

# 高純度フタロシアニン類の合成と物性

澤田 忠信\*

## Preparations and Properties of High Purity Phthalocyanines

by Tadanobu SAWADA

### 1. 緒言

金属フタロシアニンは最も古くから知られている合成有機色素の一つである。東海道新幹線車両のブルーラインで代表されるように他の有機系顔料と比べると格段に耐候性の優れた顔料であり、有機系青色顔料の大部分はフタロシアニンであると言ってもよいほど広く用いられている。そして現在では顔料としてだけではなく光電変換素子、触媒作用、その他の作用の期待もされている。

このフタロシアニンは多くの場合 Wyler 法で合成され、精製法として硫酸洗浄が一般化している。フタロシアニンには各種の金属を中心を持つ金属フタロシアニンが存在する、これらを試料として合成し光電作用の測定を行ったとき不純物の影響と思われるデータが見いだされた。Wyler 法で合成した試料には触媒に用いられているモリブデンにより副成するモリブデンフタロシアニンが混入する可能性が大きく、また中心金属の種類によっては硫酸洗浄の際に脱金属も越こりうることを見いだした。顔料として用いるなら問題は無いが光電作用の測定などではそのデータの信頼性にも問題が及ぶ。

一般に、光物性や電気物性は試料中の微量の不純物で大きな影響を受けやすい。有機試料を取り扱う際、吸収あるいは蛍光スペクトルといった光物性の測定を行うと純度によってかなりその影響がみられることは多々経験してきた<sup>1)</sup>。そして、フタロシアニンに関する従来の報告はサンプルの純度にあまり配慮をしていないままと思われるデータ

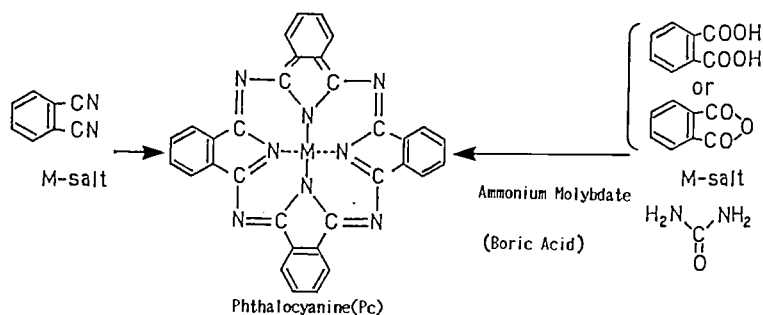


図1. フタロシアニンの構造と合成試薬

\* 理工学部化学科助教授 有機化学

も見受けられる。今回これらを取り上げるにあたって特に Wyler 法とその他の合成法とで得られた試料の違いを中心に稿を進めて行く。

## 2. 試料の合成と精製

フタロシアン (Pc と略す) 合成の原料と生成物を図 1 に示す。中央は金属フタロシアン (M で金属を表す), 図の右側は現在普通に行われている触媒にモリブデン酸アンモニウム (ほう酸触媒でも可能である) を用いる Wyler 法の原料試薬を, 左側は触媒を用ずに行った溶媒法, 無溶媒法での原料試薬を示す。

### 2.1 Wyler 法

フタロシアン合成は Linstead にはじまり<sup>2)</sup> 改良をかさねられ Wyler 法として一般化してきた, 著者は以下のように Wyler 法合成を行った。

太口試験管の中に無水フタル酸 (又はフタル酸) 2g, 尿素 8g, 金属塩 1/4mol (多くは塩化物), 触媒モリブデン酸アンモニウム 0.05g をいれ砂浴上で 230°C で 4 ~ 5 時間加熱攪拌を行った。(塩化物以外の金属塩を使った時は攪拌中に 2ml の濃塩酸を少しづつ滴下した)。

得られた青色固体を粉碎し, 30 倍の水で煮沸ろ過, 300 倍量の 5% 水酸化ナトリウム温水溶液で 1 時間攪拌洗浄した。更に 500 倍量の温水で洗浄ろ過, 300 倍量の 5% 塩酸水溶液で 1 時間洗浄ろ過を行った。

これを乾燥し各種の金属フタロシアン (M-Pc と略す) を得た。

### 2.2 溶媒法

Mo 触媒を用いない合成法としてフタロニトリルと金属塩を有機溶媒中で反応させる合成法を以下のように行った, これを溶媒法とする。

フラスコの中にフタロニトリル 0.12mol, 金属塩として酢酸金属塩をフタロニトリルに対し 1/4mol, ニトロベンゼン 20ml を入れた。

このフラスコを 190°C で 3.5 時間, 200°C で 3.5 時間加熱攪拌を行い粗 M-Pc を得た。反応後ろ過し, 次にキシレン, ベンゼン, アセトンで洗浄ろ過, 水で煮沸ろ過し精製処理を行った。

この後, いくつかの試料は 50°C の 70 パーセント硫酸の中で 1 時間洗浄ろ過, 次に試量を濃硫酸の中に溶かガラスフィルターでろ過し大量の水の中に入れ, 析出物を水洗浄し乾燥そして昇華といった精製法を組合せた。硫酸処理が問題となる試料はテトラヒドロフランで洗浄し昇華した。

