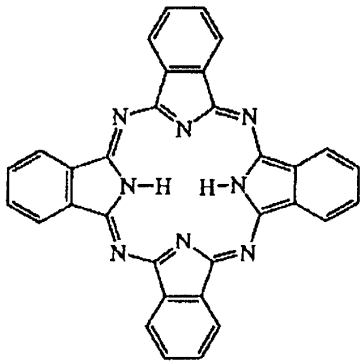


フタロシアニンの化学と応用

小川昭二郎

有機化学を志した者にとって自分の研究人生に影響を与えた分子が必ず二つや三つあると思われる。筆者にとってフタロシアニンは疑いもなくその一つである。はじめてその雪の結晶のように美しい分子構造に接したとき、これが人間が合成した化合物とはとても信じられなかったものである。

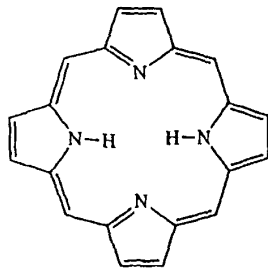


フタロシアニン

しかし、フタロシアニンは石油化学製品の製造過程で、装置の不備が原因で偶然出来てしまったものなのである。このようなことは化学の世界ではしばしば起こることで、例えば、1856年、Perkinがキニーネを合成しようとしていて紫色染料の生成を偶然発見して、これが最初の合成染料であるモーベインとなったり（当時、モーベインは白金なみの値段で取引されたといわれる）、1933年、ICI社の研究者が高圧下でエチレンの反応の基礎的研究していたときに、それまで重合しないものと思われていたエチレンが重合し、ポリエチレンとなることを偶然見つけたり、1953年、ドイツのチーグラ教授（有機金属化学の研究者で

あり、高分子化学者ではなかった）が、ニッケル・チタン合金の反応容器中でアルミニウム化合物を使って有機化合物を合成しようとしていて高密度ポリエチレンが出来ることを偶然発見し、これがさらにポリプロピレンの発明につながったり、世界の大発見の中にはこのように偶然発見されたことは少なくないのである。最近、科学者の間でセレンディピティー (serendipity) という言葉がよく使われるが、予期しない好結果が偶然生まれるというような意味である。

フタロシアニンの発見もまさにセレンディピティーであり、1928年に Scottish Dyes Ltd.で無水フタル酸からフタロニトリルを製造している過程で、ガラスでライニングした容器が破損し、反応液に鉄が触れ、青緑色の物質が出来たことから始まる。Scottish Dyes Ltd.から特許を譲り受けたICIは Imperial College の Linstead に依頼し、その構造をつきとめたのが1934年のことである。当時は現在のような高度な分析機器などなく、元素分析と沸点上昇を利用する分子量測定と酸化分解反応生成物の解析から見事にその構造を予測したのである。この構造は後にX線解析で確かめられることになるが、対称性の高い大環状平面分子であり、中心の孔には種々の金属イオンを収納することができる。分子の骨格が天然のポルフィリン類の基本分子であるポルフィンに極めて類似していることにも驚かされる。

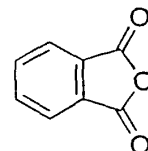


ポルフィン

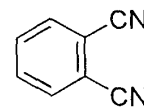
Linstead はフタロシアニン (phthalocyanine) と命名したが, phthalo はギリシャ語の naphtha (石油) からきており, cyanine はやはりギリシャ語で青を表している。

ICI はフタロシアニンの有機顔料としての有用性にいち早く目をつけ、1935 年には Monastral Blue という商品名で生産を開始した。ここでまず顔料について明らかにしなければならない。顔料には無機顔料と有機顔料があるが、これらは水やその他の溶媒に溶解せず、微粒子の形で分散させ、ペンキ、印刷インキ、絵の具等に使ったり、プラスチックに練りこんで着色している。同様の色素として染料があるが、これは一般には水に溶解し、染料水溶液に布を浸し、繊維に染料分子を固着させるものである。フタロシアニンは分子間力が極めて大きく、硫酸のような強酸以外には溶解しない。顔料工業では微粒子とする技術が重要であり、日本の顔料メーカーは世界に誇れる優れた技術を持っている。フタロシアニンの製造法については多数の特許があるが、通常は無水フタル酸を原料とする方法と、フタロニトリルを原料とする方法がある。前者はワイラー法と呼ばれ、無水フタル酸を尿素および金属または金属塩（例えば銅粉また

