

6.2 Heteroatomem zmůstkovaná di- a triarylmethinová barviva

Pro heteroatomem zmůstkovaná di- a triarylmethinová barviva jsou nejznámější dvě varianty: 1. aryl (dva) jsou cyklizovány heteroatomem v 2,2'-polohách;

a / nebo

2. centrální methinový uhlík je nahrazen dusíkem.

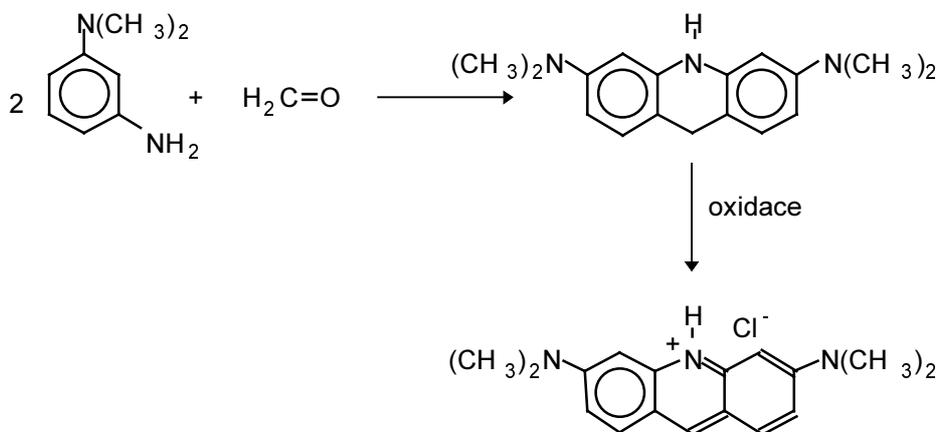
Cyklizace di- a triarylmethinových barviv může být provedena $-CH_2-$ skupinou, tato barviva jsou ovšem bez praktického významu.

Mnohem zajímavější je, je-li můstek tvořen $-NH-$ (akridiny), $-O-$ (xantheny) nebo $-S-$ (thioxantheny).

Syntézní princip **akridinů** a **xanthenů** je stejný jako u jednoduchých di- a triarylmethinových barviv. Nukleofilní aryl ale musí mít dvě elektrondonorní skupiny ve vzájemné m-poloze.

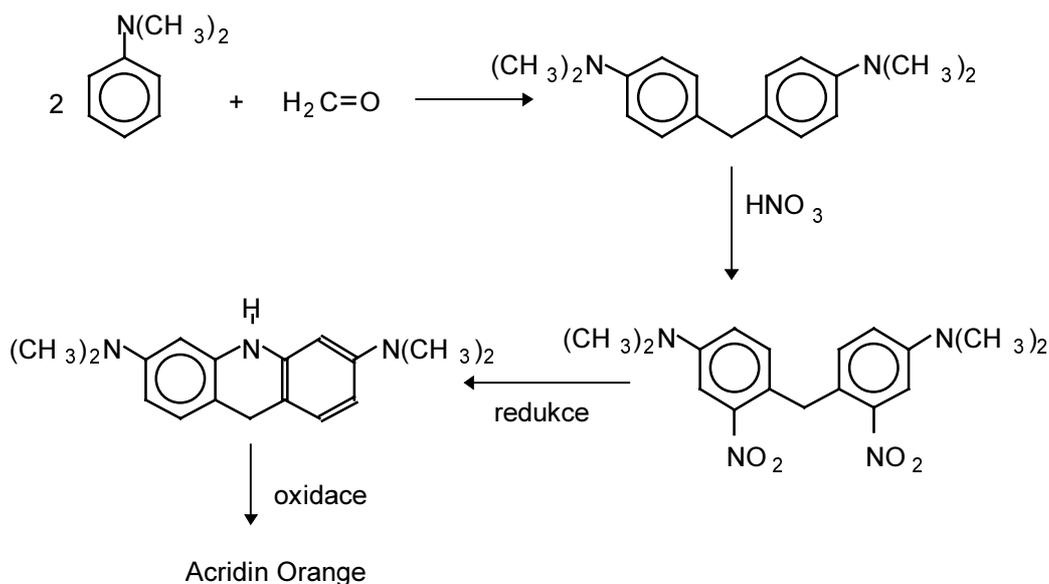
6.2.1 Akridiny

Jako příklad si uvedme syntézu Akridinové oranže (obrázek 6-15).



Obrázek 6-15. Syntéza Akridinové oranže

Pro lepší pochopení mechanismu reakce uvádíme ještě jeden způsob přípravy tohoto barviva (obrázek 6-16).

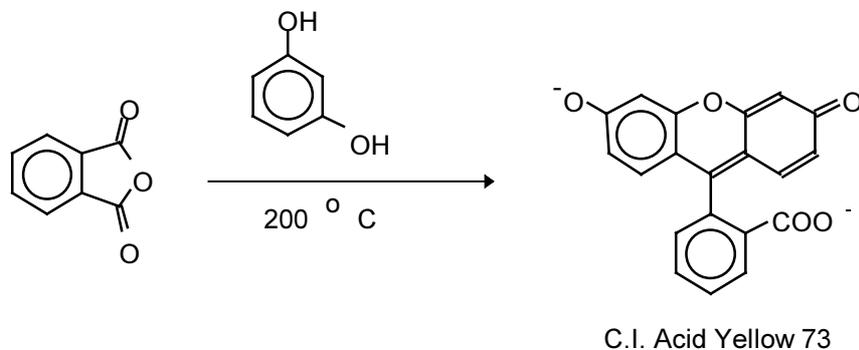


Obrázek 6-16. Syntéza Akridinové oranže přes nitrovaný intermediát

Akridiny nemají dnes valného významu a používají se snad pro barvení kůží.

