

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА

# **Хімія барвників**

**Навчальний посібник**

**Чернівці  
2019**

УДК 547:667.287.4

Друкується за ухвалою редакційно-видавничої ради  
Чернівецького національного університету  
імені Юрія Федьковича

X-465 Хімія барвників: Навчальний посібник / укл.:  
Ягодинець П. І., Скрипська О. В., Андрійчук Ю. М. –  
Чернівці, 2019. – 92 с.

У навчальному посібнику викладено основи теорії барвності органічних сполук, сучасні уявлення про залежність кольору барвників від їх будови. Подано робочу програму, плани лекцій і лабораторних занять, регламент модульної системи, список рекомендованої літератури.

Для студентів хімічних спеціальностей.

**Графік  
проведення модульного контролю  
з курсу “Хімія барвників”**

| № модуля | Вид контролю                     | Термін проведення, тиждень | Максимальна кількість балів за НЕ | Оголошення результатів, тиждень |
|----------|----------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 1        | КР-1                             | 7                          | 12                                | 8                               |
|          | Викон. і захист лабор. робіт     | 1-8                        | 15                                |                                 |
|          | <b>Усього балів</b>              |                            | <b>27</b>                         | 9                               |
|          | КР-2                             | 13                         | 13                                | 14                              |
|          | Виконання та захист лабор. робіт | 9-13                       | 20                                |                                 |
|          | <b>Усього балів</b>              |                            | <b>33</b>                         | 16                              |

**Методика атестації.** Складання всіх видів контролю проводиться винятково в письмовій формі. Під час семестру студент може набрати 60 балів за сумою всіх модулів. Під час сесії на кінцевому “модуль-контролі” студент додатково може набрати до 40 балів. Отже, загальна сума балів за семестр складає 100 балів. Щоби бути допущеним до іспиту, потрібно виконати і здати викладачеві всі лабораторні роботи.

**Робоча програма**  
**дисципліни “ Хімія барвників ”**  
для студентів хімічних факультетів

Навчальна дисципліна «Хімія барвників» вивчає основи теорії барвності органічних сполук, основні типи барвників, вплив стеричних і електронних факторів на колір барвників, застосування барвників у текстильній промисловості.

Навчальна дисципліна «Хімія барвників» належить до переліку вибіркових компонентів ОП здобувачів вищої освіти за освітнім рівнем «бакалавр» спеціальності 102 Хімія.

На вивчення навчальної дисципліни відводиться 120 годин, що становить 4 кредити. З них 11 годин лекції, 22 годин – лабораторні заняття і 87 годин – самостійна робота.

**Мета навчальної дисципліни:**

**Метою** викладання дисципліни є: формування системних знань про залежність кольору та хімічних властивостей барвників від їх будови, про загальні методи синтезу та властивості основних класів синтетичних барвників, про хімічну і технічну номенклатуру барвників та основи їх використання.

**Компетенції, якими має оволодіти студент у процесі вивчення дисципліни:**

**знати:** основні класи та номенклатуру барвників, методи синтезу барвників різних класів, фізичні і хімічні властивості барвників й особливості практичного використання.

**вміти:** пояснити вплив стеричних і електронних факторів на фарбувальні властивості барвників та їх механізм фото вицвітання, зміну кольору барвників залежно від типу розчинників, володіти навичками стратегії і тактики синтезу молекул органічних барвників.

## **Тема 1. Історія барвників**

Епоха до відкриття Перкіна. Природні барвники: жовті, червоні, пурпурні, сині та чорні. Відкриття Мовеїна і Кекуле. Алізарин. Індиго.

Синтетичні барвники. Розробка нових хромогенів. Тенденції розвитку нових барвників. Колір і його вимірювання.

## **Тема 2. Колір і будова органічних сполук**

Фізична природа світла і кольору. Теорії кольоровості органічних сполук: хромофорна теорія Вітта, хіноїдна теорія Нецкого, теорії Порай – Кошїца, Дільтея – Віцінгера та Ізмаїльського.

Колір і симетрія молекули барвника. Правило А.І. Кіпріанова і Г.Т. Пилюгіна.

Вплив розчинника на колір барвника (сольватохромія). Основні положення сольватохромії. Додатна і від'ємна сольватохромія.

Колір барвників і просторова взаємодія в їх молекулах. Вплив копланарності молекули барвника на зміщення максимуму смуги поглинання.

Квантова теорія кольору. Метод валентних зв'язків, метод молекулярних орбіталей, метод Хюккеля і самоз'ясованого поля.

## **Тема 3. Класифікація та номенклатура барвників**

Випускні операції у виробництві барвників. Номенклатура барвників.

Класифікація барвників: поліметинові, антронові, нітробарвники, арилметанові, антрахінонові, ариламінові, азометинові, азобарвники, індигоїдні, тіазолові, антрахіноназоліві, антрахінонпіразиніві, діазопірантронові, антрапїридонові, піразолантронові, перінонові, фталоціанінові. Їх синтез і фарбувальні властивості.

Синтез напівпродуктів для барвників. Синтез карбоциклічних ароматичних сполук. Синтез ароматичних гетероциклів.

#### **Тема 4. Азобарвники**

Будова азобарвників. Таутомерія. Таутомерія гідроксиазобарвників. Азо-гідразонна таутомерія. Гідроксиазобарвники бензенового і нафталенового рядів. Таутомерія аміноазобарвників. Аміно-імінна таутомерія. Протонування азобарвників. Азонієво-амонієва таутомерія.

#### **Тема 5. Металокомплексні азобарвники**

Центрально-металізовані азобарвники. Характер зв'язку азогрупи. Типи барвників, їх стійкість. Структура та стереохімія. Властивості та застосування металізованих барвників. Термінально металізовані барвники.

#### **Тема 6. Барвники з двома хромофорами**

Типи і локалізація переходів у поліметинових барвниках. Електронні переходи в бісціанінових барвниках.

Спектри поглинання та взаємний вплив двох хромофорів у молекулі бісціанінових барвників. Синтез ціанінових барвників із двома супряженими і несупряженими хромофорами. Розрахунок кутів між хромофорами.

#### **Тема 7. Фотохромізм**

Стійкість барвників до нагрівання та відбілювачів. Метамерія. Сольватохромія. Флуоресцентні (оптичні) відбілювачі.

#### **Тема 8. Стійкість барвників до дії світла**

Методи випробувань. Основні принципи фотохімії. Механізм вицвітання барвників. Каталітичне вицвітання. Вплив утворення агрегатів барвника на світлостійкість. Фотопослаблення забарвленого волокна.

**Тема 9. Застосування та споживчі властивості  
барвників**

Текстильні волокна. Типи та їх будова. Натуральні  
волокна. Синтетичні волокна.

**Тема 10. Застосування барвників і їх стійкість до  
мокрих обробок**

Фізична адсорбція. Тверді розчини. Утворення  
нерозчинних агрегатів усередині волокна. Утворення  
йонного й ковалентного зв'язків.

### Теми лекційних занять

| № | Теми  | Кількість годин |
|---|---|-----------------|
| 1 | Історія барвників. Колір та його вимірювання.   | 1               |
| 2 | Колір і будова молекул органічних сполук. Загальні закономірності дії хромофорів і ауксохромів. | 2               |
| 3 | Вплив розчинників на колір барвників (сольватохромія).  | 1               |
| 4 | Колір барвників і просторова взаємодія в їх молекулах.  | 1               |
| 5 | Класифікація та номенклатура барвників.   | 2               |
| 6 | Азобарвники. Будова і таутомерія. Класифікація азобарвників.                                    | 2               |
| 7 | Арилметанові та антрахінонові барвники.   | 1               |
| 8 | Кубові та сірчисті барвники   | 1               |
|   | Усього  | 11              |



## Теми лабораторних занять

| №  | Назва теми  |
|----|---|
| 1. | Дослідження індикаторних властивостей барвників (на прикладі метилоранжу).                      |
| 2. | Вплив розчинників на колір барвників (сольватохромія).  |
| 3. | Вплив просторової взаємодії на колір барвників.   |
| 4. | Оптичні властивості азастирилових барвників.  |
| 5. | Оптичні властивості барвників трифенілметанового ряду.  |
| 6. | Дослідження електронного впливу замісників у хіноціанінових барвниках.                          |
| 7. | Дослідження спектрів поглинання хіноціанінових барвників, які містять у молекулі два хромофори. |

# ОСНОВИ ТЕОРІЇ БАРВНОСТІ

## 1. Фізичні основи барвності

Барвники – органічні сполуки, які здатні інтенсивно поглинати і перетворювати енергію електромагнітних випромінювань (світлову енергію) у видимій і ближніх ультрафіолетовій (УФ) та інфрачервоній (ІЧ) областях спектра, і застосовуються для надання цієї властивості іншим тілам. Поглинаючи частину світлових променів певної довжини хвилі у видимій частині спектра, такі сполуки стають кольоровими. Залежно від характеру перетворення енергії, що поглинулася молекулою, ці сполуки мають колір (забарвлення), люмінесценцію або здатність впливати на фотохімічні процеси. В першому випадку вони використовуються для забарвлення різних матеріалів (барвники у вузькому розумінні цього слова), у другому – для надання їм люмінесцентних властивостей (здатності світитися після припинення дії світла), у третьому – для підвищення або пониження світлочутливості фотоматеріалів (оптичні сенсibilізатори і десенсибілізатори).

**Барвники** перетворюють поглинену світлову енергію в теплову і передають її в навколишнє середовище у вигляді тепла, в результаті чого у спектрі відбитого світла з'являються пробіли, які за дії на око зумовлюють відчуття кольору.

**Барвники-люмінофори** й оптичні (флуоресцентні) вибілювачі перетворюють частину поглиненої світлової енергії в теплову та віддають її в навколишнє середовище, а залишок поглиненої енергії випромінюють у вигляді світлових променів з іншою (більшою) довжиною хвилі.

**Барвники-сенсibilізатори** фотоемульсій перетворюють поглинену світлову енергію в енергію хімічного

процесу перетворення речовин у фотоемульсії, що приводить до виникнення фотографічного зображення.

Око людини відрізняє тільки частину світлових променів, що належать до видимої області. Вона складає невелику частку широкого спектра електромагнітних коливань. Їх загальна характеристика наведена в табл. 1.

Невидимі ультрафіолетові промені діють на фотоматеріали та викликають люмінесценцію, інфрачервоні – здатні до сенсibiliзації та підвищення температури тіл, на які вони падають.

Світловий промінь – це потік фотонів, тобто окремих порцій (квантів) електромагнітної енергії  $E$  (кДж), величина яких визначається рівнянням Планка:

$$E = h\nu, \quad (1)$$

де  $h$  – постійна Планка;

$\nu$  – частота електромагнітних коливань.

Таблиця 1

**Співвідношення між спектральними областями та типами молекулярного збудження**

| Довжина хвилі $\lambda$ | Хвильове число $\nu$ , $\text{см}^{-1}$ | Спектральна область      | Тип збудження         |
|-------------------------|---|--------------------------|-----------------------|
| 100 нм                  | $10^5$                                  | Рентгенівські промені    | Субвалентні електрони |
| 200 нм                  | $5 \cdot 10^4$                          | Вакуумна ультрафіолетова | Валентні електрони    |
| 400 нм                  | $2,5 \cdot 10^4$                        | Ближня ультрафіолетова   |                       |
| 800 нм                  | $1,25 \cdot 10^4$                       | Видима                   |                       |
| 50 мкм                  | $2 \cdot 10^2$                          | Ближня інфрачервона      | Молекулярні коливання |
| 30 см                   | $3,3 \cdot 10^{-2}$                     | Мікрохвильова            | Обертання молекул     |

Частота коливань пов'язана з довжиною хвилі, яка відповідає кожному фотону, співвідношенням:

$$v\lambda = c, \quad (2)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі в нанометрах (нм);

$c$  – швидкість світла.

Тоді

$$E = hc/\lambda. \quad (3)$$

З великого діапазону електромагнітної енергії людське око сприймає тільки промені з енергією від  $2,5 \cdot 10^{-12}$  до  $5 \cdot 10^{-12}$  ерг, які належать видимій області спектра, їм відповідають довжини хвиль від 760 до 400 нм.

Сумісна (одночасна) дія світлових променів усього інтервалу видимої області (від 400 до 760 нм) на сітківку ока викликає видимість білого кольору. Окрема дія світлових променів у вузьких інтервалах довжин хвиль створює видимість відповідного кольору, характер якого залежить від довжин хвиль, що входять у ці вузькі інтервали. В табл. 2 подано розміщення основних кольорів у видимій області спектра, причому поряд з основними спектральними кольорами наведено доповнюючі кольори.

Видимість останніх виникає в зоровому апараті, коли від білого кольору віднімати який-небудь зі спектральних кольорів. Якщо, наприклад, тіло вибірково поглинає промені з довжиною хвилі 500...560 нм, які за дії на зоровий апарат викликають видимість спектрального зеленого кольору, то дія решти променів видимої частини спектра з довжинами хвиль від 400 до 500 нм і від 560 до 760 нм викличе видимість пурпурного кольору. Отже, доповнюючий колір – змішаний колір, який утворився під час змішування всіх непоглинутих кольорових променів.

Таблиця 2

**Співвідношення між основними і доповнюючими кольорами\***

| Довжина хвилі, нм | Колір              |                    | Зміна кольору  |
|-------------------|--------------------|--------------------|--|
|                   | спектральний       | додатковий         |  |
| 400-435           | Фіолетовий         | Зеленувато-жовтий  | <div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center; justify-content: center;"> <span>↓ Поглиблення</span> <span>↑ Підвищення</span> </div> |
| 435-480           | Синій              | Жовтий             |  |
| 480-490           | Зеленувато-синій** | Оранжевий          |  |
| 490-500           | Синювато-зелений** | Червоний           |  |
| 500-560           | Зелений            | Пурпурний          |  |
| 560-580           | Зеленувато-жовтий  | Фіолетовий         |  |
| 580-595           | Жовтий             | Синій              |  |
| 595-605           | Оранжевий          | Зеленувато-синій** |  |
| 605-730           | Червоний           | Синювато-зелений** |  |
| 730-760           | Пурпурний          | Зелений            |  |

\*Між окремими кольорами немає різких переходів, тому вказані в таблиці межі значення довжин хвиль певною мірою умовні.

\*\*Блакитний.

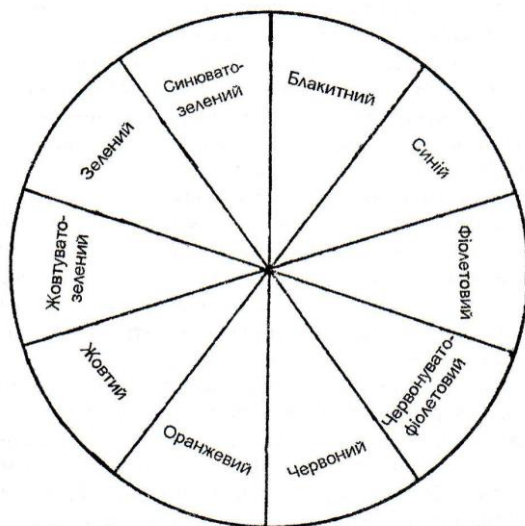
Для визначення додаткових кольорів користуються кругом, розділеним на 10 секторів (рис. 1).

Протилежний сектор вказує на додатковий колір.

Кольори тіл, з якими ми зустрічаємося у природних умовах, як правило, це додаткові кольори.

З наведеного можна зробити висновок, що забарвленням (кольором) тіла (барвника) є вибіркове

поглинання ним кольорових променів із певними довжинами хвиль із загального світлового потоку в видимій області електромагнітного спектра.



**Рис. 1. Розміщення додаткових кольорів**

Зміну кольору, викликану поглинанням довших хвиль, прийнято називати поглибленням кольору (батохромним зміщенням смуги поглинання, батохромним ефектом). Зміну кольору в протилежному напрямку, який викликає поглинання коротших хвиль, називають підвищенням кольору (гіпсохромним зміщенням, гіпсохромним ефектом).

Під час накладання жовтих і синіх променів створюється видимість білого світла, але під час змішування жовтого і синього барвників створюється видимість зеленого кольору. Причина цього – те, що жовтий барвник поглинає переважно фіолетові та сині промені, синій – переважно червоні та жовті, а разом вони

поглинають усі промені, крім зеленого, який і сприймається органом зору.

**Енергія збудження молекул.** У табл. 1 наведений механізм виникнення електромагнітних коливань у різних областях спектра. В ультрафіолетовій та видимій областях (між 200 і 800 нм) поглинання фотонів зумовлено їх взаємодією з зовнішньою оболонкою молекул (з валентними електронами). Збуджені фотонами електрони можуть переходити з одного стаціонарного стану в інший. Ці переходи можуть бути зв'язаними і незв'язаними з випромінюванням. У першому випадку молекулярна система випромінює або поглинає електромагнітні випромінювання. Деякі речовини в результаті поглинання фотонів люмінесціюють. В інших речовинах поглинання фотонів викликає теплові та хімічні явища. Відомо, що поглинання видимого й ультрафіолетового світла може викликати порушення хімічних зв'язків і сприяти виникненню хімічних реакцій.

Ближні інфрачервоні випромінювання збуджують молекули до вищих коливальних станів, у яких зв'язки в молекулі деформуються.

Мікрохвилі, енергія яких у розрахунку на один фотон дуже мала, переводять молекули як єдине ціле на вищі обертові рівні.

Процеси, які відбуваються під час взаємодії фотонів із молекулами речовин, вивчаються при спостереженні спектрів поглинання. Завдяки їм судять про будову молекул.

Оскільки кожному виду молекул властиві певні значення (рівні) внутрішньої енергії, перехід від одного значення (рівня) до другого здійснюється стрибкоподібно, шляхом поглинання або виділення тільки такого кванта (порції) енергії, який зразу ж переводить молекулу з одного властивого їй енергетичного рівня на інший.

Унаслідок цього молекула здатна поглинати зі світлового потоку тільки такі фотони, енергія яких відповідає різниці характерних для неї рівнів енергії. Решта фотонів із більшою та меншою енергією не буде поглинатися цією речовиною.

