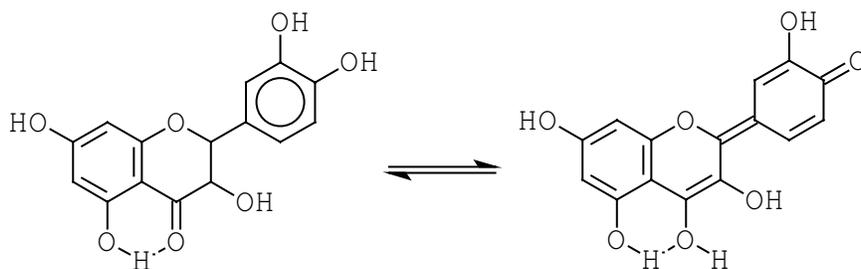


18 Opticky zjasňující prostředky (OZP)

Protože opticky zjasňující prostředky (bezbarvé látky silně absorbující v UV oblasti spektra) v sobě shrnují aplikační poznatky z barviv na textil a umělé hmoty a zároveň se jedná o „barviva“ funkční, jsou zařazena v této části učebního textu. Ze syntetického hlediska se jedná o samonosnou kapitolu, která by mohla být zařazena kdekoliv.

Surové přírodní materiály absorbují ve viditelné oblasti spektra (400 - 500 nm), takže mají žlutohnědé odstíny. Po vybělení jsou tyto materiály bílé. Např. surová celulóza obsahuje žlutohnědé přírodní barvivo quercetin (polymethinové barvivo), které existuje ve dvou tautomerních formách (obrázek 18-1).



Obrázek 18-1. Tautomerní rovnováha quercetinu

Toto barvivo se odstraňuje oxidací při chemickém bělení. Oxidace se ale nesmí přehnat, abychom také nedegradovali vlákno. Bělená bavlna je proto mírně nažloutlá, zvláště je-li stará nebo použitá. Jelikož psychologicky vzato žlutý odstín způsobuje názor, že prádlo (obzvláště spodní) je špinavé, je potřeba tento jev odstranit. Žlutý odstín lze kompenzovat např. přidavkem modrého barviva - dříve se k tomu používala šmolka (pigment, křemičitan kobaltnato draselný). Mnohem účinnější je ale použít opticky zjasňující prostředek (OZP), který absorbuje v UV oblasti spektra (samozřejmě v blízké ultrafialové oblasti, protože sluneční záření dopadající na povrch naší planety obsahuje asi 5% tohoto UV záření) a luminiskuje (emituje) modré světlo (400-480 nm), které kompenzuje absorpci žlutých nečistot.

OZP se používají nejen při finalizaci textilních materiálů, ale jsou i součástí pracích prostředků (sluníčko na obalu). Velká množství OZP spotřebovává také papírenský průmysl a průmysl umělých vláken. Některá OZP slouží jako laserová barviva, jiná zase pro automatizované třídění dopisů, kde známky na dopisy mají různá OZP a tím se vytřídí.

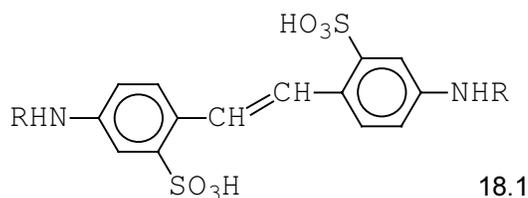
V roce 1984 byla světová produkce OZP 33 000 tun a v literatuře (hlavně pak v patentech) popsáno přes 4 000 sloučenin. Vyráběno je „pouze“ okolo 400 druhů OZP (viz Colour Index). Polovina produkce jde do pracích prášků, třetinu spotřebovává papírenský průmysl, 15 % textilní průmysl a 3 % průmysl plastů. Pro detergenty a papírenství se používají především stilbenové deriváty, v textilu a plastech zaujímají stilbeny 50 - 60 % trhu.

