

Antrakinonske i azo boje

Pahović, Franko

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:839198>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-17**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Franko Pahović

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Antrakinonske i azo boje

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za organsku kemiju

Mentor rada: doc. dr. sc. Nikola Cindro

Zagreb, 2021.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

9. kolovoza 2021.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

28. rujna 2021.

Mentor rada: doc. dr. sc. Nikola Cindro

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	2
2.1. Pregled poznatijih antrakinonskih i azo boja.....	2
2.1.1. Alizarin.....	2
2.1.2. Metiloranž.....	5
2.2. Sinteza antrakinonskih i azo boja.....	9
2.2.1. Sinteza azo boja	9
2.2.1.1. Diazotizacija.....	9
2.2.1.2. Azo sprežanje.....	12
2.2.2. Sinteza antrakinonskih boja	14
2.3. Izomerija.....	20
2.3.1. Cis-trans izomerija azo boja	20
2.3.2. Tautomerija.....	22
2.3.2.1. Azo-hidrazon tautomerija azo boja	22
2.3.2.2. Tautomerija antrakinonskih boja	24
2.4. Fizikalni uzroci obojenja	25
2.5. Zaključak	27
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XXVIII

§ Sažetak

Antrakinonske i azo boje dvije su najvažnije klase organskih boja. Najviše se koriste u tekstilnoj industriji za bojanje vlakana različitih materijala, no svoju primjenu nalaze čak i u nekim prehrambenim bojama. Dok neke antrakinonske boje nalazimo u prirodi, azo boje su isključivo sintetskog porijekla. Sredinom 19. stoljeća počela je proizvodnja sintetskih organskih boja te su kao takve potpuno zamijenile organske boje dobivene iz prirodnih izvora, primjerice biljaka. Iako postoji više načina dobivanja azo boja, najviše se koristi reakcija sprežanja diazonijeve soli s aromatskim spojem koji kao supstituent ima vezanu elektron donirajuću skupinu (aktivirajuća skupina). Sinteza antrakinonskih boja uključuje dobivanje antrakinonskog skeleta te uvođenje raznih supstituenata na antrakinon supstitucijskim reakcijama. Antrakinonske i azo boje visoko su konjugirani spojevi te je upravo to svojstvo ključno za njihovu obojanost.

§ 1. UVOD

Sve do polovine 19. stoljeća organske su boje potjecale gotovo isključivo iz prirodnih izvora. Većina ih je bila dobivena iz biljaka, a ostale iz insekata i mekušaca. Kroz tisuće godina korištenja boja dobivenih iz prirodnih izvora, tek nekoliko se pokazalo dobrima za praktičnu uporabu, što ukazuje na nestabilnost prirodnih organskih boja. Jedina boja dobivena sintetskim putem u to vrijeme bila je pikrinska kiselina (2,4,6-trinitrofenol) koju je Peter Woulfe 1771. godine sintetizirao nitriranjem indigo boje.

Razvoju dobivanja boja sintetskim putem doprinijelo je i otkriće mauveina, također poznatog i pod nazivom anilin ljubičasto kao jedne od prvih sintetskih boja. Mauvein je sintetizirao William Henry Perkin 1856. godine sasvim slučajno u nadi da će oksidacijom anilina dobiti kinin kao lijek za malariju. To je bila prva organska boja koja je ušla u masovnu industrijsku proizvodnju.

Najznačajnije otkriće nakon mauveina nedvojbeno je otkriće azo boja koje su do današnjeg dana zadržale status najbitnije klase organskih boja. Njemački kemičar Peter Greiss je 1858. godine otkrio da se tretiranjem aromatskog amina nitritnom kiselinom dobiva nestabilna diazonijeva sol koja reakcijom s određenim aromatskim spojevima daje izrazito obojane produkte. Nakon azo boja druge po važnosti su antrakinonske boje kao derivati 9,10-antrakinona. Antrakinonske boje za razliku od azo boja mogu biti i prirodnog podrijetla kao primjerice alizarin koji se dobivao iz biljke *Rubia tinctorum*.

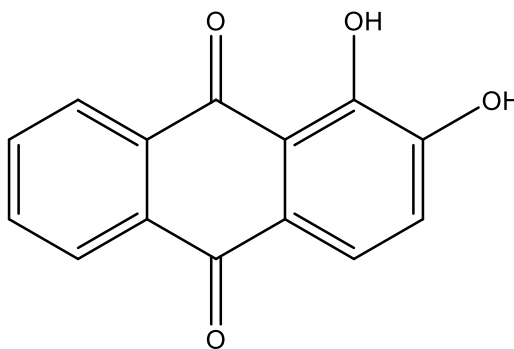
Povezanost strukture i boje kod organskih spojeva prvi su uvidjeli Graebe i Liebermann 1868. godine kada su uočili da organske boje bivaju obezbojene nakon što se reduciraju te su predložili da je boja posljedica nezasićenosti.^{1, 2}

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Pregled poznatijih antrakinonskih i azo boja

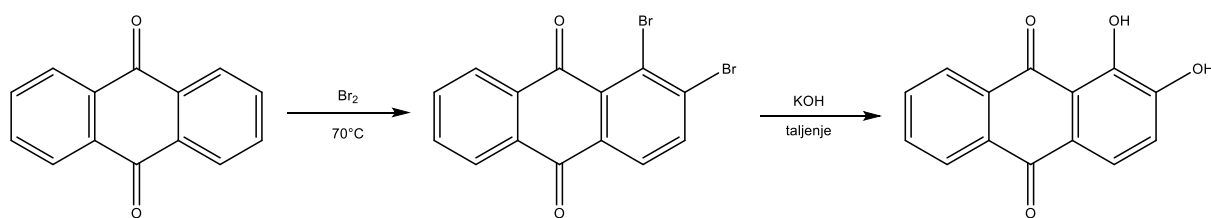
2.1.1. Alizarin

Alizarin ili 1,2-dihidroksiantrakinon (Slika 1.) je 1869. godine postala prva prirodna boja dobivena sintetskim putem. Prije tog otkrića alizarin se dobivao izolacijom iz biljke *Rubia tinctorum* te kao takav bio je vrlo skup zbog velike količine korijena biljke potrebnog za proizvodnju. Alizarin pripada skupini antrakinonskih boja koje su svoju upotrebu tijekom povijesti najčešće pronalazile u bojanju pamuka, vune i svile.

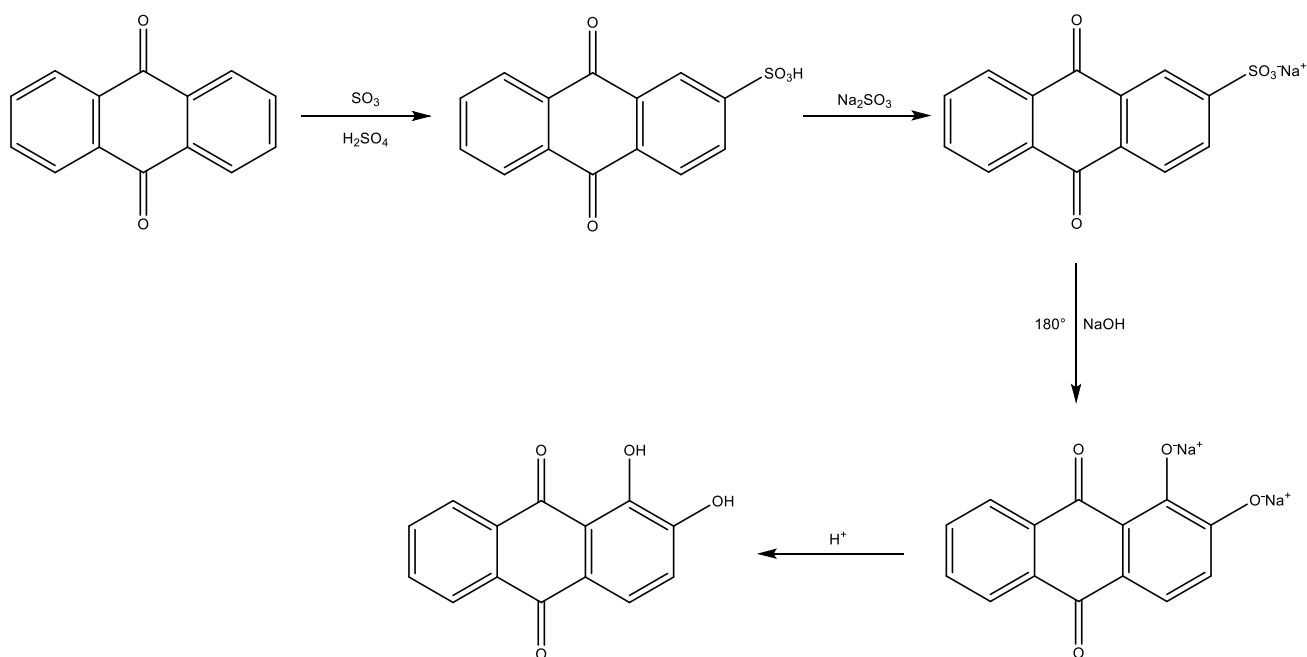


Slika 1. Struktura alizarina

Postoji nekoliko načina dobivanja alizarina, a jedan od njih (Slika 2.) uključuje bromiranje antrakinona pri 70°C uz dobivanje 1,2-dibromoantrakinona kao međuprodukta koji se zatim tali s kalijevim hidroksidom pri čemu nastaju alizarin i kalijev bromid. Alizarin se može dobiti i sulfoniranjem antrakinona pri čemu nastaje 2-antrakinonsulfonska kiselina. Tretiranje nastale kiseline natrijevim sulfitom daje natrijev 2-antrakinonsulfonat. Reakcijom nastale natrijeve soli s natrijevim hidroksidom pri 180°C nastaje natrijev alizarat koji zakiseljavanjem reakcijske smjese daje konačni produkt alizarin. Drugi način priprave prikazan je na (Slici 3).³

