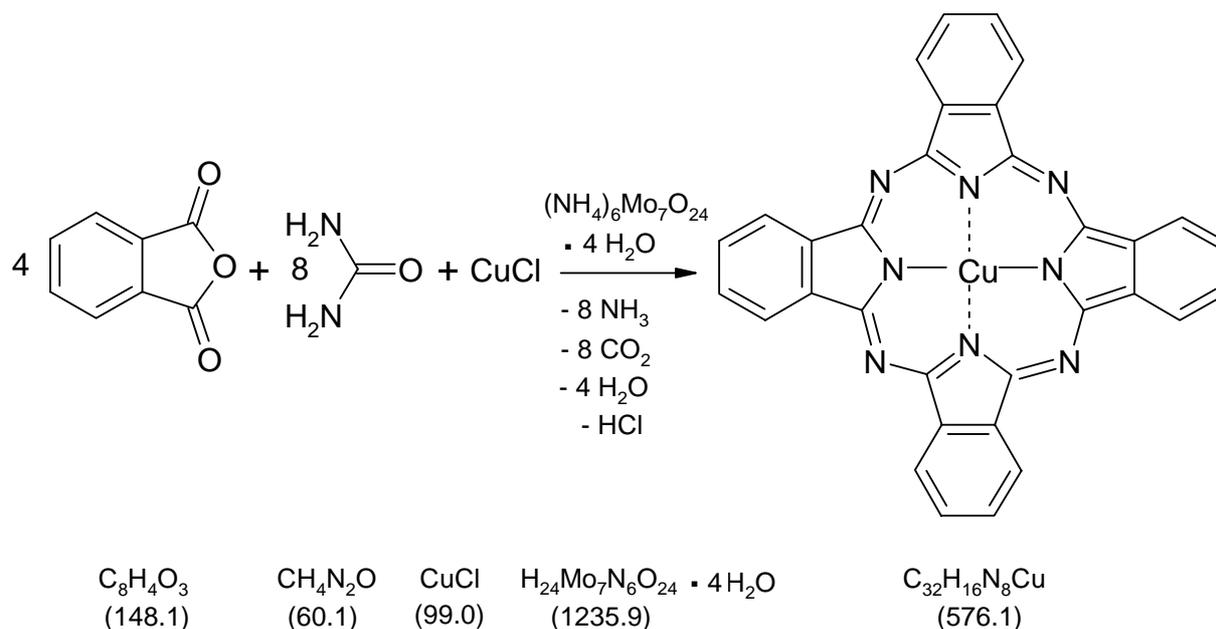


5009 Synthese von Kupferphthalocyanin



Literatur

Klassische Synthese: F. H. Moser, A. L. Thomas, *Phthalocyanine Compounds*, Reinhold, New York **1963**; Mikrowellenanwendung: A. Shaabani, *J. Chem. Research (S)* **1998**, 672-673

Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Reaktion der Carbonylgruppe in Carbonsäurederivaten, Ringschlussreaktion
Carbonsäureanhydrid, Kohlensäurederivat, Heterocyclus, Farbstoff

Arbeitsmethoden

Synthese im Mikrowellenfeld, Rühren mit Magnetrührer, Erhitzen unter Rückfluss, Extrahieren, Abfiltrieren, Ableiten von Gasen

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 4.5 mmol)

Geräte

Mikrowellensystem ETHOS 1600, Glasrohr (40 cm, NS 29), 100 mL Zweihalskolben, Magnetrührer, Magnetrührstab, Rückflusskühler, 2 Waschflaschen, Übergangsstück mit Schliff und Olive

Chemikalien

Harnstoff (Schmp. 132.5-134.5 °C)	5.53 g (92.0 mmol)
Phthalsäureanhydrid (Schmp. 129-132 °C)	2.67 g (18.0 mmol)
Kupfer(I)-chlorid	500 mg (5.00 mmol)

Ammoniummolybdat	75 mg (0.061 mmol)
Salzsäure (32%)	5 mL
Ethanol (Sdp. 78 °C)	80 mL

Durchführung der Reaktion

Die Reaktionsapparatur besteht aus einem 100 mL Zweihalskolben mit Temperaturmessfühler und Rückflusskühler. Auf dem Rückflusskühler wird über ein Übergangsstück mit Schliff und Olive ein Schlauch zur Ableitung der bei der Reaktion entstehenden Gase angeschlossen. Der Schlauch wird mit einer leeren Sicherheitswaschflasche verbunden und diese mit einer Waschflasche, die mit etwa 300 mL Wasser gefüllt ist.

