

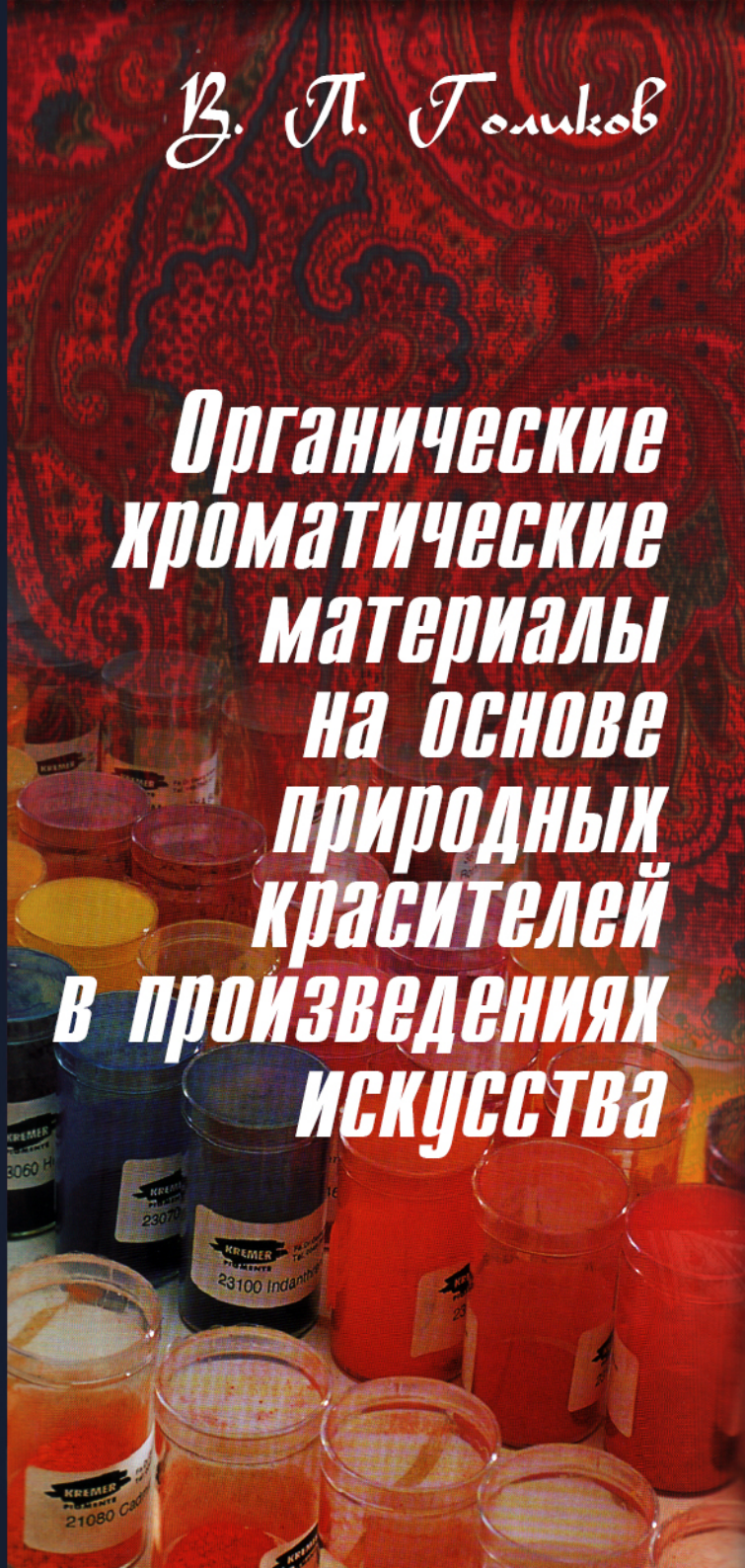


ИНСТИТУТ
НАСЛЕДИЯ

В. Л. Толков

**Органические
хроматические
материалы
на основе
природных
красителей
в произведениях
искусства**

МОСКВА
2020



Российский научно-исследовательский институт культурного
и природного наследия имени Д. С. Лихачёва

Валерий Платонович Голиков

***Органические хроматические материалы
на основе природных красителей
в произведениях искусства:
природа, технологии приготовления
и применения, методы исследования***

Москва
2020

УДК 547+930.85

ББК 24.23

Г60

Научный редактор: Е. В. Карпова, с.н.с. Группы оптической спектроскопии Центра спектральных исследований Новосибирского института органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, к.х.н.

Рецензент: О. Б. Лантратова, заместитель заведующего Отделом реставрации фондов Исторического музея, к.х.н.

Работу к публикации подготовила О. В. Орфинская, с.н.с. Российского научно-исследовательского института культурного и природного наследия им. Д. С. Лихачёва, к.и.н.

*Издается по решению ученого совета
Российского научно-исследовательского института культурного
и природного наследия имени Д. С. Лихачёва*

Голиков В. П.

Г60 Органические хроматические материалы на основе природных красителей в произведениях искусства: природа, технологии приготовления и применения, методы исследования. — М. : Институт Наследия, 2020. — 296 с. — DOI 10.34685/NI.2020.53.52.020. — ISBN 978-5-86443-326-3.

Работа посвящена органическим веществам природного и синтетического происхождения, использовавшимся (и используемым в настоящее время) для окрашивания предметов быта, культуры и искусства. Многие приведенные в данной работе материалы не освещены в русскоязычной литературе и будут интересны широкому кругу читателям.

© Российский научно-исследовательский институт культурного и природного наследия имени Д. С. Лихачёва, 2020
ISBN 978-5-86443-326-3

Содержание

В. П. Голиков	5
Вступительное слово научного редактора	8
Предисловие автора	10
Введение	12
<i>Раздел 1. Некоторые представления об особенностях</i>	
культуры, важные для понимания роли	
и места хроматических материалов	19
Природа и культура	19
Культура и технологии	21
Место технологий в культуре	22
Влияние технологий на духовную культуру	24
Специфика материальной культуры	26
Технологии и материальная культура	28
Технологические аспекты формирования	
различных функций материальных объектов	29
<i>Раздел 2. Основные природные хроматические материалы</i>	
Минеральные хроматические материалы	31
Органические хроматические материалы	32
<i>Раздел 3. Природные органические красители —</i>	
основа исторических хроматических материалов	
(до середины XIX века)	39
Критерии химической классификации	39
Фенольные соединения — химическая основа	
большинства природных красителей	40
Основные химические классы наиболее важных	
природных красителей	41
<i>Раздел 4. Детальная химическая классификация</i>	
природных красителей растительного	
и животного происхождения	42
Класс каротиноидов (полиметиновых красителей)	42
Класс фенольных красителей (депсидов и депсидонов) ...	44
Класс бензохиноновых красителей	52
Класс нафтохиноновых красителей	54
Класс антрахиноновых красителей	55

Класс флавоноидных красителей	63
Танины (дубильные вещества)	75
Индигоиды	90
Красители-алкалоиды	90
Другие природные красители из разных химических классов	91
<i>Раздел 5. Обзор основных свойств «исторических» природных органических красителей, источников органических хроматических материалов ...</i>	
Предшественники красителей, которые реально присутствуют в природном красильном сырье	94
Оптические свойства природных красителей	94
Основные закономерности спектральных и цветовых характеристики природных красителей	97
Визуальная оценка цветовых характеристик	98
<i>Раздел 6. Классификации природных красителей в соответствии с набором функциональных групп в их молекулах</i>	103
Технологическая классификация природных красителей	108
Растворимость природных красителей	116
<i>Раздел 7. Специфические особенности природных красителей, отличающие их от синтетических красителей</i>	
<i>Раздел 8. Классификации сырьевых источников природных красителей растительного и животного происхождения</i>	
<i>Раздел 9. Синтетические органические хроматические материалы второй половины XIX–XX вв. и их применение для исследования памятников искусства этого периода ...</i>	
<i>Раздел 10. Исследование органических хроматических материалов в произведениях искусства</i>	
Закключение автора	201
Формульный указатель	272
Литература	274
Список сокращений	284
	295

В. П. Голиков

Валерий Платонович Голиков
(1938–2018)

Валерий Платонович родился в Москве. В 1963 году закончил биологический факультет МГУ им. Ломоносова по специальности «биохимия», а в 1969 году защитил кандидатскую диссертацию. Работал в Институте вирусологии им. Д. Н. Ивановского, в физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова, в Государственном научно-исследовательском институте реставрации. С 1992 года Валерий Платонович перешел работать во вновь созданный Институт Наследия им. Д. С. Лихачёва, директором которого был Юрий Александрович Веденин. В первые же дни работы Института был создан центр «Исследования исторических и традиционных технологий», руководителем которого и стал Валерий Платонович. Эрудиция и научный склад ума позволяли ему профессионально работать во многих направлениях, связанных с различными технологическими процессами. Однако особое внимание Валерий Платонович уделял вопросам хромогенации, то есть придания цвета любым поверхностям или объемам. Эта тема, как нам кажется, достаточно интересна широкому кругу специалистов, связанных с различными историческими обществами. Поэтому предлагаем ознакомиться с работой В. П. Голикова, которую он не успел опубликовать при жизни.

О. В. Орфинская



В. П. Голиков и О. В. Орфинская
в Российском научно-исследовательском институте культурного
и природного наследия имени Д. С. Лихачёва
(начало 2000-х годов)



Заседание реставрационного совета в Историческом музее
по результатам исследования тафтяной иконы
«Парсуна Патриарха Никона» (2005)



Валерий Платонович Голиков
на юбилейной 25 конференции
Dyes in History and Archaeology 25.
Румыния (2006)



Национальный музей в Копенгагене.
В. П. Голиков и Йуне Фляймер у парсуны Ивана Грозного (2008)

Вступительное слово научного редактора

Валерий Платонович Голиков — эксперт в области природных красителей, исторических и традиционных технологий окрашивания различных объектов. Его работы известны как в России, так и за рубежом. Валерий Платонович много раз участвовал в работе международной конференции «Dyes in history and archaeology».

Представленная работа посвящена органическим веществам природного и синтетического происхождения, использовавшимся (и используемым в настоящее время) для окрашивания предметов быта, культуры и искусства.

Во введении автор дает определения используемым в монографии терминам и очерчивает круг задач, которые он раскрывает читателю в своей работе. Раздел 1 посвящен изучению взаимосвязей цвета, технологий придания цветности (хромогенации) различным объектам и культуры в целом. В разделе 2 дана характеристика природных хроматических материалов и подробно рассматриваются их типы. В разделе 3 показаны основные классы природных органических красителей, когда-либо использовавшихся для окрашивания лаков, красок, волокон, кожи, пищевых продуктов. Детальное рассмотрение природных красителей растительного и животного происхождения дано в разделе 4. Здесь приведены структурные формулы наиболее распространенных природных красителей и их источники, синонимы названий, что делает эту работу очень ценной для русскоязычной читательской аудитории. Раздел 5 дает представление о формах, в которых красящие вещества находятся в природных источниках, оптических свойствах природных красителей, зависимости цветовых характеристик от строения их молекул. В разделах 6 и 8 предложены классификации природных органических красителей в зависимости от строения и происхождения. Раздел 7 посвящен экологическим аспектам применения природных красителей, а также описывает биологическую роль пигментов в растениях. В разделе 9 очень подробно рассмотрено появление синтетических органических красителей, развитие их производства. Автор систематизировал данные многочисленных литературных источников, сведя классы

синтетических красителей по времени появления, привел их цветовые характеристики. В разделе 10 автор рассматривает существующие на сегодняшний день методы исследования органических хроматических материалов в произведениях искусства.

Многие приведенные в данной работе материалы не освещены в русскоязычной литературе и будут интересны широкому кругу читателей.

Е. В. Карпова

Предисловие автора

Эта работа посвящена специфическому кругу хроматических (цветных) материалов, которые с глубокой древности применялись в объектах материальной культуры, — органическим хроматическим материалам. Они созданы на основе природных органических красителей, которые сыграли огромную роль в формировании привычного колористического облика многих исторических объектов, в первую очередь произведений искусства, возникших на разных этапах человеческой истории.

Интерес к изучению природных органических красителей возник во второй половине XIX века, когда началось широкое производство синтетических («анилиновых», «каменноугольных») красителей. Интерес к исследованию природных красителей подогревался благодаря тому, что многие из них применялись не только как хроматические материалы, но и в качестве лекарств в официальной и народной медицине, а также в качестве важных компонентов в косметике и кулинарии. Но, несмотря на это, природные красители в произведениях искусства еще недостаточно изучены на должном научном уровне. Особенно незначительны научные достижения в области анализа технологий приготовления различных типов органических хроматических материалов на основе природных красителей.

Данная работа ставит своей задачей ознакомить читателя с информацией о природных красителях, еще малоизвестной для российских читателей, что позволило бы обобщить современные научные достижения и дать наиболее полные сведения в области изучения природных красителей.

Автор в данной работе ставил перед собой следующие конкретные задачи:

1. Очертить место органических хроматических материалов среди других хроматических материалов.
2. Дать максимально подробные сведения об основных компонентах природных красителей.
3. Показать многообразие органических хроматических материалов и их возможности для «хромогенации» (придания окраски неокрашенным материалам) произведений искусств.

4. Выявить возможности сведений о природных красителях для решения культурологических и исторических задач.
5. Кроме того, в данной работе даны сведения о наиболее важных синтетических красителях — их классификации, истории создания и применения в произведениях искусства, начиная со второй половины XIX века и вплоть до нашего времени.

Автор надеется, что совокупность сведений, которые читатель сможет найти в данной работе, будет своеобразной энциклопедией органических хроматических материалов, которая в столь полном объеме впервые опубликована на русском языке.

Введение

Очевидно, что **хроматические материалы сыграли** огромную роль в создании и совершенствовании исторических объектов материальной культуры и особенно произведений искусства. Анализ природы хроматических материалов и технологий их применения очень важен при изучении предметов материальной культуры и произведений искусства. Кроме того, такой анализ позволяет максимально корректно и эффективно понять роль хроматических материалов в этих объектах материальной культуры.

Органические хроматические материалы (ОХМ) с древнейших времен и на протяжении различных этапов истории материальной культуры и истории искусства занимали важное место среди других исторических хроматических материалов.

Технологии хромогенации (процессы придания окраски неокрашенным материалам) уже в глубокой древности были необходимы для создания мира материальной культуры, включая произведения искусства. Применение органических хроматических материалов — **одна из важнейших технологий** хромогенации.

Прежде чем описать **мир органических хроматических материалов (ОХМ)** и их роль в формировании произведений искусства, рассмотрим в принципе роль и место технологий в целом, а также технологий хромогенации в частности в более широком контексте создания материальной культуры.

В процессах хромогенации неокрашенных материалов и в формировании их декоративных, прежде всего цветовых, характеристик огромную роль играет **не только имеющийся в наличии у мастера набор красителей**, но и **технологии хромогенации**.

Наиболее простой способ создания окрашенных материальных объектов — это применение материалов **с естественной окраской**, например, **цветного камня или цветных глин**. Однако для большинства материалов этот способ непригоден, если мастер хочет придать материалу желаемые цветовые характеристики, часто принципиально иные, чем собственные характеристики материала.

Поэтому постепенно, с развитием цивилизации, все чаще применялись специфические, **«искусственные» способы хромогенации**, способные придать любые цветовые и другие характе-

ристики поверхности, а иногда и объему предметов из различных материалов.

Как ни парадоксально, но в истории цивилизации, начиная с глубочайшей древности и фактически до середины XIX века, до изобретения фотографии было создано **всего 5 основных способов «искусственной» хромогенации** — **покраска, крашение, металлизация, приготовление цветных лаков или стекол**. Технологические особенности этих способов хромогенации описаны ниже.

Покраска

Основная технологическая идея — с помощью специфических клеящих веществ частицы окрашенных материалов скрепляются друг с другом и поверхностью хромогенизируемого объекта, образуя на этой поверхности **окрашенную, обычно непрозрачную пленку**.

Пигменты — мелкодисперсные частицы твердых окрашенных веществ размером 1–100 мкм. Обязательным условием для применения пигментов является **отсутствие у них растворимости в растворителях красок (см. ниже)**.

Покраска является **универсальным способом хромогенации поверхности любого материала**.

Технология покраски состоит **из нескольких этапов**.

Необходимыми технологическими инструментами **для хромогенации в форме покраски** являются **жидкие краски**. Это обусловлено тем, что пигменты не могут непосредственно связываться с поверхностью хромогенизируемого объекта. Поэтому для **технологии покраски** применяется **жидкая краска**, представляющая собой суспензию следующих компонентов:

- **пигмент**;
- **жидкая фаза**, представленная растворителем, в котором растворяется органическое связующее. Если в качестве жидкой фазы применяется жидкий мономер, который впоследствии полимеризуется, то в такой краске не требуются отдельные компоненты — органическое связующее и жидкая фаза. В этом случае такой мономер одновременно является и жидкой фазой, и органическим связующим;
- **эмульгатор**, который стабилизирует суспензию пигментов и предотвращает ее расслаивание.

Жидкая краска наносится либо непосредственно на поверхность объекта, либо поверх системы подготовительных слоев.

После испарения растворителя или после полимеризации жидкого мономерного органического связующего на поверхности объекта образуется красочный непрозрачный слой краски. В этой пленке частицы пигментов прочно связаны друг с другом и с поверхностью объекта.

Технология покраски является универсальной, поскольку пригодна для хромогенации поверхностей **любых материалов**.

Крашение

Основная технологическая идея — красящие вещества растворяются в красильном растворе, из него взаимодействуют с функциональными группами материала, прочно связываются с ними и в результате окрашивают материал.

Крашение применяется преимущественно для хромогенации органических материалов — текстильных волокон, бумаги, кожи, меха, перьев, дерева.

Краситель — окрашенное, обычно органическое вещество, обязательным свойством которого является растворимость в воде или других растворителях. По этому признаку **красители принципиально отличаются от нерастворимых пигментов**.

Технология крашения состоит из нескольких этапов. После растворения в воде красители образуют **красильный раствор**, который является **основой технологии крашения**, поскольку **крашение материалов** обязательно происходит именно в **красильном растворе**. Молекулы и/или ионы красителей в красильном растворе сначала диффундируют к поверхности хромогенизируемого материала, а затем могут проникать также и в его объем. После этого функциональные группы красителей взаимодействуют с функциональными группами на поверхности и/или в объеме хромогенизируемого материала с образованием прочных химических связей между ними, что сопровождается формированием **выкрасок**. Очень часто материал перед крашением обрабатывают дополнительными агентами (например, солями металлов), увеличивающими вероятность связывания красителей и функциональных групп окрашиваемых материалов.

Технология крашения не является универсальной, поскольку в основном пригодна для хромогенации только **органических материалов**.

Цветные лаки

Основная технологическая идея — красящие вещества, связанные с пленкообразователем, образуют цветную прозрачную или полупрозрачную пленку, прочно сцепленную с поверхностью хромогенизируемого материала.

Красящим веществом в цветных лаках обычно являются хроматические органические материалы, либо **свободные красители**, либо их **нерастворимые формы** — **органические пигменты**:

- **в однофазных лаках** молекулы и/или ионы свободных красителей либо **химически связываются с пленкообразователем**, либо образуют с ним **твердый раствор** за счет **слабых межмолекулярных взаимодействий**;
- **в двухфазных лаках** нерастворимые формы красителей образуют суспензию с раствором пленкообразователя.

Технология приготовления прозрачных однофазных цветных лаков состоит из нескольких этапов. Сначала готовится раствор пленкообразователя в соответствующем растворителе или их смеси. Затем к этому раствору добавляется краситель, также способный растворяться в этом же растворителе. Очень часто, так же как и при крашении, в этот раствор добавляются дополнительные агенты (например, соли металлов), увеличивающие вероятность связывания красителей и пленкообразователя. После этого раствор жидкого лака наносят на поверхность хромогенизируемого материала. После испарения растворителя или после полимеризации некоторых пленкообразователей на поверхности материала возникает пленка цветного прозрачного лака.

Технология цветных лаков является универсальной, поскольку пригодна для хромогенации поверхностей **любых материалов**.

Цветные силикатные стекла

Основная технологическая идея — **некоторые катионы металлов** образуют с **силикатами** **цветные силикатные стекла**.

Красящими веществами в цветных стеклах являются **оксиды металлов с переменной валентностью** (Cu, Fe, Cr, Ni, Pb, Mn и др.).

Цветные силикатные стекла могут применяться в чистом виде, например, в стеклянных изделиях или витражах. Однако в данной работе рассматриваются методы хромогенации других материалов с помощью цветных стекол. Необходимо подчеркнуть, что цветные стекла в виде пленок применяются только

для хромогенации термостойких неорганических материалов — металла (эмаль, финифть), керамики (глазури), неокрашенного стекла. Фактически прозрачные цветные эмали и глазури являются неорганическими аналогами прозрачных цветных органических лаков (см. выше).

Возможны два технологических варианта хромогенации этих материалов с помощью цветных стекол, различающихся по природе исходного сырья для формирования стекла:

1. **Исходными компонентами для образования стекла** служат кварцевый песок, флюсы (вещества, резко понижающие температуру плавления кварца), а также оксиды вышеназванных металлов. Компоненты мелко измельчаются и смешиваются. Из этих **компонентов готовится суспензия, к которой добавляется какое-то клеящее вещество (например крахмал), так, что фактически получается аналог «краски» при хромогенации в форме покраски.** Эту краску наносят на поверхность изделия из термостойкого материала и обжигают. В результате непосредственно на поверхности изделия происходит сплавление всех вышеназванных компонентов и образуется стекло, цвет которого зависит от природы металла-хромогена. На поверхности изделия образуется прозрачная пленка цветного стекла.

2. Берется **уже готовое цветное стекло** и из него получают мелкодисперсный порошок. Из этого «стеклянного» порошка готовится такая же суспензия — «краска», как и в предыдущем случае. Стекланную «краску» наносят на поверхность соответствующих изделий и обжигают. **«Стекланный порошок» плавится и образует прозрачную пленку стекла на поверхности изделия.**

Любая из этих технологий приводит к сцеплению стекланной пленки с поверхностью соответствующего материала. Кроме того, если в какой-либо вариант «стекланной краски» добавить вещества, образующие при охлаждении отдельную фазу в стекле, то получается непрозрачная пленка цветного стекла.

Кроме того, мелкоизмельченные цветные стекла можно использовать как пигменты в покрасках. К таким пигментам, например, относятся сине-фиолетовая кобальтовая смальта и ярко-голубая Александрийская фритта (Египетская синяя).

Технология хромогенации **за счет цветных стекол не является универсальной**, поскольку в чистом виде в основном пригодна для хромогенации только **неорганических материалов.**

Металлизация

Металлизацию нельзя в чистом виде отнести к технологиям хромогенации. Однако автор все же решил включить металлизацию в список этих технологий по следующим причинам:

- некоторые металлы способны создавать **«цветную поверхность»**;
- металлизация меняет **фактуру поверхности**, которая наряду с цветовыми характеристиками влияет на декоративные свойства материального объекта.

Основная технологическая идея металлизации — поверхности «неметаллических материалов» **придается «металлический» вид за счет покрытия пленкой или порошком металла.**

В технологии металлизации существует **несколько вариантов**:

1. **«Огненная металлизация»** возможна **только для термостойких материалов** (металла, керамики, стекла), но при условии, что **металл для «металлизации» растворим в ртути с образованием амальгамы.** Амальгама наносится на поверхность изделия и обжигается. В результате при высокой температуре амальгама разлагается, выделившаяся из нее ртуть испаряется и на поверхности изделия образуется очень тонкая пленка соответствующего металла, прочно сцепленная с поверхностью изделия.

2. **Металл для «металлизации»** раскатывается в тонкую пленку, а затем **мелко измельчается.** Из порошка этого металла готовится **краска — «твореный металл».** В такой краске металлический порошок **играет роль пигмента.** Затем эта краска применяется **для декорирования поверхностей изделий из любых материалов,** так же как и при хромогенации способом **«покраски»** (см. выше).

3. **Наиболее важным технологическим вариантом** является «металлизация» с помощью **сусального металла — очень тонкой пленки этого металла.** Для такой металлизации сначала готовят **листочки сусального металла.** Затем на поверхность изделия наносят подготовительные слои, причем самым верхним из них является слой чистого клеящего вещества. Подготовительные слои, особенно верхние, обеспечивают сцепление пленки с поверхностью изделия, формируют фактуру «металлизированной» поверхности и тонируют цвет металлической пленки, а также делают незаметными мелкие утраты в пленке сусального металла. Очень часто на поверхность пленки сусального металла наносят слой бесцветных и/или цветных прозрачных лаков (см. выше), которые защищают металл и меняют его цветовые характеристики.

Этот способ «металлизации» является **универсальным**, поскольку пригоден для изделий из **любых материалов** и позволяет получить «металлизированные» поверхности с **разными цветовыми характеристиками** и с **любой фактурой** — **гладкой, глянцевой** или **матовой, бархатистой**. В древности в качестве сусальных металлов применялись в основном золото и серебро, иногда латунь. На рубеже XIX–XX веков для металлизации, помимо традиционных золота и серебра, употреблялись сусальные пленки более широкого круга металлов — цинка, олова, алюминия, свинца.

Раздел 1

Некоторые представления об особенностях культуры, важные для понимания роли и места хроматических материалов

Чтобы максимально корректно и эффективно понять функции, состав и технологические особенности органических хроматических материалов, а также их роль и значение в культуре, целесообразно рассмотреть некоторые особенности формирования культуры в целом и материальной культуры в частности.

Природа и культура

В мире существует множество биологических видов, и даже в истории формирования современного человека палеонтологи насчитывают несколько десятков промежуточных вариантов человекоподобных существ. Что же позволило современному человеку выделиться из мира других биологических видов, стать к настоящему времени господствующим видом на земном шаре и даже превратиться в грозу для жизни на Земле? Существует множество точек зрения на происхождение человека как особого биологического вида и причин его господства в современном мире.

Независимо от того, как человек на самом деле выделился в особый биологический вид, можно без преувеличения утверждать, что его жизнь на самых ранних этапах человеческого развития протекала исключительно в природной, естественной среде, где ему предстояло не просто выжить, но и добиться положения господствующего вида.

Рассмотрим эту ситуацию с точки зрения теории информации.

- Жизнь только в естественной среде вынуждала человека сталкиваться с огромным количеством природных факторов, а каждый фактор, в свою очередь, мог иметь множество различных значений, причем некоторые из них могли влиять на физическое выживание человека и даже приводить к летальному исходу. Таким образом, человек изначально оказался в огромном информационном океане, в котором ему предстояло как минимум выжить.

- С точки зрения теории информации поражает **колоссальное несоответствие**, с одной стороны, огромного массива значений

множества природных факторов, а с другой — возможностей человека **воспринимать, понимать** значения этих природных факторов **и манипулировать** ими в своих интересах. Это несоответствие было особенно значительно на начальном пути человеческой цивилизации.

- Однако ретроспективный взгляд на самые ранние этапы развития человека и человечества показывает, что человек успешно решил эту сложнейшую задачу и научился **воспринимать, понимать и манипулировать** значениями этих природных факторов. Человек научился **сначала обеспечивать** свое **физическое выживание** во враждебной природной среде, а затем **увеличивать степень комфорта своих жизненных условий** в этой среде.

Какой же выход нашли отдельные человеческие индивидуумы и вся популяция человеческих существ для запуска процесса выживания и последующего процветания в такой «информационной бездне»? С точки зрения автора, основным механизмом этого процесса стала способность человека и человечества создавать виртуальные модели природной реальности. Постепенно человек создал совокупности виртуальных моделей, относящихся к различным аспектам природной среды и своей жизни в ней, и использовал их как эффективный способ выживания, а также для успешного развития человеческой цивилизации.

Для них были характерны следующие свойства:

1. **Совокупность** факторов и их значений, характеризующих **виртуальные модели и представления**, естественно, **была меньше**, чем **в реальной природной среде** с ее огромным многообразием. Однако в виртуальной модели **совокупность факторов и их значений** была все же **больше**, чем **способности одного человека увидеть, понять и манипулировать** факторами природной среды, особенно влияющих на выживание человека.

2. Первоначально **виртуальные модели оперировали только чисто природными факторами**. Например, такой специфический вид виртуальной реальности, как **материальная культура**, создавался **только на базе природных материалов**.

3. Однако по мере социализации человека и формирования человечества возникали комплексы **подобных виртуальных моделей**. Они возникали также и **в различных сферах человеческого существования**, в том числе и в таких, которые уже не имели прямых аналогов в природе. Например, уже на ранних этапах возникла потребность создать религиозную виртуальную реальность на основе моделей и представлений о **мире духов**. С помощью этой ран-

ней религиозной модели мира на ранних этапах человечества люди довольно успешно объясняли многие явления в окружающей их природе.

4. С точки зрения автора, *наборы виртуальных моделей*, возникших как для существования в *природных условиях*, так и в *«надприродных», социальных условиях*, образовали *культурную среду*, «культуру».

5. *Дальнейшая эволюция* человека и человечества шла по пути *усложнения виртуальных моделей в рамках культурной среды* и постепенной *замены природной среды на культурную среду*.

Культура и технологии

Человеческая жизнь все больше и больше протекает *не в природной*, а почти полностью *в искусственной материальной среде*. Такая среда, *называемая материальной культурой*, начала создаваться уже в глубокой древности. Инструментом для трансформации природных материалов в объекты материальной культуры были специфические процессы *под собирательным названием «технологии»*. В течение тысячелетий безвестные мастера *создали и усовершенствовали десятки технологий*, благодаря которым человек *сначала обеспечил выживание в природной среде*, а затем стал все больше и больше повышать степень комфорта условий жизни и со временем обеспечил свое господство над другими биологическими видами земного шара. Автор не может дать моральную и социальную оценку этого явления, но лишь констатирует тот факт, что таков вектор развития человечества.

Мы называем *«историческими»* такие *ручные* или *мануфактурные технологии*, которые в *«доиндустриальный»* период были основой многих производств и применялись для создания материальных объектов. Однако после промышленной революции конца XVIII–XIX веков многие ручные и мануфактурные технологии практически *полностью исчезли как основа реально функционирующих производств*, поскольку промышленная революция сделала *ненужными многие ручные производственные процессы*.

«Традиционные» технологии фактически являются *«теньми» исчезнувших «исторических» технологий*, сумевших адаптироваться к условиям промышленной революции. В производствах, основанных на «традиционных» технологиях, начальные этапы могут быть основаны на промышленных технологиях, однако

по крайней мере последние производственные этапы являются **реликтами некогда полноценных технологических процессов**. Эти реликтовые процессы применяются на последних этапах «традиционных технологий», когда материальному объекту придаются **семантические функции**, должны быть **обязательно ручными**, как и в соответствующих **«исторических» технологиях**.

Роль «исторических» и «традиционных» технологий в формировании человеческой культуры и цивилизации очевидна. Также очевидно и отношение к этим технологиям как к равноправному объекту культурного наследия.

Автор руководствовался **несколькими ключевыми идеями**:

- **Технологии** — это важнейшее связующее звено, объединяющее **культурные и природные** аспекты человеческой культуры и цивилизации. Поэтому их изучение особенно важно именно в **Институте культурного и природного наследия**.
- **Технологии** — один из компонентов **текущей культуры и культурного наследия**. Поэтому технологии достойны детального исследования **как составная часть культурного наследия**, а также усилий **по их сохранению**.
- **Взаимодействие технологий с другими компонентами культуры может породить стимулы для культурогенеза и в какой-то степени формировать текущую культуру и культурное наследие**.

Понятие **«культура»** не всегда легко отделить от понятия **«цивилизация»**. Существует множество определений **«культуры»** и **«цивилизации»**, которые часто взаимно исключают друг друга. Поэтому автор берет на вооружение сравнительно простое и прагматичное определение понятия **«культура»**, заранее соглашаясь на упреки в неточности, неполноте и его сходстве с понятием **«цивилизация»**. По мнению автора, **«культура»** — это очень сложный комплекс виртуальных моделей: моральных, этических, эстетических, религиозных, философских, научных и др., на основе которых происходит его духовная жизнь и с помощью которых человечество осуществляет практическую деятельность.

Место технологий в культуре

Чтобы корректно и плодотворно понять роль технологий в **текущей (живой) культуре и культурном наследии**, **целесообразно принять несколько принципиальных допущений**, касающихся культуры в целом.

Первое допущение

Оно основано на структуралистском анализе культуры и состоит в том, что «культуру» можно разделить на **три основных структурных блока**. Процедура такого структурного разделения **достаточно корректна**, так как, несмотря на естественное единство этих блоков в целостной культуре, каждый из них все же характеризуется **особыми носителями и выражает себя на специфических языках**.

1-й структурный блок — это идеи и представления, «виртуальные» модели жизни в целом и ее отдельных аспектов (философские, религиозные, этические, эстетические, политические и др.), образующие в совокупности духовную культуру.

2-й структурный блок — это созданные человеком «искусственные» материальные объекты, образующие в совокупности материальную культуру. В настоящее время «искусственные» материальные объекты в значительной мере сформировали реальную повседневную материальную среду для индивидуальной, групповой и социальной жизни людей (дома, одежда, предметы обихода, машины и т. д.).

3-й структурный блок — это производственные процессы, алгоритмы, в древности часто выражаемые в форме обрядов и ритуалов. Они используются для создания различных материальных объектов. Эти процессы для каждого этапа развития человеческого сообщества в целом и/или для отдельных обществ можно в совокупности назвать «технологиями», понимая этот термин в широком смысле этого слова. «Технологии» в узком смысле применяются для создания конкретных групп материальных объектов. Именно в этих смыслах понятия «технология» и «технологии» будут употребляться в данной работе в двух вышеназванных смыслах.

Второе допущение

Оно состоит в том, что три вышеназванных блока в рамках единой культуры образуют «последовательную цепочку блоков, формирующих культуру в целом»:

ИДЕИ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ $\Leftrightarrow$ ТЕХНОЛОГИИ $\Leftrightarrow$ МАТЕРИАЛЬНЫЕ ОБЪЕКТЫ

Третье допущение

Оно состоит в том, что данная **«цепочка» может «функционализировать» как в прямом, так и в обратном «направлениях»**. Из приведенной схемы видно, что **технологический блок** является

необходимым промежуточным звеном этой «цепочки». Очевидно, что от технологий в значительной степени зависит как процесс формирования материальной культуры, так и его результаты. Хотя это и менее очевидно, но можно утверждать, что технологии могут влиять и на духовную культуру и тем самым стимулировать культурогенез в целом. Кроме того, технологии определяют также направления и динамику культурогенеза в целом, а также и других его компонентов в частности.

Как известно, основные эпохи становления и развития человечества названы по **освоенным человеком технологиям обработки различных материалов** (каменный, бронзовый, железный век и т. д.). **Наличие или отсутствие данной технологии** в любом сообществе (и особенно в «архаическом») является либо **стимулирующим**, либо **лимитирующим** фактором культурогенеза.

Влияние технологий на духовную культуру

Влияние технологий на духовную культуру не так заметно и очевидно, как их влияние на материальную культуру. Все же такое влияние на идеи, представления и «виртуальные» модели жизни (компоненты духовной культуры) вполне возможно, оно обусловлено **«обратным» функционированием изображенной выше «цепочки»** — от материальной к духовной культуре **через промежуточное звено — технологии**. По мнению автора, такое влияние технологий может осуществляться различными способами.

Один из возможных способов влияния — это отбор идей и представлений духовной культуры **по их прагматической значимости**. Только те идеи и представления, на основе которых возникают соответствующие технологии, способные воплотить эти идеи и представления в материальные объекты, **будут играть достаточно значимую роль в духовной культуре** (в прагматическом смысле этого слова), особенно в повседневной жизни. Те аспекты духовной культуры, которые не создают «технологий», по крайней мере в широком смысле этого слова, хотя и не обязательно исчезают из культурного континуума, но постепенно вытесняются на культурную периферию или становятся маргинальными.

Другой возможный способ влияния состоит в том, что технологии «поставляют» духовной культуре модели для познания окружающей действительности. Широко известным примером является далеко идущая аналогия между первыми религиозными концеп-

циями создания человека из *глины* (например, Гильгамеша или Адама) и *особенностями керамического производства*.

Третий возможный способ влияния — это изменение человеческого мышления в процессе создания сложных технологий. По мнению автора, *особенно важную роль* в этом процессе сыграли **«магические» (химические) технологии**. Многочисленные исследования племен, находящихся на самых ранних этапах цивилизации, показали, что в этот период господствовало «магическое» мышление, которое во многом отличается от привычного нам «рационального» мышления, прежде всего необходимостью привлекать огромное количество «духов», сложным и непостижимым образом ответственных за все видимые события в человеческой жизни.

Почему же технологии, и в первую очередь древние «магические» (химические) технологии, могли так существенно трансформировать человеческое мышление? С точки зрения древнего человека, в «магических» технологиях природа *исходных* и *конечных продуктов* была абсолютно разной. Для них была непонятна рациональная связь этих продуктов друг с другом. Поэтому превращение исходных продуктов в конечные продукты воспринималось как **«вошебство»**, как **«магия»**.

Однако именно в этих **«магических» технологиях** мастеру было трудно предвидеть результаты своей работы на основе мышления старого типа **с использованием «духов»**. Для работы по «магическим» технологиям требовалась максимальная «предсказательная» сила для «запрограммированного» производства. Представьте, что мастеру нужно за определенное время произвести нужное количество предметов заданного качества, связанных со сложными превращениями исходных продуктов в конечные. Сделать это в рамках чисто «магического» мышления на основе взаимодействия предметов и их покровителей-духов крайне затруднительно. Поэтому наличие таких технологических проблем и особенно химических проблем, связанных с процессом превращения материалов, **должно стимулировать принципиально другой тип мышления**.

Неудивительно, что на определенной стадии цивилизации и возникло **«естественное», рациональное мышление**, позволяющее более эффективно решать технологические проблемы возникших еще в глубокой древности **магических (химических) технологий**, чем это делало **более раннее «магическое» мышление**, обязательно использующее помощь «духов».

Следующим этапом совершенствования рационального мышления стало **научное мышление**.

Постепенно эти эволюционно более новые типы мышления в какой-то степени вытеснили из человеческого сознания более архаичное «магическое» мышление. Перефразируя известную фразу Ф. Энгельса, можно сказать, что не просто «труд создал человека», а освоение, усовершенствование и постоянное практическое использование сложных «магических» (химических) технологий трансформировало мышление человека. Человеку пришлось ***«рационализировать» огромный пласт материальной и духовной культуры, связанный магическими (химическими) технологиями, играющими огромную роль в жизни древних сообществ.*** Естественно, что такая трансформация существенно повлияла на духовную культуру.

Специфика материальной культуры

Очевидно, что технологии существенно влияют на материальную культуру. Не менее очевидно, что через технологии и духовная культура влияет на материальную культуру.

Чтобы понять, как на практике осуществляется такое влияние, ***постулируется четвертое допущение***, принятое в данной работе — каждый материальный предмет имеет ***три различные, но тесно связанные функции***:

- 1) ***утилитарную функцию***, которая обеспечивает материальные потребности человека в конкретной области применения данного предмета;
- 2) ***стабилизационную функцию***, которая ***обеспечивает физическое существование предмета в конкретных физико-химических условиях*** реализации его утилитарных и семиотических функций;
- 3) ***семиотическую (семантическую, символическую, информационную) функцию***, которая обеспечивает ***значимость данного предмета как объекта культуры в данном сообществе.***

Роль семиотических функций материальной культуры

Роль утилитарных и стабилизационных функций материальных объектов более или менее очевидна. Однако роль семиотических функций материальных объектов требует пояснений. В рамках

единой культуры с помощью **семиотических функций** материальных объектов в практической жизни сообщества решаются **следующие основные задачи**:

- с одной стороны, семиотические функции материальных объектов **визуализируют, материализуют** и даже с необходимостью **«профанизируют»** «незримые» и неочевидные для многих людей абстрактные «виртуальные» модели, идеи и представления духовной культуры и делают их понятными и доступными даже самым простым людям. **Совокупность семиотических функций материальных объектов** в архаическом сообществе была фактически **гигантским «полиэкраном»**, на который в «визуализированной» форме проецировались абстрактные представления духовной культуры данного сообщества;
- с другой стороны, семиотические функции, наоборот, **«виртуализуют» материальные объекты** и тем самым делают **«виртуальную проекцию»** материальных объектов **близкой «виртуальной» природе положений духовной культуры**;
- благодаря эффективному использованию семиотических функций материальных объектов и успешному решению **двух вышеназванных задач** возникает **эквивалентность объектов духовной и материальной культур** и тем самым обеспечивается их **единство в рамках целостной культуры**;
- духовная культура и семиотические функции материальных объектов тесно взаимосвязаны между собой. Благодаря этой связи и возможна **реконструкция каких-то аспектов духовной культуры** исчезнувших сообществ, найденных при археологических раскопках, **по семиотическим функциям материальных объектов**.

Семиотические функции материальных объектов решают и другие, важные для любого общества задачи:

- визуализуют социальные, конфессиональные, половозрастные, профессиональные и другие «ячейки» общества;
- визуализуют границы между сообществами;
- визуализуют «персональность» индивидов.

Совокупность объектов материальной культуры по соотношению их семиотических и утилитарных функций можно условно разделить на две основные группы:

- в одной из них **резко преобладают утилитарные функции**, а семиотические функции выражены слабо. Материальные объекты этой группы можно отнести к **предметам повседневной жизни**;

- в другой, наоборот, **резко преобладают семиотические функции**, а утилитарные функции сводятся к поддержанию физического существования этих объектов. К таким объектам относится **особая группа материальных объектов**, которые в архаических сообществах играют роль **специальных носителей семиотических символических информационных функций**. К этой группе относятся живопись, деньги, знамена, знаки конфессиональных, половозрастных и профессиональных отличий и т. д. Набор таких предметов, носителей информации выделился уже на ранних этапах формирования материальной культуры архаических сообществ и сыграл важную роль в их эволюции.

Технологии и материальная культура

Таким образом, в каждом материальном объекте остаются «следы» других «блоков культуры»:

- идеи, представления и «виртуальные» модели духовной культуры (эстетические, этические, религиозные, философские и др.);
- технологические приемы создания памятника и «технологической» культуры сообщества.

Следовательно, любой материальный памятник культуры является, помимо всего прочего, памятником идей и представлений, а также и «технологической» культуры. Поэтому, по крайней мере в принципе, исследование материальных объектов дает возможность реконструировать как технологии его создания, так и вышеописанную «цепочку»:

«Идеи — технологии — материальные объекты».

Автор попытался реализовать эту возможность на практике:

- **с одной стороны**, такие реконструкции позволяют значительно более объективно, надежно и полно реконструировать процессы культурогенеза даже в давно исчезнувших исторических сообществах;
- **с другой стороны**, без технологических знаний невозможно решить проблемы других компонентов культурного наследия, особенно для материальных памятников искусства. Такие проблемы культурного наследия, как атрибуция, экспертиза, реставрация и хранение памятников искусства, должны быть основаны на достоверных и объективных научных знаниях об авторских исторических технологиях;

- кроме того, эти реконструкции позволяют использовать исторические технологии в качестве основы для современных «живых» производств, а это наилучший способ сохранения технологий и «технологической» культуры в качестве компонентов культурного наследия.

Технологические аспекты формирования различных функций материальных объектов

Очень интересно влияние технологий на различные материальные объекты, которые, **во-первых**, формируют все три функции в реальных материальных объектах, а **во-вторых**, обеспечивают единство всех трех функций в пределах одного целостного материального объекта.

Влияние технологий на утилитарные и стабилизационные функции материальных предметов очевидно. Однако не так просто, но очень интересно понять влияние технологий на семиотические функции материальных объектов, которые, как показано выше, обеспечивают связь духовной и материальной культур в рамках единой культуры.

В соответствии с законами физиологии и психологии зрительного восприятия человека, **в формировании семиотических (знаковых, информационных, символических) функций** материальных объектов чрезвычайно важны размеры и форма материальных объектов. Однако эти факторы часто предопределяются не только семиотическими функциями объектов, но также и их утилитарными и стабилизационными функциями. Поэтому при формировании семиотических функций материальных объектов огромную роль играют **декоративные характеристики** их поверхности, часто прямо не связанные с утилитарными и стабилизационными функциями.

Наиболее важную зрительную информацию несут следующие шесть основных декоративных характеристик поверхности материальных объектов:

цветовые:

- 1) цвет и оттенок цвета;
- 2) яркость или интенсивность цвета;
- 3) чистота или насыщенность цвета;

нецветовые:

- 1) фактура поверхности;

- 2) степень прозрачности;
- 3) оптическая однородность.

В технологической практике **формирование семиотических функций** материального объекта означает **создание в каждой точке его поверхности определенной фиксированной комбинации значений всех вышеназванных декоративных характеристик**. Распределение декоративных характеристик на всей поверхности материального объекта является **практическим технологическим инструментом мастера для воплощения его художественного («семиотического») замысла**.

Роль цветовых характеристик в формировании семиотических функций

Особенно эффективны в формировании **семиотических функций** материальных объектов три вышеназванные **цветовые характеристики**. Это обусловлено **огромной ролью цветного зрения** в качестве **основного канала связи человеческого сознания с внешним миром**.

Уже в глубокой древности были изобретены методы **хромогенации**, т. е. придания неокрашенным предметам цветовых характеристик с помощью **окрашенных (хроматических) материалов (хромогенов или хромофоров*)**. Эти методы сыграли чрезвычайно важную роль в формировании семиотики материальной культуры (включая живопись и произведения прикладного искусства).

Цветовое многообразие и связанное с ним **семиотическое богатство** материальной культуры предопределяется **многообразием хромофоров и технологий хромогенации**. Потому при **создании и усовершенствовании** каждого нового класса хроматических материалов или любого нового метода хромогенации **существенно увеличивались семиотические возможности** при формировании любого материального объекта и прежде всего произведений искусства, что обогащало также и культуру в целом.

* По ныне существующему определению термин «хромоген» применяется в химии к бесцветному (или слабоокрашенному) химическому соединению, которое может быть преобразовано химической реакцией в соединение, которое может быть описано как «окрашенное». Хромофор — это функциональная группа молекулы вещества, отвечающая за его цвет. В данной работе автор трактует эти термины как «вещества, способные окрашивать». (Прим. ред.)

Раздел 2

Основные природные хроматические материалы

Пока химическая наука не научилась создавать синтетические хромогены, человек мог использовать только *природные хроматические материалы*.

Минеральные хроматические материалы

Очевидно, что в первую очередь человек применил природные *минеральные пигменты*, которые были наиболее доступными, распространенными и простыми хромогенами для практического использования в материальных объектах. Они применялись как в чистом виде, без органических связующих (в пещерных росписях), так и в виде красок, т. е. суспензий пигментов в растворах органических связующих (в живописи). Краски могут окрашивать поверхность произведений искусства за счет того, что после испарения растворителей (или полимеризации органических связующих) они образуют на поверхности прочные красочные слои.

Однако применение природных минеральных пигментов в качестве единственных красящих веществ и покраски в качестве единственной технологии хромогенации имело существенные ограничения:

- цветовой набор минеральных пигментов был весьма ограничен;
- с помощью минеральных пигментов в принципе было невозможно окрасить объем многих материалов — например, текстильных волокон;
- большинство минеральных пигментов имеет высокие показатели преломления («рефрактивные индексы»). Поэтому на их основе практически невозможно приготовить цветные прозрачные лаки, необходимые для лессировок в живописи и для других прозрачных декоративных покрытий;
- хромогенация с помощью красок, содержащих лишь минеральные пигменты, в принципе не позволяет получить некоторые важные комбинации декоративных характеристик: прозрачные, глянцевые, оптически однородные поверхности с яркими, чистыми оттенками (в красочных слоях живописи и других произведений искусства).

Органические хроматические материалы

Человек был вынужден использовать в качестве *естественной альтернативы минеральным пигментам* природные красители растительного и животного происхождения. Уже в глубокой древности человек привлек органические хроматические материалы к формированию семиотических функций многих объектов материальной культуры с помощью процессов хромогенации и тем самым смог существенно увеличить возможности цветовой сигнификации объектов материальной культуры. В данной монографии будут рассмотрены основные органические хроматические материалы и технологические аспекты хромогенации материальных объектов, включая памятники искусства и культуры, с помощью именно этих хромогенов.

Основные виды органических хроматических материалов

Во многих специализированных разделах данной работы подробно рассмотрены классификации наиболее важных органических хроматических материалов, применяемых в произведениях искусства. В этом разделе дан краткий, но максимально общий обзор основных классификаций органических хроматических материалов. Автору кажется целесообразным предварить таким кратким обзором классификаций их более полное описание, чтобы читатель мог заранее сориентироваться в многообразии природных органических красителей и их практическом использовании.

В настоящее время не существует простой и единой классификации органических хроматических материалов. Этот факт связан с тем, что их создание и применение — это цепочка из многих технологических процессов. Поэтому для максимально полной и корректной характеристики органических хроматических материалов рассматриваются различные классификации, которые охватывают наиболее важные технологические аспекты их создания.

Как показано выше, для формирования максимально многообразных декоративных характеристик материальных объектов мастер должен иметь максимально полный и многообразный набор хроматических материалов (хромогенов, хромофоров). Поэтому уже в глубокой древности люди вынуждены были в качестве естественной альтернативы минераль-

ным хроматическим материалам **применять** органические окрашенные вещества.

Однако чтобы реализовать огромные потенциальные возможности природных красителей в качестве хромогенов, наши предки должны были решить несколько принципиально важных технологических проблем:

- создать и усовершенствовать сложный комплекс физико-химических методов **приготовления красителей**, пригодных для практического применения в различных материальных объектах, в том числе и в произведениях искусства;
- найти способы **связывать красители с функциональными группами различных неокрашенных материалов**;
- предохранять красящие вещества от деструкции во время их бытования в качестве компонентов материальных объектов в реальных условиях внешней среды.

Эти проблемы формирования эффективных органических хромогенов были решены на основе **гениальной химической идеи — комплексных соединений красителей**. В них природные органические красители образовывали прочные, интенсивно окрашенные комплексы в объеме и/или на поверхности окрашиваемых материалов. Эти комплексы формировались **за счет координационных связей** функциональных групп окрашиваемых материалов, а также функциональных групп красителей, катионов металлов и некоторых дополнительных агентов.

Наиболее общим ключевым классификационным признаком любого органического хромогена на основе природных красителей является тип лиганда комплексного соединения, который предопределяет физико-химические свойства, цветовые характеристики, а также область применения органических хроматических материалов в соответствующих типах произведений искусства.

Необходимо отметить, что некоторые природные хроматические материалы представлены не только комплексными соединениями, но имеют и другую природу. В данной работе рассматриваются только органические хроматические материалы на основе красителей растительного и животного происхождения, искусственно созданные человеком. Дана самая общая классификация, где красящие вещества на основе природных красителей являются только одним из типов. Автору представляется, что это даст более корректное представление о роли различных органических хроматических материалов в процессах хромогенации.

Тип 1. Органические хроматические материалы на основе природных органических красителей растительного и животного происхождения.

Для них характерны следующие особенности.

1. Природные органические красители типа 1 применяются в качестве **лигандов**.

2. Необходимыми компонентами красителей типа 1 являются **катионы металлов**:

- катион металла играет роль центрального иона, который предопределяет структуру комплексного соединения и его цветовые характеристики;
- катионы металлов, в которых отсутствуют неспаренные электроны на внутренних атомных орбиталях (например, Al, Ca, Mg, Zn), не меняют резко цвет красителей в комплексе, в то время как катионы металлов с неспаренными электронами на внутренних атомных орбиталях (например, Fe, Cu, Pb), наоборот, существенно меняют цветовые характеристики комплексов по сравнению со свободными красителями;
- от вида металла зависит взаимодействие красителя и центрального катиона в комплексе, а также прочность связи комплекса с окрашиваемым материалом.

3. Добавки некоторых соединений (например, винный камень, чернильные орешки, протеин коллаген), выступающих в роли **дополнительных лигандов**, могут менять свойства комплексных соединений в красителях типа 1.

Для органических хроматических материалов типа 1 на основе природных органических красителей характерны следующие главные области применения в произведениях искусства.

1. Растворы красителей применялись для крашения текстильных волокон, кожи и других органических материалов, предварительно обработанных солями металлов. При крашении молекулы красителя катионы металлов и функциональные группы окрашиваемых материалов давали нерастворимые комплексные соединения в объеме и/или на поверхности этих материалов.

2. В форме нерастворимых комплексных соединений — органических пигментов — применялись в живописи и в прикладном искусстве, подобно минеральным пигментам в красках и/или двухфазных лессировочных лаках.

3. Цветные лаки, способные формировать прозрачные (или полупрозрачные), однородные, глянцевые или матовые цветные и защитные пленки, широко применялись для декорирования мно-

гих видов произведений искусства (живописи, манускриптов, мебели, кожи, металлов, обоев и др.). Эти лаки готовились как в **форме однофазных лаков** (растворимых комплексных соединений с различными пленкообразователями), так и в форме **двухфазных лаков** (суспензий органических пигментов с чистыми пленкообразователями).

Более подробно природа комплексных соединений, их физико-химические свойства и цветовые характеристики, а также области применения органических хроматических материалов типа 1 в различных видах произведений искусства описаны в последующих частях и главах данной работы.

Тип 2. Органические хроматические материалы на основе неокрашенных органических кислот.

Можно считать, что органические хроматические материалы этого типа ближе к неорганическим хромогенам. Однако поскольку, наряду с неорганическими веществами, для их приготовления используются те или иные органические вещества, так же как для хромогенов типа 1 (см. выше), автор решил отнести их к органическим хромогенам.

Характерной особенностью типа 2 является применение неокрашенных органических кислот в качестве лигандов, а также катионов металлов с неспаренными электронами на внутренних орбиталях для получения окрашенных комплексных соединений.

ОХМ типа 2 готовятся в форме органических пигментов и/или цветных лаков, которые применяются главным образом в произведениях живописи и прикладного искусства на основе технологий живописи. Они используются для приготовления красок и лессировочных лаков.

В красителях типа 2 можно выделить два подтипа.

Подтип 2а — зеленые, голубые и сине-зеленые комплексные соединения меди.

Для этих ОХМ характерны следующие особенности:

1) в качестве центрального иона используется **катион Cu^{2+}** ;
2) в качестве лигандов в ОХМ подтипа 2а применяются различные бесцветные природные органические кислоты растительного и животного происхождения:

- в **ярь-медянках** используются **алифатические жирные кислоты** — **уксусная**, а также, возможно, **пропионовая** и **молочная кислоты**, продукты брожения некоторых органических материалов (например, вина);

- в **резинах** используются **ди- и тритерпеновые природные смолы** растительного происхождения, главным образом **абие-тиновые кислоты** из **живицы хвойных растений**.

Подтип 2б — **темно-синее** комплексное соединение «**Берлинская лазурь**» («**Парижская**», «**Прусская синяя**»).

В качестве **центрального иона** используется **катион Fe^{3+}** .

В качестве **лиганда** в органических хроматических материалах подтипа 2б выступает бесцветная **синильная кислота**, дающая анион **цианид**. Комплексное соединение железа и этого аниона образует «**Берлинскую лазурь**».

Тип 3. Темные органические хроматические вещества почвенного происхождения.

К этому типу относятся **коричневые** и **черные ископаемые органические материалы**, продукты трансформации органических продуктов различных организмов **в древних почвах** под действием почвенных микроорганизмов, сформированных также при высоких давлениях и температурах в недрах Земли.

В органических хроматических материалах **типа 3 можно выделить два подтипа**.

Подтип 3а — **коричневые, сравнительно «свежие» продукты трансформации органических остатков в почве**.

Биополимеры любых организмов, попавших в почву, **подвергаются деструкции** за счет экзоферментов микроорганизмов и физико-химических процессов под действием почвенных вод. В результате в почве возникают олигомерные или мономерные фрагменты этих биополимеров. В почве из этих фрагментов происходит вторичный синтез **специфических почвенных высокомолекулярных продуктов**, одними из которых являются **желто-коричневые, коричневые и темно-коричневые гуминовые и фульвовые кислоты**, а также их **нерастворимые соли и комплексные соединения** — **гуматы и фульваты**. Эти соединения после достаточно длительного пребывания в почве теряют растворимые компоненты. В результате из них образуются коричневые нерастворимые продукты различных оттенков, которые автор относит к **подтипу 3а**.

К органическим хроматическим материалам **подтипа 3а** относятся следующие **органические пигменты**:

- «**Коричневая Ван Дейка**» («VanDyck»);
- «**Кассельская земля**»;
- «**Олонецкая земля**».

В разных странах использовались и другие подобные пигменты. Помимо органических компонентов типа **гуматов** и **фульватов**, **подтип 3а** часто содержит **различные минеральные компоненты**, всегда присутствующие в почвах наряду с органическими веществами.

Подтип 3б — черные и темно-коричневые ископаемые продукты трансформации органических остатков в древних почвах и **длительной трансформации в недрах Земли** при высоких давлениях и температурах.

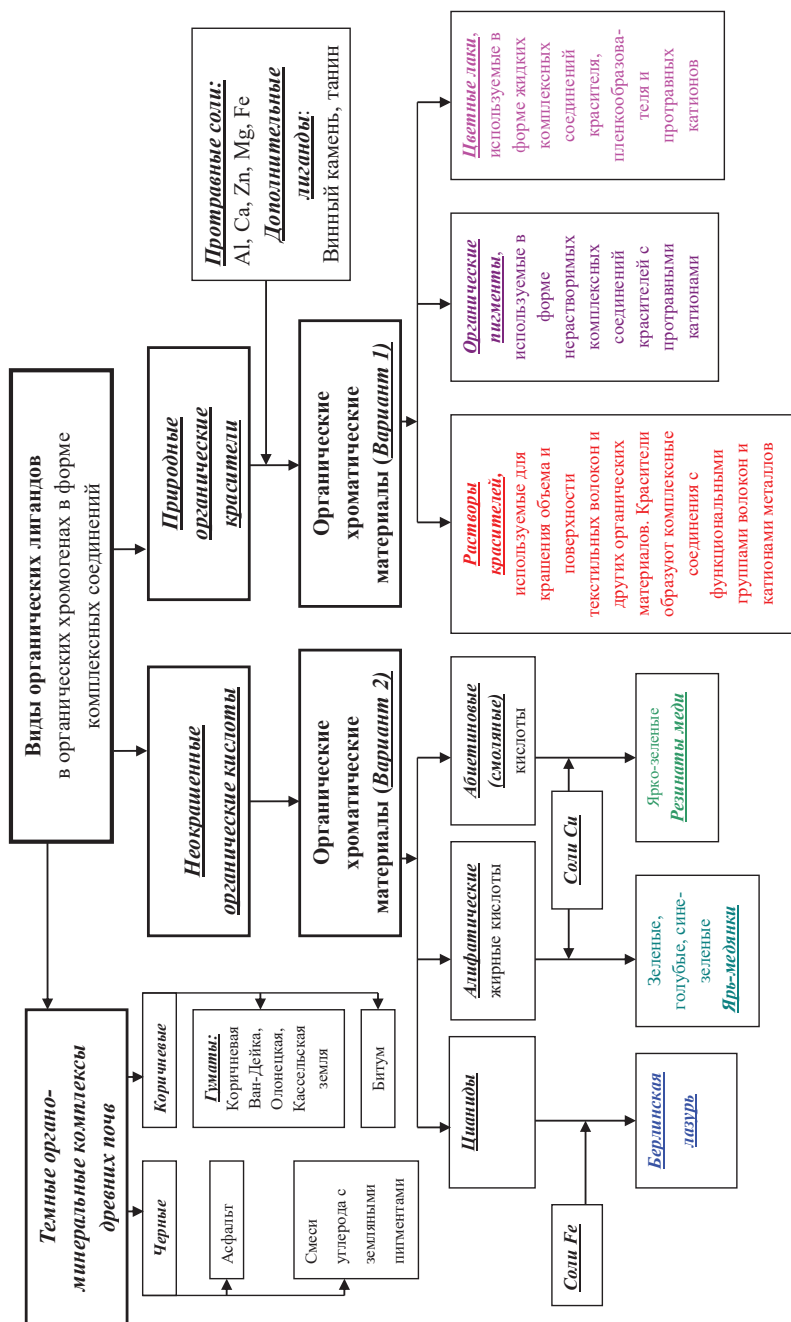
При длительном пребывании органических остатков в недрах Земли (в течение миллионов лет) при высоких давлениях и температурах происходит очень глубокая трансформация этих остатков с образованием очень темных, часто практически **черных продуктов**.

К органическим хроматическим материалам подтипа 3б относятся следующие органические пигменты:

- **«Угольная черная»**, в которой основным компонентом является ископаемый углерод. В этом пигменте присутствуют также различные минералы из соответствующих осадочных пород;
- **«Асфальт» («Жидовская смола»** в русских рецептах XVI–XVIII вв.), **черный продукт глубокой переработки органических остатков** в недрах Земли. Этот пигмент состоит из **темной вязкой фракции**, в которой **диспергированы черные частицы угля, сажи или графита**. Состав «Асфальта» окончательно не установлен, он состоит из многих фракций и зависит от регионального и хронологического происхождения;
- **«Битум»**, близкий к «Асфальту» темно-коричневый **продукт глубокой переработки органических остатков** в недрах Земли. В «Битуме» удельный вес темной вязкой «нефтеподобной» фракции выше, а углеродных частиц — ниже, чем в «Асфальте».

Таблица 1

Основные виды органических хроматических материалов — варианты комплексных соединений и их компоненты



Раздел 3

Природные органические красители — основа исторических хроматических материалов (до середины XIX в.)

Красителем называется вещество, которое обладает *следующими свойствами*:

1. Вещество должно быть окрашено, т. е. **избирательно поглощать свет в видимой области 400–750 нм**. Черные красители должны поглощать свет во всей видимой области.
2. Вещества должны иметь **интенсивную окраску** и желательно также и **высокую чистоту тона** (насыщенность цвета).
3. Красители должны **хорошо растворяться** в тех растворителях, в которых будут окрашиваться материалы.
4. Красители должны **обладать функциональными группами**, способными связываться с **функциональными группами неокрашенных материалов**.
5. Красители должны обладать **устойчивостью окраски** под действием **агрессивных факторов внешней среды, прежде всего света**.
6. Красители, которые способны окрашивать («хромогенизировать») неокрашенный материал, должны быть **устойчивы к мокрым обработкам**, например, к стирке в присутствии поверхностно активных веществ (мыл), часто в щелочных условиях.

Оказалось, что **одновременно** этим условиям **удовлетворяет сравнительно ограниченное число природных органических окрашенных соединений**. Однако природные органические красители употребляются **не только по их прямому назначению — крашению из жидких растворов**. Уже в глубокой древности люди научились готовить из них и **другие виды хроматических материалов**, пригодных для **хромогенизации различных материальных объектов**, включая произведения искусства.

Критерии химической классификации

Природные красители, которые являются основой любых **«исторических» органических хроматических материалов**, относятся к нескольким **химическим классам** природных соеди-

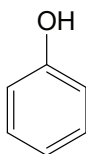
нений. Химическая классификация **природных красителей** дается в соответствии со следующими критериями:

1. **Основной признак**, определяющий отнесение красителя к **соответствующему химическому классу**, — **строение каркаса (углеродного скелета)** молекул красителей и степень их усложнения.
2. **Критерий второго порядка**, определяющий отнесение к соответствующему **подклассу внутри класса**, — **вариации структуры углеродного скелета** молекулы красителя.
3. **Критерии следующих порядков**, определяющие отнесение к соответствующим группам и подгруппам внутри класса или подкласса, — **набор и количество заместителей в углеродном скелете** молекулы красителя.

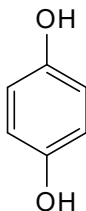
Фенольные соединения — химическая основа большинства природных красителей

Необходимо отметить, что **большинство природных красителей** относится к **фенольным соединениям** или их окисленным формам — **хинонам**. Поэтому для более ясного понимания структуры различных природных красителей, производных фенольных соединений, ниже даны структурные формулы этих соединений.

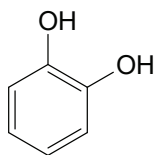
Структуры молекул простых природных фенольных соединений, лежащих в основе многих природных красителей



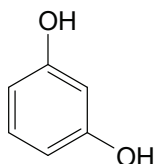
Фенол
(гидроксibenзол)



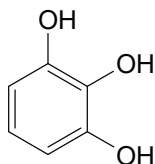
Гидрохинон
(1,4-дигидроксibenзол)



Пирокатехин
(1,2-дигидроксibenзол)



Резорцин
(1,3-дигидроксibenзол)



Пирогаллол
(1,2,3-тригидроксibenзол)

Основные химические классы наиболее важных природных красителей

Хотя в разделе дана детальная химическая классификация важнейших природных красителей, тем не менее автор решил дать очень краткую химическую классификацию основных классов и подклассов этих природных красителей, которая полезна для предварительной ориентации в мире природных красителей, используемых для создания органических хроматических природных материалов:

- 1) каротиноиды (полиметиновые красители);
- 2) куркумины (диарилгептаноиды);
- 3) депсиды (фенольные красители);
- 4) бензохиноны;
- 5) нафтохиноны;
- 6) антрахиноны;
- 7) флавоны;
- 8) изофлавоны;
- 9) флавонолы;
- 10) неофлавоноиды;
- 11) халконы;
- 12) гидролизуемые танины;
- 13) негидролизуемые танины;
- 14) индигоиды;
- 15) алкалоиды.

