資 料

色材, 70 [6], 393-403 (1997)

ピロロピロール顔料とエレクトロニクスへの応用

水 口 仁*

1. はじめに

有機顔料はアゾ系が全体の約 75%, フタロシアニン系が約 25% 余りを占め, 残りの 25% は複素環式発色団 (heterocyclic chromophore) に基づくキナクリドン, ペリレン, ピロロピロール, イソインドリン, キノフタロン, インジゴ, ジオキサジン等である¹⁾。前者のアゾ, フタロシアニン顔料は既に 60 年以上の歴史があり, 後者の中で一番新しい顔料であるキナクリドンも約 40 年前に開発されたものである^{1), 2)}。こういった状況の中で登場した新規な複素環式顔料のピロロピロール^{3), 4)} (図-1) は, 顔料分野における久方振りの大発見であり, 今世紀の 3 大顔料発明 (銅フタロシアニン, キナクリドン, ピロロピロール) の 1 つと称されている²⁾。

ピロロピロールは 1974 年に Farnum 等⁵⁾により初めて合成された。ラクタム誘導体を合成する際に, 予期に反してピロロピロール (図-1: R_1 = フェニル基, R_2 =

H) がラクタムに代わって単離された。この論文には溶媒に難溶な赤色化合物と既に記載されていたが顔料として注目される事はなかった。5 年後に出版された Ranganathan & Ranganathan の解説論文⁶⁾を見て顔料の可能性に注目したのが CIBA-GEIGY (現 CIBA Specialty Chemicals, Inc.) の若き研究者 L. Cassar と A. Iqbal であった。最初のピロロピロール (図-1: R_1 = パラクロルフェニル, R_2 = H) は 1986 年に上市された。

ピロロピロールはキナクリドン, インジゴ, ナフトキノ, イソインドリン顔料の構造に極めて類似した分子骨格を持ち, 分子間には強固な水素結合が存在する。これらの顔料は一般に分子量が比較的小さく, 溶液は淡い色であるが, 固体では分子間水素結合により吸収が長波長側にシフトし鮮やかに着色する。

本稿ではピロロピロールの結晶構造, 電子状態等を中心に解説し, エレクトロニクスへの幾つかの応用を紹介する。

2. ジケトピロロピロール発色団

ピロロピロール顔料の発色団 (クロモフォル) はジケトピロロピロール骨格であり, 図-2 に示す交差共役 (cross conjugation) を形成している。ピロロピロー

図-1 ピロロピロール誘導体。現在, DPP, p-Cl DPP, TB-DPP, BP-DPP の 4 種類のピロロピロール顔料が上市されている。

平成 9. 2. 25 受理

Pyrrolepyrrole Pigments and their Electronic Applications

Jin MIZUGUCHI

* 横浜国立大学教育学部化学教室

横浜市保土ヶ谷区常盤台 79 番地 2 (〒240)

〔氏名〕 みずぐち じん

〔現職〕 横浜国立大学教育学部教授

〔趣味〕 サイクリング

〔経歴〕 1970 年上智大学理工学部化学科卒業, 1970-1985 ソニー(株)研究所研究員, 1985-1995 CIBA-GEIGY AG Fribourg 研究所研究員, 1995 横浜国立大学教授。1982 理学博士 (東京大学), 1994 Venia Docendi (大学教授資格, ベルン大学)。1994-1995 ベルン大学理学部教授 (兼任)。

図-2 ピロピロールの交差共役（“H”クロモフォール）

ル分子では窒素原子のローンペアを図-2 (a) に示すように酸素原子に移す事も出来るし、図-2 (b) のように移動させる事も可能である。このような共役系はその形が“H”と似ている事から H-クロモフォールと呼ばれる事もある²⁾。因みに、インジゴ顔料も典型的な H-クロモフォールである。実質的なピロピロールの共役系は図-2 (a) の構造の寄与が大部分で、図-2 (b) のものは 5 員環に張力 (ring tension) を誘起する事から、際立った寄与はないと考えられている。従って、ピロピロールを光で励起した時に現れる遷移モーメントの方向は図-2 (a) に示した電子移動の方向 (分子間水素結合の方向) である事が予想される。

