



УКРАЇНА

(19) UA (11) 41630 (13) A

(51) 7 C07D487/22

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ФТАЛОЦІАНІНІВ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЮ КОНДЕНСАЦІЄЮ О-ФТАЛОДИНІТРИЛУ

1

2

(21) 2000116708

(22) 27.11.2000

(24) 17.09.2001

(46) 17.09.2001, Бюл. № 8, 2001 р.

(72) Волков Сергій Васильович, Варзацький Олег  
Анатолійович, Черній Віктор Ярославович,  
Третьякова Ірина Миколаївна(73) ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ  
ХІМІЇ НАН УКРАЇНИ

(57) Спосіб одержання безметальних фталоціанінів і фталоціанінових комплексів конденсацією ароматичних сполук, що містять о-динітрильний фрагмент, який відрізняється тим, що синтез проводять в гомогенному полярному середовищі з використанням органічних відновників-дигідродифенілхіноксаліну і бензоїну, і основ як каталізаторів при співвідношенні компонентів – о-фталодинітрил:відновник – 4:1 при температурі 65°C протягом 3-6 годин.

Запропонований винахід відноситься до способу одержання пігментів, барвників, зокрема, безметального фталоціаніну та фталоціаніну цинку, і може знайти застосування в хімічній промисловості.

Відомі способи одержання фталоціаніну із похідних о-фталевої кислоти в розплаві твердої суміші сухих реагентів (метод спікання) при 135-294°C [1], або в інертних висококиплячих розчинниках, в якості яких можуть виступати нітробензол, о-дихлорбензол, трихлорбензол, етиленгліколь [2]. Відомий також спосіб одержання фталоціаніну, який ґрунтується на спіканні о-фталодинітрилу з сіллю літію в присутності речовин-донорів водню [3]. Фталоціаніни, які одержані із похідних фталевої кислоти як при спіканні, так і у висококиплячих розчинниках, містять велику кількість домішок. Фталоціаніни, одержані цими способами, піддаються очищенню шляхом видалення домішок багаточасовою екстракцією в апараті Сокслета, а потім переосаджуються із надлишку 96%-ної сірчаної кислоти або піддаються багаторазовій сублімації.

Недоліками відомих способів є висока температура проведення реакції, використання технологічно і екологічно шкідливих реагентів (хлор і нітровмісні розчинники), складний метод очищення і виділення одержаних продуктів, відсутність єдиної технологічної схеми одержання безметального фталоціаніну і його різноманітних металокомплексів.

сів.

Як прототип способу одержання фталоціаніну і його металокомплексів нами був взятий спосіб одержання безметального фталоціаніну і фталоціаніну міді при кип'ятінні о-фталодинітрилу в етанолі в присутності сильних органічних основ – діазабіциклононану або діазабіциклоундекану протягом 18-30 годин [4]. Недоліками способу є використання коштовних сильних органічних основ, довготривалість проведення реакції: 18-24 годин для досягнення виходів порядку 18-45% для безметального фталоціаніну і 24-30 годин для досягнення виходів 65-70% у випадку синтезу фталоціаніну міді.

В основу винаходу поставлено задачу розробити методи синтезу фталоціаніну та його металокомплексів при низьких температурах в одну стадію.

Поставлена задача досягається шляхом проведення синтезу із о-фталодинітрилу в полярному розчиннику (метанол) з використанням органічних відновників - дигідродифенілхіноксаліну (Dhp) або бензоїну (Bnz), і основ як каталізаторів - алкохолів лужних металів або слабких органічних основ (фенолатів металів або органічних амінів). При співвідношенні фталодинітрил: відновник – 4:1, реакцію проводять при кип'ятінні протягом 3-6 годин. В результаті продукт випадає у вигляді дрібнокристалічного осаду синього кольору. Очищення продукту від домішок в запропонованому нами способі проводять шляхом промивання осаду метиловим

(13) A

(11) 41630

(19) UA

спиртом і бензолом. Одержаний продукт був ідентифікований за даними електронних спектрів поглинання і елементного аналізу, і являє собою фталоціанін із ступенем чистоти 98%.

