

На правах рукописи



**РЫНДИН АЛЕКСАНДР ИГОРЕВИЧ**

**ГЕТАРИЛСОДЕРЖАЩИЕ КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО И  
НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ: ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ, РАЗВИТИЯ,  
ПРИМЕНЕНИЯ**

Специальности: 07.00.10 – История науки и техники  
02.00.13 – Нефтехимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Уфа 2017

Работа выполнена на кафедре «Органическая химия»  
ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина  
(Технологии. Дизайн. Искусство)»

**Научный руководитель**

**Кобраков Константин Иванович**  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты**

**Борисов Василий Петрович**  
доктор технических наук,  
ФГБУН Институт истории естествознания и  
техники им. С.И.Вавилова РАН, главный  
научный сотрудник

**Полетаева Ольга Юрьевна**  
доктор технических наук,  
ФГБОУ ВО «Уфимский государственный  
нефтяной технический университет»  
доцент кафедры «Гидрогазодинамика  
трубопроводных систем и гидромашины»

**Ведущая организация**

ФГБОУ ВО «Российский государственный  
университет нефти и газа (национальный  
исследовательский университет) имени  
И.М. Губкина» (г. Москва)

Защита диссертации состоится «21» апреля 2017 года в 14<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д 212.289.01 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте [www.rusoil.net](http://www.rusoil.net)

Автореферат диссертации разослан «    »                      2017 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Алик Михайлович Сыркин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Красители имеют особое значение в производственной деятельности современного общества. Появление наряду с традиционными новыми областями применения красителей (цветная фотография, оптическое отбеливание, лазерная техника, производство жидкокристаллических материалов, современная копировальная и множительная техника, производство органических полупроводников и преобразователей тока и т.п.), неизбежно влечет за собой необходимость разработки специальных красителей, отвечающих новым требованиям. В связи с этим непрерывно обновляется ассортимент красителей, создаются новые типы красителей, изменяются роль и значение отдельных классов. Все это диктует необходимость непрерывного интенсивного опережающего развития научных исследований в области химии и технологии красителей.

Основными промежуточными продуктами в промышленном синтезе красителей являются функциональные производные ароматических углеводородов, которые синтезируются в ходе различных нефтехимических процессов из бензола, нафталина, антрацена и др., получающихся в свою очередь из каменноугольной смолы и нефтяных фракций.

Появление к середине XX века семейства химических и синтетических волокон и текстильных материалов на их основе потребовало создания новых по структуре красителей, т.к. выпускающиеся красители, имеющие в структурах молекул в основном карбоциклические фрагменты не могли обеспечить необходимое качество окрашенной продукции.

Успехи теоретической и экспериментальной химии гетероциклических соединений позволили решить проблемы, возникшие в прикладной химии красителей. Это стимулировало работы по синтезу новых красителей, содержащих в структуре молекулы гетероциклические фрагменты, в том числе и новые, неописанные ранее. И поскольку химия красителей в настоящее время неотделима от химии гетероциклических соединений, исследование истории становления, развития и применения гетарилсодержащих красителей является весьма актуальной задачей как с точки зрения понимания деталей общей парадигмы развития отрасли науки, так и с точки зрения практического приложения химических соединений.

Анализ истории развития химии синтетических органических красителей позволяет выявить основные факторы, влияющие на этот процесс. Это с одной стороны изменение требований различных отраслей промышленности к свойствам и ассортименту используемых красителей, а с другой – развитие теоретических представлений и экспериментальной базы общей органической химии, которая в свою очередь состоит из многих взаимосвязанных разделов.

В связи с изложенным на данном этапе развития химии синтетических красителей возникает необходимость оценить влияние на этот процесс такой стремительно развивающейся области органической химии, как химия гетероциклических соединений, а также выявить

закономерности развития химии красителей, связанные, с расширением сферы применения красителей, что вызывает необходимость создания новых или модернизированных красителей.

Понимание диалектики и познание логики взаимного влияния двух самостоятельных, интенсивно развивающихся областей органической химии позволит предсказать, смоделировать наиболее перспективные направления развития химии гетарилсодержащих красителей, как с точки зрения оптимизации имеющихся структур, так и с точки зрения разработки методов синтеза новых структур, интересных в качестве красителей, оптических отбеливателей, сенсбилизаторов и т.д.

**Цель работы:** проведение комплексного системного анализа истории становления и развития химии гетарилсодержащих синтетических красителей; периодизация ключевых этапов развития химии гетероциклических соединений и химии красителей, с последующим выявлением закономерностей их взаимного стимулирующего влияния.

Реализация поставленной цели обусловила необходимость решения следующих **задач**:

- провести информационный скрининг научно-технической информации по динамике научных публикаций, в которых приведены данные о получении и свойствах красителей различных классов, содержащих гетероциклический фрагмент с помощью базы данных CAS (Chemical Abstracts Service), доступной через STN (The Scientific and Technical Information Network);

- выявить и объяснить стимулирующее влияние некоторых особенностей процесса развития химии и технологии синтетических красителей на развитие методов получения гетероциклических соединений определенных классов;

- изучить влияние структуры гетероциклического радикала на спектральные, эксплуатационные и биоцидные свойства красителей, с целью выработки общих рекомендаций по дальнейшему применению наиболее перспективных гетероциклических структур;

- показать взаимосвязь между коксо- и нефтехимическими процессами получения промежуточных продуктов определенного строения и развитием ассортимента гетарилсодержащих синтетических красителей;

- оценить основные пути и тенденции современного развития химии синтетических гетарилсодержащих красителей.

**Научная новизна** заключается в том, что в работе впервые проведен системный анализ развития химии и практического применения гетарилсодержащих красителей от выяснения структур окрашенных соединений, содержащих гетероциклические радикалы, через этапы понимания природы и механизмов влияния строения гетероциклического фрагмента на разнообразные свойства красителей (цвет, субстантивность, устойчивость полученных окрасок к действию света, мокрых обработок и т.д.) до разработки оптимальных методик и технологии получения целевых соединений и логики конструирования новых структур гетарилсодержащих

красителей.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Выявлена диалектика взаимовлияния таких областей органической химии как химия красителей и химия гетероциклических соединений, имеющая важным следствием понимание общего дидактического характер взаимосвязанного развития различных разделов химической науки.

На основе проведенного исторического анализа выработаны определенные рекомендации по направлению развития химии синтетических гетарилсодержащих красителей с целью получения новых красителей, более эффективных, чем существующие по таким показателям как нормы расхода, токсичность, колористическая гамма, устойчивость окраски к физико-химическим воздействиям и т.д.