6.2.2 Xanthyeny

První základní skupinou jsou **fluoresceiny**, kdy **fluorescein** se připravuje z resorcinu reakcí ukázanou na obrázku 6-17.

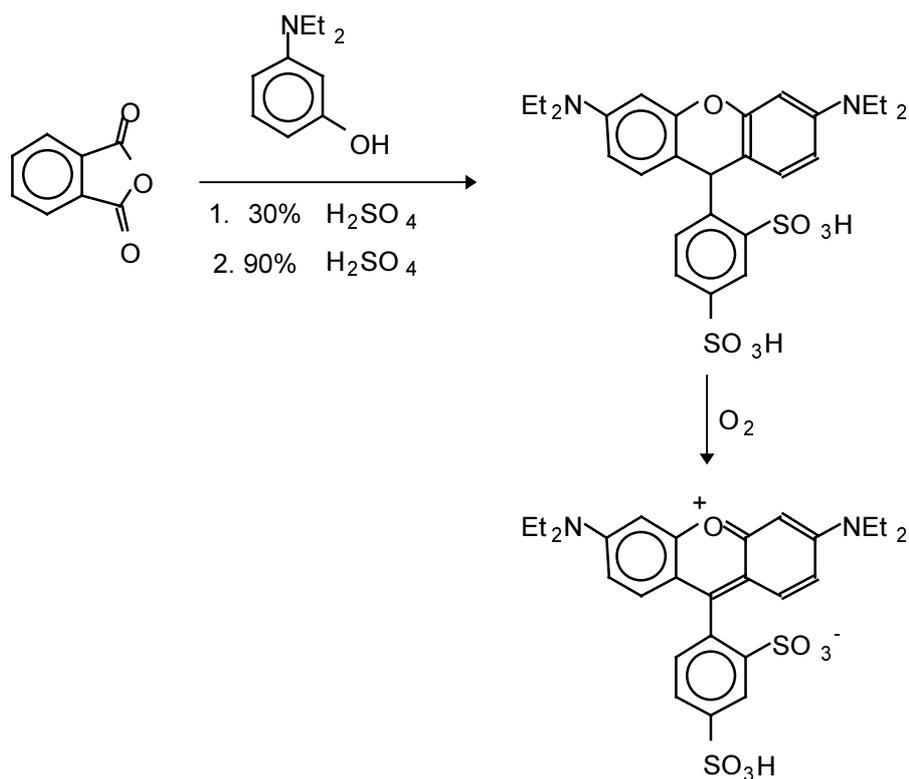


Obrázek 6-17. Syntéza fluoresceinu

Fluorescein je žlutý s výraznou zelenou fluorescencí, která se jako textilní barvivo již nepoužívá. Jeho silné fluorescence a dobré rozpustnosti ve vodě se využívá ve strojírenství při kontrole svárů u potrubí a tlakových nádob.

Polyhalogenované deriváty fluoresceinu jsou důležité fluorescenční látky, využívané např. v laserové technice.

Druhou významnou skupinu tvoří **rhodaminy**, kdy uvádíme syntézu **Sulforhodaminu B** (obrázek 6-18).



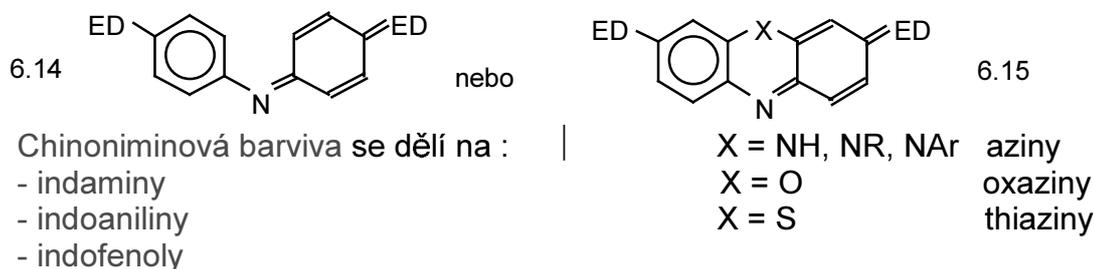
Obrázek 6-18. Syntéza Sulforhodaminu B

Rhodaminy rovněž vykazují velmi silnou fluorescenci.

Syntézní princip thioxanthenů bude ukázán v následující kapitole.