は塩化銅) と加熱する方法で、トリクロロベンゼンのような高沸点溶媒中で加熱し、通常、触媒としてモリブデン酸アンモニウムを用いる。この反応を磁製ビーカー中で行い、マントルヒーターで徐々に温度を上げながら絶えず攪拌棒でかきまぜていくと、茶色の溶液が次第に青くなり、さらに反応が進むと青色粉末が析出してくる。この間、激しい発熱が起こるので、温度コントロールに注意しなければならない。さらにかきまぜていると溶媒が完全に蒸発してさらさらした美しい青色粉末が得られる。これが中心に金属をもつ金属フタロシアニンである。中心金属が銅のものを銅フタロシアニンと呼ぶ。トリクロロベンゼン中、フタロニトリルと金属または金属塩と加熱しても同様の反応が起こる。しかし、フタロニトリルは毒性が強いため、合成には細心の注意が必要である。現在までに 60 種類以上の金属フタロシアニンが作られている。



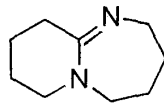
無水フタル酸



フタロニトリル

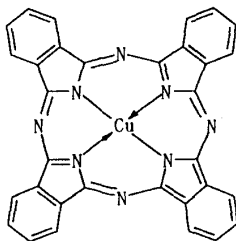
フタロニトリルをアルコール中、アルカリ金属アルコール存在下で加熱すると無金属フタロシアニンが得られるが、芝浦工業大学の友田氏ら（筆者も共同研究者として加わっている）はアルカリ金属アルコールの代わりに 1,8-ジアザビシクロ [5,4,0]-7-ウンデセン (DBU) を用いると、温和な条件で無金属フタロシアニンが純度良くかつ高収率で生成することを見出した。同じ反応系に金属塩を入れると対応

する金属フタロシアニンが生成する。現在この方法は研究室における簡便な合成法として広く利用されている。

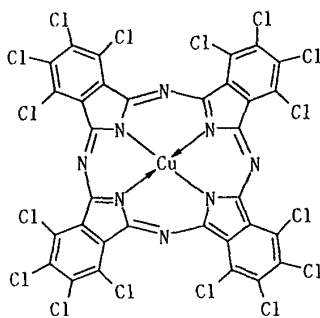


DBU

塗料、インキなどに用いる有機顔料としては青色顔料として銅フタロシアニンが最も多く使われており、銅フタロシアニンの周囲の芳香核をポリクロロ化したものはフタロシアニングリーンと呼ばれ、緑色顔料として重要である。東海道新幹線の青色は銅フタロシアニンであり、東北新幹線の緑色はフタロシアニングリーンが使われている。これらは新井吉衛元東京大学教授（フタロシアニンの権威であり筆者の恩師でもある）の提案により新幹線に採用されたものである。



