

## Физико–химические свойства модифицированного фталоцианината меди и его водных дисперсий

К. В. Зуев,<sup>a,b@</sup> В. П. Перевалов,<sup>a</sup> Е. Г. Винокуров,<sup>a</sup> Ф. Н. Жигунов,<sup>a</sup>  
Т. Ю. Колдаева<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Российская Федерация

<sup>b</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Российская Федерация

@E-mail: zuev.kirill@inbox.ru

*В работе представлены результаты исследования метода химического модифицирования поверхности частиц фталоцианината меди за счет реакции с солями бензолдиазония, содержащими в ароматическом кольце ионогенные или объемные функциональные фрагменты. Показано влияние данного процесса на физико-химические характеристики порошков и водных суспензий фталоцианинов, которые могут быть использованы для получения композиционных металлических покрытий с твердой фазой и антифрикционными свойствами.*

**Ключевые слова:** Фталоцианины, химическое модифицирование поверхности, арилирование по Гомбергу-Бахману, электрокинетические свойства, изоэлектрическая точка, дзета-потенциал, композиционные покрытия.

## Physical–Chemical Properties of Modified Copper–Phthalocyanine and Its Aqueous Dispersions

Kirill V. Zuev,<sup>a,b@</sup> Valery P. Perevalov,<sup>a</sup> Evgeny G. Vinokurov,<sup>a</sup> Fedor N. Zhigunov,<sup>a</sup>  
and Tatiana Yu. Koldaeva<sup>a</sup>

<sup>a</sup>D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047 Moscow, Russia

<sup>b</sup>A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, 119071 Moscow, Russia

@Corresponding author E-mail: zuev.kirill@inbox.ru

*Recently, the possibility of using phthalocyanine derivatives in the preparation of metal composite coatings was studied. To do this, the soluble phthalocyanine derivatives were used, which provide creating the brilliant coatings with high microhardness. It is also possible to obtain the composite coatings with nanodispersed metal-phthalocyanines (MPc) with a view to their use as anti-friction systems. The main difficulty for creation of such coatings is the instability of aqueous suspensions with MPc particles, which are not wetted by water. There are several methods to stabilize suspensions of water-insoluble phthalocyanine depending on their applications. For the use of MPc as additives to solutions for plating the composite coatings it seems to be appropriate a chemical modification of either the individual MPc molecules, or the surface of molecule aggregates. This method provides the sustained change in the physical-chemical properties of the material. This paper presents the results of studying the method of chemical modification of copper-phthalocyanine (CuPc) particle's surface by reaction with benzenediazonium salts containing ionic or bulky functional fragments in the aromatic ring. For this, there were synthesized the modifiers with hydroxyl functional fragments: 4-((2-(bis(2-hydroxyethyl)amino)ethoxycarbonyl)benzenediazonium chloride and 4-(bis(2-hydroxyethyl) carbamoyl)benzenediazonium chloride. These compounds were prepared by reacting the 4-nitrobenzoyl chloride with di- and triethanolamines followed by reduction of the nitro-group to the diazotizable amino-group. In addition, the 4-benzenediazonium-carboxylate and the 4-benzenediazonium-sulfonate were used as modifiers. The process of modification involves three steps: 1) catalyzed by acetate-ion formation of aryl radicals from benzenediazonium salts; 2) mechanical activation of the surface by forming a large number of nanoparticles CuPc with excess of surface energy; this process was realized in ball mill; 3) arylation of the aromatic fragments of CuPc followed by fixing the new functional groups on the particle's surface of phthalocyanine (Gomberg-Bachmann reaction in heterophase*

conditions). Due to the analysis of the electronic light absorption spectra of modified CuPc aqueous suspensions it was defined optimal amount of modifier - about 3 % by weight of the material being processed. Analysis of surface area MPC particles (by BET adsorption method) and TEM results show that the modification process does not substantially affect the characteristics of powdery CuPc. By results of dynamic light scattering (DLS-method) it was shown that the average size of the modified CuPc aggregates in aqueous dispersions reduces from ~500 nm to ~250 nm. This provided the significant increase of colloidal stability and color intensity of MPC aqueous suspensions. At the same time, for modified CuPc does not appear water solubility. There was a significant change in the electrokinetic ( $\zeta$ -) potential aqueous suspensions of modified CuPc. For anionic sulfophenyl- and carboxyphenyl- groups the largest absolute value of the  $\zeta$ -potential was observed at the  $\text{pH} > 7$ . The value of  $\zeta$ -potential provides the stability for the modified CuPc aqueous dispersions ( $|\zeta| > 30 \text{ mV}$ ). Non-ionic hydroxyl fragments don't have a significant importance on the value of the  $\zeta$ -potential and can't provide electrostatic stabilization of CuPc aqueous dispersions. However, these fragments are capable of forming hydrogen bonds with the molecules of the medium, and their three-dimensional structure making steric factor stability of CuPc suspensions. The position of the isoelectric point ( $\text{pH}$  at  $\zeta=0$ ) for the initial and modified CuPc aqueous suspensions is changing in accordance to ability of surface functional groups to ionization. Aqueous dispersions of CuPc, stabilized by using described method, can be used as a basis for the deposition of composite metallic coatings with anti-friction properties.

