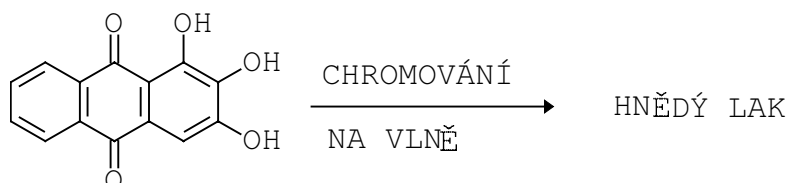


9.6.3 Anthrachinonová barviva mořidlová

Jedná se o di- až polyhydroxyanthrachinony. Nejstarší a dodnes používané barvivo je alizarin, nebo-li 1,2-dihydroxyanthrachinon. Substrát, v tomto případě bavlna nebo vlna, se vybarví barvivem a po hliníkovém moření {komplexaci} dává jasně červená zbarvení.

Představitelem trihydroxyanthrachinonového barviva je anthragol {1,2,3-trihydroxyanthrachinon}, který chromováním na vlně poskytuje hnědé vybarvení (obrázek 9-34).

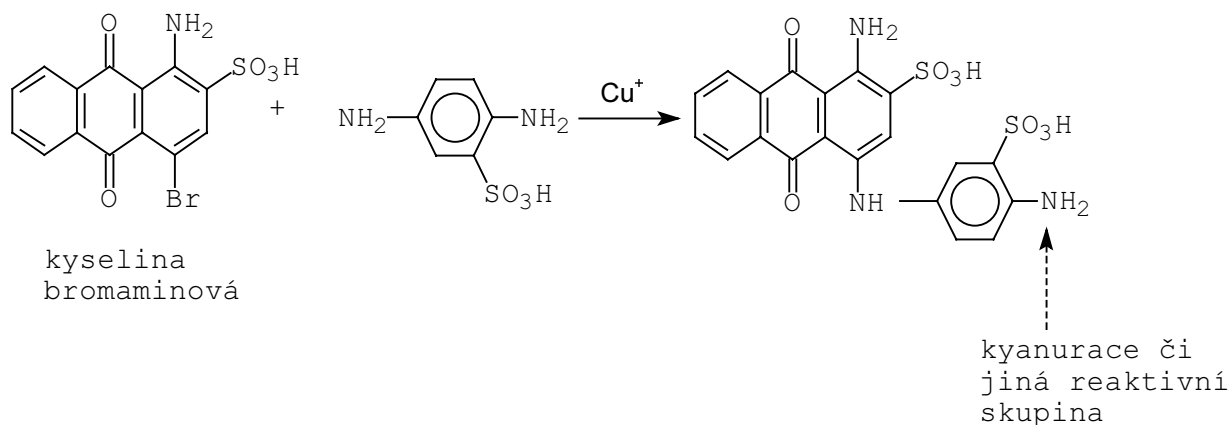


Obrázek 9-34. Moření anthragolu

1,2,4,5,8 - pentahydroxyanthrachinon vybarvuje předchromovanou vlnu modře, bavlnu také modře, ale s odstínem do červena.

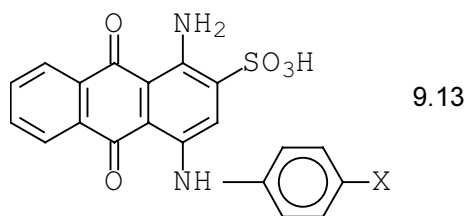
9.6.4 Anthrachinonová barviva kyselá {anionická}

Obsahují solubilizační skupiny - obvykle $-\text{SO}_3\text{H}$. Používají se k barvení proteinových vláken a nebo jako intermediáty pro syntézu reaktivních barviv (obrázek 9-35). Dnes již klasickým výchozím polotovarem je kyselina bromaminová.



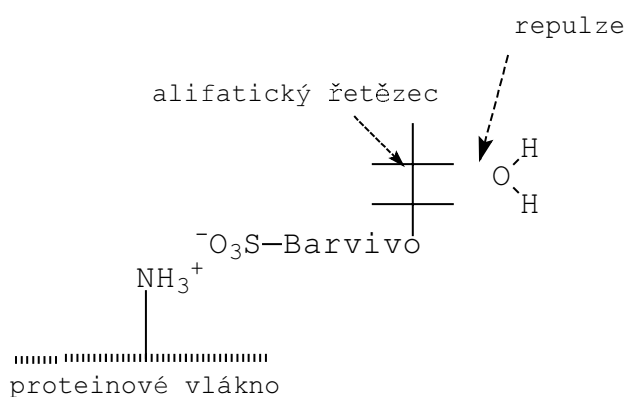
Obrázek 9-35. Příprava polotovaru pro syntézu reaktivních modří

Příkladem kyselého barviva je C.I. Acid Blue 25 {X = H}, nebo C.I. Acid Blue 138 {X = n-C₁₂H₂₅} (9.13).



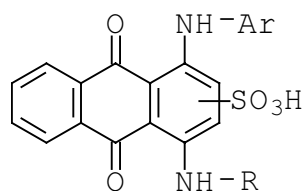
Kyselá modř 138 má navíc jednu sulfoskupinu pro zlepšení rozpustnosti.

Alifatický řetězec zlepší mokré stálosti {stálost v praní}. Obecně platí, že zvýšení hydrofobnosti barviva na jedné straně molekuly vede ke zvýšení stálosti v praní (obrázek 9-36).

