

有机染料靛蓝的合成与应用 ——介绍一个国外本科生实验并讨论其相关问题

王志鹏*

(清华大学化学系, 北京 100084; Department of Chemistry, Texas A&M University, Texas 77840, USA)

摘要: 介绍一个国外大学有机化学实验——有机染料靛蓝(Indigo)的合成, 及后续比较其对于不同的合成织物或天然纤维的染色情况。对实验中3方面问题进行了分析讨论, 而这在国外的实验教材中并没有涉及到, 即靛蓝合成过程的反应机理、靛蓝对纤维织物染色的原理以及关于靛蓝对纤维织物染色过程的讨论。该实验的设计值得借鉴于国内本科生有机化学实验。

关键词: 靛蓝; 靛白; 染料; 纤维; 本科生实验

中图分类号: O6; G64

The Synthesis and Application of an Organic Dye Indigo: Introduction and Discussion of an Oversea Undergraduate Experiment

WANG A. Zhipeng*

(Chemistry Department, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China;
Department of Chemistry, Texas A&M University, Texas 77840, USA)

Abstract: The synthesis of organic dye Indigo followed by the application on the coloration of different fiber structures is introduced, as an undergraduate organic experiment widely employed overseas. Three confusing but important questions related to the synthesis procedure are also discussed, which are normally not mentioned in foreign textbooks: the synthetic mechanism for Indigo, the principle of Indigo coloration, and the process design of Indigo dyeing. The exquisitely designed procedure and practical achievement of this experiment are both worth applying to the domestic undergraduate experiments.

Key Words: Indigo; Leucoindigo/Indigo white; Organic dye; Fiber; Undergraduate experiment

与国内有机化学实验相比, 国外的某些“实验目的”相对应的本科生有机化学实验设计更加结合实际应用。这样的实验设计能够使学生将所学到的知识直接应用于实际生产与生活, 并且直观地加深学生对相关知识的掌握与记忆程度, 且兼具有机合成能力训练和实际问题解决能力训练^[1]。以本实验为例, 其在美国多个高校及欧洲部分高校的本科生实验课程中均有涉及, 包括德州农机大学, 科罗拉多州立大学, 瑞士日内瓦大学等等, 引进该实验到国内本科生有机化学基础实验课程中是有意义的^[2]。

*通讯作者, Email: zhipeng.wang@chem.tamu.edu

1 实验背景介绍

颜色是物体的一种重要自然属性。人为改变物体颜色并使其长时间维持是一个重要而实际的问题。随着纺织业的发展,人工化学合成染料为此提供了可能性,而这也成为化学的一个重要应用。靛蓝(Indigo)最早分别于4000年前印度植物 *Indigoferatinctoria*, 及欧洲植物 *Isatistinctoria* 中分离得到,是最早被使用的织物染料之一。但是到了有机合成高度发展的19世纪末期,这些多彩却昂贵的染料才得以广泛使用。1879年, Baeyer^[3]发展了合成靛蓝的方法,被称为 Baeyer-Drewsen 靛蓝合成法。本实验中,正是使用该反应高效地制备靛蓝^[4]。

2 实验方案

靛蓝呈蓝紫色,本身难溶于水或醇。利用这一性质,可以从溶剂体系中过滤分离。靛蓝的还原产物靛白(Leucoindigo 或者 Indigo white)却可溶于水(图1)。由于靛蓝的标准还原电极电势为 -0.75 V (相对于饱和甘汞电极)^[5],因而需要连二亚硫酸钠这类较强的还原剂。且靛白具有很高的还原性,对空气不稳定。故而靛蓝的还原反应需要在隔绝空气条件下进行^[6]。

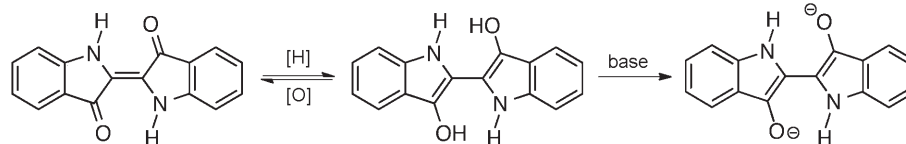


图1 靛蓝的还原反应

2.1 实验材料

实验中,学生在合成完毕后将13种不同的合成织物或天然纤维进行染色。这些纤维的名称、主要成分、化学结构及染色结果如表1所示。

2.2 实验过程与现象^[7]