Раздел 4

Детальная химическая классификация природных красителей растительного и животного происхождения

Класс каротиноидов (полиметиновых красителей)

Каротиноиды представляют собой полиненасыщенные соединения терпенового ряда, построенные преимущественно по единому структурному принципу: по концам полиеновой цепи, состоящей из четырех изопrenoидных остатков, расположены циклогексеновые кольца, или алифатические изопrenoидные остатки.

Цветовые характеристики каротиноидов определяются положением максимумов спектров поглощения, которые зависят от следующих факторов, связанных со строением молекул красителей:

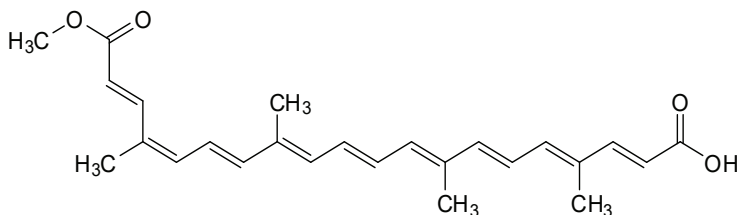
1) **ключевой фактор** — **длина полиметиновой цепи с системой сопряженных связей**: чем длиннее цепь, тем сильнее сдвинут максимум поглощения в длинноволновую область;

2) **наличия хромофоров**, которые в зависимости от природы и количества могут давать батохромный (т. е. длинноволновый) сдвиг максимумов поглощения.

Основные природные красители-каротиноиды

В органических хроматических материалах применяется несколько природных органических красителей из класса каротиноидов.

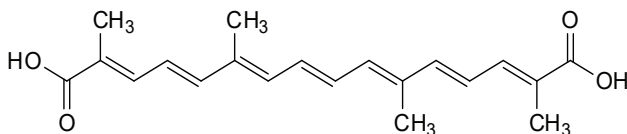
Биксин (орлеан). Этот краситель получают из семян *Аннато*, или *Биксы аннатовой* (*Bíxa orellána* L.).



Биксин, $C_{25}H_{30}O_4$

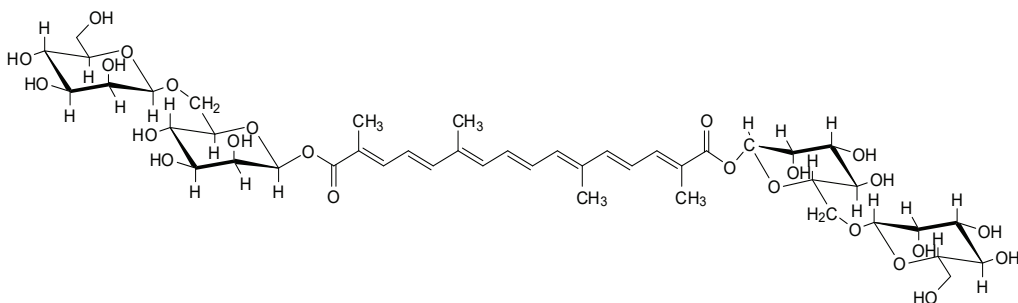
Кроцетины. В сырьевых источниках (*шафране* и *вонг-ши*) **кроцетин** обычно находится в форме различных **гликозидов**, т. е.

соединений с сахарами, редко присутствует в форме **агликона**, т. е. красителя без связи с сахарами. Гликозиды возникают за счет образования сложных эфиров между кислотными группами красителя-агликона и гидроксильными группами углевода.



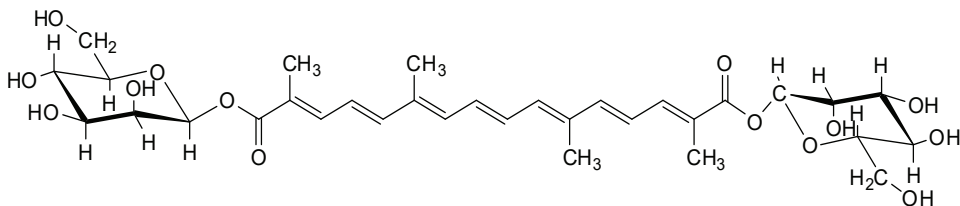
Кроцетин, $C_{20}H_{24}O_4$

В важнейшем европейском и азиатском источнике данного красителя — **шафране**, пестиках цветов *Crocus sativus* L., кроцетин присутствует в виде дигликозида **кроцина**, соединения кроцетина с двумя молекулами **генциобиозы**, состоящей из двух остатков D-глюкозы, соединенных $\beta(1 \rightarrow 6)$ -гликозидной связью:



Кроцин (крокозид, дигенциобиозид кроцетина), $C_{44}H_{64}O_{24}$

В плодах *вонг-ши*, китайского жасмина *Gardenia jasminoides* J. Ellis, важнейшего азиатского источника кроцетина, кроцетин присутствует в виде **дикроцина**, гликозида кроцетина с двумя молекулами глюкозы:

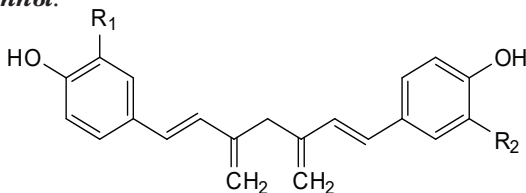


Дикроцин, $C_{32}H_{44}O_{14}$

В некоторых других сырьевых источниках кроцетин присутствует в форме гликозида **никтантина**.

Куркумины. В *куркуме*, корневищах растения *Curcuma longa* L. и других видов из рода *Curcuma*, присутствует группа близких по строению красителей — **куркуминов**, для химического строения которых характерны следующие особенности:

- молекулы куркуминов являются **1,3-дикетонами**, что дает им способность формировать с катионами металлов **хелатные комплексы**;
- **на концах** полиметиновой молекулы расположены **фенольные группы**.



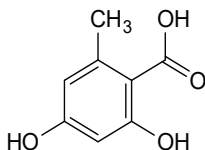
Куркумины

Куркумины различаются природой заместителей R_1 и R_2 :

- куркумин I: $R_1 = R_2 = \text{OCH}_3$;
- куркумин II: $R_1 = \text{OCH}_3$, $R_2 = \text{H}$;
- куркумин III: $R_1 = R_2 = \text{H}$.

Класс фенольных красителей (депсидов и депсидонов)

Красители этого класса **преобладают в лишайниках**. Простейшим представителем этого класса красителей может служить **орселлиновая кислота**.



Орселлиновая кислота (2,4-дигидроксн-6-метилбензойная кислота), $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$

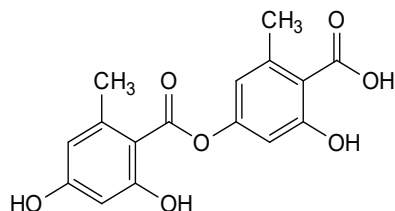
Для фенольных красителей лишайников характерны следующие **особенности**:

1. **Химической основой** этого класса природных красителей являются фенолокислоты — ароматические оксикислоты, содержащие одну или несколько гидроксильных групп, связанных непосредственно с ароматическим ядром. Для химического строения всех фенольных красителей характерно наличие двух остатков полизамещенных фенолов или фенолкарбоновых кислот, связанных друг с другом в различных комбинациях.

2. **В качестве заместителей в этих красителях участвуют разные группы:** гидроксильные группы, метильные и другие алифатические группы с различной длиной цепи, одно- и многоатомные спирты.

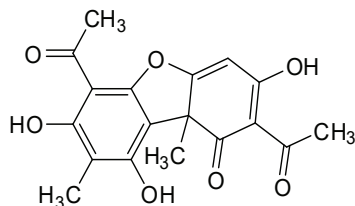
3. Другой важной особенностью **красителей этого класса и их предшественников в лишайниках** является наличие специфических **депсидных** и **депсидоновых связей** между фенольными группами.

В **депсидах** карбоксильная группа $-\text{COOH}$ орселиновой кислоты соединена с гидроксильной группой $-\text{OH}$ другого фенольного соединения посредством **депсидной сложноэфирной связи $-\text{COO}-$** . Классическим примером **депсидов** является **леканоровая кислота**, в которой две молекулы орселиновой кислоты соединены **депсидной связью**, так что леканоровая кислота фактически — димер орселиновой кислоты, которая встречается во многих лишайниках:



Леканоровая кислота, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_7$

В **депсидонах** между двумя молекулами ароматических кислот возникает **простая эфирная связь $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$** . Наиболее известным представителем структурного типа депсидонов является **усниновая кислота**:



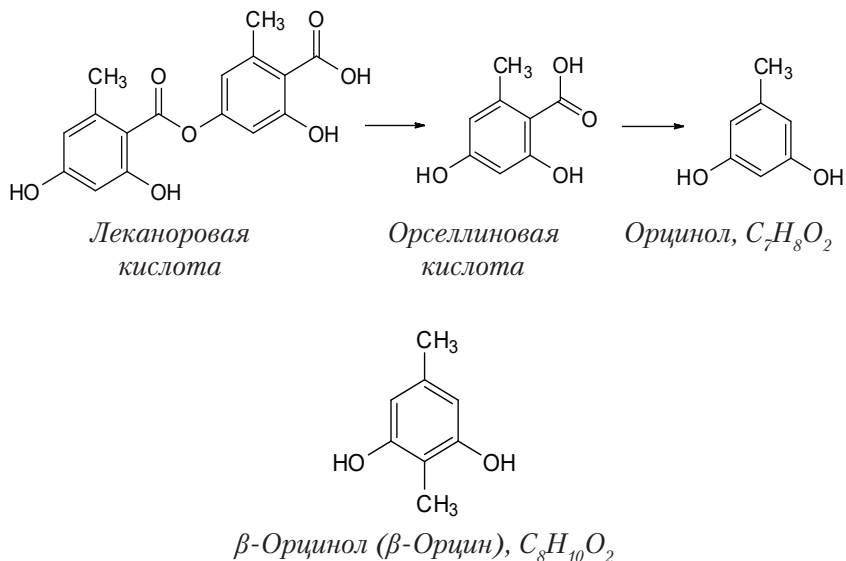
Усниновая кислота, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7$

Наиболее важный представитель фенольных красителей — пурпурный краситель Орсеин (Орсейль, Французский пурпур) — красящая смесь, добываемая из лишайников *Roccella*.

Приготовление красителей из лишайников

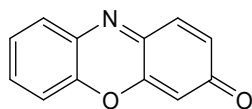
Для приготовления Орсеина, основного красителя лишайников, а также других красителей, лишайники в течение длительного времени обрабатывали *мочой*. Под действием аммиака мочи активируются гидролитические ферменты лишайников, которые разрывают эфирные связи в депсидах и депсидонах.

Однако при более глубоком ферментативном гидролизе в присутствии аммиака в лишайниках могут возникать и многие другие продукты, например, **Орцинол (α -Орцин)** и **β -Орцинол (β -Орцин)**:



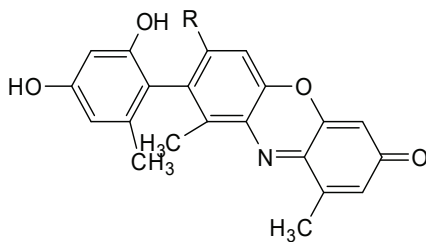
При длительной ферментации лишайников *Орцинол* (*α*-*Орцин*) способен к дальнейшим реакциям. Под действием аммиака и кислорода воздуха образуются **Орсеины**, циклические продукты типа

феноксазинона, содержащие атомы кислорода и/или азота в структуре циклов. Они образуются при аутоокислении орцина с одновременным аминированием и конденсацией хиноидных продуктов:



Феноксазинон, $C_{12}H_7NO_2$

Орцинол и феноксазинон в процессе дальнейшей ферментации лишайников могут связываться с образованием **амино- и гидроксiorсеинов**:



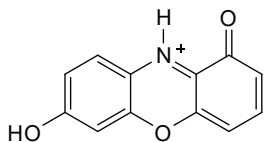
α -амино- и α -гидроксiorсеины,

где в **α -аминоорсеинах** — $R=NH_2$, в **α -гидроксiorсеинах** — $R=OH$.

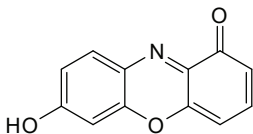
Помимо α -амино- и α -гидроксiorсеинов, при ферментации лишайников образуются также **β -амино-** и **β -гидроксiorсеины**, содержащие по два остатка орцинола, а также **γ -амино-** и **γ -гидроксiorсеины**, которые являются стереоизомерами соответствующих β -соединений.

Если в процессе ферментации лишайников к реакционной смеси, помимо аммиака, добавить также **известь, поташ и гипс**, то образуется **лакмус** — сложный продукт полимеризации орцинов с β - и γ -гидроксiorсеинами. Лакмус является классическим рН-индикатором, потому что в водном растворе он способен резко менять окраску при кислых и щелочных рН.

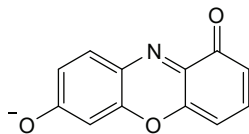
Изменения окраски лакмуса при различных рН обусловлены его основным хромоформным фрагментом — **7-гидроксифеноксазоном**. **Фиолетовая нейтральная** форма лакмуса в водных растворах легко меняет структуру при кислых и щелочных рН, образуя соответственно **красный катион** и **синий анион**:



Красный катион



Нейтральная форма



Синий анион

В результате вышеназванных манипуляций при промышленном и/или кустарном производстве красителей из лишайников с помощью ферментации в присутствии мочевины и других соединений получается коммерческий продукт, который называется **Орсеин**, или **Орсейль**. Этот продукт имеет и другие коммерческие названия — **персио**, **кудбир** или **французский пурпур**. **Орсейль** применяется для крашения текстильных изделий, а также **для приготовления баканов**, которые в форме органических пигментов и цветных лаков используются как важнейшие **хроматические материалы живописи**.

В продажу выпускаются две коммерческие разновидности Орсейля:

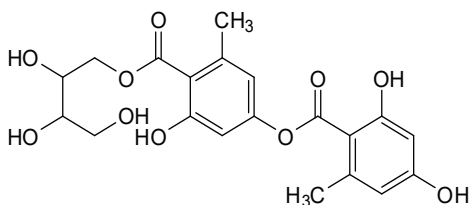
- «**Земляной Орсейль**», который готовится из лишайников, растущих на гранитных скалах на побережье Европы;
- «**Морской Орсейль**», который готовится из лишайников, растущих на камнях на границе с морской водой и которые значительную часть жизни практически погружены в морскую воду.

Орсейль состоит из смеси орселлиновой кислоты и других фенольных красителей — орцинолов, депсидов и депсидонов, α -, β -, γ -аминоорсеинов, а также α -, β -, γ -гидроксиорсеинов и их производных. Ниже приведены **более редкие фенольные соединения в форме депсидов и депсидонов**, которые встречаются в различных лишайниках. Их распространенность в различных лишайниках представлена в таблице в разделе 8.

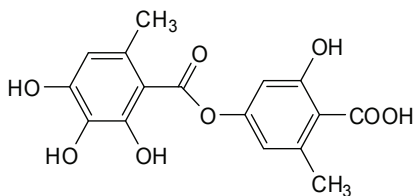
Соединения в составе Орсейля

Производные α -Орцина

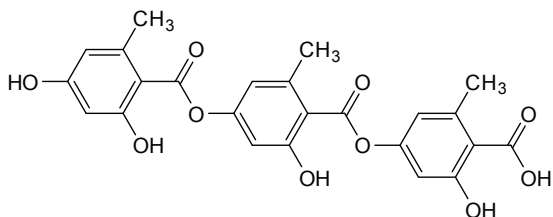
Эритрин (сложный эфир леканоровой кислоты и эритрита), $C_{20}H_{22}O_{10}$



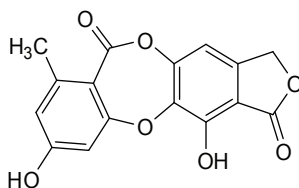
Диплосхистестиновая
кислота, $C_{16}H_{14}O_8$



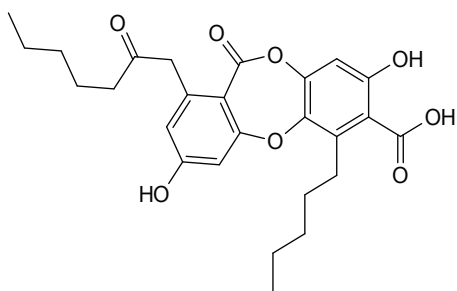
Гирофоровая кислота,
 $C_{24}H_{20}O_{10}$



Вариоляриевая кислота,
 $C_{16}H_{10}O_7$

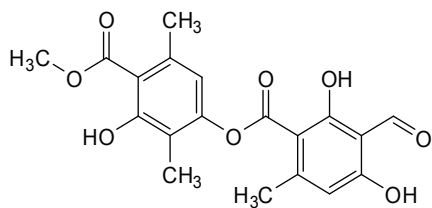


Физодовая кислота,
 $C_{26}H_{30}O_8$

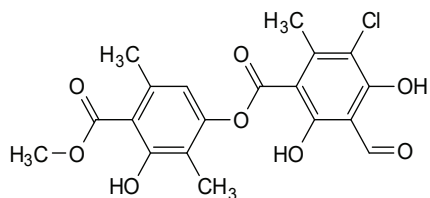


Производные β -Орцина

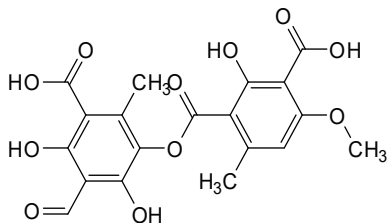
Атранорин, $C_{19}H_{18}O_8$



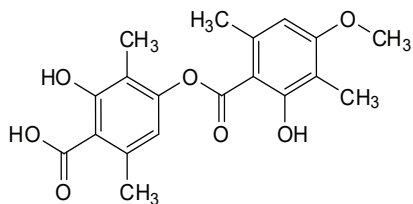
Хлоратранорин,
 $C_{19}H_{17}ClO_8$



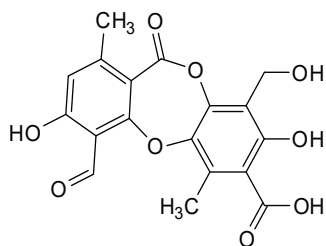
Тамнолевая кислота,
 $C_{19}H_{16}O_{11}$



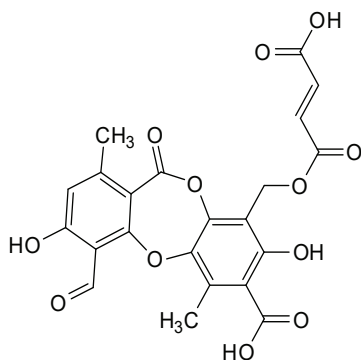
Барбаτιновая кислота,
 $C_{19}H_{20}O_7$



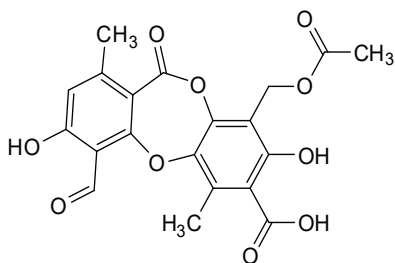
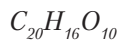
Протоцетраровая
кислота, $C_{18}H_{14}O_9$



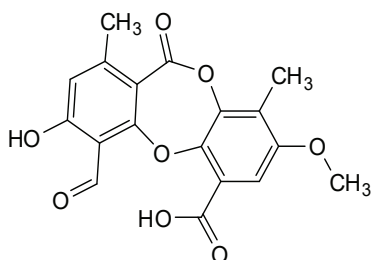
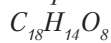
Фумаропротоцетраро-
вая кислота, $C_{22}H_{16}O_{12}$



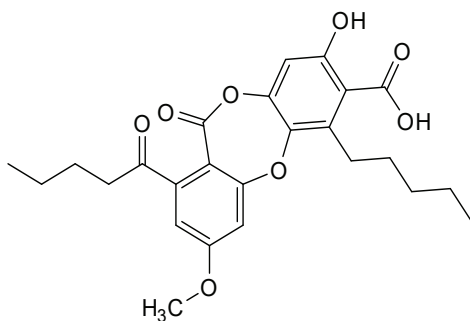
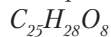
Физодалевая кислота,



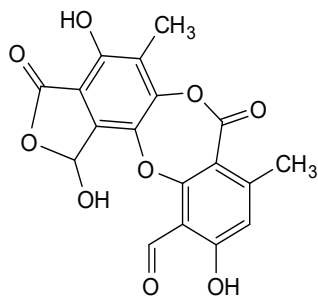
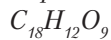
Псоромовая кислота,



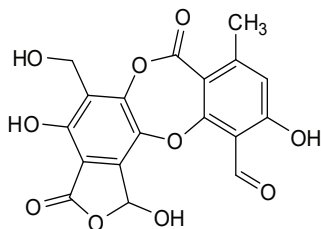
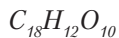
Лобаровая кислота,



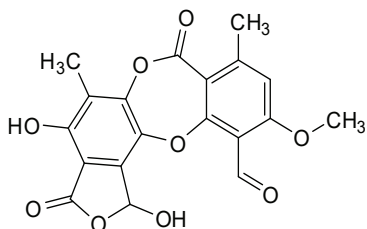
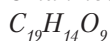
Норстиктовая кислота,



Салазиновая кислота,

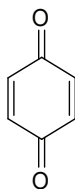


Стиктовая кислота,



Класс бензохиноновых красителей

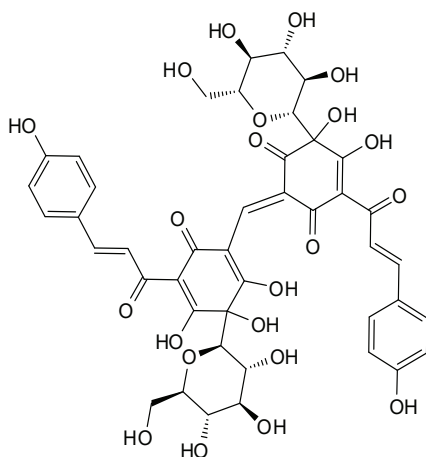
Красители этого класса являются производными **1,4-бензохинона**:



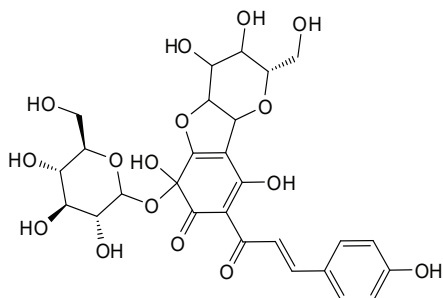
1,4-бензохинон, $C_6H_4O_2$

К этому классу относятся природные красители из **лепестков сафлора** *Carthamus tinctorius* L. — **Картамин** (Сафлоровый кармин, Картамовая кислота), **Сафлоровые желтые А и В**.

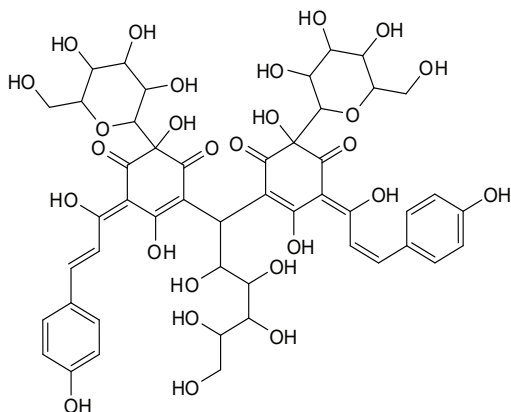
Картамин, $C_{43}H_{42}O_{22}$



Сафлоровый желтый А, $C_{27}H_{30}O_{16}$



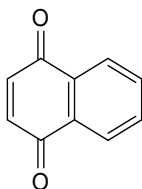
Сафлоровый желтый В, $C_{48}H_{54}O_{27}$



Картамин относится к числу важнейших красных природных красителей, широко распространенных в различных памятниках искусства.

Класс нафтохиноновых красителей

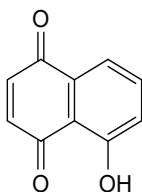
Красители этого класса являются производными **пара-нафтохинона** (1,4-нафтохинона):



1,4-нафтохинон, $C_{10}H_6O_2$

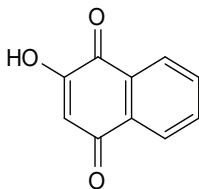
К этому классу относятся следующие природные красители: **Юглон** (Нуцин, Ренианин), **Лавсон** (Изоюглон), **Алканнин** и **Шиконин**.

Юглон представляет собой 5-гидроксинафтохинон. Этот краситель встречается в листьях и зеленой коже плодов грецкого ореха *Juglans nigra* L., а также в других видах рода *Juglans*. В сырьевых источниках Юглон может содержаться в свободной форме (т. е. в форме агликона), а также в форме 4-β-D-глюкозида гидроюглона:



Юглон, $C_{10}H_6O_3$

Лавсон — 2-гидроксинафтохинон — оранжево-красный краситель, является изомером юглона:



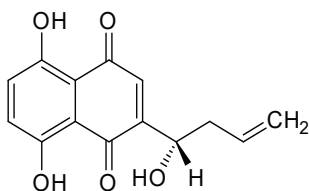
Лавсон, $C_{10}H_6O_3$

Лавсон содержится в листьях хны *Lawsonia inermis* L.

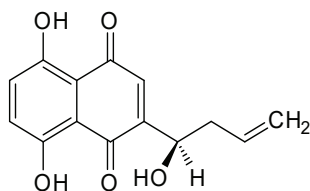
Алканнин и шиконин, красно-фиолетовые красители, представляют собой **5,8-дигидроксинафтохиноны**, к которым в положении «3» присоединен алифатический заместитель с гидроксильной группой и двойной связью. Эти красители имеют идентичные структуры, но являются **оптическими изомерами**, поскольку содержат **асимметричный углеродный атом** в алифатическом заместителе (**углеродный атом с гидроксильной группой**). Поэтому они **по-разному** вращают поляризованный свет:

шиконин — правовращающий изомер;

алканнин — левовращающий изомер.



Алканнин, $C_{14}H_{12}O_5$

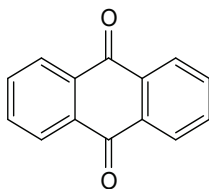


Шиконин, $C_{14}H_{12}O_5$

Алканнин присутствует в корнях **Алканны** (красного воловьего языка) *Alkanna tinctoria* (L.) Tausch. Шиконин находится в корнях **Шикона**, воробейника краснокорневого *Lithospermum erithrorhizon* Sieb. & Zucc., Hand.-Mzt., а также в корнях растений из родов *Macrotomia*, *Echium* и др.

Класс антрахиноновых красителей

Красители этого класса являются производными **пара-антрахинона (9,10-антрахинона)**:



9,10-Антрахинон, $C_{14}H_8O_2$

В антрахиноновых красителях возможны две структурные группы заместителей, различающихся положением в кольцах относительно карбонильных групп:

- α -заместители, расположенные в положениях **1, 4, 5, 8**, т. е. рядом с **карбонильными группами** в кольцах;
- β -заместители, расположенные в положениях **2, 3, 6, 7**, т. е. относительно удалены от **карбонильных групп** в кольцах.

К классу антрахинонов относятся природные красители двух основных подклассов, различающихся расположением заместителей в кольцах:

- заместители присутствуют **только в одном кольце**;
- заместители присутствуют **в обоих кольцах**.

В качестве заместителей в природных антрахиноновых красителях обычно присутствуют **гидроксильные** ($-\text{OH}$), **метильные** ($-\text{CH}_3$), **карбоксильные** ($-\text{COOH}$), **метоксильные** ($-\text{OCH}_3$), **гидроксиметильные** ($-\text{CH}_2\text{OH}$) **группы**, а также моно- и дисахара, связанные с красителями за счет гликозидных и ковалентных $\text{C}-\text{C}$ связей.

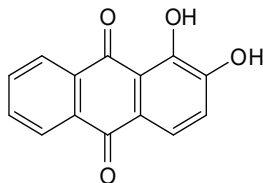
Растительные антрахиноновые красители с заместителями в одном кольце

К этому подклассу природных красителей относятся специфические антрахиноновые красители из растений семейства *Rubiaceae*. В сырьевых источниках красители этого подкласса присутствуют в формах **агликонов**, **сложных эфиров** и **гликозидов**.

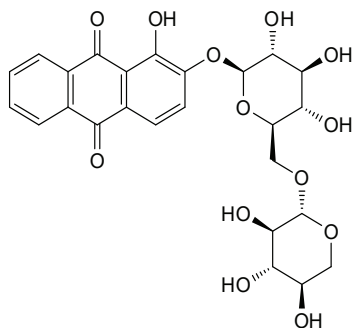
Красители в растениях семейства *Rubiaceae* имеют различную окраску в этанольных растворах.

Красители, которые имеют желтую окраску в этанольных растворах и способны давать в основном желтые и/или оранжевые хроматические материалы — **Ализарин**, **Руберитриновая кислота** (гликозид ализарина, в котором он связан β -гликозидной связью с дисахаридом **примверозой**), **Пурпуроксантин** (изомер ализарина), **Рубиадин**, **Луцидин** и **Мунжистин**:

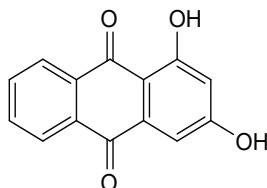
Ализарин (1,2-дигидроксиантрахинон), $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$



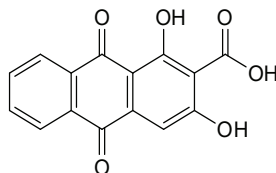
Руберитриновая кислота
(Ализарин-2-О-примверозид),
 $C_{25}H_{26}O_{13}$



Пурпуроксантин (1,3-дигидро-
ксиантрахинон), $C_{14}H_8O_4$

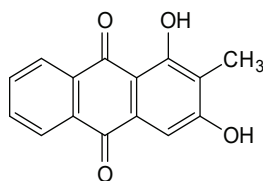


Мунжистин (1,3-дигидрокси-
9,10-диоксоантрацен-2-карбоно-
вая кислота), $C_{15}H_8O_6$

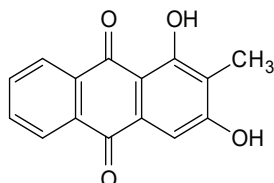


В растениях семейства *Rubiaceae* рубиадин встречается не только в форме агликона, но также и в формах метилового эфира и примверозида:

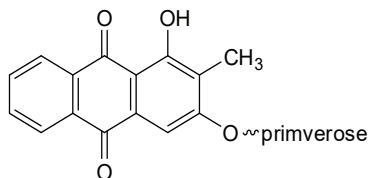
Рубиадин (1,3-дигидрокси-2-
метилантрахинон), $C_{15}H_{10}O_4$



Метилловый эфир рубиадина,
 $C_{15}H_{10}O_4$

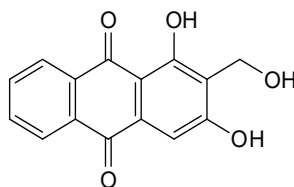


Рубиадин-3-О-примверозид,
 $C_{26}H_{28}O_{13}$

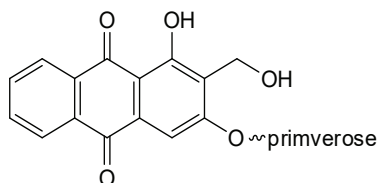


В растениях этого же семейства встречается также луцидин и его β -гликозид:

Луцидин (1,3-дигидрокси-2-
гидроксиметилантрахинон),
 $C_{15}H_{10}O_5$



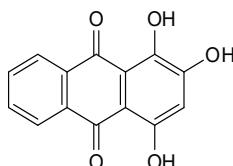
Луцидин-3-О-примверозид,
 $C_{26}H_{28}O_{14}$



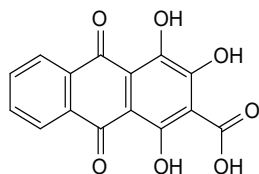
Красные антрахиноновые красители семейства *Rubiaceae* являются только α -производными и содержат **две ОН-группы** в **α -положениях**. **Пурпурин** и его производные образуют **красные** или **красно-оранжевые** растворы в этаноле и дают хроматические материалы различных оттенков **красного цвета**. Необходимо отметить, что пурпурин присутствует в растениях семейства *Rubiaceae* только в форме агликона.

В растениях семейства *Rubiaceae* в значительных количествах присутствует **Псевдопурпурин**, карбоксильное производное пурпурина. В отличие от самого пурпурина, помимо свободного псевдопурпурина, в растениях этого семейства также присутствуют его α -гликозиды:

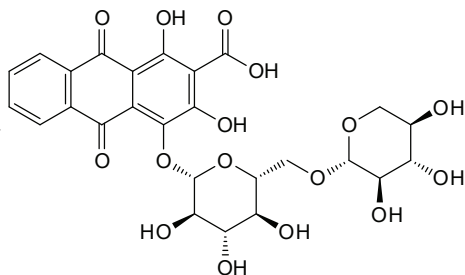
Пурпурин (1,2,4-тригидрокси-
антрахинон), $C_{14}H_8O_5$



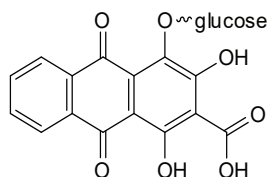
Псевдопурпурин
(1,2,4-тригидрокси-3-
карбоксиантрахинон), $C_{15}H_8O_7$



Галиозин (Псевдопурпурин-1-О-
примверозид), $C_{26}H_{26}O_{16}$



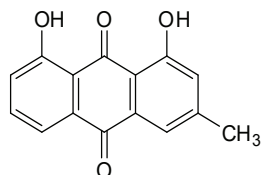
Псевдопурпурин-1-О-глюкозид



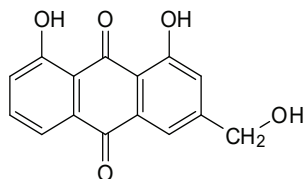
Растительные антрахиноновые красители с заместителями в обоих кольцах

К этому подклассу относятся желтые антрахиноновые красители растений из семейств *Polygonaceae* и *Rhamnaceae*, прежде всего, антрахиноновые красители из корней щавеля, ревеня, а также из коры крушины.

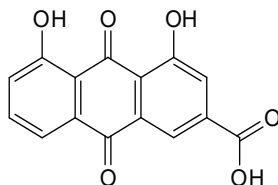
Хризофанол (Хризофановая
кислота, 1,8-дигидрокси-3-
метилантрахинон), $C_{15}H_{10}O_4$



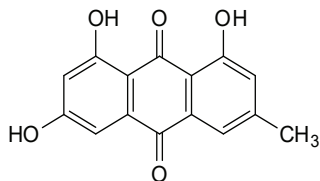
Алоэ-эмодин (1,8-дигидрокси-
3-гидроксиметилантрахинон),
 $C_{15}H_{10}O_5$



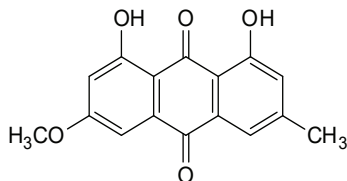
Рейн (1,8-дигидрокси-3-карбоксиантрахинон), $C_{15}H_8O_6$



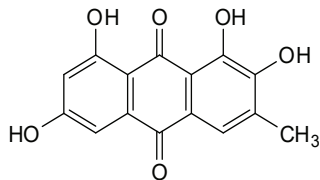
Эмодин (франгула-эмодин, 1,6,8-тригидрокси-3-метилантрахинон), $C_{15}H_{10}O_5$



Фисцион (париетин, реохизидин, 1,8-дигидрокси-3-метил-6-метоксиантрахинон), $C_{16}H_{12}O_5$



Алатернин (1,2,6,8-тетрагидрокси-3-метилантрахинон), $C_{15}H_{10}O_6$



Красные антрахиноновые красители насекомых

Красители этого подкласса встречаются у насекомых из отряда *Coccidae*, преимущественно в семействах *Kermesidae*, *Margarodidae*, *Dactylopiidae*, *Kerriidae*.

Для красителей насекомых характерны следующие свойства:

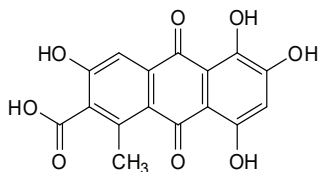
1. Это наиболее **прочные и высококачественные красные и красно-фиолетовые красители**.

2. Широко применялись для приготовления различных хроматических материалов этих цветов:

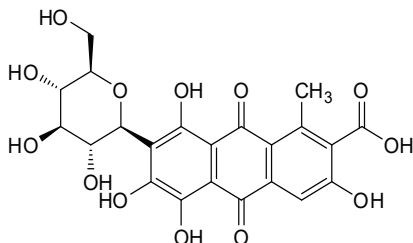
- **выкрасок протеиновых волокон** и других протеиновых материалов (кожи, меха, перьев);
- баканов в форме **органических пигментов**;
- баканов в форме **цветных лаков**.

Красители кермеса и кошенили

Кермесовая кислота, $C_{16}H_{10}O_8$



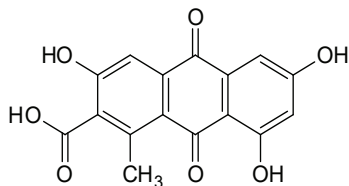
Карминовая кислота
(2-С-глюкозид кермесовой
кислоты), $C_{22}H_{20}O_{13}$



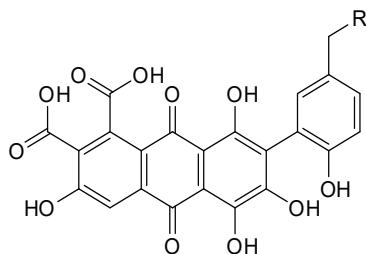
Красители лаковых червецов *Kerria lacca*

Самки насекомых лаковых червецов *Kerria lacca* Керт откладывают яички на концах тонких веточек тропических деревьев Южной Азии (главным образом из рода *Ficus*). После этого самки выделяют специфическую смесь веществ, с помощью которых они окутывают кладку яичек. После высыхания эта смесь веществ становится твердой и прочной и называется **гумми-лаком**. В составе гумми-лака, помимо **смолы шеллака** и **воска**, содержатся также значительные количества **красных антрахиноновых красителей**. Смесь красителей с разным составом называется **лак-дэем** или **лак-лаком**.

В этой смеси красителей содержатся **Лаккаиновые кислоты А, В, С, Е, D**.



Флавокермесовая кислота
(Лаккаиновая кислота D), $C_{16}H_{10}O_7$



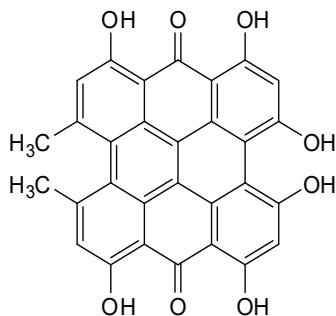
Лаккаиновые кислоты
А, В, С, Е

где:

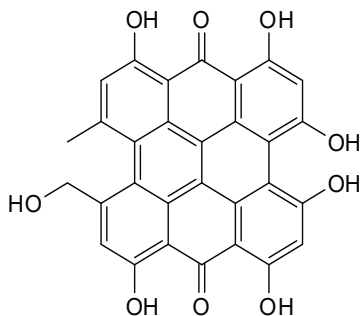
- $R = \text{CH}_2\text{NHCOCH}_3$ – Лаккаиновая кислота А, $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{NO}_{12}$,
- $R = \text{CH}_2\text{OH}$ – Лаккаиновая кислота В, $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_{12}$,
- $R = \text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ – Лаккаиновая кислота С, $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{NO}_{13}$,
- $R = \text{CH}_2\text{NH}_2$ – Лаккаиновая кислота Е, $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{NO}_{11}$.

Антрахиноновые красители зверобоев

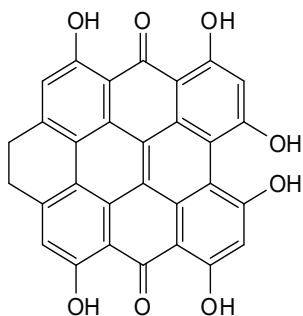
В листьях растений, относящихся к роду *Hypericum* (зверобой), присутствуют различные **димерные формы антрахинонов**. В этих соединениях между каждым из трех колец двух молекул антрахинонов образуются поперечные ковалентные связи.



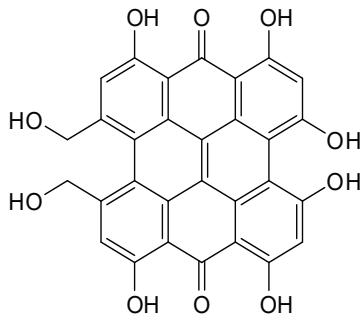
Гиперицин, $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_8$



Псевдогиперицин, $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_9$



Циклопсевдогиперицин, $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_8$



Гидроксипсевдогиперицин, $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_{10}$

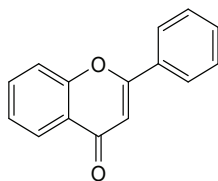
Класс флавоноидных красителей

Флавоноиды — обширный класс желтых природных веществ, которые встречаются во многих семействах растений (см. табл. в разделе 8). **Класс флавоноидов** включает **различные подклассы**, красители из которых широко применялись в качестве основы для приготовления различных видов органических хроматических материалов для произведений искусства.

Флавоноиды содержатся в сырье как в виде агликонов, так и в форме гликозидов.

Подкласс Флавоны

В основе красителей этого подкласса лежит **флаван**:

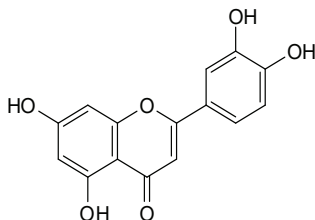


Флаван, $C_{15}H_{10}O_2$

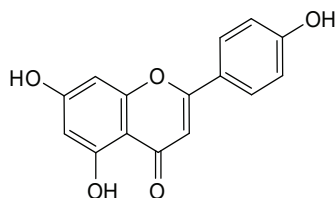
Во флавоноидных красителях в качестве заместителей в циклических фрагментах молекулы флавана обычно присутствуют гидроксильные ($-OH$) и метоксильные ($-OCH_3$) группы.

Ниже описаны наиболее распространенные подклассы **флавоновых красителей**, на основе которых готовились различные органические хроматические материалы, применяемые в произведениях искусства. Сырьевые источники, содержащие эти флавоновые красители, даны в разделе 8.

Наиболее важными флавоновыми красителями являются **Лютеолин** и **Апигенин**, которые содержатся в одном из самых распространенных видов сырья для желтых красителей — *Резеде желтенькой Reseda luteola* L., а также во многих других растениях:

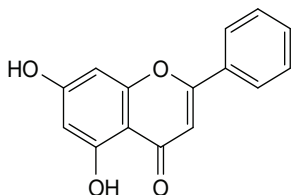


Лютеолин (3',4',5,7-тетрагидрокси-
флаван), $C_{15}H_{10}O_6$

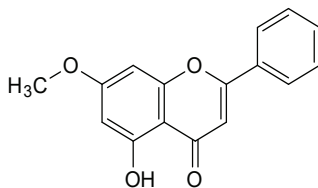


Апигенин (4',5,7-тригидрокси-
флаван), $C_{15}H_{10}O_5$

В почках тополя, в древесине сосновых и сливовых деревьев содержатся флавоны — **Хризин** и **Тектохризин**, метиловый эфир хризина.



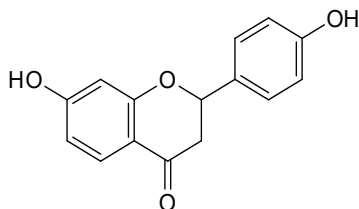
Хризин (5,7-дигидроксифлавоны),
 $C_{15}H_{10}O_4$



Тектохризин (5-гидрокси-7-метоксифлавоны), $C_{16}H_{12}O_4$

Подкласс Флавононы

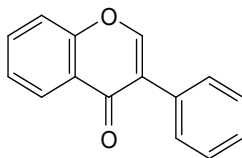
Представитель подкласса флавононов **Ликвиритигенин** найден в древесине *красного сандала*:



Ликвиритигенин (4',7-дигидроксифлавоны), $C_{15}H_{12}O_4$

Подкласс Изофлавоны

Красители этого подкласса являются производными **Изофлавона**, изомера флавона:

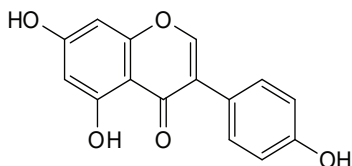


Изофлавоны, $C_{15}H_{10}O_2$

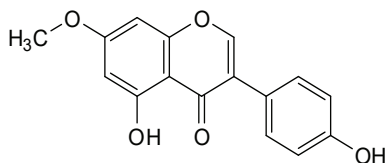
В циклических фрагментах молекулы изофлавона **в качестве заместителей обычно присутствуют следующие группы:**

- -ОН;
- -ОСН₃;
- -СН₂-СН=СН-СН₃.

Ниже описаны **наиболее распространенные изофлавоновые красители**, на основе которых готовились различные органические хроматические материалы, применяемые в произведениях искусства. В главе 8 даны сырьевые источники, содержащие эти изофлавоновые красители.



Генистеин
(4',5,7-тригидроксиизофлавон),
 $C_{15}H_{10}O_5$

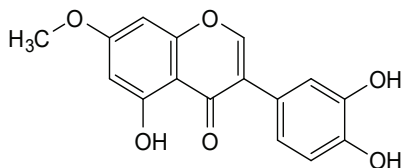


Прунетин (4',5-дигидрокси-7-метоксиизофлавон), $C_{16}H_{12}O_5$

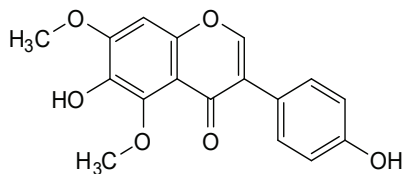
Наиболее важным источником **Генистеина** (изомера флавона апигенина) является *Дрок красильный* *Genista tinctoria* L. Присутствует генистеин и в других растениях, часто в форме различных гликозидов — клевере, в плодах софоры японской. В сырьевых источниках генистеин часто содержится в форме метилового эфира — **Прунетина**.

Изофлавоны красного сандала

Некоторые изофлавоны (**Сантал**, **Мунингин** и **Анголенсин**) входят в набор красителей древесины **различных видов красного сандала**:

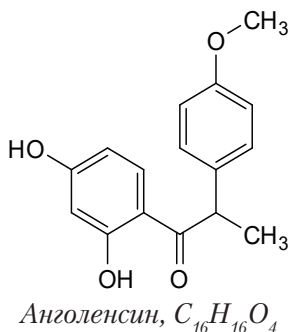


Сантал (3',4',5-тригидрокси-7-метоксиизофлавон), $C_{16}H_{12}O_6$



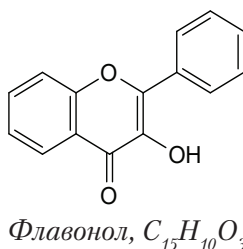
Мунингин (4',6-дигидрокси-5,7-диметоксиизофлавон), $C_{17}H_{14}O_6$

В форме изофлавона с открытым кольцом в нескольких видах красного сандала найден краситель анголенсин:



Подкласс Флавонолы

Красители этого подкласса являются производными **Флавонола**, в котором к молекуле флавона в положении «3» **обязательно присоединена ОН-группа**:



Флавонолы относятся к наиболее широко распространенным желтым природным красителям, поскольку они встречаются во многих растениях.

Флавонольные красители обладают *следующими особенностями*:

1. В качестве заместителей в циклических фрагментах молекул флавонольных красителей могут присутствовать **гидроксильные и метоксильные группы**.

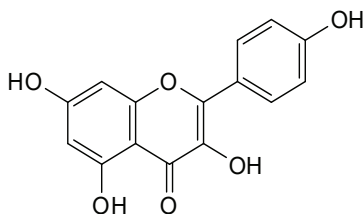
2. Благодаря специфической структуре флавонольные красители являются эффективными протравными красителями, поскольку обладают **несколькими хелатными фрагментами**, способными образовать комплексные хелатные соединения с катионами металлов:

- кетогруппа в **положении «4»** и группа $-OH$ в **положении «3»** образуют эффективный хелатный фрагмент;

- группа –ОН в **положении «5»** и кетогруппа в **положении «4»** также образуют хелатный фрагмент. Таким образом, в молекулах флавонолов, содержащих группу –ОН в положении «5» (например в **Кемпфероле**, см. ниже), существуют **два расположенных рядом** хелатных фрагмента, что делает эти флавонолы наиболее эффективными хелатными агентами.

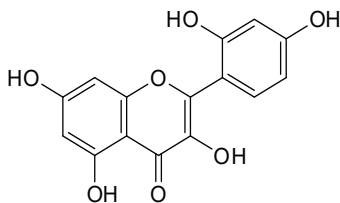
Ниже описаны наиболее распространенные флавонольные красители, на основе которых готовились различные органические хроматические материалы, применяемые в произведениях искусства.

Кемпферол, один из самых распространенных флавонолов:



Кемпферол (3,4',5,7-тетрагидроксифлавоны), $C_{15}H_{10}O_6$

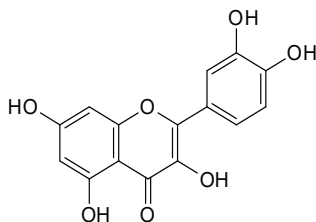
Морин — основной краситель *старого фустика (желтой кра- сильной шелковицы) Chlorophora (Morus) tinctoria*, очень красивого ярко-желтого красителя:



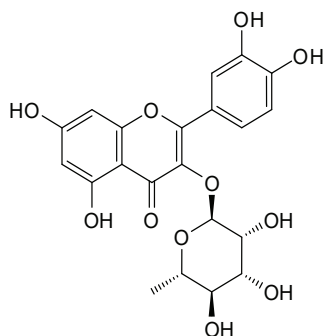
Морин (2',3,4',5,7-пентагидроксифлавоны), $C_{15}H_{10}O_7$

Другим наиболее распространенным флавонольным красителем является изомер морина — **Кверцетин**, а также его гликозиды — **Кверцетрин** и **Рутин**:

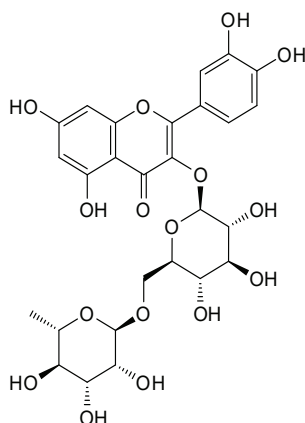
Кверцетин (3,3',4',5,7-
пентагидроксифлавоны),
 $C_{15}H_{10}O_7$



Кверцетрин (Кверцетин-3-рамнозид), $C_{27}H_{20}O_{11}$

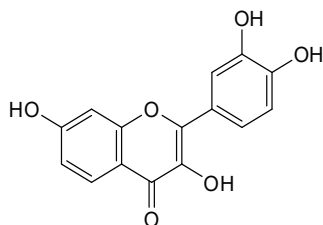


Рутин (Кверцетин-3-рутинозид), $C_{27}H_{30}O_{16}$



где **Рутиноза** — 6-*O*-*L*-рамнозил-*D*-глюкоза.

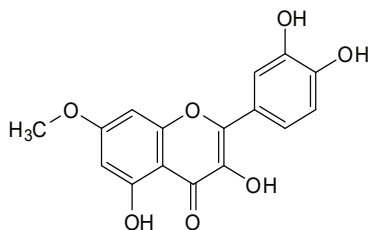
В сумахе красильном (новом молодом фустике, фустете) *Rhus cotinus* L. (*Cotinus coggugria*) содержится флавонол **Физетин**:



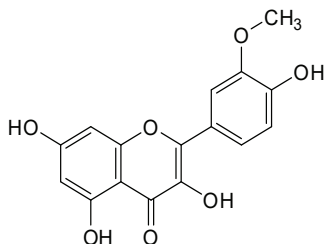
Физетин (3,3',4',7-тетрагидроксифлавонон), $C_{15}H_{10}O_6$

Во многих растительных источниках присутствуют флавонолы **Рамнетин**, а также его **метилвые эфиры Изорамнетин** и **Рамназин**.

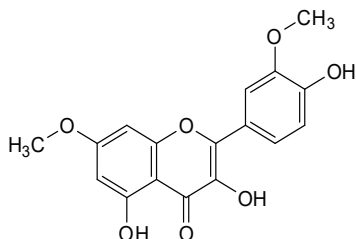
Рамнетин
(3,3',4',5-тетрагидрокси-7-метоксифлаван), $C_{16}H_{12}O_7$



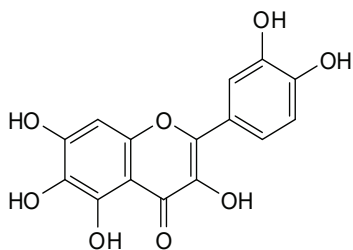
Изoramнетин (3'-метокси-3,4',5,7-тетрагидроксифлаван),
 $C_{16}H_{12}O_7$



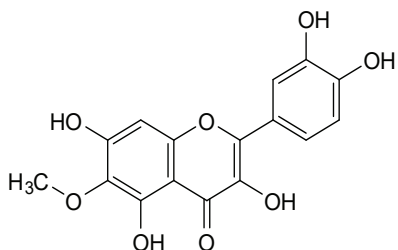
Рамназин (3,5,4'-тригидрокси-7,3'-диметоксифлаван), $C_{17}H_{14}O_7$



Флавонол **Кверцеттагетин** встречается в цветах *бархатцев Tagetes erecta* L., а его метиловый эфир **Патулетин** присутствует в цветах *рудбекии Rudbeckia hirta* L. и ромашки аптечной *Matricaria recutita*, а также *M. chamomilla* и других видов *Matricaria*:

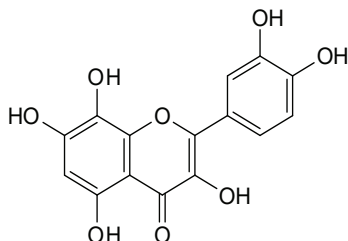


Кверцеттагетин (3,3',4',5,6,7-гексагидроксифлаван), $C_{15}H_{10}O_8$



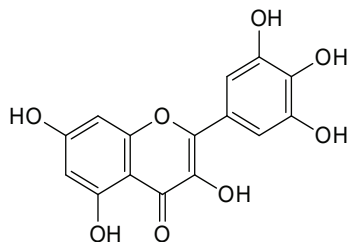
Патулетин (3,3',4',5,7-пентагидрокси-6-метоксифлаван), $C_{16}H_{12}O_8$

В цветах хлопчатника и хризантем присутствует флавонол **Госсипетин**:



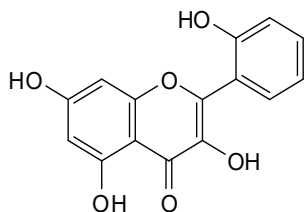
Госсипетин (3,3',4',5,7-пентагидроксифлавоны), $C_{15}H_{10}O_8$

Во многих растениях встречается флавонол **Мирицетин** (мирицетол):

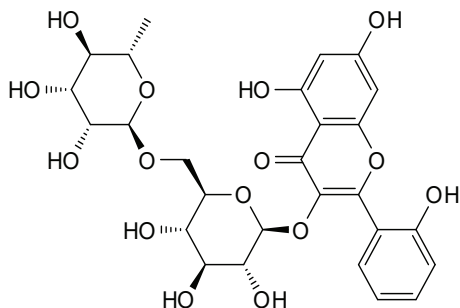


Мирицетин (3,3',4',5,5',7-гексагидроксифлавоны), $C_{15}H_{10}O_8$

В Центральной Азии и на Дальнем Востоке использовался в качестве важного желтого красителя флавонол **Датисцетин** и его гликозид **Датисцин**:



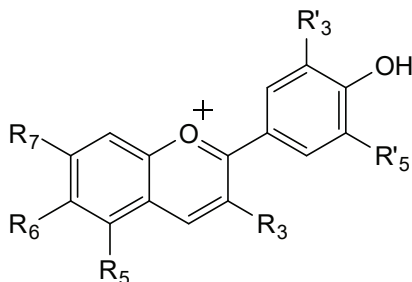
Датисцетин (2',3,5,7-тетрагидроксифлавоны), $C_{15}H_{10}O_6$



Датисцин (Датисцетин-3-рутинозид), $C_{27}H_{30}O_{15}$

Подкласс Антоцианы

Антоцианы — один из подклассов флавоноидов. Они близки по структуре к флавонолам, но отличаются от них **отсутствием хиноидной кетогруппы $>C=O$ в гетероциклическом кольце**:



Общая формула антоцианов

Антоцианы — основные хроматические вещества цветов и плодов многих растений. Антоцианы обладают яркой насыщенной окраской разных цветов — **красной, синей, фиолетовой, оранжевой**. Они широко распространены в природе и легко экстрагируются из окрашенных частей растений.

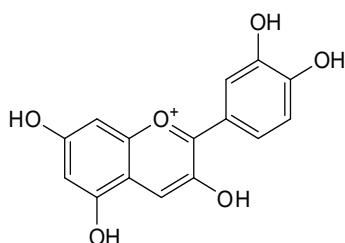
На первый взгляд, кажется само собой разумеющимся, что их **целесообразно** применять в качестве дешевого и доступного сырья для изготовления органических хроматических материалов. Однако антоцианы обладают **некоторыми особенностями**, которые существенно **препятствуют их широкому использованию**:

- антоцианы **легко разрушаются** под действием света и кислорода воздуха с образованием грязно-серых или грязно-коричневых продуктов;
- у антоцианов **отсутствуют эффективные функциональные группы**, с помощью которых их можно связать с материалами для хромогенации (протеинами коллагена в лаках, протеиновыми текстильными волокнами). В частности, в молекулах антоцианов **отсутствуют фрагменты, способные** к основному процессу в технологии приготовления органических хроматических материалов из красителей — **образованию хелатных комплексных соединений**;
- антоцианы легко окрашивают многие материалы **как прямые красители**, особенно текстиль из **целлюлозных волокон**. Но, к сожалению, окраска антоцианами быстро выцветает и становится грязно-серой. Антоцианы являются одной из причин

загрязнения целлюлозных материалов, что требует применения разных методов их удаления.

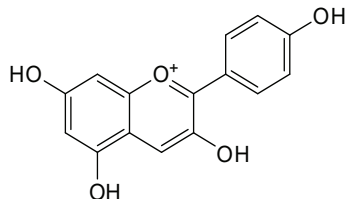
Тем не менее антоцианы важны в технологии органических хроматических материалов, поскольку на их основе в растениях формируются такие ценные хроматические материалы, как **Конденсированные танины** (см. ниже). Кроме того, антоцианы играют важную роль в окраске пищевых продуктов, например красного вина. Ниже описаны некоторые наиболее распространенные антоцианы.

Цианидин,
 $C_{15}H_{11}O_6^+$



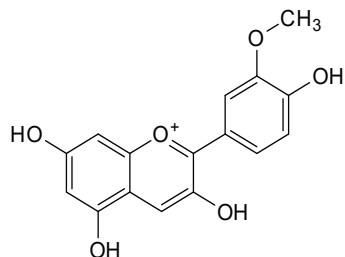
Встречается в цветах петуний, мака, плодах сорго (*Sorghum durra*), черной бузины (*Sambucus nigra*), фиталакки (*Phytolacca americana*), сливы (*Prunus radus*), вишен и черешен (*Cerasus*) и др.

Пеларгонидин,
 $C_{15}H_{11}O_5^+$



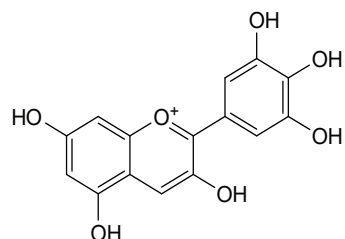
Встречается в цветах герани, мака, в плодах сорго (*Sorghum durra*), черной бузины (*Sambucus nigra*) и др.

Пеонидин,
 $C_{16}H_{13}O_6^+$



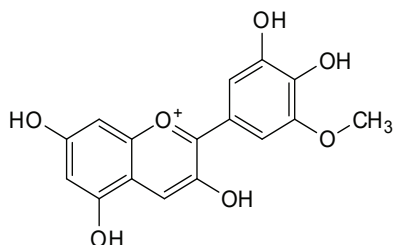
Содержится в цветах пионов и других растений.

Дельфинидин,
 $C_{15}H_{11}O_7^+$



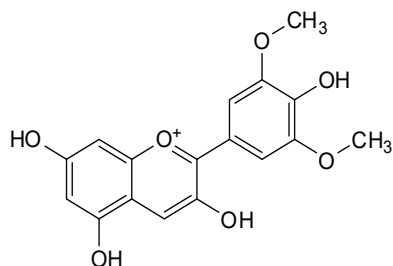
Присутствует в цветах дельфиниума, в плодах черники (*Vaccinium myrtillus*) и других растений.

Петунидин,
 $C_{16}H_{13}O_7^+$



Присутствует
в цветах петуний,
в плодах черники
(*Vaccinium
myrtillus*) и других
растений.

Мальвидин,
 $C_{17}H_{15}O_7^+$



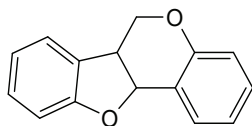
Найден в цветах
мальвы (*Alcea
rosea*), в плодах
черники (*Vaccinium
myrtillus*) и других
растений.

Сложные производные флавоноидов

Для приготовления органических хроматических материалов, помимо «обычных» флавоноидов (флавонов, изофлавонов, флавонолов), применяются также и другие, более сложные производные флавоноидов, содержащиеся в древесине некоторых тропических деревьев. Эти производные, в отличие от обычных флавоноидов, имеют не «классический» желтый цвет, а красный цвет разных оттенков.

Птерокарпаны

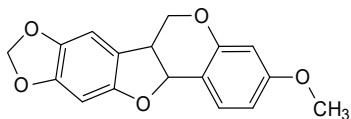
Красители **Птерокарпаны** имеют основу производного изофлавона — **Птерокарпана**:



Птерокарпан, $C_{15}H_{12}O_2$

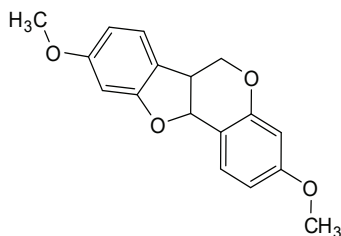
К птерокарпанам относятся красители древесины некоторых пород красного сандала из рода *Pterocarpus santalinus* L., *Pterocarpus indicus* Willd., *Baphia nitida* Lodd.

Птерокарпин,
 $C_{17}H_{14}O_5$



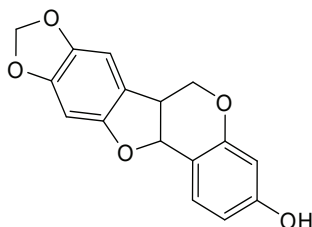
Содержится в *Pterocarpus santalinus* L., *Pterocarpus indicus* Willd., *Baphia nitida* Lodd.

Гомоптерокарпин,
 $C_{17}H_{16}O_4$



Содержится в *Pterocarpus santalinus* L., *Pterocarpus indicus* Willd., *Baphia nitida* Lodd., *Pterocarpus soyauxii* Taub.

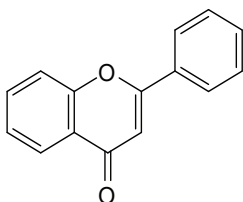
Маккиаин,
 $C_{16}H_{12}O_5$



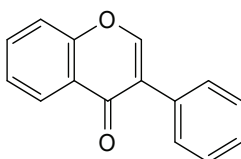
Содержится в *Pterocarpus indicus* Willd.

Неофлавоноиды

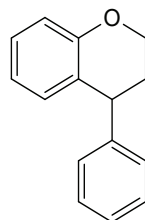
Неофлавоноиды имеют структуру, изомерную флавону и изофлавону:



Флавор



Изофлавор

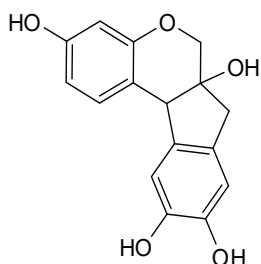


Неофлаван

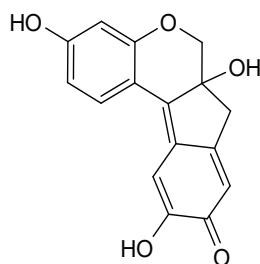
Неофлавоноиды содержатся в источниках сырья **в восстановленной форме**. После экстракции **такие красители окисляются кислородом воздуха**. Именно в окисленной форме эти красители применяются для получения различных видов органических хро-

матических материалов. К группе неофлавоноидов относятся **два очень важных природных красителя**, широко применяемых для приготовления различных видов красных, фиолетовых и черносиних органических хроматических материалов.

