Prirodne i sintetske organske boje

Soldić, Ana

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:343977

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-19**

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA

Ana Soldić

Prirodne i sintetske organske boje

Završni rad

Osijek, 2016.

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA

Nastavni predmet

Organska kemija

Prirodne i sintetske organske boje

Završni rad

Predmetni nastavnik: doc. dr. sc. Dajana Gašo-Sokač

Student:	Ana Soldić MB: 3282/10
Mentor:	doc. dr. sc. Dajana Gašo-Sokač
Predano:	06.06.2016.
Pregledano:	27.06.2016.

Ocjena: _____ Potpis mentora: _____

Prirodne i sintetske organske boje

SAŽETAK

Tvari su obojene kada apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu spektra. Tvari apsorbiraju svjetlost određene valne duljine, a do oka dopire reflektirana ili propuštena svjetlost. Boja neke tvari komplementarna je apsorbiranoj svjetlosti. Bojilo je obojena tvar koja iz otopine prijanja na materijal (vuna, svila, pamuk, sintetika) i koja je postojana na svjetlost i na pranje. Osnovna podjela bojila je na prirodna i sintetska. U ovom radu opisana su neka prirodna bojila (indigo, tirski purpur, broćevo crveno, karmin, itd.), njihov izvor i sastav. Opisana su sintetska bojila, nitro- i azo-bojila. Objašnjen je način i mehanizam dobivanja azo-boja reakcijom kopulacije diazonijevih soli i odgovarajućih aromatskih spojeva. U eksperimentalnom dijelu opisana je sinteza azo-bojila: α-naftoloranža, β-naftoloranža, metiloranža i metilcrvenog.

Ključne riječi: prirodna bojila, sintetska bojila, azo-bojila, kopulacija, α-naftoloranž, β-naftoloranž, metiloranž, metilcrveno

Natural and synthetic dyes

ABSTRACT

Substances are colored when absorb light in the visible spectrum. Substances absorb light of a specific wavelength, and the eye reaches the reflected or missed light. The color of a substance is complementary to the absorbed light. Dye is a colored substance that can be adheres to the material from the solution (wool, silk, cotton, synthetics) and is resistant to light and washing. The basic division of dyes is on natural and synthetic. This paper describes some natural dyes (indigo, Tyrian purple, etc.), their origin and composition. Synthetic dyes, nitro- and azo-dyes are described. The mechanisms and reaction for preparation of azo- dyes are described. In the experimental part the synthesis of azo dyes is described: α-naphthol orange, β- naphthol orange, methyl orange and methyl red.

Key words: interval of visible spectrum, azo dyes, diazo compounds, indicator

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. PRIRODA BOJILA 5

2.1. Plava i ljubičasta prirodna bojila 5

2.2. Crvena prirodna bojila 6

2.3. Žuta prirodna bojila 7

2.4. Smeđa i crna prirodna bojila 8

3. KEMIJSKA PODJELA SINTETSKIH BOJILA 9

3.1. Nitro- i nitrozo-bojila 9

3.2. Azo- bojila 10

3.3. Ostala bojila 12

3.4. Vezanje boje za tkaninu 12

4. SINTEZA AZO-BOJILA 14

5. EKSPERIMENTALNI DIO 16

5.1. Sinteza α-naftoloranža i β-naftoloranža 16

5.2. Sinteza metiloranža 18

5.3. Sinteza metilcrvenog 20

5.4. Rezultati 22

6. ZAKLJUČAK 23

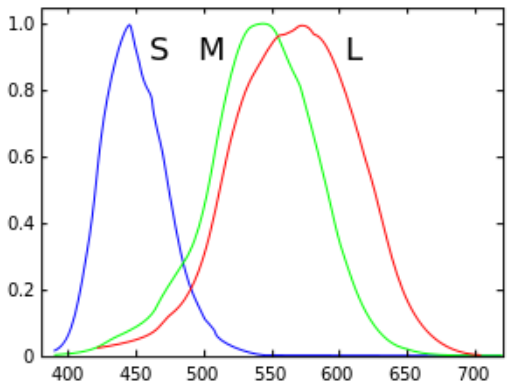
7. LITERATURA 24

1. UVOD

Bojilo je bilo koja tvar, prirodnog ili sintetskog podrijetla, koja emitira boju. Tvari su obojene zbog svoje sposobnosti da reflektiraju ili emitiraju različitu količinu energije pri valnim dužinama koje stimuliraju retinu oka. Dio elektromagnetskog spektra vidljiv ljudskom oku nalazi se u području valnih duljina između 400 i 750 nm i naziva se vidljivi spektar. Vidljivi spektar tek je djelić ukupnog elektromagnetskog spektra, a zahvaljujući ljudskom oku svjetlost različitih valnih duljina doživljavamo kao različite boje. Svjetlo koje se emitira iz izvora svjetla odnosno reflektirano svjetlo dopire do mrežnice (retine) u ljudskom oku. Vid počinje u rožnici koja obavlja tri četvrtine fokusiranja, te zatim na leći koja mijenja fokus. oboje pomažu stvaranju jasne slike vidljivog svijetla na mrežnici, sloju receptora koji procesira vid, te redu neurona na očnoj pozadini. U mrežnici se nalaze dvije vrste fotoosjetljivih receptora koje su živcima povezane s mozgom, to su štapići (omogućuju osjet svjetline) i čunjići (omogućuju osjet boje). Tri vrste čunjića, osjetljivih na plavu, zelenu i crvenu boju, definiraju spektralnu osjetljivost ljudskog oka (***Slika 1***.):

S- short wavelength - čunjići maksimalno osjetljivi na svjetlost valne duljine 445 nm (ljubičasto-plavi dio spektra),
M- medium wavelength - maksimalno apsorbira zeleno svjetlo valne duljine 535 nm,

L- long wavelength - maksimalno apsorbira crveno svjetlo valne duljine od 570 nm.



Slika 1.

Svjetlo koje dopire do mrežnice započinje fotokemijsku reakciju, a zatim u vizualnom pigmentu dolazi do niza reakcija koje su ovisne o svjetlu. Prijenosom informacija između oka i mozga dolazi do vizualne percepcije odnosno opažanja boje.

Smjesa svih valnih duljina u vidljivom području, koje imaju relativne intenzitete poput onih dobivenih od tijela na temperaturi bijelog žara, poznata je kao bijela svjetlost. Crni predmet apsorbira sve valne duljine vidljivog spektra, a ako su apsorbirane samo neke valne duljine, dok su ostale reflektirane ili propuštene, zamjećuje se boja i to ona koja je komplementarna boji koja je apsorbirana. Npr. tvar koja apsorbira žutu boju, obojena je plavo (***Tablica 1***.). Svjetlo može biti obojeno ako je emitirano samo ograničeno područje spektra iz svjetlosnog izvora, ali i zbog odjeljivanja ili odstranjivanja izvjesnih valnih duljina vidljivog svjetla. Budući da se svjetlo različitih valnih duljina lomi prolazom kroz proziran medij pod raznim kutovima, moguće je odijeliti različite valne duljine bijelog svjetla upotrebom prizme i proizvesti obojen spektar. Interferencija je drugi način kojim se može ukloniti dio spektra, kada se svjetlo reflektira s dviju površina tankog filma. Izvjesne valne duljine bijelog svjetla mogu se odstraniti apsorpcijom, koja je daleko najčešći uzrok boje. Boja se može vidjeti kao svjetlo koje prolazi kroz otopinu susptancije u prozirnom mediju ili kao svjetlo koje se reflektira na neprozirnoj susptanci.

