フタロシアニンの熱分解に関する研究(第 V 報)

スズフタロシアニンおよびバナジウムフタロシアニンの熱分解

相 馬 勲*・増 田 秀 基**

The Study on Pyrolysis of Phthalocyanines (V)

Pyrolysis of Tin and Vanadium Phthalocyanines

Isao SOUMA* and Hideki MASUDA**

Abstract

The pyrolysis of tin phthalocyanine (PcSnCl_2 ; Pc: phthalocyanine base) and vanadium phthalocyanine (PcVO) was studied at the several temperatures up to $1,000^\circ\text{C}$ under the argon atmosphere.

From TG analysis, PcSnCl_2 lost the weight at $500\sim 550^\circ\text{C}$ and $600\sim 700^\circ\text{C}$ respectively, PcVO did also at $570\sim 620^\circ\text{C}$ and $670\sim 780^\circ\text{C}$. The weight loss up to 850°C were 48% of the former and 46% of the latter.

Between 500°C and 530°C , PcSnCl_2 changed into PcSn cutting chlorine off and at about 550°C the structure broke down completely with the evolution of HCN , C_6H_6 and $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$. After that, the crystal of metal tin deposited at 625°C and carbonization progressed further.

Next, PcVO was stable up to 575°C , but between 575°C and 600°C the oxygen released from PcVO may attack C~N bond, consequently the structure broke down completely with the evolution of CO , N_2 , C_6H_6 and $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$. After that, with the progress of decomposition, carbonaceous structure appeared at 675°C and VC crystal appeared at 800°C .

要 旨

スズフタロシアニン (PcSnCl_2 ; 以下 Sn-Pc と略記) およびバナジウムフタロシアニン (PcVO ; V-Pc) について, Ar ガスふん囲気下での熱分解の様子を調べた。まず TG, DTA を測定した結果, Sn-Pc の減量域は $500\sim 550^\circ\text{C}$, $600\sim 700^\circ\text{C}$, V-Pc は $570\sim 620^\circ\text{C}$, $670\sim 780^\circ\text{C}$ でそれぞれ 2 段型の TG を示した。 850°C まで

の総減量は Sn-Pc が 48%, V-Pc が 46% で、このうち第 1 減量域の減量は Sn-Pc が 27%, V-Pc が 34% でいずれも昇華による減量が過半を占める。DTA はそれぞれの減量域に対応して吸熱が現われる。

つづいて $1,000^\circ\text{C}$ まで温度を変えて加熱処理を行ない, 処理試料の元素分析, 赤外および X 線分析を行なった。また Sn-Pc 560°C , V-Pc 625°C における熱分解生成物の分析を行なった結果, Sn-Pc は 500°C と 530°C の間で塩素を脱離し PcSnCl_2 から PcSn になる。その後 550°C までに結晶構造が完全に崩れ, HCN , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ が生成する。第 2 減量域に入ると金属スズの結晶が析出し, 炭化が進行してゆく。

一方, V-Pc は 575°C まで安定であるが, その後脱離した酸素によって C-N 結合の一部が攻撃されて結晶構造が完全に崩れる。この時 CO , N_2 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ が

昭和 50. 8. 18 受理

* 工業技術院大阪工業技術試験所 第 2 部
池田市緑ヶ丘 1 丁目 8 番 31 号

** 徳永貿易株式会社明石工場
明石市魚住町清水 2748

* Government Industrial Research, Osaka
Midorigaoka, Ikeda-shi, 563 Japan.

