

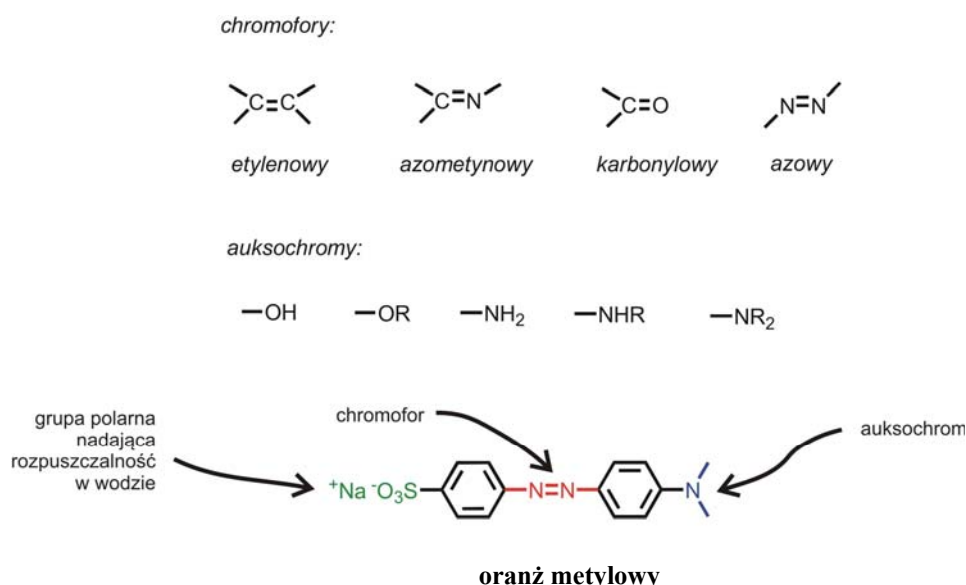
**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

**Kolorowy świat barwników organicznych**

Opracowanie: dr Karol Kacprzak, Wydział Chemii UAM

Świat ożywiony i nieożywiony charakteryzuje się wielością barw, które od zawsze człowiek chciał mieć także na swój użytek – do barwienia tkanin, malowania, zdobienia siebie i przedmiotów wokół. Wraz z rozwojem cywilizacji lista obiektów do barwienia wydłużyła się i współcześnie barwione są praktycznie wszystkie produkowane towary – od żywności, poprzez kosmetyki, tworzywa sztuczne, naturalne i tekstylia. Dużym odbiorcą barwników jest także kolorowy druk. Mimo wielości kolorów w naturze, większość barwników naturalnych obecnych w świecie ożywionym jest zbyt nietrwała aby móc znaleźć praktyczne zastosowania (np. zielone chlorofile wyizolowane z roślin rozkładają się do szarych produktów). Niemniej jednak metodą prób i błędów zidentyfikowano kilka barwników o znaczeniu praktycznym, stosowanym głównie do barwienia tkanin. Były wśród nich produkty pochodzenia roślinnego (np. indygo, kurkuma) oraz zwierzęcego (np. purpura tyryjska, koszenila)\*. Niestety poważnym ograniczeniem w tym przypadku była ich niewielka zawartość w materiale biologicznym dalece nie zaspokajająca potrzeb człowieka. Sytuacja taka spowodowała, że przez wiele stuleci barwniki te były bardzo kosztownym i mało dostępnym dobrem. Sytuacja zmieniła się radykalnie dopiero w XIX wieku wskutek rozwoju chemii organicznej i otrzymania barwników syntetycznych. Pierwszym barwnikiem syntetycznym produkowanym na skalę przemysłową była moweina otrzymana przypadkowo w 1856 r. przez W. Perkina\*\*.

Związek chemiczny wykazuje barwę jeżeli wybiórczo absorbuje promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie widzialnym (o długości fali od ok. 400 do 780 nm). Pochłanianie promieniowania z widzialnej części widma jest na ogół spowodowane obecnością w cząsteczce sprzężonych układów elektronów  $\pi$ , które łatwo ulegają wzbudzeniu. Takie ugrupowanie atomów nazywa się chromoforem (z łac. *chroma* – barwa, *foros* – niosący). Obecność chromoforu jest niezbędna niemniej barwa związku staje się intensywniejsza dopiero po wprowadzeniu do jego cząsteczki elektrodonorowego ugrupowania atomów, zwanego auksochromem. Zatem barwnikiem określa się cząsteczkę zawierającą chromofor i auksochrom (Rys. 1).



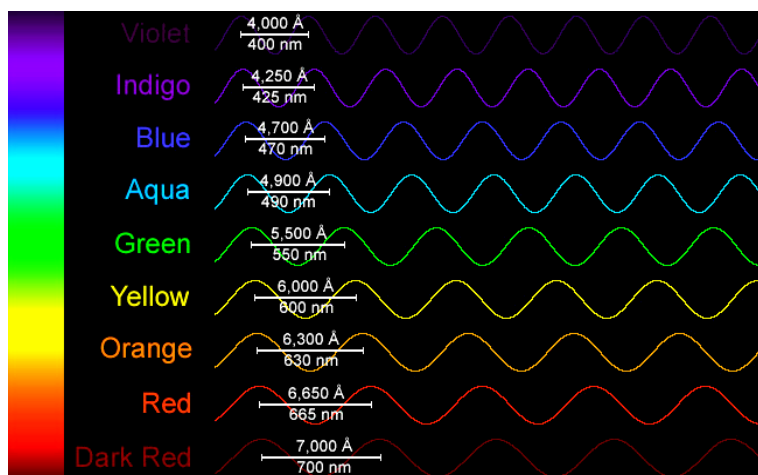
Rys. 1. Typowe chromofory i auksochromy występujące w barwnikach organicznych.

\* obok barwników (rozpuszczalnych w wodzie lub innych rozpuszczalnikach) wyróżnia się także pigmenty – barwne lecz nierozpuszczalne substancje głównie pochodzenia mineralnego (nieorganiczne). Barwienie za pomocą pigmentów osiąga się poprzez pokrycie barwionego obiektu. Pigmenty znajdują główne zastosowanie w malarstwie.

\*\* rok wcześniej polski chemik Jakub Natanson otrzymał fuksynę ale nie zdyskontował komercyjnie tego odkrycia. Nazwa fuksyna została nadana w 1860 wraz z jej rynkowym debiutem we Francji.

**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii* – zwiększenie liczby absolwentów kierunku *CHEMIA* na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu**

Wrażenie barwy tworzy się poprzez odbicie (przefiltrowane) od przedmiotu (barwnika) nie pochłoniętych fragmentów widma światła białego (na które składają się wszystkie kolory, rys. 2). Takie promieniowanie pozbawione części, która uległa absorpcji przez obiekt staje się światłem barwnym. Liść jest zielony, bo z padającego nań światła białego pochłania w największym stopniu purpurowe fale składowe. Odbite od niego światło ma deficyt tych fal, zatem w mieszaninie odbitych fal dominuje barwa dopełniająca - zielona. Jeżeli substancja absorbuje promieniowanie w zakresie długości fal 435-480 nm (odpowiadających barwie niebieskiej) to po ich „wyjęciu” z widma światła białego (cały zakres 400-780) obserwuje się barwę żółtą – dopełniającą do niebieskiej.



Rys. 2 Widmo światła białego i odpowiadająca im długość fal promieniowania elektromagnetycznego.

