

<b>8</b>	<b>Οργανικές χρωστικές:</b> <b>Εκχύλιση ινδιγοειδών σε οργανικούς διαλύτες</b>
	<b>Στόχος της άσκησης:</b> Η κατανόηση γενικών γνωρισμάτων στη δομή των οργανικών χρωστικών, η γνώση μιας σημαντικής κατηγορίας οργανικών χρωστικών (βαφών): των ινδιγοειδών, και η εφαρμογή των γνώσεων που έχουν αποκτηθεί περί διαλυτών στην επιτυχή εκχύλιση της χρωστικής.

## 1. ΓΕΝΙΚΑ: ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΒΑΦΕΣ

Το χρώμα των οργανικών ενώσεων και των υλικών στα οποία αυτές απαντώνται οφείλεται στην **απορρόφηση τμήματος της ορατής περιοχής** της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Όταν απορροφά *μόνο* στο υπεριώδες (UV) ή υπέρυθρο (IR), τότε η ένωση εμφανίζεται άχρωμη (αν το υλικό είναι διαφανές) ή λευκή (αν το υλικό είναι αδιαφανές). Η συστηματική μελέτη του χρώματος των διαφόρων υλικών γίνεται με την καταγραφή-αποτύπωση και μελέτη των φασμάτων απορρόφησης στο υπεριώδες και το ορατό (UV-vis).

Οι οργανικές βαφές οι οποίες από τα αρχαιότερα χρόνια είχαν χρησιμοποιηθεί στην βαφή των υφασμάτων είναι χημικές ενώσεις που απορροφούν την ορατή ακτινοβολία σε περιοχές αντίστοιχες με το χρώμα που κατέχουν. Για παράδειγμα, αν μια χρωστική εμφανίζεται κόκκινη, τότε απορροφά στο μπλε-πράσινο τμήμα της ορατής περιοχής (μέγιστο απορρόφησης περίπου στα 500nm).

Το χρώμα των οργανικών αυτών ενώσεων οφείλεται στη μοριακή δομή τους. Δηλαδή, περιέχουν **χρωμοφόρες** και **αυξόχρωμες** ομάδες οι οποίες προσφέρουν τεράστια εξειδίκευση στην απορροφούμενη ακτινοβολία, ώστε με ελάχιστες αλλαγές να είναι δυνατή η απορρόφηση σε κάθε δυνατό μήκος κύματος και να εμφανίζουν αντίστοιχα, κάθε δυνατή απόχρωση.

<b>Εικόνα 1α.</b> Χρωμοφόρες και αυξόχρωμες ομάδες στην κόκκινη χρωστική <b>αλιζαρίνη</b>	<b>Εικόνα 1β.</b> Χρωμοφόρες και αυξόχρωμες ομάδες στη μπλε χρωστική <b>indigo</b>

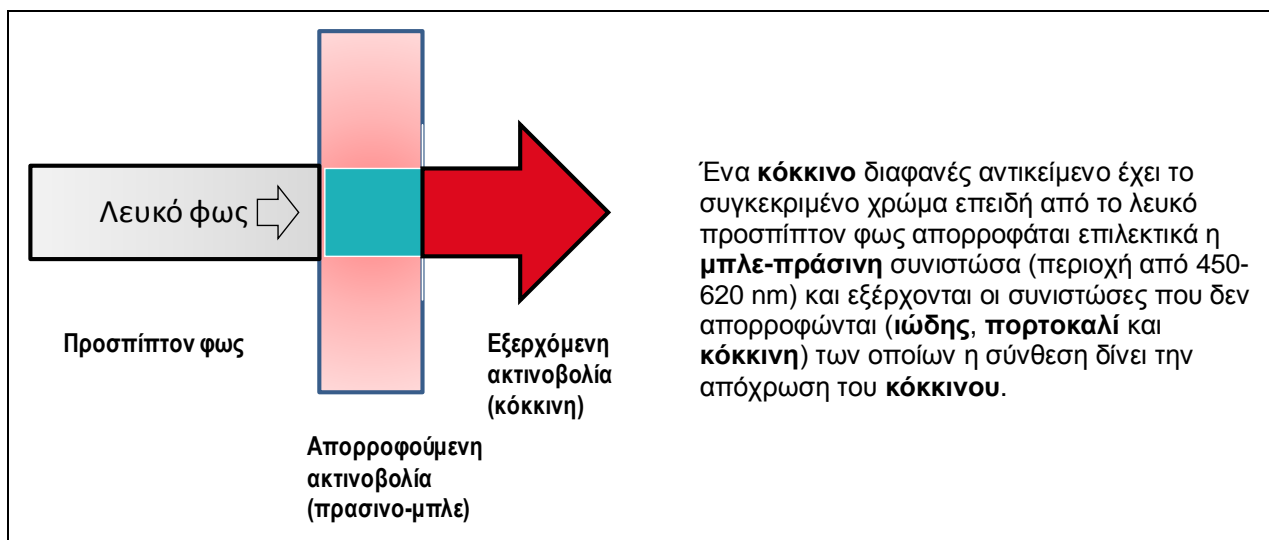
Η φύση έχει καταφέρει να συνθέσει τεράστιο αριθμό τέτοιων ενώσεων που απαντώνται σε φυτά και ζώα, και με τη σειρά του ο άνθρωπος έχει εκμεταλλευτεί. Με την έκρηξη της χημείας από τις αρχές του εικοστού αιώνα, έγινε προσπάθεια να συντεθούν χρωστικές, και μάλιστα με μεγαλύτερη ποικιλία και ευφάνταστα χρώματα, ώστε να δώσουν πλούτο στις βιομηχανίες χημικών κυρίως της

