

УДК 547.58+552.57

Сарымсаков Шайдылда,
ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук
Sarimsakov Shaidulda,
candidate of chemical sciences

Чойбекова Жанылмырза,
младший научный сотрудник
Choibekova Janilmirza,
researcher

Камбарова Гульнара,
старший научный сотрудник, кандидат химических наук
Kambarova Gulnara,
candidate of chemical sciences

Дуйшебаева Астра,
кандидат химических наук
Dushebaeva Astra,
candidate of chemical sciences

Институт химии и фитотехнологии НАН КР

СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМОГО ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ И КОБАЛЬТА НА ОСНОВЕ МНОГООСНОВНОЙ АРОМАТИЧЕСКОЙ КИСЛОТЫ

Аннотация. В статье изложены способы синтеза водорастворимого катализатора карбоксилкобальтцианина с использованием меллитовой кислоты, полученного из бурых углей месторождений Кыргызстана.

Ключевые слова: бурый уголь, катализатор, меллитовая кислота, фталоцианины, структуры, синтез, карбоксилкобальтцианин, тетраимид, диимид, тетранитрил.

СУУДА ЭРҮҮЧҮ СОСТАВЫНДА ЖЕЗ ЖАНА КОБАЛЬТ КАРМАГАН КАРБОКСИЛЦИАНИН КАТАЛИЗАТОРУН СИНТЕЗДӨӨ ЫКМАСЫ

Аннотация. Макалада Кыргызстан кендеринин күрөң көмүрлөрүнөн алынган меллит кислотасынын негизинде синтезделген сууда эригич составында жез жана кобальт кармаган карбоксилцианин катализаторун алуу акмасы жазылган.

Негизги сөздөр: күрөң көмүр, катализатор, меллит кислотасы, фталоцианиндер, структуралар, синтез, карбоксилкобальтцианин, тетраимид, диимид, тетранитрил.

SYNTHESIS OF WATER-SOLUBLE PHTHALOCYANIN COPPER AND COBALT BASED ON MULTI-CORE AROMATIC ACID

Abstract. The article outlines ways to synthesize the water-soluble catalyst carboxilkoboltcyanin using mellytic acid derived from brown coal deposits in Kyrgyzstan.

Key words: brown coal, catalyst, mellytic acid, phthalocyanins, structures, synthesis, carboxilkobaltcyanin, tetraimide, diimid, tetranitrill.

Металлические фталоцианиновые комплексы (МФЦ), благодаря своей химической и физической активности, находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства в качестве красителей, катализаторов, люминофоров, люминесцентных материалов, органических и неорганических пигментов, хлорофилла и др. [1-5].

Основная область производства МФЦ – это получение фталоцианиновых красителей (ФК) и катализаторов. Цвета красителя

меняются в зависимости от ионов металла, от красновато-голубого до зеленого в ряду: Pt, Fe, Bi, Co, Ni, Cu, Al, Cr, Sr, Mg. Окраска отличается высокой прочностью. ФК не растворяются в воде, жирах, большинстве органических растворителях, устойчивы к действию света, высокой температуре, кислотам и щелочам.

Известны [1-3] способы получения ФК путем нагревания динитрила фталевой кислоты с металлами (Fe, Co, Cu и др.) и их солями (схема 1).

