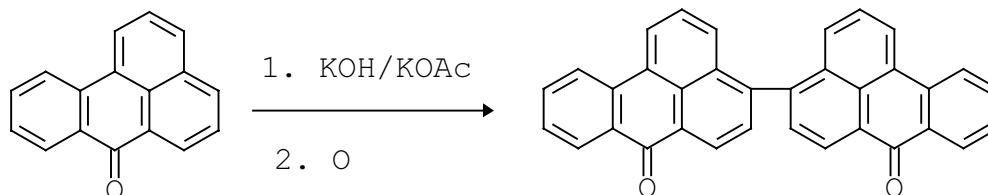


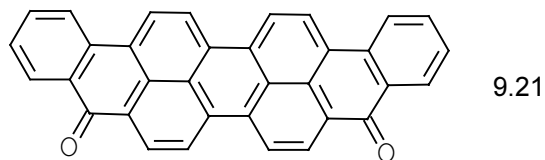
9.7.4 Violantrony

Benzantrón, je také důležitým výchozím materiálem pro další kypová barviva. Například tavením benzantrónu při 100-110°C ve směsi KOH/CH₃COOK/isobutanol se tvoří 4,4'-dibenzantrónyl (jedná se o oxidační reakci) (obrázek 9-48).

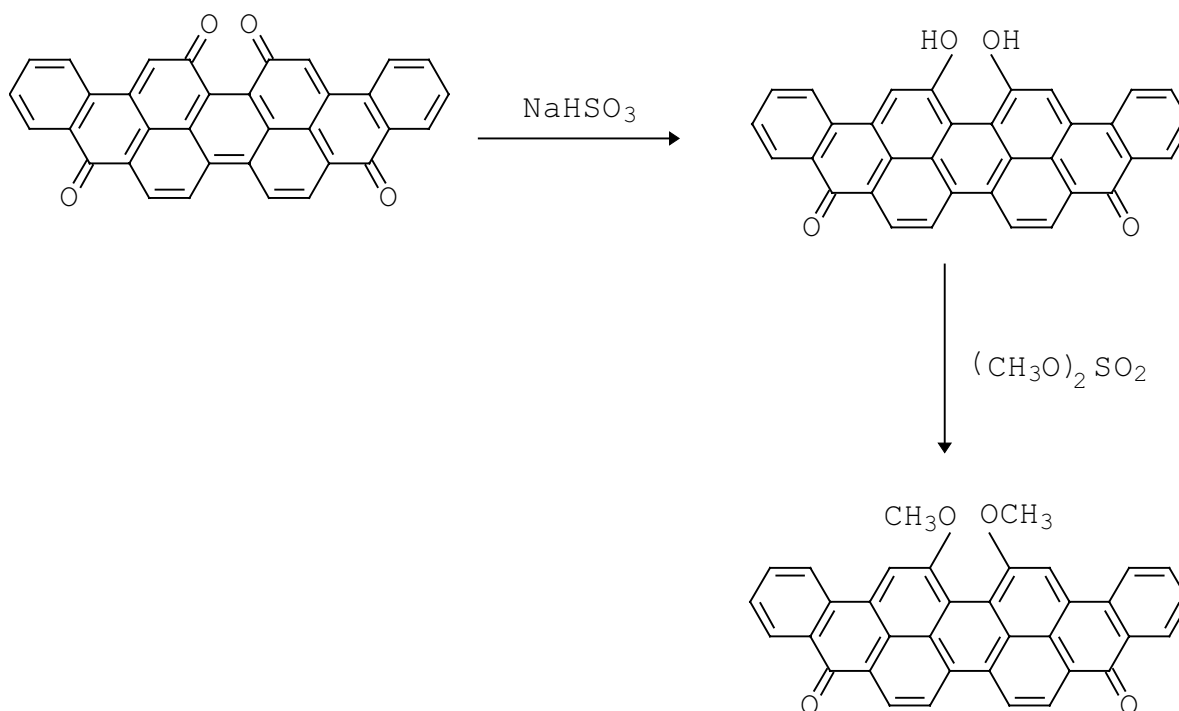


Obrázek 9-48. Příprava 4,4'-dibenzantrónylu

Pokračujeme-li v oxidačním tavení za vyšších teplot (180-225 °C), tak vzniká další cyklizační reakcí violantrón (C.I. Vat Blue 20) (9.21), kterému se také říká dibenzantrón.



