銅フタロシアニン結晶の多形転移について UDC 668.819.5 :548.33

Polymorphic Transition of Copper Phthalocyanine Crystal

高 橋 浩*
TAKAHASI Hiroshi

フタロシアニンは青緑色系の色材として、そのきわめてすぐれた色相、着色力、耐熱性、耐溶剤性、耐光性は非常に大きな特徴である。その発色機構を電子的な過程にまでさかのぼって電子論的な取扱いを行なうことはきわめて肝要であり、現に盛んに行なわれつつある。この問題は単に色材としての問題のみではなくて、Molecular engineering への道、とくに、半導体、レーザーなどエレクトロニクスへの利用の道、触媒、光合成、呼吸酵素の作用などの問題につながっている。

フタロシアニンが始めて合成されたのは、良く知られているように、1934 年 Linstead による鉄フタロシアニンが最初であり、引続いて 1950 年頃まで各種の合成法が発表された。またそれらの構造については主に Robertson が 1935 年以降、とくに無金属一、ニッケル一、白金一、銅一など各種の金属フタロシアニンについて解析を行なったが、いずれも現在安定形と呼ばれる“ β -形”のものである¹⁾。上述のようにフタロシアニンが耐酸、耐アルカリ、耐溶剤性であることは逆に精製が非常にむずかしいことを意味する。市販されている、精製方法の異なる銅フタロシアニンに少なくとも二つの形のあることが認められていたが、これは主に粒子径の大小に基づくものと考えられていた。Susich は無金属フタロシアニンについて、X線回折図形の異なるものあることを認めたが²⁾、銅フタロシアニンについてこれが基本的には多形に基づくものであることを確認したのは、1948 年 Hamm および Norman による電子顕微鏡観察および電子線回折の結果によってである³⁾。すなわち、銅フタロシアニンの、赤い shade color をもつ、いわゆる“hard”形の粉末を電子顕微鏡で観察していると電子線照射によって昇華、再結晶化して電子線に安定なものに変わった。この電子線回折の結果は緑色を帯びた紺色の shade color をもつ、いわゆる“soft”形の結晶のそれと同じであるという結果である。このことは今日の考えからすると、不安定形の α -銅フタロシアニンが、elec-

tron bombardment によって安定な β -形の結晶に転移したことを示している。

フタロシアニンの構造式は図-1 のようであり、Robertson の構造解析の結果によると、一個の分子は完全な平面形であり、また β -形結晶は単斜晶系に属し単位格

図-1 銅フタロシアニンの構造

図-2 平行な二つの分子の重なり方

子は中心対称性の 2 個の平面分子から成っている¹⁾。(図-2, 3-)。 α -形結晶は完全な構造解析は行なわれていないが、Robinson および Klein によると α -形結晶は正方晶系に属するといわれており単位格子の大きさも求め

昭和 38. 9. 30 受理

* 東京大学理学部

図-3 β -型フタロシアニンの結晶構造
(c 軸に直角な面への投影)

られており^{4)*}, α -形および β -形の構造の差異については, 図-4 のような模式図も示されている⁵⁾。また, α -形および β -形のそれぞれの X 線回折図形の 一部および 高分解能電子回折図形図-5, -6 をに示す。銅フタロシアニンのこれら二形間の転移熱は, Beynon および Hum-

図-2 α -および β -銅フタロシアニンの分子配列

図-5 α -および β -銅フタロシアニンの X 線回折像

図-6 α -, β -銅フタロシアニンの高分解能電子回折像
(矢印は, 標準物質たる Au の (111) 回折線)

phries によってオルト・クロロフェノールを液媒として, ベンゼン・カロリメーターの改良形を用いて測定され 2.57 ± 0.03 kcal/mol の値が得られている⁶⁾。