Повна енергія молекул складається з енергії електронного зв'язку та кінетичної енергії та може бути наведена рівняннями:

$$E = E_{\text{електр.}} + E_{\text{кінет.}}; \quad (4)$$

$$E_{\text{кінет.}} = E_{\text{колив.}} + E_{\text{оберт.}}$$

Залежно від (4) найбільшою є енергія електронних переходів. Позначимо енергію молекули в нормальному (основному) стані через  $E_0$ , а енергію збудженого стану – через  $E$ , тоді різниця  $\Delta E$ , так звана енергія збудження, відповідає енергії фотона, вибірково поглиненого молекулою:

$$\Delta E = E - E_0. \quad (5)$$

Довжина хвилі світла, що поглинулась, і величина енергії збудження зв'язані рівнянням:

$$\Delta E = hc/\lambda, \quad (6)$$

а для одного моля речовини:

$$\Delta E = hcN_A/\lambda,$$

де  $N_A$  – число Авогадро.

Підставляючи значення  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ ;

$h = 6,62 \cdot 10^{-37}$  моль<sup>-1</sup>кДж·с;

$c = 3 \cdot 10^{17}$  нм/с, одержимо:

$$\Delta E = 28000/\lambda.$$

Розрахунок за цією формулою показує, що на межах видимої частини спектра ( $400 \text{ нм} < \lambda < 760 \text{ нм}$ ) енергія та збудження  $\Delta E$  відповідає 300 і 158 кДж/моль. Отже, колір мають тільки ті речовини, молекули яких переходять у



збуджений стан при поглинанні порцій енергії в межах 158-300 кДж/моль. Якщо молекули речовин збуджуються фотонами з енергією, більшою 300 кДж/моль або меншою 158 кДж/моль, то вони сприймаються зором як безкольорові.

Для характеристики вибіркового поглинання світла певною речовиною її розчин опромінюють світловими променями з певною довжиною хвилі, а для кожного променя визначають ступінь ослаблення при проходженні його через шар розчину у спектрофотометрі. Згідно з законами Бугера – Ламберта і Бера (для достатньо розведених розчинів):

$$\lg I_0/I = \varepsilon Cd = T, \quad (7)$$

де  $I_0$  і  $I$  – інтенсивності світлового променя відповідно до і після проходження через розчин; відношення  $I_0/I$  виражає ослаблення інтенсивності світла і називається затуханням, або екстинкцією;

$\varepsilon$  – мольний коефіцієнт поглинання (затухання, або екстинкції), характерний для кожної речовини;

$C$  – концентрація розчину (моль/л);

$d$  – товщина шару розчину (см);

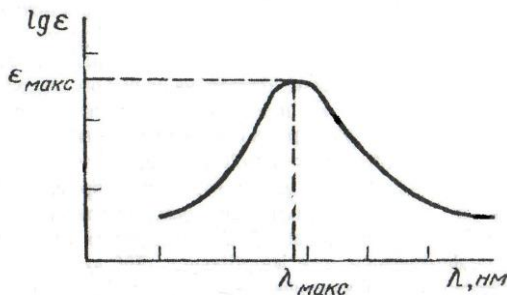
$T$  – коефіцієнт пропускання.

Величину  $D_\lambda = -\lg T$  називають оптичною густиною. Індекс при  $D$  означає, що оптична густина залежить від довжини хвилі світла, за якої вона виміряна.

Завдяки одержаним даним будують графік залежності  $\varepsilon$  від  $\lambda$ , відкладаючи на осі абсцис довжини хвиль  $\lambda$ , а на осі ординат – мольні коефіцієнти поглинання  $\varepsilon$  або  $\lg \varepsilon$ , або оптичну густину  $D$  й отримують криву поглинання світла цієї речовиною – **спектральну криву поглинання** (рис. 2).

Проекція максимуму цієї кривої на вісь абсцис характеризує колір (забарвлення) речовини. Якщо  $\lambda_{\text{макс}}$  знаходиться в межах 435...480 нм, тобто вибірково поглинаються світлові промені, що відповідають

спектральному синьому кольору, то тіло має жовтий (доповнюючий) колір, якщо в межах 560...580 нм – фіолетовий.



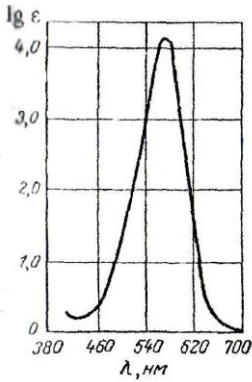
**Рис. 2. Спектральна крива поглинання**

Проекція максимуму спектральної кривої поглинання на вісь ординат ( $\epsilon_{\text{макс}}$ ) характеризує інтенсивність поглинання (інтенсивність забарвлення). Збільшення інтенсивності поглинання називається гіперхромним ефектом, зменшення – гіпохромним ефектом.

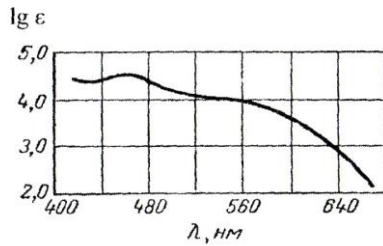
Спектральна крива поглинання характеризує також відтінок, чистоту й яскравість барвників. Чим крутіші схили кривої, тим чистіший та яскравіший відтінок (рис. 3), і навпаки, чим більш пологі схили кривої, тим менш чистий та яскравий відтінок барвника. Барвники "нечистих" тонів (коричневі, сірі, чорні, оливкові) на кривій поглинання не мають чіткого максимуму (рис. 4).

Ряд барвників має складну криву поглинання з кількома максимумами (рис. 5) або з додатковими нечіткими максимумами у вигляді згину (інфлексія, "плече") кривої поглинання (рис. 6).

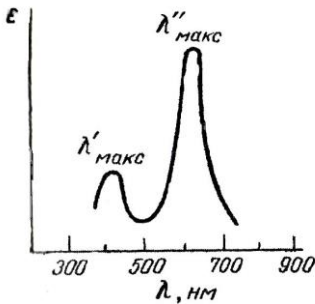
У цих випадках колір речовин – результат сумарної дії доповнюючих кольорів. Так, наявність двох максимумів, одного в області 400...430 нм, другого – в області 600...700 нм, зумовлює результуючий зелений колір.



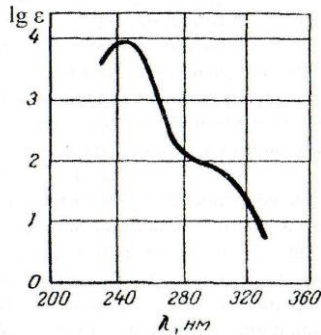
**Рис.3. Крива поглинання яскраво-фіолетового барвника**



**Рис.4. Крива поглинання коричневого барвника**



**Рис.5. Крива поглинання яскраво-зеленого барвника**



**Рис.6. Крива поглинання оксиду мезитилу, що має згин**

У випадку, коли максимум смуги поглинання знаходиться в ближній ультрафіолетовій або інфрачервоній області, недалеко від видимої частини спектра, а сама смуга характеризується кривою з негострим піком і пологим схилом, ділянка якого поширюється у видиму

його частину, речовина може бути більш або менш інтенсивно забарвленою.

## **2. Колір і будова молекул органічних речовин**

Один із важливіших факторів, який з високою чутливістю визначає колір органічних речовин, – їх структура, яка характеризується відповідною енергією збудження та рівною їй енергією фотона, що вибірково поглинається речовиною. Знання механізму виникнення барвності дає можливість здійснити направлений синтез органічних сполук, одержати барвники із заданими властивостями, наприклад, високою стійкістю до світла та дії інших фізичних і хімічних факторів.

Уперше на зв'язок між кольором і будовою органічних сполук звернув увагу О.М. Бутлеров у 1864 – 1866 рр. Він показав, що під час введення в безкольорові органічні сполуки деяких груп, наприклад, нітро- і нітросо-, вони стають забарвленими, а під час відновлення цих груп забарвлення зникає.

У 1868 р. К. Гребе і К. Ліберман підтвердили та розвинули ідею О.М. Бутлерова про зв'язок ненасиченості молекул органічних сполук з їх забарвленням. У 1876 р. П.П. Алексєєв зауважив, що інтенсивно забарвлені сполуки поряд із ненасиченими групами повинні містити такі замісники, як гідрокси- і аміногрупи. Ці ідеї отримали завершення у хромофорно-ауксохромній теорії барвності, сформульованій німецьким ученим О. Віттом.

Згідно з цією теорією, під час введення в безбарвні органічні сполуки ненасичених груп (нітро-, нітросо-, карбонільної, азо-, етиленової), названих хромофорними (від грецького "хромос" – колір, "форео" – ношу), вони стають забарвленими. Така сполука, названа хромогеном, ще не є барвником через низьку інтенсивність забарвлення. Для перетворення хромогену в барвник, тобто для

посилення інтенсивності забарвлення, в його молекулу необхідно внести гідрокси-, аміно- або меркаптогрупи, які були названі ауксохромними (від грецького "ауксо" – збільшую). Завдяки хромофорно-ауксохромній теорії створено класифікацію барвників за хромофорами, виявлено ряд закономірностей залежності між характером, числом і положенням хромофорів й ауксохромів і кольором барвників, передбачена можливість синтезу великого числа нових забарвлених сполук.

Після відкриття забарвлених вільних радикалів Р. Пфайфер у 1911 році ввів у число хромофорів тривалентний карбон, а В. Ділтей у 1920 році всі численні хромофорні групи звів до кількох хромофорних атомів. На його думку, **координаційна ненасиченість атома** – ознака його хромофорного характеру. Якщо хромофорних атомів у сполучі багато, вона стає забарвленою. Забарвлення сполук посилюється через іонізацію молекул. Р. Віцінгер у 1926 році значно доповнив цю теорію, розширив питання про ауксохроми.

Хромофорно-ауксохромна теорія та теорія координаційно-ненасичених атомів забарвлення сполук зводили до наявності в молекулах хромофорних і ауксохромних груп, розглядаючи решту молекул як пасивного носія цих груп.

Г. Армстронг і М. Нецкий у 1888 році запропонували положення, згідно з яким усі барвники – похідні хінону, в яких один або обидва атоми кисню можуть бути заміненими іншими атомами або групами атомів. Колір барвників пояснювався їх хіноїдною будовою. Ця теорія, поряд з іншими, сприяла узагальненню експериментальних даних і розробці класифікації барвників за типом **хіноїдних систем**.

А. Е. Порай-Кошиц уперше пов'язав барвність із характером поглинання світлових променів і запропонував у 1911 році **осциляційну теорію**, згідно з якою вибіркоче

поглинання світла відбувається через інтерференцію між коливаннями падаючих світлових променів і синхронними з ними переміщеннями (*осциляцією*) зв'язків усередині ненасичених систем. З появою електронної теорії валентності ця ідея одержала повне визнання.

Основи сучасної теорії барвності були закладені у працях В.О. Ізмаїльського, відповідно до яких здатність органічних сполук поглинати світло визначається особливим електронним станом їх молекул. Цей стан виникає за наявності досить довгого ланцюга спряження подвійних зв'язків, що містять електронодонорні (ЕД) і електроноакцепторні (ЕА) замісники.

У даний час існує два підходи до розв'язання задач теорії барвності. Перший з них можна сформулювати як хімічну теорію, яка ґрунтується на ряді напівемпіричних закономірностей, встановлених у результаті експериментальних досліджень. Другий – квантово-механічний підхід, який ґрунтується на тому, що розрахунок кривих спектрів поглинання органічних сполук проводиться, виходячи з відповідних структурних формул. Сьогодні цей підхід знаходиться у стадії інтенсивного розвитку.

### **3. Хромофорна система молекул барвників**

Колір барвника і його глибина залежать від енергії збудження  $\Delta E$ , необхідної для переведення молекули барвника з нормального (основного) стану в збуджений.

Характер поглинання електромагнітних коливань (порцій енергії) залежить від довжини ланцюга спряжених подвійних зв'язків, характеру поляризованих замісників, іонного стану молекули та її здатності до комплексоутворення.

#### ***3.1. Система спряжених зв'язків***

У молекулах зі спряженими подвійними зв'язками  $\pi$ -електрони утворюють єдину електронну хмару, внаслідок чого ступінь делокалізації  $\pi$ -електронів

збільшується, а енергія збудження молекули знижується. Смуги поглинання, поява яких викликана  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами, зумовленими наявністю ланцюга спряження, одержали назву К-смуг (від слова "кон'югація" – спряження).

При видовженні ланцюга спряження відбувається зближення рівнів верхньої зв'язуючої та нижньої розпушуючої  $\pi$ -орбіталей. Тому  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехід вимагає все менших порцій енергії та К-смуга все більше зміщується в довгохвильову область спектра (табл. 3). К-смуга характеризується високою інтенсивністю. При достатньому видовженні ланцюга спряження енергія збудження знижується до величин, що відповідають енергії фотонів видимої частини спектра, К-смуга зміщується в цю частину спектра, і речовина стає забарвленою. Так, вуглеводень лікопін – фарбувальна речовина томатів – містить 11 спряжених подвійних зв'язків, які зумовлюють яскраво-червоний колір із синюватим відтінком. При цьому істотно зростає інтенсивність поглинання.

Особливе значення для хімії фарбувальних речовин мають замкнуті системи спряження в ароматичних і гетероароматичних системах. У бензеновому ядрі хмари шести  $\pi$ -електронів утворюють єдину електронну хмару.

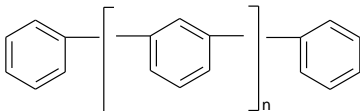
Збільшення числа  $\pi$ -електронів у молекулах ароматичних сполук так само впливає на колір, як і видовження ланцюга спряження в аліфатичних сполуках: енергія збудження молекул знижується, та поглинання зміщується в довгохвильову область, що врешті приводить до появи забарвлення (табл. 4).

Таблиця 3

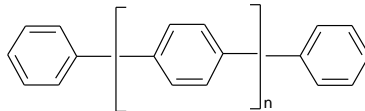
**Енергія збудження та довгохвильові смуги  
поглинання аліфатичних вуглеводнів**

| Сполука          | Число<br>спряжених<br>подвійних<br>зв'язків | $\Delta E$ ,<br>кДж/моль | $\lambda_{\text{макс.}}$ ,<br>нм | Колір            |
|------------------|---|--------------------------|----------------------------------|------------------|
| Бутадієн         | 2   | 739                      | 217                              | Безбарвний       |
| Гексатрієн       | 3   | 481                      | 258                              | Безбарвний       |
| Окта-<br>тетраєн | 4   | 379                      | 302                              | Безбарвний       |
| Вітамін А        | 5   | 366                      | 328                              | Блідо-<br>жовтий |
| Лікопін          | 11  | 237                      | 506                              | Червоний         |

Як і у випадку з відкритими ланцюгами спряження, в ароматичних сполуках має значення не просто накопичення ароматичних ядер, а тільки наявність спряжених, тобто таких, у яких  $\pi$ -електронні хмари максимально взаємодіють одна з одною (конденсовані системи). Якщо така взаємодія обмежена або відсутня, то накопичення ароматичних ядер буде неістотно або зовсім не впливати на спектри поглинання. Прикладом можуть бути *пара*- і *мета*-поліфеніли:



*m*-поліфеніл



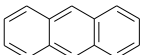
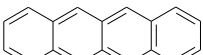
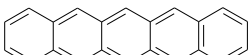


*p*-поліфеніл



Таблиця 4

**Енергія збудження та довгохвильові смуги поглинання  
ароматичних вуглеводнів**

| Сполука  | Формула   | $\Delta E$ ,<br>кДж/моль | $\lambda_{\text{макс.}}$ ,<br>нм | Колір           |
|----------|---|--------------------------|----------------------------------|-----------------|
| Бензен   |  | 471                      | 255                              | Безбарв-<br>ний |
| Нафтален |  | 383                      | 311                              | Безбарв-<br>ний |
| Антрацен |  | 324                      | 370                              | Безбарв-<br>ний |
| Тетрацен |  | 261                      | 460                              | Оранже-<br>вий  |
| Пентацен |  | 207                      | 580                              | Фіолето-<br>вий |

У *n*-поліфенілах  $\pi$ -електронні системи всіх кілець спряжені між собою, і тому при введенні кожного нового кільця максимум поглинання зсувається в довгохвильову область спектра (табл. 5). Однак у *m*-поліфенілах, де спряження обмежене тільки двома фенільними ядрами, максимум поглинання практично не змінюється, а інтенсивність поглинання зростає (табл. 5).

Таблиця 5

**Довгохвильові смуги поглинання поліфенілів**

| Назва сполуки     | $n$ | $\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм}$ | $\epsilon_{\text{макс.}}$ |
|-------------------|-----|-------------------------------------|---------------------------|
| Біфеніл           | 0   | 251,3                               | 20.000                    |
| $n$ -Терфеніл     | 1   | 280                                 | 33.000                    |
| $n$ -Кватерфеніл  | 2   | 300                                 | 50.000                    |
| $n$ -Квінквіфеніл | 3   | 310                                 | 62.500                    |
| $n$ -Сексифеніл   | 4   | 317,5                               | 80.000                    |
| $m$ -Терфеніл     | 1   | 251,5                               | 39.000                    |
| $m$ -Кватерфеніл  | 2   | 252                                 | 64.000                    |
| $m$ -Квінквіфеніл | 3   | 252                                 | 80.000                    |
| $m$ -Доудецифеніл | 10  | 253                                 | 283.000                   |

**Перше положення теорії барвності.** За наявності в молекулах органічних сполук тільки одинарних та ізольованих подвійних зв'язків, незалежно від їх числа, поглинання світла відбувається в далекій ультрафіолетовій області спектра. Поглинання зміщується в довгохвильову частину спектра тільки за наявності в молекулах відкритих або замкнутих систем спряжених подвійних зв'язків. Видовження спряженої системи приводить до поглиблення кольору або батохромного зсуву.