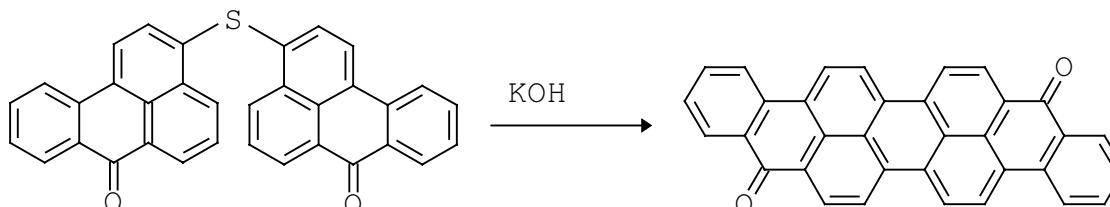
Provedeme-li naopak cyklizační reakci 4,4'-dibenzantrónylu za kyselých podmínek v přítomnosti silného oxidačního činidla, získáme violantrón-16,17-dichinon, který lze snadno redukovat na 16,17-dihydroxysloučeninu a následnou methylací se získá kypová zeleň (C.I. Vat Green 1) (obrázek 9-49).



Obrázek 9-49. Příprava Kypové zeleně 1

Černá kypová barviva se získají z nitrovaného violanthronu, kde pozice nitro skupin není známa.

Izomerní formou je isoviolanthron syntetizovaný z 3-chlorbenzanthronu, který se substituuje sulfidem a posléze alkalicky cyklizuje (obrázek 9-50).



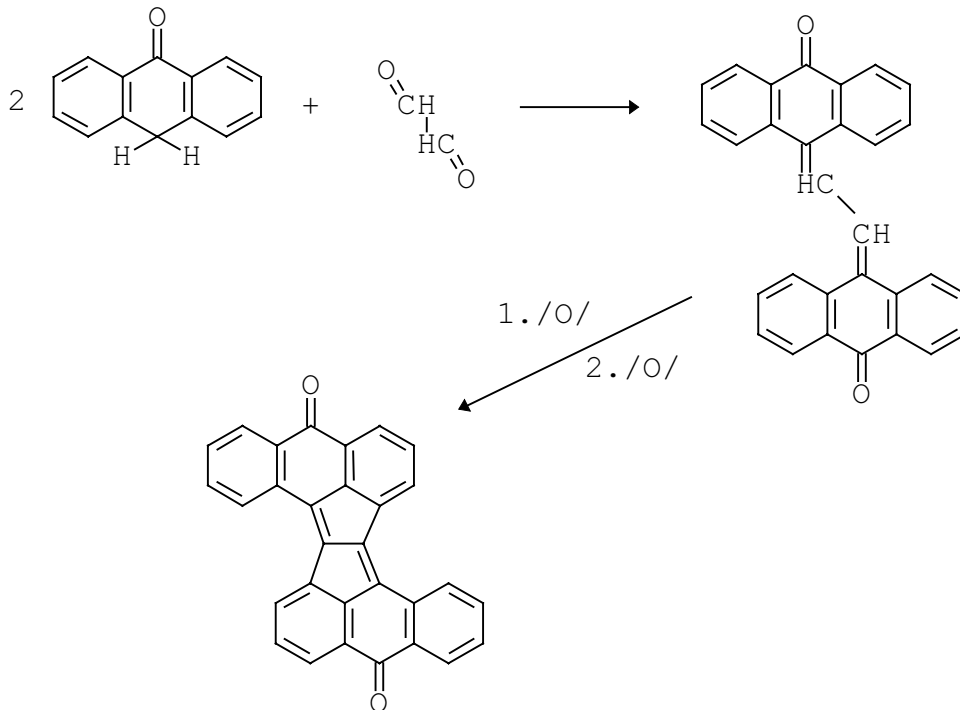
Obrázek 9-50. Příprava isoviolanthronu

Isoviolanthron sám o sobě se nepoužívá, používají se chlor a brom deriváty.

Je zajímavé, že porovnáme-li absorpční spektra violanthronu ($\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$) a 16,17-dimethoxyviolanthronu ($\lambda_{\text{max}} = 636 \text{ nm}$), vidíme bathochromní posun ve prospěch dimethoxy derivátu, ačkoli bychom očekávali vznikem neplanarity posun hypsochromní. Vysvětlení podali prof. Nepraš s Fabiánem jako repulzi volných elektronových párů kyslíku.

