銅フタロシアニン系顔料に関する研究 (第1報)

UDC
667.622.3:668.819.5
547.584/113.07
547.584/113.04:541.12

Studies on copper phthalocyanine pigments (1)

塩素化無水フタル酸の合成およびフタロシアニン生成反応速度

Synthesis of chlorinated phthalic anhydrides and their reaction velocity ratios in the synthesis of chlorinated copper phthalocyanines

竹 下 正 明*

TAKESITA Masaaki

要 旨

塩素の数および置換位置の明確な塩素化銅フタロシアニンの、顔料としての諸性質を詳細に検討するために、種々の塩素化無水フタル酸を純粋に合成し、これを無水フタル酸と混合してフタロシアニン生成反応を行ない、初期生成物の元素分析から、各塩素化フタル酸のフタロシアニン生成反応速比を比較検討した。この結果、一置換無水フタル酸のフタロシアニン生成速度は無水フタル酸と同一であるが、二置換無水フタル酸はその1/3であり、四置換無水フタル酸は著しく小さく、また置換基の数が同一のものにおいては、その位置にあまり影響されないことを見出した。

1. 緒 言

フタロシアニン系顔料は Dandridge, Dunworth, Drescher, および Thomas ら¹⁾によって、1928年に初めて合成され、その後 Linstead ら^{2,3)}によって原料、合成条件、その性質、および構造などが検討された。現在では工業的に多量に製造され、生産量は年々増加の一途をたどり、有機顔料の主要な一分野を形成するに至っている。銅フタロシアニンに塩素を導入すると、色が次第に青から緑へ移行することは早くから知られ、12個以上入った高塩素化銅フタロシアニンは、鮮明かつ堅牢な緑色顔料として、工業的にフタロシアニン青について多量に製造されている。しかし塩素が数個から十数個入った銅フタロシアニンの塩素の数および置換基の位置が、顔料としての性質にどのように影響を及ぼすかを詳細に、総合的に検討したものはない。そこで、著者はこれを明らかにするため、塩素数 0 から 16

個までの各種塩素化銅フタロシアニンを合成して、その性質を調べることを試みた。

一般に塩素置換銅フタロシアニンを得るには、(1) 銅フタロシアニンを塩素ガスなどの塩素化剤により塩素化する方法、(2) フタロジニトリル・フタルイミド・フタル酸などに塩素を導入した塩素化フタル酸誘導体を縮合して銅フタロシアニンを合成する方法、がある。(1)の方法では塩素の置換位置を自由に設定することが不可能であるので、本実験では(2)の方法を採用し、出発物質としては、工業的応用をも考慮して、塩素化無水フタル酸を用いた。それでまず、二種以上の無水フタル酸誘導体を混合してフタロシアニン生成反応を行なった時、どのような生成物が得られるかを明らかにするため、その反応速度を比較検討した。

2. 反応の速度比

無水フタル酸誘導体と尿素および銅化合物を加熱縮合して、銅フタロシアニン系顔料を合成する反応には一般に適当な触媒が用いられる。しかしこの触媒は反応進行と

ともに変化するから、一般的な接触反応とみなして、反応速度次数を決定し、速度定数を決定することは困難である。また原料を単に加熱することによって、副反応生成物が非常に多くできて、銅フタロシアニンの収率は悪く、純度も低いから、熱縮合反応として取り扱うには非常に煩雑で実用上適当でない。このような理由からい