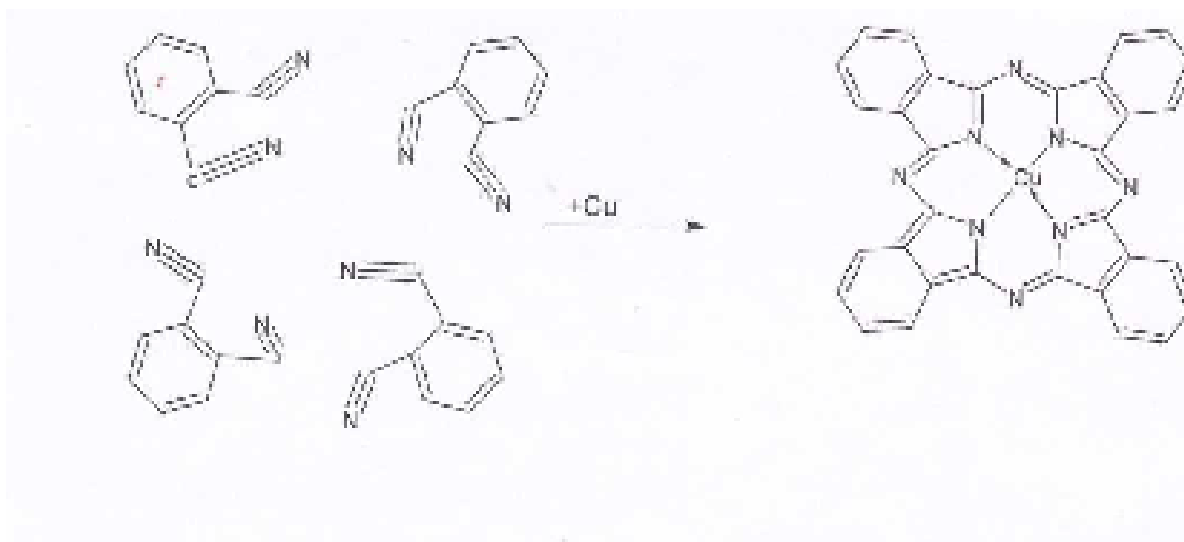


Схема 1. Получение ФК реакцией динитрила фталевой кислоты с медью

Образовавшиеся металлоцианины были интенсивно окрашены в яркие синие или зеленые цвета, т.е. являются хорошими красителями. Однако, в воде они не растворимы. В качестве катализатора требуются водорастворимые фталоцианины, в частности карбоксилсодержащие (КМФЦ). Известно, что повышение карбоксильных групп способствует увеличению растворимости фталоцианиновых ком-

плексов. Учитывая это, для синтеза водорастворимого фталоцианинового катализатора, основным объектом мы выбрали меллитовую кислоту с шестью карбоксильными группами в одной молекуле.

Нами был синтезирован карбонилкупрумфталоцианин с использованием меллитовой кислоты в следующей последовательности (схема 2).

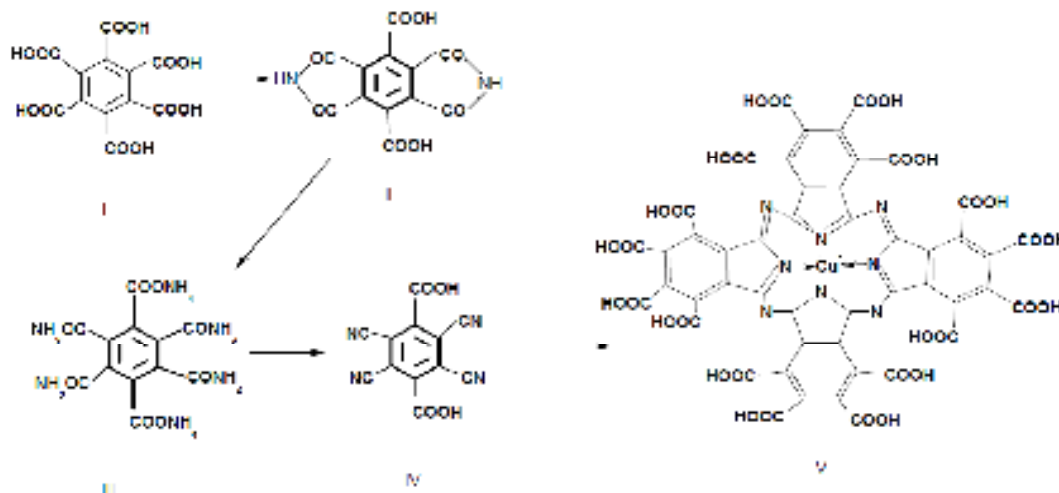


Схема 2. Синтез карбонилкупрумфталоцианина с использованием меллитовой кислоты

Синтез промежуточных соединений и их характеристики.

А) Меллитовая кислота (I) – C₁₂H₆O₁₂.

