

分子構造、結晶構造、分子間相互作用を基礎とした  
有機顔料の発色理論と応用

水口 仁



ギリシャ クレタ島のブーゲンビリア

# 目次

I. はじめに	1
1. 有機顔料との出会い	
2. 本書を纏めるにあたって	
3. 本書のタイトルの意味	
4. 本書の構成	
5. 色素と顔料の相違点	
6. 有機顔料市場の大枠	
II. 顔料分子の発色理論	5
1. 古典的な発色メカニズムと顔料の分類：発色団と助色団	
2. Hückel の芳香族性 (aromaticity rule)	
3. 発色団・助色団ならびに Hückel 則から見た有機顔料の分類	
3.1 “ドナー/共役系/アクセプター”が認められる顔料分子	
3.2 $4n+2$ 則のみが認められる例	
3.3 上記の双方が認められない例	
4. 分子分光学から見た分子の電子状態	
4.1 分子エネルギーとスペクトル領域	
4.2 電子遷移と分子のモデル化	
4.3 束縛された電子の取りうるエネルギー	
4.4 発色団と助色団の役割	
5. 電子遷移とスペクトル形状	
5.1 振動遷移ならびに回転遷移	
5.2 振動電子遷移	
6. 振動電子遷移スペクトルの形状	
III. 有機顔料（固体）の発色理論	22
1. 分子間相互作用とは？	
2. 基底状態における分子間相互作用	
2.1 分子間力	
2.2 分子軌道法を用いた分子間力の評価：エネルギー分割法	
3. 励起状態における分子間相互作用：有機顔料の色調	
3.1 励起分子間の相互作用の直感的な理解	
3.2 遷移確率と遷移モーメント	

- 3.3 励起子 (exciton) と励起子状態 (exciton state)
- 3.4 励起分子間の強い結合を支配する因子: Kasha の二量体モデル
- 3.5 顔料結晶内で起こっていること
- 3.6 顔料結晶の光学測定
  - 3.6.1 拡散反射スペクトル
  - 3.6.2 顕微分光法を用いた偏光反射スペクトル

#### IV. 有機顔料各論

- 1. フタロシアニン顔料 35
  - 1.1 フタロシアニン分子の対称性と分子スペクトル
  - 1.2 マグネシウム・フタロシアニン (MgPc) の近赤外吸収は幻か?
  - 1.3 銅フタロシアニン (CuPc) の安定性は何処に由来するか
  - 1.4 チタニル・フタロシアニン (TiOPc) の分子歪みと近赤外吸収
  - 1.5 フタロシアニン顔料における励起子相互作用
  - 1.6 フタロシアニン顔料の結晶多形
  
- 2. ペリレン・イミド顔料 45
  - 2.1 ペリレン・イミド顔料の溶液スペクトル
  - 2.2 Pigment Black 31: 非晶質 (赤) から結晶相 (黒) への相転移
  - 2.3 PB31 とピリジル誘導体の分子重なり: 赤色と黒色
  - 2.4 黒色顔料の設計: 分子と分子間相互作用のバンドの重畳
  - 2.5 ペリレン・イミド顔料の結晶多形
  - 2.6 ペリノンのオレンジ色と赤色
  
- 3. ピロロピロール (DPP) 顔料 56
  - 3.1 DPP 顔料の電子構造: クロモフォールと水素結合
  - 3.2 DPP 顔料 (固体) における励起子相互作用と色調
  - 3.3 分子間水素結合による基底状態の安定化
  - 3.4 種類の DPP 顔料の 1:1 混晶とこれらの混成分子構造を持つ結晶の電子構造
  - 3.5 DPP の結晶多形
  - 3.6 チオ・ピロロピロール (DTPP) 顔料:
    - DTPP の結晶多形と近赤外吸収
    - DTPP の結晶多形とスペクトル計算
    - DTPP の結晶多形
  - 3.7 モノケト・モノチトケトピロロピロール (MTPP)

### 3.8 DPP 顔料における“レンガ塀のレンガ”構造の纏め

### 3.9 潜在顔料 (*t*-BOC DPP) の狙いと顔料“ナノ粒子”

- 再生化顔料の再生化過程と再生化顔料の色調
- mono *t*-BOC DPP の潜在顔料
- *t*-BOC DPP の結晶多形

## 4. キナクリドン (QA) 顔料

78

### 4.1 QA 分子のクロモフォール

### 4.2 QA 顔料の結晶構造

### 4.3 QA 顔料の誘導体

### 4.4 QA の分子間水素結合から見た色調

### 4.5 エネルギー分割法による分子間相互作用の評価

### 4.6 QA 顔料の結晶多形

### 4.7 チオ・キナクリドン (DTQ)

### 4.8 2,9-ジクロル DTQ (i.e. 2,9-DCI\_DTQ) の溶媒和結晶と結晶多形

### 4.9 QA の潜在顔料

### 4.10 *t*-BOC 潜在顔料の問題点

- 所望する結晶相が得られるか
- 色調と耐光性ならびに耐熱性
- ガスの放出とマトリックス・ポリマー

## 5. インジゴ顔料

96

### 5.1 QA と DPP との類似点と相違点

- インジゴ、QA、DPP の溶液ならびに蒸着膜スペクトル
- インジゴ、QA、DPP の遷移モーメントの方向
- インジゴ、QA、DPP の結晶構造と遷移モーメントの方向

### 5.2 硫黄原子を含むインジゴ顔料:

- チオ・インジゴ (Thioindigo)
- チアジン・インジゴ (Thiazine indigo)
- チオ・インジゴイド (Thioindigoid)

## 6. アゾ顔料

105

### 6.1 アゾ構造 (-N=N-) かヒドラゾン構造 (=N-NH-) か?

### 6.2 新規な黄色アゾ顔料 (富士フィルム)

7. ロイコ色素と顕色材の構造	109
7.1 ロダミン B 塩基 (RBB)/エチル没食子酸エステル(EG) = 1/1	
7.2 黒色ロイコ色素 (ODB) とその顕色材 (BPS)	
V. 有機顔料の応用	115
1. CuPc の光伝導現象のメカニズムを探る：光電流の熱消滅	
2. プロトン受容型の水素ガスセンサー	
3. 潜在顔料を用いた FET 素子	
4. “固体溶剤”を用いた光ディスク	
5. 電荷制御剤の動作メカニズムと電荷制御剤の結晶構造	
6. 結晶構造から見た各種 CCA 材料の熱安定性	
VI. おわりに	173
VII. 履歴書	174
VIII. 論文リスト	175

## I. はじめに

### 1. 有機顔料との出会い

私と有機顔料の出会いは、ソニーから西ドイツ Göttingen 大学物理化学研究所に派遣された時のことである。当時のソニーはトリニトロン・カラーテレビの全盛時代であったが、私が留学した 1972 年には、ほぼ一段落していた時期でもあった。そんなこともあって、将来のエレクトロニクス材料として有機半導体が有望と考え、水面下で有機半導体の実験を開始していた。有機半導体が、安定なシリコン等の無機半導体と張り合うには、特性もさることながら、物質としての安定性が確保されなければならなかった。Göttingen 大学の K. Hauffe 教授の研究室で、青色の有機顔料である銅フタロシアニン (CuPc) に初めて遭遇した。研究室では、高抵抗で光伝導性のある CuPc を複写機の感光体に応用する研究を行っていた。ここで、CuPc の鮮やかな色、さらに無機物に匹敵する安定性を持った有機顔料に非常に感動した。この時点で、有機半導体を手掛けるには、安定性が確保された有機顔料を有機半導体と見立て、この中に、エレクトロニクスとしての新規現象を見出して実用化を目指すと言う私の大方針が決まった。以来、私の人生は有機顔料と共にある。

1985 年にはソニーを退社し、スイスの CIBA-GEIGY AG の研究所に移った。CIBA-GEIGY は有機顔料の宝庫であり、この環境の中で有機半導体の研究が出来る喜びは格別であった。CIBA-GEIGY ではキナクリドン顔料以来、40 年振りのヒット顔料であったピロロピピロールの開発に燃えていた。赤色顔料であるピロロピピロールおよびチオ・ピロロピピロールの物性は実に面白かった。まず、複写機やレーザー・プリンターの感光体としての物性研究に没頭し、ピロロピピロールをはじめとする結晶構造の解析も始めた。その後、光伝導現象から顔料の発色にも興味を抱くようになり、分子構造、結晶構造、分子間相互作用を基礎とした顔料の発色理論の構築を開始した。結晶構造を基礎とした発色理論の主役は、励起子と言う電子と正孔から構成される複合粒子の挙動であった。励起子は光伝導現象の主役でもあり、私の頭の中はいつも励起子が忙しく飛び回っていた。

本書で述べる有機顔料の発色メカニズムは、私が最も親しんだフタロシアニンやピロロピピロールを中心に、励起子の挙動を目に見える形で体系化したものである。研究の基礎となった結晶構造の解析は実に美しかった。分子が様々な配置を取った結晶構造は、励起子が踊り回る舞台であり、この舞台の段取りが顔料の色調を決めることになる。本書はソニー (15 年)、CIBA-GEIGY (11 年)、横浜国立大学 (16 年) を通して行った顔料研究の纏めである。

### 2. 本書を纏めるにあたって

兼ねてより、定年後には、ソニー、CIBA-GEIGY、横浜国立大学で行なった有機顔料の発色理論の研究、ならびにエレクトロニクスの分野への展開を系統的に纏めて見たいと考えていた。その背景には、今でも、横浜国立大学のレポジトリ・サービス (研究機関の電子図書館) に外部からアクセスして、私共の論文をダウンロードする数が、毎月 2000 件を越えると言う嬉しい実態がある。中でも、結晶構造解析の論文は常に 50%を越えている。しか

し、IUPAC 名で登録された結晶構造の論文の中から、当該の論文を探すのは難しい様子で、私のところに直接の問い合わせもある。今回、私の 300 編を越える顔料関連の論文を、理論、実験、応用分野に分割して一冊の本に纏めようとして取り組んだものの、直ぐに、これは至難の業であると実感した。現実的な解決策として、これまで原著論文と共に執筆してきた解説論文（日本画像学会誌や色材協会誌に掲載）を骨格として、「分子構造、結晶構造、分子間相互作用を基礎とした有機顔料の発色理論と応用」を纏め上げることにした。取り上げた有機顔料は、私自身が取り組んだ、フタロシアニン (Pc)、ピロロピロール (DPP)、ペリレン・イミド、キナクリドン (QA)、アゾ顔料等であり、結晶構造を基礎として電子構造を明らかにした。

### 3. 本書のタイトルの意味

有機顔料の色調を話題にするときに、例えば「ピロロピロールは赤の顔料で、このような分子構造を持っている。この置換基をメチル基に代えると色調は黄色みを帯びる」のように表現することが多い。つまり、「発色の原因は分子構造で決まる」と暗黙のうちに考えている。分子の状態で用いる色素の場合には、このように考えても良いが、分子集合体である有機顔料の世界では正しくない。例として Fig. 1(a)のチオ・ピロロピロールと Fig. 1(b)のチタニル・フタロシアニンの溶液ならびに固体スペクトルを見てみよう。

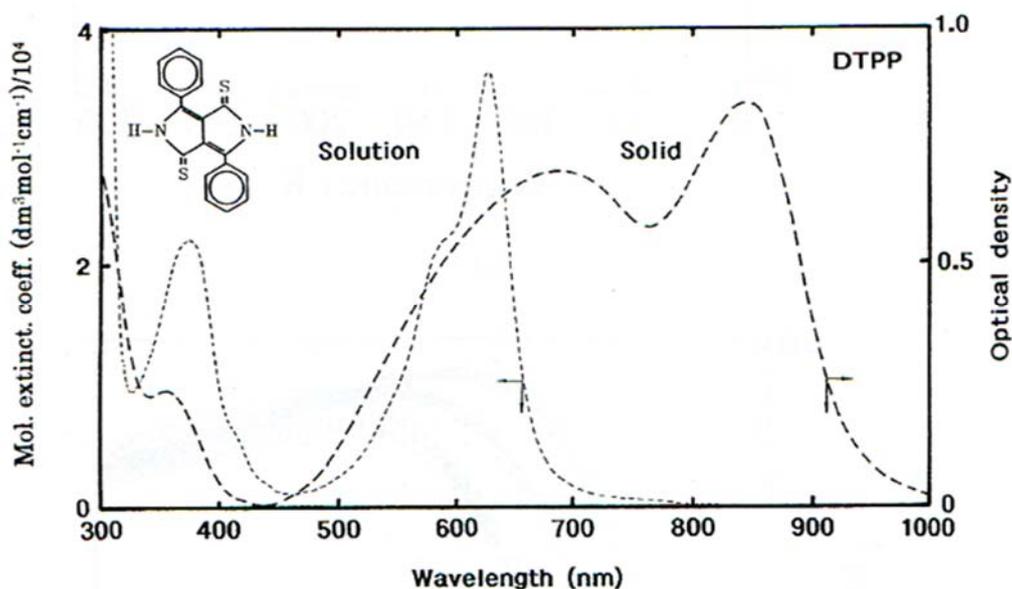


Fig. 1(a) チオ・ピロロピロールの溶液ならびに固体スペクトル（結晶相 III）

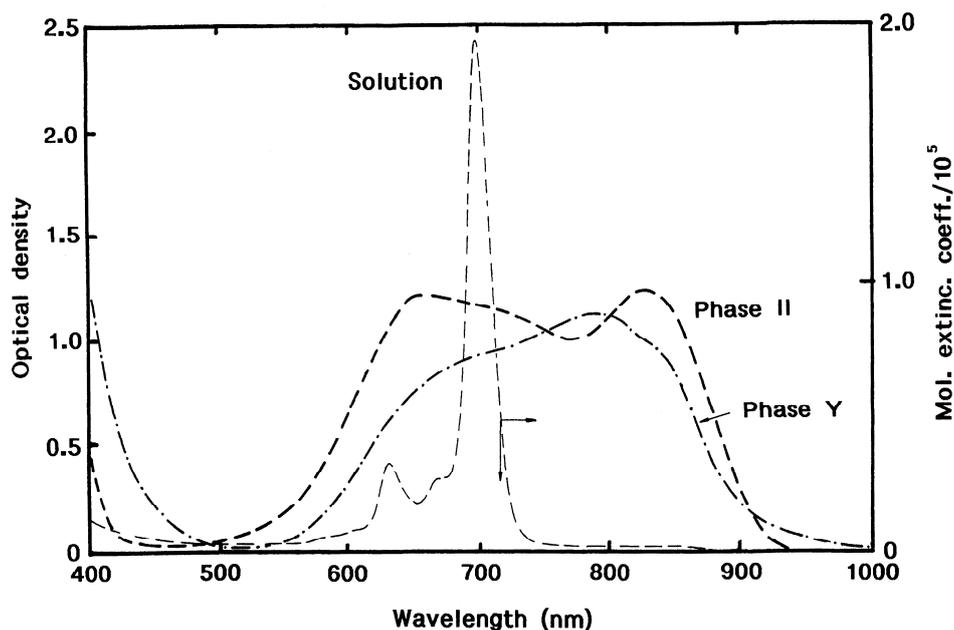


Fig. 1(b) チタニル・フタロシアニンの溶液スペクトルと固体スペクトル

Fig. 1(a)に示すチオ・ピロロピロール (DTPP) は分子量が僅か 320 の小さな分子で、溶液スペクトルの吸収極大は 620nm である。しかし、固体状態（結晶相 III）になると吸収帯が 850nm にまで長波長化する。

また、Fig. 1(b)のチタニル・フタロシアニンの溶液スペクトルは、金属フタロシアニンに特有な鋭い 1 本の吸収バンドが 695nm に現れる。しかし、固体状態（結晶相 II、ならびに結晶相 Y）では分子スペクトルとは思えない不自然な形状のブロードなスペクトル形状を示す。これらのスペクトルは分子状態だけでは説明できないことは明らかであり、分子構造ばかりでなく、分子の配列（結晶構造）や分子間相互作用を考慮しなければ発色メカニズムを解明することは出来ない。これが、本書のタイトルを「分子構造、結晶構造、分子間相互作用を基礎とした有機顔料の発色理論と応用」とした理由である。

#### 4. 本書の構成

本書は余り急がないで、色材の発色理論を基礎から勉強する学徒や企業の研究者を対象とし、基礎編では、発色理論の基礎、ならびにこれを適用した代表的な顔料について解説した。また、応用編では、有機顔料の色材以外の応用例を挙げた。

発色理論の基礎は、まず分子と光との相互作用を取り扱った「分子分光学」を概説した。電子遷移と振動遷移を個別に解説し、次に、電子遷移と振動遷移が結合 (coupling) した**振動電子遷移** (: vibrational-electronic transition、あるいは vibronic transition) を詳述した。分子のスペクトル形状はこの振動電子遷移で大枠を理解することができる。次に、私は、有機顔料 (固体) の発色を支配する相互作用は、“**励起分子間の相互作用**”であるとの立場から、分

子の遷移モーメント大きさとその方向、励起子の概念、ならびに励起子結合効果を、結晶構造と関連させて詳しく解説した。励起子結合効果は、**吸収係数が大きな有機顔料分子が周期的に配列**した時に出現する効果であり、顔料分子がランダムに配置されている非晶質 (amorphous) 状態では観測されない。また、励起子結合効果の実験的検証は、主として顕微分光装置を使った単結晶の偏光反射スペクトルで行った。単結晶の顕微分光法に馴染みの無い人のために、顕微分光法についても簡単に説明した。

応用面では、顔料の色材以外の応用として、電子写真の感光体、光ディスク、(DPP & QA、ポルフィリンの) 潜在顔料を使った FET、水素ガスセンサー、トナーの電荷制御剤とその結晶構造などを紹介する。

## 5. 色素と顔料の相違点

色材には色素 (染料、dyestuff) と顔料 (pigment) が存在するが、両者には電子構造の違いや、使われ方にも明瞭な差がある。色素の発色メカニズムは分子単位であり、分子固有の吸収である。一般に水を含めた溶剤、あるいはポリマ等の展開剤 (vehicle) に可溶であり、分子状態 (molecularly-dissolved state) で使われる。顔料に比べると、光・熱安定性は劣るが、着色力 (tinctorial strength) や色の透明性 (transparency) は顔料よりも格段に優れている。

これに対し、顔料は固体状態 (i.e 粉体粒子) で使われる色材である。従って、顔料の発色機構は分子固有の吸収ばかりでなく、固体状態の分子間相互作用にも強く依存する。つまり、分子配列の異なる結晶多形では色調も変化することが知られている。顔料の最大の特徴は光・熱に対する抜群の安定性であり、また如何なる溶剤にも不溶であることである。

## 6. 有機顔料の市場の大枠

有機顔料の市場占有状況の大枠を Fig.2 に示す。縦軸に、顔料の耐光性、耐熱性などの特性 (performance)、また、横軸に価格 (price) を取ってある。アゾ顔料 (Azo pigments) ならびにフタロシアニン (PC) はいわゆるクラシック顔料と呼ばれるのに対し、ピロロピロール (DPP)、キナクリドン (QA)、ペリレン・イミド (perylene-imide pigments) は高級顔料と称されている。アゾ顔料は市場全体の約 50% を占めるが、performance 的には、フタロシアニンや高級顔料に比べ格段に落ちるため、色調としては、PC や高級顔料でカバーできない黄色の分野が出番である。PC は performance、ならびに価格の点で、最も優秀な顔料で市場の約 25% を占有している。色は青色に限られている。アゾと PC で市場の 75% が占められ、残りの 25% は赤系統の DPP、QA、ペリレン・イミド等で構成されている。

有機顔料の分野では、performance の高い黄色顔料が欠けている為、顔料各社では黄色の顔料開発が一時期、活発に行なわれた。しかし、最近では、下火のようで、顔料も価格のみが総てであるような傾向が見られる。

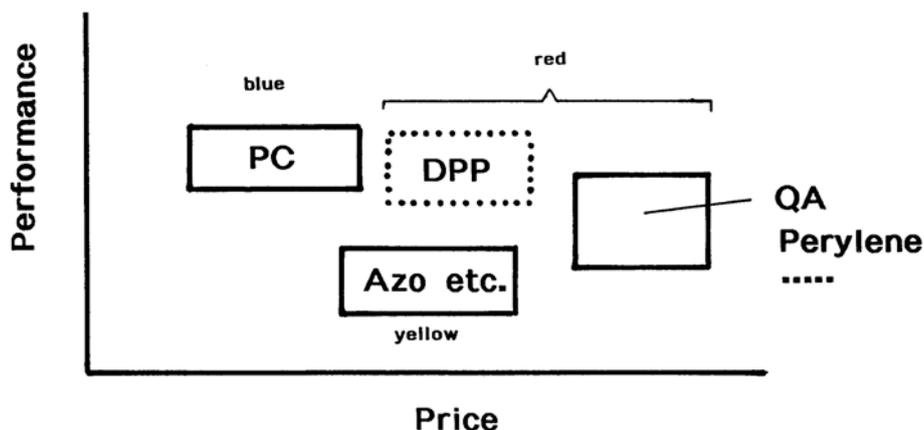


Fig. 2 顔料特性と価格から見た顔料の分類

## II. 顔料分子の発色理論

### 1. 古典的な発色メカニズムと顔料の分類：発色団と助色団

分子や顔料の発色起源は光の吸収である。自由電子は連続的なエネルギーをとるが、電子をポテンシャル障壁や原子核の中心力で束縛すると、エネルギーは離散的な値を持つようになる。これに、光を照射すると、電子は占有されたエネルギー準位から、占有されていないエネルギー準位への遷移が可能となり、着色するようになる。一般に、分子の中の電子は束縛された電子であり、分子が大きくなるにつれて色は深くなると理解されている。つまり、ポテンシャル井戸を分子と見立てると、井戸の幅 (i.e. 分子の大きさ) が広がるにつれて、井戸内の電子は可視域の光を吸収するようになる。

次に、分子の大きさが同じ程度であっても、一方は着色し、他方は着色しないことがある。この問題に解を与えたのが O. Witt の発色団 (chromophore) と助色団 (auxochrome) の概念である (1876 年)。

Witt のモデルを現代風に言い直してみると、二重結合と単結合を交互に繰り返す共役系を持っているものが発色団であり、助色団は電子のドナー性の強い官能基とアクセプター性の強い官能基から構成されている。発色団をドナーとアクセプターで挟んだ“ドナー/共役系/アクセプター”系では発色が最も効果的に起こる。つまり、ドナー側から電子を共役系に注入され、共役系を通り、アクセプター側に引き込まれる系である。今度は、電子を受けたアクセプターがドナーとなり、逆方向に電子を移動させることが出来る。このように、電子が自由電子に近いような形態で移動が可能となると、上述の井戸型モデルに近い系が実現される。

発色団：鎖状の共役系、環状の共役系

助色団： $-\text{NH}_2$  (ドナー)、 $-\text{NO}_2$  (アクセプター) 等

環状の共役系では、安定な芳香族系となる条件として Hückel 則が加わる。

## 2. Hückel の芳香族性 (aromaticity rule)

環状の構造を持つ共役系には縮合環の安定性に関する規則があり、炭素、窒素等の $\pi$ 電子の数 ( $n$ ) が  $4n+2$  に限って、安定性が確保される。これは Hückel により提唱されたものであるが、現在では量子力学的に証明されている。

例えば、ベンゼン環なら 6 個、ピリジン環も 6 個である。しかし、Fig. 3(a)に示すように、ピリジン環の場合には、N 原子が 1 つ $\pi$ 電子を供出するのに対し、ピロロール環では、>NH の N 原子が 2 つの $\pi$ 電子を供出する。従って、ピロロピロールの複素環は NH 基が 2 つあるので、10 個となる。また、Fig. 3(b)に示すインジゴも Hückel 則を満たしている。

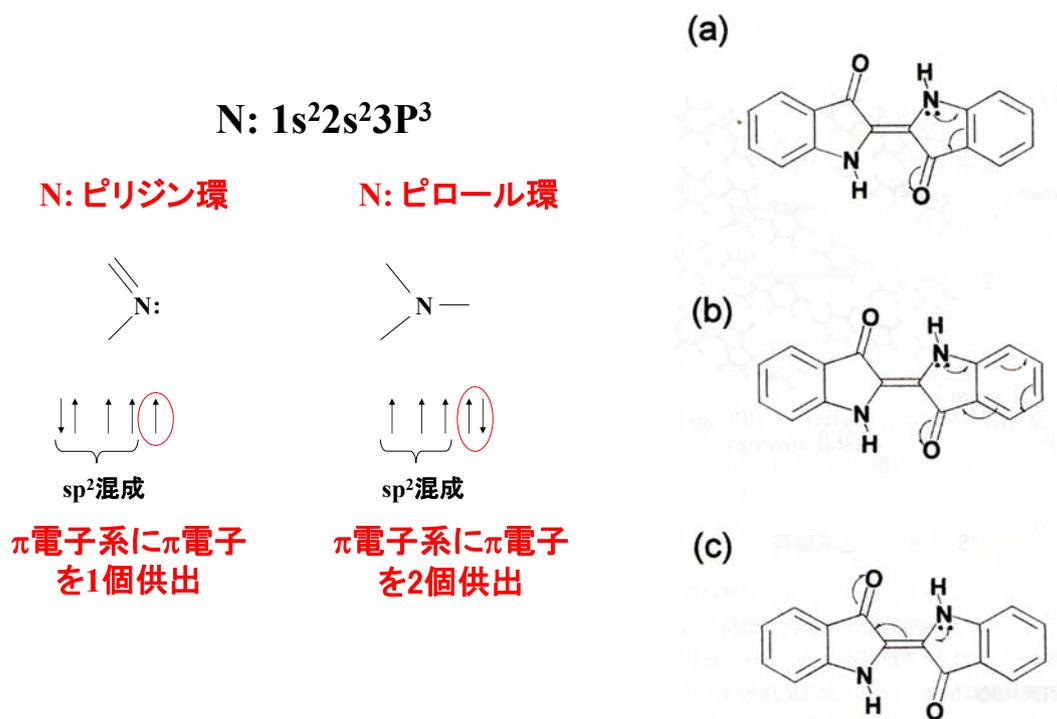


Fig. 3(a) ピリジン環とピロロール環 Fig. 3(b) 発色団と助色団が認められる顔料分子の例

## 3. 発色団・助色団ならびに Hückel 則から見た有機顔料の分類

### 3.1 発色団と助色団が認められる顔料分子

“ドナー/共役系/アクセプター”が認められる典型的な例は、インジゴ[Fig. 3(b)], ピロロピロール、キナクリドン等の水素結合系顔料である。さらに、アゾ色素の一部もこの配置をとる。ドナーは>NH 基、アクセプターは>C=O である。Figs. 3(b)の(a)と(b)のように分子の短軸方向に電子移動が起こるのが紫外域の吸収を与えるが、(c)では可視部の吸収に対応する。

### 3.2 $4n+2$ 則のみが認められる例

フタロシアニン化合物 (ここでは無金属フタロシアニン : Fig. 4) には、Fig. 4(a)と 4(b)の太線で示す 2 種類のマクロ・サイクルの双方が  $18\pi$ 電子系 ( $n=4$ ) を形成している。ここで、

注意すべき点は、ピロール環の窒素原子は $\pi$ 電子系に2個の電子を放出するのに対し、ピリジン環は1個である。

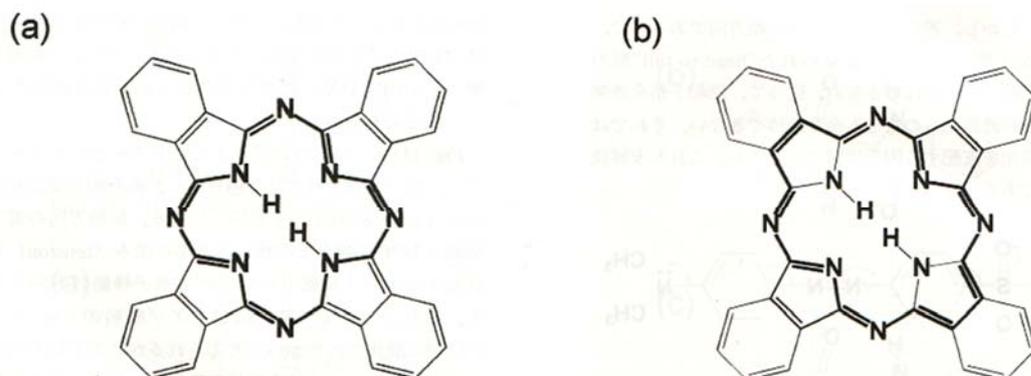


Fig. 4 フタロシアニン分子の“ $4n+2$ ”マクロ・サイクル

### 3.3 “ドナー/共役系/アクセプター”も $4n+2$ 則も認められない例

発色団・助色団も存在せず、 $4n+2$  則も見えない顔料として、ペリレン・イミドやペリノン・イミド顔料を挙げることができる (Fig. 5)。

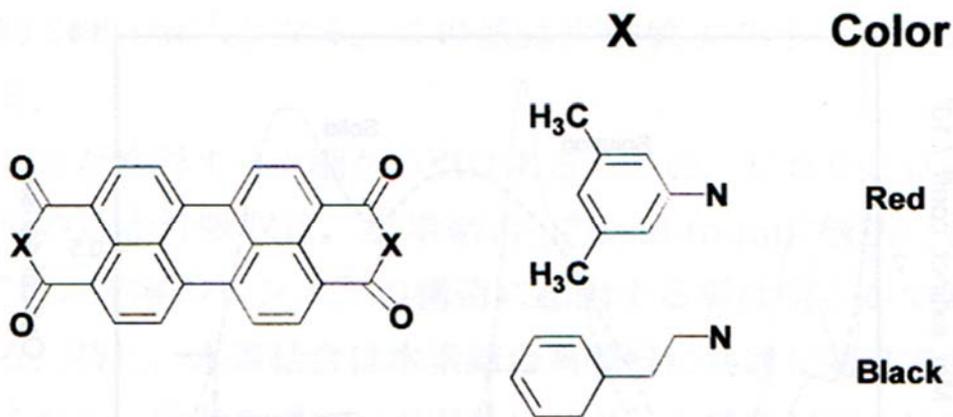


Fig. 5 ペリレン・イミド顔料分子

## 4. 分子分光学から見た分子の電子構造

分子が着色するということは、分子が可視光線（白色光線）の中から、ある波長領域を吸収することが原因である。吸収が起こるといことは、分子が電磁波である紫外、可視、赤外線と相互作用をする訳で、分子内に電磁波を吸収できる源がなければならない。従って、どのような分子の構造を持てば所望する領域の光を吸収できるかということになる。分子スペクトルは一般に帯スペクトル（バンド・スペクトル）と呼ばれ、吸収帯に幅がある。本稿では、分子分光学を基礎に、分子スペクトルのメカニズムを考えてみたい。

#### 4.1 分子エネルギーとスペクトル領域

まず、分子エネルギーの内訳を知り、どのような種類の遷移がどの波長領域に出現するかを見極める必要がある。分子の持つ全エネルギーを  $E$  とすれば  $E$  は分子の電子エネルギー ( $E_e$ )、振動エネルギー ( $E_v$ )、回転エネルギー ( $E_r$ ) の和として与えられる。

$$E_{total} = E_e + E_v + E_r \quad (1)$$

これらの電子遷移、振動遷移、回転遷移に対応し、これらの吸収スペクトルはそれぞれ、紫外・可視、赤外、マイクロ波領域に出現する (Fig. 6)。

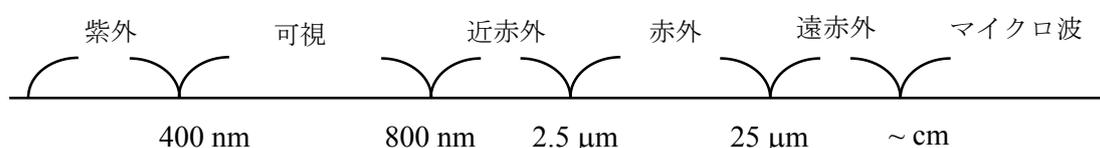


Fig. 6 分子スペクトルが現れる波長領域

電子遷移は基底状態にある電子が紫外・可視域の電磁波を吸収して励起状態に上がる遷移である。電子遷移は電子配置の変化ばかりでなく、空間的にも分子内“ドナー的な場所”から“アクセプター的な場所”へと移動する。振動遷移の場合には、分子が赤外線を吸収すると分子内の原子が振動し始めることに対応する。更に、分子がマイクロ波を吸収すると分子は回転運動をはじめ。しかし、回転運動は主として気体状態でしか起こらないので、色調にはほとんど関与しない。従って、電子遷移と振動遷移が色調を支配することになる。

#### 4.2 電子遷移と分子のモデル化

##### - $\sigma$ 骨格と $\pi$ 電子 - ( $\pi$ 電子近似)

分子の電子遷移を考えるときには、分子骨格を形成する結合部分 ( $\sigma$ 骨格) と比較的結合の弱い「ふらふら」した電子 ( $\pi$ 電子) を分けて考えると良い。この例をエチレン分子 ( $H_2C=CH_2$ ) で考えてみよう。エチレン分子の炭素原子は  $sp^2$  混成軌道を取り、分子は完全な平面をなしている。

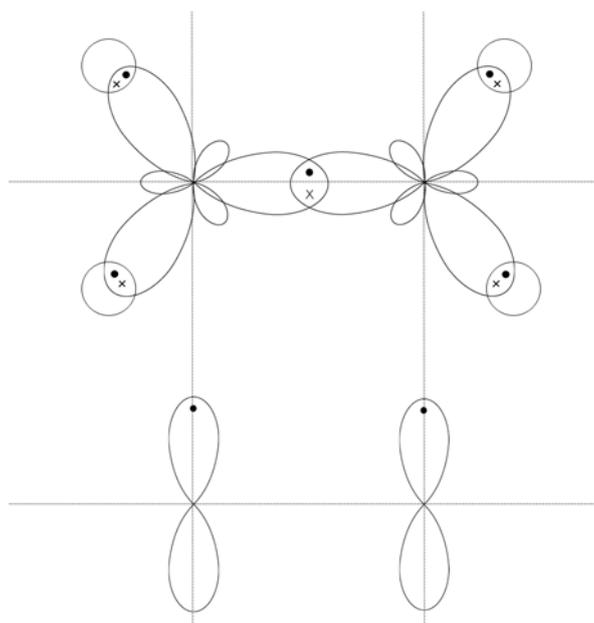


Fig. 7 (a) エチレンの $\sigma$ 骨格 (b)  $2p_z$ 軌道の $\pi$ 電子

2つの炭素原子の  $sp^2$  混成軌道同士は結合方向で波動関数の重なりにより、電子が軌道を共有している。このような結合方向での波動関数の重なりによる結合を **$\sigma$ 結合**と呼ぶ。これは後に述べる $\pi$ 結合に比べると強い結合である。また、炭素原子は各々2つの水素原子とも $\sigma$ 結合をしている。このように強い結合である $\sigma$ 結合は分子骨格を形成し、 $\sigma$ 骨格と言われる[Fig. 7(a)]。電子はこの骨格の外には出られないので、 $\sigma$ 骨格は井戸型ポテンシャルを形成し、電子が動ける範囲を制限していると考えられる[Fig. 7(b)]。一方、 $\sigma$ 骨格の面と垂直には炭素原子の  $2p_z$  軌道が存在し、ここに2個の $\pi$ 電子が入っている。2つの  $2p_z$  軌道は側面が重なり合い、 $\pi$ 電子は軌道を共有して $\pi$ 結合を形成する。このように波動関数の側面の重なりに起因する結合を **$\pi$ 結合**と呼ぶ。 $\pi$ 結合は $\sigma$ 結合に比べ弱い結合であるので、この軌道に入っている $\pi$ 電子は「ふらふら」した電子とみなすことができる。以上より、エチレン分子は「井戸型ポテンシャルの中に閉じ込められた電子」(分子 =  $\sigma$ 骨格 +  $\pi$ 電子) のようにモデル化することができる。色調に関与する電子遷移はこの「ふらふら」している電子の状態と電磁波との相互作用であるから、 $\sigma$ 骨格と $\pi$ 電子を独立なものとして切り離し、井戸内に束縛された $\pi$ 電子のみを議論するのが **$\pi$ 電子近似**である。

#### 4.3 束縛された電子の取りうるエネルギー

##### — 離散的なエネルギーの出現 —

ここでは自由電子の運動範囲を空間的に制限すると自由電子の取り得るエネルギーは**離散的 (discrete)** になることを示す。離散的なエネルギーは自由電子に束縛をかけるから出現するのであって、必ずしも量子力学の世界の特徴ではない。この事情は(古典力学で論じられる)バイオリンの弦が両端で固定されていると、限られた振動数の音しか出ないことと

同じである。

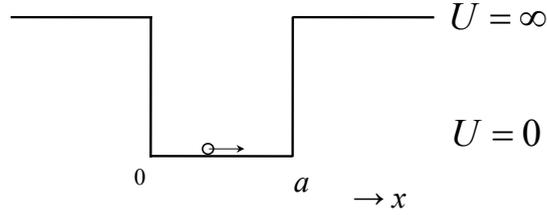


Fig. 8 分子のモデル化：井戸型ポテンシャルに閉じ込められた自由電子

一次元の井戸型ポテンシャルに閉じ込められた電子のエネルギーをシュレーディンガー方程式から求めてみよう (Fig. 8)。幅  $a$  のポテンシャル井戸で  $0 \leq x \leq a$  ではポテンシャルはゼロ、 $x > a$  ならびに  $x < 0$  ではポテンシャルは無限大とする。 $0 < x < a$  の間にある電子の取りうるエネルギーを計算するにはシュレーディンガーの方程式を解かなければならない。ハミルトニアン  $H$  はポテンシャル項を  $U(x)$  とすれば(2)式で与えられるが、井戸型ポテンシャルの内部ではポテンシャルが 0 であるから、(3)式のようになる。

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + U(x) \quad (2)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + 0 \quad (3)$$

従って

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi \quad (4)$$

を解いてエネルギーを求めれば良い。

(4)式の  $\Psi$  は 2 度微分すると  $\Psi$  に戻ることから、以下の  $A$  を定数として三角関数を仮定する。但し  $n$  は整数である。

$$\Psi_n = A \sin(n\pi x/a) \quad (5)$$

(4)式の左辺は

$$\text{左辺} = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2} A \sin \frac{n\pi x}{a} = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2} \Psi_n$$

$$\text{であるから、} \quad E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad (6)$$

この  $E_n$  を固有関数と共に示したのが Fig. 9 である。この図に示されたように井戸型ポテンシャルに閉じ込められた電子は離散的なエネルギー値を取る。また、エネルギー準位間の差を取ると

$$\Delta E = E_n - E_{n-1} = (2n-1) \frac{\hbar^2}{8ma^2} \quad (7)$$

となる。ここで重要なことは井戸の幅  $a$  が大きくなるに連れて、 $\Delta E$  は限りなくゼロに近づきエネルギーは連続的な値を取ることである。即ち、井戸の幅が広がることは自由電子的に

なり、それに対応してエネルギー値も連続値をとるようになる。Fig. 9 に示した  $n = 1$  の最低エネルギー状態に 1 個存在する電子は光を吸収して  $n = 2$  の励起準位に励起される。これが光学吸収である。従って、分子が大きくなれば（つまり、井戸の幅が広くなれば）遷移エネルギー  $\Delta E$  も小さくなることから大きな分子ほど長波長側で電子遷移が起こることがわかる。

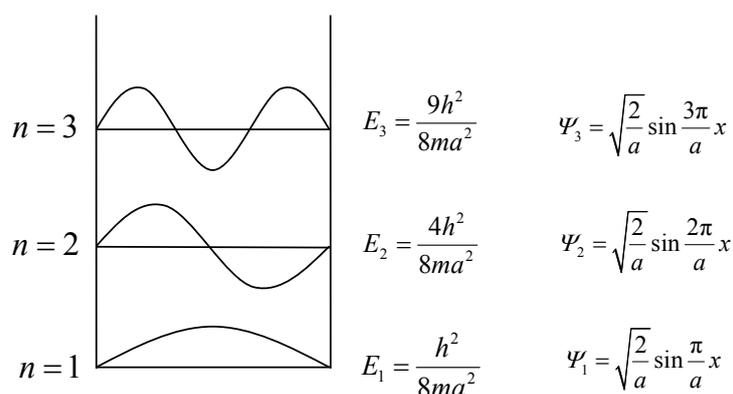


Fig. 9 固有値と固有関数

#### 4.4 発色団と助色団の役割

上述の(7)式から、吸収帯を長波長側に移すには分子を大きくする必要があることが分かった。従って、分子は $\pi$ 電子の鎖状、あるいは環状の共役系から構成される基本骨格 (skeleton) を持つことが必要である。この基本骨格を**発色団** (クロモフォール: chromophore) と呼ぶ。クロモフォールは自由電子の”溜まり場”としての役割を果たす。しかし、このような電子の共役系では井戸型ポテンシャルには Fig. 10(a)に示すように凸凹が存在し、電子の自由な走行を妨げている。この凸凹を平滑化して、電子の非局在化を促進するのが**助色団** (auxochrome) の役割である。助色団 (auxochrome) とは電子供与基 (electron donor) や電子受容基 (electron acceptor) であり、クロモフォールを跨ぐような形で分子内に組み込まれる [Fig. 10(b)]。このようにクロモフォールを挟んで電子供与基 (ドナー) と電子受容基 (アクセプター) を配置すると、電子の非局在化は促進され、凸凹していたポテンシャルの底は Fig. 10(c)のように平坦となる。以上のように分子が効率よく発色するにはクロモフォールの存在と、クロモフォールを跨いで配置されるドナーとアクセプターの”**push-pull**”システムが必要であることがわかる。**電子供与基**の例をあげる。非常に強い供与基:  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2, -\text{NH}_2, -\text{OH}$ 、中程度の供与基:  $-\text{NHCOCH}_3, -\text{OCOCH}_3, -\text{OCH}_3$ 、弱い供与基:  $-\text{CH}_3, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}$ 。**電子受容基**は  $[\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+ > \text{NO}_2 > \text{SO}_3\text{H} > \text{CN} > \text{COCH}_3 > \text{COOH} > \text{CHO}$  等である。

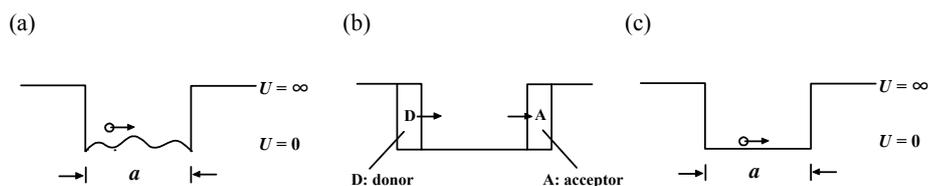


Fig. 10 (a) 凸凹なクロモフォール (b) 発色系のモデル図 (c) 平坦なクロモフォール

ここで理想的な発色系の例をいくつか考えてみよう。初期の非線型光学材料として有名なパラニトロアニリンはベンゼン環をクロモフォールとし、アミノ基（電子供与基）とニトロ基（電子受容基）を助色団とした典型的な“push-pull”システムである。



Fig. 11 パラニトロアニリンにおける電子移動

ここで、アミノ基の孤立電子対（ローンペア）を Fig. 11(a)に示すようにベンゼン環を通して、ニトロ基に移してみる。このように電子をドナーからアクセプターに移すことが出来れば、「電子の運動場」は見かけ上広がったことになる。更に、電子を放出した“ $\text{H}_2\text{N}^+$ ”は、今度はアクセプターとなり、電子を受け取った“ $=\text{N}^+(\text{O}^-)_2$ ”は電子のドナーとなるから、先と同様に電子を右から左に戻すことが出来る[Fig. 11(b)]。このようにベンゼン環に助色団を導入すると、紫外部にあったベンゼンの吸収はパラニトロアニリンでは可視部に移り、淡い黄色を呈するようになる。以上のようにクロモフォールが単に自由電子の“溜まり場”と言うだけでは着色は不十分で、助色団による電子の“押し出し”と“引き戻し”（push-pull）の補助的な効果が加わって初めて可視域に光吸収が出現することになる。つまり、電子の往来が自由に行われる状況が必要である。助色団の役割は“限られた電子の運動場”（クロモフォール）を隅々まで有効に利用しようとするものである。

Fig. 12(a)に示すポリエンは $\pi$ 電子の共役系をなし、 $-(\text{CH}=\text{CH})_n-$ は典型的なクロモフォールを形成している。しかし、クロモフォールの両端には電子供与基のメチル基が結合しているだけで、push-pull のシステムにはなっていない。それでも、 $-(\text{CH}=\text{CH})-$ の繰り返し単位の増加（ $n$ の増加）に伴い吸収波長は Fig. 12(a)に示すように長波長化の傾向を示す[(7)式を参照]。これに対し、シアニン色素はポリエンと同様にメチン鎖をクロモフォールとし、アクセプターとしての“ $\text{R}_2\text{N}^+=$ ”とドナーとしての“ $-\text{NR}_2$ ”から構成されている。シアニン色素では先に述べたように窒素原子のローンペアをドナーからアクセプターへ電子を移すことが出

来、またその逆も可能である。Fig. 12(b)に示すように、シアニン色素の吸収極大はメチン鎖の増加と共に長波長側にシフトする。ここで注目したいのは、同じ程度の繰り返し単位を持つシアニン色素の吸収極大はポリエンのものと比較すると格段に長波長側に位置していることである。

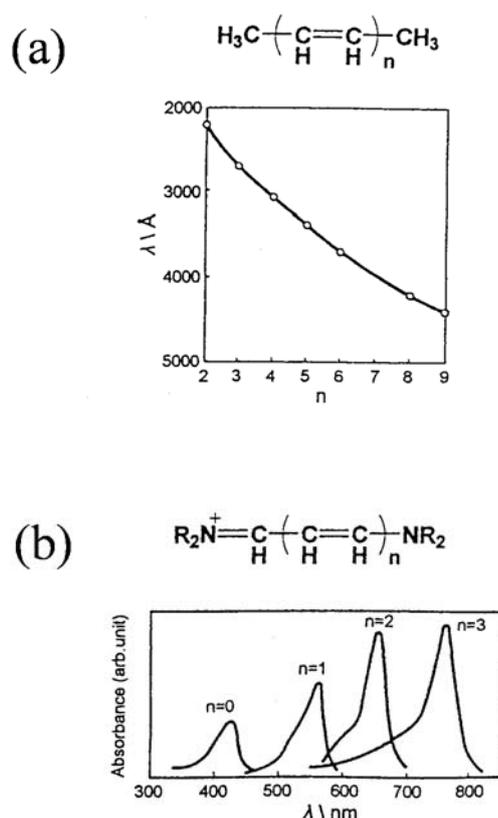


Fig. 12 ポリエンとシアニン色素の吸収極大

水素結合顔料にはインジゴ、キナクリドン、ピロロピロール等の顔料が知られている。ピロロピロールの発色機構を見てみよう (Fig. 13)。ピロロピロールの分子を眺めると、上部のフェニル環から中央に位置する複素環を通り、下部のフェニル環に至る 8 つの炭素原子からなる共役系 (オクタテトラエン) が認められる。これがクロモフォールである。このクロモフォールを跨いで電子供与性の NH 基と電子吸引性の C=O 基が両側で結合していることがわかる。窒素原子の孤立電子対 (ローンペア) をドナー側からアクセプター側に移すことを考えてみると、2 通りの方法があることがわかる。まず、Fig. 13(a)に示すように、オクタテトラエンのクロモフォールを横切って、ドナー (NH) からアクセプター (C=O) に移すことが出来る。また、逆にドナー (-O<sup>-</sup>) から アクセプター (>N<sup>+</sup>-H) への移動も可能である。これが可視域に吸収を与える遷移である。もう 1 つの方法はドナー (NH) からすぐ隣に位置するアクセプター (C=O) に電子を移すことである (Fig. 13(b))。この場合にはクロモフォールを跨ぐわけではないので、井戸型ポテンシャルの井戸の幅が大幅に減少

することに対応する。従って、吸収帯は短波長側でおこる（紫外域）。ピロロピロールのように 2 つの共役系がお互いに交差するようなクロモフォールを交差共役、あるいはアルファベットの“H”に似ていることから、H-クロモフォール（H型発色系）と呼ぶ。

以上のように分子構造を発色団、助色団の立場からじっと眺めていると分子には色々な工夫がなされていることが分かる。

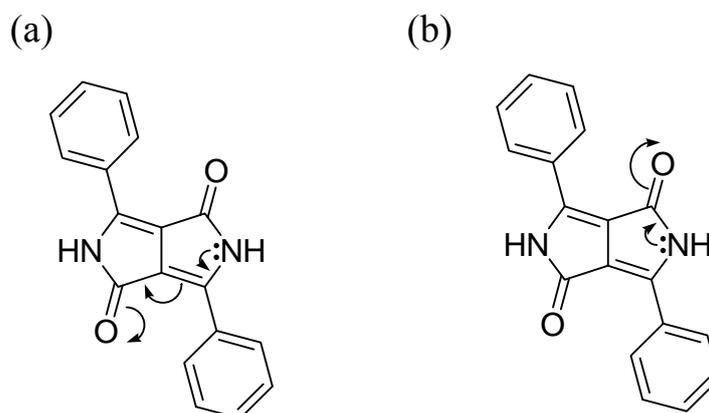


Fig. 13 ピロロピロールの発色団と助色団

## 5. 電子遷移とスペクトル形状

ピロロピロール（DPP）を例としてスペクトル形状を考えてみる。Fig. 14(a)は、半経験的分子軌道法で DPP の電子遷移を計算した結果を模式的に表したものである。 $n=1$  は基底状態、 $n=2$  ならびに  $n=3$  はそれぞれ、第 1 励起状態、第 2 励起状態である。これに対応する模式的なスペクトルを示したのが Fig. 14(b)である。つまり、基底状態から第 1 励起状態ならびに第 2 励起状態への遷移がこれらに対応している。分子軌道計算から分かることは、吸収は可視域に 1 本、紫外域に 1 本である。

しかし、DPP を例とした実際のスペクトルは Fig. 15 のようになり、可視部の吸収帯は綺麗なプログRESSION（progression）を示し、2 本のピークと 2 本の吸収肩から構成されている。また、これらは（エネルギー的に）ほぼ等間隔である。さらに、最長波長の固有吸収端が鋭いことも特徴である。これに対し、紫外領域の吸収帯はブロードな 1 本の帯スペクトルである。このように Fig. 14(b)で予測される電子遷移のスペクトルと実際のスペクトルでは大きな差異が認められる。もう 1 つの例として、DPP のジメチル誘導体（DM-DPP）のスペクトルを Fig. 16 に示す。 $>NH$  基がメチル基に置換されているだけで、電子状態は基本的に DPP と同じである。しかし、吸収スペクトルの形状はかなり異なっている。可視部にはブロードな吸収帯が 1 本存在するだけで、微細構造は認められない。また、紫外部の吸収帯も DPP のものとはかなり異なっている。

以上のように、本来ならば可視部に 1 本しか観測されない吸収ピーク [Fig. 14(b)] が（吸収肩を含めると）4 本（Fig. 15）も観測され、さらに Fig. 16 ではブロードな 1 本の吸収帯へと変化する。このような現象には分子内の振動遷移と回転遷移が深く関与している。

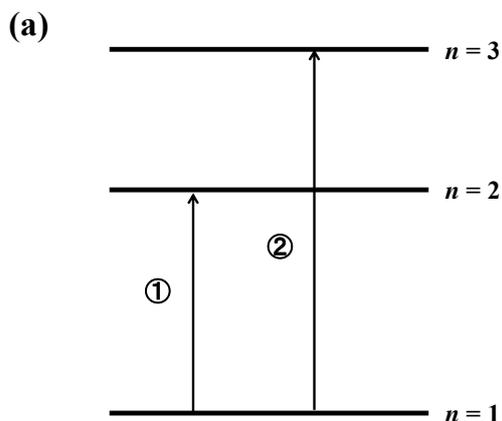


Fig. 14(a) DPP のエネルギーレベル

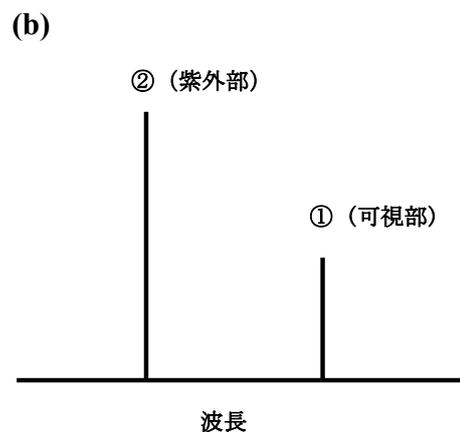


Fig. 14(b) DPP の模擬スペクトル

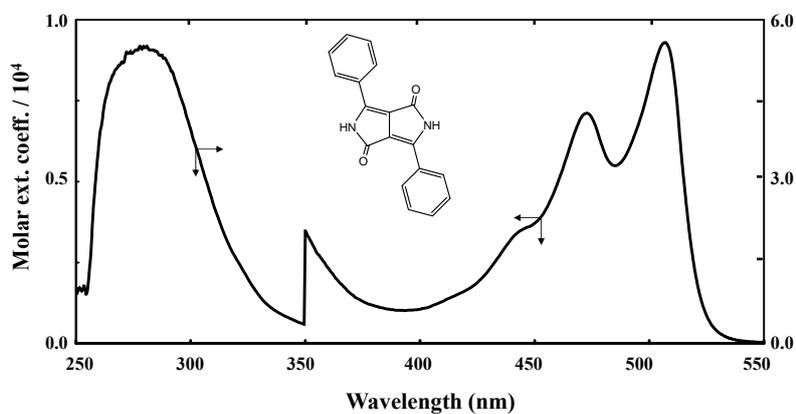


Fig. 15 DPP の溶液スペクトル

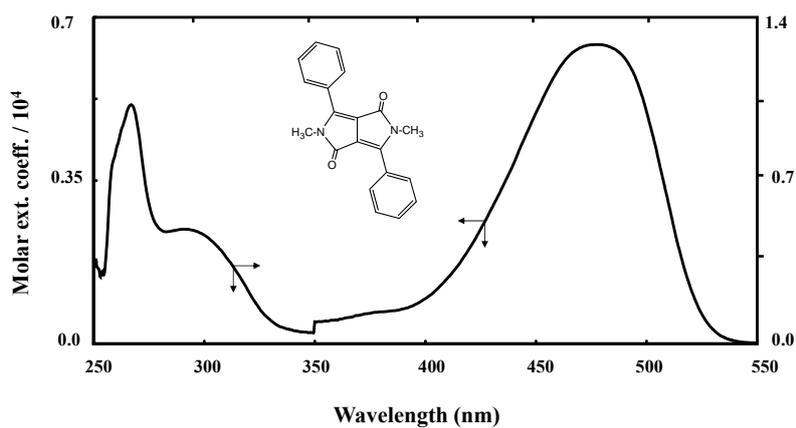


Fig. 16 DM-DPP の溶液スペクトル

### 5.1 振動遷移ならびに回転遷移

水分子を例に取り、分子振動と分子回転を考えて見る。

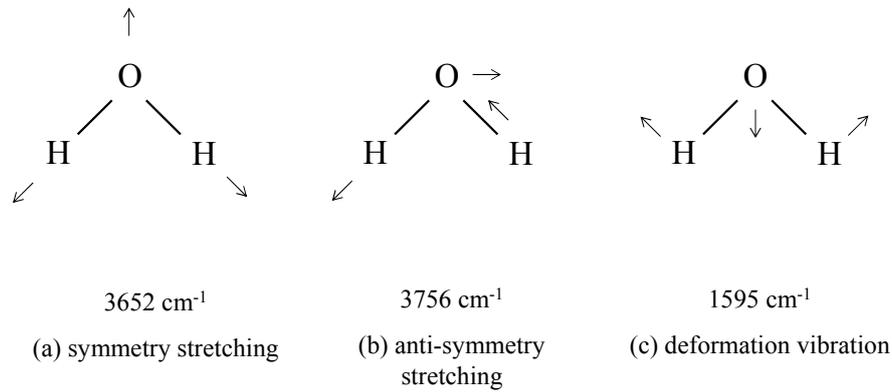


Fig. 17 水分子の3つの基準振動

Fig. 17 は水分子の3つの基準振動を示したもので、対称振動 ( $3652 \text{ cm}^{-1}$ )、反対称振動 ( $3756 \text{ cm}^{-1}$ )、変角振動 ( $1595 \text{ cm}^{-1}$ ) のがある。振動数 $\nu$ は

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (k: \text{ばね定数}, \mu: \text{換算質量})$$

で表され、 $m$  は換算質量、 $k$  はばね定数で、**化学結合の強さ**に相当する。分子振動は（電子に比べ約 2000 倍も重い）**核の運動**であり、振動数は**換算質量の平方根に反比例**するので、振動はゆっくりとしたもので、そのエネルギーは赤外線領域 ( $2.5 - 25 \mu\text{m}$ ) に現われる。エネルギーは次式で与えられ、間隔は Fig. 18 に示すように等間隔である。

$$E_\nu = h\nu(\nu + 1/2) \quad \nu: \text{振動の量子数} \quad \nu: \text{振動数}$$

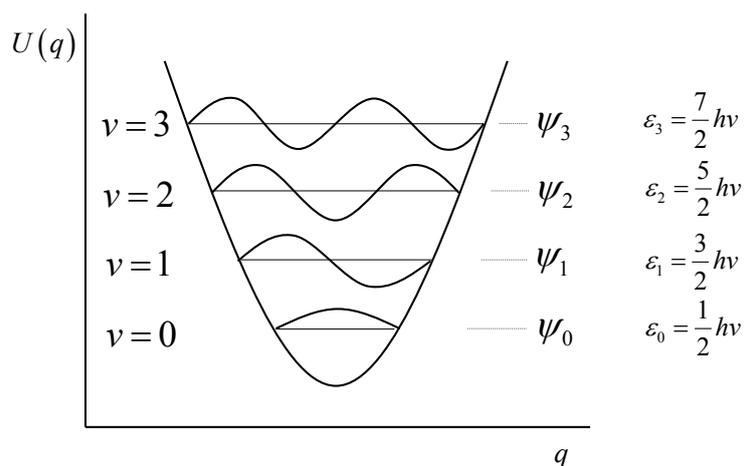


Fig. 18 振動のエネルギー準位

これに対し、核の回転運動は、Fig. 19 に示すように2つのモードがある。

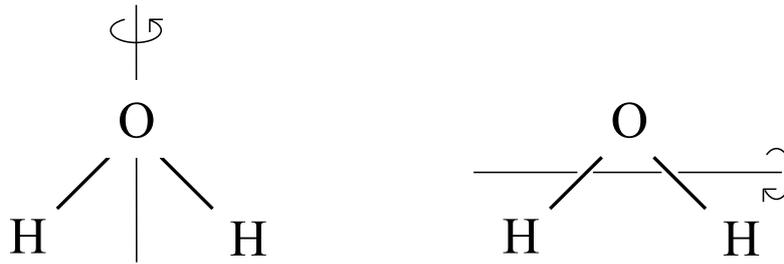


Fig. 19 水分子の回転モード

慣性モーメントが  $I = \mu r^2$  ( $\mu$ ,  $r$  は、それぞれ、換算質量とその半径) であるような量子化された回転エネルギーは

$$E = h^2 J(J+1) / 8\pi^2 I \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

となる。この式からわかるように、原子の慣性モーメント  $I$  が分母に入っているので回転エネルギーは電子エネルギーに比べると大変小さな値で、赤外線よりもさらに長波長のマイクロ波領域である。

以上のように、分子には振動と回転が伴う。自由空間におかれた分子に電磁波をあてると、電子遷移ばかりでなく、振動遷移も、回転遷移も同時に起こる。振動遷移は溶液状態や固体状態でも起こるが、分子回転が起こるのは、通常、気体状態に限られるので、有機顔料のスペクトル形状の議論では電子遷移と振動遷移のみを考えれば良い。

## 5.2 振動電子遷移

電子遷移と振動遷移が同時におこり、これらが結合 (coupling) した遷移を、振動電子遷移 (vibrational-electronic transition)、あるいは、振電遷移 (vibronic transition) と言う。この振動電子遷移は、顔料の分子スペクトルを理解する上で、極めて重要である。Fig. 15 で示した DPP の溶液スペクトルを振動電子遷移の立場から眺めてみよう。通常の状態では電子遷移と振動遷移が結合した振動電子遷移が観測される。また、電子遷移がどのような振動遷移と結合 (coupling) するかについての制約 (選択律) はないから、何本もの結合状態が出現し、分子スペクトルは宿命的にブロードとなる。Fig. 20 で振動電子遷移の実際を見てみよう。電子遷移の基底状態、ならびに励起状態の上に、それぞれ振動遷移がのったエネルギー図となる。

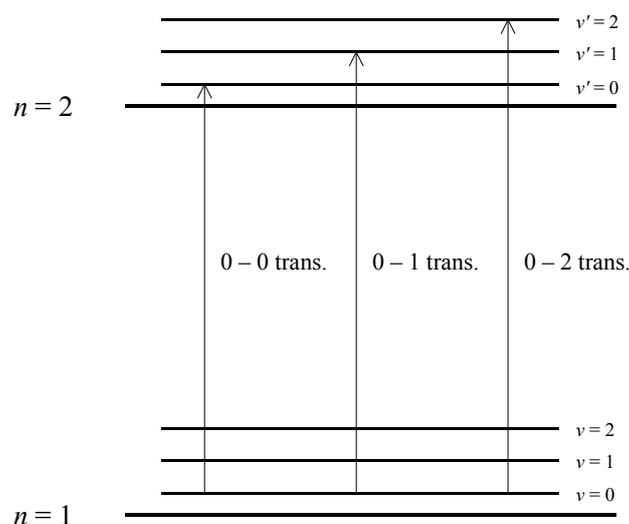


Fig. 20 振電遷移の模式図

0-0 transition (0-0 遷移) は  $n=1, v=0$  の基底状態から  $n=2, v'=0$  への遷移であり、振動の量子数は共にゼロである。このように電子の基底状態における振動の量子数が”0”の状態から、励起状態の振動量子数が”0”である遷移を 0-0 遷移と記述する。この遷移は振動遷移を伴わない純粋な電子遷移である。これに対し、0-1 transition (0-1 遷移) は  $n=1, v=0$  から  $n=2, v'=1$  への遷移を意味し、電子遷移ばかりでなく振動遷移も同時に起こっている。0-2, 0-3 遷移も同様である。温度が高い場合には  $n=1, v=1$  から遷移が起こることもあるが、振動遷移のエネルギー ( $\sim 5kT$ ) は室温のエネルギー ( $kT=0.025\text{eV}$ ) に比べて大きいので  $n=1, v=0$  が基底状態と考えてよい。

