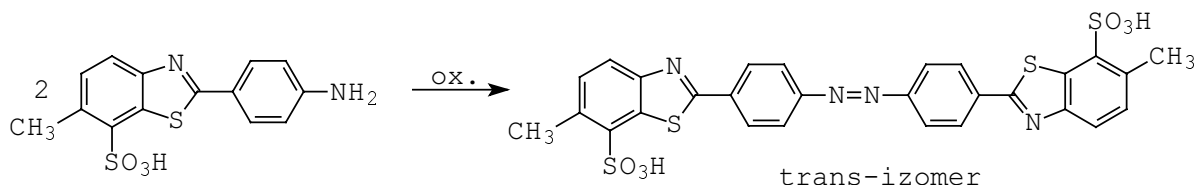


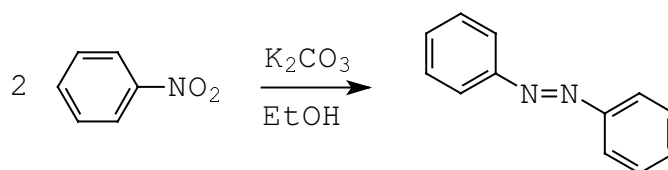
10.5 Jiné metody přípravy azobarviv

V technologickém měřítku pouze jedno azobarvivo je vyráběno jinak než diazotací a kopulací. Jedná se o C.I. Direct Yellow 28, kde výchozím aminem je dehydrotho-p-toluidinsulfonová kyselina, jejíž oxidací NaClO získáme žlut' (obrázek 10-123). Toto levné barvivo ještě dnes vyrábí okolo 54 výrobců.



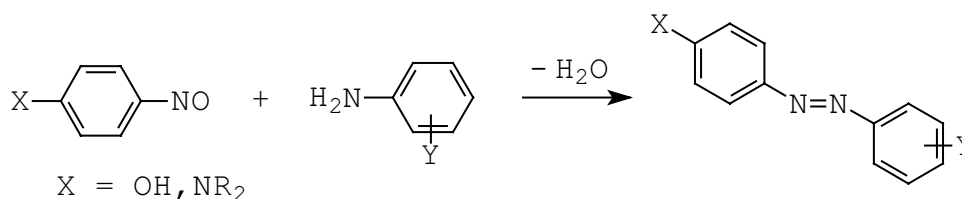
Obrázek 10-123. Příprava přímé žlutě 28 oxidací aromatického aminu

Azobenzen (není barvivo) také nelze získat diazotací a kopulací a proto se vyrábí z nitrobenzenu a to varem v ethanolu za přítomnosti uhličitanu draselného (obrázek 10-124) a nebo častěji redukcí nitrobenzenu železem či cínem v alkalickém vodném roztoku.



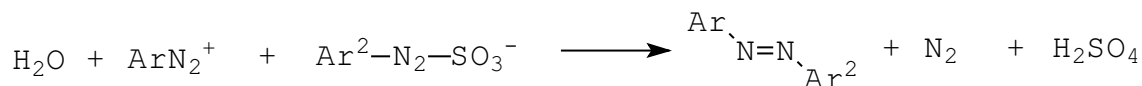
Obrázek 10-124. Příprava azobenzenu

Výše uvedené přípravy jsou v podstatě reakcí nitrososlučeniny a aminu, které se tvoří v reakční směsi. Tuto reakci lze využít i přímo, při syntéze jednoduchých azoslučenin obsahujících elektrondonorní skupiny (obrázek 10-125).



Obrázek 10-125. Příprava derivátů azobenzenu obsahujících nukleofilní skupiny

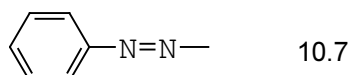
Naopak syntéza azoslučenin s akceptorními skupinami je založena na reakci diazoniové sloučeniny s diazosulfonátem (obrázek 10-126).



