

## ПОЛУЧЕНИЕ ФТАЛОЦИАНИНАТА ВАНАДИЛА В СМЕСИ n-АЛКАНОВ

© А. В. Сафронихин, С. В. Кардашев, А. Е. Майданникова, Г. В. Лисичкин

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3  
E-mail: safronikhin@yandex.ru

Поступила в Редакцию 27 декабря 2023 г.  
После доработки 29 декабря 2023 г.  
Принята к публикации 29 декабря 2023 г.

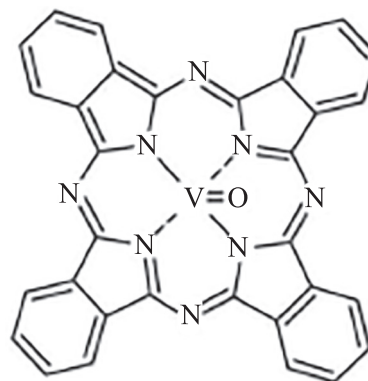
*Оценена возможность усовершенствования методики синтеза фталоцианината ванадила в смеси нормальных алифатических углеводородов путем замены в исходных реагентах фталевого ангидрида на фталимид. В системе с фталимидом удалось увеличить выход фталоцианината ванадила на 21% и сократить длительность синтеза в 3 раза. Образование фталоцианината ванадила подтверждено совокупностью методов элементного анализа, ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и оптической абсорбционной спектроскопии. Установлено, что в качестве эффективного способа очистки фталоцианината ванадила от других компонентов системы после синтеза может быть использовано растворение продукта реакции в концентрированной  $H_2SO_4$  и последующее осаждение металлокомплекса при разбавлении сернокислого раствора водой.*

Ключевые слова: фталоцианин; ванадий; металлокомплекс; синтез фталоцианина; фталимид  
DOI: 10.31857/S0044461823080054; EDN: RJNUZO

Фталоцианинат ванадила  $C_{32}H_{16}N_8VO$  (VOPc) (I) — металлокомплексное соединение синего цвета, нерастворимое в воде и органических растворителях. Благодаря насыщенному цвету, термической [1] и химической [2] стабильности, безопасности для окружающей среды VOPc широко используется в качестве сине-зеленого пигмента. В последние годы проводятся работы по изучению пленок VOPc как компонентов диодов [3] и фотовольтаических ячеек [4], выявлены каталитические свойства VOPc [5].

Синтез VOPc может быть осуществлен взаимодействием фталоцианина или фталоцианината лития с безводным  $VCl_3$  [6] или прекурсоров фталоцианина с соединениями ванадия. Фталонитрил реагирует с солями металлов как без растворителя при  $200^\circ C$ , так и в высококипящих растворителях

(хинолин, 1-хлорнафталин, N,N-диметилформамид, N,N-диметиламиноэтанол) [7]. В аналогичных условиях можно получать фталоцианинаты метал-



(I)

лов из *o*-цианобензамида [8]. Компания XEROX CORPORATION запатентовала способ получения VOPc из фталонитрила и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [9]. При кипячении в N,N-диметиламиноэтаноле или формамиде 1,3-дииминоизоиндолин в присутствии соли металла циклотетрамеризуется с образованием фталоцианината металла [7]. Фталевая кислота, фталимид и фталевый ангидрид, как более дешевые реагенты, чем фталонитрил, являются наиболее часто используемыми прекурсорами фталоцианиновых комплексов в промышленных производствах. При их применении в процесс требуется вводить дополнительно мочевины как источник азота и катализатор (чаще всего молибдат аммония). Синтез возможен как путем спекания реагентов [10], так и путем проведения процесса в высококипящих растворителях (нитробензол, трихлорбензол, изопропилбензол, керосин) [11]. Замена производных бензола на смесь высококипящих нормальных алифатических углеводородов C<sub>12</sub>–C<sub>16</sub> уменьшает токсичность растворителя. По запатентованной методике при синтезе VOPc в таком растворителе при 245–250°C, применяя фталевый ангидрид, мочевины, ванадат аммония и молибдат аммония как катализатор, удается получить продукт с выходом 49.9% и содержанием основного вещества 61% [12]. В данной схеме получения VOPc представляется целесообразным заменить фталевый ангидрид на фталимид. Последний дешевле фталевого ангидрида, и его применение должно уменьшить количество мочевины, энергии и времени, затрачиваемых на процессы замещения атомов кислорода на атомы азота в структуре фталимида и последующей циклотетрамеризации образующихся интермедиатов в молекулу фталоцианина.