ピロピロールは比較的小さな分子で分子量は 280 程度である。この為、安定性に欠けるような印象を与えるが、固体状態では分子間に水素結合 (図-3 (a)) が存在し、結晶全体を安定化させている。水素結合はまた分子同士を強く結び付け、溶媒分子がピロピロール分子の間に割り込むのを妨げている。これがピロピロール顔料の有機溶媒に対する溶解度が低い理由である。更に、水素結合は固体状態で吸収極大を大きく長波長側にシフトさせ、発色の原因となっている。以上がピロピロール顔料における水素結合の 3 つの役割である。この事情はキナクリドン、インジゴ、ナフトキノンでも同様である。

3. 合成法

Farnum 等が取った Reformatsky の反応経路⁵⁾では改良を加えても収率が 30% を越える事が難しく、生産には不向きであった。

図-3 DPP の結晶構造 : (a) (b, c) 面への投影
図 (b) (a, c) 面への投影図

そこで DPP 顔料を 1 段の反応で合成する画期的な合成法が Rochat 等により開発された⁷⁾。この方法はコハク酸エステルとベンゾニトリルから直接合成するもので、いわゆる逆合成法 (retrosynthesis) の典型であった²⁾。逆合成法とは最終物質の構造から出発物質を想定し、合成ルートを組み上げる方法の事である。

4. 結晶構造

ピロロピロールのように分子間の相互作用により鮮やかに着色する系では、分子の配列（結晶構造）が極めて重要である。これ迄に構造が決定されたピロロピロール顔料を略記号（図-1を参照）で以下に示す。赤の顔料（DPP 骨格）では DPP⁸⁾, DM-DPP⁸⁾, m-Cl DPP⁹⁾, p-Cl DPP⁹⁾, そして DPP の酸素原子を硫黄置換した青の顔料（DTPP 骨格）では DTPP I¹⁰⁾, DTPP II¹⁰⁾, DTPP III¹¹⁾, 更に DTPP と溶剤分子から成る複合体 DTPP/(NMP)₂¹²⁾, DTPP/(DM-SO)₂¹²⁾ 等である（NMP : N-methyl-2-pyrrolidone ; DMSO : dimethylsulfoxide）。

DPP の結晶構造の (b, c) 面および (a, c) 面への投影図をそれぞれ図-3 (a), 図-3 (b) に示す。結晶パラメーターは三斜晶系, $P\bar{1}$; $a=3.817$, $b=6.516$, $c=13.531$ Å ; $\alpha=93.11$, $\beta=86.97$, $\gamma=95.02^\circ$ である。a 軸の積層方向には π - π 相互作用があり, b 軸, c 軸方向にはそれぞれ $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ に基づく分子間水素結合と van der Waals の相互作用がある。DPP, m-Cl DPP, p-Cl DPP の積層方向の 2 分子の重なりをそれぞれ図-4 (a), (b), (c) に示す。上記の 3 種類の相互作用のうちで水素結合が最も強く, 結晶状態の安定性, 溶解度, スペクトルシフトに多大な影響を及ぼす。分子の積層方向の π - π 相互作用も電子状態に摂動として作用する。一方, van der Waals 相互作用は一般に小さく無視し得る事が多い。

5. 分子間相互作用と電子スペクトル

ここでは DPP, m-Cl DPP, p-Cl DPP の電子スペクトルを分子間の相互作用の立場から検討し, ピロロピロールの 3 つの典型的なスペクトルを紹介する^{13), 14)}。

5.1 溶液スペクトルと蒸着膜スペクトル

図-5 に DPP の溶液スペクトルならびに蒸着膜スペクトルを示す。DMSO 溶液では吸収極大は 505nm であるが, 固体では同じスペクトル形状を保ちながら 540 nm にシフトしている。蒸着膜スペクトルの形状を見ると固有吸収端は非常に急峻である。ピロロピロールが純度の高い鮮やかな赤色を呈する理由はここにある。このように最長波長の固有吸収端が急峻である事は電子遷移が 0-0 遷移である事を如実に示している。実際, 発光スペクトルの測定からもストークス・シフトが極めて小さい事が示され 0-0 遷移を裏付けている。490nm の吸

