



УКРАЇНА

(19) UA (11) 55010 (13) A

(51) 7 C07D487/22

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДВидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ФТАЛОЦІАНІНІВ ТА ЇХ КОМПЛЕКСІВ ПРИ КІМНАТНІЙ ТЕМПЕРАТУРІ

1

2

(21) 2002064843

(22) 12 06 2002

(24) 17 03 2003

(46) 17 03 2003, Бюл. № 3, 2003 р.

(72) Волков Сергій Васильович, Мицик Владислав Михайлович, Черній Віктор Ярославович, Третьякова Ірина Миколаївна, Немикін Віктор Миколайович

(73) ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(57) Спосіб одержання фталоціанінів та їх комплексів при кімнатній температурі шляхом конденсації о-фталодинітрилів, що включають електроноакцепторні і/або термонестабільні замісники в ароматичному кільці, який відрізняється тим, що синтез проводять в гетерогенному середовищі з використанням розчинника - тетрагідрофурану і органічної основи - метилату натрію при кімнатній температурі приблизно 20°C протягом 5-10 днів

Запропонований відноситься до розділу координаційної хімії, а саме до способу одержання безметальних фталоціанінів та фталоціанінів міді та цинку і може знайти застосування в хімічній промисловості, каталізі, медицині, тощо [1 - 4]

Відомі одержання фталоціанінів та їх металокомплексів потребують сплавлення фталевого ангідриду або його похідних з карбамідом при високих температурах – 200 – 300°C, чи тетрамеризації о-фталодинітрилів або відповідних ізондоленінів при кип'ятінні в C₃-C₈ спиртах, інертних висококиплячих розчинниках, таких як нитробензол, о-дихлорбензол, трихлорбензол, етиленгліколь (100 – 200°C), або в 2-N,N-диметиламіноетанолі (135°C) [1]. Відомий також спосіб одержання фталоціанів, який ґрунтується на спіканні о-фталодинітрилів із сіллю літію в присутності речовин донорів водню [5]. Фталоціаніни, які одержані із похідних фталевої кислоти, як при спіканні, так і в висококиплячих розчинниках, містять велику кількість домішок. Фталоціаніни, одержані цими способами, піддаються очищенню шляхом видалення домішок багатогодинною екстракцією в апараті Сокслета, а потім переосаджуються із надлишку 96%-ної сірчаної кислоти або піддаються багаторазовій сублімації.

Недоліками відомих способів є висока температура проведення реакції, використання технологічно і екологічно шкідливих реагентів (хлор- і нитровмісні розчинники), складний метод очищення і виділення одержаних продуктів, відсутність єдиної технологічної схеми одержання безметальних фталоціанінів та їх різноманітних металокомплексів.

сів

Як прототип способу одержання фталоціанінів та їх металокомплексів нами взятий спосіб одержання фталоціанінів та їх металокомплексів із заміщених о-фталодинітрилів в 1-октанолі з 1-октанолієм літію при кімнатній температурі (20°C) [6, 7]. Недоліками способу є досить низький вихід для фталоціанінів (8 - 15%) та їх металокомплексів (10 - 56%), присутність в розчині 10-ти кратного надлишку алкоголю літію в розчині по відношенню до о-фталодинітрилів. Як відомо алколят-аніон є дуже сильним нуклеофілом, тому о-фталодинітрили, які містять чутливі до нуклеофільної атаки замісники, не можуть бути використані для синтезу відповідних фталоціанінів та їх металокомплексів.

В основу винаходу покладено розроблення способу одержання фталоціанінів та їх комплексів при кімнатній температурі конденсацією о-фталодинітрилів, що містять електроноакцепторні і/або термонестабільні замісники в ароматичному кільці, в гетерогенному середовищі з використанням розчинника - тетрагідрофурану, і органічної основи - метилату натрію при кімнатній температурі (~ 20°C) протягом 5 - 10 днів.

