アリールアミノ-およびアルキルアミノ銅フタロシアニン類の合成と顔料適性*

(昭和 43 年 9 月 10 日 受理)

鈴木 茂・番匠 吉衛*

ヨウ素置換銅フタロシアニン類を常圧下でアリールアミン, アルキルアミンと加熱し, アリールアミノ-およびアルキルアミノ銅フタロシアニンを合成した。元素分析の結果, フタロシアニン分子中のヨウ素原子の約 3/4 がアリール- またはアルキルアミン類に置換されたことを認めた。これらの顔料の色は一般に青色または暗青色であり, その主波長の範囲は 480~483 m μ であった。得られた顔料の耐光性は一般に非置換の銅フタロシアニンより劣っていたが, モノエタノールアミンに置換された顔料は十分に耐光堅ロウであった。

1 緒 言

銅フタロシアニン (以下 Cu-Pc と略す) のもつ 4 個のベンゼン核にアリールアミノあるいはアルキルアミノ基を導入することは一般的に困難であり, 合成法および生成物については, ほとんど知られていない。わずかに DRP 727947 (1942) など¹⁾に塩素-あるいは臭素置換 Cu-Pc 類を原料とし, これらと各種アミンとを反応させる方法が知られているが, 反応条件はナフタリン溶媒中で 350°C という高温, 高压を用いる方法であり, 反応も円滑でない。また生成色素の構造, 性質についても十分に検討されていない。

著者らはこれらの方法にかかわって, 前報²⁾で得られたヨウ素置換 Cu-Pc 類を原料とし, これと各種のアミンとの反応により, 反応条件も常圧で加熱するきわめて容易な方法で当目的物のアミノ置換 Cu-Pc を得ることができた。続いて生成色素の性質ならびに顔料諸適性を検討し, ここに新しい性質をもつアリールアミノ-およびアルキルアミノ Cu-Pc 顔料の創出を意図した。

2 実験方法

2.1 研究の方針

ヨウ素原子は他のハロゲン原子よりも原子の充てん半径 (ファンデルワールス半径 1.216 Å) が大きく, しかも一般に結合解離エネルギーが低いことが知られる。それゆえに本研究の原料であるヨウ素置換 Cu-Pc は, 塩素あるいは臭素置換 Cu-Pc と比較し反応性はより大きいと考えられ, アミン類との脱ヨウ化水素反応もより容易に進行することが予想される。アミン類の置換した Cu-Pc 類の性質については文献の記載がないため不明であるが, 染料, 有機顔料ないしこれらの中間体として興味がある。

2.2 原料

本研究の原料として選んだヨウ素置換 Cu-Pc は前報²⁾の研究により得られたつぎの 4 種類である。

銅-テトラ (4) ヨウ素フタロシアニン

銅-オクタ (4,5) ヨウ素フタロシアニン

*1 本報を「フタロシアニン系有機顔料の研究 (第 17 報)」とする。前報 (第 16 報), 工化, 72, 712 (1969)。

*2 Shigeru SUZUKI, Yoshié BANSHO 工業技術院東京工業試験所: 東京都渋谷区本町。

1) DRP., 727947 (1942): IG., B.P., 471435 (1937); *Chem. Abst.*, 32, 1479: F.P., 817167 (1937): *PB Rept.*, 85172 p.321.

2) 鈴木 茂, 番匠吉衛, 工化, 72, 712 (1969)。

銅-オクタ (3,6) ヨウ素フタロシアニン

銅-オクタ (3,4) ヨウ素フタロシアニン

他方, アミン類としてはつぎのものをを用いた。すなわち, 一般の芳香族アミンを代表するものとして *p*-置換アニリン類および α -ナフチルアミンを用い, また脂肪族アミン, 脂環族アミンとの反応を代表させるために数例ではあるが, モノエタノールアミン, エチレンジアミンおよびモルホリン (テトラヒドロ-1, 4-オキサジン) を選択使用した。

2.3 顔料の合成

合成条件を決めるにあたり, アミンの使用量は理論の 25~50 倍という大過剰とし, アミン自体を反応溶媒としてそのまま希釈することなく用い, 固体のアミン類では必要に応じ *o*-ジクロルベンゼンを反応の希釈剤として使用した。反応温度は原則としてアミン類または溶媒の沸点とし, 常圧還流下で加熱かきまぜた。また反応の触媒として銅粉末さらに酸結合剤として炭酸カリウムを用いた。反応時間は 20~30 時間という, やや長時間の条件を選んだ。反応式の一例を挙げればつぎのとおりである。

反応終了後, 未反応のアミン分と生成物をろ過分離し, 生成物はアルコールなどで十分に洗浄した。得られた粗製色素を約 30 倍量の 98% 硫酸に溶解, 氷水中に注入して微細な顔料色素にした。生成物は窒素およびヨウ素分析を行ない反応の進行状態を検討した。最後に試料を印刷インキ化し白紙上に展色, 顔料の色, 耐光堅ロウ度などを測定した。