Tablica 1.

Apsorbirane valne duljine (nm)	Apsorbirana boja	Vidljiva boja
400-435	Ljubičasta	Žutozelena
435-480	Plava	Žuta
480-490	Zelenoplava	Narančasta
490-500	Plavozelena	Crvena
500-560	Zelena	Purpurna
560-580	Žutozelena	Ljubičasta
580-595	Žuta	Plava
595-605	Narančasta	Zelenoplava
605-750	Crvena	Plavozelena

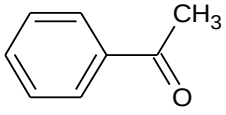
Molekula može apsorbirati svjetlost u bliskom ultraljubičastom (200-400 nm) i vidljivom dijelu spektra (400-750 nm) ako sadrži skupine s lako pokretnim ili delokaliziranim π-elektronima, te neveznim ili slobodnim elektronima koje nalazimo na atomima kisika i dušika (to su skupine s dvostrukom vezom). Takve skupine nazivaju se **kromofori** (*grč.* nosilac boje) ili kromoforne skupine. Apsorpcijom svjetlosti, elektroni prelaze iz osnovnog u pobuđeno stanje, odnosno iz orbitale niže energije u orbitalu više energije. U prisutnosti kromofora, apsorpcijski maksimum tvari pomiče se prema većim valnim duljinama. Zbog delokalizacije konjugiranih π-elektrona smanjuje se energija potrebna za prijelaz elektrona na višu energetsku razinu i usljed toga se pomiče apsorpcija prema još većim valnim duljinama, tj. prema vidljivom dijelu spektra (***Slika 2***.).



λ_{max}= 185 nm λ_{max}=219 nm

Slika 2.

Konjugirani sustav molekule često uključuje aromatski prsten, kao što je benzen, jer su aromatski spojevi stabilniji od dugolančanih konjugiranih spojeva. Benzenski prsten ima više karakterističnih vrpci slabog intenziteta kod približno 250 nm (***Slika 3***.). Ako se na prsten veže karbonilna skupina, zbog moguće konjugacije s π-elektronima prstena, apsorpcijske vrpce pojavljuju se kod većih valnih duljina.



λ_{max}=280 ***nm***

Slika 3.

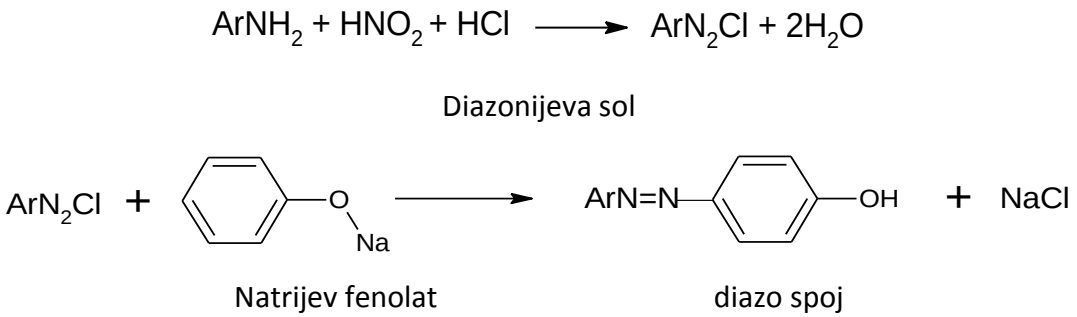
Auksokromi (*grč. jačaju boju*) ili auksokromne skupine su one skupine koje same po sebi ne uzrokuju obojenost, ali uzrokuju produbljivanje boje kada se nalaze u molekuli već obojenog spoja. Takve skupine su amino (-NH_2) i hidroksilna (-OH) skupina. Oni pomiču apsorpcijski

maksimum obično prema većim valnim duljinama, što se naziva batokromni pomak, dok je hipsokromni pomak pomak prema nižim valnim duljinama.

Nisu sve obojene tvari bojila. **Bojilo se definira kao obojena tvar koja iz otopine prijanja na materijal (vuna, svila, pamuk, sintetika) i koja je postojana na svjetlost i na pranje**.

Prirodna bojila čovjek je upotrebljavao još od početka civilizacije. Prirodna bojila su proizvodi biljaka i kukaca. Uglavnom su to crvena, žuta, plava i smeđa bojila. Većina crvenih bojila su kinoni i to derivati naftakinona i antrakinona, žuta bojila najčešće su flavonoidi koji su jako zastupljeni u biljnom svijetu, dok je jedino značajno plavo bojilo indigo, smeđa bojila uglavnom su tanini koji se mogu koristiti samostalno, a u kombinaciji sa željezom daju tamnija obojenja. Neka bojila, posebno zeleno, u nedostatku se kvalitetnog prirodnog bojila dobiju kombinacijom drugih bojila, tako se npr. zelena boja dobije dvostrukim bojanjem, prvo indigom, a zatim jednim od žutih flavonoidnih bojila.

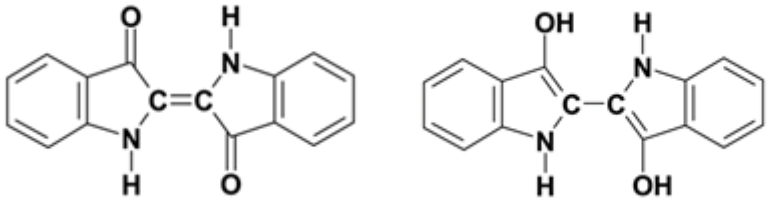
Prvo sintetičko bojilo bila je pikrinska kiselina koju je sintetizirao Woulfe 1771. godine djelovanjem dušične kiseline na prirono bojilo indigo. Prvo bojilo dobiveno iz katrana kamenog ugljena bilo je aurin, a dobio ga je F.F. Runge 1834. godine. W.H. Perkin je 1856. godine oksidacijim anlinsulfata s kalijevim bikromatom dobio purpurno bojilo mauvein koji je postao prvo sintetičko bojilo koje se industrijski počelo proizvoditi. Griess je 1862. godine otkrio azo-bojila. Azo-bojila čine najveću skupinu sintetičnih organskih bojila. Ime su dobila po kromofornoj diazo skupini –N=N–,reakcijom aromatskih amina s HNO_2/HCl nastaju u prvom stupnju sinteze diazonijeve soli koje kopilacijom s fenolom daju diazo bojila.



2. PRIRODA BOJILA

2.1. Plava i ljubičasta prirodna bojila

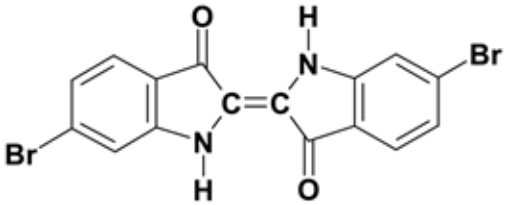
Plavo bojilo poznato stoljećima je **indigo** odnosno indigotin. Dobiva se iz iz biljke *Indigofera tinctoria* iz Indije i *Isatis tinctoria* (sinjevica) iz Europe. Indigo se u Indiji koristio tisućama godina, a putem Mediterana, trgovci su ga donijeli u Europu. U biljci je u formi glukozida indikana koji se tijekom postupka izolacije prevodi u indigo (***Slika 4.***).