**Keywords:** Phthalocyanines, chemical modification of surface, Gomberg-Bachmann arylation, electrokinetic effects, isoelectric point, zeta potential, composite coatings.

## Введение

В последнее время изучаются две возможности применения производных фталоцианина при получении металлических композиционных покрытий (КП). Расстворимый безметалльный тетрасульфофталоцианин при содержании 5–50 мг/л в растворах для электроосаждения Ni, Ni-Co и Ni-Fe обеспечивает получение блестящих покрытий с повышенной микротвердостью.<sup>[1,2]</sup> Также показана возможность получения КП с включением нанодисперсных фталоцианинатов металлов (МРС) с целью их использования в качестве антифрикционных систем.<sup>[3]</sup> Главным препятствием для создания таких КП является неустойчивость водных суспензий МРС, частицы которых не смачиваются водой.

Согласно одной из моделей<sup>[4]</sup> получения подобных КП значительная роль в процессе стабилизации электролита отводится электрокинетическому потенциалу, заряду и адсорбционной способности дисперсных частиц. Имеются данные<sup>[5]</sup> по коллоидным свойствам 4-сульфофенилфталоцианината меди в водном растворе  $\text{NaNO}_3$  при  $\text{pH}$  6,9. Электрокинетический потенциал такой дисперсии в зависимости от концентрации электролита составлял  $-42 \div -32 \text{ мВ}$ , а средний диаметр агломератов частиц, определенный методом DLS, был равен  $90 \div 100 \text{ нм}$ . В ряде работ также описаны явления ассоциации водорастворимых фталоцианинов в зависимости от эффекта сольватации<sup>[6]</sup> и ионной силы раствора.<sup>[7]</sup> Имеются сведения<sup>[8]</sup> по коллоидным свойствам водных суспензий структурных аналогов фталоцианина.

Ряд работ<sup>[9-12]</sup> посвящен исследованию электрокинетических свойств фталоцианинатов металлов в неводных средах.

Систематические исследования по определению физико-химических свойств водных суспензий нерастворимых МРС в литературе отсутствуют.

Существует несколько способов стабилизации суспензий водонерастворимых фталоцианинов в зависимости от области их использования. Для применения их как добавок к растворам при нанесении КП целесоо-

бразным представляется химическое модифицирование либо индивидуальных молекул МРС, либо поверхности их агрегатов, за счёт чего достигается устойчивое изменение физико-химических свойств материала.

Большинство химически модифицированных фталоцианинов получено на основе замещенных фталогенов в результате целенаправленных и зачастую трудоемких синтезов.<sup>[13-21]</sup> При этом достигается модифицирование каждой молекулы МРС необходимым числом функциональных фрагментов. Поверхность частиц МРС также может быть модифицирована посредством гетерофазных реакций с органическими молекулами.<sup>[22-24]</sup> Например, реакцией арилирования солями бензолдиазония удается закрепить на поверхности частиц МРС разнообразные функциональные группы. В частности, сульфопенильные и карбоксипенильные группы используют для получения модифицированных материалов с отличной коллоидной стабильностью и низким поверхностным натяжением в водных средах.<sup>[25-27]</sup> В связи с этим представляется целесообразным изучение влияния строения вводимых функциональных групп на физико-химические свойства МРС и стабильность их суспензий.

## Экспериментальная часть

Модифицированию подвергался фталоцианинат меди (CuPc) устойчивой  $\beta$ -модификации (Р.В.15:3) производства ПАО «Пигмент» (г. Тамбов).

В качестве модификаторов поверхности использовались замещенные соли бензолдиазония (Рисунок 1), полученные на основе 4-аминобензойной, сульфаниловой и 4-нитробензойной кислот.

**4-Бензолдиазония карбоксилат  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$  (I).** В охлажденный до  $0^\circ\text{C}$  раствор 0,22 г (1,63 ммоль) 4-аминобензойной кислоты и 1,17 г (11,26 ммоль)  $\text{HCl}$  (конц.) в 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$  прикапывают раствор 0,17 г (2,44 ммоль)  $\text{NaNO}_2$  в 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , выдерживают массу 0,5 ч, после чего нейтрализуют избыток диазотирующего агента с помощью  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ .

**4-Бензолдиазония сульфонат  $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{N}_2$  (II).** В охлажденный до  $0^\circ\text{C}$  раствор 0,24 г (1,36 ммоль) сульфаниловой кислоты

и 1,17 г (11,26 ммоль) HCl (конц.) в 10 мл H<sub>2</sub>O прикапывают 0,14 г (2,04 ммоль) NaNO<sub>2</sub> в 10 мл H<sub>2</sub>O, выдерживают массу 0,5 ч, после чего нейтрализуют избыток диазотирующего агента с помощью NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H.

Модификаторы на основе 4-нитробензойной кислоты, содержащие гидроксиэтильные фрагменты, синтезировали по схеме, представленной на Рисунке 1.

**Хлорангидрид 4-нитробензойной кислоты C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>NCl.** Смесь 3,00 г (18,00 ммоль) 4-нитробензойной кислоты, 4,90 г (41,30 ммоль) SOCl<sub>2</sub> и 0,50 мл ДМФА перемешивают при кипении в течение 2 ч. Затем отгоняют избыток SOCl<sub>2</sub> при пониженном давлении, остаток перекристаллизовывают из н-гексана. Получают 3,27 г (98 %) продукта в виде светло-желтых кристаллов с т. пл. 75–77 °С (лит.<sup>[28]</sup> т. пл. 75 °С).