図-4 2 分子の重なり : (a) DPP (b) m-Cl DPP (c) p-Cl DPP

図-5 DPP の溶液スペクトルと蒸着膜スペクトル (膜厚 : 約 1200 Å)

図-6 DPP 蒸着膜のアセトン蒸気によるスペクトル変化 (膜厚: 約 1200 Å) : (a) 蒸着直後 (b) 20 分後 (c) 1 時間後

収極大は 540nm の電子遷移に約 1400cm^{-1} の振動遷移が結合したものである (0-1 遷移)。同様に 450nm あたりの肩 (shoulder) は 0-2 遷移である事がわかる。

m-Cl DPP, p-Cl DPP の溶液スペクトルは DPP と同じ形であるが吸収極大はそれぞれ 5 nm, 10nm 長波長側にシフトしている。これは塩素原子のローンペアの非局在化によるものである。

DPP 蒸着膜をアセトン等の有機溶媒の蒸気に曝露すると、面白いことに、スペクトルが図-6 (a), (b), (c) のように赤色から橙色に変化する。大雑把に言って、DPP の粉末あるいは単結晶で得られるスペクトルは図-6 のスペクトル (b) に対応し、m-Cl DPP および p-Cl DPP はそれぞれスペクトル (c), (a) に近い¹⁴⁾。

以下、分子間相互作用を水素結合と $\pi-\pi$ 相互作用に分けて考えてみよう。溶液スペクトルの形状を保ちながら吸収極大を長波長にシフトさせる効果が水素結合であり、 $\pi-\pi$ 相互作用は吸収極大の位置は不変で強度のみに変化を引き起こす。

5.2 水素結合効果

図-5 の溶液スペクトル並びに蒸着膜スペクトルを見ると、スペクトルの形状は変化せずに吸収極大が約 35 nm (約 1300cm^{-1}) 長波長にシフトしている。この事は溶液から固体に移行する際にクロモフォール内の電子密度が高くなった事を示唆している。これを分子が結晶化する際に形成される分子間水素結合と関係づけてみよう。固体状態では図-3 (a) に示したように $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$

図-7 DPPの脱水素化スペクトル: (a) 第1脱水素化 (b) 第2脱水素化

C の分子間水素結合がある。水素結合は静電的な効果の他に、 $\text{N}^{\ominus}\text{H}^{\oplus}\cdots\text{O}=\text{C}\leftrightarrow\text{NH}^{\oplus}-\text{O}^{\ominus}=\text{C}$ の構造に基づく電荷移動 (共有結合性) の寄与もある¹⁵⁾。電荷移動の構造で窒素原子に移った電子はジケトピロロピロールのクロモフォール全体に非局在し、クロモフォールの電子密度を高めることになる。これが水素結合によるスペクトルの長波長化の説明である^{13), 14), 15)}。実際、電荷移動モデルで電子が完全に窒素原子に移った脱水素化状態 ($-\text{N}^{\ominus}$) では図-7 に示すようにスペクトルは大幅に長波長にシフトする (第1脱水素化: 583nm; 第2脱水素化: 610nm)。この実験結果は ^{13}C -NMR¹³⁾並びに分子軌道計算¹⁶⁾の結果と良く一致する。しかしながら、筆者は昨今、スペクトルの長波長化を水素結合の僅かな電子移動だけで説明する事に多少の疑問を感じている。そこで、図-8 (a) 及び (b) に示す2種類の水素結合複合体¹²⁾で水素結合の効果を検討してみた。単結晶の偏光反射スペクトル並びに分子軌道計算からスペクトルシフトを概算したが、やはり期待した程の長波長化の効果は見出せなかった¹⁷⁾。

そこで励起状態における相互作用 (遷移モーメント間の相互作用) によるスペクトルシフトの効果を組み入れてみた¹⁸⁾。Kasha による励起子理論 (molecular exciton theory) では遷移モーメントが “head-to-tail”

