

УДК 668.819.5

**СИНТЕЗ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯМИ**

Л.А. Самигулина, А.В. Величко, Л.Б. Павлович

Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк

E-mail: dere58@bk.ru

*Проведены исследования влияния солей металлов-комплексобразователей на синтез фталоцианинов меди, кобальта методом ИК-спектроскопии и дериватографического анализа. Обоснован выбор комплексобразователей синтеза. Данные исследования позволили разработать ресурсосберегающий технологический процесс, обосновать использование техногенных отходов производства фталевого ангидрида в качестве сырья для получения молекулярных наноструктур на основе металлофталоцианинов и определить роль солей металлов-комплексобразователей в синтезе фталоцианинов кобальта и меди методами ИК-спектроскопии и дериватографического анализа.*

**Ключевые слова:**

Синтез, металлокомплексы фталоцианина.

**Key words:**

Synthesis, metal complexes of phthalocyanine.

Металлокомплексы фталоцианина (МФЦ) — это уникальные соединения, которые в настоящее время широко используются в качестве пигментов в лакокрасочной промышленности, катализаторов для серо-цианоочистки коксового газа в коксохимическом производстве (КХП) [1], могут быть использованы в чёрной металлургии для очистки газов от оксидов азота [2], но главное применение МФЦ — их будущее в разрабатываемых технологиях опто-микроэлектроники, электрохимии, углеродистых материалов, нанотехнологиях [3].

Молекулярные ансамбли нанометровых размеров изучаются сравнительно недавно. К ним относятся и агрегаты на основе порфиринов (включая хлорофилл). Обнаружена чувствительность, а главное — уникальная избирательность таких систем к внешним воздействиям (свет, атмосфера, вибрация), что позволяет использовать их в различных сенсорах, в т. ч. со смешанной электронно-ионной проводимостью. Развитие этой области открыло возможности конструирования средствами и последующего изготовления с помощью современных высоких технологий наноструктур. Сконструированные таким образом наноструктуры являются, по существу, искусственно созданными материалами с наперед заданными свойствами [4].

Производство МФЦ — процесс трудоёмкий, сопровождающийся значительным количеством отходов и выбросов в атмосферу. Создание производства МФЦ в цехе ФА на КХП позволит решить вопросы утилизации отходов его производства: жидких — сжиганием на установке сжигания промышленных стоков; газообразных — очисткой совместно с абгазами цеха ФА; твёрдых — подачей в шихту на коксование, что сделает производство МФЦ экологически чистой, ресурсосберегающей технологией.

Цель работы — обоснование выбора солей металлов-комплексобразователей для синтеза металлофталоцианинов кобальта (МФЦ-Со) и меди (МФЦ-Сu).

Традиционно МФЦ-Сu синтезируют на основе ФА, мочевины и однохлористой меди для производства пигментов. Для производства катализаторов используется МФЦ-Со.

Если в реакционной среде присутствует протонодонорный агент, например катализатор, обладающий кислотными свойствами, то реакция происходит с образованием фталимида, в отличие от существующих методов получения МФЦ, идущих через образование аминоиминоизоиндоленинов, с выходом 6...11 мас. %.

Таким образом, в результате начальных стадий аминирования в реакционной зоне образуются в основном фталамид и фталимид, соотношение между которыми в случае необходимости можно регулировать содержанием и свойствами протонодонорного агента. Оба соединения проходят через стадии последовательного отщепления воды и (в случае фталимида) реакции аминирования с образованием фталонитрила. Необходимо отметить универсальную роль аммиака в данных элементарных стадиях. Он служит не только аминирующим агентом, но  $\text{NH}_4^+$  также способен выступать в качестве катализатора (протонирующего агента) кислорода карбонильной группы. Именно поэтому целесообразно поддерживать избыток  $\text{NH}_3$  в реакционной зоне за счёт порционной загрузки мочевины и, следовательно, не допускать образования побочных продуктов её разложения.

Завершает процесс полимеризация фталонитрила с последующим замыканием цикла на ионе  $\text{Cu}^{2+}$ . Полимеризация, идущая с образованием четырехзвенной цепи, является лимитирующей в реакциях фталонитрила.

