銅フタロシアニン系顔料に関する研究(第4報)

UDC
667.622.3:668.819.5
547.584'156'113:535.343-15—無水フタル酸, 塩素化無水フタル酸, 銅フタロシアニンおよび
塩素化銅フタロシアニンの赤外吸収スペクトルについて—

竹 下 正 明*

TAKESITA Masaaki

Studies on copper phthalocyanine pigments (IV)

—On the infra-red spectra of phthalic anhydride, copper
phthalocyanine and these chlorinated derivatives—

要 旨

(1) 無水フタル酸, 塩素化無水フタル酸, 銅フタロシアニンおよび塩素化銅フタロシアニンの赤外吸収スペクトルを測定し, 主としてベンゼン核水素の面外変角振動による吸収および炭素—塩素伸縮振動による吸収について検討した。

(2) 銅フタロシアニンの塩素化により得られた塩素化銅フタロシアニンの赤外吸収スペクトルより, 塩素置換は4-または5-位から起り, また赤外吸収スペクトルにより置換位置を確認できることがわかった。

(3) 銅フタロシアニン, (3-)テトラクロル-, および(3,6-)オクタクロル銅フタロシアニンはクルードと顔料化したものの間にはスペクトルに差異があり, 二つの結晶形がある。

(4) 縮合物と混合物のスペクトルに差異が認められ反応速度の異なる無水フタル酸および塩素化無水フタル酸でも縮合によって塩素化銅フタロシアニンが生成する。

1. 緒 言

最近赤外吸収スペクトルが, 化合物の確認・定量・不安定な中間体の確認, あるいは無機および高分子化合物における結晶形の判定, 定量などに利用されているが, 無水フタル酸類および銅フタロシアニン類についての報告は比較的少なく, 主として塩素化されていない無水フタル酸および銅フタロシアニンのみで, 置換位置の明らかな塩素化無水フタル酸および塩素化銅フタロシアニンについての報告はほとんどない。

* 大日精化工業株式会社
昭 35.10.24 受理

** 銅フタロシアニンにおいては, 一般にクルード(顔料化する前のもの)は α 形で, 顔料化したものは β 形であると称する。

無水フタル酸の赤外吸収スペクトルについては, 最初 Barnes¹⁾らの報告があり, 無水フタル酸のカルボニル基の吸収が 1845 cm^{-1} と 1775 cm^{-1} にあると述べている。その後 D. N. Idgebrigtson²⁾らによっても測定されているが, 塩素化無水フタル酸については報告されていない。

銅フタロシアニンの赤外吸収スペクトルについては, 1952年 Ebert と Gottlieb³⁾により初めて測定され, X線解析の結果から確認された α 形(溶剤安定形**)と β 形(溶剤不安定形**)の結晶形の相違がスペクトルに現われることを報告している。翌年 D. N. Kendall⁴⁾はこれを詳細に検討して, 720 cm^{-1} および 730 cm^{-1} の吸収によって銅フタロシアニンの結晶形を定量し, さらに以上の結果をモノクロル銅フタロシアニンにも適用し, $720\sim 760\text{ cm}^{-1}$ 領域の吸収の測定から結晶形を定量している。

著者はまず無水フタル酸と塩素化無水フタル酸(第1報参照)およびそれらを原料として合成した塩素化銅フタロシアニン(第2報参照)の赤外吸収スペクトルを測定して, ベンゼン核の水素の面外変角振動による吸収の, 置換基の位置による変化および炭素—塩素伸縮振動による吸収の位置について検討した。

つぎに銅フタロシアニンをスルフリルクロライドおよび塩素ガスにより塩素化した塩素化銅フタロシアニンの赤外吸収スペクトルを塩素化無水フタル酸から合成したもののスペクトルと比較検討して, 塩素化の際はベンゼン核の4-または5-位から置換が起ることを確かめた。このことは紫外・可視吸収スペクトルから得られた結果(第3報参照)と同じである。

さらに無水フタル酸およびその塩素化合物各々単独から合成した, 銅フタロシアニンおよび塩素化銅フタロシアニンのクルードと顔料化したもののスペクトルを比較し, 銅フタロシアニンにおいては D. N. Kendall の結果と同一であったが, 塩素化銅フタロシアニンの場合は,

