

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

AZOVÉ KOMPLEXY ZINKU

Bc. Ludmila Michalíčková

Diplomová práce

2022

UNIVERSITY OF PARDUBICE  
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ZINC AZOCOMPLEX  
Bc. Ludmila Michalíčková

Diploma Thesis

2022

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2021/2022

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Ludmila Michalíčková**  
Osobní číslo: **C20572**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Technologie organických specialit**  
Téma práce: **Azové komplexy zinku**  
Téma práce anglicky: **Zinc azo complex**  
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

## Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše o syntéze azových komplexů zinku a jejich použití jako antikorozních prostředků.
2. Syntéza azových komplexů zinku a potvrzení jejich struktur a čistoty. Předání vzorků na vyhodnocení antikorozních vlastností na specializované pracoviště.
3. Vyhodnocení výsledků testů antikorozních vlastností.
4. Zpracování a sepsání závěrečné práce.

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:  
Veškerá dostupná odborná literatura.

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Radim Hrdina, CSc.**  
Ústav organické chemie a technologie

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2022**  
Termín odevzdání diplomové práce: **6. května 2022**

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc. v.r.**  
děkan

L.S.

**prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc. v.r.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2022

**Prohlašuji:**

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 5. května 2022

Bc. Ludmila Michalíčková

## **Poděkování:**

V této části bych ráda poděkovala vedoucímu mé diplomové práce, prof. Ing. Radimovi Hrdinovi, CSc. za veškeré rady, pomoc a připomínky při zpracování mé závěrečné práce. Dále bych chtěla poděkovat společnosti Synthesia, a.s., která mi poskytla výchozí komponenty pro syntézu pigmentů. A také doc. Ing. Anně Krejčové, Ph.D. a prof. Ing. Andrée Kalendové, Dr. za provedení potřebných analýz. Na závěr chci poděkovat celé své rodině, která mě po celou dobu mého studia podporovala.

## **Anotace:**

Tato diplomová práce se zabývá kovokomplexními azobarvivy, kde centrálním kationem je dvojmocný zinek. První část diplomové práce je rešerše zaměřená na základní informace o korozi a inhibitech koroze, dále pak rešerše v oblasti kovokomplexních azobarviv. Vlastní práce je zaměřena na přípravu azobarviv a jejich zinečnatých komplexů, kde aktivní komponenta je kyselina anthranilová a 2-amino-5-nitrofenol. Práce obsahuje syntézu těchto azových komplexů zinku, analytické potvrzení jejich struktury a rovněž jejich vlastnosti jako inhibitorů koroze.

## **Klíčová slova:**

azobarviva, kovokomplexní azobarviva, koroze, diazotace, kopulace, azové komplexy zinku, inhibitory koroze

**Annotation:**

This diploma thesis deals with metal complex azo dyes, where the central cation is divalent zinc. The first part of the diploma thesis is a search focused on basic information about corrosion and corrosion inhibitors, then a search in the field of metal complex azo dyes. The work is focused on the preparation of azo dyes and their zinc complexes, where the active component is anthranilic acid and 2-amino-5-nitrophenol. The work contains the synthesis of these zinc azo complexes, analytical confirmation of their structure and also their properties as corrosion inhibitors.

**Keywords:**

azo dyes, metal complex azo dyes, corrosion, diazotization, coupling, zinc azo complexes, corrosion inhibitors



# Obsah

<b>1. ÚVOD</b>	<b>13</b>
<b>2. TEORETICKÁ ČÁST</b>	<b>14</b>
<b>2.1. Koroze</b>	<b>14</b>
2.1.1. Druhy korozního napadení	15
2.1.2. Inhibice a chránění proti korozi	16
2.1.2.1. Inhibice koroze	16
2.1.2.2. Chránění před korozi	16
2.1.3. Korozní zkoušky	17
2.1.3.1. Laboratorní podmínky	17
2.1.3.2. Provozní zkoušky	17
2.1.3.3. Lineární polarizace	18
<b>2.2. Organické povlaky a nátěrové hmoty</b>	<b>18</b>
2.2.1. Metody testování korozně-inhibičních účinností organických povlaků a nátěrů	19
2.2.1.1. Faktory rozhodující o odolnosti nátěru <sup>[25]</sup>	19
<b>2.3. Zinek</b>	<b>20</b>
<b>2.4. Koordinační sloučeniny</b>	<b>21</b>
<b>2.5. Barviva</b>	<b>21</b>
2.5.1. Azobarviva	22
2.5.1.1. Příprava	23
2.5.1.1.1. Diazotace	23
2.5.1.1.2. Kopulace	25
2.5.1.1.3. Další možnosti přípravy azobarviv	26
2.5.2. Kovokomplexní azobarviva	28
2.5.2.1. Průběh komplexace	32
2.5.3. Azobarviva jako inhibitory koroze	32
2.5.4. Azopigmenty	36

<b>3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b>	<b>38</b>
<b>3.1. Použité chemikálie</b>	<b>38</b>
<b>3.2. Použitá zařízení</b>	<b>38</b>
<b>3.3. Postupy přípravy pigmentů</b>	<b>40</b>
3.3.1. Azopigment YELLOW I	40
3.3.1.1. Syntéza YELLOW I	40
3.3.1.2. Výsledky YELLOW I	44
3.3.2. Azopigment RED II	45
3.3.2.1. Syntéza RED II	45
3.3.2.2. Výsledky RED II	49
3.3.3. Azopigment DARK RED III	49
3.3.3.1. Syntéza DARK RED III	49
3.3.3.2. Výsledky DARK RED III	52
3.3.4. Azopigment BLACK IV	53
3.3.4.1. Syntéza BLACK IV	53
3.3.4.2. Výsledky BLACK IV	57
<b>4. VÝSLEDKY A DISKUZE</b>	<b>59</b>
<b>5. ZÁVĚR</b>	<b>63</b>
<b>6. PŘÍLOHY</b>	<b>64</b>
<b>7. ZDROJE</b>	<b>66</b>

## Seznam obrázků, schémat, tabulek a příloh:

### Seznam obrázků:

Obrázek 1: Schéma koroze jakožto elektrického mikročlátku <sup>[41]</sup> .....	14
Obrázek 2: Struktury zinečnatých koordinačních sloučenin.....	21
Obrázek 3: Stereoizomerie azoskupiny.....	23
Obrázek 4: Azo-hydrazonová tautomerie.....	23
Obrázek 5: Struktura H-kyseliny.....	26
Obrázek 6: Běžné pasivní komponenty.....	26
Obrázek 7: Direct Yellow 28.....	28
Obrázek 8: Schéma vysokospinových a nízkospinových komplexů.....	29
Obrázek 9: Struktura chromové žluti S.....	30
Obrázek 10: Struktura chromotropu 2R.....	30
Obrázek 11: Základní struktury kovokomplexních barviv.....	31
Obrázek 12: Struktura barviva z 2,2'-azodifenolu 1:2.....	31
Obrázek 13: Struktura barviva z 2,2'-azodifenolu 1:1.....	32
Obrázek 14: Struktury nejúčinnějších barviv (Nagiub, 2013).....	34
Obrázek 15: Struktura mono- $\alpha$ -naftylaminu.....	35
Obrázek 16: Deriváty naftalen-1,5-diolu.....	36
Obrázek 17: Struktura chrysoidinu.....	36
Obrázek 18: Struktury Pigmentu Yellow 1 a Yellow 2.....	37
Obrázek 19: Hořčnatá sůl perylentetrakarboxylové kyseliny.....	62
Obrázek 20: Obecná struktura další práce.....	63

### Seznam schémat:

Schéma 1: Rovnice procesu koroze <sup>[9]</sup> .....	14
Schéma 2: Vztah pro výpočet proudové rychlosti.....	18
Schéma 3: Vztah pro výpočet korozní rychlosti.....	18

Schéma 4: Rovnice diazotace.....	23
Schéma 5: Reakční kroky diazotace <sup>[21]</sup> .....	24
Schéma 6: Redukce kyseliny dusité .....	24
Schéma 7: Azokopulační reakce .....	25
Schéma 8: Rovnice kondenzace nitroskupiny s aminem <sup>[21]</sup> .....	27
Schéma 9: Rovnice redukce nitroskupiny <sup>[23]</sup> .....	27
Schéma 10: Rovnice oxidace aminu <sup>[21][23]</sup> .....	27
Schéma 11: Diazotace anthranilové kyseliny.....	40
Schéma 12: Kopulace o-karboxybenzediazonium chloridu na 5-methyl-2-fenyl-3-pyrazolon .....	42
Schéma 13: Reakce pigmentu YELLOW I s chloridem zinečnatým.....	43
Schéma 14: Kopulace o-karboxybenzediazonium chloridu na naftol AS-PH .....	46
Schéma 15: Reakce pigmentu RED II s chloridem zinečnatým .....	48
Schéma 16: Kopulace o-karboxybenzediazonium chloridu na 2-naftol .....	50
Schéma 17: Reakce pigmentu DARK RED III s chloridem zinečnatým.....	52
Schéma 18: Diazotace 2-amino-5-nitrofenolu .....	54
Schéma 19: Kopulace 2-hydroxy-4-nitrobenzen-1-diazonium chloridu s naftolem AS-PH ...	55
Schéma 20: Reakce pigmentu BLACK IV s chloridem zinečnatým .....	57

## Seznam tabulek:

Tabulka 1: Výchozí komponenty pro diazotaci anthranilové kyseliny .....	40
Tabulka 2: Výchozí komponenty pro kopulaci o-karboxybenzediazonium chloridu na 3- methyl-1-fenyl-pyrazol-5-ol.....	41
Tabulka 3: Výchozí komponenty pro komplexaci pigmentu Yellow I .....	43
Tabulka 4: Elementární analýza YELLOW I.....	44
Tabulka 5: Výsledky UV/Vis spektroskopie pigmentu YELLOW I .....	44
Tabulka 6: Stanovené množství zinku v pigmentu YELLOW I .....	44
Tabulka 7: Výchozí komponenty pro kopulaci o-karboxybenzediazonium chloridu na naftol AS-PH .....	45
Tabulka 8: Výchozí komponenty pro komplexaci pigmentu Red II .....	47
Tabulka 9: Elementární analýza RED II .....	49

Tabulka 10: Výsledky UV/Vis spektroskopie v pigmentu RED II.....	49
Tabulka 11: Stanovené množství zinku pigmentu RED II.....	49
Tabulka 12: Výchozí komponenty pro kopulaci o-karboxybenzediazonium chloridu na 2-naftol.....	50
Tabulka 13: Výchozí komponenty pro komplexaci pigmentu Dark Red III.....	51
Tabulka 14: Elementární analýza DARK RED III.....	52
Tabulka 15: Výsledky UV/Vis spektroskopie pigmentu DARK RED III .....	53
Tabulka 16: Stanovené množství zinku v pigmentu DARK RED III .....	53
Tabulka 17: Výchozí komponenty pro diazotaci 2-amino-5-nitrofenolu.....	53
Tabulka 18: Výchozí komponenty pro kopulaci 2-hydroxy-4-nitrobenzediazonium chloridu na naftol AS-PH .....	54
Tabulka 19: Výchozí komponenty pro komplexaci pigmentu Black IV .....	56
Tabulka 20: Elementární analýza BLACK IV .....	57
Tabulka 21: Výsledky UV/Vis spektroskopie pigmentu BLACK IV .....	58
Tabulka 22: Stanovené množství zinku v pigmentu BLACK IV .....	58
Tabulka 23: Struktury připravených pigmentů .....	60
Tabulka 24: Výsledky lineární polarizace.....	62

### **Seznam příloh:**

Příloha 1: UV/Vis spektrum pigmentu Yellow I.....	64
Příloha 2: UV/Vis spektrum pigmentu Red II.....	64
Příloha 3: UV/Vis spektrum pigmentu Dark Red III .....	65
Příloha 4: UV/Vis spektrum pigmentu Black IV .....	65

## 1. Úvod

Tato práce byla vypracována na Ústavu organické chemie a technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice v roce 2021/2022.

Ústav organické chemie a technologie má dlouholetou zkušenost s chemií a technologií organických barviv a s jejich využitím jako barviv funkčních.

Tato diplomová práce je zaměřena na syntézu organických barviv a pigmentů s předpokladem jejich antikoročních vlastností. Z hlediska pracovního rozčlenění syntéza barviv a pigmentů a potvrzení jejich struktury jsou výsledky mé experimentální práce. Elementární analýza kovů byla provedena na Ústavu environmentálního a chemického inženýrství doc. Ing. Annou Krejčovou, Ph.D, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice. Testování antikoročních vlastností, přesněji lineární polarizace, byla provedena v laboratoři prof. Ing. Andřeje Kalendové, Dr. na Ústavu chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice. Potřebné výchozí polotovary pro tuto diplomovou práci byly získány ze společnosti Synthesia, a.s.

## 2. Teoretická část

### 2.1. Koroze

Korozí se rozumí pomalé rozrušování a znehodnocování materiálu a jeho vlastností vlivem chemické či elektrochemické reakce. Dochází tak ke změně struktury materiálu, snížení jeho hmotnosti a také hodnoty materiálu. Jedná se o nežádoucí jev, kterému se snažíme zabránit. [3] [15] [35]

Koroze materiálů železné a ocelové povahy je stále nevyřešeným technickým i ekonomickým problémem a příčinou mnohých škod, ať už se jedná o škody přímé či nepřímé. Mezi náklady na pokrytí přímých škod zapříčiněných korozí lze zahrnout náklady potřebné na nátěrové hmoty a jejich nanášení. K nepřímým škodám by se řadila například nutná odstávka výrobního zařízení v důsledku korozního působení. [3]

Pokud již dojde k projevům koroze, tento děj se již zastavit nedá. Difuze kyslíku do centra koroze je příliš rychlá a přítomnost kyslíku spolu s vodíkem utvoří nazpět vodu (Schéma 1, Obrázek 1). [15] [35]

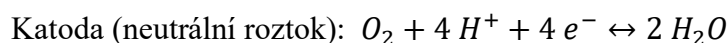
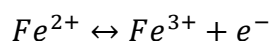
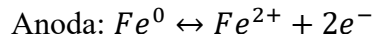
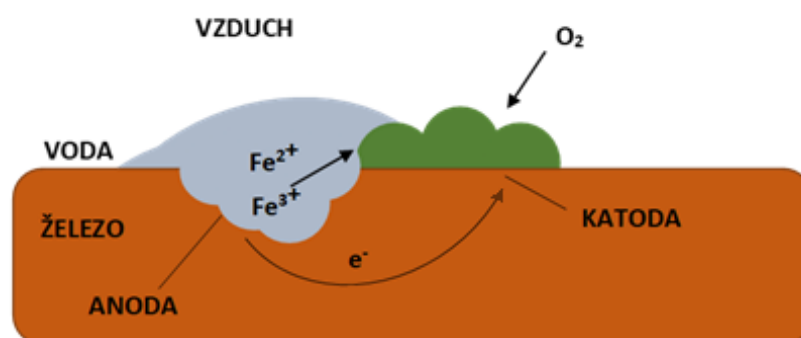


Schéma 1: Rovnice procesu koroze [9]



Obrázek 1: Schéma koroze jakožto elektrického mikročlánku [41]

### 2.1.1. Druhy korozního napadení

Je známo několik druhů koroze, které lze rozdělit do kategorií.<sup>[24]</sup>

- podle prostředí, ve kterém koroze vzniká
- podle korozního napadení
- podle mechanismu působení

Pokud budeme na korozi nahlížet z hlediska prostředí, ve kterém k ní dochází, patřila by do této kategorie atmosférická koroze, půdní koroze a také koroze v kapalném prostředí. Atmosférická koroze je z této kategorie nejrozšířenější. Jedná se o korozi na vzduchu, kde hraje roli především vlhkost a znečištění vzduchu. Atmosférická koroze patří do skupiny koroze elektrochemických. Díky vlhkosti vzduchu a rosení, dojde na povrchu kovu ke vzniku tenké vrstvy elektrolytu. Co se týče koroze v kapalném prostředí, vyskytuje se například u vodních turbín. Voda může být znečištěna jak kapalnými, tak i pevnými a plynnými látkami, což s sebou přináší další komplikace. Poslední typem korozního napadení je půdní koroze. Ta má stejně jako oba předešlé typy charakter koroze elektrochemické. Příčinou je především obsah solí v půdě spolu s vlhkostí.<sup>[24]</sup>

Koroze může být způsobena různými reakcemi, proto lze korozi dělit i podle mechanismu vzniku. Může se jednat o chemickou korozi, kdy je příčina koroze termodynamická. V podstatě jde o nestálost kovu v daném (elektricky nevodivém) prostředí a snahu materiálu docílit stabilního stavu s co nejnižší energií.<sup>[35]</sup> Dále existuje elektrochemická koroze, která vzniká ve vodivém prostředí a dochází ke vzniku dílčích elektrických článků. A také biologická koroze, která bývá zapříčiněna bakteriemi a mikroorganismy.<sup>[23]</sup>

Nejznámější formou korozního napadení je tzv. obecná koroze. Jedná se o chemickou či elektrochemickou reakci, probíhající na povrchu, který není chráněný. Dalším typem koroze je koroze galvanická, která vzniká v případě, že existuje rozdíl ve standardním elektrodovém potenciálu dvou kovů ponořených v korozivním roztoku. Štěrbinová koroze se obvykle vyskytuje ve spárách nebo například v lapovacích spojích kovů, které jsou ve styku s korozivními složkami. Bodová (důlková) koroze je jedním z nejničivějších korozních typů. Objevuje se u kovů, které jsou schopné pokrývat se tzv. pasivní vrstvou. Destrukce spočívá v tom, že se v materiálu vytvoří důlek, díky kterému dochází k dalšímu šíření koroze



pod povrchem. V neposlední řadě je na místě zmínit také korozi mezikystalovou, kdy dochází ke vzniku koroze na rozhraní krystalů. Dalšími typy jsou korozní praskání a také koroze selektivní. [41]

## **2.1.2. Inhibice a chránění proti korozi**

### **2.1.2.1. Inhibice koroze**

Inhibitory jsou látky zpomalující reakci. Vložíme-li mezi katodu a anodu materiál, který má korozně inhibiční účinky, lze tak korozi zpomalit. Jedná se tedy o jednu z možností, jak se proti korozi chránit. Ke zpomalení koroze je tedy zapotřebí zvýšení elektrického odporu (zvýšení polarizačního napětí katody i anody). Inhibice je většinou dosaženo reakcí mezi inhibitorem a povrchem kovu. [25][26]

Existují dva druhy inhibitorů koroze, a to anodický a katodický. Katodická ochrana spočívá v zavedení kovu s nižším elektrodovým potenciálem, kdy se zpomaluje katodická reakce. Například zinek, přesněji přímo oxid zinečnatý. Působí tak, že inhibuje redukci vody na vodík. Anodická ochrana je vhodná u pasivujících materiálů, jako je například železo. Na železe by docházelo ke zpomalení reakce vzniku železnaté soli. Mezi typické anodické inhibitory se řadí chromany a křemičitany. [25][26] [41]

### **2.1.2.2. Chránění před korozi**

Chránit materiál před korozi lze již úplně na počátku, a to přímo volbou materiálu, ze kterého je zařízení zhotoveno. Dále tvarem aparatury, úpravou pracovního prostředí a vhodnými ochrannými nátěry a kovovými či nekovovými povlaky. [26]

Mezi nejlevnější varianty ochrany patří nátěrové hmoty. Tyto nátěry většinou obsahují pigmenty, které svou strukturou zlepšují vlastnosti nátěru nejen v podobě barevného vzhledu. Užití nátěrů a kovových a nekovových povlaků se liší tím, že povlaky jsou používány zejména u materiálů, které by proti korozi měly vykazovat jistou odolnost. [26]