Для этой реакции благоприятны понижение температуры и повышение давления. Так, повышение температуры с 200 до 220 °С приводит к уменьшению константы равновесия ( $K_p$ ) в  $3 \cdot 10^4$  раза.

Образование макроцикла на ионе  $\text{Cu}^{2+}$  не является каталитической стадией и идёт практически необратимо независимо от источника иона метал-

ла, в качестве которого были использованы их соли: хлориды  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , сульфат  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , ацетат  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , карбонат  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ , соли кобальта: хлорид  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , сульфат  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , нитрат  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . «Сухое» запекание вели при температуре 195...200 °С в течение 4...30 ч. Содержание компонентов близко к стехиометрии реакции, мас. %: ФА 53,1...53,7, солей металлов 8,6...13,9, мочевины 32...36, катализатора 0,4. Во всех случаях молярное соотношение ФА к соли металла составляло 4:1, катализатор вводился в молярном соотношении к ФА, равном 1:10.

Кроме целевой реакции соли меди вступают в реакции комплексообразования с рядом промежуточных соединений, образующихся в результате превращения ФА, однако при температуре синтеза они (за исключением МФЦ-Си) легко разлагаются.

Критерием окончания синтеза являлась качественная реакция на МФЦ-Си – синий цвет продукта. Перевод в пигментную модификацию МФЦ-Си проводили обработкой продукта серной кислотой, нейтрализацией гидроксидом натрия, многократной промывкой водой. МФЦ-Со готовили обработкой полученного продукта гидроксидом натрия и многократной промывкой водой. За выход МФЦ принимался выход очищенного продукта. Исследование продуктов синтеза осуществляли методами инфракрасной спектроскопии на приборе SPEKORD-75JR и термическим анализом на дериватографе Q-1500D.

Эксперименты показали, что все испытанные соли дали фталоцианиновые комплексы. Синтез зависел от температуры и времени. При использовании сульфата, хлорида, нитрата меди МФЦ образовывался через 4 ч, в то время как использование карбоната, ацетата приводило к образованию МФЦ при более длительном времени синтеза – до 30 ч. ИК-спектры технических МФЦ, полученных на основе различных солей комплексообразователей, представлены на рисунке.

Сопоставление ИК-спектров всех образцов МФЦ показало, что выделяются характерные группы полос поглощения в области 800...600  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие внеплоскостным колебаниям связи C–H, связанным с ароматическим кольцом; 850...750  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям связей C–Cl, C– $\text{SO}_3^{2-}$ , C– $\text{NO}_3^-$ ; 1100...1000  $\text{см}^{-1}$  – связи C–C ароматического кольца; 1330...1200  $\text{см}^{-1}$  – колебаниям связей кристаллической решетки меди и кобальта; 1600...1400  $\text{см}^{-1}$  – группа полос поглощения, соответствующая колебаниям связей C=N, связанных с ароматическим кольцом; 1800...1600  $\text{см}^{-1}$  – область полос, соответствующая связям ангидридов; 2400...2100  $\text{см}^{-1}$  – область проявления колебаний заместителей в ароматическом кольце. ИК-спектр МФЦ-Си, полученного на основе хлорида меди (I), имеет четкие, хорошо разделенные полосы поглощения, что связано с более кристаллическим характером образца по сравнению с МФЦ-Си, полученным на базе сульфата, хлорида меди (II), ацетата соответственно.

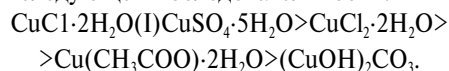
ИК-спектры технических МФЦ-Си имели аморфную структуру, раздваивающиеся полосы поглощения, а также полосы поглощения, характерные для  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций МФЦ. Для образца МФЦ-Си, полученного на основе хлорида меди (I), выявлены четыре полосы поглощения, характерные для  $\alpha$ -модификации, и отсутствие полос поглощения для  $\beta$ -модификации. Для образования МФЦ-Си пигментной формы наибольшее значение имеет наличие  $\alpha$ -модификации. ИК-спектры МФЦ-Си, полученных с использованием хлорида меди (II), сульфата меди по группам полос поглощения аналогичны и отличаются от спектра образца МФЦ-Си, полученного на базе ацетата меди.