Slika 4.

Tijekom bojanja indigo se prvo redukcijom prevodi u bezbojni u vodi topljivi leuko oblik koji se apsorbira na vlakna, a naknadnom oksidacijom s kisikom iz zraka dobiva se netopljivi indigotin.

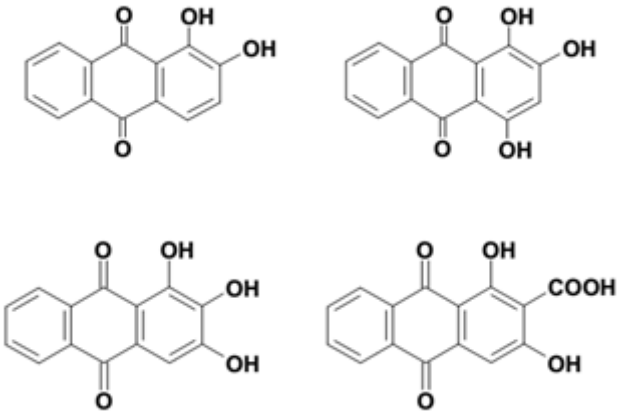
Nestabilni derivat indiga dibromindigo naziva se **tirski purpur** (***Slika 5***). Tirski purpur prirodna je tamno ljubičasta boja dobivena iz morskog puža koji živi u južnom dijelu Sredozemlja, koji se naziva bodljavi volak (lat. *Murex Brandaris*). Taj puž iz posebne žlijezde u blizini glave luči žutu sluz koja na suncu poprima crvenu boju. Za jedan gram suhog tirskog purpur bilo je potrebno i do osam tisuća puževa. Ovo je bojilo bilo iznimno skupocjeno, njime su se bojile toge rimskih careva po čemu je i dobilo drugi naziv, kraljevski purpur. Bojilo dolazi kao i indigo u leuko obliku.



Slika 5.

2.2. Crvena prirodna bojila

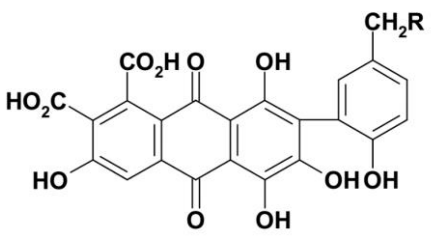
Većina crvenih bojila su derivati naftakinona i antrakinona. **Broćevo crvenilo**, je svijetlocrvena boja koja se izolira iz korijena biljke broć (lat. *Rubia tinctorum*), koja je podrijetlom iz Indije i sjevero-istočne Azije. Broćevo crvenilo je smjesa antrakinonskih derivata, a omjer pojedinih derivata je varira u ovisnosti o postupku izolacije. Osnovni sastojci broćevog crvenila su alizarin, purpurin, pseudopurpurin, alizarin-2-metileter, rubiadin i munjistin (***Slika 6***).



Slika 6.

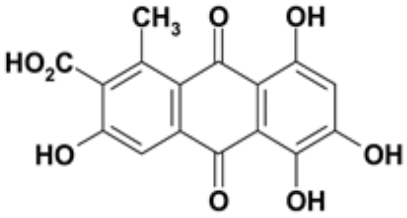
Glavni sastojak broćevog crvenila je alizarin koji je ujedno i prvi biljni pigment koji je dobiven sintetski putem 1868. godine. Dokazivanje radi li se o sintetskom ili prirodnom alizarinu temelji se na postojanju i ostalih obojenih spojeva koji uz prirodni alizarin dolaze u broćevom crvenilu.

Crvena bojila mogu se dobiti iz kukaca, među njima najvažnija je **šelakova crvena** koja se dobiva iz kukca *Kerria lacca* Kerr. Šelakova crvena se od davnina proizvodila u Indiji i Kini. Glavni sastojak je lakaična kiselina (***Slika 7***).



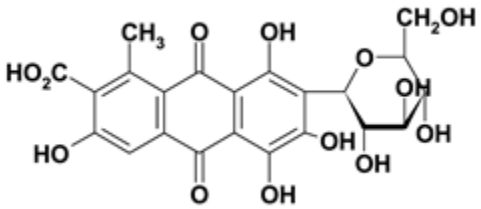
Slika 7.

Iz tjelešaca oplođenih ženki štitaste uši *Kermes vermilio* Planchon dobiva se **kermesova crvena** (kermes) čiji je glavni sastojak kermesna kiselina (***Slika 8***)



Slika 8.

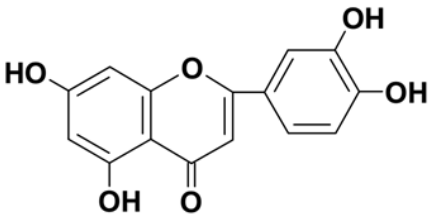
Karmin, košenilno crvena, dobiva se od kukaca *Dactylopius coccus* Costa. Glavni sastojak je C-glikozid karminska kiselina (***Slika 9***). Poljska košenilna crvena koja se dobiva od *Porphynophora polonica* L osim karminske kiseline sadrži i malu količinu kermesne kiseline.



Slika 9.

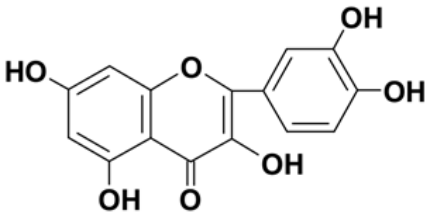
2.3. Žuta prirodna bojila

Prirodna žuta bojila po kemijskoj su strukturi flavonoidi. Najpoznatije žuto prirodno bojilo je **luteolin** (***Slika 10.***) čiji je najvažniji izvor u Europi biljka *Reseda luteola* L. (katanac, ljubimac)



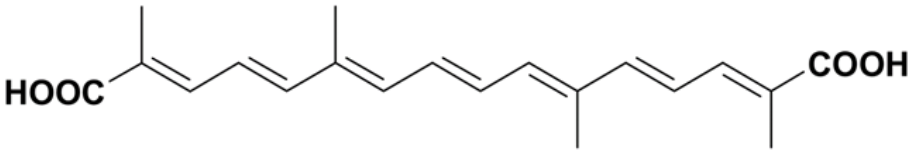
Slika 10.

Žuto bojilo koje se najčešćekoristi je **kvercetin** (***Slika 11***.) koji dolazi u obliku glukozida kvercitrina.



Slika 11.

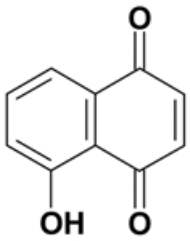
Šafran žuta se dobiva iz osušenih tučaka šafrana **Crocus sativus**, a obojena tvar tvog bojila je krocetin (***Slika 12.***).



Slika 12.

2.4. Smeđa i crna prirodna bojila

Smeđe bojilo koje se dobiva iz ljuske oraha *Juglans regia* naziva se juglon (***Slika 13***.). Brojna druga smeđa bojila po svojoj su strukturi tanini, a mogu se koristiti ili samostalno ili u kombinaciji s željecomi čime nastaje tamnije obojenje. Tanini su polifenoli molekulske mase između 500 do 3000., dijele se na kondenzirane i one koji se djelovanjem kiselina ili enzima mogu hidrolizirati na šećer ili polialkohol i hidroksibenzojevu kiselinu. U ovisnosti od kiselinske komponente dijele se na galotanine i elagitanine.



