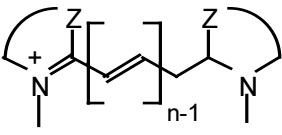
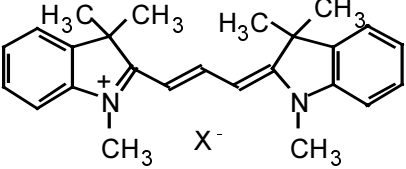
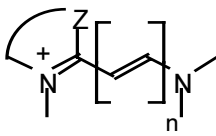
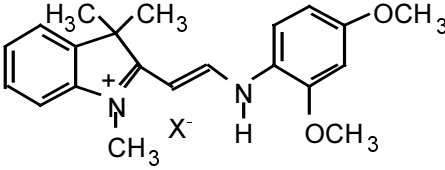
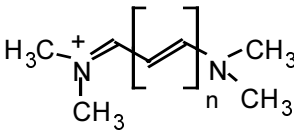
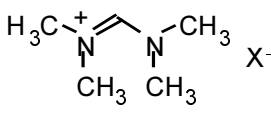
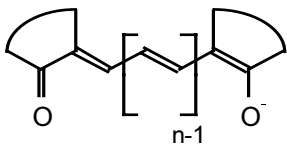
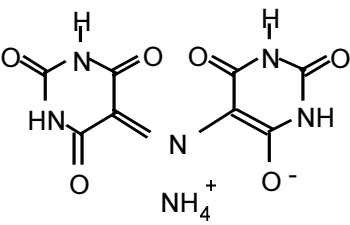


### 4.3 Polymethinová barviva

Všechna tato barviva jsou deriváty základní struktury, to jest mají na jednom konci methinového řetězce skupinu elektrondonorní (D) a na druhém konci elektronakceptorní (A). Díky této základní struktuře se obecně jedná o barviva velmi brilantní s vysokými absorpčními koeficienty.

Obsahují-li D a A dusík, pak se jedná o **barviva kationická** (to jest základní struktura - chromofor - nese kladný náboj, který je kompenzován nějakým anorganickým aniontem).

Jsou-li D a A kyslík, pak se jedná o tzv. oxonoly, což je jediná **skupina anionických methinových barviv**. Následující obrázek 4-3 ukazuje jednotlivé skupiny polymethinových barviv.

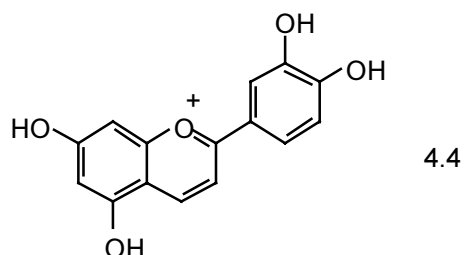
Skupina	Obecný vzorec	Příklad
Cyaniny		 Basic Red 12
Hemicyaniny		 Basic Yellow 11
Streptocyaniny		 Amidiniová sůl
Oxonoly		 Murexid

**Obrázek 4-3.** Strukturální rozdělení methinových barviv

**Cyaniny** rozeznáváme symetrické či asymetrické, to jest zda-li na koncích řetězce jsou identické heterocykly. Heterocyklickými skupinami mohou být thiazoly, pyroly, pyroliny, indoly, 1,2,3-trimethylindoliny, benzimidazo-thiazoly, -oxazoly, -selenazoly, tetrazoly, pyrimidiny, chinoliny a výše anelované N-heterocyklické systémy. Speciálním případem jsou barviva na bázi kvadrátové kyseliny, která jsou

