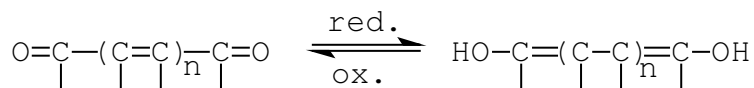


9 KARBONYLOVÁ BARVIVA A PIGMENTY

9.1 Všeobecný úvod

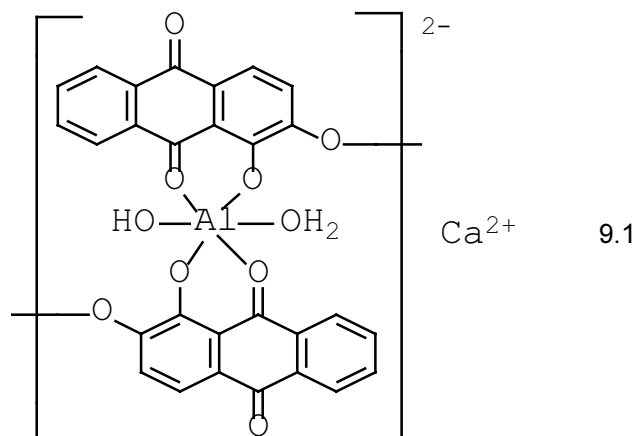
Heinrich Zollinger navrhl pojmenovat barviva indigoidní, anthrachinonová a polycyklická kypová společným názvem karbonylová¹.

Všechna barviva patří do skupiny karbonylových barviv mají nejméně dvě -CO- skupiny spojené se systémem sp² hybridizovaných uhlíků a podléhají vratné redukci na dienoly (obrázek 9-1).



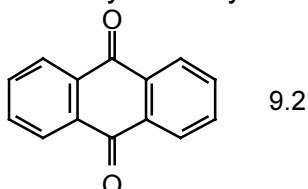
Obrázek 9-1. Vratná redukce karbonylového barviva na dienol

Dříve používaná přírodní barviva, indigo a purpur, jsou také karbonylová barviva (viz kap. Historie barviv). Rovněž další ve středověku používané barvivo, **turecká červeň**, bylo pravděpodobně 1:1:2 hlinito - vápenatý komplex alizarinu (9.1) a patří do skupiny karbonylových barviv.



Mluvíme-li o indigoidních barvivech, tak ta se používají dodnes, ale jsou připravována převážně synteticky.

Syntetická karbonylová barviva jsou především na bázi 9,10 - anthrachinonu (9.2) a to jako jeho substituční deriváty nebo výše anelované - polycyklické - deriváty.



¹ Zollinger H: Color Chemistry, 2nd. Edit., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991.

Tyto deriváty pokrývají v podstatě všechny aplikační třídy barviv a existují jako barviva:

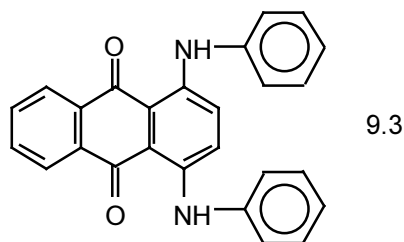
- kationická (bázická),
- anionická (kyselá),
- disperzní,
- reaktivní,
- pigmenty,
- kypová.

Ostatní karbonylová barviva, která nejsou založena na anthrachinonu, slouží především jako pigmenty a občas slouží jako barviva absorbující v blízké IČ oblasti spektra.

Důležitost karbonylových sloučenin jako barviv je založená na dvou faktech.

1. Jejich schopnosti býti ve vodě relativně snadno redukována na dienoly rozpustné ve vodě (leukoforma), ze kterých vzdušnou oxidací zpětně vznikají původní karbonylová barviva ve vodě nerozpustná, pokud molekula nemá solubilizační skupiny (**princip aplikace kypových barviv**).

2. Dlouhovlnný absorpční pás (anthrachinonová barviva pokrývají v zásadě paletu červení až modří) je získán malým konjugovaným systémem, kde na základní skelet jsou substituovány elektron-donorní skupiny. Jako příklad může sloužit zeleň (9.3).

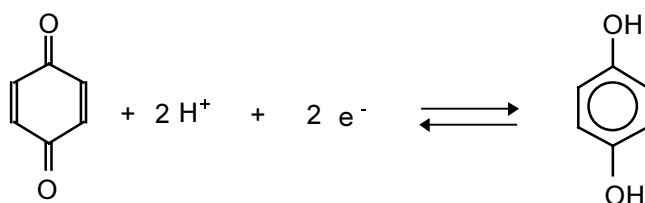


Zde velmi malá molekula zajistí zelenou barvu (porovnejme s barvivy azovými, u kterých abychom docílili zeleň, musíme izolovaně spojit dva chromofory, modrý a žlutý, které tím spolu vytváří velkou a komplikovanou molekulu).

Snadné redukce derivátů anthrachinonu se také využívá synteticky při výrobě polotovarů a dalších barviv.