Fig. 15 で示した DPP の可視部のスペクトルを帰属して見よう。最長波長の 511 nm の遷移が、純粋な電子遷移で、0-0 と表記する。これに続く、450 nm の遷移が 0-1 遷移、445 nm の吸収肩の遷移は 0-2 遷移、そして、僅かな膨らみが見える 430 nm が 0-3 遷移と帰属することができる。

## 6. 振動電子遷移スペクトルの形状

スペクトルの形状は基底状態と励起状態のポテンシャルの相対的な位置関係に大きく依存する。Fig. 21 に基底状態と励起状態のポテンシャル図を示す。縦軸は分子エネルギーで、横軸は原子間距離である。各々の電子状態のエネルギー準位の上に振動準位と振動波動関数を描いてある。

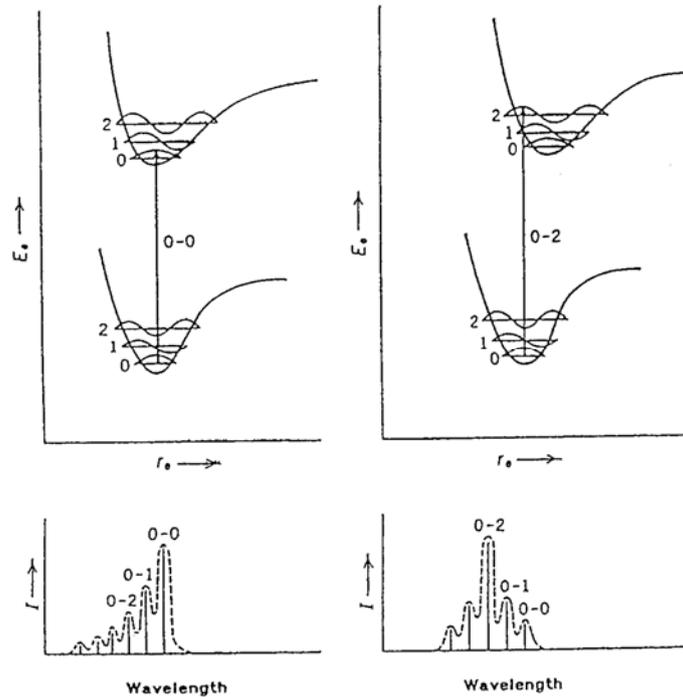


Fig. 21 「Franck-Condon 原理」の断熱ポテンシャルとスペクトル形状

振動電子遷移が起こるか否かは基底状態と励起状態の振動波動関数の重なりが重要である。振動電子遷移の遷移確率を  $\mathbf{m}$  とし、基底状態の全波動関数  $\psi_G$  を電子の波動関数  $\varphi_e$  と振動の波動関数  $\varphi_v$  の積 ( $\psi_G = \varphi_e \varphi_v$ ) で表す。同様に励起状態の全波動関数  $\psi_E$  を電子の波動関数  $\varphi_e'$  と振動の波動関数  $\varphi_v'$  の積 ( $\psi_E = \varphi_e' \varphi_v'$ ) で表すと双極子遷移の遷移確率は以下の式で表される。ここに  $\mathbf{er}$  は双極子モーメントである。

$$\begin{aligned}
 |\mathbf{m}| &= \langle \psi_G | \mathbf{er} | \psi_E \rangle \\
 &= \langle \varphi_e \varphi_v | \mathbf{er} | \varphi_e' \varphi_v' \rangle \\
 &= \langle \varphi_e | \mathbf{er} | \varphi_e' \rangle \langle \varphi_v | \varphi_v' \rangle
 \end{aligned}$$

本式より、振動電子遷移の遷移確率は (振動遷移を伴わない) 電子の遷移確率と基底状態と励起状態の振動波動関数の「**重なり積分**」の積で与えられる。この「重なり積分」の程度 (i.e. 振動波動関数の偶奇性) が振動電子遷移の形状を決めることになる。難しい言い方をすれば、基底状態と励起状態の振動波動関数の既約表現の直積が全対称表現を含めば許容遷移となる。

電子遷移は通常「**Franck-Condon 原理**」として知られる断熱ポテンシャル近似で記述される。この近似は電子の遷移は原子の振動に比べて十分に速く、原子は固定された状態で電子遷移が起こるとい原理である。Fig. 21 の左に示した基底状態と励起状態のポテンシャル曲線の極小点は一致している。このことは分子が電磁波を吸収した励起状態でも分子構造の変化が小さいことを意味している。つまり、**剛直な分子**であることが示唆される。こ

れに対し、右のポテンシャル曲線では励起状態のポテンシャル曲線が右方向にずれている。つまり、分子の構造が励起状態で多少変化していることがわかる。前者の場合には基底状態と励起状態の振動波動関数は共に偶関数であり、重なり積分が最も大きく、0-0 遷移が最長波長の遷移となり最大の強度を与える。更に短波長に向かって0-1, 0-2 のように一定のエネルギー間隔で遷移が短波長側に連続して現れる。これを**プログレッション** (progression of absorption bands) とする。この典型的な例を Fig. 22(a)のペリレン溶液スペクトルで示す。

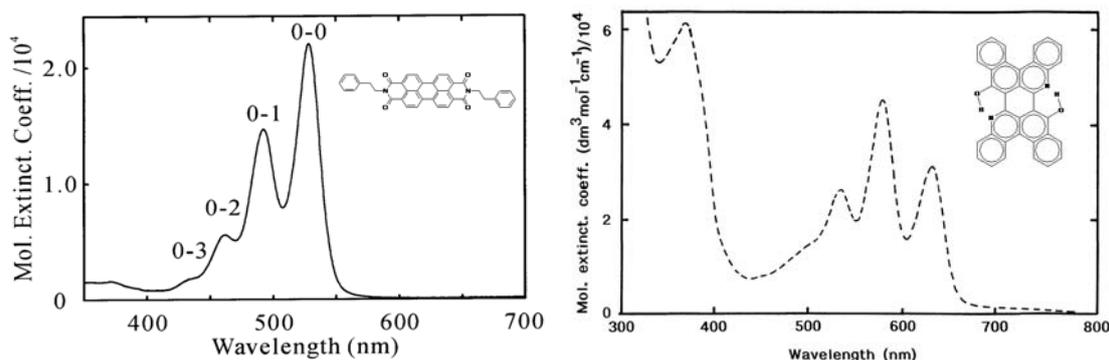


Fig. 22(a) ペリレン・イミドの溶液スペクトル Fig. 22(b) アザペリレンの溶液スペクトル

一方、励起ポテンシャルがずれた Fig. 21 の右側の例では、同上の理由で 0-2 遷移が最大の吸収バンドを与え、スペクトルは左右対称となっている。このような例として (同じような骨格を持つ) アザペリレンをあげることが出来る[Fig. 22(b)]. Fig. 22(a)や Fig. 22(b)に示したようにスペクトルに振動構造がはっきり見える場合は稀で、一般にはこれらの包路線となり、極めてブロードなスペクトルとなることが多い (Fig. 16 の DM-DPP のスペクトル)。先に述べたように、どの電子遷移がどの振動遷移と結合するかについては選択律が存在しないので、振動電子遷移は様々な形をとる。特に電子遷移と結合する振動モードがいくつもあるときには、スペクトルは必然的にブロードとなる。

同じような化合物でもスペクトル形状が変化していく様子を先に示したピロロピロール化合物で見てみよう。 Fig. 23(a)に赤色顔料として知られるピロロピロール (DPP) とそのモノメチル誘導体 (MM-DPP)、ならびにジメチル誘導体 (DM-DPP) の分子構造を示す。

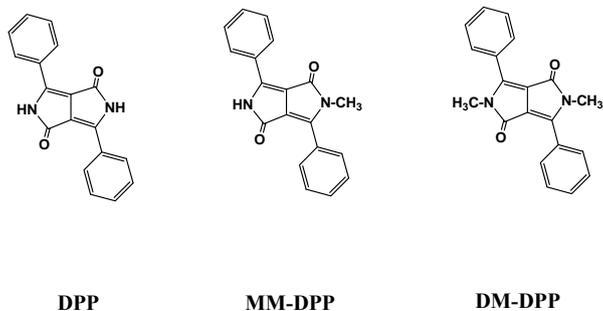


Fig. 23(a) DPP とそのモノメチル、ならびにジメチル誘導体

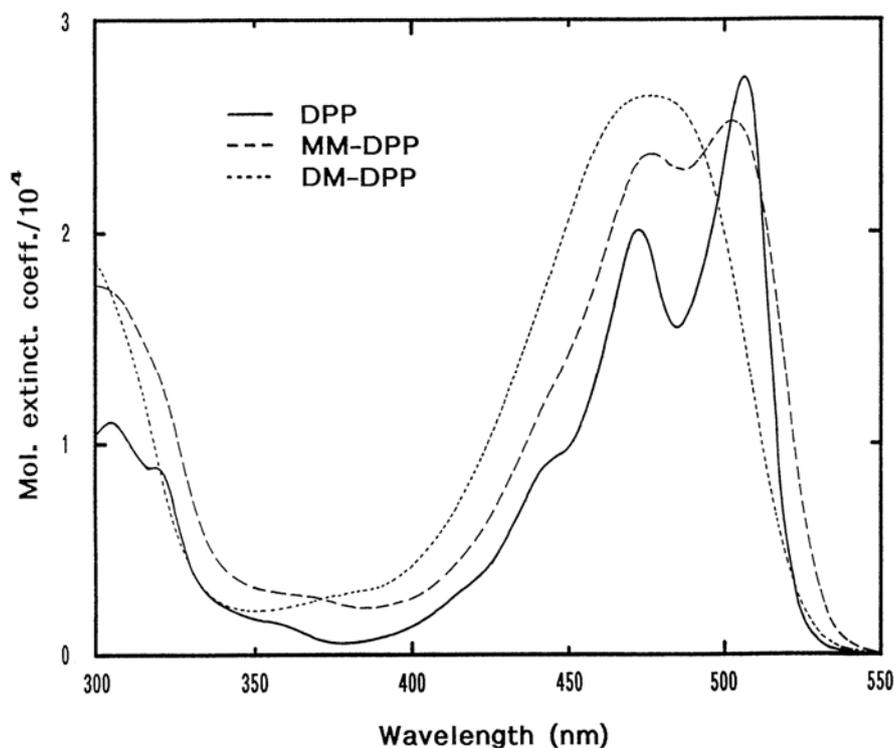


Fig. 23(b) DPP, MM-DPP、ならびに DM-DPP の溶液スペクトル

これらの化合物のクロモフォールは上のフェニル環から下方のフェニル環に至る共役系から構成されるオクタテトラエンである。また、助色団は窒素原子のローンペア（電子供与体）とカルボニル基（電子受容体）である。従って、 $\pi$ 電子システムから考えると3つの誘導体の電子構造にはそれ程の差は無いように思われる。しかし、溶液スペクトルの形状は Fig. 23(b)に示すように様々に変化する。DPP では綺麗なプログレッションが見えるが、MM-DPP ではややブロードになり、DM-DPP では完全にブロードな一本の吸収バンドとなっている。このようにスペクトルの形状は様々であり、スペクトルの形状を理論的に予測することは難しい。

参考文献：

1. 水口 仁：物質の色と構造について(I) — 電子遷移 —，日本画像学会誌 **44**, 271-279 (2005).
2. 水口 仁：物質の色と構造について(II) — 振動遷移と回転遷移 —，日本画像学会誌, **44**, 388-395 (2005).
3. 水口 仁：物質の色と構造について (III) — 振動電子遷移 —，日本画像学会誌 **44**, 514- 518 (2005).

### III. 有機顔料（固体）の発色理論

（分子状態で用いる）色素の発色は分子の光学吸収に基づくもので、その電子スペクトルは分子軌道の計算等により定性的にも半定量的にも説明されている。しかし、分子の集合体や固体状態では色調が分子スペクトルと大きく異なることがある。このような分子集合体の系は分子間の相互作用が関与する系であり、発色理論が完全に確立されているとは言い難かった。私は、有機顔料（固体）の電子状態を明らかにすることは、発色理論の確立ばかりでなく、電子材料としての有機顔料を手掛ける上でも欠かせないと考えた。この理由から、分子構造、結晶構造、分子間相互作用の立場から、有機顔料の電子構造の検討を行ってきた。この過程で、我々が特に注目したのが“**励起分子間の相互作用**”（**遷移モーメント間の相互作用**）である。この相互作用は分子同士が必ずしも化学結合をしている必要がなく、単に**周期的に配列**しているだけで起こる効果である。この相互作用の大小を支配する因子が個々の分子の**吸収係数**であることを強調したい。

#### 1. 分子間相互作用とは？

一般に分子間相互作用が大きいとか、小さいと言うことがある。しかし、分子間相互作用を議論する際には**基底状態における分子間相互作用**か、あるいは**励起状態における分子間相互作用**かをはっきりと区別する必要がある。Fig. 24 に基底状態ならびに励起状態における分子間相互作用を模式的に示す。

前者は分子が光励起されていない状態における分子間の相互作用のことで、相互作用が大きいと言うことは分子同士の凝集エネルギーが大きく、分子同士が強固に結合している状態である。従って、分子性結晶の融点あるいは昇華温度が高く、結晶が硬いと言った性質と関係している。また、凝集エネルギーが大きければ熱・光などの外乱にも強く、溶媒にも難溶な属性が付与される。有機顔料はこのような性質を備えた集合体である。

これに対し、励起状態における分子間相互作用は励起分子間で起こる相互作用で、有機顔料の色調に関与する重要な相互作用である。私は、この相互作用こそが有機顔料の色調の決定因子であると確信し、分子の遷移モーメントの大きさと方向、さらに結晶状態の分子配置における遷移モーメントの間の相互作用を検討した。これが、私が構築した有機顔料の発色理論の基礎である。

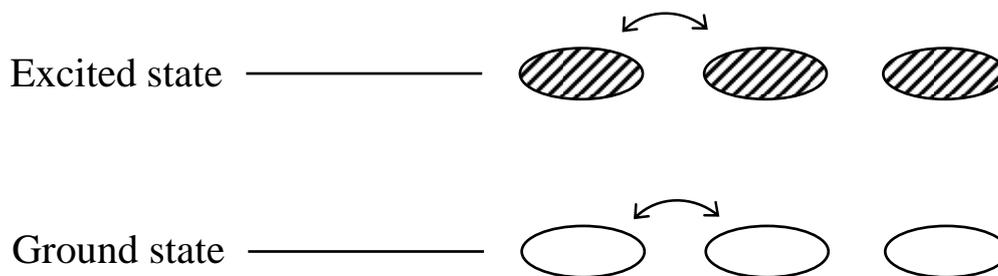


Fig. 24 基底状態と励起状態における分子間相互作用

## 2. 基底状態における分子間相互作用

### 2.1 分子間力

共有結合した分子は電子的に閉殻構造をとり、電気的にも中性である。このような中性分子の間にも引力が働き、この力を総称してファンデルワールス力 (van der Waals force) と言う。この中で、分子の統計的な揺らぎに起因する双極子モーメントが London の分散力 (dispersion force) と呼ばれ、分子性結晶の凝集力をつかさどると考えられている。また、中性な分子であっても、永久双極子モーメントを持つ場合には、凝集エネルギーとして、双極子がペアとなり、安定化することもある。何れの場合にも、相互作用エネルギーは分子間の距離の 6 乗に反比例する。

ファンデルワールス力ではないが、(ピロロピロール、キナクリドン、インジゴ等の) 水素結合系顔料では、分子間水素結合が大きな凝集力を作りだしている例がある。これらの構成分子は、2 次元ないしは 3 次元の分子間の水素結合を通してポリマーのようなネットワークを形成している。

### 2.2 分子軌道法を用いた分子間力の評価：エネルギー分割法 (Energy Partition)

本稿では、私共が開発した半経験的分子軌道法を使った“エネルギー分割法”を基底状態の分子間相互作用の評価に使うことが多い。その概略を紹介する。

半経験的分子軌道法では異なる原子間の“微分重なり”を無視する近似を採用していることから、全エネルギー ( $E_{total}$ ) を各原子のエネルギーに相当する **1 中心エネルギー** ( $E_i$ ) と原子間相互作用に相当する **2 中心エネルギー** ( $E_{ij}$ ) に分割することができる。

$$E_{total} = \sum_i E_i + \sum_{i<j} E_{ij}$$

後者はさらにクーロンエネルギー ( $E_{el}$ )、共鳴エネルギー ( $E_{res}$ )、交換エネルギー ( $E_{ex}$ ) に分割することができる。すなわち、相互作用を静電相互作用と軌道相互作用に分けて評価することが可能である。

$$E_{ij} = E_{res} + E_{ex} + E_{el}$$

2 中心エネルギーは、2 原子がエネルギー積分に関与することから、この物理量は結合エネルギーそのものではないが**結合エネルギーに比例する量**であると見なすことができる。従って、化学結合が軌道の重なりによる共有結合的な効果か、あるいは静電的なイオン結合であるかを明らかにすることが出来る。我々はこの 2 中心積分を分子内の 2 原子間から分子間の非結合原子ペアに拡張した場合には分子間相互作用の尺度になり得ると考えた。このように、エネルギー分割法を用いれば分子間に働く力の性質がわかり、またその大きさについても半定量的な知見が得られる。

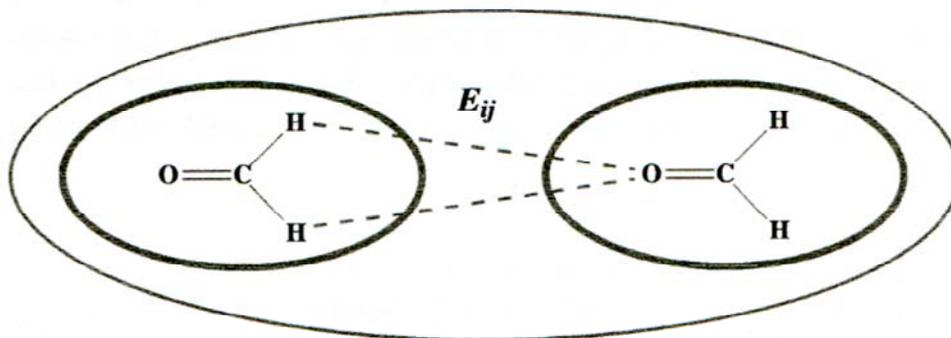


Fig. 25 2分子を超分子と考えるモデル

これらの状況を、ホルムアルデヒドを例として Fig. 24 で考えてみる。1 中心積分 ( $E_i$ ) は分子内の 1 原子が関与するエネルギー積分であり、この中でクーロン積分は主として電子のイオン化エネルギーに関係付けられる。これに対し、2 中心積分 ( $E_{ij}$ ) では分子内の 2 原子が積分に関与し、C=O や C-H の結合に関する情報を与える。我々が提案するエネルギー分割法は 2 つの分子を**超分子** (supermolecule) と見なし、**非結合原子間の 2 中心積分** ( $E_{ij}$ ; Fig. 25) を分子間相互作用の目安とするものである。

上述の手法で分子間力を評価できることの理論的根拠は、分子軌道法で計算された最適化構造やエネルギー等が実験値と比較的良く合うならば、その計算のもととなった 1 中心積分、2 中心積分の値も正しく、これから導かれる分子間力に関する知見も正しいと考えると言うものである。またこの方法の利点は結晶構造さえ分かれば、そこから当該の分子対を切り出し、それらの座標を使って機械的に計算することが可能で、全ての分子間相互作用を自動的に調べ尽くすことができることある。このエネルギー分割法は半経験的分子軌道法でしか行えない近似法 (i.e. *ab initio* 法では行えない) であることも強調したい。

#### 参考文献：

1. 水口 仁：分子間相互作用の評価に分子軌道は使えるか，日本画像学会誌 **40**, 72-77 (2001).

### 3. 励起状態における分子間相互作用：有機顔料の色調

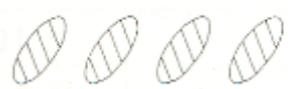
有機顔料 (固体) の色調に深く関与するのが、励起状態における分子間相互作用である。励起分子間の相互作用と言っても良い。有機顔料を構成する分子の**吸収係数が大きく、かつ分子が周期的に配置 (i.e. 結晶状態)** されると、励起分子間の相互作用が起これり、有機顔料の色調は顕著に変化する[Fig. 1(a)]。

### 3.1 励起分子間の相互作用の直感的な理解

励起分子間の相互作用を視覚的な「電磁石のモデル」で説明したい。電磁石を Table 1 の左側のように、配置してみる。通電しない状態では、電磁石の間には相互作用は起こらないが、通電と同時に磁化された電磁石の間には、磁気的な相互作用が誘起される。この相互作用は、出現する**磁気モーメントの大きさ**と**幾何学的な配置**により、引力・斥力の相互作用となる。ここで、電磁石を分子と見立て、Table 1 の右側のように並べる。光を照射すると、分子上には**遷移モーメント**が現れ、遷移モーメントの間に電気的な相互作用が発現する。遷移モーメントの二乗は**吸収係数**に比例するので、構成分子の吸収係数が大きいほど、この相互作用は大きくなる。また、分子の配置 (i.e. **結晶構造**) により、引力や斥力の相互作用が起こり、それぞれ、吸収波長は長波長側、短波長側にシフトする。

この理論の詳細については後述する Kasha の二量体モデルで説明する。

Table 1 電磁石と分子

電磁石の集合体	分子の集合体
通電されていない電磁石 	基底状態の分子 
通電 通電により磁石となった電磁石 誘起磁気モーメント間の相互作用 相互作用エネルギー(引力&斥力)	光照射 光励起された分子 遷移モーメント間の相互作用 励起準位の高エネルギーあるいは 低エネルギー側へのシフト

### 3.2 遷移確率と遷移モーメント

顔料分子の着色力(吸収係数)を決めるのは**遷移確率**である。遷移確率は以下に示す**遷移モーメント** ( $\mu$ ) の二乗に比例する。光照射前の始状態の分子の全波動関数を  $\psi_i$ 、終状態のものを  $\psi_f$  とすると遷移モーメントは次式で与えられる。

$$\mu = \int \psi_f(\mathbf{er}) \psi_i \, d\tau$$

ここに  $\mathbf{r}$  は電子の位置ベクトルである。この式は**誘起双極子モーメント** ( $\mathbf{p} = \mathbf{er}$ ) を始状態と終状態の波動関数で挟んだ積分が有限の値(被積分関数が偶関数なら有限値)をとれば光吸収が起こる事を意味している。光による誘起双極子モーメントが被積分関数の中にある事から、その方向は光吸収に伴う電子の**空間的な配置変化**が起こる方向である。この方向は電子を移動させる方向とほぼ同じと考えて良い。本書では、**分子の上に点線で遷移モ**

ーメントの方向を示す。一例を Fig. 13 に示した DPP で説明する。DPP が光励起されると窒素原子のローンペアはドナーの NH 基からアクセプターのカルボニル基 (C=O) に移動し、この方向に遷移モーメントが現れる。つまり、この方向が遷移モーメントの方向である。遷移モーメントは分子が光を吸収した瞬間に分子の上に現れると思ってよい。光励起により励起準位に上がった電子と基底準位に残された電子の孔 (正孔) はクーロン力で結ばれており、この電子と正孔からなる複合粒子が以下で述べる**励起子 (exciton)** である。

### 3.3 励起子 (exciton) と励起子状態 (exciton state)

まず、孤立分子と、分子が周期的に配列した固体状態とでは励起状態の取り扱いが全く異なることを強調したい。分子は希薄溶液では孤立状態にあり、この分子が光を吸収すると分子は励起状態に上がる。分子間相互作用が存在しないので、励起された電子は或る時間経つと基底状態に戻る。これに対し、**吸収係数の大きな分子が周期的に配列 (i.e. 結晶状態)** すると、励起状態は分子から分子へと飛び回り、非局在化する。これが色素および顔料固体の典型的な励起状態である。これを励起子状態 (exciton state) という。励起子と励起子状態を実感して頂くために、下記のようなモデルを紹介したい。

Fig. 26(a)に示すように孤立分子が光を吸収し、電子が励起状態に上がったとすると HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 状態には電子が抜けた穴 (正電荷の穴 : 正孔) が残り、LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 状態には電子が存在する。従って、LUMO (励起状態) にある電子は HOMO (基底状態) に存在する正孔と静電的に結ばれており、電子と正孔は独立に振舞うことはできない。このような電子と正孔のペアを**励起子**と呼ぶ。ここで重要なことは、上述のように、電子励起に伴い電子は分子内で空間的にも、ある場所 (例えばドナー・サイト) から、ある場所 (アクセプター・サイト) へと動くことである。つまり、分子内に電子と正孔がペアとなった励起子が生成する。この様子を再度 DPP 分子[Fig. 26(b)]で説明すると、DPP 分子は光を吸収するとドナーである NH 基からアクセプターである C=O 基へと電子が空間的に移動して、ドナー部の正孔とアクセプター部の電子とで電子・正孔対 (励起子) が形成される。この方向が**遷移モーメントの方向**である。

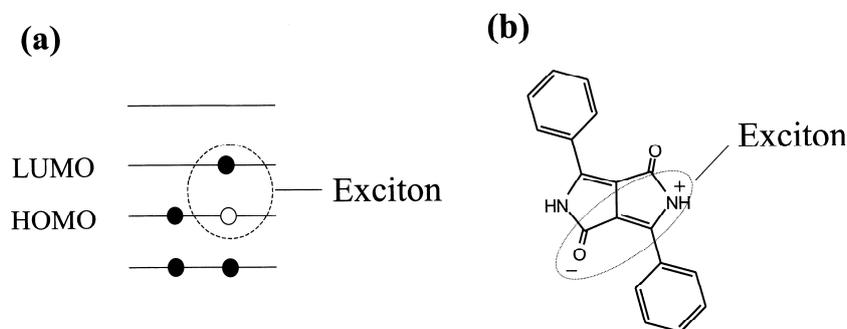


Fig. 26 励起子のイメージ図

固体状態では励起状態が結晶全体にわたって**非局在化する** (delocalization of the excited state) ことを述べた。つまり、分子が周期的に配列した分子性結晶では、励起状態は励起分子間の共鳴相互作用 (resonance interaction) により**励起波** (exciton wave) となって、分子から分子へと伝播し、結晶の端まで到達すると反射されて逆向きの波となる。このように進行波と反射波が重なりあって定常状態ができあがる。これを**励起子状態** (exciton state) という。この様子を示したのが Fig. 27(a)である。ここでの説明は励起子状態をやや古典的に説明したものであるが、量子力学的には状態間の変化であるから、光子の消滅と同時に励起子状態が出来るとするのが正しい解釈である。励起子状態を音叉の例で説明してみよう。Fig. 27(b)に示すように、同じ特性を持つ一連の音叉を周期的に並べ、左端に位置する音叉を叩いてみる。音叉を分子と見立て、叩く操作は分子の光励起に対応させる。音は音叉から音叉へと共鳴伝達され、右端まで到達すると折り返して戻ってくる。このようにして形成される定常状態が励起子状態に対応するわけである。以上のように、励起子は量子力学的な共鳴効果により隣接分子に次々と移り、**励起波** (exciton wave) として同位相で結晶中を伝播することである。“同位相”の意味は波の重ね合わせで波が消滅しないことである。この励起波を量子化した概念が励起子である。

顔料のように分子が大きな吸収係数を持つ系では遷移モーメントの間の相互作用が大きく、以下に述べるように強い結合 (coupling) が生じる。これが**励起子結合効果** (exciton coupling effect) である。励起子結合効果は吸収バンドの長波長あるいは短波長シフト、ないしは分裂などの原因となる。この効果は遷移モーメントの大きさ、ならびに遷移モーメント間の幾何学的配置が重要である。

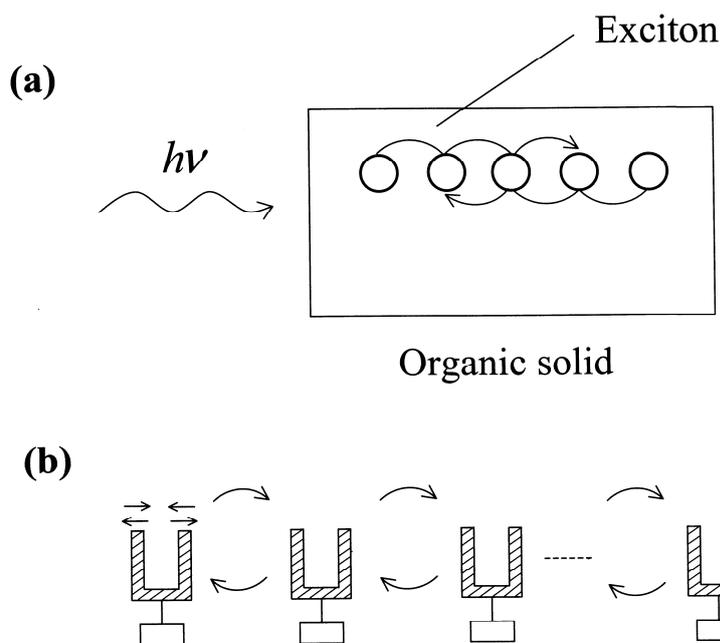


Fig. 27 励起状態の伝播と定常的状態の形成

### 3.4 励起分子間の強い結合を支配する因子：Kasha の二量体モデル

孤立した分子が二量体を形成すると Fig. 28 に示すように基底状態の安定化ばかりでなく、励起状態のエネルギー準位が様々に変化する。ここではエネルギー準位を Kasha の二量体モデルに沿って解説する。相互作用の様子を Fig. 29 に示す。

基底状態で2つの単量体（基底状態の波動関数はそれぞれ  $\psi_1, \psi_2$ ）がファンデルワールスの相互作用により二量体を形成する（ $\psi_G = \psi_1 \psi_2$ ： $\psi_G$ は基底状態の全波動関数）と  $D$  の安定化がおこる（Fig. 28）。この安定化は結晶の融点あるいは昇華温度が高く、結晶が硬いと言った性質と深く関係している。また、凝集エネルギーが大きければ熱・光などの外乱にも強く、溶媒にも難溶といった属性も付与される。

また、Fig. 29 に示す励起状態では2分子のうち  $\psi_1$  のみが励起された状態（ $\psi_1^* \psi_2$ ）と  $\psi_2$  のみが励起された状態（ $\psi_1 \psi_2^*$ ）の間には、 $\langle \psi_1^* \psi_2 | V_{12} | \psi_1^* \psi_2 \rangle$ （あるいは  $\langle \psi_1 \psi_2^* | V_{12} | \psi_1 \psi_2^* \rangle$ ）と  $\langle \psi_1^* \psi_2 | V_{12} | \psi_1 \psi_2^* \rangle$ （あるいは  $\langle \psi_1 \psi_2^* | V_{12} | \psi_1^* \psi_2 \rangle$ ）の2つのタイプの相互作用が出現することを示している。ここに  $V_{12}$  は分子間に作用するクーロン相互作用のポテンシャルである。上記の2つの相互作用の内、前者が励起状態におけるファンデルワールス相互作用と呼ばれ、後者が励起子相互作用（excitonic interaction）である。

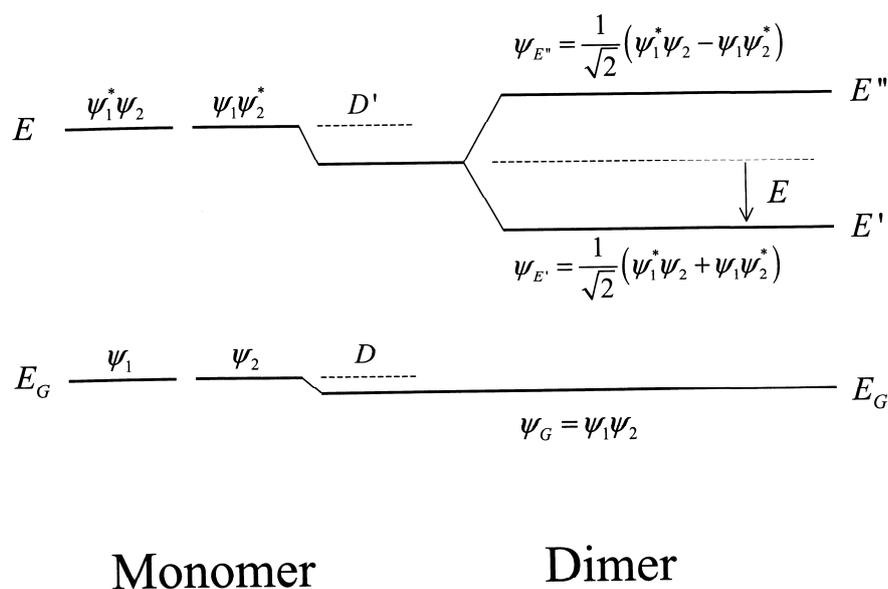


Fig. 28 二量体の形成とエネルギーの分裂

## Dimer model

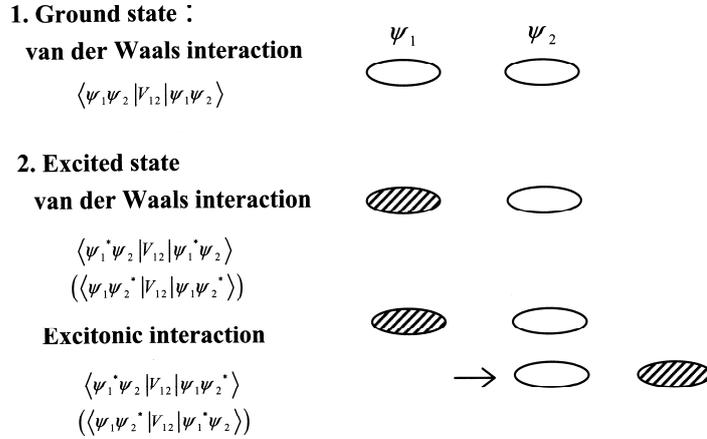


Fig. 29 基底状態と励起状態における二量体分子

励起状態が  $\psi_1^*$  から  $\psi_2^*$  へと移る相互作用である  $E_{\text{exciton}} = \langle \psi_1^* \psi_2 | V_{12} | \psi_1 \psi_2^* \rangle$  を計算してみよう。見通しを良くするために遷移モーメントが平行に配置されている Fig. 30 の例で考えると、 $E_{\text{exciton}}$  は意外なことに  $\langle \psi_1^* | ex_1 | \psi_1 \rangle \langle \psi_2 | ex_2 | \psi_2^* \rangle$  のように 1 番目の分子の遷移確率と 2 番目の分子の遷移確率の積に比例していることが分かる。1 と 2 の分子は同一分子であるので励起状態が 1 番目の分子から 2 番目の分子に移る結合強度 (coupling strength) は分子の遷移確率の二乗に比例する。分子の吸収係数は遷移確率の二乗に比例するから、分子の吸収係数が大きければ励起状態が非局在化し易いことになる。つまり、**吸収係数の大きな色素や顔料の系では励起子相互作用が最も起こりやすいことが分かる**。遷移モーメントが平行配置された一般的式を Fig. 31 に示す。遷移モーメントを  $\mu$ 、遷移モーメント間の距離を  $r$ 、角度を  $\theta$  とすれば  $E_{\text{exciton}} = |\mu|^2 (1 - 3\cos^2\theta) / r^3$  で与えられる。ここで、 $|\mu|^2$  (吸収係数に比例) は励起状態が非局在化しやすい目安であり、 $(1 - 3\cos^2\theta) / r^3$  は分子配列 (結晶構造) と関係する項で、 $\theta$  が  $54.7^\circ$  よりも小さければ励起状態の非局在化により長波長シフトが誘起され、逆に  $54.7^\circ$  よりも大きければ短波長シフトとなる (Fig. 31)。 $E_{\text{exciton}}$  の式は単純ではあるが、非常に物理的な意味の深い重要な式である。

### Interaction between transition dipoles

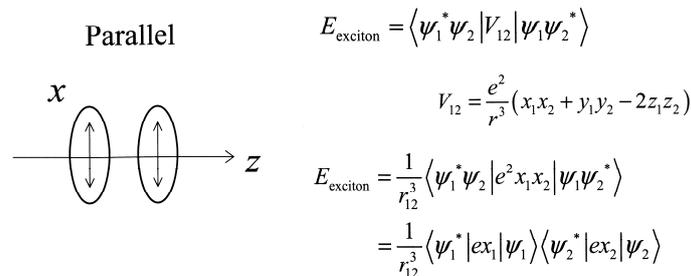
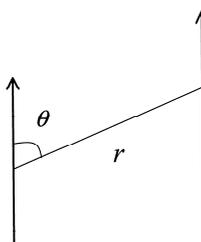


Fig. 30 パラレル配置における励起子相互作用エネルギー

$$E_{\text{exciton}} = \frac{|\mu|^2}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta)$$


- Coupling strength:  $|\mu|^2 \propto \text{abs. const.}$

- Molecular arrangement:  $(1 - 3 \cos^2 \theta) / r^3$

Fig. 31 双極子/双極子の相互作用エネルギー

以上を整理すると Fig. 32 のダイアグラムを描くことが出来る。Fig. 32 の上部に位置する卵型のペアが遷移モーメントの相対的な位置関係を示している。またエネルギー準位の横に示されている矢印は 2 つの遷移モーメント間の位相関係で、これをベクトルのように考えると、ベクトル和が相殺するものが禁制遷移、残るものが許容遷移となって電子遷移の有無が理解しやすくなる。“oblique”配置の場合にはベクトルの和と差に対応して 2 本の遷移が観測される。これが **Davydov 分裂**である。

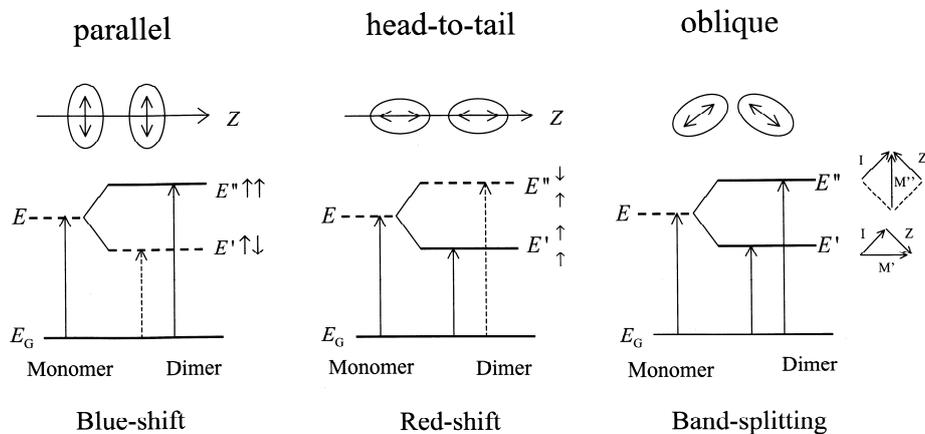


Fig. 32 2つの遷移モーメントの幾何学配置とスペクトル・シフトあるいはバンド分裂

### 3.5 顔料結晶内で起こっていること

結晶は単位胞と呼ばれる分子配列の単位を並進ベクトルで 3 次元に拡張したものである。Fig. 33 に示す単位胞では分子を並進操作で重ね合わせることができるものと、らせん操作 (screw) や映進操作 (glide plane) でしか重ね合わせることが出来ないものがある。例えば、分子①は並進操作で分子②、③、④に移すことができる。しかし、分子①を分子⑤に重ね合わせるためには垂直方向の点線で示したらせん軸の回りに 180°回転し、格子定数の半分の長さだけ軸に沿って移動させる必要がある。あるいは水平方向に鎖線で示した映進

面 (glide plane: 紙面に垂直) で鏡映 (mirror) をとり、その後、映進面に沿って半格子分だけ滑らす (glide) 操作を行うと分子を重ね合わせることが出来る。

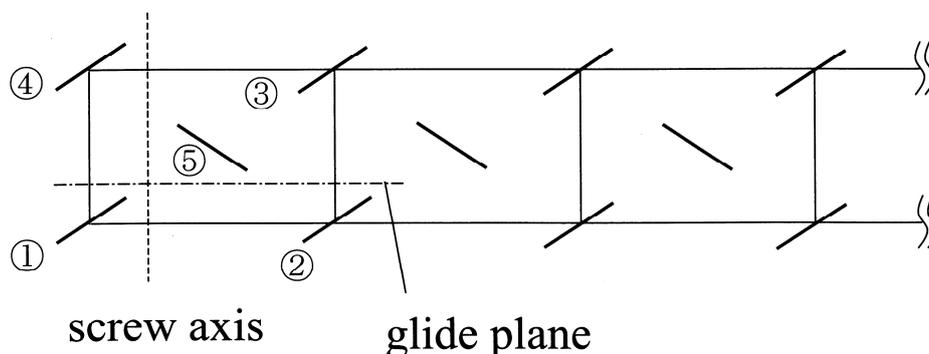


Fig. 33 分子の配列状態

二量体の取り扱いの場合には分子配列の周期性を余り意識していなかったが固体状態では分子が規則的に配列していることが励起子の伝播に不可欠である。つまり、励起子は周期性のある結晶では、エネルギーの損失なしに結晶内を共鳴相互作用で飛び回ることが出来る。しかし、非晶質のような固体では励起子は存在しない。Fig. 33 を見ると並進操作で移せる分子の群と、らせん操作あるいは映進操作でしか移せない分子の群があることがわかる。結晶内ではこれらに対応した2種類の励起子が存在することになる。

分子①と分子② (あるいは分子③と分子④) は並進等価であり、また、分子①と分子④ (あるいは分子②と分子③) も並進等価であるから、Fig. 31 に示したように2つの平行な遷移モーメント間の相互作用として取り扱うことが出来る。この極端な例が Fig. 32 の parallel と head-to-tail 配置である。しかし、分子①と分子⑤のような配置は並進非等価であるから、Fig. 32 の oblique の配置となり、“分子①と並進等価な分子の励起波”と“分子⑤と並進等価な分子の励起波”との相互作用により、Davydov 分裂が起こることになる。

以上のように3次元的な分子配列をとる顔料結晶ではいくつもの励起波のモードが乱立し、これらが相互作用することになる。顔料粉末の色調はこのような相互作用の平均的な値である。特別な場合であるが、単結晶に色々な方向から偏光を導くと、結晶面は様々な色を呈することになる。このような手法で反射スペクトルを評価する方法を顕微分光法と言い、以下に紹介する。

#### 参考文献：

1. 水口 仁：有機顔料とその電子構造，日本画像学会誌 37, 256-271 (1998).
2. 水口 仁，今永俊治：有機顔料における励起子相互作用，日本画像学会誌 43, 10-24 (2004).
3. 水口 仁：特集 光機能性材料における色素 J 会合体の化学 “顔料結晶における励起子相互作用と J 会合体との関連性について”，日本写真学会誌 70, 268-277 (2007).

### 3.6 顔料結晶の光学測定

ここでは顔料結晶の単結晶を使った顕微分光法による“偏光反射スペクトル”と顔料粉末を使った“拡散反射スペクトル”を紹介する。共に反射スペクトルと表現されるが、全くの別物であることを認識して置く必要がある。前者の、単結晶の偏光反射スペクトルは分子が周期的に配列した結晶面に、分子の遷移モーメントの方向を考慮して、色々な角度から偏光を導いて反射スペクトルを測定する手間のかかる測定法である。これに対し、顔料粉末の拡散反射スペクトルは、顔料分野で良く知られている粉末状態の評価方法である。簡単な手法であるので、拡散反射スペクトルの測定法から説明する。

#### 3.6.1 拡散反射スペクトル

有機顔料は、真空蒸着膜やポリマー分散膜などスペクトルを測定することが多い。しかし、これらのスペクトルは顔料粉末と同じような分子配列を持たないこともあり得るので、顔料粉末そのものの知見が必要となることが多い。そこで使われるのが、(溶剤、バインダー等を一切使用しない) 拡散反射スペクトルである。

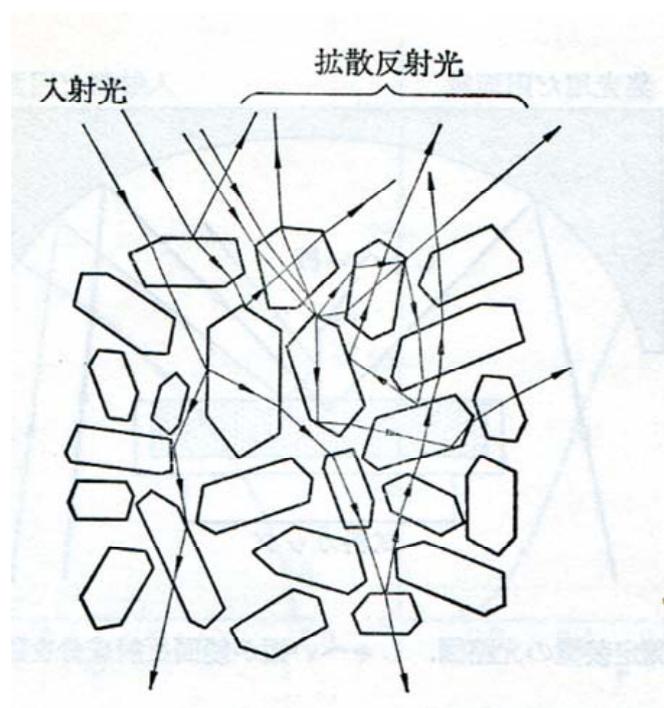


Fig. 34 拡散反射現象のモデル図

乳鉢の中に、顔料粉末 (1wt%位) と希釈材である白色の硫酸バリウムを入れ、乳鉢の中で、粒子径が  $300\text{\AA}$  以下になる位まで小粒子化する。そして、測定には、積分球と呼ばれる付属装置を用いて拡散光を測定する。何故、小粒子化する必要があるかについては、Fig. 34 を見て戴きたい。拡散反射法は、入射光が、顔料粒子を 2 つ、ないし 3 つを透過し、再び

拡散光として放出されている。従って、拡散光は基本的には透過光であるので、吸収スペクトルとして評価する場合には、 $A = -\log T$  (A: absorbance, T: transmittance) の式で、変換する必要がある。さらに、必要に応じて Kubelka-Munk の式で補正する。顔料の吸収係数は非常に大きいので、粒子の径が数 1000Å を越えると、吸収波長域の透過光が格段に減少し、正しい吸収スペクトルを与えない。従って、300Å 以下を目指す必要がある。

### 3.6.2 顕微分光法を用いた偏光反射スペクトル

私は顔料結晶の色調を決定する最大の因子は、分子の“遷移モーメント間の相互作用”にあると考えた。この意味で、分子の遷移モーメントの方向と固体状態における分子の配列 (i.e. 遷移モーメントの配列) を知ることが不可欠である。遷移モーメントの方向については、量子化学入門 (米沢貞次郎等の書籍；化学同人) に記載されている。通常の半経験的分子軌道計算法でも簡単に計算されるので、これを利用すると良い。幾つかの例外はあるが、ほぼ正しい方向を与える。顔料の結晶構造から、分子がどのように配列しているかが分かるので、遷移モーメントに平行な偏光を導けば光吸収が起こり、逆に垂直方向の偏光では光吸収は起こらない。分子の配列次第で、同じ分子でありながら、固体状態で色々な配列 (結晶多形) をすると、遷移モーメント間の相互作用により、様々なスペクトルが得られることになる。この知見を得るためには、結晶構造解析で使った単結晶をそのまま、顕微分光装置で測定することになる。これが、私が行った顔料の発色メカニズムの解明法である。

何故、(吸収スペクトルではなく) 反射スペクトルを測定するかを説明する。吸収係数の大きな有機顔料の単結晶の吸収スペクトルを測定するには、単結晶そのものを切りだし、1000Å 程度の膜にする必要がある。柔らかい有機結晶をこのように処理することは現実的にできない。また、分子がどのように配列しているかは切りだす結晶面にも依存するので、なおさら難しい要求である。そこで、使うのが、単結晶の様々な結晶面で反射スペクトルを顕微鏡の光学系を使った顕微分光法で測定することである。

まず、測定される反射スペクトルは吸収スペクトルとほぼ等価であることを述べる。これには、反射率、屈折率、消衰係数の関係を考える必要がある。複素屈折率は(8)式のように実数の屈折率 ( $n$ ) と虚数の消衰係数 ( $k$ ) の和で表わされる。また、消衰係数と吸収係数 ( $\alpha$ ) の間には(9)式の関係にある。

$$n = n + ik \quad (8)$$

$$k = \frac{\lambda}{4\pi} \alpha \quad (9)$$

また、試料面の複素反射率( $r(\omega)$ )を角周波数 ( $\omega$ ) の関数として表すと(10)式のようになる。

$$r(\omega) = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} \quad (10)$$

これより実測される正反射率 ( $R$ : specular reflectance) は(11)式となる。

$$R = r(\omega)r(\omega)^* = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (11)$$

これを少し変形すると

$$R = 1 - \frac{4n}{(n+1)^2 + k^2} \quad (12)$$

となり、反射率は屈折率と消衰係数により変化する。重要なことは消衰係数が屈折率よりも格段に大きなところでは反射率が1に近づくことである。

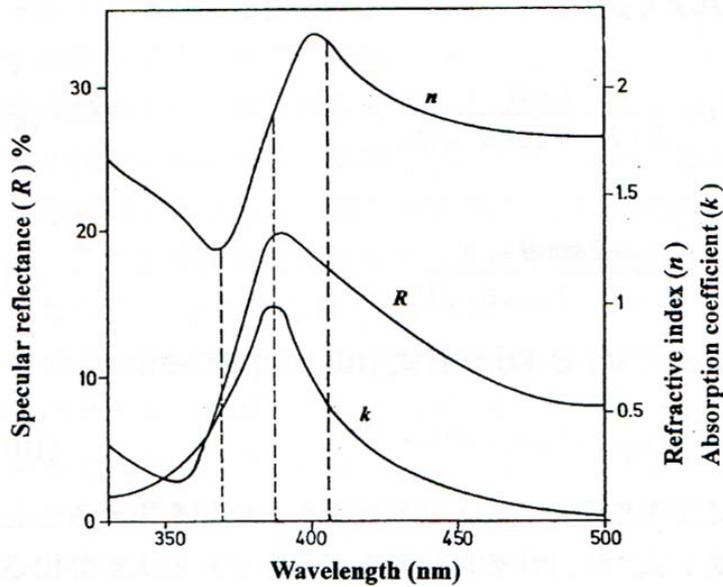


Fig. 35 反射率、屈折率、消衰係数の分光特性

反射率、屈折率、消衰係数の分光特性は一般に Fig. 35 のようになり、屈折率は吸収のあるところでは大きく変化し、正常分散から異常分散へと変化し、再び正常分散を示す。この時、異常分散の midpoint のところで消衰係数は極大となる。吸収帯が 1 つしか存在しない時には、屈折率の変曲点と消衰係数の極大点とが一致する事がわかる。つまり、消衰係数の微分形が屈折率を与える。また、反射率は屈折率とほぼ同様な分散カーブを描き、反射率の極大点は消衰係数の極大点に近い。従って、反射スペクトルは吸収スペクトルに比べるとややブロードであるが、ほぼ類似した形となる。

**参考文献：**

1. 水口 仁：有機顔料の結晶多形と電子構造，日本結晶学会誌 **44**, 50-55 (2002).

## IV. 有機顔料各論

### 1. フタロシアニン顔料

フタロシアニン顔料は、顔料全体の約 25%を占め、青色の顔料として広く用いられている。また、オキソ・フタロシアニンの1つであるチタニル・フタロシアニン (TiOPc) はレーザー・プリンターの感光体材料として知られている。しかし、フタロシアニンの電子構造に関しては、意外と知られていないことが多い。特に、フタロシアニン分子の励起状態が二重に縮退していることはほとんど認識されていないように思う。ここでは、フタロシアニン分子の電子構造と、固体状態における積層分子配列や分子歪みが演じる興味あるトピックを紹介する。

#### 1.1. フタロシアニン分子の対称性と分子スペクトル

- 分子の 4 回対称軸と 2 回対称軸 -

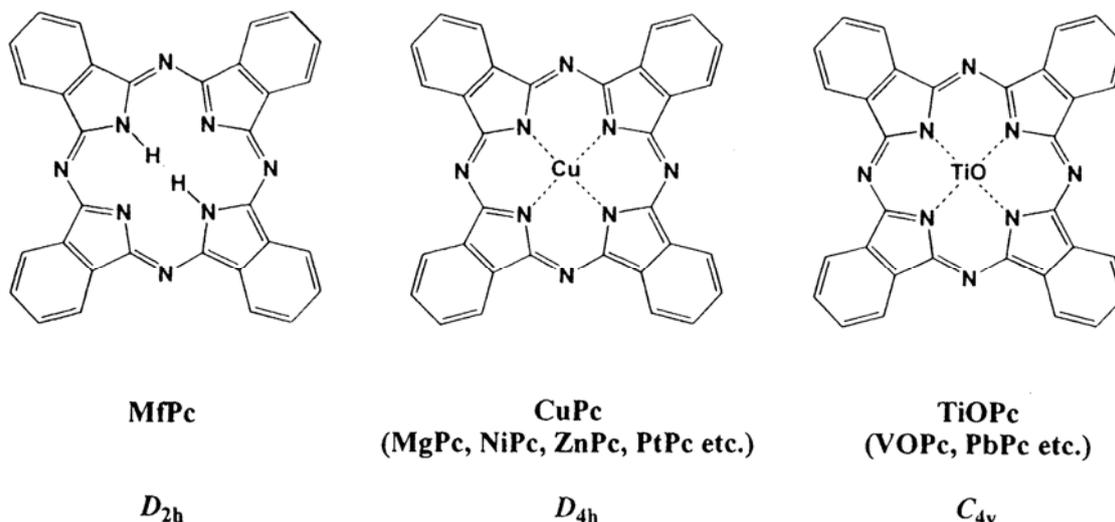


Fig. 36 無金属フタロシアニンと金属フタロシアニンの対称性

フタロシアニン分子を見ると、無金属の MfPc や銅フタロシアニン (CuPc) は同じような  $18\pi$ 電子系のマクロサイクルの構造をとり、可視域には 2 本の吸収バンドが出現すると考えられていることが多い。しかし、これは間違いであり、分子が 4 回対称軸を持つか、持たないかにより、スペクトルに明瞭に差がある。Fig. 36 に示すように、MfPc 分子は  $D_{2h}$  の対称性を持ち、2 回対称であるが、金属及びオキソ・フタロシアニンには 4 回対称軸があり、それぞれ、 $D_{4h}$ 、 $C_{4v}$  の対称性を示す。分子に 4 回対称性がある場合には、励起状態は既約表現  $E$  となり、Fig.37 の MgPc の例に示すように、二重に縮退している。これに対し、無金属フタロシアニン (MfPc) の場合は、2 回対称であり、対称性が下がる為に、縮退が解けてエネルギーは分裂している (Fig. 37)。

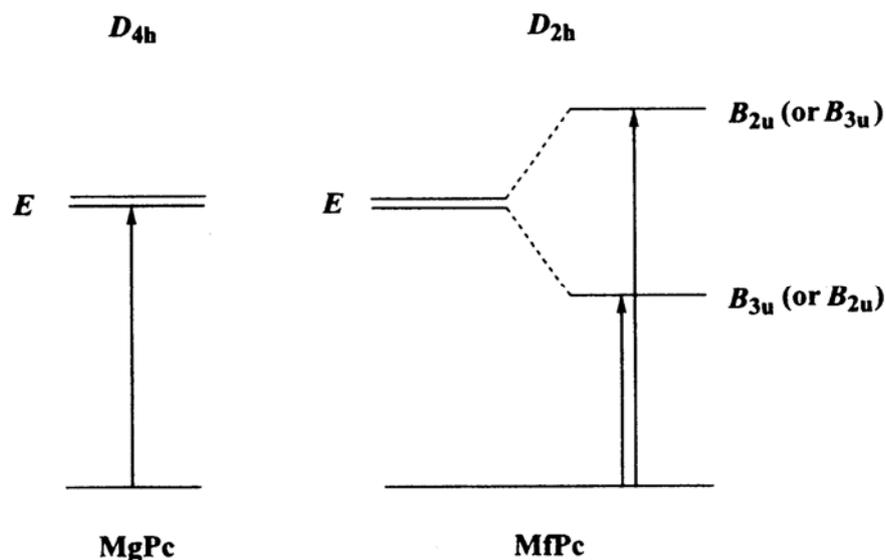


Fig. 37 対称性の低下とスペクトル分裂:  $D_{4h}$  と  $D_{2h}$

従って、溶液スペクトルは、MgPcでは鋭い1本の吸収 (Fig. 38) を与えるが、これに対し、MfPcは2本の吸収 (Fig. 39) を示す。MgPc以外の金属フタロシアニン ( $D_{4h}$ : CuPc, NiPc, ZnPc, PtPc など) ならびにオキソ・フタロシアニン ( $C_{4v}$ : TiOPc, VOPc) も (それぞれ吸収極大の位置は異なるが) 同様の鋭い1本の吸収を示す。ここで強調したいのは、分子が4回の対称性を持つ多くのフタロシアニンの溶液スペクトルは、MfPcのように2回軸しか持たないフタロシアニンと根本的に電子状態が異なることである。

以下に述べるように、TiOPcの固体状態では分子が歪み、対称性が  $C_{4v}$  から  $C_1$  まで低下して、励起状態の縮退が解ける。その結果、スペクトル形状は一変する。

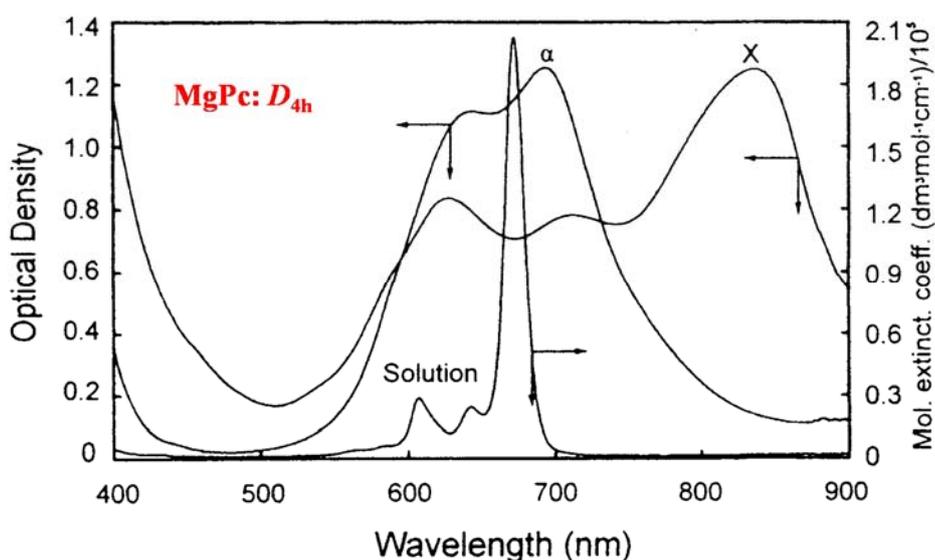


Fig. 38 MgPcの溶液スペクトルと固体スペクトル ( $\alpha$ 相と X相)

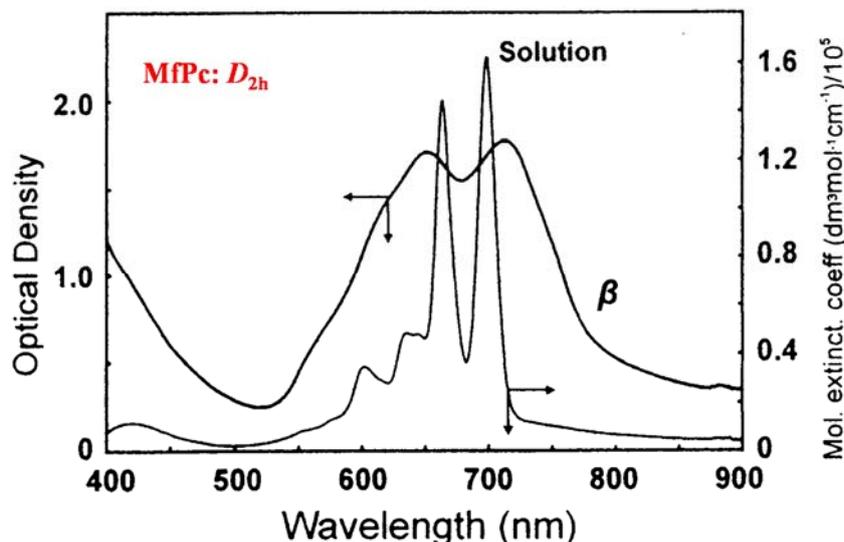


Fig. 39 MfPc の溶液スペクトルと固体スペクトル (β相)

## 1.2 マグネシウム・フタロシアニン (MgPc) の近赤外吸収は幻か？

レーザー・プリンターの感光体の開発時期には、近赤外吸収に吸収を持つ光電導体の研究が盛んに行なわれた。この中で、チタニル・フタロシアニン (TiOPc)、バナジル・フタロシアニン、さらに上述の MgPc は有力な候補であった。特に、MgPc には Fig. 38 の吸収スペクトルに示すように、α 結晶相の他に、近赤外吸収に吸収帯をもつ X 型結晶相があるとの報告があった。

我々は X 型 MgPc の電子構造を検討したところ、意外な結末となった。それは、MgPc の結晶多形と考えられていた X 型は MgPc ではなく、実は MgPc の中心金属である Mg 原子の上下に水分子が配位した複合化合物[MgPc/(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]の分子配列に起因することが分かった (Fig. 40)。つまり、Mg 原子は分子面で 4 つの N 原子が配位する **4 配位構造**をとっているが、これに加えて分子面の上下で水分子を取り込んで、**6 配位構造**をとっている。近赤外吸収は[MgPc/(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]の結晶相の励起子結合効果により出現することが明らかになった。

Mg 原子が水分子を配位する性質は、同族の Ca などに見られる潮解性 (水和物を作りやすい) によるものである。市販されている MgPc には、“Mg フタロシアニン”と記載されているが、空気中から水分子を捕獲し、常に MgPc(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> との組成をとっている！ Fig. 41 に市販の MgPc の熱重量分析の結果を示す。150°C 近傍で 1 分子、そして約 260°C で 2 番目の水分子が脱離することが分かる。

### 参考文献：

A. Endo, S. Matsumoto and J. Mizuguchi: Interpretation of the near-IR absorption of magnesium phthalocyanine complexes in terms of molecular distortion and exciton coupling effects, J. Phys. Chem. A **103**, 8193-8199 (1999).