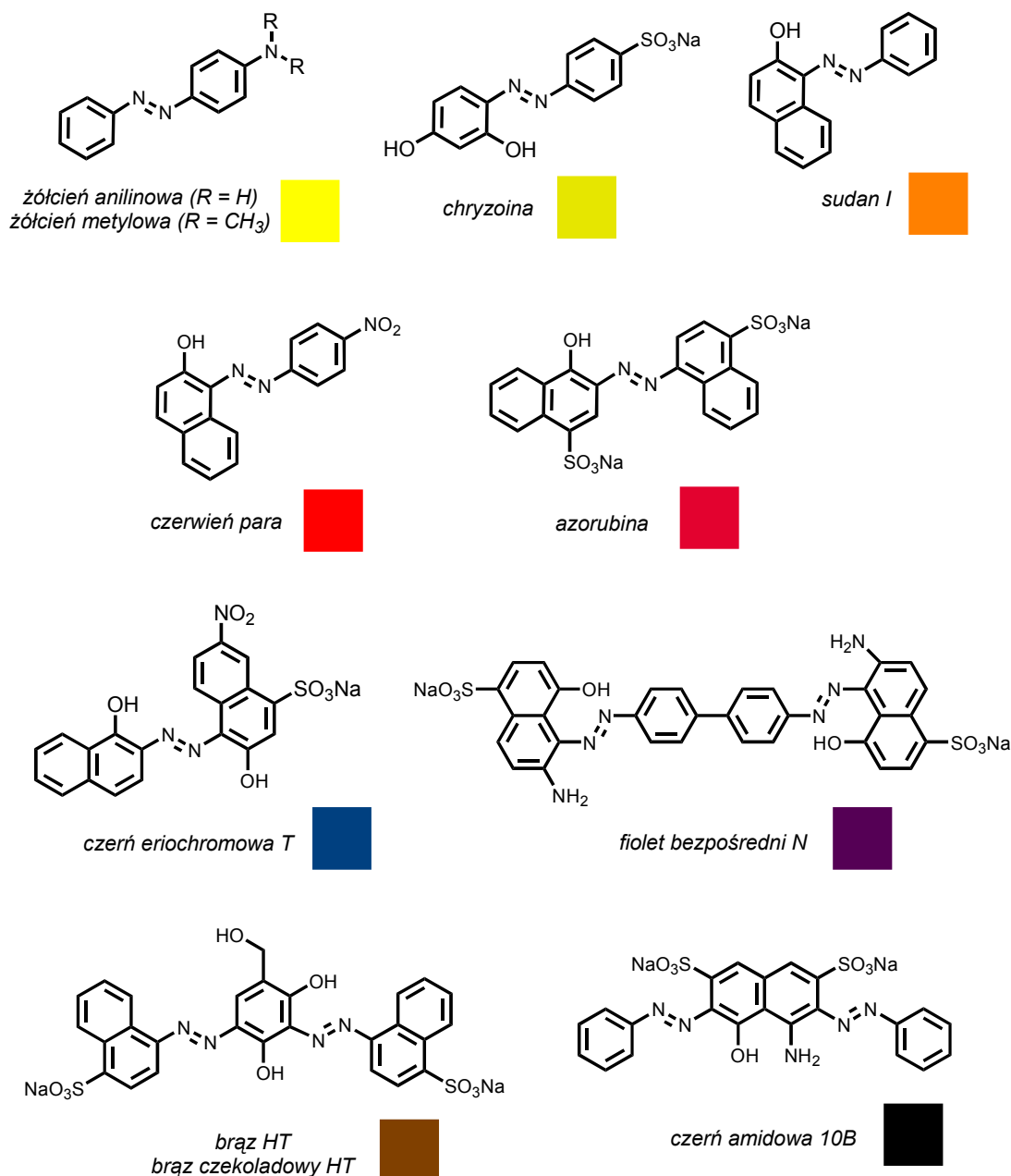
W praktyce farbiarskiej zastosowanie mają jedynie barwniki odznaczające się trwałością otrzymanych wybarwień, tzn. ich odpornością na działanie światła, potu, chloru, tarcie w stanie suchym i wilgotnym oraz pranie, prasowanie, oraz te barwniki, które nie działają szkodliwie na organizm człowieka (nie wywołują odczynów alergicznych). Z kolei do barwienia żywności i leków stosuje się barwniki o stwierdzonej nieszkodliwości.

Ze względu na budowę chemiczną barwniki dzieli się na szereg klas zwykle od posiadanego chromoforu, wyróżnia się m.in. barwniki azowe, triarylometanowe, antrachinonowe, indygooidowe, ksantenowe, ftalocyjaninowe i inne.

Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

## Barwniki azowe

Jedną z najważniejszych i najliczniejszych grup syntetycznych barwników o pełnej palecie barw stanowią barwniki azowe, zawierające jako chromofor ugrupowanie  $-N=N-$  (Rys. 3). Zostały one otrzymane w 1858 r. przez P.J. Greissa z odkrytych przez niego związków diazoniowych. Barwniki te syntezuje się głównie w reakcjach dwuazowania i sprzęgania. Barwniki azowe stosowane są w farbiarstwie włókienniczym, jako pigmenty do produkcji farb i lakierów a także jako wskaźniki w analizie chemicznej.



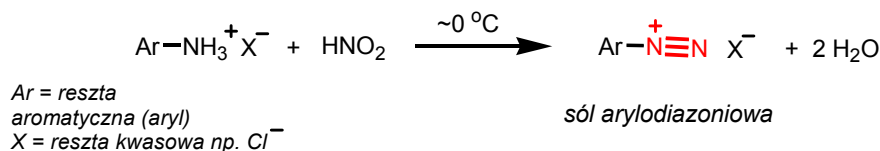
Rys. 3. Wybrane przykłady barwników azowych (kolorowe kwadraty symbolizują kolor barwników)

### Sole diazoniowe

Pierwszorzędowe aminy aromatyczne reagują z kwasem azotowym(III) (azotawym) generowanym *in situ* z azotanów(III) (azotynów) w obecności kwasów mineralnych, w obniżonych temperaturach ( $\sim 0^\circ\text{C}$ ) dając sole

**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

diazoniowe, które stanowią ważne związki przejściowe w syntezie organicznej (Schemat 1).



Schemat 1. Diazowanie amin aromatycznych.

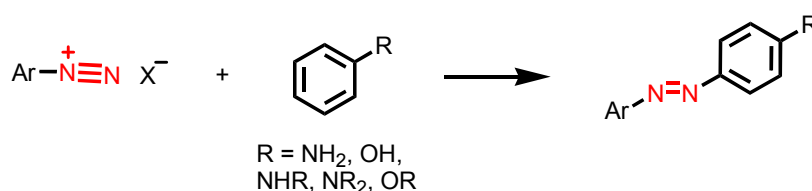
Niektóre sole diazoniowe można wyodrębnić w postaci krystalicznej (są wybuchowe w podwyższonych temperaturach). Reakcji diazowania ulegają wszystkie aminy aromatyczne a obecne w ich pierścieniu grupy funkcyjne np. chlorowce, grupy nitrowa, alkiłowa, aldehydowa, sulfonowa i inne nie utrudniają przebiegu reakcji.

Diazowanie amin realizuje się zwykle przy pH < 3 wobec nadmiaru kwasu mineralnego (0,5-1 równoważnika) co zapewnia właściwą kwasowość środowiska, niezbędną dla stabilizacji soli diazoniowych i eliminuje reakcje wtórne, jak np. zachodzącą łatwo w środowisku obojętnym reakcję sprzęgania pomiędzy solą diazoniową a nie przereagowaną aminą (prowadzącą do powstawania związku diazoaminowego). Podczas reakcji diazowania wymaga jest niska temperatura mieszaniny reagującej, aby uniknąć rozkładu soli diazoniowej.

