

オキソチタニウムフタロシアニンの結晶形と熱的結晶転移

(1989年8月7日受理)

榎田年男*・廣橋亮**

2種類の結晶性を持つオキソチタニウムフタロシアニンについて結晶の配列状態や結晶性による諸物性の違いを粉末X線回折や分光学的、核磁氣的、光電子の分析法により検討した。その結果、従来まで詳細な研究が行われていなかった四価金属フタロシアニンの結晶性が明確になり、二価金属フタロシアニンと同様に熱的に安定な β 形と準安定な α 形の存在を特定することができた。また、示差走査熱量分析の発熱ピークにより、 α 形は230°Cで β 形に結晶転移することを確認した。

1 緒 言

フタロシアニン化合物は、その合成および置換基付加の容易さなどの理由から、色材を始め多くの分野にわたって研究が行われて来た¹⁾²⁾。近年になり、その高機能性に注目が集まり、触媒、電極、太陽電池³⁾、有機半導体⁴⁾などへの研究が進められている。その中でフタロシアニン化合物の光伝導性を利用した有機半導体は、最も研究されている分野の一つである。フタロシアニン化合物の中には、近赤外領域に大きな吸収を持つ材料が多く、半導体レーザーを光源とするプリンター用電子写真感光体の電荷発生材料や、記録用の光吸収材料に応用されている。

フタロシアニン化合物には結晶多形のあることはよく知られている。近年、これら結晶形が固体物理にいちじるしい影響を与えることがわかってきた。例えば、近赤外領域に大きな吸収を持つ材料としては、すでに銅フタロシアニンの熱的中間結晶である ϵ 形銅フタロシアニン(ϵ -CuPc)や⁵⁾、無金属フタロシアニンの熱的中間結晶であるX形無金属フタロシアニン(X-H₂Pc)⁶⁾、 τ 形無金属フタロシアニン(τ -H₂Pc)⁴⁾⁷⁾⁸⁾などが報告されている。フタロシアニン骨格の中心に二価金属または水素原子を有したCuPcやH₂Pcの中間結晶は、 β 形(安定形)や α 形(準安定形)にくらべて、長波長側に大きな吸収を持つことが特徴であ

る。中間結晶を有するフタロシアニン化合物は、多結晶化合物であることが多く、長波長側の吸収は化合物の凝集や二量体形成に起因する場合が多いが、詳細にわたる研究はいまだ行われていない。

最近になり、中心に三価、四価金属を有するフタロシアニン化合物の研究が詳細に行われている。有機半導体の分野では、クロロアルミニウムフタロシアニン(AlClPc)⁹⁾、クロロガリウムフタロシアニン(GaClPc)¹⁰⁾、クロロインジウムフタロシアニン(InClPc)¹¹⁾、オキソバナジウムフタロシアニン(VOPc)^{12)~14)}、オキソチタニウムフタロシアニン(TiOPc)^{15)~17)}が挙げられる。三価以上の原子価の金属の場合、塩素をはじめとするハロゲン原子や酸素原子はフタロシアニン分子平面から立体的に中心金属と結合するために、二価金属や水素原子の場合とくらべて分子の配向性が異なっている。代表例として、CuPcとTiOPcの構造式を図1に示す。三価以上の金属フタロシアニンの場合、分子の配向性は一つ一つの分子に対して直線性がなく、単位格子の b 軸側に沿って直線的に配位していない。その結果、分子間力は分子面に対して垂直に作用するだけでなく、立体的に多くの方向から相互作用を受けることが可能になる。したがって、これらの化合物は中間結晶をとることなく、 ϵ -CuPcやX、 τ -H₂Pcと電子スペク

千葉大学自然科学研究科, 260 千葉市弥生町

** 千葉大学工学部画像工学科, 260 千葉市弥生町

- 1) F. H. Moser, A. L. Thomas, "Phthalocyanine Compounds", Reinhold Publishing Corp., New York (1963).
- 2) F. H. Moser, A. L. Thomas, "The Phthalocyanines", CRC Press Inc., Florida (1983).
- 3) J. Simon, J.-J. André, "Molecular Semiconductors", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1985).
- 4) 角田 敦, 高野繁正, 榎田年男, 渋谷郁紀, 森 靖樹, 電子写真学会誌, 24(2), 102(1985).
- 5) 東洋インキ製造, 特公 昭 52-1662 (1977).
- 6) J. H. Sharp, M. Lardon, *J. Phys. Chem.*, 72, 3230 (1968).
- 7) S. Takano, T. Enokida, A. Kakuta, Y. Mori, *Chem. Lett.*, 1984, 2037.
- 8) T. Enokida, S. Ehashi, *ibid.*, 1988, 179.

