

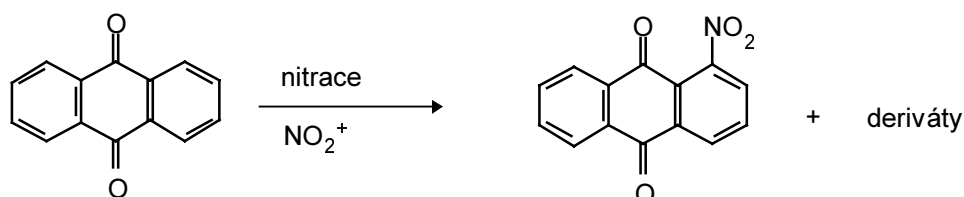
9.6 Anthrachinonová barviva

Ačkoli existuje více chinonů odvozených od anthracenu, v barvářské chemii je základem pouze 9,10-anthrachinon (9.2).

Zavedením elektrondonorních skupin (obvykle alespoň dvou) do molekuly získáme barevné sloučeniny. Experimentální podmínky pro zavedení elektrondonorních skupin do molekuly anthrachinonu byly stanoveny před 50-ti lety. Mechanismy těchto reakcí jsou ale málo známy z příčin drastických podmínek (autokláv, tlak, vysoké teploty, tavení).

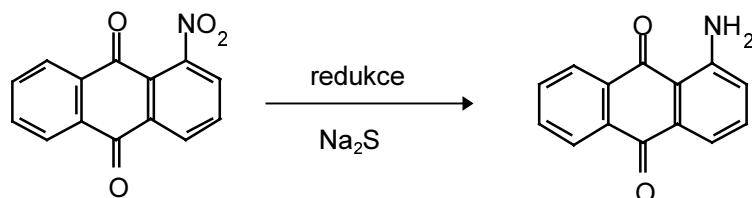
Asi nejdůležitějšími polotovary jsou 1-aminoanthrachinon a 1-sulfoanthrachinon, kde se odhaduje, že 1-sulfoanthrachinon je výchozí sloučeninou pro asi 80% všech anthrachinonových barviv.

Nitrace anthrachinonu probíhá podle následující rovnice (obrázek 9-22).



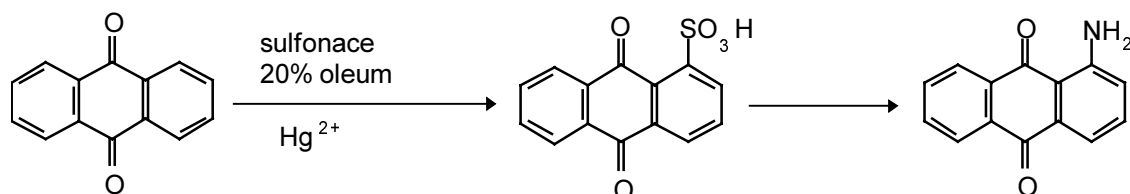
Obrázek 9-22. Nitrace 9,10-anthrachinonu

M. Nepraš a M. Titz pomocí kvantově chemických výpočtů objevili, že pozice 1 je jen slabě příznivější pro atak elektrofilu než pozice 2. Velkým problémem je posléze čištění 1-nitroanthrachinonu od ostatních nitroderivátů. Následnou redukcí získáme 1-aminoanthrachinon (obrázek 9-23).



Obrázek 9-23. Redukce 1-nitroanthrachinonu

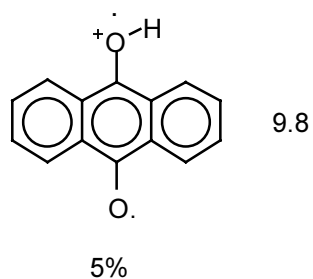
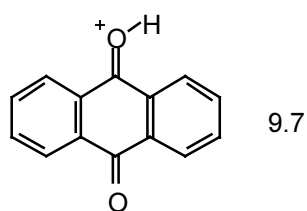
V technické praxi je častější příprava 1-aminoanthrachinonu přes 1-sulfoanthrachinon (obrázek 9-24), která je ale kvůli čištění odpadních vod od rtuti velice drahá. V současnosti se proto sulfonace anthrachinonu velice studuje.