3 実験結果

3.1 アリールアミノ Cu-Pc 類の合成例

3.1.1 Cu-テトラ (4) フェニルアミノ-Pc Cu-テトラ (4) ヨウ素-Pc 5.4 g (0.005 mol) とアニリン 46.6 g (0.5 mol) を均

表1 アミノ置換 Cu-Pc の合成と性質

No.	ヨウ素置換 Cu-Pc	ア ミ ン	アミン 使用量 (theo x)	収 率		元素分析値(%)		測 色 値			耐光度 (ブルー スケール 級)	濃硫酸 呈 色	備 考
				収 量 (g)	対理論 (%)	N (計算値)	I (計算値)	λ_d (m μ)	Y (%)	Pe (%)			
1	Cu-I ₄ (4)-Pc	H ₂ N-	×25	3.0	61.5	14.37 (15.80)	14.67 (13.01)	481.2	10.16	14.6	5	黒緑	C ₅₀ H ₃₀ N ₁₁ CuI と推定
2	"	H ₂ N-	"	1.9	37.3	14.55 (15.15)	13.05 (12.47)	483.7	12.68	16.9	4	"	C ₅₁ H ₃₀ N ₁₁ CuI "
3	"	H ₂ N-	"	4.4	82.6	14.00 (14.64)	10.98 (11.91)	480.0	10.18	18.0	5	暗緑	C ₅₂ H ₃₀ N ₁₁ O ₃ CuI "
4	"	H ₂ N-	"	3.8	70.4	13.33 (14.29)	(-) (-)	479.0	7.27	16.8	6	黒緑	C ₅₀ H ₂₇ N ₁₁ Cl ₃ CuI "
5	"	H ₂ N-	"	3.1	55.8	17.82 (17.66)	10.27 (11.43)	480.9	9.11	6.6	5	暗緑	C ₅₀ H ₂₇ N ₁₄ O ₆ CuI "
6	"	H ₂ NC ₂ H ₄ OH	"	1.2	34.3	15.33 (17.53)	14.07 (14.43)	479.7	11.65	50.2	>7	黒黄	C ₃₈ H ₂₈ N ₁₁ O ₃ CuI "
7	"	H ₂ N-	"	2.5	44.4	12.79 (13.69)	8.85 (11.28)	481.7	12.19	18.8	4	黒緑	C ₆₂ H ₃₀ N ₁₁ CuI "
8	"	H ₂ NC ₂ H ₄ NH ₂	×75	0.6	17.2	13.09 (22.38)	8.94 (14.48)	482.5	9.35	23.6	6	"	C ₃₈ H ₃₃ N ₁₄ CuI "
9	"	H ₂ N-	×50	1.9	35.2	8.86 (10.38)	43.45 (47.02)	486.0	14.42	42.0	>7	暗紫	(未変化 C ₃₂ H ₁₂ N ₈ CuI ₄) "
10	Cu-I ₈ (3,6)-Pc	H ₂ N-	×25	3.0	43.7	14.29 (14.27)	17.70 (18.47)	481.0	11.94	20.0	4	黒青	C ₆₈ H ₄₄ N ₁₄ CuI ₂ "
11	"	H ₂ NC ₂ H ₄ OH	"	1.7	28.8	16.20 (16.53)	22.20 (21.40)	482.8	11.35	34.2	>7	カツ	C ₄₄ H ₄₄ N ₁₄ O ₆ CuI ₂ "
12	Cu-I ₈ (3,6)-Pc	H ₂ N-	"	2.8	—	—	—	480.4	9.57	35.4	5	緑	—
13	Cu-I ₈ (4,5)-Pc	H ₂ N-	"	4.0	—	—	—	477.8	9.06	13.9	4	緑黒	—
14	"	H ₂ NC ₂ H ₄ OH	"	2.3	—	—	—	483.1	10.55	21.8	6	黒緑	—
15	Cu-I ₈ (3,4)-Pc	H ₂ N-	"	3.8	—	—	—	477.0	8.21	17.9	4	"	—
16	Cu-I ₄ (4)-Pc	—	—	—	—	(10.38)	(47.02)	486.6	16.10	42.9	>7	暗紫	C ₃₂ H ₁₂ N ₈ CuI ₄
17	Cu-I ₈ (4,5)-Pc	—	—	—	—	(7.08)	(64.12)	498.5	18.39	19.8	>7	黒紫	C ₃₂ H ₈ N ₈ CuI ₈
18	Cu-I ₈ (3,6)-Pc	—	—	—	—	(7.08)	(64.12)	495.3	14.49	20.0	>7	赤黒	"
19	Cu-I ₈ (3,4)-Pc	—	—	—	—	(7.08)	(64.12)	497.4	17.25	24.5	>7	暗紫	"
20	Cu-Pc ^{b)}	—	—	—	—	(19.45)	—	476.3	13.7	60.0	>7	黄緑	C ₃₂ H ₁₆ N ₈ Cu

