ケイ素フタロシアニンの炭化

(昭和 42 年 10 月 30 日 受理)

進藤 昭男・相馬 勲・山口 宗明^{*1}

ケイ素フタロシアニンの炭化について調べるために、シリコクロホルムとフタロニトリルから合成されたケイ素フタロシアニンを一度加水分解処理（濃硫酸にいったん溶解し、純水中に析出させて行なった）し、得られた粉末を窒素気流中 1000°C まで 9 段階に加熱処理して、重量熱解析、元素組成、X 線回折、赤外吸収スペクトル、および電気抵抗の測定を行なった。

その結果、800°C までの重量減少は加水分解処理前のもので 25% であったが、加水分解処理したものではわずか 15% であった。また 500°C までは顕著な変化は見られず、500°C から水素の急激な減少とともに、赤外吸収スペクトルや電気比抵抗が急に変化する。しかし銅フタロシアニンのような急激な重量減少は見られず、800°C 近くまでフタロシアニン結晶としての規則性の一部を残す。1000°C に熱処理した試料においてまだ窒素が 7.5%、ケイ素が 7.3% の割合で残っており、X 線回折図形からも、かなり難黒鉛化性炭素の傾向を示すことなどがわかった。なお、ケイ素フタロシアニンの加水分解処理による耐熱性の向上は、熱処理の過程でシロキサン結合が形成されるためと考えられた。

1 緒 言

フタロシアニンは耐熱性、および耐薬品性という面で、きわめてすぐれた顔料として広く知られているものであるが、近年、有機半導体などの面においても脚光をあび、いろいろの金属を導入したものが合成され、研究されるようになってきた。なかでもケイ素の入ったフタロシアニンは、非常に熱に安定であることが Kenney ら¹⁾によって報告されている。すなわち彼らは、四塩化ケイ素とフタロニトリルから、二塩化ケイ素フタロシアニンを合成し、これを加水分解して、さらに 400°C で脱水重合して得られたポリフタロシアニシロキサンが、真空中 550°C で 2 時間半保持してもなんらの変化も見られなかったと報告している。

著者らは、シリコクロホルムとフタロニトリルから合成されたケイ素フタロシアニン（以下 Si-Pc）²⁾が、800°C において 15% という非常に低い重量減少率を与えることを知った。

最近、宇宙開発の問題に関連して、耐熱性高分子の開発がさかんに行なわれるようになり、それらが十分炭化してしまう領域まで測定された重量熱解析の資料も多く見られるようになったが、このような耐熱性高分子の炭化過程については、まだそれほど多くの研究はなされていない。耐熱性高分子は、加熱にさいして、明確な溶融点あるいは分解点を示さず、また炭化の収率も非常に高いものである。このような性格の有機物の炭化過程も一つの重要な研究課題と考えられる。著者らは、このような耐熱性有機物の熱分解の研究の一つとして、Si-Pc の炭化の過程を調べた。実験としては重量熱解析、1000°C まで 9 段階の温度に加熱処理した試料の組成分析、X 線回折、赤外吸収スペクトル、電気抵抗の測定を行なった。

2 実 験

2.1 試 料

用いたケイ素フタロシアニンの合成方法を略記するとつぎのようである。シリコクロホルム（信越化学製、一度蒸留し bp 39

～41°C 留分のものを使用）とフタロニトリル（市販品）を 1:4 のモル比でガラスアンブル中に入れ、さらに金属ナトリウムで乾燥したキシレンを加えて封じ^{*2}、250°C で 3 時間、さらに 300°C で 12 時間反応させる。得られた固体生成物を熱キシレンで数回洗浄して未反応物を除き、これを浴温 300°C において 10⁻⁸ mmHg の真空度になるまで昇華性不純物を除去した（収率 80.3%）。得られたものをここでは生試料とよぶ。またこの生試料を加水分解処理（生試料を濃硫酸にいったん溶解し、純水中に析出させて行なった）して得られたものをオリジナルとよぶ。

測定試料はこのオリジナル、およびそれを 200, 300, 350, 400, 500, 600, 700, 800, 1000°C の各温度で熱処理したものを合わせて 10 種とした。なお、熱処理した試料によっては、焼結による小さな固まりができるので、試料はすべて擂潰機で一定時間粉碎してから測定に用いた。

2.2 熱処理方法

2 g ずつ石英ボートにとり石英管中に入れて、横型円筒炉を用いて加熱処理した。そのさい、加熱銅網上を通して脱酸素した窒素ガスを流しながら、60°C/hr の割合で昇温させ、かつ所定温度で 30 分おいた。

2.3 重量熱解析

石英スプリング式熱天秤を使用。昇温速度は 120°C/hr、10°C ごとに重量変化をよみとった。

2.4 元素分析

炭素と水素は島津製作所製有機元素分析装置（UM-2）から、窒素はセミマイクロセルダール法、ケイ素は別に試料を完全に燃焼させその灰分から、それぞれ求めた。塩素は比色定量（硝酸第二水銀-ジフェニルカルパジッド法）から求めた。

2.5 X線回折

東芝 ADG 102 型 X 線自記記録回折装置（CuK α ）を使用した。

2.6 赤外吸収スペクトルの測定

日立 EPU II 型を用いて、KBr 錠剤法で行なった。なお、波数校正はポリスチレンフィルムを用いた。

2.7 電気比抵抗の測定

粉末サンドイッチ法（直径 0.8 cm, 360 kg/cm²）で、タケダ理研 TR 84 型振動容量型電流電圧計を用いて室温で測定した。

^{*2} 使用量一例；フタロニトリル 13 g, シリコクロホルム 8.5 g, キシレン 20 ml.

