

УДК 547.673.4

ФТАЛОЦИАНИНОВЫЕ ПИГМЕНТЫ

Степанян А. А., Бернашевский Н. В., Кулыгина З. П., Исак А. Д.

PHTHALOCYANINE PIGMENTS

Stepanian A. A., Bernashevsky N. V., Kulygina Z. P., Isak A. D.

В статье приведены основные пути развития химии фталоцианинов. Выборочно рассмотрены основные типы фталоцианинов, для которых приведены УФ-спектры. Приведена предполагаемая технологическая схема производства фталоцианина меди.

Ключевые слова: фталевый ангидрид, фталоцианины, фталоцианиновые пигменты, мочевины, пурины, комплексные соединения, реакционная способность.

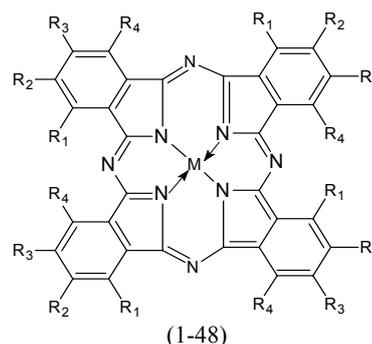
Введение. Фталоцианины и особенно их комплексные соединения в последние годы привлекают все большее внимание многих исследователей, благодаря ярко выраженным электрохромным и полупроводниковым свойствам, а также уникальным спектральным характеристикам, открывающим новые области их применения. Несмотря на достаточно большой объем работ в области металлокомплексов фталоцианинов, многие аспекты этого класса соединений недостаточно достоверны и часто противоречивы. Поэтому важной задачей является направленный синтез новых симметрично замещенных соединений, изучение их свойств с целью установления связи «структура-свойство», а также усовершенствование технологии синтеза.

Фталоцианиновые пигменты универсальны, обладают высокой химической стойкостью, свето- и термостойкостью, красивыми и чистыми оттенками, что делает их важнейшей группой органических пигментов, пригодных для окрашивания любых полимерных материалов. Исключительная стойкость и относительно низкая стоимость обеспечивают им широкое применение и тенденцию к вытеснению других синих и зеленых пигментов. Фталоцианиновые красители используют также в различных областях техники: в качестве просветляющих красителей в пассивных лазерных затворах, в системах записи информации и т.д.

Важное значение для использования фталоцианиновых красителей имеет их полиморфизм. Так, например для фталоцианида меди известны α -, β - и γ -модификации, существенно различающиеся по цвету и устойчивости в органических растворителях.

При синтезе металлофталоцианинов любым способом образуется β -модификация, легко переходящая в неустойчивую α -модификацию при осаждении металлофталоцианина водой из раствора в концентрированной H_2SO_4 или при его возгонке в вакууме при температуре ниже $200^\circ C$. При действии органических растворителей или при нагревании выше $200^\circ C$ неустойчивая α -модификация снова переходит в β -модификацию. При наличии хотя бы в небольшой части молекул медьфталоцианина атома хлора в положении 4, что может быть достигнуто частичным хлорированием или при добавлении к нехлорированному медьфталоцианину небольшого количества моноклорзамещенного, α -модификация становится устойчивой к органическим растворителям. При размещивании металлофталоцианина в разбавленной серной кислоте (концентрации ниже 60 %) получается γ -модификация.

Поскольку в комплексообразовании с металлами участвуют своими неподеленными парами электронов два атома азота макроцикла, комплексообразование сопровождается изменением цвета. В случае фталоцианина цвет красителя изменяется от красновато-голубого до зеленого в зависимости от природы комплексообразователя (платина, железо, кобальт, свинец, серебро, никель, цинк, медь, алюминий, бериллий, хром, церий, стронций, магний) В общем виде строение фталоцианинов можно представить формулой:



Часть известных и синтезированных изомерных фталоцианинов строения 1-48 приведена в таблице 1, где указаны значения комплексообразователя, заместителей и их положения в молекуле фталоцианина.

Вследствие сложности сопряженной системы и глубокого цвета самого фталоцианина резкого изменения цвета при комплексообразовании не происходит. Как тетразапорфин и фталоцианин, так и их комплексы имеют сложные кривые поглощения с несколькими максимумами в видимой части спектра.

Таблица 1

Фталоцианины металлов и их свойства

Соединение	Т.пл., °С	Металл (М)	Заместитель и его положение				УФ-спектры λ_{\max} (лге)	Литература
			R ₁	R ₂	R ₃	R ₄		
1		2Li	H	H	H	H	658	
2	> 300	2Na	H	H	H	H	649, 721	
3		Mg	H	H	H	H	668	
4		AlCl	H	H	H	H	642	
5	> 300	AlCl	SPh	H	H	H	759	
6	210 ⁰	AlCl	H	SPh	H	H	725	
7		AlCl	OPh	H	H	H	701	
8		AlCl	H	OPh	H	H	724, 755	
9		AlOSiEt ₃	OBu	OBu	OBu	OBu	766	
10	> 300	MeSiCl	H	H	H	H	695	
11		SiCl ₂	H	H	H	H	702	
12	> 300	SiCl ₂	H	t-Bu	H	H	301*	
13	175-177 ⁰	Si[OSi(C ₆ H ₁₃) ₃] ₂	H	H	H	H	669	
14		TiO	H	H	H	H	692	16
15		VO	H	OPh	H	H	710	
16	> 300	VO	H	t-Bu	H	H	808	
17		VO	NMe ₂	H	t-Bu	H	810	
18		VO	H	H	Ph	H	846	
19		Mn	H	H	H	H	661	16
20		MnCl	H	H	H	H	726	
21		Fe	H	H	H	H	657	11
22	> 300	Fe	Cl	Cl	Cl	Cl	681	
23		Co	H	H	H	H	677, 716	11, 14
24	> 300	Co	F	F	F	F	678	12
25		Ni	H	H	H	H	670	13, 14
26	288-293	Ni	OBu	OBu	OBu	OBu	743	
27		Ni	H	SO ₃ H	H	H	657	16
28		Ni	H	OPh	H	H	678	17
29		N	OC ₆ H ₄ C(Me) ₂ Ph	H	H	H	670	
30		Cu	H	H	H	H	694	10,12,
31	> 300	Cu	F	F	F	F	689	
32	> 300	Cu	H	t-Bu	H	H	672	14, 15
33	184-187	Cu	OBu	OBu	OBu	OBu	740	
34		Cu	NMe ₂	H	t-Bu	H	768	
35	> 300	Cu	H	SO ₃ Na	H	H	667	17
36	> 300	Cu	OC ₆ H ₄ C(Me) ₂ Ph	H	H	H	681	
37		Cu	SO ₂ N(CH ₂) ₃ NMe ₂	H	H	H	606	16
38		Zn	H	H	H	H	701	14
39	> 300	Zn	H	t-Bu	H	H	677	14, 15
40	185 ⁰ (разл)	Zn	OBu	OBu	OBu	OBu	736	17
41	> 300	Zn	F	F	F	F	686	
42	270 ⁰ (разл)	Zn	H	SPh	H	H	692	
43		GaCl	H	H	H	H	694	
44	> 300	GaOH	H	H	H	H	695	
45		Sn	H	H	H	H	695	16
46		SnCl ₂	H	H	H	H	703	
47		Pb	H	H	H	H	698	16
48	255 ⁰	Pb	OC ₆ H ₄ C(Me) ₂ Ph	H	H	H	713	