Синтез проводять в сухому розчиннику, в якому сильна основа має низьку розчинність. Як розчинник був використаний сухий тетрагідрофуран (ТГФ), а метилат натрію (CH₃ONa) - як сильна органічна основа. Синтез безметальних фталоціанінів здійснюють протягом 5 - 7 днів. Додавання солей металів (M = Cu, Zn) після реакції утворення безметального фталоціаніну, безпосередньо, в

(13) A

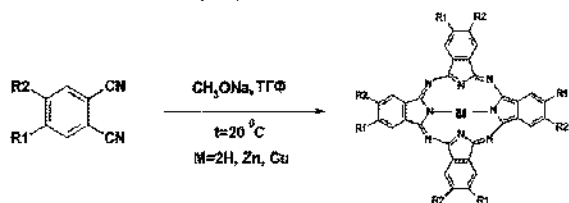
(11) 55010

(19) UA

реакційну суміш призводить до утворення метафталоціанінів з виходами порядку 50 - 90%. Час перебування солі металу в реакційній суміші - 3 дні. Очищення продуктів реакції від домішок в запропонованому нами способі проводять шляхом промивання осаду водою і етиловим спиртом. Одержані безметальні фталоціаніни та їх металокомплекси були ідентифіковані за даними електронних спектрів поглинання (ЕСП), елементного аналізу, мас-спектрометрії у варіанті лазерної десорбції та гель-проникної хроматографії.

Таким чином, суттєвою перевагою запропонованого винаходу в порівнянні з аналогами і прототипом є

- 1) можливість використання о-фталодинтрилів, які містять електроноакцепторні і/або термонестабільні замісники,
- 2) простота виділення і очищення продуктів реакції,
- 3) висока чистота синтезованих фталоціанінів та їх металокомплексів,
- 4) виключення екологічно шкідливих речовин із технологічних процесів



1. $M=2H$, $R_1=R_2=H$

2. $M=Zn$, $R_1=R_2=H$

3. $M=Cu$, $R_1=R_2=H$

4. $M=2H$, $R_1=R_2=CN$

5. $M=Zn$, $R_1=R_2=CN$

6. $M=Cu$, $R_1=R_2=CN$

7. $M=2H$, $R_1=H$, $R_2=-C(CH_3)_3$

8. $M=Zn$, $R_1=H$, $R_2=-C(CH_3)_3$

9. $M=Cu$, $R_1=H$, $R_2=-C(CH_3)_3$

10. $M=2H$, $R_1=H$, $R_2=$

11. $M=Zn$, $R_1=H$, $R_2=$

12. $M=Cu$, $R_1=H$, $R_2=$

13. $M=2H$, $R_1=H$, $R_2=$

14. $M=Zn$, $R_1=H$, $R_2=$

15. $M=Cu$, $R_1=H$, $R_2=$

16. $M=2H$, $R_1=H$, $R_2=$

17. $M=Zn$, $R_1=H$, $R_2=$

18. $M=Cu$, $R_1=H$, $R_2=$

Винахід проілюстровано наступними прикладами

Приклад 1 Одержання 2,3,9,10,16,17,23,24-октаціанофталоціаніну, $H_2Pc(CN)_8$ [4]

До 100мг ($5,62 \times 10^{-4}$ моль) 1,2,4,5-тетраціанобензолу в 5мл абсолютного ТГФ додають 90мг ($1,66 \times 10^{-3}$ моль) метилату натрію. Реакційну суміш перемішують протягом 5 днів при кімнатній температурі ($20^\circ C$). Після чого до неї додають розчин оцтової кислоти до pH 7 - 8 і розбавляють 10-ти кратним надлишком води. Осад, який випадає, фільтрують, промивають водою та етиловим спиртом. Сушать на повітрі. Вихід фталоціаніну складає 50%.