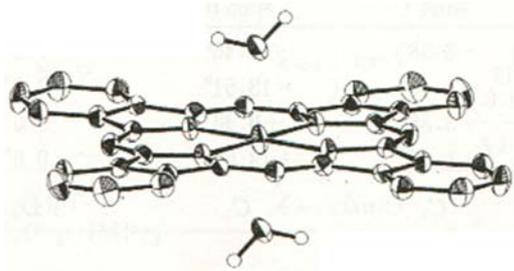


Fig. 40 水分子を上下に配位した MgPc/(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>

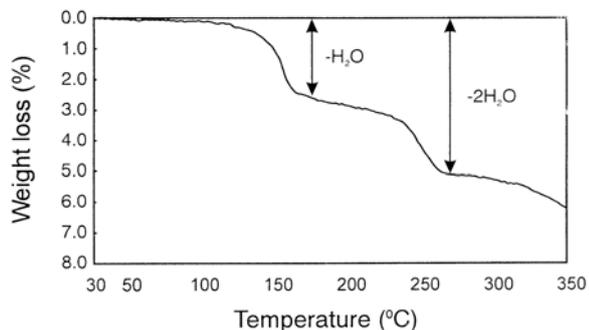


Fig. 41 市販の MgPc の熱重量分析

尚、(水分子が配位していない) MgPc の単結晶も育成され、結晶構造も解析された。面白いことに、中心金属の Mg が分子面から 0.45Å 突起し、積層上部に位置する 4 つの N 原子と 5 配位構造をとることが明らかになった[Fig. 42(a)]. Fig. 42(b)に MgPc 分子の積層図を示す。突起した Mg 原子と上部に位置する N 原子間の距離は 2.70Å である。

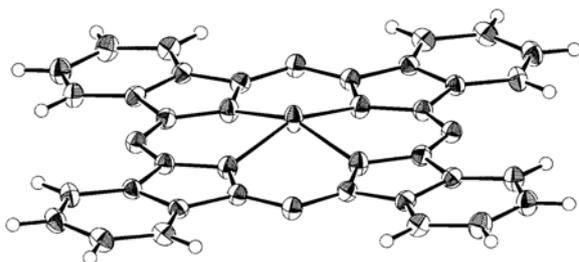


Fig. 42(a) MgPc の結晶構造

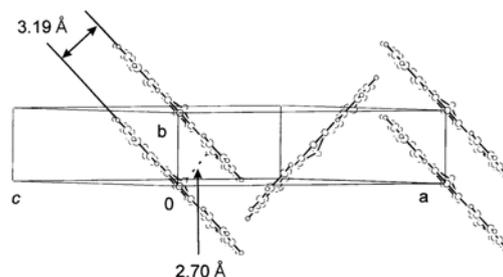


Fig. 42(b) MgPc 分子の積層図

#### 参考文献：

1. J. Mizuguchi: Structure of magnesiumphthalocyanine, *Z. Krist. NCS* **216**, 377-378 (2001).
2. J. Mizuguchi: Crystal structure of magnesiumphthalocyanine and its polarized reflection spectra, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 1121-1124 (2001).

### 1.3 銅フタロシアニン (CuPc) の安定性は何処に由来するか

β型の銅フタロシアニン (CuPc) は耐熱性、耐溶剤性、耐光性において無金属フタロシアニン (MfPc) よりも格段に安定であることが知られている。しかし、両者は結晶学的には全く同形であり、中心金属の Cu 原子の役割については長年の未解決問題であった。我々はこの問題を、上述の MgPc/(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> の 6 配位錯体構造 (Fig. 40)、MgPc の積層方向の 5 配位構造 [Fig. 42(b)] に触発され、β-CuPc の積層構造を精査した (Fig. 43)。その結果、中心金属の Cu は、平面内で 4 つの N 原子、さらに積層方向 2 つの N\*原子とで、Fig. 44 に示すように幾何学的に理想的な 6 配位構造をとることが示唆された。

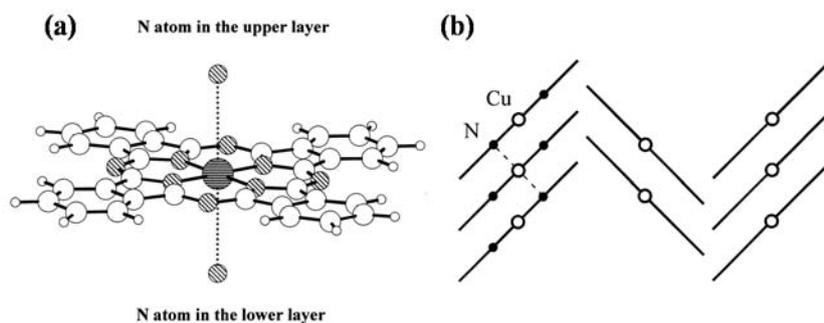


Fig. 43 CuPc 分子の積層状態 ( $\beta$ -CuPc)

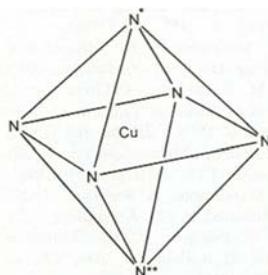


Fig. 44  $\beta$ -CuPc の固体状態における 6 配位構造

実際問題として、Cu 原子と上下に位置する N 原子の間に、結合力が働いているかを実証する必要があった。ここでの評価法として、III 節の 2.2 で述べた半経験的な分子軌道法のエネルギー分割法を用いた。本手法の特徴的なことは、1 中心積分と 2 中心積分を分離して計算（エネルギー分割）することであり、逆に、これを利用すると分子間力の指標として使えることに気が付いた。つまり、積層方向の CuPc の 3 分子を超分子と考え、Cu-N 結合を評価した。その結果、CuPc の場合には、MfPc では見られない強い積層方向の相互作用が働いていることが明らかになった。

#### 参考文献：

J. Mizuguchi:  $\pi$ - $\pi$  Interactions of Magnesiumphthalocyanine as evaluated by energy partition analysis, J. Phys. Chem. A 105, 10719-10722 (2001).

#### 1.4 チタニル・フタロシアニン (TiOPc) の分子歪みと近赤外吸収

Fig. 36 に示した MfPc や一連の金属フタロシアニンの分子は、これまで、一般に完全にフラットな分子と考えられていたように思う。また、中心金属が大きい、PbPc やオキソ・フタロシアニンでは、中心金属がフタロシアニン平面から突起した構造を持つことは知られていた。分子がフラットであることの証明として、分子軌道法による（自由空間における）構造の最適化プロセスにおいても完全にフラットな構造をとり、溶液スペクトルもこれを裏付けるものであった (i.e. MfPc は可視域に 2 本、金属 PC は鋭い 1 本の吸収スペクトル)。

しかし、現実問題として、分子が格子に組み込まれる結晶化過程で、分子が歪むことがあることを我々は一連の論文で明らかにした（例えば、DPP 分子、TiOPc 分子など）。TiOPc 分子が歪むと言うことは、分子の対称性が下がり、励起状態の二重縮退が解けて、フタロシニン分子の電子状態に大きく影響することである。ここで、単一分子の安定状態と、分子集合体（有機固体）における分子の安定構造を考えて見たい。分子の構造最適化は分子の全エネルギーが最も低くなるように構造が決まると言うことである。また、有機固体の場合には、結晶化過程における種々の条件（温度、溶剤、過冷却の状態など）により、全エネルギーの極小点が幾つか考えられる場合もある。これが、結晶多形である。その際、（孤立状態で）最も安定な分子構造を持つ分子を集めて結晶化すれば、結晶の安定化も達成されることが多い。これは、企業が成績優秀な人材を集めれば、会社の利益が上がることに相当する。しかし、現実的には、分子が歪み、分子のエネルギーが必ずしも最安定でなくとも、結晶全体としては安定化がさらに進むことがある。例えば、分子の対称性が下がり、出現した電気双極子モーメントがペアを組んで静電エネルギーを下げるような場合である。これは、会社が、フレキシビリティを備えた人材を採用した場合に、本来の個人の優秀さに加えて、柔軟性が会社の利益により貢献できることに似ている。

ここでは、チタニル・フタロシアニンの分子歪みが、固体スペクトルに決定的な影響を及ぼし、固体スペクトルと雖も、“歪んだ分子”のスペクトルが主役となる例を示そう。

#### 1.4.1 分子がひょっとしたら歪んでいるのではないか？

TiOPc の溶液ならびに固体スペクトルを Fig. 45 に示す。また、TiOPc の結晶相 II の分子構造を示したのが Fig. 46 である。この図から TiOPc 分子が歪んでいることは見抜けない。

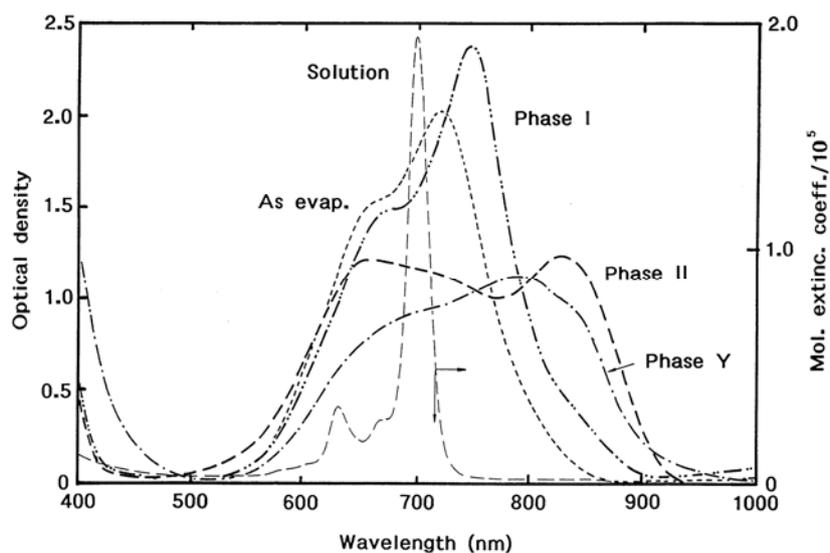


Fig. 45 TiOPc の溶液スペクトルと固体スペクトル

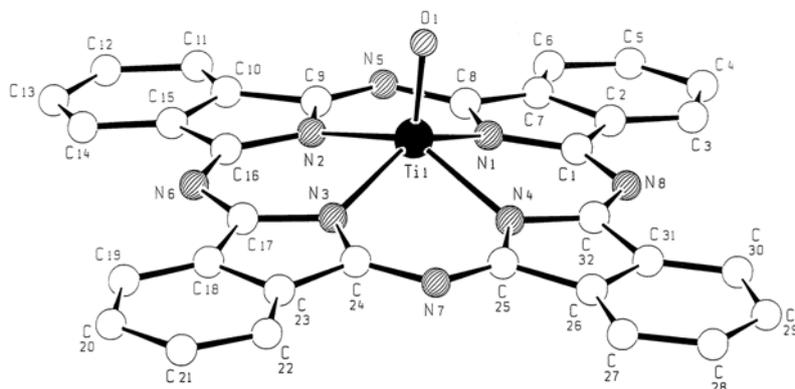


Fig. 46 結晶相 II の TiOPc の ORTEP 図

しかし、TiOPc の溶液スペクトルは、Fig. 38 の MgPc のスペクトルと同様に、鋭い 1 本の吸収が見える、これより溶液状態では、分子の 4 回対称 ( $C_4$ ) 保持されていることが分かる。分子軌道法の構造の最適化でも  $C_{4v}$  の対称性である。Fig. 45 の固体スペクトルのうちで、蒸着直後 (as evaporated) のものと、結晶相 I のスペクトルは、綺麗な分子スペクトルを示している。これに対し、結晶相 II と結晶相 Y の蒸着膜は、およそ分子スペクトルとは思えない奇妙な形をとっている。このような“怪しげ”なスペクトルが得られた時には、実験を再度繰り返すのが常であるが、スペクトルの再現性は抜群に良い。この時点で、“何かおかしい”、“何かが足りない”と考えたが、方策は思い浮かばなかった。しかし、中心金属が突起した TiOPc では、ひょっとしたら分子は歪みやすいのではないかとの視点で考えて見た。Fig. 46 の分子構造を見て、分子が歪んでいる事を想像するのは難しいが、近赤外吸収を示すチオピロピロール (結晶相 III) が溶液から固体に移行する際に対称性  $C_1$  から  $C_2$  に下がっている事実ヒントを得た。しかし、この時点では、分子の歪み (対称性の低下) が誘起する縮退レベルの分裂と言うアイディアは全く無かった。

#### 1.4.2 分子歪みの定量化とスペクトル計算

分子歪みの程度を定量化する手段として、構造解析から得られた X 線座標を使って中心部の 4 つの窒素原子の作る面 (plane 1) とコーナーにあるベンゼン環 (plane 2) のなす角度を測り、もしこの角度が全部等しければ、 $C_{4v}$  の対称性があると判断した。Table 2 に分子歪みの結果を示す。この結果は、驚くべきことに、TiOPc が非常に歪んでいることが明らかにした。さらに、分子歪みが電子スペクトルに及ぼす効果から、TiOPc の固体スペクトルの全貌を解明した本研究は画期的なものであった。

Table 2 における、最適化構造 (MOPAC93 で構造最適化) は溶液状態における分子構造に対応し、また、Y-Rietveld は Rietveld 法で Y 型結晶をシュミレーションしたものである。溶液状態ではほぼ  $C_{4v}$  の対称性が保たれ、A, B の 2 本の遷移は縮退し、1 本の電子遷移を与える。これは Fig. 45 の溶液スペクトルからも明らかである。結晶相 I では  $C_{4v}$  の対称性は失わ

れているが、それ程ひどく歪んでいない。これに対し、結晶相 II の分子( $C_1$ )はひどく歪んでいる事がわかる。この歪みにより、二重に縮退していた励起状態が分裂する事は容易に予想される。

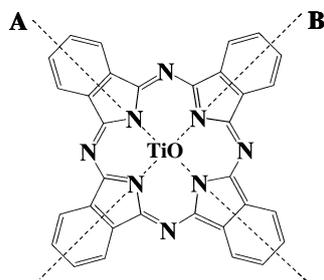
**Table 2** TiOPc 結晶相 (I, II & Y-Rietveld) における分子歪み

平面 1	平面 2	結晶相 I ( $C_1$ )	結晶相 II ( $C_1$ )	結晶相 Y-Rietveld ( $C_1$ )	最適化構造 ( $C_{4v}$ )
N1, N2, N3, N4	フェニル環 C2...C7	6.1°	7.9°	7.8°	7.1°
"	フェニル環 C10...C15	7.7°	11.8°	11.8°	7.1°
"	フェニル環 C18...C23	6.5°	6.2°	6.2°	7.0°
"	フェニル環 C26...C31	5.8°	1.2°	1.2°	6.8°
双極子モーメント (デバイ)		3.91	3.79	3.81	3.24

**Table 3** TiOPc 結晶相 (I, II & Y-Rietveld) における分子スペクトル計算

	吸収バンドA (遷移: 97→99番目の軌道)			吸収バンドB (遷移: 97→98番目の軌道)		
	波長 (nm)	振動子強度 ( $f$ )	双極子モーメント (デバイ)	波長 (nm)	振動子強度 ( $f$ )	双極子モーメント (デバイ)
結晶相 I ( $C_1$ )	716.4	0.765	4.01	737.8	0.850	4.07
結晶相 II ( $C_1$ )	678.8	0.624	3.98	775.1	1.023	4.03
結晶相(Y-Rietveld $C_1$ )	678.6	0.625	4.00	774.5	1.022	4.04
最適化構造( $C_{4v}$ )	736.9	0.803	3.30	738.0	0.800	3.29

\*98ならびに99軌道は  $C_{4v}$  対称性のために縮退



分子歪みが電子スペクトルに及ぼす効果は分子の X 線座標を使った分子スペクトルの分子軌道計算 (INDO/S ハミルトニアン) で検討出来る。計算結果を Table 3 に示す。挿し絵の A, B が 2 本の遷移モーメントの方向である。 $C_{4v}$  の対称性を保持する溶液状態では、2 本の遷移は縮退し、1 本の鋭いスペクトルを与える。軽度に歪んだ結晶相 I の分子では同程度の振動子強度を持つ 2 本のスペクトルに分裂し ( $\Delta\lambda=21\text{nm}$ )、これはブロードなバンドの出現を予想させる。また、大きく歪んだ結晶相 II の分子では、分裂幅は極めて大きく ( $\Delta\lambda=96\text{nm}$ )、振動子強度も長波長側が大きくなっている。これは明らかに A, B の 2 本のスペクトル線を与える。

### 1.4.3 単結晶を用いた偏光反射スペクトル

Table 3 の挿絵に示す光学遷移 A と B を実験的に求めるためには、単結晶を使った顕微分

光法で反射スペクトルを測定しなければならない。顕微分光法については III 節の 3.6.2 で説明したように、顕微鏡の光学系を用いて、小さな単結晶の結晶面に偏光を照射して反射スペクトルを測定する方法である。測定は、Table 3 の挿絵の分子が配列している結晶面を選択し、この結晶面上で、偏光板を回転させ、遷移モーメント A に平行ならびに垂直な反射スペクトルと、遷移モーメント B に平行・垂直の反射スペクトルを測定した。その測定結果を Fig. 47(a)に示す。A 成分のピークは 660 nm、B 成分は 860 nm（近赤外吸収）と明瞭に分離され、お互いに直交する A, B 成分がそれぞれ独立のピークを与えている。更に、反射率は A 成分が約 8%, B 成分が約 16%で、A 成分の振動子強度は B 成分の半分程度である。A, B 成分の差 200 nm はバンドの分裂幅を与える。これらの結果は Table 3 の計算結果と定性的に非常に良く一致する。また、A,B 成分を合成したスペクトル（45° の角度で偏光を入れる）は Fig. 47(b)のスペクトルを与え、これは Fig. 45 の蒸着膜（結晶相 II）のスペクトルと一致する。

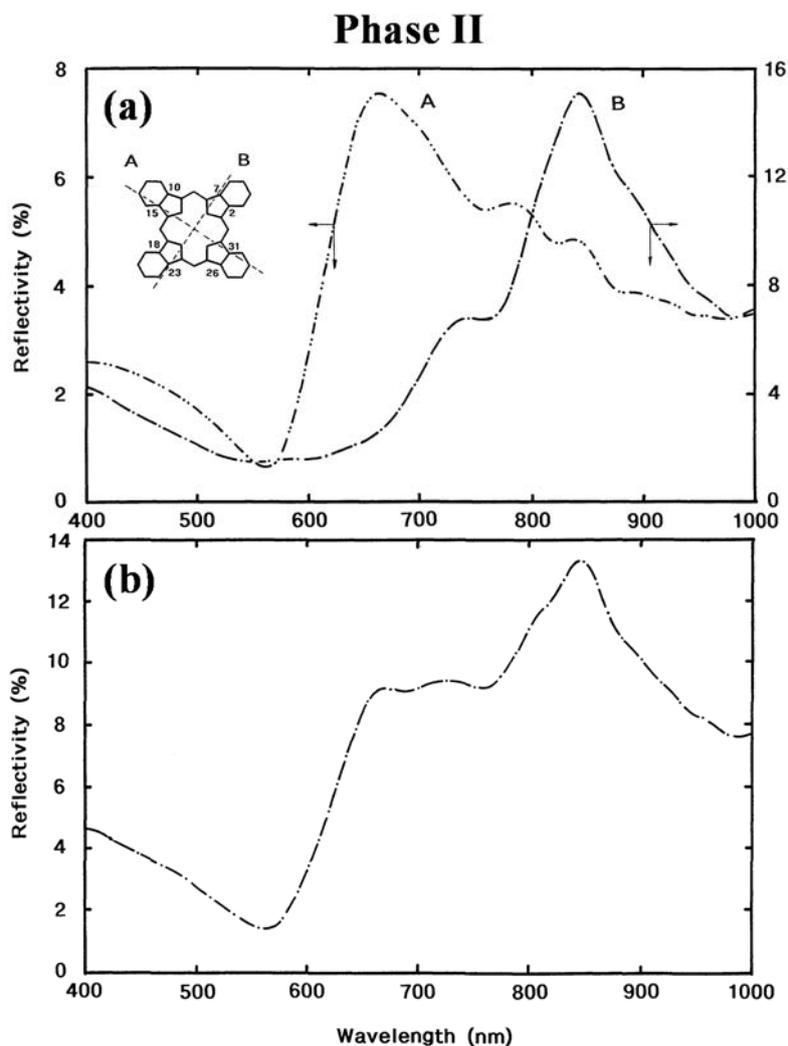


Fig. 47 遷移モーメントに平行並びに垂直な偏光反射スペクトル

以上の結果を Fig. 48 で整理すると、TiOPc 分子は溶液状態では  $C_{4v}$  の対称性を持ち、励起状態は二重に縮退している。その結果、A、B 方向に遷移モーメントを持つ光学遷移は重なり、1 本の吸収バンドとなる。しかし、溶液から固体に移行する際に分子は分子間相互作用により歪みを生じ、分子の対称性は  $C_{4v}$  から  $C_1$  に降下する。分子歪みにより励起状態の二重縮退が解け、励起エネルギー準位は分裂する。その分裂幅は分子歪みの度合いに比例する。分子歪みがそれほど大きくない結晶相 I では分裂幅も小さいが、分子が大きく歪んだ結晶相 II では約  $3250 \text{ cm}^{-1}$  の分裂幅となる ( $2|\beta|$ )。励起エネルギー準位の分裂に伴い、2 本の光学遷移（遷移モーメント A 及び B）が出現し、その長波長成分が近赤外吸収 ( $\pi$ - $\pi^*$ 遷移) を与える。

上記の結果は分子の歪みを考慮した計算と単結晶の偏光反射スペクトルの実測の結果が半定量的に良く一致する事を示している。しかし、良く考えてみると 1 分子のスペクトル計算と固体スペクトルがこれ程良く一致するのは不思議な感じがする。しかし、TiOPc 分子のように比較的歪み易い分子では、分子が自ら歪む事により分子間の相互作用を分子座標の中に取り込んでいると考える事が出来る。この現象は柔らかいマシュマロ (marsh mallow) を箱の中に詰めた時にマシュマロが自ら歪む事に例えられるであろう。このような理由で固体状態でありながらも、スペクトルは“歪んだ分子”固有のスペクトルとなる訳である。

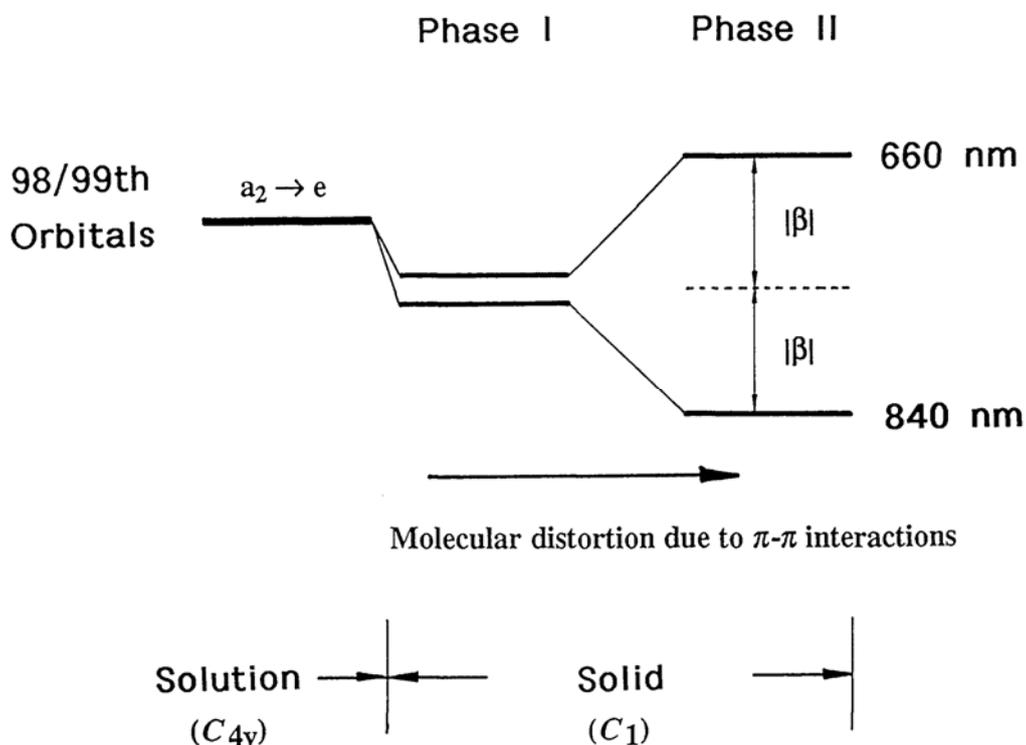


Fig. 48 TiOPc の分子歪みとエネルギー分裂

単結晶の偏光反射スペクトルの測定は大変な労力を要する。まず、単結晶の育成、結晶構造解析、当該の結晶面の選択、スペクトル測定の一連の作業が必要となる。結晶面は高い反射率が得るためには、鏡面でなければならず、結晶面を偏光に垂直に調整するためには、ゴニオメーターの上に単結晶をマウントし、XY ならびにアーク等の調整も必要となる。しかし、得られた反射スペクトルの美しさは例えようもないもので、測定の苦労を払拭するものである。

#### 参考文献：

1. J. Mizuguchi, G. Rihs and H. Karfunkel: Solid-state spectra of titanylphthalocyanine as viewed from molecular distortion, *J. Phys. Chem.* **99**, 16217-16227 (1995).

2. 水口 仁：分子歪みと励起子結合効果から見たフタロシアニン顔料の電子構造

#### 1.5 フタロシアニン顔料における励起子相互作用

オキソ・フタロシアニン (TiOPc, VOPc 等) では分子の歪みが大きく効き、励起子相互作用を格段に凌駕する効果であるが、分子歪みが小さい場合には、励起子相互作用が顕著に現れる。その一例が MgPc/(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> の近赤外吸収のバンド (Fig. 38) である。また、分子歪みと励起子相互作用が同程度に関与する例は、MfPc の固体スペクトルである。

#### 参考文献：

J. Mizuguchi and S. Matsumoto: Molecular distortion and exciton coupling effects in metal-free phthalocyanine, *J. Phys. Chem. A* **103**, 614-616 (1999).

#### 1.6 フタロシアニン顔料の結晶多形

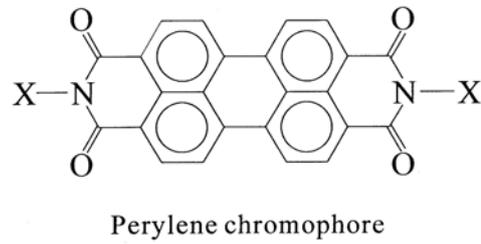
TiOPc には、結晶相 I、II の他に、Y 相もあるが、単結晶で構造解析されたものは I と II 相のみである。

結晶相 I & II:

W. Hiller, J. Strähle, W. Kobel, and M. Hanack: *Z. Kristallogr.*, **159**, 173 (1982).

## 2. ペリレン・イミド顔料

ペリレン・イミド顔料は II 節 3.3 で述べたように、多環系の顔料であるが、明白な“ドナー/共役系/アクセプター”も Hückel の  $4n+2$  則も認められない。ペリレン・イミド顔料は耐光性、対熱性も高く、高級な有機顔料であるが、価格は最上位に位置している。しかし、ペリレン・イミド構造の置換基 X により、Fig. 49 に示すように鮮やかな赤 (Pigment Red 149) ばかりでなく、えび茶 (Pigment Red 179)、黒 (Pigment black 31) の色調が得られることが特徴である。



X	Shade	C. I. Name
	<u>Red</u>	PR149
	<u>Maroon</u>	PR179
	<u>Black</u>	PB31



Fig. 49 ペリレン・イミド顔料の置換基と固体状態の発色

## 2.1 ペリレン・イミド顔料の溶液スペクトル

ペリレン・イミド顔料の溶液スペクトル(分子スペクトル)は Fig. 50 に示すように、PR149 (pigment red)、PR179、PB31 (pigment black) の間で大差はない。つまり、分子の発色能力には置換基はほとんど関与していないことが分かる。さらに、これらの分子スペクトルの特徴は、0-0, 0-1, 0-2, 0-3 遷移の綺麗なプログレッションを示すことで、可視域における電子遷移は1つであり、これに振動遷移が1つ、2つ、3つ結合した振動電子遷移である(II節5.2の振動電子遷移を参照)。

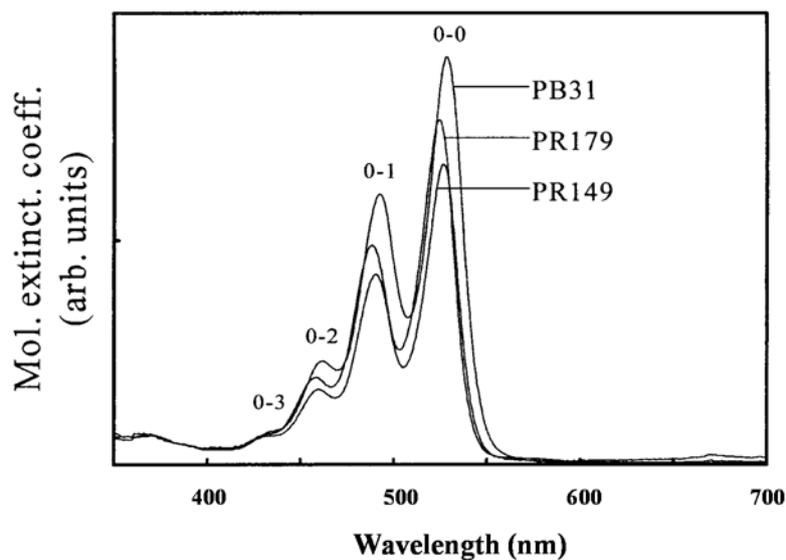


Fig. 50 ペリレン・イミド顔料分子の溶液スペクトル

上述のように、溶液状態では3つの顔料分子の電子構造が同じであるのに、固体状態では、色調が格段に異なる。この原因として、分子集合体（有機固体）の分子間相互作用が関与していることは明白である。つまり、置換基が嵩高いか否かにより、分子の配列が様々に変化する。さらに、励起子相互作用の項で述べたように、固体の構成要素である分子の吸収係数が大きく、分子が周期的に配列している場合には、励起分子間の相互作用（励起子相互作用）が出現する。この度合いにより、赤から黒までの色調を取ることが分かる。

PB31 を例として、色調が、赤から黒に至る過程を見てみよう。

## 2.2 Pigment Black 31: 非晶質（赤）から結晶相（黒）への相転移

黒色顔料である PB31 を真空蒸着すると、驚くべきことに（黒色ではなく）鮮やかな赤色を呈することが分かった。さらに、この蒸着膜を 100 °C で 5 分間熱処理をすると、PB31 の本来の黒色になることが明らかになった。両者のスペクトルを Fig. 51 に示す。X 線回折の結果から、赤色は非晶質（amorphous）相であり、黒色層は結晶相 II であることが示された。非晶質の状態とは、分子がランダムに配置された状態で、分子は周期的に配列していないので、励起子相互作用は存在しない。従って、基本的には固体状態における孤立分子のスペクトルを示す。溶液スペクトルと非晶質の蒸着膜スペクトルを Fig. 52 に示す。

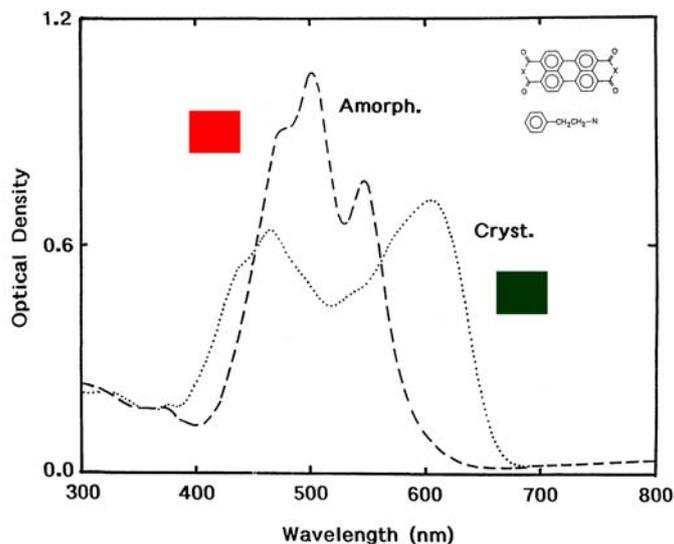


Fig. 51 PB31 の非晶質スペクトル（赤）と結晶スペクトル（結晶相 II：黒色）

溶液スペクトルと非晶質の蒸着膜スペクトルは共に 4 本のスペクトルから成り、両者にはほぼ 1:1 対応が取れる。つまり、（ピークの強度は別にして）蒸着膜スペクトルの最長波長が 0-0 遷移に対応し、0-1、0-2（ショルダー）、0-3（膨らみ）の遷移も認めることが出来る。

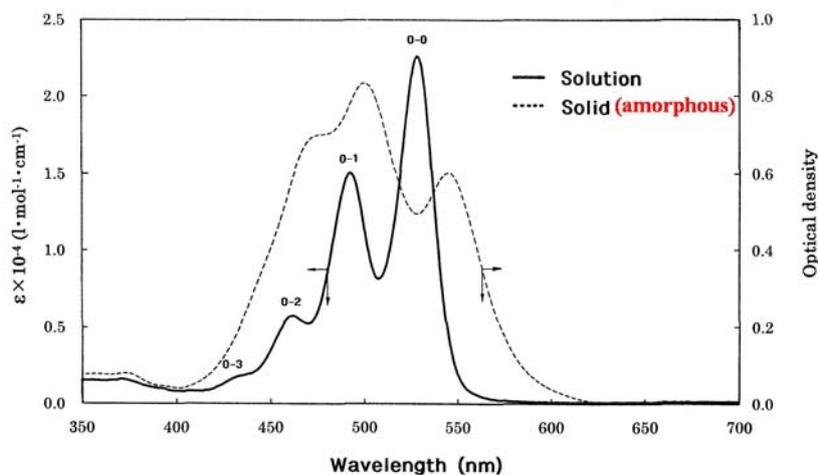


Fig. 52 PB31 の溶液スペクトルと非晶質の蒸着膜スペクトル

ここで、蒸着膜スペクトルを 100°C に加熱し、0 秒、30 秒、60 秒、5 分と変化させながらその過程の吸収スペクトルをモニターしたのが Fig. 53 である。スペクトルは、360 と 560 nm に等吸収点を持ちながら、色調は赤から黒色へと変化する。560 nm 以下のピークを 0-30 秒まで精査すると、0-0、0-1、0-2 を帰属することができる。また、30 秒のスペクトルを見ると、620 nm 近傍にショルダーが現れ、60 秒ではさらに成長し、5 分では 636 nm のピークとなる。このピークは、溶液スペクトルでは説明できない新たなピークであり、結晶化に伴って出現していることが明らかである。つまり、非晶質から結晶相 II に移行するにつれて出現する。これは、分子の吸収係数が大きく、分子が規則的に配列した効果で出現したものであり、励起子相互作用によるものである。

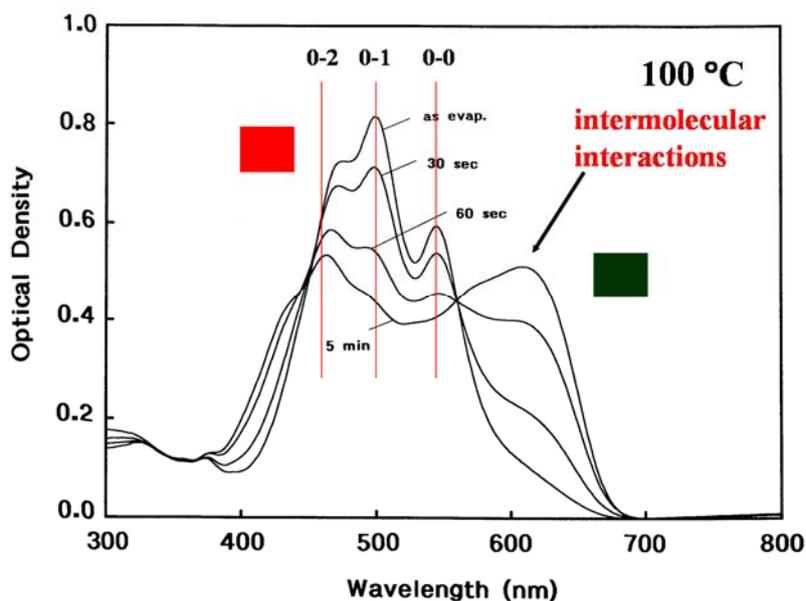


Fig. 53 PB31 の結晶化に伴う色調変化 (赤→黒)

以上を纏めてみると、PB31の黒色は、分子スペクトルに起因するバンドと分子間相互により発現するバンドが可視域で重ね合わされたスペクトルであると結論される。この励起子相互作用が弱い時には、Fig. 54に示すようにPR149に対応し、中程度の時には、PR179となり、強い相互作用の時にはPB31が出現することが分かった。つまり、ペリレン・イミドの色は基本的には、置換基の高さが励起子相互作用の大きさを支配し、色調が様々に変化することを示している。

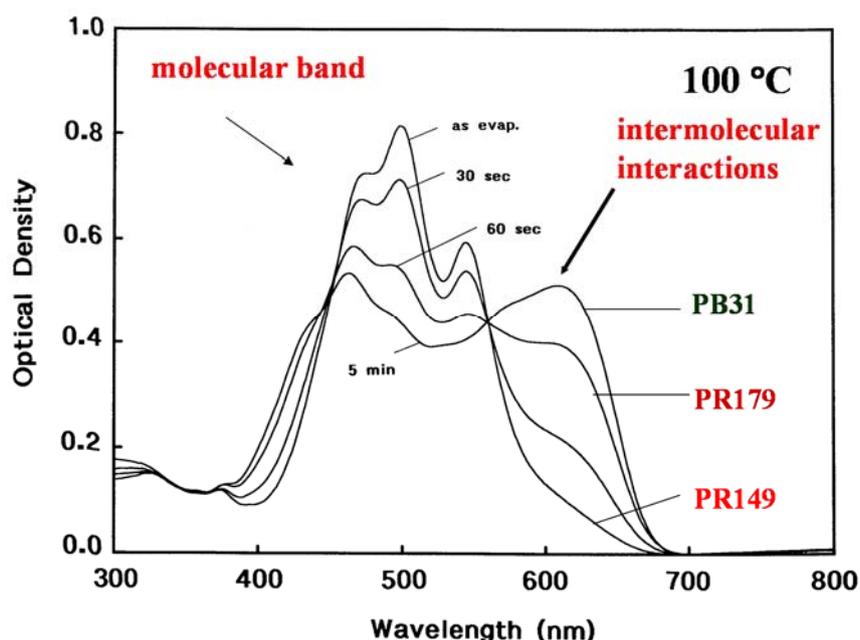


Fig. 54 PB31の励起子相互作用の強度に伴うと色調の変化：PR149→PR179→PB31

#### 参考文献:

1. J. Mizuguchi: Electronic characterization of *N,N'*-bis(2-phenylethyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboxyimide) and its application to optical disks, J. Appl. Phys. **84**, 4479-4486 (1998).
2. 水口 仁: *N,N'*-ビス(2-フェニルエチル)ペリレン-3,4:9,10-ビス(ジカルボキシイミド)の電子スペクトルと光ディスクへの応用, 日本画像学会誌 **37**, 234-242 (1998).
3. 水口 仁: 分子間相互作用を制御した光吸収のスイッチングシステム — 光ディスクへの応用 —, 表面 **37**, 581-595 (1999).
4. J. Mizuguchi and K. Tojo: Electronic structure of perylene pigments as viewed from the crystal structure and excitonic interactions, J. Phys. Chem. B **106**, 767-772 (2002).

#### 2.3 PB31とピリジル誘導体の分子重なり：赤色と黒色

前節ではPB31のスペクトル解析を基礎として、PR149ならびにPR179の着色を説明し

た。ここでは、再度、PB31 [Fig. 55(a)]と、PB31 のイミド基のエチルフェニルをエチルピリジルで置き換えた誘導体[Fig. 55b)]の 2 種類の構造と色調を議論し、ペリレン・イミドの電子構造の理解を深めたい。ここでは PB31 を EPH、エチルピリジル誘導体を EPY と呼ぶことにする。エチルフェニルをエチルピリジル基に置き換えても、EPH ならびに EPY の電子構造には変化がないように思える。しかし、非常に興味ある結果が得られた。ペリレン・テトラカルボン酸無水物とアミノエチルピリジンを水溶液中 130°C で 5 時間反応させると黒色のケーキが得られた。ここまでは、EPH の合成と同じである。しかし、このケーキを DMF で洗浄すると、鮮やかな赤色粉末となった。さらに、黒色のケーキを真空乾燥させると黒色粉末が得られた。しかし、100°C 以上に加熱すると鮮やかな赤色となった。

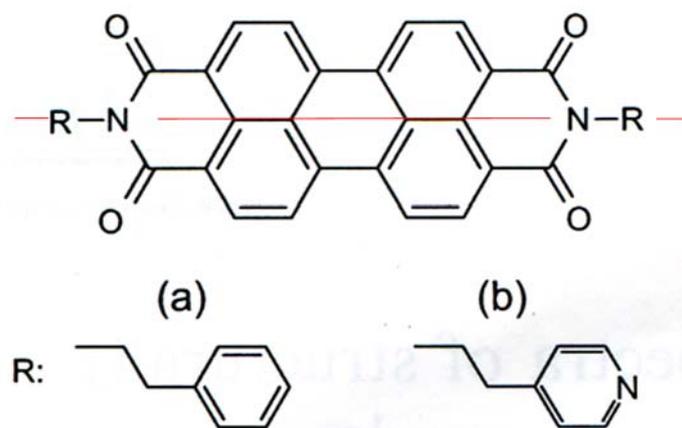


Fig. 55 (a) EPH と(b) EPY の分子構造:

ペリレン・イミド分子の遷移モーメントは分子の長軸方向 (赤線)

EPY をニトロベンゼンから再結晶させると棒状の赤色結晶が得られた。EPY の構造解析結果を EPH のものと合わせて Fig. 56 に示す。EPH ではペリレン・イミド分子は**トランス型** [Fig. 56(a)]を取っているのに対し、EPY では驚くべきことに、**シス型構造**をとり、分子は 3.36Å の面間距離で重なっていた [Fig. 56(b)]。遷移モーメントの方向を考慮すると、この分子重なりは、最大の短波長シフトを誘起する配置であり、これが赤色を呈する理由である。さらに、単結晶の反射スペクトルは溶液スペクトルよりもさらに短波長にシフトしていることも確認された。また、これまで、多くのペリレン・イミド化合物が合成されてきたが、シス型構造は全く報告されていなかった。

これに対し、EPH の分子重なりは、面間隔が 3.16 Å、滑り角が 48° (臨界角の 54.7° よりも小さい) で、強い長波長シフトを誘起する。これが、黒色を呈する理由である。

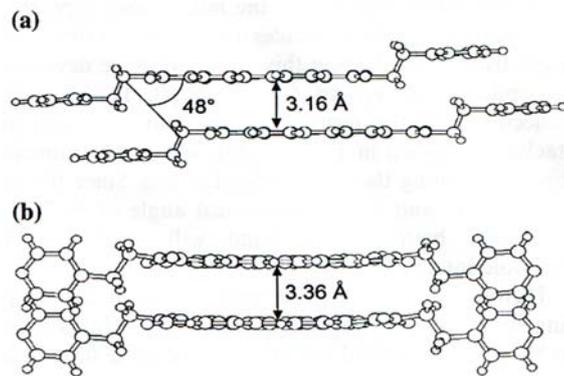


Fig. 56 EPH と EPY の 2 分子重なり : (a) EPH (phase II) (b) EPY

黒色の PRY 単結晶は、プロテックな溶媒であるフェノールやクレゾールから溶媒和結晶として得られた  $[\text{EPY}/(\text{phenol})_2 \text{ \& } \text{EPY}/(\text{m-cresol})_2]$ 。フェノール性の水酸基とピリジン環の N 原子の間で、 $\text{OH} \cdots \text{N}$  の分子間水素結合が存在する。フェノール溶媒和結晶の結晶構造を Fig. 57 に示す。

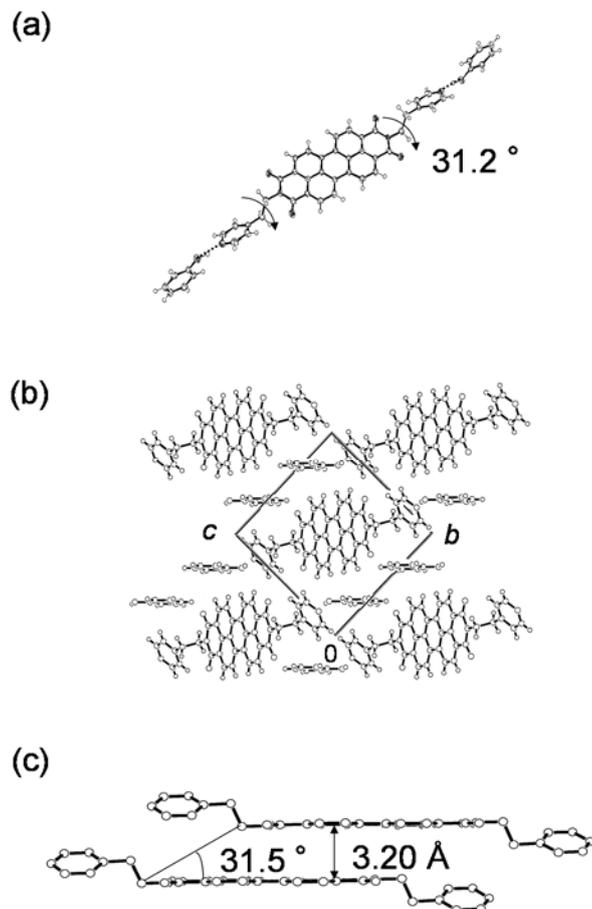


Fig. 57  $\text{EPY}/(\text{phenol})_2$  の結晶構造

Fig. 57(c)の分子重なりは、面間隔が 3.2 Å、滑り角は 31.5°で、大きな長波長シフトに寄与することが分かる。これが、黒色を呈する理由である。

以上に述べたように、長軸の分子で、長軸方向に遷移モーメントが向いているペリレン・イミド顔料では、色調を決定しているのは、分子重なるの因子が極めて重要であることがわかる。

#### 参考文献：

1. E. Hädicke and F. Graser: Structures of eleven perlylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) pigments, *Acta Crystallogr.* **C42**, 189-195 (1986).
2. J. Mizuguchi: Structure of 5,15-diaza-6,16-dihydroxy-tetrabenzo[b,e,k,n]perylene, *Acta Cryst.* **C 52**, 2315-2317 (1996).
3. K. Tojo and J. Mizuguchi: Refinement of the crystal structure of N,N'-Bis[2-(4-pyridyl)ethyl]perylene-3,4:9,10-perylene-bis (dicarboxyimide), *Z. Krist. NCS* **217**, 45-46 (2002).
4. J. Mizuguchi and K. Hino: N,N'-Bis[2-(4-pyridyl)ethyl]perylene-3,4:9,10-bis (dicarboximide)phenol disolvate, *Acta Cryst.* **E61**, o669-o671 (2005).
5. K. Hino and J. Mizuguchi: N,N'-Bis[2-(4-pyridyl)ethyl]perylene-3,4:9,10-bis (dicarboximide)m-cresol disolvate, *Acta Cryst.* **E61**, o672-o674 (2005).
6. J. Mizuguchi, K. Hino and K. Tojo: Strikingly different electronic spectra of structurally similar perylene imide compounds, *Dyes and Pigments*, **70**, 126-135 (2006).

#### 2.4 黒色顔料の設計: 分子と分子間相互作用のバンドの重畳

ペリレン・イミド顔料の色調は、可視域の分子固有のバンドと分子間相互作用（励起子相互作用）で出現するバンドの 2 つから構成されていることが明らかになった。この考えを発展させ、一成分系の“黒らしい黒”の顔料の開発に挑戦した。

黒色顔料の代表として市場を凌駕してきたのがカーボンブラックであり、印刷インク、塗料、トナー等の色材ばかりでなく自動車のゴムタイヤの補強材としても広く使われている。しかし、昨今、カーボンブラックにも社会的な問題が顕在化してきた。その 1 つがカーボンブラックに含まれるベンズピレンの発癌性である。もう 1 つの問題点は、カーボンブラックの導電性が問題となる例である。液晶カラーフィルター用のブラックマトリクスがその例である。TFT (Thin-Film-Transistor) の誤動作を避けるためには電氣的に絶縁性の黒色顔料が求められている。さらに、カーボンブラックの光吸収は赤外線領域まで及ぶので、カーボンブラックを使用した屋外の塗装や自動車の塗装等は温度が過度に上昇する。

ドイツの BASF 社から一成分系の黒色顔料として PB31 と PB32 が上市されている。何れもペリレン・イミド系顔料であり、黒色度は PB31 の方が優れている。PB31 には Fig. 51 に示した吸収スペクトルからも明らかなように 520 nm 近傍に吸収の谷間 (dip) があり、色調

は“黒”というよりは”緑色を帯びた黒“である。第2の問題点は、PB31（黒色）が機械的なせん断応力に弱く、すり潰すと結晶状態の分子配列が損なわれ、非晶質（赤色）へと転移する。これは致命的な問題である。

私はペリレン・イミド顔料の電子構造（発色メカニズム）と PB31 の問題点を考慮し、以下のような戦略で新規な黒色ペリレン顔料の開発に挑んだ。まず、PB31 の 520 nm の吸収谷間（absorption dip : Fig. 51）を改善するためには、ペリレン・イミド骨格（Fig. 4）よりも大きな発色団（骨格）を用いるべきであると考えた。さらに、アルキル基のような鎖状の置換基は顔料の密度の低下につながり易く、機械的なせん断応力に弱いと考え、rigid な置換基の導入を考えた。

我々が到達した化合物は Fig. 58 に示すベンズ・イミダゾ・ペリレン（BIP: シスならびにトランス型）である。合成は、Fig. 59 に示すように、ペリレン・テトラカルボン酸二無水物にフェニレンジアミンをフェノール中 483K、6 時間反応させた。プロダクトは、シス型とトランス型の混合物の形で得られた。

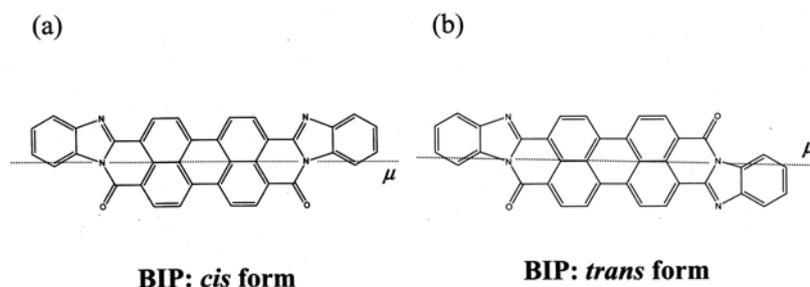


Fig. 58 シス型ならびにトランス型の BIP 分子

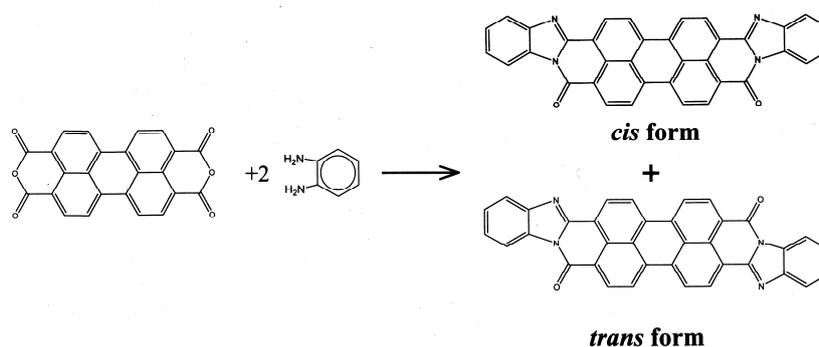


Fig. 59 シス型ならびにトランス型の BIP の合成

BIP の混合物粉末の拡散反射スペクトルを Fig. 60 に示す。期待したように、分子固有のバンドと分子間相互作用のバンドは、可視域で重なり合い、黒色スペクトルを示した。BIP の有機溶媒への溶解度は極めて低く、耐光性、耐熱性にも優れ、かつ機械的強度も高い黒色

顔料であることが確認された。

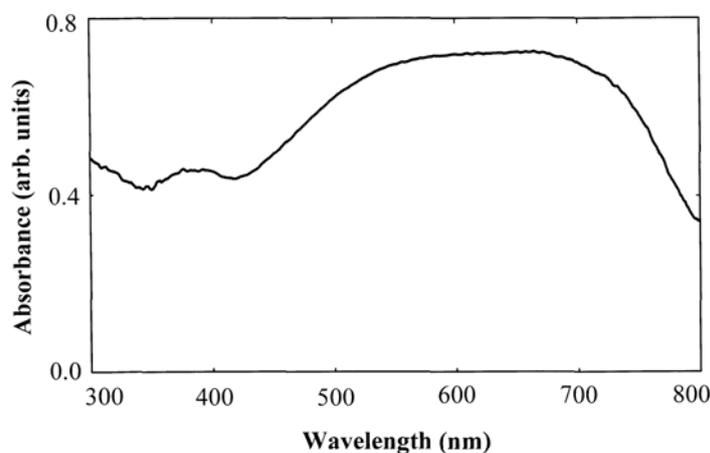


Fig. 60 BIP 黒色顔料の拡散反射スペクトル

#### 参考文献：

1. J. Mizuguchi: Dibenzimidazo[2,1-*a*:2',1'-*a*']anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisoquinoline-10,21-dione: *trans* form ( I ), Acta Cryst. **E61**, o1064-o1065 (2005).
2. J. Mizuguchi: Dibenzimidazo[2,1-*a*:1',2'-*b*']anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisoquinoline-6,11-dione: *cis* form ( II ), Acta Cryst. **E61**, o1066-o1067 (2005).
3. J. Mizuguchi and N. Shimo: Electronic structure of the *cis* and *trans* isomers of benzimidazo perylene derivatives and their use as black pigments, J. Imag. Sci. Tech. , **50**, 115-121 (2006).
4. 水口 仁：一成分系黒色顔料, 日本画像学会誌 **45**, 321-327 (2006).

## 2.5 ペリレン・イミド顔料の結晶多形

### 1. Pigment Black 31: 結晶相 I & II

- E. Hädicke and F. Graser: Structures of eleven perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) pigments, Acta Crystallogr. **C42**, 189-195 (1986).
- J. Mizuguchi: Structure of 5,15-diaza-6,16-dihydroxy-tetrabenzo[b,e,k,n]perylene, Acta Cryst. **C 52**, 2315-2317 (1996).

### 2. BIP: シス型とトランス型

- J. Mizuguchi: Dibenzimidazo[2,1-*a*:2',1'-*a*']anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisoquinoline-10,21-dione: *trans* form ( I ), Acta Cryst. **E61**, o1064-o1065 (2005).
- J. Mizuguchi: Dibenzimidazo[2,1-*a*:1',2'-*b*']anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisoquinoline-6,11-dione: *cis* form ( II ), Acta Cryst. **E61**, o1066-o1067 (2005).

### 3. 3,4:9,10- perylene-tetracarboxylic dianhydride: 結晶相α & β

- K. Tojo and J. Mizuguchi: Refinement of the crystal structure of α-3,4:9,10-perylene-

- tetracarboxylic dianhydride at 223 K, Z. Krist. NCS **217**, 253-254 (2002).
- K. Tojo and J. Mizuguchi: Refinement of the crystal structure of  $\beta$ -3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic dianhydride at 223 K, Z. Krist. NCS **21**, 255-256 (2002).
4. *N,N'*-di-*n*-butylperylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide): 結晶相 I & II
- E. Hädicke and F. Graser: Structures of eleven perlylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) pigments, Acta Crystallogr. **C42**, 189-195 (1986).
  - J. Mizuguchi: Crystal structure of a second modification of *N,N'*-di-*n*-butylperylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide), Z. Krist. NCS **218**, 131-133 (2003).
5. *N,N'*-Bis[2-(4-pyridyl)ethyl]perylene-3,4:9,10-perylene-bis (dicarboxyimide) : シス、トランス型
- K. Tojo and J. Mizuguchi: Refinement of the crystal structure of *N,N'*-Bis[2-(4-pyridyl)ethyl]perylene-3,4:9,10-perylene-bis (dicarboxyimide), Z. Krist. NCS **217**, 45-46 (2002).
  - J. Mizuguchi and K. Hino: *N,N'*-Bis[2-(4-pyridyl)ethyl]perylene-3,4:9,10-bis (dicarboximide)phenol disolvate, Acta Cryst. **E61**, o669-o671 (2005).
  - K. Hino and J. Mizuguchi: *N,N'*-Bis[2-(4-pyridyl)ethyl]perylene-3,4:9,10-bis (dicarboximide)m-cresol disolvate, Acta Cryst. **E61**, o672-o674 (2005).

## 2.6 ペリノンのオレンジと赤色

ペリノン顔料 (perinone pigments) は BIP の中央に位置するペリレン骨格をナフタレンで置き換えたもので、これらのトランス型とシス型は、それぞれ Pigment orange 43、Pigment red 194 として市販されている (Fig. 61)。PO43 は鮮やかなオレンジ色で、大きな需要があるが、PR194 は色材としての意味はほとんどない。

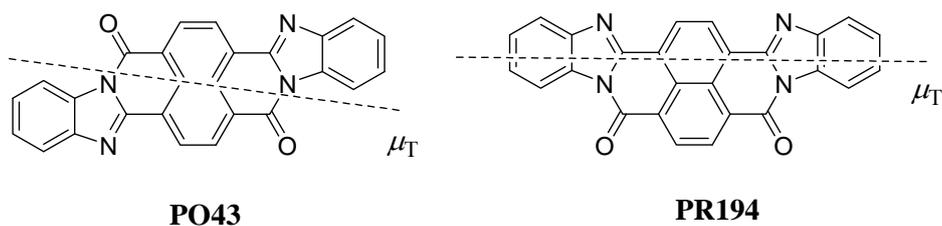


Fig. 61 ペリノン顔料と遷移モーメントの方向：トランス型（オレンジ） & シス型（赤）

### 参考文献：

1. J. Mizuguchi: Crystal structure of *trans*-bisbenzimidazo[2,1-b:1',2'-j]benzo[*lmn*][3,8]-phenanthroline-6,9-dione, Z. Krist. NCS **218**, 137-138 (2003).
2. J. Mizuguchi: Crystal structure of bisbenzimidazo[2,1-b:2',1'-i]benzo[*lmn*][3,8]phenanthroline-8,17-dione, Z. Krist. NCS **218**, 139-140(2003).

3. J. Mizuguchi: Crystal structure and electronic characterization of trans and cis perinone pigments, J. Phys. Chem. B **108**, 8926-8930 (2004).

