

Obținerea coloranților ftalocianinici prin metode solvotermale

CRISTIAN BOSCORNEA^{1*}, NICOLETA GRIGORIU², DOINA TĂRĂBĂ³ ANU MIHĂILĂ³, MONICA ROBU¹

¹ Universitatea Politehnică București, Facultatea de Chimie Aplicată și Ingineria materialelor, Str. Polizu, Nr.1, 011061, București, România

² Centrul de Cercetări științifice pentru Protecție NBC și Ecologie, ³ Os. Olteniței, Nr. 225, 041309, București, România

³ INCD pentru Fizica Materialelor, Str. Atomilor, Nr.105 bis, 769231, Măgurele, România

Metallo- phthalocyanines were obtained in good yields by the solvothermal method, a new and original synthesis method, optimized in real laboratory conditions. The structures were characterized by elemental analysis, UV-VIS and IR spectroscopy. Some of the compounds (iron phthalocyanine) were assigned by Mössbauer spectroscopy.

Keywords: phthalocyanines, solvothermal, phthalonitrile, Mössbauer spectroscopy

Ftalocianinele sunt macrocicluri planare asemănătoare porfirinelor constituite din patru resturi de izoindol prezentând 18 electroni π delocalizați pe un aranjament de atomi de carbon și azot alternanți. Un mare număr de proprietăți unice se datorează acestei delocalizări ceea ce face ca acești compuși să aibă numeroase utilizări în diferite domenii ale științei materialelor [1].

Complexii metalici ai ftalocianinelor sunt coloranți și pigmenți organici de o excepțională valoare aplicativă, fabricați pe scară largă în S.U.A., Europa de Vest, Japonia, Rusia etc. Dezvoltarea pe plan internațional a industriei de coloranți și pigmenți ftalocianinici a fost și este dependentă de progresele teoretice și practice ale chimiei organice de sinteză fină, ceea ce a determinat ca prin numărul și varietatea acestora să fie satisfăcătoare în cele mai diferite domenii de aplicare. Datorită conjuncturii actuale, producătorii de coloranți și pigmenți organici investesc mai puțin în construirea de noi instalații, concentrându-se asupra consolidării și modernizării industriei existente. Această tendință se reflectă și asupra modului de sinteză a produșilor.

Metodele tradiționale de sinteză ale compușilor ftalocianinici, prezentate în literatura de specialitate, pornind fie de la anhidridă ftalică, fie de la ftalonitril, implică o schemă complexă de reacții ce constă în formarea unor precursori reactivi, condensarea intermediarilor printr-un mecanism de închidere de ciclu ducând în final la formarea macrociclului. Mecanismele de reacție variază foarte mult de la o sinteză la alta, se utilizează condiții de reacție diferite, drept urmare aceste mecanisme sunt foarte greu de stabilit. În variantele de sinteză în care intermediarii au putut fi izolați a fost facilitată și stabilirea mecanismului de reacție.

Utilizarea solvenților în cadrul acestor sinteze presupune într-adevar formarea unui conținut scăzut de impurități pe lângă formarea compusului dorit. Cu toate acestea, utilizarea solventului implică îndepărtarea lui, ceea ce duce la costuri de fabricație suplimentare. De asemenea, utilizarea solvenților tradiționali, precum triclorobenzen sau nitrobenzen, conduce în final la contaminarea ftalocianinelor rezultate cu produși toxici, precum policlorobifenili sau polinitrobenfenili.

Lucrarea de față prezintă o metodă nouă de sinteză a compușilor ftalocianinici, *metoda solvotermală*, o alternativă din ce în ce mai atractivă pentru obținerea materialelor submicronice, cu șanse reale de extindere de la nivel de laborator la scară industrială. Transformările

solvotermale pot fi definite ca reacții ale precursorilor într-un sistem închis, în prezența unui solvent, deasupra temperaturii sale de fierbere. În funcție de mărimea temperaturii, solventul se poate afla în stare subcritică sau supraceutică.

Partea experimentală

Au fost sintetizate și caracterizate ftalocianine metalice de cupru, cobalt, fier (II și III) utilizând ca precursori ftalonitrilul, 4-nitroftalonitrilul și tetracloroftalonitrilul.

Drept vas de reacție a fost utilizat un reactor cilindric cu fund plat, cu închidere etanșă, cu un volum de 70 cm³ ce poate fi utilizat în domeniul de temperaturi de până la 300°C și presiuni până la 120 at. Reactorul nu este prevăzut cu agitator iar încălzirea se realizează într-un cuptor vertical încălzit electric. Corpul reactorului este captivat în interior cu o manta de teflon care asigură protecția anticorozivă.

