

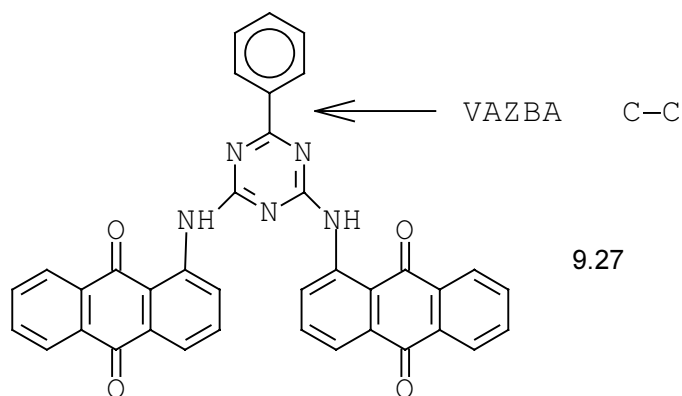
9.8 Karbonylové pigmenty

V podstatě se technicky využívají tři skupiny pigmentů, které mají jako chromofor karbonylovou sloučeninu. Základem jsou :

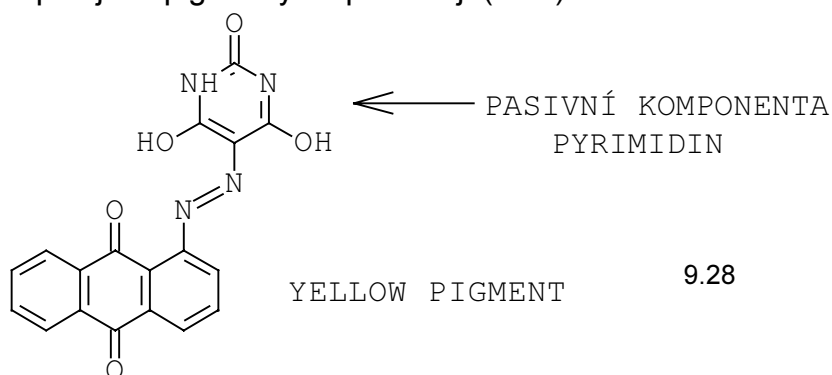
- anthrachinony;
- polycyklické systémy - dnes převážně chinakridony;
- diketo-pyrol-pyroly.

Obecně se dá říci, že kypová barviva lze díky své nerozpustnosti použít jako pigmenty. V mnoha případech však nejsou dostatečně čisté, jsou zbytečně drahé (výše anelované), nebo nemají správnou krystalografickou modifikaci a distribuci částic. Tak jako tak indanthron, anthrapyrimidiny, dibenzpyrenchinony, antanthrony, pyranthrony a flavanthrony jsou používány (nebo byly) jako pigmenty.

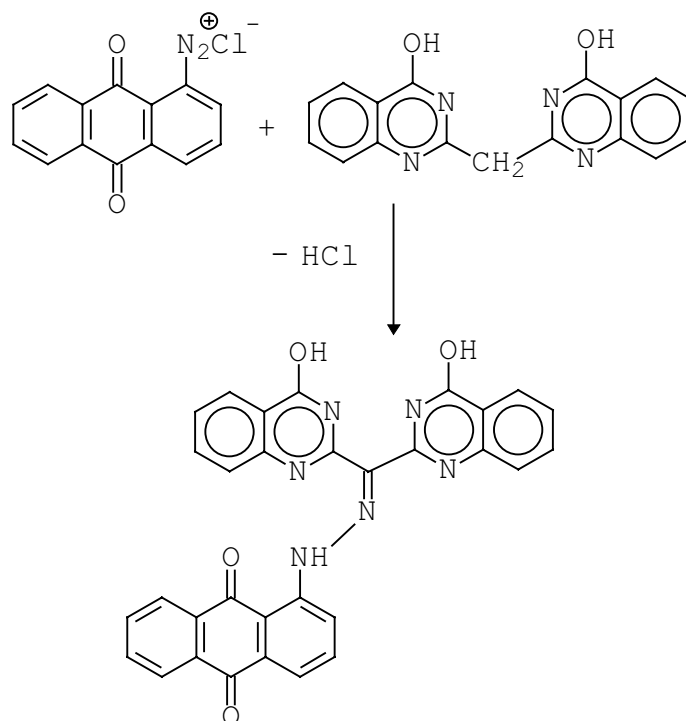
Zajímavé a dobré **pigmenty jsou na bázi triazinu a aminoanthrachinonech**, např. pigmentová žluť (C.I. Pigment Yellow 147) (9.27).