a) () の数字は備考の分子式をもとにした。

b) metastable- α 型

一に良く混合、分散状態とし、これに炭酸カリウム 3.5 g と銅粉末 0.5 g を加え、アニリンの沸点 180°C で 13 時間還流加熱した。反応は初期の青色から暗緑色に変化しながら進行したが、一定時間ごとに一部を口紙上に点滴し、生成物が一定の色調となるまで続けた。反応終了後、全量を大量のエタノールで薄め、吸引口過、さらに生成色素中の未反応アミン分をエタノール、アセトンで十分に洗浄除去した。また塩素酸カリウムを加えた塩酸水溶液で煮沸処理、加えた銅粉末を銅塩として除去した。最後に粗製色素を 20 倍量の 98% 硫酸に溶解、氷水中に注入し常法による顔料化を行ない黒緑色粉末 3.0 g を得た。収率、元素分析値等は一括して表 1 に記載した。

3・1・2 Cu-オクタ (3,6) フェニルアミノ-Pc Cu-オクタ (3,6) ヨウ素-Pc 7.9 g (0.005 mol) にアニリン 93.2 g (1.0 mol) を加え、よくかきまぜ分散状態とし、これに炭酸カリウム 6.9 g と銅粉末 1.0 g を加え、アニリンの沸点 180°C で還流下 20 時間加熱した。反応物は初期の緑色から黒青色へと変化した。反応終了後、エタノールで薄め、生成物を口別、3・1・1 と同様な精製操作および顔料化を行なって青緑色粉末 3.0 g を得た。

3・2 アルキルアミノ Cu-Pc 類の合成例

3・2・1 Cu-テトラ (4) β -オキシエチルアミノ-Pc モノエタノールアミン 24.4 g (0.4 mol) を *o*-ジクロロベンゼン 50 ml に溶かし、これに Cu-テトラ (4) ヨウ素-Pc 4.3 g (0.004 mol)、炭酸カリウム 2.8 g および銅粉末 0.4 g を加え、よく混合後、徐々に昇温し 140°C、20 時間加熱した。反応の進行に従い鮮青色の顔料が生成した。生成物を遠心分離法で口別、3・1・1 と同様の精製法および顔料化を行なって鮮青色微粉末 1.2 g を得た。

図 1 アミノ置換 Cu-Pc の X 線回折図

- (1) : Cu-I₄(4)-Pc とアニリンとの反応生成物
 (2) : Cu-I₄(4)-Pc とモノエタノールアミンとの反応生成物 (破線は Cu-Br₁-Pc)
 (3) : Cu-I₄(4)-Pc とモルホリンとの反応生成物 (破線は Cu-I₄(4)-Pc)
 (4) : Cu-I₈(3,6)-Pc とトリイジンとの反応生成物 (破線は Cu-I₈(3,6)-Pc)
 (5) : Cu-I₈(4,5)-Pc とモノエタノールアミンとの反応生成物

3・2・2 Cu-テトラ (4) エチレンジアミノ-Pc Cu-テトラ (4) ヨウ素-Pc 4.3 g (0.004 mol) にエチレンジアミン 72 g (1.2 mol) を加え、よく混合、さらに銅粉末 0.4 g を添加し、エチレンジアミンを自己を反応溶媒として、エチレンジアミンの沸点 120°C で還流下 22 時間加熱かきまぜた。反応液は青色より暗黒色へと変化した。反応終了後、生成物を吸引ろ過、エタノールで十分に洗浄、3・1・1 と同様の精製と顔料化を行なって暗青緑色粉末 0.6 g を得た。

上記諸反応例と同様な反応条件による各種のアミノ置換 Cu-Pc 類の合成結果と諸性質を表 1 に示す。表中の理論収率および元素分析値は備考の推定分子式をもとに計算した。得られた各試料は X 線回折 (図 1) および赤外吸収 (図 2) の比較から、その化学構造を検討した。

図 2 アミノ置換 Cu-Pc の IR 図

(a): Cu-テトラ(4)ヨウ素-Pc (Nujol 法), (b): (a) とモルホリンとの反応生成物 (Nujol 法), (c): (a) と *p*-ニトロアニリンとの反応生成物 (KBr 法, 0.5%), (d): *p*-ニトロアニリン (KBr 法, 0.5%)