** Tokunaga Boeki Co., Ltd.

Uozumi-cho, Akashi-shi, 674 Japan

生成する。この後分解が進むにつれ 675°C で炭素様構造が現われ、800°C から VC の結晶が析出する。

1. 緒 言

フタロシアニンは各種の金属と錯体を形成するが、中でも顔料として広く用いられている銅フタロシアニンがとくに著名である。一連の各種金属フタロシアニのうち、この銅フタロシアニンを除けばほとんど実用に供されていないし、個々の性質などについても一般にはあまり知られていないのが実情である。けれども近年、光学的あるいは電気的性質を始めとして、触媒機能としての面でもかなり注目され研究が進められている。その一つの例として、フタロシアニンの構造がポルフィリン類に似ていることから生体に関連した新しい分野での研究、すなわち光-化学エネルギーの変換触媒として一種の生体系燃料電池などの面で興味ある研究が行なわれている。

このようにフタロシアニンに関する研究は年々活発に展開されつつあるが、フタロシアニン類の熱分解機構あるいは金属の種類と熱安定性との関係などについては未知の点が多く、応用分野の拡大とともに高温挙動あるいは熱分解機構の解明が重要な研究課題の一つとなって来ている。

筆者らはこれまで無金属フタロシアニンおよび銅²⁾を始め鉄³⁾、コバルトおよびニッケル⁴⁾、けい素⁵⁾などの金属フタロシアニンについてアルゴンガスふん囲気中での熱分解の様子を調べて来たが、フタロシアニン類の熱分解については、フタロシアニンに共通した分解パターンがあり、これに各金属の持味が加味されて個々の分解パターンが発現する。そしてそれらの熱安定性は主として金属と窒素の間の結合の強さに左右される。

さて、本研究はスズフタロシアニンとバナジウムフタロシアニンについてこれまでと同様、アルゴンガスふん囲気中 1,000°C までの熱分解の様子を調べたものであるが、元素分析、X線分析、赤外分析などによる熱分解残さ物の面からの追跡の他に、一部熱分解生成ガスの分析を行なった。これまでフタロシアニンについての熱分解生成ガスの分析は、Kirin ら⁶⁾による鉄フタロシアニンについてのマス分析による簡単な知見ぐらいしかなく、それも水素と窒素の検出のみにとどまっている。

2. 実 験

2.1 合成方法

スズフタロシアニン(以下、一般に称する時は Sn-Pc と略記する)はフタロニトリル 64.0g に対し、塩化第1スズ(SnCl₂·2H₂O) 58.8g を 1l の四ツ口フラスコ

に入れ、これにキノリン 100 ml を加えてかきまぜながら 210~220°C で 3 時間反応させた。反応後、内容物をガラスフィルター上にあげて熱エタノールと純水でくり返し洗浄した。得られたものは紫色の光沢をもつ針状結晶である。元素分析、赤外分析、X線分析から構造は PcSnCl₂ である。ただし、Pc はフタロシアニン核(C₃₂·H₁₆·N₈)を示す。分析値: 炭素 55.2%, 水素 1.90%, 窒素 15.4%, スズ 17.3%。

バナジウムフタロシアニン(以下同様に V-Pc)はフタロニトリル 85.3g と二塩化バナジル(VOC₂) 25.7g を同じく 1l の四ツ口フラスコに入れ、キノリン溶媒中 230~238°C で 90 分かきまぜ反応させた。精製方法は Sn-Pc の場合と同じである。得られたものは青色の針状結晶で、構造は PcVO である。

分析値: 炭素 66.6%, 水素 2.53%, 窒素 19.0%,
バナジウム 8.8%

2.2 加熱処理方法

円筒型電気炉に透明石英管を挿入し、その中央に試料約 2g を入れた石英製ポートを置いた。昇温に先立ち石英管内を減圧し十分空気を除去した後、アルゴンを流しながら 5°C/min で昇温させた。所定温度に達してから 10 分間保持し、その後石英管をとり出し放冷した。加熱処理温度は 500°C, 530°C (ただし Sn-Pc のみ), 550°C, 575°C, 585°C (V-Pc のみ), 600°C, 625°C, 650°C, 675°C, 700°C, 750°C, 800°C, 1,000°C である。なお、温度制御は PID 方式(SCR 使用)で行ない、温度検知には CA 熱電対を用いた。