9.2 Chinon - hydrochinon redox systém

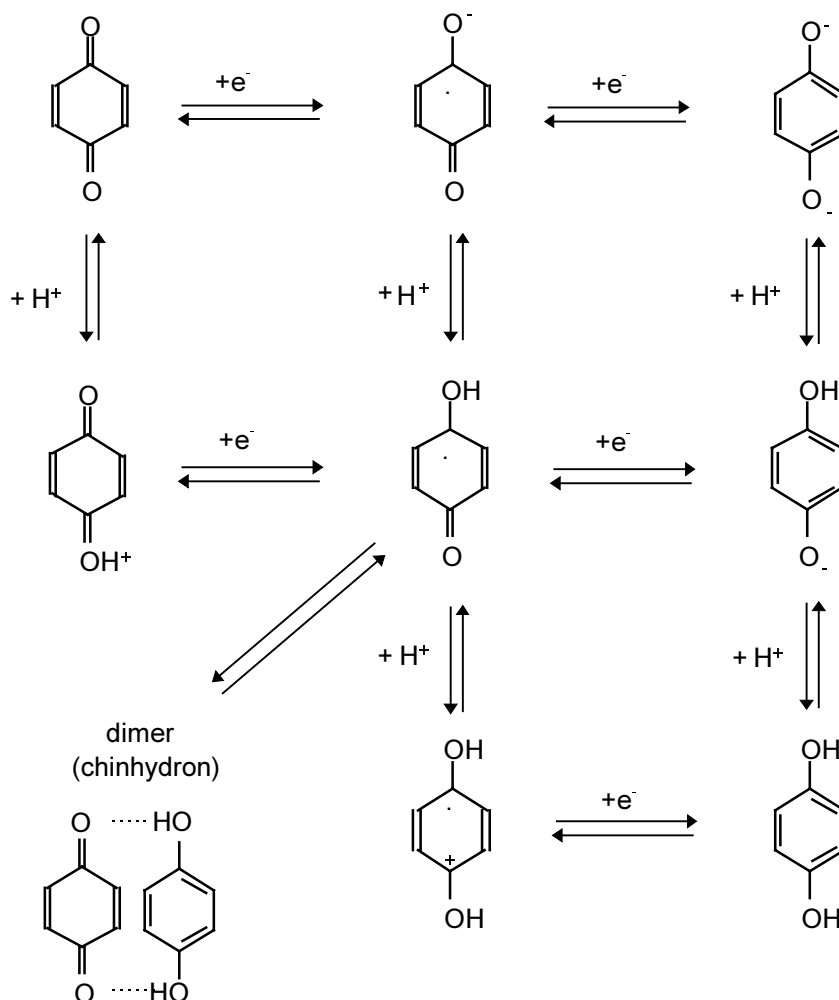
V protických médiích systém chinon-hydrochinon představuje klasický rychlý reversibilní redox systém kombinovaný s acidobázickou rovnováhou (obrázek 9-2).



Obrázek 9-2. Vratná redukce benzochinonu na hydrochinon

Výše uvedený systém je využíván při aplikaci kypových barviv, v barevné fotografii, v syntézách a v biologických procesech.

V následujícím obrázku 9-3 je detailně popsána redukce chinonu (Q) na hydrochinon (HQ) zahrnující dva elektrony a dva protony.

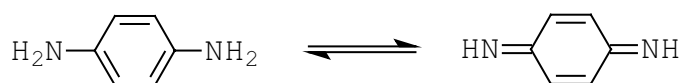


Obrázek 9-3. Detailní redukce chinonu na hydrochinon

Oxidační potenciál E_{HQ} výše uvedeného systému je popsán známou rovnicí:

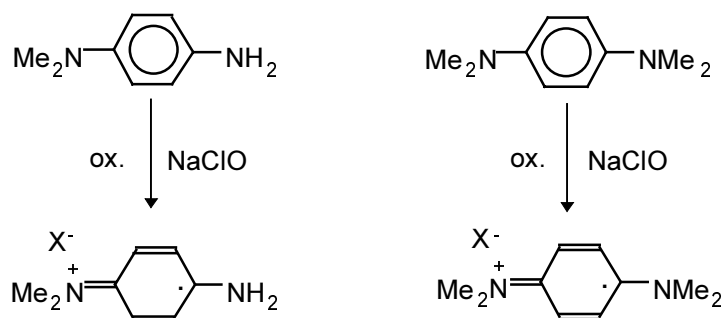
$$E_{HQ} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Q][H^+]^2}{[HQ]}$$

kde hranaté závorky značí aktivity jednotlivých složek. V soulase s výše uvedeným mechanismem vykazuje polarografická redukce chinonu dvě vlny. Redukce naftochinonu, anthrachinonu, a také indiga probíhá stejně jako redukce benzochinonu. Pro vývojku ve fotografii lze výše uvedené schéma rovněž využít (obrázek 9-4).



Obrázek 9-4. Vratná oxidace p-fenylendiaminu na chinonimin

Malá skupina barviv - tzv. semichinonová analoga - je odvozena od chinoniminů. Nejznámějším příkladem jsou Wursterova červeně a Wursterova modř (obrázek 9-5).