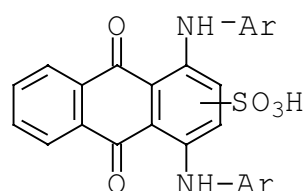


Obrázek 9-36. Mechanismus působení alifatického řetězce na vybarveném hydrofilním vlákne

Druhá největší skupina kyselých anthrachinonových barviv je odvozena od 1-alkylamino (9.14) nebo 1,4-diarylaminoanthrachinonů (9.15).

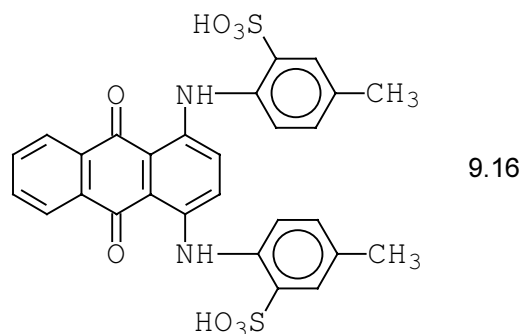


9.14



9.15

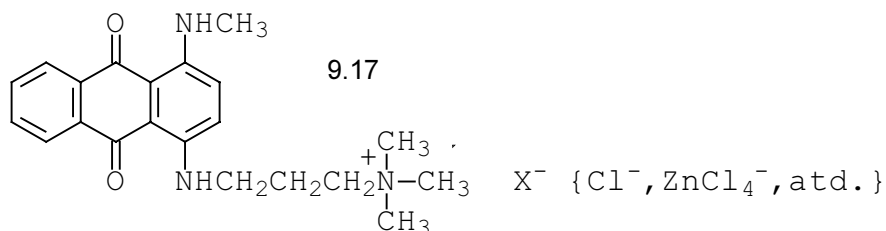
Příkladem je C.I. Acid Green 25 (9.16).



$$\lambda_{\max} = 490, 608, 646 \text{ nm}$$

9.6.5 Anthrachinonová barviva bázičná {kationická}

Od anthrachinonu existují pouze kationická barviva s lokalizovaným nábojem a to výhradně na bázi kvarterního dusíku s methyl skupinami. Příkladem je C.I. Basic Blue 22 (9.17).

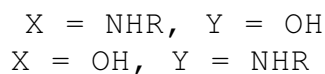
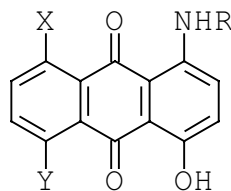
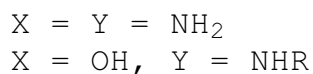
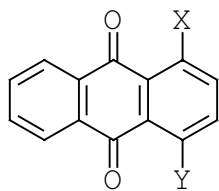


Tato barviva s lokalizovaným nábojem se používají pro barvení polyakrylonitrilových vláken.

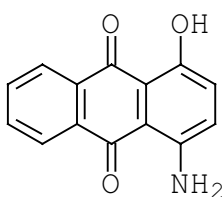
9.6.6 Anthrachinonová disperzní barviva

Pro zopakování si uveďme, že disperzní barvivo nemá solubilizační skupiny, ale z aplikačních důvodů musí být rozpustné v organických rozpouštědlech a nepatrně i ve vodě, cca. 200 mg/l, jinak by se jednalo o pigmenty. Vzhledem k tomu, že při barvení se používají vyšší teploty {barvení v autoklávech nad 100°C}, nesmí barvivo sublimovat. Na základě anthrachinonu jsou především barviva hlubších odstínů, i když v současnosti jsou pomalu vytlačována z trhu barvivy monoazovými.

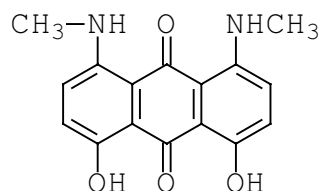
Základní konstituce a příklady jsou na následujícím obrázku 9-37.



Příklady:



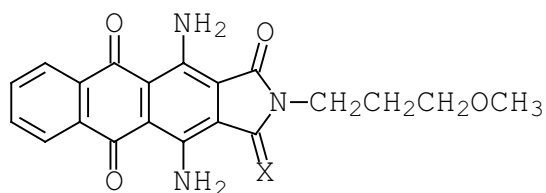
C.I. DISPERSE RED 15



C.I. DISPERSE BLUE 26

Obrázek 9-37. Konstituce a příklady anthrachinonových disperzních barviv

Modernější anthrachinonová disperzní barviva mají v pozicích 2,3 další cyklus, který zvyšuje brilantnost odstínů. Jako příklad uvádíme C.I. Disperse Blue 60 a C.I. Disperse Blue 87 {tyrkysový odstín} (9.18).