(3-) テトラクロル銅フタロシアニン, (3,6-) オクタクロル銅フタロシアニンにおいてのみ, 結晶形の相違による水素の面外変角振動の吸収の変化が認められ, 二つの結晶形態があることが確かめられたが, 他の組成を有する塩素化銅フタロシアニンの場合にはこの変化は認められない。そして同一組成の縮合物と混合物のスペクトルは炭素—塩素伸縮振動による吸収の現われる 750cm^{-1} 付近で差異が認められることがわかり, 反応性の異なる無水フタル酸および塩素化無水フタル酸でも共縮合が起っていることを確かめた。

2. 実験結果および考察

2.1 無水フタル酸および塩素化無水フタル酸 無水フタル酸, 3- および 4-クロル無水フタル酸, 3,4-, 3,6-, および 4,5-ジクロル無水フタル酸ならびにテトラクロル無水フタル酸の赤外吸収スペクトルを図1(1)~(7)に示し, その吸収の位置を表1にまとめた。

L. J. Bellamy⁵⁾ によれば環状酸無水物のカルボニル基の吸収が $1870\sim 1820\text{cm}^{-1}$ および $1800\sim 1750\text{cm}^{-1}$ に強く現われ, また C-O-C 伸縮振動の吸収が $1310\sim 1210\text{cm}^{-1}$ に現われることが記されている。事実 無水フタル酸は 1852cm^{-1} と 1760cm^{-1} に 3- および 4-クロル無

水フタル酸はそれぞれ 1860cm^{-1} と 1770cm^{-1} および 1853cm^{-1} と 1775cm^{-1} に, 3,4-, 3,6-, および 4,5-ジクロル無水フタル酸はそれぞれ 1864cm^{-1} と 1773cm^{-1} , 1860cm^{-1} と 1775cm^{-1} , および 1860cm^{-1} と 1790cm^{-1} に, テトラクロル無水フタル酸は 1850cm^{-1} と 1775cm^{-1} にカルボニル基の吸収が存在する。また C-O-C 伸縮振動の吸収は, 上記の順に 1254 , 1260 , 1262 , 1248 , 1217 , 1248 , および 1230cm^{-1} に存在する。その他 これらはいずれも $900\sim 920\text{cm}^{-1}$ に非常に強い吸収を示す。

ベンゼン誘導体はその置換位置によって核水素の面外変角振動が異なる位置に現われ, それによって置換位置を判定することがよく行なわれているが, この吸収は $730\sim 900\text{cm}^{-1}$ に現われる。そして塩素誘導体の炭素—

図 1 (1~7) 赤 外 吸 収 ス ペ ク ト ル

表1 赤外吸収スペクトル (cm⁻¹)

無水 フタル酸	3-クロル 無水 フタル酸	4-クロル 無水 フタル酸	3,4-ジク ロル無水 フタル酸	3,6-ジク ロル無水 フタル酸	4,5-ジク ロル無水 フタル酸	テトラク ロル無水 フタル酸
1852 S	1860 S	1853 S	1864 S	1860 S	1860 S	1850 S
			1818 M		1836 S	1837 S
1760 S	1770 S	1775 S	1773 S	1775 S	1790 S	1775 S
1600 M	1600 M	1604 M	1588 W		1603 M	
		1426 M	1442 M			
			1416 M			
1360 M	1352 S			1350 S		
1333 M		1330 S	1324 S		1328 M	
					1307 S	
1280 M		1295 M		1275 W		1293 S
1254 S	1260 S	1262 S				
1243 S		1242 S	1248 S		1248 S	1230 S
1209 M	1215 S			1217 S		1215 S
			1188 S			1178 S
		1170 M				1170 S
1167 M	1162 W					
	1153 W					
	1140 M		1141 M	1146 S	1139 M	
	1130 M	1118 M				
1108 S		1105 M			1093 S	
1068 W					1073 M	
	1040 W	1057 M			1056 W	
1003 W					950 M	957 M
					932 M	
			919 S			922 S
					914 S	915 S
903 S	909 S	908 S		903 S	902 S	
892 S		888 S	897 M	897 M		
	865 S	875 S				
		854 S				
838 M			842 S	842 S		
	818 M					
798 M	783 W		785 W			
				743 M		757 M
				730 W		741 S
	733 S	735 S	734 S		733 S	733 S
712 S	714 W				716 S	
		706 M	707 M			