### 3. ピロロピロール (DPP) 顔料

ピロロピロール (DPP) 顔料は 1986 年にスイスの CIBA-GEIGY AG (現 BASF AG) が上市した、鮮やかな赤色を呈する新規顔料である (Fig. 62)。DPP 分子は分子量が 300 程度の非常に小さな分子で、溶液では、淡い黄色であるが、固体状態では鮮やかな赤色となる。DPP は、キナクリドン (QA) やインジゴ顔料と同様に、分子内にドナー (>NH 基) とアクセプター (>C=O) を 2 対持つ水素結合系顔料である。水素結合系顔料の分子間水素結合には 2 つの機能があり、1 つは**基底状態の安定性**に関与し、もう 1 つは、**吸収波長の長波長を誘起する効果** (i.e 色調に関与する励起状態の相互作用) である。まず、1 番目の水素結合の寄与を見てみよう。NH...O=C の水素結合は 2 次元的な水素結合系のネットワークを構築し、ポリマーのような安定性を確保していることである。この分子間水素結合の機能は基底状態の安定性に寄与する。これに対し、分子間水素結合は励起状態でも非常に重要で、これから述べるように、ピロロピロールの遷移モーメントを head-to-tail 型に揃え、大きく長波長化に貢献する。

#### 3.1 DPP 顔料の電子構造:クロモフォールと水素結合

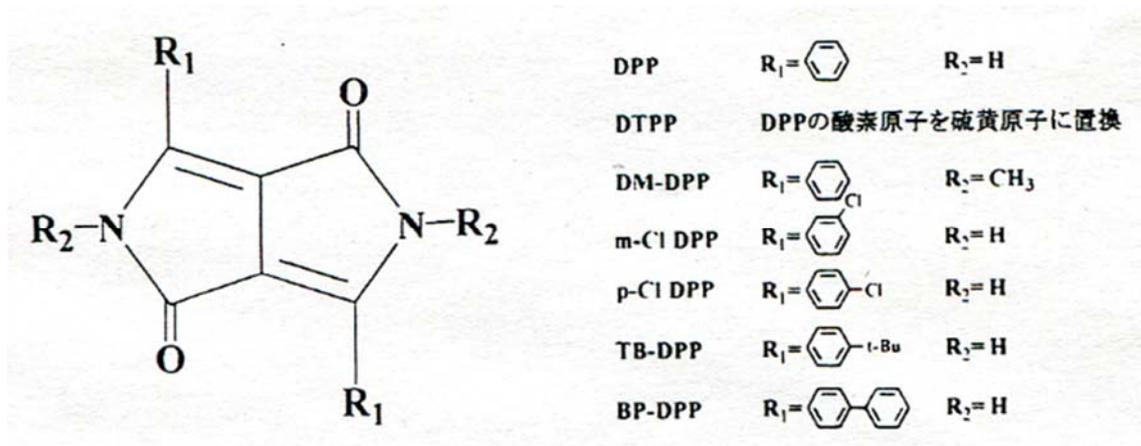


Fig. 62 DPP 顔料の誘導体

Fig. 63 に示す DPP 分子は、左上から右下に青線で示したオクタテトラエンの共役系が認められる。これが発色団であり、これを跨ぐように NH 基 (ドナー) と C=O 基 (アクセプター) の 2 組の助色団が配置されている。ドナーからアクセプターに斜めに走る 2 本の線が、光を吸収したときに電子が走る遷移モーメントの方向である。これが可視域の吸収を与える。また、発色団を跨がないで、ドナーからアクセプターに走る遷移もあるが、これは、紫外域の吸収に対応する。小さい分子でありながら、電子は分子全体に効率良く非局在化され

ている。それでも、ピロロピロール分子の色調は、淡い黄色である。しかし、分子の集合体である結晶状態では、励起状態の分子間相互作用により鮮やかな赤となる。

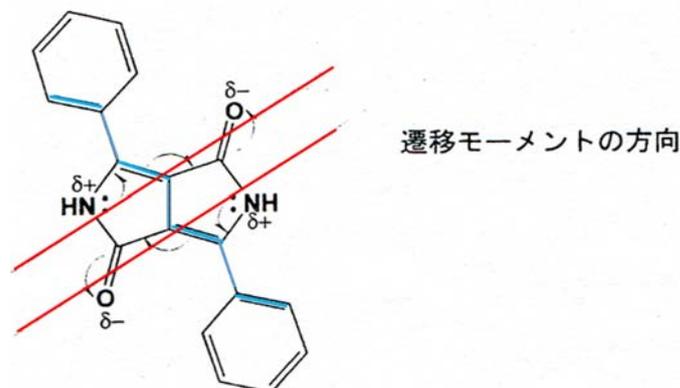


Fig. 63 DPP 分子のクロモフォールと遷移モーメントの方向

### 3.2 DPP 顔料（固体）における励起子相互作用と色調

色調が関与する分子間相互作用は励起分子間の相互作用であり、分子上に出現する遷移モーメントの相対的な配置が吸収帯の長波長化、ならびに短波長化を支配することになる。Fig. 64 に DPP の結晶構造を示す。Fig. 64(a)では、分子間に、1つの分子の NH 基と隣接分子の C=O 基の間に、 $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$  分子間水素結合が 1 分子あたり 4 本形成され、平面構造をとっている。一方、分子の積層状態を示したのが Fig. 64(b)である。Fig. 63 に示した遷移モーメントの方向を考えると、遷移モーメントは分子間水素結合により、head-to-tail の状態に配置され、最大の長波長シフトを誘起していることが分かる。また、積層方向では、Fig. 64(b)に示すように分子の重なりがあり、この方向の励起子相互作用は Parallel 配置的になり短波長側にシフトするように作用する。その他、水素結合平面におけるフェニル環方向の van der Waals の相互作用もあるが、励起状態の相互作用としては小さい。つまり、DPP の分子間相互作用は、水素結合と積層方向の 2 つと考えると良い。

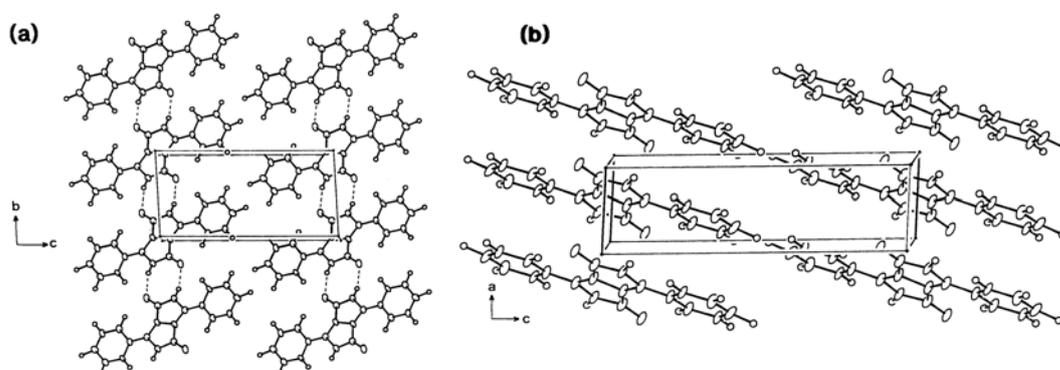


Fig. 64 DPP の結晶構造 : (a) 水素結合ネットワーク (b) 分子の積層状態

上記の励起子相互作用を念頭に置き、DPP の蒸着膜スペクトルを見てみよう。Fig. 65 は DPP の溶液スペクトルと蒸着直後の蒸着膜スペクトルである。Fig. 66 は DPP の蒸着直後とアセトン蒸気に暴露して、格子を緩和させた時の X 線回折ダイアグラムである。[蒸着膜を有機溶剤の蒸気に暴露して、格子を緩和させることを**蒸気処理**と呼ぶ。これは有機溶剤が分子同士の凝縮エネルギーを緩め、分子は“より安定なサイト”に再配列することが出来る。]

蒸着直後の X 線回折パターン (“before”) を見ると、(001)面方向の NH··O 水素結合が形成されていることが分かる。しかし、積層方向の (1-11) 面の回折が観測できないことから、積層方向の分子は Fig. 64(b)のように周期的に配列されていないことが分かる。これより、Fig.65 の蒸着膜スペクトルは、固体状態で形成された分子間水素結合鎖に基づく head-to-tail 型の励起子相互作用により、溶液スペクトルと同じスペクトル形状を保ちながら、長波長したものと理解される。この蒸着膜をアセトンの蒸気に暴露すると、蒸着膜スペクトルは Fig. 67 に示すように (a) から (b) を経て (c) と以降し、色調は黄色味を帯びてくる。(DPP 顔料の色は、スペクトル(b)に対応する。) この時の X 線回折ダイアグラムは Fig. 66 の “after” で示されるようにサンプルの結晶化が進み、積層方向の (1-11) 面の鋭い回折パターンも観測される。つまり、積層方向の分子が周期的に配列されるに連れて (i.e. **分子重なりが増えるに連れて**)、スペクトルは Fig. 67 の(a)から(c)へと移行する。つまり、積層方向の励起子結合効果は、Fig. 31 で示したスリップ角度が**臨界角の 54.7°**よりも大きいので、短波長にシフトさせる効果が増すことになる。

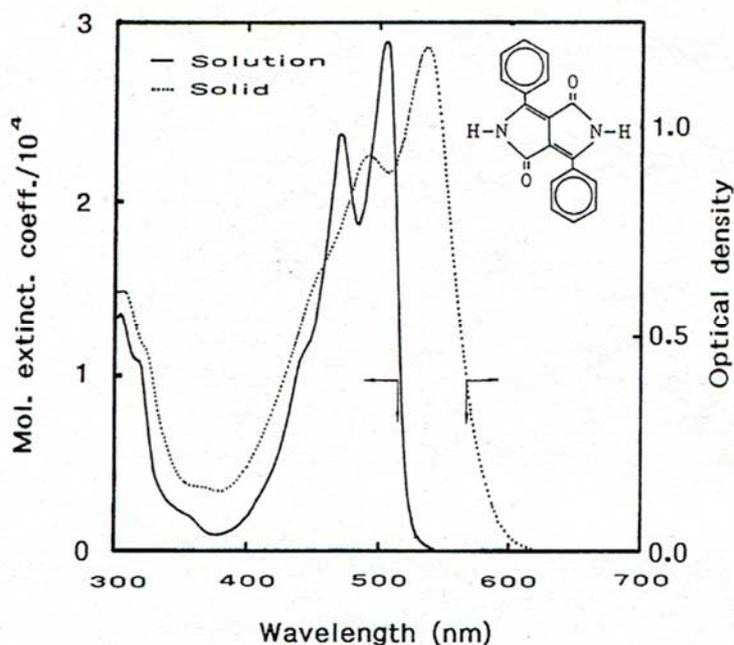


Fig. 65 DPP の溶液スペクトルと蒸着膜スペクトル

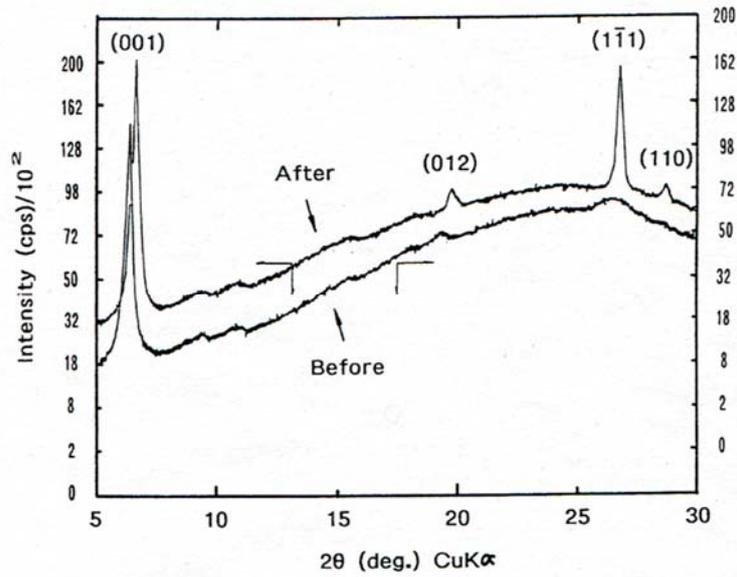


Fig. 66 アセトン蒸気処理前後の X 線ダイアグラム

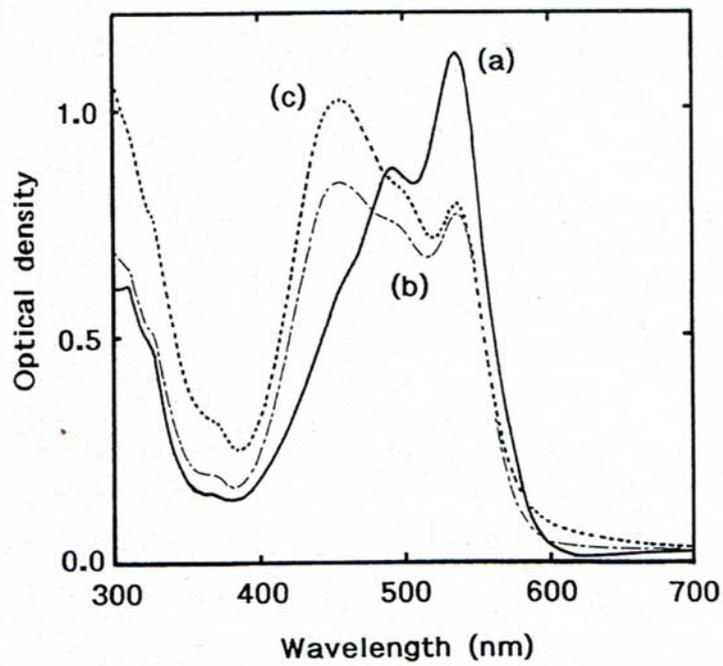


Fig. 67 アセトン蒸気処理によるスペクトルの変化

Fig. 68 に一連の DPP 顔料と、色調の赤から黄色への移行の傾向を示す。*p*-Cl DPP は市販の BO254 の顔料で、色純度の高い赤色顔料である。このパラ位にクロルが付いた *p*-Cl DPP は鮮やかな赤であるが、DPP はやや黄色を帯びた赤、さらにメタ位にクロルがついた *m*-Cl

DPP では黄色味が非常に強くすんだ赤となる。このときの分子重なりの様子を Fig. 69 に示す。

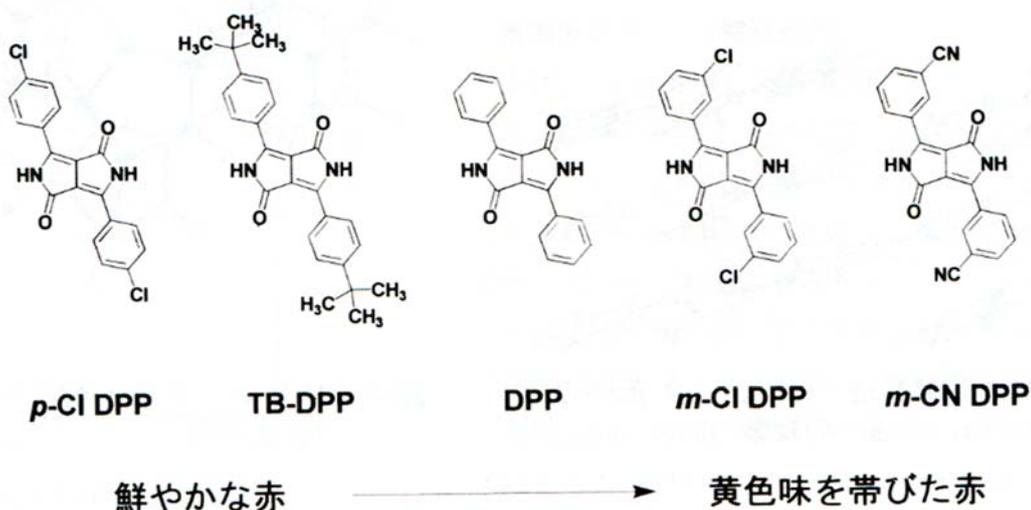


Fig. 68 DPP 誘導体の固体状態の色調

*p*-Cl DPP では分子重なりが非常に小さく、楕円で囲った原子対の数は 2 つ、DPP では 9 つ、*m*-Cl DPP では 12 個となる。*p*-Cl DPP 顔料では積層方向の相互作用が無視できるので、Fig. 67 でのスペクトル (a) に近く、DPP はスペクトル(b)、*m*-Cl DPP はスペクトル(c)に近い。

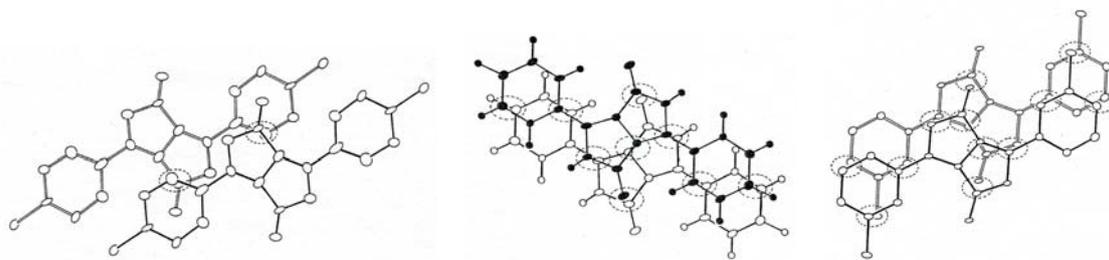


Fig. 69 左から、*p*-Cl DPP, DPP, *m*-Cl DPP の分子の重なり度合い

以上の説明から、分子間水素結合は遷移モーメントを head-to-tail に揃え、長波長シフトに最大の貢献をするが、分子重なり効果は、これとは逆に、短波長シフトを誘起する。つまり、分子重なりが大きくなると、DPP 誘導体の色調は純粋な赤色から黄色味を帯びて行くことになる。これが DPP 誘導体顔料の大枠の説明である。

**参考文献：**

1. 水口 仁：ピロロピロール顔料とエレクトロニクスへの応用, 色材協会誌 **72**, 581-591

(1997).

2. 水口 仁：ピロロピロール顔料の結晶構造と電子構造 — 水素結合系顔料における励起子結合効果 — , 色材協会誌 **72**, 432-440 (1999).

### 3.3 分子間水素結合による基底状態の安定化

分子間水素結合がスペクトルの長波長化に寄与することを述べた。もう1つの分子間水素結合の役割は、分子間を水素結合で結合し、ポリマーのようなネットワークを構築し、基底状態を安定化することである。この例を3種類のDPP誘導体 (i.e. DPP、MM-DPP、DM-DPP: Fig. 23(a)) で考えて見よう。MM-DPPはDPPの2つのNH基の一方をN-CH<sub>3</sub>とし、DM-DPPは2つともN-CH<sub>3</sub>とした誘導体である。従って、NH $\cdots$ O=Cの分子間水素結合の形成能力に差がある。この差を熱重量分析 (Thermogravimetric analysis: TGA) で検討した結果を Fig. 70 に示す。

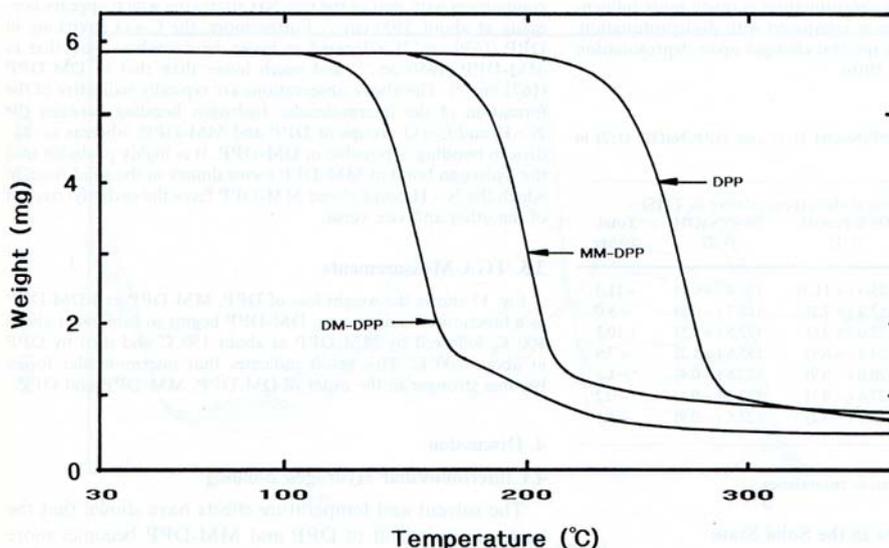


Fig. 70 DPP、MM-DPP、DM-DPP の熱重量分析

DM-DPP、MM-DPP、DPP の重量減少の開始温度は、それぞれ、約 109°C、150°C、200°C であった。また、重量減少の外挿値から算出した温度は、それぞれ、176°C、218°C、279°C で、DPP が一番高く、凝集力が最大であることが分かる。さらに、凝集力は MM-DPP、DM-DPP の順に減少している結果を示した。これより、分子間水素結合は基底状態の安定化に大きく寄与していることが結論される。

### 3.4 2種類のDPP顔料の1:1混晶とこれらの混成分子構造を持つ結晶の電子構造

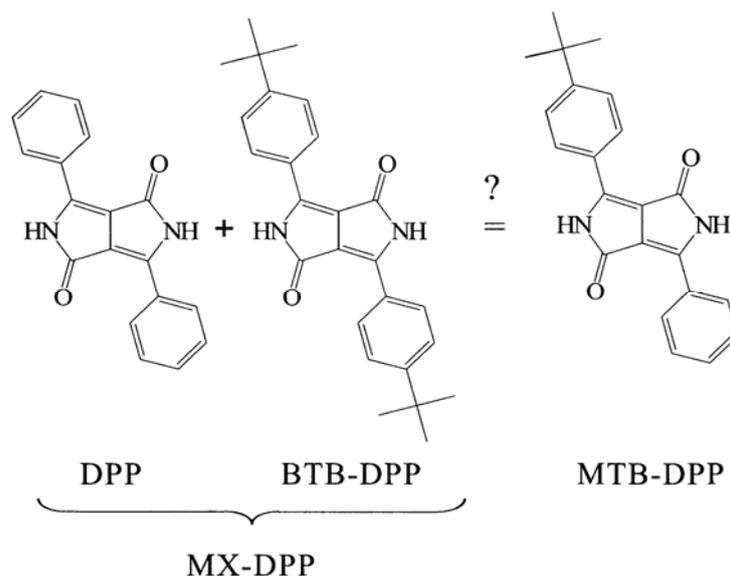


Fig. 71 2種類の対称分子（DPPとBTB-DPP）とこれらの1:1混晶（MX-DPP）

Fig. 71 に示すような2種類の対称分子（DPPとBTB-DPP）の1:1混晶（MX-DPP）がその混成構造を持つ非対称分子（MTB-DPP）の結晶と極めて類似した顔料特性を示すことを紹介したい。溶液スペクトル、蒸着膜スペクトル、赤外線吸収スペクトルX線回折ダイアグラムは全く同じであり、唯一異なっているのは、蛍光スペクトルである。この特異な現象はCIBA-GEIGY AG（現BASF AG）のHao博士や私等により見つかったものである。分子レベルではDPPとBTB-DPPの1:1溶液とMTB-DPP溶液が類似したスペクトルを示すことは理解できるとしても、固体状態でMX-DPPとMTB-DPPが同じような色調を示し、さらに結晶学的パラメーターも極めて類似していることは理解しがたい。これが偶然なのか、あるいは一般的な現象であるかが興味あるところであった。もう1つの興味はMX-DPPの経済効果である。つまり、合成が簡単な（安価）対称分子のDPPとBTB-DPPから、合成が複雑な（高価）非対称分子のMTB-DPPの特性を容易に実現できることである。

Fig. 72 にMX-DPPとMTB-DPPの蒸着直後のスペクトル（before）と蒸気処理を施したスペクトル（after）を示す。Fig. 73 には、これらのX線回折ダイアグラムを示す。蒸着直後のX線回折パターンには積層方向（ $2\theta = 26^\circ$ 近傍）に回折線が見えないことから、積層方向のオーダー（order）は認められないが、蒸気処理後は分子が積層していることが分かる。分子の積層に伴い、Fig. 72 の両者のスペクトルは長波長側にシフトし、580nmのピークを与える。

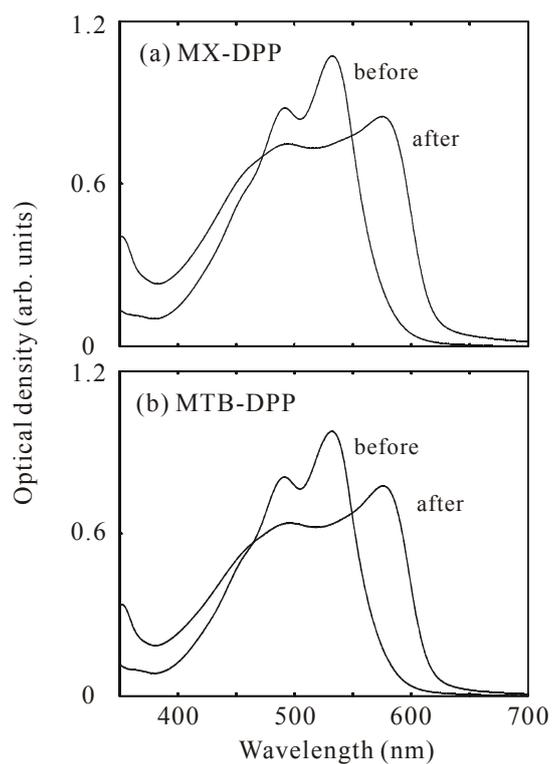


Fig. 72 MX-DPP と MTB-DPP 蒸着膜の蒸気処理前後の吸収スペクトル

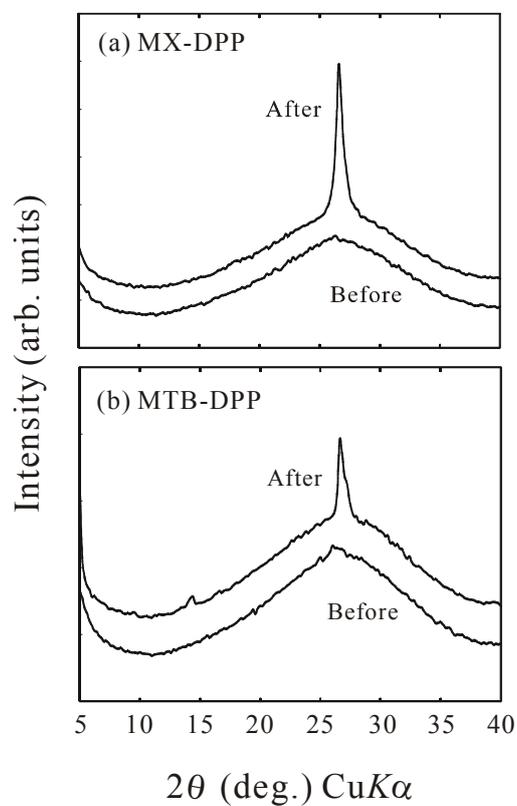


Fig. 73 MX-DPP と MTB-DPP 蒸着膜の蒸気処理前後の X 線回折ダイアグラム

上述の特異な現象が見つかった当時には、DPP や BTB-DPP の結晶構造は既に明らかになっていた。しかし、MX-DPP や MTB-DPP の構造に関する知見は全くなかった。計算化学の大家である CIBA-GEIGY (Basel) の Karfunkel 教授と筆者が中心となって結晶構造のシミュレーションを行なった。MTB-DPP は非対称分子であることから、分子は双極子モーメントを持ち、結晶状態では静電的な相互作用を最小化するために分子はペアを組むような形で配置されると想定した。また、MX-DPP でも MTB-DPP と同じような分子環境が実現するような空間配置を考えた。Fig.74 が収束したシミュレーションの結果である。円で囲った内部は“*t*-ブチル基とフェニル基が対峙した構造”をとり、これを“局所的類似性” (local similarity) と呼んだ。格子定数を Table 4 に示す。MX-DPP の単位胞は MTB-DPP の 2 倍で、これは *c* 方向の格子定数が MTB-DPP の 2 倍であることに起因している。

Table 4 MX-DPP と MTB-DPP の結晶構造

	MX-DPP		MTB-DPP	
	Experimental	Simulated <sup>7*</sup>	Experimental	Simulated <sup>7*</sup>
Molecular formula	$C_{18}H_{12}N_2O_2 + C_{26}H_{28}N_2O_2$	$C_{18}H_{12}N_2O_2 + C_{26}H_{28}N_2O_2$	$C_{22}H_{20}N_2O_2$	$C_{22}H_{20}N_2O_2$
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	2	4	2	2
Molecular weight	688.81	688.81	344.41	344.41
Molecular symmetry	$C_1$	$C_1$	$C_1$	$C_1$
<i>a</i> (Å)	6.57 (1)	6.7	6.45 (2)	6.7
<i>b</i> (Å)	7.25 (2)	7.3	7.09 (4)	7.3
<i>c</i> (Å)	18.36 (4)	37.0	17.95 (6)	18.5
$\alpha$ (°)	83.5 (2)	95.8	84.9 (4)	95.0
$\beta$ (°)	82.4 (2)	90.0	86.1 (1)	89.1
$\gamma$ (°)	87.0 (2)	89.5	87.4 (4)	89.1

\*The unit cell has been transformed in accordance with the standard setting.

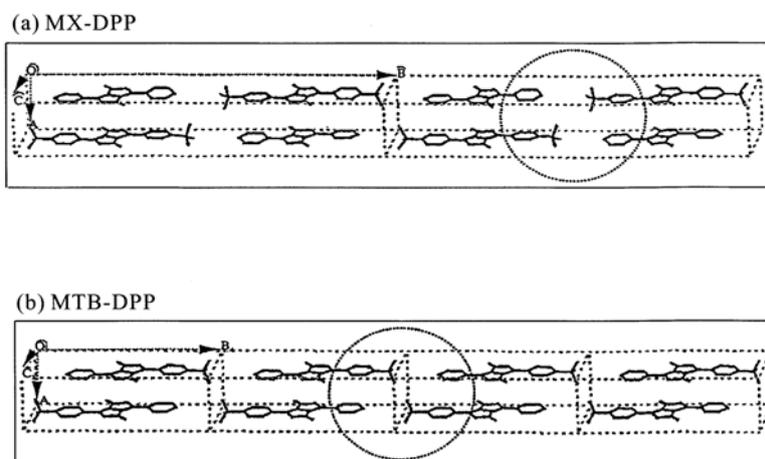


Fig. 74 “局所的類似性” モデルで収束した結晶構造：(a) MX-DPP (b) MTB-DPP

このシミュレーション構造の検証は、MX-DPP と MBT-DPP の単結晶を気相から育成し、結晶構造解析を行なうことであった。これらの単結晶育成（特に MX-DPP）は大変な労力を要した。構造解析の結果を Table 4 と Fig. 75 に示す。

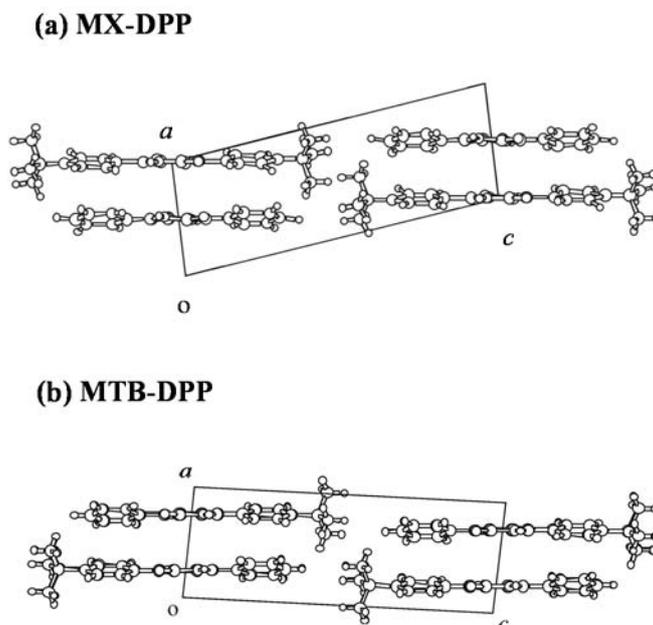


Fig. 75 X線結晶構造解析：(a) MX-DPP (b) MTB-DPP

MX-DPP と MTB-DPP の $(a,c)$ 面投影図をそれぞれ Fig. 75(a)と Fig. 75 (b)に示す。MX-DPP の *t*-ブチル基は各層でフェニル環と向かい合い、この配置は MTB-DPP でも同様である。つまり、Fig. 74 で示した MX-DPP ならびに MTB-DPP の“局所的類似性”は実際の結晶構造でも確認されたことを示している。シミュレーションの結果は格子の大きさや格子定数に多少のずれがあるものの、大枠において構造解析の結果と一致することが分かる。単結晶の育成に成功し、構造解析の結果、Karfunkel 教授と共に提唱した構造が実証できた瞬間は実に感動深かった。

#### 参考文献：

1. H. Karfunkel, H. Wilts, Z. Hao, A. Iqbal, J. Mizuguchi and Z. Wu: Local similarity in organic crystals and the non-uniqueness of X-ray powder patterns, *Acta Cryst. B* **55**, 1075-1089 (1999).
2. J. Mizuguchi and H. Shikamori: Crystal structure of 3-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione, *Z. Krist. NCS* **217**, 515-516(2002).
3. J. Mizuguchi and H. Shikamori: Crystal structure of 3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c] pyrrole-1,4-dione-3,6-bis(4-tert-butylphenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione(1:1), *Z. Krist. NCS* **218**, 127-128 (2003).

4. J. Mizuguchi and H. Shikamori: Spectral and crystallographic coincidence in a mixed crystal of two components and a crystal of their hybrid component in pyrrolopyrrole pigments, *J. Phys. Chem. B* **108**, 2154-2161 (2004).
5. 水口 仁：ピロロピロール顔料の1:1混晶とそれらの混成構造を持つ結晶の電子構造, *日本写真学会誌* **67**, 161-167 (2004).

### 3.5 DPP の結晶多形

DPP 顔料の中で、単結晶として構造解析されているのは、DPP のフェニル環をピリジン環に置き換えた DPPP のみである。DPPP は粉体状態では鮮やかな赤を呈し、耐光性、耐熱性も優れていた。しかし、顔料分散膜を作製すると “くすんだ赤” となる為に顔料としての意味を失った。“くすんだ赤” となるのは、展開材としてのポリマーから遊離してくるプロトン (H<sup>+</sup>) がピリジンの窒素原子に結合し、色調の変化と大きな電気抵抗率の低下を誘起することが分かった。この性質を利用して、応用編で述べるプロトン受容型の水素ガスが開発された。

#### DPPP I (DPP と同形) :

J. Mizuguchi, A. Grubenmann, G. Wooden and G. Rihs: Structure of 3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione and 3,6-diphenyl-2,5-dimethylpyrrolo [3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione, *Acta Cryst. B* **48**, 696-700 (1992).

#### DPPP II:

J. Mizuguchi, H. Takahashi and H. Yamakami: Crystal structure of 3,6-bis(4'-pyridyl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione, *Z. Krist. NCS* **217**, 519-520 (2002).

### 3.6 チオ・ピロロピロール (DTPP) 顔料

チオ・ピロロ顔料 (Diketo-diphenyl-pyrrolyrole: DTPP ; Fig. 76) は DPP の酸素原子を硫黄原子で置換したものであり、硫黄原子は酸素よりも分極効果が大きいため、電子の非局在化が進む (周期律表の同属種 : O、S、Se、Te)。従って、色調は深くなり、青色の顔料となる。しかし、DTPP は顔料特性に不可欠な、有機溶剤への不溶解性や、耐光性、耐熱性の何れにおいても、DPP 顔料よりも格段に低かった為、一般の顔料としては受け入れられなかった。しかし、半導体レーザーの発振波長 (780 nm) にも光学吸収が伸びている結晶相もあり、レーザープリンターの感光体、さらには光ディスク材料としての検討が進められた。DTPP には 3 つの結晶相があり、これらの構造解析を基礎にピロロピロールの電子構造が最も研究された顔料である。

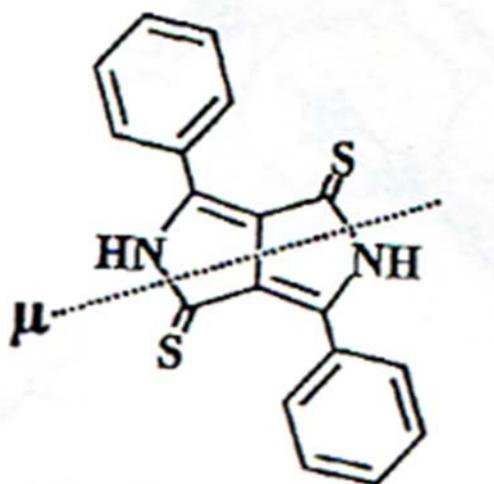


Fig. 76 DTPP の分子構造と遷移モーメントの方向 ( $\mu$ )

#### 3.6.1 DTPP の結晶多形と近赤外吸収

DTPP の溶液、ならびに蒸着膜 (結晶相 III) スペクトルを Fig. 77 に示す。溶液から固体に移行する際に、250nm も長波長シフトし、近赤外域に吸収を持つようになる。DTPP には Table 5 に示すように 3 つの結晶相があり、この中で結晶相 III のみが近赤外吸収を与え、大きな光伝導を示す。DTPP は分子量が僅か 320 の小さな分子であり、近赤外吸収を示す TiOPc の半分程度の分子量である。この分子が固体状態で、近赤外域まで吸収帯を延ばしていることは驚異としか言いようがない。私は、このメカニズムを解明することに情熱を注いだ。

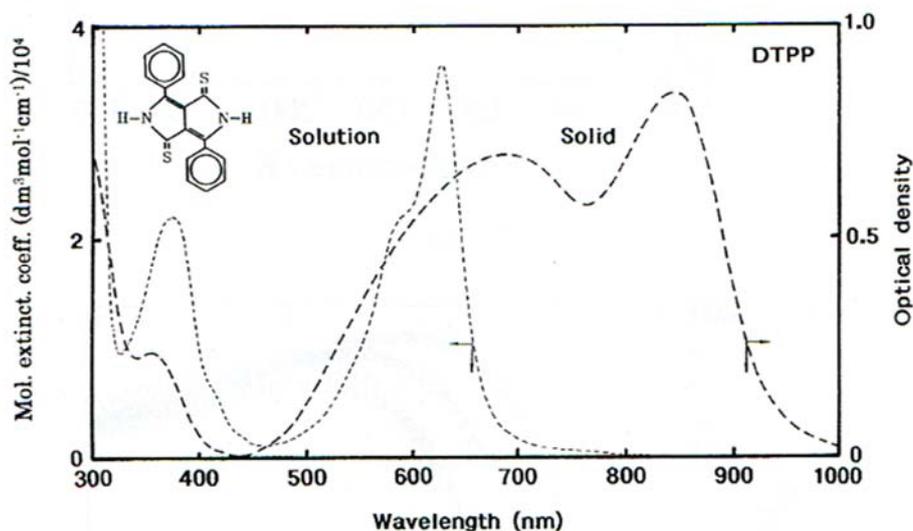


Fig. 77 DTPP の溶液、ならびに蒸着膜（結晶相 III）スペクトル

Table 5

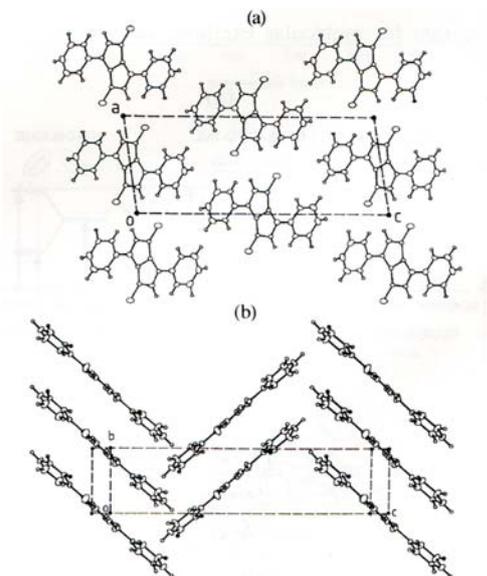
結晶変態 I, II, III の結晶パラメーターと分子配列。  
(Crystallographic data and molecular arrangement  
of modifications I, II and III.)

	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	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$C2/c$
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)
$\beta$ (°)	99.18(2)	95.76(2)	100.64(1)
v(Å <sup>3</sup> )	738.2(5)	721.5(5)	1470.6(7)
フェニル環 のねじれ(°)	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<sup>7), 8)</sup>に基づきMOPAC93で算出

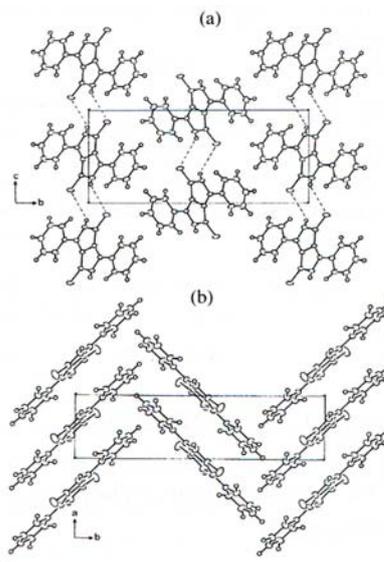
結晶相 I と II は類似のヘリング・ボーン構造をとり、構成分子の対称性は  $C_1$  である。つまり、双極子モーメントは持たない。これに対し、結晶相 III はいわゆる“レンガ塀ノレンガ”構造をとり、分子の対称性は  $C_2$  であるので、双極子モーメントを持つようになる。Fig. 78、

79、80 にそれぞれ、結晶相 I、II、III の分子配列を示す。



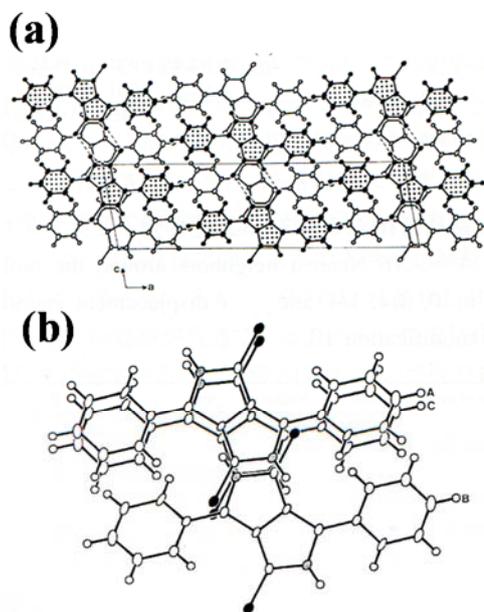
結晶構造 I : (a)  $(a, c)$  面への投影図 (b)  $(b, c)$  面への投影図. (Projection of structure I : (a) onto the  $(a, c)$  plane and (b) onto the  $(b, c)$  plane.)

Fig. 78



結晶構造 II : (a)  $(b, c)$  面への投影図 (b)  $(a, b)$  面への投影図. (Projection of structure II : (a) onto the  $(b, c)$  plane and (b) onto the  $(a, b)$  plane.)

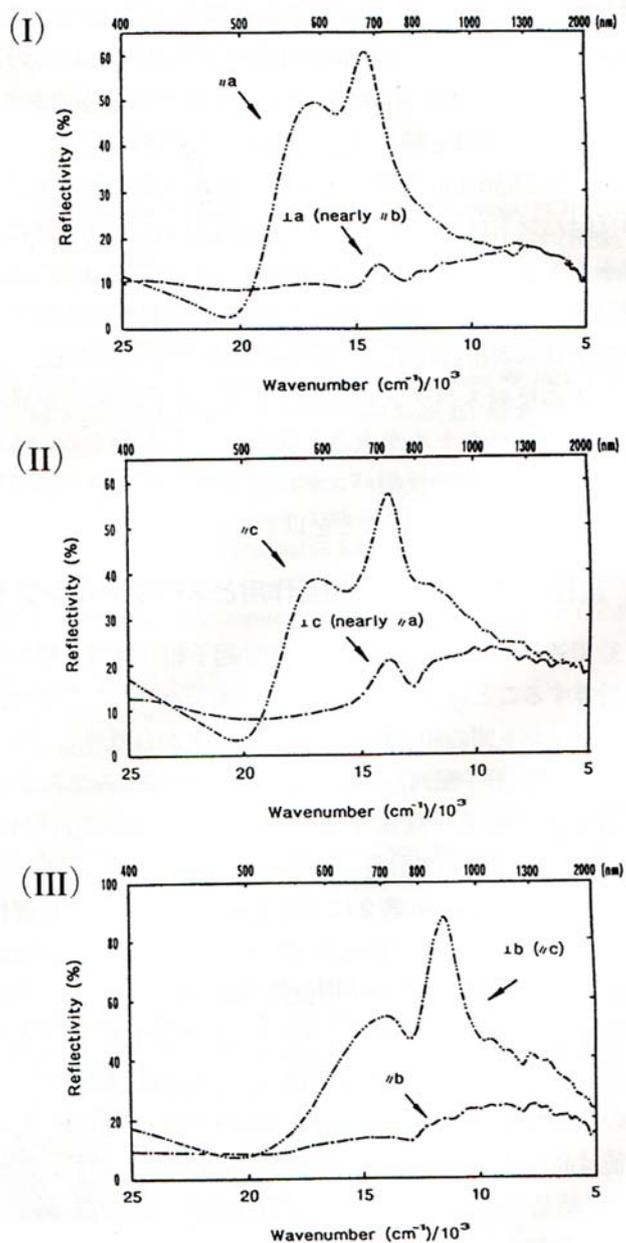
Fig. 79



結晶構造 III : (a)  $(a, c)$  面への投影図 (b) 積層方向の 3 分子の重なり. (Crystal structure of modification III : (a) projection onto the  $(a, c)$  plane and (b) overlap of three molecules along the stacking  $b$ -axis.)

Fig. 80

Fig. 81 は3つの結晶相の単結晶の偏光反射スペクトルである。結晶相 III のみが近赤外吸収を示す。



結晶変態I, II, IIIの偏光反射スペクトル。(Polarized reflection spectra for modifications I, II and III.)

Fig. 81

DTPPには、一連のDPP顔料と同様に、 $\text{NH}\cdots\text{S}=\text{C}$ の平面状の二次元水素結合ネットワークが形成されている。従って、 $\text{NH}\cdots\text{S}$ 水素結合がhead-to-tail構造で配列しているため、最も大きな励起子結合効果が作用し、吸収波長を長波長側にシフトしている。結晶相I, IIの積層方

向の分子重なりのスリップ角度は臨界角  $54.7^\circ$  よりも大きく、短波長にシフトする成分である。これに対し、結晶相 III では、スリップ角が臨界角を大幅に下回り、近赤外部まで吸収が延びている。これは、結晶相 III の積層構造である“レンガ塀のレンガ”構造と関連している。

結晶相 III の“レンガ塀のレンガ”構造を詳しく説明する。Fig. 80(a)は結晶相 III を  $(a,c)$  面に投影したものである。黒点を付け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。各々の格子面で分子は水素結合により 2 次元的に結合し、総ての分子は完全に分子面上にある。3 つの分子の積層方向の重なり状態を示したのが Fig. 80(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  $(a,c)$  面への投影図を  $a$  軸方向から観察すると“レンガ塀のレンガ” (bricks in a brick wall) の構造 (Fig. 82) を取っている事がわかる。Table 5 で述べたように、DTPP 分子は複素環の中央で折れ曲がったピロロピロール骨格 (2 面角:  $175^\circ$ ) をお椀のように考えるとお椀の背中と背中を組み合わせた convex ペア (分子対 AB) と腹と腹を組み合わせた concave ペア (分子対 BC) が存在する [Fig. 80(b)]。Fig. 82 では、上に凸と下に凸で分子を示している。

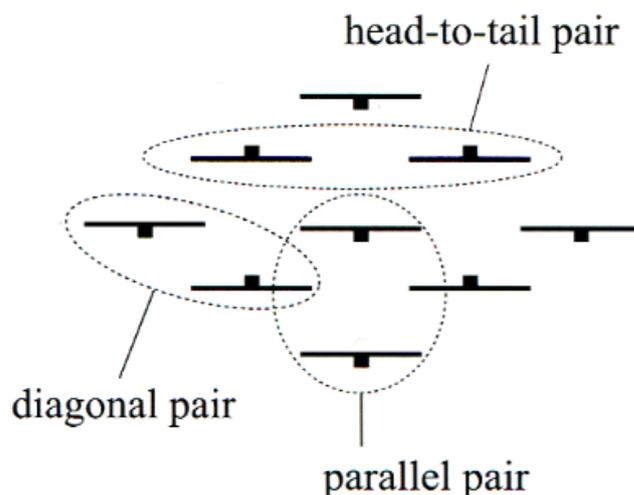


Fig. 82 DTPP の結晶相 III : “レンガ塀のレンガ”構造

この結晶相 III の分子配列をみると、head-to-tail 型の水素結合ペア (最大の長波長シフトに寄与)、対角ペア (diagonal pair: スリップ角は約  $41^\circ$  なので長波長シフト)、平行ペア (parallel pair: 最大の短波長シフト) の 3 種類の分子対が存在する。この中で、平行ペアの面間隔は約  $7\text{\AA}$  であるので、この相互作用は小さい。結晶構造 III では、水素結合ペアに加えて、対角ペア (1 分子の周りに 6 個存在する) の双方が長波長シフトに寄与するため、近赤外吸収を与

えることが理解できる。

### 3.6.2 DTPP の結晶多形とスペクトル計算

Table 6 は双極子-双極子相互作用の式 (Fig. 31) を用いて計算した最近接分子に対するスペクトルシフトである。Table 6 には結晶構造から直読した遷移モーメント間の角度 ( $\theta$ ) と距離 ( $r$ )、分数座標 (fractional coordinate) で表示した分子の位置 (site) 並びに等価な分子の数も示してある。遷移モーメント ( $\mu$ ) の計算は X 線座標を使って INDO/S 計算から算出した。負の数値は励起準位の低エネルギー側へのシフト (長波長化) を示し、正の数値は高エネルギー側へのシフト (短波長化) に対応する。また、結晶変態 III の積層ペアは convex ペアと concave ペアの平均値を示す。

Table 6 結晶相 I、II、III の励起子相互作用の計算

Table 6(a) 12 Nearest neighbors around the molecule at (1/2, 0, 0) and their displacement energies in modification I

Type of molecule pairs	Number of molecules	Site	$r$ (Å)	$\theta$ (°)	$\Delta E^*$ (cm <sup>-1</sup> )
H-bond pairs along the $a$ -axis	2	(3/2, 0, 0)	7.9	6.0	-1486
Stack pairs along the $b$ -axis	2	(1/2, 1, 0)	4.8	66.0	1761
Diagonal pairs along the $c$ -axis	2	(0, 1/2, 1/2)	10.3	75.4	280
	2	(1, 1/2, 1/2)	10.3	75.4	280
	2	(0, -1/2, 1/2)	10.3	75.4	280
	2	(1, -1/2, 1/2)	10.3	75.4	280
	12				$\Delta E$ (cm <sup>-1</sup> ) in total=2790

\*  $\mu$  (Å)=1.804

Table 6(b) 12 Nearest neighbors around the molecule at (1/2, 0, 1/2) and their displacement energies in modification II

Type of molecule pairs	Number of molecules	Site	$r$ (Å)	$\theta$ (°)	$\Delta E^*$ (cm <sup>-1</sup> )
H-bond pairs along the $c$ -axis	2	(1/2, 0, 3/2)	8.0	7.5	-1575
Stack pairs along the $a$ -axis	2	(3/2, 0, 1/2)	4.9	72.0	2543
Diagonal pairs along the $b$ -axis	2	(0, 1/2, 0)	10.51	66.2	181
	2	(0, 1/2, 1)	10.51	66.2	181
	2	(1, 1/2, 0)	10.51	66.2	181
	2	(1, 1/2, 1)	10.51	66.2	181
	12				$\Delta E$ (cm <sup>-1</sup> ) in total=3384

\*  $\mu$  (Å)=1.888

Table 6(c) 16 Nearest neighbors around the molecule at (0, 3/4, 1/4) and their displacement energies in modification III

Type of molecule pairs	Number of molecules	Site	$r$ (Å)	$\theta$ (°)	$\Delta E^*$ (cm <sup>-1</sup> )
Homochiral pairs:					
H-bond pairs along the $c$ -axis	2	(0, 3/4, 5/4)	7.9	0.0	-1519
Stack pairs along the $b$ -axis	2	(0, 7/4, 1/4)	7.0	90.0	1115
Pairs along the ( $a,c$ )-diagonal direction	4	(0, 3/4, 3/4)	13.4	79.4	143
Heterochiral pairs**:					
Convex and concave pairs along the $c$ -axis	2	(0, 1/4, 3/4)	5.3	41.3	-1800
	2	(0, 5/4, 3/4)	5.3	41.3	-1800
“Van der Waals” pairs along the $a$ -axis	2	(1/2, 1/4, 1/4)	13.9	80.0	127
	2	(1/2, 5/4, 1/4)	13.9	80.0	127
	16				$\Delta E$ (cm <sup>-1</sup> ) in total=-6928

\*  $\mu$  (Å)=1.810 \*\* The values are averaged for convex and concave pairs as well as “van der Waals” pairs.

Fig.82 の模式図ならびに Figs.78-80 の投影図を参照しながら Table 6 の計算結果を検討してみると、結晶相 I および II では水素結合ペア (H-bond pair ; "head-to-tail"配置) は励起エネルギー準位を約  $1500\text{ cm}^{-1}$  低エネルギー側へシフトさせていることが分かる。更に、杉綾模様の積層構造では約  $1800\sim 2500\text{ cm}^{-1}$  程度の短波長シフトを誘起している。スペクトルシフトに加成性が成り立つと仮定して、12 個の最近接分子に対するスペクトルシフトの総和を取ると  $2800\sim 3400\text{ cm}^{-1}$  の短波長シフトとなる。

結晶相 III の構造と計算結果を詳しく見てみよう。結晶構造 III には 3 つの特徴的な分子ペアが認められる (Fig. 82)。第 1 番目は *c* 軸方向に沿った分子間の水素結合のペア (H-bond pair) で 2 つの分子は "head-to-tail" の配置をとる。また、*b* 軸方向の "parallel" な構造を取る積層ペア (stack pair) もある (分子ペア AC)。更に、積層方向にはやや斜目に位置するペア (分子対 AB 並びに分子対 BC もある。結晶相 I および II の結果と同様に水素結合ペアは約  $1500\text{ cm}^{-1}$  程度、励起エネルギー準位を低エネルギー側へシフトさせている。更に、斜め方向の積層ペアである分子ペア AB 及び BC (convex pair & concave pair) も約  $1800\text{ cm}^{-1}$  長波長シフトに寄与し、このような分子ペアが 2 個ずつ存在することは大きなレッドシフトの原因となる。この分子ペアは“レンガ塀のレンガ”構造の特徴である。これに対し、励起エネルギー準位を高エネルギー側へシフトさせる分子ペアは *b* 軸に沿った積層ペア (stack-pair) のみで、その大きさは  $1100\text{ cm}^{-1}$  程度である。スペクトルシフトの総和は約  $7000\text{ cm}^{-1}$  の長波長シフトである。

以上のように遷移モーメント間の相互作用の計算結果を見ると結晶相 I および II では約  $2800\sim 3400\text{ cm}^{-1}$  短波長化し、結晶相 III では逆に約  $7000\text{ cm}^{-1}$  長波長化に寄与していることがわかる。この長波長化の効果の主因は積層方向の対角ペア (スリップ角 : 約  $41^\circ$ ) に基づくものである。一方、結晶化に伴う長波長化の実験値は結晶相 I および II では約  $1500\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ 、結晶相 III では約  $4200\text{ cm}^{-1}$  である。この結果から、結晶相 I および II ではクリスタル・シフトの長波長化の効果が遷移モーメント間の相互作用の短波長効果を上回っていることが示唆される。また、結晶相 III では遷移モーメント間の相互作用に起因する長波長化の効果が大きく、クリスタル・シフトの長波長化の効果とで大きな長波長シフトを誘起していると考えられる。更に、結晶相 I, II, III では、水素結合の効果が共通であることから長波長化 (近赤外吸収) を決めているのは積層方向の“レンガ塀のレンガ”構造であることが結論される。

#### 参考文献 :

1. 水口 仁 : チオピロロピロールの固体スペクトルと光ディスクへの応用, 日本結晶学会誌 **39**, 88-194 (1997).
2. 水口 仁 : ピロロピロール顔料とエレクトロニクスへの応用, 色材協会誌 **72**, 581-591 (1997).
3. 水口 仁 : ピロロピロール顔料の結晶構造と電子構造 — 水素結合系顔料における励起子結合効果 —, 色材協会誌 **72**, 432-440 (1999).
4. 水口 仁 : 特集 光機能性材料における色素 J 会合体の化学 “顔料結晶における励起子

相互作用と J 会合体との関連性について”, 日本写真学会誌 **70**, 268-277 (2007).

### 3.6.3 DTPP の結晶多形

#### 結晶相 I & II

J. Mizuguchi, A. C. Rochat and G. Rihs: Structure of 3,6- diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dithione, *Acta Cryst. C* **46**, 1899-1903 (1990).

#### 結晶相 III

J. Mizuguchi, M. Arita and G. Rihs: A new crystal structure of 3,6- diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dithione, *Acta Cryst. C* **47**, 1952-1956 (1991).

### 3.7 モノケト・モノチトケトピロロピロール (MTPP)

DPP と DTPP のハイブリッド構造をとる MTPP の結晶構造、ならびに電子構造の検討も行った (Fig. 83)。

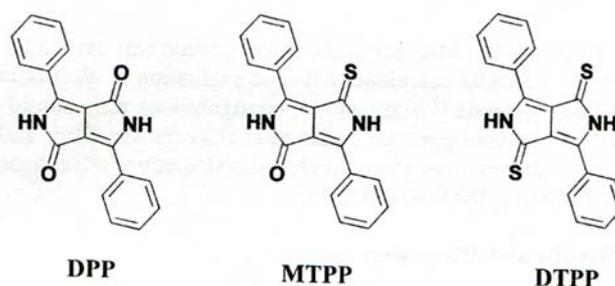


Fig. 83 DPP、MTPP、ならびに DTPP の分子構造

Table 7 DPP、MTPP、DTPP の結晶学的パラメーター

	DPP <sup>2</sup>	MTPP <sup>24</sup>	DTPP <sup>17,18</sup>		
			modification I	modification II	modification III (near-IR abs.)
chemical formula	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> OS	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
molecular symmetry	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
formula weight	288.31	304.37	320.43	320.43	320.43
Z	1	2	2	2	4
space group	<i>P</i> -1	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> (Å)	3.817(1)	7.570(3)	7.986(1)	4.873(1)	27.008(4)
<i>b</i> (Å)	6.516(1)	4.869(3)	4.757(1)	18.613(2)	6.982(1)
<i>c</i> (Å)	13.531(2)	19.616(4)	19.685(3)	7.995(1)	7.935(1)
$\alpha$ (°)	93.11(1)				
$\beta$ (°)	86.97(1)	99.07(3)	99.18(2)	95.76(2)	100.64(1)
$\gamma$ (°)	95.02(1)				
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	334.3(2)	714.0(6)	738.2(5)	721.5(5)	1470.6(7)
molecular stack	pseudo bricks in a brick wall	herringbone	herringbone	herringbone	bricks in a brick wall

1. J. Mizuguchi: Structure of 3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1-on-4-thione, *Z. Krist.* **214**, 677-680 (1999).
2. J. Mizuguchi: Electronic characterization of 1-keto-4-thioketo-3,6-diphenylpyrrolo [3,4-*c*]pyrrole in solution and in the solid state, *J. Phys. Chem. A* **105**, 1125-1130 (2001).

### 3.8 DPP 顔料における“レンガ塀のレンガ”構造の纏め

“レンガ塀のレンガ”構造は、有名なシアニン色素の J 会合体の構造として知られ、長波長側に鋭い吸収ピークを与えるものであった。結晶相 III の近赤外吸収の発現もこれと同じメカニズムと考えられる。

DPP 顔料では、溶液から固体状態への移行に伴い出現するスペクトルの長波長の原因は励起子相互作用であることを述べた。分子間の水素結合は、遷移モーメントを head-to-tail に揃え、最大の長波長シフトを実現する。これに対し、DPP 誘導体の結晶（同一方向を向いた分子配列、あるいはヘリングボーン構造）の積層方向の分子重なりでは、スリップ角が臨界角（ $54.7^\circ$ ）を上まわる為、短波長シフトとなることを学んだ。それでも、差引勘定では長波長シフトとなり、赤色を呈した。

ヘリングボーン構造をとる DTPP の結晶相 I 及び II においても、長波長化成分の水素結合と短波長成分の分子重なる状況は変わらない。しかし、DTPP の結晶 III では、長波長成分の水素結合ネットワークの長波長に加えて、積層方向の“レンガ塀のレンガ”構造（対角ペア：スリップ角は約  $41^\circ$ ）が長波長シフトに寄与する為に、近赤外域まで吸収がおよんだ。

DPP 誘導体の吸収ピークは大体 540nm 程度であるが、この中でも、幾つかのものは 580nm まで吸収が延びているものがある。その例として、（ピロロピロール複素環にフェニル環がダブルで結合した）BP-DPP や（ターシャリー・ブチル基が結合した）TB-DPP (Fig. 68)、さらに MTB-DPP (Fig. 71) や MX-DPP (Fig. 71) がある。これらの DPP 誘導体ならびに DTPP の結晶相 III に共通することは、“レンガ塀のレンガ構造”を取っていることである。更なる共通点は、結晶を構成する分子は結晶化の際に分子の対称性が中心対称を持つ  $C_i$ （双極子モーメントはゼロ）から  $C_2$  ないしは  $C_1$  に低下し、双極子モーメントが出現していることである。双極子モーメントが出現すると、Fig. 82 に見られるように、双極子モーメントがペアを組み、静電エネルギーを下げ、基底状態の安定化につながる配置となる。これが、“レンガ塀のレンガ構造”が構築される必要条件のように思われる。しかし、十分条件ではないかもしれない。

結晶化に伴う構成分子の対称性の低下について、TiOPc の分子歪みを含めて纏めてみる。DPP や DTPP 分子は溶液中では、 $C_i$  対称を示し、固体状態でも  $C_i$  対称を示すものがほとんどである。しかし、IV 節の 1.4 「チタニル・フタロシアニン (TiOPc) の分子歪みと近赤外吸収」で述べたように、溶液状態から固体状態へ移行する際に、構成分子の対称性が低下することがある。例えば、チタニル・フタロシアニンの対称性が  $C_{4v}$  から  $C_1$  に低下する（結晶相 II）こと、さらに、DTPP の  $C_i$  対称が  $C_2$  に低下する（結晶相 III）ことなどである。何れの場合にも、対称性の低下により、双極子モーメントが大きくなるか、あらたに双極子モーメントが現れる。このように、双極子モーメントが出現すると、極性分子はペアを組み、静電エネルギーを下げるように配列するようである。このように、分子の対称性が下がることにより、結晶全体の基底状態のエネルギーが下がる。

一連のピロロピロール顔料の中にも、対称性が下がり、“レンガ塀のレンガ構造”、あるいは擬“レンガ塀のレンガ構造”をとるものがある。対称性が下がること (i.e. 双極子モーメントの出現) に起因する部位は以下の通りである。

- 2つの複素環が完全平面にならないもの
- 複素環に結合した官能基の振れが逆方向であるもの
- 複素環に結合した官能基の振れが同方向でも角度が異なる

### 3.9 潜在顔料 (*t*-BOC DPP) の狙いと顔料“ナノ粒子”

潜在顔料の技術は CIBA-GEIGY (現 BASF AG) の Zambounis 等により開発された。この技術はピロロピロールやキナクリドンに代表される水素結合系顔料の分子間水素結合を意図的に分断し、顔料を一時的に溶剤に可溶化し、次に、加熱等の手段により再生化し、透明性の高い「顔料ナノ粒子」の形成を目指したものである。具体的には、水素結合に関与している NH 基の水素原子を tertiary butoxy carbonyl (以下 *t*-BOC と略記) 基で置換して可溶化し、後に約 200 °C 程度に加熱して顔料の再生化を行なう。

Fig. 84 に *t*-BOC ピロロピロール (*t*-BOC DPP) を示す。我々はこれらの潜在顔料の親顔料 (parent pigment) への再生化プロセスを主として結晶構造、ならびに色調の立場から検討した。

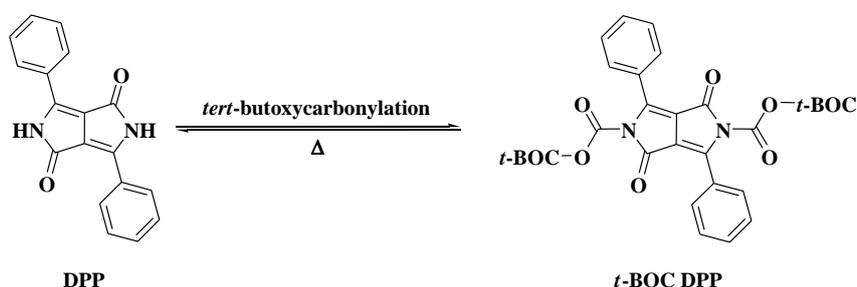


Fig. 84 DPP と *t*-BOC DPP

色素 (染料) は色純度や透明性も高く、色材としては申し分ないが、光や熱等の外乱に弱いのが欠点である。これに対し、顔料は、色純度や透明性は色素 (染料) には及ばないが、耐光性や耐熱性にすぐれ、いかなる溶媒にも不溶であることが特徴である。以上のことから、色材には「色素 (染料) のように着色度ならびに透明性が高く、それでいて顔料のように耐光性・耐熱性にもすぐれた特性」が求められている。顔料の透明性を上げる為には、通常の機械的な小粒子化プロセスや、何段階にもわたる分散プロセスを行なう必要がある。しかし、これらの労力を要する手段を用いなくても透明性の高い「顔料ナノ粒子」が達成できるなら、これは画期的な技術である。Zambounis 等の潜在顔料は正にこのような要請を満たすものとして注目された。

### 3.9.1 再生化顔料の再生化過程と再生化顔料の色調

*t*-BOC DPP には $\alpha$ 、 $\beta$ の2つの結晶相がある。どちらを再生化しても結果はほとんど変わらない。室温では黄色を呈する *t*-BOC DPP 粉末、ならびに 190°C と 230°C (再生の終了温度) で再生したプロダクトの拡散反射スペクトルを Fig. 85 に示す。Fig. 86 は 230°C で再生した再生顔料と市販の DPP を比較したものである。500nm あたりは、人間の視感度も高く、この領域でのスペクトルの差は大きく色調が異なることが分かる。また、耐光性、耐熱性にも問題があることが分かった。更に、再生化の過程で発生する炭酸ガスが顔料分散膜の透明性を損ねることも指摘された。

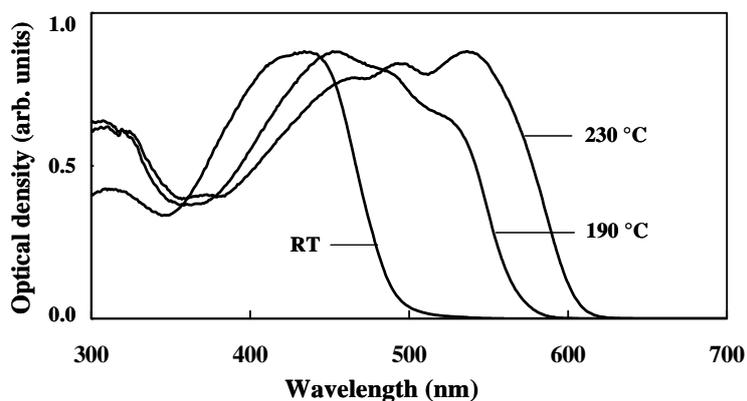


Fig. 85 190°Cと230°Cで再生したプロダクトの拡散反射スペクトル

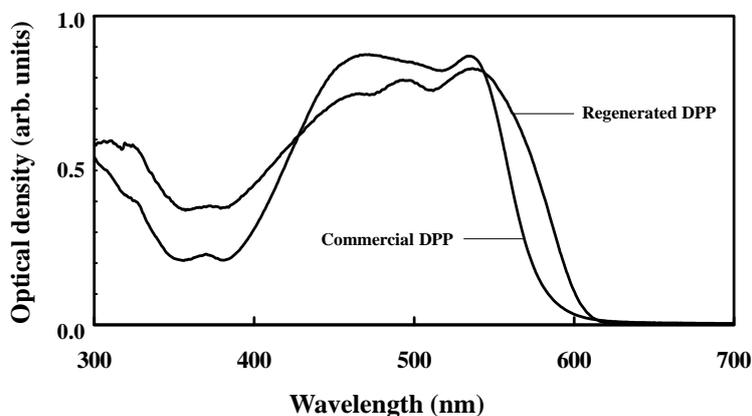


Fig. 86 230°Cで再生したプロダクト市販のDPPの拡散反射スペクトル

#### 参考文献：

1. 水口 仁：潜在顔料 — 水素結合系顔料における可溶化技術と顔料再生化プロセス —，日本画像学会誌 **44**, 347-355 (2005).
2. J. Mizuguchi: A Pigment Precursor Based on 1,4-diketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrole and its Regeneration into the Pigment, J. Imag. Sci. Tech **49**, 35-40 (2005).