Obrázek 9-24. Příprava 1-aminoanthrachinonu z 1-sulfoanthrachinonu

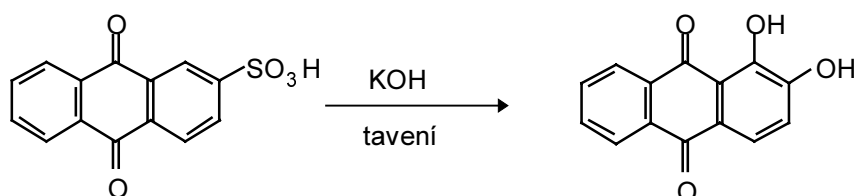
Protože mnoho reakcí anthrachinonu se provádí v koncentrované kyselině sírové, je potřeba vědět, že za těchto podmínek je jeden karbonyl protonován,

přičemž M. Nepraš stanovil $pK_a = -8.40$ (9.7). Biradikálový kationt (9.8) se projevuje tím, že roztok v H_2SO_4 je paramagnetický.



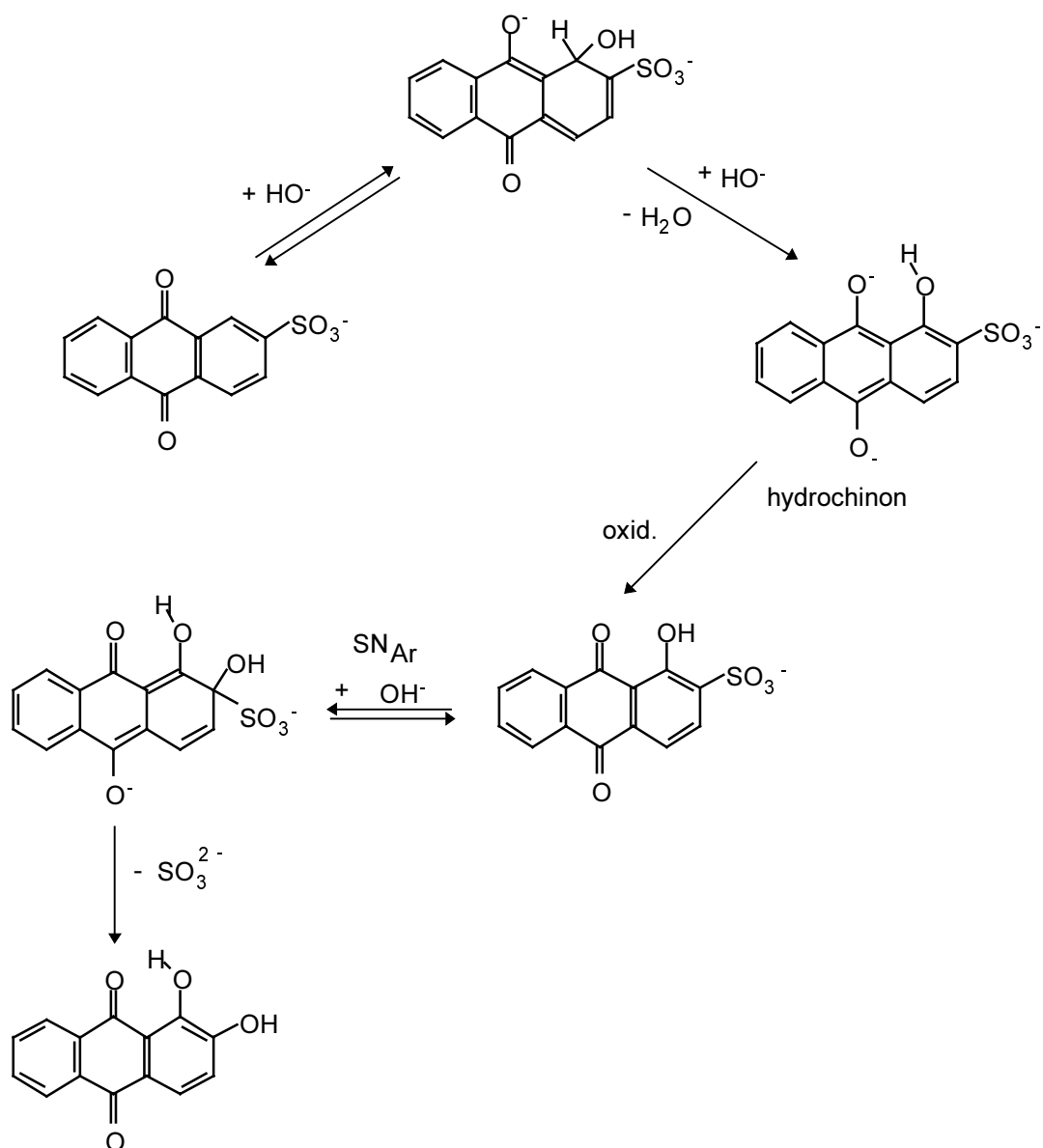
9.6.1 Substituční reakce na anthrachinonech