図-8 溶媒分子を取り込んだ水素結合複合体：
(a) DTPP/(NMP)₂ (b) DTPP/(DM-SO)₂

(水素結合など)の配置を取る場合にはスペクトルは長波長にシフトし、逆に“card pack”構造を取る時は短波長シフトする事が示される。DTPP を例に取り、スペクトル・シフトを計算すると水素結合の効果として約 1500cm^{-1} 程長波長化する事が明らかになった^{19), 20)}。

以上より水素結合に起因する長波長化の原因として電荷移動構造による効果と“head-to-tail”配置に基づく励起子結合効果の双方が寄与しているとするのが妥当であろう。

5.3 π - π 相互作用

図-6 (a) は蒸着直後 (as evaporated) のスペクトルであるが、この蒸着膜をアセトンの蒸気に曝露すると結晶格子に緩みが生じ、分子は再配列する。その結果、スペクトルは (b) を経て (c) に至る。このように、(a) のスペクトルでは最大吸収は 0-0 遷移であるが (c) のスペクトルでは 0-2 遷移が最大ピークとなる。即ち、吸収の位置は不変であるが振動/電子遷移 (vibronic transition) の遷移確率に変化が生じたことになる。0-0 遷移はフランク-コンドン曲線の基底状態ならびに励起状態の極小点が一致している時に観測される。しかし、分子を取り巻く環境に変化があると、基底状態と励起状態の極小点に相対的なずれを生じ、光学遷移の極大波長は不変であるが吸収強度に変化が見られる事になる。DPP の場合、分子環境の変化とは積層方向の π - π 相互作用の事である。以下に述べるスペクトルの温度変化の実験からこれを示す。

図-6 (a) および 5 (b) のスペクトルの温度変化を

図-9 DPP 蒸着膜スペクトルの温度変化 (膜厚：約 $1200\text{\AA}$)：(a) 蒸気処理前 (b) 蒸気処理後 ((a) (b) は図-6 の (a) (c) に対応)

室温から 12K 迄測定したのが図-9 (a) および 9 (b) である¹⁴⁾。図-9 (a) の温度変化は溶質 (DPP) と溶媒 (DMSO) が水素結合した溶液スペクトルの温度変化と同じ傾向を示す¹⁴⁾。温度の降下と共に分子間の距離が縮まり、水素結合が強まる為に吸収極大は僅かながら長波長側にシフトする。これに対し、図-9 (b) の 0-0 遷移は大きな温度変化を示す。格子定数の温度変化の実験¹⁴⁾から、図-9 (b) の結晶相では格子は積層方向に縮む事がわかっているから、スペクトルの温度変化は積層方向の相互作用による効果である。この事情は DPP, m-Cl DPP, p-Cl DPP の積層構造を考慮すると一層明らかになる。

図-4 (a)-(c) に示した DPP, m-Cl DPP, p-Cl DPP の 2 分子の重なりを見ると、近接原子の重なり数は DPP で 9, m-Cl DPP で 12, また p-Cl DPP では僅か 2 である。p-Cl DPP の温度変化は図-9 (a)

図-10 DPP 単結晶の偏光反射スペクトル。遷移モーメントは $\langle 110 \rangle$ の方向である。

と同じ傾向を示す。積層方向の重なりが小さい p-Cl DPP では分子間相互作用としては水素結合が主たる相互作用である。このように、重なりが無視しうる場合には固体スペクトルといえども溶液スペクトルと同じ形を取る事がわかる。これに対し、12 個の原子対の重なりが認められる m-Cl DPP の温度変化は図-9 (b) と同様である。つまり、積層方向に重なりが多い分子配列を取ると π - π 相互作用の効果が強く、振動遷移と電子遷移の結合状態に変化を生じる。DPP の積層方向の原子対の重なりは中程度であるので単結晶スペクトルは図-5 (b) に極めて近い¹⁴⁾。