銅フタロシアニン

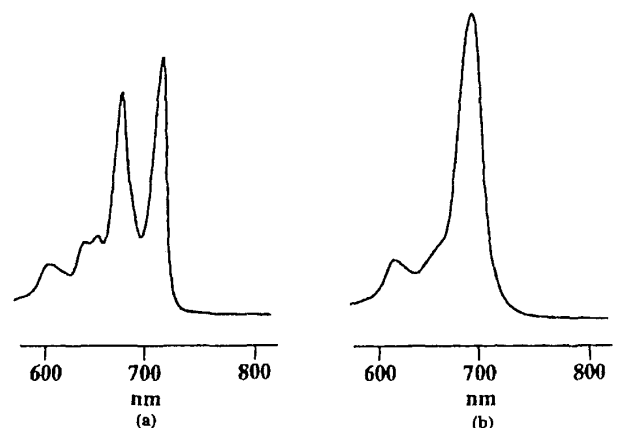


フタロシアニングリーン

この鮮やかな青色や緑色を染料に使えないだろうか。前述したように染料は水に溶けることが条件であるが、銅フタロシアニ

ンには発煙硫酸との反応により2個のスルホン基を導入することができ、これは水溶性であり、直接染料として木綿を染めることができる。

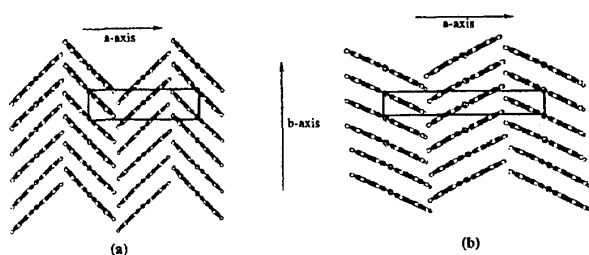
色素の色と分子構造との関係を定性的に理解するうえで、古くから共鳴理論が便利に使われてきたが、定量的な解析は分子軌道法が有効である。ところで、フタロシアニンの固体または溶液を我々が青く感じるのはなぜであろうか。フタロシアニンを適当な溶媒に溶解し（といっても、極めて希薄溶液である）、吸収スペクトルを測定すると、無金属フタロシアニン、金属フタロシアニン共に670nm（1nmは 10^{-9} m）から690nmの間に強い吸収を示し、この吸収帯はQ-bandと名付けられている。また、320nmから370nmの間にも強い吸収帯があり、これはB-band（またはSoret-band）と呼ばれている。人間の目はおよそ400nmから800nmの光しか感じるができないため、溶液を通過した光は白色光から670~690nmの光が抜け落ちた光となり、これが人間の目に入ってくる。このような分布の光を人間は青（または青緑）と感じるのである。



無金属フタロシアニン(a)、銅フタロシアニン(b)の吸収スペクトル

Q-band は最高被占軌道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) にある電子が光エネルギーを吸収して最低空軌道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) に移る遷移によるものである。無金属フタロシアニンの Q-band は 2 本であるのに対し、銅フタロシアニンの Q-band は 1 本である。これは分子の対称性が前者のほうが低いことにより、LUMO が 2 つに分裂したためである。光エネルギーを吸収した電子は熱としてエネルギーを放出して再び基底状態にもどり、遷移が繰り返される。

このような大きな分子では複数の結晶構造を持つことが多く、フタロシアニンも α 型、 β 型、X 型など多数の結晶形が知られており、それぞれ色調が異なる。合成後の銅フタロシアニンは β 型結晶であり、粒子が大きく、色調も鮮やかでないため、これを硫酸に溶かし再沈殿させると微細な粒度 ($0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$) で色の鮮やかな α 型粒子となり顔料としての性能が著しく改善され



る。

銅フタロシアニンの(a) β 型結晶と(b) α 型結晶の結晶構造

このように大きな π 電子の広がりをもつ分子が層状に配列することに対し、物理化学者達は多大の興味を持つこととなった。一般にほとんどの有機化合物は絶縁体である。それは結晶中の分子間で電子の移動が

