

## 6 DI- a TRIARYLMETHINOVÁ BARVIVA A JEJICH DUSÍKATÁ ANALOGA

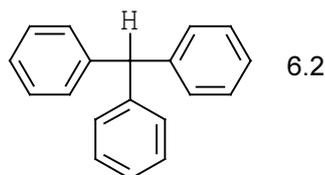
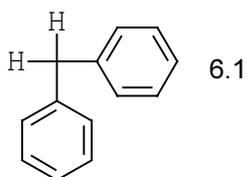
V Colour Indexu se di- a triarylmethinová barviva vyskytují v aplikační třídě barviv nazývaných **barviva bázická**. Jsou to **kationaktivní barviva**, která vybarvují vlnu a nebo taninem mořenou bavlnu. V roztoku se ionizují, přičemž chromofor nese kladný náboj. Náboj je delokalizován po celém systému. Báze barviv jsou bezbarvé, barevnost se objeví teprve vznikem soli. Všeobecně jsou to barviva krásných, brilantních odstínů, leč málo světlostálá. Kvůli této špatné vlastnosti jejich význam v textilním průmyslu nejprve poklesl a zůstal pouze v papírenství, výrobě inkoustů a lékařství (dezinfekční prostředky). Do této třídy bázických barviv zahrnujeme *barviva di- a trifenylmethanová, xanthenová, akridinová, chinoniminová, oxazinová, thiazinová a azinová*. Později jejich význam v textilním průmyslu zase stoupl, a to proto, že byla vyvinuta kationaktivní barviva s lokalizovaným nábojem, speciálně určená pro barvení polyakrylových materiálů (s velkou stálostí za mokra a s velkou stálostí na světle).

Základní rozdělení bázických barviv je následující:

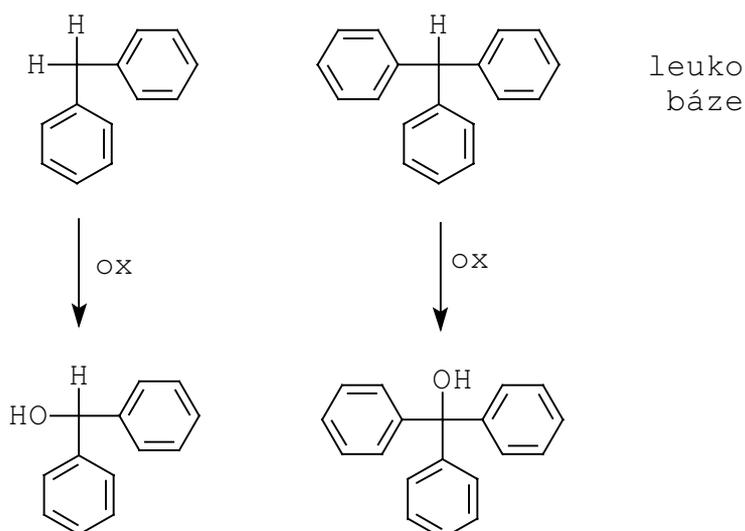
- 1/ Di- a triarylmethinová (postaru arylmethanová)
- 2/ Zmůstkované deriváty arylmethinových barviv - barviva xanthenová  
- barviva akridinová
- 3/ Azoanaloga arylmethinových barviv - barviva chinoniminová
- 4/ Zmůstkovaná azoanaloga arylmethinových barviv - barviva oxazinová  
- barviva thiazinová  
- barviva azinová

### 6.1 Di- a triarylmethinová (arylmethanová) barviva

Z chemického hlediska jsou di- a triarylmethinová barviva (postaru di- a triarylmethanová) deriváty difenylmethanu (6.1) a trifenylmethanu (6.2).

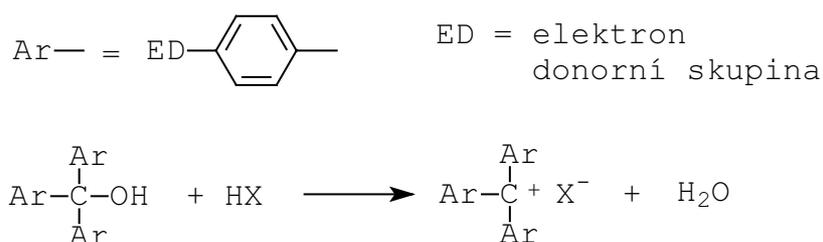


Jejich oxidací vznikají příslušné hydroxyderiváty (obrázek 6-1).