Многие фталоцианины металлов используются как фталоцианиновые красители, полупроводники и фотопроводники в электрофотографии и при создании солнечных элементов (батарей). Фталоцианины являются также эффективными катализаторами сероочистки (комплексы с Fe, Co, Mn и др.) окисления органических соединений, некоторых электрохимических процессов – восстановления O₂ и CO₂, окисления SO₂ и ряда фотохимических процессов (например преобразование солнечной энергии) с помощью молекулярных фотокаталитических систем. Фталоцианины сетчатой структуры - основа термостойких полиэфирных и полиамидных материалов. Водорастворимые производные фталоцианинов, способные селективно накапливаться в опухолях, применяют в медицине для фотодиагностики и фототерапии раковых заболеваний.

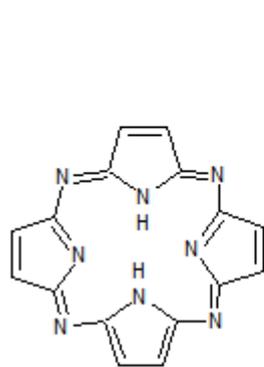
Фталоцианиновые пигменты применяются в лакокрасочной промышленности; в производстве красок для полиграфической печати (флексографическая, глубокая, высокая, трафаретная, офсетная); для товаров бытовой химии; для производства эмалей; для краски резины, бумаги, пластмасс, химических волокон в массе, линолеума; изготовления паст для текстильной печати; для производства карандашей и художественных красок; крашения изделий из искусственных кож; в строительстве для окрашивания декоративных бетонных плит и т.д.

В разных странах фталоцианиновые пигменты разрешены для применения в производстве пищевых продуктов, игрушках и потребительских товарах.

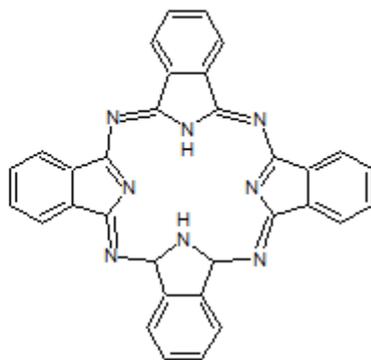
Фталоцианиновые красители были открыты в начале XX в. и приобрели за это время большое значение, особенно в качестве пигментов. Большой

успех фталоцианинов на рынке обусловлен тремя факторами. Во-первых, красивым ярким цветом от голубого до зеленого при высокой красящей силе; во-вторых – исключительной химической стабильностью (фталоцианин меди, например, сублимируется без разложения при 580⁰С и растворяется в концентрированной серной кислоте без разложения, что лежит в основе метода очистки); в-третьих исключительной светопрочностью. Такое сочетание достоинств для других красителей почти недостижимо. Для сравнения, например природные вещества хлорофилл и гемин представляют собой соединения, легко разлагающиеся на свету, при нагревании и воздействии мягких химических реагентов.

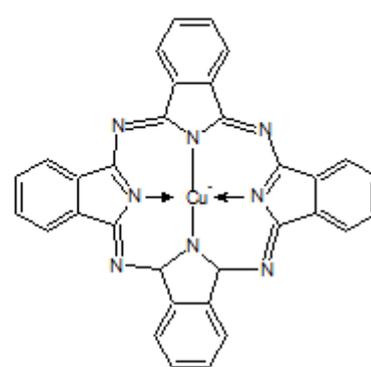
По своему строению фталоцианиновые красители близки к природным пигментам, таким как порфирины, и подобно им могут образовывать комплексы с металлами. Фталоцианины – тетрабензо-порфирины (1), высшие гетероциклические соединения, состоящие из изоиндольных бенз[с]пиррольных колец (2), соединённые между собой через sp²-гибридизованный атом азота, структурно родственны порфиринам. В молекулах фталоцианиновых красителей хромофорная система состоит из четырех остатков пиррола, которые вместе со связующими их четырьмя атомами азота образуют шестнадцатичленный гетероцикл («макроцикл») – тетрапорфиновое (порфиразиновое) кольцо из чередующихся атомов углерода и азота. Комплексы фталоцианинов с переходными металлами используются в качестве красителей и пигментов. Наиболее стабильны комплексы с переходными металлами, особенно с медью, поэтому важнейшим из фталоцианиновых красителей является фталоцианин меди (3).