**Хлорид 4-((2-(бис(2-гидроксиэтил)амино)этоксикарбонил)фенил)диазония C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl (III).** В охлажденный до 5 °С раствор 10,71 г (71,90 ммоль) триэтанолamina в 200 мл ТГФ в течение 1 ч при перемешивании прикапывают раствор 3,27 г (17,60 ммоль) хлорангидрида 4-нитробензойной кислоты в 100 мл ТГФ, поддерживая температуру не выше 10 °С. Далее реакционную массу фильтруют от гидрохлорида триэтанолamina (3,05 г), фильтрат упаривают при пониженном давлении. К остатку добавляют 1,34 г (24,94 ммоль) NH<sub>4</sub>Cl, 50 мл H<sub>2</sub>O, 5,34 г (82,16 ммоль) Zn (пыль) и при перемешивании прикапывают HCl (конц.) до pH~3. Массу перемешивают при 50 °С в течение 2 ч, поддерживая pH~3 ÷ 4 добавлением HCl, нейтрализуют добавлением Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и отфильтровывают осадок. Продукт восстановления из фильтрата экстрагируют этилацетатом (3×15 мл). Экстракт упаривают при пониженном давлении, получая 0,80 г (89 %) амина в виде желтого масла. Вычислено, %: C 58.19, H 7.51, N 10.44. Найдено, %: C 58.23, H 7.48, N 10.50. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ м.д.: 7.62 (д, J=8.8 Гц, 2H; HAr), 6.55 (д, J=8.6 Гц, 2H; HAr), 5.95 (с, 2H, NH<sub>2</sub>), 4.19 (т, J=5.9 Гц, 2H; CH<sub>2</sub>OC(O)Ar), 3.43 (т, J=6.3 Гц, 4H; CH<sub>2</sub>OH), 2.83 (т, J=6.0 Гц, 2H; CH<sub>2</sub>N), 2.62 (т, J=6.2 Гц, 4H; CH<sub>2</sub>NR). Масс-спектр m/z (I, %): 237 [M-CH<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup> (14), 164 [H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COO<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup> (25), 120 [H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO]<sup>+</sup> (100), 45 [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH]<sup>+</sup> (56). 0,30 г (1,12 ммоль) полученного амина растворяют в 5 мл этилового спирта и диазотируют аналогично методике получения I-III.

**Хлорид 4-((бис(2-гидроксиэтил)карбамоил) фенил)диазония C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Cl (IV).** В охлажденный до 5 °С раствор 5,66 г (53,90 ммоль) диэтанолamina в 200 мл ацетона в течение 1 ч прикапывают при перемешивании раствор 5,00 г (26,90 ммоль) хлорангидрида 4-нитробензойной кислоты в 50 мл ацетона, поддерживая температуру не выше 10 °С. Далее реакционную массу фильтруют от гидрохлорида диэтанолamina, фильтрат упаривают при пониженном давлении, к остатку добавляют H<sub>2</sub>O, выпавший осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают при пониженном давлении. К остатку добавляют 1,00 г (18,69 ммоль) NH<sub>4</sub>Cl, 65 мл H<sub>2</sub>O, 5,00 г (78,43 ммоль) Zn (пыль) и при перемешивании прикапывают HCl (конц.) до pH~3. Массу перемешивают при 50 °С в течение 2 ч, поддерживая pH~3 ÷ 4 добавлением HCl, нейтрализуют добавлением Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и отфильтровывают осадок. Водный раствор упаривают при пониженном давлении, к остатку добавляют ацетон, отфильтровывают выпавший осадок, фильтрат упаривают при пониженном давлении, получая 3,17 г (90 %) амина в виде масла. Вычислено, %: C 58.91, H 7.19, N 12.49. Найдено, %: C 58.86, H 7.25, N 12.40. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ м.д.: 7.14 (д, J=8.1 Гц, 2H, HAr), 6.54 (д, J=8.2 Гц, 2H, HAr), 5.37 (с, 2H, NH<sub>2</sub>), 3.54 (т, J=6.1 Гц, 4H, CH<sub>2</sub>OH), 3.44 (т, J=6.2 Гц, 4H, CH<sub>2</sub>N). Масс-спектр m/z (I, %): 224 [M]<sup>+</sup> (2.5), 193 [M-CH<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup> (5), 180 [H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CONC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH]<sup>+</sup> (4), 120 [H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO]<sup>+</sup> (100). 0,30 г (1,34 ммоль) полученного амина растворяют в 5 мл этилового спирта и диазотируют аналогично методике получения I-III.

Для соединений III-IV спектры ЯМР <sup>1</sup>H были зарегистрированы в ДМСО-d<sub>6</sub> на приборе Bruker Avance TM-300 с рабочей частотой 300 МГц. В качестве стандарта использовались сигналы остаточных протонов растворителя (2,5 м.д.). Масс-спектры получены на приборе LKB-2000 с системой прямого ввода образца и энергией ионизирующих электронов 70 эВ.

