

## 10.12 Azopigmenty

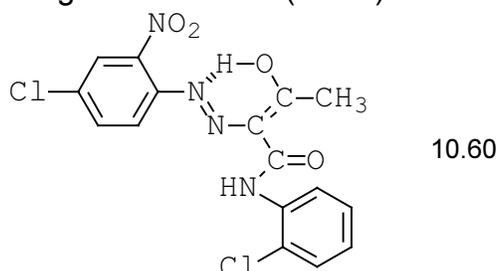
Organické pigmenty na bázi azosloučenin dominují ve žlutých, oranžích, červených, růžových a hnědích. [Violetě, modře a zeleně jsou založeny na jiných chromoforech - trifenodioxazinech, ftalocyaninech, chinakridonech a antrachinonech.]

Obvykle se jedná o mono a disazobarviva.

Existují dvě skupiny azových pigmentů. První je, že molekula neobsahuje solubilizační skupiny. Druhá skupina (tzv. laky) je založena na vodorozpustných azobarvivech, které se vysráží ve formě nerozpustných solí.

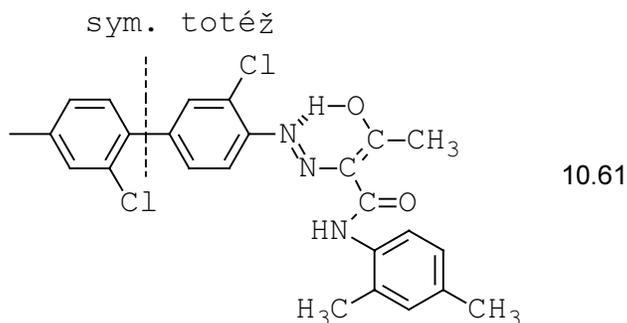
Všechny azové pigmenty jsou vyráběny diazotací a kopulací. Rozdíl od ostatních typů barviv je v tom, že již jednou vyrobený pigment lze jen stěží nějak čistit (myšleno krystalizací).

Typickou kopulační komponentou pro syntézu žlutí a oranží jsou deriváty acetoacetanilidu, např. C.I. Pigment Yellow 3 (10.60).



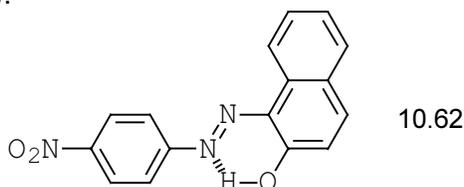
Platí, že acetoacetanilid je v azo-enolové formě a nebo keto-hydrazonové formě, ale nikdy v azo-keto formě, protože centrální uhlík je  $sp^2$  hybridizován.

Podobně byly žlutě na bázi acetoacetanilidů, kde aktivní komponentou byly deriváty benzidinu, např. C.I. Pigment Yellow 13 (10.61).

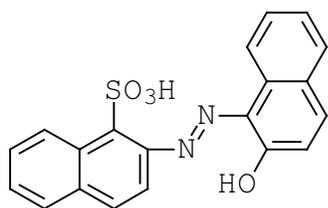


Další žlutě jsou založeny na 3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolonu.

Červeně, rubíny a hnědě (červenavé) jsou na bázi 2-naftolu a jeho derivátů, např. C.I. Pigment Red 1 (10.62).



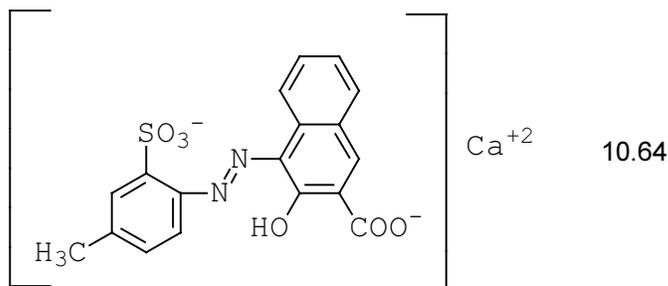
Dále např. C.I. Pigment Red 49 je 2:1 Ba<sup>2+</sup> sůl od barviva (10.63).