### **2.1.3. Korozní zkoušky**

Ke zhodnocení korozních vlastností nově uváděných či navrhovaných materiálů slouží korozní zkoušky. Jejich cílem je stanovení druhu koroze, ke kterému má daný materiál sklon. Mají velký význam z ekonomického hlediska, protože díky jejich provedení lze předejít předčasné únavě materiálu. <sup>[25][26]</sup>

Tyto zkoušky mohou probíhat jak v podmínkách laboratorních, tak v podmínkách provozu či v reálných atmosférických podmínkách. Kterou možnost zvolíme, vybíráme podle toho, zda je třeba, aby byla zkouška provedena rychle, anebo máme dostatek času na provedení přesného určení odolnosti zvoleného materiálu. <sup>[25][26]</sup>

#### **2.1.3.1. Laboratorní podmínky**

Pokud je zkouška provedena v laboratorních podmínkách, snažíme se co nejvíce přiblížit podmínkám, ve kterých bude nakonec materiál využíván. Tyto zkoušky se řadí ke krátkodobým, probíhají v řádech dnů až měsíců. Pro přesnost je důležité vhodné zvolení vzorku, korozního prostředí, teploty a tlaku. Mezi obzvlášť důležité laboratorní zkoušky se řadí zkoušky elektrochemické. Díky nim lze zjistit mechanismus procesu koroze nebo rychlost rozpouštění kovu. K vyhodnocení se užívají zjištěné polarizační křivky, které se stanovují galvanostaticky či potenciostaticky. <sup>[25][26]</sup>

#### **2.1.3.2. Provozní zkoušky**

Na rozdíl od zkoušek laboratorních se provozní zkoušky řadí k těm dlouhodobějším (měsíce až roky). Jsou uskutečňovány přímo v reálném pracovním prostředí, a proto jsou přesnější. Pomocí provozních zkoušek se ověřují výsledky získané z testů laboratorních. Do této kategorie spadají zkoušky skutečně využitých materiálů v provozních podmínkách a také jakostní zkoušky protikorozní ochrany. <sup>[25][26]</sup>

### 2.1.3.3. Lineární polarizace

Metoda lineární polarizace se řadí k elektrochemickým metodám. Výstupem měření jsou polarizační křivky. Polarizační odpor je definován jako převrácená hodnota směrnice přímky lineární extrapolace. Z hodnoty polarizačního odporu ( $R_p$ ; [ $\Omega$ ]) je možné stanovit proudovou hustotu ( $I_{cor}$ ; [A]) podle rovnic Schéma 2, kde  $I_{cor}$  – proudová hustota [A],  $R_p$  – polarizační odpor [ $\Omega$ ],  $B$  – konstanta pro partikulární systém,  $\beta_a$  – tafelova anodická směrnice [mV],  $\beta_c$  – tafelova katodická směrnice [mV].<sup>[8][17][43][44]</sup>

$$I_{cor} = \frac{B}{R_p}$$

$$B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303 \cdot (\beta_a \cdot \beta_c)}$$

*Schéma 2: Vztah pro výpočet proudové rychlosti*

Dále je možné vypočítat korozní rychlost ( $C_R$ ; [mm.rok<sup>-1</sup>]) podle vztahu Schéma 3. Kde  $C_R$  – korozní rychlost [mm.rok<sup>-1</sup>],  $K$  – konstanta definující jednotku korozní rychlosti (3272 mm),  $EW$  – ekvivalentní hmotnost (Fe: 27,925 g.mol<sup>-1</sup>),  $\rho$  – hustota panelu (Fe: 7,874 g.cm<sup>-3</sup>),  $A$  – plocha proměřované oblasti (0,7854 cm<sup>2</sup>).<sup>[8][17][43][44]</sup>

$$C_R = \frac{I_{cor} \cdot K \cdot EW}{\rho \cdot A}$$

*Schéma 3: Vztah pro výpočet korozní rychlosti*

## 2.2. Organické povlaky a nátěrové hmoty

Povlaky a nátěry slouží k ochranně a jako prevence proti korozi. Pokud dojde ke korozi i přes aplikaci ochranné vrstvy, jde o selhání její funkce. Korozi podléhá jak kov, tak i organický povlak. Tyto povlaky, které slouží jako ochranná bariéra, nejsou zcela nepropustné pro H<sub>2</sub>O i O<sub>2</sub>, protože dochází k difuzi zmíněných nízkomolekulárních látek do povlaku.<sup>[26]</sup>

Existuje několik činitelů, které ovlivňují ochranné vlastnosti povlaků a nátěrových hmot. V první řadě je třeba zmínit povrchovou úpravu kovového materiálu. Ochranné nátěry jsou aplikovány na povrchy většinou již nějak znečištěné, proto je potřeba veškeré nečistoty

důkladně odstranit. Mezi zmíněné nečistoty lze zahrnout mastnotu, rez, prach i zbytky z předchozích nátěrů. Pro odstranění mastnoty, která zpomaluje zasychání nátěrů, se užívají vodné roztoky uhličitanu sodného nebo vodní sklo. Při odmaštění jsou zároveň odstraněny i rozpustné anorganické soli. Pro úpravu oceli před nátěrem je nejúčinnější otryskávání a moření. Pozornost je třeba věnovat také spojům a svárům, kde je vyšší možnost výskytu koroze. Po sváření zůstává na místě struska a prach, které je před nátěrem také nutné odstranit neutralizací. Další roli také hraje tloušťka nátěrové hmoty. Životnost nátěru je přímo úměrná jeho tloušťce, která by měla být tlustší než 100  $\mu\text{m}$ . Pokud je však tloušťka větší než 250  $\mu\text{m}$  hrozí vznik trhlinek a pukání. [26]

### **2.2.1. Metody testování korozně-inhibičních účinností organických povlaků a nátěrů**

Stejně jako u jiných materiálů i u ochranných povlaků a nátěrů lze zkoumat a testovat jejich vlastnosti a životnost v různých podmínkách. Důležitou roli hraje tzv. mikroklíma. Pod tímto pojmem jsou zahrnuty veškeré podmínky, které se nachází přímo na konkrétním materiálu, jako je například teplota a vlhkost materiálu, přítomnost solí na povrchu, UV záření dopadající na povrch atd. [25]

Zkoušky v přírodních podmínkách dělíme na dlouhodobé a zrychlené. Dlouhodobé zkoušky se provádí v přesně specifikovaných povětrnostních stanicích. Stanice jsou v různých podnebných pásech a jsou například horské, venkovské, městské atd. Postup dlouhodobého testu je daný specifikací materiálu. Zrychlené zkoušky jsou prováděny v intenzivní podmínkách. Pro vysoké teploty a rychlejší ochlazování slouží tzv. ohřívané černé skříňky. Existují také ultrarychlé zkoušky. [25]

Zrychlené testy probíhají tak, že se nastaví takové podmínky, aby došlo k rychlému vyvolání koroze na povrchu pokrytém nátěrem, ale i na materiálu bez chránění. Zrychlení korozního děje probíhá pouze do stádia vzniku korozních zplodin. [25]

#### **2.2.1.1. Faktory rozhodující o odolnosti nátěru [25]**

- **Světlo:** Významným faktorem, který má vliv na destrukci povlaků je světlo, přesněji jeho část – UV záření. K simulaci UV záření se užívají rtuťové výbojky nebo xenonový

oblouk. Samozřejmě nejde pouze o zdroj záření, ale také o vzdálenost zdroje a materiálu, časový faktor a také například úhel, pod kterým se na materiál svítí. Této zkoušce se říká xenotest.

- **Vlhkost:** Voda v podobě páry nebo rosení na povrchu je další z ovlivňujících faktorů. Jak již bylo zmíněno, voda pronikající do povrchu difuzí dále reaguje s látkami, které se ve vodě rozpouští, a tím pak dojde ke vzniku osmotických puchýřů.

- **Teplota:** Při vyšších teplotách jsou destrukční procesy urychleny díky účinku UV záření.

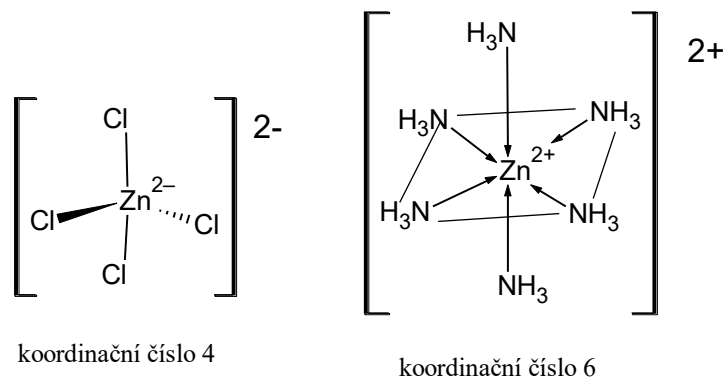
- **Chemické látky:** Mezi tento faktor se řadí látky obsažené v atmosféře.

### 2.3. Zinek

Zinek je neušlechtilý a tedy velmi reaktivní prvek 12. skupiny. Jeho jediný stabilní oxidační stav je +II. Na vlhkém vzduchu se pokrývá tenkou vrstvou oxidu. Je rozpustný jak v oxidujících, tak v neoxidujících kyselinách a hydroxidu. Za vyšších teplot je schopen reagovat téměř se všemi nekovy a snadno vytváří slitiny s dalšími kovy. [27]

Zinek se řadí k jedním z nejpoužívanějších kovů a má velký obchodní význam. Využívá se především k pozinkování železa (tzv. galvanizace). Díky tomu, že je zinek reaktivnější, oxiduje se přednostně před železem. A proto dokud je přítomen na železe, oxiduje se první a tím zpomaluje korozi. [47] Zinek je nanášen ve formě taveniny (tzv. žárové zinkování) nebo elektrochemicky. [12] Zinkové barvy jsou schopny katodicky chránit ocelové materiály před korozi, pokud jsou ovšem pokryty vhodným elektrolytem. Tento typ ochrany před korozi je řízen především potenciálem. [40]

Zinek v oxidačním stavu II má sklon k tvorbě koordinačních sloučenin. S amoniakem a aminy tvoří pevné komplexy. Pokud je koordinační číslo zinku 4, jedná se o tetraedr. Pokud je však koordinační číslo 6, je uspořádání oktaedrické (Obrázek 2). [27]



Obrázek 2: Struktury zinečnatých koordinačních sloučenin

## 2.4. Koordinační sloučeniny

Aby sloučeniny bylo možné nazvat koordinační, musí obsahovat alespoň jednu koordinační vazbu. Komplexní sloučeniny se skládají z jednoho či více centrálních atomů, které zde chápeme jako akceptory. Centrálními atomy většinou bývají kovy nebo polokovy a nabývají kladného náboje. Pouze výjimečně mohou být bez náboje či s nábojem záporným. Další součástí komplexních sloučenin jsou ligandy, které jsou navázány na středový atom. Ligandů známe více druhů. Dělí se dle počtu donorových atomů v ligandu na jednodonorové, dvoudonorové a vícedonorové. Pokud je ligand dvoudonorový, a zároveň má vazby k jedinému centrálnímu atomu, jedná se o tzv. chelátovou strukturu. Pokud vedou vazby ligandu k jinému centrálnímu atomu, dochází ke vzniku tzv. můstků. <sup>[7] [27]</sup>

Komplexní sloučeniny mají své specifické uspořádání, které se nazývá koordinační polyedr centrálního atomu. Tvar koordinační sloučeniny lze odhadnout z koordinačního čísla, které udává počet vazeb mezi centrálním atomem a ligandem. Mezi nejběžnější koordinační čísla patří 4 a 6. Pokud je koordinační číslo 4, molekula se nachází ve tvaru tetraedru nebo čtverce. V případě čísla 6 by se jednalo o tetragonální bipyramidu, oktaedr nebo trigonální antiprizma. <sup>[7] [27]</sup>

## 2.5. Barviva

Barviva jsou chemické látky, které jsou schopné absorbovat elektromagnetické záření v oblasti 380 – 780 nm. Aby byla absorpce možná, musí molekula obsahovat rozsáhlý systém konjugovaných dvojných vazeb. Tato část molekuly se nazývá chromofor. Auxochrom je

také součástí molekuly, přesněji to jsou skupiny s volným elektronovým párem. Jedná se o strukturu prohlubující intenzitu absorpce, která se odráží v odstínu daného barviva. [6] [28] [32]

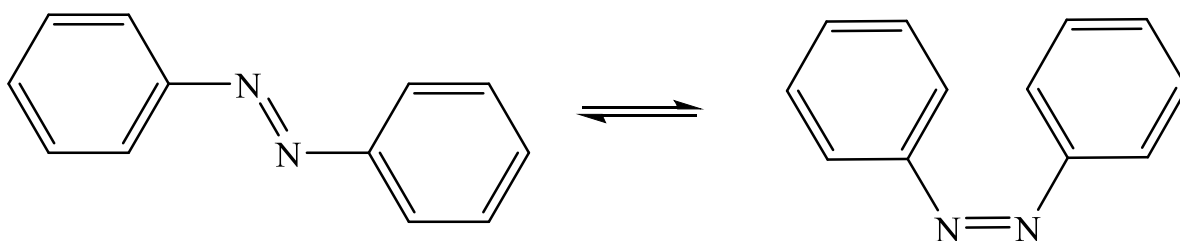
Průmyslová využitelnost barviva však závisí i na dalších vlastnostech. K zmíněným vlastnostem se řadí afinita k substrátu. Aby toto vybarvení bylo dostatečně intenzivní, je třeba vysoký absorpční koeficient. Také musí mít dostatečnou stálost v otěru, praní a také na světle. [6] [48]

Skupinou příbuznou barvivům jsou pigmenty. Jedná se o chemické látky, které nejsou rozpustné ve vodě ani organických rozpouštědlech. Mohou mít velmi podobnou strukturu, avšak u pigmentů se nevyskytují solubilizační skupiny, jako je například  $\text{SO}_3\text{H}$  skupina, nebo  $\text{COOH}$  skupina. [18]

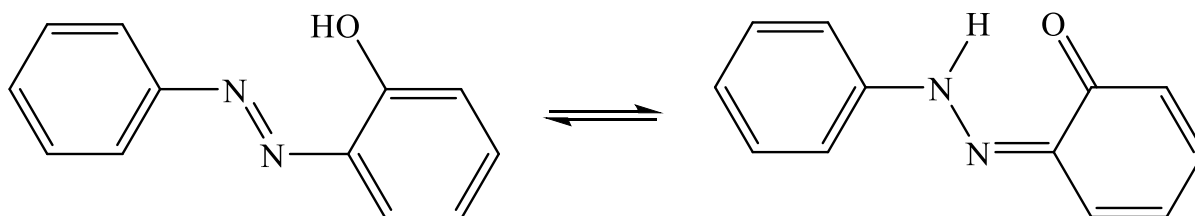
### 2.5.1. Azobarviva

Azobarviva jsou látky obsahující azoskupinu  $-\text{N}=\text{N}-$  lokalizované na  $\text{sp}^2$  uhlíku. Pokud sloučenina obsahuje těchto skupin více, jedná se o disazobarviva či trisazobarviva. [6] [23] [28] [48] Azoskupina má dvě možné stereoizomerie, *cis* a *trans* (*E* a *Z*) (Obrázek 3). V reakční směsi vzniká termodynamicky stabilnější produkt, ve většině případů v uspořádání *trans*. Přejít z *cis* formy na *trans* je fotochemická reakce. [48] Dále lze ve struktuře azobarviv, obsahujících alkoholovou skupinu na aromátu, rozlišit azo-hydrazonovou tautomerii (Obrázek 4). Jakou barvivo zaujme strukturu záleží na rozpouštědle i substituentech. Azoforma převládá v nepolárních organických rozpouštědlech a také, pokud je skupina substituována fenylem. Naopak hydrazonová forma se většinou vyskytuje u hydrofilních prostředích a při substituci azoskupiny naftalenem. Jakou barvivo má strukturu lze zkoumat pomocí NMR spektroskopie. [2] [19] [30] [48] Uspořádání komplexního barviva se nedá pomocí teoretických výpočtů zjistit. Pomocí NMR spektroskopie bylo zjištěno, že kobaltité komplexy odvozené od azových chromoforů se uvnitř komplexu vyskytují v azoformě. [2] [30]

Co se týká azobarviv tato se řadí k nejpočetnějším, důvodem je především snadná syntéza a obecně dobré stálosti. [6]



Obrázek 3: Stereoizomerie azoskupiny



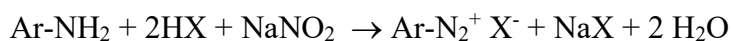
Obrázek 4: Azo-hydrazonová tautomerie

### 2.5.1.1. Příprava

Příprava azových barviv má dva kroky. První je diazotace primárního aminu, druhým krokem je pak kopulace na pasivní komponentu. Touto komponentou jsou většinou hydroxy a amino deriváty naftalenu či jiných aromátů. <sup>[6] [48]</sup>

#### 2.5.1.1.1. Diazotace

Nejprve dojde k diazotaci primárního aromatického aminu (Schéma 4). Reakce probíhá většinou ve vodném prostředí, s přidáním dusitanu sodného a minerální kyseliny. <sup>[6] [23] [48]</sup>

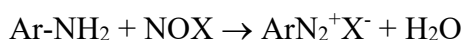
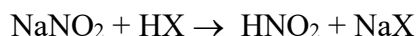
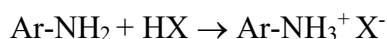


kde  $\text{X}^- = \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{HSO}_4^-$

Schéma 4: Rovnice diazotace <sup>[6] [23] [48]</sup>

Souhrnnou stechiometrickou rovnicí diazotace je možno rozdělit do dílčích kroků (Schéma 5). Nejdříve dojde k rozpuštění aminu, další krok je vznik kyseliny dusité, poté vznik nitrosokationtu a pak vznik finální diazoniové sloučeniny. Rychlost určujícím krokem celé sekvence reakcí je vznik *N*-nitrosoaminu, tedy první dílčí krok diazotace. <sup>[6] [21] [23]</sup>

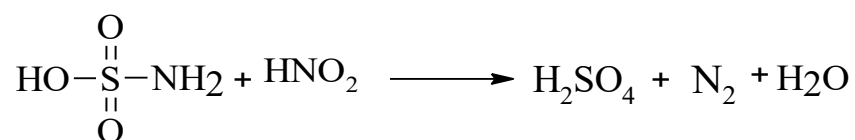




*Schéma 5: Reakční kroky diazotace [21]*

Během reakce je důležité, aby teplota nepřestoupila 5°C, což se obvykle provádí chlazením přídavkem ledu do reakční směsi. Pokud by reakce probíhala při vyšších teplotách, musel by být roztok velmi zředěný (cca 1 mol/litr), jinak hrozí nebezpečí výbuchu. Další podmínkou je, aby pH nepřestoupilo hodnotu 2 [48], jinak by mohlo dojít ke vzniku triazenu, který je nežádoucí a karcinogenní. Při pH, které je vyšší než 2, může také dojít k neúplnému rozpuštění. [21]

Pro indikaci konce diazotace se používá test na jodoškrobový papírek. Pokud vznikne okamžitě modré zbarvení, je v roztoku už přítomna kyselina dusitá a to znamená, že diazotace je u konce. Test na jodoškrobový papírek funguje tak, že vzniklá kyselina dusitá zoxiduje jodid draselný na jód. [21] Ovšem přebytečná kyselina dusitá se musí ještě otupit (opět z důvodu vzniku triazenu). Otupení (Schéma 6) probíhá nejlépe kyselinou amidosulfonovou. Stejný, ale pomalejší účinek má také močovina. [23] [48]



*Schéma 6: Redukce kyseliny dusité*

Aromatické aminy obsahující sulfoskupinu musí být diazotovány nepřímou diazotací. Nejprve dojde k rozpuštění aminu v bazické vodě, poté se přidá dusitan, následně se roztok ochladí a teprve potom se přidá minerální kyselina. [21] [48]

