



Šolski center Celje  
Srednja šola za kemijo, elektrotehniko in računalništvo

# VPLIV REAGENTOV NA BARVO AZO BARVIL

Raziskovalna naloga

Avtor: Žiga Tkalec, K-4.a

Mentorica: Irena Drogenik, univ. dipl. kem.

Celje, marec 2011

# Žiga Tkalec, Vpliv reagentov na barvo azo barvil

<b>KAZALO SLIK</b> .....	<b>3</b>
<b>KAZALO TABEL</b> .....	<b>5</b>
<b>1. POVZETEK</b> .....	<b>6</b>
<b>2. UVOD</b> .....	<b>7</b>
2.1 HIPOTEZE .....	7
2.2 METODE DE LA .....	7
<b>3. TEORETIČNE OSNOVE</b> .....	<b>8</b>
3.1 AZO SPOJINE .....	8
3.2 BARVANJE TEKSTILA .....	10
3.2.2 BOMBAŽ .....	11
3.2.3 POLIESTER.....	12
4.1. SINTEZA PARA-NITRO ANILINA .....	13
4.1.1 PRIPRAVA ACETANILIDA.....	14
4.1.2 NITRIRANJE ACETANILIDA V PARA-NITRO ACETANILID .....	14
4.1.4 PRIPRAVA PARA-NITRO ANILINA .....	15
4.2 SINTEZE AZO BARVIL Z RAZLIČNIMI SUBSTITUENTAMI.....	15
4.2.1 SINTEZA -1-fenilazo-2-naftola.....	17
4.2.2 SINTEZA 1-(4-hidroksi)-fenilazo-2-naftola.....	18
4.2.3 SINTEZA 1-(2-karboksi)-fenilazo-2-naftola .....	19
4.2.4 SINTEZA 4-fenilazo-fenola.....	19
4.2.5 SINTEZA 4-(4-hidroksi)-fenilazo-fenola .....	20
4.2.6 SINTEZA 4-(4-karboksi)-fenilazo-fenola.....	21
4.3 BARVANJE TEKSTILA Z DOBLJENIMI AZO BARVILI.....	22
<b>5. MERITVE</b> .....	<b>23</b>
5.1 SINTEZA PARA-NITRO ANILINA .....	23
5.1.1 TEMPERATURE TALIŠČA .....	23
5.1.2 MASE PRODUKTA .....	23
5.2 SINTEZA AZO BARVIL .....	24
<b>6. REZULTATI</b> .....	<b>25</b>
6.1 SINTEZA PARA-NITRO ANILINA .....	25
6.2. AZO BARVILA .....	26
6.2.1 SINTEZA AZO BARVIL .....	26
6.2.2 BARVANJE TEKSTILA.....	28
6.2.3. BARVILA .....	29
<b>7. RAZPRAVA</b> .....	<b>47</b>
<b>8. ZAKLJUČEK</b> .....	<b>49</b>
<b>8. ZAHVALA</b> .....	<b>50</b>

## KAZALO SLIK

SLIKA 1 : Azo vez.....	8	
SLIKA 2 : Priprava diazonijevega iona .....	8	
SLIKA 3 : Azo barvilo mordant yellow 2, rumene barve.....	9	
SLIKA 4 : Azo barvilo in antibiotik.....	9	
SLIKA 5 : Priprava barvila (4-nitro)-fenilazo-2-naftola.....	10	
SLIKA 6 : Stkana svila	SLIKA 7 : Razvijanje sviloprejkinih niti.....	11
SLIKA 8 : Cvet bombaža .....	11	
SLIKA 9 : Glukozne molekule, povezane z $\beta$ -1,4 glikozidno vezjo, sestavljajo celulozo. ....	12	
SLIKA 10 : Izsek iz polimerne verige polietilena tereftalata.....	12	
SLIKA 11 : Snop ekstrudiranih poliesterskih niti.....	12	
SLIKA 12 : Reakcijska shema sinteze p-nitroanilina .....	13	
SLIKA 13 : Struktura 1-fenilazo-2-naftola .....	17	
SLIKA 14 : Struktura 1-(4-hidroksi)-fenilazo-2-naftola.....	18	
SLIKA 15 : 1-fenilazo-2-naftol (levo) in 1-(2-karboksi)-fenilazo-2-naftol (desno).....	18	
SLIKA 16 : Struktura 4-fenilazo-fenola.....	19	
SLIKA 17 : Struktura 1-(2-karboksi)-fenilazo-2-naftola .....	19	
SLIKA 18 : Struktura 4-(4-hidroksi)-fenilazo-fenola .....	20	
SLIKA 19 : Struktura 4-(4-karboksi)-fenilazo-fenola .....	21	
SLIKA 20 : Sintetizirana barvila (manjka 4-(4-karboksi)-fenilazo-fenol) .....	21	
SLIKA 21 : Barvilo 6 v raztopini, pripravljeno za barvanje.....	22	
SLIKA 22 : Prefiltrirani kristali para-nitro anilina (izk. = 0,10 %) .....	25	
SLIKA 23 : Kristali 1-fenilazo-2-naftola .....	29	
SLIKA 24 : Barvilo 1 na papirju.....	29	
SLIKA 25 : Svila pobarvana z barvilom 1.....	30	
SLIKA 26 : Z barvilom 1 pobarvan bombaž.....	30	
SLIKA 27 : Z barvilom 1 pobarvan poliester .....	31	
SLIKA 28 : Kristali barvila 2.....	31	
SLIKA 29 : Barvilo 2 na papirju.....	32	
SLIKA 30 : Svila pobarvana z barvilom 2.....	32	
SLIKA 31 : Bombaž pobarvan z barvilom 2.....	33	
SLIKA 32 : Poliester, pobarvan z barvilom 2-.....	33	
SLIKA 33 : Posušeno barvilo 3.....	34	
SLIKA 34 : Barvilo 3 na papirju.....	34	
SLIKA 35 : Svila, pobarvana z barvilom 3.....	35	
SLIKA 36 : bombaž pobarvan z barvilom 3.....	35	
SLIKA 37 : Poliester pobarvan z barvilom 3.....	36	
SLIKA 38 : Uprašeno barvilo 4.....	36	
SLIKA 39 : Barvilo 4 na papirju.....	37	
SLIKA 40 : Svila, pobarvana z barvilom 4.....	37	
SLIKA 41 : Z barvilom 4 pobarvan bombaž.....	38	
SLIKA 42 : Z barvilom 4 pobarvan poliester .....	38	
SLIKA 43 : Delno raztopljeno barvilo 5.....	39	
SLIKA 44 : Barvilo 5 na papirju.....	39	
SLIKA 45 : Svila pobarvana z barvilom 5.....	40	

Žiga Tkalec, Vpliv reagentov na barvo azo barvil

SLIKA 46 : Bombaž barvan z barvilom 5.....	40
SLIKA 47 : Poliester pobarvan z barvilom 5.....	41
SLIKA 48 : Raztopina barvila 6.....	41
SLIKA 49 : Barvilo 6 na papirju.....	42
SLIKA 50 : Svila, pobarvana z barvilom 6.....	42
SLIKA 51 : Z barvilom 6 pobarvan bombaž.....	43
SLIKA 52 : Z barvilom 6 pobarvan poliester.....	43
SLIKA 53 : Primerjava barvil iz $\beta$ -naftola po substituenti, levo brez substituenta (B1), srednja – OH (B2), desno –COOH (B3) substituenta.....	44
SLIKA 54 : Primerjava barvil iz fenola po substituenti, levo brez substituenta (B4), srednja z – COOH (B5), desno z –OH (B6) substituentu.....	44
SLIKA 55 : Primerjava barvila 1 (iz $\beta$ -naftola in anilina) in barvila 4 (iz fenola in anilina, tj. amino aromata brez substituenta).....	45
SLIKA 56 : Primerjava barvil 2 (iz $\beta$ -naftola in aminofenola) in barvila 6 (iz fenola in aminofenola), tj. imata oba substituenta –OH.....	45
SLIKA 57 : Primerjava barvil 3 ( iz $\beta$ - naftola in aminobenzojske kisline) in barvila 5 (iz fenola in aminobenzojske kisline), oba imata substituenta –COOH.....	46

## ***KAZALO TABEL***

Tabela 1 : Reagenti barvil za sintezo .....	16
Tabela 2 : Praktično in teoretično določene temperature pridobljenih spojin.....	23
Tabela 3 : Mase produktov .....	23
Tabela 4 : Teoretično izračunane in praktično dobljene mase sintetiziranih barvil.....	24
Tabela 5 : Izkoristki sintez .....	25
Tabela 6 : Izkoristki sintez barvil .....	26
Tabela 7 : Barve barvil, pripravljenih z $\beta$ -naftolom.....	27
Tabela 8 : Barve barvil, pripravljenih s fenolom .....	27
Tabela 9 : Barve tekstila, pobarvane s pridobljenimi barvili. ....	28

## **1. POVZETEK**

Zanimalo me je, zakaj ima azo barvilo svojo barvo. Na podlagi tega zanimanja, sem poskusil raziskati, kako vplivajo posamezni deli spojine na barvo tega barvila. Sintetiziral sem barvila, katerih izhodne spojine imajo različne substituentne, in različne podlage za pripajanje diazonijevega iona, da se tvori azo spojina. Poskušal sem dognati, ali vsi ti reagenti vplivajo na barvo barvila in kako.

V industriji se pogosto uporabljajo azo barvila, med drugim tudi za barvanje tekstila, saj sama proizvodnja barvil ni zahtevna, kemikalije pa so relativno poceni.

Tkanine, ki jih opazimo v našem vsakdanjem življenju so pogostokrat obarvane, so zanimivih barv in vzorcev, kar je posledica uporabe azo barvil, ki so prišla v uporabo zaradi želje po bolj intenzivnih in raznolikih barvah od tistih, ki jih najdemo v naravi. Poskusil sem, če se tkanine obarvajo če so izpostavljene azo barvilim, ter kako se obarvajo. Ker imajo različno kemijsko sestavo sem pri svojem delu poskušal ugotoviti, če to vpliva na barvanje in barvo produkta. S postopki organske sinteze sem sintetiziral barvila in jih uporabil za barvanje tekstila, kot so bombaž, svila in poliester. Produkta sinteze sem očistil in nekatere identificiral z določitvijo tališča.

Pri delu sem ugotovil, da substituentne dejansko vplivajo na barvo azo barvila, prav tako izhodne skupine. Barve se razlikujejo glede na substituentno, glede na vrsto reagenta pa so si podobne. Tekstil se da z njimi trajno obarvati, barva pa je odvisna od vrste materiala.

## **2. UVOD**

Azo spojine so zelo pogoste v našem življenju, predvsem kot barvila. Azo barvila so pogosto uporabljene kemikalije, posebej za barvanje ali prehranske dodatke.

V svoji nalogi sem poskušal ugotoviti, kaj vpliva na barvo azo barvila. Uporabljal sem postopek sinteze, opisan v knjigi, ki sem jo uporabljal kot izhodiščno literaturo.

Poskušal sem tudi pobarvati različne vrste tekstila in preveriti odziv materiala na barvanje.

### **2.1 HIPOTEZE**

1. Z organsko sintezo lahko sintetiziram p-nitro anilin za kasnejšo uporabo kot surovino za sintezo azo barvila.
2. Na barvo azo barvila vpliva substituenta, vezana na amino aromat, iz katerega pripravimo azo barvilo.
3. Na barvo azo barvila vpliva snov, na katero vežemo diazonijev ion, skupaj pa tvorita azo barvilo.
4. S pridobljenimi barvili se lahko obstojno pobarva tekstil.

### **2.2 METODE DELA**

**SINTEZA** – je priprava nove snovi iz izhodnih kemikalij. Poteka lahko v več korakih in lahko vključuje tudi izolacijo vmesnih reakcijskih produktov.

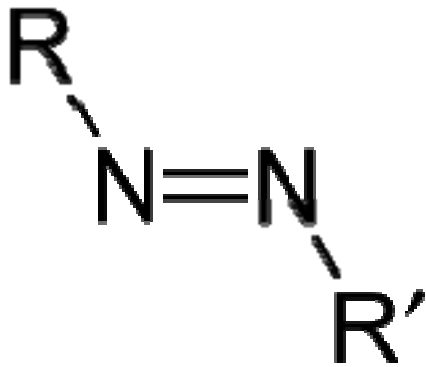
**DOLOČANJE TALIŠČA** – je postopek, pri katerem neki snovi določimo tališče, ki ga ima kot čista snov v ostrem intervalu 1 K. Tališče je temperatura, pri kateri preide snov iz trdne v tekoče agregatno stanje, parni tlak trdne faze pa je pri tem enak parnemu tlaku tekoče faze.

**BARVANJE** – je proces, pri katerem z določenim postopkom neki snovi spremenimo barvo.

### 3. TEORETIČNE OSNOVE

#### 3.1 AZO SPOJINE

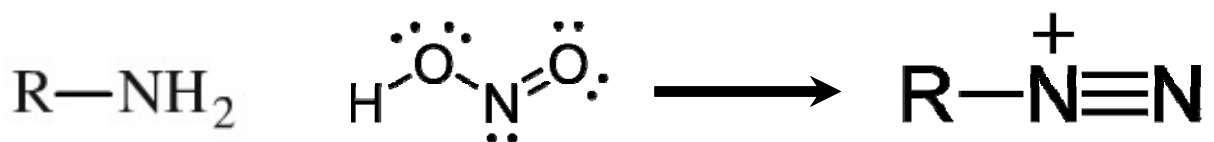
Azo spojine so spojine s splošno formulo  $R-N=N-R_1$ . Pri tem sta lahko R in  $R_1$  aromatske ali alifatske skupine.



