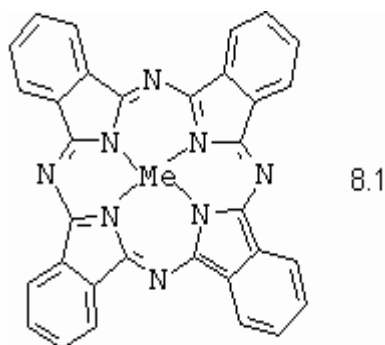


## 8 FTALOCYANINOVÁ BARVIVA A JEJICH ANALOGA

### 8.1 FTALOCYANINOVÁ BARVIVA

Ftalocyaniny tvoří velkou skupinu barviv, která se chemicky odvozuje od základního vzorce (8.1).

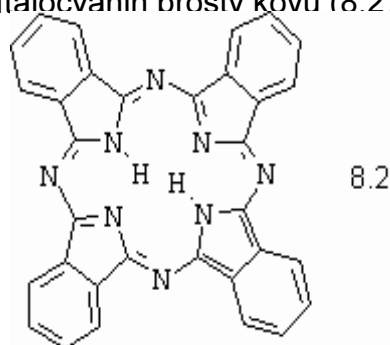


Je-li  $Me = Cu$ , potom se např. jedná o Versálovou modř B. Je-li  $Me = Co$ , jedná se např. o Indanthrenovou brilantní modř 4B. V obou případech je centrální kationt dvojmocný ( $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ).

Barevné odstíny ftalocyaninů sahají od červenavých modří po žlutavé zeleně. **Používají se hlavně jako pigmenty pro barvení ve hmotě, případně do laků. Budeme-li generalizovat, pak modré a zelené pigmenty jsou na bázi ftalocyaninů.** Vynikají vysokými molárními absorpčními koeficienty (FcCu, 698 nm,  $\log \epsilon = 5,21$ ), nerozpustností jak ve vodě, tak i organických rozpuštědlech (ftalocyanin mědi je rozpustný pouze v koncentrované kyselině sírové). Vyznačují se vysokou termostabilitou (FcCu sublimuje až při  $550^{\circ}C$ ).

Ftalocyaniny tvoří s kovy dvě řady barviv, lišících se podstatně svými vlastnostmi.

Sloučeniny první skupiny, ftalocyaniny Na, K, Ca, Ba, Cd, se chovají jako soli. Nerozpouštějí se v rozpuštědlech a nesublímují. Kyselinami (některé již vodou či alkoholem) se převádějí na ftalocyanin prostý kovu (8.2).



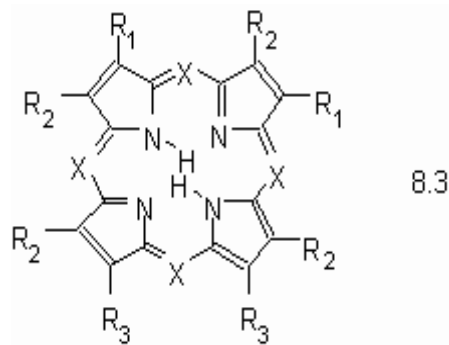
Sloučeniny druhé skupiny, ftalocyaniny Cu, Co, Zn, Pt, jsou komplexní sloučeniny, nerozpouštějí se v rozpouštědlech, sublimují bez rozkladu za vysokých teplot, nepůsobí na ně kyseliny.

Vyjimku v řadě ftalocyaninů tvoří ftalocyanin dilithný (ftalocyanin lithia,  $FcLi_2$ ), který je rozpustný jak v ethanolu tak i acetonu. Toho lze využít při syntézách jiných ftalocyaninů, tak, že se  $FcLi_2$  rozpustí a přidávkem  $MeX$  (sůl kovu) se vyloučí

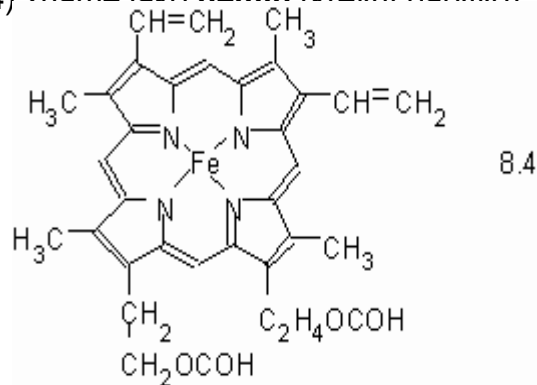
ftalocyanin příslušného kovu.

