

Волинський національний університет імені Лесі Українки

Факультет хімії, екології та фармації

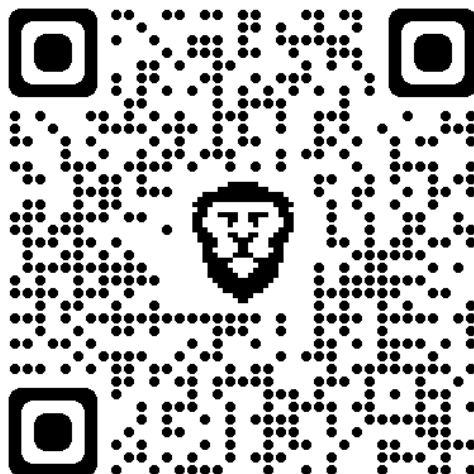
Кафедра органічної хімії та фармації

Супрунович С. В., Марушко Л. П.

ХІМІЯ БАРВНИКІВ

Лабораторний практикум

(для студентів спеціальності 102 Хімія)



Луцьк 2022 р.

УДК 547.97(076.5)

X 46

*Рекомендовано до друку науково-методичною радою
Волинського національного університету імені Лесі Українки
(протокол № 6 від 23 лютого 2022_р.)*

Рецензенти:

Савчук Т. І. — кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії та технологій
Волинського національного університету імені Лесі Українки.

Шемет В. Я. — кандидат хімічних наук, доцент кафедри матеріалознавства
Луцького національного технічного університету.

X 46

Хімія барвників : лабораторний практикум / укладачі: С. В. Супрунович,
Л. П. Марушко. Луцьк: ВНУ імені Лесі Українки, 2021. 35 с.

Методичні рекомендації до лабораторних робіт з курсу «Хімія Барвників». Розглянуто основні принципи планування реакції азосполучення. Наведено методи синтезу барвників та їх модифікації. Вміщено практичні роботи з синтезу представників основних класів органічних барвників.

Для студентів спеціальності 102 Хімія факультету хімії, екології та фармації Волинського національного університету імені Лесі Українки за напрямком підготовки 102 Хімія.

УДК 547.97(076.5)

© Супрунович С. В., Марушко Л. П., 2022

© ВНУ імені Лесі Українки, 2022

ЗМІСТ

Вступ.....	4
Техніка безпеки при проведенні лабораторних робіт.....	7
загальні зауваження до лабораторного практикуму.....	12
Загальна методика азосполучення.....	13
Умови реакції діазотування.....	13
Термічний контроль.....	13
Кислотність середовища.....	13
Контроль за надлишком азотистої кислоти.....	14
Методи діазотування.....	15
Лабораторні роботи.....	16
Лабораторна робота 1. п-Нітроанілиновий червоний.....	16
Лабораторна робота 2. Динітрофенолфталеїн.....	17
Лабораторна робота 3. Трихлорфенол.....	17
Лабораторна робота 4. Резорциновий зелений.....	18
Лабораторна робота 5. Метилловий червоний.....	18
Лабораторна робота 6. Флуоресцеїн.....	19
Лабораторна робота 7. Тропеолін.....	19
Лабораторна робота 8. Вірідон.....	20
Лабораторна робота 9. Родамін-6Ж-етилендіамін.....	20
Лабораторна робота 10. Родамін-6Ж-гідразид.....	22
Лабораторна робота 11. Родамін-С-етилендіамін.....	23
Лабораторна робота 12. Родамін-С-гідразид.....	25
Лабораторна робота 13. Флуоресцеїн-етилендіамін.....	26
Лабораторна робота 14. Флуоресцеїн-гідразид.....	27
Джерела інформації.....	30

ВСТУП

Барвники — інтенсивно забарвлені речовини. Внаслідок цього вони знаходять застосування як у звичайному житті в головного компоненту фарб, так і в лабораторній практиці в якості аналітичних агентів. Інтенсивне забарвлення є проявом значної взаємодії молекул барвників з електромагнітним випромінювання у інфрачервоній, видимій та ультрафіолетовій областях спектру. Залежно від характеру перетворення поглинутої енергії ці речовини володіють інтенсивним забарвленням, проявляють люмінесцентні властивості або мають здатність впливати на фотохімічні процеси.

Так як барвники займають значне місце в людській діяльності, то поглиблене їх вивчення пропонується майбутнім бакалаврам, що навчаються по спеціальності 102 «Хімія» у вибірковому курсі «Хімія барвників».

На вивчення цієї дисципліни виділено 150 годин (5 кредитів ECTS). З них безпосередньо на лабораторні роботи 30 -- годин. Засвоєння навчального матеріалу сприятиме формуванню, згідно стандарту вищої освіти за спеціальністю 102 «Хімія» галузі знань 10 «Природничі науки» для першого (бакалаврського) рівня вищої освіти, наступних компетенцій:

Загальні компетентності (ЗК):

ЗК 2. Здатність вчитися і оволодівати сучасними знаннями.

ЗК 3. Здатність працювати у команді.

ЗК 10. Здатність до пошуку, оброблення та аналізу інформації з різних джерел.

Фахові компетентності (ФК):

ФК3. Здатність оцінювати та забезпечувати якість виконуваних робіт виходячи із вимог хімічної метрології та професійних стандартів в галузі хімії.

ФК7. Здатність здійснювати типові хімічні лабораторні дослідження.

ФК8. Здатність здійснювати кількісні вимірювання фізико-хімічних величин, описувати, аналізувати і критично оцінювати експериментальні дані.

ФК9. Здатність використовувати стандартне хімічне обладнання.

ФК10. Здатність до опанування нових областей хімії шляхом самостійного навчання.

Програмні результати навчання (ПРН):

ПРН 05. Розуміти зв'язок між будовою та властивостями речовин.

ПРН 08. Знати принципи і процедури фізичних, хімічних, фізико-хімічних методів дослідження, типові обладнання та прилади.

ПРН 09. Планувати та виконувати хімічний експеримент, застосовувати придатні методики та техніки приготування розчинів та реагентів.

ПРН 10. Застосовувати основні принципи термодинаміки та хімічної кінетики для вирішення професійних завдань.

ПРН 11. Описувати властивості аліфатичних, ароматичних, гетероциклічних та органометалічних сполук, пояснювати природу та поведінку функціональних груп в органічних молекулах.

ПРН 12. Знати основні шляхи синтезу в органічній хімії, включаючи функціональні групові взаємоперетворення та формування зв'язку карбон-карбон, карбон-гетероатом.

ПРН 14. Здійснювати експериментальну роботу з метою перевірки гіпотез та дослідження хімічних явищ і закономірностей.

ПРН 23. Грамотно представляти результати своїх досліджень у письмовому вигляді державною та іноземною мовами з урахуванням мети спілкування.

Завдання синтезу проміжних продуктів відображають весь набір методів хімії ароматичних сполук, що вивчаються в курсі органічної хімії.

За час, відведений програмою навчання на роботу в практикумі, кожен студент зобов'язаний виконати певні завдання, число яких, однак, невелике, тому кожен пропис максимально повно розроблений для того, щоб студент міг працювати найбільш самостійно в рамках виконуваного завдання, заздалегідь передбачаючи наступні операції та своєчасно готуючись до їх здійсненню. При цьому, очевидно, неминучі повторення в різних задачах описів операцій, прила-

дів та установок. Ідентифікація одержаних речовин проводиться за температурою плавлення.

Під час проведення всіх (без винятку) завдань практикуму повинні вживатися спеціальні запобіжні заходи, мають дотримуватись вимоги техніки безпеки. Залежно від специфіки проведення роботи або характеру речовин ці потреби визначаються спеціальними інструкціями, які й служать основою організації безпечного проведення робіт.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПРИ ПРОВЕДЕННІ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

Проведення лабораторних робіт пов'язано з небезпекою для здоров'я, тому важливо дотримуватись правил техніки безпеки. Перед початком експериментальної роботи в лабораторії, на першому занятті, викладач проводить первинний інструктаж з техніки безпеки. Проходження інструктажу кожен студент повинен підтвердити підписом у журналі реєстрації інструктажів з питань охорони праці на робочому місці. Тим самим він бере на себе відповідальність за дотримання правил техніки безпеки на лабораторних заняттях. Викладач своїм підписом у тому ж самому журналі підтверджує факт проведення інструктажу студента.