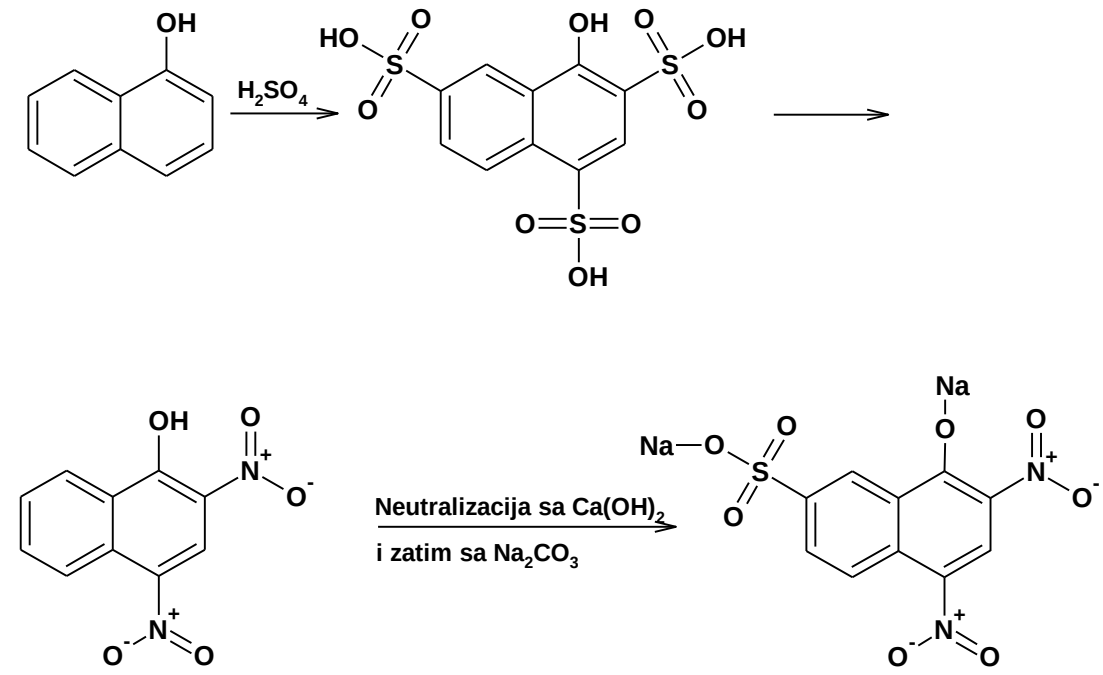
Slika 13.

3. KEMIJSKA PODJELA SINTETSKIH BOJILA

Većina prirodnih bojila koja su se upotrebljavala do 19. stoljeća zamjenjena su sintetskim organskim bojilima. Sintetska bojila se pripravljaju iz aromatskih spojeva.

3.1. Nitro- i nitrozo-bojila

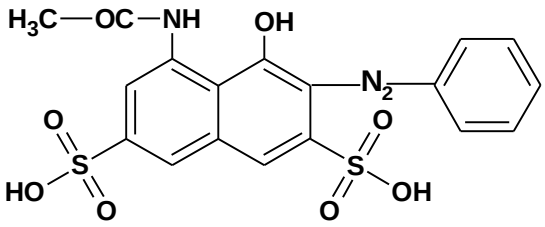
Nitro bojila predstavljaju bojila najjednostavnije strukture. Uobičajeno se sastoje od dva ili više aromatskih upestenova, benzen ili naftalen, a sadrže najmanje jednu nitro- skupinu i jednu donorsku skupinu (OH, NH_2). Od starijih nitro-bojila djelomično se još upotrebljava **naftolno žuto S**, koje se dobije sulfoniranjem naftola, nastala trisulfonska kiselina se potom nitrira i potom neutralizira s $Ca(OH)_2$ i zatim Na_2CO_3 (***Shema 1.***)



Flavijanska kiselina **Naftolno žuto S**

Shema 1.

Ostala nitro-bojila su nitrofenilamini, koji daju žute, narančaste i smeđe tonove, a dobiju se reakcijom aromatskog amina s aromatskim nitro- spojem koji ima reaktivan halogen. Predstavnici tih bojila su **naftolno zeleno B** i **amidonaftolno smeđa G (Slika 14.)**

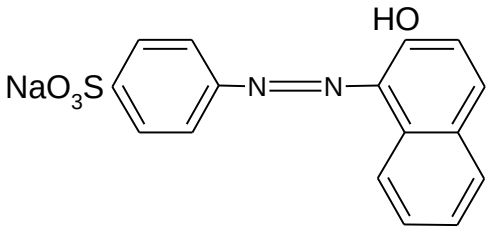


Slika 14.

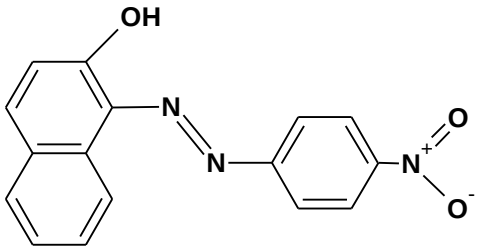
3.2. Azo- bojila

Ova skupina bojila je najveća i u nju se ubraja više od polovice sintetičkih bojila. Najveći broj azo-bojila su sulfonske kiseline. Dobivaju se kopulacijom diazoniranog aromatskog amina, koji je primarna komponenta, s fenolom ili aromatskim aminom koji je sekundarna komponenta. Azo- bojila se dijele na:

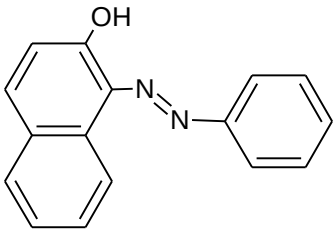
1. **Monoazo-bojila**
   a) Bazična bojila - Hrizoidin Y, prvo je industrijsko azo-bojilo sintetizirano 1875. godine
   b) Kisela bojila - najpoznatije je **β-naftolorange** ili Orange II. (***Slika 15***.)
   c) Azoična bojila - **Para-crvenilo** (***Slika 16***.) je prvo ledeno bojilo koje se upotrijebilo, netopljiva su u vodi, pa se upotrebljavaju u ličilačkim i tiskarskim bojama.
   d) Disperzna bojila i bojila topljiva u ulju - **Celiton postojano žuto G** disperzno je bojilo, koje se često upotrebljava za bojanje celuloznog acetata. **Uljni orange ili Sudan I**. (***Slika 17***.) je predstavnik bojila topljivih u ulju.
   e) Močilska bojila - **Kromno plavocrno R** je vrlo često upotrebljavano monoazo-močilsko bojilo.



Slika 15.



Slika 16.



