

染料
丛书

金属络合染料

JINSHULUOHE RANLIAO

张兆麟 张玉珍 著



化学工业出版社

T6616.1
/490

染料丛书

金属络合染料

张兆麟 张玉珍 著

化学工业出版社

内 容 提 要

全书分总论与各论两部分，总论共三章，为基础理论部分，简单论述了金属络合物和配合物的概念、形成的影响因素以及化学键理论和构型，各论共七章，介绍了各种金属络合染料的合成与应用。



· · · · ·

染料丛书

金属络合染料

张兆麟 张玉珍 著

责任编辑：江 莹

封面设计：任 辉

化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

一二〇二工厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本850×1168¹/₃₂ 印张15¹/₂ 字数122千字 印数1—1,290

1986年12月北京第1版 1986年12月北京第1次印刷

统一书号15063·3712 定价4.25元

序

“金属络合染料”是一门边缘学科，顾名思义，它既是金属络合物，又是染料；更确切地说，从分子结构上看，它是金属络合物中的特殊一类——螯合物，着眼于应用，作为染料而具有了使用价值。

金属络合染料的发展是相当迅速的，现已涉及除还原染料、阳离子染料之外的整个染料领域，应用日益广泛。金属络合染料在合成与生产中，具有非同于一般染料的特殊性，金属离子与作为螯合剂的染料母体生成了新的价键，络合反应的影响因素很多，有关络合物的价键理论又有新的发展，采用配位场理论研究络合物的特性，探讨金属络合染料的发色及染色性能的文章也屡见不鲜。而作为染料工作者一般对这方面的知识比较陌生，作者感到，为促使金属络合染料的更大发展，将其作为一独立学科加以阐述是很有必要的。

本书共分十章，分为两部分，一章至三章为本书的基础理论篇，简单论述了金属络合物和螯合物的概念、形成的影响因素以及化学键理论和构型。四章至十章为各论篇，介绍了以偶氮化合物为母体的金属络合染料和两类新型结构母体——甲腈和氮甲川化合物的金属络合染料在酸性、中性、直接、分散、活性、冰染、溶剂、皮革染料及颜料中的合成和应用。其中较为详细地记载了现在仍有生产价值，而国内资料尚为缺乏的BIOS和FIAT中某些染料的生产技术条件和过程，可作为技术资料的积累与生产的借鉴。酞菁为母体的金属络合染料也应属于金属络合染料的范畴，因其合成方法不同于一般金属络合物，生产技术娴熟，而现在的重点在于晶型的转变，已有专著论述，本书毋需赘述。此书可作为高等院校染料专业和染整专业学生和教师的专业参考书以及

从事染料合成科研和生产技术人员的技术参考书。

该书特邀青岛染料厂谢承绪总工程师审阅，编者在此向审稿人致以衷心的感谢。

该书编写资料多来源于1979年前的专利文献及国外有关金属络合染料的综述。由于时间紧迫、搜集、整理、概括得不够齐全，并限于学识水平，错误和不妥之处在所难免，希读者提出宝贵意见。

编者

83.10.

目 录

第一篇 总 论

第一章 绪论	(1)
第一节 金属络合物的概念	(1)
一、原子化合物、分子化合物和金属络合物	(1)
二、金属络合物的组成和命名	(2)
第二节 金属络合物和金属螯合物	(5)
第三节 金属络合物和金属螯合物的重要性	(7)
第四节 金属螯合物存在的检出	(8)
一、纯化化合物的离析	(8)
二、金属离子化学性质的改变	(9)
三、吸收光谱的观测	(10)
四、电导的测定	(10)
五、pH 值的变化	(12)
六、光学异构体的拆分	(12)
七、溶解度的改变	(13)
八、氧化电势的测定	(13)
九、极谱分析	(13)
十、反应速度的影响	(13)
十一、X射线分析	(13)
十二、其它方法	(14)
第二章 金属螯合物形成的影响因素	(16)
第一节 螯合物的稳定性及其表示法	(16)
一、络合物或螯合物在溶液中的离解平衡及稳定常数	(16)
二、螯合物的特殊稳定性——螯合效应	(19)
第二节 螯合剂的结构对金属螯合物形成的影响	(22)
一、螯环的大小对于螯合物稳定性的影响	(22)
二、螯环的数目对螯合物稳定性的影响	(25)