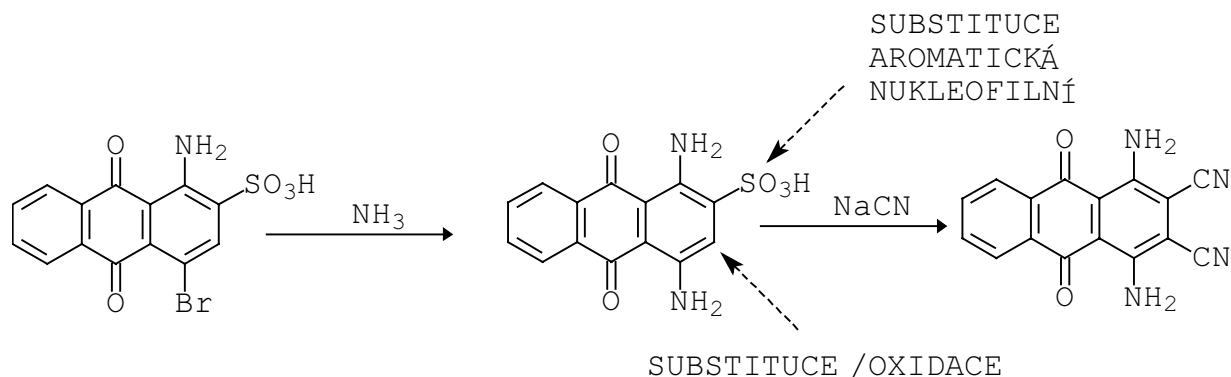


9.18

X = O BLUE 60

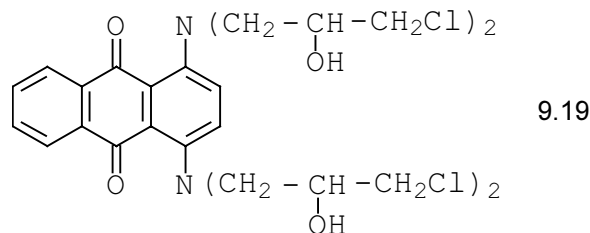
X = NH BLUE 87

Klíčovým intermediátem je 2,3-dikyano-1,4-diaminoanthrachinon, který lze připravit následujícím způsobem (obrázek 9-38).



Obrazek 9-38. Syntéza 2,3-dikyano-1,4-diaminoanthrachinonu

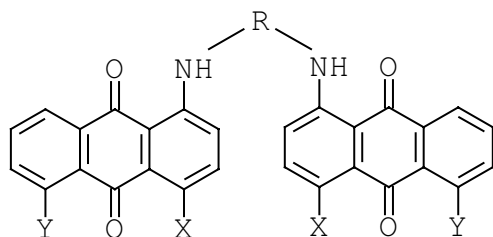
Jak uvidíme i u azobarviv, v současnosti je požadavek, aby disperzní barviva byla z hlediska aplikace **RD** {rapid dyeing - krátkodobé barvení za nižších teplot, to je do 100°C}. Tuto aplikační vlastnost získají barviva přesným nastavením rozpustnosti barviva ve vodě pomocí N-alkylových skupin nebo N- ω -alkoxy {nebo hydroxy} alkylových skupin. Příkladem je reaktivní barvivo pro polyamidová vlákna - C.I. Reactive Blue 6 (9.19), i když tento příklad není úplně typický, protože se jedná i o barvivo reaktivní.



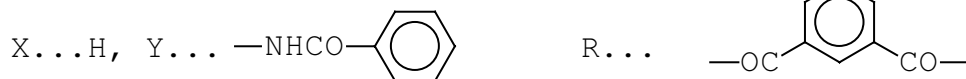
9.6.7 Anthrachinonová kypová barviva

Základem kypových barviv jsou buď substituované anthrachinony a nebo se jedná o výše anelovaná {polycyklická} kypová barviva. Druhá skupina je z komerčního hlediska podstatně větší. Tak jako tak, obě skupiny poskytují velmi světlostálá vybarvení celulosy při velmi dobrých stálostech v praní. Bohužel poslední dvě desetiletí se neobjevily žádné nové struktury a v roce 1989 např. BAYER zastavil z ekonomických a ekologických důvodů výrobu kypových barviv. Přitom v nedávné minulosti se jednalo o špičku výzkumné činnosti.

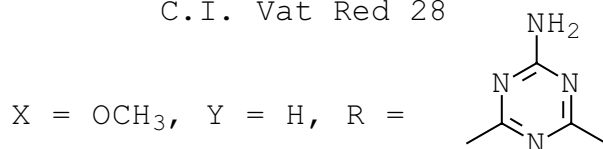
Nejjednodušším příkladem jsou acylaminoanthrachinony {pokrývají paletu od žlutí po violetě} (obrázek 9-39).