(注) S, M, W は吸収の強度を現わす。

S: 強 M: やや強 W: 弱

塩素伸縮振動の吸収もまた、600~800cm⁻¹ 間に現われるので、この二つの

吸収について検討した。

塩素を含まない無水フタル酸の場合、700~800 cm⁻¹ の間の強い吸収、すなわち 712 cm⁻¹ の吸収がこれに該当すると考えられ、通常のオルト置換体の吸収範囲 735~770 cm⁻¹ (6) に比べて長波長にずれている。3-クロル無水フタル酸の水素の面外変角振動によるものは 750~810 cm⁻¹ (6) に現われるはずであるが、この間には 783 cm⁻¹ に弱い吸収しか存在しない。一般にこの面外変角振動の吸収は強く現われるのが普通であり、無水フタル酸の場合長波長にずれていて後に述べるようにそれが銅フタロシアニン (No. 66) の場合 719 cm⁻¹ に現われていること、および (3-) テトラクロル銅フタロシアニン (No. 15) は 730 cm⁻¹ に吸収があることから 733 cm⁻¹ の強い吸収が炭素—塩素の伸縮振動と水素の面外変角振動が重なったものと考えられる。

4-クロル, 3,4-ジクロル, および 3,6-ジクロル無水フタル酸の水素の面外変角振動の吸収は、隣接2個の水素原子の振動によるもので、これは通常 800~860 cm⁻¹ (5) に現われるから、上記の順にそれぞれ、854 cm⁻¹, 842 cm⁻¹ および 845 cm⁻¹ の吸収が該当すると考えられる。また 4-クロル, および 4,5-ジクロル無水フタル酸には孤立水素原子による吸収が 860~900 cm⁻¹ (6) に予期される。4-クロル無水フタル酸は 875, 888 および 908 cm⁻¹ に強い吸収があり、(4-) テトラクロル銅フタロシアニン (No. 17) をみると 882 cm⁻¹ にこの吸収があつてこの場合前の三つのいずれとも断定できない。4,5-ジクロル無水フタル酸の場合はこの範囲に吸収がなく、これから合成された (4, 5-) オクタクロル銅フタロシアニン (No. 48) では 888 cm⁻¹ に現われることから、この吸収はこの系統の酸無水物全部に現われる 900~920 cm⁻¹ の強い吸収と重なっているものと考えられる。

塩素含有化合物の炭素—塩素伸縮振動の吸収は $600\sim 800\text{cm}^{-1}$ に現われ、多くの物質は $700\sim 750\text{cm}^{-1}$ 付近にあり、その位置は他の置換基によって余り影響されない⁵⁾。塩素化無水フタル酸および塩素化銅フタロシアニンの全部にこの付近の吸収があることから、3- および 4-クロル無水フタル酸の場合は 733cm^{-1} (S) と 714cm^{-1} (W) および 735cm^{-1} (S) と 706cm^{-1} (M) が、3, 4-, 3, 6- および 4, 5-ジクロル無水フタル酸の場合は、 734cm^{-1} (S) と 707cm^{-1} (M), 743cm^{-1} (M) と 730cm^{-1} (W) および 733cm^{-1} (S) と 716cm^{-1} (S) の吸収が、テトラクロル無水フタル酸の場合は 741cm^{-1} (S) と 733cm^{-1} (S) の吸収がそれぞれ該当すると考えられる。

2.2 銅フタロシアニンおよび塩素化銅フタロシアニン 無水フタル酸および塩素化無水フタル酸の各々単独から合成した銅フタロシアニンおよび塩素化銅フタロシアニンの赤外吸収スペクトル、図2(1)~(7) および表2から明らかなように、酸無水物の $1700\text{cm}^{-1}\sim 1900\text{cm}^{-1}$ の間の2本の吸収と 1250cm^{-1} 付近の吸収および起因の明らかなでない酸無水物のいずれにも現われる $900\sim 920\text{cm}^{-1}$ の強い吸収は消失する。そして塩素化無水フタル酸の $710\sim 760\text{cm}^{-1}$ の間の炭素—塩素伸縮振動に起因する吸収はいずれも弱くなり、それらはほとんど全部が 750cm^{-1} 付近に現われるようになる。

