

Анализ содержания карбоксильных групп на поверхности химически модифицированного фталоцианината меди

К. В. Зуев,^{a,b@} И. В. Тимшина,^a М. П. Аринина,^b С. О. Ильин,^b Т. Ю. Колдаева,^a Е. Г. Винокуров,^{a,c} В. П. Перевалов^a

^aРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Российская Федерация

^bИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991 Москва, Российская Федерация

^cИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Российская Федерация

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

В работе представлены результаты анализа образцов фталоцианината меди (CuPc), химически модифицированных по поверхности частиц за счет обработки 4-бензолдiazония карбоксилатом. Показано влияние исходного соотношения реагентов на содержание закрепленных функциональных (-COOH) групп в продукте, определенных методом титриметрии и с помощью ИК-спектроскопии. Водные дисперсии карбоксилированных CuPcs проанализированы методом динамического светорассеяния: установлено увеличение абсолютного значения электрокинетического потенциала и снижение размера ассоциатов частиц при увеличении доли вводимого модифицирующего агента.

Ключевые слова: Фталоцианин, химическое модифицирование поверхности, арилирование по Гомбергу-Бахману, электрокинетический потенциал, привитые на поверхность группы.

Analysis of the Content of Carboxyl Groups on the Surface of Chemically Modified Copper Phthalocyanine

Kirill V. Zuev,^{a,b@} Irina V. Timshina,^a Marianna P. Arinina,^b Sergey O. Ilyin,^b Tatiana Yu. Koldaeva,^a Evgeny G. Vinokurov,^{a,c} and Valery P. Perevalov^a

^aD.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047 Moscow, Russia

^bA.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, 119991 Moscow, Russia

^cA.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS, 119071 Moscow, Russia

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

The analysis of chemically modified copper phthalocyanines (CuPc) by a diazonium treatment is presented. Various amounts (from 0.5 to 100 wt. %) of the 4-benzenediazonium-carboxylate are used as modifier. The modification involves acetate-ion catalyzed arylation of the CuPc aromatic fragments. As a result, new functional groups are fixed on the phthalocyanine's surface (Gomberg-Bachmann reaction in heterophase conditions). The influence of the initial reactants ratio on the content of grafted functional (-C₆H₄-COOH) groups in the product is examined and quantified by titrimetry and IR spectroscopy. The content of carboxyl groups in the product varies from 0.03 to 0.20 mol(-COOH)/mol(CuPc). The IR spectrum of carboxylated CuPc shows a band with medium intensity in the region of 1720–1690 cm⁻¹, which corresponds to the Ar-COOH fragment. Dynamic light scattering of aqueous dispersions of carboxylated CuPcs indicates that the increase in diazonium treatment of the surface leads to the increase of the absolute value of zeta potential (from 25 to 44 mV) and the associates size reduction (from 2950 to 270 nm). It also provides the significant increase in colloidal stability of CuPc aqueous suspensions. The obtained data on the assay amount of grafted carboxyl groups, zeta potential and particle's aggregates size of CuPc demonstrate that the modified product properties are stabilized when using the 1:0.3 molar ratio of initial pigment/aryldiazonium salt (initial amount of modifier is 10 % by weight of CuPc).

Keywords: Phthalocyanine, chemical modification of surface, Gomberg-Bachmann arylation, electrokinetic (zeta) potential, surface grafting.

Введение

Разнообразные области применения фталоцианинов^[1-3] определили необходимость разработки методов их модифицирования путем введения в основную структуру молекулы или на поверхность кристаллических агрегатов различных функциональных фрагментов.^[4-7] Одним из них является функционализация нерастворимых фталоцианинов (Pcs) за счет реакции с солями арилдиазония.^[8] При этом происходит взаимодействие образующихся в реакционной массе арильных радикалов с ароматическими фрагментами молекул фталоцианина, находящихся вблизи поверхности частиц, образованных его агломерированными кристаллитами. Ранее^[9-10] авторами была показана эффективность диазониевой обработки частиц фталоцианината меди (CuPc) для существенного увеличения гидрофильности их поверхности и их стабильности в водных средах. При этом не достигалось полного разрушения агрегатов CuPc и появления водорастворимости, что важно для ряда областей применения фталоцианинов (например, в качестве пигментов). Тем не менее, остается проблемой затрудненность анализа получаемых продуктов, в частности, привитых функциональных фрагментов, так как вклад последних в изменение общего химического состава и структуры образца минимален. В данной работе предложен титриметрический подход к анализу карбоксильных групп (в составе карбоксифенильных фрагментов), химически закрепленных на поверхности частиц CuPc. Данный подход позволяет оценить эффективность протекания процесса модифицирования поверхности в различных условиях путём сравнительного анализа получаемых продуктов.