18.1 Hlavní typy OZP

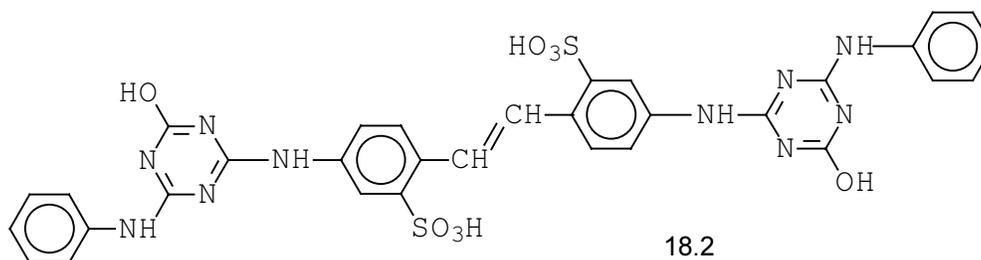
Všechny komerční OZP obsahují E-(trans) ethylen (-CH=CH-), E-azomethin (-N=CH-) nebo karbonylovou skupinu. Jsou-li tyto skupiny kombinovány s benzenem, naftalenem či pyrenem (nebo heterocyklem), excitují se zářením od 340 do 400 nm. Tyto molekuly jsou planární a rigidní, tak, aby absorbovanou energii emitovaly ve formě luminiscence ve žluté oblasti spektra.

V podstatě existuje 6 hlavních struktur OZP.

První, největší skupinou jsou **deriváty stilbenu**. Nejvýznamnějším monostilbenové deriváty mají obecnou strukturu (18.1).

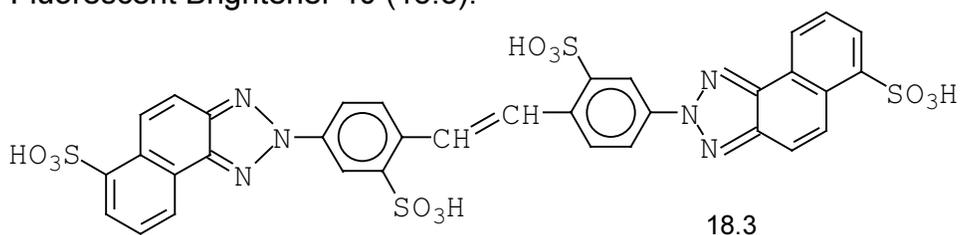


Například Blankophor B (C.I. Fluorescent Brightener 32) je triazinový derivát (18.2).

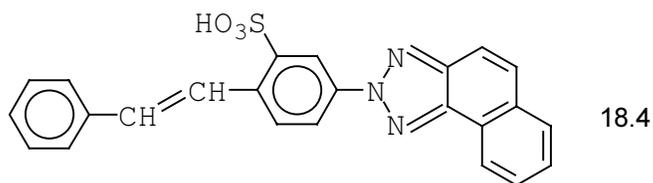


Tento OZP je samozřejmě rozpustný ve vodě a má afinitu k celulosovému vláknu.

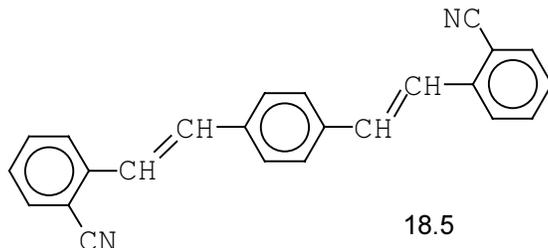
Některá OZP tohoto druhu obsahují ve své molekule triazolový heterocyklus, např. C.I. Fluorescent Brightener 40 (18.3).



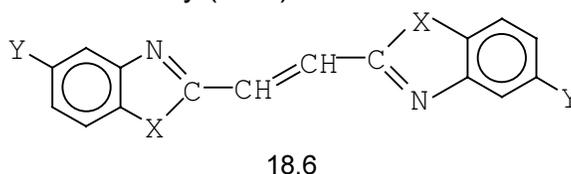
Tento se ale již nevyrábí, protože byl nahrazen nesymetrickými deriváty, jako např. C. I. Fluorescent Brightener 46 (18.4).



OZP obsahující dvě stilbenové struktury je např. C. I. Fluorescent Brightener 199 (18.5).

