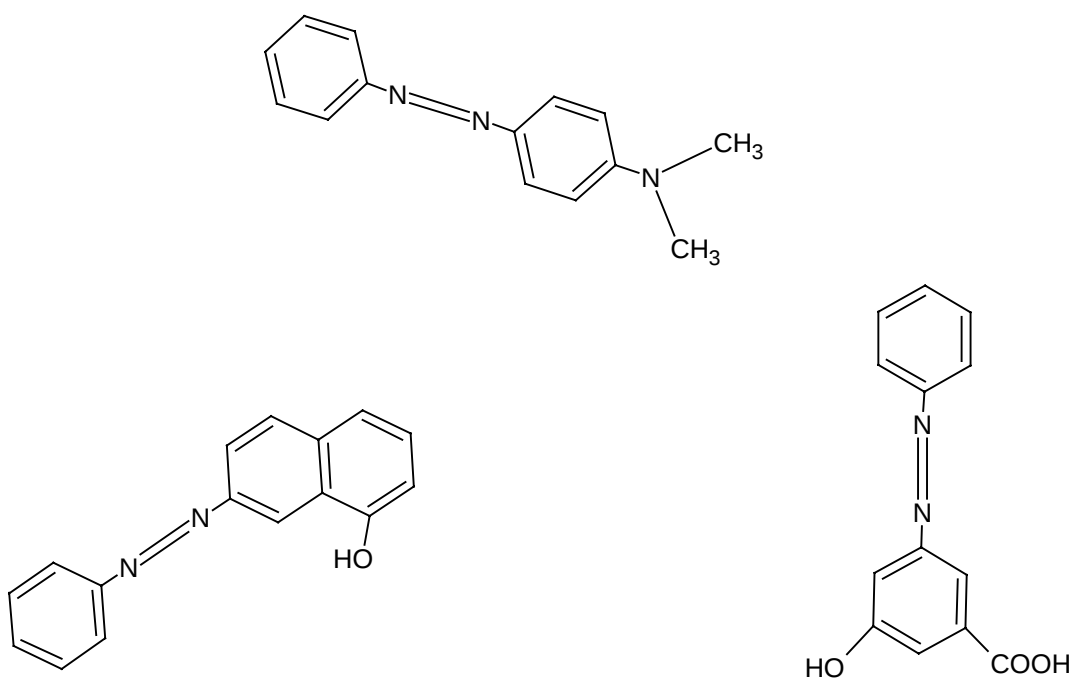


SINTEZA AZO BARVIL



Avtor:
Anton Stenšak
Poklicna in tehniška elektro
in kemijska šola; Celje
Celje; februar 2006

Mentorica:
Irena Drofenik, univ. dipl. kem.

ZAHVALA

Najprej bi se rad zahvalil svoji mentorici ga. Ireni Drofenik, ki mi je dajala potrebna navodila in smernice za mojo raziskovalno nalogo. Zahvalil bi se tudi ga. Brigiti Petelin. Poskrbela je, da sem imel na voljo potreben inventar in kemikalije, ki sem jih rabil pri svojem delu. Zahvala pa gre tudi ga. Duški Košir univ. dipl. kem. , ki me je sprejela v Cinkarni Celje in mi omogočila izvedbo IR spektroskopije, ter mi dala še nekaj nasvetov za raziskovalno nalogo.

KAZALO

1. POVZETEK.....	1
2. UVOD.....	2
2.1 HIPOTEZA.....	2
2.2 METODE DELA.....	2
3. TEORETIČNI DEL.....	3
3.1 POJEM BARVA IN BARVILA.....	3
3.2 DELITEV BARVIL.....	5
3.3 OBSTOJNOST BARVIL.....	6
3.4 TRŽNI PRODUKT IN OBSTOJNOST BARVIL.....	6
3.5 KAJ SO AZO BARVILA?.....	6
3.6 SINTEZA AZO BARVIL.....	7
3.7 UPORABA AZO BARVIL.....	7
3.8 BARVANJE Z BARVILI.....	8
3.9 OSNOVNA SPOJINA ZA OPRAVLJENE SINTEZE.....	9
3.10 O IR SPEKTROSKOPIJI.....	9
4. PRAKTIČNI DEL.....	10
4.1 OSNOVA.....	10
4.2 NALOGA.....	10
4.3 INVENTAR.....	10
4.4 KEMIKA LIJE.....	11
4.5 DELO.....	11
4.5.1 SINTEZE BARVIL.....	11
4.5.2 NUČIRANJE.....	15
4.5.3 PREKRISTALIZACIJA.....	15
4.5.4 DOLOČAJNE TEMPERATURE TALIŠČA.....	16
4.5.5 DOLOČITEV IR SPEKTROV POSAMEZNIM PRODUKTOM.....	17
4.6 MERITVE.....	18
4.7 RAČUNI.....	20
4.7.1 RAČUNI, POTREBNI ZA SINTEZO BARVIL.....	20
4.7.2 IZKORISTKI SINTEZ.....	22
4.7.3 IZKORISTKI PREKRISTALIZACIJ.....	25
5. REZULTATI.....	27
6. DISKUSIJA.....	35
7. ZAKLJUČEK.....	36
8. LITERATURA.....	37

1. POVZETEK

S pomočjo mentorice sem se odločil, da bom preveril trditev, ki sem jo našel zapisano v knjigi, katera mi je kasneje služila kot glavni vir podatkov potrebnih za mojo raziskavo. Trditev pravi, da pripajanje fenolov in naftolov poteka v bazičnem mediju, pripajanje aminov pa kislem oziroma nevtralnem.

Ker sem delal z zdravju škodljivimi barvili sem delal z zelo majhnimi količinami. Najprej sem sintetiziral 6 produktov in jih posušil. Eden izmed vzorcev mi je na zraku razpadel, zato sem nadaljnje delo opravljal samo s 5 vzorci. Količine sintetiziranih barvil sem stal in določil izkoristke reakcij. S talilnim mikroskopom sem nečistim vzorcem določil temperaturo tališča. Vzorce sem nato še prekrystaliziral, da sem dobil čiste produkte. Določil sem izkoristke prekrystalizacije in tališče čistih produktov. Nazadnje sem opravil še IR spektre sintetiziranih produktov.

Že z uspešnimi sintezami sem potrdil, svojo hipotezo. Da bi se dokončno prepričal, če so sintetizirana barvila azo barvila sem opravil še IR spektre teh barvil. Vsaka spojina ima svoje območje za odklon, pri IR spektru. Sintetizirana azo barvila imajo odklone v območju, ki je za azo spojine značilno. Sintetizirana barvila so torej azo spojine.

2. UVOD

Za temo raziskovalne naloge sem izbral sinteze azo barvil. Najprej sem jih sintetiziral, nato pa sem še preveril če sem resnično sintetiziral azo barvil.

Ker nisem nikjer našel postopka za sinteze azo barvil, sem si za osnovo izbral sintezo metiloranža. Sintezo metiloranža smo lansko leto opravili pri pouku prakse in sem imel delo napisano v dnevniku za praktični pouk. Imel sem torej osnovo, iz katere sem najprej preračunal potrebne količine kemikalij za sinteze. Nato sem lahko začel s sintezami azo barvil in nadaljnjim delom, ki sem si ga zastavil. Sinteze sem opravljal z majhnimi količinami kemikalij, saj je večina kemikalij, ki sem jih uporabil pri svojem delu, škodljiva zdravju.

2.1 HIPOTEZA

Cilj naloge je dokazati, da pripajanje naftolov in fenolov poteka v alkalnem mediju, v kislem oziroma nevtralnem pa pripajanje aminov.

2.2 METODE DELA

SINTEZA - je priprava snovi iz kemijskih produktov ali surovin s pomočjo kemijskih reakcij. Sinteza je lahko naravni ali umetni proces, ki poteka ob sprejemanju ali oddajanju energije. Sinteza je poleg kemijske analize osnovna kemijska raziskava.

PREKRISTALIZACIJA - je postopek za čiščenje snovi v trdni obliki (kristalov). Nečisto snov raztopimo v toplem topilu in prefiltriramo. Raztopino pustimo, da se ohladi. Pri tem se snov ponovno izkristalizira v čisti obliki.

TALIŠČE - je temperatura, pri kateri se kristalna struktura snovi ob dovajanju toplote poruši in snov preide iz tekočega v plinasto agregatno stanje. Pri temperaturi tališča imata kapljevinska in plinska faza enak parni tlak.

IR SPEKTOSKOPIJA - s to metodo določimo IR spekter posamezne spojine. Skozi snov pošljemo IR svetlobo. Različne skupine, ki so vezane v spojini pri različnih valovnih dolžinah prepustijo različno količino IR svetlobe. Vsaka skupina, ki je vgrajena v spojino ima značilen odklon pri določeni valovni dolžini. Naprava nam izriše graf. Iz odklona pri različnih valovnih dolžinah lahko razberemo v katero skupino spada snov.

3. TEORETIČNI DEL

3.1 POJMA BARVA IN BARVILA

BARVA je občutek, ki ga v možganih povzroči v oko vpadla svetloba. Svetloba je elektromagnetno valovanje z valovnimi dolžinami 400 – 700 nm. Po teoriji kvantne mehanike je svetloba sestavljena iz energijskih kvantov - fotonov, ki se gibljejo s stalno hitrostjo (3×10^8 m/s). Vsaki valovni dolžini ali frekvenci ustreza foton z določeno energijo, ki je definirana s Planck-Einsteinovim zakonom:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

E - energija svetlobe

h - Planckova konstanta ($h = 6,625 \times 10^{-34}$ Js)

ν - frekvenca svetlobe

c - hitrost svetlobe

λ - valovna dolžina svetlobe

Obarvane so tiste spojine, ki absorbirajo svetlobo določenih valovnih dolžin, ostalo pa odbijajo ali prepuščajo.

Tabela 1: Tabela valovnih dolžin in njim pripadajočih barv

VALOVNA OBMOČJA (nm)	ABSORBIRANA SPEKTRALNA BARVA	ZAZNANA SPEKTRALNA BARVA
440 - 435	vijolična	rumeno-zelena
435 - 480	modra	rumena
480 - 490	zeleno-modra	oranžna
490 - 500	modro-zelena	rdeča
500 - 560	zelena	škrlatno rdeča
560 - 580	rumeno-zelena	vijolična
580 - 595	rumena	modra
595 - 605	oranžna	zeleno-modra
605 - 750	rdeča	modro-zelena

Zaznana barva je komplementarna absorbirani. Pomešani med sabo dasta belo barvo. Absorpcija svetlobe in s tem barva snovi je odvisna od kemijske konstrukcije barvila. Molekula barvila nastane s povezovanjem različnih atomov, njena oblika pa je povezana z elektronsko strukturo posameznih atomov. Vezi med atomi v molekuli nastajajo zaradi prekrivanja atomskih orbital. Če se orbitale prekrivajo na enem mestu, nastane močna enojna σ vez, kadar pa se te orbitale prekrivajo na dveh ali več mestih, nastane šibkejša dvojna vez ali tako imenovana π vez.

Človeško oko pretvarja fotone svetlobe v živčna vzburjenja, ki v možganih ustvarjajo sliko. Oko vsebuje dve vrsti fotoreceptorjev: paličaste in betičaste vidne čutnice. Slednje so občutljive za barve. Pod vplivom svetlobe pride do vrste sprememb in s tem vzburjenja živca, ki pošlje v možgane določen signal.

Povprečno človeško oko zazna svetlobo valovne dolžine 400 – 800 nm. V tem spektru se nahajajo naslednje barve: vijolična, modra, zelena, rumena, oranžna in rdeča. Svetlobo, ki ima valovno dolžino manjšo od 400 nm, imenujemo ultravijolična svetloba, tisto, ki ima valovno dolžino večjo od 800 nm, pa imenujemo infrardeča svetloba.

BARVILA: Zgodovinske najdbe dokazujejo, da so človeka že od nekdaj zanimala barve. Vsa barvila so bila do nedavnega naravnega (rastlinskega, živalskega ali mineralnega) izvora. Prve sinteze barvil niso nastajale sistematično, ampak so potekle po naključju. Današnje sinteze pa potekajo na osnovi sistematičnih raziskav, ki imajo velik eksperimentalni značaj.