10.63

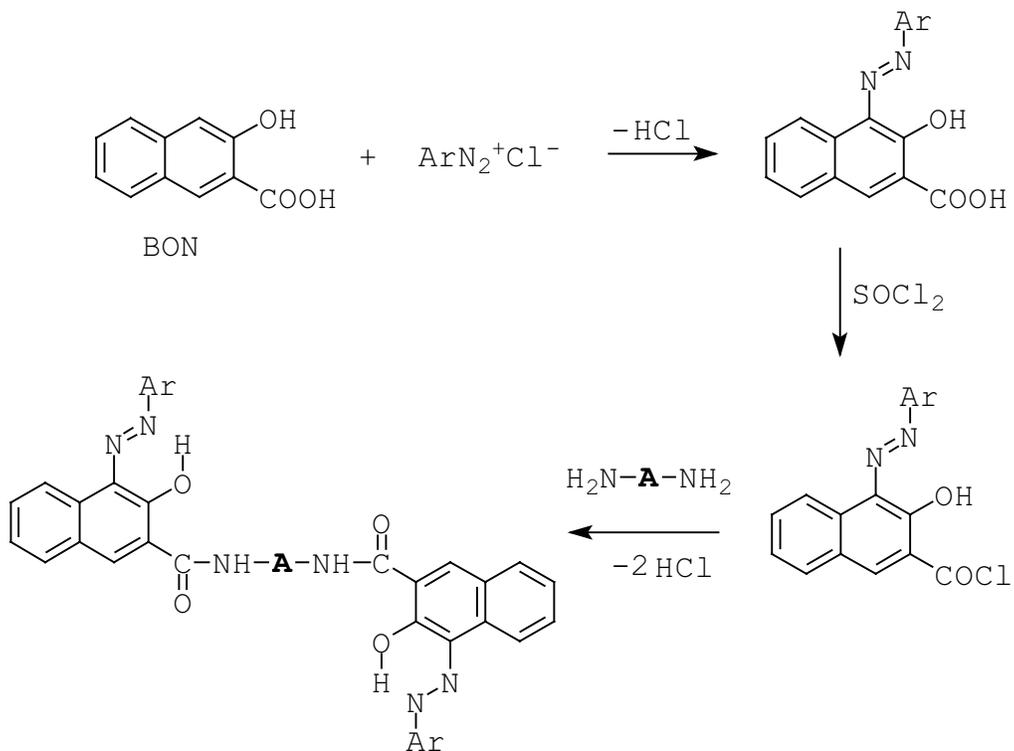
to jest (C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>Ba

Podstatně lepší je srážet barviva na základě BON kyseliny, např. C.I. Pigment Red 57 je 1:1 Ca<sup>2+</sup> sůl (10.64).



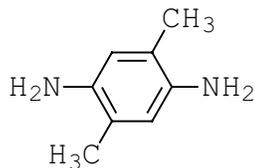
10.64

Řada pigmentů založených na BON kyselině se nazývá azokondenzační pigmenty, kde obecné schéma přípravy je na obrázku 10-165.

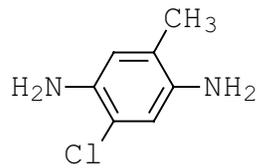


Obrázek 10-165. Jedna metoda přípravy azokondenzačního pigmentu

Dříve středovou komponentou  $H_2N-A-NH_2$  byl benzidin a jeho deriváty. Dnes jsou to komponenty (aromatické diaminy 10.65, 10.66), pomalu také již zakázané.