1
Тетрапорфирин
(порфирин)

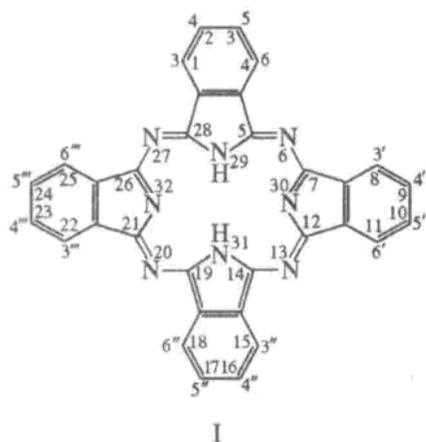


2
Тетрабензтетрапорфирин
(тетрабензпорфирин,
Фталоцианин)
Пигмент зеленовато-голубой
фталоцианиновый)



3
Фталоцианин меди
(медь фталоцианин,
Пигмент голубой
фталоцианиновый)

Для обозначения положения заместителей в фталоцианиновом ядре принято следующее обозначение положений:



Тетразапорфин и его тетрабензпроизводное являются типичными ароматическими соединениями: молекулы их плоские и число π -электронов в сопряженной системе отвечает правилу Хюккеля ($4n+2$) [1,2]. Молекула тетразапорфина содержит 22 π -электрона, 11 двойных связей и 2 пары «неподеленных» электронов иминных атомов азота, т.е. всего 26 «ароматических» электронов ($4 \times 6 + 2$). В молекуле фталоцианина – 38 π -электронов, 19 двойных связей и 2 пары электронов иминных атомов азота, т.е. всего 42 «ароматических» электрона ($4 \times 10 + 2$). Ароматический характер подтверждается, в частности, выравниванием связей в молекуле фталоцианина: длина всех 16 связей C—N в микроцикле 0,134 нм, всех 8 связей C—C между микроциклом и бензольными остатками 0,149 нм и всех связей в бензольных ядрах 0,149 нм.

На рис. 1 показано распределение электронной плотности в молекуле фталоцианина, полученное на основании данных рентгеноструктурного анализа.

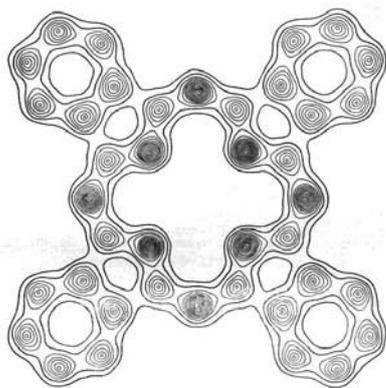


Рис. 1. Распределение электронной плотности в молекуле фталоцианина

Линии соединяют места с равной электронной плотностью. Густые скопления линий – места повышенной электронной плотности

Это распределение также говорит о полной эквивалентности четырех изоиндолных остатков. Отчетливо видны π -электронные системы внутреннего (с участием пиррольных остатков и внешних атомов азота) и внешнего (с участием бензольных остатков) макроциклов, образующих в совокупности единую π -электронную систему молекулы [3]. Вследствие ее сложности (42 π -электрона) фталоцианин имеет глубокий цвет – голубой (длинноволновая λ_{\max} 703 нм).

Впервые структуру фталоцианиновых пигментов установил английский химик Р. Линстед, работавший по заданию концерна ICI (Imperial Chemical Industries). Целенаправленный синтез фталоцианина меди был осуществлен им же нагреванием динитрила фталевой кислоты с порошком меди.

Важное значение для использования фталоцианиновых красителей имеет их полиморфизм: так, например, для (3) известны α -, β - и γ -модификации, существенно различающиеся по цвету и устойчивости в органических растворителях. Их получают нагреванием смеси фталевого ангидрида, мочевины и CuCl в органических растворителях (трихлорбензол, нитробензол, некоторые фракции нефти) при 200°C и выше либо в расплаве (так называемое сухое запекание) в присутствии катализатора [(NH₄)₂MoO₄ или As₂S₅]. Существует и другой метод синтеза – взаимодействие фталодинитрила с CuCl при 260-300°C в среде тех же растворителей или запеканием реагентов; эта реакция протекает легко и с высоким выходом, однако в мировой практике более распространен первый метод из-за доступности сырья.

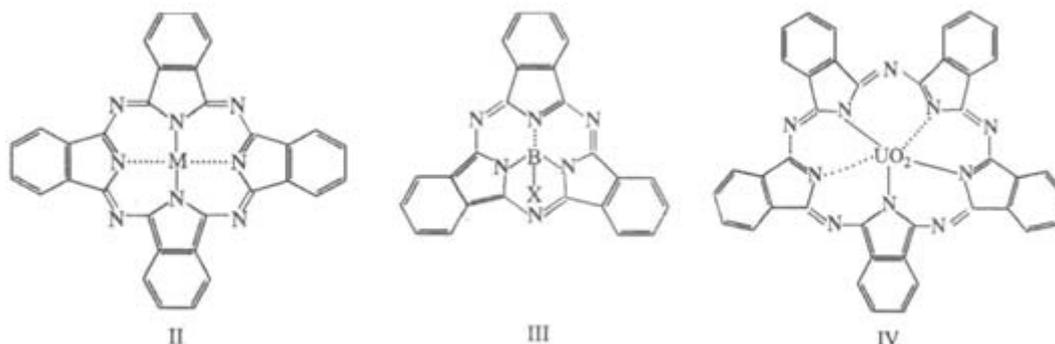
Атомы водорода –NH-групп в молекулах тетразапорфина (2) и фталоцианина способны замещаться катионами металлов, например при нагревании с металлом или его солью в высококипящем органическом растворителе. Но поскольку атомы азота пиррольных колец в молекулах тетразапорфина и фталоцианина пространственно сближены, то возможно не только простое солеобразование, но и комплексообразования. С катионами K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ и Cd²⁺ фталоцианин образует соли, не растворимые в органических растворителях; они не возгоняются, а при действии кислот распадаются с образованием свободного («безметалльного») фталоцианина. С катионами большинства остальных металлов образуются типичные внутрикомплексные соединения, возгоняющиеся в вакууме без разложения, устойчивые к действию кислот, слаборастворимые в высококипящих органических растворителях (например в хинолине).

Фталоцианины – порошки или кристаллы различных оттенков синего или голубого цвета. При нагревании в вакууме до 350-400°C они возгоняются. Растворимы в концентрированной H₂SO₄, труднорастворимы при нагревании в

высококипящих органических растворителях (хлорнафталин, хинолин, трихлорбензол, нитробензол и т. п.), нерастворимы в воде. Наличие в бензольных кольцах фталоцианинов объемистых заместителей, например *трет*-бутильных, триметилсилильных, мезитильных, существенно повышает растворимость фталоцианинов в органических растворителях, что облегчает изучение их свойств в растворах.

Электронные спектры поглощения фталоцианинов в 1-хлорнафталине, нм (lge): для собственно фталоцианина – 698 (5,21), 665 (5,18), 638 (4,62), 602 (4,43), 350 (4,74); для фталоцианина меди – 678 (5,34), 648 (4,51), 611 (4,26), 350 (4,76).