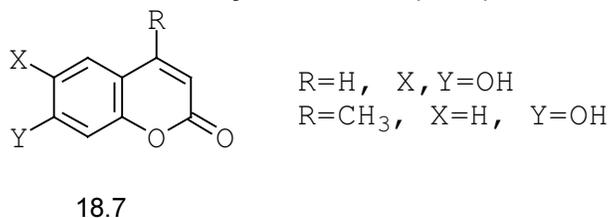


Druhou skupinu OZP tvoří látky **na bázi derivátů 1,2-ethylenu** se dvěma heteroatomovými zbytky a nebo jedním heteroatomovým a jedním aromatickým zbytkem. Příkladem jsou tzv. Uvitexy (18.6).

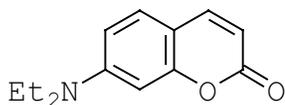


Zde C. I. Fluorescent Brightener 135 má X=O, Y=CH₃;
C. I. Fluorescent Brightener 133 má X=NH, Y=H.

Třetí skupinu OZP tvoří **deriváty kumarinu** (18.7).

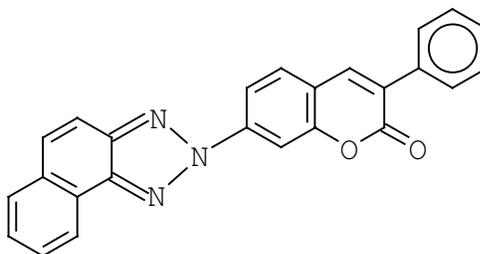


Výše uvedené kumariny se již nevyrábí, protože byly nahrazeny strukturami obsahující atomy dusíku (18.8, 18.9). Tyto jsou určeny pro hydrofobní vlákna (jako např. polyester).



C. I. FLUORESCENT
BRIGHTENER
130

18.8

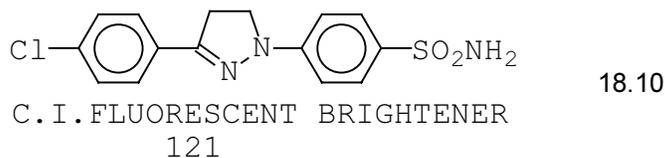


C. I. FLUORESCENT
BRIGHTENER
236

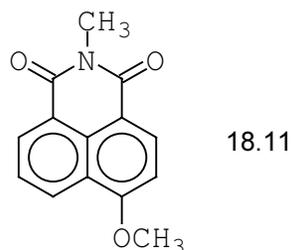
18.9

Bude-li postranní řetězec obsahovat amoniovou skupinu (lokalizovaný kladný náboj) $-^+NR_4$ budou tato OZP určena pro polyakrylonitril.

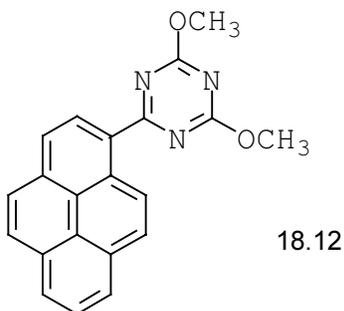
Čtvrtou skupinu OZP tvoří **deriváty 1,3-difenyl-2-pyrazolinu**. Mnohé obsahují sulfoskupinu nebo sulfamidovou skupinu (18.10) a jsou určeny pro proteinová vlákna, acetát celulosy a syntetické polyamidy.



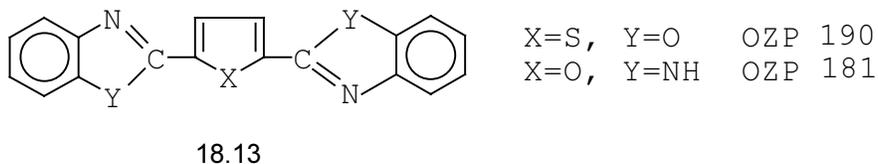
Pátou skupinu OZP tvoří **deriváty imidu 1,8-naftalendikarboxylové kyseliny**. Zde nejdůležitějším představitelem je C. I. Fluorescent Brightener 162 (18.11), protože je určený pro takřka všechna umělá vlákna.