金属の種類によりどちらかの精製法を選択した, これを図 2 に示す。

### 2.3 無溶媒法

溶媒法の他に有機溶媒を用いない次の合成法を開発した, これを無溶媒法とする。

溶媒法と同様にフタロニトリル 0.12mol, 金属塩 0.3mol と尿素 0.15mol を太口試験管に入れ 230°C で 4 時間加熱攪拌を行い粗 M-Pc を得た。これを水洗, 乾燥, 粉碎してから 300 倍の 3N の NaOH 温水溶液で 1 時間洗浄後濾過, 水洗浄し 300 倍量の 3N の HCl 温水溶液で 1 時間洗浄後濾過, 水洗浄し乾燥をした。

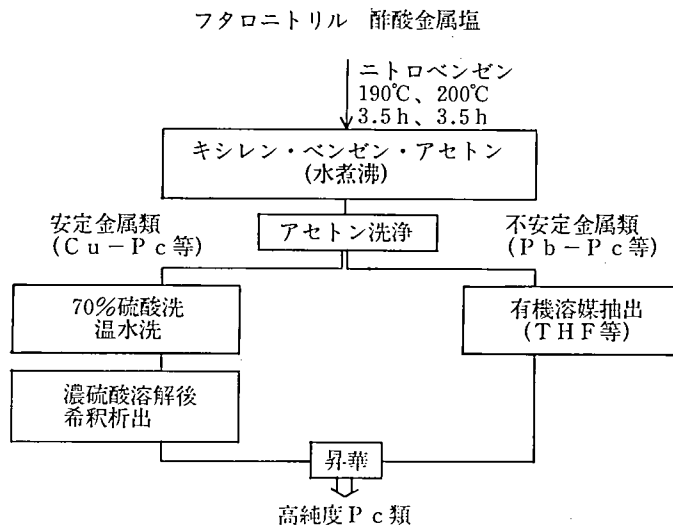


図2. 溶媒法での精製工程

## 2.4 水素フタロシアン

番匠ら<sup>3)</sup>の方法にもとづき Na-Pc を合成しそれを脱金属し H<sub>2</sub>-Pc を得た。

フタロニトリル 20g, イソamilアルコール 200ml, 金属ナトリウム 4g を混合し, ナトリウムが溶解した後 140°C で 7 時間加熱攪拌を行った。次に, 反応物をメタノール 400ml で洗浄, 更にメタノール 300ml で還流ろ過, アセトン 150ml で洗浄, 最後に 70 パーセント硫酸の中で 50°C で 1 時間加熱後ろ過し, 水洗浄し乾燥した。

## 2.5 尿素ポリマーの除去

尿素が加熱によりポリマーを形成することは広く知られている。参考のため尿素とモリブデン酸アンモニウムを Wyler 法と同じ条件で混合し加熱攪拌を行いポリマーを形成させ, これを数種の希アルカリ及び希酸水溶液で洗浄を行い溶解残渣が残るかどうかをチェックした。そして数%の希アルカリまたは希酸でポリマーは溶解除去が可能であることを確かめた。

## 3. 試料の純度と物性

### 3.1 モリブデンフタロシアニンの影響

溶媒法で合成した鉛フタロシアン (Pb-Pc) と, 無溶媒法でその中に Wyler 法で用いたと同量の Mo 触媒を加えて合成した Pb-Pc, そして同じく無溶媒法で Mo 触媒を加えて合成した Mo-Pc のテトラヒドロフラン溶媒中での吸収スペクトルを比較してみる。

この 3 種のフタロシアン試料のテトラヒドロフラン中での吸収スペクトルを図 3 に示す。

溶媒法で合成した Pb-Pc は 700nm 付近にピークを示し 900nm 付近は平坦であった。一方, モリブデン触媒を加えて合成した Pb-Pc はそのピーク位置が多少短波長側

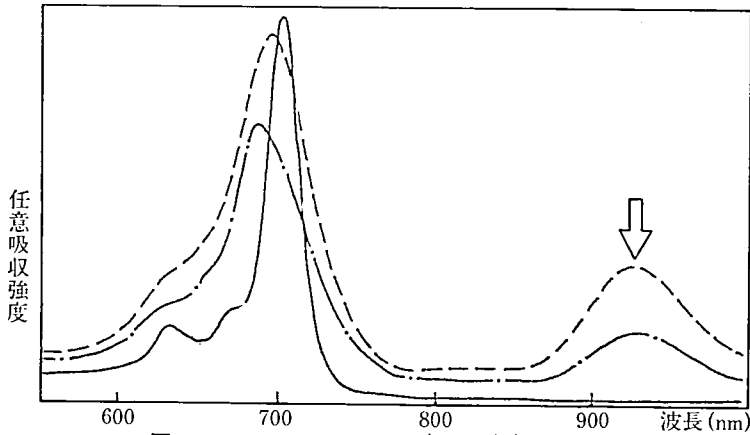


図3. テトラヒドロフラン中での吸収スペクトル

- : Pb-Pc (溶媒法による合成)
- - - : Pb-Pc (溶媒法Mo触媒使用による合成)
- · - · : Mo-Pc (無溶媒法Mo触媒使用による合成)