Γερμανίας, της Αγγλίας και πιο πρόσφατα των ΗΠΑ και να χρωματίσουν την καθημερινότητα των ανθρώπων.

Η **μωβείνη** (ή ματζέντα), ήταν η πρώτη συνθετική βαφή που ανακαλύφθηκε (δηλαδή συντέθηκε στο εργαστήριο, και μάλιστα κατά λάθος!), και έδωσε πλούτο στον Άγγλο χημικό Perkins. Έκτοτε, πολλές βαφές συντέθηκαν στο εργαστήριο, με σημαντικότερο παράδειγμα εκείνο του **ινδικού** (indigo). Κάπως έτσι διαμορφωνόταν η κατάσταση σχετικά με τις βαφές που είχαν μεγάλη ζήτηση και παραδοσιακά η προμήθειά τους γινόταν απευθείας από το οπλοστάσιο της φύσης. Η εκτεταμένη ζήτηση και παραγωγή της **πορφύρας**, μιας συγγενικής προς το indigo χρωστικής από ένα θαλάσσιο οστρακοειδές, προκάλεσε οικολογική καταστροφή (πρακτικά, την εξαφάνιση του είδους *murex brandaris*) στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου κατά τη διάρκεια του Μεσαίωνα.

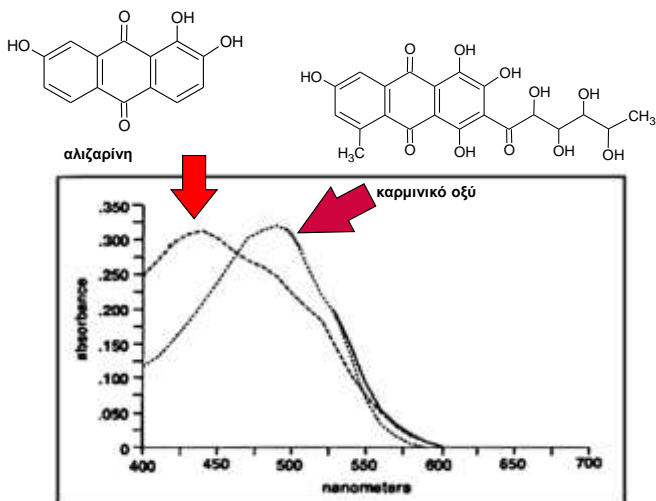
## 2. ΤΟ ΧΡΩΜΑ ΣΤΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Η απορρόφηση της ακτινοβολίας στο υπεριώδες και το ορατό παρατηρείται επειδή συμβαίνει μια εσωτερική διαδικασία σε κάθε μόριο που καλείται **ηλεκτρονιακή μετάπτωση**. Όλες οι χημικές ενώσεις απορροφούν σε κάποια περιοχή του υπεριώδους. Η εμφάνιση του **χρώματος** οφείλεται συγκεκριμένα στην απορρόφηση στην **ορατή** περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Το φαινόμενο μπορεί να αποδοθεί σχηματικά στην Εικόνα 2:



