

フタロシアニンの教材化の研究

A Study of Teaching Materials Using Phthalocyanines

吉田 裕美子*・太田 桃子*・長南 幸安*

Yumiko YOSHIDA*・Momoko OTA*・Yukiyasu CHOUNAN*

要 旨

フタロシアニンは、染料・顔料・抗癌剤や光学記録媒体・消臭剤などに利用されている機能性材料である。このようにフタロシアニンは日常生活に密着した物質であることに着目し、高等学校・化学Ⅱにおける「生活と物質」での教材化を目的とした。本研究では、実験室でフタロシアニンを合成し、顔料化する方法を検討したところ、実験室でのフタロシアニンの合成に成功した。

Key Words：高校化学・フタロシアニン・教材化・生活と物質・課題研究

1. はじめに

(1) 染料・顔料の歴史

19世紀半ばまで、世界の全ての色は植物や虫、貝等から得られた天然染料であった。しかし、天然染料は色が限られており、耐久性もなく、広い土地や労働力が必要だった¹⁾。

1856年、Perkin は偶然に藤色のアニリン染料の合成に成功した。これが最初の合成染料の発見となり、その後多くの化学者が研究するようになった。染料の多くは19世紀末に発見されたものとみなされている。

フタロシアニンは19世紀に発見されなかった数少ない染料の一つである。1907年、Von Braun らは無金属フタロシアニンを偶然発見した。その後、1927年のDiesbach らによる銅フタロシアニンの発見、1928年のScottish Dyes Ltd. の工場での鉄フタロシアニンの発見を経て、1934年に R. P. Linstead らが無金属フタロシアニンの合成に成功し、構造を明らかにした。その構造は、ポルフィリン環のメチレン基を窒素に置換し、周囲にベンゼン環を縮合した構造をもつポルフィリンの類縁体に属している（図1）。フタロシアニンは、赤色の光を吸収するため青色や緑色をもつ。従来から青色や緑色の染料、顔料として、塗装や標識に使われてきた。研究が進み、フタロシアニンが赤外線も吸収することもわかってきた。現在では感光体、光記録媒体、消臭剤としても実用化され、太陽電池、エレクトロクロミックディスプレイ、液晶、電池、センサ、

分子素子等々、応用面で多くの期待を集め、また学術的にも世界各国で注目されている²⁾。

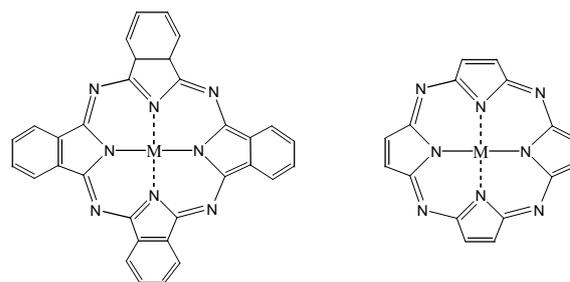


図1 フタロシアニンの基本構造（左）とポルフィリンの基本構造（右）

(2) 学習指導要領

高等学校学習指導要領は、探究的な学習をより一層重視し、自然を探究する能力や態度を育成するとともに、生徒一人一人の能力・適性、興味・関心、進路希望等に応じて豊かな科学的素養を養うことができるよう、科目の構成及び内容等が改善された。

より基本的な内容で構成し、観察、実験、探究活動などを行い、基本的な概念や探究方法を学習する科目として「物理Ⅰ」、「化学Ⅰ」、「生物Ⅰ」、「地学Ⅰ」が設けられ、この内容を基礎に、観察、実験や課題研究などを行い、より発展的な概念や探究方法を学習する科目「物理Ⅱ」、「化学Ⅱ」、「生物Ⅱ」、「地学Ⅱ」が設けられた。観察、実験などを通して、科学の方法を習

*弘前大学教育学部理科教育講座

Department of Natural Science, Faculty of Education, Hirosaki University

得させ、問題解決能力が育成されるよう、「Iを付した科目」に「探究活動」,「IIを付した科目」に「課題研究」がそれぞれの内容の一部として位置付けられた³⁾。

「化学II」の内容は、「化学I」との関連を図りながら、その内容を更に深めるために、「(1)物質の構造と化学平衡」,「(2)生活と物質」,「(3)生命と物質」,「(4)課題研究」の大項目から構成されている。内容の(1)から(4)までのうち、(1)及び(4)についてはすべての生徒に履修させ、(2)及び(3)については生徒の興味・関心等に応じていずれかを選択することができるようになっていく。