### 3.9.2 mono *t*-BOC DPP の潜在顔料

*t*-BOC 法で可溶化した mono *t*-BOC DPP (Fig. 87) や *t*-BOC キナクリドンもある。

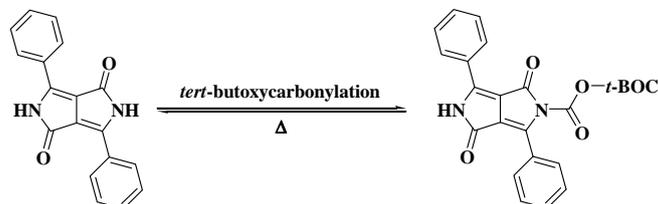


Fig. 87 DPP と mono *t*-BOC DPP

#### 参考文献：

1. Y. Imura, T. Senju and J. Mizuguchi: Crystal structure of a latent pyrrolopyrrole-pigment and its regeneration process, J. Imag. Sci. Jpn. **44**, 143-147 (2005).
2. Y. Imura, T. Senju and J. Mizuguchi: *tert*-Butyl 1,4-dioxo-3,6-diphenyl-1,2,4,5-tetrahydropyrrolo[3,4-*c*]-pyrrole-2-carboxylate, Acta Cryst. **E61**, o816-o818 (2005).

### 3.9.3 *t*-BOC DPP の結晶多形

#### α相：

J. Mizuguchi: Refinement of the crystal structure of α-1,4-dioxo-3,6-diphenylpyrrolo- [3,4-*c*]pyrrole-2,5(1*H*,4*H*)-dicarboxylic acid bis (1,1-dimethylethyl)ester, Z. Krist. NCS **218**, 134-136 (2003).

#### β相：

J. Mizuguchi: The β-form of di-*tert*-butyl-1,4-dioxo-3,6-diphenyl-1,2,4,5-tetrahydropyrrolo [3,4-*c*]pyrrole-2,5-dicarboxylate, Acta Cryst. E **59**, o469-o471 (2003).

## 4. キナクリドン (QA) 顔料

### 4.1 QA 分子のクロモフォール

キナクリドン顔料は、ピロロピロールやインジゴと同系列の赤色系の水素結合顔料である。Fig. 88 に通常キナクリドン (QA) と呼ばれる顔料分子と電子移動を示す。ドナーである NH 基からアクセプターである C=O 基への電子移動には (a) (b) 2 つのパスがあり、遷移モーメントの方向は分子の短軸方向である。つまり、この方向が、QA が光を吸収したときに、電子が動く方向である。QA 分子の電子の運動場が比較的小さいので、分子は溶液では淡い黄色を呈する。さらに、このような電子移動は 2 組あるので、着色強度的には有利である。

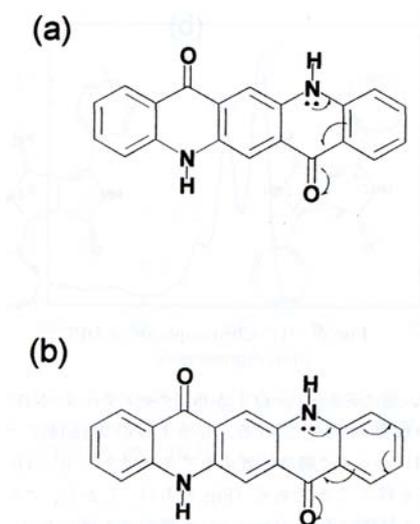


Fig. 88 QA の分子構造と電子移動：遷移モーメントは短軸方向

#### 4.2 QA 顔料の結晶構造

QA の分子間水素結合は、ピロロピロール顔料と同様に、2つの重要な機能を持つ。分子間水素結合に基づく水素結合ネットワークは、QA 分子をポリマー化し、基底状態の安定性（耐溶剤性、耐光性、耐熱性）に寄与する。もう1つの機能は、分子間の  $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$  水素結合が QA 分子の遷移モーメントを head-to-tail 型に揃え、この配置が励起分子間の相互作用（i.e. 励起子結合）を誘起して、大きな長波長シフトを誘起し、鮮やかに発色する。

QA には、古くから  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  の3つの結晶相があることが知られている。しかし、工業的に意味を持ち、かつ結晶構造が解析されているのは安定構造を持つ  $\beta$  相（ペイント分野で用いられる赤紫色）と  $\gamma$  相（画像分野で用いられるマゼンタ色）のみであり、双方とも顔料として優れた特性を示す。また、 $\alpha$  型は不安定で  $\beta$ 、 $\gamma$  に転移すると言われている。

QA の結晶相  $\beta$  と  $\gamma$  には2種類の水素結合系のネットワークが存在する。まず  $\beta$  相であるが、Fig. 89 に示すように、QA 分子はほぼ同一平面上で、4つの  $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$  の水素結合を形成し、1つの分子は水素結合を介して2つの分子と結合している。この平面的な水素結合ネットワークはピロロピロールの場合とほぼ同じ水素結合形態である。しかし、異なる点は、ピロロピロールの場合には、水素結合ネットワークが完全な平面をなすのに対し、QA 分子では、隣接する QA 分子との間に約  $0.53\text{\AA}$  の段差が認められることである。

これに対し、結晶相  $\gamma$  の分子配列は、大きく異なっている。Fig. 90 は2つの並進等価な積層する QA 分子の間に、並進不等価な分子のカラムが入り、1つの QA 分子が4つの隣接分子と  $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$  の分子間水素結合を介して結合していることである。このような水素結合形態は、以下に述べるチオ・キナクリドン（dithioquinacridone: DTQ）、ならびに（2つの結晶相を持つ）インジゴ顔料で見られるものである。

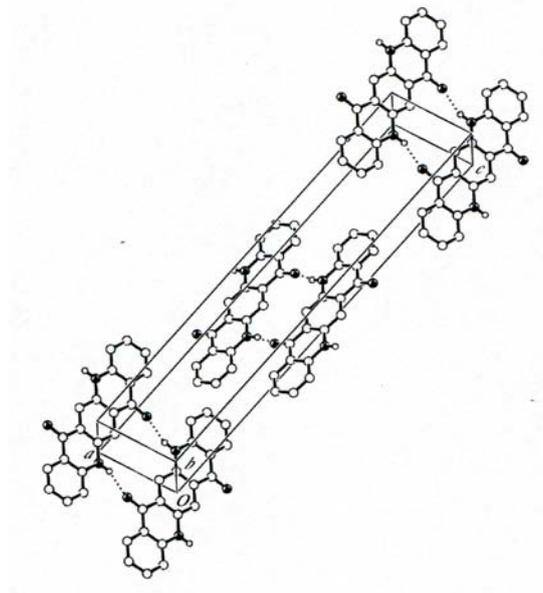


Fig. 89  $\beta$ -QA の結晶構造

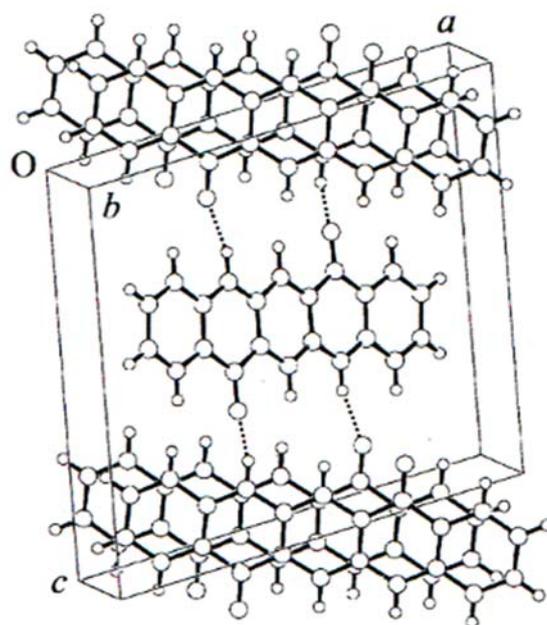


Fig. 90  $\gamma$ -QA の結晶構造

参考文献：

1. N. Nishimura, T. Senju and J. Mizuguchi: 5,7,12,14-Tetrahydro[2,3-*b*]quinolinoacridine ( $\beta$  form), Acta Cryst. **E62**, o4683-o4685 (2006).
2. J. Mizuguchi, T. Sasaki and K. Tojo: Refinement of the crystal structure of 5,7,12,14-tetrahydro[2,3-*b*]quinolinoacridine ( $\gamma$ -form), Z. Krist. NCS **217**, 249-250 (2002).

### 4.3 QA 顔料の誘導体

上述の QA 顔料以外に、工業的な意味を持つ顔料として、Fig. 91(a)の 2,9-ジクロル QA (2,9-DCIQA) とクロル原子をメチル基に置き換えた 2,9-DMQA[Fig. 91(b)]がある。さらに、Pigment Red 209 として知られる Fig. 92 (3,10-ジクロル QA: 3,10-DCIQA) を主成分とした混合 QA もある。

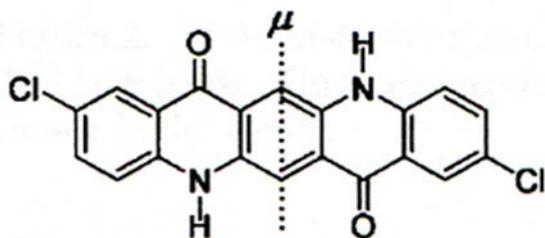


Fig. 91(a) 2,9-DCIQA

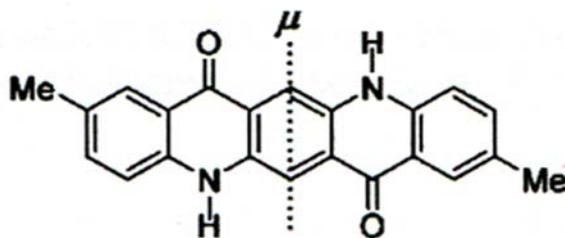


Fig. 91(b) 2,9-DMQA

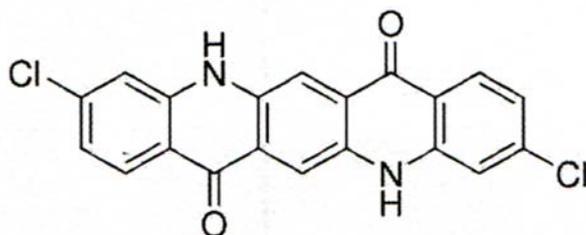


Fig. 92 3,10-DCIQA

Table 4 に 2,9-DCIQA の 2 つの結晶相と 2,9-DMQA の結晶学的パラメーターを示す。2,9-DCIQA には高温安定型の赤色相 (約 500°C で育成) と低温安定型 (約 150°C で育成) の黒色針状結晶があることが分かった。工業的に意味のある赤色系の 2,9-DCIQA、2,9-DMQA、さらに 3,10-DCIQA は類似構造をとり、空間群は *P*-1 で、水素結合ネットワークは、上述の  $\beta$ -QA とほぼ同様の平面構造をとり、共通して約 0.5Å 程度の段差が認められる。これに対し、2,9-DCIQA の黒色相は、驚くべきことに、水素結合ネットワークは全く観測されなかった。当然のことながら、顔料としての意味はない。

Table 8 2,9-DCIQA の赤色相と黒色相、ならびに 2,9-DMQA 相の結晶学的パラメーター

**TABLE 1: Crystallographic Parameters for the Red and Black Phases of 2,9-DCIQA as Well as for 2,9-DMQA**

	2,9-DCIQA		2,9-DMQA <sup>5</sup>
	red phase <sup>7</sup>	black phase <sup>8</sup>	
molecular formula	C <sub>20</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
molecular weight	381.22		340.37
crystal system	triclinic	monoclinic	triclinic
space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
molecular symmetry	<i>C</i> <sub>i</sub>	<i>C</i> <sub>i</sub>	<i>C</i> <sub>i</sub>
<i>Z</i>	1	2	1
<i>a</i> (Å)	3.7919(11)	3.782(1)	3.865(3)
<i>b</i> (Å)	5.8314(16)	14.840(4)	6.372(3)
<i>c</i> (Å)	16.754(4)	12.942(3)	15.78(2)
$\alpha$ (°)	94.956(16)	–	93.94(6)
$\beta$ (°)	95.136(17)	91.93(2)	91.51(8)
$\gamma$ (°)	90.660(18)	–	100.00(6)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	366.56(17)	726.0(3)	381.5(6)
<i>D</i> <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1.727	1.744	1.481
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.056	0.100	0.056

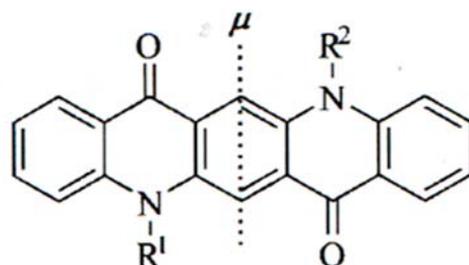
**参考文献：**

1. T. Senju, N. Nishimura, T. Hoki and J. Mizuguchi: 2,9-Dichloro-5,12-dihydroquino[2,3-*b*]acridine-7,14-dione (red phase), *Acta Cryst.* **E61**, o2596-o2598 (2005).
2. T. Senju, T. Hoki and J. Mizuguchi: 2,9-Dichloro-5,12-dihydroquino[2,3-*b*]acridine-7,14-dione, *Acta Cryst.* **E61**, o1061-o1063 (2005).
3. J. Mizuguchi, T. Senju and M. Sakai: Crystal structure of 5,12-dihydro-2,9-dimethylquino[2,3-*b*]acridine-7,14-dione, *Z. Krist. NCS* **217**,525-526 (2002).
4. T. Senju, T. Hoki and J. Mizuguchi: 3,10-Dichloro-5,12-dihydroquino[2,3-*b*]acridine-7,14-dione, *Acta Cryst.* **E62**, o261-o263 (2006).
5. T. Senju, N. Nishimura, and J. Mizuguchi: Polymorph of 2,9-Dichloroquinacridone and Its Electronic Properties, *J. Phys. Chem. A* **111**, 2966-2970 (2007).
6. T. Senju and J. Mizuguchi: The electronic structure of C.I. Pigment Red 209, *Dyes and Pigments*, **76**, 760-764 (2008).

**4.4 QA の分子間水素結合から見た色調**

キナクリドンの色調は、Fig. 88 に示したクロモフォールと遷移モーメント間の相互作用（励起子結合効果）で説明することが出来る。この主役を演じるのが、分子間の NH $\cdots$ O=C 水素結合である。先に述べたように、水素結合は、（水素結合ネットワークによる）基底状態の安定化ばかりでなく、遷移モーメントを head-to-tail 型に揃え、最大の長波長化を誘起する機能を担っている。基底状態ならびに励起状態に置ける相互作用を以下に示す 3 つの QA 誘導体で考えてみる (Fig. 93)。QA には NH 基が 2 つあり、分子間で 2 組の NH $\cdots$ O=C 結合を形成できるが、MMQA では NH が 1 つで水素結合は 1 つ、DMQA では水素結合能力はない。これら

の3つの誘導体で、基底状態の安定化、励起分子間の相互作用を考えてみたい。



- 1: QA             $R^1=R^2=H$   
 2: MMQA         $R^1=Me, R^2=H$   
 3: DMQA         $R^1=R^2=Me$

Fig. 93 QA、MMQA、DMQA の分子構造：点線は背にモーメントの方向 ( $\mu$ )

Table 9 QA、MMQA、DMQA の結晶学的パラメーター

	QA	MMQA	DMQA
formula	$C_{20}H_{12}N_2O_2$	$C_{21}H_{14}N_2O_2$	$C_{22}H_{16}N_2O_2$
crystal system	monoclinic	orthorhombic	monoclinic
space group	$P2_1/c$	$Pbca$	$P2_1/c$
Z	2	8	2
molecular weight	312.32	326.35	340.37
molecular symmetry	$C_i$	$C_1$	$C_i$
$a$ (Å)	13.70(1)	13.517(2)	4.928(3)
$b$ (Å)	3.84(1)	7.340(2)	11.103(3)
$c$ (Å)	13.35(2)	29.033(2)	14.462(2)
$\alpha$ (deg)	90	90	90
$\beta$ (deg)	100.09(9)	90	98.39(2)
$\gamma$ (deg)	90	90	90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	691(2)	2880.5(8)	782.8(4)
$T$ (K)	223(2)	93(2)	223(2)
$R_1$	0.073	0.072	0.044
$wR_{ref}(F^2)$	0.213	0.162	0.126
GOF	1.27	1.15	1.59
$d_{calcd}$ (g/cm <sup>-3</sup> )	1.499	1.505	1.444

Table 9 に QA、MMQA、DMQA の結晶学的パラメーターを示す。Fig. 94(a)、Fig. 94(b)、Fig. 94(c)はそれぞれ、QA、MMQA、DMQA の分子配列を示す。QA では、 $a$  軸方向に1分子が隣接分子4つと  $NH\cdots O=C$  分子間水素結合で結合している。また、(分子に対称心がなく、双極子モーメントを持つ) MMQA 分子は、分子は1つ毎に反転して積層し、各々の分子は隣りのカラムの分子と  $NH\cdots O=C$  水素結合を形成している。水素結合の数は、1分子あたり、2本である。これに対し、DMQA では水素結合が存在しない。

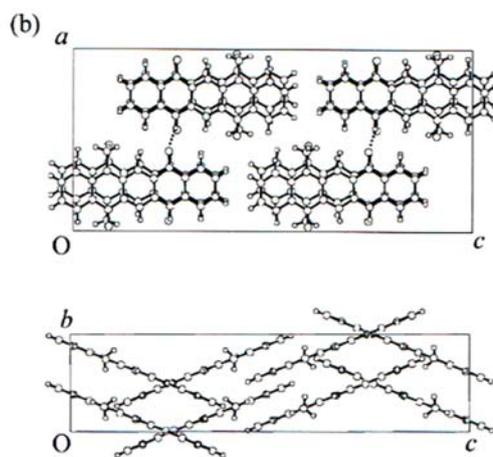
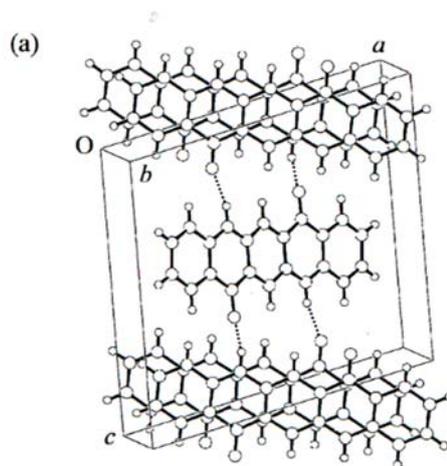


Fig. 94(a) QA の分子配列

Fig. 94(b) MM-QA の分子配列:二量体形成

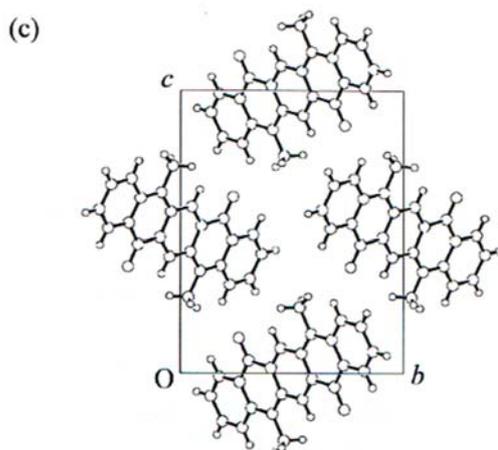


Fig. 94(c) DM-QA の分子配列

これらの 3 種類の単結晶試料を顕微分光装置で測定したのが、それぞれ、Fig. 95(a)、Fig.

95(b)、Fig. 95(c)である。QA ならびに MMQA では、分子間水素結合に沿った偏光と、これに垂直な偏光を照射している。NH $\cdots$ O=C 水素結合は分子の遷移方向を head-to-tail に揃えているので、大きな反射スペクトルが得られている。QA、MMQA、DMQA の最長波長のピークはそれぞれ、565、548、538nm となり、水素結合の数の増加と共に吸収極大は長波長化していることが分かる。これが水素結合を介した head-to-tail 型の励起子結合効果である。

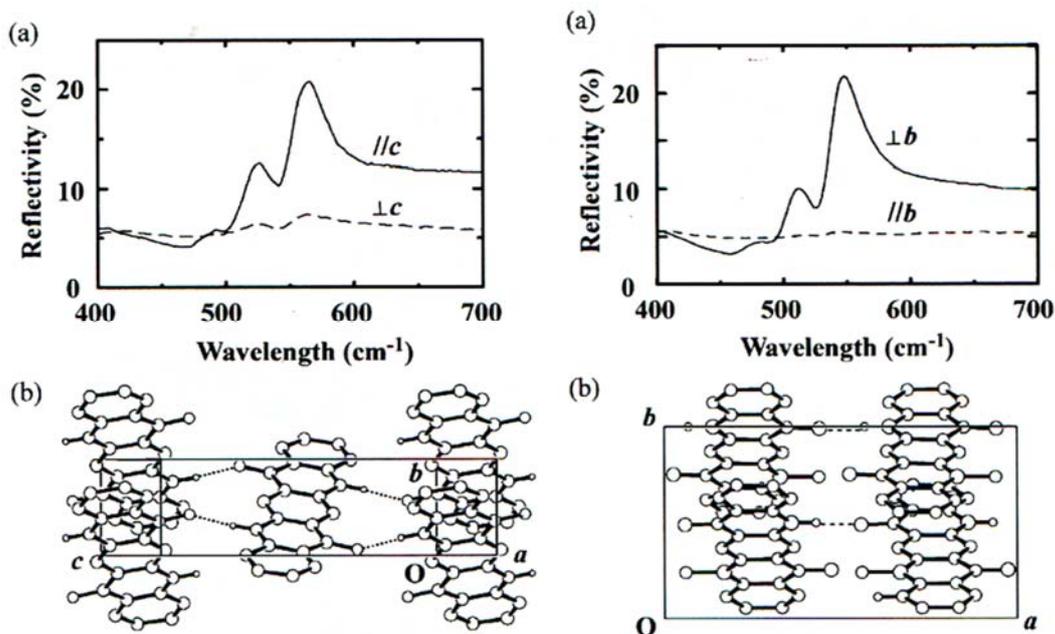


Fig. 95(a) QA 単結晶の偏光反射スペクトル Fig. 95(b) MM-QA 単結晶の偏光反射スペクトル

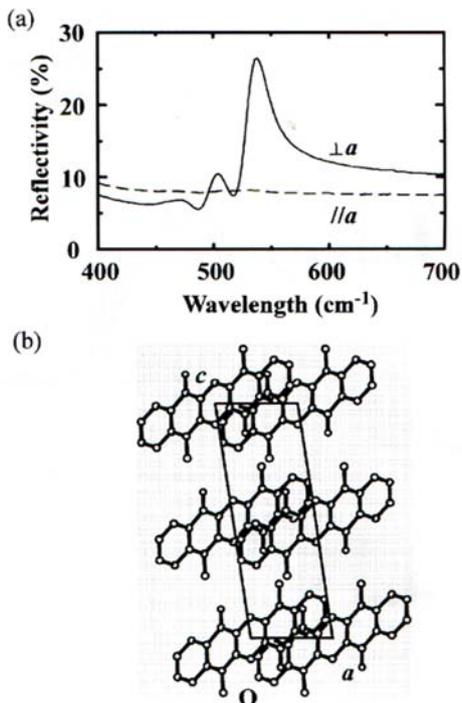


Fig. 95(c) DM-QA 単結晶の偏光反射スペクトル

次に、分子間の水素結合形成に基づく、基底状態の安定について考えてみる。分子間を水素結合でつなぎ、ポリマー構造をとるので、当然のことながら、結晶状態の格子エネルギーが大きくなり、結晶は安定化する。この安定化の指標として、重量熱分析を測定したのが Fig. 96 である。水素結合数が 1 分子あたり 4 本である QA の昇華温度が 450°C、2 本の MMQA が 385°C、水素結合が存在しない DMQA では 320°C であり、分子間水素結合の形成による基底状態の安定化が実証されている。

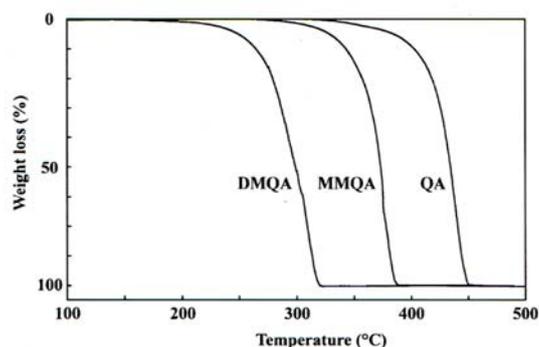


Fig. 96 QA、MM-QA、DM-QA の熱重量分析

#### 参考文献：

1. J. Mizuguchi, T. Sasaki and K. Tojo: Refinement of the crystal structure of 5,7,12,14-tetrahydro[2,3-*b*]quinolinoacridine ( $\gamma$ -form), *Z. Krist. NCS* **217**, 249-250 (2002).
2. J. Mizuguchi and T. Senju: Crystal structure of 5,12-dihydro-5-methylquino[2,3-*b*] acridine-7,14-dione, *Z. Krist. NCS* **217**, 523-524 (2002).
3. J. Mizuguchi and T. Senju: Reinvestigation of 5,12-dihydro- 5,12-dimethylquino[2,3-*b*] acridine-7,4-dione, *Acta Cryst.* **E 59**, o232-o233 (2003).
4. J. Mizuguchi and T. Senju: Solution and Solid-State Spectra of Quinacridone Derivatives as Viewed from the Intermolecular Hydrogen Bond, *J. Phys. Chem. B* **110**, 19154-19161 (2006).

#### 4.5 エネルギー分割法による分子間相互作用の評価

水素結合顔料では分子間水素結合の強さが顔料の安定性の指標となることを述べてきた。この考え方は大枠で正しい。しかし、 $\gamma$ -QA や 2,9-DMQA はともに顔料特性としては高度の安定性（耐溶剤性、耐光性、耐熱性）を持っているが、実装的な評価としては、2,9-DMQA や 2,9-DCIQA の方が $\gamma$ -QA より安定であるとされている。実際 Fig. 97 に示す熱重量分析の結果から見ても、2,9-DMQA の方が $\gamma$ -QA よりも僅かではあるが、昇華温度が高い。しかし、水素結合の形態 [1 分子あたりの水素結合本数とか、水素結合の強さ (NH $\cdots$ O の距離など)] のみに注目すると、 $\gamma$ -QA の方が 2,9-DMQA も有利である。この問題を解決すべく、エネルギー分割法により、分子間に作用する凝集力の評価を行なった。

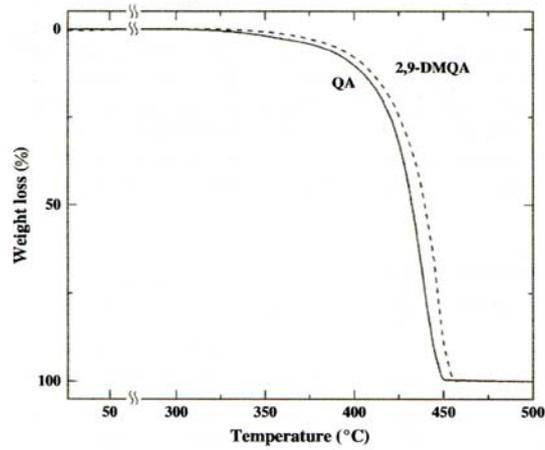


Fig. 97  $\gamma$ -QA と 2,9-DMQA の熱重量分析

計算に用いたダイマーを Fig. 98 ( $\gamma$ -QA : pair 1-2) と Fig. 99 (2,9-DMQA : pair 3-5) に示す。計算結果を Table 10 に示す。

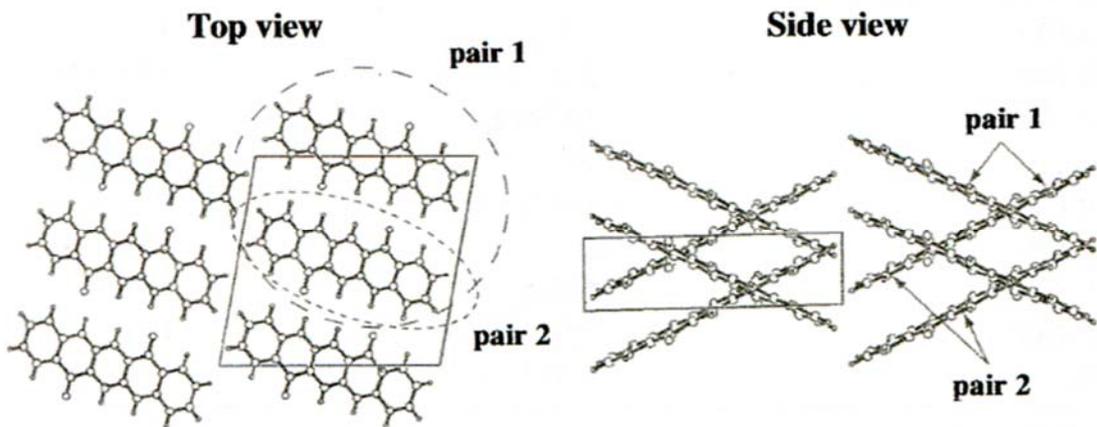


Fig. 98  $\gamma$ -QA : pair 1-2

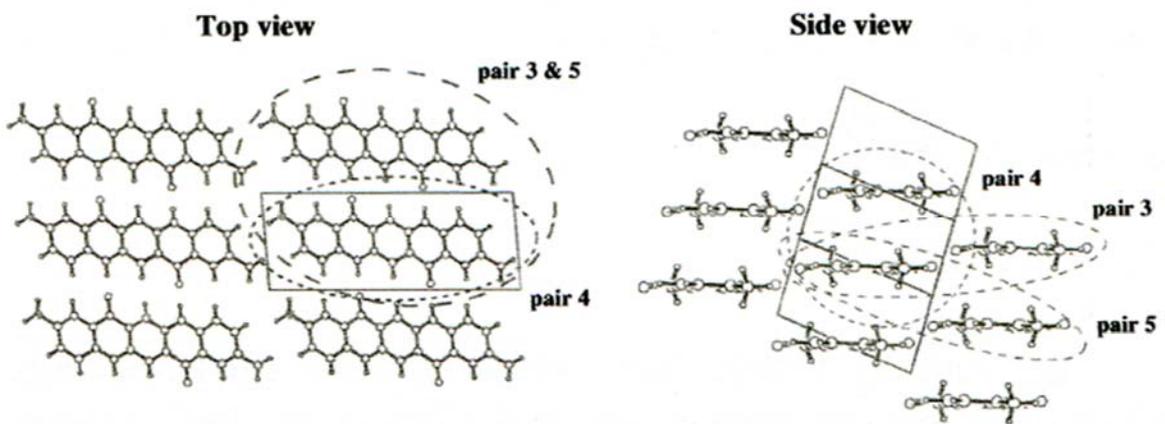


Fig. 99 2,9-DMQA : pair 3-5

Table 10 QA ならびに 2,9-DMQA のエネルギー分割法による分子間力の評価

Molecule-pair	Atom-pair	$E_{\text{res}}$ (eV)	$E_{\text{cxc}}$ (eV)	$E_{\text{el}}$ (eV)	$E_{\text{total}}$ (eV)
QA					
Pair 1	H <sup>1</sup> /O <sup>1</sup>	-0.5075	-0.0724	-0.4524	-1.0323
Pair 2	C <sup>1</sup> /C <sup>2</sup>	-0.0063	-0.0005	-0.1390	-0.1458
2,9-DMQA					
Pair 3	O <sup>2</sup> /H <sup>2</sup>	-0.3030	-0.0381	-0.5901	-0.9312
Pair 4	O <sup>2</sup> /C <sup>3</sup>	0.0001	0.0000	-0.3688	-0.3687
Pair 5	O <sup>2</sup> /H <sup>2</sup>	-0.0220	-0.0023	-0.4641	-0.4884

計算結果から判断すると、水素結合エネルギーは QA の方が 2,9-DMQA よりも安定（エネルギーがよりマイナス）であるが、2,9-DMQA では、対角ペア（pair 4-5）に大きな静電的（イオンの）な相互作用エネルギーが認められ、トータルなエネルギーでは、2,9-DMQA（pairs 1-3: -1.7883eV）の方が QA（pairs 1-2: -1.1781eV）よりも安定性が高いと言う興味ある結果が得られた。

#### 参考文献：

T. Senju, M. Sakai and J. Mizuguchi: Cohesion of  $\gamma$ -quinacridone and 2,9-dimethylquinacridone in the solid state, *Dyes and Pigments* **75**, 449-453 (2007).

#### 4.6 QA 顔料の結晶多形

##### QA: $\beta$ と $\gamma$ 相

1. N. Nishimura, T. Senju and J. Mizuguchi: 5,7,12,14-Tetrahydro[2,3-*b*]quinolinoacridine ( $\beta$  form), *Acta Cryst.* **E62**, o4683-o4685 (2006).
2. J. Mizuguchi, T. Sasaki and K. Tojo: Refinement of the crystal structure of 5,7,12,14-tetrahydro[2,3-*b*]quinolinoacridine ( $\gamma$ -form), *Z. Krist. NCS* **217**, 249-250 (2002).

##### 2,9-DCIQA: 赤色相と黒色相

1. T. Senju, N. Nishimura, T. Hoki and J. Mizuguchi: 2,9-Dichloro-5,12-dihydroquino[2,3-*b*]acridine-7,14-dione (red phase), *Acta Cryst.* **E61**, o2596-o2598 (2005)
2. T. Senju, T. Hoki and J. Mizuguchi: 2,9-Dichloro-5,12-dihydroquino[2,3-*b*]acridine-7,14-dione, *Acta Cryst.* **E61**, o1061-o1063 (2005).

#### 4.7 チオ・キナクリドン (Dithioquinacridone: DTQ)

QA のカルボニル酸素を硫黄原子で置き換えた DTQ 顔料（青色）を Fig. 100 に示す。気相成長で得られた単結晶を構造解析した結果を Fig. 101 に示す。本構造は  $\gamma$ -QA と同形の結晶構

造を持ち、1分子が4つの異なる隣接分子とNH...S分子間水素結合を形成している。DTQはQAに比べて、耐溶剤性、耐光性、耐熱性の何れにおいても格段に劣るため、顔料としての注目されることは無かった。しかし、以下に述べるように、固体状態に置ける吸収は近赤外部まで及ぶことから、レーザー・プリンター用の感光体や光ディスク材料としての検討も行なわれたが、際立った特性は得られなかった。

Fig. 102 に示すように、真空蒸着膜は、(a) 蒸着直後、(b) 蒸気処理 I、(c) 蒸気処理 II の3通りの吸収スペクトルを示した。Fig. 103 は単結晶の(100)面で、NH...S分子間水素結合に平行ならびに垂直の方向で測定した偏光反射スペクトルである。この反射波長の極大から、Fig. 91 の (b) のスペクトルに対応することが分かる。



Fig. 100 DTQ の分子構造：遷移モーメントは分子の短軸方向

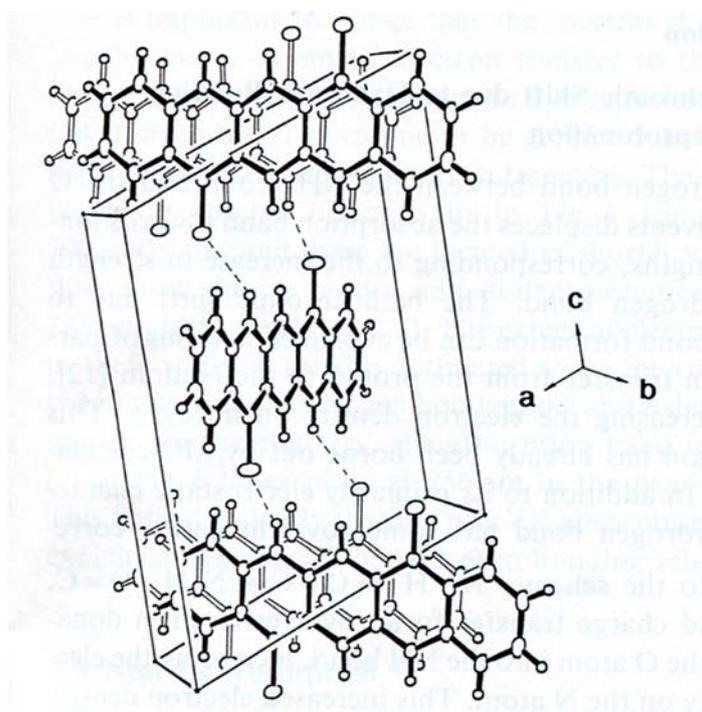


Fig. 101 DTQ の結晶構造

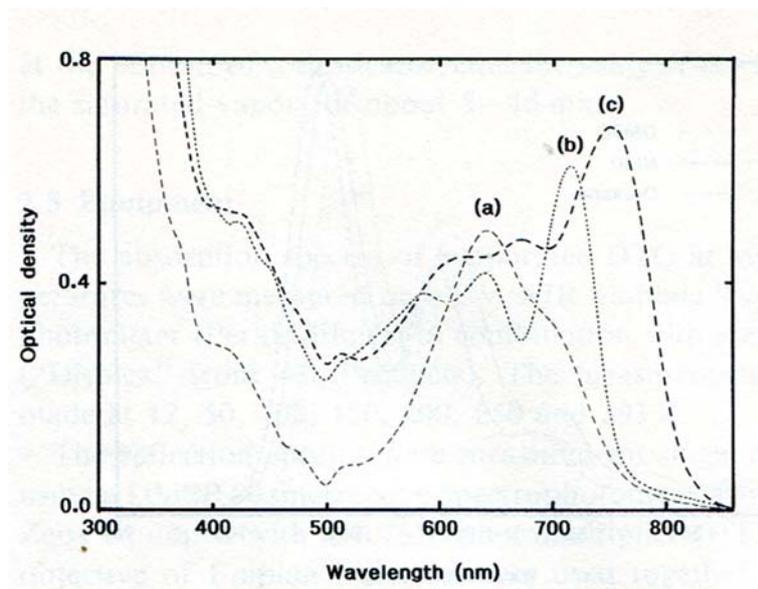


Fig. 102 DTQ の蒸着膜スペクトル：(a) 蒸着直後、(b) 蒸気処理 I、(c) 蒸気処理 II

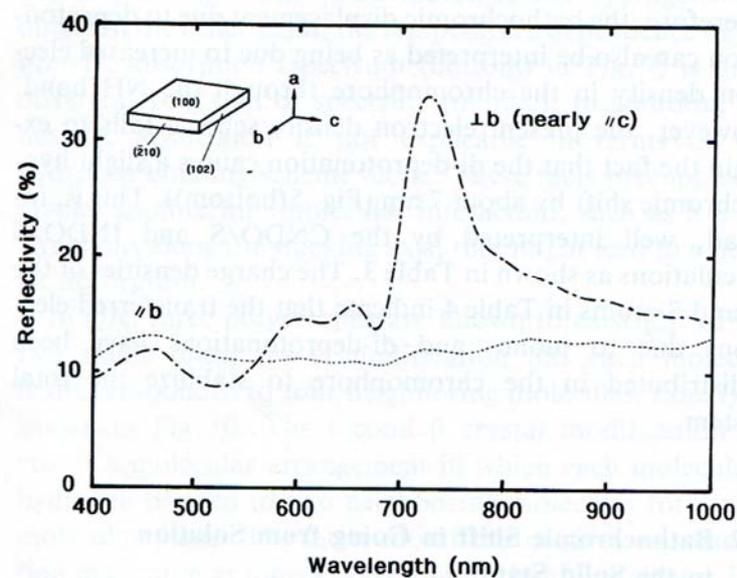


Fig. 103 DTQ 単結晶の偏光反射スペクトル

参考文献：

1. J. Mizuguchi and G. Rihs: Structure of 5,7,12,14-Tetrahydroquinolino [2,3-*b*]acridine-7,14-dithione, Acta Cryst. **C48**, 1553-1555 (1992).
2. J. Mizuguchi, A. C. Rochat and G. Rihs: Electronic spectra of 7,14-dithioketo-5,7,12,14-tetrahydroquinolino-[2,3-*b*]-acridine in solution and in the solid state, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **98**, 19-28 (1994).

#### 4.8 2,9-ジクロル DTQ (i.e. 2,9-DCl\_DTQ) の溶媒和結晶と結晶多形

2,9-DCl\_DTQ (Fig. 104) は、ジメチルアセトアミド (DMA) あるいはジメチルホルムアミド (DMF) を 2 分子配位した溶媒和した結晶を形成した。Fig. 105 はジメチルアセトアミドの溶媒和結晶[2,9-DCl\_DTQ/(DMA)<sub>2</sub>]の例で、この結晶には 2 つの結晶相が存在する。



Fig. 104 2,9-DCl\_DTQ の分子構造

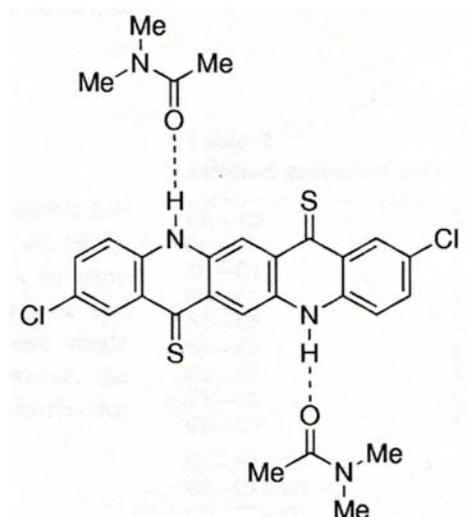


Fig. 105 2,9-DTQCl の溶媒和結晶 : 2,9-DCl\_DTQ/(DMA)<sub>2</sub>

#### 参考文献 :

1. T. Hoki, T. Senju and J. Mizuguchi: The monoclinic form of 2,9-dihydroquino[2,3-*b*]acridine-7,14-dithione dimethylacetamide disolvate, *Acta Cryst.* **E61**, o1927-o1929 (2005).
2. T. Senju, T. Hoki and J. Mizuguchi: The triclinic form of 2,9-dichloro-5,12-dihydroquino[2,3-*b*]acridine-7,14-dithione dimethylacetamide disolvate, *Acta Cryst.* **E61**, o1930-o1932 (2005).
3. J. Mizuguchi, T. Hoki, T. Senju: Polymorph of dimethylacetamide-solvated crystals of 2,9-dichlorodithioketoquinacridone and their hydrogen bonding effect, *Dyes and Pigments*, **69**, 54-61 (2006).
4. T. Senju, T. Hoki and J. Mizuguchi: 2,9-Dichloroquino[2,3-*b*]acridine-7,14(5*H*,12*H*)-dithione dimethylformamide disolvate, *Acta Cryst.* **E61**, o1617-o1619 (2005).

#### 4.9 QA の潜在顔料

*t*-BOC QA は QA を *t*-BOC 化して、溶剤に可溶性な潜在顔料（黄色）としたもので、そのプロセスを Fig. 106 に示す。

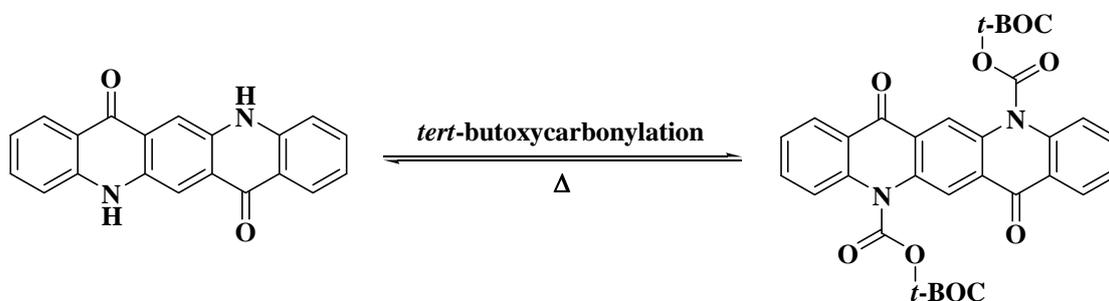


Fig. 106 QA と *t*-BOC QA

*t*-BOC QA の ORTEP 図と分子配列をそれぞれ Fig.107(a), Fig. 107(b)に示す。分子は完全な平面をなし、Fig. 94(a)に示した  $\gamma$ -QA と類似した分子配列をとる。この構造はいわゆる“hunter’s fence”と呼ばれるキナクリドンに特有な分子配列である。

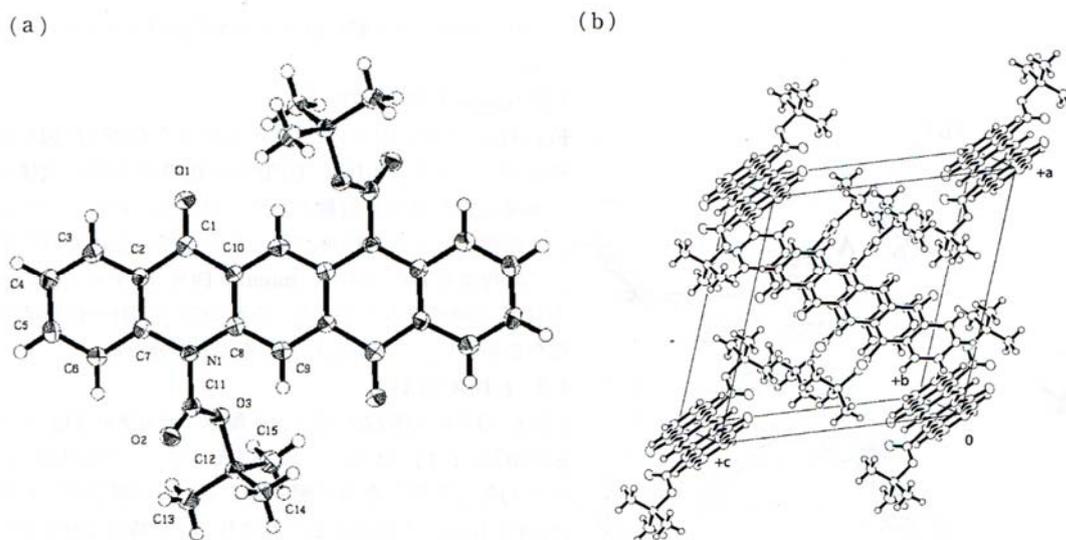


Fig. 107 (a) *t*-BOC QA の ORTEP 図 (b) 結晶構造

Fig. 108 に *t*-BOC QA の TGA (Thermogravimetric analysis) ならびに DSC (Differential Scanning Calorimetry) 曲線を示す。TGA 曲線より、顔料の再生化は 160 °C あたりから始まり、190 °C で完了していることがわかる。また、180 °C 近傍の DSC 曲線に吸熱・発熱のピークが 2 つ認められることから、*t*-BOC 基の脱離反応は 2 段階で進行していることが示唆される。Fig. 109 に再生化過程 (200 °C) における粉体の拡散反射スペクトルを示す。橙色がかかった黄色の *t*-BOC QA は中間色を経て赤味をおびた青紫色 (reddish violet) へと変化している。Fig. 110 は再生化 QA と市販の  $\beta$ -QA の拡散反射スペクトルを示したもので、両者はかなり良く一致して

いることが分かる。また、粉末 X 線回折のダイアグラム (Fig. 101) においても両者の回折ピークはほぼ完全に一致している。以上より、*t*-BOC QA から再生される QA は $\beta$ -QA であることが分かる。

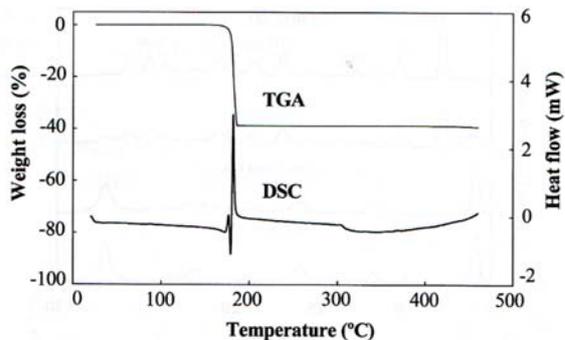


Fig. 108 *t*-BOC QA の TGA/DSC 曲線

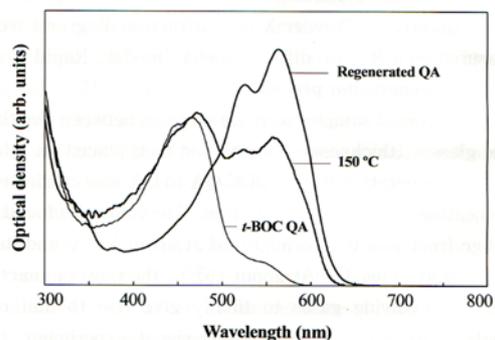


Fig. 109 再生化プロセスと拡散反射スペクトル

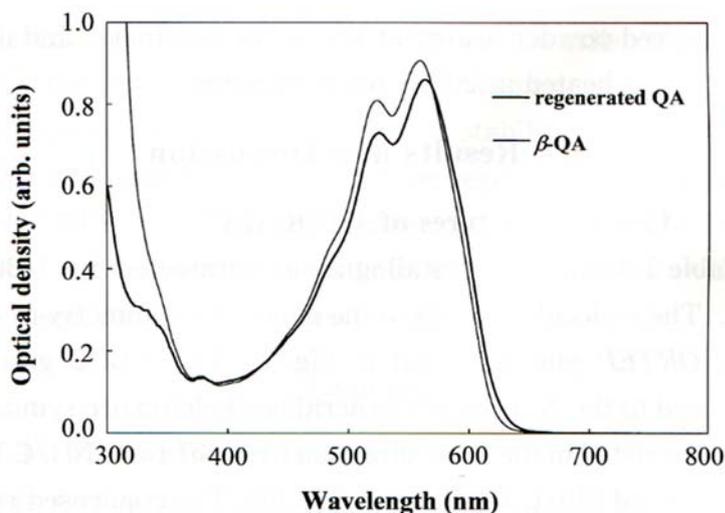


Fig. 110 再生 QA と $\beta$ -QA の拡散反射スペクトル

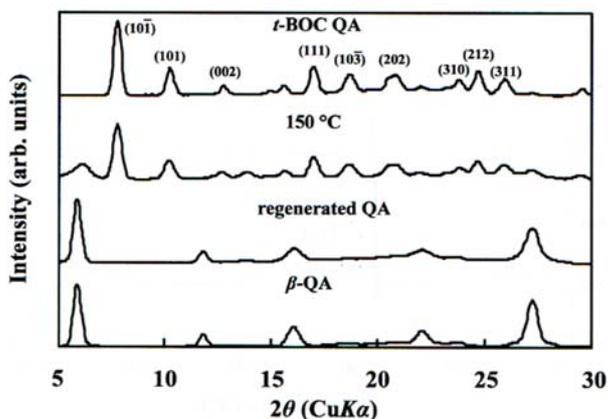


Fig. 111 再生 QA と $\beta$ -QA、ならびに再生過程の X 線回折ダイアグラム

#### 参考文献：

1. J. Mizuguchi: Di-tert-butyl-7,14-dihydro-7,14-dioxoquino[2,3-*b*]acridine-5,12-dicarboxylate, *Acta Cryst. E* **59**, o474-o475 (2003).
2. Y. Imura, Y. Yamashita, T. Senju and J. Mizuguchi: Crystal Structure of a quinacridone pigment-precursor and its regeneration process, *J. Imag. Sci. Jpn.* **44**, 138-142 (2005).
3. 水口 仁：潜在顔料 — 水素結合系顔料における可溶化技術と顔料再生化プロセス —, *日本画像学会誌* **44**, 347-355 (2005).