Агрегат частиц CuPc с закрепленными на их поверхности карбоксифенильными фрагментами ($-C_6H_4-COOH$) можно считать слабой кислотой. Поэтому для определения данных функциональных групп возможно применение методов кислотных катализаторов. В таких случаях содержание кислых групп в образце обычно определяется количеством основания, вступающим с ними во взаимодействие. Такой анализ может быть проведен различными способами,^[11] из которых наиболее приемлемым для данного случая является титрование аминами. Данный метод впервые был описан в работе^[12] и состоял в титровании поверхностных кислых групп твердого вещества, суспендированного в бензоле, *n*-бутиламином в присутствии индикатора *n*-диметиламиноазобензола. Сорбированный кислотными центрами индикатор окрашивал систему в красный цвет, а титрование проводилось до исчезновения окраски. В данной работе метод аминного титрования был скорректирован с учетом особенностей исследуемых образцов, в частности – их интенсивной окраски: образцы суспендированных в *o*-ксилоле CuPc обрабатывались избыточным количеством ароматического амина и подвергались центрифугированию, после чего анализировались прозрачные бесцветные фугаты.

Также было проведено исследование распределения по размерам частиц модифицированных фталоцианинов и их электрокинетического потенциала в водных

дисперсиях методом динамического светорассеяния (DLS); образцы были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии.

Экспериментальная часть

Модифицированию подвергался фталоцианинат меди устойчивой β -модификации (P.B.15:3) производства ПАО «Пигмент» (г. Тамбов). Все реагенты и растворители имели класс чистоты х.ч.

Модифицирование частиц CuPc за счет химического взаимодействия с 4-бензолдиазония карбоксилатом проводилось в условиях реакции арилирования по Гомбергу-Бахману при различной доле (*w*, в мас. %) загружаемого в реактор модифицирующего агента.

Общий метод получения 4-бензолдиазония карбоксилата, $C_6H_4O_2N_2$. В охлажденный до 0–5 °С раствор 4-аминобензойной кислоты (*n* моль) и конц. HCl (3*n* моль) в H₂O по каплям добавляют раствор NaNO₂ (1.2*n* моль) в H₂O, выдерживают массу 0.5 ч, после чего нейтрализуют избыток диазотирующего агента с помощью NH₂SO₃H. Количество исходных реагентов берут, рассчитывая получить от 0.5 до 100 мас. % соли диазония относительно массы обрабатываемого CuPc.

Общий метод модифицирования CuPc 4-бензолдиазония карбоксилатом. В стакан бисерной мельницы вносят 10 г CuPc, 3*n* моль CH₃COONH₄ и 140 см³ стеклянных шаров диаметром ~3 мм. Добавляют H₂O с расчетом на ее суммарное количество после внесения всех реагентов – 150 г. Перемешивают суспензию со скоростью 150–200 мин⁻¹ 15 мин при 20–25 °С, затем по каплям добавляют раствор *n* моль 4-бензолдиазония карбоксилата. Поднимают температуру до 75 °С и поддерживают ее 2 ч. 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 %.

Кислотно-основное титрование образцов CuPc. Для приготовления образцов к 2 г CuPc (с точностью до 0.0002 г) прибавляют 2 г (с точностью до 0.0002 г) 10 мас. % раствора морфолина в *o*-ксилоле и 20 мл *o*-ксилола. Суспензию перемешивают 1 ч, центрифугируют 30 мин при 3000 мин⁻¹. Аликвоту фугата (10 мл) разбавляют 10 мл смеси *o*-ксилол – уксусная кислота (4:1 об.) и титруют 0.1 Н уксуснокислым раствором HClO₄ в присутствии индикатора (основного фиолетового К) до перехода окраски из фиолетовой в желтую. Потенциометрическое титрование проводят аналогично, но без индикатора и с использованием ионোмера ЭВ-74 с рабочим стеклянным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения при 20±2 °С.