Анализ спектров показал, что в образцах, полученных на базе сульфата, ацетата, имеются характерные полосы поглощения ФА, связанные с присутствием непрореагировавшего ФА. В ИК-спектре МФЦ-Си, полученного на базе хлорида меди (I), наличествуют полосы поглощения фталонитрила, что связано с его образованием при взаимодействии ФА с аммиаком; выявлены полосы поглощения, соответствующие колебаниям связи C–C<sub>1</sub>. В ИК-спектре МФЦ-Си, полученного на базе сульфата, имеются характерные для колебаний группы  $\text{SO}_3^{2-}$  полосы поглощения. На всех спектрах МФЦ-Си отсутствуют полосы поглощения, характерные для группы  $\text{NH}_4^+$ , что говорит о полном разложении катализатора – молибдата аммония.

В образцах очищенных МФЦ характер полос поглощения в ИК-спектрах изменился. Они стали более четкими, без раздвоения, количество полос уменьшилось, исчезли полосы, характерные для непрореагировавших ФА и фталонитрила; характерные полосы поглощения для  $\alpha$ -модификации остались в образце МФЦ-Си, полученного на базе хлорида меди (I), а в остальных образцах сохранились полосы поглощения, соответствующие  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификациям. Прослеживается та же тенденция, что и в технических образцах. В случае использования хлорида меди (I) цвет очищенного продукта ярко-синий, при применении сульфата меди – темный с фиолетовым оттенком, в остальных случаях – темно-зеленый.

Выход МФЦ-Си при использовании в качестве реагента  $\text{CuCl}$  составлял 56...69 мас. %;  $\text{CuCl}_2$  – 37,1,  $\text{CuSO}_4$  – 35,0...43,0, для остальных реагентов не превышал 18,0 мас. %. Нужно отметить, что на синтез МФЦ-Со, как и предполагалось, состав испытанных солей металлов оказал влияние в меньшей степени. Выход МФЦ-Со составлял 29...35 мас. %.

По снижению выхода МФЦ-Си, увеличению длительности времени синтеза, увеличению полос поглощения примесей в технических и очищенных образцах МФЦ-Си соли металлов можно расположить в следующей последовательности:



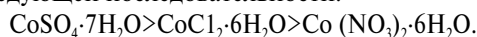
ИК-спектры МФЦ-Со имели аналогичные группы характерных полос поглощения, как и для

**Таблица 1.** Результаты дериватографических исследований металлофталоцианинов при синтезе «сухим» запеканием

Образцы	Комплексообразователь	Температура (max) скорости потери массы (ДТГ), °С	Площадь (max) мерника эндо эффекта (ДТА), $S_{\text{max}}$ , мм <sup>2</sup>	Площадь (max) мерника экзо-эффекта (ДТА), $S_{\text{ост}}$ , мм <sup>2</sup>	Относительная потеря массы $K$ , %*
МФЦ-Си технический	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	330	1058	190	34,7
МФЦ-Си очищенный	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	366	1458	240	21,3
МФЦ-Си очищенный	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	300	1000	250	21,4
МФЦ-Со технический	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	340	750	301 527	65,6
МФЦ-Со очищенный	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	360	780	нет	92,3

\*  $K=100/\Delta m(200-400)/\Delta m(200-500)$ , где  $\Delta m(200-400)$ ,  $\Delta m(200-500)$  – потеря массы в соответствующих температурных интервалах.

МФЦ-Си, полученных с различными комплексообразователями. Сравнение ИК-спектров технических и очищенных образцов показало идентичность в расположении полос поглощения МФЦ-Со, полученных с использованием хлорида, сульфата, нитрата. По снижению выхода, увеличению полос поглощения побочных продуктов соли металлов при синтезе МФЦ-Со можно расположить в следующей последовательности:



Дериватографический анализ МФЦ-Си и МФЦ-Со, синтезированных на базе различных солей, показал, что относительная потеря массы при прокаливании больше у МФЦ-Си, полученных из ацетата меди, по сравнению с МФЦ-Си из хлорида и сульфата меди (табл. 1).