9.7.5 Acedianthron

Významný systém vzniká kondenzací dvou molekul anthronu s glyoxalem v kyselině octové za vzniku dianthroethanu, který dvakrát se opakující cyklizací (pomocí AlCl_3) a dehydrogenací dává acedianthron (obrázek 9-51).

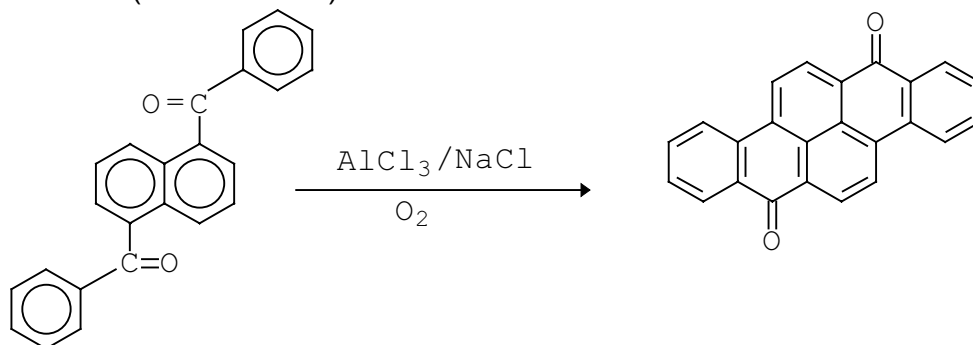


Obrázek 9-51. Příprava acedianthronu

Opět se jako kypová barviva používají dichlorderiváty.

9.7.6. Dibenzpyrenchinony

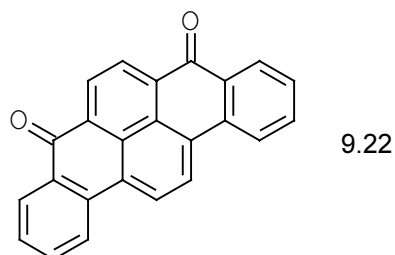
Poslední skupinou kypových barviv, která jsou syntetizována cyklizací v kombinaci s dehydrogenací, jsou barviva založená na 7,14-dibenzpyrenchinonech. Ačkoli se jedná o derivát anthrachinonu, je syntetizován z 1,5-dibenzoylnaftalenu a to Schollovou reakcí (obrázek 9-52).



Obrázek 9-52. Příprava 7,14-dibenzpyrenchinonu

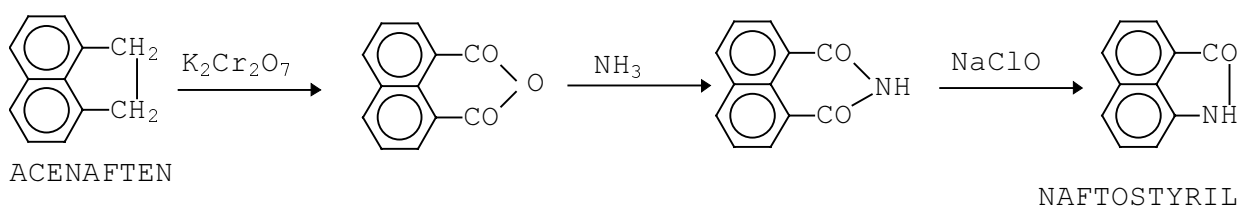
Dibromderivát je kypová oranž (C.I. Vat Orange 1).

Podobně z 1,4-dibenzoylnaftalenu vzniká isomer 5,8-dibenzpyrenchinon (9.22), který se již ale nepoužívá.