2.3 分析方法

熱重量分析(TG)と示差熱分析(DTA)は真空理工製示差熱天秤 TGD 3000M を使用し、空気除去後、アルゴンガス気流中(30 ml/min), 昇温速度 10°C/min で同時測定した。試料量は 10mg である。

元素分析は柳本製 CHN コーダー MT 2 型を使用して C, H, N を求めた。Sn の分析は東芝蛍光 X 線分析装置 AFV 202 を使用した。V の分析は、試料を硝酸に溶解し、日立 207 型原子吸光装置にかけて測定した。

赤外分析は日立製 285 型赤外分光光度計を用いて、KBr 錠剤法で測定した。

X 線分析は理学電機製 X 線回析装置を使用した。ターゲットは銅、フィルターはニッケルを使用した。

熱分解生成物の分析は加熱処理時に発生する熱分解ガスを一旦捕集管(メタノール-ドライアイス系冷却)に採取し、これをガスマスに導入する。得られたマスマスベクトルを解析した後、標準試薬などを用いて同様にガスマスに導入し確認をとった。カラムはカーボシープ B と

PEG 20M の2種類を用いた。ガスマスは島津 LKB 9,000 である。なお、熱分解方法は2.2と同じ方法であるが、分解温度は Sn-Pc が 560°C、V-Pc が 625°C である。

Fig. 1. TG and DTA of Sn-Pc

Fig. 2. TG and DTA of V-Pc

3. 結 果

3.1 TG と DTA

図-1 に Sn-Pc、図-2 に V-Pc の結果をそれぞれ示した。Sn-Pc では 450°C から減量を始め、530°C から 550°C にかけて急激に減量が起こる。その後 600°C から 700°C にかけて第2段目の減量が起こる。これら二つの減量域のうち第1 TG 域（以後、第1段目および第2段目の減量を示す温度域をそれぞれ第1 TG 域、第2 TG 域と略称する）を肉眼観察すると 460~470°C 頃から徐々に昇華が始まり、550°C まで続くがその盛期は 530~540°C である。従って第1 TG 域に対応して 540°C に現われる DTA ピーク（吸熱）は主として昇華によるものと考えられる。第2 TG 域は分子の分解域にあたるが、670°C を中心にブロードな吸熱ピークが現われる。

一方、V-Pc も同様に2段型の重量減少を示すが、500°C あたりから昇華とともに減量が始まり、570°C から 620°C にかけて急激に減量する。昇華も 620°C で終る。続いて 670°C から 780°C にかけて第2 TG 域が始まる。DTA はこれらの TG 域に対応してそれぞれ 605°C と 760°C（ブロード）に現われるが、いずれも Sn-Pc より高温である。

なお、850°C までの減量は Sn-Pc 48%、V-Pc 45.5%、そのうち第1 TG 域は Sn-Pc が 27%、V-Pc が 34% である。

3.2 元素含有率から見た熱変化

図-3 に加熱処理にともなう炭素、水素、窒素の各含有率の傾向を示した。Sn-Pc の場合、500°C と 530°C の間で塩素が脱離することが塩素の定性分析、赤外およびX線分析から明らかなので、その結果として 530°C で炭素などの増加が見られる。しかし、550°C で再び炭素や水素の含有率が下る。これは第1 TG 域が昇華および塩素の脱離以外に分解による減量に加わっていることを示している。元素分析値から計算すると、530°C と 550°C の間で炭素 1.2%、水素 0.34%、窒素 0.5% 減少し、1分子あたりに換算するとおよそ炭素 0.7コ、水素 2.2コ、窒素 0.23コが逸出することになる。

一方、V-Pc は 575°C まで元素含有率にほとんど変化なく、その後 600°C にかけて炭素 2.14%、水素 0.47%、窒素 2.57% 減少する。従って Sn-Pc と同様、第1 TG 域において昇華以外に分子の分解が起こっていることが明らかである。なお、各元素の逸出量は1分子あたりに換算して炭素 1コ、水素 2.7コ、窒素 1コとなる。