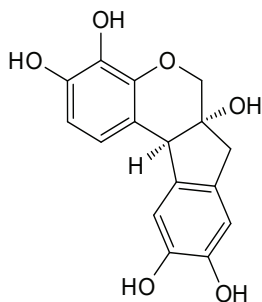
В древесине различных видов *красного дерева* содержится вещество **Бразилин**, которое при окислении кислородом воздуха превращается в ярко-красный **Бразилеин**. В древесине *синего сандала (кампеша)* содержится **Гематоксилин**, при окислении которого образуется сине-фиолетовый **Гематеин**:



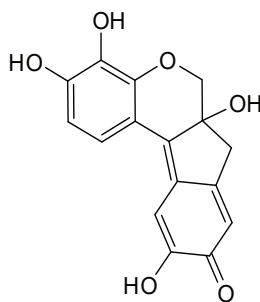
Бразилин, $C_{16}H_{14}O_5$



Бразилеин, $C_{16}H_{12}O_5$



Гематоксилин, $C_{16}H_{14}O_6$



Гематеин, $C_{16}H_{12}O_6$

Танины (дубильные вещества)

Танины — это собирательное название очень обширной группы растительных **полифенольных** соединений.

Среди танинов можно выделить **два основных подкласса**:

1) **гидролизуемые** танины, которые способны гидролизоваться ферментом танназой, образуя соединения с более низким молекулярным весом;

2) **негидролизуемые (конденсированные)** танины, которые не гидролизуются ферментом танназой при обычных температурах и pH.

Для танинов характерны **следующие особенности**:

1. В сырьевых источниках редко представлены индивидуальные соединения из класса танинов. Обычно в сырье присутствует **смесь различных соединений этого класса**.

2. В красильном сырье полифенольные компоненты танинов могут находиться в двух основных формах:

- в **восстановленной, фенольной** форме;
- в **окисленной, хиноидной** форме.

3. В неповрежденном сырье танины **обычно находятся в фенольной** форме.

4. Под действием специфических окислительных ферментов **танинодержащих** растений и **кислорода воздуха** некоторые гидроксильные группы $-OH$ в танинах **окисляются до карбонильных групп $>C=O$** , так что **фенолы превращаются в хиноны**.

5. В процессе окисления может происходить также и **полимеризация** танинов с образованием окрашенных олигомерных и полимерных продуктов — **флобафенов (красеней)**.

6. Если смешать растворы танинов и протеина, то произойдет **осаждение (преципитация)** протеина, поскольку танины переводят растворимые протеины в нерастворимые формы. Именно благодаря этой химической особенности танины являются **важнейшими компонентами иммунной системы растений**, поскольку осаждение **растворимых ферментов** биодеструкторов растений (микроорганизмов, насекомых и др.) танинами **инактивирует ферменты биодеструкторов**.

7. Танины являются универсальными компонентами иммунной системы растений, поэтому встречаются практически в каждом растении. Однако наиболее богатыми источниками танинов являются растения следующих **ботанических таксонов**:

- Coniferae;
- Leguminosae;
- Anacardiaceae;
- Fagaceae.

8. Танины, особенно в хиноидной форме, могут взаимодействовать с поливалентными катионами металлов, образуя с ними растворимые и нерастворимые комплексные соединения.

9. Особенно эффективно танины взаимодействуют с катионами железа Fe^{3+} , образуя с ними интенсивно-черные или коричневатозеленые нерастворимые комплексные соединения.

10. Танины способны давать тройные комплексные соединения **«Поливалентный катион металла ↔ Танин ↔ протеин»**. Такие комплексы могут быть растворимыми или нерастворимыми. Тройные комплексы с танинами лежат в основе нескольких важнейших технологий приготовления материалов, широко применяемых в материальной культуре:

- для **дубления кож**, если протеин — **нерастворимый коллаген** кожи, а катионы — Al^{3+} , Cr^{3+} ;
- для **приготовления черных пигментов**, в том числе **железо-галловых чернил**, если протеин — **водорастворимый коллаген** типа желатина, а катион — Fe^{3+} ;
- для **приготовления цветных лаков**, если протеин — **растворимый коллаген**, а катионы — Al^{3+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} и др.;
- для **крашения протеиновых волокон**, если протеины — **нерастворимые кератин шерсти или фиброин шелка**, а катионы — Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} .

Гидролизуемые танины

Характерной особенностью этого подкласса танинов является их **способность легко гидролизоваться в кислых и/или щелочных средах**.

В настоящее время этот подкласс танинов, помимо способности к кислотному и щелочному гидролизу, выделяют по наличию и **других химических особенностей**.

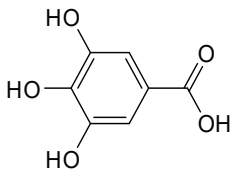
1. В гидролизумых танинах обязательно присутствуют **производные пирогаллола**. Поэтому раньше гидролизумые танины назывались **«пирогалловые таниды»**.

2. В качестве наиболее распространенных производных пирогаллола в гидролизумых танинах встречаются **Галловая кислота** или ее **димеры, тримеры, олигомеры** и **Эллаговая кислота** или их производные.

3. Карбоксильные группы производных пирогаллола обычно связаны **сложноэфирными связями -COO- с OH-группами глюкозы**. Именно благодаря значительному содержанию сложноэфирных связей между фрагментами этот подкласс танинов **легко гидролизуется, особенно при щелочных pH**.

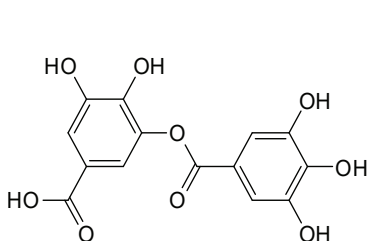
Гидролизуемые галлотанины

Некоторые микроорганизмы и низшие грибы содержат фермент из группы эстераз — танназу, способный избирательно гидролизовать сложноэфирные связи танинов. При мягком ферментативном гидролизе танинов этого класса с помощью танназы получается галловая кислота:

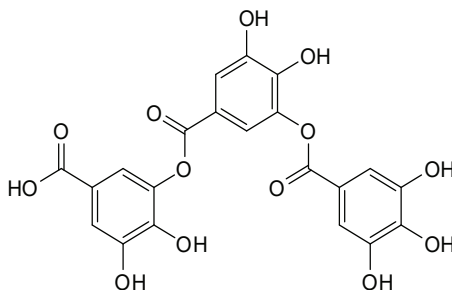


Галловая кислота, $C_7H_6O_5$

Карбоксильные (**-COOH**) и гидроксильные (**-OH**) группы молекул галловой кислоты легко образуют сложноэфирные связи, в результате чего могут возникать ее димеры, тримеры и олигомеры — **ди-, три- и олиго-галловые кислоты**:



Дигалловая кислота, $C_{14}H_{10}O_9$



Тригалловая кислота, $C_{21}H_{14}O_{13}$

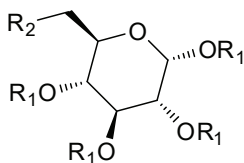
Ниже описаны структуры молекул наиболее важных **Галлотанинов**, применяемых в качестве **Танинных красителей**, а в табл. в главе 8 представлены источники их **растительного сырья**.

Танин сумаха

Этот танин встречается в следующих растительных источниках:

- китайских галлах (галлах на китайском сумахе);
- листьях сумаха сицилийского;
- листьях *Кориарии миртолистной* (*Coriaria myrtifolia* L.);
- коре и листьях *Тамариска*.

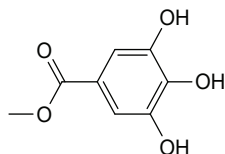
Танин сумаха отличается от других наличием олигомеров галловой кислоты:



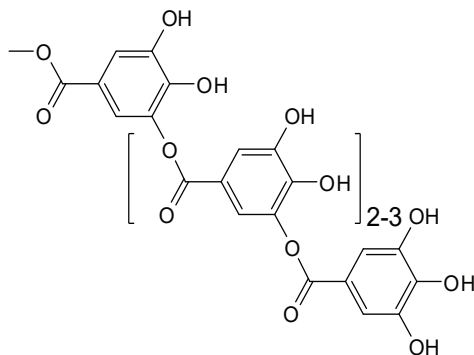
Общая формула танина сумаха

где:

R_1 = галлоил (остаток галловой кислоты)

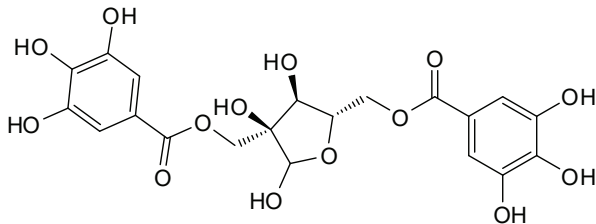


R_2 = остаток олигомера галловой кислоты



Танин гаммелиса

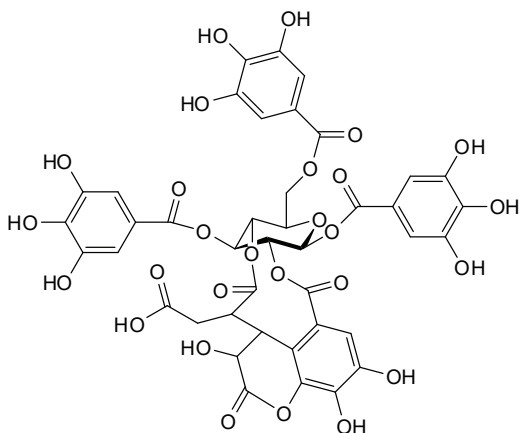
В листьях и коре *Гаммелиса* *Hamamelis virginaria* L. содержится **Гаммелиттанин**:



Гаммелиттанин, $C_{20}H_{20}O_{14}$

Хебулиновая кислота

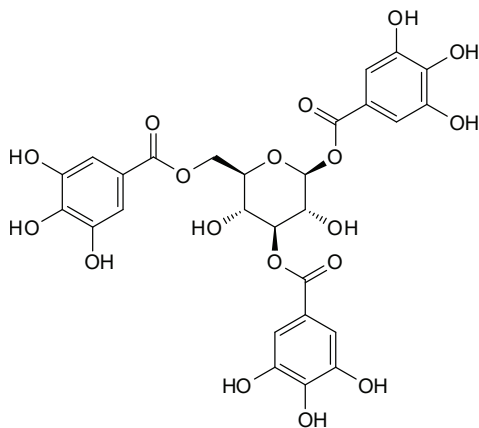
Этот галлотанин присутствует в плодах *миробаланов*, важных тропических сырьевых источниках танинов:



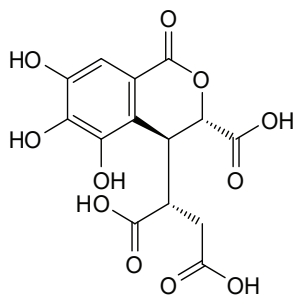
Хебулиновая кислота, $C_{41}H_{32}O_{27}$

При частичном гидролизе хебулиновой кислоты возникают более простые продукты, некоторые из которых также относятся к танинам:

- **Тригаллоглюкоза (1,3,6-три-*O*-галлоил-*b*-*D*-глюкоза);**
- **Галловая кислота;**
- **Хебуловая кислота.**



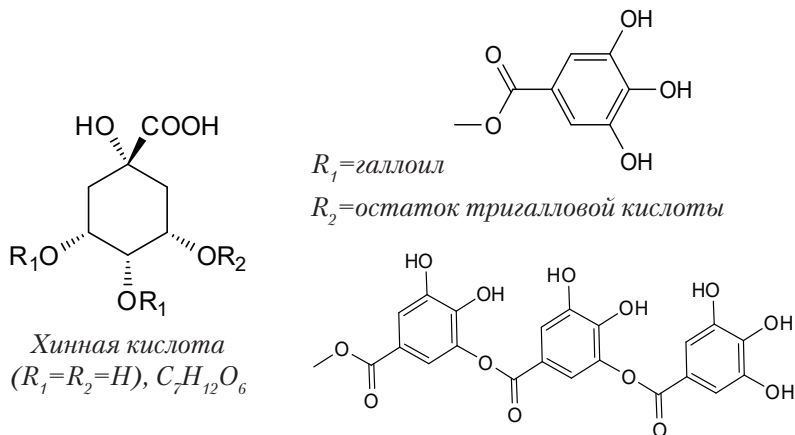
Тригаллоглюкоза, $C_{27}H_{24}O_{18}$



Хебуловая кислота, $C_{14}H_{12}O_{11}$

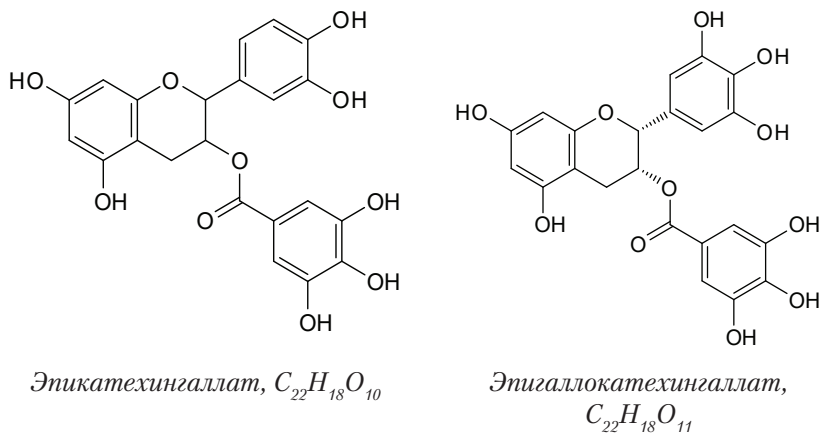
Танин тара

В плодах *тара* *Tara spinosa* (Feuillée ex Molina) Britton & Rose содержится специфическая разновидность галлотанина, в структуре которого отсутствует глюкоза, а гидроксильные группы хинной кислоты образуют сложноэфирные связи с молекулами галловой кислоты и ее олигомерами:

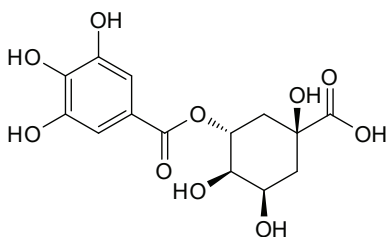


Танин зеленого чая

В зеленом чае *Camellia sinensis* (L.) Kuntze также присутствуют необычные танины, в которых галловая и хинная кислоты связаны сложноэфирными связями с **катехинами** (одной из разновидностей флавоноидов):



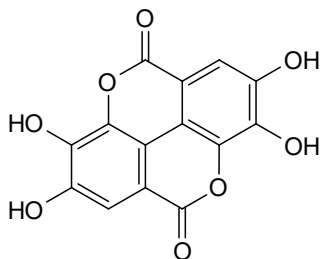
Помимо производных катехинов, в зеленом чае присутствуют и другие фенольные производные, в частности **Теогаллин**. Эти вещества присутствуют также в коре дуба:



Теогаллин, $C_{14}H_{16}O_{10}$

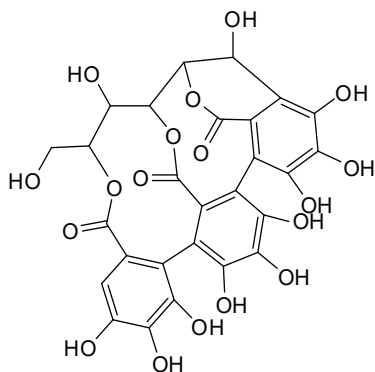
Гидролизуемые эллаготанины

В основе данной группы гидролизуемых танинов лежит молекула **Эллаговой кислоты**:

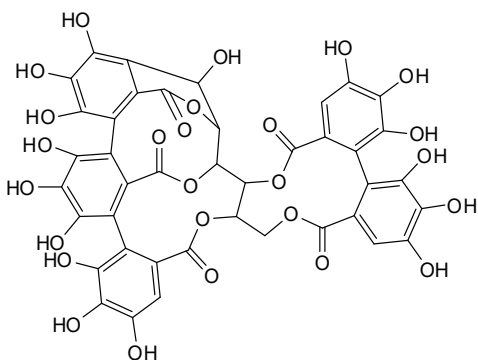


Эллаговая кислота, $C_{14}H_6O_8$

Эллаготанины, содержащиеся в древесине каштана и дуба:



Касталин, $C_{27}H_{20}O_{18}$

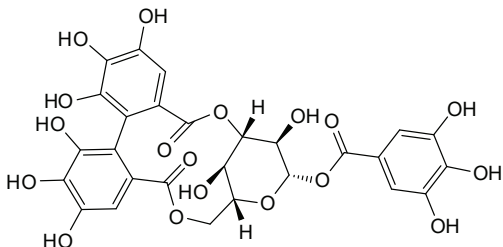


Касталагин, $C_{41}H_{26}O_{26}$

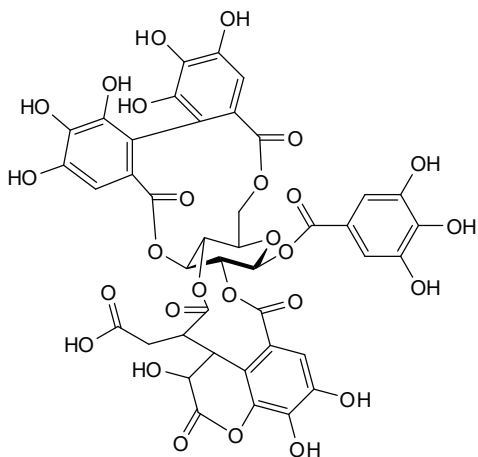
Эллаготанины диви-диви

В плодах *диви-диви* *Caesalpinia coriaria* и *миобаланов*, а также в цветах *сумаха индийского* *Anogessus latifolia* найден эллаготанин **Корилагин**, а также другие эллаготанины — **Хебулаговая** и **Неохебулаговая кислоты**:

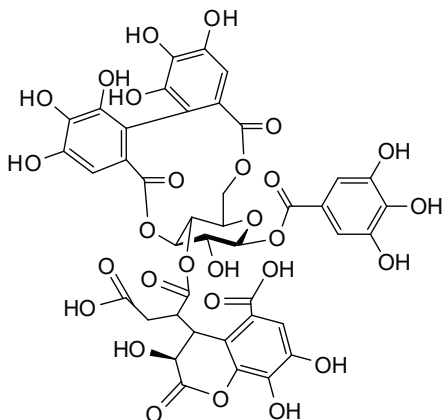
Корилагин, $C_{27}H_{22}O_{18}$



Хебулаговая кислота,
 $C_{41}H_{30}O_{27}$



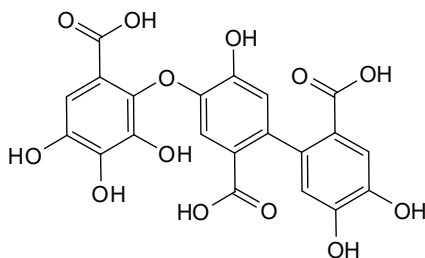
Неохебулаговая кислота,
 $C_{41}H_{32}O_{28}$



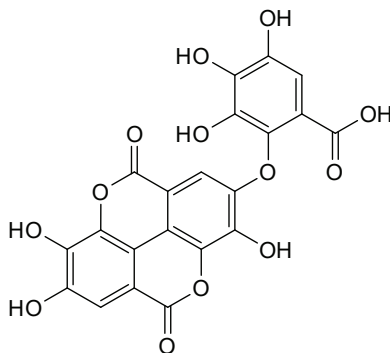
Танин греческого дуба

В чашечках желудей, в галлах «греческого дуба» *Quercus aegilopus*, которые называются **Левантийские галлы** (Левантийские чернильные орешки, valonia, trillo), присутствуют эллаготанины **Валониевая кислота** и ее дилактон:

Валониевая кислота,
 $C_{21}H_{14}O_{13}$

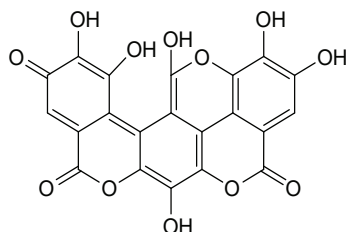


Дилактон валониевой
кислоты, $C_{21}H_{10}O_{13}$



Танин граната

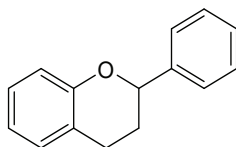
В коре плодов граната (*Punica granatum* L.) содержится специфический эллаготанин — **Флавогаллол**. Сходные эллаготанины содержатся и в других источниках — корневищах кувшинки, коре и листьях березы, клена, ореха, эвкалипта, тамариска (см. табл. в разделе 8).



Флавогаллол, $C_{21}H_8O_{12}$

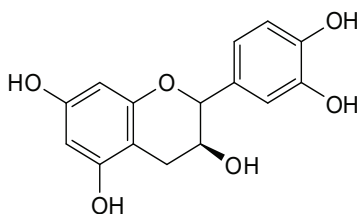
Негидролизуемые (конденсированные) танины

Конденсированные танины являются производными **флава-на** и фактически относятся к обширному классу **флавоноидов**:

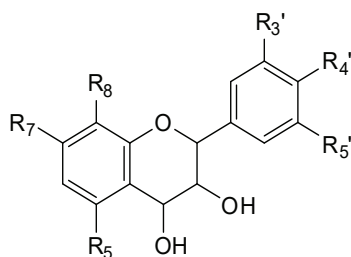


Флаван, $C_{15}H_{14}O$

Конденсированные танины называют также **Катехиновыми танинами**, поскольку они являются производными катехинов. В основе танинов этого подкласса лежат структурные фрагменты катехина и **Лейкоантоцианидина**:



Катехин (Катехол), $C_{15}H_{14}O_6$



Общая формула
лейкоантоцианидинов

Катехины имеют в своей структуре асимметрические атомы углерода, поэтому конденсированные танины, производные катехина, обладают оптической активностью. В зависимости от пространственных структур, окружающих асимметрические углеродные атомы, катехины способны вращать вправо или влево плоскость поляризации поляризованного света.

В сырьевых источниках конденсированных танинов присутствуют **ди-, три-, тетра- и олигоконденсированные** молекулы катехинов и лейкоантоцианидинов в соответствии со следующей основной схемой:

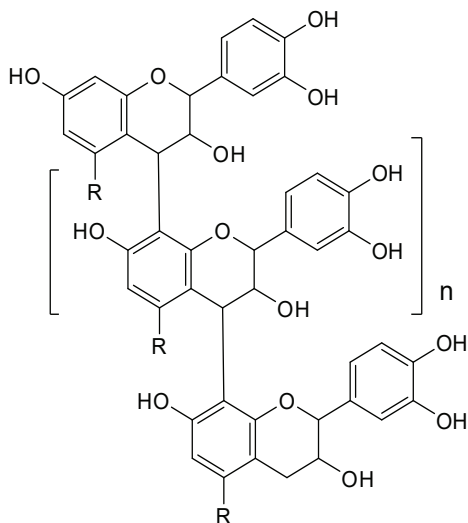


Схема формирования конденсированных танинов
на основе катехинов

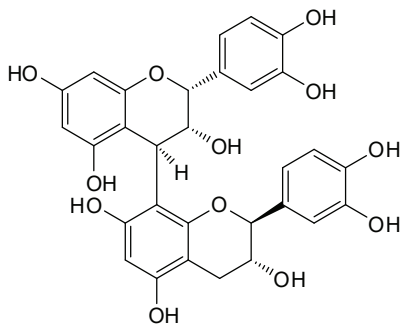
В отличие от гидролизуемых галло- и эллаготанинов (см. выше), конденсированные танины **не гидролизуются ферментом танназой**. Однако сильные кислоты в присутствии окислителей способны разлагать конденсированные танины с образованием низкомолекулярных антоцианидинов. Такие антоцианидины могут иметь яркую красную или фиолетовую окраску, а при их повторной полимеризации способны давать красновато-коричневые вещества **Флобафены (Красени)**.

Процианидины

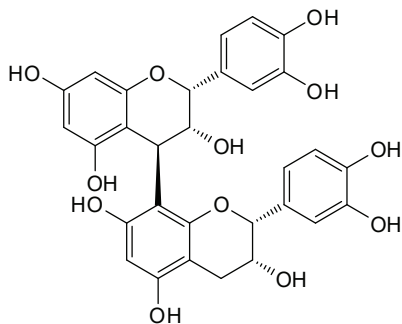
В работе Weinges et al. [1969] высказана гипотеза, что конденсированные танины образуются за счет различных комбинаций **протоантоцианидинов**.

К **Протоцианидинам** относятся **димеры (B1-B8) и тримеры (C1 и C2)** правовращающего (+)-катехина (см. выше) и его левовращающего оптического изомера **(-)-эпикатехина**. При образовании протоцианидинов из двух или трех молекул (+)-катехина и (-)-эпикатехина возможны различные комбинации право- и левовращающих катехина и эпикатехина в протоцианидинах.

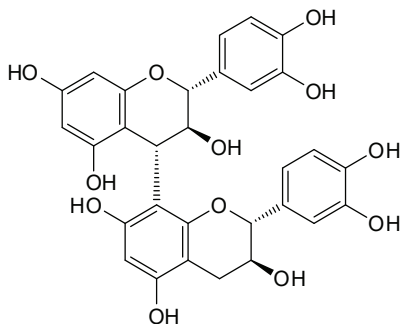
Димерные процианидины



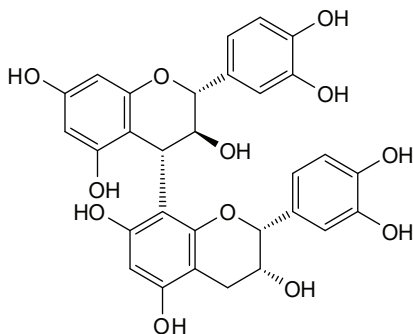
Процианидин В1
[(-)-эпикатехин-(4-β-8)-(+)-
катехин], $C_{30}H_{26}O_{12}$



Процианидин В2
[(-)-эпикатехин-(4-β-8)-(-)-
эпикатехин], $C_{30}H_{26}O_{12}$



Процианидин В3 [(+)-катехин-
(4-α-8)-(+)-катехин], $C_{30}H_{26}O_{12}$



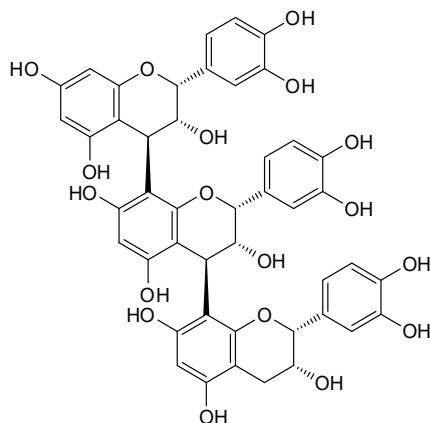
Процианидин В4 [(+)-катехин-
(4-α-8)-(-)-эпикатехин],
 $C_{30}H_{26}O_{12}$

Тримерные процианидины

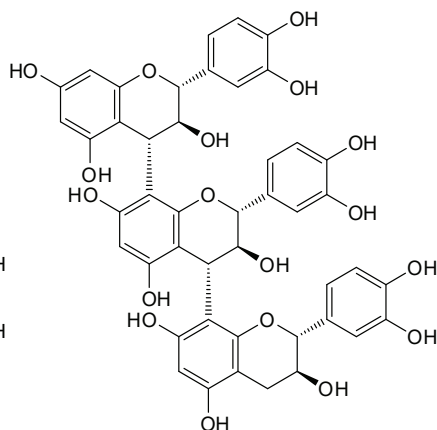
В тримерных процианидинах выделяют **два основных оптических изомера**:

- **левоповорачивающий тример (C1)**, построенный из **трех молекул** (-)-эпикатехина;
- **правоворачивающий тример (C2)**, построенный из **трех молекул** (+)-катехина.

Димеры и тримеры процианидинов присутствуют в большинстве сырьевых источников конденсированных танинов:



Процианидин C1, $C_{45}H_{38}O_{18}$



Процианидин C2, $C_{45}H_{38}O_{18}$

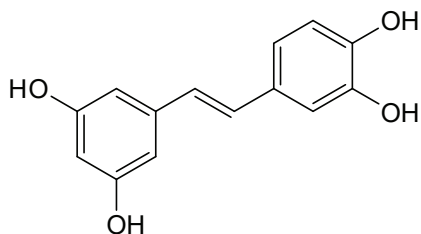
Процианидины присутствуют во многих сырьевых источниках танинов — в коре дубов (*Quercus robur*, *Quercus petraea*), сосен (*Pinus halepensis*, *Pinus sylvestris*), елей, лиственниц, ив (*Salix viminalis*, *Salix caprea*), яблонь, эвкалиптов. Процианидины также содержатся в древесине квебрахо, катеху (*Accia catechu*, *Uncaria gambir*, *Areca catechu*), в корнях кувшинки и папоротников.

Другие производные катехинов — источники конденсированных танинов

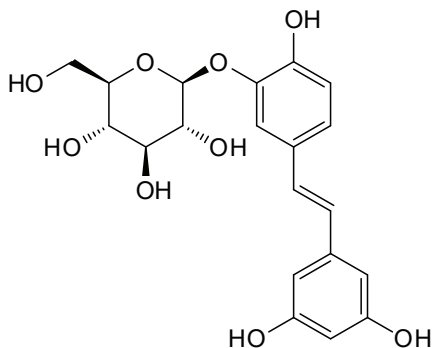
Помимо процианидинов, в качестве компонентов конденсированных танинов в сырьевых источниках найдены и другие производные катехинов и антоцианидинов, такие как **профизетинидины**, **проробинетинидины**, **продельфинидины**; **процианидины**, **пропеларгонины** и др., в зависимости от образующих их антоцианидинов.

В коре и древесине хвойных, а также в эвкалиптах найдены и другие производные катехинов: **Пицеатаннол** (Пицеатаннин) и его глюкозид **Астрингин**:

Пицетаннол, $C_{14}H_{12}O_4$

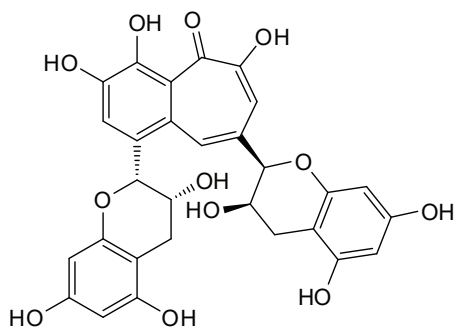


Астрингин (Пицетаннол-3'-
О-глюкозид), $C_{20}H_{22}O_9$

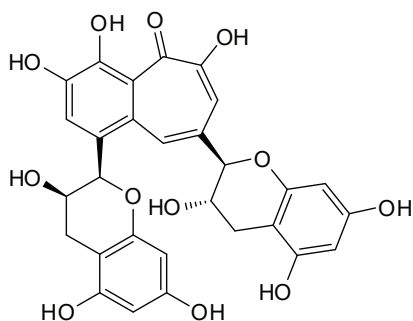


Танины черного чая

Черный чай получается в результате ферментации листьев зеленого чая. При ферментации происходит соединение молекул **Эпикатехина** и **Эпигаллокатехина** с образованием олигомерных молекул **Теафлавина** и **Изотеафлавина**:



Теафлавин, $C_{29}H_{24}O_{12}$



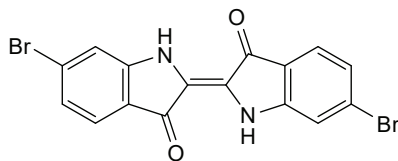
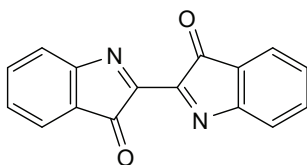
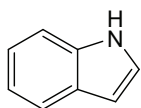
Изотеафлавин, $C_{29}H_{24}O_{12}$

Индигоиды

В памятниках искусства наиболее важны две группы красителей этого класса:

- **Индиготин** (Индиго);
- **Тирийский** (Античный, Королевский) **пурпур**.

Индиготин является димерным производным гетероциклического соединения **Индола**:



Индол, C_8H_7N

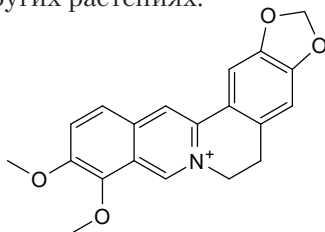
Индиготин, $C_{16}H_{10}N_2O_2$

Тирийский пурпур (6,6'-дибромин-
диготин), $C_{16}H_8Br_2N_2O_2$

Красители-алкалоиды

Для этого класса красителей характерно наличие **основных групп**, обычно за счет присутствия **четвертичного атома азота** в структуре молекул **Алкалоидов**. Поэтому алкалоиды, в отличие от подавляющего большинства других природных красителей, по технологическому типу (т. е. по механизму связи с волокнами) являются **основными красителями**. Это означает, что при кислых pH атом азота в алкалоидах заряжается положительно и способен связываться с кислотными группами волокон за счет ионных связей.

Среди широко применяемых природных красителей к этому классу относится основной краситель-алкалоид **Берберин**. Этот краситель содержится в **корнях и древесине барбариса** *Berberis vulgaris* L., **корнях и стеблях чистотела** *Chelidonium majus* L., а также во многих других растениях:



Берберин, $C_{20}H_{18}NO_4^+$

Другие природные красители из разных химических классов

Помимо вышеназванных главных химических классов, для приготовления органических хроматических материалов применяется еще несколько важных красителей. Очень часто эти красители извлекаются из сырьевых источников **вместе со смолами**. В такой смеси эти красители часто применяются для приготовления ОХМ.

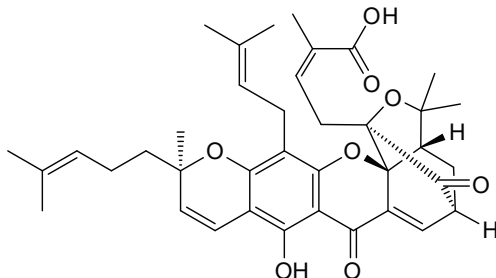
Гуммигут (Камбодж, Gamboge)

Гуммигут — это естественная смесь **желтого красителя** и **смолы**, извлекаемая из растения *Garcinia morella* DESR., растущего в тропических регионах Южной и Юго-Восточной Азии. Гуммигут находит применение в качестве хроматических материалов для разных целей:

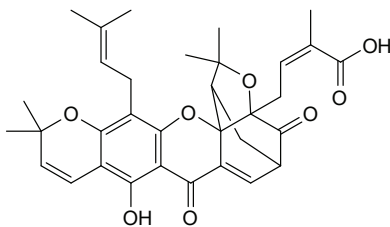
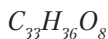
1. **Гуммигут** — сравнительно **слабополярное соединение**. Поэтому основная область применения **Гуммигута** — **желтые липидные**, чаще всего **смоляные, однофазные лаки**. В этом случае цельный **Гуммигут (желтый краситель + смола)** растворяют в жидком лаке, т. е. в растворе смолы в гидрофобном растворителе.
2. **Гуммигут** используют **в акварельной живописи**. В этом случае **желтые красители** также специально **не выделяют из смеси со смолами**, а используют для живописи смесь в целом.
3. Если **Гуммигут** применяют **для крашения** текстильных волокон, то, наоборот, стараются **отделить желтые красители от смолы**. В молекулах желтых красителей **Гуммигута** присутствует **хелатный фрагмент**, который позволяет использовать их как **протравные красители**.

В гуммигутае найдено несколько **желтых красителей**, которые являются производными флавоноидов:

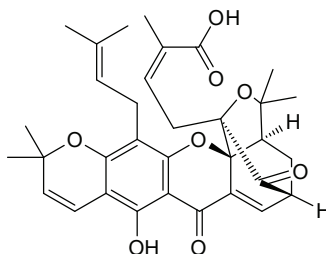
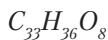
Гамбоджиевая кислота,
 $C_{38}H_{44}O_8$



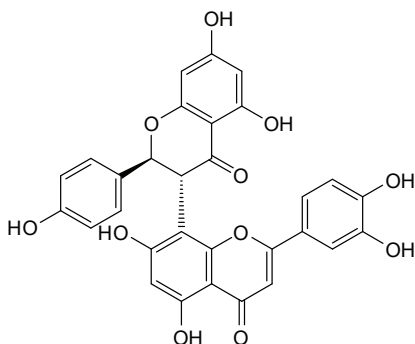
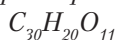
Морелловая кислота,



Изоморелловая кислота,



Мореллофлаван,

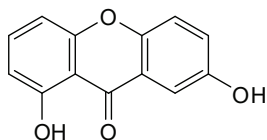


Индийская желтая

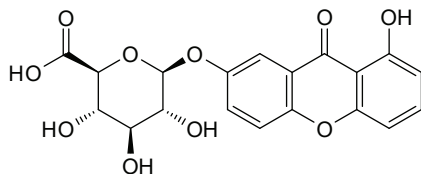
Индийская желтая — весьма специфический хроматический материал, распространенный в Южной и Юго-Восточной Азии. Индийская желтая извлекается как *пигмент из мочи слонов, которые ели листья деревьев манго Mangifera indica*.

Этот хроматический материал широко использовался в индийской миниатюрной живописи с XV в., особенно в миниатюрах эпохи Великих Моголов. Пигмент появился в Европе в XVIII в., где стал применяться в акварельной живописи.

Основными желтыми красителями Индийской желтой являются производные флавоноидов — **Эйксантон** и **Эйксантиновая кислота**:



Эйксантон, $C_{13}H_8O_4$



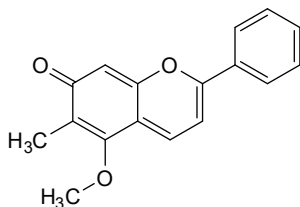
Эйксантиновая кислота, $C_{19}H_{16}O_{10}$

Драконова кровь

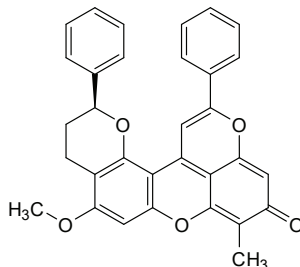
Под названием **«Драконова кровь»** (*Sanguis draconis canariensis*) известны **красноватые смолистые** выделения пальм *Draceana draco* L., которые растут на Канарских островах. Похожие выделения известны и для других деревьев в разных тропических и субтропических странах мира: деревья из рода *Daetopopsis* в Малайском архипелаге, на островах Борнео, Ява, Суматра и в других регионах. Субстанция, известная как **«Драконова кровь»**, является естественной **смесью красноватых красителей и смол**.

«Драконова кровь» широко применялась **для приготовления красноватых мебельных лаков на основе природных смол**, поскольку красители и смолы **«Драконовой крови»** хорошо растворяются в растворах смол в гидрофобных растворителях. **«Драконова кровь»** до сих пор применяется в красноватых смоляных лаках для лакирования высококачественной мебели и музыкальных инструментов.

В качестве красителей **«Драконовой крови»** известны, по крайней мере, **два красных красителя**, сложных производных флавоноидов:



Дракордин, $C_{17}H_{14}O_3$



Дракорубин, $C_{32}H_{24}O_5$

Выделения пальмы *Draceana draco* содержат около 57 % эфирных смол, в состав которых входят **бензоэ**, его **уксуснокис- лое производное**, **дракорезинотаннол**, и другие гидрофобные компоненты.

Раздел 5

Обзор основных свойств «исторических» природных органических красителей, источников органических хроматических материалов

Лишь очень незначительную часть природных красителей, описанных в предыдущих разделах, можно использовать для изготовления **высококачественных органических хроматических материалов**, пригодных для применения в памятниках искусства — так называемых **«исторических»**. Тем не менее даже эта часть природных красителей отличается огромным разнообразием свойств. Поэтому, кроме химической классификации, практически невозможно дать единую классификацию свойств красителей, применяемых для изготовления органических хроматических материалов, исходя только из какого-то одного их свойства. В данной работе было решено описать разнообразные свойства природных органических красителей, которые в совокупности позволят наиболее полно и разносторонне охарактеризовать эти красители.

Предшественники красителей, которые реально присутствуют в природном красильном сырье

В сырье растительного и животного происхождения **природные красители могут присутствовать в различных формах**. Форма существования красителей в красильном сырье **предопределяет технологию приготовления соответствующих ОХМ** и их использования в произведениях искусства.

Неокрашенные предшественники, отличающиеся по химическому строению от самих красителей

Некоторые природные красители присутствуют в сырье в форме **неокрашенных предшественников**. Для получения красителей часто необходима **специальная обработка сырья для их модификации**. Часто такая обработка состоит из нескольких этапов,

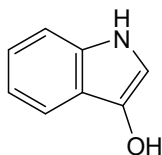
во время которых могут возникать соответствующие промежуточные продукты. Несколько важных природных красителей находятся в красильном сырье в форме неокрашенных предшественников.

Красители-индигоиды

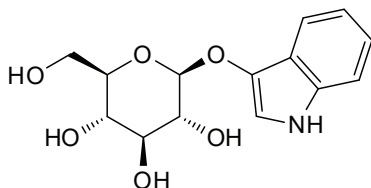
Индиготин и **Тирийский** (Античный, Королевский) **пурпур**, относящиеся к классу индигоидов, присутствуют в соответствующем сырье в форме **индоксилглюкозида (индикана)** или **индоксил сульфатов**. Интенсивно окрашенные индигоидные красители являются **димерами индоксильных предшественников**.

Бесцветные предшественники **Индиготина** являются производными **Индоксила, 3-гидроксииндола**.

Наиболее важное вещество-предшественник — **Индикан**, который является глюкозидом индоксила. В молекуле индикана глюкоза связана с гидроксильной группой индоксила гликозидной связью:

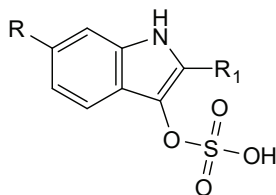


Индоксил (3-гидроксииндол),
 C_8H_7NO



Индикан (3-индоксил-β-D-глюкопиранозид), $C_{14}H_{17}NO_6$

Предшественники **Пурпурных красителей** — бромированные и небромированные индоксилсульфаты:



где заместитель R — атом брома (Br) или водорода (H), характер заместителя R_1 зависит от вида моллюсков, источников Тирийского пурпура.

Под действием энзимов происходит серия гидролитических, фотохимических и окислительных реакций, в результате которых образуются красители.

Депсидные красители

Для некоторых депсидных красителей из лишайников предшественником является неокрашенный димер (см. раздел 4).

Классическим примером депсидов является **Леканоровая кислота**, в которой две молекулы орселлиновой кислоты соединены депсидной связью, так что леканоровая кислота фактически — димер орселлиновой кислоты.

Красители-гликозиды и красители-агликоны

Большинство природных красителей не требует глубокого химического преобразования, поскольку присутствует в природном красильном сырье в форме, практически полностью готовой для приготовления ОХМ. Однако эти красители могут содержаться в сырье в двух основных формах, которые в неодинаковой степени пригодны для их использования в ОХМ:

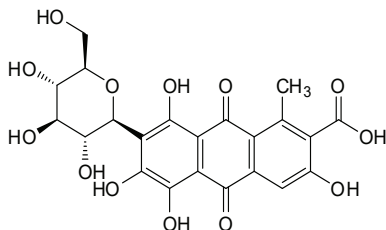
1) в форме **свободных красителей**, не связанных с **сахарами** — такие красители называются **агликонами**;

2) в форме красителей, связанных с сахарами — такие красители называются **гликозидами**;

3) многие красители могут одновременно присутствовать в одном и том же сырье как в форме **гликозидов**, так и в форме **агликонов**.

Среди красителей-гликозидов можно выделить **следующие разновидности**:

1. **С-гликозиды**, в которых **агликон** и **сахарный остаток** связаны прочной ковалентной углерод–углеродной связью. Примером может служить такой широко распространенный краситель, как **Карминовая кислота**:

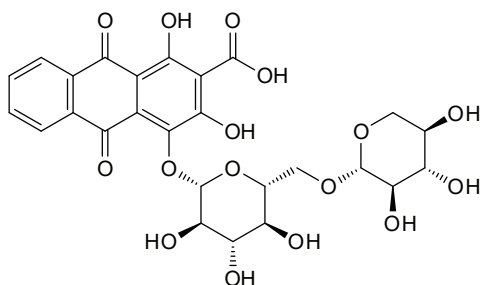


Карминовая кислота (2-С-глюкозид Кермесовой кислоты)

2. α -О-гликозиды, в которых **агликон** и **сахарный остаток** связаны значительно менее прочной –**C–O–C– гликозидной связью**. Среди важного класса антрахиноновых красителей различают **α -О-гликозиды** и **β -О-гликозиды**.

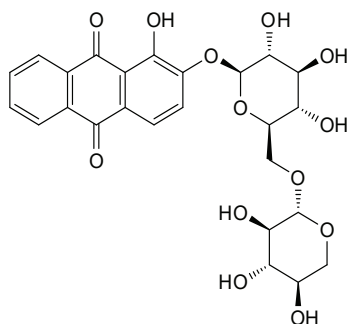
Примером могут служить **α -О-** и **β -О-**гликозидные антрахиноновые красители марены красильной *Rubia tinctorum*, подмаренников из рода *Galium* и других растений, входящих в семейство *Rubiaceae*:

α -О-гликозиды



Галиозин (Псевдопурпурин-1-О-примверозид)

β -О-гликозиды



Руберитриновая кислота (Ализарин-2-О-примверозид)

Свойства агликонов, а также α - и β -гликозидов, важные для формирования различных видов ОХМ, **неодинаковы** (см. раздел 4). Поэтому в технологиях приготовления различных видов ОХМ часто используются реакции α - и/или β -гликолиза с целью превращения соответствующего гликозида в краситель-агликон.

Оптические свойства природных красителей

Оптические свойства — спектральные свойства и визуально наблюдаемые цветовые характеристики любых красителей, тесно взаимосвязанные. В данном разделе описаны оптические свойства природных красителей, применяемых в «исторических» органических хроматических материалах

Спектры поглощения и отражения природных красителей

Основное условие использования конкретного органического вещества в качестве красителя — это **наличие интенсивной окраски**. Для этого вещества должны обладать **избирательным поглощением (и отражением)** в видимой области **400–750 нм** ($50\,000\text{--}12\,500\text{ см}^{-1}$), к которой чувствителен человеческий глаз. Избирательность поглощения корректно характеризуется **спектрами поглощения и отражения** в видимой области. Очевидно, что красители должны как минимум сохранять интенсивное избирательное поглощение при их трансформации в различные виды органических хроматических материалов.

Важно отметить, что спектры **поглощения и отражения зеркальны** по отношению друг к другу: максимумы в спектрах поглощения соответствуют минимумам в спектрах отражения.

Спектры поглощения определяют цветовые характеристики красителей и органических хроматических материалов на их основе.

Основные закономерности спектральных и цветовых характеристик природных красителей

Цвет и оттенок

Эта цветовая характеристика зависит от **положения максимумов** в спектрах поглощения любых окрашенных материалов.

Положения максимумов в спектрах поглощения определяются многими факторами:

1. Прежде всего, они зависят от **химической природы** красителя, т. е. от **структуры химического каркаса молекул красителя**, а также от **числа сопряженных двойных связей в молекуле**.

2. Вторым важным фактором является набор и число заместителей. Наиболее важным свойством заместителей является их способность обмениваться электронами с электронной системой красителей:

- **электронодонорные заместители** поставляют в π -электронную систему молекул красителей **дополнительную электронную плотность**. К таким заместителям относятся, например, метильные группы $-\text{CH}_3$ и другие алкильные заместители;

- **электроноакцепторные заместители**, наоборот, оттягивают электронную плотность на себя. К таким группам относятся, например, группы $>C=O$, $>N=O$, $-NO_2$, $-C=NH$.

3. **Положением заместителей в структуре красителя**. Например, цвет красителей марены зависит от числа и положения электронодонорного заместителя –ОН. Две группы –ОН в α - и β -положениях в антрахиноновом кольце придают красителю **Ализарину** желтую окраску. В то же время еще одна группа –ОН в другом α -положении кольца того же кольца придает красителю **Пурпурину** красную окраску.

4. **Положения максимумов** в спектрах поглощения многих природных красителей в растворах или в других соединениях также зависят от **величины pH**. Это означает, что эти красители являются **pH-индикаторами**.

5. Необходимо подчеркнуть, что в различных типах ОХМ положения максимумов в спектрах поглощения большинства природных красителей также существенно меняются при **образовании хелатных комплексных соединений** красителей с **протравными катионами металлов и их смесями**. Кроме того, положения максимумов зависят **от природы других соединений**, с которыми красители взаимодействуют при приготовлении соответствующих ОХМ:

- **дополнительных лигандов** (винного камня и танинов);
- **протеина** (коллагена, фиброина шелка, кератина шерсти).

Интенсивность (яркость)

Эта характеристика зависит от **интенсивности максимумов** в спектрах поглощения любых окрашенных материалов.

Интенсивность максимумов в спектрах поглощения в первую очередь зависит от вероятности перехода с низшего энергетического уровня молекулы красителя на более высокий уровень этой молекулы. В свою очередь, эта вероятность определяется **химической природой красителя (структурой каркаса, числом сопряженных связей, набором и числом заместителей)**. Очевидно, что **наиболее высококачественные ОХМ** получают из органических красителей **с максимально интенсивными спектрами поглощения** (в пересчете на единицу концентрации). Поэтому неудивительно, что в процессе «технологической эволюции» ОХМ были отобраны красители **именно с такими спектрами поглощения**.

Важно подчеркнуть, что **интенсивность максимумов** в спектрах поглощения красителей **существенно увеличивается** при **образовании хелатных комплексных соединений** красителей с протравными катионами металлов и их смесями в некоторых вариантах ОХМ. Этот эффект является одной из причин **широкого использования комплексообразования при получении ОХМ.**

Чистота тона (насыщенность цвета)

Эта цветовая характеристика, в отличие от цвета и яркости, довольно трудна для простого понимания. Чтобы пояснить ее смысл, рассмотрим две группы окрашенных веществ с **крайними значениями этой характеристики**:

- **современные флуоресцентные красители** имеют **очень высокую** чистоту тона;
- **многие земляные пигменты**, наоборот, имеют **очень низкую** чистоту тона.

В древности окрашенные материалы **с высокой чистотой тона подсознательно воспринимались** как «**насыщенные, нарядные, праздничные**», в то время как материалы **с низкой чистотой тона**, наоборот, воспринимаются как «**ненаасыщенные, обыденные, скучные**» (по-английски «dull»).

Чистота тона окрашенных материалов определяется **полушириной максимумов** их спектров поглощения:

- **чем уже** максимумы, тем более **высокой чистотой тона** обладают эти материалы;
- наоборот, **чем шире** максимумы, тем более **низкой чистотой тона** обладают эти материалы;
- при наличии видимой **флуоресценции** чистота тона **возрастает**.

Наиболее высококачественные природные красители красных, фиолетовых, синих, черных и желтых цветов. Это обусловлено наличием в спектрах поглощения этих красителей **узких максимумов поглощения**. Необходимо подчеркнуть, что при **образовании хелатных комплексных соединений** красителей с протравными катионами металлов **максимумы спектров поглощения сужаются**, что приводит к **увеличению чистоты тона**. Помимо этого, при образовании хелатных комплексов **возрастает флуоресценция** красителей, что также способствует **увеличению чистоты тона хелатных комплексов** по сравнению со свободными красителями.

Этот эффект, наряду с **возрастанием интенсивности окраски**, стал одной из причин, почему **именно эти красители**, а также их **комплексные соединения** с протравными катионами стали применяться для приготовления наиболее высококачественных органических хроматических материалов.

Кроме того, **высокая чистота тона** отличала эту группу **красителей** (и ОХМ на их основе) от большинства **минеральных пигментов**. Различия особенно заметны между такими красителями и наиболее доступными и распространенными земляными пигментами.

В то же время **другая группа природных красителей**, прежде всего из класса **танинов**, имеет **грязно-желтые, желто-коричневые и коричневые цвета**. Эти красители характеризуются **широкими максимумами спектров поглощения** и, соответственно, **низкой чистотой тона**. Поэтому органические хроматические материалы на основе этой группы красителей в **исторические времена воспринимались как «низкокачественные»**.

Светостойкость

Очевидно, что наиболее высококачественные красители должны обладать **максимально высокой стабильностью**, поскольку органические хроматические материалы на их основе предназначены для **длительного бытования в памятниках искусства**.

В настоящее время известны многие полихромные памятники искусства, возраст которых **насчитывает тысячи лет**. Например, в саркофагах мумий и мелкой пластике эллинистического периода (III–IV вв. до н. э.) найдены красные пигменты и протеиновые лаки, приготовленные на основе красных природных органических красителей! И в этих памятниках органические хроматические материалы сохранили практически первоначальные декоративные характеристики! Это означает, что наши предки отобрали органические красители и создали на их основе различные материалы, устойчивые к действию неблагоприятных факторов внешней среды, прежде всего света.

После поглощения кванта света энергия молекулы красителя возрастает так, что она переходит в возбужденное состояние. Избыточная энергия возбуждения может расходоваться в такой молекуле по разным путям:

- 1) перераспределяться в **тепловую энергию**;
- 2) высвечиваться в виде кванта **флуоресценции**;
- 3) расходоваться на **фотохимические реакции**.

Очевидно, **что первые два пути безопасны для целостности красителя**, в то время как третий путь может сопровождаться **деструкцией красителя**.

Светостойкость красителей **определяется соотношением вероятностей** различных процессов преобразования энергии:

- если **вероятность фотохимических процессов** существенно **выше**, чем вероятности **двух других процессов**, то у красителей будет сравнительно **низкая светостойкость**;
- если, наоборот, **вероятности двух первых процессов выше**, чем **вероятность фотохимических процессов**, то **устойчивость красителя к действию света будет сравнительно высокой**.

Фотостабильность (светостойкость, светопрочность) определяется электронной структурой молекулы красителя, которая определяется его химической природой, числом сопряженных двойных связей, а также набором и числом заместителей.

Светостойкость была одним из важнейших факторов, определивших выбор красителей для их употребления в различных видах органических хроматических материалов в процессе их «технологической» эволюции.

В результате был отобран сравнительно ограниченный круг красителей, состоящий из **10 химических классов** окрашенных природных соединений, большинство из которых, помимо других преимуществ, характеризовались **достаточно высокой стабильностью к действию света**.

В то же время «технологическая» эволюция отбросила красители из класса антоцианов, несмотря на то, что эти красители обладают высокой яркостью и огромным многообразием цветов и оттенков, характеризуются высокой чистотой тона и очень широко распространены в растительном мире! Этот выбор был обусловлен единственным недостатком антоцианов — они не светостойки и быстро выцветают под действием света!

Необходимо подчеркнуть, что хелатные комплексы красителей обладают значительно более высокой светостойкостью, чем свободные красители.

Это обусловлено изменениями электронной структуры красителей при образовании хелатных комплексов.

1. Молекулы хелатных комплексов **более «жесткие»** по сравнению с молекулами свободных красителей. Это приводит к **изменению вероятностей** разных процессов расходования энергии возбужденных молекул после поглощения кванта света хелатными комплексами по сравнению со свободными красителями:

- увеличивается **вероятность трансформации энергии возбуждения в тепло**;
- резко возрастает **вероятность флуоресценции**.

2. В **хелатных комплексах** гидроксильные заместители -ОН связаны с катионом металла и поэтому фотохимически **не активны**. В то же время эти активные группы в **чистых красителях свободны** и эффективно участвуют в **фотохимических реакциях деструкции** красителей.

Существенное увеличение светостойкости красителей было одной из важнейших причин применения **именно хелатных комплексов красителей с катионами металлов** в качестве химической основы для приготовления разных вариантов ОХМ!

Визуальная оценка цветовых характеристик

Можно оценить распространенность красителей различных цветов.

1. Преобладают красители, способные дать органические хроматические материалы **желто-коричневых, коричневых и черных** цветов, для которых существует множество растительных сырьевых источников, способных давать интенсивно окрашенные материалы. А красители этих цветов из класса **Танинов** содержатся хотя бы в небольших количествах практически во всех растениях. Поэтому красители **желто-коричневых, коричневых и черных** цветов различных оттенков и интенсивности можно получить почти из любых сухих растений.

2. Пригодные для приготовления органических хроматических материалов **зеленые природные красители не существуют** в природе, несмотря на то, что **зеленый растительный пигмент хлорофилл** является одним из важнейших и самых распространенных компонентов растений. Однако хлорофилл имеет существенные недостатки:

- в хлорофилле отсутствуют функциональные группы, способные связать его с окрашиваемыми материалами;
- хлорофилл обесцвечивается под действием света;
- хлорофилл нерастворим в большинстве растворителей.

3. Для получения **синих и сине-фиолетовых** ОХМ существует только **два природных красителя** — **Индигодин** (из Индиго, Вайды и некоторых видов моллюсков), а также **Гематоксилин** (из Синего сандала — Кампеша).

4. Для приготовления **ярко-желтых** органических хроматических материалов существует **около 20 природных красителей**.

5. Для производства **высококачественных красных** материалов различных оттенков можно использовать **сравнительно ограниченный набор** природных красителей, около **15 основных красителей**.

6. **Чисто оранжевые** органические хроматические материалы можно получить только с помощью **одного** природного красителя — **Биксина (Орлеана)**.

Таблица 2

Цветовые характеристики наиболее важных природных красителей, используемых для создания органических хроматических материалов в произведениях искусства*

№ п/п	Цветовые характеристики		Красители	Химический класс красителя
	в твердом состоянии	в растворе**		
<u>Синие, сине-фиолетовые</u>				
1	Темно-синий	Синий (диметилфор- мамид)	Индиготин	Индигоид
2	Сине-фиоле- товый	Сине-фиолетовый	Гематеин	Неофлаваноид
<u>Зеленые</u>				
Отсутствуют				
<u>Красные, красно-фиолетовые</u>				
3	Пурпурный	Синий (диметилфор- мамид)	Тирийский пурпур	Индигоид
4	Красный	Красный	Кармино- вая кисло- та	Антрахинон
5	Красный	Красный	Кермесо- вая кисло- та	Антрахинон
6	Красный	Красный	Флавокер- месовая кислота	Антрахинон

№ п/п	Цветовые характеристики		Красители	Химический класс красителя
	в твердом состоянии	в растворе**		
7	Красный	Красный	Смесь лак- каиновых кислот	Антрахинон
8	Красный	Красный	Пурпурин	Антрахинон
9	Красный	Красный	Псевдопур- пурин	Антрахинон
10	Красный	Красный	Галиозин	Антрахинон
11	Красно-фио- летовый	Красный	Алканнин	Нафтохинон
12	Красно-фио- летовый	Красный	Шиконин	Нафтохинон
13	Красно-оран- жевый	Ярко-розовый (диме- тилформамид)	Картамин	Бензохинон
14	Красный	Красный	Бразилеин	Неофлаваноид
15	Красно-фио- летовый	Красно-фиолетовый	Орсеин	Депсид
16	Красно-ко- ричневый	Красно-коричневый	Смесь кра- сителей красного санда	Изофлавоны
<u>Оранжевый</u>				
17	Оранжево-ко- ричневый	Оранжевый	Биксин (Орлеан)	Каротиноид
<u>Ярко-желтые</u>				
18	Ярко-желтый	Ярко-желтый	Кроцетин	Каротиноид
19	Желтый	Желтый	Куркумин	Куркумин
20	Ярко-желтый	Ярко-желтый	Берберин	Алкалоид

№ п/п	Цветовые характеристики		Красители	Химический класс красителя
	в твердом состоянии	в растворе**		
21	<i>Желто-коричневый</i>	<i>Темно-желтый</i>	Хризофановая кислота	<i>Антрахинон</i>
22	<i>Желто-коричневый</i>	<i>Темно-желтый</i>	Эмодин	<i>Антрахинон</i>
23	<i>Желто-коричневый</i>	<i>Темно-желтый</i>	Реин (Рео-эмодин)	<i>Антрахинон</i>
24	<i>Желто-коричневый</i>	<i>Темно-желтый</i>	Алоэ-эмодин	<i>Антрахинон</i>
25	<i>Светло-желтый</i>	<i>Бесцветный</i>	Лютеолин	<i>Флаван</i>
26	<i>Светло-желтый</i>	<i>Бесцветный</i>	Апигенин	<i>Флаван</i>
27	<i>Желтый</i>	<i>Светло-желтый</i>	Хризин	<i>Флаван</i>
28	<i>Ярко-желтый</i>	<i>Желтый</i>	Генистеин	<i>Флавонол</i>
29	<i>Ярко-желтый</i>	<i>Желтый</i>	Кемпферол	<i>Флавонол</i>
30	<i>Ярко-желтый</i>	<i>Желтый</i>	Физетин	<i>Флавонол</i>
31	<i>Ярко-желтый</i>	<i>Желтый</i>	Датисцетин	<i>Флавонол</i>
32	<i>Ярко-желтый</i>	<i>Желтый</i>	Кверцетин	<i>Флавонол</i>
33	<i>Ярко-желтый</i>	<i>Желтый</i>	Рамнетин	<i>Флавонол</i>
34	<i>Ярко-желтый</i>	<i>Желтый</i>	Рамназин	<i>Флавонол</i>
35	<i>Ярко-желтый</i>	<i>Желто-зеленый</i>	Морин	<i>Флавонол</i>
36	<i>Ярко-желтый</i>	<i>Ярко-желтый</i>	Кверцетегетин	<i>Флавонол</i>
<u>Желто-коричневые, коричневые, черные**</u>				
37	<i>Желто-коричневый</i>	<i>Желто-коричневый</i>	Лавсон	<i>Нафтохинон</i>
38	<i>Желто-коричневый</i>	<i>Желто-коричневый</i>	Юглон	<i>Нафтохинон</i>

№ П/П	Цветовые характеристики		Красители	Химический класс красителя
	в твердом состоянии	в растворе**		
39	<i>Бесцветный</i>	<i>Бесцветный</i>	Галлотанины	<i>Гидролизуемые танины</i>
40	<i>Бесцветный</i>	<i>Бесцветный</i>	Эллаготанины	<i>Гидролизуемые танины</i>
41	<i>Бесцветный</i>	<i>Бесцветный</i>	Катехотанины	<i>Конденсированные танины</i>

* Красители, найденные в органических хроматических материалах различных памятников искусства.

** Приведен цвет растворов в этаноле, если не указано иное.

Раздел 6

Классификации природных красителей в соответствии с набором функциональных групп в их молекулах

Набор функциональных групп в молекулах красителей предопределяет два их свойства, чрезвычайно важных для **технологий формирования из красителей органических хроматических материалов**:

- 1) растворимость красителей в растворителях, применяемых для приготовления органических хроматических материалов;
- 2) взаимодействие красителей с неокрашенными материалами в процессах хромогенации и приготовления различных органических хроматических материалов.

Технологическая классификация природных красителей

Технологическая классификация основана на классификации функциональных групп природных красителей, способных взаимодействовать с соответствующими функциональными группами тех материалов, которые эти красители окрашивают.

Прямые красители и их технологические особенности

Эти красители обладают **значительным числом полярных групп**, например **гидроксильных** и **карбоксильных**. Полярные группы **нейтральных молекул** прямых красителей **за счет межмолекулярных взаимодействий, чаще всего водородных связей**, способны связываться с соответствующими полярными группами **различных** материалов, используемых для приготовления органических хроматических материалов. В процессе их приготовления взаимодействие с окрашиваемым материалом в форме прямых красителей происходит за счет полярных групп красителей и имеет **следующие особенности**:

- хотя каждая из этих водородных связей **сравнительно слабая**, но их обычно **сравнительно много**, поэтому **суммарная энер-**

гия взаимодействия прямого красителя с соответствующим материалом **довольно велика**;

- при наличии **пространственного соответствия** между **распределением полярных групп в молекуле красителя** и в органических хроматических материалах энергия связи **особенно велика**;
- поскольку межмолекулярные водородные связи могут возникать в нейтральных молекулах, прямые красители **эффективно окрашивают** различные материалы **непосредственно из красильных растворов при нейтральных рН** без предварительной обработки этих материалов;
- прямые красители могут окрашивать **как протеиновые, так и целлюлозные материалы**, например, коллаген в цветных протеиновых лаках, шелковые и шерстяные волокна, растительные волокна в текстиле;
- необходимо отметить, что прямые красители дают выкраски **волокон в текстиле и коллагена в цветных лаках довольно низкого качества**, поскольку они сравнительно слабо связаны с окрашиваемым материалом. Поэтому любые агенты, **разрушающие водородные связи красителя или ионизирующие функциональные группы красителя**, будут **извлекать эти красители из окрашенного материала** и тем самым обесцвечивать этот материал. Материалы, окрашенные прямыми красителями, обычно **крайне неустойчивы к мокрым обработкам**.

Среди природных красителей есть соединения, содержащие несколько полярных групп. Поэтому многие природные красители способны, по крайней мере частично, окрашивать различные материалы как прямые красители, даже несмотря на наличие других функциональных групп.

Ниже перечислены **наиболее распространенные полярные функциональные группы** в основных классах и подклассах природных красителей. Благодаря этим группам красители способны формировать различные органические хроматические материалы, связываясь **друг с другом**, а также с другими **веществами, участвующими в технологиях их приготовления**.

Наличие **именно полярных групп** предопределяет определенные **технологические типы красителей**, т. е. применение соответствующих красителей как **прямых, кислотных или основных красителей**.

Гидроксильная группа (-ОН)

Диссоциация этой группы в красителях происходит в зависимости *от величины рК*, в частности, в зависимости *от каркаса самой молекулы красителя*. Однако у большинства природных красителей *при нейтральных и тем более кислых рН группа -ОН не заряжена* и находится в форме **R-ОН**.

Кислые рН способствуют образованию водородных связей гидроксильных групп красителей с различными веществами. Поэтому благодаря наличию гидроксильных групп красители могут связываться с различными соединениями при кислых рН как классические *прямые красители*.

