

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ
по дисциплине
«Основы теории цветности органических
соединений»

Донецк

2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

КАФЕДРА «ОБЩАЯ, ФИЗИЧЕСКАЯ И ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ**
по дисциплине
**«Основы теории цветности органических
соединений»**

для обучающихся по направлению подготовки
18.03.01 «Химическая технология»,
профиль «Химическая технология химико-фармацевтических
препаратов и косметических средств»
всех форм обучения

РАССМОТРЕНО:
на заседании кафедры
общей, физической и органической химии
протокол № 2 от 27.09.2021 г.

УТВЕРЖДЕНО:
на заседании
Учебно-издательского
совета ГОУВПО «ДОННТУ»
протокол № 9 от 07.10.2021 г.

Донецк

2021

УДК 547:667.622.3
ББК 24.2я73
М54

Составитель:

Рублева Людмила Ивановна - кандидат химических наук, доцент кафедры общей, физической и органической химии ГОУВПО «ДОННТУ».

М54 Методические указания к практическим работам по дисциплине «Основы теории цветности органических соединений» [Электронный ресурс]: для обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология»; профиль «Химическая технология химико-фармацевтических препаратов и косметических средств» всех форм обучения/ ГОУВПО «ДОННТУ», Каф. общей, физической и органической химии; сост. Л.И.Рублева - Донецк: ДОННТУ, 2021. – Систем. требования: ZIP-архиватор. – Загл. с титул. экрана.

Методические указания к практическим работам включают краткое изложение основных теоретических основ и положений теории цветности органических соединений, объясняет закономерности формирования окраски веществ, вводит в систему номенклатуры и классификации красителей. Рассмотрены важнейшие принципы формирования окраски органических соединений, механизмы действия электронных эффектов в молекулах красящих веществ, хромофорные системы красителей. Способствуют формированию устойчивых знаний и навыков по дисциплине. Особое внимание уделено вопросам теории цветности, вызывающим наибольшие трудности у обучающихся. Рекомендуются использовать для практических занятий и самоконтроля самостоятельной работы.

УДК 547:667.622.3
ББК 24.2я73

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Введение	4
1	Физические основы цветности	8
1.1	Природа света и происхождение цветоощущения	8
1.2	Спектральный способ регистрации поглощенного света и спектральная терминология	11
2	Основные положения теории цветности	14
2.1	Первое положение теории цветности	14
2.2	Второе положение теории цветности	16
2.2.1	Альтернантные и неальтернантные π -системы	16
2.2.2	Электронные переходы в молекулах, содержащих гетероатомы Переходы в гетероцепных четных альтернантных системах	19
2.3	Третье положение теории цветности. Влияние поляризующих заместителей на поглощение света сопряженными системами	21
2.4	Четвертое положение теории цветности. Влияние ионизации на поляризующее действие заместителей	25
2.5	Пятое положение теории цветности. Сложные конкурирующие и перекрещивающиеся сопряженные системы	27
2.6	Шестое положение теории цветности. Влияние пространственных факторов на поглощение света	33
2.7	Седьмое положение теории цветности. Комплексообразование с металлами	40
3	Хромофорная система красителей	44
4	Классификация и номенклатура красителей	46
4.1	Химическая классификация красителей	46
4.2	Техническая классификация красителей	47
4.3	Номенклатура красителей	54
	Перечень вопросов для подготовки к экзамену	57
	Список рекомендуемой литературы	59

ВВЕДЕНИЕ

Первые синтетические красители, относящиеся к классу ариламиновых, были получены в середине 19 века при изучении реакций ароматических аминов независимо друг от друга *Натансоном* в России, *Вергеном* во Франции и *Уильямом Перкиным* в Англии, который в короткий срок организовал промышленное производство пурпурного красителя для шерсти и шелка Мовеина. Если открытие первых красителей произошло случайно, то возникновение химии и технологии красителей во второй половине 19-го века было вполне закономерным явлением. Это было обусловлено потребностями быстро растущего машинного производства текстильных изделий и бумаги в недорогих и прочных красящих веществах. Химия синтетических красителей начала свое развитие как важная область молодой органической химии, а создание в 70 – 90-ые годы 19-го века промышленности органических красителей (анилинокрасочной промышленности) положило начало всем современным **технологиям тонкого органического синтеза**.

На начальной стадии химия красителей была чисто эмпирической наукой и ориентировалась, прежде всего, на решение прикладных задач. Основной целью было получить красящие вещества широкой цветовой гаммы, которые могли бы заменить дорогие природные красители. Вместе с тем результаты этой работы выражались и в открытии ранее неизвестных химических реакций и новых классов органических соединений.

В эти годы химики синтезировали многочисленные соединения, которые далеко не всегда были окрашенными или могли быть использованы как красители, однако, многие из них обладали другими практически ценными свойствами. Одновременно разрабатывались и специальные приемы выделения, очистки и идентификации полученных соединений. Новые препаративные методы не только обогащали синтетическую практику органической химии, но и воплощались в промышленных технологиях. Они основывались на физических и физико-химических законах и методах. Поэтому неудивительно, что **развитие химии красителей и способов их применения с самого начала было тесно связано с прогрессом органической, физической, аналитической и координационной химии**.

Достаточно вспомнить, что благодаря открытию Петером Гриссом в 1858-64 г. **реакций диазотирования и азосочетания** стало возможным не только получение азокрасителей – важнейшего и наиболее многочисленного класса органических красителей, но и был открыт удобный путь синтеза некоторых видов азотсодержащих гетероциклов и элементарорганических соединений. Потребность в высокопрочных красителях стимулировала обширные исследования в области **химии полициклических соединений ароматического и гетероциклического ряда**, результаты которых нашли широчайшее применение и в других технологиях - производстве лекарств, биологически активных веществ, аналитических реагентов, лазерной технике и др.

При исследовании свойств окрашенных веществ были изучены и получены объяснение такие явления как **флуоресценция, хемилюминесценция и фотохромия**, которые расширили традиционные области и способы применения органических красителей. Например, в качестве люминесцентных ин-

дикаторов, оптических отбеливателей, активных сред для лазерных устройств, органических полупроводников.

С использованием красителей связано и решение такой важнейшей для человечества проблемы как **запись, хранение и тиражирование информации**.

В конце 19-го века была открыта способность некоторых красителей расширять диапазон светочувствительности галогенидов серебра, что позволило создать современную фотографию и кино. Явление **сенсбилизации** - очувствление **фотоматериалов** продемонстрировало взаимосвязь явления цветности органических соединений с актом преобразования энергии света в химическую реакцию.

Развитие этой идеи в дальнейшем реализовалось в становлении новой области науки – **фотохимии**, а в практическом плане в изобретении безсеребряных светочувствительных материалов - фоторезистов.

Фоторезисты обладают замечательной особенностью **под действием света изменять некоторые химические или физические свойства**, такие как прозрачность, показатель преломления света, растворимость, адгезию и другие. При последующем "проявлении" происходит перевод скрытого изображения в иную форму, которая физически отличается от неэкспонированного фона, что позволяет затем его сделать, объемным и видимым изображением. Такого рода фотохимические процессы, вызываемые видимым светом, теперь используются при ксерокопировании, производстве типографских форм, при изготовлении интегральных электронных схем, применяются в записывающих устройствах с оптическим считыванием информации для компьютеров и видеотехники (компакт-диски).

Параллельно с развитием практической химии красителей делались постоянные попытки **установить причину появления окраски у органических соединений, установить связь между химической структурой и цветностью**, что представляло собой проблему фундаментальной важности для теоретической органической химии. Так в конце 19-го и начале 20-го века были созданы различные химические теории, создателями которых были *Витт* (хромофорно-ауксохромная теория, 1885 г.), *Армстронг* и *Нецкий* (хиноидная теория, 1888 г.), *Дилтей* и *Вицингер* (теория координационно ненасыщенных атомов, 1920 г.). Все эти теории основаны на полуэмпирических закономерностях и были весьма несовершенны.

Только с развитием знаний об электронном строении атомов и молекул на основе квантово-механических подходов с начала 20-го века начала **формироваться современная электронная теория цветности**, которая имеет серьезное теоретическое обоснование и тесную связь со спектроскопией, экспериментальной фотофизикой и квантовой химией. Именно в эти годы (1910 - 1950 г.) химия органических красителей сформировалась как самостоятельная научная дисциплина, оставаясь, по-прежнему, связанной с органической, физической химией и фотохимией.

Предметом современной химии и технологии органических красителей является:

- изучение основ теории цветности органических соединений;
- изучение важнейших промышленных способов производства кра-

сителей;

□ изучение зависимости между строением красителей и способностью закрепляться на различных телах, давая окраски, устойчивые к внешним воздействиям (*свету, светопогоде, сухому и мокрому трению, теплу, растворам моющих средств, химическим обработкам, отбеливанию и др.*, всего около 20 показателей).

Перед тем как приступить к изложению основного материала дадим определение двум созвучным и однокорневым понятиям **краситель** и **краска**. Большинство людей, а нередко и химики, не различают и даже отождествляют эти понятия. Однако анализ способов получения и применения красителей и красок показывает существенное различие между ними.

Краской называют **смесь пигмента со связующими веществами**, которые необходимы для удерживания пигмента на поверхности тела. Пигментами служат как неорганические вещества, так и нерастворимые в воде красители. В качестве связующих веществ применяют синтетические смолы или высыхающие масла, которые в результате полимеризации образуют на поверхности тела прочную и равномерно окрашенную пленку. При этом цветное покрытие, помимо декоративного, имеет антикоррозионное, защитное назначение.

Красителями в традиционном, узком понимании называют интенсивно окрашенные органические соединения, которые способны сообщать равномерную и устойчивую окраску **во всем объеме волокнистого материала**.

Благодаря **сродству** красители самопроизвольно переходят из водного раствора на волокно и закрепляются на нем за счет физико-химического или химического взаимодействия непосредственно с окрашиваемым субстратом. Таким образом, **наличие сродства**, отличает органические красители от красок и лакокрасочных составов.

Производство красителей основано на использовании общих методов органического синтеза в ароматическом ряду (*реакции нитрования, восстановления, конденсации, сульфирования, diaзотирования, азосочетания и др.*). Эти реакции осуществляются в широком диапазоне температур, иногда под давлением, требуют применения большого набора реагентов, растворителей, катализаторов. При производстве красителей используется технически сложное оборудование, специальные приемы выделения и очистки красителей. Таким образом, промышленность органических красителей является отраслью промышленности тонкого органического синтеза и тесно связана с производствами

□ лекарств, витаминов, парфюмерно-косметических и пищевкусовых веществ;

□ кинофотоматериалов;

□ химикатов для сельского хозяйства;

□ ускорителей вулканизации резины и стабилизаторов полимеров;

□ взрывчатых веществ

За почти 150-летнюю историю синтетические красители наряду со своим первоначальным назначением - окрашиванием волокнистых материалов, приобрели новые и очень важные области применения:

□ регулирование светочувствительности фотоматериалов;

- копирувальная и множительная техника;
- прикладная люминесценция и оптическое отбеливание;
- лазерная техника и фотохимический катализ.

Поэтому определение понятия краситель, в котором главными признаками являются *цвет и сродство к волокну*, нуждается в расширении и уточнении.

Современное определение звучит следующим образом.

Красителями называются органические соединения, обладающие способностью интенсивно поглощать и преобразовывать энергию электромагнитного излучения в видимой и в ближних ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра и применяемые для придания этой способности другим телам.

От характера преобразования поглощенной энергии зависит способ практического применения красителя.

Собственно красители преобразуют поглощенную энергию света в тепло. В результате неполный, имеющий пробел спектр отраженного света вызывает ощущение цвета, окраски.

Красители-сенсбилизаторы преобразуют поглощенную световую энергию в энергию химического процесса. Аналогично ведут себя и фотохимические катализаторы и реагенты.

Красители-люминофоры и красители флуоресцентные отбеливатели преобразуют в тепло только часть поглощенной световой энергии, а остаток излучают в виде света с большей длиной волны.

Во всех перечисленных случаях первичным и основным актом работы красителя оказывается его взаимодействие со светом, приводящее к поглощению части светового потока.

Учение о зависимости между химическим строением органических соединений и способностью поглощать и преобразовывать световую энергию называется **теорией цветности органических соединений**.

Теория цветности объединяет и систематизирует все многообразие красителей (а их синтезировано более 100 000) в классы и группы в соответствии с общностью их химического строения, а также позволяет предсказать влияние структурных изменений в молекуле на её цветовые характеристики.

Вопросы для самоконтроля:

1. Охарактеризуйте ранние химические теории цветности
2. Поясните явления флуоресценции, хемилюминесценции, фотохромии, сенсбилизации.
3. Сформируйте понятия краски, красителя, пигмента.
4. Назовите отличие органических красителей от красок и лакокрасочных составов.
5. Охарактеризуйте способы практического применения красителей
6. Поясните значение химии красителей.

1. Физические основы цветности

1.1. Природа света и происхождение цветоощущения

Видимый свет - это узкая область в спектре электромагнитных излучений, которую различает человеческий глаз. Электромагнитное излучение характеризуется

- длиной волны λ , имеющей размерность *нм*, 10^{-9} м;
- частотой ν , имеющей размерность c^{-1} , Гц;
- волновым числом $\bar{\nu}$, имеющим размерность $см^{-1}$, которое показывает сколько длин волн длиной λ укладывается в 1 см вектора пространства.

Эти величины связаны между собой и со скоростью распространения света в вакууме c_0 ($3 \cdot 10^8$ м/с) следующим образом:

$$\nu = \frac{c_0}{\lambda}; \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c_0}$$

Для того чтобы перевести длину волны, например 760 нм, в волновое число необходимо совершить следующие операции.

$$1 \text{ нм} = 10^{-7} \text{ см}; \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{760 \cdot 10^{-7} \text{ см}} = \frac{10^7}{760} = 13200 \text{ см}^{-1}$$

Согласно квантовой теории поля электромагнитное излучение **обладает** не только волновыми свойствами, но и **свойствами потока частиц**. Волновые свойства проявляются в явлениях дифракции и интерференции света. Фотоэффект (испускание электронов вещества под действие электромагнитного излучения, Столетов 1888 г.) и эффект Комптона (упругое рассеяние электромагнитного излучения на свободных электронах, 1922г.) свидетельствуют о дискретности излучения, которая свойственна движущимся частицам.

Представление о двойственной природе электромагнитного излучения и элементарных частиц (корпускулярно-волновой дуализм) стало одним из основополагающих положений квантовой механики. И с начала 20-го века электромагнитное излучение принято рассматривать как **поток элементарных частиц - фотонов**, которые не имеют массы покоя, но обладают импульсом энергии (p).

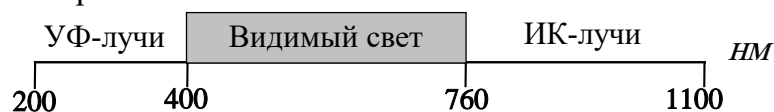
$p = n \cdot h / \lambda$, где n – единичный вектор, указывающий направление распространения волны.

Иными словами, световые лучи представляют собой поток фотонов, несущих отдельные порции (кванты) электромагнитной энергии.

Величина энергии фотонов E (кДж) выражается уравнением Планка-Эйнштейна

$$E = h \cdot \nu, \text{ где } h \text{ – постоянная Планка, равная } 6,62 \cdot 10^{-37} \text{ кДж с}$$

Человеческий глаз воспринимает световые лучи с энергией $2,5 - 5 \cdot 10^{-22}$ кДж и длинами волн в интервале 400-760 нм.



Специфические свойства лучей этой области спектра обусловлены их способностью, действуя на сетчатку глаза, передавать возбуждение по зрительному нерву в головной мозг, вызывая ощущения цвета, окраски.

УФ-лучи имеют длины волн менее 400 нм и при попадании на сетчатку глаза вызывают болевую реакцию и ожог. **ИК-лучи** имеют длину волны более 760 нм и воспринимаются глазом как тепло. Чем больше длина волны, тем меньше энергия излучения. Энергия излучения падает в ряду: **УФ > Видимая > ИК область**.

Одновременное действие всех лучей с длинами волн 400 - 760 нм вызывает у человека ощущение **белого, неокрашенного** света.

Излучение с определенной длиной волны или частотой электромагнитных колебаний называется **монохроматическим излучением** или монохроматическим светом.

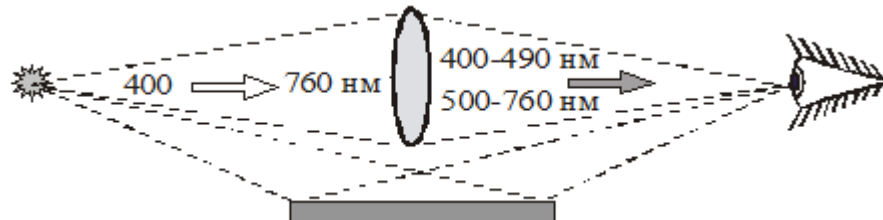
Раздельное действие монохроматических излучений или потока лучей с довольно узким диапазоном длин волн (2-5 нм) производит ощущение **окрашенного света**. При этом воспринимаемый цвет зависит от длины волны монохроматического излучения и называется **спектральным цветом**. В приведенной ниже таблице 1 приведены интервалы длин волн и вызываемые ими цветовые ощущения, спектральные и дополнительные цвета.

Таблица 1. Спектральные и дополнительные цвета

	Спектральный цвет (Цвет монохроматического луча)	Интервал излучения в нм	Дополнительный цвет (Цвет окрашенного тела)
1	Фиолетовый	400-435	Зеленовато-желтый
2	Синий	435-480	Желтый
3	Голубой	480-490	Оранжевый
4	Зеленовато-голубой	490-500	Красный
5	Зеленый	500-560	Пурпурный
6	Желтовато-зеленый	560-580	Фиолетовый
7	Желтый	580-595	Синий
8	Оранжевый	595-605	Голубой
9	Красный	605-730	Зеленовато-голубой
10	Пурпурный	730-760	Зеленый

Цветощущение, вызываемое монохроматическими лучами, является **первым** способом возбудить определенную зрительную реакцию.

При взаимодействии белого света (светового потока с интервалом длин волн 400-760 нм) с прозрачным или не прозрачным телом могут происходить следующие явления.



Все видимые лучи полностью отражаются поверхностью тела или полностью проходят сквозь прозрачное тело. В этом случае непрозрачное тело нам кажется **белым**, а прозрачное – **бесцветным**.

1. Белый свет полностью поглощается телом, и тело кажется нам **черным**.
2. Поток видимых лучей частично и равномерно поглощается телом, а частично отражается им. В этом случае тело имеет **оттенки серого** цвета.
3. Тело избирательно поглощает некоторые лучи видимой части спектра, а ос-

тальные лучи отражаются или проходят сквозь тело. В таком случае тела представляется нам **окрашенным, цветным**.

Например, если при прохождении пучка белого света через светофильтр, стекло поглощает лучи в интервале **490 - 500 нм**, тогда прошедший светофильтр световой поток с длинами волн **400 - 490** и **500 - 760 нм** воспринимается глазом как **красный** свет.

Итак, **второй способ** вызвать ощущение цвета заключается в воздействии на сетчатку глаза потока лучей во всей видимом диапазоне, **но в котором имеется пробел**, вызванный избирательным поглощением света.

Цвета, ощущение которых возникает при воздействии на зрительный аппарат всех световых лучей видимой части спектра за вычетом поглощенных, называются дополнительными цветами.

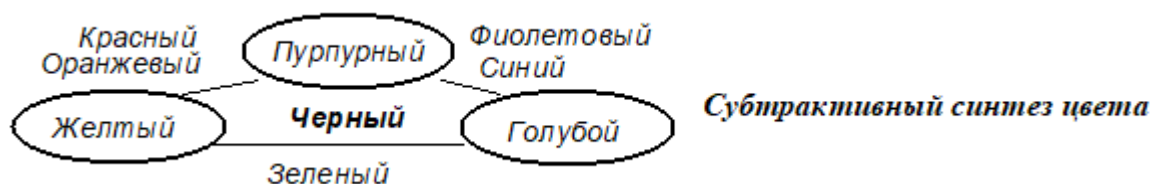
Дополнительный цвет по **существу является смешанным цветом**. Он образуется в результате комбинации всех не поглощенных телом спектральных цветных лучей. Поэтому такой способ образования окраски называется **субтрактивным синтезом цвета**. Составление цвета происходит после вычитания (от лат. *subtrahio*) из светового потока, поглощенной его части.

В зависимости от **положения и ширины пробела** в световом потоке возникает ощущение вполне определенного дополнительного цвета, что показано в третьей колонке изображенной выше таблицы.

