

有机化学

下 册

(第三分册)

华东化工学院 編
有机化学教研组

——1960. 4. 上海——

目 錄

(下冊一第三分冊)

第三十二章 染 料

(一) 概述.....	441	(3) 冰染染料.....	
(二) 染料的分类.....	441	(4) 酸性媒染染料.....	
一、染料的应用分类.....	441	二、双偶氮染料.....	449
(1) 酸性染料.....		三、多偶氮染料.....	450
(2) 碱性染料.....		(五) 三苯甲烷染料.....	450
(3) 直接染料.....		一、孔雀綠.....	451
(4) 酸性媒染染料.....		二、品紅.....	451
(5) 硫化染料.....		三、結晶紫.....	452
(6) 还原染料.....		四、酞酐类染料.....	452
(7) 冰染染料.....		(六) 硫化染料.....	453
二、染料的化学分类.....	442	一、硫化黑.....	453
(三) 结构与顏色的关系.....	444	二、硫化藍.....	453
一、維特的发色团和助色团理論.....	444	(七) 羥基及氨基蒽醌染料.....	454
二、阿姆斯特朗的醌型結構理論.....	445	(八) 多环还原染料.....	455
三、发色的近代理論.....	446	(九) 靛族染料.....	457
(四) 偶氮染料.....	448	(十) 酞菁染料.....	458
一、单偶氮染料.....		(十一) 菁类染料.....	459
(1) 碱性单偶氮染料.....		(十二) 活性染料.....	460
(2) 酸性单偶氮染料.....			

第三十三章 藥 物

(一) 概說.....	464	五、中樞兴奋藥及强心藥.....	469
(二) 重要的藥物.....	465	六、利尿藥及抗痛風藥.....	470
合成藥物.....		七、消毒藥及防腐藥.....	471
一、麻醉藥及催眠藥.....	465	八、抗疟藥.....	472
二、局部麻醉藥.....	466	九、磺胺类藥物.....	474
三、鎮痛藥.....	467	天然藥物.....	
四、解热藥.....	468	一、生物硷类.....	477

二、甾类.....	478	五、激素.....	486
三、挥发油.....	479	六、抗菌素.....	490
• 四、维生素.....	479		

第三十四章 高分子化合物

(一) 高分子化合物的定义、特性及其在国民经济中的重要性.....	494
(二) 高分子化合物的分类.....	495
(三) 聚合高分子化合物.....	496
一、聚合反应的定义和分类.....	496
二、聚合反应历程.....	496
(1) 連鎖聚合反应.....	497
(2) 逐步聚合反应.....	498
三、单体的结构与聚合性能的关系.....	499
四、几种重要的聚合高分子化合物.....	501
(包括聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚 α -甲基丙烯酸甲酯、聚己内酰胺、丁二烯-[1,3]的聚合物及共聚物、聚	

异戊二烯和聚2-氯丁二烯-[1,3]	
(四) 縮聚高分子化合物.....	504
一、縮聚反应的定义和分类.....	504
二、縮聚反应历程.....	504
三、几种重要的縮聚高分子化合物.....	505
(包括酚醛树脂、氨基树脂、聚酰胺树脂、醇酸树脂、环氧树脂和有机硅聚合物)	
(五) 离子交换树脂.....	512
一、定义和分类.....	512
二、离子交换树脂的用途.....	515
(六) 天然高分子化合物及其加工产品...	516
(七) 我国的高分子化合物工业现状及发展前途.....	516

第三十二章 染料

(一) 概述

具有顏色而且能使其他物質染色的化合物，可分为染料和顏料二类。染料是指可溶于水，或者可能轉变成溶液而染色的有色物質，而顏料則为不溶于水，只是依靠机械作用附着在物体上的有色物質。

远古以来，人类早就知道使用染料。但是当时的染料都是从植物和动物体内取得的“天然染料”。我国是利用天然染料最早的国家，例如“周礼”上就詳尽地記叙了当时的染料和染色技术。天然染料，例如靛藍、茜素、五倍子和从胭脂虫得到的胭脂等等，但它們品种不多，产量有限；有的又染色又不够堅牢，遇日晒、水洗或汗漬等等容易褪色。最近一百年来，合成染料已經代替了天然染料。合成染料品种繁多，具有实际价值的，在千种以上。所有这些染料都可以从煤焦油中所取得的几种芳香族化合物，例如：苯、甲苯、萘、蒽、咔唑等等为原料来合成。所以，染料工业的发展，常常有賴于鋼鐵炼焦工业的发展。从这些基本原料来合成染料，常常要經過許多复杂的化学变化，即將这些基本原料，經過硝化，磺化，碱熔，縮合等等单元操作，我們把每一单元操作所得的产物都称为染料中間体最后产物为染料。目前生产的染料中間体有很多也用于其他工业部門，例如：国防、塑料、医药、农药和橡胶等等。发展至今，染料的应用范围也越来越广泛了，例如：皮革、橡胶、油漆、印刷，甚至彩色照相、食品等等都需要用到不同的染料。此外，很多染料也是很好的藥物。所以，染料工业是一个与国民經济各个部門有緊密联系的工业。