**Общая методика модифицирования CuPc с помощью солей бензолдиазония I-IV.** В стакан бисерной мельницы вносят 10,00 г CuPc, 0,85 г (8,85 ммоль) CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, 130,00 мл H<sub>2</sub>O и ~215,00 г (140,00 см<sup>3</sup>) мелющих стеклянных шаров диаметром ~3 мм. Перемешивают суспензию со скоростью 150–200 мин<sup>-1</sup> не менее 15 мин, после чего к суспензии CuPc при 20–25 °С и перемешивании прикапывают раствор соли бензолдиазония I-IV. Поднимают температуру до 75 °С и поддерживают ее 2 ч.

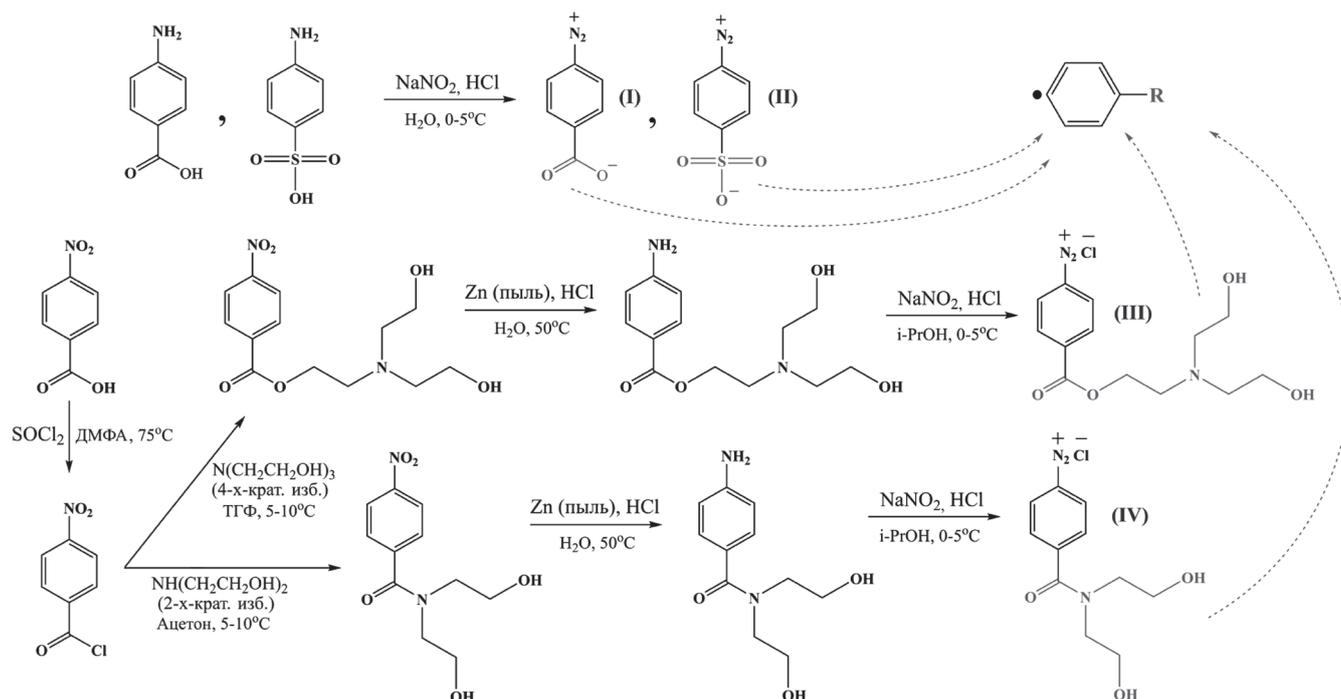


Рисунок 1. Схема синтеза модификаторов поверхности частиц фталоцианината меди.

Вспенивание реакционной массы устраняют изопропиловым спиртом. После охлаждения фильтруют суспензию под вакуумом, промывают пасту CuPc водой и экстрагируют примеси ацетоном в аппарате Сокслета. Очищенный модифицированный CuPc сушат до постоянной массы, получая продукт с выходом 90–95 %.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) суспензий CuPc были получены на приборе Shimadzu UV-1800.

Размер и форма частиц в образцах порошков CuPc исследовались на приборе JEOL JEM-1011 с ускоряющим напряжением 40–100 кВ, при увеличении от  $1 \cdot 10^2$  до  $6 \cdot 10^5$ . При подготовке пробы для ПЭМ образец CuPc из водной суспензии распылялся при УЗ-воздействии на медную сетку, напыленную углеродом.

Исследование характеристик поверхности порошков CuPc проводилось на приборе Micromeritics ASAP 2020 методом адсорбции азота при  $-196$  °С с последующей автоматической обработкой результатов по уравнению БЭТ.

Средний размер агрегатов частиц в суспензиях CuPc определялся методом динамического светорассеивания (DLS). Образцы порошков для анализа диспергировались в бидистиллированной воде в количестве 0,01 мас. %.