「化学II」における「課題研究」は探究の過程を通して科学の方法を習得させ、化学的に探究する能力や態度を育てようとするものである。このようにして物質を実際に観察し、物質に触れ、あるいは反応させることによって得られるものは、書物から得られるものとは比較にならないほど新鮮で、強い印象を与え、また示唆に富んでいる。特に、日常生活に関連の深い物質を扱う「(2)生活と物質」では、化学に対する興味や関心も高まりやすいと考えられる。

本研究は、フタロシアニンが日常生活に密着した物質であることに着目し、「化学II」の「(2)生活と物質」において、フタロシアニンを発展学習の教材とすることを目的とした。また、課題研究のテーマ例としてフタロシアニンを合成することを想定し、より容易なフタロシアニンの合成法を検討した。

2. 教材研究

(1) 各教科書での課題研究例

顔料や染料を扱っているのは7社中4社、合成を扱っている会社は7社中6社であった。合成を扱っているものをまとめると、次表のようになる(表1)。現在使われている高等学校の教科書の中には、課題研究においてフタロシアニンの合成を扱っているものはないが、東京書籍の教科書では、「衣類の化学」の単元の発展として銅フタロシアニンが紹介されている(図2)。

(2) フタロシアニンの縮合工程

① ワイラー法^{1,2)}(図3)

無水フタル酸イミドを原料とし、尿素と金属塩を縮合剤存在下160℃~180℃で反応させて製造する方法である。この方法はフタロシアニン発見時の合成法によく似ている。縮合剤としては古くは砒素系の無機塩を使用していたが、最近ではモリブデン酸塩を用いるのが一般的ようである。本方法には、固相法として

表1 高等学校化学II・課題研究の内容

内 容	会 社 名
合成樹脂	数研出版, 実教出版, 大日本図書
合成繊維, 化学繊維, 再生繊維	数研出版, 三省堂, 実教出版, 東京書籍
洗剤, 界面活性剤	数研出版, 啓林館, 東京書籍
尿素	数研出版
アンモニア	数研出版
合金	実教出版, 大日本図書
ガラス	実教出版, 東京書籍
プラスチック	啓林館, 東京書籍
色素	大日本図書

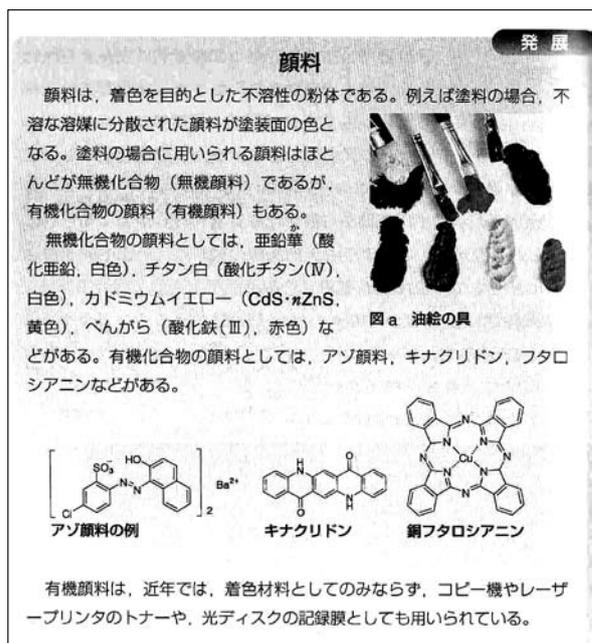


図2 「化学II」東京書籍 P.144⁹⁾

尿素溶融物を溶媒の替わりとする方法があるが、発泡の危険性や、温度低下時の固化による欠点の他、低収率でかつ製品中の不純物率が高く、量産の方法としては好まれない。一方、ニトロベンゼン、ポリハロゲン化ベンゼン等の不活性有機溶媒を用いる液相法では、固相法に比べると収率も高く、品質も安定しやすい傾向がある。現状のフタロシアニンの工業的製法の主流を占めていると考えられる。しかし、一方でこの液相法では反応溶媒の分離回収など煩雑な単離操作を必要とし、また、前述した安全性の面において、ニトロベンゼンは毒性の点から、ポリハロゲン化ベンゼンはハロゲン化ビフェニルなど少量の有害物質の副生などの問題点を有しており、適当な高沸点溶媒の選択もフタロシアニンの工業的製法のひとつの課題といえる。

