

Шапкін В.П., Бушуєв А.С., Мороз О.В.

**СИНТЕЗ ОКСІАНТРАХІНОНОВИХ БАРВНИКІВ З АНТРАХІНОНУ КОКСОВОЇ СМОЛИ**

Згідно з результатами досліджень синтезу діоксіантрахінонових барвників з дешевого антрахінону, котрий отримано попередньою очисткою з коксової смоли, розроблено методики синтезу алізаринових антрахінонових барвників і лаків для фарбування текстильних матеріалів та маркування паперу і картонної тари. Проведено синтез алізарину червоного і пурпуру, алюмінієво-кальцієвого алізаринового лаку та барвників: алізаринового помаранчевого, алізаринового синього, алізаринового червоного С, а також кислотних барвників з хінізарін або лейкохінізаринемісних жиророзчинних сполук. Встановлено, що при окисненні алізарину перекисом мангану у присутності сульфатної кислоти утворюється пурпурин чорного кольору. Якщо обробку алізарину проводити хлорсульфоновою кислотою у лужному середовищі відбувається утворення естеру жовтого кольору. Відновлення пурпуру гідросульфідом натрію в лужному середовищі призводить до утворення ксантопурпуру. На основі отриманих експериментальних даних складені блок схеми хімізму технологічних стадій та запропонована схема виробництва оксіантрахінонових барвників. Вивчені фізико-хімічні та споживчі властивості отриманих продуктів.

**Ключові слова:** оксіантрахінонові барвники, антрахінон, алізарин, пурпурин, алюмінієво-кальцієвий алізариновий лак, алізариновий помаранчевий, алізариновий синій.

**Постанова проблеми.** Оксіантрахінонові барвники є похідними антрахінону і містять не менше двох оксигруп, в положенні 1,2 (алізарин). Оксіантрахінони з іншим розташуванням оксигруп в молекулі антрахінону (наприклад 1,4- і 1,5-діоксіантрахінони) не є барвниками, а використовуються лише як проміжні напівпродукти в синтезі барвників та лаків від помаранчевого до синього кольорів для живопису, фарбування тканин і приготування маркувальних речовин для паперу і картону [1,2]. Окрім цього дігідроксіантрахінони, зокрема 1,4 – дігідроксіантрахінон (хінізарін) є напівпродуктом у синтезі лікарських препаратів [3,4] та володіє здатністю до інгібування зростання опухолевих клітин [5].

Тому, представляє інтерес розробка та дослідження нових методів синтезу діоксіантрахінонових барвників з дешевого після очистки антрахінону, що був виділений раніше [6,7] з коксової смоли, після коксування кам'яного вугілля.

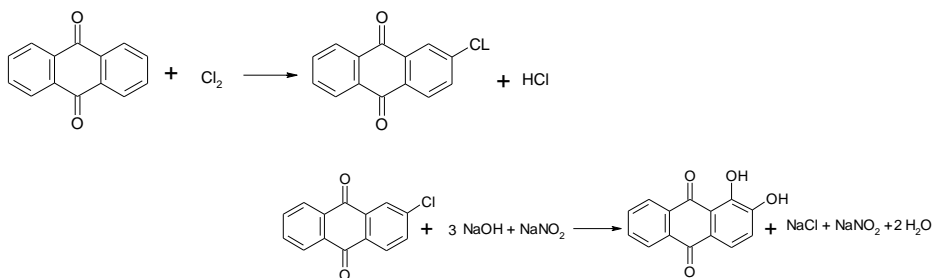
**Мета.** Метою роботи є дослідження нових методів синтезу діоксіантрахінонових барвників з антрахінону, що був виділений раніше з коксової смоли.

**Матеріали та результати дослідження.**

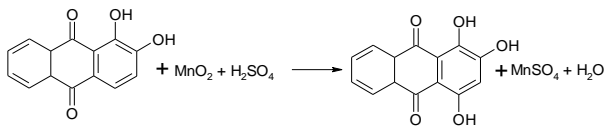
Фарбування зразків полієфірної тканини синтезованими оксіантрахіноновими барвниками здійснювали в фарбувальній ванні, що містить барвник, аніонактивну допоміжну речовину і оцтову кислоту до величині рН 5-6. Фарбувальна ванна нагрівається до 50 °С і при перемішуванні розчиняється в ній барвник з допоміжними речовинами. У нагрітій фарбувальній розчин завантажується зразок полієфірної тканини, фарбувальна ванна герметично закривається і протягом 30 хв. ванна нагрівається до 115±5 °С і при цій температурі здійснюється фарбування протягом 60 хв. Після закінчення фарбування зразок пофарбованої тканини обробляється розчином аміачної води, промивається гарячою, а потім холодною водою і висушується в розправленому вигляді.

З висушеного зразку пофарбованої полієфірної тканини записували спектри відбиття на спектрофотометрі «Радуга-2» з послідовним визначенням в рівноконтрастній системі SIELAB їх відтінкової і колірної відмінності (ΔE).

