



国外优秀科技著作出版专项基金资助

色素化学

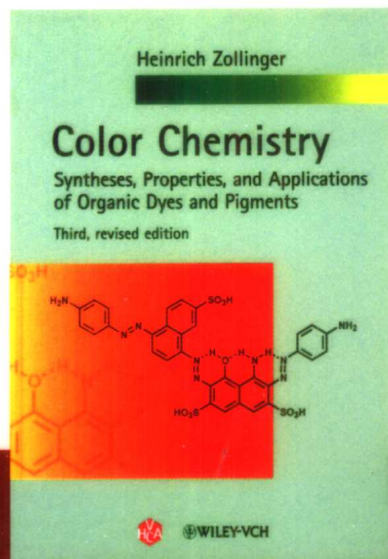
有机染料和颜料的合成、性能和应用

(原著第三版)

[瑞士] 海因利希·左林格 Heinrich Zollinger 著

吴祖望 程侣柏 张壮余 译

Chemical Industry Press



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

TQ610
Z993



国外优秀科技著作出版专项基金资助

色素化学

有机染料和颜料的合成、性能和应用

(原著第三版)

[瑞士]海因利希·左林格 著
吴祖望 程侣柏 张壮余 译



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

色素化学: 有机染料和颜料的合成、性能和应用: 第 3 版/[瑞士]左林格 (Zollinger, H.) 著; 吴祖望等译. —北京: 化学工业出版社, 2005.8

书名原文: Color Chemistry

ISBN 7-5025-7563-4

I . 色… II . ①左… ②吴… ③程… ④张… III . ①色素-应用-合成染料
②色素-应用-有机颜料 IV . ①TQ610②TQ620

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 098090 号

Color Chemistry, Third edition/by Zollinger

ISBN 3-906390-23-3

Copyright © 2003 by Verlag Helvetica Chimica Acta AG. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published jointly by Verlag Helvetica Chimica Acta AG. and Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA.

本书中文简体字版由 Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA. 授权化学工业出版社出版发行。

未经许可不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2004-3774

色 素 化 学

有机染料和颜料的合成、性能和应用

(原著第三版)

[瑞士] 海因利希·左林格 著

吴祖望 程伯柏 张壮余 译

责任编辑: 白艳云 杜春阳

责任校对: 凌亚男

封面设计: 潘 峰

化 学 工 业 出 版 社

材料科学与工程出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

http://www.cip.com.cn

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 28¼ 字数 581 千字

2005 年 10 月第 1 版 2005 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7563-4

定 价: 65.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

内 容 提 要

《色素化学》(原著第三版)是瑞士著名化学家 H. Zollinger 教授在第一版和第二版基础上全面补充的新版本。全书共 16 章,全面系统地介绍了纺织及其他领域应用的各种染(颜)料以及近年来迅速发展的高科技领域应用的功能性色素的基础理论、合成及应用。书中提供最新有关的参考文献 1479 篇次。

本书适于作为高等学校研究生和本科生的教学用书和教学参考书,并且是从事精细化工、染料和中间体工业;纺织、染整工业;光电、图像数据记录系统等相关领域的科技工作者的重要参考书。

译者前言

原瑞士联邦理工学院 Heinrich Zollinger 教授系应用化学领域国际上最著名的学者之一，曾任国际应用化学学会理事长。在染料化学领域有极深造诣，硕果累累，曾于 1983 年来华讲学，深受国内学者欢迎。《色素化学》一书在 20 世纪 80 年代出版第一版，平均 10 年增补改版一次，2003 年出版的第三版原文已达 600 多页。我们有幸仔细阅读了上述各版本，尤其是最新的第三版，深为该书丰富的内容、特色所折服。

译者认为该书具有下列特点。

(1) 广度 迄今为止，还没有一本有关色素化学领域的专著，既能包括传统染料和颜料，又兼蓄功能色素；涉及面如此之广、又对原理论述得如此深入浅出的专著出现。书中纵向涉及了每一类色素的历史、现有水平及发展；横向涉及染料的合成化学及应用原理。该书对了解色素化学发展的现状和方向极有裨益。

(2) 深度 书中对每类色素的合成和应用化学做了深入的探讨。以偶氮染料为例，从重氮组分的酸碱预平衡，到偶合组分的预平衡，分析合成工艺、主副反应产物的比例等，其中很多内容是作者毕生研究的所得，对了解重氮化、偶合反应本质及指导生产有非常珍贵的实际意义。其他如第 9 章中对黑色染料的结构设计、第 14 章中关于染料光解和耐光牢度的分析、第 7 章中关于金属络合偶氮染料立体化学的讨论等，就其独到的视角的深度均为当前文献资料中少见。