În reactor s-au introdus 0,01 moli ftalonitril, 0,0025 moli donor de metal și 15 mL formamidă. Amestecul a fost încălzit în autoclavă cu o viteză de 5°C/min. până la 220°C și s-a menținut la această temperatură timp de o oră. După răcirea autoclavei, precipitatul s-a filtrat, s-a spălat cu acetonă și apă, apoi s-a resuspendat în 50 mL soluție HCl 5% și s-a încălzit sub agitare la 60°C, timp de 30 min. După filtrare și spălare cu apă, produsul s-a uscat în etuvă la 105°C.

Rezultate și discuții

Pe plan mondial, în ultimele decenii s-a acordat o deosebită atenție dezvoltării unor procedee neconvenționale de preparare pentru obținerea de noi materiale și îmbunătățirea performanțelor celor deja cunoscute. Dintre acestea, metoda solvotermală este o alternativă din ce în ce mai atractivă pentru obținerea structurilor cu morfologie controlată. Procedeele solvotermale sunt avantajoase față de cele convenționale datorită următoarelor caracteristici:

- formarea într-o singură etapă a produsului preconizat, cu formă, dimensiune și orientare a particulelor componente controlabile prin variația parametrilor de reacție pe domenii largi;

- consum minim de energie (temperatură moderată și viteză de reacție mare, timpi de ordinul zecilor de minute);

- poluare minimală, flux închis (încărcare, descărcare, separare);

- rată mare de precipitare în vederea separării eficiente;

Preocupările [2, 3] privind studiul și aplicarea proceselor solvotermale au condus la dezvoltarea acestui domeniu în următoarele direcții principale:

*email : boscornea_cristian@yahoo.com; Tel.: (+40) 0214022716

- sinteza unor faze solide noi care nu pot fi obținute prin alte metode;

- elaborarea de procedee de sinteză în condiții experimentale mai puțin severe decât cele convenționale;

- prepararea materialelor fin divizate, micro și nanometrice ;

- depunerea filmelor subțiri pe diferite substraturi;

- creșterea monocristalelor la temperatură moderată;

- tratarea deeurilor (inclusiv a celor radioactive).

În practică [4] se folosesc două tipuri de dispozitive pentru realizarea condițiilor de reacție solvotermale la presiuni ridicate și anume: dispozitive exoclave în care presiunea este realizată din exteriorul incintei de reacție prin compresia la rece a solventului sau introducerea după caz a unor gaze inerte sau oxido/reducătoare, și dispozitive autoclave în care presiunea este autogenerată în interior.

Un sistem autoclav este constituit din:

- autoclava propriu-zisă, compusă la rândul ei din: manta groasă din material rezistent la presiuni ridicate; sistem de închidere etanșă; căptușeală anticorozivă;

- sistemul de încălzire, care poate fi o manta cu rezistențe electrice sau o serpentină prin care circulă un agent de încălzire (abur supraîncălzit sau ulei);

- dispozitive de măsură a temperaturii (termocuplu și controlor de temperatură) și a presiunii (manometre).

- pentru lucru în regim dinamic, sistem de agitare: prin rotire sau cel mai eficient, dar și cel mai greu de realizat din punct de vedere tehnic, cu agitator ancoră.

Autoclava pentru reacții solvotermale a fost confecționată din bară de oțel inoxidabil, prin strunjire, având avantajul structurii de monolit prin evitarea sudurilor. După testarea mai multor variante, s-a stabilit soluția optimă pentru etanșare și anume executarea unui canal cu profil trapezoidal cu flancurile înclinate la 30° și cu baza mică în interior în corpul autoclavei asociat cu un profil trapezoidal identic practicat în capacul de închidere. Acest sistem nu necesită utilizarea unei garnituri.

Autoclava de laborator realizată, având volumul interior de 70 cm³, nu este prevăzută cu sistem de agitare și permite tratamente solvotermale numai în regim static.

Pentru evitarea reacțiilor nedorite datorate coroziunii în medii puternic corozive s-a realizat o manta de teflon cu care s-a căptușit atât corpul cât și capacul autoclavei.

În toate cazurile s-a utilizat ca solvent formamida și ca precursor al ftalocianinei, ftalonitrilul ca atare sau substituit de proveniență Aldrich. Temperatura de reacție a fost 220°C, peste punctul de fierbere al solventului (193°C). În tabelul 1 sunt prezentate datele experimentale privind sintezele efectuate.