解放以前，我国的染料主要依靠輸入，在外国壟断資本的侵略下，加上我国炼焦工业的落后，我国自办的染料工厂規模都很小，并且只能生产一些简单的硫化染料，还根本不能自制中間体。解放后，在党的领导下，依靠我国人民自己的努力，并取得了苏联的无私援助，这些面貌已經彻底改变了。上海、天津、吉林、太原已逐渐发展成为我国染料工业的基地。目前，我国应用最广的硫化染料，已經做到从原料到产品的完全自給，也有了中間体工业的基础。現正在向高級染料的方向努力发展。1958年，我国在染料战綫上也取得了輝煌的成績，活性染料、菁类染料（用作照相增感剂）的試制和生产，使我国向着国际先进水平迈进了一大步。在社会主义建設总路綫的光輝照耀下，我們完全相信：我国染料事业，全面赶上和超过英国的日子，已經为期不远了。

(二) 染料的分类

染料的种类很多，为便于研究，故其分类工作十分重要。主要的分类方法有二：一是按染料的化学結構分类；另一是按染料的应用范围分类。这两种分类法，各有其优缺点。

一、染料的应用分类 最常見的有以下几类：

(1) 酸性染料 这类染料的特征是，它們分子中含有一个或一个以上的酸基，例如：磺酸基或羧基。它們的鈉盐都有相当大的水溶性，在染色时如加入酸（如硫酸或醋酸），染料即成

为具有游离的磺酸基或羧基的化合物，它能与蛋白质分子上的氨基化合成盐类，因而染着在上面。所以这类染料适用于蛋白质类的纤维如羊毛、丝等的染色，而对棉纤维则不适合。

(2)碱性染料 这类染料的分子中含有一个或多个氨基。常将它们制成盐，例如盐酸盐，草酸盐或醋酸盐，使之能溶于水，便于染色。这类染料也能够染蛋白质纤维。如用媒染剂则可以染棉纤维。

(3)直接染料 这类染料和碱性染料一样，它们也是有机酸的盐，其特点是对于纤维素具有很大的亲和力，无需媒染剂就能直接将棉纤维染色，也能使蛋白质纤维染色。

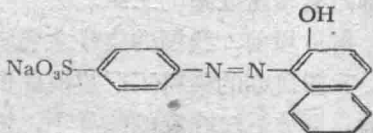
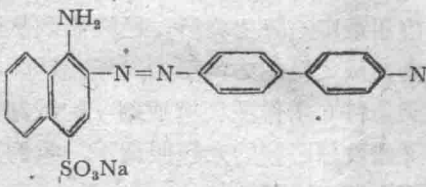
(4)酸性媒染染料 这类染料与酸性染料的性质相似。它们的特征是织物经金属媒染剂处理后，染料能够与金属形成坚固的络合物而使织物着色。

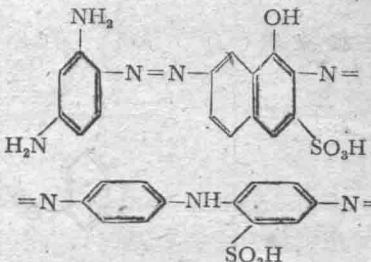
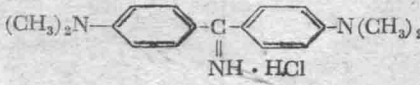
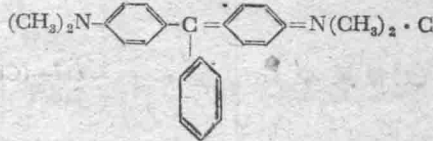
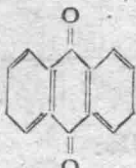
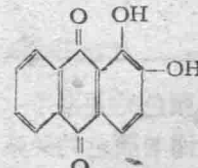
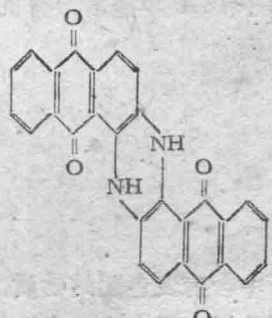
(5)硫化染料 这类染料不溶于水，用硫化碱还原后，即变为可溶性的化合物，当露于空气中受空气氧化，则又能恢复为原来的不溶性染料，利用这性质可使织物染色。通常多应用于棉布的染色。