Цель работы — оценка возможности повышения эффективности методики синтеза VOPc в смеси высококипящих алифатических углеводородов в части уменьшения длительности синтеза и повышения выхода целевого продукта.

### Экспериментальная часть

В работе были использованы следующие реагенты: NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (ч.д.а., ООО «АО Реахим»), фталимид (>99%, Fluka), мочевины (ч.д.а., ООО «АЛЬДОСА»), (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> (ч.д.а., ООО «АО Реахим»), *n*-додекан (ч., ООО «АО Реахим»), *n*-гексадекан (ч., ООО «АО Реахим»), изопропанол (х.ч., ООО «БАУМ-ЛЮКС»), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (х.ч., ООО «Сигма Тек»), диметилсульфоксид (≥99.8%, ООО «Компонент-Реактив»). На всех этапах работы применяли воду, полученную с помощью ак-

вадистиллятора АДЭА 4 СЗМО (ООО «МедКомплекс «А.В.К.»).

Фталоцианинат ванадила (VOPc) синтезировали, взяв за основу методику [12], в которой фталевый ангидрид был заменен на фталимид и была уменьшена продолжительность синтеза. В двугорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, охлаждаемым водой, и термометром, поместили 20 мл *n*-додекана, 30 мл *n*-гексадекана, 7.4107 г фталимида, 18.0312 г мочевины, 2.9228 г NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, 0.1023 г (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>. Нагревание колбы с использованием масляной бани и перемешивание реакционной смеси проводили на магнитной мешалке с контролируемым нагревом. В течение 40 мин температуру бани подняли до 130°C, выдержали систему при этой температуре 2 ч, затем повысили температуру бани до 250°C и сохранили этот показатель в течение 1 ч. Продукт из колбы, остывшей до комнатной температуры, извлекли изопропанолом и отделили от растворителя на стеклянном фильтре с помощью водоструйного насоса. Вещество на стеклянном фильтре промыли водой и изопропанолом и выдержали в сушильном шкафу при 70°C в течение 3 ч. На втором этапе очистки продукт растворили в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, полученный раствор добавили к воде. Через 12 ч образовавшийся осадок отделили на бумажном фильтре, промыли его водой до слабокислой реакции промывной воды и выдержали в сушильном шкафу в течение 3 ч при 70°C.

ИК-спектры образцов в таблетках KBr регистрировали на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье Nicolet IR200 (Thermo Scientific) с рабочим диапазоном 4000–400 см<sup>-1</sup>. Для каждого образца регистрировали 64 скана с разрешением 2 см<sup>-1</sup>.

Элементный анализ продукта синтеза проводили на автоматическом CHN анализаторе CE 1106 (Carlo Erba), разделение продуктов деструкции осуществлялось газохроматографическим методом. Содержание ванадия рассчитывали из массы сухого остатка после анализа, учитывая нахождение ванадия в виде V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Анализ твердых объектов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical) монохроматическим излучением AlK<sub>α</sub> (*hν* = 1486.6 эВ). Регистрация спектров образца, предварительно растертого и нанесенного на непроводящий скотч, производилась при энергии пропускания 160 (обзорный спектр) и 40 эВ (спектр высокого разрешения). Калибровку осуществляли по компоненте O1s — 532.5 эВ.

Для анализа растворов продукта методом абсорбционной спектроскопии в видимой области исполь-

зовался двухлучевой сканирующий спектрофотометр UV-1800 (Shimadzu). Регистрацию спектров растворов проводили в стеклянных кюветках с длиной оптического пути 1 см в диапазоне длин волн 400–900 нм. В качестве раствора сравнения использовали чистый растворитель, который применялся для получения анализируемого раствора (диметилсульфоксид или концентрированная  $H_2SO_4$ ).