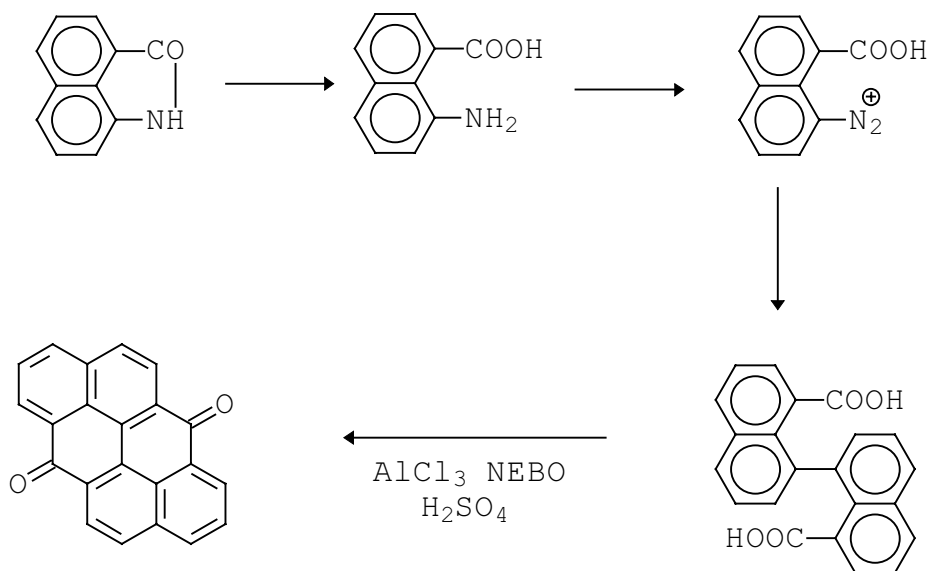
9.7.7 Anthanthrony

Dalším systémem formálně odvozeným od anthrachinonu je antanthron. Přípravuje se z derivátů naftalenu, přesněji acenaftenu, který se přeměňuje na naftostyryl (obrázek 9-53).



Obrázek 9-53. Syntéza naftostyrylu z acenaftenu

Naftostyryl je hydrolyzován, diazotován a dimerizován za vzniku dusíku a antanthronu (obrázek 9-54).

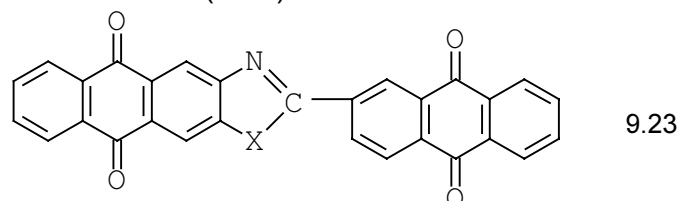


Obrázek 9-54. Syntéza antanthronu

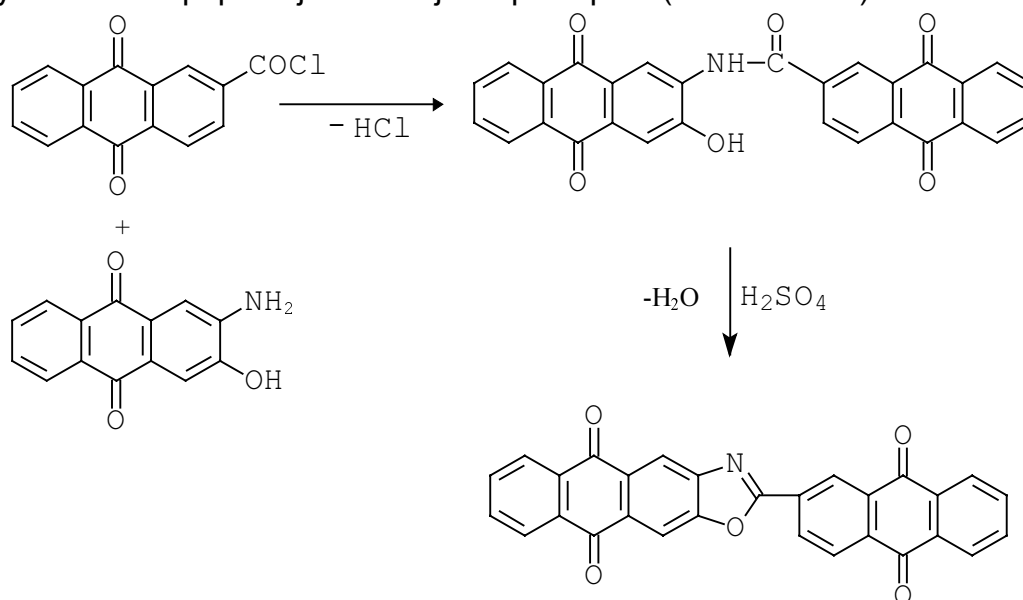
Dihalogenace (přímá) v pozicích 4 a 10 vede ke kvalitním oranžím a červením.