SLIKA 1 : Azo vez

Azo skupina izhaja iz spijine  $HN=NH$ , kar je diimid. Azo spojine so dobile ime azo iz francoskega poimenovanja dušika 'azot'.

Pri reakciji med primarnimi amini  $RNH_2$  in dušikovo (III) kislino  $HNO_2$  nastanejo diazonijeve spojine. Te spojine so zelo reaktivne.



10,

ste

iv

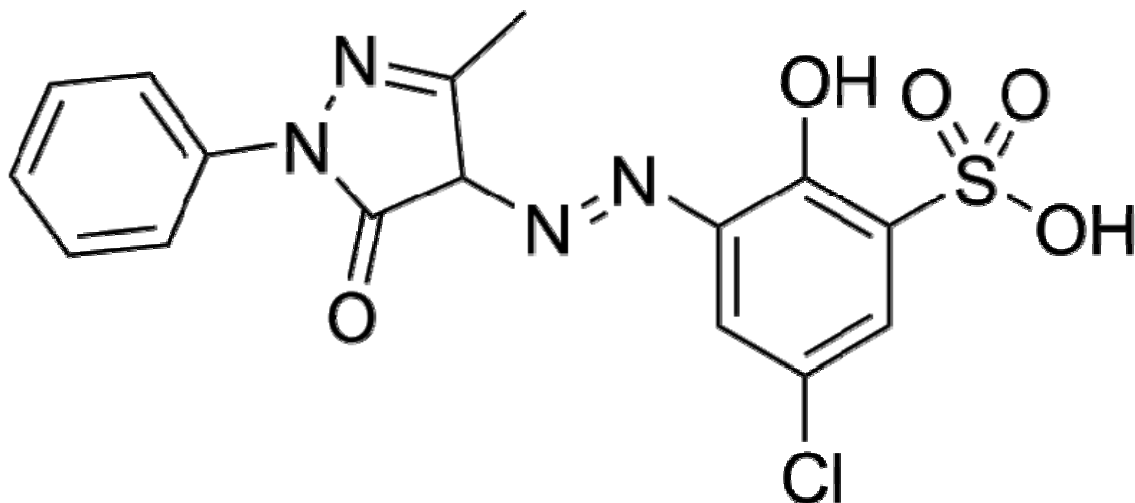
C)

8



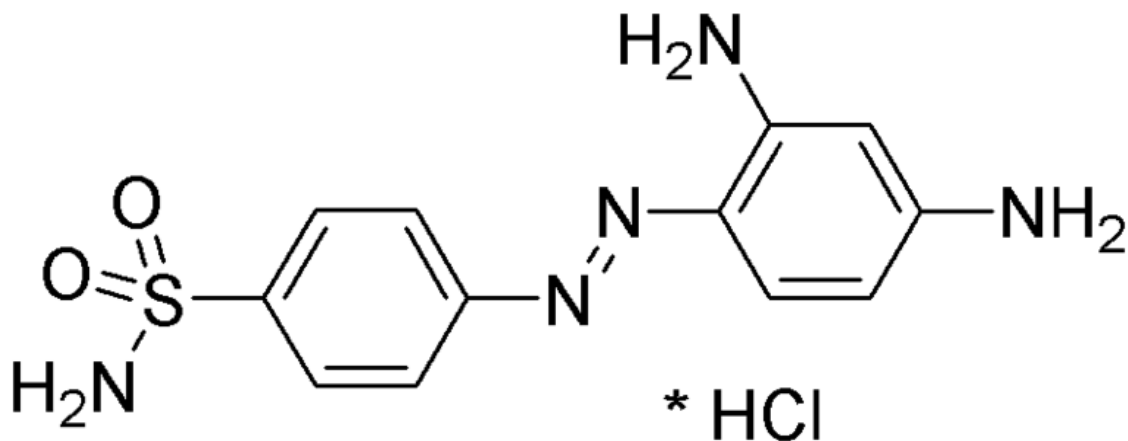
Diazonijev ion je elektrofil, ki napade reaktivne nukleofilne položaje, na primer mesto para (4) v fenolih in aromatskih aminih. Pri reakciji se tvori vez  $-N=N-$  med dvema aromatskima obročema. Reakcijo so poimenovali pripajanje diazonijevih soli. Pri tem nastane snov, ki se imenuje azo barvilo.

Azo barvila so večinoma rumena, oranžna, rdeča, nekaj pa jih je tudi zelenih ali modrih. Vzrok za obarvanost je kromofor, za katerega je značilno kopičenje  $\pi$ -elektronov. Ti kromofori so skupine  $=C=O$  in  $-N=N-$ , vezane na obroč aromatskih spojin.



SLIKA 3 : Azo barvilo mordant yellow 2, rumene barve

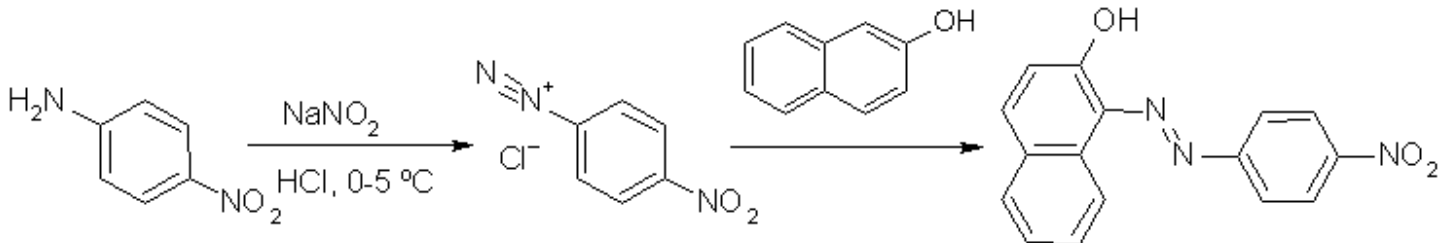
Na obroč azo spojin je lahko vezanih veliko spojin. Zelo poznano azo barvilo je določen sulfamid, ki je bil uporabljen v medicini kot prontosil, prvi antibiotik s širokim delovanjem.



SLIKA 4 : Azo barvilo in antibiotik

Ta široko uporabljen antibiotik se je uporabljal proti gram pozitivnim bakterijam in veliko vrst infekcij, tako virusnih kot bakterijskih.

Sistem nastajanja azo barvila poteka v nekaj korakih. Najprej se po prej opisanem postopku pripravi dušikova (III) kislina iz njene obstojne natrijeve soli in mineralne kisline. Ta kislina se doda amino aromatu in iz njega tvori diazonijev ion. Tako pripravljenemu ionu dodamo snov, kamor se bo vezal, to je ponavadi snov z enojnim, dvojnim ali heterocikličnim obročem. Med diazonijevim ionom aminoaromata in dodano snovjo nastane azo vez.



SLIKA 5 : Priprava barvila (4-nitro)-fenilazo-2-naftola

Pripravi se tako, da amino aromatu, ki vsebuje nitro substituento, para nitro anilinu, dodamo raztopino natrijevega nitrata (III) v klorovodikovi kislini, torej dušikovo (III) kislino. S tem dobimo diazonijev ion, ki mora biti ohlajen pod 5°C. tej snovi dodamo β-naftol in vzpostavi se azo vez med 4-nitro diazonijevim ionom in mestom 2 na β-naftolu. To barvilo se imenuje (4-nitro)-fenilazo-2-naftol. (Kornhauser, 1996 : str. 29 - 31.)

### 3.2 BARVANJE TEKSTILA

Azo barvila so med najbolj uporabljenimi umetnimi barvili. Uporabljajo se za barvanje tekstila, usnja, plastike in podobnih materialov. Azo barvila so široko uporabljena v tej industriji predvsem zaradi nizke potrebe po energiji in lahki pripravi, poleg tega pa so poceni.

Poznamo več vrst barvil za barvanje tekstila:

**REAKTIVNA BARVILA** – so barvila, ki vsebujejo take skupine, da se tvori kovalentna vez med ogljikovim atomom barvila in alkoholno skupino bombaža in podobnih materialov. Pogostokrat so vodotopna. Vezava na material je velika, od 80 – 90 %, ostalo pa gre v odpad. Ta barvila so najpogostejše aromatske spojine.

**DISPERZNA BARVILA** – so barvila, ki se v vodi ne topijo. Največkrat se uporabljajo kot barvila za poliester. Delci barvila se povežejo s površino materiala in ga tako obarvajo.

**REDUKTIVNA BARVILA** – so barvila, ki so v vodi netopna, dokler ne dodamo določenega reagenta, ki je po navadi močna baza ali pa reducent. Ko pripravimo vodotopno barvilo lahko obarvamo material, nato pa z oksidantom spravimo barvilo v netopno obliko.

**PIGMENTNA BARVILA** – so barvila, ki se uporabljajo za tiskanje na površino materiala. Vzorec vsebuje sredstva, ki vežejo barvilo na material.

### 3.2.1 SVILA

Svila je material, ki je stkan iz vlaken, ki so dobljena iz kokona azijskega metulja – sviloprejke. Ta vlakna so fine, bleščeče nitke, s katerim se živalca skuša zaviti v bubo, a jo pred popolno preobrazbo iz bube v metulja umorijo z vrelo vodo, da lahko nit odvijajo in iz nje stkejo svilo.

Svila je protein, podoben človeškemu lasu. Vsebuje naravno lepilo sericin, ki ga izloča sviloprejka in se med proizvodnjo tkanine ohrani, uniči pa se, če tkanino izpostavimo višji temperaturi, recimo med pranjem.

Proteini ali beljakovine so polimeri zgrajeni iz aminokislin s peptidno vezjo. Poznamo 20 aminokislin, ki so nujne za gradnjo beljakovin. Nekatere od teh vsebujejo žveplo in podobne snovi. Vse to se večkrat zviije v določeno zgradbo, beljakovine se povežejo in pri sviloprejkji tvorijo dolge svilene niti, ki so namenjene obrambi pred zunanjimi vplivi.



SLIKA 6 : Stkana svila



SLIKA 7 : Razvijanje sviloprejkinih niti

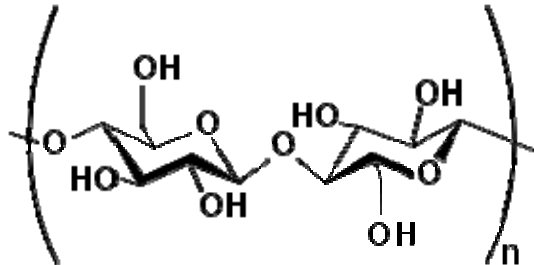
### 3.2.2 BOMBAŽ

Zaradi njihove celulozne strukture so bombažna vlakna idealna za predelavo v tekstilstvu. Kvaliteta je odvisna od debeline vlaken in dolžine ter čvrstosti. Semenska vlakna se lahko razpredejo v preje, ki jih pa uporabljajo za pridelavo tekstila v čisti obliki ali mešanice, npr. z viskazo. Področje uporabe bombaža je zelo široko, iz njega delajo vse od oblačil do medicinskega materiala.



SLIKA 8 : Cvet bombaža

Celuloza je naravni polisaharidni polimer in jo sestavljajo glukoze molekule, ki so medsebojno povezane z  $\beta$ -1,4 vezjo. Celulozo pridelujejo rastlinske celice kot sestavino celične stene in je glavna sestavina vseh rastlinskih tkiv ter najbolj razširjena organska snov na Zemlji.

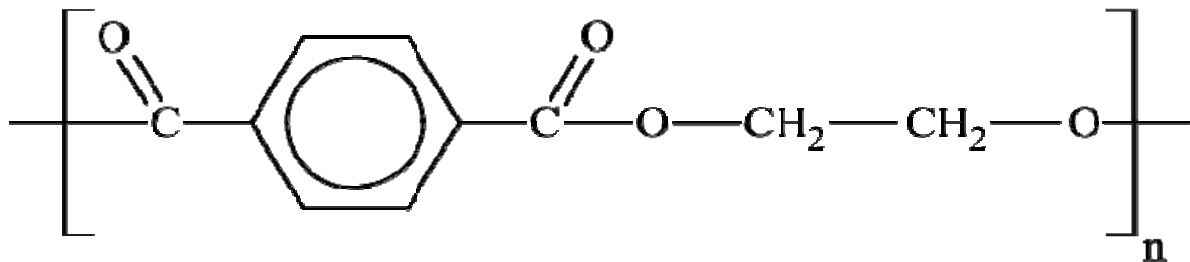


SLIKA 9 : Glukoze molekule, povezane z  $\beta$ -1,4 glikozidno vezjo, sestavljajo celulozo.

### 3.2.3 POLIESTER

Je material, ki je narejen iz spojin z estersko funkcionalno skupino. Uporablja se v tekstilstvu in je sintetični material, torej ga sintetiziramo. Poznamo več poliestrov, vendar je najbolj uporabljen PET. To je polietilen tereftalat in se med drugim uporablja kot masa za plastično embalažo in plastične izdelke. Je polimerna termoplastna smola.