Prva barvila so bila zelo draga in po slikovitosti niso zaostajala za naravnimi. Toda imela so pomanjkljivost: niso bila odporna proti svetlobi in barvarji so jih začeli odklanjati. Današnja barvila pa v slikovitosti dosegajo naravna barvila in jih celo prekašajo v kvaliteti.

Šele leto 1856 označujemo kot začetek proizvodnje umetnih barvil. Prvo barvilo, ki so ga umetno sintetizirali, se imenuje movein. Sinteza moveina je po naključju uspela Perkinu, ki je iz slabo očiščenega anilina poskušal pridobiti kinin, namesto tega pa je ustvaril prvo sintetično barvilo. Danes je znanih več kot pol milijona barvil, od katerih jih je manj kot 2 % tehnično in ekonomsko uporabnih. Vsa ostala so za industrijo v bistvu nepomembna.

Leta 1876 je O. N. Witt objavil svojo teorijo. Določil je skupine, ki jih lahko vgradimo v molekulo organske spojine (z dvojnimi vezmi), nosilke obarvanosti. Imenujemo jih kromoforji. Najvažnejše skupine so :

- azo ,
- karbonilna,
- nitro,
- antrakinonska ,
- etilenska.

Za vse kromoforne skupine so značilne šibke ali π vezi. Z uvedbo kromoforne skupine v aromatsko spojino se spremeni svetloba, ki jo spojina absorbira. Spojine so obarvane, nimajo pa lastnosti barvila, ker se niso sposobne vezati na vlakna. Ko spojinu vgradimo auksokromno skupino, dobi lastnosti barvila, spremeni pa se tudi barvna niansa. Auksokromne skupine so lahko:

- hidroksilna (-OH),
- aminska (-NH₂),
- substituirana OH oziroma NH₂ skupina.

Organska spojina je barvilo, če sta v molekuli prisotni kromoforna in auksokromna skupina. Topnost barvila v vodi je odvisna od zgradbe barvila oziroma od določenih skupin, ki so vgrajene v molekulo barvila. Te skupine so predvsem:

- sulfatna (-SO₃H oz. SO₃Na),
- sulfonatna (-OSO₃H oz. -OSO₃Na),
- karboksilna (-COOH oz. COONa),
- hidroksilna (-OH oz. -ONa).

Topnost v vodi je odvisna tudi od velikosti molekul. Z naraščujočo molsko maso topnost pada. Barvila v vodnem mediju disociirajo – razpadejo v topne ione. Barvila, ki v vodi niso topna, so v vodnem mediju v disperzni obliki.

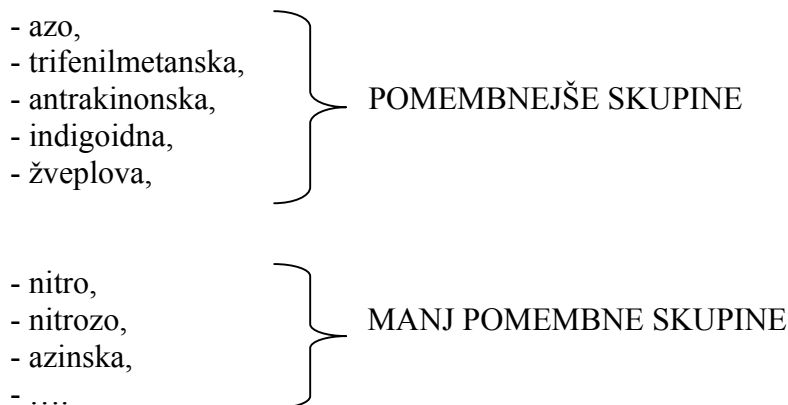
Barvilo se lahko na vlakno veže na različne načine:

- kemijsko (ionske, kovalentne vezi),
- fizikalno (Van der Waalove, vodikove vezi).

Ionske vezi nastanejo takrat, ko sta barvilo in vlakno različna iona, kovalentne vezi nastanejo z oblikovanjem enega ali več skupnih elektronskih parov. Van der Waalove vezi nastanejo med inertnimi (nereaktivnimi) molekulami in delujejo na kratkih razdaljah, vodikove vezi pa nastajajo med H in elektronegativnimi elementi (O, N, F ...).

3.2 DELITEV BARVIL

Razvrščanje barvil v skupine je zelo različno.
Po eni izmed sistematik delimo barvila na:



Po tehnološki uporabnosti uvrščamo v isto skupino vsa tista barvila, s katerimi barvamo po enakem tehnološkem postopku. Glede na to ločimo naslednja barvila:

SUBSTANTIVNA ali DIREKTNA BARVILA se uporabljajo predvsem za barvanje celuloznih vlaken, v manjši meri tudi za barvanje beljakovinskih vlaken. V vodi so topna. Določenim barvilom lahko z obdelavo z bakrom ali kromom izboljšamo obstojnosti.

RAZVIJALNA BARVILA so tista, ki jih sintetiziramo na vlaknu iz dveh ustreznih komponent. Nastanejo s pripajanjem fenolov ali naftolov na diazonijevo sol. Uporabljajo se za barvanje celuloznih vlaken.

ŽVEPLOVA BARVILA so v vodi netopna, z redukcijo jih spremenimo v vodotopno in za barvanje primerno obliko. Na vlaknu se barvilo oksidira v prvotno netopno obliko, ki je pri pranju obstojna. Z njimi barvajo bombaž.

OKSIDACIJSKA BARVILA nastanejo na vlaknu z oksidacijo v vodi topnih nebarvnih komponent (anilinsko črno).

ČIMŽNA BARVILA nimajo posebnega pomena. Vlakno pred barvanjem obdelajo s čimžo (kovinski hidroksidi), na katero se veže barvilo v obliki kompleksne spojine. Kot čimže uporabljamo soli aluminija, železa, cinka in kroma.

REDUKTIVNA BARVILA se uporabljajo za barvanje celuloznih vlaken in so v vodi netopna.

REAKTIVNA BARVILA so tista, ki imajo v svojo molekulo vgrajeno tudi reaktivno skupino, ki se kemično veže na vlakno. Z njimi barvamo celulozna in beljakovinska vlakna.

PIGMENTNA BARVILA so netopna barvila, uporabna pa so za različna vlakna. Ta barvila se sama po sebi ne vežejo na vlakna, zato jih nanje fiksiramo s primernimi vezivi.

DISPERZNA barvila so barvila, ki jih iz vodne disperzije vežemo na sintetična vlakna.

3.3 OBSTOJNOST BARVIL

Merilo za kvaliteto barvil je obstojnost barvila na pobarvanem vlaknu. S tem izrazom je mišljena sposobnost barvila, da se upira vplivom, ki delujejo nanj. Pri tem ima veliko vlogo sinteza barvil. Če smo sintezo pravilno izvedli in ugotovili zakonitosti oziroma zgradbo barvila, lahko vnaprej določimo, ali bo barvilo obstojno ali ne. Lastnosti obarvanih izdelkov pa niso pomembne samo za potrošnika, temveč tudi za proizvajalca. Zato ločimo:

- tehnološke obstojnosti (obstojnost po prekuhavanju, pranju, beljenju ...)
- uporabne obstojnosti (obstojnost na svetlobi, proti znoju, drgnjenju pri pranju ...)

Sprememba barve pod vplivom svetlobe je oksidacijski proces. Poleg zgradbe barvila vpliva na svetlobno obstojnost tudi porazdelitev barvila na vlaknu.

3.4 TRŽNI PRODUKT IN SKLADIŠČENJE BARVIL

Barvilo, ki se prodaja, v večini primerov ni enotno, temveč je mešanica raznih barvil. V tržnem produktu so še mnogi dodatki, s pomočjo katerih pripravimo standardno barvilo enake koncentracije.

Barvila niso poimenovana na osnovi kemijske zgradbe, temveč so v skupinah vsa tista barvila, ki imajo podobne tehnološke ali uporabne lastnosti. Poleg imena je navedena še niansa, uporaba in koncentracija barvila ter podatki o proizvajalcu.

Proizvajalci proizvajajo barvila v obliki prahu, paste, tekočine ali kristalov. Barvila skladiščimo v suhih prostorih. Vлага namreč vpliva na razkroj barvila ali pa povzroča sprijemanje barvila v kepe. Takšno barvilo je neuporabno. Zato mora biti embalaža barvil vedno dobro zaprta, da barvilo ne pride v stik z vlago.

3.5 KAJ SO AZO BARVILA?

Azo barvila so kemijske spojine, ki vsebujejo na benzenova jedra vezane azo skupine ($-N=N-$) in druge skupine (na primer $-OH$, $-COOH$, $-CH_3$, $-SO_3H$, $-NO_2$...). Azo barvila so največja skupina barvil. So značilno obarvana zaradi prisotnosti kromoforne skupine $-N=N-$. Ta skupina absorbira modro svetlobo, zato so azo barvila večinoma oranžnordeče barve. Azo barvila so cenena, saj postopek izdelave ni zapleten, osnovne kemikalije za njihovo sintezo pa so poceni. Tako predstavljajo polovico vseh sintetičnih organskih barvil. Po številu azo skupin ločimo: -monoazo, disazo, trisazo, tetrakisazo in poliazo barvila.

MONOAZO BARVILA so barvila z eno azo skupino in z različnimi barvalnimi lastnostmi.

Poznamo več različnih podskupin:

- anionska barvila so predvsem rumene, oranžne oziroma rdeče barve. Uporabljajo se predvsem za barvanje beljakovinskih vlaken.
- kovinsko kompleksna barvila imajo v svoji zgradbi vgrajen še kovinski ion.
- kromirna barvila so tista barvila, ki zaradi obdelave s soljo postanejo težko topna in zato bolj obstojna v vodi in pri pranju.
- reaktivna barvila so najnovejša skupina barvil, ki kemično reagirajo z vlaknom. Uporabljajo se predvsem za barvanje in tiskanje celuloznih vlaken, manj pa za proteinska ali poliamidna vlakna.
- Cu-kompleksna azo barvila, so tista, ki jih z obdelavo z bakrovimi solmi pretvorimo v težje topno obliko. Ta oblika je neobčutljiva za pranje in svetlobo.

DISAZO BARVILA delimo na:

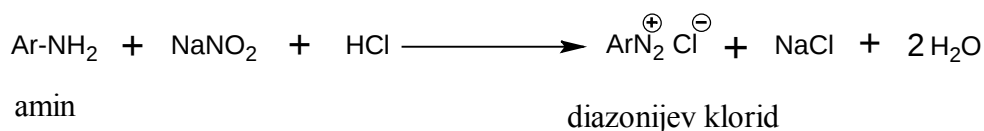
- primarna (nastanejo z učinkovanjem dveh enakih ali različnih diazokomponent na eno azo komponento) in
- sekundarna (izhajajo iz monoazo barvila, ki ga diazotiramo in nato pripojimo na azo komponento).

POLIAZO BARVILA so velike molekule. Ta barvila so predvsem zelene in črne barve.

3.6 SINTEZA AZO BARVIL

Azo barvila nastanejo s pripajanjem fenolov, naftolov, primarnih, sekundarnih in terciarnih aminov na diazonijevo sol. Sintetiziranje azo barvil poteka v dveh stopnjah.

PRVA STOPNJA je diazotiranje izhodne spojine. Nastane diazonijeva sol.



Shema 1: Shema nastanka diazonijeve soli.

DRUGA STOPNJA je pripajanje nastale diazonijeve soli na aromatsko jedro neke spojine. Produkt reakcije je azo spojina. Pripajanje vedno poteka na para-lego k –OH oziroma –NH₂ skupini. Če je para-lega zasedena, pripajanje poteče na orto-lego. Če tudi orto-legi nista prosti, se pripajanje ne more izvršiti. Pripajanje poteka v kislem ali bazičnem mediju, odvisno od snovi, ki jo pripajamo.