Введение в бензольные кольца электронодонорных заместителей приводит к bathochromному смещению длинноволновой полосы на ~ 100 нм. У симметричных линейноаннелированных нафталиновых аналогов фталоцианинов – 750-855 нм (в зависимости от центрального атома металла).



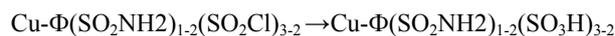
Фталоцианины обладают свойствами ароматических соединений. Вступают в некоторые реакции электрофильного замещения – галогенирование, сульфирование, нитрование, хлорметилирование. Хлорирование фталоцианина меди в жестких условиях, например, в расплаве AlCl_3 и NaCl или в смеси SOCl_2 и AlCl_3 (180°C , 20 ч), – промышленный способ получения пигмента зеленого фталоцианинового, содержащего до 15-16 атомов хлора, сульфирование – способ получения водорастворимых сульфокислот (от моно- до тетрасульфопроизводных).

При сульфировании медьфталоцианина (Cu-Ф) 25%-ным олеумом образуется дисульфокислота (положение сульфогрупп не установлено), натриевая соль которой $[\text{Cu-Ф}(\text{SO}_3\text{Na})_2]$; Ф-остаток фталоцианина] выпускается под названием Прямой бирюзовый светопрочный. Краситель применяется для крашения хлопка, вязкого волокна, полушерсти и шелка, а также для изготовления Лака бирюзового (бариевая соль, осажденная на гидроксиде алюминия), который используется в производстве обоев, полиграфической и бумажной промышленности.

При взаимодействии медьфталоцианина с хлорсульфоновою кислотой в присутствии

Фталоцианины образуют комплексы почти со всеми металлами периодической системы. При этом гетероцикл является экваториальным лигандом, а другие, связанные с атомом металла, лиганды располагаются перпендикулярно плоскости цикла (занимают *транс*-аксиальные положения). Sn, Ce, Hf, Zr и некоторые другие металлы способны также к образованию комплексов типа ФцMX_2 , где Фц – фталоцианин, $\text{X} = \text{Hal}$, OAc и другие, и двухядерных сэндвичевых комплексов типа $\text{Фц}_2\text{MIV}$. Прочность связи M-X зависит от природы металла, в частности, от величины его ионного радиуса. Среди комплексов интересны также дифта-лоцианины (II), содержащие в макрокольце неспаренный электрон и являющиеся стабильными свободными радикалами. Ионы V^{3+} способны к образованию тридентатного аналога фталоцианинового комплекса с осью симметрии 3-го порядка (III), а UO^{+2} – пентадентатного аналога с осью 5-го порядка (IV).

тионилхлорида образуется тетрасульфонил-хлорид $\text{Cu-Ф}(\text{SO}_2\text{Cl})_4$, который является исходным продуктом для получения ряда красителей. Например, обработка полученного тетрасульфонилхлорида аммиаком приводит к получению смеси моно- и дисульфонамидов; оставшиеся сульфонилхлоридные группы гидролизуют до сульфогрупп. При этом получается смесь красителей, выпускаемая под названием Прямой бирюзовый светопрочный К; образующий окраски более чистого оттенка и более светостойкие, чем Прямой бирюзовый светопрочный.



Самый дешевый фталоцианиновый краситель – Пигмент голубой фталоцианиновый – получают из фталевого ангидрида, мочевины и CuCl методом запекания; в качестве катализатора при этом обычно используют борную кислоту.

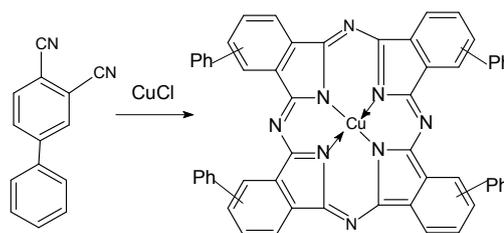
Вместо фталевого ангидрида, подобрав соответствующий катализатор, можно применять оксилон, который, окисляясь во фталевого ангидрида, сразу реагирует с аммиаком с образованием фталодинитрила. Из-за токсичности и высокой

стоимости фталодинитрила фталоцианины часто предпочитают получать непосредственно из фталевого ангидрида. При этом, несмотря на то, что при проведении реакции в среде растворителя (трихлорбензол) процесс протекает более гладко и продукт получается лучшего качества, нередко предпочитают обходиться без растворителя (методом затекания), т. к. при нагревании трихлорбензола в условиях реакции могут образовываться токсичные продукты.

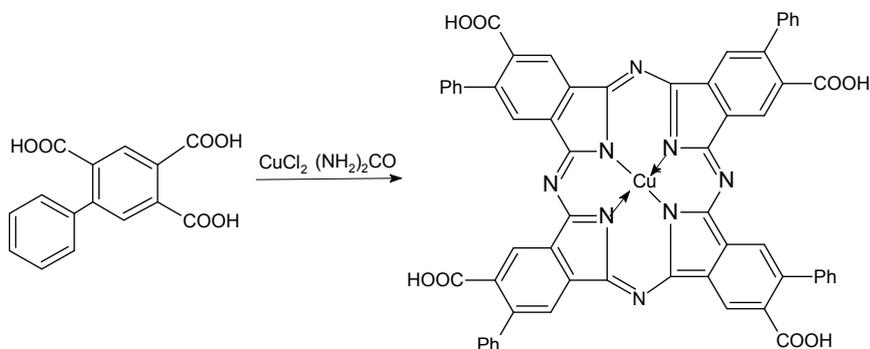
Частичным хлорированием медьфталоцианина, полученного из фталевого ангидрида или добавлением к нему монохлорсодержащего медьфталоцианина, можно получить исходные продукты для производства пигментов в устойчивой α -модификации. Исчерпывающим хлорированием медьфталоцианина в расплаве хлоридов алюминия и натрия или тионилхлорида и хлорида алюминия с последующим пересаживанием продукта хлорирования из 100%-ной серой кислоты получают соответственно Пигмент зеленый фталоцианиновый и Пигмент ярко-зеленый фталоцианиновый. В обоих случаях в молекулу вступают от 14 до 16 атомов хлора. Зеленые фталоцианиновые пигменты по химической устойчивости и устойчивости окрасок несколько уступают голубым (влияние большого числа атомов хлора), но, тем не менее, являются самыми ценными зелеными пигментами для

полиграфии, лакокрасочной промышленности, крашения пластических масс и резиновых изделий.