### Обсуждение результатов

В ходе синтеза и промывки продукта водой и изопропанолом был получен порошок сине-черного цвета, характерного для VOPc.

В ИК-спектре промытого водой и изопропанолом продукта (рис. 1) наблюдаются как характерные, так и не характерные для фталоцианина полосы поглощения. Наличие широких, сложных полос свидетельствует о присутствии других соединений кроме VOPc в составе выделенного порошка. Для удаления примесей продукт синтеза растворили в концентрированной  $H_2SO_4$ , полученный раствор добавили в воду, это привело к образованию хлопьевидных частиц синего цвета. ИК-спектр выделенного, промытого водой и изопропанолом и высушенного осадка (рис. 1) имеет качественно другой профиль, чем ИК-спектр образца до очистки с помощью  $H_2SO_4$ . Спектр содержит

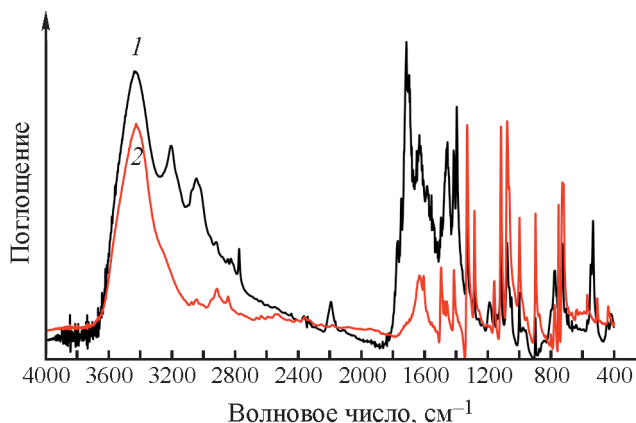


Рис. 1. ИК-спектры продукта синтеза фталоцианината ванадила: после первичной промывки водой и изопропанолом (1), после очистки путем растворения и выделения из серной кислоты (2).

полосы поглощения, которые могут быть отнесены к колебаниям в молекулах воды [3436 (валентные колебания O—H) и 1637  $cm^{-1}$  (деформационные колебания  $H_2O$ )]\* и VOPc (см. таблицу). Полосы поглощения, которые могли бы быть отнесены к исходным

\* Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии. М.: Изд-во Москов. ун-та, 1979. 240 с.

### Отнесение полос поглощения в ИК-спектре продукта синтеза фталоцианината ванадила

Положение полосы поглощения, $cm^{-1}$	Отнесение полосы поглощения	Литературный источник
3051	Валентные колебания связи C—H (при атоме C в $sp_2$ -гибридизации)	[14]
1610	Колебания связи C—C	[14–16]
1499	Колебания C—N (N в <i>мезо</i> -положении), C—C, C—N в пирроле	[15, 16]
1478	Валентные колебания в изоиндольном фрагменте	[14]
	Колебания C—N (N в <i>мезо</i> -положении), C—C, деформационные колебания C—C—C и C—C—H	[16]
1463	Валентные колебания в изоиндольном фрагменте	[14]
	Колебания C—N (N в <i>мезо</i> -положении), C—C, деформационные колебания C—C—H	[16]
1418	Колебания C—C, деформационные колебания C—C—H	[14–16]
1334	Валентные колебания в пиррольном фрагменте в сочетании с деформационными маятниковыми колебаниями C—N—C	[14, 15]
	Колебания C—C, деформационные плоскостные колебания в бензольном кольце	[16]
1287	Деформационные колебания C—C—H, C—C—C	[14, 16]
1207	Деформационные колебания C—C—H, колебания C—N в пирроле	[15, 16]
1191	Деформационные колебания C—N—C в пирроле, C—C—H, деформационные колебания в изоиндольном фрагменте	[14, 16]

Таблица (продолжение)