2.2.1 制 备

将0.1 g的2-硝基苯甲醛溶于2 mL试剂级丙酮中,震荡反应瓶使其完全溶解。之后加入25滴(约1.25 mL)蒸馏水,缓慢加入15滴(约0.75 mL) $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液,即可看到深色的靛蓝沉淀产生。反应约10 min,抽滤,用蒸馏水洗涤晶体到滤出液无色,最后用95%乙醇洗涤。

2.2.2 还 原

将靛蓝晶体置于隔绝空气的反应瓶中,以10 mL $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液搅拌均匀,并开始加热。分批加入10%的连二亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)溶液直到固体全部溶解,可以看到蓝色的靛蓝溶解并还原得到浅黄色的澄清溶液。加入75 mL蒸馏水进行稀释。可参考使用一种简易的隔绝空气加热的设备^[8]。

2.2.3 染 色

将准备好的不同材质的纤维织物加入反应瓶中,保持隔绝空气的情况下继续加热10 min。取出纤维织物,放于滤纸上吸干液体,此时可见浅黄色的纤维织物颜色逐渐变深。待多余液体吸干后,用蒸馏水洗净纤维织物。观察并记录实验结果。

3 实验结果分析

各种织物纤维染色情况如表1所示。从表1结果可以看出,各种纤维都有不同程度的染色。但是,可以明显地看出,醋酸人造纤维(**1**, 半合成醋酸纤维素)、尼龙66(**8**, 聚酰胺)、人造棉(**12**, 多糖)、羊毛(**13**, 多肽)的染色效果最好,真丝(**10**, 多肽)与棉花(**4**, 多糖)次之,而其余纤维几乎没有被染色。

表1 样品纤维织物的组成与染色结果

序号	名称	主要成分	结构	染色情况 ^a
1	醋酸人造纤维 Acetate rayon	半合成醋酸纤维素 ^b		
2	阿克利纶 SEF(Acrilan)	聚丙烯腈类复合纤维		
3	阿尼尔纤维 Arnel	半成全醋酸纤维素		
4	棉花 cotton	多糖（纤维素）		
5	克列丝纶 61 Creslan 61	聚丙烯腈		
6	达可纶 54 Dacron 54	聚酯		
7	达可纶 64 Dacron 64	聚酯		
8	尼龙 66 nylon 66	聚酰胺		
9	晴纶 75 Orlon 75	聚丙烯腈		
10	真丝 silk	多肽		
11	聚丙烯纤维 polypropylene	高聚烷烃		
12	人造棉 Viscose rayon	多糖（半合成纤维素）		
13	羊毛 wool	多肽		

^a其中左为染色前状况，右为染色后状况(相关实验由 Texas A&M University 本科生完成)。

^b与阿尼尔纤维全醋酸化的情况不同，醋酸人造纤维醋酸化程度较低，含有 2/3 醋酸化及 1/3 的氢原子。

4 讨 论

本实验中，从染料制备、染色过程，到结果分析都有值得思考讨论之处。而这些部分在众多外国教材中并未涉及到。

4.1 染料合成

合成靛蓝有多种途径。在本合成方案中,两种试剂分别为2-硝基苯甲醛和丙酮。至于具体的反应机理,其过程较为繁琐,涉及多步缩合反应、异构化反应、重排反应和消除反应,在有机化学实验教材中很少提及。具体机理^[9]如图2所示。