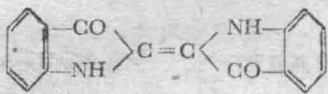
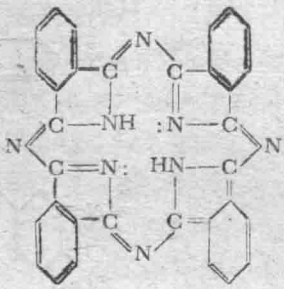
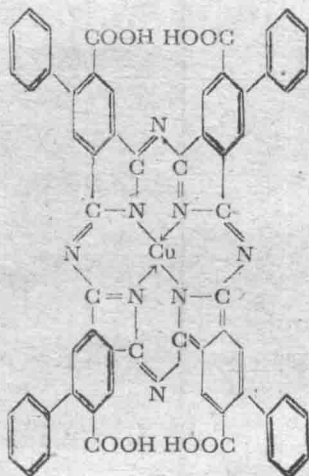
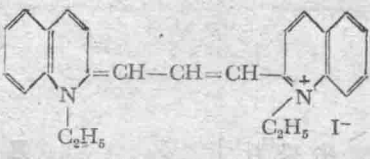
(6)还原染料 还原染料也不溶于水，必须用低亚硫酸钠在碱性介质中还原后，才能作用于织物，再经氧化而显色。

(7)冰染染料 这类染料是在纤维上进行偶合而形成的不溶性偶氮染料。由于耐洗坚固度非常好，因此应用很广。

二、染料的化学分类

种 类 名 称	主 要 结 构	举 例
(1)偶氮染料		
1.单偶氮染料	$Ar-N=N-Ar'$	 橙红
2.双偶氮染料	$Ar-N=N-Ar'-N=N-Ar''$	 刚果红

种 类 名 称	主 要 结 构	举 例
3. 多偶氮染料	$\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}'-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}''-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}'''$	 直接三綠光黑
(2) 二苯甲烷染料	$\text{Ar}-\text{C}(\text{NH})-\text{Ar}'$	 奥黄
(3) 三苯甲烷染料	$\text{Ar}-\text{C}(\text{Ar}'')(\text{NR}_2)-\text{Ar}'$	 孔雀綠
(4) 硫化染料	見 后	硫化藍
(5) 蒽醌染料		 茜素
(6) 多环还原染料		 阴丹士林 RSN

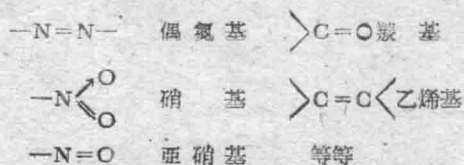
种类名称	主要结构	举例
(7) 靛族染料	$\text{Ar} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{C} = \text{ 或 } \text{Ar} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{C} =$	 靛 蓝
(8) 酞菁染料		 直接耐光绿
(9) 菁类染料	$=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_n-$	 1,1'-二乙基-2,2'-二苯基-5,5'-二噻吩基菁碘化物 (敏红剂)

(三) 结构与颜色的关系

关于结构与颜色的关系，主要有如下几种理论解释：

一、维特 (O.N. Witt) 的发色团和助色团理论

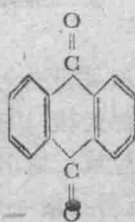
维特于 1876 年提出，有机物质的颜色与其分子中的某些原子团有关。这些原子团他称之为发色团。例如：



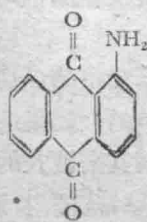
分子中含有发色团的物质，就称为发色体。

有时分子中只含有一个发色团时，颜色并不深，不能作为染料。维特又发现，要使发色体颜色加深能够作为染料时，分子中必须还要有某些其他的原子团存在，这些原子团他称之为助

色团。主要的助色团是： $-\text{NH}_2$ 氨基， $-\text{OH}$ 羟基及它们的衍生基团，如 $-\text{NHR}$ ， $-\text{OR}$ 等。例如：



黄酮(浅黄色)



氨基黄酮(红色)

维特的发色团理论在染料化学的发展中，起了很大的作用，但是这理论只是指出了颜色与结构关系的一般规律，并没有揭露出其内在原因。

二、阿姆斯特朗 (H.E. Armstrong) 的醌型结构理论。

阿姆斯特朗于 1888 年提出，有机物质的颜色与芳香核的醌型结构有关。分子中含有醌型结构的化合物，都具有颜色。例如：

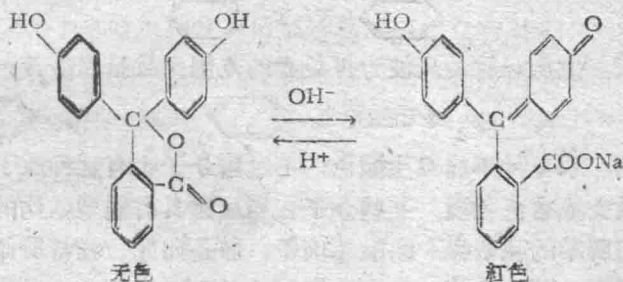


对苯二酚(无色)