V praxi jsou nejdůležitější FcCu a FcCo.

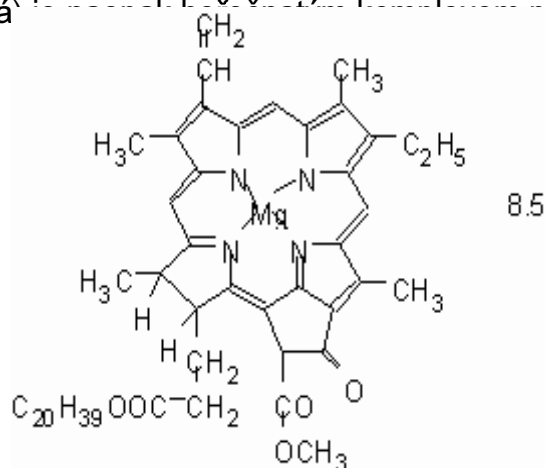
Základní skelet ftalocyaninů patří do skupiny tzv. **Azo [ 18] annulenů** ( angl. Aza [ 18] annulenes ), což je podskupina tak zvaných [ 18] annulenů. Annulene je anglicky kruh, v tomto případě cyklický systém (8.3) konjugovaných dvojných vazeb s 18  $\pi$  elektrony.



Je-li  $X = CH$  a  $R_{1-3} = H$  jedná se o **porfin**, což je základní skelet přírodních barviv. Železnatý komplex (8.4) známe jako **hemin** (krevní barvivo).



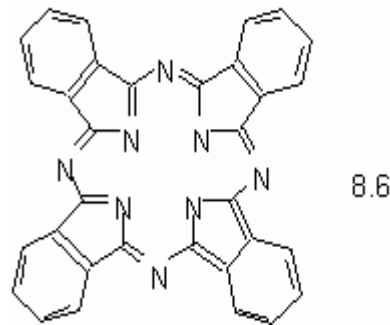
**Chlorofyl** (zeleně listová) je přírodní barvivo (8.5).



Uvedená struktura (8.5) je chlorofyl A. Zaměníme-li jednu methyl skupinu za aldehydickou, dostaneme chlorofyl B.

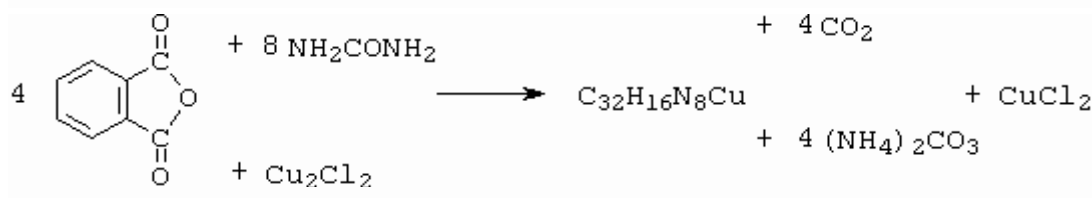
Podle Hückelovy MO teorie platí, že cyklické uhlovodíky s  $(4n + 2) \pi$  elektrony ( $n=1,2,3..$ ) mají aromatický charakter. Nejjednodušším příkladem je [ 6] annulen, nebo-li benzen. Toto  $(4n + 2)$  pravidlo platí i pro azo analoga. Jako příklad striktního pravidla

aromaticity si uvedme dehydroftalocyanin (8.6), který má 16  $\pi$  elektronů. Podle HMO teorie nemá aromatický charakter, čemuž odpovídá skutečnost, neboť tato sloučenina je slabě nažloutlá.



Průmyslově nejdůležitější, u nás vyráběný ftalocyanin mědi, lze vyrobit dvěma způsoby.