三、螯合剂的碱性对螯合物稳定性的影响	(27)
四、螯合剂的空间位阻效应对螯合物稳定性的影响	(30)
五、螯合剂中配位原子的性质对螯合物稳定性的影响	(32)
第三节 螯合物形成体对金属螯合物形成的影响	(34)
一、金属的碱性对螯合物稳定性的影响	(35)
二、金属的电离势对螯合物稳定性的影响	(35)
三、金属离子的半径及电荷对螯合物稳定性的影响	(37)
第四节 软硬酸碱定则	(39)
第三章 络合物或螯合物的化学键理论及其立体异构	(44)
第一节 价键理论	(44)
一、配价键的本质	(44)
二、杂化轨道和络合物或螯合物的构型	(45)
三、电价和共价络合物或螯合物及外轨和内轨络合物或螯合物	(45)
四、大 π 键的形成	(51)
第二节 晶体场理论	(52)
一、量子化学基础	(52)
二、晶体场理论的要点	(53)
三、在不同对称场中 d 轨道能级的分裂	(53)
四、晶体场理论对络合物性质的说明	(62)
第三节 配位场理论简介	(73)
第四节 络合物和螯合物的异构现象	(85)
一、异构的基本概念	(85)
二、一般金属络合染料的异构现象	(90)
三、络合物和螯合物的立体异构	(92)

第二篇 各 论

第四章 偶氮金属络合酸性染料	(100)
第一节 概述	(100)
第二节 络合反应	(101)
一、铬络合反应	(101)
二、钴络合反应	(104)
三、铜络合反应	(105)

第三节 1:1型(或强酸性浴染色的)偶氮金属络合酸性染料 (包括2:3型染料)	(107)
一、概述	(107)
二、1:1偶氮金属络合酸性染料合成实例	(114)
三、1:1偶氮金属络合酸性染料的化学结构与染色性能	(128)
四、1:1偶氮金属络合酸性染料的最新发展	(129)
第四节 1:2型偶氮金属络合染料	(134)
一、概述	(134)
二、1:2金属络合染料的化学结构与染色性能	(137)
三、1:2偶氮金属络合染料的最新发展	(144)
第五节 1:2偶氮金属络合染料的立体异构	(153)
一、1:2偶氮金属络合染料的立体异构类型	(153)
二、1:2偶氮金属络合染料的立体异构与吸收光谱、 染色性能	(163)
第五章 偶氮金属络合直接染料	(170)
第一节 概述	(170)
第二节 以二芳基胍为连接基的偶氮金属络合直接染料	(172)
第三节 以三嗪环为连接基的偶氮金属络合直接染料	(180)
第四节 以二苯乙烯二磺酸为连接基的偶氮金属络合直接 染料	(184)
第五节 其它类别连接基所形成的偶氮金属络合直接染料	(191)
第六节 含有杂环组分的偶氮金属络合直接染料	(203)
第六章 偶氮金属络合活性染料	(210)
第一节 概述	(210)
一、偶氮金属络合活性染料的发生与发展	(210)
二、偶氮金属络合活性染料的活性基团	(211)
三、偶氮金属络合活性染料的发色系统(母体染料)及络合 中心金属	(216)
四、染料与纤维的反应	(216)
第二节 偶氮铜络合活性染料	(219)
一、单偶氮铜络合活性染料	(219)
二、双偶氮铜络合活性染料	(231)
第三节 偶氮络络合和钴络合活性染料	(242)

