



(19)

SU

(11)

1 391 076

(13)

A1

(51) МПК

[C09B 47/04 \(1990.01\)](#)

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО
ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ СССР**

Статус: нет данных

(21)(22) Заявка: **4029086/04, 27.02.1986**

(45) Опубликовано: **15.10.1994**

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **Авторское свидетельство СССР N
687065, кл. C 09B 47/04, 1979.**

(71) Заявитель(и):

**Ивановский химико-технологический
институт,
Всесоюзный научно-исследовательский
институт углеводородного сырья**

(72) Автор(ы):

**Ананьева Т.А.,
Альянов М.И.,
Никулина Т.А.,
Калачева В.В.,
Ахмадуллина А.Г.,
Хрущева И.К.,
Муравьева В.А.**

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСУЛЬФОКИСЛОТЫ 4,4',4'',4'''-
ТЕТРАОКСИФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к фталоцианинам, в частности к получению дисульфокислоты 4,4',4'',4''' - тетраоксифталоцианина кобальта, который применяется в качестве гомогенного катализатора в реакции окисления н-пропилмеркаптида натрия. С целью повышения выхода целевого продукта и упрощения процесса, сульфированию подвергают тетрахлорфталоцианин кобальта. Реакционную массу обрабатывают нитрозилсерной кислотой в присутствии борной кислоты и однохлористой меди. Процесс ведут при молярном соотношении реагентов 1:(4-6):(6-70)·10⁻³. 1 табл.

Предлагается улучшенный способ получения дисульфокислоты 4,4',4'',4''' - тетраоксифталоцианина кобальта, который находит широкое применение в качестве гомогенного катализатора в реакции окисления н-пропилмеркаптида натрия.

Целью изобретения является повышение выхода целевого продукта и упрощение процесса.

Пример 1. 2,5 г (0,0035 моль) 4,4',4'',4'''-тетрахлорфталоцианина кобальта при перемешивании постепенно растворяют в 160 мл 25%-ного олеума, добавляют 0,87 (0,014 моль) H_3BO_3 , нагревают до 130°C и перемешивают при этой температуре 1 ч (проба реакционной массы на 1% раствора NaOH прозрачная). Сульфомассу охлаждают до 25°C , добавляют 0,002 г CuCl ($2 \cdot 10^{-5}$ моль) и начинают прибавлять по каплям при перемешивании 40 мл нитрозилсерной кислоты (6,06 г NaNO_2 в 40 мл моногидрата). Реакционную смесь выдерживают 2 ч и осторожно выливают массу на 1000 г льда. Выпавший осадок дисульфокислоты 4,4',4'',4'''-тетраоксифталоцианина кобальта отфильтровывают и промывают водой до нейтральной реакции промывных вод. Сушат на воздухе при 80°C . Выход 1,55 г (68,5%).

Пример 2. К смеси 2,0 г (0,0028 моль) тетрахлорфталоцианина кобальта и 0,7 г (0,0112 моль) H_3BO_3 при перемешивании постепенно приливают 160 мл 25%-ного олеума. Нагревают до 120°C и перемешивают при этой температуре 2,5 ч (проба на 1% NaOH прозрачная). Сульфомассу охлаждают до $22,5^\circ\text{C}$, добавляют 0,02 г (2×10^{-4} моль) CuCl и прибавляют по каплям при перемешивании 40 мл нитрозилсерной кислоты. Реакционную смесь выдерживают 2 ч и осторожно выливают на 1000 г льда. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой до нейтральной реакции. Сушат на воздухе при 80°C . Выход 1,54 г (68,0%).

Пример 3. 2,5 г (0,0035 моль) тетрахлорфталоцианина кобальта при перемешивании постепенно растворяют в 160 мл 20%-ного олеума, добавляют 1,3 г (0,021 моль) H_3BO_3 , нагревают до 125°C и перемешивают при этой температуре 1 ч. Сульфомассу охлаждают до 25°C , добавляют 0,024 г ($2,45 \times 10^{-4}$ моль) CuCl и при перемешивании добавляют по каплям 40 мл нитрозилсерной кислоты. Выдерживают 2 ч и осторожно выливают реакционную массу на 1000 г льда. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой до нейтральной реакции промывных вод. Сушат при 80°C . Выход 1,55 г (68,5%).

Пример 4. 2,0 г (0,0028 моль) тетрахлорфталоцианина кобальта постепенно при перемешивании растворяют в 160 мл 20%-ного олеума, добавляют 0,87 г (0,014 моль) H_3BO_3 , нагревают до 125°C и перемешивают при этой температуре 1 ч. Затем сульфомассу охлаждают до 20°C , добавляют 1,05 г ($1,064 \cdot 10^{-4}$ моль) CuCl и прибавляют по каплям 40 мл нитрозилсерной кислоты. Реакционную смесь выдерживают 2 ч и осторожно выливают реакционную смесь на 1000 г льда. Осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод. Сушат при 80°C . Выход 1,55 г (68,5%).

Физико-химические характеристики целевого продукта даны в таблице.

Указанные в примерах параметры процесса являются оптимальными. Уменьшение соотношения борной кислоты и однохлористой меди ниже $4:6 \times 10^{-3}$ моль на 1 моль тетрахлорфталоцианина кобальта нецелесообразно, так как приводит к снижению выхода целевого продукта. Загрузка борной кислоты и CuCl свыше указанных значений нежелательна, так как приводит к повышению содержания органических и неорганических примесей в целевом продукте.

Предложенный способ позволяет упростить технологию получения целевого продукта, так как в одном аппарате возможно проводить сульфирование и замещения хлора на оксигруппы; снизить взрыво- и пожароопасность процесса, исключив применение ацетона и вакуум-сушку; повысить выход с 65,58 до 68,5% . Предложенный способ позволяет также получать продукт, по своей каталитической активности не уступающий продукту, полученному по прототипу.

Оба продукта хорошо растворимы в водных растворах щелочей, концентрированной серной кислоте, ограниченно в ДМСО и ДМФА. Продукт, полученный предлагаемым способом, проявляет каталитическую активность в реакции окисления н-пропилмеркаптида натрия, аналогичную активности продукта, полученного в соответствии с прототипом.

Формула изобретения

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСУЛЬФОКИСЛОТЫ 4,4',4'',4'''-ТЕТРАОКСИФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА сульфированием тетразмещенного фталоцианина кобальта, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода целевого продукта и упрощения процесса, сульфированию подвергают тетрахлорфталоцианин кобальта с последующей обработкой реакционной массы нитрозилсерной кислотой в присутствии борной кислоты и однохлористой меди при молярном соотношении тетрахлорфталоцианина кобальта, борной кислоты и однохлористой меди соответственно $1 : (4 - 6) : (6 - 70) \cdot 10^{-3}$.

Показатель	Способ	
	Известный	Предлагаемый
Внешний вид	Темно-синий порошок	Темно-синий порошок
Температура плавления	400°C не плавится	400°C не плавится
Элементный анализ, % :		
S	7.89	7,8
Co	6.96	7,0
Содержание основного вещества в продукте, %	76	76-76,6
Положение 1-й полосы поглощения λ , нм	690 (ДМСО) 674 (ДМФА)	688 (ДМСО) 675 (ДМФА)