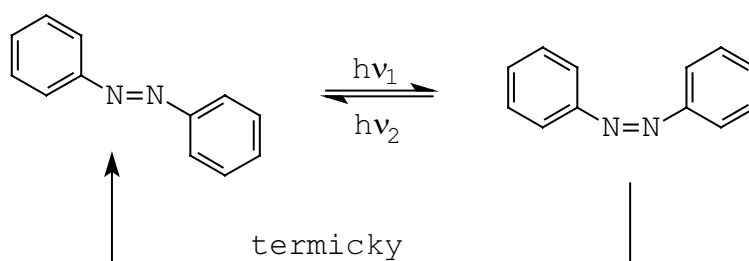
Obrázek 10-126. Příprava derivátů azobenzenu obsahujících elektrofilní skupiny

10.6 Struktura a vlastnosti azosloučenin

Jako základ vezměme skupinu fenylazo (10.7), která má -I a -M efekt ($\sigma_m = 0.28$, $\sigma_p = 0.35$), čili se jedná o skupinu odtahující elektrony.



Teprve v roce 1937 bylo objeveno, že azobenzen (přesněji fenylazobenzen) má dva izomery E a Z (trans a cis) (obrázek 10-127).

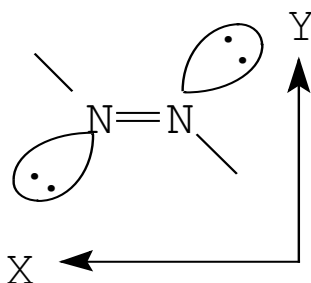


Obrázek 10-127. Fotochemické (a termická) přeměny izomerů azobenzenu

Bylo zjištěno, že v tuhém stavu je azobenzen ve své stabilnější formě E (trans).

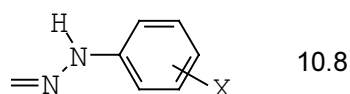
Naše „škola“ objevila, že azobenzeny substituované z obou stran elektron-donorními skupinami vykazují za nízkých teplot luminiscenci. Jinak obecně azobarviva (azosloučeniny) neluminiskují.

Dusíky v azoskupině mají volné elektronové páry (dusík je hybridizován sp^2), přičemž orbitály volných elektronů jsou v rovině X,Y, zatímco π orbitály jsou kolmo na tuto rovinu (obrázek 10-128).



Obrázek 10-128. E-konfigurace azovazby

elektron-akceptorní, kdežto -NH- skupina je elektron-donorní. Z toho vyplývá, že elektron-donorní substituenty stabilizují azoformu, kdežto elektron-akceptorní skupiny X na straně -NH- skupiny (10.8) stabilizují hydrazonovou formu.

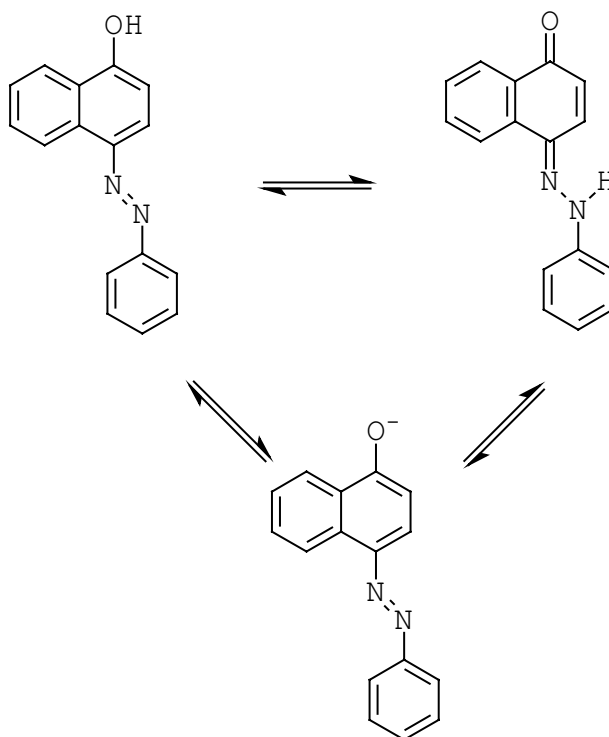


Oba izomery se velmi liší ve své fotostabilitě (tato otázka je probrána v kapitole pojednávající o světlostálostech azobarviv).