一、对称1:2偶氮络络合和钴络合活性染料	(242)
二、不对称1:2偶氮络络合和钴络合活性染料	(254)
三、双偶氮1:2偶氮络络合和钴络合活性染料	(260)
四、既能染纤维素纤维也能染蛋白质纤维的偶氮络合金属 活性染料	(262)
第七章 偶氮金属络合冰染染料	(271)
第一节 概况	(271)
第二节 金属络合冰染染料的近期发展	(274)
一、含杂环胺类的冰染色基	(274)
二、金属络合三环冰染染料	(285)
第三节 凡立啞琴色基和纳夫妥-AS-FGGR 色酚	(304)
一、冰染染料的新色基——凡立啞琴	(305)
二、新型金属络合冰染艳绿色酚——纳夫妥AS-FGGR	(307)
第八章 偶氮金属络合染料的其它类别	(310)
第一节 偶氮金属络合分散染料	(310)
一、概述	(310)
二、不具有水溶性基团的1:2金属络合偶氮染料	(310)
三、1:1偶氮金属络合分散染料的举例	(312)
第二节 偶氮金属络合皮革染料	(313)
一、概述	(313)
二、铜络合物	(314)
三、铬络合物	(317)
四、钴络合物	(322)
五、铁络合物	(323)
六、能与两种以上的金属络合的络合染料	(325)
第三节 偶氮金属络合溶剂染料	(335)
一、概述	(335)
二、简单的能溶于有机溶剂的络合染料	(336)
三、酸性络合染料与某些碱性染料共沉淀盐的溶剂染料	(336)
四、《染料索引》第三版上公开的几个金属络合溶剂染料	(337)
五、近期的络合金属溶剂染料	(341)
第四节 金属表面着色的金属络合染料	(371)
第九章 甲臌金属络合染料	(379)

第一节 甲腈化合物的命名	(379)
第二节 甲腈化合物的制备方法	(381)
一、重氮盐和芳胺的反应	(381)
二、含有活泼亚甲基或甲川基化合物与重氮盐的反应	(382)
三、其它合成方法	(386)
第三节 甲腈化合物的性质与结构	(386)
一、一般物化性质	(386)
二、互变异构现象	(389)
三、光变异构现象	(395)
第四节 甲腈金属络合染料的形成与结构	(398)
第五节 甲腈金属络合染料的类别	(406)
一、酸性染料	(406)
二、直接染料	(407)
三、中性染料	(408)
四、冰染染料	(409)
五、活性染料	(409)
六、分散染料	(412)
七、阳离子染料	(413)
八、聚丙烯染料	(414)
第六节 甲腈金属络合染料的结构与颜色的关系	(414)
一、金属离子的影响	(416)
二、螯合基的影响	(416)
三、中心碳原子上的取代基的影响	(417)
四、N,N'-二芳核上其它取代基的影响	(417)
第七节 甲腈金属络合染料实例简介	(430)
第十章 氮甲川金属络合染料及颜料	(440)
第一节 概述	(440)
第二节 氮甲川金属络合染料	(445)
一、1:1和1:2氮甲川金属络合染料	(445)
二、混合氮甲川金属络合染料	(447)
第三节 氮甲川金属络合颜料	(452)

一、单氮甲川金属络合颜料	(452)
二、双氮甲川金属络合颜料	(458)
三、四氮甲川金属络合颜料	(469)
四、其它类型氮甲川金属络合颜料	(471)

第一篇 总 论

第一章 绪 论

第一节 金属络合物的概念

一、原子化合物、分子化合物和金属络合物

在原子价理论和结构理论建立之后，所有的化合物被化分为两类，凡可用原子价理论解释的，称为原子化合物或简单化合物；不能包括在原子价理论范畴中的化合物，即由一些简单化合物加合而成的产物，称为分子化合物或高级化合物。分子化合物的范围很广，络合物是属于分子化合物范畴之内的。

例如：硫酸铜(CuSO_4)是一个二价铜的正离子和一个二价的硫酸根负离子按照原子价理论结合形成的一个化合物。它应属于原子化合物或简单化合物；而 $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)\text{SO}_4$ 化合物其中四个氨分子的引入，不符合原子价理论，它是由硫酸铜溶液中加入氨水溶液形成的，即由简单化合物加合的产物，所以应归于分子化合物或高级化合物。实际上它是一络合物。