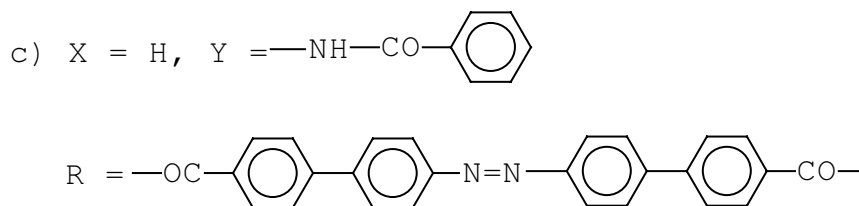
C.I. Vat Orange 17



C.I. Vat Red 28



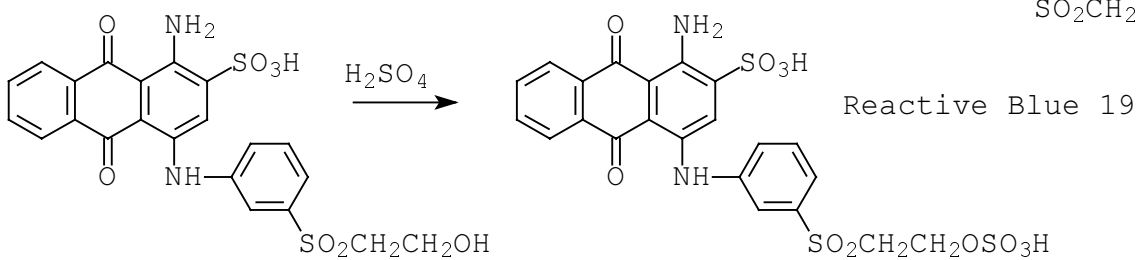
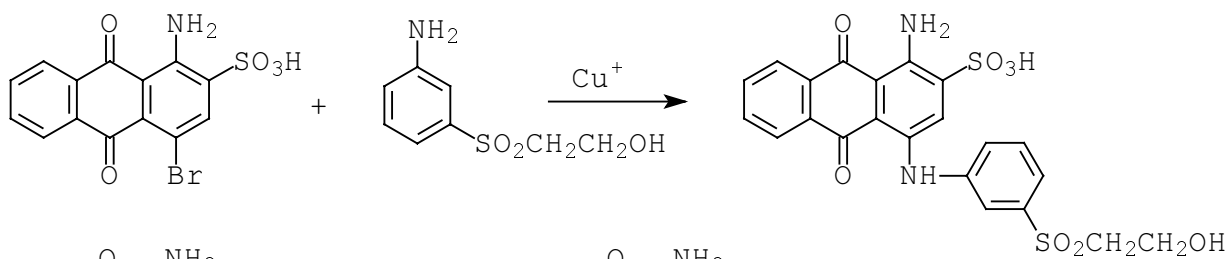
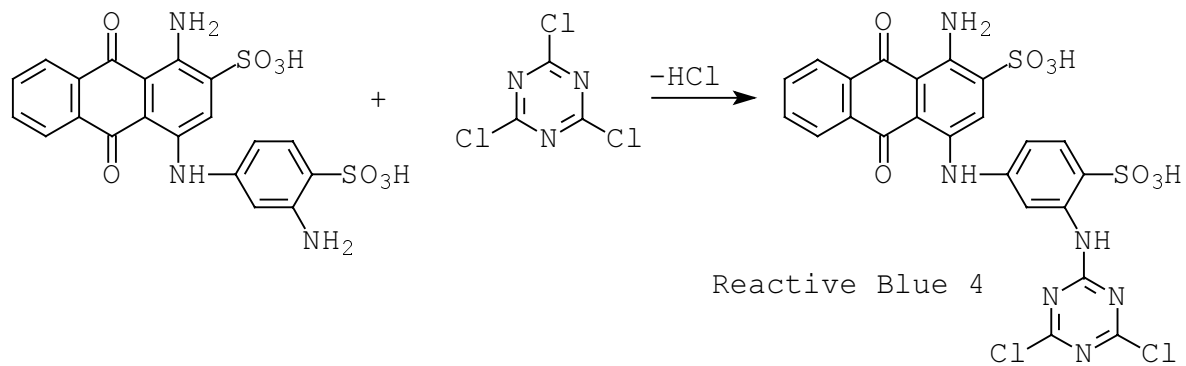
C.I. Vat Yellow 10



Obrázek 9-39. Příklady anthrachinonových kypových barviv

9.6.8 Anthrachinonová reaktivní barviva

Na bázi aminoanthrachinonových barviv se připravují modrá reaktivní barviva, která jsou schopná vytvářet kovalentní vazbu se substrátem (používají se hlavně pro barvení celulosových vláken). Jako příklady (obrázek 9-40) uvádíme studenou Reaktivní modř 4 a vinylsulfonylovou Reaktivní modř 19.

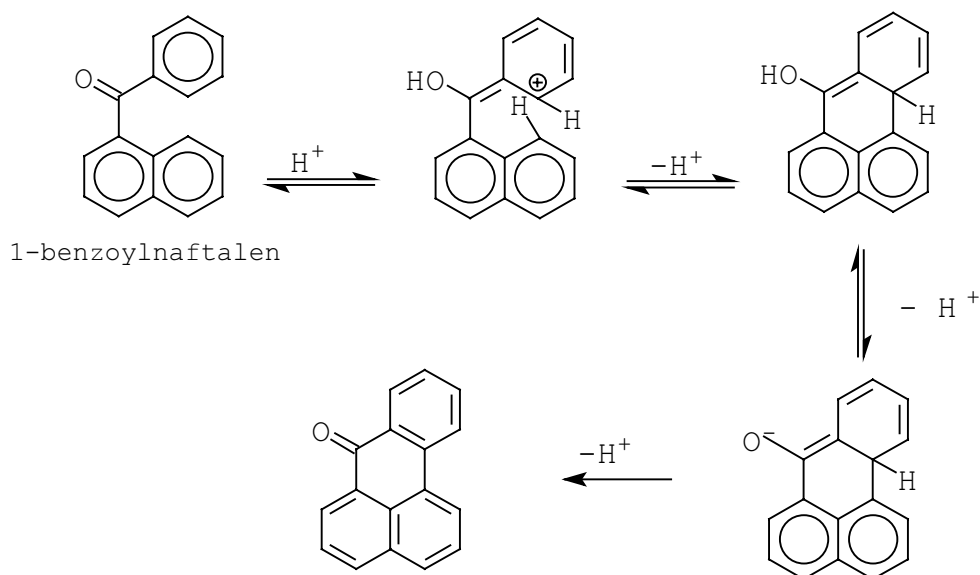


Obrázek 9-40. Reaktivní modře na bázi aminoanthrachinonu

9.7 Polycyklická kypová barviva

Hovoříme o barvivech, která mají nejméně čtyři spojené konjugované aromatické kruhy. Prakticky všechny cyklizační reakce jsou tvorbou vazby mezi dvěma methinovými skupinami {-CH=} dvou sousedních aromatických kruhů a nebo mezi skupinou -CH= a -NH₂. Stechiometricky jsou eliminovány dva H atomy. Oxidačním činidlem je buď výchozí anthrachinon nebo tvořící se produkt. Jedná se o typickou reakci chinon → hydrochinon, kde hydrochinon je zpětně oxidován vzduchem a nebo přidavkem oxidačního činidla.