Практический интерес в качестве пигментов представляют арилированные фталоцианины, т.к. в отличие от хлорсодержащих красителей, таких, как Пигмент зеленый фталоцианиновый, они устойчивы к действию щелочей при нагревании. Представителем ацилированных фталоцианинов является Гелиоген зеленый П, получаемый нагреванием 3,4-дицианодифенила с CuCl . При этом образуется смесь изомеров $\text{Cu-}\Phi(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, различающихся положением фенильных остатков.



Особую ценность имеют прямые красители, полученные на основе арилированных фталоцианинов. Исключительно светопрозрачный прямой краситель Сириус ярко-зеленый ФФГЛ получают нагреванием дифенилтрикарбонной-2,3,5 кислоты с мочевиной и CuCl_2 .



Практический интерес в качестве пигментов представляют арилированные фталоцианины, т. к. в отличие от хлорсодержащих красителей, таких, как Пигмент зеленый фталоцианиновый, они устойчивы к действию щелочей при нагревании. Представителем арилированных фталоцианинов является Гелиоген зеленый П, получаемый нагреванием 3,4-дицианодифенила с CuCl . При этом образуется смесь изомеров $\text{Cu-}\Phi(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, различающихся положением фенильных остатков.

Фталоцианины были получены из металлов всех групп периодической системы. Ниже приводится их перечень по группам: группа I – Li, Na, K, Cu, Ag; группа II – Be, Mg, Ca, Ba, Zn, Cd, Hg; группа III – Al; группа IV – Sn, Pb; группа V – V, Sb; группа VI – Cr, Mo; группа VII – Mn; группа VIII – Fe, Co, Ni, Pd, Pt.

Фталоцианины металлов бывают разного цвета: от красновато-голубого до зеленого. Медное соединение имеет наиболее красный оттенок; по усилению зеленого оттенка фталоцианины располагаются в следующий ряд: фталоцианин никеля, кобальта, фталоцианин, не содержащий металла, фталоцианин цинка, алюминия, бериллия, олова и свинца.

Нафталоцианин магния является интересным веществом, хорошо растворяющимся в холодном эфире.

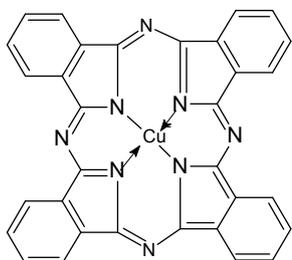
Собственно фталоцианин обладает амфотерными свойствами. Действие сильных оснований приводит к депротонированию атомов N с образованием симметричного дианиона, действие сильных кислот – к протонированию мезо-атомов N вплоть до тетрапротонирования в случае сильных кислот (концентрированная H_2SO_4 , хлорсульфо-

новая кислота, сверхкислоты на основе кислот Льюиса).

Характерное свойство фталоцианинов – склонность к окислительно-восстановительным реакциям. При химическом или электрохимическом восстановлении фталоцианины превращаются сначала в анион-радикал, затем в дианион и полианионы; при химическом или электрохимическом окислении – в катион-радикал, затем дикатион. Сильные окислители [концентрированная HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, соли Ce(IV)] разрушают макрокольцо фталоцианинов вплоть до образования фталимида. В случае фталоцианинов некоторых переходных металлов (Co , Mn и др.) окислительно-восстановительные реакции могут происходить также с участием центрального атома металла.

Из пигмента голубого фталоцианинового получают другие фталоцианиновые красители. Например при его хлорировании образуется прочный и яркий пигмент зеленый фталоцианиновый, содержащий около 14 атомов хлора. При сульфировании олеумом пигмент голубой фталоцианиновый присоединяет две сульфогруппы SO_3H с образованием растворимого в воде красителя прямого бирюзового светопрочного, применяемого для окраски хлопка, натурального и вискозного шелка.

Наибольшее значение имеет фталоцианин меди (Пигмент голубой фталоцианиновый). Структурная формула фталоцианина меди:



Применение фталоцианиновых пигментов.

На основе фталоцианина меди могут быть получены различные фтало-цианиновые красители. Так, при его сульфировании (25%-ный олеум, 50°C) образуется дисульфокислота, динатриевая соль которая называется «прямой бирюзовый светопрочный»; используется в качестве прямого красителя для хлопка, вискозы, полшерсти и шелка; бариевая соль, осажденная на Al_2O_3 , – в качестве бирюзового пигмента в производстве обоев, в полиграфической и бумажной промышленности [4, с. 530; 5].

Кроме того, фталоцианины используются в качестве катализаторов в ряде химических синтезов, а также в различных областях техники: в качестве просветляющих красителей в пассивных лазерных затворах, в системах записи информации и др.

Многие фталоцианины металлов используются как фталоцианиновые красители, полупроводники и фотопроводники в электрофотографии и при

создании солнечных элементов (батарей). Фталоцианины являются также эффективными катализаторами сероочистки (комплексы с Fe , Co , Mn и др.), окисления органических соединений, некоторых электрохимических процессов – восстановления O_2 и CO_2 , окисления SO_2 и ряда фотохимических процессов (например, преобразование солнечной энергии) с помощью молекулярных фотокаталитических систем. Фталоцианин сетчатой структуры – основа термостойких полиэфирных и полиимидных материалов. Водорастворимые производные фталоцианина, способные селективно накапливаться в опухолях, применяют в медицине для фотодиагностики и фототерапии раковых заболеваний.

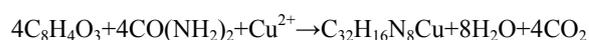
Проблемы производства фталоцианина меди. Сегодня во всем мире фталоцианиновые пигменты производят 35 стран, среди которых лидером является Германия (фирма BASF).

Технически наиболее важные два метода синтеза фталоцианина меди:

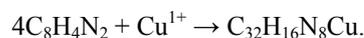
- 1) из фталевого ангидрида, карбамида и соли меди;
- 2) из фталодинитрила и соли меди.