(3) 学风和文风 书中收集了有关文献 1479 篇次，大多是近年该领域的最新资料。Zollinger 教授以其灵敏的科学预见在原序中即明确地指出了超分子化学对色素化学的合成及应用的指导作用。学科的发展越来越证明了这一科学论断的正确性。尤为可贵的是书中对于文献的运用不是平铺直叙的介绍，而是高屋建瓴地进行客观地评价。例如，对于计算化学的作用，书中既肯定了“如今，对于任何有机化合物的波长和消光系数的常规而可靠的计算已成为可能”，但对“新发色体的研究已不需要依靠机遇和大量的有机合成。一支笔、一页纸、一个富于创造的头脑及一台适用的计算机就能够做更多工作，而且非常经济”的论断，则持有保留态度。作者写道“我们并不完全同意上述看法”，并引用了另外两篇文献中“必须要以理论和实验‘共有’的特征作为新发现的基础”，以及“设想结构的计算光谱，通过实验来校验，是为正途”的观点。强调了实验化学的重要性。对于书中某些文献中的结论，作者也是站在高处予以评述，观点鲜明。对于某些色素的偶然发现，作者用了风趣的文笔道出了科学发明中偶然寓于必然的真理。这样严谨的学风和犀利的文风，使这本学术著作，有了强烈的吸引性和可读性。

正是这本专著的这些特点，强烈地吸引着我们，当化学工业出版社来征询是

否同意把它翻译成中文，介绍给国内的学术界和产业界时，我们把它作为一种义不容辞的责任应承下来。作为对学术界和产业界的一种回报。

全书 16 章，由吴祖望负责翻译第 1 章、第 2 章、第 6 章、第 7 章；程侶柏负责翻译第 13 章、第 14 章、第 15 章、第 16 章；张壮余负责翻译第 3 章、第 4 章、第 5 章、第 8 章、第 9 章、第 10 章、第 11 章、第 12 章。由吴祖望总校和统稿。翻译中对名词术语，尽量按有关词书中记载的名词、也兼顾国内应用的习惯。化合物命名在原书中多采用 IUPAC 标准命名法，我们考虑与国际接轨，在译本中大多照样译出，但考虑到中国读者的习惯，对于国内已通用的命名也加以标明（如 3-氧丁酸乙酯即乙酰乙酸乙酯）。企业名称和人名，除著名者外（如汽巴公司、爱因斯坦等），一般采用原文。对原书中个别疏漏之处，书中用“译注”的方式加以说明，这部分如有错误将由译者负责。

在翻译过程中大连理工大学姚蒙正教授审阅了偶氮染料一章，并提出了中肯的修改意见。在本书成稿后，我们请吴致宁、张蓍、吕荣文、陈跃文、胡旭灿、温卫东、李勤、吴国栋、杨希川、冯柏成、董振堂、卢圣茂等一批正在第一线从事教学、科研和生产的中、青年教授、副教授、博士和工程师们，作为本书初稿的第一批读者，分别对有关章节提出了很多有益的修正建议。研究生董振堂、卢圣茂对部分章节进行打印，我的助手林莉女士协助我做了大量的辅助性工作。可以说，这本书是上述人员共同劳动的结晶。在此谨致以最诚挚的谢意！

应该承认，译者在承接翻译任务后才发现，翻译过程的困难和压力比预期的要大。这主要来自两个方面。一方面来自业务。我们三人虽然都在染料教育和科技界都工作了 50 多年，但接触的领域仍有局限，另外对文字翻译的功底也有限；另一方面来自体力的因素。毕竟都已逾古稀，如此大的工作量，有时不得不承认有点自不量力，而况张、程两位教授在翻译过程前或中间，刚做完白内障手术。他们为本书的付出和敬业精神，令我十分敬佩。尽管如此，我们仍只能说是尽力了，译文中肯定仍会有疏漏甚至错误，请读者不吝指正。