9.7.8. Anthrachinonyloxazoly a anthrachinonylthiazoly

Oxazolový nebo thiazolový heterocyklus kombinovaný se dvěma anthrachinony dává barviva základního skeletu (9.23).

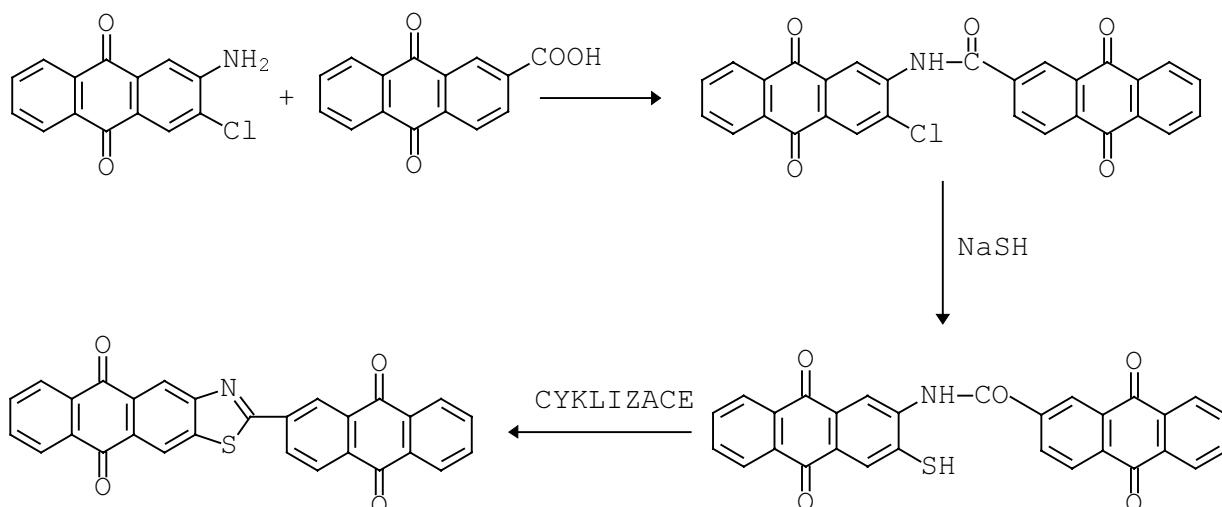


Deriváty oxazolu se připravují následujícím postupem (obrázek 9-55).



Obrázek 9-55. Syntéza derivátů oxazolu

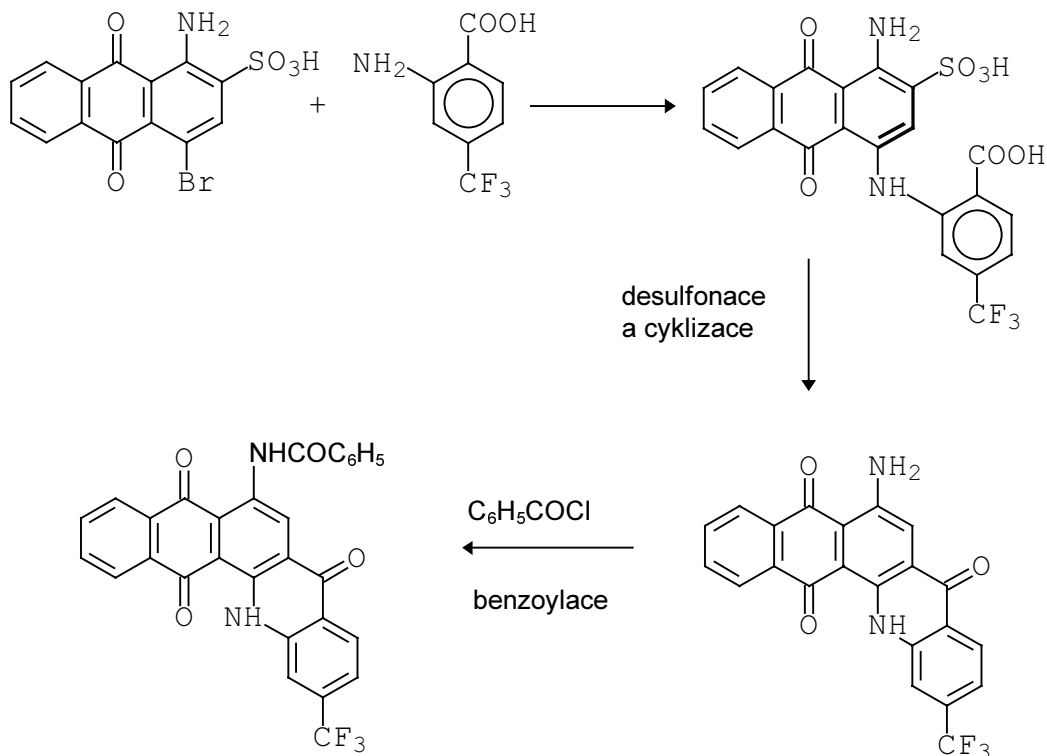
Deriváty thiazolu se připravují velmi podobně (obrázek 9-56).



