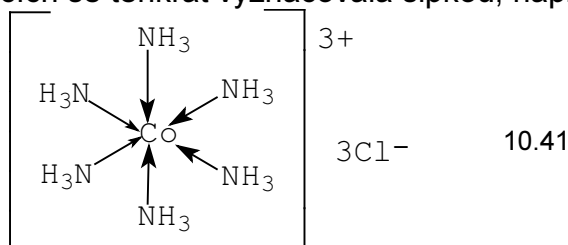


## 10.11 Kovokomplexní azobarviva

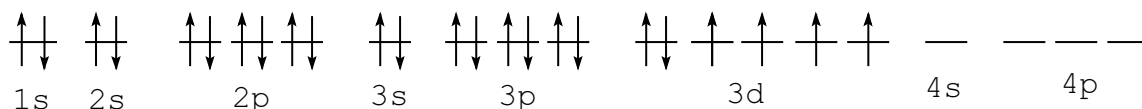
Některá kyselá barviva mají schopnost vytvářet komplexní sloučeniny s ionty kovů. Tato barviva poskytují vybarvení, která jsou stálejší nejen v praní, ale i na světle. V Colour Indexu jsou zařazena jako „**Acid dyes**“ (barviva kyselá), pokud komplexaci iontem kovu „provede výrobce“ (tzv. barviva premetalizovaná). V případě, že se nejprve vlákno vybarví výchozím barvivem a následně (tzv. aftertreatment proces) ustálí v roztoku soli kovu, tak taková výchozí barviva jsou v kapitole „**Mordant dyes**“ (barviva mořidlová). V některých případech se ustalování kovovými ionty provádí současně s barvením.

Kovové komplexy barviv na bázi  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Co}^{3+}$  jsou vhodné pro barvení proteinových a polyamidických materiálů.  $\text{Cu}^{2+}$  komplexy jsou naopak kvůli své planaritě vhodné pro přípravu **barviv přímých**.

Z hlediska centrálního kationtu kovu, již Lewis roku 1916 koncipoval teorii komplexních sloučenin, ve kterých jsou tzv. vazby dativní. Dativní vazba se vyznačuje tím, že oba elektrony do vazby poskytuje nukleofilní skupina koordinovaná k iontu kovu. Ve vzorcích se tenkrát vyznačovala šipkou, např. (10.41).



Jeden způsob popisu těchto vazeb spočívá v tom, že ze známých atomových orbitalů zkonstruujeme hybridní orbitály a pak vyšetříme jejich stereochemické vlastnosti. Např. volný kobaltitý kationt  $\text{Co}^{3+}$  má tuto elektronovou konfiguraci (obrázek 10-148).

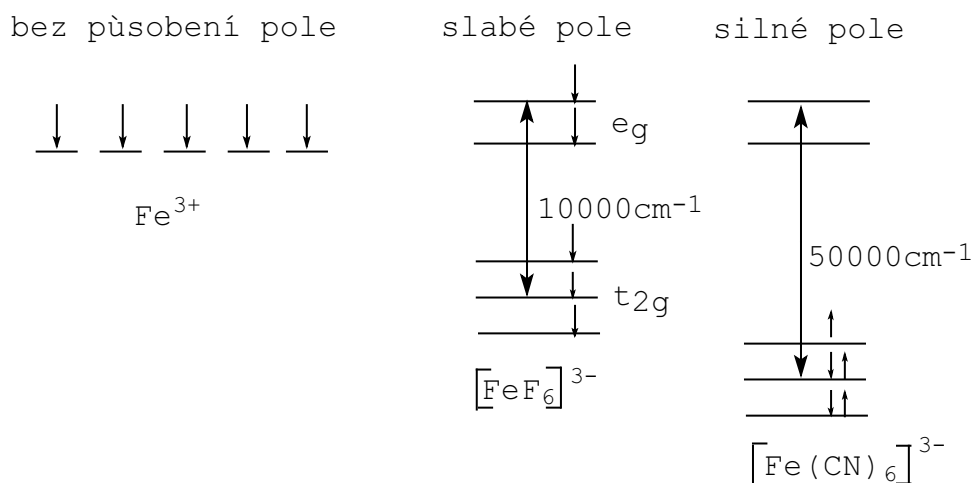


**Obrázek 10-148.** Elektronová konfigurace  $\text{Co}^{3+}$  kationtu

Vezmeme-li dva orbitály 3d (4 elektrony chybí), jeden 4s a tři orbitály 4p, můžeme vytvořit šest hybridních orbitalů  $d^2sp^3$ , jež jsou orientovány podle os směřujících do vrcholů pravidelného oktaedru.

Jiný způsob nazírání na tyto struktury přináší **teorie ligandového pole**, kde se vychází z myšlenky, že koordinační vazba je podmíněna elektrostatickou interakcí mezi kladným centrálním kationtem a dipóly nebo anionty koordinovaných skupin. Skupiny připojené k centrálnímu iontu nazýváme ligandy. Tyto ligandy vytváří okolo centrálního kationtu elektrostatické pole, které je zdrojem dodatečného vazebného efektu, zvaného stabilizační energie ligandového pole (**Ligand Field Stabilization Energy**). Tato stabilizační energie má původ v působení pole ligandů na d orbitály centrálního kationtu. V jednoduchém modelu se předpokládá, že ligandy jsou bodové záporné náboje. Orbitály d jsou sice pětinasobně degenerované (mají stejnou energii), ale nemají stejný geometrický tvar a vstoupí-li do elektrostatického ligandového pole, které není kulově symetrické, potom se jejich energie změní. Ty orbitály, jejichž laloky leží v osách ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_z^2$ ) a které směřují přímo proti bodovému

zápornému náboji svoji energii díky repulzi elektronu zvětší, zatímco ostatní tři orbitály ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) svoji energii zmenší. Tento jev je znázorněn na následujícím obrázku 10-149 pro případ oktaedrického pole (6 molekul  $\text{NH}_3$ ), do kterého vstoupí kationt  $\text{Fe}^{3+}$ .



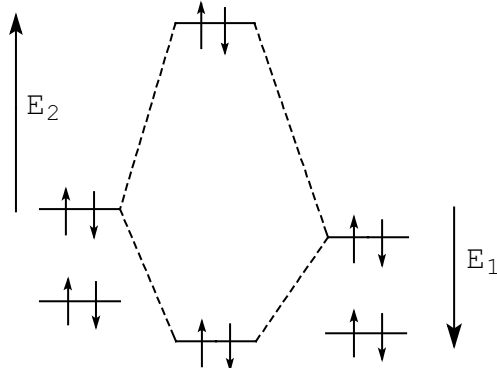
**Obrázek 10-149.** Rozštěpení energií d-orbitalů  $\text{Fe}^{3+}$  kationtu v poli ligandů

Značení orbitalů v ligandovém poli je vzato z teorie grup (orbitály označené  $e_g$  mají stejnou energii, rovněž  $t_{2g}$  mají energii stejnou). Vidíme, že ve slabém poli dojde k slabému rozštěpení a v soulase s Hundovým pravidlem, každý z pěti elektronů obsadí jeden orbital (nižší energie vzájemného elektrostatického odpuzování). V poli silném dojde k silnému rozštěpení a není k dispozici energie potřebná k obsazení vyšších orbitalů, takže se v soulase s Hundovým pravidlem obsadí orbitály s nižší energií. Vidíme, že je-li ligandové pole slabé, vznikají tzv. vysokospinové komplexy, zatímco s poli silným vznikají nízkospinové komplexy.