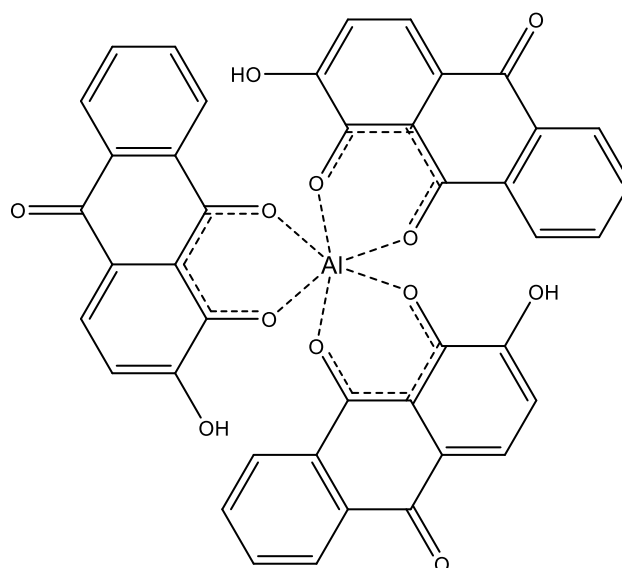


Slika 2. Dobivanje alizarina preko bromiranog antrakinona. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora [2]



Slika 3. Dobivanje alizarina preko sulfoniranog antrakinona. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora [2]

Alizarin te njegovi derivati pronalaze svoju primjenu u kvantitativnom određivanju metalnih iona. Jedna od najboljih kvantitativnih metoda određivanja aluminija u vodenoj otopini je upravo njegova reakcija s alizarinom. Molekule alizarina tvore šesteročlane kelatne prstenove s aluminijevim ionima, a nastali kompleks je tamnoljubičaste boje. Alizarin može detektirati čak i iznimno malu količinu aluminija u otopini te se često iz tog razloga radi slijepa proba. Za dodatnu provjeru, u tamnoljubičastu otopinu dodaje se octena kiselina te najprije nastaje svijetloružičasta otopina, a potom taloži crveni talog alizarina. Na Slici 4. prikazan je kompleks aluminija i alizarina.⁴

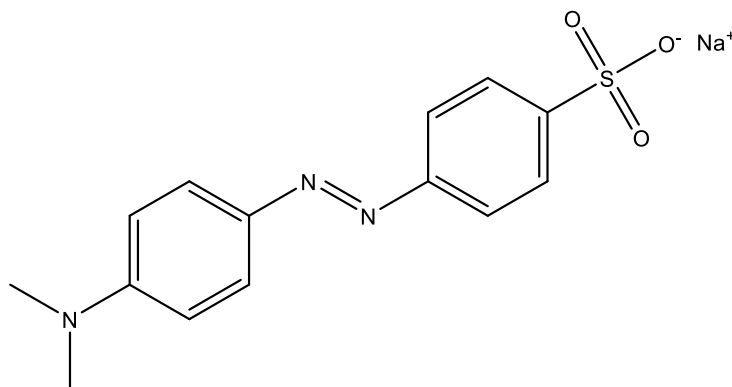


Slika 4. Kompleksni spoj aluminija i alizarina. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora [4].

Danas se alizarin najviše koristi kao agens za bojanje u biološkim istraživanjima. Takvu ulogu pronalazi zbog svojstva alizarina da se veže na slobodne kalcijeve ione te neke njegove spojeve i daje crveno ili svijetloljubičasto obojenje. Proces bojanja kalcija alizarinom najučinkovitiji je u kiselim uvjetima pri $\text{pH} = 4$. Za bolju vizualizaciju obojanih tkiva alizarinom koristi se fluorescentna svjetiljka koja emitira svjetlost valne duljine od 440-460 nm.

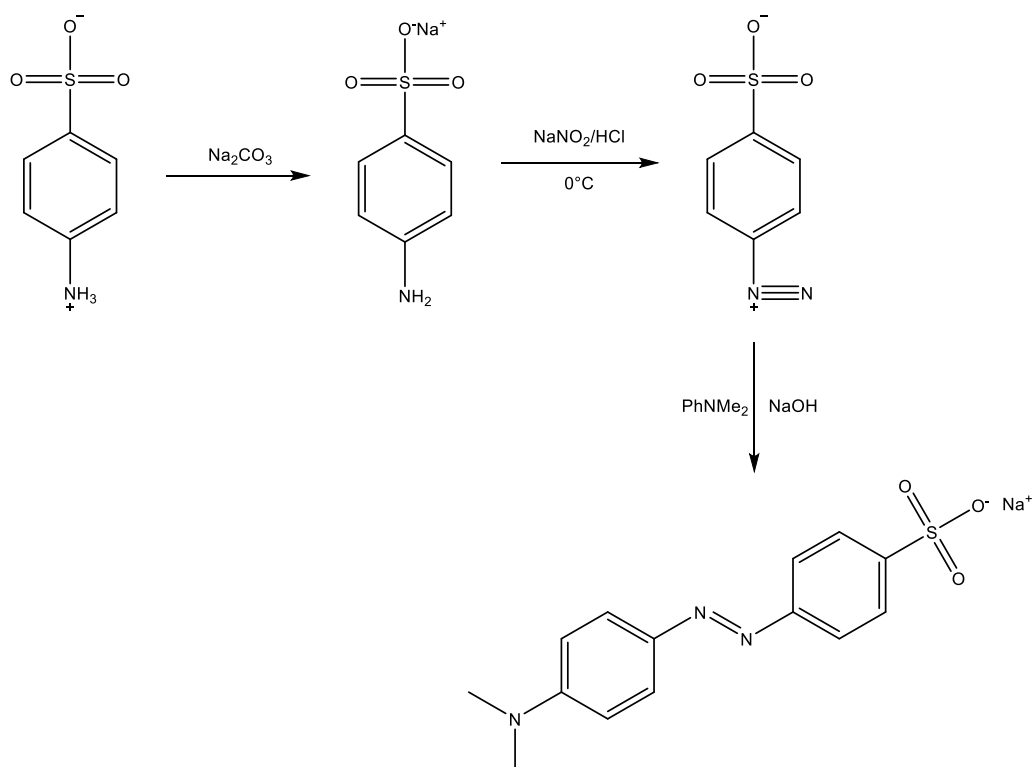
2.1.2. Metiloranž

Metiloranž ili natrijev 4-[(N,N-dimetilamino)fenilazo]benzensulfonat (Slika 5.) jedan je od najpoznatijih te najčešće korištenih indikatora općenito u okviru analitičke kemije te pripada skupini azo boja.



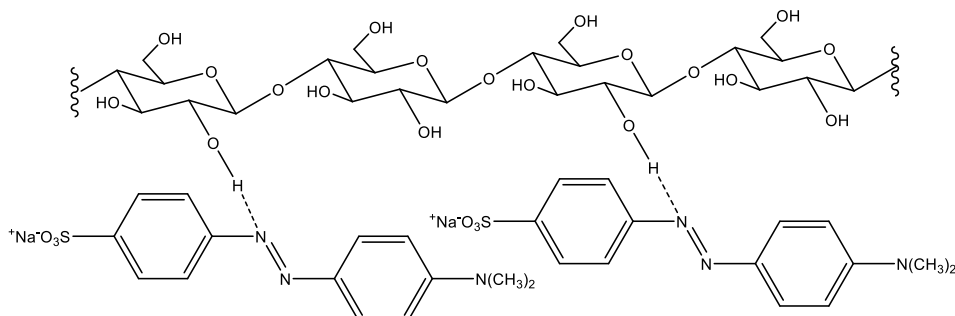
Slika 5. Struktura metiloranža

Metiloranž se dobiva reakcijom azo sprezanja diazonijeve soli sulfanilne kiseline s N,N-dimetilanilinom. U prvom koraku sinteze sulfanilna kiselina otopi se u otopini natrijeva karbonata da bi se protonirana amino skupina prevela u deprotonirani oblik. Takav deprotonirani oblik amino skupine reagira s otopinom natrijeva nitrita uz koncentriranu klorovodičnu kiselinu pri sniženoj temperaturi te kao međuprodukt nastaje diazonijeve sol iz koje sprezanjem s N,N-dimetilaminom nastaje metiloranž. Kako bi se dobivena boja prevela u sol, metiloranž se otapa u otopini natrijevog hidroksida. Na Slici 6. prikazan je sintetski put dobivanja metiloranža.⁵



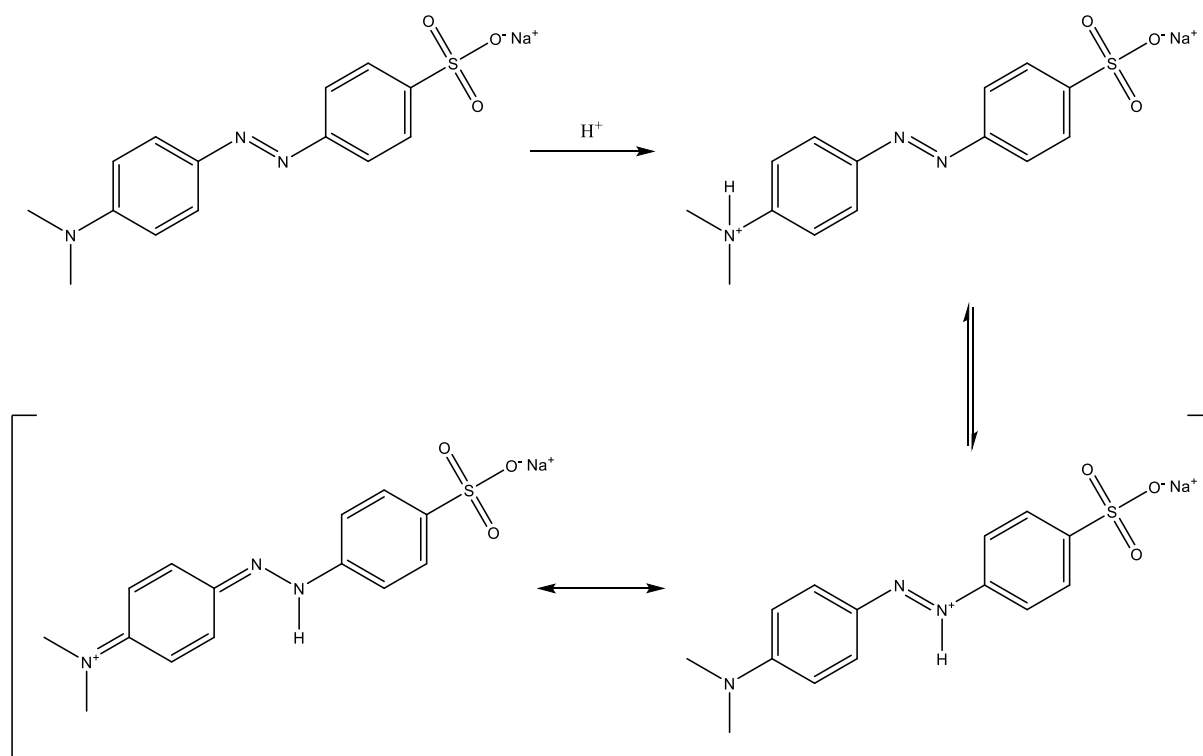
Slika 6. Shematski prikaz sinteze metiloranža. Preuzeto i prilagođeno iz literarnog izvora [5].