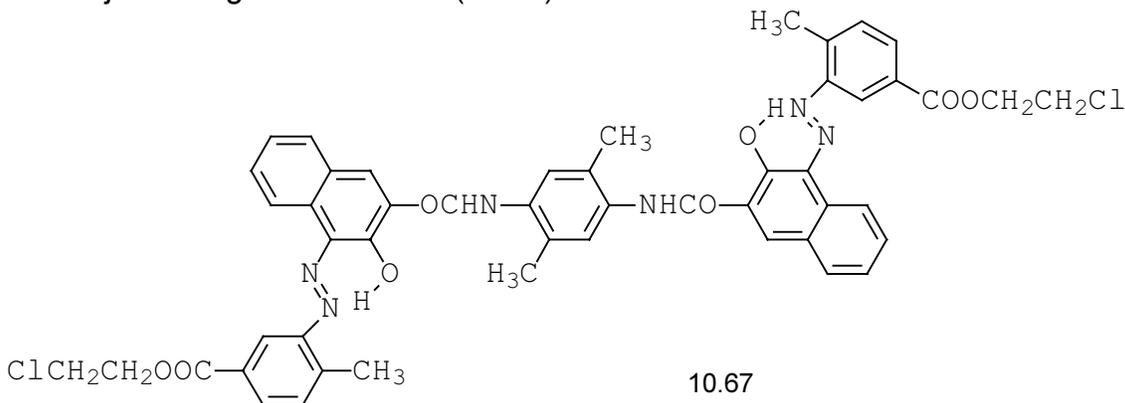


10.65



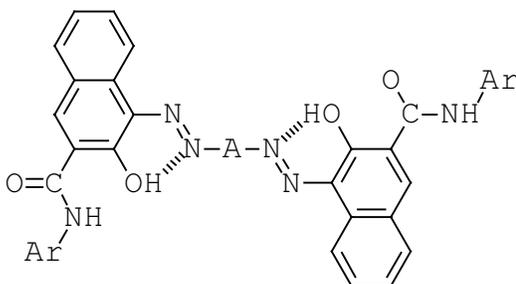
10.66

Příkladem je C.I. Pigment Red 220 (10.67).



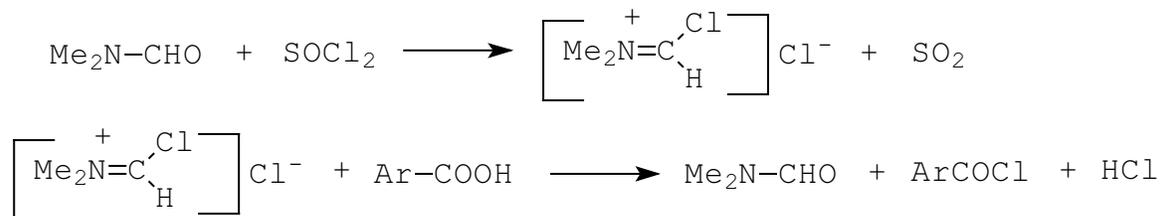
10.67

Jinou možností je základní skelet, kdy diamin je aktivní komponentou, na kterou nakopulujeme 2 BON kyseliny, připravíme dichlorid a zcondenzujeme se 2 molekulami monoaminu. Připravíme tak disazopigment základní konstituce 10.68.



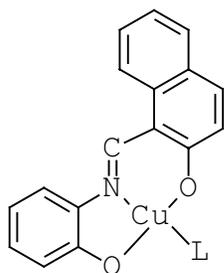
10.68

Kritickým místem syntézy je příprava chloridu kyseliny. Nelepší způsob je chloridace  $SOCl_2$  v přítomnosti *N,N*-dimethylformamidu (jemné reakční podmínky později aplikované v syntéze peptidů) (obrázek 10-166).