**1. Z ftalanhydridu a močoviny**, kdy se obě sloučeniny zahřívají s chloridem měďným na teplotu 180-250°C (obrázek 8-1).



**Obrázek 8-1.** Syntéza ftalocyaninu mědi z ftalanhydridu a močoviny

Reakce se provádí buď přímo (tzv. **suchý způsob**), nebo v prostředí vysokovroucího organického rozpouštědla (trichlorbenzen). K urychlení reakce se přidává molybdenan amonný a oxidační činidlo (oxid arzeničný a nebo chlorid železitý). Vlastní reakce je exotermní, takže po zahřátí na potřebnou reakční teplotu se již reakce vede v podstatě adiabaticky. Po ukončení reakce se ve venuletu odežene rozpouštědlo. Suchý FCCu se vyvaří v HCl (odstraní se nečistoty) a přesráží z 85-90% kyseliny sírové, čímž se FCCu převede z  $\beta$  modifikace na modifikaci  $\alpha$ . Surové barvivo ( $\beta$  modifikace) má malou krycí mohutnost a je jako pigment nevhodné (příliš velké částice velikosti nad 100  $\mu\text{m}$ , navíc částečně rozpuštěné v organických rozpouštědlech), i když z termodynamického hlediska je tato modifikace nejstálější. Teprve přesrážením se získá modifikace  $\alpha$ , která má mohutnou krycí schopnost, dobré reologické vlastnosti, a je naprosto nerozpustná (**pro**

**pigmentářské účely musí být částice menší 0,05 μ m** . Zajímavé je, že také mletím za sucha nebo přítomnosti organického rozpouštědla lze modifikaci β zčásti a nebo zcela převést na modifikaci α .

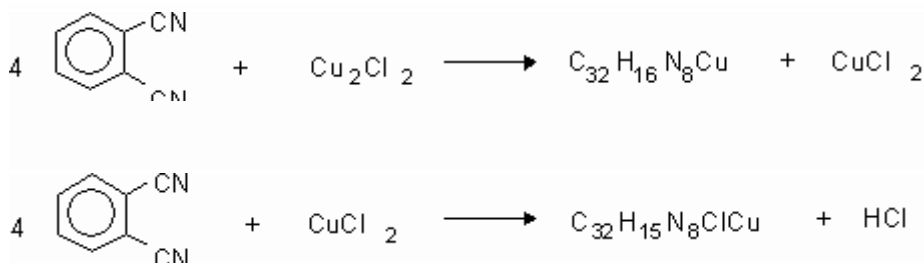
Jedná se o velmi kvalitní modrý organický pigment, který se například používá do vypalovacích autolaků.

Ftalocyanin mědi je (jak ukázala rentgenografická analýza) totiž **polymorfní** a může se vyskytovat ve stabilní (β ), nebo metastabilní (α ) formě (či jiných formách). Krystalická struktura ovlivňuje i odstín pigmentu, všechny modifikace jsou modré, ale β je zelenější a α je červenější.

Některé patenty uvádí, že existují další tři krystalové modifikace od ftalocyaninu mědi, ale bez rentgenografických důkazů. Tak jako tak, v praxi se hovoří ještě o modifikaci ε (oproti α modifikaci výrazně červenější) a δ (oproti α modifikaci výrazně fialovější). Pigmenty na bázi ε - modifikace jsou dnes nejkvalitnější součástí sortimentu firmy BASF, zejména ve formě **stabilizované neflokulující formy** typu Heliogenblau L 6700 F pro lakařský průmysl nebo typu 6700 D pro polygrafický průmysl. Modifikace γ nenalezla v praxi použití.

Ftalocyanin bez kovu se vyskytuje ve třech modifikacích (α , β , γ ).

**2. Z ftalodinitrilu** zahříváním s chloridem měďným v rozpouštědle (180°C), nebo bez rozpouštědla (300°C) za příslušné katalýzy. Při této syntéze se spolu se základním produktem může tvořit ještě jeho monochlorderivát jako důsledek reakce s tvořícím se chloridem měďnatým (obrázek 8-2).