Asi nejlepší pohled na kovokomplexní sloučeniny poskytuje **teorie hraničních orbitalů**.

Představme si, že reagují molekuly, které mají obsazené a neobsazené orbitály. Když se k sobě přibližují, dochází k interakci orbitalů.

Tak třeba můžeme vzít nejvyšší obsazený orbital molekuly vpravo a kombinovat jej s nejvyšším obsazeným orbitalem molekuly vlevo ve vazebném i antivazebném smyslu (obrázek 10-150).

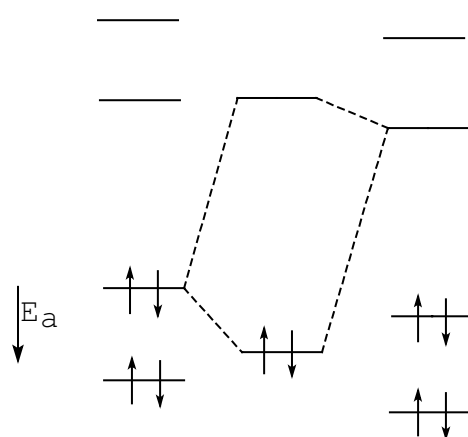


Interakce HOMO/HOMO

**Obrázek 10-150.** Interakce dvou nejvyšších obsazených orbitalů

Vytvoření vazebného orbitalu je obvykle pochod exotermický ( $E_1$ ), ale vytvoření antivazebného orbitalu je děj endotermický ( $E_2$ ), protože jsou zde dva elektrony, které do něho musí vstoupit. Energie potřebná k vytvoření antivazebné kombinace je vyšší než energie získaná z kombinace vazebné. Toto bude platit pro všechny kombinace mezi obsazenými orbitály výchozích látek. Kombinace neobsazených orbitalů s jinými neobsazenými orbitály nebude mít na energii systému žádný vliv, protože bez elektronů nedochází k žádným ziskům či ztrátám energie.

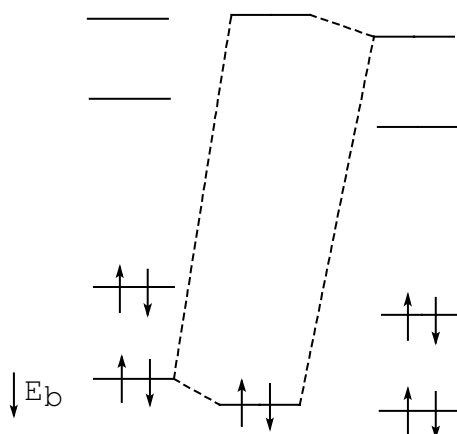
Interakce, které skutečně významně snižují obsah energie, jsou kombinace obsazených a neobsazených orbitalů. Můžeme vidět, že se jedná o interakci HOMO (High Occupied Molecular Orbital) molekuly na levé straně a LUMO (Low Unoccupied Molecular Orbital) molekuly na pravé straně (obrázek 10-151).



Interakce HOMO/LUMO

**Obrázek 10-151.** Interakce nejvyššího obsazeného orbitalu s nejnižším neobsazeným orbitalem

Interakce ostatních obsazených orbitalů s ostatními neobsazenými je méně významná, protože rozštěpení energetických hladin je tím větší, čím jsou si bližší energie obou interagujících orbitalů (obrázek 10-152).



**Obrázek 10-152.** Interakce nižšího obsazeného orbitalu s vyšším neobsazeným orbitalem

Nyní je zřejmé, proč jsou hraniční orbitály (pojmenoval Fukui) tak významné. Vedle těchto interakcí HOMO/LUMO se uplatní ještě další dvě hlavní síly. Za prvé se obsazené orbitály jedné molekuly odpuzují s obsazenými orbitály molekuly druhé. Za druhé každý kladný náboj jedné molekuly se odpuzuje s kladným nábojem molekuly druhé a přitahuje se s nábojem záporným.

Pearson zavedl do anorganické a organické chemie koncepci tvrdých a měkkých kyselin a bází. Ukázal, že Lewisovy kyseliny lze rozdělit do dvou skupin (tabulka 10-1).

**Tabulka 10-1.** Rozdělení bází a kyselin

Báze (nukleofily)	Kyseliny (elektrofilny)
<i>Tvrde</i>	<i>Tvrde</i>
H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ROH, RO <sup>-</sup> , R <sub>2</sub> O NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> Be <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> Al <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup> Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> CH <sub>3</sub> Sn <sup>3+</sup> Si <sup>4+</sup> , Ti <sup>4+</sup> Ce <sup>3+</sup> , Sn <sup>4+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Sn <sup>2+</sup> BeMe <sub>2</sub> , BF <sub>3</sub> , B(OR) <sub>3</sub> Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , AlH <sub>3</sub> RPO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , ROPO <sub>2</sub> <sup>+</sup> RSO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , ROSO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , SO <sub>3</sub> I <sup>7+</sup> , I <sup>5+</sup> , Cl <sup>7+</sup> , Cr <sup>6+</sup> RCO <sup>+</sup> , CO <sub>2</sub> , NC <sup>+</sup> HX (molekuly s vodíkovou vazbou)
<i>Hraniční případy</i>	<i>Hraniční případy</i>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N, N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , N <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , B(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , NO <sup>+</sup> , R <sub>3</sub> C <sup>+</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<i>Měkké</i>	<i>Měkké</i>
R <sub>2</sub> S, RSH, RS <sup>-</sup> I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> R <sub>3</sub> P, R <sub>3</sub> As, (RO) <sub>3</sub> P CN <sup>-</sup> , RNC, CO C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> H <sup>-</sup> , R <sup>-</sup>	Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Hg <sup>+</sup> Pd <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> , Co(CN) <sub>5</sub> <sup>2-</sup> Tl <sup>3+</sup> , Tl(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , BH <sub>3</sub> RS <sup>+</sup> , RSe <sup>+</sup> , RTe <sup>+</sup> , I <sup>+</sup> , Br <sup>+</sup> , HO <sup>+</sup> , RO <sup>+</sup> I <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , ICN atd. trinitrobenzen atd. chloranil, chinony atd. O, Cl, Br, I, N, RO <sup>-</sup> , ROO <sup>-</sup> M <sup>0</sup> (atomy kovů) kompaktní kovy CH <sub>2</sub> , karbeny

