольку фталоилкарбазолы получают дегидроциклизацией антримидов, их также называют **карбазолированными антримидами**, а процесс замыкания гетероцикла – «**карбазолированием**».

Плоское строение фталоилкарбазолов обуславливает повышенное сродство их лейкосоединений к целлюлозному волокну. При этом наблюдается возрастание сродства по мере увеличения числа карбазолированных остатков антрахинона или в результате введения в молекулу ациламиногрупп. Поэтому фталоилкарбазолы применяются как кубовые красители, образующие на хлопке исключительно устойчивые окраски.

Общим способом получения ди- и триантримидов является взаимодействие аминоантрахинонов с хлорантрахинонами при 200-210°C в среде высококипящих органических растворителей (нитробензол, нафталин) в присутствии кислотосвязывающих средств (Na_2CO_3 , CH_3COONa , MgO) и медного катализатора (Cu , Cu^{2+}).

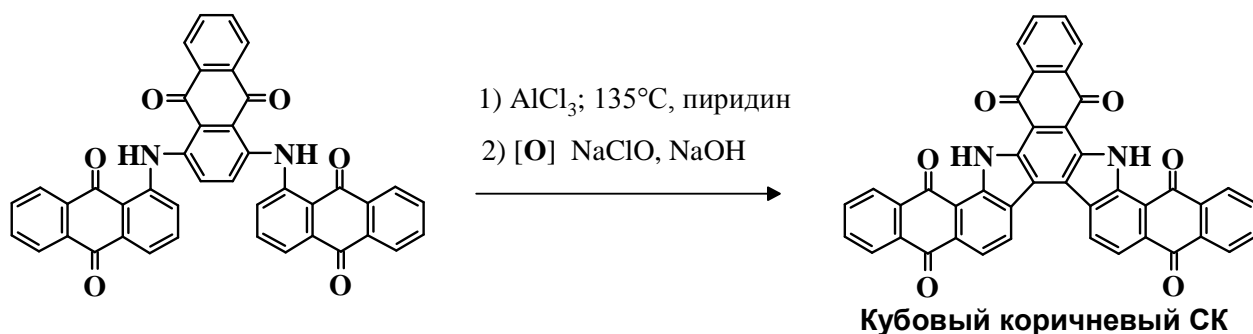


Способы карбазолирования антримидов. Выбор осуществляется в зависимости от сложности строения антримидов и наличия в молекуле ациламиногрупп.

□ **Первый метод** заключается в сплавлении антримидов с AlCl_3 (в соотношении 1:2) с добавлением NaCl к расплаву при 160°C. При дальнейшем нагревании смеси до 260°C происходит экзотермическая реакция, которая заканчивается в течение нескольких минут. Плав выливают в разбавленную соляную кислоту, очищают от минеральных примесей кипячением суспензии и многократной промывкой.

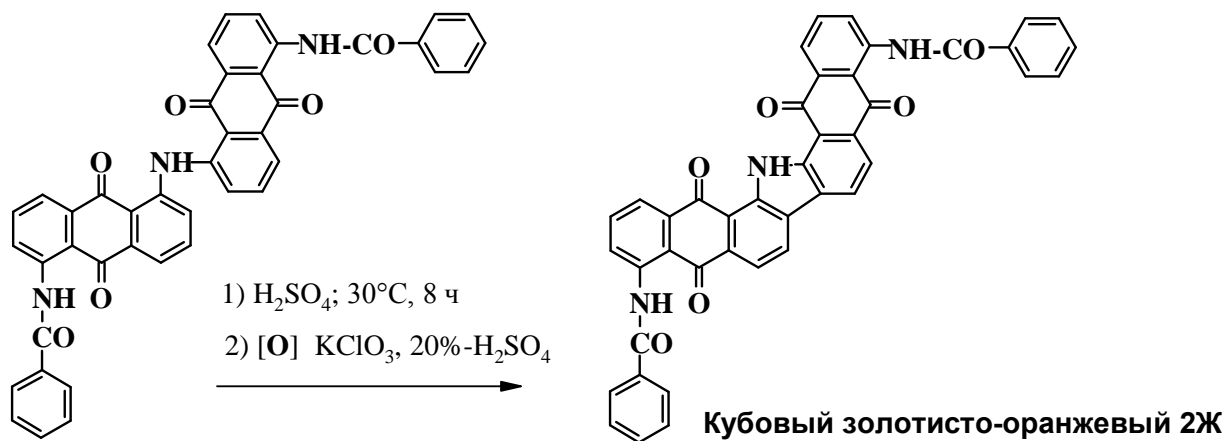
В процессе карбазолирования «выделяется водород», который восстанавливает краситель (но образующееся вещество не является лейкосоединением). Поэтому продукт реакции **обязательно окисляют**. Окисление ведут $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или KClO_3 в разбавленной H_2SO_4 или раствором NaClO в водном растворе NaOH при 80-90°C. Так синтезируют простейшие красители, например, **Индантреновый желтый ФФРК**.