Većina sintetskih organskih boja koje svoju primjenu pronalaze u bojanju tekstila spadaju u skupinu azo boja. Bojanje pamuka temelji na ostvarivanju intermolekulskih vodikovih veza između hidroksilnih skupina celuloze i dušika u azo vezi odgovarajuće azo boje. Metiloranž se zbog svoje toksičnosti ne koristi u bojanju celuloznih vlakana, no na njegovom primjeru je prikazano povezivanje boje i celuloze na Slici 7.



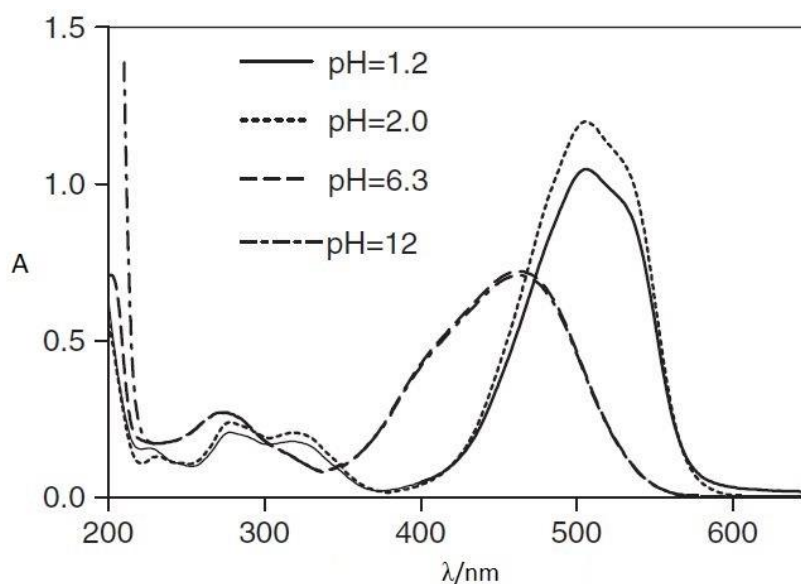
Slika 7. Prikaz vezanja metiloranža na celulozu. Preuzeto i prilagođeno iz literarnog izvora [5].

Metiloranž je indikator koji se često koristi u kiselo-baznim titracijama zbog lako uočljive promjene obojenja pri različitim vrijednostima pH. U lužnatom, neutralnom i blago kiselom mediju otopina metiloranža daje žuto obojenje koje je postojano pri pH višim od 4,4. Zakiseljavanjem otopina poprima narančasto obojenje koje je postojano u pH intervalu od 3,1 do 4,4 te zatim prelazi u crveno pri nižoj pH vrijednosti od 3,1. Promjena obojenja otopina metiloranža objašnjena je postojanjem protoniranog oblika molekula u kiselom mediju ($\text{pH} < 3,1$) te deprotoniranog oblika u blago kiselom, neutralnom i lužnatom mediju ($\text{pH} > 4,4$). Oblici molekule metiloranža u vodenim otopinama prikazani su na Slici 8.



Slika 8. Oblici molekule metiloranža u kiselom mediju. . Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora [5].

Analizom apsorpcijskog spektra vodenih otopina metiloranža pri različitim pH vrijednostima vidljivo je postojanje protoniranog te deprotoniranog oblika metiloranža (Slika 9.). Metiloranž može biti protoniran na dušikovom atomu azo skupine i na dušikovom atomu amino skupine, a kad je protoniran na dušikovom atomu azo veze, primjećena su dva tautomerna oblika. Vodene otopine metiloranža pH vrijednosti 6,3 i 12 imaju apsorpcijski maksimum pri 463 nm što upućuje na $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronski prijelaz azo skupine. ApSORpcija u tom području daje otopini karakteristično žuto obojenje. Pri pH 1,2 i 2,0 vodene otopine metiloranža pokazuju maksimum apSORpcije od 506 nm što odgovara protoniranom obliku molekule koji daje crveno obojenje.⁶

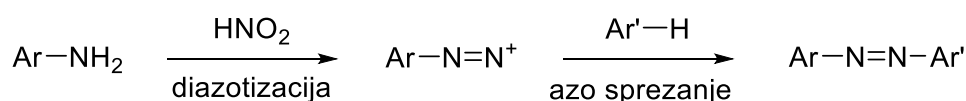


Slika 9. UV-Vis apsorpcijski spektar vodenih otopina metiloranža. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora [6].

2.2. Sinteza antrakinonskih i azo boja

2.2.1. Sinteza azo boja

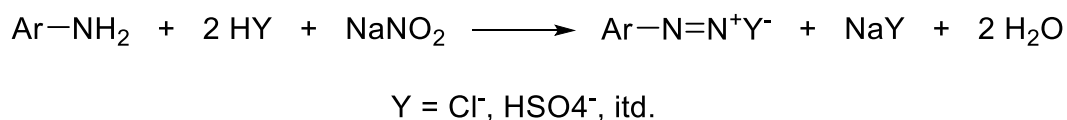
Iako su trenutno poznati mnogobrojni sintetski putevi kojima se mogu dobiti azo boje, na industrijskoj razini najčešće se primjenjuje reakcija u dva koraka (Slika 10.). Prvi korak je diazotizacija koji uključuje tretiranje primarnog aromatskog amina natrijevim nitritom u uvjetima kontroliranog pH i relativno niske temperature te kao produkt nastaje diazonijeva sol. Drugi korak naziva se azo sprežanje u kojem nestabilna diazonijeva sol reagira sa spojem koji može biti primjerice primarni aromatski amin, fenol, naftol, itd.¹



Slika 10. Pojednostavljeni prikaz sinteze azo boje. Preuzeto i prilagođeno iz literarnog izvora [1]

2.2.1.1. Diazotizacija

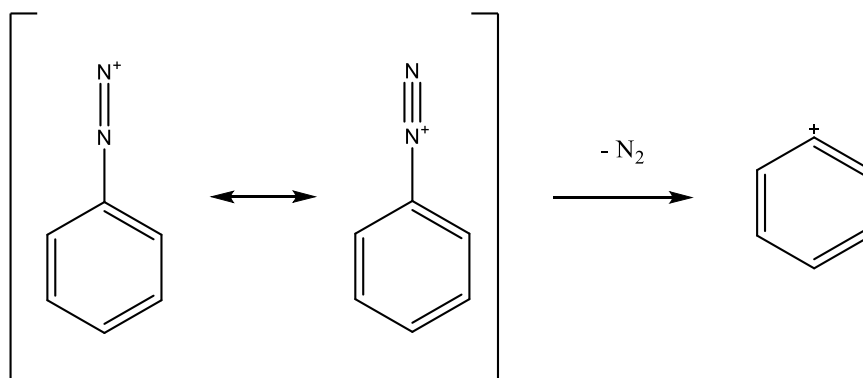
Diazotizacija uključuje tretiranje primarnog aromatskog amina (ArNH_2) nitritnom kiselinom te kao produkt nastaje diazonijeva sol ($\text{ArN}_2^+\text{Cl}^-$). Ovaj korak iznimno je osjetljiv iz razloga što je nitritna kiselina relativno nestabilan spoj koji se raspada na dušikove okside. Nitritna kiselina generira se *in situ* reakcijom natrijevog nitrita i mineralne kiseline, primjerice klorovodične kiseline. Sumarna reakcija diazotizacije prikazana je na (Slici 11).^{7,8}



Slika 11. Pojednostavljeni prikaz nastanka diazonijeve soli.

Postoji nekoliko razloga zbog kojih se u sintezi diazonijeve soli koriste kiseli uvjeti. Jedan od razloga je taj što izrazito kiseli uvjeti potiču nastajanje reaktivnih nitrozirajućih vrsta bez kojih diazotizacija nije moguća. Drugi praktičan razlog je taj da se prevede netopljivi aromatski amin u topljivi protonirani oblik.