**3.2. Електронні переходи в молекулах із гетероатомами**

У молекулах органічних сполук, що містять гетероатоми – галогенів, нітрогену, кисню, сульфору, фосфору та ін., неподілені електронні пари займають незв'язуючі  $n$ -орбіталі, енергетичний рівень яких проміжний між рівнями зв'язуючих і розпушуючих орбіталей. Унаслідок цього перехід електрона з незв'язуючої  $n$ -орбіталі на розпушену орбіталь вимагає значно менших затрат енергії, ніж відповідний перехід зі зв'язуючих  $\sigma$ - і  $\pi$ -орбіталей.

**$n \rightarrow \sigma^*$ -переходи.** Якщо гетероатом зв'язаний з насиченим вуглеводневим залишком простим ( $\sigma$ -) зв'язком, у молекулі є тільки  $\sigma$ -,  $n$ - і  $\sigma^*$ -орбіталі (наприклад, у молекулі хлорметану). Перехід  $n \rightarrow \sigma^*$  відбувається при поглинанні фотона, енергія якого складає 680 кДж/моль (на противагу 966 кДж/моль, необхідних для  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходу в молекулі метану), що відповідає випромінюванню з  $\lambda_{\text{макс.}} = 173$  нм.

Енергія  $n \rightarrow \sigma^*$ -переходу залежить від здатності гетероатома утримувати свої неподілені електронні пари, тобто від його електронегативності. Аналогічно відбувається збудження неподілених  $p$ -електронів атомів кисню в метанолі, нітрогену в метиламіні, сульфору в диметилсульфіді.

**$n \rightarrow \pi^*$ -переходи.** Якщо атом із неподіленими електронами зв'язаний з сусіднім атомом подвійним ( $\pi$ -) зв'язком, у молекулі існують  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $n$ -,  $\pi^*$ -,  $\sigma^*$ -орбіталі. У цьому випадку стає можливим  $n \rightarrow \pi^*$ -перехід, який вимагає найменшої, порівняно з іншими переходами затрати енергії. В результаті виникають найбільш довгохвильові смуги поглинання, які іменуються  $R$ -смугами ( $R$  від "радикал").

Так,  $n \rightarrow \pi^*$ -перехід у молекулі ацетальдегіду, який полягає в переході одного з неподілених електронів атома кисню карбонільної групи з незв'язуючої  $n$ -орбіталі на розпушену  $\pi^*$ -орбіталь, здійснюється при поглинанні фотона з енергією 400 кДж/моль, що відповідає випромінюванню з  $\lambda_{\text{макс.}} = 293,4$  нм.

Відмінна особливість  $R$ -смуг – їх мала інтенсивність (табл. 6).

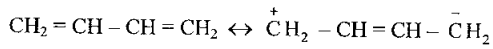
Таблиця 6

**R- смуги різних замісників**

| Замісник   | Сполука        | Формула  | $\lambda_{\text{макс.}}$ ,<br>нм | $\epsilon_{\text{макс.}}$ |
|--|----------------|--|----------------------------------|---------------------------|
| C=O  | Ацетальдегід   | $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{// O} \\ \text{\textbackslash H} \end{array}$                       | 293,4                            | 11,8                      |
| C=O  | Бензофенон     | $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{O}$  | 330                              | 180                       |
| C=NH   | Бензофенонімін | $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{NH}$   | 340                              | 125                       |
| C=S  | Тіобензофенон  | $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{S}$  | 605                              | 66                        |
| N=O  | Нітрозобутан   | $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{O}$  | 665                              | 20                        |
| $\begin{array}{l} \text{+ N} \text{=} \text{O} \\ \text{\textbackslash} \\ \text{O}^- \end{array}$ | Нітрометан     | $\text{CH}_3-\overset{\text{+}}{\text{N}} \begin{array}{l} \text{// O} \\ \text{\textbackslash O}^- \end{array}$ | 271                              | 18,6                      |

**3.3. Поляризуючі замісники**

Перехід молекули зі спряженими подвійними зв'язками у збуджений стан при поглинанні світлової енергії, зв'язаний з її поляризацією, тобто появою деякого позитивного заряду на одному кінці ланцюга спряження та негативного – на другому. Так, електронне збудження молекули бутадієну може викликати наближення до стану полярної (правої) граничної структури:



Введення в таку молекулу замісників викликає постійне, незалежне від поглинання світла, зміщення  $\pi$ -електронів.

Замісники діляться на дві групи: електродонорні й електроакцепторні.

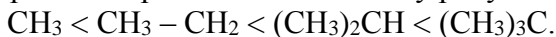
**Електронодонорні замісники.** Замісники цього типу містять неподілені електрони (*p*-електрони), здатні відштовхувати та віддавати свої електрони у спряжену систему і при цьому включатися в загальну  $\pi$ -електронну систему молекули. Це приводить до зменшення енергії збудження та зсуву максимуму поглинання в довгохвильову область спектра. В хімії барвників найбільш важливими ЕД замісниками є вільні та заміщені аміно-, гідрокси- і меркаптогрупи. Нижче наведено вплив цих замісників на ароматичні спряжені системи (табл. 7).

Таблиця 7

**Області поглинання заміщених бензену з ЕД замісниками**

| Сполука       | $\lambda_{\text{макс.}}$ , нм | Сполука  | $\lambda_{\text{макс.}}$ , нм |
|---------------|-------------------------------|----------|-------------------------------|
| Бензен        | 255                           | Фенол    | 275                           |
| Анілін        | 280                           | Анізол   | 270                           |
| Диметиланілін | 298                           | Тіофенол | 269                           |

До електронодонорних належать алкільні замісники, які за електронодонорністю змінюються у ряду:

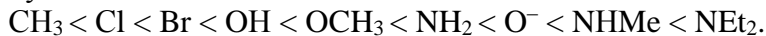


Тому алкілювання аміногрупи посилює її електронодонорність, що видно з порівняння значення  $\lambda_{\text{макс.}}$  для аніліну і диметиланіліну.

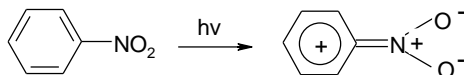
В ароматичних системах з ЕД замісниками батохромний зсув можливий за рахунок електронних переходів із перенесенням неподілених електронів на ароматичне ядро (перенесення заряду – ПЗ). Ці переходи для аніліну і фенолу можна подати так:



Смуги ПЗ часто зливаються зі смугами  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходів. Електронодонорна дія замісників змінюється у ряду:



**Електроноакцепторні замісники.** Це замісники, в яких гетероатоми зв'язані подвійним зв'язком (нітрогрупа  $\text{NO}_2$ , нітрозогрупа  $\text{N}=\text{O}$ , карбонільна група  $\text{C}=\text{O}$ , хінон-імінна група  $\text{C}=\text{NH}$ , нітрильна група  $\text{C} \equiv \text{N}$  та ін.), притягують  $\pi$ -електрони спряженої системи і, подібно до ЕД замісників, створюють постійне, незалежне від дії світла зміщення  $\pi$ -електронів у ланцюгу спряження. При цьому рівні основного і збудженого станів зближуються, енергія збудження зменшується, смуга поглинання зміщується в довгохвильову область спектра. В цих випадках також можливі електронні переходи, але з перенесенням  $\pi$ -електронів ароматичного кільця на ЕА замісники, що ілюструється на прикладі нітробензену:



Вплив АЕ замісників добре ілюструється на прикладі заміщених бензену (табл. 8).

Таблиця 8

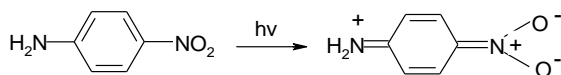
**Області поглинання заміщених бензену з ЕА замісниками**

| Сполука       | $\lambda_{\text{макс.}}$ , нм | Сполука          | $\lambda_{\text{макс.}}$ , нм |
|---------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|
| Бензен        | 255                           | Бензойна кислота | 270                           |
| Нітробензен   | 268                           | Бензонітрил      | 271                           |
| Нітрозобензен | 280                           | Ацетофенон       | 273                           |

Електроноакцепторна дія замісників змінюється у ряду:



**Сумісна дія поляризуючих замісників.** Особливо сильно впливає на зсув смуги поглинання одночасне підключення до кінців ланцюга спряження ЕД й ЕА замісників. У системах ЕД-Хр-ЕА електронне зміщення зростає тим більше, чим сильніша полярна протилежність між групами ЕД і ЕА. Сумісна дія цих поляризуючих замісників, особливо за умови, коли вони спряжені між собою, приводить, як правило, до різкого батохромного зсуву. Це, можливо, зв'язано з появою смуг перенесенням заряду з донора на акцептор. При цьому в електронних переходах беруть участь обидва замісники:



У табл. 9 наведено підтвердження сумісної дії замісників на прикладі похідних бензену.

Таблиця 9

**Області поглинання заміщених бензену з ЕД і ЕА замісниками**

| Сполука               | $\lambda_{\text{макс.}}$ , нм | Сполука                        | $\lambda_{\text{макс.}}$ , нм |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| Бензен                | 255                           | <i>n</i> -Нітротіофенол        | 315                           |
| <i>n</i> -Нітроанілін | 320                           | <i>n</i> -Нітроанізол          | 333                           |
| <i>n</i> -Нітрофенол  | 312                           | <i>n</i> -Нітрозодиметиланілін | 420                           |

ЕД і ЕА замісники роблять  $\pi$ -електронну систему рухливішою, збільшують імовірність електронних переходів, тобто імовірність вибіркового поглинання фотонів, і внаслідок цього посилюють інтенсивність поглинання (гіперхромний ефект). Так, мольний

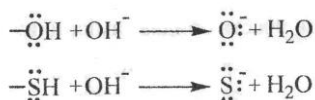
коефіцієнт поглинання ( $\epsilon_{\text{макс.}}$ ) водних розчинів фенолу й аніліну приблизно в сім, нітробензену в гексані – в дев'ять, водного розчину *n*-нітрофенолу – в 40 і розчину *n*-нітроаніліну в гексані в 55 разів більший, ніж  $\epsilon_{\text{макс.}}$  бензену в тих самих розчинниках.

**Друге положення теорії барвності.** Введення в молекули органічних сполук із спряженими подвійними зв'язками поляризуючих ЕД і ЕА замісників зумовлює постійне (незалежне від дії світла) переміщення електронів у спряженій системі, що приводить до батохромного зсуву і посилення інтенсивності поглинання (тобто інтенсивності забарвлення).

#### 4. Іонізація молекул барвників

Наявність ЕД і ЕА замісників у молекулах органічних сполук може надавати їм здатності до іонізації. Іонізація молекул може супроводжуватися батохромним і гіпсохромним зсувами. Відомі численні приклади, які доказують, що інтенсивність забарвлення органічних сполук також істотно зростає, якщо в поглинанні світла беруть участь іонні заряди.

**Іонізація ЕД замісників.** Іонізація гідроксильної та меркаптогруп відбувається в лужному середовищі та супроводжується відщепленням протона від атомів кисню або сульфуру:



Процес супроводжується появою на атомах кисню або сульфуру ще однієї неподіленої електронної пари і перетворенням нейтральної молекули в аніон. При цьому ковалентний зв'язок у гідроксильній (меркапто-) групі переходить в іонний зв'язок у феноляті (тіофеноляті). Внаслідок цього значно посилюються електронодонорні



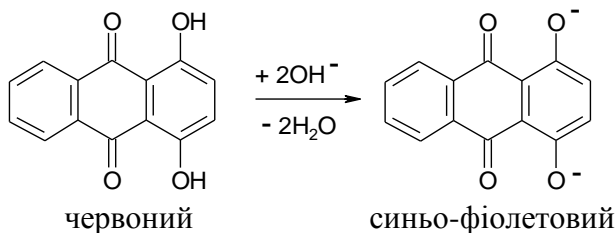
властивості цих груп і спостерігається зміщення К-смуги в довгохвильову область спектра та посилення інтенсивності поглинання. Це видно з наведених прикладів (табл. 10).

Таблиця 10

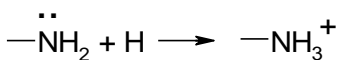
### Вплив іонізації OH і SH груп на область поглинання

| Сполука                                      | $\lambda_{\text{макс.}}$<br>нм | $\epsilon_{\text{макс.}}$ | Сполука                                       | $\lambda_{\text{макс.}}$<br>нм | $\epsilon_{\text{макс.}}$ |
|--|--------------------------------|---------------------------|---|--------------------------------|---------------------------|
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$              | 210,5                          | 6200                      | $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ | 400                            | 24000                     |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$             | 235                            | 9400                      | $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$  | 315                            | 15000                     |
| $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ | 312                            | 12000                     | $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{S}^-$ | 425                            | 24000                     |

Наприклад, іонізація хінizarину супроводжується поглибленням кольору від червоного до синьо-фіолетового:



Іонізація аміногрупи відбувається в кислому середовищі та супроводжується приєднанням протона до неподіленої електронної пари нітрогену. При цьому нейтральна молекула стає катіоном:

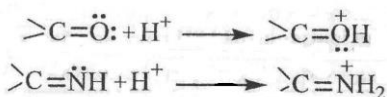


При “зникненні” неподіленої пари електронів аміногрупа втрачає донорність, вона ніби зникає зі сполуки, та остання взаємодіє зі світлом, як і за відсутності цього замісника. Наприклад, при іонізації аніліну К-смуга зазнає гіпсо- і гіпохромного зсувів, унаслідок чого ця смуга практично не відрізняється від відповідної смуги незаміщеного бензену (табл. 11).

Вплив іонізації NH<sub>2</sub> групи на область поглинання

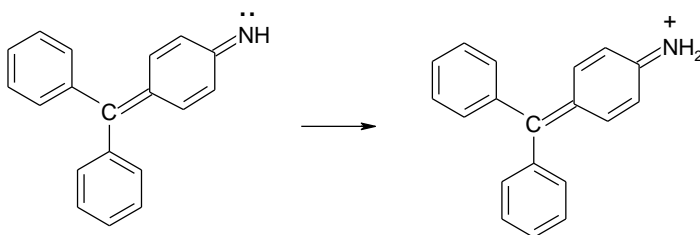
| Сполука  | $\lambda_{\text{макс.}}$ , нм | $\epsilon_{\text{макс.}}$ |
|--|-------------------------------|---------------------------|
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>              | 230                           | 8600                      |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 203                           | 7500                      |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                              | 203,5                         | 7400                      |

**Іонізація ЕА замісників.** Іонізація карбонільної та хіноніміної груп (>C=O та >C=NH) відбувається в кислому середовищі та полягає в приєднанні протона до атомів кисню або нітрогену за рахунок їх неподілених пар електронів:



Процес супроводжується перетворенням нейтральної молекули в катіон. Виникнення позитивного заряду на атомах кисню і нітрогену ЕА замісників посилює їх електроноакцепторну дію, що приводить до поглиблення забарвлення та збільшення його інтенсивності.

Наприклад, іонізація безбарвного фуксоніміну приводить до одержання жовтого забарвлення:

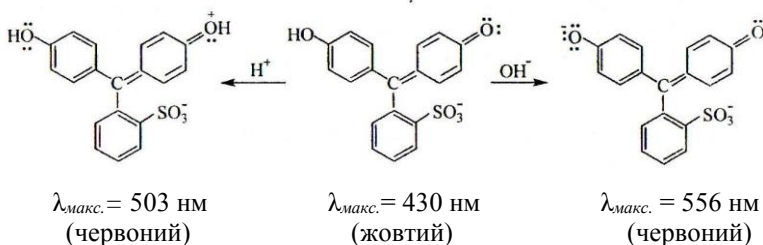


безбарвний

жовтий

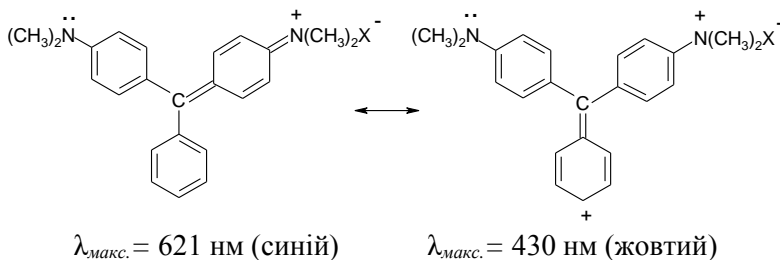
За наявності в молекулах барвників одночасно ЕД і ЕА замісників можливості іонізації збільшуються і,

відповідно, зростає залежність забарвлення від рН середовища, наприклад, у сульфокислоті бензаурину:

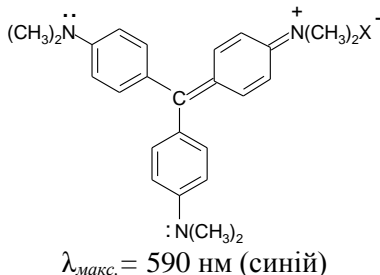


У складних хромофорних системах існують додаткові можливості зміщення  $\pi$ -електронів і появи додаткових смуг поглинання.

Так, барвник **Малахітовий зелений** у видимій області спектра характеризується смугами поглинання з  $\lambda_{\text{макс.}} = 621 \text{ нм}$  і  $\lambda_{\text{макс.}} = 430 \text{ нм}$ . Видимий зелений колір – результат змішування жовтого і синього кольорів:



При введенні третього ЕД замісника такої ж донорності обидві смуги зливаються в одну і колір підсилюється, як, наприклад, у **Кристалічного фіолетового**:

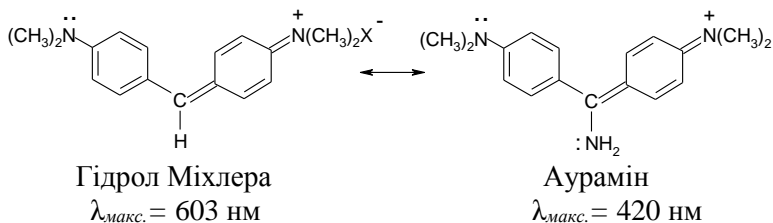


Останній, взаємодіючи з одним молекулою кислоти, змінює колір на зелений (подібний *Малахітовому зеленому*), з двома молекулами – забарвлюється в жовтий колір (подібний диметилфуксоніміну) за рахунок іонізації двох диметиламіногруп.

