

УДК 547.673.2:667.282.51

## СИНТЕЗ ЛІНІЙНОГО ХІНАКРИДОНУ ІЗ АЦЕНАФТЕНУ КОКСОВОЇ СМОЛИ, ЙОГО ФІЗИКО-ХІМІЧНІ І КОЛОРИСТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Шапкін В. П., Мороз О. В.

## SYNTHESIS OF LINEAR CHACEDONY WITH THE COKE ACENAPHTHENE RESIN THE PHYSICO-CHEMICAL AND COLORISTIC PROPERTIES

Shapkin V. P., Moroz A. V.

Приведені результати дослідження процесу синтезу лінійного хінакридону (ЛХА) з аценафтену, виділеного з коксової смоли після коксування кам'яного вугілля, та його випускних форм. На прикладі синтезованого ЛХА отримані зразки кристалічних модифікацій, з яких  $\gamma$ -модифікація ідентифікована за допомогою рентгенографічного і дисперсійного аналізу в сукупності з колористичним і спектрофотометричним методами аналізу. Досліджені властивості синтезованого пігменту рожевого С хінакридонового у лакофарбовій промисловості.

**Ключеві слова:** синтез, лінійний хінакридон, аценафтен, пігмент, модифікації, аналіз, властивості.

Хінакридонові пігменти останнім часом знаходять широке застосування в різних областях народного господарства [1]. Це обумовлено їх цінними властивостями, особливо здатністю зберігати властивий їм яскравий колір за різних умов переробки полімерних матеріалів. Хінакридонові пігменти по стійкості до різних обробок близькі до фталоціаніну міді і застосовують їх в лакофарбовій промисловості, для високотемпературного забарвлення пластичних мас і хімічних волокон в масі [2].

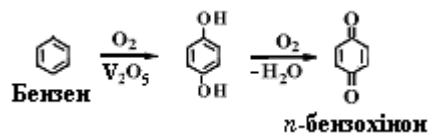
Метод синтезу лінійного *транс*-хінакридону на останніх стадіях передбачає в якості напівпродукту 2,5-дигалогентерфталеву кислоту, що містить С1 або Вг. Ці кислоти або її дієстри завантажують з надміром аніліну для отримання 2,5-діанілінотерфталевої кислоти або її дієстрів. По деяких патентах конденсацію з аніліном проводять в буферному розчині водного етиленгліколю у присутності ацетату міді і йодиду калію [1]. Розроблено безліч процесів переводу 2,5-діариламінотерфталевої кислоти або її естерів у хінакридони [2, 3]. Циклізацію проводять при нагріванні в середовищі, що містить конденсуючий агент, який може бути розплавленою сумішшю хлоридів алюмінію і натрію або хлоридом алюмінію в киплячому трихлорбензені. Повідомляється, що хінакри-

дон, що утворюється, не вимагає ніякої додаткової очистки і відразу придатний для використання в якості пігменту. Судячи по патентах, хороші виходи спостерігаються при застосуванні бензоїлхлориду в *o*-дихлорбензені або нітробензені, в поліфосфорній кислоті, яка виконує роль середовища і циклізуючого агента [3] і у ряді інших методів [4-12] разом із синтезом розглянуті також питання отримання кристалічних модифікацій синтезованого лінійного хінакридону, що синтезується.

Синтез хінакридонового пігменту проведений шляхом окислення бензену, виділеного із коксового газу, до *n*-бензохінону з подальшою його взаємодією з антраніловою (2-амінобензойною) кислотою і циклізацією з утвореною хінондіантраніловою кислотою:

### 1. Отримання *n*-бензохінону

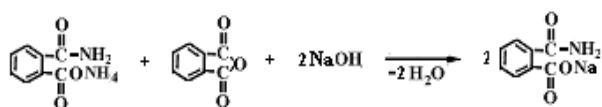
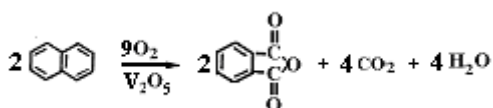
*n*-Бензохінон отримували з бензену, що утворюється при коксуванні кам'яного вугілля, каталітичним його окисленням у присутності молібденового або ванадієвого каталізатора по реакції:



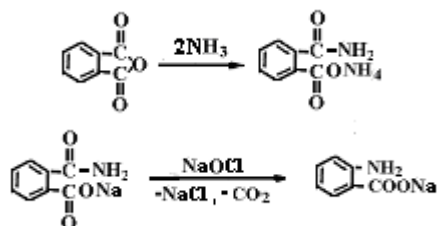
### 2. Отримання антранілової кислоти

Антранілову кислоту отримували із нафталіну коксохімічної смоли за таким перетворенням:

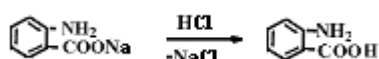
- отримання фталевого ангідриду окисленням нафталіну в конвертері при температурі 340-380°C (вихід у розрахунку на завантажений нафталін – 81%):



- отримання натрієвої солі фталамінової кислоти: та її окислення до антранілової кислоти:



- виділення антранілової кислоти, її фільтрація і промивка:

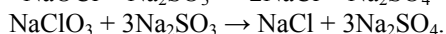
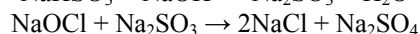
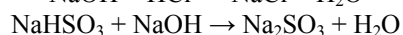
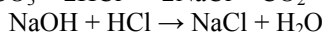
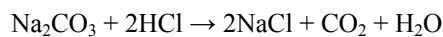


Допоміжні стадії:

1. Отримання гіпохлориту натрію:



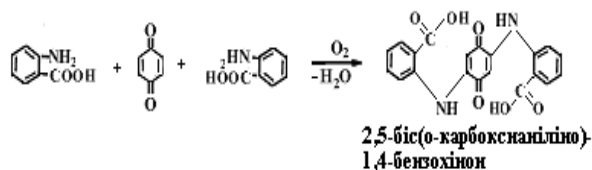
2. Нейтралізація хлоридною кислотою і зняття надлишку гіпохлориту натрію і хлоратів:



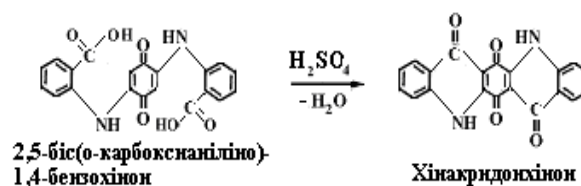
Загальний вихід в перерахунку на фталевий ангідрид складає 84%.

### 3. Отримання транс-ізомеру лінійного хінакрیدону (ЛХА)

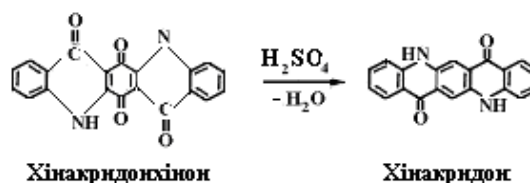
3.1. Синтез хінондіантранілової кислоти взаємодією двох молекул антранілової кислоти з *n*-бензохіноном у присутності водного розчину метанолу, окислювача – хлорату натрію і каталізатору ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ):



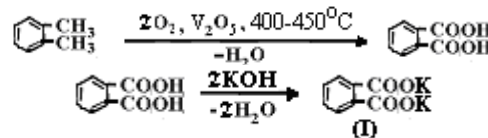
3.2. Циклізація 2,5-біс(о-карбоксналіліно)-1,4-бензохінону у хінакрідонхінон здійснювали в концентрованій сульфатній кислоті при  $110 \pm 10^\circ\text{C}$ :



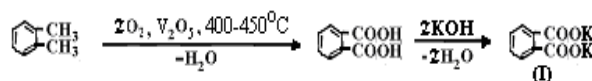
3.3. Отримання хінакрідону відновленням хінакрідонхінону цинком в 70%-ній сульфатній кислоті



Лінійний *транс*-хінакрідон за вдосконаленою технологією був отриманий також із *o*-ксилолу, який є одним із компонентів коксового газу – відходу коксування кам'яного вугілля. Синтез починали з окислення *o*-ксилолу до фталевої кислоти та її дикалієвої солі з послідуною ізомеризацією у *n*-положення до терефталату калію:

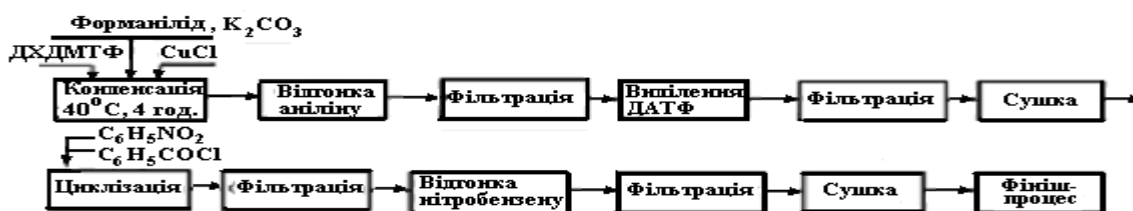
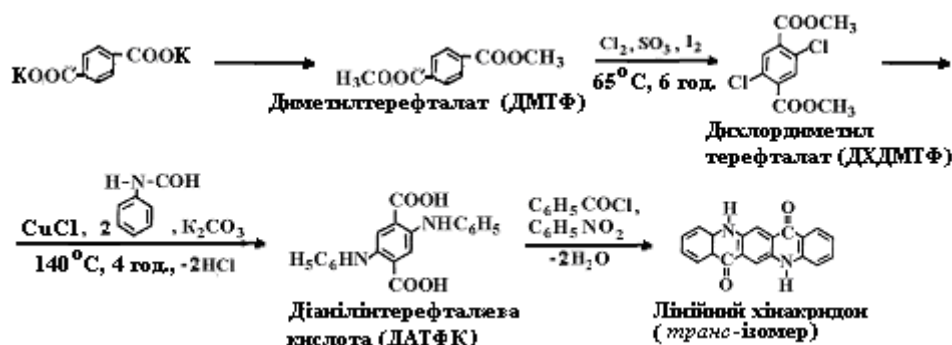


Окислення *o*-ксилолу до фталевої кислоти здійснювали в паровій фазі киснем повітря у присутності каталізатора  $\text{V}_2\text{O}_5$  і далі отримують з неї дикалієву сіль за схемою:



Фталат калію (I) при високій температурі і тиску ( $400-450^\circ\text{C}$ , 0,5 МПа) в атмосфері вугільного ангідриду спочатку ізомеризується, тобто йде процес декарбоксілювання, де від фталату калію відщеплюється молекула  $\text{CO}_2$ , з виникненням карбаніону (II), який перегрупується в стійкіший карбаніон (III) і піддається карбоксілюванню з утворенням терефталату калію з виходом 95% [13, с. 221] (схема 1).

Схема 1



Таблиця 1

Фізико-хімічні показники  $\gamma$ -модифікації (I) в порівнянні з  $\alpha$ -модифікацією (II) синтезованого *транс*-ізомеру лінійного хінакрیدону

Колір покриття		Стійкість до світла і світло-погоди, бал		Фарбувальна здатність, %		Покриваність, г/м <sup>2</sup>		Дисперсність, мкм	
I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
рожевий	червоний	7	7-8	100	108,4	18,9	17,0	5-7	1-3

Використовуючи отриманий терефталат калію, приступають до синтезу лінійного *транс*-хінакрیدону (ЛХА) через такі технологічні стадії синтезу як метилування і хлорування з виходом диметилдихлортерефталату (ДХДМТФ) 50%, який далі піддається через ряд хімічних і технологічних перетворень, приведених нижче, до утворення *транс*-ізомеру лінійного хінакрیدону (схема 2).

Нижче показана блок-схема синтезу лінійного хінакрیدону, включаючи дві останні хімічні стадії, а також технологічні процеси отримання випускної форми (фініш-процес) (схема 3).

У загальному виді технологічна схема синтезу *транс*-ізомеру ЛХА складається із 18 стадій з матеріальним індексом 52 т/т і продуктивністю 7 кг/(м<sup>3</sup>·рік).