最后必须要说的是，应该向三位译者的夫人感谢和致敬，没有她们的理解、宽容和支持，这本书无论如何是不可能完成的。

谨以此书献给中国的染料学术界和产业界！

大连理工大学教授

精细化工国家重点实验室 吴祖望

2005. 6 于大连

序

《色素化学》第一版和第二版的出版是十分成功的。(1987 年及 1991 年 VCH 出版社出版, Weinheim)。一方面是由于当时该方面通用的教科书不多;另一方面,在第一版和第二版中,作者在书中尝试了揭示色素化学在现代应用时,有机化学和物理有机化学学科中相互关系的特征。

本书的起源要追溯到作者早年作为工业化学研究工作者时,开始认识到从 Perkin 在 1856 年发现第一个合成有机染料马尾紫(mauve, 又称苯胺紫)以来所积累的实验数据的价值。我注意到,颜色化学家已经掌握了如此大量的开发、合成、分离和应用成千上万的染料和颜料的信息,并为此深受震动。然而在当时,这些知识只有一部分是系统的,并没有达到与更为广泛的科学界,如理论化学家、物理有机化学家和药物化学家所共享的程度。

尽管染色技术比染色化学本身成熟得多,数百年来,人们仍未能对控制这些过程的诸多要素做出解释。直到今天,也只有少数化学家认识到,织物和其他物质的染色,是超分子化学迄今为止最为广泛的技术应用。超分子化学这一术语是 J. M. Lehn 在 1988 年创造的,其含义是除共价键以外的弱的分子间作用的化学,如范德华力、偶极/诱导偶极作用、偶极/偶极作用、 π/π 相互作用以及氢键和库仑力等。

如今,功能性色素(或功能染料),即染料和颜料着眼于应用其内在的物理化学性质,而不是着眼于其可见的表现性能,已经在很多技术领域中取得极为重要的应用。其中,最早的这一类化合物,是用于使卤化银照相材料敏化范围拓宽到整个可见波长的菁类结构的增感剂。在最近的二十年内,开发了大量其他功能染料,特别是在信息贮存(例如光碟技术)和现代药物(例如光动力学治疗癌症)领域中,绝大多数是利用其光电性能。因此,在《色素化学》的第三修订版中,所有有关功能染料应用的信息的章节都被更新和扩充了。显然,功能染料代表了染料学科中一个令人神往和飞速发展的交叉学科领域。

功能染料技术方面的主要突破最早产生于日本。在 Z. Yoshida 和 T. Kitao 的倡议下,人们于 1989 年组织了第一届功能染料学术报告会。嗣后在 20 世纪 90 年代又举行了三届类似的学术研讨会。在 2002 年,接着在德国 Ulm 召开了第五届国际功能 π 电子体系的学术会议,该会议持续了 7 天,会上不仅有两位诺贝尔奖获得者 J. M. Lehn 和 A. J. Heeger 提供的主题报告,还有 42 篇大会报告,62 篇简短报告及 337 份墙展,内容基本上涵盖了现代 π 电子化学的各个方面,但涉及传统染料化学方面的材料很少。因而我又一次感到需要一本集传统色素化学和功能色素现代应用于一身适用的教科书。我确信,新的发现,即便是由偶发灵感的发现,都是产生于科学家们对其专业领域的历史和化学背景的清晰了解基

础之上的。其理由不难理解，要创新，至少要有懂得“什么是已经做过的”和“什么是原则上可以做到的”基本思维。于是，发明的产生更多地从偶然变为必然，即由偶然的巧合变为完全有准备的头脑中的灵感。很多实例都说明了上述观点情况，例如，Shirakawa 在研究多聚苯胺（polyaniline）的合成新路线时，发现了导电性犹如铜一般优良的有机导体。

有兴趣的读者可能已注意到本（原版）书封面的插图上一个经典的多官能团的黑色偶氮染料（黑）——Zambesi 黑 V 的结构。其原因有两方面：首先，从化学角度来说，黑，可与任何一个其他颜色一样看待；另一方面，即使合成染料化学已经历了 150 年以后，至今仍没有理想的在 400~700nm 波长范围内具有均匀地全吸收的染料或颜料可提供。在本书的 9.3 节，有关硫化黑 T 的内容中，单独就关于黑色色素的相当有限的文献进行了总结。