W syntezie barwników azowych rozpuszczalnych w wodzie stosuje się często substraty zawierające grupy karboksylowe lub sulfonowe z uwagi na rozpuszczalność ich soli. W przypadku syntezy oranżu metylowego diazowaniu poddaje się sól sodową kwasu sulfanilowego, która umożliwia prowadzenie reakcji w warunkach homogenicznych.

*Reakcje sprzęgania soli diazoniowych*

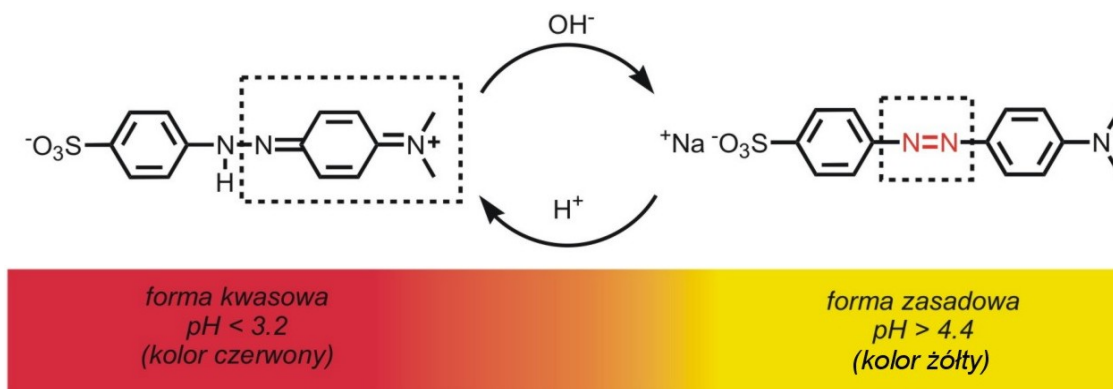
Sole diazoniowe reagują z z aminami lub fenolami, prowadząc do powstawania barwnych związków azowych - reakcję tę nazywa się reakcją sprzęgania (Schemat 2). Reakcja sprzęgania jest reakcją podstawienia elektrofilowego, w której jon diazoniowy (elektrofil) podstawia się do bogatego w elektrony pierścienia aromatycznego w pozycję para (preferencyjnie) lub orto (jeżeli pozycja para jest zajęta) w stosunku do donorowej grupy aminowej lub hydroksylowej (Schemat 3). Dane doświadczalne wskazują, że każdy czynnik powodujący wzrost dodatniego ładunku jonu dwuzazoniowego (np. obecność grup elektroakceptorowych) lub powiększający ładunek ujemny w pierścieniu ułatwiają reakcję sprzęgania. Reakcję tę prowadzi się w środowisku zasadowym, obojętnym lub słabo kwaśnym.



Schemat 2. Reakcja sprzęgania soli diazoniowych.

Reakcja sprzęgania zdiazowanego kwasu sulfanilowego z *N,N*-dimetyloaniliną prowadzi do powstania oranżu metylowego (heliantyna, schemat 3). Oranż metylowy wykorzystywany jest jako wskaźnik alkacymetryczny zmieniający barwę przy pH 3,1-4,4. W środowisku kwaśnym zmienia barwę z żółtej na czerwoną, co związane jest z przekształceniem w sól wewnętrzną stabilizowaną poprzez delokalizację elektronów – stanowi ona efektywniejszy układ chromoforowy (Rys. 4).

Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

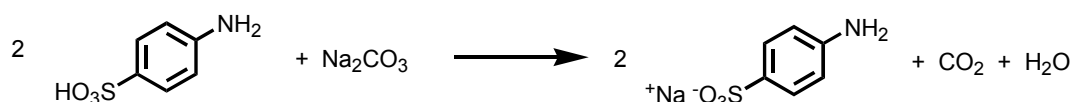


Rys. 4. Forma kwasowa i zasadowa oranżu metylowego.

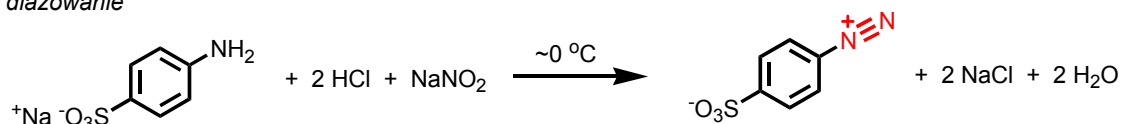
## Część eksperymentalna

### Otrzymywanie oranżu metylowego

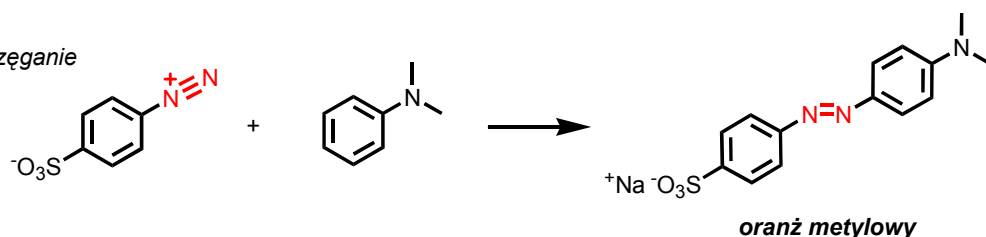
tworzenie soli



diazowanie



sprzęganie



Odczynniki:

Kwas sulfanilowy; M=173,19 g/mol	3 g
NaOH	0.5 g
Azotan(III) sodu (azotyn sodu)	1.1 g
HCl stężony	2.5 mL; 1.25 mL
<i>N,N</i> -dimetyloanilina; M=121,18 g/mol, d=0,96 g/cm <sup>3</sup>	1.5 mL
Chlorek sodu	2.5 g

### Diazowanie soli sodowej kwasu sulfanilowego (sól sodowa sulfonianu benzenodiazoniowego)

W zlewce o pojemności 100 mL umieszczamy 3 g kwasu sulfanilowego, 0.5 g NaOH oraz 20 mL wody i całość ogrzewamy na łaźni wodnej, aż do otrzymania przezroczystego roztworu. Następnie, roztwór chłodzimy do

## Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

temperatury pokojowej pod bieżącą wodą, badamy odczyn papierkiem wskaźnikowym (powinien być obojętny lub zasadowy), dodajemy 1.1 g azotanu(III) sodu w 5 mL wody, po czym cały roztwór wlewamy do wkraplacza.

W zlewce o pojemności 200 mL umieszczamy 30 g drobno pokruszonego lodu oraz 2.5 mL stężonego HCl. Zlewkę chłodzimy w łaźni z lodem. Do zawartości zlewki mieszanej energicznie bagietką, dodajemy roztwór z wkraplacza tak, by temperatura nie przekroczyła 5°C. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę pozostawiamy na 15 minut, po czym papierkiem jodoskrobiowym sprawdzamy obecność kwasu azotowego(III) (azotawego). Jeśli papierek się nie zabarwia dodajemy kwas solny po kropli, aż do wystąpienia zabarwienia papierka (niedobór HNO<sub>2</sub> prowadzi do obniżenia wydajności). Wkrótce zaczynają wypadać drobne kryształy sulfonianu benzenodiazoniowego, który bez dalszego przerabiania stosuje się w kolejnym etapie.

