

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP KẼM TETRASULFOPHTHALOCYANINE

Lê Thanh Minh¹, Trần Quang Đệ²,
Phan Thanh Thảo và Phan Minh Tân³

ABSTRACT

This paper presents the influences of the zinc hydrate salts on the synthetic reaction of zinc tetrasulfophthalocyanine (ZnTSPc). The highest yield of this reaction was carried out with $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ or $ZnCl_2$ salt in sulfolane solvent.

Keywords: *phthalocyanine, photocatalyst, zinc hydrate salt*

Tiêu đề: *Study on the synthesis of zinc tetrasulfophthalocyanine*

TÓM TẮT

Bài báo này trình bày nghiên cứu ảnh hưởng của các muối kẽm hydrat đến hiệu suất phản ứng tổng hợp phức kẽm tetrasulfophthalocyanine (ZnTSPc). Kết quả cho thấy hiệu suất phản ứng đạt cao nhất khi sử dụng muối $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ hoặc $ZnCl_2$ trong dung môi sulfolane.

Từ khóa: *phthalocyanine, xúc tác quang oxy hoá, muối hydrat kẽm*

1 ĐẶT VẤN ĐỀ

Phthalocyanine là một phức chất đặc trưng bởi tính bền nhiệt và bền hóa học cao [Andras'Grofcsik, 2004]. Phthalocyanine có những tính chất nổi bật như tính chất từ, khả năng chuyển đổi điện tử cao và là một chất xúc tác tốt cho phản ứng quang oxy hóa nên được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như: thuốc nhuộm, bột màu, chất cảm biến hóa học, cảm biến sinh học, điện hóa học và đặc biệt là ứng dụng trong điều trị bệnh bằng phương pháp quang động học [Andras'Grofcsik, 2004]. Các phức của phthalocyanine với các kim loại chuyển tiếp đã và đang là lĩnh vực được quan tâm, trong đó phức kẽm phthalocyanine được chú ý nhiều nhất do tính chất nhạy quang đặc biệt của nó.

Các phức của kim loại với tetrasulfophthalocyanine (MTSPc) đã được nghiên cứu khá nhiều. Theo một số kết quả nghiên cứu trước đây để tổng hợp phức MTSPc với các kim loại như Fe, Cu, Co, Mn, Ni thường sử dụng các muối sulfate ngậm nước như $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $MnSO_4 \cdot 5H_2O$. Phản ứng được thực hiện trong dung môi nitrobenzene ở nhiệt độ 180-190°C (Sơ đồ 1) và hiệu suất đạt được trên 70% [Weber, 1965]. Tuy nhiên, đối với trường hợp của kim loại Zn, khi sử dụng muối $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ hiệu suất phản ứng đạt được rất thấp, khoảng <5% [Griffiths, 1997].

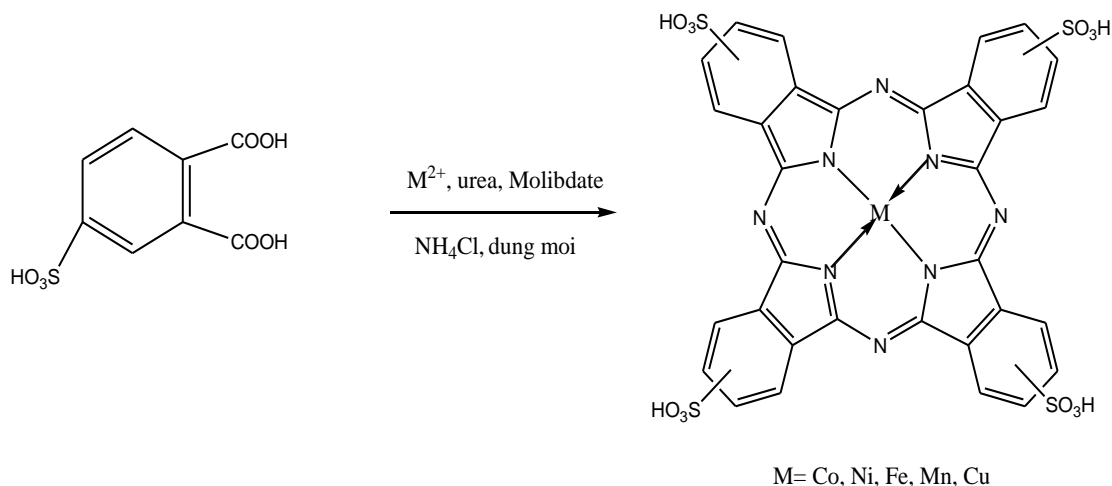
Theo nhận xét của chúng tôi, hiệu suất phản ứng trên phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ mất nước hydrate của các muối kim loại. Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình

¹ Viện Hóa học Thành phố Hồ Chí Minh

² Khoa Khoa học

³ Sở Khoa học Công nghệ Thành phố Hồ Chí Minh

bày các kết quả thí nghiệm nhằm tìm phương pháp thích hợp để nâng cao hiệu suất tổng hợp phức kẽm tetrasulfophthalocyanine (ZnTSPc).