Під час виконання лабораторних робіт необхідно дотримуватися наступних правил роботи:

1. Працювати в лабораторії можна тільки в присутності викладача або лаборанта.
2. Працювати в лабораторії можна тільки в одягнутому й застебнутому лабораторному халаті.
3. На робочому місці не повинно бути сторонніх предметів.
4. Сухі реактиви слід брати за допомогою шпателя, розчини – піпеткою, для кожного реактиву необхідно мати окремий шпатель або піпетку.
5. Надлишок реактиву не виливати і не висипати назад в посуд, з якого вони взяті; поміщати в посуд для зливу або спускати із струмом води в каналізацію.
6. Дотримуватися обережності в роботі з розчинами кислот, лугів й інших їдких рідин.
7. У разі попадання кислоти на шкіру або слизові оболонки негайно промити уражене місце великою кількістю води, а потім розчином соди (гідрокарбонату натрію).
8. Забороняється проводити лабораторні роботи у випадку відсутності в крані водопровідної води.

9. У разі попадання лугу на шкіру або слизові оболонки спочатку промити уражене місце водою до тих пір, поки ділянка не перестане бути слизкою, а потім слабким розчином оцтової кислоти.
10. Не користуватися невідомими реактивами (без написів і етикеток).
11. Нагріваючи рідини, тримати пробірку отвором від себе і людей, що знаходяться поруч.
12. Після закінчення роботи студент повинен вимити посуд, привести робоче місце в порядок і здати його лаборантові.
13. Студент має дотримуватись і таких загальних правил поведінки в лабораторії:
14. Тримати робоче місце в чистоті і порядку.
15. Приступати до виконання досліду лише уяснивши його мету і завдання, обдумавши окремі етапи виконання досліду.
16. Досліди повинні виконуватися акуратно, без квапливості, з дотриманням усіх вимог, що містяться в методичних вказівках.
17. При проведенні лабораторних процедур посуд має бути закріплений у штативах.
18. У лабораторії необхідно дотримуватися тиші, забороняється їсти, пити і займатися сторонніми справами.
19. Після використання реактиву його необхідно відразу ставити в штатив, щоб не створювати безладу на робочому місці.
20. Після закінчення роботи обов'язково вимити руки.
21. Якщо є підозра, що реактив чи розчинник попав на руки чи обличчя, негайно їх вимити. Не чекати, поки з'являться якісь відчуття.
22. Усі досліди з отруйними і сильно пахучими речовинами, а також нагрівання і випарювання розчинів проводити тільки у витяжній шафі.
23. Не нахилятися над посудиною з киплячою рідиною. Пробірку, що нагрівається, або колбу тримати отвором убік, а не до себе або до сусіда, оскільки може статися викид рідини.

24. Визначати запах речовини слід, не вдихаючи пари повними грудьми, а направляючи їх до себе легким рухом руки.
25. Роботи з кислотами і лугами проводити так, щоб реактиви не потрапляли на одяг, обличчя, руки. Наливаючи розчин в пробірку, її потрібно тримати на деякій відстані від себе.
26. У поводженні з невідомими речовинами необхідно проявляти підвищену обережність. Ні за яких обставин не можна пробувати речовину на смак!
27. Необхідно негайно прибрати усе пролите, розбите і просипане на столах або на підлозі в лабораторії. Якщо кислота проллється на стіл або на підлогу, її слід нейтралізувати содою.
28. Набір будь-яких рідин в піпетки набирати не ротом, а за допомогою гумової груші.
29. Подрібнювати сухі луги можна лише в запобіжних окулярах. Брати твердий луг тільки пінцетом або щипцями.
30. Не можна використовувати для дослідів речовини з бюреток, колб і упаковок без етикеток і з нерозбірливими написами.
31. У хімічній лабораторії є аптечка. Потрібно вміти надавати першу допомогу потерпілим, коли це необхідно.
32. Готуючи розчини сірчаної кислоти необхідно лити концентровану кислоту у воду, а не навпаки, оскільки, внаслідок сильного місцевого розігрівання, можливе розбризкування кислоти. Крім того необхідно користуватися тонкостінною склянкою або фарфоровим посудом.
33. Ніяких речовин з лабораторії не можна брати додому без дозволу викладача або лаборанта.
34. Металічна ртуть, пролиту в результаті поломки приладів або розбитті термометрів, необхідно ретельно зібрати. Збирають ртуть за допомогою амальгамованих пластинок з міді або білої жести.
35. У випадку порізу склом рану треба помити з милом, обробити краї йодом і перев'язати бинтом.

36. Після надання першої допомоги потерпілому повідомити керівництво (викладача, завідуючого кафедрою, декана) та направити до лікаря.
37. З метою протипожежної безпеки хімічна лабораторія забезпечена вогнегасниками, ящиками з піском, ковдрами. Необхідно знати, де знаходяться протипожежні засоби і порядок термінової евакуації з лабораторії під час пожежі.
38. Про усі випадки відхилення від нормального ходу лабораторного зайняття, порушення даних правил, повідомляти передусім викладачеві, лаборантові або завідувачеві лабораторією.
39. Працювати в лабораторії студенти повинні на постійному робочому місці тільки в халатах, застібнутих на всі гудзики. Волосся має бути підібране під косинку чи шапочку.
40. Обережно поводитись з хімічними реактивами: уникати потрапляння цих речовин на руки, не торкатися ними обличчя та очей, після роботи руки слід ретельно вимити;
41. Надлишок реактиву не виливати і не висипати назад в посуд, з якого вони взяті; поміщати в посуд для зливу або спускати із струмом води в каналізацію.
42. Дотримуватися обережності в роботі з розчинами кислот, лугів й інших їдких рідин:
43. Проведення дослідів у брудному лабораторному посуді забороняється.
44. Категорично забороняється нагрівати або охолоджувати будь-які розчини у герметично закритих місткостях, а також закривати колби з гарячою рідиною.
45. Переносити посуд з гарячою рідиною треба використовуючи рушник, тримаючи посудину обома руками: однією – за дно, іншою – за горловину. Великі хімічні стакани з рідиною потрібно піднімати лише двома руками так, щоб відігнуті краї склянки опиралися на вказівні пальці.

46. Роботу з леткими речовинами (етером, бенzenом, ацетоном та ін.), концентрованими лугами та кислотами проводити акуратно і під витяжною шафою, не зливати їх в каналізацію без попереднього розведення.
47. Роботу з легкозаймистими рідинами вести під витяжною шафою та подалі від нагрівальних приладів. У разі загорання спирту, ефіру та інших легкозаймистих рідин не гасити полум'я водою, а скористатися піском.
48. Обережно працювати зі скляним лабораторним посудом, що легко б'ється. Рештки побитого лабораторного скляного посуду слід ретельно змісти у спеціальний збірник. Сировину чи напівфабрикати, у які могли потрапити скляні уламки, необхідно викинути у спеціальний збірник.
49. Негайно прибрати усе пролите, розбите і просипане на столах або на підлозі в лабораторії:
50. У дослідях з використанням електроприладів необхідно переконатися в їх справності, правильності підключення до електромережі та контуру заземлення. Під час виконання роботи не можна переносити увімкнуті електроприлади та залишати їх без нагляду. У разі перерви в подачі електроенергії всі пристрої мають бути негайно вимкнуті.
51. Після закінчення роботи в лабораторії необхідно вимкнути всі електроприлади, якими користувалися, витягну шафу, воду, прибрати свої робочі місця та здати їх лаборантові або завідувачу лабораторії. Обов'язково ретельно вимити руки.

ЗАГАЛЬНІ ЗАУВАЖЕННЯ ДО ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМУ

Теми лабораторних робіт узгоджуються заздалегідь. Вибір конкретної методики залежить від наявності необхідних реактивів та матеріалів. Перед виконанням лабораторної роботи обов'язково проводиться процедура допуску. Для одержання допуску в лабораторному зошиті має бути описана методика. Студент має розуміти, що, і як він буде робити під час виконання лабораторної роботи. Про те, що студент допущений до виконання конкретної лабораторної роботи, викладач засвідчує своїм підписом у лабораторному зошиті студента.

Під час виконання лабораторної роботи студент співпрацює з лаборантом та викладачем. Рекомендації викладача мають вищий пріоритет, їх ігнорування призводить до нарахування штрафних балів.