Dalším zvláštním případem je diazotace aminů obsahujících izolovanou hydroxylovou skupinu, z toho důvodu, že pokud dojde k diazotaci, existují dvě stabilní struktury (Obrázek 4), příslušná azosloučenina a chinondiazid. Ke vzniku chinondiazidu dochází při styku s kyselinou

dusitou. Vznik těchto sloučenin lze regulovat pomocí pH. Aby nedošlo k nežádoucí oxidaci, provedeme tzv. neutrální diazotaci, tedy diazotaci při pH 3. [21][48]

Diazotaci je také možno provést i v nevodném prostředí, a to prostřednictvím přesmyku nitrososloučenin na příslušnou azosloučeninu nebo také nitrosací Schiffovy báze. [48]

Mezi užívaná nitrosační činidla patří již zmíněná kyselina dusitá, nitrosyl bromid či chlorid, také estery kyseliny dusité nebo kyselina nitrosylsírová. [6][48]

### 2.5.1.1.2. Kopulace

Kopulace aktivní komponenty s pasivní komponentou je druhým krokem přípravy azobarviv. Z hlediska mechanismu jde o elektrofilní aromatickou substituci. [6][23][48] Existuje několik typů kopulace. Podle toho, o jakou sloučeninu se jedná, rozlišujeme O-kopulaci, S-kopulaci, P-kopulaci, N-kopulaci a C-kopulaci. Všechny tyto reakce mohou probíhat také intramolekulárně. Nejdůležitější je C-kopulace, jejíž produktem jsou požadovaná azobarviva (například Schéma 7). [48]

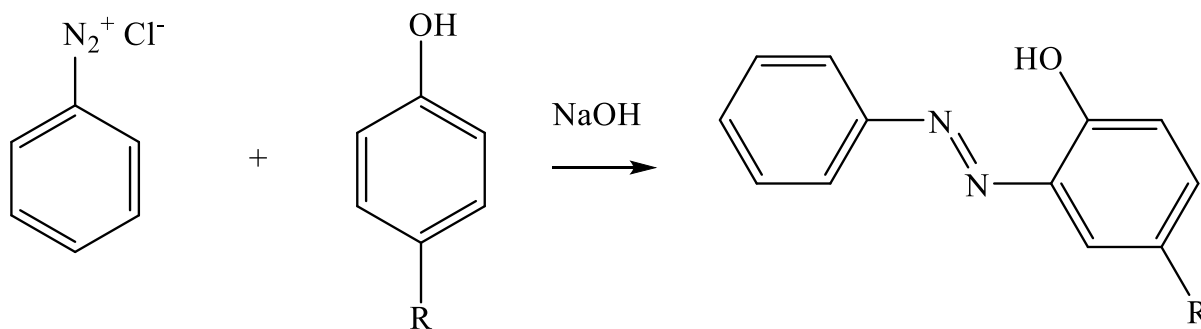
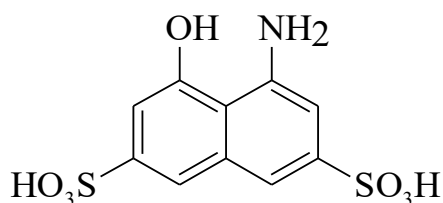


Schéma 7: Azokopulační reakce

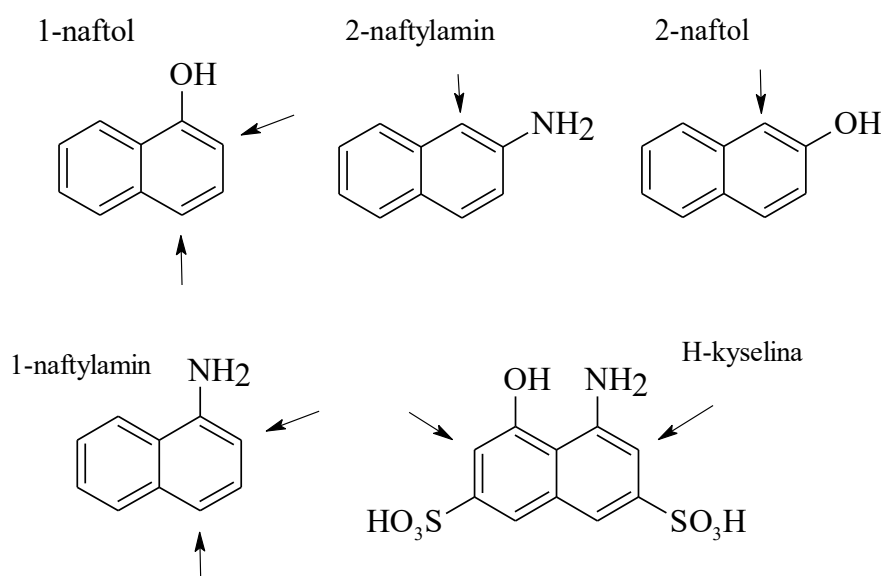
Diazoniová sloučenina je slabým elektrofilem. Proto je třeba, aby pasivní komponenta obsahoval elektron-donorní skupinu. [6][23] Pasivními komponentami jsou tak substituované fenoly, naftoly či aromatické aminy se skupinami  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $\text{NH}_2$ . [6][23]

Do azokopulační reakce se musí přidávat alkálie, kde reakční pH pro fenoly je cca 9, pro aminy je pH od 4 do 9. Stejně jako diazotace, by kopulace měla probíhat při nízké teplotě. [6][21][23][48] Konec diazotace lze indikovat testem na H-kyselinu (Obrázek 5), kdy uděláme tečku na filtrační papír H-kyseliny a reakční směsi. Pokud při spojení těchto teček nevznikne modré zbarvení, reakce je u konce. [21][23]



Obrázek 5: Struktura H-kyseliny

Nejznámější struktury pasivních komponent spolu s polohou, do které bude probíhat kopulace, jsou ukázány v následujícím Obrázku 6.



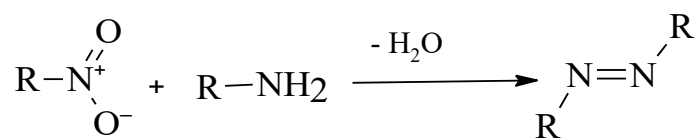
Obrázek 6: Běžné pasivní komponenty

1-Naftol je ve většině případů kopulován do polohy 4. Pokud dojde ke zvýšení pH může azoskupina vstoupit do polohy 2, podobně tomu je v případě 1-naftylaminu. [48] Sloučeniny 2 - naftylamin spolu s 2-naftolem jsou kopulovány vždy do polohy 1. Pokud je tato poloha obsazena dobrou odstupující skupinou, dochází k výměně. [28]

H-kyselina je kopulována do polohy *ortho* vedle aminoskupiny, a to pokud reakce probíhá v kyselém prostředí. Pokud však reakce probíhá v prostředí alkalickém, kopulace proběhne do polohy *ortho* vedle hydroxyskupiny. [19] [28] [48]

### 2.5.1.1.3. Další možnosti přípravy azobarviv

### -kondenzace nitroskupiny s aminy

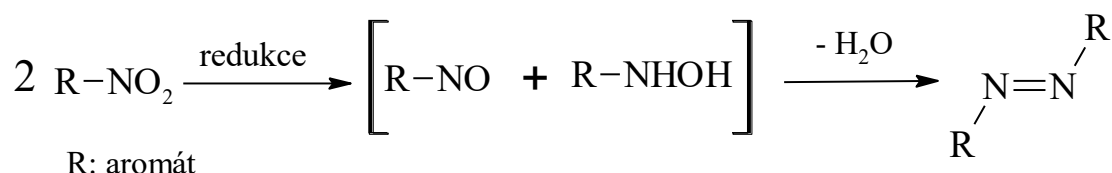


R: aromát

Schéma 8: Rovnice kondenzace nitroskupiny s aminem [21]

Reakce (Schéma 8) probíhá v alkalické vodě několik hodin až při teplotě 120°C. Pokud je na sloučenině krom aminu také elektron-akceptorní skupina, reakce neprobíhá. V případě přítomnosti elektron-akceptorní skupiny na sloučenině s nitroskupinou reakce probíhá velmi ochotně. [21] [23]

### -redukce nitroskupiny

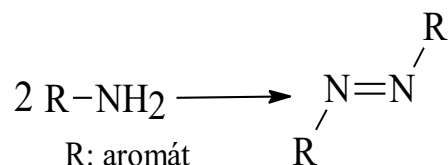


R: aromát

Schéma 9: Rovnice redukce nitroskupiny [23]

Tato reakce (Schéma 9) se s výhodou užívá pro přípravu symetrických azobarviv. Meziproduktem je nitrososloučenina a hydroxylamin (Schéma). Reakce probíhá v alkalickém prostředí a jako redukční činidlo je v průmyslu užívána glukóza, ale také zinek nebo hydrazin. [21]

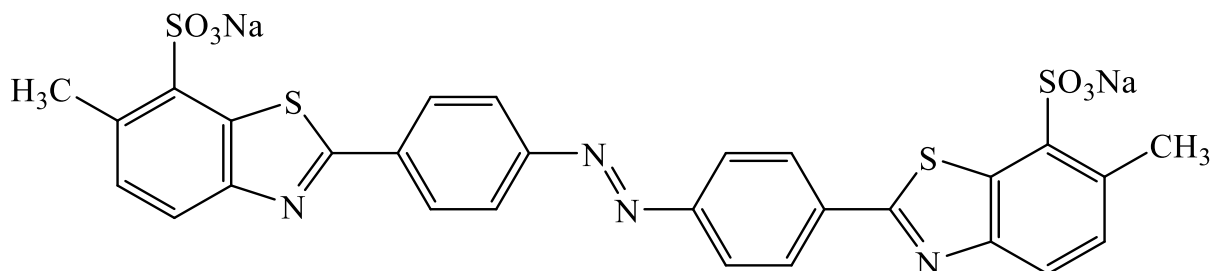
### -oxidace aminoskupiny



R: aromát

Schéma 10: Rovnice oxidace aminu [21][23]

Příprava azobarviv oxidací aminoskupiny (Schéma 10) je opět používána pro výrobu symetrických azobarviv. Příkladem je barvivo Direct Yellow 28 (Obrázek 7) užívané pro barvení bavlny. Výchozí látkou je primární amin, který je oxidován pomocí peroxidů. [21] [23]



Obrázek 7: Direct Yellow 28

### 2.5.2. Kovokomplexní azobarviva

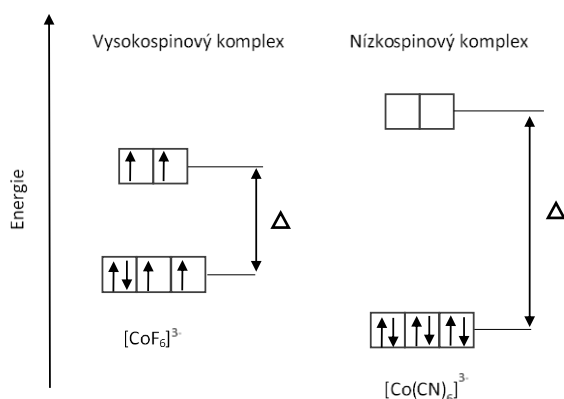
Jednou z vlastností kyselých barviv je schopnost vytvářet kovokomplexní sloučeniny. Výsledná komplexní barviva jsou stálejší na světle i v praní. Dále jsou vhodná pro barvení vláken polyamidických i proteinových. [6] [28] Mezi nejznámější zástupce patří barviva s přítomností  $\text{Cr}^{3+}$  či  $\text{Co}^{3+}$ . [6] [22] [28] Kovokomplexní azobarviva mají dvě podskupiny – metalizovaná barviva a mořidlová barviva. Metalizovaná barviva jsou barviva, kde kov je zaveden do struktury barviva výrobcem. U mořidlových barviv je postup opačný, kov je do systému barvivo-vlákno zaveden až barvířem. [6] [28] [48]

Prostorové uspořádání kovokomplexních azobarviv záleží na tom, jaké koordinační číslo má centrální atom. V případě, že centrální atom nabývá hodnoty 4, je molekula planární. Dvě z vazeb vedou k atomům kyslíku, třetí vazba vede k jednomu z dusíků azoskupiny a poslední volné místo obsadí molekula rozpouštědla. Pokud není barvivo symetrické, v závislosti na tom, k jakému dusíku vznikne vazba, jsou zde dvě možnosti uspořádání. Pokud je koordinační číslo centrálního atomu 6, dochází k tvorbě oktaedru, jako v případě zinku. Protože azobarviva jsou třívazné ligandy, jak bylo zmíněno výše, na jeden centrální atom je možno navázat dvě molekuly azobarviv. [48]

Nahlížení na problematiku struktury kovokomplexních barviv se postupně měnilo. Podle původní teorie se v kovokomplexních barvivech uplatňuje tzv. dativní vazba. Jedná se

o druh vazby, kdy jsou obě nukleofilní skupiny zdrojem obou vazebných elektronů. Tato vazba je ve vzorcích naznačována šipkou. [29] [42]

Vazby lze popsat několika způsoby. Ze známých orbitalů lze vytvořit hybridní orbitály, a poté je možné zkoumat jejich vlastnosti z hlediska stereochemie. Další možností je teorie krystalového (ligandového) pole, jejíž základní myšlenkou je, že musí být přítomna elektrostatická interakce mezi centrálním atomem a koordinovanou skupinou (ligandem) tak, aby došlo ke vzniku koordinační vazby. Právě ligandy, záporné bodové náboje, jsou zodpovědné za stabilizační energii ligandového pole. Vytváří elektrostatické pole kolem kladného jádra tak, aby bylo co nejvíce kulově symetrické. Vysokospinové komplexy vznikají, když je ligandové pole slabé, naopak nízkospinové vznikají při silném poli (Obrázek 8). [16] [29]



Obrázek 8: Schéma vysokospinových a nízkospinových komplexů

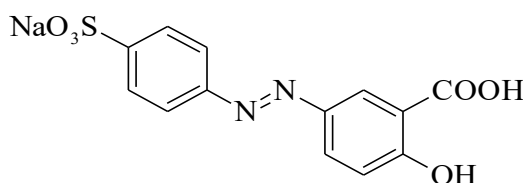
Nejreálnější pohled na tuto problematiku podává tzv. teorie hraničních orbitalů. Pro molekuly je nejvýhodnější z hlediska energie, když se spáruje orbital HOMO jedné molekuly s orbitalem LUMO druhé molekuly. Dojde totiž ke značnému snížení energie. Důvodem velké stability kovokomplexních sloučenin je fakt, že komplexace kovu s barvivem, jako vícevazným ligandem, vytvoří šestičlenný cyklus a tím dojde ke stabilizaci rezonance. [16]

Aby mohlo barvivo komplexovat, musí mít vhodnou strukturu. Mezi základní uskupení, patří deriváty od následujících struktur. [6] [28]

1. Salicylové uspořádání
2. 1,8-Dihydroxynaftalen a 8-hydroxychinolin
3. *o,o'*-Hydroxyaminoazo, *o,o'*-dihydroxyazo nebo např.  
*o,o'*-dihydroxyazomethynová struktura

## 1. Salicylové uspořádání

Příkladem barviva z této skupiny je chromová žlut' S (Obrázek 9), jejíž struktura obsahuje strukturu kyseliny salicylové a sulfanilové. Chromová žlut' se řadí k mořidlovým barvivům. Připravuje se diazotací kyseliny sulfanilové a následnou kopulací s kyselinou salicylovou. [28]



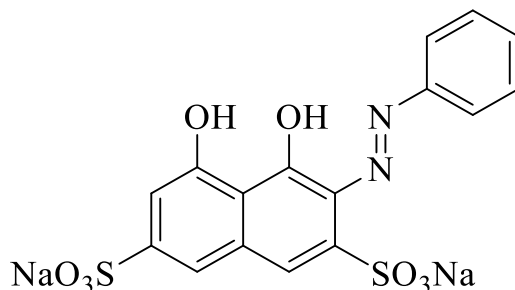
Obrázek 9: Struktura chromové žluti S

Pro zavádění chromu se většinou používá dichroman draselný či dichroman sodný. Díky moření přímo na vlákne (vlně) dojde k redukci  $\text{Cr}^{6+}$  na  $\text{Cr}^{3+}$  (z důvodu oxidace thioskupin na disulfidické můstky). Roli zde hraje také pH. [6] [28] [48]

Jak již bylo zmíněno, zavedením chromu dojde ke zvýšení stálosti barviva. Odstín barviva se však nezmění, a to z důvodu, že elektrony chromoforu se neúčastní koordinační vazby. [6]

## 2. 1,8-Dihydroxynaftalen a 8-hydroxychinolin

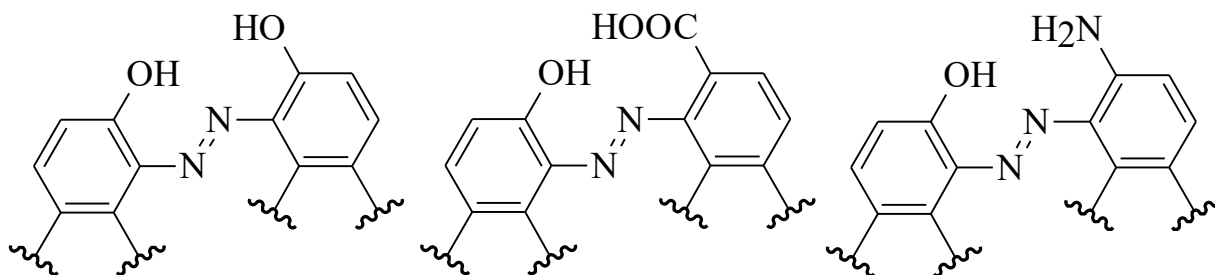
Pro barvení jsou nejvhodnější monoazobarviva. Do této skupiny patří barviva, jejichž pasivní komponentou je kyselina chromotropová. Například reakcí benzendiazonium chloridu s kyselinou chromotropovou v bazickém prostředí vznikne Chromotrop 2R (Obrázek 10).