- 9) K. Arishima, H. Hiratsuka, A. Tate, T. Okada, *Appl. Phys. Lett.*, 43 (3), 279(1982).
- 10) 田中豊英, 廣橋 亮, 日化, 1989, 867.
- 11) R. O. Loutfy, A. M. Hor, A. Rucklidge, *J. Imag. Sci.*, 31, 31(1987).
- 12) C. H. Griffith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 33, 149 (1979).
- 13) S. Grammatica, *J. Mort, Appl. Phys. Lett.*, 38, 445 (1981).
- 14) T. D. Sims, J. E. Pemberton, P. Lee, N. R. Armstrong, *Chemistry Materials*, 1, 26(1989).
- 15) W. Hiller, J. Stähle, W. Kobel, M. Hannack, *Zeitschrift für Kristallographie*, 159, 173(1982).
- 16) T. J. Klofta, J. Danziger, P. Lee, J. Pankow, K. W. Nebesny, N. R. Armstrong, *J. Phys. Chem.*, 91, 5646 (1987).
- 17) 榎田年男, 倉田隆一郎, 瀬田俊雄, 桂 宏光, 電子写真学会誌, 27(4), 533(1988).

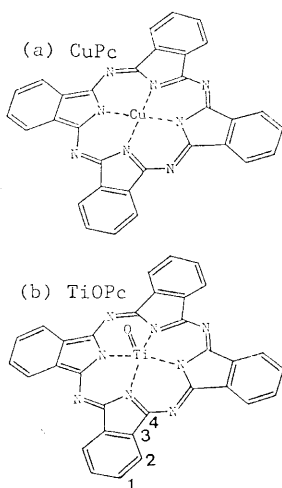


Fig. 1 Structure of CuPc and TiOPc

ト的に類似の構造を持つ可能性が大きいことが推測される。

フタロシアニンの結晶性や結晶転移およびそれらにともなう諸現象に関する従来までの研究は、主として二価金属を有する化合物にかぎられており、それらの解析についての研究は少なかった。そこで著者らは、これらの化合物の中で、中心に $\text{Ti}=\text{O}$ を配位したフタロシアニン化合物であり、その優れた光伝導性や光電変換効率を有する TiOPc に注目した¹⁷⁾。TiOPc は、Phase I (β 形) および Phase II (α 形) の存在が報告されているが¹⁵⁾、その基礎的諸物性の解析は行われていない。そこで本報文では、TiOPc の諸物性の解析を行うとともに、 α 形から β 形への熱的結晶転移と、転移にともなう結晶の変化についての研究を行った。

2 実験

2.1 TiOPc 化合物の合成

TiOPc 化合物の合成は、以下の方法にしたがって行った。すなわち、フラスコ中にフタロニトリル (25.6 g : 0.2 mol) と塩化チタン(IV) (9.5 g : 0.05 mol) とを 200 g のキノリンとともに 230°C で 8 時間加熱しながらかきまぜる。 130°C まで冷却した後、同じ温度まで加熱したキノリンで、汙過し、さらには水蒸気蒸留で溶剤を取り除く。続いて、3% アンモニア水の中に合成物を入れてかきまぜた後に、汙過して精製水で中和する。さらに、アセトンおよびエタノールで汙過し、 80°C の乾燥器で二昼夜減圧乾燥して TiOPc の粗合成物を得た。

2.2 α および β -TiOPc 結晶の作製

前に述べた方法で合成した TiOPc 粗合成物を、キノリンとともに、 200°C で 6 時間かきまぜて β -TiOPc を得た。 α -TiOPc は、TiOPc 粗合成物を濃硫酸中に十分溶解した後水中で再析出させ、さらにアセトン、エタノールで処理して、 α 形に結晶転移したことを確認した後に汙過した。 α 形および β 形への転移は、粉末 X 線回折法により追跡して Hiller ら¹⁵⁾ の構造解析の結果と比較確認した。

2.3 α -TiOPc の加熱焼成物の作製

3.0 g の α -TiOPc を薄く均一に敷き詰めた磁性ボートを、温度制御装置の付属した加熱焼成炉の中に静置した。加熱速度

$10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温を開始し、それぞれの焼成温度で 30 分間一定に保った。その後、加熱炉からボートを取り出し、デシケーター中で一昼夜放置した。焼成温度は 210, 230, 250 および 300°C で行った。

2.4 機器分析

質量分析 (FD-MS) は、日立製作所(株)製の M-300 型を使用した。粉末 X 線回折は、(株)リガク製の Rotaflex RU-200 を用いて、 $\text{CuK}\alpha$ の固有 X 線で、 $2\theta=2^\circ\sim 35^\circ$ の範囲を測定した。吸収スペクトルは、島津製作所(株)製の Spectrophotometer : UV-365 で測定した。液体状試料は、5 mg の CuPc および TiOPc をそれぞれ 100 ml のメスフラスコに加え、1-クロロナフタレンで十分に溶解させて調製した。固体薄膜試料は、CuPc, TiOPc とともに同重量のポリ(ビニルブチラール)樹脂とテトラヒドロフラン (THF) 中で分散した塗液を表面研磨済みのスライドガラス上に、約 $1500\sim 2000\text{\AA}$ の膜厚で、均一に塗工した。示差走査熱量分析 (DSC) は、Du-Pont 社製の DSC 1090 により、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、試料量 5 mg の条件で 50°C から 550°C の範囲を観察した。フーリエ変換赤外吸収スペクトル (FT-IR) は、日本電子(株)製の FT-IR Spectrophotometer JIR-100 を用いて、KBr 錠剤法で測定した。 ^{13}C 固体高分解能核磁気共鳴スペクトル (^{13}C -NMR) は、日本電子(株)製の GSX 270 を使用して、交差分極マジック角度回転 (Cross Polarization Magic-Angle Spinning ; CP-MAS) 法により、粉体状態で測定した。光電子分光法 (X-Ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) は、アルバックファイ社の PHI-5400 ESCA システムを使用した。励起源は、 $\text{MgK}\alpha$ (1253.6 eV) の固有 X 線を用いた。