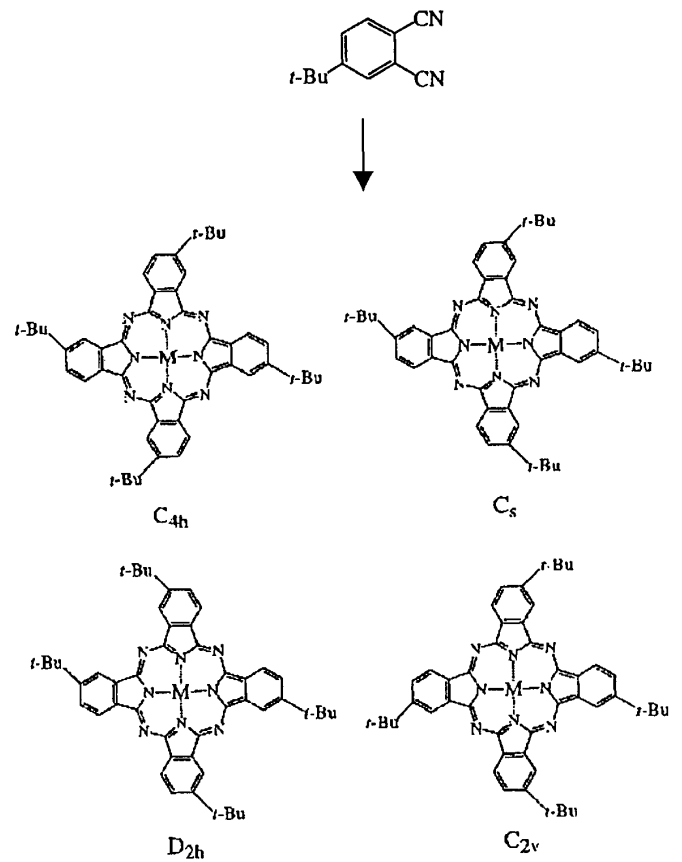
起こりにくいからであるが、フタロシアニン結晶のように比較的動きやすい π 電子雲が分子間で重なりをもてば、分子を通しての電子の移動が起こり、伝導性を示すことが期待される。しかし残念ながら、フタロシアニンは他の有機物質と同様に絶縁体であった。ここで問題となるのは、電気伝導性の測定には不純物の影響が非常に大きいことである。前述したワイラー法のような乱暴な合成方法では様々な不純物が含まれる。顔料として使う場合はあまり問題にならないが (日本製のフタロシアニン顔料は純度が高いと聞いている)、物理化学測定に使う場合は、微量の不純物でも影響を与えてしまう。また、フタロシアニンは溶媒に不溶性であるから、再結晶のような精製法は使えない。一般には高真空で加熱する昇華法が使われるが、市販のフタロシアニンを昇華精製するたびに電気伝導度が減少するという報告がある。ここでさらにまた問題となるのは、また、興味深いことには、たとえ高純度試料が得られたとしても、 O_2 や NO_2 のような気体が存在すると電気伝導度が上がることである。従って、固有の伝導度を求めるためには高真空下で測定しなければならない。これまで得られたデータでは、無金属および平面状二価金属フタロシアニンではバンドギャップが 2eV 、室温電気伝導度 σ_{rt} が $10^{-14} \sim 10^{-16} \text{Scm}^{-1}$ (β 型結晶, b 軸方向) であり、絶縁体である。現在までのところ、最高の電気伝導度を示すフタロシアニン化合物は Ti_2 フタロシアニンであり、 $\sigma_{\text{rt}} > 1 \times 10^4 \text{Scm}^{-1}$ という報告があり、その驚異的に高い伝導性が結晶構造と関連付けて説明されている (1994)。

ところで、前述した O_2 の影響は、フタロ

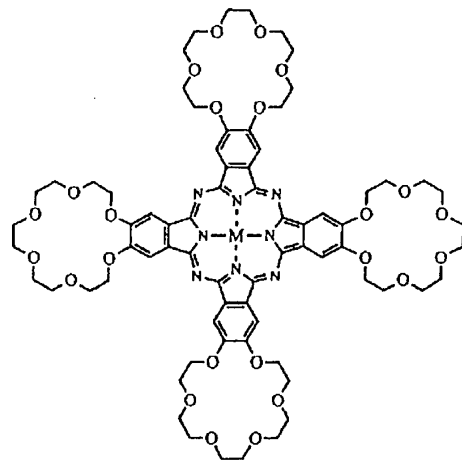
シアニン分子が O_2 と錯体をつくることにより、 O_2 への電子移動が起こり、フタロシアニンカチオンラジカルが生成するためと考えられ、従ってフタロシアニン- O_2 錯体は p-ドープメントとして働いていると考えられている。酸素以外にもハロゲン、 NO_2 のような酸化性ガスも同様の働きをする。このような現象は、フタロシアニン類をデバイス素子として使う場合は、環境ガスから完全にシールドしなければならないという厄介な問題をもたらす半面、環境分析のための安価で高感度のガスセンサーへの可能性をもたらすことになる。1989年以來、センサーへの検討が特にフタロシアニン蒸着膜においてなされており、現在のケミルミネセンスデバイスに代わる安価な環境中の NO_2 分析用センサーとして有望であることが見出されている。