水素の面外変角振動の吸収は塩素化無水フタル酸のと

きよりスペクトルが幾分簡単になるので、確認が容易となる。銅フタロシアニン (No. 66) においては 719cm^{-1} , (3-) テトラクロル銅フタロシアニン (No. 15) においては 730cm^{-1} の吸収が相当し、(4-) テトラクロル (No. 17), (3, 4-) オクタクロル (No. 46) および (3, 6-) オクタクロル銅フタロシアニン (No. 47) においては、隣接2個の水素原子による吸収がそれぞれ 820cm^{-1} , 822cm^{-1} および 813cm^{-1} に、また (4-) テトラクロル (No. 17) および (4, 5) オクタクロル銅フタロシアニン (No. 48) においては、孤立水素原子による吸収が 920cm^{-1} および 888cm^{-1} に現われる。

その他無水フタル酸、塩素化無水フタル酸と比べて、 1300cm^{-1} 付近および 1100cm^{-1} 付近も変化する。

つぎに塩素化銅フタロシアニンの赤外吸収スペクトルが、その組成の変化につれてどのように変化するかをみるために、図3に無水フタル酸と4, 5-ジクロル無水フタル酸を種々の比率で縮合したもののスペクトルを示した。

(4) No. 46; (3, 4) オクタクロル銅フタロシアニン

(5) No. 47; (3, 6) オクタクロル銅フタロシアニン

(6) No. 48; (4, 5) オクタクロル銅フタロシアニン

(7) No. 65; ヘキサデカクロル銅フタロシアニン

(1) No. 66 銅フタロシアニン

(2) No. 15 (3-) テトラクロル銅フタロシアニン

(3) No. 17 (4-) テトラクロル銅フタロシアニン

図2 (1~7) 赤外吸収スペクトル

表2 赤外吸収スペクトル (cm⁻¹)

No. 66 (PA)	No. 15 (3-ClPA)	No. 17 (4-ClPA)	No. 46 (3,4-DiClPA)	No. 48 (3,6-DiClPA)	No. 48 (4,5-DiClPA)	No. 65 (Tetra-ClPA)
1607 M	1600 M	1603 M	1590 M	1558 M	1600 M	1556 W
1586 W	1574 M	1528 W		1538 W		1540 W
1503 M	1506 M	1507 M	1499 M	1493 M	1500 M	1499 M
1420 S	1396 S		1435 S		1413 S	1392 S
			1362 W		1366 W	1385 S
1333 S	1338 M	1340 S	1337 M	1344 W	1333 M	1322 S
	1320 M	1313 S	1295 S	1321 M		1308 S
1286 S		1256 M	1289 W	1297 S	1288 M	1278 S
	1236 M		1218 W		1279 W	
	1226 M		1205 S	1214 S		1213 S
	1191 W	1188 M	1189 M		1194 M	1166 W
1167 S	1164 M		1171 W	1179 M		1188 W
			1157 S			1185 S
	1146 M	1145 S	1143 VW			
1120 S			1124 W	1127 S	1132 M	
	1111 S	1100 S		1112 S		
			1109 S	1107 W		
1091 S						1098 S
	1087 M	1085 S	1087 W	1087 M	1085 S	
1068 M					1068 S	
	1043 M	1044 S				
		964 M	961 W		955 S	
948 W						950 S
940 W						
		920 S	921 M	927 S		
	910 S		908 M			
900 S						
	893 S	894 W	891 M	893 M		
870 M	873 M	882 M	874 M		888 S	
863 M					843 M	
		820 S	822 S	813 S		
801 M	798 S			809 W		
			786 M	793 S	783 S	
			781 S			778 S
769 M	762 S	773 S	772 W	774 W		770 S
754 S		763 S		751 S		
	742 S	743 S	743 S		745 S	749 S
	730 M		731 W			
719 S		724 W				722 W
		691 W	708 M		704 M	
		669 W				