5.4 遷移モーメントの方向

遷移モーメントの大きさと方向は電子スペクトルを理解する上で大きな手助けとなる。特に、遷移モーメントは電子遷移が異なれば異なった方向を示し、スペクトルの帰属に有力な武器となる。実験的には顕微分光装置を用いて単結晶の偏光反射スペクトルを測れば遷移モーメントの方向を知る事が出来る。

図-10 に DPP の偏光反射スペクトルを示す¹⁴⁾。 $\theta = 30^\circ$ の時、即ち $\langle 110 \rangle$ 方向に偏光を導いた時に最大の反射が得られ、この方向に遷移モーメントがある事がわかる。この方向は分子間水素結合の方向であり、分子軌道計算から算出された方向と一致する¹⁶⁾。

5.5 分子軌道計算

代表的な DPP および DTPP 顔料に対し、ガス状態における構造の最適化ならびにスペクトルの分子軌道計算を行った^{16), 17), 21)}。また、脱水素化に伴う幾何学的構造ならびに吸収スペクトルの変化を計算し、これらを基礎に電荷密度と ^{13}C -NMR スペクトルのケミカル・シ

フトとの相関関係も検討した¹⁶⁾。いずれの場合にも、計算結果は実験値と定性的に良い一致を示した。また、DTPP の分子間相互作用をエネルギー分割法で見積もった研究¹⁹⁾や分子対の励起子結合効果とスペクトルシフトの相関を論じた研究報告もある²⁰⁾。

DPP の単量体、二量体、三量体を半経験的方法で計算した例もあるが、肝心の遷移モーメントの方向が実験値と一致しない²²⁾。

6. エレクトロニクスへの応用

ここではピロロピロールの色変化あるいは光電導現象を使った電子デバイスについて述べる。半導体レーザー (GaAsAl : 780nm) を光源とするデバイスでは赤色の DPP よりも長波長側に吸収を有する DTPP が研究対象となる²³⁾。

6.1 光ディスク

DTPP の結晶構造^{10), 11)}並びに電子状態²⁴⁾は詳しく検討されている。表-1 に示すように DTPP には 3 つの結晶変態があり、このうち結晶変態Ⅲのみが近赤外吸収 (780nm) を示す。結晶相ⅠおよびⅡは図-11 (a) の杉綾模様 (herringbone) の積層構造をとるのに対し、結晶相Ⅲの分子配列は図-11 (b) の“レンガ塀のレンガ” (bricks in a brick wall) のようになっている。図-12 に示した結晶変態Ⅰ、Ⅱ、Ⅲの偏光反射スペクトルを見ると、結晶相Ⅲの反射バンドは近赤外域まで及んでいる。これに対し、結晶相ⅠおよびⅡで反射率の極大が約 700nm 近傍に留まっている。結晶相Ⅲの近赤外吸収を光でスイッチング出来れば、この現象を光記録に応用する事が可能となる。

近赤外吸収を上記のようにスイッチングする為には、まず近赤外吸収のメカニズムを明らかにする必要がある。図-13 に 3 種類の典型的な蒸着膜スペクトルを示す。DTPP を蒸着すると常に得られるのがスペクトル (b) である。また、スペクトル (a) も稀であるが出現する。蒸着膜をアセトンの蒸気に 30 分程曝露すると結晶格子が緩み、分子は再配列する²⁴⁾。その結果、スペクトル (a) および (b) はスペクトル (c) へと大きく変化する。スペクトル (c) は上記の結晶相Ⅲに対応する。図-14 に蒸着膜の X 線回折ダイアグラムを示す。スペクトル (a) はそのハロー (halo) な回折パターンより非晶質である事がわかる。また、スペクトル (b) は結晶相Ⅲに極めて近いが積層方向の回折ピーク ($2\theta = 24.20 - 24.45^\circ$) に僅かな差が認められる。光ディス