Материалы диссертационной работы использованы при подготовке на кафедре органической химии Московского государственного университета дизайна и технологии учебно-методических пособий по дисциплине «Химия красителей и ТВВ», вошли в программы курсов лекций для магистров и аспирантов по дисциплинам: «Химия красителей и ТВВ», «Методы синтеза красителей с заданными свойствами», «Химия гетероциклических соединений», использованы при постановке новых лабораторных работ в практикуме по химии красителей, при разработке заданий для курсовых и выпускных квалификационных работ для бакалавров и магистров.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на следующих научно-технических мероприятиях:

- IV Международной заочной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники - 2012» (Уфа, 2012 г.);
- Международной научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (Текстиль-2012) (Москва, 2012г.);
- VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев 2013» (Санкт-Петербург, 2013 г.);
- IX Всероссийской интерактивной (с международным участием) конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Саратов, 2013 г.);
- XIII Международной научной конференции «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела» (Уфа, 2013 г.).

**Публикации результатов.** Основные научные результаты по теме диссертации опубликованы в 6 статьях в журналах рекомендованных ВАК, 2 статьях в сборниках научных трудов и 5 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа изложена на 167 страницах машинописного текста, включая 18 таблиц, 11 рисунков, и состоит из введения, 9 глав, выводов и списка цитируемой литературы из 296 наименования..

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Введение**

Изучение истории развития конкретной отрасли науки способствует более глубокому пониманию логики ее зарождения, становления и состояния в настоящем и, что очень важно, позволяет прогнозировать перспективы ее развития в будущем.

Историки, занимающиеся изучением истории развития органической химии отмечают, что в конце XVIII века в развитии этого раздела химии наступает новый период, вызванный промышленной революцией.

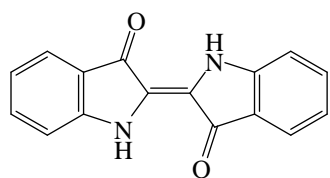
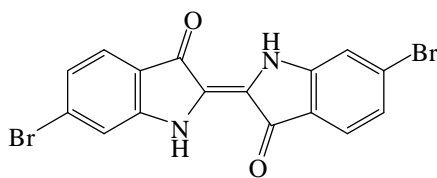
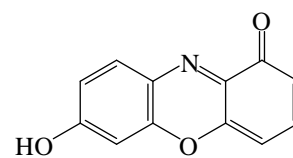
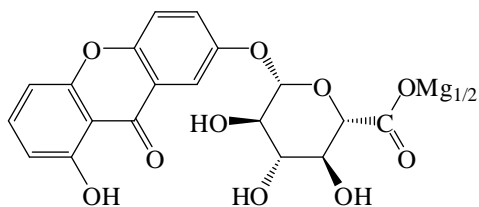
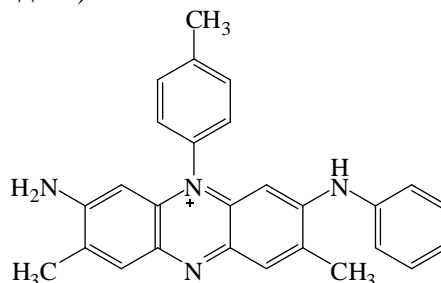
В химии красителей это связано с возросшими запросами текстильной промышленности к объему, ассортименту и стоимости красителей для колорирования текстильных материалов. К середине XIX века (следующий период развития органической химии) начинается промышленное производство «искусственных» красителей, стимулированное борьбой развивающихся капиталистических стран Европы (Англия, Франция, Германия) за рынки сбыта продукции текстильной и легкой промышленности. При этом следует учесть, что в этот период все текстильные материалы получают из волокон природного происхождения (шерсть, хлопок, шелк).

Появление к середине XX века семейства химических и синтетических волокон и текстильных материалов на их основе потребовало создание новых по структуре красителей, т.к. выпускающиеся красители, имеющие в структурах молекул в основном карбоциклические фрагменты (бензол, нафталин, антрацен и т.д.) не могли обеспечить необходимое качество окрашенной продукции.

На этом этапе развития химии красителей, наиболее ярко и убедительно проявляется влияние на химию красителей такого динамично развивающегося раздела органической химии как химия гетероциклических соединений.

Можно констатировать, что именно успехи теоретической и экспериментальной химии гетероциклических соединений позволили решить проблемы, возникшие в прикладной химии красителей, а точнее сказать в промышленности отделки материалов текстильной и легкой промышленности.

В конце XIX, начале XX веков устанавливается (а точнее постулируется на основании, имеющихся в распоряжении химиков на тот период экспериментальных данных и теоретических положений) гетероциклическая структура ряда красителей природного происхождения. Это относится к таким широко применяющимся в тот период красителям как Индиго, Тирский пурпур, Индийский желтый, Лакмус и другие.

**Индиго****Тирский пурпур**  
(6,6'-диброминдиго)**Лакмус****Индийский желтый****Мовеин**

Структура первого технического синтетического красителя «Мовеина», по существу случайно полученного английским химиком У. Перкином, выпуск которого начался в 1856 г., была предложена спустя 30 лет, и как выяснилось, содержала гетероциклический фрагмент.

Однако от факта установления наличия в молекуле природного красителя гетероциклического радикала до понимания роли и значения этих фрагментов для хромофорных, прочностных, субстантивных, биоцидных, хелатирующих и др. свойств красителя, а затем и периода целенаправленного синтеза гетарилсодержащих окрашенных соединений должен был пройти еще период, включающий создание теории цветности органических соединений, понимание взаимосвязи между строением молекулы красителя и устойчивостью получаемой окраски на материале к действию физико-химических факторов.

В тоже время в обозначенный период химия гетероциклических соединений вступает в период расцвета, ускоренного развития. Разрабатываются общие алгоритмы синтеза соединений разнообразных как по величине гетероцикла (прежде всего пяти- и шестичленные), так и по типу и количеству входящих в структуру цикла гетероатомов. То есть химия гетероциклических соединений уже обладала необходимым набором методических приемов и имела достаточно развитую теоретическую базу, чтобы творчески и эффективно воспринять «заказ» от химиков, занятых колорированием текстильных (и не только текстильных) материалов.

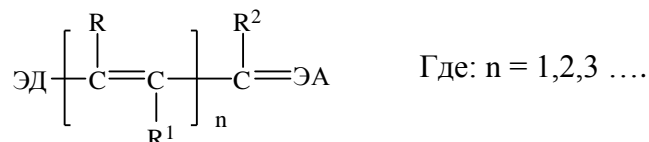
Без преувеличения можно сказать, что именно достижения химии гетероциклических соединений заложили основы создания и развития таких классов синтетических красителей как полиметиновые, кубовые, активные и т.д.