Ia	IIa											IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	O	
1 H 1.0081																	2 He 4.0026	
3 Li 6.941	4 Be 9.0122											5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.9994	9 F 18.9984	10 Ne 20.179	
11 Na 22.98976928	12 Mg 24.304	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII	VIII	VIII	VIII	Ib	IIb	13 Al 26.9815385	14 Si 28.0855	15 P 30.973761998	16 S 32.06	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.0983	20 Ca 40.078	21 Sc 44.955912	22 Ti 47.88	23 V 50.9415	24 Cr 51.9961	25 Mn 54.938044	26 Fe 55.845	27 Co 58.933195	28 Ni 58.6934	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.6305	33 As 74.9216	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80	
37 Rb 85.4678	38 Sr 87.62	39 Y 88.905848	40 Zr 91.224	41 Nb 92.90638	42 Mo 95.94	43 Tc 98.90625	44 Ru 101.07	45 Rh 102.9055	46 Pd 106.42	47 Ag 107.8682	48 Cd 112.411	49 In 114.818	50 Sn 118.710	51 Sb 121.757	52 Te 127.6	53 I 126.90548	54 Xe 131.29	
55 Cs 132.90545196	56 Ba 137.327	57 La 138.90547	72 Hf 178.49	73 Ta 180.9479	74 W 183.84	75 Re 186.207	76 Os 190.23	77 Ir 192.222	78 Pt 195.084	79 Au 196.966569	80 Hg 200.59	81 Tl 204.3833	82 Pb 207.2	83 Bi 208.9804	84 Po 209	85 At 210	86 Rn 222	
87 Fr 223	88 Ra 226	89 Ac 227																

Lanthanides	58 Ce 140.12	59 Pr 140.90768	60 Nd 144.24	61 Pm 144.9126	62 Sm 150.36	63 Eu 151.964	64 Gd 157.25	65 Tb 158.92534	66 Dy 162.50014	67 Ho 164.93032	68 Er 167.259	69 Tm 168.93032	70 Yb 173.054688	71 Lu 174.967
Actinides	90 Th 232.0377	91 Pa 231.036888	92 U 238.02891	93 Np 237.048173	94 Pu 244	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lr 260

図4. Wyler法合成でのMo触媒の影響

- △ : 930nm付近に吸収ピークが観察されなかった中心金属
- × : 930nm付近に吸収ピークが観察された中心金属

に移動し、930nm 付近にも吸収を示した。そして、Mo-Pc は930nm 付近にも吸収帯を持っている。Wyler 法で合成した Pc 中の 930nm 付近の吸収帯は Mo-Pc の影響と判断できる。

Wyler 法で合成した各種金属を中心を持つタロシアニン類をテトラヒドロフラン

溶媒中で吸収スペクトルを測定し 930nm 付近にピークを持つか否かをチェックした, 図 4 にその判定結果を示す。図中×印はその金属を中心に持つフタロシアン試料が 930nm 付近に吸収ピークを持つもの, △印は 930nm 付近が平坦なものを示す。この表は Mo 触媒を用いてフタロシアン合成を行った際 Mo-Pc が副成混入しやすいか否かを示すものである。

### 3.2 中心金属の脱離

Wyler 法で得られた各種金属を中心に持つフタロシアンを濃硫酸あるいはピリジン溶媒中に溶解させて吸収スペクトルを測定すると中心金属が異なっているにもかかわらず水素フタロシアンと類似スペクトルを示すものが現われた。これは測定溶媒中に試料を溶解させることで, あるいは精製過程で中心金属の脱離が起こっているか, または合成時にすでに中心に金属が入らなかったと考えられる。H<sub>2</sub>-Pc 合成の項で記載した通り M-Pc の種類によっては簡単に金属の脱離が起こり H<sub>2</sub>-Pc となる, アルカリ金属がその代表格と言える。従って金属の種類によっては硫酸中あるいはピリジン中に溶解させるだけで中心金属の脱離が起こりうるわけである。なお水素フタロシアンの吸収スペクトルは濃硫酸中では 836nm に, ピリジン中では 692nm にピークを示す。

この H<sub>2</sub>-Pc スペクトルとの類似性を検討し各種金属を中心に持つフタロシアンのうち両溶媒とも H<sub>2</sub>-Pc に類似のスペクトルが測定されたものは中心金属が不安定で脱離しやすいと判断した。濃硫酸中では類似していてもピリジン中では H<sub>2</sub>-Pc と異なるスペクトルを示すものは中心金属がやや安定していると判断した。両溶媒とも H<sub>2</sub>-Pc と異なるスペクトルを示したものはポルフィリン環のつまりフタロシアンの中心に安

Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	O										
1							2										
(H)							(He)										
3	4	5	6	7	8	9	10										
(Li)	(Be)	(B)	(C)	(N)	(O)	(F)	(Ne)										
11	12	13	14	15	16	17	18										
(Na)	(Mg)	(Al)	(Si)	(P)	(S)	(Cl)	(Ar)										
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
(K)	(Ca)	(Sc)	(Ti)	(V)	(Cr)	(Mn)	(Fe)	(Co)	(Ni)	(Cu)	(Zn)	(Ga)	(Ge)	(As)	(Se)	(Br)	(Kr)
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
(Rb)	(Sr)	(Y)	(Zr)	(Nb)	(Mo)	(Tc)	(Ru)	(Rh)	(Pd)	(Ag)	(Cd)	(In)	(Sn)	(Sb)	(Te)	(I)	(Xe)
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
(Cs)	(Ba)	(La)	(Hf)	(Ta)	(W)	(Re)	(Os)	(Ir)	(Pt)	(Au)	(Hg)	(Tl)	(Pb)	(Bi)	(Po)	(At)	(Rn)
87	88	89															
(Fr)	(Ra)	(Ac)															
Lanthanides																	
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71				
(Ce)	(Pr)	(Nd)	(Pm)	(Sm)	(Eu)	(Gd)	(Tb)	(Dy)	(Ho)	(Er)	(Tm)	(Yb)	(Lu)				
Actinides																	
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103				
(Th)	(Pa)	(U)	(Np)	(Pu)	(Am)	(Cm)	(Bk)	(Cf)	(Es)	(Fm)	(Md)	(No)	(Lr)				

図 5. 中心金属の安定度

○: 安定金属 △: やや安定金属 ×: 不安定金属

定して存在する金属と判断した。これをそれぞれ図5に示した、○印はフタロシアニンの中心に安定して存在しうる金属、△印はやや安定の金属、×印は不安定金属を意味する。

図5は2種類の溶媒だけでの判断であるので精密な判断基準にはならないが、M-Pc合成の際中心金属が安定して存在し得るか否かのひとつの判断基準として利用できるものである。

ここでMoに○印がついていることに注目しておくべきである、Wylar法では触媒としてモリブデン酸アンモニウムを用いる。この時使用するモル比は小さくとも合成時Mo-Pcが副生したならその除去は甚だ困難となり、特に不安定金属あるいはやや安定金属を中心に持つフタロシアニン合成ではその除去は事実上不可能となってしまう点である。

高純度フタロシアニンを得るには図4と図5を考慮する必要がある。モリブデン触媒や尿素を使うWylar法は硫酸洗浄ができる鉄、コバルト、ニッケル、銅、ガリウム、モリブデン、ルテニウムフタロシアニンに限られるべきである。これ以外のフタロシアニン合成は副生するMo-Pcや洗浄の時金属が脱離してできるH<sub>2</sub>-Pcが混入していると看做すべきである。Wylar法ではモリブデン触媒を使わないでほう酸触媒を使う方法もある(ただし効率の点から実用的と見られていない)、しかしこの方法もB-Pcが副成混入する恐れがある。

### 3.3 暗電流と光導電性

次に洗浄の効果を知る目的で、H<sub>2</sub>-Pcと溶媒法で得られたCu-Pcを酸及び溶媒での洗浄を行い暗電流の測定を行った。

まず粗H<sub>2</sub>-Pcを有機溶媒洗浄(メタノールとアセトンを用いた)と70%硫酸洗浄を組合せその都度蒸着薄膜を作り暗電流の測定を行った。更に溶媒法による粗Cu-Pcをアセトン洗浄と硫酸洗浄を組み合わせで行ったもので同様に測定を行った。

蒸着膜試料はパイレックスガラス上に金電極を、その上に測定試料を真空蒸着し白金線をつないだ。このセルとその測定装置を図6に示す。暗電流はこの図中ヨウ素光源による照射を行わず測定している。得られた各試料の暗電流値を図7にグラフ化し示した。粗H<sub>2</sub>-Pcを3系列の組合せで洗浄を試みた。メタノール洗浄だけでは値にバラつきがみられる、更にアセトン洗浄したものも値に殆ど変化がない。次に70パーセント硫酸洗浄すると値は大体一定になる、再度70パーセント硫酸洗浄すると値は一定になった。これより硫酸洗浄の効果が大きな事が解る。(図7上)

次に銅フタロシアニンであるが、一回のアセトン洗浄は十分な精製とは言えない、しかし70パーセント硫酸洗浄は濃硫酸洗浄とほぼ同じ精製効果を持つ事が明かとなった(図7下)。

次に脱金属したフタロシアニンが混入した場合の影響を知るため、Pb-PcとH<sub>2</sub>-Pc及びその1:1混合物で蒸着薄膜を作り、暗電流と光電流の測定を行い光電流での最大値と暗電流との比を求めた。なお測定は図6に示す装置で光照射は10nm間隔で行った。この測定結果を図8に示す、また図中に参考のため蒸着薄膜の吸収スペクトルも破線で併記した。