Положение полосы поглощения, см <sup>-1</sup>	Отнесение полосы поглощения	Литературный источник
1162	Деформационные колебания в изоиндольном фрагменте в сочетании с деформационными колебаниями С—С—Н	[14–16]
1119	Полносимметричное валентное колебание изоиндольного фрагмента Деформационные колебания С—С—Н, полносимметричные валентные колебания бензольного кольца	[14] [15, 16]
1080	Деформационные колебания С—С—Н Деформационные колебания N—C—C (с участием N в мезо-положении), колебания С—N в пирроле	[15] [16]
1067	Деформационные колебания С—N—C (с участием N в мезо-положении), деформационные колебания в изоиндольном фрагменте	[16]
1002	Валентные колебания V=O Деформационные плоскостные колебания в пиррольном кольце с участием атома N	[16] [15]
957	Полносимметричное валентное колебание бензольного кольца Деформационные внеплоскостные колебания С—С—Н	[14] [16]
900	Деформационные колебания С—N—C (с участием N в мезо-положении), N—C—N, деформационные колебания изоиндольного фрагмента	[16]
877	Деформационные колебания С—С—Н Асимметричные валентные колебания С—N в сочетании с деформационными колебаниями изоиндольного фрагмента	[16] [14, 15]
802	Деформационные колебания С—С—Н, полносимметричные валентные колебания фталоцианинового цикла	[16]
780	Деформационные колебания С—N—C (в пиррольном кольце) и С—С—Н	[14, 16]
754	Деформационные колебания С—N—C (в пиррольном кольце), N—C—N, С—С—C и колебания V—N	[14–16]
730	Деформационные внеплоскостные колебания С—С—Н и N—C—N	[15, 16]
722	Деформационные колебания С—С—Н и С—N—C (в пиррольном кольце)	[14, 16]
571	Деформационные колебания С—С—C и N—C—N	[16]
508	Деформационные колебания С—N—C и N—C—C (с участием N в мезо-положении), С—С—C, колебания V—N	[16]
438	Деформационные внеплоскостные колебания С—С—Н	[16]

реагентам или побочным продуктам, отсутствуют. В том числе не наблюдается полос поглощения при 1010, 1255 и 1308 см<sup>-1</sup>, которые характерны для ИК-спектров незамещенного фталоцианина и относятся к колебаниям связи N—H [13]. Таким образом, данные ИК-спектроскопии свидетельствуют об образовании VOPc в ходе проведенного синтеза и его эффективном выделении из реакционной системы.

Об образовании VOPc свидетельствуют результаты анализа продукта синтеза методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и оптической абсорбционной спектроскопии. На спектре РФЭС полученного порошка (рис. 2) присутствуют

линии ванадия, кислорода, азота и углерода, что соответствует элементному составу VOPc; спектральные линии можно отнести к энергиям связей в VOPc (эВ): 530.4 (O1s, V=O в VOPc), 515.9 (V2p<sub>3/2</sub>, V=O в VOPc), 398.6 (N1s, C=N—C в VOPc), 286.1 (C1s, N—C=N в VOPc), 284.4 [C1s, C—C (sp<sub>2</sub>) в VOPc] [17].

Оптический абсорбционный спектр поглощения желтого раствора продукта синтеза в диметилсульфоксиде имеет две полосы: одну с максимумом при 619 нм и вторую, более интенсивную, с максимумом при 685 нм (рис. 2). Полученные значения в точности соответствуют литературным данным [18]. Полоса