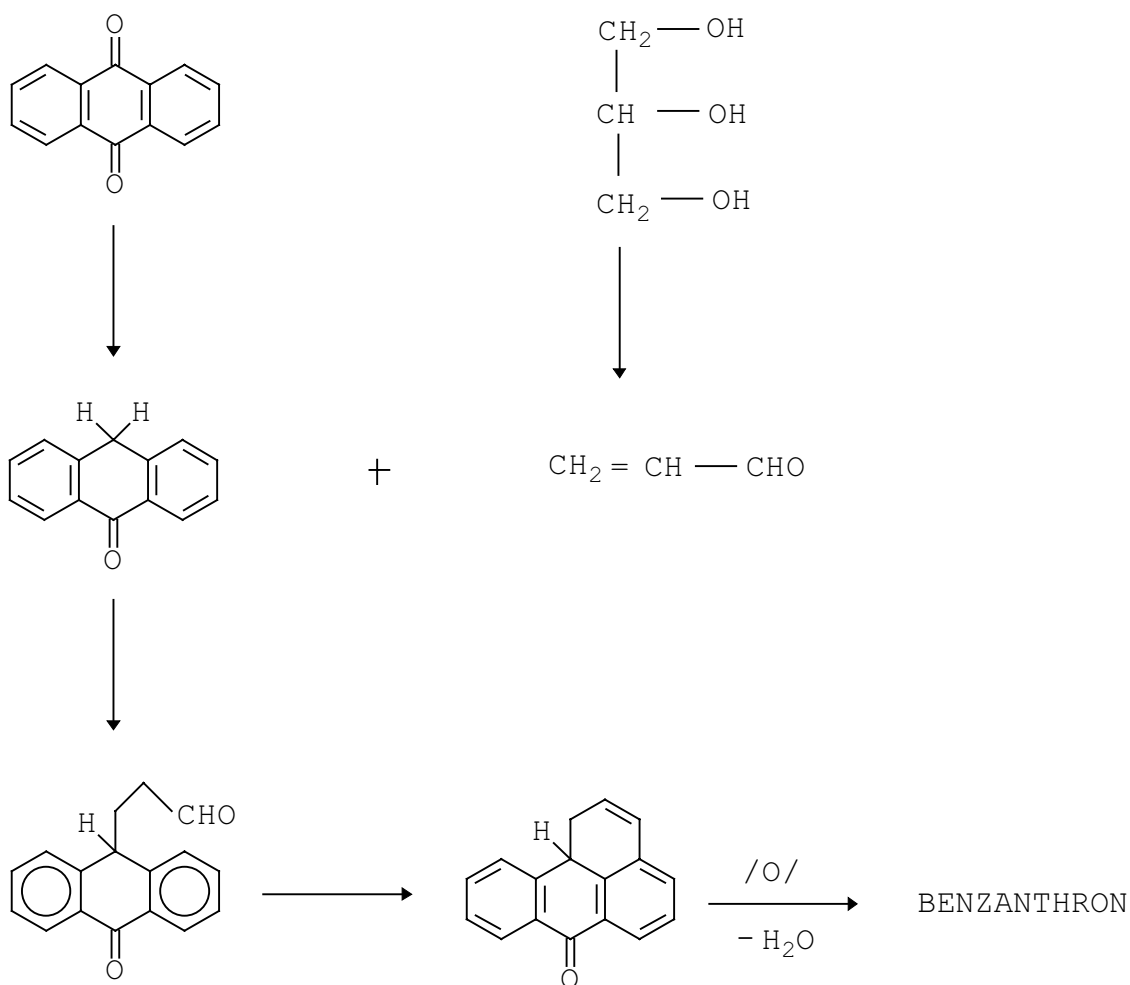
Klíčovou reakcí v této skupině je Schollova reakce, s ukázkou syntézy benzanthronu {AlCl₃, stopy vody} (obrázek 9-41).



Obrázek 9-41. Syntéza benzanthronu Schollovou reakcí

Z výše uvedeného schéma je vidět, že druhý krok syntézy je elektrofilní aromatická substituce a proto se používá Lewisova kyselina AlCl₃. Přítomnost vody usnadňuje první krok, to je protonaci 1-benzoylnaftalenu.