Analiza rezultatelor arată că randamentele obținute sunt mai mari decât în cazul procedurii clasice descris în literatură. Metoda aleasă prezintă avantajul unui timp de reacție scurt și a unui mod de lucru mai puțin laborios, practic purificarea realizându-se prin îndepărtarea ftalonitrilului nereacționat prin spălare cu solvenți organici și apoi solubilizarea donorului de metal în soluție acidă.

Ftalocianinele metalice obținute au fost caracterizate prin analiză elementală, spectre IR și UV-VIZ, datele obținute fiind prezentate în tabelul 2. Spectrele în domeniul infraroșu au fost înregistrate pe probe în pastilă de bromură de potasiu pe un spectrometru Shimadzu FTIR 8900. Spectrele în domeniul ultraviolet au fost obținute în N,N-dimetil formamidă, pe un spectrometru Jasco V550.

Produsii obținuți supuși analizei elementelor dovedesc o bună concordanță între valorile experimentale și cele calculate teoretic.

Analizând spectrele în domeniul infraroșu efectuate pe probe în pastilă de bromură de potasiu, pot fi identificate cu ușurință ca benzi caracteristice pentru toți compușii sintetizați: benzi situate în domeniul 1484-1469 cm⁻¹, atribuite vibrației legăturii de valență N-metal, (simetrică și asimetrică); banda de la 1570-1580 cm⁻¹, destul de intensă, se datorează conjugării inelului aromatic cu dubla legătură C=N vecină [5]; deformațiile în afara planului ale atomilor de hidrogen aromatici dau benzi la 900-910 cm⁻¹ și 705-725 cm⁻¹, aceste ultime benzi fiind caracteristice inelelor benzenice 1,2-substituite cu grupări electroacceptoare [6]. Vibrațiile de schelet se regăsesc prin absorbții la 3040 - 3070, 1505-1510 și respectiv la 1296 cm⁻¹. Vibrațiile de deformație ale inelului benzenic ϕ_{C-C} în afara planului sunt reprezentate prin absorbția de la 474 cm⁻¹. Vibrațiile C=N absorb în domeniul 1640-1650 cm⁻¹, absorbție slabă datorită distribuției relativ simetrice din sistem. Pentru ftalocianinele substituie pot fi puse în evidență benzile de absorbție asimetrice la 1484-1469 cm⁻¹ și simetrice la 1330 - 1340 cm⁻¹ ale grupărilor nitro (compuși 5, 7, 9), iar în cazul ftalocianinelor clorurate

Tabelul 1

DATE EXPERIMENTALE PRIVIND SINTEZA FTALOCIANINELOR METALICE PRIN METODA SOLVOTERMALĂ

Nr. compus	Materie primă	Donor de metal	Culoare cristale	Randament (%)
1	Ftalonitril	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂	verde brun	83
2	Ftalonitril	FeCl ₃ .6H ₂ O	albastru violet	86
3	Ftalonitril	Co(SO ₄) ₂ 7H ₂ O	violet	86
4	Ftalonitril	Cu(SO ₄) 7H ₂ O	albastru	90
5	4-Nitro-ftalonitril	FeCl ₃ 6H ₂ O	albastru	80
6	Tetra-cloro-ftalonitril	FeSO ₄ .7H ₂ O	verde	78
7	4- Nitro-ftalonitril	CoSO ₄ . 7H ₂ O	albastru închis	85
8	Tetra-cloro-ftalonitril	CoCl ₂ . 6H ₂ O	albastru închis	84
9	4- Nitro-ftalonitril	CuCl ₂	violet închis	88
10	Tetra-cloro-ftalonitril	CuCl ₂	violet închis	90