Poliester kot material ima določene prednosti in slabosti, med drugim sta umeten otip in dobra upornost pred mečkanjem in gubanjem materiala. Uporablja se za pohištvo, oblačila in vodoodporne prevleke.



SLIKA 10 : Izsek iz polimerne verige polietilena tereftalata.

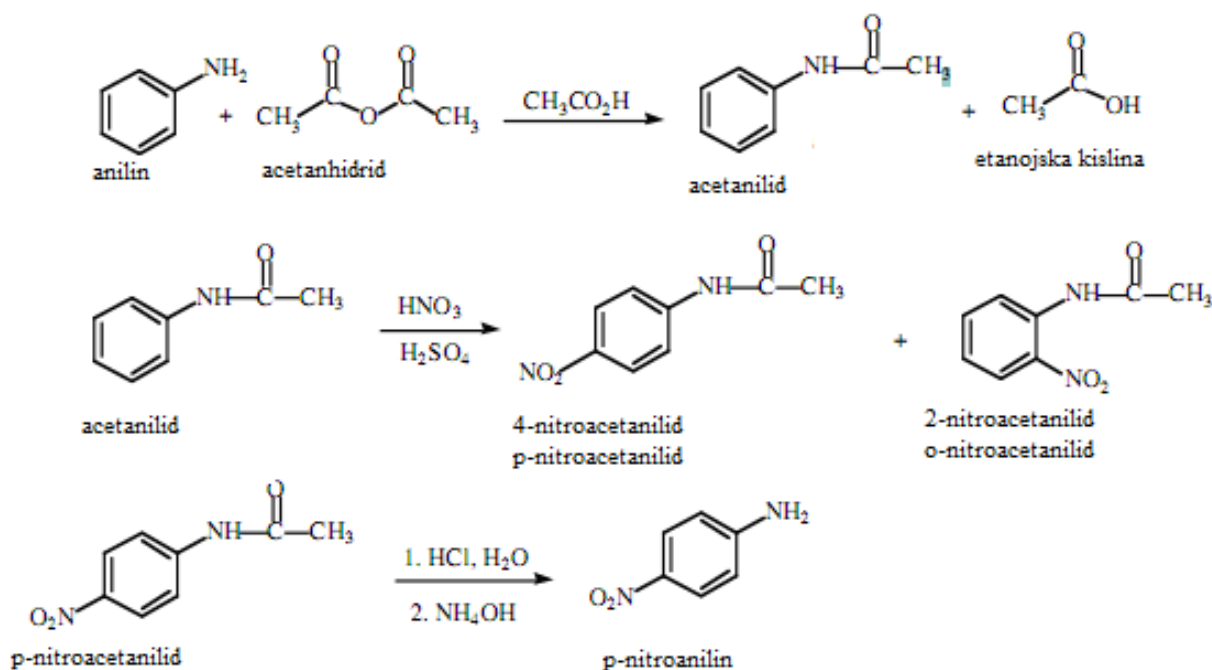


## 4. PRAKTIČNO DELO

### 4.1. SINTEZA PARA-NITRO ANILINA

Para-nitro anilin se pripravi v treh korakih sinteze. Najprej se pripravi acetanilid, zato da se amino skupina, vezana na benzenov obroč zaščiti pred sledečimi postopki nitriranja, tako da na dušik vežemo zaščitno acetilno skupino, ki se s hidrolizo odcepi. Acetanilid je trdna snov, ki se izkristalizira. To snov ohlajeno nitriramo z dušikovo (V) kislino z dodatkom žveplove (VI) kisline kot katalizatorjem. V zadnjem koraku se izkristaliziran para-nitroacetanilid hidrolizira do para-nitro anilina pod vplivom močne kisline.

Pri delu uporabljamo zaščitna sredstva, tj. zaščitne rokavice, razen pri segrevanju, zaščitno haljo, laboratorijska očala, smo primerno obuti in reakcije izvajamo pazljivo.



SLIKA 12 : Reakcijska shema sinteze p-nitroanilina

#### 4.1.1 PRIPRAVA ACETANILIDA

Acetanilid pripravimo zato, da zaščitimo amino skupino na obroču. Na dušik amino skupine se veže acetilna skupina, ki povzroča, da je dušik manj reaktiven in neobčutljiv na reakcije oksidacije in redukcije. Ker je dušikova (V) kislina močen oksidant, bi se iz  $-NH_2$  sproščal dušikov dioksid, zaradi acetiliranja se pa to ne zgodi.

Za ta del sinteze potrebujemo 100 mL bučko z okroglim dnom, ki jo pritrdimo na laboratorijsko stojalo. Nanjo damo povratni hladilnik, ki smo ga priključili na vodni tok. V bučko damo 4.0 ml anilina (amino-benzen) in 10 mL koncentrirane očetne kislin in anilin v njej raztopimo, kolikor se da. Tej raztopini dodamo 5 mL acetanhidrida in dobro zmešamo. Reakcija je eksotremna. Tej zmesi dodamo nekaj vrelnih kamenčkov in kuhamo pod povratnim (refluks) hladilnikom 15 minut. Po koncu kuhanja odstavimo bučko in pustimo, da se malo ohladi. Nato skozi vrh hladilnika dodamo 5 mL ledeno mrzle vode, da hidrolizira ostali nezreagirani acetanhidrid. Zmes vremo še dodatnih 5 minut. Po pretečenem času spet odstavimo in pustimo da se malo ohladi, nato počasi dodamo še 30 ml ledeno mrzle vode. To pustimo stati 15 minut, da se ohladi. Vmes občasno premešamo. Pojavijo se rožnato-beli kristali, ki jih ločimo z vakuumsko filtracijo z nučo. Preden filtriramo, si pripravimo filtrirni papir, ki ga pred filtracijo omočimo.

Kristale speremo z 10 mL ledene vode in produkt osušimo kolikor se da. Produkt damo na urno steklo, kjer se mora posušiti. Produkt identificiramo z določitvijo tališča. Acetanilid ima tališče v intervalu od  $113 - 115^{\circ}C$ .

Tališče določimo na talilnem mikroskopu s talilno mizico. Pri tem pazimo, da ne poškodujemo naprave. Paziti moramo, da kristalčke, ki morajo biti dobro zdrobljeni, segrevamo enakomerno, po  $2^{\circ} C$  na minuto.

#### 4.1.2 NITRIRANJE ACETANILIDA V PARA-NITRO ACETANILID

Za ta postopek najprej naredimo nitrozni ion z dehidracijo dušikove (V) kisline, pri čemer je žveplova (VI) kislina dehidrator. Nitrozni ion je zelo močen elektrofil, zato reagira z elektroni na aromatskem obroču anilina.

Ta ion pripravimo v 50 mL erlenmajerici, kamor damo 1,8 mL koncentrirane dušikove (V) kisline in 2,5 mL žveplove (IV) kisline, ki je predhodno ohlajena. Ta postopek izvajamo počasi in v ledeni kopeli, saj je reakcija eksotermna.

Medtem raztopimo v 150 mL erlenmajerici 3,5 g prej dobljenega acetanilida v 4 mL koncentrirane očetne kisline. Če je potrebno, reakcijsko zmes rahlo segrejemo, dokler se vse ne raztopi. Ko je vse raztopljeno, ohladimo zmes v ledeni kopeli. Po kapljicah dodamo 5 mL ledeno mrzle žveplove (VI) kisline. Zmes se mora ohladiti na  $5^{\circ} C$ .

Ko se ohladi, ji po kapljicah dodajamo nitrirno zmes, ki smo jo pripravili prej. Dodajamo jo počasi, po eno ali dve kapljici, dokler ne porabimo vse zmesi. Temperatura ne sme prekoračiti  $25^{\circ}C$ , zato to izvajamo v ledeni kopeli. Po končanem postopku zmes odstranimo iz ledene kopeli in jo pustimo na sobni temperaturi 40 minut, da poteka reakcija. Zmesi ne smemo pustiti dlje kot eno uro, saj lahko začne produkt razpadati ali pa začne potekati nadaljnja nitracija. Reakcijsko zmes počasi zlijemo v zmes 50 mL vode in 10 g ledu. Po tem postopku bi se morali izločiti kristalčki para-nitro acetanilida, ki jih ločimo z vakuumsko filtracijo z nučo na predhodno pripravljenem in omočenem filtrirnem papirju. Produkt speremo z 10 ml ledene vode, ga prenesemo v čašo, kjer je 40 ml ledene vode, da produkt očistimo nezreagiranih reagentov,

ponovno filtriramo, speremo z vodo in izsesamo toliko tekočine, kot se da, prenesemo produkt na urno steklo in ga pustimo, da se posuši.

#### 4.1.4 PRIPRAVA PARA-NITRO ANILINA

Para-nitro anilin dobimo tako, da s hidrolizo odstranimo acetilno skupino iz dušika, vezanega na benzenov obroč in spet dobimo amino skupino. Zaradi predhodnega nitriranja dobimo iz tega surovino za izdelavo nadaljnjega barvila, para-nitro anilin.

Prej dobljen para-nitro acetanilid damo v 100 mL bučko z okroglim dnom. Dodamo 10 mL vode in 10 mL koncentrirane klorovodikove kisline. V sistem damo še 2 vrelna kamenčka in zmes vremo 20 minut. Po tem odstavimo aparaturo z ognja in dodamo 15 mL vode ter počakamo da se ohladi. Izločati se začenjajo kristalčki para-nitro anilina.

Zraven v 400 mL čaši pripravimo raztopino 10 mL koncentriranega amoniaka, 40 mL vode in 25 g ledu. Zmes premešamo in se prepričamo da ima pH krepko bazičen zaradi nevtralizacije klorovodikove kisline. V čašo vlijemo zmes iz bučke. Produkt ločimo z vakuumsko filtracijo z nučo, speremo z mrzlo vodo, izsesamo preostalo vodo in posušimo produkt. Ta produkt naj bi bil 4-nitro anilin, kar preverimo z določanjem tališča. Čisti para-nitro anilin ima tališče v intervalu med 147 - 148° C.

Ker pri tej sintezi najprej ni bilo produkta, sem celo sintezo ponovil in uporabil trikratno količino reagentov.

Snov, ki smo jo pridobili pri tej sintezi, je izhodna snov za sintezo azo barvil, pri katerih bomo preverjali, ali ima substituenta, ki je vezana na aromatski obroč, s katerim pripravimo barvilo, vpliv na barvo tega barvila. Preverjali bomo tudi, ali vpliva na barvo del azo barvila, ki nima amino skupine oz. na katerega se pripne diazonijev ion, ki tvori azo spojino (povzeto po spletnem viru 1).

## 4.2 SINTEZE AZO BARVIL Z RAZLIČNIMI SUBSTITUENTAMI

Za sintezo azo barvila moramo pripraviti diazonijev ion, ki z dodanim reagentom tvori azo vez, tj. vez  $-N=N-$ . Na eni strani vezi je snov, iz katere smo pripravili diazonijev ion ( $Ar-N=N^+$ ), torej primarni amin, ki pa mora biti vezan na aromatskem obroču, sicer spojina ni obstojna, na drugi strani vezi pa je snov, na katero pripnemo azo vez; to je po navadi aromatski obroč ali pa več obročev (fenol,  $\beta$ -naftol). Diazonijev ion dobimo, če primarnemu aminu dodamo dušikovo (III) kislino. Temu dodamo še reagent s katerim se bo azo vez tvorila in iz obori se barvilo.

Azo barvila imajo široko uporabo, predvsem v tekstilstvu, zato bomo tudi preverjali če se tekstil obarva in če ima vrsta tekstila kakšen vpliv na obarvanost materiala.

Pri delu uporabljamo zaščitna sredstva, tj. zaščitne rokavice, razen pri segrevanju, zaščitno haljo, laboratorijska očala, smo primerno obuti in reakcije izvajamo pazljivo.



Žiga Tkalec, Vpliv reagentov na barvo azo barvil

BARVILO	REAGENT 1	REAGENT 2	SUBSTITUENTA	OZNAKA BARVILA
1-fenilazo-2-naftol	anilin	$\beta$ -naftol	brez	barvilo 1
1-(4-hidroksi)-fenilazo-2-naftol	4-aminofenol	$\beta$ -naftol	OH-	barvilo 2
1-(4-karboksi)-fenilazo-2-naftol	4-aminobenzojska k.	$\beta$ -naftol	COOH-	barvilo 3
1-fenilazo-fenol	anilin	fenol	brez	barvilo 4
1-(4-karboksi)-fenilazo-fenol	4-aminobenzojska k.	fenol	COOH-	barvilo 5
1-(4-hidroksi)-fenilazo-fenol	4-aminofenol	fenol	OH-	barvilo 6

**Tabela 1 : Reagenti barvil za sintezo**

V tej tabeli so navedene izhodne spojine, barvila in oznake barvil. V prvem stolpcu je navedeno ime sintetiziranega barvila, v drugem reagent, na katerem je substituenta, ki naj bi vplivala na barvo barvila, v tretjem je navedena kemikalija, kamor se diazonijev ion pripne in nosi azo vez, v četrtem substituenta, ki je določen parameter za barvo, v zadnjem pa oznaka barvila, na katero se bom v nalogi skliceval zaradi lažje razumljivosti.