Obrázek 9-5. Vznik Wursterovy červeně a Wursterovy modře

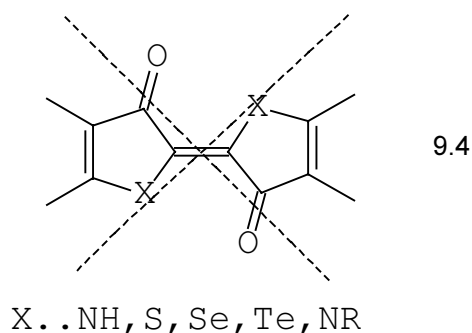
Tyto semichinony při reakci s aromatickými a heterocyklickými aniontovými radikály vykazují chemiluminiscenci. Odštěpením elektronu z aniontového radikálu vzniká elektroneutrální molekula v excitovaném stavu, která přechází do základního stavu a luminiscuje (např. 9,10-difenylnanthracen).

9.3 Indigo a jeho deriváty

9.3.1. Obecný popis

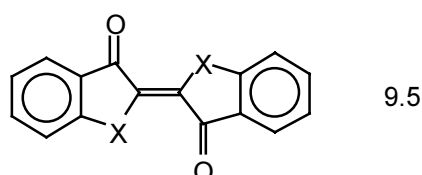
O indigu jako přírodním barvivo jsme pojednali v historickém úvodu. Konstituci indiga určil německý chemik Bayer (1866-1883) a za tuto práci dostal Nobelovu cenu. V pozdějších letech bylo rentgenografickou analýzou zjištěno, že **indigo má E-konfiguraci** (trans), na rozdíl od dříve předpokládané cis konfigurace.

Základním systémem odpovědným za barvu jsou křížově uspořádané dva elektron-donory a dva elektron-akceptory spojené společnou ethylenovou dvojnou vazbou (9.4).



Technicky důležitá indigoidní barviva jsou spojená s benzenem nebo naftalenem.

V následující tabulce 9-1 si ukažme vliv heteroatomu na barvu derivátu indiga (9.5).



Tabulka 9-1. Vliv heteroatomu na barvu derivátu indiga konstituce (9.5)

X	Jméno	λ_{\max} /nm/	log ϵ
NH	indigo	606	4,23
Se	selenindigo	562	4-5
S	thioindigo	543	4-5
O	oxindigo	432	4-5

Spektra byla měřena v ethanolu.

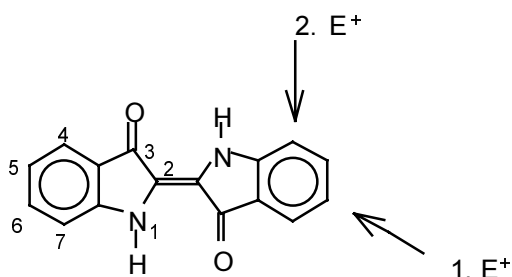
Následující tabulka 9-2 ukazuje závislost absorpčního maxima indiga na rozpouštědle a fyzikálním stavu.

Tabulka 9-2. Závislost absorpčního maxima indiga na rozpouštědle a fyzikálním stavu

Rozpouštědlo	λ_{\max} /nm/
plynné indigo	540
CCl ₄	588
ethanol	606
pevné indigo v KBr	660

Z výše uvedené tabulky a z dalších faktů (vysoký bod tání 390-392°C, velmi nízká rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech $\approx 10^{-5}$ - 10^{-6} mol/l) a hlavně pak z rentgenografické analýzy vyplynulo, že indigo v tuhém stavu tvoří H-můstky spojený polymer, kde každá molekula indiga je symetricky obklopena čtyřmi dalšími molekulami. Z toho pak vyplývá silný bathochromní posun maxima absorpce indiga v pevném stavu v porovnání s plynným stavem a nebo roztokem (v takovém rozpouštědle, kde se nemůže vytvořit polymer).

Substituce na fenylu vede k barevnému posunu. Pro přímé substituce, kdy už je základní skelet hotový, je rozhodující poloha karbonylové skupiny, která je m-dirigující pro elektrofilní substituce (např. nitrace) (obrázek 9-6).

**Obrázek 9-6.** Místo a pořadí elektrofilní substituce na idigu

Efekt substituentu na vlnovou délku absorpce ukáže nejlépe následující tabulka 9-3, kde posuny barevnosti jsou ovlivněny polohou a vlastnostmi substituentu (zda-li se jedná o donor či akceptor elektronů).

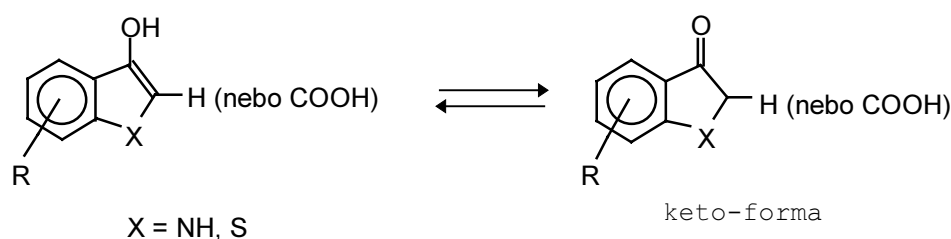
Tabulka 9-3. Vliv substituentu na vlnovou délku absorpce derivátů indiga

Pozice	4,4'	5,5'	6,6'	7,7'
Substituent		$\lambda_{\max}/\text{nm/}$		
Cl	616	620	590	606
OEt		645	570	
NO ₂		580	635	

Kvantově-chemické výpočty ukázaly, že excitací elektronu se v pozicích 5,5' a 7,7' sníží elektronová hustota, zatímco v pozicích 4,4' a 6,6' se zvýší. Z toho vyplývá, že elektron-donor v pozicích 5,5' a 7,7' má bathochromní vliv a elektron-akceptor v pozicích 6,6' a 4,4' taktéž. Pro jednoduchost lze použít empirické pravidlo, že posílení kříže {zvýšení polarizace molekuly} vede k bathochromnímu posunu.