まず暗電流に対する光電流の比をみるとPb-Pcが3.3倍に対しH<sub>2</sub>-Pcは6.4倍そ

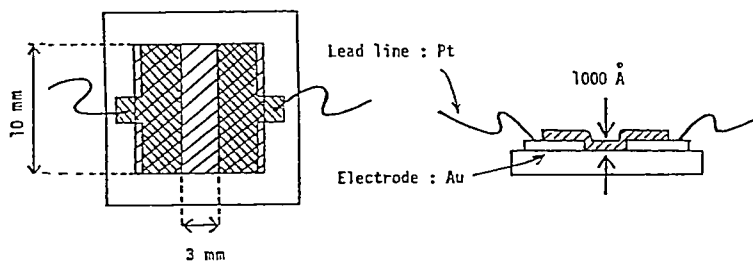


図6. セル及び測定回路

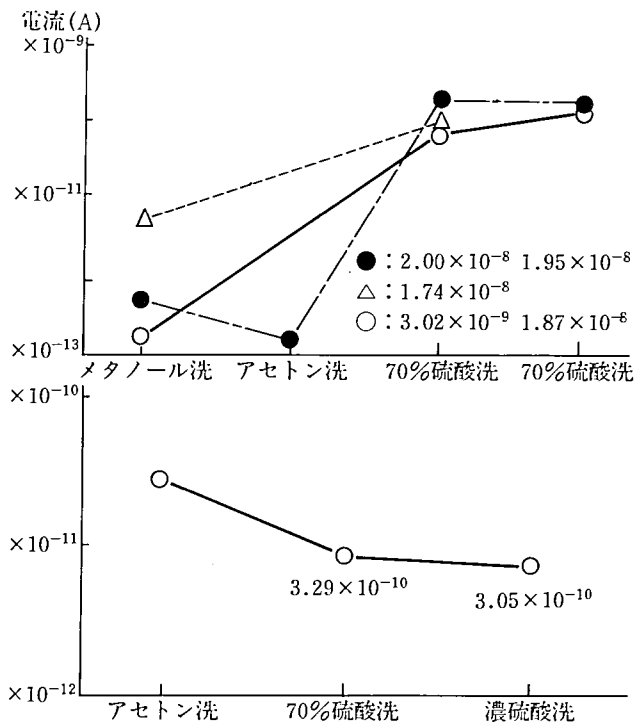


図7. 各精製時の暗電流値

上: H<sub>2</sub>-Pc 3種 下: Cu-Pc (溶媒法)

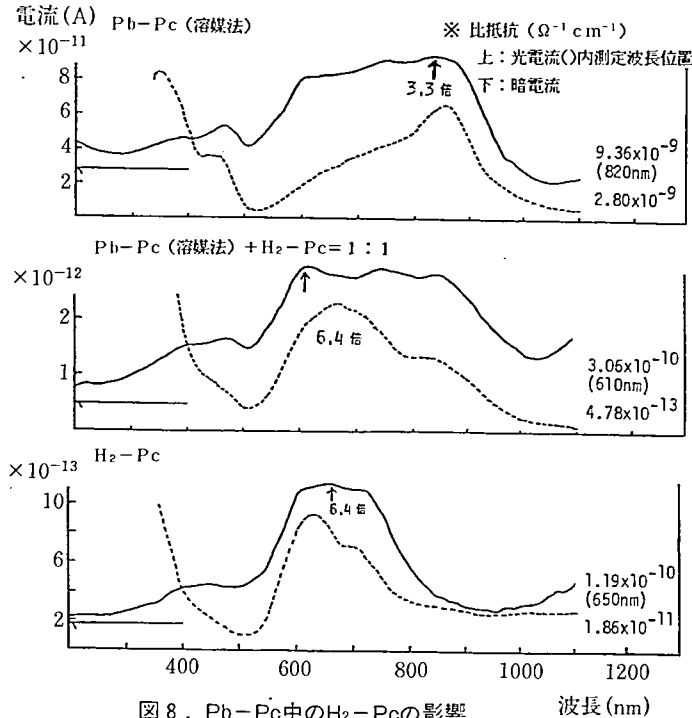


図 8 . Pb-Pc中のH<sub>2</sub>-Pcの影響

— : 光電流値  
 - - - : 暗電流値  
 ↑ : 最大光電流波長位置と暗電流に対する倍率  
 ..... : 吸収スペクトル

して 1:1 混合試料も 6.4 倍であった, 吸収スペクトルの波形からも H<sub>2</sub>-Pc は相当の影響力を持っていると言いうる, そして電流値の絶対値もやはり H<sub>2</sub>-Pc の影響を受け 1 桁以上小さくなった。

次に触媒金属の影響を検討するため Pb-Pc と Mo-Pc そしてその 1:1 混合試料, 無溶媒法で Mo 触媒を加えて合成した Pb-Pc, 溶媒法で B 触媒を加えて合成した Pb-Pc でも同様の測定を行った。(図 9)