**Синтез алізарину червоного і пурпуру.** Процес синтезу алізарину червоного складається з операції хлорування антрахінону та наступним сплавленням отриманого β-хлорантрахінону з їдким натрієм у присутності селітри за реакціями:



Якщо проводити окислення виділеного алізарину перекисом мангану (піролюзитом) у присутності сульфатної кислоти за реакцією:



утворюється червоного кольору пурпурин. Схема виробництва алізарину і пурпуру привведена на (рис. 1)

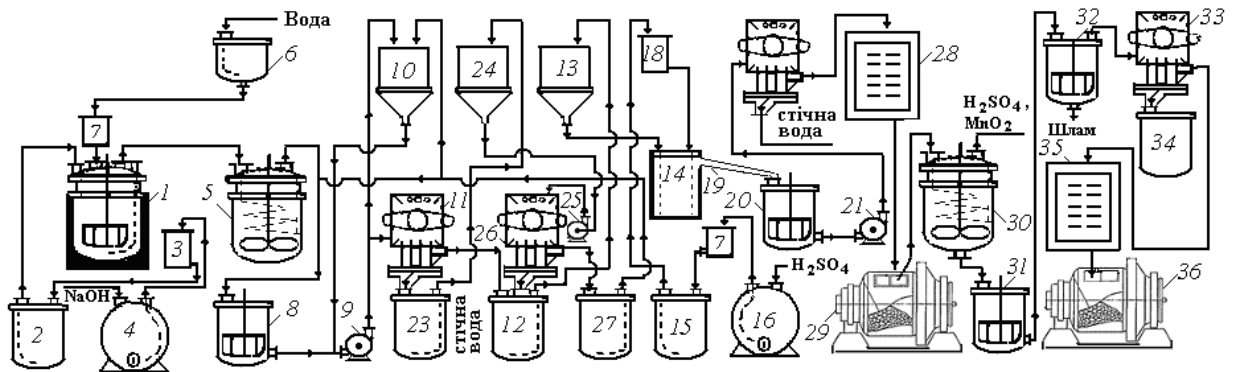


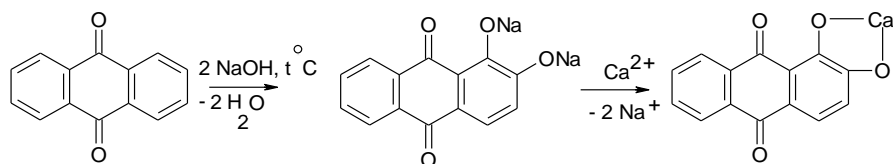
Рис. 1. Схема виробництва оксіантрахінонових барвників.

1 – автоклав; 2 – апарат – змішувач; 3 – мірник для розчину їдкого натру; 4 – сховище для розчину їдкого натру; 5 – апарат-приймач; 6 – ємність для гарячої води; 7 – мірник для гарячої води; 8 – апарат для розварювання; 9, 21, 23 – насоси; 10 – приймач для фільтрованого алізорату; 11, 22, 26, 33 – фільтрувальні апарати; 12, 27 – монтежу для алізората; 13 – приймач для фільтрованого алізорату; 14 – колона безперервного нейтралізування (підкислення); 15 – апарат для розбавлення; 16 – сховище для купоросного масла; 17 – мірник для купоросного масла; 18 – мірник для розведеної сульфатної кислоти; 19 – жолоб; 20 – апарат для суспензії алізарину; 23 – апарат для розварювання шламу; 24 – приймач для суспензії шламу; 28, 35 – сушарки; 29, 36 – кульковий млин; 30 – апарат для окиснення алізарину; 31 – апарат для виділення пурпуру; 32 – апарат для розбавлення; 33 – приймач фільтрату.

*Сплавлення хлорантрахінону з їдким натром.* Зі сховища 4 через мірник 3 завантажують в апарат 2 розчин їдкого натрію, попередньо приготовлену пасту β-хлорантрахінону і натрієву селітру в співвідношенні мас. ч. 1:1, хлористий натрій і однорідно розмішану масу передавлюють в автоклав 1, де здійснюють нагрівання до  $230 \pm 5^\circ\text{C}$ . Після закінчення реакції масу перевантажують в апарат 5, туди ж заливають з апарата 6 через мірник 7 гарячу воду. В апараті 5 алізариновий плав перемішують гострою порою і перекачують у попередньо заповнений гарячою водою апарат 8, де здійснюється розварювання при  $95^\circ\text{C}$  і далі відцентровим насосом 9 – в ємкість нефільтрованої маси 10 або направляється на фільтрувальну установку 11, з якої фільтрат стікає в монтежу 12. Осад з фільтру (шлам з нерозчинних у воді домішок) надходить в апарат 25 для розварювання. З монтежу 12 розчин алізорату надходить у збірник 13, де підігрівається до  $95^\circ\text{C}$ , безперервно з апарату 15 підкислюється через мірник 18 розбавленою сульфатною кислотою в колоні 14 і нейтралізований розчин направляється по жолобу 19 в апарат 20, де підігрівається до  $75\text{--}80^\circ\text{C}$  і далі відцентровим насосом 21 – на фільтрувальну установку 22. Промивання пасти на фільтрі здійснюється холодною водою і після висушування алізарин подрібнюється в кульовому млині 29 передається на синтез алізаринового лаку і крапلاку – пігменту червоного за «Color Index – С.І. 83, № 58000» [7], а також пурпуру в апарат 30. Шлам із фільтру 11 розварюють при  $95^\circ\text{C}$  в апараті 23 і направляють відцентровим насосом 25 на фільтрувальну установку 26. Фільтрат (розчин залишкового алізарину) стікає в монтежу 27 і далі – в апарат 8 або 10.