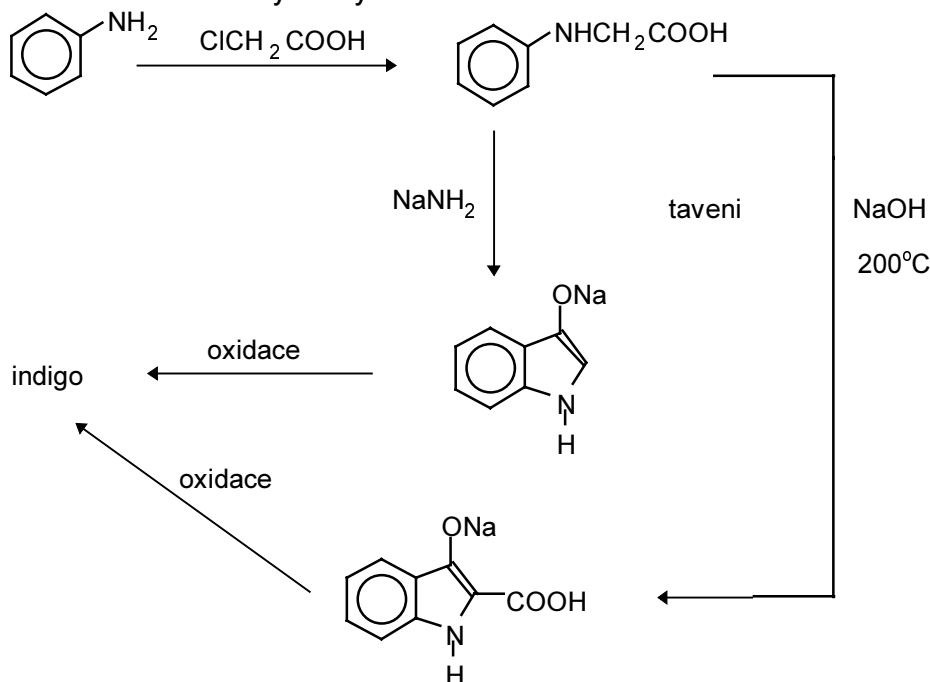
9.3.2 Syntézy indiga a jeho derivátů

Klíčový derivát přípravy se nazývá indoxyl {resp. thioindoxyl, atd.} (obrázek 9-7).

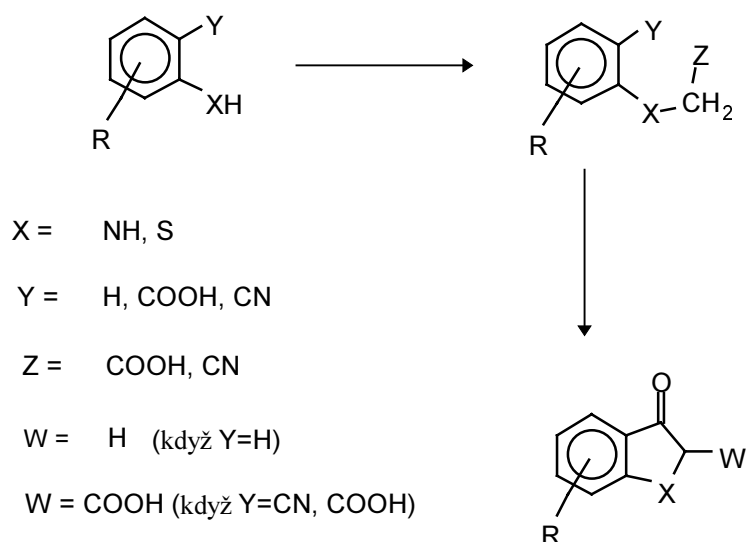


Obrázek 9-7. Keto-enolová tautomerie indoxylu (resp. thioindoxylu)

Nejlevnější cesta přípravy indoxylu je ukázána na obrázku 9-8, která vychází z anilinu a monochloroctové kyseliny.