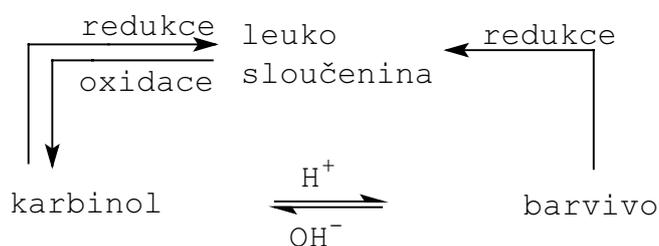
**Obrázek 6-1.** Oxidace difenylmethanu a trifenylmethanu

Hydroxyderiváty nemají vlastnosti alkoholů (netvoří alkoholáty, nedají se esterifikovat). S kyselinami dávají soli, které, nesou-li fenylová jádra v poloze para patříčné elektrondonorní skupiny, tvoří cenná barviva (obrázek 6-2).



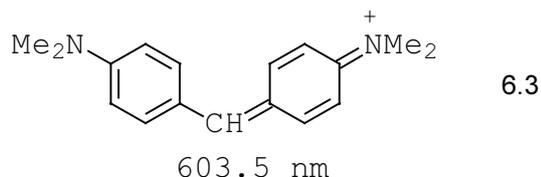
**Obrázek 6-2.** Tvorba soli triarylmethinového barviva

Arylmethinová barviva lze tudíž charakterizovat následujícím schéma (obrázek 6.3).

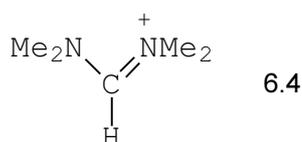


**Obrázek 6-3.** Principiální reakce arylmethinových barviv

Nejjednodušším reprezentantem diarylmethinových barviv je Michlerův hydrox (6.3).

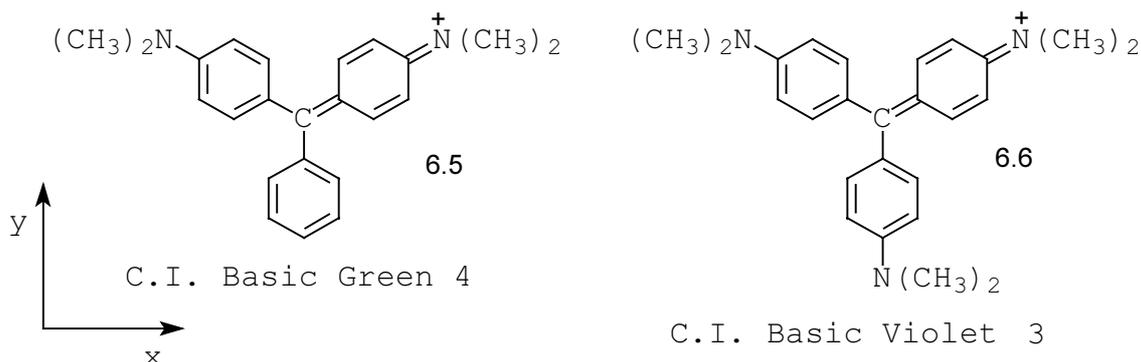


Jeho mesomerní struktura (a její zrcadlový obraz) ukazuje, že se jedná o difenylový derivát *N,N'*-tetramethylamidiniového iontu (6.4), který je základní strukturou polymethinových barviv.

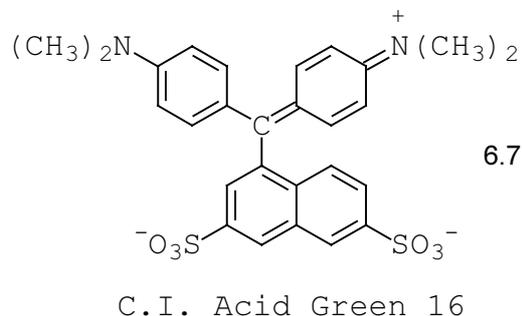


Všeobecně tato barviva se nazývají diaryl a triarylmethanová, což je špatně, protože centrální uhlík není hybridizován  $sp^3$  ale  $sp^2$ . Pavel Rys a Heinrich Zollinger v roce 1970 zavedli pojem di- a triarylkarboniového iontu, jehož celá struktura leží v rovině  $x,y$ . To ukazuje, že tato barviva jsou deriváty methinových barviv.

U triarylmethinových barviv je vodík na centrálním uhlíku Michlerova hydroly substituován dalším arylem. Nejjednodušším představitelem je Malachitová zeleň (6.5) a Krystalová violet (6.6), kde fenyl obsahuje další elektrondonorní skupinu.



Je-li tento aryl naftyl, dostáváme jako nejjednoduššího reprezentanta Naftalenovou zeleň V (6.7), která ovšem v důsledku dvou sulfoskupin není barvivem bázickým, ale kyselým.



