

電子レンジを使ったフタロシアニンの合成研究

Synthesis of Phthalocyanines Using Microwave

小林 賢示*・吉田裕美子*・長南 幸安*

Kenji KOBAYASHI*・Yumiko YOSHIDA*・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。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り、かつ今までの染料・顔料に比べて付加価値の高いもの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」での教材とすることを目的とした。課題研究のテーマ例として、フタロシアニンの合成実験を高等学校の実験室でも行えるよう簡略化し、合成物と日常生活で使われているフタロシアニンを比較する方法を検討した。その結果、実験時間の短縮や実験の失敗を少なくするため電子レンジを使ってフタロシアニンを合成することに成功した。

Key Words：高校化学・フタロシアニン・教材化・電子レンジ・生活と物質・課題研究

はじめに

(1) フタロシアニンについて

フタロシアニンは19世紀に発見されなかった数少ない色素の1つであり、1907年の無金属フタロシアニンの発見を皮切りに、銅フタロシアニン、鉄フタロシアニンが発見され、1934年に初めて合成に成功した。基本構造（図1）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形である。中心部に配位する金属によって発色に違いはあるものの、フタロシアニンは赤色の光を吸収するため、青や

緑色の染料や顔料として塗装や標識に利用されてきた。また、研究が進み、赤外線を吸収することもわかってきたため、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、液晶、センサ等応用面でも多くの期待を集める物質である。

(2) 先行実験

フタロシアニンの合成

フタロシアニンの合成は大きく2つある。1つ目は、フタロニトリル法である。これは、純度の高いフタロシアニンが得られる一方で高価である。2つ目は、ワイラー法である。これは不純物が多い一方で安価に済ませることが出来る。この実験で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ワイラー法を用いて行った。ワイラー法は、試験管に塩化第一銅20 mg、モリブデン酸アンモニウム10 mg、無水フタル酸70 mg、尿素100 mgを入れ、脱脂綿で軽く栓をする（図2）。試薬が焦げつかないように注意しながらアルコールランプで加熱すると、青色の呈色がみられ、フタロシアニンが出来たことが分かる。さらに、他の実験道具を用いた場合、表1のような結果が得られた。

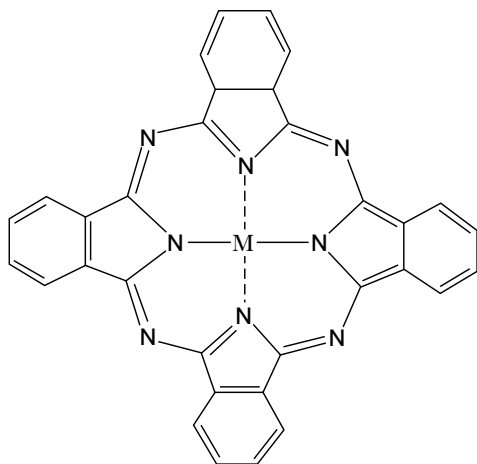


図1 フタロシアニンの基本構造

表1 加熱器具による特徴と実験結果

加熱器具	特徴	結果
アルコールランプ	小・中・高、どの実験室にもほとんど常備されており、取扱が簡単。炎の温度は650~800℃。	○
ガスバーナー	炎の色によって400~1100℃と温度に大きな差がある。	×
湯せん	100℃以下で穏やかに加熱する場合に適している。	×

本研究の実験方法

1) 先行研究からの改善点

先行実験では、実験時間は5分程度まで短縮することが出来たが、焦げ付いて失敗することが多く時間がかかってしまう。そのため、実験の時間短縮と失敗を減らすため、加熱装置に電子レンジを使用した。出力は、750 Wを使用した。本研究で使用した電子レンジは、Panasonic 製 NE-EH211-W5である。(図3)。



図2 試薬



図3 電子レンジ

2) 結果

電子レンジの中央に試薬を入れたガラス製の試験管を置き、反応を見た。反応は70秒程度で終了した。反応して電子レンジから取り出したため実験に失敗することは無かった。



図4 ガラスの様子

3) 考察

電子レンジを用いた実験は有効であると考えられる。しかし、条件があいまいなため必ずしも実験が成功するとは言いがたい。そこで試薬の量・電子レンジの出力・試験管の素材について検討する必要があると考える。