**Obrázek 8-2.** Syntéza ftalocyaninu mědi z ftalodinitrilu

Dalším příkladem je výroba ftalocyaninu suchou cestou z ftalodinitrilu.

Dobře rozemletá směs ftalodinitrilu, chloridu měďného a bezvodého síranu sodného se zahřívá na 140°C (ftalodinitril má teplotu tání 141°C). Vlastní reakce je exotermní, kdy teplota samovolně stoupne na 260 - 300°C. Reakce je ukončena během 3 - 5 minut. Krátká reakční doba umožňuje také kontinuální způsob výroby, který se například uskutečňuje ve **válcovém reaktoru** (obrázek 8-3).

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

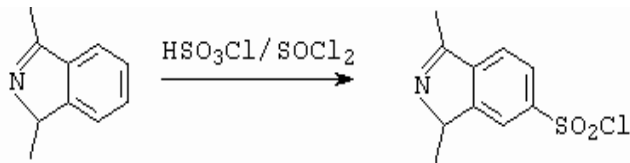
---

**Obrázek 8-3.** Válcový kontinuální reaktor pro výrobu ftalocyaninu mědi  
(suchou cestou)

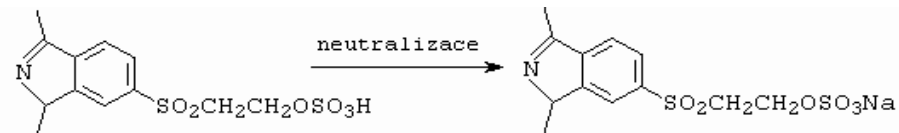
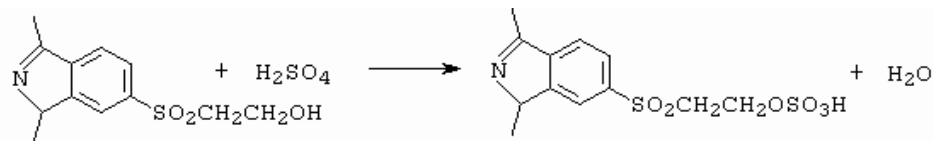
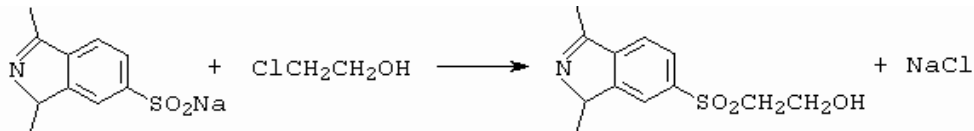
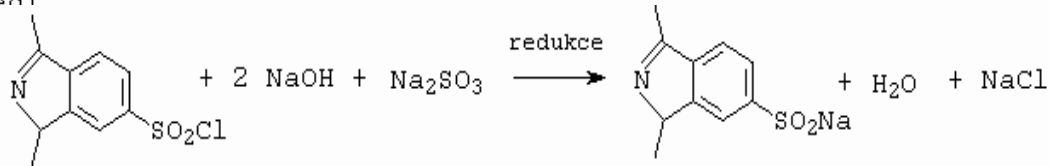
Při přesrážení směsi obou produktů z 85-90% kyseliny sírové přechází  $\beta$  -modifikace na **stabilní  $\alpha$  -modifikaci**. Vysvětlení tohoto jevu (stabilizace  $\alpha$  formy) spočívá v porušení dokonalé symetrie molekuly ftalocyaninu vstupem atomu chloru do molekuly. Za nejvhodnější se pokládá obsah chloru 2,8-3,5% hmotnostních, který odpovídá stavu, kdy je jedna polovina molekul ftalocyaninu ve formě monochlorftalocyaninu. Důležité je, že takový pigment má takřka stejný odstín. Další chlorace posouvá odstín do zelena, při totální chloraci se získá **zeleň**.

**Zelené ftalocyaninové pigmenty** se vyrábí prakticky jen přímou chlorací Fc Cu. Podstatný posun do zelena nastává až při zavedení 10 až 14 atomů chloru do molekuly ftalocyaninu mědi. Žlutavé zeleně se získají nahrazením atomů chloru atomy bromu.