Obe stopnji sinteze potekata pri nizkih temperaturah. Temperatura mora biti nižja od 5 °C, saj obstojnost diazonijevih spojin z naraščanjem temperature pada. Nekatere diazonijeve spojine reagirajo zelo burno, druge pa reagirajo šele po nekaj urah. V trdni obliki so diazonijeve soli nestabilne in celo eksplozivne. Diazotiranje je danes ena izmed najvažnejših reakcij v organski sintetični kemiji.

Ta metoda dopušča izredno veliko število kombinacij in s tem nepregledno število azo barvil, ki so nastala iz popolnoma enostavnih izhodnih spojin. Dejstvo, da ima lahko barvilo eno ali več kromofornih skupin, še povečuje število možnih produktov.

3.7 UPORABA AZO BARVIL

Število azo barvil, ki pride na tržišče, je večje od števila vse ostalih organskih barvil. Uporabnost azo barvil je zelo raznolika. Skorajda ni materiala rastlinskega ali živalskega izvora, ki se ne bi dal obarvati z azo barvili. Z azo barvili lahko obarvamo volno, bombaž, svilo, usnje, lan, papir, les in še mnogo drugih stvari. Uporabljajo se tudi za barvanje papirja, umetnih mas, kavčuka, pripravo barvnih lakov itd. Iz velike množice azo barvil so lahko izbrali tiste, ki imajo najboljše barvne lastnosti in ki se dajo industrijsko najlažje pridobivati. V industriji so najpomembnejši predvsem derivati naftalena.

Nekatera azo barvila so sicer dovoljena za uporabo v prehrambenih izdelkih, vendar obstaja precejšnja zaskrbljenost, da so nevarna za astmatike ter da povzročajo pretirano aktivnost pri majhnih otrocih. Eno izmed takšnih barvil je Tartrazin, ki ima oznako E102 in je zelo uporabljano oranžno barvilo.

Veliko azo barvil se uporabljamo tudi kot indikatorje. Najbolj znan je metiloranž, ki ga pripravljamo z diazotiranjem sulfanilne kisline in pripajanjem dimetilanilina na diazonijevo sol.

Za barvanje volnenih tkanin so najpomembnejša azo barvila, ki jih lahko vežemo na vlakno s čimžami. Čimža je raztopina kovinskih soli, ki kemično vežejo barvila na vlakna.

3.8 BARVANJE Z BARVILI

Barvalne procese je zelo težko natančno opisati. Različne medmolekularne sile delujejo istočasno in zato je težko opredeliti posamezni učinek. S fizikalno-kemijskega stališča je barvanje zelo kompliciran postopek, ki je odvisen od vrste faktorjev, ki niso povsem opredeljeni.

Barvanje je torej proces, kjer molekule, anioni ali kationi barvila potujejo iz raztopine ali disperzije do površine vlakna in naprej v vlakno. Vsako barvanje lahko razdelimo na več faz:

- gibanje delcev barvila oziroma raztopine do površine vlaken,
- adsorpcija delcev barvila na površini vlakna,
- difuzija delcev barvila v notranjost vlakna,
- nastajanje vezi med barvilom in vlaknom,

Barvilo spontano prehaja iz faze z večjim kemijskim potencialom (višja koncentracija) v fazo z manjšim kemijskim potencialom (nižja koncentracija).

Posamezna faza in celoten proces barvanja tekstilnih vlaken je odvisen od:

- kemijske sestave vlaken,
- strukture vlaken,
- količine barvila,
- barvalnega medija,
- temperature,
- časa barvanja,
- barvalne naprave.

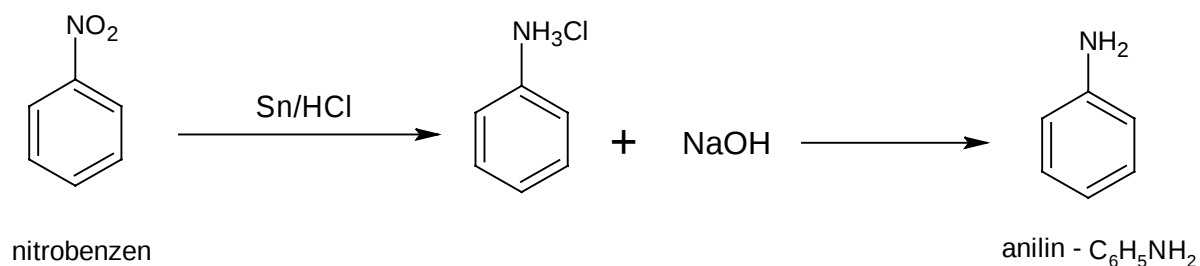
Barvila niso splošno uporabna. Nekatere skupine barvil obarvajo le beljakovinska vlakna, druge le celulozna, tretje le sintetična vlakna.

Za vsako vrsto tkanine in za vsako vrsto barvila je drugačen postopek barvanja, zato je postopek barvanja zelo težko opisati.

Večina barvalnih procesov poteka v posebnih kotlih, kjer se ustvarjajo potrebni pogoji za ustrezen potek barvanja.

3.9 OSNOVNA SPOJINA ZA OPRAVLJENE SINTEZE

Osnovna spojina, ki sem si jo izbral za moje sinteze, je anilin ($C_6H_5NH_2$). Anilin, aminobenzen ali fenilamin je rumena oljnata, zelo strupena tekočina z značilnim vonjem. Na zraku potemni. Njegova gostota je $1,023 \text{ g/cm}^3$, vrelišče pa ima pri 184°C . V vodi je anilin težko topen, zato pa so topne njegove soli. Anilin so odkrili v začetku 19. stoletja pri suhi destilaciji indiga, ki se po špansko imenuje anil. V majhnih količinah se nahaja v premogovem katranu. Anilin in njegovi derivati zlahka reagirajo z aromatskimi azo spojinami, pri čemer nastanejo azo barvila. Anilin pridobivajo z redukcijo nitrobenzena s kositrom v klorovodikovi kislini. Danes anilin uporabljamo kot surovino za izdelovanje barvil, zdravil in umetnih mas.



Shema 2: Sinteza anilina iz nitrobenzena.

3.10 O IR SPEKTROSKOPIJI

IR spektroskopijo opravljamo z IR spektrometrom. To so drage naprave in jih imajo le nekatera podjetja. Ta naprava skozi vzorec pošilja IR svetlobo različnih valovnih dolžin. Del te svetlobe spojina absorbira, ostali del pa prepusti. Pri različnih valovnih dolžinah snov prepusti različno količino svetlobe. Vse to nam naprava izriše na grafu. Ti grafi so za vsako spojino različni. So nekakšna identifikacija posameznih spojin.

Pri delu je vzorec potrebno uprašiti in pomešati s KBr. Ta spojina namreč nima spektra in nam naprava ne nariše nobenega grafa. Uporabljamo jo kot nekakšno vezivo. Iz zmesi vzorca in KBr izdelamo posebno ploščico – tabletko, ki jo vstavimo v napravo in skozi njo spustimo svetlobo.

Da dobimo pravilne rezultate je potrebno imeti čisti vzorec, pomembna je tudi dobra porazdelitev vzorca med KBr in debelina tabletko, ki jo izdelamo.

Za azo barvila so značilni odkloni v infra - rdečem območju, pri valovni dolžini $1400 - 1450 \text{ cm}^{-1}$. Odkloni pri azo barvilih nastanejo zaradi vpliva $N=N$ vezi.

4. PRAKTIČNI DEL

4.1 OSNOVA

Sinteza azo barvil poteka v dveh stopnjah. Prva stopnja je diazotiranje izhodne spojine, v našem primeru je to anilin. Nastane diazonijeva sol. Druga stopnja je pripajanje nastale diazonijeve soli na aromatsko jedro neke spojine. Produkt reakcije je azo spojina, ki je predstavnik skupine sinteznih barvil.

Ker postopka za sintezo azo barvil ni, sem za osnovo izbral sintezo metiloranža. Iz te recepture sem moral najprej izračunati količine kemikalij, ki sem jih potreboval. Količine, s katerimi smo sintetizirali metiloranž, sem najprej razpolovil, saj so kemikalije, ki sem si jih izbral za svoja barvila, okolju in zdravju škodljive. Tako sem skušal biti čim bolj prijazen do okolja in poskrbeti za svoje zdravje.

4.2 NALOGA

- a) Sinteza barvila iz izhodnih spojin.
- b) Določitev izkoristka sintez.
- c) Določitev temperature tališča nečistim produktom.
- d) Prekristalizacija nastalih barvil.
- e) Določitev izkoristka prekristalizacij.
- f) Določitev tališča čistih produktov s pomočjo Koflerjevega talilnega mikroskopa.
- g) Določitev IR spektrov za posamezne produkte.

4.3 INVENTAR

- erlenmajerica 100 ml,
- plastična kadička,
- merilni valj 10 ml, 2 kom,
- steklena palčka 2 kom,
- merilna pipeta (na izliv) 10 ml,
- nastavek za pipetiranje,
- analizna tehtnica,
- kapalka,
- laboratorijsko stojalo,
- mufa,
- okrogla prižema,
- termometer ($T < 50\text{ }^{\circ}\text{C}$),
- presesalna buča,
- nuča,
- vodna črpalka,
- filtrirni papir,
- urno steklo,
- precizna tehtnica,
- Koflerjev talilni mikroskop,
- električni kuhalnik,
- filtrirni obroč,
- kvalitativni lijak,
- čaše 50 ml, 3 kom.
- spektrometer s pripomočki

4.4 KEMIKA LIJE

IME KEMIKA LIJE	MOLEKULSKA FORMULA	R:	S:	E:
anilin	C ₆ H ₇ N	23/24/25-40-48	(1/2)-28-36/37-45	10
natrijev nitrat (III)	NaNO ₂	8-25-50	45-61	1-16
klorovodikova kislina 1M in 2M	HCl	34-37	(1/2)-26-45	2
N,N-dimetilanilin	C ₈ H ₁₁ N	23/24/25-33	(1/2)-28-37-45	10-12
sulfanilna kislina	NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₃ H	36/38-43	24-37	10
salicilna kislina	C ₇ H ₆ O ₃	22-41	22-24-26-39	1
naftalen	C ₁₀ H ₈	22	24	10
fenol	C ₆ H ₆ O	24/25-34	(1/2)-28-45	10-12
2-naftol	C ₁₀ H ₇ OH	20/22	24/25	10
natrijev hidroksid 1 M	NaOH	35	(1/2)-26-37/39-45	2
etanol W = 96 %	C ₂ H ₅ OH	11	2-7-16	1-10
kalijev bromid	KBr	45-25	45-53	1-6

Tabela 2: Tabela uporabljenih kemikalij z R, S in E stavki.

*OPOMBA: Nekatere kemikalije v tabeli niso poimenovane po IUPAC – nomenklaturi.

4.5 DELO

SINTEZA METILORANŽA

Postopek sinteze metiloranža, kot smo ga sintetizirali pri praktičnem pouku:

V 100 ml čaši raztopimo 2 g sulfanilne kisline v 6 ml 2 M NaOH, segrejemo do vrenja in ohladimo. Dodamo 0,8 g NaNO₂, raztopljenega v 10 ml vode. Mešamo in po kapljicah dodamo 6 ml 2 M HCl. Čašo z vsebino ohladimo v kadički z ledom. Pazimo, da je temperatura nižja od 5 °C. Nastane diazonijeva sol. V 50 ml čašo odpipetiramo 1,3 ml dimetilanilina in dodamo 10 ml 1 M HCl. Čašo postavimo v ledeno mrzlo kopel. To mrzlo zmes počasi dolivamo nastali diazonijevi soli in mešamo. Nastali produkt se zelo težko filtrira zaradi finih delcev, zato kristale odnučiramo.

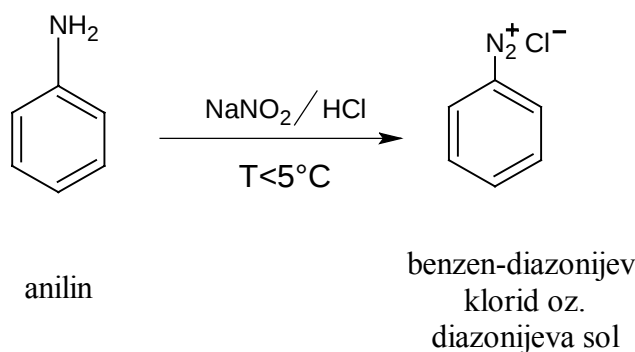
4.5.1 SINTEZE BARVIL

1. STOPNJA

DIAZOTIRANJE

Diazotiranje je enako za vsa azo barvila, ki sem jih sintetiziral. Vse sinteze sem opravljal v digestoriju, ker sem delal s strupenimi kemikalijami.