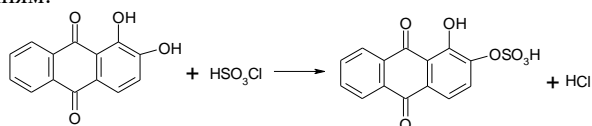
*Синтез пурпуру* складається з операцій окиснення отриманого в порошковому сухому вигляді алізарину в середовищі купоросного масла з додаванням передчасно розмеленого піролюзиту (перекису мангану). Реакцію здійснюють в апаратах-окислювачах 30, куди завантажують купоросне масло, сухий подрібнений алізарин, розмішують до повного розчинення і додають невеликими порціями суспензію піролюзиту в купоросній олії. По закінченні реакції окиснення реакційну масу передають на виділення в апарат 31, який містить розчин бісульфіту натрію. Реакційну масу підігрівають гострою парою до кипіння і після закінчення реакції окиснення розбавляють холодною водою і залишають відстоюватися. Осаджені часточки залишкового піролюзиту в апараті 32 відфільтровують і промивають на фільтрі 33 холодною водою. Пасту з фільтру висушують в сушарці 35 і після розмелювання в кульовому млині 36 передають на синтез алізаринових лаків (кальцієвого і краплаку) і барвників помаранчевого (1,2-діокси-3-нітроантрахінону), синього марки БС (в водорозчинній бісульфітній формі).

Нерозчинний лак – алізарат кальцію отримували лужним запіканням антрахінону у присутності сірчастого натрію ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) і кальцієвої селітри ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) в якості окисника і лакоутворювача при  $205 \pm 5^\circ\text{C}$  впродовж  $9 \pm 1$  год за схемою:

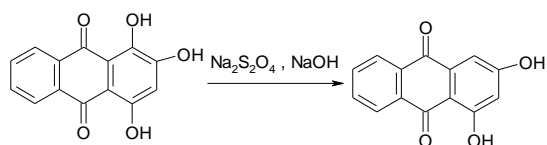


Після закінчення процесу запікання масу охолоджують, виділяють на воду, відфільтровують, промивають на фільтрі водою, висушують і подрібнюють. Використовують алізарат кальцію червоного кольору в поліграфічній промисловості у виробництві фарб для маркування і написів на пакувальній картонній тарі, для друкування на паперових журналах та газетах.

Було встановлено, що при обробці алізарину хлорсульфоною кислотою в піридиновому середовищі при температурі 70-80 °С відбувається утворення кристалів 2-сірчанокислого ефіру жовтого кольору за рівнянням:



При відновленні пурпуру гідросульфитом в лужному середовищі утворюється ксантопурпурин за схемою:

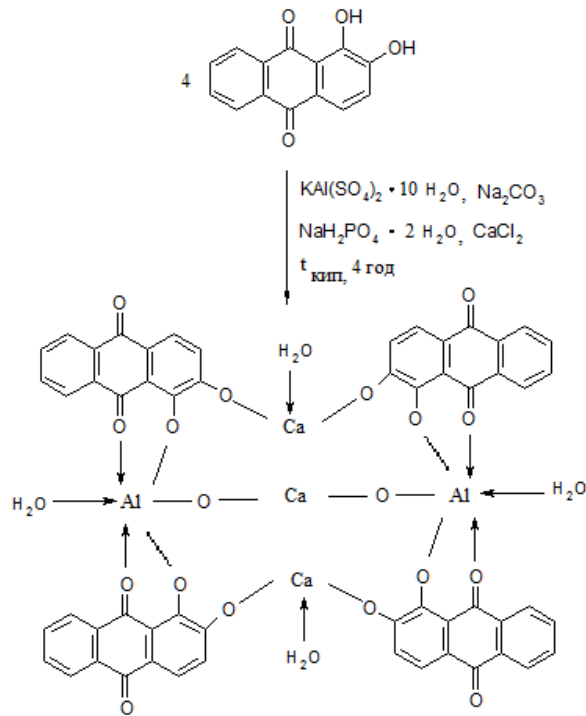


який використовується в якості проти дизентерійної і антисептичної речовини.

*Отримання алюмінієво-кальцієвого алізаринового лаку* Алюмінієво-кальцієвий алізариновий лак (застаріла назва – краплак) являє собою алізариновий пігмент (суміш алюмінієвих і кальцієвих солей алізарину), котрий використовується для виробництва художніх та поліграфічних фарб.