Šestou skupinu tvoří OZP, kde je **přímo spojen aromatický a heteroatomový kruh**. Příkladem je C. I. Fluorescent Brightener 179 (18.12) na bázi pyrenu, který je určen pro polyester.



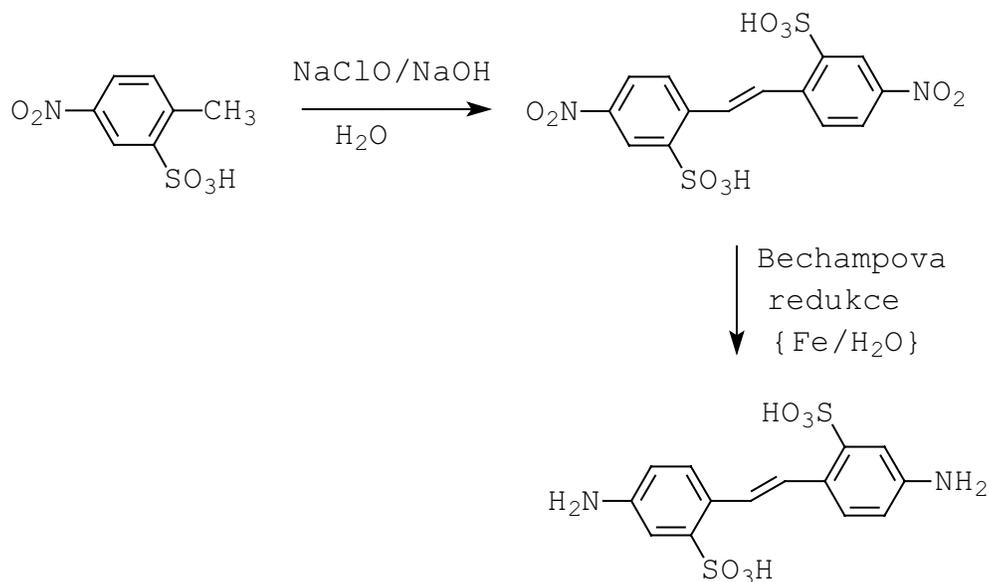
Jiným příkladem je následující struktura (18.13).



Kvalita OZP není dána jen absorpčním koeficientem (v UV oblasti spektra), ale také kvantovým výtěžkem fluorescence, kde nejlepší by bylo, aby se jeho hodnota blížila jedné.

18.2 Syntéza OZP

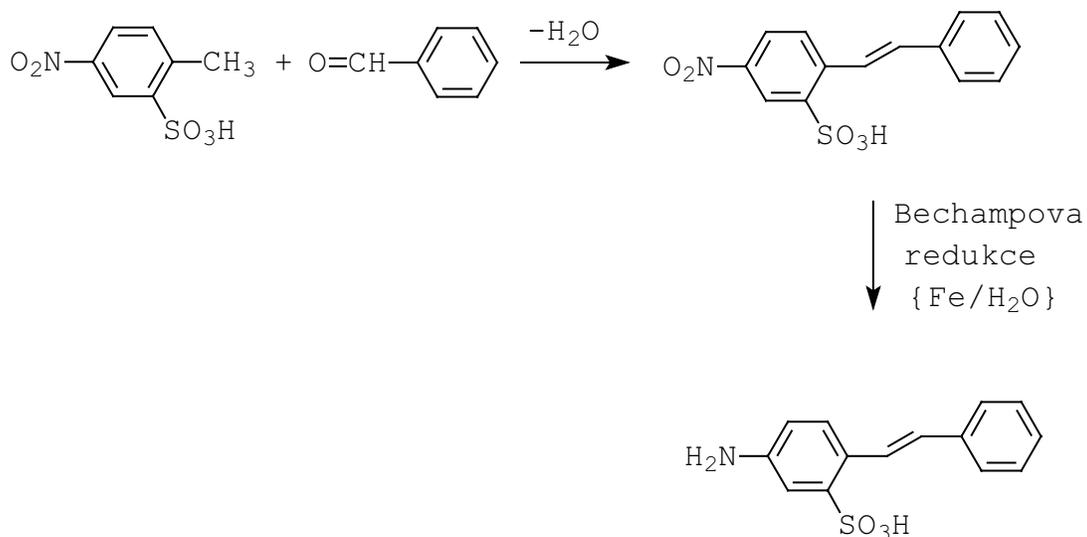
1/ Symetrické deriváty 4,4'-diaminostilbenu se připravují dnes již klasickým způsobem z nitroderivátu toluenu mírnou oxidací, kde vzniklý 4,4'-dinitrostilben je redukován na příslušný amin (obrázek 18-2).