次に、第2 TG 域に入ると Sn-Pc、V-Pc とともに炭素

Fig. 3. Carbon-, nitrogen- and hydrogen contents (%) of heat treated samples

Sn-Pc—○— V-Pc—●—

の増大, 水素, 窒素の減少が著しくなり, 本格的に分解が始まって炭化が進行する。ただし, 窒素が1,000°Cにおいても Sn-Pc で 5.1%, V-Pc で 3.2% それぞれ残存している。

3.3 赤外吸収スペクトルから見た熱変化

Sn-Pc および V-Pc の各加熱処理試料の赤外吸収スペクトルをそれぞれ図-4 および図-5 に示した。まず Sn-Pc では, 未処理 Sn-Pc および 500°C のスペクトルは Kenney らの PcSnCl_2 のスペクトルに一致する⁷⁾。530°C では Cl-Sn-Cl による吸収 (346 cm^{-1} , 299 cm^{-1}) が消失し, かつ全体に吸収が弱くなるがスペクトルは PcSn のそれに一致する。なお, 530°C のスペクトルには $2,920\text{ cm}^{-1}$ に小さいが吸収が出現する。これはメチル基などアルカングループの存在を示すもので, 分子内部で一部分解が起こっていることを示している。また 550~600°C の間で $1,700\text{ cm}^{-1}$ におそらく $\nu\text{C=N}$ に由来するものではないかと思われる吸収が現われる。

次に, V-Pc は 575°C までは変化なく, それ以後 585°C から 600°C にかけて吸収が単純一様に減退する。なお, 575°C まで $1,000\text{ cm}^{-1}$ に $\nu\text{V=O}$ の吸収が見られる。

Fig. 4. Infra-red absorption spectra of heat treated samples of Sn-Pc

Fig. 5. Infra-red absorption spectra of heat treated samples of V-Pc

3.4 X線回折図形から見た熱変化

図-6 に Sn-Pc の, 図-7 に V-Pc の加熱処理試料の X線回折図形を示した。Sn-Pc は 500°C と 530°C の間

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of heat treated samples of Sn-Pc

で PcSnCl_2 から PcSn の回折図形に変る。その後, 550°C で回折線はほとんど消失し, 結晶構造は第 1 TG 域ではほぼ完全に崩壊してしまうことがわかる。つづいて第 2 TG 域に入ると, 625°C から遊離した金属 Sn の結晶化による回折線が出現し, 675°C から炭素様構造への移行を示す回折線 (25° 付近; ブロード) が現われる。

一方, V-Pc は 575°C までほぼ変らないが, 585°C で一部回折線の消失が見られる。600°C になると回折線は全く消失し, V-Pc の場合も第 1 TG 域で結晶構造は完全に崩壊する。その後, 675°C から炭素様構造が現われ, 800°C から VC の生成を示す回折線が出現する。

3.5 熱分解生成物

ガスマスによって検出された第 1 TG 域における熱分解生成物を表-1 に示した。Sn-Pc と V-Pc の間に、ベンゼンとシアノベンゼンを除いて相違が見られる。これ

Table 1. The thermal decomposition products from Sn-Pc and V-Pc in first TG area.