6.3 Azo analoga diarylmethinových barviv

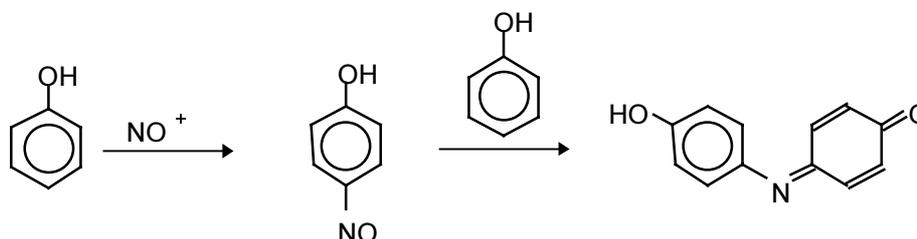
Azo analoga znamená, že v základním skeletu těchto barviv je centrální uhlík nahrazen dusíkem. Nezmůstkovaná barviva se nazývají chinoniminová, zmůstkovaná pak podle heteroatomu, kde oba základní skelety (6.14, 6.15) vypadají následovně.



V závislosti na elektrondonoru (ED) se pak jedná o barviva kationická či neutrální. Obsahuje-li molekula sulfoskupiny, pak se jedná o barviva anionická, čili kyselá.

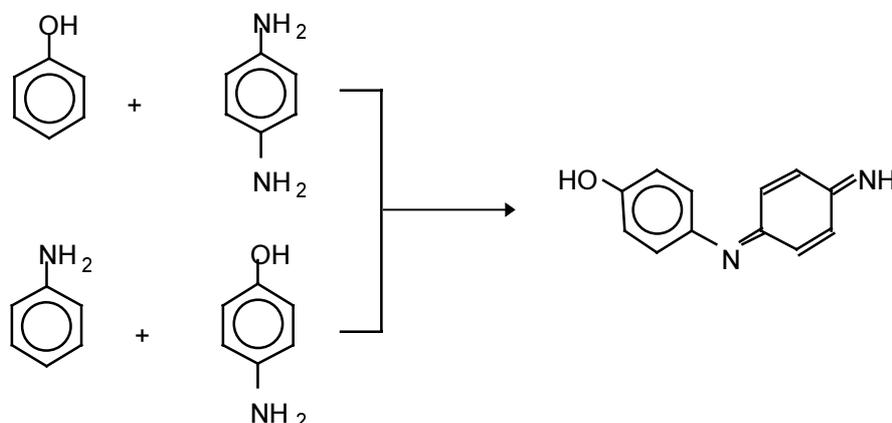
6.3.1 Chinoniminová barviva

Velmi často se syntetizují tak, že fenolický či anilinový derivát se kondenzuje s p-nitrosodialkylanilinem či p-nitrosofenolem (obrázek 6-19).

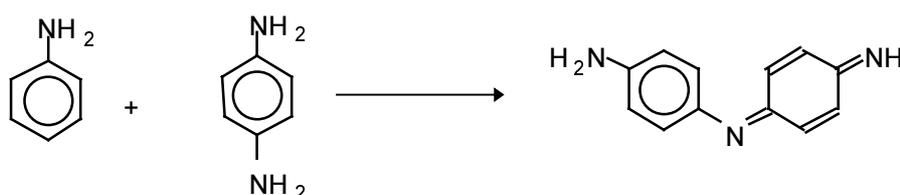


Obrázek 6-19. Syntéza indofenolu

Nebo se připravují současnou oxidací a kondenzací (obrázek 6-20, 6-21).



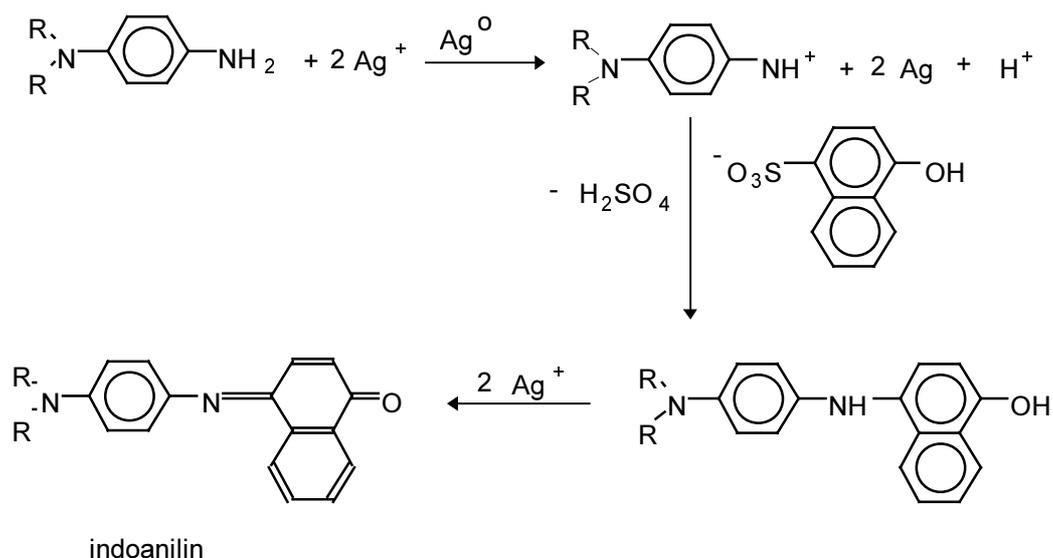
Obrázek 6-20. Syntéza indoanilinu



Obrázek 6-21. Syntéza indaminu

Tato chinoniminová barviva ztratila již své využití, význam si zachovala jako meziprodukty pro výrobu jiných barviv. Jinak výše uvedené reakce nám vysvětlují, proč aromatické aminy na vzduchu hnědnou a proč se nejlépe uchovávají ve formě solí - např. hydrochloridů.