#### 4.10 *t*-BOC 潜在顔料の問題点

DPP (4 節 3.9) ならびに QA (4 節 4.9) の潜在顔料を述べてきた。潜在顔料が標榜してきた「色素 (染料) のように着色度が高く透明性にも優れ、それでいて顔料のように耐光性・耐熱性の高い特性を示すこと」の特徴は顔面どおりには機能していないことが分かる。ここで問題点を整理して見たい。

##### 4.10.1 所望する結晶相が得られるか

潜在顔料のユーザーの立場からすると、潜在顔料から再生される顔料は親顔料と同じ結晶構造を持つナノ粒子であることが期待される。しかしながら、比較的低温で再生される *t*-BOC 化合物の場合には、必ずしも所望する構造が得られるとは限らない。分子間に存在する水素結合は強い相互作用であるので、*t*-BOC 基の脱離反応と同時に形成されると考えられる。特に、3.9.2 節で述べた mono *t*-BOC DPP の場合には、水素結合二量体が既に存在しているので、2 次元的な水素結合の構築には有利である。これに対して、積層方向の $\pi$ - $\pi$ 相互作用は水素結合の相互作用に比べると格段に弱い相互作用である。積層方向の秩序化が十分でない場合には、色調ならびに光や熱に対する安定性に問題が生じる。

DPP の場合には結晶多形はまだ知られていない。*t*-BOC DPP あるいは mono *t*-BOC DPP から出発した場合にも、再生化された DPP は親顔料の DPP の結晶相と長周期的には類似しているが、短周期的にはかなりの隔りがある。つまり、結晶の長周期情報を与える低角側では、再生化された DPP は市販の DPP にかかなり良く一致しているが、結晶の短周期情報の源である高角側では一致が悪い。このことは、NH $\cdots$ O 分子間水素結合が形成されている分子面上では親顔料の DPP に近い配列であるが、積層方向の分子配列が異なっていることを示唆している。親顔料の DPP には結晶多形が存在しない (つまり、結晶構造は 1 つ) と考えると、再生化 DPP の積層方向の分子配列はまだ親顔料ほどには安定化していないと考えざるを得ない。従って、再生化 DPP の色調が親顔料 (市販の DPP) と異なること (Fig. 86)、さらに耐光性や耐熱性も親顔料に及ばないことが理解できる。積層方向の秩序化が不十分なもう 1 つの要因として、再生化プロセスにおける重量損失 (体積変化) と結晶化過程における分子の表面拡散が挙げられる。

*t*-BOC DPP や mono *t*-BOC DPP の場合の重量損失はそれぞれ 40 %, 25 %である。従って、

*t*-BOC 基が脱離した DPP 分子は隙間だらけの空間を拡散し、結晶核に組み込まれなければならない。重量損失が 40%もあるような状況では DPP 分子の拡散が余程速くない限り、積層方向の分子配列に乱れを生じることになる。特に、潜在顔料を光硬化樹脂や熱硬化樹脂の中に溶解して、カラーフィルターを作製するような場合には問題が一層顕在化する。つまり、粘性の高いポリマーの中では分子の拡散効率も悪い。また、ポリマーに溶解する潜在顔料の濃度が低い場合にも困難が見込まれる。以上のように潜在顔料の再生化には様々な境界条件 (boundary condition) が課せられ、所望する結晶相を得ることはかなり難しい状況である。

QA の場合には $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 相の存在が知られている。 $\alpha$ 相は準安定な結晶相で、キシレンやジクロロベンゼン等の溶媒中で処理することにより赤味を帯びた赤紫色 (reddish violet) の $\beta$ 相に転移する。また、青味を帯びた赤 (bluish red) の $\gamma$ 相は極性の高い DMF (dimethylformamide) との接触により得られる。 $\gamma$ 相は画像分野でマゼンタ色材として広く使われている。これは高温安定型の結晶相である。Fig. 110 に示したように *t*-BOC QA から得られる結晶相は $\beta$ 相である。つまり、*t*-BOC QA の低温分解から得られるのは常に $\beta$ 相であり、高温安定型の $\gamma$ 相が得られることはない。 $\beta$ 相はペイントの世界では用いられるが、画像分野の色材としての需要はないようである。

#### 4.10.2 色調と耐光性ならびに耐熱性

Fig. 85 や Fig. 109 に示したように潜在顔料を加熱して再生化を行うと、温度に応じて色調は黄色から様々な中間色を経て赤色にいたる。IV 節の 3 ならびに 4 で述べたように、固体状態における発色には分子間水素結合が深く関与し、また水素結合は 2 次元ないしは 3 次元の水素結合ネットワークを形成して、顔料の安定化をはかっている。つまり、水素結合は「色調と安定性」の双方の機能を担っている。従って、再生化の温度を低目に設定して、色調を優先させれば水素結合ネットワークの形成が不十分となり、耐光性ならびに耐熱性に大きな支障をきたす。逆に、強固な水素結合の形成の為に再生化の温度を上げると所望する色が得られないこともある。また、ポリマーをマトリックとした液晶カラーフィルターなどの場合には、ポリマー自身の熱安定性を考慮すると不用意に温度を上げることも出来ない。以上より、「色調と安定性」には二律背反する要素がある。

#### 4.10.3 ガスの放出とマトリックス・ポリマー

*t*-BOC 基は再生化の際に脱離するので、体積変化に伴い多くの空隙が形成される。更なる問題点は、*t*-BOC 基の分解は炭酸ガス (CO<sub>2</sub>) の放出を伴うことである。液晶カラーフィルターを目的としたような場合には、ガスが系外に完全に放出されるまでは樹脂の硬化を進めることはできない。つまり、再生化の為に「加熱処理」とガス除去の為に「加熱抑制」の難しさがあり、ここでも二律背反する制約が入り込んでいる。しかし、上述の光硬化型のポリマーの場合には加熱と硬化をある程度分離できるので問題は少ない。何れにしてもガスが膜内に残存すると光の散乱因子となるので注意を要する。

## 5. インジゴ顔料

### 5.1 QA と DPP との類似点と相違点

インジゴ[Fig. 112(a)]は古くから藍染め染料として知られ、現在でもジーンズや navy blue の染色に用いられている。発色団に関する分子軌道的な研究も Lüttke, Klessinger, Wille 等により早くから検討され、発色に関与する基本骨格が明らかにされている。インジゴはキナクリドン[QA: Fig. 112(b)]やピロロピロール[DPP: Fig. 112(c)]と同様に分子間水素結合を持つ水素結合系顔料である。これらの顔料に共通する特徴は、分子量が極めて小さいにも拘わらず固体状態で鮮やかに青（インジゴ）や赤（QA および DPP）に発色することである。更に、これらの顔料を詳しく検討してみると、QA と DPP は溶液状態では淡い黄色であるが、固体状態では鮮やかな赤に発色する。つまり、結晶化に伴い吸収バンドは大きく長波長にシフトする（それぞれ、約  $1,500\text{cm}^{-1}$ ,  $600\text{cm}^{-1}$ ）。これに対し、インジゴは溶液状態でも青に着色し、結晶化に伴う吸収バンドの長波長化の程度は QA, DPP に比べてかなり小さい（約  $1,100\text{cm}^{-1}$ ）。インジゴのこれら 2 点の性質をインジゴ、QA、DPP の分子構造、結晶構造、励起子結合効果の立場から考察してみよう。

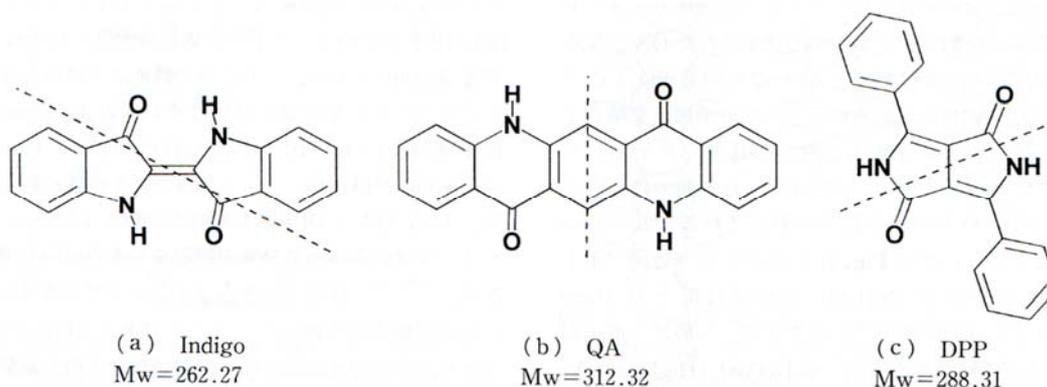


Fig. 112 インジゴ、QA、DPP 顔料の分子構造：点線は遷移モーメントの方向

#### 5.1.1 インジゴ、QA、DPP の溶液ならびに蒸着膜スペクトル

Figs. 113-115 にそれぞれ、インジゴ、QA, DPP の溶液ならびに蒸着膜スペクトルを示す。まず、溶液スペクトルから見ると、QA と DPP の吸収極大は 510-520nm 程度であり、溶液の色は淡い黄色である。これに対して、インジゴは 620nm 近傍に吸収極大をもち、既に青色の溶液を示す。

溶液から固体状態への移行に伴い、インジゴ、QA, DPP では大きな長波長化が起こっている。その程度は、それぞれ、約  $1100$ 、 $1600$ 、 $1500\text{cm}^{-1}$ （シフトをエネルギー単位で表示）で、インジゴの長波長化の程度が一番小さいことが分かる。

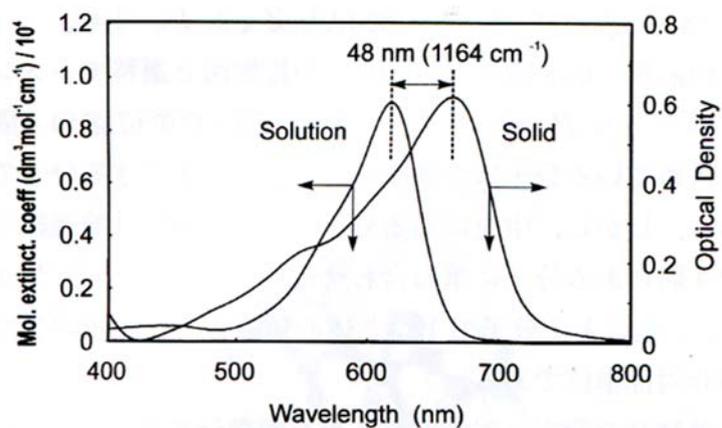


Fig. 113 インジゴの溶液スペクトルと蒸着膜スペクトル

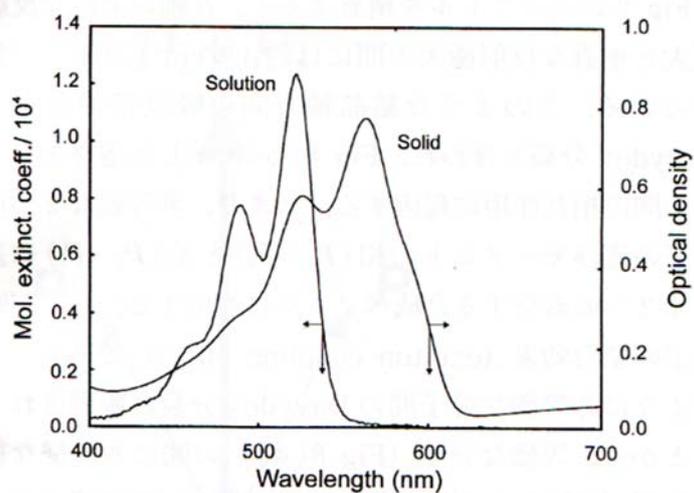


Fig. 114 QA の溶液スペクトルと蒸着膜スペクトル

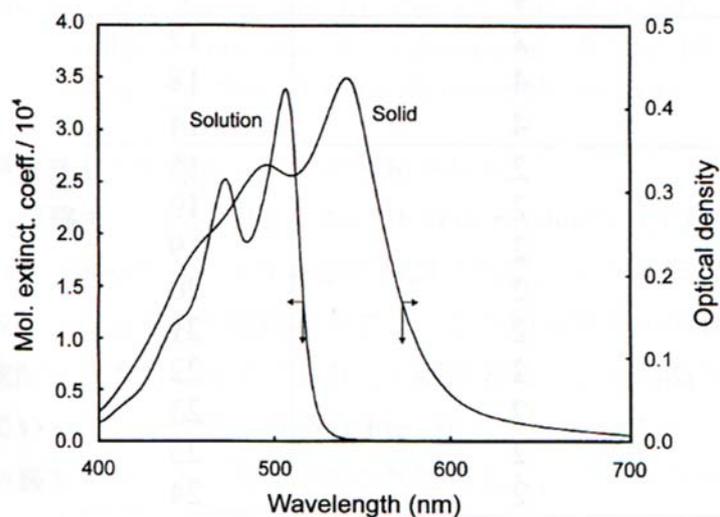


Fig. 115 DPP の溶液スペクトルと蒸着膜スペクトル

### 5.1.2 インジゴ、QA、DPPの遷移モーメントの方向

インジゴ、QA、DPPはII節3.1で述べたように、“発色団・助色団が顕著に認められる顔料分子”であり、発色団を跨ぐように電子供与性のNH基（ドナー）と電子受容性のC=O基（アクセプター）が2対導入されている。これらの2対のドナーとアクセプターはNH $\cdots$ O=C分子間水素結合で分子同士を強固に結合し、ポリマーのように2次元ないしは3次的にネットワークを構築している。

まず分子内のドナーからアクセプターへの電子移動のパスを見てみよう。このパスの方向が基本的には、分子が光を照射したときに電子が走る方向であり、この方向が遷移モーメントの方向である。電子移動の様子はインジゴの場合には、Fig.3、DPPの場合には、Fig. 13、QAの場合には、Fig. 88に示されている。ここで特徴的なことは、QAとDPPでは、Fig. 112(b)と112(c)に示すように、水素結合の方向に沿っている（分子の短軸）のに対し、インジゴでは、水素結合の方向ではなく、垂直とは行かないまでも、約60度の角度をなす分子の長軸方向である。このことは、非常に重要なポイントである。分子1つの電子が非局在化する電子の運動場は、QAとDPPでは小さい。これに対し、インジゴでは長軸方向に電子の運動場が広がるので、QAやDPPに比べて、吸収体は長波長になることが分かる。これらの経緯は分子軌道計算からも支持される結果である。この議論から、インジゴは、溶液状態でも着色していることが説明される。

### 5.1.3 インジゴ、QA、DPPの結晶構造と遷移モーメントの方向

インジゴには2つの結晶相（AとB）があり、共にhunter's fence型の構造をとる。結晶相BをFig. 116に示す。この構造は、Fig. 90に示した $\gamma$ -QAの構造と同形であり、中央に位置するインジゴ分子は隣接する4つの分子とNH $\cdots$ O=Cに結合している。これに対し、DPPでは、NH $\cdots$ O=Cの分子間結合は、完全な平面上に形成され、1つの分子は隣接する2つの分子と4本の水素結合を形成している（Fig. 64）。

ここで重要なことは、QAとDPPにおける分子間水素結合は、Fig. 112の(b)、(c)に示すそれぞれの遷移モーメントをhead-to-tail型に揃え、最大の長波長化を誘起していることである。つまり、QAとDPPでは、溶液から固体に移行する際の長波長化は分子間水素結合によりhead-to-tail型に揃えられた励起子結合効果である。これに対し、インジゴでは、分子間水素結合の方向は、Fig. 112(a)に示した遷移モーメントの方向とは一致せず、約60°の角度をなしている。従って、長波長化への寄与は余弦成分の $\cos(\text{約 } 60^\circ)$ となる。つまり、インジゴでは、長波長化を誘起する効果はQAやDPPに比べて小さいことが結論される。

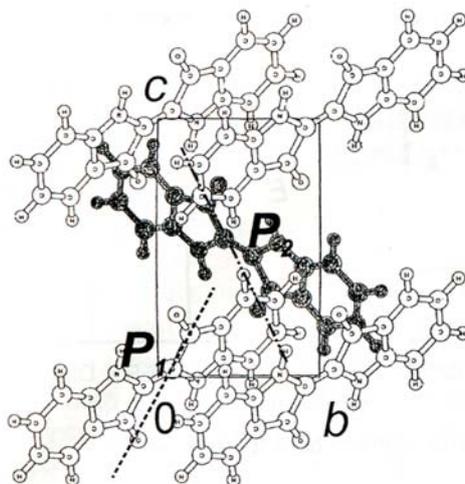


Fig. 116 インジゴの結晶構造: 結晶相 B

## 5.2 硫黄原子を含むインジゴ顔料

### 5.2.1 チオ・インジゴ (Thioindigo)

インジゴ顔料には、チオ・インジゴと呼ばれる顔料 (Fig. 117) がある。チオ・インジゴは IV 節 3.6 で述べたチオ・ピロロピロールのように、カルボニル基の酸素原子を硫黄原子に置き換えた誘導体ではなく、インジゴの NH 基の部分に硫黄原子が導入されたものである。TCTI は HCTI に比べ格段に安定で、Pigment Red 88 として市販されている。TCTI ならびに HCTI には、平面状に  $\text{CH}\cdots\text{O}$  に基づく分子間水素結合があり、両顔料の安定性を支配している。

エネルギー分割法により、TCTI と HCTI の分子間力を比較検討した。その結果、下記の結論が得られた。

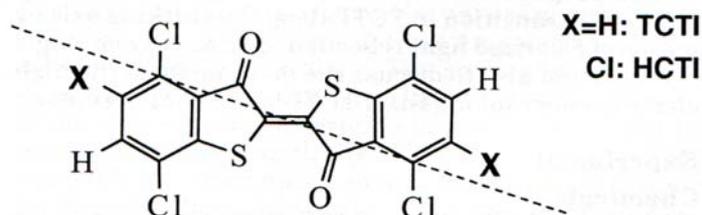


Fig. 117 チオ・インジゴの分子構造: 点線は遷移モーメントの方向

1. TCTI と HCTI の分子面上には  $\text{CH}\cdots\text{O}$  に基づく分子間水素結合が存在し、これが 2 次元水素結合ネットワークを形成している。この  $\text{CH}\cdots\text{O}$  水素結合の強さはインジゴの  $\text{NH}\cdots\text{O}$  水素結合の約 3 分の 1 程度である。また、分子間水素結合の 1 分子あたりの数は TCTI で 8 つ、HCTI では 4 つである。このことから、TCTI は HCTI に比べて分子面

上の分子間力は強固である。

2. TCTI と HCTI の積層方向ペアでは、硫黄原子、カルボニル炭素ならびにカルボニル酸素が関与した大きな静電的な相互作用が共通に認められた。この他にも TCTI と HCTI の積層ペアには特徴的な原子重なりが存在し、TCTI では引力が支配的であり、HCTI では逆に反発力が僅かに優勢であった。

3. TCTI は HCTI に比較して、分子面上ならびに積層方向のどちらにおいても分子間力が大きく、これが TCTI の溶媒に対する不溶解性の原因と考えられる。

#### 参考文献：

望月美里、千住孝俊、水口 仁：“チオインジゴ誘導体の固体状態における分子間相互作用 — エネルギー分割法によるアプローチ —” 日本画像学会誌、**39**, 421-428 (2000).

さらに、TCTI と HCTI の結晶構造を基礎に、単結晶の反射スペクトルで電子構造の検討を行なった。

#### 参考文献：

J. Mizuguchi and M. Mochizuki: Electronic structure of thioindigo derivatives as studied by polarized reflection spectra on single crystals, *J. Imag. Sci. Tech.* **47**, 18-24 (2003).

#### 5.2.2 チアジン・インジゴ (Thiazine indigo)

近年、インジゴあるいはチオ・インジゴと類似構造を持つ新たな水素結合系の顔料として、チアジン・インジゴ (Pigment Red 279; Fig. 118) がクラリアント社から上市された。この分子は 2 対の NH 基 (ドナー) と C=O (アクセプター) を持ち、水素結合ネットワークによる安定化が期待されるが、分子の遷移モーメント方向はインジゴと同様に、NH $\cdots$ O 水素結合に沿った方向ではないので、大きな長波長効果が見込めないと考えられる。そこで、結晶構造解析、ならびに単結晶を使った偏光反射スペクトルで電子構造を検討した。

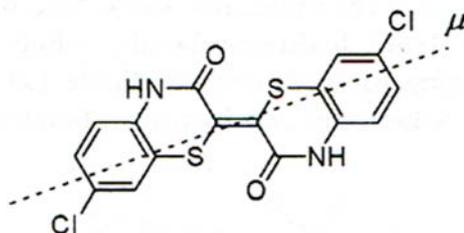


Fig. 118 チアジン・インジゴ (THI) の分子構造：点線は遷移モーメントの方向

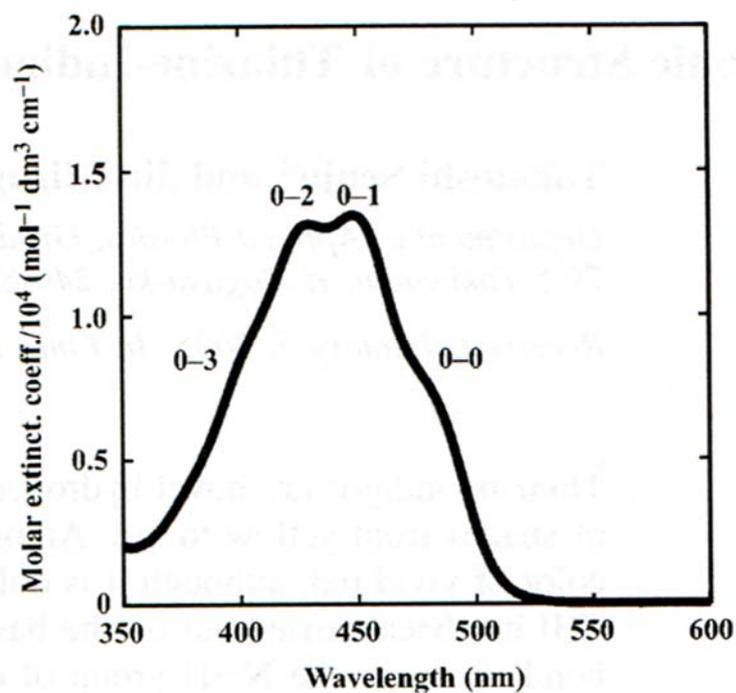


Fig. 119 THI の溶液スペクトル

Fig. 119 に THI の溶液スペクトル (DMSO) を示す。(0-1)遷移が吸収極大となり、淡い黄色を呈している。また、THI の結晶構造を Fig. 120 に示す。(a) の(b,c)面への投影図から明らかのように、*b* 軸に沿って、NH $\cdots$ O=C の分子間水素結合が形成されている。また、非常に面白いことに、THI 分子の遷移モーメントは単位胞の対角線方向(<0-11>)に head-to-tail 型に揃っていることが分かる。これは偶然にこのような配置を取ったと考えられ、大きな長波長シフトが予測される。また、(b)の積層構造を見ると THI は完全な平面構造を取っており、THI 分子は NH $\cdots$ O=C の分子間水素結合で結ばれている。しかし、水素結合で平面に連結した分子間には約 0.57Å の段差が認められる。

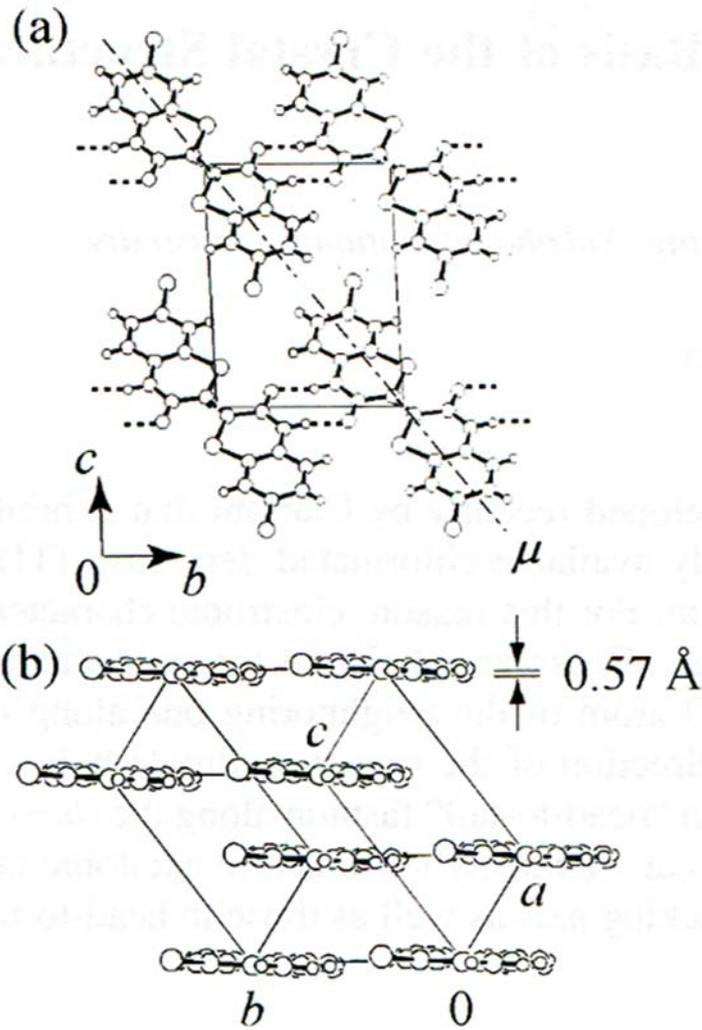


Fig. 120 THI の結晶構造

Fig. 121 は(011)面で測定した単結晶の偏光反射スペクトルである。偏光は長軸方向 ( $\langle 0-11 \rangle$ :遷移モーメントに平行)とこれに垂直な方向で測定を行なった。遷移モーメントが head-t-tail 型に揃った長軸方向では約 550nm に反射極大が観測され、溶液スペクトルに比べ、大きな長波長シフトが確認された。また、遷移モーメントに垂直な偏光では当然のことながら、反射は低く、反射極大は認められない。

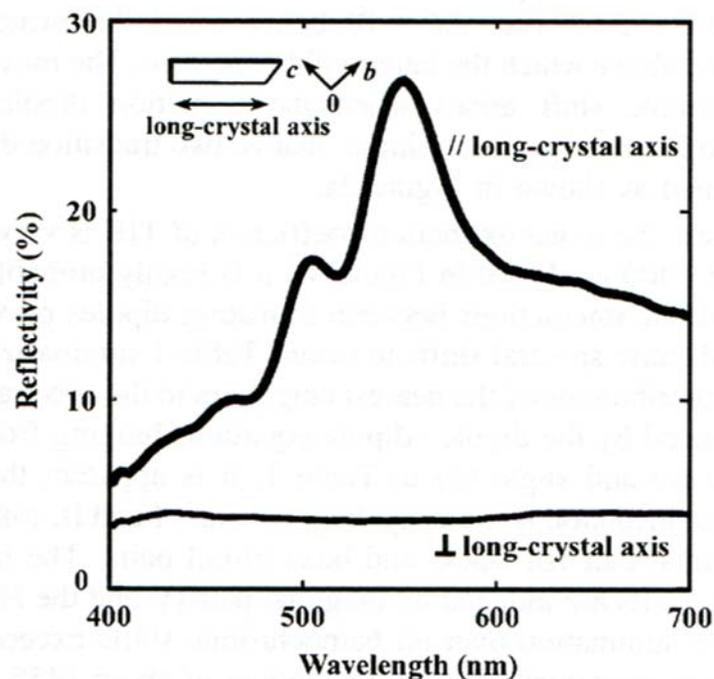


Fig. 121 THI 単結晶の偏光反射スペクトル

これまで、DPP、QA、インジゴでは、 $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$  水素結合が基底状態の安定性と励起分子間のカップリングの強さの2つの機能を支配してきた。しかし、THIでは、水素結合は基底状態の安定性のみを支配し、遷移モーメントの位置決めには直接関与していない。偶然的とも言える head-to-tail 型の配置がスペクトルの長波長に寄与し、固体状態で、鮮やかな赤を實現していることは興味深い現象である。

#### 参考文献：

1. T. Senju and J. Mizuguchi: Crystal structure of (2E)-7-chloro-2-(7-chloro-3,4-dihydro-3-oxo-2H-1,4-benzothiazin-2-ylidene), *Z. Krist. NCS* **218**, 129-130 (2003).
2. T. Senju and J. Mizuguchi: Electronic Structure of Thiazine-Indigo Pigment on the Basis of the Crystal Structure, *J. Phys. Chem. B* **109**, 7649-7653(2005).

#### 5.2.3 チオ・インジゴイド (Thoindigoid)

Fig. 122 の OBCD と略記した物質は、固体反応で得られる赤色物質である。試料の拡散反射スペクトルを Fig. 123 に示す。赤色の OBCD のスペクトルは図中で“0”と表記されたものである。非常に面白いことに、赤色の OBCD に機械的なストレスを与えると、図中で新たなバンドが 750nm 近傍に出現し、色調は黒色へと変化する（10 分後：これをピエゾ効果と呼ぶことがある）。しかし、280°C で 2 時間熱処理をするか、メタノールのような溶剤に数分浸漬すると元の赤色に戻る。この“赤/黒”反応は可逆的に起こる。機械的なストレスによ

り、 $2\theta=26.6^\circ$ の X 線回折角に積層方向のオーダー (order) が認められることから、750nm は積層方向の励起子相互作用により出現したなバンドと帰属された。

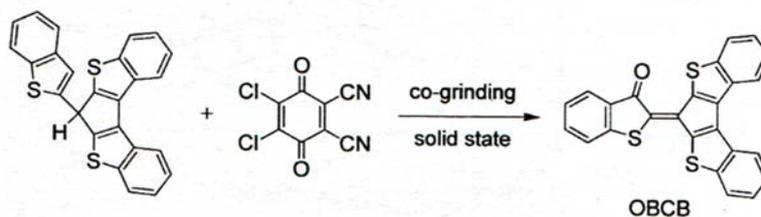


Fig. 122 チオ・インジゴイド (OBCB) の固体反応

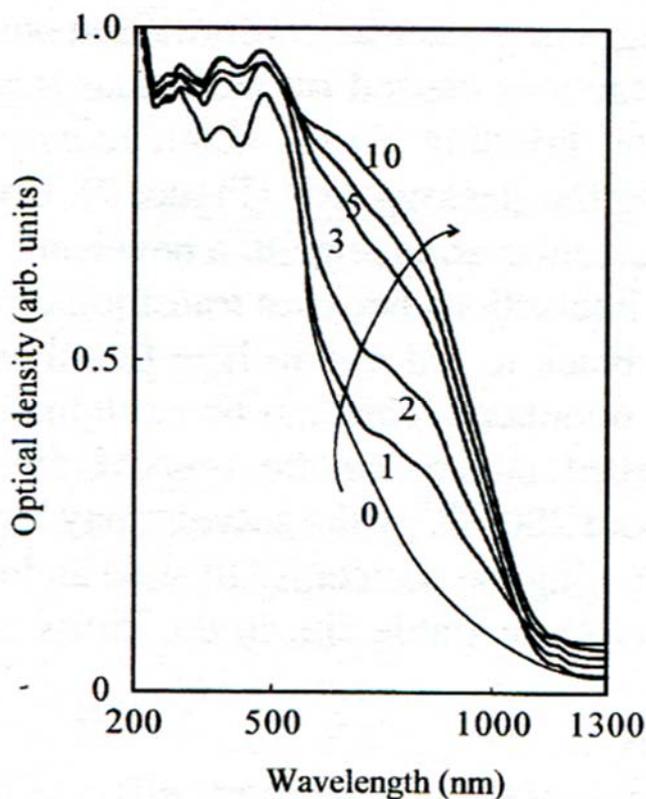


Fig. 123 ピエゾ効果による OBCB の赤色から黒色への変化

参考文献：

1. K. Kobayashi, N. Tanifuji and J. Mizuguchi: Crystal structure of 11-(3'-oxodihydro[1]benzothiophen-2'-ylidene)-cyclopenta[1,2-b:4,3-b']di[1]benzothiophene,  $C_{25}H_{12}OS_3$ , at 93K, *Z. Krist. NCS* **217**, 521-522 (2002).
2. J. Mizuguchi, N. Tanifuji and K. Kobayashi: Electronic and structural characterization of a piezochromic indigoid: 11-(3'-oxodihydrobenzothiophen-2'-ylidene)cyclopenta[1,2-b:4,3-b']dibenzothiophene, *J. Phys. Chem. B* **107**, 12635-12638 (2003).

## 6. アゾ顔料

アゾ顔料はアゾ基-N=N-を発色団として持つ顔料で、約50%の市場占有率を持っている。我々のアゾ研究の研究実績は極めて少ないが、ここでは2つのトピックスを紹介する。

### 6.1 アゾ構造 (-N=N-) かヒドラゾン構造 (=N-NH-) か？

アゾ顔料の合成に従事する研究者にとって、アゾ顔料はアゾ基を持つ顔料であり、分子設計の段階でもアゾ基をベースに考察することに違和感はない。しかし、「結晶構造解析の結果、実在するのはヒドラゾン構造であり、アゾ基ではない」と言われたらどうであろうか。Whitakerの一連のモノアゾ顔料の構造解析では、ヒドラゾン構造を報告している。その典型的な例を3つ紹介する (Figs. 124-126)。何れも分子内水素結合をしたモノ・アゾ顔料である。この顔料は典型的な“ドナー/発色団/アクセプター”の発色構造と考えられる。

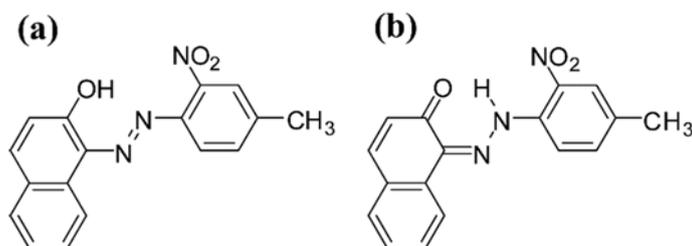


Fig. 124 Pigment red 3: (a) アゾ構造 (b) ヒドラゾン構造

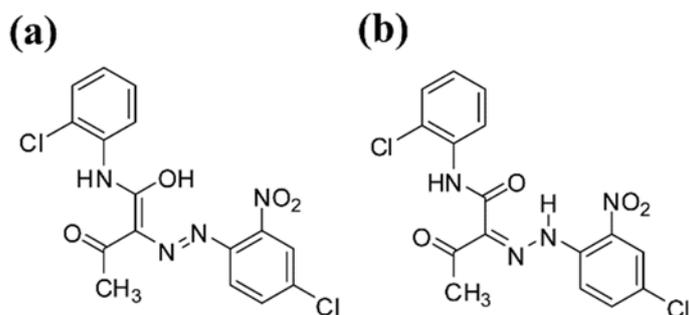


Fig. 125 Pigment yellow 3: (a) アゾ構造 (b) ヒドラゾン構造

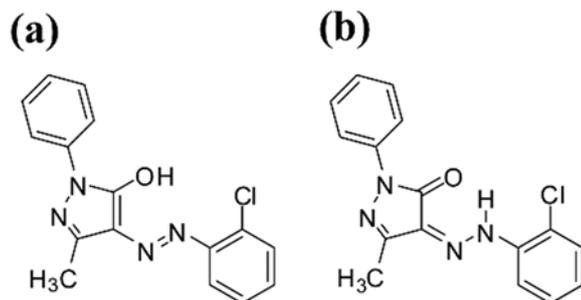


Fig. 126 Pigment yellow 60: (a) アゾ構造 (b) ヒドラゾン構造

Whitaker がヒドラゾン構造を唱えた根拠は、恐らく、水素原子が N 原子に結合していることを X 線密度図の上で見出したためであろう。Whitaker は結晶学者であり、H 原子が見つかれば、必然的にヒドラゾン構造と判断したと想像される。しかし、我々は、発色理論の立場から見ると、ヒドラゾン構造では共役二重結合系が存在しないことになり、クロモフォールは理解できない。さらに、ドナーから発色団を通り、アクセプターへの電子移動も説明できないことになる。さらに、顔料合成化学の人は、ヒドラゾン構造をベースとして分子設計を行なうのであろうか？

我々は、PR3、PY3、PY60 の単結晶を育成し、自ら構造解析を行なったところ、Whitaker と同じ解析結果が得られた。しかし、以下に述べる 3 つの理由から、我々はプロトン化したアゾ構造 ( $-N=N+H-$ ) を提案するに至った。提案構造では Zwitter ion 構造と表記している。

1. ヒドラゾン構造では“ドナー/発色団/アクセプター”の電子移動を説明できない。
2. 解析された N-N 結合長は 1.31-1.33Å で、単結合の標準的な N-N 結合長に比べて短すぎる。しかし、標準的な N=N 二重結合よりは長い。
3. プロトン化したアゾ構造 ( $-N=N+H-$ ) は X 線結晶学、ならびに発色理論とも整合性がある。

Fig. 127 に我々が提案する Zwitter ion 構造を示す。我々の X 線構造解析結果はこのタイトルで CCDC (Cambridge Crystallographic Data Center) にそれぞれ、CCDC808758、CCDC808759、CCDC808760 で登録されている。

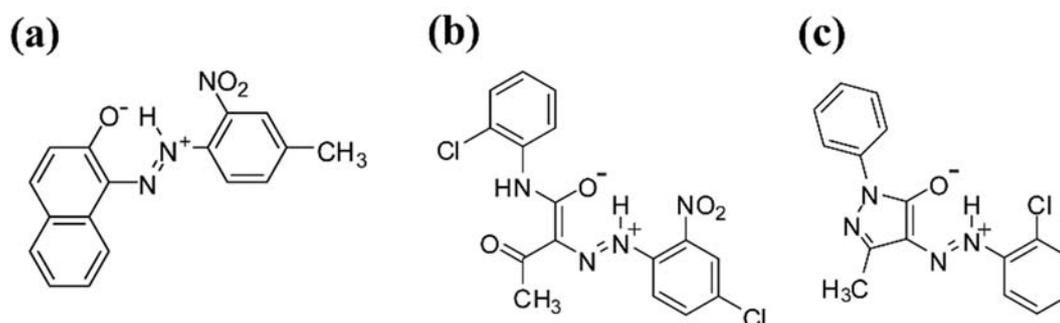


Fig. 127 我々が提案する Zwitter ion 構造 : (a) PR3 (b) PY3 (c) PY60

#### 参考文献 :

1. Y. Kamei, H. Shibata, and J. Mizuguchi: Azo or hydrazone structure in some hydrogen-bonded azo pigments, *J. Imag. Sci. Tech.* **55**, 030504-1-030504-5 (2011).
2. Cambridge Crystallographic Data Center : CCDC808758、CCDC808759、& CCDC808760

## 6.2 新規な黄色アゾ顔料（富士フィルム）

富士フィルムの特許で公表された新規な黄色顔料は Fig. 128 の構造を持つアゾ顔料である。特許の中では、シス型の構造のみが示されているが、当然、エネルギー的に安定なトランス型も取り得る構造である。この化合物には幾つかの結晶相の存在が示唆され、その中には、耐溶剤性、耐光性、耐熱性に優れた結晶があることが実験的に明らかになっていた。そこで、合成物から単結晶を育成し、構造解析を行なったところ、非常に驚いたことに、Fig. 129 に示すような **Na** 錯体のジアゾ構造[(a): 約 80%]とモノアゾ化合物[(b): 約 20%]の混合物であることが分かった。

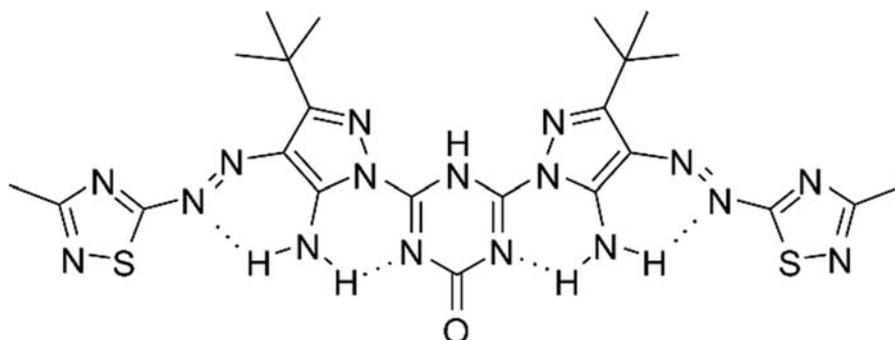


Fig. 128 新規な黄色アゾ顔料（富士フィルム）

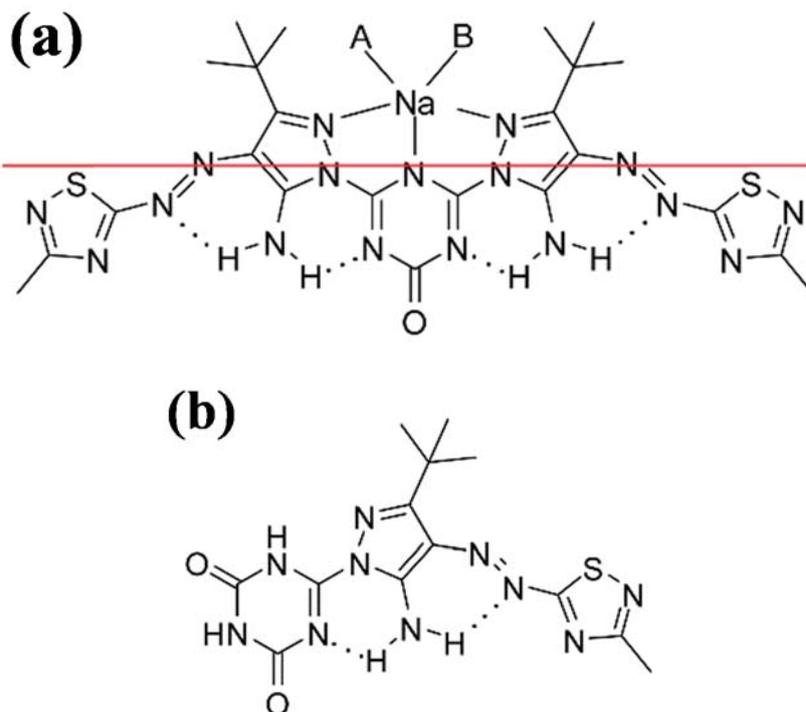


Fig. 129 X線構造解析：(a) Na を中心金属とした構造（赤線は遷移モーメントの方向）  
(b) モノアゾ化合物

さらに驚いたのは、Na 原子の出所であった。実は、ジアゾ化の過程で用いた亜硝酸ナトリウム ( $\text{NaNO}_2$ : sodium nitrite) の Na 原子がシス構造に取り込まれ、**5 配位の Na 錯体** が形成されていたことが分かった！これまで、数多くのアゾ化合物が世の中で合成されているが、この中でジアゾ化の過程で用いる Na が取り込まれた錯体が合成された報告はこれまで皆無であった。

我々は、Na 原子の 5 配位構造が、**強引にシス型構造を実現**していると考えた。もし、Na が存在しないのであれば、シス型は消滅し、総て安定な**トランス型**になるのではないかと考えた。そして、このトランス型こそが、耐溶剤性、耐光性、耐熱性に優れた結晶相であると確信した。

合成物の NMP 飽和溶液に塩酸を過剰に滴下すると、突如として沈殿物が出現し、質量分析から Na フリーの化合物であることを確認した。さらに、Na フリーの化合物の単結晶を育成し、構造解析の結果、Fig. 130 に示すトランス型のジアゾ化合物であることを明らかにした。

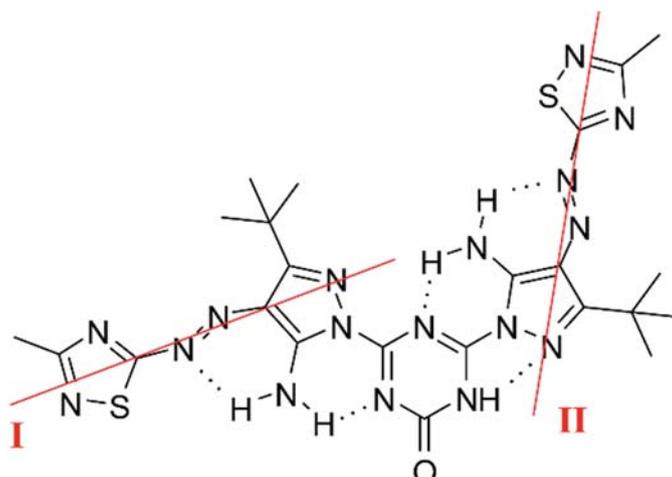


Fig. 130 安定なトランス型アゾ構造：赤線は遷移モーメントの方向

さらに、Na フリーのトランス化合物は紫外線の照射にも耐光性 (Fig. 131: 拡散反射スペクトル) があり、熱重量分析 (Fig. 132) の結果からも耐熱性が確認された。また、Na の入った化合物には、合計 4 つの結晶相があることも構造解析から示された。

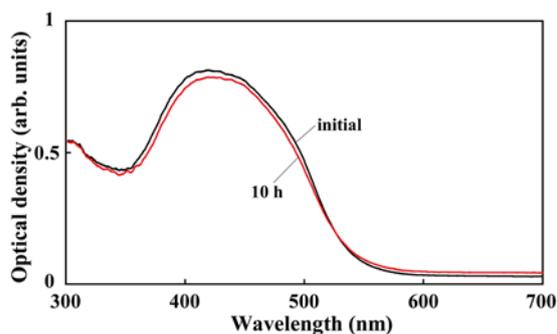


Fig. 131 紫外線の照射テスト

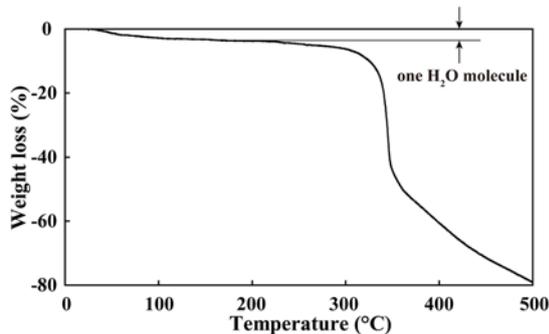


Fig. 132 熱重量分析



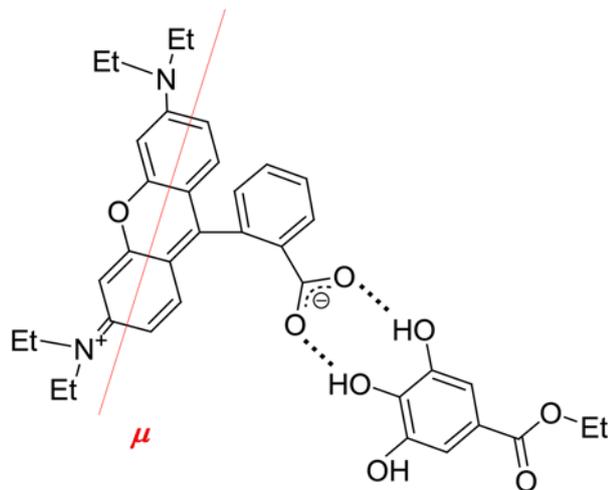


Fig. 134 RBB/EG ロイコ発色体

結晶構造には、Table 11 に示すような低温相と室温相の 2 つが存在することが明らかになった。

Table 11 RBB/EG の低温ならびに高温相の結晶学的パラメーター

	Low temp. phase (93 K)	High temp. phase (RT)
Formula	$C_{74}H_{80}O_{16}N_4$	$C_{37}H_{40}O_8N_2$
Molecular weight	1281.42	640.71
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	$P-1$	$P-1$
$Z$	2	2
$a$ (Å)	11.3689(2)	11.4721(3)
$b$ (Å)	16.3654(3)	11.8036(3)
$c$ (Å)	17.6518(3)	12.4816(3)
$\alpha$ (°)	94.1760(7)	85.805(2)
$\beta$ (°)	96.1440(7)	87.202(1)
$\gamma$ (°)	93.7790(7)	81.973(1)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	3247.69(10)	1667.84(7)
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.310	1.276

RBB/EG は Fig. 135 に示すように低温相でも室温相でも disorder しており、(a)の低温相では 2 つ、また、(b)の室温相では 4 つの構造をとる。この図では、キサンテン部分を棒線で表示し、キサンテン部の両サイドに存在する 2 つのエチル基の向きを個別に表示した。

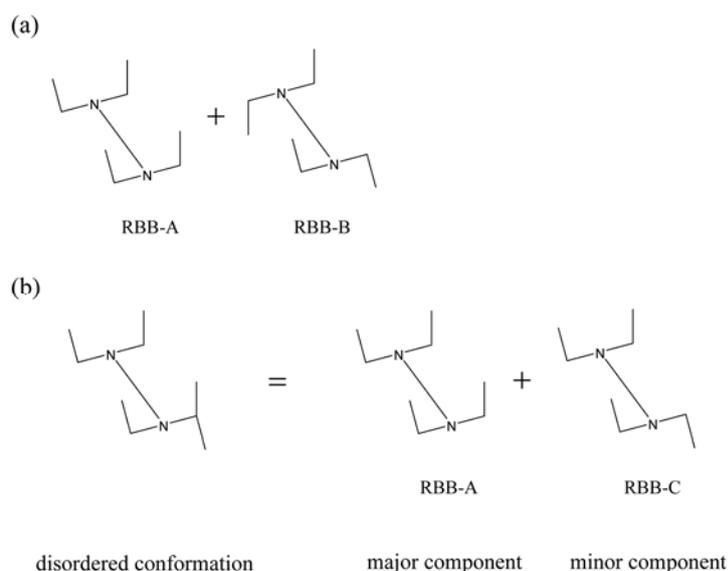


Fig. 135 Disorder した RBB/EG : キサンテン部分のみを表示

RBB/EG は低温相でも室温相でも Fig. 136 の例に示すように水素結合ダイマーとなっている。従って、低温相では 4 種類の構造が存在し、室温相では 16 種類の構造が存在する複雑な系であることが明らかになった。

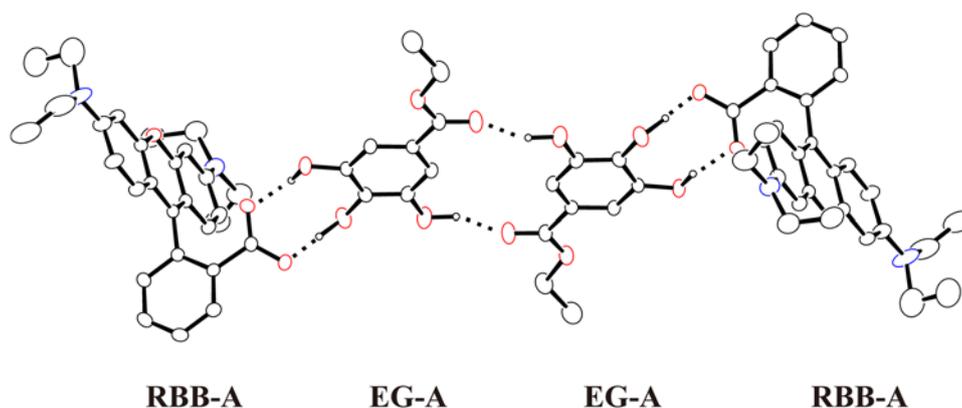


Fig. 136 RBB/EG の水素結合二量体

参考文献 :

1. J. Mizuguchi: A low-temperature phase of the 1:1 complex of 2-(6-diethylamino-3-diethyliminio-3*H*-xanthen-9-yl)benzoate with ethyl gallate at 93 K, Acta Cryst. **E64**, o1238-o1239 (2008).
2. J. Mizuguchi and K. Sato: A redetermination of 2-(6-diethylamino-3-diethyliminio-3*H*xanthen-9-yl)benzoate-ethyl gallate (1/1) at room temperature, Acta Cryst. **E65**, o701-o702 (2009).
3. K. Sato, H. Shima, and J. Mizuguchi: Electronic spectra of the 1:1 rhodamine B base with ethyl gallate in solution and in the solid state, J. Imag. Sci. Tech. **53**, 0503031-0503037 (2009)

## 7.2 黒色ロイコ色素 (ODB) とその顕色材 (BPS)

黒色ロイコ発色体 (ODB/BPS : Fig. 137) は発色状態の安定性が良いことが大きな特徴となっている。その原因として、顕色材 BPS (Fig. 138) の結晶構造が深く関与していることを示す。

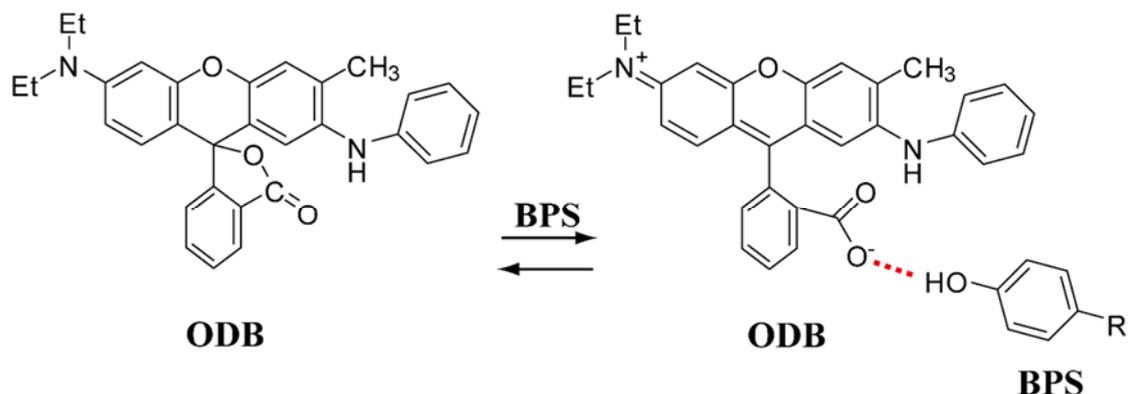


Fig. 137 黒色ロイコ発色体 (ODB/BPS)

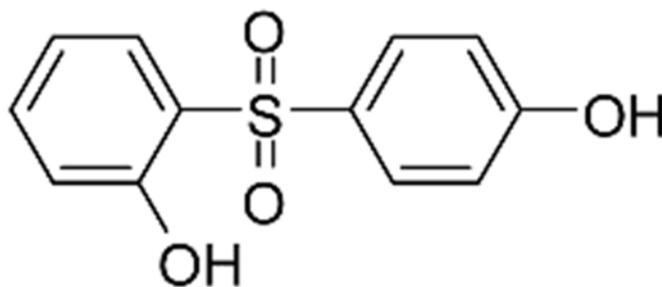


Fig. 138 BPS 顕色材

BPS の結晶学的パラメーターを Table 12 に示す。BPS は分子量が 250 程度の小さな分子であり、構造は中央の硫黄原子のところで約  $90^\circ$  にベンゼン環が折れ曲がっている (Fig. 139)。非常に面白いのが、BPS の OH 基と隣接するスルフォニル O 原子との間で分子間  $\text{OH}\cdots\text{O}$  分子間水素結合を形成することである (Fig. 140)。BPS 分子の左右、上下に 4 本の水素結合が存在し、2 次元水素ネットワークを組んでいる。この水素結合ネットワークにより、小さな BPS 分子はポリマーのように安定化する、このような BPS ポリマーの末端に OH 基が位置し、ODB のラクトン環を開環して、黒色に発色する。このように、ODB は安定な BPS ポリマーに取り込まれたような状態で発色しているので、発色状態の安定性が確保されていると考えられる。

Table 12 BPS 結晶の結晶学的パラメーター.

Formula	$C_{12}H_{10}O_4S$
Molecular weight	250.27
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/c$
$Z$	4
$a$ (Å)	7.036
$b$ (Å)	14.44
$c$ (Å)	10.953
$\beta$ (°)	93.815
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1110.35
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.497
$R1$	0.058

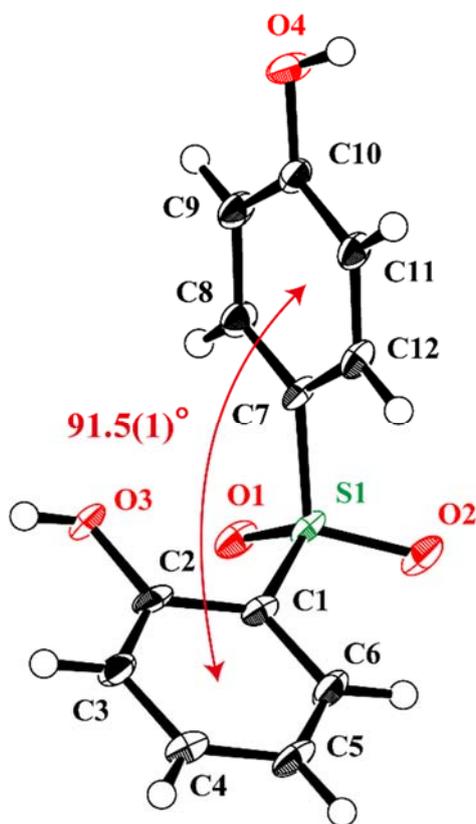


Fig. 139 BPS の ORTEP 図

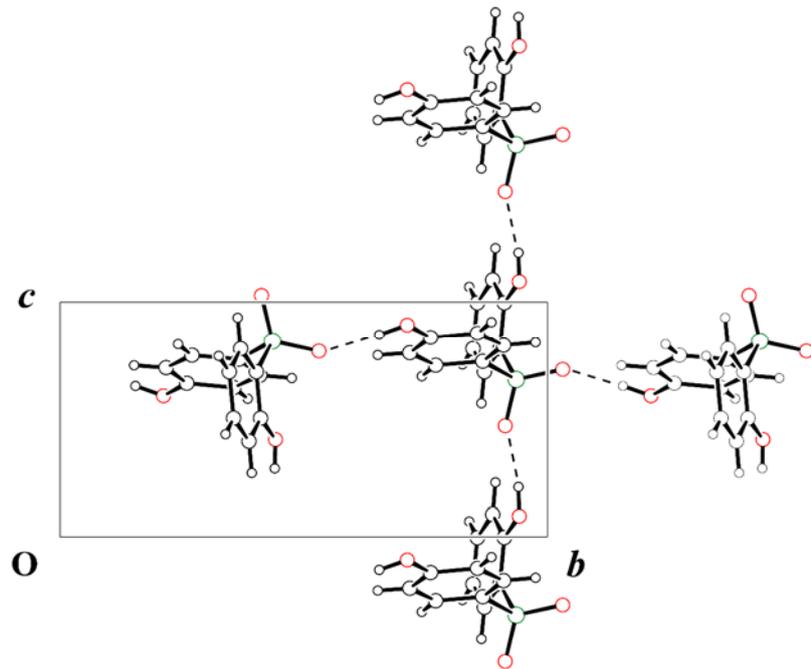


Fig. 140 BPS の 2 次元水素結合ネットワーク

参考文献：

1. K. Sato, H. Shima and J. Mizuguchi: 2-(4-Hydroxyphenylsulfonyl)phenol, Acta Cryst. **E65**, o391 (2009).
2. H. Shima, K. Sato, and J. Mizuguchi: Stabilization mechanism of a black leuco-developer system and its tinctorial strength as viewed from the crystal structure, J. Imag. Sci. Tech. **54**, 0205021-0205024 (2010).