Из приведенных соотношений становится понятным **происхождение названия дополнительный цвет**. Совместное действие соответствующей пары спектрального и дополнительного к нему цветов воспринимается наблюдателем как ощущение белого цвета.

Все воспринимаемые глазом цвета делятся на **ахроматические и хроматические**. К ахроматическим цветам относятся белый, черный и оттенки серого. Хроматические цвета характеризуются **цветовым тоном**, тем, что мы называем словами: желтый, красный, синий, зеленый.

Поскольку цветовое зрение человека трихроматично (основано на совместной работе трех типов фоторецепторов - фиолетово-синих, зелено-желтых и желто-красных) существует **третий способ** вызвать ощущение определенного цвета. Он заключается в совместном действии на сетчатку глаза **трех основных** (линейно-независимых) **дополнительных цветов**: желтого, пурпурного и голубого в соответствии со схемой



В этом случае оранжевый и красный цвета образуются при смешении желтого и пурпурного в различных соотношениях. Фиолетовый и синий цвета удаётся получить при смешении голубого и пурпурного цветов. Оттенки зеленого получают при смешении желтого и голубого.

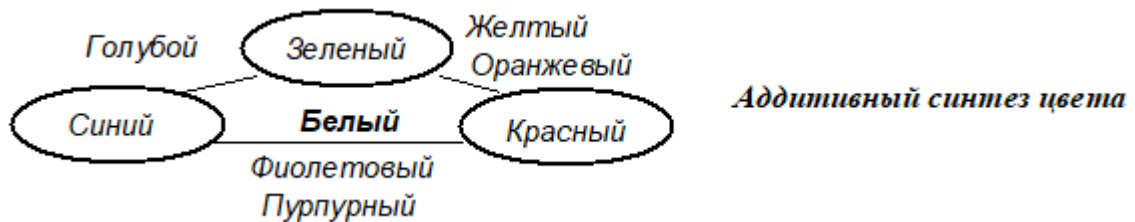
Такой способ воспроизведения цвета обычно используется в живописи, типографской печати, современной цветной фотографии и применяется при крашении текстильных материалов с помощью триадных систем красителей.

В сетчатке глаза человека присутствуют три разновидности фоторецепторов,

которые чувствительны в следующих спектральных диапазонах:

400-500 нм, то есть к синему спектральному цвету,
 500-600 нм, то есть к зелёному спектральному свету,
 600-760 нм, то есть к красному спектральному цвету.

Это обстоятельство обуславливает существование и **четвертого способа** вызвать любое цветоощущение с помощью излучений трех самосветящихся источников. Аддитивный синтез цвета (от лат. *addition* - сложение) состоит в воздействии (суммировании) в определенных соотношениях **трех основных спектральных цветов** синего, зеленого или красного в соответствии со схемой.



Такой способ цветосинтеза используется в цветном телевидении с помощью нанесенных на внутреннюю поверхность экрана множества соприкасающихся точек трех разных люминофоров, свечение каждого из которых инициируется пучками излучения соответствующей энергии.

1.2. Спектральный способ регистрации поглощенного света и спектральная терминология

Человеческий глаз – совершенный оптический прибор. О его высокой чувствительности свидетельствует способность различать в вакууме космического пространства свет от источника мощностью равной горячей свечи на расстоянии 17 км. Адаптированный к темноте глаз четко фиксирует один квант световой энергии. Глаз распознает многие десятки цветов и оттенков. Вместе с тем закономерности зрительного восприятия окраски определяются физиологическими особенностями глаза. Поэтому формируемый в головном мозгу образ определенного цвета может быть вызван не единственным способом. Визуальное наблюдение цвета дает только его качественную и субъективную характеристику. Количественную оценку цвета и определения границ избирательного поглощения света веществом проводят только с помощью спектрофотометрии.

Спектрофотометрический эксперимент основан на законе Бугера-Ламберта-Бера, который гласит: **ослабление интенсивности монохроматического света прямо пропорционально молярной концентрации поглощающего вещества и толщине поглощающего слоя.**

В аналитической форме закон выражается:

$$I_0 \frac{I}{I_0} = \varepsilon c l = D_\lambda$$

где I_0 и I - интенсивность светового луча до и после прохождения поглощающего слоя (интенсивность связана с амплитудой аналитической волны);

ε – молярный коэффициент поглощения или экстинкция, л/моль см

c – молярная концентрация вещества, моль/л;

l – толщина поглощающего слоя, см;

D – оптическая плотность при данной длине волны.

Молярный коэффициент поглощения - физическая константа вещества, которая характеризует взаимодействие электромагнитного излучения с веществом.

Степень ослабления светового потока измеряется с помощью спектрофотометров. Используя кварцевую призму или дифракционную решетку, световой поток разворачивают в спектр. Из него вырезают монохроматические лучи, поочередно пропускают через раствор исследуемого вещества и растворитель и регистрируют ослабление их интенсивности на каждой выбранной длине волны в выбранном диапазоне.

Результаты измерений представляются в графическом виде, отмечая на оси **абсцисс** (x) значения фактора длины волны λ или волновое число $\bar{\nu}$, на оси **ординат** (y) значения фактора интенсивности поглощения: коэффициент поглощения ε , его логарифм $lg \varepsilon$ или оптическую плотность D .

В простом спектре, содержащем одну полосу поглощения, положение максимума на оси x характеризует **цвет вещества**.

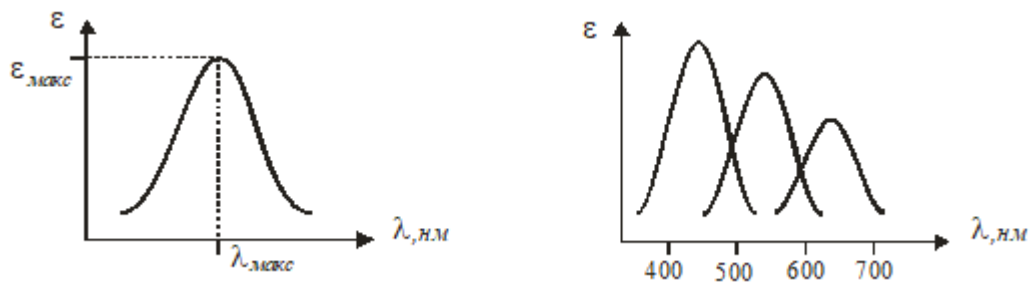


Рис.1. Примеры спектров поглощения

Например, если λ_{\max} лежит в пределах 500-560 нм, то вещество поглощает спектральные зеленые лучи и, следовательно, имеет пурпурный дополнительный цвет.

Под влиянием химического и физического воздействия на вещество в его спектре могут происходить определенные изменения.

Смещение максимума поглощения λ_{\max} в длинноволновую область (вправо) называют **батохромным сдвигом**. Сопровождающее этот сдвиг изменение окраски называют **углублением цвета**.

Смещение максимума поглощения λ_{\max} в коротковолновую область (влево) называют **гипсохромным сдвигом**. Сопровождающее этот сдвиг изменение окраски называют **повышением цвета**.

Положение максимума поглощения на оси y , ε_{\max} характеризует **интенсивность окраски вещества**. Так в спектрах практически ценных красителей ε_{\max} , как правило, больше 10000.

Увеличение интенсивности полосы поглощения под влиянием внешних факторов называют **гиперхромным эффектом**, а уменьшение интенсивности - **гипохромным эффектом**.

Если параметры точки максимума характеризуют хроматический цвет вещества и его интенсивность, то **оттенки цвета** зависят от формы кривой поглощения.

Чистый и яркий цвет имеют красители, в спектре которых присутствует узкая полоса поглощения с четким максимумом и круто падающими склонами.

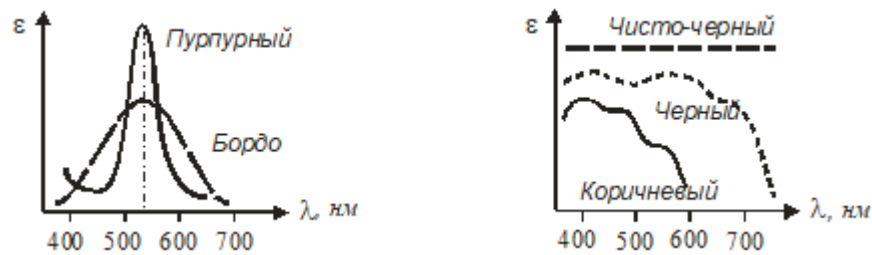


Рис.2. Виды полос поглощения окрашенных веществ

Чем более пологи склоны спектральной кривой, тем больше поглощенный свет отличается от монохроматического. Красители с широким максимумом поглощения приобретают менее чистый цвет из-за примеси серого цвета.

Если спектр поглощения содержит **несколько перекрывающихся полос**, кривая имеет перегибы, то интервал поглощения светового потока резко уширяется. Цвета таких красителей содержат примеси других цветов и **становятся смешанными, нечистыми**, приближаясь к ахроматическим цветам.

Смесь красного, оранжевого и желтого дает **коричневый** цвет.

Смесь красного, синего и голубого дает оттенки **черного** цвета. Заметим, **идеальный черный цвет** - ахроматичен и его спектральный состав характеризуется прямой, параллельной оси абсцисс (x). Индивидуальные красители не могут иметь такой спектральной кривой, поэтому черный цвет воспроизводят с помощью, по крайней мере, двух красителей, чтобы добиться более равномерного поглощения света во всем видимом диапазоне. Поэтому черная окраска обычно воспринимается наблюдателем с определенным цветовым оттенком.

Особый интерес представляет случай, когда в спектре поглощения присутствуют две неперекрываемые полосы поглощения, например, с максимумами при **440 нм** и **620 нм**, такой краситель оказывается зеленым.

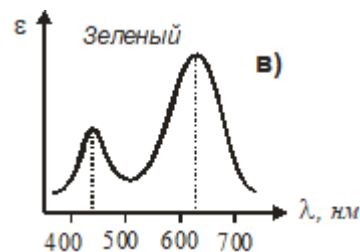


Рис.3. УФ-спектр с разделением полос поглощения

Это результат **внутримолекулярного смешения** желтого и голубого дополнительных цветов. Данный пример свидетельствует о **неидентичности понятий** батохромный сдвиг и углубление цвета. Появление зеленой окраски не связано с длинноволновым смещением максимума поглощения, а является следствием присутствия полосы поглощения в коротковолновой области.

Вопросы для самоконтроля:

1. Назовите спектральные и дополнительные цвета.
2. Охарактеризуйте избирательное поглощение света.
3. Назовите причины окраски тела.
3. Охарактеризуйте спектральные кривые поглощения.
4. Что такое «углубление» и «повышение» цвета? Чем оно обусловлено?
5. Чем определяется интенсивность окраски веществ?
6. Дайте определение энергии возбуждения молекул.

2. Основные положения теории цветности

2.1. Первое положение теории цветности

Рассмотрим на примере углеводородов различных классов.

Все линейные **алканы** и даже полиэтилен, который содержит до 1 000 000 простых С-С связей, бесцветны. Сказанное справедливо и для разветвленных алканов и циклоалканов.

Таким образом молекулярные структуры, которые содержат только простые σ -связи, не представляют интереса для химии красителей.

Органические молекулы с **сопряженными связями**. Сопряженными системами обладают молекулы, содержащие чередующиеся простые и двойные связи. Их скелет состоит из атомов углерода и других атомов в состоянии sp^2 -гибридизации.



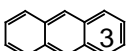
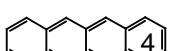
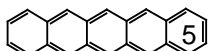
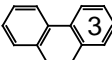
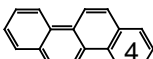
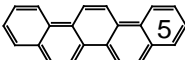
Удлинение сопряженной системы в ароматических углеводородах может происходить в результате:

– **аннелирования**, то есть увеличения в молекуле числа конденсированных бензольных колец; или

– путем присоединения бензольных колец простыми σ -связями.

Полиацены. Переход к полициклическим конденсированным углеводородам сопровождается bathochromным сдвигом всех трех характеристических полос поглощения бензола. Однако динамика их сдвига зависит от принадлежности полиацена к определенному структурному типу. Различают **линейно аннелированные** и **ангулярно аннелированные полиацены** (соединения типа фенантрена с расположением колец под углом). В таблице 2 представлены данные о светопоглощающих свойствах трех соединений – представителей каждого типа полиаценов.

Таблица 2. Светопоглощающие свойства линейно и ангулярно аннелированных полиаценов (ката-конденсированных полиаценов).

№	Название	Формула	Положение полосы, нм		Цвет
			К-полоса	В-полоса	
1	Бензол		203	255	бесцветный
2	Нафталин		275	310	бесцветный
3	Антрацен		375	–	бесцветный
4	Тетрацен		471	–	оранжевый
5	Пентацен		582	428	фиолетовый
3	Фенантрен		292	330	бесцветный
4	Хризен		319	360	бесцветный
5	Пицен		329	376	слабо-желтый

В ряду **линейно конденсированных полиаценов** наибольшее смещение испытывает **К**-полоса. Её сдвиг составляет 70-100 нм, поэтому уже в спектрах антрацена и тетрацена **В**-полоса перекрывается, а в спектре пентацена **К**-полоса оказывается самой длинноволновой, опередив в смещении **В**-полосу, и обуславливает фиолетовую окраску соединения.

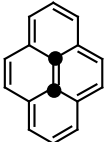
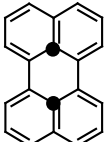
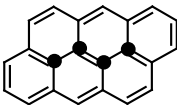
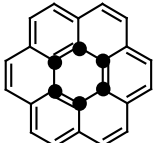
В ряду **ангулярно конденсированных полиаценов** аннелирование сопровождается примерно одинаковым длинноволновым смещением **К** и **В**-полос. Поэтому даже в пятиядерном пицене перекрывания и инверсии этих полос не происходит.

Важно отметить, что при одном и том же числе конденсированных колец и, следовательно, одинаковой π -системе, поглощение ангулярно конденсированных соединений происходит при значительно меньших длинах волн по сравнению с линейно аннелированными углеводородами.

Рассмотренные выше линейно и ангулярно конденсированные системы относятся к **ката-конденсированным полиаценам**. В таких молекулах все атомы углерода принимают участие в формировании циклической системы сопряжения.

В отличие от них в **пери-конденсированных полиаценах** (табл.4) не все атомы углерода формируют периферическую систему сопряжения. Часть С-атомов в таких молекулах оказываются изолированными или образуют формально автономную цепочку сопряжения (в формулах они отмечены жирными точками).

Таблица 3. Светопоглощающие свойства пери-конденсированных полиаценов.

№	Соединения		Параметры полосы поглощения, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ)		Цвет
	Название	Формула	К	В	
4	Пирен		333 (52000)	362 (400)	Бесцветный
5	Перилен		434 (95000)	338 (2800)	Оранжевый
6	Антантрен		433 (82000)	<i>частично перекрывается</i>	Оранжевый
7	Коронен		342 (71000)	428 (180)	Желтый

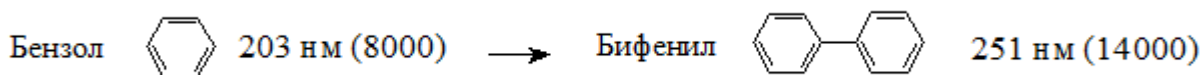
Поэтому *пери*-конденсированные углеводороды оказываются более сложными объектами в отношении реакционной способности и закономерностей между строением и положением полос поглощения в электронных спектрах. Отметим лишь некоторые особенности структуры спектров *пери*-конденсированных полиаценов..

Так К-полосы в спектрах *пери*-конденсированных полиаценов отличаются гораздо большей интенсивностью по сравнению с *ката*-конденсированными системами.

Увеличение размеров π -системы сопровождается примерно одинаковым смещением К- и В-полос в длинноволновую область. С ростом числа конденсированных колец К-полоса опережает В-полосу в величине батохромного сдвига только в том случае, если периферийные (внутренние) атомы углерода образуют отдельную сопряженную цепочку.

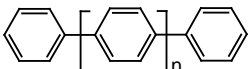
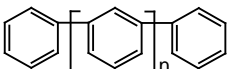
Пери-конденсированные углеводороды превосходят *ката*-конденсированные углеводороды по химической и фотохимической стабильности, поэтому на их основе получают практически ценные красители.

Полифенилы. Соединение двух бензольных колец простой связью вызывает сильный батохромный сдвиг К-полосы. Так в спектре **бифенила** это интенсивная полоса располагается при 251 нм и обусловлена разрешенным электронным переходом в единой π -системе.



Дальнейшее сочленение колец по бифенильному типу может дать **два ряда соединений**, которые имеют формально одинаковое число двойных связей, но отличаются взаимным расположением соседних бифенильных связей (табл.4).

Таблица 4. Светопоглощающие свойства полифенилов.

№		К-полоса $\lambda_{\text{макс}}$ нм, (ϵ)		К-полоса $\lambda_{\text{макс}}$ нм, (ϵ)
1	<i>n</i> -Терфенил	280 (33000)	<i>m</i> -Терфенил	251 (39000)
2	<i>n</i> -Кватерфенил	300 (50000)	<i>m</i> -Кватерфенил	252 (64000)
3	<i>n</i> -Квинквифенил	310 (62500)	<i>m</i> -Квинквифенил	252 (80000)

Это различие приводит к тому, что в ряду **пара**-полифенилов присоединение каждого нового кольца увеличивает протяженность π -системы по крайней мере на две сопряженные связи и сопровождается дальнейшим по сравнению с бифенилом батохромным сдвигом К-полосы.

В ряду **мета**-полифенилов сопряжение возможно только между двумя соседними кольцами. Последовательная маркировка пар двойных и простых связей, начиная с любого кольца, показывает наличие разрыва в непрерывности чередования связей. Даже в протяженных молекулах π -система фактически состоит из нескольких разобщенных π -систем бифенила (в *m*-терфениле - две, в *m*-кватерфениле - три и т.д.).

Поэтому в спектрах **мета**-полифенилов положение К-полосы практически не изменяется, а **интенсивность поглощения** ($\epsilon_{\text{макс}}$) систематически возрастает, так как каждый бифенильный фрагмент взаимодействует со светом автономно (независимо).

Приведенные данные о поглощении света углеводородами различных классов позволяют сформулировать **первое, основополагающее положение теории цветности**.

При наличии в молекуле только одинарных и разобщенных двойных связей, независимо от их числа, поглощение света происходит в далекой УФ-области.

Поглощение смещается в длинноволновую область спектра только при наличии в молекуле открытой или замкнутой системы сопряженных двойных связей. Степень длинноволнового смещения полос поглощения определяется размером и особенностями строения (топологией) сопряженной π -системы молекулы.

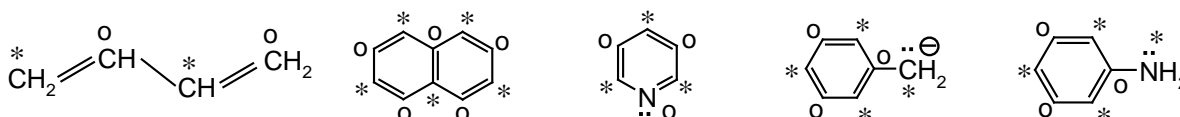
Вопросы для самоконтроля:

1. Назовите энергетические уровни и типы электронных переходов.
2. Охарактеризуйте основное положение теории цветности.
3. Как влияет удлинение сопряженной системы на сдвиг полосы поглощения?
4. Чем обусловлена энергия возбуждения валентных электронов?
5. Каков характер поглощения световых лучей при наличии в молекулах органических соединений только ординарных (простых) и изолированных двойных связей, независимо от их числа.

2.2. Второе положение теории цветности

2.2.1. Альтернантные и неальтернантные π -системы

Линейные полиены и ароматические углеводороды относятся к классу **альтернантных π -систем (АС)**. В методе Хюккеля эти соединения характеризуются следующим свойством. Если атомы в сопряженной системе **поочередно, через один пометить звездочками (*)**, то ни одна из пар **непосредственно связанных атомов** не будет содержать однотипно помеченные атомы. Однако удобнее производить маркировку значками двух типов, например, звездочками (*) и нолями (°). Это позволяет при исследовании альтернантности сложных молекул избежать пропусков π -атомов и ошибок в подсчете их количества. Такой приём мы и будем использовать в дальнейшем.