Z derivátů FcCu jsou technicky významné sulfokyseliny (připravují se sulfonací oleem) a sulfochloridy (připravují se sulfochlorací kyselinou chlorsulfonovou za přítomnosti thionylchloridu), které se pak využívají při syntéze reaktivních modří (obrázek 8.4).



ftalocyanin  
mědi

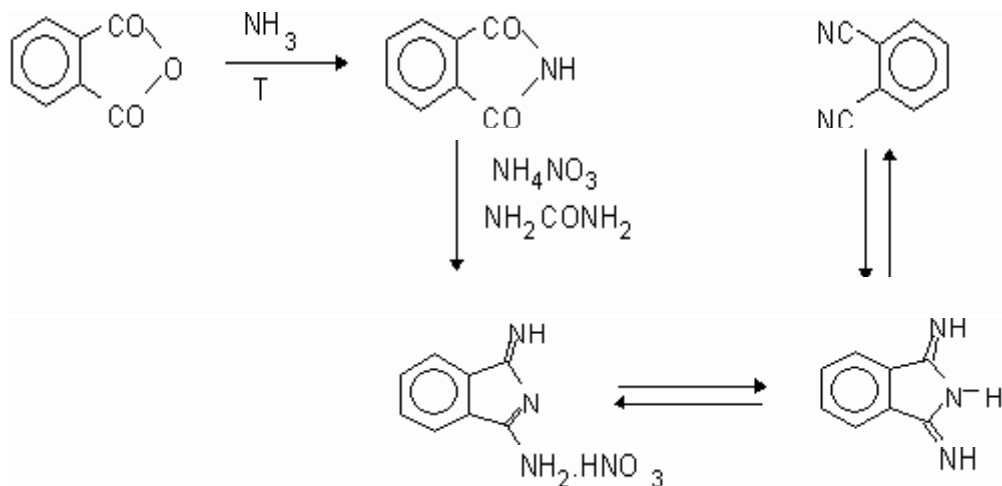


**Obrázek 8-4.** Syntéza reaktivního tyrkysového barviva (VS typ)

Nitrací FcCu lze připravit nitroderivát, jeho redukcí sulfidem pak aminoderivát, z kterého se nukleofilní substitucí připraví velmi kvalitní zeleň (8.7).



V roce 1987 zavedl Leznoff novou a velmi elegantní metodu syntézy ftalocyaninů (prostých kovů). Uvědomil si totiž, že obě tradiční metody syntézy z hlediska reakčních meziproductů vedou přes 1,3-diiminoisoindolenin (obrázek 8-5).