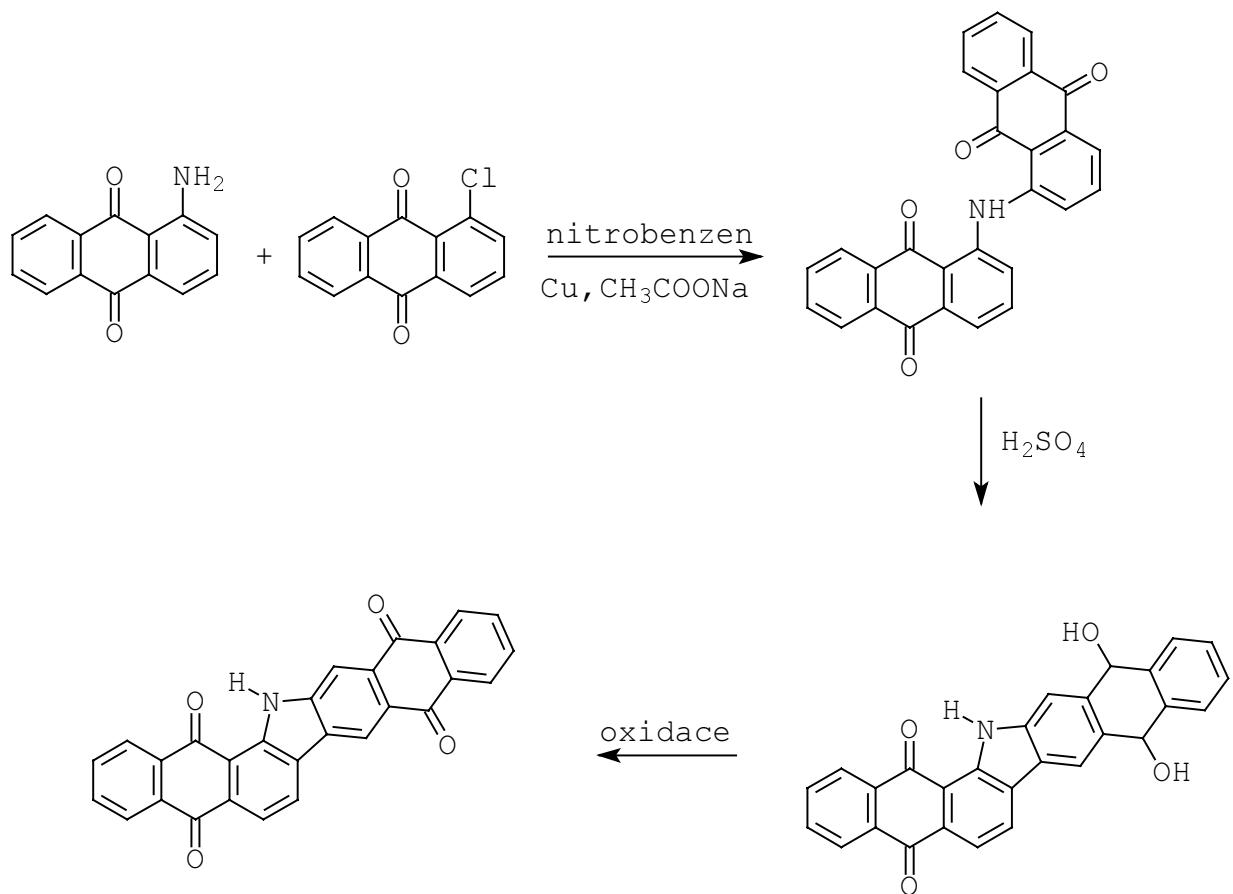
Průmyslově významnější jsou reakce, kde výchozími sloučeninami jsou anthrachinony a glycerin. Reakce se uskutečňuje v koncentrované kyselině sírové, ve které se rozpustilo trochu kovového železa (obrázek 9-42).



Obrázek 9-42. Syntéza benzanthronu

9.7.1 Diftaloylkarbazoly

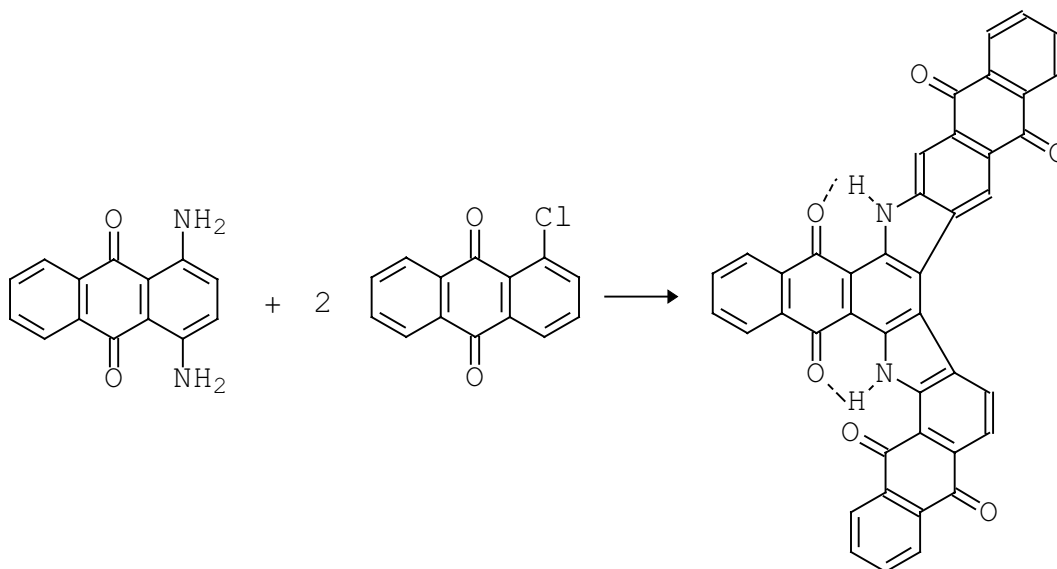
Při jejich přípravě se vychází z 1,1'- a 1,2'- a 2,2'- dianthrimidů, které cyklizují Schollovou reakcí. Tato reakce může být provedena kyselinou sírovou s AlCl_3 v pyridinu a nebo v tavenině $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ se současnou oxidací vzduchem a nebo $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Takto se například připravuje nejjednodušší Indanthrenová žluť {C.I. Vat Yellow 28} (obrázek 9-43).



Obrázek 9-43. Příprava Kypové žlutí 28

V případě, že cyklizace jde špatně, je nutná přítomnost AlCl₃.

Karbazoly nejsou barviva brilantní a proto se nejvíce využívají pro hnědé a khaki odstíny. Nejznámějším příkladem je Ostantrenová hněď BR, která vzniká kondenzací 1,4-diaminoanthraquinonu s 1-chloranthraquinonem v nitrobenzenu za přítomnosti Cu a octanu sodného. Vzniklý trianthrimid se karbocyclizuje AlCl₃ v pyridinu (nebo TiCl₃ v o-dichlorbenzenu) a čistí se oxidací NaClO (obrázek 9-44).