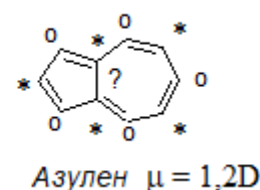
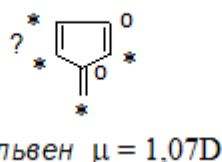
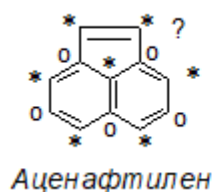


Подобная процедура применима и для π -систем, которые включают углерод и гетероатомы, содержащие неподеленные пары электронов на орбиталях π -типа.

В класс альтернантных могут входить сопряженные системы, как с четным числом атомов - **четные альтернантные системы (ЧАС)**, так и с нечетным числом атомов - **нечетные альтернантные системы (НЧАС)**. В последнем случае звездочками маркируются атомы большего набора.

Физический смысл альтернантности заключается в том, что π -электроны соседних атомов имеют **антипараллельные спины**. Поэтому альтернантные молекулы неполярны, электронейтральны (равномерное распределение π -электронной плотности) и их дипольные моменты близки к нулю.

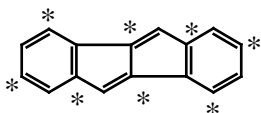
К **неальтернантным π -системам** относятся молекулы, в которых после маркировки оказывается по крайней мере одна пара связанных атомов, относящихся к одному набору.



Неальтернантные системы обычно содержат циклы с нечетным числом атомов. Неальтернантные молекулы имеют **особое электронное состояние**, вызванное присутствием двух соседних атомов, π -электроны которых имеют **параллельные спины**. Это приводит к неравномерному распределению π -электронной плотности, поэтому неальтернантные углеводороды имеют значительный дипольный момент.

К неальтернантным системам не применимо и правило, согласно которому увеличение числа сопряженных двойных связей в молекуле сопровождается bathochromным сдвигом полосы поглощения или углублением окраски окрашенных соединений.

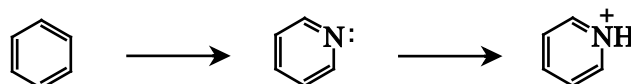
Поэтому при рассмотрении зависимости между строением π -системы и её светопоглощающими свойствами следует всегда проводить исследование альтернантности молекул. Например, **дибензопентален** следует отнести к неальтернантным углеводородам, хотя в нем и соблюдается чередование простых и двойных связей.



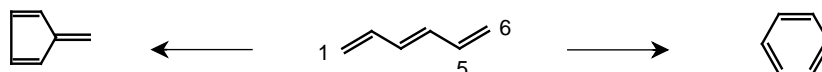
Типы возмущений и их влияние на энергию π -МО

Сопряженные системы могут различаться между собой в любом из трех отношений:

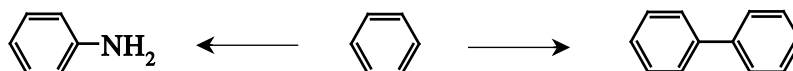
– различны атомы, образующие эти системы;



– в формально одинаковых π -системах **связаны различные атомы**;



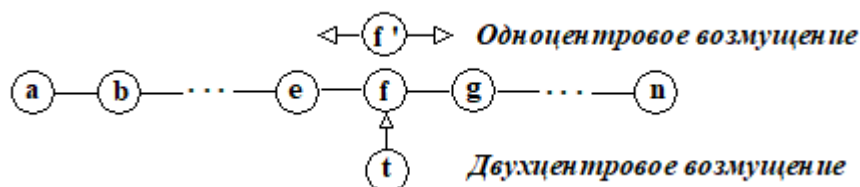
– различается **общее число сопряженных атомов**.



Любое общее различие можно выразить как сумму индивидуальных возмущений **трех видов**. Возмущения классифицируют как

- ❑ **одноцентровые возмущения**, когда какой-либо атом изменен (протонирован) или заменен другим атомом;
- ❑ **внутримолекулярные двухцентровые возмущения**, при которых возникает новая связь в молекуле и изменяется её строение;
- ❑ **межмолекулярные двухцентровые возмущения**, при которых две меньшие π -системы соединяются между собой с образованием большей π -системы.

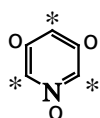
При одноцентровом возмущении мы заменяем в нашей сопряженной системе атом **f** на другой атом **f'**, при двухцентровом - присоединяем к нему заместитель через атом **t**.



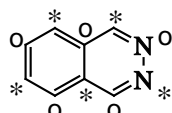
2.2.2. Электронные переходы в молекулах, содержащих гетероатомы

Переходы в гетероцепных четных альтернантных системах

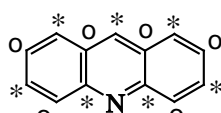
К соединениям этого типа прежде всего следует отнести гетероароматические соединения с одним или несколькими конденсированными шестичленными циклами. Например, пиридин, фталазин, акридин.



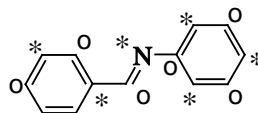
Пиридин



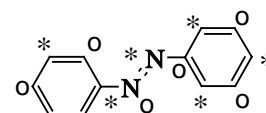
Фталазин



Акридин



Бензилиденанилин



Азобензол

Маркировка атомов, образующих эти гетероциклы дает одинаковое число однотипно помеченных атомов.

К четным альтернантным системам принадлежат также и молекулы, которые содержат гетероатом в линейном (мостиковом) участке сопряженной системы, как в случае бензилиденанилина и азобензола.

Гетероароматические соединения, особенно азотсодержащие, обнаруживают не только структурное сходство с соответствующими карбоциклами. Для них характерны и близкие спектральные свойства. Это проявляется в том, что в электронных спектрах азотсодержащих гетероциклов ряда пиридина присутствуют полосы поглощения, вызванные теми же локальными π - π^* электронными переходами, что совершаются в молекулах аценов. При этом эти полосы поглощения располагаются примерно в тех же диапазонах длин волн.

Таблица 5. Сравнение положения полос поглощения карбо- и гетероциклических соединений

Соединения	Положение полос поглощения; $\lambda_{\text{макс}}$ нм, (ϵ)		
	К - полоса	В - полоса	Полоса π - π^* перехода
Бензол	203 (7400)	254 (205)	-
Пиридин	201 (5000)	257 (3950)	270 (450)
Нафталин	275 (3200)	310 (650)	-
Фталазин	259 (4650)	290 (990)	357 (57)
Антрацен	356 (8500)	перекрыта	-
Акридин	363 (12200)	перекрыта	перекрыта

Незначительный спектральный эффект от включения гетероатомов второго периода в ароматические сопряженные молекулы связан:

- во-первых, с идентичностью π -орбитальной структуры карбо- и гетероциклов этого типа,
- во-вторых, с одинаковым откликом парных четных альтернантных систем на одноцентровое возмущение.

Поясним сказанное на примере простейших представителей этого ряда - бензола и пиридина. Атом азота в пиридине, как и атомы углерода, находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Азот предоставляет $2p_z$ АО для формирования кольцевой π -системы.

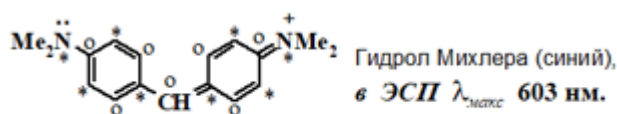
Неподеленная пара электронов азота занимает sp^2 -орбиталь, которая лежит в плоскости кольца. Поэтому молекула пиридина **изоэлектронна** бензолу.

Более заметным в спектральном отношении **эффектом замены атомов углерода** на азот является нарушение симметрии шестичленного цикла, что связано с большей атомной массой азота и большим зарядом ядра. Поэтому в спектре пиридина **В-полоса увеличивает интенсивность** примерно в 10 раз и частично утрачивает тонкую структуру. Следует отметить также и появление в спектрах гетероароматических соединений **новой**, так называемой, **R-полосы**, которая обусловлена переходами с участием неподеленных электронов гетероатома.

Переходы в гетероцепных нечетных альтернантных системах

Характерной особенностью строения арилметановых, ариламиновых и полиметиновых красителей является наличие в их молекулах ароматических или гетероароматических ядер, несущих ЭД- и ЭА-заместители, причем ядра соединены ненасыщенной мостиковой группой; $X-Ar-M=Ar'=Y$.

К соединениям такого типа относится, например, **голубой гидрол Михлера**. Маркировка атомов, образующих систему сопряженных двойных связей, показывает, что гидрол Михлера и другие, структурно подобные красители, следует отнести к **нечетным альтернантным системам**.



16 π -электронная система,

Эта особенность электронного строения приводит к тому, что замена атома углерода на гетероатом в сопряженной системе весьма сильно сказывается на положении длинноволновой полосы и, соответственно, на цвете красителя

На основании данных об оптических свойствах гетероцепных сопряженных систем можно сформулировать **второе положение теории цветности** органических соединений.

Включение в сопряженную систему гетероатома, имеющего орбиталь π -типа, по-разному отражается на светопоглощающих свойствах молекулы и зависит от особенностей её молекулярно-орбитальной структуры.

В четных альтернантных системах эффект замены углерода на гетероатом невелик.

В нечетных альтернантных системах в зависимости от принадлежности заменяемого атома к большему (помеченные) или меньшему набору и от электроотрицательности гетероатома, замена может вызвать как батохромный, так и гипсохромный сдвиг полосы поглощения, т.е. привести к углублению или повышению окраски красителя.

Вопросы для самоконтроля:

1. Каков характер электронных переходов в молекулах с гетероатомами?

2. Охарактеризуйте четные и нечетные альтернатные системы.
3. Охарактеризуйте электронные переходы в различных альтернатных системах
4. Охарактеризуйте типы возмущений и их влияние на энергию молекулярных орбиталей.
5. Назовите второе положение теории цветности.

2.3. Третье положение теории цветности. Влияние поляризующих заместителей на поглощение света сопряженными системами

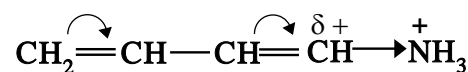
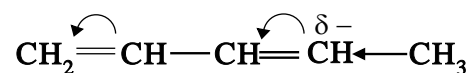
Классификация заместителей

В зависимости от способности заместителя непосредственно взаимодействовать с π -молекулярными орбиталями, заместители можно разделить на два основных типа - индуктивные (**I**) и мезомерные (**M**).

Индуктивные заместители (I) не имеют орбиталей π -типа, перекрывание с соседней π -системой невелико. Поэтому при введении **I-заместителя** протяженность сопряженной системы не изменяется. Индуктивные заместители оказывают влияние только на электроотрицательность того атома, с которым они соединены σ -связью.

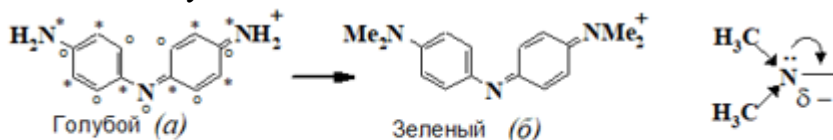
+I-заместители (CH_3^- ; Me_3C^-) увеличивают дробный отрицательный заряд на соседнем атоме и тем самым **снижают его электроотрицательность**

-I-заместители (NH_3^+ ; CF_3^-) оттягивают на себя электронную плотность, создавая на соседнем атоме дробный положительный заряд, и тем самым **увеличивают его электроотрицательность**.



Таким образом спектральный эффект от присоединения к сопряженной системе **I-заместителя** аналогичен замене атома углерода на гетероатом, имеющий другую электроотрицательность. Обычно этот эффект невелик, так как эффективный положительный или отрицательный (δ) заряд мал.

Например, в результате N-метилирования аминогрупп в ариламиновом красителе электроотрицательность помеченных атомов азота снижается и цвет красителя углубляется от голубого до зеленого.



Происходит снижение электроотрицательности N атома и увеличение ЭД эффекта заместителя

Мезомерные заместители (M) имеют молекулярные орбитали π -типа. При введении **M-заместителя** протяженность сопряженной системы увеличивается. В результате π - π перекрывания орбиталей в системе, содержащей мезомерный заместитель, формируются новые МО.

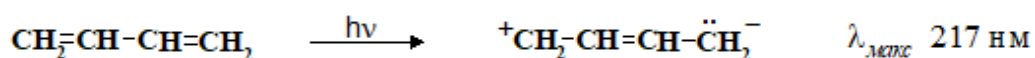
Мезомерные заместители оказывают на π -систему сильное поляризирующее действие. Этот эффект вызывает присутствие в **M-заместителях** гетероатомов, которые отличаются от углерода иной электроотрицательностью или наличием вакантных d-орбиталей. В зависимости от направления поляризирующего действия

мезомерные заместители делятся на **электронодонорные (+M)**, **электроноакцепторные (-M)** и **нейтральные ($\pm M$)**, например, $\text{CH}_2=\text{CH}-$; C_6H_5- .

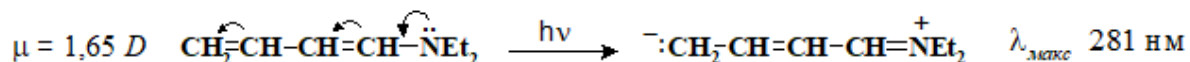
Электронодонорные заместители

К заместителям такого типа относятся RO-; $\text{R}_2\text{N}-$; RS-группы, где R = H; Alk; Ar. У галогенов (F; Cl; Br) **I-эффект** превосходит **+M эффект** и их спектральное влияние определяется в основном индуктивным эффектом. Электронные переходы в галогензамещенных порождают в спектре новые полосы поглощения, но они располагаются в далекой УФ-области. В ЭД-заместителях имеется неподеленная пара электронов, которая принадлежит гетероатому.

Переход π -системы в возбужденное состояние сопровождается другим реальным явлением - **поляризацией молекулы**. На одном конце цепочки сопряженных двойных связей появляется дробный положительный заряд (δ^+), а на другом – дробный отрицательный заряд (δ^-). В случае **бутадиена** это выражается увеличением вклада предельной дипольной структуры.



Подключение к цепи сопряжения ЭД заместителя Et_2N -группы приводит к тому, что неподеленная пара взаимодействует с π -электронами, отталкивая их от себя. Таким образом, уже в основном состоянии заметный вклад вносит полярная структура, что проявляется в наличии у **диэтиламинобутадиена** дипольного момента.



Переход этой молекулы в возбужденное состояние, где полярная структура становится главной, теперь потребует меньших затрат энергии по сравнению с бутадиеном. Это выражается в батохромном сдвиге К-полосы с 217 нм до 281 нм.

Например, при подключении к π -системе бензола типичного ЭД-заместителя – H_2N -группы (анилин) в электронном спектре длинноволновая полоса располагается при 280 нм, ее сдвиг по сравнению с бензолом составляет **25 нм**.

Влияние других ЭД-заместителей на положение длинноволновой В-полосы в спектрах замещенных бензола демонстрируют данные табл.6

Таблица 6. Спектры поглощения замещенных бензола, содержащих электронодонорные заместители

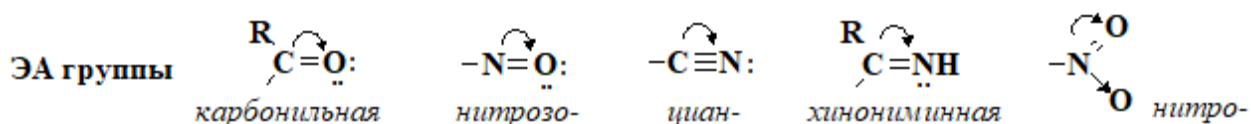
Соединения	В-полоса, λ_{max} , нм
Бензол	255
Тиофенол	269
Фенол	275
Анилин	280
N,N-Диметиланилин	298

Следует отметить, что **RO-** и **RS-группы** вызывают меньший батохромный сдвиг, чем аминогруппа.

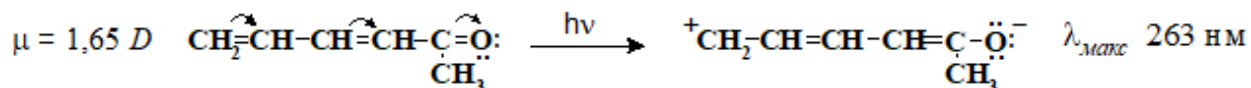
Электроноакцепторные заместители

Электроноакцепторные заместители обязательно содержат π -связь, образованную атомами различной электроотрицательности. Поэтому внутри ЭА

заместителя имеет место постоянное смещение электронной плотности в сторону атома большей электроотрицательности.



При подключении к сопряженной системе бутадиена *ацетильной группы* – типичного ЭА-заместителя происходит π, π электронное взаимодействие обеих систем, что приводит к постоянному, независящему от действия света смещению π - электронной плотности в сторону заместителя.



Таким образом, в основное состояние *ацетилбутадиена* значительный вклад вносит полярная структура. Это проявляется в наличии у молекулы дипольного момента. Благодаря поляризующему действию ЭА-заместителя переход молекулы в фотовозбужденное состояние, где полярная структура становится главной, потребует меньшей энергии по сравнению с бутадиеном. В спектре ацетилбутадиена наблюдается батохромный сдвиг К-полосы с 217 нм до 263 нм.

В данном случае спектральный эффект от введения ЭА-заместителя является результатом увеличения размера π -системы.

Рассмотрим изменения, происходящие в спектре бензола при подключении к нему *формильной* (СН=О) группы – типичного ЭА-заместителя. В электронном спектре бензальдегида $\lambda_{\text{макс}}$ длинноволновой полосы располагается при **280 нм**, то есть её батохромный сдвиг по сравнению с бензолом составляет 25 нм.

Влияние, аналогичное формильной группе, оказывают и другие ЭА-заместители, что видно из данных о положении В-полосы в спектрах замещенных бензола.

Таблица 7. Спектры поглощения замещенных бензола, содержащих электроакцепторные заместители

Соединения	В ЭСП $\lambda_{\text{макс, нм}}$ (ϵ)		Соединения	В ЭСП $\lambda_{\text{макс, нм}}$ (ϵ)	
	В-полоса	R-полоса		В-полоса	R-полоса
Бензол	255		Бензальдегид	280	328 (58)
Бензонитрил	271		Нитрозобензол	281	756 (45)
Нитробензол	268	330 (165)			

Усложнение сопряженной системы за счет подключения ЭА заместителя сопровождается не только длинноволновым смещением полос электронных переходов, но и приводит к появлению в спектрах замещенных соединений **новых полос**. Эти переходы происходят с участием **неподеленных пар электронов на гетероатомах**, которые вследствие ортогональности их n -АО не участвуют в сопряжении с π -системой молекулы. Этим ЭА-заместители отличаются от ЭД заместителей.

Соответствующие этим переходам **R-полосы**, хотя и являются самыми длинноволновыми, всегда малоинтенсивны и в ряде случаев частично или полностью

перекрыты. R-полосы не представляют большого интереса с точки зрения химии красителей, хотя и могут вызывать аномально глубокую окраску сравнительно простых соединений, так *нитрозобензол* – соединение слабо зеленого цвета.

Совместное действие поляризующих ЭД и ЭА заместителей

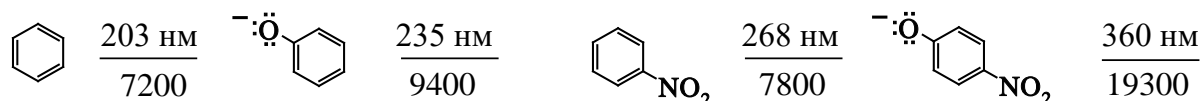
Наиболее сильное влияние на положение полос поглощения оказывает одновременное подключение по концам цепочки сопряженных связей ЭД и ЭА заместителей. Этот важный для теории цветности вывод можно проиллюстрировать на примерах открытых и замкнутых сопряженных систем.

Таблица 8. Сравнение положение К-полосы в электронных спектрах замещенных бутадиена.

Соединения	Положение К-полосы, нм	Батохромный сдвиг
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	217	
$\text{Et}_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	281	+61
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COCH}_3$	263	+46
$\text{Et}_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COCH}_3$	378	+161

Благодаря согласованному поляризующему действию заместителей, смещение π -электронов происходит особенно легко, а это приводит к резкому, неаддитивному сдвигу полос электронных переходов.

Для примера, рассмотрим смещение полосы в ряду **бензол, фенолят-анион, нитробензол, *n*-нитрофенолят-анион** (в числителе приведено положение К-полосы в спектре, в знаменателе – её интенсивность $\epsilon_{\text{макс}}$)



Однако совместное действие ЭД и ЭА заместителей на π -систему не исчерпывается батохромным сдвигом полос поглощения. Делая π -систему сопряженных двойных связей более подвижной, **поляризующие заместители увеличивают вероятность электронных переходов**. Это выражается в значительном повышении интенсивности поглощения полосы и, следовательно, интенсивности окраски – важнейшего признака красителя. Так $\epsilon_{\text{макс}}$ длинноволновой полосы в электронном спектре *n*-нитрофенолята натрия в 42 раза превосходит интенсивность В-полосы в незамещенном бензоле.