(注) S, M, W: 第1表と同じ。

この図では無水フタル酸と、4,5-ジクロル無水フタル酸の混合モル比は上

から順に 4:0 (No. 66), 3:1 (No. 8), 2:2 (No. 24), 1:3 (No. 40), および 0:4 (No. 48) で組成の変化につれてスペクトルが規則正しく変化することが明らかである。

2.3 銅フタロシアニンの塩素化により得られた低塩素化銅フタロシアニン 銅フタロシアニンをトリクロルベンゼン中、80°C でスルフリルクロライド (SO₂Cl₂) により塩素化したもの、および 200°C で塩素ガスにより塩素化したものの赤外吸収スペクトルを測定して、無水フタル酸および各種塩素化無水フタル酸から合成した塩素化銅フタロシアニンのスペクトルと比較した結果、塩素化の際は、まずベンゼン核の 4- または 5- 位から置換されることが明らかになった。

また、フタロジニトリルと塩化第二銅からベーキング法で合成したモノクロル銅フタロシアニン (No. 68) も 4-位置換体であることが明らかになった。

図4 (1) は銅フタロシアニンをスルフリルクロライドにより塩素化した、塩素含有量 8.45% (塩素 1.5 個, No. 81) の塩素化銅フタロシアニン顔料と無水フタル酸 3 モル、4-クロル無水フタル酸 1 モルから合成した No. 2 の顔料の吸収スペクトル および No. 68 の顔料の吸収スペクトルである。図4 (2) は銅フタロシアニンを塩素ガスにより塩素化した塩素含有量 16.11% (塩素 2.8 個, No. 85) の塩素化銅フタロシアニン顔料と、無水フタル酸 1 モル、4-クロル無水フタル酸 3 モルから合成した No. 10 の顔料の吸収スペクトルである。

従来 Linstead らの研究にみられるように、塩素置換位置を確認するためには、塩素化銅フタロシアニンを、硫酸セリウムで分解し塩素化無水フタル酸を取り出して、これを確認しているが、この際には分解・分離・精製など煩雑な操作を要し、性質が著しく異なるものでないと、完全な分離・定性は困

図3 赤外吸収スペクトル

図4 (1~2) 各種低塩素化銅フタロシアニン赤外吸収スペクトル

図5 (1~3) 結晶形の相異と赤外吸収スペクトル

難であるが、著者の行なった赤外吸収スペクトルによる判定では、かなり容易に迅速・確実な置換位置の確認が可能であった。

2.4 銅フタロシアニンおよび塩素化銅フタロシアニンの結晶形と赤外吸収スペクトル D. N. Kendall⁴⁾は結晶形の相異に基づく銅フタロシアニンのベンゼン核の面外変角振動による吸収が、 α 形では 730 cm^{-1} にあり、 β 形では 720 cm^{-1} に現われ、顕著な相異を示すことから、この吸収の強度変化に着目して結晶形の定量を行っている。

そこで銅フタロシアニン (No. 66), (3-)テトラクロル (No. 15), (4-)テトラクロル (No. 17), (3,4-)オクタクロル (No. 46), (3,6-)オクタクロル (No. 47), (4,5-)オクタクロル (No. 48) およびヘキサデカクロル銅フタロシアニン各々について、クルードと顔料化したものの赤外吸収スペクトルを比較してみた。その結果、銅フタロシアニンと (3-)テトラクロル (No. 15) および (3,6-)オクタクロル銅フタロシアニン (No. 47) の場合は両結晶形の間にスペクトルの差異があることがわかった。すなわち、銅フタロシアニンの場合は図5 (1) に示すように Kendall によって得られた結果と同じであり、(3-)テ

トラクロル銅フタロシアニン (No. 15) および (3, 6-) オクタクロル銅フタロシアニン (No. 47) の場合は、スペクトルの一部を図 5 (2)~(3) にあげたように、前者はクルードにおける 722 cm^{-1} の吸収が顔料化すると 730 cm^{-1} に現われ、後者はフルードにおける 807 cm^{-1} の吸収が顔料化すると 809 cm^{-1} に表われる点だけが異なり、他は全く同じであることを認めた。また銅フタロシアニンのクルードをボールミリングにより顔料化したものは、クルードと全く同じスペクトルを示し、これは α 形 (溶剤安定形) であることも明らかになった。