Однако *при сильноокислых рН* в присутствии избытка ионов водорода **H⁺** происходит конкуренция иона **H⁺** с гидроксильной группой -ОН. Поэтому образование водородных связей красителя с материалами за счет его гидроксильной группы -ОН *становится практически невозможным*.

При щелочных рН происходит диссоциация гидроксильной группы красителей R-ОН. Очевидно, что при этих рН красители с гидроксильными группами потенциально способны связываться с различными веществами как *кислотные красители*. Величина рК диссоциации для гидроксильных групп большинства кислотных красителей сравнительно велика и составляет приблизительно 10–11. Однако при щелочных рН *избыток свободных гидроксильных групп ОН⁻* будет связываться с теми же веществами более эффективно, чем *ионизованные гидроксильные группы красителей R-O⁻*. Поэтому *при щелочных рН* в реальных технологических процессах приготовления органических хроматических материалов красители *не способны связываться с веществами как кислотные красители*. Очевидно, что природные красители могут связываться с материалами как *прямые красители* только при рН, близких к нейтральным, когда группы -ОН не заряжены.

Карбоксильная группа (-COOH)

Некоторые природные красители содержат в качестве заместителей карбоксильные группы R-COOH, например, карминовая кислота, псевдопурпурин и т. д. (см. раздел 4).

При кислых рН карбоксильная группа *не заряжена*, так же как и гидроксильная группа. Поэтому *при кислых рН* красители с карбоксильными заместителями могут связываться с различными

веществами как **прямые красители**. Однако при кислых рН избыток ионов водорода H^+ конкурирует с карбоксильной группой красителей, так же как и с их гидроксильной группой. Это затрудняет образование водородных связей карбоксильной группы красителей с соответствующими веществами.

При щелочных рН происходит диссоциация гидроксильной группы красителей $R-COOH$. Величина рК диссоциации для карбоксильных групп большинства кислотных красителей значительно ниже, чем у гидроксильных групп, и составляет **приблизительно 8–9**. Очевидно, что при щелочных рН красители с карбоксильными группами потенциально способны связываться с различными веществами как **кислотные красители**. Однако и при этих слабощелочных рН **избыток свободных ионизованных гидроксильных групп OH^-** будет связываться с теми же веществами **более эффективно**, чем **карбоксильные группы красителей $R-COO^-$** . Поэтому в реальных технологических процессах приготовления ОХМ **природные красители** при щелочных рН практически **не способны связываться** с веществами как **кислотные красители**.

При нейтральных рН = 7 может быть ионизована часть карбоксильных групп красителей, предопределяемая конкретной величиной рК. В отсутствие заряженных групп H^+ и OH^- **ионизованные карбоксильные группы красителей** потенциально могут связываться с различными веществами как **кислотные красители**.

Кислотные красители

Эти красители содержат **кислотную группу**, которая способна ионизоваться с образованием **аниона**. Синтетические кислотные красители обычно применяются **в форме соли с одновалентным катионом**, легко диссоциирующей в воде.

Кислотные красители за счет **ионной связи** взаимодействуют с материалами, содержащими **основные группы**. К таким материалам относятся **протеиновые текстильные волокна шелка и шерсти**, а также применяемый в некоторых цветных лаках **протеин коллаген**.

Протеины содержат основные группы $=NH$ и $-NH_2$. При кислых рН эти основные группы превращаются в **катионы $=NH_2^+$ и $-NH_3^+$** . Взаимодействие аниона красителя и катиона из протеиновых материалов может происходить только **при кислых рН**, когда основные группы положительно заряжены. Поэтому окрашивание материалов обычно проводится **в кислой среде**.

Кроме того, при крашении кислотными красителями в кра­сильный раствор добавляют растворимые соли поливалентных катионов. Они взаимодействуют с кислотными группами на поверх­ности протеиновых материалов, нейтрализуют их, что способствует проникновению анионов красителей к внутренним функциональ­ным группам материала.

Очевидно, что выкраски **кислотными** красителями **неустой­чивы к действию щелочей**, поскольку **основные группы матери­алов** при щелочных рН **нейтрализуются** и **ионная связь между кислотными группами красителей и основными группами материала разрушается**.

В синтетических красителях в качестве кислотных групп обычно используется анион сильной сульфокислоты ($-SO_3^-$), кото­рый заряжен отрицательно **при любых рН**. Поэтому многие синте­тические красители используются **именно как кислотные краси­тели**, например, для **окраски шерсти и шелка**.

В природных красителях в качестве **кислотных групп** могут выступать лишь **весьма слабые кислоты** — **карбоксильная и гид­роксильная группы**, которые диссоциируют только при **сильноще­лочных рН**. Поэтому возможность использования природных кра­сителей в качестве кислотных красителей **весьма проблематична**. Это обусловлено тем, что **диапазон рН**, при которых положительно заряжены основные группы протеинов, и слабые кислотные груп­пы ($-OH$ и $-COOH$) красителей **практически не совпадают** или совпадают **незначительно**.

Оснóвные красители

Эти красители содержат оснóвную группу, которая способна ионизоваться с образованием катиона. Эти красители обычно при­меняются в форме легко диссоциируемой соли с анионом соляной кислоты. Оснóвные красители за счет **ионной связи** взаимодейст­вуют с материалами, содержащими **кислотные группы**. К таким материалам относятся **полисахариды, липиды, протеины, вклю­чая любые текстильные волокна шелка и шерсти, раститель­ные целлюлозные волокна, а также кожу, древесину, бумагу, смолы**, которые содержат кислотные гидроксильные и карбоксиль­ные группы **R-OH** и **R-COOH**. При щелочных рН эти кислотные группы диссоциируют и превращаются в **анионы R-O⁻** и **R-COO⁻**. Взаимодействие аниона красителя и катиона из протеиновых материалов может происходить только **при щелочных рН**, когда

основные группы материалов **отрицательно заряжены**. Поэтому окрашивание материалов обычно проводится в щелочной среде.

Очевидно, что выкраски основными красителями **неустойчивы к действию кислот**, поскольку основные группы материалов при кислых рН нейтрализуются и ионная связь между основными группами красителей и кислотными группами материала разрушается.

В синтетических красителях в качестве основных групп обычно используются катионы сильных оснований ($-NH_2^+$; $-SH^+$), которые заряжены положительно при любых рН. Поэтому многие синтетические красители используются как основные красители, например, для окраски любых текстильных волокон, кожи, дерева. В частности, первые «исторические» синтетические красители, полученные в середине и во второй половине XIX в. по технологическому типу, были именно основными. Благодаря синтезу основных красителей уже к концу XIX в. промышленность стала выпускать широкий ассортимент дешевых хлопчатобумажных и льняных тканей с разнообразными и очень яркими цветами. Ранее получение таких тканей **было невозможно**, поскольку подавляющее большинство природных красителей вообще **не содержит основных групп**. Среди природных красителей к основным красителям относится **только алкалоидный краситель Берберин**, в котором присутствует группировка **с четвертичным атомом азота** « $>N^+-$ ». При слабокислых рН происходит ионизация **четвертичного атома азота**. При нейтральных рН ионизована только часть этих атомов азота. Поэтому при слабокислых и особенно при нейтральных рН **Берберин** может частично связываться с различными веществами как **основный краситель**.

Дисперсные красители

Технологический тип природных красителей, способных связываться с другими компонентами ОХМ за счет гидрофобных межмолекулярных взаимодействий, называется **дисперсные красители**.

Помимо гидрофильных водородных связей, к межмолекулярным взаимодействиям принадлежат также и так называемые «гидрофобные взаимодействия», природа которых в данной работе не рассматривается. На основе **«гидрофобных взаимодействий»** происходит связывание **«дисперсных» красителей с гидрофобными или со слабополярными материалами**.

Эти красители по своим свойствам являются **гидрофобными аналогами гидрофильных прямых красителей**. Так же как и прямые красители, **дисперсные красители** взаимодействуют с окрашиваемыми материалами **за счет слабых межмолекулярных взаимодействий**.

Но прямые красители содержат много полярных групп и взаимодействуют с полярными группами окрашиваемых материалов за счет **водородных связей**. Дисперсные же красители обычно построены **из молекул с гидрофобным каркасом без полярных заместителей**. Поэтому дисперсные красители окрашивают любые гидрофобные или слабополярные материалы (например, пленки полиэтилена) за счет других слабых межмолекулярных, **«гидрофобных» взаимодействий**. Дисперсные красители фактически **«растворяются» в гидрофобных материалах**.

Поэтому выкраски дисперсными красителями **неустойчивы к действию органических растворителей**, способных разрушать слабые «гидрофобные» межмолекулярные взаимодействия этих красителей и соответствующих материалов, а также экстрагировать эти красители.

Среди природных красителей есть группа гидрофобных и слабополярных красителей, которые широко применялись как классические дисперсные красители **для приготовления цветных однофазных липидных лаков на основе природных липидов** — смол, масел и их смесей.

В настоящее время существует **широкий ассортимент дисперсных синтетических красителей**, применяемых для окраски и других видов декорирования многочисленных и широко распространенных современных гидрофобных синтетических материалов.

Кубовые красители

Технологический тип природных красителей, способных взаимодействовать с другими компонентами ОХМ только в восстановленной форме, называют **кубовые красители**.

Среди природных красителей к этому технологическому типу относятся такие важные красители из класса Индигоидов, как **синий Индиготин**, а также **пурпурный** или **фиолетовый Тирийский пурпур**.

Использование кубовых индигоидных красителей для разных видов ОХМ может происходить в **два этапа**:

- **первый этап — приготовление окисленных окрашенных димерных форм** индигоидов из бесцветных предшественников, содержащихся в красильном сырье (см. раздел 4). В конце этого этапа красители получаются в нерастворимой форме и их можно использовать как одну из разновидностей **органических пигментов (типа 1)** для приготовления красок, чернил, двухфазных лаков;
- **второй этап — окраска** материалов индигоидными красителями. Для этого сначала нужно **восстановить индигоидные красители** и приготовить из них водный **красильный раствор**. Затем нужно окрасить восстановленным красителем соответствующие материалы и превратить бесцветный восстановленный кубовый индигоидный краситель **в окрашенную окисленную форму с помощью кислорода воздуха**.

Необходимо отметить, что, начиная с глубокой древности, существовало **два вида мастерских**, работающих с кубовыми индигоидными красителями:

- в мастерских первого вида одновременно существовало **два вышеназванных этапа использования кубовых красителей** — как **приготовление готовых красителей из сырья**, так и **крашение индигоидными кубовыми красителями**. Как правило, такие мастерские располагались в местах концентрации красильного сырья. Например, приготовление Тирийского пурпура и крашение текстиля пурпуром осуществлялось в приморских городах Тире и Сидоне, в морях вокруг которых обитали пурпуринозные моллюски;
- в мастерских другого вида **готовили только окисленные окрашенные формы красителей**, а затем **продавали его другим мастерским** для дальнейшего использования в качестве пигментов или красильного сырья для крашения текстиля.

Протравные красители

Технологический тип природных красителей, способных взаимодействовать с другими компонентами ОХМ за счет образования хелатных комплексов, носит название **протравные красители**.

Молекулы многих природных красителей способны взаимодействовать **с катионами металлов за счет координационных связей с образованием хелатных комплексных соединений**. Катионы металлов, способные связывать красители за счет образования комплексных соединений, называются **протравными**

катионами, соли этих катионов — протравными, водные растворы солей — **протравами**, а процесс обработки материалов протравными солями для формирования координационных соединений красителей, катионов металлов и соответствующих материалов — **травлением**. Красители, способные таким образом окрашивать материалы при обязательном участии протравных катионов, называются **протравными**. При хромогенации различных материалов на основе протравных красителей и катионов металлов получают наиболее **высококачественные** органические хроматические материалы.

Растворимость природных красителей

Растворение красителей — необходимая стадия приготовления органических хроматических материалов.

Лишь некоторые красители, такие как Индигоиды, нерастворимые в воде в окисленной форме, могут использоваться непосредственно, без дополнительной обработки, в качестве нерастворимых органических пигментов.

Однако технологии приготовления всех остальных видов органических хроматических материалов для подавляющего большинства природных красителей предполагают наличие **стадии растворения красителя**. Поэтому растворимость красителя в разных растворителях существенным образом предопределяет области его применения.

Растворимость красителей, так же как и технологический тип красителя, определяется **набором и количеством функциональных групп**.

Факторы, определяющие растворимость природных красителей в воде и органических растворителях

Структура молекулярного каркаса красителей следующим образом влияет на растворимость красителей:

- чем **выше молекулярный вес** красителя, тем при прочих равных условиях **хуже растворимость красителей в любых растворителях**;

- чем **более гидрофобным** является каркас, чем **меньше в нем полярных заместителей**, тем **хуже краситель растворяется в воде** при нейтральных рН. Наоборот, чем **более гидрофобным** является каркас, чем **меньше в нем полярных заместителей** и больше гидрофобных **заместителей**, тем **лучше краситель растворяется в органических неполярных растворителях** (без диссоциации полярных заместителей).

Природа заместителей

Природные красители различных классов содержат разные наборы и число заместителей, которые в значительной мере также влияют на растворимость красителей.

1. Неполярные группы, которые можно следующим образом расположить по степени возрастания гидрофобности:

- метильные ($-\text{CH}_3$);
- этильные ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$).

2. Кислотные полярные группы, которые можно следующим образом расположить по степени возрастания полярности:

- гидроксиэтильные ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$);
- гидроксиметильные ($-\text{CH}_2\text{OH}$);
- моносахара (например, глюкоза в карминовой кислоте);
- дисахара (например, примвероза в красителях марены);
- фенольные ($-\text{OH}$);
- карбоксильные ($-\text{COOH}$).

3. Основные полярные группы:

- $=\text{N}-$.

Основные факторы, определяющие растворимость природных красителей в воде и органических растворителях

Растворимость красителей в различных растворителях следующим образом зависит **от природы и числа разных заместителей**:

- чем **более гидрофобными** являются заместители и чем **больше их число**, тем **лучше красители растворяются в органических растворителях** и тем хуже они растворяются в воде при нейтральных рН;
- наоборот, чем **более полярными** являются заместители и чем **больше их число**, тем **лучше красители растворяются в воде при нейтральных рН** и тем хуже они растворяются в органических растворителях.

В зависимости от степени полярности и числа полярных групп можно классифицировать следующим образом природные красители:

- красители, содержащие много сильнополярных групп и поэтому хорошо растворимые в воде, являются **гидрофильными**;
- красители, содержащие **только неполярные заместители** и поэтому практически нерастворимые в воде, но хорошо растворимые в скипидаре и растительных маслах, являются **гидрофобными**;
- красители, содержащие **небольшое число слабополярных групп**, являются **слабополярными**.

Области применения красителей для приготовления различных **органических хроматических материалов**, естественно, будут зависеть от их полярности. Очевидно, что для получения гидрофобных однофазных липидных лаков наиболее пригодны гидрофобные красители, содержащие максимальное количество неполярных и минимальное количество полярных заместителей. Например, в знаменитых античных источниках, Стокгольмском и Лейденском папирусах, для приготовления экстрактов гидрофобного красителя **Алканнина** из корней алканны (*Anchusa tinctoria*) в русских рецептах XVIII в. рекомендовалось использовать **растительные масла**.

Величина pH

Величина pH — один из основных факторов, определяющих растворимость природных красителей с полярными заместителями.

Нейтральные и кислые среды

Растворимость красителей **в воде ухудшается**, а растворимость **в органических растворителях улучшается** при нейтральных и особенно при кислых pH (4,5–7), когда **кислотные полярные группы красителей не диссоциированы**. Поэтому экстракты гидрофобных и слабополярных красителей для получения липидных лаков в органических растворителях всегда готовятся при этих pH.

В некоторых красителях с сильнополярными группами часть кислотных групп все же диссоциирована при этих pH.

Наоборот, **основная группа** =N— основного красителя Берберина ионизуется при кислых pH и превращается в =NH⁺. Естественно, что при кислых pH его растворимость существенно возрастает.

Щелочные среды

При щелочных рН (> 7) происходит диссоциация кислотных полярных групп с образованием анионов красителей. Очевидно, что красители в анионной форме будут прекрасно растворяться в воде и этаноле, но практически не будут растворяться в таких гидрофобных органических растворителях, как скипидар и растительные масла.

Степень диссоциации конкретных кислотных полярных групп в диапазоне ***слабощелочных рН (7–8,5) неодинакова и зависит от природы красителя. Однако при сравнительно сильнощелочных рН (> 10–11) практически все кислотные полярные группы будут диссоциированы. При этих рН красители в форме анионов полностью растворяются в воде.***

Поэтому водный раствор с достаточно ***щелочными рН*** является ***универсальным экстрагентом и растворителем*** для большинства природных красителей, по крайней мере содержащих кислотные полярные заместители.

В основном красителе ***Берберине*** при кислых рН происходит нейтрализация основной ***группы =NH⁺ и превращение в =N–***. Естественно, что при щелочных рН растворимость Берберина ***ухудшается***.

Температура

Естественно, что при увеличении температуры, в соответствии с законом Вант-Гоффа, растворимость красителей в любых растворителях увеличивается. Особенно сильно возрастает растворимость в воде красителей, содержащих полярные группы. Это обусловлено тем, что при увеличении температуры увеличивается межмолекулярное взаимодействие полярных групп красителей с водой.

Поэтому экстракция большинства красителей из источников их сырья обычно проводится ***при температурах, близких к температуре кипения воды*** (если нет ограничений, связанных с термостойкостью некоторых функциональных групп красителей, например, со стабильностью карбоксильной группы в Псевдопурпурине из марены).

Основные растворители, применяемые для приготовления разных органических хроматических материалов

Анализ исторических рецептов показал, что для получения экстрактов и растворов красителей в процессах приготовления различных типов **органических хроматических материалов** до середины XV в. употреблялось очень ограниченное число растворителей.

Вода

Вода применялась для приготовления следующих видов:

- крашения текстильных волокон **всеми красителями**;
- **получения** нерастворимых органических пигментов **из любых красителей**;
- **приготовления цветных** однофазных протеиновых лаков.

Органические растворители

Органические растворители использовались для получения цветных однофазных липидных лаков из гидрофобных красителей.

Масляные лаки образуются за счет полимеризации «высыхающего» масла. Как исходные высыхающие растительные масла, так и продукты их полимеризации окрашены, причем часто в довольно темный желтый, желто-коричневый и коричневый цвета. Для получения цветных однофазных липидных лаков необходимы бесцветные пленкообразователи. Поэтому такие бесцветные растворители, как этанол и скипидар, стали в Европе, начиная с XV–XVI вв., основными растворителями для гидрофобных красителей. Таким образом, цветные однофазные липидные лаки появились в Европе сравнительно поздно.

В то же время в Китае и Юго-Восточной Азии научились готовить сравнительно концентрированные растворы этанола и летучих монотерпенов типа скипидара значительно раньше. Таким образом, **органические растворители** были нужны лишь для **экстракции гидрофобных красителей**, из которых готовились только цветные липидные лаки.

В остальных технологиях приготовления **органических хроматических материалов** экстракты подавляющего большинства красителей получали практически с помощью **единственного растворителя — воды**. Поэтому растворимость красителя в воде является важнейшим свойством, определяющим технологию приготовления **органических хроматических материалов** из конкретных красителей.

Таблица 3

Классификация наиболее важных природных органических красителей-агликонов по набору функциональных групп, связанных с каркасом молекул

№ п/п	Класс и подкласс красителя	Виды функциональных групп, связанных с каркасом красителя								
		C=O	ОН	CH ₂ ОН	COOCH ₃	CH ₃	OCH ₃	C _n H _{n+1}	COOH	NH
1	Каротиноиды	+	–	–	+	+	–	+	+	–
2	Куркумины	+	+	–	–	–	+	–	+	–
3	Депсиды	–	+	–	–	+	–	–	+	–
4	Бензохиноны	+	+							
5	Нафтохиноны	+	+	–	–	–	–	+	–	–
6	Антрахиноны	+	+	+	–	+	+	–	+	–
7	Флавоноиды									
7.1	Флавоны	+	+	–	–	–	–	–	–	–
7.2	Изофлавоны	+	+	–	–	–	–	–	–	–
7.3	Флавонолы	+	+	+	–	+	+	–	+	–
7.4	Неофлавоноиды	+	+	–	–	–	–	–	–	–
7.5	Хальконы	+	+	–	–	–	–	–	–	–

Окончание табл. 3

№ п/п	Класс и подкласс красителя	Виды функциональных групп, связанных с каркасом красителя								
		C=O	ОН	CH ₂ ОН	COOCH ₃	CH ₃	ОСН ₃	C H _n ⁿ⁺¹	COOH	NH
8		Танины								
8.1	Гидролизуемые танины	+	+	+	+	+	+	–	+	–
8.2	Негидролизуемые танины	+	+	+	+	+	+	–	+	–
9	Индигоиды	+	+	–	–	–	–	–	–	+
10	Алкалоиды	+	+	–	–	–	–	–	–	+

Таблица 4

**Классификация наиболее распространенных
природных красителей по степени их полярности
и растворимости в воде***

№ п/п	Группы красителей	Красители
1	<i>Гидрофильные</i> красители, хорошо растворимые в воде	Все красители-гликозиды, карминовая кислота, кермесовая кислота, лаккаиновые кислоты, орсеин, индигоиды в лейкоформе, берберин, куркумин, гидролизуемые и негидролизуемые танины
2	<i>Слабополярные</i> красители, слаборастворимые в воде, но хорошо растворимые в слабополярных органических растворителях	Ализарин и другие красители марены, бензохиноны, большинство нафтохинонов, флавоны, изофлавоны, флавонолы, неофлавоноиды
3	<i>Гидрофобные</i> красители, нерастворимые в воде	Алканнин, шиконин, каротиноиды (кроцетин, биксин), индигоиды в окисленной форме

* Оценка растворимости красителей в воде дана для нейтральных и кислых рН.

Раздел 7

Специфические особенности природных красителей, отличающие их от синтетических красителей

Органические хроматические материалы на основе *природных органических красителей («природные» ОХМ)* имеют некоторые специфические особенности, особенно если рассматривать их в широком контексте и сравнивать их с наиболее широко распространенными в настоящее время синтетическими хроматическими материалами.

Соответствие «природных» органических хроматических материалов внутренним эталонам «колористической красоты»

Очевидно, что применение «природных» органических хроматических материалов должно быть тесно связано с формированием культурной парадигмы в древних сообществах:

- «природные» органические хроматические материалы, как показано выше, применялись в течение весьма длительного периода — по крайней мере 5–6 тыс. лет;
- очевидно также, что эти материалы начали использоваться именно тогда, когда формировались культурные парадигмы древних сообществ.

Исходя из этих предположений, можно корректно постулировать, что цветовые характеристики «природных» органических хроматических материалов могли запечатлеться в «групповом бессознательном» многих человеческих сообществ в качестве «эталонов» колористической гармонии.

Чтобы проверить разумность такого предположения, в *Центре исторических и традиционных технологий* были изготовлены модельные выкраски шелка с разнообразными цветовыми характеристиками, полученные при крашении различными природными красителями. Затем на листах серой бумаги были сформированы комбинации таких выкрасок. Испытуемым с помощью экспертных оценок предлагалось определить, какие комбинации и из скольких цветов они воспринимают как «гармоничные» и «негармоничные», как «красивые» и «некрасивые». Эти испытания

дали поразительные результаты! Любые комбинации выкрасок из любого количества любых цветов и оттенков воспринимались как «гармоничные» и «красивые». Ни одна комбинация не воспринималась как «негармоничная» и «некрасивая». Более того, такое восприятие было практически одинаковым для лиц любого возраста и пола, любого образовательного уровня!

Таким образом, результаты этих испытаний подтверждают высказанное выше предположение о том, что цветовые характеристики «природных» органических хроматических материалов могли выступать в качестве бессознательных «эталонов» колористической гармонии и красоты.

Экологические аспекты «природных» органических хроматических материалов

Основная область применения различных хромогенов — это создание семиотических функций материальных объектов, формирующих материальную культуру. Однако человек нуждается в хромогенах также и для реализации многих жизненно важных сторон человеческой жизни, не связанных непосредственно с применением материальных объектов:

- для окраски пищевых продуктов и придания им привлекательного вида;
- в парфюмерии;
- в косметике (мылах, шампунях, помадах, румянах и т. д.).

Если рассматривать парфюмы, косметические средства и пищевые продукты как специфические материальные объекты, то применение хромогенов для изменения их природных цветовых характеристик можно рассматривать как способ формирования их семиотических функций в рамках «косметической» и/или «пищевой» культуры как одного из фрагментов общей культуры.

Кроме того, многие материальные объекты, окрашенные различными хромогенами, контактируют непосредственно с человеческим телом:

- одежда;
- обувь;
- предметы интерьера;
- игрушки.

Очевидно, что хромогены для любых материальных объектов, тем или иным способом контактирующих с организмом человека, помимо наличия соответствующих цветовых харак-

теристик, должны удовлетворять очень жестким экологическим условиям. Это означает, что хромогены не должны обладать как минимум следующими медицинскими противопоказаниями:

- не вызывать пищевых и кожных отравлений;
- не давать аллергических эффектов;
- не оказывать канцерогенного действия.

Очень важно подчеркнуть, что отрицательные эффекты воздействия на человеческий организм ***должны отсутствовать у хромогенов как в краткосрочной, так и долгосрочной перспективе.*** Более того, особенно важно отсутствие негативных воздействий при длительном применении хромогенов в вышеназванных областях. В настоящее время в этих областях применяются как синтетические, так и природные хромогены. Рассмотрим, насколько эти два класса удовлетворяют вышеназванным экологическим условиям.

«Степень чужеродности» различных хромогенов человеческому организму

Синтетические органические хромогены

По химическому строению молекул большинство синтетических красителей существенно отличается от естественных биомолекул, из которых строится организм живых существ. Поэтому неудивительно, что многие синтетические красители и хромогены на их основе не удовлетворяют вышеперечисленным экологическим требованиям и даже оказывают патогенное воздействие на человеческий организм. Классический пример — красный пищевой синтетически краситель «Амарант», который длительное время применялся в пищевой промышленности для окраски деталей из сливочного крема в тортах. В 60-х гг. XX в. у этого синтетического красителя были обнаружены канцерогенные свойства, и «Амарант» запретили к применению в качестве пищевого красителя.

В 20–30-х гг. XX в. для придания сливочному маслу красивого «естественного» желтого оттенка также применяли различные желтые жирорастворимые синтетические красители. Однако после того, как у этих красителей были найдены различные патогенные свойства, их также запретили применять как пищевые красители.

Природные органические хромогены

Уже прямой химический анализ природных органических хромогенов показывает, что они по химическому строению мак-

симально близки к естественным биомолекулам человеческого организма. Один этот факт показывает, что природные хромогены значительно лучше удовлетворяют вышеназванным экологическим требованиям.

Однако, помимо этого прямого доказательства, существует множество хотя и косвенных, но очень веских доказательств высоких экологических качеств природных хромогенов:

- природные органические вещества растительного и животного происхождения, содержащие природные органические хромогены, в течение длительного времени употреблялись в качестве пищи;
- некоторые природные хромогены (например, куркума, шафран) с давних пор применялись для окраски пищевых продуктов и в качестве пряностей;
- некоторые природные хромогены издавна использовались в косметике (например, лак-дэй, шиконин, красители кермеса, кошенили, хны и басмы);
- многие красители и органические хроматические материалы на их основе в течение нескольких тысяч лет применялись для формирования семиотических функций в предметах, непосредственно контактирующих с человеческим телом.

Поэтому, в отличие от синтетических, органические хроматические материалы не выявили никаких отрицательных последствий контакта с человеческим организмом. Таким образом, по степени близости химического строения природные хромогены обладают существенными экологическими преимуществами перед их синтетическими аналогами.

Длительность контакта различных хромогенов с человеческим организмом

Синтетические органические хромогены

Первые синтетические красители и хромогены на их основе появились в конце 50-х гг. XIX в. Поэтому даже наиболее ранние синтетические хромогены контактировали с человеческим организмом около 140 лет. Основная масса красителей этого типа синтезирована в XX в. и поэтому длительность их контакта с человеческим организмом значительно меньше. При таком сравнительно «коротком» контакте могло легко выявиться лишь краткосрочное негативное воздействие синтетических органических хроматических материалов. В то же время очевидно, что многие потенциально

опасные патогенные свойства синтетических материалов могли не проявиться.

Природные органические хромогены

Природные органические хромотические материалы в качестве компонентов пищи, пищевых красителей, элементов косметики, а также хромогенов многих материальных объектов, непосредственно контактирующих с человеком, прошли очень длительные экологические испытания, по крайней мере в течение нескольких тысяч лет. За это время можно было бы выявить не только краткосрочные, но и долгосрочные негативные последствия контактов человека с природными органическими хромотическими материалами. Как показали результаты этих «многотысячелетних» экспериментов, природные материалы блестяще выдержали эти «вынужденные экологические» испытания.

Таким образом, природные органические хромотические материалы фактически являются идеально «чистым» экологическим продуктом. В этом их огромное преимущество перед синтетическими материалами.

Природные органические хромотические материалы как естественные лекарственные препараты

Природные органические хромотические материалы имеют еще один важный комплекс позитивных свойств, тесно связанный с их «идеальной» экологической чистотой. Многие природные красители как в форме чистых, свободных соединений, так и их производные с древнейших времен применялись как широко распространенные лекарства. Это обусловлено наличием у природных красителей четко выраженных позитивных лечебных свойств при внутреннем и наружном применении:

- противовоспалительного действия;
- антиаллергического действия;
- нефролитического действия;
- канцеростатического действия.

Кроме того, многие природные красители обладают четко выраженной РР-витаминной активностью, как и другие фенольные соединения в хиноидной форме.

Для чего природные красители нужны их носителям — растениям и животным — и почему для приготовления органических хроматических материалов был отобран конкретный набор красителей?

Многие природные соединения, которые впоследствии люди стали применять в качестве красителей для создания различных технологических вариантов органических хроматических материалов, для растений и животных были инструментами иммунитета (т. е. механизма, уничтожающего болезнетворные агенты), а также регуляции многих жизненно важных аспектов жизни.

Поразительно, но возможность использовать красители в самих растениях и животных в качестве соответствующих инструментов основана на способности этих красителей образовывать различные комплексные соединения за счет координационных связей:

- **двойные комплексы** с одним или несколькими катионами металлов;
- **тройные комплексы** с участием катионов металлов и растворимых протеинов.

Образование вышеназванных комплексов позволяет растению или животному, обладающим такими красителями, регулировать важнейшие факторы окружающей среды:

- концентрацию и растворимость протеинов;
- концентрацию и растворимость катионов металлов.

Почему регуляция именно этих факторов так важна для растений и животных?

Красители-комплексоны как инструмент иммунитета

При патогенном процессе, когда болезнетворные микроорганизмы существуют за счет веществ, происходит частичное или полное разрушение биополимеров «хозяев» — растений и животных. Этот процесс происходит обычно в два этапа:

- сначала болезнетворные микроорганизмы-паразиты выделяют из своего тела растворы экзоферментов, т. е. протеины-биоактализаторы. Экзоферменты могут выделяться либо во внешнюю среду, если микроорганизмы являются внеклеточными паразитами, либо во внутриклеточную среду, если микроорганизмы являются внутриклеточными паразитами;

- на следующем этапе растворенные экзоферменты производят ферментативный гидролиз биополимеров и других соединений тела «хозяина» — протеинов, полисахаридов, липидов.

Очевидно, что если «хозяину» с помощью собственных красителей и присутствующих рядом катионов металлов удастся перевести растворимый экзофермент паразита в неактивный нерастворимый комплекс, то тем самым «хозяин» сможет инактивировать патогенное действие паразита и защитить себя. Таким образом, красители-комплексоны и катионы металлов работают как механизм иммунитета.

Ярким примером использования красителей-комплексонов механизма иммунитета являются **танины (дубильные вещества)**. **Танины, особенно в присутствии катионов металлов, осаждают любые протеины в растворе.** Благодаря этому свойству танинов, например, возникают галлы у дубовых растений.

Осаждение (преципитация) патогенных протеинов, сопровождающееся их инактивацией, является универсальным инструментом иммунитета растений. Поэтому танины в различных концентрациях присутствуют у большинства растений.

Однако в этом случае возникает вопрос — почему же танины не осаждают растворимые протеины внутри клеток самих растений? Это обусловлено тем, что танины существуют внутри клеток растений в основном в восстановленной (фенольной) форме. Способность танинов функционировать как комплексоны, т. е. образовывать нерастворимые комплексы с протеинами и катионами металлов, в восстановленной фенольной форме значительно ниже, чем в окисленной (хиноидной) форме. Наиболее выраженными функциями комплексонов танины обладают в окисленной хиноидной форме.

В растениях существуют специфические ферменты-оксидазы, которые переводят танины из слабоактивной восстановленной фенольной формы в активную окисленную хиноидную форму. Внутри клеток растений молекулы танинов в восстановленной фенольной форме и ферменты оксидазы пространственно разделены соответствующими клеточными перегородками. Однако когда болезнетворные микроорганизмы повреждают клетки растений, перегородки между восстановленными танинами и оксидазами разрушаются и эти два соединения вступают в тесный контакт. Под действием оксидаз происходит переход танинов из слабоактивной фенольной формы в активную хиноидную форму. В результате

экзоферменты микроорганизмов, а часто и микроорганизмы целиком, полностью инактивируются.

Кошениль, кермес и лак-дэй, полученные из высушенных тел некоторых насекомых или из их выделений, известны и применяются в качестве красителей с античных времен. Они содержат значительные количества (до 15–20 % от веса тела) красных антрахиноновых красителей в хиноидной форме — карминовую, кермесовую, лаккаиновые кислоты и их производные. Кроме того, эти насекомые содержат значительные количества кальция. Было не совсем понятно, какие функции выполняют красители в физиологии этих насекомых. Как показали специальные эксперименты, карминовая кислота, краситель кошенили, в присутствии катионов кальция образует нерастворимые черные комплексные соединения с растворимым протеином. Если оставить водный экстракт кошенили в открытой посуде на воздухе, то через несколько дней в экстракте появятся черные сгустки. Микроскопический анализ показал, что эти сгустки — осажденные инактивированные колонии микроорганизмов. Таким образом, в присутствии карминовой кислоты и катионов кальция происходит преципитация (осаждение) микроорганизмов, что приводит к подавлению их роста.

Этот факт позволяет прийти к выводу, что антрахиноновые красители могут играть в насекомых такую же роль, как и танины в растениях. Хотя автор данной работы не проводил специальных экспериментов для других красителей, можно предполагать, что и другие красители-комплексоны могут выполнять функции, близкие к функциям танинов в растениях.

Красители-комплексоны как регуляторы внутри- и внеклеточного содержания растворимых протеинов и катионов металлов

По мнению автора, красители-комплексоны могут осаждать не только чужеродные протеины, выступая как инструмент иммунитета. Эти красители, вероятно, способны регулировать также содержание собственных растворимых белков. Не менее важной задачей красителей-комплексонов может быть регуляция вне- и внутриклеточных катионов. Это особенно важно для существ, живущих в почве.

Самки содержащих антрахиноновые красители насекомых, таких как кошениль и кермес, живут главным образом в почве,

где в почвенных растворах могут в избыточных количествах присутствовать различные катионы. Некоторые из почвенных катионов в избыточных количествах (например, алюминий) могут быть нежелательными для жизнедеятельности насекомого.

Кроме того, в почве присутствуют растворимые экзоферменты многочисленных микроорганизмов, способных повреждать и даже уничтожать насекомых. Поэтому для почвенных насекомых очень важно регулировать в окружающей их среде содержание различных растворимых катионов и растворимых протеинов, включая экзоферменты паразитов. Именно для решения этих задач, по мнению автора, и предназначена карминовая кислота. Этот краситель-комплексон за счет образования нерастворимых комплексов, с одной стороны, может уменьшать содержание нежелательных почвенных катионов, а с другой стороны, используя катионы кальция, осажда-ть экзоферменты патогенных микроорганизмов.

Если не принимать во внимание такую возможную функцию карминовой кислоты, непонятно, зачем самка кошенили содержит так много красителя (15–20 % от веса тела)?

Какую роль могут сыграть природные органические красители в современной экономике?

До начала промышленной революции хромогенация многих материалов, включая в первую очередь произведения искусства, проводилась за счет органических хроматических материалов на основе природных красителей. Их приготовление и использование требовало знаний секретов и «ноу-хау», было достаточно сложным технологическим процессом и с трудом вписывалось в индустриальное производство. Поэтому материалы, хромогенизированные природными материалами, стоили достаточно дорого и не всегда были доступны.

Неудивительно поэтому, что в середине XIX в. были созданы новые, значительно более простые и дешевые синтетические («анилиновые») красители. Они идеально вписывались в развивающееся промышленное производство текстиля, кожи, бумаги, картона, мебели и других окрашенных изделий. К концу XIX в. синтетические красители и различные органические хроматические материалы на их основе практически полностью вытеснили материалы на основе природных красителей.

К середине XX в. стали очевидными многочисленные отрицательные последствия эпохи господства индустриального производства:

- при крупнотоннажных производствах накапливались огромные количества отходов;
- многие отходы были опасны для окружающей среды и здоровья человека;
- утилизация отходов становилась все более серьезной проблемой и требовала все больше материальных затрат;
- в местах, где отсутствовали значительные сырьевые ресурсы, квалифицированные кадры, транспортная и социальная инфраструктура, организация индустриального производства была либо нежелательной и нецелесообразной, либо требовала огромных расходов.

В результате совместного действия всех вышеперечисленных факторов во второй половине XX в. человечество столкнулось с серьезными экологическими проблемами, которые явились прямым следствием господства индустриального производства.

Индустриальное производство синтетических красителей и различных ОХМ на их основе как в капле воды отражает общие проблемы любых индустриальных производств. Поэтому ситуация, которая сделала в середине XIX в. нерентабельными и ненужными природные красители и ОХМ на их основе, во второй половине XX в. существенно изменилась.

Это обусловлено наличием у природных красителей ряда преимуществ по сравнению с синтетическими красителями, которые особенно важны в свете появления экологических проблем и общего кризиса индустриальной цивилизации:

1. Как показано ранее, природные красители не только являются идеально экологически чистыми продуктами, но и обладают многими полезными свойствами.

2. Многие страны в наименее пригодных для индустриального производства регионах обладают значительными ресурсами дикорастущего сырья и/или возможностями для его сельскохозяйственного производства.

3. При правильном выборе технологии и масштаба производство природных красителей из сырья на их основе имеет весьма благоприятные показатели, связанные с отходами:

- число отходов производства красителей невелико: это вода, растворы обычных солей и сухие остатки растительного или животного сырья;

- отходы, так же как и сами красители, — идеально экологически чистые продукты;
- эти отходы легко утилизировать в весьма полезные продукты.

Поэтому в постиндустриальную эпоху на основе природных красителей выгодно создавать малые производства.

- Эти производства можно разместить в наименее индустриализованных регионах России или других стран. Именно в таких регионах, наименее пригодных для индустриального производства, многие страны обладают значительными ресурсами дикорастущего сырья и/или возможностями для его сельскохозяйственного производства.
- Малые производства не требуют значительных затрат для их создания, а также сложного и дорогостоящего оборудования и высококвалифицированных кадров.
- Именно в местах с наименее развитой современной инфраструктурой, где наиболее развита традиционная национальная культура, легче всего создать такие малые производства, требующие высокого художественного воображения.
- Обучение населения для участия в таких производствах не требует высокого уровня образования.
- Такие производства могли бы производить высокохудожественные изделия, которые, с одной стороны, способствовали бы сохранению традиционной культуры, а с другой стороны, могли бы экономически поддерживать регионы с преобладанием традиционной культуры.

Малые производства, продуцирующие природные красители и органические хроматические материалы на их основе в качестве идеально экологически чистых и в то же время высокохудожественных изделий, выгодны в настоящее время в двух основных случаях:

- ***в наиболее высокоразвитых странах***, где люди хотят и могут платить за пользование наиболее высококачественными материалами, включая экологическую чистоту и индивидуальное изготовление;
- ***в наименее развитых странах*** с богатыми ресурсами красильного сырья, где либо нецелесообразно, либо нежелательно развивать индустриальные и постиндустриальные производства.

Идея развития малых производств на основе природных красителей может на первый взгляд казаться малоэффективной и экономически нежизнеспособной. Однако благодаря ***«идеальной» экологической чистоте*** и наличию ***полезных лекарственных свойств*** природные органические хроматические

материалы целесообразно применять в таких производственных областях, где **важна максимальная экологическая чистота материалов**:

- высокохудожественные изделия из текстиля, кожи, лаков и др.;
- косметика и парфюмерия;
- окраска пищевых продуктов;
- одежда для больных, особенно с повышенной аллергической чувствительностью;
- предметы для маленьких детей, включая детские игрушки.

Интересно отметить, что история развития малых производств на основе природных красителей **может повторить путь производства экологически чистых, «натуральных» пищевых продуктов**, которые также стали «жертвой» индустриального производства. В 70-х гг. производство «натуральных» пищевых продуктов также **казалось малоэффективным. Сама идея** производства «натуральных» пищевых продуктов в достаточно крупных масштабах воспринималась как **«фантастическая блажь»**. Однако к концу XX в. движение, объединявшее производителей и потребителей, позволило производству «натуральных» пищевых продуктов стать достаточно успешной и крупнотоннажной отраслью современной экономики и успешно конкурировать с индустриальным производством соответствующих продуктов.

Вполне возможно, что после широкого распространения «натуральных» пищевых продуктов людям захочется начать широко использовать материалы с «натуральными» красителями. Данная работа может стать теоретической и технологической основой нового движения за материалы с «натуральными» красителями.

Раздел 8

Классификации сырьевых источников природных красителей растительного и животного происхождения

Так же как и для самих красителей, для их природных источников невозможно построить их единственную классификацию, которая охватывала бы многообразные и разнородные виды красильного сырья. Поэтому в этом разделе представлено несколько классификаций источников красильного сырья.

Классификация красильных источников, связанная с их биологической принадлежностью

В данном разделе в форме табл. 5 дана классификация сырьевых источников по их биологической принадлежности для наиболее важных природных «исторических» красителей, которые либо экспериментально обнаружены в образцах исторического текстиля, либо описаны в «исторической» рецептуре крашения текстиля, включая региональное, локальное и домашнее крашение.

Классификация источников красильного сырья в этой таблице построена *по следующим признакам*.

1. Ключевой признак, по которому делятся сырьевые источники, — это царства живых существ:

- низшие растения;
- высшие растения;
- низшие животные (моллюски);
- высшие животные (насекомые).

2. Следующий классификационный признак — это *часть живого существа*, в котором концентрируются красители, причем в *растениях* красители могут содержать их *любые части*:

- корни;
- корневища;
- листья;
- древесина;
- кора;
- цветы;
- плоды и семена.

3. В таблице даны и **другие признаки**:
- **русское** и **латинское** видовые названия;
 - **латинское название семейства**, к которому относится данный растительный и/или животный источник красителей;
 - **представлены основные красители (или их классы)**, которые присутствуют в данном видовом источнике красителей.

Таблица 5

Основные сырьевые источники растительного и животного происхождения для наиболее важных природных органических красителей

№ п/п	Краситель	Наиболее важные сырьевые источники данного красителя
1	2	3
<u>1. Каротиноиды (Полиметиновые красители)</u>		
<u>1.1. Каротиноиды с алифатическими заместителями на концах полиметиновой цепи</u>		
1	Кроцетин и его гликозиды	Пестики цветов шафрана <i>Crocus sativus</i> L. Плоды вонг-ши (китайского жасмина) <i>Gardenia jasminoides</i> Ellis.
2	Биксин	Плоды року-дерева <i>Bixa orellana</i> L.
<u>1.2. Каротиноиды с фенольными заместителями на концах полиметиновой цепи</u>		
3	Куркумин	Корневище куркумы <i>Curcuma longa</i> L. и других видов рода <i>Curcuma</i>
<u>2. Фенольные красители</u>		
4	Орсеин (орселлиновая кислота и ее производные)	Орсейль (Персио, Кудбир, Французский пурпур) — продукт аммиачной ферментации лишайников <i>Rocella tinctoria</i> D.C., а также других лишайников из родов <i>Rocella</i> , <i>Parmelia</i> , <i>Lobaria</i> , <i>Lasalia</i> , <i>Usnea</i>
5	Лакмус	Смесь олиго- и полимерных продуктов ферментации лишайников в присутствии аммиака и кислорода

Продолжение табл. 5

1	2	3
<u>3. Бензохиноны</u>		
6	Картамин	Сафлор , лепестки цветов сафлора <i>Carthamus tinctorius</i> L.
<u>4. Нафтохиноны</u>		
7	Лавсон	Листья хны <i>Lawsonia inermis</i> L.
8	Юглон	Листья и зеленая кожура плодов грецкого ореха <i>Juglans nigra</i> L.
9	Алканнин	Корень алканны <i>Alkanna tinctoria</i> L. (Tausch.)
10	Шиконин	Корень шикона, воробейника краснокорневого <i>Lithospermum erithrorhizon</i>
<u>5. Антрахиноны</u>		
<u>5.1. «Мареновые» антрахиноны с заместителями в одном кольце</u>		
<u>Красители-агликоны</u>		
11	Ализарин	Корни марены красильной <i>Rubia tinctorum</i> L., а также другие виды марен из рода <i>Rubia</i> . Корни подмаренников из рода <i>Galium</i> . Чей-корень , растение <i>Olendlandia umbellata</i> L. Корни растений из родов <i>Relbunium</i> , <i>Coprosma</i> , <i>Morinda</i>
12	Пурпурин	Корни марены красильной <i>Rubia tinctorum</i> L., а также другие виды марен из рода <i>Rubia</i> . Корни подмаренников из рода <i>Galium</i> . Чей-корень , растение <i>Olendlandia umbellata</i> L. Корни <i>Relbunium hypocaerum</i>
13	Псевдопурпурин	Корни марены красильной <i>Rubia tinctorum</i> L., а также другие виды марен из рода <i>Rubia</i> . Корни подмаренников из рода <i>Galium</i> . Корни растений из родов <i>Relbunium</i>
14	Пурпуроксантин	Корни марены красильной <i>Rubia tinctorum</i> L., а также другие виды марен из рода <i>Rubia</i> . Корни подмаренников из рода <i>Galium</i> . Веточки и корни <i>Morinda umbellata</i> . Корни <i>Relbunium hypocaerum</i>

Продолжение табл. 5

1	2	3
15	Рубиадин	Корни марены красильной <i>Rubia tinctorum</i> L., а также другие виды марен из рода <i>Rubia</i> . Корни подмаренников из рода <i>Galium</i> . Корни и другие части растений из родов <i>Coprosma</i> , <i>Morinda</i>
16	Луцидин	Корни марены красильной <i>Rubia tinctorum</i> L., а также другие виды марен из рода <i>Rubia</i> . Корни подмаренников из рода <i>Galium</i> . Корни и другие части растений из родов <i>Coprosma</i> , <i>Morinda</i>
17	Мунжистин	Корни марены красильной <i>Rubia tinctorum</i> L., а также другие виды марен из рода <i>Rubia</i> (<i>R. cordifolia</i> , <i>R. sikkimensis</i>). Корни <i>Relbunium hypocaerum</i> . Корни <i>Morinda umbellata</i>
18	Мориндон	Корни и древесина растений из рода <i>Morinda</i> . Кора <i>Coprosma australis</i>
<u>Красители-примверозиды — красители с присоединенным гликозидом примверозой (6-ксилозидоглюкозой)</u>		
19	Руберитрининовая кислота, β-примверозид ализарина	Корни марены красильной <i>Rubia tinctorum</i> L., а также другие виды марен из рода <i>Rubia</i> . Корни подмаренников из рода <i>Galium</i> . Чей-корень , растение <i>Olendlandia umbellata</i> L. Корни растений из родов <i>Relbunium</i> , <i>Coprosma</i> , <i>Morinda</i>
20	Галиозин, α-примверозид псевдопурпурина	Корни марены красильной <i>Rubia tinctorum</i> L., а также другие виды марен из рода <i>Rubia</i> . Корни подмаренников из рода <i>Galium</i> . Корни растений из родов <i>Relbunium</i>
21	Рубиадин-β-примверозид	Корни марены красильной <i>Rubia tinctorum</i> L., а также другие виды марен из рода <i>Rubia</i> . Корни подмаренников из рода <i>Galium</i> . Корни и другие части растений из родов <i>Coprosma</i> , <i>Morinda</i>

Продолжение табл. 5

1	2	3
22	Луцидин-β-примверозид	Корни марены красильной <i>Rubia tinctorum</i> L., а также другие виды марен из рода <i>Rubia</i> . Корни подмаренников из рода <i>Galium</i> . Корни и другие части растений из родов <i>Coprosma</i> , <i>Morinda</i>
<u>5.2. Антрахиноны с заместителями в обоих кольцах</u>		
<u>Антрахиноны насекомых</u>		
23	Кермесовая кислота	Кермес , высушенные самки насекомых из отряда <i>Coccidae</i> (семейства <i>Kermesidae</i> , <i>Margarodidae</i>)
24	Карминовая кислота	Кошениль , высушенные самки насекомых <i>Dactylopius coccus</i> Costa, а также некоторые виды кermеса
25	Флавокермесовая кислота, лаккаиновая кислота D	Некоторые виды кermеса . Гумми-лак
26	Лаккаиновые кислоты A, B, C, E	Гумми-лак — выделения самок насекомых <i>Kerria lacca</i> Kerr вокруг отложенных яичек на тонких ветвях деревьев
<u>Антрахиноны красильных растений из семейств <i>Polygonaceae</i> и <i>Rhamnaceae</i></u>		
27	Хризофанол, хризофановая кислота	
28	Алоэ-эмодин	
29	Реин	
30	Эмодин	
31	Фисцион	
<u>6. Флавоноиды и их производные</u>		
<u>6.1. Флавоны</u>		
32	Хризин	Смолистые выделения почек тополя . Древесина сосен и сливовых деревьев

Продолжение табл. 5

1	2	3
33	Лютеолин	Трава резеды красильной <i>Reseda luteola</i> L. Цветы ромашек, георгин, артишока, дрока красильного, дурнишника. Листья моркови
34	Апигенин	Трава резеды красильной <i>Reseda luteola</i> L. Листья петрушки
6.2. Изофлавоны		
35	Генистеин	Трава дрока красильного <i>Genista tinctoria</i> L., цветы клевера, софоры японской <i>Sophora japonica</i> L.
36	Сандал	Красный сандал , древесина <i>Pterocarpus santalinus</i> L. и других видов растений из рода <i>Pterocarpus</i>
37	Анголенсол	Барвуд , древесина видов растений из рода <i>Pterocarpus</i>
38	Мунингол	Барвуд , древесина видов растений из рода <i>Pterocarpus</i>
6.3. Флавонолы и их гликозиды		
39	Кемпферол	Дрок красильный <i>Genista tinctoria</i> L., Серпуха красильная <i>Serratula tinctoria</i> L., Софора японская , цветы красного клевера, моркови и многих других растений
40	Физетин	Сумах красильный (фустет) <i>Cotinus coggygia</i> Scop.
41	Кверцетин	Кверцитрон , древесина красильного дуба <i>Quercus velutina</i> Lam. и других видов дуба из рода <i>Quercus</i> , кожура лука <i>Allium cepa</i> L., плоды Софоры японской <i>Sophora japonica</i> L. и многие другие растения
42	Рамнетин	Кора, плоды и древесина крушин из родов <i>Rhamnus</i> и <i>Frangula</i>
43	Морин	Древесина красильной шелковицы <i>Clorophora tinctoria</i> L.
44	Кверцетагетин	Цветы бархатцев <i>Tagetes erecta</i> L.

Продолжение табл. 5

1	2	3
45	Датисцетин	Трава Датиски коноплевидной <i>Datisca cannabina</i> L.
46	Мирицетин	Листья Иудейской травы <i>Cercis siliquastrum</i> L., кора растений из рода <i>Myrica</i> , листья чая, березы, ореха, вереска
6.4. Хальконы		
47	Изоликвиритигенол	Красное дерево , древесина деревьев <i>Caesalpinia sappan</i> L.
6.5. Птерокарпины, производные изофлавона		
48	Птерокарпин	Красный сандал , древесина <i>Pterocarpus santalinus</i> L. и других видов растений из рода, а также камвуд , древесина <i>Baphia nitida</i> Afzel & Lodd.
49	Гомоптерокарпин	Красный сандал , древесина <i>Pterocarpus santalinus</i> L. и других видов растений из рода, а также камвуд , древесина <i>Baphia nitida</i> Afzel & Lodd.
6.6. Неофлавоноиды, производные флавона и изофлавона		
50	Бразилин	Красное дерево , древесина деревьев <i>Caesalpinia sappan</i> L., <i>Caesalpinia crista</i> L., <i>Caesalpinia braziliensis</i> L., <i>Caesalpinia echinata</i> Lam.
51	Гематоксилин	Синий сандал (кампеш) , древесина <i>Haematoxylon campechianum</i> L.
7. Танины (Дубильные вещества)		
7.1. Гидролизуемые танины		
Галлотанины		
52	Танин из Аллепских галлов (турецких чернильных орешков)	Галлы (Чернильные орешки) на листьях дуба <i>Quercus infectoria</i> Oliv., листья земляничного дерева <i>Arbutus unedo</i> L. и толокнянки (медвежьего ушка) <i>Arctostaphylos uva-ursi</i> L.
53	Танин из галлов сумаха (китайских чернильных орешков)	Галлы (Чернильные орешки) на листьях китайского сумаха <i>Rhus semialata</i> Muirg., листьях сумаха дубильного <i>Rhus coriaria</i> L. и других видов Rhus , тамариска <i>Tamarix gallica</i> L., дава (индийского сумаха) <i>Anogesis latifolia</i> Wall.

Продолжение табл. 5

1	2	3
54	Танин из гамамелиса	Кора гамамелиса <i>Hamamelis virginiana</i> , листья и кора каштана <i>Castanea sativa</i> Miller.
55	Танин из миробаланов (хебулиновая и хебуловая кислоты)	Плоды миробаланов <i>Terminalia chebula</i> Retz. и другие виды из рода <i>Terminalia</i>
56	Танин из тара	Плоды тара <i>Caesalpinia spinosa</i> Mol. Kuntze
57	Танин из зеленого чая (галлат эпикатехина, эпигаллокатехин, теогаллол)	Листья чая <i>Camellia sinensis</i> L., O. Kuntze
Эллаготанины		
58	Танины из каштана и дуба (касталин, касталагин, вескалин, вескалагин)	Древесина видов дуба (род <i>Quercus</i>) и каштана (род <i>Castanea</i>)
59	Танины из дивидивиди (корилагин, хебуловая и неохебуловая кислоты)	Плоды дивидивиди <i>Caesalpinia coriaria</i> Wild., листья дава (индийского сумаха) <i>Anogesis latifolia</i> Wall.
60	Танины из левантийских дубов	Галлы (Чернильные орешки) на листьях дуба <i>Quercus aegilops</i> (левантийских чернильных орешков)
61	Танины из коры граната (флавогаллол)	Кора плодов граната <i>Punica granatum</i> L., кора и листья эвкалиптов, берез, тамариска, кленов и орехов

1	2	3
<u>7.2. Конденсированные (негидролизуемые) таниды</u>		
62	Процианиды , производные катехина и лейкоантоцианов	Катеху (Гамбир-катеху , листья <i>Uncaria gambir</i> ; Арека-катеху , семена плодов <i>Areca catechu</i> ; Акация-катеху , древесина <i>Acacia catechu</i> ; Бомбейское (цейлонское) катеху , цветы <i>Cedrela toona</i> , корни <i>Morinda tinctoria</i>). Древесина квебрахо <i>Schinopsis balansae</i> L. Кора видов дуба (род <i>Quercus</i>), сосен из рода <i>Pinus</i> , видов ив из рода <i>Salix</i> , эвкалиптов и многих других растений
63	Профизетинидины , Проробинетидины , Продельфинидины	Кора древесины черной мимозы <i>Acacia tearnii</i> De Wild., стручки бабла <i>Acacia nilotica</i> L. Wild. & Del., древесина квебрахо <i>Schinopsis balansae</i> L. и другие растения
<u>8. Индигоиды</u>		
64	Индигогин	Листья индиго <i>Indigofera tinctoria</i> L. и других видов рода <i>Indigofera</i> , вайды <i>Isatis tinctoria</i> L., горца красильного <i>Polygonum tinctorium</i> Ait., а также других растений. Различные виды моллюсков-багрянок .
65	Моноброминдигогин	Различные виды моллюсков-багрянок из семейств <i>Muricidae</i> и <i>Thaididae</i>
66	Диброминдигогин	Различные виды моллюсков-багрянок (см. выше)
<u>9. Алкалоиды</u>		
67	Берберин	В корнях барбариса <i>Berberis vulgaris</i> L., корнях и стеблях чистотела <i>Chelidonium majus</i> L., а также во многих других растениях
<u>Красители из других химических классов</u>		
68	Гуммигут	Выделения из тропического растения <i>Garcinia Morella</i> DESR, растущего в Южной и Юго-Восточной Азии

1	2	3
69	Индийская желтая	Извлекается как ярко-желтый пигмент из мочи слонов и коров, которые ели листья деревьев манго <i>Mangifera indica</i>
70	«Драконова кровь»	Красноватые смолистые выделения пальм <i>Dracaena draco</i> L., которые растут на Канарских островах, а также других деревьев из рода <i>Daemonopsis</i>

Классификация источников красильного сырья по набору химических классов красителей

В табл. 5 приведены основные источники красильного сырья, которые использовались для приготовления наиболее важных «исторических» органических хроматических материалов различных типов для крашения текстильных волокон, органических пигментов, цветных лаков.

Очень важным свойством источника красильного сырья является **число красителей и/или их производных**. От этого зависит технология приготовления органических хроматических материалов, а также их художественные и технологические качества. В соответствии с этой классификацией источники красильного сырья **можно разделить на следующие группы**.

Основные группы источников красильного сырья

Первая группа: сырье, в котором содержится **только один краситель или содержание одного красителя резко преобладает**.

К этой же группе относятся источники сырья, содержащие **несколько красителей, близких по химической природе и цветовым характеристикам**. Для такого сырья основной технологической проблемой является экстракция красителя из сырья. В процессе приготовления различных видов органических хроматических материалов из экстракта необходимо выбрать соли нужных протравных катионов, а также предотвратить образование нежелательных побочных продуктов, чтобы получить материал желаемого качества и избежать ухудшения качества за счет нежелательных побочных продуктов.

С некоторым приближением к этой группе сырьевых источников относятся:

- 1) *кошениль*;
- 2) *кермес* (в этом источнике сырья могут содержаться два близких по цвету и технологическим свойствам красителя — карминовая кислота и кермесовая кислота);
- 3) *орсейль*;
- 4) *красное дерево*;
- 5) *синий сандал* (кампеш);
- 6) *индиго*;
- 7) *алканна*;
- 8) *шикон*.

Вторая группа: сырье, в котором содержится несколько красителей и их производных.

В этой группе сырья одновременно содержится несколько разных или близких по химической природе, но различных по цветовым характеристикам красителей. Кроме того, в растительном красильном сырье этой группы, помимо красителей-агликонов, почти всегда присутствуют также их гликозиды. Более того, могут одновременно присутствовать α - и β -гликозиды красителей-агликонов. Очевидно, что приготовление органических хроматических материалов на основе красильного сырья второй группы существенно усложняется по сравнению с сырьем первой группы.

В этом случае, помимо необходимости решать технологические проблемы, описанные для первой группы, нужно также решать и множество других проблем, специфичных для второй группы:

- если в сырье содержатся красители с разными цветовыми характеристиками, то необходимо обеспечить связывание с протравными катионами и протеинами красителей с нужными характеристиками и предотвратить связывание с ними нежелательных красителей;
- если в сырье преобладают красители в форме гликозидов, то необходимо превратить гликозиды в агликоны;
- разные красители в сырье могут иметь разную растворимость. Поэтому, если нужный краситель плохо растворим в воде, в процессе приготовления органических хроматических материалов нужно найти оптимальную стадию превращения гликозида этого красителя в агликон.

Сведения о природных красителях и об источниках их сырья как инструменте для решения культурологических и исторических задач

В данном разделе рассмотрены возможности применения сведений о природных органических хроматических материалах для решения вышеназванных проблем.

В течение длительного времени, с глубокой древности и по крайней мере до середины XIX в., **природные органические красители растительного и животного происхождения** были **основным материалом** для создания различных видов **органических хроматических материалов**, применявшихся во многих памятниках материальной культуры и искусства.

Хронологические закономерности в истории применения природных красителей

Применение красителей в материальных объектах, включая произведения искусства, можно разделить на несколько последовательных хронологических этапов.

На первом этапе, который условно длился от доисторических времен до конца XV — начала XVI в., в основном применялись местные красители из природного растительного и животного сырья, несмотря на существование мировой торговли красильным сырьем в крупных государствах античности и раннего Средневековья.

Второй этап начался в XVI в., после начала эпохи Великих географических открытий и завоевания колоний европейскими государствами, и продолжался приблизительно до середины XIX в. Для этого этапа характерно широкое использование высококачественных природных красителей из колоний, расположенных в тропических и субтропических странах Америки, Азии и Африки, которые возникли как результат великих географических открытий.

Третий этап был сравнительно коротким по историческим меркам. Он начался в 1860-х гг. и закончился приблизительно в конце XIX в. Его начало было связано с революцией в области производства красителей. В 1858 г. английский химик Перкин получил первый неприродный синтетический краситель «Мовеин» на основе компонента каменноугольной смолы — анилина. С этих пор начался бурный процесс создания новых синтетических красителей, которые в XIX в. называли каменноугольными или анилиновыми красителями и продолжают так называть до сих пор, хотя их уже давно синтезируют на основе совершенно других соединений, а не

анилина. Для короткого третьего этапа, продолжавшегося приблизительно в 1860–1900 гг., характерно одновременное присутствие в произведениях искусства ОХМ на основе как старых природных, так и новых синтетических красителей. Эта особенность была связана с процессом постепенного вытеснения более многообразными по цветовым характеристикам, более дешевыми и технологически простыми синтетическими красителями природных красителей из большинства сфер применения красителей.

Четвертый этап начался приблизительно в 10–20 гг. XX в. и продолжается вплоть до настоящего времени. На этом этапе органические хроматические материалы для любых объектов, включая произведения искусства, изготавливаются только из синтетических красителей, по крайней мере в массовом производстве. Природные красители на этом этапе оказались вытесненными даже из областей традиционной культуры — народных промыслов и домашних изделий. Важной хронологической особенностью четвертого этапа оказалась быстрая смена химических классов синтетических красителей, выпускаемых промышленностью для широкого коммерческого использования, в том числе и в материалах для создания произведений искусства. Этот факт позволяет разделить четвертый этап на сравнительно короткие хронологические отрезки, начало которых определяется временем синтеза и/или коммерческого выпуска каждого нового класса красителей. Сведения об этих классах красителей на данных коротких отрезках времени на четвертом этапе производства красителей позволяют применять сведения о них для хронологической диагностики произведений искусства XX в.

Региональные закономерности применения природных красителей

Основные факторы, предопределяющие региональные особенности применения красителей

Региональные закономерности *применения природных красителей* определяются *следующими факторами*:

- естественным региональным и локальным распределением ресурсов природного красильного сырья;
- мировым, региональным и локальным распределением центров, продуцентов красителей и красильного сырья, являющихся объектами мировой торговли;
- сложившимися региональными и локальными связями в мировой торговле красителями и красильным сырьем;

- мировым, региональным и локальным распространением технологий производства красителей и технологий изготовления органических хроматических материалов на основе природных красителей, что в древности часто являлось технологическими секретами и ноу-хау.

Региональные особенности применения красителей на разных хронологических этапах

Основные особенности регионального распределения источников красильного сырья

Людам понадобилось достаточно много времени, чтобы испробовать для приготовления органических хроматических материалов разные источники природного красильного сырья. Естественно, что постепенно мастера оценили качество разных источников этого сырья, которое определялось следующими основными факторами:

- необходимостью иметь набор источников красильного сырья, обеспечивающих получение максимально полной гаммы красителей разных цветов;
- содержанием красителей;
- наличием или отсутствием необходимости предварительной обработки для извлечения красителей из их предшественников, содержащихся в красильном сырье;
- степенью сложности экстракции красителей или их предшественников;
- степенью сложности приготовления разных видов органических хроматических материалов из данного красильного источника;
- стабильностью органических хроматических материалов, приготовленных из данного красильного источника.

Число видов наиболее высококачественных природных источников красильного сырья сравнительно невелико даже в масштабах земного шара. Наибольшее число видов сосредоточено в теплых, преимущественно тропических и субтропических климатических зонах земного шара. В более северных регионах число таких видов сырья существенно уменьшается.

Естественно, что, помимо вышеописанных наиболее высококачественных источников красильного сырья, существовали и другие, менее качественные природные источники, которые широко применялись в менее масштабном производстве органических хроматических материалов — в объектах и произведениях искусства локального этнографического, домашнего масштаба.

Особенности регионального распределения источников красильного сырья на разных хронологических этапах

Региональные закономерности использования природных и синтетических красителей были неодинаковы на вышеперечисленных хронологических этапах применения красителей в материальных объектах, включая произведения искусства.

1. **На первом хронологическом этапе** можно выделить несколько основных регионов мира, различающихся по наборам местных источников природного красильного сырья и, соответственно, по наборам красителей, присутствующих в материальных объектах. Именно эти местные источники преобладали при изготовлении органических хроматических материалов на основе природных красителей.