3 結果および考察

3.1 α および β -TiOPc

3.1.1 質量分析：前に述べた 2.1 および 2.2 の方法で作製したオキシチタニウムフタロシアニン (TiOPc) 化合物の質量分析 (FD-MS) の結果、 α 形、 β 形ともに $m/z=576$ の位置に 1 本のピークを持っていた。576 は、TiOPc の分子量であり、合成や精製にともなった不純物や中間物および置換基を持つフタロシアニン誘導体は認められない。したがって、以下の解析では、TiOPc 分子およびそれらの結晶配列に関する考察であり、置換基の影響はない。

3.1.2 粉末 X 線回折：次に、 α 形および β 形の TiOPc の粉末 X 線回折図を図 2 と表 1 に示す。X 線回折ピークの強度と位置は、大きな差が観察された。すなわち、 α 形は、ブラッグ角度 ($2\theta\pm 0.2^\circ$) の 7.6° , 12.7° , 16.3° , 22.7° , 24.3° , 25.5° および 28.8° の位置にピークを有するのに対して、 β 形は、 26.5° に極めて大きなピークを有し、さらには、 9.4° , 13.3° , 21.0° および 27.4° にピークが認められた。結晶の作製方法により、以上のピーク強度は多少変化した。X 線回折図上で完全な α 形または β 形結晶を有し、それらの混合物ではないもの、または、結晶化度の大きい高配向性結晶であれば、同じ結晶形での X 線回折線は、ほぼ同じ強度と位置をとり、良好な結晶状態であると言える。また、Hiller らによれば¹⁵⁾、 α 形は三斜晶系結晶を持ち、格子定数 $a=12.2\text{\AA}$, $b=12.6\text{\AA}$, $c=8.6\text{\AA}$, $Z=2$ であり、 β 形は単斜晶系を持ち、格子定数 $a=13.4\text{\AA}$, $b=13.2\text{\AA}$, $c=13.8\text{\AA}$, $Z=4$ であると報告している。本報文で得られた X 線回折図を解

Table 1 X-Ray powder diffraction angles of TiOPc

α -TiOPc				β -TiOPc			
2θ (°)	d (Å)	(hkl)	I/I_0	2θ (°)	d (Å)	(hkl)	I/I_0
7.6	11.6	(010)	86	9.4	9.4	(011)	24
10.3	8.6	(001)	23	10.6	8.3	(11 $\bar{1}$)	19
12.7	7.0	(101)	34	13.3	6.7	(102)	37
13.3	6.7	(011)	23	15.2	5.8	(210)	18
16.3	5.4	(111)	30	15.7	5.6	(12 $\bar{1}$)	15
18.4	4.8	(20 $\bar{1}$)	24	16.2	5.5	(102)	19
22.7	3.92	(012)	57	21.0	4.2	(013)	36
24.3	3.66	(21 $\bar{2}$)	63	23.5	3.80	(113)	18
25.5	3.50	(202)	79	26.5	3.35	(001)	100
28.8	3.11	(212)	100	27.4	3.25	(014)	47
				28.5	3.14	(33 $\bar{1}$)	11