Zde se na chvíli zastavme. Pojem bázické barvivo pro předcházející barviva (neobsahující sulfoskupiny) používaný v Colour Indexu není správný, protože kladný náboj nese buď karboniový uhlík a nebo amoniiový dusík, a tato sloučenina nemůže být dárce protonu jako Brønstedtova kyselina, ale naopak aduje hydroxylovou

skupinu za tvorby karbinolu  $\text{Ar}_3\text{C-OH}$  (tvorbou karbinolu dojde k  $\text{sp}^3$  hybridizaci centrálního uhlíku a molekula ztratí barevnost). Tato sloučenina je proto **Lewisovou kyselinou** a Zollinger doporučil u těchto barviv používat název **kationická barviva**. Historicky se ovšem tato barviva vyráběla z aromatických aminů - bází, a odtud **bázická** nebo také **anilinová barviva**.

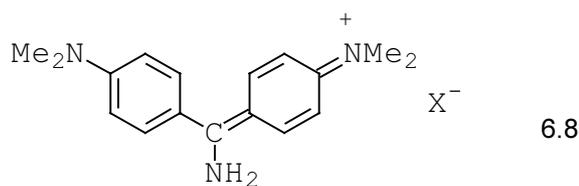
Di- a triarylmethinová barviva jsou charakterizována ostrým absorpčním pásem vysokých intenzit. V následující tabulce 6-1 jsou spektrální data vybraných barviv včetně trifenylmethinového kationtu, který se získá rozpuštěním trifenyلكarbinolu v superkyselém prostředí ( $\text{HFSO}_3/\text{SbF}_5$ ).

**Tabulka 6-1.** Spektrální data některých arylmethinových barviv

Barvivo	x-pás $\lambda$ max v nm (log $\epsilon$ )	y-pás $\lambda$ max v nm (log $\epsilon$ )
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$	429 (4.59)	-
Michlerův hydrol	607.5 (5.17)	-
Malachitová zeleň	621 (5,02)	427.5 (4.30)
Krystalová violet	590 (5.05)	-
Auramin O	433 (4.76)	-

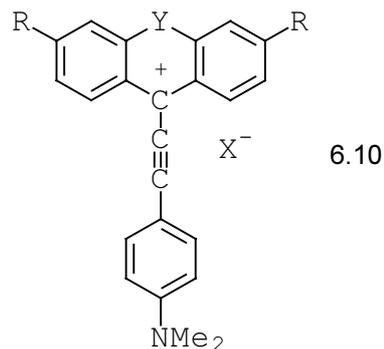
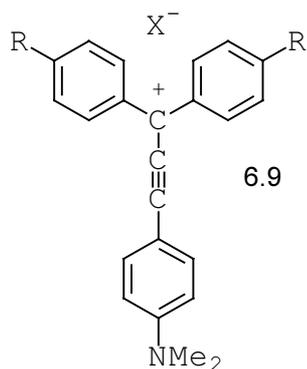
Výše uvedená data ukazují silný bathochromní posun, jsou-li v molekule přítomny elektrondonorní skupiny (Michlerův hydrol a zeleň). Hlavní absorpční pás je způsoben  $\pi \rightarrow n^*$  přechodem. Další fenyl u malachitové zeleně neposune významně absorpční maximum (oproti hydrolu), přičemž zelená barva je způsobena dalším absorpčním pásem ve žluté oblasti spektra. X-pás je polarizován ve směru x-ové osy (viz vzorec Malachitové zeleně), zatímco krátkovlnnější pás ve směru y.

Přítomnost třetí elektrondonorní skupiny v molekule trifenylmethinového barviva má hypsochromní vliv, což lze vysvětlit vytočením třetího fenylu z roviny xy (tento hypsochromní vliv je silnější, jsou-li v o-polohách vzhledem k centrálnímu uhlíku nějaké skupiny - tvorba tzv. propeleru). Tento hypsochromní posun je nejsilnější, je-li elektrondonorní skupina přímo vázána na centrální uhlík, jako je tomu v případě **Auraminu O** (6.8).

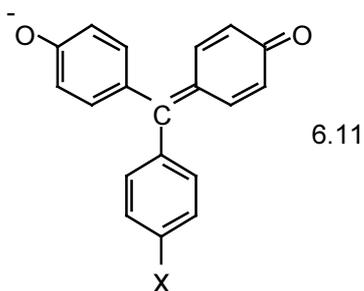


C.I. Basic Yellow 2

Japonec Akiama pozoroval, že zavedení acetylové vazby do rezonančního systému triarylmethinových barviv (a jejich analog  $\text{Y} = \text{O}$ ,  $\text{NH}$ ) způsobí silný bathochromní posun až do blízké IČ oblasti spektra (6.9, 6.10).