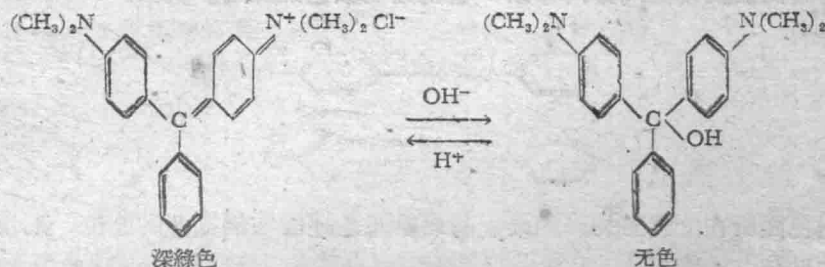


苯醌(黄色)

又如，酚酞在酸性和碱性溶液中的颜色不同，就是由于结构发生了变化的缘故。



三苯甲烷染料在强碱性溶液中变为无色，也是由于失去醌型结构的缘故。例如，孔雀绿：



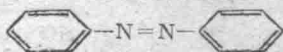
这个理论虽能解释一部分现象，但并不完整，也不能解释物质发色的实质。

三、近代理論

根据近代电子理論，对物质发生颜色的现象，有了新的解释。物质的颜色，与它们对各种光波的选择性吸收有关。

一种物体，如果它能吸收日光中的一切光线，它就呈显黑色；如果日光中的全部光线能够透过这一物体，那么它就是无色的；如果它能反射全部光线，它就是白色的；如果这种物体只能吸收某一部分波长的光线，则其余波长的光线就透过或反射出去，并且只有当所吸收的光线是在可见光的波长（4000—7600Å）范围内；而透过或反射其余可见光时，它才是一种有色物质。例如，物体所吸收的光线是绿色光谱部分，那么它就是紫红色的。因为可见光谱中除去绿色光线后，剩余部分综合起来就给人以紫红色的感觉（物体所呈现的颜色就是吸收光的补色）。物体的颜色，就是它对光选择性吸收的结果，而一种物质对光的选择性吸收是与其分子中电子的振动所需的能量有密切关系的。

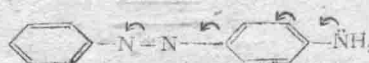
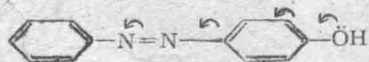
在分子结构中，如果价电子结合得愈牢固，则电子振动所需要的能量愈大。例如，在饱和化合物分子中 σ 键的 σ 电子是结合得比较牢固的，必须吸收频率较高波长较短的紫外光才能发生激动，因为它所吸收的为不可见的紫外光，因此一般都是无色的化合物。但在不饱和化合物分子中，含有 π 键，组成 π 键的电子，结合得比较不牢固，因此，只需吸收频率较低的光就可以激动。在共轭键体系中， π 电子连成整体，更易流动，因此，激动所需的能量更低。共轭键链愈长，它所选择吸收的光的频率愈低，波长愈长，如果共轭键链长到一定程度时，它所选择吸收的光是在可见光的范围以内，那么它就是一种有色物质了。吸收光波的波长不同，则颜色也不同。例如：乙烯只有一个双键，它是无色的。苯虽然是一共轭体系，但它所吸收的光仍为紫外光部分，故仍是无色的。如果两个苯环通过一个偶氮基而连接起来成为偶氮苯



时，则共轭键链就增长，它所吸收的光波为可见光的范围内故呈显浅黄色。又如：



维特所谓的发色团，本身并不能发生颜色，不过当分子中有这种原子团存在时可使分子中的共轭键链加长，以致变成有色物质。某些分子在变成具有醌型结构的分子时，也往往增长了共轭键链，例如前面所举的孔雀绿，酚酞等例子，即是如此。维特所谓的助色团，实际上是它们在分子中起了降低激化能的作用，因为在氨基中的氮上或羟基中的氧上都有未共用电子对，这种未共用电子对可与原共轭体系相互作用，使分子本身发生一定程度的激化状态，因此可以使吸收光谱向波长较长的方向移动，也就是使颜色加深了。例如：