^{*1} Akio SINDO, Isao SOUMA, Muneaki YAMAGUCHI 工業技術院大阪工業技術試験所：大阪府池田市緑ヶ丘。

1) R. D. Joyner, M. E. Kenney, *Inorg. Chem.*, 1, 717 (1962).

2) 椎原, 高橋, 千原, 山口, 日本化学会第 18 年会講演要旨集, 講演番号 23212 (1965).

3 結 果

3.1 重量熱解析

図1は熱天秤を使用して得られた重量減少率の曲線である。窒素気流中では、生試料もオリジナルも傾向はよく似ているが、前者は 200°C から、後者は 280°C から徐々に減量を始めている。そして 800°C でも生試料は 25%、オリジナルではさらに低い 15% という値を示している。これから不活性ガス中では、Si-Pc の炭化収率がきわめて大きいことがわかる。一方、空気雰囲気中（ただしオリジナル）では、250°C から減量しはじめ、650°C 付近で完全に分解する。なお、参考までに市販の銅フタロシアニン（以下 Cu-Pc）*3 の窒素中での重量減少率を同図に示した。500°C までは安定であるが、500°C と 600°C の間で急激に減少する。それでも 45% という比較的小さい減少率を示している。このように窒素気流中では、Si-Pc は Cu-Pc とちがってはっきりとした分解点を示さないのが特徴である。

3.2 組成変化

図2に元素分析から得られた構成元素の含有率の変化を図示する。

図1 重量熱分析による重量減少率の変化

(I) : Si-Pc (生試料) 窒素気流中, (II) : Si-Pc (オリジナル) 窒素気流中, (III) : Si-Pc (オリジナル) 空气中, (IV) : Cu-Pc (市販品) 窒素気流中

図2 加熱処理にともなう元素含有率の変化

● : 炭素, ▲ : 水素, ○ : 窒素, △ : ケイ素

なお、試料には原料からの塩素がケイ素に配位することが当然考えられるので、塩素の分析を行なった結果、生試料には 6.1% 含まれていたが、オリジナルには検出されなかった。このことは加水分解処理のさいに塩素がすべて除去されたことを示している。ところで、生試料の塩素であるが、いま全ケイ素に塩素が 2 個ずつ配位すると理論塩素含有率は 11.6%, 1 個では 6.16% となるから、生試料でのケイ素に配位している塩素の数は平均約 1 個ということになる。

3.3 X線回折図形の変化

図3は生試料、オリジナルおよびこれをさらに擂潰機で一定時間粉碎したもの 3 種の X 線回折図形である。

なお、生試料、およびオリジナルの X 線回折図形は、Kenney ら³⁾ によって報告されている、 α -Pc-(CH₃)SiCl, および Pc-(CH₃)SiOH にそれぞれ類似している。

図4-1, および4-2は熱処理したものの X 線回折図形であるが、処理温度の上昇にともなわずつ変化を見せている。特に 6.5° (13.6 Å) の回折線が 700°C までしだいに強くなっており、800°C ではかなり弱くなるが、まだ根強く残っているところは他の有機物ではあまり見られない点で、かなり高温までフタロシアニン結晶としての規則性の一部を残していることになる。

図3 X線回折図形

(I) : Si-Pc 生試料, (II) : Si-Pc オリジナル ((I) を濃硫酸に溶解後純水中に析出), (III) : (II) を粉碎したもの

図4-1 加熱処理にともなう X 線回折図形の変化

- 3) J. N. Esposito, J. E. Lloyd, M. E. Kenney, *Inorg. Chem.*, 5, 1979 (1966).

*3 大日本インキ製 Cyanine Blue 5120 (α 型).