Анализ суспензий CuPc методом DLS. Для приготовления 0.0025 мас. % дисперсий CuPc, его навеску суспендировали в 0.1Н растворе KCl при механическом (10000 мин⁻¹, IKA T-25 Ultra Turrax) и ультразвуковом (20 мин, 35 кГц) воздействии. Уровень pH~11 суспензий обеспечивался добавлением 0.1 Н раствора NaOH в EtOH. Анализ проводили на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). ζ -Потенциал определяли в процессе электрофореза дисперсии в U-образной капиллярной кювете при пропускании излучения He-Ne лазера с углом детектирования 13°. Распределение по размерам частиц образцов определяли аналогично, но с углом детектирования 173°. Температура испытаний составляла 20±0.1 °С.

ИК-спектроскопия образцов, суспендированных в вазелиновом масле, проводилась на приборе Shimadzu IRAffinity-1 в диапазоне 1500–2500 см⁻¹.

Обсуждение результатов

По полученным результатам кислотно-основного титрования было рассчитано удельное содержание карбоксильных групп в образцах модифицированных CuPc по формулам (1) и (2).

$$G(-COOH) = \frac{\Delta V \cdot 10^{-3} \cdot c \cdot K \cdot M(-COOH)}{m(CuPc)}, \left[\frac{\gamma(-COOH)}{\gamma(CuPc)} \right] \quad (1)$$

$$N(-COOH) = \frac{\Delta V \cdot 10^{-3} \cdot c \cdot K \cdot M(CuPc)}{m(CuPc)}, \left[\frac{\text{моль}(-COOH)}{\text{моль}(CuPc)} \right] \quad (2)$$

где ΔV – разница объёмов титранта, израсходованных на анализ немодифицированного и карбоксилированного CuPc, мл; c и K – соответственно концентрация (в моль/л) и поправочный коэффициент раствора титранта; $M(-COOH)$ – молярная масса карбоксильной группы, г/моль; $M(CuPc)$ – молярная масса фталоцианина меди, г/моль; $m(CuPc)$ – масса анализируемого образца пигмента, г.

Результаты анализа и расчетов приведены в Таблице 1. Динамика изменения количества закрепленных функциональных групп в зависимости от соотношения модифицирующий агент/CuPc представлена на Рисунке 1.

Таблица 1. Расчетное содержание карбоксильных групп в образцах модифицированных CuPc по результатам аминного титрования.

Образец фталоцианина	N_m^{\S}	$G, \frac{\gamma(-COOH)}{\gamma(CuPc)}$	$N, \frac{\text{моль}(-COOH)}{\text{моль}(CuPc)}$
CuPc-COOH*(1.5 %)	0.0468	0.0025	0.0320
CuPc-COOH (3 %)	0.0936	0.0036	0.0462
CuPc-COOH (6 %)	0.1872	0.0073	0.0931
CuPc-COOH (10 %)	0.3120	0.0090	0.1151
CuPc-COOH (30 %)	0.9361	0.0134	0.1713
CuPc-COOH (100 %)	3.1205	0.0157	0.2010

*Для упрощения здесь и далее не указывается мостик $-C_6H_4-$ между CuPc и функциональной группой;

†Доля (w, мас. %) загружаемого в реактор модифицирующего агента от массы фталоцианина;

§Теоретическое мольное соотношение, модифицирующий агент – фталоцианин.

Согласно полученным результатам наиболее сильное изменение количества кислых групп в продукте происходит при введении в реактор менее 30 мас. % (эквивалентно с CuPc) 4-бензолдiazония карбоксилата. Введение большего количества модифицирующего агента значительного не сказывается на увеличении содержания карбоксильных групп на поверхности частиц пигмента. В работе^[10] авторов указывалось другое, значительно меньшее соотношение исходных реагентов ($N_m=0.1$; $w=3$ мас. %), соответствующее выходу содержания функциональных групп в продукте на квазистационарное значение, что, вероятно, связано с погрешностью

метода титрования щелочью, обусловленной влиянием CO_2 (из воздуха), затрудняющего индикацию точки эквивалентности.

Как правило, потенциометрическое детектирование точки эквивалентности при титровании позволяет получать более точные значения концентрации вещества по сравнению с индикаторным подходом. Поэтому для ряда образцов (немодифицированный CuPc, CuPc-COOH-3 % и CuPc-COOH-100 %) было проведено потенциометрическое определение кислотных групп в неводной среде. Среднее расхождение полученных значений с результатами индикаторного титрования составило не более 5 %.