Jedná se o komplex redox procesů a heterolytických substitucí. Proces je velmi složitý, zvláště v případě, kdy odstupující skupinou je hydridový atom. Klasickým příkladem je syntéza alizarinu (obrázek 9-25).



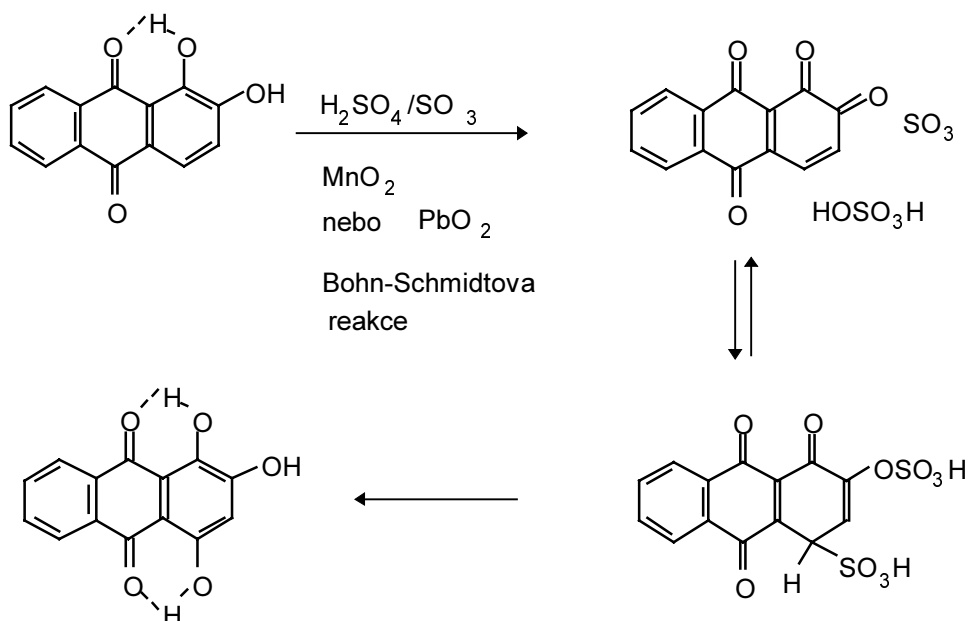
Obrázek 9-25. Příprava alizarinu

Z analogie od jiných reakcí předpokládáme následující mechanismus (obrázek 9-26).



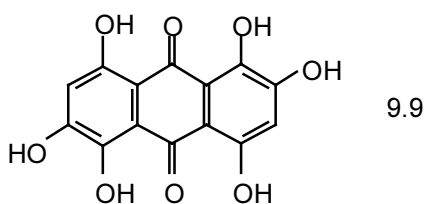
Obrázek 9-26. Mechanismus vzniku alizarinu ze 2-sulfoanthrachinonu

Vodíkový atom může ale být substituován OH skupinou i v silně kyselých prostředích. Zde ale anthrachinon musí už mít nejméně jednu OH skupinu zavedenu (obrázek 9-27).