* 大日精化工業株式会社
昭 35. 9. 7 受理

表 1 塩素化無水フタル酸と無水フタル酸の縮合反応

無水フタル酸誘導体 種 類	(g)	無水フタル酸 (g)	尿 素 (g)	酸 化 第二銅 (g)	四塩化 チタン (g)	反応 時間 (min)	溶 媒 (T.C.B)* (g)	銅フタロシアニン		分 析 値	
								取 量 (g)	収 率 (%)	Cl(%)	Cu(%)
3-クロル無水フタル酸	9.3	7.7	27.0	2.3	3.1	20	150	2.55	17.8	10.41	9.59
4-クロル無水フタル酸	9.3	7.7	27.0	2.3	3.1	20	150	2.50	17.5	9.14	9.44
3,4-ジクロル無水フタル酸	10.1	6.9	28.0	2.2	3.0	24	150	2.70	16.3	13.98	9.10
3,6-ジクロル無水フタル酸	10.1	6.9	28.0	2.2	3.0	22	150	1.40	8.5	9.94	9.85
4,5-ジクロル無水フタル酸	10.1	6.9	28.0	2.2	3.0	22	150	2.40	14.4	12.92	9.26
テトラクロル無水フタル酸	34.2	17.8	100.0	5.7	9.1	30	330	4.74	9.3	0.25	10.29

* T. C. B: トリクロルベンゼン

ままでにこの反応の速度論的研究はなく、無水フタル酸誘導体の反応性は単に一定条件で反応させたときの反応率で比較していた^{4,5)}。この反応率の値では二つの無水フタル酸誘導体を混合して、銅フタロシアニンを合成するときの反応性を比較するには不適当であるから、本実験では標準物質として無水フタル酸を用い、低い反応率で反応を止めたときの初期縮合生成物の組成を、塩素含有量および銅含有量から決定し、無水フタル酸と各塩素化無水フタル酸の反応速度を比較した。反応温度は実験操作上 165°C とし表 1 にはその結果を、表 2 には銅フタロシアニン中の塩素の数と塩素・銅の理論値を示した。

表 2 銅フタロシアニン中の塩素数とその分析値 (計算値)

塩 素 数	0	1	2	3	4	5
塩 素 (%)	0	5.81	11.00	15.66	19.87	23.69
銅 (%)	11.03	10.41	9.85	9.35	8.90	8.49

表 1 および表 2 から明らかなように、3-あるいは 4-クロル無水フタル酸と無水フタル酸との等モル混合物から生成される初期銅フタロシアニンは、分子中に約 2 個の塩素原子を含み、3-あるいは 4-クロル無水フタル酸のモル比はほとんど等しく、同一の反応性を示すことがわかる。このことから、反応の初めから終りまで均質な銅フタロシアニンを生成することがわかる。ジクロル置換体においては、3,4-あるいは 4,5-ジクロル無水フタル酸と無水フタル酸との等モル組合せからの初期生成銅フタロシアニン分子は、1 個分子より少し多い塩素置換体と 3 個分子よりわずかに少ない無水フタル酸分子から成っており、3,6-ジクロル無水フタル酸との場合は、初期生成銅フタロシアニン分子中には 1 個分子よりわずかに少ないジクロル体が含まれる。このことから、ジクロル体はいずれも無水フタル酸の約 1/3 の反応性を示すことがわかり、ジクロル誘導体と無水フタル酸を縮合して、

銅フタロシアニンを生成する反応の初期においては、生成される銅フタロシアニン分子は、原料組成より相当少ないジクロル体しか含まないが、反応が進むにつれて多くなり、反応後期において生成される銅フタロシアニン分子は、原料組成よりもずっと多いジクロル体を含むようになる。テトラクロル無水フタル酸との等モル混合による反応の、初期生成銅フタロシアニン分子中の塩素含有量が極端に少ないことから、テトラクロル無水フタル酸の反応性は無水フタル酸に比べて非常に小さいことがわかる。両者等モルずつの反応では、最初ほとんど塩素を含まない銅フタロシアニンを生成する。しかし無水フタル酸の消費が多いから反応が進むにつれて未反応物質中のテトラクロル体の割合が次第に増し、したがって後に生成する銅フタロシアニン程分子中の塩素含有量は増加する。事実反応率 46% の時までに生成された銅フタロシアニン中の塩素含有量は 15.44% で、平均 3 個の塩素原子を含んでいた。さらに反応が進んだとき生成される銅フタロシアニン中には、テトラクロル体の含量が増加し、ついには反応終期では、ほとんどテトラクロル体ばかりより成るフタロシアニンが生成するものと考えられる。