現在認められている銅フタロシアニンの多形転移の条件は次のようである。

以下に個々の転移の条件について大要を述べる。

1. 硫酸処理による転移

銅フタロシアニンを濃硫酸に溶解し, これを大量の水に注加すると α -形の結晶が析出する。この操作は銅フタロシアニンの顔料化の問題と直接関連しており, 工業的にも最も良く研究されている。硫酸濃度, 硫酸量, 温度, 時間などの条件によって, 析出するフタロシアニン結晶の粒度, 顔料としての諸特性は異なるが, Acid Pasting, Acid Slurrying の工業的操作はこれに属している。この操作によって析出する α -形結晶は一般に 0.1μ order のきわめて微細な結晶であるが, 硫酸濃度および水温を適当に選ぶことによって長径が 50μ 程度の大きな結晶も得られている⁹⁾。硫酸処理による転移の機構は, フタロシアニンが硫酸と反応して硫酸塩を形成し, これの加水分解によって α -形結晶として析出すると考えられている。

2. 昇華による転移

フタロシアニンの蒸着膜を作るときに, 昇華の条件によって, α -または β -形構造の蒸着膜のできる事実は,

* α -形結晶について水渡は, 単斜晶系に属すると述べている⁷⁾。また, α -形結晶が斜方晶系に属するという記述もある⁸⁾。

初め, Karacek および Decius によって注意された。彼らは, 真空度によって, できる結晶相が異なることを認めたが, 銅フタロシアニンについては, 0.1 mm Hg 以下の真空度においては α -形, 50 mmHg 以上では β -形構造の蒸着膜になることを報告している¹⁰⁾。前述のようにフタロシアニンの精製は, その耐酸, 耐アルカリ, 耐溶剤性のためにかなり困難であり, そのために昇華精製が有用な手段である。昇華精製の場合, 真空度が十分高く, 前述の真空度 (0.1 mm Hg 以下) の場合においても, 昇華によって α -, β -の2形が生ずる。実験によると, 昇華管の熱源より遠い部分には微粉状の結晶が, 熱

A 微粉状部分 B 針状結晶部分

図-7 昇華試料のX線回折像

源に近い所には針状結晶ができる。これらの二つの部分のX線回折図形を図-7に示す。この図から明らかなように微粉部分は α -形結晶であり針状結晶は β -形である。すなわち, substrateの温度が低いときには α -形が, 高いときには β -形が生成する。

3. 機械的歪力による転移

β -形銅フタロシアニンをボール・ミルなどで磨砕すると α -形結晶に転移する。工業的にはSalt milling法として, β -形結晶を水で溶解除去することのできる結晶性固体, たとえば, 食塩, 芒硝, 尿素などと混合磨砕し転移を起こさせると共に粒子を微細にする。操作終了後水で結晶性固体を溶解除去して α -形結晶を取り出す。食塩と混合磨砕した例を次に示す⁸⁾。

磨砕時間	結晶形
0 hr	β -
2	β -
4	β - + α -
16	α -

4. 有機液媒による転移

α -形結晶を適当な有機液媒中に浸しておくと, β -形の巨大な短冊状結晶に転移する。この場合, ベンゼン, トルエン, キシレン, ビリジンでは転移はすみやかであり, アセトン, 四塩化炭素, シクロヘキサンでは遅く, またエーテル, メタノール, ホルムアルデヒドなどでは転移は起こらない。この転移現象は液底体転移と呼ばれ, 銅フタロシアニンの液底体転移については水渡, 植田らによって電子顕微鏡法によって詳細に研究されている¹¹⁾。

液底体転移現象は多くの物質について認められている。すなわち, 窒素を含む有機化合物 (たとえば, インダンスラジン, グルタミン酸など), 金属を含むキレート化合物 (たとえば, 銅オキシネートなど)¹²⁾ などではこの形の転移が起こり, しばしばこれが工業的重要性をもっている。

i) 蒸着膜の液底体転移

0.1 μ 程度の比較的薄い蒸着膜を, ベンゼンおよびキシレンにそれぞれ室温に一定時間浸漬して取り出し, X線回折像を調べると次の結果が得られた。

写真-1 銅フタロシアニン蒸着膜の液底体転移試料の電顕像(写真上のスケールは1 μ を示す)