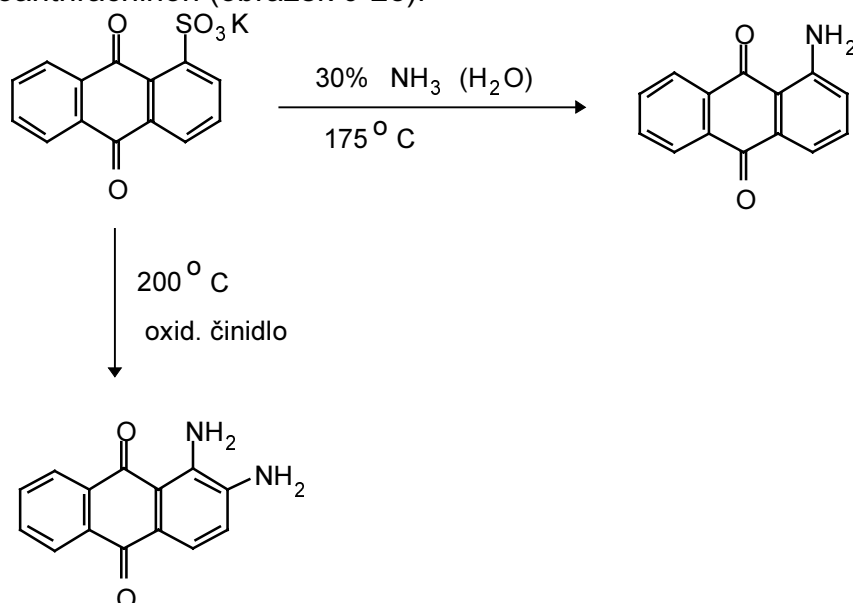


Obrázek 9-27. Mechanismus vzniku 1,2,3-trihydroxyanthrachinonu

Touto reakcí lze připravit až 1,2,4,5,6,8-hexahydroxyanthrachinon (9.9).

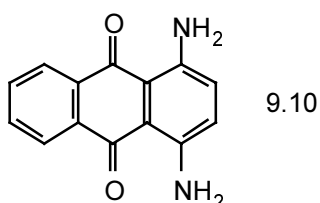


Výše uvedené mechanismy se také uplatní v alkalickém prostředí při zavedení aminoskupin do molekuly a to náhradou dobře odstupujících skupin typu $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$. Podle podmínek reakce lze např. z 1-sulfoanthrachinonu získat 1-amino, nebo 1,2-diaminoanthrachinon (obrázek 9-28).