2. **На втором хронологическом этапе** колониальные красители в Европе практически полностью вытеснили местные красители, по крайней мере из широкомасштабного мануфактурного производства. В конце XVII — начале XVIII в. высококачественные колониальные красители приходят из Европы в страны Азии и там частично вытесняют местные красители, несмотря на то, что в Азии существовали достаточно высококачественные местные красители. Таким образом, на втором этапе импортные колониальные красители и красильное сырье начали двигаться **с Запада на Восток, из Европы в Азию. Это было «1-м красильным завоеванием Азии».**

3. На третьем **хронологическом этапе** новые синтетические красители применяются в основном в развитых странах Европы и Америки. В странах Азии на этом этапе продолжают употреблять традиционные местные и импортные природные красители. Однако на этом этапе началось бурное проникновение более дешевых и «технологичных» красителей из Европы в Азию. Таким образом, в этот период синтетические красители опять начали двигаться **с Запада на Восток, из Европы в Азию. Это было «2-м красильным завоеванием Азии».**

4. На **четвертом хронологическом этапе** использование синтетических красителей становится тотальным и глобальным. Применение тех или иных красителей в различных видах органических хроматических материалов определяется в первую очередь конкуренцией и разделом сфер влияния в мире между ведущими мировыми продуцентами красителей (Bayer, Hoechst, ICI, IG Farbenindustrie и др.).

Раздел 9

Синтетические органические хроматические материалы второй половины XIX–XX вв. и их применение для исследования памятников искусства этого периода

Данная часть посвящена анализу свойств и областей применения очень важной группы хроматических материалов второй половины XIX–XX вв. **синтетических органических хроматических материалов** в различных произведениях искусства, прежде всего в текстиле и живописи.

Интерес именно к этой группе материалов обусловлен следующими причинами:

- **синтетические органические хроматические материалы** сыграли важную роль в формировании художественных особенностей произведений искусства второй половины XIX–XX вв.;
- применение экспериментальных данных о наличии или отсутствии **синтетических органических хроматических материалов** в конкретном произведении может быть весьма полезным, по крайней мере для приближенной хронологической оценки произведений живописи второй половины XIX–XX вв. В этой части будут рассмотрены **следующие аспекты:**

1) классификация синтетических органических хроматических материалов;

2) основные особенности и области применения природных и синтетических хроматических материалов в живописи;

3) краткая история создания и применения синтетических органических хроматических материалов во второй половине XIX–XX вв.;

4) оценка экспертных возможностей сведений о синтетических органических хроматических материалах в живописи.

Номенклатура синтетических красителей и синтетических органических хроматических материалов на их основе

Красители, синтезированные во второй половине XIX — начале XX в., имеют собирательное название **«исторические синтетические красители»**. Названия конкретным «историческим красителям» их создатели давали **эмпирическим путем**.

Самые первые «исторические красители» химики-создатели называли по аналогии **с цветами растений** или материалами, имеющими близкие **цветовые характеристики**:

- 1) **«Мовеин»** похож на цветы мальвы;
- 2) **«Фуксин»** похож на цветы фуксии;
- 3) **«Эозин»** назван по нимфе утренней зари Эос за сходство с цветом неба на утренней заре.

Когда **в конце XIX в.** возникла лакокрасочная промышленность, то соответствующие производственно-коммерческие фирмы стали давать новым красителям **фантазийные названия**, способствовавшие, с точки зрения их производителей, продвижению красителей на рынке. Например, появились красители с такими названиями, как Magenta, Bismark, Bordeaux, Hansa и др.

В 30-х гг. XX в., когда количество синтезированных красителей **достигло многих тысяч**, появились попытки создать **рациональную номенклатуру красителей**. В частности, **в 1932 г. знаменитый химик В. Г. Шапошников** предложил **первую номенклатуру**, которая легла в основу рациональной номенклатуры красителей, применяемой в нашей стране вплоть до настоящего времени.

Эта номенклатура основана на технологической классификации красителей. В соответствии с этой номенклатурой название красителя складывается из нескольких последовательных слов и/или букв.

1. **Первое слово** является **групповым названием** красителя и описывает свойства красителя **по технологической классификации**. Например, Прямой, Кубовый, Хромовый и т. д.

2. **Второе слово** обычно обозначает основное свойство красителя — **его цвет**, иногда с указанием **яркости или чистоты тона**, например, «Прямой чисто-голубой».

3. **Третьим словом** обычно обозначают:

- **особые свойства красителя** (например, «прочный», «светопрочный»);
- **наличие определенной химической структуры** (например, «фталоцианиновый»);
- **конкретную область применения** (например, «для кожи»).

После названия цвета при необходимости ставятся **буквенные обозначения, характеризующие оттенок основного цвета**. Для этого используется первая буква в названии оттенка (например, Ж — желтоватый, С — синеватый и т. д.). Буква «О» обозначает основной оттенок данного цвета.

В зарубежных странах применяется номенклатура, основанная на сходных принципах.

Зарубежные названия всех известных к настоящему времени природных и синтетических органических красителей, а также и различных видов **синтетических органических хроматических материалов** на их основе, указаны в многотомном справочнике **«Colour Index»**. Каждый краситель или пигмент в этом справочнике имеет индивидуальный номер. В этом справочнике даны не только названия всех известных красителей. В **«Colour Index»** также подробно описаны **свойства органических красителей различных видов синтетических органических хроматических материалов на их основе**.

Этот справочник постоянно переиздается, чтобы учесть вновь синтезированные красители. Кроме того, между переизданиями ежегодно издаются дополнения **«Colour Index, Additions and Amendments (CI AA)»**, в которых отражены сведения о красителях, вновь синтезированных в течение соответствующего года.

В зарубежной литературе при ссылках на конкретный краситель либо указывается его рациональное название, составленное по правилам номенклатуры, либо дается номер красителя по **«Colour Index» (CI)**: например, CI 71145.

Принципы химической классификации синтетических красителей

Первые попытки связать цветовые характеристики и химическое строение красителей были предприняты еще в XVIII в. В течение XIX в. — первой половине XX в. возникли различные физико-химические концепции, описывающие природу цвета, на базе которых строились классификации красителей, а химики практически пытались создавать новые классы синтетических красителей. Каждая из ранних концепций могла объяснить лишь отдельные особенности красителей и не могла быть основой всеобъемлющей химической классификации и стать теоретической базой для максимально эффективного синтеза новых красителей.

Лишь в середине XX в. на основе квантовой химии возникла **современная теория цвета**, объясняющая все особенности взаимодействия света с веществом, природу окраски и **давшая наиболее полную и эффективную химическую классификацию красителей**, ставшую теоретической базой для синтеза и производства современного многообразия красителей.

В соответствии с этой теорией **в молекулах красителей** выделяются **два типа фрагментов**:

- фрагменты, ответственные за взаимодействие красителя со светом и **формирующие цветовые характеристики красителей** — цвет и оттенок, яркость (интенсивность), чистоту тона (насыщенность цвета);
- **функциональные группы** — фрагменты, ответственные за **взаимодействие красителя** с окрашиваемыми материалами в процессе их хромогенации и формирующие **технологический тип красителей** (прямые, кубовые, протравные, кислотные, основные, активные, дисперсные и др.);
- **заместители**, замещающие атом водорода в каркасе молекул красителей: **ЭД** — электронодонорные; **ЭА** — электроноакцепторные заместители.

В рамках этой теории свойства красителей определяются **следующими факторами**:

1) **ключевую роль** при взаимодействии света с красителем и формировании его цветовых характеристик играет **химическая природа хромофорных фрагментов**, т. е. структура хромофорного фрагмента;

2) **заместители в хромофорных фрагментах (ауксохромы)**, электронная структура которых **тесно связана с электронной структурой хромофоров**, существенно влияют на взаимодействие света с красителем и **формирование его цветовых характеристик**;

3) **заместители**, электронная структура которых **не связана с электронной структурой хромофоров**, **не влияют** на взаимодействие света с красителем и на **формирование его цветовых характеристик**.

В большинстве природных красителей электронные системы хромофорных фрагментов и функциональных групп **очень тесно связаны друг с другом**. Поэтому цветовые характеристики при хромогенации природными красителями существенно **зависят от механизма их взаимодействия с окрашиваемым материалом**.

В молекулах наиболее высококачественных синтетических красителей химии, наоборот, стараются **максимально разделить основу и функциональные группы**, чтобы цветовые характеристики **не зависели от механизмов взаимодействия красителей с окрашиваемым материалом**, что обеспечивает стабильные и воспроизводимые результаты хромогенации.

Современная классификация синтетических красителей основана **на следующих принципах:**

1. **Разделение красителей на классы** основано на **химической природе хромофорных фрагментов**.

2. Иерархия классов определяется **последовательным усложнением хромофоров**.

3. В современной систематике синтетических красителей принята **следующая последовательность классов красителей**.

4. **Простейшей хромофорной системой** является открытая цепь углерод-углеродных сопряженных двойных связей (чередующихся двойных и одинарных связей типа $-\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}_2$), лежащая в основе класса **полиметиновых красителей**.

5. **Следующим по сложности** классом являются **полициклические хиноны** — замкнутые углерод-углеродные сопряженные системы **с карбонильными группами ($>\text{C}=\text{O}$)** в качестве основных и **гидроксильными группами ($-\text{OH}$)** в качестве дополнительных заместителей.

6. Далее по мере усложнения идут **нитро- и нитрозокрасители**, у которых циклическая система сопряженных **связей содержит заместители типа $-\text{NO}_2$ и $-\text{N}=\text{O}$** .

7. **Введение гетероатомов (N, S, P и др.)** в систему сопряженных двойных связей ведет к **дальнейшему усложнению хромофоров** и увеличению многообразия синтетических красителей.

8. Первым классом красителей с одним гетероатомом в циклической системе сопряженных двойных связей являются **арилметановые красители**.

9. Затем идут **азометиновые и азокрасители**, содержащие **двойные азот-углеродные и азот-азотные связи**.

10. Многие современные, наиболее сложные синтетические красители включают **несколько различных циклических систем с разными гетероатомами**.

Основные химические классы синтетических органических хроматических материалов

Основные классы синтетических красителей, применяемых в живописи второй половины XIX–XX вв.:

Полиметиновые красители

Хромофорная система полиметиновых красителей характеризуется следующими особенностями:

- наличием цепочки сопряженных связей (полиметиновой цепочки);

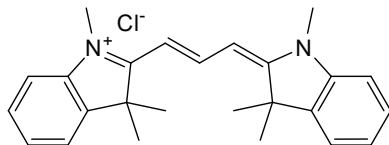
- наличием на концах цепочки электронодонорной (ЭД) и электроакцепторной групп (ЭА);
- присутствием различных заместителей ($R_1, R_2, R_3, \dots, R_n$) в полиметиновой цепочке.

Классификация красителей внутри данного класса определяется:

- числом звеньев в цепочке сопряженных связей;
- природой концевых ЭД- и ЭА-групп;
- природой R-заместителей.

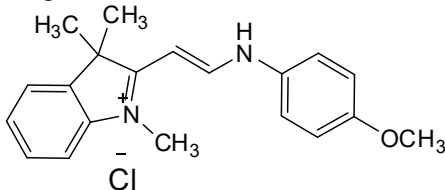
В этом классе наиболее важные в практическом отношении красители относятся **к трем подклассам:**

1. Цианины — полиметиновые красители с двумя азотсодержащими гетероциклами на концах полиметиновой цепочки:



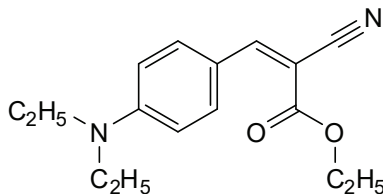
Цианиновый краситель Астрофлорсин ФФ, $C_{25}H_{29}ClN_2$

2. Гемицианины — красители, в которых на концах полиметиновой цепочки находятся ЭД- и ЭА-заместители, один из которых присутствует в гетероцикле:



Гемицианиновый краситель Катионный желтый 43, $C_{20}H_{23}ClN_2O$

3. Мероцианины — это красители с азотсодержащим ЭД-заместителем и кислородсодержащим ЭА-заместителем:



Мероцианиновый краситель Дисперсный желтый 43, $C_{16}H_{20}N_2O_2$

Полициклохиноновые (Антроновые) красители

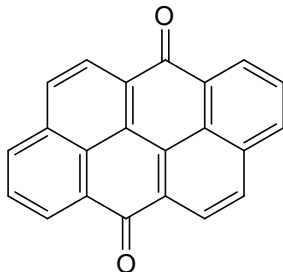
Хромофорная система **полициклохиноновых** красителей содержит замкнутую систему сопряженных двойных связей, состоящую из нескольких конденсированных ароматических колец, а также включающую два электрооакцепторных заместителя (обычно карбонильные группы $>C=O$), связанных с конденсированной ароматической системой с помощью полиметиновой цепочки.

Классификация, а также окраска красителей внутри этого класса зависит от следующих факторов:

- количества ароматических колец;
- линейности конденсированной системы;
- наличия или отсутствия несопряженных участков внутри конденсированной системы.

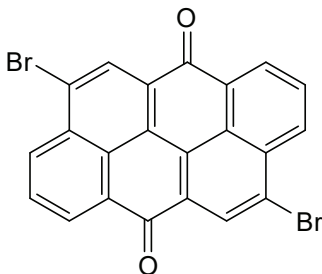
Наиболее широко применяются следующие подклассы Антроновых красителей:

1. Дибензпиренхиноны, производные пирена:



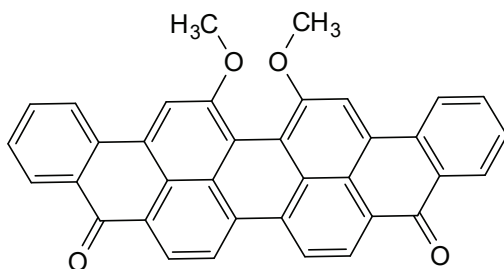
Кубовый золотисто-желтый ЖХ, $C_{22}H_{10}O_2$

2. Антантроновые красители обычно содержат атомы галогенов:



*Антантроновый краситель Кубовый ярко-оранжевый КХ,
 $C_{22}H_8Br_2O_2$*

3. Дибензантроновые красители, производные дибенпирена и антантрона:

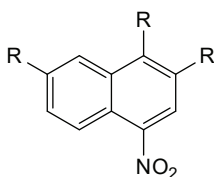


Дибензантроновый краситель Кубовый ярко-зеленый С, $C_{36}H_{20}O_4$

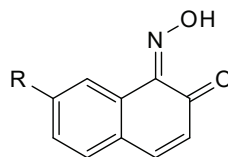
Нитро- и нитрозокрасители

Хромофорные системы этих красителей включают *следующие компоненты*:

- ароматическую систему (**Ar**);
- ЭА-заместителя в виде **нитрогруппы** ($-NO_2$) или **нитрозогруппы** ($-NO$);
- в качестве ЭД-заместителей в нитрокрасителях применяются **две основные группы**:
- в **нитронафтолах** — оксигруппа ($-OH$);
- в ароматических нитроаминках — аминогруппа ($-NH_2$).



Нитрокрасители
(Нитронафтол)



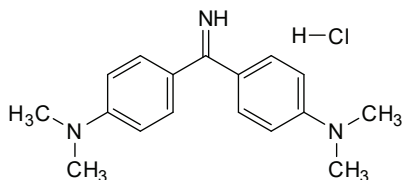
Нитрозокраситель

Арилметановые красители

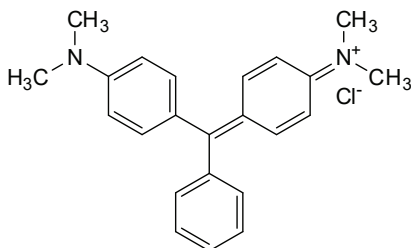
Хромофорная система полиметиновых красителей фактически является **производной метана** (CH_4), в которой **вместо атомов водорода** присутствуют **различные заместители**.

Эта система характеризуется **следующими особенностями**:

- наличием цепочки сопряженных двойных связей;
- наличием **двух ароматических колец** и соединяющего их **углеродного атома**, который является четвертичным **углеродом**;
- наличием ЭД- и ЭА-заместителей на концах цепочки;
- наличием четвертого заместителя в метане (**R**), который может иметь различную природу.



Диарилметановый краситель
Аурамин $C_{17}H_{21}N_3 \cdot HCl$



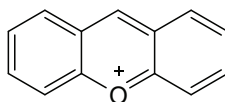
Триарилметановый краситель
Малахитовый зеленый, $C_{23}H_{25}ClN_2$

Классификация красителей этого класса зависит **от следующих факторов**:

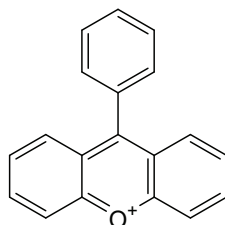
- природы заместителя **R** (в **диарилметановых** красителях **R «неароматический» заместитель**, а в **триарилметановых** красителях **R обязательно ароматический заместитель**);
- природы ЭД- и ЭА-заместителей.

К этому классу относятся также некоторые производные метана, которые в то же время фактически являются также производными гетероциклических соединений следующих типов:

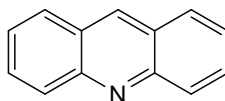
1. Ксантены



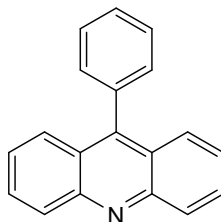
2. 9-фенилксантены



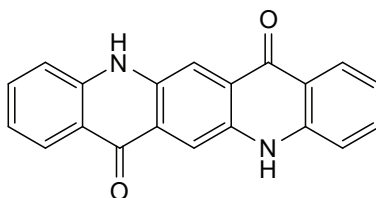
3. Акридины



4. 9-фенилакридины



5. Хинакридоны, димерные производные Акридина



Фиолетовый хинакридоновый пигмент
PV19, $C_{20}H_{12}N_2O_2$

Антрахиноновые и Аминоантрахиноновые красители

Хромофорную систему антрахиноновых красителей можно охарактеризовать двумя способами:

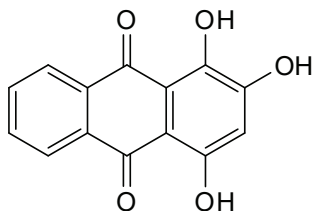
- как систему из **двух ароматических колец** с **ЭД-заместителями**, связанную двумя **карбонильными группами** ($>C=O$);
- как **хиноидное производное антрацена**, состоящего из **трех конденсированных молекул бензола**, в котором к **среднему бензольному кольцу** присоединены **два атома кислорода**.

Классификация красителей этого класса зависит от **следующих факторов**:

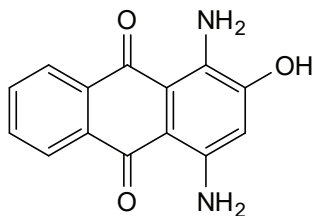
- типа ЭД-заместителей;
- положения ЭД-заместителей в молекуле антрахинона.

В качестве ЭД-заместителей обычно присутствуют **следующие группы**:

- в **оксиантрахиновых** красителях — оксигруппа (**$-OH$**);
- в **аминоантрахиновых** красителях — аминогруппы (**$-NH_2$**).



Антрахиноны

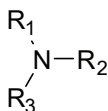


Аминоантрахиноны

Необходимо отметить, что, так же как и природные антрахиноновые красители, их синтетические аналоги легко **образуют хелатные комплексные соединения с катионами протравных металлов**. Поэтому очень часто нерастворимые комплексные соединения синтетических антрахиноновых красителей применялись в живописи в качестве **органических пигментов**.

Ариламиновые красители

Хромофорная система полиметиновых красителей фактически является производной аммиака (NH_3), в которой вместо атомов водорода присутствуют различные заместители:



Каркас ариламинов

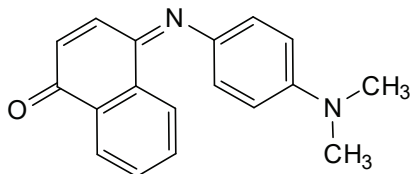
где R_1 , R_2 , R_3 — ароматические заместители или **атом водорода**.

Эта хромофорная система характеризуется следующими особенностями:

- наличием **цепочки сопряженных двойных связей**;
- наличием **двух ароматических колец в хиноидной форме и соединяющего их атома азота**;
- наличием ЭД- и ЭА-заместителей на концах цепочки;
- во многих красителях **ЭД- и ЭА-заместители соединяются, образуя мостиковые группы** между двумя ароматическими кольцами;
- поэтому классификация красителей внутри этого класса определяется **наличием или отсутствием мостиковой группы, а также ее природой**.

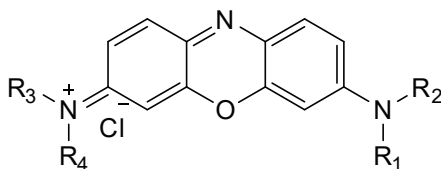
Наиболее важными являются следующие **подклассы арил-аминовых красителей**.

1. В собственно **ариламиновых (хинониминовых) красителях** мостиковая группа отсутствует, так что они являются производными **диариламина $Ar_1-NH-Ar_2$** :

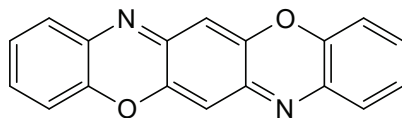


Хинониминный краситель Нафтоловый синий, $C_{18}H_{16}N_2O$

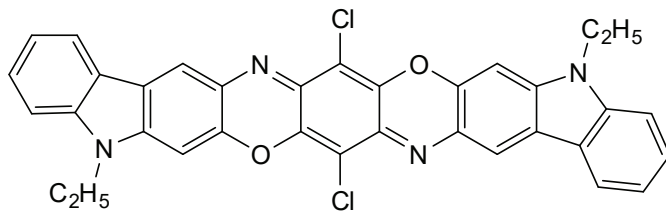
2. В **оксазиновых красителях** в качестве мостика присутствует атом кислорода, связывающий два ароматических кольца в *орто*-положении к их связи с центральным атомом азота:



Моно-оксазиновый краситель

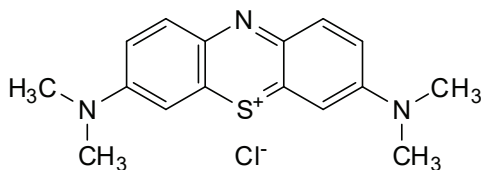


Структура диоксазиновых красителей,
производных трифендиоксазина

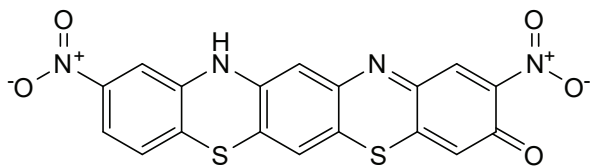


Фиолетовый диоксазиновый пигмент, $C_{34}H_{22}Cl_2N_4O_2$

3. **Тиазиновые красители** содержат фенотиазиновый цикл:

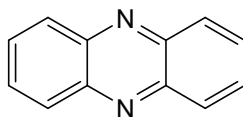


Тиазиновый краситель Метиленовый синий, $C_{16}H_{18}ClN_3S$

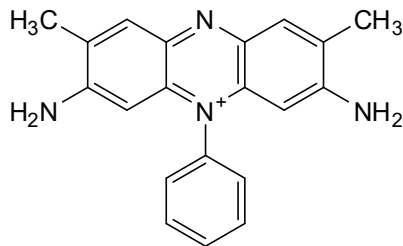


Сернистый черный, $C_{18}H_8N_4O_5S_2$

4. **Диазиновые красители** — производные 1,4-диазина, конденсированного в положениях 2,3 и 5,6 с кольцами ароматических или полиароматических соединений:

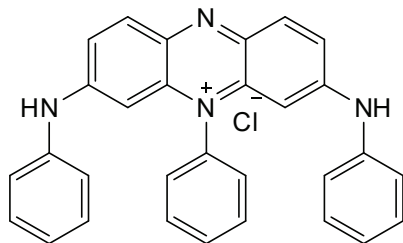


У центрального атома азота в молекулах **диазиновых красителей** может присутствовать **третье ароматическое кольцо**, такие красители являются производными триариламина:



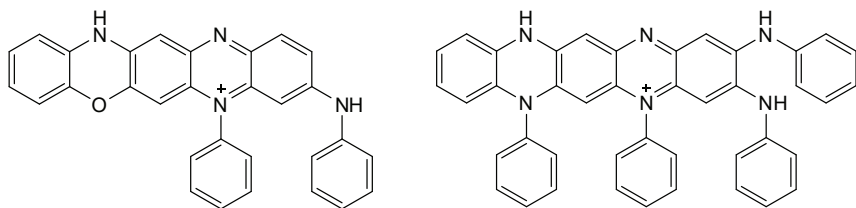
Диазиновый краситель Сафранин, $C_{20}H_{19}ClN_4$

5. В **Индулиновых красителях** к атому азота в аминогруппах феназина присоединены ароматические кольца:



Структура Индулиновых красителей

6. **Нигрозиновые красители** — смесь соединений на основе феназина. Красно-черные нигрозины содержат соединения с оксазиновыми и диазиновыми кольцами. В синевато-черных нигрозинах содержатся аналогичные структуры, содержащие фениламиногруппы:



Азокрасители и азокрасители

Хромофорная система **азокрасителей** включает следующие обязательные компоненты:

- цепочку сопряженных **двойных связей**, куда обязательно входят **одна** или **несколько азогрупп** ($-N=N-$);
- ароматические кольца (**Ar**), включенные в цепочку сопряженных двойных связей;
- **ЭД-** и **ЭА-**заместители на концах цепочки.

Азокрасители — **самые распространенные синтетические красители и пигменты**. Многие синтетические органические пигменты изготовлены на их основе. Подавляющее большинство красителей этого класса готовят на основе двух основных реакций — диазотирования и азосочетания.

Диазотированием называется реакция **взаимодействия первичных аминов**, обычно ароматических аминов $ArNH_2$, с **азотистой кислотой** HNO_2 в присутствии сильной минеральной кислоты, что приводит к образованию диазосоединений в виде солей **диазония** ArN_2X :



Азосочетанием называют взаимодействие **диазосоединений** ArN_2X с веществами $R-Y$, способными замещать атом водорода или иной заместитель у атома углерода, что приводит к образованию **азосоединений**:



Амин $ArNH_2$, из которого образуется диазосоединение, является **активным компонентом** реакции и называется **диазосоставляющей**. Вещество $R-Y$, с которым реагирует диазосоединение с образованием азосоединений, является **пассивным компонентом** и называется **азосоставляющей**.

Классификация красителей этого класса зависит от **следующих факторов**:

- наличия **ди-** или **моно-**азосоединений;
- **количества ароматических** заместителей;
- **типа** ЭД- и ЭА-заместителей в ароматических кольцах;
- **положения** ЭД- и ЭА-заместителей в ароматических кольцах.

Моноазопигменты

1. Первая группа моноазопигментов

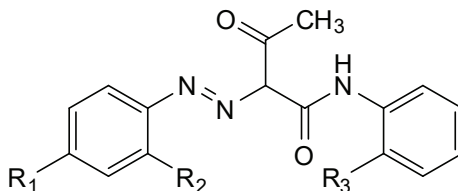


Таблица 6

Природа заместителей в моноазопигментах первой группы

Моноазопигмент	Структура заместителей		
	R ₁	R ₂	R ₃
PY1	CH ₃	NO ₂	—
PY3	Cl	NO ₂	Cl
PO1	OCH ₃	NO ₂	CH ₃
PY74	NO ₂	OCH ₃	OCH ₃

2. Вторая группа моноазопигментов

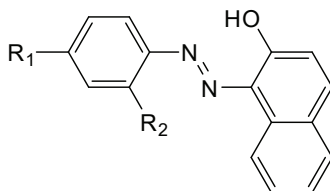


Таблица 7

Природа заместителей в моноазопигментах второй группы

Моноазопигмент	Структура заместителей	
	R ₁	R ₂
PO5	NO ₂	NO ₂
PR4	NO ₂	Cl
PR3	CH ₃	—

3. Третья группа моноазопигментов

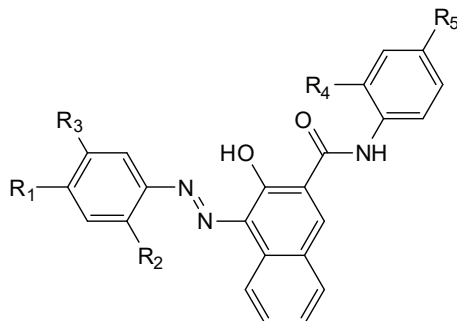
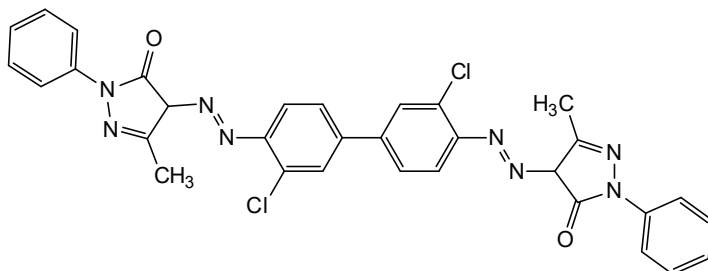


Таблица 8

Природа заместителей в моноазопигментах третьей группы

Моноазопигмент	Структура заместителей				
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
PR7	Cl	CH ₃	–	CH ₃	Cl
PR9	–	Cl	Cl	OCH ₃	–
PR12	NO ₂	CH ₃	–	CH ₃	–
PR112	Cl	Cl	Cl	CH ₃	–

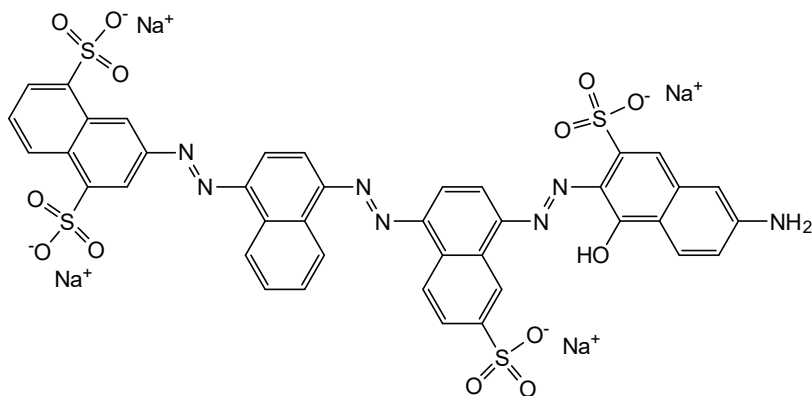
Диазопигменты



Диазопигмент PO13

Полиазокрасители (пигменты)

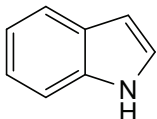
Полиазокрасители — азокрасители с более чем двумя азогруппами. Принадлежат к группе прямых красителей:



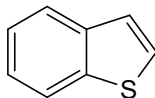
Полиазопигмент DB71

Индигоиды и Тиоиндигоиды

Красители этих классов являются димерными или другими производными **Индола** и **Тионафтена**:



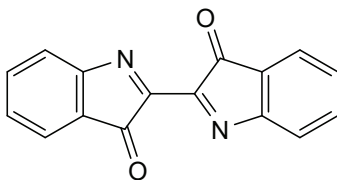
Индол



Тионафтен

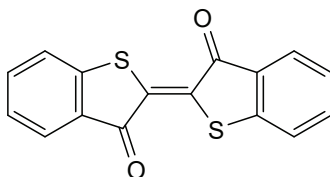
Эти красители классифицируются в зависимости от природы групп, из которых состоят их молекулы:

1. Бис(индол)индигоиды, димеры индола:



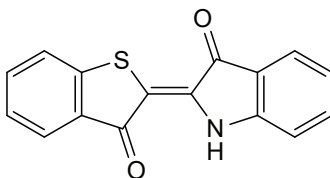
Индиготин

2. Бис(тионафтен)индигоиды, димеры тионафтена:



Тиоиндиго

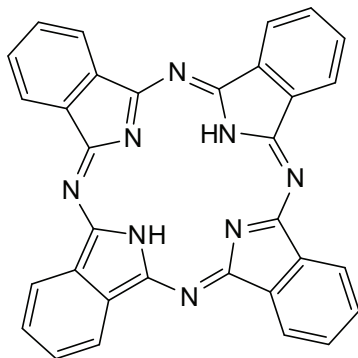
3. Индолтионафтениндигоиды:



Индолтионафтениндиго

Фталоцианины

Молекулы **Фталоцианинов** состоят из четырех изоиндолльных колец, связанных через атомы азота в шестнадцатичленное гетероциклическое содинение — тетрапорфиновый макроцикл:



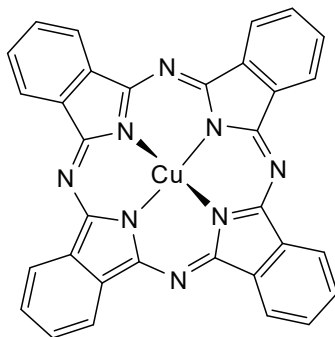
Молекула Фталоцианина

Структура фталоцианинов близка к структуре природных органических пигментов **Порфиринов**, к которым относятся **Хлорофилл** и **Гемоглобин**.

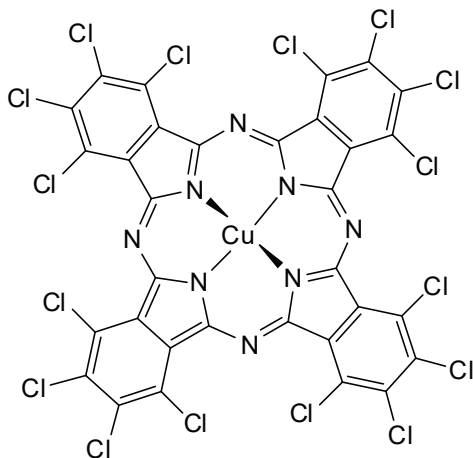
Для фталоцианинов характерны следующие особенности:

- фталоцианины обычно образуют зеленые, синие и сине-зеленые пигменты;
- молекулы первых фталоцианинов обязательно содержали центральный катион металла Me^{n+} , обычно катион меди Cu^{2+} ;
- вначале был синтезирован синий фталоцианиновый пигмент, содержащий только центральный катион, практически без заместителей в пиррольных кольцах;
- затем был синтезирован зеленый фталоцианиновый пигмент, содержащий также и заместители в пиррольных кольцах, обычно атомы хлора;
- фталоцианины почти не содержали сильнополярных групп и имели значительный молекулярный вес, поэтому они были нерастворимы во многих растворителях и были эффективны в качестве пигментов;
- фталоцианины характеризовались очень высокой яркостью и чистотой тона.

Ниже представлены структурные формулы наиболее распространенных синих и зеленых фталоцианиновых пигментов:



Первый голубой Фталоцианиновый Pigment Blue 15



Зеленый Фталоцианиновый Pigment Green PG 7

Позднее появились фталоцианиновые пигменты с атомами **кобальта** и **цинка**.

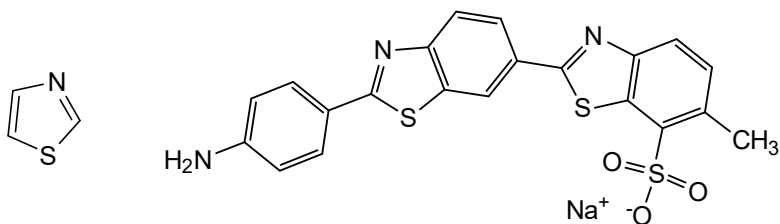
Фталоцианины были открыты в 1907 г. в South Metropolitan Gas Company в Лондоне. В 1929 г. была определена структура фталоцианинов и именно тогда они получили свое название.

В 1935 г. The Imperial Chemical Industries в Лондоне начала производить медные фталоцианиновые голубые пигменты. Затем на их основе путем хлорирования пиррольных колец стали получать зеленые фталоцианины. В 1936 г. IG Farbenindustrie начала производить фталоцианины в городе Людвигсгафен (Германия), в конце 1930-х гг. Du Pont Company в Deepwater Point, Нью-Джерси, США.

Очень быстро после момента лабораторного синтеза, практически уже во второй половине 30-х гг., фталоцианины стали весьма популярными пигментами живописи. Они до сих пор применяются в живописи и часто встречаются в фальсификациях русского авангарда 1900–1930-х гг. С каждым годом появляются все новые пигменты из этого класса, обогащая палитру современных художников.

Тиазоловые красители

В тиазоловых красителях присутствуют пятичленные гетероциклы тиазола, конденсированного с различными ароматическими соединениями. Часто красители этого класса являются конденсированными соединениями и имеют значительный молекулярный вес. Поэтому тиазолы слаборастворимы в различных жидкостях и эффективны в качестве пигментов:



Тиазол

Тиазоловый краситель DY 59

Основные этапы создания и применения синтетических органических хроматических материалов (СОХМ)

Предпосылки для создания синтетических органических красителей

Начиная с древнейших времен и до середины XIX в. для крашения текстильных волокон, а также для производства органических хроматических материалов живописи применялись **органические хроматические материалы (ОХМ)**, приготовленные только на основе **природных органических красителей** растительного и животного происхождения.

Все операции по выращиванию, заготовке и обработке крапильного сырья, а также процедуры экстракции красителей, крашения текстиля или изготовления органических пигментов и цветных

лаков для живописи были основаны на ручном или мануфактурном производстве. В результате сбор красильного сырья, извлечение красителей, изготовление из них хромогенов и процессы хромогенации отличались **низкой производительностью и высокой стоимостью**, а количество ежегодно **производимых хромогенов** на основе **природного сырья** было **сравнительно невелико**.

В конце XVIII — начале XIX в. в Европе началась промышленная революция.

Текстильное производство было **одной из ведущих отраслей на первом этапе промышленной революции**. В конце XVIII — начале XIX в. были созданы **механические прядильные и ткацкие станки**, резко **повысившие производительность труда** в текстильной промышленности. Благодаря этому появились дешевые хлопчатобумажные и шерстяные ткани, доступные для людей со средними и низкими доходами.

Из-за этого в первой половине XIX в. в текстильном производстве возник **«технологический и экономический парадокс»**:

1) с одной стороны, в этот период почти все этапы текстильного производства уже были механизированы и переведены на индустриальную основу;

2) с другой стороны, такой важнейший этап производства текстиля, как крашение, в первой половине XIX в. все еще базировался **на ручном крашении природными органическими красителями** из природного красильного сырья. Сырье было дорогостоящим, его состав был непостоянным, технология крашения очень сложной, оно оставалось ручным и практически не поддавалось механизации в тот период. Поэтому этап крашения текстиля был очень сложным, трудоемким и дорогостоящим, что, естественно, резко снижало производительность труда текстильного производства в целом и повышало стоимость окрашенных тканей и тем самым тормозило развитие индустриального текстильного производства. Кроме того, природные органические красители имели еще один существенный недостаток. Подавляющее большинство природных красителей применялось только для крашения шелковых и шерстяных тканей, так как они способны связываться только с протеиновыми волокнами шерсти и шелка. В макромолекулах целлюлозы хлопковых или лубяных растительных волокон отсутствуют функциональные группы, которые могли бы прочно связываться с природными красителями. Поэтому с помощью природных красителей в принципе невозможно было окрасить дешевые ткани из растительных волокон.

Поэтому в первой половине XIX в. европейская текстильная промышленность дала недавно возникшей химической науке очень **важный социальный заказ: создать дешевые, технологически простые красители, пригодные для применения в машинном производстве цветного текстиля.** Такой социальный заказ стал мощным стимулом для создания совершенно новых красителей.

В первой половине XIX в. у европейских химиков появился и **другой важный экономический стимул.** Помимо производства текстиля, на первом этапе промышленной революции возникла и другая ведущая индустриальная отрасль — **железная металлургия.** Для промышленного производства этого металла требовался **высокоочищенный источник углерода — кокс.** Кокс готовили из природного сырья — каменного угля **методом сухой перегонки.** При таком способе изготовления кокса в качестве **неизбежного побочного продукта** образовывалась **каменноугольная смола.** На фабриках по производству кокса возникали, а также вокруг коксо-химических отделений угольных шахт накапливались горы дурно пахнущих отходов каменноугольной смолы, которые загромождали территории вокруг таких фабрик и отравляли окружающую атмосферу. Поэтому металлургическая промышленность также дала химикам **еще один социальный заказ: утилизировать отходы каменноугольной смолы.**

Химики середины XIX в. блестяще ответили на вызовы этих двух социальных заказов.

Они смогли в рамках одного производственного цикла **одно-временно решить две сложнейшие химико-технологические задачи:**

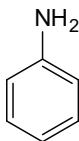
- утилизировать каменноугольную смолу;
- создать на основе продуктов переработки каменноугольной смолы новые, удобные для промышленного производства синтетические красители.

Очевидно, что масштабы использования красителей в текстильном промышленном производстве были несравненно больше, чем в живописи и прикладном искусстве.

Краткие сведения об истории создания первых синтетических органических хроматических материалов

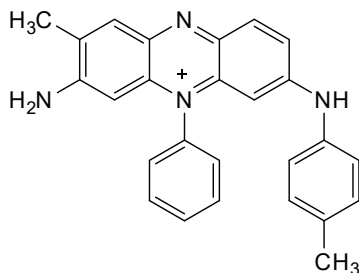
В 1825 г. М. Фарадей открыл в каменноугольной смоле ароматический углеводород бензол. Затем в смоле были открыты и другие ароматические углеводороды — толуол, нафталин и др. В 1842 г.

русский химик Н. Н. Зинин открыл метод синтеза ароматических аминов из ароматических углеводородов. Это привело к синтезу анилина (аминобензола) и других ароматических аминов — бензидина, толуидина, нафтиламина и др.:



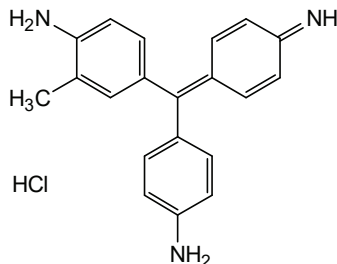
Анилин (аминобензол)

В 1855–1858 гг. чисто эмпирическим путем на основе анилина были открыты **первые ярко-красные синтетические красители**. В 1856 г. 18-летним английским химиком Уильямом Перкином был получен первый синтетический краситель **Мовеин**, относящийся к диазиновым красителям. На сегодняшний день известно, что мовеин имеет сложный состав из нескольких различных гомологов:



Структура Мовеина А

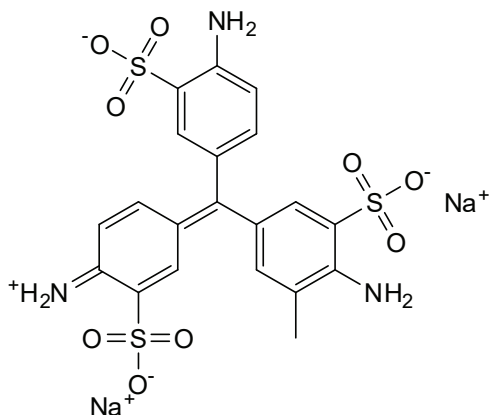
В 1856 г. Я. Натансоном в г. Юрьеве (Тарту) и независимо от него французским химиком Вергеном в 1858 г. был синтезирован первый триарилметановый синтетический органический краситель **«Фуксин основной»**:



Фуксин основной Magenta, $C_{20}H_{20}ClN_3$

Этот краситель окрашивал шелк в темно-красный цвет, который напоминал окраску цветка фуксии. Впоследствии этот краситель на западных рынках получил торговое название **Magenta**. Его нерастворимая форма во второй половине XIX в. и в начале XX в. под этим же названием широко применялась в качестве органического пигмента живописи.

Затем с помощью реакции сульфирования была получена **кислотная форма «Фуксина»**:



Фуксин кислотный, $C_{20}H_{17}N_3Na_2O_9S_3$

Поскольку первые синтетические **органические красители были созданы на основе анилина из каменноугольной смолы**, эти новые красители, в отличие от природных, стали называть **анилиновыми и/или каменноугольными**. Эти собирательные «исторические» названия применялись довольно долго. Иногда этим названием пользуются и в наше время. Однако в настоящее время более предпочтителен собирательный термин «синтетические красители», поскольку для приготовления большинства синтетических красителей уже давно не используется анилин или каменноугольная смола.

В 1858 г. немецкий химик П. Грисс **открыл реакцию диазотирования**, на основе которой впоследствии были созданы многочисленные **азокрасители и азопигменты**.

В 1858–1861 гг. великий **русский химик А. М. Бутлеров** заложил **теоретические основы органической химии**, в том числе химии органических красителей.

В 60-х гг. XIX в. *теория А. М. Бутлерова* была *триумфально подтверждена* синтезом искусственных аналогов широко известных природных красителей:

- в 1868 г. был синтезирован аналог красителя марены «*Ализарин*»;
- в 1870 г. — синтетический аналог «*Индиготин*».

Благодаря теории А. М. Бутлерова *начался новый научный этап создания синтетических красителей*. В течение нескольких десятков лет во второй половине XIX в. и в начале XX в. были синтезированы сотни красителей, относящиеся ко многим новым классам, которые не имели аналогов среди природных красителей.

Начиная с этого времени, начинается бурный рост производства новых синтетических красителей, в первую очередь для крашения текстильных волокон. К концу XIX в. синтетические красители практически полностью вытеснили природные красители из всех сфер использования органических хроматических материалов в массовой текстильной индустрии.

Благодаря росту производства синтетических красителей к концу XIX в. было очень быстро утилизировано огромное количество каменноугольной смолы, которая была ранее нежеланным побочным продуктом, отходом при производстве кокса из угля для быстрорастущей металлургической промышленности.

Очень важно отметить, что уже фактически с момента их синтеза в середине XIX в. начались попытки адаптировать новые «анилиновые» красители для производства других синтетических органических хроматических материалов, пригодных не только для крашения текстиля, но также и в других областях, где необходимы хроматические материалы — для производства красок и лаков, включая материалы для живописи и прикладного искусства.

На основе новых синтетических красителей очень быстро стали производиться художественные хроматические материалы, которые существенно обогатили палитру красок и цветных лаков для живописи. Художники в конце XIX в. и в начале XX в. стали охотно использовать в живописи краски и цветные лаки на основе синтетических органических хроматических материалов.

В частности, по неопубликованным данным автора, знаменитый русский художник начала XX в. Николай Рерих широко использовал синтетические органические хроматические материалы в живописных полотнах с восточными сюжетами. Благодаря применению органических пигментов и лаков на их основе Рерих сумел в своей живописи добиться характерных для органических

хроматических материалов декоративных эффектов: сочетания очень ярких, чистых и одновременно прозрачных или полупрозрачных красочных и лессировочных слоев.

Созданная в конце XIX в. лакокрасочная отрасль химической промышленности с крупнотоннажным производством уже была способна производить не только красители для крашения текстиля, но также и органические хроматические материалы для прикладных работ, где требовалась хромогенация любых изделий — окраска-покраска поверхностей зданий и стен, морских судов и т. д.

Кроме того, возникла отрасль лакокрасочной промышленности, производящая краски и цветные лаки для живописи прикладного искусства.

Природные органические красители растительного и животного происхождения к началу XX в. были практически полностью вытеснены из текстильной промышленности и из производства хроматических материалов для живописи.

В течение XX в. в индустрии красителей и лакокрасочной промышленности происходили два параллельных процесса:

- создавались все новые классы **синтетических органических хроматических материалов**;
- одновременно наблюдался бурный количественный рост производства красителей и различных **синтетических органических хроматических материалов** на их основе.

Возможности синтетических органических хроматических материалов как инструмента хронологической диагностики произведений искусства

Уже во второй половине XIX в. промышленность стала предлагать различные виды новых синтетических органических хроматических материалов для крашения текстиля и других органических материалов, а также те и для живописи и прикладного искусства — органические пигменты, цветные лаки и цветные чернила.

Во второй половине XIX в. и в XX в. возникли мощные лакокрасочные концерны, которые могли очень быстро обновлять ассортимент синтетических органических хроматических материалов, в том числе для живописи и прикладного искусства. Их создание и быстрое развитие стимулировали возможности двойного использования производственных мощностей — для производства красителей и взрывчатых веществ.

Поэтому уже во второй половине XIX в. наряду с традиционными хроматическими материалами на основе природных красителей художники и мастера прикладного искусства начинают широко применять синтетические хроматические материалы.

Художники и мастера, создающие произведения прикладного искусства, **очень быстро осознали преимущества**, которыми обладали синтетические органические хроматические материалы:

1) первоклассные цветовые характеристики, прежде всего **богатейший набор различных цветов и оттенков; интенсивная окраска** в сочетании **с высокой чистотой тона;**

2) многообразие технологических вариантов;

3) дешевизна;

4) удобство применения в живописи и прикладном искусстве.

Как известно, хронологическая диагностика произведений искусства второй половины XIX в., особенно произведений живописи XX в., **весьма затруднительна**.

В то же время **синтетические органические хроматические материалы**, которые широко применялись в произведениях искусства этого времени, достаточно часто обновлялись в течение этого периода. В течение второй половины XIX в. и в XX в. были выпущены и применялись (или могли применяться) в произведениях искусства сотни индивидуальных синтетических органических хроматических материалов, относящихся к десяткам различных химических классов органических соединений. Необходимо подчеркнуть, что буквально каждый год промышленность выпускала десятки новых синтетических лакокрасочных материалов, которые находили или могли находить применение в живописи и прикладном искусстве.

Поэтому сведения о применении синтетических органических хроматических материалов могут дать **недостающую информацию** и сделать **хронологическую диагностику** живописи XX в. **более эффективной**. Если в произведении искусства, написанном в XIX–XX вв., найден и идентифицирован по крайней мере класс и/или подкласс этих материалов, то сведения о начальных датах синтеза и/или промышленного выпуска соответствующего материала могут служить эффективными хронологическими маркерами для нижней хронологической границы возможного времени создания данного произведения XX в.:

- текстиля;
- живописи;
- произведений прикладного искусства.

Это обусловлено тем, что в литературе сохранились очень точные сведения о датах синтеза красителей и начальных датах их промышленного производства.

Хронологические закономерности создания различных классов синтетических красителей

Ранние «исторические» синтетические красители второй половины XIX в. — начала XX в.

В этом разделе приведены краткие сведения о времени создания ранних синтетических красителей. Эти сведения весьма полезны для хронологической диагностики произведений искусства, в которых присутствуют СОХМ.

1856–1870-е годы

В этот период появились следующие классы синтетических красителей:

1. Триарилметановые красители. К этому классу относятся наиболее ранние известные хроматические материалы, такие как один из самых первых и широко применяемых соединений красно-фиолетовый **Фуксин** и **Метиловый фиолетовый**, которые были созданы в одно десятилетие.

2. Диазиновые красители. К этому классу относятся такие ранние красители, как **Индулин** и различные **Нигрозины**.

1870–1880-е годы

1. В этот период продолжался синтез и рост выпуска триарилметановых красителей. В это десятилетие появился такой важный краситель этого класса, как **Малахитовый зеленый**.

2. Появился новый класс тиазиновых красителей. К этому классу относится такой ранний краситель, как **Метиленовый синий**.

3. Появились и стали широко применяться синтетические варианты антрахиноновых красителей, ранее известные в качестве природных красителей (Кармина, Крапп-лака). Появились их аминопериодические производные, которые уже не встречаются в природе.

4. Появились первые моноазокрасители. К ним относится такой ранний краситель, как **Хризоидин**.

1880–1890-е годы

1. Продолжался синтез и рост выпуска триарилметановых, диазиновых, тиазиновых, антрахиноновых, аминоантрахиноновых и моноазокрасителей.

2. Появляются ксантеновые красители. К этому классу относятся такие ранние красители, как **Флуоресцеин**, **Уранин**, **Эозин**, **Эритрозин**, некоторые **Родамины**.

3. Появляются акридиновые и фенилакридиновые красители. К этому классу относятся такие ранние красители, как **Акридин оранжевый**, **Акрихин**, **Трипафлавин**, **Риванол**.

4. Появляются первые диазокрасители.

1890–1900-е годы

1. Продолжался синтез и рост выпуска триарилметановых, диазиновых, тиазиновых, антрахиноновых, аминоантрахиноновых красителей. Появляются такие важные красители этих классов, как **Толуидиновый красный**, различные виды Ализариновых производных.

2. Моноazo- и диазокрасители начинают победное шествие в качестве наиболее распространенных хроматических материалов живописи.

3. Появился синтетический аналог **Индиготина**. Появляются первые синтетические производные индигоидов с различными заместителями, что приводит к богатому набору цветовых характеристик синтетических индигоидных красителей.

4. Появляются сернистые красители, которые являются сложными димерными производными тиазиновых красителей, например, созданный в это десятилетие **Сернистый черный**. Благодаря высокому молекулярному весу эти красители нерастворимы во многих жидкостях и поэтому эффективны в качестве пигментов живописи.

Синтетические красители и пигменты XX в.

В XX в. промышленное крашение текстильных изделий осуществлялось уже практически полностью на основе синтетических красителей, а природные красители применялись в незначительных масштабах еще только в «народном» текстиле и домашнем крашении. В этот период **существенно расширилось** применение **синте-**

тических органических хроматических материалов в качестве хроматических материалов живописи, а также в различных **прикладных областях** деятельности, в которых применяется **техника живописи**.

Этот процесс был обусловлен **следующими причинами**:

1. Химики продолжали синтезировать все **новые и новые красители**. В результате число новых синтетических красителей достигло нескольких десятков тысяч. Поэтому на рынке постоянно увеличивался ассортимент красителей различных цветов и оттенков.

2. Появились **новые формы красителей** (например, **металлокомплексные и дисперсные красители**), позволяющих использовать их в качестве органических пигментов в живописи.

3. **Существенно расширилась сфера применения синтетических органических хроматических материалов в текстиле и живописи** благодаря появлению и широкому распространению новых отраслей, применяющих **краски и лаки** на их основе:

1) бурный рост промышленности модных изделий;

2) рост числа и объема цветных журналов и газет;

3) появление и рост производства высококачественных упаковочных материалов;

4) развитие рекламы;

5) появление дизайна.

4. В середине XX в. появились **новые синтетические полимерные материалы**, которые можно было применять в качестве **органических связующих живописи**, например, **поливинилацетаты, поливиниловые спирты, акрилаты и др.**, для окраски которых понадобились новые классы красителей.

5. Появление и рост производства **синтетических связующих и хроматических материалов** привели **в середине XX в.** к **существенным изменениям техники живописи**, по крайней мере в тех областях, где живопись применялась в чисто прикладных целях:

- вновь созданные классы **синтетических органических хроматических материалов** очень хорошо взаимодействовали с синтетическими полимерными связующими. Это позволяло готовить сравнительно дешевые и простые в употреблении **краски и цветные лаки для живописи**. Разнообразные синтетические связующие давали возможность создавать краски, имитирующие различные техники живописи;
- благодаря **изобилию синтетических органических хроматических материалов** появилась реальная возможность при-

готовить краски и лаки **с сотнями оттенков для каждого цвета;**

- для живописной техники до середины XIX в. была **характерна многослойная живопись**. Необходимость в нескольких красочных и/или лессировочных слоях, помимо чисто художественных причин, диктовалась и сравнительно небогатым ассортиментом минеральных и природных органических хроматических материалов. Поэтому художники не могли сформировать нужные им декоративные характеристики **в рамках техники однослойной живописи** и вынуждены были применять **многослойную живопись**. Поскольку в середине XX в. на художественном рынке уже существовало огромное изобилие красок и лаков на основе **синтетических органических хроматических материалов**, имеющих сотни различных оттенков для каждого цвета, то, по крайней мере в прикладных областях живописи, можно было получить любые комбинации цветовых и других декоративных характеристик в рамках однослойной живописной техники. Поэтому в этих областях отпала необходимость в применении многослойной живописи;
- в станковой и прикладной живописи получают распространение краски на основе синтетических полимеров, которые до этого применялись в хозяйственной деятельности, например, для окраски стен зданий и других материальных объектов повседневной жизни. Появляются краски и лаки на основе **нитроцеллюлозы, поливинилацетатов, алкидов и акрилатов**, в частности **акриловая темпера;**
- в середине XX в. становится весьма популярной абстрактная и «нефигуративная» живопись. Такая живопись не требовала точной реалистической передачи колористических и других нюансов изображаемого предмета. Этот художественный феномен также способствовал распространению однослойной живописи с применением красок, содержащих **синтетические органические хроматические материалы**.

Таким образом, благодаря достижениям химии лакокрасочной промышленности уже к концу XX в. начинает **преобладать однослойная живопись**, в которой преимущественно применяются краски **с синтетическими органическими хроматическими материалами и синтетическими органическими связующими**.

Рассмотрим хронологию появления и распространения органических хроматических материалов на основе синтетических органических хроматических материалов.

1900–1920-е годы

В этот период трудно выделить появление принципиально новых «революционных» классов синтетических органических хроматических материалов. Но все же происходит их эволюция — исчезают старые красители и увеличивается ассортимент новых красителей в рамках ранее созданных классов, если эти классы еще способны давать высококачественные, дешевые и пригодные для живописи материалы:

1) постепенно исчезают в качестве основных хроматических материалов ранние красители из классов арилметанов, акридинов, диазинов, тиазинов, оксазинов;

2) расширяется синтез и производство антрахиноновых, аминокантрахиноновых, тиюиндигоидных и сернистых красителей;

3) постепенно основными классами синтетических хроматических материалов становятся моно- и диазокрасители. В частности, в 1909–1911 гг. **появляется несколько желтых** моноазокрасителей из группы «Ганза желтые», **которые быстро стали** наиболее популярными желтыми красителями **в красках живописи и применяются до сих пор;**

4) появляются новые разновидности азокрасителей — полиазокрасители, которые из-за высокого молекулярного веса практически нерастворимы. Поэтому именно полиазокрасители **стали наиболее эффективной и популярной разновидностью** азопигментов **в живописи.**

Таким образом, к так называемым ранним «историческим» синтетическим красителям, **производимым во второй половине XIX в., добавились новые классы** синтетических органических хроматических материалов, **которые стали производиться начиная с 20-х гг. XX в.**

1930–1940-е годы

1. Расширяется синтез и производство успешно зарекомендовавших себя в живописи и крашении текстиля антрахиноновых, аминокантрахиноновых, тиюиндигоидных и сернистых красителей. **Однако в качестве хроматических материалов живописи наиболее распространенными и популярными из «старых классов» красителей продолжали оставаться** моно-, ди- и полиазокрасители.

2. В начале 1930-х гг. появился новый класс органических хроматических материалов — *Нитрозокрасителей* и *Нитрозопигментов*. Нитрозосоединения легко давали высокомолекулярные хелатные комплексные соединения с катионами металлов, поэтому были нерастворимы и эффективны в качестве органических пигментов живописи.

3. В середине 1930-х гг. **был синтезирован** новый класс органических хроматических материалов — зеленые, синие и сине-зеленые фталоцианины. Для фталоцианинов **были характерны следующие особенности**, которые сделали их весьма популярными материалами живописи:

- молекулы первых зеленых фталоцианинов обязательно содержали катион металла Me^{n+} , обычно катион меди Cu^{2+} . В более поздних фталоцианинах вместо Cu^{2+} применялись и другие катионы, например Co^{2+} ;
- фталоцианины почти не содержали сильнополярных групп и имели значительный молекулярный вес. Эти красители были нерастворимы в большинстве растворителей, применяемых в живописи, и поэтому были эффективны в качестве пигментов;
- фталоцианины характеризовались очень высокой яркостью и чистотой тона, они устойчивы к действию света и других агрессивных факторов внешней среды;
- поэтому фталоцианины очень быстро после их лабораторного синтеза, практически уже в конце 1930-х гг., стали весьма популярными пигментами живописи. Вторая мировая война помешала производству и распространению фталоцианинов в Европе в 1940-х гг., но не остановила их распространение в Америке в эти годы. После окончания войны, особенно в начале 1950-х гг., фталоцианины быстро завоевали европейский рынок. В эти же годы началось производство фталоцианинов и в СССР.

Благодаря их высоким декоративным и технологическим качествам фталоцианины до сих пор применяются в живописи.

1950–1960-е годы

1. Продолжались синтез и производство успешно зарекомендовавших себя в живописи органических хроматических материалов из «старых классов» красителей — антрахиноновых, аминокантарониновых, тиюиндигоидных, сернистых, моно-, ди- и полиазокрасителей, а также сравнительно новых классов красителей — фталоцианинов и нитрозопигментов.

2. В начале 1950-х гг. появился новый класс органических хроматических материалов — диоксазиновые пигменты с карбазолом. Эти красители были производными старого класса диоксазиновых красителей, которые выпускались еще в XIX в. Из-за высокого молекулярного веса и отсутствия полярных заместителей эти соединения были нерастворимы и в качестве пигментов начали широко применяться в живописи и прикладных отраслях, например для окраски автомобилей.

3. В конце 1950-х гг. появился еще один класс нерастворимых красителей — хинакридоны. Эти красители также были производными старого класса акридиновых красителей, которые также выпускались еще в XIX в.

Подробные сведения о датах синтеза синтетических органических красителей и/или пигментов в XIX–XX вв.

Названия красителей даны в соответствии с терминологией «Colour Index». Первые два слова в названии даны по-русски. Буквенные обозначения даны в соответствии с «Colour Index». Полные названия красителей по международной терминологии даны в «Colour Index». Для некоторых красителей в скобках указаны основные химические группировки.