Objeviteli těchto pigmentů byli Havlíčková a Dusil. Je zajímavé, že zatímco azosloučeniny získané diazotací aminoanthrachinonů nenašla využití jako textilní barviva, tak naopak jako pigmenty se používají (9.28).

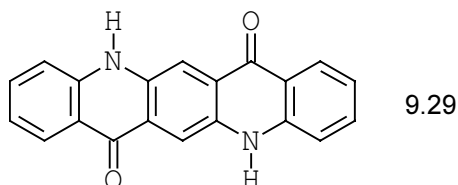


Velmi blízké výše uvedeným pigmentům jsou tzv. **anthrachinon hydrazonové pigmenty**. Příkladem je červený pigment, který se získá diazotací 1-aminoanthrachinonu a reakcí vzniklé diazoniové sloučeniny s methyleno-bis-4-hydroxy chinazolinem (obrázek 9-70).

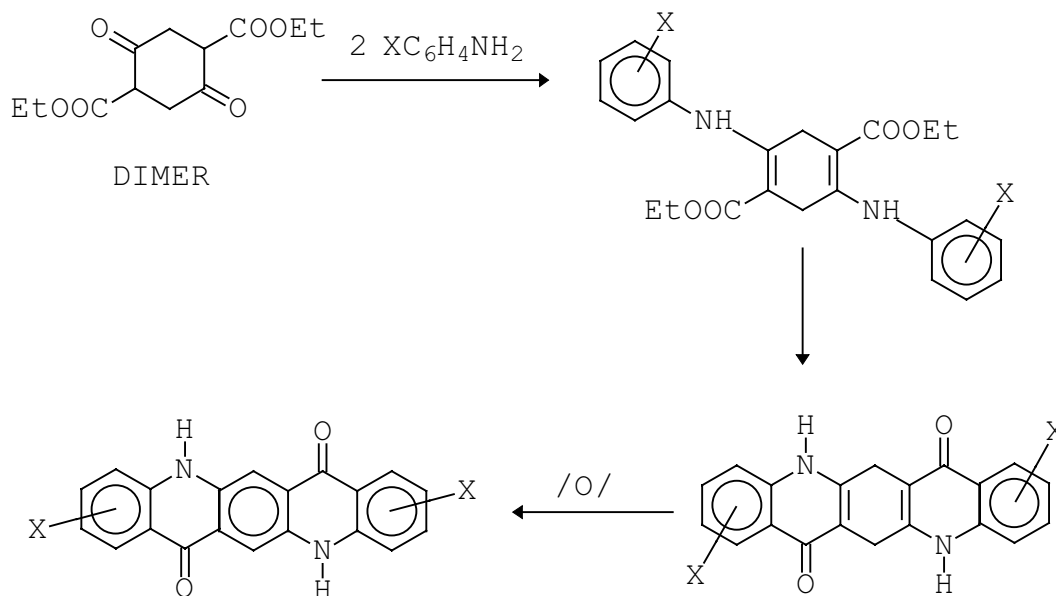


Obrázek 9-70. Příprava anthrachinon-azopigmentu

Novou významnou skupinou pigmentů jsou **chinakridony**. Základem je lineární - trans - chinakridon (9.29).