B 触媒を用いて合成した Pb-Pc は無触媒合成試料と比べそれほどの変化ではないが若干電流値が小さくなった, これは図 5 に示したとうり B 元素は不安定で洗浄により相当量が除去されていると解釈すれば納得がゆく。しかし Mo が関与している試料はかなりの影響を受けていることが解る。光電流は全体にフラットで波長依存性が無いばかりでなく光導電性そのものが殆ど見られなくなる, そして暗電流との比は 1.4 ~ 1.9 倍と小さな値となり, かつ絶対値もまた相当に小さなものとなってしまった。

図 8 図 9 に示した値より特に光物性に関しては中心金属の脱離や触媒金属によって副成する M-Pc の影響は無視しえないものであることが解る。



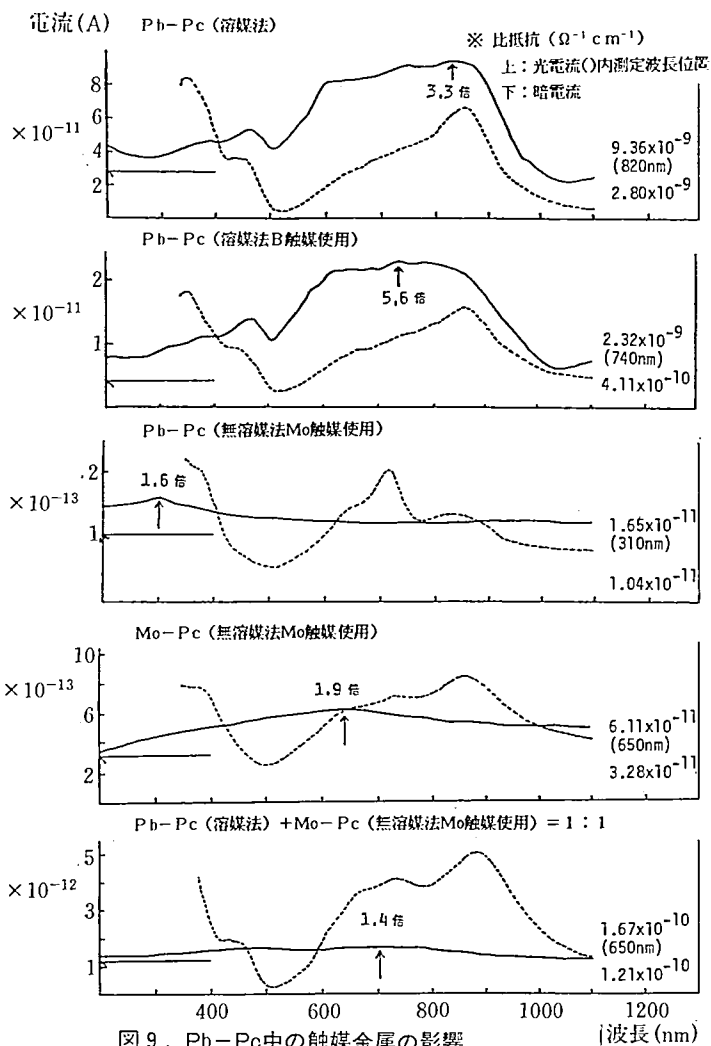


図9. Pb-Pc中の触媒金属の影響

- : 光電流値  
 - - - : 暗電流値  
 ↑ : 最大光電流波長位置と暗電流に対する倍率  
 ..... : 吸収スペクトル

### 3.4 湿式電池

数種のフタロシアニンを用い湿式光電池の作成を試みた。湿式セルはネサガラス上にフタロシアニンを  $10^{-5}$  Torr で真空蒸着させ白金線をリード線とし作用電極とした, 対極には白金板を用いた。これをガラス製のセルにいれ各種電解質の 0.01mol/l 溶液を調製しそれぞれ測定を行った。セルの形態及び測定回路を図10に示す。

無溶媒法で合成した  $\text{H}_2\text{-Pc}$ ,  $\text{Pb-Pc}$ ,  $\text{In-Pc}$  を 10nm 毎に波長別に電流電圧を測定し最も大きな電流値を示す波長位置での変換効率をも求めた, また同時に全光照射での電流電圧値をも測定した。これらの結果をそれぞれ表1表2表3に示す, 波長別の電流値をグラフ化したものが図11図12図13である。