Фактором, без которого было бы невозможно эффективное и динамичное производство гетарилсодержащих красителей является также разработка технологий получения полифункциональных органических соединений на основе каменноугольного и нефтехимического сырья.

# 1. История развития химии синтетических гетарилсодержащих красителей

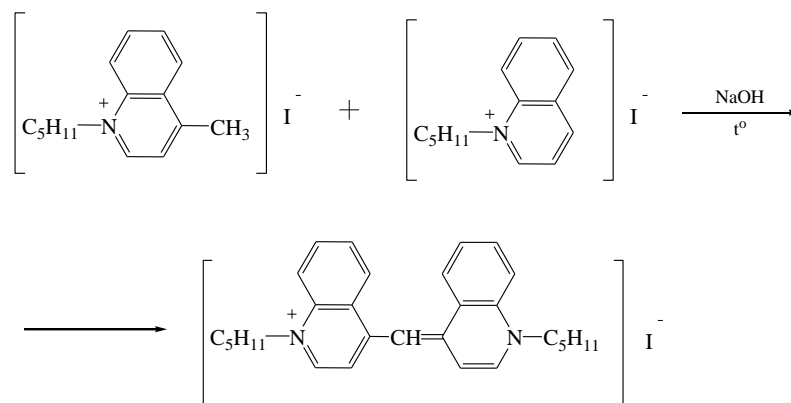
## 1.1 Гетарилсодержащие полиметиновые красители

Хромофорная система полиметиновых (цианиновых) красителей характеризуется наличием цепочки сопряжённых двойных связей, состоящей из свободных или замещённых метиновых ( $-\text{C}=\text{N}$ ) групп, с электронодонорным (ЭД) и электроноакцепторным (ЭА) заместителями по концам цепи.



Если R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, - водород, алкилы, то соединение содержит открытую цепь из свободных метиновых групп, связывающую ЭД- и ЭА-заместители. В молекулах практически ценных полиметиновых красителей ЭД и ЭА заместители или один из них, а также часть метиновых групп могут быть связаны с ароматическими ядрами (бензол, нафталин) или гетероциклическими системами, такими как хинолин, индол, пиридин, тиазол, тиазолин, бензоксазол, бензотиазол, индоленин, пирролин, бензимидазол и др.

Химия гетарилсодержащих полиметиновых красителей начинается в середине XIX века. После нескольких лет изучения химии хинолиновых оснований (все эти соединения не были синтетическими продуктами, а выделялись непосредственно из каменноугольной смолы) в 1860 г. К.Г. Уильямс описал метод получения нового красителя синего цвета, который он назвал Цианин (от греческого «цианос» – синий).



Цианин (хинолиновый синий, цианиновый синий)

Уже в 1861 г. Цианин был представлен на выставке в Париже, после чего начал производиться по методу К.Уильямса на фабрике во Франции в качестве красителя для колорирования шерсти и шелка.

В 1875 г. Г.В. Фогель обнаружил сенсibiliзирующие свойства Цианина в оранжево-красной области спектра, что резко активизировало поиск и синтез новых полиметиновых красителей. Начинается период углубленного изучения состава, строения и механизмов образования (т.е. по сути – алгоритма синтеза) полиметиновых красителей.



После открытия хинальдина (1883 г. Е. Якобсен, К.Л. Раймер) и изохинолина (1885г. С. Хугеверф, Ван Дорп) в каменноугольном хинолине, получает развитие химия этого класса гетероциклических соединений, а как следствие – появления новых красителей обсуждаемого типа.

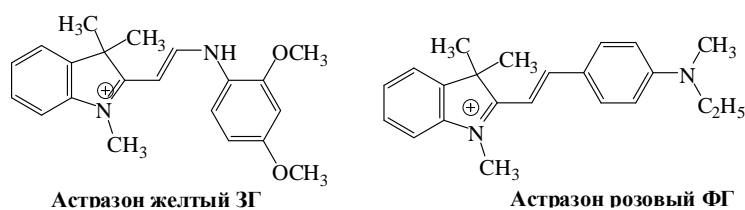
В период с начала XX века по сороковые годы XX века разрабатываются и патентуются схемы получения большого ряда цианиновых красителей (апоцианины, гемицианины, криптоцианины, поликарбоцианины, азоцианины, мероцианины др.).

В 1922 г. В. Миллс показал, что цианиновые красители, содержащие в структуре фрагмент пятичленного гетероцикла – тиазола, также, обладают свойствами фотосенсибилизаторов. Обнаруженный факт явился толчком к поиску новых подобных структур в ряду тиазола.

Успех этих исследований, вызванных практической необходимостью поиска новых эффективных фотосенсибилизаторов, был предопределен наличием разработанных к этому периоду методов синтеза 2-замещенных производных тиазола и бензтиазола.

В течение последующих лет полиметиновые красители были синтезированы на основе других гетероциклических соединений: бензоксазола (1930 г.), бензимидазола (1933 г.), 1,8-нафтиридинов (1953 г.), индолизина (1941 г.), пиразола и имидазола (1955 г.), пиридазина и его бензопроизводных (1959 г.), бензпиримидина (1960 г.), хиноксалина (1960 г.), изоксазола (1954 г.), тиазина (1957 г.), пиррола (1935 г.), фурана (1961 г.), тιοфена.

Новую страницу в истории полиметиновых красителей открыло создание в 1953 г. синтетического полиакрилонитрильного волокна – Орлон 42 (DuP). Выпуск нового волокна потребовал от химиков-синтетиков и химиков-текстильщиков разработки новых типов красителей и технологий крашения, обеспечивающих высокие прочностные характеристики окраски волокна. В качестве первых таких красителей (позднее названными катионными красителями) были предложены полиметиновые красители под торговым названием – Астрозоны (Bayer), например Астрозон желтый ЗГ и Астрозон розовый ФГ.



Большое разнообразие свойств полиметиновых красителей стимулировало рост числа исследований в период с 1960-1980 гг., что привело к важным достижениям в создании ярких светопрочных красителей и технологии их синтеза.

В этот период были развиты важные теоретические представления, связанные с получением данных об электронных переходах в молекулах углеводородов, содержащих гетероатом. Было сформулировано несколько правил и положений, описывающих электронное состояние молекулы гетарилсодержащих красителей. В частности взаимосвязь между основностью

гетероцикла, входящего в хромофорную систему красителя и положением его  $\lambda_{\max}$  в видимой части спектра (правило Киприанова-Брукера 1937-1942 гг.). То есть, по сути, заложены теоретические основы направленного синтеза гетарилсодержащих красителей с заданными свойствами.