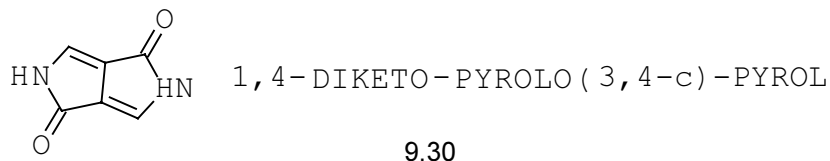
Ten lze průmyslově připravit z diethylsukcinátu, který se dimerizuje na diethylcyklohexan-1,4-dion-2,5-dikarboxylát, který s aromatickým aminem reaguje na diethylester kyseliny 2,5-difenylamino-3,6-dihydrotereftalové kyseliny. Tento ester snadno cyklizuje varem ve vysokovroucím organickém rozpouštědle na dihydrochinakridon, který v přítomnosti slabého oxidačního činidla (např. m-nitrobenzensulfonová kyselina) se oxiduje na chinakridon (obrázek 9-71).



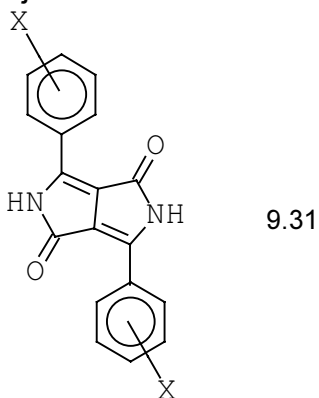
Obrázek 9-71. Příprava chinakridonového pigmentu

Chinakridon sám o sobě se jako pigment nepoužívá. Používají se deriváty, kde X je methyl nebo halogen. Jsou to látky s velmi vysokou teplotou tání, barvy oranžové až fialové, v podstatě nerozpustné. Mají 7 krystalových modifikací, kde jako pigmenty se používají β a γ forma. β -Formu lze získat z ostatních forem mletím na kulovém mlýnu se solí v přítomnosti malého množství chlorovaných aromátů.

Diketo-pyrolo-pyrolové (DPP) pigmenty jsou založeny na základním skeletu (9.30).

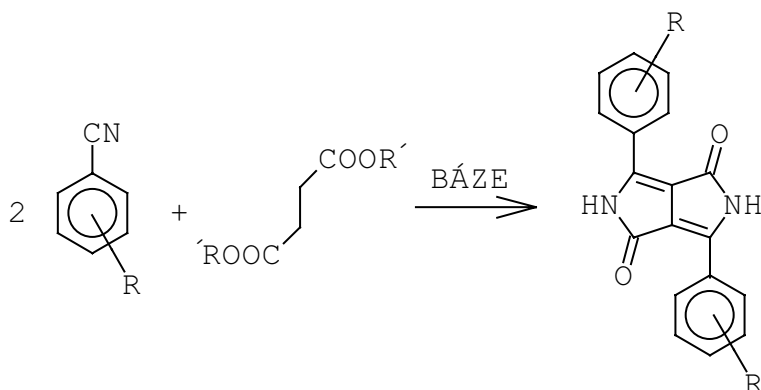


Jeho struktura je velmi symetrická, podobně jako u indiga se dvěma křížově uspořádanými donory a akceptory. Jako pigmenty se používají substituované difenyl-diketo-pyrolo-pyroly (9.31), které jsou červené až fialové.



Např. 4,4'-dichlorderivát má reflektanci odpovídající tzv. psychologicky čisté červeně (tzn., že není odstínově posunut ani do žluta ani do modra) - C.I. Pigment Red 254.