Таким чином, суттєвою перевагою запропонованого винаходу в порівнянні з аналогами і прототипом є:

1) низька температура проведення реакції (65°C), яка дозволяє проводити синтез із термолабільними фталодинітрилами і знижує енергоємність процесів;

2) можливість використання слабких органічних основ, завдяки чому можна застосовувати в синтезі вихідні матеріали, які чутливі до сильних основ;

3) одержання фталоціаніну і його металокомплексів по одній схемі за одну стадію в аналітично чистому вигляді;

4) виключення екологічно шкідливих речовин із технологічних процесів.

Винахід проілюстровано наступними прикладами.

Приклад 1.

2,56г о-фталодинітрилу (0,02моль) і 1,42г дигідродифенілхіноксаліну (0,005моль) розчиняють в 50мл метилового спирту і потім добавляють 0,54г метилату натрію (0,01моль). Реакційну суміш кип'ятять протягом 3 годин із зворотнім холодильником. Одержаний осад відфільтровують та промивають на фільтрі метиловим спиртом і бензолом. Сушать на повітрі. Вихід 50%.

Результати наведені в таблиці:

п'ятять протягом 3 годин із зворотнім холодильником. Одержаний осад відфільтровують та промивають на фільтрі метиловим спиртом і бензолом. Сушать на повітрі. Вихід 50%.

Приклад 2.

2,56г о-фталодинітрилу (0,02моль) і 1,06г бензоїну (0,005моль) розчиняють в 50мл метилового спирту при нагріванні, а потім добавляють 0,54г метилату натрію (0,01моль). Реакційну суміш кип'ятять протягом 3 годин із зворотнім холодильником. Одержаний осад відфільтровують та промивають на фільтрі метиловим спиртом і бензолом. Сушать на повітрі. Вихід 40%.

Література:

1. Phthalocyanines: Properties and Applications, ed. C.C. Leznoff and A.B.P. Lever, VCH, New York, 1989, p. 1.

2. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. – М.: Наука, 1978. – С. 23.

3. Немыкин В.Н., Волошин Я.З., Субботин Н.Б. Патент РФ RU 2061696 C1 (1996).

4. Tomoda H., Saito S., Ogawa S. Shiraishi S./Chem. Let. 1980. – N 10. – P. 1277-1280.

Таблиця.

| № | Основа                                                  | Відновник | Співвідношення |          | Умови:<br>t°C, час | Продукти                          | Вихід, % |
|---|---------------------------------------------------------|-----------|----------------|----------|--------------------|-----------------------------------|----------|
|   |                                                         |           | PN:осн         | PN:відн. |                    |                                   |          |
| 1 | MeONa                                                   | Dhp       | 2:1            | 4:1      | 65°C, 3г           | PcH <sub>2</sub>                  | 50       |
| 2 | Et <sub>3</sub> N                                       | Dhp       | 2:1            | 4:1      | 65°C, 6г           | PcH <sub>2</sub>                  | 17       |
| 3 | MeONa                                                   | Dhp       | 4:0,1          | 4:1      | 65°C, 6г           | PcH <sub>2</sub>                  | 25       |
| 4 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ONa                       | Dhp       | 4:1            | 4:1      | 65°C, 6г           | PcH <sub>2</sub>                  | 25       |
| 5 | Et <sub>3</sub> N +<br>C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH | Dhp       | 2:1            | 4:1      | 65°C, 6г           | PcH <sub>2</sub>                  | 15       |
| 6 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ONa                       | Dhp       | 2:1            | 4:1      | 65°C, 6г           | PcZn                              | 30       |
| 7 | MeONa                                                   | Bnz       | 2:1            | 4:1      | 65°C, 3г           | PcH <sub>2</sub>                  | 40       |
| 8 | MeONa                                                   | Dhp       | 2:1            | 4:1      | 65°C, 6г           | Pc <sup>t-Bu</sup> H <sub>2</sub> | 40       |

Dhp – дигідродифенілхіноксалін

Bnz – бензоїн