Определение электрокинетического потенциала проводилось для 0,1 мас. % суспензий CuPc в 0,1 М растворе NaCl после предварительной ультразвуковой обработки. Измерения проводились методом электрофореза при 25 °С на приборе Malvern Zetasizer NanoSeries-ZS с использованием программного обеспечения для анализа подвижности частиц и расчета  $\zeta$ -потенциала 21CFR part 11. Подвижность частиц определялась по рассеянию лазерного луча с длиной волны 633 нм, направленного на образец под углом 173°. Для каждого образца проводилось пять измерений, в которых содержалось 12–100 циклов первичных измерений, что обеспечивало погрешность определения не более  $\pm 1$  мВ.

Определение содержания карбоксигрупп на поверхности частиц модифицированных соединением I CuPc проводилось методом кислотно-основного титрования. При этом образцы CuPc диспергировались в 0,1 Н растворе NaOH (в EtOH), а после нейтрализации карбоксигрупп отделялись от щелочного раствора центрифугированием (30 мин, 3000 об/мин). Количество свободной щелочи в фугате определялось титрованием 0,1 Н водным раствором HCl и сравнивалось с результатом титрования исходной щелочи.

## Обсуждение результатов

### Проведение химического модифицирования

Основываясь на литературных данных, описываемый процесс модифицирования поверхности частиц CuPc включает несколько стадий (Рисунок 2):

1) катализируемое ацетат-ионом образование из солей бензолдиазония арильных радикалов по известному механизму;<sup>[29]</sup>

2) механическая активация поверхности за счет образования большого количества наночастиц CuPc с избытком поверхностной энергии, проходящая в условиях жесткого диспергирования материала в бисерной мельнице;

3) арилирование находящихся на поверхности частиц CuPc ароматических фрагментов с закреплением новых функциональных групп.

Ввиду того, что процесс модифицирования происходит в гетерофазе и в условиях нестехиометрического

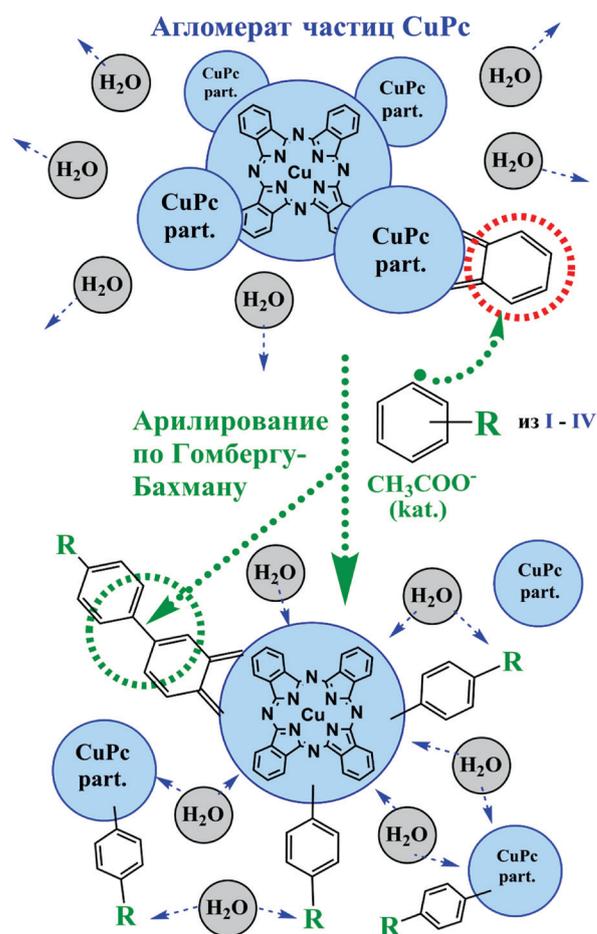


Рисунок 2. Схема модифицирования частиц CuPc.

соотношения CuPc-модификатор, функционализация происходит по внешней поверхности агрегатов частиц, величина которой и определяет максимально возможную степень модифицирования. Экспериментально, по

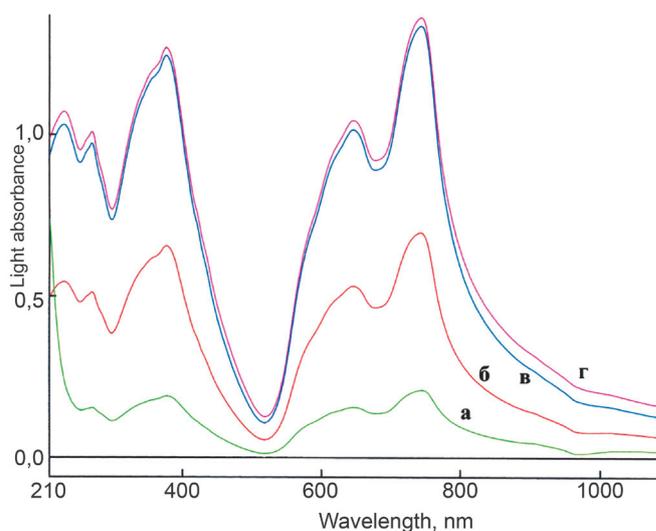


Рисунок 3. ЭСП водно-спиртовых (10:1 об.) суспензий CuPc, обработанного разным количеством карбоксилсодержащего модификатора I: а) 0 мас. %; б) 0,5 мас. %; в) 1,5 мас. %; г) 2,5 мас. %.