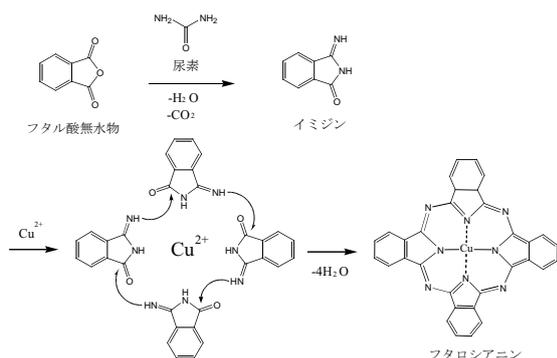


図3 ワイラー法による合成過程

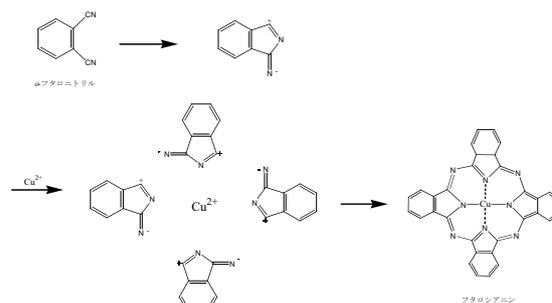


図4 フタロニトリル法による合成過程

② フタロニトリル法²⁾ (図4)

本方法は出発原料として反応性の高いフタロニトリルを利用する。この方法では、フタロニトリルと金属塩の混合物を加熱したり、溶融尿素を溶媒とする固相法と、適当な高沸点溶媒中で加熱縮合させる液相法がある。ワイラー法に比べて純度の高いフタロシアニンが得られる。

本方法での原料単価はワイラー法のそれと比べると相当高くなる欠点がある。無水フタル酸と比べるとフタロニトリルの価格は2~5倍である。しかし、近年の高付加価値を有する機能性フタロシアニンの生産には商品としての末端価格を考慮しても、製法上の種々のメリットを考えると現状は最適な方法ではないかといえる。本方法の延長上には塩基としてのアンモニアの代わりに2級あるいは3級アミン等の高沸点アミンを縮合剤として利用することで各種のフタロシアニンを工業的に生産している。

本方法では、引き続き精密な後処理工程を経ることで高感度の電子写真用CG剤としての無金属フタロシアニンが工業的に生産されている報告がある。

(3) フタロシアニンの顔料化工程²⁾

フタロシアニークロードは20~200 μmの平均粒径を持つといわれ、着色性や色感性に劣る。そこでフタロシアニークロードを化学的あるいは物理的手法によって粒子径を0.1~1.0 μm辺りまで微細化することで顔料の結晶変態や一次粒子の形状・平均粒径を制御し、高付加価値を与える工程が顔料化工程である。以下にその主な方法について簡単に述べる。

① 硫酸法

a) アシッドペースティング法

古くからよく知られた方法で、濃硫酸（一般に95%以上）にフタロシアニークロードを低温下（0~10℃）で溶解させ、これを大量の水に注加することで微粒子としてのフタロシアニンの固体を得る方法である。

また、実験的にはフタロシアニンを溶解させた硫酸溶液を大量の水の代わりに大量のメタノール等へ注加し、微細化と結晶の成長を同時に行う方法など多技多彩にわたっている。

b) アシッドステーラー法

本方法はフタロシアニークロードを60~85%程度の硫酸に分散させ硫酸の濃度・温度によって決まるフタロシアニンの硫酸塩の結晶を大量の水に注入することで粒径のそろった分散性のよい顔料を得るための工程である。

② 摩砕法

a) ソルトミリング法

有機溶剤と共に湿式摩砕した後、水に溶解して除き、目的のフタロシアニンを得る方法である。

b) ソルベントミリング法

同様に、有機溶剤と共に湿式摩砕する方法で無機塩やビーズを摩砕助剤として使用する場合もある。

いずれの場合においても使用する溶剤や、摩砕助剤の種類・大きさ、または温度・時間によって最終的に製造されるフタロシアニンの品質が異なるのは当然である。

③ 溶剤法

適当な溶剤中で一次粒子を逆に成長させる顔料化の工程が溶剤法である。

3. 教材化するにあたって

(1) 実験

試験管に塩化第一銅20 mg (0.200 mmol), モリブデン酸アンモニウム10 mg (0.008 mmol), *tert*-ブチルフタル酸無水物70 mg (0.340 mmol), 尿素100 mg (1.670 mmol) を入れ, 脱脂綿で軽く栓をした。150°Cのオイルバスで90分間加熱し, 変化を観察した。加熱後3~5分で青緑色を呈し, その後粘性が高まり, 変色した(図5)。