Platí, že tvrdé kyseliny reagují rychleji a tvoří silnější vazby s tvrdými bázemi a měkké kyseliny tvoří pevnější vazby s měkkými bázemi. Vysvětlení je toto. Tvrdé nukleofily mají HOMO o nízké energii a obvykle nesou záporný náboj. Měkké nukleofily mají HOMO o vysoké energii a nemusí mít nutně záporný náboj. Tvrdé elektrofilily mají LUMO o vysoké energii a obvykle nesou kladný náboj. Měkké elektrofilily mají LUMO o nízké energii a nemusí mít nutně kladný náboj. Reakce typu tvrdý-tvrdý je rychlá proto, že coulombické přitažlivé síly jsou velké (první člen následující rovnice). Reakce typu měkký-měkký jsou rychlé proto, že interakce HOMO nukleofilu a LUMO elektrofilu je velká (druhý člen rovnice).

$$\Delta E = -\frac{Q_{\text{Nu}} Q_{\text{El}}}{\epsilon_r R} + \frac{2(c_{\text{Nu}} c_{\text{El}} \beta)}{E_{\text{HOMO(Nu)}} - E_{\text{LUMO(El)}}$$

Čím větší je koeficient (c) v příslušném hraničním orbitalu větší, tím je činidlo měkkší. R je vzdálenost elektrofilu (El) a nukleofilu (Nu),  $\epsilon_r$  je lokální relativní permitivita,  $\beta$  je rezonanční integrál, Q je náboj na příslušném činidle.

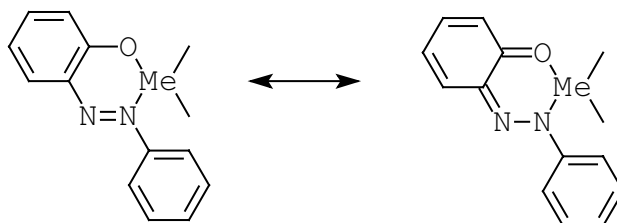
Následující tabulka 10-2 udává vypočtený charakter měkkosti pro nukleofily a elektrofilily.

**Tabulka 10-2.** Vypočtený charakter nukleofilů a elektrofilů

Nukleofil	HOMO (eV)		Elektrofil	LUMO (eV)	
H <sup>-</sup>	-7.37		Al <sup>3+</sup>	6.01	
I <sup>-</sup>	-8.31	↑	La <sup>3+</sup>	4.51	↑
HS <sup>-</sup>	-8.59	měkký	Ti <sup>4+</sup>	4.35	tvrdý
CN <sup>-</sup>	-8.78		Be <sup>2+</sup>	3.75	
Br <sup>-</sup>	-9.22		Mg <sup>2+</sup>	2.42	
Cl <sup>-</sup>	-9.94	tvrdý	Ca <sup>2+</sup>	2.33	
HO <sup>-</sup>	-10.45	↓	Fe <sup>3+</sup>	2.22	
H <sub>2</sub> O	-(10.73)		Sr <sup>2+</sup>	2.21	
F <sup>-</sup>	-12.18		Cr <sup>3+</sup>	2.06	
			Ba <sup>2+</sup>	1.89	
			Ga <sup>3+</sup>	1.45	
			Cr <sup>2+</sup>	0.91	
			Fe <sup>2+</sup>	0.69	
			Li <sup>+</sup>	0.49	
			H <sup>+</sup>	0.42	
			Ni <sup>2+</sup>	0.29	
			Na <sup>+</sup>	0	
			Cu <sup>2+</sup>	-0.55	
			Tl <sup>+</sup>	-1.88	
			Cd <sup>2+</sup>	-2.04	
			Cu <sup>+</sup>	-2.30	
			Ag <sup>+</sup>	-2.82	měkký
			Tl <sup>3+</sup>	-3.37	↓
			Au <sup>+</sup>	-4.35	
			Hg <sup>2+</sup>	-4.64	

Z tohoto pohledu patří  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  mezi tvrdé elektrofilidy a tvoří pevné vazby s tvrdými nukleofily (viz výše uvedené tabulky).

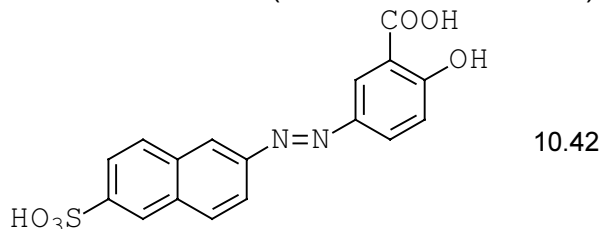
Vysoká stabilita kovokomplexních organických barviv je navíc způsobena tzv. **chelátovým efektem**, kde výchozí barvivo (tzv. báze) je vícevazebný ligand a spolu s centrálním kationtem vytvoří zpravidla šestičlenný cyklus. Navíc možnost dvou elektronových konfigurací zvyšuje rezonanční energii (obrázek 10-153).



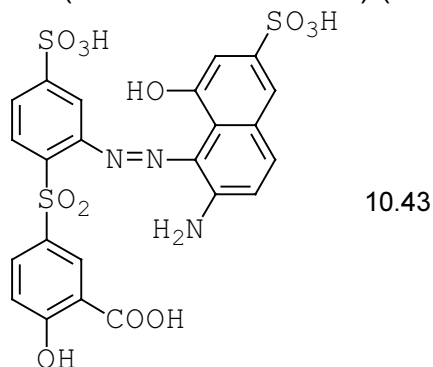
**Obrázek 10-153.** Mesomerní struktury komplexu

U kovokomplexních barviv rozeznáváme v podstatě tři základní strukturní typy.

**1/** Kovokomplexní barviva založená na **salicylovém uspořádání** v molekule, kde příkladem je kyselá chromová žluť (C.I. Mordant Yellow 3) (10.42),

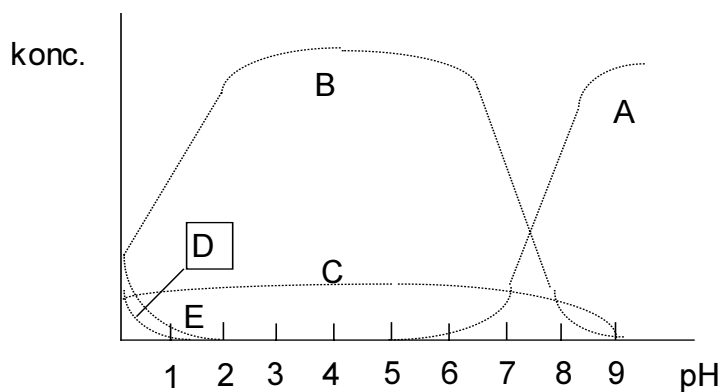


a nebo diamantová červec 3B (C.I. Mordant Red 26) (10.43).



Platí, že následným chromováním chromitou solí se odstín výchozího mořidlového barviva příliš nezmění.