1. Синтез из фталевого ангидрида. В процессе с мочевиной и растворителем фталевый ангидрид (373 кг), мочевины (600 кг), однохлористую медь (70 кг) и пятиокись мышьяка (10 кг) нагревают в трихлорбензоле до 160°C в реакторе с мешалкой [6]. Учитывая неустойчивость мочевины при повышенной температуре, ее в производстве применяют в большем количестве, чем это необходимо по уравнению реакции. Экономично также брать небольшой избыток хлорида меди. Синтез проводят в высококипящих органических растворителях – трихлорбензол, нитробензол или запеканием смеси сухих веществ. Как правило, в присутствии органических растворителей пигмент получается более чистым. Для повышения выхода фталоцианина меди в реакционную массу вводят катализаторы – пятиокись мышьяка, борную кислоту, молибдат аммония и другие.

Когда бурная реакция утихнет, смесь нагревают при 200°C в течение пяти часов, непрерывно отгоняя трихлорбензол. Затем остаток разбавляют горячим трихлорбензолом, фильтруют и промывают трихлорбензолом. Пасту высушивают, промывают ее перемешиванием с разбавленной соляной кислотой при 96°C в течение одного часа, фильтруют, промывают и сушат. Выход 343 кг.



2. Синтез из фталодинитрила.



При исчерпывающем хлорировании фталоцианина меди в смеси расплавленных хлорида алюминия и хлорида натрия при $180\text{--}190^\circ\text{C}$ получают Пигмент зеленый фталоцианиновый. При

сульфировани фталоцианина меди восьмикратным количеством 25%-ного олеума при температуре 45-60⁰С получают Прямой бирюзовый светопрочный, содержащий в молекуле две сульфогруппы с неустановленным положением. С хлорсульфоновой кислотой в присутствии с тионилхлоридом при 130-140⁰С образуется сульфохлорид фталоцианина меди, содержащий три и четыре сульфохлоридные группы.

Введение в бензолные кольца молекул фталоцианинов разветвленных алкильных остатков, в частности *трет*-бутильных групп: (СН₃)₃С, делает кристаллическую структуру красителей рыхлой, т. е. ослабляет силы межмолекулярного взаимодействия между отдельными молекулами в кристаллах. Такие красители растворимы в органических растворителях, что расширяет возможности их практического использования. В частности, они пригодны для изготовления высококачественных паст для шариковых ручек.

Кубовые фталоцианиновые красители.

Фталоцианиновые красители могут использоваться в качестве кубовых. При восстановлении их дитионитом натрия в щелочной среде образуются лейкосоединения, обладающие хорошим сродством к целлюлозным волокнам (мощная π-электронная система, атомы азота, способные участвовать в образовании водородных связей). Чтобы лейкосоединение легче переходило в раствор, в молекулу фталоцианина часто вводят одну сульфогруппу.

Исключительный интерес представляет моноссульфо кислота кобальт-фталоцианина. Она нерастворима в воде, т. к. одной сульфогруппы недостаточно, чтобы сообщить растворимость соединению с такой большой молекулярной массой. Но сульфогруппа облегчает переход в раствор лейкосоединения. Не исключено, что в процессе восстановления красителя в лейкосоединение и в процессе крашения происходит десульфирование красителя, т. е. краситель, образующийся на волокне после окисления лейкосоединения, не содержит сульфогруппы.

Предлагаемая технология получения фталоцианина меди. Потребность рынка Украины в пигментах на основе фталоцианина меди трудно установить. Однако известно, что практически все изделия, окрашенные в синий или голубой цвет, используют в своей основе фталоцианиновые пигменты. Особенно в больших количествах фталоцианин меди используется в лакокрасочной и полиграфической промышленности.

Процесс производства фталоцианина меди осуществляется в два этапа: 1) производство технического плава фталоцианина меди и 2) получение выпускной (потребительской) формы пигмента.

Для реализации проекта нами разработана оригинальная конструкция реактора транспортного типа. Аналогов такой конструкции реактора

неизвестно. Достоинством разработанной конструкции реактора является возможность осуществления технологического процесса в непрерывном режиме; простота изготовления реактора из стандартных материалов; легкость обслуживания технологического процесса. Стоимость изготовления полупромышленной установки по предварительным оценкам не превышает стоимости химического реактора вместимостью 1,5 м³.

Следует отметить, что синтез фталоцианина меди в настоящее время технически не столь сложная проблема в сравнении с проблемой получения выпускной формы пигмента (товарной продукции). Предлагаемая технология предусматривает использование процесса пластического размола технического плава фталоцианина меди в смесителях тяжелого типа, например в смесителях фирмы Werner-Pfleiderer. Упрощенная технологическая схема производства фталоцианина меди показана на рис. 2.

Процесс получения товарной продукции протекает в смесителе тяжелого типа (5). Технический плав из приемника (4) загружается в смеситель. Туда же добавляют серную кислоту и другие материалы. Смешение производят в течение нескольких часов при температуре в диапазоне 50 – 60 °С. Продукт обработки в смесителе выгружают в аппарат (6), смешивают с водой, фильтруют на фильтр-прессе (7) и далее используют по назначению.

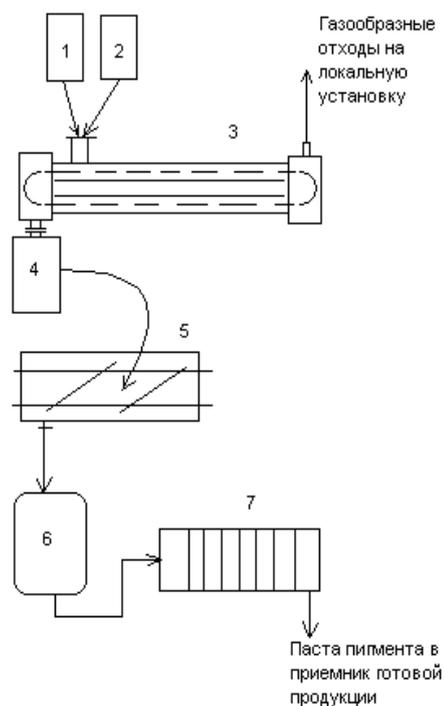


Рис. 2. Схема производства Cu-ФЦ

- 1 – плавитель фталевого ангидрида; 2 – плавитель карбамида;
3 – реактор для синтеза фталоцианина меди; 4 – приемник
технического плава фталоцианина меди; 5 – смеситель типа
Werner-Pfleiderer; 6 – суспензатор; 7 – фильтр-пресс

По известным технологиям выпускную форму Cu-ФЦ получают переосаждением из раствора в концентрированной серной кислоте. При этом после обработки раствора водой выделяются тонкодисперсные кристаллы Cu-ФЦ, которые затем фильтруют и направляют на приготовление выпускной формы. Получаемый пигмент соответствует альфа-форме кристаллов, которая, несмотря на отличные колористические характеристики, обладает рядом недостатков: нестабильностью и склонностью к флокуляции.