Reakcija diazotizacije se uobičajeno provodi u temperaturnom intervalu od 0-5°C iz razloga što je diazonijeva sol izrazito termički nestabilan spoj. Povišenjem temperature diazonijev se kation, iako je stabiliziran rezonacijom, raspada se na dušik i na nestabilni fenilni kation koji može reagirati s mnogim spojevima. Na Slici 12. prikazana je shema raspada diazonijevog kationa.^{1,9}



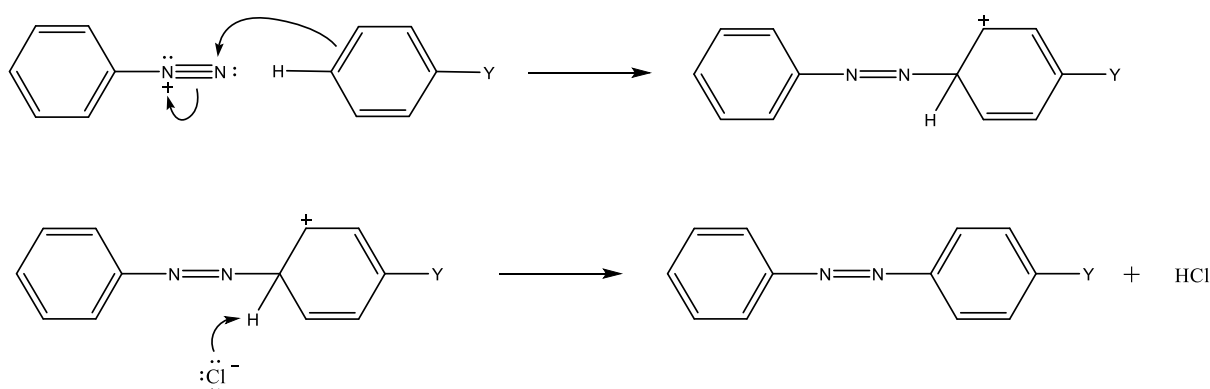
Slika 12. Prikaz raspada diazonijevog kationa. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora [1]

Zbog svoje potencijalne eksplozivnosti u čvrstom stanju ukoliko ih se pokuša izolirati, diazonijeve se soli odmah nakon njihove pripreve u otopini koriste za sintezu azo boja. Detaljan mehanizam nastanka diazonijeve soli prikazan je na Slici 13.

Prvi korak mehanizma nastanka diazonijeve soli uključuje protoniranje nitritnog aniona klorovodičnom kiselinom uz nastanak nestabilne nitritne kiseline. Zatim je i nitritna kiselina protonirana što rezultira izdvajanjem vode kao dobre izlazeće skupine uz generiranje nitrozilnog kationa. U sljedećem koraku događa se nukleofilni napad primarnog aromatskog amina na elektrofilan nitrozilni kation te nastaje N-nitrozamonijeva sol. Kad kloridni anion deprotonira N-nitrozamonijev kation nastaje stabilni N-nitrozamin kao međuprodukt. Nakon toga slijedi protoniranje kisika na N-nitrozaminu te deprotoniranje kloridnim anionom na dušiku da bi uslijedila formacija dvostruke veze između dušikovih atoma. Zatim slijedi ponovno protoniranje kisikovog atoma čime dobivamo vodu kao dobru izlaznu skupinu. Izdvajanjem vode slobodni elektronski par premješta se uz tvorbu trostruke dušik-dušik veze te u konačnici dobivamo diazonijev kation.^{8,10}

2.2.1.2. Azo sprezanje

Elektrofilna aromatska supstitucija jedna je od najčešćih reakcija aromatskih sustava. U tu skupinu reakcija pripada i azo sprezanje u kojoj ulogu elektrofila ima diazonijev kation. Prema jakosti diazonijev kation spada u slabe elektrofile i iz tog razloga reagira samo s aromatima koji na sebe imaju vezanu jaku aktivirajuću skupinu. U takve skupine primjerice spadaju hidroksilna i amino skupina što nam govori da će fenoli i aromatski amini biti najčešći spojevi koji se koriste u reakciji azo sprezanja s diazonijevom soli. Na Slici 14. prikazan je mehanizam reakcije diazonijeve soli s aktiviranim aromatom (Y prikazuje aktivirajuću skupinu).^{1,11,12}

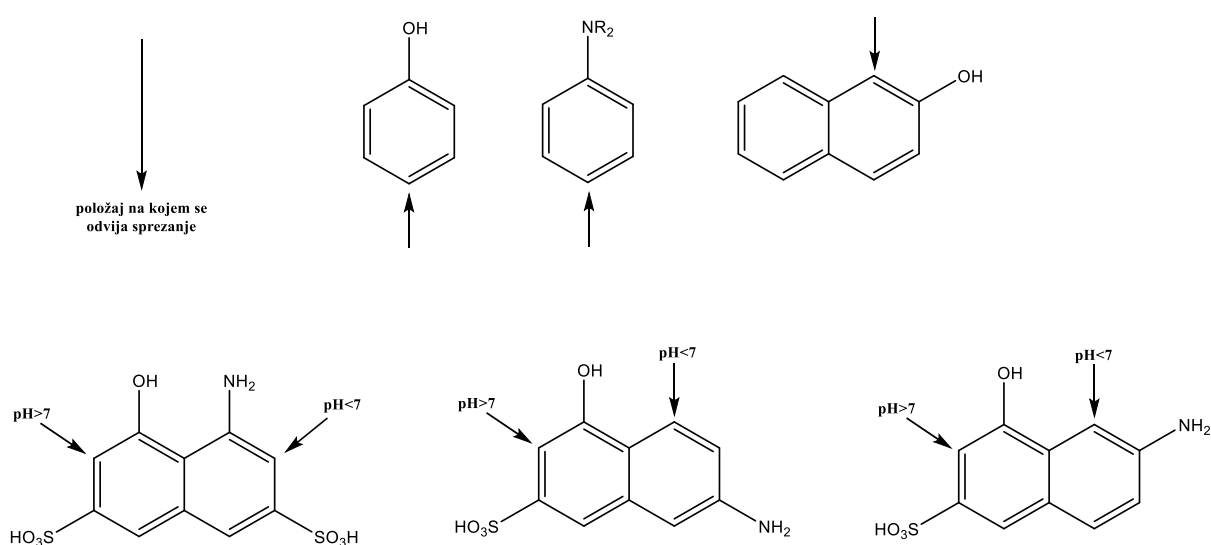


Slika 14. Mehanizam azo sprezanja. Preuzeto i prilagođeno iz literarnog izvora [11]

Prvi korak u mehanizmu azo sprežanja uključuje adiciju diazonijevog kationa na aktivirani aromatski prsten uz nastanak rezonantno stabiliziranog karbokationa. Zatim slijedi deprotoniranje kloridnim anionom te rearomatizacijom nastaje azo spoj.

Ukoliko je prisutna elektron donirajuća skupina (aktivirajući supstituent) na aromatskom spoju, povećava se sklonost ka elektrofilnoj aromatskoj supstituciji i samim time i prema reakciji azo sprežanja, no ukoliko je elektron odvlačeća skupina (deaktivirajući supstituent) vezana za aromatski prsten, reaktivnost se smanjuje i takvi spojevi neće biti dobri prekursori za sintezu azo boja. U slučaju kada se za sintezu koriste fenoli i amini, zbog svojstava hidroksilne i amino skupine da usmjeravaju u *ortho* i *para* položaj, sprežanje je teoretski moguće na oba položaja, ali iz steričkih razloga se najčešće odvija na *para* položaju u odnosu na supstituent.¹¹

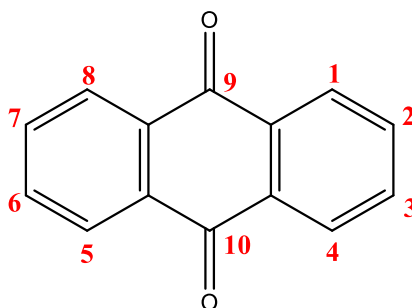
Jedan od parametara koji zahtjeva strogu kontrolu u reakciji azo sprežanja jest pH. Ovisno o vrsti aromatskog spoja koji se koristi postoji, optimalan pH za reakciju sprežanja. Kada u sprežanju sudjeluju fenoli reakcija se odvija u blago lužnatim uvjetima pri pH 7-9 u kojima iz fenola nastaje fenolatni anion koji je topljiviji u vodenoj otopini od samog fenola. Drugi razlog zbog kojeg su povoljniji lužnati uvjeti je taj da O^- jače aktivira aromatski prsten prema reakciji sprežanja. U slučaju kada se koriste amini pH se podesi na 4-7 što odgovara blago kiselim uvjetima. Takav pH je potreban da se amin protonira i da mu se poveća topljivost u vodenom mediju te da postoji ravnoteža s reaktivnijim neprotoniranim aminom. Neki od najčešćih spojeva koji se koriste u azo sprežanju prikazani su na (Slici 15).^{1,2}



Slika 15. Često korišteni sprežajući spojevi. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora [1]

2.2.2. Sinteza antrakinonskih boja

Sinteza antrakinonskih boja može se podijeliti u dva stupnja. Prvi stupanj uključuje izgradnju antrakinonskog skeleta, a drugi stupanj uvođenje raznih skupina reakcijama elektrofilne aromatske supstitucije i nukleofilne aromatske supstitucije. Na Slici 16. prikazani su numerirani ugljikovi atomi na strukturi 9,10-antrakinona u svrhu jednostavnijeg imenovanja derivata.