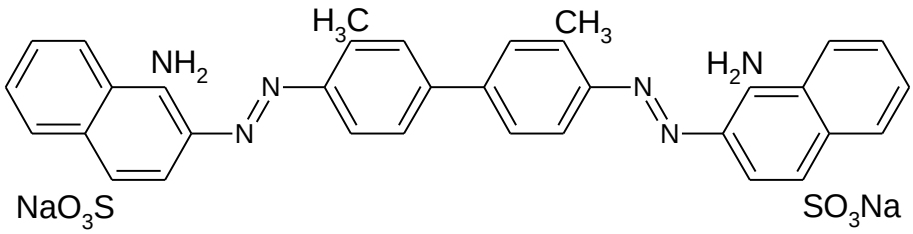
Slika 17.

2. Diazo- bojila

a) Bazična bojila - **Bismarckovo smeđe R** dobiva se djelovanjem dušikaste kiseline na 2,4-diaminotoluen.

b) Kisela bojila - **Kongo-crveno** i **Benzopurpurin 4B** (***Slika 18***.)

c) Razvijena bojila - **razvijeno crno BH**



Slika 18.

3. Triazo- bojila

Direktno crno EW najčešće je upotrebljavano crno bojilo.

4. Stilbenska bojila

Blankofor R jedno je od prvih optičkih bjelila

5. Pirazoloni

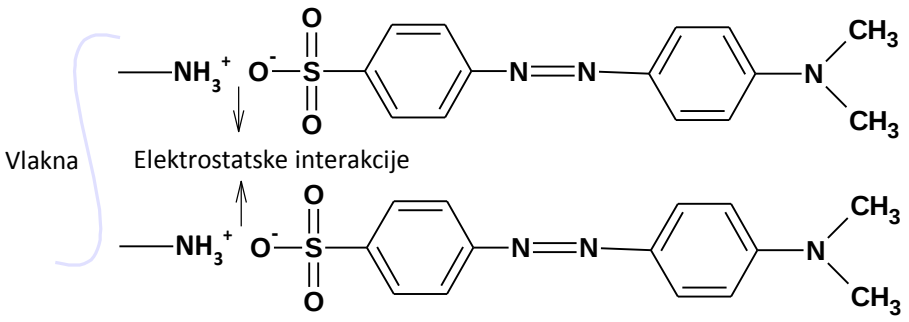
Važno žuto kiselo bojilo koje se ubraja u ovu skupinu je **tartrazin.**

3.3. Ostala bojila

Osim navedenih nitro i azo-bojila postoje i bojila koja se po svojoj strukturi svrstavaju u druge skupine bojila. Takva su bojila **antrakinonska bojila** koja su derivati 9,10-antrakinona koji je sam po sebi blijedo žute boje. Boje se iz njega dobivaju vezanjem elektron-donorskih skupina u jedan ili više slobodnih položaja na antrakinonskom prstenu. **Indigoidna bojila**, postoje brojni analozi i supstituirani derivati indiga koji se upotrebljavaju kao bojila. **Ftalocijaninska bojila**, relativno nova skupina bojila, imaju strukturu sličnu prirodnim pigmentima kao što su porfirini.

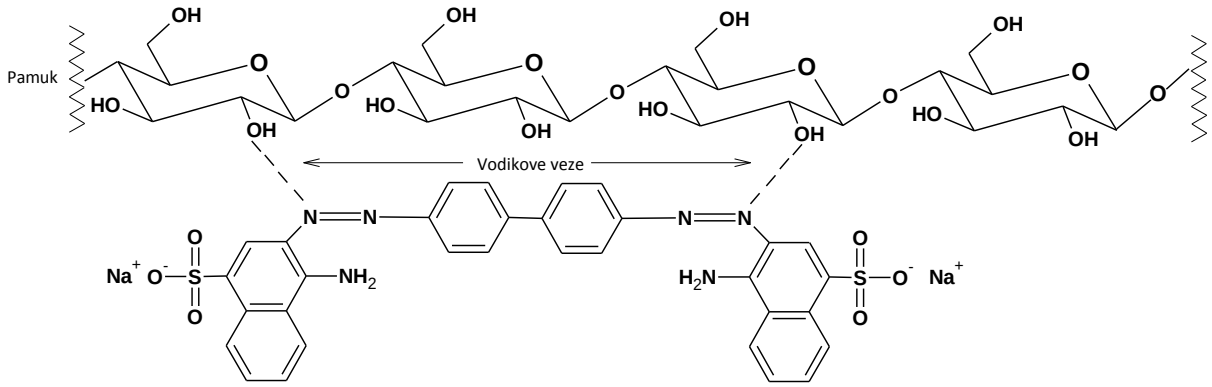
3.4. Vezanje boje za tkaninu

Da bismo nešto nazvali bojom, ono mora biti obojano, te mora imati sposobnost vezanja za tkanine. Tvari koje se vežu s tkaninom pomoću privlačnih sila nazivaju su **direktne boje** (eng. direct dyes), a vrsta interakcije ovisi o strukturi boje i tkanine. **Vuna i svila** sadrže nabijene funkcijske skupine, kao što su NH_3^+ i COO^-, te elektrostatskim interakcijama vežu boje koje posjeduju ionske skupine, poput **metiloranža** (***Slika 19.***)



Slika 19.

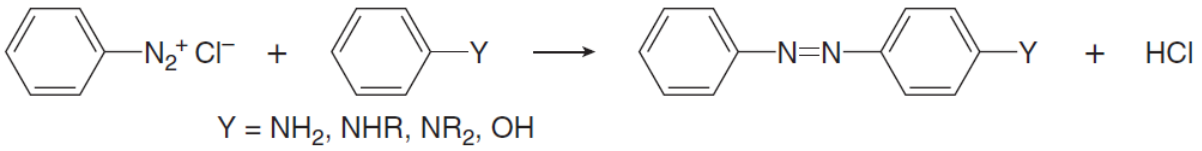
Pamuk veže boje vodikovim vezama pomoću svojih OH skupina, **kongo crvena** je na taj način vezana za celulozni lanac (***Slika 20.)***



Slika 20.

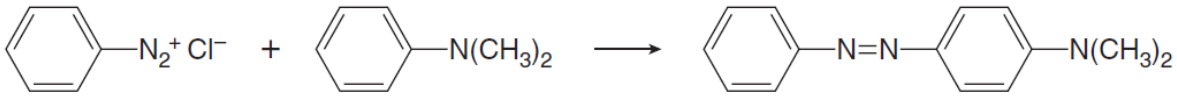
4. SINTEZA AZO-BOJILA

Ova klasa bojila čini najveću pojedinačnu grupu bojila i sadrži više od polovice ukupnog broja sintetičkih bojila poznate strukture. Azo-bojila se pripravljaju iz arilnih diazonijevih soli reakcijom kopulacije s drugim benzenskim derivatom pri čemu nastaju azo sojevi koji sadrže dušik-dušik dvostruku vezu (***Shema 2***.)