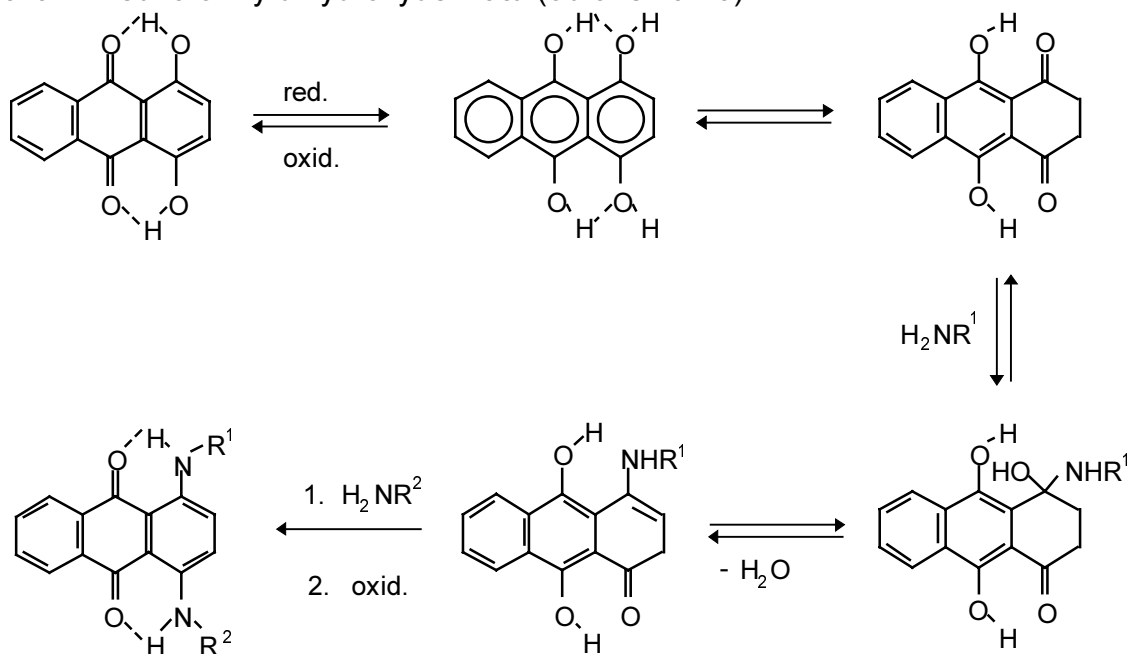


Obrázek 9-28. Substituce sulfoskupiny aminoskupinou na anthrachinonu

Velmi důležitý v barvářské chemii je 1,4-diaminoanthrachinon (9.10).

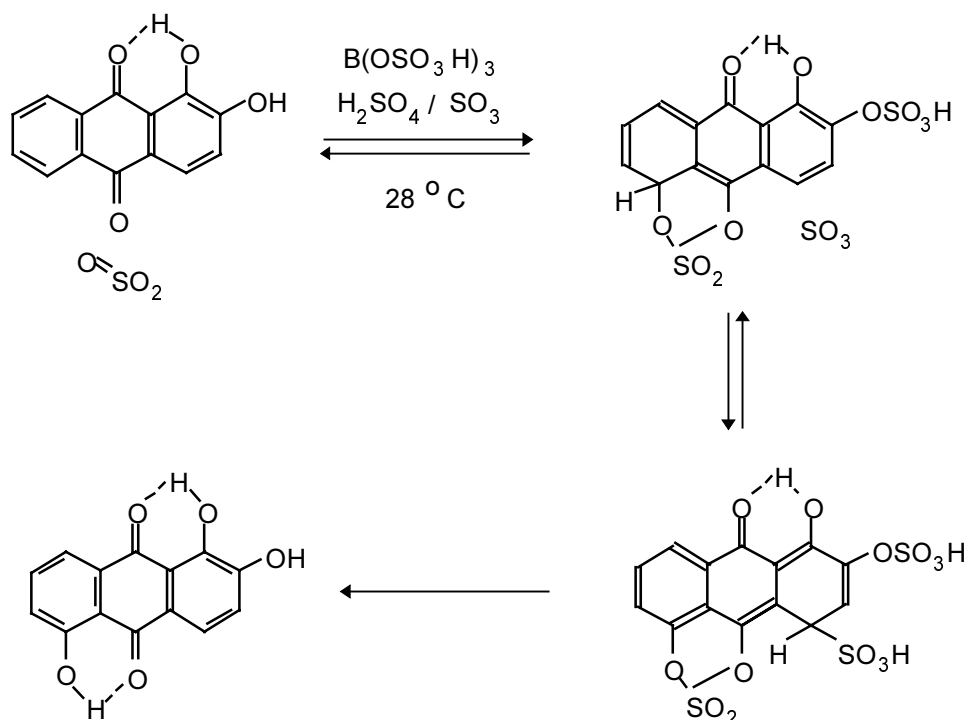


Při jeho syntéze (a podobně syntézách N-alkylovaných či arylovaných derivátů) se vychází z leukoformy dihydroxyderivátu (obrázek 9-29).



Obrázek 9-29. Mechanismus vzniku 1,4-diaminoanthrachinonu a jeho N-alkylovaných (arylovaných) derivátů

Chceme-li zavést další hydroxylovou skupinu na druhou stranu, musíme použít kyseliny borité, která tvoří směsný anhydrid s kyselinou sírovou (obrázek 9-30).