Випуск і реалізація хінакрідонового пігменту неможливий без ідентифікації його поліморфних форм, тому вивчення питання ідентифікації ЛХА його кристалічних модифікацій є доцільним і важливим. Поліморфізмом називають здатність твердого тіла існувати в двох або декількох кристалічних структурах. Різні кристалічні структури однієї і тієї ж речовини називаються поліморфними формами або модифікаціями. Перехід однієї модифікації в іншу називають поліморфним перетворенням. Кож-

на модифікація при незмінній хімічній формулі характеризується певними властивостями: кольором, термостабільністю, стійкістю до розчинників. Незначну розчинність, наявність поліморфізму і відмінності у властивостях модифікацій лінійного хінакрідону зв'язують з утворенням між С=О- і NH-групами внутрішніх і міжмолекулярних водневих зв'язків. В процесі синтезу і сушки отримується  $\alpha$ -модифікація ЛХА червоного кольору у вигляді аморфного грубодисперсного порошку з незадовільною фарбувальною здатністю і кольоровістю і з цих причин має обмежене застосування, в основному, у високотемпературному колорюванні пластмас.

Тому синтезовану  $\alpha$ -модифікацію *транс*-ізомеру ЛХА в умовах робіт [10, 12] переводили у  $\beta$ - і  $\gamma$ -модифікаціях. Нижче приведені у  $\beta$ - і  $\gamma$ -модифікаціях показники споживчих властивостей, наприклад  $\gamma$ -модифікації, в порівнянні з  $\alpha$ -модифікацією (табл. 1), яка в спеціальній випускній формі рекомендується для виробництва лакофарбових композицій для фарбування авто- і сільськогосподарської техніки, а також для світлостійких фасадних фарб.

Випуск пігменту в тій або іншій модифікації для промисловості неможливий без їх ідентифікації, тому відмінності  $\alpha$ - і  $\gamma$ - і  $\beta$ -модифікацій *транс*-ізомеру ЛХА були досліджені методами колористичного, рентгенографічного, спектрофотометричного і гранулометричного обстеження часточок без розгляду способів їх фазових переходів.

Рентгенографічний аналіз здійснений за допомогою дифрактометра ДРОН-2,0 на відфільтрованому мідному  $K_{\alpha}$ -випромінюванні при швидкості обертання зразків  $2^{\circ}/\text{хв}$ .

За колористичними показниками дві кристалічні модифікації *транс*-ізомеру ЛХА мають суттєві відмінності:  $\alpha$ -модифікація червоного кольору з синюватим відтінком,  $\gamma$ - і  $\beta$ -модифікації рожевого і

червоно-фіолетового кольору відповідно.  $\gamma$ -і  $\beta$ -Модифікації мають підвищену фарбувальну здатність, що видно із спектрів відбиття нафарбованих (рис. 1а).

На рис. 2 приведені електронні мікрофотографії зразків мікрочасточок ЛХА в  $\gamma$ -модифікації і на їх основі спектри відбиття стандартних рівнів інтенсивності, з яких розраховані координати кольору, кольоровості і домінуючі довжини хвиль,  $\lambda_{\text{дом.}}$  (нм). Результати розрахунків зразків стандартних інтенсивностей *транс*-ізомеру ЛХА в  $\gamma$ -модифікації приведені в табл. 2