Obrázek 9-56. Syntéza derivátů thiazolu

9.7.9 Anthrachinonakridony (ftaloylakridony)

3,4-Ftaloylakridony nejsou syntetizovány z akridonu, ale za kyselých podmínek ($\text{AlCl}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$) z 1-arylaminoanthrachinonů, které obsahují COOH skupinu buď v pozici 2 u anthrachinonového systému a nebo v o'-pozici arylaminového zbytku. Příkladem je syntéza kypové modře (C.I. Vat Blue 21) (obrázek 9-57).

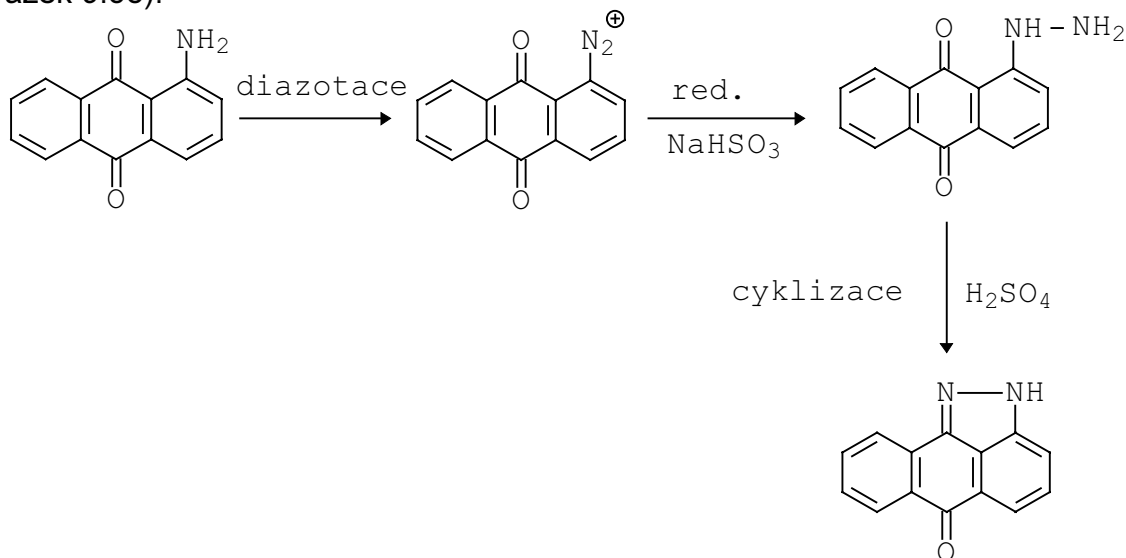


Obrázek 9-57. Syntéza Kypové modře 21

9.7.10 Heterocyklické analogy benzanthronu

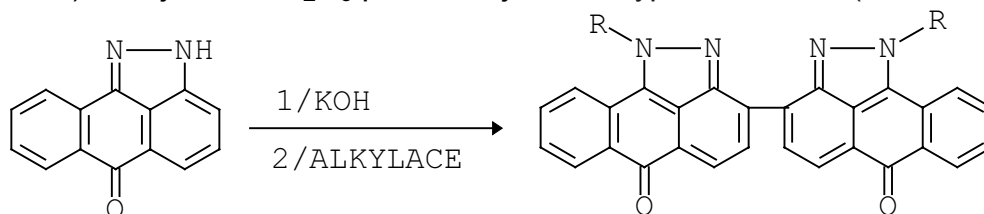
Heterocyklické analogy benzanthronu jsou barviva odvozená od **1,9-pyrazolanthronu a 1,9-anthrapyrimidinů**.