In den Reaktionskolben gibt man eine Mischung aus 5.53 g (92.0 mmol) Harnstoff, 2.67 g (18.0 mmol) Phthalsäureanhydrid, 500 mg (5.00 mmol) Kupfer(I)-chlorid und 75 mg (0.061 mmol) Ammoniummolybdat. Nach Zusatz von zwei Tropfen Wasser wird die Reaktionsapparatur mit dem Glasrohr im Mikrowellensystem installiert (siehe "Technische Anleitung zum Aufbau der Standardrückfluss-Apparatur im Mikrowellensystem ETHOS 1600"). Das Eduktgemisch muss nicht homogenisiert werden, weil die vollständige Schmelze schon nach etwa 2 Minuten erreicht wird. Das Reaktionsgemisch wird 10 Minuten bei einer Temperaturbegrenzung von 250 °C mit 1000 W bestrahlt. Schon nach der Hälfte der Zeit erstarrt die Schmelze zu einer porösen violetten Masse.

Aufarbeitung

Der auf Raumtemperatur abgekühlte Feststoff wird im Reaktionskolben zerstoßen, mit 50 mL Wasser und 5 mL konz. Salzsäure versetzt und mit Magnetrührstab, Temperaturmessfühler und Rückflusskühler, aber ohne Gasableitung, wie oben im Mikrowellengerät installiert. Das Gemisch wird mit 800 W 10 Minuten bei 102 °C unter Rühren erhitzt, dabei werden überschüssige oder nicht umgesetzte Edukte aus dem Feststoff herausgelöst. Nach dem Abkühlen wird der Feststoff über einen Faltenfilter abfiltriert, mit 50 mL Wasser und anschließend mit wenig Ethanol auf dem Filter gewaschen und getrocknet. Das gelbbraune wässrige Filtrat wird entsorgt. Rohausbeute: 2.40 g, violetter Feststoff

Das Rohprodukt wird mit 50 mL Ethanol erneut in den Zweihalskolben gegeben und mit Magnetrührstab, Temperaturmessfühler und Rückflusskühler wie oben im Mikrowellensystem installiert. Unter Einstrahlung von 500 W wird bei 80 °C für 10 Minuten unter Rühren erhitzt, dabei soll das als Nebenprodukt gebildete Dihydrophthalocyanin aus dem Feststoff extrahiert werden. Nach Abkühlen auf 50 °C wird das Produkt über einen Faltenfilter abfiltriert, mit 20 mL Ethanol auf dem Filter gewaschen und im Exsikkator bei vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 2.15 g (3.73 mmol, 83%); glänzende, violette, feinkristalline Substanz, unlöslich in organischen Lösungsmitteln

Als Reinheitskriterium kann das Schmelzverhalten dienen: Ist bei Temperaturen bis oberhalb von 200 °C kein Schmelzen oder Zersetzen zu beobachten, liegt reines Produkt vor. Die hier isolierte Substanz war bis 360 °C stabil. Das als Nebenprodukt auftretende Dihydrophthalocyanin schmilzt unter Zersetzung bei 195-197 °C.

Anmerkungen

Die Zugabe von zwei Tropfen Wasser vor dem Start der Reaktion erleichtert das Einkoppeln der Mikrowellenenergie in das Feststoffgemisch.

Abfallbehandlung**Entsorgung**

Abfall	Entsorgung
wässriges Filtrat	neutralisieren, dann: Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig schwermetallhaltig
ethanolisches Filtrat	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei

Zeitbedarf

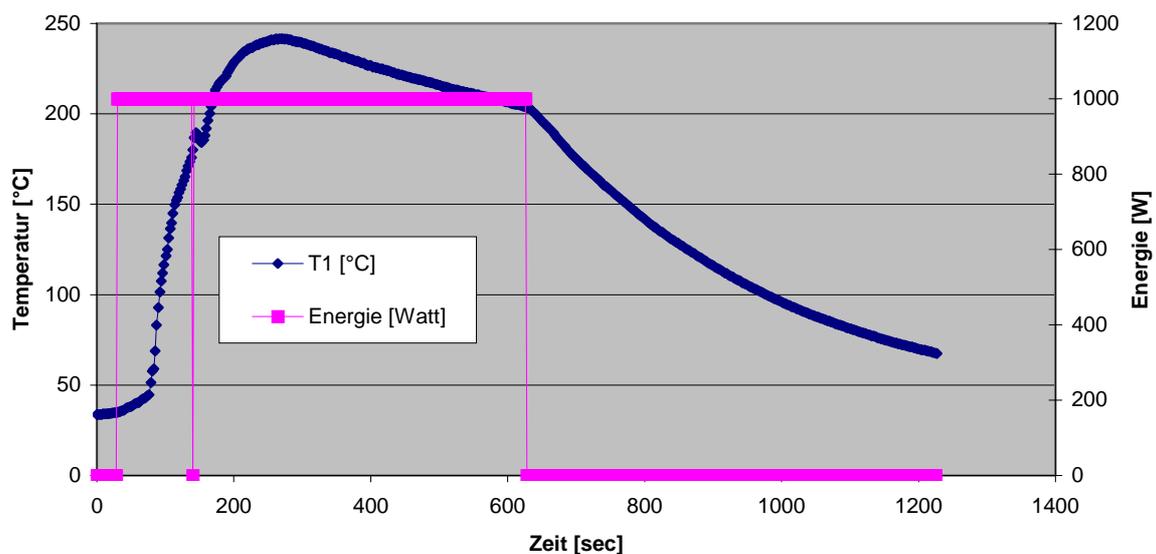
1 bis 2 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