結論としては、数種の無水フタル酸誘導体を混合して銅フタロシアニンを合成するときには、原物質の反応速度が等しい場合は、均質なフタロシアニンが生成されるが、反応速度が異なるものでは、反応初期には、反応性の大きい誘導体の割合の多い、後期には、反応性の小さい誘導体の割合の多い銅フタロシアニンが生成するものと考えられる。すなわちこのようにして合成した銅フタロシアニンは分子中の二者の割合が種々に異なる銅フタロシアニンの混合物から成り、成分無水フタル酸誘導体単独からそれぞれ合成した銅フタロシアニンの混合物とは異なる。その変化の程度は、両者の反応速度の差が大きくなるにつれて著しくなる。

3. 原料の合成

原料に用いた無水フタル酸誘導体はつぎの方法で合成した。

(1) 3-クロル無水フタル酸……無水フタル酸を硝酸で、ニトロ化して、3-ニトロフタル酸とし⁶⁾、次に塩化第一スズで還元して、3-アミノ無水フタル酸・塩酸塩とする⁷⁾。これをジアゾ化してザンドマイヤー反応を行ない、アミノ基を塩素で置換して3-クロルフタル酸を得た⁸⁾。これを減圧蒸留し、四塩化炭素から再結晶して m. p. 123~124°C の3-クロル無水フタル酸を得た。

(2) 4-クロル無水フタル酸……フタルイミドを低温で硝酸によりニトロ化して、4-ニトロフタルイミドとし⁹⁾、これを塩化第一スズで還元して4-アミノフタルイミドとする⁹⁾。これをカ性ソーダ水溶液と加熱し、その後酸性にして4-アミノフタル酸とし、これを3-クロル無水フタル酸の場合と同様に処理して4-クロル無水フタル酸 m. p. 93~95°C を得た。

(3) 3,6-ジクロル無水フタル酸および3,4-ジクロル無水フタル酸¹⁰⁾……無水フタル酸を発煙硫酸に溶かし、塩素ガスを通じて塩素化を行ない、ジクロル誘導体を得る。このもののアルカリ性水溶液に塩化亜鉛を加えて生成する亜鉛塩を熱時口過し、不溶の3,4-および4,5-ジクロル誘導体をこし分け、口液から3,6-ジクロルフタル酸をカルシウム塩として沈殿させる。3,4-および4,5-ジクロルフタル酸の亜鉛塩は、濃塩酸で処理し、200°C に加熱して脱水して酸無水物とする。これをアンモニアでフタラミン酸として、水に対する溶解度の小さい3,4-ジクロルフタラミン酸を単離し、塩酸で処理し、再び加熱脱水して酸無水物とし、四塩化炭素で再結晶して m. p. 115~117°C の3,4-ジクロル無水フタル酸を得た。3,6-ジクロル無水フタル酸は、カルシウム塩を濃塩酸で処理し、200°C に加熱脱水し、クロルベンゼンから再結晶して m. p. 187.5~189.5°C のものを得た。

(4) 4,5-ジクロル無水フタル酸¹¹⁾……無水フタル酸をカ性ソーダ水溶液で塩素を通じて塩素化すると、多量(65%)の4,5-ジクロルフタル酸を生成する。これをいったんカルシウム塩として析出させ、塩酸で4,5-ジクロルフタル酸とし、220°C に加熱し脱水して、m. p. 185~186°C の4,5-ジクロル無水フタル酸を得た。

以上のようにして合成した塩素化無水フタル酸の赤外吸収スペクトルを測定した結果、1865~1843 cm^{-1} 、1792~1762 cm^{-1} 、および1270~1220 cm^{-1} に酸無水物の吸収を有し、3560~3500 cm^{-1} 、2700~2500 cm^{-1} 、および1700~1680 cm^{-1} の-COOH特性吸収は認められなかつ