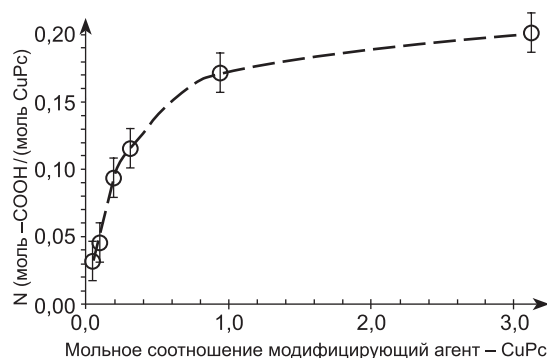


Рисунок 1. Зависимость количества закрепленных функциональных групп от мольного соотношения реагентов.

Рост количества способных к ионизации карбоксильных групп на поверхности частиц CuPc заметно изменяет электрокинетические свойства их водных дисперсий (Таблица 2). Увеличение абсолютного значения величины заряда поверхности частиц благодаря ионизации карбоксильных групп и, как следствие, рост ζ -потенциала приводит к увеличению сил электростатического отталкивания между ними и значительному снижению среднего размера агрегатов CuPc (0.1 Н водный раствор KCl, pH~11).

Таблица 2. Электрокинетический потенциал частиц CuPc и средний размер (диаметр) их агрегатов в 0.1 Н водном растворе KCl (pH~11), полученные методом DLS.

Образец фталоцианина	ζ , мВ	d , нм
CuPc (немодиф.)	–24.5	2950
CuPc-COOH*(0.5 %) [†]	–26.9	2500
CuPc-COOH (1.5 %)	–34.5	1890
CuPc-COOH (3 %)	–35.9	940
CuPc-COOH (10 %)	–42.7	270
CuPc-COOH (30 %)	–44.3	270

*Для упрощения здесь и далее не указывается мостик $-C_6H_4-$ между CuPc и функциональной группой;

†Доля (w, мас. %) загружаемого в реактор модифицирующего агента от массы фталоцианина.

Для данных систем на Рисунке 2 представлены гистограммы распределения частиц CuPc по размерам,

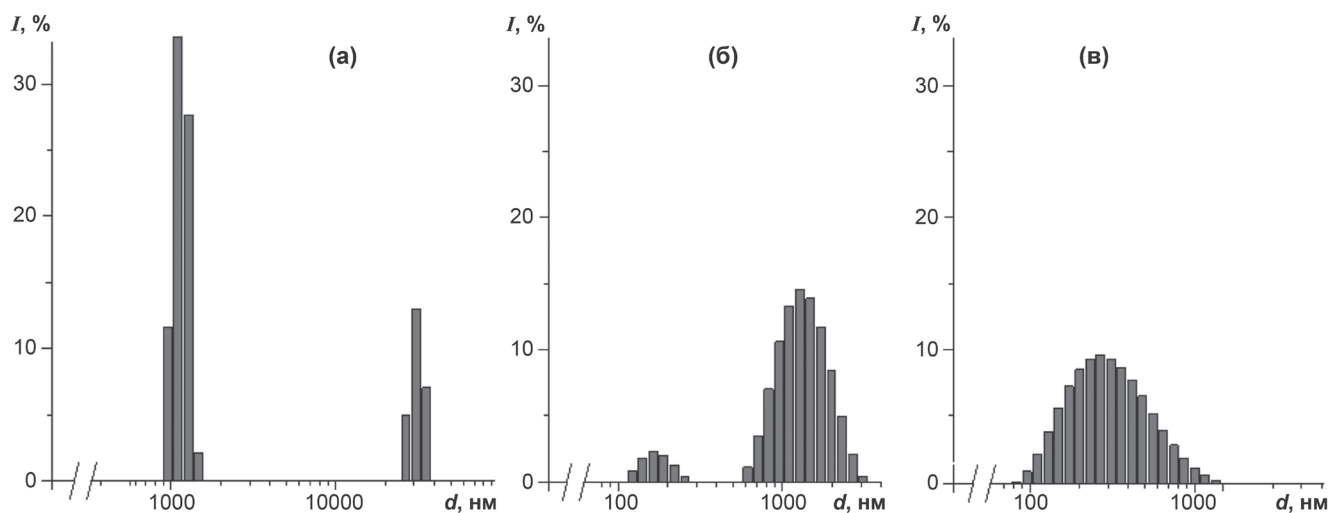


Рисунок 2. Гистограммы распределения частиц по размерам, полученные в ходе анализа методом DLS водных (0.1 Н раствор KCl, pH~11) дисперсий CuPc при различных w : а) немодиф.; б) 3 мас. %; в) 30 мас. %.