Obrázek 18-2. Příprava 4,4'-diamino-2,2'-stilbendisulfonové kyseliny

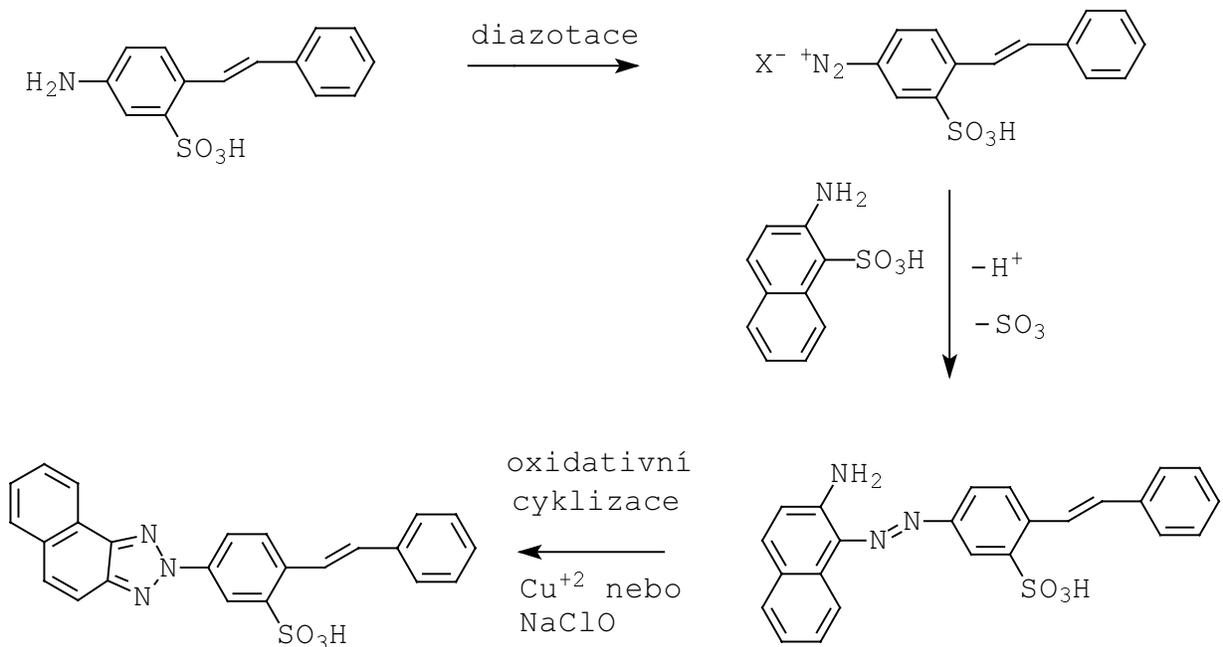
Aminoderivát stilbenu posléze reaguje (nukleofilní substituce) s kyanurchloridem za vzniku příslušných derivátů OZP.

2/ Asymetrické deriváty stilbenu se získávají Knoevenagelovou kondenzací aktivovaného toluenu (elektronakceptorními skupinami) s derivátem benzaldehydu, např. obrázek 18-3.