### Oranż metylowy (heliantyna) - reakcja sprzęgania

*N,N*-dimetyloanilinę przeprowadza się w chlorowoderek. W tym celu, w zlewce o pojemności 50 mL przygotowuje się roztwór *N,N*-dimetyloaniliny (3 mL) w 3 mL rozcieńczonego HCl (1:1). Roztwór ten wlewa się, energicznie mieszając, do soli diazoniowej. Powstaje czerwony osad, czyli kwasowa forma oranżu metylowego. Zawartość zlewki miesza się przez 10 minut, a następnie dodaje powoli stężony roztwór NaOH (ok. 3 M) aż do momentu zmiany zabarwienia mieszaniny na pomarańczową, wskutek wydzielania się cząsteczek soli sodowej oranżu metylowego. W celu otrzymania oranżu metylowego w postaci krystalicznej, zawartość zlewki ogrzewa się prawie do wrzenia (łaźnia wodna), cały czas mieszając. Następuje rozpuszczenie większości oranżu metylowego. Następnie, dodaje się 2.5 g chlorku sodowego (aby ułatwić późniejsze wydzielenie się oranżu metylowego przez tzw. wysolenie) i ogrzewa mieszaninę w temperaturze 80-90°C aż do całkowitego rozpuszczenia produktu. Następnie roztwór pozostawia się do ostygnięcia w ciągu ok. 15 minut, a potem dodatkowo chłodzi się w wodzie z lodem. W ten sposób powstaje łatwy do sączenia osad produktu, który oddziela się na lejku Büchnera, stosując łagodne ssanie, aby zapobiec zatykaniu się porów sączka (pompka wodna). Zlewkę płucze się niewielką ilością nasyconego roztworu NaCl, przemywa nim osad na sączku, po czym osad na sączku dobrze odciska się.

Otrzymany surowy oranż metylowy, oczyszcza się z chlorku sodowego przez krystalizację z wody. W tym celu surowy produkt rozpuszcza się w ok. 35 mL gorącej wody, sączy na gorąco przez bibułę i pozostawia do wychłodzenia. Z przesączu wypadają czerwono-pomarańczowe kryształy oranżu metylowego, które odsąca się pod zmniejszonym ciśnieniem, starannie odciska, przemywa niewielką ilością etanolu i suszy na powietrzu. Oranż metylowy jako sól nie ma ściśle określonej temperatury topnienia.

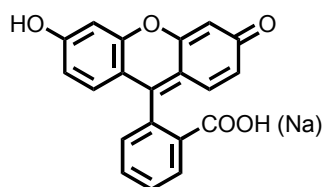
### Test na działanie indykatora

Przeprowadź próbę przygotowując w dwóch probówkach roztwór wodny otrzymanego oranżu. Do pierwszej probówki dodaj kroplę 1 M roztworu kwasu solnego, do drugiej kroplę 1 M roztworu NaOH.

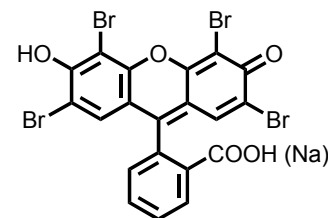
**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

**Fluoresceina i eozyna – przykłady barwników fluorescencyjnych**

Interesującymi barwnikami organicznymi są fluoresceina i jej pochodna eozyna (Rys. 1). Związki te poza typowym dla siebie zabarwieniem wykazują zjawisko fluorescencji (emisji światła). Fluorescencja następuje gdy wzbudzony atom lub cząsteczkę wypromieniowuje szybko część energii w formie promieniowania elektromagnetycznego. Fluorescencja wszystkich cząsteczek organicznych charakteryzuje się tym, że maksimum pasma fluorescencji jest przesunięte w kierunku większych długości fali względem maksimum pasma absorpcji oraz częściowym nakładaniem się tych pasm. Emisją promieniowania o większej długości fali niż długość fali promieniowania wzbudzającego wynika z zasady zachowania energii – energia emitowanego fotonu nie może być większa od energii fotonu padającego (a część energii jest zużyta na przejścia bezpromieniste lub wydzielona na sposób ciepła). Mechanizm fluorescencji wiąże się ze wzbudzeniem cząsteczki do stanu singletowego (niesparowane elektrony). Stan singletowy charakteryzuje się wyższą energią i jest nietrwały. Następuje więc proces powrotu elektronu ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego z towarzyszącym wypromieniowaniem energii w formie emisji światła.



**fluoresceina**



**eozyna**  
(tetrabromofluoresceina)

Rys. 1 Fluoresceina i eozyna (po stronie lewej - zielona fluorescencja fluoresceiny obserwowana w świetle UV)

**Fluoresceina** jest przykładem barwnika trifenylometanowego który w roztworach alkalicznych przyjmuje barwę pomarańczową a także wykazuje bardzo silną zielono-żółtą fluorescencję (Rys. 1). Wysoka fluorescencja, (nazwa!) pojawia się przy długości fali = 521 nm podczas wzbudzenia przy 494 nm. Fluoresceina jest słabym kwasem o  $pK_a = 6.4$ , jej sole w przeciwieństwie do wolnego kwasu są dobrze rozpuszczalne w wodzie.

Barwnik ten znajduje szereg zastosowań m.in. jest stosowany w mikroskopii, laserach barwnikowych, kryminalistyce do stwierdzenia zgonu, medycynie do wykrywania krążenia oraz w okulistyce. Jest również barwnikiem spożywczym (D&C Yellow no. 7) łącznie z jej solą disodową znaną jako D&C Yellow no. 8. Inne zastosowania obejmują badania geochemiczne np. wykrywanie cieków wodnych. W biologii komórki i molekularnej pochodna izotiocyanianowa fluoresceiny jest stosowana jako kowalencyjny znacznik biomolekuł (białek, przeciwciał etc.), które po przereagowaniu z aktywną grupą izotiocyanianową stają się wskutek obecności fluoresceiny fluoryzujące – umożliwiając ich łatwą detekcję z pomocą mikroskopu fluorescencyjnego.

Fluoresceina otrzymana została po raz pierwszy przez Adolfa von Baeyera w 1871 roku, poprzez prażenie bezwodnika ftalowego, rezorcyny (fenol) w obecności stopionego chlorku cynku (Schemat 1). Współczesne metody jej syntezy w dużym stopniu opierają się na tej historycznej reakcji. Użycie silnego kwasu metanosulfonowego ( $CH_3SO_3H$ ) zamiast bezwodnego  $ZnCl_2$  umożliwia otrzymanie fluoresceiny i jej pochodnych z wyższą wydajnością oraz w łagodniejszych warunkach [1-2].

## Eozyna

Eozynę otrzymuje się z fluoresceiny przez bromowanie bromem pierwiastkowym. W reakcji tej cztery atomy bromu podstawiają się do pierścieni benzenowych w położeniu *orto* w stosunku do grup hydroksylowych (Schemat 2). Podstawienie atomów bromu zmienia wyraźnie właściwości optyczne pochodnej, eozyna jest intensywniej zabarwiona niż fluoresceina. W tym przypadku atomy bromu spełniają funkcję grup auksochromowych – tzn. pogłębiających barwę, wskutek przesunięcia w kierunku fal dłuższych i wzmocnienia absorpcji promieniowania elektromagnetycznego.

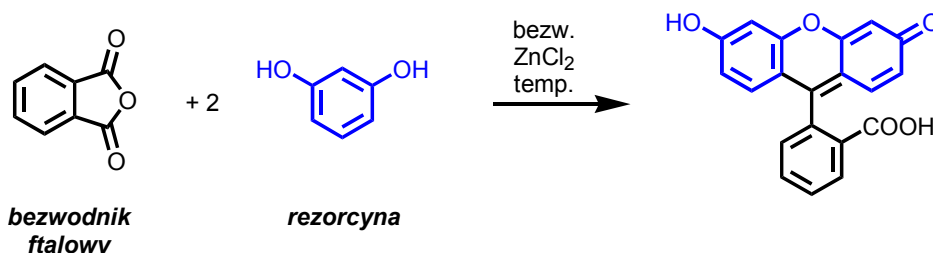


**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

Podstawowym zastosowaniem eozyny jest barwienie preparatów w hematologii. Do tego celu stosuje się mieszaninę eozyny oraz hematoksyliny lub błękitu metylenowego (barwnik Giemzy). Tkanki barwione tą metodą wykazują różowo-pomarańczowe zabarwienie cytoplazmy oraz kontrastowe niebieskie lub purpurowe jądra komórkowe, czerwone ciała krwi wybarwiane są natomiast na intensywnie czerwony kolor. Historycznym już zastosowaniem eozyny jest jej wykorzystanie do produkcji czerwonych atramentów lub tuszy.