た。なお赤外吸収スペクトルの詳細については、後に塩素化銅フタロシアニンのスペクトルと共に述べる。

4. 実験の部

4.1 混合縮合による初期縮合生成物の合成実験例

(1) 3-クロル無水フタル酸と無水フタル酸……かきまぜ機、温度計および空気冷却器のついた500cc四つ口フラスコに、トリクロルベンゼン150gを入れ、150°Cに加熱する。この中に3-クロル無水フタル酸9.3g、無水フタル酸7.7g、尿素27g、酸化第二銅2.3g、四塩化チタン3.1gを加え、かきまぜながら油浴中で加熱する。反応は165±1°Cで20分間行なう。その後トリクロルベンゼンを入れて約100°Cまで急冷し、口過する。固形物はメタノールで十分洗う。ついで5%カ性ソーダ水溶液500cc中で加熱処理後口過し、さらに10%塩酸500ccで加熱処理する。この操作を3回行ない、水洗後80°Cにて乾燥する。得量2.6g(18.2%)。これを濃硫酸100gに溶解し、水中に投入して、銅フタロシアニンを沈殿させ、水洗乾燥し、2.55g(17.8%)の精製銅フタロシアニンを得た。

分析値 塩素; 10.41%, 銅; 9.59%

(2) テトラクロル無水フタル酸と無水フタル酸……500cc四つ口フラスコ中でトリクロルベンゼン330g、テトラクロル無水フタル酸34.2g、無水フタル酸17.8g、尿素100g、酸化第二銅5.7g、四塩化チタン9.1gを実験例(1)のように30分間反応させ、急冷、口過、メタノール洗浄する。固形物は最初5%カ性ソーダ水溶液500ccで、ついで10%塩酸500ccで加熱処理する。この操作を3回繰返す。これを乾燥し、150gの濃硫酸に60°C、1時間かきまぜ完全に溶解し、ガラス口過器(No. 3)で口過し、水中に投入して銅フタロシアニンを沈殿させる。水洗、乾燥し4.74g(9.3%)の顔料を得た。

分析値 塩素; 0.25%, 銅; 10.29%

4.2 塩素化無水フタル酸の合成

(1) 3-クロル無水フタル酸……無水フタル酸を濃硫酸、発煙硝酸、硝酸の混液でニトロ化して得た3-ニトロフタル酸(m. p. 215~218°C)100gを、塩化第一スズ400gを濃塩酸1lに溶かした溶液に、15~18°Cで徐々に加え、2時間かきまぜた後、一夜放置すると、3-アミノフタル酸塩酸塩(I)が析出する。これをこし分け、(1)のケーキを500ccの水に加えて、濃塩酸60ccを加えて溶解後冷却し、0°C付近で亜硝酸ソーダによりジアゾ化を行なう。塩化第一銅40gを塩酸(2:1)180ccに溶かした液にジアゾ化液を加え、加熱して窒素ガスを追い

出す。生成する 3-クロルフタル酸をエーテルで抽出し、減圧蒸留により b. p. 159°C/8 mmHg の 3-クロル無水フタル酸 26 g を得た。これを四塩化炭素から再結晶し、m. p. 123~124°C (文献値 124~125°C) のもの 20.2 g を得た。

(2) 4-クロル無水フタル酸……4-アミノフタルイミド 70 g を 10% カ性ソーダ水溶液 500 g に加え、30 分間沸騰させるとアンモニアが追い出される。冷却後塩酸 (1:1) をコンゴレッド紙が青変するまで加えると、4-アミノフタル酸 (II) の沈殿を生ずる。II のスラリーに濃塩酸 128 cc を加え、亜硝酸ソーダでジアゾ化する。つぎに塩化第一銅 48 g を塩酸 (2:1) 192 cc に溶かした液にジアゾ化液を加え、30 分間かきまぜた後加熱して、窒素ガスを追い出す。エーテルにより 4-クロルフタル酸を抽出し、減圧蒸留により b. p. 193°C/60 mmHg の 4-クロル無水フタル酸 39.2 g を得た。これを四塩化炭素から再結晶して m. p. 93~95°C (文献値 98.5°C) のもの 36.5 g を得た。