Tabellul 2
DATE EXPERIMENTALE PRIVIND CARACTERIZAREA FTALOCIANINELOR METALICE OBPINUTE PRIN METODA SOLVOTERMALĂ

Nr. compus	Metal central	Analiză elementală								Spectru IR (cm ⁻¹ , KBr)	Spectru electronic (DMF)	
		C%		H% (C1%)*		N%		Metal %			λ _{max} (nm)	lgε _{max}
		calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit			
1.	Fe(II)	67,61	67,58	2,82	2,82	19,72	19,79	9,86	9,81	3106, 3078 (νC-H), 1654, 1572 (νC-C), 1478 (νC-N), 1424, 1288 (νC-C), 1124, 1025 (βC-H), 907, 879, 857 (γC-H), 770, 724 (γC-H), 646, 576, 526, 474 (φC-C).	694,1 597,6	3,59 3,79 3,52 3,65
2.	Fe(III)	67,61	67,68	2,82	2,70	19,72	19,70	9,86	9,70	3106, 3078 (νC-H), 1654, 1572 (νC-C), 1478 (νC-N), 1424, 1288 (νC-C), 1124, 1025 (βC-H), 907, 879, 857 (γC-H), 770, 724 (γC-H), 644, 573, 521, 475 (φC-C).	655,9 564,1	4,08 3,28 2,98 3,39
3.	Co(II)	67,25	67,15	2,80	2,90	19,61	19,50	10,33	10,16	3079 (νC-H), 3040 (νC-H), 1657, 1609 (νC-C), 1469 (νC-N), 1425, 1288 (νC-C), 1052 (βC-H), 913, 868 (γC-H), 805, 772, 722 (γC-H), 572, 517, 473 (φC-C).	669,8 640 604,3	4,47 3,94 3,85
4.	Cu(II)	66,67	66,60	2,78	2,86	19,44	19,58	11,11	11,00	3105, 3079 (νC-H), 3041 (νC-H), 1656, 1589, 1572, 1508 (νC-C), 1484 (νC-N), 1446, 1296 (νC-C), 1227, 1205, 1120, 1091, 1050 (ν C-H), 965, 909 (γC-H), 806, 770, 730, 705 (γC-H), 663, 563, 525, 473 (φC-C).	679,9 612,2 581 562,5	3,88 3,30 3,39 3,19 3,08
5	Fe(II)	51,36	51,47	1,62	1,70	22,46	22,35	7,46	7,32	3102, 3078 (νC-H), 3042 (νC-H), 1643, 1599, 1572 (νC-C), 1545 1484(ν _{NO2} sim), 1414(νC-N), 1335 (ν _{NO2} sim), 1296 (νC-C), 1228, 1089, 1031(βC-H), 966, 857 (γC-H).	727 661 384	3,56 2,78 3,44
6	Fe(II)	34,33	34,25	(50,67)*	(50,72)*	10,01	9,92	4,99	4,85	1664, 1610 (νC-C), 1558 (νC-C), 1436 (νC-C), 1264, 1214, 1192, 1134, 1098, 954, 930, 768 (νC-Cl), 738, 668, 648, 590 (νC-Cl), 510, 470 (φ C-C)	685, 656, 611	4,2 4 5,6
7	Co(II)	51,15	51,28	1,61	1,75	22,37	22,29	7,84	7,75	3079 (νC-H), 3040 (νC-H), 1657, 1609 (νC-C), 1542, 1469(ν _{NO2} sim), 1425(νC-N), 1340 (ν _{NO2} sim), 1288 (νC-C), 1052 (βC-H), 868 (γC-H), 805, 772, 722 (γC-H).	657 523 376	3,54 2,66 3,21
8	Co(II)	34,24	34,17	50,53	50,65	9,98	9,90	5,25	5,18	1676, 1610 (νC-C), 1430 (νC-C), 1272, 1212, 1192, 1132, 1098, 928, 898, 816, 768 (νC-Cl), 736, 658, 592 (νC-Cl), 532, 468 (φC-C)	698,1; 667,9; 642,0; 640,0; 604,3	3,8 3,5 3,1 2,9 2,8
9	Cu(II)	50,83	50,94	1,60	1,76	22,23	22,05	8,40	8,26	3105, 3079 (νC-H), 3041 (νC-H), 1656, 1589, 1550 1478(ν _{NO2} sim), 1424(νC-N), 1330 (ν _{NO2} sim), 1296(νC-C), 1227, 1205, 1120, 1091, 1050 (ν C-H), 965, 909 (γC-H), 806, 770, 705 (γC-H).	671 578 383	3,89 2,77 3,50
10	Cu(II)	34,10	34,26	50,32	50,44	9,94	9,84	5,64	5,45	1611 (νC-C), 1495, 1392 (νC-C), 1275 (νC-C), 1212, 1194, 1097, 948, 928, 805, 768 (νC-Cl), 657, 620, 591 (νC-Cl), 510.	707,9; 668,2; 652,3; 603,2; 583,4	3,6 3,9 3,7 3,2 2,9

benzile intense de absorbție ale vibrației de întindere νC-Cl la 770 și respectiv 590 cm⁻¹.