Důležitá metoda přípravy těchto typů barviv zůstala v **barevné fotografii**. Jedná se o tzv. **oxidativní kopulaci** (obrázek 6-22).

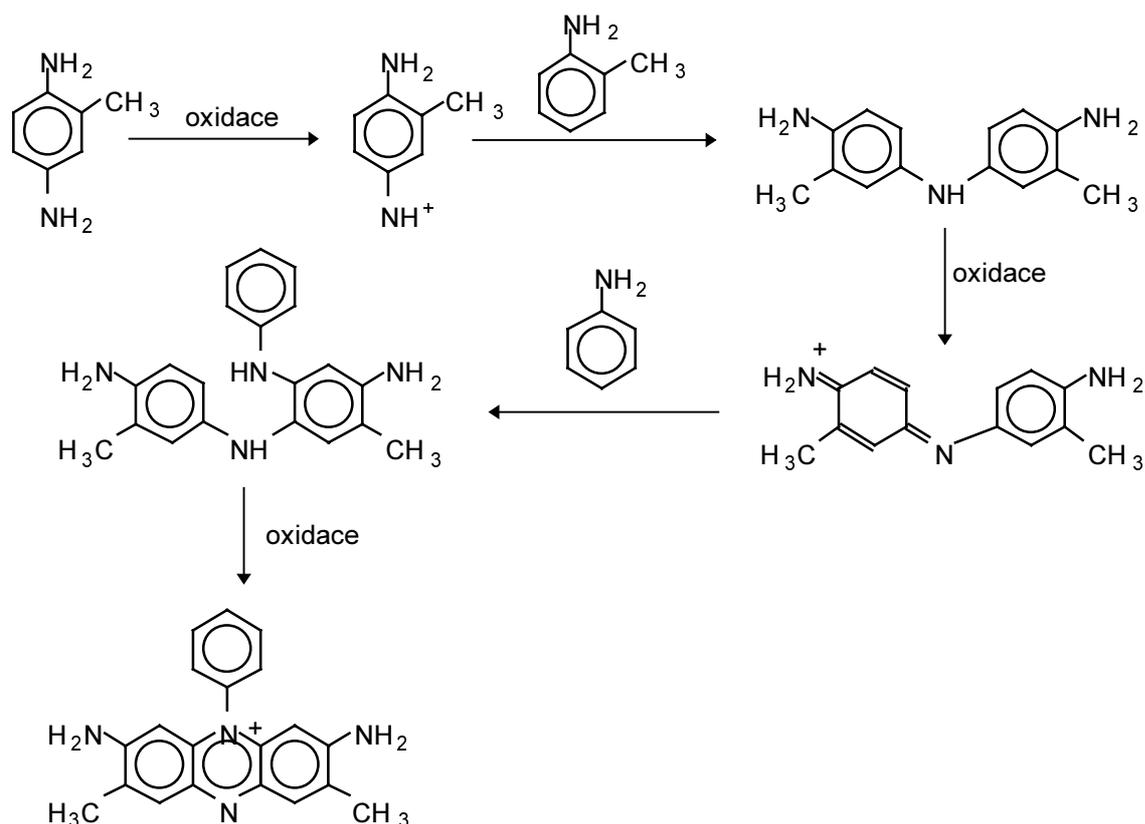


Obrázek 6-22. Vznik barviva ve fotografii

V poslední době se indoaniliny hodně zkoumají pro syntézu barviv absorbujících v blízké IČ oblasti spektra pro výrobu optických záznamových médií (disků).

6.3.2 Azinová barviva

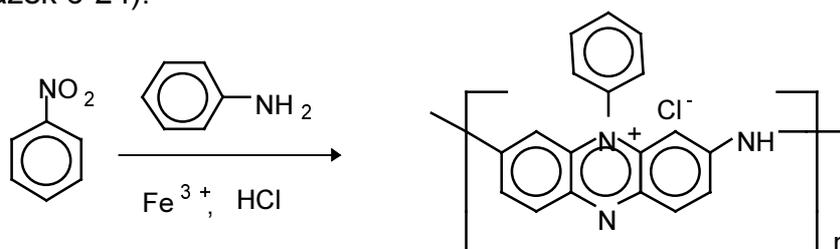
Příkladem je Safranin B, který se připravuje oxidací směsi p-fenylendiaminu a anilinu, nebo Safranin T Extra, kde se použije směs o-toluidinu a 2-metyl-p-fenylendiaminu za následujícího přídavku anilinu (obrázek 6-23).



Obrázek 6-23. Příprava Safraninu T Extra

Safranin barví taninovanou bavlnu v brilantním červeném odstínu, má poměrně dobré mokré stálosti, ale špatné světlostálosti.

Do této skupiny azinových barviv patří také slavná **Anilinová černě**, která je vlastně nízkomolekulárním polymerem, který se připravuje ze směsi nitrobenzenu a anilinu (obrázek 6-24).