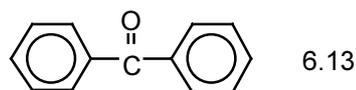
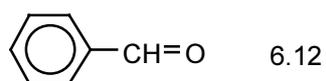


Barviva strukturně podobná malachitové zeleni a krystalové violeti, kde elektrondonorními skupinami je  $O^-$  (6.11) jsou **Benzaurin** ( $X = H$ , 585 nm) a **Aurin** ( $X = O^-$ , 531 nm).

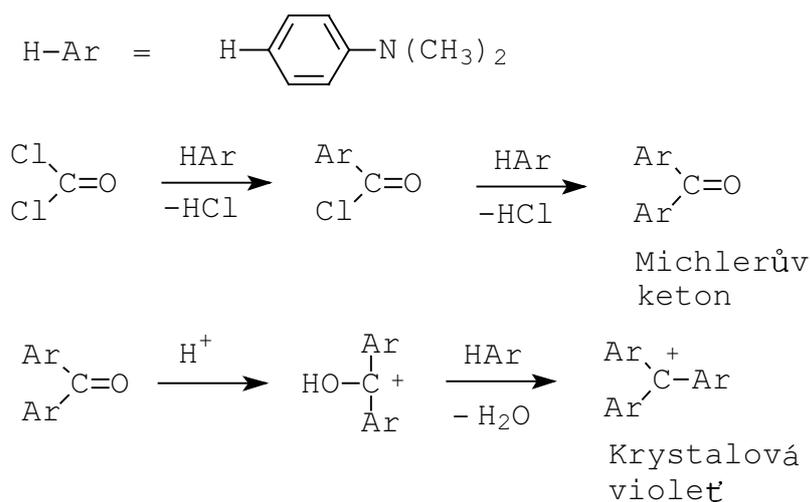


Chromité komplexy derivátů benzaurinu s karboxylovou skupinou v o-poloze vůči hydroxylové se používají jako mořidlová barviva.

**Všechny syntézy** di- a triarylmethinových barviv jsou založeny na stejném principu, ale v různých modifikacích.  $C_1$  elektrofilní sloučenina reaguje s areny jako nukleofily. Areny jsou substituovány elektrondonorními skupinami -  $NR_2$ , -NHR, -NHAr, - $NH_2$ , OH. Jedná se o typické  $S_E2$  reakce. Reakce se může 3x opakovat, je-li  $C_1$  reagent dostatečně elektrofilní. Nejrozšířenější  $C_1$  reagenty jsou  $COCl_2$ ,  $CH_2O$ ,  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ . Lze použít i benzaldehydy (6.12) a benzofenony (6.13).



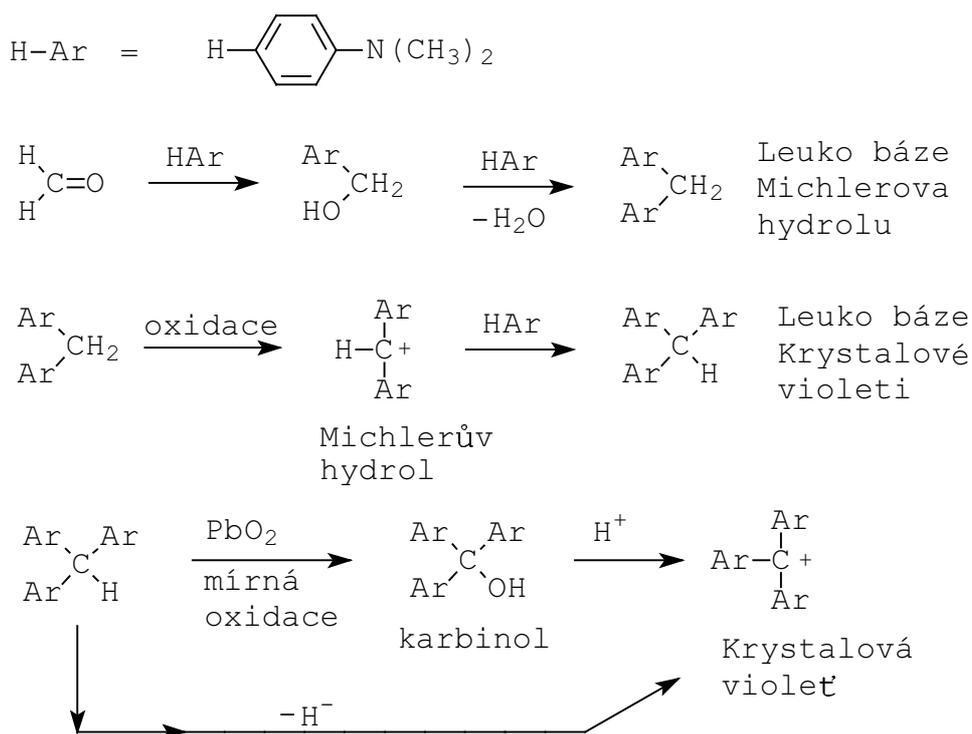
Symetrické triarylmethiny se obecně připravují v jednom syntetickém stupni, kde na 1 mol elektrofilu se nasadí 3 moly nukleofilu, kdy reakce běží podle následujícího schéma (obrázek 6.4).