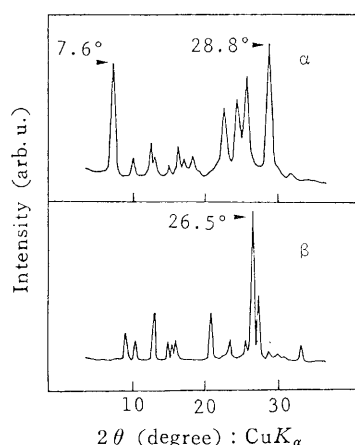


Fig. 2 X-Ray diffraction patterns of TiOPc

析した結果、前記の Hiller らの格子定数と同一の結果を得た。 α 形のブラッグ角度 7.6° のX線回折ピークは、面指数 (hkl) の (010) 面に相当することから、(010) 面の良好な配向性が推定される。また、(010) 面に起因する 11.6 Å の面間隔は、フタロシアニンの平面分子間の距離に相当する。(001) 面に相当するブラッグ角度 10.3° のX線回折ピーク強度は、最も強度の大きい 28.8° のピークの 23% であり、(001) 面の結晶性は低い。それに対して、ブラッグ角度の 20° 以上に見られる4本の大きなピーク (22.7° , 24.3° , 25.5° および 28.8°) は、(012), (21 $\bar{2}$), ($\bar{2}$ 02), ($\bar{2}$ 12) であり、それぞれの結晶面での結晶性が高いことが予想される。また、TiOPc は、フタロシアニン分子の中心の Ti に酸素が配位し、 α 形の場合酸素原子は、フタロシアニン平面の上下に交互に並んでいる。 β 形は、ブラッグ角度 26.5° に極めて大きなピークが認められる。ブラッグ角度の 26.5° は、(001) 面に相当し、(001) 面の大きな配向性が推定される。また、フタロシアニン平面分子間の距離は 3.4 Å であり、 26.5° のX線回折ピークと一致するので、 β 形は α 形とは異なり、単位格子中では、各分子は同方向に配位することがわかる。また、Ti 原子と結合している酸素原子は単位格子中では ab 面に対して垂直に配位していると思われる。

3.1.3 吸収スペクトル：二価金属フタロシアニンの代表的な化合物である銅フタロシアニン (CuPc) の α 形と β 形の吸収ス

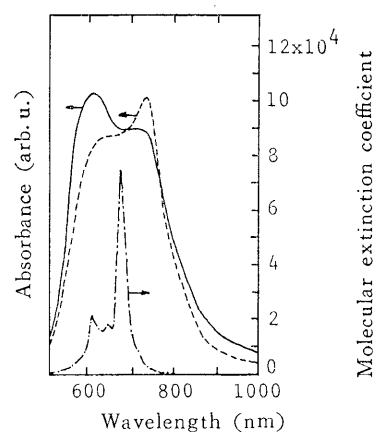


Fig. 3 Absorption spectra of CuPc

— : α -CuPc (solid),
 ---- : β -CuPc (solid),
 ··· : α and β -CuPc (solution)
 Solvent : 1-Chloronaphthalene

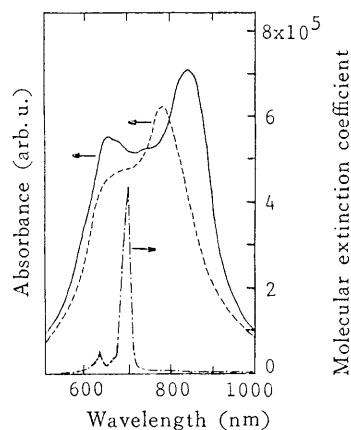


Fig. 4 Absorption spectra of TiOPc

— : α -TiOPc (solid),
 ---- : β -TiOPc (solid),
 ··· : α and β -TiOPc (solution)
 Solvent : 1-Chloronaphthalene

Table 2 Absorption spectra of phthalocyanines

Condition	TiOPc		CuPc	
	λ (nm)	ϵ (log ϵ)	λ (nm)	ϵ (log ϵ)
Solution (α and β)	628	4.19×10^4 (4.62)	608	2.19×10^4 (4.34)
	667	3.14×10^4 (4.50)	643	1.857×10^4 (4.27)
	700	4.42×10^5 (5.65)	676	7.31×10^4 (4.86)
Solid (α)	655	—	615	—
	835	—	720	—
Solid (β)	660	—	635	—
	780	—	735	—

ベクトルの結果を図3に, TiOPc の α 形と β 形の結果を図4に, また, 各試料の吸収ピークの波長とモル吸光係数値を表2に示した。CuPc の場合, 1-クロロナフタレン中に溶解した α 形と β 形は, とともに溶液中で単分子状態で溶解しているために, 結晶形による違いはなく, はほぼ同じ波長と吸光度の吸収を持っていた。676 nm に CuPc の分子吸収が現われ, モル吸光係数 (ϵ) は 7.31×10^4 であった。608 および 643 nm にも吸収が現われ, ϵ はそれぞれ 2.19×10^4 , 1.86×10^4 であった。676 nm の吸収は $a_{1u} \rightarrow e_u$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) 遷移に帰属される Q バンドの吸収であり, 608 および 643 nm の吸収もあわせて観察される。CuPc は, 1-クロロナフタレン溶液中で単分子状態で存在し, D_{4h} 対称を持つため 676 nm にピークを持っていると予測される。ポリ(ビニルブチラール)樹脂中に分散した CuPc の固体薄膜は溶液系にくらべてブロードな吸収を持ち, α 形は 615 および 720 nm に, β 形は 635 および 735 nm にピークが現われた。固体薄膜中では, CuPc は固有の結晶形を維持し, α および β 形の吸収が現われている。この吸収ピークの違いは, α および β 形の平面分子の配向面間距離に依存していると推定され, 面間距離の短い β 形の方が, 長波長側の吸収が大きくなっている。TiOPc は, フタロシアニン骨格の中心に四価金属が配位し, 酸素原子が結合しているため, フタロシアニン骨格と金属原子の配位状態やその電子密度が CuPc とは異なり, より長波長側に吸収ピークを持っていると推測される。1-クロロナフタレン中に溶解した TiOPc は, α 形と β 形ともに同じ吸収スペクトルを示した。700 nm に TiOPc の分子吸収が現われ, ϵ は 4.42×10^5 であった。また, 628 および 667 nm にも吸収が現われ, それぞれ, ϵ は 4.19×10^4 および 3.14×10^4 であった。TiOPc の固体状薄膜も CuPc と同じく溶液系にくらべてブロードな吸収を持ち, α 形は 655 および 835 nm に, β 形は 660 および 780 nm にピークが現われた。TiOPc の α 形は β 形より密に配向しているために, 分子間相互作用が大きく長波長側に吸収ピークを持っている。以上の理由は, Davydov らの分子励起子理論により, 許容遷移分裂の大きさは分子間力を測定して確認できる。つまり, TiO は Cu よりも大きな励起子分裂をする事実や, Cu よりも大きな分子間相互作用を持つことから長波長側に吸収ピークが現われる事実が説明できる。また, $TiO \cdots TiO$, $TiO \cdots N$ や $TiO \cdots Pc$ (フタロシアニン分子) などの結合や相互引力が大きいことも原因の一つである。