以上銅フタロシアニンおよび一部の塩素化銅フタロシアニンに、結晶形によるスペクトルの差異を認めたが、これがベンゼン核水素の自由度の変化によるものであろうことは容易に推定される。

また、Kendall は前記銅フタロシアニンの水素面外変角振動領域のスペクトルの差異による結晶形の定量が、塩素化銅フタロシアニンにも適用できることを述べているが、一般に低級塩化銅フタロシアニンの塩素の位置は、ベンゼン核の 3- 位と 4- 位の二箇所があり、銅フタロシアニンを塩素化した場合、大部分 4- 位に置換されることは、各種の報告、ならびに本実験による赤外吸収スペクトルからの判定でも明らかである。ところで 3- 位あるいは 4- 位に塩素が導入された場合は、銅フタロシアニンの場合と同じ性質の全く塩素化を受けないで残っているベンゼン核の水素面外変角振動による吸収に加え、4- 位置換体では $800\sim 860\text{ cm}^{-1}$ 付近、3- 位置換体では $730\sim 750\text{ cm}^{-1}$ 付近にそれぞれ隣接水素面外変角振動による吸収が現われて、スペクトルが複雑になると共に、この異なった種類の水素面外変角振動による吸収が炭素

図 6 混合物縮合物スペクトルの比較

図 6 (1~6) 注

図	組		成	
	混	合 物 (等モル)	縮	合 物 (等モル)
(1)	No. 72	(3-) テトラクロル銅フタロシアニン 銅フタロシアニン	No. 3	3-クロル無水フタル酸 無水フタル酸
(2)	No. 74	(4-) テトラクロル銅フタロシアニン 銅フタロシアニン	No. 4	4-クロル無水フタル酸 無水フタル酸
(3)	No. 75	(3, 4-) オクタクロル銅フタロシアニン 銅フタロシアニン	No. 22	3, 4-ジクロル無水フタル酸 無水フタル酸
(4)	No. 76	(3, 6-) オクタクロル銅フタロシアニン 銅フタロシアニン	No. 23	3, 6-ジクロル無水フタル酸 無水フタル酸
(5)	No. 78	(4, 5-) オクタクロル銅フタロシアニン 銅フタロシアニン	No. 24	4, 5-ジクロル無水フタル酸 無水フタル酸
(6)	No. 80	ヘキサデカクロル銅フタロシアニン 銅フタロシアニン	No. 51	テトラクロル無水フタル酸 無水フタル酸

一塩素伸縮振動による吸収の影響を受けながら、なおかつ定量可能な程度に明瞭に分離して現われるかどうか、あるいはまた、 α 形と β 形の結晶形の相異が、塩素の導入により銅フタロシアニンの場合と同じように、スペクトル上に差異を生ずるような違い方をするものであるかどうかなど、水素面外変角振動に着目してすべての塩素化銅フタロシアニンの結晶形を定量することは妥当ではないと考えられる。

2.5 塩素化銅フタロシアニンの縮合物と混合物の赤外吸収スペクトル 種々の組成の塩素化銅フタロシアニンにおいて、構成ベンゼン核個々の特性吸収がどの程度の加成性と、振動が規制されるためのスペクトルのずれとを示すかを確認するため、同一組成の縮合物と混合物のスペクトルを比較してみた。3-クロル-, 4-クロル-, 3,4-ジクロル-, 3,6-ジクロル-, 4,5-ジクロル- およびテトラクロル無水フタル酸の各々と無水フタル酸等モルずつから合成した塩素化銅フタロシアニン (No. 3, No. 4, No. 22, No. 23, No. 24, No. 51) (以下縮合物とする) の赤外吸収スペクトルと、これらに対応する単なる機械的混合物、すなわち上記各塩素化無水フタル酸の一種のみを原料として合成した塩素化銅フタロシアニンの各々と、無水フタル酸のみから合成した銅フタロシアニンとの機械的等モル混合物 (No. 72, 74, 75, 76, 78, 80) の赤外吸収スペクトルおよびこれら機械的混合物を硫酸処理したものの赤外吸収スペクトルの比較検討を行なった。その結果、機械的混合物と、その硫酸処理物においてはスペクトルの差異は認められないが、縮合物と混合物のスペクトルにおいては、図6 (1)~(6) に示すとおり、無水フタル酸とテトラクロル無水フタル酸との縮合物および混合物の場合を除いて、水素の面外変角振動、ならびに炭素-塩素伸縮振動に起因する吸収領域に相異がみられ、特に縮合物の吸収が炭素-塩素伸縮振動による吸収の現われる 750cm^{-1} 付近では著しく長波長にずれることが認められた。無水フタル酸とテトラクロル無水フタル酸の混合物と縮合物の場合、スペクトルの相異が他の場合ほど顕著でない。これは原料である各塩素化無水フタル酸の反応性は各々異なり、無水フタル酸とテトラクロル無水フタル酸がその両極端の反応性を有するため、両者の縮合が均一に行なわれず、各々が縮合したために機械的混合物に近い組成になるためであろう。しかし紫外・可視吸収スペクトルの結果(第3報)からみて完全に混合物が生成することはなく、一部は縮合が行なわれることを示している。