- A もとの蒸着膜
B ベンゼン中に7日間浸漬 (室温)
C キシレン中に2日間浸漬 (室温)

浸漬時間	ベンゼン	キシレン
0 day	—	—
1	α -	—
2	α - $\rightarrow$ β -(α - $\gg$ β -),	β -
5	α - $\rightarrow$ β -(α - $>$ β -),	
7	α - $\rightarrow$ β -(α - $\approx$ β -)	

この過程を電子顕微鏡で観察すると、写真-1に示すように、もとの非常に微細結晶は液媒に浸すことによって、結晶が著しく成長することがわかる。

ii) 結晶の液底体転移

上述のように、液底体転移は有機液媒によって転移速度が異なる。この転移反応の動力学的解析を行なうために液媒としてトルエンを用いて色々な温度における転移量をX線回折によって求めると、図-8 のようになる。この図から転移反応は初期を除いて一次反応式となり、各反応温度における反応速度を求め、これがアレーニウス

図-8 液底体転移における、転移量-時間曲線 (液媒：トルエン)

1. 液媒としてトルエンを用いた場合
2. 液媒として銅フタロシアニンの飽和トルエン溶液を用いた場合
3. β -型結晶を 1.2% 添加した場合

図-9 液底体転移における $\log$ (転移量)-時間曲線 (液媒：トルエン、温度：13.8°C)

の式に従うとして活性化エネルギーを求めると、14.3 kcal/mol となる。また、水渡らは液媒を変えて活性化エネルギーを測定したがその結果は、ベンゼン：11.9, トルエン：14.0, キシレン：17.1 kcal/mol となった¹³⁾。この液底体転移の機構を調べるために、 α -形結晶を、液媒たるトルエンに浸した場合と、あらかじめ銅フタロシアニンで飽和したトルエンに浸した場合と、少量の β -形結晶を混合した場合のそれぞれについて一定温度における転移量を求め、 $\log$ (転移量)-時間曲線を作ると図-9 のようになる。図-9 から明らかなように、反応初期に認められる、induction period は、飽和溶液の場合、 β -形結晶を入れた場合には短くなることを示している。したがってこの induction period は、 α -形の結晶がトルエンに (溶解度はきわめて小さいけれども) 溶解し、次に β -形の核が形成される期間と考えられ、もとの α -形結晶は溶液相を通して β -形として成長して行くことを示す。また、この induction period は、初め α -形結晶として成長し、ある大きさになった所で結晶の一部の分子充てんが β -形に変わるまでの期間とも考えられ、これを過ぎると結晶全体が徐々に β -形に転移しながら成長する⁷⁾。

iii) 液底体転移の阻害

α -形銅フタロシアニンはこれを顔料として使用する場合、とくに塗料として用いる場合、 α -形結晶は塗料中の有機溶剤によって β -形結晶に転移し大きな針状結晶に成長し、このためにフロキュレーションを起こし、さらに大きな色相の変化、着色力の低下を伴い実用できない場合すらある。これを避けるために実用的にいくつかの方法が考案されているがその一つとして、異なった金属フタロシアニンを混合することが考えられた。番匠らによると、チタンフタロシアニンを 10%、鉄フタロシアニンを 5% 混合した α -形銅フタロシアニンはキシレンによっても転移を全く起こさない¹⁴⁾。

5. 加熱処理による転移

α -形銅フタロシアニンの加熱処理による β -形への転移に関しては、P.B. report に旧 I.G. において α -形結晶を 200°C 以上に加熱すると β -形に転移するということを認めたという記載がある。この転移についての報文は無いが、上記の事実に基づいて Ebert と Gottlieb¹⁵⁾、さらに Kendall⁵⁾ は、KCl, KBr 上に蒸着した α -形銅フタロシアニンを加熱して β -形に変え両者の赤外線吸収の比較を行っており、さらに Sidorov と Kotlyar も同様に赤外線吸収の差異を論じている¹⁶⁾。

i) 蒸着膜の加熱による転移

図-10 α -型構造を有する蒸着膜を加熱したときのX線回折像

A 280°C, 30 分処理 B 350°C 30 分処理
C 280°C, 30 分処理 (grain boundary 拡大像)