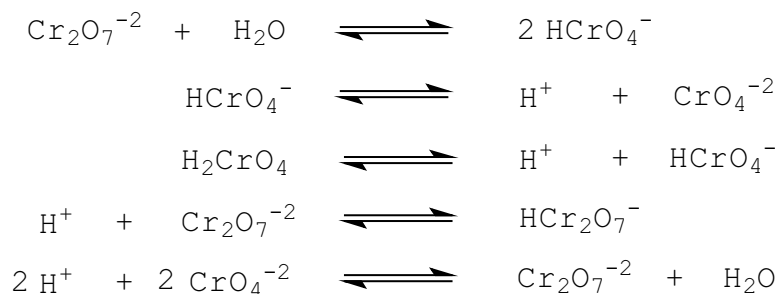
Chromování se častěji provádí dichromanem draselným či sodným. Při tomto procesu se využívá faktu, že vlna má redukční charakter, přesněji řečeno thiolové skupiny vlny se oxidují na disulfidické ( $2 \text{-SH} \rightarrow \text{-S-S-}$ ), zatímco šestimocný kationt chromu přechází na trojmocný. Při nižším pH je na vlnu přednostně adsorbován aniont  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , zatímco při vyšších pH ( $\text{pH} > 6$ ) je to  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Na obrázku 10-154 je ukázán obsah jednotlivých sloučenin chromu ve vodném roztoku v závislosti na pH.



A :  $\text{CrO}_4^{2-}$ , B:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , C:  $\text{HCrO}_4^-$ , D:  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$ , E:  $\text{H}_2\text{CrO}_4$

**Obrázek 10-154.** Koncentrace jednotlivých sloučenin chromu v mořící lázni

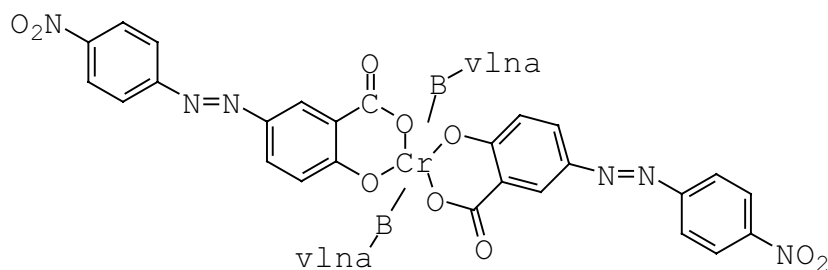
V roztoku se totiž ustavují následující rovnováhy (obrázek 10-155).



**Obrázek 10-155.** Rovnováhy, které se ustavují v mořící lázni

K chromaci na vlně a ke vzniku chromitého komplexu dojde proto, že  $\text{Cr}^{6+}$  je na vlně redukován na  $\text{Cr}^{3+}$  působením  $\text{Cr}^{4+}$  a také  $\text{Cr}^{2+}$ . Naopak vlna je oxidována.

Chromováním v slabě kyselém prostředí se obvykle vytváří komplexní sloučenina, obsahující na jeden iont chromu dvě molekuly výchozího mořidlového barviva. V prostředí silně kyselém se naopak vytváří spíše komplexy 1:1. Obvykle působením chromité sole a nebo dichromanu vznikne na vlákně 1:2 komplex (10.44).

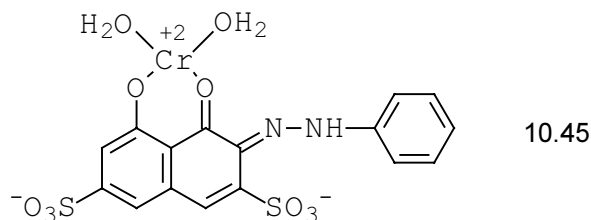


10.44

Zde volná koordinační místa (B) jsou vysycena nukleofilními skupinami z vlny ( $\text{NH}_2, \text{OH}$ ) a nebo také vodou. Chromováním se tak značně zvětší mokré stálosti, a také se velmi zvýší světlostálost. Chromování má slabě bathochromní účinek.

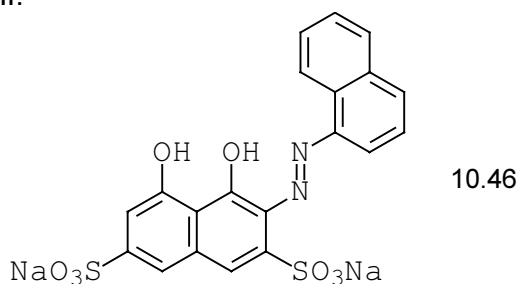
## 2/ Kovokomplexní barviva odvozená od 1,8-dihydroxynaftalenu a 8-hydroxychinolinu

Nejčastěji se jedná o monoazobarviva připravená kopulací diazoniových sloučenin na kyselinu chromotropovou v sodově alkalickém prostředí nebo lépe za přítomnosti hydroxidu vápenatého. Působením dichromanu na vybarvenou tkaninu dochází k pronikavé změně odstínu - k bathochromnímu posunu. Bylo prokázáno, že vznikají chromité komplexy typu (10.45).

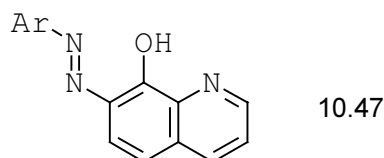


Výše uvedené barvivo (bez kationtu chromu) je chromotrop 2R (C.I. Acid Red 29, nebo Mordant Blue 80) dávající na vlně červené vybarvení, které chromováním přechází v modré.

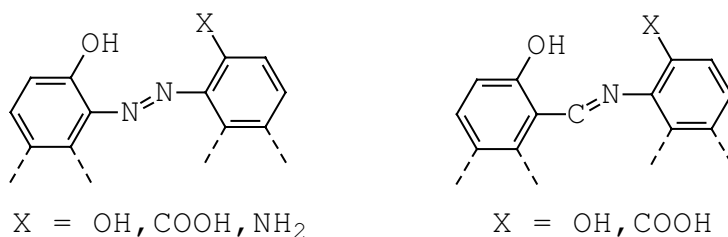
Chromotrop 10B (C.I. Acid Violet 13) (10.46) dává dodatečným chromováním hluboce černé vybarvení.



Barviva odvozená od 8-hydroxychinolinu mají následující obecnou strukturu (10.47).



3/ Nejdůležitější kovokomplexní azobarviva jsou syntetizována z o,o'-hydroxyaminoazo, o,o'-dihydroxyazo, o,o'-karboxyhydroxyazo nebo o,o'-dihydroxyazomethinových a o,o'-karboxyhydroxyazomethinových barviv (obrázek 10-156).



**Obrázek 10-156.** Nejdůležitější báze pro přípravu kovokomplexních azobarviv

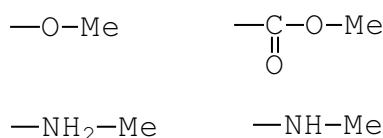


Aromatické jádro bývá benzen, naftalen, pyrazolon, nebo otevřený řetězec enol-keto systému.

Všechna výše uvedená barviva jsou třívazebné ligandy, to znamená, že tvoří tři vazby k tranzitnímu kovovému iontu. Azobarviva tvořící tetra či hexavazebné ligandy byla sice syntetizována, ale nenašla zatím praktického použití.