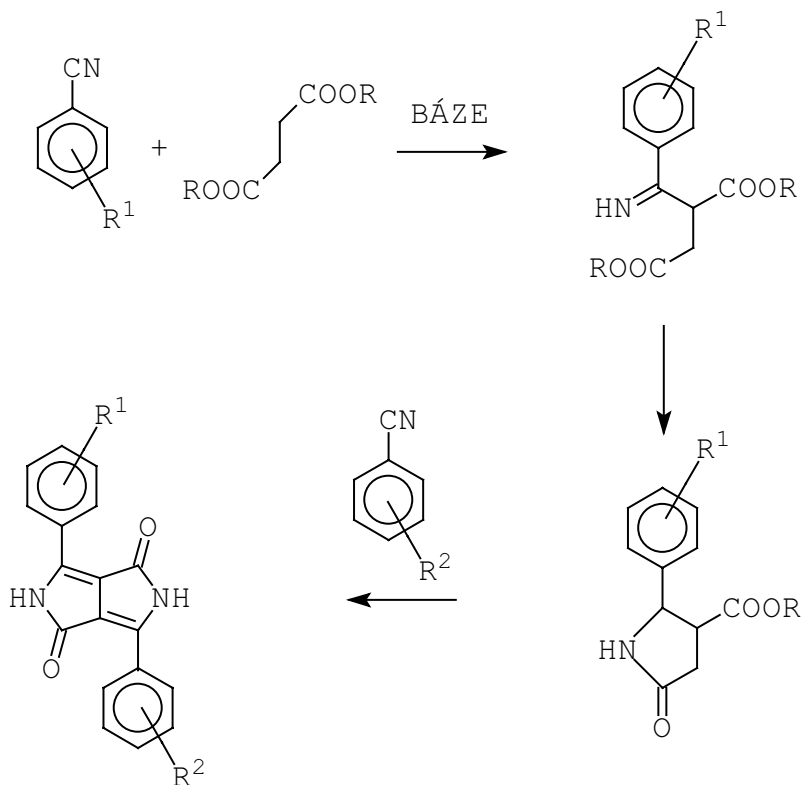
Jednou z možností syntézy je báziicky katalyzovaná reakce diesteru kyseliny sukcinové s derivátem benzonitrilu (obrázek 9-72).



Obrázek 9-72. Příprava DPP pigmentu

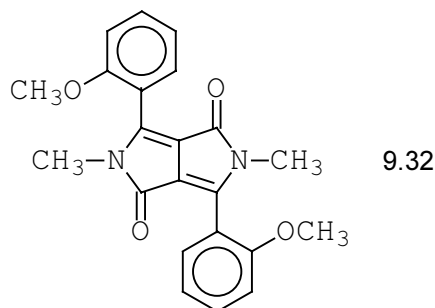
Jako báze nejlépe slouží tercalkylalkoholát sodný, přičemž R' = tercalkylalkohol.

Vzhledem k tomu, že reakce je dvoustupňová, lze takto syntetizovat i DPP pigmenty se dvěma různými deriváty benzonitrilu (obrázek 9-73).

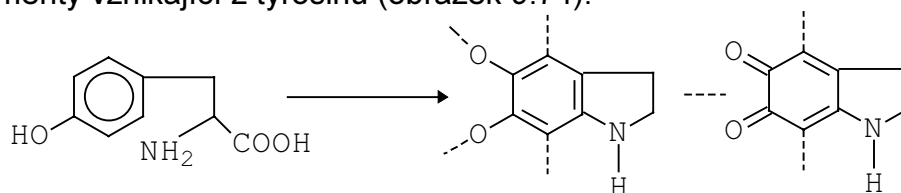


Obrázek 9-73. Příprava nesymetrického DPP pigmentu

Potrava a Langhals objevili, že DPP pigmenty mohou být použity také jako velmi světlostálá fluorescenční barviva (obsahující vhodný substituent pro zvýšení rozpustnosti). Např. následující N-methyl derivát je testován pro ukládání informací (9.32).



V této kapitole vzpomeneme ještě dvou typů pigmentů. První jsou trifenodioxaziny (viz předchozí kapitoly) a druhé tzv. **melaniny**. Melaniny jsou běžné přírodní pigmenty vznikající z tyrosinu (obrázek 9.74).