**Εικόνα 2:** σχηματική απόδοση του φαινομένου της απορρόφησης για μια κόκκινη οργανική χρωστική.

Η απορρόφηση στο ορατό δεν είναι πολύ συνηθισμένο φαινόμενο. Οι περισσότερες οργανικές χημικές ενώσεις απορροφούν στο υπεριώδες (UV) και συνεπώς φαίνονται *άχρωμες* (λόγω διαπερατότητας) ή *λευκές* λόγω ανάκλασης. Μόνο όταν υπάρχουν **χρωμοφόρες** ομάδες (δηλαδή διπλοί δεσμοί **C=C**, **C=N**, **N=N**) και μάλιστα, σε συζυγία το μέγιστο του φάσματος απορρόφησης βρίσκεται σε επαρκώς χαμηλές ενέργειες που να αντιστοιχούν στο ορατό. Το φαινόμενο αυτό υποβοηθείται και από την παρουσία **αυξόχρωμων** ομάδων ή ατόμων (**-OH**, **-NH<sub>2</sub>**, οι οποίες μετατοπίζουν την απορρόφηση δεξιά, και **-Cl**, **-Br** οι οποίες μετατοπίζουν την απορρόφηση αριστερά).



Στο παράδειγμα της κόκκινης χρωστικής **αλιζαρίνη** παρατηρείται ένα *εκτεταμένο συζυγιακό σύστημα* διπλών δεσμών C=C καθώς και δυο αυξόχρωμες ομάδες (OH). Η χρωστική αυτή απορροφά στα 430 nm.

Η χρωστική **καρμινικό οξύ** είναι πιο βαθιά κόκκινη (απορροφά *πιο δεξιά*, στα 490 nm) επειδή έχει πιο εκτεταμένη συζυγία και *περισσότερες* αυξόχρωμες ομάδες -OH που προκαλούν **βαθυχρωμική** μετατόπιση στο φάσμα.

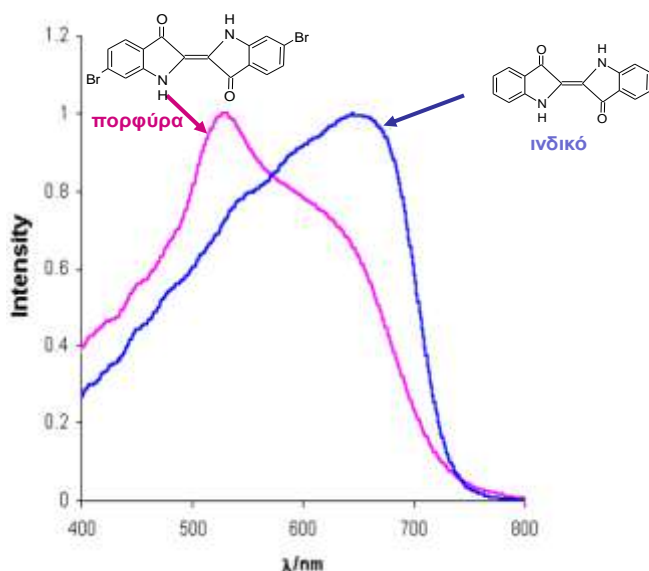
**Εικόνα 3:** Φάσματα απορρόφησης των κόκκινων χρωστικών αλιζαρίνη και καρμινικό οξύ.

### 3. ΙΝΔΙΓΟΕΙΔΗ

Η μητρική ένωση της κατηγορίας των ινδιγοειδών είναι η **ινδιγοτίνη** (indigotin). Όπως φαίνεται στο χημικό τύπο της περιέχει επίσης *εκτεταμένο συζυγιακό σύστημα* το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα την απορρόφηση στο ορατό, με μέγιστο στα 640 nm.

Η χρωστική **πορφύρα** είναι μια συγγενής οργανική χρωστική η οποία διαθέτει την δομή του indigo, με επί πλέον δύο άτομα βρωμίου που μετατοπίζουν την απορρόφηση λίγο στα αριστερά (**υψιχρωμική** μετατόπιση), με μέγιστο στα 510 nm (βλ. Εικόνα 4).

Η *ιστορική* διαδικασία της βαφής από τους αρχαίους χρόνους με απλή εμβάπτιση (vat dyeing) προϋποθέτει πρώτα, το διμερισμό του ινδοξύλιου που εκχυλίζεται από τα φύλλα των φυτών *indigofera* και στη συνέχεια την εμβάπτιση ενός βαμβακερού υφάσματος σε διάλυμα του διμερούς που σχηματίζεται (**λευκο-ινδικό**) το οποίο είναι ανοικτού κίτρινου χρώματος.