Obrázek 10: Struktura chromotropu 2R

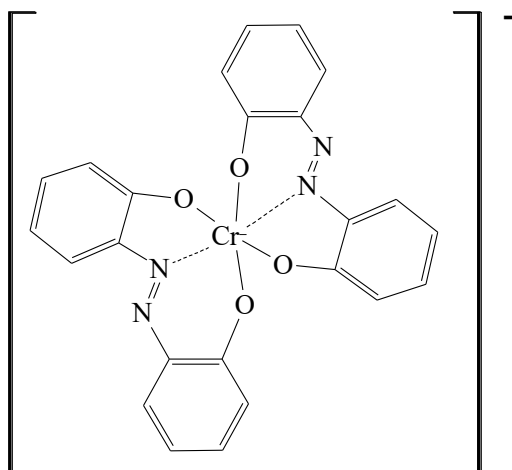
Mořením chromanem na vlákne dojde ke změně barvy, a to v důsledku bathochromního posunu vyvolaného vznikem  $\text{Cr}^{3+}$  komplexu. Výchozí barvivo – chromotrop 2R je na vlně červené, ale po chromování dojde k přeměně na modrý odstín. [6] [28]

3. Poslední a nejvýznamnější skupinou jsou barviva s fragmenty *o,o'*-hydroxyaminoazo, *o,o'*-dihydroxyazo a *o,o'*-dihydroxyazomethynových struktur (Obrázek 11)



Obrázek 11: Základní struktury kovokomplexních barviv

Aromatickou část většinou tvoří benzen, naftalen nebo pyrazolon. Všechny tyto struktury jsou třívazné ligandy. Dvě vazby vedou ke kyslíkům, které poskytuje alkoholová a karboxylová skupina. Poslední, třetí vazba vede na dusík z azoskupiny. Komplexy existují v různých poměrech, např. komplex 1:1 nebo 1:2 (kov:barvivo). V případě komplexu 1:2 můžeme vzít iont  $\text{Cr}^{3+}$  a komplexovat jej s 2,2'-azodifenolem, výsledkem bude aniont (Obrázek 12), jehož náboj lze kompenzovat. [6] [48]

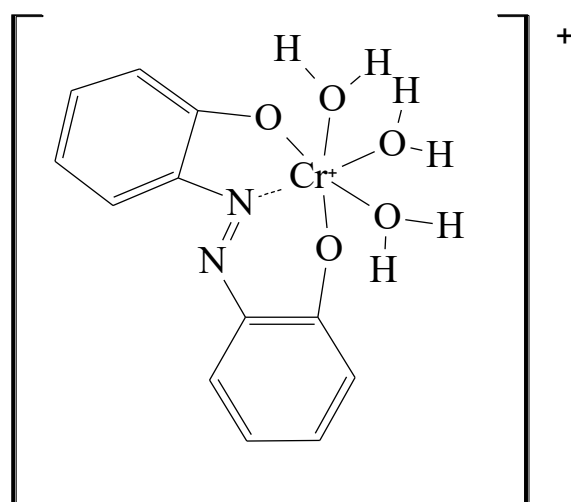


Obrázek 12: Struktura barviva z 2,2'-azodifenolu 1:2



Komplexy v poměru 1:2 jsou stabilní především v bazickém nebo neutrálním prostředí. Jejich příprava probíhá při pH 8-9. Barviva, která tvoří s kovem komplex v poměru 1:2, by neměla obsahovat ionizující substituenty z důvodu rozpustnosti. Syntéza asymetrických komplexů 1:2 probíhá přes komplex 1:1, reakce je dále řízena kineticky.<sup>[48]</sup>

Komplex v poměru 1:1 kde byly použity stejné výchozí látky (samozřejmě v odpovídajícím poměru) by vypadal následovně (Obrázek 13). Jedná se o kationt. Tyto komplexy se připravují naopak v kyselém pH.<sup>[48]</sup>



Obrázek 13: Struktura barviva z 2,2'-azodifenu 1:1

### 2.5.2.1. Průběh komplexace

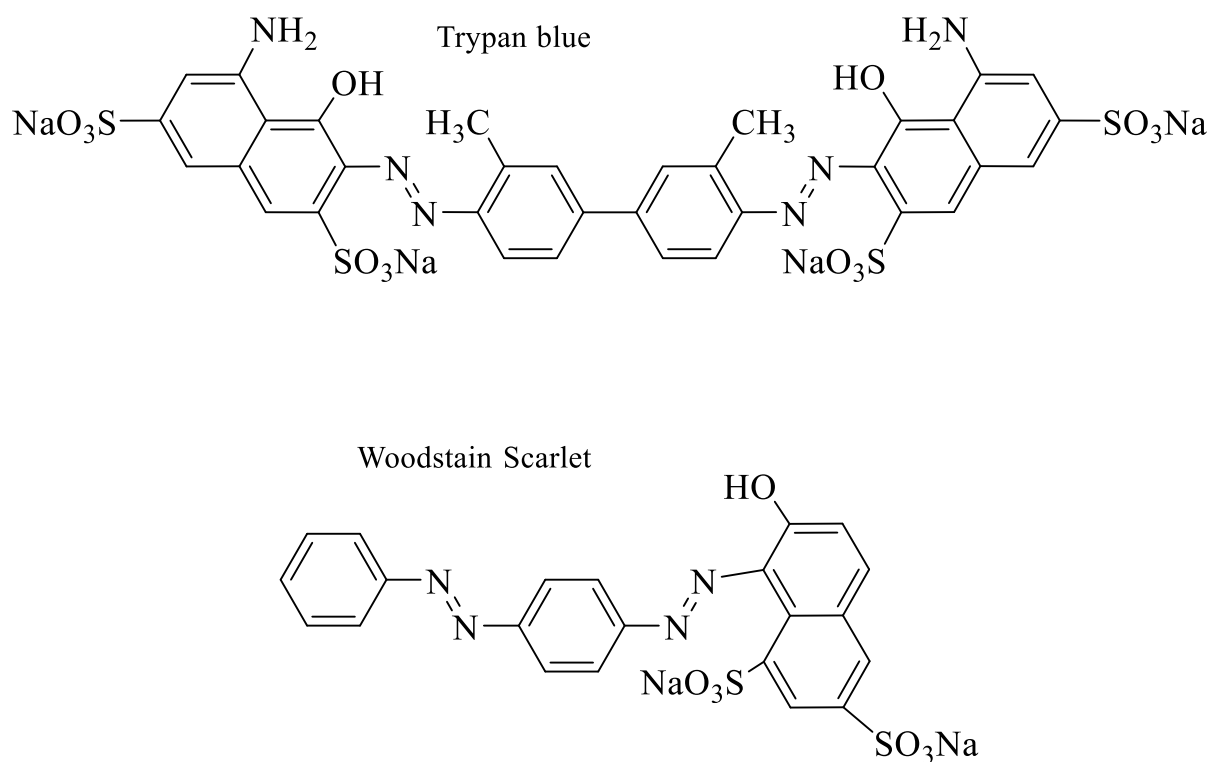
Jak již bylo zmíněno, azobarviva lze komplexovat buď ještě před zabudováním na vlákno, to jsou kyselá metalizovaná barviva. Anebo až když je barvivo na vlákne v případě mořidlových barviv. Další možností je příprava komplexu 1:1 nebo 1:2. V případě 1:1 komplexu se barviva připravují v kyselém prostředí (pH nižší než 4), taktéž dochází i v kyselém prostředí k barvení. Pokud by šlo o 1:2 komplex příprava i barvení probíhá ve slabě kyselém až alkalickém prostředí. Barevné komplexy 1:2 jsou světlostálější než 1:1 komplexy.<sup>[6] [22] [48]</sup>

### 2.5.3. Azobarviva jako inhibitory koroze

Sloučeniny, mající ve své struktuře atom dusíku, kyslíku nebo síry, se řadí mezi účinné inhibitory koroze.<sup>[33]</sup> Azoskupina ve struktuře molekuly potenciálního inhibitoru zvyšuje

adsorpční schopnost a účinnost, díky volnému elektronovému páru na dusíku. <sup>[5] [11] [14] [36-38] [45]</sup> Podle studií dochází k inhibici proto, že azosloučenina vytvoří komplex s kovovými ionty. <sup>[46]</sup> Nicméně tvorbě komplexu ještě předchází adsorpce azobarviva na povrch kovu. <sup>[4]</sup> Adsorpci ovlivňuje jak materiál kovu, tak struktura inhibitoru, jeho funkční skupiny a elektronová hustota. <sup>[39]</sup> Mezi další kritéria pro úspěšnou inhibici se řadí počet a také typ adsorpčních míst, dále vlastnosti povrchu kovu a schopnost vytvářet komplexy. <sup>[13]</sup>

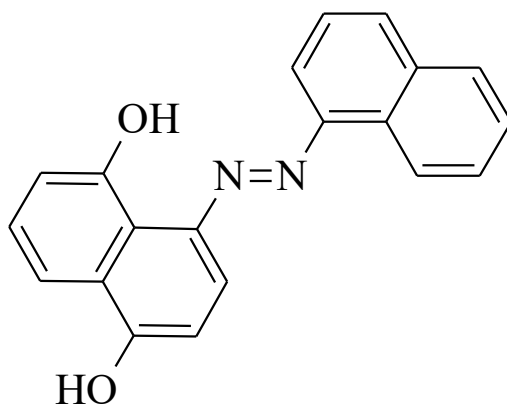
Vědci z Al-Azhar University (Nagiub, 2013) provedli výzkum, zaměřený na účinek vybraných azobarviv jako inhibitorů koroze na oceli v prostředí 1 M kyseliny chlorovodíkové. Pozorovaným jevem byl úbytek hmotnosti oceli vlivem koroze. Ocelový vzorek byl z 99,35 % složen z železa, dále 0,0826 % uhlíku, 0,1 % křemíku, 0,369 % manganu. Dalšími legujícími prvky byly fosfor, síra, chrom, nikl. Před ponořením do 1 M roztoku kyseliny chlorovodíkové byla ocel opracována smirkovým papírem, aby byl povrch hladký. Testovanými azobarvivy byly Mordant Green 17, Mordant Orange 37, Trypan blue, Diamin green B a Woodstain Scarlet (Obrázek 14). Vzorek oceli byl zvážen před ponořením do zvoleného prostředí a poté byl opět zvážen v určených časových intervalech. Dále byl měřen potenciál elektrody z měkké oceli. Jako referenční elektroda byla zvolena nasycená kalomelová elektroda (SCE) v roztoku 1M HCl. Všechny metody byly prováděny v roztoku 1 M HCl bez přítomnosti potenciální inhibitoru a také s přítomností inhibitoru v různých koncentracích. Při vyhodnocení výsledků bylo zřejmé, že závislost úbytku hmotnosti na čase je lineární. Tento fakt poukazuje na to, že inhibitor byl adsorbován na povrch kovu. <sup>[10]</sup> Schopnost inhibice koroze vykazovala všechna zmíněná azobarviva, avšak jako nejúčinnější se ukázala barviva Trypan Blue a Woodstain Scarlet. Dále bylo zjištěno, že účinnost inhibitoru s rostoucí teplotou klesá, zatímco s rostoucí koncentrací inhibitoru roste. Pomocí UV-Vis spektroskopie bylo dokázáno, že mezi barviva a ionty kovu skutečně dochází ke vzniku komplexu. <sup>[34]</sup>



Obrázek 14: Struktury neúčinnějších barviv (Nagiub, 2013)

Zde je ovšem nutná poznámka, že barviva založená na benzidinu jsou již dnes kompletně zakázaná.

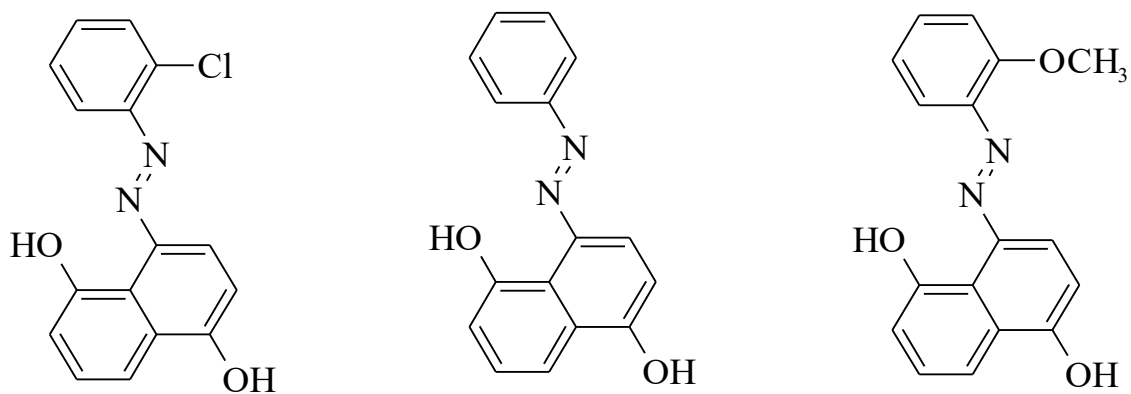
Další výzkum provádění v oblasti antikoročních azobarviv byl publikován v časopise *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (Madkour, 2016). Výzkum je zaměřen na monoazobarviva testovaných jako možné inhibitory koroze železa v prostředí 2 M roztoku  $\text{HNO}_3$  a 2M roztoku  $\text{NaOH}$ . Zvolená monoazobarviva jsou deriváty naftalen – 1,5- diolu. Železný vzorek obsahoval 0,16 % uhlíku, 0,37 % manganu, 0,05 % křemíku, 0,015 % síry, zbytek složení byl železo. Jako metody byly opět použity vážková analýza a potenciometrická analýza. Pro elektrochemická měření byl použit článek složený ze tří elektrod. Jako referenční elektroda sloužila nasycená kalomelová elektroda, generační elektroda byla z platiny, oddělené skleněnou přepážkou. Výzkumem bylo dokázáno, že předložená barviva skutečně mají inhibiční vlastnosti. Neúčinnějším z předložených barviv byl mono- $\alpha$ -naftylamin (Obrázek 15). Stejně jako v předchozím případě došlo k adsorpci molekuly barviva na povrch železného vzorku. Vyhodnocením získaných polarizačních křivek je zřejmé, že inhibitor se řadí ke smíšeným inhibitorům. <sup>[31]</sup>



Obrázek 15: Struktura mono- $\alpha$ -naftylaminu

Zde opět máme poznámku, že naftylaminy jsou podezřelé z karcinogenity.

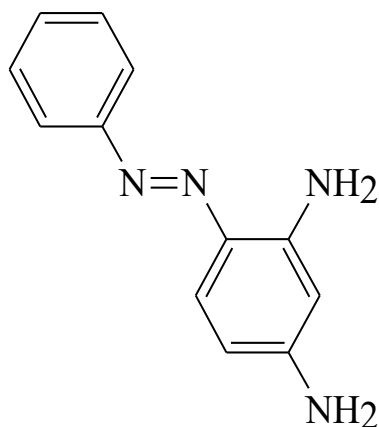
Také bychom měli zmínit výzkum uvedený v časopise *Portugaliae Electrochimica Acta* (Al-Juaid, 2007). Zaměřili se zde na inhibici koroze hliníku v prostředí 0,01 M hydroxidu sodného. Použitý vzorek hliníku měl 99,99% čistotu. Hliník i jeho slitiny jsou široce používány díky své nízké hustotě a inhibici koroze ve slabě kyselém nebo slabě zásaditém prostředí. Pokud je však hliník vystaven silně kyselému nebo silně bazickému prostředí, koroze se objeví.<sup>[27]</sup> Předmětem výzkumu byla barviva, která jsou deriváty naftalen – 1,5- diolu (Obrázek 16). Jedno barvivo bylo nesubstituované, další obsahovalo elektron-akceptorní skupinu chloridu a poslední elektron-donorní methoxy skupinu. Metody využití pro vyhodnocení výzkumu byly opět vážková analýza a galvanostatická polarizace. Referenční elektrodou byla opět nasycená kalomelová elektroda a pomocná elektroda byla z platiny. Stejně jako v předchozím případě, bylo prokázáno, že došlo k adsorpci barviva na povrch kovu a následnému vzniku nerozpustného komplexu. Nejúčinnějším inhibitorem se ukázalo barvivo, které má ve své struktuře metoxy skupinu, pravděpodobně proto, že metoxy skupina je elektron-donorní. Při rostoucí koncentraci barviv došlo ke zvýšení účinnosti inhibice. Naopak s rostoucí teplotou účinnost klesá. Studované teploty byly v rozmezí 30 – 50 °C.<sup>[1]</sup>



Obrázek 16: Deriváty naftalen-1,5-diolu

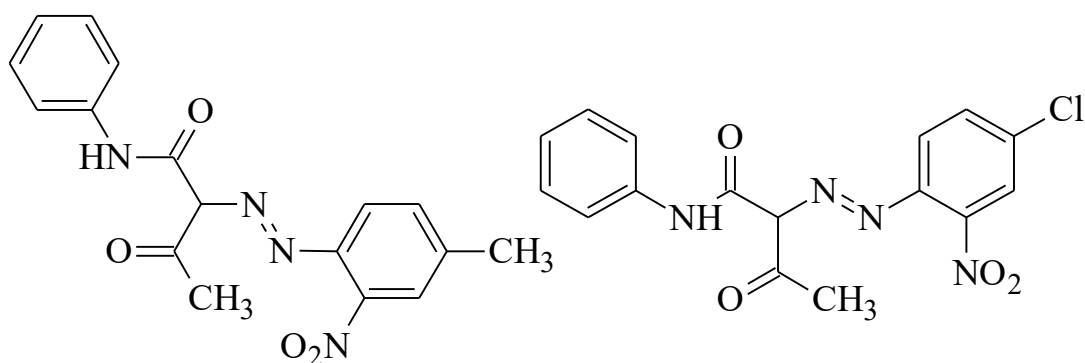
#### 2.5.4. Azopigmenty

Azopigmenty mají ve své struktuře azoskupinu mezi dvěma  $sp^2$  uhlíky. Pigmenty odvozené od azobarviv existují ve formě monoazo- nebo disazopigmentů. Prvním syntetizovaným pigmentem byl chrysoidin neboli Solvent Orange 3 (Obrázek 17). Jak bylo zmíněno i výše, azopigmenty se připravují stejně jako azobarviva diazotací a následnou kopulací. Při přípravě barviv je po kopulaci nutné barvivo vysrážet z roztoku pomocí soli. V případě pigmentů, které jsou nerozpustné, toto není potřeba. Při úpravě může dojít ke sdužování na tvrdé částice. Pokud je ale pigment zahříván v organickém rozpouštědle, dojde ke zvětšení krystalů a sníží se tím podíl jemných částic. V některých případech je možné s výhodou přidat pomocné látky, jako je například kalafuna, které ovlivňují povrchovou strukturu částic pigmentů. Po přidání některých druhů pryskyřice dojde ke vzniku jemných částic, což může být požadavkem pro snadnou aplikaci. [18][20]



Obrázek 17: Struktura chrysoidinu

Azopigmenty lze dále rozdělit do dalších tříd, jako monoazo žluté a oranžové pigmenty, disazopigmenty,  $\beta$ -naftol pigmenty, naftol AS pigmenty atd. Mezi pigmenty ze skupiny monoazoskupiny patří například Pigmenty Yellow 1 a Pigment Yellow 2 (Obrázek 18), které se běžně používají do barev schnoucích na vzduchu. Mají velmi dobré světlostálosti. Užívají se jako náhrada chromové žluti. Další podskupinou azopigmentů jsou disazopigmenty. Tyto pigmenty mají ve své struktuře dvě azoskupiny a také diaminodifenylový skelet. Diarylové pigmenty našly své využití především v tiskařství. Bisacetoarylpigmenty, jejichž zástupcem je Pigment Yellow 155, se používají pro barvení plastů a v tiskařství, díky dobré stálosti. Pigmenty odvozené od  $\beta$ -naftolu patří mezi nejdéle známé pigmenty. Nevýhodou zástupců této skupiny je fakt, že naftolové pigmenty mají špatnou stálost v organických rozpouštědlech. I přes nevýhody jsou zde pigmenty, které své uplatnění stále mají, např. Toluidin Red, dinitroanilinová oranž. Pigment Toluidin Red se používá do barev schnoucích na vzduchu. Pigmenty, jejichž pasivní komponentou je naftol AS nebo jeho derivát, barevně sahají od žluté až po modročervenou. Využití nachází v oblasti tiskařských barev (ofsetový tisk i tisk na textil). Mají výbornou stálost vůči vodě, kyselinám i zásadám. <sup>[18]</sup>



Obrázek 18: Struktury Pigmentu Yellow 1 a Yellow 2

Azopigmenty mohou vytvořit také strukturu kovokomplexních pigmentů. Barevně se vyskytují ve škále od zelená až po oranžovou. Avšak po komplexaci dojde ke zmatnění odstínu a v případě žluti dojde k posunu ke žlutozelené barvě. Komplexace nese i řadu výhod. Dojde ke zlepšení světlostálosti a odolnosti v povětrnostních podmínkách i vůči rozpouštědlům. Díky tomu mají některá barviva z této skupiny uplatnění v automobilovém průmyslu. <sup>[18][20]</sup>

### 3. Experimentální část

#### 3.1. Použité chemikálie

Anthranilová kyselina		Lachema s.r.o. Brno ČR
Dusitan sodný	NaNO <sub>2</sub>	Lach-ner s.r.o. Neratovice, ČR
Kyselina chlorovodíková	HCl	Penta, ČR
5-Methyl-2-fenyl-3-pyrazolon		Synthesia a.s., ČR
H-kyselina		Synthesia a.s., ČR
Naftol AS-PH		Synthesia a.s., ČR
2-Naftol		Synthesia a.s., ČR
Hydroxid sodný	NaOH	Penta, ČR
2-Amino-5-nitrofenol		Synthesia a.s., ČR
Chlorid zinečnatý	ZnCl <sub>2</sub>	Lach-ner s.r.o. Neratovice, ČR
Kyselina amidosulfonová	H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub>	Penta, ČR

#### 3.2. Použitá zařízení

##### Příprava pigmentů

Váhy	Ohaus
Sušárna	Heratherm GP-0GS400
Ultrazvuková lázeň	Kraintek K10
Magnetická míchačka	Heidolph MR3001K
Běžné laboratorní sklo	

##### Tenkvrstvá chromatografie

-hliníkové destičky potažené silikagelem SiO<sub>2</sub> 60 F254 (Merck)

-UV lampa A. Krüss Optronik GmbH

## Elementární analýza

-přístroj Flash 2000 CHNS Analyzer (ThermoFisher Scientific)

## MALDI

-přístroj MALDI LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany) s použitím dusíkového laseru (337 nm, 60 Hz, 8–20  $\mu$ J); spektra byla měřena v režimu pozitivních iontů s rozlišením 100 000 při  $m/z = 400$ ; jako matrice byla použita kyselina 2,5-dihydroxybenzoová kyselina (DHB)

## UV/Vis spektrometrie

-přístroj UV/Vis spectrometer Lambda 35, Perkin Elmer Instruments

## Elementární analýza kovů

-optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem Integra XL, GBC Austrálie

## Lineární polarizace

-epoxidová pryskyřice: Worlée dur D46 (Worlée-Chemie GmbH, Německo); oxid titaničitý, RO-2 (Precheza a.s., ČR); sikativum: Nuodex Combi APB (Huntsman pigments and additives, USA);

-dispergátor - Dispermat Donventa AG

-tloušťkoměr – MINITEST 1100, ElektroPhysik, Německo

-panely QD – 24 (třída 11, vyhovující ISO 1514; Q-LAB)

-Potenciostat -VSP – 300 Biologic, Francie

Připraveno bylo 8 vzorků, od každého pigmentu dvě modelové nátěrové hmoty s obsahem barviva 0,5% a 1%. V případě vzorků s obsahem pigmentu 0,5% bylo přidáno 0,5% oxidu titaničitého, aby byl ve všech vzorcích stejný obsah sušiny. Dále byla přidána epoxidová pryskyřice, která sloužila jako pojivo a směs byla umístěna pod dispergátor. Před ukončením dispergace bylo přidáno také sikativum (0,02 hm%). Poté byly vzorky nátěrových hmot naneseny na panely z oceli typu QD-24, v suché tloušťce (DFT)  $50 \pm 0,5 \mu\text{m}$ .