表-1 結晶変態 I, II, III の結晶パラメーターと分子配列

	結晶変態 I	結晶変態 II	結晶変態 III
分子の対称性	C_1	C_1	C_2
Z	2	2	4
空間群	$P 2_1/n$	$P 2_1/n$	$C 2/c$
a (Å)	7.986 (1)	4.873 (1)	27.008 (4)
b (Å)	4.757 (1)	18.613 (2)	6.982 (1)
c (Å)	19.685 (3)	7.995 (1)	7.935 (1)
β (°)	99.18 (2)	95.76 (2)	100.64 (1)
V (Å ³)	738.2 (5)	721.5 (5)	1470.6 (7)
フェニル環の捩じれ (°)	13.3 (5) 同方向	6 (1) 同方向	30.1 (2) 逆方向
複素環の 2 面角 (°)	180	180	174.6 (1)
分子の積層構造	杉綾模様	杉綾模様	レンガ塀のレンガ
双極子モーメント (Debye)*	0.015	0.000	0.273

*分子座標^{10), 11)}に基づき MOPAC93 で算出

図-11 分子の積層構造: (a) 杉綾模様 (herringbone) (b) “レンガ塀のレンガ” 構造 (bricks in a brick wall)

クにはスペクトル (c) から (a) への変化あるいはスペクトル (b) から (a) への変化を応用する事が出来る^{25), 26), 27)}。

図-15 (a) は結晶構造Ⅲを (a, c) 面に投影したものである¹¹⁾。黒点の付いた分子は同一面上にあり、黒点の付いていない分子は一格子面だけ下に位置する。3つの分子の重なり状態を示したのが図-15 (b) である。分子 C は分子 A の真下に位置し、2 倍の面間隔で隔たっている。分子 B は分子 A, C の間に挿入され、一見すると分子間に全く重なりが無いように見える。しかし、注意深く観察すると分子 A の窒素原子の真下には分子 B のチオ・カルボニル基の炭素原子が存在し、また分子 A のチオ・カルボニル基の真下にも分子 B の窒素原子がある。つまり、積層方向に沿って分子の両側で炭素／

窒素の繰り返しによる 4 つの柱 (column) が存在し、この方向に大きな $\pi-\pi$ 相互作用がある事がわかる。この相互作用が無視し得る場合には、図-13 のスペクトル (a) を与え、相互作用が中程度であればスペクトル (b) のように近赤外域に肩 (shoulder) を持つ²⁴⁾。 $\pi-\pi$ 相互作用が更に強まれば、肩は大きく成長しスペクトル (c) となる²⁴⁾。図-15 (a) で分子の積層状況を a 軸方向から観察すると丁度 “レンガ塀のレンガ” (bricks in a brick wall) の構造を取っている事が理解出来る。この構造はシアニン色素の J 会合体と非常に類似している。分子がこのような配列すると先に述べた励起子結合効果により、吸収波長が大幅に長波長側にシフトして強い近赤外の吸収を示す事がわかっている^{19), 20)}。この “レンガ塀のレンガ” の構造 (“on” 状

図-12 DTPP 単結晶の偏光反射スペクトル：
(a) 結晶相Ⅰ (b) 結晶相Ⅱ (c) 結晶相Ⅲ

態)を光励起により崩して 780nm の吸収を消滅 (“off” 状態)させる事が出来れば光のスイッチングが可能となる。これには以下に述べるような“固体溶剤”(solid solvent)を使う。“固体溶剤”とは室温で固体であるが光ディスクの動作温度である 150–200°C で融解あるいは昇華する化合物と定義する。このような薄膜層を光ディスクの記録媒体 (DTPP) に積層する。図-16 に光ディスクの断面図を示す^{26), 27)}。

案内溝の付いたポリカーボネイトの上にまず固体溶剤

図-13 DTPP の 3 種類の蒸着膜スペクトル
(膜厚: 約 1200 Å)

図-14 DTPP の 3 種類の X 線回折ダイアグラム
((a), (b), (c) は図-13 の (a), (b), (c) に対応)

としてヒドラゾン (4-ジエチルアミノベンズアルデヒド 1, 1-ジフェニルヒドラゾン) を約 200 Å 蒸着する。その上に DTPP (図-13: スペクトル (b)) と Al 反射膜をそれぞれ約 800 Å, 1000 Å 蒸着する。最後にフォトポリマーの保護層をつける。