Из-за нестабильности альфа-форма кристаллов в присутствии органических растворителей переходит в более устойчивую бета-форму, что сопровождается ростом размера кристаллов и, соответственно, снижением интенсивности окрашивания [4, с. 245; 5]. Флокуляция приводит к ослаблению интенсивности цвета и блеска на покрытии или бумаге, плохим реологическим свойствам, а также к разрушению пигмента в лаках с белыми пигментами. Кроме того, процесс переосаждения из раствора требует значительного расхода серной кислоты (100 кг на 1 кг пигмента) и сопровождается образованием большого количества отработанной серной кислоты – на 1 т Cu-ФЦ образуется примерно 100 тонн отработанной 40%-й серной кислоты [3]

Предлагаемый авторами проекта способ позволяет получать тонкодисперсную β-модификацию пигмента, которая лишена указанных недостатков. Так, примерно в 100 раз снижается количество сточных вод (преимущественно 40%-й

раствор серной кислоты). Улучшаются реологические и колористические характеристики товарной продукции. Вследствие этого возможно расширение потенциального круга потребителей.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны в производстве фталоцианинов приведены в табл. 2 [9].

Расходные нормы сырья на получение 1 т пигмента голубого фталоцианинового приведены в таблице 3 (выход чистого пигмента составляет 80,1%).

Энергозатраты: расход электроэнергии – 257 кВт/т.

Указанные нормы расхода сырьевых и энергетических ресурсов получены из результатов модельных экспериментов, осуществленных в лабораторных условиях. Материалы по этим экспериментам опубликованы в работах [8-10].

Отходы производства. Оценка количества образующихся отходов, которые переходят в сточные воды, в пересчете на 1 т готового продукта:

Карбонат аммония	- 597,3 кг
Сульфат аммония	- 338,1 кг
Фильтрат с промывными водами	- 4569,1 кг
Возвратные отходы, получаемые кристаллизацией из фильтрата	- 1060,6 кг

Все отходы, содержащиеся в сточных водах, практически безвредны.

Таблица 2

Санитарные нормы некоторых вредных веществ, применяемых в производстве фталоцианина меди

Наименование вещества	Величина ПДК, мг/м ³	Преимущественное агрегатное состояние в условиях производства	Класс опасности
Красители органические фталоцианиновые	0,1	пыль	III
Фталевый ангидрид	0,1	пары, аэрозоль	II
Карбамид	10	пыль	III
Серная кислота	0,3	пары	II
Аммиак	0,2	пары	IV

Таблица 3

Нормы расхода сырья для производства 1 т фталоцианина меди

Наименование сырья	Норма расхода, кг/т	Цена 1 т сырья, долл.	Сумма затрат, долл./т продукта
• Фталевый ангидрид	1284,7	1190	1528,79
• Карбамид (мочевина)	1388,9	143,5	199,31
• Сульфат меди (CuSO ₄ ·5H ₂ O)	542,53	652,2	353,84
• Серная кислота (техническая)	1000,0	31,3	31,30
• Уксусная кислота	500,0	100	50,00
ИТОГО:	4716,13	-	2163,24

Л и т е р а т у р а

1. Walter Hüchel. Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie/ Walter Hüchel. – Leipzig, 1957. – Band 2. – 912 p.
2. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. / Ингольд К.; пер. с англ. под ред. И.П. Белецкой. – М.: Мир, 1973. – 168 с.
3. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей / Степанов Б.И. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
4. Гордон П. Органическая химия красителей / Гордон П., Грегори П.; – М.: Мир, 1987. – 344 с.
5. Венкатараман К. Химия синтетических красителей / Венкатараман К.; пер. с англ. под ред. Н.С. Вульфсона – Л.: ГХИ. – 1957. – Т. 2. – С. 1278-1304.
6. А. с. 472958 СССР, МКІ³ С 09b 47/04. Способ получения фталоцианина меди / Степанян А.А., Плакидин В.Л., Буханько А.И. – 1847481/23-4; заявл. 16.11.72; опубл. 10.09.75, Бюл. № 21
7. А. с. 438672 СССР МКІ³ С 09b 47/08. Способ получения тонкодисперсной бета-модификации фталоцианина меди / Степанян А.А., Плакидин В.Л., Пилушенко В.В., Буханько А.И. – № 1828215/23-4; заявл. 12.09.72; опубл. 13.01.75, Бюл. № 29.
8. Исследования по синтезу фталоцианина меди / Степанян А.А., Бернашевский Н.В., Тюпало Н.Ф., Заика Р.Г. // Тезисы докл. XVII Украинской конференции по органической химии. – Харьков, 1995. – С. 712.
9. ГОСТ 12.1.00588. Межгосударственный стандарт. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны
10. Пат. 2352571 Российская Федерация, МПК⁷ C07D 487/22. Способ получения фталоцианинов меди. / Шеляпин О.П., Боровков А.Г., Култаев В.Н. заявитель и патентообладатель ЗАО «КОРХИМ». – № 2007134107/04; заявл. 13.09.2007; опубл. 20.04.2009, Бюл. №11.
11. Патент 2045555 Российская Федерация, МПК⁷ C07B 47/06. Способ получения металлфталоцианинов и установка для его осуществления / Филиппов Е.А., Шаталов В.В., Серденко А. и др. заявитель и патентообладатель Госконцерн "Атомредметзолото", Всероссийский науч.-исслед. ин-т химической технологии. – Заявл 30.08.1993; опубл. 10.10.1995.
12. D.F.Beilstein. Handbuch der organischen chemie. – Hamdurg, – Band 26(3). – P. 4256.
13. D.F.Beilstein. Handbuch der organischen chemie. – Hamdurg, – Band 26 (3). – P. 4255.
14. Hitoshi Uchida, Shuichi Nakamura. Novel Efficient Preparative Method for Phthalocyanines from Phthalimides and Phthalic Anhydride with HMDS / Hitoshi Uchida, Paidi Yella Reddy, Shuichi Nakamura // J.Org. Chem. – 2003. – 68 (22). – P. 8736.
15. Синтез и электронные спектры поглощения тетра-4-трет-бутилфталоцианинов / Михайленко С.А., Барканова С.В., Лебедев О.Л., Лукянец Е.А. // ЖОХ. – 1971. – № 41. – С. 2735.
16. Patent DE3446418 German C09B 47/22. Optisches Aufzichnungsmedium und Verfahren zu seiner Herstellung / Albert Bernhard, Neuman Peter. – 1986.
17. Ahmad Shaabani, Farzad Bahadoran Nasser Safari. Synthesis of phthalocyanine derivatives of the Ru, Rh, Pd / Indian J. of Chemis. – 2001. – Vol. 40A. – P. 195-197.