Химия цианиновых красителей на сегодняшний день является одним из бурно развивающихся разделов современной химии красителей. В первую очередь это связано с тем, что полиметиновые красители нашли широкое применение в различных областях науки и техники, например, в лазерной технике, при изготовлении средств световой индикации, для колорирования синтетических волокон, в качестве флуоресцентных средств маркировки белков, сенсбилизаторов фотоматериалов, в солнечных батареях, в химии фармацевтических препаратов и пестицидов, в оптических устройствах хранения информации.

Вышесказанное стимулируют работы по синтезу новых полиметиновых красителей, содержащих в структуре молекулы новые, неописанные ранее гетероциклические фрагменты.

### ***1.2 Гетарилсодержащие кубовые красители***

Еще одним значимым для текстильной и легкой промышленности классом синтетических красителей, содержащих в своем строении гетероциклический фрагмент, являются кубовые красители.

Классическим кубовым красителем является Индиго, выделяемый из растительного сырья (индигоносов). Индиго долгие столетия был одним из самых востребованных и широко употребляемых красителей. Однако определенная ограниченность сырьевой базы приводила с годами вместе с ростом объемов использования к росту его цены.

К середине XX века в органической химии формируется направление исследований, цель которых – синтетически воссоздать структуры природных соединений. Причем химики-органики, занятые в сфере получения и исследования окрашенных соединений прекрасно понимали тот экономический и технологический прорыв, который будет сделан, если будет создана отрасль промышленности производящая синтетические аналоги природных красителей, таких как Индиго или Ализарин из нефтехимического сырья.

История химии кубовых красителей более чем наглядно демонстрирует пример того, как решение задачи создания синтетического Индиго обусловило развитие одного из важнейших разделов гетероциклической химии – химии пятичленных азотистых гетероциклов.

В ходе многолетних исследований по изучению структуры природного индиго и разработке методов его синтеза было синтезировано и изучено несколько десятков соединений, в основном гетероциклического строения, которые не были ранее описаны, а тем более синтезированы. Отметим, например, такие хорошо сейчас известные и вошедшие в лабораторную и промышленную практику соединения как индол, оксииндол, изатин, индоксил, изатоген и т.д. На основе практически каждого из них впоследствии были развиты оригинальные направления в химии гетероциклических соединений.

Таким образом, создавая технологические основы синтетического получения важнейшего, востребованного промышленностью красителя, химики-синтетики заложили базу для развития ряда разделов химии азотистых гетероциклических соединений.

В последующие десятилетия целенаправленное расширение цветовой гаммы кубовых красителей и развитие химии гетероциклических соединений привело к созданию новых классов кубовых красителей, содержащих гетероциклический фрагмент и последующему их всестороннему изучению. Перечислим некоторые из них: Антрахиноназолы (40-е года XX века, IG Farben), Антрахинонпиридины (1909 г. Ф. Ульман), Индантроны (1901 г. Р. Бон), Диазапирантроны (1901-1911 гг. Р. Бон, Р. Шолл, Ф. Ульман), Пиразолантроны (1931 г. К. Вильке), Пиримидантроны (1932-1934 гг. М.А. Кунц, К. Коеберле), Антрахинонкарбазолы (1910 г. В. Миг), Периноны (1914 г. А. Кардос, В. Люттрингхаус).

В 60-е годы XX века в результате глубоких теоретических проработок появляется понимание и объяснение эффекта влияния природы гетероатома, входящего в гетероциклическую структуру молекулы индигоидных красителей, а также размера гетероциклической структуры на спектральные (цветовые) характеристики красителя. Результаты этих разработок послужили теоретической базой для направленного синтеза новых, оригинальных кубовых красителей.

### ***1.3 Гетарилазокрасители***

Азокрасители являются группой синтетических красителей, не имеющих природных аналогов, при этом с момента появления они всегда были технически важными, конкурентоспособными и исключительно многообразными.

Исторически первыми синтезированными азокрасителями были соединения, полученные на основе производных бензола: анилинов и фенолов.

К началу 80-х годов XIX века методология реакции азосочетания в основных чертах и подходах была сформулирована.

Синтез и исследование свойств гетарилсодержащих азосоединений, т.е. включение гетероциклического фрагмента в структуру азокрасителя было подготовлено развитием в этот исторический период методов синтеза, выделения и изучения свойств гетероциклических ароматических производных: соответствующих аминов и гидроксипроизводных, в которых амино- или гидроксигруппа связаны с гетероциклическим радикалом.

Начиная с работ Л. Кнорра (1887 г.) по синтезу пиразолсодержащих азокрасителей на основе 1-фенил-3-метилпиразол-5-она по сегодняшний день (вот уже более 120 лет) не ослабевает как теоретический, так и практический интерес к химии пиразолоновых азокрасителей. Такое внимание к пиразолоновым азокрасителям обусловлено тем, что большинство красителей этой группы обладают рядом практически важных свойств, в

частности повышенной светостойкостью и высокой устойчивостью окрасок к мокрым обработкам.

Гетероциклические амины стали использоваться в синтезе азосоединений после того, как в 1888 г. А. Гантч и В. Труманн обнаружили способность гетероциклических ароматических аминов (гетариламинов), в частности 2-аминотиазола подобно анилинам образовывать соли диазония, что и послужило началом целенаправленного и энергичного изучения реакции получения и свойств гетарилдiazосоединений.

Можно констатировать, что к середине XX века создаются объективные предпосылки для создания в «массиве» синтетических красителей «ниши» синтетических гетарилсодержащих азокрасителей, т.к. с одной стороны развитие химии гетероциклических соединений, обладающих к этому периоду мощным арсеналом синтетических приемов их получения и широчайшей гаммой продуктов, сделало гетероциклические синтоны доступными по цене, а с другой – имеющийся к этому времени ассортимент азосоединений был уже не способен удовлетворить требования, предъявляемые текстильщиками-колористами, т.к. появилась мощная линейка химических и синтетических волокон и текстильных материалов из них, которые не могли быть качественно окрашены традиционными красителями.