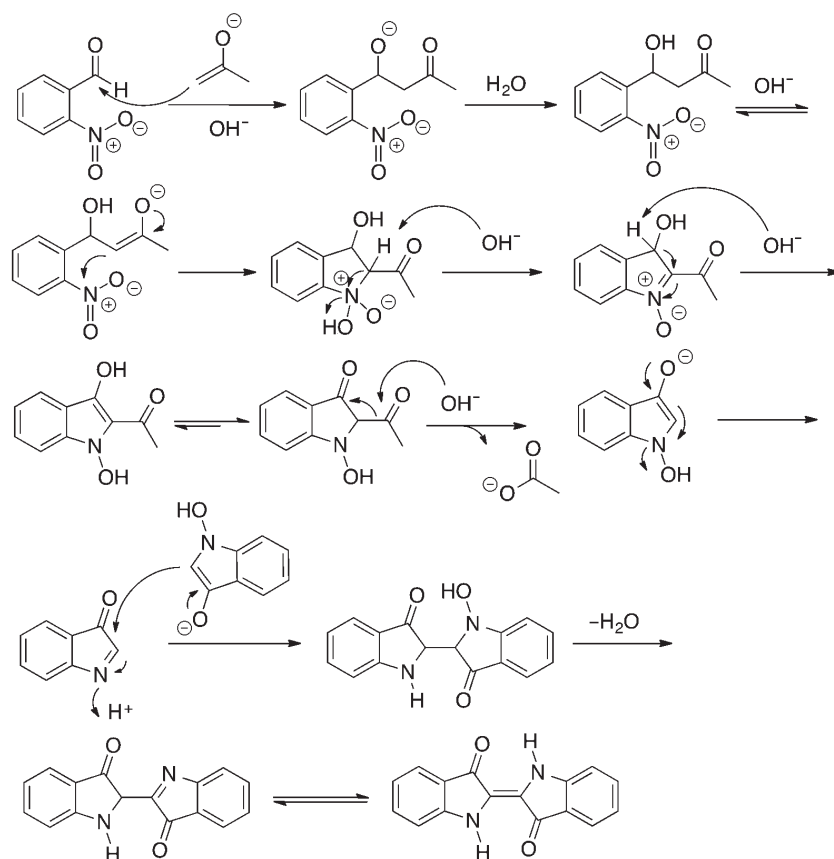


图2 Baeyer-Drewsen靛蓝合成法的机理

4.2 染色机制

第二个关键性问题是靛蓝是如何染色的。从实验结果看,多肽染色效果最好,其次是多糖,而聚酯、聚丙烯纤维和聚丙烯腈都基本未被染色。分析其结构特征可以看出,能够染色的纤维织物均为极性亲水性高聚物,富含氢键供体与受体。从实验过程我们可以看出,直接与纤维织物相互作用的是靛蓝的还原产物靛白,而结合后被进一步氧化得到靛蓝。

关于靛蓝和靛白如何与纤维织物相互作用,国外教材也并没有提及。相关资料也对其作较为模糊的描述(例如“吸附”或“印染”)^[10,11]。从靛蓝和靛白的结构可以看出,其与不同的纤维织物很难有共价键的相互作用,推测其为非共价键作用。同时,还有一些辅助证据证明其为非共价键相互作用。首先,如果纤维织物发生了共价键的改变,不管是侧基或者主链上都会极大影响到聚合物材料的宏观性能。但是在染色后聚合物的宏观性能并未改变。其次,被染色的纤维织物虽然在水或者丙酮中漂洗或浸泡并不会脱色,但是如果使用靛蓝的良溶剂(如氯仿、DMSO等)长时间浸泡,也会导致纤维织物脱色。

综上,靛蓝与纤维织物的非共价键相互作用有两个主要因素。一方面,纤维材料本身需要为亲水性高分子,在加热条件下能够有效地在水溶液中吸涨,这是前提条件。另一方面,纤维材料需要含

有氢键供体与受体, 以便于靛白形成多重氢键而使其吸附其中(图3)。

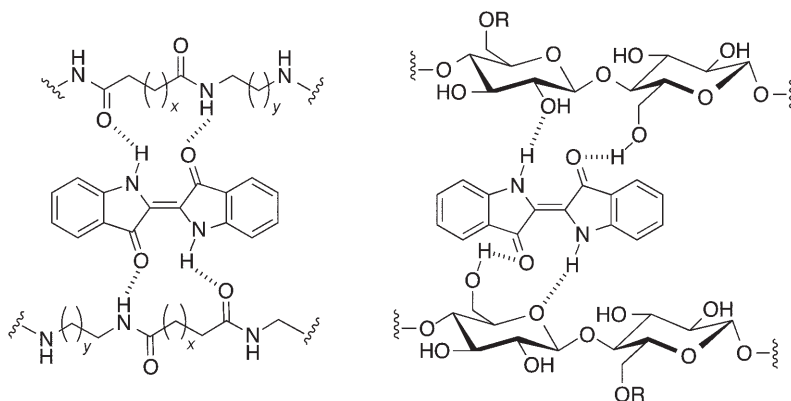


图3 靛白与聚酰胺、多糖形成多重氢键的示意图

下面对各类纤维织物进行系统性分析。对于尼龙66(8, 聚酰胺)、真丝(10, 多肽)和羊毛(13, 多肽), 作为酰胺键或者肽键连接的高聚物, 其主链上具有极多的氢键受体与供体, 而且其具有良好的亲水性与吸胀性, 同时满足以上两方面要求, 故而具有良好的染色性能。棉花(4, 多糖)、人造棉(12, 多糖)和醋酸人造纤维(1, 半合成醋酸纤维素)为多糖高聚物, 主链上具有极多的氢键受体与供体, 且具有良好的亲水性与吸胀性, 故而也具有较好的染色性能。阿尼尔纤维(3, 半合成全醋酸纤维素)是个特例, 由于其糖环上的羟基被完全醋酸化, 其不再具有氢键供体, 因此染色效果较差。阿克利纶(2, 聚丙烯腈)、克列丝纶61(5, 聚丙烯腈)、晴纶75(9, 聚丙烯腈)、达可纶54(6, 聚酯)、达可纶64(7, 聚酯)、聚丙烯纤维(11, 高聚烷烃)即便具有极性侧基和氢键受体, 但是并不具有良好的亲水性与吸胀性, 故而几乎无法被染色。