以上の事実は前にも述べたように赤外吸収スペクトルから、塩素化銅フタロシアニンの構造を推定する場合の

手がかりになるものと考えられる。

3. 実験の部

3.1 銅フタロシアニンのスルフリルクロライドによる塩素化 (No. 81) トリクロルベンゼン 250 g 中に銅フタロシアニン 20 g, スルフリルクロライド (SO_2Cl_2) 9.4 g を加え、 80°C で5時間かきまぜた後、塩素化銅フタロシアニンを口別し、水蒸気蒸溜によりトリクロルベンゼンを除く。アルカリ、酸精製をして顔料化し 19.8 g の塩素化物を得た。元素分析の結果、塩素含有量 8.45%

3.2 銅フタロシアニンの塩素ガスによる塩素化 (No. 85) トリクロルベンゼン 300 g 中に銅フタロシアニン 20 g を加え、かきまぜながら温度 200°C で塩素ガス (120 cc/min) を 30 分間通ずる。後塩素化銅フタロシアニンを分離し、アルカリ、酸精製をし顔料化した。収量 17.2 g, 元素分析の結果、塩素含有量 16.11%。

3.3 ペーキング法による塩素化銅フタロシアニンの合成 (No. 68) フタロジニトリル 20 g および塩化第二銅 4.7 g を乳鉢で混合し、フラスコに入れ、空気中 250°C , 5分間加熱を行なった後、アルカリ、酸で精製し、硫酸により顔料化した。

3.4 ボールミリングによる顔料化 内径 15 cm, 長さ 13 cm のミルに銅フタロシアニンプールド 30 g, キシレンとメチルアルコール (1:10) 240 cc および径約 0.32 cm のボール 2 kg を入れ、96時間、100 rpm で回転を行なう。後顔料と溶媒よりボールを分離し、スッチェで溶媒を口過し、顔料のケーキを水 1 l と共に加熱して溶媒を蒸散させ、希硫酸、希アルカリで精製し、乾燥して顔料とする。

3.5 赤外吸収スペクトルの測定 赤外吸収スペクトル測定に当って、無水フタル酸、各種塩素化無水フタル酸、銅フタロシアニン (No. 66) のクルードと顔料化したものおよび塩素化銅フタロシアニンの No. 15, 17, 46, 47, 48, 65 の各々のクルードと顔料化したものは Perkin-Elmer 121 形を使用し、他の塩素化銅フタロシアニンおよび混合物などは IR-S 形自記分光光度計で行なった。測定方法はいずれも Nujol-Pasting 法である。

なお、測定に用いた試料は特記したもの以外は第2報に述べたように常法により顔料化したものである。

文 献

- 1) Barnes, Gores, Liddell and Van Zandt Williams: Infra-red Spectroscopy (Reinhold, 1944)
- 2) D. N. Ingebrigtsen: Anal. Chem., 26, 1767 (1954)
- 3) A. A. Ebert, Jr., and H. B. Gotteieb: J. Am. Chem. Soc., 74, 2806 (1952)
- 4) D. N. Kendall: Anal. Chem., 25, 382~9 (1953)
- 5) L. J. Bellamy: The Infra-red Spectra of Complex Molecules. (London, 1958)