3.1.4 赤外吸収スペクトル: α 形および β 形の TiOPc の赤外吸収スペクトルを図5に示す。CuPc の α , β 形および中間結晶形の ϵ 形と, TiOPc の α 形および β 形の吸収値を表3に示す。

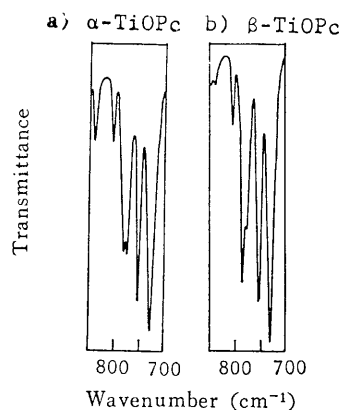


Fig. 5 Infrared spectra of TiOPc

Table 3 Infrared spectra of phthalocyanines

(a) TiOPc		
Infrared spectra (cm ⁻¹)		
α -TiOPc	β -TiOPc	
728.1	731.9	
752.6	752.1	
774.3	776.2	
779.6	784.4	

(b) CuPc		
Infrared spectra (cm ⁻¹)		
α -CuPc	ϵ -CuPc	β -CuPc
722.5	727.0	730.5
754.5	754.0	755.2
770.0	775.3	
	785.0	781.0

フタロシアニン分子の結晶形に起因する吸収の違いは, 700~800 cm^{-1} の波数領域で観察される。720~732 cm^{-1} の吸収 (1) は γ C-H, 750 cm^{-1} 前後の吸収 (2) は δ C₆H₆, 770~785 cm^{-1} の吸収 (3) は ν C-N である。CuPc の場合は, (1)~(3) ともに β 形の方が波数の大きい側に吸収を持っている。また, 中間結晶の ϵ 形は, α と β との中間の位置に吸収がある。 α 形と β 形の TiOPc の場合も CuPc と同じ傾向があった。すなわち, (1) は 728.0 から 731.9 $\rightarrow$ 3.9 cm^{-1} のシフト, (2) は 752.6 から 752.1 $\rightarrow$ -0.5 cm^{-1} のシフト, (3) は 774.3 から 776.2 $\rightarrow$ 1.9 cm^{-1} , 779.6 から 784.4 $\rightarrow$ 4.8 cm^{-1} シフトしていた。これは, α 形と β 形の結晶構造に起因した差である。また, (3) の 2本の吸収は, フタロシアニン平面分子と垂直方向の配向性に依存し, エネルギー的に安定な結晶ほど高波数側の吸収が大きくなる。TiOPc の場合も, 図6に示すように β 形の 784.4 cm^{-1} の吸収が大きく, フタロシアニン分子の配向性が大きくなっていることがわかる。

3.1.5 ¹³C-NMR スペクトル: 交差極磁化角度回転法により測定した ¹³C 固体高分解能核磁気共鳴スペクトル (¹³C-NMR: CP-MAS) の結果を以下に示す。フタロシアニン結晶は有機溶剤により結晶が成長または転移したり, 溶解性は低いが一

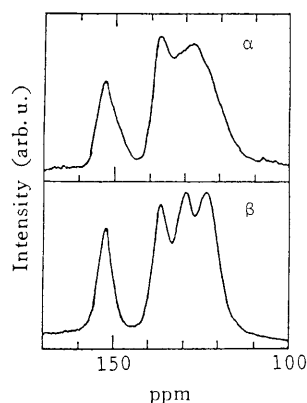


Fig. 6 Solid-state ^{13}C -NMR spectra of α and β -TiOPc using the CP-MAS method at 300 K

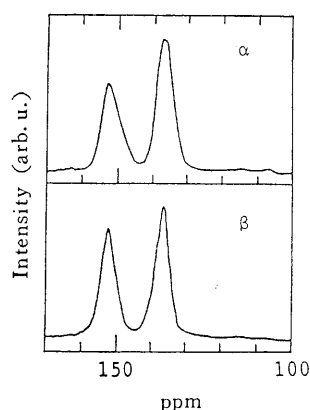


Fig. 7 Solid-state ^{13}C -NMR spectra of α and β -TiOPc using dipole dephasing delay of the CP-MAS method at 300 K