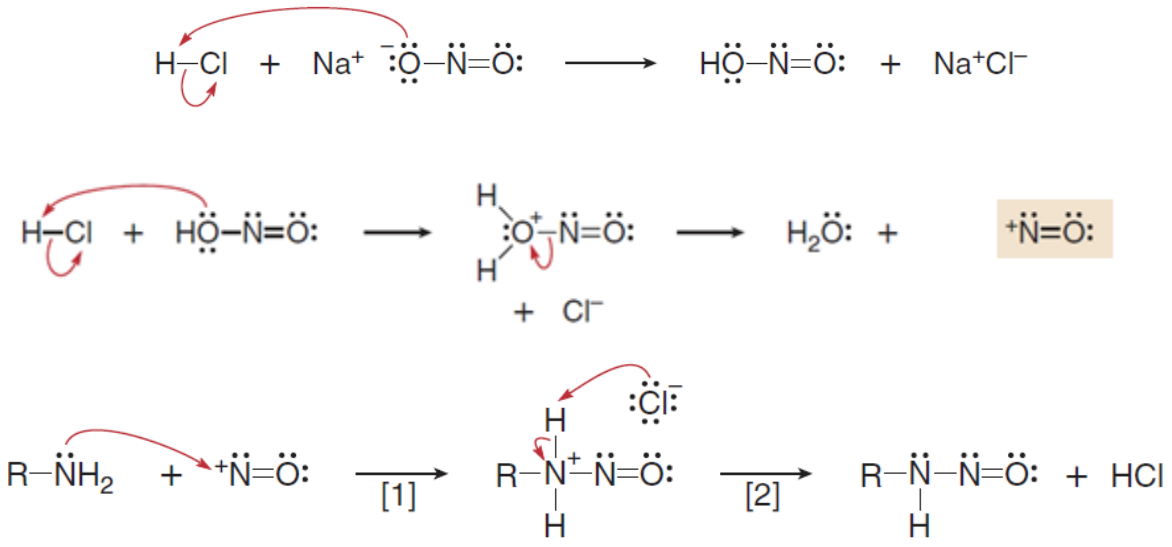
Shema 2.

Nastali azo-spojevi su jako konjugirani i stoga obojeni, npr. Sintetsko bojilo maslac žuta koje se nekada koristilo za bojanje margarina (***Shema 3.***)

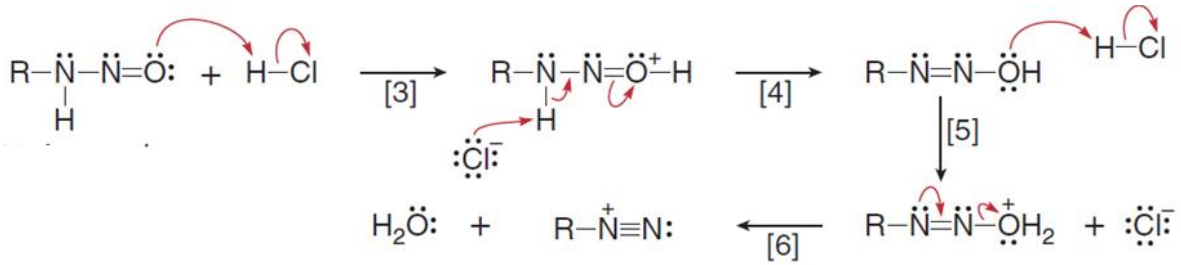


Shema 3.

U prvom stupnju sinteze primarni aromatski amin se otopi ili suspendira u hladnoj mineralnoj kiselini i potom dodaje natrijev nitrit pri čemu nastaje diazonijeva sol (***Shema 4***.)

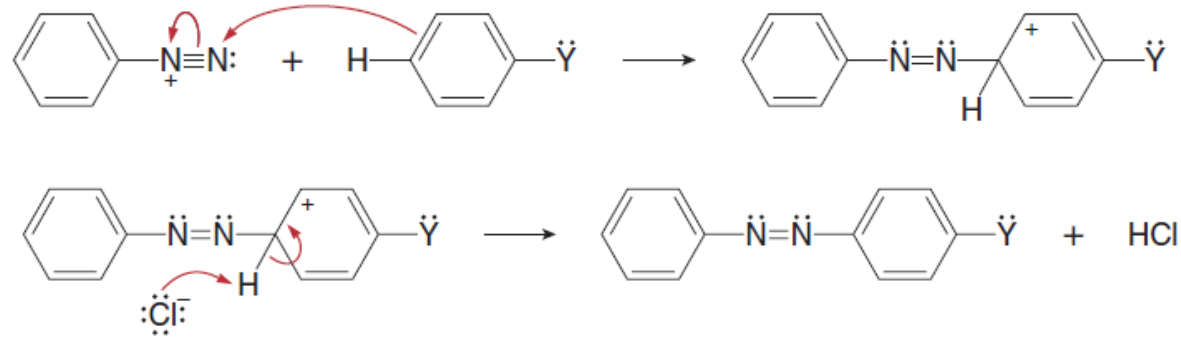


Shema 4.



Shema 4. (Nastavak)

Aromatski prsten koji kopulira s nastalom diazonijevom soli mora imati jaku elektron-donorsku skupinu (-OH, -NR_2, -NHR ili –NH_2) s obzirom da je to reakcija elektrofilne aromatske supstitucije, a diazonijev ion je slab elektrofil. Mehanizam reakcije je u dva stupnja, adicija elektrofila (diazonijevog iona) i nastanak, rezonancijom stabiliziranog, karbokationa, a potom deprotoniranje (***Shema 5***.)



Shema 5.

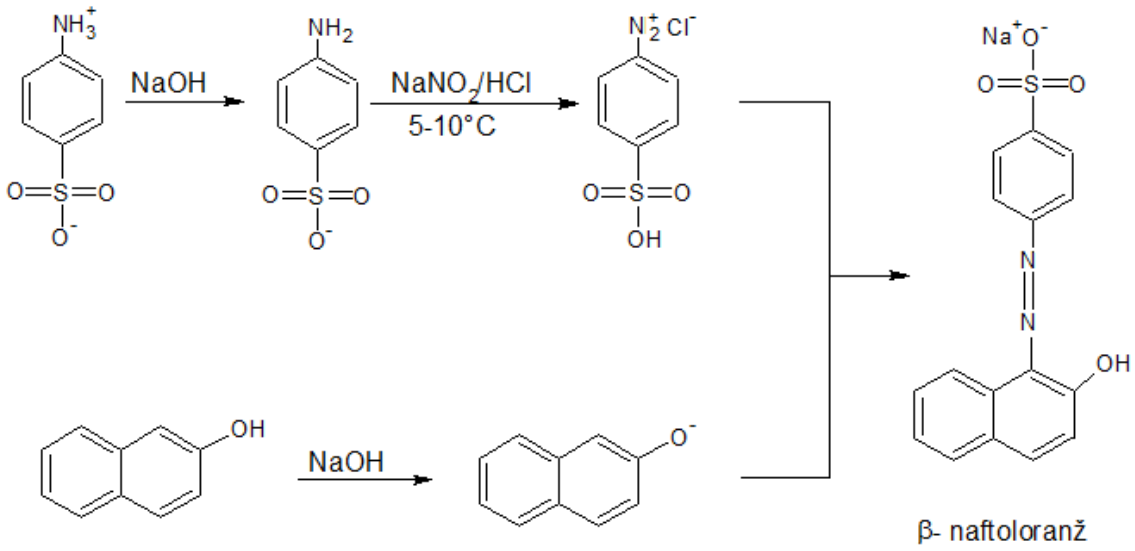
Napad diazonijevog iona najčešće se odvija u *para*- položaju prema aktivirajućoj skupini koja se nalazi na aromatskom prstenu kojeg napada. Reakcije kopulacije s fenolima odvijaju se u slabo alkalnoj sredini, dok se s aminima odvijaju u slabo kiseloj sredini. Da bi došlo do kopulacije nije dovoljno samo pomiješati diazonijevu sol s fenolom ili aminom, kopulacija se mora odvijati u točno određenim uvjetima, odnosno pri određenom pH, što se postiže dodavanje određene količine lužine ili soli, kao što su natrijev acetat ili natrijev karbonat.