**Третє положення теорії барвності.** Іонізація молекул органічних сполук, яка приводить до посилення електронодонорності ЕД замісників і електроноакцепторності ЕА замісників, супроводжується bathochromним зсувом і збільшенням інтенсивності забарвлення. Іонізація, яка приводить до знищення електронодонорності замісників, виявляє протилежну дію.

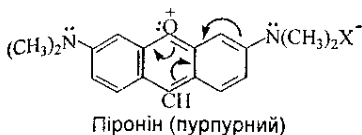
## 5. Конкуруючі спряжені системи

Введення в молекулу з ланцюгом спряжених подвійних зв'язків з ЕД й ЕА замісниками на її кінцях нового ЕД замісника приводить до того, що на ближчій відстані від ЕА замісника з'являється нова пара рухливих, неподілених електронів. Останні вступають у взаємодію з ЕА замісниками коротшим ланцюгом спряження, ніж із першим ЕД замісником. Утворена конкуренція зменшує постійне зміщення електронів на ділянці між кінцевим і новим ЕД замісниками. За своєю дією це рівнозначно укороченню ланцюга спряження і тому приводить до гіпсохромного зсуву. Так, заміна атома гідрогену біля центрального атома карбону в гідролі Міхлера на аміногрупу в *Аураміні* супроводжується зміною кольору від синього до жовтого:



Ацетилювання аміногрупи *Аураміну* до мінімуму зменшує донорність аміногрупи, в результаті цього колір стає таким, як і у заміщеного гідролу Міхлера.

Якщо в молекулу гідролу Міхлера ввести гетероатоми з неподіленими електронами (наприклад, кисню або нітрогену) у вигляді містка між ароматичними залишками з ЕД і ЕА замісниками, то поряд з електронними переходами в первинному ланцюгу спряження з п'ятьма подвійними зв'язками (гідрол Міхлера) можливі переходи в системі з двома спряженими подвійними зв'язками (*Піронін, Акридиновий оранжевий*):



$$\lambda_{\text{макс.}} = 550,5 \text{ і } 510 \text{ нм}$$



$$\lambda_{\text{макс.}} = 408 \text{ і } 305 \text{ нм}$$

**Четверте положення теорії барвності.** При введенні в молекули органічних сполук нових замісників, замиканні нових циклів та інших змінах виникають конкуруючі спряжені системи. При цьому смуга поглинання зсувається в короткохвильову область і з'являються нові смуги поглинання, внаслідок чого спостерігається підвищення кольору й утворення забарвлення, яке є результатом складання доповнюючих кольорів.

## 6. Вплив просторових факторів

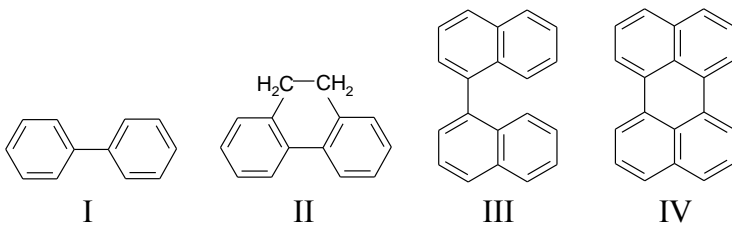
Значний вплив на поглинання світла органічними сполуками виявляють просторові фактори, які приводять до спотворення форми молекул. Спотворення форми має місце при порушенні площинності молекул і без нього.

**Порушення площинності.** Спряження кратних зв'язків досягається при плоскій (планарній) будові молекули, оскільки осі  $p$ -орбіталей при цьому паралельні й орбіталі перекриваються максимально. Спотворення площинності молекул зменшують ступінь їх взаємного перекривання. При цьому зменшується можливість переміщення  $\pi$ -електронів у ланцюгу спряження.

При повороті осей симетрії  $\pi$ -електронних хмар сусідніх атомів карбону на  $90^\circ$  однієї відносно одної перекривання електронних хмар повністю припиняється, що означає розрив у цьому місці ланцюга спряження. Однак і менше порушення площинної будови молекул проявляється на поглинанні світла –  $\lambda_{\text{макс}}$  зсувається в короткохвильову область.

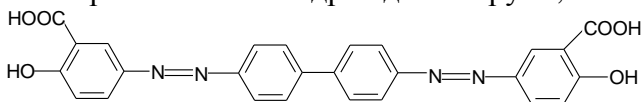
**Вільне обертання.** Найчастіше порушення площинності має місце внаслідок вільного обертання окремих частин молекул навколо C–C-зв'язку, наприклад, повертання бензольних ядер довкола біфенільного зв'язку в  $n$ -поліфенілах.

Через вплив просторових факторів біфеніл (I) і бінафтил (III), у яких можливий поворот відносно C–C-зв'язку, що порушує спряження двох ароматичних ядер, поглинають у більш короткохвильовій області, ніж відповідно дигідрофенантрен (II) і перилен (IV):



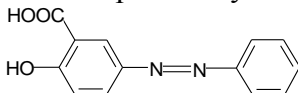
$\lambda_{\text{макс.}} = 251,5 \text{ нм}$      $\lambda_{\text{макс.}} = 267 \text{ нм}$     безбарвний    жовтий

При порушенні площинності жовтий барвник, що містить чотири бензенових ядра і дві азогрупи,



жовтий

кольором майже не відрізняється від барвника, що містить два бензенових ядра й одну азогрупу

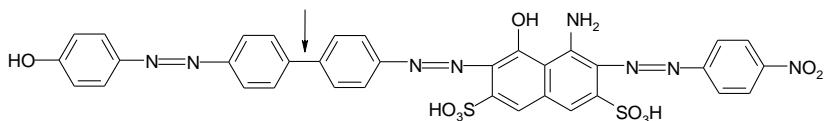


жовтий

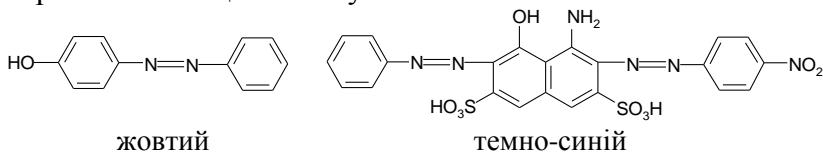
Це пояснюється розривом спряження в першій сполуці, через повертання відносно біфенільного зв'язку.

У складних системах, в яких порушено спряження (внаслідок вільного обертання відносно С–С-зв'язку або введення ізолюючих імінної або імідної групи, просторових труднощів і ін.), спостерігається ефект внутрішньомолекулярного змішування кольорів. Спектр поглинання таких сполук адитивний, рівнозначний змішуванню відповідних барвників.

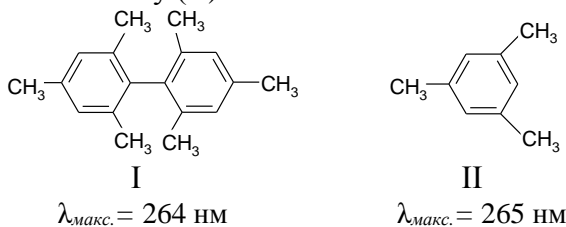
Наприклад, зелений колір трисазобарвника зумовлений порушенням ланцюга спряження в біфенілі внаслідок повертання довкола зв'язку С–С (вказано стрілкою):



Такий самий колір одержується під час змішування барвників, які утворились би при розриві молекули барвника за місцем зв'язку:



**Просторові труднощі.** За наявності поблизу простого С–С-зв'язку великих за розмірами замісників виникають просторові труднощі, які викликають повертання довкола цього зв'язку і закріплюють неплоску будову молекули. При цьому в димезитилі (I), через просторові труднощі, створеними метильними групами, два ядра повертаються на  $90^\circ$ , при цьому повністю порушується спряження та спектр його поглинання майже збігається зі спектром мезитилену (II).



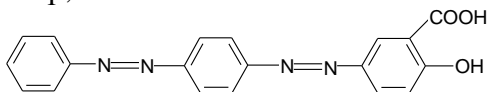
I  $\lambda_{\text{макс.}} = 264 \text{ нм}$

II  $\lambda_{\text{макс.}} = 265 \text{ нм}$

На відміну від С–С-зв'язку вільне обертання довкола С–N-зв'язку, де атом карбону належить ароматичному ядру, а атом нітрогену має неподілену електронну пару, ускладнене через взаємодію (спряження) цієї пари з  $\pi$ -електронами кільця. Тому молекули, в яких всі ароматичні ядра зв'язані азогрупами, мають плоску

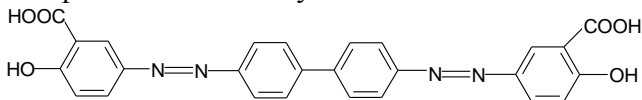


будову. Так, наведений нижче бісазобарвник має оранжевий колір,



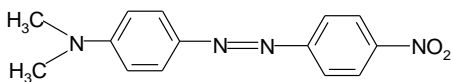
оранжевий

глибший, ніж барвник, що містить чотири бензенових ядра, але  $\pi$ -електронна система роз'єднана поворотом довкола біфенільного зв'язку:



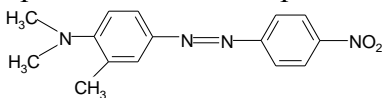
жовтий

Хоча обертання довкола C—N-зв'язку ускладнене, все ж воно може викликатися просторовими труднощами, створюваними об'ємними замісниками. Наприклад, якщо в молекулу барвника

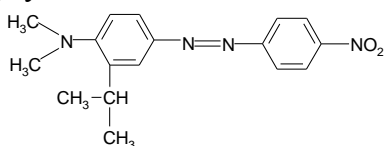


$$\lambda_{\text{макс.}} = 475 \text{ нм}$$

в *орто*-положення до диметиламіної групи вводити метильну або й об'ємнішу ізопропільну групу, виникають просторові труднощі, які виводять диметиламіну групу з площини ароматичного кільця. Тому неподілена електронна пара нітрогену диметиламіної групи певною мірою виходить зі спряження з  $\pi$ -електронами кільця, що приводить до гіпсохромного зсуву:



$$\lambda_{\text{макс.}} = 438 \text{ нм}$$



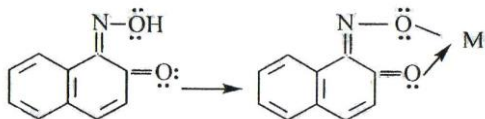
$$\lambda_{\text{макс.}} = 420 \text{ нм}$$

**П'яте положення теорії барвності.** Порушення площинності молекули через вільне обертання довкола простого зв'язку або повороту довкола простого зв'язку під впливом просторових труднощів приводить до часткового або повного роз'єднання окремих ділянок ланцюга спряження, а потім – до гіпсохромного зсуву.

## 7. Комплексоутворення з металами

Хромофорна система барвника, що містить групи, здатні утворювати комплексні сполуки з металами, при комплексоутворенні піддається змінам, які можуть впливати на колір барвника.

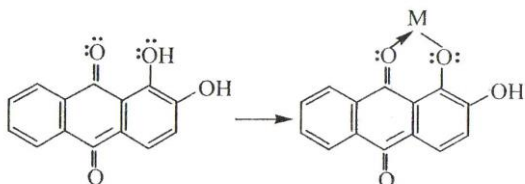
**Комплексоутворення з поглибленням кольору.** При утворенні внутрішньокмлексної сполуки атом металу (М) входить у стійкий п'яти- або шестичленний цикл. При цьому він зв'язується не менше ніж з двома різними атомами, причому хоча б один із них віддає йому неподілену електронну пару (донорно-акцепторний, або координаційний зв'язок), наприклад, 1-нітрозо-2-нафтол:



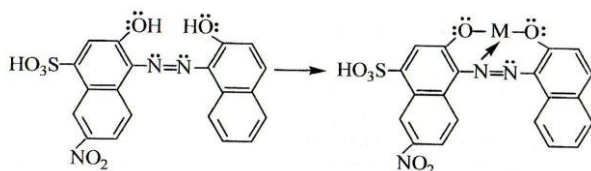
У цій комплексній сполуці електронна оболонка атома кисню гідроксильної групи істотних змін не зазнає, а атом кисню карбонільної групи, який віддає пару електронів атому металу, входить у систему спряження подвійних зв'язків, відповідальну за поглинання світла. Колір цієї сполуки поглиблюється від оранжевого до зеленого при комплексоутворенні з ферумом, до оливкового – з хромом і до червоно-коричневого – з кобальтом.

Значним поглибленням кольору супроводжується утворення внутрішньокмлексної сполуки **Алізарину**: від

жовтого до червоного з алюмінієм, коричневого з хромом, фіолетового з ферумом. У цьому випадку комплексоутворення також змінює електронну оболонку атома оксигену, яка входить у спряжену систему, що є причиною поглиблення кольору:

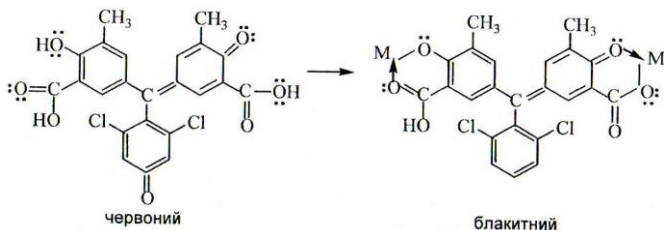


Поглиблення кольору відбувається при утворенні внутрішньокмплесних сполук з азобарвниками, наприклад:



У випадку комплексоутворення з хромом колір барвника змінюється від коричнево-червоного до синювато-чорного.

Поглибленням кольору супроводжується і комплексоутворення триарилметанових барвників – похідних *o*-крезотинової кислоти. Так, унаслідок обробки солями хрому червоний колір наведеного барвника поглиблюється до блакитного:

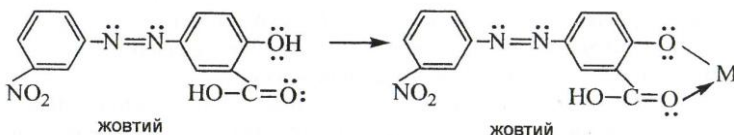


Як комплексоутворювачі найчастіше використовують хром (III), купрум (II), нікол (II), кобальт (II), ферум (III), алюміній (III). Атоми цих металів мають вакантні d-орбіталі, які і беруть участь в утворенні зв'язків при комплексоутворенні. При цьому відбувається перенесення заряду від органічної молекули, що називається лігандом (донором), на атом металу (акцептор).

Зміна початкового кольору барвників буде мати місце в усіх випадках, коли атоми кисню або нітрогену, що входять у ланцюг спряження, віддають свою неподілену пару електронів металу – комплексоутворювачу.

Зауважимо, що при комплексоутворенні з металами часто має місце незначне зміщення  $\lambda_{\text{макс}}$  в довгохвильову область, а іноді спостерігається деякий гіпсохромний зсув. Однак у всіх випадках комплексоутворення супроводжується підвищенням інтенсивності поглинання та значним розширенням смуги поглинання, причому її межа зміщується в довгохвильову область, що й зумовлює суттєве поглиблення забарвлення барвника.

**Комплексоутворення без поглиблення кольору.** Якщо комплексоутворення відбувається за рахунок неподілених пар електронів атома, що не входять у систему спряжених подвійних зв'язків, то воно не впливає на колір барвника. Наприклад, барвники – похідні саліцилової кислоти, при комплексоутворенні майже не змінюють забарвлень:



У цьому випадку атом кисню, який віддав пару електронів атому металу, знаходиться в *m*-положенні до азогрупи і в спряженні участі не бере.

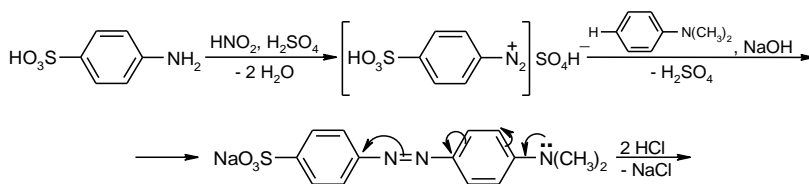
***Шосте положення теорії барвності.*** Якщо при утворенні внутрішньокмплесної сполуки з металом координаційний зв'язок виникає за рахунок неподіленої пари електронів атома, який входить у систему спряжених подвійних зв'язків, відповідальну за поглинання світла, кмплесоутворення супроводжується поглибленням кольору.

**МЕТОДИКИ ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ**  
**Лабораторна робота № 1**  
**Дослідження індикаторних властивостей**  
**барвників**

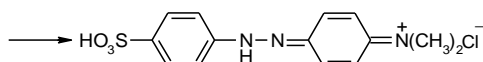
Деякі азобарвники за зміни кислотності середовища у певних межах рН різко змінюють своє забарвлення. Такі барвники використовують як кислотно-основні індикатори. Індикаторні властивості азобарвників зумовлені азогідразонною таутомерією, за якої хромофорна азогрупа, знаходячись у ланцюгу супряжених подвійних зв'язків, переходить в інший хромофор – азиногрупу:



У процесі таутомерних перетворень виникають також хіноїдні угруповання. Азо- і хінонгідрозонні форми азобарвників мають різне забарвлення, яке залежить від характеру замісника в бензеновому ядрі та рН середовища. Типовий азобарвник-індикатор – натрій 1-(*n*-диметил-амінофенілазо)-4-бензенсульфонат, відомий як метилоранж, або геліантин, який добувають азосполученням діазотованої сульфанілової кислоти з диметиланіліном (схема):



$\lambda_{\text{макс.}} = 472 \text{ нм, pH} \geq 7$  (жовто-оранжевий колір)



$\text{pH} < 7, \lambda_{\text{макс.}} = 506 \text{ нм}$  (червоний колір)

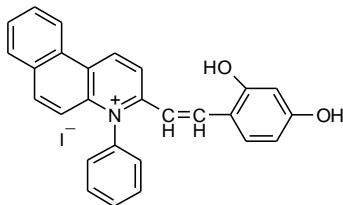
Схема

У нейтральному і лужному середовищі метилоранж має жовто-оранжеве забарвлення, яке при підкисленні переходить у червоне. Забарвлення в нейтральному і лужному середовищі надають хромофорні групи – супряжена система подвійних зв'язків, до якої входить і азогрупа  $-N=N-$ , й ауксохромні групи  $(CH_3)_2N-$ ,  $-SO_3Na$ . Вільні *p*-електрони диметиламіногрупи за рахунок супряження збільшують електронну густину сполученого з нею бензенового ядра, що приводить до збільшення електронної густини всієї хромофорної системи. Група  $-SO_3Na$  викликає зміщення електронної густини хромофора на себе [1, 2].