Посуд, виданий лаборантом для виконання лабораторної роботи повинен бути чистим та сухим. Якщо це не так, його потрібно помити та висушити. Наявність води може призводити до змін у характері протікання реакцій та якості цільових продуктів. Синтез може не получитись.

При виконання роботи необхідно записувати в лабораторних зошит всі операції, що виконуються, а також супутні події, якщо вони призвели до якихось змін у методиці. Якщо записи не дозволяють розібратись, що робилось, і що відбувалось, і чому не вдался синтез, будуть нараховуватись штрафні бали.

Продукт, одержаний в результаті виконання лабораторної роботи має бути очищений, висушений, зважений та охарактеризований принаймні температурою плавлення. На основі використаних вихідних речовин розраховується практичний процентний вихід продукту.

Крім готових методик на лабораторний практикум пропонується практична задача — синтез азобарвника. Студент повинен самостійно розглянути різні можливості проведення азосполучення, запропонувати шлях синтезу (самостійно, або на основі відомих літературних джерел), провести синтез, та одержати цільовий продукт.

ЗАГАЛЬНА МЕТОДИКА АЗОСПОЛУЧЕННЯ

Реакція азосполучення -- взаємодія солей арилдіазонію з ароматичними сполуками з утворенням азосполук. Ця реакція має велике значення в хімії барвників, так як азосполуки, що утворюються, мають інтенсивне забарвлення, що визначає область їх застосування.

Сіль діазонію в реакції азосполучення називають **діазоскладовою**, а ароматичний субстрат — **азоскладовою**. Азосполучення -- реакція електрофільного заміщення. Вона відрізняється високою селективністю.

Розглянемо більше детально умови цієї реакції. Звичайно вона складається з двох стадій — реакції діазотування, в якій утворюється нестійка діазосполука, та реакції азосполучення.

Умови реакції діазотування

Основними факторами, що визначають протікання процесу діазотування у водному середовищі, є температура, кислотність середовища та точне співвідношення реагентів.

Термічний контроль.

Діазотування -- екзотермічна реакція, що супроводжується виділенням великої кількості тепла, а солі діазонію термічно нестійкі (розкладаються з виділенням азоту), тому реакція проводиться при охолодженні (сніг, лід) при температурі 0-5°C.

Для кращого охолодження рекомендується додавати лід у реакційну суміш. При проведенні реакції необхідне ретельне перемішування для запобігання місцевим перегрівам, які призводять до розкладання солі діазонію, що утворюється. Відсутність піни (виділення азоту) й бурих парів оксидів азоту, що утворюються при розкладанні азотистої кислоти, та прозорість розчину -- зовнішні ознаки правильного проведення реакції.

Кислотність середовища

Велике значення у процесі діазотування має кислотність середовища. Мінеральну кислоту використовують у кількості більше трьох еквівалентів на 1

моль аміну. Після закінчення реакції рН середовища не повинен перевищувати 0.5-1.5. Розчин повинен показувати чітко кислу реакцію на конго, що відповідає значенню $\text{pH} < 2$.

Надлишок кислоти необхідний для переведення вихідного аміну в розчинну сіль, азотистої кислоти в її сіль, генерації активної діазотуючої частинки, стабілізації продукту (солі діазонію), пригнічення побічних небажаних реакцій.

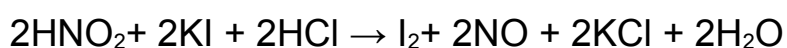
Ароматичні аміни -- слабкі основи, мало розчинні у воді. В присутності мінеральної кислоти вони утворюють солі, розчинність яких як іонних сполук досить висока. У кислих водних розчинах солі дисоційовані, існує рівновага між сіллю аміну й вільним аміном, концентрація якого в реакційній суміші достатня для протікання реакції діазотування.



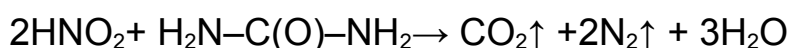
Висока кислотність середовища необхідна для пригнічення двох побічних реакцій за участю солі арендіазонію та вихідного аміну. В одній з них утворюється діазоаміносполука (триазен), у вигляді яскраво забарвленого, нерозчинного у воді осаду, а в іншій – азосполуки.

Контроль за надлишком азотистої кислоти

Ароматичний амін і нітрит натрію використовуються в реакції в еквівалентних співвідношеннях. Надлишок азотистої кислоти неприпустимий. Присутність азотистої кислоти визначається йодкрохмальним папером (папір, просочений крохмалем і KI). За нормального перебігу реакції папір не змінює свій сіро-блакитний колір. За наявності надлишку азотистої кислоти папір набуває інтенсивного синього забарвлення із-за виділення йоду, що утворює з крохмалем комплекс синього кольору:



Надлишок азотистої кислоти, яка має окисні властивості, можна видалити додаванням сечовини до припинення виділення з реакційної суміші газоподібних продуктів:



Реакція діазотування потребує часу, тому контроль за йодкрохмальним папірцем проводять через 5-10 хвилин після закінчення додавання нітриту натрію.

Методи діазотування

На умови діазотування впливає основність введеного в реакцію ароматичного аміну, яка залежить від його будови (природи та положення замісників у бензеновому кільці), що і визначає вибір методу діазотування для кожного конкретного аміна. Існує кілька основних методів діазотування.

Метод «прямого» діазотування

Цей метод застосовується для діазотування аніліну та заміщених анілінів, що містять електронодонорні групи в ароматичному кільці. Водний розчин одного еквівалента нітриту натрію при охолодженні до 0-5°C поступово додають до водного розчину одного еквівалента аміну з трьома еквівалентами сильної мінеральної кислоти (HCl, H₂SO₄ та ін.).

Діазотування сполук, що легко окиснюються азотистою кислотою

Діазотування амінофенолів, нафтолів, бензидину проводять з додаванням солей важких металів (Cu, Zn, Fe), які перешкоджають окисленню аміну. Такі аміни діазотують у середовищі органічних кислот – оцтової, мурашиної.

Діазотування ароматичних амінів з низькою основністю

Діазотування амінів, основність яких нижче основності аніліну за рахунок присутності в бензольному кільці електроноакцепторних заступників (о-, п-нітроаніліни, полінітро-аніліни, полігалогенаніліни) здійснюють у сильноокислих середовищах. Амін розчиняють у суміші концентрованих кислот (H₂SO₄-H₃PO₄ або H₂SO₄-CH₃COOH), отриманий розчин при охолодженні додають до нітрозилсульфатної кислоти (діазотуючий агент). Нітрозилсульфатну кислоту одержують розчиненням нітриту натрію в концентрованій сульфатній кислоті.

Метод «зворотного» діазування

Цей метод використовують для амінів, нерозчинних у кислотах, до яких неможливо застосовується метод «прямого» діазування. Звичайно це амінокислоти, котрі в кислих розчинах існують у вигляді цвіттер-іонів -- сульфанілова, антранілова, нафтіонова та ін.

У таких випадках відповідну сполуку переводять в розчинну сіль (шляхом взаємодії з лугом чи содою, охолоджують до 0-5°C, змішують еквівалентною кількістю нітриту натрію, та поступово виливають в заздалегідь приготовлений, охолоджений до 5°C, розчин розведеної мінеральної кислоти. При цьому амін випадає в осад у дрібнодисперсному стані, й діазування, незважаючи на гетерогенність середовища, відбувається повністю.