Таблица 9

Нижние границы применения синтетических органических пигментов в живописи XX в., определяемые по датам их синтеза и/или начала промышленного производства*

Синтетические органические пигменты	Даты	
	синтеза	начала промышленного выпуска
1	2	3
1. Класс моноазопигментов	1900–1910 гг.	
Красный Литолевый (PR49)	1900	—
PR3	1905	
PO5	1907	
Ганза Желтый (PY1)	1909	
Ганза Желтый (PY3)	1911	

Окончание табл. 9

1	2	3
PR7	1920	
PR9	1920	
2. Класс диазопигментов	1910-е гг.	
Желтый бензидиновый (PY12)	1911	
Желтый бензидиновый (PY13)	1911	
3. Класс нитрозопигментов	1920-е гг.	
Зеленый пигмент В (PG8)	1921	
4. Класс фталоцианиновых пигментов	1928	1935
PG7		1935
PG10		1947
5. Класс диоксазиновых пигментов с карбазолом	1928	1953
PV23		1953
6. Класс хинакридоновых пигментов	1935	1958–1964
PV19		1958–1964
PR122		1958–1964
PO36		1958–1964

Таблица 10

**Хронология синтеза наиболее важных
«исторических» синтетических красителей***

Год синтеза	Название красителя		Химик-синтетик
	русское	английское	
1	2	3	4
1856	Мовеин	Mauveine	W. H. Perkin
1858– 1859	Фуксин	Fuchsine	(Hofman) – Verguin
1859	Кораллин	Coralline	J. F. Persoz

Продолжение табл. 10

1	2	3	4
1860	Лионский голубой	Lyons blue	H. Girard and de Laire
1861	Щелочной синий	Alcaline blue	E. C. Nicolson
1862	Бисмарк коричневый	Bimarck brown	C. A. Martius
1863	Анилиновый черный	Aniline black	J. Lightfoot
1864	Нафтоловый желтый	Naphtol yellow	C. A. Martius
1864	Анилиновый коричневый	Aniline brown	C. A. Martius
1866	Дифениламиновый синий	Diphenylamine blue	H. Girard and de Laire
1867	Магдала розовая	Rose Magdala	Schiendl
1867	Нигрозин	Nigrosine	A. Couper
1868	Сафранин	Safranine	W. H. Perkin
1869	Ализарин	Alizarin	C. Graebe and C. T. Liebermann
1871	Галлеин (Церулеин)	Galleine, ceruleine	A. von Baeyer
1872	Метилловый зеленый	Methyl green	C. Lauth and Baubigny
1874	Эозин	Eosin	H. Caro
1875	Хризоин	Chrosoine	J. P. Griess
1875	Резорцин зеленый	Resorcin green	Fitz
1875	Бенгальская роза	Rose Bengal	E. Noelting
1876	Хризоидин	Chrisoidine	H. Caro and O. N. Witt
1876	Оранжевый II и Оранжевый IV	Orange II and Orange IV	Z. Roussin
1876	Ализарин оранжевый	Alizarin orange	Strobel and H. Caro

Окончание табл. 10

1	2	3	4
1876	Метиленовый синий	Methylene blue	H. Caro
1877	Антраценовый коричневый	Anthracene brown	C. Seuberlich
1877	Малахитовый зеленый	Malachite green	O. Döbner and O. Fischer
1877	Росселин	Rosselline	J. P. Griess
1878	Бибрих алый	Biebrich scarlet	R. H. Nietzki
1878	Кислотный желтый	Acid yellow	Grässler
1878	Церулин S	Ceruleine S	O. Brunck
1879	Бриллиантовый зеленый	Brilliant green	Bindschedler
1879	Нафтоловый желтый S	Naphtol yellow S	H. Caro
1880	Понсо S	Ponceau S	Pfaff and R. H. Nietzki
1880	Индийская желтая	Indian yellow	Knecht
1880	Синтетическое индиго	Synthetic indigo	A. von Baeyer
1900	Индантрен	Indanthren	Bohn

Таблица 11

Ранние («исторические») черные синтетические красители

№ п/п	Название красителя	Дата синтеза
1	2	3
1	Нафтазарин	1861
2	Черный Ализариновый S (антрахиноновый)	1887
3	Черный Нафтиламиновый D (диазо)	1888

Продолжение табл. 11

1	2	3
4	Черный Антрацитовый В	1889
5	Черный Бриллиантовый (диазо)	1889
6	Черный Диаминовый В (с бензидином)	1889
7	Черный Диаминовый RO (с бензидином)	1889
8	Черный прочный	1889
9	Черный Виктория	1889
10	Черный Ализариновый Р	1890
11	Черный Диаминовый ВН	1890
12	Черно-голубой Нафтоловый (диазо)	1891
13	Черный Платиновый (Palatino) А (диазо)	1891
14	Черный Колумбия	1893
15	Черный Колумбия R	1893
16	Черный Видаль	1893
17	Черный Антрахиноновый	1895
18	Черно-голубой Ализариновый В	1896
19	Черный Колумбия FF	1896
20	Черный Замбези D (азо)	1896
21	Черный Ализариновый SPA (хромовый)	1897
22	Черный прямой (с серой)	1897
23	Черный Нерол (азо)	1897
24	Черный Серный Т	1899
25	Черный Ализариновый R	1900
26	Черный Ализариновый WX	1900
27	Черный Ауриновый В	1901
28	Черный Колумбия F	1901
29	Черный прямой Эрио (с бензидином)	1901
30	Черный Бриллиантовый PV	1902
31	Черный Платиновый (Palatino) хромовый	1903
32	Черно-голубой Эриохром В	1904

Окончание табл. 11

1	2	3
33	Черно-голубой Эриохром Т	1904
34	Черный Ализариновый SN, SNT	1904
35	Черный Ауриновый N	1905
36	Черный Плутформ (азо)	1911
37	Черная твердая соль G, K	1923
38	Черные индокарбоновые (с серой)	1926
39	Черный Индантроновый (Индигоиды с тиюиндигоидами)	1931
40	Черный Бензо твердый	1931
41	Черный дисперсный AZ (азо)	1931
42	Черный Аутоазололовый хромовый	1931

Таблица 12

**Ранние красные
«исторические» синтетические красители**

№ п/п	Название красителя	Дата синтеза
1	2	3
1	Фуксин (Magenta)	1855–1858
2	Мовеин (на основе анилина)	1856
3	Красно-фиолетовый	1863
4	Ализарин	1868
5	Красный Магдала	1868
6	Красный Ализариновый S	1874
7	Алый Понсо	1878
8	Алый Двойной BSF, RSF, RRSF	1879
9	Алый Двойной экстра S	1882
10	Красный Бензидиновый	1883
11	Алый Кошенильный G	1883
12	Алый Кошенильный 2R	1883
13	Красный Конго	1884

Окончание табл. 12

1	2	3
14	Красный Конго 4R	1884
15	Красный Фенантроновый	1886
16	Красный Нафтиленовый	1886
17	Красный Платиновый (Palatino) A	1886
18	Алый Платиновый (Palatino) A	1886
19	Красный Диаминовый NO	1887
20	Красный Стильбеновый G	1888
21	Красный Чистый Диаминовый F	1889
22	Красный Пара (Нитроанилиновый)	1889–1890
23	Красный Эминовый	1891
24	Красный Антраценовый	1892
25	Алый Индулиновый	1892
26	Красный Толановый B, G	1893
27	Красный Салициновый B, G, GG	1894
28	Алый Оксаминовый B	1894
29	Красный Литолевый R	1900
30	Красный для лаков в пасте	1902
31	Красный Перманентный 6G	1903
32	Алый Элиндоновый S	1904
33	Красный Альголевый 5B	1905
34	Алый Чистый Колумбия 4B	1905
35	Алый Тиоиндиговый	1905
36	Алый Альголевый RT	1906
37	Красный Альголевый ВТК	1907
38	Красный Индантроновый G	1907
39	Алый Альголевый GG	1907
40	Красный Метилловый	1908
41	Красный Литолевый 2G	1908
42	Красный СІВА для лаков B	1911
43	Красный Чистый	1912
44	Розофенин SG	1912

Таблица 13

**Ранние оранжевые и коричневые
«исторические» синтетические красители**

№ п/п	Название красителя	Дата синтеза
1	2	3
1	Коричневый Гранатовый	1859
2	Коричневый Бисмарк	1863
3	Коричневый Фениловый	1863
4	Катеху Лавала (Cachou de Laval)	1873
5	Оранжевый Ализариновый	1874
6	Оранжевый I	1876
7	Оранжевый II	1876
8	Оранжевый IV	1876
9	Оранжевый III	1878
10	Оранжевый G	1878
11	Оранжевый Метаниловый I	1878
12	Коричневый Нафтиламиновый	1878
13	Коричневый Судан	1878
14	Коричневый Ализариновый	1881
15	Коричневый Резорциновый	1881
16	Оранжевый Пикриловый	1882
17	Коричневый Твердый 3В	1882
18	Оранжевый Метанитранилиновый	1885
19	Оранжевый Щелочной	1886
20	Коричневый Диаминовый М	1889
21	Коричневый Толуиленовый	1890
22	Оранжевый Танниновый R	1892
23	Оранжевый Пираминовый R	1893
24	Коричневый Палатиновый (Palatino) хромовый W	1893
25	Оранжевый Куба	1894
26	Оранжевый Оксаминовый G	1894

Окончание табл. 13

1	2	3
27	Коричневый Диаминовый В	1894
28	Коричневый Сульфаминовый А	1894
29	Коричневый Холодный (Criogeno) F	1897
30	Коричневый Сульфировый	1898
31	Коричневый Элиндоновый SGN	1909

Таблица 14

**Ранние желтые
«исторические» синтетические красители***

№ п/п	Название красителя**	Дата синтеза
1	Желтый прямой G	1885
2	Желтый Диаминовый N	1887
3	Желтый Крезотиновый G	1888
4	Желтый Гельголанд	1890
5	Желтый Протравный золотистый	1891
6	Желтый Арника	1892
7	Желтый Бриллиантовый	1896
8	Желтый Бензоиновый	1897
9	Желтый Дианиловый 3G	1899
10	Желтый Бриллиантовый R	1899
11	Желтый Даниловый R	1899
12	Желтый Хиназоловый	1904
13	Желтый Алголевый GC	1905
14	Желтый Индантреновый GK	1906
15	Желтый Хромовый чистый	1912

Таблица 15

**Ранние зеленые
«исторические» синтетические красители**

№ п/п	Название красителя**	Дата синтеза
1	Зеленый Альдегидовый	1862
2	Зеленый Метилловый	1871
3	Зеленый Биндшедлера	1874
4	Зеленый Твердый	1875
5	Зеленый Виридоновый FE	1875
6	Зеленый Виридиновый	1877
7	Зеленый Малахитовый (Зеленый Бензоиловый)	1877–1878
8	Зеленый Бриллиантовый экстра О	1879
9	Зеленый Гвинея	1883
10	Зеленый Нафтоловый В	1883
11	Зеленый Твердый экстра (Зеленый кислотный)	1885
12	Зеленый Диазиновый S (Зеленый Янус)	1886
13	Зеленый Диаминовый В	1891
14	Зеленый Колумбия	1883
15	Зеленый Нафталиновый V	1899
16	Зеленый Ализариновый Бриллиантовый G, KG, SE (Зеленый Ализаринцианиновый)	1903
17	Зеленый Эриохром	1907
18	Зеленый Антрахиноновый GX	1908
19	Зеленый Цибаноновый В	1912
20	Зеленый Неолановый В (с хромом)	1915
21	Зеленый «Монастраль прочный BS» (Фталоцианиновый краситель)	1935–1937

Таблица 16

**Ранние синие и голубые
«исторические» синтетические красители**

№ п/п	Название красителя	Дата синтеза
1	2	3
1	Голубой Альдегидный	1861
2	Синий щелочной	1862
3	Голубой Дифениламиновый	1867
4	Синий Метиленовый	1876
5	Синий Фениленовый	1877
6	Голубой Ализариновый	1877
7	Синий Нафтоловый	1879
8	Синий Толуидиновый	1879
9	Синий Ирисовый	1880
10	Синий Виктория	1882
11	Синий Бензидиновый	1883
12	Синий Азокраситель	1885
13	Синий Дианизидиновый	1885
14	Синий Тиониновый	1885
15	Синий Индоиновый	1886
16	Синий Метафениленовый	1888
17	Синий Нильский А	1888
18	Синий Делфиниевый В	1889
19	Синий Галламиновый	1889
20	Синий Капригон	1890
21	Синий Диаминовый ВВ	1890
22	Синий Диаминовый ВХ	1890
23	Синий Дианиловый G	1890
24	Синий Крезилловый 2BS	1892
25	Синий Нафтазиновый	1892

Окончание табл. 16

1	2	3
26	Синий Оксаминовый В	1893
27	Синий Чикаго RW	1894
28	Синий Эболи В	1895
29	Синий Родулиновый 6G	1896
30	Синий Толиловый SB	1897
31	Небесно-голубой Ализариновый	1899
32	Синий Индантреновый	1901
33	Синий Тионовый В	1902
34	Синий Элиндоновый	1907
35	Голубой Гидроновый	1908
36	Голубой Цибаноновый	1908–1911
37	Синий Алголевый 3GN	1910
38	Голубой Платиновый (Palatino)	1915
39	Голубовато-Бирюзовый Индантреновый GK	1928

Таблица 17

**Ранние фиолетовые
«исторические» синтетические красители**

№ п/п	Название красителя	Дата синтеза
1	2	3
1	Фиолетовый Генциановый	1861
2	Фиолетовый Метиловый	1876
3	Фиолетовый Кислотный 4BS	1877
4	Фиолетовый Этиловый	1883
5	Фиолетовый Щелочной	1886
6	Фиолетовый Диаминовый	1889
7	Фиолетовый Галланиловый	1889
8	Фиолетовый Виктория	1891

1	2	3
9	Фиолетовый Палатиновый (Palatino) хромовый	1893
10	Фиолетовый Антрахиноновый	1898
11	Фиолетовый СІВА 3В	1906
12	Фиолетовый Индантреновый R	1906
13	Фиолетовый Алголевый В	1909
14	Фиолетовый Элиндоновый D	1910

**Возможности синтетических органических
хроматических материалов
для оценки региональных аспектов
произведений искусства XX в.**

В конце XIX в. в странах Европы и Америки возникли мощные отрасли красильной и лакокрасочной промышленности, которые наладили выпуск синтетических органических красителей, красок и лаков.

Для массового промышленного производства сравнительно дешевых красок и лаков необходима высокая концентрация довольно высокотехнологичных производственных и торговых компонентов:

- химических лабораторий, где химики-органики **синтезируют новые красители;**
- предприятий, производящих синтетические красители **в промышленных масштабах;**
- мощные вспомогательные предприятия, например, для **очистки воды** и производства **органических полупродуктов**, необходимых для **промышленного синтеза красителей;**
- предприятий, создающих материалы на основе этих красителей, пригодных к **непосредственному употреблению**, например, в качестве **красителей для крашения текстиля**, а также **пигментов** и соответствующих **связующих** и **пленкообразователей** для **лаков** и **красок живописи;**
- подразделений, связанных с маркетингом лаков и красок.

Хотя первый синтетический краситель был синтезирован в Англии, она не стала центром лакокрасочной индустрии по двум причинам:

1) во-первых, в ней недооценивали важность научных исследований, а также образования и практических разработок в области органической химии;

2) во-вторых, в Германии в середине XIX в. исследования и подготовка специалистов в области органической химии были значительно более развиты. Коллега Перкина, Гофман, с которым Перкин вместе учился в Royal College, уехал в Берлинский Университет и там получил патент на второй синтетический краситель **Фуксин**. Вскоре Германия стала ведущей страной, в которой успешно развивалась индустрия красителей. Одной из причин этого была потенциальная возможность использовать мощности и оборудование предприятий красильной индустрии для производства взрывчатых веществ и лекарственных препаратов.

В Германии возникли две группы компаний, производящих красители:

1) Bayer, Badische и Agfa;

2) Hoechst, Casella, Kalle.

Очень активно развивалась индустрия красителей в Швейцарии, несмотря на то, что в этой стране не было патентного законодательства.

В Америке долгое время красильная индустрия не развивалась. Однако после Первой мировой войны как Англия, так и Америка осознали необходимость развития индустрии органических красителей, поскольку ее можно при необходимости использовать для производства взрывчатых веществ. В 1926 г. различные предприятия химической промышленности объединились для производства красителей в мощный концерн Imperial Chemical Industries (ICI). ICI в 1930-е гг. создали **дисперсные красители**.

Уже в 1945 г. Америка была крупнейшим мировым производителем красителей, но в 1988 г. Европа производила около 40 % мировой продукции красителей.

Развитие технологии красителей стимулировал рост производства синтетических волокон. В 1950-х гг. ICI выпустила на рынок первые активные красители для целлюлозных волокон, изготовленных на основе древесины, а также для других искусственных волокон.

Таким образом, в лакокрасочной промышленности очень быстро произошла концентрация производства в мощных фирмах

и концернах. Поэтому во второй половине XIX и в XX в. мировое производство красок и лаков оказалось сконцентрировано в руках немногих крупных мировых продуцентов:

- в Германии — **IG Farbenindustrie, BASF, Bayer, Hoechst**;
- в Швейцарии — **Ciba, Sandoz, Geigy**;
- в Англии — **ICI**;
- в Японии — **Mitsubishi, Sumitomo**;
- во Франции — **Francoeur**;
- в Италии — **Casella**.

Мировой рынок красителей, красок и лаков был поделен между этими крупнейшими производителями. Это означает, что практически сразу после промышленного выпуска новых красок или лаков эти материалы распространялись по всему миру.

В конце XIX и начале XX в. мировым лидером по производству синтетических красителей была Германия. Например, в 1913 г. **мировое производство составляло 150,3 тыс. тонн красителей. В Германии** и в филиалах немецких предприятий в других странах их было произведено **127 тыс. тонн**, что составило около 90 % мирового производства красителей.

Из-за этого экономического феномена сведения о **синтетических органических хроматических материалах** в живописи XX в. **практически невозможно** использовать для решения другой важнейшей экспертной задачи — **оценки региональных аспектов создания произведений искусства:**

- принадлежности конкретной стране;
- принадлежности региональной или локальной школе;
- принадлежности кисти отдельных художников.

Однако, помимо крупнейших мировых продуцентов красителей, красок и лаков, существовали более мелкие фирмы, специализировавшиеся на **производстве высококачественных красок и лаков именно для живописи**. В красках этих фирм, как правило, применялись **не индивидуальные синтетические органические хроматические материалы, а их смеси**. На первый взгляд, можно было бы попытаться решить некоторые экспертные задачи о региональной принадлежности произведений живописи XX в., используя сведения об этих смесях.

Однако и для применения этих сведений существуют **практически непреодолимые препятствия:**

- **во-первых**, краски и лаки этих художественных фирм также **очень быстро распространялись по всему миру**;

- **во-вторых**, художественные фирмы держали в **секрете составы своих красок**;
- кроме того, препятствием для решения задач этого типа, связанных с региональной принадлежностью произведений живописи XX в., является отсутствие экспериментальных данных о составе **синтетических органических хроматических материалов** в красочных слоях картин отдельных художников XX в. Поэтому решение экспертных задач, связанных с региональной принадлежностью произведений живописи XX в., — **одна из труднейших проблем экспертизы, включая живопись русского авангарда 1910–1930-х гг.**

Раздел 10

Исследование органических хроматических материалов в произведениях искусства

К сожалению, в целом памятнике или в его отдельных деталях далеко не всегда можно при чисто визуальной оценке отличить наличие органических или неорганических хроматических материалов и/или их смесей, а тем более выявить какие-то более детальные характеристики. Для этого необходимо провести экспериментальные исследования на основе современных научных методов.

Основные задачи, встающие при экспериментальном исследовании органических хроматических материалов в произведениях искусства

Как показано в предыдущих разделах, создание и совершенствование различных типов органических хроматических материалов, а также методы их применения в произведениях искусства явилось одним из важнейших событий в истории технологий и в истории искусства. Поэтому анализ различных особенностей этих материалов в произведениях искусства и даже в предметах повседневной жизни может дать разнообразную и очень ценную информацию, которая касается не только самих органических хроматических материалов, но и объектов, в которых они использовались. Информация об объекте, а особенно в сериях однотипных объектов, содержащих органические хроматические материалы, позволяет решить многие исторические и культурологические задачи.

Для получения максимальной информации, а также чтобы применить эту информацию для решения культурологических и исторических задач, необходимо решить комплекс следующих проблем.

1. Выявить **наличие или отсутствие** органических хроматических материалов в произведении искусства. Наиболее просто эта задача решается в текстиле, в котором волокна и/или нити равномерно окрашены. Очевидно, что в этом случае применялись только органические красители. Однако в текстиле, расписанном вручную или с помощью набоек, эта проблема решается иначе — так, как она решается в живописи. Кроме того, во многих случаях в памятниках присутствуют различные окрашенные вещества, которые не отно-

сятся к красителям, т. е. окрашенным веществам, специально добавленным к неокрашенным материалам, чтобы придать им окраску в процессе хромогенации.

2. Отнести красители, использованные для приготовления органических хроматических материалов в данном произведении искусства, **к природным или синтетическим красителям.**

3. Оценить **класс, подкласс и индивидуальную природу природного или синтетического красителя**, на основе которого приготовлен конкретный **органический хроматический материал** в исследуемом произведении искусства.

4. Определить тип конкретного этого материала **в соответствии с классификацией**. В текстиле, в котором волокна и/или нити равномерно окрашены, очевидно, что применялась **технология крашения**. Для произведений живописи и прикладного искусства, в которых использовалась технология приготовления краски в форме органических пигментов или цветных лаков, оценить значительно сложнее. Поэтому для органических хроматических материалов во многих произведениях искусства необходимо идентифицировать основные детали технологии приготовления:

- выявить применение протравных катионов;
- выявить использование дополнительных лигандов — *винного камня, танина, протееинов* и других дополнительных соединений, описанных в соответствующих рецептах.

5. Реконструировать возможный сырьевой источник природных красителей, найденных в произведении искусства. Это позволяет провести региональную и хронологическую диагностику

Решение комплекса вышеописанных экспериментальных задач исследования органических хроматических материалов в живописи связано с методическими затруднениями:

1. Исследование органических хроматических материалов в микропробах красочных слоев или цветных лаков — трудная методическая проблема, связанная с необходимостью применения разнообразного современного научного оборудования для изучения микроколичеств органических материалов.

2. Очень трудно найти эталонные синтетические красители второй половины XIX — первой половины XX в. (так называемые «исторические» красители), которые необходимы для установления свойств синтетических материалов в конкретных произведениях искусства этого периода. До настоящего времени выпущены уже тысячи индивидуальных красителей и пигментов, относящихся к десяткам разных химических классов. Очевидно, что их идентифи-

кация в произведениях искусства — весьма трудная методическая задача. Интерпретация результатов экспериментальных исследований затруднена для синтетических материалов из-за наличия серий близких по химическому строению синтетических красителей.

Поэтому однозначно и со всей полнотой решить вышеописанные задачи, связанные с исследованием в произведениях искусства, могут только аналитические подразделения крупнейших исследовательских институтов, музеев или реставрационных организаций. Тем не менее, используя сравнительно простые экспериментальные методы, можно достаточно надежно оценить класс и/или подкласс синтетического красителя, а также оценить технологию приготовления конкретных органических хроматических материалов в произведениях искусства.

В настоящее время в мировой исследовательской практике для решения этой задачи приняты два основных подхода, каждый из которых имеет определенные достоинства и недостатки.

Первый подход — это оценка только химического класса красителя в органических хроматических материалах. Методически это более простая задача, чем определение индивидуальных красителей. Сведения о классе красителей хотя и позволяют только приблизительно оценить нижнюю хронологическую границу возможного времени создания произведения искусства, но все же могут дать важную хронологическую и региональную информацию о нем.

Второй подход — это идентификация индивидуальных хроматических материалов и технологии приготовления органических хроматических материалов.

Информация об индивидуальном красителе значительно более эффективна для хронологических оценок, так как позволяет в принципе оценить время создания картины со значительно большей точностью. Однако методически индивидуальное определение красителей значительно более сложная задача, чем оценка класса. Одним из ключевых факторов, затрудняющих индивидуальное определение, является отсутствие эталонных красителей.

Как известно, в настоящее время для идентификации органических хроматических материалов в материалах памятников используются две группы методов — неразрушающие методы и методы лабораторного анализа, для проведения которого необходим отбор микропроб из изучаемого объекта.

Необходимо отметить, что почти все методы экспериментального исследования органических хроматических материалов зави-

сят от того, является ли произведение искусства или любой другой объект материальной культуры **музейным** или **археологическим**:

- под **музейным** подразумевается произведение искусства или объект материальной культуры, который с момента его создания и до вхождения в музейную коллекцию постоянно находился в воздушной среде и не подвергался действию «вневоздушных» агрессивных факторов (прежде всего, никогда не находился в почве или в закрытом саркофаге);
- **археологическим** в данной работе называется объект, который до того, как он попал в музейную или частную коллекцию, значительное время пребывал в условиях почвы или закрытых саркофагах.

Методы исследования органических хроматических материалов можно разделить на две группы — неразрушающие методы и методы, требующие отбора проб.

Неразрушающими называются экспериментальные методы идентификации материалов живописи, не требующие отбора микропроб **красочного или лессировочного слоя**. Очевидно, что с помощью любых «неразрушающих» методов можно проанализировать органические хроматические материалы только на достаточно обширном участке, площадь которого определяется размерами выносного измерительного датчика соответствующего прибора.

Лабораторные методы исследования органических хроматических материалов, **требующие отбора микропроб**, можно поделить на две группы:

1) исследование органических хроматических материалов непосредственно в микропробе ***in situ*** (без дополнительного выделения органических хроматических материалов);

2) исследование органических хроматических материалов **в экстрактах** из микропробы. Для такого исследования компоненты **органических хроматических материалов** (красители, протравные катионы, дополнительные лиганды) предварительно экстрагируются из микропроб произведений искусства, а затем нужные компоненты изучаются в экстрактах различными методами. Эти методы принципиально не отличаются от методов, применяемых для микроанализа в органической химии.

Приготовление экстрактов из микропроб произведений искусства, содержащих органические хроматические материалы

Если после отбора микропробы из произведения искусства невозможно решить задачи исследования **органических хроматических материалов** с помощью методов анализа *in situ*, то приходится предварительно извлекать органические хроматические материалы или их отдельные компоненты (красители, протравные катионы или дополнительные лиганды) с помощью различных экстрагентов, чтобы перевести их в экстракт. Чаще всего экстрагируются основные компоненты **органических хроматических материалов** — красители. Но иногда важно выявить в экстракте и другие компоненты — протравные катионы, винный камень, танин, протеины.

Экстракция компонентов **органических хроматических материалов** из микропроб — непростая методическая задача. В процессе экстракции возникают некоторые проблемы, осложняющие последующие экспериментальные исследования компонентов **органических хроматических материалов** и интерпретацию результатов этих исследований:

1. В микропробе, помимо компонентов **органических хроматических материалов, содержатся и другие материалы**, присутствующие в произведении искусства и способные выделяться из микропробы тем же экстрагентом — органические связующие, растворимые соли и др. Кроме того, в микропробах произведений искусства могут содержаться загрязнения, а также продукты деструкции самих **хроматических материалов** или сопутствующих материалов. Естественно, что предпочтительны экстрагенты, избирательно выделяющие нужные компоненты **органических хроматических материалов**, например, красители и неэкстрагирующие другие нежелательные материалы из микропробы.

2. Для выделения красителей из **органических хроматических материалов** или из других материалов произведения искусства необходимо разрушить связь красителя с другими компонентами, например, с протравными катионами или дополнительными лигандами — винным камнем, танином, липидами, протеинами текстильных волокон или цветных лаков. Однако некоторые экстрагенты, широко применяемые для выделения красителей из **органических хроматических материалов**, например, 10% водный раствор соляной кислоты, могут в процессе экстракции разрушать

красители: например, удалить из красителя карбоксильные группы и молекулы сахара, превращая тем самым красители-гликозиды в красители-агликоны. Поэтому для корректной оценки состава красителей в **органических хроматических материалах** важно использовать экстрагенты, которые, с одной стороны, эффективно разрушают связь красителя с компонентами и с другими материалами произведения искусства, но, с другой стороны, не разрушают красителей. Выбор экстрагента зависит от природы **органических хроматических материалов**, т. е. являются ли они окрашенным текстильным волокном, органическим пигментом или цветным липидным либо цветным протеиновым лаком.

Исследование красителей и других компонентов органических хроматических материалов в экстрактах

После выделения красители или другие нужные компоненты можно изучать в экстрактах последовательно или параллельно различными экспериментальными методами. Ниже описаны наиболее эффективные методы, применяемые в практике современных лабораторных подразделений, изучающих произведения искусства и, прежде всего, красители из них.

Спектрофотометрия

С помощью этого метода можно оценивать природу органических хроматических материалов по спектрам пропускания и отражения. Спектрофотометрия является одним из самых универсальных методов в живописи.

В настоящее время существуют спектрофотометры с выносным датчиком, которые позволяют регистрировать спектры отражения сравнительно небольших участков на поверхности живописи. С помощью такого прибора можно получить спектры отражения любых окрашенных участков произведения искусства, в которых предполагается наличие органических хроматических материалов, не разрушая их. При наличии достаточного количества эталонных спектров отражения можно оценить или точно идентифицировать природу конкретных материалов из различных участков живописи.

Для изучения микропроб *in situ* используется микроспектрофотометрия. В этом методе микроскоп соединен с монохроматором и устройством, регистрирующим непосредственно на поверхности

микропробы спектры поглощения и/или отражения **отдельных частиц** органических хроматических материалов. Регистрация этих спектров проводится с помощью специального микроспектрофотометра. С помощью микроскопа, обладающего устройством для выделения отдельных частиц материалов в микропробе, можно зарегистрировать спектры поглощения и/или отражения этой частицы. По спектрам поглощения и/или отражения можно идентифицировать красители, а также решать и другие задачи.

Микропробу из произведения искусства обычно предварительно специально подготавливают:

1) готовят поперечный шлиф микропробы, в котором индивидуальные частицы органических хроматических материалов видны значительно лучше при соответствующем увеличении микроскопа, а затем регистрируют спектры отражения этих частиц;

2) готовят «раздавленные» иммерсионные препараты из целой микропробы или отдельной ее части — так, чтобы отдельные частицы материала не перекрывались другими материалами микропробы, а затем наблюдают их в проходящем свете. Для индивидуальных частиц регистрируют спектры поглощения.

Очень широко используется спектрофотометрия для определения красителей в экстрактах. Идентификация красителей происходит по спектрам поглощения этих красителей в экстрактах, зарегистрированных в ультрафиолетовой и/или видимой областях 200–800 нм. Существенно увеличивает эффективность спектрофотометрии регистрация не только спектров поглощения самих красителей при нейтральных рН, но также и их производных, например, **фенолят-анионов**, которые образуются при ионизации гидроксильных групп красителей в щелочной среде, а также **комплексных соединений красителей с катионами** (Al, Mg и др.), в которых спектры поглощения красителей существенно изменяются по сравнению со спектрами чистых красителей.

Важным преимуществом метода спектрофотометрии является простота количественной оценки содержания красителя в экстракте. В соответствии с законом Бугера — Ламберта — Бера: $A = \lg I_0/I = \varepsilon Cl$, где A — оптическая плотность максимума спектра поглощения; I_0 и I — интенсивности световых лучей соответственно до и после прохождения кюветы с раствором красителя; C — концентрация раствора (моль/литр); l — **толщина кюветы** (см); ε — молярная экстинкция, характерная для каждого красителя. Таким образом, концентрация красителя пропорциональна оптической плотности максимума спектра поглощения. Для практических

целей при измерении концентрации красителя C в экстракте или растворе готовят серию разведений эталонного красителя, регистрируют их спектры поглощения и измеряют величины A для максимумов этих спектров, а затем строят градуировочную кривую в координатах A/C . После этого, измерив величину A в спектре того же красителя в экстракте, по градуировочной кривой определяют величину C .

Если в экстрактах присутствуют примеси веществ, которые поглощают в тех же областях видимого и/или ультрафиолетового спектра, что и изучаемые красители, то это, естественно, искажает результаты спектрофотометрии красителей.

Естественно, что для корректной идентификации красителей в экстрактах микропроб ОХМ по спектрам поглощения необходимо обладать коллекцией спектров поглощения эталонных красителей.

Спектрофлуориметрия

С помощью этого метода можно оценивать природу органических хроматических материалов по спектрам флуоресценции или спектрам возбуждения флуоресценции. Флуоресценция возникает при освещении соответствующих участков живописи ультрафиолетовым светом. Очевидно, что этим методом можно определить только такие материалы, которые флуоресцируют в красочных слоях или в лессировочных цветных лаках под действием ультрафиолета. В настоящее время существуют спектрофлуориметры с выносным датчиком, которые позволяют регистрировать спектры флуоресценции и/или спектры возбуждения флуоресценции сравнительно небольших участков поверхности произведения искусства. С помощью такого прибора можно получить соответствующие спектры всех участков красочных слоев или цветных лаков живописи. Естественно, что предварительно проводится освещение УФ-излучением произведения живописи в целом, так что исследователь может визуальнo оценить, на каких участках поверхности живописи наблюдается по крайней мере видимая флуоресценция. При наличии достаточного количества эталонных спектров флуоресценции можно оценить или точно идентифицировать природу конкретных органических хроматических материалов из различных участков произведения искусства. Данные о флуоресценции многих синтетических красителей приводятся в соответствующих справочниках.

По спектрам возбуждения флуоресценции можно реконструировать спектры поглощения соответствующих материалов, которые

значительно более информативны для идентификации синтетических органических материалов, чем спектры отражения, регистрируемые методом спектрофотометрии.

К сожалению, использование флуоресценции как неразрушающего метода связано с некоторыми принципиальными ограничениями, предопределенными природой флуоресценции:

- если в исследуемой детали произведения искусства наряду с органическими хроматическими материалами присутствуют также и парамагнитные катионы (железа, меди, марганца и др.), то происходит тушение флуоресценции;
- если концентрация красителей в органических хроматических материалах достаточно велика, например, в органических пигментах, то может происходить концентрационное тушение флуоресценции;
- если наряду с органическими хроматическими материалами на изучаемом участке произведения искусства присутствуют другие люминесцирующие вещества, то это затрудняет интерпретацию результатов флуоресцентного анализа. Однако одновременная регистрация спектров флуоресценции и спектров возбуждения флуоресценции позволяет разделить спектры флуоресценции синтетических органических хроматических материалов и покровного лака на поверхности живописи.

Эти методы наиболее эффективны в качестве неразрушающих методов исследования в произведениях искусства. Однако для исследования органических хроматических материалов в живописи применяются и другие неразрушающие методы.

Идентификация красителей в экстрактах данным методом происходит по спектрам флуоресценции или по спектрам возбуждения этих красителей в экстрактах, зарегистрированным в ультрафиолетовой и/или видимой областях 200–800 нм. Спектрофлуориметрия весьма эффективна для идентификации красителей из ОХМ в экстрактах для многих природных и синтетических красителей. Как и в случае спектрофотометрии, существенно увеличивает эффективность спектрофлуориметрии регистрация спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции красителей при нейтральных и щелочных рН, а также и их комплексов с катионами металлов — Al, Mg и др.

Очень важным преимуществом спектрофлуориметрии является возможность избирательной регистрации красителя в присутствии в экстракте других окрашенных и/или флуоресцирующих компонентов микропробы.

Другим важным преимуществом метода спектрофлуориметрии является его высокая чувствительность. По крайней мере, чувствительность метода спектрофлуориметрии на 2–3 порядка выше, чем для метода спектрофотометрии.

Естественно, что для корректной идентификации красителей в экстрактах микропроб органических хроматических материалов по спектрам поглощения необходимо обладать коллекцией спектров флуоресценции и спектров возбуждения эталонных красителей в соответствующих растворителях. Еще лучше в одинаковых условиях регистрировать эти спектры для изучаемых и эталонных красителей.

Так же как и для спектрофотометрического метода, интенсивность максимумов спектра флуоресценции пропорциональна содержанию красителя-люминофора, но только для сравнительно низких концентраций люминофоров, специфических для каждого красителя-люминофора. При более высоких концентрациях происходит «концентрационное тушение флуоресценции», в результате которого интенсивность максимумов флуоресценции сначала перестает зависеть от концентрации люминофора, а затем начинает падать с ростом концентрации люминофора.

Рентгенофлуоресцентный анализ

Этот неразрушающий метод наиболее эффективен для определения органических хроматических материалов, содержащих в структуре их молекул **катионы металлов**. К ним относятся текстиль, окрашенный протравными красителями, и природные органические хроматические материалы в форме пигментов и цветных лаков, приготовленных в форме комплексных соединений красителей и протравных катионов с другими лигандами. Кроме того, к ним относятся также и металлокомплексные и фталоцианиновые синтетические органические хроматические материалы. Однако для успешной идентификации таких материалов в красочных слоях живописи важно, чтобы красочные слои не содержали минеральных пигментов с теми же катионами металлов (Cu, Cr, Mg и др.).

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия, Раман-спектроскопия)

Если какой-либо материал, в том числе и органический хроматический материал, осветить лучом соответствующего лазера, то при взаимодействии лазерного луча и материала происходит ком-

бинационное (рамановское) рассеяние этого луча. Спектр комбинационного рассеяния характеристичен для каждого материала и, так же как и инфракрасный спектр, зависит от набора колебаний в данном материале. Поэтому наборы пиков в Рамановских спектрах и ИК-спектрах частично совпадают. По КР-спектрам можно идентифицировать органические хроматические материалы, а также решать и другие задачи.

КР-спектроскопия применяется в качестве неразрушающего метода для идентификации органических хроматических материалов в живописи. КР-спектрометр позволяет регистрировать спектры органических хроматических материалов на небольших участках живописи и по этим спектрам определять природу соответствующих материалов. Покровные лаки на поверхности живописного произведения, как и в случае спектрофлуориметрии, являются мешающим фактором для корректной регистрации КР-спектров.

Метод КР-спектроскопии становится все более популярным в практике современного научного исследования микропроб произведений искусства. Это обусловлено следующими причинами:

- в настоящее время соответствующие фирмы-производители выпускают оборудование, в котором микроскоп соединен с соответствующими приборами, регистрирующими КР-спектры отдельных микрочастиц в микропробе размером до 5 мкм;
- с помощью микроскопа для КР-спектроскопии в той же микропробе можно изучать не только органические хроматические материалы, но также и другие компоненты произведений искусства — минеральные компоненты, органические связующие, лаки, материалы волокон и др.;
- с помощью КР-микроскопа можно изучать частицы материалов не только на поверхности микропроб, но также и на глубине до 100 мкм.

К сожалению, если частицы изучаемых материалов в микропробе обладают люминесценцией, то она мешает регистрации спектров комбинационного рассеяния. Однако в современных установках обычно присутствует несколько лазеров, что позволяет выбрать такой лазер, который не вызывает люминесценцию изучаемого материала.

Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия)

Идентификация органических хроматических материалов с помощью этого метода проводится по ИК-спектрам в области $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$. В ИК-спектрах регистрируются наборы частот различных колебаний функциональных групп красителей. В настоящее время наиболее эффективны ИК-спектрофотометры с Фурье-преобразованием.

В современных лабораториях используются **два основных подхода** в ИК-спектроскопии микропроб с органическими хроматическими материалами.

Первый подход возможен, если оборудование для ИК-спектроскопии укомплектовано ИК-микроскопом. В этом случае не требуется дополнительная подготовка микропробы. Объектив микроскопа фокусируется на микропробу, а затем с помощью специального устройства на поверхности пробы выбирается участок, для которого регистрируется его спектр отражения. Этот подход к ИК-спектроскопии наиболее эффективен из-за простоты и возможности локального индивидуального анализа различных материалов в одной микропробе.

Второй подход применяется, если в оборудовании для ИК-спектроскопии отсутствует инфракрасный микроскоп. В этом случае используется «классический» подход:

1. Пробу с органическим хроматическим материалом предварительно растирают до мелкодисперсного состояния.

2. ИК-спектры микропробы (или ее части) регистрируют на ИК-спектрометрах в трех основных вариантах:

- проба смешивается с порошком бромида калия, дополнительно растирается и из этой смеси с помощью специального пресса готовится таблетка, после чего с этой таблетки регистрируют ИК-спектры;
- порошок из растертой пробы смешивается с обычным или фторированным вазелиновым маслом, дополнительно растирается и наносится на пластинку из бромида калия, прозрачную в области $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$;
- на приставках нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) регистрируется ИК-спектр отражения пробы.

Вариант 1 дает лучшее разрешение ИК-спектров в области $2000\text{--}200\text{ см}^{-1}$, но из-за присутствия воды в КВг очень трудно получить в ИК-спектрах пики валентных колебаний гидроксидов --OH в области $4000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$.

Вариант 2 дает хорошее разрешение пиков валентных колебаний гидроксидов –ОН в области 4000–2000 см⁻¹, но присутствие связей С–Н в вазелиновом масле дает нежелательные дополнительные пики в ИК-спектрах красителей в области 3000–2700 см⁻¹, а также в области 1500–1400 см⁻¹.

Вариант 3 дает некоторое искажение интенсивностей полос поглощения, а диапазон записи спектров зависит от природы рабочего кристалла в приставке НПВО.

Набор пиков в ИК-спектрах органических хроматических материалов соответствует набору функциональных групп в молекулах красителей. По набору функциональных групп можно оценить класс или подкласс синтетических органических хроматических материалов, а при благоприятных условиях — точно их идентифицировать. Поэтому ИК-спектроскопия — это классический метод функционального анализа органических хроматических материалов. Этот метод — один из самых эффективных для определения природы красителей, содержащихся в микропробах живописи.

Класс или подкласс **органических хроматических материалов** определяется по наличию характеристических пиков в ИК-спектрах, связанных с самой важной функциональной группой, присутствующей во всех красителях этих классов или подклассов. **Индивидуальные материалы** определяются по набору остальных функциональных групп, характерных для молекул конкретных красителей из этих классов или подклассов.

Микрохимические методы

Вышеописанные методы экспериментального исследования **органических хроматических материалов** в микропробах живописи доступны практически только крупным аналитическим лабораториям. Микрохимические методы, конечно, не дают столь точной, надежной и полной информации, как вышеописанные методы, но все же из-за простоты, дешевизны и высокой скорости давно проверенные и испытанные методы до сих пор применяются для анализа. Основная сфера применения микрохимических методов — это предварительная оценка присутствия и природы **органических хроматических материалов** в микропробе, а также экспресс-анализ этих хроматических материалов.

Хроматографические методы

В настоящее время хроматографические методы широко применяются для идентификации органических красителей.

Основной принцип хроматографии красителей — это разделение смеси красителей в жидкой или газообразной фазе с помощью соответствующих сорбентов за счет отличий в сродстве красителей к сорбенту, зависящих также от состава жидкой или газообразной фазы. Например, если в хроматографическое устройство с порошкообразным твердым носителем-сорбентом поместить раствор, содержащий смесь нескольких красителей и/или сопутствующих веществ, а затем через это устройство пропустить элюент (смесь растворителей), то красители за счет отличий в сродстве к сорбенту и жидкому элюенту будут по-разному распределяться между сорбентом и жидкой фазой. В результате за счет разных скоростей передвижения красителей с потоком элюента на выходе хроматографического устройства произойдет разделение красителей. С помощью регистрирующего устройства можно по различиям в скоростях движения идентифицировать красители в смеси.

Очевидно, что для корректного определения красителей с помощью хроматографии, как и для любого другого экспериментального метода, необходимы соответствующие эталонные красители и эффективные методы регистрации красителей.

В хроматографии применяются разнообразные элюенты и приборы, в которых происходит разделение смесей и **регистрация красителей**.

Для регистрации красителей на выходе хроматографических устройств применяются разные методы:

- по поглощению красителей в ультрафиолетовой или видимой областях;
- по флуоресценции красителей;
- по теплоте красителей.

В настоящее время получили наибольшее распространение **следующие варианты хроматографии с многочисленными разновидностями:**

- 1) тонкослойная хроматография;
- 2) газовая хроматография;
- 3) высокоэффективная жидкостная хроматография;
- 4) гель-фильтрация;
- 5) пиролитическая хроматография⁴
- 6) хромато-масс-спектропия.

Тонкослойная хроматография (ТСХ, TLC)

Носитель-сорбент наносится в виде двумерного тонкого слоя на какую-либо нейтральную подложку в виде пластинки. Затем через пластинку пропускается жидкий элюент, обычно состоящий из смеси растворителей. Для подложек используются пластинки из алюминия, стекла, полимера. В качестве носителей-сорбентов применяются мелкодисперсные неорганические и органические материалы, содержащие функциональные группы, способные взаимодействовать с красителями: силикагель и его разновидности, кизельгур, оксиды и гидроксиды алюминия, полиамид и другие мелкодисперсные полимеры, целлюлоза и ее модификации (карбоксиметилцеллюлоза, ацетилцеллюлоза и др.).

В обычном исследовательском варианте на стартовую линию хроматографической пластинки наносятся экстракты из органических хроматических материалов, в которых содержатся смеси красителей. На эту же стартовую линию наносятся растворы эталонных красителей, наличие или отсутствие которых предполагается выявить в изучаемых экстрактах. Экстракты и эталонные растворы наносятся по каплям на стартовую линию (приблизительно 1 см от нижнего края пластинки) с помощью специальной пипетки. После нанесения каждой капли пластинка подсушивается. Число капель экстракта зависит от содержания красителей.

Затем пластинка погружается в слой элюента, обычно находящегося в стеклянной хроматографической камере. Уровень слоя элюента в камере находится ниже стартовой линии. Хроматографическая камера после этого закрывается специальной хорошо притертой крышкой. Элюент поднимается по тонкому слою хроматографической пластинки. Хроматографический процесс заканчивается, когда «самые быстрые» красители доходят до финишной линии, которая находится на расстоянии около 1 см от верхнего края хроматографической пластинки.

За счет избирательного взаимодействия различных красителей с сорбентом и элюентом красители с разной скоростью перемещаются при движении элюента от старта к финишу и поэтому происходит разделение красителей по ходу элюента. После окончания хроматографического процесса пластинку высушивают, а затем обрызгивают растворами проявителей, придающих красителям на хроматограмме специфические свойства. Обычно в качестве проявителей при анализе природных красителей методом ТСХ используются растворы ацетата магния и треххлористого алюминия. На хроматограммах красители определяют по цвету и/или по флуорес-

ценции их пятен, а также по величинам R_f (отношению расстояния от стартовой линии до точки расположения пятна красителя к расстоянию от стартовой до финишной линии).

Преимуществом метода ТСХ является простота, дешевизна и универсальность, а также возможность одновременно проводить хроматографию нескольких экстрактов. Эти факторы особенно важны при проведении массовых исследований. Недостатком метода ТСХ являются сложности регистрации результатов хроматографического процесса и количественного определения красителей в смесях.

Газовая хроматография (ГХ, GC)

Необходимым условием для применения этого хроматографического метода является достаточно высокая летучесть компонентов смеси, наличие или отсутствие которых необходимо выявить в изучаемом экстракте из органических хроматических материалов. Если компоненты изучаемых смесей не являются летучими соединениями, из них получают летучие производные.

Мелкодисперсный сорбент помещается в специальную колонку. На старт колонки наносится изучаемый экстракт. После этого через колонку пропускается элюент в газообразной форме. Поток газа на выходе из колонки пропускается через регистрирующее устройство. За счет избирательного взаимодействия различных красителей в летучей форме с сорбентом и газообразным элюентом красители с разной скоростью перемещаются по колонке при движении элюента от старта к выходу, и поэтому происходит разделение красителей по ходу элюента. В результате регистрирующее устройство вычерчивает кривую зависимости интенсивности красителей от времени их выхода из колонки. Предварительно колонка с данными сорбентом и элюентом калибруется с помощью эталонных красителей.

Преимуществом ГХ является сравнительно высокая скорость анализа и возможность корректной регистрации результатов анализа красителей в изучаемом экстракте. Недостатком метода ГХ в применении к красителям является необходимость их трансформации в летучую форму. Поскольку практически все природные и синтетические красители при комнатной температуре не летучи, этот недостаток весьма неудобен. Поэтому ГХ для определения красителей применяется сравнительно редко.

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ, HPLC)

При этом хроматографическом методе сорбент-носитель также помещается в колонку. Красители в жидком экстракте или растворе наносятся с помощью специального шприца на старт колонки. Затем через старт в колонку под давлением вводится жидкий элюент. Благодаря высокому давлению скорость движения элюента (а также и передвигающихся вместе с ним по колонке красителей) существенно возрастает по сравнению с обычной жидкостной колоночной хроматографией (без давления). Выход колонки, как и в газовой хроматографии, соединен с регистрирующим устройством. За счет избирательного взаимодействия различных красителей с сорбентом и жидким элюентом красители с разной скоростью движутся в колонке при движении элюента от старта к выходу, и поэтому происходит разделение красителей по ходу движения элюента. В результате регистрирующее устройство вычерчивает кривую зависимости интенсивности изучаемых красителей от времени их выхода из колонки. Предварительно колонка с данными сорбентом и элюентом калибруется с помощью эталонных красителей.

Метод ВЭЖХ обладает следующими преимуществами:

1. Характерной чертой метода является его универсальность:
 - практически все красители растворимы в каких-то растворителях при комнатной температуре;
 - почти для любых смесей красителей можно подобрать набор сорбента и элюента, в котором произойдет разделение этих красителей.

2. Метод дает возможность регистрировать результаты хроматографии красителей.

3. Метод позволяет количественно оценивать содержание красителей в экстрактах.

Недостатком метода является необходимость сложного и дорогостоящего оборудования, с чем связана сравнительно высокая стоимость одного анализа. Это является отрицательным фактором, особенно при массовых исследованиях красителей в экстрактах из органических хроматических материалов.

Хромато-масс-спектрометрия

В тех случаях, когда состав красителей в смеси неизвестен, целесообразно использовать хроматограф, совмещенный с масс-спектрометром. Такой комплексный метод называется хромато-масс-спектроскопией.

Сначала экстракт со смесью красителей предварительно разделяется на группы с помощью ВЭЖХ. Затем каждая группа красителей подается в масс-спектрометр, где она бомбардируется электронами или ионами. В результате молекулы красителей распадаются на осколки, для которых с помощью масс-спектроскопии определяются молекулярные массы. Сведения о наборе молекулярных масс осколков позволяют идентифицировать красители или оценить их принадлежность к определенным классам.

Хромато-масс-спектроскопия обладает следующими преимуществами.

1. Возможность двойного разделения по двум независимым признакам:

- по степени взаимодействия с сорбентом и элюентом в хроматографической колонке;
- по набору молекулярных масс осколков, возникающих из молекулы красителя после ее распада.

2. Возможность анализировать соединения, в том числе красители неизвестной природы.

3. Возможность регистрации результатов хроматографического и масс-спектроскопического анализов экстракта красителей из ОХМ.

Недостатком хромато-масс-спектроскопии является необходимость сложного и дорогостоящего оборудования, с чем связана сравнительно высокая стоимость одного анализа. Это является отрицательным фактором, особенно при массовых исследованиях.

Другие лабораторные аналитические методы

Помимо описанных основных методов исследования красителей органических хроматических материалов в микропробах живописи, возможно применение и других экспериментальных методов. Эти методы в настоящее время пока еще не нашли широкого применения в практике исследования произведений искусства. Они скорее исключение, чем правило. Тем не менее полезно познакомиться с основными принципами этих методов, а также с теми аналитическими возможностями, которые они, по крайней мере потенциально, имеют при исследовании органических хроматических материалов, и красителями из них.

Анализ показателей преломления частиц органических хроматических материалов

Для различения близких по природе красителей, но неодинаковых по технологии приготовления видов **органических хроматических материалов**, особенно в форме органических пигментов и цветных лаков, целесообразно определять или приближенно оценивать показатели преломления (рефрактивные индексы, « n ») частиц. Основная методическая идея для определения рефрактивных индексов состоит в следующем. Частицы изучаемых органических пигментов с неизвестным показателем преломления $n_{\text{ч}}$ помещаются на предметное стекло, покрываются покровным стеклом и готовится «временный иммерсионный препарат» — в пространство между предметным и покровным стеклом последовательно помещают различные эталонные жидкости с известными показателями преломления $n_{\text{ж}}$. Затем величины $n_{\text{ч}}$ и $n_{\text{ж}}$ сравниваются. Для этого после введения жидкости с какой-то известной величиной $n_{\text{ж}}$ объектив микроскопа сначала фокусируется на изучаемой частице. При использовании объектива с достаточно большим увеличением (40X; 60X; 90X) на границе частицы и жидкости видна более светлая полоска («полоска Бекке»). После этого расстояние между частицей и объективом увеличивают и наблюдают за движением «полоски Бекке»:

- если **величина $n_{\text{ч}}$ больше**, чем **величина $n_{\text{ж}}$** , то «полоска Бекке» при увеличении расстояния будет двигаться **в сторону частицы пигмента**;
- если **величина $n_{\text{ч}}$ меньше**, чем **величина $n_{\text{ж}}$** , то «полоска Бекке» при увеличении расстояния будет двигаться **в сторону жидкости**.

При уменьшении расстояния между препаратом и объективом движения «полоски Бекке» будут **в обратном порядке**:

- если **величина $n_{\text{ч}}$ больше**, чем **величина $n_{\text{ж}}$** , то «полоска Бекке» при увеличении расстояния будет двигаться **в сторону жидкости**;
- если **величина $n_{\text{ч}}$ меньше**, чем **величина $n_{\text{ж}}$** , то «полоска Бекке» при увеличении расстояния будет двигаться **в сторону частицы пигмента**.

Если **величина $n_{\text{ч}}$ равна величине $n_{\text{ж}}$** , то «полоска Бекке» **исчезает**, а при изменении расстояния между препаратом и объективом «полоска Бекке» **не будет вновь появляться**.

После сравнения величин $n_{\text{ч}}$ и $n_{\text{ж}}$ в одной эталонной жидкости эта жидкость отсасывается из «временного иммерсионного препа-

рата» с помощью фильтровальной бумаги, а затем в этот препарат вносят другую эталонную жидкость с другой величиной $n_{жс}$. Чтобы определить величины $n_{ч}$, необходимо повторять эту процедуру и менять эталонные жидкости с различными величинами $n_{жс}$ до тех пор, пока величина $n_{ч}$ не сравняется с величиной $n_{жс}$.

Предварительную оценку величины $n_{ч}$ для частиц органических пигментов можно сделать в постоянном иммерсионном препарате с высохшим пихтовым или канадским бальзамом, в котором величина $n_{жс}$ составляет 0,14567.

Оценка наличия «плеохроизма» в частицах органических хроматических материалов

При взаимодействии с протеиновыми компонентами в частицах некоторых органических хроматических материалов, например, в органических пигментах или в окрашенных текстильных волокнах, красители могут располагаться не в случайном порядке, а оказаться упорядоченными относительно осей или плоскостей молекул протеинов. Если плоскости молекул красителя в этих упорядоченных структурах параллельны, то при микроскопии частиц в поляризационном микроскопе можно наблюдать специфический оптический эффект, называемый «плеохроизмом».

Если наблюдать частицы органических хроматических материалов в иммерсионном препарате при параллельных поляризаторе и анализаторе, то при выполнении вышеописанных условий в частицах будут меняться цвет и/или интенсивность окраски при вращении столика с препаратом, когда изменяются углы между плоскостями молекул красителей в частице органических хроматических материалов и плоскостями поляризации проходящего света в микроскопе.

Электрофорез

В этом методе красители помещают в какой-либо гель, например в акриламидный гель, а затем, варьируя величины pH, ионизируют функциональные группы красителей. Поскольку большинство природных красителей содержит фенольные гидроксильные группы, то, повышая pH до 10, можно получить фенолят-анионы, хорошо растворимые в среде геля. Затем к противоположным сторонам бокса с гелем в виде плоской прямоугольной коробки, в котором красители помещены на стартовой линии бокса с гелем, подается высокое электрическое напряжение. Под действием электрического напряжения фенолят-анионы красителя в геле начинают двигаться

к аноду, находящемуся на стороне бокса с **гелем, противоположной стартовой линии**. Этот процесс называется **электрофорезом**.

Скорость движения фенолят-анионов будет зависеть от следующих факторов:

- величины заряда, которая определяется числом гидроксильных и карбоксильных групп в молекуле красителя;
- молекулярной массы красителя;
- формы молекулы красителя;
- типа геля.

В результате различия скоростей разные красители, нанесенные на одну стартовую линию, после выключения напряжения окажутся на разном расстоянии от нее. Если на стартовую линию бокса с гелем нанести экстракт из **органических хроматических материалов**, содержащий смесь красителей (или смесь красителей и других компонентов, присутствующих в том же экстракте), то с помощью электрофореза **можно разделить разные красители**, а также разделить **красители и другие компоненты**. Естественно, что неокрашенные компоненты необходимо визуализировать с помощью соответствующих реагентов, придающих этим компонентам окраску или флуоресценцию.

Ядерный магнитный резонанс на различных парамагнитных ядрах атомов, входящих в состав молекул красителей (^1H , ^{13}C , ^{14}N)

Ядра таких парамагнитных атомов, как водород (^1H), азот (^{14}N) или изотоп углерода (^{13}C), обладают вращательным моментом (спином) и, следовательно, квантованным магнитным моментом. Если молекулы, содержащие эти атомы, поместить в постоянное магнитное поле, то произойдет расщепление магнитного момента на два или несколько квантовых уровней. Различие в энергиях между квантовыми уровнями зависит от величин этого момента и значений постоянного магнитного поля. Если затем на красители с парамагнитными ядрами подать переменное магнитное поле, то выше-названные ядра начнут поглощать энергию переменного поля, когда величина энергии между уровнями будет соответствовать определенной частоте переменного поля. Такой эффект избирательного поглощения называется ядерным магнитным резонансом (ЯМР). При наличии соответствующего оборудования для каждого вещества, содержащего атомы с парамагнитными ядрами, можно зарегистрировать спектр ЯМР. Частота, при которой регистрируется этот

спектр, а также тонкая и сверхтонкая структура спектров зависят от структуры молекул, от набора и местоположения заместителей. На современных приборах ЯМР имеется множество методических модификаций, благодаря которым можно получать разнообразную информацию как о самих молекулах, так и об их окружении в растворах и в твердом состоянии. Поэтому метод ЯМР является в настоящее время одним из самых эффективных методов тонкого анализа органических соединений, в том числе красителей.

К сожалению, этот метод сравнительно редко применяется для анализа красителей в реальных **органических хроматических материалах** из произведений искусства, поскольку для такого анализа необходимы максимально чистые красители, не содержащие других соединений. Это условие редко выполняется при исследовании микропроб из произведений искусства.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

В качестве парамагнитных объектов в методе ЭПР выступают электроны оболочек атомов и молекул. В соответствии с квантовой теорией, электроны в оболочках атомов обладают вращательным моментом (спином), причем на одной электронной оболочке могут находиться только два электрона с противоположным направленным спином (спаренные электроны). Если в электронных оболочках атомов или молекул присутствуют только спаренные электроны, то такие атомы или молекулы не имеют магнитного момента и не парамагнитны. Однако в некоторых ситуациях атомы или молекулы могут содержать в электронных оболочках электроны с неспаренным спином, т. е. только один электрон с uncompensated спином. Такие ситуации возникают в следующих случаях:

- в ионах переходных атомов переменной валентности (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и др.);
- в свободных радикалах;
- в ионах любых соединений, полученных химическим или фотохимическим путем.

Если поместить атомы или молекулы с неспаренными электронами в постоянное магнитное поле, то в таких атомах или молекулах возникнут два или несколько квантовых электронных энергетических уровня, подобно тому, как это описано выше для парамагнитных ядер. Если затем к этим атомам или молекулам приложить переменное магнитное поле, то при некоторой частоте, соответствующей различиям в энергии квантовых уровней, произойдет резо-

нансное поглощение энергии переменного магнитного поля неспаренными электронами соответствующих атомов или молекул. Этот эффект называют электронным (спиновым) парамагнитным резонансом (ЭПР). При наличии соответствующих приборов можно зарегистрировать спектр ЭПР. Частота, при которой происходит эффект ЭПР, а также его тонкая и сверхтонкая структура зависят от природы атомов и молекул, содержащих неспаренные электроны. Поэтому метод ЭПР в настоящее время — эффективный метод анализа различных парамагнитных веществ, прежде всего наиболее важных из них — свободных радикалов и ионов.

Для стабилизации таких нестабильных парамагнитных веществ, как свободные радикалы и ионы, их помещают в специальные устройства, где можно поддерживать очень низкую температуру, например, в жидкий азот.

При анализе красителей метод ЭПР применяется сравнительно редко, поскольку их молекулы не парамагнитны. Однако если химическим или фотохимическим путем получить ион красителя при низкой температуре, то для каждого ионизованного красителя можно получить индивидуальный спектр ЭПР и по тонкой и сверхтонкой структуре спектра определить природу красителя. Кроме того, для применения метода ЭПР существуют и другие ограничения, связанные с необходимостью предварительного выделения максимально чистых красителей, так же как и для метода ЯМР.

Схема исследования различных видов органических хроматических материалов

Для получения максимально полной информации об органических хроматических материалах необходимо проведение экспериментальных исследований. Оптимальные схемы таких исследований хотя и имеют некоторые общие черты, но все же имеют специфические черты для разных типов материалов. В данном разделе описаны такие оптимальные схемы для основных типов органических хроматических материалов, которые созданы на основании многолетних экспериментальных исследований автора и проверены на многих произведениях искусства. Необходимо подчеркнуть, что в этих схемах дана последовательность экспериментальных процедур, позволяющих получить в конкретном объекте максимально полную информацию. Однако если не ставится задача максимально полного изучения органических хроматических материалов в данном объекте, то можно ограничиться лишь изучением

отдельных особенностей или даже только одного свойства, например состава красителей.

1. Выявить наличие или отсутствие органических хроматических материалов в произведении искусства и определить тип в соответствии с классификацией, описанной выше. Наиболее просто эта задача решается в текстиле, в котором волокна и/или нити равномерно окрашены. Очевидно, что в этом случае применялась технология крашения с применением только органических красителей. Однако в текстиле, расписанном вручную или с помощью набоек, эта проблема решается иначе — так, как она решается в живописи. Для произведений живописи и прикладного искусства, в которых использовалась технология приготовления баканов в форме органических пигментов или цветных лаков, тип баканов оценить значительно сложнее. Кроме того, во многих случаях в памятниках присутствуют различные окрашенные вещества, которые не относятся к красителям, т. е. окрашенным веществам, специально добавленным к неокрашенным материалам, чтобы придать им окраску в процессе хромогенации.

2. Отнести красители, использованные для приготовления изучаемого типа органических хроматических материалов в данном произведении искусства, **к природным или синтетическим красителям.**

3. Оценить **класс, подкласс и индивидуальную природу природного или синтетического красителя.**

4. Для многих произведений искусства необходимо идентифицировать основные детали технологии приготовления:

- выявить применение протравных катионов;
- выявить использование дополнительных лигандов — винного камня, танина, протеинов и других дополнительных соединений, описанных в соответствующих рецептах;
- оценить механизм взаимодействия красителей с другими компонентами органических хроматических материалов.

5. Реконструировать возможный сырьевой источник природных красителей, найденных в произведении искусства. Это позволяет провести региональную и хронологическую диагностику.

Схема исследования органических хроматических материалов в окрашенном текстиле

Оценка присутствия авторских красителей в текстиле

Для большинства видов текстиля решение этой задачи не представляет серьезных затруднений.

«Музейный» текстиль

Обычно для музейного текстиля не составляет труда определить наличие или отсутствие окрашенных деталей. Тем не менее даже для такого сравнительно благополучного текстиля не всегда просто оценить наличие или отсутствие авторского крашения.

Следующие причины могут затруднить определение авторского крашения в музейном текстиле:

- выцветание красителей;
- трансформация цветовых характеристик красителей во всем текстильном изделии или в некоторых его частях под действием агрессивных факторов внешней среды или биодеструкторов;
- образование окрашенных продуктов в текстильных волокнах, что, несомненно, влияет на окраску текстиля в целом;
- наличие окрашенных микроорганизмов, осевших на поверхности волокон и нитей текстиля, что также может изменить окраску текстиля.

Чтобы выявить наличие авторской окраски в сильно выцветшем «музейном» текстиле, необходимо найти такие участки текстиля, которые в минимальной степени подвергались действию света — основного деструктора текстиля в воздушной среде. Для этого целесообразно обследовать обратную сторону текстиля или найти складки, внутри которых текстиль не подвергался действию света.

Археологический текстиль

Археологическим текстиль становится после его погребения вместе с владельцем, а также с другими предметами погребального обряда. Во время пребывания в почве текстиль в целом и красители в частности подвергаются действию многочисленных агрессивных факторов:

- почвенных вод, содержащих минеральные и органические кислоты, а также веществ-комплексон, способных эффективно удалять из волокон катионы металлов;
- почвенной микрофлоры, для которой биополимеры текстильных волокон служат пищей;

- почвенных червей, насекомых и их личинок, которые также способны использовать текстильные волокна в качестве пищи;
- промежуточных продуктов распада плоти и сопутствующих органических материалов погребального обряда;
- повышенного содержания солей, в частности солей железа и/или меди, если рядом с текстилем в погребении находились железные и/или медные предметы.

Затруднения при оценке наличия авторских красителей в археологическом текстиле скорее правило, чем исключение. Для оценки наличия авторской окраски в археологическом текстиле возникают две очень трудные методические проблемы, связанные с изменением авторской окраски текстиля в процессе его бытования в почвенных условиях:

- деструкции авторских красителей за счет вышеназванных агентов;
- наложение на авторскую окраску, полученную за счет крашения авторскими красителями, дополнительных окрашенных веществ (хромогенов), возникающих из-за естественных процессов разложения и вторичного синтеза «нетекстильных материалов» в погребениях.

Наиболее важным фактором, определяющим в большинстве случаев исчезновение и/или трансформацию окраски текстиля, является почвенная микрофлора. Жизнедеятельность микрофлоры в почве лимитируется содержанием кислорода, температурой и влажностью. Поэтому если значение хотя бы одного из этих факторов ниже критического уровня, при котором возможна жизнедеятельность микрофлоры, то текстиль может сохраняться в почве иногда даже лучше, чем «музейный» текстиль в воздушной среде. Иллюстрациями могут служить следующие примеры:

- античный и раннесредневековый моно-, ди- и полихромный коптский текстиль в Египте хорошо сохранился, несмотря на высокие температуры и значительное содержание кислорода, но при низких значениях влажности;
- текстиль, как и другие органические материалы, прекрасно сохраняется в вечной мерзлоте, несмотря на значительную влажность и высокое содержание кислорода. Примером является знаменитый полихромный ковер из Пазырыка, найденный на Алтае в вечной мерзлоте;
- новгородский средневековый текстиль сохранился в болотистых почвах, в которых было очень низкое содержание кислорода.

Однако в большинстве случаев, когда почвенные условия, определяющие жизнедеятельность микроорганизмов, сравнительно благоприятны, текстиль в погребениях в результате действия агрессивных факторов чаще всего имеет классический желтовато-коричневый, «общеархеологический» цвет. Очевидно, что в таком археологическом текстиле даже простая оценка наличия авторской окраски становится серьезной методической проблемой.

В сильно разрушенном археологическом текстиле со значительно трансформированной окраской наиболее целесообразно попытаться выявить наличие авторской окраски следующим образом:

1) сначала необходимо провести тщательное визуальное и микроскопическое обследование и выбрать участки, в которых разрушения красителей минимальна;

2) затем из нитей с наиболее хорошо сохранившейся окраской нужно приготовить иммерсионные препараты для микроскопии. В таком препарате, с одной стороны, должны присутствовать цельные нити, но, с другой стороны, нужно пространственно разделить волокна из нитей. Такие препараты нужны для параллельной микроскопии как нитей, так и отдельных волокон;

3) после этого проводится микроскопия иммерсионных препаратов, содержащих нити и отдельные волокна. При больших увеличениях можно избирательно рассмотреть нити и волокна, причем все загрязнения, присутствующие на поверхности нитей и волокон, не мешают увидеть наличие или отсутствие авторской окраски волокон и/или нитей;

4) весьма полезна в качестве дополнительного метода ультрафиолетовая микроскопия. Хотя некоторые почвенные загрязнения обладают люминесценцией, но она обычно бывает голубоватой или белой. В то же время многие красные красители обладают красноватой или оранжевой люминесценцией. Поэтому при освещении волокон ультрафиолетом в области поглощения красителей можно увидеть красноватую или оранжеватую люминесценцию даже незначительных остатков сохранившихся красных авторских красителей.

Отнесение красителей текстиля к природным или синтетическим красителям

Проблема такого отнесения наиболее актуальна в следующих случаях:

1. Для текстиля XIX в., особенно изготовленного в период «историзма», когда мастера-текстильщики очень успешно имитировали текстиль разных эпох. В то же время в этот период промышленность выпускала синтетические красители, имитирующие наиболее дорогие природные красители. Если такой «псевдоисторический» текстиль хранился сто лет и более, то его трудно отличить от старого текстиля, окрашенного только природными красителями.

2. В пределах одного текстильного изделия второй половины XIX в. могли одновременно применяться как природные, так и синтетические красители.