5. EKSPERIMENTALNI DIO

5.1. Sinteza α-naftoloranža i β-naftoloranža

β-naftoloranž (natrij-2-hidroksinaftalen-1-azo-4'-benzensulfonat); M_r=350,32. Spoj kristalizira s dvije molekule vode. Upotrebljava se za bojanje svile, vune, papira i za pripravljanje lakova. Čista tvar je intenzivno crvene boje.

Kemijske reakcije sinteze β-naftoloranža:



Tablica 2. Kemikalije potrebne za sintezu α-naftoloranža i β-naftoloranža

sulfanilna kiselina	m= 1,0 g
NaOH (w= 0,075)	
α- naftol/ β-naftol	m= 0,8 g
$NaNO_2$	m= 0,4 g
HCl (w=0,14)	V= 5 mL
NaCl, zasićena otopina	
Etanol	

Postupak:

1 g sulfanilne kiseline otopi se u čaši u 2,5 mL vodene otopine natrijevog hidroksida (w=0,075) i doda otopina 0,4 g natrijevog nitrita u 5 mL vode. Ta se smjesa dodaje uz miješanje staklenim štapićem i hlađenje ledom u 5 mL klorovodične kiseline (w=0,14). Tako pripremljena kašasta suspenzija diazonijeve soli dodaje se pri temperaturi 5 - 8°C uz snažno ručno miješanje otopini 0,8 g β-naftola u 10mL natrijevog hidroksida (w=0,075) u čaši od 100 mL. Uskoro počinje izlučivanje produkta koji se vrši dodatkom zasićene otopine natrijevog klorida, a dobiveni narančasto žuti kristali se odisišu na Buchnerovom lijevku. Sirovi se produkt otopi u što je moguće manjem volumenu vruće vode, te se otopina ohladi na 80°C. Dodatkom dvostrukog volumena etanola i stajanjem izluče se kristali pročišćena produkta (u obliku dihidrata).

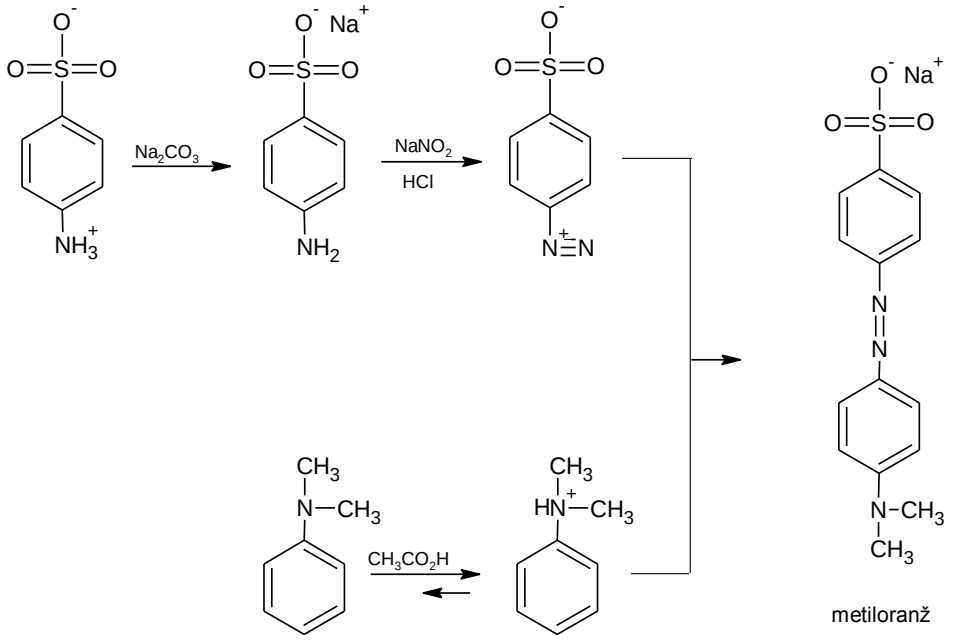
Postupak sinteze α-naftoloranža je isti kao za β-naftoloranž, uz zamjenu β-naftola kao reagensa α-naftolom, u istoj količini.

5.2. Sinteza metiloranža

Metiloranž [natrij-4-(*N*,*N*-dimetilamino)-azobenzensulfonat ili oranž III]; M_r = 327,33.

To je kiselo-bazični indikator koji porastom pH (3,2-4,4) mijenja crvenu boju u žutu.

Kemijske reakcije sinteze metiloranža:



Tablica 3. Kemikalije potrebne za sintezu metiloranža

sulfanilna kiselina monohidrat	4,8 g (0,025 mol)
ili sulfanilna kiselina dihidrat	5,2 g (0,025 mol)
Na_2CO_3 (w = 2,5%)	50 / ml
$NaNO_2$	1,9 g (0,027 mol)
HCl (konc.)	5,0 mL
N,N-dimetilamin	3,2 mL (3,1 g; 0,025 mol)
Ledena octena kiselina	2,5 mL
NaCl	10 g
NaOH (w = 10%)	35 mL

Postupak:

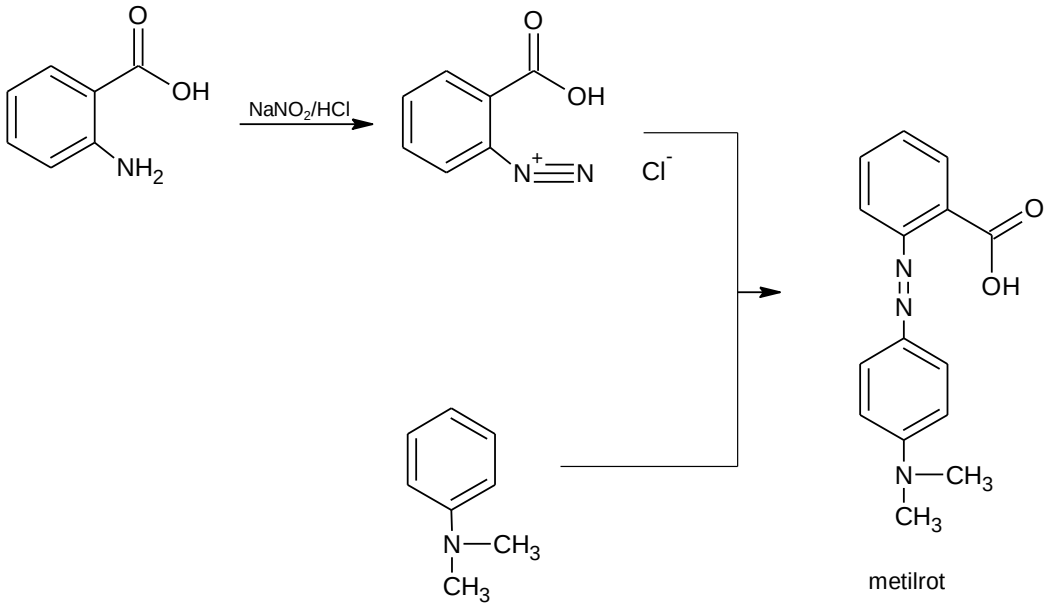
Zagrijavanjem do vrenja u Erlenmeyerovoj tikvici od 100 mL otopi se sulfanilna kiselina (monohidrat ili dihidrat) u 50 mL otopine natrijevog karbonata (w=2,5%). Nakon toga otopina se ohladi, doda se natrijev nitrit uz neprestano miješanje dok se sve ne otopi. Otopina se ulije u Erlenmeyerovu tikvicu od 100 mL, u kojoj se nalazi 25 g leda i 5 mL koncentrirane klorovodične kiseline. Odmah se izlučuje bijeli talog diazonijeve-soli.