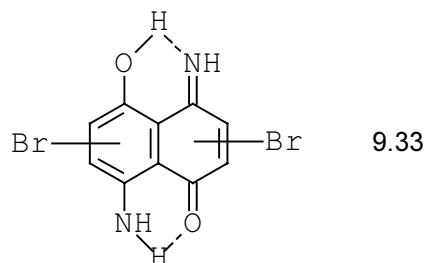


Obrázek 9-74. Vznik melaninu

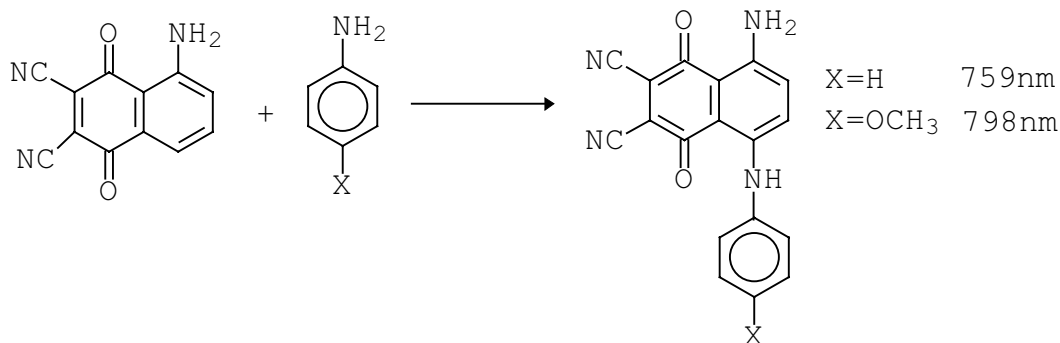
Jedná se o polymerní látky 1,2-benzochinonového typu. Způsobují barvu kůže, vlasů, peří, atd.. Melaniny jsou zodpovědné za vznik fyziologicky čistých barev v přírodě, jmenovitě pak interferenčních barev u peří (melaninové tyčinky jsou umístěny přesně ve vzdálenostech, které odpovídají vlnovým délkám ve viditelné oblasti spektra, což způsobí pomocí reflexe interferenční barvy) - peří páva.

9.9 Ostatní karbonylová barviva

Naftochinony - deriváty - byly používány dříve jako mořidlová barviva. V současnosti se již nepoužívají snad s výjimkou disperzní modři (C.I.Disperse Blue 20) (9.33).

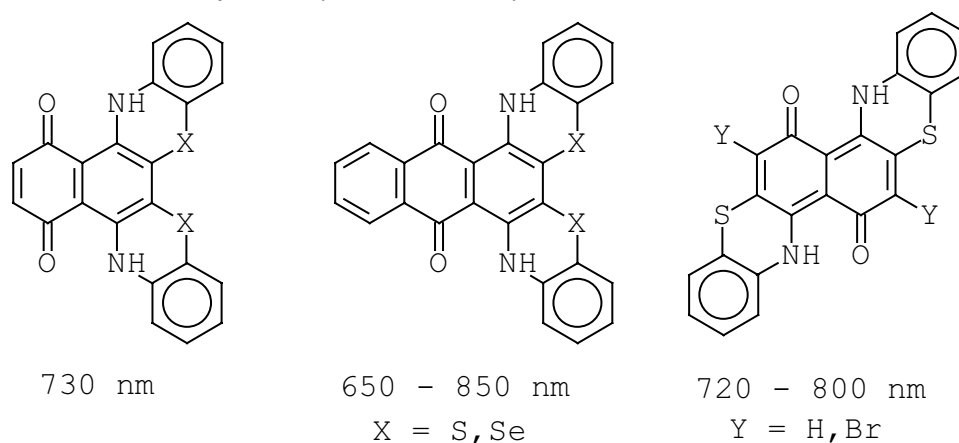


V současnosti se zkoumají deriváty naftochinonu jako barviva absorbující v blízké infračervené oblasti spektra (obrázek 9-75).