Pojem kovový komplex znamená kombinaci kovového iontu s ligandem, což je částice (iont nebo molekula) mající volný elektronový pár. Molekula (nebo iont) barviva má pak dvě nebo více ligandových skupin, jako OH, COOH, NH<sub>2</sub> a u azobarviv navíc jeden z dusíků azovazby.

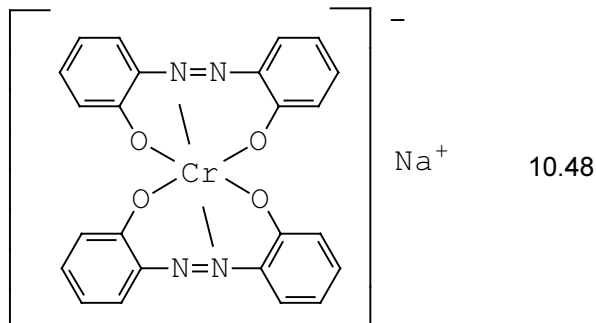
V případě skupin OH a COOH je proton vždy substituován kovovým iontem, naopak u NH<sub>2</sub> skupiny nemusí být proton vždy substituován (obrázek 10-157).



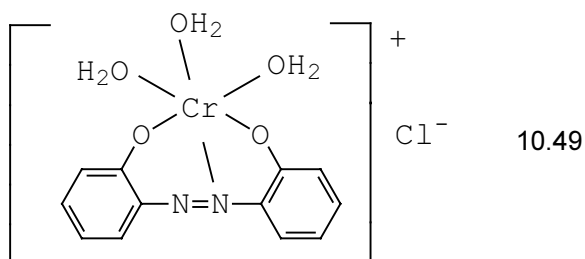
**Obrázek 10-157.** Disociace nukleofilních skupin v kovokomplexním barvivu

Sloučeniny se dvěma či více ligandovými skupinami pak nazýváme bi-, tri-, polyvazebné ligandy.

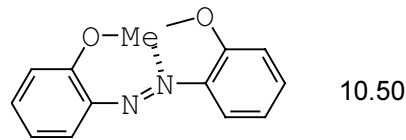
Bude-li komplexován jeden kationt Cr<sup>3+</sup> se dvěma molekulami např. o,o'-dihydroxymonoazobarviva (tzv. **1:2 komplex**) (10.48), potom celý komplex bude mít záporný náboj, čili se bude jednat o aniont. Tento náboj je kompenzován např. kationtem sodným.



Naopak, bude-li se jednat o **1:1 komplex** (10.49), potom celý komplex bude kationtem, jehož náboj je kompenzován např. chloridovým iontem.



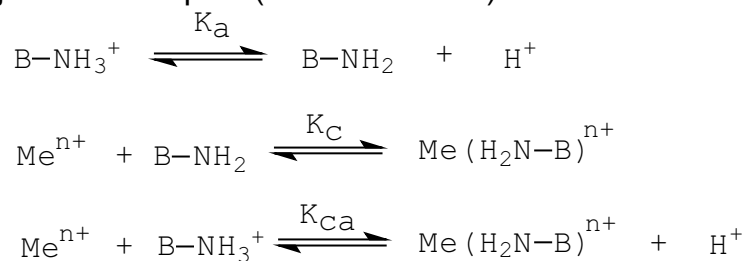
Vazba mezi kovovým iontem a nukleofilním atomem ligandu může být rozštěpena kyselou hydrolyzou. Vazba mezi kovovým iontem a ligandem má v soulase se strukturou ligandu a v soulase s typem kovového iontu převážně elektrostatický nebo homopolární charakter. Dříve se věřilo, že uvnitř komplexu existují hlavní a vedlejší valence, např. se nesprávně kreslilo (10.50).



Ve skutečnosti charakter vazeb v komplexu nezávisí na jejich původu. Proto je potřeba důsledně kreslit všechny vazby plně, celkový náboj pak pro celý komplex.

Kovový iont může být kombinován s takovým počtem ligandů, který odpovídá jeho koordinačnímu číslu. Takže jelikož  $\text{Cu}^{2+}$  iont má koordinační číslo C.N. = 4, koordinuje se dvěma dvou vazebnými ligandy a nebo s jedním třívazebným, kde čtvrtou valenci naplní voda či  $\text{OH}^-$  aniont.

Podle Bronstedtovy teorie jsou komplexotvorné ligandy báze. Kovový iont pak soutěží s protony při reakcích s ligandy (ve vodných roztocích). Znamená to, že během komplexace stoupá kyselost roztoku a komplexaci lze sledovat potenciometrickou titrací podobně jako neutralizaci. Ukažme si příklad komplexace sloučeninou mající aminoskupinu (obrázek 10-158).

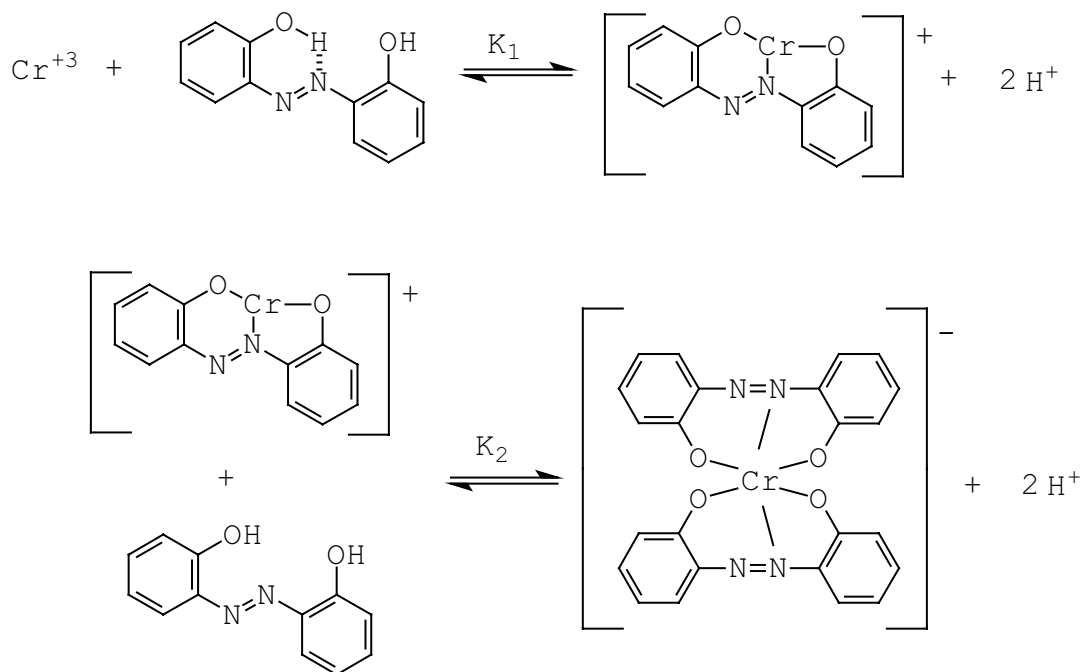


$$K_{ca} = \frac{|\text{Me}(\text{H}_2\text{N-B})^{n+}| * |\text{H}^+|}{|\text{B-NH}_3^+| * |\text{Me}^{n+}| * K_a}$$

**Obrázek 10-158.** Rovnováhy, které se ustavují při komplexaci sloučenin majících aminoskupinu

Kontanta  $K_c$  je mírou stability komplexu. Poslední výraz pro  $K_{ca}$  ukazuje, že stabilita komplexu je funkcí koncentrace  $\text{H}^+$  iontů. Rovněž ukazuje, že stabilita komplexu závisí na bazicitě ligandu. Stabilnější komplexy jsou tvořeny silnějšími bázemi.