**Obrázek 10-166.** Příprava chloridu kyseliny  $\text{SOCl}_2$  v prostředí DMF

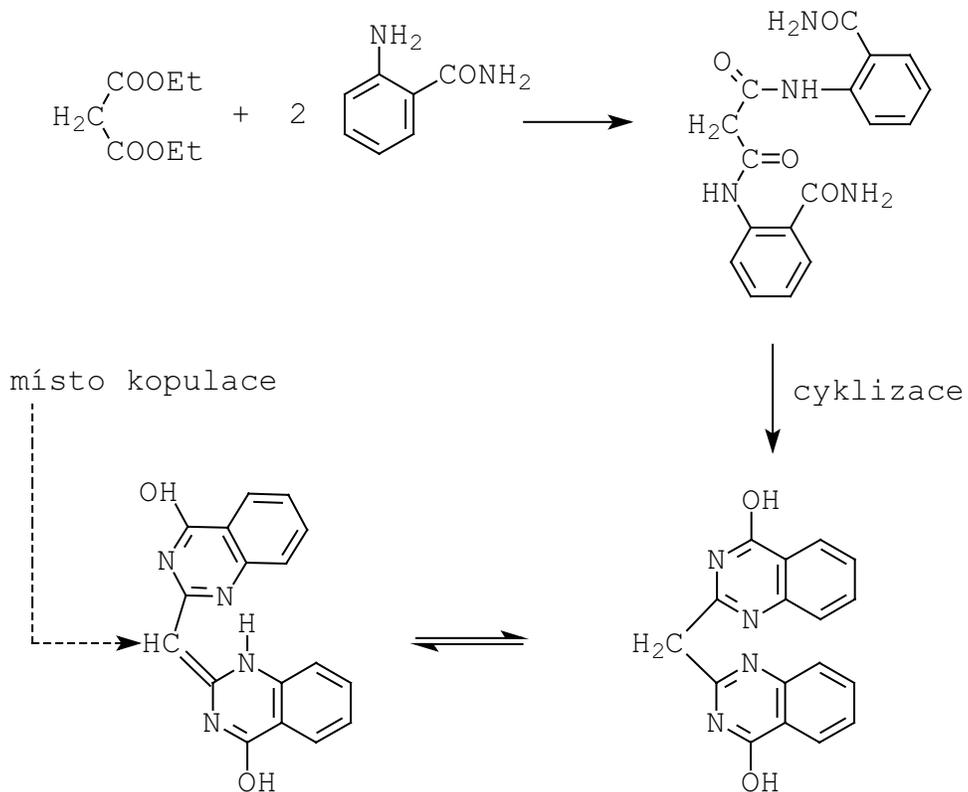
Malé množství pigmentů je založeno na azomethinových barvivech. Jako příklad uvádíme C.I. Pigment Yellow 129 (10.69).



10.69

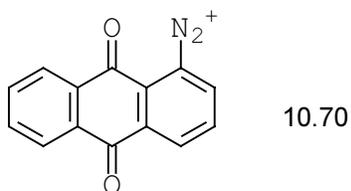
L ligand (např. voda)

Velmi zajímavou komponentou pro oranžové monoazopigmenty je 2,2'-metylen-bis-(4-hydroxychinolin), při jehož syntéze se vychází z amidu kyseliny antranilové (obrázek 10-167).



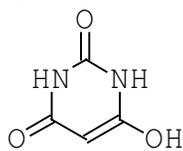
**Obrázek 10-167.** Příprava 2,2'-metylen-bis-(4-hydroxychinolinu)

Je-li aktivní komponentou 1-diazoniamantrachinon (10.70), získáme vynikající pigmenty, protože jsou to převážně hydrazony.



Diazotace 1-aminoantrachinonu se provádí nitrosylsírovou kyselinou. Kopulací s komponentami nakreslenými v obrázku 10-168 se získají pigmenty.

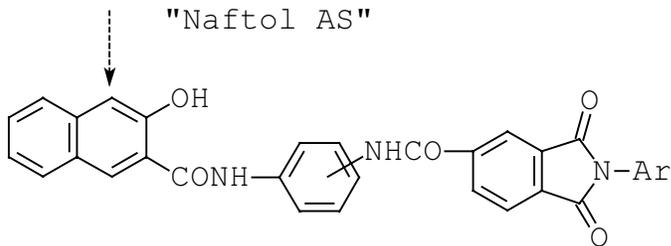
Barbiturová  
kyselina



místo  
kopulace

žlutý pigment

"Naftol AS"



červený pigment

**Obrázek 10-168.** Pasivní komponenty pro přípravu antrachinon-azopigmentů