4.3 染色过程

讨论完了染色机制, 我们可以反过来分析一下染色过程。在第二步加入连二亚硫酸钠还原后即 将纤维织物投入反应容器进行染色, 而并不是使用未还原的靛蓝本身进行染色。这个问题在众多国外有机化学实验教材中也没有提及。作者分析可能主要有两个原因。其一, 靛蓝本身不溶于水, 因此难以被纤维织物吸收。相比之下, 靛白双钠盐溶于水, 可以伴随溶液被纤维织物吸附与之结合, 之后被空气氧化转化为靛蓝。其二, 靛蓝本身有极强的分子内氢键, 使自身的氢键受体与供体都被封闭, 难以与纤维织物的氢键供体受体相互作用(图4)。

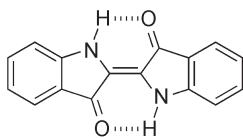


图4 靛蓝分子内氢键的示意图

因此, 纤维织物在浸染后接触氧气转化为靛蓝本身而使得纤维织物呈现蓝色或蓝紫色。而靛蓝分子本身也就包覆结合于高分子链间。

5 结 论

本实验利用经典的Baeyer-Drewsen靛蓝合成法简便高效地合成了靛蓝。进一步的靛蓝染色实验表明其对不同的纤维织物具有不同的染色性能。该实验被用于美国及欧洲多所高校的本科生有机化

学实验中, 这样的实验设计可以促使学生将所学知识学以致用, 加深学生对相关知识的直观认识与深度记忆, 启发学生发现问题^[12]、探索问题的精神^[13]。对于学生的有机合成能力和实际问题解决能力也有所提高^[14]。这些对于本科生兴趣导向的化学教育改革是有重要作用的。因而, 该实验设计值得借鉴于国内本科生有机化学实验。

感谢清华大学化学系袁金颖教授对本文的帮助与支持。感谢美国 Texas A&M University 博士研究生 Erol C. Vatansever 对本文讨论部分提出的意见与建议。

参 考 文 献

- [1] 徐伟明, 费 燕, 常雨薇, 章鹏飞. 大学化学, **2014**, 29 (2), 68.
- [2] 赵 明. 大学化学, **2014**, 29 (5), 7.
- [3] Bayer, A.; Drewson, V. V. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1882**, 15, 2856.
- [4] McKee, J. R.; Zanger, M. J. *Chem. Educ.* **1991**, 68, A242.
- [5] Vuorema, A. *Reduction and Analysis Methods of Indigo*; Department of Chemistry, University of Turku: Finland, 2008.
- [6] Preisler, P. W.; Hill, E. S.; Loeffel, R. G.; Shaffer, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 1991.
- [7] Clement, B.; Harding, K. *Organic Chemistry Experiment*, 2nd Ed.; Hayden-McNeil Sustainability: Plymouth, 2008; pp 138.
- [8] Boykin, D. W. J. *Chem. Educ.* **1998**, 75, 769.
- [9] Glowacki, E. D.; Voss, G.; Leonat, L.; Irimia-Vladu, M.; Bauer, S.; Sariciftci, N. S. *Isr. J. Chem.* **2012**, 52, 540.
- [10] Hardwood, L. M.; Moody, C. J.; Percy, J. M. *Experimental Organic Chemistry, Standard and Microscale*, 2nd Ed.; Blackwell Science: Hoboken, 1999; pp 622.
- [11] Bianda, V.; Constenla, J.; Haubrichs, R.; Zaffalon, P.-L. *BJSEP* **2013**, 22, 52.
- [12] 王志鹏, 张 艳, 王晓青. 大学化学, **2014**, 29 (4), 83.
- [13] 王志鹏, 邓 耿, 席婵娟. 大学化学, **2013**, 28 (1), 50.
- [14] 王志鹏, 冯天师, 崔丽嘉, 石玉洁, 沙耀武. 中国科学: 生命科学, **2013**, 43 (9), 778.