Повышенный интерес к гетарилазокрасителям со стороны химиков-технологов, занятых колорированием материалов текстильной и легкой промышленности обусловлены целым рядом причин, в первую очередь это связано с тем, что гетарилазосоединения обладают рядом преимуществ по сравнению с карбоциклическими аналогами, а именно:

- более глубокой окраской при сравнительно небольшой сопряженной (хромофорной) системе;
- повышенной светостойкостью и сублимацией, высокой устойчивостью к мокрым обработкам;
- высокой комплексообразующей способностью (за счет дополнительных гетероатомов) обеспечивающей образование устойчивых металлокомплексных соединений;
- способностью придать окрашенным с их помощью материалам биостойкость, в частности, к действию плесневых грибов.

#### ***1.4 Гетарилсодержащие активные красители***

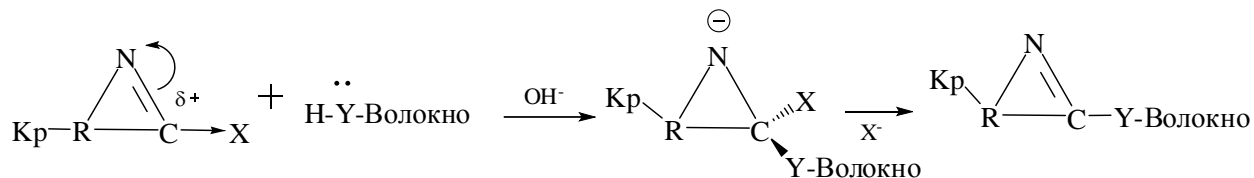
Факт появления на рынке красителей нового класса соединений – «активных красителей» оценивается в настоящее время как важный, принципиальный этап в развитии химии синтетических красителей за последние 60 лет.

Известно несколько типов активных красителей, классифицируемых по химическому строению и механизму взаимодействия активных групп с функциональными группами субстрата.

В соответствии с темой диссертации ниже будут рассмотрены активные красители, закрепление которых на волокне происходит в результате реализации реакции нуклеофильного

замещения легко уходящих групп в структуре гетероцикла или раскрытия высоко напряженного трехчленного гетероцикла.

Ниже приведена условная схема крашения активными красителями, при которой реализуется процесс нуклеофильного замещения уходящей группы в реакционном центре, входящем в структуру красителя.



где: Кр – хромофорная система красителя, X – уходящая группа, Y = O – целлюлоза, Y = NH – белковые (шерсть, шелк) и полиамидные (капрон) волокна

Изучение истории появления указанного класса органических красителей со всей очевидностью показывает взаимосвязь и взаимовлияние химии красителей и химии гетероциклических соединений, или конкретнее: взаимосвязь процессов изучения механизмов нуклеофильного замещения в ряду гетероциклических соединений и вопросов применения окрашенных соединений для колорирования текстильных материалов.

Активные красители, содержащие в молекуле остаток цианурхлорида были заявлены в 1954 г. компанией ICI. Этому предшествовала разработка теоретических основ механизма реакции нуклеофильного замещения атомов галогена в ряду гетероциклических ароматических соединений.

С этого момента начинается интенсивное развитие химии триазиновых красителей. На рынке появляются такие марки красителей, как Проционы М, Проционы Н, Цибакроны, Цибакроны F, Проционы супра, Проционы Н-Е и др.

Пример гетарилсодержащих активных красителей показывает, что гетероцикл, входящий в структуру красителя может играть различную роль. Если в предыдущих описанных классах красителей гетероцикл, входил в хромофорную систему красителя и влиял тем самым на цветовые характеристики красителя, то в случае активных красителей гетероциклический фрагмент не входит в хромофорную систему, а является так сказать «крючком» с помощью которого краситель химической связью закрепляется на волокне.

После появления на рынке хлортриазиновых красителей появилась гамма активных красителей, действие которых основано на вышесказанном принципе, но содержащих не три, а один или два электроноакцепторных атома азота в цикле (пиримидины, хиноксалины, пиридазины, фталазины и др.).

В конце 50-х годов XX века опубликована серия патентов, в которых заявляются активные красители, закрепление которых на окрашиваемых волокнах происходит в результате раскрытия трехчленных напряженных гетероциклов (эпокси- или этилениминогруппы), входящих в структуру красителя. Факт легкого раскрытия напряженных гетероциклических

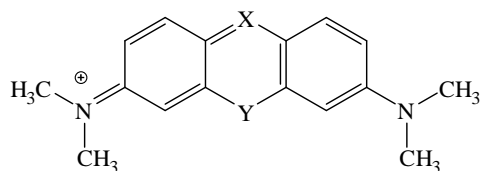
структур был известен в химии гетероциклов, но для «ковалентного» закрепления красителя на волокне был использован впервые.

Таким образом, опять следует отметить, что появление в середине XX века, а затем и эффективное использование в технологии колорирования текстильных материалов класса активных красителей было подготовлено с одной стороны развитием требований к технологии колорирования текстильных материалов, а с другой уровнем развития химии и технологии гетероциклических соединений, в частности, галогензамещенных гетероциклов.

### 1.5 Гетероциклические полиядерные синтетические красители и пигменты

Существует значительное количество красителей, которые мы объединили в один раздел в силу ряда общих черт в строении, истории получения и методов синтеза, применения и роли в развитии химии гетероциклических соединений.

Ниже приведены названия и структурные формулы некоторых представителей рассматриваемых в данном разделе красителей, дающие представления об их химической природе.



X	Y	Класс красителей	X	Y	Класс красителей
-CH=	-NH-	Акридиновые	-N=	-NH-	Диазиновые
-CH=	-O-	Ксантеновые	-N=	-O-	Оксазиновые
-CH=	-S-	Тиоксантеновые	-N=	-S-	Тиазиновые

История их открытия, определения сфер применения, изучения структуры и создания методов синтеза имеют много общих черт. Большинство из вышперечисленных красителей имеют природные аналоги, которые извлекались из различных природных источников и в разном виде использовались для колорирования текстильных материалов.

В последней четверти XIX века в русле общей на тот момент тенденции изучения структур природных органических соединений и получения их синтетических аналогов предпринимаются многочисленные попытки подобных синтезов, многие из которых не только приводят к успеху, но и явились базой для развития целых направлений в химии гетероциклических соединений. Результаты, полученные в рамках этих направлений, позволили в свою очередь уже на другом, более высоком теоретическом и технологическом уровне организовать производство эффективных красителей.