在 $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)\text{SO}_4$ 络合物中，当加入稀的强碱溶液，既不能析出氢氧化铜沉淀，也无氨气放出，这说明其中的二价铜离子和氨气分子不同于一般自由的铜离子(Cu^{2+})和氨分子，它们是紧密地“络合”在一起的。由化学和物理方法研究证明， $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)\text{SO}_4$ 络合物无论在固体状态还是在溶液中都能独立存在。而 $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$ 离子称为络离子。

根据以上事实，可以给络合物下一定义：络合物是一类确定的分子化合物，在它的组成的加合作用中生成荷正电的（或荷负电的）复杂离子，这些离子既能存在于晶体中，也能存在于溶液

中,有时络合物可以是中性分子。

金属络合物大量存在于无机和有机化合物之中。如银氨络离子: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、亚铁氰化钾, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、乙二胺合钴: $[\text{Co}(\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_3]^{3+}$ 、蔡塞盐: $[\text{CH}_2=\text{CH}_2 \cdot \text{PtCl}_3]$ 、

8-羟基喹啉合铝: $\text{Al} \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \text{N} \end{array} \right]_3$ 羰基镍: $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 等等。从

这些络合物中可以发现:

(1) 金属离子 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Fe^{2+} 、 Co^{3+} 、 Pt^{2+} 、 Ni^{2+} 等均可提供成键的空的价电子轨道;

(2) NH_3 、 $-\text{CN}^-$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{Cl}^-$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{N}^-$ 、 CO 等分子和离子中都含有孤对电子, 如 $:\text{NH}_3$ 、 $:\ddot{\text{Cl}}:^-$ 、 $:\text{C}\equiv\text{N}:^-$ 、 $-\ddot{\text{O}}:^-$ 、 $:\text{N}^-$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $:\text{C}\equiv\text{O}:$

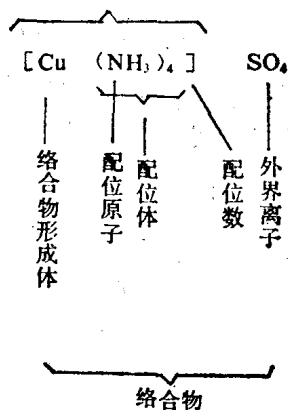
(3) 金属离子或原子与两个或两个以上的具有孤对电子的分子或离子形成稳定的结构单元, 如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 等。应该指出的是 $\text{K}[\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{PtCl}_3]$ 络合物, 其中乙烯分子没有孤对电子, 但它含有 π 键电子, 乙烯分子通过 π 键的电子云和 Pt^{2+} 离子络合。

通过上述分析, 就结构而言, 金属络合物的定义如下: 凡是由两个或两个以上含有孤对电子或 π 键电子的分子或离子, 与具有空的价电子轨道的中心离子或原子结合而成的结构单元称为“络合单元”。带有电荷的络合单元, 叫作络离子。络离子与带有异性电荷的离子组成的中性化合物, 叫作络合物。不带电荷的络合单元, 本身就是中性化合物, 也叫络合物, 如 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 。

二、金属络合物的组成和命名

金属络合物中, 各部分的组成和名称用下页图表示。位于方括号内的, 称为络合物的内界(内配位层); 位于方括号外的, 称为络合物的外界(外配位层)。外界离子也称为补偿离子, 与一般

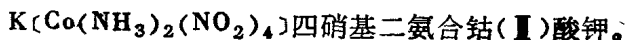
的自由离子性质相同。络合物的内界是由络合物形成体(中心体)简称中心金属离子或原子和配位体组成,配位体中含有孤对电子的原子称为配位原子(键合原子),配位体的数目称为配位数,由于络合物形成体与配位体相互络合,形成一个整体,所以,处于内界的离子和分子与一般的自由离子和分子是不相同的。