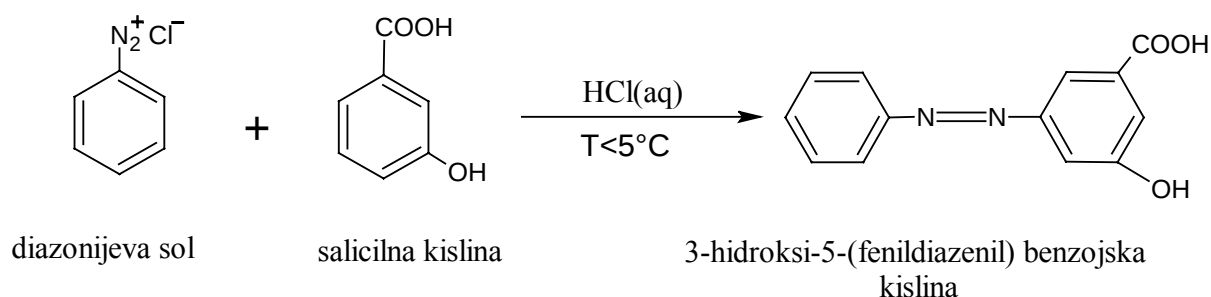
V 100 ml erlenmajerico odpipetiramo 0,5 ml anilina. Čašo postavimo v ledeno mrzlo kopel. Temperatura mora biti ves čas nižja od 5 °C. Dodamo 0,4g NaNO₂, raztopljenega v 5 ml vode. Nastalo raztopino mešamo. Nato po kapljicah dodamo 3 ml 2M HCl in ponovno premešamo. Zmes pustimo v ledeni kopeli približno 1 uro. Temperatura reakcijske zmesi mora biti ves čas nižja od 5 °C. Nastane diazonijeva sol.



Shema 3: Diazotiranje anilina.

2.STOPNJA PRIPAJANJE

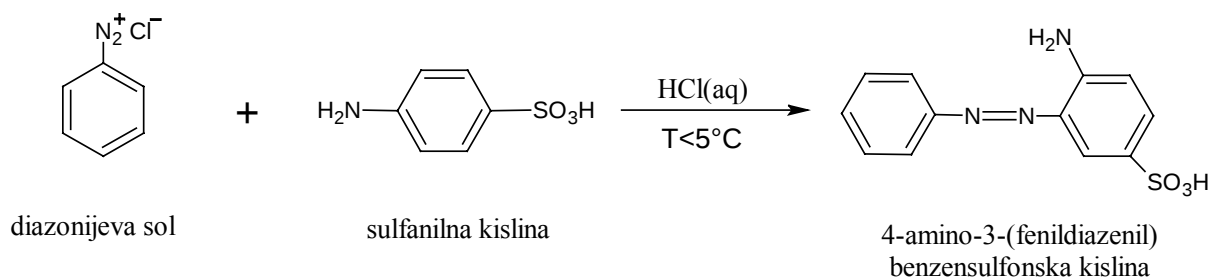
3-HIDROKSI-5-(FENILDIAZENIL)BENZOJSKA KISLINA



Shema 4: Pripajanje salicilne kisline.

V 50 ml čašo zatehtamo 0,7083 g salicilne kisline in jo raztopimo v 5 ml 1 M HCl. Zmes postavimo v ledeno mrzlo kopel. Ohlajeno zmes zelo počasi dolivamo raztopini diazonijeve soli, ki je stala v ledeni kopeli približno 1 uro in stalno mešamo. Nastali produkt se zelo težko filtrira zaradi finih delcev, zato kristale odnučiramo.

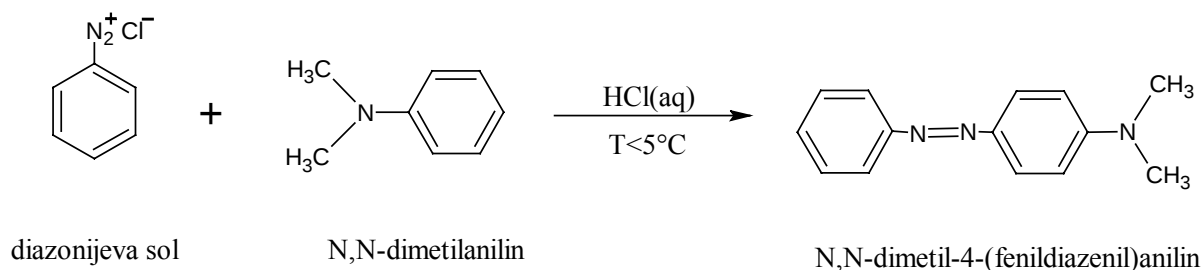
4-AMINO-3-(FENILDIAZENIL)BENZENSULFONSKA KISLINA



Shema 5: Pripajanje sulfanilne kisline.

V 50 ml čašo zatehtamo 0,8881 g sulfanilne kisline in jo raztopimo v 5 ml 1 M HCl. Zmes postavimo v ledeno mrzlo kopel. Ohlajeno zmes zelo počasi dolivamo raztopini diazonijeve soli, ki je stala v ledeni kopeli približno 1 uro in stalno mešamo. Nastali produkt se zelo težko filtrira zaradi finih delcev, zato kristale odnučiramo.

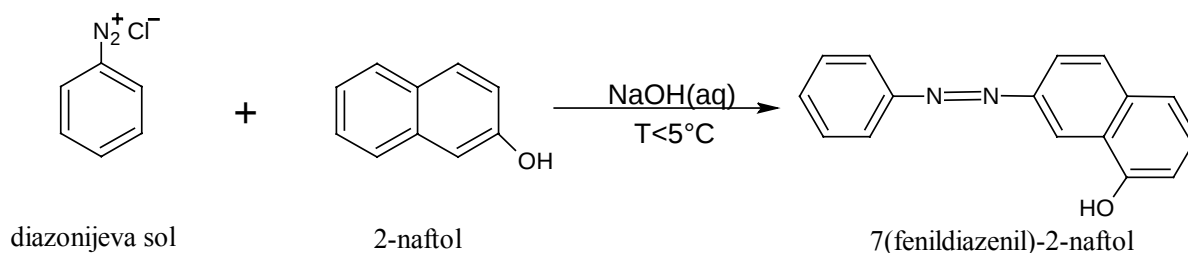
N,N-DIMETIL-4-(FENILDIAZENIL)ANILIN



Shema 6: Pripajanje N,N – dimetilanilina.

V 50 ml čašo odpipetiramo 0,65 ml N,N-dimetilanilina in mu dodamo 5 ml 1 M HCl. Zmes postavimo v ledeno mrzlo kopel. Ohlajeno zmes zelo počasi dolivamo raztopini diazonijeve soli, ki je stala v ledeni kopeli približno 1 uro in stalno mešamo. Nastali produkt se zelo težko filtrira zaradi finih delcev, zato kristale odnučiramo.

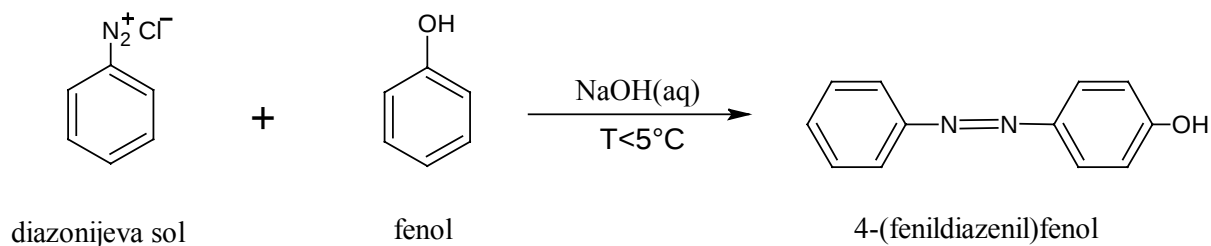
7-(FENILDIAZENIL)-2-NAFTOL



Shema 7: Pripajanje 2- naftola.

V 50 ml čašo zatehtamo 0,7393 g 2-naftola in ga raztopimo v 5 ml 1 M NaOH. Zmes postavimo v ledeno mrzlo kopel. Ohlajeno zmes zelo počasi dolivamo raztopini diazonijeve soli, ki je stala v ledeni kopeli približno 1 uro in stalno mešamo. Nastali produkt se zelo težko filtrira zaradi finih delcev, zato kristale odnučiramo.

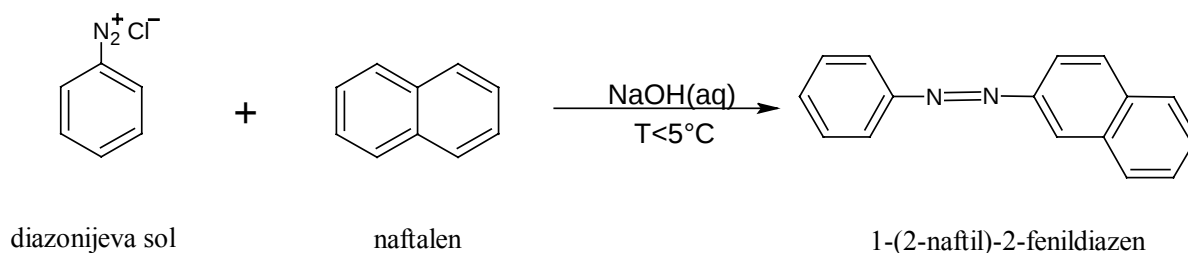
4-(FENILDIAZENIL)FENOL



Shema 8: Pripajanje fenola.

V 50 ml čašo zatehtamo 0,4826 g fenola in ga raztopimo v 5 ml 1 M NaOH. Zmes postavimo v ledeno mrzlo kopel. Ohlajeno zmes zelo počasi dolivamo raztopini diazonijeve soli, ki je stala v ledeni kopeli približno 1 uro in stalno mešamo. Nastali produkt se zelo težko filtrira zaradi finih delcev, zato kristale odnučiramo.

1-(2-NAFTIL)-2-FENILDIAZEN



Shema 9: Pripajanje naftalena.

V 50 ml čašo zatehtamo 0,6572 g naftalena in ga raztopimo v 5 ml 1 M NaOH. Zmes postavimo v ledeno mrzlo kopel. Ohlajeno zmes zelo počasi dolivamo raztopini diazonijeve soli, ki je stala v ledeni kopeli približno 1 uro in stalno mešamo. Nastali produkt se zelo težko filtrira zaradi finih delcev, zato kristale odnučiramo.



Slika 1: Kadička, v kateri sem sintetiziral barvila.

4.5.2 NUČIRANJE

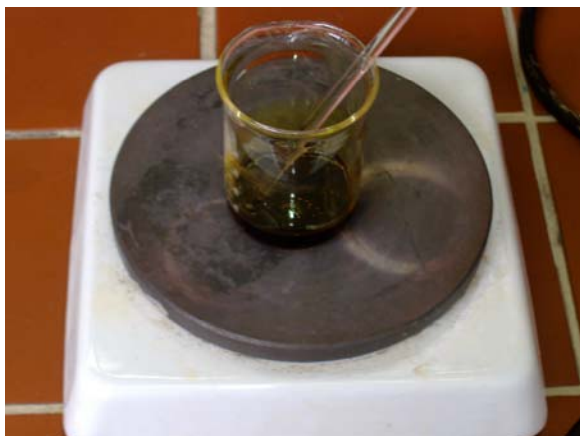
Pri nučiranju si pripravimo potrebno aparaturo, ki je sestavljena iz presesalne buče in nuče, ki sta priklopljeni na vodno črpalko. Odpremo vodo in kristale iz erlenmajerice počasi vlivamo v nučo, v kateri je filtrirni papir. Filtrirni papir nam zadrži kristale, podtlak pa nam odsesa tekočino. Filtrirni papir s kristali s pinceto odstranimo iz nuče na urno steklo. Kristale pustimo tam nekaj dni, da se osušijo.