写真-2 銅フタロシアニン蒸着膜の加熱処理試料のレプリカ像

0.5 μ 程度の比較的厚い α -型構造の蒸着膜を色々な温度に加熱し、X線回折像をとると図-10 のようになる。この図から明らかなように、250°~300°C の間で、 $\alpha \rightarrow \beta$ 転移が起こる。この過程を電子顕微鏡によって、レプリカ法で調べた結果を写真-2 に示す。もとの蒸着膜はほとんど無構造のきわめて微細な結晶の集合であるが(写真1-a 参照)、之が加熱処理によって部分的に結晶粒子が成長しながら配向して数 μ の grain が形成され、その grain 内では結晶は定まった配向を取り、温度が上昇してもこの grain の大きさには変化はなく、むしろ個々の結晶が成長して且つ grain boundary が明りょうになるということを示している。

次に比較的薄い数百 Å の厚さの蒸着膜について、加熱処理を行なって直接透過法によって観察し、あわせて電子線回折を行なって、加熱による転移の過程を追跡す

A もとの蒸着膜 D 240°C, 1 時間処理
B 160°C, 1 時間処理 E 280°C, 1 時間処理
C 200°C, 1 時間処理 F 320°C, 1 時間処理

写真-3 銅フタロシアニン蒸着膜の加熱過程の電顕写真(写真中のスケールは 1 μ を示す)

る。スライドガラス上に作った蒸着膜を、適当な温度において加熱処理を行ない常温に戻した後、蒸着膜上に酢酸セルロース溶液の一滴をのせ、スライドガラスから蒸着膜をはがし取る。次にこの膜にカーボン蒸着を行ってから酢酸メチルによって酢酸セルロースを溶解除去した後、検鏡試料とする。加熱処理を行なった蒸着膜の電子顕微鏡写真を写真-3 に示す。写真-3 から明らかなように、もとの蒸着膜は単位結晶の大きさが、長さ 0.1μ 、幅 $200\sim 250\text{Å}$ の翅状の結晶からできている。処理温度の上昇に伴ってもとの微細結晶の成長が認められるが、 280°C 以上の処理試料にはきわめて著しい成長が起る。この過程の高分解能電子回折図形を図-11 に示す。

図-11 銅フタロシアニン蒸着膜の加熱処理試料の高分解能電子回折像 (矢印は基準物質たる Au の (111) 回折線)

この図から、 270°C -30 分処理の試料は、 α - β -混合物の回折図形を示し ($\alpha \approx \beta$)、 300°C 、30 分処理試料は同様に、 α - β -混合物の回折図形を示すが、 $\alpha < \beta$ となり、 320°C -30 分処理の試料は、完全に β -形の回折図形となる。この結果と、上述の透過像の観察結果をあわせ考えると、加熱処理によって、 β -形への転移が起こると共に結晶粒子の著しい成長が起こることを示している。また、 β -形への転移の起こるまでの間にも α -形結晶として結晶成長の起こることは写真-3 から明らかであって、このことは、液底体転移の項で述べた β -形への転移の前に α -形結晶として成長するという事実と一致している。一般に非常に微細な結晶では界面自由エネルギーが大となり、これが結晶格子エネルギーに強く影響するので、大きな結晶で不安定なものが必ずしも不安定とは限らないが、フタロシアニンの多形の場合にもこのことが当てはまるかとも考えられる。このことが、従来、巨大な α -形結晶を作ろうという多くの試みが成功しない原因と考えることもできる。

ii) 結晶の加熱による転移

図-12 加熱転移における転移量-時間曲線

α -形結晶の加熱処理による多形転移反応の動力学的解析を行なうために、液底体転移の場合と同様に、 α -形結晶を温度、時間を変えて処理し、X線回折法によって残存 α -相 (または β -相) を定量した。各温度における転移量-時間曲線を図-12 に示す。次に $\log$ (転移量)-時間曲線は図-13 のようになる。図-12、-13 から各温度における転移速度を求め、これらの反応速度がアー