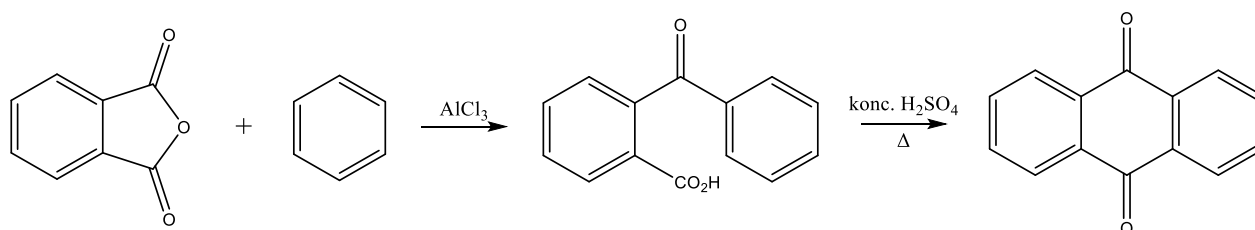
Slika 16. Numerirani ugljikovi atomi na strukturi 9,10-antrakinona

Za dobivanje antrakinonskog skeleta na industrijskoj razini primjenjuje se oksidacija antracena i Friedel-Crafts-ova reakcija benzena i anhidrida ftalne kiseline. Antracen je vrlo jeftin polazni spoj jer se dobiva iz katrana kamenog ugljena, a njegova se oksidacija u 9,10-antrakinon provodi dušičnom ili kromnom kiselinom. Na Slici 17. prikazana je navedena reakcija oksidacije.¹



Slika 17. Oksidacija antracena. Preuzeto i prilagođeno iz literarnog izvora [1]

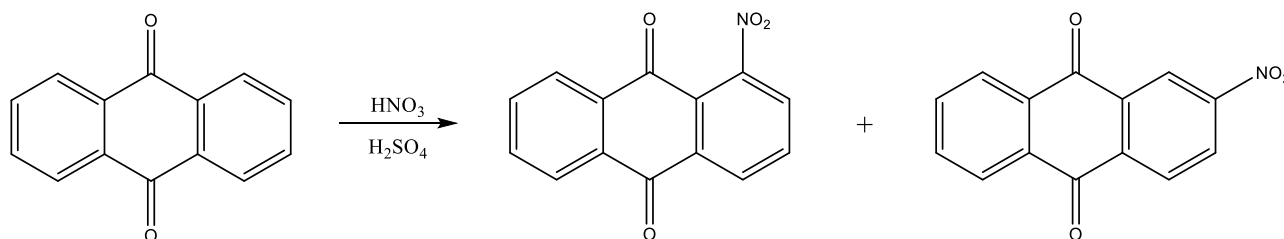
Kod dobivanja 9,10-antrakinona iz benzena i anhidrida ftalne kiseline koristi se aluminijev (III) klorid koji ima ulogu Lewisove kiseline te katalizira Friedel-Craftsovo acililiranje. Tijek reakcije je takav da prvotno nastane 2-benzoilbenzojeva kiselina kao međuprodukt koji uz koncentriranu sumpornu kiselinu i zagrijavanje daje intramolekularnom acilacijom 9,10-antrakinon kao krajnji produkt. Za razliku od reakcije dobivanja antrakinona oksidacijom antracena u kojoj nije moguće dobiti već vezane grupe na antrakinonskom skeletu, Friedel-Craftsovim aciliranjem moguće je dobiti supstituirani antrakinon u jednom koraku ukoliko se uz anhidrid ftalne kiseline umjesto benzena koriste njegovi derivati. Jedan od takvih derivata je 4-klorfenol koji reakcijom s anhidridom ftalne kiseline daje produkt 1,4-dihidroksiantrakinon, a borna kiselina otopljena u oleumu (otopina sumporova(VI) oksida u sumpornoj kiselini) se koristi kao katalizator i otapalo za navedenu reakciju. Dobivanje 9,10-antrakinona Friedel-Crafts-ovim aciliranjem prikazano je na (Slici 18).^{2,13}



Slika 18. Dobivanje 9,10 antrakinona Friedel-Crafts-ovim aciliranjem. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora [2].

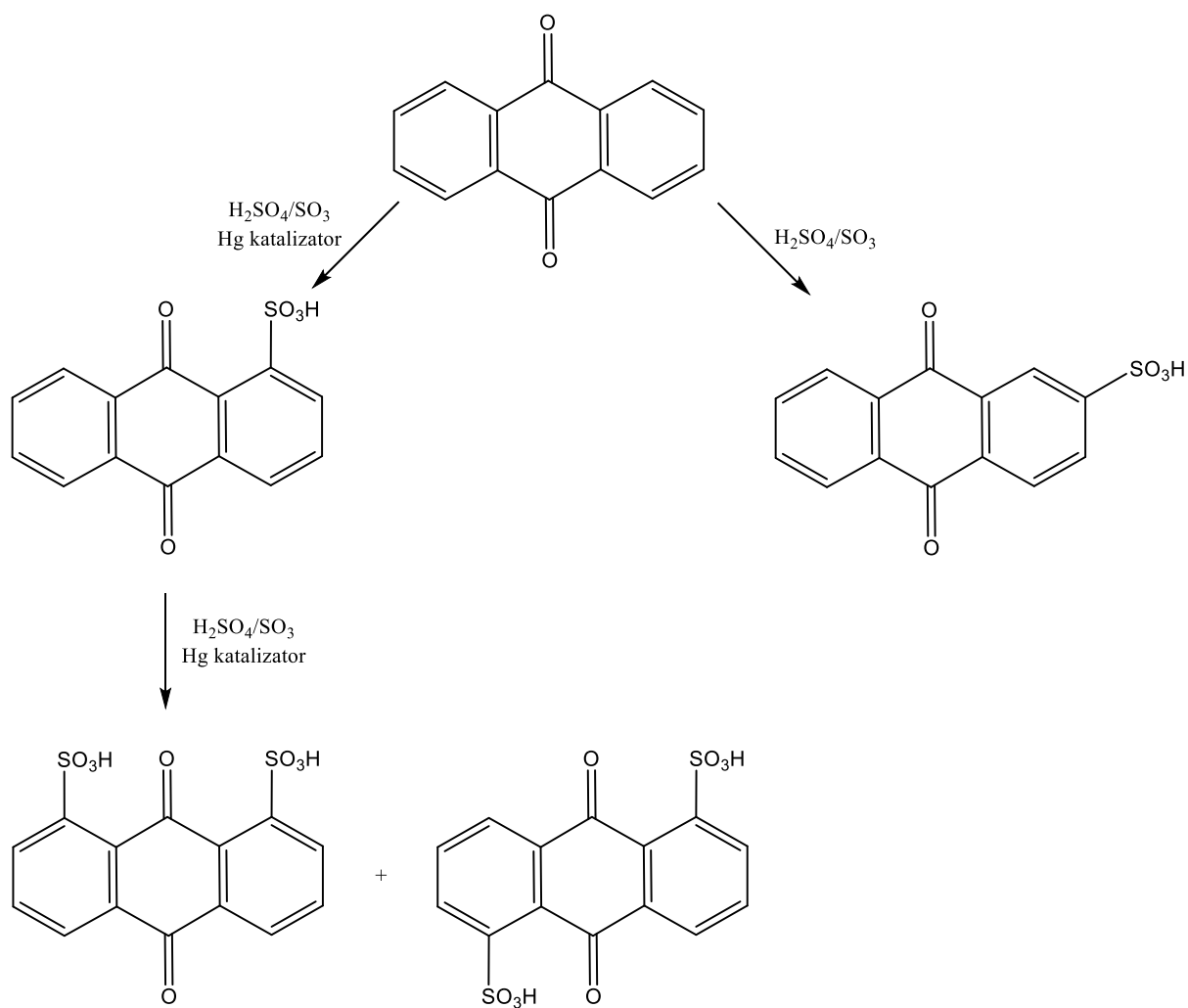
Iako zbog deaktivirajućeg učinka karbonilnih skupina elektrofilna aromatska supstitucija na 9,10 antrakinonu nije favorizirana, ipak se nitiranje i sulfoniranje kao primjeri takvih reakcija vrlo često koriste u sintezi derivata 9,10 antrakinona. S druge strane, česta je reakcija nukleofilne aromatske supstitucije i u tu vrstu reakcija ubraja se uvođenje hidroksilnih i amino skupina na antrakinonski skelet, a katalizator u tim reakcijama je borna kiselina koja kompleksira s karbonilnim skupinama.

Nitriranjem 9,10 antrakinona smjesom dušične i sumporne kiseline uvodi se nitro skupina, no produkt takve reakcije je smjesa 1- i 2-mononitro antrakinona iz koje se teško odvajaju njene komponente te stoga ima ograničenu uporabu (Slika 19). Ukoliko se nitrira već supstituirani antrakinon, u većini slučajeva nastaje samo jedan produkt reakcije.^{9,2}



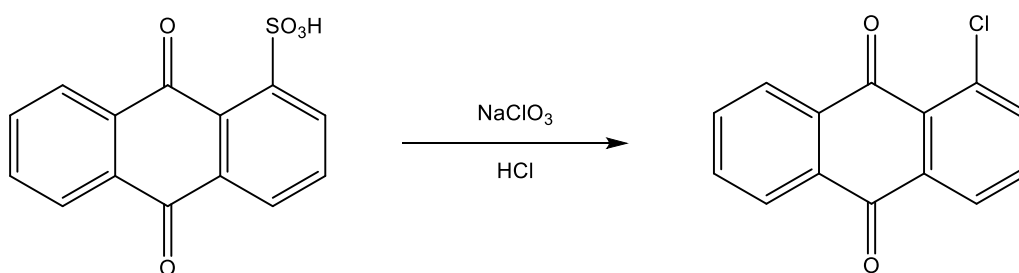
Slika 19. Nitiranje 9,10-antrakinona. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora [9].