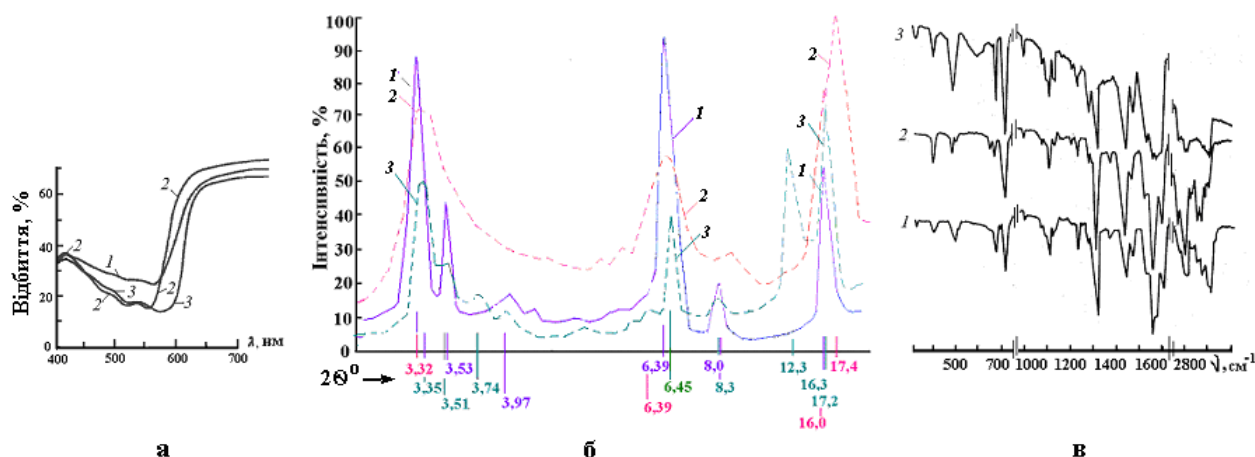


Рис. 1. Спектри відбиття (а), рентгенограм (б), ІЧ-спектри (в) *транс*-ізомеру лінійного хінакрідону (ЛХА): 1 –  $\alpha$ -модифікація, 2 –  $\gamma$ -модифікація, 3 –  $\beta$ -модифікація;  $2\theta^{\circ}$  – кут Брега на рентгенограмі

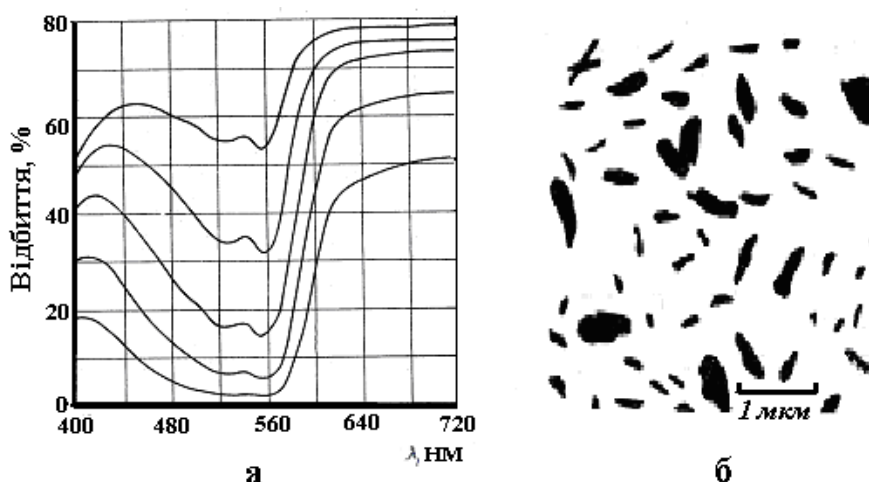


Рис. 2. Спектри відбиття стандартних рівнів інтенсивності: 1 – 1:1; 2 – 1:3; 3 – 1:9; 4 – 1:25; 5 – 1:200 (а); електронні мікрофотографії мікрочасточок (б) зразків ЛХА в  $\gamma$ -модифікації

Таблиця 2

Колористичні характеристики нафарбовань стандартних інтенсивностей зразків транс-ізомеру ЛХА в $\gamma$ -модифікації					
	1	2	3	4	5
Рівень	1/1	1/3	1/9	1/25	1/200
Розбілювання	1:13,3	1:43,3	1:151,5	1:555,6	1:10000
X	20,21	31,47	44,11	55,98	71,90
Y	10,74	18,59	30,21	45,67	68,92
Z	11,52	24,19	41,39	59,23	78,28
x	0,4758	0,4238	0,3812	0,3180	0,3282
y	0,2529	0,2504	0,2611	0,2839	0,3144
$\lambda_{\text{дом.}}(\text{нм})$	595,6	498,0	500,0	501,7	643,9

Примітка: X, Y, Z – координати кольору; x, y – координати кольоровості;  $\lambda_{\text{дом.}}(\text{нм})$  – домінуюча довжина хвилі.

Рентгенограми зразків  $\alpha$ -,  $\gamma$ - і  $\beta$ -модифікацій транс-ізомеру ЛХА представлені на рис. 1б, з якого видно, що модифікації суттєво розрізняються по кристалічній структурі. Так, в зразку  $\alpha$ -модифікації властива аморфізація (зменшення інтенсивності і розширення рефлексів на рентгенограмі, згладжена сфероїдальна форма агломерованих часточок), наслідком чого є незадовільні споживчі властивості забарвленої поверхні. На рентгенограмі  $\gamma$ -модифікації спостерігається висока інтенсивність відбитих рефлексів при відповідних кутах Брега  $2\theta^\circ$ .