Obrázek 18-3. Příprava 4-amino-2-stilbensulfonové kyseliny

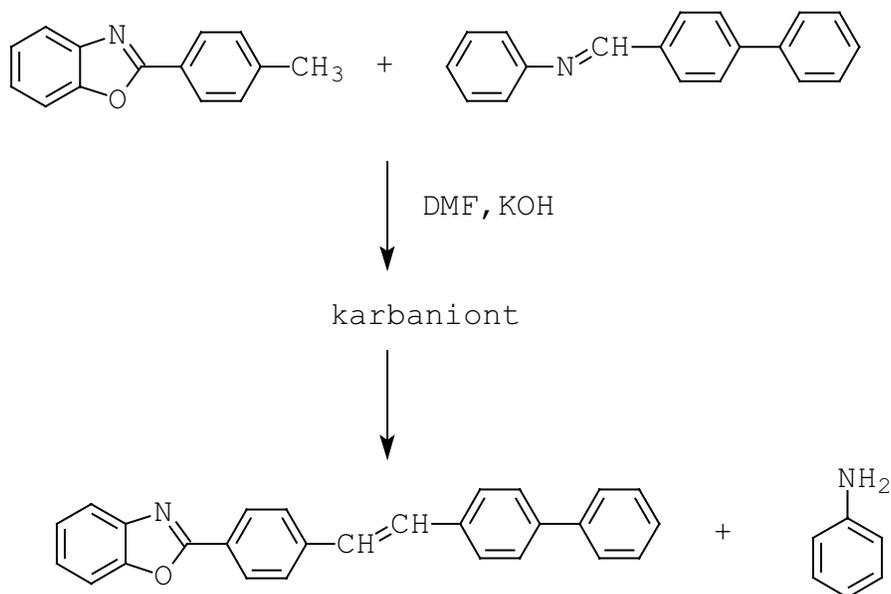
Zde další postup může být následující (obrázek 18-4).



Obrázek 18-4. Příprava OZP na bázi stibenu a triazolového heterocyklu

Zde se nesmí při syntéze použít 2-naftylamin, protože je karcinogenní a tudíž zakázaný.

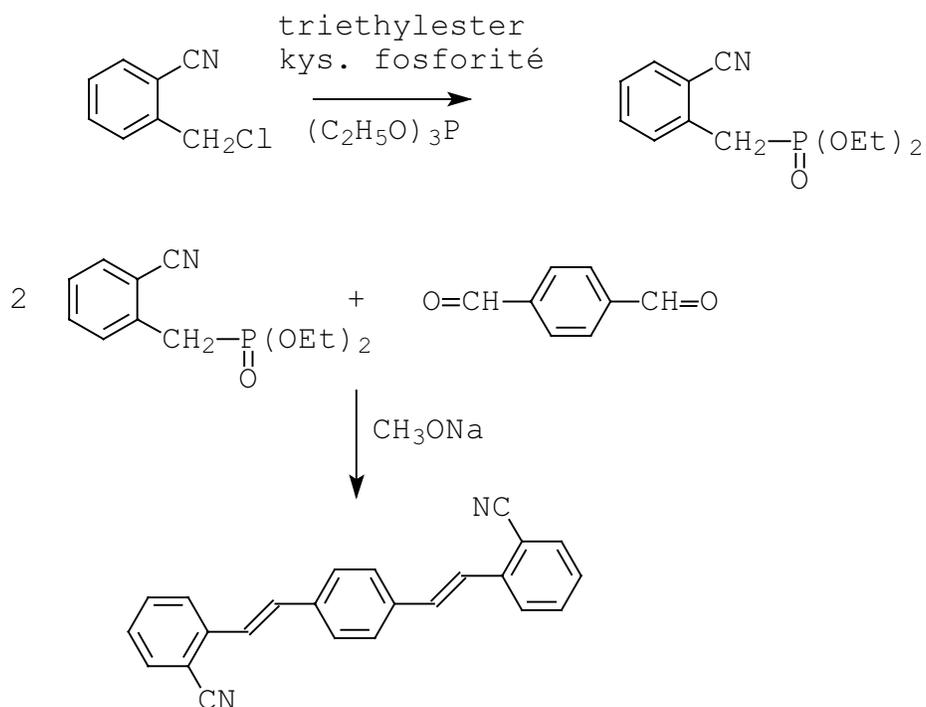
3/ Velmi podobně vyvinul syntézu asymetrických stilbenů Siegrist, který využil reaktivity tzv. anilu (azomethin), například obrázek 18-5.