Je-li barvivo aplikováno na substátu, pak polární substrát (hydrofilní) podporuje vznik hydrazonové formy (podíl hydrazonové formy na vlně je vyšší než na polyamidu, či polyesteru).

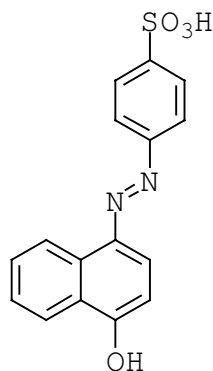
Totéž platí pro tuto rovnováhu v roztocích.

Deprotonace obou tautomerů vede k obvyklému aniontu (obrázek 10-131).



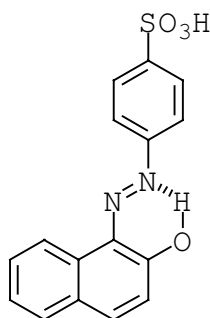
Obrázek 10-131. Deprotonace hydroxy-azosloučeniny za vzniku enolátu

Toto schema jasně ukazuje, že přeměna jednoho tautomeru v druhý není intramolekulární přenos protonu, ale spíše zahrnuje přechod přes aniont. U o-hydroxy a o-aminoderivátů přítomnost silné vodíkové vazby způsobuje, že tyto deriváty jsou podstatně slabší kyseliny než jejich p-isomery. Toto má praktický význam, protože disociace -OH skupiny vede k nežádoucím změnám odstínu, jako příklad uvádíme naftalenovou oranž I (C.I. Acid Orange 20) a naftalenovou oranž G (C.I. Acid Orange 7) (obrázek 10-132).



$$pK_2 = 8.2$$

Oranž I



$$pK_2 = 11.4$$

Oranž G

Obrázek 10-132. Hodnoty disociačních konstant pro Oranž I a Oranž G

Naftalenová oranž I se dnes již málo používá, protože při testech v praní v sodě mění odstín, zatímco oranž G nemění, protože pH 12 se při praní nepoužívá.

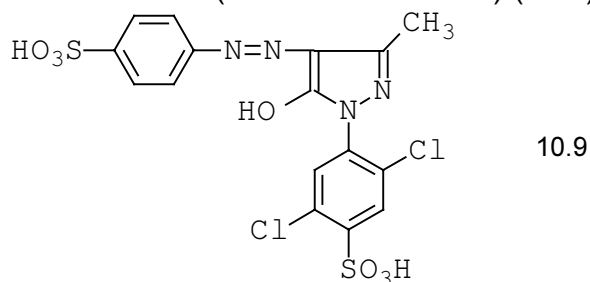
10.7 Anionická (kyselá) azobarviva

Tato barviva mají v molekule solubilizační skupiny, přičemž ve většině případů se jedná o sulfoskupinu, protože potřebné polotovary se snadno syntetizují a dále protože se jedná o silný elektrolyt (ve vodných roztocích je sulfoskupina v podstatě kompletně disociována).

Kyselá barviva se používají pro barvení živočišných substrátů (vlna, kůže) a syntetických polyamidů, kovové sole (Ba, Ca) se používají jako pigmenty.

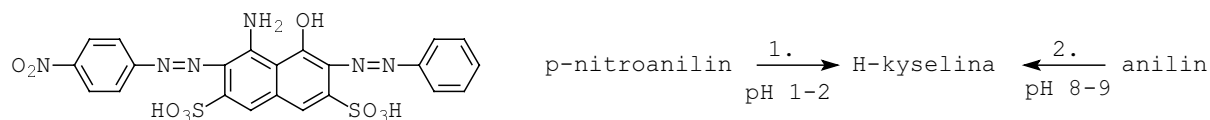
Název kyselá barviva (Colour Index) je odvozen od pH barvicí lázně, která u vlny je mírně kyselá.

Kyselé žlutě jsou obvykle odvozeny od methyl-fenyl-pyrazolonu, kde jako příklad uvádíme xylenovou žlut 2G (C.I. Acid Yellow 17) (10.9).