Slika 2: Naprava za nučiranje.

4.5.3 PREKRISTALIZACIJA

Ko se kristali osušijo, jih raztopimo v čim manjši količini etanola. Če se nam kristali ne raztopijo popolnoma, raztopine malce segrejemo. Raztopine nato prefiltriramo skozi naguban filtrirni papir. Tako smo odstranili nečistoče. Raztopine pustimo stati toliko časa, da nam iz nje spet izpadejo kristali. Kristale nato ponovno odnučiramo.



Slika 3: Segrevaje raztopine barvila.



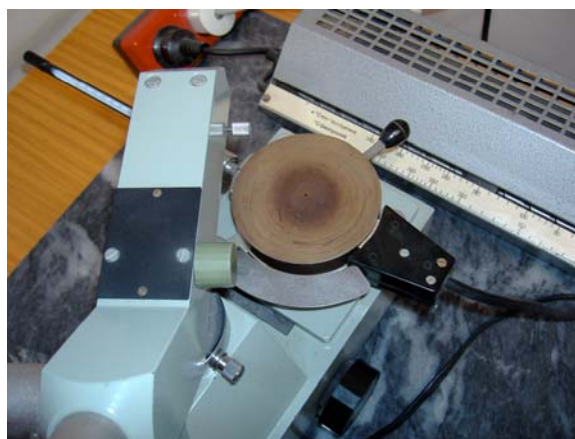
Slika 4: Filtriranje barvila.

4.5.4 DOLOČANJE TEMPERATURE TALIŠČA

Tališče smo določili s pomočjo Koflerjevega talilnega mikroskopa. To je mikroskop, ki ima ogrevalno mizico. Zelo majhno količino vzorca (nekaj kristalov) naneseemo na objektno stekelce in ga pokrijemo s krovnim stekelcem. Nato steklo s preparatom položimo na ogrevalno mizico. Mizico pokrijemo s stekleno ploščo. S tem preprečimo toplotne izgube, dosežemo pa enakomerno porazdelitev toplote po vzorcu. Vklopimo talilni mikroskop in začnemo segrevati. Poseben transformator uravnava segrevanje tako, da temperatura narašča za 4 °K na minuto. Opazujemo kristale. Zapišemo temperaturo, ko se začnejo taliti robovi kristalov in ko je snov popolnoma staljena.



Slika 5: Kofler -jev talilni mikroskop.



Slika 6: Ogrevna mizica.

4.5.5 DOLOČITEV IR SPEKTROV POSAMEZNIM PRODUKTOM

Kristale posameznih produktov najprej pomešamo z manjšo količino KBr. Zmes dobro uprašimo v terilnici. Uprašeno zmes prenesemo v poseben kalup. Ta kalup vstavimo v stiskalnico, ki deluje pod zelo velikim tlakom. Stiskalnica stisne zmes skupaj in nastane zelo tanka ploščica. To ploščico imenujemo tudi tabletko. Tabletko vpnemo v posebno držalo, ki ga vstavimo v IR spektrometer. Naprava sama pošilja skozi tabletko svetlobo različnih valovnih dolžin. Barvilo vsrka določen del svetlobe, ostalo pa prepusti. Naprava nam sama riše graf.



Slika 7: Kalup, kjer izdelamo tabletko.



Slika 8: Stiskalnica, ki stisne tabletko.



Slika 9: IR spektrometer.



Slika 10: Reža kamor vstavimo tabletko.

4.6 MERITVE

Tabela 3: Tabela tališč nečistih produktov.

IME BARVILA	I. meritev	II. meritev
	T (°C)	T (°C)
3-HIDROKSI-5-(FENILDIAZENIL) BENZOJSKA KISLINA	84 – 85	84 – 85
4-AMINO-3-(FENILDIAZENIL) BENZENSULFONSKA KISLINA	72 – 74	72 – 74
N,N - DIMETIL-4-(FENILDIAZENIL)ANILIN	72 – 75	72 – 75
7-(FENILDIAZENIL)-2-NAFTOL	99 – 114	99 – 114
4-(FENILDIAZENIL)FENOL	77 – 81	77 – 81

Tabela 4: Tabela tališč čistih produktov.

IME BARVILA	I. meritev	II. meritev
	T (°C)	T (°C)
3- HIDROKSI - 5 - (FENILDIAZENIL) BENZOJSKA KISLINA	86-87	86-87
4- AMINO - 3 - (FENILDIAZENIL) BENZENSULFONSKA KISLINA	*	*
N,N – DIMETIL - 4 - (FENILDIAZENIL) ANILIN	75-76	75-76
7-(FENILDIAZENIL) -2-NAFTOL	132-133	132-133
4 – (FENILDIAZENIL) FENOL	89-90	89-90

OPOMBA:

* - tališča snovi ni bilo mogoče določiti, ker so se kristali stalili pred začetkom merilnega območja termometra

Tabela 5: Tabela stehtanih mas barvil.

IME BARVILA	Pred prekrystalizacijo		Po prekrystalizaciji	
	m URNEGA STEKLA	m URNEGA STEKLA + BARVILO	m LONČKA	m LONČKA + BARVILO
3-HIDROKSI-5- -(FENILDIAZENIL) BENZOJSKA KISLINA	60,12 g	60,56 g	4,8684 g	4,9619 g
4-AMINO-3- -(FENILDIAZENIL) BENZENSULFONSKA KISLINA	56,12 g	56,46 g	4,2186 g	4,2263 g
N,N-DIMETIL-4- -(FENILDIAZENIL) ANILIN	63,04 g	63,47 g	4,2186 g	4,2197 g
7-(FENILDIAZENIL)- -2- NAFTOL	37,62 g	37,84 g	4,8363 g	4,9549 g
4-(FENILDIAZENIL) FENOL	56,89 g	56,93 g	3,8651 g	3,8782 g

4.7 RAČUNI

4.7.1 Računi, potrebni za sintezo barvil

ANILIN:

$$n_{\text{SULFANILNA KISLINA}} = n_{\text{ANILIN}}$$

$$n_{\text{SULFANILNA KISLINA}} = \frac{m}{M}$$

$$n_{\text{SULFANILNA KISLINA}} = \frac{1g}{173,19g/mol}$$

$$n_{\text{SULFANILNA KISLINA}} = 0,00577 \text{ mol}$$

$$n_{\text{ANILIN}} = 0,00577 \text{ mol}$$

$$m_{\text{ANILIN}} = n \cdot M$$

$$m_{\text{ANILIN}} = 0,00577 \text{ mol} \cdot 93,13 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{ANILIN}} = 0,537 \text{ g}$$

$$1 \text{ l anilina} \approx 1,02 \text{ kg}$$

$$V = \frac{m}{\rho}$$

$$V = \frac{0,537g}{1,02g/ml}$$

$$V = 0,53 \text{ ml}$$

N,N-DIMETILANILIN:

$$1 \text{ l} \approx 0,956 \text{ kg}$$

$$m_{\text{N,N-DIMETILAILIN}} = V \cdot \rho$$

$$m_{\text{N,N-DIMETILAILIN}} = 0,65 \text{ ml} \cdot 0,956g/ml$$

$$m_{\text{N,N-DIMETILAILIN}} = 0,6214 \text{ g}$$

SALICILNA KISLINA:

$$n_{\text{N,N-DIMETILAILIN}} = n_{\text{SALICILNA KISLINA}}$$

$$n_{\text{N,N-DIMETILAILIN}} = \frac{m}{M}$$

$$n_{\text{N,N-DIMETILAILIN}} = \frac{0,6214g}{121,18g/mol}$$

$$n_{\text{N,N-DIMETILAILIN}} = 0,0051 \text{ mol}$$

$$n_{\text{SALICILNA KISLINA}} = 0,0051 \text{ mol}$$

$$m_{\text{SALICILNA KISLINA}} = n \cdot M$$

$$m_{\text{SALICILNA KISLINA}} = 0,0051 \text{ mol} \cdot 138,12 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{SALICILNA KISLINA}} = 0,7083 \text{ g}$$

SULFANILNA KISLINA:

$$n_{\text{N,N-DIMETILAILIN}} = n_{\text{SULFANILNA KISLINA}}$$

$$n_{\text{N,N-DIMETILAILIN}} = \frac{m}{M}$$

$$n_{\text{N,N-DIMETILAILIN}} = \frac{0,6214\text{g}}{121,18\text{g/mol}}$$

$$n_{\text{N,N-DIMETILAILIN}} = 0,0051 \text{ mol}$$

$$n_{\text{SULFANILNA KISLINA}} = 0,0051 \text{ mol}$$

$$m_{\text{SULFANILNA KISLINA}} = n \cdot M$$

$$m_{\text{SULFANILNA KISLINA}} = 0,0051 \text{ mol} \cdot 173,19 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{SULFANILNA KISLINA}} = 0,8881 \text{ g}$$

2-NAFTOL:

$$n_{\text{N,N-DIMETILAILIN}} = n_{\text{2-NAFTOL}}$$

$$n_{\text{N,N-DIMETILAILIN}} = \frac{m}{M}$$

$$n_{\text{N,N-DIMETILAILIN}} = \frac{0,6214\text{g}}{121,18\text{g/mol}}$$

$$n_{\text{N,N-DIMETILAILIN}} = 0,0051 \text{ mol}$$

$$n_{\text{2-NAFTOL}} = 0,0051 \text{ mol}$$

$$m_{\text{2-NAFTOL}} = n \cdot M$$

$$m_{\text{2-NAFTOL}} = 0,0051 \text{ mol} \cdot 144,17 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{2-NAFTOL}} = 0,7393 \text{ g}$$

FENOL:

$$n_{\text{N,N-DIMETILAILIN}} = n_{\text{FENOL}}$$

$$n_{\text{N,N-DIMETILAILIN}} = \frac{m}{M}$$

$$n_{\text{N,N-DIMETILAILIN}} = \frac{0,6214\text{g}}{121,18\text{g/mol}}$$

$$n_{\text{N,N-DIMETILAILIN}} = 0,0051 \text{ mol}$$

$$n_{\text{FENOL}} = 0,0051 \text{ mol}$$

$$m_{\text{FENOL}} = n \cdot M$$

$$m_{\text{FENOL}} = 0,0051 \text{ mol} \cdot 94,11 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{FENOL}} = 0,4826 \text{ g}$$

NAFTALEN:

$$n_{\text{N,N-DIMETILAILIN}} = n_{\text{NAFTALEN}}$$

$$n_{\text{N,N-DIMETILAILIN}} = \frac{m}{M}$$

$$n_{\text{N,N-DIMETILAILIN}} = \frac{0,6214\text{g}}{121,18\text{g/mol}}$$

$$n_{\text{N,N-DIMETILAILIN}} = 0,0051\text{ mol}$$

$$n_{\text{NAFTALEN}} = 0,0051\text{ mol}$$

$$m_{\text{NAFTALEN}} = n \cdot M$$

$$m_{\text{NAFTALEN}} = 0,0051\text{ mol} \cdot 128,16\text{ g/mol}$$

$$m_{\text{NAFTALEN}} = 0,6572\text{ g}$$

4.7.2 Izkoristki sintez

3-HIDROKSI-5-(FENILDIAZENIL)BENZOJSKA KISLINA:

TEORETIČNO:

$$n_{\text{ANILIN}} = n_{\text{BARVILA}}$$

$$n_{\text{ANILIN}} = \frac{m}{M}$$

$$n_{\text{ANILIN}} = \frac{0,537\text{g}}{93,13\text{g/mol}}$$

$$n_{\text{ANILIN}} = 0,00577\text{ mol}$$

$$n_{\text{BARVILA}} = 0,00577\text{ mol}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = n \cdot M$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 0,00577\text{ mol} \cdot 242,23\text{ g/mol}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 1,40\text{ g}$$

PRAKTIČNO:

$$m_{\text{BARVILA}} = m_{\text{URNEGA STEKLA + BARVILO}} - m_{\text{URNEGA STEKLA}}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 60,56\text{ g} - 60,12\text{ g}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 0,44\text{ g}$$