Данные о влиянии поляризующих заместителей на энергию электронных переходов в молекулах позволяют сформулировать **третье положение теории цветности** органических соединений.

Введение в молекулы с сопряженными двойными связями поляризующих ЭД- и ЭА-заместителей, которые обуславливают смещение π -электронной плотности в основном состоянии, приводит к сдвигу полос поглощения в длинноволновую область, увеличивает интенсивность поглощения и вызывает появление в спектре полос переноса заряда.

Введение поляризующих заместителей является самым эффективным способом углубления окраски органической молекулы.

Вопросы для самоконтроля:

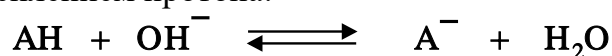
1. Охарактеризуйте влияние электронодонорных и электроноакцепторных

заместителей на характеристики цветности органических соединений.

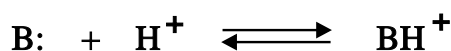
2. Назовите важнейшие электронодонорные заместители в химии красителей
3. Охарактеризуйте влияние электроноакцепторных заместителей на окраску соединения.
4. Охарактеризуйте совместное действие поляризующих заместителей и условие его проявления.
5. Назовите третье положение теории цветности

2.4. Четвертое положение теории цветности. Влияние ионизации на поляризующее действие заместителей

В органической химии процессы ионизации чаще всего связаны – с **протолизом**, отщеплением протона:



– или с **протоном**ированием, присоединением протона:

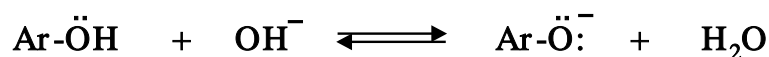


Такому превращению обычно подвергаются поляризующие ЭД– и ЭА–заместители, которые могут содержать подвижные протоны или неподеленные пары электронов, обуславливающие основные свойства функциональной группы.

Теперь рассмотрим влияние ионизации на способность поляризующих заместителей воздействовать на распределение π -электронов в сопряженных системах и сопровождающие ионизацию спектральные эффекты.

Ионизация ЭД-заместителей

Протолиз HO- и SH-групп происходит при увеличении основности среды. Ионизация этих групп возможна, благодаря сильной поляризации связи между гетероатомом и протоном.



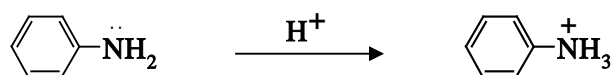
Появление отрицательного заряда на атомах кислорода или серы **понижает электроотрицательность гетероатомов**. Неподеленная пара электронов π -симметрии на ионизированных гетероатомах гораздо слабее удерживается ядром, **поэтому электронодонорные свойства** ионизированной гидрокси- и меркаптогруппы значительно **усиливаются**.

В результате в спектре наблюдается длинноволновое смещение полос поглощения и увеличение их интенсивности. Это видно, например, из сравнения параметров полосы ПЗ в *n*-нитрофеноле и *n*-нитрофенолят-анионе, *n*-нитротииофеноле и *n*-нитротииофенолят-анионе (в числителе приведены значения $\lambda_{\text{макс}}$, в знаменателе $\epsilon_{\text{макс}}$).

	$\text{ПЗ}_{\text{OH}}^{\text{NO}_2}$	$\frac{312 \text{ нм}}{12000}$		$\text{ПЗ}_{\text{O}^-}^{\text{NO}_2}$	$\frac{400 \text{ нм}}{24000}$
	$\text{ПЗ}_{\text{SH}}^{\text{NO}_2}$	$\frac{315 \text{ нм}}{15000}$		$\text{ПЗ}_{\text{S}^-}^{\text{NO}_2}$	$\frac{485 \text{ нм}}{22000}$

Протономирование NH₂-группы происходит при увеличении кислотности среды и

обусловлена неполной делокализацией неподеленной пары азота, что объясняет основные свойства ароматических аминов.



Ионизация сопровождается образованием новой σ -связи за счет неподеленной пары электронов азота. При этом на гетероатоме возникает положительный заряд и **электроотрицательность азота значительно возрастает**.

Превращение аминогруппы в аммониевую группу существенно меняет характер влияния заместителя на соседнюю сопряженную систему. Вследствие исчезновения неподеленной пары электронов, аммониевая группа утрачивает свойства ЭД-заместителя. Она взаимодействует с π -системой только как **сильный индуктивный (-I) заместитель**, повышая электроотрицательность связанного с ним атома.

Таким образом, при ионизации NH_2 -группы фактически происходит укорочение π -системы и молекула взаимодействует со светом, как будто этого заместителя нет. Например, при протонировании анилина его К- и В-полосы в спектре претерпевают гипсохромный сдвиг.

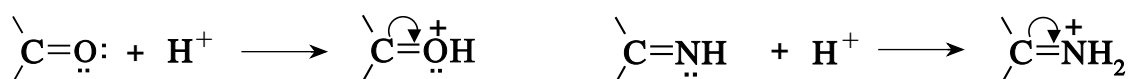
Таблица 9. Положение полос поглощения при ионизации amino-группы.

Соединения	Положение полосы в ЭС $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ)	
	К-полоса	В-полоса
Анилин	230 (8600)	280 (1430)
Анилиний гидрохлорид	203 (7500)	254 (160)
Бензол	203 (7400)	255 (304)

В результате спектральная кривая анилиний-катиона практически не отличается от кривой незамещенного бензола.

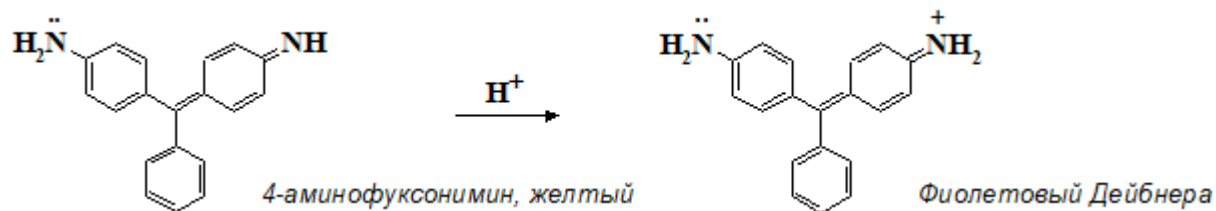
Ионизация ЭА-заместителей

Среди электроноакцепторных заместителей, только **карбонильная** и **хинониминная** группы протонируются в водных растворах кислот. Присоединение протона происходит к атому кислорода или азота за счет имеющихся у них неподеленных пар электронов, расположенных на АО sp - или sp^2 -типа.



Протонирование сопровождается появлением положительного заряда на атомах азота или кислорода. Так как ионизация не затрагивает π -связь, **увеличение электроотрицательности гетероатома** усиливает внутреннюю поляризацию в самом заместителе. Поэтому **электроноакцепторное действие** протонированных карбонильной и хинониминной групп на соседнюю сопряженную систему **усиливается**.

Это в свою очередь вызывает батохромный и гиперхромный сдвиг полос поглощения сопряженной системы.



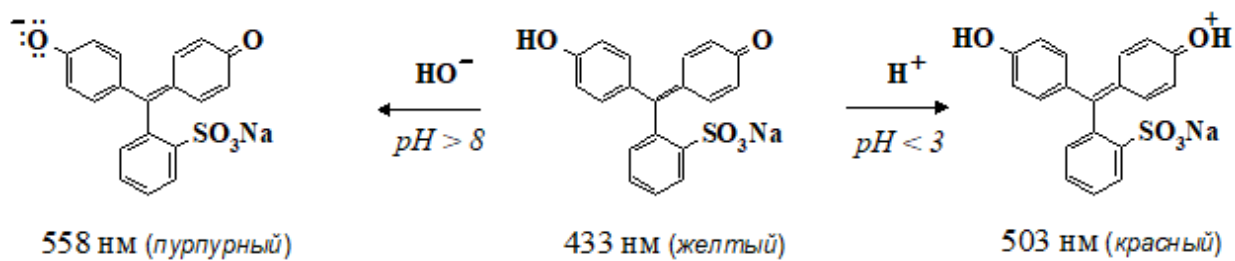
Действительно обработка **4-аминофуксонимина**, соединения желтого цвета, водной соляной кислотой приводит к образованию интенсивно окрашенного красителя - **Фиолетового Дейбнера**.

Ионизация сложных молекул

В сложных сопряженных системах красителей, содержащих ионизирующиеся ЭД- и ЭА-заместители, ионизация может происходить ступенчато, поэтому наблюдается изменение окраски красителя в зависимости от pH среды.

Это обстоятельство позволяет использовать такого рода красители в качестве кислотно-основных индикаторов.

Например, **Феноловый красный (Бензауринсульфокислота)** существует в неионизированной форме как вещество желтого цвета в интервале pH 3-8.



Его цвет углубляется в кислой среде до красного, вследствие протонирования карбонильной группы, и в щелочной среде – до пурпурного, за счет протолиза гидроксигруппы. При ионизации $\epsilon_{\text{макс}}$ полосы в видимой области возрастает в 2,2 и 2,7 раза, соответственно.

Изложенный материал позволяет сформулировать **четвертое положение теории цветности**.

Ионизация, приводящая к усилению электронодонорности ЭД-заместителей или электроноакцепторности ЭА-заместителей, сопровождается сдвигом полос поглощения в длинноволновую область и росту их интенсивности.

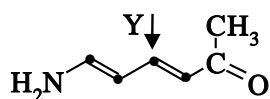
Если ионизация уничтожает электронодонорность ЭД-заместителя, происходит смещение полос в коротковолновую область.

Вопросы для самоконтроля:

1. Дайте понятие ионизации.
2. Охарактеризуйте ионизацию электронодонорных и электроноакцепторных заместителей.
3. Охарактеризуйте ионизацию сложных молекул со смешанными заместителями и зависимость их окраски от pH среды
4. Назовите границы применимости структурных формул.
5. Назовите четвертое положение теории цветности.

2.5. Пятое положение теории цветности. Сложные конкурирующие и перекрещивающиеся сопряженные системы

Сопряженные системы с одним ЭД- и одним ЭА-заместителем по концам, например, 1-амино-4-ацетилбутadiен, являются простейшими.



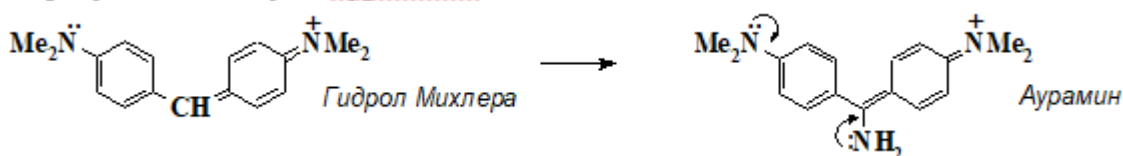
Присоединение к цепочке сопряженных двойных связей между концевыми ЭД- и ЭА- заместителями **дополнительной π -системы** или **дополнительных поляризующих заместителей**

усложняет сопряженную систему и вызывает изменения в поглощении света. Характер возникающих при этом спектральных эффектов определяется топологией сложной сопряженной системы.

Разветвленные сопряженные системы

Разветвленные сопряженные системы возникают, **когда новые заместители или дополнительные π -системы вступают в сопряжение с заместителями, имеющимися в простой сопряженной системе.**

Например, такая ситуация реализуется, когда к мостиковому атому в молекуле гидрола Михлера присоединяется электронодонорная аминогруппа, в результате чего образуется молекула Аурамина.

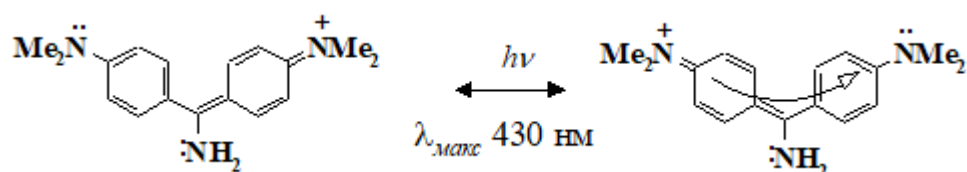


В молекуле Аурамина можно выделить **две цепочки сопряженных двойных связей**:

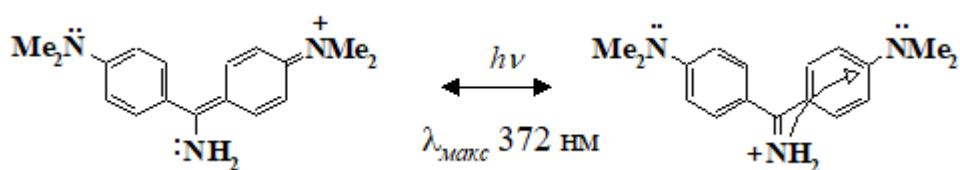
- одну **пятизвенную** с Me_2N -группой и ионизированной хинониониминной группой по концам, принадлежавшей системе гидрола Михлера;
- другую новую, **трехзвенную** с H_2N -группой и хинониминной группой по концам.

Поскольку **обе цепочки имеют общий участок**, можно говорить о возникновении разветвленной сопряженной системы с разветвлением у центрального атома. При фотовозбуждении в Аураине совершаются следующие электронные переходы:

- **в первоначальной, пятизвенной** сопряженной системе, характерной для гидрола Михлера, который обуславливает появление полосы с $\lambda_{\text{макс}}$ при 430 нм;



- **и в новой, более короткой, трехзвенной** сопряженной системе, который обуславливает появление новой полосы в УФ-части спектра с $\lambda_{\text{макс}}$ при 372 нм.

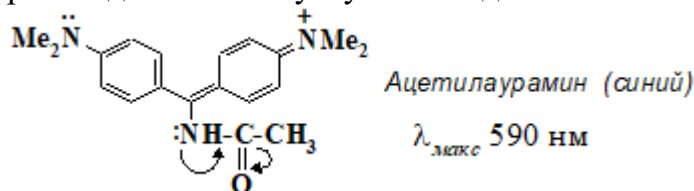


Наблюдаемое **повышение цвета** от синего в гидроле Михлера ($\lambda_{\text{макс}}$ 603 нм) до желтого в Аураине объясняется уменьшением постоянного смещения π -электронов в пятизвенной цепочке на участке между концевой Me_2N -группой и новым ЭД-заместителем, которое **вызвано конкуренцией в сопряжении между**

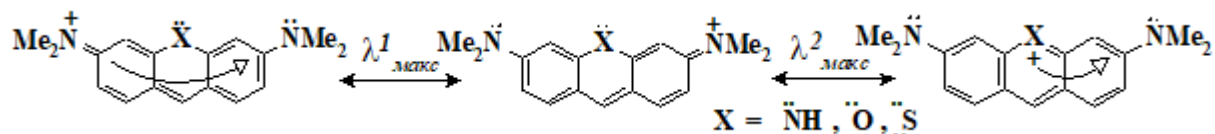
двумя ЭД-заместителями с ЭА-группой.

Таким образом, появление конкурирующих сопряженных систем равносильно укорочению цепи сопряжения и сопровождается гипсохромным сдвигом полосы поглощения.

Ацетилирование H_2N -группы в Аураине резко уменьшает электронодонорный эффект этого заместителя. Поэтому в *Ацетилаурине* цепь сопряжения восстанавливается почти до такого же состояния, как у гидрола Михлера, и окраска производного вновь углубляется до синей.



Разветвленные конкурирующие системы возникают и при замыкании бензольных колец молекулы гидрола Михлера гетероатомными мостиками (-NH-, -O-, -S-). В образующихся трехъядерных, плоских гетероциклах неподделенная пара электронов гетероатома располагается на р_Z-АО, имеющей π-симметрию. Поэтому мостиковый гетероатом обладает свойствами ЭД-заместителя.



Разветвленная сопряженная система этих гетероциклов однотипна и состоит из:

- одной, **пятизвенной цепочки**, характерной для гидрола Михлера, расположенной между электронодонорной Me_2N -группой и электроноакцепторной хинониминной группой;
- другой, **двухзвенной цепочки** между электронодонорным гетероатомом X: и хинониминной группой.

Вследствие конкуренции между Me_2N -группой и гетероатомом в сопряжении с ЭА-заместителем электронный переход в пятизвенной цепочке потребует большей энергии, чем в гидроле Михлера. Поэтому соответствующая этому переходу длинноволновая полоса в спектрах гетероциклических красителей будет испытывать гипсохромный сдвиг по сравнению с ее первоначальным положением в спектре гидрола Михлера.

Электронный переход в двухзвенной цепочке обуславливает появление в спектре красителей второй, более коротковолновой полосы.

Таблица 10. Положение полос поглощения в разветвленных конкурирующих системах

	-X-	$\lambda^1_{\text{макс}}$, нм	$\lambda^2_{\text{макс}}$, нм
Гидрол Михлера	нет	603	нет
Акридиновый оранжевый	NH	488	305
Пиронин (красный)	O	550	510
Метиленовый красный	S	568	505

Из данных приведенных в таблице видно, что величина гипсохромного сдвига длинноволновой полосы определяется электронодонорностью гетеромостика.

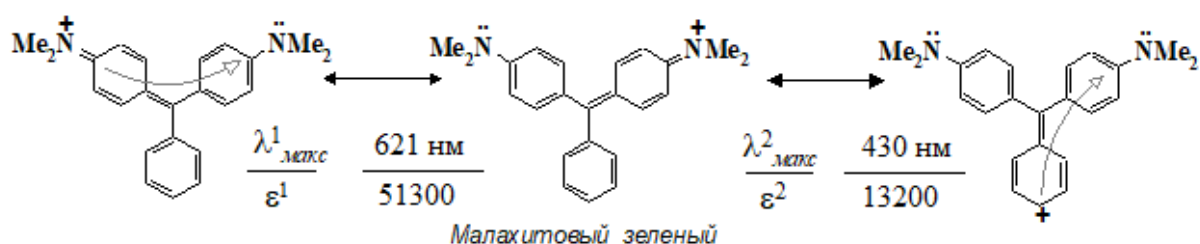
НН-группа наиболее сильный ЭД-заместитель в этом ряду, поэтому в Акридиновом оранжевом имеет место наибольшая конкуренция и наблюдается наибольшее повышение окраски.

Кислород, как более электроотрицательный атом, сильнее удерживает свою неподеленную пару и является более слабой электронодонорной мостиковой группой, чем азот. Поэтому цвет **Пирунина** повышается только до красного.

Сера - элемент 3-его периода. В нем неподеленная пара электронов π -симметрии расположена на $3p_z$ -АО - орбитали большего размера. Вследствие худших условий $3p_z$ - $2p_z$ перекрывания с π -системой электронодонорность сульфидного мостика оказывается наименьшей. Цвет **Метиленового красного** (Тиопирунина) имеет заметный фиолетовый оттенок.

Противоположный спектральный эффект наблюдается в случае присоединения к центральному атому углерода гидрола Михлера бензольного кольца.

Обогащение простой сопряженной системы между ЭД- и ЭА-заместителями π -электронами приводит к батохромному сдвигу полосы поглощения, порожденной электронным переходом в исходной пятизвенной сопряженной цепочке, $\lambda^1_{\text{макс}}$.

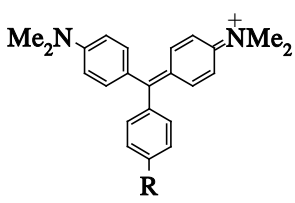


Одновременно в **Малахитовом зеленом** возникает новая разветвленная цепочка сопряжения, которая включает бензольное и хиноидно построенное ядро с ЭА-заместителем. Из-за отсутствия во второй конкурирующей системе поляризующего заместителя электронный переход в ней менее вероятен и требует большей энергии. Соответствующая этому переходу полоса располагается в коротковолновой области и имеет меньшую интенсивность.

Таким образом, в результате разветвления сопряженной системы в видимой части спектра Малахитового зеленого появляются две полосы с $\lambda_{\text{макс}}$ 621 нм и 430 нм. **Первая** полоса обуславливает дополнительный голубой цвет, **вторая** - желтый. В результате внутримолекулярного смешения цветов образуется краситель зеленого цвета.