При підкисленні, наприклад, хлоридною кислотою іон гідрогену приєднується до атома нітрогену азогрупи. У результаті відбувається перенесення реакційного центру по ланцюгу супряження з диметиламінового атома нітрогену до атома нітрогену азогрупи. Одночасно відбувається електронна перебудова супряжених подвійних зв'язків ядра бензену в хіноїдну систему подвійних зв'язків. При цьому одна хромофорна група (азогрупа  $-N=N-$ ) зникає, а з'являється інша – хіноїдне ядро, що приводить до зміни забарвлення речовини.

Основна характеристика забарвлення речовини – довжина хвилі світла  $\lambda_{\text{макс.}}$ , за якої спостерігається найбільша інтенсивність його поглинання та яка вимірюється спектрофотометрами. У нейтральному або лужному середовищі, при  $pH > 7$ , розчини метилоранжу мають  $\lambda_{\text{макс.}} = 472\text{nm}$ ; у кислому середовищі, при  $pH < 7$ , спостерігається поглиблення забарвлення, відбувається так званий батохромний зсув, і  $\lambda_{\text{макс.}}$  досягає 506 нм. Інтервал зміни забарвлення метилоранжу від жовтого до червоного знаходиться в межах  $pH$  від 3.1 до 4.4.

Поглиблення кольору за зміни рН середовища також спостерігається й у випадку стирилового барвника йодиду (N-феніл-5,6-бензохіноліл-2)-2,4-дигідроксистирилу [3]:



$\lambda_{\text{макс.}} = 486 \text{ нм}$  (у етанолі), а при  $\text{pH} > 7$   $\lambda_{\text{макс.}} = 583 \text{ нм}$ .

### Методика синтезу

**(N-Феніл-5,6-бензохіноліл-2)-2,4-дигідроксистирил-йодид.** Суміш 0.1 г (0.00025 моль) йодиду N-феніл-5,6-бензохінальдинію і 0.035 г (0.00025 моль) 2,4-дигідроксибензальдегіду в 10 мл безводного етанолу й у присутності кількох крапель піперидину кип'ятять протягом 1 години. У кінці реакції до суміші додають кілька крапель хлоридної кислоти. Утворений осад відфільтровують. Вихід 60 %. Кристалізують з етанолу. Т. пл. 185°C (з розкл.).

### Послідовність виконання роботи

1. Увімкнути спектрофотометр і підготувати його до роботи.
2. Приготувати розчини метилоранжу і стирилового барвника в нейтральному і лужному середовищах і зняти їх спектри.
3. Додати до етанольного розчину метилоранжу кілька крапель 0.1 М розчину хлоридної кислоти і зняти спектр барвника.
4. Побудувати графіки залежності оптичної густини  $D$  від довжини хвилі  $\lambda$ .



### **Контрольні запитання та завдання**

1. Яка фізична властивість органічних речовин використовується у спектральних методах дослідження їх будови?
2. Причина утворення хіноїдної будови. Наведіть схему утворення хіноїдної структури для стирилового барвника.
3. Дайте визначення характеристичної смуги поглинання.
4. Які параметри спектральних смуг використовуються для їх характеристики?
5. Які особливості в будові молекул органічних сполук можна виявити за допомогою УФ-спектроскопії?

### **Література**

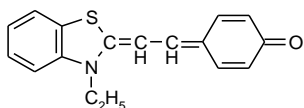
1. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. – Львів: Центр Європи, 2006. – 864 с.
2. Домбровський А.В., Найдан В.М. Органічна хімія. – К.: Вища школа, 1992. – 504 с.
3. Пилюгин Г.Т., Чернюк И.Н., Рудько А.П. Исследование в области синтетических красителей ЛП. Стирилы из производных N-арилхинальдиниевых солей // Журн. орган. химии. – 1965. – Т. 1, вып. 9. – С. 1685 – 1687.

### **Лабораторна робота № 2**

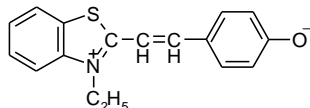
#### **Вплив розчинника на колір барвників (сольватохромія)**

Колір органічних барвників значно залежить від типу розчинника. Причина сольватохромії зумовлена не тільки сольватацією, але й особливостями будови молекул барвників. Будова барвників повинна поступово змінюватися під впливом зміни полярності розчинника.

Причина виникнення сольватохромії пояснена А.І. Кіпріановим (1940 рік) [1]: сольватохромію проявляють барвники, що мають внутрішньоіонічну будову, тобто для котрих можна написати дві формули – неполярну **1a** і полярну **1b**, наприклад:



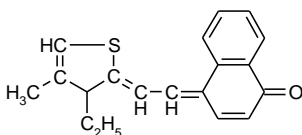
**1a**



**1b**

Поглинання кольору барвника відповідає такому стану внутрішньоіонного барвника, за якого зв'язки у ланцюгу супречення максимально вирівняні. Якщо будова такого типу барвників у даному розчиннику буде близька до неполярної форми, то вони будуть поглиблювати колір під час переходу до більш полярних розчинників, оскільки у полярних розчинниках їх молекула наближається до стану, який характеризується максимально вирівняним розподілом електронної густини, а барвники, які мають будову, що наближається до біполярної форми, будуть, навпаки, поглиблювати колір під час переходу до менш полярних розчинників.

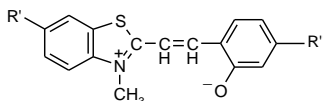
Поряд із барвниками, які проявляють додатну або від'ємну сольватохромію, існують барвники, у яких максимальне вирівнювання зв'язків відбувається в певному розчиннику середньої полярності. У цьому випадку перехід від цього розчинника як до більш полярного, так і до менш полярного супроводжується підвищенням кольору. До такого типу барвників належить барвник



Його максимуми смуг поглинання у воді знаходяться при 506 нм, в етанолі – 594 нм, у хлороформі – 592 нм, а в бензені – 574 нм.

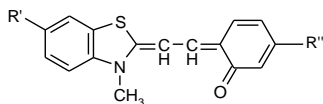
Поглиблення кольору за зменшення полярності розчинника – сольватохромія I роду, а поглиблення кольору за збільшення полярності розчинника – це сольватохромія II роду. Згідно з Дімотом (1957 р.), використовуються відповідно терміни “додатна” і “від’ємна” сольватохромія.

Характер сольватохромії можна змінювати введенням у молекулу барвника полярних замісників. Електронодонорні замісники ( $R' = \text{OC}_2\text{H}_5, \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) в ядрі бензотіазолу будуть наближати будову барвника до форми **2a**. У цьому випадку спостерігається підвищення кольору в усіх розчинниках.



**2a**

Ці ж замісники в ядрі хінону наближають форму барвника до **2b**:

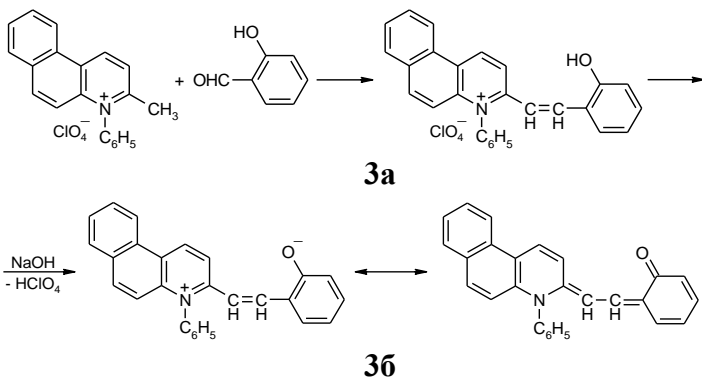


**2b**

Унаслідок цього спостерігається поглиблення кольору. Вводячи в молекулу барвника електроноакцепторні замісники  $R'$  і електронодонорні  $R''$ , можна також змінювати тип сольватохромії.

Вивчено вплив розчинника на колір хіногідрокси-стирилового барвника **3a**, синтез якого здійснений конденсацією перхлорату N-фенілхінальдинію з саліциловим альдегідом. Одержаний барвник під час взаємодії з натрій гідроксидом утворює основу **3b**, будова

якої проміжна між ковалентною та біполярною структурами [2].



Максимуми смуги поглинання хіногідрокси-стирилового барвника знаходяться при 577 нм, а максимуми смуг поглинання основи спостерігаються в ацетоні – 630 нм; у хлороформі – 644 нм; у бензені – 600 нм. Тобто має місце поглиблення кольору гідроксистирилу в розчинниках середньої полярності (ацетон, хлороформ). Тому можна зробити висновок, що будова основи в кристалічному стані наближається до біполярної граничної структури.

### Методика синтезу

#### *(N-Фенілхіноліл-2)-2-гідроксистирилперхлорат.*

Суміш 0.37 г (0.001 моль) перхлорату N-фенілхінальдинію, 0.12 г (0.001 моль) саліцилового альдегіду в 5мл піридину кип'яють 30 хвилин. Після охолодження піридин відмивають діетиловим етером, а залишок промивають кілька разів гарячою водою. Осад розчиняють при нагріванні в етанолі з додаванням хлоратної кислоти до жовтого забарвлення. Одержаний барвник відфільтровують, промивають водою та висушують. Вихід 0.31 г (65%). Кристалізують з етанолу. Т. пл. 232 °С (з розкл.).

**Синтез основи.** До розчину 0.4 г (0.0008 моль) хіногідроксистирилового барвника в 10 мл води при

слабкому нагріванні додають надлишок розчину натрій гідроксиду. Утворений осад основи відфільтровують, промивають водою та висушують. Вихід 0.15 г (52%). Кристалізують з етанолу. Т. пл. 197 °С (з розкл.).

### **Послідовність виконання роботи**

1. Увімкнути спектрофотометр і підготувати його до роботи.
2. Приготувати розчин барвника в етанолі, а також основи в ацетоні, хлороформі та бензені з концентрацією  $10^{-4}$  моль/л і зняти їх характеристики.
3. Побудувати графіки залежності оптичної густини  $D$  від довжини хвилі  $\lambda$ .

### **Контрольні запитання та завдання**

1. Яка причина виникнення сольватохромії?
2. Наведіть приклади барвників, які виявляють додатну та від'ємну сольватохромію.
3. Як впливають на колір внутрішньоіоноідних барвників полярні замісники?
4. Дайте характеристику барвників, які виявляють сольватохромію проміжного типу.
5. Зв'язок сольватохромії з просторовою конфігурацією молекули барвника.

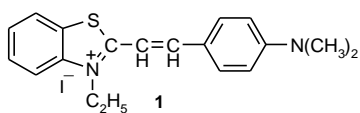
### **Література**

1. Киприанов А.И. Цвет и строение цианиновых красителей. – К.: Наукова думка, 1979. – С. 303-497.
2. Пилюгин Г.Т., Опанасенко Е.П., Коротун М.В., Цветкова Н.А., Негрий Т.И. О некоторых хинооксистирилах // Журн. общ. химии. – 1974. – Т. 44, вып. 2. – С. 399-402.

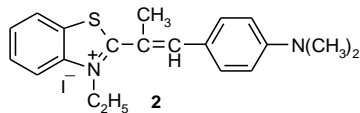
### Лабораторна робота № 3

#### Вплив просторової взаємодії на колір барвників

Максимальне перекривання орбіт  $\pi$ -електронів, котрі утворюють ланцюг супряження в молекулі барвника, відбувається у тому випадку, коли ауксохроми і хромофори знаходяться в одній площині. В деяких випадках об'ємні замісники, що знаходяться в хромофорах або в гетероциклічних ядрах, порушують цю копланарність, у результаті чого колір та інтенсивність барвника змінюються. Так, під час переходу від незаміщеного в ланцюгу стирилового барвника **1** до його метильного похідного **2** довгохвильова смуга поглинання зміщується в короткохвильову частину спектра [1].



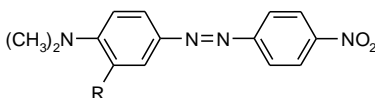
$\lambda_{\text{макс.}} 530 \text{ нм}$



$\lambda_{\text{макс.}} 481 \text{ нм}$

Зміщення максимуму смуги поглинання пояснюється виникненням просторової взаємодії між метильною групою й атомом сульфуру, а також алкілом при нітрогені. Внаслідок просторової взаємодії ядро бензотіазолу повертається навколо простого зв'язку на деякий кут, а порушення копланарності молекули барвника послаблює супряження та колір.

Розглянемо випадки, як впливає просторова взаємодія на ауксохроми барвників. Один із типових ауксохромів – діалкіламіногрупа в ароматичному ядрі. Розглянемо випадок зміни кольору азобарвників, якщо в *орто*-положенні до диметиламіногрупи вводити різні за розміром групи.



$R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \textit{iso}\text{-C}_3\text{H}_7.$

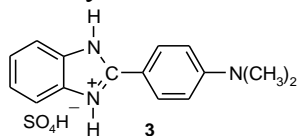
Максимуми смуг поглинання спиртових розчинів цих барвників наведені в таблиці.

| R   | $\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм}$ |
|---|-------------------------------------|
| H   | 475                                 |
| CH <sub>3</sub>                           | 438                                 |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | 425                                 |
| <i>iso</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 420                                 |

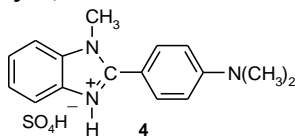
Така зміна кольору зумовлена тим, що групи виводять диметиламіногрупу із площини бензенового кільця, і тим самим зменшується її вплив на колір барвників [2].

Зміщення максимуму смуги поглинання в короткохвильову область також спостерігається у випадку барвників несиметричної будови, що зумовлено порушенням копланарності ядер [3].

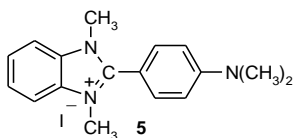
Це спостерігається на прикладі четвертинних солей бензімідазолу **3-5** та бензотіазолу **6, 7** [4]:



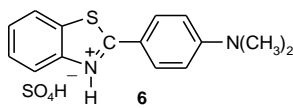
$\lambda_{\text{макс.}} 369 \text{ нм}$



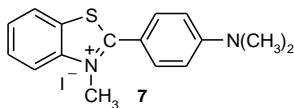
$\lambda_{\text{макс.}} 363 \text{ нм}$



$\lambda_{\text{макс.}} 343 \text{ нм}$



$\lambda_{\text{макс.}} 432 \text{ нм}$



$\lambda_{\text{макс.}} 420 \text{ нм}$

### Методика синтезу

**2-(*n*-Диметиламінофеніл)бензімідазол (3).** Суміш 2 г (0.02 моль) *o*-фенілендіаміну і 2.98 г (0.02 моль) *n*-диметиламінобензальдегіду нагрівають за 180-190 °С протягом 2 годин. Подрібнений сплав вилучають киплячим бенzenом. Під час охолодження розчину бензену одержують осад, який відфільтровують, промивають діетиловим етером. Вихід 1.8 г (71%). Т. пл. 286-287 °С (з розкл.). Основа + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> λ<sub>макс.</sub> 369 нм (lg ε 2.46).

***N*-Метил-2-(*n*-диметиламінофеніл)бензімідазол (4).** 0.47 г (0.002 моль) основи **3** і 0.28 г (0.002 моль) метилйодиду нагрівають у запаяній трубці за 100 °С у бенzenовому розчині 5 годин. Після охолодження одержану йодистоводневу сіль *N*-метил-2-(*n*-диметиламінофеніл)бензімідазолу промивають діетиловим етером. Вихід 0.49 г (65%). Кристалізують із етанолу. Т. пл. 226-228 °С. 0.76 г (0.002 моль) йодистоводневої солі *N*-метил-2-(*n*-диметиламінофеніл)бензімідазолу розчиняють у суміші H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (35 мл). Одержаний розчин обробляють 20%-вим розчином лугу. Утворений осад відфільтровують, промивають водою та висушують. Вихід 0.42 г (85%). Т. пл. 246 °С (з розкл.). Основа + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> λ<sub>макс.</sub> 363 нм (lg ε 4.40).

**Йодметилат основи (5)** одержують нагріванням 0.5 г (0.002 моль) *N*-метил-2-(*n*-диметиламінофеніл)бензімідазолу з 0.42 г (0.003 моль) метилйодиду в запаяній трубці в розчині ацетонітрилу за 100 °С протягом 3 годин. Після охолодження одержаний осад промивають діетиловим етером. Вихід 0.35 г (45%). Т. пл. 288-290 °С. λ<sub>макс.</sub> 343 нм (lg ε 2.40).

### Послідовність виконання роботи

1. Увімкнути спектрофотометр і підготувати його до роботи.



2. Підготувати розчин барвників **3-5** із концентраціями  $10^{-4}$  –  $10^{-5}$  моль/л і зняти їхні спектри.
3. Побудувати графік залежності оптичної густини  $D$  від довжини хвилі  $\lambda$ .

### **Контрольні питання**

1. Вплив копланарності молекул барвників на їх оптичні характеристики.
2. Наведіть приклади хромофорних й ауксохромних груп.
3. Вплив просторової взаємодії на ауксохромні барвників.
4. Шляхи порушення копланарності молекул барвників.
5. Правила взаємодії орбіталей.
6. Теоретична інтерпретація впливу стеричних ефектів.

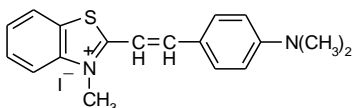
### **Література**

1. Киприанов А.И., Михайленко Ф.А. Пространственные препятствия в цепях сопряжения полиметиновых красителей. I. Четвертичные соли 2-(*n*-диметиламино-стирил)бензотиазолов // Журн. общ. химии. – 1961. – Т. 31, вып. 3. – С. 781-786.
2. Киприанов А.И., Жмурова И.Н. Копланарность диметиламиногруппы з бензольным кольцом и ее ауксохромное действие. II // Журн. общ. химии. – 1953. – Т. 23, вып. 4. – С. 626-634.
3. Киприанов А.И., Шрубович В.А. О пространственных препятствиях в четвертичных солях 2-арилбензтиазолов и 2-арилбензселеназолов // Журн. общ. химии. – 1956. – Т. 26, вып. 10. – С. 2891-2896.
4. Киприанов А.И. Цвет и строение цианиновых красителей. – К.: Наукова думка, 1979. – С. 224-232.