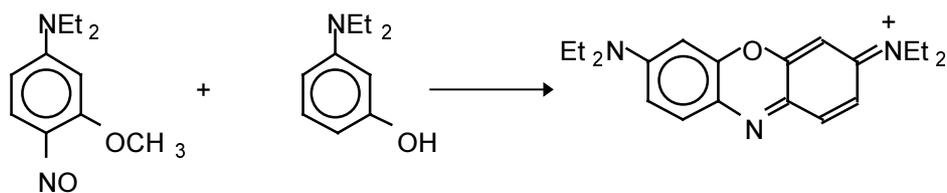


Obrázek 6-24. Příprava Anilinové černi

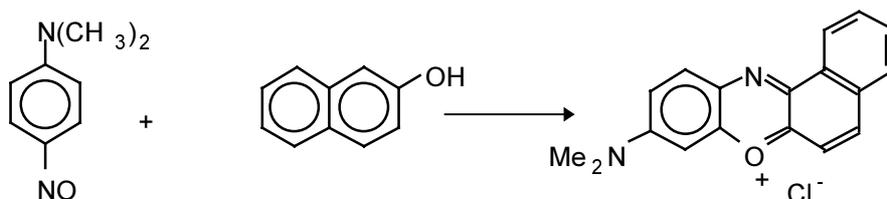
Jedná se o **barvivo vyvíjené na vlákne** a to tak, že se tkanina impregnovaná roztokem anilinu, anilinhydrochloridu, oxidačního činidla (chlornan sodný) a katalyzátoru (vanadičnan amonný) oxiduje na vzduchu při 60°C nebo 100°C. Vyvinuté vybarvení se dooxiduje roztokem dichromanu sodného.

6.3.3 Oxazinová barviva

Jako příklad si uveďme C.I. Basic Blue 3 (obrázek 6-25), nebo Meldolovu modř, která má žádaný odstín indiga (obrázek 6-26).



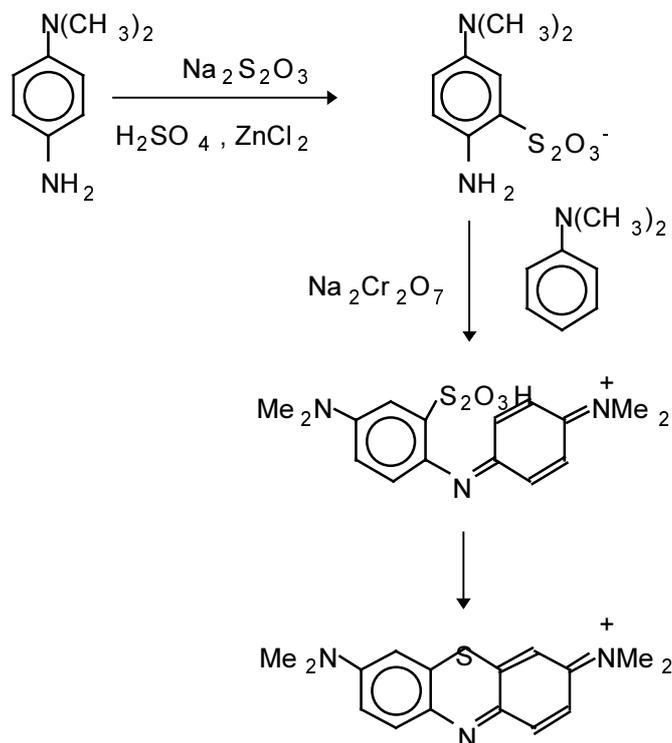
Obrázek 6-25. Příprava Bázické modře 3



Obrázek 6-26. Příprava Meldolovy modře

6.3.4 Thiazinová barviva

Příkladem je syntéza C.I. Basic Blue 9, ukázaná na obrázku 6-27.