Это подтверждает, что синтез из ацетата меди сопровождался образованием промежуточных продуктов разложения мочевины и комплексообразователей. Отмечалась в очищенных образцах большая потеря массы в интервале температур 100...200 °С за счет недостаточной промывки и прокалки готового продукта (табл. 2).

В случае синтеза МФЦ-Со с использованием сульфата и нитрата кобальта образцы существенно различались по величине относительной и максимальной потери массы и температуре максимальной скорости потери массы (табл. 1, 2). Необходимо отметить, что в очищенных образцах потеря массы (табл. 2) значительно выше за счет испарения водяных паров и реагентов очистки.

Показано, что при использовании в качестве исходного сырья отходов производства ФА в обоснованных условиях проведения процесса выход целевого продукта возрастает в 4–5 раз в сравнении с традиционной технологией.

Полученные результаты показали, что для синтеза МФЦ можно использовать различные соли комплексообразователей, но наиболее эффективным заменителем однохлористой меди является сульфат меди как более доступный реагент. В случае синтеза МФЦ-Со предпочтителен сульфат кобальта, дающий более высокий выход продукта.

Таким образом, разработан ресурсосберегающий технологический процесс производства уникальных продуктов – молекулярных наноструктур на основе металлофталоцианинов – за счёт использования техногенных материалов, замены дефицитных и дорогостоящих реагентов и увеличения эффективности процесса.

Поскольку присутствующие в головной фракции фталевого ангидрида примеси (1,4-нафтахинон, соединения железа) не оказывают отрицательного влияния на химизм процесса синтеза МФЦ, то использование последней весьма возможно в качестве исходного сырья для получения МФЦ.

К фталевому ангидриду добавляли мочевины, соль металла и молибдат аммония (каталитическое вещество) в мольном соотношении 1,0:1,5...2,5:0,25...0,30 с добавлением 1 моля воды на 1 моль фталевого ангидрида. Реакционную смесь нагревали при по-

**Таблица 2.** Результаты дериватографических исследований МФЦ

Образцы	Комплексообразователь	Способ синтеза	Потеря массы образцов (мг) в процессе нагрева, °С*									Максимальная потеря массы, $\Delta m_{\text{max}}$
			100	200	300	400	500	600	700	800	900	
Пигмент МФЦ-Си Д7060 (Голландия)	$\text{CuCl}_2$ (I)	В растворе	0/0	0/0	0/0	16,1 16,1	46,0 29,9	66,7 20,7	124,7 57,5	162,0 37,8	–	29,9 (300–500)
МФЦ-Си технический	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Сухое запекание	0,45 0,45	0,9 0,45	10,4 8,5	55,8 45,4	85,0 39,2	122,9 27,9	159,3 36,4	181,4 22,1	206,0 24,6	54,9 (200–400)
МФЦ-Си очищенный	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Сухое запекание	9,9 9,9	30,8 20,9	116,6 85,8	136,4 19,8	154,0 17,6	167,2 13,2	200,2 33,0	287,1 86,9	442,2 155,1	105,6 (170–370)
МФЦ-Си очищенный	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	В трансформаторном масле	1,8 1,8	18,9 17,1	48,2 29,3	23,8 25,6	106,2 32,4	130,5 24,3	137,5 27,0	174,6 17,1	200,0 25,4	27,5 (100–300)
МФЦ-Си технический	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Сухое запекание	1,65 1,70	14,3 13,7	39,6 25,3	59,6 10,0	98,5 42,9	126,5 28,0	14,8 21,5	–	–	32,5 (360–460)
МФЦ-Си очищенный	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Сухое запекание	0,9 0,9	30,8 20,9	116,6 85,8	136,4 19,8	184,0 17,6	87,8 8,4	100,8 18,0	114,0 13,2	117,3 3,0	87,9 (290–390)

\*Числитель – интегральная потеря массы; знаменатель – потеря массы в интервале 100 °С.