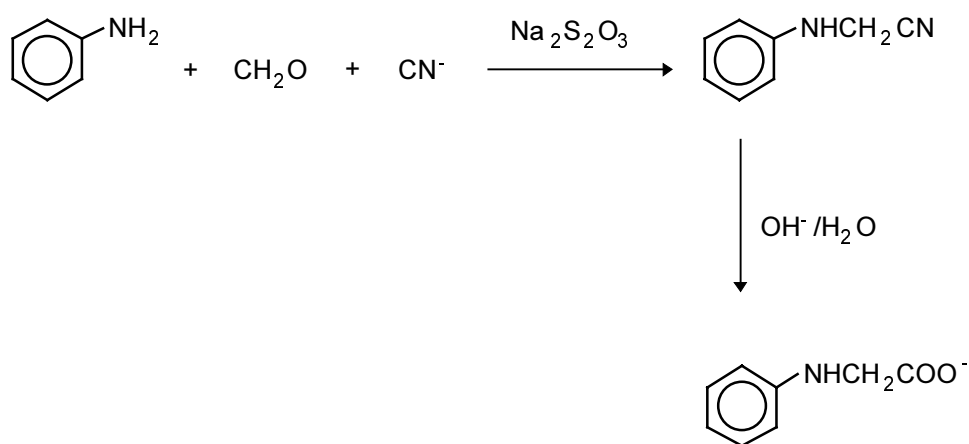
Obrázek 9-8. Příprava indoxylu z anilinu
Obecně lze vyjít i z dikarboxylové kyseliny či nitrilu (obrázek 9-9).



Obrázek 9-9. Přehled metod přípravy indoxylu (resp. thioindoxylu)

Největší část indiga se prodává v redukované formě. Indigo se redukuje vodíkem ve vodně alkalickém prostředí při 40-75°C za přítomnosti Ni katalyzátoru. Do vzniklé kupy se přidá melasa (stabilizátor a ochranný koloid), zahustí se, a získá **leukoindigo**.

V současnosti se výchozí fenylglycin připravuje z anilinu ještě dalším způsobem (obrázek 9-10), který je také poměrně levný.

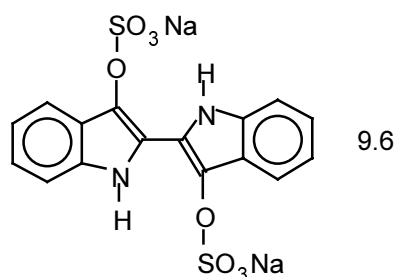


Obrázek 9-10. Příprava fenylglycinu kyanomethylací anilinu

Větší význam než indigo mají jeho brom deriváty. Bromace se provádí přímo bromem v nitrobenzenu či CCl_4 nebo H_2SO_4 . Nejznámějším derivátem je Cibanolová modř 2B, nebo-li 5,5',7,7'-tetrabromindigo.

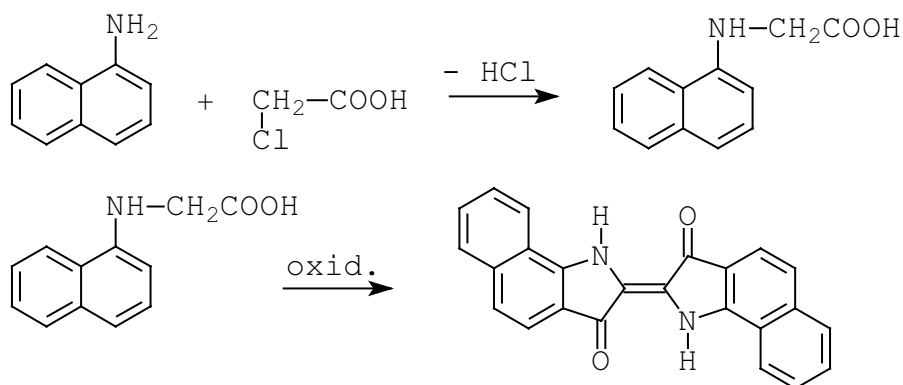
Klasicky se indigem barví tak, že se působením $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ve vodně alkalickém prostředí připraví leukoforma (žlutá), která se aplikuje na celulosové vlákno a pak na vzduchu oxiduje. Vzhledem ke špatné afinitě kupy k celuloze musíme barvicí proces opakovat, pokud chceme sytá vybarvení.

Na trhu jsou ještě tzv. **Indigosoly**, kdy působením HSO_3Cl na leukoformu a neutralizací louhem se připraví rozpustná forma indiga {či jeho derivátů} (9.6).



Indigosoly se aplikují na vlnu, kde varem ve vodě a mírnou neutralizací zpětně vzniká na substrátu indigo {či jeho derivát}

Existují barviva, která jsou analogy indiga v naftalenové řadě. Připravují se obvyklými metodami. Například z 1-naftylaminu se připraví 6,7,6',7'-dibenzindigo (obrázek 9-11).