作者十分感谢原汽巴精细化工公司（Basel）的染料研究部负责人 Abul Iqbal 博士非正式地参与了选定章节的编写（文中已注明）；也向德国哥廷根大学的 Wolfgang Lüttke 教授多年来不断提出有益的建议和有成效的讨论致以深切的谢意。感谢 Verlag Helvetica Chimica Acta（Zurich）出版公司总经理 M. Volkan Kisakürek 博士亲身关怀本书的出版。特别要感谢 Peter M. Willimann 博士以我从未遇到的细心帮我编辑了手稿。最后，要感谢 Martha Kalt 女士为我一次次地打印了大量的手稿。

Heinrich Zollinger

海因利希·左林格

Küsnacht——苏黎世，2003. 7. 17

目 录

第 1 章 导论	1
1.1 色素分类	1
1.2 染料和颜料的历史	4
1.3 色素的生产	8
参考文献	10
第 2 章 有机化合物的颜色	12
2.1 颜色的基本概念	12
2.2 化学结构与颜色之间的经验关系	14
2.3 描述色素光吸收和其他性质的理论化学方法	15
2.4 荧光和磷光	25
2.5 染料光吸收的定量描述	28
2.6 取代基位置对芳香化合物光谱的影响	34
2.7 色度学和色觉	37
参考文献	46
第 3 章 多烯与多次甲基染料	50
3.1 概述	50
3.2 类胡萝卜素染料	51
3.3 多次甲基染料的结构	54
3.4 多次甲基染料的工业制备方法	62
3.5 多烯化合物的合成	64
参考文献	71
第 4 章 二芳次甲基与三芳次甲基染料及其氮杂同系物	75
4.1 结构概况	75
4.2 二芳次甲基染料与三芳次甲基染料的合成	78
4.3 带有杂原子桥的二芳次甲基和三芳次甲基染料	82
4.4 二芳次甲基染料的氮杂化合物	82
参考文献	90
第 5 章 氮杂 [18] 轮烯化合物	92
5.1 氮杂 [18] 轮烯型天然染料	92
5.2 酞菁色素的结构和光谱性质	104
5.3 酞菁色素的制备	109
参考文献	117
第 6 章 硝基及亚硝基染料	122

参考文献	123
第7章 偶氮染料和偶氮颜料	124
7.1 偶氮染料的命名	124
7.2 芳香胺和杂环芳香胺的重氮化及重氮化合物的平衡	125
7.3 偶合反应	129
7.4 芳香偶氮化合物的其他合成方法	137
7.5 偶氮化合物特性	139
7.6 阴离子单偶氮染料	144
7.7 分散偶氮染料	145
7.8 冰染染料	149
7.9 阳离子偶氮染料	150
7.10 金属络合单偶氮染料	152
7.11 金属络合偶氮染料的立体化学	160
7.12 直接染料	163
7.13 活性偶氮染料	167
7.14 偶氮颜料	178
参考文献	182
第8章 蒽醌染料及蒽醌颜料	189
8.1 概述	189
8.2 醌/氢醌还原-氧化体系	190
8.3 蒽醌族染料	192
8.4 取代的蒽醌染料的合成概况	198
8.5 取代的蒽醌染料的颜色与结构	205
8.6 离子型蒽醌染料	207
8.7 取代的蒽醌分散染料	208
8.8 取代的蒽醌还原染料	209
8.9 与蒽醌相关的高度稠合还原染料	210
8.10 由茚及其他多环芳香化合物衍生的色素	219
8.11 还原染料的应用	225
8.12 还原染料隐色体硫酸酯	228
8.13 蒽醌颜料	230
8.14 吡咯并吡咯二酮颜料	242
8.15 其他含蒽基与蒽基有关的色素	252
参考文献	255
第9章 硫化染料	261
9.1 硫化染料的分类与化学结构	261
9.2 硫化染料的工业生产	262
9.3 硫化黑T及对黑色色素的总体看法	264

参考文献	267
第 10 章 荧光增白剂	268
10.1 光学原理	268
10.2 主要化合物的类型	269
10.3 合成方法	272
参考文献	277
第 11 章 染料的应用	278
11.1 染料应用的工艺概况	278
11.2 染色的物理-化学及染色原理和机理介绍	280
11.3 染色平衡体系	285
11.4 染色动力学	292
11.5 染料缔合	297
参考文献	299
第 12 章 有机颜料的应用	303
12.1 概述	303
12.2 颜料的物理特性的调整	305
12.3 颜料应用的工艺概况	311
参考文献	313
第 13 章 色素的光、热、电化学反应	315
13.1 概述	315
13.2 溶液中染料的光化学	315
13.3 着色高分子材料的光化学产物	321
13.4 影响着色高分子材料耐光牢度的化学和物理因素	322
13.5 荧光增白剂的光化学降解	328
13.6 高分子材料的光降解或光稳定	329
13.7 光致变色 (photochromism)	332
13.8 热致变色 (thermochromism)	343
13.9 化学发光 (chemiluminescence)	346
13.10 电致发光 (Electroluminescence)	349
13.11 太阳能转化用染料	353
13.12 染料激光	359
参考文献	364
第 14 章 图像及数据记录系统用色素	371
14.1 卤化银照相用全色增感染料	371
14.2 经典的彩色照相用染料	372
14.3 染料转移照相	376
14.4 偶氮成像系统	379
14.5 电子照相	380