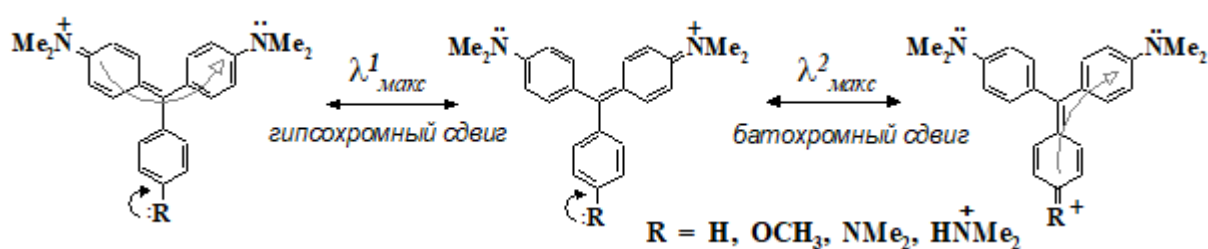
Введение в n'' -положение третьего бензольного кольца молекулы Малахитового зеленого **СН₃О-группы** - ЭД-заместителя средней силы, **облегчает** электронный переход во второй, конкурирующей сопряженной системе. Благодаря этому, **вторая полоса поглощения** смещается батохромно и ее интенсивность возрастает.

Таблица 11. Положение полос поглощения в ЭС Малахитового зеленого и его *n*-производных

	R	$\lambda^1_{\text{макс}}$, нм (ε)	$\lambda^2_{\text{макс}}$, нм (ε)
	H	621 (51300)	430 (13200)
	OCH ₃	600 (95000)	477 (33100)
	NMe ₂	590 (100000)	
	⁺ NHMe ₂	630 (?)	436 (?)

Одновременно, **вследствие конкуренции в сопряжении** между Me₂N- и CH₃O- группами с ЭА-заместителем, затрудняется смещение π-электронов в исходной, пятизвенной системе. Поэтому **первая полоса претерпевает гипсохромный сдвиг**. Ситуация, подобная той, что наблюдается в красителях - гетероциклических производных гидрола Михлера.

Усиление электронодонорности второго заместителя увеличивает встречное смещение полос. Так при введении в *n''*-положение третьего бензольного кольца Me₂N-группы (**Кристаллический фиолетовый**) по концам конкурирующих сопряженных систем располагаются два одинаковых и более сильных ЭД-заместителя и **обе полосы сливаются в одну интенсивную полосу** (результат батохромного сдвига коротковолновой полосы и гипсохромного сдвига длинноволновой полосы).



Однако стоит уничтожить электронодонорность второй Me₂N-группы путем её протонирования до Me₂NH⁺-группы, как восстанавливается первоначальная цепь сопряжения. При pH 2 раствор **Кристаллического фиолетового** становится зеленым.

Из этих примеров следуют два правила.

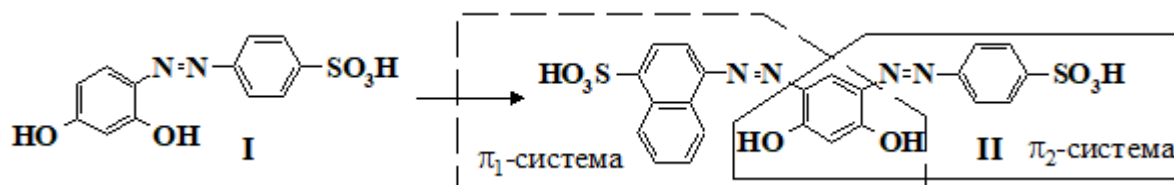
Введение ЭД-заместителя в непомяченные положения сопряженной системы вызывает гипсохромный сдвиг полосы поглощения и повышение окраски красителя.

Введение ЭА-заместителей и карбоцепных сопряженных групп в непомяченные положения вызывает батохромный сдвиг полос поглощения и углубление окраски красителя.

Перекрещивающиеся сопряженные системы

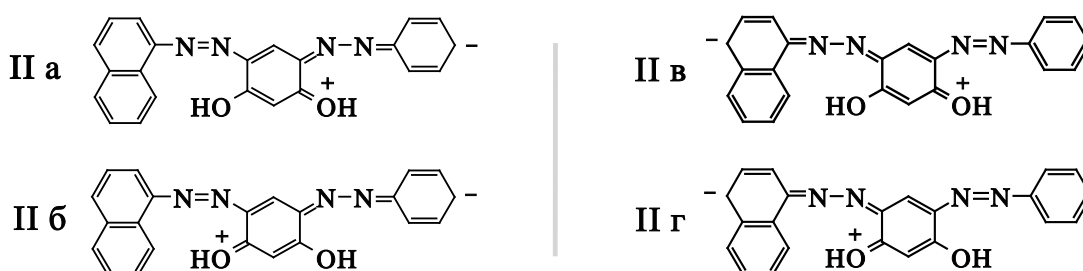
Если новый заместитель или новая сопряженная система присоединяются к молекуле в таком положении, что между ними и уже имеющимися заместителями или отдельными участками молекулы сопряжение невозможно, **возникает перекрещивающаяся сопряженная система**.

Так при переходе от желтого моноазокрасителя (I) из сульфаниловой кислоты и резорцина к дисазокрасителю (II) – **Кислотный светло-коричневый для кожи**, в последнем возникают две квазиавтономные π-системы.



В дисазокрасителе (II) нафтилазо- и фенилазогруппы не сопряжены друг с другом, располагаясь в *мета*-положении друг к другу. В то же время каждая гидроксигруппа и фенильное кольцо находятся в сопряжении с каждым арилазофрагментом.

Следовательно, в центральном бензольном кольце дисазокрасителя перекрещиваются две сопряженные системы, содержащие по концам ЭД-заместители. В этих системах могут совершаться, по крайней мере, четыре различных по энергии электронных перехода с образованием возбужденных предельных структур (II а-г).



В спектре поглощения красителя *Кислотный светло-коричневый для кожи* (II) присутствуют несколько близко расположенных полос. Они перекрываются друг с другом и сливаются в одну широкую полосу в интервале 400-600 нм, характерную для соединения коричневого цвета (оранжево-красный с примесью серого цвета).

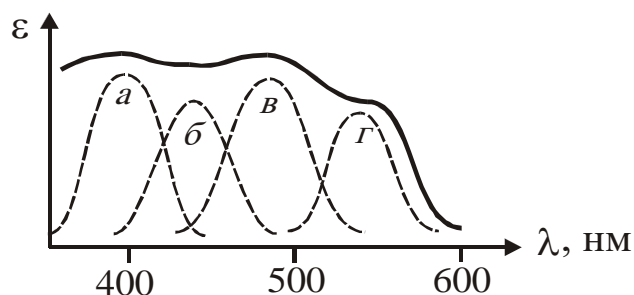
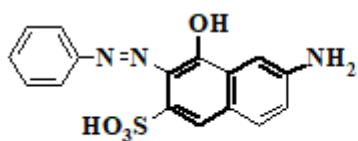
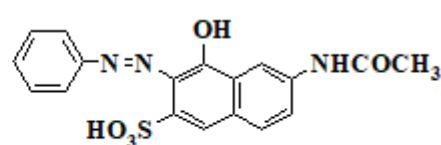


Рис.4. УФ-спектр с разделением полос поглощения

В азокрасителе на основе Гамма кислоты (III а) NH_2 -группа не сопряжена с фенилазогруппой, но взаимодействует с HO -группой, вследствие чего возникает перекрещивающаяся сопряженная система и краситель приобретает коричневый оттенок.



III а; Коричневато-оранжевый краситель



III б; Ярко-оранжевый краситель

Ацетилирование NH_2 -группы лишает её электронодонорных свойств, вторая система сопряженных связей перестает функционировать и краситель (III б) становится ярко-оранжевым.

В практике синтеза красителей создание перекрещивающихся сопряженных систем является обычным приемом получения красителей нечистых, смешанных цветов: коричневого, оливкового, черного.

Приведенные данные позволяют сформулировать **пятое положение теории цветности.**

При введении в простые сопряженные системы ЭД-заместителей или присоединение к ним дополнительных сопряженных систем могут возникать конкурирующие разветвленные или перекрещивающиеся сопряженные системы.

В первом случае полоса поглощения смещается гипсохромно, и появляются новые, коротковолновые полосы, вследствие чего происходит повышение окраски или образование окраски, являющейся результатом сложения дополнительных цветов, если новая полоса находится в видимой части спектра.

Во втором случае происходит расширение полосы поглощения и образование окраски, отличающейся нечистым оттенком.

Вопросы для самоконтроля:

1. Охарактеризуйте влияние введения в молекулу второго электронодонорного заместителя на поглощение света.
2. Чем обусловлены дополнительные полосы поглощения в разветвленных сопряженных системах?
3. Назовите пятое положение теории цветности.
4. Что такое «перекрещивающиеся сопряженные структуры»?
5. Поясните существование разветвленных конкурирующих сопряженных систем.

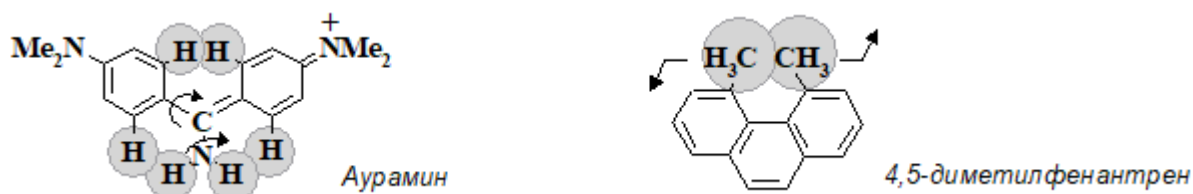
2.6. Шестое положение теории цветности. Влияние пространственных факторов на поглощение света

При обсуждении светопоглощающих свойств сопряженных систем предполагалось, что атомы в sp^2 -гибридном состоянии образующие сопряженную систему, лежат в одной плоскости. Только при таком условии оси p_z -АО оказываются параллельными и орбитали находятся в наиболее благоприятном положении для перекрывания по π -типу (боковое перекрывание).

Плоскостное строение сопряженной системы:

- во-первых, обуславливает **эффективное π - π и p - π взаимодействие** между всеми участками цепи сопряжения и присоединенными к ней ЭД- и ЭА-заместителями;
- во-вторых, обеспечивает **максимальное сближение π -уровней** основного и возбужденных состояний;
- в-третьих, минимизирует **потенциальную энергию** всей π -системы.

Однако в реальных молекулах, которые имеют открытые участки сопряженной цепи, как правило, **проявляются силы противодействующие сопряжению.** В результате пространственного перекрывания между атомами и группами, которые присоединены к сопряженной системе, в молекуле **возникают пространственные напряжения.**



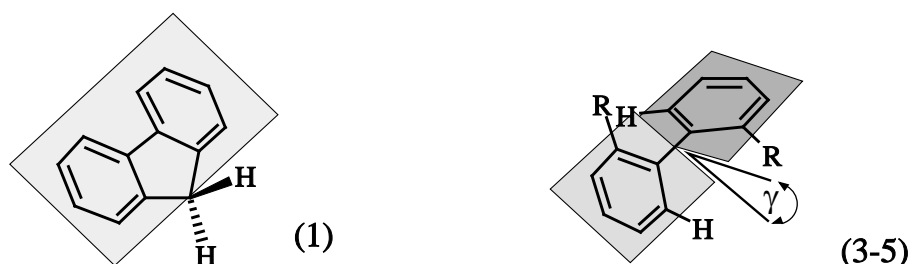
Поскольку молекулы всегда стремятся понизить внутреннюю энергию, напряжения могут сниматься или частично ослабляться любым из двух способов:

- поворотом или свободным вращением фрагмента молекулы относительно простой σ -связи, то есть нарушением копланарности;
- искажением нормальных валентных углов между связями, то есть без нарушения плоскостности молекулы.

Рассмотрим, как пространственные эффекты влияют на положение и интенсивность характеристических полос поглощения сопряженных систем.

Нарушение копланарности сопряженной системы

Структурно близкий ряд соединений, представленных в таблице 12: *флуорен* (1), *9,10-дигидрофенантрен* (2), *бифенил* (3), *2-метилбифенил* (4), *2,2'-диметилбифенил* (5) и *бимезитил* (6) имеют формально одинаковые 12 π -электронные системы. В то же время, эти молекулы отличаются в пространственном отношении, а именно, углом поворота (γ) бензольных колец относительно друг друга вокруг С-С биарильной связи. Этот угол называется **двугранным межплоскостным углом**.



Изменение величин межплоскостного угла в этом ряду соединений и положение полосы поглощения в спектре приведено в таблице 12 и объясняется следующим образом.

Связывание 2,2'-положений бифенила метиленовой группой фиксирует бензольные кольца в *флуорене* (1) в одной плоскости. Увеличение длины дополнительных связей между кольцами (2), разрыв жесткой связи между кольцами (3), увеличение числа объемистых CH_3 -групп в положениях 2,2' (4→6) приводит к росту стерических напряжений, которые компенсируются **увеличением межплоскостного угла** от 0° в плоском *флуорене* (1) до 90° в *бимезитиле* (6).

Переход в одно из возбужденных состояний этих молекул сопровождается однотипной поляризацией π -системы вдоль длинной оси и приближением молекулы к диполярной ионной структуре, для которой **характерно наличие двойной связи между кольцами**.

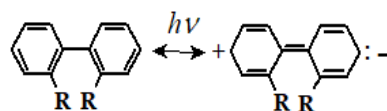


Таблица 12. Межплоскостной угол γ и положение К-полосы в электронных спектрах производных бифенила.

№	Соединение	Формула	γ°	Положение К-полосы $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ)
1	Флуорен		0	267 (21000)
2	9,10-Дигидрофенантрен		10	265 (17000)
3	Бифенил		35	251 (15000)
4	2-Метилбифенил		50	237 (12000)
5	2,2'-Диметилбифенил		70	218 (11000)
6	Бимезитил		90	208 (9600)

Электронный переход такого типа аналогичен бензолу и ему соответствует в спектре интенсивная К-полоса. В основном состоянии уровни энергии соединений (1-5) мало, чем отличаются друг от друга.

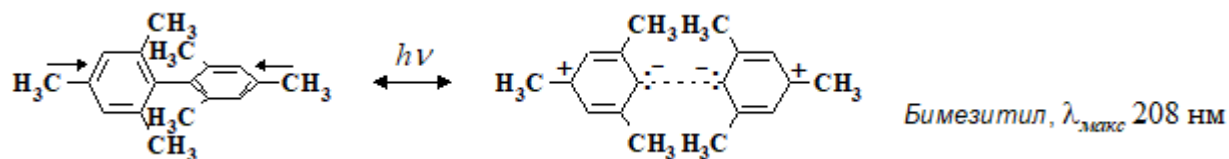
Возникающие пространственные (стерические) напряжения в них снимаются поворотом вокруг биарильной связи.

Уровни энергии возбужденного состояния этих соединений должны заметно различаться. Поскольку **поворот бензольных колец относительно двойной в возбужденном состоянии биарильной связи невозможен**, перевод в возбужденное состояние неплоских молекул (2-5) потребует дополнительных затрат энергии для восстановления плоской структуры. Принято считать, что эта дополнительная энергия расходуется на деформацию σ -связей, которыми пространственно взаимодействующие группы присоединены к π -системе.

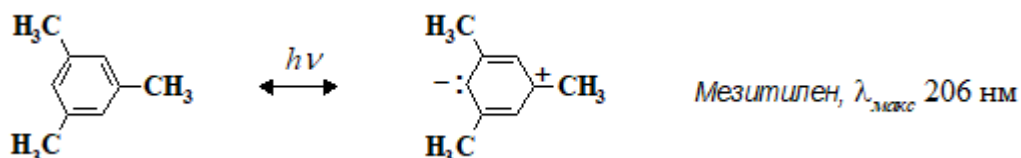
Чем больше межплоскостной угол в соединении по сравнению с плоским флуореном, тем большая энергия должна быть затрачена для возбуждения этой молекулы. Поэтому в ряду соединений (1-5) происходит увеличение энергии возбуждения, а в электронных спектрах наблюдается смещение К-полосы в коротковолновую область и понижение её интенсивности.

Приведенные примеры иллюстрирует стерический гипсохромный эффект.

В *бимезитиле* (6) пространственные трудности, создаваемые четырьмя *орто*-расположенными CH_3 -группами, настолько велики, что восстановление копланарности в возбужденном состоянии невозможно без разрыва биарильной связи.



При этом происходит полное разобщение бензольных π -систем и они взаимодействуют со светом независимо друг от друга, как две молекулы мезитилена.



Поэтому положение К-полосы в спектрах *бимезитила* и *мезитилена* практически одинаково, а различие выражается лишь в большей интенсивности поглощения в случае бимезитила.

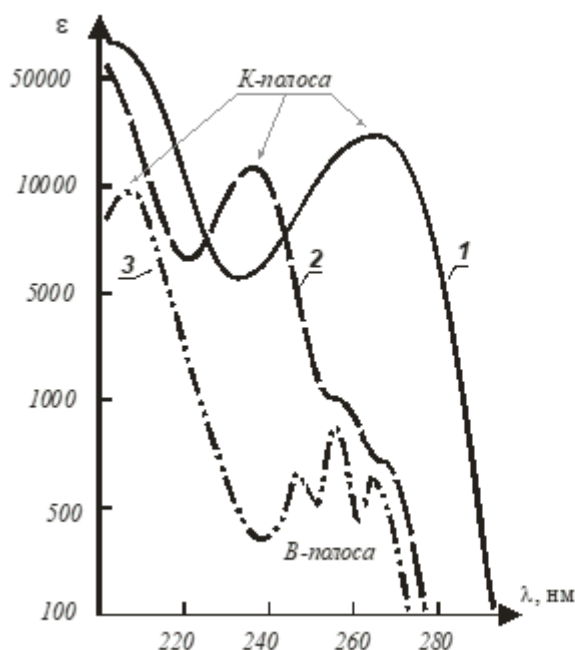
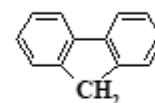
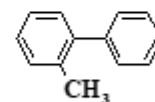


Рис. 5. Электронные спектры поглощения:

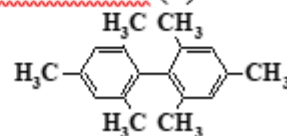
1- флуорена (1);



2- 2-метилбифенила (4);



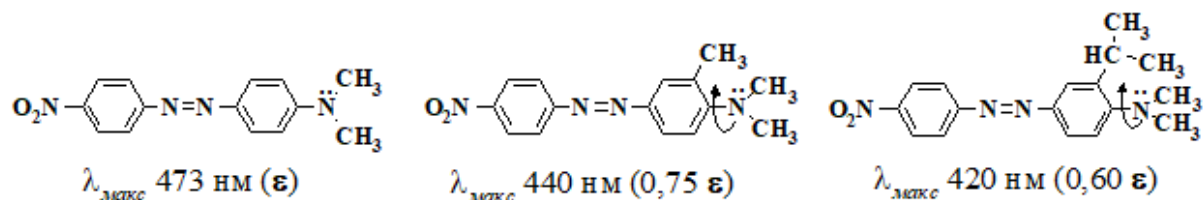
3- бимезитила (6).



В случае бимезитила с ортогональным расположением фенильных ядер, эффективное π, π -взаимодействие между ними невозможно. В электронном спектре бимезитила (см. рис. 5) максимумы поглощения К- и В-полосы располагаются практически при тех же длинах волн, что и в спектре мезитилена, но с примерно вдвое большей интенсивностью.

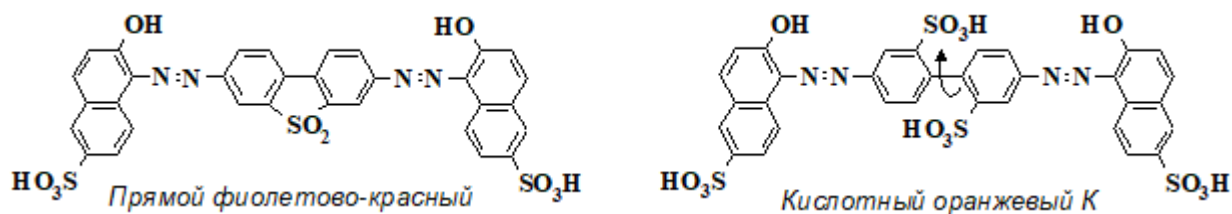
Изменение геометрии (конфигурации) сопряженной системы путем нарушения копланарности ее частей широко применяется в практике получения красителей различных цветов и различных технических классов.

Например, на основе *n*-диметиламино-*n'*-нитроазобензола получена серия пигментов, цвет которых постепенно повышается от красновато-оранжевого до желтого.