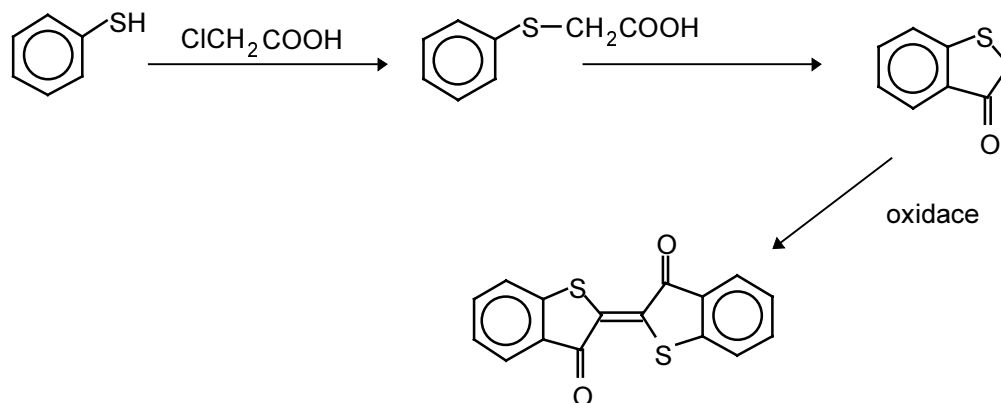


Obrázek 9-11. Syntéza dibenzindiga

Barví bavlnu a vlnu zelenavě modře. Tato barviva na rozdíl od indiga nejsou ale příliš stálá.

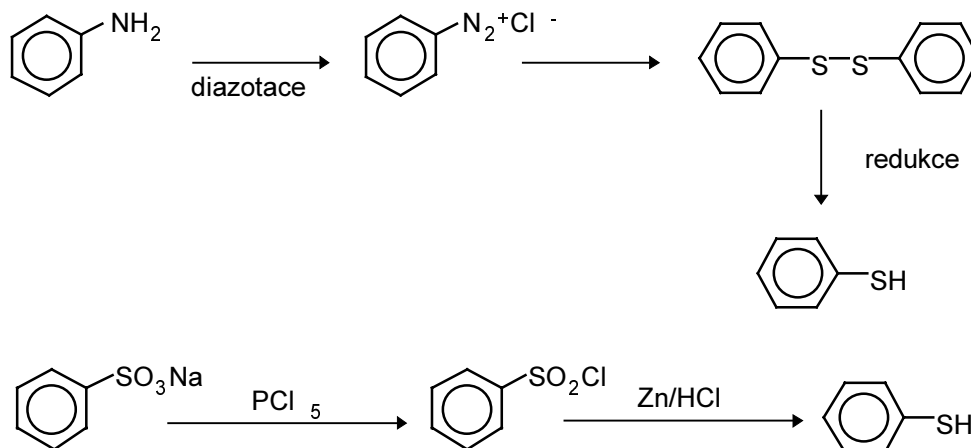
9.4 Thioindigo

Thioindigo a jeho deriváty jsou na rozdíl od indiga červeně. Thioindigo je lehčeji kypovatelné, kypa má lepší afinitu k celulosovému vláknu, vybarvení jsou stálější a odstíny jsou docela jasné. Zopakujme si syntézu thioindiga (obrázek 9-12).



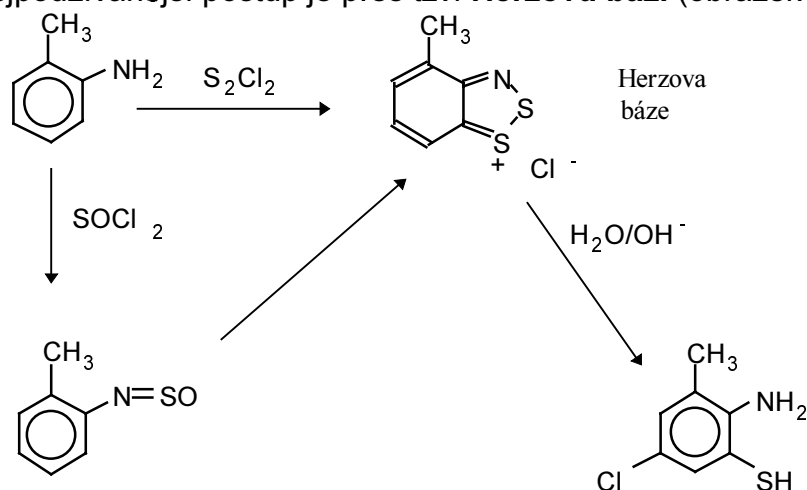
Obrázek 9-12. Syntéza thioindiga

Klíčový thiofenol lze získat v podstatě dvěma způsoby (obrázek 9-13).