図-13 加熱転移における $\log$ (転移量)-時間曲線

レニウスの式を満たすものとして活性化エネルギーを計算する。加熱処理による転移反応はおおよそ2段に分けられる。第1段は初めから約30分までの間であり、この段階の反応はほぼ0次反応であり、活性化エネルギーは 47.4 kcal/mol となる。次に第2段の反応は60~90分以後の段階であってほぼ1次反応であって、活性化エネルギーとして 70.0 kcal/mol の値がえられた。これらの値は無機化合物の再編形転移の場合、たとえば TiO_2 のアナターゼ-ルチル転移などの値と類似の値を示す¹⁷⁾。また各温度において1時間処理したときの、 α - β 含量は図-14 のようになる。この図からえられる、 $\alpha=50\%$ の点は 272°C である。

図-14 各温度における, 1時間加熱処理したときの転移量

加熱による転移は液底体転移の場合とは異なって, 当然溶液相を通ることなく一種の再編形転移と考えられる。その機構として, ある温度以上の加熱処理によって α -形結晶の表面に β -形配列が形成されこれが核となって徐々に α -形結晶の内部に β -形への転移が進行するものと考えられる。

A 加熱転移 B 液底体転移
写真-4 β -型結晶の電子顕微鏡写真 (写真上のスケールは 1μ を示す)

液底体転移の場合には, 良く知られているように, 生成される β -形結晶は主に b 軸を伸長軸とする非常に細長い巨大な結晶となるが, 加熱による転移の場合には生成する β -形結晶粒子は液底体転移の場合に比べてはるかに小さな結晶であるという点は非常に特徴的である。

(写真-4)

以上銅フタロシアニンの多形転移の概要について述べたが, 多形転移の中でも特に液底体転移, 加熱転移はフタロシアニンの実用特性の点から非常に興味があると同時にフタロシアニンの多形転移現象の解明は固体物理化学の重要な課題であると同時に未だに不明の点の多い核の生成, 結晶成長, 相転移現象の解明に非常に役立つことが期待され, この点からもフタロシアニンの多形転移現象は非常に興味深い。

文 献

- 1) J. M. Robertson, J. Chem. Soc., 1935, 615; 1936, 1736
- 2) G. Susich, Anal. Chem., 22, 425 (1950)
- 3) E. A. Hamm and E. Van Norman, J. App. Phys., 19, 1097 (1947)
- 4) M. T. Robinson and G. E. Klein, J. Am. Chem. Soc., 74, 6294 (1952)
- 5) D. N. Kendall, Anal. Chem., 25, 382 (1953)
- 6) J. H. Beynon and A. R. Humphries, Trans. Farad. Soc., 1065 (1955).
- 7) 水渡英二, 化学と工業, 16, 984 (1963)
- 8) 番匠吉衛ほか, 染料と薬品, 5, 513 (1960)
- 9) 番匠吉衛ほか, 工業化学雑誌, 65, 2009 (1962)
- 10) F. W. Karasek and J. C. Decius, J. Am. Chem. Soc., 74, 4716 (1952)
- 11) E. Suito and N. Uyeda, Proc. Japan Acad., 32, 182 (1956); 33, 398 (1957); J. Electron-microscopy, 4, 36 (1956)
- 12) 関戸英一, 日本化学雑誌, 79, 1791 (1957)
- 13) 水渡英二ほか, 日本化学会, 第14回コロイド化学討論会 (信州大学), (1961)
- 14) 番匠吉衛ほか, 工業化学雑誌, 65, 2005 (1962)
- 15) A. A. Ebert and H. B. Gottlieb, J. Am. Chem. Soc., 74, 2806 (1952)
- 16) A. N. Sidorov and I. P. Kotlyar, Optics & Spectroscopy, 11, 92 (1961)
- 17) W. F. Sullivan and S. S. Cole, J. Am. Ceram. Soc., 42, 127 (1959)

(昭 38. 6. 4. 色材物性講演会, 日本化学会において講演)