Platí pravidlo, že 1:1 komplexy se připravují v kyselém prostředí ( $\text{pH} < 4$ ), zatímco 1:2 komplexy připravujeme v prostředí slabě kyselých až alkalických. Stabilita komplexů je analogická. 1:1 Komplexy barvíme v minerálních kyselinách (poškozuje vlákno), 1:2 komplexy barvíme v slabě kyselých až neutrálních prostředích. Disproporcionace se zrychluje se zvýšenou kyselostí (obrázek 10-159).

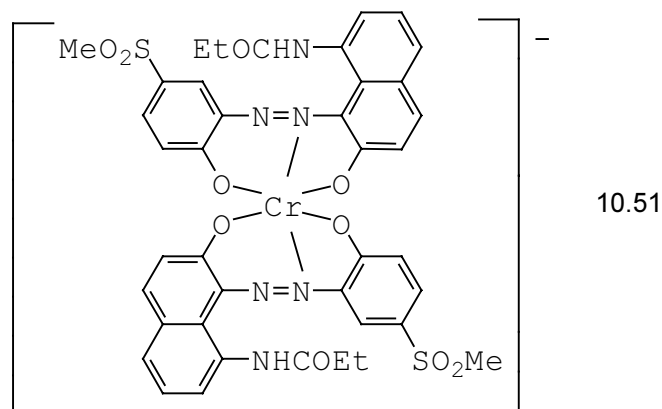


**Obrázek 10-159.** Rovnováhy, které se ustavují při vzniku 1:2 komplexu

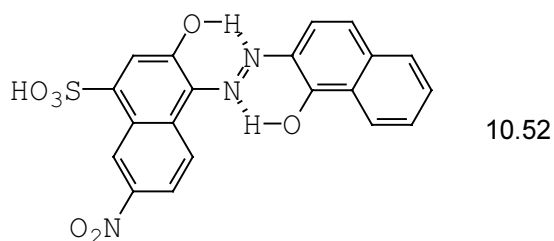
Jsou-li v ortho polohách OH a COOH skupiny, probíhá tvorba komplexů dvoustupňově, jak je uvedeno výše. V případě o,o'-hydroxyamino azobarviv obvykle pouze proton u OH skupiny bývá substituován kovovým iontem.

Komplexace (chromace, kobaltace) může být provedena buď u výrobce (tato barviva označujeme jako premetallized dyes) a nebo v barvárně na vlákně (chromace či kobaltace na vlákně).

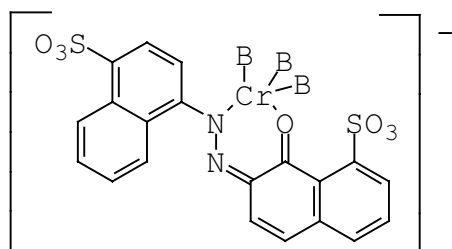
Jako příklad premetalizovaného barviva slouží C.I. Acid Black 58 (10.51).



Naopak příkladem barviva, které se metalizuje až na vlákně je C.I. Mordant Black 11 (10.52).



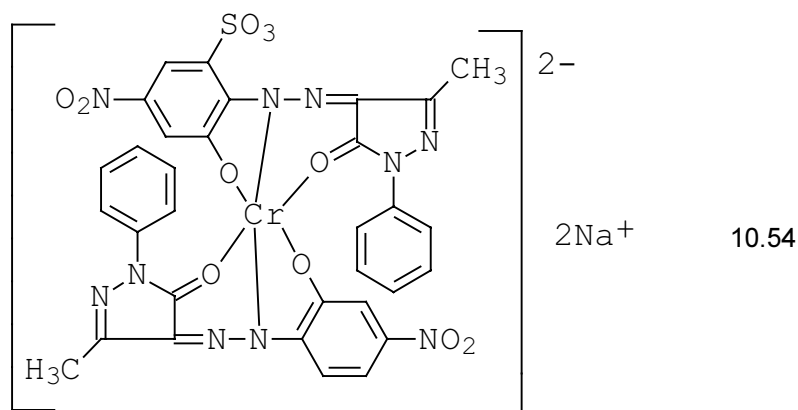
1:1 Komplexy obvykle mají jednu nebo dvě sulfoskupiny (tak, aby barvivo bylo kyselé), např. Acid Blue 158 (10.53).



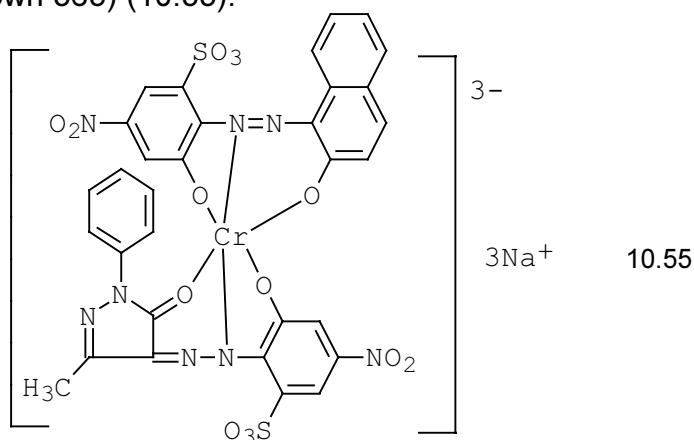
B je jednovazebný  
bezbarvý ligand  
(obvykle voda)

10.53

Originální 1:2 komplexy neobsahují ionizující substituenty (přes to se jedná o barvivo anionické). To ovšem nezajišťuje dostatečnou rozpustnost barviva ve vodě a proto se často zabudovávají do molekuly skupiny sulfoamidické, alkylsulfony, acylamidy. Samozřejmě, že do molekuly barviva lze zabudovat sulfoskupiny. Problém je ale v tom, že dvě sulfoskupiny už významně zhoršují stálostí barviva v praní. Proto CIBA v roce 1962 přišla s asymetrickými chromitými 1:2 komplexy, kde je možné připravit barvivo s jednou sulfoskupinou, např. Ostalánová oranž S2R (C.I. Acid Orange 154) (10.54), kde kreslíme nejpravděpodobnější, to je, hydrazonovou strukturu u pyrazolonu.