IZKORISTEK:

$$\eta = \frac{m_{\text{PRAKTIČ.}}}{m_{\text{TEORETIČ.}}} \cdot 100\%$$

$$\eta = \frac{0,44\text{g}}{1,40\text{g}} \cdot 100\%$$

$$\eta = 31,43\%$$

4-AMINO-3-(FENILDIAZENIL)BENZENSULFONSKA KISLINA:

TEORETIČNO:

$$n_{\text{ANILIN}} = n_{\text{BARVILA}}$$

$$n_{\text{ANILIN}} = \frac{m}{M}$$

$$n_{\text{ANILIN}} = \frac{0,537\text{g}}{93,13\text{g/mol}}$$

$$n_{\text{ANILIN}} = 0,00577\text{ mol}$$

$$n_{\text{BARVILA}} = 0,00577\text{ mol}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = n \cdot M$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 0,00577\text{ mol} \cdot 277,30\text{ g/mol}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 1,60\text{ g}$$

PRAKTIČNO:

$$m_{\text{BARVILA}} = m_{\text{URNEGA STEKLA + BARVILO}} - m_{\text{URNEGA STEKLA}}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 56,46\text{ g} - 56,12\text{ g}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 0,34\text{ g}$$

IZKORISTEK:

$$\eta = \frac{m_{\text{PRAKTIČ.}}}{m_{\text{TEORETIČ.}}} \cdot 100\%$$

$$\eta = \frac{0,34\text{g}}{1,60\text{g}} \cdot 100\%$$

$$\eta = 21,25\%$$

N,N-DIMETIL-4-(FENILDIAZENIL)ANILIN:

TEORETIČNO:

$$n_{\text{ANILIN}} = n_{\text{BARVILA}}$$

$$n_{\text{ANILIN}} = \frac{m}{M}$$

$$n_{\text{ANILIN}} = \frac{0,537\text{g}}{93,13\text{g/mol}}$$

$$n_{\text{ANILIN}} = 0,00577\text{ mol}$$

$$n_{\text{BARVILA}} = 0,00577\text{ mol}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = n \cdot M$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 0,00577\text{ mol} \cdot 225,29\text{ g/mol}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 1,30\text{ g}$$

PRAKTIČNO:

$$m_{\text{BARVILA}} = m_{\text{URNEGA STEKLA + BARVILO}} - m_{\text{URNEGA STEKLA}}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 63,47\text{ g} - 63,04\text{ g}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 0,43\text{ g}$$

IZKORISTEK:

$$\eta = \frac{m_{\text{PRAKTIČ.}}}{m_{\text{TEORETIČ.}}} \cdot 100\%$$

$$\eta = \frac{0,43\text{g}}{1,30\text{g}} \cdot 100\%$$

$$\eta = 33,08\%$$

7-(FENILDIAZENIL)-2-NAFTOL:

TEORETIČNO:

$$n_{\text{ANILIN}} = n_{\text{BARVILA}}$$

$$n_{\text{ANILIN}} = \frac{m}{M}$$

$$n_{\text{ANILIN}} = \frac{0,537\text{g}}{93,13\text{g/mol}}$$

$$n_{\text{ANILIN}} = 0,00577\text{ mol}$$

$$n_{\text{BARVILA}} = 0,00577\text{ mol}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = n \cdot M$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 0,00577\text{ mol} \cdot 248,28\text{ g/mol}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 1,43\text{ g}$$

PRAKTIČNO:

$$m_{\text{BARVILA}} = m_{\text{URNEGA STEKLA + BARVILO}} - m_{\text{URNEGA STEKLA}}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 37,84\text{ g} - 37,62\text{ g}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 0,22\text{ g}$$

IZKORISTEK:

$$\eta = \frac{m_{\text{PRAKTIČ.}}}{m_{\text{TEORETIČ.}}} \cdot 100\%$$

$$\eta = \frac{0,22\text{g}}{1,43\text{g}} \cdot 100\%$$

$$\eta = 15,39\%$$

4-(FENILDIAZENIL)FENOL:

TEORETIČNO:

$$n_{\text{ANILIN}} = n_{\text{BARVILA}}$$

$$n_{\text{ANILIN}} = \frac{m}{M}$$

$$n_{\text{ANILIN}} = \frac{0,537\text{g}}{93,13\text{g/mol}}$$

$$n_{\text{ANILIN}} = 0,00577\text{ mol}$$

$$n_{\text{BARVILA}} = 0,00577\text{ mol}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = n \cdot M$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 0,00577\text{ mol} \cdot 198,22\text{ g/mol}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 1,14\text{ g}$$

PRAKTIČNO:

$$m_{\text{BARVILA}} = m_{\text{URNEGA STEKLA + BARVILO}} - m_{\text{URNEGA STEKLA}}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 56,93\text{ g} - 56,89\text{ g}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 0,04\text{ g}$$

IZKORISTEK:

$$\eta = \frac{m_{\text{PRAKTIČ.}}}{m_{\text{TEORETIČ.}}} \cdot 100\%$$

$$\eta = \frac{0,04\text{g}}{1,14\text{g}} \cdot 100\%$$

$$\eta = 3,5\%$$

4.7.3 Izkoristki prekrystalizacij

3-HIDROKSI-5-(FENILDIAZENIL)BENZOJSKA KISLINA:

PRED PEKRISTALIZACIJO:

$$m_{\text{BARVILA}} = 0,44 \text{ g}$$

PO PREKRISTALIZACIJI:

$$m_{\text{BARVILA}} = m_{\text{LONČKA}} + \text{BARVILA} - m_{\text{LONČKA}}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 4,9619 \text{ g} - 4,8684 \text{ g}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 0,0935 \text{ g}$$

IZKORISTEK:

$$\eta = \frac{m_{\text{PO PREKRISTALIZACIJI}}}{m_{\text{PRED PREKRISTALIZACIJO}}} \cdot 100 \%$$

$$\eta = \frac{0,0935 \text{ g}}{0,44 \text{ g}} \cdot 100 \%$$

$$\eta = 21,25 \%$$

4-AMINO-3-(FENILDIAZENIL)BENZENSULFONSKA KISLINA:

PRED PEKRISTALIZACIJO:

$$m_{\text{BARVILA}} = 0,34 \text{ g}$$

PO PREKRISTALIZACIJI:

$$m_{\text{BARVILA}} = m_{\text{LONČKA}} + \text{BARVILA} - m_{\text{LONČKA}}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 4,2263 \text{ g} - 4,2186 \text{ g}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 0,0077 \text{ g}$$

IZKORISTEK:

$$\eta = \frac{m_{\text{PO PREKRISTALIZACIJI}}}{m_{\text{PRED PREKRISTALIZACIJO}}} \cdot 100 \%$$

$$\eta = \frac{0,0077 \text{ g}}{0,34 \text{ g}} \cdot 100 \%$$

$$\eta = 2,08 \%$$

N,N-DIMETIL-4-(FENILDIAZENIL)ANILIN:

PRED PEKRISTALIZACIJO:

$$m_{\text{BARVILA}} = 0,43 \text{ g}$$

PO PREKRISTALIZACIJI:

$$m_{\text{BARVILA}} = m_{\text{LONČKA}} + \text{BARVILA} - m_{\text{LONČKA}}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 4,2197 \text{ g} - 4,2186 \text{ g}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 0,0011 \text{ g}$$

IZKORISTEK:

$$\eta = \frac{m_{\text{PO PREKRISTALIZACIJI}}}{m_{\text{PRED PREKRISTALIZACIJO}}} \cdot 100 \%$$

$$\eta = \frac{0,0011 \text{ g}}{0,43 \text{ g}} \cdot 100 \%$$

$$\eta = 0,26 \%$$

7-(FENILDIAZENIL)-2-NAFTOL:

PRED PEKRISTALIZACIJO:

$$m_{\text{BARVILA}} = 0,22 \text{ g}$$

PO PREKRISTALIZACIJI:

$$m_{\text{BARVILA}} = m_{\text{LONČKA} + \text{BARVILA}} - m_{\text{LONČKA}}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 4,9549 \text{ g} - 4,8363 \text{ g}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 0,1186 \text{ g}$$

IZKORISTEK:

$$\eta = \frac{m_{\text{PO PREKRISTALIZACIJI}}}{m_{\text{PRED PREKRISTALIZACIJO}}} \cdot 100 \%$$

$$\eta = \frac{0,1186 \text{ g}}{0,22 \text{ g}} \cdot 100 \%$$

$$\eta = 53,91 \%$$

4-(FENILDIAZENIL)FENOL:

PRED PEKRISTALIZACIJO:

$$m_{\text{BARVILA}} = 0,04 \text{ g}$$

PO PREKRISTALIZACIJI:

$$m_{\text{BARVILA}} = m_{\text{LONČKA} + \text{BARVILA}} - m_{\text{LONČKA}}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 3,8782 \text{ g} - 3,8651 \text{ g}$$

$$m_{\text{BARVILA}} = 0,0131 \text{ g}$$

IZKORISTEK:

$$\eta = \frac{m_{\text{PO PREKRISTALIZACIJI}}}{m_{\text{PRED PREKRISTALIZACIJO}}} \cdot 100 \%$$

$$\eta = \frac{0,0131 \text{ g}}{0,04 \text{ g}} \cdot 100 \%$$

$$\eta = 32,75 \%$$

5. REZULTATI

3-HIDROKSI-5-(FENILDIAZENIL)BENZOJSKA KISLINA:

Talela 6: Rezultati sinteze 3-hidroksi-5-(fenildiazenil)benzojske kisline.

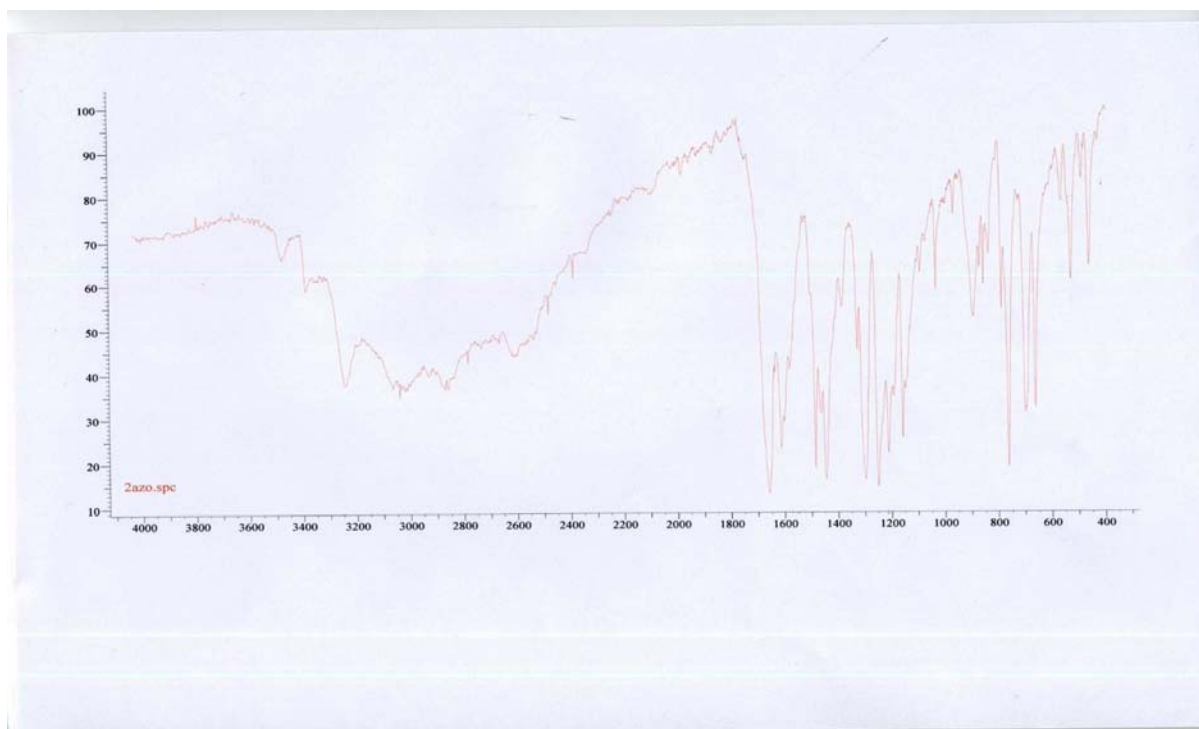
MASA SINTETIZIRANEGA BARVILA	0,44 g
IZKORISTEK SINTEZE	31,43 %
MASA BARVILA PO PREKRISTALIZACIJI	0,0935 g
IZKORISTEK PREKRISTALIZACIJE	21,25 %
TEMPERATURA TALIŠČA NEČISTEGA PRODUKTA	84 – 85 °C
TEMPERATURA ČISTEGA PRODUKTA	86 -87 °C



Slika 11: Sintetiziran produkt.