**Część eksperymentalna**

**Otrzymywanie fluoresceiny (Schemat 1)**



*Odczynniki:*

Bezwodnik ftalowy	1.5 g
Rezorcyna	2.2 g
Bezwodny chlorek cynku	0.8 g
Stężony HCl	1 mL

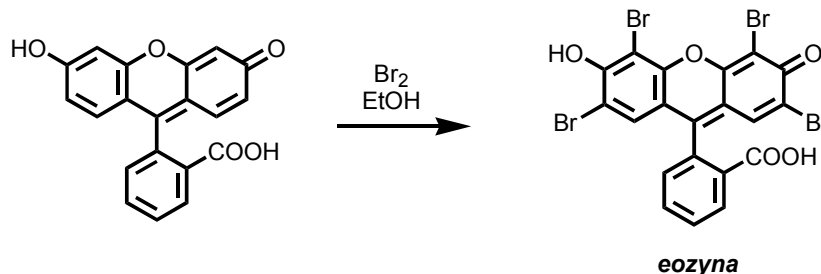
Odważone ilości sproszkowanej rezorcyny i bezwodnika ftalowego miesza się za pomocą bagietki szklanej w małym porcelanowym tyglu umieszczonym w łaźni olejowej o temperaturze 180°C. Do otrzymanego stopu dodaje się sproszkowany ZnCl<sub>2</sub> i ciągle mieszając podwyższa się temperaturę łaźni do 210°C. Obserwuje się gęstnienie stopu. Ogrzewanie kontynuuje się przez ok. 30-40 min. (okazjonalnie można mieszać bagietką zawartość tygla). Następnie wyciąga się ostrożnie tygiel z łaźni i po umocowaniu rozprowadza bagietką jego zawartość po ściankach wewnętrznych. Po zestaleniu się produktu i ochłodzeniu tygla wyskrobuje się barwnik za pomocą szpatułki i proszkuje. Żółty proszek przenosi się do kolby stożkowej o pojemności 300 mL dodaje 200 mL wody oraz 1 mL stężonego HCl i ogrzewa do wrzenia na płytce grzejnej. Ciepły, klarowny roztwór dekantuje się z nad osadu barwnika (można stosować odwirowanie). Barwnik przemywa się 2-3-krotnie wodą (do zaniku reakcji kwaśnej wobec papierka wskaźnikowego). Barwnik oddziela się na lejku Buchnera i suszy na powietrzu. Wydajność ok. 3 g (85%).





Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

Otrzymywanie eozyny (Schemat 2).



*Odczynniki:*

Fluoresceina	0.8 g
Brom ( <b>dozuje prowadzący</b> )	0.6 mL (1.8 g)
Etanol bezwodny	4 mL

**Reakcję prowadzi się pod wyciągiem!**

W małej kolbie stożkowej o pojemności 50-100 mL umieszcza się fluoresceinę w etanolu, po czym ostrożnie za pomocą pipety dodaje kroplami 0.6 mL bromu (**UWAGA: brom jest żrący, toksyczny i lotny – operację tę wykonuje asystent**). Mieszaninę reakcyjną pozostawia się na kilka minut a następnie odwirowuje (lub sączy przez lejek Buchnera) i przemywa trzykrotnie małą ilością oziębionego w lodzie etanolu. Przemyty produkt suszy się na powietrzu lub pod próżnią. Wydajność 1.1 g (70%).

Otrzymaną eozynę można przekształcić w rozpuszczalną w wodzie sól sodową przez zobojętnienie eozyny za pomocą roztworu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , przy czym stosuje się proporcję 0.5 g eozyny na 0.1 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  rozpuszczonego w 1 mL wody. Roztwór po zobojętnieniu zagotowuje się do zakończenia wydzielania  $\text{CO}_2$  dodaje 0.6 mL etanolu ponownie krótko zagotowuje i pozostawia do następnego dnia do krystalizacji. Kryształy soli odsąca się i suszy w temp. 50-60 °C.

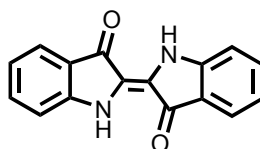
**Literatura:**

- 1 W. C. Sun, K. R. Gee, D. H. Klaubert, R. P. Haugland; Synthesis of Fluorinated Fluoresceins. *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 6469.
- 2 U. Yuichiro, G.-S. Jiao, K. Burgess; Preparation of 5- and 6-Carboxyfluorescein. *Synthesis*, **2004**, 31, 2591.

## Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

### Indygo

Indygo (błękit indygowy, indygo, indygotyna) jest ciemnoniebieskim krystalicznym proszkiem sublimującym w temperaturze 390–392 °C. Jest on nierozpuszczalny w wodzie, alkoholu etylowym, eterze dietylowym, rozpuszcza się natomiast w chloroformie i nitrobenzenie. Indygo absorbuje światło widzialne w zakresie ( $\lambda_{\max} = 602 \text{ nm}$ ). Chromoforem w cząsteczce jest sprzężony i planarny (płaski) układ wiązań podwójnych.



Indygo

Niebieski barwnik indygo – popularny zwłaszcza do barwienia jeansów jest związkiem organicznym o stosunkowo prostej strukturze. Historycznie indygo ekstrahowano z surowców roślinnych chociaż niewielka jego zawartość przy dużym popycie powodowała, że cena indyga była bardzo wysoka. Sytuacja zmieniła się radykalnie wraz z ustaleniem jej budowy oraz opracowaniem metody produkcji syntetycznego barwnika z prostych związków organicznych. Współcześnie praktycznie całość produkcji indyga (ok. 17.000 ton rocznie) realizowana jest w drodze syntezy chemicznej. Zasadnicze kierunki wykorzystania indyga w farbiarstwie obejmują barwienie bawełny oraz jeansu. Średnio na wybarwienie pary spodni zużywa się w zależności od odcienia 3–12 g indygo. Mniejsze ilości barwnika używane są do barwienia wełny oraz jedwabiu. Indygo oraz jego pochodna indygokarmin są także wykorzystywane i dopuszczone na rynek UE i USA jako barwniki żywności (FD&C Blue No. 2, w UE E132).

### Produkcja indygo

Szereg roślin wytwarza prekursory indygo (np. indykan), jednak ze względu na ilość barwnika najczęściej uprawiane były te z rodzaju indygowców (łac. *Indigofera*), które naturalnie występują w strefie tropikalnej. W Azji, która w czasach przed opracowaniem technologii produkcji syntetycznego indygo była najważniejszym producentem naturalnego indygo uprawiano przede wszystkim indygowiec barwierski (*Indigofera tinctoria*). Liście tej rośliny zawierają od 0.2–0.8% indykanu. Związek ten o budowie glikozydu zawierający resztę indoksylową jest bezbarwny i rozpuszczalny w wodzie. Ulega on łatwo hydrolizie do glukozy i nietrwałego indoksyłu, który pod wpływem tlenu z powietrza utlenia się dając indygo (Rys. 1).