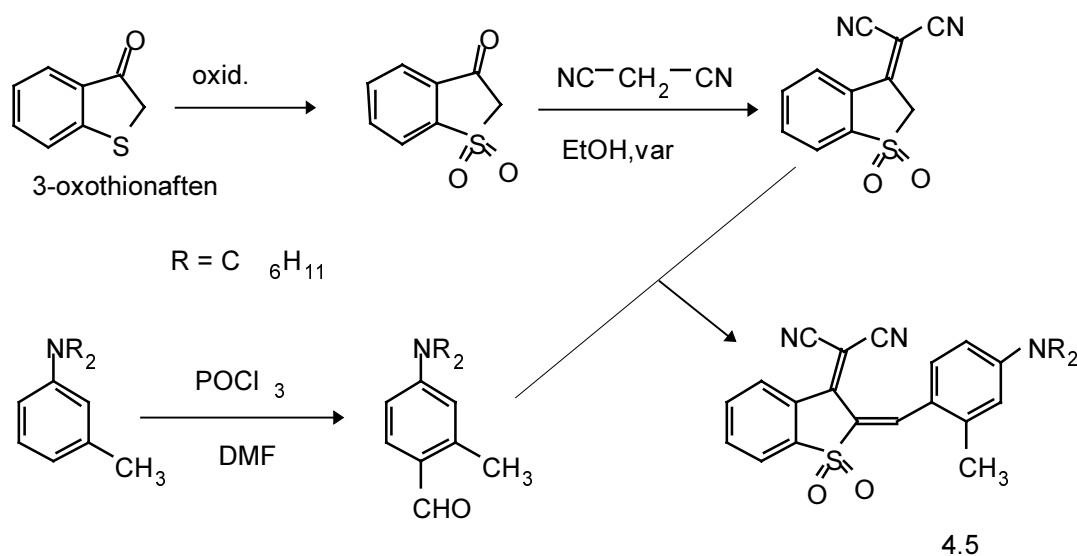
diskutována v kapitole pojednávající o barvivech pro optické disky. Většina cyaninových barviv vykazuje silný dichroismus, který je způsoben tyčinkovitým tvarem molekuly. Jelikož cyaninová barviva vynikají ostrými absorpčními maximy (a vysokými absorpčními koeficienty), tak se používají jako optické senzibilizátory AgBr emulzí v barevné fotografii (viz příslušná kapitola).

**Hemicyaniny** mohou mít dusík nahrazen kyslíkem, fosforem a dokonce i arsenem. Je zajímavé, že přírodní kationické barvivo (4.4) kyanidin (hemicyanin):



způsobuje modrou barvu chrpy (přenež řečeno kyanidin glukosid). Rovněž brilantní šarlatové odstíny pelargonii a růží jsou způsobeny deriváty této struktury. Tato skupina přírodních barviv se nazývá anthocyaniny a je odpovědná za většinu červených až modrých odstínů ovoce a květin.

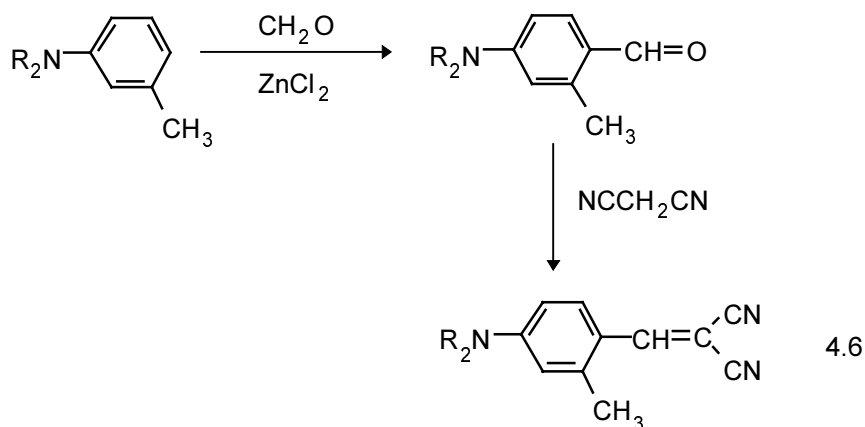
Na polymethinové struktuře jsou založeny v současnosti nové disperzní modře, kde jako příklad uvádíme Foron Brilliant Blue (**Disperse Blue 354**), která je samozřejmě elektricky neutrální (4.5). Syntéza vychází z polotovaru, používaného při výrobě thioindiga (Obrázek 4-4).



**Obrázek 4-4.** Syntéza disperzní modři 354

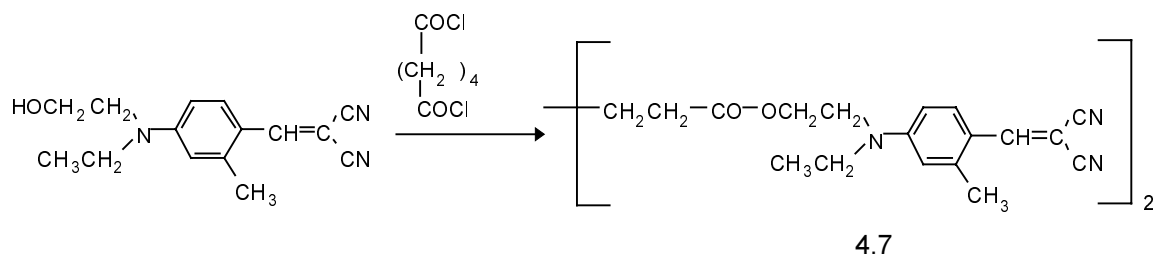
Výše uvedená disperzní modř je uváděna jako nejbrilantnější z používaných disperzních modří.