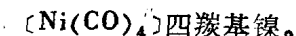
络合物的组成比较复杂,它的命名也是比较困难的。如果,络合物的外界是一个酸根的简单离子,即称为某化某;若酸根是一个复杂的阴离子,则称为某酸某。络合物的命名复杂在于络合物的内界。处于络合物内界的络离子的命名,一般把配位体放在前面,有不同配位体时,把阴离子配位体放在前面,中性配位体放在后面,然后用“合”与络合物形成体的元素名称联在一起,在形成体后面加一括号,注明中心离子的价数,如:



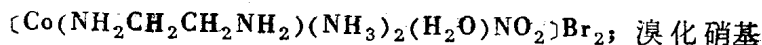
如果络合物的内界是一络阴离子,外界是一金属离子时,其命名如下:



如果为中性络合物:

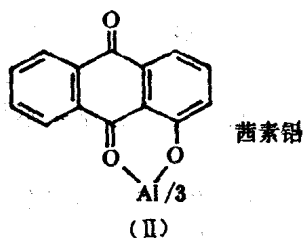
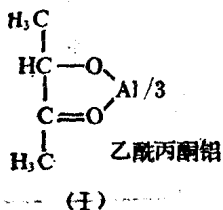


如果配位体中有两种以上中性分子存在时,一般将原子数较多的分子放在前面,比较普通的分子放在后面。如:

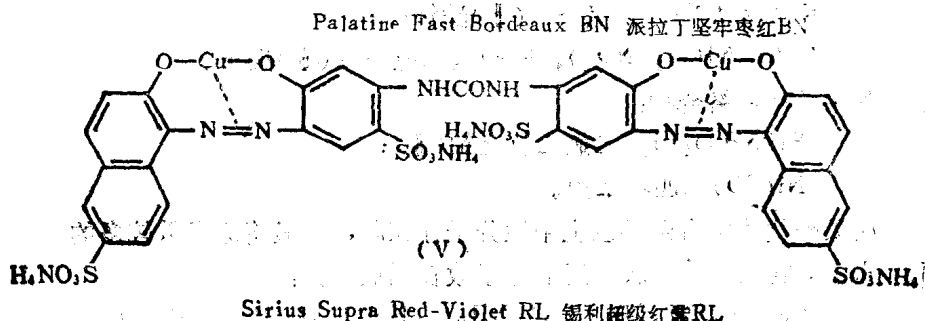
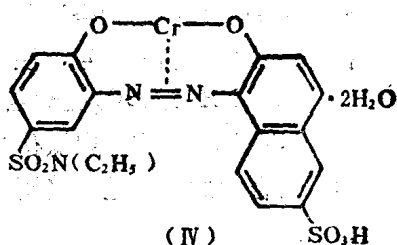
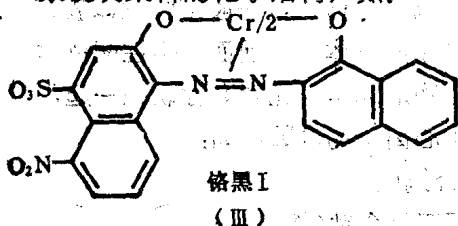


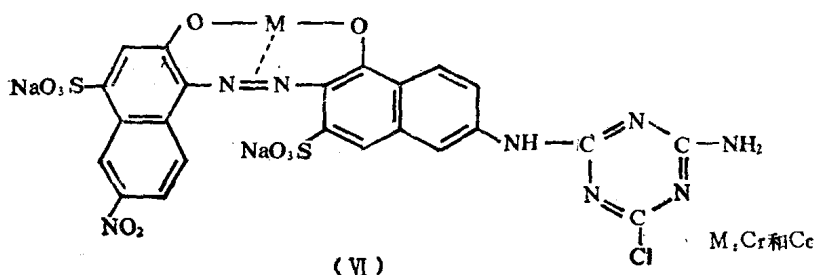
乙二胺二氨水合钴(Ⅱ)。

但一些常见的络合物都有习惯的简单称呼,如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 称为铜氨络离子, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 称为亚铁氰化钾等等。配位体是有机化合物时,其命名主要在于标明配位体的结构,有的惯用配位体的商品名称。如:

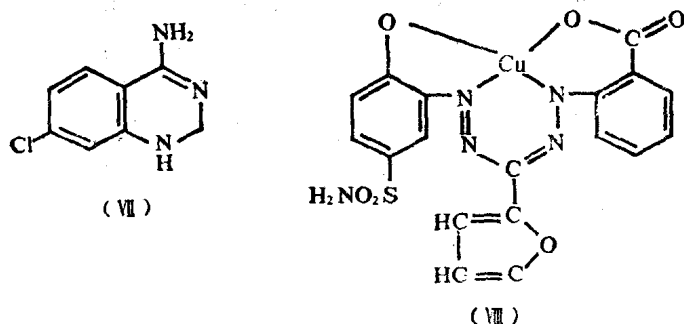


金属络合染料的结构复杂,其命名更难于采用上述方法,一般使用商品名称,未商品化的染料,采用有机化合物的命名,用来说明染料的化学结构,如:





Cibacron Black FBG-A 汽巴克隆黑 FBG-A

Variogen Base I 凡立
曜琴贝司(色基) IN-(2-羧基苯基)-N'-(2-羟基-5-磺酰胺
基苯基)-C-呋喃基甲腈铜络合物

第二节 金属络合物和金属螯合物

络合物是由两个或两个以上含有孤对电子或 π 键电子的分子或离子与具有空的价电子轨道的中心离子或原子结合成稳定的结构单元。广义地讲,络合物是由一定数量的配位体整齐地“络合”在络合物形成体的周围而形成的化合物。由于络合物的配位体和形成体之间形成了配价键,所以也称为配位化合物。

在络合物中,这一定数量的配位体之间没有价键相连,配位体只与中心金属离子或原子所键合,它是通过配位原子所含的孤对电子或 π 键电子与具有空的价电子轨道的中心离子或原子形成配价键而结合的。

参与形成络合物的配位体有时为一取代基,因此也称为络合

基或配位基。在络合物中配位体或络合基只有一个配位原子，与络合物形成体只能形成一个配价键，所以为一价配位体或一价络合基。

螯合物即螯形络合物的简称，亦称内络合物。它是由络合物形成体和含有多个配位原子的配位体，形成多个配价键而构成的具有环状结构的一类化合物。含有多个配位原子的配位体，能够形成多个配价键；因此，称为多价配位体，也称为螯合剂。在螯合剂中的配位原子的数目，即为螯合剂的价数，一般用“啮”表示。如含有两个配位原子，称为二啮螯合剂，如含有叁个配位原子，称为三啮螯合剂以此类推。

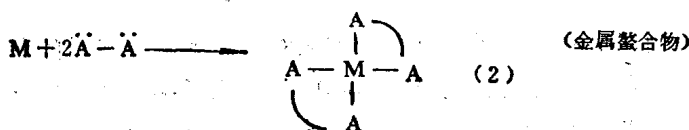
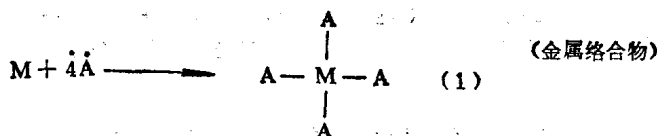
金属络合物和金属螯合物可用下面的通式表示之：

M：金属离子或原子

$\ddot{A}$ ：一价络合基（配位体）

$\ddot{A}-\ddot{A}$ ：二啮螯合剂

$\ddot{A}-\ddot{A}-\ddot{A}$ ：三啮螯合剂



由此看出，络合物和螯合物之不同在于螯合物中形成了螯环（环构），但它也是络合物中的一类，具有络合物的一般共性；因具有环形结构的特点，所以螯合物还有其特性。如螯合物的稳定