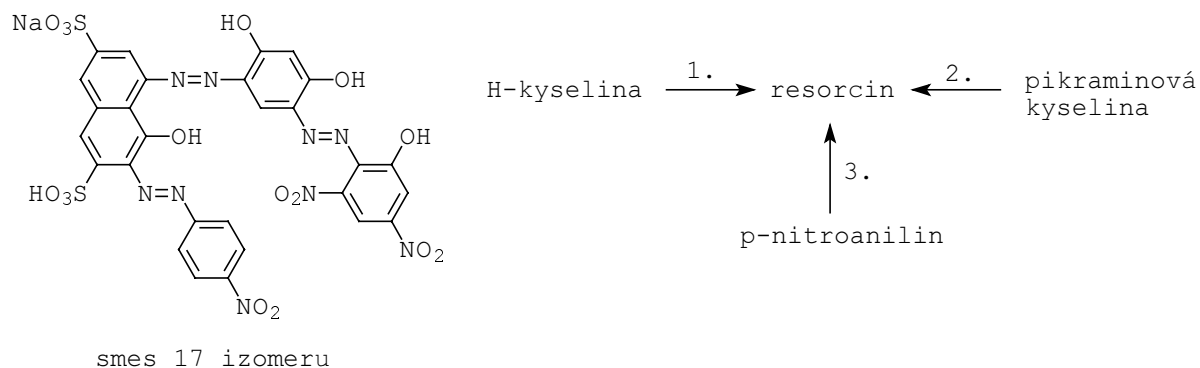


10.9

Významná barviva jsou založena na H-kyselině. Např. v kyselé černi 10B (C.I. Acid Black 1) (obrázek 10-133) H-kyselina slouží jako pasivní komponenta, naopak v kyselé hnědi ER (na usně, C.I. Acid Brown 75) (obrázek 10-134) H-kyselina je komponentou aktivní.

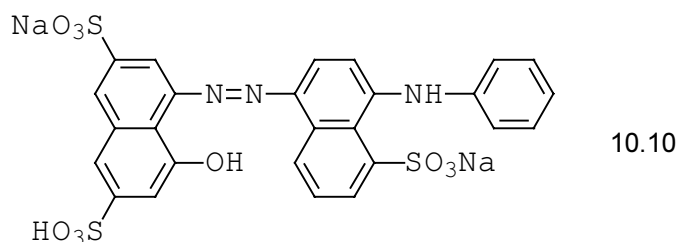


Obrázek 10-133. Kyselá čern 10B a princip její přípravy



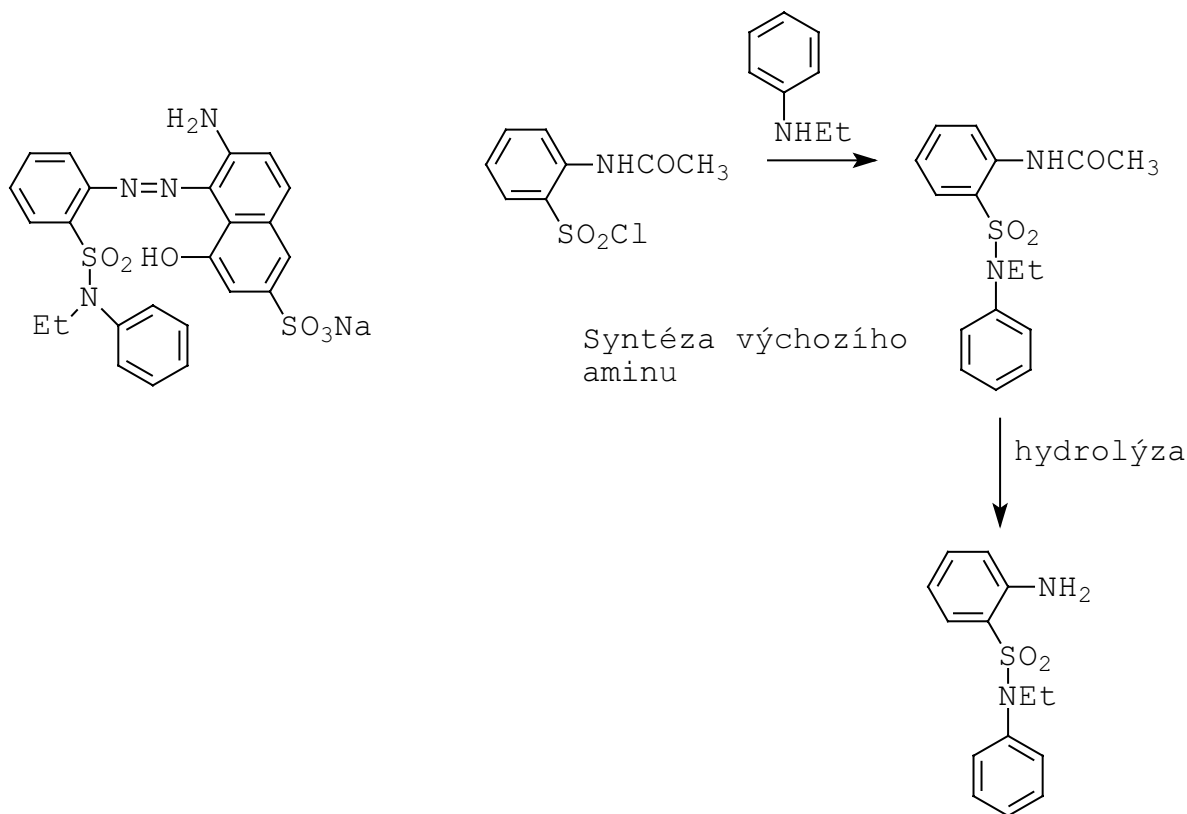
Obrázek 10-134. Kyselá hněď ER a princip její přípravy