780nm のレーザーでディスクに書き込みを行う。入射したレーザーはこの光に透明なヒドラゾン層を通り、近赤外吸収を有する DTPP に吸収される。ここで光エネルギーは熱エネルギーに変換され DTPP 層の温度は急激に上昇する。この熱を受けてヒドラゾン層が融解あるいは昇華して DTPP 層に拡散する。すなわち、ヒドラゾン分子は DTPP の分子間に割り込み、“レンガ塀のレンガ”の構造を崩すことになる。その結果、近赤外吸収は完全に消滅する。図-17 (a) に光ディスクの反射率の変化を波長の関数として示す。また、図-17

図-15 DTPP III の結晶構造：(a) (a, c) 面への投影図 (b) 3 分子の重なり

図-16 光ディスクの構造

(b) には書き込み前後の吸収スペクトルを示す。780 nm の光書き込みにより、反射率が約 35% から 65% に上昇する事が認められる。この時の吸収スペクトル変化は図-13 のスペクトル (b) から (a) の変化に対応している事がわかる。

6.2 レーザープリンターの感光体

図-13 で示したように蒸着膜をアセトン蒸気で処理すると結晶相Ⅲが得られる。ここで出現する近赤外吸収は驚くべき事に大きな光電導の発現を伴う。図-18 にアセトン処理前後の光電流スペクトルを示す。アセトン蒸気による分子の再配列は約 200 倍もの光電流を誘起する事がわかる²⁸⁾。この近赤外域の光電導現象をレーザープ

図-17 書き込み前後のスペクトル変化：
(a) 反射スペクトル (b) 吸収スペクトル

図-18 DTPP 蒸着膜の光電流スペクトル

ンターの感光体に応用する事が出来る^{28), 29), 30)}。

レーザープリンターの感光体は図-19 に示すように Al 基板上に塗布された電荷発生層 (charge generation layer : CGL) と電荷輸送層 (charge transport layer) とから成る 2 層構造をとる。CGL 層には

CGL: Charge Generation Layer (DTPP)
CTL: Charge Transport Layer (Hydrazone)

図-19 電子写真感光体の構造

図-20 DTPP 感光体の分光感度

光電導体である DTPP の蒸着膜あるいはポリマーに微粒子を分散した分散膜が用いられる。CTL はヒドラゾン等の正孔輸送材をポリマーに溶解した固溶体である。このように作製された感光体をカールソン法と呼ばれる電子写真プロセスに従い、一様帯電、選択露光を施して感光体上に静電潜像を形成する。次に、この潜像をトナーで可視像化し、紙面に転写・定着するとコピーが出来上がる。図-20 に DTPP 感光体の分光感度を示す。400-800nm にわたり、ほぼ一様な $0.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 程度の感度が得られている。780nm のレーザー発振波長ばかりでなく、可視部にも感度があることから、レーザープリンターと複写機の兼用型の感光体としても注目される。

6.3 エレクトロクロミズム

エレクトロクロミズムは電気化学的な酸化還元に伴う色変化で、表示素子への応用も可能である。DPP を使ったエレクトロクロミズム（無色→赤色）も検討された³¹⁾。詳細は文献を参照されたい。

7. おわりに

筆者は 1985-1995 年の 10 年 6 カ月にわたり CIBA-GEIGY（在スイス）に勤務し、ピロロピロールの結晶構造ならびに光物性の研究に従事した。ピロロピロールの魅力に取りつかれた足掛け 11 年の研究生活には格別な醍醐味があった。本稿は G. Rihs 女史ならびに A. C. Rochat 博士と行った一連の研究をまとめたものである。分子軌道計算の手解きには大阪府立産業技術総合研究所の汐崎博士ならびに CIBA-Geigy の H. Karfunkel 教授に大変御世話になった。厚く御礼を申し上げる次第である。また、CIBA-GEIGY 顔料事業部の R. Kirchmayr 前研究部長ならびに CIBA Specialty Chemicals の A. Iqbal 研究部長には多大な援助と協力を賜った。筆者が所属した材料研究部の歴代の研究部長 P. Junod 教授ならびに J. Vogt 博士、また、日本 CIBA Specialty Chemicals の永末部長に心から謝意を表する。