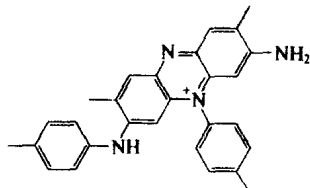
14.6	液晶显示用二色性 (Dichroic) 染料	383
14.7	数据记录光盘用染料	386
14.8	其他图像和数据记录系统	388
14.9	无碳复写纸用色基	392
	参考文献	394
第 15 章	生化、生物、医学及分析化学用染料	398
15.1	概述	398
15.2	生物着色	398
15.3	生物学和医学中的荧光	402
15.4	染料亲和色谱	404
15.5	分析化学中作为滴定指示剂用染料	407
15.6	有色及荧光离子载体	409
15.7	鉴别溶剂特性的溶剂变色染料	412
15.8	用于治疗目的色素颜色的特殊应用	414
	参考文献	419
第 16 章	色素的分析、生态学和毒理学	423
16.1	色素的提纯与分析	423
16.2	色素的环保评估	424
16.3	色素的毒理学概况	427
16.4	食用色素	429
	参考文献	432
	染料、颜料名称索引	435

第 1 章 导 论

1.1 色素分类

色素的特征在于具有在可见光区 (400~700nm) 吸收或发射光的能力。从欧洲 (西班牙的 *Altamira*、法兰西的 *Grotto Chauvet*)、非洲 (津巴布韦)、古埃及洞穴的岩画中和中国西安的兵马俑都可反映出, 人们从史前年代就已应用天然色素。上述埃及和中国的遗址尤为令人瞩目, 因为在此发现了最早的合成颜料——被称为埃及蓝 ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$)、中国蓝 (汉蓝, $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$) 和中国紫 (汉紫, $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$), 其结构和生产近年来已被详尽地研究过^[1]。这显然表明, 颜色过去、曾经、现今仍然在人类学、心理学、审美、功能和经济等诸方面对人类社会的影响^[2]。

1856 年, Perkin 发现了马尾紫 (mauve, 或苯胺紫), 这标志着现代合成染料工业的开始 (参见 1.2 节)。在此后的 145 年内, 人们合成了几百万个不同的有色化合物, 并随着时间的推移, 约 15000 个色素实现了工业规模的生产。因而, 对于如此庞大的色素家族进行分类是必要的。



按照化学结构, 色素可分为无机物、有机物。这两类又可进一步分别划分为天然色素和合成色素。后面这种进一步细分从现在来看已不太重要了, 因为很多天然色素已可由合成方法来生产。

另一种更重要的分类方法是把色素 (color) 分为染料 (dye) 和颜料 (pigment)。这两个术语应用时常常被混淆了, 特别是颜料, 有时被看作是各种类型染料中的一种类型。颜料实际上是由不溶于所应用介质的小颗粒组成 (参见 12.1 节); 或者说, 颜料必须通过另外的化合物附着在基质上, 例如油墨中的聚合物、塑料、熔融物等。而染料则全部或至少部分溶解在一种液体中, 然后应用于各种基质 (如纺织、皮革、纸张、毛发等)。与颜料相比, 染料必须对所染色基质具有一种特定的亲和力。

染料和颜料被混淆的理由的部分解释是: 首先, 术语“染料”和“染色”比

更专业化的术语“颜料”和“色素”更为公众所熟知；其次，绝大部分有机颜料的化学性能和结构与染料十分相近。例如，还原染料在其应用后，应用在基质上就是以颜料状态而存在的。