Sulfoniranjem 9,10-antrakinona oleumom pri povišenoj temperaturi dobiva se pretežito 2-sulfonska kiselina, no ukoliko se reakcija odvija uz pristunost živine(II) soli kao katalizatora, glavni produkt sulfoiranja biti će 1-sulfonska kiselina. Razlog tome je da se u prvom koraku na poziciji 1 događa merkuriranje te u drugom koraku sulfonirajući agens zamijeni živu i nastaje 1-sulfonska kiselina. Reakcijom disulfoniranja uz živinu(II) sol kao katalizator nastat će smjesa 1,5- i 1,8-disulfonskih kiselina koje se uspješno odvajaju i koriste kao intermedijeri za daljnju sintezu. Općenito sulfonilna skupina se uvodi da bi se povećala topljivost antrakinona u vodenom mediju te iz razloga jer je sulfonilna skupina dobra izlazna skupina u reakcijama nukleofilne aromatske supstitucije. Na slici 20. prikazane su reakcije sulfoniranja i disulfoniranja 9,10-antrakinona.²



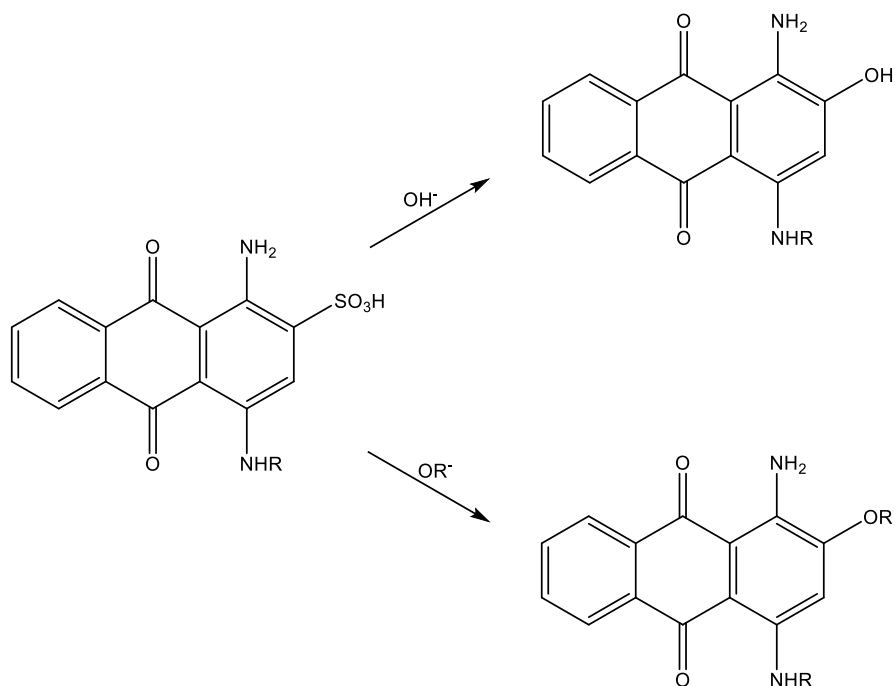
Slika 20. Prikaz reakcija sulfoniranja i disulfoniranja 9,10-antrakinona. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora [2].

Uvođenje halogena, osobito klora i broma na antrakinonski skelet od velike je koristi jer se te skupine lako supstituiraju raznim nukleofilima. Kako se 9,10-antrakinon ne može direktno halogenirati, reakcija se odvija supstitucijom sulfonilne skupine s određenim halogenom (Slika 21). Općenito pristutnost jake elektron donirajuće skupine potiče direktno halogeniranje 9,10-antrakinona pa tako primjerice direktnim bromiranjem 1-aminoantrakinona nastaje 1-amino-2,4-dibromoantrakinon.^{1,9}



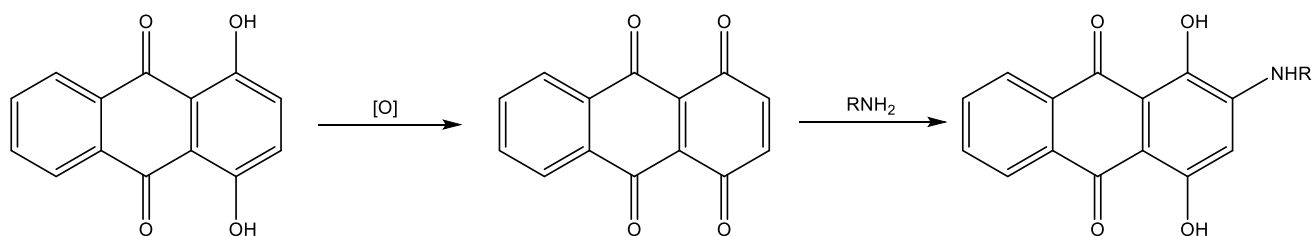
Slika 21. Uvođenje klora na antrakinonski skelet. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora [1]

Iako postoje primjeri uvođenja hidroksilne skupine direktnim putem kao kod primjerice sinteze 1,4-dihidroksiantrakinona iz anhidrida ftalne kiseline i 4-klorfenola, -OH skupina se u najvećem broju slučajeva uvodi nukleofilnim napadom na ugljikov atom za koji je vezana dobra izlazna skupina. Kao i kod uvođenja halogena, tako i kod dobivanja raznih hidroksi-antrakinona kao najčešći prekursor koriste se sulfonirani antrakinoni. Primjer supstitucije sulfonilne skupine hidroksilnom, odnosno alkoksidnom skupinom prikazan je na Slici 22.



Slika 22. Uvođenje hidroksilne/alkoksidne skupine na antrakinonski skelet. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora [1]

Amino skupina kao i hidroksilna te halogena, najčešće se uvodi nukleofilnom aromatskom supstitucijom na ugljiku za koji je vezana dobra izlazna skupina, no može se dobiti i redukcijom nitro skupine na antrakinonu. Alternativni način uvođenja amino skupine je oksidacija primjerice hidroksi-antrakinona kao što je 1,4-dihidroksiantrakinon nakon čega slijedi reakcija oksidiranog međuprodukta s primarnim aminom (Slika 23.)²



Slika 23. Uvođenje amino skupine putem oksidacije. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora [2].

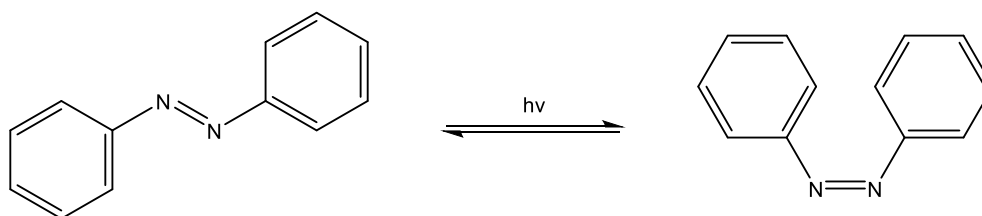
2.3. Izomerija

U kemiji pojam izomerije označava postojanje spojeva istog molekulskog sastava, a različitog rasporeda atoma unutar same molekule. Izomerija se dijeli na stereoizomeriju kod koje su atomi u molekulama izomera povezani na jednak način, ali na različit način su smješteni u prostoru i konstitucijsku izomeriju kod koje su atomi u izomerima međusobno spojeni na različit način. Posebna vrsta konstitucijske izomerije je tautomerija koja će biti objašnjena u nastavku.

Stereoizomerija se dijeli na konfiguracijsku, u kojoj izomeri teško prelaze jedan u drugi bez promjene reakcijskih uvjeta i konformacijsku, u kojoj pri normalnim uvjetima izomeri lako prelaze jedan u drugi. Konfiguracijska stereoizomerija se pak dijeli na dijastereoizomeriju i enantiomeriju. Dijastereoizomere sačinjavaju oni stereoizomeri koji se ne ponašaju kao predmet i slika u zrcalu, a u enantiomere spadaju oni stereoizomeri koji posjeduju kiralni centar te se odnose kao predmet i njegova zrcalna slika. Enantiomeri se nazivaju još i optički izomeri zbog svojstva zakretanja ravnine polarizirane svjetlosti. U organskoj kemiji dijastereoizomeri u kojima ugljikovi atomi ne mogu slobodno rotirati oko svoje veze te se njihovi supstituenti mogu naći na suprotnim krajevima dvostruke veze ili jednostuke veze ako je riječ o cikličkom spoju, nazivaju se cis-trans izomeri.¹⁴

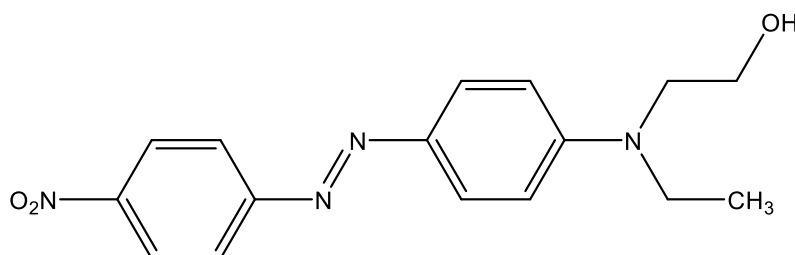
2.3.1. Cis-trans izomerija azo boja

Prisutnost (–N=N–) dvostruke veze otvara mogućnost postojanja azo boja u cis i trans obliku. Azobenzen kao najjednostavniji primjer aromatskog azo spoja posjeduje takvu vrstu stereoizomerije (Slika 24.)



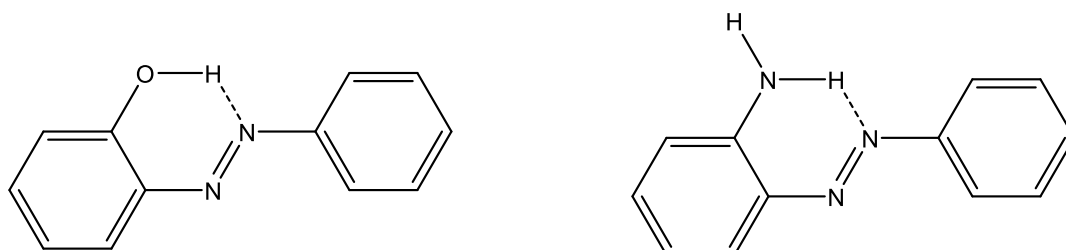
Slika 24. Cis-trans izomerija azobenzena. Preuzeto i prilagođeno iz literarnog izvora [2].

Trans-azobenzen pod utjecajem jakog ultraljubičastog zračenja parcijalno prelazi u cis-azobenzen koji se može izolirati kao čisti produkt. Cis oblik azobenzena stajanjem u tami opet se vraća u svoj termodinamički stabilniji trans oblik zbog smanjenih steričkih smetnji. U samim počecima sintetskog dobivanja boja, azo boje koje su bile na tržištu većinom su bili jednostavni derivati azobenzena. Takvi spojevi pokazivali su svojstvo fototropije, reverzibilne promjene obojenja koja se inducira jakim svjetlosnim zračenjem. Prvotno obojenje povratilo se nakon što boja dulje vremena nije bila izložena svjetlu. Prva boja na kojoj je opažen takav fenomen bila je *Disperse Red 1* (Slika 25.)^{2,15}



Slika 25. Struktura azo boje *Disperse Red 1*

Ukoliko se hidroksilna ili amino skupina nalazi na *ortho* položaju u odnosu na dušik-dušik dvostruku vezu u azo spoju, jedino je moguće postojanje trans izomera zbog prisustva vodikove veze između hidroksilne ili amino skupine i azo dušikovog atoma (Slika 26).