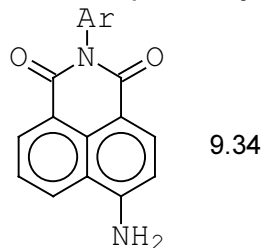
Obrázek 9-75. Příprava IČ barviv na bázi naftochinonu

Japonci připravili řadu derivátů fenothiazinů a fenoselenazinů, které mají hluboké odstíny až do IČ oblasti spektra (obrázek 9-76).

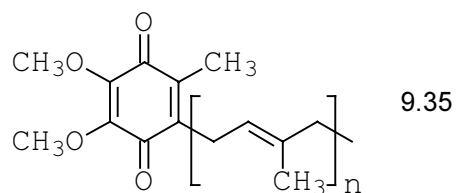


Obrázek 9-76. Někteřá IČ barviva na bázi naftochinonu a anthrachinonu

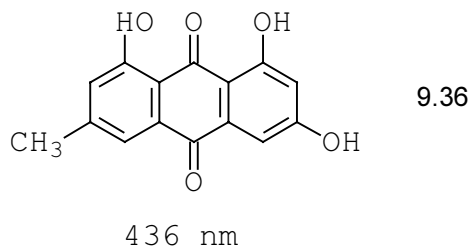
Dalšími užívanými barvivy jsou deriváty odvozené od 1,8-naftalendikarboxylové kyseliny, přesně řečeno její imidy, které se používají jako disperzní žlutě (9.34).



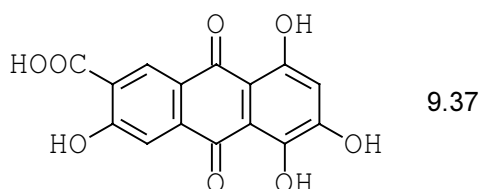
Všeobecně platí, že benzo, nafto a anthrachinony a také polycyklické deriváty (chinony) jsou široce rozšířeny v přírodě jako přirozená barviva. Např. žluté ubichinony (9.35) jsou v bakteriích, houbách, rostlinách, atd. . Také vitamíny K patří do této skupiny ubichinonů.



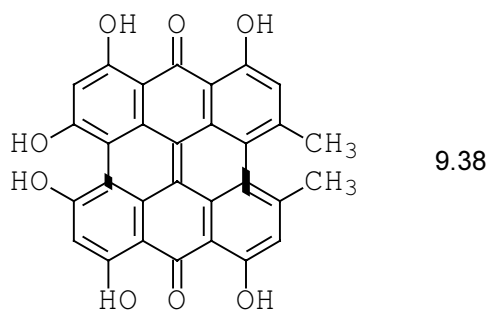
Největší skupinou v přírodě jsou ale deriváty anthrachinonu - více než 200 derivátů se nachází v přírodě, hlavně pak v houbách a lišejnících. Jenom málo se jich nachází v živočišné říši. Asi nejrozšířenějším přírodním barvivem je emodin (9.36).



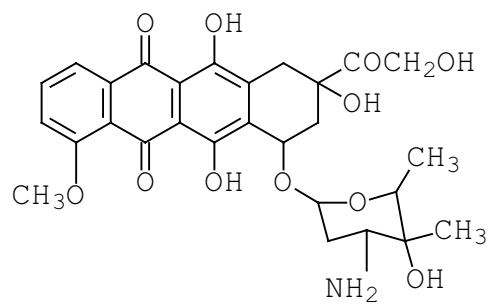
Brilantní červeň - kermes - používaná k barvení hedvábí je extrahována z hmyzu. Chromoforem je zde anthrachinon (9.37).



Významnou skupinou přírodních barviv jsou fringelity, což jsou polyhydroxynafto-dianthrony. Tyto se nacházejí nejen v žijících rostlinách, ale byly nalezeny i ve fosilijích z doby dinosaurů (9.38).



Anthracyklíny mají antikarcinogenní účinky, ale musí se ještě zkoumat s cílem syntetizovat deriváty méně toxické. Příkladem přírodního barviva s těmito účinky je adiamycin (9.39).



9.39