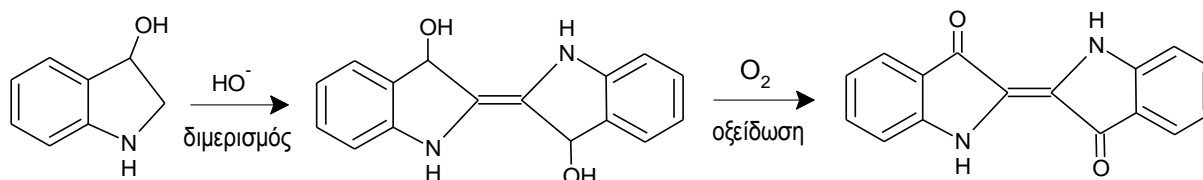


**Εικόνα 4:** Φάσματα απορρόφησης των χρωστικών ινδικό (ινδιγοτίνη - indigotin) και πορφύρα (διβρωμο-ινδιγοτίνη).

Το **indigo** απαντάται στα είδη *indigofera tinctoria* (Ινδία, Ν.Α. Ασία) και *isatis tinctoria* (Ευρώπη).

Η **πορφύρα** (διβρωμο-ινδιγοτίνη) απαντάται στα όστρακα της Μεσογείου *murex brandaris* και *murex trunculus*.

Με παραμονή του υφάσματος στην ατμόσφαιρα προκαλείται η **αυθόρμητη οξείδωση** του λευκο-ινδικού προς την τελική έγχρωμη (μπλε) μορφή και άρα η βαφή του υφάσματος.



Ινδοξύλιο (ζωηροί κίτρινοι πρισμοειδείς κρύσταλλοι)

Λευκο-ινδικό (leuco-indigo  
Ανηγγμένη μορφή)

Ινδιγοτίνη (indigotin)  
Οξειδωμένη μορφή

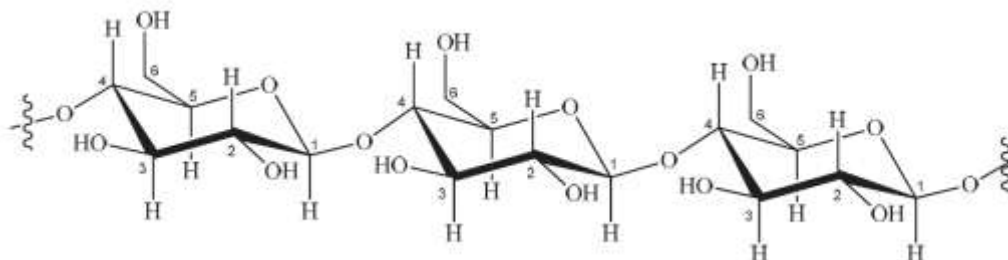
Η τεράστια ζήτηση βαφών και κυρίως του indigo κατά την περίοδο της βιομηχανικής επανάστασης έκανε φανερό ότι η καλλιέργεια των φυτών *indigofera* έπρεπε να καλύπτει τεράστιες εκτάσεις και δημιούργησε την ανάγκη για τη **συνθετική παραγωγή** του έγχρωμου συστατικού. Η χημική ένωση που ευθύνεται για το μπλε χρώμα του υλικού που εκχυλίζεται λέγεται **ινδιγοτίνη** (indigotin). Ο Γερμανός χημικός **Adolf von Baeyer** πέτυχε την εργαστηριακή σύνθεση της ινδιγοτίνης, γεγονός που του χάρισε και το βραβείο Νόμπελ το 1905. Στην ομιλία του το βράδυ της απονομής στην Ακαδημία Επιστημών της Στοκχόλμης ανέφερε ότι «*μετά την ανακάλυψη αυτή, εκατομμύρια στρέμματα που μέχρι τότε καλλιεργούνταν για την παραγωγή του indigo, στο εξής θα ελευθερώνονταν για καλλιέργειες τροφίμων*».

Πρέπει να τονίσουμε, ότι η ινδιγοτίνη δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας στη βαφή ενός υφάσματος. Παρατηρώντας το χημικό τύπο της βαφής αυτής (Εικόνα 1β) παρατηρούμε ότι δεν έχει αρκετές πολικές ομάδες που το κάνουν φιλικό με άλλα πολικά μόρια, όπως το νερό, ή οι πολυσακχαρίτες (κυτταρινικά υφάσματα). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το συνολικό **μη πολικό** χαρακτήρα του μορίου που το κάνει **αδιάλυτο στο νερό** (και διαλυτό μόνο σε οργανικούς διαλύτες, π.χ. χλωροφόρμιο) και μη φιλικό προς τα βαμβακερά υφάσματα (αποτελούνται από κυτταρίνη, ένας πολυσακχαρίτης), τα οποία έχουν άφθονες πολικές ομάδες υδροξυλίου (OH).