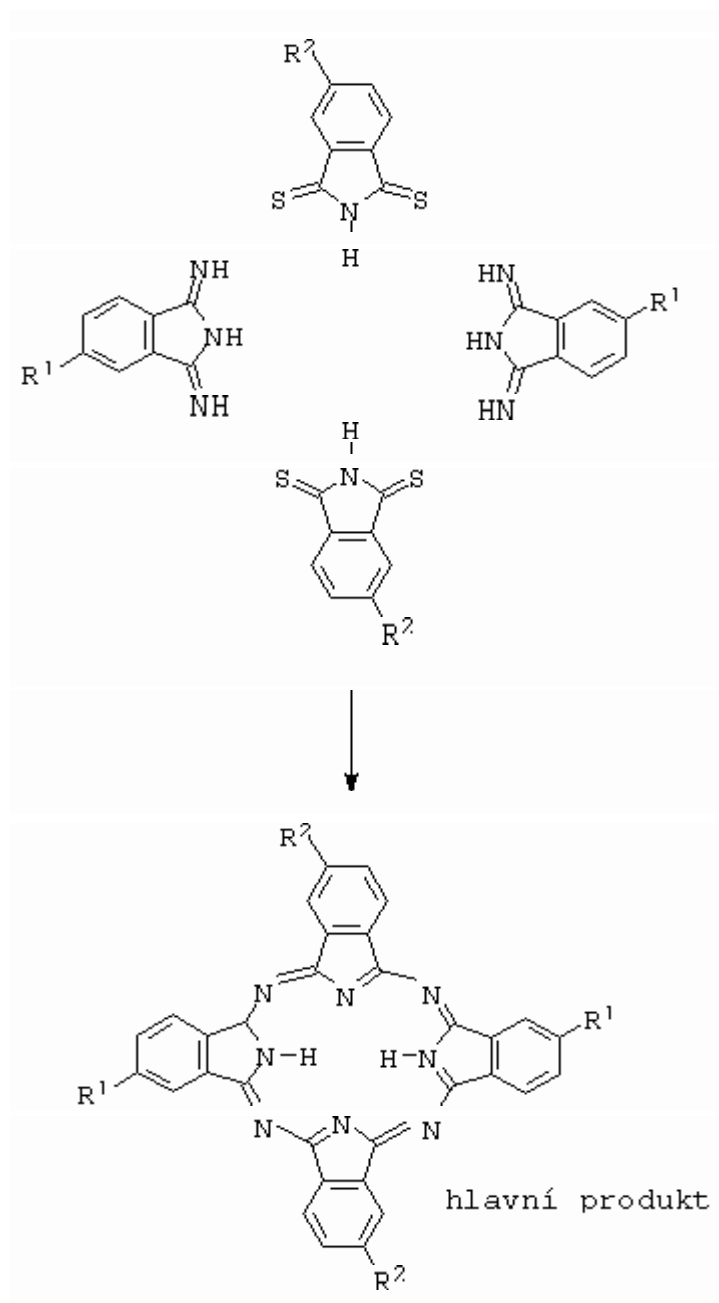


**Obrázek 8-5.** Syntéza 1,3-diiminoisoindoleninu

Tento se používá u tzv. **FTALOGENOVÝCH BARVIV**. Jedná se o barviva vyvíjená na vlákně (u nás se nevyrábí). Substrát se potiskne 1,3-diiminoisoindoleninem a pak se vystaví vyšší teplotě. Vzniklý ftalocyanin (prostý kovu) má ale horší stálosti v otěru.

Leznov nechal reagovat dva moly 1,3-diiminoisoindoleninu se dvěma moly dithioftalimidu (tato sloučenina sama o sobě není schopná samo-kondenzace) (obrázek 8-6).





**Obrázek 8-6.** Leznovova syntéza ftalocyaninů

---

***Standardní přípravy ftalocyaninu mědi***

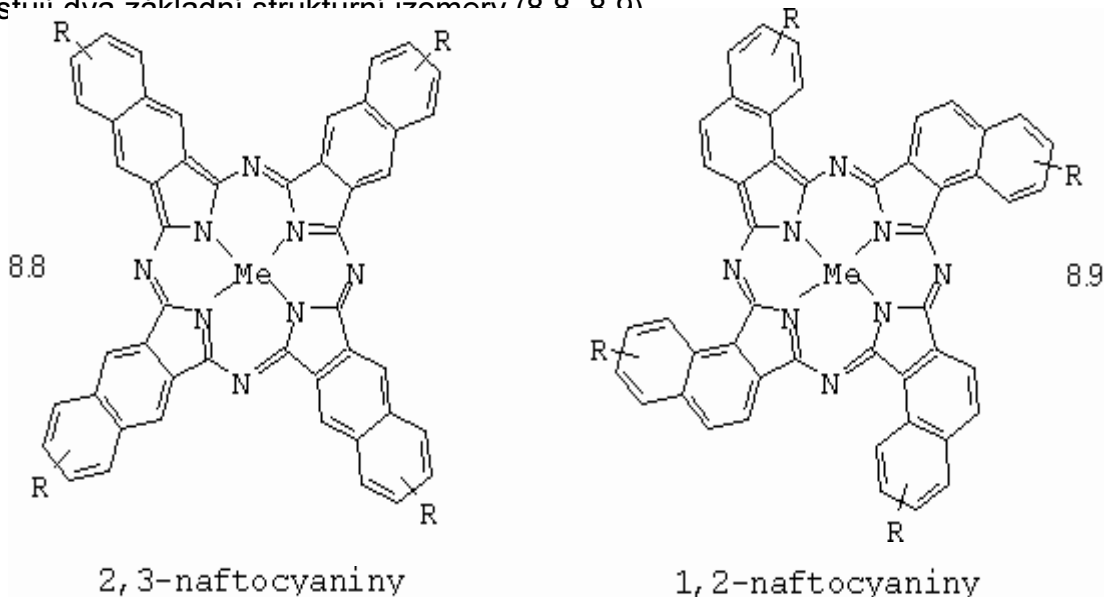
1/ 26.6 g ftalanhydridu, 50 g močoviny, 4.4 g CuCl a 0.01 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> se zahřívá v 80 g trichlorbenzenu při teplotě 190-195°C po dobu 4 hodin. Po této době se reakční směs ochladí, vzniklá sraženina odfiltruje, promyje methanolem, 2% sodou, vodou, 2% HCl a znovu vodou. Po usušení při 90-100°C je výtěžek FcCu asi 25.5 g (β-modifikace).