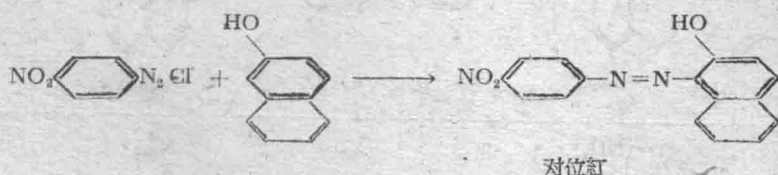


但这与助色团所在位置有关，如果羟基或氨基是连接在偶氮基的间位，则没有这种现象，也就不能起“助色”的作用。

此外，羟基或氨基的离子化，对颜色的加深或变浅也有影响。例如，含有羟基的化合物，

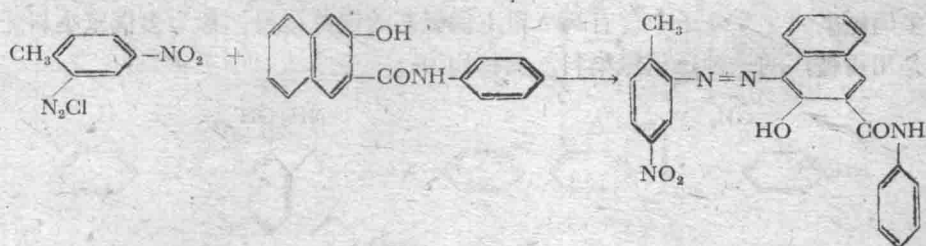
(3) 冰染染料

这类偶氮染料本身是不溶解的，它的生成和染色是同时进行的，并不是先制得染料而后进行染色。一般是先将纤维浸入偶合组分（例如 β -萘酚）的碱性溶液取出干燥后，再浸入冰冷的重氮盐的弱酸溶液中（例如，对硝基氯化重氮苯），于是偶合反应就在纤维上进行，而生成不溶于水的染料附着于纤维上。



因为这类染料不溶于水，所以耐洗的坚牢度很高。又因重氮化和偶合都是在冰浴中进行，因此这类染料就被称为冰染染料。

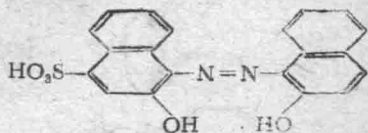
旗红也是一种冰染染料。它是由萘酚 AS 和猩红 G 基偶合而成的。



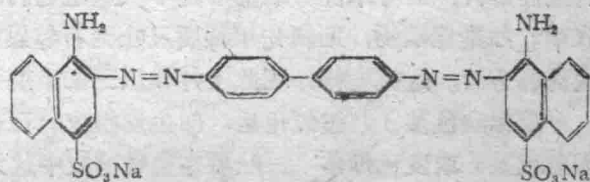
(4) 酸性媒染偶氮染料

这类酸性偶氮染料可以按一般酸性染料的染色法进行染色，若在染色前或染色后或者同时用某些金属盐处理之，则能使之具有更高的耐洗，耐光等坚牢度。最常用的金属盐是铬盐，例如：重铬酸钠，重铬酸钾等。这些金属与染料作用后就生成了络合物。

例如，酸性铬蓝黑就是一种较重要的单偶氮媒染染料。其结构如下：

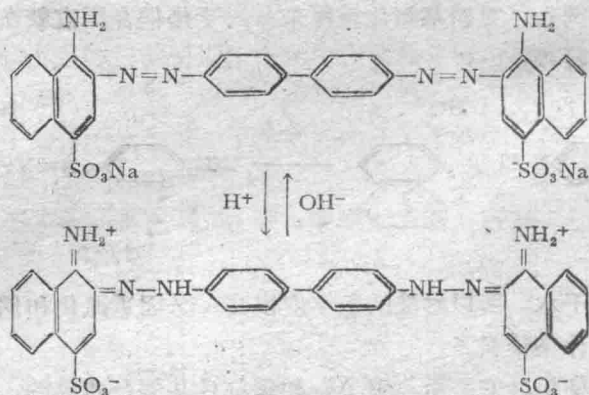


二、双偶氮染料 分子中含有两个偶氮基的偶氮染料，就称为双偶氮染料。这类染料多为直接性染料，可以在水溶液中直接对棉织物进行染色，但缺点是它的坚牢度一般比较低，易因水洗而褪色。例如：

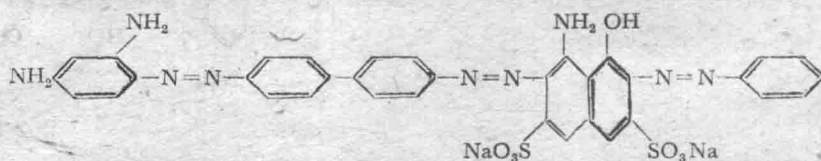


刚果红

刚果红在碱性溶液中是红色，可以直接染棉纤维。它是最早合成的可以直接染棉的染料。但它对酸很敏感，遇无机酸即变成蓝色。因此，刚果红也可作为指示剂。它在酸性液中颜色的变深是由于结构有如下的变化：