## V. 有機顔料の応用

### 1. 銅フタロシアニン (CuPc) の光伝導現象：光電流の熱消滅

着色材以外の有機顔料としての応用は、基本的には有機半導体としての機能開発である。実は、これが、私が有機顔料を手掛ける動機であった。有機顔料は、高抵抗で、光伝導性があるので、直近の応用例は電子写真の感光体であった。可視域、さらには近赤外域のレーザー・プリンターの感光体が 1970-80 年代に盛んに検討された。私が一番興味を持ったのは、光伝導の発現メカニズムであった。有機顔料が光を吸収し、励起子が結晶内を飛び回り、最終的には電子と正孔に解離して光伝導性を示す。このように励起子の生成が関与する有機半導体の光伝導メカニズムは、無機半導体における価電子帯から伝導体へ電子が励起され、直接、光伝導に寄与するメカニズムとは本質的に異なっている。私の興味は、電子と正孔が強固に結合したフレンケル励起子が“どこで、どのようにして解離して自由電子と自由正孔が生成するか”に強い興味をもった。当時、電子写真の分野では、オンザーガーの解離理論が大流行であった。これは、溶液の中で、イオンがイオン同士の静電的束縛を断ち切って、自由イオンに熱解離するモデルであり、解離距離として例えば  $80\text{\AA}$  が必要であると言った議論であった。しかも、この理論はイオン対が自由イオンに熱解離する過程を取り扱ったもので、私が興味を持っていた励起子の初期解離過程を論じたものではなかった。この解離過程の解明には長い道のりがあった。これを、順を追って説明しよう。

#### 1.1 CuPc の光伝導と電子写真感光体

冒頭で述べたように、私と CuPc との出会いは西ドイツの Hauffe 教授の研究室であった。留学期間は 1 年 4 ヶ月であったので、大部分の時間を CuPc の昇華精製装置の作製と感光体の電子写真特性の測定にあてられた。この時点で、思い悩んだのは、CuPc の電子写真特性には一桁を優に越える大きなバラツキがあることであった。CuPc の純度が低いことが原因と考え、純度を上げればバラツキは改善される筈であると考え、昇華精製に色々と工夫をこらした。しかし、ほとんど効果はなかった。こうしている内に、留学期間は終わってしまった。Hauffe 教授に離独の挨拶に伺った際に、教授は「バラツキの原因が明らかになれば、CuPc は実用化される可能性が高いので、帰国後も基礎検討を続けてはどうか」と提案された。この言葉を胸に秘め、私は帰国した。

#### 1.2 超高真空下における暗伝導と光伝導の測定

当時のソニーは電子写真に興味を持っていなかった。有機半導体の研究が認可 (authorize) されるか否かについては、上司との間に確執があった。最終的には「君の情熱に負けた。君より年上の私から喧嘩を売るようなことはしない。私が室長でいる限りは許可するが、総て 1 人でやりなさい」と言う暖かいお言葉を頂いた。純度を上げる検討は順調に進んだが、光伝導のバラツキはおさまらなかつた。高真空中でもバラツキはひどかつた。CuPc の分子構造は、ヘモグロビンの分子骨格であるポルフィリンに類似し、酸素との相互作用が強いこと

は広く知られていた。そこで、酸素の影響を完全に断ち切るためには超高真空中で、総ての電気測定を行いたいと考えた。この時、幸運にも、電子管のカソードの研究をされていた先輩の研究者から、超高真空装置 ( $\sim 2 \times 10^{-9}$  Torr) をもらい受けることが出来た。こうして、超高真空装置内で、CuPc 薄膜の暗伝導 (dark conductivity) と光伝導 (photoconductivity) の温度変化の測定が開始された。

### 1.2.1 超高真空下における電気伝導度の温度依存性

あらかじめ昇華精製法により、十分に精製した $\beta$ -CuPcを楕形状にパターニングされたAu電極上に約600Å蒸着する (Fig. 141)。Au電極は $\beta$ -CuPcとオーミック接触することが知られている。この電極間に9.1V (水銀電極) を印加し (電界強度:  $1.8 \times 10^3$  V/cm)、超高真空中で電気伝導度の温度依存性を測定した。

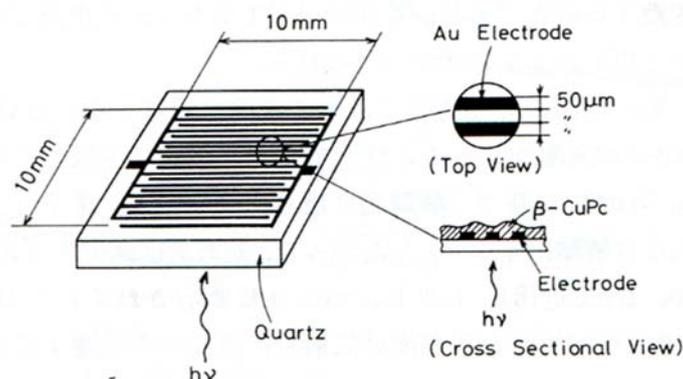


Fig. 141 電気伝導度ならびに光伝導度の温度依存性の測定に用いた試料

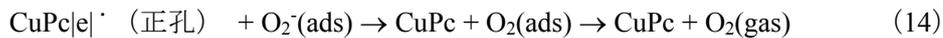
Fig. 142(a)は電気伝導度の対数を温度の逆数に対してアレニウスプロットである。第1回目の昇温過程では伝導度は単調に増加し、ABのカーブを描く。しかし、B点では伝導度は急激に減少し、その後BCのような飽和の傾向を示す。温度を下げるとCDEの曲線を辿り、顕著な熱履歴が認められる。再び、昇温・降温のサイクルを繰り返すと、今度はEFCDEのような熱履歴を示し、この履歴極性は引き続き昇温・降温を繰り返しても忠実に再現された。これが、私が初めて目にした“再現性のある $\beta$ -CuPcの姿”であった！履歴減少を更に検討すると、超高真空中でも、EFCの昇温過程では残留ガス (i.e. 酸素) の脱離が起こり、また、CDEの過程ではガスの再吸着が起こっていると結論した。第1回目の昇温過程の時にのみ出現するB点における伝導度の減少は、試料を試料室 ( $2 \times 10^{-9}$  Torr) に一昼夜放置し、その後、温度変化を測定すると再び現れる。つまり、一昼夜かかって、表面あるいはバルクに吸着・吸収されたガスが、第1回目の昇温の際に一挙に放出されることが出来る。

このような酸素ガスの吸着・脱離に伴う電気伝導度の増加と減少は以下のプロセスで進行していると考えた：

- 酸素吸着による電気伝導度の増加：正孔の生成



- 酸素の熱脱離に伴う電気伝導度の減少：正孔の消滅



以上の考察から、CuPc の真性状態の電気伝導度 (intrinsic conductivity) は、B から C へ至る状態で、超高真空状態で 120°C 以上に加熱したときに限って出現することが明らかになった。これが、CuPc の“真性状態”で、この知見は非常に感慨深いものがあった。つまり、空气中、あるいは高真空中での測定では、多かれ少なかれ、酸素ガスが取り込まれた extrinsic な状態であることが分かった。

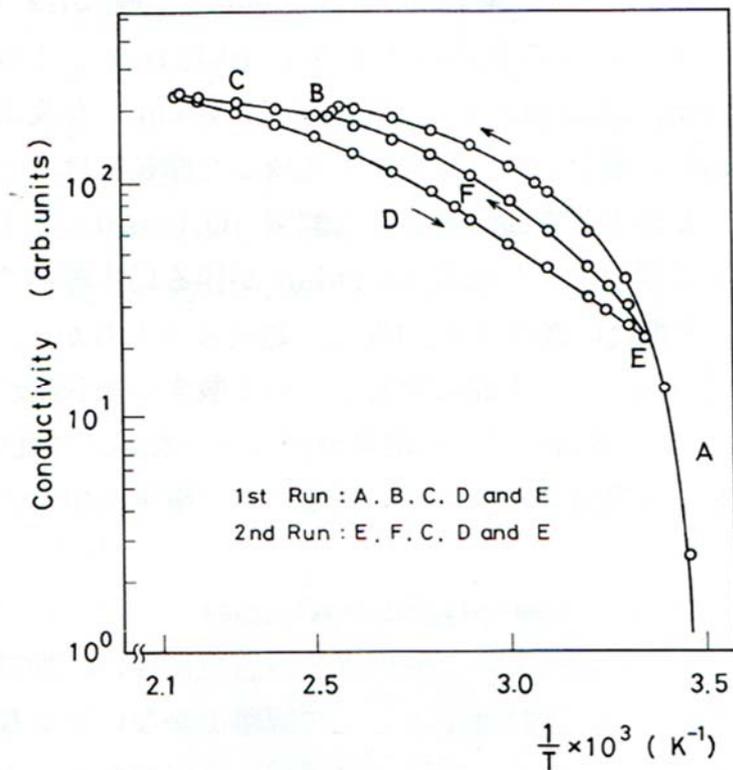


Fig. 142(a) 超高真空下で測定した CuPc 薄膜の電気伝導度の温度依存性

### 1.2.2 超高真空下における光伝導度の温度依存性：光電流の熱消滅

電子と正孔が強固に結合したフレンケル励起子を電子と正孔に解離する為には、熱で擾動を与える、あるいは高電界をかける、さらには、これらの双方で電子-正孔を引き離すことが必要とされていた。この意味で、光伝導の温度依存性を超高真空下で測定することに挑んだ。ある夜、遅くまでこの実験を行った。100°C あたりまでは、温度と共に上昇した光伝

導も、120°C を過ぎるあたりから、急激に減少し、140°C で光電流はオシロスコープの画面から完全に消滅してしまった。“てっきり、電極が外れてしまった” と判断し、半ば不貞腐って、実験装置の電源を切り始めたところ、何とオシロスコープの画面に光電流が少しずつ再出現するのを目にした！この光電流の消滅現象は可逆過程で、何回でも再現された。再現性の確認実験をしていると、夜が明け始めた。大変な感動であった。光電流の熱消滅 (thermal quenching of photocurrents) は有機半導体の分野で初めて見つかった新規現象であった。

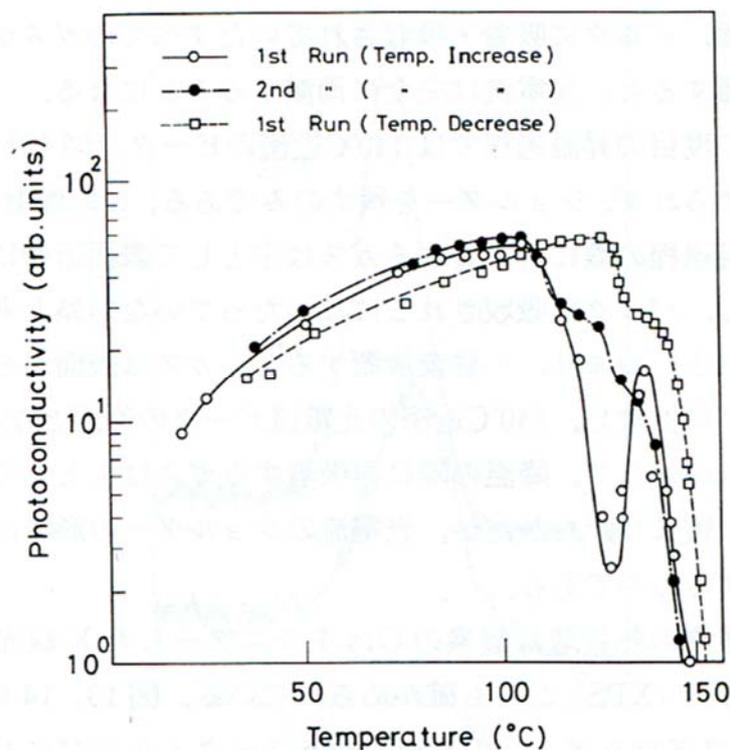


Fig. 142(b) 超高真空下で測定した CuPc 薄膜の光伝導度の温度依存性

第 1 回目の昇温過程では、光電流 (白丸) は最初、単調に増加するが、120°C あたりから急激に減少し始める。その後、光電流は再び増加し、140°C あたりのピークを経て、150°C 近傍で完全に消滅する (“光電流の熱消滅”: thermal quenching of photocurrents)。温度を下げると光電流は再び出現する (白四角)。室温に戻し、温度を再上昇させると光電流は再び消滅するが、前回認められた 140°C あたりのピークはショルダーを示すだけとなる (黒丸)。室温への帰還プロセスは先と同じ経路をたどる (白四角)。第 1 回目の昇温プロセスに限って現れる 140°C 近傍のピークは、試料を一昼夜、超高真空の試料室に放置し、再度、温度変化を測定すると再び出現する。このピークは Fig. 142(a) の 120°C 近傍の電気伝導度の急激な減少とほぼ一対一の対応が取れた。しかし、何が原因でこの熱消滅の現象が起こっているのは全く分からなかった。何を考えたら良いのかも分からなかった。この解明にはさらなる年月を要とした。

### 1.3 光伝導の熱消滅のメカニズム

有機半導体の仕事も2年が経過し、上司からあと半年で次の仕事に移るように厳しく言明された。データだけは取っておこうと必死になって実験を続行した。半年後からは自宅で、メカニズムの解明に没頭した。文献の検索、F. Gutmann, L. E. Lyons の分厚い (5cm もある) Organic Semiconductors や、R. H. Bube の Electronic Properties of Crystalline Solids、C. Kittel の Introduction to Solid State Physics、D. L. Dexter, R. S. Knox の Excitons, A. S. Davydov の Theory of Molecular Excitons など隅から隅まで読み込み、猛勉強した。しかし、直接的なヒントは何も得られなかったが、問題の解決に向けた方向性は段々と分かって来た。

CuPc の光吸収は 150°C の温度でも間違いなく観測されていた。つまり、励起子は生成していることは確実である。しかし、光電流は消滅した。やはり、励起子の電子・正孔への解離過程に原因があると考えた。CuPc のどこかに強電界を作り出す局所場が存在し、これが、150°C あたりで消滅すると確信した。共有結合あるいはイオン結晶の無機半導体では、表面の格子欠陥などが電荷を持ち、これが局所的な電場を作ることは考えられる。しかし、有機結晶の場合はどうであろうか？分子性結晶の分子は共有結合をしているので、電子的にも閉じており、さらに電氣的にも中性である。つまり、中性な分子から構成される分子性結晶にどこをとっても本質的に中性であり、もし、結晶内に電荷が滲みだしている場所があるとすれば、それは、外因によるものであると考えた。その外因として、イオン吸着した酸素分子を考えた[O<sub>2</sub><sup>-</sup>(ads)]。CuPc は空気中の酸素と次の反応により CuPc 内に正孔を生成し、酸素は表面にアニオン・ラジカルの形で吸着している[(13)式]。これにより、CuPc はホール伝導 (p 型半導体) を示し、O<sub>2</sub><sup>-</sup>(ads) のアニオン・ラジカルは ESR の測定でも観測されている。

私は空気中の酸素ガスの吸着・脱着に伴う (13) 式と (14) 式を見直してみた。(13)式は酸素が吸着することにより、正孔が生成し、電気伝導度が上昇する。これと同時に、O<sub>2</sub><sup>-</sup>(ads) で表わされる静電的な局所場が発現している。さらに、(14)式は O<sub>2</sub><sup>-</sup>(ads) が熱脱離すると、正孔も消滅し、電気伝導度は減少する。O<sub>2</sub><sup>-</sup>(ads) の熱脱離と正孔の消滅に起因する電気伝導度の減少は、それぞれ、Fig. 142(a) の B 点の abrupt な落ち込みと Fig. 142(b) の光電流の abrupt な減少に対応する。これらの実験事実を基に、光電流の熱消滅現象を Fig. 143 のようにモデル化してみた。光励起により生成した励起子は O<sub>2</sub><sup>-</sup>(ads) の局所電場で電子と正孔に解離し、光電流となる。しかし、120°C 以上の温度では O<sub>2</sub><sup>-</sup>(ads) は熱脱離して、励起子はもはや局所場に出会うことなく、解離できないまま失活すると考えた。これが光電流の熱消滅の正体と踏んだ。

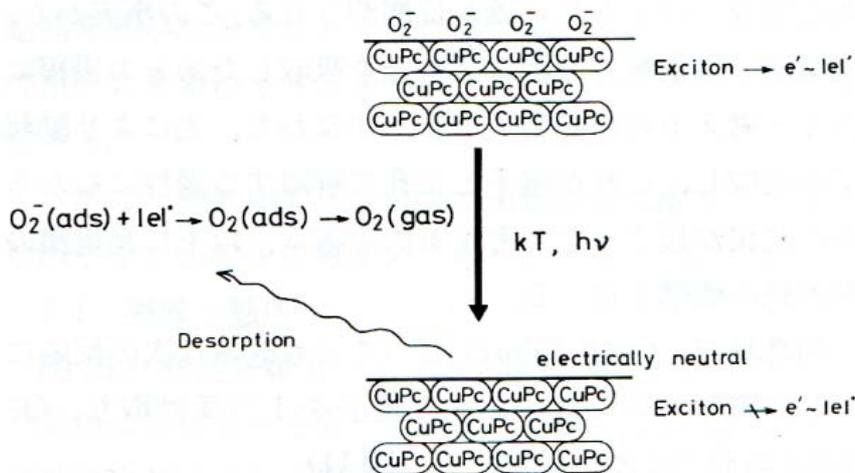


Fig. 143 光電流の熱消滅のモデル

つまり、超高真空 ( $2 \times 10^{-9}$ Torr) いえども、超高真空中に存在する僅かな酸素は $\beta$ -CuPc から電子を1つ受取り、一昼夜も放置すると、 $O_2^-(ads)$ の形でイオン吸着する(13式)。さらに、イオン化した酸素はバルクに拡散し、吸収される。このイオンの作る電場は中心から1Å離れたところで $10^7$ V/cm、100Å離れたところでも $10^5$ V/cmにも及ぶ。温度が低い場合には、光により生成した励起子は、イオン吸着した酸素[ $O_2^-(ads)$ ]が作る局所電場で解離し、光電流に寄与する。100°Cを越えるあたりから、Fig. 143に示すように、表面に吸着している酸素の熱脱離が始まる。イオン吸着していた酸素分子は(14)式の反応式に従い、正孔を1つ獲得して、(電気的中性の原理に従い)表面から離脱する。このイオン吸着していた酸素ガスの脱離に伴い、局所的な静電場は消失し、励起子は電子と正孔に解離できないまま基底状態に戻る。これが光電流の熱消滅のメカニズムである。光電流の再出現は酸素ガスの再吸着に起因している。

次に、光電流は第1回目に限り、一度消滅した後に130-140°C近傍で上昇し、その後完全に消滅する。この問題を考えて見る。この温度は、Fig. 142(a)の電気伝導度の温度変化で、第1回目の測定の際に現れるB点の電気伝導度の減少に対応している。また、CuPcの光吸収係数は大きいので、励起子は主として表面近傍に生成され则认为。第1回目の昇温過程ではまず、表面に吸着していた $O_2^-(ads)$ が脱離する。この状況では表面近傍に生成した励起子は $O_2^-$ に基づく解離場に遭遇できない為、電子と正孔には解離できない。従って、光電流は減少する[Fig. 142(b)、120°C近傍]。しかし、温度上昇と共に、バルクに吸収されていた $O_2^-(abs)$ がバルクから表面に拡散し、表面から脱離する際には、励起子は再び表面近傍でこの静電場に出遭うことができる。従って、光電流は上昇する。つまり、Fig. 142(b)の140°C近傍の光電流の増加がこれにあたる。その後、表面、バルクに吸着・吸収されていた総てのガスが熱脱離すると、光電流は完全に消滅することになる。第2回目の昇温過程では140°C

近傍のピーク[Fig. 142(b)]は認められず、ショルダーを残すのみである。この理由は、高温過程の際に再吸着するガスは主として、表面近傍に存在し、バルクに吸収されるには至っていない為と考えられる。つまり、一昼夜放置すると、ガスは表面からバルクに拡散[ $O_2^-(abs)$ ]し、140°C 近傍の光電流ピークの原因となる。これに対して、降温の際に再吸着するガスは主として表面にとどまり、高々、光電流のショルダーの形成に寄与するのみである。

上述の光電流の熱消滅のモデルの最終的な実証は、超高真空下で酸素ガスが熱離脱することである。酸素の熱脱離は酸素の O1s をモニターした X 線電子分光 (XPS) から確認された。Fig. 144 に  $\beta$ -CuPc の wide-scan スペクトル、ならびに Fig. 145 には O1s の narrow-scan スペクトルの温度変化を示している。

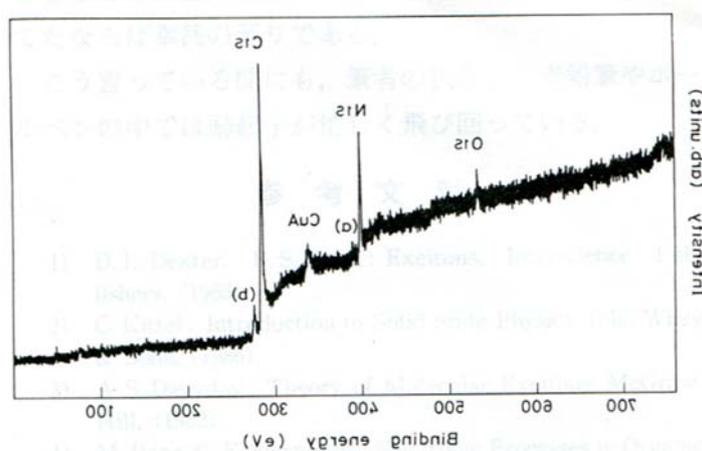


Fig. 144  $\beta$ -CuPc の wide-scan スペクトル

Fig. 144 には本来  $\beta$ -CuPc 分子の構成原子でない酸素の O1s がはっきりと現れている。つまり、超高真空下でも酸素が CuPc 表面に吸着している。このピークが Fig. 145 で温度と共に減少していることから、酸素ガスの熱脱離が起こっていることが分かる。

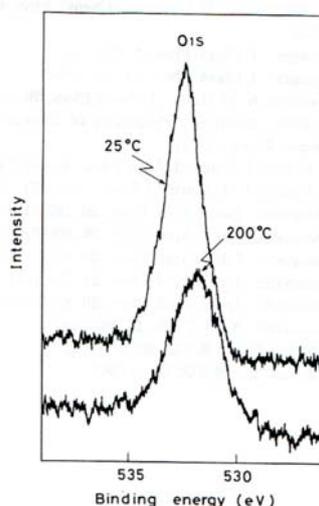


Fig. 145 O1s ピークの温度変化

最後に、Fig. 143 に示すような電氣的に中性な CuPc 表面が存在することに奇異を感じられる方もいるかと思われる。繰り返しになるが、通常の有機分子性結晶では電氣的に中性な分子が結晶の構成単位となり、各格子点を占めている。従って、有機分子性結晶は基本的にはバルク、表面を問わず、至る所で電氣的に中性である。さらに、無機物の半導体（共有結合結晶やイオン結晶等）の表面には存在する格子欠陥に起因する表面静電場（表面準位、surface state）も存在しない。その為、分子性結晶では、イオン吸着したガス等が作る静電的な局所電場が、励起子の解離に決定的な役割を果たすことになる。このような局所電場は、電気陰性度の大きな酸素ばかりでなく、種々の電子受容物質で置き換えることも可能である。つまり、電子受容物質とフタロシニン間の電荷の授受に基づく局所電場が励起子の解離を促進すると考える訳である。また、フタロシニンの暗電導および光電導特性に非常に大きなバラツキが見られる原因も(13)式、(14)式、ならびにこれらに基づく局所場が励起子の解離に直接関与することから理解できるであろう。

「光電流の熱消滅」に関連して、もう 1 つの興味ある「光電流の光消滅 (optical quenching of photovoltages)」の現象を紹介したい。Fig. 143 の熱消滅のモデルは、 $O_2^-(ads)$  の離脱は熱エネルギーにより誘起されている。当然のことながら、光照射によっても、光離脱 (photodesorption) が起こることが予想される (thermally-assisted photodesorption)。実際、光電流の光消滅も観測される。さらに、光を長時間照射すると、光電流の熱消滅を経て、マイナスの光電流 (negative photoconductivity) の現象が現れる。これは、(14)式からも分かるように、電気伝導度は  $O_2^-(ads)$  による励起子の解離 (i.e. 光電流の増加) と正孔の消滅 (i.e. 電気伝導度の減少) との競争反応で、正孔の消滅が励起子の解離を上回った時に、negative photoconductivity が出現する。

#### 1.4 光電流の熱消滅に関する研究から得られた結論

- CuPc は本質的には電子雲の重なりで起因する電子伝導体 ( $n$  型半導体) である。しかし、この本来の CuPc の真性伝導を得るためには超高真空状態で  $120^\circ\text{C}$  に加熱する必要がある。
- CuPc が  $p$  型 (i.e. ホール伝導) と言われるのは、空気中の酸素がイオン吸着し、正孔キャリアを生成しているためである。
- CuPc の光伝導は extrinsic な現象で、CuPc の intrinsic 性質では光伝導は発現しない。
- 光励起により生成した励起子を電子と正孔に解離するためには、約  $10^5\text{V/cm}$  以上の高電界が結晶内に存在しなければならない。
- 光電流の熱消滅は、励起子の解離場を提供していた  $O_2^-(abs\ or\ ads)$  が超高真空中、 $120^\circ\text{C}$  以上に加熱され、離脱したときに発現する。つまり、励起子を解離できる局所場が消失したときに起こる。
- 光電流の熱消滅が観測されたためには、試料を十分に生成し、(吸着ガスが熱脱離しや

すいように) 薄膜とし、超高真空状態内に置き、かつ 120°C 以上に加熱することが必須条件である。

- CuPc に限らず、有機半導体の光電現象の再現性が極度に乏しいのは、電子吸引力、あるいは電子供与性のガスや不純物の影響を無意識のうちに受けているためである。
- $O_2^-(ads)$  の離脱は光照射でも起こり、光電流の光消滅もおこる。光による  $O_2^-(ads)$  の離脱は、励起子の解離 (i.e. 光電流の増加) と正孔の消滅 (i.e. 電気伝導度の減少) の競争反応を誘起し、正孔の消滅に起因する電気伝導度の低下が光電流の増加を上回ると negative photoconductivity が観測される。

#### 参考文献：

1. J. Mizuguchi: Fast photoconduction decays in evaporated thick films of  $\beta$ -copperphthalocyanine, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 293-294 (1981).
2. J. Mizuguchi: Effect of oxygen and hydrogen on transient photocurrents in evaporated thin films of  $\beta$ -copperphthalocyanine *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 713-719 (1981).
3. J. Mizuguchi: Thermal quenching effect of transient photocurrents in evaporated thin films of  $\beta$ -copperphthalocyanine under an ultra-high vacuum *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 1855-1860 (1981).
4. J. Mizuguchi: Thermal quenching and thermally-assisted optical quenching effects of photocurrents in evaporated thin films of  $\beta$ -copperphthalocyanine, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 2065-2071 (1981).
5. J. Mizuguchi: Effect of oxygen and hydrogen on the thermal quenching and thermally-assisted optical quenching of photocurrents in evaporated thin films of  $\beta$ -copperphthalocyanine, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 2073-2078 (1981).
6. J. Mizuguchi: An improved method for purification of  $\beta$ -copper phthalocyanine, *Krist. Tech.* **16**, 695-700 (1981).
7. J. Mizuguchi: Direct observation of the thermal desorption of oxygen from the surface of  $\beta$ -copperphthalocyanine by X-ray photoelectron spectroscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, 822-824 (1982).
8. 水口 仁：有機感光体における光キャリア発生および分離 — フタロシアニン化合物の励起子の解離過程を中心に — , *電子写真* **26**, 216-224 (1987).

## 2. プロトン受容型の水素ガスセンサー

### 2.1 はじめに

一般に半導体のガスセンサーは Fig. 146 に示すように、水素分子やアンモニアのような電子供与性のガスが半導体の伝導帯に電子を注入 ( $1/2 H_2 \rightarrow H^+ + e^-$ ) するか、あるいは酸素のような電子受容性のガスが価電子帯から電子を引き抜いて ( $O_2 + e^- \rightarrow O_2^- + |e^-|$  (正孔))、電気伝導度の変化を誘起するものである。電気伝導度の変化を利用するタイプは感度も高い

が、電子供与性の複数のガスに反応するばかりでなく、電子吸引性のガスにも感度を示すことが多い。つまり、ガス選択性に大きな問題がある。

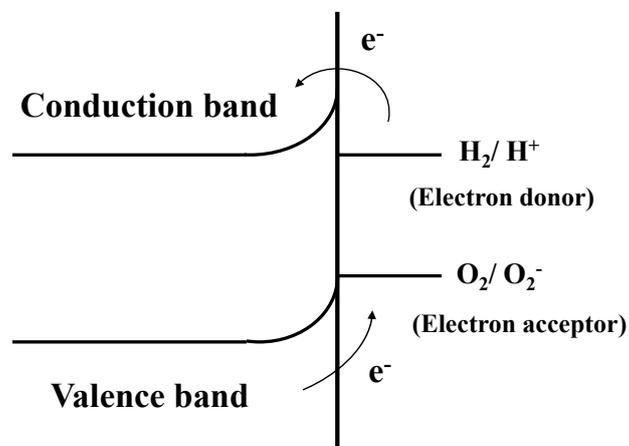


Fig. 146 半導体のガスセンサーの原理

我々が本稿で紹介する「ピリジン環を有するピロロピロールの高プロトン親和性を利用した水素ガスセンサー」は以下に述べる、予期しなかった現象 (accidental finding) が基礎となっている。本センサーは本来、プロトン ( $H^+$ ) 受容型の酸センサーであるが、水素分子を固体状態でプロトン化することにより水素ガスセンサーとしての機能を発現させたものである。

## 2.2 プロトン受容型センサーの開発背景

Fig. 147(a) に示すピロロピロール顔料 (DPP) は鮮やかな赤の色材として 1986 年にスイスの CIBA-GEIGY 社 (現 CIBA Specialty Chemicals) から上市された赤色顔料である<sup>1</sup>。DPP は自動車用の塗料をはじめ、液晶用カラーフィルターの材料としても広く用いられている<sup>2</sup>。DPP は上部のフェニル環から複素環を経て下部のフェニル環に伸びる共役系 (オクタテトラエン) を発色団 (chromophore) とし、この発色団を跨ぐように 2 対の電子供与性の NH 基と電子受容性の C=O 基を助色団 (auxochrome) から構成される典型的な「交差共役系」(“cross conjugation system”) を形成している。さらに、分子間には 1 分子につき 4 本の  $NH\cdots O$  の水素結合が存在し、系の安定化ばかりでなく固体状態の発色にも寄与している<sup>3</sup>。このように分子間力の強い有機顔料は耐溶剤性が高く、耐光性ならびに耐熱性にすぐれた色材である。また、顔料粒子を取り巻く外界に対しても極めて不活性で、通常、色調が変化することはない。Fig. 147(b) に示す DPPP は DPP のピリジル誘導体で 2 つのフェニル環をピリジン環に置き換えたものである。DPPP は粉末状態で鮮やかな赤を示し、DPP を凌ぐ特性を示すが、DPPP 粉末をポリマーに分散させた顔料試料では、突如として黒味を帯びた赤色へと変化する。その原因を追究すると、ポリマーから僅かに遊離してくるプロトンがピリジン環の窒素原子に付加して、色調の変化が起こることが明らかになった<sup>4</sup>。つまり、ピリジン環の窒素

原子は強力なプロトン受容体として機能していることが分かった。硝酸の蒸気を用いたプロトン化のモデル実験では吸収極大は 540 nm から 580 nm へと移行し[Fig. 148(a)]、驚くべきことに、プロトン化に伴い電気抵抗が実に 5 桁も減少する現象が認められた[Fig. 148(b)]<sup>4</sup>。さらに、プロトン化に伴い大きな光伝導が現れることも分かった。これらの現象は DPPP が高感度な**酸センサー**として使えることを意味している。しかし、我々は酸センサーとしての応用ばかりでなく、水素分子を効率よくプロトン化できれば**水素ガスセンサー**としても使えろと考えた。燃料電池の原料である水素原子は最小の原子であり、水素ガスは漏れやすく、更に容易に引火する危険なガスでもある。この様な状況を鑑み、我々は信頼性が高く、安価でコンパクトな水素ガスセンサーの研究開発に着手した。

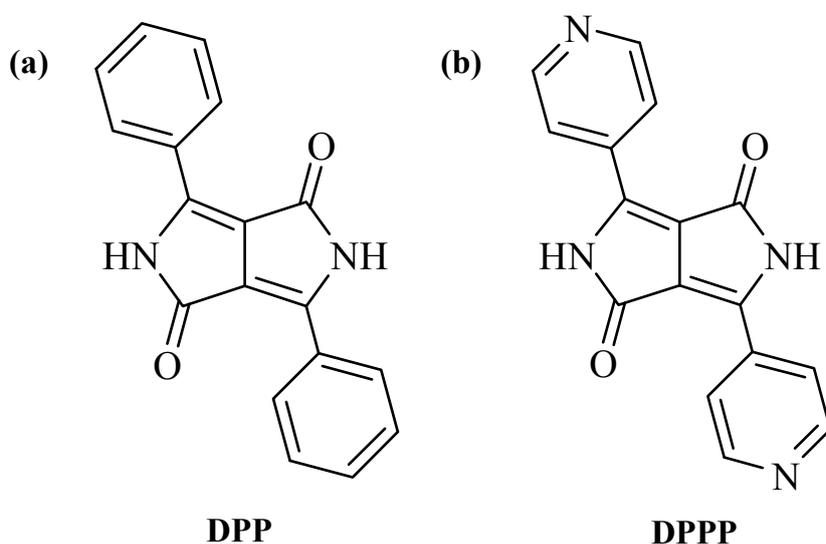
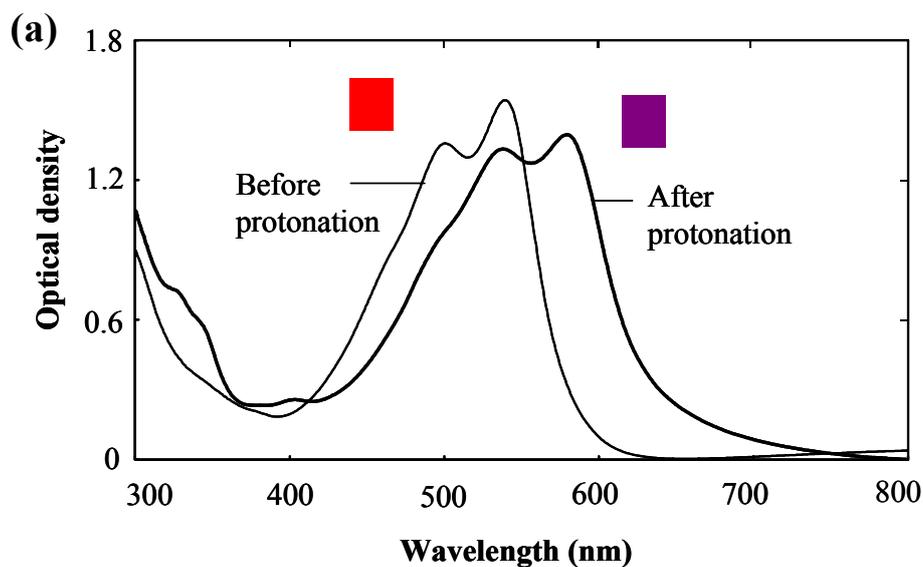


Fig. 147 (a) ピロロピロール顔料 (DPP) 、(b) ジピリジル誘導体 (DPPP)



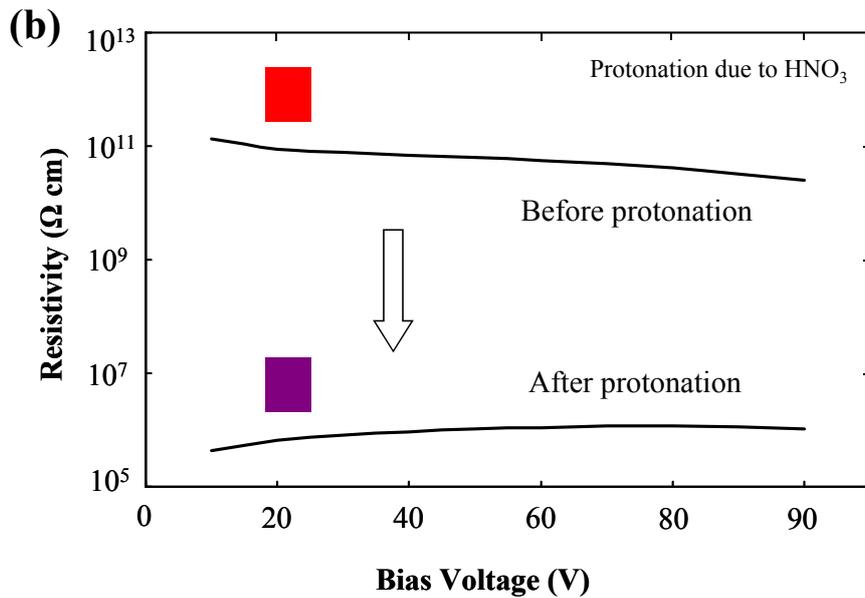


Fig. 148 硝酸蒸気によるプロトン化のモデル実験：(a) 蒸着膜のスペクトル変化、  
(b) 蒸着膜の抵抗率の変化

### 2.3 水素ガスのプロトン化手法とセンサーの構造

DPPP はプロトンに感度を持つセンサーであるので、水素分子をプロトンに解離することが必須条件である。我々は水素分子が Pd、あるいは Pt の上で不安定になる現象に注目し、更にこの状態で高電界を印加することによりプロトンに解離できるのではないかと考えた<sup>5,6</sup>。そこで、プロトン化触媒として Pd を使い、ITO (Indium Tin Oxide) の楕型電極で高電界を印加し、同時に抵抗値の変化を検出することにした。Fig. 149(a) は楕型電極とその断面図を示したもので、10 mm 四方の電極の中に、100 μm 幅、100 μm 間隔で電極が交互に配置されている。我々は水素分子が Pd や Pt の上で不安定になり、水素原子に解離しやすいこと ( $H_2 \rightarrow H + H$ ) に注目し、プロトン化触媒を楕型電極に組み込むことを考えた。この電極の上に直接、Pd あるいは Pt を電極間に電氣的な導通が起こらない程度にスパッターする。この上にプロトン受容体の DPPP を約 300 Å 程度真空蒸着する。この構造の拡大図を Fig. 149(b) に示す。この図では Pd が楕型電極上に島状に形成されていることが分かる。さらに、この上に DPPP 層が存在する。水素分子の解離過程と電気抵抗の変化は Fig. 149(b) に示すように 2 段階で進行する。まず水素分子が DPPP 表面に物理吸着し、DPPP 内へと拡散する。そこでプロトン化触媒である Pd に出会い、原子状に解離してピリジン環の窒素原子にプロトン化がおこる。このときに放出される電子が電流を運び、電気抵抗は大幅に減少する。これが動作原理の概略である。

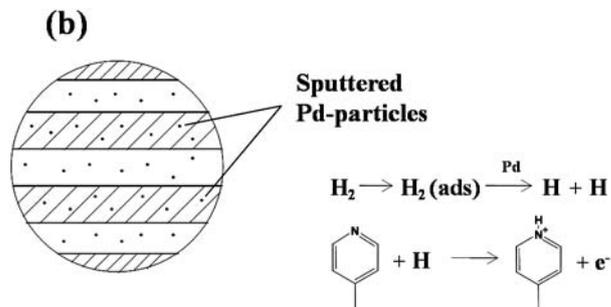
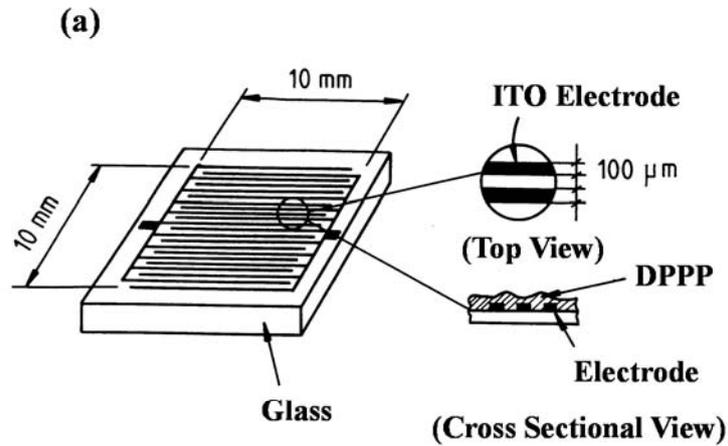


Fig. 149 水素ガスセンサーの構造と動作機構

## 2.4 水素ガスセンサーの特性

Fig. 150(a) は 100 %水素下における室温での抵抗率の変化をバイアス電圧の関数として表示したもので、センサーの構造は“ITO/Pd/DPPP/ITO”である。水素ガスの導入により、抵抗率が 3 桁も減少していることが分かる。Fig. 150(b) は水素ガス濃度と抵抗率変化を両対数で示す。水素濃度が 0.05, 0.1, 1, 10, 100 %における抵抗率を示したもので、始状態における抵抗率は  $4.4 \times 10^8 \Omega\text{cm}$  である。100 %から 0.05 %へと水素濃度が変化すると抵抗率は増加するが、0.05 % $\text{H}_2$  の雰囲気でも 2 桁の電気抵抗率の低下が認められる。また、Fig. 150(b)は両対数表示であるので、水素ガス濃度と抵抗率はほぼ線型関係にあることが分かる。これは Fig. 149(b)に示した動作機構からも支持される結果である。

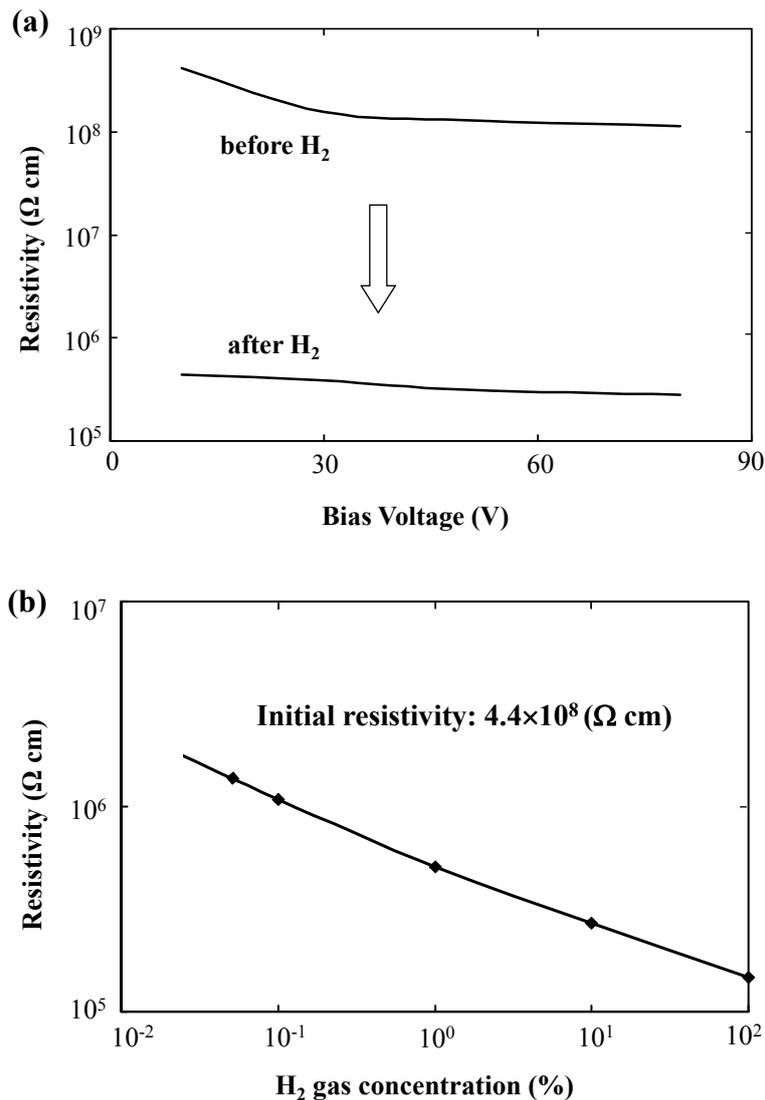


Fig. 150 (a) 100 %水素下における抵抗率の変化 (b) 抵抗率と水素ガス濃度の両対数プロット

## 2.5 環境テスト

我々が検討を進めている水素ガスセンサーは動作原理から考えて、水素ガスだけに感度を示し、これ以外のガスには不活性であることが示唆される。実際、CO, CO<sub>2</sub>, NO, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>等のガスや CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 水蒸気等の環境テストを行ったが、全く電気抵抗に変化は認められなかった。使用した標準ガスは窒素希釈のもので、CO (1.16%), CO<sub>2</sub> (23.5%), NO (5755 ppm), CH<sub>4</sub> (1.160%), SO<sub>2</sub> (1940 ppm) であり、流量は 2 l/min の条件で行った。CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 水蒸気に関しては室温における飽和蒸気である。

本センサーはその動作機構から酸に対する感度も高く、酸と水素ガスを識別することはできない。本センサーで、Pd あるいは Pt 層が存在しない素子は水素に対する感度を全く示

さない。しかし、酸には反応する。従って、水素ガスセンサー (Pd あり) と酸センサー (Pd なし) を並べて配置し、両者が同時に反応した場合は“酸”であり、水素ガスセンサー (Pd あり) のみが反応すれば“水素ガス”であることが分かる。

## 2.6 伝導キャリアの決定

水素ガスセンサーは水素を検知すると、Fig. 149(b)で示したメカニズムに従い、電子が放出されて電気伝導度に寄与すると考えられる。つまり、電子がキャリアであるとするメカニズムである。この動作機構を実験的に確かめるには水素ガスを吹き付けた際に発生するキャリアが電子であることを示す必要がある。有機顔料のように抵抗率が  $\sim 10^{11} \Omega\text{cm}$  を超えるような高抵抗の半導体では、キャリアの符号を決めることは一般に難しく、通常のホール効果を適用することはできない。本研究では半導体上の2点間に温度差をつくり、そこに発現する起電力 (Seebeck 効果<sup>7,8</sup>) でキャリアを判定する方法をとった<sup>6</sup>。高温側の起電力が“正”の時はキャリアが電子であり、“負”の時は正孔である。

Fig. 151 に Seebeck 効果の実験の模式図を示す。実験の都合上、以下のような水素ガスセンサーの構造を採用した。ITO をスパッターしたガラス基板の上に Pd を  $3 \text{ \AA}$  スパッターする。引き続き、この上に DPPP を約  $1500 \text{ \AA}$  真空蒸着して水素ガスセンサーを作製した。本実験では真空蒸着膜の膜厚方向に温度勾配を作り出す必要があるために、膜厚を通常の膜厚の5倍程度にとってある。DPPP 層との電気的なコンタクトには“半田ごて”(soldering iron) を使い、この“半田ごて”で DPPP の上部を  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  に加熱した。このセンサーの構造は ITO/Pd/DPPP/“半田ごて”であり、水素ガスセンサー素子に比べると水素ガス感度は100-1000倍程度低い。水素ガスは DPPP 層の上部から吹き付けた。使用した試料として“Pd 層を除いた DPPP 層のみの試料”、更にこの試料を“硝酸の蒸気でプロトン化した試料”、そして上記の“水素ガスセンサー”の3種類である。

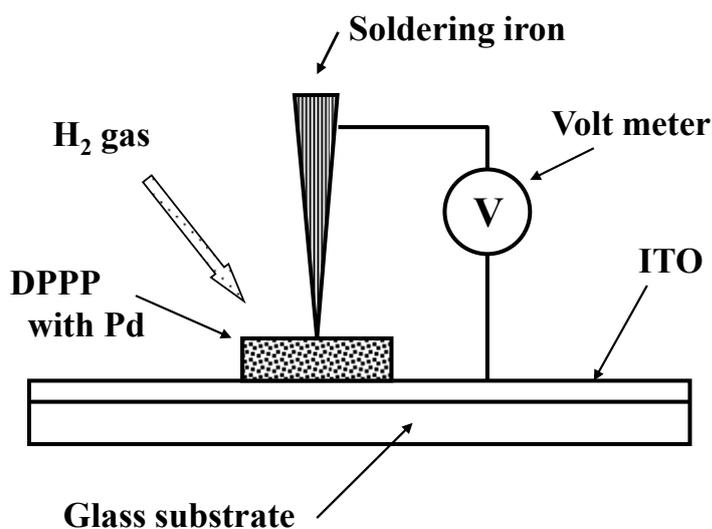


Fig. 151 Seebeck 効果の測定方法の模式図

測定結果を Fig. 7 に示す。まず DPPP のみ試料では約 0.2 mV の“正”の起電力が観測され、キャリアが電子であることが分かる。同様にプロトン化された DPPP 試料では約 1 mV の起電力が観測された。更に水素ガスセンサーに水素を吹き付けると、0.04 mV 程度の“正”の起電力が観測された。何れの試料においても正の起電力であり、伝導キャリアは電子であることがわかった。本結果は水素ガスセンサーの動作機構を支持するものである。

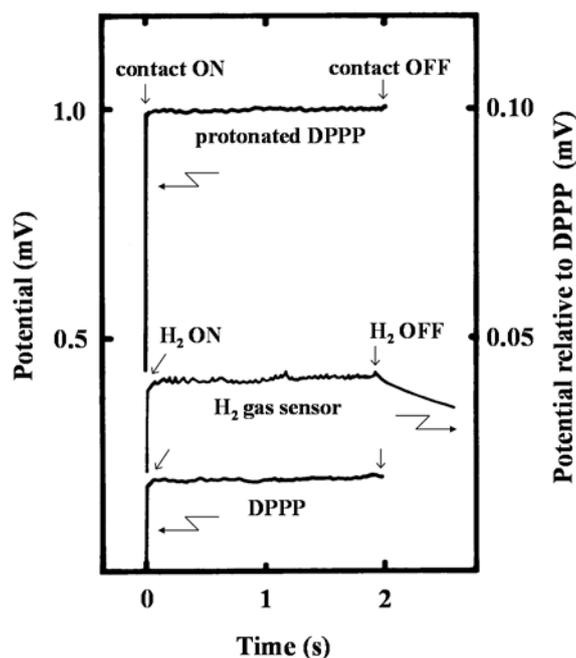


Fig. 152 Seebeck 効果に基づく熱起電力の時間変化

## 2.7 結晶構造から見たセンサー感度

上述の素子構造により水素ガスを検知することが可能となった。しかし、検討を進めると感度にはバラツキがあり、ある時は感度が高く、ある時は感度が低いといった状況が観測された。そこで、DPPP に 2 つの結晶相が存在すると想定し、単結晶を気相ならびに液相から育成して構造解析を行った。その結果、Table 13 に示す 2 つの結晶構造が明らかになった<sup>9-11</sup>。結晶相 I は気相から育成した単結晶で、結晶相 II はオートクレーブ（圧力反応器）を使って液相から再結晶したものである。共に単斜晶系の結晶である。

Table 13 DPPP の結晶相 I および II の結晶学的パラメーター

	Phase I	Phase II
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	$P2_1/n$	$P2_1/c$
Molecular symmetry	$C_1$	$C_1$
$Z$	2	4
$a$ (Å)	3.722(1)	3.695(1)
$b$ (Å)	6.263(3)	18.201(2)
$c$ (Å)	26.506(9)	18.456(2)
$\beta$ (°)	94.41(2)	94.68(1)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	616.0(4)	1237.1(3)

Fig. 153(a)ならびに Fig. 153(b)にそれぞれ、結晶相 I と II の分子配列を示す。気相から得られた結晶相 I では、分子間には  $\text{NH}\cdots\text{O}$  の分子間水素結合が  $b$  軸に沿って鎖状に存在し、1 分子につき 4 本の水素結合が存在している。また、ピリジン環の窒素原子は“フリー”な状態（結合していない状態）で、プロトンを受け入れることが出来る。これに対して、液相から単離された結晶相 II では 2 分子を単位として、分子配置が変化していることが分かる。結晶相 I と同様に  $\text{NH}\cdots\text{O}$  の分子間水素結合が存在すると同時に、ピリジン環の窒素原子と隣接分子の  $\text{NH}$  基の間に  $\text{NH}\cdots\text{N}$  の分子間水素結合も存在することが分かる。つまり、結晶相 II には 2 本の  $\text{NH}\cdots\text{O}$  と 2 本の  $\text{NH}\cdots\text{N}$  の分子間水素結合が存在し、**2 つのピリジン環の窒素原子のうち、片方しかプロトンアクセプターとして機能出来ないことが分かる**。以上の結果から、結晶相 I は高感度の水素ガスセンサーに対応し、結晶相 II は低感度のものに対応することが明らかになった。そこで、我々は気相から得られる結晶相 I をセンサー開発に積極的に利用した。

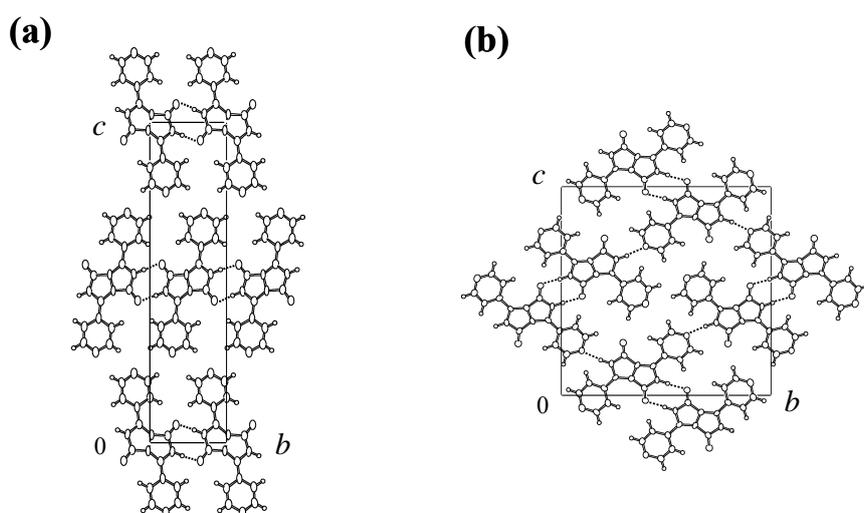


Fig. 153 *para*-DPPP の 2 つの結晶変態 (I & II) と  $(b,c)$  面投影図. 点線は分子間水素結合を示す

## 2.8 *ortho* and *meta*-DPPP の水素ガスセンサー特性と結晶構造

これまでピリジン環のパラ位に窒素原子が付いた *para*-DPPP の特性を検討した。DPPP にはこの他に *ortho* と *meta* の異性体が存在する。これらについても検討を行った。Fig. 154(a) と 154(b)は *ortho* と *meta*-DPPP 水素ガスセンサーの特性を示す。意外なことに、*ortho* ならびに *meta*-DPPP では水素ガスに対する際立った抵抗率の変化は認められなかった。これは *para*-DPPP [Fig. 153(a)]の 3 桁に及ぶ抵抗率の変化とは対象的である。この原因は *ortho* と *meta* の異性体の結晶構造に原因があることが分かった。

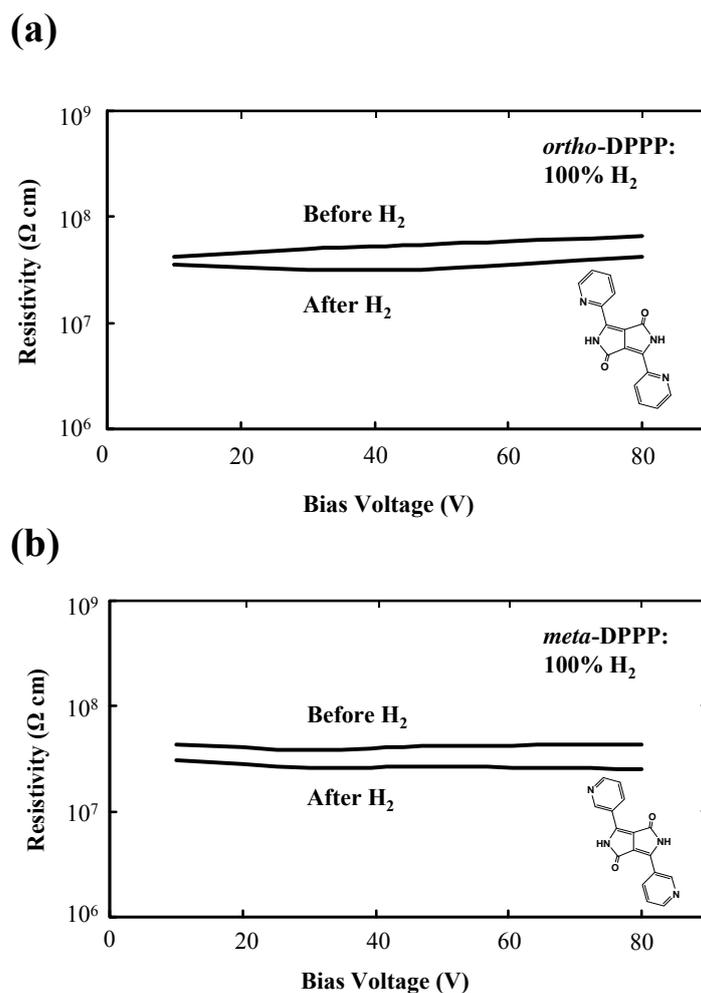


Fig. 154 *ortho* ならびに *meta*-水素ガスセンサーの特性 (100 % H<sub>2</sub>) : (a) *ortho*-DPPP (b) *meta*-DPPP

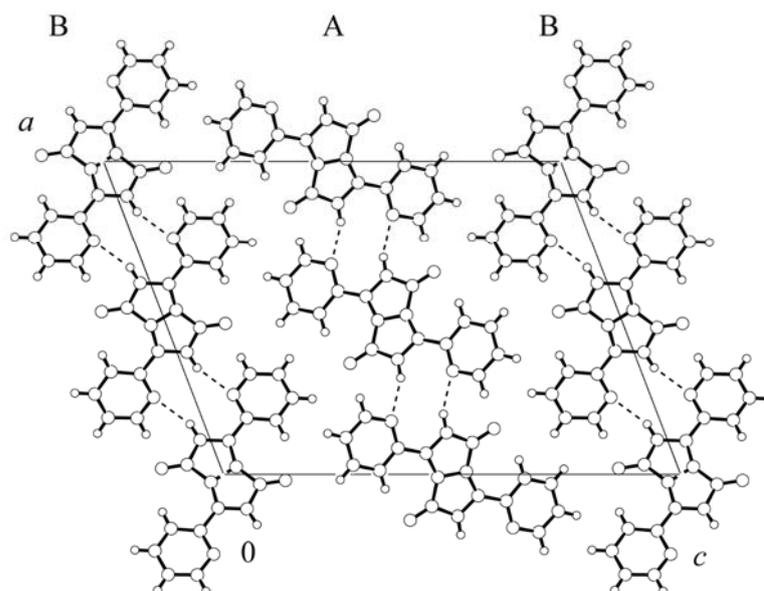
Table 14 に *ortho* と *meta*-DPPP の結晶学的パラメーターを示す<sup>12, 13</sup>。*ortho* と *meta*-DPPP はそれぞれ気相ならびに液相から得られた単結晶である。ともに単斜晶系の結晶で空間群はそれぞれ *P2/a*, *P21/c* である。Fig. 155(a)に示すように、*ortho*-DPPP の単位胞には独立な 2 分子 (A と B) が存在し、A 分子は A 分子同士で、また B 分子は B 分子同士で鎖状の分子

間水素結合を形成している。ここでご注目頂きたいのは、分子間水素結合は通常1つの分子のNH基と隣接分子のC=O基に基づくNH...O水素結合である。しかし、*ortho*-DPPPにおける水素結合は1つの分子のNH基と隣接分子のピリジン環のN原子との間のNH...N結合である。つまり、水素ガスセンサーのプロトンアクセプターの機能を担うピリジン環のN原子はすべてNH...N分子間水素結合に使われてしまい、プロトンを受け入れる余地はないことを示している。

Table 14 *ortho* および *meta*-DPPP の結晶学的パラメーター

	<i>ortho</i> -DPPP	<i>para</i> -DPPP
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P2/a</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
Molecular symmetry	<i>C<sub>i</sub></i>	<i>C<sub>i</sub></i>
<i>Z</i>	4	2
<i>a</i> (Å)	16.097(2)	3.6616(5)
<i>b</i> (Å)	3.7144(5)	15.0089(19)
<i>c</i> (Å)	21.725(2)	10.9791(13)
$\beta$ (°)	110.758(7)	98.823(9)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1214.6(3)	596.23(13)

(a)



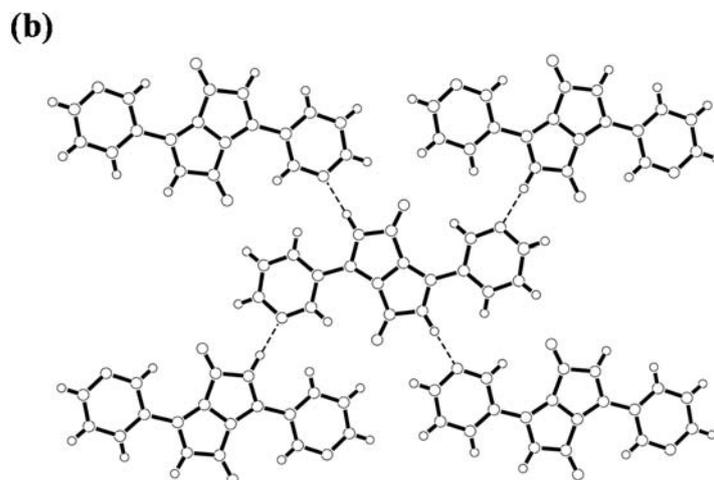


Fig. 155 *ortho* ならびに *meta*-DPPP の結晶構造と NH $\cdots$ N 分子間水素結合: (a) *ortho*-DPPP  
(b) *meta*-DPPP

Fig. 155(b)に *meta*-DPPP の水素結合ネットワークを示す。4 隅に位置する分子は並進等価な分子で、中央にある並進非等価な分子との間に 4 本の NH $\cdots$ N 分子間水素結合 (点線) が存在する。ここで特徴的なことは、*ortho*-DPPP では 1 つの分子が異なる 2 分子と 4 本の水素結合をしているのに対し、*meta*-DPPP では 1 つの分子は異なる 4 分子との間に NH $\cdots$ N 水素結合を形成していることである。何れの場合にもピリジン環の N 原子は総て分子間水素結合に使われ、外部からプロトンを受け入れることができない。従って、*ortho* と *meta*-DPPP がこのような結晶構造をとることが水素ガスセンサーの感度が低いことの原因となっている。

## 2.9 プロトン受容型センサーの一般化

上記の DPPP の例は DPPP のクロモフォールであるオクタテトラエンにプロトンアクセプター (ピリジン環) が直結したものであった。我々は同様なモデルを他の有機顔料に適用することを試みた。ピリジン環をペリレンイミド骨格に直結したオルト、メタ、パラ誘導体、ならびに銅フタロシアニン骨格にピリジン環を導入した誘導体それぞれ Fig. 156(a)<sup>14</sup>、Fig. 156(b)<sup>15</sup> に示す。どちらのセンサーにおいても 100 %水素下における感度は抵抗値変化にして 4 桁以上の驚異的な感度を有することが明らかになった。更に、検出感度と水素濃度は線型関係にあり、0.05 %の水素下でも 3 桁以上の抵抗率の減少が認められている。また、水素ガスに対する信号の“立上り”や“立下り”も非常に速く、履歴現象が小さいことも特徴である。ペリレン誘導体のオルト、メタ、パラ異性体に関しては、既に結晶構造が決定され、プロトン受容基であるピリジン環の N 原子は“フリー” (分子間結合に関与していない) であることが確認されている<sup>16-18</sup>。

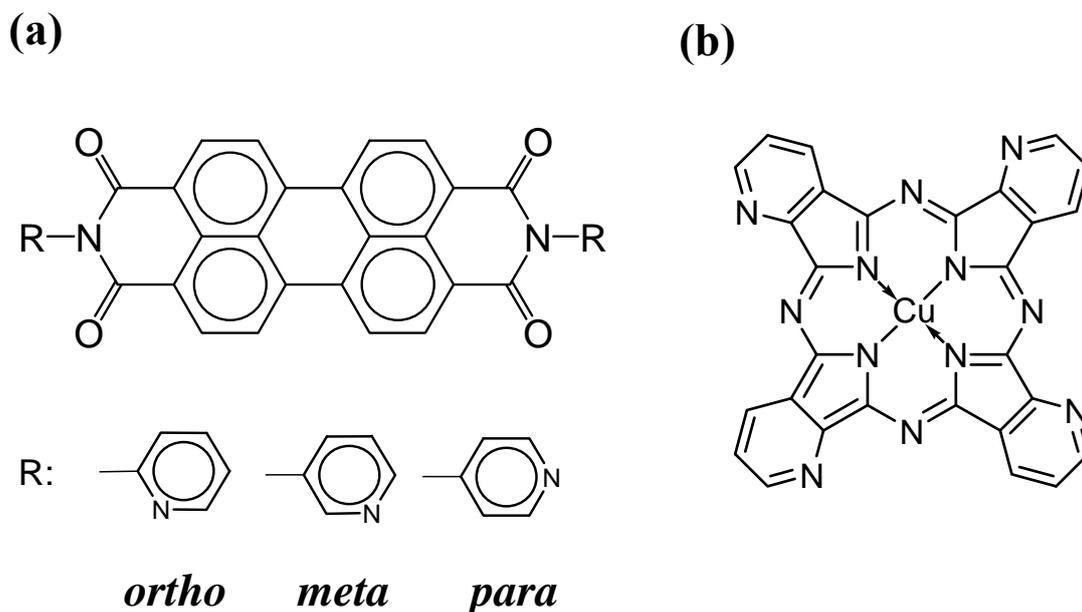


Fig. 156 (a) ピリジルペリレンイミド誘導体 (b) ピリジル銅フタロシアニン誘導体

## 2.10 おわりに

DPMP のプロトン親和性に注目し、新規なプロトン受容型の水素ガスセンサーの動作機構、感度特性等を概観した。本センサーの特徴は本来、酸センサーの機能を水素ガスセンサーに転用したものである。感度が極めて高く、室温動作、可逆性等であり、CO, CO<sub>2</sub>, NO, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 等のガスや水蒸気等の影響も受けない。今後は様々な角度から実装テストを行い、早期の実用化を目指したいと考えている。

## 文献

1. M. Herbst and K. Hunger; *Industrial Organic Pigments*, pp.550-553, VCH, Weinheim (1993).
2. 市村国宏、小林修三郎、小松利夫、岡崎 暁; 特許広報、平 4-37987.
3. J. Mizuguchi; *J. Phys. Chem. A* **104**, 1817-1821 (2000).
4. J. Mizuguchi; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97**, 684 (1993).
5. H. Takahashi and J. Mizuguchi; *J. Electrochem. Soc.* **152**, H69 (2005).
6. H. Takahashi and J. Mizuguchi; submitted to *J. Appl. Phys.* (2005).
7. J. M. Ziman; *Principles of the Theory of Solids*, 2nd ed. (Cambridge at the University Press, 1972).
8. K. Seeger; *Semiconductor Physics*, 3rd ed. (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, Tokyo, 1985).
9. J. Mizuguchi, H. Takahashi and H. Yamakami; *Z. Kristallogr. NCS*, **217**, 519 (2002).
10. J. Mizuguchi, T. Imoda and H. Takahashi; *Acta Cryst.* **E61**, o500 (2005).
11. J. Mizuguchi, T. Imoda, H. Takahashi and H. Yamakami; *Dyes and Pigments* **68**, 47 (2005).

12. T. Imoda, T. Hirota, H. Takahashi and J. Mizuguchi; *Acta Cryst.* **E61**, o616 (2005).
13. T. Hirota, T. Imoda, H. Takahashi, S. Suzuki and J. Mizuguchi; submitted to *Acta Cryst. E* (2005).
14. K. Sato, K. Hino, H. Takahashi and J. Mizuguchi; International Conference on Sensing Technology - ICST (2005) Paper No. 36.
15. T. Hoki, H. Takahashi and J. Mizuguchi; International Conference on Sensing Technology - ICST (2005) Paper No. 154.
16. J. Mizuguchi, K. Hino, K. Sato, H. Takahashi and S. Suzuki; *Acta Cryst.* **E61**, o434 (2005).
17. J. Mizuguchi, K. Hino, K. Sato, H. Takahashi and S. Suzuki; *Acta Cryst.* **E61**, o437 (2005).
18. K. Hino, K. Sato, H. Takahashi, S. Suzuki and J. Mizuguchi; *Acta Cryst.* **E61**, o440 (2005).

### 3. 潜在顔料を用いた FET 素子

#### 3.1 潜在顔料

潜在顔料は、DPP や QA に代表される水素結合系顔料の分子間水素結合を意図的に分断し、必要に応じて加熱等の手段により再び顔料に戻す技術である (Fig. 157)。具体的には水素結合に関与している NH 基の水素元素を *t*-BOC 化し、後に約 200°C 程度に加熱して顔料の再生化を行なう。本技術の詳細については IV 節 3.9 ならびに 3.9 で詳説した。

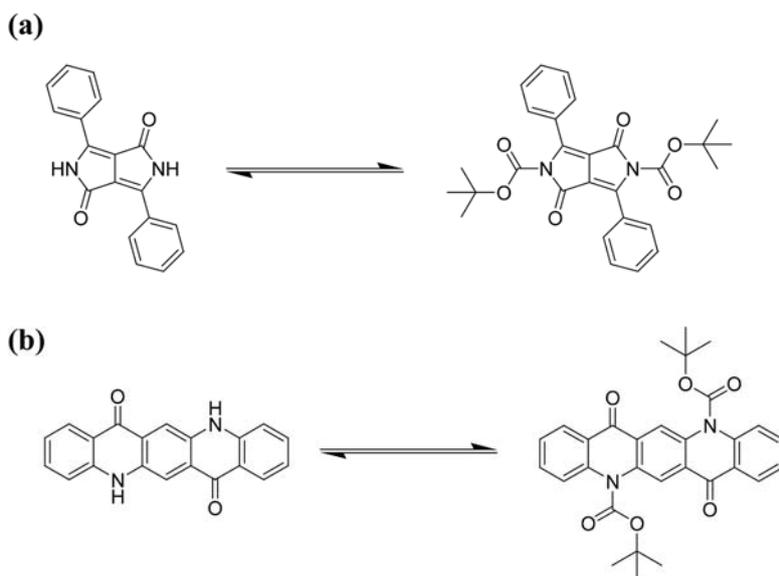


Fig. 157 潜在顔料 : (a) DPP と *t*-BOC DPP (b) QA と *t*-BOC QA

有機 FET (Field Effect Transistor) の移動度 (field effect mobility) は無機 FET の特性と比較すると依然として、格段に低い。しかし、有機 FET の大きな利点は、低コスト化が見込めること、ならびに大面積素子がスパイン・コート等の技術により可能であることである。例えば、IC タグ等の応用には高価な真空技術に頼ることなく、スパイン・コートで素子作製を目指すことができる。その一環として、*t*-BOC DPP や *t*-BOC QA を Fig. 158 に示す FET 基板の上にスパイン・コートし、加熱して親顔料である DPP や QA とする FET 素子を作製した。

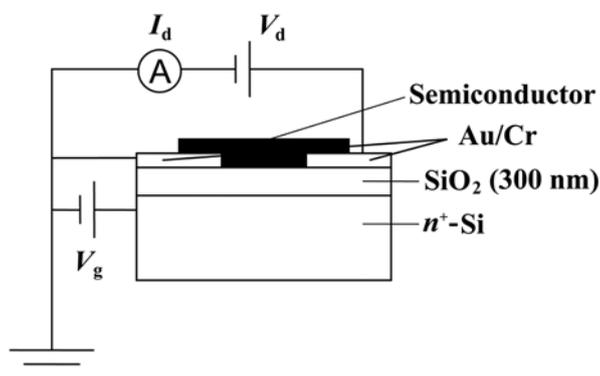


Fig. 158 FET 基板

実際に得られた移動度は、DPP, QA でそれぞれ  $7.19 \times 10^{-6}$ ,  $8.23 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  程度であったが、これらの値は、真空蒸着法で得られる値と同程度である。

#### 参考文献：

H. Yanagisawa, J. Mizuguchi, S. Aramaki, and Y. Sakai: Organic Field-Effect Transistor Devices Based on Latent Pigments of Unsubstituted Diketopyrrolopyrrole or Quinacridone, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 4728–4731 (2008).