**Obrázek 6-4.** Syntéza symetrických triarylmethinových barviv

U nesymetrických barviv se musí intermediát izolovat a použít jiný (další) nukleofil.

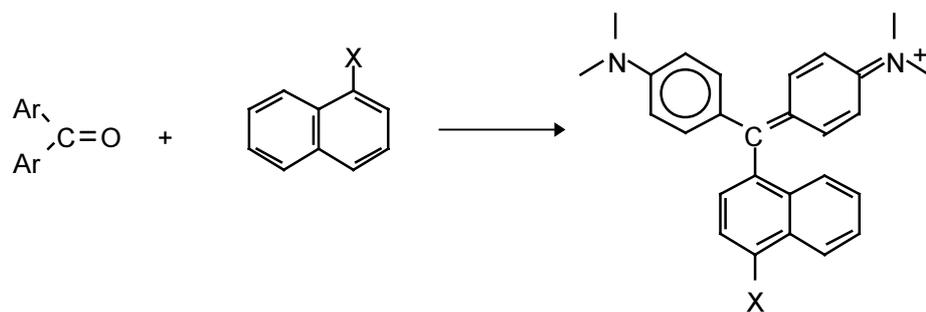
Z výše uvedených C<sub>1</sub> elektrofilních reagentů pouze v COCl<sub>2</sub> a v CCl<sub>4</sub> je uhlík ve 4. oxidačním stupni. U ostatních musí být součástí syntézy oxidace (obrázek 6-5).



**Obrázek 6-5.** Syntéza triarylmethinových barviv za účasti oxidace

Oxid olovičitý používaný dříve pro oxidace se dnes z ekologických důvodů nahrazuje oxidací vzduchem či chloranilem za přítomnosti katalyzátorů jako např. komplexů kobaltu či železa.

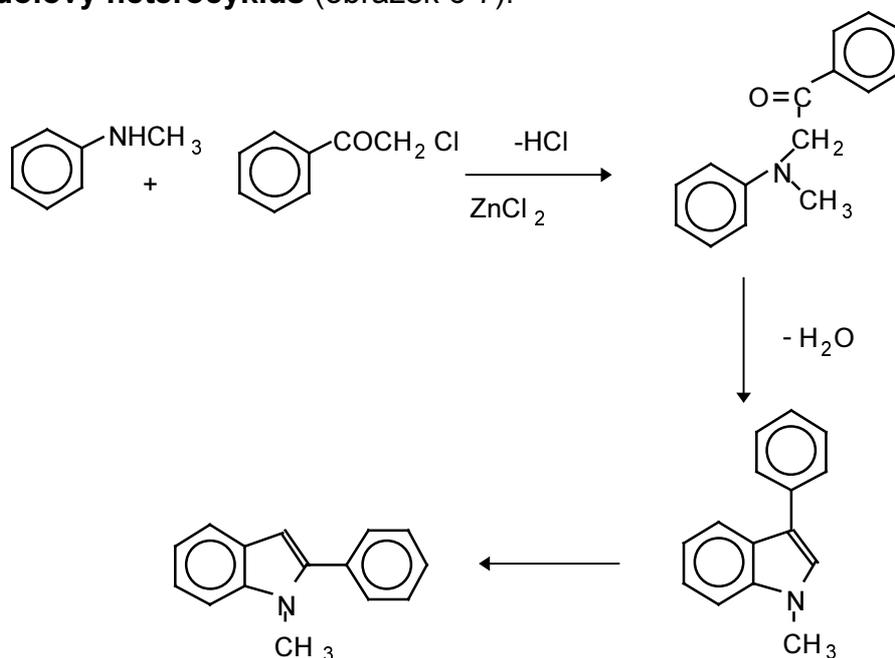
Michlerův keton slouží jako meziprodukt k tvorbě řady dalších triarylmethinových barviv (obrázek 6-6).