Это достигается введением в *o*-положение к $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -группе объемных заместителей. При увеличении размера заместителя (переход к Me-, а затем к *изо*-Pr) возрастающие пространственные трудности выводят диметиламиногруппу из плоскости кольца. Вследствие этого ослабевает **p-π** взаимодействие неподеленной пары электронов азота с π-системой азобензола. **Ослабление ЭД-эффекта** $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -группы **сопровождается гипсохромным сдвигом максимума поглощения** и уменьшением интенсивности полосы поглощения.

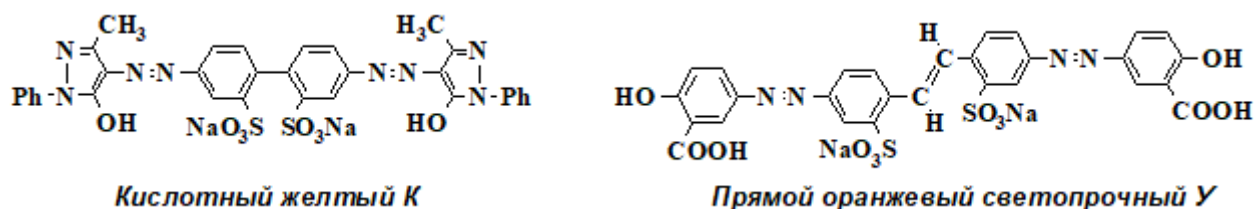
Следующий пример показывает, что **нарушение копланарности молекулы красителя** может вызвать не только повышение цвета, но и существенно **ослабить силы сродства красителя к целлюлозной основе** (межмолекулярное взаимодействие молекул красителя и базы, закрепляющее краситель на ней).



В результате разрыва жесткой SO_2 -связи между бензольными кольцами и введение в *o,o'*-положения бифенила двух объемистых сульфогрупп в оранжевом красителе моноазофрагменты располагаются под углом примерно 60° между плоскостями.

Неплоская молекула лишается способности прочно взаимодействовать с базой, оранжевый краситель на основе бензидин-2,2'-дисульфокислоты утрачивает субстантивность (когда краситель подвергается сорбции на окрашиваемом материале, не изменяя при этом химической структуры) и оказывается не прямым, а кислотным красителем.

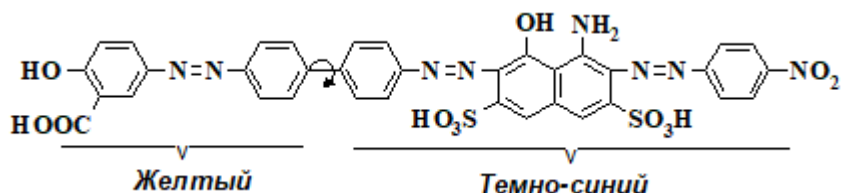
Иногда ослабление пространственного взаимодействия объемных заместителей недостаточно, чтобы вызвать углубление цвета соединения, однако частичное снятие стерических препятствий сопряжению вызывает рост интенсивности поглощения.



Сопоставление строения красителей **Кислотный желтый К** и **Прямой оранжевый светопрочный У** показывает, что во втором красителе за счет внедрения между бензольными кольцами виниленовой группы расстояние между объемными сульфогруппами увеличивается и пространственные затруднения в молекуле понижаются. Поэтому краситель на основе стильбен-2,2'-дисульфокислоты становится более ярким, приобретает сродство к целлюлозному волокну, что

свидетельствует о частичном восстановлении плоскостности его молекулы.

Разобшение отдельных частей сопряженной системы **вследствие свободного вращения вокруг простой связи** используется для получения эффекта внутримолекулярного смешения цветов. Например, зеленый цвет *трис-*азокрасителя соответствует смеси желтого моноазокрасителя и темно-синего *дис-*азокрасителя.



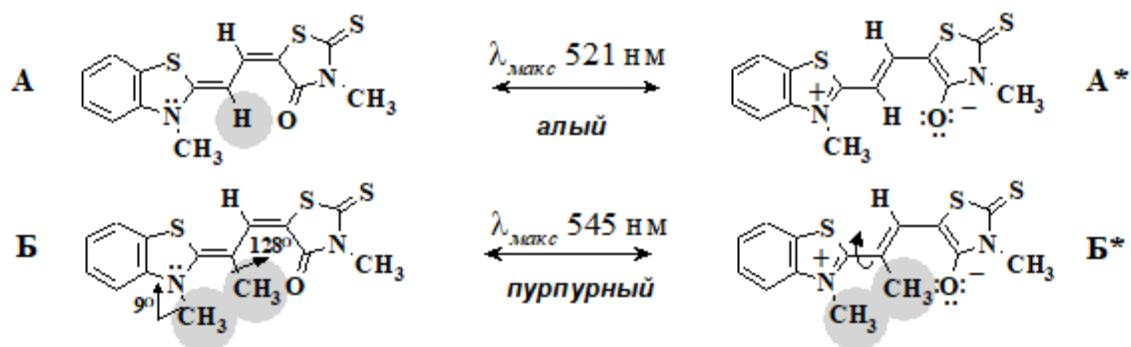
Следовательно, нарушение π - π взаимодействия действительно происходит на участке бифенильной С-С-связи, вокруг которой свободно вращаются азофрагменты.

Искажение валентных углов

Гораздо реже пространственные затруднения в сопряженных системах вызывают bathochromный сдвиг полос поглощения. Это происходит, когда снятие стерических напряжений в молекуле происходит путем искажения валентных углов между σ -связями пространственно взаимодействующих групп.

Такой способ понижения энергии молекулярной системы реализуется, если пространственно сближенные группы являются **частью циклической системы** или **присоединены к двойной связи**.

Сказанное можно проиллюстрировать на примере двух *тиацианиновых красителей* (А) и (Б), которые различаются тем, что во втором красителе в метиновой группе вместо Н-атома присоединена объемная метильная группа.



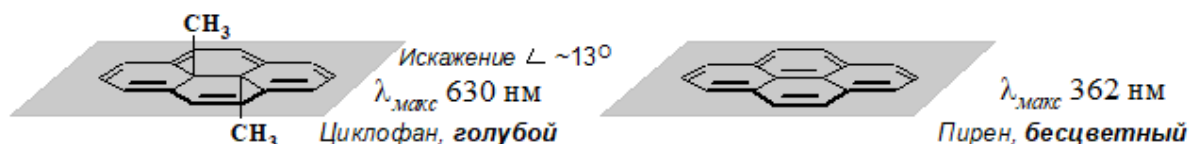
Это различие в строении приводит к пространственному перекрытию N-метиновой группы и C-метиновой группы в красителе (Б). Поскольку поворот вокруг двойной связи у тиазольного кольца в основном состоянии невозможен, **стерические напряжения в красителе преодолеваются** за счет увеличения валентного угла у связи С-СН₃ от 120° до 128° и выхода N-метиновой группы из плоскости кольца на 9°.

Стерические напряжения легко снимаются путем поворота гетероциклического фрагмента на некоторый угол. Таким образом, энергия возбуждения пространственно перегруженного красителя (Б) оказывается меньшей

и полоса поглощения в его спектре смещена батохромно на 21 нм по сравнению с ее положением в красителе (А).

В то же время наличие напряжений в молекуле все-таки проявляется в снижении интенсивности полосы поглощения в спектре красителя (Б) в 1.2 раза.

Иногда в молекуле происходит множественное искажение нормальных валентных углов, пространственные напряжения в сопряженной системе накапливаются и сравнительно простое соединение оказывается глубоко окрашенным. Так периферийная π -система в бесцветном пирене и циклофане одинаковы.



Но в плоской молекуле циклофана CH_3 -группы располагаются перпендикулярно плоскости, а валентные углы между остальными простыми σ -связями у С-атомов внутреннего $\text{CH}_3\text{-C-C-CH}_3$ фрагмента равны не 107° , а 120° , как у ненасыщенной связи. Искажения составляют 17° и 13° , соответственно. Поэтому напряженный циклофан имеет синюю окраску и в его электронном спектре λ_{max} длинноволновая полосы находится при 622 нм. То есть относительно пирена величина батохромного сдвига составляет 260 нм.

На основании данных о поглощении света пространственно перегруженными сопряженными системами, можно сформулировать **шестое положение теории цветности**.

Нарушение плоскостного строения молекул в результате поворота ее частей вокруг простой связи под влиянием пространственных затруднений приводит к ослаблению π -взаимодействия отдельных участков сопряженной системы, что сопровождается гипсохромным сдвигом и уменьшением интенсивности полосы поглощения.

Если пространственные трудности снимаются без нарушения копланарности частей сопряженной системы, а путем искажения валентных углов, наблюдается батохромный сдвиг полосы поглощения.

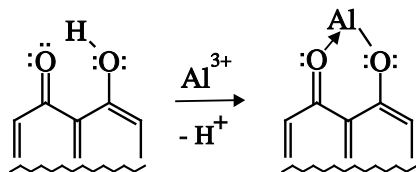
Вопросы для самоконтроля:

1. Поясните зависимость поглощения света от стерических факторов, искажающих пространственное строение органических молекул.
2. Охарактеризуйте факторы, приводящие к изменению планарности молекулы.
3. Дайте определение эффекту внутримолекулярного смешения цветов.
4. Как влияет на углубление цвета искажение валентных углов?
5. Сформулируйте шестое положение теории цветности.

2.7 Седьмое положение теории цветности. Комплексообразование с металлами

Комплексообразование довольно часто применяют в химии красителей, как для расширения цветовой гаммы красителей, так и для увеличения устойчивости получаемых окрасок к действию света и мокрым обработкам.

В качестве металлов комплексообразователей используют трех- и двухвалентные катионы металлов, имеющих **вакантные d- и f-орбитали**. Это обычно Al° (2,8,3), Cr° (2,8,13,1), Fe° (2,8,14,2), Co° (2,8,15,2), Ni° (2,8,16,2), Cu° (2,8,18,1) – приведено распределение электронов в нейтральном атоме по слоям K, L, M, N.



В молекуле внутриккомплексного соединения катион металла входит в устойчивый пяти- или шестичленный цикл в результате образования между металлом и функциональными группами красителя двух видов связей.

Одна из них - **сильно поляризованная ковалентная связь**. Она образуется путем замещения подвижных (кислых) H-атомов в **ОН-**, **SH-**, реже в **NH₂-**группе. В результате замещения протонов на гетероатоме несколько возрастает эффективный отрицательный заряд (δ^-); **O** ← **Met**, **S** ← **Met**, что вызывает уменьшение электроотрицательности гетероатома в составе соответствующего ЭД-заместителя.

Другая связь - **координационная или донорно-акцепторная**. Она образуется за счет неподеленной пары электронов гетероатома **O**, **N**, **S**, расположенной на n-АО, и вакантной орбитали катиона металла-комплексообразователя. Эти гетероатомы обычно входят в состав какого-либо ЭА- заместителя.

Таким образом, **комплексообразование сопровождается изменением электронного состояния органической молекулы красителя.**

Усиливается электроноакцепторный эффект ЭА-заместителя, атом которого координационно связан с металлом (при образовании координационной связи гетероатом приобретает положительный заряд и увеличивает свою электроотрицательность).

В молекуле металлокомплекса появляется дополнительная система занятых и вакантных d- и f-уровней, вносимых в молекулу металлом.

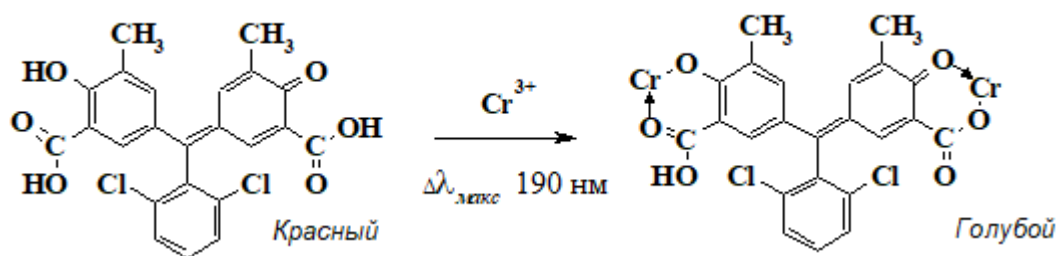
Комплексообразование неизбежно сопровождается большим или меньшим изменением положения имеющихся в спектре полос поглощения или появлением новых полос, что может оказывать существенное влияние на цвет красителя.

Комплексообразование с углублением цвета

Если атом, предоставляющий неподеленную пару электронов для образования координационной связи с металлом, **входит в главную систему** сопряженных двойных связей, ответственную за длинноволновое поглощение, то комплексообразование сопровождается углублением цвета.

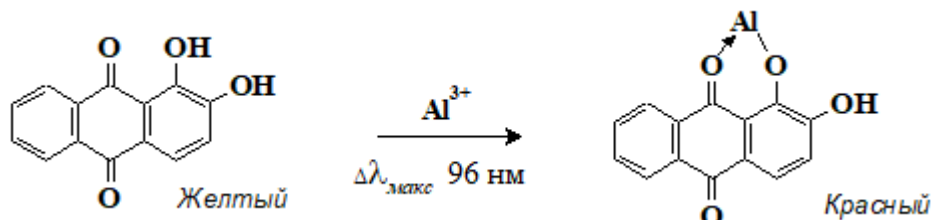
В триарилметановом красителе **Хромовый чисто-голубой для шелка** ЭД- и ЭА-заместители, принимающие участие в комплексообразовании, стоят по концам

самой протяженной, пятизвенной сопряженной цепочки.



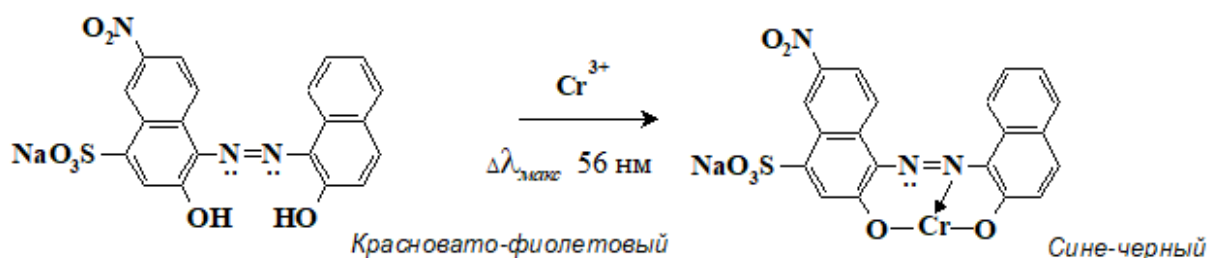
Поэтому в результате хромирования красителя заместители, особенно карбонильная группа, усиливают свое поляризующее действие и цвет красителя углубляется от красного до голубого. При этом bathochromный сдвиг длинноволновой полосы составляет **190** нм.

В антрахиноновом красителе **Ализарин** цепочка сопряженных двойных связей между карбонильной и **НО**-группой короче, поэтому комплексообразование с Al^{3+} вызывает меньшее смещение полосы в длинноволновую область, $\Delta\lambda_{\text{макс}}$ **96** нм.



При этом цвет красителя углубляется от желтого до красного.

В моноазокрасителе **Хромовый черный 2С** в образовании координационной связи участвует своей неподеленной парой электронов один из атомов азота азогруппы и расположенные по концам цепочки сопряженных связей **ОН**-группы – два ЭД-заместителя.



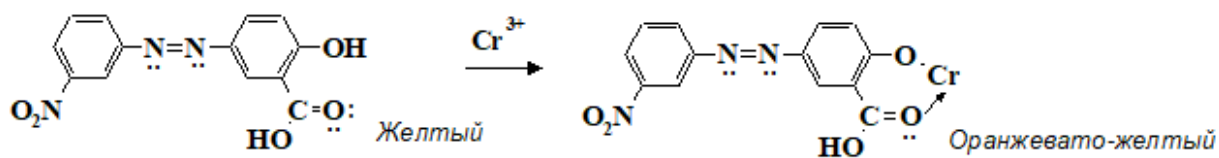
В результате хромирования bathochromный сдвиг длинноволновой полосы красителя относительно невелик, $\Delta\lambda_{\text{макс}}$ **56** нм, но в длинноволновой области появляется новая интенсивная полоса поглощения, по-видимому, вызванная электронным переходом типа $\text{ПЗ}_M^{\text{лиг}}$. В результате спектральная кривая резко уширяется и цвет красителя изменяется от фиолетового до сине-черного.

Комплексообразование без углубления цвета

Если гетероатом, предоставляющий неподеленную пару электронов для образования координационной связи с металлом, **не участвует в смещении π**

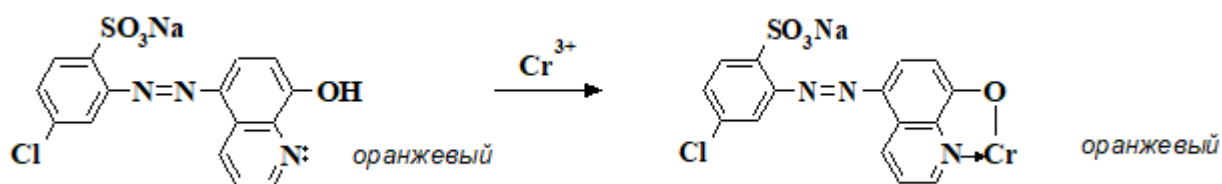
электронов в главной системе сопряженных связей, то комплексообразование практически не отражается на цвете металлокомплекса.

Например, в моноазокрасителе на основе салициловой кислоты присутствует хелатный центр: *орто*-расположенные гидроксо- и карбоксильная группы. Однако при комплексообразовании этот краситель практически не меняет окраску.



В нем COOH-группа находится в *мета*-положении к фенилазогруппе. Поэтому изменение электронного эффекта этого заместителя, которое сопровождается образованием координационной связи между атомом кислорода и металлом не оказывает заметного влияния на смещение π -электронов в системе гидроксиазобензола ответственной за окраску этого красителя.

Хромирование кислотно-протравного азокрасителя другого типа сопровождается образованием координационной связи между металлом и N-атомом гетероциклической системы 8-гидроксихинолина.



Однако этот атом азота в положении 1 и двойная связь C=N не находится в сопряжении с азогруппой расположенной в положении 5. Этот фрагмент может оказывать только слабое индуктивное влияние на смещение π -электронов в системе *пара*-гидроксиазокрасителя.

Поэтому, происходящее при комплексообразовании, изменение электроотрицательности N-атома мало влияет на энергию $\pi \rightarrow \pi^*$ электронного перехода в хромофорной системе гидроксихинолиназобензола. Действительно, этот краситель и его хромовый комплекс имеют оранжевый цвет.

Приведенные данные позволяют сформулировать **седьмое положение теории цветности**.

Комплексообразование органических соединений с металлами создает возможность дополнительных электронных переходов типа ПЗ с участием π -электронов в общей системе молекулярных орбиталей лиганда и металлокомплексообразователя.

Комплексообразование приводит к углублению или изменению цвета, если при образовании комплекса красителя с металлом координационная связь возникает за счет неподеленной пары электронов атома, который входит в сопряженную систему красителя-лиганда, ответственную за поглощение света в видимой части спектра.

Вопросы для самоконтроля:

1. Поясните механизм комплексообразования с углублением и без углубления цвета.
2. Охарактеризуйте зависимость окраски внутрикомплексных соединений от природы металла-комплексообразователя.
3. Охарактеризуйте изменения в спектрах поглощения при комплексообразовании органических соединений с металлами
4. Назовите электронные взаимодействия в молекуле внутрикомплексного соединения, не приводящие к изменению окраски.
5. Сформулируйте седьмое положение теории цветности.

3. Хромофорная система красителей

Рассмотрение основных положений теории цветности органических соединений приводит к выводу, что **классические представления о хромофорах** как специфических группах, обуславливающих появление окраски, и **ауксохромах** как заместителях, усиливающих действие хромофоров, утратили свое значение.

Поэтому в настоящее время целесообразно говорить не об отдельных группах-цветоносителях или группах-цветоусилителях, а **о единой хромофорной системе красителя.**

Под хромофорной системой подразумевается совокупность всех структурных элементов молекулы, взаимодействие которых обеспечивает интенсивное поглощение света в видимой области спектра.

Основой хромофорной системы, то есть ключевым структурным элементом, **служит достаточно протяженная цепочка сопряженных двойных связей.** В более сложных случаях это несколько изолированных, разветвленных или перекрещивающихся цепочек в составе одной молекулы.