Možnost syntézy 1:2 asymetrických komplexů také značně zvyšuje možnost kombinace jednotlivýchází při přípravě nejrůznějších odstínů, např. Rylánové hnědi 2R (C.I. Acid Brown 365) (10.55).



Asymetrický komplex se syntetizuje tak, že se připraví 1:1 komplex a pak „kineticky řízeně“ 1:2 komplex. Problém spočívá v tom, že se nesmí reakční doba zbytečně protahovat, jinak silnější báze překomplexuje přes rovnováhy na 1:2

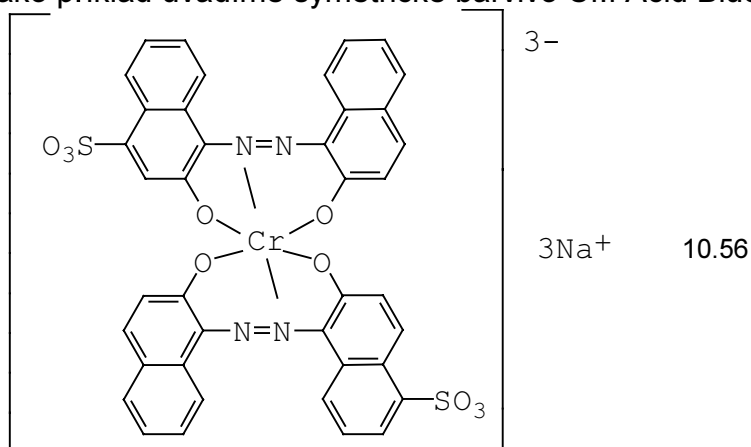
symetrický komplex. Tak jako tak asymetrické komplexy obvykle obsahují také dva symetrické 1:2 komplexy.

Zatímco syntéza kobaltitých 1:2 komplexů je snadná, 1:1  $\text{Co}^{3+}$  komplexy jsou nestálé. Alternativní metodu pro syntézu asymetrických 1:2  $\text{Co}^{3+}$  komplexů vyvinul SANDOZ. Zjistilo se totiž, že 1:1 kobaltité komplexy jsou pro syntetické účely dostatečně stabilní, pokud jsou další tři koordinační místa obsazena  $\text{NO}_2^-$  ionty.

Příprava 1:2  $\text{Co}^{3+}$  komplexů obecně nevyžaduje tak vysoké teploty jako odpovídající chromité komplexy, protože hexa vodný komplex  $\text{Cr}^{3+}$  a 1:1  $\text{Cr}^{3+}$  komplex barviva se třemi vodami jsou jako ligandy podstatně stabilnější než odpovídající kobaltité komplexy.

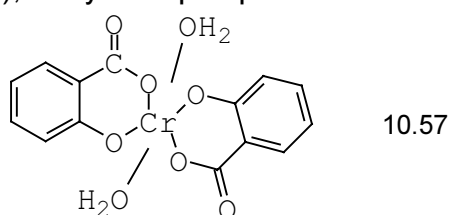
Tvorba komplexů azobarviv nemajících solubilizační skupiny se usnadňuje použitím formamidů (např. N,N-dimethylformamidu) jako rozpuštědla. Jednak DMF má vyšší bod varu než voda, a dále formamid pufruje roztok jako báze v průběhu komplexace, kdy se uvolňují vodíkové ionty.

Když byly vyvinuty speciální pomocné textilní prostředky pro barvení, přišla firma BASF s 1:2 kovokomplexními barvivy, která obsahují v molekule 2 a 3 sulfoskupiny. Jako příklad uvádíme symetrické barvivo C.I. Acid Blue 193 (10.56).



Jak už jsme ukázali, tvorba komplexů je acido-bázickou rovnováhou. Proto také tyto dvě skupiny barviv (1:1 a 1:2 kovokomplexní barviva) se aplikují na vlnu při rozdílných pH. Je už dlouho známo, že barvení 1:1 komplexy poškozuje vlnu kvůli nízkému pH barvicí lázně. Tento problém lze řešit, nahradíme-li vody na třech koordinačních místech bezbarvými bifunkčními či trifunkčními ligandy jako např. salicylovými a sulfosalicylovými anilidy. Tato barviva nebyla komerčně úspěšná a nakonec při existenci 1:2 komplexů i zbytečná.

Zkušeností ale s těmito barvivy využil Mistrík a patentoval způsob přípravy 1:2 chromitých komplexů, kde reakční teplota nepřesahuje  $100^\circ\text{C}$  (nepoužívají se ekologicky škodlivé formamidy) a komplexace probíhá velmi dobře a rychle. Princip spočívá v tom, že se nejprve připraví komplexační činidlo, což je 1:2  $\text{Cr}^{3+}$  komplex salicylové kyseliny (10.57), kterým se pak provede chromace příslušného azobarviva.



V podstatě se při vlastní chromaci pak jedná o rekomplexaci.

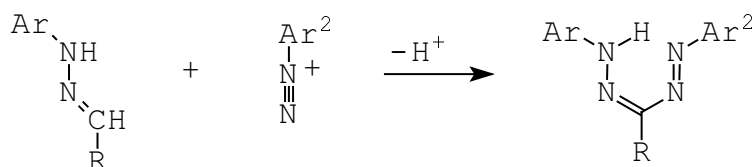
V roce 1988 CIBA-GEIGY přišla na trh s 1:1 komplexy o,o'-dihydroxyazobarviv obsahujících 1 nebo 2 sulfoskupiny se sodnou či amonnou solí hexafluorokřemičité kyseliny ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  nebo  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ). Při barvení, kdy rozpustíme barvivo při  $80^\circ\text{C}$ ,  $\text{F}^-$  iont nahradí vodu jako ligand u 1:1 komplexu ( $\text{F}^-$  iont je silnější nukleofil než voda) a barvivo v této formě barví vlnu při pH 3,5-4, což je kyselost, která nepoškozuje vlnu.

1:1 a 1:2 kovokomplexní azobarviva ve vodě rozpustné se také používají pro barvení eloxovaného hliníku.

Tvorba komplexu metodou chromování po barvení mořidlovým barvivem se dnes používá hlavně pro dosažení tmavých odstínů. Odhaduje se, že metodou dodatečného chromování se barví 35% vlny, zatímco premetalizovanými barvivy 30% vlny.