Jiným příkladem, kde H-kyselina je komponentou aktivní, je stálá modř R (C.I. Acid Blue 92) (10.10).



Pro syntézu červení je významná γ -kyselina, která se vyskytuje v Tectilonrot 3B (C.I. Acid Red 57) (obrázek 10-135).

U kyselých azobarviv se projevuje stejný efekt, jako u jiných typů, to jest, že přítomnost dlouhého alkylového řetězce napojeného na chromofor zvyšuje díky hydrofobním interakcím stálosti v praní. Příkladem je např. C.I. Acid Red 138, která se připravuje kopulací p-dodecylbenzediazonium chloridu s N-acetyl-H-kyselinou.



Obrázek 10-135. Příprava Tectilonrot 3B

10.8 Disperzní azobarviva

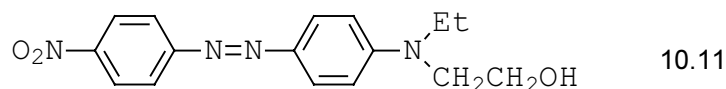
Dříve se jednalo hlavně o žlutě až červeně, protože se jedná o monoazobarviva (molekula nesmí být příliš velká, aby mohla difundovat do hydrofobního vlákna). S rozvojem heterocyklické chemie lze dnes na bázi monoazobarviv připravit i violetě a modře.

Disperzní barvivo je malá molekula, kdy barvivo je částečně (velmi málo) rozpustné ve vodě. Vlákno se barví ze suspenze.

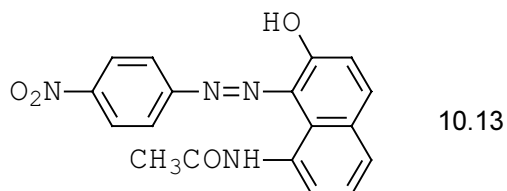
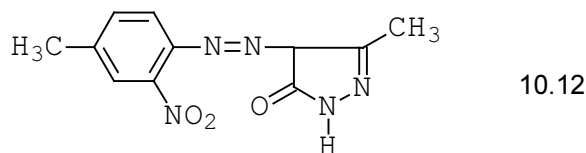
Většina disperzních monoazobarviv je založena na různě N,N-alkylovaném anilinu, kde tyto řetězce zajistí větší rozpustnost ve vodě. Dále pak N,N-alkylovaný aminodusík je pro tyto účely nejsilnější elektron-donorní skupinou (aniž by nesla elektrický náboj).