	Thermal decomposition products
Sn-Pc	HCN, C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$
V-Pc	CO , N_2 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of heat treated samples of V-Pc

はとりもなおさず, 両者の間で分解の仕方に相違があることを物語っているが, その原因は主としてそれぞれの金属に塩素あるいは酸素がついていることに由来するものと考えられる。これらについては次節で考察する。

4. 考 察

Sn-Pc, V-Pc はいずれも銅やコバルトあるいはニッケルなどのフタロシアニンに比べて分解開始温度が低く, 熱安定性において劣る。この理由として考えられるのは, 配位金属にそれぞれ塩素あるいは酸素が結合しているためと考えられる。すなわち Sn-Pc では 500°C と 530°C の間で塩素を脱離して形の上では Sn(IV) から Sn(II) に変化する。ただし今回, 塩素に関する成分が検出出来なかったのが果たして塩素がどう云う形で逸出するか不明であるが, フタロシアニンの平面分子は平行に積層された形をとり, Sn-Pc の場合, Rogers⁸⁾ らによってかなり詳しく結晶構造が解析されていて, それによると塩素はすぐ上層の, たとえば図-8 の ▲ 印のついた炭素につく水素との間に水素結合が働いており, このことから塩素は脱離の際おそらく塩化水素の形で逸出するものと考えられる。いずれにしても塩素がとれたまま

Fig. 8. The figure of phthalocyanine molecule

では Sn のまわりの電子配置がアンバランスになり、結果として Sn-N の結合が切れやすくなると考えられる。これが分解の糸口となり、Sn-N 結合の切断によって HCN やベンゼンおよびシアノベンゼンが生成するのではないかと推察される。

一方、V-Pc の場合、ガス分析から酸素は 575°C と 600°C の間で脱離すると考えられる。ところで、V-Pc では HCN が見られず N₂ や CO が発生することから、脱離した酸素は直ちに C-N 結合部を攻撃して C-N 結合を切断するものと推察される。おそらく V-Pc の場合も酸素は上層の分子の -C-N- のうちのどれかの炭素、たとえば、図-8 で ▲▲ をつけた炭素に配向しているのではないかとと思われる。

第 1 TG 域で Sn-Pc も V-Pc も結晶構造は完全に崩れてしまうけれども、分解による炭素、水素、窒素だけの逸出量はそれほど多くはない。すなわち Sn-Pc における第 1 TG 域での減量のうち、炭素、水素、窒素で占

める割合は約 7.3% にすぎない。ただし、塩素が 36.7% で残り 56% が昇華である。同様に V-Pc では炭素、水素、窒素で約 15.6%、酸素が 8.4%、昇華が 76% を占める。

しかし Sn-Pc、V-Pc とともに分解の進行とともに一方では隣接分子間にも橋かけが生成し、昇華が止まって見かけの分解速度が一時鈍化するが、金属の遊離が進むにつれて再び分解が著しくなり(第 2 TG 域)、炭化が進行して炭素を主体とした構造へと移行してゆく。ただし、V-Pc では V 単体としては析出せず VC の形で析出する。

なお、銅やコバルト、ニッケル、鉄などのフタロシアニンでは第 2 TG 域の DTA が発熱であるのに対し、Sn-Pc および V-Pc では吸熱側に現れるのもこれらと異なる点である。この理由は遊離した金属の結晶化に伴う発熱量と熱分解ガスの生成などに伴う吸熱量の差によって決まってくるのではないと思われる。

文 献

- 1) たとえば
D. Lexa and M. Reix : *J. Chim. Phys.*, 71, 517 (1974)
R. J. Brodd : PB 212016 188 p (1969)
J. A. S. Bett, K. R. Lynch : *Power Sources Proc. Intern. Symp.*, 3, 439 (1970)
- 2) 相馬 : 日化, 1972, 1059.
- 3) 相馬, 小塚 : 日化, 1974, 1811.
- 4) 相馬, 小塚 : 日化, 1974, 1249.
- 5) 進藤, 相馬, 山口 : 工化, 71, 658 (1968)
- 6) J. S. Kirin, V. Ya. Mishin and A. B. Kolyadin : *Russ. J. Inorg. Chem.*, 17, 182 (1972)
- 7) W. J. Kroenke and M. E. Kenney : *Inorg. Chem.*, 3, 696 (1964)
- 8) D. Rogers and M. R. S. Osborn : *J. C. S. Chemical Communications*, 1971, 840 p.