анализу ЭСП суспензий CuPc, обработанных разным количеством модификатора (Рисунок 3), установлено, что при введении в реакцию модификатора свыше 3 % от массы CuPc, свойства получаемых материалов изменяются незначительно. Данный вывод подтверждается также результатами кислотно-основного титриметрического определения содержания -COOH-групп в CuPc: при введении модификатора в количестве свыше 2–3 мас. % число определяемых карбоксильных групп практически не меняется и составляет около  $5,5 \cdot 10^{-5}$  моль(-COOH-групп)/г (CuPc).

#### Анализ физико-химических свойств

Учитывая минимальный вклад вводимого модификатора в изменение общего химического состава и кристаллической структуры порошка CuPc, отследить эффект модифицирования прямыми методами физико-химического анализа (ЯМР, РСА, ИК) не представляется возможным.

Описываемый процесс модифицирования, по видимому, не оказывает влияния на характеристики CuPc в порошкообразном виде, о чём свидетельствуют снимки ПЭМ (Рисунок 4) и результаты определения величины удельной поверхности методом адсорбции по БЭТ (Таблица 1).

**Таблица 1.** Удельная поверхность порошков CuPc, определенная методом адсорбции N<sub>2</sub> по БЭТ.

№ п/п	Модификатор	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г	C
1	–	57,332	40,601
2	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> H	57,776	65,079
3	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -COOH	44,754	50,814
4	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CON(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>2</sub>	40,800	56,918

Константа C в уравнении БЭТ определяется соотношением скоростей мономолекулярной и полимолекулярной адсорбции, характеризую природу и пористость адсорбента. Таким образом различия в значениях кон-

станты C модифицированных CuPc указывают на изменение химической природы поверхности обработанных частиц.

При анализе свойств водных суспензий CuPc также можно увидеть значительные различия в поведении необработанного и модифицированных материалов. Так, метод DLS, позволяющий оценить средний размер агрегатов частиц в суспензиях, показал, что для модифицированных CuPc этот параметр почти вдвое меньше (Таблица 2).

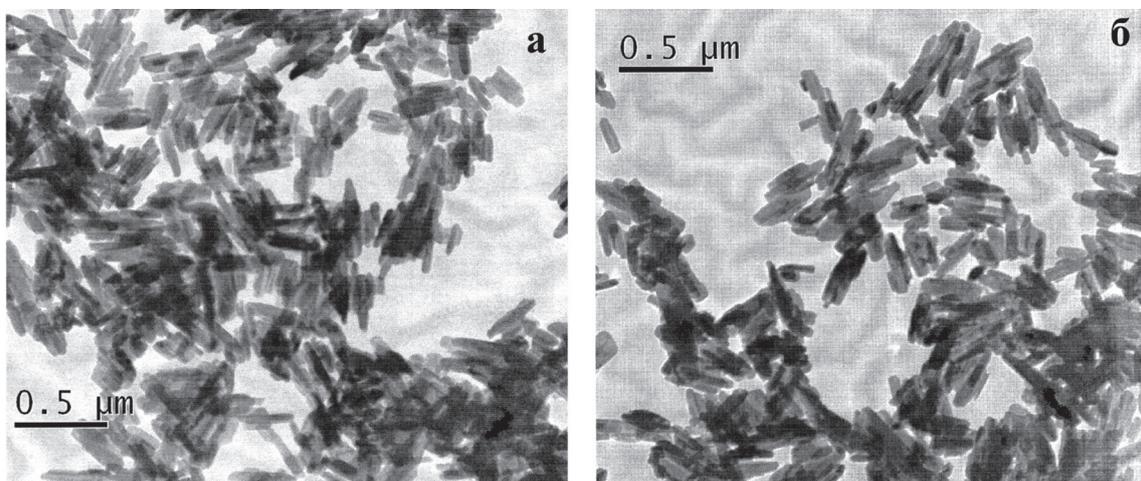
**Таблица 2.** Средний наиболее вероятный размер (эквивалентный диаметр) агрегатов частиц суспензий CuPc, определенный методом DLS.

№ п/п	Модификатор	d <sub>с</sub> , нм
1	–	500±130
2	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> H	240±80
3	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -COOH	290±90
4	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>2</sub>	270±90
5	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CON(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>2</sub>	260±80

Уменьшение размера агрегатов, а также наличие на поверхности модифицированных частиц ионизируемых (-COOH, -SO<sub>3</sub>H) или неионизируемых гидрофильных (-OH) групп приводит к значительному повышению седиментационной устойчивости водных дисперсий CuPc (Рисунок 5). Принципиально важно, что при этом не происходит растворения частиц CuPc, что подтверждает возможность полного разделения таких дисперсий центрифугированием (20 мин – для исходного CuPc, 2–3 ч – для модифицированных).

На увеличение агрегационной стабильности указывает также значительное изменение величины электрокинетического (ζ-) потенциала суспензий модифицированных CuPc (Таблица 3).