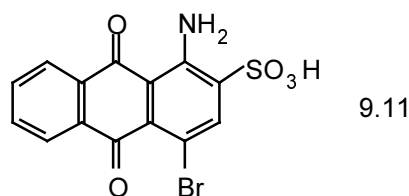


Obrázek 9-30. Mechanismus zavedení hydroxylové skupiny do pozice 5 v 1,2-dihydroxyanthrachinonu

Průmyslově nejdůležitější metodou, jak zavést aminoskupinu do molekuly anthrachinonu, jsou substituční reakce halogenderivátů. Tato reakce může být katalyzována mědí a nebo jejími solemi. Jedná se o tzv. Ullmanovy reakce. Reaktivita halogensloučenin se zvyšuje v řadě $ArCl < ArBr < ArJ$.

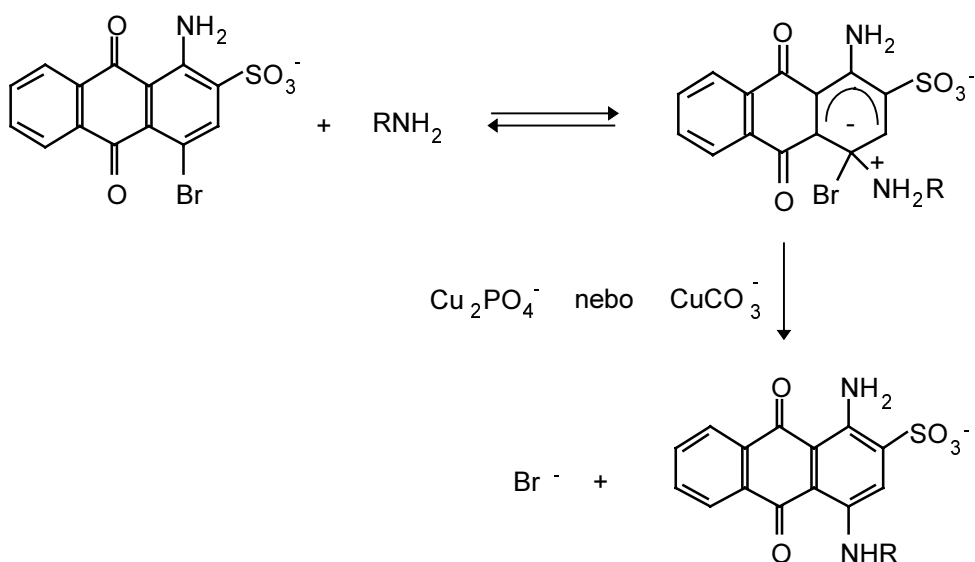
V současnosti již lépe známe mechanismy těchto reakcí a intenzivně se dále studují.

Ullmanova reakce ve vodě je důležitá pro výrobu barviv založených na **bromaminové kyselině** (9.11), která slouží k výrobě přímých a reaktivních zelení a modří.



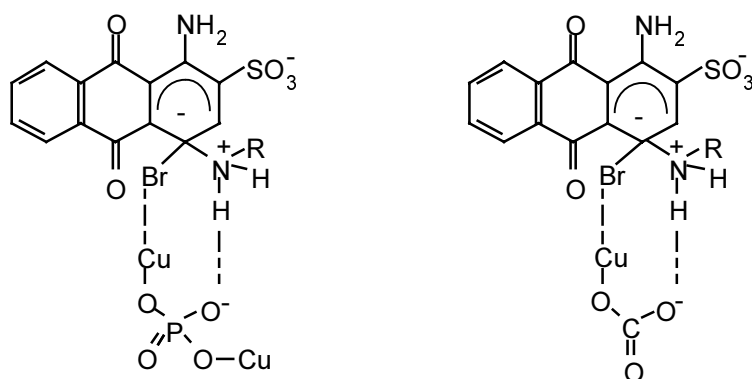
Výzkum těchto reakcí je komplikovaný, protože se jedná o redox-systémy mědi a anthrachinonu. Vrba navrhl a potvrdil následující mechanismus, kde katalyzátorem je mědný kation (obrázek 9-31).

$$v = k*[Cu^+] \quad \text{nebo} \quad v = k*[Cu^+]^2$$



Obrázek 9-31. Mechanismus substituce bromu aminem v bromaminové kyselině

Působení katalyzátoru na reakci je asi následující (obrázek 9-32).