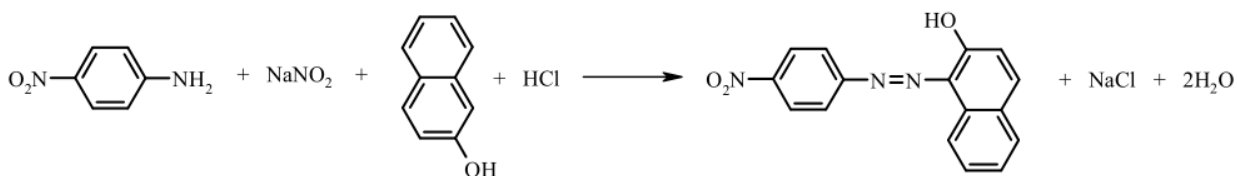
ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота 1. *p*-Нітроанілиновий червоний



Систематична назва: 1-[2-(4-нітрофеніл)діазен-1-іл]нафтален-2-ол

InChIKey=WOTPFVNWMLFMFW-UHFFFAOYSA-N



У стакані на 200 мл розчиняють у 20-25 мл гарячої води 2.5 г (0.018 моль) *p*-нітроаніліну, додаючи 10 мл 20% HCl. Після охолодження до 10-15°C додають ще стільки ж соляної кислоти і, якщо випадає осад, води. Охолодивши суміш у льодяній бані, розчин *p*-нітроаніліну діазотують, додаючи при безперервному помішуванні маленькими порціями розчин 1.5 г

(0.022 моль) NaNO_2 до появи нітрит-іону по йодкрохмальному папірцю і залишають стояти в бані з льодом 1 годину. Через годину в розчин солі діазонію додають 5 г (0.06 моль) ацетату натрію, розчиненого в 20 мл води, й при необхідності фільтрують.

За цей час у другій склянці розчиняють 2.5 г (0.018 моль) 2-нафтола в 10 мл 30% розчину NaOH , додаючи гарячу воду до розчинення осаду.

Розчин 2-нафтолу, порціями, при перемішуванні, доливають до розчину солі діазонію, додають 5 г хлориду натрію, відразу ж фільтрують через паперовий фільтр на лійці Бюхнера і промивають кілька разів на фільтрі солоною водою. Вихід барвника кількісний.

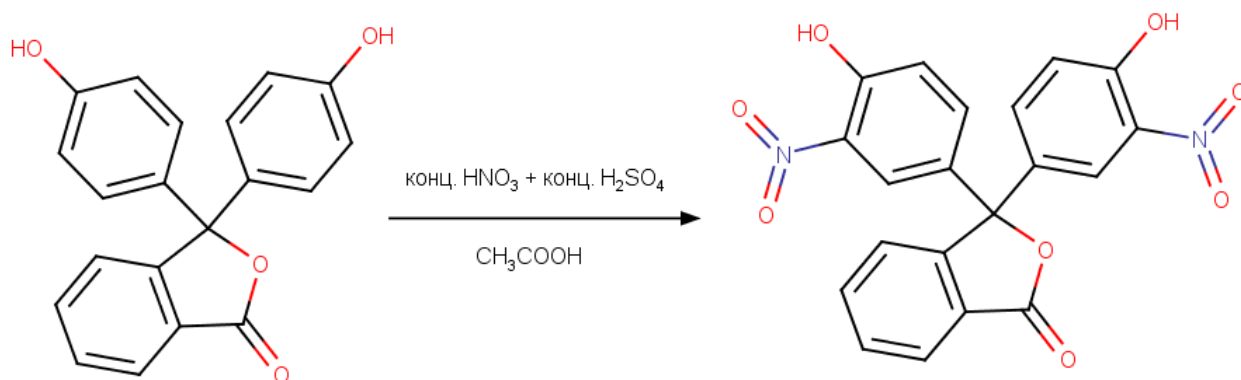
Сидорина 101

Лабораторна робота 2. Динітрофенолфталеїн



Систематична назва: 3,3-біс(4-гідрокси-3-нітрофеніл)-1,3-дигідро-2-бензофуран-1-он

InChIKey=ILNAKHGFKXCKJG-UHFFFAOYSA-N



До розчину 2 г фенолфталеїну в 20 г оцтової кислоти за кімнатної температури при перемішуванні повільно додають суміш 1.4 г ($\rho = 1.48$ г/мл) концентрованої нітратної кислоти та 4.2 мл концентрованої сульфатної кисло-

ти. Через деякий час випадає динітрофенолфталеїн, котрий відділяють та перекристалізують з оцтової кислоти.

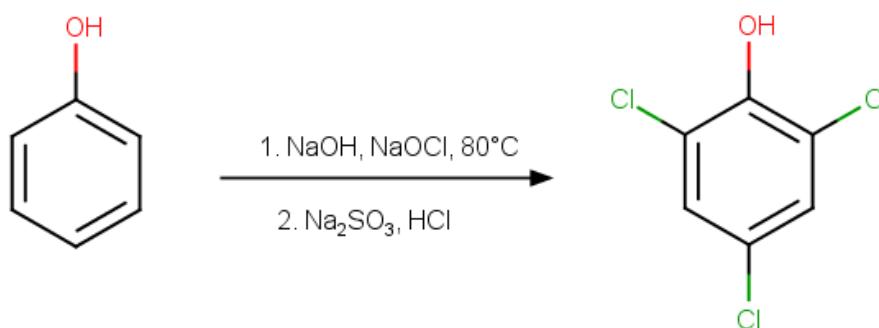
Губен И. Методы органической химии. т.4. Вып.1. Кн.1. 1949. М.-Л., с.280

Лабораторна робота 3. Трихлорфенол



Систематична назва: 2,4,6-трихлорфенол

InChIKey=LINPIYWFGCPVIE-UHFFFAOYSA-N



9,4 г фенолу розчиняють на холоді в суміші 20 мл. води та 10 г 40% розчину натрій гідроксиду. Отриманий розчин вливають у 400 мл розчину NaOCl. Рідину нагрівають на водяній бані при 75-80°C до помутніння, й швидко охолоджують. Додають воду до розчинення осаду. До охолоджувального розчину обережно приливають 25% розчин Na₂SO₃ до тих пір, поки взята проба при додаванні соляної кислоти даватиме білий, а не червоний осад (близько 30 мл). 2,4,6-Трихлорфенол осаджують підкисленням соляною кислотою, та розплавляють осад, нагріваючи його разом з маточним розчином на водяній бані. Після охолодження закристалізований продукт відфільтровують на лійці Бюхнера, та очищають перегонкою з водяною парою.

Одержують голчасті кристали. Т. пл. 67-68 °.

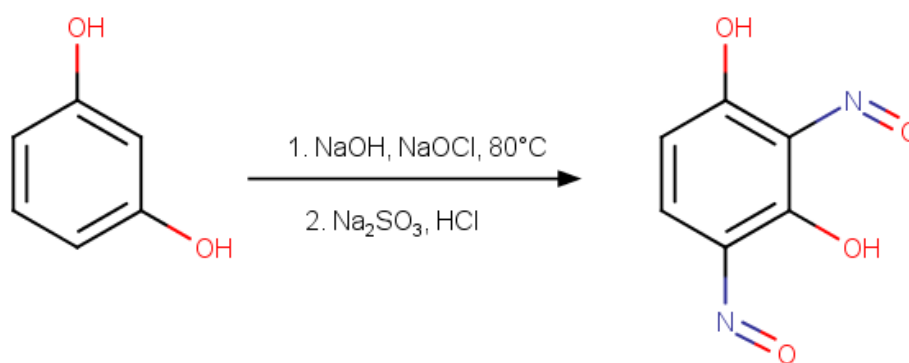
Вихід 16,8 г (61%)

Лабораторна робота 4. Резорциновий зелений



Систематична назва: 2,6-біс(гідроксиіміно)циклогекс-4-ен-1,3-діон

InChIKey=IBZJGOGLCABLDJ-UHFFFAOYSA-N



У товстостінній склянці розчиняють 5,5 г резорцину в 250 мл води з льодом. Отриманий розчин при 0° змішують з розчином 6,9 г NaNO₂ у 10 мл води. До суміші при механічному розмішуванні доливають протягом 20 хв. холодний розчин 6 мл H₂SO₄ (ρ = 1,84) в 75 мл води. Під час реакції температура рідини не повинна перевищувати 4-5° (якщо охолодження необхідно, то суміші додають лід). Буро-жовтий кристалічний осад барвника відфільтровують на лійці Бюхнера, промивають крижаною водою і висушують при кімнатній температурі на пористій тарілці або на фільтрувальному папері.

Вихід: 7,5 г (90%).

Дінітрозорезорцин при нагріванні до 155°С темніє, а при 165°С розкладається зі спалахом.