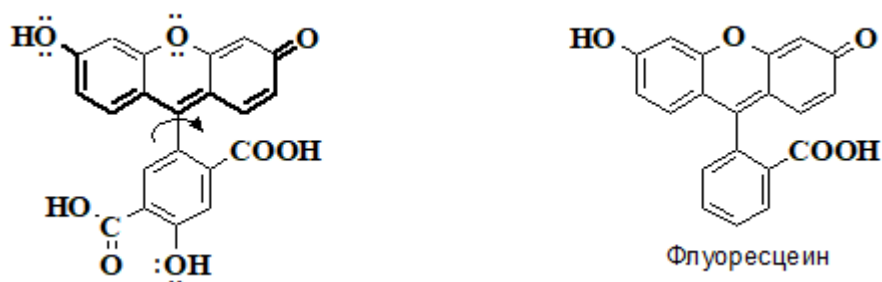
Важнейшей частью хромофорной системы являются присоединенные к сопряженной цепи **ЭД и ЭА заместители и дополнительные структурные элементы** (атомы, группы и связи), которые оказывают электронное и пространственное влияние на процесс смещения π -электронов при поглощении молекулой световой энергии.

Эффективное воздействие на характер смещения π -электронов также проявляют **комплексообразующие заместители и металлы-комплексообразователи**, которые могут существенно изменять электронное состояние элементов хромофорной системы.

Последовательность анализа структуры потенциального красителя

1. Первая задача, которая возникает при изучении красителей, заключается в обнаружении всех элементов, относящихся к хромофорной системе.
2. Далее необходимо установить вид и структуру сопряженной системы, выявить возможность разобщения отдельных её участков, определить расположение и взаимное влияние различных заместителей.
3. При наличии заместителей, способных к комплексообразованию, решить вопрос о возможных изменениях электронной структуры атомов, входящих в хромофорную систему, в результате комплексообразования. Подобный анализ позволяет выявить основные типы хромофорных систем и установить присущие им закономерности цветности.

Пример. Воспользуемся этими правилами и проанализируем строение хромофорной системы ксантенового красителя следующего строения в сравнении с желтым флуоресцеином.



Его молекула содержит две пятизвенные и одну трехзвенную систему сопряженных двойных связей, которые имеют общий участок между центральным атомом и карбонильной группой, то есть краситель имеет дважды разветвленную сопряженную систему.

По концам сопряженных цепочек располагаются три ЭД заместителя средней силы – две ОН-группы и мостиковый кислород, которые сопряжены с карбонильной группой - сильным ЭА заместителем.

Стерические затруднения, которые вызывает объемная карбоксильная группа в третьем бензольном кольце, расположенная в *орто*-положении к центральному атому углерода, выводит из плоскости бензольное кольцо, что ослабляет конкурентное взаимодействие в третьей сопряженной цепочке. Поэтому цвет этого красителя мало отличается от окраски желтого Флуоресцеина.

В третьем бензольном кольце присутствует хелатный центр, но его карбоксильная группа расположена в *мета*-положении к центральному атому углерода и не сопряжена с главной пятизвенной цепочкой сопряженных связей, поэтому в результате комплексообразования не должно происходить заметного изменения окраски исходного красителя.

В справочнике красителей Colour Index этот краситель называется как Протравной желтый 11 (Mordant Yellow 11).

Вопросы для самоконтроля:

1. Дайте понятие «хромофоры» и «ауксохромы».
2. Охарактеризуйте структуру хромофорной системы.
3. Назовите алгоритм изучения цветности соединения.
4. Сформулируйте значение хромофорной теории красителей.
5. Назовите алгоритм изучения цветности соединения
6. Поясните значение хромофорной теории красителей

4. Классификация и номенклатура красителей

4.1 Химическая классификация красителей

В химической классификации красители объединены в группы главным образом по сходству химического строения или методов получения. Органические красители построены очень сложно, и основой объединения их в группы по сходству химического строения служит сходство хромофорной системы. Например, красители, содержащие нитрозогруппу, объединены в группу нитрозокрасителей, а содержащие азогруппу – в группу азокрасителей.

Некоторые красители объединены в группу по способу получения, например сернистые красители. Во многих случаях красители с одинаковыми хромофорными системами получают одинаковыми способами. Например, все азокрасители получают путём диазотирования ароматических аминов и сочетания продуктов диазотирования с фенолами или аминами. Все нитрозокрасители получают нитрозированием фенолов или нафтолов.

Химическая классификация облегчает изучение свойств красителей и способов их получения. По химической классификации органические красители разделяют на следующие группы:

1. Нитрокрасители. В этих красителях имеются электроноакцепторные заместители нитрогруппы. Представитель этой группы – краситель нафтоловый жёлтый (динатриевая соль 2,4-динитро-1-нафтол-7-сульфоуксусной кислоты).

2. Нитрозокрасители. Они содержат нитрозогруппы – NO. Представители этой группы – производные 1-нитрозо-2-нафтола.

3. Азокрасители. В их хромофорную систему входит азогруппа $-N = N-$. Представители этой группы – кислотный синий 2К и конго красный.

4. Арилметановые красители. Их основу составляют молекулы диарил- или триарилметана (I и II) либо фенилксантена (III). Хромофорную систему образует система сопряжённых связей с электроноакцепторными и электронодонорными заместителями (X - O, NH). Представители этой группы – кислотный ярко-голубой 3 (I) и флюоресцин (II).

5. Хинониминовые красители. В их молекуле имеются хинониминовые группы. Представитель этой группы – краситель прямой ярко-голубой светостойкий.

6. Сернистые красители. Они объединены по способу получения осернением ароматических амино- и нитросоединений. Химическое строение большинства сернистых красителей не установлено. Представители этой группы – сернистый чёрный, получаемый осернением 2,4-динитрофенола, и сернистый коричневый Ж, получаемый осернением 2,4-динитротолуола.

7. Антрахиноновые красители. Являются производными антрахинона. Представители этой группы – ализарин (I) и кислотный зелёный антрахиноновый (II)

8. Кубовые полициклокетонные красители. Молекулы их содержат несколько конденсированных ароматических колец и не менее двух карбонильных групп, атомы углерода обычно также принадлежат ароматическим ядрам. Представитель этой группы – кубовый синий О.

9. Индигоидные красители. В основе строения этих красителей лежит структура молекулы индиго (I) или тиюиндиго (II). Фталоциановые красители. Являются производными фталоцианина.

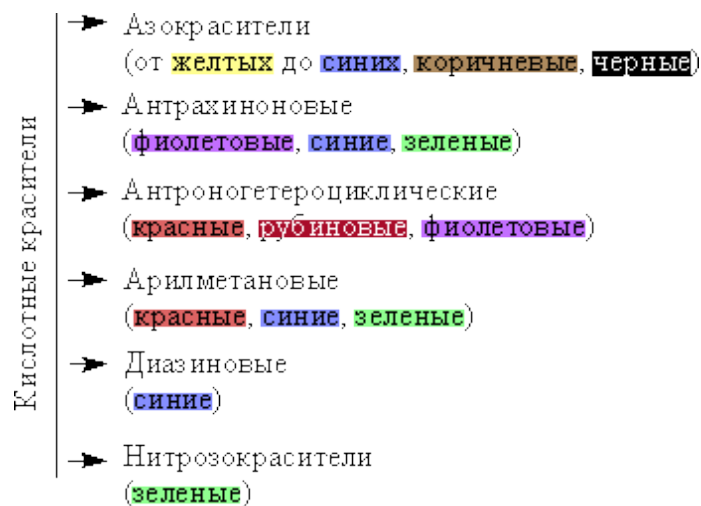
4.2 Техническая классификация красителей

Химическая классификация отражает строение и способы получения красителей, но не отражает их технических свойств и назначения. Между тем для тех отраслей промышленности, которые применяют красители, важно знать их технические свойства, т.е. для крашения каких материалов предназначен краситель и в каких условиях его применяют. Поэтому существует вторая классификация красителей – техническая, в которой красители объединены в группы по их техническому назначению. Крашение – сложный процесс, в котором краситель может взаимодействовать с окрашиваемым материалом химически, а может адсорбироваться поверхностью материала и удерживаться при помощи адсорбционных сил. В зависимости от свойств красителя и окрашиваемого материала крашение ведут в различных условиях, вводя в раствор красителя разные добавки, изменяя температуру ванны, концентрацию красителя и т.д. В простейшем случае краситель растворяют в воде и ткань окрашивают, погружая в красильную ванну. Другие красители требуют предварительной обработки ткани специальными веществами – протравами. Третьи нуждаются в последующей обработке для закрепления красителя на носителе. Существуют группы красителей, нерастворимых в воде. Их переводят в раствор восстановлением в форму лейкосоединения (бесцветную или слабо окрашенную восстановленную форму), и в таком виде они переходят на волокно. При последующем окислении они переходят в краситель непосредственно на волокне. Некоторые красители синтезируют на самом волокне: ткань пропитывают последовательно растворами промежуточных продуктов, которые реагируют между собой на волокне, образуя краситель. Ряд нерастворимых в воде красителей растворяется в органических растворителях. К ним относятся жиро-, спирто-, и ацетонорастворимые красители, а также красители, растворимые в полимерах – полиамидах и полиэфирах. По технической классификации красители подразделяют на следующие важнейшие группы. При практическом применении красителей их химическое строение имеет второстепенное значение, а наиболее важными являются растворимость и химические свойства. Поэтому наряду с химической классификацией существует техническая, основы которой были сформулированы в 1896 г. академиком В.Г. Шапошниковым. Современная техническая классификация красителей учитывает факторы, определяющие способ и области применения красителей, в частности, она позволяет свободно ориентироваться в вопросах применения красителей для крашения волокнистых материалов.

По технической классификации красители делят на **следующие классы:**

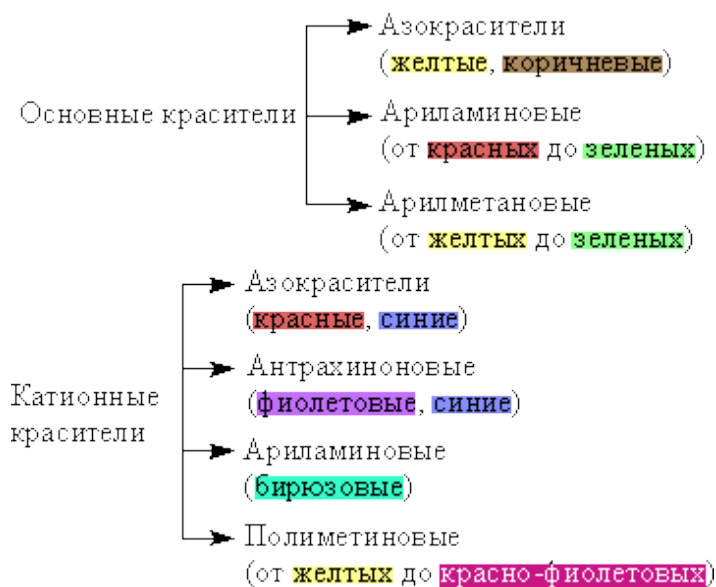
1. Кислотные красители. Представляют собой растворимые в воде соли органических кислот, главным образом сульфо-, реже карбоновых кислот, иногда соли фенолов. В водных растворах диссоциируют с образованием цветных анионов. Компенсирующим катионом большей частью является катион натрия, реже — аммония. Обладают сродством к материалам, имеющим амфотерный характер (белковые и полиамидные структуры), и окрашивают их из водного раствора в присутствии кислот, вступая в солеобразование с молекулами этих веществ за счет содержащихся в них основных групп (аминогрупп); удерживаются на основе силами ионных связей. К целлюлозе сродством не обладают.

По химическому строению и способам применения кислотные красители делят на группы: кислотные обычные красители, кислотные металлсодержащие красители, окрашивающие из сильнокислой ванны (комплексы состава 1:1), кислотные металлсодержащие красители, окрашивающие из слабокислой ванны (комплексы состава 1:2) и кислотные антрахиноновые красители.

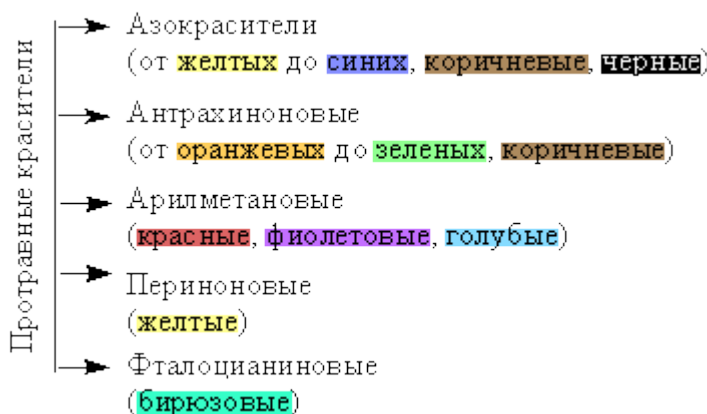


2. Основные красители. Представляют собой растворимые в воде соли органических оснований. В водных растворах диссоциируют с образованием цветных катионов. Компенсирующими анионами обычно являются хлорид-, бисульфат- и оксалат-анионы. Обладают сродством к материалам, имеющим амфотерный (белковые и полиамидные) и кислотный (ацетатные, полиэфирные, полиакрилонитрильные и т. п.) характер, и окрашивают их из водного раствора, вступая в солеобразование с молекулами этих веществ за счет содержащихся в них кислотных групп (карбоксильные и др.); удерживаются на основе силами ионных связей. К целлюлозе сродством не обладают, но могут окрашивать ее после предварительной обработки веществами фенольного характера (таннины, синтетические фенольные олигомеры и т. п.), придающими целлюлозе слабокислый характер (крашение по танниновой и т. п. протравам).

Основные красители образуют очень яркие и чистые окраски, однако устойчивость окрасок к свету и мокрым обработкам низка.

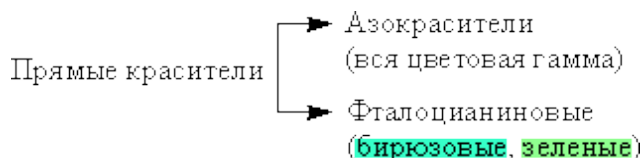


3. Протравные красители. Представляют собой растворимые в воде (или водно-щелочной среде) красители, содержащие заместители, обуславливающие способность к комплексообразованию с металлами (крашение по металлической протраве). Не обладают достаточным сродством к целлюлозе, но закрепляются на ней после предварительной обработки целлюлозы солями металлов вследствие образования нерастворимого внутрикомплексного соединения (*протравные красители*). При наличии кислотных групп обладают сродством к белковым структурам (*кислотно-протравные красители*). Поскольку в комплексообразовании с металлами участвуют не только молекулы красителя, но и молекулы белкового вещества, кислотно-протравные красители удерживаются на белковой основе как силами ионных связей краситель—волокно, так и силами координационных связей краситель—металл—волокно.



4. Прямые красители. Представляют собой растворимые в воде соли органических сульфокислот. В водных растворах диссоциируют с образованием цветных анионов, обладающих большой склонностью к ассоциации. Компенсирующими катионами обычно являются катионы натрия, реже — аммония. Обладают сродством к целлюлозе и окрашивают ее непосредственно из водного раствора в присутствии электролитов. Переходят на целлюлозную основу в виде солей и удерживаются силами водородных связей и силами Ван-дер-Ваальса. Обладают также сродством к материалам амфотерного характера и окрашивают их из водного раствора в присутствии кислот; на основу переходят в виде анионов и удерживаются силами ионных связей.

По свойствам и способам применения прямые красители делят на группы: прямые обычные красители, прямые светопрочные красители, прямые упрочняемые красители и прямые диазотируемые красители.

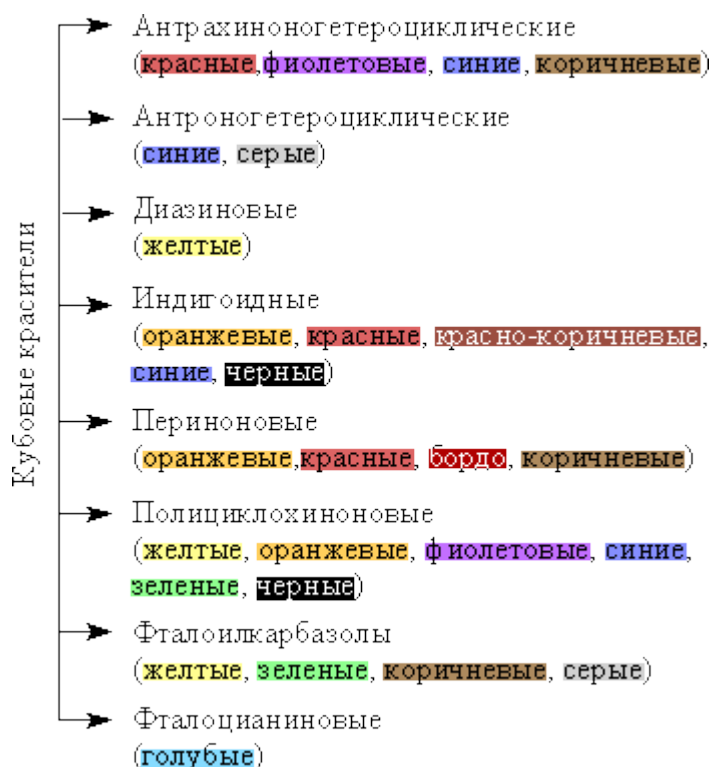


5. Активные красители. Представляют собой растворимые в воде соли органических кислот или оснований, содержащих подвижные (активные) атомы или группы, которые в момент крашения отщепляются, или активные (легко раскрывающиеся) связи. Достаточным сродством к окрашиваемым веществам, как правило, не обладают, закрепляются на них силами ковалентных связей, которые

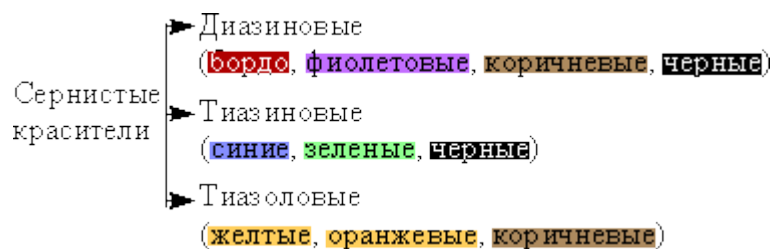
образуются между окрашиваемым веществом и красителем за счет отщепления от последнего активных атомов или групп или раскрытия активных связей.



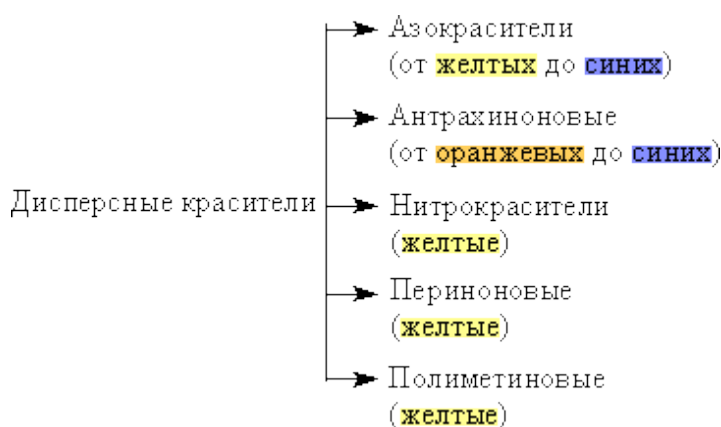
6. Кубовые красители. Представляют собой нерастворимые в воде красители (пигменты), способные восстанавливаться с образованием производных, растворимых в щелочных средах и обладающих сродством к носителю. После крашения восстановленные соединения окисляются кислородом воздуха в исходный нерастворимый краситель и удерживаются на основе вследствие нерастворимости. Восстановление производится большей частью действием дитионита натрия (в анилинокрасочной и текстильной промышленности дитионит натрия называют гидросульфитом, что не соответствует формуле $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; гидросульфит натрия — это NaHSO_3 .) в щелочной среде, поэтому кубовые красители применяются главным образом для крашения целлюлозы волокон. Некоторые красители, способные восстанавливаться в слабощелочной среде в мягких условиях, могут применяться для крашения белка.



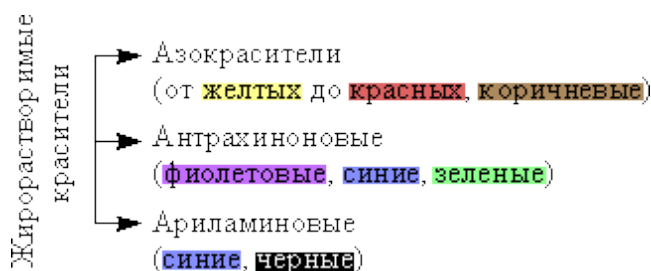
7. Сернистые красители. Представляют собой нерастворимые в воде красители, по способу применения аналогичные кубовым, но отличающиеся от них тем, что восстановление в растворимые производные осуществляется действием растворов сульфида натрия. Так как восстановление ведется в сильнощелочной среде, применяются лишь для крашения целлюлозы.