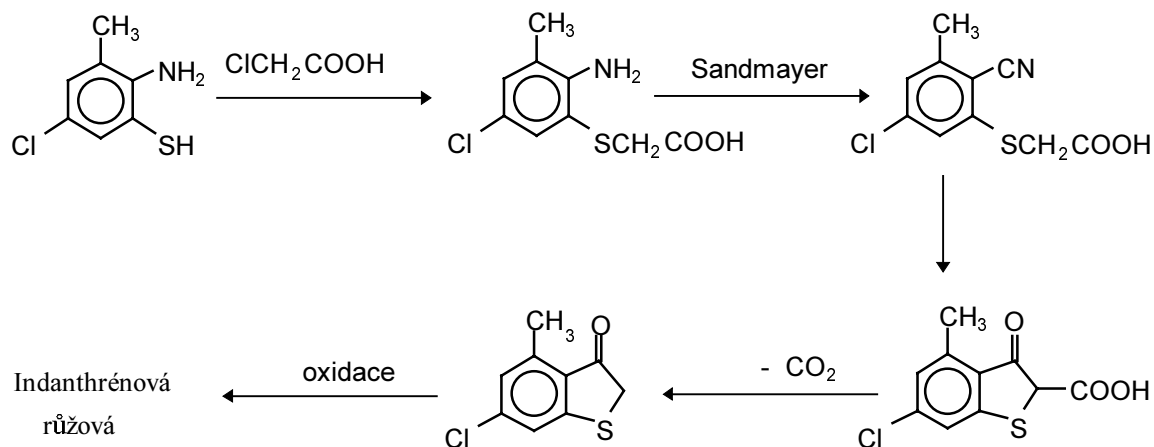
Obrázek 9-13. Dvě syntézy thiofenolu

Jiné postupy syntézy thioindiga lze odvodit z úvodního obecného schéma (obrázek 9-9). Dnes nejpoužívanější postup je přes tzv. **Herzovu bázi** (obrázek 9-14).



Obrázek 9-14. Syntéza o-aminothiolenů přes Herzovu bázi

Platí, že para pozici lze chránit vůči chloraci substituentem R. Klasickým postupem pak získáme derivát thioindiga (obrázek 9-15).



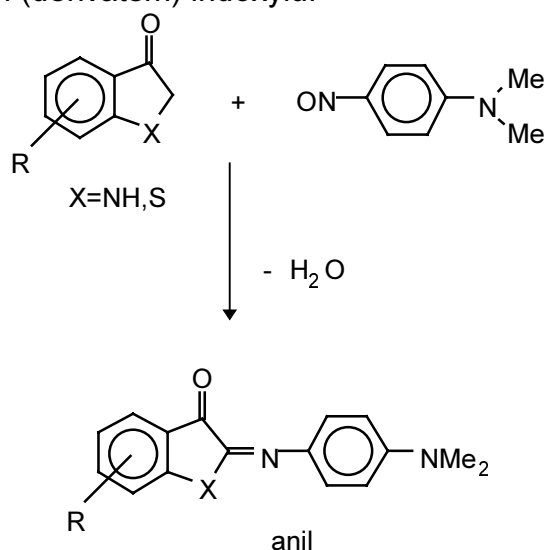
Obrázek 9-15. Příprava Indanthrénového růžového barviva

Výhoda slabě alkalických kyp thioindigových barviv (a nejen jich) je v tom, že se jimi dá vybarvovat i vlna.

9.5 Indigoidní barviva nesymetrická

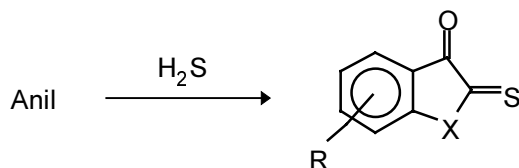
Příprava těchto barviv vychází z toho, že se musí zabránit samovolné oxidaci vzduchem indoxylu (resp. thioindoxylu) na indigo (resp. thioindigo) a připravit takový polotovar, který je schopen reagovat s indoxylem (thioindoxylem) za vzniku asymetrického derivátu.

Jednou z možností je syntéza tzv. anilu z indoxylu (obrázek 9-16) a ten nechat reagovat s jiným typem (derivátem) indoxylu.

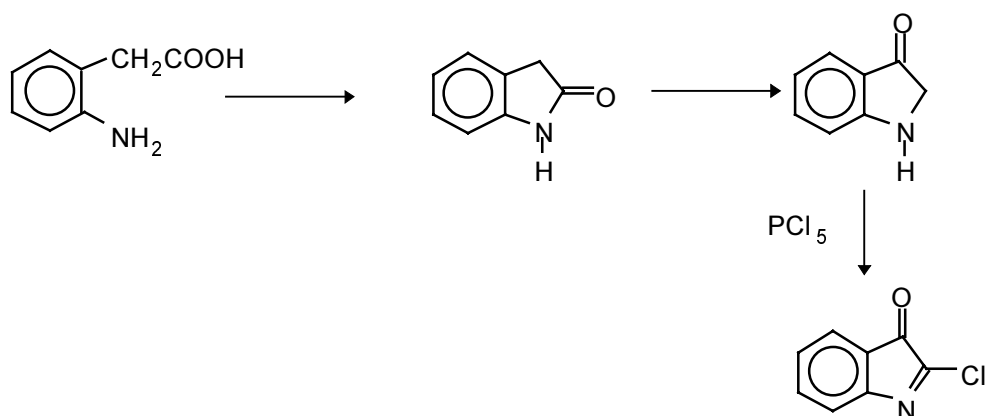


Obrázek 9-16. Syntéza anilu

Další možností je příprava 2-thioisatinu (obrázek 9-17), nebo 2-chlorisatinu (obrázek 9-18).