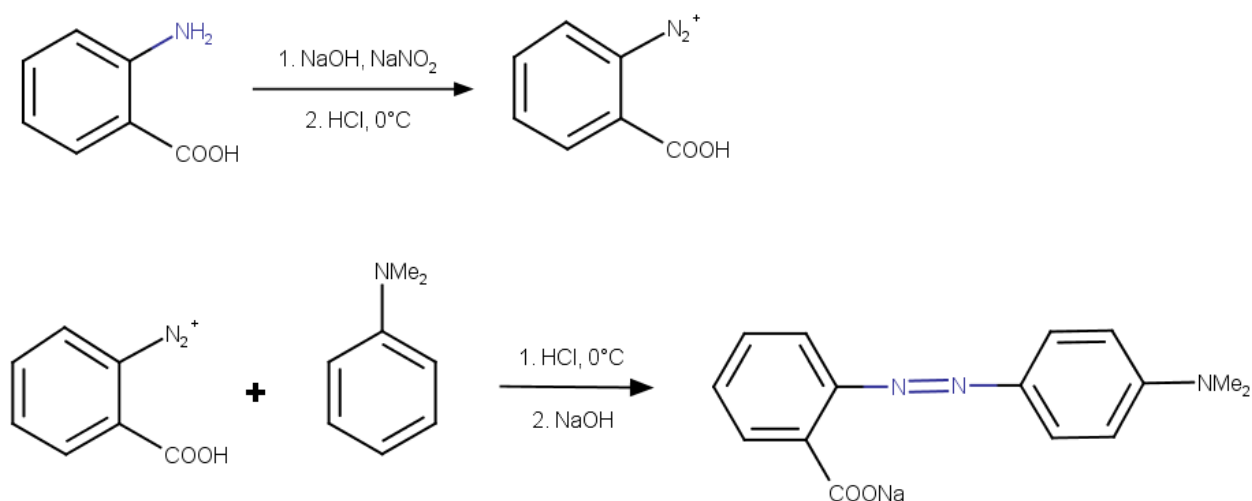
Родионов 103

Лабораторна робота 5. Метилевий червоний



Систематична назва: натрій 2- {2-[4-(диметиламіно)феніл]діазен-1-іл} бензоат

InChIKey=GNTPCYMJCJNRQB-UHFFFAOYSA-M



8 г антранілової кислоти розчиняють у склянці в 25 мл 8% розчину NaOH і додають розчин 4 г NaNO₂ в 50 мл води. Охолодивши отриманий розчин льодом, його доливають до 25 мл 8% розчину HCl, що знаходиться в склянці.

Діазорозчин перемішують 10-15 хв. і вносять його при перемішуванні в охолоджений в товстостінній склянці розчин 6 г диметиланіліну в 50 мл 4% HCl. Через годину розчин підлужують NaOH. Натрієва сіль барвника звичайно незабаром починає виділятися в осад (якщо цього не спостерігається, її висолують NaCl), який через 3-4 години відфільтровують на лійці Бюхнера й сушать при 40°.

Вихід: 8,5-12 г.

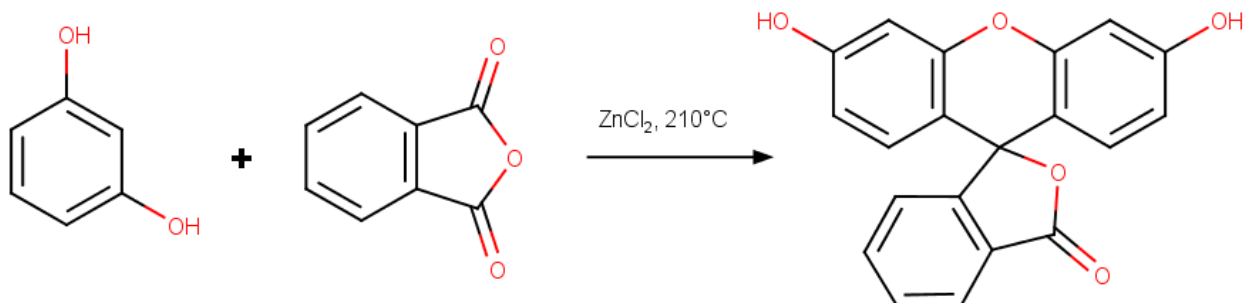
Родионов 115

Лабораторна робота 6. Флуоресцеїн



Систематична назва: 3',6'-дигідрокси-3H-спіро[2-бензофуран-1,9'-ксантен]-3-он;

InChIKey=GNBHRKFJIUUOQI-UHFFFAOYSA-N



5 г фталевого ангідриду ретельно розтирають у ступці з 7,3 г резорцину, суміш поміщають у залізний тигель і нагрівають на масляній бані до 180°C. У розплавлену масу протягом 10 хв. при помішуванні вносять невеликими порціями 3 г безводного ZnCl₂, температуру підвищують до 210°C і нагрівають доти, поки все маса, що густіє, не стане абсолютно твердою (1-2 години). Охолоджений крихкий плавл витягають з тигля, ретельно подрібнюють і кип'ятять 10 хв. у колбі з 70 мл води, до якої додано 3 мл конц. HCl. Флуоресцеїн відфільтровують на лійці Бюхнера, промивають водою до зникнення кислої реакції та сушать при 80-90°.

Вихід майже кількісний.

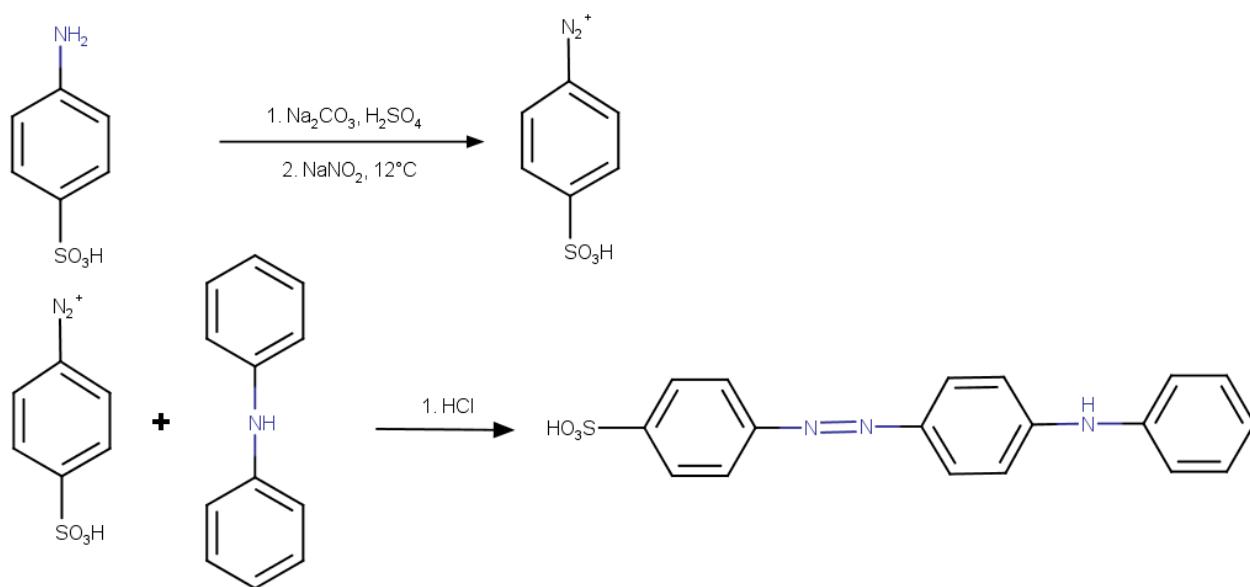
Родионов 149

Лабораторна робота 7. Тропеолін



Систематична назва: калій 4-{2-[4-(феніламіно)феніл]діазен-1-іл}бензо-
лсульфонат

InChIKey=LXEMVZAXEIKMOU-UHFFFAOYSA-N



5,2 г чистої сульфанілової кислоти і 1,6 г Na_2CO_3 розчиняють у 30 мл води та при помішуванні обережно підкислюють 2 мл H_2SO_4 ($\rho = 1,84$). Охолодивши розчин до 12°C , його при механічному розмішуванні діазотують розчином 2,2 г NaNO_2 в 5 мл води. Через годину осад діазосульфанілової кислоти відфільтровують, промивають маточним розчином і змішують з 25 мл спирту. До охолодженої до 12°C суміші додають при перемішуванні 3,8 г тонко розтертого дифеніламіну. Утворення барвника починається тільки після введення 1 мл конц. HCl . При цьому тримають масу 1 годину при 12° , дві години при 14° , дві години при 18° і, нарешті, при 35° (на водяній бані), розмішують ще 5-6 годин і залишають на ніч. Другий день реакційну масу розбавляють 100 мл води при 50°C . Нерозчинну кислоту барвника відфільтровують на лійці Бюхнера й добре промивають на фільтрі холодною водою доти, поки колір промивних вод

не стане чисто жовтим. Блискучий сірувато-блакитний осад, схожий на тісто, замішують з 20 мл води, кип'ятять і додають 3 г K_2CO_3 . Калійна сіль тропеоліну майже націло виділяється з розчину після 24-годинного стояння, її відфільтровують і сушать за 100° .