Так как химически закрепленные на поверхности частиц карбоксифенильные и сульфифенильные группы имеют анионный характер, то наибольшее абсолютное значение ζ-потенциала в данном случае ожидаемо на-



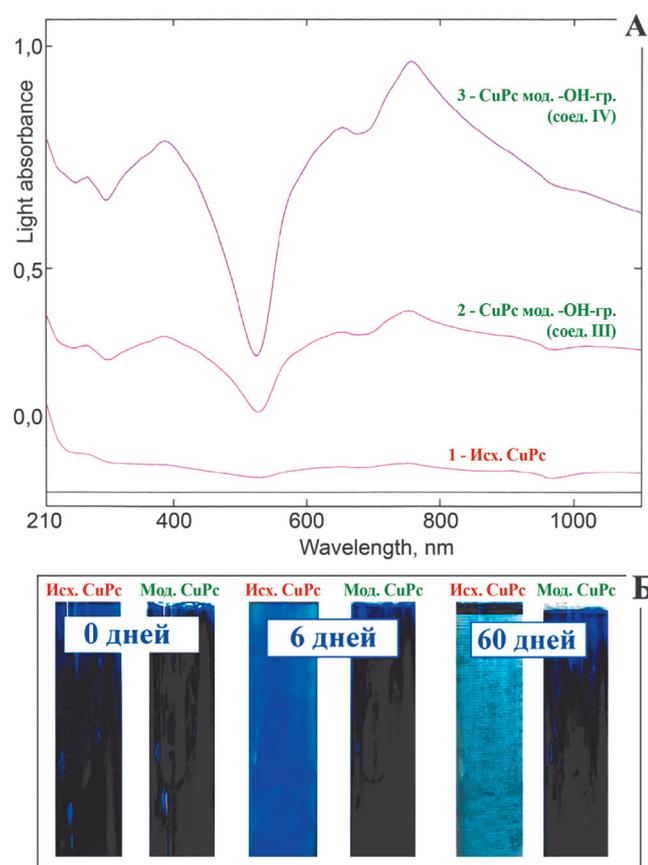
**Рисунок 4.** Снимки ПЭМ для: а) необработанного CuPc, d=77±20 нм, l=150–400 нм; б) для модифицированного CuPc, d=79±20 нм, l=130–400 нм.

**Таблица 3.** Электрокинетические свойства суспензий CuPc, измеренные при различных pH.

№ п/п	Модификатор	ζ, мВ при pH:			pH (ζ=0)
		2,1	6,0	8,0	
1	не модифицированный	+11	-19	-24	5,0
2	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>2</sub>	+23	-15	-26	5,2
3	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CON(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>2</sub>	+12	-14	-23	5,0
4	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -COOH	+9	-38	-40	2,8
5	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> H (0,5 %)*	-8	-25	-35	0,0
6	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> H (3,0 %)**	-34	-37	-40	-

\* в реакцию вводилось 0,5% модификатора от массы CuPc;

\*\* в реакцию вводилось 3,0% модификатора от массы CuPc; в остальных случаях вводилось 3,0 мас. % модификатора.

**Рисунок 5.** А) ЭСП водных суспензий CuPc, 1 – необработанного, 2, 3 – модифицированных гидроксилсодержащими фрагментами (соединениями III и IV соответственно); Б) динамика седиментации водно-спиртовых (40:1 об.) суспензий CuPc – необработанного и модифицированного карбоксилсодержащими фрагментами (соединением I).

блюдается в области  $pH > 7$  и соответствует по величине характеристике устойчивых коллоидов ( $|\zeta|$  более 30 мВ). При этом группы  $-C_6H_4SO_3H$  имеют более «кислую» природу, поэтому наблюдается сильный сдвиг в отрица-

тельную область ζ-потенциалов в сравнение со значениями, определенными для CuPc с группами  $-C_6H_4COOH$ .

Неионогенные гидроксилсодержащие фрагменты не оказывают существенного влияния на величину ζ-потенциала и, скорее всего, не могут обеспечить электростатическую стабилизацию водных дисперсий CuPc. Это подтверждают значения ζ, практически равные для образцов не модифицированного и гидроксилсодержащих CuPc. Сдвиг в более положительную сторону ζ-потенциала, наблюдаемый для CuPc с группами  $-C_6H_4COO-C_2H_4-N(C_2H_4OH)_2$  при  $pH \sim 2,1$  объясняется, по-видимому, наличием основного атома азота, способного к протонированию в кислой среде. Тем не менее, подобные фрагменты способны к образованию водородных связей с молекулами среды или иных компонентов, а их объемная структура может вносить стерический фактор устойчивости суспензий (Рисунок 5).

Положение изоэлектрической точки (pH при ζ=0, Таблица 3) для водных суспензий исходного и модифицированных CuPc изменяется симбатно способности к ионизации закрепленных на поверхности функциональных групп.

## Выводы

Процесс химического модифицирования, основанный на гетерофазной реакции замещенных солей бензолдиазония и поверхностью частиц MPc, существенно изменяет физико-химические свойства материала.

За счет закрепления на поверхности частиц ионогенных и/или объемных функциональных фрагментов удастся облегчить введение CuPc в водные среды, значительно повысить устойчивость таких дисперсий к агрегации и седиментации, а также контролируемо изменить их электрокинетические свойства.

Стабилизированные применением описанного подхода водные дисперсии CuPc могут быть использованы в качестве основы для систем осаждения композиционных металлических покрытий с антифрикционными свойствами.