1980 年代前半に誕生したピロロピロール顔料がフタロシアニン、キナクリドンに匹敵する顔料に成長して行く事を切に願って搁筆としたい。

文 献

- 1) W. Herbst and K. Hunger: "Industrial Organic Pigments", VCH (1993).
- 2) H. Zollinger: "Color Chemistry", VCH (1991).
- 3) A. Iqbal, L. Cassar, A. C. Rochat, J. Phenninger, and O. Wallguist: *J. Coat. Tech.*, **60**, 37 (1988).
- 4) A. Iqbal, M. Jost, R. Kirchmayr, J. Phenninger, A. C. Rochat and O. Wallguist: *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **97**, 615 (1988).
- 5) D. G. Farnum, G. Metha, G. G. I. Moore and F. P. Siegal: *Tetrahedron Letters*, **29**, 2549 (1974).
- 6) D. Ranganathan and S. Ranganathan: "Further Challenging Problems in Organic Reaction Mechanisms", Academic Press (1980) 206頁.
- 7) A. C. Rochat, L. Cassar and A. Iqbal: *Europ. Pat.*, 9 4911 (1983).
- 8) J. Mizuguchi, A. Grubenmann, G. Wooden and G. Rihs: *Acta Cryst.*, **B 48**, 696 (1992).
- 9) J. Mizuguchi, A. Grubenmann and G. Rihs: *Acta Cryst.*, **B 49**, 1056 (1993).

- 10) J. Mizuguchi, A. C. Rochat and G. Rihs : *Acta Cryst.*, **C46**, 1899 (1990).
- 11) J. Mizuguchi, M. Arita and G. Rihs : *Acta Cryst.*, **C47**, 1952 (1991).
- 12) J. Mizuguchi and G. Rihs : *Acta Cryst.*, **C48**, 1279 (1992).
- 13) J. Mizuguchi and G. Wooden : *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **95**, 1264 (1991).
- 14) J. Mizuguchi and G. Rihs : *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **96**, 597 (1992).
- 15) N. Mataga and T. Kubota : "Molecular Interactions and Electronic Spectra", Marcel Dekker, Inc. (1970) 第7章.
- 16) J. Mizuguchi : *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **97**, 693 (1993).
- 17) J. Mizuguchi : *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **98**, 28 (1994).
- 18) M. Kasha : "Spectroscopy of the Excited State", Prentice Hall (1976) 337 頁.
- 19) J. Mizuguchi : Japan Hardcopy '96 Fall Meeting, Proceedings 57 頁.
- 20) J. Mizuguchi : Japan Hardcopy '96 Fall Meeting, Proceedings 61 頁.
- 21) J. Mizuguchi : *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **97**, 684 (1993).
- 22) M. Adachi and S. Nakamura : *J. Phys. Chem.*, **98**, 1796 (1994).
- 23) 水口仁 : 日本結晶学会誌, **39**, 188 (1997).
- 24) J. Mizuguchi, A. C. Rochat and G. Rihs : *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **97**, 607 (1992).
- 25) J. Mizuguchi and A. C. Rochat : *J. Imag. Tech.*, **17**, 123 (1991).
- 26) J. Mizuguchi, G. Giller and E. Baeriswyl : *J. Appl. Phys.*, **75**, 514 (1994).
- 27) J. Mizuguchi : *Chimia*, **48**, 439 (1994).
- 28) J. Mizuguchi and A. C. Rochat : *J. Imag. Sci.*, **32**, 135 (1988).
- 29) J. Mizuguchi and S. Homma : *J. Appl. Phys.*, **66**, 3104 (1989).
- 30) J. Mizuguchi : *J. Appl. Phys.*, **66**, 3111 (1989).
- 31) J. Mizuguchi and A. C. Rochat : *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **96**, 708 (1992).