Spectrele electronice, achiziționate în N,N-dimetil formamidă, prezintă o absorbție continuă în domeniul vizibil cu maxime cuprinse între 620-750 nm, fiind influențate de tipul metalului central. Sunt prezente mai multe maxime de absorbție, cu intensități diferite. În general, există o a^oa numită bandă Q [7], foarte intensă, corespunzătoare maximului de absorbție situat la lungimea

de undă cea mai mare, datorată unei tranziții π→π* precum și încă 2-4 picuri, la lungimi de undă ceva mai mici și de intensități mai reduse.

În cazul sistemelor cu fier, pentru verificarea formării și pentru caracterizarea complexelor ftalocianici s-a folosit și spectroscopia Mössbauer care s-a impus ca o metodă selectivă de analiză calitativă și cantitativă. Ea permite identificarea relativ rapidă a compușilor unui element (cel mai frecvent fierul) direct în fază solidă, fără un tratament

distructiv al probei. Pentru caracterizarea diferitelor forme chimice este necesară cunoașterea parametrilor spectrelor etalon pentru compușii căutați și anume: deplasarea izomeră (IS), desplicarea cvadripolară (QS), desplicarea magnetică hiperfină (H_{hf}) și lărgimea liniei (Γ), fiecare compus având spectrul său caracteristic. În plus, atunci când într-o probă solidă sunt prezenți mai mulți compuși, din evaluarea ariilor spectrelor caracteristice se poate determina concentrația relativă a acestora, mărimea suprafeței spectrului fiind proporțională cu concentrația.

Măsurătorile Mössbauer au fost realizate la temperatura camerei, cu ajutorul unei instalații tip PROMEDA, utilizând o sursă de Co^{57}/Rh . Etalonarea s-a realizat cu un absorbant standard de α -Fe, iar pentru prelucrarea spectrelor s-a utilizat un program de calcul specializat.

În figura 1 este reprezentat spectrul Mössbauer al ftalocianinei de fier (II), produs comercial (Aldrich-conținut în complex de fier 90%), considerat etalon pentru compusul analizat și spectrul ftalocianinei de fier (II) sintetizată solvotermal.

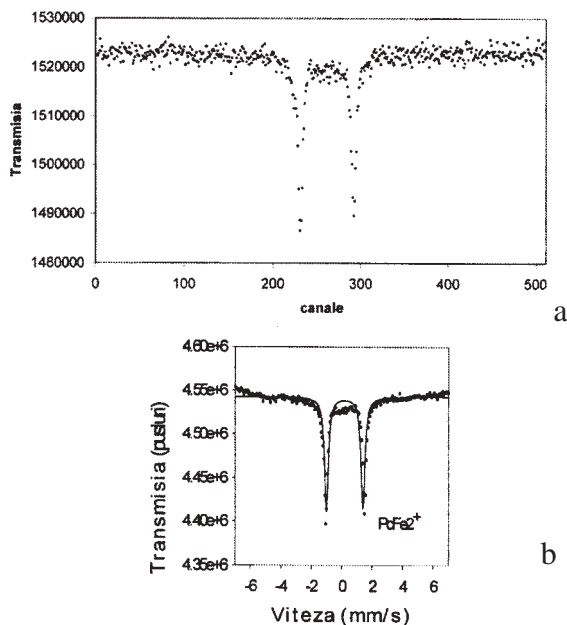


Fig. 1 Spectrele Mössbauer ale ftalocianinei de fier (II), produs comercial (Aldrich)-(a), și al ftalocianinei de fier (II), sintetizat prin metoda solvotermală (b)

Ftalocianinele prezintă mai multe forme izomorfe, dintre care formele α și β ale ftalocianinei de fier (II) sunt cele mai bine caracterizate. Diferența între aceste două forme polimorfe constă în principal în modul de orientare a moleculelor planare față de axele cristalografice.

Parametrii Mössbauer ai formei polimorfe β -Fe^{II}Pc sunt mai mari decât cei observați pentru forma α datorită interacției electronilor π ai nucleelor aromatice ale moleculelor învecinate, prin intermediul orbitalilor $3d$ și $3d_{yz}$ ai atomului central de Fe. Parametrii Mössbauer deduși din analiza spectrului din figura 1, deplasarea izomeră IS = 0,31 mm/sec. și desplicarea cvadripolară QS = 2,3mm/sec. corespund formei α -Fe^{II}Pc.