Αντίθετα, η *λευκο-μορφή* είναι υδατοδιαλυτή και άρα συμβατή με το βαμβακερό υλικό. Συνεπώς, εάν διαθέτουμε μπλε κρυσταλλική βαφή indigo και θέλουμε να βάψουμε ένα ύφασμα, πρέπει πρώτα να την **ανάγουμε** προς την λευκο-μορφή. Αυτό μπορεί να γίνει εύκολα με **διθειονικό νάτριο** (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) σε αλκαλικό περιβάλλον (βάση NaOH).

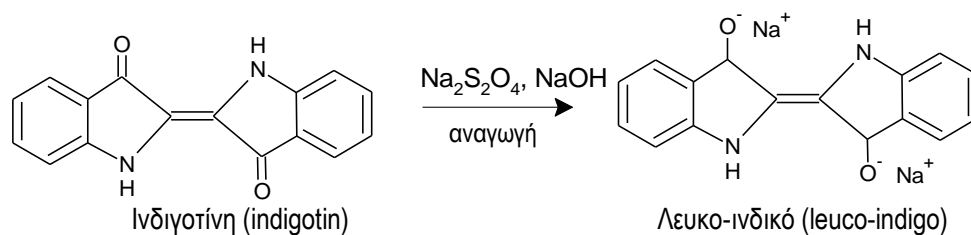
#### 4. Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΒΑΦΗΣ ΜΕ ΑΠΛΗ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ (VAT DYEING)

Η βαφή των πολυκυτταρινικών υφασμάτων (όπως το βαμβάκι) με οργανικές βαφές μπορεί να γίνει με δύο κύριες μεθόδους: **βαφή με απλή εμβάπτιση** (vat dyeing), όπου η οργανική χρωστική συχνά μετατρέπεται με αναγωγή σε μια μορφή πιο συγγενική με το υπόστρωμα (ύφασμα) και **βαφή με στερεωτικό** (mordant dyeing) όπου η χρωστική *πρώτα* αντιδρά με ένα μεταλλικό άλας (Mn<sup>4+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>), το οποίο λειτουργεί σαν γέφυρα τόσο με τη χρωστική, όσο και με το κυτταρινικό ύφασμα.



**Εικόνα 5:** ο χημικός τύπος της κυτταρίνης, βασικό συστατικό υφασμάτων όπως το βαμβακερό, λινό, κλπ.

Η βαφή με απλή εμβάπτιση (vat dyeing) είναι η απλούστερη τεχνική με χαρακτηριστικό εκπρόσωπο το indigo. Όπως είδαμε, το indigo δεν είναι διαλυτό στο νερό και δεν συνδέεται με τις ομάδες υδροξυλίου των κυτταρινικών υφασμάτων. Σύμφωνα με την τεχνική vat dyeing, η χρωστική πρέπει πρώτα να αναχθεί προς την λευκο-μορφή της χρησιμοποιώντας ένα αναγωγικό μέσο, όπως το διθειονώδες νάτριο ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , sodium dithionite) και καυστικό νάτριο ( $\text{NaOH}$ ).



Το διάλυμα που προκύπτει είναι **κίτρινο** και είναι κατάλληλο για εμβάπτιση του υφάσματος κατά την οποία, η λευκο-μορφή συνδέεται με τις ομάδες OH των κυτταρινικών υφασμάτων. Όταν το κίτρινο βαμμένο ύφασμα αφήνεται να στεγνώσει, ταυτόχρονα το οξυγόνο της ατμόσφαιρας **οξειδώνει** την λευκο-μορφή πίσω στη μορφή της ινδιγοτίνης και το ύφασμα σταδιακά αλλάζει μόνο του χρώμα και αποκτά το γνωστό **μπλε** του indigo.