図 4-2 加熱処理にともなう X 線回折図形の変化

それから、25° の回折線は 400°C で相対的に最も強くなり、そして見掛け上 1000°C まで残っているが、これはこの回折線と、熱処理温度の上昇にともなって現われる炭素結晶子としての (002) と位置がほとんど同じであるためである。

図 5 は 1000°C 試料と、同じく 1000°C に熱処理したセルロース炭とを比較したものである。セルロース炭は一般に難黒鉛化性炭素の一つの典型とみられるものであるが、X 線回折図形から比較して、Si-Pc 炭も非常に非晶質で、難黒鉛化性の傾向を示しているといえる。

図 5 X 線回折図形からみた Si-Pc 炭とセルロース炭の比較

3.4 赤外吸収スペクトルの変化

図 6-1、および 6-2 に赤外吸収スペクトルの変化を示す。500°C までは少し吸収が弱くなる程度でスペクトルそのものの形には顕著な変化はみられないが、600°C から急に吸収が弱くなる。細部の変化としては、300°C から 1000 cm⁻¹ に比較的弱い吸収が出現し、相対的には 400°C でもっとも強くなる。ほかに 700 cm⁻¹ から 850 cm⁻¹ にかけての吸収帯にも変化がみられる。

1000 cm⁻¹ に新しく出現した吸収は、ケイ素に配位した水酸基の脱水重合によってシロキサン結合の生成が予想されることと、Kenney らの報告¹⁾ ではポリフタロシアニノシロキサンの場合、

図 6-1 加熱処理にともなう赤外吸収スペクトルの変化

図 6-2 加熱処理にともなう赤外吸収スペクトルの変化

シロキサン結合が 987 cm⁻¹ に見えているので、これらから考えて多分これはシロキサン結合に帰因するものと思われる。ただし、図 7 で示すようにポリシロキサンができるには、ケイ素に 2 個ずつ水酸基が配位していなければならないが、塩素の分析から考えて水酸基の数は平均 1 個であるから、この場合はポリシロキサンのような形ではないように考えられる。

700~850 cm⁻¹ の変化としては、735 cm⁻¹ の吸収が 300°C から 725 cm⁻¹ の方へしだいに移行して強くなることと、また 825 cm⁻¹ にやはり 300°C から吸収が現われて、処理温度にともなって相対的に強くなってゆくのが見られる。このことから 735 cm⁻¹

図 7 シロキサン結合の生成機構

から 725 cm^{-1} への移行と、 825 cm^{-1} の吸収との間に関連があるように思われるが、ベンゼン核の置換形態の一つの決め手となる $1600\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 域の吸収スペクトルがくわしくとれないため、これからだけでは実際にどういう変花が起こっているのか明らかでない。

3.5 電気比抵抗の変化

図 8 に電気比抵抗の測定結果を示す。500°C までは $10^7\sim 10^8\ \Omega\cdot\text{cm}$ を示し、500°C を越すと 800°C まで直線的に低下する。赤外吸収スペクトルが 500°C と 600°C の間で急に変化を見せているのによく対応している。これは水素が 500°C から急に減少することからも、500°C を越えてからは芳香核の形成とその縮合が

図 8 加熱処理にともなう電気比抵抗の変化

著しく進行することを示している。

3.6 濃硫酸への溶解性

試験管内で簡単なテストを行なった結果、500°C までは室温で濃硫酸に完全に溶解するが、600°C ではほとんど溶けず、700°C 以上ではもはやまったく溶けないことがわかった。これは 600°C では、すでに架橋結合などによる高分子化、あるいは縮合核の形成がそうとう進展していることを示し、電気比抵抗などの測定結果とよく一致する。

4 考 察

以上のことから、少なくとも 500°C まではフタロシアニン分子としての本質的な骨格構造には、あまり変化がないものと考えられる。

重量熱分析 (図 1) では、Cu-Pc が 500°C までほとんど重量減少がなく、500°C から急に分解するのに対し、Si-Pc の方は、生試料が 200°C から、オリジナルが 280°C から徐々に減少する。しかしいずれも Cu-Pc のような急激な重量減少を示さない。これは Si-Pc の場合、ケイ素が銅と異なって分子平面外にも配位基をもつため、熱処理過程において、まず配位基の部分に脱塩酸や脱水が起こり、その後に安定な層間結合が生成するからであろう。このことは加熱にさいして、Cu-Pc などで見られる昇華現象が、Si-Pc ではほとんど見られないことからもうかがわれる。しかし同じ Si-Pc でも、生試料よりオリジナルの方が重量減少率が小さいのは、オリジナルでは水酸基からの脱水によって層間にきわめて安定なシロキサン結合が生成するためと思われる。

500°C から水素が急激に減少し、それとともに赤外吸収スペクトルや電気比抵抗、濃硫酸への溶解性などが急に変化している。このことから、500~600°C から縮合核を形成し、急速に網面を成長させ、あるいは 3 次元的網目構造へと発達し、しだいに炭素構造へ移行することがわかる。

1000°C でなおかなり残存している窒素やケイ素は、どのように存在しているかということであるが、800°C 試料の赤外吸収スペクトルにおいて、 $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ に C-N 結合に帰属される幅広い吸収が見られることから、残存するケイ素や窒素の多くは炭素結晶子の網平面の格子点を形成し (大きくみればところどころにケイ素や窒素が入った形の網平面)、これが 1000°C 試料の X 線回折図形から見られる非晶質な構造を与える一原因と考えられる。

(昭和 42 年、日本化学会第 20 年会講演)

終りに、本研究にあたっていろいろと御教示ならびに御協力いただいた大阪工業技術試験所第 2 部椎原研究室高橋 大技官に厚く御礼申しあげます。