În figura 2 este redat spectrul Mössbauer al ftalocianinei de fier (III), produs comercial (Aldrich-conținut în complex de fier 90%), considerat etalon, și al complexului sintetizat solvotermal. Spectrele sunt identice, confirmând formarea ftalocianinei de fier (III) prin reacție solvotermală. Spectrele indică prezența fierului trivalent complex în poziții având vecinătăți diferite, una cu simetrie sferică, aceasta conducând la o linie fără desplicare cvadripolară în spectrul Mössbauer, alta cu simetrie joasă, evidențiată printr-o linie cu desplicare cvadripolară.

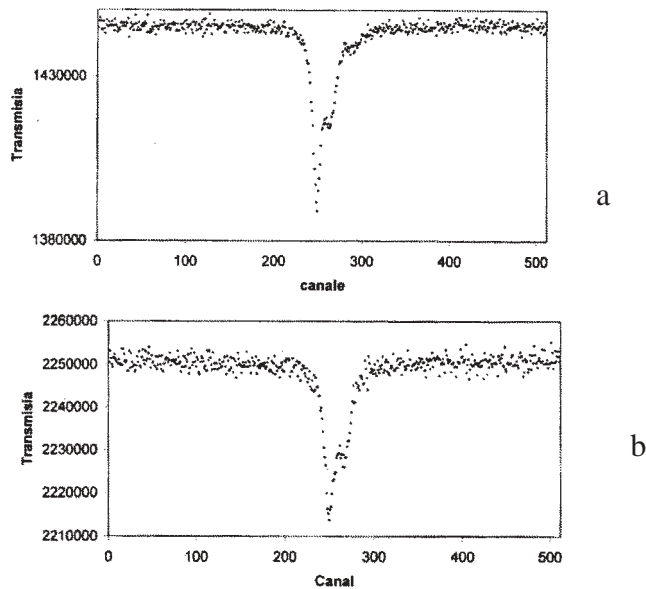


Fig. 2 Spectrul Mössbauer al ftalocianinei de fier (III), produs comercial (Aldrich) (a) și al ftalocianinei de fier (III), sintetizat prin metoda solvotermală (b)

Este de subliniat că în spectrele Mössbauer ale celor doi compuși nu se evidențiază alți compuși de fier.

Pentru compușii ftalocianinici substituți au fost realizate spectrele de difracție de raze X, înregistrate cu ajutorul unui difractometru Dron 2, prevăzut cu monocromator, utilizând radiația Cu K α ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) pentru a obține informații privind structura cristalină.

Difractogramele prezentate în figura 3 indică formarea unor produși bine cristalizați. Banda largă din domeniul 2θ 5 + 15 grade este datorată probabil existenței mai multor forme cristaline. În cazul compusului 9 (fig.3 a), spectrul de difracție prezintă numai linia relativ largă de la $2\theta \approx 27$ grade, ceea ce sugerează prezența unui forme cristaline unitare. Este de menționat că spectrele au fost ridicate până la unghiuri $2\theta = 70$ grade și nu s-au identificat linii de difracție la unghiuri $2\theta > 45$ grade.

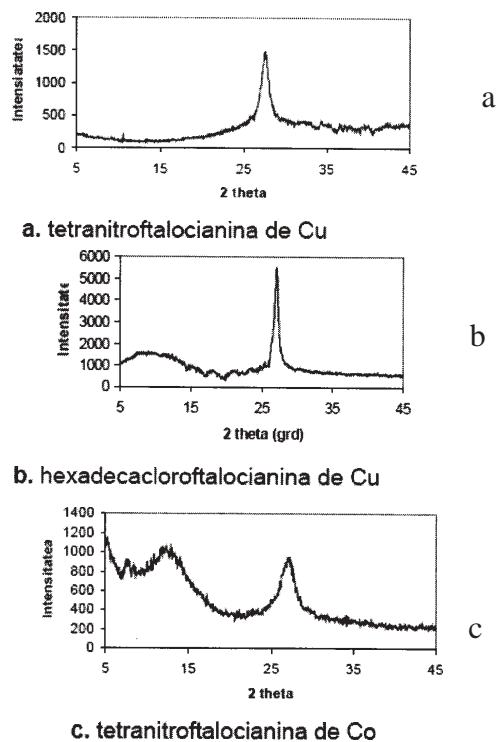


Fig. 3a,b,c. Spectre de difracție ale coloranților ftalocianinici obținuți prin metoda solvotermală