Slika 12: Produkt poprekristalizaciji.



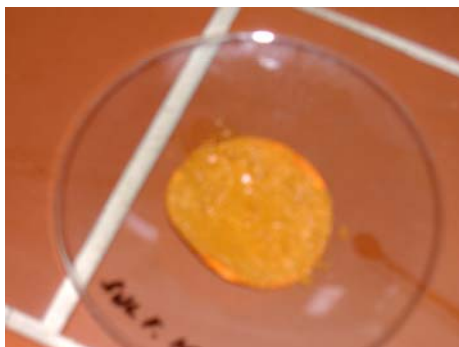
Graf 1: IR spekter 3-hidroksi-5-(fenildiazenil)benzojske kisline.

KOMENTAR: Iz grafa številka 1 je razvidno, da je 3-hidroksi-5-(fenildiazenil)benzojska kislina azo barvilo. To je dokazano z odklonom na grafu pri valovni dolžini 1443 cm^{-1} , ki je v območju značilnem za azo barvila.

4-AMINO-3-(FENILDIAZENIL)BENZENSULFONSKA KISLINA:

Tabela 7: Rezultati sinteze 4-amino-3-(fenildiazenil)benzensulfonske kisline.

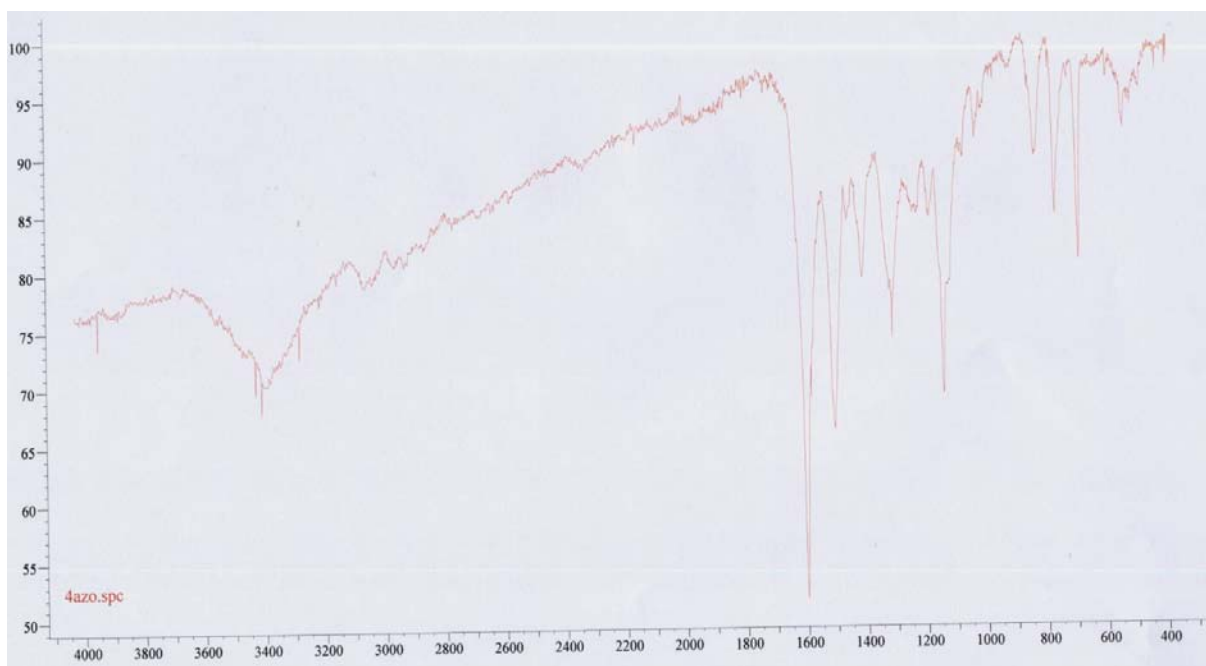
MASA SINTETIZIRANEGA BARVILA	0,34 g
IZKORISTEK SINTEZE	21,25 %
MASA BARVILA PO PREKRISTALIZACIJI	0,0077 g
IZKORISTEK PREKRISTALIZACIJE	2,08 %
TEMPERATURA TALIŠČA NEČISTEGA PRODUKTA	72 – 74 °C
TEMPERATURA ČISTEGA PRODUKTA	ni bilo mogoče določiti



Slika 13: Sintetiziran produkt.



Slika 14: Produkt po prekrizalizaciji.



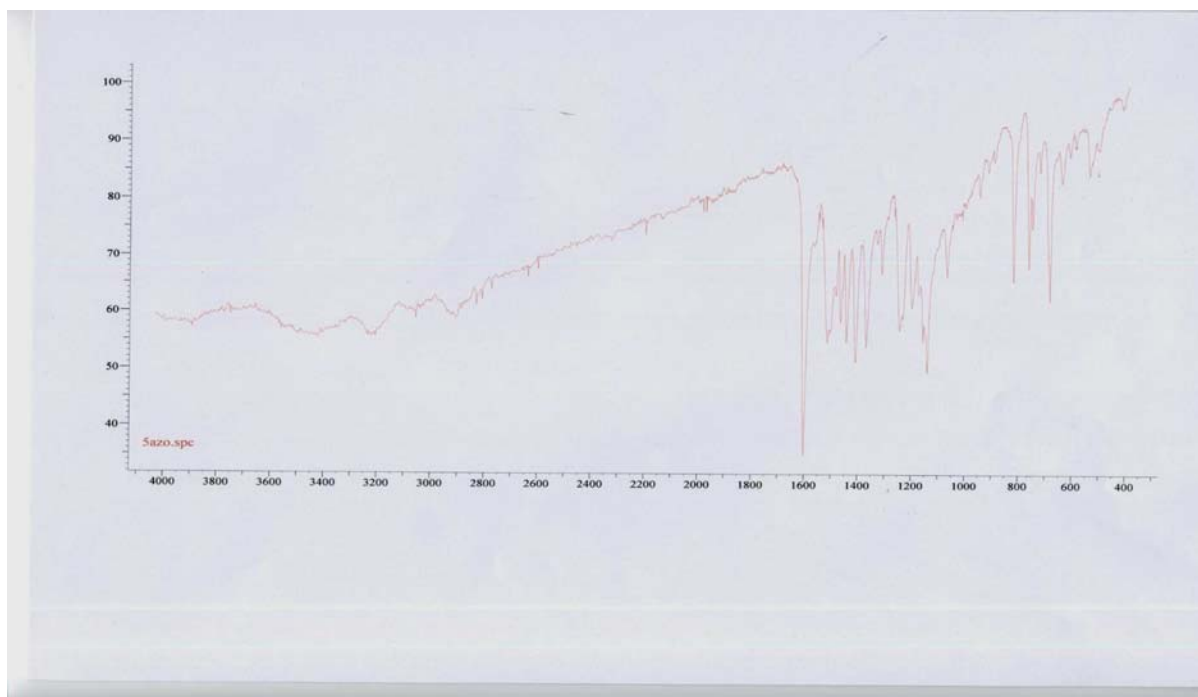
Graf 2: IR spekter 4-amino-3-(fenildiazenil)benzensulfonske kisline.

KOMENTAR: Iz grafa številka 2 je razvidno, da je 4-amino-3-(fenildiazenil)benzensulfonska kislina azo barvilo. To je dokazano z odklonom na grafu pri valovni dolžini 1411 cm^{-1} , ki je v območju značilnem za azo barvila.

N,N-DIMETIL-4-(FENILDIAZENIL)ANILIN:**Tabela 8: Rezultati sinteze N,N-dimetil-4-(fenildiazenil)anilina.**

MASA SINTETIZIRANEGA BARVILA	0,43 g
IZKORISTEK SINTEZE	33,08 %
MASA BARVILA PO PREKRISTALIZACIJI	0,0011 g
IZKORISTEK PREKRISTALIZACIJE	0,26 %
TEMPERATURA TALIŠČA NEČISTEGA PRODUKTA	72 – 75 °C
TEMPERATURA ČISTEGA PRODUKTA	75 -76 °C

**Slika 15: Sintetiziran produkt.****Slika 16: Produkt po prekrystalizaciji.**



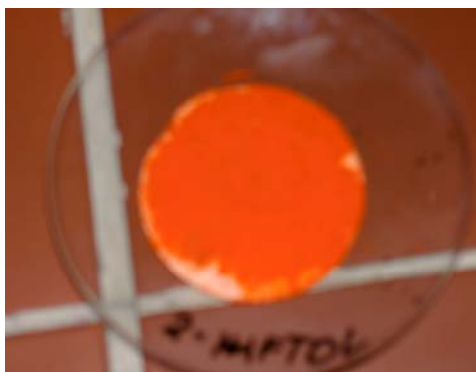
Graf 3: IR spekter N,N-dimetil-4-(fenildiazenil)anilina.

KOMENTAR: Iz grafa številka 3 je razvidno, da je N,N-dimetil-4-(fenildiazenil)anilin azo barvilo. To je dokazano z odklonom na grafu pri valovni dolžini 1445 cm^{-1} , ki je v območju značilnem za azo barvila.

7-(FENILDIAZENIL)-2-NAFTOL:

Tabela 9: Rezultati sinteze 7-(fenildiazenil)-2-naftola.

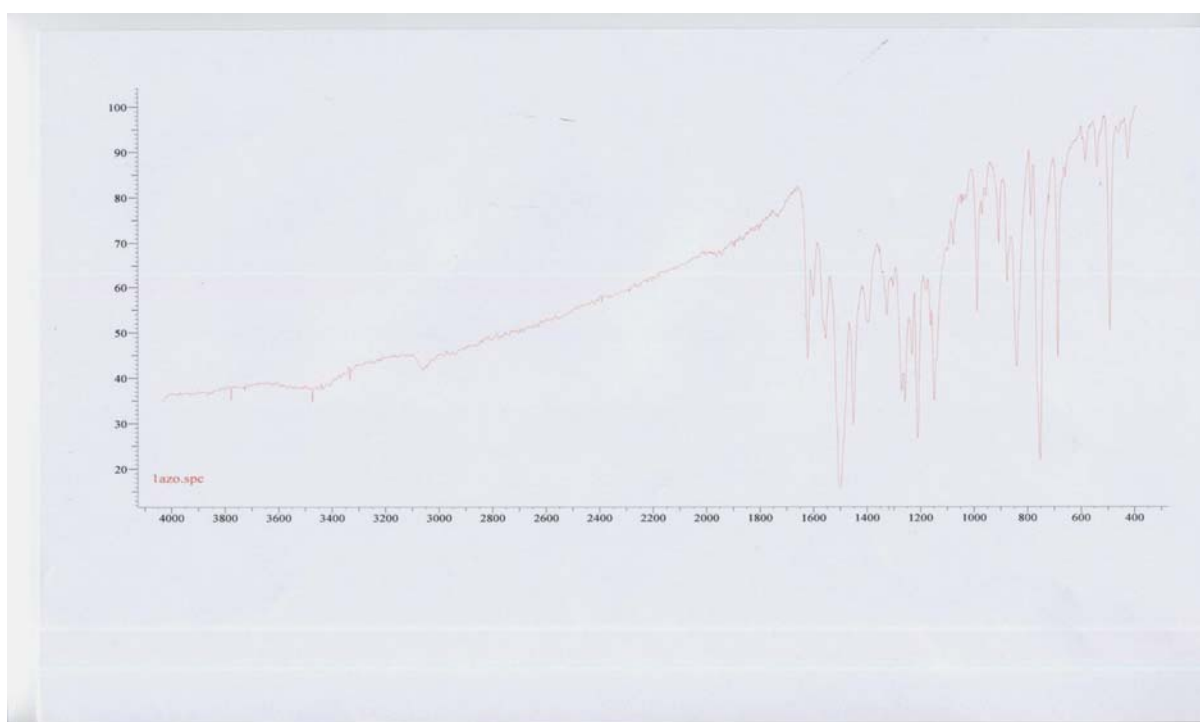
MASA SINTETIZIRANEGA BARVILA	0,22 g
IZKORISTEK SINTEZE	15,39 %
MASA BARVILA PO PREKRISTALIZACIJI	0,1186 g
IZKORISTEK PREKRISTALIZACIJE	53,91 %
TEMPERATURA TALIŠČA NEČISTEGA PRODUKTA	99 – 114 °C
TEMPERATURA ČISTEGA PRODUKTA	132 -133 °C



Slika 17: Sintetiziran produkt.