## 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Απαιτούμενα σκεύη-αντιδραστήρια.

- Απιονισμένο νερό
- Χλωροφόρμιο
- Πετρελαϊκός αιθέρας
- Ακετόνη
- Ύφασμα Denim (βαμβακερό), τέσσερα όμοια τετράγωνα τεμάχια, περίπου 2×2 cm έκαστο.
- Ποτήρια ζέσεως
- Γυάλινες ράβδοι
- Κυψελίδες υπεριώδους-ορατού
- Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατού απλής δέσμης

### 5.1 Εκχύλιση του indigo από βαμμένο ύφασμα και λήψη του φάσματος απορρόφησης

Κάθε ομάδα φοιτητών παίρνει ένα τεμάχιο βαμμένου υφάσματος denim και το εμβάπτιζει επί 120'' ή 60'' (με χρονόμετρο) σε ένα ποτήρι που περιέχει 15 mL από τον κάθε διαλύτη. Στο τέλος κάθε χρόνου το ύφασμα αφαιρείται, το διάλυμα διηθείται (εάν είναι θολό) και ένα μέρος του μεταφέρεται σε κυψελίδα απορρόφησης ορατού-υπεριώδους. Στη συνέχεια, από το εκχύλισμα που οπτικά εμφανίζει το πιο έντονο χρώμα λαμβάνονται οι απορροφήσεις του διαλύματος σε επιλεγμένα μήκη κύματος ( $\lambda$ ) (π.χ. 640 nm). Αφού μηδενιστεί η απορρόφηση του διαλύτη, καταγράφεται η τιμή της A και της T% στο συγκεκριμένο εκχύλισμα. Επαναλαμβάνεται η διαδικασία λήψης απορροφήσεων για τα υπόλοιπα τρία εκχυλίσματα γύρω από τα μήκη κύματος του μεγίστου, τα οποία ομοίως καταγράφονται. Βάσει των τιμών εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με την ικανότητα εκχύλισης κάθε διαλύτη.

## 6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

N. R. Krishnaswamy and C. N. Sundaresan, Fascinating Organic Molecules from Nature: 2. The Blue of Blue Jeans and Royal Purple, *Resonance*, Nov. 2012

P. F. Schatz, "Indigo and Tyrian Purple – In Nature and in the Lab", *J. Chem. Educ.* **78** (11), pp. 1442-1443

C. J. Cooksey, "Tyrian Purple : 6,6'-Dibromoindigo and Related Compounds", *Molecules* **6** (9), pp. 736-769 (2001) ; Figure 2 , p. 745

## 7. ΦΥΛΛΟ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### Τίτλος άσκησης:

Όνοματεπώνυμο:  
Αρ. μητρώου:  
Εξάμηνο:

ημερομηνία

### 6.A Τεστ διαλυτότητας της χρωστικής

#### Διαδικασία εκχύλισης:

#### Δοκιμή διαλυτότητας

Βρείτε τις τιμές των κλασματικών παραμέτρων διαλυτότητας  $f_a$ ,  $f_p$ , και  $f_h$  από τον Πίνακα II (σελ. 7) του φυλλαδίου της άσκησης 3 (Διαλυτότητα).

A Νερό	B Ακετόνη	Γ Χλωροφόρμιο	Δ Πετρελαϊκός αιθέρας

### 6.B Προσδιορισμός των μεγίστων ( $\lambda_{\max}$ ) του φάσματος απορρόφησης με φασματοσκοπία UV-vis

- Μεταφέρουμε 2 ml από το κάθε εκχύλισμα στην μια κυψελίδα UV-ορατού, ενώ στη δεύτερη κυψελίδα μεταφέρουμε ισοδύναμη ποσότητα του αντίστοιχου διαλύτη
- Αφού μηδενιστεί η A του διαλύτη, καταγράφεται η A για το εκχύλισμα.
- Καταγράψτε σε πίνακα τις τιμές απορροφητικότητας (A) στο μήκος κύματος που επιλέχθηκε για κάθε εκχύλισμα.

Διαλύτης	Απορροφητικότητα (A), $\lambda = 640 \text{ nm}$
νερό	...
ακετόνη	...
χλωροφόρμιο	...
πετρελαϊκός αιθέρας	...

- Εντοπίστε το διαλύτη με τη μεγαλύτερη τιμή A.

#### Συμπέρασμα

Επιλογή του καταλληλότερου διαλύτη:

## 8. Ερωτήσεις:

(α) Εξηγήστε, γιατί η εκχύλιση του indigo από το βαμμένο ύφασμα γίνεται με τόση ευκολία με τον κατάλληλο διαλύτη;

(β) Από το φάσμα απορρόφησης του indigo (εικόνα 4), εξηγήστε το χρώμα του.