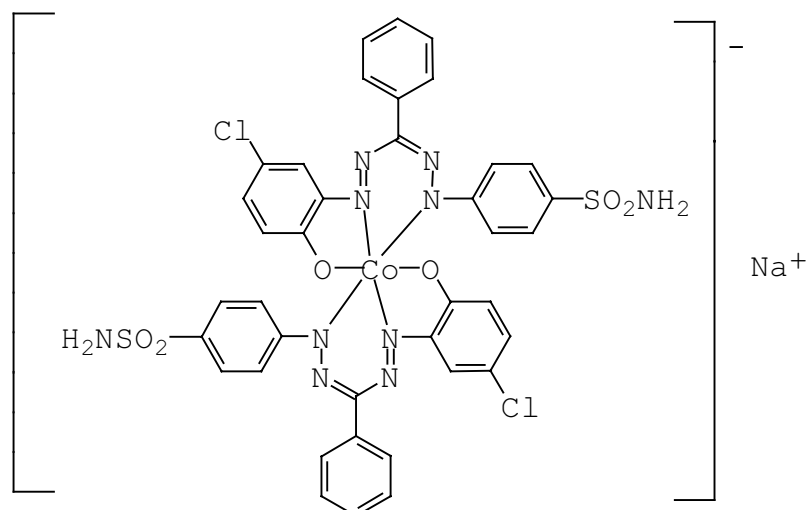
S těmito barvivy jsou spojeny ekologické problémy, kdy legislativa v mnoha zemích povoluje v odpadních vodách max. 2 mg chromu v jednom litru. Chrom lze odstranit přidáním vápenaté sole do odpadní vody, přičemž se vytvoří nerozpustný  $\text{Ca}(\text{CrO}_2)_2$  a takto lze odstranit až 98% chromu z odpadních vod.

Velmi podobné komplexy tvoří také formazany, které se syntetizují z aryldiazonů reakcí s diazoniovou solí (obrázek 10-160).



**Obrázek 10-160.** Syntéza formazánů

Mají-li aryl skupiny OH a COOH v ortho polohách, můžou tvořit 1:2 komplexy, jako např. v šedi (C.I. Acid Black 180) (10.58).



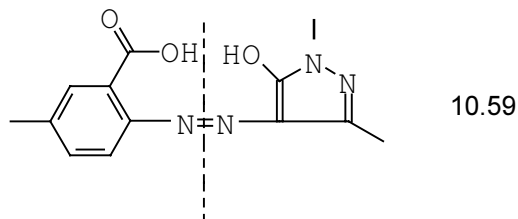
10.58

Tato barviva jsou určena na vlnu a polyamid.

Měďnaté formazánové komplexy našly použití u barviv reaktivních, protože jsou relativně levné.

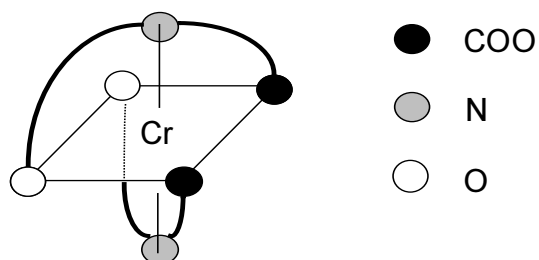
### 10.11.1 Stereochemie kovových komplexů azobarviv

Vše vyplývá z toho, že  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Co}^{3+}$  mají koordinační číslo 6, přičemž s ligandy vytváří oktaedry. Dále pak, že azobarvivo je trojvazebný ligand, kdy toto výchozí azobarvivo není symetrické podle roviny symetrie ve středu azovazby (10.59).



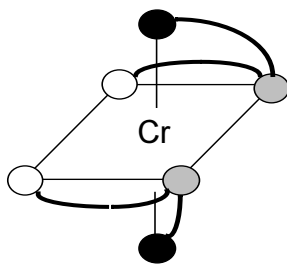
Rovněž azo-hydrazonová tautomerie zvyšuje počet možných izomerů.

Platí, že různým geometrickým uspořádáním okolo centrálního kovu vzniká 11 izomerů. Z toho 2 optické izomery, kde dvě ligandová barviva jsou v konfiguraci **mer**, to jest vzájemně křížem a vertikálně (obrázek 10-161).



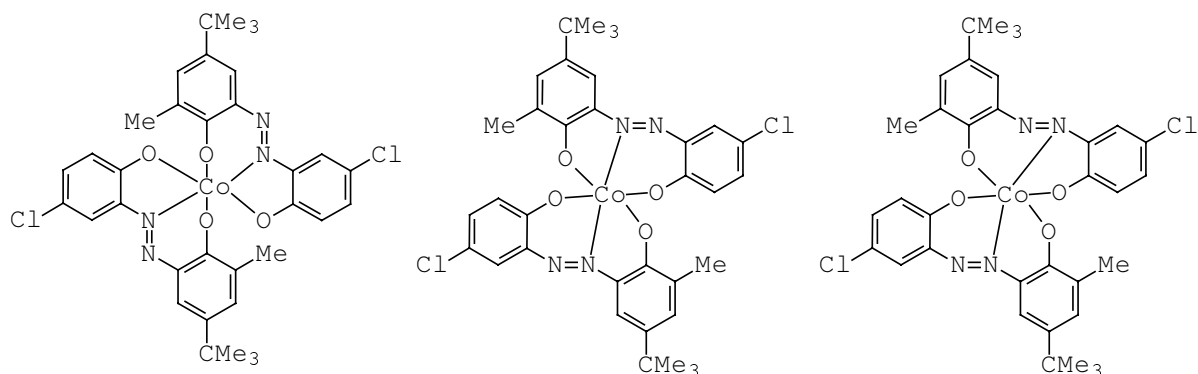
**Obrázek 10-161.** Konfigurace mer 1:2 kovokomplexního azobarviva

Tlustá spojnice vyznačuje azobarvivo se třemi ligandovými (různými) skupinami. Dalších 9 izomerů je takových, kde azobarviva jsou vzájemně paralelně (občas se jim říká sandwichové) a jedná se o konfiguraci **faciální** (obrázek 10-162).



**Obrázek 10-162.** Konfigurace faciální 1:2 kovokomplexního azobarviva

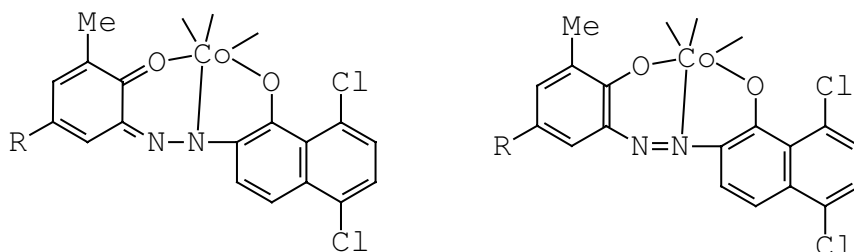
Např. jedna skupina izomerů je založena na faktu, že dusík azovazby je ligandem, kde si ukážeme tři možné izomery (obrázek 10-163).



**Obrázek 10-163.** Tři izomery vyplývající z faktu, že dusík azovazby je ligandem

Další skupina izomerů vyplývá z azo-hydrazonové tautomerie, kde příčinou je neplanární  $sp^3$  hybridizace dusíku v hydrazonové formě (obrázek 10-164).

1:2 komplexy



**Obrázek 10-164.** Dva izomery vyplývající z azo-hydrazonové tautomerie

V případě *o,o'*-disubstituovaných azobarviv komplexovaných s kovovým iontem, který má koordinační číslo 4, se tvoří planární 1:1 komplexy, kde čtvrté koordinační místo je obvykle vysyceno vodou (např.  $Cu^{2+}$  a  $Ni^{2+}$  komplexy).