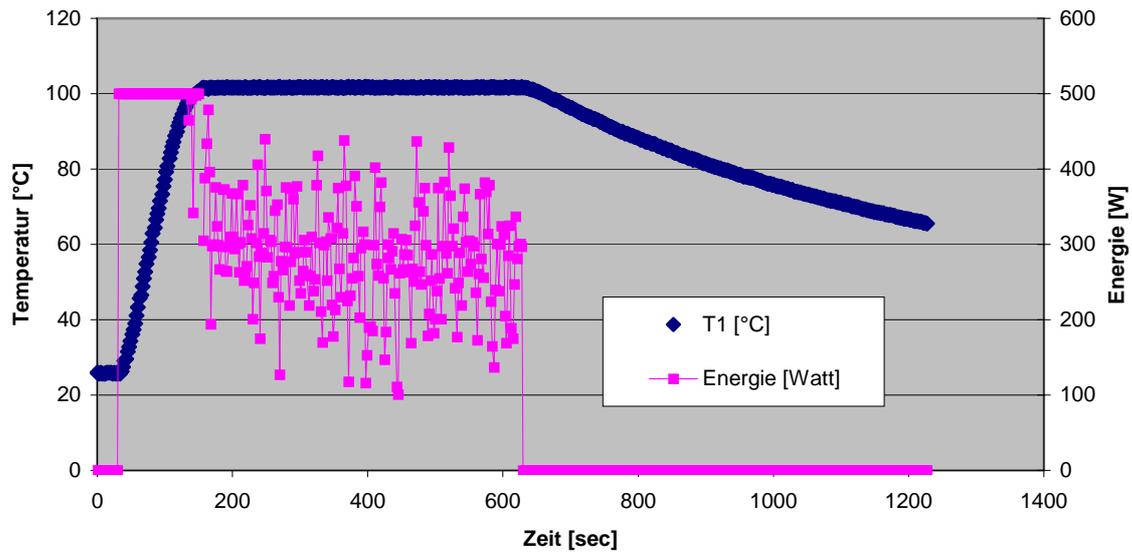
Jeweils zwischen den Mikrowellen-Behandlungen

Schwierigkeitsgrad

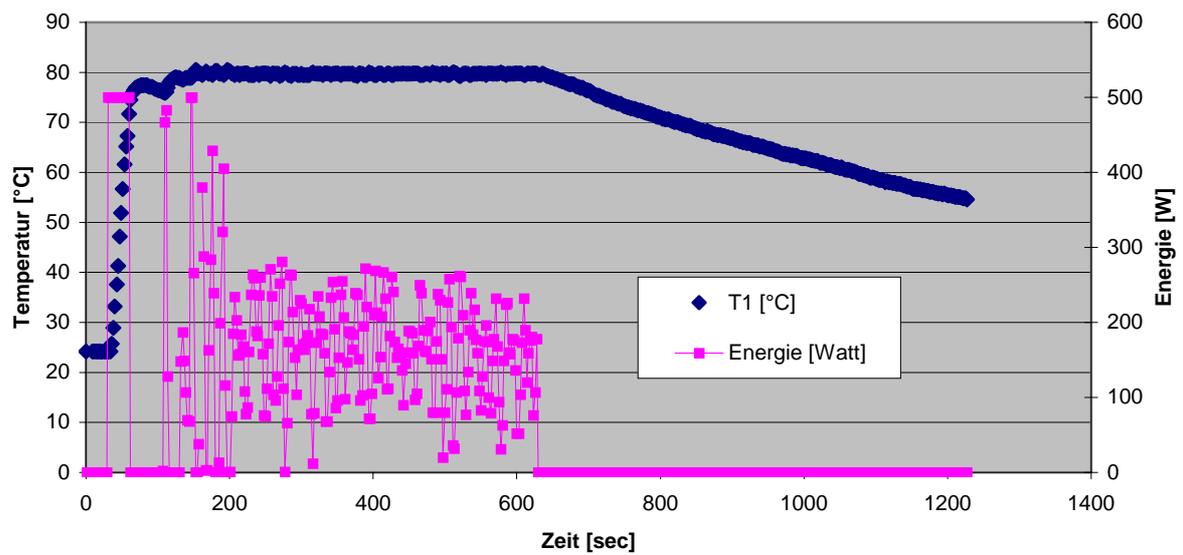
Leicht

Analytik**Temperatur-Zeit-Abhängigkeit der Arbeitsschritte im Mikrowellenfeld****Synthese von Kupfer(II)-phthalocyanin**

Extraktion von rohem Kupfer(II)-phthalocyanin mit verdünnter Salzsäure



Extraktion von Kupfer(II)-phthalocyanin mit Ethanol



IR-Spektrum vom Produkt Kupfer(II)-phthalocyanin (KBr)