Obrázek 9-32. Funkce měďného katalyzátoru při Ullmanových reakcích

9.6.2 Vztah mezi strukturou a barevností substituovaných anthrachinonů

Anthrachinon, jak zjistil prof. Nepraš, je sám o sobě nažloutlá sloučenina s maximem absorpce 405 nm a absorpčním molárním koeficientem velmi malým ($\epsilon = 60 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) způsobený $n \rightarrow \pi^*$ přechodem. Elektrofilní substituenty nemají podstatný vliv na barvu derivátu. Naopak, jeden nebo ještě lépe dva elektron-donory mají silný bathochromní vliv a také zvýší o mnoho řádů absorpční koeficient. Proto již jednoduše substituované anthrachinony jsou barviva. Jejich barva není způsobena $\pi \rightarrow \pi^*$ přechodem, ale charge transfer pásem zahrnujícím elektron volného páru donoru (M.Nepraš,1982). Tuto teorii podporuje zjištění o rozdílných elektronových hustotách v 1- a 2-pozici základního stavu a excitovaného stavu.

Bathochromní a hyperchromní posun stoupá v řadě $\text{OCH}_3 < \text{OH} < \text{NH}_2 < < \text{N}(\text{CH}_3)_2$, jak ukazuje následující tabulka 9-4.

Tabulka 9-4. Vliv elektron-donorní skupiny na barevnost anthrachinonu

Donor v α pozici	λ_{\max} /nm/	ϵ /l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ /
OCH ₃	378	5200
OH	402	5500
NH ₂	475 (452)	6300
N(CH ₃) ₂	503	4900

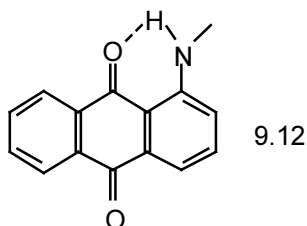
měřeno v methanolu (hodnoty v závorce v benzenu)

Donor v β pozici	λ_{\max} /nm/	ϵ /l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ /
OCH ₃	363	3950
OH	368	3900
NH ₂	440 (403)	4500
N(CH ₃) ₂	472	5900

měřeno v methanolu (hodnoty v závorce v benzenu)

Hodnoty v benzenu naměřil prof. Nepraš a rozdíly (hypsochromní posun) jsou způsobeny nemožností tvorby intermolekulárních vodíkových můstků (benzen je aprotický na rozdíl od methanolu).

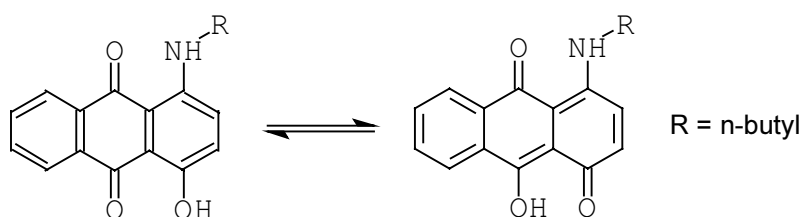
Jak ukazuje následující tabulka 9-5, tvorba intramolekulárního vodíkového můstku (9.12) má bathochromní vliv.

**Tabulka 9-5.** Vliv intramolekulárního H-můstku na barevnost N-methylaminoderivátu anthrachinonu

Substituent	λ_{\max} /nm/	ϵ
NHCH ₃ (α pozice)	503	7100
NHCH ₃ (β pozice)	462	5700

1,4-diaminoanthrachinon má dvě maxima 550 ($\epsilon = 15850$) a 590 nm ($\epsilon = 15850$). Zavedením arylaminoskupiny do pozic 1 a 4 způsobí vznik dalšího pásu ve žluté oblasti spektra, takže tyto deriváty jsou zelené.

Tautomerní rovnováhy nebyly u derivátů anthrachinonu pozorovány s následující výjimkou (obrázek 9-33).

**Obrázek 9-33.** Pozorovaná tautomerní rovnováha derivátu anthrachinonu