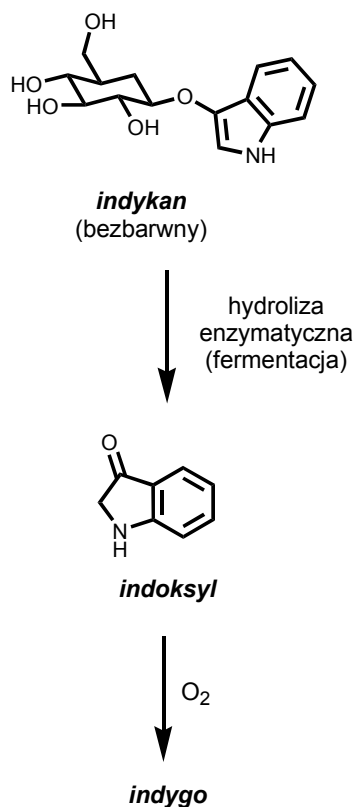
Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*



Indygowiec barwierski (*Indigofera tinctoria*)



indygo wytwarzane metodą rzemieślniczą



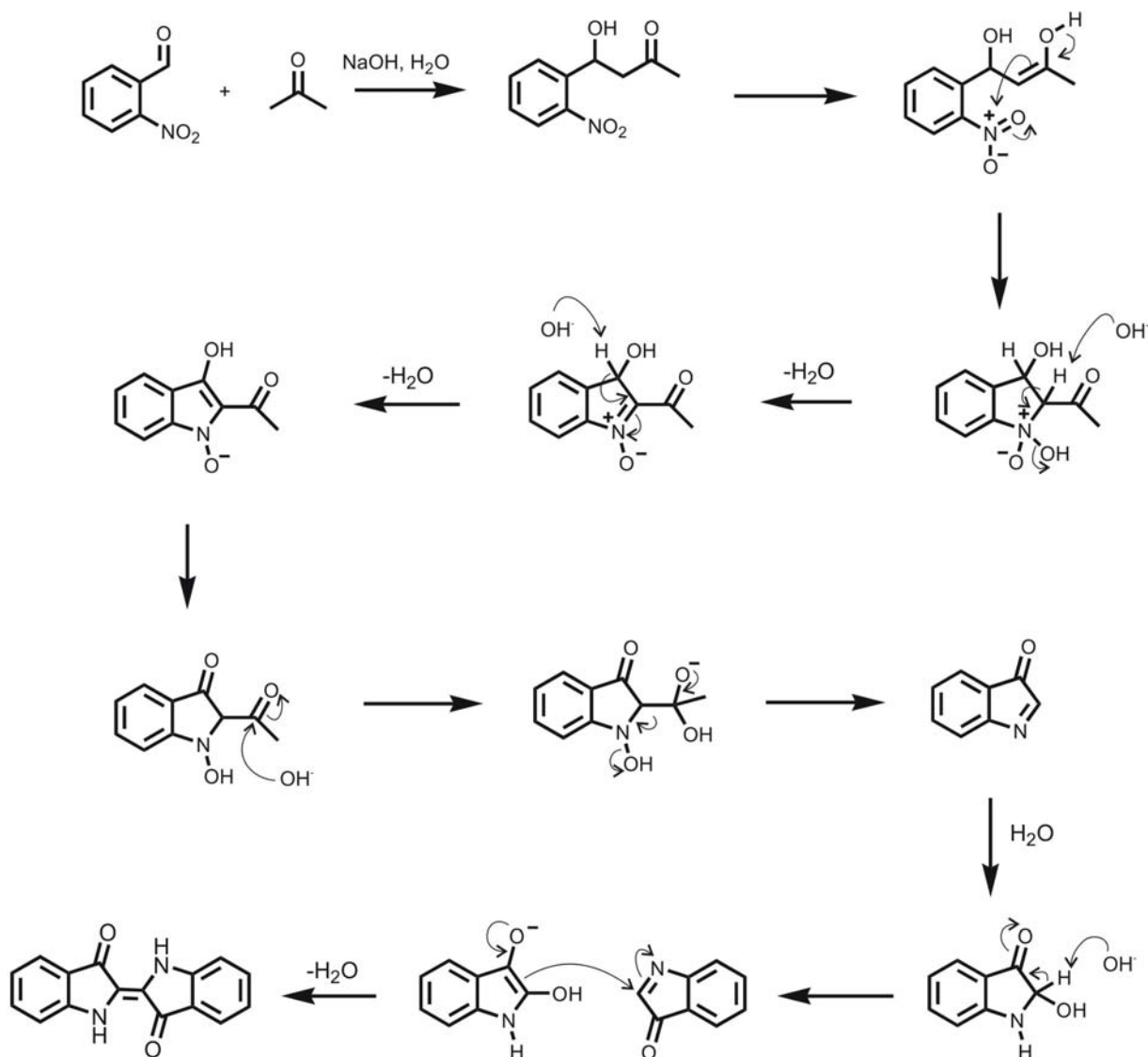
Rys. 1. Otrzymywanie indygo z surowca roślinnego.

Indygo znane było i pozyskiwane od najdawniejszych czasów przede wszystkim w Indiach\*, Chinach i Japonii. Z Indii trafiło na rynki starożytnej Grecji i Rzymu gdzie było towarem luksusowym. Indygo znane było także w starożytnej Mezopotamii, Iranie, Egipcie, Grecji, Rzymie oraz krajach Ameryki Południowej.

W roku 1897, produkcja indygo z materiału roślinnego wynosiła ok. 19,000 ton. Wskutek szeroko zakrojonego projektu badawczego firmy BASF już w 1914 roku produkcja z źródeł roślinnych stała się mniej konkurencyjna i spadła do ok. 1000 ton. Pierwsza synteza indygo została opisana już w 1878 przez Adolfa von Baeyera z wykorzystaniem izatyny jako substratu a w roku 1880 z użyciem 2-nitrobenzaldehydu (opisana w ćwiczeniu, schemat 1). Metoda ta jest interesująca ze względu na fakt, że przekształcenie aldehydu w indygo mimo złożonego mechanizmu (schemat 1) obejmującego szereg produktów pośrednich realizowana jest w jednym naczyniu (reakcje takie nazywają się z angielskiego *one-pot*). Niestety obie metody ze względu na dość wysoką cenę substratów nie mogły być szerzej realizowane.

\* pochodzenie nazwy indygo wskazuje na jego związek z Indiami, w języku greckim *indikón* (ινδικόν, indyjski) oznacza barwnik. Rzymianie przekształcili nazwę na *indicum*, a ta ostatecznie - *indigo*.

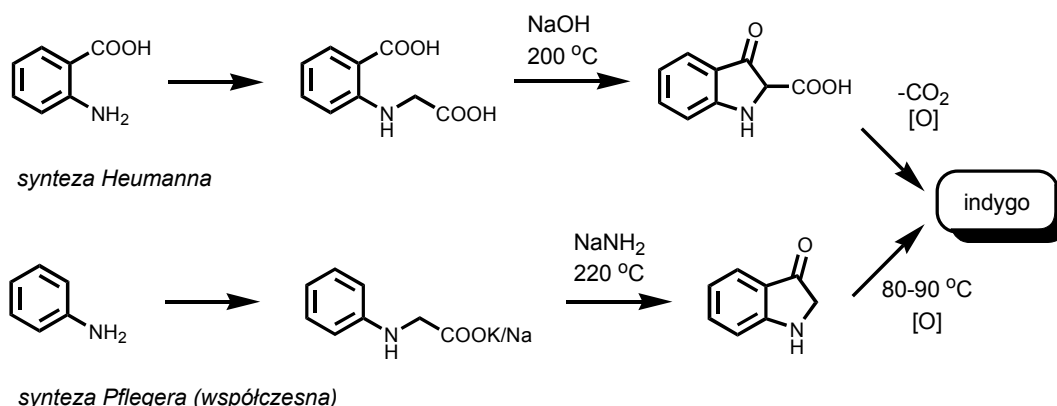
Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*