本研究の改善

1) 改善点①

容器をガラスからPP (ポリプロピレン) に変える。

最も生物系の実験で使い捨て用として使われているプラスチックとして使用を試みた。

2) ①に対する結果

反応は70秒ほどですることなく、5分ほどたったところで容器が溶けていることを確認した。その時、試薬は少し反応していた。



図5 PPの様子

3) 考察①

PPの耐熱温度は100℃、尿素の融点は130℃であり、PPの耐熱温度が、試薬の尿素の融点よりも低いことが原因で失敗したのだと考えられる

4) 改善点②

容器をPPからTPXに変える。

改善点①を活かし、尿素の融点よりも耐熱温度が高い容器を探した。その結果、TPX容器が耐熱性や透明性などから使用してみた。

5) ②に対する結果と考察

反応はしたが、反応時間がまちまちでうまくいかなかった。しかし容器が溶けることは一度も無かった。

結果から電子レンジから出ている波が、試薬まで届かず、TPX容器が吸収し反応時間をまちまちにさせているのではないかと考えた。よって表2のような結果が得られた。

表2 容器を変えたときの反応の様子

PP (図5)	1分10秒前後で反応しなくなった。 5分たつと、反応する前に容器が溶けてしまう。
TPX	3分で反応したり、5分で反応したり結果に統一性がなくなる。いつかは反応する。
ガラス (図4)	安定した結果が得られた。 おおよそ1分10秒程度で反応した。

これより、実験を行うとき安定した結果を得るためにはガラス製の容器を用いることが適当であると考えられる。

6) 改善点③

試薬の量を2倍、2分の1、3分の1で実験を行う。

これは、実験を行うときに試薬を小さい値まで図れない場合試薬を増やさなければならない。逆に、量を減らすことで反応時間の短縮や経費削減が可能となる。

7) ③に対する結果と考察

結果は、表3のようになった。これより、これぐらいの量であれば反応時間に大きな差は無いと考えられる。よって、用途に合わせて試薬の量を変えればよい。

表3 試薬の量を変えたときの反応時間

試薬量	標準	2倍	2分の1	3分の1
時間	70秒	75秒	68秒	72秒

8) 改善点④

電子レンジの出力によって反応時間を調べる。出力は、750 W, 500 W, 300 W で試みた。

9) ④に対する結果と考察

結果は表4、図6のような結果が得られた。

表4 出力を変えたときの反応時間

出力	750 W	500 W	300 W
時間	70秒	180秒	250秒

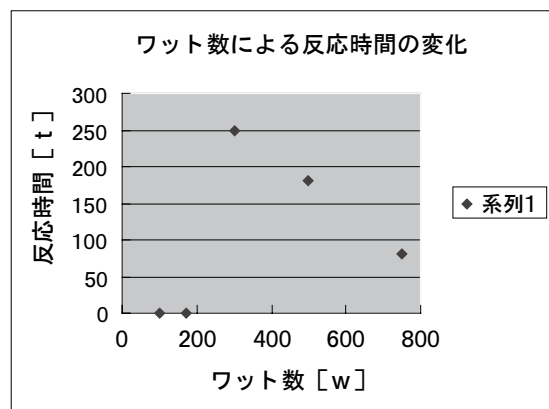


図6 出力を変えたときの反応時間のグラフ

この結果から、ほぼ比例の関係が得られた。よって、表から実験で使う電子レンジの出力でおおよその反応時間が分かることになる。

実験操作に関する考察

1) 試薬について

先行実験と同様の試薬を使った。試薬は表5のものを使った。

表5 試薬の値段

	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
無水フタル酸	和光純薬	500	1500
尿素	Wako	500	6500