部分子状に溶解するので、結晶性や結晶形について考察する際には、固体高分解能 NMR が効果的である¹⁸⁾。図 6 に α 形および β 形 TiOPc の 300 K で測定した ^{13}C 固体高分解能 NMR スペクトルを示す。 α 形は 127.6, 137.2, 153.1 ppm に、 β 形は 123.8, 129.7, 137.2, 153.0 ppm にシグナルがある。 β 形 TiOPc の四本のシグナルは高磁場側から順に、図 1 に数字をふってある TiOPc の炭素原子に帰属できる¹⁸⁾。 α 形は 120~130 ppm のシグナルがブロードになり、一本のシグナルが検出されるだけである。これは、 α 形 TiOPc のほうが分子の配座的には等価であることを意味している。また、ダイポーラディフェーシング法により第四級炭素原子の確認をしたところ、図 7 の結果を得た。ダイポーラディフェーシング法は、水素原子と結合した炭素原子を抑制して、第四級炭素原子またはメチル基の炭素原子などの ^{13}C 核のみを測定するための方法である。すなわち、通常の固体高分解能磁気共鳴スペクトルでは、コンタクトタイムを挟んで ^1H の 90° のパルスと ^{13}C の 90° のパルスを加えるが、この方法は ^{13}C の 90° のパルスのみを加えるために、第四級炭素原子またはメチル基の炭素原子を選択的に測定することができ

18) P. J. Toscano, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 437(1986).

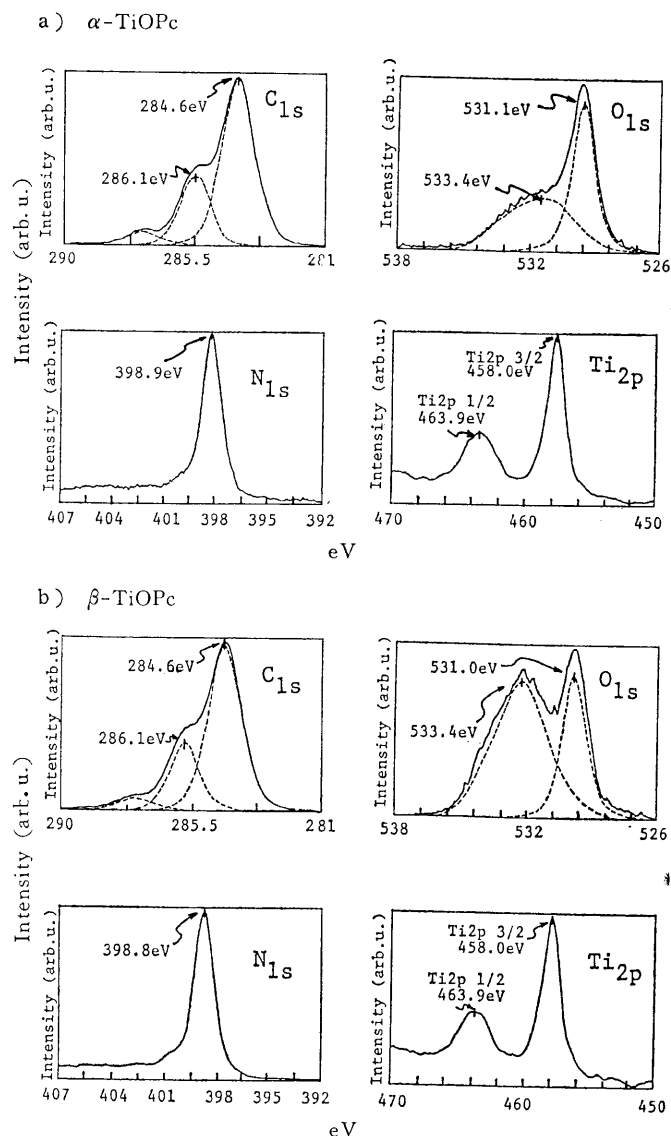


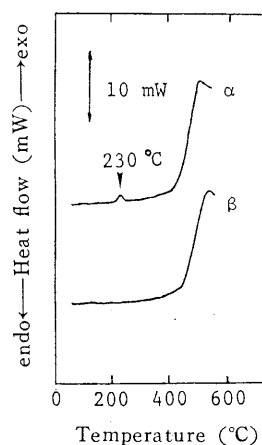
Fig. 8 XPS spectra of TiOPc

る。したがって、図 7 の結果から低磁場側の二本のシグナルは第四級炭素原子であり、そのシグナルの位置が同じことから、 α 形と β 形の第四級炭素原子の部分の磁気状態はほぼ同じと推測される。しかしながら、 α 形よりも β 形のシグナルの方が半値幅が狭いので、磁気的な規則性は β 形の方がよい。