**Obrázek 6-6.** Příprava barviv typu Viktoria z Michlerova ketonu

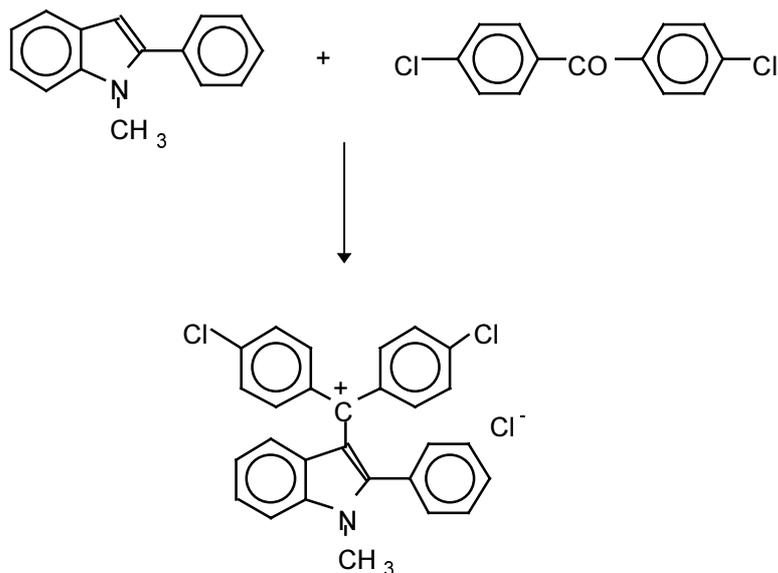
Je-li  $X = -NH-C_6H_5$  jedná se o Modř B. Obecně tuto strukturu mají barviva (modře) řady **Viktoria**.

Jednou z nejkvalitnějších modří na vlnu je tzv. **Echtblau FBL**, kde se nejprve připraví **indolový heterocyklus** (obrázek 6-7).



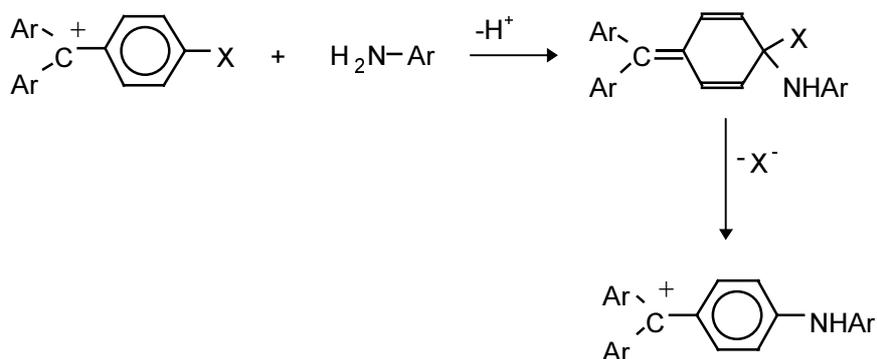
**Obrázek 6-7.** Příprava indolového heterocyklu

V druhém kroku se jeho reakcí s dichlorderivátem benzofenonu připraví požadované barvivo (obrázek 6-8).



**Obrázek 6-8.** Reakce indolového heterocyklu s dichlorderivátem benzofenonu

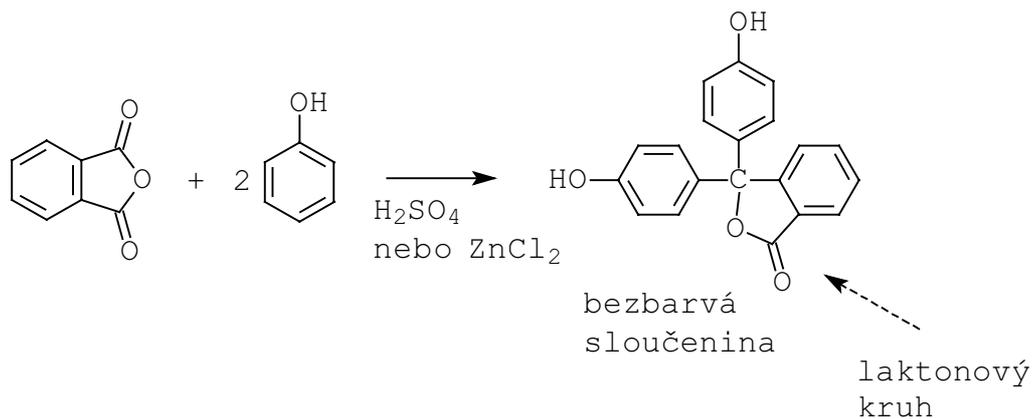
Zajímavou variantou syntéz určených pro zvětšení molekuly jsou tzv. tavné metody, kde nukleofilní skupina X (halogen, OR, SO<sub>3</sub>H) v p-poloze k centrálnímu uhlíku může být nahrazena aromatickým aminem (adičně eliminační mechanismus, S<sub>N</sub>2 reakce) (obrázek 6-9).