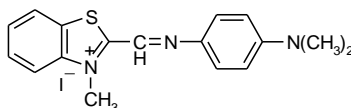
## Лабораторна робота № 4

### Оптичні властивості азастирилових барвників

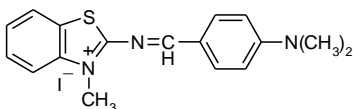
Термін „азастирили“ використовується для барвників-стирилів, у яких одна або дві метинові групи хромофора заміщені „аза“-радикалом  $-N=$ . Дослідження азастирилів подібно дослідженню азаціанінів дає можливість з'ясувати, як впливає заміна метинової групи атомом нітрогену на колір поліметинових барвників [1]. Ця залежність вивчена на прикладах нижченаведених барвників:



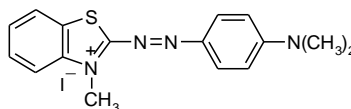
**I**,  $\lambda_{\text{макс.}} = 526 \text{ нм}$



**II**,  $\lambda_{\text{макс.}} = 554 \text{ нм}$



**III**,  $\lambda_{\text{макс.}} = 514 \text{ нм}$

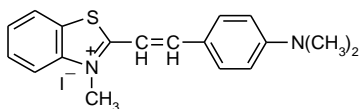


**IV**,  $\lambda_{\text{макс.}} = 598 \text{ нм}$

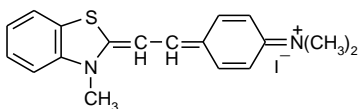
Отже, із наведених даних можна зробити висновки:

1. При заміні метинової групи, яка знаходиться поряд із гетероциклом, атомом нітрогену, максимум смуги поглинання зміщується в короткохвильову область.
2. При заміні метинової групи, яка знаходиться в  $\beta$ -положенні до гетероциклу, атомом нітрогену, максимум смуги поглинання зміщується в довгохвильову область.
3. При заміні двох метинових груп атомами нітрогену максимум смуги поглинання сильно зміщується в довгохвильову область.

Із квантової теорії кольоровості відомо, що колір солеподібних барвників пояснюється резонансом їх йонних структур. Для барвника **I** можна написати дві основні резонансні структури **A**, **B**

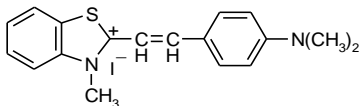


**A**

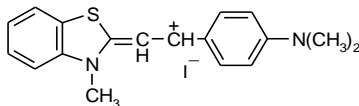


**Б**

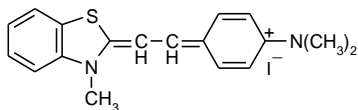
Окрім цих структур, можна навести ще ряд проміжних структур **В, Г, Д**:



**В**



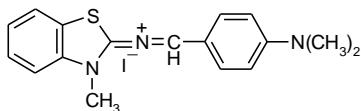
**Г**



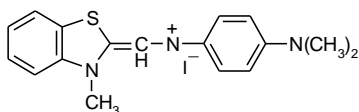
**Д**

Чим більше ймовірні (або стабільніші) проміжні структури, тим більша кон'югація основних структур, тим більші кванти поглинає барвник.

Барвник **III** здатний утворювати стійку проміжну структуру, яка неможлива для стирилу **I**.

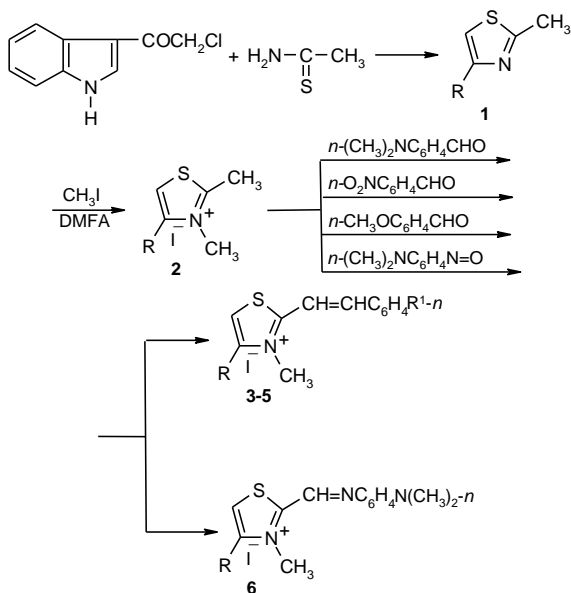


Отже, кон'югація структур повинна збільшитись, і, як результат, колір барвника підвищується в порівнянні зі стирилом. Для барвника **II** можна написати проміжну структуру з катіонним зарядом на атомі нітрогену:



Ця структура менш ймовірна, ніж аналогічна структура стирилу Г. У результаті зменшення кон'югації смуга поглинання зміщується в довгохвильову область спектра.

Як об'єкти дослідження виберемо стирилові барвники **3-5**, синтез яких здійснюють за схемою:



де R=3-індоліл; R<sup>1</sup>=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**3**), NO<sub>2</sub> (**4**), CH<sub>3</sub>O (**5**).

Взаємодією 3-(ω-хлорацетил)індолу з тіоацетамідом одержують 2,4-дизаміщений тіазол **1**, алкілюванням якого метилйодидом у диметилформаміді синтезують індоломісний 2,3-диметилтіазоліййодид **2** [2].

Наявність у солі тіазолію активної метильної групи дає можливість здійснити в оцтовому ангідриді ціанінову конденсацію з *n*-диметиламінобензальдегідом, *n*-нітробензальдегідом, *n*-метоксибензальдегідом, у результаті якої одержують стирилові барвники **3-5**, характеристика яких наведена в таблиці.

**Фізико-хімічні характеристики стирилових  
барвників 3-5**

| Сполу-<br>ка | Вихід, % | Т.пл. °С<br>(з розкл.) | $\lambda_{\text{макс}}$ ,<br>нм | $\lg \epsilon$ |
|--------------|----------|------------------------|---------------------------------|----------------|
| <b>3</b>     | 75       | 182                    | 504                             | 4.25           |
| <b>4</b>     | 80       | 161                    | 480                             | 3.92           |
| <b>5</b>     | 68       | 170                    | 494                             | 4.05           |

Як видно із таблиці, максимумами смуг поглинання стирилових барвників **4**, **5** з нітро- і метоксигрупою зміщені в короткохвильову область у порівнянні з барвником **3**, що містить диметиламіногрупу. Такі зміщення зумовлені зменшенням делокалізації  $\pi$ -електронів і зниженням енергії основного стану молекул барвників [3].

Порівняння стирилового барвника **3** з аналогічним барвником, синтезованим на основі йодиду N-етил-2,4-диметилтіазолію, показує, що максимум смуги поглинання останнього спостерігається при 470 нм [1].

Отже, знаходження в положенні 4 тіазолієвого циклу індольного фрагмента зумовлює зміщення максимуму смуги поглинання в довгохвильову область на 34 нм, що пояснюється зниженням енергії збудження йона барвника [4].

Конденсацією солі тіазолію **2** з *n*-нітрозодиметиланіліном синтезують азастириловий барвник **6**, максимум смуги поглинання якого знаходиться при 528 нм ( $\lg \epsilon$  3.94) (див. схему).

Отже, заміна у хромофорному ланцюгу  $-\text{CH}=\text{CH}-$  групи на  $-\text{CH}=\text{N}-$  приводить до батохромного зсуву смуги поглинання на 24 нм, що узгоджується з правилом

Ферстера, згідно з яким, чим більш імовірні (або стійкі) проміжні структури, тим сильніша кон'югація основних структур, тим більші кванти енергії поглинає сполука [5].

Для азастирилового барвника **6** утворення проміжної структури з катіонним зарядом на атомі нітрогену менш імовірно, ніж аналогічна структура стирилу. Це зумовлює зменшення кон'югації та зміщення смуги поглинання азастирилового барвника в довгохвильову область.

#### Методика синтезу

**2-(*n*-Диметиламіностирил)-4-(3-індоліл)-3-метилтіазоліййодид (3), 2-(*n*-нітростирил)-4-(3-індоліл)-3-метилтіазоліййодид (4), 2-(*n*-метоксистирил)-4-(3-індоліл)-3-метилтіазоліййодид (5).** Суміш 0.002 моль солі йодиду 4-(3-індоліл)-2,3-диметилтіазолію **2** і 0.002 моль відповідного альдегіду в 10 мл оцтового ангідриду кип'ятять протягом 30-45 хвилин. Реакційну суміш охолоджують і обробляють діетиловим етером. Утворені осадки барвників відфільтровують і кристалізують з етанолу, фізико-хімічні характеристики яких наведені в таблиці.

**2-(*n*-Диметиланіла)-4-(3-індоліл)-3-метилтіазоліййодид-2-альдегіду (6).** Суміш 0.35 г (0.001 моль) солі тіазолію **2**, 0.15 г (0.001 моль) *n*-нітрозодиметиланіліну в 10 мл етанолу й у присутності 3 крапель піперидину кип'ятять 1 годину. Після охолодження реакційної суміші барвник відфільтровують, промивають діетиловим етером. Вихід 0.27 г (56%). Кристалізують з етанолу. Т. пл. 225-227°C.

#### Послідовність виконання роботи

1. Увімкнути спектрофотометр і підготувати його до роботи.
2. Підготувати розчини барвників **3-6** з концентраціями  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  моль/л і зняти їхні спектри.

3. Побудувати графік залежності оптичної густини  $D$  від довжини хвилі  $\lambda$ .

### **Контрольні запитання та завдання**

1. Як впливає заміна метинової групи атомом нітрогену на колір поліметинових барвників?
2. Напишіть резонансні структури для стирилових барвників.
3. Наведіть схеми синтезу барвників, які містять індольний цикл.
4. Поясніть вплив індольного фрагмента на максимум смуги поглинання ціанінового барвника.
5. Поясніть правило Ферстера.

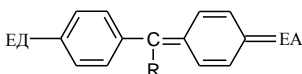
### **Література**

1. Киприанов А.И. Цвет и строение цианиновых красителей. – К.: Наукова думка, 1979. – 666 с.
2. Arya V.P., David J., Grewal R.S., Kaul C.L., Mizzooni R.H., Rajappa S., Shenoy S.J. Synthesis and CNS depressant activity of some 2,3-disubstituted indoles // Indian J. Chem. B. – 1997. – Vol. 15, №5. – P. 473-477.
3. Петренко О.Е., Пилюгин Г.Т., Опанасенко Е.П. Исследования в области синтетических красителей. XLIX. Стирилы из производных N-арилхинальдиниевых солей // Журн. орган. химии. – 1965. – Т. 1, вып. 8. – С. 1484-1486.
4. Киприанов А.И. Введение в электронную теорию органических соединений. – К.: Наукова думка, 1975. – 190 с.
5. Ферстер Т. Окраска и строение органических соединений с точки зрения современной физической теории // Усп. химии. – 1940. – Т. 9, вып. 1. – С. 71-104.

## Лабораторна робота № 5

### Оптичні властивості барвників трифенілметанового ряду

Фенілметановими називаються барвники, хромофорна система яких характеризується наявністю електронодонорних (ЕД) й електроноакцепторних (ЕА) замісників у *m*-положенні ароматичних залишків, зв'язаних через центральний атом карбону.

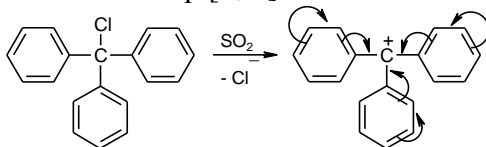


Якщо  $R = H$ , Alk – це дифенілметанові,  
якщо  $R = Ar$  – трифенілметанові барвники.

ЕД замісники – аміно- і гідроксильні групи, ЕА замісники – хінонімінна ( $=C=NH$ ) і карбонільна ( $C=O$ ) групи.

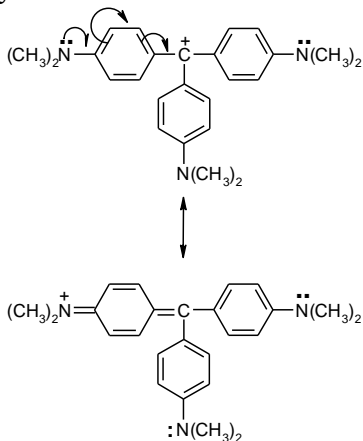
Практичний інтерес являють трифенілметанові барвники. Це солі органічних катіонів і компенсуючих аніонів: в основних барвниках – це аніони хлоридної, сульфатної, щавелевої та інших кислот, а в кислотних – аніонні групи (сульфо- або карбоксильні).

В основі трифенілметанових барвників знаходиться безкольоровий трифенілметан. Гідроген при центральному атому карбону легко заміщується на хлор. У рідкому сульфур (IV) оксиді трифенілхлорометан електролітично дисоціює (у воді та спиртах дисоціацію виявити неможливо із-за гідролізу або алкоголізу) й утворює трифенілметильний катіон. Стійкість цього карбонієвого катіона пояснюється великою стійкістю утвореного катіона барвника, в якому додатний заряд делокалізований  $\pi$ -електронами бензенових ядер [1, 2].



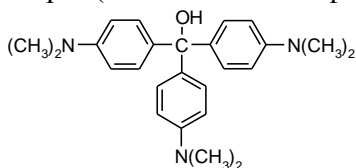


Трис(*n*-диметиламінофеніл)хлорометан також утворює навіть у водному розчині стійкий катіон, у якому додатний заряд делокалізується за рахунок атомів нітрогену диметиламіногруп.



### **Кристалічний фіолетовий**

Аналогічне зміщення електронної густини відбувається і в інших бензенових кільцях. Максимум смуги поглинання **Кристалічного фіолетового** барвника знаходиться при 589 нм. Концентрований луг обезбарвлює його з утворенням трис(*n*-диметиламінофеніл)карбінолу.



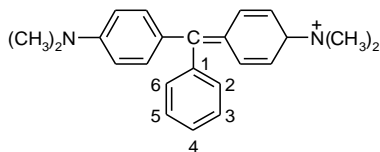
Делокалізація заряду катіона зумовлює зменшення рівня енергії першого збудженого стану барвника. Тому такі забарвлені молекули збуджуються квантами меншої енергії, тобто випромінюванням із більшою довжиною хвилі у порівнянні з УФ-випромінюванням, що збуджує незабарвлений трифенілхлорометан.

Дія аукохромних груп проявляється завдяки наявності на атомах нітрогену вільних електронних пар. Якщо ці

електронні пари зв'язати, приєднуючи до них іони гідрогену дією кислоти, то хімічна й оптична дія хромофорів буде відсутня. Тому, додаючи до розчину **Кристалічного фіолетового** концентрованої хлоридної кислоти, можна спостерігати поступовий перехід до зеленого кольору, (виключається один ауксохром), потім до оранжево-жовтого (виключаються два ауксохром) і нарешті одержуємо слабо-забарвлений жовтий розчин.

Введення замісників у незаміщений фенільний цикл **Малахітового зеленого** також впливає на максимум смуги поглинання. Так, ЕА групи викликають батохромний зсув, стабілізуючи у такий спосіб багатий електронами центральний атом карбону в першому збудженому стані. ЕД групи, навпаки, зумовлюють гіпсохромний зсув.

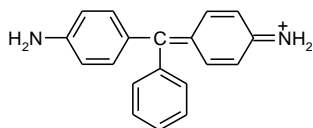
**Характеристики спектрів поглинання у видимій області деяких похідних Малахітового зеленого в 98%-ній оцтовій кислоті [3]:**



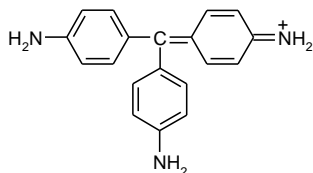
|                                    | $\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм}$ |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| Незаміщений                        | 621                                 |
| 3-CN                               | 637                                 |
| 4-CN                               | 643                                 |
| 4-NO <sub>2</sub>                  | 645                                 |
| 3-CH <sub>3</sub> O                | 622.5                               |
| 4-CH <sub>3</sub> O                | 608                                 |
| 4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 589                                 |

Колір трифенілметанових барвників також може змінюватися залежно від типу ЕД груп. Чим слабша ЕД група, тим більше гіпсохромне зміщення максимуму смуги поглинання барвника. Так, **Фіолетовий Дебнера** більш

гіпсохромний, ніж *Малахітовий зелений*, а *Парарозанілін* більш гіпсохромний, ніж *Кристалічний фіолетовий*.

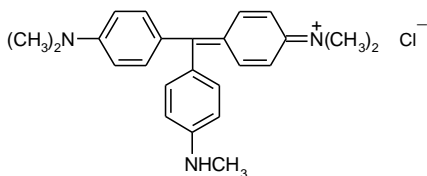


*Фіолетовий Дебнера*,  $\lambda_{\text{макс.}}$  570 нм

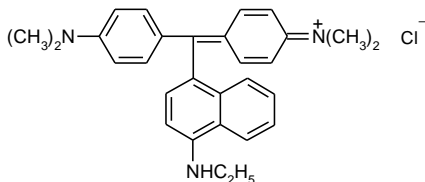


*Парарозанілін*,  $\lambda_{\text{макс.}}$  538 нм

Алкілювання або арилювання аміногрупи триарил-метанових барвників приводить до поглиблення кольору від червоного до фіолетового, як це спостерігаємо у *Основного фіолетового К* [3, 4]:



Збільшення супряження фенільного циклу зумовлює батохромний зсув. До цього типу барвників належить *Основний синій К*:



### Послідовність проведення роботи

1. Увімкнути спектрофотометр і підготувати його до роботи.

2. Підготувати розчини Кристалічного фіолетового та Малахітового зеленого і зняти їх спектри.
3. Додати до розчину Кристалічного фіолетового кілька крапель концентрованої хлоридної кислоти і зняти спектр одержаного барвника.
4. Побудувати графіки залежності оптичної густини  $D$  від довжини хвилі  $\lambda$ .