Разом зі зміною рентгенограм відбувається зміна рефлексів на ІЧ-спектрах  $\beta$ - і  $\gamma$ -модифікацій зразків ЛХА порівняно з розташуванням рефлексів на ІЧ-спектрі початкової  $\alpha$ -модифікації при однакових режимах їх записування (рис. 1в), з колористичними і спектральними методами аналізу ідентифіковані його кристалічні  $\alpha$ -,  $\gamma$ - і  $\beta$ - модифікації. Порівнюючи ІЧ-спектри, бачимо істотні зміни в розташуваннях і зсувах смуг поглинання у зразках різних модифікацій.

Таким чином, рентгенографічний фазовий і дисперсійний аналіз транс-ізомеру ЛХА в сукупності з колористичними і спектральними методами аналізу дають чітку ідентифікацію кристалічних модифікацій зразків цього пігменту. Це є важливим для виробничих умов синтезу випускних форм різних модифікацій лінійного хінакридону.

#### Висновки

1. Приведені результати дослідження процесу синтезу ЛХА з *o*-ксилолу, виділеного з коксового газу після коксування кам'яного вугілля.

2. За допомогою рентгенографічного фазового і дисперсійного аналізу транс-ізомеру ЛХА в сукупності з колористичними і спектральними методами аналізу ідентифіковані його кристалічні  $\alpha$ -,  $\gamma$ - і  $\beta$ -модифікації.

#### Література

1. Лаптев Н.Г., Богословский Б.М. Химия красителей. М.: – Химия. – 1970. – 424 с.
2. Бородин В.Ф. Химия красителей/ Бородин В.Ф. – М.:Химия, 1981. – 248 с.

3. Венкатараман К. Химия синтетических красителей/ Венкатараман К. – Л.: Химия, 1977. – Т-5. 432 с.
4. Нагаи Е. Обзор и перспективы развития химии хинакридонов / Е. Нагаи, Х. Ниси пер с японского Г.Т. Привалова // Сенрё то якухин. – 1968. – Т.13, № 3. – С. 81-108.
5. Linke G. Uber die Kristallstruktur der Chinacridone / G. Linke // Farbe und Lack. – 1969. – Bd. 75, № 11 – S. 1066-1067.
6. Linke G. Untersuchungen zur Morphologie von unsubstituierten linearen trans-Chinacridonkristallen der Gamma-Phase / G Linke // Farbe und Lack. – 1972. – Bd. 78, № 6. – S. 505-510.
7. Jones F. The Thermal Stability of Linear Transguinacridone Pigments / F. Jones, N. Okil, D. Patterson // JSDC. – 1975. – № 11. – P. 361-366.
8. Frank H. Vachym Sublimation and Crystallography of Quinacridones / H. Frank, Chung and Pichard W. Scott. // J. Appl. Cryst. – 1971. – V. 4. – P. 506-511.
9. А.с. 1368320 СССР, МКИ С09В 67/48. Способ получения кристаллической модификации органических пигментов / Заявка № 3979248/23; заявл. 25.11.85; опубл. 23.01.88. Бюл. № 3, 1988.
10. А.с. 1455690 СССР, МКИ С09В 5/62, 67/48. Способ получения  $\beta$ -модификации хинакридонового пигмента / Заявка № 4071390; заявл. 27.05.86; опубл. 01.10.88. Бюл. №7, 1988.
11. А.с. 1521747 СССР, МКИ С09В 67/00. Способ получения пигментов в кристаллической модификации / Заявка № 4126151; заявл. 24.06.86; опубл. 15.10.89. Бюл. №42, 1970.
12. А.с. 1654317 СССР, МКИ С09В 5/62, 67/48. Способ получения  $\gamma$ -модификации хинакридонового пигмента. Бюл. №21, 1991.
13. Эфрос Л.С., Горелик М.В. Химия и технология промежуточных продуктов / Л.С. Эфрос, М.В. Горелик – Л.: Химия, 1979. – 544 с.