Tyto disperzní modře jsou svojí strukturou velmi podobné Styrylovým disperzním barvivům, což jsou žlutě určené pro barvení acetátových vláken. Jako příklad uvádíme Terasil Brilliant Yellow 6G (**Disperse Yellow 99**), která je žlutá proto (v porovnání s výše uvedenou modří), že má menší system dvojných vazeb (4.6). Její syntéza vychází z N,N-disubstituovaného toluidinu (obrázek 4-5).



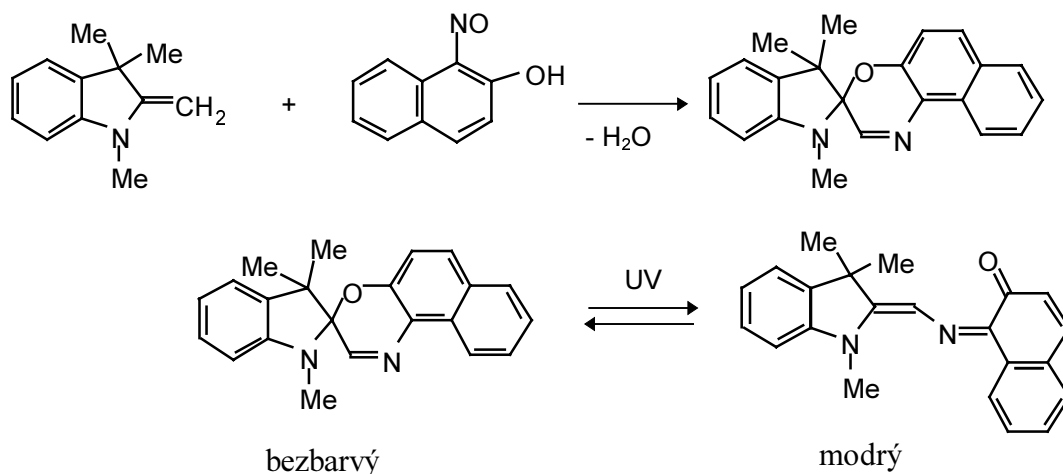
**Obrázek 4-5.** Syntéza styrylových žlutí

Jelikož ale výše uvedené žlutě nejsou za vysokých teplot dostatečně stabilní, nepoužívají se pro barvení polyesterových vláken. Nicméně zdvojením molekulové struktury styrylových barviv (obrázek 4-6) získáme barviva (v tomto případě **Disperse Yellow 99**) dostatečných sublimačních stálostí (4.7).



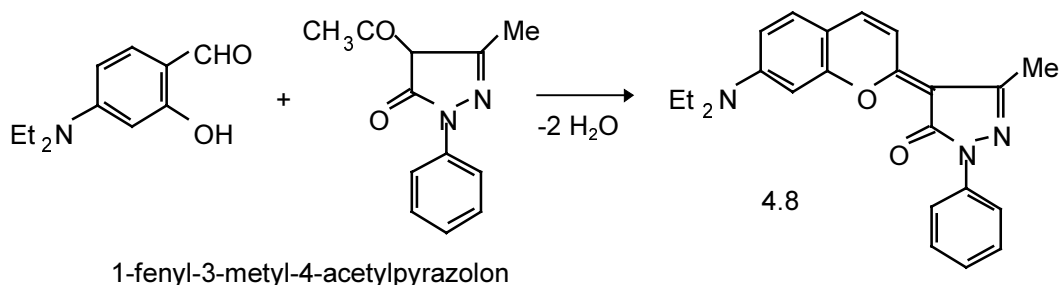
**Obrázek 4-6.** Syntéza zdvojených styrylových žlutí

Na bázi methinových struktur jsou rovněž založeny fotochromní sloučeniny, určené např. pro ochranu zraku (sluneční brýle), optická záznamová zařízení, případně pro uložení solární energie. Asi nejznámější jsou **merocyaniny**, jejichž syntéza vychází z Fischerovy báze a např. 1-nitroso-2-naftolu (obrázek 4-7).