**Obrázek 6-9.** Adičně eliminační mechanismus substituce nukleofilní skupiny

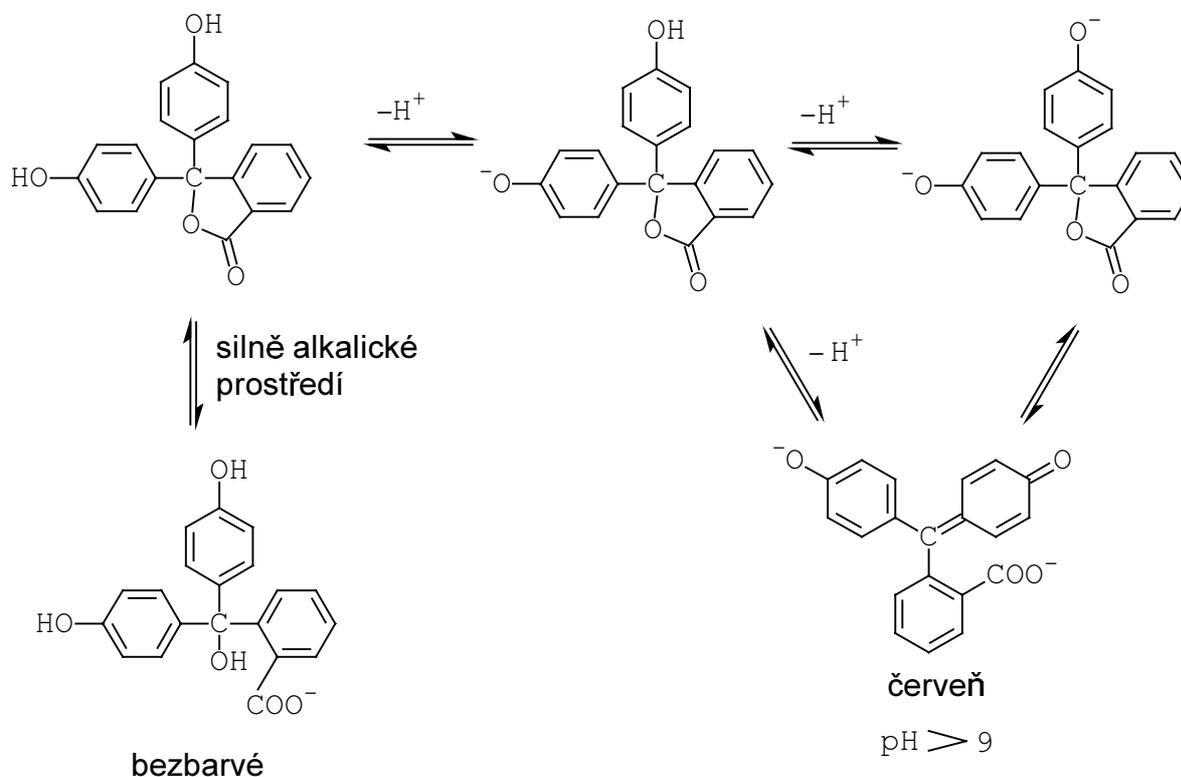
Hydroxyfenylmethinová barviva typu benzaurinu a aurinu se připravují stejným způsobem, kde ale fenol a jeho deriváty slouží jako nukleofilní činidlo.

Ucelenou skupinu látek tvoří ftaleiny, resp. **fenolftaleiny**, kde elektrofilní komponentou je ftalanhydrid (obrázek 6-10).



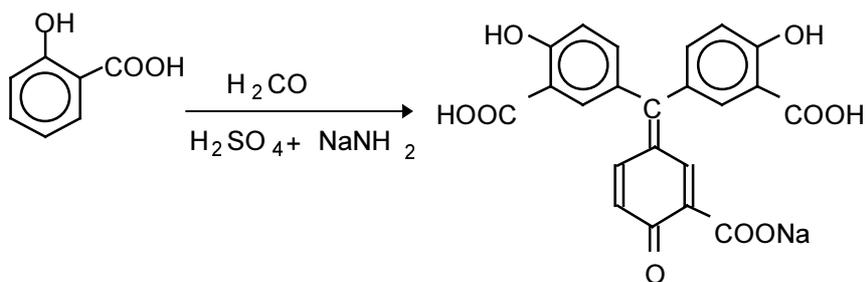
**Obrázek 6-10.** Syntéza fenolftaleinu

Fenolftalein slouží jako pH-indikátor (obrázek 6-11).