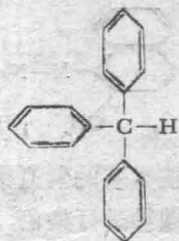
三、多偶氮染料 分子中含有两个以上偶氮基的偶氮染料，称为多偶氮染料。例如，直接黑 EW 是用得较广的一种三偶氮染料，其结构为：



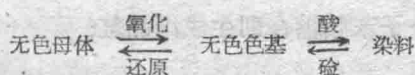
这一染料是由苯胺重氮盐先与一分子 H 酸（1-氨基-8-羟基萘二磺酸[3, 6]）在酸性溶液中偶合，再在碱性溶液中与联苯胺的重氮盐进行偶合，最后再使联苯胺的另一重氮基与间苯二胺偶合而成的。

(五) 三苯甲烷染料

这类染料都含有三苯甲烷的基本结构：

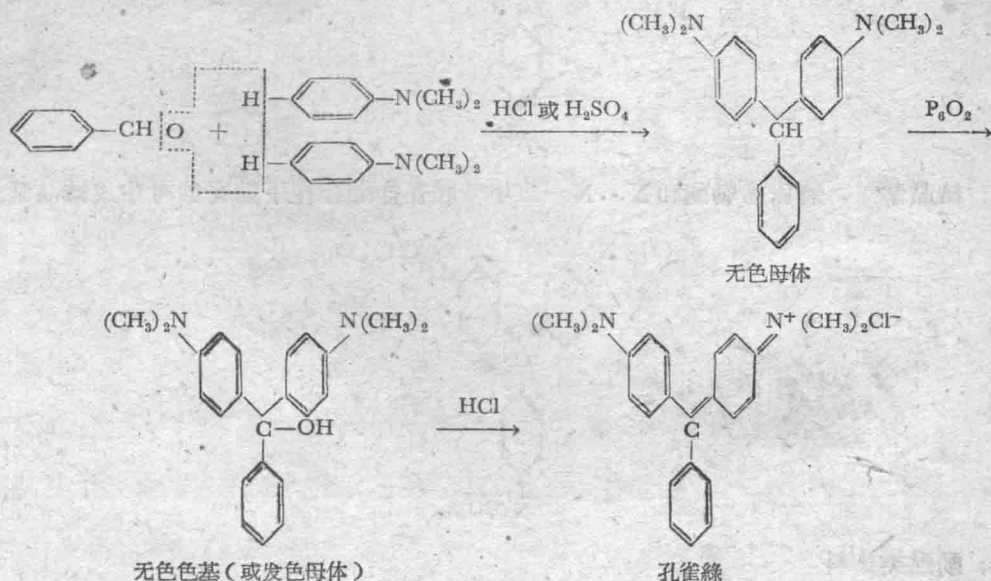


它们大都是颜色鲜艳的碱性染料，但对水洗日晒都不坚牢，这是它们的严重缺点。这类染料可直接用来染丝、毛、皮革。如染棉织物，则须先用鞣质及吐酒石等媒染剂处理后方能染上。目前主要用于墨水、医药等方面。这类染料，工业上并非以三苯甲烷为原料直接制备。在合成时，先生成无母体，（或称隐色基），经氧化后，即生成相应的三苯甲醇衍生物，这种衍生物也是无色的，称为无色色基（或发色母体），然后在盐酸溶液中这无色色基即转变为相应的具有醌型结构的三苯甲烷染料。