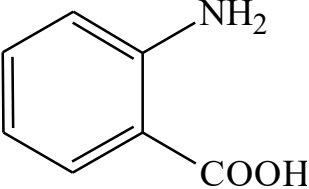


### 3.3. Postupy přípravy pigmentů

#### 3.3.1. Azopigment YELLOW I

##### 3.3.1.1. Syntéza YELLOW I

###### Diazotace anthranilové kyseliny

Sloučenina	Název	M <sub>w</sub> (g.mol <sup>-1</sup> )
	<i>o</i> -aminobenzoová kyselina; anthranilová kyselina	137,14
NaNO <sub>2</sub>	dusitan sodný	68,99
HCl	kyselina chlorovodíková	36,46

Tabulka 1: Výchozí komponenty pro diazotaci anthranilové kyseliny

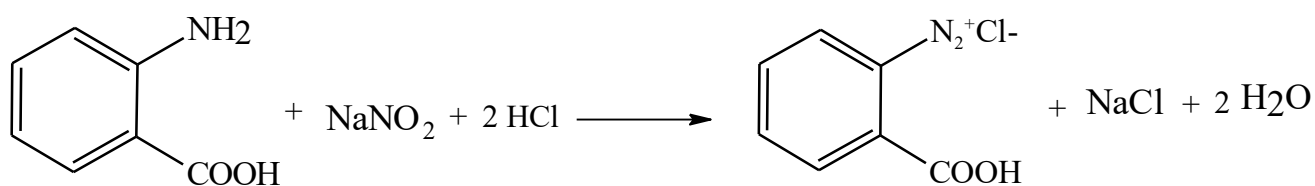
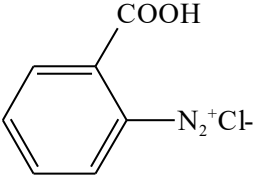
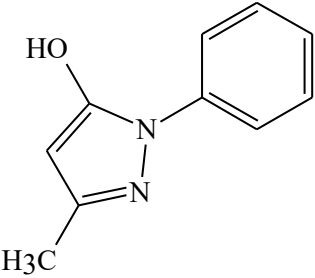


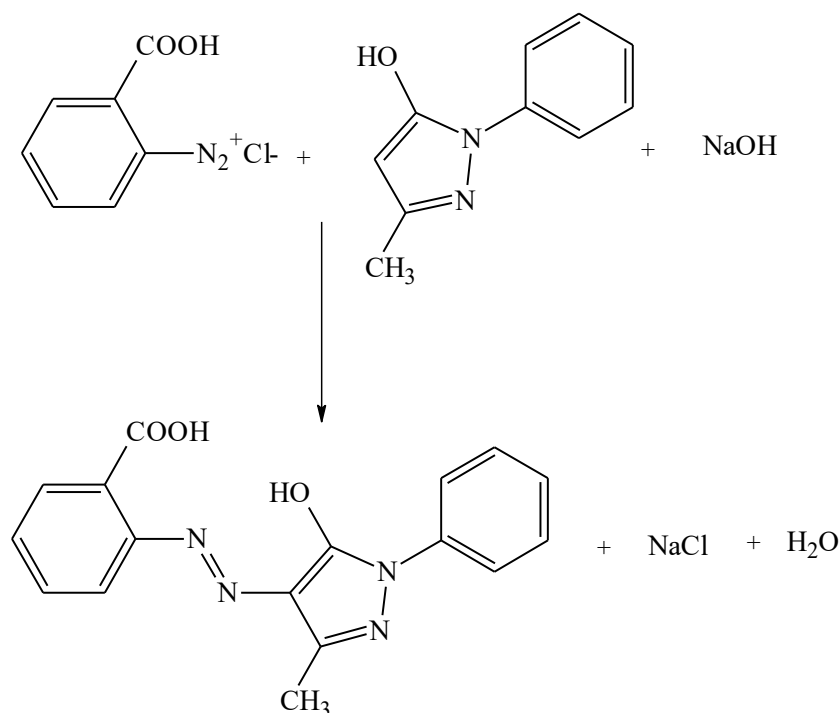
Schéma 11: Diazotace anthranilové kyseliny

Anthranilová kyselina (6,85 g; 0,05 mol) byla smíchána s 50 ml vody. Potom byla přidána 35% HCl (10,4 g; 0,12 mol). Směs byla externě ochlazena pomocí ledové lázně s acetonem a solí na 0 – 5 °C. Za míchání byl pomalu přikapán 2M vodný roztok NaNO<sub>2</sub> (25 ml; 0,05 mol) tak, aby teplota nepřesáhla 5 °C. Konec diazotace byl ověřen testem na jodoškrobovém papírku. Pokud se jodoškrobový papírek po kápnutí reakční směsi okamžitě zbarvil do modra, reakce již byla ukončena.

## Kopulace na 5-methyl-2-fenyl-3-pyrazolon

Sloučenina	Název	M <sub>w</sub> (g.mol <sup>-1</sup> )
	<i>o</i> -karboxybenzediazonium chlorid	221,03
	3-methyl-1-fenyl-pyrazol-5-ol	174,20
NaOH	hydroxid sodný	40

*Tabulka 2: Výchozí komponenty pro kopulaci o-karboxybenzediazonium chloridu na 3-methyl-1-fenyl-pyrazol-5-ol*

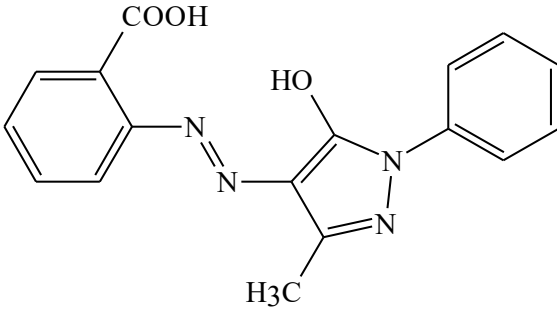


*Schéma 12: Kopulace o-karboxybenzodiazonium chloridu na 5-methyl-2-fenyl-3-pyrazolon*

5-Methyl-2-fenyl-3-pyrazolon (8,71 g; 0,05 mol) byl smíchán s 80 ml vody a také byl přidán 4M roztok NaOH (13,5 ml; 0,05 mol). Směs byla ochlazena na 0-5 °C. Pomalu byla přikapána diazoniová sloučenina tak, aby teplota nepřestoupila 5 °C. Konec kopulace byl ověřen kapkovým testem na alkalický roztok H-kyseliny. Na filtračním papíru byla rozpitá kapka H-kyseliny a vedle byla kápnuta kapka reakční směsi. Pokud při spojení kapek, již nedošlo ke vzniku modrého zbarvení, reakce byla dokončena.

Vzniklý pigment byl odfiltrován a sušen při teplotě 80 °C. Dále byla provedena tenkovrstvá chromatografie. Jako mobilní fáze byla použita směs hexanu a acetonu v poměru 3:1. Pasivní komponenta - 5-methyl-2-fenyl-3-pyrazolon a vzniklý pigment byly rozpuštěny v 2-propanolu. Pokud byl pigment znečištěn nezreagovanou pasivní komponentou, byl za horka rozpuštěn v 2-propanolu, poté zahuštěn a za horka zfiltrován. Rekrystalizace probíhala taktéž z 2-propanolu. Výtěžek pigmentu byl 94 % (15,11 g; 0,047 mol).

## Zabudování zinku do pigmentu YELLOW I

Sloučenina	Název	M <sub>w</sub> (g.mol <sup>-1</sup> )
	Yellow I	322,32
ZnCl <sub>2</sub>	chlorid zinečnatý	136,32

Tabulka 3: Výchozí komponenty pro komplexaci pigmentu Yellow I

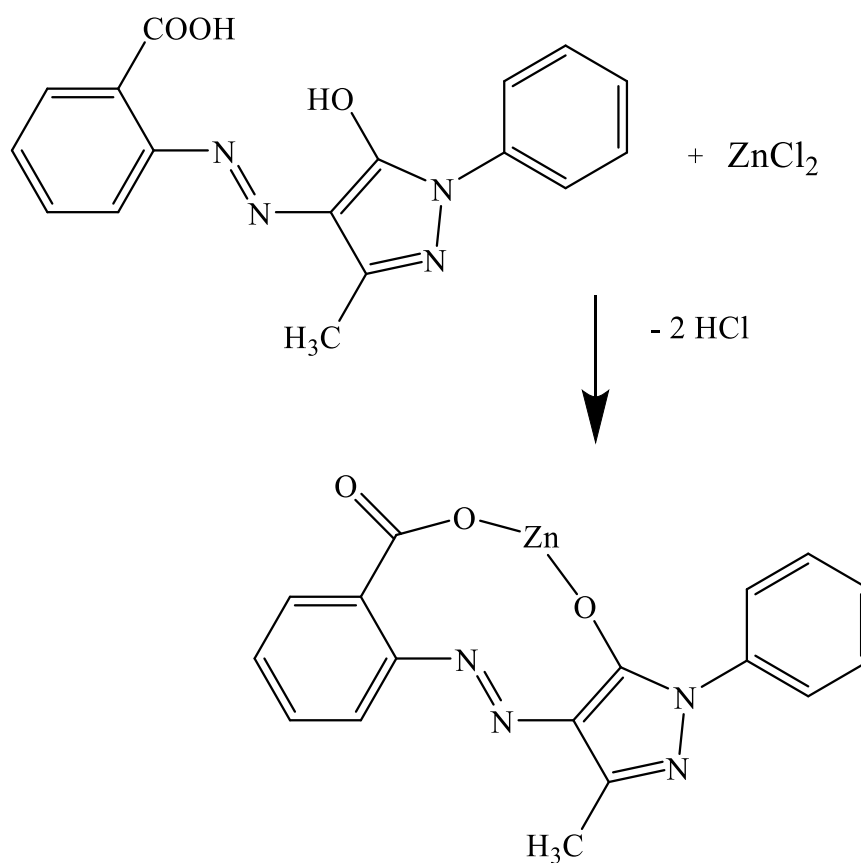


Schéma 13: Reakce pigmentu YELLOW I s chloridem zinečnatým

Pigment YELLOW I (16,12 g; 0,05 mol) byl smíchán s 200 g vody a za míchání byl přidán  $ZnCl_2$  (6,81 g; 0,05 mol). Potom byla reakční směs intenzivně míchána a zahřívána až na 80 °C. Roztokem NaOH byla reakční směs držena na pH hodnoty 6. Suspenze se chovala jako pufující roztok. Reakce trvala až 4 hodiny. Po skončení reakce byla reakční směs ochlazená na okolní teplotu a vzniklý zinečnatý pigment byl odfiltrován a na filtru promyt vodou pro odstranění všech solí. Pigment byl opět sušen při teplotě 80 °C.

### 3.3.1.2. Výsledky YELLOW I

#### Elementární analýza YELLOW I

	obsah uhlíku [%]	obsah vodíku [%]	obsahu dusíku [%]	obsah kyslíku [%]
teoreticky	63,35	4,38	17,38	14,89
elementární analýza	58,85 ± 0,07	3,73 ± 0,01	16,91 ± 0,01	21,23

Tabulka 4: Elementární analýza YELLOW I

#### MALDI YELLOW I

MALDI vypočteno pro  $C_{17}H_{14}N_4O_3$ :  $[M + Na]^+$  345,28977 Da, nalezeno: 345,28977 Da

#### UV/Vis spektroskopie YELLOW I

Jako rozpouštědlo byl použit dimethylsulfoxid.

	$\lambda_{max}$ [nm]	$\epsilon$ [ $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ]
Yellow I	402,15	17766
Yellow I + Zn	411,76	20713

Tabulka 5: Výsledky UV/Vis spektroskopie pigmentu YELLOW I

#### Stanovení obsahu zinku YELLOW I

	obsah Zn [%]
teoreticky	16,96 %
analýza stanovení Zn	15,85 %

Tabulka 6: Stanovené množství zinku v pigmentu YELLOW I

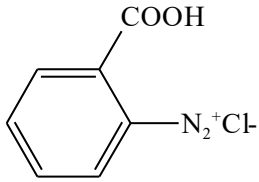
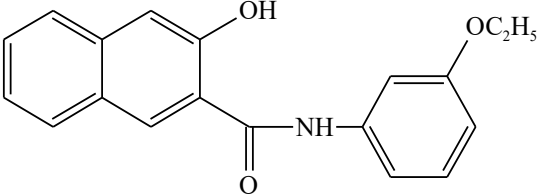
### 3.3.2. Azopigment RED II

#### 3.3.2.1. Syntéza RED II

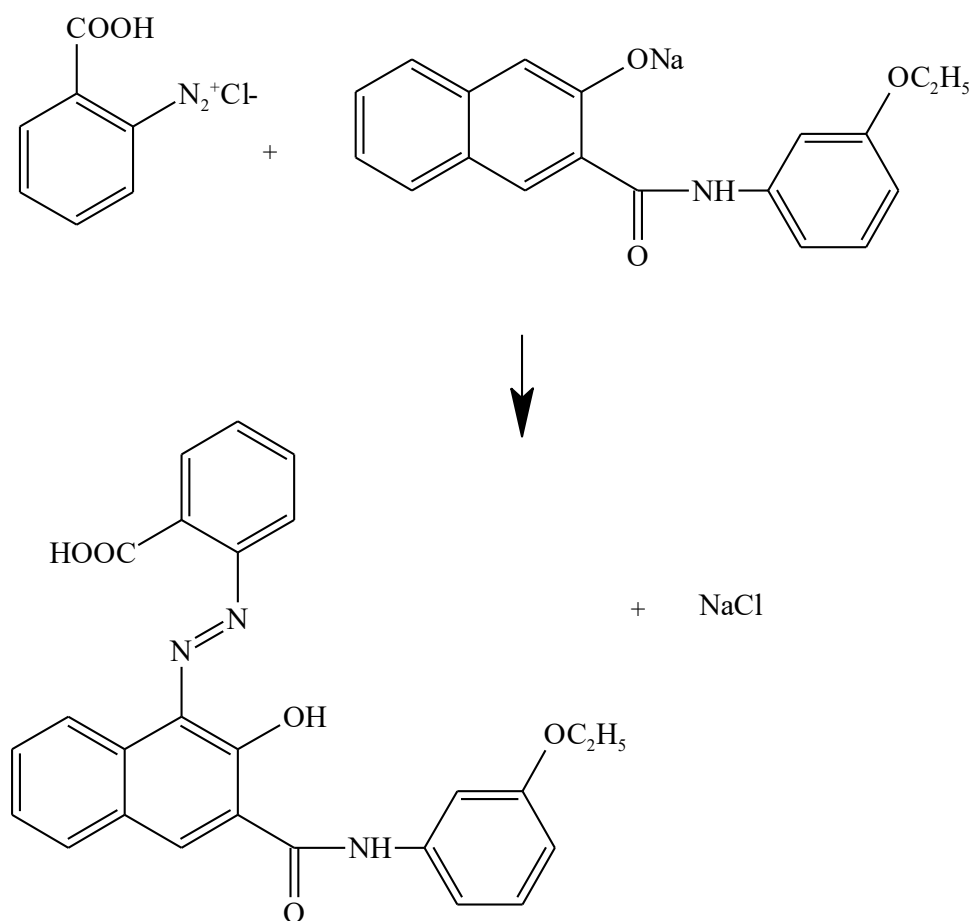
##### Diazotace anthranilové kyseliny

Anthranilová kyselina (6,85 g; 0,05 mol) byla smíchána s 50 ml vody. Potom byla přidána 35% HCl (10,4 g; 0,1 mol). Směs byla externě ochlazena pomocí ledové lázně s acetonem a solí na 0 – 5 °C. Za míchání byl pomalu přikapán 2M vodný roztok NaNO<sub>2</sub> (25 ml; 0,05 mol) tak, aby teplota nepřesáhla 5 °C. Konec diazotace byl ověřen testem na jodoškrobovém papírku. Pokud se jodoškrobový papírek po kápnutí reakční směsi okamžitě zbarvil do modra, reakce již byla ukončena.