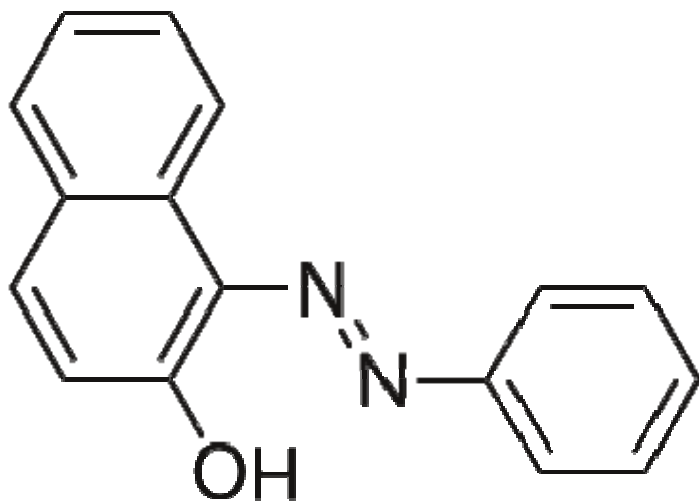


#### 4.2.1 SINTEZA -1-fenilazo-2-naftola

S to sintezo bomo dobili barvilo, ki bo imelo določeno barvo, kar je posledica vpliva substituentov. Ker reagent nima substituentov, nam bo služilo kot osnova, s katero bomo primerjali ostale barve, ki pa jih bodo imele.

Barvilo bomo pripravili iz anilina, ki je amino-benzen in nima nobene substituentov, in iz  $\beta$ -naftola, ki je reagent, na katerega se bo vezala azo vez. Amino skupina z dušikovo (III) kislino tvori diazonijev ion, na katerega pripnemo še  $\beta$ -naftol.

Barvilo pripravimo tako, da najprej odmerimo v 50 mL erlenmajerico 0,80 mL anilina, dodamo 10 mL 3M klorovodikove kisline. Anilin raztopimo in ohladimo zmes pod  $5^{\circ}\text{C}$ . Zelo pomembno je, da so reagenti ohlajeni pod  $5^{\circ}\text{C}$ , saj drugače diazonijev ion ni obstojen, razpade in iz njega se sprošča dušikov dioksid. Tej raztopini dodamo 0,41 g raztopljenega natrijevega nitrata (III) –  $\text{NaNO}_2$  v 5 mL vode, ohlajenega na  $5^{\circ}\text{C}$ . Pazimo, da se temperatura ne dvigne nad  $5^{\circ}\text{C}$ , zato dodajamo nitrat počasi, po kapljicah, saj je reakcija eksotermna. To reakcijo izvajamo v ledeni kopeli. Medtem ko se reakcijska zmes hladi, pripravimo raztopino 0,86 g  $\beta$ -naftola v 15 mL 10 % natrijevega hidroksida, ki ga segrejemo, da se vse raztopi. Ko se vse raztopi, ohladimo raztopino  $\beta$ -naftola pod  $5^{\circ}\text{C}$ , in nato jo po kapljicah dodajamo v erlenmajerico, v kateri je diazonijev ion. Ob dodajanju in mešanju se nam začne izločati barvilo. Barvilo vakuumsko odfiltriramo in ga prenesemo na urno steklo. Barvilo je rdeče - oranžne barve.



SLIKA 13 : Struktura 1-fenilazo-2-naftola

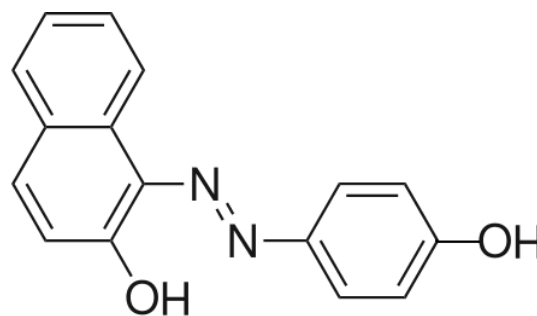
#### 4.2.2 SINTEZA 1-(4-HIDROKSI)-FENILAZO-2-NAFTOLA

S to sintezo dobimo barvilo, ki vsebuje –OH substituento. Barvo dobljenega barvila bomo primerjali z barvo barvila, ki je pripravljen brez substituenta ki bi bila vezana na obroč.

Iz aminofenola bomo najprej pripravili diazonijev ion z dušikovo (III) kislino, nato bomo na to vezali še  $\beta$ -naftol.

Najprej v 50 mL erlenmajerico zatehtamo 0,83 g 4-hidroksi aminobenzena in 10 mL 3M HCl. Premešamo in počakamo, da se reagent raztopi. Raztopino damo v ledeno kopel in ohranjamo temperaturo pod 5° C. V čaši pripravimo raztopino 0,41 g natrijevega (III) nitrata v 5 mL vode, ki jo ohladimo pod 5° C in jo po kapljicah dodamo zmesi. Pri tem pazimo na temperaturo, saj je reakcija eksotermna, temperatura pa mora ostati nizka. Ko smo pripravili diazonijev ion, tej zmesi dodamo ohlajeno raztopino 0,86 g  $\beta$ -naftola v 15 ml 10 % natrijevega hidroksida.  $\beta$ -naftol raztopimo v NaOH zato, ker se tvori bolj reaktivna sol in reakcija hitreje poteče. Ko po kapljicah dodajamo  $\beta$ -naftol, se začne izločati barvilo, ki ga odstranimo z vakuumsko filtracijo z nučo, osušimo in shranimo na urnem steklu.

Identifikacija barvil ne more biti opravljena s talilnim mikroskopom, saj začnejo barvila razpadati ali pa sublimirati. To barvilo je oranžne barve.



SLIKA 14 : Struktura 1-(4-hidroksi)-fenilazo-2-naftola

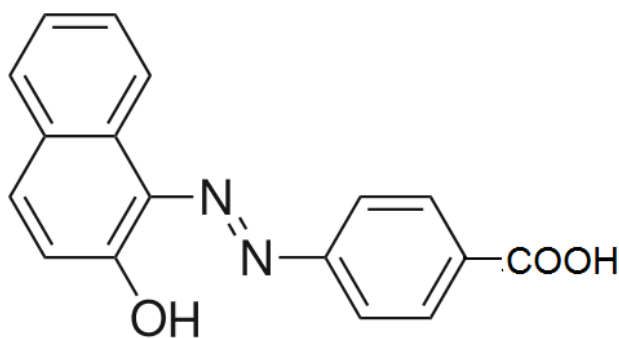


SLIKA 15 : 1-fenilazo-2-naftol (levo) in 1-(2-karboksi)-fenilazo-2-naftol

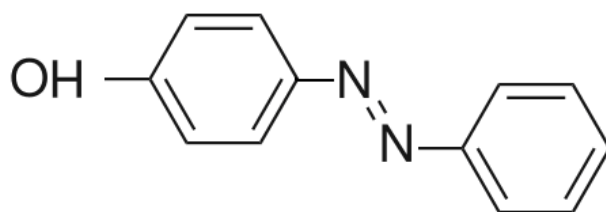
#### 4.2.3 SINTEZA 1-(2-karboksi)-fenilazo-2-naftola

Pripravili bomo barvilo, ki bo imelo na obroč poleg amino skupine, nujne za sintezo diazonijevega iona vezano še karboksilno (-COOH) skupino. Ugotavljali bomo, če se barva barvila spremeni oz. zaradi te substituenta razlikuje od ostalih barvil.

V 50 mL erlenmajerico zatehtamo 0,83 g aminobenzojske kisline, dodamo 10 mL 3M HCl, ohladimo pod 5° C, aminobenzojska kislina se ne raztopi. Dodamo raztopino NaNO<sub>2</sub> (0,41 g + 5 mL vode), po kapljicah, da dobimo diazonijev ion. Na to po kapljicah vežemo β-naftol v raztopini NaOH (0,86 g + 15mL/10 % NaOH) po kapljicah in pazimo, da je temperatura vedno pod 5° C. Rjavo barvilo vakuumsko odfiltriramo, speremo z mrzlo vodo, da odstranimo nezreagirane reagente in nečistoče, posušimo in shranimo na urnem steklu.



SLIKA 17 : Struktura 1-(2-karboksi)-fenilazo-2-naftola



SLIKA 16 : Struktura 4-fenilazo-fenola

#### 4.2.4 SINTEZA 4-fenilazo-fenola

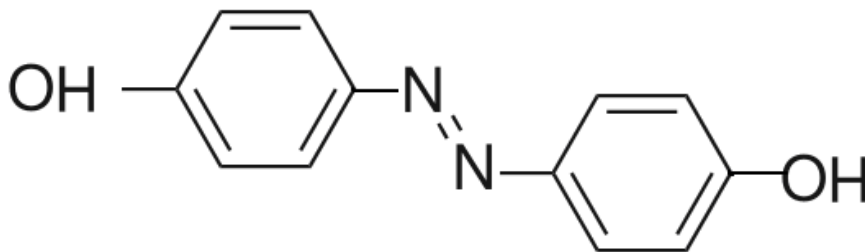
Sintetizirali bomo azo barvilo iz anilina in fenola. Iz anilina bomo dobili diazonijev ion, nanj pa bomo pripeli še fenol. S tem bomo ugotovili, kakšno barvo da reagent, iz katerega pripravimo diazonijev ion, če nima substituenta, in če vpliva snov, vezana na ta ion, na barvo azo barvila. Preverili bomo, če vpliva tip reagenta na barvo azo barvila in če se barva spremeni.

Postopek priprave azo barvila je pri vseh enak, zamenjajo se samo reagenti z različnimi substituentami. V 50 mL erlenmajerico odmerimo 0,80 mL anilina, dodamo 10 mL 3M HCl, s katero bo natrijev (III) nitrat tvoril reaktiven diazonijev ion, in ohladimo pod 5° C v ledeni kopeli. Pripravimo ledeno raztopino 0,41 g NaNO<sub>2</sub> v 10 mL vode in po kapljicah dodamo v suspenzijo anilina in klorovodikove kisline. Pazimo, da ohranjamo nizko temperaturo. Medtem pripravimo raztopino 0,86 g fenola in 15 mL 10% NaOH, saj se tudi v tem primeru tvori bolj reaktivna sol, ki pospeši reakcijo. To raztopino prav tako ohladimo pod 5° C, in jo po kapljicah dodamo v erlenmajerico. Sproti mešamo in pazimo na temperaturo. Izloči se rjavkasto barvilo, ki ga odnučiramo, speremo in shranimo na urnem steklu.

#### 4.2.5 SINTEZA 4-(4-hidroksi)-fenilazo-fenola

S to sintezo bomo pripravili barvilo, ki bo sestavljeno iz amino benzena s hidroksilno (-OH) substituento in iz fenola. Ugotovili bomo, če ima dobljeno barvilo drugačno barvo od barvila, sintetiziranega iz reagenta brez substituenta in če se razlikuje od barvila dobljenega iz amino fenola in  $\beta$ -naftola, torej če je barva odvisna od reagenta, ki je na desni strani azo vezi.

Barvilo se pripravi enako, kot ostala barvila, torej se izvaja v ledeni kopeli tako da temperatura reagentov ne preseže  $5^{\circ}\text{C}$ , saj bi diazonijev ion razpadel in bi nastanl dušikov dioksid, to pa ni zaželeno. Pripravimo raztopino aminofenola v klorovodikovi kislini, dodamo ledeno raztopino natrijevega (III) nitrata in raztopino fenola v natrijevem hidroksidu. Dobljeno zeleno barvilo odstranimo z vakuumsko filtracijo, speremo z vodo in posušenega shranimo na urnem steklu.



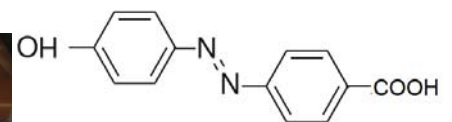
SLIKA 18 : Struktura 4-(4-hidroksi)-fenilazo-fenola

#### 4.2.6 SINTEZA 4-(4-karboksi)-fenilazo-fenola

Pridobili bomo barvilo, ki ga bomo primerjali z barvilom, dobljenim z amino reagentom brez substituenta in fenolom ter z barvilom, narejenim iz 4-amino benzojske kisline in iz  $\beta$ -naftola. Tako bomo lahko preverili, če vplivata na barvilo substituenta na amino aromatu oz. vrsta reagenta, na katerega to snov pripnemo.

To barvilo se pripravi kot ostala, ki smo jih pripravili prej, in iz enakih količin. V erlenmajerici naredimo suspenzijo klorovodikove kisline in aminobenzojske kisline, ohlajeni dodamo mrzlo ( $T < 5^\circ \text{C}$ ) raztopino  $\text{NaNO}_2$  v vodi ter raztopino fenola v natrijevem hidroksidu. Dobljeno rumeno barvilo odfiltriramo, speremo in shranimo. (Eaton, 1989 : str. 429 - 436).

S pridobljenimi barvili bomo pobarvali tekstil in s tem določili, če se tekstil da obarvati in če je obarvanost dovolj močna, da se ob spiranju ne odstrani. Obarvali bomo tri vrste tekstila in določili, kateri material je bolj dovteten za barvanje oz. kateri ni. Opazovali bomo tudi barvo različnih materialov, obarvanih z istim barvilom in če se barva kaj spremeni pri različnih vrstah tekstila.