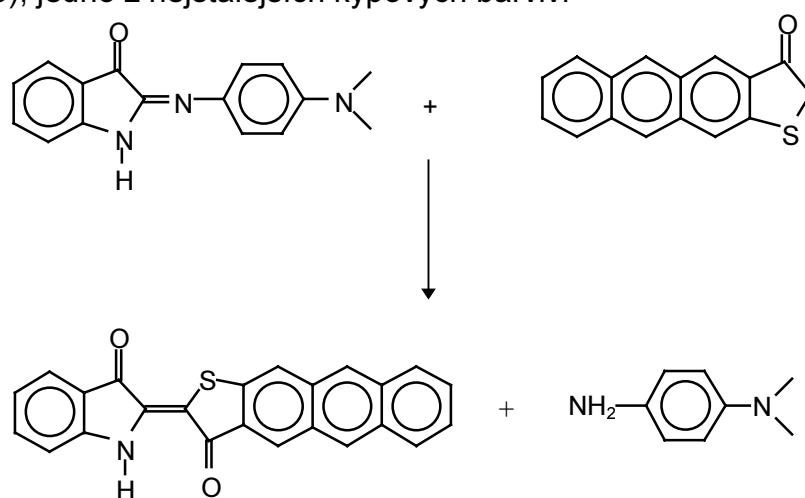


Obrázek 9-17. Příprava 2-thioisatinu z anilu



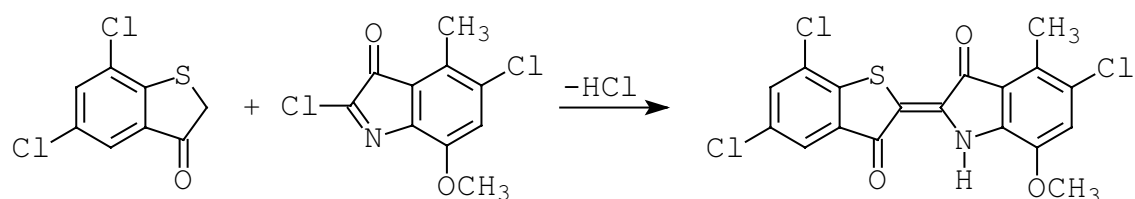
Obrázek 9-18. Příprava 2-chlorisatinu

Prvním z uvedených způsobů se připravuje např. Cibanonová zeleň GG (obrázek 9-19), jedno z nejstálejších kypových barviv.



Obrázek 9-19. Příprava kypové Cibanonové zeleně GG

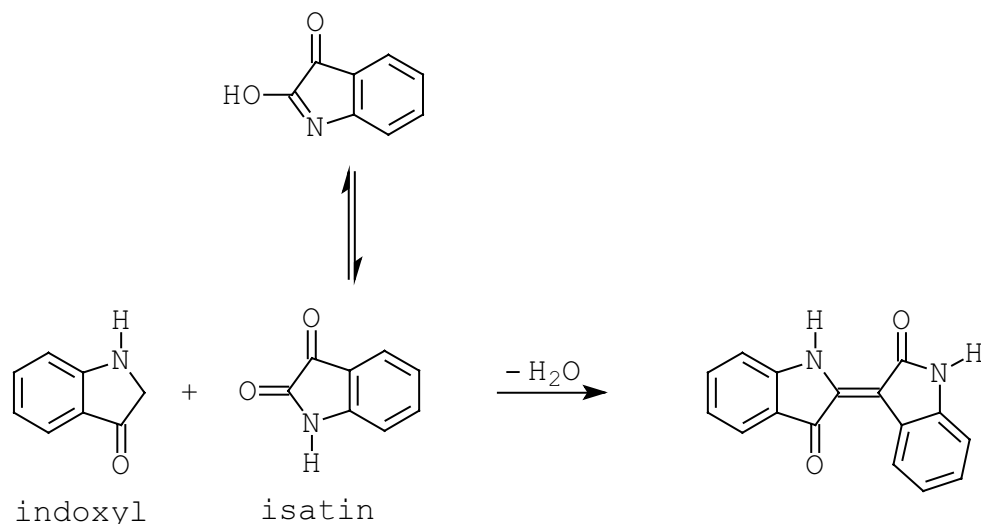
Z derivátu 2-chlorisatinu se např. připravuje Indanthrenová modř pro tisk B (obrázek 9-20).



Obrázek 9-20. Příprava Indanthrenové modři B

Existují také nesymetrická indigoidní barviva, u nichž jsou heterocyklická jádra spojená v polohách 2,3' (barviva typu indirubinu, které doprovází indigo v rostlinách).

Indirubin (2,3'-bis-indolyindigo) vzniká jako vedlejší produkt během tavení při syntéze indiga. Část indoxylu se oxiduje na isatin a spolu pak reagují za vzniku rubínového barviva (obrázek 9-21).



Obrázek 9-21. Příprava indirubinu

Barvivo není stálé. Protože netvoří H-můsky spojené makromolekuly, tak je červené a rozpustné v alkoholu. Jeho bromací se získá nepříliš kvalitní kypové barvivo Cibaheliotrop B (5,7,5',7'-tetrabromindirubin).

V podstatě lze závěrem konstatovat, že indigoidní barviva pro své špatné stálosti v praní by již dávno zmizela z trhu, nebýt módy džínového oblečení.

Jako zajímavost uvádíme, že japonec Tanaka referoval v roce 1990, že připravil polymerní indigo (indigo vázané v 5,5' pozicích -CH₂- skupinou do polymerních jednotek), které je ferromagnetické. Jednalo by se tak o první čistě organickou látku, která by byla ferromagnetická.