Hình 1: Phản ứng tổng hợp MTSPc

2 THỰC NGHIỆM

2.1 Nguyên liệu và thiết bị

- NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bột Zn, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , urea (Tinh khiết - Trung quốc).
- Sulfolane, nitrobenzene, H_3BO_3 (Merck).
- 4-Sulfophthalic acid được tổng hợp tại Viện Công nghệ Hoá học.
- Phổ UV-vis được đo trên máy UV-vis Spectrometer V530 (Shimadzu).
- Điểm chảy được đo trên máy Electrothermal. Phân tích nguyên tố được đo trên máy Element Analyser YEA112 (Finnigan).

2.2 Điều chế ZnTSPc

Các phản ứng được thực hiện trong môi trường có dung môi và không có dung môi. Tác chất sử dụng như nhau chỉ thay đổi các loại muối kẽm và dung môi phản ứng khác nhau, giai đoạn xử lý và làm tinh khiết sản phẩm tương tự trong tất cả các trường hợp.

2.2.1 Sử dụng dung môi

- **Tổng hợp ZnTsPc trong dung môi sulfolane:** Hỗn hợp gồm 4-sulfophthalic acid (1 g, 4,1 mmol), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,2678 g, 1,2 mmol), urea (1,6 g, 0,027 mol), amonimolipdate (0,0178 g, 0,014 mmol), H_3BO_3 (0,0178 g, 0,28 mmol) và NH_4Cl (0,1242 g, 2,3 mmol) được nghiền mịn, trộn đều cho vào bình cầu 2 cổ chứa sẵn 2,5 ml sulfolane, bình cầu có gắn sinh hàn và được bão hòa trong bầu khí quyển N_2 . Hỗn hợp được gia nhiệt và duy trì nhiệt độ phản ứng ở $215 \pm 5^\circ\text{C}$ trong 4 giờ. Chất rắn sau phản ứng được rửa nhiều lần bằng metanol để loại bỏ sulfolane. Chất rắn tiếp tục được hòa tan trong nước, lọc loại bỏ phần rắn không tan. Dung dịch lọc được làm sạch qua cột sắc ký, pha tĩnh là cellulose, pha động là metanol. Phần dung dịch sau khi qua cột được trung hòa bằng dung dịch NaOH 10% đến

khi có tính kiềm yếu, dung dịch được cô quay đuổi nước và tiếp tục được rửa bằng 50 ml metanol và 100 ml isopropanol. Kết tủa được lọc, sấy chân không ở 100°C trong 3 giờ thu được sản phẩm ở dạng bột màu xanh thẫm.

Phản ứng tổng hợp ZnTSPc trong dung môi sulfolane còn được thực hiện bằng cách thay muối $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ bằng muối $ZnCl_2$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, bột Zn. Điều kiện thực hiện tương tự như trên.

- **Tổng hợp ZnTSPc trong dung môi nitrobenzene:** các hoá chất được sử dụng là 4-sulfophthalic acid, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, urea, NH_4Cl , $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (hoặc $ZnCl_2$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, bột Zn). Phản ứng được thực hiện trong dung môi nitrobenzene ở $185 \pm 5^\circ C$ trong thời gian 6 giờ.

2.2.2 Không sử dụng dung môi (sử dụng dư urea)

- **Tổng hợp ZnTSPc sử dụng bột Zn:** 4-Sulfophthalic acid, bột Zn, urea, H_3BO_3 . Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ $260 \pm 5^\circ C$ trong bình quả lê chịu áp lực, thời gian phản ứng 4 giờ.

- **Tổng hợp ZnTSPc sử dụng các muối kẽm:** 4-Sulfophthalic acid, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, urea dư, NH_4Cl , $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (hoặc $ZnCl_2$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), nhiệt độ phản ứng $260 \pm 5^\circ C$, thời gian phản ứng 4 giờ.

Với các phương pháp tổng hợp trên, chúng tôi đều thu được chất bột màu xanh đậm ZnTsPc tan tốt trong nước. Sản phẩm không thay đổi hình dạng khi gia nhiệt ở nhiệt độ trên $400^\circ C$.

Phổ UV-Vis [H_2O , λ_{max} , (log ϵ): 673 nm (4,27), 634 nm (4,40), 337 nm (4,44).