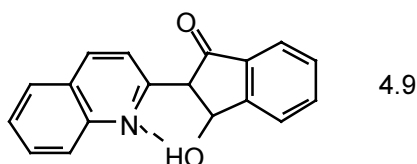
**Obrázek 4-7.** Syntéza fotochromního merocyaninu

Mnohé z methinových barviv jsou fluoreskující. Jejich fluorescence závisí na rozpuštědle. Příkladem jsou kumariny, kde bezbarvé kumariny se používají jako opticky zjasňující prostředky (viz. příslušná kapitola). Příkladem kumarinového disperzního barviva je disperzní červeň (4.8), jejíž syntéza je na obrázku 4-8.

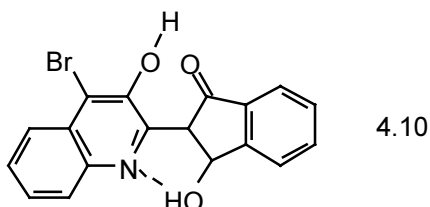


**Obrázek 4-8.** Příprava kumarinové disperzní červeně

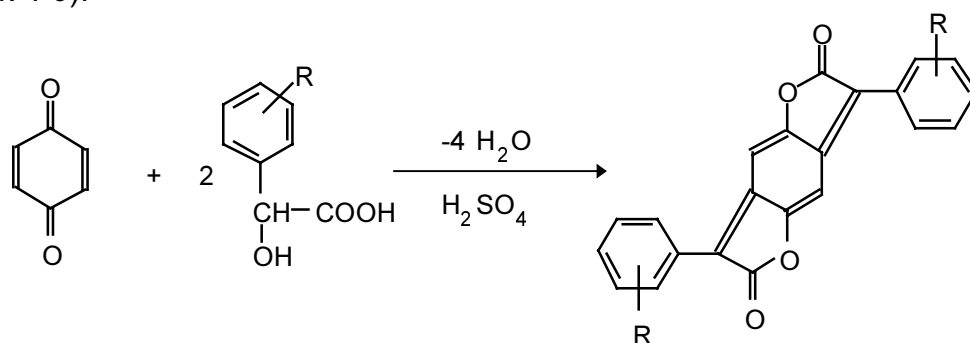
Malou a starou skupinou methinových barviv jsou chinofthalony. Asi nejznámějším barvivem této skupiny je disperzní žluť (**Disperse Yellow 54**), používaná pro trichromatické barvení polyesterových vláken (4.9).



Světlostabilitu můžeme u těchto barviv zvýšit zavedením OH skupiny do pozice 3, což je patrně způsobeno vznikem další intramolekulární H-vazby. Příkladem je disperzní žluť (**Disperse Yellow 64**), která má navíc v molekule atom bromu v pozici 4 (4.10).



Úplně novou a nadějnou skupinou disperzních methinových barviv jsou **benzodifuranony**, které pokrývají žluté až červené odstíny. Jejich příprava je založena na kondenzaci benzochinonů s kyselinou mandlovou či jejími deriváty (obrázek 4-9).

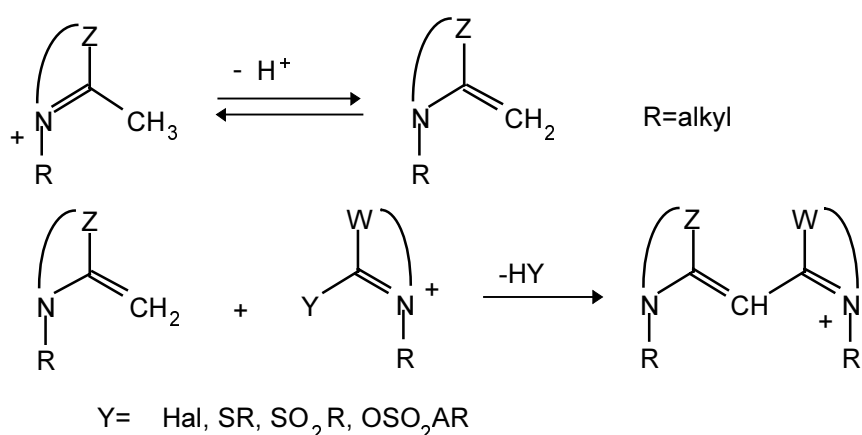


**Obrázek 4-9.** Syntéza benzodifuranonových barviv

Odstín benzodifuranonu závisí na substituentu R na fenylovém jádře. Je-li nesubstituován (R = H), potom se jedná o velmi brilantní žlut s vysokými absorpčními koeficienty. Je-li R alkoxy (R = OCH<sub>3</sub>, apod.) skupina v para poloze vůči napojení na základní skelet, potom se jedná o brilantní červeň. Dokonce lze připravit i modř (R = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Problém je ale v tom, že tato modř je již za vyšších teplot nestálá.