1回の実験に必要な量を計算すると、約2.67円となる。

$$900(\text{円}) \times 0.02(\text{g}) / 25(\text{g}) = 0.72(\text{円})$$

$$1100(\text{円}) \times 0.01(\text{g}) / 25(\text{g}) = 0.44(\text{円})$$

$$1500(\text{円}) \times 0.07(\text{g}) / 500(\text{g}) = 0.21(\text{円})$$

$$\frac{6500(\text{円}) \times 0.10(\text{g})}{500(\text{g})} = 1.30(\text{円})$$

計 2.67(円)

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26.7円となる。学校において実験を行うためにかかる費用としては可能な範囲であると考ええる。

2) 実験器具について

今回使用した電子レンジは、出力を切り替えることのできるものを使用したが、実際に実験を行う場合は、出力の低すぎないものであれば実験時間の短縮が期待できる。使用した容器は表6のものである。

容器	会社名	容量	価格
ガラス製 ミニ試験管	TOP	2 mL	250本 2500円
PP チューブ	ザックス	2 mL	1000本 23000円
TPX チューブ	ザックス	2 mL	1000本 36000円

表6 使用した容器の値段

ガラスを使用するにも、ほかのものを使用するにしても、1本あたりの値段は安く実験に使用できると考えられる。

3) 実験に関する時間について

表4や図2のように反応時間はかからず、300Wであっても5分かからない結果となった。電子レンジによる実験で短縮することができる。さらに、実験失敗の可能性は低いと考えられ、授業に取り入れられるのではないかと思う。

4) 廃液について

実験の際に出る廃液は、金属を含むものであるため適切な処理を行わなければならない。そこで、廃液を新聞紙にしみこませ、しばらく放置し水分を飛ばした後、燃えるごみとして捨てるという方法があ

る。この方法ならば、各学校でも廃液処理が容易に行える。

総括

本研究では、先行実験に引き続きフタロシアニンの合成を教材として扱うためさまざまな条件で実験を行ってきた。今回の実験で電子レンジを用いて、実験の時間短縮と実験失敗の確率を下げられたように感じた。よって、電子レンジを用いて実験することが可能であることがわかった。時間短縮においては、フタロシアニンを合成には本研究は5分もかからず行うことができる。これは、授業において実験の準備や考察・まとめに時間を多く取ることができると考える。さらに、実験失敗の可能性が低くできたことで、生徒が、自分自身の手で実験に成功することで身近な生活と物質に触れられる良い機会にもなる。その点で電子レンジを用いることは、とても有用である。実験にかかる所要時間・費用・器具などの面から、高等学校の課題研究にフタロシアニンの合成実験を取り入れることは、十分可能であると判断できる。

参考文献

- 1) P.GREGORY, Journal. Porphyrins Phthalocyanines 3, 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 (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) 「改訂版 高等学校 化学Ⅱ」数研出版 (2007.3.7検定済)
- 5) 「精解化学Ⅱ」数研出版 (2007.3.7検定済)
- 6) 「高等学校 改訂 化学Ⅱ」第一学習社 (2007.3.7検定済)
- 7) 「高等学校 化学Ⅱ」三省堂 (2003)
- 8) 「化学Ⅱ 新訂版」実教出版 (2007. 3. 7 検定済)
- 9) 「化学Ⅱ 改訂版」啓林館 (2007. 3. 7 検定済)
- 10) 「化学Ⅱ」東京書籍 (2007. 3. 7 検定済)
- 11) 「新版 化学Ⅱ」大日本図書 (2007. 3. 7 検定済)
- 12) 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)
- 13) 夢・化学—21 化学への招待 (東北支部 第137回) 資料
- 14) 鈴木信夫「中・高校生と教師のための化学実験ガイドブック」丸善株式会社 (1994)
- 15) 鈴木信夫「有機合成実験法ハンドブック」丸善株式

会社 (1990)
16) Canon 製品安全データシート <http://cweb.canon.jp/ecology/msds/pdf/bj/bci-24color.pdf> (2008. 1. 9 採取)

17) 東洋濾紙株式会社・アドバンテック株式会社
「ADVANTEC 総合カタログ2007/2008」東北化学薬品株式会社 (2006)

(2010. 2. 1 受理)