U Erlenmeyerovoj tikvici od 50 ili 100 mL dobro se izmiješa *N*,*N*-dimetilamin i ledena octena kiselina. Dobivena otopina dimetilanilinijevog acetata ulije se uz miješanje suspenziji diazotirane sulfanilne kiseline. Reakcija je brza, pa se uz snažno miješanje produkt izdvaja iz otopine. U nastalu pastu dodaje se otopina NaOH (w=10%), kako bi se nastala boja prevela u sol. Smjesa se uz miješanje zagrijava do vrenja, pri čemu se pasta otapa. Nakon hlađenja na zraku tikvica se uroni u ledenu kupelj, ostavi da se produkt polagano kristalizira. Nastali produkt se odsiše pomoću Bűchnerova lijevka, a kristali i tikvica peru se zasićenom otopinom natrijevog klorida. Sirovi produkt mora prekristalizirati bez sušenja iz vode.

5.3. Sinteza metilcrvenog

Metilcrveno (4- dimetilaminoazobenzen-2-karbonska kiselina): M_r = 269,30, t_t = 179 – 183 °C, Metilcrveno je kiselo-bazični indikator koji mijenja bolju u području pH od 4,2 do 6,3. U neutralnom i bazičnom mediju (pH>6,3) otopina metilcrvenoga je intenzivno žuta, dok je kisela otopina (pH<4,2) crveno-ljubičasta.

Kemijske reakcije sinteze metilcrvenog:



metilrot

Tablica 4. Kemikalije potrebne za sintezu metilcrvenogAntranilna kiselina (o-aminobenzojeva kiselina)	3,4 g (0,025 mol)
HCl (konc.)	7 mL
$NaNO_2$	1,8 g (0,026 mol)
N,N-dimetilamin	4,4 mL (4,2 g; 0,035 mol)
CH_3COONa	3,5 (0,041 mol)
NaOH (w = 40%)	2 mL

Postupak:

Antranilna kiselina otopi se zagrijavanjem u otopini klorovodične kiseline (2,5 mL konc. HCl u 7,5 mL vode). Dobivena otopina izlije se u čašu ili Erlenmeyerovu tikvicu, u kojoj je 13 g leda i 4,5 mL konc. klorovodične kiseline. Reakcijska smjesa uroni se u ledenu kupelj i ohladi na 3 - 5 °C uz intenzivno miješanje. Ohlađenoj otopini polako se dodaje ohlađena otopina natrij-nitrita (1,8 g $NaNO_2$ u 4mL vode) tako da se temperatura održava na 3 - 5 °C.

Ohlađenoj otopini diazonijeve soli doda se *N,N*-dimetilamin uz miješanje i održavanje temperature na 5°C. Miješanje i hlađenje nastavlja se još 15 minuta. Posebno se priredi otopina natrijevog acetata otapanjem 3,5 g CH_3COONa u 6 mL vode. U reakcijsku smjesu doda se 2,5 mL otopine natrijevog acetata i miješa pola sata (ako se reakcijska smjesa pjeni, dodaje se nekoliko kapi etil-acetata). Polako, uz stalno miješanje, dodaje se ostatak otopine natrij-acetata, a zatim se reakcijska smjesa izvadi iz ledene otopine i miješa sve dok se ne ugrije na sobnu temperaturu. Ostavi se stajati jedan sat. Nakon toga dodaje se otopina NaOH uz miješanje i ostavi stajati još jedan sat na sobnoj temperaturi. Istaloženi kruti produkt odsiše se pomoću Bűchnerova lijevka, ispere vodom i otopinom octene kiseline (w=10%).

5.4. Rezultati

Reakcijama sinteza pripravljene su sljedeće azo boje α-naftoloranž, β-naftoloranž, metiloranž i metilcrveno. Sinteze su se odvijale u dvije faze, u prvoj je pripravljena diazonijeva sol iz odgovarajućeg aromatskog amina (sulfanilna kiselina, antranilna), a potom je u sljedećoj fazi pripravljena diazonijva sol kopulirala s odgovarajućim aromatskim spojem (α- naftol, β-naftol, *N*,*N*-dimetilamin). Na osnovi rezultata prikazanih u tablici 5., možemo vidjeti da je najveće iskorištenje bilo u reakciji sinteze metilcrveng, iznosi 99% u odnosu na teorijsko, odnosno 155% u odnosu na literaturno iskorištenje. Zatim slijede α-naftoloranž, β-naftoloranž, te metiloranž koji ima najniže iskorištenje, tj. svega 67% u odnosu na teorijsko iskorištenje.

Tablica 5.

Produkt	Teorijsko iskorištenje	Literaturno iskorištenje (%) i masa	Masa (g)	Vlastito/teorijsko Iskorištenje	Vlastito/ literaturno iskorištenje
α- naftoloranž	2,31	-	2,26 g	97%	-
β- naftoloranž	2,31 g	1,6 g, 69%	1,77 g	76%	110%
metiloranž	8,1 g	6,0 g, 74%	5,43 g	67%	90%
metilcrveno	6,7 g	4,3 g, 64%	6,69 g	99%	155%

6. ZAKLJUČAK

Boje se u ljudskim životima koriste od davnina, a s vremenom je njihova upotreba postajala sve raširenija, od bojanja svile i papira do dodavanja boje u hranu. Boje α-naftoloranž, β-naftoloranž, metiloranž i metilcrveno često se koriste kao kiselo-bazni indikatori, koji reagiraju u određenom pH intervalu određenim stupnjem promijene boje. Nakon završene sinteze i dobivenih rezultata možemo primjetiti da su neke sinteze nadmašile očekivanja, te su postigle gotovo 100% teorijskog iskorištenja, dok su neke bile manje uspješne sa svega 67%.

7. LITERATURA

1. P.F. Gordon, P. Gregory; Organic chemistry in colour, Springer-Verlag, Berlin, 1987.
2. C.R. Noller; Kemija organskih spojeva; Tehnička knjiga, Zagreb 1967.
3. S. Pine; Organska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1994.
4. J. G. Smith; Organic Chemistry, University of Hawai'i at Ma-noa,
5. M. Pavela-Vrančić, J. Matijević; Primijenjena organska kemija u konzervaciji i restauraciji; Sveučilište u Splitu, 2009.
6. V. Rapić; Postupci priprave i izolacije organskih spojeva, Školska knjiga, Zagreb, 2008.
7. S. Borčić, O. Kronja; Praktikum preparativne organske kemije, Školska knjiga Zagreb, 1991.
8. N. Raos; 10 Kemijskih pokusa (koji su promijenili svijet), Tehnički muzej, Zagreb, 2000.
9. Society for Neuroscience; Brain Facts; Washington, DC; 2006.