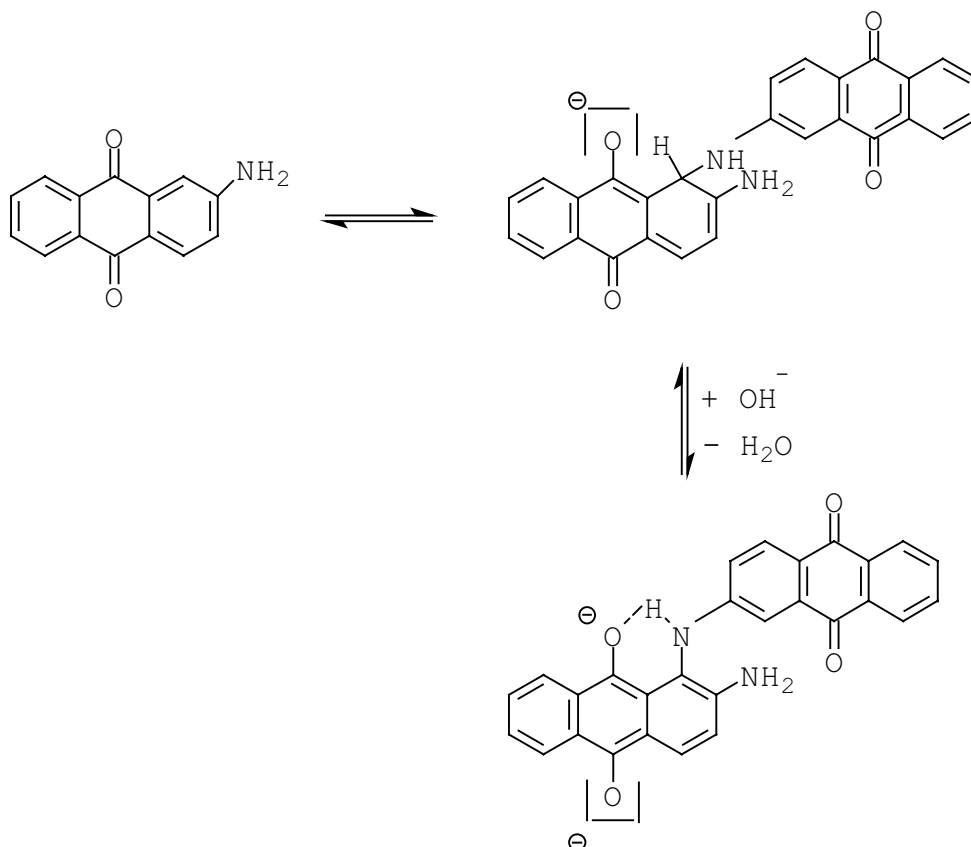


Obrázek 9-44. Příprava Ostantrenové hnědi BR

Podobně z 1,4,5,8-tetrachloranthrachinonu se 4 molekulami 1-aminoanthrachinonu vznikne (za přítomnosti AlCl_3) khaki.

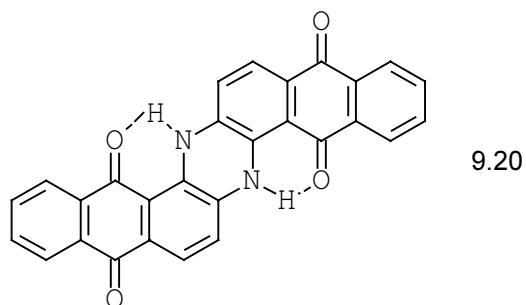
9.7.2 Indanthrony

Indanthron (C.I. Vat Blue 4) bylo první anthrachinonové kypové barvivo. Tvoří se z 1- nebo 2-aminoanthrachinonu v tavenině $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ při teplotě $220\text{--}235^\circ\text{C}$. Opět se jedná o cyklizační reakci s odstraněním čtyř H. Jako intermediát se tvoří 2-amino-1,2'-dianthrachinonylamin (obrázek 9-45).