□ **Второй метод** позволяет вести карбазолирование при более низкой температуре, что предотвращает осмоление красителя. Так **Кубовый коричневый СК** получают нагреванием 1,4-ди(антрахинонил-1)амино-антрахинона с AlCl_3 в среде пиридиновых оснований при 135°C с последующим окислением гипохлоритом натрия (NaClO). Краситель на хлопке образует исключительно устойчивые окраски (светостойкость 7 баллов, к мокрым обработкам 5 баллов).



□ **Третий метод** применяют для одностадийного карбазолирования незамещенных антримидов, он заключается в нагревании раствора антримиды в о-дихлорбензоле при 160°C с TiCl_4 , который является одновременно катализатором циклизации и окислителем, с последующей отгонкой избытка TiCl_4 вместе с растворителем.

□ **Четвертый метод** применяют для карбазолирования антримидов, содержащих бензоиламиногруппы. Их циклизацию осуществляют действием 100%-й H_2SO_4 при 30°C в течение 7-8 ч. Образующийся краситель осаждают 76%-й H_2SO_4 и после промывки на фильтре окисляют 1-3% раствором $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или KClO_3 в 20%-ой H_2SO_4 . Так получают **Кубовый золотисто-оранжевый 2Ж**.



Карбазолированные антримиды, содержащие ациламиногруппы отличаются наивысшими показателями устойчивости окрасок к свету, мокрому обработкам, действию окислителей и другим воздействиям.

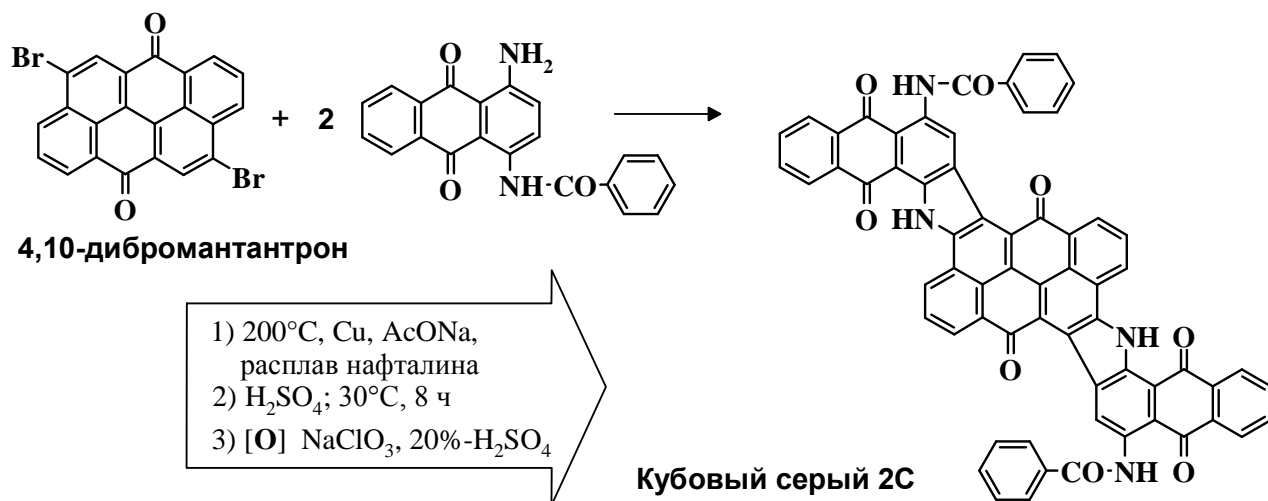
Для фталоилкарбазолов характерна ограниченная цветовая гамма. Получаемые окраски обычно неярки, цвета имеют нечистые, тупые оттенки. Хромофорная система красителей этой группы характеризуется наличием конденсированного с остатками антрахинона ядра пиррола, в котором иминогруппа исполняет роль ЭД заместителя. Поэтому число и положение пиррольных ядер определяет окраску соответствующих красителей.

Карбазолированный **диантримид** окрашен в **желтый цвет**. В случае карбазолированных **триантримидов** наблюдается углубление окраски. Если пиррольные ядра аннелированы с разными бензольными кольцами антрахинона, то есть NH-группы находятся в положениях 1,5, краситель становится **желтовато-оранжевым**. **Оттенки коричневого** имеют красители, в которых пиррольные ядра конденсированы с одним и тем же бензольным ядром центрального антрахинонового остатка. В этом случае иминогруппы связаны с центральным антрахиноновым ядром в положениях 1,4.