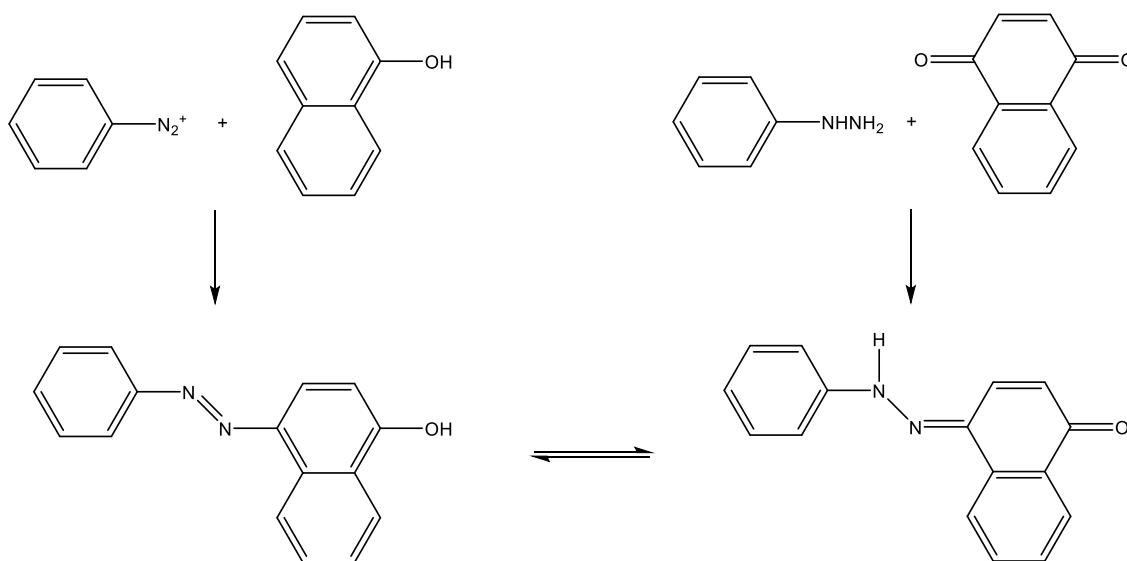
Slika 26. Vodikova veza između hidroksilne/amino skupine i azo dušikovog atoma. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora [2].

2.3.2. Tautomerija

Tautomerija je vrsta konstitucijske izomerije, odnosno postojanje najmanje dva izomera koji mogu prelaziti jedan u drugi, najčešće samo izmjenom vodikova atoma. Takvi izomeri su u stabilnoj međusobnoj ravnoteži. Ukoliko se sintetskim putem pokuša pripremiti samo jedan od izomera, produkt takve reakcije je najčešće smjesa dvaju tautomera. Identifikacija određenih tautomera provodi se pomoću UV/Vis, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR i ^{15}N NMR spektroskopija te difrakcijom rendgenskih zraka na uzorku u čvrstom stanju.¹⁶

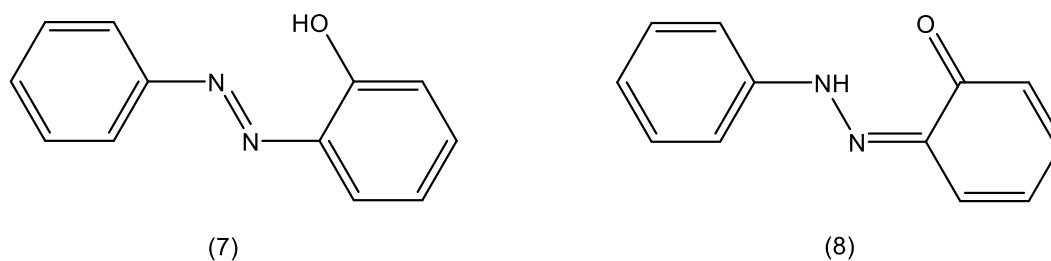
2.3.2.1. Azo-hidrazon tautomerija azo boja

Njemački kemičari Zincke i Bindewald su 1884. godine kondenzacijom fenilhidrazina i naftalen-1,4-diona dobili isti produkt kao i azo sprežanjem benzen-diazonijevog klorida s 1-naftolom (Slika 27). Očekivani produkti tih dviju reakcija bili su azo boja te hidrazonska boja, no uočili su da postoji ravnoteža između ta dva spoja. Ovo otkriće označilo je početak istraživanja azo-hidrazon tautomerije.



Slika 27. Prvi zabilježeni oblik tautomerije. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora [2].

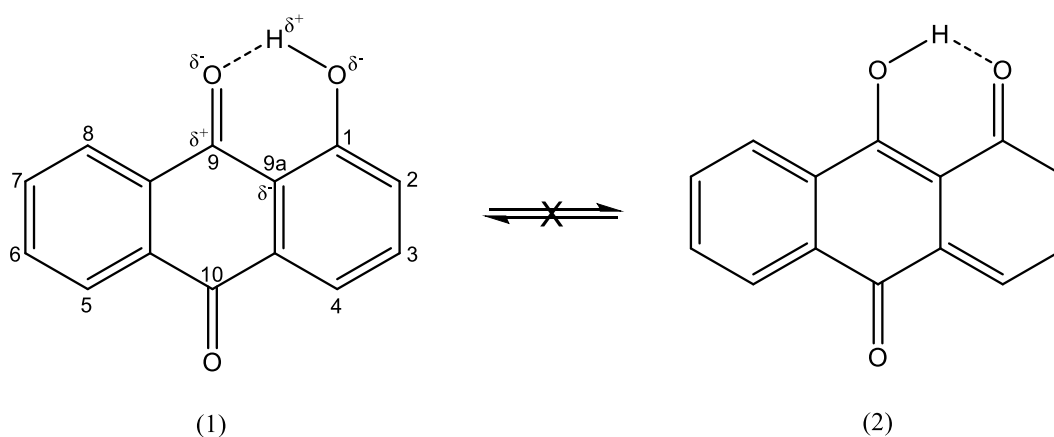
Hidroksi-azo boje sklone azo-hidrazon tautomeriji su one kod kojih je hidroksilna skupina u konjugaciji s azo skupinom, odnosno kad se nalazi na *ortho* i *para* položaju u odnosu na dvostruku dušik-dušik vezu. Azo-hidrazon tautomerija je uočena ako oba tautomerna oblika imaju sličnu termodinamičku stabilnost. Ukoliko je jedan tautomer puno stabilniji od drugog, boja se pretežito sastoji od stabilnijeg oblika. Na primjeru 2-fenilazofenola (Slika 28.) proučimo termodinamičku stabilnost njegovih tautomernih vrsta. U azo obliku (7) zbroj energija veza azo-enolnog sustava je za 108 kJ mol^{-1} manja od keto-hidrazonskog oblika (8). Također je kod aromatskih spojeva bitno spomenuti i energiju rezonantne stabilizacije pa tako kod azo oblika postoje dva aromatska benzenska prstena, svaki po $150,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, a kod hidrazona samo jedan aromatski prstena što dovodi do gubitka od 134 kJ mol^{-1} rezonantne energije. Kada se zbroje ta dva doprinosa kod svakog od tautomera, azo oblik je stabilniji za 26 kJ mol^{-1} što nam govori da je azo tautomer dominantan oblik te boje. Općenito, što je veći broj povezanih benzenskih prstenova na hidrazonski prsten, smanjuje se relativni gubitak rezonancijske energije kod hidrazonskog tautomera. Sukladno tome razlika u energijama tautomera je manja kod azonaftolnih u odnosu na azofenolne boje.^{2,17}



Slika 28. Tautomerni oblici 2-fenilazofenola. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora [2]

2.3.2.2. Tautomerija antrakinonskih boja

Jedna od najboljih metoda kojom se može dokazati postojanje tautomera spojeva na bazi 9,10-antrakinona je ^{13}C NMR spektroskopija. Usporedbom ^{13}C NMR spektara kod antrakinona i 1-hidroksiantrakinona dolazimo do podataka da je signal na C9 ugljiku 1-hidroksiantrakinona manji za 5,6 ppm u odnosu na signal istog ugljikovog atoma kod antrakinona, dok je signal na C10 atomu 1-hidroksiantrakinona povećan za 0,7 ppm. Takvi podaci ukazuju na postojanje intramolekulske vodikove veze kod 1-hidroksiantrakinona, no ne ukazuju na postojanje tautomera (2) jer su takvi kemijski pomaci karakteristični za ugljik u kinonskoj karbonilnoj skupini te je navedeni spoj postoji samo u obliku (1). Na Slici 29. prikazana je hipotetska tautomerija 1-hidroksiantrakinona.^{2,18}



Slika 29. Hipotetska tautomerija 1-hidroksiantrakinona. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora [2].