Для синтезу алюмінієво-кальцієвого алізаринового лаку в апараті з водою об'ємом 0,5 м<sup>3</sup> розчиняють 3,7 мас. ч. галуна [KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] і дією розчином соди (1 мас. ч. сухої Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) отримують гідроксид алюмінію. Масу відфільтровують і перекачують в другий апарат об'ємом 1,2 м<sup>3</sup>, розмішують з водою, туди ж додають розчини солей в розрахунку на сухий продукт (0,33 мас. ч. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> і 0,32 мас. ч. CaCl<sub>2</sub>), водну пасту раніше синтезованого алізарину (0,135 мас. ч. в розрахунку на суху сполуку) і в кінці реакції для рівномірного викристалізування часточок завантажують 0,01 мас. ч. емульгатору – алізаринового масла (натрієвої солі сульфоефіру рицинолевої кислоти). Вміст апарату при перемішуванні нагрівають до кипіння і кип'ять 4 год, після чого завантажують водну тонкодисперсну суспензію крейди (0,185 мас. ч. сухої сполуки), знову кип'ять протягом 1 год. Суспензію краплаку, що утворився, охолоджують до 50°С, відфільтровують, промивають водою і водну пасту висушують у вакуум-сушильній установці при температурі 50°С з подальшою операцією розмелювання в дисембраторі.

Синтез алізаринового алюмінієво-кальцієвого лаку (краплаку) яскраво-червоного кольору відображається нижче приведеним утворенням:



В спеціальній випускній формі синтезований краплак має такі показники якості: стійкість до світла і світло-погоди – 3-4 бали; дисперсність – до 0,5 мкм; маслоємність – 52 мл/100г; питома поверхня – 30,3 м<sup>2</sup>/г; покриваність – 24,8 г/м<sup>2</sup>. Спектри відбиття стандартних рівнів інтенсивності, рентгенограми і мікрофотографії мікрочасточок зразка краплаку за «Color Index – С.I.» [8] – (пігменту червоного С.I. 83) приведені на (рис. 2).

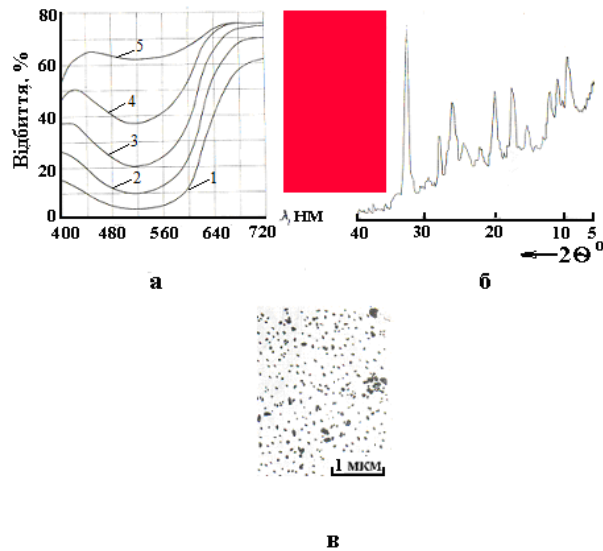
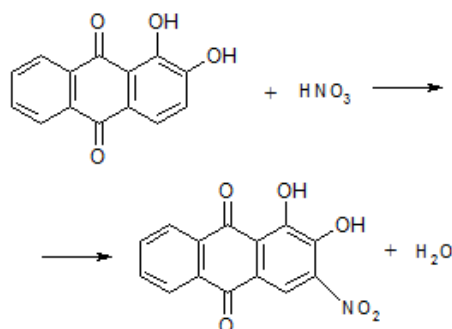


Рис. 2. Спектри відбиття стандартних рівнів інтенсивності.

1 – 1:1; 2 – 1:3; 3 – 1:9; 4 – 1:25; 5 – 1:200 (а); рентгенограми (б) і мікрофотографії мікрочасточок (в) зразків синтезованого червоного алюмінієво-кальцієвого лаку алізаринового (краплаку);  $2\theta^\circ$  – кут Брега на рентгенограмі.

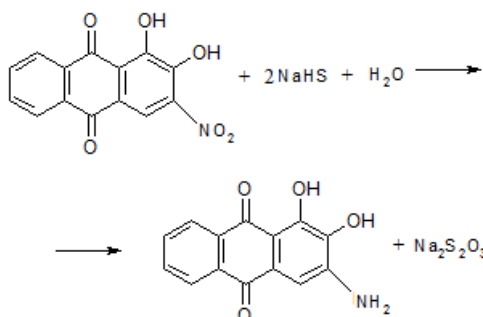
Результати розрахунків колористичних характеристик нафарбовань стандартних інтенсивностей зразків алізаринового червоного алюмінієво-кальцієвого лаку (крап-лаку) із спектрів відбиття на рис. 2 приведені в таблиці 1.

*Отримання барвника алізаринового помаранчевого.* Барвник алізариновий помаранчевий (1,2-діокси-3-нітроантрахінон або 3-нітроалізарин) отримували нітруванням алізарину розведеною нітратною кислотою в середовищі зневодненого *o*-дихлорбензену за рівнянням:



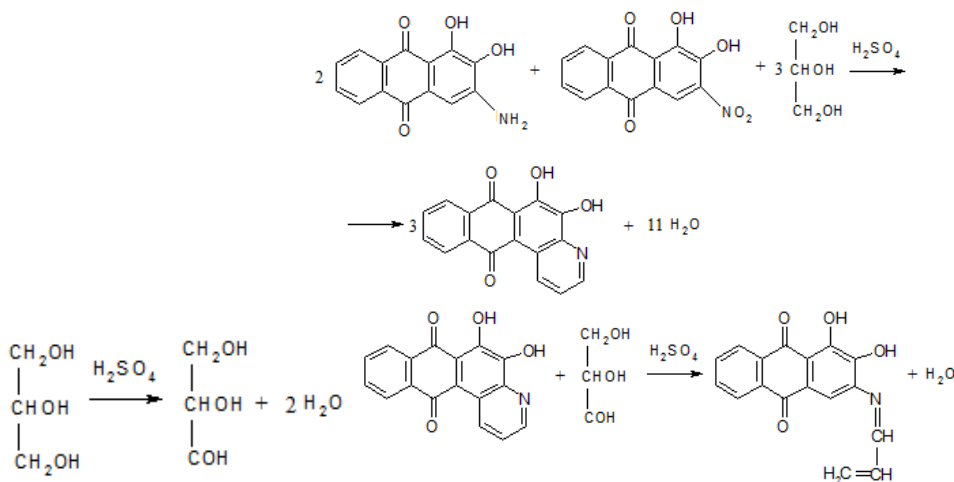
У нітратор завантажували зневоднений *o*-дихлорбензен і алізарин, розмішували на холоді до утворення однорідної суспензії, потім масу нагрівали до 35-40 °С, добавляли при розмішуванні попередньо приготовану нітруючу суміш через обмежувальну шайбу (вміст нітратної кислоти 50±2%). По закінченні нітрування завантажували розчин їдкого натрію і відганяли *o*-дихлорбензен з водяною парою. Далі реакційну масу перекачували в розчин підігрітої розведеної сульфатної кислоти, 3-нітроалізарин, що виділився, відфільтровували, промивали спочатку слабким розчином сульфатної кислоти, а потім водою з подальшим віджиманням і передачею пасти на стадію синтезу барвника алізаринового синього марки БС (бісульфітного).

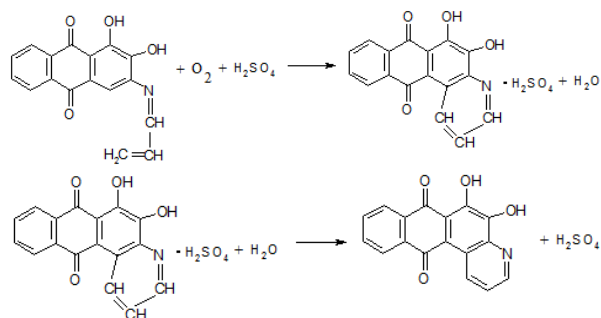
*Отримання барвника алізаринового синього.* Кислотний барвник синій алізариновий отримували у вигляді марки БС (водорозчинної бісульфітної форми). Спочатку шляхом відновлення 3-нітроалізарину (алізаринового помаранчевого барвника) водним розчином сірчастого натрію з додаванням хлористого амонію при температурі 95-98 °С до відсутності в реакційній масі нітроалізарину отримували 3-аміноалізарин за рівнянням:



який утворює на тканині з алюмінієвою протравкою бордовий колір, а з хромовою – темно-коричневий (каштановий) колір.

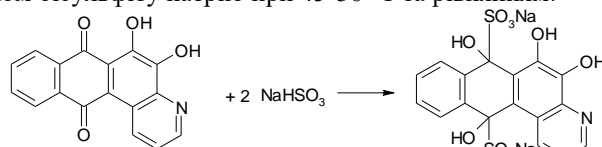
Якщо проводити подальшу конденсацію отриманого 3-аміноалізарину або суміші 3-аміно- і 3-нітроалізарину з гліцерином при 110 °С в середовищі концентрованої сульфатної кислоти (моногідраті) відщеплюються дві молекули води з утворенням ненасиченого альдегіду (2-пропаналь, він же акролеїн). Акролеїн, що утворився, конденсуваням з 3-аміноалізарином утворює проміжну сполуку, яка при окисненні киснем повітря в середовищі сульфатної кислоти перетворюється в сульфат алізаринхіноліну з замкнутим піридиновим кільцем за рівняннями:





3-Нітроалізарин служить в якості каталізатора з перетворенням в процесі реакції в 3-аміноалізарин.

Так як барвник, що утворюється, не розчиняється у воді, його необхідно переводити у розчинну сполуку обробкою основи водним розчином бісульфіту натрію при 45-50 °С за рівнянням:

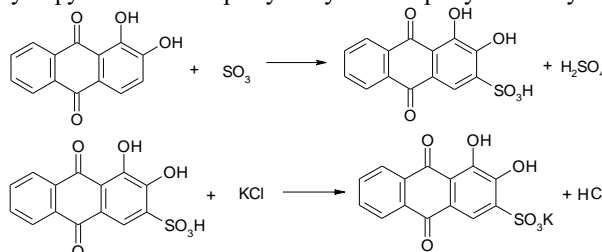


з подальшими операціями виділенням барвника, його фільтрування, сушіння і розмелювання.

*Допоміжні стадії:* приготування сірчистого натрію при 80-90 °С з очисною фільтрацією при 50-60°С від механічних домішок; уловлювання газів, що відходять при 20-40 °С на поглинальній установці.