SLIKA 19 : Struktura 4-(4-karboksi)-fenilazo-fenola



SLIKA 20 : Sintetizirana barvila (manjka 4-(4-karboksi)-fenilazo-fenol)

### ***4.3 BARVANJE TEKSTILA Z DOBLJENIMI AZO BARVILI***

V tekstilstvu se barva nanaša tako, da potopimo material v raztopino barve in dodamo nekaj snovi za obstojnost barve na materialu. Ker ne raziskujemo, kako dolgo je barva obstojna, teh dodatkov nismo uporabili. Za barvanje smo uporabili določena organska topila, zato je bilo treba delati previdno in z zaščitno opremo ter v digestoriju.

V čašah pripravimo raztopine barvil. Skoraj vsa barvila so topna v toluenu, zato ga uporabimo. Dve barvili sta topni v vodi, zato uporabimo kot topilo vodo. Vzamemo kos svile, bombaža in poliestra in jih pomočimo v raztopino. Čez 3 min jih vzamemo ven, posušimo in speremo z vodo. Tako smo dobili obarvane kose tekstila. Ostanek raztopljenega barvila zavržemo v posodo z odpadki organskih topil brez halogenidov.



**SLIKA 21 : Barvilo 6 v raztopini, pripravljeni za barvanje**



## 5. MERITVE

### 5.1 SINTEZA PARA-NITRO ANILINA

#### 5.1.1 TEMPERATURE TALIŠČA

SNOV	TEORETIČNA $T_{TAL}$	PRAKTIČNA $T_{TAL}$
acetanilid	113 - 115° C	115,7° C
p-nitroacetanilid	215 - 217° C	216,3° C
p-nitroanilin	147 - 148° C	141,0° C

**Tabela 2 : Praktično in teoretično določene temperature pridobljenih spojin.**

Temperature tališča so dokaz za določeno spojino, saj ima čista snov določeno tališče pri neki temperaturi, v intervali 1 K. V tabeli zgoraj so navedena praktična in teoretična tališča čistih snovi, da se lahko primerja, če je snov prava oz. čista.

#### 5.1.2 MASE PRODUKTA

SNOV	MASA
acetanilid	3,92 g
p-nitro acetanilid	3,12 g
p-nitro anilin*	0,02 g

**Tabela 3 : Mase produktov**

\* Ker pri prvi sintezi para nitroanilina ni bilo produkta, sem uporabil trikratno maso reagentov, zato je produkta tudi 3x več

V tej tabeli so navedene mase produktov sinteze p-nitro anilina.

## 5.2 SINTEZA AZO BARVIL

SNOV	TEORETIČNA MASA	PRAKTIČNA MASA
BARVILO 1	2,17 g	0,95 g
BARVILO 2	1,79 g	0,73 g
BARVILO 3	1,61 g	0,60 g
BARVILO 4	1,72 g	0,84 g
BARVILO 5	1,31 g	0,48 g
BARVILO 6	1,48 g	0,70 g

**Tabela 4 : Teoretično izračunane in praktično dobljene mase sintetiziranih barvil**

Mase produktov sinteze azo barvil smo zapisali v tabelo, v kateri je poleg praktične dobljene mase za primerjavo navedena še teoretična masa.



## 6. REZULTATI

### 6.1 SINTEZA PARA-NITRO ANILINA

Pri sintezi smo pridobili določeno maso produkta. Da bi jo ovrednotili, smo jo primerjali s teoretično maso in izračunali izkoristke reakcij, ki so navedeni v spodnji tabeli.

SNOV	PRAKTIČNA MASA	TEORETIČNA MASA	IZKORISTEK
acetanilid	3,92 g	5,95 g	65,90 %
p-nitro acetanilid	3,12 g	7,93 g	39,34 %
p-nitro anilin*	0,02 g	6,07 g / 18,23g	00,10 %

**Tabela 5 : Izkoristki sintez**

\* Ker ni bilo v prvem poskusu sinteze nič produkta, smo izvedli sintezo še enkrat s trikratno količino reagentov. V prvem stolpcu je navedena masa produkta iz drugega poskusa sinteze, v drugem stolpcu sta pa zapisani teoretični masi za obe sintezi.



**SLIKA 22 : Prefiltrirani kristali para-nitro anilina (izk. = 0,10 %)**

## 6.2. AZO BARVILA

### 6.2.1 SINTEZA AZO BARVIL

Produkt sinteze ima določeno maso. To maso smo primerjali S teoretično in na podlagi tega izračunali izkoristek vsake sinteze. Mase in izkoristki so navedeni v spodnji tabeli.

SNOV	TEORETIČNA MASA	PRAKTIČNA MASA	IZKORISTEK
BARVILO 1	2,17 g	0,95 g	43,80 %
BARVILO 2	1,79 g	0,73 g	37,10 %
BARVILO 3	1,61 g	0,60 g	37,30 %
BARVILO 4	1,72 g	0,84 g	48,80 %
BARVILO 5	1,31 g	0,48 g	36,60 %
BARVILO 6	1,48 g	0,70 g	47,30 %

Tabela 6 : Izkoristki sintez barvil

BARVA BARVIL Z DOLOČENO SUBSTITUENTO

### BARVILA Z $\beta$ -NAFTOLOM

SUBSTITUENTA	BARVA
BREZ	RDEČE-ORANŽNA
KARBOKSILNA	RJAVA
HIDROKSILNA	ORANŽNA
NITRO	RDEČA (T*)

**Tabela 7 : Barve barvil, pripravljenih z  $\beta$  -naftolom**

\* T = TEORETIČNO, saj nismo pripravili barvila z nitro substituentom, ker ni bilo dovolj produkta iz prejšnje sinteze; barva poiskana v literaturi

Vsako barvilo ima določeno barvo. Določitve teh barv so zapisane v zgornji tabeli.

### BARVILA S FENOLOM

Barve barvil, ki so bila pripravljena s fenolom, so zapisane v spodnji tabeli. Vsako barvilo ima svojo določeno značilno barvo.

SUBSTITUENTA	BARVA
BREZ	ZELENO-RJAVA
KARBOKSILNA	RUMENA
HIDROKSILNA	ZELENA/ VIJOLIČNA*
NITRO	RUMENA (T**)

**Tabela 8 : Barve barvil, pripravljenih s fenolom**

\*- barva barvila je zelena, ko pa se nanese na podlago, papir ali tekstil, je vijolična

\*\* T = TEORETIČNO, saj nisem pripravil barvila z nitro substituentom, ker ni bilo dovolj produkta iz prejšnje sinteze; barva je poiskana v literaturi

## 6.2.2 BARVANJE TEKSTILA

Barvanje je potekalo samo s sintetiziranimi barvili, zato ni navedenih podatkov o barvanju tekstila z barvili z nitro substituenti, saj to ni bilo izvedeno, teoretičnih podatkov o barvanju določenega materiala pa v literaturi ni bilo. Barvila so zaradi lažjega poimenovanja predstavljena s številkami.

Barvan material in tipi barvil so navedeni v spodnji tabeli, iz katere je razvidno, kako se obarva določen material, in katero substituenti ima barvilo, ki povzroča to barvo.

1-fenilazo-2-naftol BARVILO 1 (brez substituenta)

1-(2-hidroksi)-fenilazo-2-naftol BARVILO 2 (-OH substituenta)

1-(2-karboksi)-fenilazo-2-naftol BARVILO 3 (-COOH substituenta)

4-fenilazofenol BARVILO 4 (brez substituenta)

4-(4-karboksi)-fenilazofenol BARVILO 5 (-COOH substituenta)

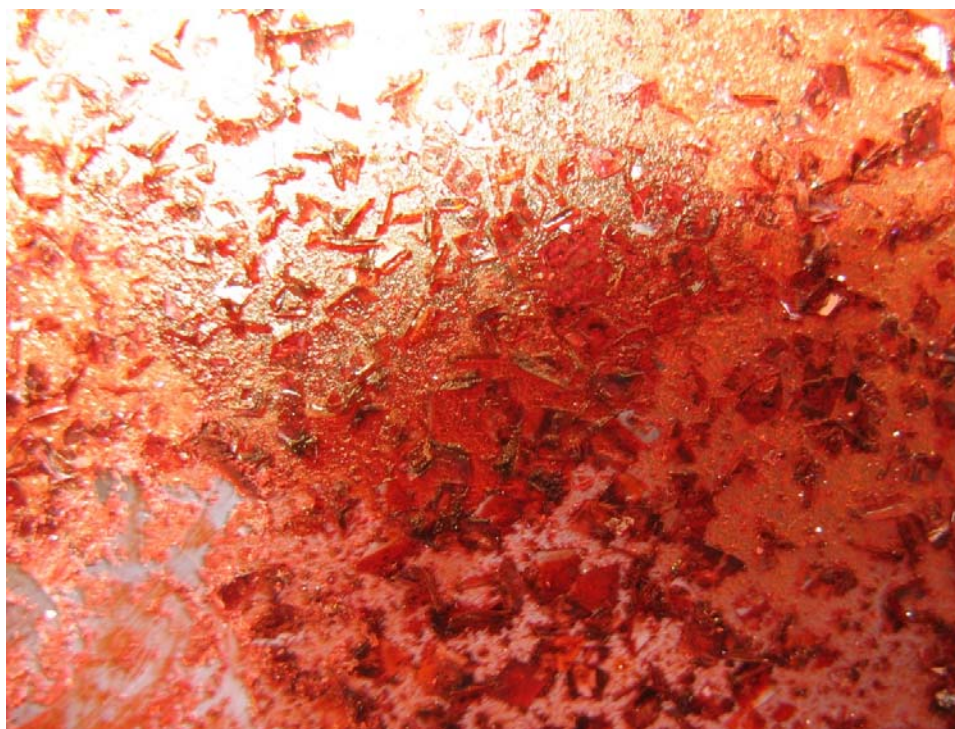
4-(4-hidroksi)-fenilazofenol BARVILO 6 (-OH substituenta)

BARVILO	BARVA KRISTALOV	SUBSTITUENTA	BARVA SVILE	BARVA BOMBAŽA	BARVA POLIESTRA	TOPILO
BARVILO 1	RDEČE-ORANŽNA	BREZ	ORANŽNA	SVETLO ORANŽNA	SVETLO ORANŽNA	TOLUEN
BARVILO 2	ORANŽNA	<i>OH-</i>	RUMENA	SVETLO ORANŽNA	ORANŽNA	TOLUEN
BARVILO 3	RJAVA	<i>COOH-</i>	ROZA	RUMENA	ORANŽNA	TOLUEN
BARVILO 4	ZELENO-RJAVA	BREZ	ORANŽNA	RJAVA	RUMENA	TOLUEN
BARVILO 5	RUMENA	<i>COOH-</i>	RUMENA	RUMENA	ORANŽNA	VODA
BARVILO 6	ZELENA	<i>OH-</i>	VIJOLIČNA	RJAVA	VIOLIČNA	VODA

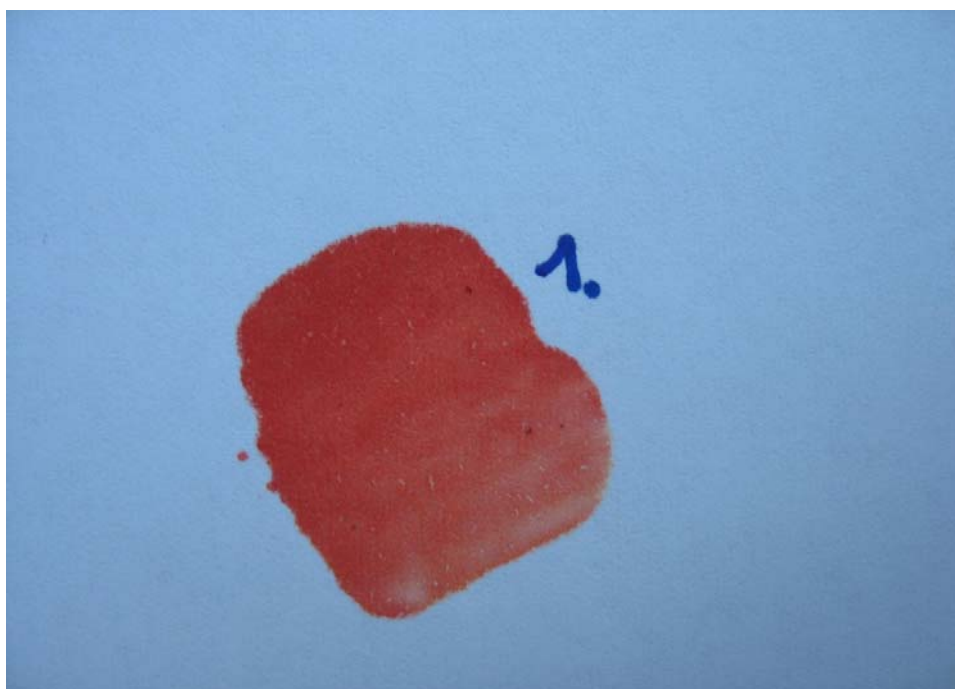
Tabela 9 : Barve tekstila, pobarvane s pridobljenimi barvili.