3.1.6 光電子分光法 (XPS): α 形と β 形 TiOPc の光電子分光 (XPS) の測定の結果を図 8 と表 4 に示す。まず TiOPc 顔料粒子の表面組成の原子比率を比較する。 α 形と β 形 TiOPc の炭素原子 (C 1s) の組成は、ほぼ同じであり、C 1s (C-C)/C 1s (C-N) が約 3 であるから、フタロシアニン分子中の炭素状態の比率と一致している。酸素原子 (O 1s) は、分子中の Ti=O と分子間に吸着した O_2 があり、 α 形と β 形では Ti=O の比率はまったく同じであるが、吸着酸素と思われる 533 eV のピークは β 形の方が約 1.3 倍大きかった。 α 形においても吸着酸素は Ti=O と同じ比率で存在していることから、この吸着酸素は TiOPc の導電性などの物性値に大きな影響をおよぼすことが推測される¹⁴⁾。 α 形の C 1s と O 1s の比率が大きいため、 β 形の窒素原

Table 4 Surface composition and chemical shift of XPS spectra

TiOPc	Surface composition (%)		TiOPc	Chemical shift (eV)	
	α	β		α	β
Carbon (C 1s)	(76.7)	(77.1)	Carbon (C 1s)		
C-C	53.6	54.6	C-C	284.6	284.6
C-N	17.4	17.1	C-N	286.1	286.1
Shake up	5.7	5.4	Shake up	287.8	287.7
C 1s (C-C)/C 1s (C-N)	3.1	3.2			
Oxygen (O 1s)	(4.3)	(5.1)	Oxygen (O 1s)		
Ti=O	2.0	2.0	Ti=O	531.1	531.0
Adsorped oxygen	2.3	3.1	Adsorped oxygen	533.4	533.4
Nitrogen (N 1s)	16.7	15.8	Nitrogen (N 1s)	398.9	398.8
Titanium (Ti 2p)	2.3	2.0	Titanium (Ti 2p 3/2)	458.0	458.0
			(Ti 2p 1/2)	463.9	463.9

Fig. 9 DSC curves of α and β -TiOPc

子 (N 1s) およびチタニウム原子 (Ti 2p) は少なくなっているが、全体的にはほぼ同じ比率であった。また、N 1s は1本のピークを示している。これは、TiOPc 中の八個の窒素原子の電子状態が等価であり、フタロシアニン分子中の金属原子を中心にして、窒素が共鳴していることが推測される。また、化学シフトはほぼ同じ値であることから、TiOPc 分子の電子状態（特に価電子）は結晶形によらず、 α 形および β 形はともに同じ状態にあると思われる。

3.2 TiOPc の結晶転移現象

α 形と β 形 TiOPc の示差走査熱量分析 (DSC) の結果を図9に示す。 β 形は、50°C から 550°C まで、ほとんど変化がなく、熱的に安定な結晶状態であった。それに対して、 α 形は 230°C に 20(J/g) の発熱ピークが観測された。これは α 形から β 形への結晶転移と結晶化にともなう発熱ピークであると推定した¹⁷⁾。

TiOPc の 230°C 付近での結晶転移を証明するために、加熱焼成炉で α 形を 210, 230, 250 および 300°C で焼成して、その結晶のX線回折線を測定した。結果を図10に示す。210°C では α 形の結晶性の低下が見られるだけであるが、230°C では β 形の特徴である 26.5° のピークが見られ、 β 形への転移が始まっていることがわかる。250°C では α 形のピークはほとんど消滅し、7.6° の α 形のピークが残っているだけで、ほぼ β 形に転移している。300°C になると 7.6° のピークもなく、粉末X線回折図上では完

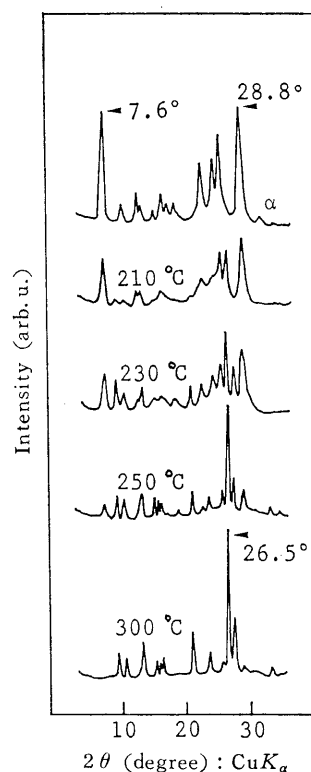


Fig. 10 X-Ray diffraction patterns of TiOPc

The numerous of figure are temperature of heating

全に β 形 TiOPc に転移していた。このX線回折線は、 β 形の粗合成物のそれとピークの位置や強度が等しく、同じ結晶であることがわかった。また、DSC の発熱ピークも α 形から β 形への結晶転移と結晶化現象であることが証明された。