Первый и основной продукт процесса меллитовая кислота получена из углей путем термокаталитической и окислительной деструкции органической массы углей (ОМУ). Меллитовая кислота (МК) представляет собой бесцветные кристаллы ромбической формы кислого вкуса. T_{пл} – 286-288°C, ММ-342, кислотное число – 982. Хорошо растворима в воде, метиловом и этиловом спиртах, ацетоне, метилэтилкетоне (МЭК), плохо растворима в эфире, нерастворима в углеводородах.

Б) Диимид меллитовой кислоты (II) – C₁₂H₄N₂O₈.

Вторым продуктом процесса синтеза является диимид МК, ММ-340, эквивалент нейтрализации – 170, не плавится, выше 300°C декарбоксилируется. Нерастворим в спирте, эфире, ацетоне, углеводородах. Растворим в щелочах с образованием соответствующих солей. В воде при 20°C растворяется 7,6 г/л.

В) Диаммонийная соль тетраимида МК (III) – C₁₂H₁₆N₆O₈.

Получали эту соль путем обработки диимида МК (II) 25% водным раствором аммиака и перемешиванием в течение 48 ч. при комнатной температуре. Осадок отфильтровывали, высушивали в вакуум сушильном шкафу при 40-50°C. Образовавшаяся диаммонийная соль тетраимид МК (III) представляет собой бесцветный порошок, растворимый в воде.

Г) Синтез 2,3,5,6 – тетранитрила МК (IV) осуществляли следующим образом: суспензию синтезированного соединения диаммонийной соли тетраимида МК (III) растворяли в 200 мл диметилформамида при 0°C.

К раствору по каплям добавляли 86 мл тионилхлорида, массу перемешивали в течение 2 ч при 0°C, затем в течение 2 суток при комнатной температуре и выливали на смесь из 100 г льда и 100 мл концентрированной хлороводородной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывали и высушивали. Образовавшееся соединение (IV) имеет вид бесцветного порошка, хорошо растворимо в воде, ацетоне, диметилформамиде. T_{пл} – 252-254°C, плавится с образованием окрашенного синезеленого продукта.

Д) Синтез карбонилфталоцианина меди (V) проводили следующим образом: к навеске 2,3,5,6 – тетранитрила МК (IV) вливали раствор уксуснокислой меди и мочевины в диметилформамиде. Смесь кипятили при перемешивании. В процессе протекает реакция циклотетрамеризации с образованием мономерного карбок-сил-купрумфталоцианина меди (V).

Таким же путем был синтезирован карбоксилкобальтцианин. Соединение хорошо растворимо в воде, может служить в качестве катализатора при синтезе многих органических и металлорганических соединений.

Литература

1. *Чичибавин А.Е.* Основные начала органической химии/ Госхимиздат.-Москва, 1957.- Т.2.
2. Химический энциклопедический словарь/ Советская энциклопедия. Фталоцианиновые красители.- Москва, 1983.
3. Фталоцианины (тетрабензотетраазокарфины). Строение, номенклатура, реакции и методы получения/Общая органическая химия.- Т.8.- С.426.
4. *Позолотина Л.И., Сарымсаков Ш.С., Майзлиш В.Е.* Синтез и свойства олигомерного фталоцианина кобальта из бензолкарбоновой кислоты/ Проблемы переработки и использования углей Средней Азии.- Фрунзе, 1987.- С. 36.
5. *Уразбакиева Л.Б., Сарымсаков Ш.С., Сартова К.А.* Спектрально-люминесцентные свойства поликарбоновых кислот и их производных/ Проблемы переработки и использования углей Средней Азии.- Фрунзе, 1987.- С. 34.
6. *Сарымсаков Ш.С., Королева Р.П., Колганова Н.И., Замай А.А., Сартова К.А.* Способ получения меллитовой кислоты. АС 734129. СССР.

Выводы:

1. Найден новый путь применения МК из угля, позволивший расширить область использования этой ценной многоосновной ароматической кислоты и рассматривать уголь в качестве химического сырья.

2. На основе меллитовой кислоты синтезированы водорастворимый карбоксикобальт и медь цианины, обладающие высокими каталитическими свойствами, которые найдут применение в синтезе многих новых органических и неорганических соединений.