### 6.2.3. BARVILA

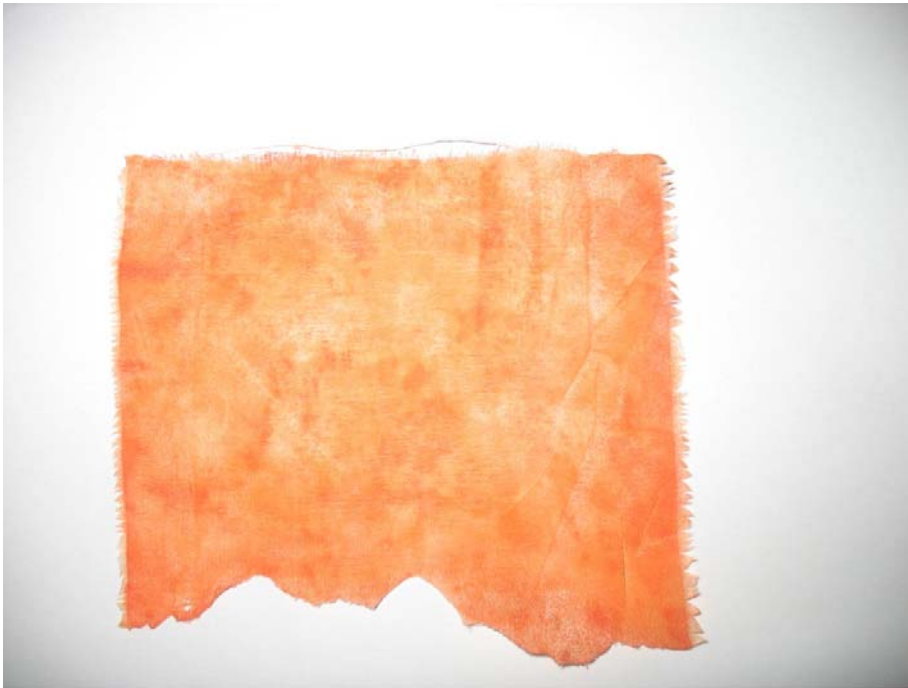
#### *BARVILO 1 : 1-FENILAZO-2-NAFTOL*



SLIKA 23 : Kristali 1-fenilazo-2-naftola



SLIKA 24 : Barvilo 1 na papirju

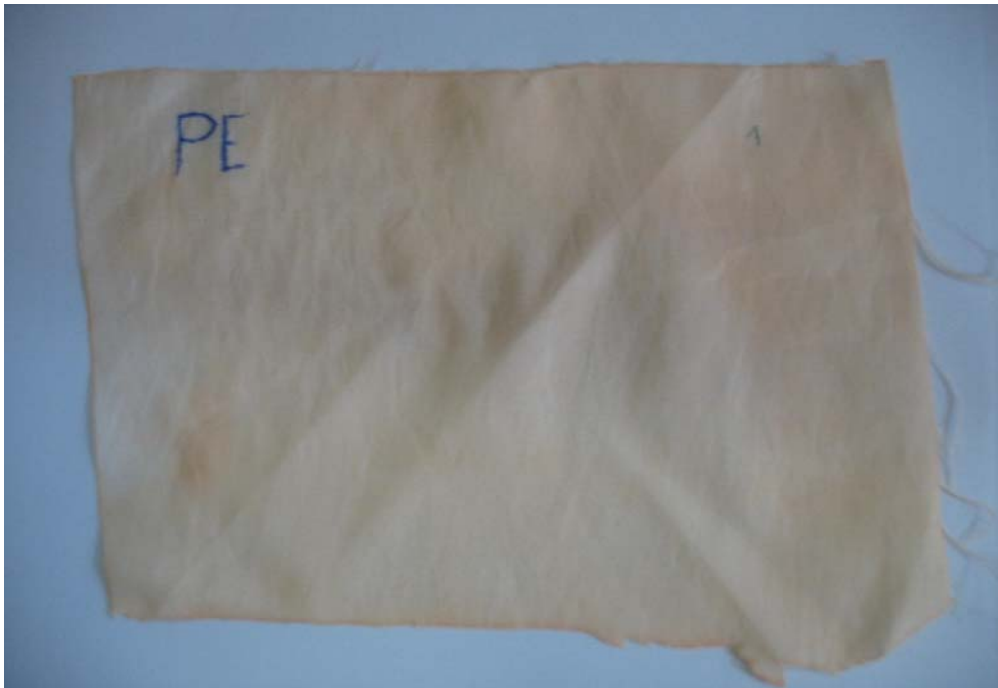


**SLIKA 25 : Svila pobarvana z barvilom 1.**



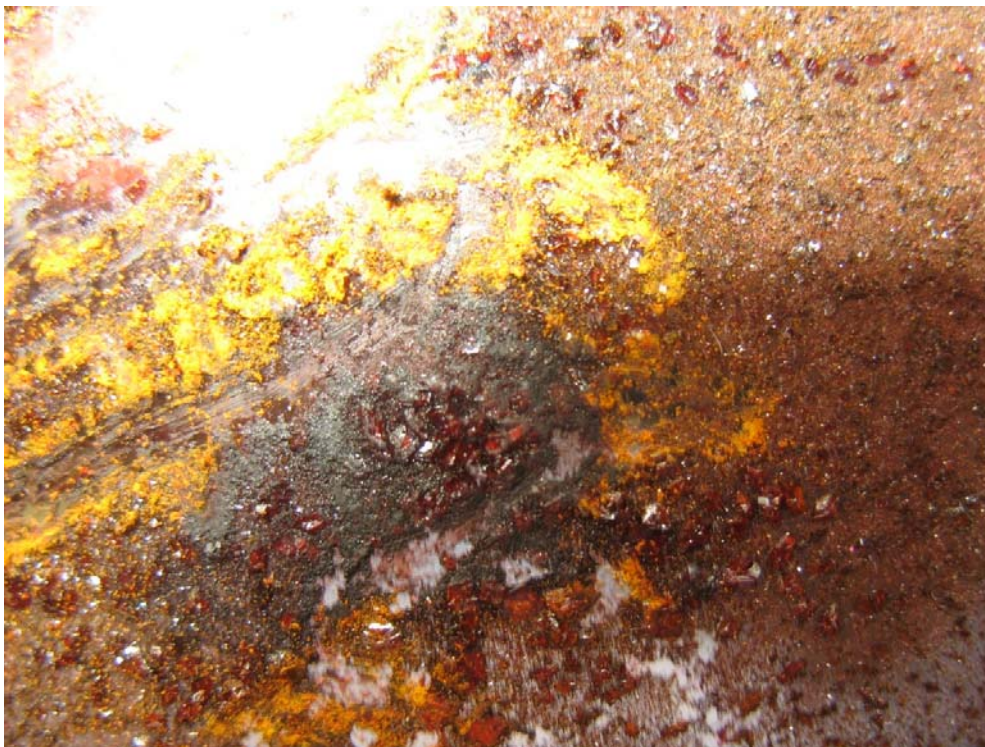
**SLIKA 26 : Z barvilom 1 pobarvan bombaž.**