Schemat 1. Mechanizm syntezy indygo z aldehydu 2-nitrobenzoesowego (uwaga strzałki symbolizują ruch pary elektronów zgodnie z kierunkiem grotu strzałki)

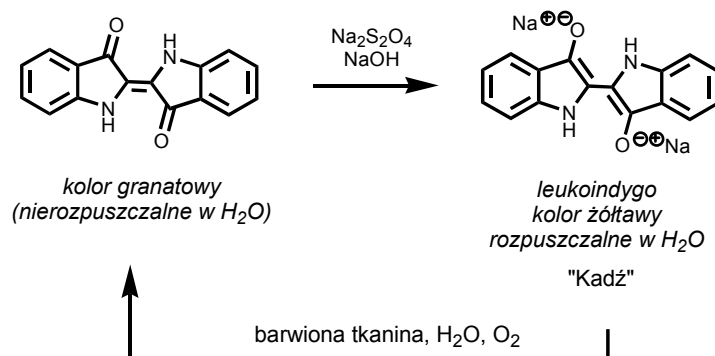
Przełomem w masowej produkcji indygo okazało się dopiero zastosowanie *N*-(2-karboksyfenylo)glicyny (synteza Heumanna) lub *N*-fenyloglicyny (synteza Pfliegera) jako substratów które są łatwo dostępne z taniej aniliny (Schemat 2). W obu metodach stosuje się silne alkalia które przekształcają substraty w sole a te w wysokiej temperaturze ulegają przekształceniu w indoksył, który pod wpływem tlenu z powietrza utlenia się do indygo. Stosując metodę Heumanna w roku 1897 BASF wprowadził na rynek syntetyczne indygo, aktualnie preferowana jest synteza Pfliegera (do dziś BASF wytwarza 40% światowej produkcji barwnika).

Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*



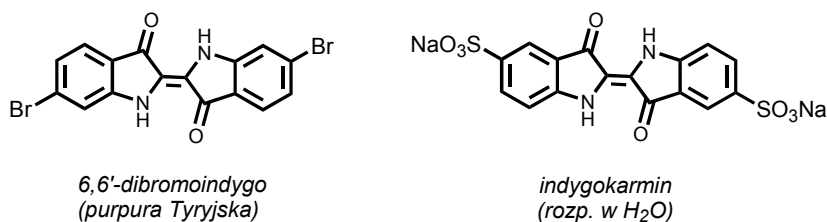
Schemat 2. Przemysłowe syntezy indygo.

Indygo jest nierozpuszczalne w wodzie co sprawia, że nie nadaje się do bezpośredniego barwienia tkanin. Barwnik ten można zredukować dogodnie za pomocą wodorosiarczynu sodu do bezbarwnego związku zwanego leukoindygiem, które jest rozpuszczalne w wodzie (w przemyśle roztwór taki określa się mianem kadzi). „Kadziowe” barwienie indygiem polega zatem na wytworzeniu rozpuszczalnego leukoindyga, zanurzeniu barwionych materiałów i odtworzeniu nierozpuszczalnego barwnika na tkaninie przez utlenienie leuko-formy tlenem z powietrza (Schemat 3).



Schemat 3. Barwienie kadziowe za pomocą indygo.

Warte wspomnienia są także pochodne indygo, np. znana z czasów antycznych purpura tyryjska o kolorze czerwieni jest bromową pochodną indygo otrzymywaną z morskiego ślimaków rodziny rozkolców np. z gatunku *Murex brandaris*, (znany także pod nazwą *Haustellum brandaris* L.). Barwnik ten ze względu na trudności w pozyskiwaniu zarezerwowany był dla najbardziej majątnej arystokracji i rodów królewskich. Interesujące, że nie został on nigdy produkowany syntetycznie mimo zbliżonej do indygo technologii.



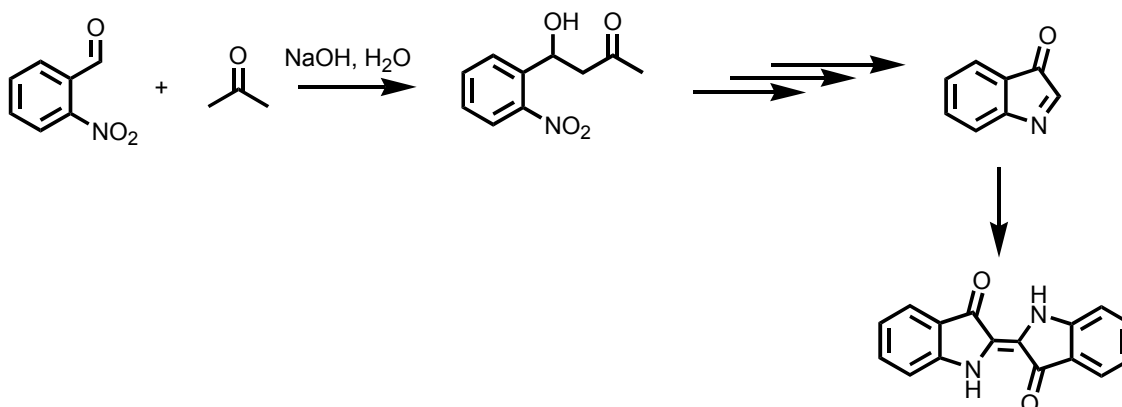
Traktowanie indygo stężonym kwasem siarkowym a następnie zobojętnienie zasadą prowadzi do otrzymania niebiesko-zielonej pochodnej nazywanej indygo karminem. Związek ten zawiera polarne grupy sulfonowe co nadaje mu rozpuszczalność w wodzie. Indygokarmin jest wskaźnikiem pH zabarwionym na kolor

**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii* – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu**

niebieski do pH 11.4 i żółty powyżej pH 13.0. Jest on także wykorzystywany jako barwnik żywności, farmaceutyków i kosmetyków.

### Część eksperymentalna

#### Otrzymywanie indygo metodą Bayera z aldehydu o-nitrobenzoesowego



#### Odczynniki:

Aldehyd o-nitrobenzoesowy	1.5 g
Aceton	4.5 mL
NaOH roztwór 1M	2 mL
Etanol	5 mL
Eter dietylowy	5 mL

W kolbie stożkowej o pojemności 50 mL rozpuszcza się aldehyd o-nitrobenzoesowy w acetonie. Do tak sporządzonego i mieszanego magnetycznie roztworu dodaje się 4 mL wody a następnie kroplami (za pomocą pipety) roztwór NaOH do uzyskania odczynu zasadowego. Mieszanina rozgrzewa się (ostrożnie!) i przyjmuje ciemnobrązowe zabarwienie. Po ochłodzeniu wypada produkt, który sący się próżniowo i przemywa na lejku kolejno etanolem i eterem dietylowym. Wydajność 0.65 g (70%). Indygo sublimuje w temp. Około 300°C i rozkłada się w temp. 390°C.

#### Barwienie kadziowe za pomocą indygo

W zlewce o pojemności 250 mL umieszcza się 100 mg indygo oraz 50 mL wody oraz 2.5 mL 10% NaOH i 0.5 g stałego wodorosiarczanu(IV) sodu. Mieszaninę ogrzewa się do całkowitej redukcji i rozpuszczenia barwnika (zanik barwy niebieskiej indygo). W tak przygotowanej „kadzi” (leuko-indygo) umieszcza się fragmenty materiałów do barwienia ogrzewając roztwór do wrzenia przez 10 min. Następnie płucze się barwione materiały wodą i pozostawia do wyschnięcia. Operacje barwienia można powtarzać celem uzyskania głębszego wybarwienia – nie trzeba wówczas suszyć materiału między kolejnymi kąpielami.