α 形の焼成結晶の各温度における薄膜の吸収スペクトルの変化を図11に示す。 α 形から β 形への結晶転移にしたがって吸光度は低下し、長波長側の吸収は 840 から 780 nm に 60 nm の短波長シフトが見られた。TiOPc は、熱的結晶転移により吸収スペクトルが変化し、長波長側の最大吸収波長のシフトが確認された。これは、粉末X線回折の結果とも一致している。

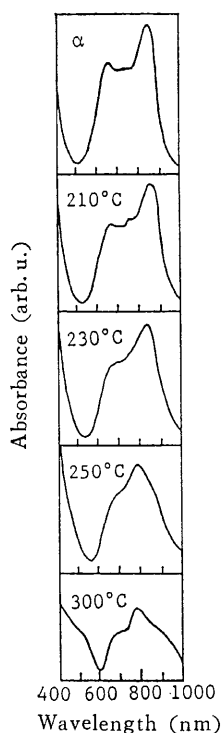


Fig. 11 Absorption spectra of TiOPc

4 結 論

(1) α 形および β 形 TiOPc は、それぞれ固有の粉末 X 線回折線を有していた。 α 形は (010) 面の配向性が大きく、 β 形は (001) 面の配向性が大きいことが X 線回折角度と強度から明らかになった。

(2) 吸収スペクトルについては、1-クロロナフタレン中に溶解した試料は両結晶形ともに、700 nm に分子吸収が現われ、

CuPc より長波長側にあった。固体薄膜では、 α 形は 655 と 835 nm に、 β 形は 660 と 780 nm にともにブロードな吸収が観察された。これは、 α 形は β 形よりも分子間距離の短い状態で配向しているために、分子間相互作用が大きくなり、それらの凝集力による長波長シフトが見られた。また、フタロシアニン分子に対して、Cu にくらべて Ti=O の方が大きな励起子分裂し、相互作用が大きいため、TiOPc の長波長領域の吸収が推定される。

(3) 赤外吸収スペクトルにより、700~800 cm^{-1} の吸収を比較し、 β 形の方が γ C-H と ν C-N とともに高波数側にあることや、CuPc の結果と比較して、赤外線の振動エネルギーは β 形の方が大きいことがわかった。

(4) ^{13}C -NMR スペクトルにより、磁氣的規則性は β 形の方が良好であり、フタロシアニン中のベンゼン環の磁氣的状態は、 α 形の方が等価であった。また、TiOPc の炭素は図 1 に示した 4 種類の状態があり、窒素原子に近い炭素ほど低磁場側にシグナルが検出された。

(5) 光電子分光法 (XPS) によれば、 α 形および β 形ともに C 1s (C-C)/C 1s (C-N) の組成比は 3 であり、フタロシアニン分子中のベンゼン環と窒素と配位した炭素との比率に相当した。分子配列間の吸着酸素は、 α 形に比べて β 形のほうが 1.3 倍多く検出された。 β 形のほうが平面分子間距離が大きいため、酸素が吸着されやすいと考えられる。

(6) 示差走査熱量分析 (DSC) および、 α 形結晶の焼成実験にともなった粉末 X 線回折と吸収スペクトルの追跡測定により α 形は約 230°C で β 形に結晶転移することを確認した。フタロシアニンの代表的化合物である CuPc も、約 250°C で α 形から β 形への転移が知られている。従来まで、三価金属以上のフタロシアニン化合物の結晶転移現象の研究は少なく、詳細な報告はなされていなかったが、本報により四価金属フタロシアニンも CuPc と同様に、200°C 以上の温度で結晶転移することがわかった。

本研究を行うにあたり御理解および御協力をいただきました東洋インキ製造株式会社の皆様に感謝致します。

Crystal Phase and Thermal Transformation of Oxotitanium Phthalocyanines

Toshio ENOKIDA* and Ryo HIROHASHI**

Graduate School of Science and Technology, Chiba University;
Yayoi-cho, Chiba-shi 260 Japan

** Department of Image Science and Engineering, Faculty of Engineering,
Chiba University; Yayoi-cho, Chiba-shi 260 Japan

The oxotitanium phthalocyanines having α -phase and β -phase were investigated with the differences of crystal phase using X-ray powder diffraction, spectroscopic, nuclear magnetic and photoelectroscopic methods. The TiOPc was quite different from bivalent metal phthalocyanines.

The TiOPc have characteristic X-ray powder diffraction patterns, i.e., the orientation of the (010) face with α -phase and the (001) face with β -phase, respectively, were very high compared with other faces. Because of the larger intermolecular force, the visible absorption peak of α -phase shifted toward longer wavelength. The infrared spectra in 700~800 nm region showed the vibrational energy in IR region of β -phase was larger than that of

α -phase. Solid-state ^{13}C -NMR spectra suggested β -phase has high regularity on its nuclear magnetic resonances. The XPS spectra of TiOPc gave the proportion of carbon at benzene ring and bonded to nitrogen in TiOPc molecule. The β -phase has much adsorped oxygen than α -phase, because of its longer distances of each molecules. For the TiOPc, the transformation of crystal phases from thermally metastable α -phase to stable β -phase were suggested by the analysis of the heated samples at various temperatures.