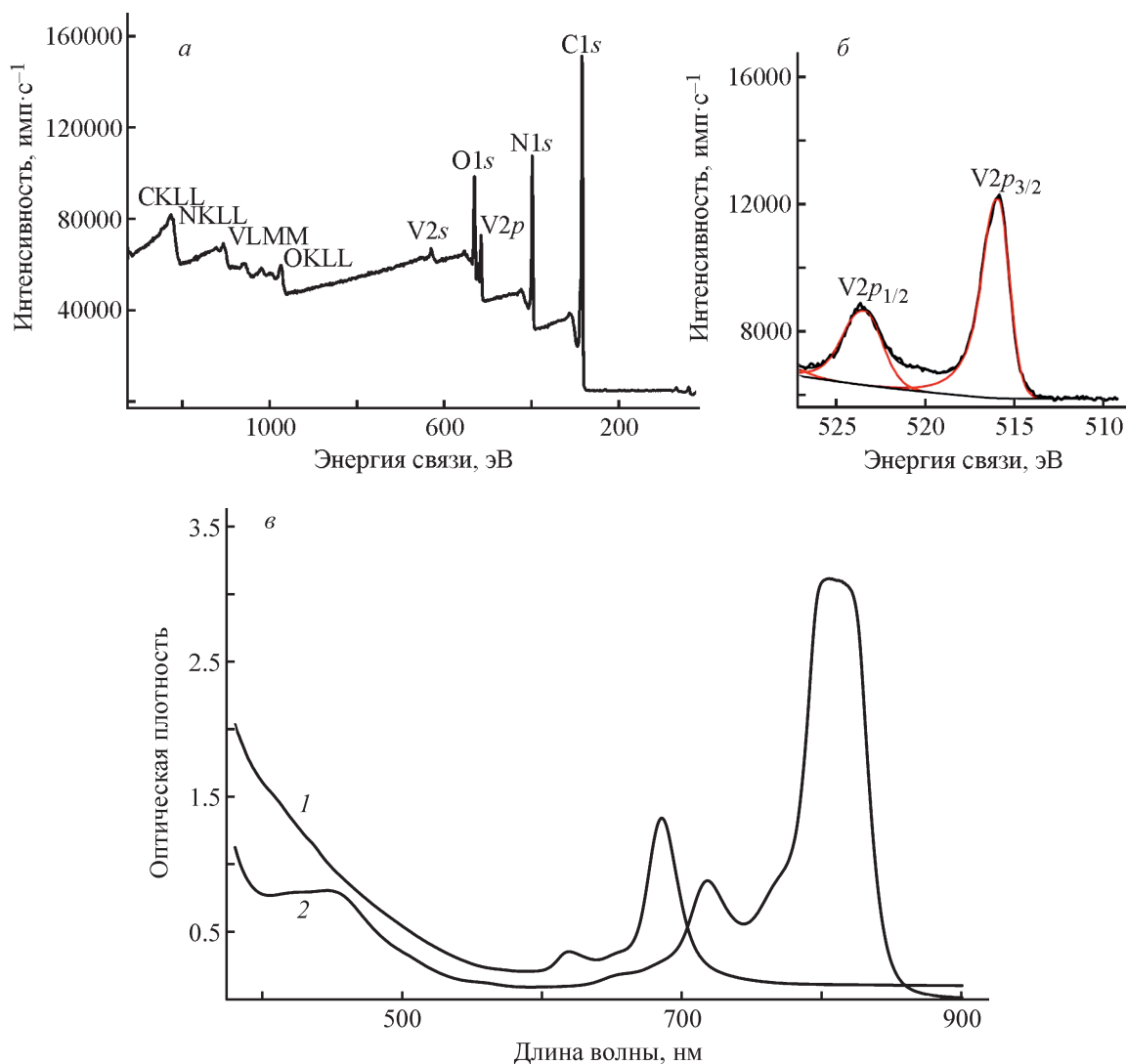


Рис. 2. Рентгеновские фотоэлектронные спектры продукта синтеза фталоцианината ванадила: обзорный спектр (а), спектр высокого разрешения линий ванадия  $V2p$  (б) — и оптические абсорбционные спектры растворов продукта синтеза фталоцианината ванадила (в): в диметилсульфоксиде (1), в концентрированной серной кислоте (2).

при 685 нм является характеристической (Q-полоса) и вызвана электронным переходом  $\pi-\pi^*$  во фталоцианиновом лиганде, полоса при 619 нм — вторая Q-полоса (обертон). Подобным профилем характеризуется и спектр раствора продукта синтеза в концентрированной  $H_2SO_4$  (рис. 2).