本书中，只涉及有机色素。第1章介绍了有机染料的历史和全球生产概况。第2章讨论了颜色的物理化学背景、色觉的生物学和色度学应用的科学基础。在第3章~第9章中，研究了不同类别染料的结构和合成。首先讨论的是以含有一连串共轭的次甲基为特征的、有给电子、吸电子取代基或无取代基取代的多烯和多次甲基染料。以后几章中，所讨论的结构将越来越复杂，包括环构或含氮的体系，例如一类较大的偶氮染料。最后，除共轭的次甲基体系之外，讨论了羰基和含硫桥的色素（羰基染料和硫化染料）。

在第10章中，介绍了荧光增白剂。化合物吸收可见光取得能量，然后可以各种方式（例如荧光）释出，（参见2.4节）。这一作用被用于荧光色素中，特别是荧光增白剂。当用于某一指定基质的表面时，这些在近紫外吸收并在可见区发射的染料，能给出强烈的色觉增强感。

染料也可以着色为基础来分类，即按应用方法或应用领域来分类。在第11章中，主要涉及纺织用传统染料应用时的物理化学现象。第12章讨论了与颜料着色相关的应用问题。需要指出的是，有色物质在化学结构分类和着色分类上有时是重叠的，事实上，某一类化学结构的染料仅含有一种应用分类的染料是很罕见的，反过来也如此。

最后的第13章~第16章，讨论了与高技术有关染料的物理过程应用，例如，激光用的色素，液晶显示器，太阳能转换，照相和复写技术，化学分析、生物化学、生物、药物和食品工业用色素等。上述这些色素，在20年前创造了一个术语，“功能染料”，这一术语一般是用来表述并非以大宗材料着色为目的，所开发的基于共轭 π 电子体系的发色体的色素。这一领域在19世纪已开始建立，当时发现了最早用于非染色目的染料，是用于使卤化银在较宽波谱区段进行敏化的增敏剂。

所谓活性染料（反应性染料）的化学术语是指带有反应性基团能与适宜的基质形成共价结合的有色化合物。从原理上说，其母体可由所有有色化合物衍生，但实际上，有价值的活性染料的母体化合物主要是：a. 三苯（并）二噁嗪类；b. 氮杂轮烯（酞菁）类；c. 偶氮类和d. 蒽醌类衍生物（依次参见第4.4，第5.2，第7.13及第8.6节）。

当按染色（着色）方法分类时，可依据其被染色的基质是蛋白质纤维、纤维素纤维或聚酰胺纤维，将染料划分为阴离子染料、直接染料和分散染料。虽然某些活性染料可以染不同纤维，但是其他属于同一类化学结构的染料只适合染某种单一的纤维。

染料和颜料用于大规模着色目的（例如纺织纤维的染色，颜料对塑料的着色，涂料，印墨，液状着色剂等），收集量最丰富的图书是《染料索引》（C. I.）^[3]。但该书并不记载色素非着色目的的应用。

在《染料索引》第三版第一部分中,色素分为下述几类:酸性染料,媒染染料,碱性染料,分散染料;天然染料或颜料;食品或皮革着色剂;直接染料,硫化染料,还原染料(瓮染料),活性染料;显色色素部分包括显色染料,冰染重氮组分(色基),冰染偶合组分(色酚),快色素类[●],氧化染料色基,光学增白剂,中间体产物,显色剂及还原剂。这些不同类别的色素可进一步以颜色分类:即黄、橙、红、紫、蓝、绿、棕和黑。此外,第一部分还包括应用方法、用途、主要牢度性能及其他有关数据。

在《染料索引》第二部分中,提供了结构式、制造方法、参考文献和专利。

在《染料索引》第三部分中,记录了制造商名称的缩写,C.I. 普通分类名称(C.I. Generic Name,如下所述)和商品名索引。在1976年、1982年、1987年和1997年,出版了第三版的补编和单独的颜料及溶剂染料卷。此外,至2000年为止还出版了季度补充版本和修正版。

在2002年,名为《染料索引国际版》的第四版出版了,这是一个在互联网上不断更新数据库的在线版本(<http://www.colour-index.org>)。第一部分包括在2000个C.I. 分类名称下约12000个颜料和溶剂染料产品。第四版不提供印刷版。