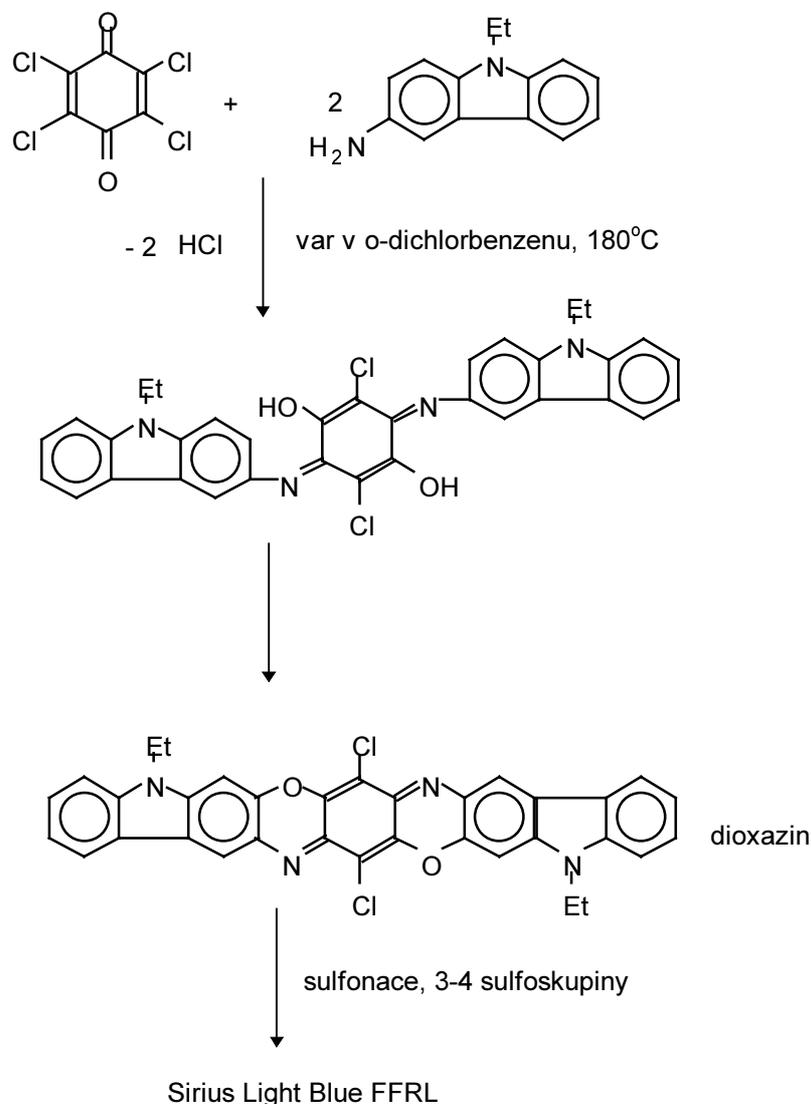


Obrázek 6-27. Příprava Bázické modře 9

Oxaziny a thiaziny sloužily dříve především k barvení hedvábí, ale posléze zmizely z trhu pro své nízké světlostálosti. Později bylo ale objeveno, že mají

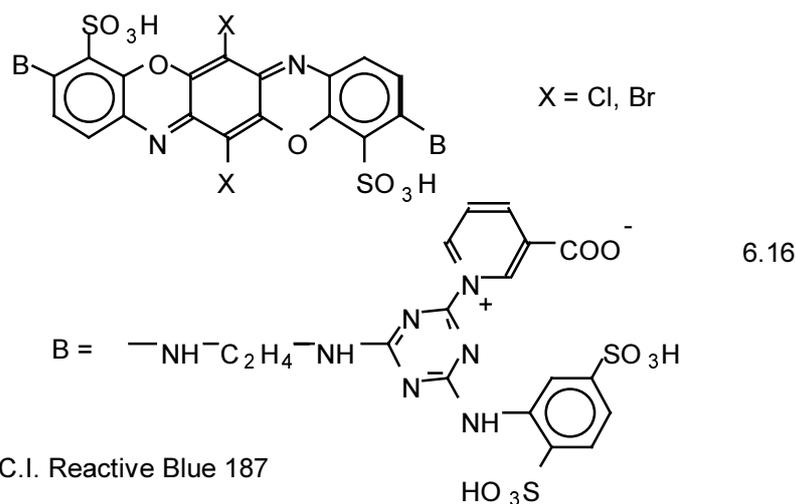
překvapivě vysoké stálosti (i světlostálosti) pro barvení polyakrylonitrilů. Z tohoto důvodu se znovu průmyslově zavedla.

V současné době stoupá význam dioxazinových barviv. Dříve se jednalo o velmi dobrá barviva přímá (barvení bavlny) typu Sirius, dnes slouží jako prekursor pro výrobu reaktivních barviv. Jako příklad přímého barviva si uveďme syntézu **Sirius Light Blue FFRL** (obrázek 6-28).



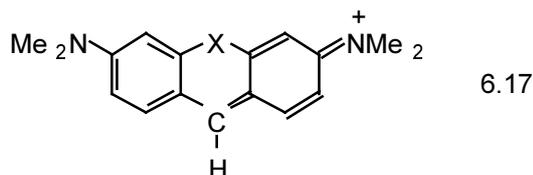
Obrázek 6-28. Příprava Sirius Light Blue FFRL

V polovině sedmdesátých let uvedla na trh ICI první trifenyldioxazinové barvivo jako C.I. Reactive blue 163. Od roku 1980 jsou potom jejich brilantní reaktivní modře založeny na trifenyldioxazinovém skeletu, kde jako příklad si uveďme **Procion Blue H-EG** (6.16).



Nyní si v krátké kapitole ukažme vliv heteroatomu na absorpci těchto barviv, kde jako základ vezmeme strukturu (6.17), kde následující tabulka 6-2 pak ukazuje závislost maximální vlnové délky absorpce λ_{max} na povaze heteroatomu.

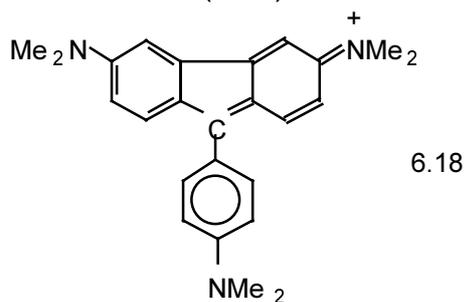
Tabulka 6-2. Vliv heteroatomu na absorpci zmůstkovaných diarylmethinových barviv



X	λ_{max} /nm/
bez můstku	607.5
C(CH ₃) ₂	607.5
NCH ₃	491
O	449.5
S	550

Vysvětlení spočívá v tom, že přítomnost dalšího obsazeného p_{π} -orbitalu v případech NH, NR, O a S 2,2'-můstku zvýší energetickou hladinu LUMO a tím se zvyšuje energie excitace. Výsledkem je hypsochromní posun v barvě těchto sloučenin.