Однако следует отметить батохромный сдвиг полос поглощения (сдвиг в длинноволновую область) при замене диметилсульфоксида на  $H_2SO_4$  в качестве растворителя: полосы с максимумами при 619 и 685 нм смещаются в положения 718 и 805 нм соответственно; также проявляется полоса Core (B-полоса) в области 450 нм [18]. Подобный батохромный сдвиг полос поглощения наблюдается при сравнении оптических спектров растворов фталоцианинатов редкоземельных элементов в диметилсульфоксиде и кон-

центрированной  $H_2SO_4$  [19]. Наиболее вероятной причиной такого батохромного сдвига может быть изменение структуры VOPc под действием концентрированной  $H_2SO_4$ . Скорее всего имеет место протонирование атомов азота, находящихся в *мезо*-положении (мостиковые атомы азота), с образованием катионных форм фталоцианината, вплоть до тетрапротонированного катиона  $VOPcH_4^{4+}$ . Данное изменение структуры является обратимым: при разбавлении сернокислого раствора водой комплекс переходит в исходное состояние VOPc и выпадает в осадок.

Результаты элементного анализа выделенного из  $H_2SO_4$  порошка (мас%): C —  $65.87 \pm 1.98$ , H —  $2.74 \pm 0.08$ , N —  $19.54 \pm 0.59$ , V —  $9.12 \pm 0.27$ . Эти значения близки к расчетным содержаниям элементов в VOPc (мас%): C — 67.30, H — 2.80, N — 19.33,

V — 8.80. Выход целевого продукта (VOPc) после этапа очистки с помощью  $H_2SO_4$  составил 71%.

### Выводы

Совокупностью методов элементного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ИК- и оптической абсорбционной спектроскопии показано, что в ходе синтеза фталоцианината ванадила в смеси н-додекана и н-гексадекана был получен и выделен путем двустадийной очистки целевой продукт с высокой степенью чистоты и выходом 71%. Определяющей стадией очистки является растворение продукта синтеза в концентрированной  $H_2SO_4$  и осаждение фталоцианината ванадила при разбавлении полученного раствора водой. Путем замены фталевого ангидрида на фталимид удалось усовершенствовать методику синтеза фталоцианината ванадила: сократить длительность синтеза фталоцианината ванадила в 3 раза и увеличить выход целевого продукта на 21%.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания, тема № 121031300092-6.

### Конфликт интересов

А. В. Сафронихин, С. В. Кардашев, А. Е. Майданникова заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье. Г. В. Лисичкин является членом редколлегии Журнала прикладной химии.

### Информация об авторах

Сафронихин Анатолий Викторович, к.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1741-9142>

Кардашев Сергей Викторович, к.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1818-7697>

Лисичкин Георгий Васильевич, д.х.н., проф.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5482-0010>