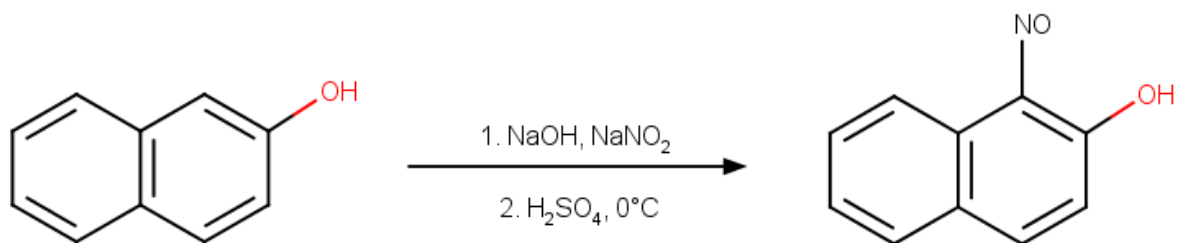
Вихід: калійної солі барвника 7,5 г.

Родионов 113

Лабораторна робота 8. Вірідон



Систематична назва: 1-нітрозо-2-нафтол,
InChIKey=YXAOOTNFFAQIPZ-UHFFFAOYSA-N



10 г 2-нафтолу розчиняють при нагріванні в колбі в 10 мл 35% NaOH, додають 100 мл води та розчин 6 г NaNO₂ в 15 мл води. Переливши отриману суміш в товстостінний склянку, її охолоджують до $0^\circ C$, додаючи лід до загального об'єму 200-225 мл.

При хорошому механічному розмішуванні доливають по краплях протягом 1-1,5 години приблизно 20 мл 40% H₂SO₄. Температура маси весь час має бути приблизно $0^\circ C$. До кінця приливання H₂SO₄ розчин повинен давати ясно виражену кислу реакцію на конго та посиніння йодкрохмального паперу.

Суміш розмішують 1 годину при $0-3^\circ C$, осад барвника відфільтровують на лійці Бюхнера, ретельно промивають на лійці холодною водою, сушать на пористій тарілці або на фільтрувальному папері.

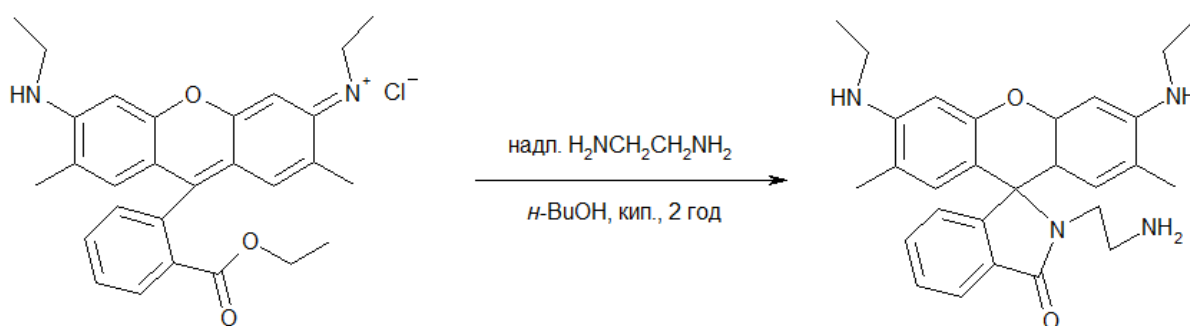
Вихід: 10-11 г '

1-Нітрозо-2-нафтол -- порошок коричнево-бурого кольору.

Лабораторна робота 9. Родамін-6Ж-етилендіамін

Систематична назва: 2-(2-аміноетил)-3',6'-біс-(етиламін)-2',7'-диметил-2,3-дігідропіро [ізоіндол-1, 9'-ксантен] -3 -он

InChIKey=PQLZOOALVMFLCW-UHFFFAOYSA-N



У круглодонну колбу на 100 мл відважують 4 г (8,4 ммоль) Родаміну 6Ж (**Обережно! Фарбується!**). Додають 25 мл бутанолу, ретельно перемішують. До утвореної суспензії додають суміш 5 мл (74,9 ммоль) етилендіаміну і 5 мл бутанолу (змішується безпосередньо в мірному циліндрі). В колбу кидають кип'ятилку. Суміш кип'ятять зі зворотним холодильником до завершення реакції (≈ 30 хв). Повноту проходження реакції перевіряють, беручи пробу реакційної суміші*. Зворотній холодильник замінюють на нисхідний, відганяють основну масу рідини**. Продукт, що має вигляд коричневого масла, висушують до постійної маси в сушильній шафі при 120–130°C. Висушений продукт ретельно перемішують з водою до утворення однорідної пасти, і відфільтровують. Промивають невеликими порціями води доки промивна рідина не стане майже безбарвною. Осад висушують. Має получитись світло-коричневий порошок. Ідентифікують за температурою плавлення.

Примітки

*Щоб взяти пробу реакційної суміші, знімають зворотній холодильник і занурюють в реакційну суміш скляну паличку. Паличку помішають в пробірку, що містить суміш спирту й розбавленої соляної кислоти. Відсутність жовтої флуоресценції та інтенсивного забарвлення рідини свідчить про завершення реакції.

**Альтернативні способи відгонки розчинника:

А) Реакційну суміш переливають у фарфорову чашку й випарюють на плитці під тягою, постійно перемішуючи;

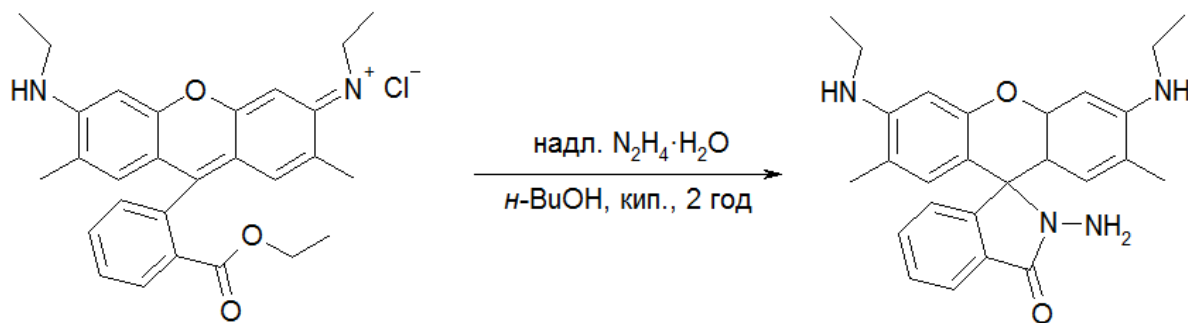
Б) В колбу з реакційною сумішшю вставляють алонж зі шліфом. До відводу приєднують шланг, котрий веде до водоструменевого вакуумного насоса. Випарюють над плиткою. В муфту алонжа поміщають мідну дротинку або нитку й не щільно прикривають пробкою.

Лабораторна робота 10. Родамін-6Ж-гідразид



Систематична назва: 2-аміно-3',6'-біс(етиламін)-2',7'-диметил-2,3-дигідроспіро[ізоіндол-1,9'-ксантен]-3-он;

InChIKey=QUMMHDKUYXGXQJ-UHFFFAOYSA-N



У круглодонну колбу на 100 мл відважують 4 г (8,4 ммоль) Родаміну 6Ж (**Обережно! Фарбується!**). Додають 25 мл бутанолу, ретельно перемішують. До утвореної суспензії додають суміш 4 мл (70 ммоль) гідразин-гідрату (**Обережно! Отруйний! Не допускати попадання на шкіру й в очі!**) етилендіаміну і 4 мл бутанолу (змішується безпосередньо в мірному циліндрі). В колбу кидають кип'ятилку. Суміш кип'ятять зі зворотним холодильником до завершення реакції (≈ 30 хв). Повноту проходження реакції перевіряють, беручи пробу реакційної суміші*. Зворотній холодильник заміняють на нисхідний, відганяють основну масу рідини**. Продукт, що має вигляд коричневого масла, висушують до постійної маси в сушильній шафі при 120–130°C. Висушений продукт ретельно перемішують з водою до утворення однорідної пасти, і відфільтровують. Промивають невеликими порціями води доки промивна рідина не стане майже безбарвною. Осад висушують. Має получитись світло-коричневий порошок. Ідентифікують за температурою плавлення (Тпл. = 215–216°C.).