Zajímavé je to, že druh N-řetězce má velký vliv na světlostabilitu daného barviva.

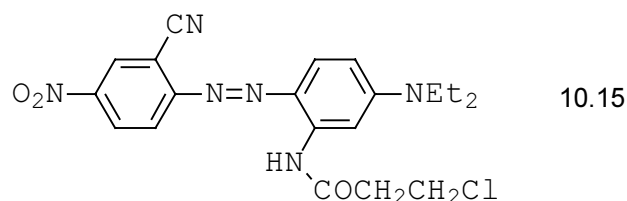
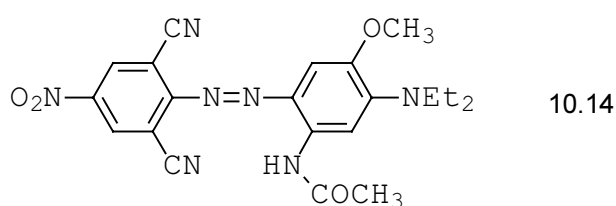
První disperzní barvivo vyráběné ve velkém měřítku byla C.I. Disperse Red 1 (10.11).



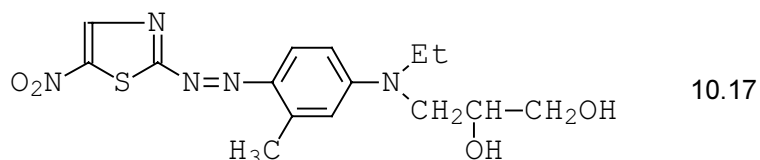
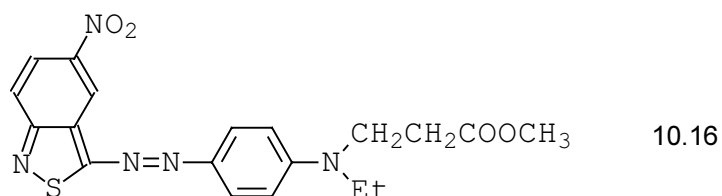
Příkladem žlutě je C.I. Disperse Yellow 8 (10.12) a červeně je C.I. Disperse Red 334 (10.13).



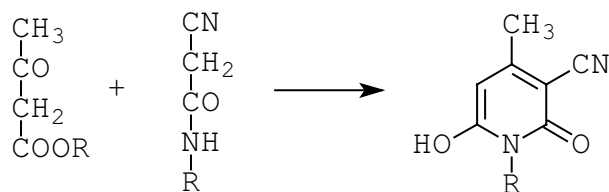
S rozvojem syntézy nitrilů nastoupily violetě až modře, např. C.I. Disperse Blue 165 (10.14) a nebo C.I. Disperse Violet 63 (10.15).



V poslední době s rozvojem heterocyklů se na trhu uplatnily modře až temné modře, např. C.I. Disperse Blue 148 (10.16) a nebo C.I. Disperse Blue 102 (10.17).

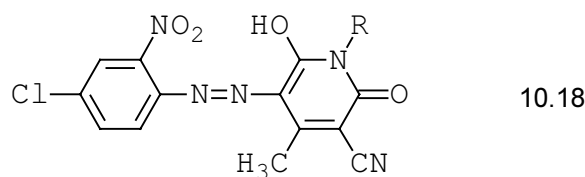


Ve žlutých v současnosti nastoupily pyridony, a to s rozvojem a technologickým zvládnutím syntézy pyridonu (obrázek 10-136) a vytlačily z trhu žlutě na bázi pyrazolonu, protože se jedná o barviva podstatně světlostálější.

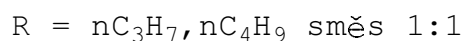


Obrázek 10-136. Příprava derivátů pyridonu

Příkladem je např. C.I. Disperse Yellow 235 (10.18).