Velmi zajímavý nastane efekt, když pozice 2,2' jsou spojeny přímo. Příkladem je takto modifikovaná krystalová violet' (6.18).



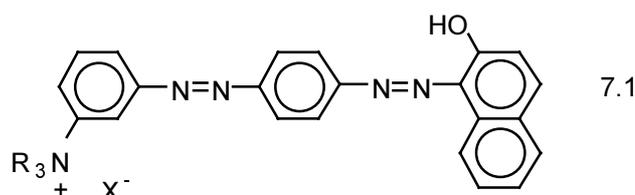
Tato nová sloučenina má nejdélouhovější absorpční pás 850 nm, to jest bathochromický posun 260 nm vzhledem k původní krystalové violeti.

7 Kationaktivní barviva s lokalizovaným nábojem

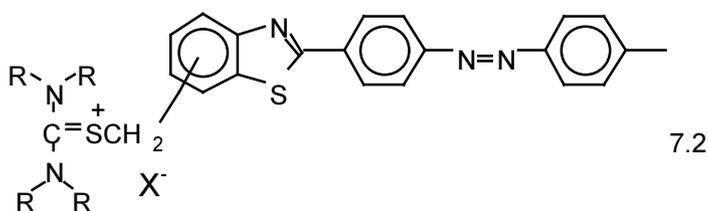
Tato barviva patří do skupiny barviv kationaktivních (čili bázických). V této části skript jsou proto, aby student mohl v tomto místě vidět rozdíl mezi nábojem lokalizovaným a delokalizovaným.

Zavedení polyakrylonitrilových vláken si vyžádalo i zavedení vhodných barviv. PAN materiály jsou kyselé povahy a jsou barvitelné bázickými barvivy. Zpočátku se k barvení používala modifikovaná polymethinová, trifenylmethinová a oxazinová barviva, jejichž vybarvení na PANu byla světlostálější než u přírodních materiálů. Teprve později byla vyvinuta nová třída barviv s lokalizovaným nábojem v molekule, mající vynikající všeobecnou stálost. Kationaktivní barviva s lokalizovaným nábojem jsou podobná barvivům disperzním. Jejich molekula obsahuje kladný náboj, který je izolován od chromoforu. Mají obdobný odstín jako disperzní barviva z nichž byla odvozena.

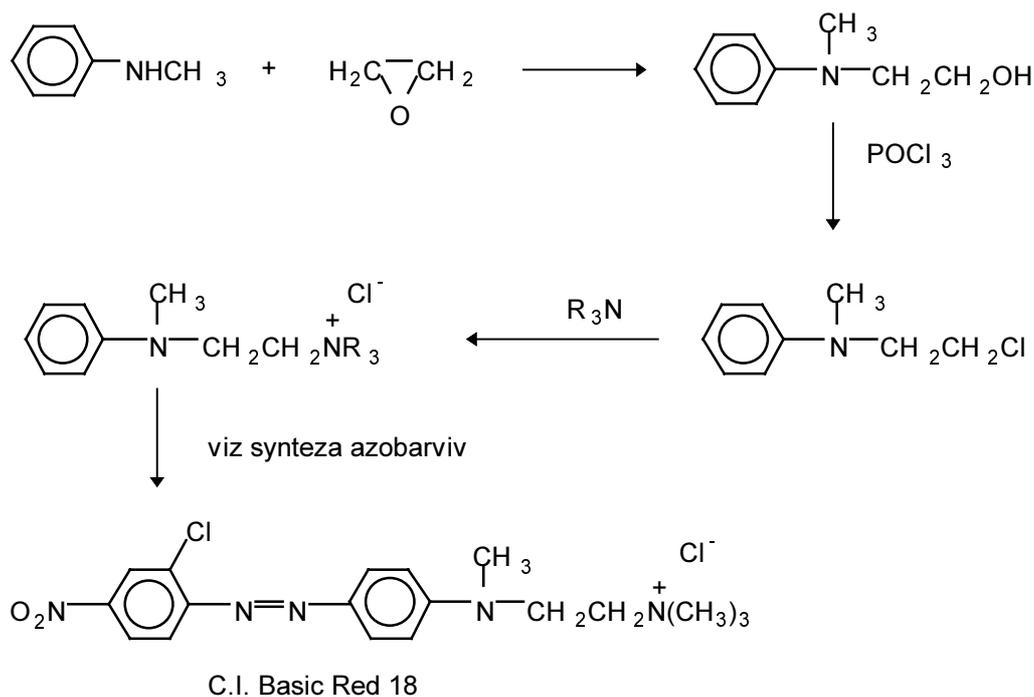
Kladného náboje je docíleno nejčastěji kvarterním amoniovým uskupením (7.1).



Isothiouroniové uskupení (7.2) je méně časté.



Většinou se připravují diazotací a kopulací na aromatický amin, který obsahuje již skupinu s kladným nábojem (obrázek 7-1).