有機化合物の有用性はその誘導体がほとんど無限に考えられることである。フタロシアニンにおいても、原料とするフタロニトリルに置換基をつけることにより、置換基をもつフタロシアニンが得られる。例えば *t*-ブチル基、 $-C(CH_3)_3$ のような大きな置換基をつけると分子間のパッキングが妨げられて溶媒への溶解性が増すことになる。例えば 4-*t*-ブチル-フタロニトリルを用いるとテトラ-*t*-ブチルフタロシアニンが得られるが、得られたものは下図のように D_{2h} 、 C_{4h} 、 C_{2v} 、 C_s の対称性をもった 4つの異性体の混合物である。クロマトグラフィーにより、これらの異性体の分離と同定が行われている (1993, 1996)。異性体が混ざっている方が結晶形成を妨げるので、溶解性を増すためには都合が良いが、結晶をつくったり薄膜をつくるためには不

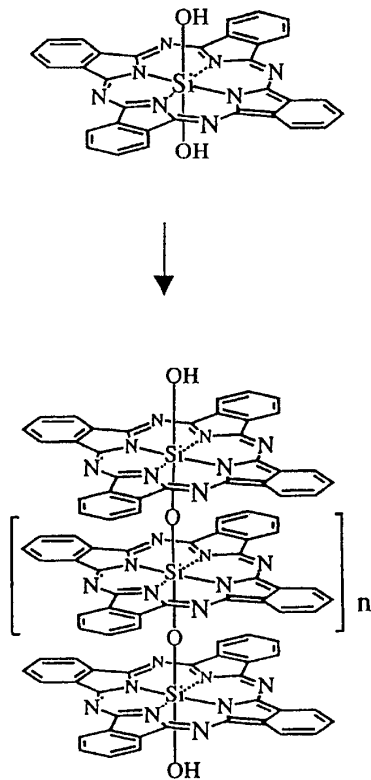
利である。



4,5-ジ置換フタロニトリルを用いた場合は当然 1種類のみのも対称構造をもつフタロシアニンが出来るが、下図のようなクラウンエーテルをもつフタロシアニンも合成されている (1987)。



また、ポリシロキサン構造をもつフタロシアニンポリマーが合成され、シシカバブポリマー (*shish-kebab polymer*) と名付けられた (日本では焼鳥ポリマーであろうか)。ポリシロキサン部分が串で、フタロシアニン部分が焼肉である。



これは極度に剛直なポリマーといえるが、その電気的性質に興味をもたれ、とくに部分酸化されたポリマーの高い電気伝導性が注目されている。また、 NO_2 および Cl_2 を高感度に検出するセンサーに有効であることが示されている。

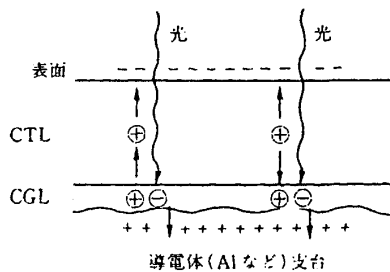
最近、情報機器の開発が目覚しく、我々はコピー機の世話にならない日はないといってよい位である。また、パソコン用のレーザープリンターもかつては高価であったが、今では家庭でも使えるようになっている。さらに光ディスクが登場し、安価で大