8. Дисперсные красители. Представляют собой не растворимые или слабо растворимые в воде красители, окрашивающие гидрофобные материалы (ацетатные, синтетические) из водных дисперсий. Процесс крашения заключается в растворении красителя в основе с образованием твердого раствора. По химическим свойствам и способам крашения дисперсные красители делятся на три группы: дисперсные обычные красители, дисперсные диазотируемые красители, дисперсные металлсодержащие красители.



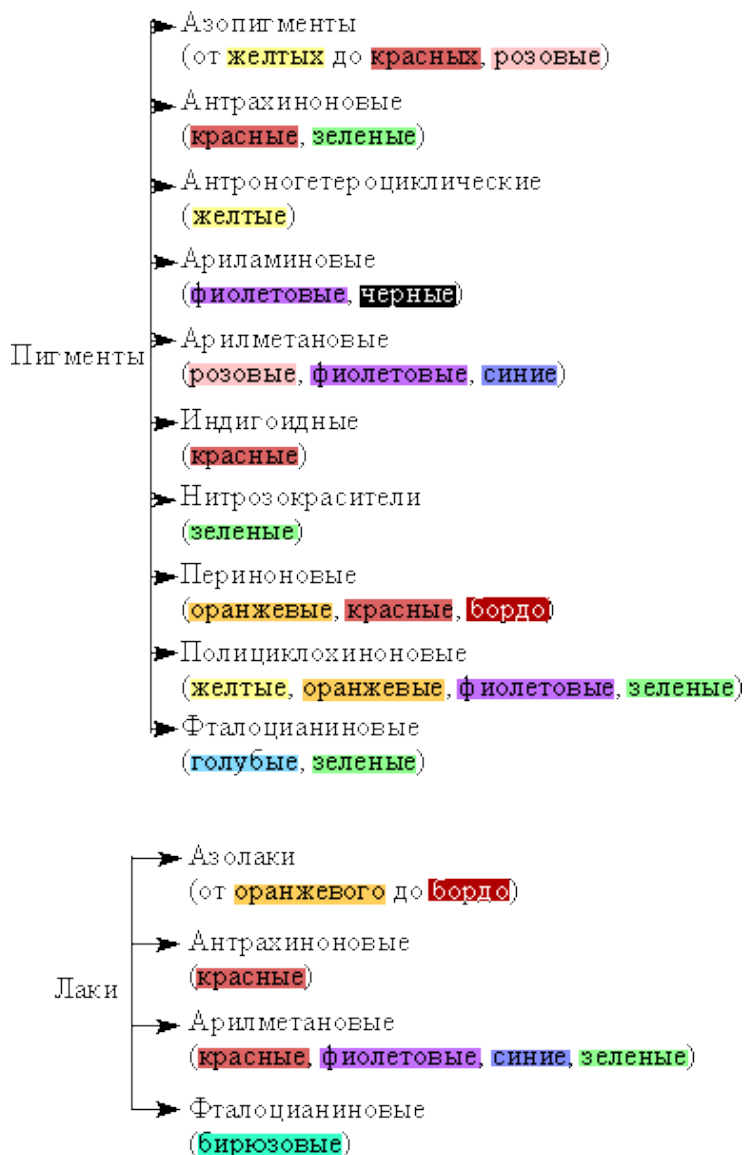
9. Красители, растворимые в органических средах (жирорастворимые, спирторастворимые, ацетонорастворимые и т. п.) представляют собой не растворимые в воде красители, применяемые для окрашивания соответствующих органических веществ (углеводородов, восков, жиров, спиртов и т. п.), синтетических волокон в массе, пластических масс, резины.



10. Пигменты и лаки. Представляют собой не растворимые в воде красители (пигменты) или нерастворимые производные растворимых красителей (лаки). Применяются для изготовления типографских красок и красок для пигментной печати на тканях, а также для окрашивания резины, пластических масс, бумажных и карандашных масс и других целей. Процесс крашения заключается в механическом распределении в связующих веществах, растворах связующих веществ или непосредственно в окрашиваемых материалах.

11. Растворимые производные нерастворимых красителей: *кубозоли*— растворимые производные кубовых красителей, *тиозоли*— растворимые производные сернистых красителей, *цианалы*— растворимые производные макрогетероциклических фталоцианиновых красителей. Выпускаются для упрощения процессов крашения нерастворимыми красителями, повышения качества окрасок и расширения областей применения. Обладают свойствами растворимых красителей (прямых, основных, кислотных) и окрашивают материалы соответствующим способом из водных растворов. После крашения превращаются на основе в исходные нерастворимые красители или в нерастворимые производные, отличающиеся от исходных, и закрепляются на субстрате вследствие нерастворимости.

12. Нерастворимые красители, образуемые на окрашиваемых материалах — *азогены, компоненты для окислительного крашения, кубогены, фталоцианогены.* Представляют собой промежуточные продукты, из которых красители синтезируются в момент крашения непосредственно на окрашиваемом материале. Закрепляются на окрашиваемом субстрате вследствие нерастворимости.



13. Особую группу красителей составляют **оптические отбеливатели** — вещества, применяемые для усиления эффекта «белизны» неокрашенных материалов. Оптические отбеливатели для целлюлозы представляют собой растворимые в воде соли органических кислот, обладающие сродством к субстрату; соединения ведут себя как прямые красители. Оптические отбеливатели для белка выпускают в виде растворимых в воде натриевых солей ароматических сульфокислот, которые закрепляются на субстрате подобно кислотным красителям. Для синтетической основы производят отбеливатели в дисперсной форме.

В настоящее время органические красители применяются в различных областях: крашение текстильных материалов, цветная фотография, лазерная техника, современная копировальная и множительная техника, производство органических полупроводников и жидкокристаллических материалов, в качестве катализаторов химических процессов, производство стройматериалов и стекол, производство товаров бытовой химии, косметическая и пищевая промышленность, синтез разнообразных лекарственных форм и т.д.

К красителям предъявляются определенные требования в зависимости от условий процесса эксплуатации окрашенных изделий и области применения. Значение имеют лишь те красители, которые образуют окраски, достаточно устойчивые к различным физико-химическим воздействиям, а также в процессе переработки окрашенных материалов. Светостойкость окрасок оценивают по восьмибалльной шкале:

- 8 — максимальная устойчивость,
- 7 — превосходная,
- 6 — очень хорошая,
- 5 — хорошая,
- 4 — удовлетворительная,
- 3 — умеренная,
- 2 — низкая,
- 1 — плохая.

Устойчивость окрасок ко всем остальным воздействиям оценивают по пятибалльной шкале:

- 5 — оттенок не изменяется,
- 4 — очень слабое изменение,
- 3 — значительное,
- 2 — видимое,
- 1 — большое.

Устойчивость окрасок к некоторым воздействиям (мокрые обработки и др.) оценивается также по способности противостоять переходу красителя на неокрашенный материал:

- 5 — не закрашивает,
- 4 — очень слабое закрашивание,
- 3 — заметное закрашивание,

- 2 — сильное закрашивание,
1 — глубокое закрашивание.

Следует иметь в виду, что устойчивость окрасок зависит не только от химической природы красителя, но и от концентрации красителя в красильной ванне, способа крашения и других факторов. Так, для одного и того же красителя устойчивость к стирке и трению тем ниже, чем концентрированнее окраска, а устойчивость к свету, наоборот, с увеличением концентрации окраски повышается. Зависит устойчивость окрасок и от окрашиваемого материала. Например, некоторые основные красители, образующие на целлюлозе окраски с низкой светостойкостью, на полиакрилонитрильной основе обнаруживают исключительную светостойкость.

4.3 Номенклатура красителей

В начальный период развития промышленности названия многим красителям давали произвольно, без какой-либо системы. Эти названия не отражали полностью ни химических, ни технических свойств красителя, а зачастую не указывали даже на его цвет. Несмотря на явное несовершенство таких названий, многие из них сохранились до настоящего времени и прочно укоренились в технике, например, аурамин, эозин, фуксин, родамин, индиго и др. Иногда к таким названиям добавляют указание на цвет красителя, например, конго красный, нафтоловый жёлтый, метиленовый голубой.

В России принята единая номенклатура красителей, в соответствии с которой название красителя строится так, что оно отражает *технические свойства красителя и его цвет*. Приводим названия ряда красителей, построенные в соответствии с этой номенклатурой: протравной зелёный Бс; основной коричневый 2К; кислотный оранжевый; кислотный зелёный Ж; кислотный алый 2Ж; прямой синий КМ; пигмент жёлтый светопроочный; сернистый чёрный; пигмент голубой фталоциановый; кислотный зелёный антрахиноновый; кубовый синий О; кубовый золотисто-жёлтый КХ.

Из этих примеров видно, что название красителя составлено из нескольких прилагательных, первое из которых указывает на принадлежность красителя к той или иной группе по технической классификации, а второе – на цвет красителя. На особенность химического строения указывают слова: антрахиноновый, фталоцианиновый и др., например Хромовый зелёный антрахиноновый, а также индексы: Ц — краситель выпущен в виде двойной соли с хлоридом цинка, Бс — в виде бисульфитного производного. На область применения красителей указывают слова: для кожи, для шелка, полиэфирный, полиамидный и т. д., например Дисперсный синий полиэфирный. После наименования красителей, выпускаемых в пасте, ставится буква «П», например, Кубовый ярко-голубой 3П.

Часто в названии красителя имеется ещё слово или буква, указывающая на оттенок красителя или на его особые свойства. Для обозначения цвета приняты следующие термины: жёлтый, золотисто-жёлтый, оранжевый, алый,

красный, розовый, рубиновый, бордо, красно-фиолетовый, фиолетовый, синий, голубой, бирюзовый, сине-зеленый, зеленый, оливковый, желто-коричневый, красно-коричневый, коричневый, серый, сине-черный и черный. Иногда для более точной характеристики цвета через дефис даются обозначения: чисто-, светло-, ярко-, темно- и другие.

Для указания оттенка красителей ставятся буквенные обозначения:

- Ж**- желтоватый,
- К** — красноватый,
- С** — синеватый,
- З** — зеленоватый,
- О** — основной оттенок данного цвета.

Например, в названии красителя «кислотный зелёный Ж» буква Ж указывает на желтоватый оттенок этого зелёного красителя.

Более резко выраженные оттенки обозначают цифрами, которые ставят перед индексами, например: 2Ж, 4Ж, 2К, 4К, 5К и т. д.; не употребляется лишь цифра «3» (т. к. ее путают с буквой «З»).

Кроме перечисленных общих обозначений в каждом классе красителей имеются дополнительные специфические индексы.

Для прямых красителей:

- М** — в молекуле красителя имеется комплексно-связанный атом металла;
- У** — окраска должна быть закреплена солями меди или закрепителем ДЦМ (продуктом конденсации дициандиамида, формальдегида и ацетата меди);
- Х** — окраска может быть закреплена солями хрома;
- Ш** — краситель предназначен только для крашения шубной овчины.

Для сернистых красителей:

- У** — окраска должна быть упрочнена закрепителем ДЦМ или солями меди;
- Бс** — краситель является бисульфитным производным (для водорастворимых сернистых красителей).

Для кубовых красителей:

- В** — краситель в тонкодисперсной форме для крашения вискозы в массе;
- Д** — краситель в тонкодисперсной форме для суспензионного крашения;
- М** — краситель для крашения меха;
- П** — паста для печати;
- Х** — краситель окрашивает целлюлозу и белок по «холодному» способу (при низкой температуре и малой щелочности среды).

Для кислотных красителей:

- М** — в молекуле красителя имеется комплексно-связанный атом металла;
- Н** — краситель окрашивает из нейтральной и слабокислой ванн;
- Ш** — краситель предназначен для крашения шубной овчины.

Для активных красителей:

- П** — краситель, предназначен для крашения полиамидных субстратов;
- Т** — краситель окрашивает целлюлозу волокна по «теплому» способу

(среднем между обычным и холодным);

X — краситель окрашивает целлюлозные волокна по «холодному» способу;

Ш — краситель предназначен для крашения шерсти.

Для дисперсных красителей:

МП — металлсодержащий краситель для полиамидных волокон.

Для основных красителей:

Ц — краситель выпущен в виде двойной соли с хлористым цинком.

Для пигментов:

У — пигмент (фталоцианиновый) в особой устойчивой модификации;

ТП — пигменты для текстильной пигментной печати и крашения (тонкодисперсные);

В — пигменты для крашения вискозы в массе;

А — пигменты для крашения ацетатного шелка в массе;

Р — пигменты для крашения резины

Для лаков:

Б, К, М и Н — лак является солью бария, кальция, марганца или натрия соответственно.

Названия красителей, образованные по правилам рациональной номенклатуры, дают исчерпывающие сведения о свойствах, способах и областях применения красителей, а также о свойствах получаемых окрасок. Так, название Кислотный оранжевый светопрочный Н4КМ означает, что это металлсодержащий краситель для шерсти, образующий оранжевые с заметным красноватым оттенком окраски, которые обладают высокой светостойкостью; краситель можно применять для крашения полушерстяных изделий, т. к. крашение им ведут из нейтральной ванны. Название Прямой диазо-бордо светопрочный С указывает на то, что это краситель, способный окрашивать целлюлозные волокна непосредственно из водного раствора в присутствии электролита в цвет бордо с синеватым оттенком; образуемые окраски устойчивы к свету, а устойчивость к стирке может быть повышена путем диазотирования на волокне и сочетания с соответствующей азосоставляющей (для получения красных окрасок — с 2-гидроксинафталином). Название Однохромовый оливковый Ж означает, что это кислотно-протравной краситель для шерсти, окрашивающий ее в оливковый цвет с желтоватым оттенком, причем протравление (обработку солями хрома) можно проводить одновременно с крашением. Аналогично расшифровываются названия и других красителей.

Вопросы для самоконтроля:

1. Охарактеризуйте химическую классификацию красителей.
2. Назовите достоинства и недостатки классификации по наличию одинаковых хромофоров.
3. Техническая классификация красителей.
4. Понятие о красителях различных классов
5. Как формируется название красителя?

Перечень вопросов для подготовки к экзамену

1. Ранние химические теории цветности.
2. Явления флуоресценции, хемилюминесценции, фотохромии, сенсбилизации.
3. Понятия краски, красителя, пигмента. Отличие органических красителей от красок и лакокрасочных составов.
4. Способы практического применения красителей: собственно красители, красители-сенсбилизаторы, красители-люминофоры, красители-флуоресцентные отбеливатели.
5. Значение химии красителей.
6. Электромагнитный спектр. Спектральные и дополнительные цвета.
7. Ультрафиолетовая и инфракрасная области спектра. Избирательное поглощение света.
8. Явления, возникающие при взаимодействии белого света с различными объектами. Причина окраски тела.
9. Спектральные кривые поглощения. Углубление (батохромный сдвиг максимума поглощения) и повышение (гипсохромный сдвиг) цвета.
10. Интенсивность окраски - гиперхромный и гипохромный эффекты. Энергия возбуждения молекул.
11. Энергетические уровни молекул.
12. Электронные переходы. Различия в энергии возбуждения электронов, входящих в состав молекул. Энергия возбуждения валентных электронов.
13. Энергетические уровни и типы электронных переходов.
14. Экспериментальные данные о поглощении света углеводородами различных классов.
15. Первое (основное) положение теории цветности.
16. Характер электронных переходов в молекулах с гетероатомами. Наиболее длинноволновые полосы поглощения (R-полосы) различных заместителей и их особенности.
17. Влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей на характеристики цветности органических соединений.
18. Важнейшие электронодонорные заместители в химии красителей и их влияние на сопряженные системы.
19. Влияние электроноакцепторных заместителей, в которых гетероатомы связаны двойной связью и подключены к сопряженной системе, на окраску соединения.
20. Совместное действие поляризующих заместителей и условие его проявления. Гиперхромный эффект поляризующих заместителей.
21. Сложные сопряженные системы с поляризующими заместителями.
22. Второе положение теории цветности.
23. Понятие ионизации. Ионизация электронодонорных и электроноакцепторных заместителей.
24. Ионизация сложных молекул со смешанными заместителями и зависимость их окраски от pH среды.

25. Третье положение теории цветности.
26. Применимость структурных формул. Предельные структуры.
27. Влияние введения в молекулу второго электронодонорного заместителя на поглощение света.
28. Дополнительные полосы поглощения в разветвленных сопряженных системах.
29. Существование разветвленных конкурирующих сопряженных систем в условиях замыкания гетероцикла.
30. Перекрещивающиеся сопряженные структуры, характеризующиеся принадлежностью отдельных фрагментов молекулы одновременно нескольким «квазиавтономным» сопряженным системам.
31. Четвертое положение теории цветности.
32. Зависимость поглощения света от стерических факторов, искажающих пространственное строение органических молекул.
33. Нарушение плоской структуры молекул. Факторы, приводящие к изменению планарности.
34. Эффект внутримолекулярного смещения цветов.
35. Искажение валентных углов и его влияние на углубление цвета.
36. Пятое положение теории цветности.
37. Комплексообразование с углублением цвета
38. Комплексообразование без углубления цвета.
39. Зависимость окраски внутрикомплексных соединений от природы металла-комплексообразователя.
40. Изменения в спектрах поглощения при комплексообразовании органических соединений с металлами.
41. Электронные взаимодействия в молекуле внутрикомплексного соединения, не приводящие к изменению окраски.
42. Шестое положение теории цветности.
43. Понятие о хромофорах и ауксохромах. Структура хромофорной системы.
44. Алгоритм изучения цветности соединения.
45. Значение хромофорной теории красителей.
46. Химическая классификация красителей. Достоинства и недостатки классификации по наличию одинаковых хромофоров.
47. Классификация красителей на основе хиноидной теории цветности.
48. Техническая система классификации органических красителей.
49. Понятие о красителях различных классов.
50. Современная номенклатура красителей

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Желтов А.Я. Химия и технология органических красителей. Цветность соединений: учеб. пособие для бакалавриата и магистратуры / А. Я. Желтов, В. П. Перевалов. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017. — 347 с.
2. Самченко, С. В. Технология пигментов и красителей : учебное пособие / С. В. Самченко, О. В. Земскова, И. В. Козлова. — Москва : Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2015. — 151 с. — ISBN 978-5-7264-1163-7. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/39665.html>. — Режим доступа: для авторизир. пользователей
3. Фролова, В.В. Органическая химия [Электронный ресурс]: учебное пособие для бакалавров агрономических факультетов сельскохозяйственных вузов / В. В. Фролова, О. В. Дьяконова ; В.В. Фролова, О.В. Дьяконова; ФГБОУ ВО "Воронеж. гос. аграрн. ун-т им. императора Петра I". - 2 Мб. - Воронеж: ФГБОУ ВО ВГАУ, 2016. - 1 файл. - Режим доступа: <http://ed.donntu.org/books/cd4413.pdf> .- Загл. с экрана.
4. Великородов, А.В. Органический синтез [Электронный ресурс]: учебное пособие для вузов / А. В. Великородов ; А.В. Великородов. - 36 Мб. - Москва: КНОРУС, 2016. - 1 файл. - Режим доступа: <http://ed.donntu.org/books/19/cd9206.pdf> .- Загл. с экрана.
5. Применение красителей и пигментов: учебное пособие / составители П. Е. Красников. — Самара: Самарский государственный технический университет, ЭБС АСВ, 2017. — 74 с. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/90705.html> — Режим доступа: для авторизир. пользователей
6. Галета, С.Г. Основы цветоведения [Электронный ресурс]: электронное учебно-методическое пособие/ С.Г.Галета.-Тольятти: Изд-во ТГУ, 2018.- 1 оптический диск.
7. Лейви, А.Я. Основы светотехники [Электронный ресурс]: учебное пособие/ А.Я. Лейви, А.А.Шульгинов; под ред. А.А. Шульгинова. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2016. – 71 с.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ
по дисциплине
«Основы теории цветности органических соединений»

Составитель: *Рублева Людмила Ивановна* – к. х. н., доцент кафедры общей, физической и органической химии ГОУВПО «ДОННТУ»

Ответственный за выпуск:

Волкова Елена Ивановна – к. х. н., доцент, заведующая кафедрой общей, физической и органической химии ГОУВПО «ДОННТУ»