3. Многие текстильные изделия XVII–XIX вв. могли быть окрашены природными красителями с низкой светостойкостью (например, сафлором, индиго, красным деревом). За два-три века эти красители выцвели и стали похожи на малоустойчивые к действию света ранние «исторические» синтетические («анилиновые») красители 1860–1890-х гг. Для археологического текстиля из погребений до середины XIX в., времени появления синтетических красителей, в большинстве случаев такая проблема вообще не стоит. Однако довольно часто в процессе раскопок в погребение попадают обрывки современного текстиля. Обычно его легко отличить от настоящего археологического текстиля. Но если раскопки ведутся достаточно долго и обрывок современного текстиля длительное время пролежал в частично разрытом погребении, то его легко принять за фрагмент археологического текстиля. В исследовательской практике автора было несколько случаев, когда археологи не могли визуально отличить обрывок современного текстиля от истинного археологического текстиля. Кроме того, возможна и фальсификация археологического текстиля, в котором окраска получена за счет не природных, а синтетических красителей.

Чтобы отличить ранние синтетические («анилиновые») красители от природных красителей, в музейном текстиле нужно учитывать следующие факторы:

- среди природных красителей не было чисто зеленых и фиолетовых красителей. Нужные окраски получали за счет двойного крашения соответственно синими и желтыми красителями, а также красными и синими красителями;

- текстиль из растительных волокон хлопка и льна невозможно покрасить природными красителями в красный, фиолетовый, желтый, черный цвета так, чтобы волокна были прокрашены по всему объему. Эти ткани можно было окрасить только в синий цвет индигоотином. Поэтому если текстиль из растительных волокон окрашен в вышеперечисленные цвета, то эта окраска с большой вероятностью сделана синтетическими красителями;
- ранние синтетические красители по технологическому типу относились, главным образом, к основным и прямым красителям. Эти красители легко выделяются из текстильных волокон органическими растворителями и даже водой при комнатной температуре и незначительном нагревании. При этом количество выделившихся красителей обычно очень велико. В то же время большинство природных красителей (за некоторыми исключениями) относится к прочно связанным с протеиновыми волокнами протравным красителям и не выделяется при обработке растворителями при комнатных температурах или незначительном нагревании.

Для различения природных и ранних синтетических красителей целесообразно провести следующие экспериментальные процедуры:

- 1) отобрать пробу окрашенного текстиля;
- 2) приготовить иммерсионные препараты для интенсивно окрашенных зеленых и фиолетовых нитей текстиля;
- 3) провести микроскопию волокон в иммерсионных препаратах в проходящем свете:
 - если окраска волокон этих цветов проведена природными красителями, то будет видна двойная окраска;
 - если окраска волокон этих цветов проведена синтетическими красителями, то двойной окраски не будет, а будет видна окраска соответственно чисто зелеными и фиолетовыми красителями, а интенсивность окраски обычно будет довольно значительной;
 - для черных красителей окраска волокон будет значительно более интенсивной, чем при окраске природными красителями;
- 4) микропробы окрашенных волокон последовательно помещают в воду, этанол и диметилформамид. Через некоторое время подогревают раствор с пробой волокон:
 - если при комнатной температуре или при незначительном нагревании из пробы выделяется много красителя, то в этой

пробе волокна с большой вероятностью окрашены синтетическими красителями;

- если при комнатной температуре или при незначительном нагревании из пробы не выделяется краситель, то в этой пробе волокна с большой вероятностью окрашены синтетическими красителями;

5) целесообразно, если позволяют размеры пробы, зарегистрировать спектр поглощения экстракта красителя и сравнить его со спектрами поглощения природных красителей соответствующего цвета. После этого желательно добавить в экстракт красителя каплю щелочи. Если спектр поглощения красителя не похож на спектр известных природных красителей соответствующих цветов и не происходит длинноволнового (батохромного) сдвига максимума спектра поглощения при добавлении щелочи, то это с большой вероятностью означает, что текстиль был окрашен синтетическим красителем.

Определение природы красителей в окрашенном текстиле

Этот этап начинается после того, как краситель или красители в текстиле или в микропробах из текстиля предварительно отнесены к природным или синтетическим красителям.

Музейный текстиль

Если для исследования доступно текстильное изделие в целом, то целесообразно, по крайней мере предварительно, использовать доступные неразрушающие методы определения природы красителей, описанные выше — спектрофотометрию, спектрофлуориметрию, методы элементного анализа. С помощью этих методов иногда удастся сразу провести точную оценку природы красителей для текстиля в целом или для его деталей различных цветов, или, по крайней мере предварительно, оценить природу красителей, а затем уточнить ее на микропробах окрашенных нитей более точными методами.

Однако, к сожалению, в большинстве случаев исследование текстиля и его отдельных деталей невозможно — либо из-за хрупкости музейных текстильных объектов, либо из-за отсутствия нужного научного оборудования в месте нахождения музейного текстиля, либо из-за недостаточных возможностей неразрушающих методов. Поэтому в большинстве случаев приходится проводить исследование природы красителей на микропробах окрашенных нитей из этого текстиля.

Количество микропроб определяется поставленной задачей:

- если ставится задача полного исследования текстильного изделия, то количество микропроб будет зависеть от степени полихромии текстиля;
- если исследователя интересуют только окрашенные отдельные детали текстильного изделия, то микропробы отбираются только в нужных деталях.

Наиболее эффективно для исследования природы красителей отбирать микропробы из таких участков текстильного изделия, которые в минимальной степени подвергались действию света, основного деструктора многих красителей:

- **на оборотной стороне** изделия;
- **в складках**, находящихся в глубине изделия.

Размеры микропроб определяются разумным компромиссом между необходимостью сохранить целостность музейного текстильного изделия и желанием получить максимально возможную информацию о природе красителей на микропробах оптимальных размеров.

После отбора микропроб окрашенных нитей или микрокусочков проводится исследование природы красителей в микропробах по следующей схеме.

1. Вначале целесообразно с помощью методов, описанных выше, попытаться определить состав красителей *in situ*, т. е. непосредственно в микропробе, не прибегая к экстракции красителей из микропробы. Очевидно, что возможность исследования красителей в микропробах *in situ* зависит от наличия соответствующего оборудования.

2. Для предварительной оценки весьма полезно приготовить иммерсионные препараты окрашенных нитей и провести их микроскопическое исследование в проходящем видимом и ультрафиолетовом свете. Оценка цветовых и люминесцентных характеристик позволяет сделать предварительную оценку природы красителей:

- по наличию ярко-малиновой окраски и красной флуоресценции можно определить присутствие в волокнах красителей кермеса и/или кошенили;
- по наличию оранжевой, красноватой или красно-коричневой окраски и красно-оранжевой флуоресценции можно определить присутствие красных красителей марены — пурпурина и его производных;
- по наличию коричневато-красной или красной окраски и ярко-розовой флуоресценции определить присутствие красителей сафлора.

3. В тех же иммерсионных препаратах при наличии микроспектрофотометрического и микроспектрофлуориметрического оборудования можно зарегистрировать в окрашенных волокнах соответственно спектры поглощения красителей, спектры флуоресценции и спектры возбуждения флуоресценции. Очевидно, что по этим спектрам возможна идентификация многих красителей.

4. Если вышеназванное оборудование недоступно или сведений, полученных с его помощью, недостаточно для однозначной идентификации природы красителей в *in situ*, то проводится экстракция красителей из окрашенных волокон. Набор экстрагентов определяется задачей исследования:

- если важно выяснить максимально полный набор красителей, присутствующих в окрашенных волокнах, то используют «мягкие» экстрагенты;
- если ставится задача оценить только основные красители, то можно применить более «жесткие» экстрагенты.

5. После этого проводят анализ состава красителей в экстрактах с помощью различных методов.

Археологический текстиль

Анализ природы красителей в археологическом текстиле значительно сложнее, чем в музейном текстиле, который никогда не был в почвенных условиях, что обусловлено следующими причинами:

1. Авторские красители могут разрушаться под действием многих агрессивных факторов, характерных для почвы и/или для саркофагов.

2. Деструкция красителей может быть избирательной:

- кислоты и/или соединения-комплексоны в почвенных водах могут разрушать связи протравных природных красителей с функциональными группами протеиновых волокон;
- в то же время эти агенты не реагируют с красителями в волокнах, относящихся по технологическому типу к кубовым, прямым и кислотным красителям.

3. Волокна могут дополнительно окрашиваться во время пребывания текстиля в почве окрашенными почвенными соединениями, в том числе за счет связывания этих веществ с авторскими протравными катионами.

4. Катионы из почвенных вод, предварительно проникших в волокна, могут связываться с авторскими красителями, что может изменить авторскую окраску волокон и их способность экстрагироваться из волокон.

5. Если в волокна проникают катионы железа, то они могут дать неверное представление об окраске этих волокон в черный и/или коричневый цвет танинными красителями. Кроме того, присутствие избытка катионов железа существенно мешает определению красителей спектрофлуориметрическим методом (как *in situ*, так и в экстрактах).

6. Нерастворимые окрашенные почвенные загрязнения могут откладываться на поверхности волокон, нитей и текстиля в целом, что существенно затрудняет анализ природы красителей в текстиле практически любыми экспериментальными методами.

Как следует из вышесказанного, анализ природы красителей в археологическом текстиле — довольно сложная методическая проблема, для решения которой требуется значительный опыт и соответствующее оборудование.

Для археологического текстиля можно применять схему исследования природы красителей в музейном текстиле, но с соблюдением определенных ограничений, связанных со спецификой археологического текстиля.

Кратко перечислим наиболее важные из них:

1. В археологическом текстиле с помощью визуального и микроскопического обследования необходимо тщательно выбирать участки, где авторские красители могли сохраниться в максимальной степени.

2. Весьма желательно провести микроскопическое исследование окрашенных волокон в проходящем свете, чтобы оценить наличие авторских красителей, степень окраски волокон почвенными веществами и выявить присутствие нерастворимых почвенных окрашенных загрязнений.

3. При исследовании состава красителей в экстрактах из окрашенных волокон необходимо подбирать экстрагенты, избирательно выделяющие красители, но в минимальной степени выделяющие окрашенные почвенные вещества и нерастворимые загрязнения.

Оценка основных деталей технологии крашения в окрашенном текстиле

Для решения исторических и культурологических задач на основе сведений об окрашенном текстиле недостаточно знать только состав красителей. Если удастся получить экспериментальные данные о технологических деталях крашения в конкретном историческом образце текстиля, то такие данные существенно увеличивает

число различных признаков, пригодных для решения вышеназванных задач, связанных с окрашенным текстилем. Ниже описаны методы экспериментального исследования различных технологических деталей крашения текстиля. Эти методики могут варьировать в зависимости от того, природными или синтетическими красителями окрашен текстиль, а также от того, является ли текстиль музейным или археологическим.

Оценка присутствия протравных катионов

Большинство природных красителей по технологическому типу относится к протравным красителям, которые связываются с функциональными группами животных протеиновых волокон шерсти и шелка при обязательном участии катионов некоторых металлов, называемых протравными катионами. Кроме того, в конце XIX — начале XX в. появились синтетические красители, которые также связывались с протеиновыми волокнами при участии катионов металлов.

При протравном крашении синтетическими красителями возможны **два основных варианта такого крашения:**

- молекулы некоторых синтетических красителей, так же как и молекулы природных протравных красителей, имеют в своей структуре функциональные группы, способные связываться с волокнами при участии протравных катионов с образованием тройных хелатных комплексных соединений («лаков»): «краситель — протравные катионы — протеиновое волокно». При протравном крашении такими синтетическими протравными красителями волокна подвергаются «травлению», предварительной обработке в растворах солей протравных катионов, чтобы предварительно ввести протравные катионы в протеиновые волокна, как и при крашении природными протравными красителями;
- протравные катионы в процессе синтеза красителей встраивались непосредственно в молекулу такого синтетического красителя. В этом случае отпадает необходимость предварительно протравливать волокна солями протравных катионов.

Очевидно, что для более полной характеристики текстиля, окрашенного протравными красителями, желательно определить качественный и количественный состав протравных катионов.

При оценке состава протравных катионов очень серьезным препятствием является присутствие на поверхности и внутри нитей и волокон изучаемого окрашенного текстиля минеральных или солевых загрязнений, поскольку некоторые из этих загрязнений могут

содержать те же катионы, которые присутствуют в окрашенных волокнах в качестве протрав. Поэтому обязательной предварительной процедурой при экспериментальном исследовании протравных катионов в окрашенном текстиле является максимально возможная очистка текстиля в целом или отобранных микропроб от различных загрязнений, способных исказить результаты исследования протрав. Методы очистки должны освобождать текстиль только от загрязнений и не удалять протравные катионы.

Музейный текстиль

Ясно, что в музейном текстиле провести очистку текстиля или микропроб от загрязнений значительно легче, чем в археологическом текстиле. В музейном текстиле для предварительной очистки ***целесообразно сначала применить два основных приема:***

- сначала нужно ***«обесстылить» текстиль***, чтобы удалить минеральные и другие нерастворимые неорганические загрязнения с помощью специального пылесоса или обычной механической очистки;
- затем обработать текстиль в целом или отобранные для исследования микропробы ***различными растворителями, способными удалить растворимые загрязнения, но не затрагивать протравные катионы, связанные с красителями и волокнами***. Для этих целей пригодны вода и растворители, применяемые для очистки в реставрационных процедурах.

После этого в очищенном текстиле или в микропробах окрашенных волокон целесообразно провести анализ общего содержания катионов. Если есть возможность исследовать текстильное изделие в целом, то при наличии соответствующей аппаратуры полезно провести предварительную оценку элементного состава таким неразрушающим методом, как рентгеновская флуоресценция. Если такая возможность отсутствует, то необходимо часть микропробы окрашенных волокон изучить с помощью любого лабораторного метода качественного и количественного элементного анализа, например с помощью микрозондового или спектрального методов.

Однако даже если удастся провести качественный и количественный анализ общего содержания катионов, то это еще не позволяет однозначно оценить состав именно протравных катионов, связывающих красители и функциональные группы волокон, поскольку в волокнах могут присутствовать также и «непротравные катионы», прочно связанные с волокнами.

Для определения качественного и количественного состава **именно протравных катионов** необходимо обработать очищенные от загрязнений окрашенные волокна растворами комплексонов в максимально мягких условиях. В качестве комплексонов можно использовать вещества с высокими константами связи с трех- и двухвалентными катионами, обычно используемые при крашении протравными красителями. Наиболее широко распространенными комплексонами являются ЭДТА (Трилон Б), ДТПА (Диэтиленetriаминпентаацетат). Эти агенты-комплексоны способны избирательно разрывать связи протравных катионов с красителями и волокнами в хелатных комплексах «краситель — протравные катионы — протеиновое волокно», составляющих основу окрашенных волокон при протравном крашении. Целесообразно проводить обработку окрашенных волокон растворами комплексонов при различных рН:

- **при кислых рН** комплексоны рвут связи красителей и функциональных групп волокон с **трехвалентными** протравными катионами, прежде всего с катионами Al^{3+} , Fe^{3+} ;
- **при нейтральных и слабощелочных рН** комплексоны рвут связи красителей и функциональных групп волокон с **двухвалентными** протравными катионами, прежде всего с катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} и др.

После обработки окрашенных волокон растворами комплексонов и разрушения в волокнах вышеописанных хелатных комплексов как протравные катионы, так и связанные с ними красители **выделяются в раствор**. Затем в этом растворе нужно провести качественный и количественный анализ протравных катионов и красителей, выделившихся при обработке волокон комплексонами при разных рН. Для качественного и количественного анализа красителей в растворе можно использовать любые методы, описанные выше. Для качественного и количественного анализа протравных катионов в растворе целесообразно применить метод спектрохимического анализа, не требующего выпаривания растворителя и способного одновременно измерять содержание разных катионов. Очень полезно в качестве контроля провести такие же эксперименты с **неокрашенными волокнами из того же текстильного изделия**.

Далее необходимо построить кривые зависимостей содержания красителей и различных катионов в растворах, полученных после обработки комплексонами, от рН растворов комплекса. При этом очень важно сравнить состав катионов в растворах из неокрашенных волокон и их состав в окрашенных волокнах. Если

наблюдается корреляция формы кривых обеих зависимостей в растворах из окрашенных волокон и отсутствуют исходные протравные катионы в растворах из неокрашенных волокон, то в раствор выделились из окрашенных волокон именно протравные катионы, а не другие катионы.

Такой метод позволяет наиболее точно оценить качественный и количественный состав протравных катионов в окрашенных волокнах. Однако далеко не всегда есть возможность проведения вышеописанных экспериментов с любым образцом окрашенных волокон. Поэтому полезно оценивать присутствие наиболее распространенных протравных катионов с помощью некоторых микрохимических реакций.

Реакция на присутствие катиона алюминия. Эти катионы являются наиболее распространенными протравными катионами при крашении с помощью большинства протравных красителей.

Микропроба окрашенных волокон помещается на предметное стекло, обрабатывается каплей слабого водного раствора соляной кислоты, которая способна разрывать связи катиона алюминия с красителями и волокном. После этого волокна и раствор кислоты, в который выделяются протравные катионы алюминия, обрабатываются спиртовыми растворами флавонольных красителей — Морина или Датисцетина, которые способны образовать флуоресцирующие комплексы с алюминием даже в кислой среде. Предметное стекло с обработанными волокнами микрокопируется либо с помощью флуоресцентного микроскопа, либо обычного микроскопа, в котором волокна и капля раствора сбоку освещаются каким-либо источником ультрафиолета (например, УФ-лампой для хроматографии или для проверки подлинности денег). Если волокна содержат протравные катионы алюминия, то как волокна, так и капля раствора соляной кислоты с выделившимися катионами алюминия будут очень ярко светиться желто-зеленым светом.

Для контроля целесообразно провести те же процедуры с неокрашенными волокнами из того же текстильного изделия.

Реакция на присутствие катиона железа. Обычно протравные катионы железа применяются для крашения протеиновых волокон в черный и коричневый цвета танинными красителями. Волокна предварительно обрабатывают слабым раствором соляной кислоты, а затем — раствором желтой кровяной соли (гексацианоферратом калия). Этот реактив дает с катионами железа синюю «берлинскую лазурь». Если волокна были окрашены в черный или коричневый цвета по железной протраве, то после вышеописанной обработ-

ки волокна окрашиваются в синий цвет, интенсивность которого зависит от содержания катионов железа. Понятно, что синий цвет продуктов реакции накладывается на естественный цвет волокон, так что их суммарная окраска может быть не синей, а зеленой или почти черной. Для контроля тем же способом обрабатывают неокрашенные волокна. Если бы наличие железа было обусловлено не протравными катионами, а загрязнениями, то контрольные волокна также окрашивались бы желтой кровяной солью в разные оттенки синего цвета.

Сведения о качественных и полуколичественных микрохимических реакциях для определения других протравных катионов можно найти в руководствах по качественному и количественному микроанализу.

Археологический текстиль

Для археологического текстиля анализ состава протравных катионов — намного более сложная методическая проблема, чем соответствующий анализ в музейном текстиле. Это обусловлено двумя основными причинами:

- **присутствием** на поверхности волокон различных **почвенных загрязнений**, содержащих катионы, близкие к авторским протравным катионам, а также почвенных катионов, связанных с функциональными группами волокон;
- изъятием авторских протравных катионов из окрашенных волокон почвенными кислотами и кислотами-комплексонами. Такое изъятие может быть избирательным для разных катионов.

Очевидно, что оба вышеописанных процесса могут весьма существенно исказить качественный и количественный состав авторских протравных катионов в окрашенном археологическом текстиле. В то же время очевидно, что чистка от посторонних материалов, содержащих катионы, близкие к авторским протравным катионам, в археологическом текстиле намного сложнее, чем в музейном текстиле. Поэтому корректный и достоверный качественный и количественный анализ протравных катионов в окрашенном археологическом текстиле практически не проводится. Единственные методы анализа, которые все же возможны в микропробах окрашенного археологического текстиля, — это вышеописанные качественные и полуколичественные микрохимические реакции, но с обязательными контрольными реакциями для неокрашенных волокон и для почвенных загрязнений.

Определение Винного камня и Танина

При изготовлении любых видов **органических хроматических материалов**, в том числе и на разных этапах крашения текстильных волокон, применялись такие вещества, как винный камень и танин из чернильных орешков.

Оценить их присутствие в окрашенном текстиле неразрушающими методами и/или в микропробах ***in situ*** довольно затруднительно. Эти вещества не окрашены, не имеют четко выраженной люминесценции и специфических пиков в ИК-спектрах. Поэтому их определение целесообразно проводить в экстрактах из микропроб.

Для этого целесообразно предварительно выделить эти соединения из окрашенных волокон «мягкими» экстрагентами, например водными растворами комплексонов. Это необходимо для того, чтобы не разрушить танин, который при выделении «жесткими» экстрагентами может разрушаться. После этого проводится хроматография экстрактов из окрашенных волокон и контрольных растворов винного камня и танина любым из доступных хроматографических методов.

Оценка механизмов взаимодействия красителей с функциональными группами текстильных волокон **Синтетические красители**

В отличие от природных красителей, для синтетических красителей чаще всего характерно наличие только одной функциональной группы, с помощью которой они связываются с функциональными группами соответствующих волокон. Поэтому определение механизмов связывания синтетического красителя проводится по стандартным методам оценки технологического типа этих красителей. Эти методы детально описаны в литературе, а экспериментальное исследование технологического типа синтетических красителей в пробах музейного текстиля не вызывает принципиальных затруднений.

Природные красители

Природные красители содержат сравнительно ограниченный набор функциональных групп, способных связываться с волокнами. Поэтому природные красители по механизмам связывания относятся всего к пяти основным типам — к кубовым, прямым, кислотным, основным и протравным. Большинство остальных технологических типов природных красителей чаще всего представлено одним или двумя видами красителей:

- кубовые красители — Индиготин и/или Тирийский пурпур;
- чисто прямые красители — Картамин;

- основные красители — Берберин;
- чисто кислотные красители практически отсутствуют среди природных красителей.

Очевидно, что кубовые и основные красители связываются с волокном по соответствующим механизмам. Поэтому если в окрашенном волокне определены кубовые красители Индиготин и/или Тирийский пурпур, а также основной краситель Берберин, то автоматически решается вопрос о механизмах их связи с функциональными группами протеиновых волокон.

Однако можно поставить и обратную задачу — зная механизм связи красителя с волокном, определить класс красителя:

- очевидно, что если красители в волокне окажутся **кубовыми**, то это или Индиготин, или одна из разновидностей Тирийского пурпура — Диброминдиготин или Моноброминдиготин;
- если в окрашенном волокне присутствует только основной краситель, то это будет единственный основной природный краситель Берберин.

Большинство природных красителей формально относится к протравным красителям. Однако для протравных красителей ситуация сложнее. Как показано ранее, формально протравные природные красители, содержащие хелатные фрагменты, способны при соответствующих особенностях технологии крашения по-разному связываться с функциональными группами протеиновых волокон шерсти и шелка:

- как **протравные красители** (при наличии хелатных фрагментов в молекулах) с образованием прочных тройных хелатных комплексов «краситель — протравные катионы — протеиновое волокно»;
- как **прямые красители** с образованием сравнительно слабых межмолекулярных взаимодействий (в основном водородных связей) с полярными группами волокон;
- как **кислотные красители** (при наличии кислотных групп) с образованием ионной связи между кислотной группой красителя и основными группами волокон.

Очевидно, что качество выкрасок будет зависеть от соотношения в окрашенном волокне красителей, связанных с волокном по различным механизмам:

- **наилучшие выкраски** получаются, если все красители связаны с волокном как **протравные красители**;
- **наихудшие выкраски** получаются, если все красители связаны с волокном как **прямые красители**;

- если красители связаны с волокном **по разным механизмам**, то получают выкраски **промежуточного качества**.

В волокнах, «формально» окрашенных протравными красителями, на самом деле не обязательно все красители свяжутся с волокном в форме прочных хелатных комплексов «краситель — протравные катионы — протеиновое волокно» с образованием выкрасок наилучшего качества. При нарушениях технологии крашения и незнании тонкостей и «ноу-хау» протравные красители могут связаться с волокном и как протравные, и как прямые, и как кислотные красители. **Наиболее часто** при нарушениях технологии крашения «формально» протравные красители связываются с волокном **как прямые красители**.

Поэтому для оценки качества крашения волокон «формально» протравными красителями необходимо оценить количество красителей, связанных с волокном по различным механизмам.

Для этого автор применяет набор агентов, избирательно разрушающих различные механизмы связи красителей функциональными группами волокон. Проба окрашенных волокон последовательно обрабатывается растворами этих агентов в течение около 1,5 часов. Предварительно было проверено, что этого времени достаточно, чтобы выделить из микропробы все красители, связанные с волокнами по соответствующему механизму.

Схема определения количества красителей, связанных с волокном по разным механизмам, в работе описана ниже.

Прямые формы красителей

Определяется содержание прямых красителей. Поскольку они не связаны с волокном прочными химическими связями, а только за счет водородных связей, основного компонента слабых межмолекулярных взаимодействий, то их можно выделить из окрашенных волокон с помощью агентов, избирательно разрушающих водородные связи. Для анализа прямых красителей в микропробах окрашенных волокон пригодны следующие агенты:

- смесь «этанол : вода» (1:1);
- диметилформамид (ДМФА);
- водные растворы мочевины.

Наиболее удобны смесь «этанол : вода» и ДМФА, поскольку после разрушения водородных связей прямых красителей и их удаления из волокон практически любые выделившиеся красители хорошо растворимы в этих агентах. Это особенно важно, поскольку не требуется применять дополнительных растворителей для выделения прямых красителей после обработки окрашенных волокон

агентами, разрушающими водородные связи. В результате этой обработки получается «экстракт 1».

Кислотные формы красителей

После выделения прямых красителей оставшиеся волокна обрабатываются слабощелочным водным раствором (рН около 10). Если в окрашенных волокнах красители связались по кислотному механизму за счет ионного взаимодействия анионов красителей с положительно ионизованными основными группами протейновых волокон, то при щелочных рН основные группы теряют положительный заряд и связь катиона красителя с основными группами разрушается, а красители выделяются из волокон. Эти красители будут хорошо растворяться в щелочном водном растворе в форме фенолят-ионов. В результате этой обработки получается «экстракт 2».

Протравные формы красителей

Поскольку протравные красители связаны с волокном за счет прочных хелатных комплексов при участии катионов металлов, то разрушить связь протравных красителей с волокном можно с помощью комплексонов (механизм их разрушающего действия описан выше).

Очевидно, что вторая задача более сложная, чем первая. Кроме того, решив вторую задачу, легко решить и первую задачу, просуммировав содержание красителей, связанных в форме разных хелатных комплексов.

Готовится насыщенный водный раствор комплексона ЭДТА или ДТПА. Затем этот раствор по каплям добавляется в этанол, чтобы получить насыщенный раствор комплексона в этаноле с небольшими добавками воды. После нескольких добавленных капель водного раствора комплексона в этаноле он может помутнеть. В этом случае в этанол по каплям добавлять воду до исчезновения мути. Получается нейтральный раствор комплексона (раствор 1). Этот раствор позволяет разрушить менее прочные хелатные комплексы красителей, протравных катионов и волокон с выделением красителя из разрушенных хелатных комплексов (комплексы 1). Для разрушения более прочных хелатных комплексов (комплексов 2) в раствор 1 добавляется 5–6 капель 0,01% водного раствора соляной кислоты (раствор 2).

Необходимо отметить, что красители могут содержать не один хелатный фрагмент, способный связать краситель с волокном в форме прочных хелатных комплексов, а несколько фрагментов. Кроме того, красители могут образовать такие комплексы не только

за счет одного протравного катиона, а нескольких катионов. Таким образом, в окрашенных волокнах возможно присутствие хелатных комплексов, прочность связывания которых с волокнами неодинакова.

Поэтому при исследовании содержания протравных красителей в окрашенных волокнах можно ставить задачи двух типов:

1) избирательно определить протравные красители, связанные с волокнами в виде хелатных комплексов разной природы, различающихся прочностью и устойчивостью к действию комплексонеров и условиям их применения;

2) оценить суммарное содержание протравных форм красителей.

Для решения задачи 1, после предварительных обработок окрашенных волокон для удаления присутствующих прямых и кислотных форм красителя, волокна обрабатываются сначала раствором 1, в результате чего получается «экстракт 3», а затем, если в волокнах еще сохранилась окраска, раствором 2, в результате чего получается «экстракт 4». Либо только раствором 2, если решается только задача 2.

В результате реализации вышеописанной схемы получается несколько экстрактов, в которых присутствуют красители, связанные с волокном в разных формах:

- экстракт 1 — прямые формы красителя;
- экстракт 2 — кислотные формы красителя;
- экстракт 3 — протравные формы красителя, связанные в менее прочных хелатных комплексах;
- экстракт 4 — протравные формы красителя, связанные в более прочных хелатных комплексах.

Если решается только задача 1, то для удаления возможно присутствующих прямых и кислотных форм красителя волокна сразу обрабатывают раствором 2, чтобы получить «экстракт 5», содержащий суммарное количество протравных красителей, связанных с волокном в хелатных комплексах разной прочности.

Для качественного и количественного состава красителей в «экстрактах 1–5» возможно применение любых методов исследования красителей.

Реконструкция возможных сырьевых источников природных красителей

Синтетические красители

Очевидно, что для синтетических красителей такой проблемы не существует. Однако если в музейном текстиле найдены синтетические красители, то после их идентификации может возникнуть проблема оценки фирм, которые их выпускали. Для этого надо найти сведения о красителе в каталоге «Colour Index» и определить фирмы, которые начали впервые выпускать эти красители. Поскольку те же самые красители под другими названиями могли в то же самое время или позднее выпускать и другие фирмы, необходимо поискать сведения об этих красителях в том же «Colour Index» или других литературных источниках.

Природные красители

Если с помощью экспериментального исследования удастся получить сведения о качественном и количественном составе природных красителей в окрашенном текстиле, то такие сведения позволяют поставить задачу о реконструкции их природного сырьевого источника. Эта задача сравнительно проста, если в окрашенных волокнах содержится только один краситель, а этот краситель, в свою очередь, содержится только в единственном виде природного красильного сырья.

Однако во многих случаях эта задача становится весьма сложной:

1. С одной стороны, одни и те же красители могут встречаться в нескольких природных источниках.
2. С другой стороны, один и тот же природный сырьевой источник может одновременно содержать несколько красителей.
3. Состав красителей в окрашенном текстиле может претерпеть существенные изменения по сравнению с составом в исходном сырье, если текстиль окрашен сырьем, содержащим несколько разных красителей. Такие изменения могут происходить на всех этапах технологии крашения:
 - за счет естественных вариаций состава красителей в природном красильном сырье;
 - в процессе предварительной химической и ферментативной обработки сырья;
 - в процессе экстракции красителей из сырья;
 - при вариации состава протравных катионов;
 - во время крашения текстильных волокон в экстракте из красильного сырья;

- за счет добавок винного камня и танина из чернильных орешков на разных этапах крашения.

Естественно, что эти факторы существенно затрудняют реконструкцию сырьевого источника по результатам исследования состава красителей в окрашенных волокнах. Тем не менее в настоящее время существует обширная литература, посвященная качественному и количественному составу различных растительных и животных источников красильного сырья. Кроме того, можно воспользоваться литературой о составе компонентов природного лекарственного сырья, поскольку многие природные красители одновременно являются и лекарственными веществами.

Схема исследования органических хроматических материалов в форме органических пигментов

В этом разделе представлена схема областей применения разных органических пигментов в произведениях искусства.

Основными областями применения органических пигментов являются:

- **красочные слои** в живописи и прикладном искусстве, основанном на технологии живописи;
- **двухфазные лаки**, которые преимущественно используются в качестве лессировочных слоев в живописи и других произведениях искусства, основанных на технологии живописи, а также в технологиях лакового декорирования мебели и других предметах прикладного искусства.

Основные задачи, возникающие при исследовании органических пигментов в произведениях искусства

При экспериментальном исследовании таких произведений искусства возникают задачи, которые частично совпадают с задачами исследования **текстиля, окрашенного авторскими красителями**, а также исследования **цветных лаков**.

При исследовании произведений искусства, содержащих органические пигменты, необходимо решить следующие проблемы, обусловленные специфическими особенностями технологий изготовления и применения органических пигментов на основе природных и/или синтетических красителей:

1) выявить **наличие или отсутствие органических пигментов** в хроматическом (окрашенном) фрагменте или в хроматическом слое;

- 2) определить **технологический тип пигмента**;
- 3) оценить, **к природным или синтетическим красителям** относится краситель, на основе которого произведен органический пигмент;
- 4) идентифицировать индивидуальную природу или, по крайней мере, класс красителя в составе пигмента;
- 5) определить состав протравных катионов, если они применялись для приготовления пигмента;
- 6) реконструировать источник сырья, из которого был извлечен краситель, используемый в органическом пигменте.

Анализ наличия или отсутствия органических пигментов в хроматических деталях произведения искусства

Наиболее целесообразно выявлять наличие или отсутствие органических пигментов в хроматических деталях произведений искусства на основании следующих их особенностей:

- органические пигменты всегда присутствуют в хроматических деталях в виде **мелкодисперсных окрашенных частиц**, нерастворимых в тех жидкостях, которые применяются для изготовления этих деталей в любых произведениях искусства. Это является основной технологической особенностью именно органических пигментов, отличающей их от других видов органических хроматических материалов (окрашенного текстиля или однофазных цветных лаков);
- кроме того, **большинство органических пигментов**, изготовленных на основе красителей, **отличается по цветовым характеристикам** (цвету и его оттенку, интенсивности, чистоте тона) от минеральных пигментов.

На первом этапе можно сделать предварительную оценку присутствия органических пигментов с помощью микроскопирования в варианте неразрушающего метода, если имеется соответствующее микроскопическое оборудование для обследования в отраженном свете произведения в целом *in situ*, без отбора микропроб. Такое исследование необходимо проводить при таких увеличениях микроскопирующего устройства, когда в окрашенной детали уже видны отдельные частицы пигментов. Если при таком микроскопировании в хроматической детали видны яркоокрашенные, но в то же время прозрачные или полупрозрачные частицы необычных оттенков, не характерных для частиц минеральных пигментов, то можно обоснованно предполагать, что хроматическая деталь содержит органические пигменты.

Если предварительное микроскопическое обследование позволило сделать предварительную оценку о присутствии органических пигментов, то **на втором этапе** необходимо провести точную и окончательную оценку наличия или отсутствия органических пигментов в изучаемой хроматической детали с помощью лабораторного анализа микропроб, отобранных из этой детали. Если микроскопическое оборудование, необходимое для предварительного обследования произведения искусства *in situ*, отсутствует, то первый этап можно пропустить и сразу приступить ко второму этапу исследования хроматической детали на микропробах.

На втором этапе необходимо отобрать микропробу из изучаемой хроматической детали, измельчить ее и приготовить иммерсионный препарат измельченной пробы в пихтовом или канадском бальзаме. После этого с помощью поляризационного микроскопа проводится микроскопирование иммерсионного препарата в проходящем поляризованном свете при увеличениях 400–600X, когда уже видны отдельные частицы даже минимальных размеров. Микроскопирование при таких условиях позволяет однозначно установить **присутствие органических пигментов по следующим признакам**:

1. Если **поляризатор и анализатор параллельны («светлое поле»)**, то в поле зрения присутствуют яркоокрашенные прозрачные (или полупрозрачные) частицы.
2. Большинство типов органических пигментов, в соответствии с классификацией, **оптически изотропно**. Поэтому если в поляризационном микроскопе **поляризатор и анализатор перпендикулярны («темное поле»)**, то частицы, хорошо видимые в «светлом поле», становятся **практически невидимы**, как и частицы любых аморфных материалов.

При оценке присутствия в иммерсионном препарате органических пигментов с помощью поляризационного микроскопа необходимо избегать некоторых типичных ошибок.

3. Необходимо тщательно измельчать микропробу, чтобы частицы органических пигментов были пространственно отделены от частиц других компонентов хроматической детали. Для этого целесообразно с помощью заточенной препаровальной иглы измельчать микропробу в нейтральном растворителе, например в этаноле или смеси «этанол + вода», и лишь после этого помещать пробу в бальзам. Того же эффекта можно добиться, тщательно растирая пробу в бальзаме круговыми движениями покровного стекла в иммерсионном препарате. Если не следовать вышеуказанным процеду-

рам пространственного разделения частиц разных компонентов, то в иммерсионном препарате частицы минеральных компонентов могут расположиться под или над частицами органического пигмента. В этом случае при микроскопировании может возникнуть ложное впечатление, что интенсивно окрашенные частицы не являются органическими пигментами, а являются окрашенными минеральными частицами.

4. Некоторые типы органических пигментов могут содержать оптически анизотропные неорганические компоненты. В этом случае **первый критерий не эффективен**. Поэтому надо сравнить окраску частиц пигментов и определить природу минералов, входящих в состав таких типов пигментов. В этом случае необходимо применить следующие критерии присутствия органических пигментов:

- необычность оттенков окраски изучаемых частиц пигментов, не характерных для чисто минеральных пигментов соответствующих цветов;
- наличие в окрашенных пигментах минералов, которые применяются в произведениях искусства также и в неокрашенном виде.

Анализ технологического типа органических пигментов в хроматических деталях произведений искусства

Основная технологическая идея приготовления органических пигментов из красителей — это трансформация красителей, растворимых в различных жидкостях, в их нерастворимые формы. Поэтому технологический тип органических пигментов предопределен технологией приготовления из красителей соответствующего варианта нерастворимой формы красителя.

В большинстве случаев органические пигменты готовятся из растворимых красителей путем их трансформации в окрашенные нерастворимые пигменты, которые можно использовать в произведениях искусства подобно нерастворимым минеральным пигментам. Органические пигменты классифицируются по технологическим типам в зависимости от технологии такой трансформации.

По следующим причинам идентификация технологического типа очень важна для максимально полной характеристики органического пигмента:

- набор красителей, из которых готовились органические пигменты, сравнительно ограничен;
- из одного красителя можно приготовить пигменты различных технологических типов, свойства которых неодинаковы, что

позволяет существенно расширить возможности художественного применения органических пигментов;

- если органический пигмент в произведении искусства характеризовать не только природой красителя, но и технологическим его типом, то это позволит существенно увеличить многообразие приемов для сравнения разных и однотипных произведений искусства, а также более эффективно решать исторические и культурологические задачи для памятников, в которых применялись органические пигменты.

Необходимо отметить, что методические приемы определения технологических типов для органических пигментов на основе природных и синтетических красителей принципиально не отличаются. Поэтому по возможности будут описаны методы оценки для соответствующих типов органических пигментов, приготовленных как из природных, так и синтетических красителей.

Тип 1 — свободные органические красители

Природные красители

Если красители нерастворимы в жидкостях, используемых в произведениях искусства, то эти красители могут применяться в качестве органических пигментов без какой-либо дополнительной обработки.

Среди природных красителей такими свойствами обладают только красители из класса индигоидов — индиго-тин, а также Тирийский пурпур (Диброминдиготин и/или Моноброминдиготин). Поэтому технологический тип 1 легко идентифицировать, определив наличие в качестве органических пигментов индигоидных красителей. Для этого необходимо обработать микропробу экстрагентом диметилформамидом, а затем в экстракте определить индиготин и Тирийский пурпур по спектрам поглощения или хроматографическими методами.

Синтетические красители

Среди синтетических органических красителей существует достаточно много красителей, которые не растворяются в растворителях, применяемых для создания хроматических деталей произведений искусства и пригодных для использования как органических пигментов. Необходимо отметить, что молекулы красителей, пригодных для применения в свободной форме в качестве органических пигментов, должны обладать высокой молекулярной массой и содержать минимум заместителей, увеличивающих растворимость

красителей. Хотя такие красители химии производили и на ранних этапах, но особенно интенсивно их стали синтезировать начиная с 1930-х гг. специально для применения в качестве пигментов. К этим красителям относятся красители из классов Фталоцианинов, Оксазинов, Хинакридонов и др.

Для подобных нерастворимых органических красителей непригодны методы экстракции, применяемые для идентификации органических пигментов типа 1 на основе природных пигментов. Для их оценки необходимо идентифицировать красители и отнести их к соответствующим классам.

***Тип 2* — нерастворимые хелатные комплексные соединения водорастворимых органических красителей с протравными катионами**

Природные красители

Если тип 1 характерен для красителей, нерастворимых в жидкостях, используемых в произведениях искусства, то органические пигменты типа 2, наоборот, готовят из красителей, которые хорошо растворимы, прежде всего в воде.

Для таких красителей присущи следующие особенности:

- обычно они содержат значительное число полярных групп, что способствует их хорошей растворимости в воде при нейтральных и/или слабокислых рН (около 4–7);
- в молекулах этих красителей часто присутствует несколько фрагментов, способных давать с протравными катионами нерастворимые двойные хелатные комплексные соединения «краситель — протравные катионы»;
- чаще всего эти красители образуют нерастворимые хелатные комплексные соединения не с одним, а с несколькими протравными катионами. Благодаря использованию одновременно нескольких протравных катионов практически все полярные функциональные группы связываются с этими катионами так, что в молекулах органического пигмента типа 2 практически не остается свободных полярных групп. Благодаря этому органические пигменты типа 2 весьма устойчивы как к действию света, так и к другим агрессивным факторам.

Таким образом, органические пигменты типа 2 ***характеризуются следующими признаками:***

- так же как и в свободных красителях-пигментах типа 1, ***частицы органических пигментов типа 2 оптически изотропны.***

Поэтому в проходящем поляризованном свете при взаимно перпендикулярных поляризаторе и анализаторе эти частицы не видны в поляризационном микроскопе. Естественно, если под и над частицами органических пигментов расположены частицы анизотропных минералов, то изотропность частиц органических пигментов будет искажаться;

- показатели преломления («рефрактивные индексы») для частиц большинства природных красителей в свободной форме очень **мало отличаются друг от друга и составляют около 1,49–1,5**. Как известно, показатели преломления частиц вещества n_c возрастают с увеличением атомного номера атомов, входящих в состав его молекул. Поэтому благодаря присутствию катионов металлов **показатели преломления молекул органических пигментов типа 2 выше**, чем в соответствующих чистых свободных красителях. **Чем выше атомный номер протравного катиона**, тем **сильнее n_c органического пигмента типа 2** отличается от величины n_c соответствующего **свободного красителя**. Так, например, в частицах сухой карминовой кислоты из кошенили величина n_c **не превышает 1,5**, в то время как в органическом пигменте кармине, приготовленном с помощью **протравных катионов алюминия и кальция**, величина n_c достигает 1,6, а если в кармине использовались **протравные катионы олова**, то величина n_c достигает 1,72;
- можно отобрать из хроматической детали микропробу, в которой преобладают органические пигменты и присутствует минимальное количество минеральных компонентов, после чего провести в пробе качественный и количественный элементный анализ (например, микросондовый анализ). В такой микропробе обычно наблюдается **избыточное количество катионов алюминия (Al)**, поскольку они являются **наиболее распространенными протравными катионами**. Кроме того, могут присутствовать **избыточные количества «необычных» катионов олова (Sn)**, которые также использовались в качестве протрав и в то же время сравнительно редко встречались в других хроматических компонентах, прежде всего красного цвета;
- в органических пигментах **типа 2 отсутствует такой дополнительный компонент, как протеин**, который обязательно присутствует в органических пигментах **типа 5** (см. далее).

Исходя из вышесказанного, **для определения органического пигмента технологического типа 2 в микропробах** соответству-

ющих хроматических деталей из произведения искусства целесообразно применить следующие методы:

- с помощью термического метода проверить наличие в пробе органического пигмента. При нагревании до температур 500–600 °С органический пигмент сгорает, а его окраска исчезает;
- с помощью поляризационного микроскопа **проверить изотропность** частиц органического пигмента;
- с помощью набора иммерсионных жидкостей определить **показатели преломления частиц органического пигмента**;
- с помощью микрозондового (или любого другого метода) элементного анализа **оценить** качественный и количественный состав микропробы с органическими пигментами;
- с помощью гистохимических реакций проверить **наличие или отсутствие протеина**.

Если в микропробе присутствуют изотропные органические пигменты с высокими величинами n_y (более высокими, чем в любых свободных красителях), а в пробе с органическими пигментами наблюдается высокое содержание алюминия или олова, то **данный тип пигмента относится к технологическому типу 2**.

Синтетические красители

Схемы определения природных и синтетических органических пигментов технологического типа 2 принципиально не отличаются. Однако необходимо иметь в виду, что органические пигменты типа 2 для синтетических красителей могут иметь специфические особенности, отличающие их от соответствующих природных органических пигментов типа 2:

- набор протравных катионов в синтетических органических пигментах часто значительно разнообразнее, чем в природных пигментах, прежде всего из-за широкого использования катиона хрома (Cr);
- в некоторых классах синтетических красителей протравные катионы могут встраиваться в молекулу красителя в процессе его синтеза. Поэтому технологический тип органических пигментов типа 2 для природных красителей будет не совсем идентичен нетехнологическому типу органических пигментов типа 2 для синтетических красителей.

Тип 3 — нерастворимые хелатные комплексные соединения водорастворимых органических красителей с протравными катионами

Природные красители

Для этого технологического типа органических пигментов характерны следующие особенности:

1. Если технологический тип 2 применяется для приготовления органических пигментов из сильнополярных водорастворимых красителей при нейтральных и/или слабокислых рН (около 4–7), то технологический тип 3, наоборот, используется для ***приготовления органических пигментов из гидрофобных или слабополярных красителей, нерастворимых в воде при нейтральных и/или слабокислых рН***. Технологический тип 3 готовится из гидрофобных красителей в щелочных растворах, когда гидроксильные и/или карбоксильные группы этих красителей ионизируются и они становятся растворимыми в воде при этих рН за счет образования отрицательно заряженных фенолят-анионов красителей.

2. Так же как и для органических пигментов типа 2, для приготовления пигментов типа 3 обязательно используются те же протравные катионы — алюминия, олова и др., поскольку основным компонентом пигментов типа 3 также являются нерастворимые хелатные комплексы «краситель — протравные катионы».

3. Однако, в отличие от пигментов типа 2, при смешивании щелочного экстракта красителей и раствора солей протравных катионов, ***помимо нерастворимых комплексов «краситель — протравные катионы», одновременно с ними образуются нерастворимые частицы гидроксидов протравных катионов*** за счет взаимодействия ***избыточных групп ОН⁻ и протравных катионов***. Сначала возникают зерна гидроксидов протравных катионов, на поверхность которых осаждаются нерастворимые хелатные комплексы «краситель — протравные катионы». В результате частица пигмента типа 3 состоит из центрального неокрашенного зерна гидроксида, вокруг которого образуется окрашенный «ореол», состоящий из нерастворимых хелатных комплексов «краситель — протравные катионы».

4. В органических пигментах типа 3 ***отсутствует такой дополнительный компонент, как протеин***, который обязательно присутствует в органических пигментах типа 5.

Исходя из вышесказанного, ***для определения органического пигмента технологического типа 3 в микропробах*** соответству-

ющих хроматических деталей из произведения искусства целесообразно применить следующие методы.

1. С помощью термического метода проверить наличие в пробе органического пигмента. При нагревании до температур 500–600 °С органический пигмент сгорает, а его окраска исчезает.

2. С помощью поляризационного микроскопа **проверить структуру частиц пигмента:**

- определить наличие центрального зерна гидроксида протравного катиона с очень высокими показателями преломления n_z и довольно значительными величинами двулучепреломления Δn , характерными для двулучепреломляющих неорганических соединений. Эти показатели можно оценить в поляризационном микроскопе соответственно по движению «полоски Бекке» и порядку интерференционной окраски;
- оценить **оптическую изотропность** органического пигмента вокруг центрального неорганического зерна частицы так же, как и для пигмента типа 2;
- в состав органической части пигмента типа 3 в форме нерастворимого хелатного **комплекса «краситель — протравные катионы»** входят **катионы металлов**. Поэтому его показатели преломления n_z будут выше, чем n_z у **свободных красителей**. С помощью набора иммерсионных жидкостей можно определить **показатели преломления органической части пигмента** вокруг центрального неорганического зерна частицы.

3. С помощью микронзондового (или любого другого метода) элементного анализа **оценить** качественный и количественный состав микропробы с органическими пигментами.

4. С помощью гистохимических реакций проверить **наличие или отсутствие протеина**.

Если в микропробе присутствуют органические пигменты, частицы которых состоят из **центрального неокрашенного неорганического зерна гидроксида** с очень высокими величинами показателя преломления « n_z » и двулучепреломления « Δn », окруженного изотропным окрашенным «ореолом» с достаточно высокими величинами « n_z » (более высокими, чем в любых свободных красителях), а в пробе с органическими пигментами наблюдается высокое содержание алюминия или олова и отсутствует протеин, то **данный тип пигмента относится к технологическому типу 3**.

Синтетические красители

Схемы определения природных и синтетических органических пигментов именно технологического типа 3 принципиально не отличаются.

Тип 4 — красители, осажденные на поверхность мелкодисперсных минералов

Природные красители

Для этого технологического типа органических пигментов характерны следующие особенности.

1. Органические пигменты технологического типа 4 готовятся совместным нагреванием водной суспензии мелкодисперсных минералов в растворе красителей. Если на поверхности минеральных частиц присутствуют катионы, способные образовать с красителями нерастворимые хелатные комплексные соединения «краситель — протравные катионы», то красители в подобной суспензии в процессе нагревания будут осаждаться на поверхности минеральных частиц в виде тонких пленок.

2. Этот технологический тип применяется для приготовления органических пигментов из любых красителей, способных растворяться в воде как при нейтральных и/или слабокислых pH (около 4–7), так и при щелочных pH.

3. Красители образуют окрашенные хелатные комплексы с протравными катионами, присутствующими **только на поверхности частиц минералов** и неспособными проникать внутрь кристаллических частиц, что является характерной особенностью органических пигментов технологического **типа 4**.

4. Наличие окрашенных хелатных комплексов только на поверхности частиц минералов обуславливает следующие свойства органических пигментов технологического **типа 4**:

- эти пигменты имеют малоинтенсивную окраску;
- но в то же время эта окраска очень прочна и устойчива к действию света и других деструктивных агентов;
- для приготовления этих пигментов можно применять мало-концентрированные растворы красителей, например отходы красильного производства;
- в этом пигменте отсутствуют такие дополнительные компоненты, как протеин, который обязательно присутствует в органических пигментах типа 5.

Исходя из вышесказанного, **для определения органического пигмента технологического типа 4** в микропробах соответствующих хроматических деталей из произведения искусства целесообразно применить следующие методы.

1. С помощью термического метода проверить наличие в пробе органического пигмента. При нагревании до температур 500–600 °С органический пигмент сгорает, а его окраска исчезает.

2. С помощью поляризационного микроскопа **проверить структуру частиц пигмента:**

- определить наличие центральной минеральной частицы;
- оценить присутствие очень тонкой окрашенной пленки вокруг частицы минерала.

3. Сравнить структуру частицы данного пигмента **типа 4** со структурой частицы пигмента типа 3:

- **в пигменте типа 3** присутствует довольно малое по размерам центральное зерно гидроксида протравного катиона, окруженное довольно значительным окрашенным «ореолом» органической части пигмента;
- **в пигменте типа 4**, наоборот, присутствует довольно значительная по размерам минеральная частица, окруженная очень тонкой пленкой органической части пигмента. Кроме того, минералы, содержащиеся в пигментах типа 4, могут использоваться в произведениях искусства и в чистом виде, например мел, неокрашенные глинистые минералы, свинцовые белила.

4. С помощью микрозондового (или любого другого метода) элементного анализа **оценить** качественный и количественный состав микропробы с органическими пигментами.

5. С помощью гистохимических реакций проверить **наличие или отсутствие протеина.**

Если в микропробе присутствуют органические пигменты, которые состоят из **центральной неокрашенной минеральной частицы, окруженной очень тонкой окрашенной пленкой**, а в пробе наблюдается качественный и количественный состав, характерный для некоторых бесцветных мелкодисперсных минералов, и отсутствует протеин, то **данный тип пигмента относится к технологическому типу 4.**

Синтетические красители

Схемы определения природных и синтетических органических пигментов именно технологического типа 4 принципиально не отличаются.

**Тип 5 — красители, осажденные
на поверхность мелкодисперсных минералов**

Природные красители

Для этого технологического типа органических пигментов характерны следующие особенности:

1. В основе технологического *типа 5* лежит органический **тройной нерастворимый хелатный комплекс «краситель — протравные катионы — протеин»**, что отличает органические пигменты *типа 5* от всех предыдущих **типов 1–4**, которые являются либо свободными красителями, либо разновидностями **двойного нерастворимого хелатного комплекса «краситель — протравные катионы»**.

2. Таким образом, органические пигменты технологического *типа 5* готовятся смешиванием, по крайней мере растворов **трех основных компонентов**:

- красителя;
- одной или нескольких протравных солей;
- протеина коллагена.

3. Органические пигменты технологического *типа 5* применяются в следующих основных случаях:

- если краситель не образует с протравными солями двойных окрашенных нерастворимых хелатных комплексных соединений, но способен образовать **тройной нерастворимый хелатный комплекс «краситель — протравные катионы — протеин»**. Примером является желтый флавоновый краситель Лютеолин;
- благодаря присутствию значительного количества протеина коллагена органические пигменты технологического *типа 5* **значительно прозрачнее**, чем пигменты остальных технологических типов, за исключением *типа 1* (свободных красителей);
- тройные хелатные комплексы **«краситель — протравные катионы — протеин»** обладают **значительной интенсивностью и высокой чистотой тона**.

4. Поэтому пигменты технологического *типа 5* применяются в тех случаях, когда в хроматическом слое требуется сочетание высокой прозрачности, интенсивности и чистоты тона или если краситель образует только тройные хелатные окрашенные комплексы.

5. В рамках технологического *типа 5* возможны разновидности, состав которых зависит от присутствия дополнительных компонентов:

- **тип 5а** — к водному раствору водорастворимого красителя при рН 4,5–7 добавляется только водный раствор коллагена с протравными солями без дополнительных добавок;
- **тип 5б** — к водному раствору водорастворимого красителя при рН 4,5–7, протравных солей и коллагена добавляются винный камень, танин или их смеси;
- **тип 5в** — щелочной раствор гидрофобного или слабополярного красителя смешивается с водным раствором, состоящим из коллагена и протравных солей. Такой раствор имеет слабокислый рН;
- **тип 5г** — щелочной раствор гидрофобного или слабополярного красителя смешивается с водным раствором, состоящим из коллагена, протравных солей, а также винного камня, танина или их смесей. Такой раствор, благодаря присутствию винного камня, танина или их смесей, имеет кислые рН, причем величина рН зависит от содержания этих компонентов.

Исходя из вышесказанного, **для определения органического пигмента технологического типа 5** в микропробах соответствующих хроматических деталей из произведения искусства целесообразно применить следующие методы.

1. С помощью термического метода проверить наличие в пробе органического пигмента. При нагревании до температур 50–600 °С органический пигмент сгорает, а его окраска исчезает.

2. С помощью гистохимических реакций проверить в органическом пигменте **наличие** или **отсутствие протеина**. В любом варианте технологического **типа 5 обязательно присутствует протеин**.

3. С помощью набора эталонных иммерсионных жидкостей проверить показатели преломления окрашенных частиц пигментов. В частицах любых органических пигментах **типа 5** показатели преломления n_d значительно меньше, чем в пигментах **типов 2, 3 и 4**, и сравнимы с показателями преломления частиц **свободных красителей и чистого протеина коллагена**.

4. С помощью поляризационного микроскопа **изучить структуру частиц пигмента**:

- сначала необходимо определить наличие центральной минеральной частицы, и если она присутствует, то оценить ее толщину;
- в частицах пигментов **типов 5а, 5б и 5в центральная неокрашенная минеральная сердцевина отсутствует**. Наоборот, в частицах пигмента **типа 5г центральная неокрашенная минеральная сердцевина присутствует**;

- если толщина окрашенной пленки сравнима с диаметром минеральной частицы или больше его, то это пигмент **типа 5г**. Если присутствует довольно значительная по размерам минеральная частица, окруженная очень тонкой пленкой органической части пигмента, то эта частица относится к пигменту **типа 4**.

Синтетические красители

Схемы определения природных и синтетических органических пигментов именно технологического **типа 5** принципиально **не отличаются**. Однако такие органические пигменты на основе синтетических красителей могут существенно отличаться от органических пигментов типа 5 на основе природных красителей: для приготовления пигментов такого типа **протеин применяется сравнительно редко**. Для этих целей используются **другие природные и синтетические полимеры, например нитроцеллюлоза**. Поэтому в пигменте типа 5 необходимо определить **природу полимерного компонента**.

Анализ других технологических характеристик органических пигментов

Как показано выше, для полной характеристики необходимо не только однозначно отнести **органические хроматические материалы** к органическому пигменту и определить технологический тип его приготовления, но также оценить и другие технологические характеристики. Такие аналитические задачи, как отнесение красителя в пигменте к природным или синтетическим красителям, идентификация индивидуальной природы или, по крайней мере, класс красителя в составе пигмента, определение состава протравных катионов, если они применялись для приготовления пигмента, реконструкция источника сырья, из которого был извлечен краситель, используемый в органическом пигменте, методически принципиально не отличаются от решения этих же задач для окрашенных текстильных волокон.

Сходство характеристик органических пигментов

технологического *типа 5* с цветными протеиновыми лаками

Два вида **органических хроматических материалов** — **органические пигменты** технологического **типа 5** (особенно пигменты типов 5а, 5б и 5г) и **цветные протеиновые лаки** готовятся из одних и тех же компонентов — красителей, протеина коллагена и протравных солей. Поэтому в микропробе из произведения искусства

практически невозможно отличить частицы *органических пигментов типов 5а, 5б и 5г* от частиц измельченного сухого *цветного протеинового лака*. Как показывает анализ рецептуры, вполне возможно, что органические пигменты типа 5 специально не готовились. Вместо них применялись измельченные пленки сухого цветного протеинового лака. Приготовить цветной протеиновый лак, а затем его высушить и измельчить для получения мелкодисперсных яркоокрашенных частиц технологически значительно проще и дешевле, чем изготавливать *органические пигменты типа 5*.

Таблица 18

**Микрохимические реакции для определения
некоторых наиболее важных синтетических
органических пигментов, применяемых в живописи XX в.**

№ п/п	Пигмент	Микрохимические реактивы и результаты их взаимодействия с пигментами		
		концентриро- ванная серная кислота	концентриро- ванная азотная кислота	концентриро- ванный вод- ный раствор КОН
1	2	3	4	5
1	Фталоци- анин меди, пигмент PB15	Сначала в твер- дом состоянии становится жел- то-зеленым, за- тем через 3–15 мин растворяет- ся с образовани- ем бесцветного раствора	Сначала в твер- дом состоянии становится пур- пурным, затем в течение 3–15 мин становится зеленым, затем опять пурпур- ным	Остается без изменений
2	Зеленый га- логенизиро- ванный фта- лоцианин, пигменты PG7, PG36	Сначала в твер- дом состоянии становится жел- тым, затем через 3 мин растворя- ется	Остается без из- менений	Остается без изменений
3	Линейный транс-хинак- ридон, пигмент PV19	Растворяется с образованием сначала розо- вого, а затем бесцветного рас- твора	В твердом состо- янии становится пурпурным	С краев про- бы отходит голубой кра- ситель, затем голубые хлопья

1	2	3	4	5
4	Диоксазин с карбазолом, фиолетовый пигмент PV23	Сначала с краев пробы отходит голубой краситель, затем через 15 мин растворяется с образованием бесцветного раствора	В твердом состоянии становится темно-зеленым	Остается без изменений
5	Моноазопигмент, «Hansa-yellow G», PY1	В твердом состоянии становится желто-оранжевым	Остается без изменений	В твердом состоянии становится темно-синим

Схема исследования органических хроматических материалов в форме цветных лаков

Виды цветных лаков

Существует **два основных типа цветных лаков**, различающихся **по количеству фаз в сухой пленке лака**:

- **однофазные** цветные лаки, в которых присутствует **только одна фаза** — молекулы пленкообразователя, связанные с молекулами красителя с помощью различных взаимодействий;
- **двухфазные** цветные лаки, в которых присутствуют **две фазы** — неокрашенный пленкообразователь (**одна фаза**) и окрашенные частицы органических пигментов (**вторая фаза**).

Кроме того, цветные лаки могут **различаться по природе пленкообразователя**:

- в цветных **однофазных липидных лаках** в качестве пленкообразователей обычно используются **бесцветные смолы**, окрашенные **гидрофобными красителями**. Кроме того, цветные липидные лаки могут быть **природной смесью смол с красителями** (например шеллак, драконова кровь);
- в цветных **однофазных полисахаридных лаках** в качестве пленкообразователей обычно используются **бесцветные камеди**, окрашенные **гидрофильными красителями**;
- в цветных **однофазных протеиновых лаках** в качестве пленкообразователей обычно используется **протеин коллаген, окрашенный красителями при обязательном участии протравных катионов**;

- в двухфазных лаках те же самые пленкообразователи не окрашены соответствующими красителями, а смешаны с органическими пигментами.

Основные области применения цветных лаков

Цветные одно- и двухфазные лаки с различными пленкообразователями применяются в следующих областях, связанных с произведениями искусства.

1. Одно- и двухфазные лаки с пленкообразователями любой природы широко используются в качестве **лессировочных лаков** в живописи и произведениях прикладного искусства, основанных на технологии живописи.

2. Однофазные липидные и протеиновые лаки употребляются в **металлических покрытиях** в качестве **подготовительных слоев и декоративных лаков** живописи и произведений прикладного искусства, основанных на технологии живописи.

3. Однофазные протеиновые лаки применяются в качестве **окрашенных органических связующих в красочных слоях живописи**, если их смешивают с неокрашенными минеральными компонентами.

Основные задачи, возникающие при исследовании цветных лаков в произведениях искусства

Как видно из вышесказанного, во многих произведениях искусства **хромогенация** (придание окраски неокрашенным материалам) могла потенциально осуществляться с помощью такого вида **органических хроматических материалов**, как цветные лаки. При экспериментальном исследовании таких произведений искусства возникают задачи, которые частично совпадают с задачами исследования **текстиля, окрашенного авторскими красителями**, а также исследования **органических пигментов**.

При исследовании произведений искусства, **содержащих цветные лаки**, необходимо решить следующие проблемы, обусловленные специфическими особенностями технологий изготовления и применения **цветных лаков на основе природных и/или синтетических красителей**:

- 1) выявить **наличие или отсутствие цветного лака** в хроматическом (окрашенном) фрагменте или в хроматическом слое изучаемого объекта;
- 2) отнести цветной лак **к одно- или двухфазному лаку**;
- 3) определить **природу пленкообразователя** в цветном лаке;

4) оценить, **к природным или синтетическим красителям** относится краситель, на основе которого изготовлен цветной лак;

5) идентифицировать **индивидуальную природу или, по крайней мере, класс красителя** в составе цветного лака;

6) определить **состав протравных катионов**, если они применялись для приготовления цветного лака;

7) **реконструировать источник сырья**, из которого был извлечен краситель, используемый в цветном лаке.

8) **проанализировать механизмы взаимодействия** красителей с пленкообразователем в однофазных лаках.

Ниже описаны методические приемы решения этих задач.

Анализ наличия или отсутствия цветного лака

Основной характеристикой цветного лака в любом производстве искусства является наличие **прозрачной или полупрозрачной окрашенной пленки**. Поэтому выявить наличие или отсутствие цветного лака можно по наличию пленки с вышеназванными свойствами.

Эту процедуру можно проводить с помощью **двух основных способов**:

- если цветная пленка лака является верхним слоем в стратиграфической системе в изучаемой детали памятника, то выявить такую пленку можно **непосредственно на памятнике с помощью переносного микроскопического устройства**, позволяющего наблюдать поверхность памятника в отраженном, желательно поляризованном свете;
- цветную пленку лака в любом слое стратиграфической системы можно выявить **на микропробах** из изучаемых деталей памятника с помощью поляризационного микроскопа. Предварительно необходимо изготовить иммерсионный препарат микропробы. При микроскопии иммерсионного препарата **слой цветного лака** будет **прозрачным и окрашенным**, если поляризатор и анализатор будут **параллельны**, а если они будут **взаимно перпендикулярны**, то пленка лака **станет темной и исчезнет** из поля зрения. Особенно эффективно можно выявить пленку лака при микроскопии в поляризованном свете, если предварительно приготовить **тонкий поперечный срез микропробы** и заключить его в постоянный иммерсионный препарат.

Отнесение пленки лака к одно- или двухфазному цветному лаку

1. В **твердых однофазных лаках** присутствует только **однородная цветная прозрачная пленка**. Частицы других **нерастворимых хроматических материалов**, в том числе органические и минеральные пигменты, в лаковой пленке **не содержатся**.

2. В **твердых двухфазных лаках** чаще всего присутствуют **две разные фазы**:

- **однородная, прозрачная, чаще всего неокрашенная пленка;**
- частицы **нерастворимых хроматических материалов**, чаще всего **окрашенные органические пигменты**, которые и придают соответствующие цветовые характеристики **двухфазному лаку**.