полученные анализом корреляционной функции динамики флуктуации интенсивности рассеянного света. Немодифицированный CuPc представлен агрегатами микронного размера и крупными агрегатами с размером порядка 30 мкм. Такая дисперсия являлась неустойчивой и разрушалась в ходе анализа, что вносило погрешность в результаты, полученные для данного образца и образцов CuPc, обработанных небольшими количествами модифицирующего агента (также содержащих частицы размером более 10 мкм). С увеличением количества введенного модифицирующего агента

бимодальное распределение частиц по размерам пропадает с исчезновением крупных ассоциатов, а средний размер оставшихся стабилизируется на уровне 270 нм. В образце CuPc с максимальным содержанием карбоксифенильных групп практически не наблюдалось седиментации частиц.

В ИК-спектрах (Рисунок 3), зарегистрированных для немодифицированного пигмента и CuPc, модифицированного введением трёхкратного мольного избытка соли диазония, отмечено существенное отличие в области 1720–1680 cm^{-1} , что соответствует^[13] характеристи-

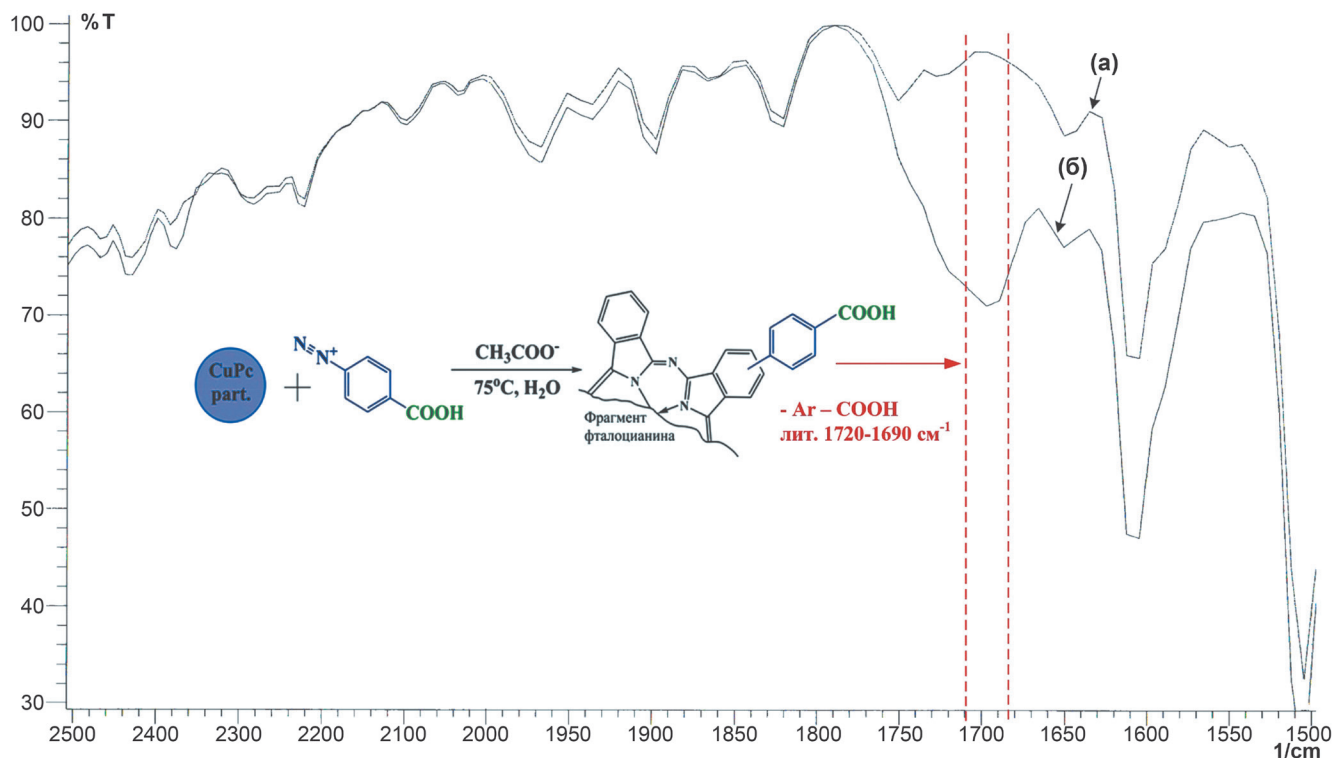


Рисунок 3. ИК-спектры для: а) немодифицированного CuPc; б) карбоксилированного CuPc ($w=100$ мас. %; $N_m=3$).