1,9-pyrazolanthron se získá z 1-aminoanthrachinonu následujícím postupem (obrázek 9.58).



Obrázek 9-58. Syntéza 1,9-pyrazolanthronu

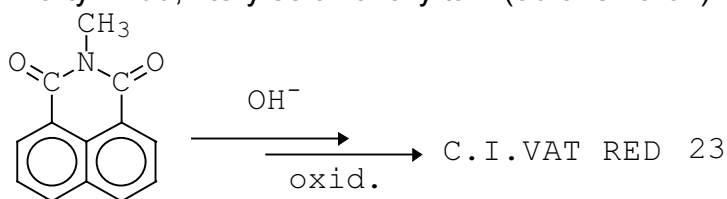
Podobně jako u benzanthronu, pyrazolanthron může být dimerizován a alkylován (obrázek 9-59), kde je-li R = C₂H₅ potom se jedná o kypovou červeně (C.I. Vat Red 13).



Obrázek 9-59. Syntéza Kypové červeně 13

1,9-Anthrapyrimidin se také připravuje z 1-aminoanthrachinonu a chloridu N,N-dimethylformamidu (obrázek 9-60).

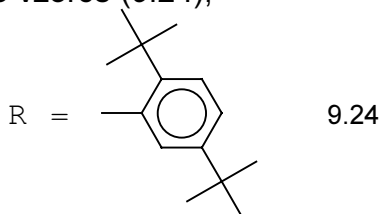
Nebo se vychází z naftylimidu, který se alkalicky taví (obrázek 9-62).



Obrázek 9-62. Syntéza kypové červeně 23 alkalickým tavením naftylimidu

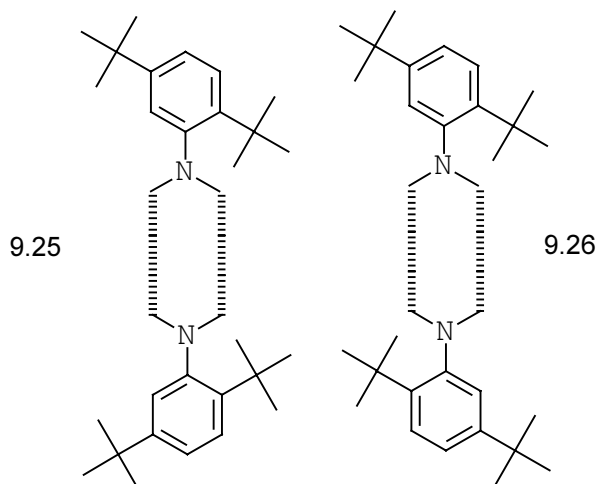
Uvedená barviva se v současnosti již jako barviva kypová nepoužívají. Zato se ale otevírá nová oblast jejich použití, protože se jedná o skvělé a velmi světlostálé luminofory. V budoucnosti se s nimi počítá při výrobě slunečních fluorescenčních kolektorů. Pro tyto účely je ale potřeba, aby byly dobře rozpustné v organických rozpouštědlech. Je velmi zajímavé, že dobré rozpustnosti se dosáhne, je-li R = cyklotetradecyl (15 g/l CHCl_3), zatímco je-li R = C_3 - C_{15} , potom je rozpustnost řádově 0.01 - 1 g/l.