**SLIKA 27 : Z barvilom 1 pobarvan poliester**

***BARVILO 2 : 1-(2-hidroksi)-fenilazo-2-naftol***



**SLIKA 28 : Kristali barvila 2.**



**SLIKA 29 : Barvilo 2 na papirju**

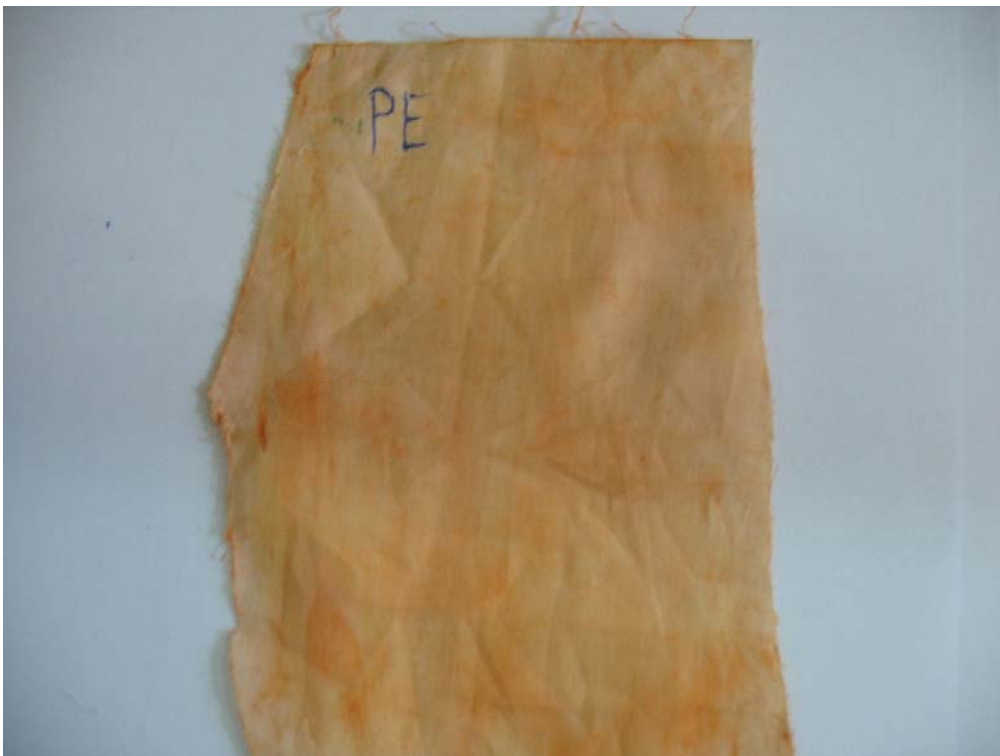


**SLIKA 30 : Svila pobarvana z barvilom 2**





**SLIKA 31 : Bombaž pobarvan z barvilom 2.**

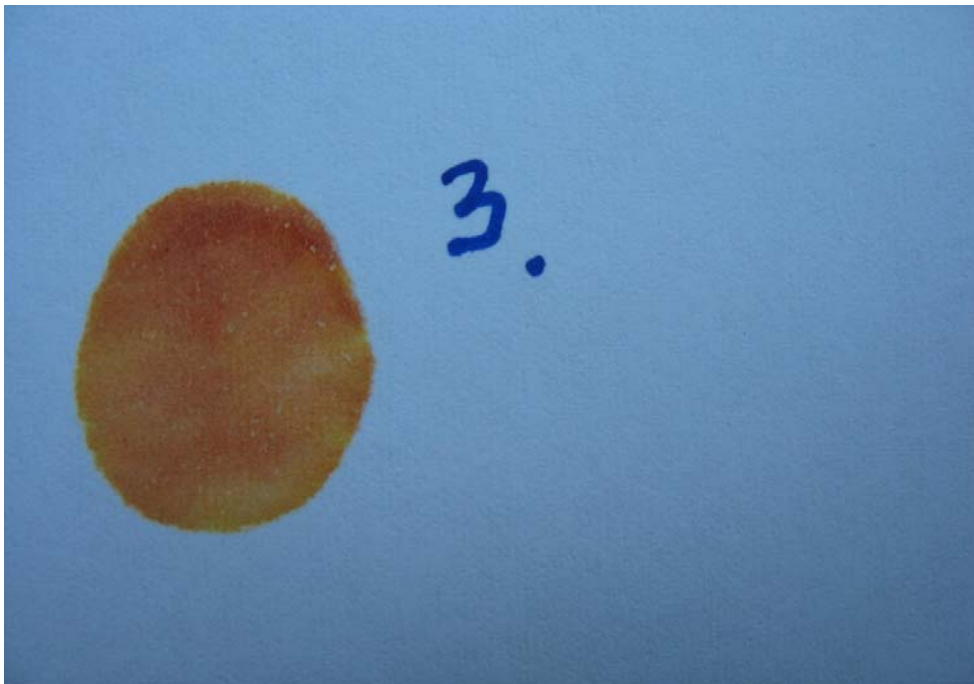


**SLIKA 32 : Poliester, pobarvan z barvilom 2-**

**BARVILO 3 : 1-(2-karboksi)-fenilazo-2-naftol**



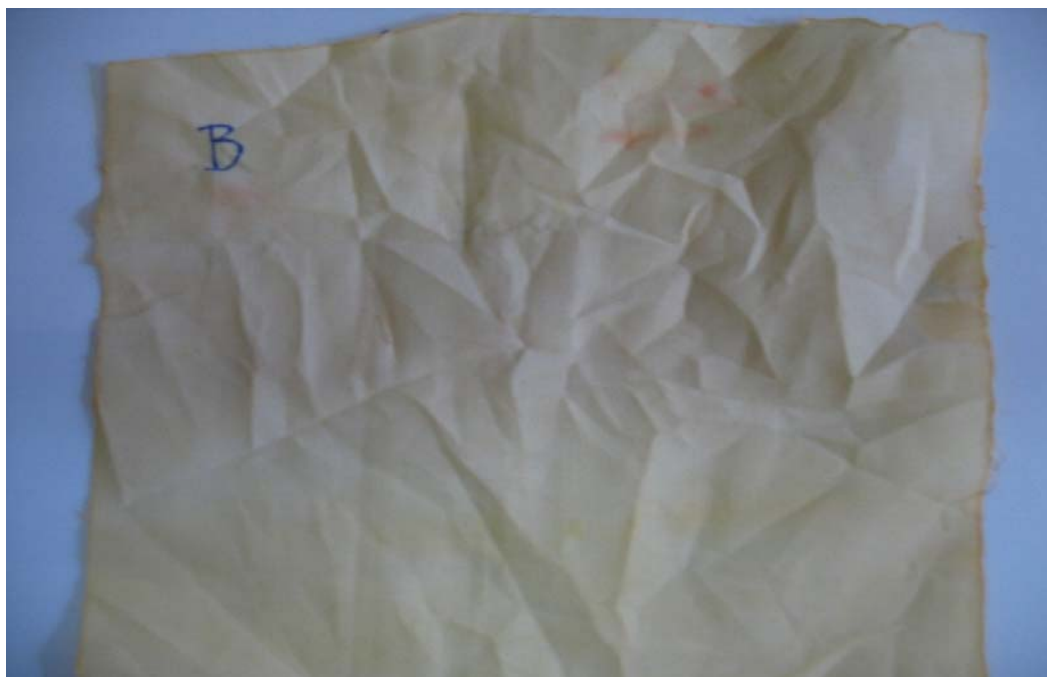
**SLIKA 33 : Posušeno barvilo 3**



**SLIKA 34 : Barvilo 3 na papirju**



**SLIKA 35 : Svila, pobarvana z barvilom 3.**



**SLIKA 36 : bombaž pobarvan z barvilom 3.**



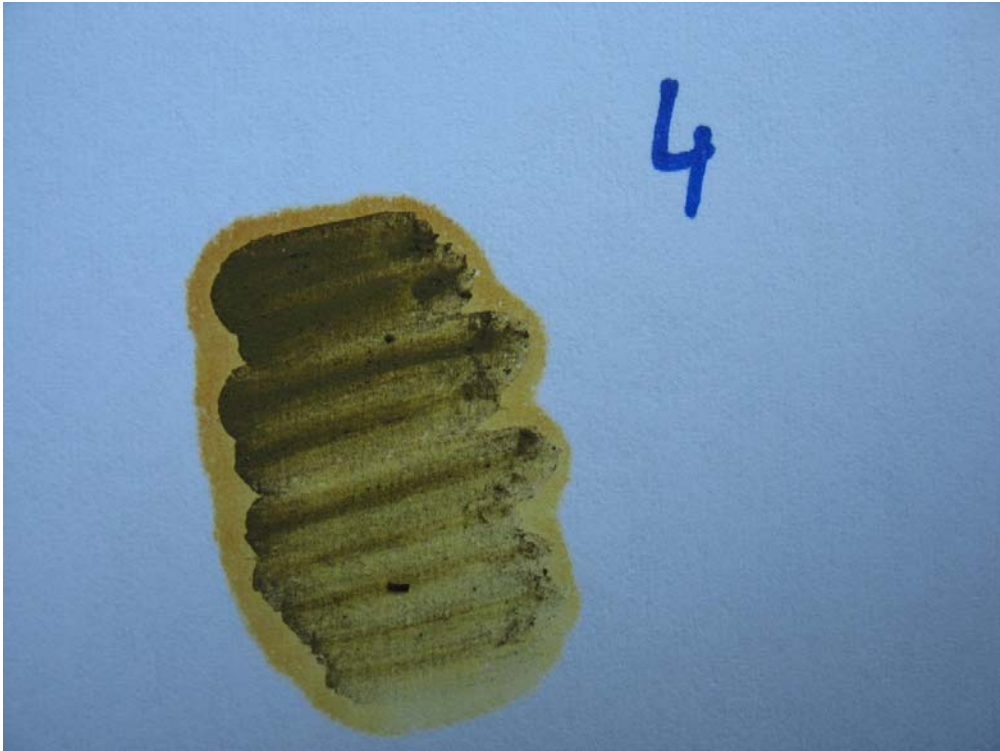


**SLIKA 37 : Poliester pobarvan z barvilom 3**

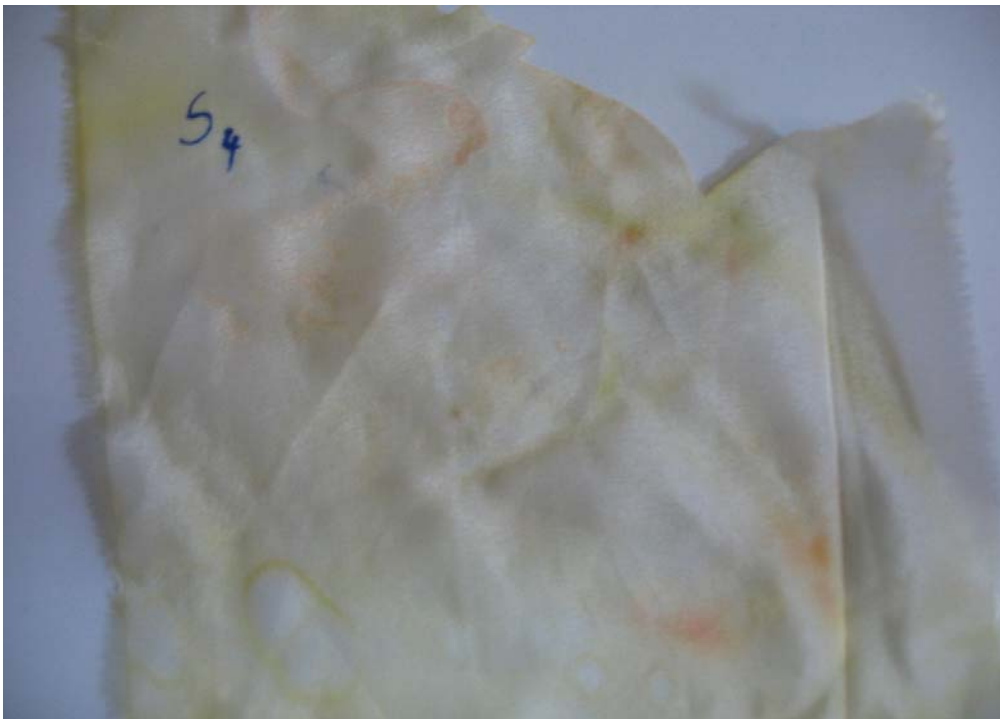
*BARVILO 4 : 4-fenilazofenol*



**SLIKA 38 : Uprašeno barvilo 4.**



**SLIKA 39 : Barvilo 4 na papirju.**



**SLIKA 40 : Svila, pobarvana z barvilom 4.**



**SLIKA 41 : Z barvilom 4 pobarvan bombaž**



**SLIKA 42 : Z barvilom 4 pobarvan poliester**

**BARVILO 5 : 4-(4-karboksi)-fenilazofenol**



**SLIKA 43 : Delno raztopljeno barvilo 5**



**SLIKA 44 : Barvilo 5 na papirju**



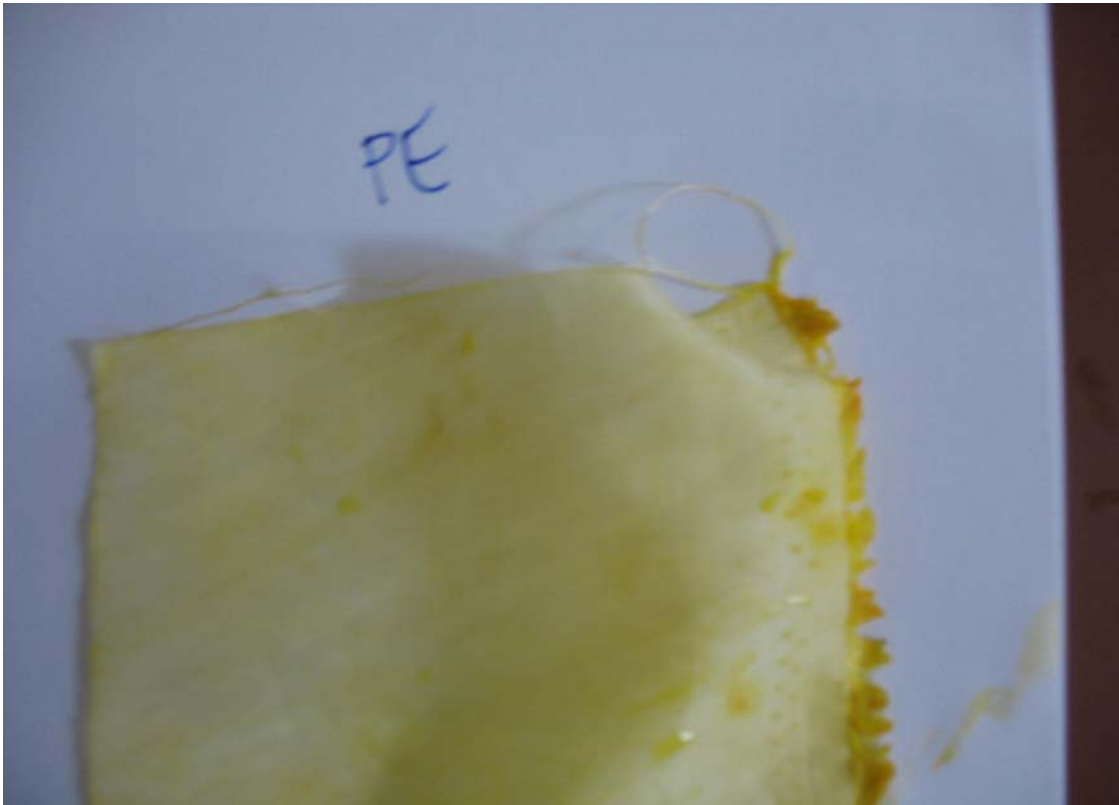


**SLIKA 45 : Svila pobarvana z barvilom 5.**



**SLIKA 46 : Bombaž barvan z barvilom 5.**





**SLIKA 47 : Poliester pobarvan z barvilom 5**

***BARVILO 6 : (4-hidroksi)-fenilazofenol***



**SLIKA 48 : Rastopina barvila 6.**

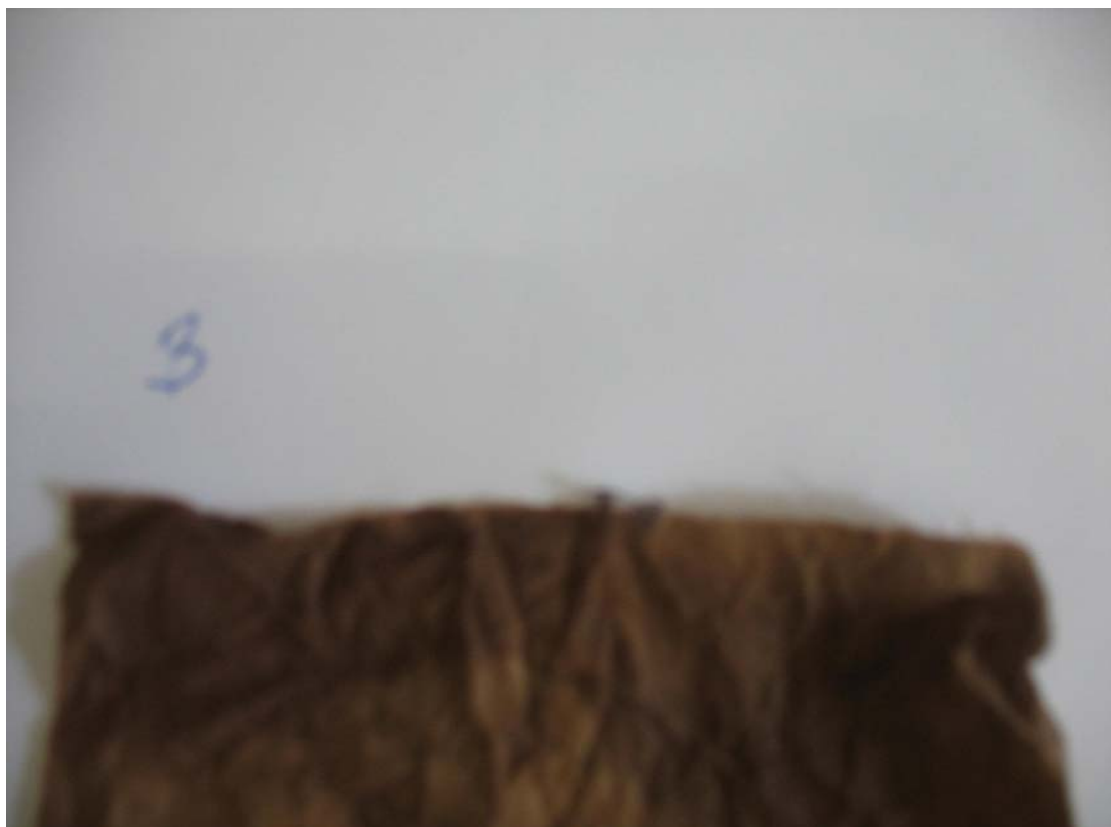


**SLIKA 49 : Barvilo 6 na papirju.**



**SLIKA 50 : Svila, pobarvana z barvilom 6**

SLIKA 30.- svila barvana z barvilom 6



**SLIKA 51 : Z barvilom 6 pobarvan bombaž.**



**SLIKA 52 : Z barvilom 6 pobarvan poliester.**

## 6.2.4 PRIMERJAVA BARVIL

### PRIMERJAVA BARVIL IZ $\beta$ -NAFTOLA PO SUBSTITUENTI



SLIKA 53 : Primerjava barvil iz  $\beta$ -naftola po substituenti, levo brez substituenta (B1), srednja  $-OH$  (B2), desno  $-COOH$  (B3) substituenta.