##### Kopulace na naftol AS-PH

Sloučenina	Název	M <sub>w</sub> (g.mol <sup>-1</sup> )
	<i>o</i> -karboxybenzendiazonium chlorid	221,03
	naftol AS-PH	307,35
NaOH	hydroxid sodný	40

Tabulka 7: Výchozí komponenty pro kopulaci *o*-karboxybenzendiazonium chloridu na naftol AS-PH



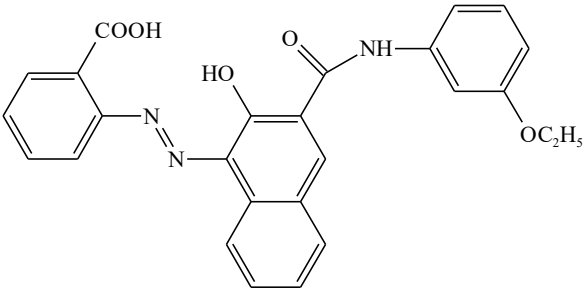
*Schéma 14: Kopulace o-karboxybenzendiazonium chloridu na naftol AS-PH*

Naftol AS-PH (15,3 g; 0,05 mol) byl smíchán se 150 ml vody. Potom byl přidán 4M vodný roztok NaOH (13,5 ml; 0,05 mol) a směs byla zahřívána na 60 – 80 °C. Následně byla ochlazená externě na 0 – 5 °C a za míchání bylo přidáno 30 ml CH<sub>3</sub>OH pro lepší rozpuštění. Dále bylo pH upraveno na hodnotu 8 – 9 roztokem 4M NaOH. Potom byl pomalu přikapán roztok diazoniové sloučeniny tak, aby teplota nepřestoupila 5 °C. Výsledné pH musí být alkalické, pro úpravu bylo použito roztoku 4M NaOH. Pro ověření konce kopulace byl použit test s H-kyselinou. Na filtračním papíru byla rozpitá kapka alkalického roztoku H-kyselina a vedle byla kápnuta kapka reakční směsi. Pokud při spojení kapek, již nedošlo ke vzniku modrého zbarvení, reakce byla dokončena.

Vzniklý pigment byl odfiltrován a sušen při teplotě 80 °C. Dále byla provedena tenkovrstvá chromatografie. Jako mobilní fáze byla použita směs hexanu a acetonu v poměru 3:1. Pasivní komponenta – naftol AS-PH a vzniklý pigment byly rozpuštěny v 2-propanolu. Pokud byl pigment znečištěn nezreagovanou pasivní komponentou, byl za horka rozpuštěn v 2-

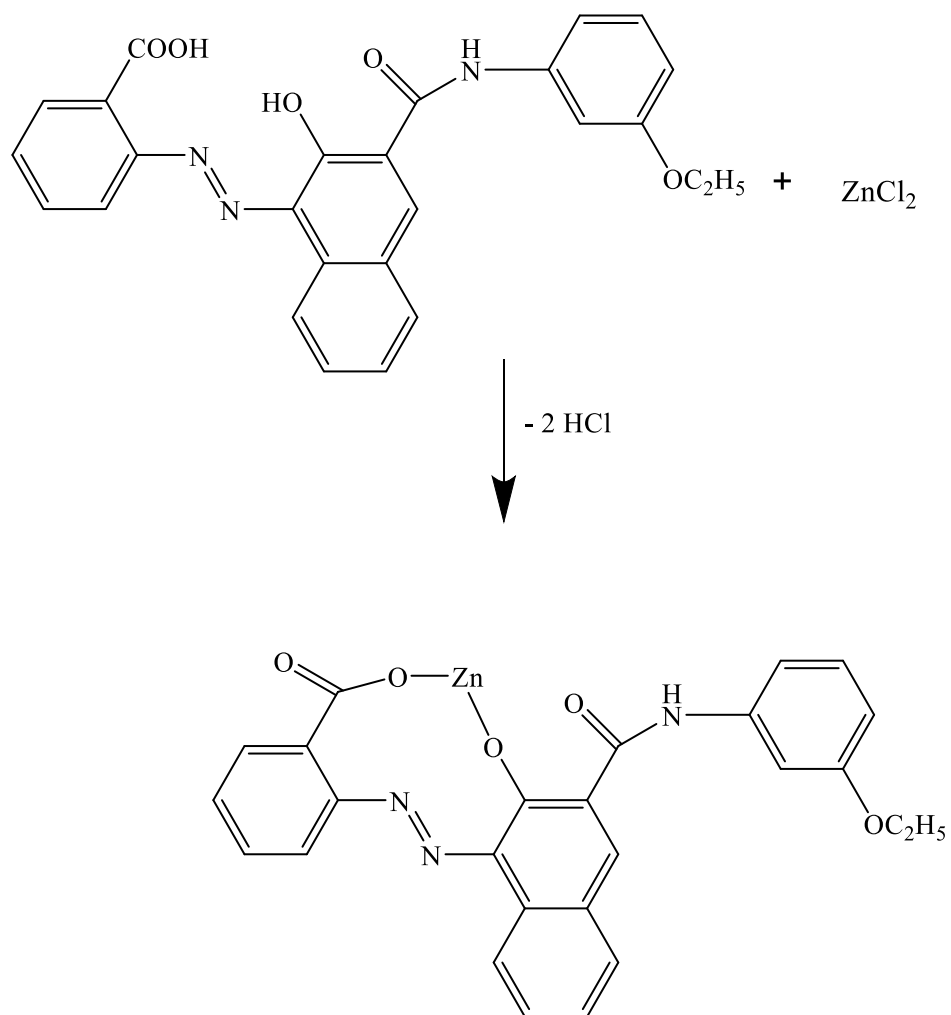
propanolu, poté zahuštěn a za horka zfiltrován. Rekrystalizace probíhala z methanolu. Výtěžek pigmentu byl 90 % (20,47 g; 0,045 mol).

### Zabudování zinku do pigmentu RED II

Sloučenina	Název	M <sub>w</sub> (g.mol <sup>-1</sup> )
	Red II	455,46
ZnCl <sub>2</sub>	chlorid zinečnatý	136,32

Tabulka 8: Výchozí komponenty pro komplexaci pigmentu Red II





*Schéma 15: Reakce pigmentu RED II s chloridem zinečnatým*

Pigment RED II (22,77 g; 0,05 mol) byl smíchán s 200 g vody a za míchání byl přidán  $\text{ZnCl}_2$  (6,81 g; 0,05 mol). Potom byla reakční směs intenzivně míchána a zahřívána až na  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Roztokem NaOH byla reakční směs držena na pH hodnoty 6. Suspenze se chovala jako pufující roztok. Reakce trvala až 4 hodiny. Po skončení reakce byla reakční směs ochlazená na okolní teplotu a vzniklý zinečnatý pigment byl odfiltrován a na filtru promyt vodou pro odstranění všech solí. Pigment byl opět sušen při teplotě  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.3.2.2. Výsledky RED II

#### Elementární analýza RED II

	<b>obsah uhlíku [%]</b>	<b>obsah vodíku [%]</b>	<b>obsahu dusíku [%]</b>	<b>obsah kyslíku [%]</b>
teoreticky	68,56	4,65	9,23	17,56
elementární analýza	64,58 ± 0,07	3,46 ± 0,01	8,83 ± 0,02	23,13

*Tabulka 9: Elementární analýza RED II*

#### MALDI RED II

MALDI vypočteno pro C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>: [M + Na]<sup>+</sup> 478,13977 Da, nalezeno: 478,13977 Da

#### UV/Vis spektroskopie RED II

Jako rozpouštědlo byl použit dimethylsulfoxid.

	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon$ [dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]
Red II	498,94	20047
	516,21	19868
Red II + Zn	508,82	24823

*Tabulka 10: Výsledky UV/Vis spektroskopie v pigmentu RED II*

#### Stanovení obsahu zinku RED II

	<b>obsah Zn [%]</b>
teoreticky	12,61 %
analýza stanovení Zn	8,86 %

*Tabulka 11: Stanovené množství zinku pigmentu RED II*

### 3.3.3. Azopigment DARK RED III

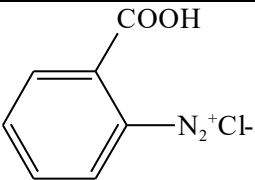
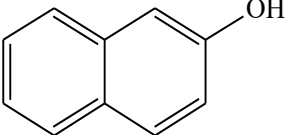
#### 3.3.3.1. Syntéza DARK RED III

##### Diazotace anthranilové kyseliny

Anthranilová kyselina (6,85 g; 0,05 mol) byla smíchána s 50 ml vody. Potom byla přidána 35% HCl (10,4 g; 0,1 mol). Směs byla externě ochlazena pomocí ledové lázně

s acetonem a solí na 0 – 5 °C. Za míchání byl pomalu přikapán 2M vodný roztok NaNO<sub>2</sub> (25 ml; 0,05 mol) tak, aby teplota nepřesáhla 5 °C. Konec diazotace byl ověřen testem na jodoškrobovém papírku. Pokud se jodoškrobový papírek po kápnutí reakční směsi okamžitě zbarvil do modra, reakce již byla ukončena.

### Kopulace na 2-naftol

Sloučenina	Název	M <sub>w</sub> (g.mol <sup>-1</sup> )
	<i>o</i> -karboxybenzendiazonium chlorid	221,03
	2-naftol	144,17
NaOH	hydroxid sodný	40

Tabulka 12: Výchozí komponenty pro kopulaci *o*-karboxybenzendiazonium chloridu na 2-naftol

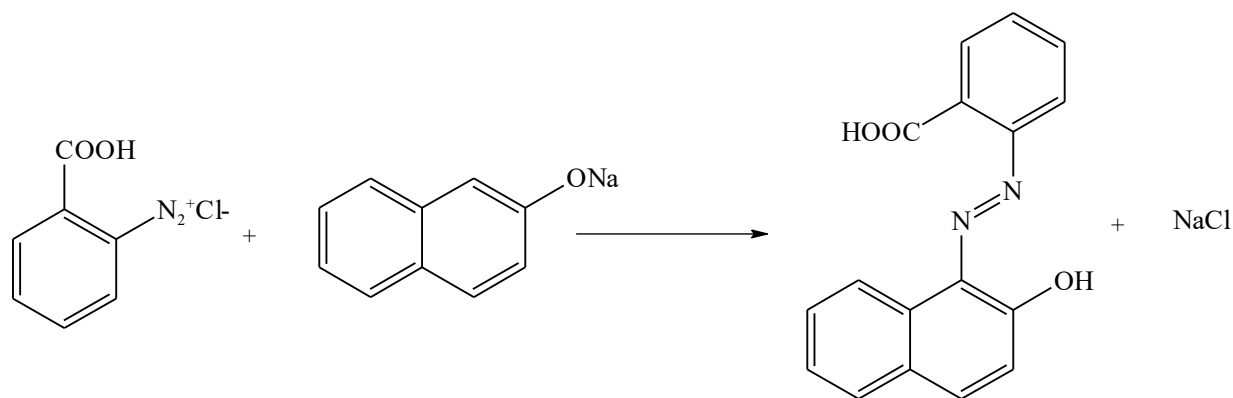
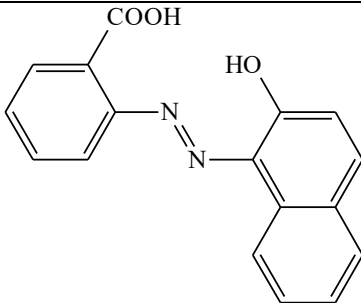


Schéma 16: Kopulace *o*-karboxybenzendiazonium chloridu na 2-naftol

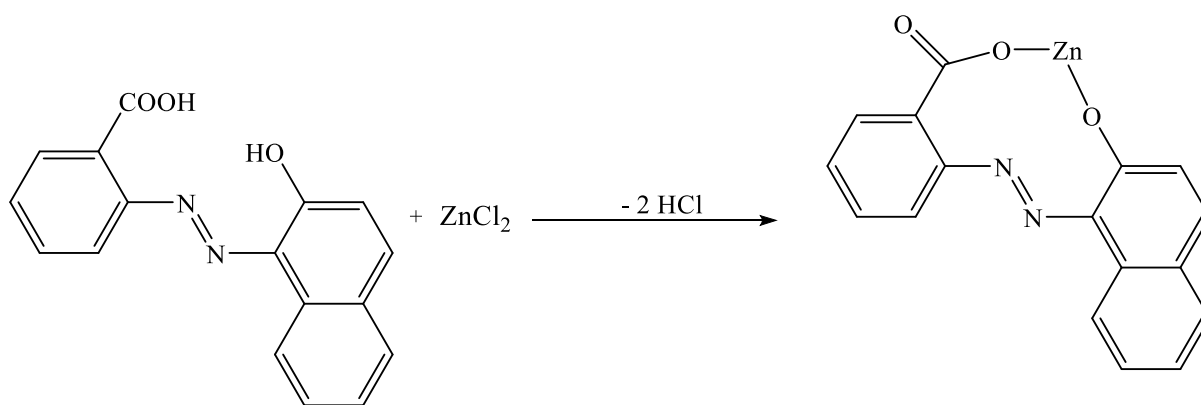
2-Naftol (7,2 g; 0,05 mol) byl smíchán se 100 ml vody. Potom byl přidán 4M vodný roztok NaOH (13,5 ml; 0,05 mol) a směs byla zahřívána na 60 – 80 °C. Po dosažení teploty alespoň 60 °C byla směs externě ochlazena na 0 – 5 °C a za míchání bylo pH upraveno na hodnotu 8 – 9 roztokem 4M NaOH. Potom byl pomalu přikapán roztok diazoniové sloučeniny. Teplota nesmí přestoupit 5 °C. Výsledné pH musí být alkalické, pro úpravu bylo použito roztoku 4M NaOH. Pro ověření konce kopulace byl použit kapkový test na alkalický roztok H-kyseliny. Na filtračním papíru byla rozpitá kapka H-kyselina a vedle byla kápnuta kapka reakční směsi. Pokud při spojení kapek, již nedošlo ke vzniku modrého zbarvení, reakce byla dokončena.

Vzniklý pigment byl odfiltrován a sušen při teplotě 80 °C. Dále byla provedena tenkovrstvá chromatografie. Jako mobilní fáze byla použita směs hexanu a acetonu v poměru 3:1. Pasivní komponenta -2-naftol a vzniklý pigment byly rozpuštěny v IPA. Pokud byl pigment znečištěn nezreagovanou pasivní komponentou, byl za horka rozpuštěn v IPA, poté zahuštěn a za horka zfiltrován. Rekrystalizace probíhala taktéž z IPA. Výtěžek pigmentu byl 94 % (13,80 g; 0,047 mol).

### Zabudování zinku do pigmentu DARK RED III

Sloučenina	Název	M <sub>w</sub> (g.mol <sup>-1</sup> )
	Dark Red III	292,29
ZnCl <sub>2</sub>	chlorid zinečnatý	136,32

Tabulka 13: Východí komponenty pro komplexaci pigmentu Dark Red III



*Schéma 17: Reakce pigmentu DARK RED III s chloridem zinečnatým*

Pigment DARK RED III (14,61 g; 0,05 mol) byl smíchán s 200 g vody a za míchání byl přidán  $ZnCl_2$  (6,81 g; 0,05 mol). Potom byla reakční směs intenzivně míchána a zahřívána až na 80 °C. Roztokem NaOH byla reakční směs držena na pH hodnoty 6. Suspenze se chovala jako pufrující roztok. Reakce trvala až 4 hodiny. Po skončení reakce byla reakční směs ochlazená na okolní teplotu a vzniklý zinečnatý pigment byl odfiltrován a na filtru promyt vodou pro odstranění všech solí. Pigment byl opět sušen při teplotě 80 °C.

### 3.3.3.2. Výsledky DARK RED III

#### Elementární analýza DARK RED III

	obsah uhlíku [%]	obsah vodíku [%]	obsahu dusíku [%]	obsah kyslíku [%]
<b>teoreticky</b>	69,86	4,14	9,58	16,42
<b>elementární analýza</b>	65,12 ± 0,05	4,18 ± 0,02	8,66 ± 0,02	22,04

*Tabulka 14: Elementární analýza DARK RED III*

#### MALDI DARK RED III

MALDI vypočteno pro  $C_{17}H_{12}N_2O_3$ :  $[M + Na]^+$  315,28977 Da, nalezeno: 315,28977 Da

## UV/Vis spektroskopie DARK RED III

Jako rozpouštědlo byl použit dimethylsulfoxid.

	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon$ [dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]
Dark Red III	486,87	16989
	506,89	17149
Dark Red III + Zn	489,73	18402
	507,25	18409

Tabulka 15: Výsledky UV/Vis spektroskopie pigmentu DARK RED III

## Stanovení obsahu zinku DARK RED III

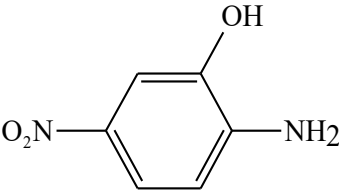
	obsah Zn [%]
teoreticky	18,39 %
analýza stanovení Zn	16,38 %

Tabulka 16: Stanovené množství zinku v pigmentu DARK RED III

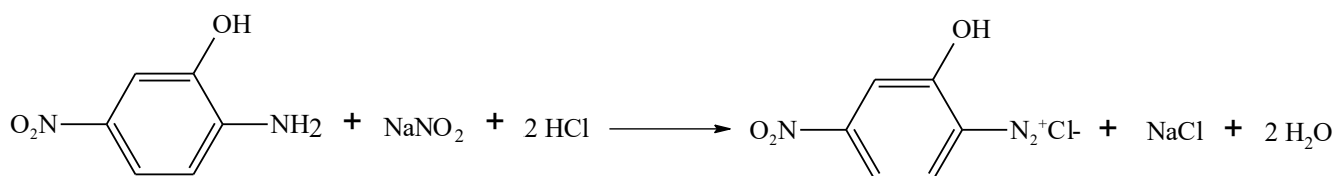
### 3.3.4. Azopigment BLACK IV

#### 3.3.4.1. Syntéza BLACK IV

#### Diazotace 2-amino-5-nitrofenolu

Sloučenina	Název	M <sub>w</sub> (g·mol <sup>-1</sup> )
	2-amino-5-nitrofenol (83,1 %, polotovar Synthesia a.s.)	154,13
NaNO <sub>2</sub>	dusitan sodný	68,99
HCl	kyselina chlorovodíková	36,46

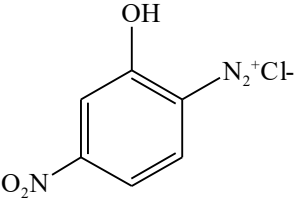
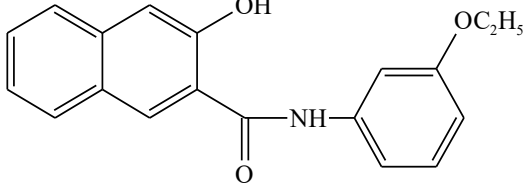
Tabulka 17: Výchozí komponenty pro diazotaci 2-amino-5-nitrofenolu



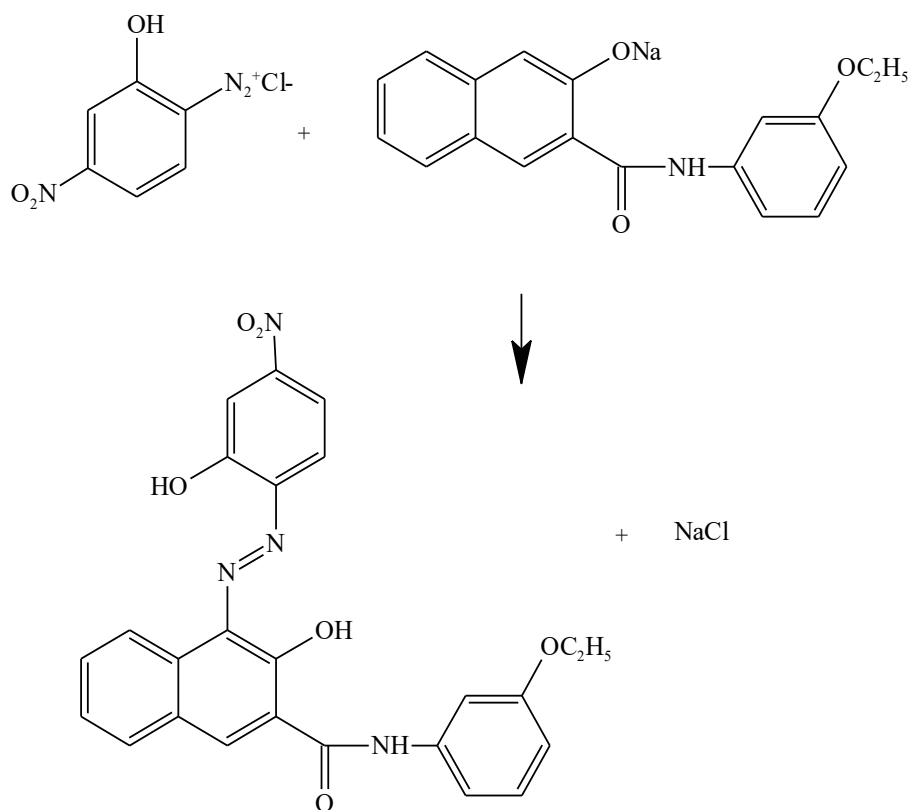
*Schéma 18: Diazotace 2-amino-5-nitrofenolu*

2-Amino-5-nitrofenol (9,28 g; koncentrace 83,1 %, 0,05 mol) byl smíchán se 100 ml vody. Potom byla přidána 35% HCl (13 g; 0,12 mol) a CH<sub>3</sub>COOH p.a., (10 g; 0,17 mol). Směs byla zahřáta za míchání na 90 °C a pak externě ochlazena na 0 – 5 °C. Byl přidán methanol (30 ml), který pomůže rozpuštění. Za míchání byl pomalu přikapán 2M vodný roztok NaNO<sub>2</sub> (25 ml; 0,05 mol). Teplota nepřestoupila 5 °C. Konec diazotace byl ověřen testem na jodoškrobovém papírku. Pokud se jodoškrobový papírek po kápnutí reakční směsi okamžitě zbarvil do modra, reakce již byla ukončena.