Obrázek 18-5. Příprava OZP na bázi stibenu a oxazolového heterocyklu

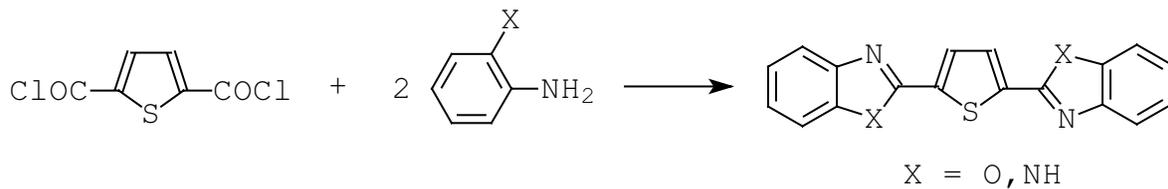
Tato reakce by pravděpodobně nejlépe běžela v dimethylsulfoxidu, o kterém je známo, že nejvíce stabilizuje karbanionty.

4/ Hornerova metoda přípravy stilbenů je modifikací Horner-Wittigovy reakce (obrázek 18-6).



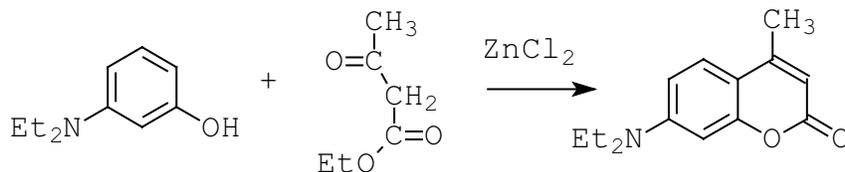
Obrázek 18-6. Hornerova metoda přípravy stilbenů

5/ Benzoxazoly a nebo benzimidazoly se získávají reakcí chloridu karboxylové kyseliny s o-aminofenolem nebo o-fenylendiaminem, například obrázek 18-7.



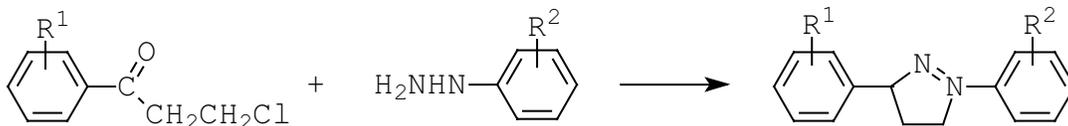
Obrázek 18-7. Syntéza OZP na bázi benzoxazolů (resp. benzimidazolů)

6/ Kumariny se připravují reakcí aktivovaného fenolu (m-aminofenolové deriváty) s např. acetocetanem ethylnatým (obrázek 18-8).



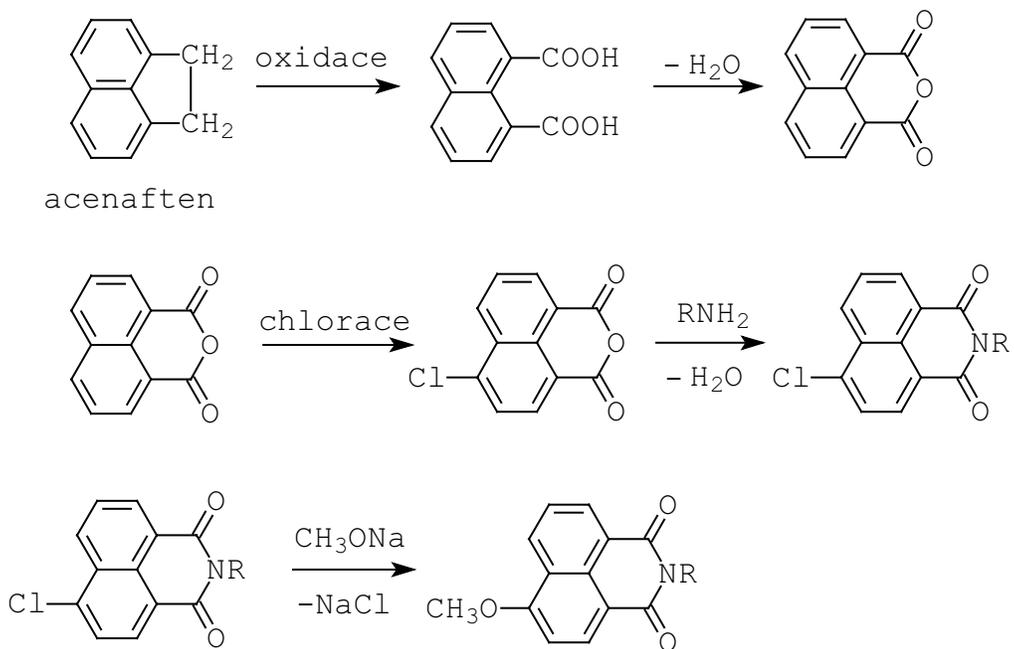
Obrázek 18-8. Syntéza OZP na bázi kumarinu