1 díl FcCu se rozpustí v 10 dílech 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a přidá se 0.5 dílu stearové kyseliny. Posléze se roztok naleje za intenzivního míchání do 50 dílů vody. Vzniknou částice 0.01 až 0.1 μm (α-modifikace).

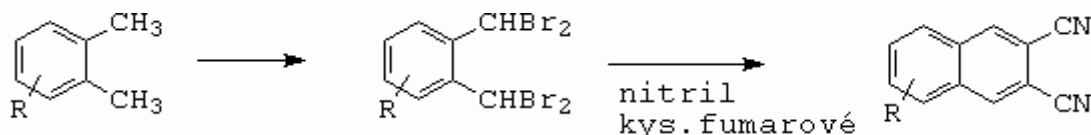
2/ 100 g o-ftalodinitrilu, 19 g bezvodého CuCl, 20 g močoviny se umístí v kulovém mlýnu a za mletí zahřeje na 150°C. Začne probíhat exotermní reakce, kdy se reakční směs samovolně zahřeje až na 310°C. Během pár minut je reakce ukončena. Surový produkt se čistí obvyklým způsobem. Výtěžkem je 99 g 97% FcCu obsahujícího 0.3 % vázaného chloru.

## 8.2 Naftocyaninová barviva

Využívají se především jako barviva absorbující v infračervené oblasti spektra. Existují dva základní strukturální izomery (8.8, 8.9).



Jejich syntéza je velmi podobná syntéze ftalocyaninů. Při syntéze 2,3-naftocyaninu je základem 2,3-dikyanonaftalen. Ten se vyrábí amonoxidací z naftalen-2,3-dikarboxyanhydridu, který vznikne jako vedlejší produkt při výrobě antrachinonu z antracenu. Substituované 2,3-naftocyaniny se obvykle vyrábí ze substituovaného 2,3-dikyanonaftalenu, který lze např. připravit následovně (obrázek 8-7).



**Obrázek 8-7.** Příprava substituovaného 2,3-dikyanonaftalenu

1,2-dikyanonaftalen se připravuje z naftalen-1,2-dikarboxyanhydridu, který lze připravit například z 1,2-dialkylnaftalenu.

Ftalocyanin (bez kovu) má dvě absorpční maxima 698 nm ( $\epsilon = 162200 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) a 665 nm (151400) (vidíme, že kovový iont má hypsochromní vliv, protože kationt kovu snižuje hustotu elektronů na vnitřních dusících). Naproti tomu 1,2-naftocyanin (bez kovu) má maxima absorpce 720 nm a 677 nm\*\*. 2,3-Naftocyanin má jedno maximum absorpce 765 nm (182000). Opět přítomnost centrálního kovového iontu způsobuje hypsochromní posun, jehož velikost závisí na elektronegativitě kovu. Např. Al-2,3-

naftocyanin má maximum absorpce 717 nm, Mg-2,3-naftocyanin vykazuje maximální absorpci při 720 nm.

---

\*\* Poznámka: přítomnost elektronakceptorních skupin (takových jako např. Cl, Br, SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-R) na okraji molekuly ftalocyaninu má bathochromní účinek.