Tautomerija je u teoretskom smislu također moguća kod jedne od najbitnijih boja u klasi antrakinonskih boja, 1,4-dihidroksiantrakinona. Duljina veze ugljik-kisik je 1,29Å, što je između aromatske jednostuke ugljik-kisik veze (1,36Å) i dvostruke ugljik-kisik veze (1,22Å). Usporedbom izračunatih vrijednosti dipolnih momenata za svaki tautomer i eksperimentalno dobivenog dipolnog momenta za 1,4-dihidroksiantrakinon donosi se zaključak da postoji samo vrsta (1), što potvrđuje i ^{13}C NMR spektroskopija.²

2.4. Fizikalni uzroci obojenja

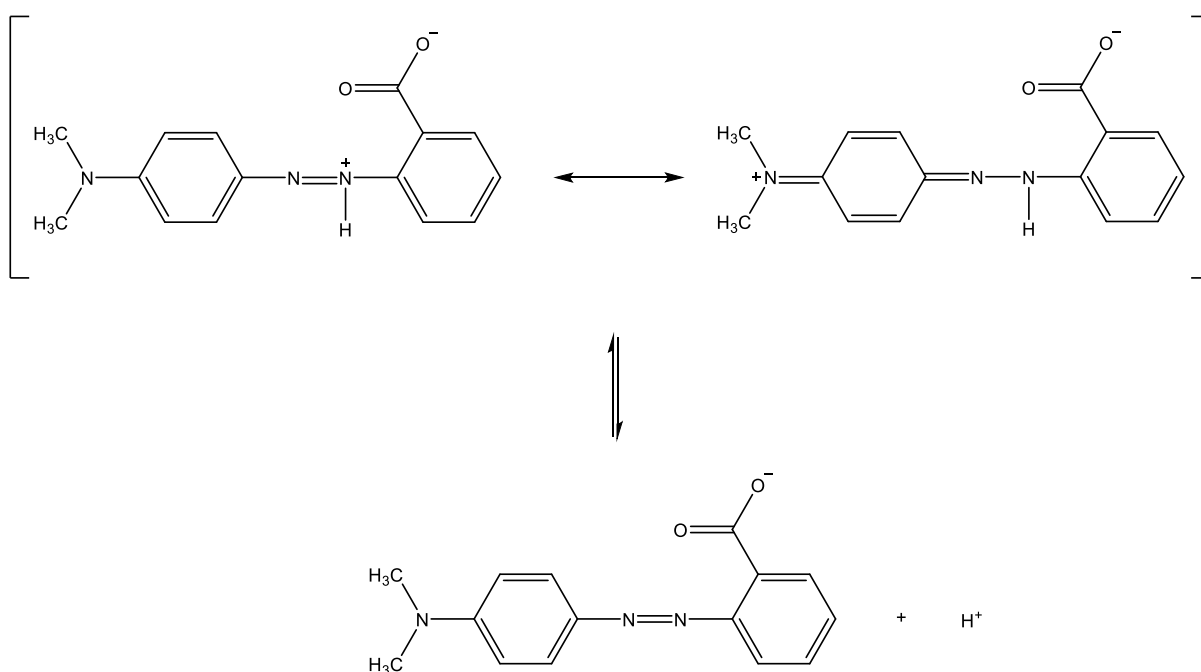
Vidljiva svjetlost dio je elektromagnetskog zračenja koje je vidljivo ljudskom oku. Raspon valnih duljina koje ulaze u vidljivi dio spektra elektromagnetskog zračenja je otprilike između 400-700 nm. Općenito, svaka tvar posjeduje obojenje ako apsorbira zračenje valne duljine karakteristične za vidljivu svjetlost. Prilikom apsorpcije određene valne duljine koja je svojstvena za neku od boja, tvar emitira svjetlost valne duljine svoje komplementarne boje.

Tablica 1. Raspon valnih duljina svojstvenih za određene boje

λ/nm	Boja	Komplementarna boja
400-450	ljubičasta	žuta
450-520	plava	narančasta
520-560	zelena	crvena
560-590	žuta	ljubičasta
590-635	narančasta	plava
635-700	crvena	zelena

Prisutnost kromofora, kovalentno vezane nezasićene skupine odgovorne za apsorpciju, od ključne je važnosti za obojanost organskih spojeva. Kromofor je također dio molekule gdje je razlika u energiji između dvije molekulske orbitale jednaka energiji fotona vidljive svjetlosti. Spoj koji uvođenjem kromofora može postati obojen naziva se kromogen. Kromofori mogu primjerice biti skupine s nizom konjugiranih dvostrukih veza među ugljikovim atomima (...-C=C-C=C-...), karbonilna skupina (C=O), nitro skupina (-NO₂), nitrozo skupina (-N=O) te azo skupina (-N=N-). Kod organskih boja također je bitno prisutstvo auksokroma, zasićenih skupina s neveznim elektronima koje su vezane na kromofor i mijenjaju valnu duljinu i intenzitet apsorpcije. Neki od auksokroma su hidroksilna (-OH), sulfonilna (-SO₃H), amino (-NH₂) te karboksilna skupina (-COOH). Kromofor sam za sebe ne generira obojenje, već mora biti dio konjugiranog sustava. Što je dulji konjugirani lanac, to je manja razlika u energiji između HOMO (najviša popunjena molekulska orbitala) i LUMO (najniža nepopunjena molekulska orbitala) orbitale, odnosno manja je energija elektronskog prijelaza iz vezne u protuveznu π orbitalu ($\pi \rightarrow \pi^*$) pa se apsorpcija pomiče prema većim valnim duljinama (batokromni pomak).¹⁹

Kod nekih azo boja opažen je halokromizam, svojstvo promjene obojenja ukoliko dođe do promjene pH otopine. Promjena obojenja halokromnih spojeva događa se kada spoj veže iz otopine vodikove ili hidroksline ione pri čemu dolazi do promjene u konjugiranosti molekule. Prilikom promjena u konjugiranom sustavu apsorpcija se pomiče prema većim, odnosno manjim valnim duljinama. Primjer jednog kiselo-baznog indikatora je metilno crvenilo čija je vodena otopina pri $\text{pH} < 4,4$ crvene boje, a pri $\text{pH} > 6,2$ žute boje. U intervalu pH od 4,4-6,2 boja postepeno prelazi iz jedne u drugu zbog postojanja ravnoteže između disociranog i nedisociranaog oblika metilnog crvenila (Slika 30.).^{19,20}



Slika 30. Prikaz disociranog i nedisociranog oblika metilnog crvenila. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora [21].

2.5. Zaključak

Organske boje pronalaze svoju primjenu u raznim ljudskim djelatnostima. Razvojem sintetske organske kemije sredinom 19. stoljeća otkriveni su brojni načini dobivanja raznih organskih spojeva. Relativno jeftini polazni spojevi za sintezu bili su ključni za početak masovne proizvodnje organskih boja te povlačenjem skupljih prirodnih varijanti boja s tržišta. Glavninu primjenjivih organskih boja čine antrakinonske i azo boje. Otkriće reakcije diazotizacije i azo sprežanja od ogromne su važnosti za početak proizvodnje raznolikih azo boja. Također, spoznaja da se antracen kao komponenta vrlo jeftinog kamenog ugljena može oksidirati u antrakinon bila je od ogromnog značaja jer se jednostavnim supstitucijskim reakcijama mogu dobiti derivati antrakinona koji pokazuju iznimnu obojanost. Alizarin kao prva prirodna boja dobivena sintetskim putem, primjenu pronalazi u bojanju histoloških preparata te u kvantitativnoj analizi aluminijskih iona u vodenim otopinama. Mnogi kiselo-bazni indikatori u svojoj strukturi imaju azo skupinu, a jedan od najpoznatijih je metiloranž koji se često koristi zbog lako uočljive promjene boje. Azo boje pokazuju svojstvo fototropije, reverzibilne promjene obojenja koja se inducira svjetlosnim zračenjem. Uzrok fototropije je postojanje *cis* i *trans* izomera azo boja čiji su apsorpcijski maksimumi pri različitim valnim duljinama. Prisutnost hidroksilne skupine u *ortho* položaju u odnosu na azo skupinu omogućuje postojanje azo-hidrazon tautomerije, dok ta vrsta izomerije kod antrakinonskih boja nije opažena. Velik broj konjugiranih dvostrukih veza odgovoran je za apsorpciju organskih boja u vidljivom dijelu spektra što im daje karakteristično obojenje. Danas se antrakinonske i azo boje koriste za bojanje pamuka, svile, plastičnih masa, naftnih frakcija te raznih kozmetičkih preparata.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. R. M. Christie, *Color Chemistry*, 2nd edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2015, str. 72-131.
2. P. F. Gordon, P. Gregory, *Organic Chemistry in Colour*, Springer Verlag, Berlin, 1987, str. 57-66.
3. A. S. Travis, *J. Comput. Biol.* **26** (2019) 726-734.
4. P. S. Vankar, *Structure-mordant interaction, replacement by biomordants and enzymes*, Woodhead Publishing, Kanpur Kalyanpur, 2017, str. 99
5. <https://labmonk.com/synthesis-of-methyl-orange-from-sulphanilic-acid> (datum pristupa 17. rujna 2021.)
6. O. Thomas, C. Burgess, *UV-Visible spectrophotometry of water and wastewater*, Elsevier, Amsterdam, 2007, str. 50
7. H. Zollinger, *Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic Compounds*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1994, str. 11-39.
8. J. Griffiths, D. R. Waring, G. Hallas, *The Chemistry and Application of Dyes*, Springer US, New York, 1990, str. 18-34.
9. R. L. M. Allen, *Colour Chemistry*, Springer, New York, 1971, str. 21-35.
10. <https://chemistryscore.com/formation-diazonium-salts/> (datum pristupa 3. kolovoza 2021.)
11. K. Hunger, P. Mische, W. Rieper, *Azo Dyes*, Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt/Main, 2005, str. 3-13.
12. W. Herbst, K. Hunger, *Industrial Organic Pigments*, WILEY-VHC, Weinheim, 2004, str. 184-207.
13. A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, M. S. Gürses, *Dyes and Pigments*, Springer, New York, 2016, str. 33-36.
14. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=28338> (datum pristupa 5. kolovoza 2021.)
15. J. Henzl, M. Mehlhorn, H. Gawronski, K. Rieder, K. Morgenstern, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 603-606.
16. <https://www.britannica.com/science/tautomerism> (datum pristupa 7. kolovoza 2021.)
17. A. S. Özen, P. Doruker, V. Aviyente, *J. Phys. Chem. A* **111** (2007) 13506–13514.

18. K. Hunger, *Industrial Dyes, Chemistry, Properties, Applications*, WILEY-VHC, Weinheim, 2003, str. 14-38.
19. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK385442/> (datum pristupa 8. kolovoza 2021.)
20. <https://alchetron.com/Methyl-red> (datum pristupa 8. kolovoza 2021.)
21. N. Kallay, T. Preočanin, D. Kovačević, S. Žalac, G. Horvat, J. požar, Praktikum fizikalne kemije 2, Interna skripta, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2009., str. 10.