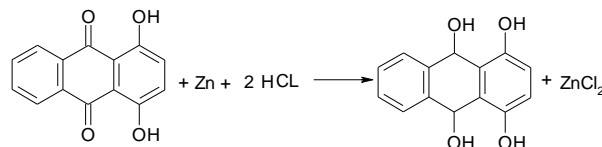
Використовується отриманий барвник алізариновий синій БС для фарбування і друкування по бавовняній тканині. При запарюванні на пофарбованій тканині бісульфіт відщеплюється і утворюється нерозчинний барвник з високою міцністю до морської води.

*Отримання барвника алізаринового червоного С.* Синтез барвника (калієвої солі 1,2-діокси-3-сульфоантрахінону) проводився сульфонуванням алізарину олеумом в присутності сульфату натрію:

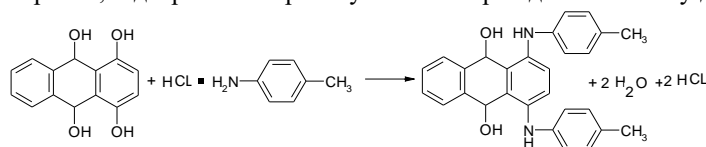


з подальшими операціями виділення барвника, його фільтрування, сушіння і розмелювання. Синтезований барвник алізариновий червоний С (С.I. Mordent Red 3, № 58005) використовується для фарбування тканин з хромовим протравлюванням, а також в якості індикатора.

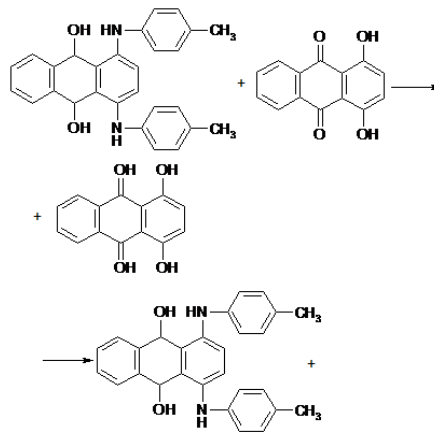
*Отримання з хінізарин- або лейкохінізаринвімісних жиророзчинних сполук і на їх основі кислотних барвників.* Для синтезу, наприклад барвника зеленого жиророзчинного використовувались раніше отримані хінізарин або 1-окси-4-аміноантрахінон, які араминували хлорводневим *n*-толуїдином в середовищі розбавленого спирту в присутності борної кислоти (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), цинкового пилу і хлоридної кислоти при температурі 95-100 °С. В процесі синтезу спочатку хінізарин відновлювали цинком до лейкохінізарину за рівнянням:



Лейкохінізарин, що утворився, підвергається араминуванню хлор водневим *n*-толуїдином за рівнянням:



Далі лейкосполука окислюється хінізарином, що присутній в реакційній масі, з утворенням жиророзчинного барвника за рівнянням:

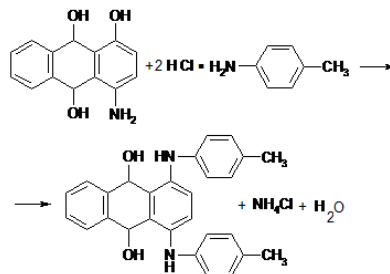


Окислений хінізарин при впливі цинку відновлюється в лейкохінізарин і далі він бере участь в реакції араминування.

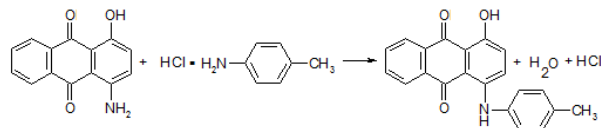
Після закінчення синтезу суспензію з жиророзчинним барвником розбавляють спиртом, фільтрують спочатку спиртом, потім гарячою водою до зникнення запаху спирту. Спирт з маточника після підлужування видаляють відгонкою і повертають на наступні операції.

Водну пасту вивантажують, сушать, розмелюють в дисембраторі і передають як готовий жиророзчинний зелений барвник на розфасування в транспортну тару або на стадію сульфування для отримання барвника кислотного зеленого антрахінонового.

В таких же умовах при араминуванні 1-окси-4-аміноантрахінону (він же раніше синтезований барвник дисперсний червоний 2С) утворюється барвник зелений жиророзчинний за рівнянням:

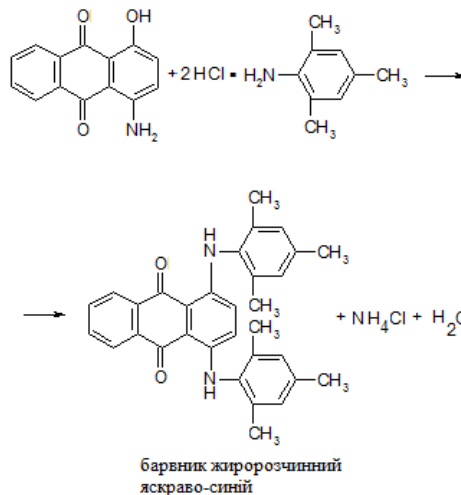


У разі вступу в молекулу одного моллю *n*-толуїдину утворюється жиророзчинний барвник фіолетового кольору за рівнянням:

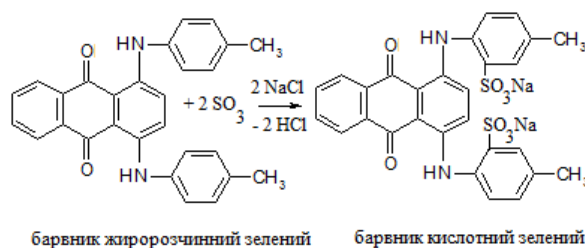


барвник жиророзчинний  
фіолетовий

Аналогічним чином відбувається синтез барвника жиророзчинного яскраво-синього антрахінонового шляхом араминування 1-окси-4-аміно-антрахінона *n*-мезидином за рівнянням:



З синтезованих жиророзчинних барвників виходять відповідного кольору кислотні барвники для фарбування вовняних і поліамідних волокон, а також тканин і виробів з них. Процес їх одержання полягає в сульфуванні 5% олеумом і показаний на прикладі синтезу зеленого антрахінонового (С.І. Acid Green 25, № 61570) за рівнянням:



з послідовними операціями виділення із сульфомаси барвника кислотного зеленого антрахінонового, висолуванням хлористим натрієм, висушуванням і розмелюванням в дисембраторі.

Сульфуванням в слабкому олеумі жиророзчинні барвники інших кольорів з послідовним висолуванням хлористим натрієм отримуються за аналогією відповідного кольору кислотні антрахінонові барвники: фіолетовий (С.І. Acid Violet 43, № 60730) і яскраво-синій (С.І. Acid Blue 80, № 61585) для фарбування вовняних і поліамідних волокон, а також тканин і виробів з них.

**Висновок.** Згідно з результатами досліджень синтезу діоксидантрахінонових барвників з дешевого антрахінону, котрий отримано попередньою очисткою з коксової смоли, розроблено методики синтезу алізаринових антрахінонових барвників і лаків для фарбування текстильних матеріалів та маркування паперу і картонної тари. Проведено синтез алізарину червоного і пурпуру, алюмінієво-кальцієвого алізаринового лаку та барвників: алізаринового помаранчевого, алізаринового синього, алізаринового червоного С, а також кислотних барвників з хінізарин або лейкохінізаринвмісних жиророзчинних сполук. Встановлено, що при окисненні алізарину перекисом мангану у присутності сульфатної кислоти утворюється пурпурин чорного кольору. Якщо обробку алізарину проводити хлорсульфоною кислотою у лужному середовищі відбувається утворення естеру жовтого кольору. Відновлення пурпуру гідросульфідом натрію в лужному середовищі призводить до утворення ксантопурпуру. На основі отриманих експериментальних даних складені блок схеми хімізму технологічних стадій та запропонована схема виробництва оксидантрахінонових барвників. Вивчені фізико-хімічні та споживчі властивості отриманих продуктів.

### Л і т е р а т у р а

- 1 J Zhuo, G Sun. Antimicrobial functions on cellulose materials introduced by anthraquinone vat dyes // ACS applied materials & interfaces, 2013, 5 (21), pp 10830–10835
2. Jose P. Coelho, Andrea F. Mendonça, António F. Palavra, and Roumiana P. Stateva. On the Solubility of Three Disperse Anthraquinone Dyes in Supercritical Carbon Dioxide: New Experimental Data and Correlation // Ind. Eng. Chem. Res., 2011, 50 (8), pp 4618–4624
3. M.B., Gholivand, S., Kashanian, H., Peyman, H., Roshanfekar. DNA-Binding Study Of Anthraquinone Derivatives Using Chemometrics Methods // European Journal of Medicinal Chemistry, 2011, Jul; 46(7):2630-8
4. Ehsani, Sara; Mehdipour-Ataei, Shahram; Mahmoodi, Ali. Synthesis and characterization of novel optically active polyesters with high thermal stability // Journal of Applied Polymer Science, Vol. 120, 2146–2153 (2011)
5. S. Rossi, C. Tabolacci, A. Lentini, B. Provenzano, F. Carlomosti, S. Frezzotti and S. Beninati, Anticancer Res., 2010, 30, 445–449
6. Шапкін В.П., Мороз О.В. Синтез барвників індиго, тійоіндиго та їх похідних з очищених компонентів коксового газу і смоли // Хімічна промисловість України. – 2016. – № 5-6. – С. 10-25.
7. Шапкін В.П., Парамонова Л.М., Мороз О.В., Бушуєв А.С. Властивості галогенантрахінонів в синтезі біарилів для циклічних барвників та пігментів // Вісник Східноукраїнського державного університету ім. В. Даля. – 2018. – № 3 (264). – С. 124-129.
8. Color Index XL: More than 1,100 New Palettes with CMYK and RGB Formulas for Designers and Artists Paperback – October 3, 2017