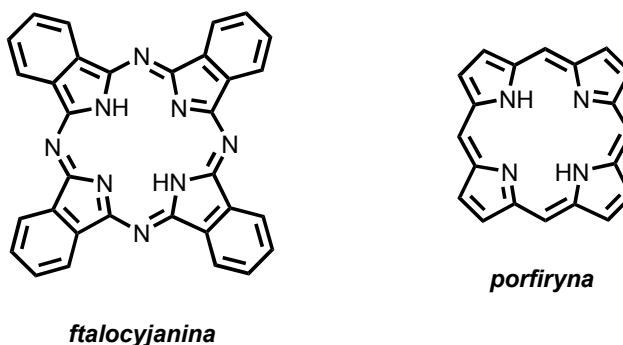
#### Literatura:

1. E. Steingruber; Indigo and Indigo Colorants. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2004, Wiley VCH, Weinheim (doi: 10.1002/14356007.a14\_149.pub2)

**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu***

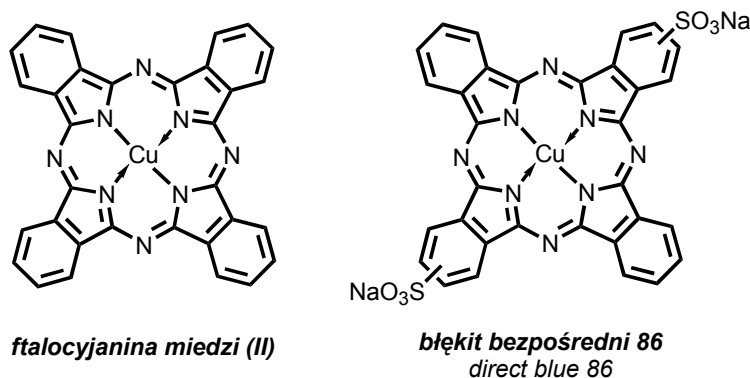
## Ftalocyjaniny

W 1927 roku w Szwajcarii podczas prac zmierzających do przekształcenia o-dibromobenzenu w ftalonitryl zaobserwowano powstawanie intensywnie niebieskich produktów o wysokiej trwałości. Tak rozpoczęła się historia niezwykle interesującej grupy barwników o dużym znaczeniu praktycznym zwanych ftalocyjaninami. Związki te formalnie spokrewnione z naturalnymi barwnikami krwi - porfirynami zawierają charakterystyczny płaski 16-członowy układ makrocykliczny (duży pierścień) o charakterze aromatycznym (spełnia on regułę aromatyczności Hückle'a tzn. zawiera  $(4n + 2)$  elektronów  $\pi$ , w tym przypadku  $n = 4$  co daje 18 zdelokalizowanych elektronów  $\pi$ ). Pierścień makrocykliczny ftalocyjanin zbudowany jest z czterech pierścieni indolowych połączonych mostkami azometinowymi (Rys. 1). Obecność we wnętrzu pierścienia czterech regularnie rozmieszczonych atomów azotu sprawia, że związki te są czterokleszczowymi ligandami oraz łatwo koordynują wiele jonów metali tworząc trwale i zabarwione kompleksy chelatowe. Ftalocyjaniny absorbują w czerwonym zakresie promieniowania widzialnego (ok. 600-700 nm) toteż odznaczają się barwami niebieskimi lub zielonymi.



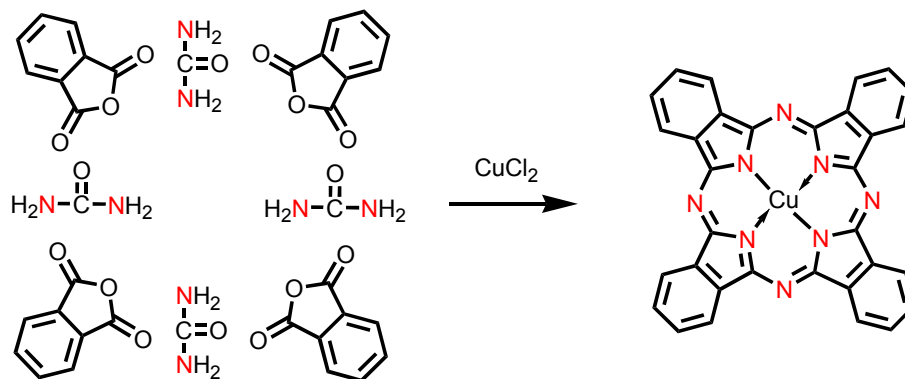
Rys. 1. Budowa ftalocyjanin.

Związki kompleksowe ftalocyjanin a zwłaszcza ftalocyjanina miedziowa i jej pochodne stanowią grupę ważnych barwników stosowanych w poligrafii i do barwienia tekstyliów. Szacuje się, że stanowią one ok. 25% wszystkich stosowanych przemysłowo pigmentów (produkcja >50000 ton rocznie). Ftalocyjanina miedzi jest nierozpuszczalna, odporna chemicznie i trwała (sublimuje >500 °C w atmosferze azotu). Stanowi ona także prekursor do syntezy pochodnych rozpuszczalnych, które otrzymuje się głównie przez wprowadzanie grup sulfonowych do pierścienia (np. błękit bezpośredni 86).



Jest rzeczą unikalną, że tak duże związki makrocykliczne jakimi są ftalocyjaniny mogą być otrzymane w prosty sposób, z dobrymi wydajnościami, przy użyciu dostępnych substratów. Klasyczną drogą ich syntezy jest ogrzewanie bezwodnika ftalowego (lub innych prekursorów) z mocznikiem w obecności soli metali (Schemat 1). Jony metalu są kluczowym dodatkiem bowiem ułatwią makrocyklizację działając jak wzornik, dookoła którego organizują się ligandy (jest to przykład syntezy templatowej).



**Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii* – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu**

Schemat 1. Synteza ftalocyjaniny miedzi.

**Część eksperymentalna****Otrzymywanie ftalocyjaniny miedziowej (Schemat 1)***Odczynniki:*

Bezwodnik ftalowy	0.5 g
Mocznik	2.6 g
Chlorek miedzi(II)	0.1 g
Molibdenian(VI) amonu	5 mg (katalizator)
HCl rozc.	
NaOH rozc.	

Dobrze utartą mieszaninę podanych reagentów umieszcza się w probówce, którą następnie ogrzewa się w czasie 30 minut na łaźni olejowej o temperaturze 180°C. Następnie probówkę chłodzi się a zawartość zagotowuje z HCl w czasie 2-3 minut. Niebieski osad produktu oddziela się poprzez wirowanie, wytrząsa z roztworem NaOH po czym ponownie odwirowuje. Operację przemywania/odwirowania z HCl powtarza się a następnie w podobny sposób produkt przemywa się wodą (2-3 krotnie). Resztki wody usuwa się z probówki za pomocą bibuły a produkt rozprawdza się bagietką po ściankach probówki. Następnie probówkę z barwnikiem zamyka się korkiem z rurką, którą podłącza się do pompki wodnej, umieszcza w gorącej wodzie i ogrzewa przez ok. 10 minut. Tak wysuszony produkt daje się łatwo wysypać z probówki. Wydajność 1.4 g (82%).

**Literatura**

M. Trytek, M. Makarska, K. Polska, S. Radzki, J. Fiedurek; Porfiryny i ftalocyjaniny. Cz. I. Właściwości i niektóre zastosowania. *Biotechnologia*, **2005**, 4, 109.