Приклад 2 Одержання 2,3,9,10,16,17,23,24-октаціанофталоціаніну цинку, $ZnPc(CN)_8$ [5]

До 100мг ($5,62 \times 10^{-4}$ моль) 1,2,4,5-тетраціанобензолу в 5мл абсолютного ТГФ додають 90мг ($1,66 \times 10^{-3}$ моль) метилату натрію. Реакційну суміш перемішують протягом 5 днів при кімнатній температурі ($20^\circ C$), після чого до неї додають 52мг ($2,84 \times 10^{-4}$ моль) безводного ацетату цинку і перемішують ще протягом 3-х днів. Потім реакційну суміш підкислюють розчином оцтової кислоти до pH 7 - 8 і розбавляють 10-ти кратним надлишком води. Осад, що випадає, фільтрують, промивають водою та етиловим спиртом. Сушать на повітрі. Вихід комплексу складає 82%.

Приклад 3 Одержання 2,3,9,10,16,17,23,24-октаціанофталоціаніну міді, $CuPc(CN)_8$ [6]

До 100мг ($5,62 \times 10^{-4}$ моль) 1,2,4,5-тетраціанобензолу в 5мл абсолютного ТГФ додають 90мг ($1,66 \times 10^{-3}$ моль) метилату натрію. Реакційну суміш перемішують протягом 5 днів при кімнатній температурі ($20^\circ C$), після чого до неї додають 38мг ($2,8 \times 10^{-4}$ моль) безводного хлориду міді і перемішують ще протягом 3-х днів. Потім реакційну суміш підкислюють розчином оцтової кислоти до pH 7 - 8 і розбавляють 10-ти кратним надлишком води. Осад, що випадає, фільтрують, промивають водою та етиловим спиртом. Сушать на повітрі. Вихід комплексу складає 91%.

Результати наведені в таблиці

Дані по синтезу фталоціанінів при кімнатній температурі в ТГФ

Таблиця

№	Сполука	$NaOCH_3^a$	Час (дні)	Вихід, %
1	PcH_2	5	7	53
2	$PcZn$	5	$7 + 3^b$	56
3	$PcCu$	5	$7 + 3^b$	71
4	$Pc(CN)_8H_2$	3	5	50
5	$Pc(CN)_8Zn$	3	$5 + 3^b$	82
6	$Pc(CN)_8Cu$	3	$5 + 3^b$	91
7	$Pc^{(tBu)}H_2$	5	7	51
8	$Pc^{(tBu)}Zn$	5	$7 + 3^b$	55
9	$Pc^{(tBu)}Cu$	5	$7 + 3^b$	73
10	$Pc^{(OPy)}H_2$	3	7	61
11	$Pc^{(OPy)}Zn$	3	$7 + 3^b$	80
12	$Pc^{(OPy)}Cu$	3	$7 + 3^b$	88

№	Сполука	NaOCH ₃ ^a	Час (дні)	Вихід, %
13	Pc ^(O-Ph) H ₂	4	5	58
14	Pc ^(O-Ph) Zn	4	5 + 3 ^b	76
15	Pc ^(O-Ph) Cu	4	5 + 3 ^b	82
16	Pc ^(S-Ph) H ₂	3	7	62
17	Pc ^(S-Ph) Zn	3	7 + 3 ^b	79
18	Pc ^(S-Ph) Cu	3	7 + 3 ^b	86

а) Кількість еквівалентів NaOCH₃ по відношенню до вихідних о-фталодинітрилів

б) Друга цифра показує час перебування соли металу в реакційній суміші

Pc - фталоціанін

Література

1 Phthalocyanines properties and applications Eds Leznoff C C, Lever A B P - New-York VCH publishers - 1990 - 1996 - V 1 - 4

2 Ali H, van Lier J E // Chem Rev - 1999 - V 99 P 2379 - 2386

3 Hohnholz D, Steinbrecher S, Hanack M // J Mol Struct - 2000 - V 521 - P 231 - 236

4 Wohrle D // Makromol Rapid Commun - 2001 - V 22 - P 68 - 79

5 Березин Б Д Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов Москва Наука, 1978, с 23

6 Leznoff C C, Hu M, Nolan K J M // J Chem Soc, Chem Commun - 1996 - №10 - P 1245 - 1246

7 Leznoff C C, Dascario A M, Zeki Yıldız S // J Porph Phthalocyan - 2000 - V 4, №1 - P 103 - 111