В качестве иллюстрации вышесказанному приведем историю развития акридиновых красителей. В 1862 г. Э. Никольсон впервые получил Хризанилин в качестве побочного продукта при производстве Фуксина и вскоре начинается его применение в кожевенной промышленности. Появление на рынке Хризанилина вызвало научный и технический интерес к

химии акридина, который в 1870 г. был обнаружен в высококипящей антраценовой фракции каменноугольной смолы. В 1884 г. О. Фишер и Г. Корнер, основываясь на том, что акридин лежит в основе структуры Хризанилина, проводят его целенаправленный синтез. Наступает период изучения химии производных акридина, имеющий в качестве важного последствия синтез обширного ряда оранжевых и желтых основных красителей, кубовых акридиновых красителей красных и пурпурных цветов. Развитие химии акридина позволило в дальнейшем получить ряд фармацевтических препаратов, которые внесли огромный вклад в лечение гнойных ран в период первой мировой войны.

В качестве еще одного примера можно привести историю изучения оксазиновых красителей. Первый краситель этого ряда (Голубой Мельдола) получен в 1879 г. Р. Мельдолой. Систематическое изучение реакции, лежащей в основе его синтеза позволило синтезировать в последующем ряд ценных катионных красителей подобного типа, что в свою очередь явилось толчком к изучению химии феноксазина – структурного хромогена оксазиновых красителей. Фундаментальные исследования химии оксазина и тесно связанных с ним тиазина и диазина, понимание влияния на хромофорную систему полициклического красителя природы гетероциклического атома привели к разработке и внедрению в промышленное производство ряда эффективных красителей для тканей из волокон различной химической природы.

Титул самых продаваемых и дешевых красителей XX века уверенно завоевали и удерживали сернистые красители. Началу этому процессу положил синтез первого черного сернистого красителя в 1861 г.

Об интенсивности работ в ряду сернистых красителей свидетельствует, например, такой факт, что в период 1900-1902 гг. в среднем публиковалось по два патента в неделю. Сернистые красители имеют весьма широкую цветовую гамму от желтых до черных и различные оттенки.

Однако, несмотря на более чем вековую историю получения и применения сернистых красителей, химическая структура большинства из них остается не установленной, так же как и не до конца понятен химизм (механизм) протекающих при получении красителей процессов, а это, естественно, не способствует оптимизации методик синтеза, а значит и технологии получения сернистых красителей.

Определенное понимание в структурную химию сернистых красителей удалось внести только благодаря большому объему фундаментальных знаний в области синтетической химии гетероциклических соединений и современных физико-химических методов анализа.

Таким образом было доказано что структура желтых, оранжевых, желто-коричневых сернистых красителей содержит ядро тиазола, которое может конденсироваться с другими ароматическими фрагментами (бензольным, нафталиновым и т.д.). Структуру синих, голубых и зеленых красителей образует фрагмент дибензтиазина – фенотиазина. Предположительно структура черных сернистых красителей, например самого дешевого и распространенного черного красителя Сернистого черного определяется вкладом двух гетероциклических систем –

феназина и фентиазина связанных между собой дисульфидными или дисульфоксидными мостиками.

В результате череды случайных открытий и наблюдений в конце 20-х годов XX века был открыт новый тип металлоорганического соединения – фталоцианины – большая новая и чрезвычайно ценная группа синтетических красителей обладающих комплексом ценных свойств, одними из которых является высокая свето-, хемо- и термостабильность. В последние годы фталоцианины нашли применение также в записывающих устройствах, в жидкокристаллических дисплеях, как фотопроводники в лазерных принтерах, а также как поглотители излучения и р-проводники в органических в солнечных ячейках. Варьируя, заместители в макроцикле и природу металла-комплексобразователя в молекуле фталоцианина, удобно направленно изменять свойства системы. Важную роль для широкого использования фталоцианинов имеет также относительная простота их получения. Все это является предпосылками для расширения применения фталоцианинов и в других областях.

В 60-ые годы XX века на мировом рынке органических пигментов появляются принципиально новые классы глубоко окрашенных полиядерных гетероциклических соединений, в частности нафтохиноновые, флуорвиновые и хинакридоновые пигменты.

## **2. Взаимосвязь «структура-свойство» в ряду гетарилсодержащих красителей**

Более чем за 150 летнюю историю развития важнейших классов гетарилсодержащих красителей остается ряд нерешенных вопросов касающихся изучению взаимосвязи «структура-свойства» то есть разработки стратегии проектирования красителей с заданными колористическими, прочностными и другими свойствами.

В диссертационной работе приводятся литературные, а также собственные экспериментальные данные, позволяющие выявить влияние элементов структуры гетероциклического радикала на некоторые свойства гетарилсодержащих красителей. Ниже дано краткое обобщение выявленных зависимостей.

***Хромофорная система (цвет) красителей.*** Образование окраски в ряду гетарилсодержащих кубовых и полиметиновых красителей в значительной мере зависит от природы гетероатома включенного в состав сопряженной системы, ответственной за поглощение света в видимой части спектра. Чем выше подвижность неподеленной пары электронов гетероатома (выше электронодонорность) тем глубже цвет. Также на максимум поглощения красителя оказывает влияние размер циклической системы, основность гетероатома и конформационное строение молекулы красителя в целом.

В ряду азосоединений замена карбоциклического фрагмента на гетероциклический приводит к значительному углублению окраски, в среднем на 100 нм. При этом серусодержащие гетероциклические фрагменты (производные тиофена, тиазола, бензтиазола), дают красители более глубоких цветов, чем гетероциклические фрагменты, содержащие в



гетероцикле только атомы азота (имидазол, триазол, тетразол). На величину батохромного сдвига, также влияет явление азо-гидразонной таутомерии.

Гетероциклические производные дифенилметановых и индаминовых красителей поглощают электромагнитное излучение при более коротких длинах волн, чем их нециклические аналоги. Гипсохромность возрастает в ряду  $S < O < NH$  что согласуется с электронодонорностью гетеромостика и возникающих при этом конкурирующих разветвленных сопряженных систем.

**Сенсибилизирующие свойства.** Выраженными сенсибилизирующими свойствами обладают гетарилсодержащие полиметиновые красители, при этом наиболее сильные свойства – у красителей, содержащих в структуре производные бензтиазола, бензселеназола, бензимидазола, бензоксазола, тиазолина. Менее выражены сенсибилизирующие свойства у красителей с фрагментами хинолина, пиридина и индола.

**Комплексообразующие свойства.** Вследствие наличия ряда особенностей в строении гетероцикла (свободные электронные пары гетероатомов, специфика кратных связей гетероциклической системы и др.) гетарилсодержащие красители обладают повышенной дентатностью как лиганды и образуют более устойчивые комплексные соединения с ионами металлов, что имеет важное значение при создании металлокомплексных красителей и чувствительных аналитических реагентов.