Исходя из этих свойств цветных лаков, по **цвету пленки** и **присутствию второй фазы окрашенных частиц** органических пигментов можно корректно отнести их к **однофазным** или **двухфазным лакам**. Это можно сделать с помощью **двух основных способов**:

- если цветная пленка лака является верхним слоем в стратиграфической системе в изучаемой детали памятника, то выявить оптические свойства такой пленки можно **непосредственно на памятнике с помощью переносного микроскопического устройства**, позволяющего наблюдать поверхность памятника в отраженном, желательно поляризованном свете. При достаточно значительном увеличении микроскопа в пленке лака можно наблюдать **цвет пленки**, а также **наличие или отсутствие второй фазы с окрашенными частицами пигментов**;
- цветную пленку лака в любом слое стратиграфической системы можно выявить **на микропробах** из изучаемых деталей памятника с помощью поляризационного микроскопа. Предварительно необходимо изготовить иммерсионный препарат микропробы. При микроскопии иммерсионного препарата, если поляризатор и анализатор будут **параллельны**, в **слое цветного лака** легко выявить наличие или отсутствие окраски **прозрачной пленки лака**, а также **наличие или отсутствие второй фазы с окрашенными частицами пигментов**. Естественно, если поляризатор и анализатор будут **взаимно перпендикулярны**, то пленка как однофазного лака, так и пленка двухфазного лака с органическими пигментами **станет темной и исчезнет** из поля зрения. Особенно эффективно можно выявить вышеназванные характеристики пленки

лака при микроскопии в поляризованном свете, если предварительно приготовить **тонкий поперечный срез микропробы** и заключить его в постоянный иммерсионный препарат.

Анализ природы пленкообразователя в цветном лаке

Природа пленкообразователя — одна из важнейших классификационных характеристик цветного лака. Анализ класса пленкообразователя можно оценить неразрушающими методами, если имеются инфракрасный или КР-микроскопы с выносными датчиками.

Однако в настоящее время анализ природы пленкообразователей преимущественно решается лабораторными методами на микропробах, отобранных из деталей памятника с цветными лаками. Для этого в лабораторных условиях применяют **следующие экспериментальные микроскопические методы анализа:**

1) инфракрасный микроскоп с Фурье-преобразованием ИК-спектров, позволяющий по набору пиков в ИК-спектрах, измеряемых непосредственно в пленке лака, идентифицировать материал пленкообразователя;

2) КР-микроскоп с Фурье-преобразованием, позволяющий по набору пиков в КР-спектрах, измеряемых непосредственно в пленке лака, идентифицировать природу пленкообразователя;

3) гистохимия позволяет с помощью соответствующих цветных реакций в микропробах пленок выявлять по крайней мере **класс пленкообразователя:**

- **класс протеинов** в качестве пленкообразователя можно выявить при слабокислых рН с помощью гистохимических красителей «**Амидо черный**», а также различных **активных красителей**;
- **класс липидов** (масла и смолы) можно выявить с помощью гистохимического красителя «**Судан черный**»;
- **класс масел** можно выявить за счет реакции омыления в водном щелочном растворе.

Отнесение красителей, на основе которых изготовлен цветной лак, к природным или синтетическим красителям

Эта проблема актуальна и для других ранее описанных видов органических хроматических материалов — окрашенных текстильных волокон и органических пигментов. Ее решение для цветных лаков принципиально не отличается для цветных лаков по сравнению с другими видами **органических хроматических материалов.**

Идентификация индивидуальной природы и/или класса красителя в составе цветного лака

Определение состава протравных катионов в цветном лаке

Протравные катионы *почти всегда* применялись для приготовления **цветных протеиновых лаков**. Однако в **липидных лаках** на основе красных и желтых красителей, а также бесцветных смол **протравные катионы практически не применялись**, поскольку эти лаки обычно представляют собой **твердые растворы свободных красителей в смолах**. **Зеленые липидные лаки типа резинатов** фактически являются комплексными соединениями меди со смолами без добавления красителей. Поэтому очевидно, что в них присутствуют **катионы меди**.

Определение состава протравных катионов в **цветных протеиновых лаках** также актуально и для других ранее описанных видов органических хроматических материалов — окрашенных текстильных волокон и органических пигментов. Его решение для цветных протеиновых лаков принципиально не отличается для цветных лаков по сравнению с другими видами органических хроматических материалов.

Анализ механизмов взаимодействия красителей с пленкообразователем

Очевидно, что такая проблема возникает *только в однофазных лаках*. В **двухфазных лаках** нерастворимые частицы окрашенных пигментов образуют с пленкообразователем **твердую суспензию**.

Цветные липидные лаки

В **липидных** (смоляных, масляных и масляно-смоляных) **однофазных лаках** красители образуют с липидными пленкообразователями **твердый раствор**, в котором эти компоненты связаны сравнительно слабыми **межмолекулярными взаимодействиями**. Чтобы выявить наличие межмолекулярных взаимодействий в микропробе цветного липидного лака, необходимо микропробу лака обработать органическими растворителями, эффективно разрушающими эти взаимодействия, — этанолом, диметилформамидом или другими амидами органических кислот:

- если в результате такой обработки краситель **экстрагируется** из цветного липидного лака, значит краситель действительно связан с пленкообразователем **только за счет межмолекулярных взаимодействий**;
- если в результате такой обработки краситель **не экстрагируется** из цветного липидного лака или экстрагируется не пол-

ностью, значит краситель связан с пленкообразователем **за счет других взаимодействий** или **не только за счет межмолекулярных взаимодействий**;

- анализ спектров поглощения пленок цветных смоляных лаков показал, что в таких лаках, помимо межмолекулярных взаимодействий, возможны также комплексы с переносом заряда между красителем и пленкообразователем. Вероятность образования таких комплексов возрастает по мере увеличения пространственных соответствий между структурами молекул красителя и пленкообразователя.

Цветные протеиновые лаки

В отличие от цветных липидных лаков, **цветные протеиновые лаки всегда готовили при участии солей протравных катионов**. **Наличие протравных катионов** сближает **технологии приготовления цветных протеиновых лаков с крашением** протеиновых, шелковых и шерстяных волокон протравными красителями.

1. **При крашении** предварительно протравленных твердых текстильных волокон протравные красители из красильного раствора проникают внутрь волокон и связываются с функциональными группами протеиновых волокон и протравными катионами.

2. **В процессе приготовления цветных протеиновых лаков** протеин (обычно коллаген), соли протравных катионов и красители смешиваются в одном водном растворе. Иногда и раствор коллагена предварительно смешивается с протравными солями, а затем эта смесь смешивается с раствором красителей. Функциональные группы коллагена связываются в этом растворе с протравными катионами и красителями.

3. Так же как и при крашении волокон, в цветных протеиновых лаках протравные красители из-за присутствия в их молекулах разных функциональных групп могут связываться с протравными катионами и с протеином коллагеном по-разному:

- **как протравные красители** в форме тройных хелатных комплексов «краситель — протравные катионы — протеин»;
- **как прямые красители** за счет межмолекулярных взаимодействий;
- **как кислотные красители** за счет ионных взаимодействий с основными группами протеина.

Чтобы более детально выяснить механизмы взаимодействия протравных красителей с протеином и протравными катионами, готовятся модельные цветные протеиновые лаки на основе протеина коллагена, протравных солей и протравных красителей. Чтобы

отдельно оценить концентрации различных технологических типов красителей, пленки сухих лаков последовательно обрабатываются экстрагентами, избирательно разрушающими различные типы связи красителей с коллагеном и выделяющими соответствующие типы красителей из пленок лаков в экстракт. Применяются следующие экстрагенты, в основном для выделения протравных и прямых форм красителей:

1. Экстрагент 1. Для разрушения **водородных связей** между красителем и коллагеном применялась обработка диметилформамидом (ДМФА) при температуре 60 °С в течение 1 часа. ДМФА выбран потому, что в нем сам коллаген практически не растворяется. Красители, экстрагированные ДМФА, можно по технологическому типу отнести к **прямым красителям**, которые связываются с протеином только за счет водородных связей.

2. Экстрагент 2. После удаления прямых красителей пробу сухого лака обрабатывают смесью «ДМФА + 10% насыщенный водный раствор комплексона ДТП + несколько капель 3% HCl» и выдерживают 1 час при температуре 60 °С. Это делается для того, чтобы разрушить **комплексные соединения красителя и коллагена**. Красители, экстрагированные в этом экстрагенте, можно по технологическому типу отнести к **протравным красителям**, которые образуют с коллагеном комплексные соединения.

Как видно из этой схемы, такая же методика применяется при исследовании связывания красителей в форме различных технологических типов с **протеинами волокон**. Разница состоит в использовании **ДМФА для изучения механизмов связывания красителей в цветных протеиновых лаках** вместо воды, которая применялась при исследовании этих же механизмов в **окрашенных волокнах**. Это различие обусловлено тем, что протеиновые волокна шелка и шерсти не растворяются в горячей воде в процессе их обработки экстрагентами. В то же время если цветной протеиновый лак был приготовлен из сравнительно низкомолекулярного коллагена, например из низкокачественной желатины, пленка сухого лака может частично или полностью растворяться в горячей воде. Это, естественно, будет искажать результаты изучения механизмов связывания.

Кроме того, при изучении механизмов связывания в цветных лаках **не применяются экстрагенты для выделения кислотных форм красителей**. Это обусловлено **незначительными размерами микропроб** сухих пленок лака даже в случае модельных лаков.

Идентификация лаков «уруши»

Идентификация лаков «уруши» необходима для решения нескольких групп задач, связанных с экспертизой и атрибуцией этих изделий. Однако идентификация лаков «уруши» в восточно-азиатских лаковых изделиях — одна из труднейших методических проблем.

Первая группа задач — определение подлинности лаков

Восточноазиатские лаковые изделия в XVII–XVIII вв. широко ввозились в Европу и вызвали восхищение европейцев высочайшими художественными и технологическими достоинствами. Поэтому они стали объектом имитаций и подражаний. В европейском декоративно-прикладном искусстве этого времени возник даже особый стиль *Chinoiserie* («китайщина»).

Кроме того, в XIX–XX вв. в самом Китае стали производить дешевый лаковый «ширпотреб» специально для экспорта в Европу в соответствии со вкусами невзыскательного массового европейского покупателя.

Поэтому для многих музеев и частных коллекционеров возникает проблема установления подлинности восточноазиатских лаковых изделий.

На практике за похожими внешними атрибутами классического восточноазиатского лакового изделия могут скрываться объекты с разной степенью подлинности:

- 1) аутентичный восточноазиатский лак на основе классического «уруши»;
- 2) ранняя европейская имитация в стиле *Chinoiserie*;
- 3) поздняя китайская подделка, продукт массового экспорта в Европу.

Чтобы установить степень подлинности восточноазиатских лаковых изделий или похожих на них объектов, помимо канонического искусствоведческого исследования, целесообразно применять различные экспериментальные методы, позволяющие объективно оценить материалы и технологические приемы изготовления изделий.

Ключевой способ установления подлинности — определение природы лака. В классическом восточноазиатском лаковом изделии должен присутствовать только лак «уруши» (или близкий к нему лак на основе полимеров «урушиола») из сока лаковых деревьев. При отсутствии в лаках «уруши» изделие является каким-то

вариантом имитации. Чтобы идентифицировать «уруши», в настоящее время применяются следующие экспериментальные методы:

- 1) пиролизическая хромато-масс-спектрометрия;
- 2) ИК-спектроскопия;
- 3) косвенным методом определения «уруши» является оценка растворимости микропроб лака (в различных растворителях, при различных рН и температурах). «Уруши» практически не растворяется и даже не набухает в воде и органических растворителях в широком диапазоне рН и при нагревании. Большинство других смол, а также масляные и масляно-смоляные лаки (фирнисы) по крайней мере частично растворимы в каких-то растворителях при нагревании;

- 4) как было показано в литературных источниках, посвященных анализу лаков, полимеры в лаках «уруши» ориентированы, в то время как в других липидных лаках ориентация отсутствует. Поэтому для лаков «уруши» характерно двулучепреломление, в то время как у других липидных лаков двулучепреломление отсутствует. При микроскопическом наблюдении иммерсионного препарата микропроб лака в проходящем поляризованном свете (при скрещенных поляризаторе и анализаторе) можно видеть, что:

- лак «уруши» имеет четко выраженную интерференционную окраску;
- другие липидные лаки такой окраски не имеют и выглядят черными;
- исключением могут являться неориентированные слои лаков в стратиграфической системе восточноазиатских лаков, которые, возможно, являются сополимерами «урушиолов» и масел.

Другим важным методом установления подлинности является анализ стратиграфической системы лакового изделия, т. е. набора, последовательности и количества слоев:

- 1) проклеивающих;
- 2) различных видов подготовительных;
- 3) металлических;
- 4) собственно лаковых слоев.

Кроме того, изучается состав компонентов в каждом слое стратиграфической системы.

Вторая группа задач — определение растительного сырьевого источника

Лаки «уруши», а также близкие к ним восточноазиатские лаки готовили из многих разновидностей лакового дерева *Rhus vernicifera*, а также из других лаковых деревьев из рода *Rhus*. Поэтому при исследовании восточноазиатских лаковых изделий встает вопрос о растительном сырьевом источнике мономеров для приготовления «уруши».

В работах некоторых авторов сделана попытка определить, из какого именно растения приготовлены лаки «уруши» в некоторых лаковых изделиях. Однако в этих работах не удалось получить однозначных результатов. Можно лишь с сожалением констатировать, что в настоящее время решить эту группу задач не представляется возможным.

Третья группа задач — хронологическая и региональная диагностика

Кажется весьма заманчивым применять технологические признаки для хронологической и региональной диагностики восточноазиатских изделий. Однако, к сожалению, в настоящее время отсутствуют достаточно полные, точные, надежные и достоверные данные о том, какие именно материалы и технологические приемы применялись в разные периоды в различных регионах.

Закключение автора

Эта работа посвящена специфическому кругу хроматических (цветных) материалов, которые с глубокой древности применялись в объектах материальной культуры, созданных на основе природных органических красителей. Органические красители растительного и животного происхождения сыграли огромную роль в формировании привычного колористического облика многих исторических материальных объектов, в первую очередь произведений искусства, возникших на разных этапах человеческой истории.

Интерес к изучению природных органических красителей возник во второй половине XIX в., когда началось широкое производство синтетических («анилиновых», «каменноугольных») красителей. Этот интерес подогревался благодаря тому, что многие из них применялись не только как хроматические материалы, но и в качестве лекарств в официальной и народной медицине, а также в качестве важных компонентов в косметике и кулинарии. Но, несмотря на это, природные красители в произведениях искусства еще недостаточно изучены на должном научном уровне. Особенно незначительны научные достижения в области анализа технологий приготовления различных типов ОХМ на основе природных красителей.

Данная работа ставила своей задачей публикацию информации о природных красителях, еще малоизвестной для русских читателей, что позволило обобщить современные научные достижения и дать наиболее полные сведения в области изучения природных красителей. Кроме того, автор описывает результаты собственных экспериментальных исследований, прежде всего в области технологий приготовления и применения ОХМ в произведениях искусства, а также показывает, как сведения о природных красителях можно применить для решения экспертных задач.

В работе автор ставил перед собой следующие конкретные задачи:

- 1) очертить место ОХМ среди других хроматических материалов;
- 2) дать максимально подробные сведения об основных компонентах ОХМ — природных красителях;
- 3) показать многообразие ОХМ и их возможности для «хромогенации» (придания окраски неокрашенным материалам) произведений искусств;

4) особое внимание уделить технологиям приготовления различных видов ОХМ — описанию принципов и конкретных процессов: крашению текстильных волокон, приготовлению баканов в форме цветных органических пигментов и цветных лаков. Для этого предполагается дать сведения о результатах моделирования различных видов ОХМ, проведенного автором;

5) описать современные методы исследования ОХМ в произведениях искусства — как неразрушающие методы, так и лабораторные методы изучения ОХМ в микропробах;

6) выявить возможности сведений об ОХМ для решения культурологических и исторических задач;

7) кроме того, в данной работе даны также сведения о наиболее важных синтетических красителях — их классификации, истории создания и применения в произведениях искусства, начиная со второй половины XIX в. и вплоть до нашего времени.

Автор надеется, что совокупность сведений, которые читатель сможет найти в данной работе, будет своеобразной энциклопедией **органических хроматических материалов**, которая в столь полном объеме впервые опубликована на русском языке.

Формульный указатель

Название на русском языке	Название на английском языке	Брутто- формула	Регистра- ционный номер CAS (Chemical Abstract Service)
1,4-Бензохинон	1,4-Benzoquinone	$C_6H_4O_2$	106-51-4
1,4-Нафтохинон	1,4-Naphthoquinone	$C_{10}H_6O_2$	130-15-4
6,6'-Дибромин- диготин	6,6-Dibromoindigo (6,6'-Dibromoindi- gotin)	$C_{16}H_8Br_2N_2O_2$	19201-53-7
9,10-Антрахинон	Anthraquinone	$C_{14}H_8O_2$	84-65-1
Аурамин	Basic Yellow 2 (Auramine O)	$C_{17}H_{21}N_3 \cdot HCl$	2465-27-2
α -аминоорсеин	alpha-Aminoorcein	$C_{21}H_{18}N_2O_4$	642-61-5
α -гидроксиор- сеины	alpha-Hydroxyorcein	$C_{21}H_{17}NO_5$	486-43-1
β -Орцинол (β -Орцин)	beta-orcinol	$C_8H_{10}O_2$	488-87-9
Алатернин	Alaternin	$C_{15}H_{10}O_6$	641-90-7
Ализарин	Alizarin	$C_{14}H_8O_4$	72-48-0
Алканнин	Alkannin	$C_{14}H_{12}O_5$	517-88-4
Алоэ-эмодин	Aloe-Emodin	$C_{15}H_{10}O_5$	481-72-1
Анголенсин	Angolensin	$C_{16}H_{16}O_4$	642-39-7
Апигенин	Apigenin	$C_{15}H_{10}O_5$	520-36-5
Астрингин	Astringin (Piceatannol-3'-O- glucoside)	$C_{20}H_{22}O_9$	94356-26-0
Астрофлорксин ФФ	Astrafloksin (Basic Red 12, Brilliant Pink AS)	$C_{25}H_{29}ClN_2$	6320-14-5

Название на русском языке	Название на английском языке	Брутто- формула	Регистра- ционный номер CAS (Chemical Abstract Service)
Атранорин	Atranorin (Atranoric acid)	$C_{19}H_{18}O_8$	479-20-9
Барбаτιновая кислота	Barbatic acid (Barbatinic acid)	$C_{19}H_{20}O_7$	17636-16-7
Берберин	Berberine	$C_{20}H_{18}NO_4^+$	2086-83-1
Биксин	Bixin	$C_{25}H_{30}O_4$	6983-79-5
Бразилеин	Brazilein	$C_{16}H_{12}O_5$	600-76-0
Бразилин	Brasilin	$C_{16}H_{14}O_5$	474-07-7
Вариоляриевая кислота	Variolaric acid	$C_{16}H_{10}O_7$	490-34-6
Галиозин	Galiosin	$C_{26}H_{26}O_{16}$	517-75-9
Галловая кислота	Gallic acid	$C_7H_6O_5$	149-91-7
Гамбоджиевая кислота	Gambogic acid (β -Guttiferin)	$C_{38}H_{44}O_8$	2752-65-0
Гематеин	Hematein	$C_{16}H_{12}O_6$	475-25-2
Гематоксилин	Hematoxyline	$C_{16}H_{14}O_6$	517-28-2
Генистеин (Прунетол)	Genistein	$C_{15}H_{10}O_5$	446-72-0
Гиперицин	Hypericin	$C_{30}H_{16}O_8$	548-04-9
Гирофоровая кислота	Gyrophoric acid	$C_{24}H_{20}O_{10}$	548-89-0
Гомоптерокарпин	Homopterocarpin	$C_{17}H_{16}O_4$	606-91-7
Госсипетин	Gossypetin	$C_{15}H_{10}O_8$	489-35-0
Датисцетин	Datiscetin	$C_{15}H_{10}O_6$	480-15-9
Датисцин	Datiscin	$C_{27}H_{30}O_{15}$	16310-92-2
Дельфинидин	Delphinidin	$C_{15}H_{11}O_7^+$	13270-61-6

Название на русском языке	Название на английском языке	Брутто- формула	Регистра- ционный номер CAS (Chemical Abstract Service)
Дигалловая кис- лота	Digallic acid	$C_{14}H_{10}O_9$	536-08-3
Дикроцин	Dicrocin (Crocetin diglucopyranoside)	$C_{32}H_{44}O_{14}$	57710-64-2
Диметилцикло- псевдогипери- цин	Dimethylcyclop- seudohypericin	$C_{30}H_{16}O_{10}$	61350-21-8
Диплосхистести- новая кислота	Diploschistesic acid	$C_{16}H_{14}O_8$	537-08-6
Дисперсный желтый 43	Ethyl alpha-cyano- 4-(diethylamino) cinnamate	$C_{16}H_{20}N_2O_2$	62134-40-1
Дракородин	Dracorhodin	$C_{17}H_{14}O_3$	643-56-1
Дракорубин	Dracorubin	$C_{32}H_{24}O_5$	6219-63-2
Изоморелловая кислота	Isomorellic acid	$C_{33}H_{36}O_8$	5262-69-1
Изорамнетин	Isorhamnetin	$C_{16}H_{12}O_7$	480-19-3
Изофлавои	Isoflavone	$C_{15}H_{10}O_2$	574-12-9
Индиготин	Indigo	$C_{16}H_{10}N_2O_2$	482-89-3
Индикан	Indican	$C_{14}H_{17}NO_6$	487-60-5
Индоксил	Indoxyl	C_8H_7NO	480-93-3
Индоксилсуль- фат	Indoxyl sulfate	$C_8H_7NO_4S$	487-94-5
Индол	Indole	C_8H_7N	120-72-9
Карминовая кис- лота	Carminic acid	$C_{22}H_{20}O_{13}$	1260-17-9
Картамин	Carthamin	$C_{43}H_{42}O_{22}$	36338-96-2
Катехин	(+)-Catechin (Cianidanol)	$C_{15}H_{14}O_6$	154-23-4

Название на русском языке	Название на английском языке	Брутто-формула	Регистрационный номер CAS (Chemical Abstract Service)
Катионный желтый 43	Basic Yellow 20	$C_{20}H_{23}ClN_2O$	12217-50-4
Кверцетагетин	Quercetagetin	$C_{15}H_{10}O_8$	90-18-6
Кверцетин	Quercetin	$C_{15}H_{10}O_7$	117-39-5
Кверцетрин	Quercitrin	$C_{21}H_{20}O_{11}$	522-12-3
Кемпферол	Kaempferol	$C_{15}H_{10}O_6$	520-18-3
Кермесовая кислота	Kermesic Acid	$C_{16}H_{10}O_8$	18499-92-8
Кроцетин	Crocetin	$C_{20}H_{24}O_4$	27876-94-4
Кроцин	Crocin	$C_{44}H_{64}O_{24}$	42553-65-1
Ксантопурпурин (Пурпуроксантин)	Purpuroxanthin (Xanthopurpurin)	$C_{14}H_8O_4$	518-83-2
Кубовый золотисто-желтый ЖХ	Anthanthrone (Anthanthrone orange; Helanthrene Orange GK)	$C_{22}H_{10}O_2$	641-13-4
Кубовый ярко-зеленый С	Vat Green 1	$C_{36}H_{20}O_4$	128-58-5
Куркумин I	Curcumin I	$C_{21}H_{20}O_6$	458-37-7
Куркумин II	Curcumin II	$C_{20}H_{18}O_5$	22608-11-3
Куркумин III	Curcumin III	$C_{19}H_{16}O_4$	33171-05-0
Лавсон	Lawsone	$C_{10}H_6O_3$	83-72-7
Лаккаиновая кислота А	Laccaic acid A	$C_{26}H_{19}NO_{12}$	15979-35-8
Лаккаиновая кислота В	Laccaic acid B	$C_{24}H_{16}O_{12}$	17249-00-2

Название на русском языке	Название на английском языке	Брутто- формула	Регистра- ционный номер CAS (Chemical Abstract Service)
Лаккаиновая кислота С	Laccaic acid C	$C_{25}H_{17}NO_{13}$	23241-56-7
Лаккаиновая кислота Е	Laccaic Acid E	$C_{24}H_{17}NO_{11}$	14597-16-1
Леканоровая кислота	Lecanoric acid	$C_{16}H_{14}O_7$	480-56-8
Ликвиритигенин	Liquiritigenin	$C_{15}H_{12}O_4$	578-86-9
Лобаровая кис- лота	Lobaric acid	$C_{25}H_{28}O_8$	522-53-2
Луцидин	Lucidin	$C_{15}H_{10}O_5$	478-08-0
Луцидин-3-О- примверозид	Lucidin primeveroside	$C_{26}H_{28}O_{14}$	29706-59-0
Лютеолин	Luteolin (Luteolol)	$C_{15}H_{10}O_6$	491-70-3
Маккиаин	Maackiain	$C_{16}H_{12}O_5$	2035-15-6
Малахитовый зеленый	Malachite green (Basic Green 4)	$C_{23}H_{25}ClN_2$	569-64-2
Мальвидин	Malvidin	$C_{17}H_{15}O_7^+$	10463-84-0
Метиленовый синий	Methylene blue (Urelene blue, Basic blue 9)	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	61-73-4
Мирицетин	Myricetin (Myricetol)	$C_{15}H_{10}O_8$	529-44-2
Морелловая кис- лота	Morellic acid	$C_{33}H_{36}O_8$	5304-71-2
Мореллофлавои	Morelloflavone	$C_{30}H_{20}O_{11}$	16851-21-1
Морин	Morin	$C_{15}H_{10}O_7$	480-16-0
Мунжистин	Munjistin	$C_{15}H_8O_6$	478-06-8
Мунигин	Muningin	$C_{17}H_{14}O_6$	479-83-4

Название на русском языке	Название на английском языке	Брутто- формула	Регистра- ционный номер CAS (Chemical Abstract Service)
Норстиктовая кислота	Norstictic acid	$C_{18}H_{12}O_9$	571-67-5
Орселлиновая кислота	Orsellinic acid	$C_8H_8O_4$	480-64-8
Орцинол	Orcinol	$C_7H_8O_2$	504-15-4
Патулетин	Patuletin	$C_{16}H_{12}O_8$	519-96-0
Пеларгонидин	Pelargonidin	$C_{15}H_{11}O_5^+$	7690-51-9
Пеонидин	Peonidin	$C_{16}H_{13}O_6^+$	134-01-0
Петунидин	Petunidin	$C_{16}H_{13}O_7^+$	13270-60-5
Пигмент Голу- бой Фталоциа- ниновый 15	Pigment Blue 15 (Phthalo Blue (α -form))	$C_{32}H_{16}N_8Cu$	147-14-8
Пигмент жел- тый 1 (Ганза Желтая)	Pigment yellow 1 (Hansa Yellow G, Fast yellow G)	$C_{17}H_{16}O_4N_4$	2512-29-0
Пигмент жел- тый 3	Pigment yellow 3 (Fast yellow 10G)	$C_{16}H_{12}Cl_2N_4O_4$	6486-23-3
Пигмент жел- тый 74	Pigment yellow 74 (Fast Yellow 5GX-T)	$C_{18}H_{18}N_4O_6$	6358-31-2
Пигмент зеле- ный Фталоциа- ниновый 7	Phthalocyanine Green G	$C_{32}Cl_{16}CuN_8$	14832-14-5
Пигмент крас- ный 112	Pigment red 112 (Fast Red FGR)	$C_{24}H_{16}Cl_3N_3O_2$	6535-46-2
Пигмент крас- ный 12	Pigment Red 12	$C_{25}H_{20}N_4O_4$	6410-32-8
Пигмент крас- ный 3	Pigment red 3 (Fast Red RN)	$C_{17}H_{13}N_3O_3$	2425-85-6
Пигмент крас- ный 4	Pigment red 4 (Fast Red R)	$C_{16}H_{10}ClN_3O_3$	2814-77-9

Название на русском языке	Название на английском языке	Брутто- формула	Регистра- ционный номер CAS (Chemical Abstract Service)
Пигмент крас- ный 7	Pigment red 7	$C_{25}H_{19}Cl_2N_3O_2$	6471-51-8
Пигмент крас- ный 9	Pigment Red 9	$C_{24}H_{17}Cl_2N_3O_3$	6410-38-4
Пигмент Кубо- вый ярко-оран- жевый КХ	Vat Orange 3 (Pigment Red 168)	$C_{22}H_8Br_2O_2$	4378-61-4
Пигмент oran- жевый 1	Pigment Orange 1	$C_{18}H_{18}N_4O_5$	6371-96-6
Пигмент oran- жевый 13	Pigment Orange 13	$C_{32}H_{24}Cl_2N_8O_2$	3520-72-7
Пигмент oran- жевый 5	Pigment orange 5 (Fast Orange RN)	$C_{16}H_{10}N_4O_5$	3468-63-1
Пигмент Пря- мой синий 71	Direct Blue 71	$C_{40}H_{23}N_7Na_4O_{13}S_4$	4399-55-7
Пигмент Фиоле- товый 19 хинак- ридоновый	Quinacridone Pigment violet 19	$C_{20}H_{12}N_2O_2$	1047-16-1
Пигмент Фиоле- товый 23 диокса- зиновый	Pigment violet 23 (Carbazole Dioxazine Violet)	$C_{34}H_{22}C_{12}N_4O_2$	215247-95-3
Пицеатаннол	Piceatannol	$C_{14}H_{12}O_4$	10083-24-6
Примулин	Direct Yellow 59 (Primuline)	$C_{21}H_{14}N_3NaO_3S_3$	8064-60-6
Протоцетраро- вая кислота	Protocetraric acid	$C_{18}H_{14}O_9$	489-51-0
Процианидин В1	Procyanidin B1	$C_{30}H_{26}O_{12}$	20315-25-7
Процианидин В2	Procyanidin B2	$C_{30}H_{26}O_{12}$	29106-49-8
Процианидин В3	Procyanidin B3	$C_{30}H_{26}O_{12}$	23567-23-9
Процианидин В4	Procyanidin B4	$C_{30}H_{26}O_{12}$	29106-51-2

Название на русском языке	Название на английском языке	Брутто- формула	Регистра- ционный номер CAS (Chemical Abstract Service)
Процианидин С1	Procyanidin C1	$C_{45}H_{38}O_{18}$	37064-30-5
Процианидин С2	Procyanidin C2	$C_{45}H_{38}O_{18}$	37064-31-6
Прунетин (Пру- нусетин)	Prunetin (Prunusetin)	$C_{16}H_{12}O_5$	552-59-0
Псевдогипери- цин	Pseudohypericin	$C_{30}H_{16}O_9$	55954-61-5
Псевдопурпурин	Pseudopurpurin	$C_{15}H_8O_7$	476-41-5
Псоромовая кис- лота	Psoromic acid (Parellic acid)	$C_{18}H_{14}O_8$	7299-11-8
Птерокарпан	Pterocarpan	$C_{15}H_{12}O_2$	2035-50-9
Птерокарпин	Pterocarpin	$C_{17}H_{14}O_5$	524-97-0
Пурпурин	Purpurin	$C_{14}H_8O_5$	81-54-9
Рамназин	Rhamnazin	$C_{17}H_{14}O_7$	552-54-5
Рамнетин	Rhamnetin	$C_{16}H_{12}O_7$	90-19-7
Реин	Rhein	$C_{15}H_8O_6$	478-43-3
Руберитриновая кислота	Ruberythric acid	$C_{25}H_{26}O_{13}$	152-84-1
Рубиадин	Rubiadin	$C_{15}H_{10}O_4$	117-02-2
Рубиадин, мети- ловый эфир	Rubiadin-1-methyl ether	$C_{15}H_{10}O_4$	7460-43-7
Рубиадин-3-О- примверозид	Rubiadinprimeveroside	$C_{26}H_{28}O_{13}$	26388-47-6
Рутин	Rutin	$C_{27}H_{30}O_{16}$	153-18-4
Салазиновая кислота	Salazinic acid	$C_{18}H_{12}O_{10}$	521-39-1
Сантал	Santal	$C_{16}H_{12}O_6$	529-60-2
Сафлоровый желтый А	Safflor Yellow A	$C_{27}H_{30}O_{16}$	85532-77-0

Название на русском языке	Название на английском языке	Брутто- формула	Регистра- ционный номер CAS (Chemical Abstract Service)
Сафлоровый желтый В	Safflor Yellow B (Safflomin B)	$C_{48}H_{54}O_{27}$	120478-62-8
Сафранин	Basic red 2 (Safranin O)	$C_{20}H_{19}ClN_4$	477-73-6
Сернистый чер- ный	Sulphur Black 1	$C_{18}H_8N_4O_5S_2$	1326-82-5
Стиктовая кис- лота	Stictic acid	$C_{19}H_{14}O_9$	549-06-4
Тамнолевая кис- лота	Thamnolic acid	$C_{19}H_{16}O_{11}$	484-55-9
Теафлавин	Theaflavin	$C_{29}H_{24}O_{12}$	4670-05-7
Тектохризин	Tectochrysin	$C_{16}H_{12}O_4$	520-28-5
Тригалловая кислота	m-Trigallic acid	$C_{21}H_{14}O_{13}$	2131-66-0
Усниновая кис- лота	Usnic acid	$C_{18}H_{16}O_7$	125-46-2
Феноксазинон	Phenoxazinone	$C_{12}H_7NO_2$	1916-63-8
Физетин	Fisetin	$C_{15}H_{10}O_6$	528-48-3
Физодалевая кислота	Physodalic acid	$C_{20}H_{16}O_{10}$	90689-60-4
Физодовая кис- лота	Physodic acid (Physodalin)	$C_{26}H_{30}O_8$	84-24-2
Фисцион (пари- етин, реохизи- дин)	Physcion (Physcione; Parietin; Rheochrysidin)	$C_{16}H_{12}O_5$	521-61-9
Флаван	Flavan	$C_{15}H_{14}O$	494-12-2
Флавогаллол	Flavogallol	$C_{21}H_8O_{12}$	548-05-0
Флавокерме- совая кислота (Лаккаиновая кислота D)	Laccaic Acid D (Flavo-kermesic Acid)	$C_{16}H_{10}O_7$	18499-84-8

Название на русском языке	Название на английском языке	Брутто- формула	Регистра- ционный номер CAS (Chemical Abstract Service)
Флавон	Flavone	$C_{15}H_{10}O_2$	525-82-6
Флавонол	Flavonol	$C_{15}H_{10}O_3$	577-85-5
Фуксин кислот- ный	Acid fuchsin (Acid Violet 19)	$C_{20}H_{17}N_3Na_2O_9S_3$	3244-88-0
Фуксин основ- ный	Fuchsin basic (Basic Violet 14)	$C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCl$	632-99-5
Фумаропро- тоцетраровая кислота	Fumarprotocetraric acid	$C_{22}H_{16}O_{12}$	489-50-9
Хинониминовый краситель На- фтоловый синий	Naphthol blue	$C_{18}H_{16}N_2O$	132-31-0
Хлоратранорин	Chloroatranorin	$C_{19}H_{17}ClO_8$	479-16-3
Хризин	Chrysin	$C_{15}H_{10}O_4$	480-40-0
Хризофанол (Хризофановая кислота)	Chrysophanol (Chrysophanic acid)	$C_{15}H_{10}O_4$	481-74-3
Цианидин	Cyanidin	$C_{15}H_{11}O_6^+$	13306-05-3
Циклопсевдо- гиперицин	Cyclopseudohypericin	$C_{30}H_{14}O_8$	61350-17-2
Шиконин	Shikonin	$C_{14}H_{12}O_5$	54952-43-1
Эйксантиновая кислота	Euxanthic acid	$C_{19}H_{16}O_{10}$	525-14-4
Эйксантон	Euxanthone	$C_{13}H_8O_4$	529-61-3
Эмодин (фран- гула-эмодин)	Emodin (Emodol; Frangula Emodin)	$C_{15}H_{10}O_5$	518-82-1
Эритрин	Erythrin	$C_{20}H_{22}O_{10}$	480-57-9
Юглон	Juglone	$C_{10}H_6O_3$	481-39-0

Литература

- Агентов М. О красильном деле // Открытие сокровенных художеств, служащих для мануфактуристов, фабрикантов, мастеровых людей и для экономики. Ч. 2. Изд. Императорского Московского Университета, 1769.
- Агентов М. Открытие сокровенных художеств. Ч. 2. М., 1769.
- Атлас ареалов и ресурсов лекарственных растений СССР. М., 1980.
- Басоло Ф., Джонсон Р. Химия координационных соединений. М., 1966.
- Ветчинкин А. Р. Естественные органические красящие вещества. Саратов: Приволжское книжное издательство, 1966.
- Гавриленко Л. С., Глебовский Д. Н., Румянцева Р. Б. К вопросу идентификации природных красящих веществ на волокнистых материалах // Теория и практика сохранения книг в библиотеке. Гос. публичная библиотека им. М. Е. Салтыкова-Щедрина. Ленинград, 1989. Вып. 15.
- Голиков В. П. Цветовая символика: социальный и технологический аспекты // Artist and philosophy of colour in art. СПб.: Гос. Эрмитаж, 1997.
- Голиков В. П., Жарикова З. Ф. Баканы: органические хроматические материалы и их применение в русской иконописи XIV–XIX вв. Российская государственная библиотека, Информкультура, «Консервация и реставрация памятников истории и культуры», Экспресс-информация. М., 1998. Вып. 3.
- Голиков В. П., Жарикова З. Ф., Холодилина К. В., Подражанский Д. А., Исследование материалов и технологий декоративной детали в форме лебеда от стола русской работы начала XIX века // II Междунар. науч.-практ. конф. «Проблемы сохранения, консервации и реставрации музейных памятников» (26–28 мая 1999 г.). Киев, 1999.
- Голиков В. П., Комашко Н. И. Русская живописная икона во второй половине XVII века. Экспериментальные исследования первых русских икон, созданных в масляной технике // V Грабаревские чтения: доклады и сообщения на Междунар. науч. конф. (31.01–1.02.2002 г.).
- Голиков В. П. Исследование исторических и традиционных технологий // Наследие и современность. М.: РНИИ культурного и природного наследия им. Д. С. Лихачёва, 2002. № 10. С. 136–163.
- Голиков В. П. Исследование красных археологических тканей из Новгородского музея-заповедника // Исследование археологических тканей. Экспресс-информация. М.: Информкультура, 1996.
- Голиков В. П. Исследования исторических и традиционных технологий // Наследие и современность: десять лет Институту Наследия. Информационный сборник. М., 2002. Вып. 10.

- Голиков В. П. Природные органические красители музейных текстильных изделий. Информ-центр по проблемам культуры и искусства. Экспресс-информация. М., 1981. Вып. 1.
- Голиков В. П., Бровенко Н. М. Исследование волокон, клеящих веществ и технологии окраски красной китайской бумаги IX века (пещера Дуньхуан) из собрания Петербургского Ин-та Востоковедения РАН // Наследие и современность: десять лет Института Наследия. Информационный сборник. М., 2002. Вып. 10. С. 97–103.
- Голиков В. П., Жарикова З. Ф. Высокоэффективные древние защитные и декоративные покрытия — однофазные цветные лаки на основе протеина // Наследие и современность: десять лет Института Наследия. Информационный сборник. М., 2002. Вып. 10. С. 104–112.
- Голиков В. П., Лантратова О. Б., Синицына Н. П. Классификация повреждений волокон и нитей археологического текстиля в почве и саркофагах // Консервация памятников культуры в единстве и многообразии: материалы IV Междунар. конф. (21–24 октября 2003 г., Санкт-Петербург). СПб.: Изд. Санкт-Петербургского Международного Центра Сохранения культурного наследия, 2003. С. 113–124.
- Голиков В. П., Пшеничникова Е. А., Настиченко О. А. Тирийский (Античный) пурпур в византийском текстиле 4–8 веков // IV Грабаревские чтения. М.: Изд. ВХНРЦ им. ак. И.Э. Грабаря, 1999. С. 199–235.
- Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М., 1988.
- Естественная история растительного царства, преимущественно в применении к русской флоре средних губерний, составлена Эдуардом Реге. 2-е изд. СПб.: Типография С. Хотинского, Гороховая 49, 1865.
- Касумов М. Красильные растения Азербайджана и их использование в ковровом производстве // Симпозиум по искусству восточных ковров. Баку: Элм, 1983. С. 145–149.
- Клышев Л. К., Бандюкова В. А., Алюкина Л. С. Флавоноиды растений. Алма-Ата, 1978.
- Комашко Н. И., Голиков В. П. «Переходный период» в русской иконописи во второй половине XVII века — исторические, стилистические и технологические особенности // IV Междунар. науч.-практ. конф. «Реставрация музейных памятников в современных условиях. Проблемы и пути их решения» (20–23 мая 2003 г.). Киев, 2003.
- Костромина Н. А., Кумок В. Н., Скорик Н. А. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1990.
- Лавров Н. И. Описание красок, употребляемых и предложенных для употребления на жидкостях в картинной и декорационной живописи и при окраске зданий. СПб., 1869.

- Лантратова О. Б., Голиков В. П., Орфинская О. В., Владимирова О. Ф., Егоров В. Л. Исследование уникальных археологических памятников из собрания Государственного Исторического музея — комплексов одежд 13–14 вв. М.: ГИМ, 2001.
- Левшин В. Красочный фабрикант, или наставление для составления всякого рода красок. М.: Университетская типография, 1824.
- Левшин В. Полный красильщик или обстоятельное наставление в искусстве крашения. М., 1819.
- Лилли Р. Патогистологическая техника и практическая гистохимия. М.: Мир, 1969.
- Майер К. Естественные органические красящие вещества. М.: ГНТИХЛ, 1940.
- Неорганическая биохимия. Т. 1, 2. М., 1978.
- Образцы окрашенных тканей периода Тан (618–907) из раскопок в Турфане // Вэньу. 1973. № 10.
- Окраска растениями: альбом «Рукоделие». Таллин, 1972. № 8.
- Платон Реган. Новая для красильщиков книга. М.: Издательство Московского Университета, 1794.
- Проблема цвета в психологии. М.: Институт Психологии РАН, Наука, 1993.
- Решетников А. Любопытный художник и ремесленник. Ч. 1. М., 1791.
- Романова А. С. Природные антрахиноны // Лекарственные растения. Т. XV. М.: Колос, 1969. С. 538–555,
- Свод письменных источников по технике древнерусской живописи, книжного дела и художественного ремесла в списках XV–XIX вв.: в 2-х т. / сост. Ю. И. Гренберг. СПб., 1995.
- Севастьянов А. О красильном искусстве // Технологический журнал. 1808. Т. V, ч. 3. С. 82–146.
- Семенович Н. Н. Реставрация музейных тканей. Л.: Изд. Гос. Эрмитаж, 1961.
- Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. М., 1977.
- Степанов И. М. Молекулярная биология (структура и функции белков). 3-е изд. М.: Изд-во Московского Университета, Наука, 2005.
- Стихин В. А., Баньковский А. И. Природные антрахиноны и их физико-химические свойства // Поиски и химическое изучение биологически активных веществ. М., 1973. Т. 8. С. 118–237.
- Стихин В. А., Баньковский А. И. Изучение различных видов марен и подмаренников на содержание производных антрацена // Сб. ВИЛР «Поиски и химическое изучение биологически активных веществ». Вып. 6. М., 1973.

- Тареева Н. В., Романова А. С., Баньковский А. И. О нахождении шиконина в растениях семейства Boraginaceae // *Поиски и химическое изучение биологически активных веществ*. М., 1970. Т. 1. С. 175–181.
- Технология, исследование и хранение произведений станковой и настенной живописи / под. ред. Ю. И. Гренберга. М., 1987.
- Ченнино Ченнини. Книга об искусстве или трактат о живописи. СПб.: Библиополис, 2008.
- Шеффер Э. Золотые персики Самарканда (Книга о чужеземных диковинах в империи Тан). Гл. VIII «Красители». М.: Наука, 1981. С. 276–284.
- Anglès M. La Perfection de teinture noire sur la soie. Lion, de l'Imprimerie de Periss Dul. 1779.
- Baker J. T. Tyrian purple: an ancient dye, a modern problem // *Endeavour*. New series. 1974. Vol. 33, № 118. Pp. 11–18.
- Balfur-Paul J. Indigo Ed. British Museum Press, 46 Bloomsbury str., London, WC1B 3QQ, 1998.
- Baranovits F. L. C. Cochineal carmine: an ancient dye with a modern role // *Endeavour*. New series. 1978. № 2. Pp. 85–92.
- Berthollet C. L., Berthollet A. B. Elements of the dyeing and bleaching. London: Printed for Thomas Tegg, Cheapside, 1841.
- Bleton J., Couprie C., Sansoulet J. Approche d'étude des encres anciennes // *Studies of Conservation*. 1996. Vol. 41. Pp. 95–108.
- Bulletin de l'Institut Royal du Patrimoine Artistique. 1977/1977. Vol. XVI. Pp. 143–153.
- Cardon D. Natural dyes — Sources, Tradition, Technology and Science. Ed. "Archetype Publication Ltd.", 6 Fitzroy Square, London W1T 5HJ, 2007.
- Cardon D., du Chatenet G. Guide des teintures naturelles. ed. Delachaux et Niestle. Paris, 1990.
- Carsi-ban M. Dyeing of wool in Turkey with natural dyes // *Ucuzcular aş misir carşisi ici*. № 51. Pp. 1–49.
- Catling D., Grayson J. Identification of vegetable fibres. Ed. "Chapman & Hall". London, New York, 1982.
- Chenciner R. Madder red, a history of luxury and trade // *Plant dyes and pigments in world commerce and art*. Ed. "CURZON PRESS" (Caucasus world), 51A, George str., Richmond, Surrey TW9 1hj, England. London: Routledge, 2011.
- Craddock P. Scientific investigation of copies, fakes and forgeries // Ed. «Elsevier Butterworth Henemann», Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo, 2009.

- Crews P. C. The influence of mordant on the lightfastness of yellow natural dyes // *Journal of American Institute for Conservation*. 1982. Vol. 21. Pp. 43–58.
- Dokkedal L., Jensen E. S. *Om Plantenfarving*. 1976.
- Dorner M. *The materials of the artist* // *A harvest book*. NY, London: Harcourt Brace & Co., San Diego, 1984.
- Dronsfil A., Edmonds J. *The Transition from Natural to Synthetic dyes* // Ed. "Historic Dyes series". No 7. England, 2001.
- Dyes and Dyeing // *Dictionary of the Middle Ages*. Vol. 4. Ed. «Ch. Scribner'ssons». N.-Y., 1984. Pp. 325–329.
- Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T., Siddall R. *Pigment Compendium* // Ed. «Elsevier Butterworth Hennemann», Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokio, 2004: Vol. 1, *A Dictionary of Historical Pigments*, Vol. 2, *Optical Microscopy of Historical Pigments*.
- Edmonds J. Tyrian or Imperial Purple dye // Ed. "Historic Dyes series". No 7, England.
- Eibner A. *Malmaterialenkunde als Grundlage der Maltechnik*. Berlin: J. Springer, 1909.
- Feller R. L., Curran M., Bailie C. Identification of traditional organic colorants employed in Japanese prints and determination of their rates of fading // *Japanese Woodblock prints: a Catalogue of M. Ainsworth collection*, Allen Memorial Art Museum, 1984.
- Fergusson S. F. *Bibliography of the history of technology*. Cambridge: Mass., L, 1968.
- Forbes R. J. *Studies in ancient technology*. Vol. IV, Ed. «Brill E. I.». Leiden, 1964.
- Forbes R. J. *Dyes and dyeing* // *Studies in ancient technology*. Leiden, 1964. Vol. IV.
- Gardner H. A. *Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colors*. IX-th Edition, Institute of Paint and Varnish Research. Washington, 1940.
- Geissman T. A. *Chemistry of flavonoid compounds*. Ed. «Pergamon Press», Oxford, London, NY, Paris, 1962.
- Gettens R. J., Stout G. L. *Painting materials (A Short Encyclopaedia)*. "Dover Publication Inc." NY, 1966.
- Golikov V. P. *A comparative study of dyeing technology in 16–17th centuries Persian and Turkish textiles from Moscow Kremlin collection*. ICOM, Dresden, 1990.
- Golikov V. *The Classification of Coloured Organic Materials in Painting and Applied Arts on the Basis of Natural Dyes* // *Dyes in History and*

- Archeology-18 (Papers presented at the 18th Meeting). Brussels, 1999. Pp. 87–100.
- Golikov V. The scientific research a set of seven funeral textiles found in the 7th–8th centuries "Kara-Koba" tomb in the Altai // Report on "Interdisciplinary Approach about Studies and Conservation of Medieval Textiles". Pp. 54–60. Palermo, 22–24 October 1998, ICOM Textilesworking Group, Ed. "Il Mondo 3 Edizioni".
- Golikov V. The technological peculiarities of the Russian icon painting of second half of 17th–18th cc. // ICOM Committee for Conservation Interim meeting of the Icon Research Area «Changes in Post-Bizantine Icon Painting Techniques» (14–18 October 2001). Copenhagen, 2001.
- Golikov V. The Technology of Silk dyeing by Cochineal. II. The Experimental Investigation of the Types and Concentrations of cations // 16/17-th International Meeting "Dyes in History and Archaeology" (1997–1998, Lyon, Greenwich), Ed. "Archetyp Publication" and "National Gallery". London, 2002. Pp. 10–20.
- Golikov V. The Technology of Silk dyeing by Cochineal. III The Experimental Investigation of the Influences of pH, Water Quality, Cream of Tartar and Oak Galls // 16/17th International Meeting "Dyes in History and Archaeology" (1997–1998, Lyon, Greenwich). Ed. "Archetyp Publication" and "National Gallery". London, 2002. Pp. 21–33.
- Golikov V., Orfinskaya O., Pshenichnova Y., Voskresensky D. Experimental research of polychrome 'Sogdian' silk of the 8th–9th centuries from Tcherkessk Museum collection // Report on "Interdisciplinary Approach about Studies and Conservation of Medieval Textiles", pp. 133–140, Palermo, 22–24 October 1998, ICOM Textilesworking Group, Ed. "Il Mondo 3 Edizioni".
- Golikov V., Zharikova Z. The Use of Colored Organic Materials based on Natural Dyestuffs in Russian Icon Painting of the 15th–19th Centuries // 19th International Meeting "Dyes in History and Archaeology" (1999, Brussels). Ed. "Archetyp Publication" and "National Gallery". London, 2002. Pp. 101–116.
- Golikov V. P. Spectrophotometric determination of red and violet natural dyes in museum textiles. ICOM, Sidney, 1987.
- Golikov V. P. Technology of dyeing silk by cochineal. Part 1. Theoretical analysis of the problem and development of investigation methods. ICOM, Dresden, 1990.
- Görüney A. S. Natural dyeing of wool for kilim and carpet-making // Симпозиум по искусству восточных ковров. Баку: ЭЛМ, 1983. С. 384–393. Баку, 1988.

- Halle Ch. F. Farbentöne for die Textile Reconstruction. Farblexicon PRANGEN, 1782.
- Harborne J. B. Comparative Biochemistry of the Flavonoids. Ed. «Academic Press», L.-NY, 1967.
- Hayashi K. Identification procedure for determination of plant dyes in ancient Japanese textiles // International Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property (Cultural Property and Analytical Chemistry). Tokyo, 1978. P. 39–49.
- Hentschel K. Irmgard färbt mit Pflanzen // Alfred Metzner Verlag. Berlin, 1942.
- Hentzel K. Wir färben mit Pflanzen. Ed. «Wolfgang Metzner Verlag». Frankfurt/Main, 1949.
- Hofenk de Graaff J. H. Natural dyestuffs for textile materials. Origin. Chemical constitution. Identification. ICOM, Amsterdam, 1969.
- Hofenk de Graaff J. H., Roelofs W. Th. Natural dyestuffs; history of technology and scientific research // Pigments and colorants, Editions du CNRS. 1990. P. 217–225.
- Hofenk de Graaff J. H., Roelofs W. G. Th. On the occurrence red dyestuffs in textile materials from the period 1450–1600. ICOM, Madrid, 1972.
- Identification of Textile Materials // The Textile Institute, 7th Edition. Manchester, 1985.
- Jaro M. Differences in manufacturing technique usually neglected with the description of medieval metal threads made of metal coated organic material. Some remarks on the basis of the results of scientific examination // Interdisciplinary Approach about Studies and Conservation of Medieval Textiles. Interim Meeting ICOM-CC. Palermo, 22–24 October 1998. Pp. 141–148.
- Hofenk de Graaff J. H. The Colorful Past (Origin, Chemistry, and Identification of Natural Dyestuffs) . Ed. Abegg-Stiftung CH 31-32 Rigesberg, Switzerland; Archetype-Publication LTD, 6 Fitzroy square, London, W1T 5HJ, 2004.
- Karmous T., Ayed N., Fantar M. H., Wouters J. Analysis of Punic Natural Dyes: Purple Earth from Zembra and Cosmetic Make-Up from Carthage (Carthago, Tunisia) // Dyes in History and Archaeology, for 1995. 1996. № 14. Pp. 3–8.
- Karrer W. Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffen. Ed. «Birkhäuser Verlag». Basel, Stuttgart, 1959.
- Kharbade B. V., Agrawal O. P. Analysis of natural dyes in Indian historic textiles // Studies in Conservation. 1988. Vol. 33. Pp. 1–8.
- Koestler R., Sheryll R., Indictor N. Identification of dyeing mordants and related substances on textile fibers: a preliminary study using energy dispersive X-ray spectrometry // Studies in Conservation. 1985. Vol. 30. Pp. 58–62.

- Kok A. A short History of the Orchil dyes // *The Luchenologist*. 1966. Vol. 3. Pp. 248–272.
- Konakovianum. Vol. VII. Praha, 1935.
- La Fabbrica dei colori (Pigmenti e coloranti nella pittura e nella tintoria). Roma, Ed. «Il Bagatto libri», 1995.
- La Fabbrica dei colori. Roma, 1995.
- La Pittura Italiana (I Maestri di ogni e i loro capolavori) / Ed. “Electa”. Milano, 1997.
- Lantratova O., Golikov V. Organic Colorants in the 17th – Century Parsuna of Patriarch Nikon from the State Historical Museum, Moscow // 19th International Meeting “Dyes in History and Archaeology” (2000, Edinburgh), Ed. “Archetyp Publication” and “National Gallery”. London, 2003. Pp. 60–66.
- Laurie A. P. The Painter’s Methods and Materials // Dover Publication Inc. NY, 1960.
- Legget W. F. Ancient and medieval dyes. Brooklyn, 1944.
- Levey M. Dyes and dyeing // Chemistry and chemical technology in ancient Mesopotamia. Amst., I, N-Y, Princ., 1959.
- Lillie R. D. The Red Dyes Used by Ancient Dyers: Their Probable Identity. *Ciba Review (JSDC)*, February, 1979. Pp. 57–61.
- Linzi C. Tecnica della pittura e dei colori. Ed. «U. Hoeple». Milano, 1984.
- Lucas A. Fibers: woven fabrics and dyeing // *Ancient Egyptian materials and industries*. L., 1962.
- Lumière, matière, perception, le livrets du Cjnservation, numero 0, Le Pays d’Apt en Couleurs, Ecole printemps 2000.
- Madre I. Krāsošana (ar augu krāsvielām). Ed. «Avots», Riga, 1990.
- Markham K. R., Mabry T. J. Flavonoids. London, 1975.
- Masschelein-Kleiner L. Analyse des laquesruges ancienne // *Studies in Conservation*. 1968. Vol. 13, № 2. Pp. 89–97.
- Masschelein-Kleiner L. Ancient Binding Media, Varnishes and Adhesives // ICCROM, Rome, 1995.
- Masschelein-Kleiner L. Etude technique de la tapisseries anvtroise des XVIe et XVIIe siecles // *Bulletin de l’Institute Royal du Patrimoine Artistic*. 1977/1977. Vol. XVI. Pp. 143–153.
- Masschelein-Kleiner L. Etude technique de la tapisseries des Pays-Bas meridionaux aux XVIe siecle, 2 (Les colorants) // *Bulletin de l’Institute Royal du Patrimoine Artistic*. Vol. X. Pp. 193–195.
- Masschelein-Kleiner L., Goetghebeur N., Kockaert L., Vyncer J., Ghys R. Examen et traitement d’une detrempe sur toile attribuee a Thierry Bouts // *Bulletin de l’Institute Royal du Patrimoine Artistic*. 1978/1979. Vol. XVII. Pp. 5–21.

- Milles J., White R. The Organic Chemistry of Museum Objects. L., 1987.
- Mills J. S., Raimond W. The Organic Chemistry of Museum objects. Second Edition, Ed. Elsevier-Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology, Oxford, Amsterdam, Boston, London, New York, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo, 1994.
- Nachweis / Ed. H. Schweppe. Landsberg. Lech: Ecomed, 1992.
- Needham J., Ling W. Science and Civilisation in China. Vol. 5. Cambridge, 1954.
- Neuberger A. Dyes // The technical arts and science of the ancients. N-Y, L., 1969.
- Nogid I. Natural dyes used in Russia for dyeing Fabrics // ICOM, Washington, 1965.
- Partridge W. A Practical Treatise on Dyeing of Woollen, Cotton, and Skein Silk with the Manufacture and Cassimere including the most Improved Methods in West England // Ed. «Pasold Research Fund LTD», Edington, Wiltshire, 1973 (Originally published in New York by Y. Walker and Co. for the author and printed by I. W. Bell, 70 Bowery).
- Perego F. Dictionaire des matériaux du peintre. Ed. «Belin». Paris, 2005. P. 102–103.
- Perkin A.G., Everest A. E. The Natural organic colouring matters. London: Longmans, Green and Co, 1918.
- Pfister R. Nouveaux tesices de Palmire. Paris. 1937.
- Pfister R. Teinture et alchimie dans l'Orient hellehistique // Seminarium Konakovianum. Vol. VII. Praha, 1935.
- Pfister R. Textiles de Palmire. P, 1-er ed. 1934.
- Piva G. Manuale pratico di tecnica pittorica. Ed. “U. Hoeple”, Milano, 1996.
- Plini Secundi (Плиний Старший). Naturalis Historia («Естествознание», «Об искусстве»). М.: Ладомир, 1994.
- Ploss E. E. Ein Buch von alten Farben (Technologie der Textilfarben im Vittelalner mit einem Ausblick auf diese festen Farben. Ed. «Impuls Verlag, Heinz Moos», Heidelberg und Berlin, 1962.
- Quye A., Wouters J. An application of HPLC to the identification of natural dyes // Dyes in History and Archaeology. 1991. № 10. 1992, Pp. 48–53.
- Rabe G., Bischof M., Fischer Ch.H. Natürliche und syntetische Farbstoffe in Teppichen und Flaschgeweben. Restauro. 1990. B. 3. Ss. 189–195.
- Rieger A. Fermentation et culeur végétale // Le Quatre Saisons du jardinage. 1983. № 20.
- Rieger A. La mesure du pH et la teinture végétale // Le Quatre Saisons du jardinage. 1985. № 34.
- Rieger A. Teinture végétale: la cuve de bleu // Le Quatre Saisons du jardinage. 1987. № 45.

- Roth L., Kormann K., Schweppe H. Farberpflanzen, Pflanzenfarbstoffe. Ed. Landsberg / Lech: Ecomed, 1992.
- Sandberg G. The Red Dyes: Cochineal, Madder, and Murex Purple (A World Tour of Textile Techniques). London: Lark Books, 1997.
- Schramm H.-P. Historische Mahlmaterien und ihre Identifizierung. Graz, 1988.
- Schweppe H. Handbuch der Naturfarbstoffe: Vorkommen, Verwendung, Nachweis. Ed. „H. Schweppe/ Landsberg/Lech: Ecomed, 1992.
- Skelton H. A colour chemist's history of Western art // Rew. Progress of Coloration. 1999. Vol. 29. Pp. 44–60.
- Stock E., Antony W. Waren- und Materialienkunde des Lack- und Farbenbenfaches. Berlin SW, 1927.
- Stuart B. H. Analytical Techniques in Materials Conservation. Ed. "John Wiley & Sons LTD", The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO198SQ, England, 2007.
- Switzerland. Archetype-Publication LTD, 6 Fitzroy square, London, W1T 5HJ, 2004.
- Taylor G. W. Detection and identification of dyes on Anglo-scandinavian textiles // Studies in Conservation. 1982. Vol. 28. Pp. 153–160.
- The art and skill of the Indian dyers // Masterpieces of Indian Textiles, Ch. VI, Ed. «D. B.Taraporevala sons& Private LTD», Bombay. Pp. 33–40.
- Thomson R. H. Naturally occurring Quinones. Ed. «Academic Press», 1971.
- Tilenet P., Tilenet Ch. Purpur, naturens verden. 1978. Vol. 326.
- Verhecken A., Wouters J. The Coccide insect dyes (historical, geographical and technical data) // Bulletin de l'Institut Royal du Patrimoine Artistique, XXII – 1988/1989. Pp. 207–229.
- Vianella S., Menotto M. T., Gabin D., Carbone M. The Pala Feriale of the Pala d'Oro. Ed. "Soggetto Venezia" ("Canal&Stamperia Editrice"). Venezia, 1998.
- Walch K., Koller J. Lacke des Barock und Rokoko (Baroque and Rococo Lacquers), Arbeitshefte des Bayerische Landsamtes für Denkmalerpflege. Band 81. München, 1997.
- Wallert A. Chrozophora tinctoria Juss (Problems in Identifying an Illumination Colorant) // Restaurator. 1990. Vol. 11. Pp. 141–155.
- Wallert A. Fluorescent assay of quinone, lichen and redwood dyestuffs // Studies in Conservation. 1986. Vol. 31. Pp. 145–155.
- Wallert A. Natural organic Yellows: Analysis and Documentary Evidence», Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts, Jubilee Conservation Conference, University of London, Institute of Archaeology, 1984.

- Watin J.-F. Der Staffirmaler, oder die Kunst anzustreichen, zu vergolden und zu lackieren, wie solche bey Gebaeuden, Meublen, Galanateriewaren, Kutschen, u.s.w., Leipzig, 1774.
- Whiting M. C. The identification of dyes in old oriental textiles. Zagreb, 1978.
- Wold S., Nielsen E. Dorte Margrete Rosenberg's Farvebog, udskrefven Den 1752. Blåvandshuck Museum, 1984.
- Wouters J. Dye Analysis of Chinese and Indian Textiles) // Dyes in History and Archaeology, for 1993. 1993. № 12. Pp. 12–22.
- Wouters J., Florquin S. The Colouring Matter of *Rhus cotinus* // Dyes in History and Archaeology, for 1986. № 6 (1987). Pp. 28–31.
- Wouters J., Rosario-Chirinos N. Dye Analysis of Pre-Columbian Peruvian Textiles with HPLC and Diode-Array detection», JAIC. 1992. Vol. 31. Pp. 237–255.
- Wouters J., Verhecken A. High-performance liquid chromatography of blue and purple indigoid natural dyes // JSDC. 1991. Vol. 107. Pp. 266–268.
- Yamazaki S. Vegetable dyeing in Japan and some problems in the future // Scientific papers on «Japanese Antiques and Art Crafts», AATA. 1981. № 26. Pp. 35–42.
- Yaschenko R. V. Distribution and Host-plants of *Porphyrophora polonica* (Homoptera, Coccinea, Margarodidae), Proceeding of the VI International Symposium of Scale Insect Studies, Gasow, 1990. Pp. 119–122.
- Zedler J. H. Grosses vollstaendiges Universal-Lerxicon Aller Wissenschaften und Kuenste, welche bisher durch menschlichen Verstand und Witz erfunden und verbessert worden. Vo. XVI, Halle/Leipzig, 1737.

Список сокращений

ВЭЖХ (HPLC) — высокоэффективная жидкостная хроматография

ГХ (GC) — газовая хроматография

ДМФА — Диметилформамид

до н. э. — до нашей эры

др. — другие

ДТПА — Диэтилентриаминпентаацетат

ИК-спектроскопия — инфракрасная спектроскопия

к.и.н. — кандидат исторических наук

КР-спектроскопия — спектроскопия комбинационного рассеяния (Раман-спектроскопия)

к.х.н. — кандидат химических наук

МГУ — Московский государственный университет

НПВО — нарушенное полное внутреннее отражение

ОХМ — органические хроматические материалы

«природные» ОХМ — органические хроматические материалы на основе природных органических красителей

см. — смотри

см. табл. — смотри таблицу

с.н.с. — старший научный сотрудник

СО РАН — Сибирское отделение Российской академии наук

СОХМ — синтетические органические хроматические материалы

т. е. — то есть

ТСХ (TLC) — тонкослойная хроматография

УФ (лампа) — ультрафиолетовая

ЭА — электроноакцепторный

ЭД — электронодонорный

ЭДТА — Трилон Б (Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты)

ЭПР — электронный парамагнитный резонанс

ЯМР — ядерный магнитный резонанс

CAS (Chemical Abstract Service) — уникальный численный идентификатор химических соединений, полимеров, биологических последовательностей нуклеотидов или аминокислот, смесей и сплавов.

CI — «Colour Index»

CI AA — «Colour Index, Additions and Amendments»

Голиков Валерий Платонович

***Органические хроматические материалы
на основе природных красителей
в произведениях искусства:
природа, технологии приготовления
и применения, методы исследования***

Дизайн обложки
М. Ю. Маяков

Компьютерная верстка
М. Е. Заболотникова

Российский научно-исследовательский институт культурного
и природного наследия имени Д. С. Лихачёва
129366, Москва, ул. Космонавтов, 2
E-mail: info@heritage-institute.ru