### Kopulace na naftol AS-PH

Sloučenina	Název	M <sub>w</sub> (g.mol <sup>-1</sup> )
	2-hydroxy-4-nitrobenzediazonium chlorid	201,56
	naftol AS-PH	307,35
NaOH	hydroxid sodný	40

*Tabulka 18: Výchozí komponenty pro kopulaci 2-hydroxy-4-nitrobenzediazonium chloridu na naftol AS-PH*



*Schéma 19: Kopulace 2-hydroxy-4-nitrobenzen-1-diazonium chloridu s naftolem AS-PH*

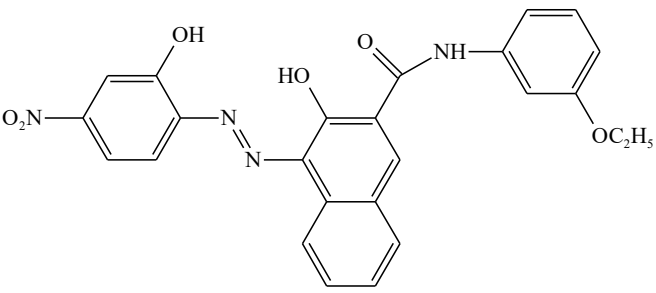
Naftol AS-PH (15,3 g; 0,05 mol) byl smíchán se 150 ml vody. Dále byl přidán 4 M vodný roztok NaOH (13,5 ml; 0,05 mol) a směs byla zahřáta na 60 – 80 °C. Potom byla externě ochlazena na 0 – 5 °C a za míchání bylo přidáno 30 ml methanolu pro lepší rozpuštění. Také pH bylo upraveno na hodnotu 8 – 9 roztokem 4M NaOH. Potom byl pomalu přikapán roztok diazoniové sloučeniny. Teplota nesmí přestoupit 5 °C. Výsledné pH musí být alkalické, pro úpravu bylo použito roztoku 4M NaOH. Pro ověření konce kopulace byl použit kapkový test na alkalický roztok H-kyseliny. Na filtračním papíru byla rozpitá kapka H-kyselina a vedle byla kápnuta kapka reakční směsi. Pokud při spojení kapek, již nedošlo ke vzniku modrého zbarvení, reakce byla dokončena.

Vzniklý pigment byl odfiltrován a sušen při teplotě 80 °C. Dále byla provedena tenkovrstvá chromatografie. Jako mobilní fáze byla použita směs hexanu a acetonu v poměru 3:1. Pasivní komponenta naftol AS-PH a vzniklý pigment byly rozpuštěny v IPA. Pokud byl pigment znečištěn nezreagovanou pasivní komponentou, byl důkladně provařen v alkalické

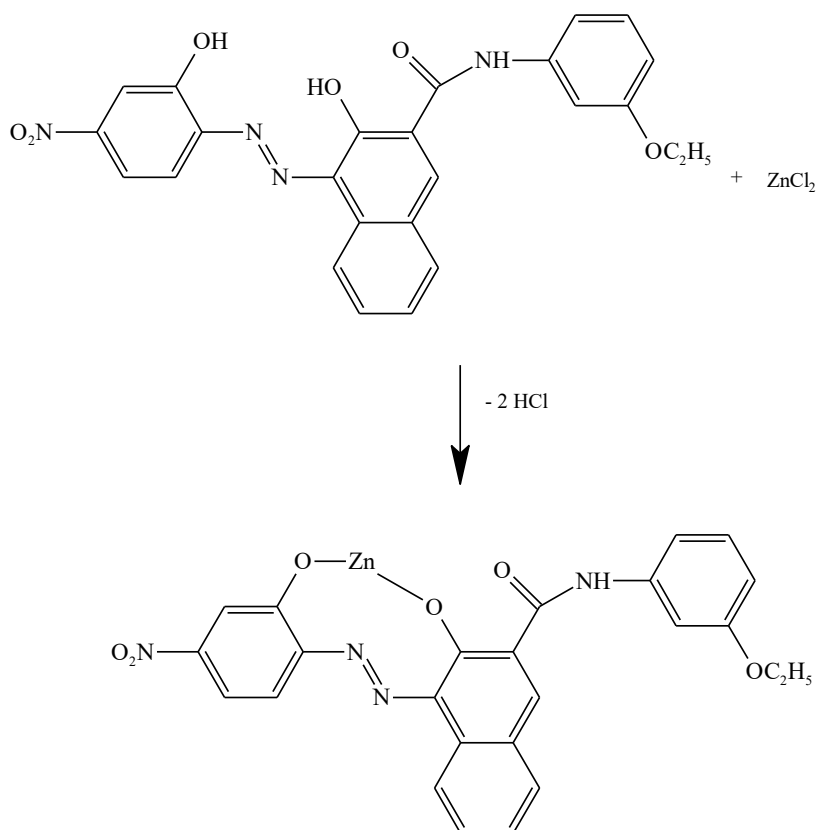


vodě, poté zfiltrován a na filtru promyt vodou pro odstranění všech solí. Pigment byl opět sušen při teplotě 80 °C. Rekrystalizace probíhala z IPA. Výtěžek pigmentu byl 92 % (21,75 g; 0,046 mol).

### Zabudování zinku do pigmentu BLACK IV

Sloučenina	Název	M <sub>w</sub> (g.mol <sup>-1</sup> )
	Black IV	472,45
ZnCl <sub>2</sub>	chlorid zinečnatý	136,32

Tabulka 19: Východí komponenty pro komplexaci pigmentu Black IV



*Schéma 20: Reakce pigmentu BLACK IV s chloridem zinečnatým*

Pigment BLACK IV (23,62 g; 0,05 mol) byl smíchán s 200 g vody a za míchání byl přidán  $ZnCl_2$  (6,81 g; 0,05 mol). Potom byla reakční směs intenzivně míchána a zahřívána až na 80 °C. Roztokem NaOH byla reakční směs držena na pH hodnoty 6. Suspenze se chovala jako pufrující roztok. Reakce trvala až 4 hodiny. Po skončení reakce byla reakční směs ochlazená na okolní teplotu a vzniklý zinečnatý pigment byl odfiltrován a na filtru promyt vodou pro odstranění všech solí. Pigment byl opět sušen při teplotě 80 °C.

### 3.3.4.2. Výsledky BLACK IV

#### Elementární analýza BLACK IV

	obsah uhlíku [%]	obsah vodíku [%]	obsahu dusíku [%]	obsah kyslíku [%]
<b>teoreticky</b>	63,56	4,27	11,86	20,32
<b>elementární analýza</b>	60,12 ± 0,09	4,04 ± 0,07	9,87 ± 0,06	25,97

*Tabulka 20: Elementární analýza BLACK IV*

## MALDI BLACK IV

MALDI vypočteno pro C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>: [M + Na]<sup>+</sup> 495,12977 Da, nalezeno: 420,860305 Da

## UV/Vis spektroskopie BLACK IV

Jako rozpouštědlo byl použit dimethylsulfoxid.

	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\varepsilon$ [dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]
Black IV	526,18	21369
	547,49	21730
Black IV + Zn	554,59	20548
	614,56	11456

*Tabulka 21: Výsledky UV/Vis spektroskopie pigmentu BLACK IV*

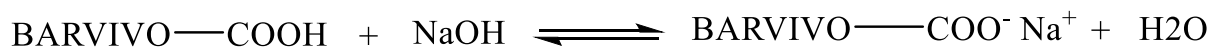
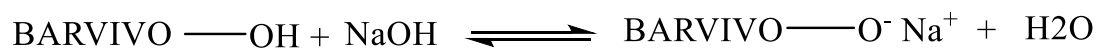
## Stanovení obsahu zinku BLACK IV

	<b>obsah Zn [%]</b>
teoreticky	12,21 %
analýza stanovení Zn	14,79 %

*Tabulka 22: Stanovené množství zinku v pigmentu BLACK IV*

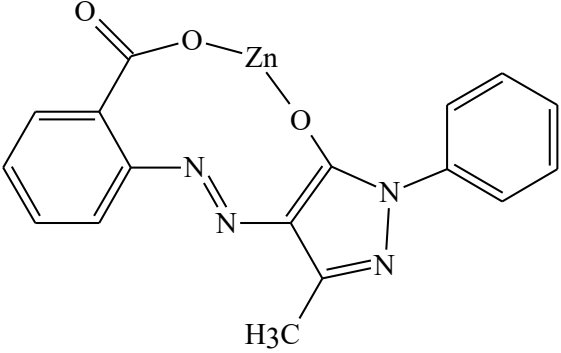
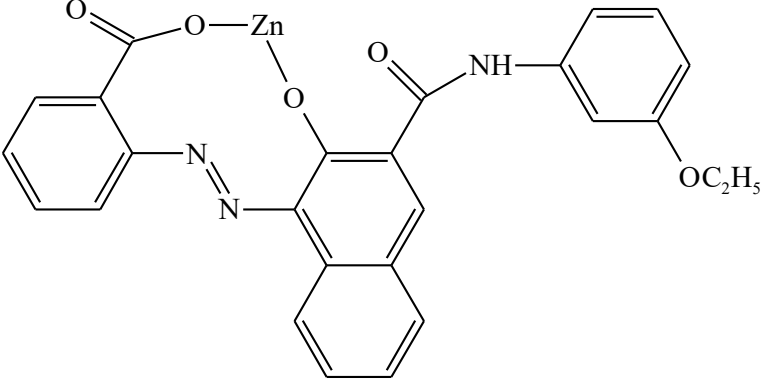
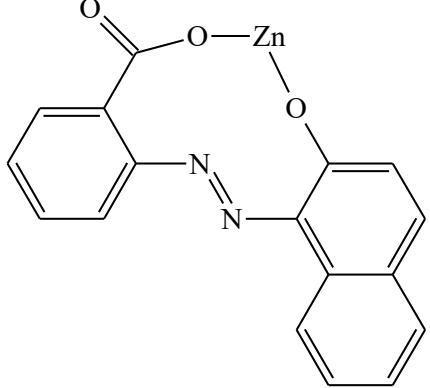
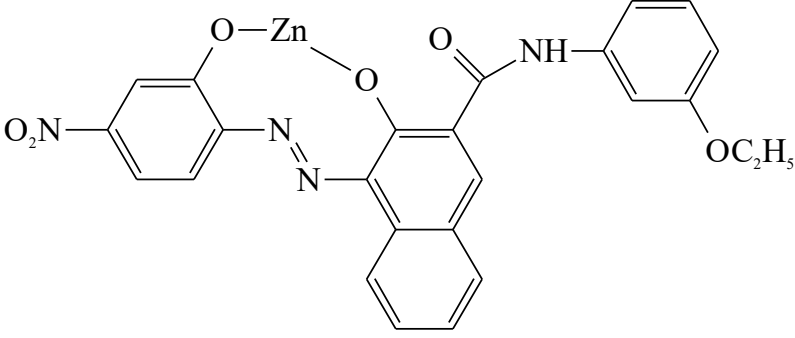
#### 4. Výsledky a diskuze

Známymi postupy, tj. diazotace a kopulace byla připravena výchozí barviva, která obsahovala v pozicích *o,o'*- nukleofilní skupiny schopné komplexace, tj. skupinu –OH a –COOH. Tyto skupiny se v alkalickém prostředí ionizují podle následujícího schéma.



*Schéma 21: Ionizace hydroxylových a karboxylových skupin*

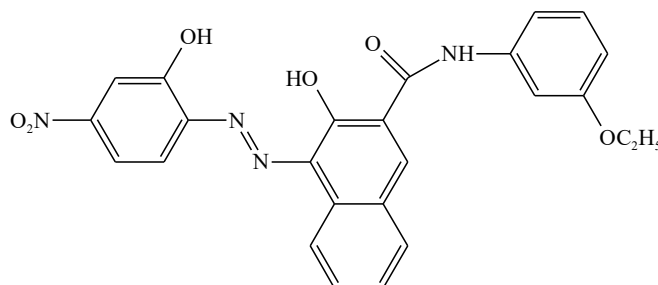
Tato barviva byla pak použita pro přípravu kovokomplexních barviv obsahujících zinečnatý kationt. Postup přípravy byl proveden opět známým postupem, kde ve vodě za přítomnosti alkálie (NaOH) byla provedena metalizace chloridem zinečnatým. V následující tabulce 23 jsou ukázána připravené kovokomplexní pigmenty, které nazýváme pigmenty proto, že jsou nerozpustné jak ve vodě, tak v organických rozpouštědlech.

<p>PIGMENT YELLOW I</p>	
<p>PIGMENT RED II</p>	
<p>PIGMENT DARK RED III</p>	
<p>PIGMENT BLACK IV</p>	

Tabulka 23: Struktury připravených pigmentů

Vzorce jsou uváděny ve formě *trans* a azo kde pro to nemáme žádné experimentální důkazy, jelikož nelze naměřit NMR spektra. Tuto formu tudíž uvádíme v analogii s pracemi prof. Lyčky [2] [30] ohledně kobaltitých komplexů.

Co se týká syntézy a potvrzení struktury připravených barviv můžeme konstatovat, že byla potvrzena struktura výchozích barviv pigmentů I-III. Co se týká barviva pro přípravu pigmentu IV zde, jsme sice chromatograficky (TLC) potvrdili „čistotu“ výchozího barviva:



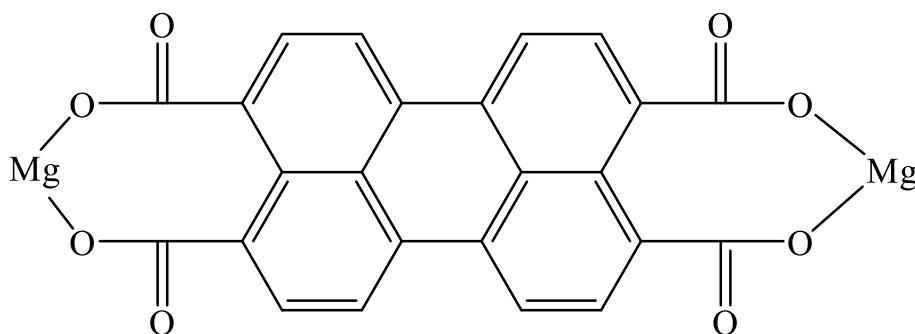
kde se ve zředěném tónu jedná o tmavou modř. Bohužel struktura ale nebyla potvrzena hmotnostní spektrometrií, kde se domníváme, že se nepovedlo převést toto barvivo do roztoku potřebného pro měření hmotnostního spektra (MALDI).

Studované pigmenty byly použity pro přípravu modelových nátěrových hmot při  $OKP_{\text{pigmentu}} = 0,5$  a  $1$  %, kdy jako pojivo byla použita epoxyesterová pryskyřice rozpouštědlového typu zasychající oxopolymerační mechanismem. Z výsledků elektrochemického testu (tab. 24) je patrné, že nejvyšších hodnot polarizačního odporu dosáhly organické povlaky s obsahem pigmentu DARK RED III, u kterých se polarizační odpor pohyboval v intervalu  $3,39 \cdot 10^5 - 3,42 \cdot 10^5 \Omega$ , kdy u těchto organických povlaků byla zaznamenána i nejnižší hodnota korozních rychlostí ( $0,28 \cdot 10^{-3} - 0,26 \cdot 10^{-3}$  mm/rok). Nepatrně nižších hodnot polarizačních odporů dosáhly organické povlaky s obsahem pigmentu RED II, u nichž polarizační odpor dosáhl hodnot  $2,93 \cdot 10^5$  a  $2,94 \cdot 10^5 \Omega$ , a korozní rychlost dosáhla hodnoty  $0,32 \cdot 10^{-3} - 0,31 \cdot 10^{-3}$  mm/rok. Nižší korozní odolnosti v porovnání s organickými povlaky pigmentovanými RED II a DARK RED III dosáhly organické povlaky s obsahem pigmentu YELLOW I a BLACK IV, které dosáhly nižších hodnot polarizačních odporů ( $2,19 \cdot 10^5 - 1,99 \cdot 10^5 \Omega$ ) i vyšších hodnot korozních rychlostí ( $0,42 \cdot 10^{-3} - 0,48 \cdot 10^{-3}$  mm/rok).

	OKP <sub>pigm.</sub> [%]	OKP <sub>TiO2</sub> [%]	E <sub>corr</sub> [mV]	R <sub>p</sub> [Ω]	C <sub>R</sub> [mm/rok]
<b>YELLOW I</b>	0,5	0,5	-161	2,14*10 <sup>5</sup>	0,44*10 <sup>-3</sup>
	1	-	-160	2,19*10 <sup>5</sup>	0,42*10 <sup>-3</sup>
<b>RED II</b>	0,5	0,5	-163	2,93*10 <sup>5</sup>	0,32*10 <sup>-3</sup>
	1	-	-164	2,94*10 <sup>5</sup>	0,31*10 <sup>-3</sup>
<b>DARK RED III</b>	0,5	0,5	-164	3,39*10 <sup>5</sup>	0,28*10 <sup>-3</sup>
	1	-	-163	3,42*10 <sup>5</sup>	0,26*10 <sup>-3</sup>
<b>BLACK IV</b>	0,5	0,5	-158	1,99*10 <sup>5</sup>	0,48*10 <sup>-3</sup>
	1	-	-159	2,01*10 <sup>5</sup>	0,47*10 <sup>-3</sup>

Tabulka 24: Výsledky lineární polarizace

Z výsledků je patrné, že připravené pigmenty obsahující zinečnatý kationt mají jisté antikoroziční účinky, které nejsou ovšem srovnatelné s antikorozičními účinky jiných pigmentů, kde například pigment odvozený od hořečnaté soli perylentetrakarboxylové kyseliny (Obrázek 19) měl polarizační odpor o řády vyšší. (HRDINA, Radim. Použití solí kyseliny perylenové jako antikorozičních látek.)