在染料索引中,每个染料或颜料,都有基于着色和化学分类的两种编号^[4]。一种与应用领域或着色方法相对应,即所谓C.I. 普通分类名称。例如,阴丹酮(Indanthrone,又称蓝蒽酮)的普通分类名称为C.I. 还原蓝4(参见第8.9节)。另一种编号被称做C.I. 结构编号,例如,上述的阴丹酮的结构编号为69800。当某一色素被用作染料又被用作颜料时,其在C.I. 上结构号相同,但C.I. 普通分类名称不同。例如阴丹酮以颜料生产时,叫做颜料蓝60。对应于这一特定色素在销售时,《染料索引》第一部分列出了约32个商品名称,例如Indanthrene 蓝RS, Cibanonel 蓝RSJ, Mikathrene 超细蓝RSN等。

在一个C.I. 普通分类名称下,所有提到的商品染料或颜料都具有相同的化学结构。这些不同的产品不能说是完全相同的,因为它们可以具有明显不同的晶体结构(对颜料来说,这是十分重要的)、颗粒大小(颜料,分散染料或还原染料)、助剂或杂质。

对于所有在《染料索引》上注册的色素,不管是历史上的名字还是已知化合物,C.I. 普通分类名称都将随其登记时同时给予,但C.I. 结构编号则在此处并不指明,因为对于所有讨论的化合物几乎都给出了结构式。

《染料索引》是英国染料和染色化学家学会与美国纺织化学家和染色化学家协会联合出版的。毋庸置疑,这是一部由几代有志的英美化学家奉献的极具价值的工具书。1988年,日本化学家开始类似地在光-电学方面应用的色素进行系统分类^[5]。该汇编包括了约2700个化合物,但后来没有继续下去。

● azoic component, 中国国内称为快色素染料,是一类稳定重氮盐与色酚混合的染料。(译注)

1.2 染料和颜料的历史

在史前时期,人们已能用来自植物和动物(相对较少)的天然物质染毛皮、纺织物和其他物质。古埃及的象形文字曾描述了如何提取及应用天然染料。岩画表明了那时的人们已会应用颜料,尤其是无机颜料^[6]。总的来说,这项古老的技术,经历了几千年的发展,形成了颇为复杂的染色技术,生产了高质量的产品。在那些古老的色素中,下列这些是特别值得注意的:由靛蓝(欧洲的靛族植物)和靛草(亚洲原生植物)提取的靛蓝;腓尼基人发明的从一种紫蜗牛腺体中萃取的古绛紫;由非洲引入的茜草榨汁制取的茜红,基于此得到了土耳其红(Turkey Red)。

1771年, Woulfe 成功地将靛蓝用硝酸处理制得了苦味酸。虽然这一化学转化迈出了合成色素重要的第一步,但发色强度很高的苦味酸只是偶尔用来染丝,并未工业化。

1856年, William Henry Perkin 在伦敦的皇家化学学院 August von Hofmann 教授的指导下,试图由重铬酸钾氧化烯丙基甲苯胺生产当时惟一的有效的抗疟药喹宁(该药曾由 von Hofmann 从煤焦油中得到)。但在 1856 年时,只知道其分子式,而不知其结构式,其假设的反应方程式如下:



当然, Perkin 合成含有复杂脂环结构的喹宁并没有成功,这一使命直到 88 年后由 Woodward 和 Doering 才得以完成^[7]。但是, Perkin 却由此对其他基于煤焦油产物(包括苯胺和甲苯胺混合物)的化学反应研究产生了兴趣。他发现上面反应得到的粗产品,在甲醇中可得到一个很深的带蓝光的紫色溶液,用此溶液染丝颜色丰满,漂洗不脱色,且暴露在日光下一周以上不褪色。他决定将此发现申请了专利并生产这种色素。在 1856 年 8 月 26 日授予 18 岁 Perkin 的专利号为 B. P. 1984。Perkin 在他父亲的资助下,几个月后在伦敦郊区建立了 Perkin & Son 工厂。这个被称为马尾紫(Mauve 或 Mauveine)的新染料的生产大获成功,它成为法国皇后 Eugenie 和英国 Victoria 皇后最宠爱的颜色。Perkin 瞬即变成年收入约 60000 英镑(相当于现在 300 万英镑)的富翁^[8]。之后,德国的染料企业生产不断稳定地增长,渐渐控制了市场。因此, Perkin 在 1873 年卖掉了他的工厂,此后在他私人实验室里集中研究化学。Travis^[9]和近期的 Garfield^[10]深入地研究了 Perkin 不平凡的一生。马尾紫,又叫苯胺紫, Perkin 紫,后来弄清了原来是一种二噻结构的染料。