ческому поглощению функционального фрагмента Ar-COOH.

Выводы

По результатам анализа количества привитых карбоксильных групп, электрокинетического потенциала и среднего гидродинамического размера агрегатов частиц CuPc можно сказать, что качественно свойства модифицированного продукта стабилизируются при мольном соотношении исходных пигмента и соли арилдиазония 1:0.3 (при введении 10 % модифицирующего агента от массы CuPc). При этом происходит увеличение абсолютного значения ζ -потенциала и уменьшение размеров агрегатов частиц в водных дисперсиях, что повышает агрегативную и седиментационную устойчивость таких систем.

Благодарность. Исследование выполнено при поддержке гранта Российского Научного Фонда (проект № 15-13-00126) и Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения базовой части государственного задания.

References

Список литературы

1. Wöhrle D., Schnurpfeil G., Makarov S.G., Kazarin A., Suvorova O.N. *Macroheterocycles* **2012**, 5, 191–202.
2. Perevalov V.P., Vinokurov E.G., Zuev K.V., Vasilenko E.A., Tsivadze A.Y. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* **2017**, 53, 115–131 (in Russ.) [Перевалов В.П., Винокуров Е.Г., Зуев К.В., Василенко Е.А., Цивадзе А.Ю. *Физикохимия поверхности и защита материалов* **2017**, 53, 115–131].
3. Sakamoto K., Ohno-Okumura E. *Materials* **2009**, 2, 1127–1179.
4. Gorbunova Y.G., Martynov A.G., Tsivadze A.Y. Crown Substituted Phthalocyanines: from Synthesis towards Materials. In: *Handbook of Porphyrin Science* (Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R., Eds.). World Scientific Publishing, **2012**, Vol. 24, Ch. 113, p. 271–388.
5. 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.].
6. Goldshleger N.F., Baulin V.E., Tsivadze A.Y. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* **2014**, 50, 135–172 (in Russ.) [Гольдшлегер Н.Ф., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. *Физикохимия поверхности и защита материалов* **2014**, 50, 117–155].
7. Shaochai F., Changsen D., Mingjun Z., Anli T., Xia Zh. *Prog. Org. Coat.* **2012**, 73, 149–154.
8. Shakhnovich A., Belmont J. Pigments for Inkjet Applications. In: *The Chemistry of Inkjet Inks* (Magdasi S., Ed.). Singapore: World Scientific Publishing, **2010**. 106 p.
9. Zuev K.V., Smrček V.A., Fedoseeva M.S., Koldaeva T.Yu., Perevalov V.P. *Khimicheskaya Promyshlennost' Segodnya* **2015**, 8, 24–30 (in Russ.) [Зуев К.В., Смирчек В.А., Федосеева М.С., Колдаева Т.Ю., Перевалов В.П. *Химическая промышленность сегодня* **2015**, 8, 24–30].
10. Zuev K.V., Perevalov V.P., Vinokurov E.G., Zhigunov F.N., Koldaeva T.Yu. *Macroheterocycles* **2016**, 9, 250–256.
11. Tanabe K. *Solid Acids and Bases* (Topchieva K.V., Ed.). Moscow: Mir, **1973**. 183 p. (in Russ.) [Танабе К. *Твердые кислоты и основания* (Топчиева К.В., ред.). М.: Мир, **1973**. 183 с.].
12. Tamele M.W. *Discussions of the Faraday Society* **1950**, 8, 270–279.
13. Nakanishi K. *Infrared Absorption Spectroscopy: Practical* (russ. transl., Maltsev A.A., Ed.). Moscow: Mir, **1965**. 220 p. (in Russ.) [Наканиси К. *Инфракрасные спектры и строение органических соединений: практическое руководство* (Мальцев А.А., ред.). М.: Мир, **1965**. 220 с.].

Received 07.03.2017

Accepted 23.09.2017