Примітки

*Щоб взяти пробу реакційної суміші, знімають зворотній холодильник і занурюють в реакційну суміш скляну паличку. Паличку помішають в пробірку, що містить суміш спирту й розбавленої соляної кислоти. Відсутність жовтої флуоресценції та інтенсивного забарвлення рідини свідчить про завершення реакції.

**Альтернативні способи відгонки розчинника:

А) Реакційну суміш переливають у фарфорову чашку й випарюють на плитці під тягою, постійно перемішуючи;

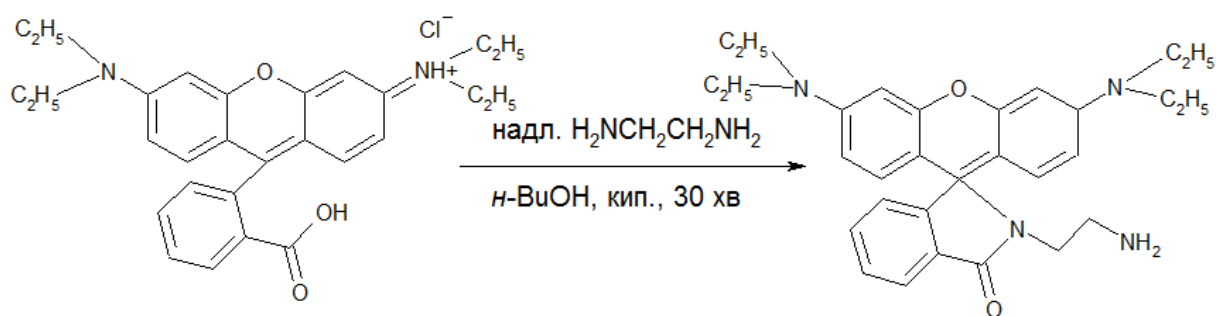
Б) В колбу з реакційною сумішшю вставляють алонж зі шліфом. До відводу приєднують шланг, котрий веде до водоструменевого вакуумного насоса. Випарюють над плиткою. В муфту алонжа поміщають мідну дротинку або нитку й не щільно прикривають пробкою.

Лабораторна робота 11. Родамін-С-етилендіамін



Систематична назва: 2-(2-аміноетил)-3',6'-біс(діетиламін)-2,3-дігідроспіро[ізоіндол-1, 9'-ксантен]-3-он

InChIKey=HSABBFJVLMEХKT-UHFFFAOYSA-N



У круглодонну колбу на 100 мл відважують 4 г (8,4 ммоль) Родаміну С (**Обережно! Фарбується!**). Додають 25 мл бутанолу, ретельно перемішують. До утвореної суспензії додають суміш 4 мл (63 ммоль) етилендіаміну і 4 мл бутанолу (змішується безпосередньо в мірному циліндрі). В колбу кидають кип'ятилку. Суміш кип'ятять зі зворотним холодильником до завершення реакції (≈ 30 хв). Повноту проходження реакції перевіряють, беручи пробу реакційної суміші*. Зворотній холодильник заміняють на нисхідний, відганяють основну масу рідини**. Продукт, що має вигляд коричневого масла, висушують до постійної маси в сушильній шафі при $120\text{--}130^\circ\text{C}$. Висушений продукт ретельно перемішують з водою до утворення однорідної пасти, і відфільтровують. Промивають невеликими порціями води доки промивна рідина не стане майже безбарвною. Осад висушують. Має получитись світло-коричневий порошок. Ідентифікують за температурою плавлення (Тпл. = $215\text{--}216^\circ\text{C}$.).

Примітки

*Щоб взяти пробу реакційної суміші, знімають зворотній холодильник і занурюють в реакційну суміш скляну паличку. Паличку помішають в пробірку, що містить суміш спирту й розбавленої соляної кислоти. Відсутність жовтої флуоресценції та інтенсивного забарвлення рідини свідчить про завершення реакції.

**Альтернативні способи відгонки розчинника:

А) Реакційну суміш переливають у фарфорову чашку й випарюють на плитці під тягою, постійно перемішуючи;

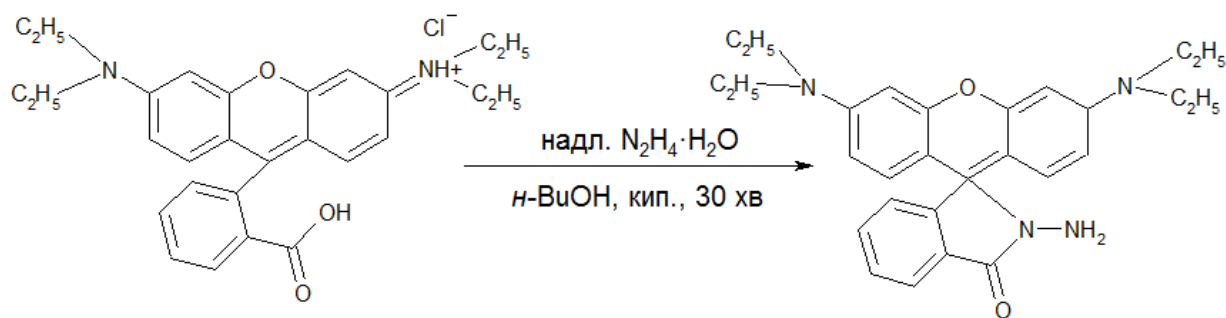
Б) В колбу з реакційною сумішшю вставляють алонж зі шліфом. До відводу приєднують шланг, котрий веде до водоструменевого вакуумного насоса. Випарюють над плиткою. В муфту алонжа поміщають мідну дротинку або нитку й не щільно прикривають пробкою.

Лабораторна робота 12. Родамін-С-гідразид



Систематична назва: 2-аміно-3',6'-біс(диетиламін)-2,3-дигідропіро[ізоіндол-1,9'-ксантен]-3-он

InChIKey=WTDHTIVYKKLOTG-UHFFFAOYSA-N



У круглодонну колбу на 100 мл відважують 4 г (8,4 ммоль) Родаміну С (**Обережно! Фарбується!**). Додають 25 мл бутанолу, ретельно перемішують. До утвореної суспензії додають суміш 4 мл (70 ммоль) гідразин-гідрату (**Обережно! Отруйний! Не допускати попадання на шкіру й в очі!**) етилендіаміну і 4 мл бутанолу (змішується безпосередньо в мірному циліндрі). В колбу кидають кип'ятилку. Суміш кип'ятять зі зворотним холодильником до завершення реакції (≈ 30 хв). Повноту проходження реакції перевіряють, беручи пробу реакційної суміші*. Зворотній холодильник заміняють на нисхідний, відганяють основну масу рідини**. Продукт, що має вигляд коричневого масла, висушують до постійної маси в сушильній шафі при $120\text{--}130^\circ\text{C}$. Висушений продукт ретельно перемішують з водою до утворення однорідної пасти, і відфільтровують. Промивають невеликими порціями води доки промивна рідина не стане майже безбарвною. Осад висушують. Має получитись світло-коричневий порошок. Ідентифікують за температурою плавлення ($T_{\text{пл.}} = 180\text{--}182^\circ\text{C}$).

Примітки

*Щоб взяти пробу реакційної суміші, знімають зворотній холодильник і занурюють в реакційну суміш скляну паличку. Паличку помішають в пробірку, що містить суміш спирту й розбавленої соляної кислоти. Відсутність жовтої

флуоресценції та інтенсивного забарвлення рідини свідчить про завершення реакції.