### PRIMERJAVA BARVIL IZ FENOLA PO SUBSTITUENTI



SLIKA 54 : Primerjava barvil iz fenola po substituenti, levo brez substituenta (B4), srednja z  $-COOH$  (B5), desno z  $-OH$  (B6) substituentu.

PRIMERJAVA BARVIL GLEDE NA PRIPETO MOLEKULO, ČE JE AMINO AROMAT BREZ SUBSTITUENTE



SLIKA 55 : Primerjava barvila 1 (iz  $\beta$ -naftola in anilina) in barvila 4 (iz fenola in anilina, tj. amino aromata brez substituyente).

PRIMERJAVA BARVIL GLEDE NA PRIPETO MOLEKULO, ČE IMA AMINO AROMAT -OH SUBSTITUENTO



SLIKA 56 : Primerjava barvil 2 (iz  $\beta$ -naftola in aminofenola) in barvila 6 (iz fenola in aminofenola), tj. imata oba substituento -OH.

PRIMERJAVA BARVIL GLEDE NA PRIPETO MOLEKULO, ČE IMA AMINO AROMAT  
-COOH SUBSTITUENTO



**SLIKA 57 : Primerjava barvil 3 ( iz  $\beta$ - naftola in aminobenzojske kisline) in barvila 5 (iz fenola in aminobenzojske kisline), oba imata substituento -COOH.**



## 7. RAZPRAVA

Sinteza para-nitro anilina je bila potrebna, da bi iz njega sintetiziral barvilo z nitro (-NO<sub>2</sub>) substituentom, vendar sinteza, opisana na <http://www.philadelphia.edu.jo/academics/adokka/uploads/Preparation%20of%20p-Nitroaniline.PDF> ni uspela v zadnjem koraku, tj. pri hidrolizi para-nitro acetanilida. Mislim, da so za to krivi nepravilni pogoji in premajhna količina reagentov, zato sem sintezo ponovil in poskusil s trikrat večjo količino reagentov, hidrolizo pa sem opravil v krajšem času, ne glede na večjo količino, saj sem sumil, da ni produkta zaradi predolgega segrevanja. Pri tem se je v zadnjem koraku, za spremembo od prve sinteze, izločilo nekaj kristalov para-nitro anilina, vendar količina produkta ni bila niti približno zadostna za nadaljnjo sintezo. Preveril sem temperaturo tališča te snovi za identifikacijo. Prišlo je do odstopanja za 4° C, zato sklepam, da je produkt pravi, vendar je v njem še veliko nečistoč. Ker je bilo produkta premalo za kakršnokoli nadaljnje delo, sem ga zavrnil in delal barvila samo iz treh snovi, namesto iz štirih. Pri rezultatih sem navedel še barvo barvila, ki je pripravljeno s tem reagentom, vendar sem ta podatek poiskal v literaturi in ga nisem praktično dokazal, zato sem ga izpustil pri primerjavi barvil in pobarvanega tekstila.

Barvila, pripravljena iz reagentov z različnimi substituentami, imajo različne barve. To je bil predmet dokazovanja, zato lahko rečem, da je ta hipoteza potrjena. Ker je azo vez (-N=N-) kromoforna in vleče dislocirane  $\pi$ -elektrone iz aromatskega obroča, so azo barvila različno obarvana, najpogosteje rdeče ali oranžno-rumena, redkeje so modra, zelena ali rjava, kar je odvisno od skupine, ki je vezana na obroč. Ugotovil sem, da pri azo barvilih vpliva na barvo substituenta, in snov, na katero je pripet diazonijev ion. To sem dokazal z uporabo  $\beta$ -naftola, poliaromatske spojine, ki ima več dislociranih  $\pi$ -elektronov, zato bi moral biti privlak kromoforne azo skupine večji zaradi večje gostote elektronov na strani naftola, kot pri uporabi fenola, ki ima manjše število dislociranih elektronov.

Barve se razlikujejo, če primerjamo barve barvil, pripravljenih iz enakega amino aromata z enako substituentom, vendar z različno snovjo, kamor se je iz tega amino aromata pripravljen diazonijev ion vezal. Zato se barvili, pripravljeni iz anilina, ki tvori diazonijev ion in ima para- mesto na benzeno prostu ter se vežeta na različni spojini (ena z  $\beta$ -naftolom in ena z fenolom), razlikujeta. To je dokaz, da vpliva na barvo barvila snov, na katero se veže diazonijev ion. Barva barvila, je posledica tega, saj so privlaki elektronov na azo skupino, ki daje barvo, različni. Predpostavljamo lahko, da imajo vezane substituentne na amino aromatu vpliv na dislocirane  $\pi$ -elektrone ( nekatere substituentne vlečejo elektrone iz benzenovega obroča (-COOH), od nekaterih pa dislocirani elektroni benzena vlečejo elektrone v skupek dislociranih elektronov na benzeno), in posledično vpliv na barvo barvila. Če povežemo obe snovi, se razloči, da je pri določenih barvilih gostota elektronov, ki jo privlači azo skupina, zelo velika (-OH substituenta in  $\beta$ -naftol), pri nekaterih pa nizka (-COOH, fenol), in to vse skupaj vpliva na barvo barvila.

Kislinska substituenta daje barvila oranžno-rumene barve, torej je spekter emitirane svetlobe, ki je posledica kromoforne skupine, oranžno-rumene barve.

Alkoholna hidroksilna skupina daje barvila rjavo-zelene barve, zato je spekter emitirane svetlobe, ki je posledica kromoforne skupine, zelene barve; rjava barva, ki jo povzročijo barvila, je posledica mešane svetlobe različnih spektrov in je polikromatska barva.



## Žiga Tkalec, Vpliv reagentov na barvo azo barvil

Spojine brez substituenta tvorijo barvila s popolno različnimi barvami, dobljeni barvili sta rdeče in zelene barve.

Barvila pripravljena iz  $\beta$ -naftola, imajo rdeče-oranžne odtenke. Vsa barvila iz naftola so si podobna, zato sklepam, da ima naftolni obroč velik vpliv na barvo.

Barvila iz fenola imajo podobne zeleno-rumene barve. Vsa barvila so si podobna in mislim, da ima obroč velik vpliv na barvo.

Iz tega sklepam, da ima snov, na katero se veže azo vez velik vpliv na barvo barvila, saj imajo vsa barvila pripravljena iz enakega reagenta ( $\beta$ -naftola ali fenola). podobne, določene barve, za razliko od substituent, od katerih pa ni odvisna podobnost barve barvil, saj so si med seboj barvila z isto substituentom lahko zelo različna. Različne substituentne pa tudi vplivajo na spremembo barve, glede na alkoholno ali kislinsko vezano skupino.

Z vsemi barvili v raztopinah se da pobarvati različne materiale. Torej je hipoteza o tem, da se da z azo barvili obarvati tekstil, potrjena. Različna barvila lahko ne glede na svojo izvorno barvo drugače obarvajo tekstil. Na razliko v barvi vplivajo tudi topila. Če je barvilo topno v nepolarnem organskem topilu, se tekstil enakomerno obarva, saj se barva lepo veže na površino materiala, ne glede na vrsto tekstila. Pri barvilu, raztopljenem v vodi, ko se različne vrste tekstila različno obarvajo. Bombaž, na primer, se pri barvilu 6 najmočnejše obarva, medtem pa se poliester komaj kaj obarva, saj je sintetično narejen in kot material nepremočljiv oz. plastičen.

Svila, se najmočnejše in najbolj obarva, ne glede na vrsto barvila. To je posledica kemične strukture svile, saj je narejena iz različnih proteinov, proteini so pa zgrajeni iz aminokislin, ki imajo tako amino kot karboksilne in še različne dodatne skupine, te pa so lahko polarne ali zaradi velikosti nepolarne, zato je svila najbolj občutljiva na barvanje. Najmanj je dovzeten poliester, saj je ves nepolaren, ne more se zmočiti, zato je dokaj neobčutljiv na barvanje oz. se obarva bolj malo. Bombaž je nekako srednje dovzeten za barvanje, saj se pri nekaterih barvilih bolj, pri drugih barvilih pa manj obarva, ne glede na vrsto topila. Bombaž je zgrajen iz celuloznih vlaken, ta pa so zgrajena iz molekul glukoze, zato se lepo obarva tako v vodni kot v toluenski raztopini.

Pri barvilu 6 je prišlo do zanimive spremembe. Barvilo je v kristalih in v raztopini zelene barve, ko pa s to raztopino obarvamo material, postane vijoličast. Svila in poliester sta svetlo vijolično obarvana, bombaž pa je obarvan temno rjavo. Mislim, da je za to kriva struktura materiala in barvila, pri čemer se, ko se barvilo veže na material, gostota elektronov spremeni, kar vpliva na spremembo barve, ko se veže na površino materiala. Do največje spremembe pride pri bombažu, ki je iz celuloze. Sklepam, da na ta odziv barve vpliva kemijska struktura materiala.

Izkoristki sintez so nizki, kar je znano za večino organskih sintez, saj nastanejo tudi stranski produkti, rezultat pa motijo še nečistoče.

Sinteze barvil so potekale po načrtu, brez večjih nevšečnosti, paziti je bilo treba le pri vzdrževanju temperature pod  $5^{\circ}\text{C}$ , sicer barvilo sploh ni nastalo, se je pa izločal strupen dušikov dioksid, zato je bilo priporočeno izvajanje sintez v digestoriju.

## 8. ZAKLJUČEK

Zanimalo me je, kako snovi vezane v azo barvilo, vplivajo na barvo tega barvila, in ali se da s temi barvili pobarvati tekstil; ali so barve obstojne, kako se material obarva in ali je obarvanost odvisna od vrste materiala, ki se razlikuje po kemijski strukturi.

Pri raziskovanju tega sem prišel do spoznanj, da na barvo barvila vplivajo tako substituentne vezane na amino aromati, iz katerega pripravimo diazonijev ion, kot snovi, na katero diazonijev ion pripnemo. Ugotovil sem, da na barvo vplivajo kislinske in alkoholne substituentne ter na diazonijev ion, iz katerega nastane azo vez, vezane snovi. To sta bila fenol, ki je enociklični in  $\beta$ -naftol, ki je diciklični. Iz tega izhaja, da na barvo barvila vplivajo vsi ti parametri. Enake substituentne ne tvorijo podobne barve, medtem ko  $\beta$ -naftol in fenol tvorita azo barvila z barvami, ki so si med seboj podobne.  $\beta$ -naftol tvori barve oranžno-rdeče barve, fenol pa barvila rumeno-zelene barve.

S pridobljenimi barvili sem pobarval svilo, bombaž in poliester, tri najpogostejše materiale z različno kemijsko strukturo.

Ugotovil sem, da se različne vrste tkanine različno obarvajo. Ugotovil sem, da je svila najbolj dovzetna za barvanje, kar je posledica njene kemijske sestave. Bombaž je dokaj občutljiv na barvanje, vendar se obarva različno močno. Poliester se z vsemi barvili obarva bolj šibko in je najmanj dovzeten za barvanje. Kriva je njegova kemijska struktura, saj je nepolarna. Material bi se moral obarvati v barvo barvila, a tu pride do različnih sprememb. Ponekod se barva spremeni, na primer z barvilom 1, ki je rdeče barve, se material obarva oranžno, pri barvilu 6, ki je zelene barve, pa se material obarvan vijolično in rjavo. To je posledica kemijske spremembe pri vezanju barvila na površino in barvila, ki je v kristaliničnem stanju strnjen na enem mestu, v raztopini in na materialu pa se delci razporedijo med sabo in pride do rahle spremembe.

Mislil, da bi lahko to raziskavo naredili še z več barvili in več kemikalijami z več substituentami, kot so sulfo, eterske, esterske, ciano skupine in še z drugimi naftoli, naftaleni, antraceni, fenantreni in podobno.

Pri svojem delu sem prišel do vseh spoznanj, do katerih sem se nadejal priti, čeprav je bilo delo časovno različno uspešno. Včasih sem moral kakšen poskus izvesti večkrat, da sem prišel do ustreznega spoznanja, a se zavedam, da je za uspešno laboratorijsko delo potrebno veliko potrpljenja, znanja in upoštevanja zunanjih dejavnikov.

## **8. ZAHVALA**

Za pomoč pri izdelavi tega izdelka se posebej zahvaljujem moji mentorici gospe Ireni Drofenik, ki mi je svetovala in pomagala pri izvedbi, gospe Andreji Tkalec, ki je to nalogo lektorirala in pregledala ter celemu kolektivu kemijskega oddelka na naši šoli za pomoč pri delu in pri pisanju naloge.

## ***9. VIRI IN LITERATURA***

Aleksandra Kornhauser, Organska kemija III, Ljubljana : DZS, 1996.

David C. Eaton, Laboratory investigation in organic chemistry. USA: McGraw-Hill, Inc. 1989.

SPLETNI VIRI :

1.

<http://www.philadelphia.edu.jo/academics/adokka/uploads/Preparation%20of%20p-Nitroaniline.PDF>

VIRI SLIK :

2.

<http://chemistry2.csudh.edu/rpendarvis/Polymer.html>

3.

<http://dictionary.die.net/hno2>