#### References

1. Laptev N. G., Theological B. M. Chemistry of dyes. M.: Chemistry. – 1970. – 424 p.
2. Borodkin, V. F. Chemistry of dyes/ Borodkin, V. F. – M.:Chemistry, 1981. – 248 p.
3. Venkataraman K. Chemistry of synthetic dyes/ Venkataraman, K. – L.: Khimiya, 1977. – Т-5. 432 p.
4. Nagai E. Overview and prospects of development of the chemistry of Chinacridones / E. Nagai, H. Nishi translated

- from Japanese G. T. Privalov // Senri yakuhin. – 1968. – Vol. 13, No. 3. – S. 81-108.
5. Linke G. Uber die Kristallstruktur der Chinacridone / G. Linke // Farbe und Lack. – 1969. – Bd. 75, No. 11 – S. 1066-1067.
  6. Linke G. Untersuchungen zur Morphologie von unsubstituierten linearen trans-Chinacridonkristallen der Gamma-Phase / G Linke // Farbe und Lack. – 1972. – Bd. 78, No. 6. – S. 505-510.
  7. Jones F. The Thermal Stability of Linear Transquinacridone Pigments / F. Jones, N. Okil, D. Patterson // JSDC. – 1975. – No. 11. – P. 361-366.
  8. Frank H. Vachym Sublimation and Crystallography of Quinacridones / Frank H. Chung and W. Scott Pichard. // J. Appl. Cryst. – 1971. – V. 4. – P. 506-511.
  9. A. S. 1368320 USSR, MKI C09B 67/48. A method of producing a crystalline modification of organic pigments / Application No. 3979248/23; Appl. 25.11.85; publ. 23.01.88. Bull. No. 3, 1988.
  10. A. S. 1455690 USSR, MKI C09B 5/62, 67/48. A method of producing  $\beta$ -modification hingedeaeg pigment Application No. 4071390; Appl. 27.05.86; publ. 01.10.88. Bull. No. 7, 1988.
  11. A. S. 1521747 USSR, MKI C09B 67/00. A method of producing pigments in the crystalline modification / Application No. 4126151; Appl. 24.06.86; publ. 15.10.89. Bull. No. 42, 1970.
  12. A. S. 1654317 USSR, MKI C09B 5/62, 67/48. A method of producing  $\gamma$ -modification Chinacridone pigment. Bull. No. 21, 1991.
  13. Efros, L. S., Gorelik, M. V. Chemistry and technology of intermediates / L. S. Efros, M. V. Gorelik – L.: Chemistry, 1979. – 544 p.

**Шапкин В.П., Мороз А.В. Синтез линейного хи-накридона из аценафтена коксовой смолы, его физико-химические и колористические свойства**

*Приведены результаты исследования процесса синтеза линейного хинакридона (ЛХА) из аценафтена, выделенного из коксовой смолы после коксования каменного угля, и его выпускных форм. На примере синтезированного ЛХА получены образцы кристаллических модификаций, из которых  $\gamma$ -модификация идентифицирована с помощью рентгенографического и дисперсионного анализа в совокупности с колористическим и спектрофотометрическим методами анализа. Исследованы свойства синтезированного пигмента розового С хинакридонового в лакокрасочной промышленности.*

**Ключевые слова:** синтез, линейный хинакридон, аценафтен, пигмент, модификации, анализ, свойства.

**Shapkin V.P., Moroz A.V. Synthesis of linear CHINACRIDONE with the coke acenaphthene resin the physico-chemical and coloristic properties.**

*The results of the study of the process of synthesis of linear Chinacridone (LHA) with acenaphthene isolated from coke oven tar after coking of coal, and its outlet forms. For example, synthesized LHA samples of crystalline modifications, of which  $\gamma$ -modification is identified using radiographic analysis and analysis of variance in conjunction with the colour and spectrophotometric methods of analysis. We investigated the properties of synthesized pink pigment Chinacridone in the paint industry.*

**Key words:** synthesis, linear quinacridone, acenaphthen, pigment, modification, analysis, properties.

**Шапкин Владимир Петрович**, к.х.н., доцент кафедры химических и фармацевтических технологий, Институт химических технологий Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне). 93009 м. Рубіжне Луганська обл., вул. Володимирська, д. 2, кв. 17. Тел. 066-558-01-48  
**Мороз Олексій Валерійович**, к.т.н., асистент кафедри екології, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. Ст. Даля (м. Рубіжне). 93012 м. Рубіжне Луганська обл., пр. Московський, д. 23, кв. 2. Тел. 095-340-89-67.

*Рецензент:* д.т.н., профессор **Глікін М.А.**

Стаття подана 10.04.2017