Obrázek 9-45. Příprava 2-amino-1,2'-dianthrachinonylamínu

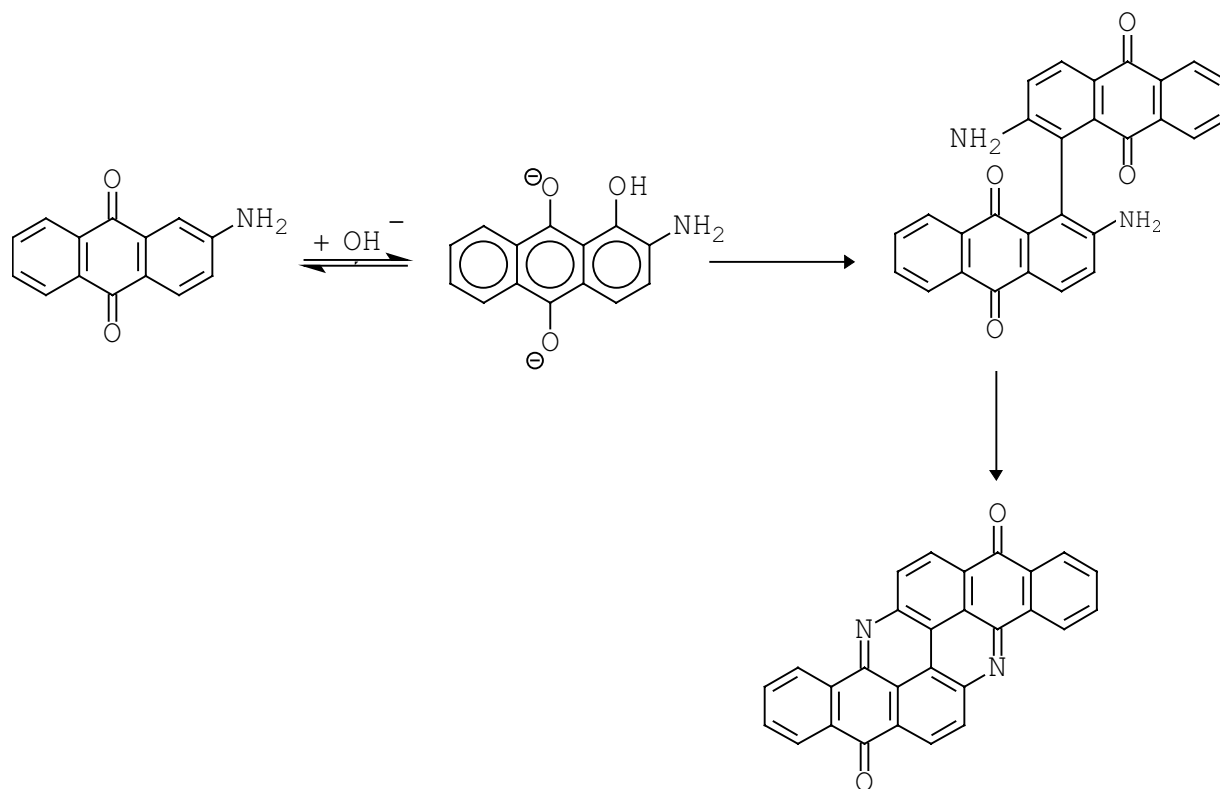
Tento intermediát se oxiduje a zcela obdobně cyklizuje a znovu oxiduje na kypovou modř (9.20).



Původní technologie byly mnohokrát upravovány, např. přidavkem MnO_2 či FeCl_3 jako oxidačních katalyzátorů, nebo použitím dimethylsulfoxidu, který posouvá rovnováhu směrem k tvorbě O^- .

9.7.3 Flavanthrony

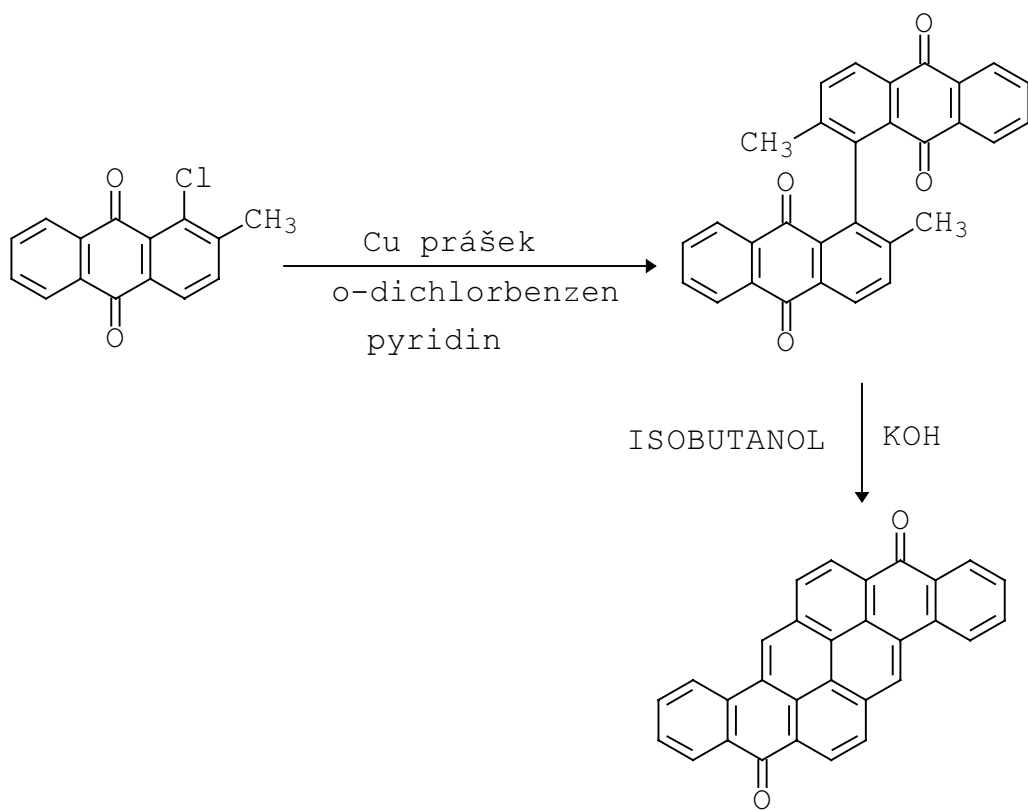
Zvýšíme-li teplotu na $300\text{--}350^\circ\text{C}$ dojde k tvorbě žlutého pigmentu - flavanthronu (C.I. Vat Yellow 1), kde pravděpodobně v alkalickém prostředí dojde k zavedení OH skupin do poloh 1 a 1' (obrázek 9-46).



Obrázek 9-46. Příprava flavanthronu

Dnes se toto barvivo používá spíše jako pigment, než kypové barvivo.

Uhlíkový analog flavanthronu je pyranthron. Připravuje se podobným způsobem (obrázek 9-47).



Obrázek 9-47. Příprava pyranthronu