### Список литературы

- [1] Kivits P., de Bont R., van der Veen J. Vanadyl phthalocyanine: An organic material for optical data recording // *Appl. Phys. A*. 1981. V. 26. N 2. P. 101–105. <https://doi.org/10.1007/BF00616656>
- [2] Lever A. B. P. The Phthalocyanines // *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1965. V. 7. P. 27–114. [https://doi.org/10.1016/S0065-2792\(08\)60314-3](https://doi.org/10.1016/S0065-2792(08)60314-3)
- [3] Raveendra Kiran M., Hidayath Ulla, Satyanarayan M. N., Umesh G. Optoelectronic properties of hybrid diodes based on vanadyl-phthalocyanine and zinc oxide // *Superlattices Microstruct.* 2017. V. 112. P. 654–664. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.10.023>
- [4] Пахомов Г. Л., Травкин В. В., Лукьянов А. Ю., Стахира П. И., Костив Н. В. Тонкопленочные фотовольтаические ячейки на основе фталоцианина ванадила и фуллерена // *ЖТФ*. 2013. Т. 83. № 2. С. 74–81. EDN: RCUNON [Pakhomov G. L., Travkin V. V., Luk'yanov A. Yu., Stakhira P. I., Kostiv N. V. Thin-film photovoltaic cells based on vanadyl phthalocyanine and fullerene // *Tech. Phys.* 2013. V. 58. P. 223–230. <https://doi.org/10.1134/S1063784213020175>].
- [5] Farahmand S., Ghiaci M., Asghari S. Oxovanadium (IV) phthalocyanine implanted onto the modified SBA 15 as a catalyst for direct hydroxylation of benzene to phenol in acetonitrile-water medium: A kinetic study // *Chem. Eng. Sci.* 2021. V. 232. 116331. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116331>
- [6] А. с. СССР 221664 (опубл. 1968). Способ получения фталоцианина ванадила.
- [7] McKeown N. B. 98 — The synthesis of symmetrical phthalocyanines / The porphyrin handbook: Phthalocyanines: Synthesis / Eds K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard. San Diego: Acad. Press, 2003. P. 61–124. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-092389-5.50008-0>
- [8] Booth G. Chapter IV — Phthalocyanines // *The chemistry of synthetic dyes*. V. V / Ed. K. Venkataraman. New York; London: Acad. Press, 1971. P. 241–282. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-717005-3.50011-5>
- [9] Pat. EP 0166569 A2 (publ. 1986). Process for preparing vanadyl phthalocyanine.
- [10] Килимник А. Б., Кондракова Е. Ю. Синтез производных фталоцианинов кобальта: монография. Тамбов: Изд-во Тамбов. гос. техн. ун-та, 2008. 96 с.
- [11] Пат. РФ 2352571 (опубл. 2009). Способ получения фталоцианинов металлов.
- [12] Пат. РФ 2148582 (опубл. 2000). Способ получения фталоцианинов металлов.
- [13] Karasek F. W. The Infrared absorption of phthalocyanine and related compounds. A thesis for the degree of doctor of philosophy. Corvallis. Oregon State College, 1952. 120 p.
- [14] Зиминов А. В., Рамиш С. М., Теруков Е. И., Трапезникова И. Н., Шаманин В. В., Юрре Т. А. Корреляционные зависимости в инфракрасных спектрах металлофталоцианинов // *ФТТ*. 2006. Т. 40. № 10. С. 1161–1166 [Ziminov A. V., Ramish S. M., Terukov E. I., Trapeznikova I. N., Shamanin V. V., Yurre T. A. Correlation dependences in infrared spectra of metal phthalocyanines //

- Semiconductors. 2006. V. 40. N 10. P. 1131–1136. <https://doi.org/10.1134/S1063782606100022>].
- [15] Bao M., Pan N., Ma C., Arnold D. P., Jiang J. Infrared spectra of phthalocyanine and naphthalocyanine in sandwich-type (na)phthalocyaninato and porphyrinato rare earth complexes: Part 4. The infrared characteristics of phthalocyanine in heteroleptic tris(phthalocyaninato) rare earth complexes // *Vibrational Spectroscopy*. 2003. V. 32. P. 175–184. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(03\)00058-4](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(03)00058-4)
- [16] Basova T. V., Kiselev V. G., Dubkov I. S., Latteyer F., Gromilov S. A., Peisert H., Chassè T. Optical spectroscopy and XRD study of molecular orientation, polymorphism, and phase transitions in fluorinated vanadyl phthalocyanine thin films // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117. N 14. P. 7097–7106. <https://doi.org/10.1021/jp4016257>
- [17] Eguchi K., Nakagawa T., Takagi Y., Yokoyama T. Direct synthesis of vanadium phthalocyanine and its electronic and magnetic states in monolayers and multilayers on Ag(111) // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. N 18. P. 9805–9815. <https://doi.org/10.1021/jp512935v>
- [18] Edwards L., Gouterman M. Porphyrins: XV. Vapor absorption spectra and stability: Phthalocyanines // *J. Mol. Spectrosc.* 1970. V. 33. N 2. P. 292–310. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(70\)90040-8](https://doi.org/10.1016/0022-2852(70)90040-8)
- [19] Lomova T. N., Klyueva M. E., Koifman O. I. Reactivity of rare earth metal porphyrins/phthalocyanines in acid media // *Macroheterocycles*. 2015. V. 8. N 1. P. 32–46. <https://doi.org/10.6060/mhc1405991>
-