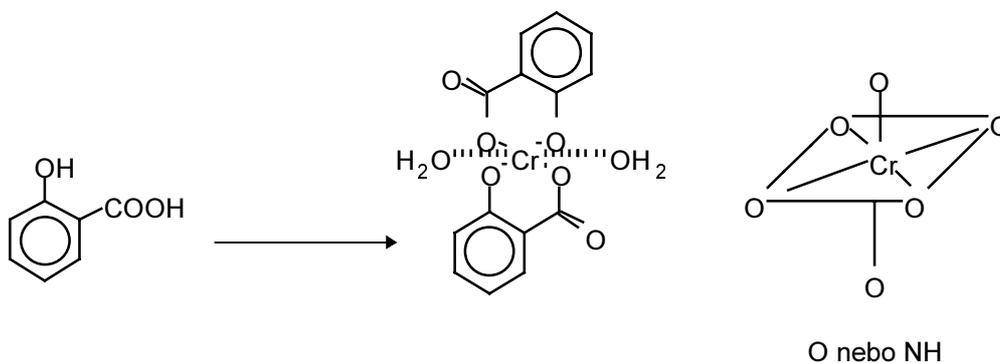
**Obrázek 6-11.** Acidobázické reakce fenolftaleinu

Technicky zajímavé (pro barvení vlny) jsou hydroxyfenylmethinová barviva, kde v molekule jsou salicylové nebo kresotinové kyseliny, které je možno dodatečně chromovat (obrázek 6-12).



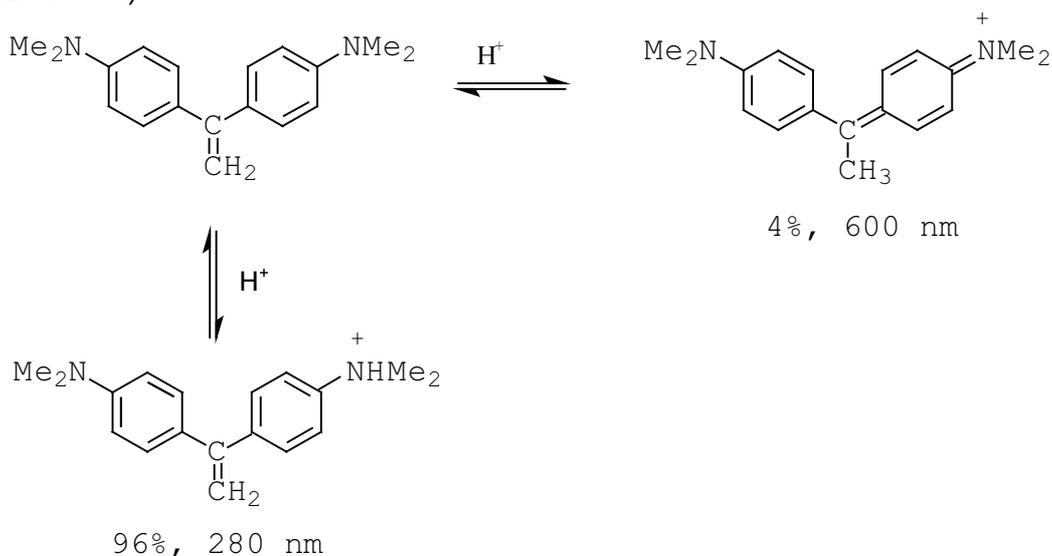
**Obrázek 6-12.** Příprava hydroxyfenylmethinových barviv

Zde v tomto místě si zopakujme, že  $\text{Cr}^{3+}$  má koordinační číslo 6, kde komplex má tvar bipyramidy ukázané na příkladu komplexace salicylové kyseliny (obrázek 6-13).



**Obrázek 6-13.** Komplexace salicylové kyseliny

Nyní si ukažme rozdíl mezi nábojem izolovaným a delokalizovaným. Pfeifer a Wizinger v roce 1928 připravili methylderivát Michlerova hydrolu, který okyselením dá modř. Teprve v roce 1973 za pomoci NMR bylo ukázáno, že modř je sloučenina s delokalizovaným nábojem, kdežto sloučenina s lokalizovaným nábojem je bezbarvá (obrázek 6-14).



**Obrázek 6-14.** Protonace methylderivátu Michlerova hydrolu