**Благодарность.** Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №15-13-00126) и Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения базовой части государственного задания. Анализ удельной поверхности порошков выполнен на базе Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

## References

### Список литературы

1. Golubchikov O.A., Larionov A.V., Majzlish V.E., Balmasov A.V. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **2014**, 57(10), 60–62 (in Russ.).
2. Golubchikov O.A., Larionov A.V., Balmasov A.V., Semeikin A.S. *Macroheterocycles* **2014**, 7, 225–232 (in Russ.).

3. Sayfullin R.S., Akulova L.N., Ivanov A.F., Kudryashov A.T., Ahmetova G.H. *Author's certificate USSR № 331120, 1972* (in Russ.) [Сайфуллин Р.С., Акулова Л.Н., Иванов А.Ф., Кудряшов А.Т., Ахметова Г.Х. *Авторское свидетельство СССР № 331120, 1972*].
4. Vinokurov E.G., Arsenkin A.M., Grigorovich K.V., Bondar V.V. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, **2006**, 42(2), 204–207.
5. Dong J., Corti D.S., Franses E.I. *Langmuir* **2010**, 26, 6995–7006.
6. Voronina A.A., Filippova A.A., Znoiko S.A., Vashurin A.S., Maizlish V.E. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2015**, 60(11), 1407–1414.
7. Lebedeva N.Sh. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2004**, 53(2), 2674–2683.
8. Rodionova E.Yu. *The Colloidal Properties of Aqueous Dispersions of Hemoglobin, Bilirubin, and Chlorophyll*. PhD Diss., St. Petersburg, **2014**. 229 p. (in Russ.) [Родионова Е.Ю. *Коллоидные свойства водных дисперсий гемоглобина, хлорофилла и билирубина*. Дисс. к.х.н. Санкт-Петербург, **2014**. 229 с.].
9. Jenkins P., Basu S., Keir R.I., Ralston J., Thomas J.C., Wolfenbittel B.M.A. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 211, 252–263.
10. Ou Z., Zhan R., Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Kadish K.M. *Macroheterocycles* **2011**, 4, 164–170.
11. Kadish K.M., Caemelbecke E. *J. Solid State Electrochem.* **2003**, 7, 254–258.
12. L'Her M., Pondaven A. Phthalocyanines: Spectroscopic and Electrochemical Characterization. In: *The Porphyrin Handbook* (Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R., Eds.) San Diego: Academic Press, **2003**. p. 117–171.
13. Shaposhnikov G.P., Kulinich V.P., Maizlish V.E. *Modified Phthalocyanine and Their Structural Analogs* (Koifman O.I., Ed.) Moscow: Krasand, **2012**. 480 p. (in Russ.) [Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. *Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги* (Койфман О.И., ред.) М.: Красанд, **2012**. 480 с.].
14. Baulin V.E., Ovsjannikova E.V., Kalashnikova I.P., Girina G.P., Andreev V.N., Alpatova N.M., Tsivadze A.Yu. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* **2013**, 49(1), 7–34 (in Russ.).
15. Lutsenko O.G., Shaposhnikov G.P., Kulinich V.P., Lyubimtsev A.V. *Russ. J. Gen. Chem.* **2004**, 74, 446–450.
16. Kulinich V.P., Shaposhnikov G.P., Badaukaite R.A. *Macroheterocycles* **2010**, 3, 23–29.
17. Shaposhnikov G.P., Maizlish V.E., Kulinich V.P. *Russ. J. Gen. Chem.* **2005**, 75, 1480–1488.
18. Finikova O.S., Cheprakov A.V., Beletskaya I.P., Carroll P.J., Vinogradov S.A. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 522–535.
19. Znoiko S.A., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Abramov I.G. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **2012**, 55(12), 13–25 (in Russ.).
20. Stryapan M.G., Efimova S.V., Koifman O.I., Islyaikin M.K. *Macroheterocycles* **2010**, 3, 38–40.
21. Korzhenevsky A.B., Efimova S.V., Koifman O.I. *Macroheterocycles* **2009**, 2, 103–113 (in Russ.).
22. Reipen T., Plueg C., Weber J. Pigment concentrates based on diketopyrrolo-pyrroles. Patent of WIPO № 2007045311, **2007**.
23. Bagai S., Topham A. Phthalocyanine pigment compositions. Patent of Germany № 2017040, **1970**.
24. Baebler F. Pigment particle growth and/or crystal phase directors. Patent of USA № 6264733, **2001**.
25. Belmont J.A., Johnson J.E., Adams C.E. Ink jet ink formulations containing carbon black products. Patent of USA № 5571311, **1996**.
26. Shakhnovich A.I. *Eur. Coatings J.* **2006**, 6, 28–35.
27. Zuev K.V., Smrček V.A., Fedoseeva M.S., Koldaeva T.Yu., Perevalov V.P. *Khimicheskaya Promyshlennost' Segodnya* **2015**, 8, 24–30 (in Russ.).
28. Bradley J.-C., Lang A., Williams A. *Jean-Claude Bradley Double Plus Good (Highly Curated and Validated) Melting Point Dataset (web-source)*, **2014**.
29. Cepanec I. *Synthesis of Biaryls*. Netherlands: Elsevier Ltd, **2004**. 365 p.

Received 18.02.2016

Accepted 07.09.2016