Je-li R aryl následujícího vzorce (9.24),



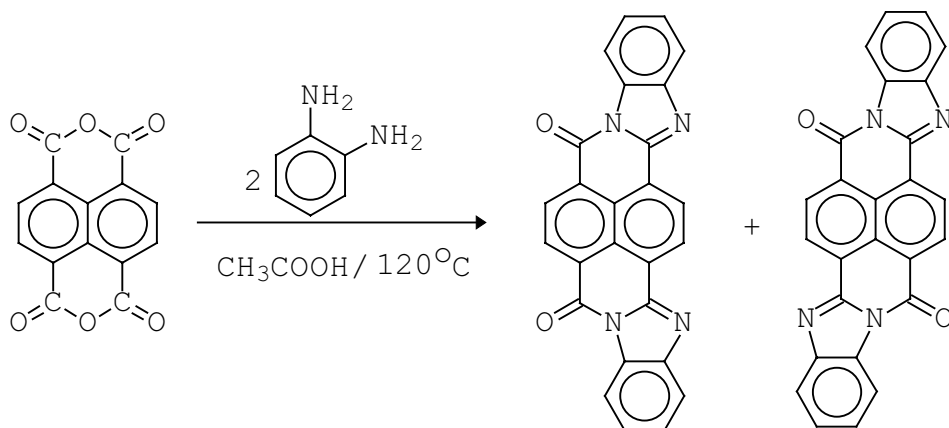
(2,4-ditercbutyl) fenyl

potom se také jedná o barvivo velmi dobře rozpustné v organických rozpouštědlech. Navíc lze v tomto případě připravit relativně snadno dva následující izomery (9.25, 9.26).



Oba izomery jsou stabilní při teplotách do 220°C (roztok v chinolinu). Z toho plyne, že rotační bariéra je větší než 180 kJ/mol. To má za následek, že jejich kvantový výtěžek fluorescence je 99%. Tato vlastnost je pak vedle výborné světlostálости rozhodující při použití v laserové technice (laserová barviva) a v již zmíněných slunečních kolektorech.

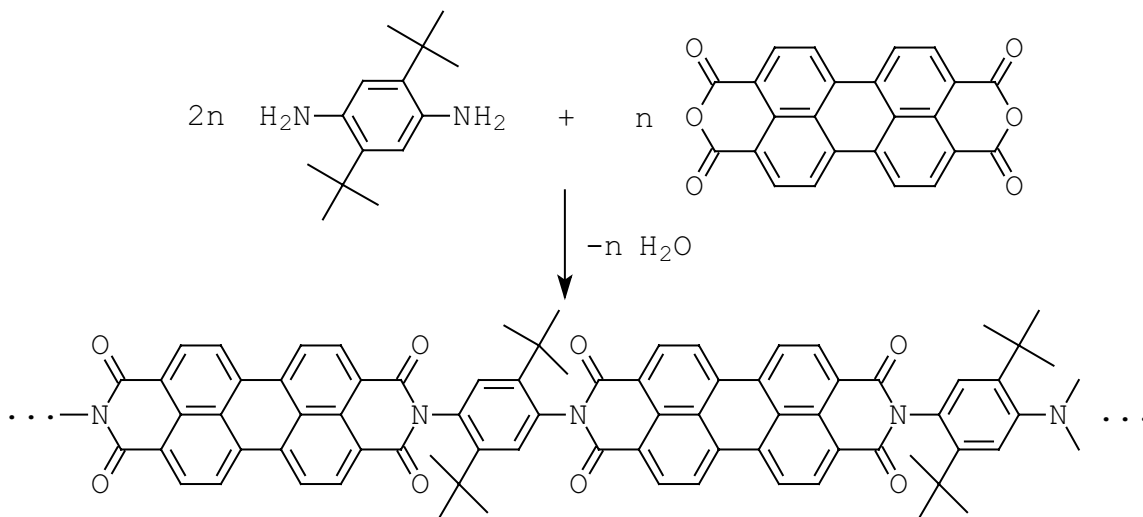
Analogická barviva jsou odvozena od 1,4,5,8-tetrakarboxyanhydridu naftalenu, kde reakcí s o-fenylendiaminem získáme dva různě barevné izomery (obrázek 9-63).



Obrázek 9-63. Syntéza izomerních diimidazolů

Závěrem této kapitoly uveďme pár řádek o dielektrických konstantách. U organických látek lze vysokou dielektrickou konstantu očekávat u molekul s nízkým dipolmomentem, které jsou ale snadno polarizovatelné, díky svému rozsáhlému π elektronovému systému. Obecně platí, že čím více π elektronů, tím je molekula snadněji polarizovatelná.

Kondenzujeme-li následující ditercbutylový derivát p-fenylendiaminu s anhydridem tetrakarboxylové kyseliny, dostaneme polykondenzát, který má dielektrickou konstantu 260 a má vlastnosti organického kovu (obrázek 9-64).



Obrázek 9-64. Příprava polykondenzátu s vlastnostmi organického kovu