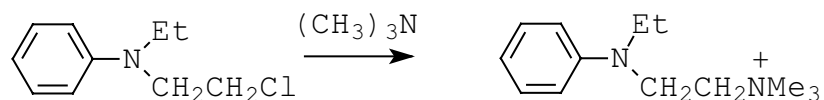
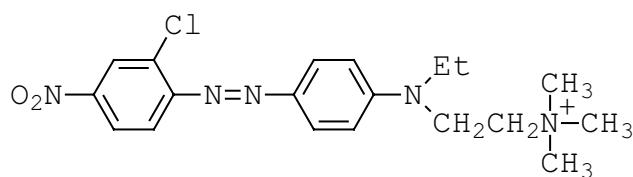
10.18



Toto barvivo je navíc příkladem tzv. disperzního RD barviva (Rapid Dyeing), kde uvedená barviva barví umělá vlákna rychle a za nižších teplot, to je do 100°C. Velmi často se konstitučně jedná o směs barviv, která mají stejný chromofor, ale liší se v postranních řetězcích. Dojde tak k synergickému efektu, patrně podobnému u pigmentů, kdy porušením symetrie krystalů docílíme lepší dispergace a tím i lepší difuze do vlákna.

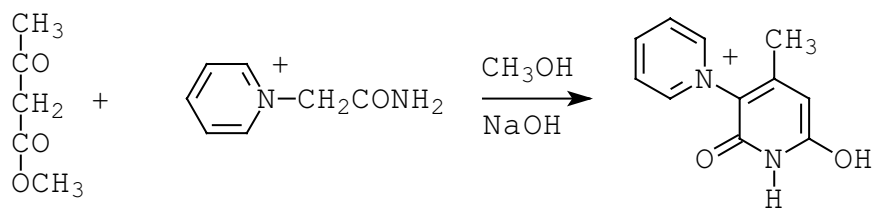
10.8 Kationická (bázická) azobarviva

Jedná se o dvě skupiny barviv. U první skupiny je **náboj lokalizován** na postranním řetězci. Obvykle je realizován amoniovou skupinou, která je izolována od chromoforu. Příkladem je C.I. Basic Red 18 (obrázek 10-136).



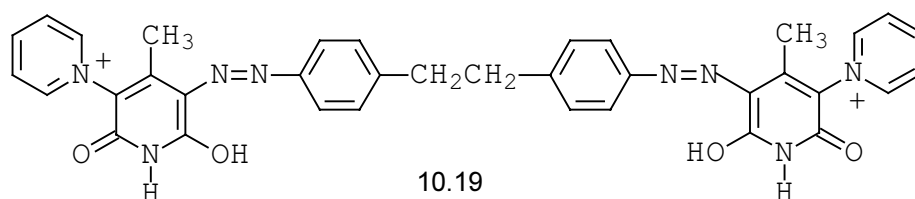
Obrázek 10-137. Bázická červeň 18 a příprava pasivní komponenty

V poslední době se rozvíjejí tzv. **Cartasoly** (Sandoz), což jsou brilantní barviva původně určená na papír, a to na bázi 3-pyridinium-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridonu (obrázek 10-138).



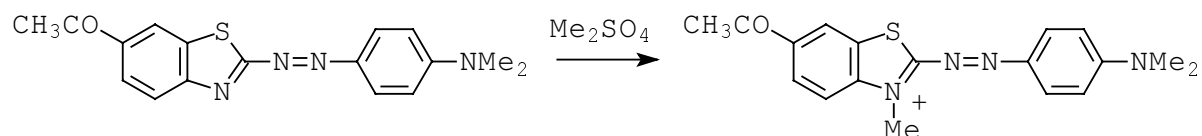
Obrázek 10-138. Příprava pasivní komponenty 3-pyridinium-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridonu

Zde necháme-li kopulovat dva ekvivalenty tohoto pyridinium pyridonu s bisdiazotovaným aromatickým diaminem, získáme žlutě až oranž, např. 10.19.



Tato barviva s lokalizovaným nábojem se používají pro barvení polyakrylových vláken (barvení ve hmotě, kdy se barvivo přidá do spřádacího roztoku).

Druhou skupinou jsou barviva, kde kladný náboj je delokalizován po celém chromoforu. Příkladem je C.I. Basic Blue 54 (obrázek 10-139).



Obrázek 10-139. Příprava báze modře 54 (finální methylace)