(3) 3,6-ジクロル無水フタル酸および 3,4-ジクロル無水フタル酸……無水フタル酸を発煙硫酸中で塩素ガスにより塩素化して得られたジクロル無水フタル酸 (3,6-体 約 50%, 3,4-体 約 35%, 4,5-体 約 15%) 500 g を水 1350 cc に溶解し、カ性ソーダ溶液で中和し、塩化亜鉛 150 g を水 150 cc に溶解した溶液を 80~85°C で加えて、加熱、かきまぜて熱時口過すると、3,4-ジクロルフタル酸 (III) の亜鉛塩は 4,5-ジクロルフタル酸 (IV) の亜鉛塩と共に沈殿としてケーキ中に、3,6-ジクロルフタル酸の亜鉛塩は口液中に存在する。ケーキに濃塩酸 1 kg を加え、加熱、かきまぜた後冷却し、沈殿した III および IV をこし分け、20% 塩酸で洗う。得られた III および IV の混合物を 200°C に加熱して無水物とし、20% アンモニア水 400 g 中に加え、2 時間かきまぜた後口過し、20% アンモニア水で洗う。口液を 500 cc の熱湯に加え、80~85°C で 10% 塩酸を加えて、コンゴレッド紙を青変させ、冷却後 3,4-ジクロルフタル酸の沈殿をこし分け、冷水で洗い、水から再結晶する。このケーキを 20% 塩酸 1600 g 中に加え、4 時間沸騰させる。冷却後析出した III をこし取り、20% 塩酸で洗う。200°C に加熱して 3,4-ジクロル無水フタル酸 88 g を得る。これを四塩化炭素から再結晶して m. p. 115~117°C (文献値 121°C) のもの 69.8 g を得る。

前記口液中の V の亜鉛塩は口液に熱時塩化カルシウム

125 g を水 250 cc に溶かした液を加えて、V のカルシウム塩として析出させ、熱時口過により分離し、このケーキに濃塩酸 1 kg を加え加熱後、冷却して V の沈殿をこし取る。V を 200°C に加熱すると、3,6-ジクロル無水フタル酸となる。収量 304 g。これをモノクロルベンゼンから再結晶して m. p. 187.5~189.5°C (文献値 194.5°C) のもの 295 g を得た。

(4) 4,5-ジクロル無水フタル酸……5 l の四つ口フラスコに水 1.8 l, 40°Bé カ性ソーダ水溶液 358 g, 無水フタル酸 222 g を加え、45°C で塩素ガスを通ずる (30 g Cl₂/hr.)。時間と共に下る pH を 5 前後に保つためにカ性ソーダ水溶液を追加して行く。塩素ガスを約 15 時間通じた後、なお 2 時間かきまぜてから、80~85°C の水 2 l に加えてかきまぜる。ヨードカリデンペン紙に感じなくなったら、カ性ソーダ溶液を沈殿がちょうど溶解するまで加える。冷水を加えて全容 9 l とし、20°C で塩化カルシウム 180 g を水 720 cc に溶かした溶液を徐々に加える。コンゴレッド紙が青変するまで塩酸を加えて、1 時間かきまぜた後口過し、冷水で洗う。ケーキを 500 cc の熱水 (85~90°C) 中に加え、濃塩酸 200 g を加える。冷却後析出した 4,5-ジクロルフタル酸をこし取り、希塩酸ついで水で洗う。乾燥後 200~220°C に加熱して 4,5-ジクロル無水フタル酸とする。モノクロルベンゼンから再結晶して、m. p. 185~186°C (文献値 187~188°C) のもの 82 g を得た。

文 献

- 1) A. G. Dandridge, H. A. Drescher, and J. Thomas: (to Scottish Dyes, Ltd.) Brit. p. 322,169 (1929)
- 2) Miles A. Dahlen: Ind. Eng. Chem. 31, 839 (1939)
- 3) N. H. Haddock: J. Soc. Dyers Colourists, 61, 68 (1945)
- 4) V. F. Borodkin, Yu. G. Erykalov, and K. V. Usacheva: Zhur. Priklad. Khim. 29, 1729 (1956)
- 5) M. Shigemitsu: Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 691 (1959)
- 6) O. Miller: Ann. 208, 223 (1881)
- 7) J. R. Scott, J. B. Cohen: J. Chem. Soc. 1921, 664
- 8) M. T. Bogert, R. R. Renshaw: J. Am. Chem. Soc. 30, 1136 (1908)
- 9) Org. Synth. Coll. Vol. 2, 459
- 10) P. B. 70342