#### **Контрольні запитання та завдання**

1. Дайте визначення фенілметанових барвників.
2. Яка причина стійкості катіонів трифенілметанових барвників?
3. Поясніть зміну кольору трифенілметанових барвників за дії на них кислот і лугів.
4. Як змінюється колір барвників залежно від природи замісників?
5. Наведіть схему бензальдегідного способу синтезу Малахітового зеленого.

#### **Література**

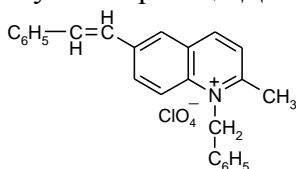
1. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. Книга 2. – М.: Химия, 1974. – 744 с.
2. Венгржановський В.А. Хімічна технологія опоряджувальних матеріалів (Хімія барвників). Навчальний посібник. – Хмельницький: ХНУ, 2004. – 200 с.
3. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей. – М.: Мир, 1987. – 344 с.
4. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. – М.: Химия, 1977. – 487 с.

## Лабораторна робота № 6

### Дослідження електронного впливу замісників у хіноціанінових барвниках

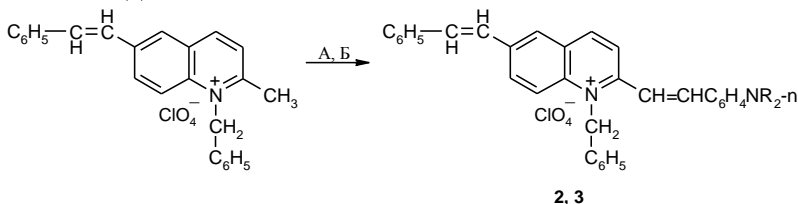
Ціанінові барвники – зручні об’єкти для дослідження залежності максимумів смуг поглинання від їх будови. У цьому плані цікава розробка методу синтезу ціанінів, що містять у шостому положенні хінолінієвого ядра стириловий фрагмент. Це дає можливість порівняти його вплив на максимуми смуг поглинання аналогічних ціанінових барвників, що містять замісники різної електронної природи.

Синтез ціанінових барвників здійснений авторами [1] на основі четвертинної солі **1**, яка одержана взаємодією 4-бензиламіностильбену з вінілацетатом у присутності хлоридної кислоти в умовах реакції Дебнера – Міллера.



**1**

Наявність у солі активної метильної групи дозволила здійснити в оцтовому ангідриді ціанінову конденсацію з *n*-диметиламінобензальдегідом (А), *n*-діетиламінобензальдегідом (Б), 1,3,3-триметил-2-форміл-метилєн-індоліном (В) і ортоестером мурашиної кислоти (Г), в результаті якої одержані ціанінові барвники **2-5** (схема 1), характеристики яких наведені в табл. 1.



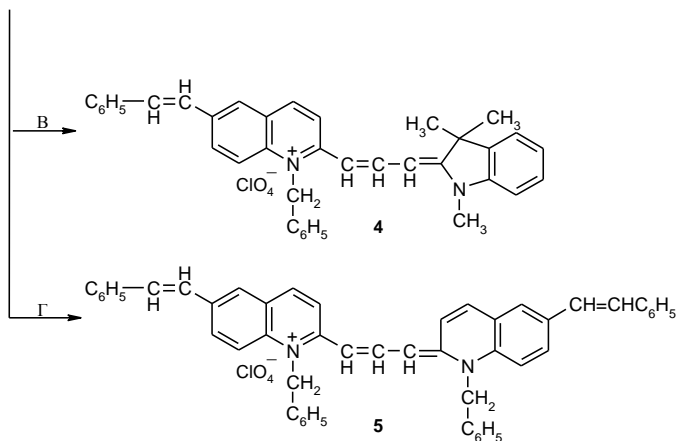


Схема 1

$\text{R} = \text{CH}_3 \text{ (2)}, \text{C}_2\text{H}_5 \text{ (3)}.$

Таблиця 1

**Виходи, температури плавлення, дані видимих спектрів поглинання ціанінових барвників 2-5**

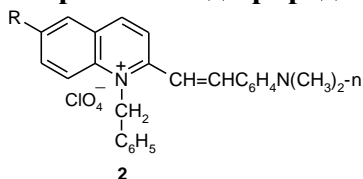
| Сполука  | Вихід, % | Т.пл., °С<br>(з розкл.) | $\lambda_{\text{макс.}}$ , нм | lg $\epsilon$ |
|----------|----------|-------------------------|-------------------------------|---------------|
| <b>2</b> | 79       | 208                     | 562                           | 4.60          |
| <b>3</b> | 68       | 215                     | 572                           | 4.68          |
| <b>4</b> | 86       | 212                     | 589                           | 4.82          |
| <b>5</b> | 74       | 123                     | 650                           | 5.03          |

Дані таблиці показують, що у видимій області спектра барвників проявляється один максимум смуги поглинання в інтервалі 562-650 нм.

З метою вивчення ступеня електронного впливу стирилового фрагмента в системі барвників проведено порівняння їх спектрів поглинання зі спектрами відомих у літературі аналогічних ціанінів, що містять у шостому положенні хінолінієвого ядра замісники різної електронної природи (табл. 2, 3).

Аналіз спектрів поглинання показує, що наявність стирилового фрагмента в молекулі барвника **2** зміщує максимум смуги поглинання в довгохвильову область у порівнянні з незаміщеним барвником і з барвниками, що містять гідрокси- і метоксигрупи (табл. 2). У порівнянні з сульфамідним замісником спостерігається гіпсохромне зміщення на 11 нм.

### Залежність максимумів смуг поглинання стирилових барвників від природи замісників

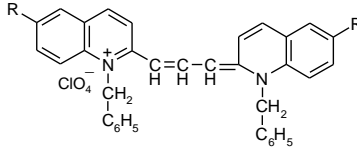


Таблиця 2

| Сполука  | R                                    | $\lambda_{\text{макс.}}$ , нм | Величина зміщення, $\lambda_{\text{макс.}}$ , нм |
|----------|--------------------------------------|-------------------------------|--|
| <b>2</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH- | 562                           | –  |
| –        | H                                    | 550 [2]                       | 12   |
| –        | HO                                   | 542 [3]                       | 20   |
| –        | CH <sub>3</sub> O –                  | 544 [4]                       | 18   |
| –        | H <sub>2</sub> NSO <sub>2</sub> –    | 573 [2]                       | -11  |

Спостерігається також батохромне зміщення максимуму смуги поглинання бістриметинового барвника **5**, що містить у шостому положенні стириловий фрагмент, в порівнянні з аналогічними як незаміщеним, так і з барвниками, що містять гідрокси-, метокси- і сульфамідну групи (табл. 3).

**Залежність максимумів смуг поглинання  
бістриметинових барвників від природи замісників**



5

| Сполука  | R  | $\lambda_{\text{макс.}}$ , нм | Величина зміщення,<br>$\lambda_{\text{макс.}}$ , нм |
|----------|--|-------------------------------|---|
| <b>5</b> | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-$ | 650                           | –   |
| –        | H  | 614 [2]                       | 36  |
| –        | HO   | 626 [3]                       | 24  |
| –        | $\text{CH}_3\text{O}-$                     | 635 [4]                       | 15  |
| –        | $\text{H}_2\text{NSO}_2-$                  | 618 [2]                       | 32  |

Такі зміщення максимумів смуг поглинання в довгохвильову область пояснюються електроноакцепторним характером стирилового фрагмента. Його знаходження в молекулі барвника приводить до зниження основності ядра хіноліну і збільшення еквівалентності граничних структур. Для прикладу на схемі 2 наведено утворення резонансних структур барвника **2**. Отже, утворення резонансної структури з подовженою хромофорною системою зумовлює легкість делокалізації  $\pi$ -електронів, що приводить до зміщення максимуму смуги поглинання барвника в довгохвильову область.

Для вивчення впливу замісників, що знаходяться в шостому положенні хінолінового циклу, на електронні спектри хіноціанінів проведена кореляція залежності оптичних властивостей барвників, поданих у табл. 2, від  $\sigma$ -констант Гаммета.



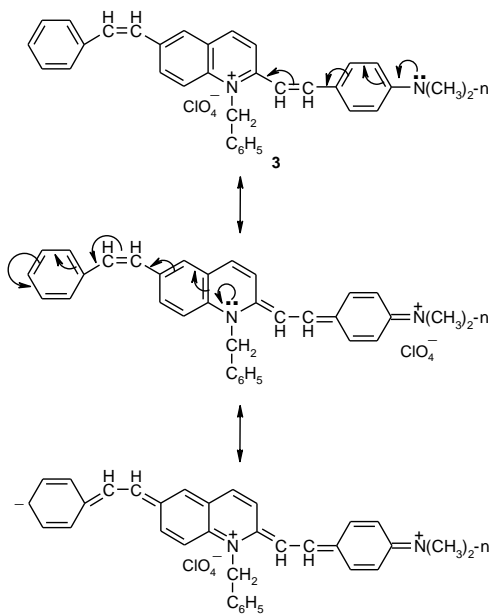


Схема 2

На основі експериментальних даних методом найменших квадратів [5] обчислена величина коефіцієнта кореляції ( $r = 0.980$ ) і величина ймовірної похибки ( $s = 0.014$ ). Одержана задовільна кореляція свідчить про індуктивний механізм впливу стирилового замісника на електронні спектри поглинання барвників. Із графічної залежності  $\lg \lambda_{\text{макс.}}(\text{заміщ.})/\lambda_{\text{макс.}}(\text{незаміщ.}) - \sigma$ , знайдена величина  $\sigma$  для стирилового фрагмента, яка дорівнює 0.28. Одержана додатна величина підтверджує його електроноакцепторний характер.

Також обчислена реакційна константа  $\rho$ , яка характеризує чутливість реакції до полярних ефектів замісників. Додатне значення цієї величини ( $\rho = 1.28$ ) свідчить про те, що і зі збільшенням електроноакцепторності замісників спостерігається батохромний зсув максимумів смуг поглинання барвників.

## Методика синтезу

### ***N*-Бензил-2-метил-6-стирилхінолінійперхлорат (1)**

У скляну ампулу вносять 5.7 г (0.02 моль) 4-бензиламіно-стильбену, 2.5 мл хлоридної кислоти ( $\rho = 1.19$ ) і 10 мл діоксану. До охолодженої суміші (0 °С) додають 3.8 мл (0.04 моль) вінілацетату. Запаяну ампулу нагрівають на водяній бані 4 години. Після охолодження вміст ампули переносять у колбу і переганяють з водяною парою. Залишок у колбі відфільтровують і до фільтрату додають насичений водний розчин натрій перхлорату. Осад, що утворився, відфільтровують, промивають водою та висушують. Вихід 1.9 г (22%). Кристалізують із хлороформу. Т. пл. 126-128 °С.

***N*-Бензил-2-(*n*-диметиламіностирил)-6-стирилхінолінійперхлорат (2).** До суміші 0.05 г (0.00012 моль) четвертинної солі **1**, 0.018 г (0.00012 моль) *n*-диметиламінобензальдегіду і 3 мл піридину додають кілька крапель оцтового ангідриду. Реакційну суміш кип'ячать протягом 1 години. Після охолодження суміш обробляють діетиловим етером. Осад, що утворився, відфільтровують. Кристалізують з водного етанолу.

***N*-Бензил-2-(*n*-діетиламіностирил)-6-стирилхінолінійперхлорат (3).** Суміш 0.05 г (0.00012 моль) солі **1**, 0.022 г (0.00012 моль) *n*-діетиламінобензальдегіду в 3 мл піридину з кількома краплинами оцтового ангідриду кип'ячать протягом 50 хвилин. Після охолодження суміш обробляють діетиловим етером. Барвник, що утворився, відфільтровують і кристалізують з етанолу.

***N*-Бензил-6-стирил-2-хіноліл-(1,3,3-триметил-2-індолініліден)триметинціанінперхлорат (4).** Суміш 0.05 г (0.00012 моль) солі **1**, 0.024 г (0.00012 моль) 1,3,3-триметил-2-формілметилєніндоліну в 3 мл піридину кип'ячать протягом 1 години. Після охолодження суміш

обробляють діетиловим етером. Барвник, що утворився, відфільтровують і кристалізують з водного етанолу.

**Біс-(N-бензил-6-стирил-2-хіноліл)триметинціанін-перхлорат (5).** Суміш 0.05 г (0.00012 моль) солі **1**, 0.019 г (0.00012 моль) ортоестеру мурашиної кислоти і 3 мл піридину кип'ячать протягом 1 години. Після охолодження суміш обробляють діетиловим етером. Одержаний барвник відфільтровують. Кристалізують з водного етанолу.

#### **Послідовність виконання роботи**

1. Увімкнути спектрофотометр і підготувати його до роботи.
2. Підготувати розчини барвників із концентраціями  $10^{-4}$  –  $10^{-5}$  моль/л і зняти їх спектри.
3. Побудувати графік залежності оптичної густини  $D$  від довжини хвилі  $\lambda$ .
4. На прикладі барвників (табл. 2) побудувати графічну залежність  $I_g \lambda_{\text{макс.}}(\text{заміщ.}) / \lambda_{\text{макс.}}(\text{незаміщ.}) - \sigma$  і визначити величину  $\sigma$  стирилового фрагмента, а також реакційну константу  $\rho$ .

#### **Контрольні запитання та завдання**

1. Наведіть схеми синтезу ціанінових барвників.
2. Дайте характеристику хромофорних систем молекул барвників.
3. Яка причина зміщення максимуму смуги поглинання барвника, що містить стириловий фрагмент, у порівнянні з іншими барвниками?
4. Поясніть мезомерний вплив стирилового фрагмента.
5. Визначення величини  $\sigma$  для стирилового фрагмента на основі графічної залежності та її характеристика.

#### **Література**

1. Ягодинець П.І., Чернюк І.Н., Придан В.Є., Лявинець О.С., Скрипська О.В. Дослідження електронного впливу замісників у хіноціанінових барвниках // Вісн. нац. ун-ту "Львівська політехніка". –

- Випуск “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2004. – № 497. – С. 51-56.
2. Придан В.Є. Синтез, строение и реакционная способность солей хинолина: Дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.03. – Черновцы, 1977. – 109 с.
  3. Пилюгин Г.Т. Исследования в области цианиновых красителей. V. Синтез N-арилхинальдиниевых четвертичных солей и их превращения // Журн. общ. химии. – 1955. – Т. 25, вып. 4. – С. 793-802.
  4. Пилюгин Г.Т., Опанасенко Е.П. Исследования в области синтетических красителей. XVIII. Синтез изомерных четвертичных солей N-арилхинальдиния и их превращения // Журн. общ. химии. – 1961. – Т. 31, вып. 4. – С. 1233-1240.
  5. Жданов Ю.А., Минкин В.И. Корреляционный анализ в органической химии. – Ростов: Изд. Ростовского университета, 1966. – 471 с.

### **Лабораторна робота № 7**

#### **Дослідження спектрів поглинання хіноціанінових барвників, які містять у молекулі два хромофори**

Бісхіноціанінові барвники – зручні об’єкти для дослідження взаємодії двох хромофорів і залежності між просторовим розташуванням і ступенем взаємодії хромофорів.

Якщо два хромофори в молекулі барвника розділені групами атомів ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-$ ), то вони поглинають світло незалежно один від одного.

Якщо два супряжені хромофори лежать на одній прямій, то вони утворюють єдину хромофорну систему і поглинають світло в області більших довжин хвиль.

Якщо супряжені хромофори не знаходяться на одній прямій, а спрямовані один щодо одного під деяким кутом,

їх смуги поглинання не зливаються в одну, а розщеплюються або розсуваються. При цьому інтенсивності двох нових смуг залежать від кута, під яким розміщені хромофори у просторі.

Розглянемо взаємодію хромофорів на прикладі бісхіноціанінового барвника **2**, синтез якого здійснений взаємодією кумариновмісної четвертинної солі **1** з *n*-диметиламінобензальдегідом (схема 1) [1].

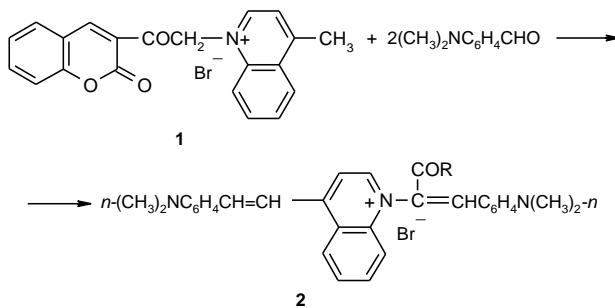


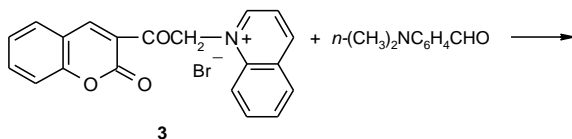
Схема 1

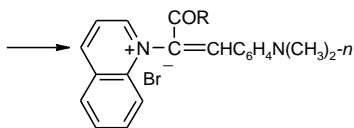
R=3-кумариніл

У видимій області спектра бісбарвника спостерігаються два максимуми смуг поглинання: 434 нм ( $\lg \epsilon$  4.49) і 595 нм ( $\lg \epsilon$  4.55).

Щоб упевнитися, що поява двох смуг поглинання пов'язана із взаємодією хромофорів, синтезовано два типи "материнських" моноціанінів **4**, **6** на основі четвертинних солей хінолінію, що містять активну метиленову або метильну групу.

Конденсацією кумариновмісної четвертинної солі **3** [2] з *n*-диметиламінобензальдегідом одержаний моноціанін **4** (схема 2).