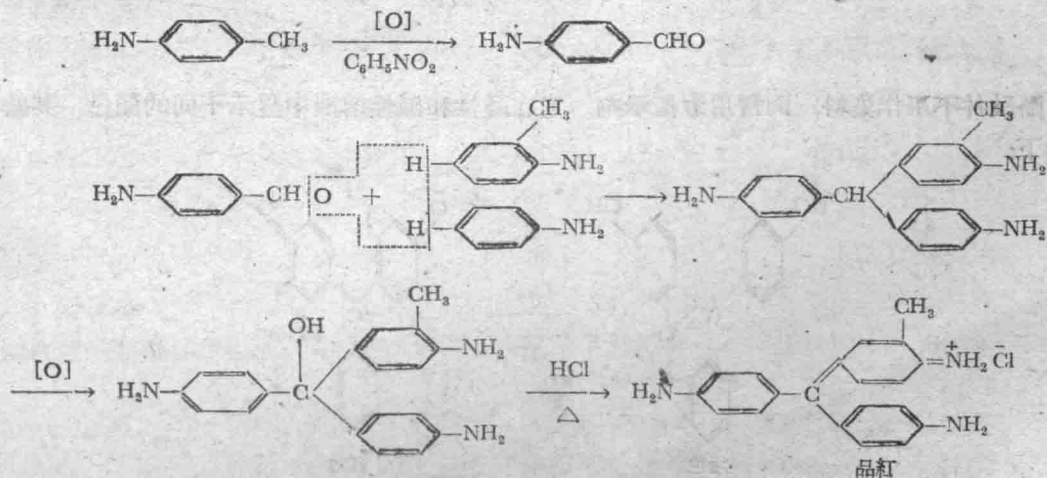
例如，孔雀綠、品紅、結晶紫等，都属于这类染料，其制法如下：

一、孔雀綠 將苯甲醛与 N, N-二甲苯胺在盐酸或硫酸的存在下进行縮合，然后用新鮮的 PbO_2 氧化，再用盐酸处理，即得孔雀綠。其反应如下：

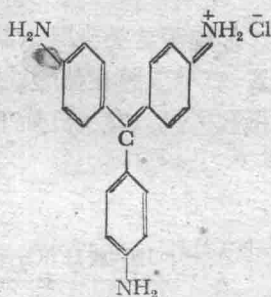


如用 N, N-二乙苯胺代替 N, N-二甲苯胺，則生成孔雀綠的同系物，“亮綠”（或称为碱性艳綠）。它具有綠色，而且具有强烈的杀菌作用，医药上可用来代替碘作为伤口的消毒剂。

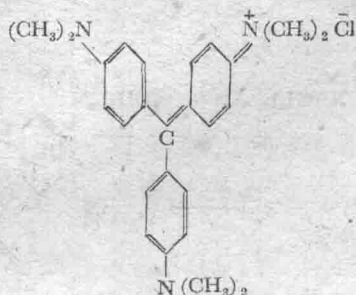
二、品紅 將粗苯胺（內常含有对一甲苯胺和邻一甲苯胺）与氧化剂共热，則其中对一甲苯胺被氧化成为对氨基苯甲醛，然后再与一分子苯胺和一分子邻一甲苯胺縮合而生成品紅。



对一氨基苯甲醛如与二分子苯胺缩合则生成副品红:

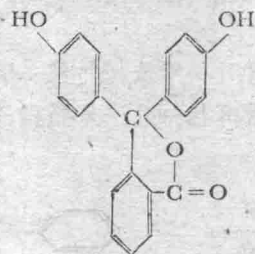


三、结晶紫 将密席勒酮和 N, N-二甲苯胺在盐酸存在下缩合即可生成结晶紫:

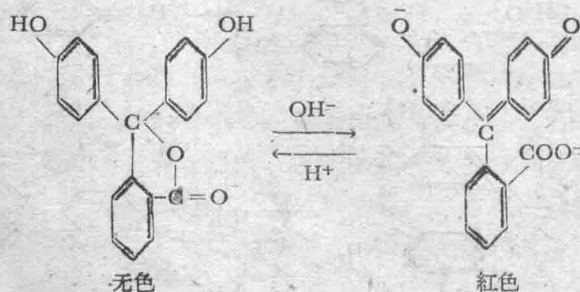


四、酚酞类染料

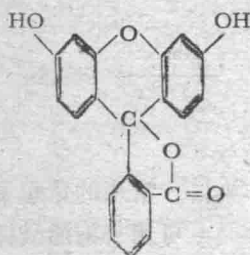
苯酚和邻-苯二甲酸酐在脱水剂存在下共热, 可以缩合而生成酚酞。从化学结构来看, 它也是三苯甲烷的衍生物。



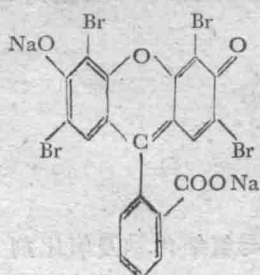
酚酞并不用作染料, 而常用为指示剂。它在酸性和碱性溶液中显示不同的颜色, 其结构变化如下:



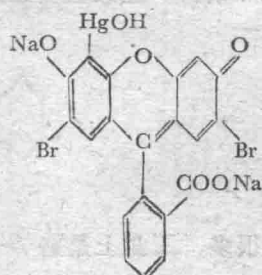
除苯酚外,也可用其他的各种酚类来制备结构相似的染料,但大多数是用为指示剂。例如,用间苯二酚与邻苯二甲酸酐缩合,所得到的化合物称为荧光黄,其结构如下:



荧光黄难溶于水,本身一般也不用作染料。它的衍生物曙红,是红墨水的原料。它的溴和汞衍生物,即为红汞,是常用的杀菌剂。它们的结构如下:



曙红



红汞

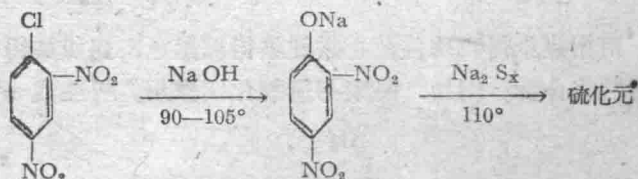
(六) 硫化染料 很多芳香族有机化合物,用多硫化钠溶液硫化后可得到一种染料,称为硫化染料。它们不溶于水但可用硫化碱还原而溶于碱液中,将此溶液染于棉织品上,然后露于空气中氧化,就又变为原来的染料而固着于纤维上。

这类染料主要用于植物纤维。它的制法比较简单,成本较廉,耐洗耐晒等坚牢度也很好。其缺点则为颜色不够鲜艳。

硫化染料的制造虽有悠久的历史,但关于硫化染料的分子结构,迄今尚未明了。

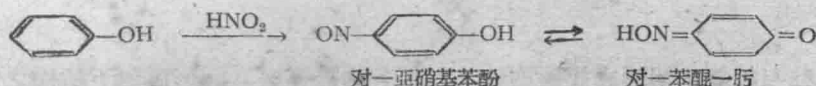
一、硫化黑(硫化元)

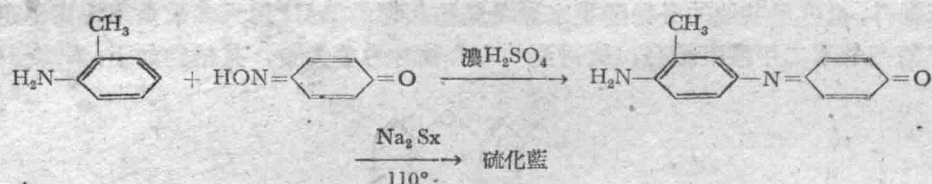
硫化元是由2,4-二硝基苯酚硫化而得。工业上以2,4-二硝基氯苯为原料来制造:



二、硫化蓝

硫化蓝的制法如下:

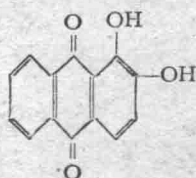




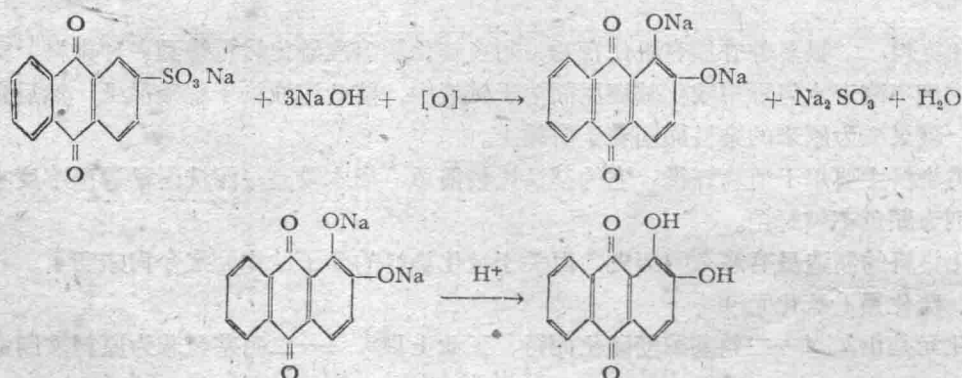
(七) 羟基及氨基蒽醌染料

蒽醌虽具有浅黄色，但并不用作染料。常用的蒽醌染料为其羟基或氨基的衍生物。这类染料有媒染性的、酸性的、以及分散性的（可用来染醋酸纤维）。它们大多具有鲜明的色泽和优越的坚牢度。

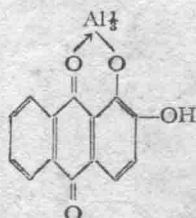
羟基蒽醌染料中最著名的为茜素（1, 2-二羟基蒽醌）。茜素最早是从天然生长的茜草中取得的。它是一种天然染料。经实验研究证明（见第廿九章），其结构如下：



合成茜素的方法很多，工业上是將 β -蒽醌磺酸与氢氧化钠及氧化剂（如 KClO_3 ）经碱熔而得：



茜素本身为黄色，用铝媒染得玫瑰红色，铁媒染得棕黑色，铬媒染得棕色。媒染乃使茜素与金属形成稳定的不溶性络合物。例如，茜素与氢氧化铝作用，可生成一螯合环的化合物：



但不能单独与氢氧化铝形成媒染染料，尚须有钙盐存在，而形成如下结构之化合物：