R e f e r e n c e s

1. Walter Hüchel. Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie/ Walter Hüchel. – Leipzig, 1957. – Band 2. – 912 p.
2. Ingol'd K. Teoreticheskie osnovy organicheskoy himii. / Ingol'd K.; per. s angl. pod red. I.P. Beleckoj. – M.: Mir, 1973. – 168 s.
3. Stepanov B.I. Vvedenie v himiju i tehnologiju organicheskikh krasitelej / Stepanov B.I. – M.: Himija, 1984. – 592 s.
4. Gordon P. Organicheskaja himija krasitelej / Gordon P., Gregori P.; – M.: Mir, 1987. – 344 s.
5. Venkataraman K. Himija sinteticheskikh krasitelej / Venkataraman K.; per. s angl. pod red. N.S.Vul'fsona – L.: GHI. – 1957. – T. 2. – S. 1278-1304.
6. A. s. 472958 SSSR, MKI³ C 09b 47/04. Sposob poluchenija ftalocianina medi / Stepanjan A.A., Plakidin V.L., Buhan'ko A.I. – 1847481/23-4; zajavl. 16.11.72; opubl. 10.09.75, Bjul. № 21
7. A. s. 438672 SSSR MKI³ C 09b 47/08. Sposob poluchenija tonkodispersnoj beta-modifikacii ftalocianina medi / Stepanjan A.A., Plakidin V.L., Piljushenko V.V., Buhan'ko A.I. – № 1828215/23-4; zajavl. 12.09.72; opubl. 13.01.75, Bjul. № 29.
8. Issledovanija po sintezu ftalocianina medi / Stepanjan A.A., Bernashevskij N.V., Tjupalo N.F., Zaika R.G. // Tezisy dokl. XVII Ukrainskoj konferencii po organicheskoy himii. – Har'kov, 1995. – S. 712.
9. GOST 12.1.00588. Mezghosudarstvennyj standart. Sistema standartov bezopasnosti truda. Obshhie sanitarnogigienicheskie trebovanija k vozduhu rabochej zony
10. Pat. 2352571 Rossijskaja Federacija, MPK⁷ C07D 487/22. Sposob poluchenija ftalocianinov medi. / Sheljapin O.P., Borovkov A.G., Kul'taev V.N. zajavitel' i patentoobladatel' ZAO «KORHIM». – № 2007134107/04; zajavl. 13.09.2007; opubl. 20.04.2009, Bjul. №11.
11. Patent 2045555 Rossijskaja Federacija, MPK⁷ C07V 47/06. Sposob poluchenija metallftalocianinov i ustanovka dlja ego osushhestvlenija / Filippov E.A., Shatalov V.V., Serdenko A. i dr. zajavitel' i patentoobladatel' Goskoncern "Atomredmetzoloto", Vserossijskij nauch.-issled. in-t himicheskoy tehnologii. – Zajavl 30.08.1993; opubl. 10.10.1995.
12. D.F.Beilstein. Handbuch der organischen chemie. – Hamdurg, – Band 26(3). – P. 4256.
13. D.F.Beilstein. Handbuch der organischen chemie. – Hamdurg, – Band 26 (3). – P. 4255.
14. Hitoshi Uchida, Shuichi Nakamura. Novel Efficient Preparative Method for Phthalocyanines from Phthalimides and Phthalic Anhydride with HMDS / Hitoshi Uchida, Paidi Yella Reddy, Shuichi Nakamura // J.Org. Chem. – 2003. – 68 (22). – R. 8736.
15. Sintez i jelektronnye spektry pogloshhenija tetra-4-tret-butylftalocianinov / Mihajlenko S.A., Barkanova S.V., Lebedev O.L. Lukjanec E.A. // ZhOH. – 1971. – № 41. – S. 2735.
16. Patent DE3446418 German C09B 47/22. Optisches Aufzichnungsmedium und Verfahren zu seiner Herstellung / Albert Bernhard, Neuman Peter. – 1986.
17. Ahmad Shaabani, Farzad Bahadoran Nasser Safari. Synthesis of phthalocyanine derivatives of the Ru, Rh, Pd / Indian J. of Chemis. – 2001. – Vol. 40A. – R. 195-197

Степанян А. А., Бернашевський М. В., Кулігіна З. П., Ісак О. Д. Фталоціанінові пігменти

В статті наведені основні шляхи розвитку хімії фталоціанінів. Вибірково приведені основні типи фталоціанінів, для яких приведені УФ-спектри поглинання. Приведена запропонована технологічна схема виробництва фталоціаніну міді.

Ключові слова: Фталевий ангідрид, фталоціанін, фталоціанінові пігменти, сечовина, пурини, комплексні сполуки, реакційна здатність.

Stepanyan A. A., Bernashevskiy N. V., Kulygina Z. P., Isak A. D. Phthalocyanine pigments

The article presents the main ways of the development of phthalocyanine chemistry. Selectively the main types of phthalocyanines are adduced, for which UV spectra are represented. It is mentioned the prospective technological scheme of production of copper phthalocyanine.

Key words: phthalic anhydride, phthalocyanines, phthalocyanine pigments, urea, purines, complex compounds, reactivity.

Степанян Агасій Агасієвіч – к.х.н., доцент кафедри економіки, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне).

Бернашевський Микола Володимирович – старший викладач кафедри технології органічного синтезу та нафтохімії, Технологічний Інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк).

Ісак Олександр Дем'янович – к.х.н., доцент кафедри загальнохімічних дисциплін, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне). Isak_ad@ukr.net.

Кулігіна Зоя Павлівна – асистент кафедри загальнохімічних дисциплін, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне). kulyginazp@mail.ru.

Рецензент: Кондратов С. О. – д.х.н., професор.

Стаття подана 10.10.2014