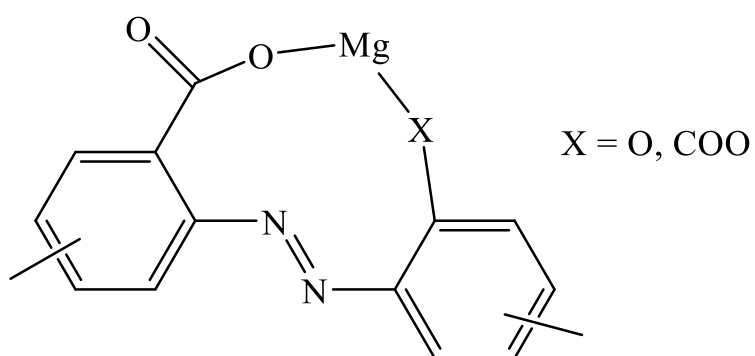
magnesium perylene-3,4,9,10-tetracarboxylate

Obrázek 19: Hořečnatá sůl perylentetrakarboxylové kyseliny

## 5. Závěr

Tato diplomová práce nás vede k závěru, že by bylo vhodné ve výše uvedených komplexech nahradit zinek hořčnatým kationtem, protože výše zmíněná hořečnatá sůl perylentetrakarboxylové kyseliny je extrémně drahá, kdežto pigmenty připravené v této diplomové práci vychází z běžně vyráběných polotovarů v Synthesia, a.s. Pardubice.

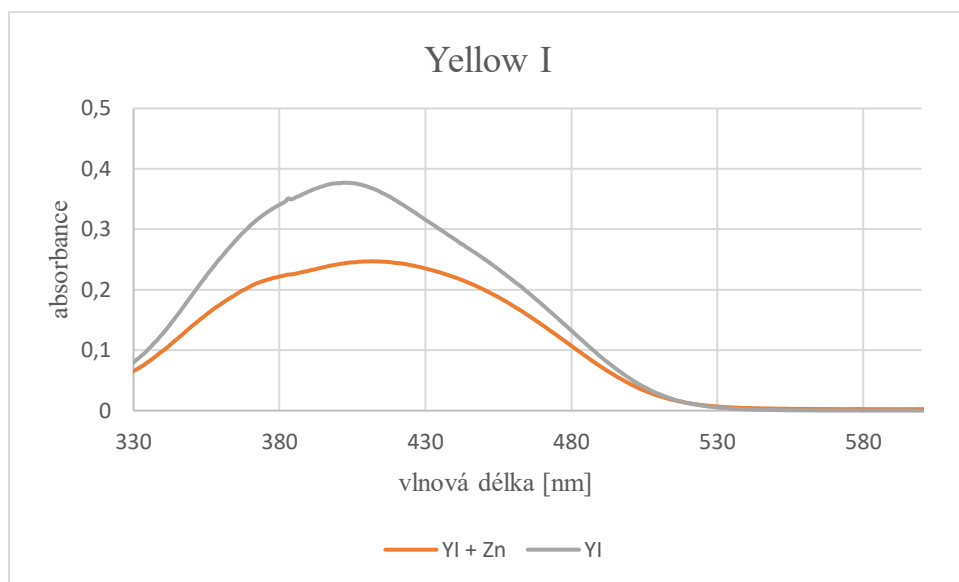
Předmětem další práce budou struktury vyznačené následujícím obecným vzorcem (Obrázek 20).



Obrázek 20: Obecná struktura další práce

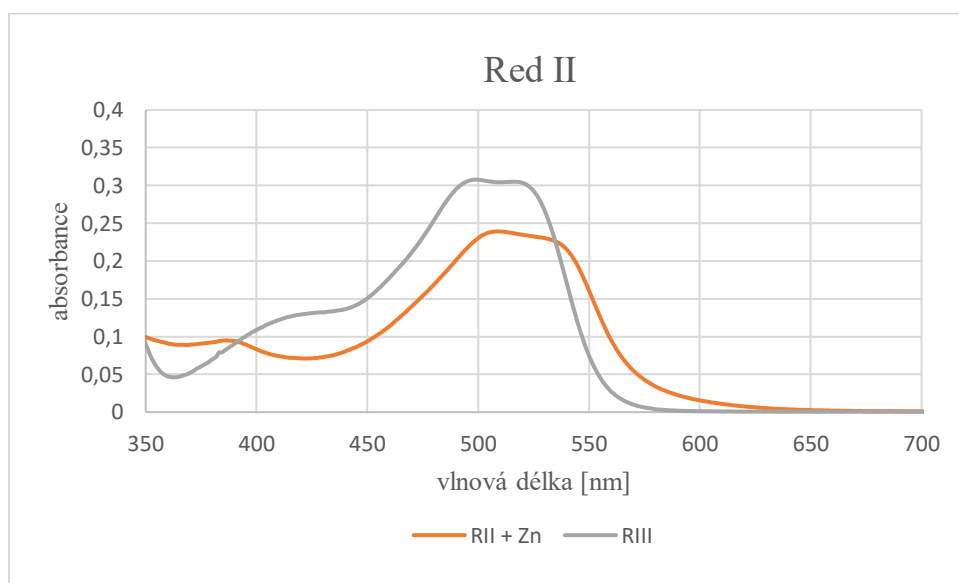


## 6. Přílohy

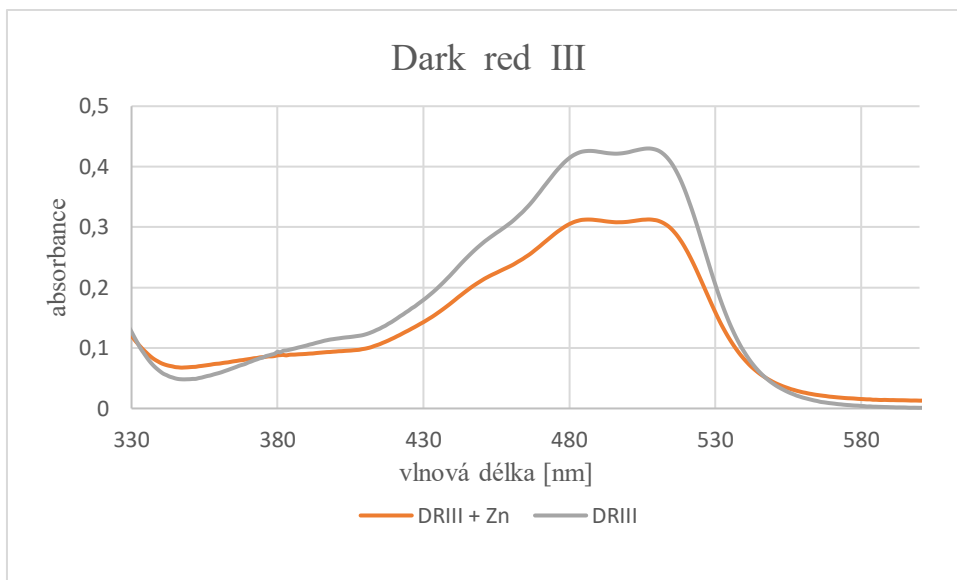


*Příloha 1: UV/Vis spektrum pigmentu Yellow I*

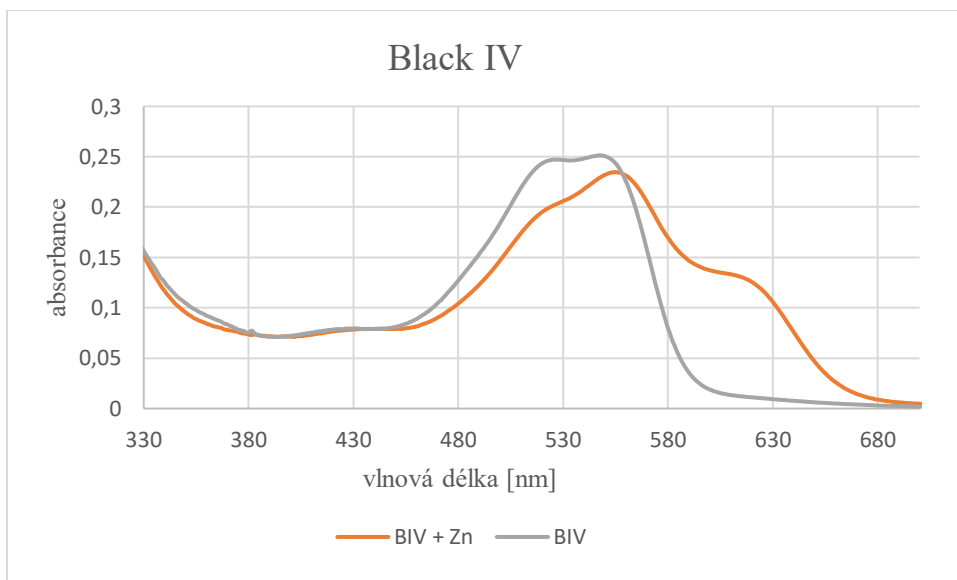
Šedivá čára odpovídá spektru výchozího žlutého barviva, oranžová čára odpovídá spektru jeho zinečnatého komplexu.



*Příloha 2: UV/Vis spektrum pigmentu Red II*



*Příloha 3: UV/Vis spektrum pigmentu Dark Red III*



*Příloha 4: UV/Vis spektrum pigmentu Black IV*

## 7. Zdroje

- [1] AL-JUAID, Salih S. Mono ato dyes compounds as corrosion inhibitors for dissolution of aluminium in sodium hydroxide solutions. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 2007, 25.3, 363.
- [2] AYSHA, Tarek, Antonín LYČKA, Stanislav LUŇÁK, Oldřich MACHALICKÝ, Mervat ELSEDIK a Radim HRDINA. Synthesis and spectral properties of new hydrazone dyes and their Co(III) azo complexes. *Dyes and Pigments*. 2013, 98, 547-556.
- [3] BARTONÍČEK, Robert. *Koroze a protikoroziční ochrana kovů*. Praha: Academia, 1966. 719 s.
- [4] BENTISS, F., M. TRAISNEL a M. LAGRENNE. The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acid media. *Corrosion science*. 2000, 127, 146-171.
- [5] BILGIC, S.. The inhibition effects of benzoic acid and salicylic acid on the corrosion of steel in sulfuric acid medium. *Materials Chemistry and Physics*. 2002, 76 (1), 52-58.
- [6] BORODKIN, V. F. *Chemie organických barviv*. Přeložil Vladimír MATOUŠ. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1987. 366 s.
- [7] Coordination compound – Ligands and chelates In: *Encyklopedia Britannica* [online]. Encyclopædia Britannica, Inc., 3. 8. 2018. [cit. 16. 2. 2022]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/coordination-compound/Ligands-and-chelates>
- [8] CALLOW, L. M., RICHARDSON, J. A., a DAWSON, J. L. Corrosion Monitoring using Polarisation Resistance Measurements: I. Techniques and correlations. *British Corrosion Journal*. 1976, 11(3), 123–131.
- [9] Corrosion – Undesirable Redox Reactions. In: Chemistry Libre Texts [online]. LibreCommons, 14. 8. 2020. [cit. 19. 02. 2022]. Dostupné z:

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General\\_Chemistry/Map%3A\\_A\\_Molecular\\_Approach\\_\(Tro\)/19%3A\\_Electrochemistry/19.09%3A\\_Corrosion-\\_Undesirable\\_Redox\\_Reactions](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_A_Molecular_Approach_(Tro)/19%3A_Electrochemistry/19.09%3A_Corrosion-_Undesirable_Redox_Reactions)

[10] EL-MAHDY, G. A. a S. S. MAHMOUD, 1995. Inhibition of Acid Corrosion of Pure Aluminum with 5-Benzylidene-1-Methyl-2-Methylthio-Imidazole-4-One. *CORROSION* [online]. 51(6), 436-440 [cit. 05. 03. 2022]. ISSN 0010-9312. Dostupné z: doi:10.5006/1.3293609

[11] ELMORSI, M. A. a A. M., HASSANEIN. Corrosion inhibition of copper by heterocyclic compounds. *Corrosion Science*. 1999, 41 (12), 2337-2352.

[12] EMSLEY, John. *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*. Oxford: Oxford University Press, 2001. 710 s. ISBN 978-0-19-850340-8.

[13] FOUUDA, A. S., M. N. MOUSSA, F. I. TAHA a A. I. ELNEANAA. The role of some thiosemicarbazide derivatives in the corrosion inhibition of aluminium in hydrochloric acid.

[14] GOMMA, K.G. a H. M. WAHDAN. Schiff bases as corrosion inhibitors for aluminium in hydrochloric acid solution. *Materials Chemistry and Physics*. 1995, 39 (3), 209-213.

[15] GRÄFEN, Hubert, Elmar-Manfred HORN, Hartmut SCHLECKER a Helmut SCHINDLER. Corrosion, 1. Electrochemical. In: ELVERS, Barbara, ed. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 7th completely rev. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. s. 323-367. Vol. 10. ISBN 978-3-527-32943-4.

[16] GRIFFITH, J. S. a L. E., ORGEL. Ligand – field theory. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 1957, 11, 381-393.

[17] HEITZ, E. a W. SCHWENK. Theoretical Basis for the Determination of Corrosion Rates from Polarisation Resistance: Report prepared for the European Federation of Corrosion

Working Party on “Physicochemical Testing Methods of Corrosion—Fundamentals and Application.” *British Corrosion Journal*. 1976, 11(2), 74–77.

[18] HERBST, Willy a Klaus HUNGER. *Industrielle Organische Pigmente*. Weinheim: Wiley-VCH, 1995. ISBN 3-527-28744-2. 654 s.

[19] HRDINA, Radim. Organická barviva. [online]. 2013 [cit. 01.02.2022]. Dostupné z: <http://www.upce.cz/fcht/uocht/spektrum.html>

[20] HUNGER, Klaus a Willy, HERBST. Pigments, Organic. In: ELVERS, Barbara, ed. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 7th completely rev. ed. Weinheim: Wiley-WCH, 2011. s. 380-422. Vol. 27. ISBN 978-3-527-32943-4.

[21] HUNGER, Klaus, Peter MISCHKE a Wolfgang RIEPER. Azo Dyes. 1. General. In: ELVERS, Barbara, ed. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 7th completely rev. ed. Weinheim: Wiley-WCH, 2011. s. 523-541. Vol. 4. ISBN 978-3-527-32943-4.

[22] HUNGER, Klaus, Peter MISCHKE a Wolfgang RIEPER. Azo Dyes. 2. Anionic Dyes. In: ELVERS, Barbara, ed. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 7th completely rev. ed. Weinheim: Wiley-WCH, 2011. s. 543-560. Vol. 4. ISBN 978-3-527-32943-4.

[23] CHUDGAR, Rasik J. a John OAKES. Dyes, azo. In: SEIDEL, Arza, ed. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 5th ed. Hoboken (New Jersey): Wiley, 2004. s. 349-430. Vol. 9. ISBN 0-471-48517-9.

[24] JONES, Denny A. *Principles and prevention of corrosion*. 2nd edition. New York: Prentice Hall, 1996. 572 s. ISBN: 1292042559

[25] KALEDOVÁ, Andréa. *Metody testování vlastností organických povlaků*. Vyd. 1. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2001. 248 s.

- [26] KALEDOVÁ, Andréa. Technologie nátěrových hmot I.: pigmenty a plniva pro nátěrové hmoty. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2003.
- [27] KLIKORKA, Jiří, Bohumil HÁJEK a Jiří VOTINSKÝ. *Obecná a anorganická chemie*. 2. nezměn. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1989.
- [28] KOGAN, J.M. *Chemie barviv*. Praha: SNTL, 1960. 744 s.
- [29] Ligand field theory. In: *Encyklopedia Britannica* [online]. Encyclopædia Britannica, Inc., 30. 4. 2012. [cit. 16. 2. 2022]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/ligand-field-theory>
- [30] LYČKA, A. a J. HOLEČEK. <sup>15</sup>N, <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H NMR spektra of three 2:1 cobalt(III) complexes of 1-(2-carboxyphenyl)azo—naphthol. *Dyes and Pigments*. 2003, 57, 115-119.
- [31] MADKOUR, Loutfy H., Savaş KAYA, Cemal KAYA a Lei GUO. Quantum chemical calculations, molecular dynamics simulation and experimental studies of using some azo dyes as corrosion inhibitors for iron. Part 1: Mono-azo dye derivatives. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* [online]. 2016, 68, 461-480 [cit. 05. 03. 2022]. ISSN 18761070. Dostupné z: doi:10.1016/j.jtice.2016.09.015
- [32] MACHÁČEK, Vladimír, Josef PANCHARTEK a Oldřich PYTELA. *Organická chemie*. Vyd. 3. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2005. 311 s.
- [33] MORAD, M.S. Influence of propargyl alcohol on the corrosion behaviour of mild steel in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solutions. *Materials Chemistry and Physics*. 1999, 60 (2), 188-195.
- [34] NAGIUB, A. M., M. H. MAHROSS, H. F. Y. KHALIL, B. N. A. MAHRAN, M. M. YEHIYA a M. M. B. EL-SABBAH. Azo Dye Compounds as Corrosion Inhibitors for Dissolution of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Portugaliae Electrochimica Acta* [online]. 2013, 31(2), 119-139 [cit. 05. 03. 2022]. ISSN 1647-1571. Dostupné z: doi:10.4152/pea.201302119

- [35] NATISHAN, Paul a Pat MORAN. Corrosion and corrosion control. In: SEIDEL, Arza, ed. *Kirk- Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 5th ed. Hoboken (New Jersey): Wiley, 2004. s. 796–819. Vol. 7. ISBN 0-471-48517-9.
- [36] OGUZIE E.E., B. N. OKOLUE a E. E. EBENSO. Evaluation of the inhibitory effect of methylene blue dye on the corrosion of aluminum in hydrochloric acid. *Materials Chemistry and Physics*. 2004, 87, 394-401.
- [37] OGUZIE, E.E., C. UNAEGBU a C. N. OGUKWE. Inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid using indigo dye and synergistic halide additives. *Materials Chemistry and Physics*. 2004, 84 (2-3), 363-368.
- [38] PRABHU, R.A, T. V. VENKATESHA, A.V. SHANBHAG, G.M. KULKARNI a R.G., KALKHAMBKAR. Inhibition effects of some Schiff's bases on the corrosion of mild steel in hydrochlorid acid solution. *Corrosion Science*. 2008, 50 (12), 3356-3362.
- [39] RAHIM, Afidah A., E. ROCCA, J. STEINMETZ, M. J. KASSIM a R. ADNAN. Mangrove tannis and their flavanoid monomers as altearnative steel corrosion inhibitors in acidic medium. *Corrosion Science*. 2007, 49 (2), 402-417.
- [40] ROSS, T.K. a J. WOLSTENHOLME. Anti-corrosion properties of zinc dust paints. *Corrosion Science*. 1977, 17(4), 341-351.
- [41] SASTRI, V. S. *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice*. New Jersey: A John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2011. ISBN 9780470452103.
- [42] SCHLÄFER, H.L. a G. GLIEMANN. Basic principles of ligand field theory. *Journal of Molecular Structure* [online]. 1972, 11(1), 162-163 [cit. 10. 03. 2022]. ISSN 00222860.
- [43] SONG, G. Theoretical analysis of the measurement of polarisation resistance in reinforced concrete. *Cement and Concrete Composites*. 2000, 22(6).

- [44] STERN, M. a A. L. GEARY. Electrochemical polarization, I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. *J Electrochem Soc.* 1957; 104:56-63.
- [45] TIRBONODAND F. a C. FIAUD. Inhibition of the corrosion of aluminium alloys by organic dyes. *Corrosion Science.* 1978, 18, 139-149.
- [46] TOUHAMI, F., A. AOUNITI, Y. ABED a B. HAMMOUTI. Corrosion inhibition of armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives. *Corrosion Science.* 2000, 42 (6), 929-940.
- [47] Zinc. In: *Encyklopedia Britannica* [online]. Encyclopædia Britannica, Inc., 18. 7. 2018. [cit. 15. 2. 2022]. Dostupné z: [academic.eb.com/levels/collegiate/article/zinc/78379](https://academic.eb.com/levels/collegiate/article/zinc/78379).
- [48] ZOLLINGER, Heinrich. *Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*. 2nd ed., rev. Weinheim:VCH, 1997. 496 s. ISBN 3-527-28352-8.