#### 4.4 Metody syntézy polymethinových barviv

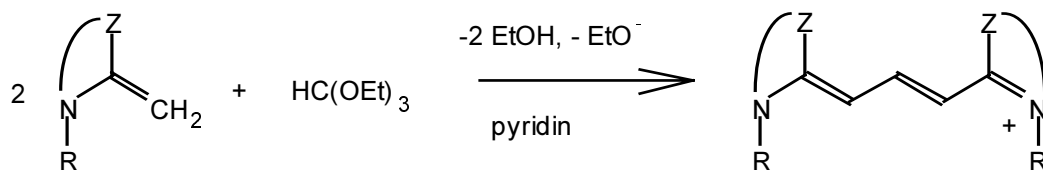
Přípravu monomethinových barviv lze posat následujícím schéma (obrázek 4-10). Vychází se z dusíkatého heterocyklu majícího aktivní methyl, resp. methylenovou skupinu ( $\alpha$ -poloha nebo  $\gamma$ -poloha vůči kvarternímu dusíku) a heterocyklu obsahujícího snadno odstupující nukleofilní skupinu.



**Obrázek 4-10.** Syntéza monomethinových barviv

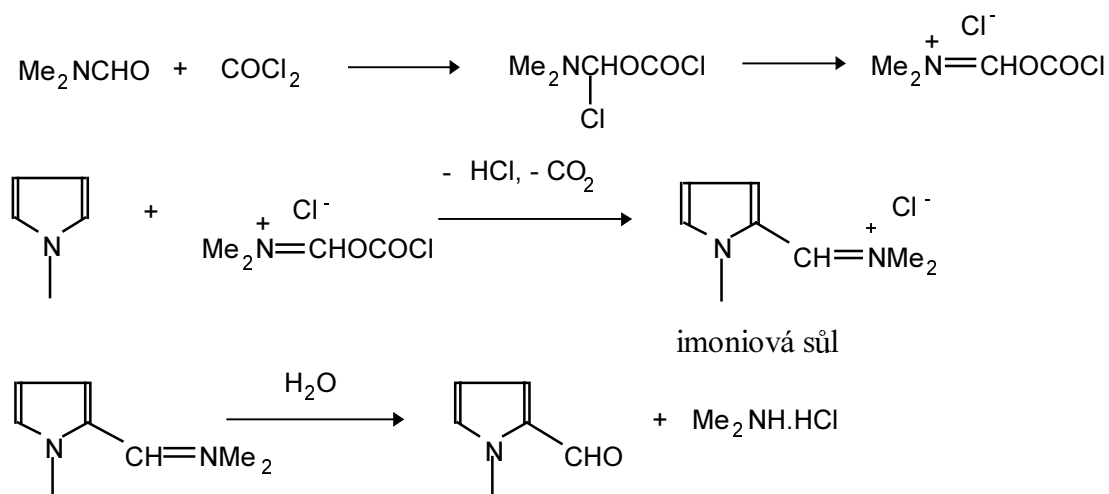
V obrázku 4-10 oblouky představují příslušné heterocykly.

V případě, že chceme připravit barvivo se třemi methinovými skupinami, použijeme standardní metodu přípravy, kdy necháme reagovat dva ekvivalenty heterocyklické sloučeniny s orthomravenčanem ethylnatým (obrázek 4-11).



**Obrázek 4-11.** Příprava trimethinových barviv

U těchto syntéz se na chvíli ještě zastavme. Podobně jako u přípravy azobarviv je klíčovým stupněm syntéza diazoniové sloučeniny, u polymethinových barviv je to syntéza aldehydické skupiny. Jednou z používaných metod je **Vilsmeierova-Haackova reakce**, kde z dimethylformamidu a POCl<sub>3</sub>, nebo COCl<sub>2</sub>, nebo SOCl<sub>2</sub> vzniká formylační činidlo, které reaguje s aktivovanými aromatickými sloučeninami (elektronodonnými skupinami) za vzniku imoniové sole, která hydrolyzou poskytne příslušný aldehyd (obrázek 4-12).



**Obrázek 4-12.** Vilsmeierova-Haackova reakce (zavedení aldehydické skupiny do N-alkylovaného pyrrolu)

<sup>1</sup> Ullmanns Ecyklopädie der technischen Chemie, 4th. Ed., Verlag Chemie, Weinheim, Band 23, p. 633, 1983.

<sup>2</sup> Zollinger H., Color Chemistry, 2nd. Ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, p. 56, 1991.