**Устойчивость окрасок к физико-химическим воздействиям.** Установлено, что введение гетероциклического фрагмента в молекулу красителя взамен карбоциклического, как правило, не оказывает заметного влияния на устойчивость окраски образцов ткани к действию сухого и мокрого трения, стирки и действию пота.

Повышенной светопрочностью обладают пиразол- и пиридинсодержащие азокрасители. В ряду полиметиновых красителей выявлена следующая зависимость: с повышением основности катиона красителя светопрочность окрасок постепенно снижается.

**Биоцидность.** В ряду практически всех классов красителей введение в их молекулу гетероциклического фрагмента придает биоцидные свойства окрашенным с их помощью материалам. Уровень и вид биоцидности определяется, как правило, структурой гетероцикла и положением его в структуре молекулы красителя.

**Прочие свойства.** Использование гетероциклических фрагментов в синтезе флуоресцентных красителей позволяет придать последним комплекс новых ценных свойств. Так введение пятичленного гетероцикла (например, 2,5-дифенилпиррол или 2,5-дифенилтиофен) приводит к увеличению светостойкости люминофоров, что позволяет использовать их в качестве оптических отбеливателей для полиэтилена, полипропилена, полистирола.

Фотохромные материалы на основе спиропиранов индолинового, оксазинового, оксаинданового и других рядов используются в качестве светофильтров, фотохромных органических сред регистрации и обработки информации. Так, например для спиропиранов

индолинового ряда характерны высокая светочувствительность, разрешающая способность и значительные различия в спектрах поглощения их исходных и фотоиндуцированных форм.

Теоретически и экспериментально было подтверждено, что для конструирования дихроичных азокрасителей Т-типа для жидкокристаллических дисплеев подходят только гетероциклические соединения, а именно арилазолы.

Таким образом, системный и всесторонний анализ вышеприведенных зависимостей дает возможность осуществить проектирование и разработать алгоритм синтеза перспективных красителей с комплексом необходимых практически важных свойств.

### **3. Промышленные технологии производства синтетических гетарилсодержащих красителей**

Интенсивное развитие работ по промышленному получению «искусственных» красителей в том числе и синтетических гетарилсодержащих начинается с 60-х годов XIX столетия.

Пример синтеза У. Перкиным первого промышленного «искусственного» красителя «Мовеина», а также приведенные выше примеры получения в промышленности гетарилсодержащих красителей различных классов в XIX – начале XX века со всей убедительностью показывают, что их производство, зачастую основанное на эмпирике и интуиции химиков не соответствует принятому в настоящее время понятию «химическая технология».

Потребовались десятилетия поисково-исследовательских работ химиков-синтетиков, химиков-технологов, химиков-колористов и др. чтоб построить мощную и специфическую отрасль промышленности – анилинокрасочную промышленность. Менделеев Д.И. утверждал, что «развитию производства анилиновых красок в России препятствовало слабое состояние коксохимической промышленности». Появление и развитие в годы первой мировой войны и затем в 20-е годы XX столетия в России производства таких продуктов коксо- и нефтехимической промышленности как бензол, толуол, фенол, тринитротолуол, динитронафталин, диметиланилин, 2-нафтол, анилин и других полупродуктов обеспечило развитие промышленного синтеза красителей различных классов и типов.

Анализ современного рынка красителей и тенденций его развития, а также скрининг научно-технической информации позволяет сделать ряд предположений о месте и роли гетарилсодержащих красителей в этом процессе. Проведенный в работе анализ технологических схем получения гетарилсодержащих красителей показал, что они принципиально мало отличаются от схем синтеза карбоциклических красителей. Данное обстоятельство позволяет без особых экономических затрат на одном и том же оборудовании выпускать расширенный ассортимент арил(гетарил)содержащих красителей в соответствии с нуждами современных потребителей этой продукции.

В диссертационной работе проведен анализ нескольких технологических схем получения гетарилсодержащих красителей различных классов.

На рисунке 1 в качестве примера приведена технологическая схема получения гетарилсодержащего кубового красителя – Кубового синего О.

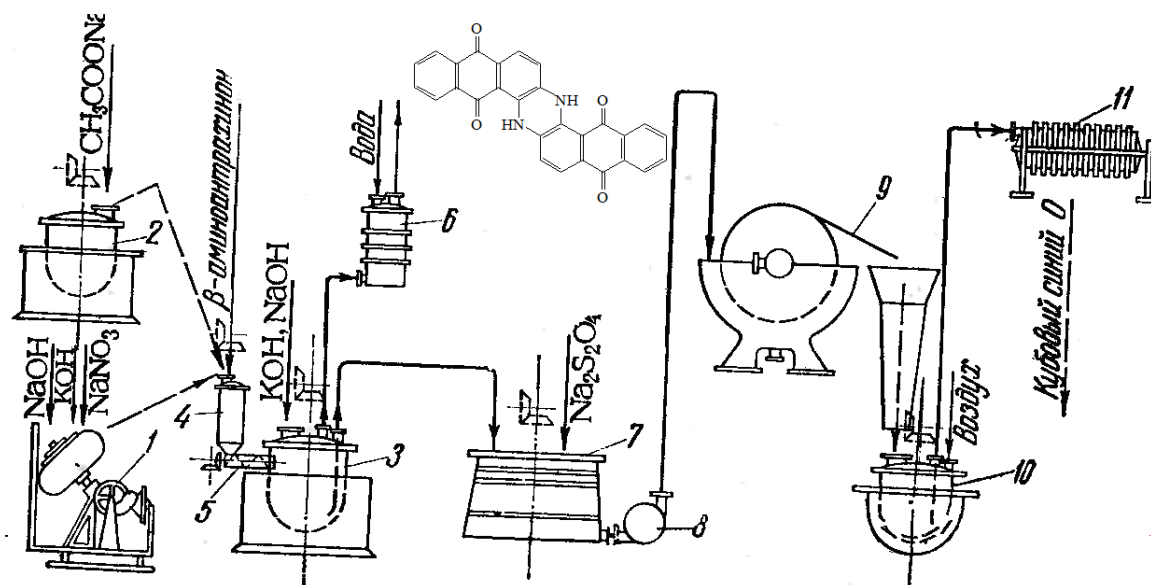


Рисунок 1- Схема производства Кубового синего О

1 – шаровая мельница; 2 – котел для обезвоживания ацетата натрия; 3 – котел для плавки; 4 – бункер с мешалкой; 5 – шнековый питатель; 6 – абсорбер для поглощения аммиака; 7 – чан для получения лейкосоединения; 8 – центробежный насос; 9 – барабанный вакуум-фильтр; 10 – котел для окисления лейкосоединения; 11 – фильтр-пресс.