7/ 1,3-Difenylyl-2-pyrazoliny se připravují z fenylylhydrazinů a β-chlorpropiofenonů (obrázek 18-9).



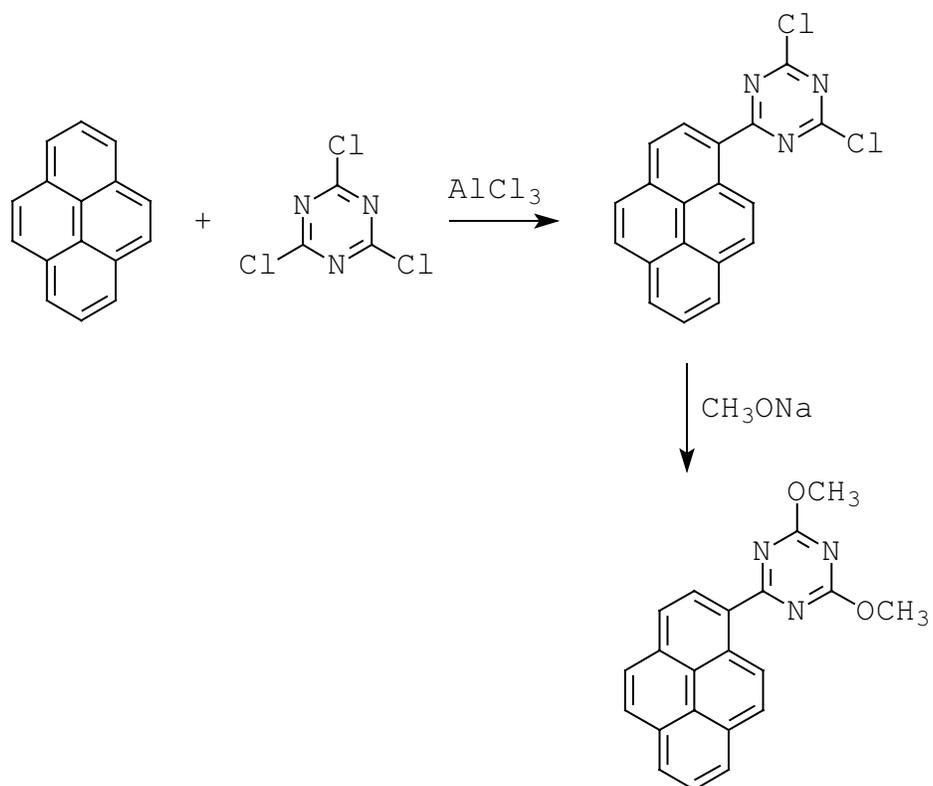
Obrázek 18-9. Syntéza OZP na bázi 1,3-difenylyl-2-pyrazolinu

8/ Imidové deriváty 1,8-naftalen dikarboxylové kyseliny se připravují například následujícím postupem (obrázek 18-10).



Obrázek 18-10. Syntéza OZP na bázi imidu 1,8-naftalendikarboxylové kyseliny

9/ Derivát pyrenu se syntetizuje Friedel-Craftsovou reakcí (obrázek 18-11).



Obrázek 18-11. Syntéza OZP na bázi triazinylpyrenu

Tato syntéza je nepříjemná tím, že se z produktu velmi těžko odstraňují zbytky pyrenu, o kterém jsou pochybnosti, zda-li není karcinogenní. Z tohoto důvodu se toto OZP přestává používat.