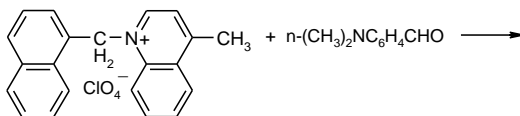
4

$$\lambda_{\text{макс.}} = 438 \text{ нм}$$

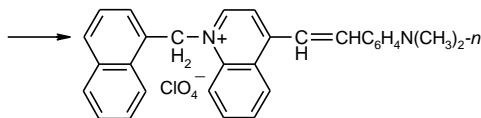
Схема 2

R = 3-кумариніл

У літературі не описано синтез “материнського” моноціаніну на основі кумариновмісної четвертинної солі з активною метильною групою. Це зумовлено відсутністю літературних даних щодо синтезу 3-бромо(хлоро)метилкумарину, необхідного для одержання N-(3-кумаринілметил)-4-метилхінолінію. Беручи до уваги часткову ізольовуючу дію метиленової групи при передачі індуктивних ефектів [3], можна стверджувати, що вплив нафталенового або кумаринового радикалів буде незначним. Тому для порівняння спектральних даних кумариновмісного бісціаніну авторами використаний максимум смуги поглинання нафталеновмісного моноціаніну **6**, одержаного з відповідної четвертинної солі **5** (схема 3).



5



6

$$\lambda_{\text{макс.}} = 570 \text{ нм.}$$

Схема 3

Порівняння максимумів смуг поглинання бісціаніну **2** з максимумами смуг їх “материнських” барвників **4**, **6** показує, що короткохвильова смуга бісціаніну зміщена у

фіолетову, а довгохвильова – в червону область спектра, в порівнянні зі смугами поглинання барвників-компонентів.

Отже, смуги поглинання, що відповідають хромофорам двох “материнських” барвників унаслідок супряження цих хромофорів у молекулі бісціаніну, змістились. Більше зміщення довгохвильової смуги (25 нм) в порівнянні з короткохвильовою (4 нм) пояснюється різним супряженням делокалізації  $\pi$ -електронів у поліметинових хромофорах. Чим довший поліметиновий ланцюг, тим більше делокалізовані ці електрони, тим сильніша його взаємодія з другим хромофором [4, 5].

Взаємний вплив хромофорів залежить від того, які кванти світла поглинають хромофори окремо в ”материнських” барвниках. Якщо хромофори поглинають різні кванти світла, то, коли вони знаходяться в супряженні, вони не взаємодіють. Якщо кожний хромофор окремо поглинає близькі за енергією кванти світла, то знаходячись у супряженні, вони впливають один на одного так, що частота одного підвищується, а другого знижується. Отже, смуги поглинання зміщуються.

Ступінь взаємодії хромофорів у бісбарвниках визначається величиною розсунення або розщеплення смуг поглинання. Якщо позначити різницю в значеннях максимумів поглинання двох барвників-компонентів через  $\Delta_1$ , а різницю в значеннях максимумів двох смуг поглинання бісбарвника – через  $\Delta_2$ , то ступінь взаємодії хромофорів буде характеризуватися величиною:

$$\Delta = \Delta_2 - \Delta_1 [6].$$

Величину кута між хромофорами вираховують за рівнянням [7]:

$$\cos \theta = \varepsilon_1 \lambda_1 / \varepsilon_2 \lambda_2 = r,$$

$\varepsilon_1, \lambda_1$  – величини короткохвильової смуги;

$\varepsilon_2, \lambda_2$  – величини довгохвильової смуги ;

$$\cos \theta = (r-1)/(r+1) = -A. \quad \theta = \arccos(-A).$$

## Методика синтезу

***N*-[*l*-(3-Кумаринілкарбо)-*n*-диметиламіностирил]-4-(*n*-диметиламіностирил)хінолінійбромід (2).** Суміш 0.1 г (0.00025 моль) четвертинної солі **1** [1] і 0.08 г (0.0005 моль) *n*-диметиламінобензальдегіду в 5 мл оцтового ангідриду кип'яють протягом 1 години. Після охолодження реакційну суміш обробляють діетиловим етером. Утворений барвник відфільтровують. Вихід 0.12 г (71%). Кристалізують з етанолу. Т. пл. 223 °С (з розкл.).

***N*-[*l*-(3-Кумаринілкарбо)-*n*-диметиламіностирил]-хінолінійбромід (4).** Суміш 0.1 г (0.00025 моль) броміду *N*-[(3-кумариніл)карбометил]хінолінію **3** [2] і 0.04 г (0.00025 моль) *n*-диметиламінобензальдегіду в 5 мл оцтового ангідриду кип'яють протягом 45 хвилин. Після охолодження реакційну суміш обробляють діетиловим етером. Утворений осад барвника відфільтровують. Вихід 0.07 г (50%). Кристалізують з етанолу. Т. пл. 234 °С (з розкл.).

***N*-(1-Нафтилметил)-4-метилхінолінійперхлорат (5).** До розчину 10.56 г (0.06 моль) 1-хлорметилнафталену в 15 мл толуену додають 8.60 г (0.06 моль) 4-метилхіноліну. Реакційну суміш кип'яють 15 хвилин і залишають на 12 годин за кімнатної температури. Утворений осад відфільтровують, промивають діетиловим етером. Вихід 4 г (21%). Водний розчин солі обробляють насиченим водним розчином натрій перхлорату. Осад, що утворився, відфільтровують, промивають водою та висушують. Кристалізують з 1-бутанолу. Т. пл. 118-120 °С.

***N*-(1-Нафтилметил)-4-(*n*-диметиламіностирил)-хінолінійперхлорат (6).** Суміш 0.1 г (0.00025 моль) четвертинної солі **5** і 0.04 г (0.00025 моль) *n*-диметиламінобензальдегіду в 5 мл оцтового ангідриду кип'яють протягом 35 хвилин. Після охолодження реакційну суміш обробляють діетиловим етером.



Утворений барвник відфільтровують. Вихід 0.11 г (85%). Кристалізують з етанолу. Т. пл. 180 °С (з розкл.).

### **Послідовність виконання роботи**

1. Приготувати етанольні розчини бісбарвника **2** і барвників-компонентів **4, 6** з концентраціями  $1 \cdot 10^{-5}$  -  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л.
2. Записати спектри поглинання барвників в інтервалі 400-650 нм.
3. Побудувати графік залежності оптичної густини  $D$  від довжини хвилі  $\lambda$ .
4. Обчислити величини:  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ;  $\theta$  і  $\Delta$ .

### **Контрольні запитання та завдання**

1. Поглинання світла барвниками, що містять у молекулі два супряжені та несупряжені хромофори.
2. Чим зумовлена поява двох смуг поглинання у бісціаноціанінових барвниках?
3. Яка фізична природа взаємодії хромофорів?
4. Наведіть схеми синтезу „материнських” ціанінів.
5. Дайте визначення ступеня взаємодії хромофорів у бісціаноціанінових барвниках.

### **Література**

1. Ягодинець П.И. Синтез и исследование бисхианоцианиновых красителей на основе бромида N-[(кумарин-3-ил)карбометил]-4-метилхинолиния // Журн. общ. химии. – 1997. – Т. 67, вып. 9. – С.1576-1579.
2. Koelsch C.F. Bromination of 3-acetocoumarin // J. Am. Chem. Soc. – 1950. – Vol. 72, № 7. – P. 2993-2995.
3. Придан В.Е., Чернюк И.Н., Роговик Л.И., Букачук О.М. Реакционная способность некоторых солей хинолиния // Журн. орган. химии. – 1980. – Т. 16, вып. 9. – С. 1973-1976.

4. Киприанов А.И. Цвет и строение цианиновых красителей. К.: Наукова думка, 1979. – С. 303-497.
5. Фридман С.Г., Киприанов А.И. Цианиновые красители с двумя сопряженными хромофорами // Журн. орган. химии. – 1968. – Т. 4, вып. 4. – С. 696-703.
6. Киприанов А.И. Спектры поглощения органических красителей, содержащих в молекуле два хромофора // Усп. химии. – 1971. – Т. 40, вып. 7. – С. 1283-1308.
7. Киприанов А.И., Дядюша Г.Г. Спектры поглощения органических красителей, содержащих в молекуле два сопряженных хромофора // Укр. хим. журн. – 1969. – Т. 35, вып. 6. – С. 608-615.

## ПЕРЕЛІК ПИТАНЬ ДО КОНТРОЛЬНИХ РОБІТ

### Питання до контрольної роботи №1

1. Колір і будова органічних сполук.
2. Загальні закономірності дії хромофорів і ауксохромів.
3. Розвиток теорії кольоровості.
4. Класи органічних барвників: основні, кислотні та біполярні барвники.
5. Правило А.І. Кіпріанова та Г.Т. Пилюгіна.
6. Шляхи порушень еквівалентності граничних структур.
7. Вплив розчинників на колір барвників (сольватохромія).
8. Основні положення сольватохромії.
9. Колір барвників і просторова взаємодія в їх молекулах.
10. Вплив просторової взаємодії на ауксохроми і хромофори барвників.
11. Азобарвники. Їх будова. Азогідразонна таутомерія.
12. Таутомерія аміноазобарвників. Амінно-імінна таутомерія.
13. Азонієво-амонієва таутомерія. Вплив різних факторів на положення таутомерної рівноваги.
14. Поліметинові, поліциклохінонові (антронові) та нітробарвники. Їх синтез і фарбувальні властивості.
15. Арилметанові, антрахінонові та ариламинові барвники. Їх синтез і фарбувальні властивості.
16. Азометинові, індигоїдні та тіазолові барвники. Їх синтез і фарбувальні властивості.

## Питання до контрольної роботи №2

1. Класифікація барвників.
2. Антрахіноназолові, антрахінонпіридонові барвники. Їх синтез і фарбувальні властивості.
3. Антрахінонпіразинові, діазапінантронові та антрапіридонові барвники. Їх синтез і фарбувальні властивості.
4. Піразолантронові, перінонові та фталоціанінові барвники. Їх синтез і фарбувальні властивості.
5. Каталітичне вицвітання барвників.
6. Вплив факторів на процес вицвітання.
7. Окиснювальне вицвітання.
8. Фотохромізм.
9. Стійкість барвників до відбілювачів і до нагрівання.
10. Металокомплексні азобарвники. Їх структура, стереохімія та властивості.
11. Електронний вплив замісників у хіноціанінових барвниках.
12. Спектри поглинання та взаємний вплив двох хромофорів у молекулі бісціанінових барвників.
13. Залежність смуг поглинання ціанінових барвників від копланарності четвертинних солей.

## **Завдання для самостійної роботи студентів зі навчальної дисципліни “Хімія барвників”**

1. Історія барвників.
2. Металічні комплекси азобарвників.
3. Квантова теорія кольоровості.
4. Хімія азобарвників.
5. Теорії кольоровості органічних сполук.
6. Застосування азобарвників у процесах фарбування.
7. Синтез і властивості барвників:
  - поліметинових;
  - фталоціанінових;
  - флуоресцентних;
  - сірчистих;
  - антрахінонових;
  - індигоїдних;
  - арилметанових;
  - хінонімінових;
  - оксазинових.
8. Пігментні барвники.
9. Порціонові барвники.
10. Барвники для суміші волокон.
11. Дисперсні барвники.
12. Фотохромія.
13. Ціанінові барвники з двома хромофорами.
14. Сольватохромія.
15. Товарні металовмісні барвники.
16. Взаємозв'язок кольору і будови в світлі теорії валентних зв'язків і молекулярних орбіталей.
17. Застосування та споживчі властивості барвників.
18. Гетероциклічні похідні ди- і трифенілметанів.
19. Просторові утруднення в ди- і триарилметанових барвниках.
20. Будова і колір порфіринів і фталоціанінів.

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

### *До змістового модуля №1*

1. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. – Львів: Центр Європи, 2006. – 864 с.
2. Бикова А.С. Ідентифікація органічних сполук. – Х.: ХДПУ, 2000. – 72 с.
3. Венгржановський В.А. Хімічна технологія опоряджувальних матеріалів (хімія барвників). – Хмельницький: ХНУ, 2004. – 200 с.
4. Лучкевич Є. Р. Хімія проміжних продуктів і органічних барвників: навч. пос. для вищ. навч. закл. / Є.Р. Лучкевич, М.П. Матківський; М-во освіти і науки України, ДВНЗ «Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника» – Івано-Франківськ: видавн: Супрун В.П., 2016. – 356 с.
5. Киприанов А.И. Введение в электронную теорию органических соединений. – К.: Наукова думка, 1975. – 192 с.
6. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей. – М.: Мир, 1987. – 344 с.
7. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. – М.: Химия, 1977. – 488 с.

## ДОДАТКОВА ЛІТЕРАТУРА

### *До змістового модуля №1*

1. Коган И.М. Химия красителей. – М.: Госхимиздат, 1956. – 696 с.
2. Порай-Кошиц Б.А. Азокрасители. – Л.: Химия, 1972. – 160 с.
3. Киприанов А.И., Дядюша Г.Г., Михайленко Ф.А. Цвет красителей и пространственные помехи в их молекулах // Усп. химии. – 1966. – Т. 35, вып. 5. – С. 823-852.

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

### *До змістового модуля №2*

1. Венгржановський В.А. Хімічна технологія опоряджувальних матеріалів (хімія барвників). – Хмельницький: ХНУ, 2004. – 200 с.
2. Лучкевич Є. Р. Хімія проміжних продуктів і органічних барвників: навч. пос. для вищ. навч. закл. / Є.Р. Лучкевич, М.П. Матківський; М-во освіти і науки України, ДВНЗ «Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника» – Івано-Франківськ: видавн: Супрун В.П., 2016. – 356 с.
3. Киприанов А.И. Цвет и строение цианиновых красителей. – К.: Наукова думка, 1979. – 666 с.
4. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей. – М.: Мир, 1987. – 344 с.
5. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. – М.: Химия, 1977. – 488 с.

## ДОДАТКОВА ЛІТЕРАТУРА

### *До змістового модуля №2*

1. Качковський А.Д. Строение и цвет полиметиновых красителей. – К.: Наукова думка, 1989. – 231 с.
2. Пилюгін Г.Т., Чернюк І.Н., Шинкаренко С.В., Опанасенко Є.П., Петренко О.Є., Придан В.Є., Роговик Л.Й., Шелест В.В., Присяжнюк П.В., Бажутін В.О. Дослідження синтезу, будови і застосування нових хінолінових сполук // Збірник матеріалів, підготовлених до 100-річчя Чернівецького держ. ун-ту “Питання сучасного природознавства”. – Львів: видавництво Львівського держ. ун-ту, 1974. – С. 91 – 101.
3. Киприанов А.И. Спектры поглощения органических красителей, содержащих в молекуле два хромофора // Усп. химии. – 1971. – Т. 40, вып. 7. – С. 1283-1308.

## **Критерії оцінювання результатів навчання з навчальної дисципліни**

Знання студентів з навчальної дисципліни «Хімія барвників» оцінюються за модульно-рейтинговою системою.

Протягом семестру студент може набрати 60 балів за виконання і захист лабораторних робіт, написання модульних контрольних робіт. Підсумкова оцінка є сумою оцінок за 7 лабораторних робіт (5 балів за кожен лабораторну роботу) та оцінок за дві модульні контрольні роботи (12 і 13 балів), та оцінки за підсумковий модуль (40 балів).

### **Відмінно” (90-100 балів, А)**

Виставляється у випадку, коли студент має вичерпні знання щодо основних класів синтетичних барвників, їх методи синтезу і властивості, щодо сучасних уявлень про залежність кольору та хімічних властивостей від їх будови, знає матеріал у повному обсязі, ілюструючи відповіді різноманітними прикладами; дає вичерпано точні та ясні відповіді без будь-яких навідних питань; викладає матеріал без помилок і неточностей; вільно виконує практичні завдання різного ступеню складності.

### **“Добре” (80-89 балів, В)**

Студент знає класифікацію, основні класи та номенклатуру барвників, розуміє теорію барвності, знає методи синтезу синтетичних барвників, має ґрунтовні знання, вміє застосовувати їх на практиці, може практично оцінити нові факти, але допускає деякі неточності, окремі помилки в формулюванні відповідей.



### “Добре” (70-79 бали, C)

Виставляється за умови, коли студент знає зміст навчальної дисципліни та добре його розуміє, відповіді на питання викладає правильно, послідовно та систематизовано, але вони не є вичерпними, хоча на додаткові питання студент відповідає без помилок; виконує практичні завдання, маючи складнощі лише у найважчих випадках.

### “Задовільно” (60-69 бали, D)

Виставляється студентові на основі його знань всього змісту навчальної дисципліни та при задовільному рівні його розуміння. Студент спроможний вирішувати видозмінені (спрощені) завдання за допомогою навідних питань; виконує практичні завдання, маючи складнощі у простих випадках; не спроможний самостійно систематично викласти відповідь, але на прямо поставлені запитання відповідає правильно.

### “Задовільно” (50-59 балів, E)

Студент має прогалини в знаннях. Замість чіткого термінологічного визначення пояснює теоретичний матеріал на побутовому рівні, лабораторний практикум виконаний у повному обсязі.

### “Незадовільно” (35-49 балів, FX)

Ця оцінка виставляється, якщо студент не виявив теоретичних і практичних знань про залежність кольору та хімічних властивостей барвників від їх будови, про хімічну і технічну номенклатуру барвників, методи синтезу та властивостей основних класів синтетичних барвників, має фрагментарні знання з предмету, не володіє термінологією, оскільки понятійний апарат не сформований, лабораторний практикум виконав частково.

“Незадовільно” (1-34 балів, F)

Студент повністю не знає програмного матеріалу, не виконав лабораторні роботи та не оформив протокол, відмовляється відповідати.

Підсумкові оцінки з навчальної дисципліни „Хімія барвників” виставляються у відповідності з кількістю набраних студентом балів.

## ЗМІСТ

|   |    |
|---|----|
| Робоча програма .....                         | 4  |
| Теми лекційних занять.....                    | 8  |
| Теми лабораторних занять.....                 | 9  |
| Основи теорії барвності.....                  | 10 |
| Методика виконання лабораторних робіт.....    | 46 |
| Перелік питань до контрольних робіт.....      | 83 |
| Завдання для самостійної роботи.....          | 85 |
| Рекомендована література.....                 | 86 |
| Критерії оцінювання навчальних досягнень..... | 88 |

Навчальне видання

Хімія барвників  
Навчальний посібник

Укладачі: *Ягодинець Петро Іванович*  
*Скрипська Ольга Василівна*  
*Андрійчук Юлія Мирославівна*

Літературний редактор Крамар В.В.