Введение бензоиламиногрупп – дополнительных слабых ЭД-заместителей позволяет углубить цвет красителя или изменить его оттенок. Причем в зависимости от их расположения в антрахиноновых остатках относительно NH-групп пиррольного ядра могут быть получены оранжево-желтые, красновато-коричневые и зеленовато-коричневые красители.

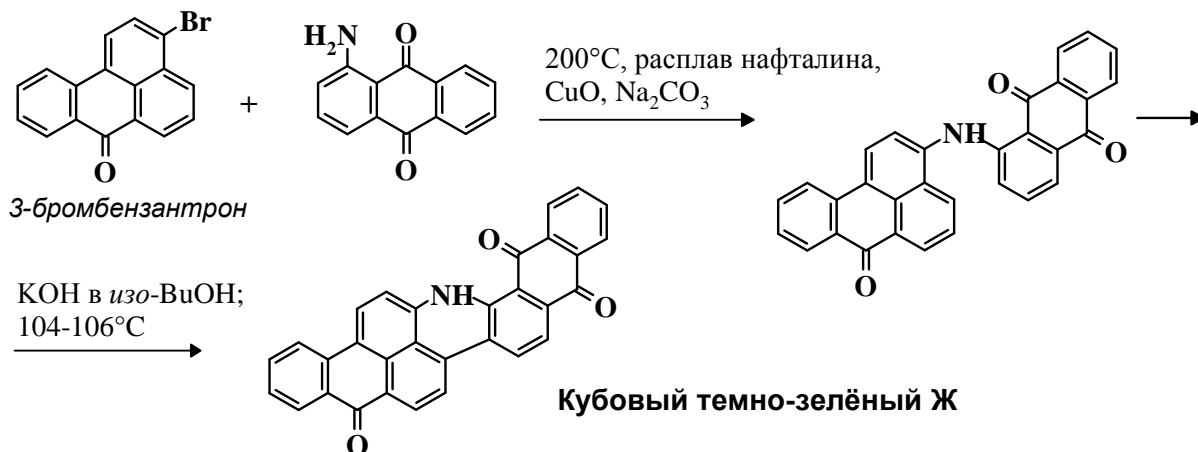
Карбазолированные красители других видов. Ценные свойства карбазолированных антримидов побудили распространить данный метод получения кубовых красителей на другие **ди(полициклохинонил)амины**. Молекулы этих вторичных аминов относятся к смешанному типу, но содержат, по крайней мере, один остаток антрахинона. Поэтому их также называют антримидами.

Так **Кубовый серый 2С** получают в две стадии взаимодействием дибромантантрона (*Кубовый ярко-оранжевый КХ*) с 2 моль 1-амино-4-бензоиламиноантрахинона в расплавленном нафталине с последующей циклизацией образовавшегося смешанного антримида в моногидрате при 30°C.



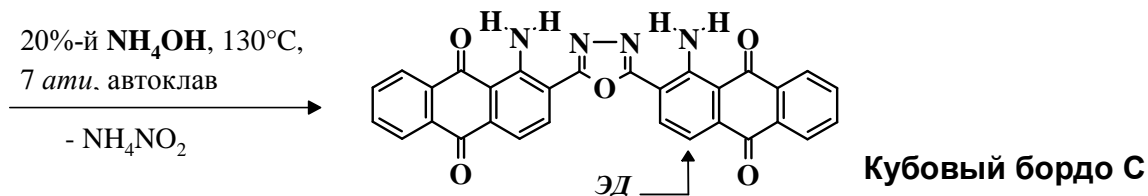
Этот краситель дает светопрочные и высокоустойчивые окраски и особенно пригоден для крашения плотных тканей, так как обладает способностью равномерно распределяться в толще ткани.

Иное строение имеет **Кубовый темно-зеленый Ж**. Его синтезируют из 3-бромбензантрона и 1-аминоантрахинона. Араминирование проводят при 200°C в расплавленном нафталине в присутствии **СuO** и соды. Однако стадию циклизации антримида осуществляют необычно – нагреванием с **КОН** в кипящем в *изо*-бутаноле (105°C) в течение 3ч.



В результате изобутанольной плавки образуется не пиррольное кольцо, а шестичленный азотсодержащий цикл. Краситель **Кубовый темный-зеленый Ж** характеризу-

В заключение проводят аминирование красителя, нагревая нитропродукт в автоклаве с водным раствором 20%-го NH_4OH в течение 10 ч при 130°C .



Высокая устойчивость окрасок на целлюлозе к свету и к мокрым обработкам объясняется образованием водородных связей между карбонильной группой, аминогруппой и атомом азота оксадиазольного цикла. Это стабилизирует краситель к фотоокислительным воздействиям, обеспечивает плоскостность молекулы и повышает сродство красителя к целлюлозному волокну.

Для получения красителей более глубокого цвета (синего, голубого) в положение 4 антрахинонового ядра обычно вводят amino- или бензоиламиногруппу.