Slika 18: Produkt po prekrystalizaciji.



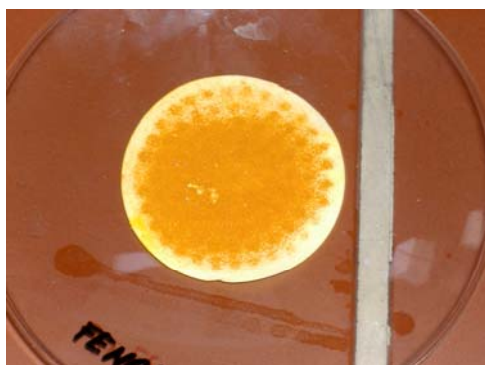
Graf 4: IR spekter 7-(fenildiazenil)-2-naftola.

KOMENTAR: Iz grafa številka 4 je razvidno, da je 7-(fenildiazenil)-2-naftol azo barvilo. To je dokazano z odklonom na grafu pri valovni dolžini 1448 cm^{-1} , ki je v območju značilnem za azo barvila.

4-(FENILDIAZENIL)FENOL:

Tabela 10: Rezultati sinteze 4-(fenildiazenil)fenola.

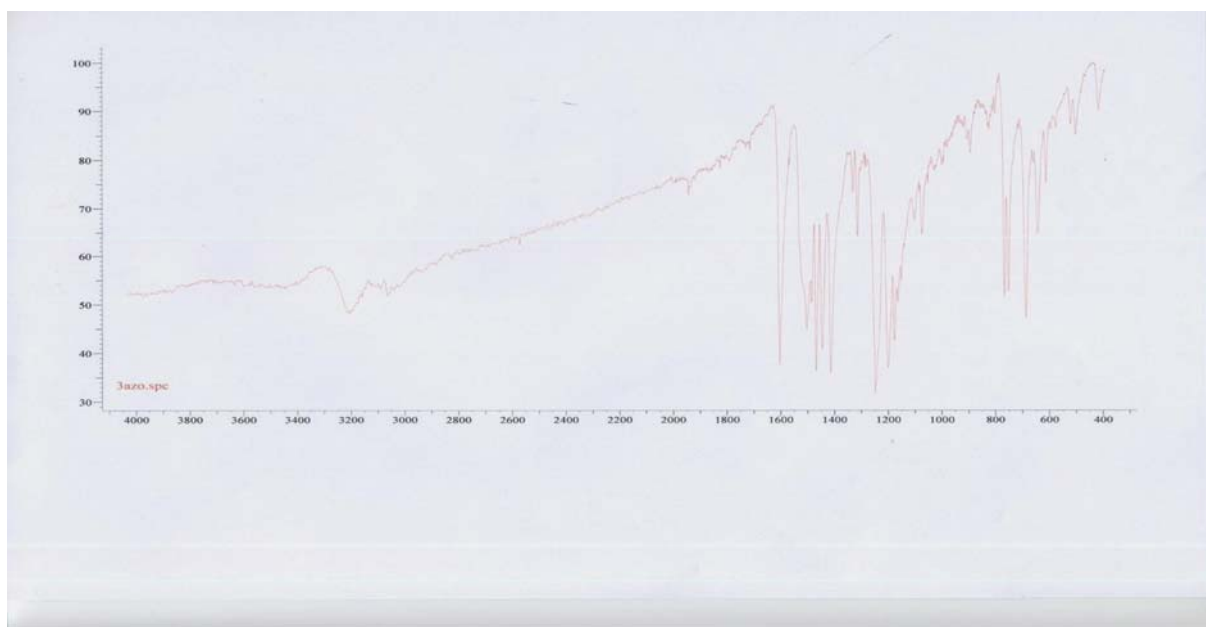
MASA SINTETIZIRANEGA BARVILA	0,04 g
IZKORISTEK SINTEZE	3,5 %
MASA BARVILA PO PREKRISTALIZACIJI	0,0131 g
IZKORISTEK PREKRISTALIZACIJE	32,75 %
TEMPERATURA TALIŠČA NEČISTEGA PRODUKTA	77 – 81 °C
TEMPERATURA ČISTEGA PRODUKTA	89 -90 °C



Slika 19: Sintetiziran produkt.



Slika 20: Produkt po prekrystalizaciji.



Graf 5: IR spekter 4-(fenildiazenil)fenola.

KOMENTAR: Iz grafa številka 5 je razvidno, da je 4-(fenildiazenil)fenol azo barvilo. To je dokazano z odklonom na grafu pri valovni dolžini 1442 cm^{-1} , ki je v območju značilnem za azo barvila.

1-(2-NAFTIL)-2-FENILDIAZEN:

Naftalen je na zraku sublimiral, zato sem produkt sinteze zavrgel in nisem opravljal nadaljnjega dela.



Slika 21: Sintetiziran produkt, ki je sublimiral.

6. DISKUSIJA

Sinteze barvil so potekale normalno. Bili so le manjši problemi, ker sem delal z zelo majhnimi količinami kemikalij. Vendar sem poizkušal biti čim bolj prijazen do okolja. Z uspešnimi sintezami azo barvil sem potrdil zastavljeno hipotezo, ki pravi, da pripajanje naftolov in fenolov poteka v alkalnem mediju, v kislem oziroma nevtralnem pa pripajanje aminov. Vsa sintetizirana barvila so v barvah, značilnih za azo barvila. Te barve so v rumenih, oranžnih in rdečih odtenkih.

Izkoristki sintez so majhni. Za sinteze z organskimi spojinami je značilno, da so izkoristki majhni. Tako da sem lahko z dobljenimi rezultati zadovoljen. Lahko bi preverili, kakšne so sposobnosti vezanja nastalih barvil na vlakna različnih vrst in kakšna je obstojnost posameznega barvila. Za 1-(2-naftil)-2-fenildiazen lahko zagotovo rečemo, da ni obstojen, saj je razpadel že v nekaj dneh. Za ostala barvila pa bi morali opraviti še kakšno raziskavo.

Pri prekristalizaciji sem imel manjše probleme. V nekaterih produktih se kristali iz matične lužnice niso hoteli tvoriti. Po dodatku majnjše količine vode, pa so kristali izpadli. Iz temperatur tališč produktov po prekristalizaciji je razvidno, da sem s prekristalizacijo dobil čiste produkte. Čiste snovi imajo namreč interval taljenja v območju 1 °K. Takšen interval taljenja imajo tudi moji produkti.

Poimenovanje azo barvil ne poteka po IUPAC – nomenklaturi. Pri poimenovanju barvil, ki sem jih sintetiziral, pomagal s programom ACD/ChemSketch. Program lahko najdete na spletni strani <http://www.acdlabs.com>. S tem programom lahko narišemo strukture kemijskih spojin, nato pa jih lahko s posebno opcijo programa poimenujemo. Ta program spojine poimenuje po IUPAC – nomenklaturi. Ta program mi je bil pri mojem delu v veliko pomoč.

Opravi sem tudi IR spektre nastalih spojin. Te spektre sem opravil v Cinkarni Celje, ker na šoli nimamo ustreznih aparatov. Tam so me zelo dobro sprejeli. In mi pomagali pri mojem raziskovalnem delu.

Vsaka spojina ima različen IR spekter. IR spektri so v bistvu identifikacija posameznih spojin. Program, ki je beležil graf ima tudi bazo podatkov. Vse spojine v bazi podatkov so pod kodo in niso poimenovane s pravim imenom. V tej bazi lahko poiščemo vse spojine, ki imajo podoben IR spekter kot tista, ki jo imamo mi. Tudi moje spojine sem poskušal najti v tej bazi podatkov. Za nekatere produkte sem našel sorodne spojine. Vendar nisem mogel preveriti če so to iste spojine, ker bi moral potem plačati podjetju, da bi mi izdalo ime in kemijsko strukturo spojine.

Dobljene grafe sem tudi primerjal z grafi, ki sem jih našel v knjigi, ki jo imajo v Cinkarni. V tej knjigi so grafi spojin, ki se uporabljajo v industriji. Nekateri izmed mojih produktov so bili v tej knjigi. Iz tega lahko sklepam da se nekatere spojine, ki sem jih sintetiziral uporabljajo tudi v industriji.

7. ZAKLJUČEK

Tema moje raziskovalne naloge so bile sinteze azo barvil. Poskušal sem ugotoviti v kakšnem mediju se pripajajo posamezne spojine. Za osnovno oziroma izhodno spojino sem si izbral anilin. Nanj sem nato pripajal različne spojine. S svojo nalogo sem potrdil, da pripajanje naftolov in fenolov poteka v alkalnem mediju, v kislem oziroma nevtralnem pa pripajanje aminov.

Nastalim produktom sem nato določil temperature tališč. Produkte je bilo potrebno očistiti, kar sem storil s prekrystalizacijo. Tudi čistim produktom sem določil temperature tališč. Izračunal sem tudi izkoristke sintez, ki so bili majhni, kar je značilno za sinteze organskih spojin.

Ker me je zanimalo ali so nastale spojine res azo spojine sem opravil še IR spektre. Teh nisem mogel opraviti v šoli, ker nimamo ustrezne naprave, zato sem za pomoč zaprosil v Cinkarni Celje. S pomočjo IR spektrov sem ugotovil, da so barvila, ki sem jih sintetiziral res azo barvila. Saj imajo odklone pri tistih valovnih dolžinah, ki so značilne za azo barvila, torej v območju $1400 - 1450 \text{ cm}^{-1}$. Ker sem našel v bazi IR spektrov zelo podobne grafe, sklepam da se nekatera barvila uporabljajo tudi v industriji. Tega ali se sintetizirana barvila resnično uporabljajo v praksi pa ni bilo mogoče preveriti saj podjetja, ki proizvajajo barvila varujejo svoje recepture in zgradbo teh spojin.

Lahko bi svoje delo še nadaljeval in poizkusil kakšne so možnosti barvanja različnih vlaken z barvili, ki sem jih sintetiziral. Nato pa bi lahko še opazovali obstojnost teh barvil, če nanje delujejo različna barvila. Iz tega pa bi bilo še bolj razvidno ali bi bila ta barvila uporabna tudi v industriji.

8. LITERATURA

- Slava Jeler, Vera Golob: Barvila - barvanje (skripta), Maribor: UNI v Mariboru Tehniška fakulteta – Oddelek za strojništvo; Inštitut za tekstilno kemijo, 1991
- Jelka Sodja Božič, Marko Klasinc: Analizna kemija, Fizikalno – kemijska analiza Eksperimentalni del, Ljubljana: Zavod Republike Slovenije za šolstvo, 1997
- Miha Tišler: Organska kemija, Ljubljana: DZS, 1991
- P. W. Atkins: Kemija (prevedli Alenka Kornhauser in Saša A. Glažar), Ljubljana: Tehniška založba Slovenije, 1997
- Alenka Kornhauser: Organska kemija, Ljubljana: DZS 1981
- Michael Lewis: Kemija – shematski pregledi, Ljubljana: Tehniška založba Slovenije, 1997
- www: - <http://www.acdlabs.com>