Obrázek 7-1. Jedna z možných metod přípravy aromatického aminu obsahujícího kvarterní amoniové uskupení

Příprava Malachitové zeleně

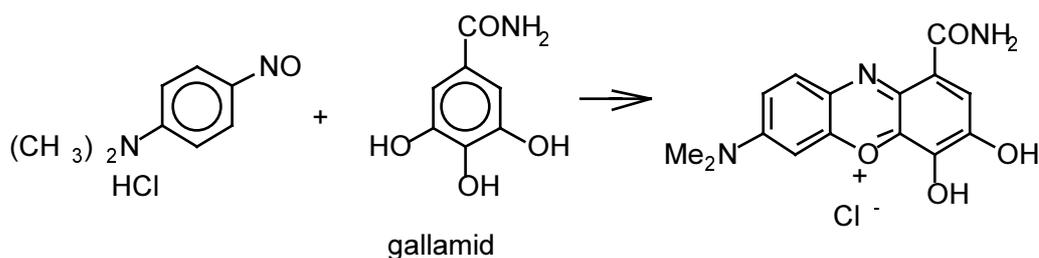
Leuko forma Malachitové zeleně se připraví tak, že se v baňce smísí 36.3 g (0.3 molu) dimethylanilinu s 24 g 30 % HCl (0.2 molu) a s 10.6 g (0.1 molu) benzaldehydu. Vaříme pod zpětným chladičem 12 hodin za velmi intenzivního míchání. Aby nedocházelo ke značné oxidaci benzaldehydu, uzavřeme chladič zátkou, či vedeme reakci pod dusíkem. Potom přidáme 12 g bezvodé sody a oddestilujeme zbytkový dimethylanilin, který by mohl reagovat za vzniku nečistot. Roztok ochladíme, vzniklou leukoformu odfiltrujeme a promyjeme vodou. Výtěžek činí 24 g leukobáze.

Oxidaci provedeme tak, že se smísí 16.5 g leukobáze (0.1 molu) s 300 ml vody, přidáme 20 g konc. HCl (vznikne roztok) a přidáme led tak, aby celkový objem byl 400 ml a teplota 0°C. Za velmi intenzivního míchání najednou přidáme tzv. superoxidační pastu vzniklou z 16.5 g dusičnanu olovnatého (0.05 molu) (příprava viz. konec předpisu). Po dvou hodinách přidáme 25 g Glauberovy soli, čímž olovo vypadne ve formě sulfátu, který odfiltrujeme. Přídavkem 15 g bezvodé sody vypadne barvivo, které se odfiltruje. Výtěžek činí cca. 16 g surového barviva.

Krystalizace Malachitové zeleně se provede tak, že se rozpustí 120 g surové zeleně ve 300 ml vody a 72 g krystalované kyseliny šťavelové. Zahřejeme k varu, za horka odfiltrujeme nečistoty a přidáme co nejkonzentrovější roztok 7 g šťavelanu amonného. Roztok umístíme do lázně temperované na 70°C, kde v průběhu několika dní vzniknou pěkné krystaly, které odfiltrujeme a usušíme.

Superoxidační pasta PbO₂ je velmi citlivá a jednou usušený PbO₂ se nedá k oxidaci více použít. Proto se potřebné množství dusičnanu olovnatého rozpustí ve vodě, přidá se roztok chloridu vápenatého a vaří se tak dlouho, až vypadne všechno olovo ve formě oxidu olovičitého. Zkoušku provádíme tak, že výtok kapky na filtračním papíře nesmí reagovat s roztokem sirníku sodného. Sraženinu odfiltrujeme a ve formě pasty použijeme k oxidaci.

Příprava Gallaminové modře



Ve skleněné baňce rozpustíme 20 g gallamidu 92 % čistoty ve 500 ml 90% alkoholu a zahřejeme k varu. Za míchání a stálého varu na tříkrát, kdy mezi přísady je časový interval 15 min, přidáme hydrochlorid p-nitrosodimethylanilinu, připraveného z 75 g dimethylanilinu. Potom za míchání vaříme pod zpětným chladičem ještě 4 hodiny a necháme 12 hodin stát. Vzniklou sraženinu odfiltrujeme (alkohol zpětně rektifikujeme) a promyjeme vodou. Výtěžek činí cca. 40 g čisté modře.

Gallaminová modř je nerozpustná ve vodě a proto se pro barvení musí převést na rozpustnou formu (leukosloučeninu), pro což existují různé způsoby.

Např. rozpustí se 50 g Gallaminové modře ve 40 g NaOH a 400 ml vody a k čirému roztoku se přidá 50 g rekrystalovaného sulfidu sodného. Při 60°C tento roztok pomalu okyselujeme 100 g konc. HCl a to v průběhu 1 hodiny. Modrá barva zmizí a vznikne bezbarvý roztok. Potom odfiltrujeme vysráženou síru a přidáme 150 g NaCl. Vysráženou leukoformu odfiltrujeme, trochu promyjeme nasyceným roztokem soli a usušíme pod vakuem při 60°C (aby nedocházelo ke zpětné oxidaci, vhodné sušit pod dusíkem). Výtěžek činí cca. 55 g.

Uvedené barvivo (leukoforma) barví s acetátem chromu vlnu na pravé námořní modře.