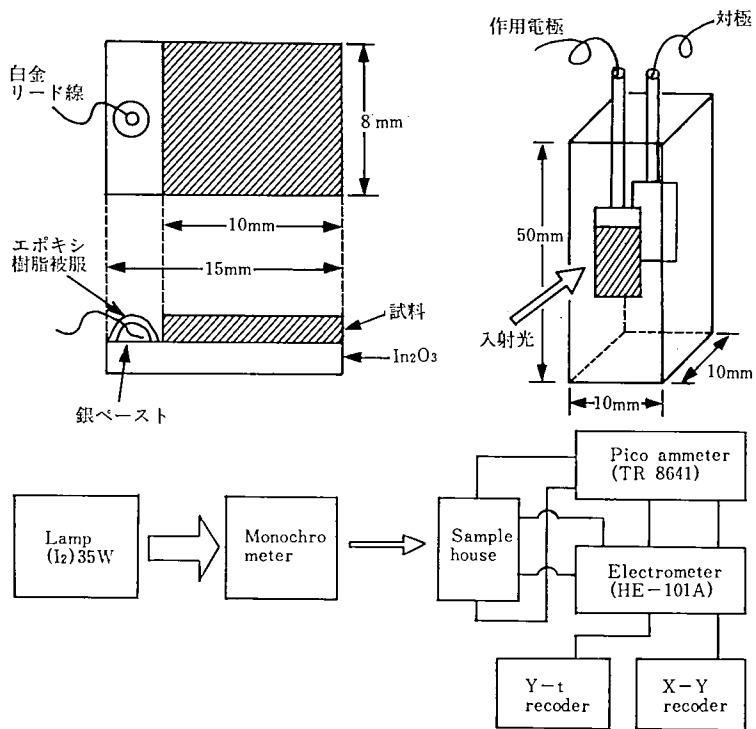


図10. 湿式電池の電極とセル及び測定回路

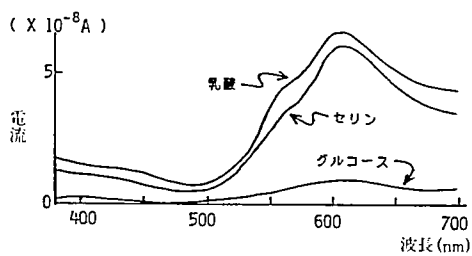


図11. 水素フタロシアニンの光導電性

(電解質濃度は各0.01mol/l)

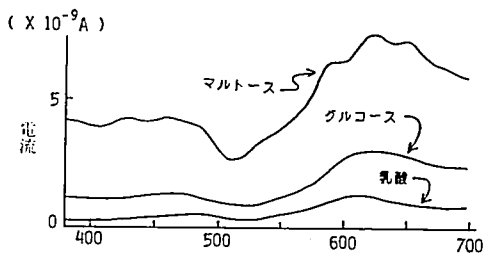


図12. 鉛フタロシアニンの光導電性

(電解質濃度は各0.01mol/l)

表1 水素フタロシアニンの光導電性

電解質	ピーク			全光	
	電流( $\times 10^{-8}$ A)	電圧(mV)	$\eta$ (%)	電流( $\times 10^{-8}$ A)	電圧(mV)
塩化カルシウム	1.74	28	0.019	2.65	162
マルトース	0.84	180	0.057	1.18	275
グルコース	3.05	69	0.08	15.64	125
乳酸	6.52	44	0.11	8.32	99
セリン	6.30	160	0.43	32.9	200
アラニン	4.57	170	0.26	29.9	320
DL-トレオニン	3.81	122	0.30	37.9	350
バリン	4.38	130	0.27	50.0	260
グリシン	0.21	50	0.004	1.37	90
DL-プロリン	4.26	125	0.20	20.4	200
L-ヒドロキシプロリン	0.26	45	0.004	2.61	105

表2 鉛フタロシアニンの光導電性

電解質	ピーク			全光	
	電流( $\times 10^{-8}$ A)	電圧(mV)	$\eta$ (%)	電流( $\times 10^{-8}$ A)	電圧(mV)
塩化カルシウム	0.11	131	0.001	1.04	191
マルトース	0.76	70	0.02	7.4	122
グルコース	1.57	110	0.09	2.14	122
乳酸	0.11	29	0.001	2.3	80

表3 無溶媒法合成によるインジウムフタロシアニンの光導電性

電解質	ピーク			全光	
	電流( $\times 10^{-8}$ A)	電圧(mV)	$\eta$ (%)	電流( $\times 10^{-8}$ A)	電圧(mV)
塩化カルシウム	10.05	62	0.40	50.25	162
マルトース	0.99	35	0.013	10.4	55
グルコース	0.6	61	0.019	4.2	80
乳酸	2.29	50	0.043	3.09	63
セリン	27.8	150	3.10	85.9	290
アラニン	12.2	170	1.08	46.9	240
DL-トレオニン	14.4	193	2.23	44.0	340
バリン	8.74	163	1.13	26.9	310
グリシン	0.36	110	0.015	2.12	150
DL-プロリン	2.4	82	0.075	13.3	165
L-ヒドロキシプロリン	0.25	50	0.005	1.83	101