马尾紫在丝上鲜艳的颜色吸引和刺激了其他化学家进行类似的实验。例如, 1859 年 Verguin 开发了品红, 1858 年 Griess 发现了重氮化合物,从而打下了现在流行的最大一类合成染料——偶氮染料发展的基础。第一个真正的偶氮染料是在 1861 年和 1863 年开发的(参见 7.1 节)。继而在 1875 年开始, Caro 和 Witt 用重氮化、偶合法生产偶氮化合物。第一个完全通过合成得到的有机颜料称做

Para 红 (C. I. 颜料红 1)。它是由 Meldola 在 1885 年合成的。第一个所谓“颜料色淀”是 1899 年 Julius (BASF) 开发的 Lithol 红 R (C. I. 颜料红 49: 1), 实际上它是水溶性偶氮染料用重金属盐 (BaCl_2) 沉淀而得的颜料。

在发现马尾紫的同年, 1856 年, Williams 分离得到了第一个多次甲基染料花菁 (Cyanine)。奇怪的是最初很少有染料教科书上提到它, 这有可能与此化合物开发后, 没有立即作为以染色为目的商品染料使用有关。在很多年以后, 由于它使卤化银增感的性能, 使之在照相工业变得重要起来^[11]。

在 Kekulé 于 1858 年关于碳的四价和 1865 年苯的结构基础理论研究之后, 更为复杂的制备天然染料和合成染料的道路被打开了。最早获得巨大成功的是 1868 年对于茜素 (1,2-二羟基蒽醌) 结构的阐明和从茜素合成土耳其红——Graebe Libermann 应用的一个金属络合染料 (参见 8.1 节)。靛蓝的结构阐明和合成 (Baeyer, 1883 年; Heumann, 1890 年) 经历了几十年的时间 (参见 8.1, 8.3 节)。在进入 20 世纪的前夕, Vidal 开拓了硫化染料的新领域 (参见第 9 章); 同时, 在 1901 年 Bohn 发现了第一个蒽醌系还原染料蓝蒽酮的特性 (参见第 8.9 节)。

20 世纪上半世纪在金属络合染料领域取得了若干重要成果: 例如, 中性染料 Neolan 染料 (1915 年), 酞菁颜料 (1936 年), 以及 Irgalan 系染料 (1949 年)。20 世纪 20 年代, 疏水纤维的染色问题因应用分散染料而得到解决 (参见 7.7, 8.7 节)。在第二次世界大战以后, 开发了若干用于颜料合成的新发色体, 如喹吖啶酮 (1958, 参见第 8.13 节), 吡咯并吡咯二酮 (DPP; 1983 年, 参见 8.14 节)。就在这段时间里, 出现了染羊毛用的活性染料 (1951 年) 和纤维素纤维用的活性染料 (1956 年, 参见 7.13 节)。

活性染料的发展说明了色素从纯实验合成转向以已知的发色体 (例如偶氮、蒽醌、氮杂多环化合物等) 研究染料与基质相互作用机制的总趋势。吡咯并吡咯二酮 (DPP) 颜料的发现是通过这种途径开发一类新颜料的鲜明例证。

我们通过对于科学发明必须考虑的一个重要现象来结束关于色素历史的评述。“神奇世界充满着科学发明的机遇 (Serendipity), 在处处存在着或多或少的巧合和机遇间发现了有价值的宝物。” Serendipity 这个词, 来自于英国作家 Horace Walpole 在 1754 年根据波斯童话改编的故事《三个王子奇遇记》 (“The Three Princes of Serendip”) 中衍生而创造的词汇。Serendip 是斯里兰卡的阿拉伯语名字, 故事是说三个斯里兰卡王子 “由于机缘巧合和其睿智, 总是在不经意中发现一些他们并不特意追求的事情”。

有意思的是, 确实有些偶然中发明的例子, 例如上述吡咯并吡咯二酮 (DPP 参见 8.14 节); 阳离子染料染聚丙烯腈纤维 (参见 4.4 节); 还有最近 Shirakawa 发明的通过聚多炔合成了有机高分子化合物导电性可与金属铜比美的功能色素 (参见 3.5 节), 由于这一 “偶然的机遇”, Shirakawa, MacDiarmid 和 Heeger 获得了 2000 年诺贝尔化学奖! 当然, 也有错过机遇 (serendipity) 的情况, 例如第一个铜酞菁的合成就是如此 (参见 5.2 节)。