### References

- 1 J Zhuo, G Sun. Antimicrobial functions on cellulose materials introduced by anthraquinone vat dyes // ACS applied materials & interfaces, 2013, 5 (21), pp 10830–10835
2. Jose P. Coelho, Andrea F. Mendonça, António F. Palavra, and Roumiana P. Stateva. On the Solubility of Three Disperse Anthraquinone Dyes in Supercritical Carbon Dioxide: New Experimental Data and Correlation // Ind. Eng. Chem. Res., 2011, 50 (8), pp 4618–4624
3. M.B., Gholivand, S., Kashanian, H., Peyman, H., Roshanfekar. DNA-Binding Study Of Anthraquinone Derivatives Using Chemometrics Methods // European Journal of Medicinal Chemistry, 2011, Jul; 46(7):2630-8
4. Ehsani, Sara; Mehdipour-Ataei, Shahram; Mahmoodi, Ali. Synthesis and characterization of novel optically active polyesters with high thermal stability // Journal of Applied Polymer Science, Vol. 120, 2146–2153 (2011)
5. S. Rossi, C. Tabolacci, A. Lentini, B. Provenzano, F. Carlomosti, S. Frezzotti and S. Beninati, Anticancer Res., 2010, 30, 445–449

6. ShapkIn V.P., Moroz O.V. Sintez barvnikIv Indigo, tloIndigo ta Yih pohIdnih z ochischenih komponentIv koksovogo gazu I smoli // HimIchna promislovIst UkraYini. – 2016. – # 5-6. – S. 10-25.
7. ShapkIn V.P., Paramonova L.M., Moroz O.V., BushuEv A.S. VlastivostI galogenantrahInonIv v sintezI bIarilIv dlya tsiklIchnih barvnikIv ta pIgmentIv // VIsnik ShIdnoukraYinskogo derzhavnogo unIversitetu Im. V. Dalya. – 2018. – # 3 (264). – S. 124-129.
8. Color Index XL: More than 1,100 New Palettes with CMYK and RGB Formulas for Designers and Artists Paperback – October 3, 2017

Согласно результатам исследований синтеза диоксиантрахиноновых красителей из дешевого антрахинона, который получен предварительно очисткой из каменноугольной смолы, разработаны методики синтеза ализариновых красителей и лаков для крашения текстильных материалов и маркировки бумаги и картонной тары. Проведен синтез ализарина красного и пурпурина, алюминиево-кальциевого ализаринового лака и красителей: ализаринового оранжевого, ализаринового синего, ализаринового красного С, а также кислотных красителей с хинизарин или лейкохинизаринсодержащих жирорастворимых соединений. Установлено, что при окислении ализарина перекисью марганца в присутствии серной кислоты образуется пурпурин черного цвета. Если обработку ализарина проводить хлорсульфоновой кислотой в щелочной среде происходит образование сложного эфира желтого цвета. Восстановление пурпурина гидросульфитом натрия в щелочной среде приводит к образованию ксантопурпурина. На основе полученных экспериментальных данных составлены блок-схемы химизма технологических стадий и предложена схема производства оксиантрахиноновых красителей. Изучены физико-химические и потребительские свойства полученных продуктов.

**Ключевые слова:** оксиантрахиноновые красители, антрахинон, ализарин, пурпурин, алюминиево-кальциевый ализариновый лак, ализариновый оранжевый, ализариновый синий.

According to the results of the study of the synthesis of dioxyanthraquinone dyes from cheap anthraquinone, which was obtained by the prior purification from coal tar, methods for the synthesis of alizarin dyes and varnishes for dyeing textile materials and marking paper and cardboard containers have been developed. The staining of polyester fabric samples with synthesized oxyanthraquinone dyes was carried out in a dye bath containing a dye, anionic auxiliary substance and acetic acid to a pH of 5-6. The coloring bath was heated and, with stirring, the dye with auxiliary substances was dissolved therein. A sample of polyester fabric was loaded into the heated dye solution, the dye bath was sealed tightly, and staining was performed at  $115 \pm 5$  °C for 60 minutes. After staining, the stained fabric sample was treated with a solution of ammonia water, washed with hot and then cold water and dried in a straightened form. From the dried sample of dyed polyester fabric, the spectra of the reflection were recorded using a spectrophotometer with subsequent determination in the equidistant system of their shade and color differences.

Red alizarin and purpurin, aluminum-calcium alizarin varnish and dyes: orange alizarin, blue alizarin, red C alizarin, and acid dyes with quinizarin or leucoquinizarine-containing fat-soluble compounds were synthesized. It has been established that while oxidizing of alizarin with manganese peroxide in the presence of sulfuric acid is produced black purpurine. If chlorisulfonic acid is treated with alizarin in an alkaline medium, a yellow ester is formed. The reduction of purpurine with sodium hydrosulfite in an alkaline medium leads to the formation of xanthopurpurine. On the basis of the obtained experimental data, a block-diagram of the chemizm of the technological stages were suggested and a scheme for the production of oxyanthraquinone dyes was proposed. The physical, chemical and consumer properties of the products obtained were studied.

**Key words:** hydroxyanthraquinone dyes; anthraquinone, alizarin, purpurin, aluminum calcium alizarin varnish, orange alizarin, blue alizarin.

**Шапкін В. П.** – к.х.н., доцент кафедри хімічних та фармацевтичних технологій Інституту хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету ім. В.Далія, [tov@iht.lg.ua](mailto:tov@iht.lg.ua)

**Бушув А. С.** – к.т.н., доцент, в. о. зав. кафедри промислової фармації Луганського державного медичного університету, [bushuev@i.ua](mailto:bushuev@i.ua)

**Мороз О. В.** – директор ВАТ НВП «Омела», к.т.н.