Phổ UV-Vis [etanol/ H_2O = 1/1, λ_{max} , (log ϵ): 675 nm (4.84), 608 nm (4.09), 348 nm (4,51) phù hợp với kết quả được công bố trong tài liệu [5].

Kết quả phân tích nguyên tố $C_{32}H_{12}O_{14}N_8S_4Na_4Zn \cdot 10H_2O$: C: 34,3 %, N: 9,7%, H: 2,65%, S: 10,8%. Tính toán lý thuyết: C: 32,96%, N: 9.61%, H: 2,75%, S: 10,99%.

3 KẾT QUẢ THẢO LUẬN

Quá trình sử dụng muối $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ để tổng hợp ZnTsPc trong dung môi nitrobenzene, hiệu suất đạt được rất thấp (vết), bởi vì $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ rất bền chỉ mất nước khi được gia nhiệt đến nhiệt độ 260- 270°C. Trong khi đó, các phản ứng với các muối hydrat của các kim loại khác đều đạt hiệu suất rất cao (>70 %) do nhiệt độ mất nước của các muối này thấp: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Nhiệt độ mất nước: 150-200°C), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (220°C), $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (71°C), $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (100°C), $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ (54°C) [Trần Ngọc Mai, 2002]. Khi sử dụng muối $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ có chứa nhóm hydrate dễ dàng tách ra ở nhiệt độ $100^\circ C$ hoặc $ZnCl_2$, hiệu suất đạt 5%.

Khi sử dụng một lượng urea dư đóng vai trò như dung môi thực hiện ở nhiệt độ $255 \pm 5^\circ C$, ở nhiệt độ này, nước hydrate bị mất và ion kẽm dễ dàng tham gia phản ứng. Hiệu suất được cải thiện đối với trường hợp $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (17%), $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (46,5%), $ZnCl_2$ (48,5%) và muối Zn khan (50%) được tạo ra trực tiếp trong phản ứng bằng cách sử dụng bột Zn kim loại được hoạt hóa bằng

boric acid. Trong môi trường acid, kẽm nhanh chóng bị ion hóa tạo ion Zn^{2+} và trở thành tâm kim loại tham gia phản ứng đóng vòng tạo ZnTSPc.

Bảng 1: Hiệu suất phản ứng tổng hợp ZnTsPc

Muối Kim loại	Dung Môi		Dư urea
	Nitrobenzene	Sulfolane	
Nhiệt độ phản ứng (°C)	180	215-220	250-260
ZnSO ₄ .7H ₂ O	Vết	24.5 %	17 %
Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	5%	67 %	46.5 %
ZnCl ₂	5%	69 %	48.5 %
Bột Zn	Không xảy ra	Không xảy ra	50 %

Hiệu suất tăng đáng kể (Bảng 1) khi phản ứng được thực hiện trong dung môi sulfolane có nhiệt độ sôi cao (285°C). Khi đó, nước hydrate bị mất và dung môi tạo môi trường thuận lợi cho các ion Zn^{2+} tham gia vào phản ứng tạo ZnTSPc.

4 KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, các kết quả đạt được như sau:

- Muối hydrate của kẽm và dung môi đóng vai trò rất quan trọng trong phản ứng tổng hợp ZnTsPc.
- Hiệu suất phản ứng tổng hợp ZnTsPc cao nhất khi sử dụng Zn(CH₃COO)₂.2H₂O và ZnCl₂ trong dung môi sulfolane ở 215±5°C.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Andras'Grofcsik, Pe'ter Baranyai, Istva'n Bitter, J. Molecular Structure, Vol. 704, 11-15, 2004.
- James H. Weber, Daryle H. Busch, Inorganic chemistry, Vol. 4, No. 4, 469-471, 1965.
- J. Griffiths, J. Schofield, M. Wainwright & S .B. Brown, Dyes and pigments, Vol. 33, 65-67, 1997.
- Li-Ying Cui, Jin Yang, Qiang Fu, Bao-Zhong Zhao, Lei Tian, Hai-Ling Yu, J. Molecular Structure, Vol. 827, 149-154, 2006.
- Mark O. Liu, Chia-hung Tai, Meng-zhi Sain, Andrew Teh Hu, Fong-in Chou, J. Photochem & Photobiol A: Chem, Vol. 165, 131-136, 2004.
- Trần Ngọc Mai, Hoàng Nhâm, Nguyễn Đức Thạch, Nguyễn Đình Soa, Lê Chí Kiên, Hoá chất tinh khiết, Hà Nội, 2002.
- Phan Thanh Thảo, Phạm Cao Thanh Tùng, Tuyển tập công trình nghiên cứu Khoa Học & Công Nghệ, trang 72-77, 2005.