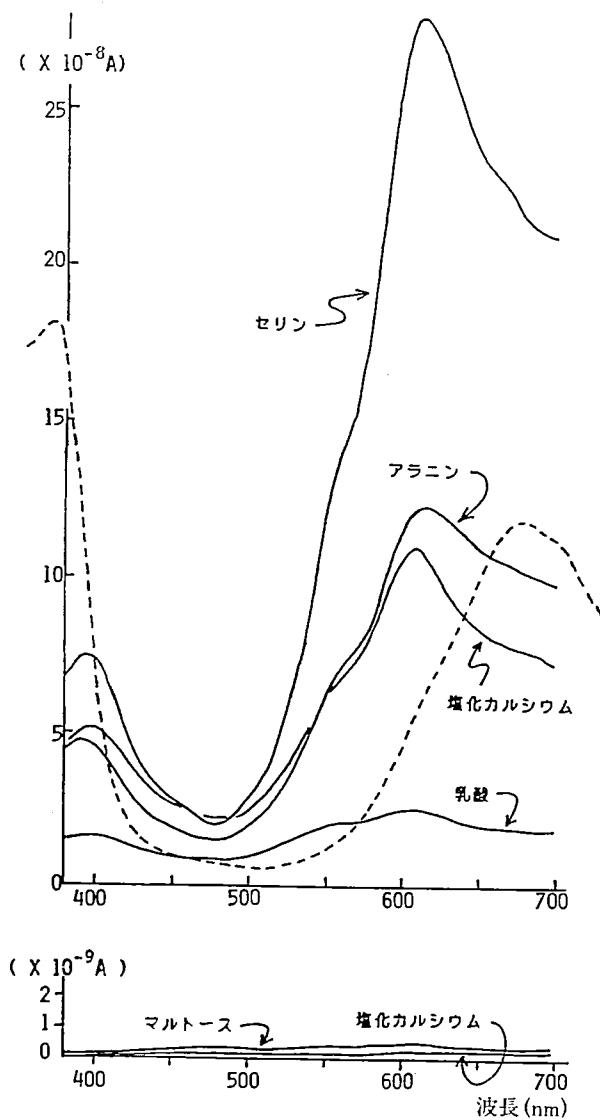


図13. インジウムフタロシアニンの光導電性

上：無溶媒法合成によるIn-Pc

下：Wyler法合成によるIn-Pc

(電解質濃度は各0.01mol/l)

この3種の中ではPb-Pcは最も小さな値であったがH<sub>2</sub>-Pcはそれと比べるならかなり大きな値を示したといえる、そしてIn-Pcは最も大きな電池特性を示し中でも電解質にセリンやアラニンを用いたときに特に良い結果を示した。但しいずれも電解質によって大きな違いをみせているのでH<sub>2</sub>-PcやPb-Pcの場合でも電解質の選択によってはより大きな値を示す可能性は残されている。

ここでもう一つの実験結果との比較を行う。それはWyler法で合成した粗In-Pcを稀アルカリ、稀酸洗浄をして得た試料での測定結果である、溶媒法との比較のために図

13 下に電解質 2 種のみを示したが他の電解質を用いてもほとんど同様の結果であった。ここで注目をしておきたいのは合成及び精製法の異なる 2 種の In-Pc は非常に大きな違い (2~3 桁) を示した点である、これは純度の影響がいかに大きいかを示すものである。

その他にも幾種類かの金属フタロシアニン試料をも測定した結果、前述の安定金属より不安定金属の方が大きな電流値を示す傾向が見受けられた。またここで用いた In-Pc, Pb-Pc はその中心金属が不安定であるため精製には過激な条件を避け数種の有機溶媒を主にして洗浄を繰り返したものをを用いている (図 2 の右側)。

ここに示した湿式電池は再現性のチェックを行うとある程度のバラツキがみられることが多く、良い再現性を得るには試料の合成 精製そして蒸着までかなり入念に条件を設定する必要があった。

#### 4. 結語

フタロシアニン類は Wyler 法で多く合成されているがこの方法は尿素ポリマーの混入、触媒金属の影響による副成物の混入、洗浄の時に起こる金属の脱離、といった問題を持つ。従って、純度の良いフタロシアニン類を得るにはこの方法はいくつかの安定金属の時だけの利用に限られなくてはならない。しかしながら安定金属といえど副成フタロシアニンの混入が全く無いとは断言できない。現実に顔料としてのフタロシアニンはそのほとんどが安定金属を中心に持つものが使われている。しかし光物性等の場合には不安定金属を中心に持つフタロシアニン類も重要な検討試料となろう、この時不純物の影響は無視できない。試料としては Wyler 法による合成物は用いないとするのが賢明な判断であろう。

安定金属のみならず不安定金属や不安定金属でも溶媒法もしくは無溶媒法で各種金属を中心に持つフタロシアニンは合成できる、こういった合成法で得られた試料で諸物性が測定され直されるなら従来知られていない特性も見いだされる可能性は十分あると思われる。

#### 謝 辞

本稿を著すにあたり東邦大学理学部教授青木淳治先生、本学化学科教授岩島聰先生、博士課程修了西村学氏、並びに有機化学研究室で卒業研究を行ってきた多くの学生諸君の研究成果を種々参考にさせて頂いた事を記し感謝申し上げます。

#### 引用文献

- 1) S. IWASIMA, T. SAWADA, J. AOKI, H. INOKUTI, *Mol. Crys. Liq. Cryst.*, 73, 223, (1981)  
岩島, 澤田, 青木, *分析化学* 26, 401(1977)
- 2) R. P. Linstead, *J. C. S.*, 1016(1934)
- 3) 番匠, 関口, 山下, *工化誌*, 65, 2023(1962)