В заключение технологического раздела в диссертации на основании анализа современного состояния в РФ основных потребителей красителей – текстильной и легкой промышленности предложены некоторые научно-технические мероприятия, позволяющие, по мнению автора, приостановить процесс разрушения анилинокрасочной промышленности и начать ее возрождение на базе подходов, основанных на потребностях сегодняшнего дня.

### Заключение

1. В результате проведенного систематического анализа истории развития химии синтетических красителей выявлены основные этапы и тенденции развития химии красителей, содержащих в структуре молекулы гетероциклические радикалы.
2. Выявлена логика и диалектика взаимовлияния процессов развития двух самостоятельных разделов органической химии – химии красителей и химии гетероциклических соединений, в соответствии с которой периоды появления и промышленного внедрения гетарилсодержащих красителей, как правило, обоснованно можно соотнести с периодами разработки методов синтеза и исследования определенных классов гетероциклических соединений.
3. Показано, что на развитие химии и технологии производства гетарилсодержащих красителей стимулирующее влияние оказали и оказывают в основном следующие факторы:

с одной стороны - потребность отраслей промышленности, потребляющих красители, в новом ассортименте продуктов, обладающих улучшенными или принципиально новыми свойствами, а с другой – развитие химии и технологии гетероциклических соединений, приводящие к синтезу оригинальных гетероциклических структур, которые будучи включенными в молекулу красителя, придают последним качественно новые свойства.

4. На основе обобщения и анализа литературных и собственных экспериментальных данных показано влияние структуры гетероциклического радикала на спектральные, эксплуатационные и биоцидные свойства красителей.
5. Показано, что широкое применение в промышленности с середины XX века новых синтетических материалов, требующих для качественной окраски принципиально новых по строению красителей, а также быстрое и прогрессирующее развитие нетрадиционных областей использования красителей стимулировало развитие синтетических методов получения гетероциклических соединений определенных классов, с целью использования их в качестве промежуточных продуктов в синтезе красителей.
6. Показано, что уровень развития химии красителей определяется наличием и уровнем направленно развивающейся базы промежуточных продуктов, что в свою очередь обусловлено развитием определенных направлений в коксо- и нефтегазохимической отраслях.

#### **Основное содержание работы отражено в публикациях:**

1. Рындин, А.И., Очерки по истории химии синтетических красителей, содержащих гетероциклический фрагмент. Сообщение IV. Гетарилсодержащие активные красители / А.И. Рындин, Д.Н. Кузнецов, К.И. Кобраков, И.В. Рыбаулина // История и педагогика естествознания. – 2016. Вып.1. – С. 41-47.
2. Рындин, А.И., Некоторые исторические и дидактические вопросы курса «химия красителей» в техническом высшем учебном заведении / А.И. Рындин, Д.Н. Кузнецов, К.И. Кобраков // История и педагогика естествознания.– 2013. – Вып.2. – С.25-28.
3. Рындин, А.И., Очерки по истории химии синтетических красителей, содержащих гетероциклический фрагмент. Сообщение II. Гетарилсодержащие полиметиновые и кубовые красители / А.И. Рындин, Д.Н. Кузнецов, К.И. Кобраков // История и педагогика естествознания. – 2013. Вып.3. – С. 20-28
4. Рындин, А.И., Очерки по истории химии синтетических красителей, содержащих гетероциклический фрагмент. Сообщение III. Гетарилсодержащие азокрасители / А.И. Рындин, Д.Н. Кузнецов, К.И. Кобраков // История и педагогика естествознания. – 2013. Вып.4. – С. 20-27
5. Рындин, А.И., Оценка влияния строения гетероциклического радикала на свойства гетарилазокрасителей / А.И. Рындин, Д.Н. Кузнецов, К.И. Кобраков // Бутлеровские сообщения. – 2013. - Т.36. – Вып.12. – С. 115-123.
6. Рындин, А.И., Очерки по истории химии синтетических красителей, содержащих гетероциклический фрагмент. Сообщение I. Введение в историю вопроса / А.И. Рындин, Д.Н. Кузнецов, К.И. Кобраков, Э.М. Мовсумзаде // История науки и техники. – 2012. – Т.11. –

Вып.3. – С. 42-50.

7. Рындин, А.И., Влияние развития теоретических представлений и экспериментальных исследований в области химии гетероциклических соединений на химию синтетических красителей (исторический аспект) / А.И. Рындин, К.И. Кобраков // Сборник научных трудов аспирантов МГТУ им. А.Н.Косыгина. – 2012. – Вып.18. – С. 41-46.
8. Рындин, А.И., Экспериментальная оценка влияния элементов структуры гетероциклического радикала на некоторые свойства гетарилазосоединений / А.И. Рындин, К.И. Кобраков // Сборник научных трудов аспирантов МГУДТ. – 2013. – С. 162-167
9. Рындин, А.И., Некоторые основные тенденции использования гетероциклических соединений в синтезе красителей для текстильных материалов. Исторический аспект / А.И. Рындин, Д.Н. Кузнецов, К.И. Кобраков / Тезисы докладов IV Международной заочной научно-практической конференции молодых ученых, «Актуальные проблемы науки и техники - 2012», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа. с. 126.
10. Рындин, А.И., Гетарилсодержащие красители для текстильных материалов: история и перспективы применения / А.И. Рындин, Д.Н. Кузнецов, К.И. Кобраков / Тезисы докладов Международной научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (Текстиль-2012), МГТУ им. А.Н. Косыгина, Москва, с. 90
11. Рындин, А.И., Исследование влияния строения гетероциклического фрагмента на свойства красителей для текстильных материалов / А.И. Рындин, Д.Н. Кузнецов, К.И. Кобраков / Тезисы докладов VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев 2013», СПбГУ, Санкт-Петербург, с. 239-240
12. Рындин, А.И., Изучение взаимосвязи структура-свойство в ряду гетарилазосоединений / А.И. Рындин, Д.Н. Кузнецов, К.И. Кобраков / Статья в сборнике докладов IX Всероссийской интерактивной (с международным участием) конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии", Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, с. 65-67
13. Рындин, А.И., От природных окрашенных органических гетероциклических соединений к направленному синтезу гетарилсодержащих красителей с заданными свойствами / А.И. Рындин, Д.Н. Кузнецов, К.И. Кобраков / Тезисы докладов XIII Международной научной конференции «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела», УГНТУ, Уфа, с. 106-107.