4 考 察

4・1 顔料の合成

例として表 1 の No. 1 の試料についてそのヨウ素分析値を検討すると、実験値はアニリノ基が 4 個置換したと予想した計算式には合致しない。すなわち、実験値は 3 個のアニリノ基が置換し、1 個のヨウ素原子が残存する計算値 (表 1, 備考の推定式の計算値) に近い値である。同様に No. 2~7 の実験においても、生成物の元素分析値は No. 1 のアニリンの場合とほぼ類似な傾向を示した。当実験はアミンを大過剰 (理論の 25~75 倍) に使用している点、長時間反応を継続しても分析結果があまり変わらない点および反応性の異なる各種のアミンについて共通している点より考え合せて、これらは原料としてヨウ素置換 Cu-Pc を使用し、アミン類とともに常圧で加熱する反応条件のもとでは共通した現象と考えられる。

同様な現象はオクタヨウ素置換 Cu-Pc を原料とした場合にも見られ、たとえば表 1 の No. 10, 11 の実験では両者とも 2 個のヨウ素原子が未反応として残存していることを認めた。

表 1 の No. 9 の実験は Cu-テトラ (4) ヨウ素-Pc をモルホリン中で長時間煮沸し、反応直後水に注入して生成物を取り出した例であるが、ヨウ素分析値、色の三刺激値等から推測して、このような第二アミンでは当反応は進行せず、原料はほぼ未変化として

回収されたものと判断する。このことは赤外吸収からも裏付けられた。なお No. 8 のエチレンジアミンとの反応生成物の構造については目下検討中である。

以上の合成実験の結論としてヨウ素置換 Cu-Pc 類は、各種の第一アミンと常圧下で反応させると、その分子中のヨウ素の 3/4 までは円滑に置換するが、残りの 1/4 は未変化として残る傾向が認められた。合成収率については 40~80% の数値となったが、低収率のものは溶媒 (洗浄用の) に対して多少溶解性あるいは分散性のある試料であり、生成物の分離の際、操作上の損失があったものと認める。最後に各試料について濃硫酸呈色反応を行なったが、No. 9 のモルホリンの例を除けばこれらはすべて原料の呈色とは完全に異なる色を呈した。

4・2 X 線回折

図 1 に主たる試料の X 線回折像を示したが、各試料には共通して面間隔 3.3~3.4 Å と 13.1~14.0 Å の 2 カ所に相似した回折線が現われる。これはまた対応する Cu-Pc のハロゲン体の回折像と似ており注目に値する。

4・3 赤外吸収

図 2 は各試料のうち、特に吸収が比べやすい Cu-テトラ (4) ヨウ素-Pc と *p*-ニトロアニリンとの反応生成物の赤外吸収スペクトルをその原料とともに示した。

生成物 (C) にはいわゆる指紋領域にベンゼンパラ二置換の C-H 面外変角の吸収 (810~840 cm⁻¹) と芳香族ニトロ基の伸縮振動による吸収 (1500 cm⁻¹, 1310 cm⁻¹) が認められ、これらはいずれも原料 (a, d) には欠除したもので新しい結合により生じた吸収と考えられる。しかし反応生成物の特徴である N-H 伸縮および変角の吸収帯はマスクされて検出困難であった。

図 2-(b) のスペクトルはモルホリンとの反応生成物の場合であるが、原料 (a) の吸収とほとんど一致したので、これは明らかに反応が進まなかったものと解釈する。

4・4 顔料適性

表 1 に合成した顔料の測定値を示したが、それらの主波長を比べるとすべて 479~483 mμ の領域にあり、アミンによる違いは少ないようである。そして印刷インキとして展色した顔料はほとんど青色~青緑色の色相を示した。そのうちでも芳香族アミンの置換したものは共通して暗青色であったが、しかし脂肪族のモノエタノールアミンの場合は明るい青色を示した。色についてさらに原料別に見た場合もヨウ素原子の数および置換位置の色相に与える影響は、色の变化の範囲が相対的にわずかなため明確でなかった。たとえば Cu-テトラ (4) ヨウ素-Pc と Cu-オクタ (3, 6) ヨウ素-Pc との差異は大きくない。そして総体的に各生成顔料は Cu-Pc より長波長側 (深色的) に、また原料のヨウ素置換体よりは浅色的にシフトする結果となった。

顔料の耐光度は、芳香族アミンの置換した試料は平均 4~5 級であり、概して Cu-Pc は芳香族アミンの置換により耐光堅ロウ度は低下する傾向が認められた。一方、モノエタノールアミン、エチレンジアミンなどの脂肪族アミンの置換した試料では 7 级以上という Cu-Pc 本来の堅ロウ性を示し耐光度の低下は少ないようであった。

(1966 年 3 月, 日本化学会第 19 年会講演)

この研究の元素分析は東京工業試験所杉田平助技官により行なわれた。ここに感謝の意を表する。