容量記録、短いアクセス時間が可能となっている。ここでもフタロシアニンが活躍しているのである。フタロシアニンに限らず、染料や顔料のようなもともと色を表現するためのみに使われていた色素のなかには、例えば電子材料のような他の目的に使える機能をもつことがわかってきたため、この方面の研究が活発になっている。このように色素でありながら着色剤以外の機能を問題にする場合、機能性色素と呼ばれ、この分野の国際会議もしばしば開かれている。有機化合物で色をもつということは、前述したように $400\text{nm} \sim 800\text{nm}$ の光を吸収しなければならない。このためには分子内で比較的大きな π 電子の広がり (分子式でいえば、長い共役二重結合) がなければならないが、この π 電子の動きが様々な機能に結びつくことになるのである。主な機能として、記録用、表示用、エネルギー変換用、医療診断用などがあげられる。

フタロシアニンに強い光をあてると電気伝導度が少なくとも2桁あがることが知られている。このような光導電性は光照射によって被占軌道にある電子が空軌道に励起されてキャリア (電子や正孔) が発生することによる。

このようなフタロシアニンの光によりキャリアが発生する性質はフォトコピー機用 OPC (Organic Photoconductor) 用材料に利用され、実用化されている。一般に使用されている OPC は機能分離型 OPC と呼ばれ、下図のように電荷輸送層 (charge-transporting layer, CTL) と電荷発生層 (charge-generating layer, CGL) からなっている。CGL はアルミニウムなどの導電体と接している。まず、コロナ放電によって

表面を負に帯電させておく。原稿から反射した光が照射されると CGL ではポリマーに分散した色素が励起され、光量に応じて正孔と負電荷が発生する。正孔は CTL を通って表面負電荷を打ち消し、静電画像を形成する。次いで正電荷をもつトナーが残った負電荷に引き寄せられ可視像を形成する。トナー像をコピー紙に写し、熱処理すると接着剤を含むトナーがコピー紙に固定し、原稿と同一の画像が形成されることとなる。



機能分離型 OPC

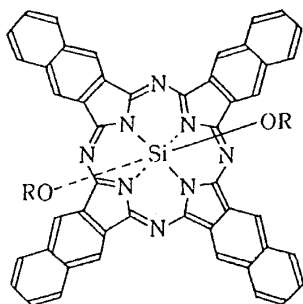
以前は CGL には光導電性に優れたセレンが使われていたが、毒性が強いことから、現在は有機光導電体に代わっている。フタロシアニンの中では ϵ 型銅フタロシアニンと X 型無金属フタロシアニンがよい光導電性を示すといわれている。レーザープリンター用 OPC はフォトコピー用 OPC と作用機構はほとんど同じであるが、その主な違いは後者が白色光を使うのに対し、前者は半導体レーザー光を使うことと、前者では負電荷をもつトナーを使うことである。

レーザー光は自然の光にないいくつかの特徴をもっている。レーザー光はコヒーレンスがよくといわれるが、それは、平行性、指向性がよく、ビームが広がりにくい、スペクトル幅が小さい (単色性である)、レン

ズにより小さい点に集束できる、干渉性がよい、短いパルス光が得られるなどの特徴をさす。レーザーには気体レーザー、固体レーザー、半導体レーザー、液体レーザー (色素レーザー) の 4 種類があるが、発光ダイオードから放出される光を利用してレーザー発振させる半導体レーザーは最近特に進歩が著しい。小型軽量装置から強力な光を得ることができるので、光通信、光記録に応用が広がっている。ただし、その波長範囲は 750~850nm であり、従って、半導体レーザーで励起されるためには色素はこの範囲で光を吸収しなければならない。フタロシアニンは中心金属、結晶形などを選択することにより、この波長範囲のレーザー光で光導電性を示すため、レーザープリンターにもフタロシアニンが使われている。