この合成では, 初めにフタル酸無水物と尿素が反応してイミジンが発生する。イミジン4分子が銅の周りに集まって, 互いに縮合するとフタロシアニンになる(図3)。



図5 反応による色の变化

この時点でのフタロシアニンは粗顔料である。実際に使われている顔料にするためには, さらに顔料化工程が必要である。

まず, 3分間反応させた後, 5分間放冷し, 試験管①には濃硫酸を, 試験管②にはクロロホルムを, それぞれ2 mL入れた。試験管①はよく溶け, 溶液の色は濃い青色になった。試験管②は少し溶け, 溶液の色は水色になった。

次に, その溶液を大量の水に注入し, 再沈殿させようとしたところ, 試験管①の方は白色沈殿が生じ, 試験管②の方は溶液が分離して沈んだ。

いずれも微粒子としてのフタロシアニンを得ることはできなかった(図6)。

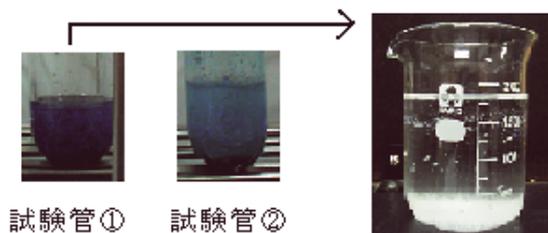


図6 顔料化工程の実験の様子

(2) 用いた試薬について

本研究で用いた試薬の価格は以下のとおりである。

これを40人の生徒を対象に, 4人一組で実験を行った場合, 10組のグループができるので, 試薬にかかる費用は約738.6円となる。

表2 実験にかかる費用

	会社名	質量(g)	価格(円)
塩化第一銅	関東化学	25	900
モリブデン酸アンモニウム	関東化学	25	1100
<i>tert</i> -ブチルフタル酸無水物	Aldrich	5	5100
尿素	Wako	500	6500

1回の実験に必要な量を計算すると, 約73.86円となる。

$$\begin{aligned}
 &900 \text{ (円)} \times 0.02 \text{ (g)} / 25 \text{ (g)} = 0.72 \text{ (円)} \\
 &1100 \text{ (円)} \times 0.01 \text{ (g)} / 25 \text{ (g)} = 0.44 \text{ (円)} \\
 &5100 \text{ (円)} \times 0.07 \text{ (g)} / 5 \text{ (g)} = 71.40 \text{ (円)} \\
 &6500 \text{ (円)} \times 0.10 \text{ (g)} / 500 \text{ (g)} = 1.30 \text{ (円)} \\
 &\text{計 } 73.86 \text{ (円)}
 \end{aligned}$$

4. 結言

今回は, 純度の高いフタロシアニンを得ることが目的ではないので, 縮合工程に, より安価で容易にできるワイラー法を選んだ。顔料化は, よく用いられている硫酸法を試すことにした。

本研究では, 実験室でのフタロシアニンの合成に成功したが, 高等学校の実験に取り入れることを考えた場合, いくつか問題が残されることとなった。問題点は次に挙げる3つである。

- ・高等学校にはオイルバスがないため, 本研究の方法では実験が行えない。
- ・*tert*-ブチルフタル酸無水物は高価であり, 高等学校では用意が難しい。
- ・フタロシアニン合成後の実験が不完全である。

今後は, この問題を解決し, 実験の新たな展開を考えていかなければならない。

5. 参考文献

- 1) P. Gregory, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 3, P.468-476 (1999)
- 2) 小林長夫・白井汪芳編著「フタロシアニン—化学と機能—」アイピーシー, P.57-60 (1997)
- 3) 文部科学省「高等学校指導要領解説 理科編 理数編」(2005)
- 4) 「高等学校 化学II」数研出版 (2003)
- 5) 「高等学校 化学II」第一学習社 (2003)
- 6) 「高等学校 化学II」三省堂 (2003)
- 7) 「化学II」実教出版 (2003)
- 8) 「高等学校 化学II」啓林館 (2003)

- 9) 「化学Ⅱ」東京書籍 (2003)
- 10) 「化学Ⅱ」大日本図書 (2003)
- 11) 日本化学会「第4版実験化学講座17無機錯体・キレート錯体」丸善株式会社 (1991)
- 12) 夢・化学-21 化学への招待 (東北支部 第137回) 資料

(2009.1.14受理)