стоянном перемешивании в среде керосина со скоростью 1,5 град/мин до 180 °С и выдерживали при этой температуре в течение 6 часов. Синтез протекал при неоднократном подъеме 0,2...1,0 МПа и сбросе до 0,01...0,10 МПа давления.

Синтез МФц-Со исследован и освоен в промышленных условиях на ректоре объемом 6,0 м<sup>3</sup> с индукционным обогревом из нержавеющей стали. Индуктор состоит из трех обмоток, установленных на цилиндрических стенках и на дне реактора. Контроль и поддержание температур проводили многопозиционным потенциометром типа КСП-4 или УСП-411 с автоматическим регулятором, поддерживающим заданную температуру с точностью  $\pm 5$  °С. К реактору подведен инертный газ. Реактор снабжен четырехлопастной мешалкой со скоростью вращения 40...50 об/мин, внутренним змеевиком для охлаждения реактора водой или нагрева массы паром в начале процесса, теплообменником для улавливания и возврата в реактор летучих продуктов и наклонным конденсатором для их отгонки. Коэффициент загрузки реактора составлял 0,75. Перед загрузкой проводили проверку на чистоту и исправность реактора, всех коммуникаций и контрольно-измерительных приборов.

Опытно-промышленные испытания на реакторе объемом 0,6 м<sup>3</sup> позволили получить промышленные партии МФц-Си с выходом 76 % и содержанием основного продукта 90...92 %, МФц-Со с выходом 56 % и содержанием целевого продукта 80...85 %.

Анализ полученных промышленных образцов показал, что они приближаются по качеству: фталоцианин кобальта — к стандартному образцу, рекомендованному в качестве активного компонента катализатора сероочистки; фталоцианин меди, переведенный в пигментную форму, — к импортному фталоцианиновому пигменту [5].

По мнению Нобелевского лауреата Ж.И. Алфёрова, следует не забывать, что в числе главных достоинств органики находятся дешевизна и доступность. Изогранный синтез новых соединений делает их едва ли не дороже высокочистых неорганических веществ, поэтому наибольшие практические перспективы имеют исследование и модификация (оптимизация) широко распространенных и изученных соединений с высокой стабильностью и способностью интегрироваться в разработанные технологические процессы. Из наиболее известных — это фталоцианины, фуллерены, политиофены и полиарены [6].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назаров В.Г., Третьякова Г.Д., Другова Н.Я. Промышленное освоение окислительной каталитической очистки коксового газа от сероводорода и цианистого. Фталоцианиновые катализаторы в условиях очистки прямого коксового газа // *Кокс и химия*. — 1997. — № 3. — С. 22–25.
2. Фёдоров М.И., Максимов В.К., Шорин В.А. Исследование влияния степени очистки и термообработки на чувствительность пленок фталоцианина меди к аммиаку // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. — 1996. — № 39. — С. 55–65.
2. Усольцева Н.В. Жидкокристаллические свойства порфиринов и родственных соединений // В кн.: *Успехи химии порфиринов* / Базанов М.И., Березин Б.Д., Березин Д.Б. и др. / под ред. О.А. Голубчикова — СПб.: Изд-во НИИ химии СПбГУ, 1999. — Т. 2. — С. 142–166.
3. Боттари Д., Торс Т. Навстречу коллективным физическим свойствам супрамолекулярно организованных конъюгатов на основе фталоцианинов и фуллерена C<sub>60</sub> // *Макрогетероциклы*. — 2010. — Т. 3. — № 1. — С. 16–18.
4. Салтанов А.В., Самигулина Л.А., Павлович Л.Б. Производство металлофталоцианинов на базе фталевого ангидрида // *Химия в интересах устойчивого развития*. — 2001. — № 9. — С. 89–96.
5. Алфёров Ж.И., Асеев А.Л., Гапонов С.В., Копьев П.С., Панов В.И., Полторацкий Э.А., Сибельдин Н.Н., Сулис Р.А. Наноматериалы и нанотехнологий // *Микросистемная техника*. — 2003. — № 8. — С. 3–13.

*Поступила 20.07.2012 г.*