700~2000nm の波長範囲を近赤外領域というが、この領域の光を吸収する色素を近赤外吸収色素と呼ばれている。フタロシアニンは代表的な近赤外吸収色素であり、半導体レーザーの発展と共に脚光を浴びてきている。半導体レーザーを記録・再生に利用したコンパクトディスク (CD) の普及はコンピューター産業、音楽産業に革命をもたらしたといわれる。1981 年、フィリップスが CD の規格を統一し、1982 年に音楽 CD が登場、1984 年には CD-ROM (再生専用型 CD) の規格がまとまり、パソコンの普及につれて CD-ROM の販売量が急増している。1986 年に追記型データファイル・ディスク WORM (write-once, read-many-times, 一回だけ記録が出来、何回でも読み出せる) が (株) リコーと (株) パイオニアの共同開発で発売された。ここで

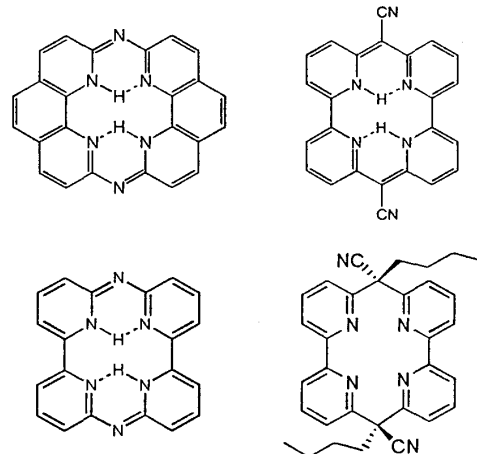
近赤外吸収色素が使われているが、当初はドライブの規格も統一されてなく、またドライブの価格も高価であったため、個人の使用までいかなかった。1988年、太陽誘電(株)はCD-R (CD Recordable)を開発し、その後、数社が発売を開始している。CD-RはWORMと異なり、手持ちのパソコン内蔵のCD-ROMドライブで再生可能であるため急速に需要が伸びている。CD-Rの構造は、ポリカーボネート基板、有機色素層、金属反射層および保護層(ポリマー層)からなる。この色素層にはフタロシアニンのほか、シアニン色素、アゾ色素が使われている。フタロシアニンを使ったCD-Rの記録面は美しい緑色である。フタロシアニンが強いレーザー光を吸収すると、放出する熱量は大きい。このため、ポリカーボネート基板も加熱されて軟化し、さらに色素の分解により界面が変形し、ピット(細孔)が形成される。こうして出来た記録面に記録時の10分の1程度の弱いレーザー光をあてて反射光の強さを信号として読み取り、再生する。フタロシアニンのほか、2,3-ジシアノナフタレンから合成する下記のナフタロシアニン系色素はさらに長波長側の吸収が可能であり、その有用性が評価されている。



フタロシアニンが生体内物質であるポルフィリンに構造が類似していることから、

触媒としての働きが期待される。新井、筆者らは鉄フタロシアニンが有機化学の基本的反応であるFriedel-Crafts反応の触媒として有用であることを見出している。また、信州大学の白井教授らはカルボキシル基を4つもつ鉄フタロシアニンをレーヨンなどに固着させたものは、生体中の酸化酵素と類似の働きをし、硫化水素、メルカプタン、アルデヒド、アンモニア、アミンなどを無臭物質に変えることを見出し、この青色繊維を中ワタにして消臭布団が作られている。

以上、話題をフタロシアニンという特定の化合物に限って述べてきたが、1928年に発見されて以来、色素としてばかりでなく、実に様々な研究と利用の対象となってきた魅力にあふれた化合物であることがわかる。筆者はかつて、フタロシアニンに負けない機能をもつ化合物を合成しようという恐れ多い考えを抱き、現在でもフタロシアニンを目標としながら合成研究を続けている。下の化合物はその一部である。



これらはフタロシアニンにない機能を持つが、それについてはまたの機会に述べることにする。しかし、いつも前方にフタロシアニンが立ちはだかっている気がしてならないのである。