****Альтернативні способи відгонки розчинника:**

А) Реакційну суміш переливають у фарфорову чашку й випарюють на плитці під тягою, постійно перемішуючи;

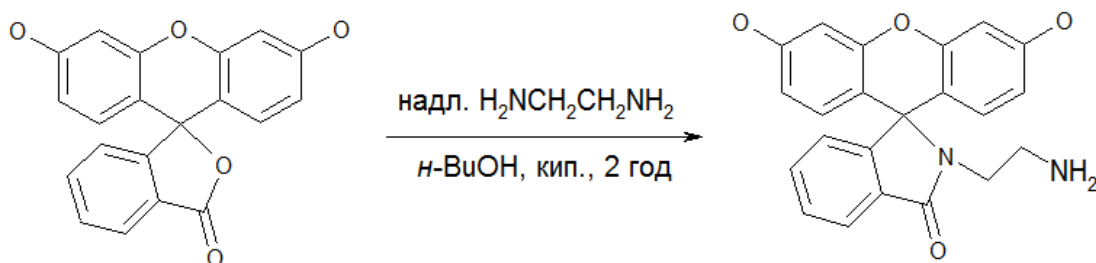
Б) В колбу з реакційною сумішшю вставляють алонж зі шліфом. До відводу приєднують шланг, котрий веде до водоструменевого вакуумного насоса. Випарюють над плиткою. В муфту алонжа поміщають мідну дротинку або нитку й не щільно прикривають пробкою.

Лабораторна робота 13. Флуоресцеїн-етилендіамін



Систематична назва: Систематична назва: 2-(2-аміноетил)-3',6'-дигідрокси-2,3-дигідроспіро[ізоіндол-1,9'-ксантен]-3-он

InChIKey=HRTYGIPZGXYNSZ-UHFFFAOYSA-N



У круглодонну колбу на 100 мл відважують 4 г (12 ммоль) Флуоресцеїну. Додають 35 мл бутанолу, ретельно перемішують. До утвореної суспензії додають суміш 5 мл (74,9 ммоль) етилендіаміну і 5 мл бутанолу (змішується безпосередньо в мірному циліндрі). В колбу кидають кип'ятилку. Суміш кип'ятять зі зворотним холодильником до завершення реакції (≈ 2 год). Повноту проходження реакції перевіряють, беручи пробу реакційної суміші*. Зворотній холодильник заміняють на нисхідний, відганяють основну масу рідини**. Продукт, що має вигляд коричневого масла, висушують до постійної маси в сушильній шафі при 120–130°C. Висушений продукт ретельно перемішують з водою до утворення однорідної пасти, і відфільтровують. Промивають невеликими порціями води доки промивна рідина не стане майже безбарвною. Осад висушують. Має получитись світло-коричневий порошок. Ідентифікують за температурою плавлення ($T_{пл.} = 300-302^\circ\text{C}$).

Примітки

*Щоб взяти пробу реакційної суміші, знімають зворотній холодильник і занурюють в реакційну суміш скляну паличку. Паличку помішають в пробірку, що містить суміш спирту й розчину соди. Відсутність зеленої флуоресценції свідчить про завершення реакції.

**Альтернативні способи відгонки розчинника:

А) Реакційну суміш переливають у фарфорову чашку й випарюють на плитці під тягою, постійно перемішуючи;

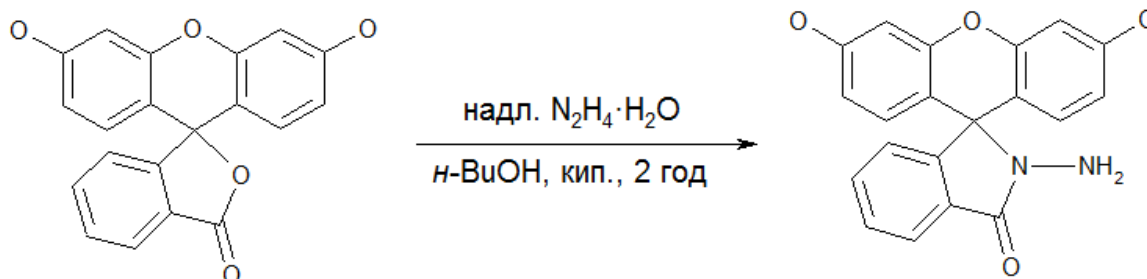
Б) В колбу з реакційною сумішшю вставляють алонж зі шліфом. До відводу приєднують шланг, котрий веде до водоструменевого вакуумного насоса. Випарюють над плиткою. В муфту алонжа поміщають мідну дротинку або нитку й не щільно прикривають пробкою.

Лабораторна робота 14. Флуоресцеїн-гідразид



Систематична назва: 2-аміно-3',6'-дигідрокси-2,3-дигідроспіро[ізоіндол-1,9'-ксантен]-3-он

InChIKey=CHYVTSCIBXXQJT-UHFFFAOYSA-N



У круглодонну колбу на 100 мл відважують 4 г (12 ммоль) Флуоресцеїну. Додають 35 мл бутанолу, ретельно перемішують. До утвореної суспензії додають суміш 5 мл (74,9 ммоль) гідрозин-гідрату (**Обережно! Отруйний! Не допускати попадання на шкіру й в очі!**) і 5 мл бутанолу (змішується безпосередньо в мірному циліндрі). В колбу кидають кип'ятилку. Суміш кип'ятять зі зворотним холодильником до завершення реакції (≈ 2 год). Повноту проходження реакції перевіряють, беручи пробу реакційної суміші*. Зворотній холодильник заміняють на нисхідний, відганяють основну масу рідини**. Продукт, що має вигляд коричневого масла, висушують до постійної маси в сушильній шафі при 120–130°C. Висушений продукт ретельно перемішують з водою до утворення однорідної пасти, і відфільтровують. Промивають невеликими порціями води доки промивна рідина не стане майже безбарвною. Осад

висушують. Має получитись світло-коричневий порошок. Ідентифікують за температурою плавлення ($T_{пл.} = 251-256^{\circ}C$).

Примітки

*Щоб взяти пробу реакційної суміші, знімають зворотній холодильник і занурюють в реакційну суміш скляну паличку. Паличку помішають в пробірку, що містить суміш спирту й розчину соди. Відсутність зеленої флуоресценції свідчить про завершення реакції.

**Альтернативні способи відгонки розчинника:

А) Реакційну суміш переливають у фарфорову чашку й випарюють на плитці під тягою, постійно перемішуючи;

Б) В колбу з реакційною сумішшю вставляють алонж зі шліфом. До відводу приєднують шланг, котрий веде до водоструменевого вакуумного насоса. Випарюють над плиткою. В муфту алонжа поміщають мідну дротинку або нитку й не щільно прикривають пробкою.

ДЖЕРЕЛА ІНФОРМАЦІЇ

Основна література

1. Кривенько А. П., Поплевина Н. В. Ароматические диазо- и азосоединения: Учеб.-метод. Пособ. / Саратов: Изд-во Саратов. Ун-та, 2012. 68 с. ISBN 978-5-292-04113-9 URL: <https://www.sgu.ru/sites/default/files/textdocsfiles/2018/03/12/diazoedineniya.pdf> [12.12.2021]
2. Сидорина Н. Е., Климочкин Ю. Н. Диазо- и азосоединения: практикум / Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2009. 118 с. URL: <http://window.edu.ru/resource/019/77019/files/Diazocompounds.pdf> [12.12.2021]
3. Лабораторный практикум по синтезу промежуточных продуктов и красителей: Учеб. пособие для вузов / Под ред. А. В. Ельцова. Л.: Химия, 1985. 352 с.
4. Родионов В. М., Богословский Б. М., Федоров А. М. Лабораторное руководство по химии промежуточных продуктов и красителей: учебное пособие / М., Л.: Госуд. научн.-техн. изд. хим. лит., 1948. 213 с. ISBN: 978-5-4458-4365-8

Internet-джерела

5. Супрунович С.В. Хімія Барвників: Дистанційний курс LMS Moodle. / ВНУ імені Лесі Українки, 2022 р. URL: <http://194.44.187.60/moodle/course/view.php?id=1664> (дата звернення: 12.01.2022).

Навчальне видання

Супрунович С.В., Марушко Л. П.

ХІМІЯ БАРВНИКІВ
Лабораторний практикум

(для студентів спеціальності 102 Хімія)

Луцьк 2022 р.