### 3.2 類似の技術：ポルフィリンの潜在化合物

顔料ではないが、上述した潜在顔料と類似した技術として、FET 材料を溶剤に可溶化し、その後熱転換により FET 材料とする試みがある。具体的な例として無金属ポルフィリン (Benzoporphyrin: BP) とその前駆体 (CP) を挙げることができる (Fig. 159)。Fig. 158 に示した *n* 型基板の上にクロロフォルムに溶解した CP を (バインダーを用いずに) “semiconductor”部に塗布し、基板上で 200 °C で BP に熱変換する。このような FET 素子は移動度が  $1.7 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$  という驚異的な値を示し、on/off 比も  $1 \times 10^5$  にも達する。このような特性は CP をスピン・コートし、基板上で熱転換した BP 膜でのみ観測される。しかし、BP を真空蒸着法で基板上に作製した素子では移動度は 10 から 100 分の 1 程度である。さらに、BP に中心金属として Cu が入った CuBP では実に  $1.3 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  の特性が得られている。

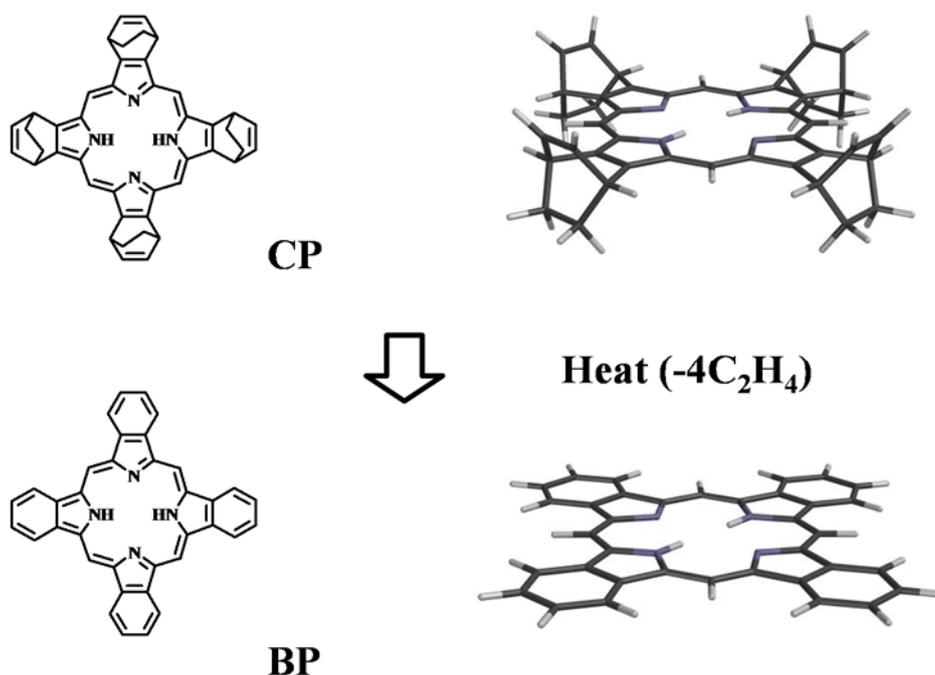


Fig. 159 加熱処理による CP から BP への移行

参考文献：

1. S. Aramaki, Y. Sakai and N. Ono: Solution-processible organic semiconductor for transistor applications: tetrabezoporphyrin, Appl. Phys. Lett. **84**, 2085-2087 (2004).
2. S. Aramaki and J. Mizuguchi: 29*H*,31*H*-Tetrabenzo[*b,g,l,q*]porphin, Acta Cryst. **E59**, o1556-o1558 (2003).
3. S. Aramaki, Y. Sakai, H. Yanagisawa and J. Mizuguchi: 1,4:8,11:15,18:22,25-Tetraethano-29*H*,31*H*-tetra-benzo[*b,g,l,q*]porphine toluene trisolvate, Acta Cryst. **E61**, o659-o661 (2005).
4. S. Aramaki, Y. Sakai, H. Yanagisawa and J. Mizuguchi: [29*H*, 31*H*-Tetrabenzo [*b, g, l, q*] porphinato (2-)-κ<sup>4</sup>N<sup>21</sup>, N<sup>22</sup>, N<sup>23</sup>, N<sup>24</sup>] copper (II), Acta Cryst. **E62**, m2616-m2617 (2006).
5. S. Aramaki, Y. Sakai and N. Ono: Appl. Phys. Lett. **84** (2005) 2085.
6. S. Aramaki, A. Ohno, Y. Sakai and R. Yoshiyama: Jpn. Pat. 2006-165533 A 2006.6.22. pp. 1-28.

### 3.3 パラレルに積層したペリレン・イミド顔料のFET特性

ペンタセンの FET 特性が良いのは、積層方向に電子移動が起こるからだとする論文が発表された。これ以来、ベンゼン環がパラレルに積層した構造が理想の結晶構造と言うことで、世界中で様々な検討がなされた。しかし、我々は、このような parallel-stacked structure (i.e. complete “atom/atom” contact)は “out of phase” の相互作用しか層間には働かないので、現実的にあり得ないと主張し、警鐘を鳴らした。その根拠として、[2,2]パラシクロファンの結晶構造 (Fig. 160) を示し、反発力の実体を明らかにした。本分子は2つのベンゼン環をパラ位置で、ethano bridge で強固に結合したもので、ベンゼン環が反発力の為に歪んでいることが分かる。従って、通常の有機分子の積層形態は、層間の原子反発を避けるために、Fig. 161(a) に示すように“ずれた”配置 (ヘリングボーン構造) を取るか、分子が“回転”した quasi-parallel stack の構造[Fig. 161(b)]をとるのが通例である。

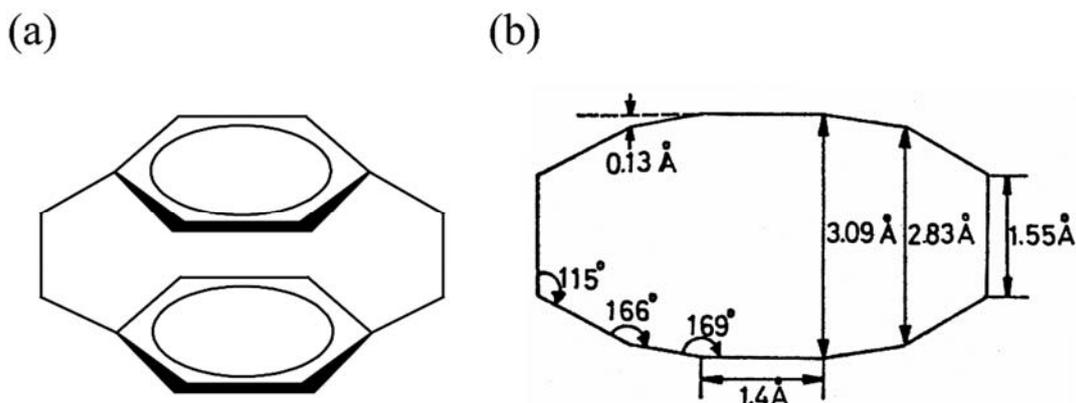


Fig. 160 [2,2]パラシクロファンの構造と側面から見た結晶構造

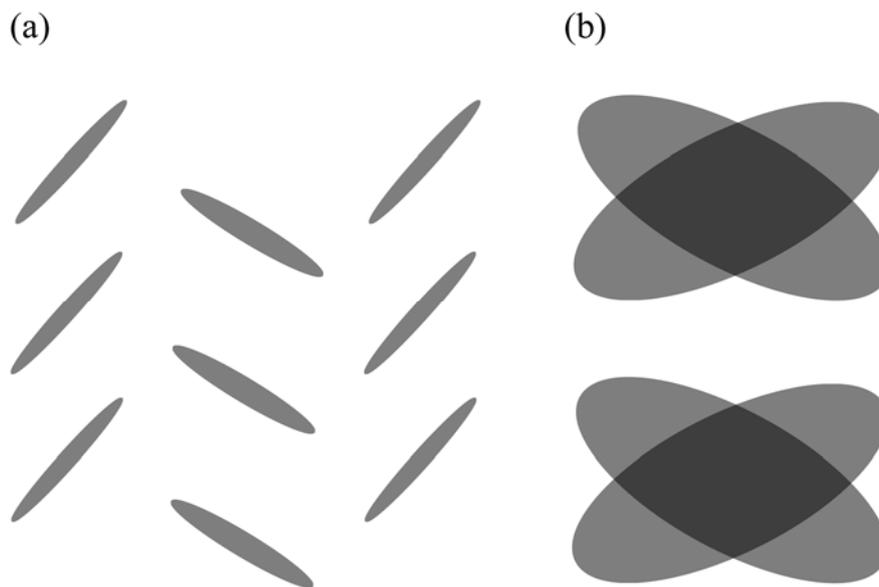


Fig. 161 分子重なり : (a) ヘリングボーン型 (側面図) (b) quasi-parallel stack (側面図)

我々が水素ガスセンサーの検討した際に、ピリジン環を導入したペリレン・イミド化合物を3種類合成した (Fig. 162) : OPP、MPP、PPP。これらの誘導体の結晶構造を Fig. 163 に示す。この中で、OPP と PPP は Fig.161(b)の quasi-parallel stack をとり、MPP はほぼ Fig. 161(a)に近い構造をとることが分かった。

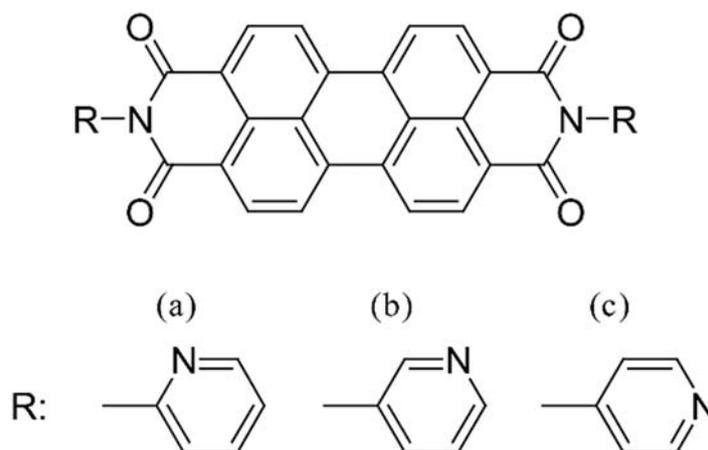


Fig. 162 ピリジン環を導入したペリレン・イミド誘導体 : (a) OPP、(b) MPP、(c) PPP

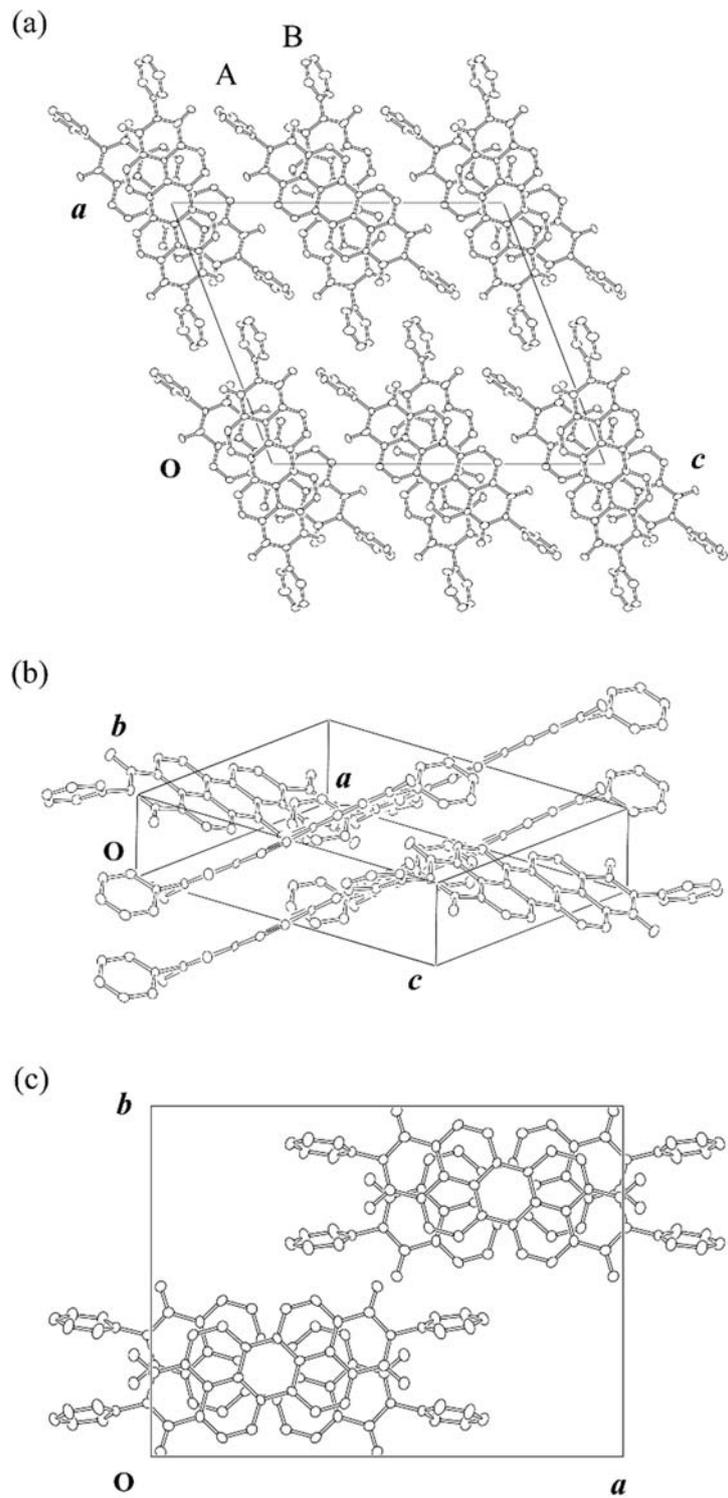


Fig. 163 結晶構造 : (a) OPP、(b) MPP、(c) PPP

Quasi-parallel stack の積層効果を検討するために、Fig. 158 に示す FET 基板上に OPP, MPP, PPP を真空蒸着し、素子の FET 特性を検討した。Fig. 164 に FET 特性を示す。

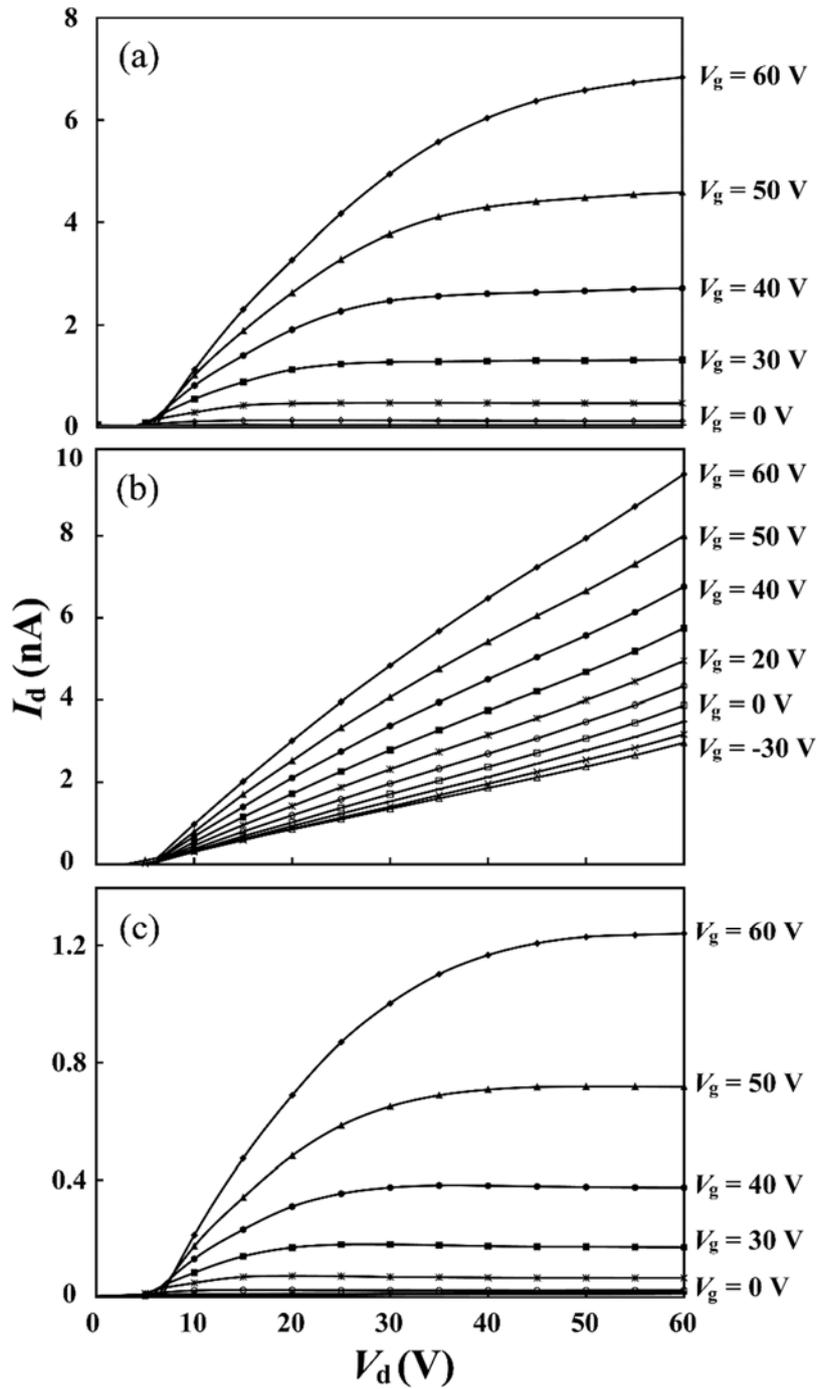


Fig. 164 FET 特性曲線 : (a) OPP、(b) MPP、(c) PPP

OPP ならびに PPP は  $n$  型タイプの特徴を示し、移動度は約  $10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、“on/off” 比は約  $10^2$  程度であった。これに対し、MPP は FET とは見なせない曲線であった。本実験から、一応、quasi-parallel の効果は見えると考えて良いかと思う。

参考文献：

K. Sato, J. Mizuguchi, Y. Sakai and A. Aramaki: Crystal structure of parallel-stacked peryleneimides and their application to organic FET devices, *J. Appl. Phys.* **103**, 013702 (2008).

4. “固体溶剤”を用いた光ディスク

“固体溶剤”と言う新たな切り口で、DTPP (780nm 対応) やペリレン・イミド (635nm 対応) による write-once の検討も行なったが、現在では out of date (i.e. obsolete) の感もあるので、文献だけを示す。レーザーによる光書き込みは基本的には熱モードである。熱モードにより“固体溶剤”を活性化 (i.e. 気化あるいは融解) し、局所的に相転移を誘起させる新規なシステムである。

参考文献：

1. J. Mizuguchi, Gérald Giller and Erwin Baeriswyl: Phase change of 1,4-dithioketo-3,6- diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrole for information storage applications, *J. Appl. Phys.* **75**, 514- 518 (1994).
2. J. Mizuguchi: Electronic characterization of *N,N'*-bis(2-phenylethyl)perylene-3,4:9,10- bis (dicarboxyimide) and its application to optical disks, *J. Appl. Phys.* **84**, 4479-4486 (1998).

## 5. 電荷制御剤の動作メカニズムと電荷制御剤の結晶構造

### 5.1 はじめに

トナーの帯電量および立ち上がり特性を制御する電荷制御剤 (Charge Control Agent: 以下 CCA と略記) は電子写真プロセスにおいて欠かすことができない部材である。CCA によるトナー帯電機構はこれまでに有効電場<sup>1,2</sup>、仕事関数<sup>3</sup>、物質移動<sup>4</sup>、電荷移動<sup>5</sup>等の観点から議論されて来たが、一貫性のあるメカニズムはまだ確立されているとは言えない。

本解説では我々が提唱している「伝導パスモデルに基づくトナー帯電メカニズム」<sup>6</sup>を紹介する。我々のモデルは、トナー帯電がトナーとキャリアの仕事関数の差に基づくことを前提とした、「トナー、キャリア間の電荷移動の効率」に関する提案である。具体的には、トナーとキャリアが衝突すると、双方の運動エネルギーが接触界面 (接触点: contact point) で熱エネルギーに変換され、接触界面の温度が急上昇することを仮定している。次に、接触界面に存在する (有機半導体としての) CCA は加熱され、電気伝導度が指数関数的に上昇してトナーとキャリア間に伝導パスが形成され、電荷は接触界面を効率良く通り抜けることが可能となる。

トナーとキャリアの摩擦帯電は主として双方の仕事関数の差が主因であることは誰しもが認めるところである。我々の視点は、トナーとキャリアが接触した際に、電荷がどの程度効率良く接触界面を通過できるかと言う問題である。トナーとキャリアの表面は凸凹であり、表面には滑剤としてのシリカや電荷制御剤等が存在している。また、トナーとキャリアの接触時間が極めて短いことを考えると、界面における電荷移動がスムーズに進行する環境が必要であると考えられる。例えば、文房具の下敷きを脇の下に挟み、強く押さえて擦ると下敷きは (熱を持ち) 強く帯電する。これを頭上にかざすと頭髪を立てることが出来る。しかし、下敷きを軽く押さえた程度では帯電量は低く、頭髪は立たない。我々はトナーとキャリアの衝突の際に、電荷移動を加速 (enhance) するのが電荷制御剤であると考えた。CCA がトナーならびにキャリアの表面に存在することは Nash<sup>3</sup> や小口等<sup>4</sup> の実験からも実証されている。

我々は“トナー/キャリア”の帯電は仕事関数の異なる2種類の金属を張り合わせた熱電対 ( $\Delta\phi = \phi_A - \phi_B$ ) の起電力とほぼ等価なものと考えている。金属の表面には酸化膜等が存在し、単に2種類の金属を接触させても熱電対とはならないが、酸化皮膜を除去して金属同士を接触させると電子が移動し、界面には接触電位差が現れる。トナーとキャリアの点接触界面の場合も同様で、単なる攪拌摩擦では電子の移動がそれ程効率良く起こるとは限らない。この効率を上げるのが CCA の役割である。

Fig. 165 はトナーとキャリアの衝突時における、キャリアからトナーへの電子移動の様子を模式的に示したものである。また、キャリアならびにトナー上の白丸は表面に点状に存在する CCA を示す。摩擦帯電により、“トナー/キャリア”の点接触界面の温度が上昇し、CCA が加熱される。CCA は基本的には有機半導体であるので、温度上昇に伴い電気伝導度は指数関数的に上昇する。つまり、電荷担体 (例えば電子) は伝導パスとなった点接触界面

を効率よく通過してトナーは速やかに帯電する（立ち上がり特性）。飽和帯電量は基本的にはトナーとキャリアを覆っているポリマーの仕事関数の差で決まるが、トナー表面のCCA 被覆率が高くなると、トナーならびにキャリアの仕事関数の差が小さくなり、トナーは次第に帯電しなくなる（ $\Delta\phi \approx 0$  :  $\phi$  は仕事関数）。

上述のモデルを実証するためには以下に示す一連の実験が必要である。1. トナーとキャリアの衝突時の界面温度の上昇、2. CCA の電気伝導度の温度依存性、3. CCA の電荷担体の決定、4. トナーおよびキャリアの表面上に CCA が点在すること。

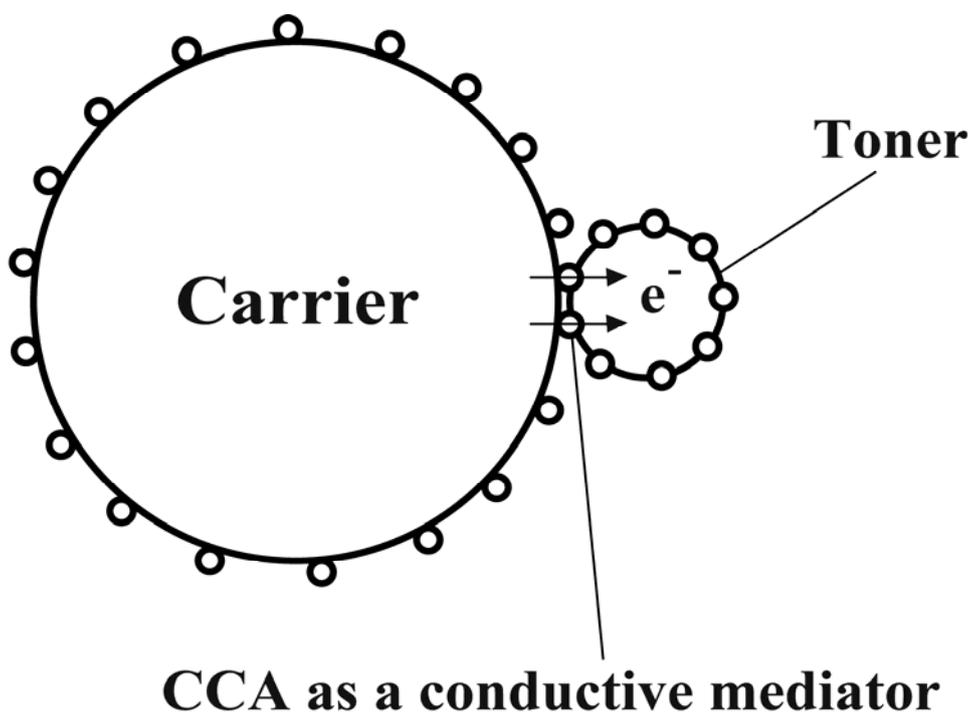


Fig. 165 摩擦帯電におけるトナー・キャリア間の電荷移動

## 5.2. 検証実験に用いた諸材料

本実験にはスチレン・アクリル性の擬似トナーとテフロンコーティングした正帯電キャリアを用いた。また、CCA としては融点を有する四級アンモニウム塩[P-51 : オリエント化学 (株) (融点 : 186 °C)、*n*-プロピル没食子酸 (*n*-propyl gallate: PG ; 融点 : 150 °C)、ならびに 3,5-ターシャリーブチルサリシレート (3,5-*tert*-butyl-salicylate: TBS ; 融点 : 163 °C) ]を用いた。これらの分子構造を Fig. 166 に示す。融点を有する試料を用いた理由については 5.3.2 節で言及する。



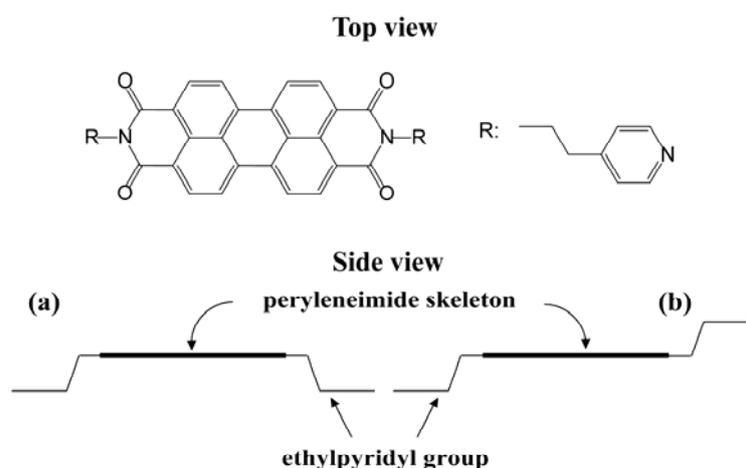


Fig. 167 4-ピリジルエチレン・ペリレン・イミド顔料 (EPP) : (a) シス型 (b) トランス型

モデル・トナーとしてスチレンアクリル樹脂粉 (直径:  $8.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$ ) 1.0 g、正帯電型キャリアー (テフロンコート) 19.0 g を用い、マーカ―として EPP 10 mg をポリエチレン瓶に入れ、ペイントシェーカーで 30 分間振盪した。その後、トナー・キャリアーの混合物の拡散反射スペクトル[島津分光光度計 UV-2400PC (積分球: ISR-240A)] を測定した。

Fig. 168 にペイントシェーカーの振盪前後における、EPP 顔料の拡散反射スペクトルを示す。図から明らかなように、振盪前に可視部の全域を覆っていた黒色 EPP (トランス型) は振盪後には長波長のバンドが消滅して、赤色 EPP (シス型) へと変化していることが分かる。この色調変化は振盪時に“トナー/キャリアー”界面の局所温度が少なくとも  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  近傍に達していることを示している。この温度上昇は、トナーとキャリアーの接触する瞬時に起こっていると考えられる。従って、トナーとキャリアーの表面に存在する CCA の温度も上昇し、電気伝導度は飛躍的に上昇することが期待される。つまり、トナーとキャリアーの界面に電気伝導率の高い細いチャンネルが形成されると考えられる。

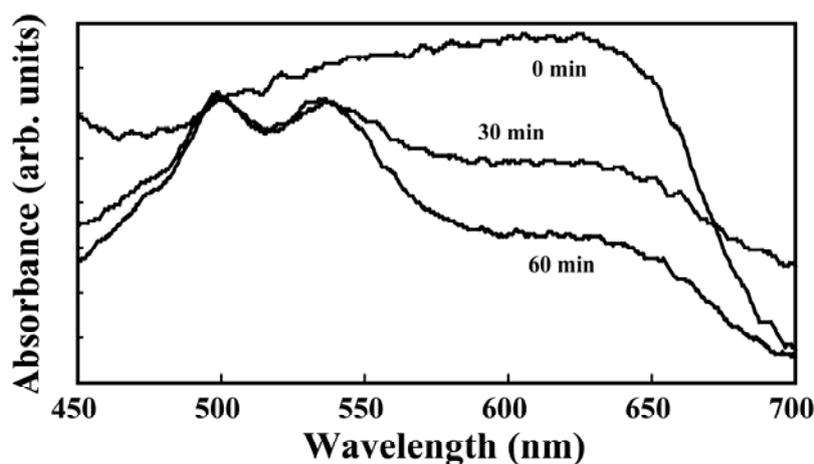


Fig. 168 ローリング前後における EPP の拡散反射スペクトル

### 5.3.2 CCA の電気伝導度の温度依存性

真性半導体の電子のキャリア数は以下のボルツマン分布の式で与えられる<sup>11)</sup>。

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$$

ここで  $n$  は温度  $T$  におけるキャリア数、 $n_0$  は  $E_g = 0$  におけるキャリア数である。また、 $E_g$  ならびに  $k_B$  はそれぞれバンドギャップ、ボルツマン定数を表す。この式から電気伝導度  $\sigma$  の対数と  $1/T$  に対してプロットしたのが所謂 Arrhenius plot である。

CCA 試料として、P-51, PG, TBS の 3 種類と参照試料としてスチレン・アクリルポリマーを検討した。これらは何れも融点を有する化合物である。当初、電気伝導度の測定には粉体をプレス成型した錠剤試料を用いたが、実験の再現性が極めて悪かったため試料の融解・固化が可能な、融点を持つ CCA を測定対象とした。試料の調製にあたっては、試料と電極とのコンタクトが確保され、さらに試料に“ひび”等が入らないように配慮した。Fig. 169 に示すように、直径 2.3 mm のガラス・キャピラリーに試料を充填し、キャピラリーと同じ径を有する銅線をキャリアの両サイドから導入した。試料を一度溶融し、その後、徐冷却して透明な試料を調製した。電気伝導度の測定は昇温速度 20°C/min で行った。

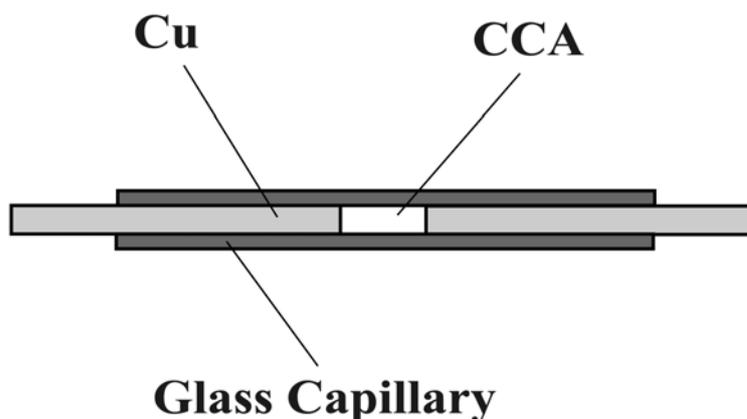


Fig. 169 CCA の電気伝導度の温度依存性に用いた測定装置

Fig. 170 に P-51, PG, TBS、スチレン・アクリルポリマーの電気伝導度の Arrhenius plot を示す。総てのサンプルの電気伝導度は温度上昇に伴い、直線的に上昇し、半導体的な挙動を示していることが分かる。また、スチレン・アクリルポリマーの電気伝導度は CCA に比べ、全領域で 2-3 桁程度低いことが分かった。この結果はトナーの電荷は CCA 上ではなく、ポリマー上に存在することが示唆される。また、CCA の温度勾配は P-51 が一番大きく、TBS, PG の順に低くなっている。P-51 の 100°C における電気伝導度は室温の値よりも 3 桁も大きい。これに対し、TBS, PG ではそれぞれ 2 桁、1 桁程度である。我々の「伝導パス」モデルから考えると、勾配の大きな CCA が最適 CCA ということになる。つまり、P-51 が今回検討した CCA の中では、最も良い CCA 特性を示すことが期待される。

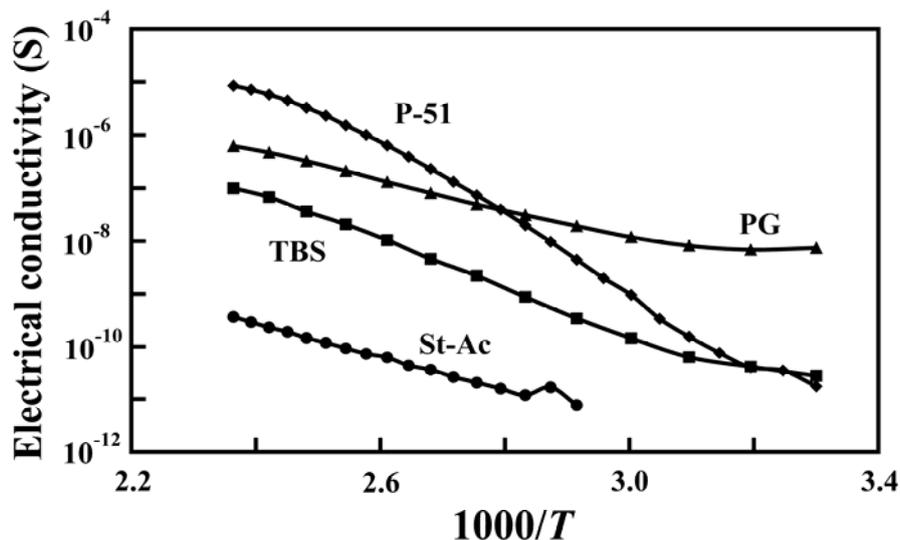


Fig. 170 種々の CCA とスチレン・アクリル・ポリマーのアレニウス・プロット

P-51, TBS, EG 以外の CCA として、含鉄アゾ顔料 (T77 : 保土ヶ谷化学)、含クロムアゾ顔料 (S34 : オリエント化学)、TBS の Al 錯体 (E88 : オリエント化学) も検討した<sup>12</sup>。この場合にも、2-3 桁の電気伝導度の上昇特性が確認された。

以上の結果から、摩擦帯電の際には“トナー/キャリア”界面に存在する CCA は伝導性の局所的なチャンネル（電荷の通り道）となることが分かる。これより、トナー帯電の迅速な立ち上がり特性を説明できる。

### 5.3.3 CCA の電荷担体の決定

CCA の電荷担体を決めることは、電荷制御メカニズムの検証の重要な知見となる。半導体のキャリア決定にはホール効果が一般的であるが、対象となる半導体は抵抗率の低いものに限られている。CCA のように抵抗率 ( $\sim 10^{10} \Omega\text{m}$ ) の高い半導体に対しては、Seebeck 効果<sup>13</sup>を利用した熱起電力の方法が用いられる。Seebeck 効果は半導体上の 2 点間に温度差をつくり、そこに発現する起電力を測定する。高温側の起電力が“正”の時は優勢キャリアが電子であり、“負”の時は正孔であると判定する。ここで、注意しなければならないのは、“優勢”キャリアの意味であり、電子と正孔の双方が電荷担体となっている場合には双方の寄与率の差（優勢なキャリア成分）が熱起電力として表れるということである。ホール効果の場合には電子と正孔を分離できるが、Seebeck 効果では両者の差がポテンシャルの符号を決定する。

Fig. 171 に Seebeck 測定の様式図を示す。低温部は室温で、高温部は 100 °C に加熱した半田ごてを利用した。半田ごての先端にはスプリングを付け、ソフトな点接触を実現している。実験の結果を Fig. 172 に示す。P-51 および PG では正の起電力を示し、優勢キャリアが電子であることが分かった。一方 TBS に関しては、起電力が僅かであり、現在のところ電荷担体を決定するに至っていない。

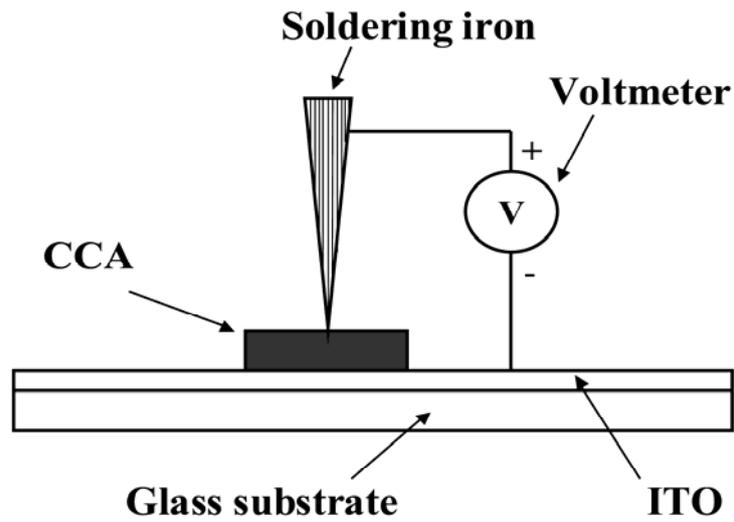


Fig. 171 ゼーベックポテンシャルの測定装置

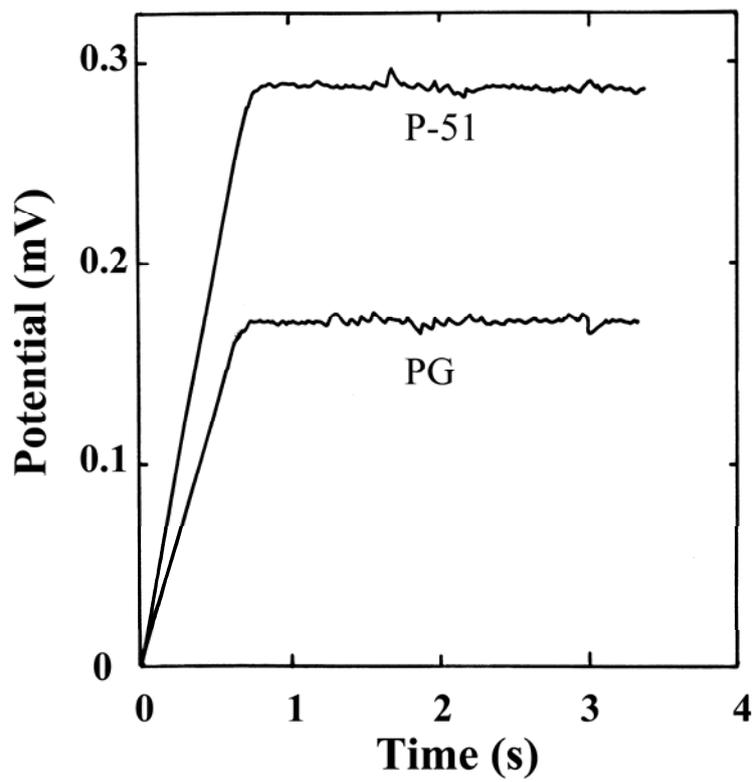


Fig. 172 P-51 と PG のゼーベックポテンシャルの立ち上がり曲線

### 5.3.4 CCA がトナーならびにキャリア表面を覆っていることの証明

現像プロセスにおいて、CCA がトナーならびにキャリア表面を覆っていることは、Nash 等<sup>3</sup>および小口等<sup>4</sup>の実装装置を使った実験によって検証されている。一方、CCA がトナーおよびキャリアの表面を覆えば、トナーおよびキャリアの仕事関数が変化する

ことが予測される。そこで、CCA として、トリフェニル・パラロズアニリン (TPPR) を 1wt%含むトナーと、これを含まないトナーを調製し、テフロンコートしたキャリアの仕事関数を光電子分光法 (理研計器 AC-3) で測定した。

TPPR を含む擬似トナーとテフロンコートした正帯電キャリアとを混合し、ペイント・シェーカーで 30 分間振盪した。混合前のキャリアと、トナーと共に混合・振盪したキャリアの仕事関数はそれぞれ 5.05 eV、4.90 eV であった。このように仕事関数には明瞭な差が生じており、本実験からも CCA が表面に存在することが実証された。

### 5.3.5 CCA による“トナー/キャリア”の濡れ効果

摩擦帯電によりトナー/キャリア界面の温度が上昇した結果、界面付近の CCA においては電気伝導度が急激に上昇するばかりでなく、融点をもつ CCA においては瞬時に熔融状態に近づくことが予想される。物理的に柔らかい CCA はトナーとキャリアの仲介役 (mediator) を担い、両者の衝突の際に接触点の“濡れ効果” (wetting properties) を誘起し、接触面積を大きくすることが期待される。このような濡れ効果により、トナーとキャリア間の電荷移動が効率良く進行することが予想される。濡れの効果は半田付けにおける松ヤニなどのフラックスや“固体/固体”反応で用いる融剤 (flux) に相当するものと考えている。

## 5.4. 今後の展開

CCA に求められる機能は、トナー帯電の迅速な立ち上がりと、飽和帯電量の制御である。このうち立ち上がり特性の向上には、Fig. 170 で示した Arrhenius plot の勾配が大きな CCA (電気伝導度の温度変化が大きなもの) が好ましいと考えられる。現実のトナー帯電プロセスでは、CCA がトナーとキャリアの衝突の瞬間に伝導パスを形成し、トナーが帯電する。そして、移動した電荷は抵抗率の高いトナー樹脂 (スチレン・アクリル) 上に存在することに対応する。

CCA のもう 1 つの機能である飽和帯電量の制御に関しては、次のような制御機構が考えられる。CCA の含有濃度が上がると、トナーおよびキャリアの表面を覆う CCA が増加し、本来のトナーとキャリアの仕事関数の差に変化が生じる ( $\Delta\phi = \phi_A' - \phi_B'$ )。この新しい仕事関数の差は、CCA が存在しない場合と異なり、電荷移動に基づく飽和帯電量に変化する。CCA の濃度をさらに増やすと、表面が完全に CCA で覆われ、トナーとキャリアの仕事関数がほぼ CCA で決まり、両者に仕事関数の差がなくなるために摩擦帯電を生じないことになる ( $\Delta\phi = \phi_A - \phi_B \approx 0$ )。また、トナーの飽和帯電量はトナーおよびキャリア表面の CCA の被覆率に大きく依存するため、今後は CCA の被覆率を実験的に求め、トナーの飽和帯電量との相関関係を検討することが重要である。

上述の筆者の提案に対し、更なる実証データが蓄積されることが切に願っている。

## 5.5. 結論

摩擦帯電の際に、トナーとキャリアの接触界面の温度が上昇し、この界面に存在する

CCA の電気伝導度が増加して、これが電荷移動の伝導チャンネルとなるメカニズムを提案した。以下に述べる検証実験から、我々の電荷制御モデルを矛盾無く説明できることが明らかになった。

- 摩擦帯電により“トナー/キャリア”界面の局所温度が 100°C以上に達することを実験的に証明した。
- CCA の電気伝導度の温度変化の測定から、100°Cにおける電気伝導度は常温に比べ3桁も大きいことを示した。
- スチレン・アクリルポリマーでは、100°Cにおける電気伝導度が、CCA に比べて2-4桁程度低いことが明らかになった。これより、電荷はCCA 上ではなく、ポリマー上に帯電することが示唆された。

### 補遺

摩擦帯電の際にトナーの表面温度が上昇する様子をトナーの SEM 画像で見ることが出来る。二成分系の実験ではないが、一成分系のトナー表面の SEM 画像を Fig. 173 に示す。Fig. 173 は使用前のトナーの表面画像で、トナーの表面には滑剤として使われているシリカが点在している。これに対し、数千枚印刷した後のトナー表面[Fig. 173]では、シリカはトナーの樹脂に埋没し、トナー表面の凹凸の谷間に存在するのみである。これらのトナー写真から、摩擦帯電の際にトナーの表面温度が上昇し、シリカが樹脂内に埋没していく様子が理解できる。

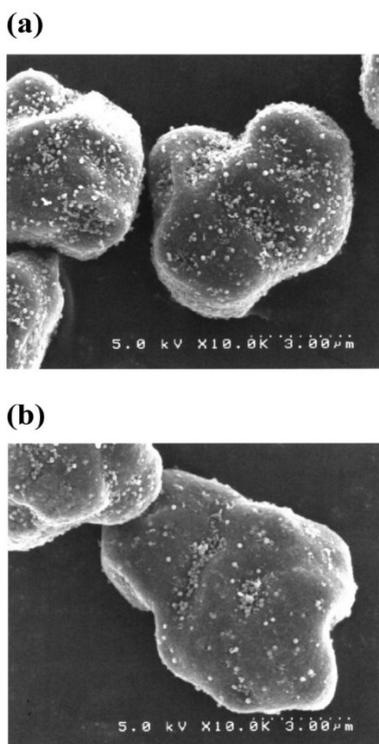


Fig. 173 一成分系トナーの SEM 画像 : (a) 使用前 (b) 数千枚印字後

## 文献

1. Schein, L. B., "Theory of toner charging", J. Imag. Sci. Tech., **37**, 1-4 (1993)
2. Schein, L. B., "Electric field theory of toner charging", J. Imag. Sci. Tech., **44**, 475-483 (2001)
3. Nash, R. J., Michael L. Grande and Richard N. Muller, "CCA Effects on the triboelectric charging properties of a two-component xerographic developer", Proceedings of IS & T's NIP 17, pp 358-364 (2001)
4. Suka, A., M. Takeuchi, K. Suganami and T. Oguchi, "Toner charge generated by CCA particles at the interface between toner and carrier", J. Imag. Soc. Jpn., **45**, 127-132 (2006)
5. Guay, J., J. E. Ayala and A. F. Diaz, "The question of solid-state electron transfer in contact charging between metal and organic materials", Chem. Mater., **3**, 1068-1073 (1991)
6. Mizuguchi, J., A. Hitachi, Y. Sato and K. Uta, "Study on the Charge Control Mechanism of Charge Control Agents", J. Imag. Sci. Tech. **52**, 030506(1)-(5) (2008).
7. Mizuguchi, J., K. Hino and K. Tojo, "Strikingly different electronic spectra of structurally similar perylene imide compounds", Dyes. Pigments, **70**, 126-135 (2006)
8. Mizuguchi, J. and K. Tojo, "Crystal structure of *N, N'*-bis(2-(4-pyridyl)ethyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide)", Z. Krist. NCS **217**, 247-248 (2002)
9. Mizuguchi, J. and K. Hino, "*N, N'*-Bis[2-(4-pyridyl)ethyl]perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide)phenol disolvate", Acta Cryst. **E61**, o669-o671 (2005)
10. Hino K. and J. Mizuguchi, "*N, N'*-Bis[2-(4-pyridyl)ethyl]perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) *m*-cresol disolvate", Acta Cryst. **E61**, o672-o674 (2005)
11. Kittel, C., Introduction to Solid State Physics, (8th Edition) (John Wiley & Sons, New York, U. S. A., 2005)
12. Sato, Y., S. Ito, K. Uta and J. Mizuguchi: "Electrical and Thermal Properties of Azo-Metal Complexes used as Charge-Control Semiconductor Physics, Agents", J. Imag. Sci. Tech. **53**, 010504-010504-9, (2009).
13. Seeger, K., Third Edition, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, New York, Tokyo (1985)

## 6. 結晶構造から見た各種 CCA 材料の熱安定性

電荷制御剤に求められている特性は、まず電荷制御能力である。しかし、トナーを調製する段階では、トナー成分であるポリマー、色材、ワックス、CCA 等と約 130-180°C の温度で混練される為に、CCA には高い熱安定性も要求される。

### 6.1 4 級アンモニウム塩型の CCA

オリエント化学 (株) の 4 級アンモニウム塩である P-51(Benzyltributylammonium-4-hydroxynaphthalene-1-sulfonate : Fig. 174)は *p* 型 (正帯電型) の電荷制御剤として広く用いられている。4 級アンモニウム塩と聞けば、電気化学の分野で用いる支持電解質 (supporting electrolyte) を思い出すが、通常は液体、あるいは固体であっても融点は 100°C 以下である。これに対し、P-51 の融点は実に 189°C である。この原因を探る目的で結晶構造解析を行った。

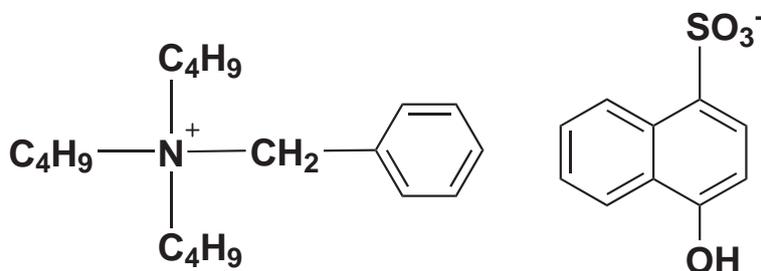


Fig. 174 正帯電型電荷制御剤 : P-51

その結果、アニオンは Fig. 175 に示すように、OH...O 分子間水素結合を形成し、*b* 軸方向に水素結合のポリマー鎖が認められる。さらに、カチオンは Fig. 176 のように、アニオンに隣接した配置をとっている。この 1 次元水素結合ネットワークが P-51 の融点を 189°C まで引き上げていることが明らかになった。

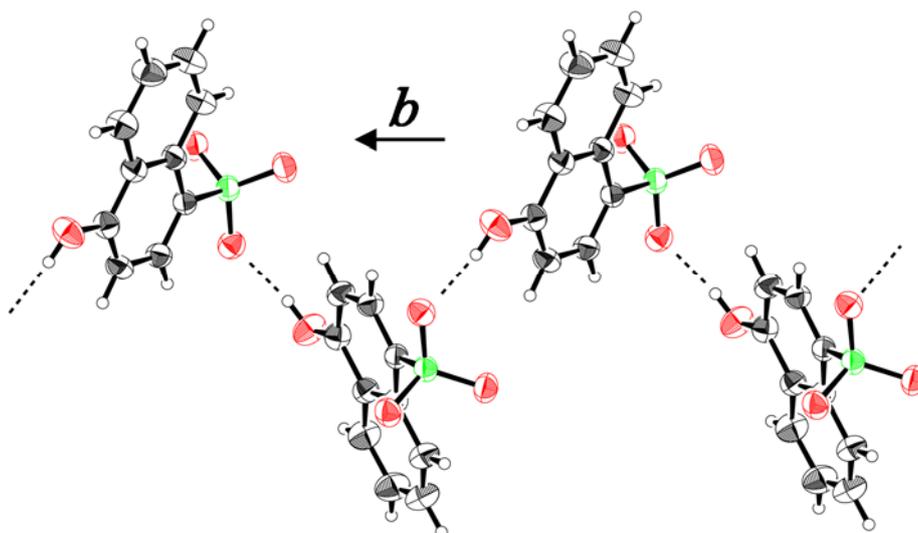


Fig. 175 アニオンが形成する水素結合鎖 : 1 次元水素結合ネットワーク

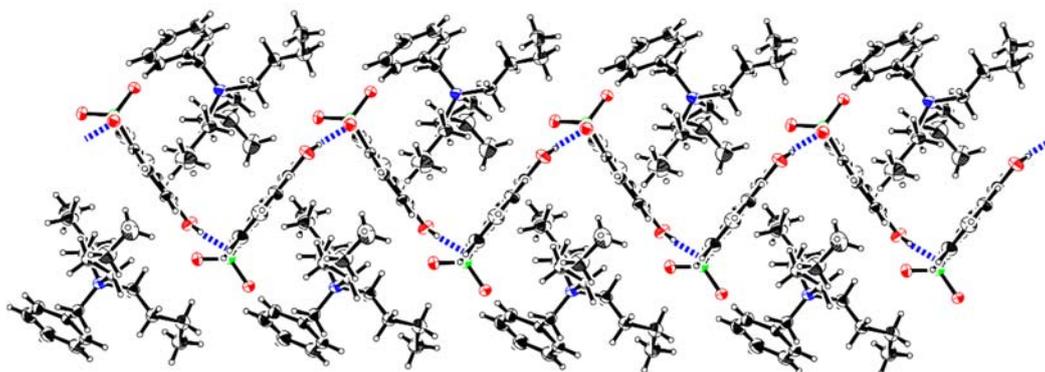


Fig. 176 P-51 の結晶構造

オリエント化学では P-51 以外に、類似の 7 種類の 4 級アンモニウム塩の検討を行った (Fig. 177)。これらの塩は、カチオン部はそのままとし、色々なアニオンと組み合わせた化合物である。この中で、VI と VII の塩は液状であったので、構造解析から除外した。

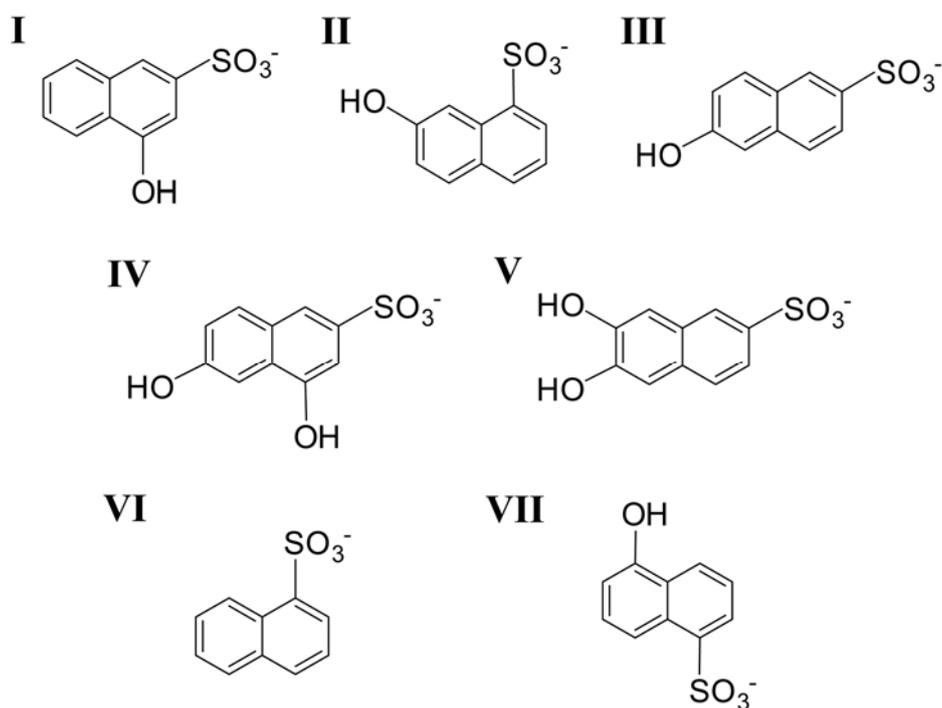


Fig. 177 4 級アンモニウム・カチオンと組み合わせたアニオン種

I-V をアニオンとした 4 級アンモニウム塩の DSC (示差熱分析) で測定した融点を Fig. 178 に示す。この図から明らかなように、P-51 よりも高い融点を示すのは IV と V であり、これらのアニオン構造を以下に示す。また、結晶学的パラメーターを Table 15 に示す。

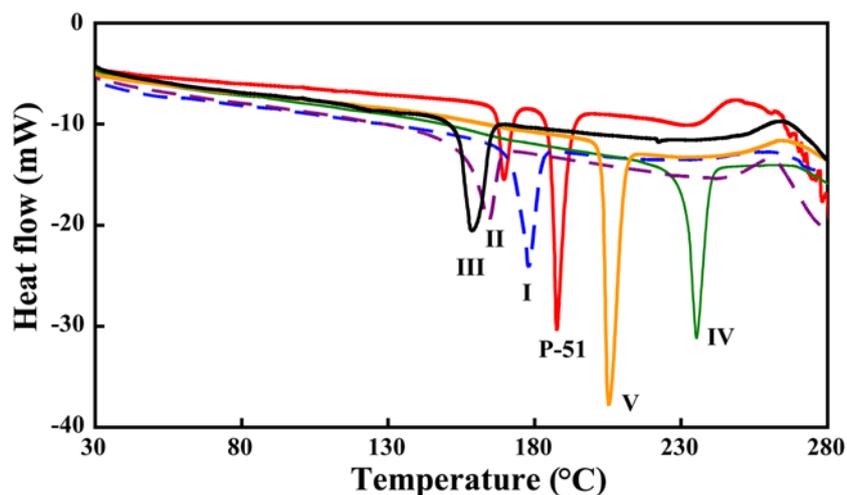


Fig. 178 I-V をアニオンとした 4 級アンモニウム塩の融点

Table 15 P-51 ならびに I-V をアニオンとした 4 級アンモニウム塩の結晶学的パラメーター

Compound	P-51 <sup>1</sup>	I <sup>6</sup>	II <sup>7</sup>	III <sup>8</sup>	IV <sup>9</sup>	V <sup>10</sup>
Formula	$C_{29}H_{41}NO_4S$	$C_{29}H_{41}NO_4S$	$C_{29}H_{41}NO_4S$	$C_{29}H_{41}NO_4S$	$C_{29}H_{41}NO_5S$	$C_{29}H_{41}NO_5S$
Molecular Weight	499.70	499.70	499.70	499.70	515.70	515.70
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	orthorhombic	triclinic
Space group	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$Pbca$	$P-1$
Z	4	4	4	4	8	4
a (Å)	14.3810	11.2676	19.8286	16.9616	18.6976	8.6720
b (Å)	9.8124	12.4528	8.8549	10.4422	15.3045	17.1110
c (Å)	19.7757	20.5490	16.7501	17.6700	19.7287	18.8201
$\alpha$ (°)	—	—	—	—	—	86.4785
$\beta$ (°)	92.560	101.628	104.7570	116.2570	—	83.9245
$\gamma$ (°)	—	—	—	—	—	85.4033
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.190	1.175	1.167	1.183	1.214	1.239

まず、P-51 の次に融点が高い 4 級アンモニウム塩 V (融点：205°C) のアニオン構造を Fig. 179 に示す。V のアニオン構造は、2 次元の水素結合ネットワークを形成し、P-51 の 1 次元水素結合ネットワークよりもさらに安定な骨格を形成していることが分かる。これが融点を 205°C に引き上げている理由である。

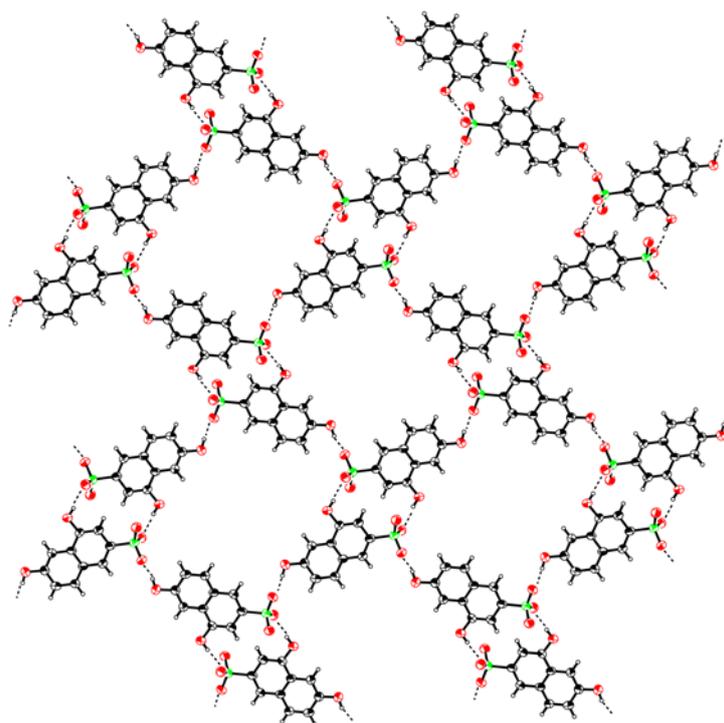


Fig. 179 V のアニオン構造：2次元水素結合ネットワーク

さらに興味があるのは、IV をアニオンとした 4 級アンモニウム塩（融点：235°C）のアニオン構造である。このアニオンには非対称単位として Fig. 180 に示す独立 2 分子が存在する。Fig. 181 に IV アニオンの結晶構造を示す。

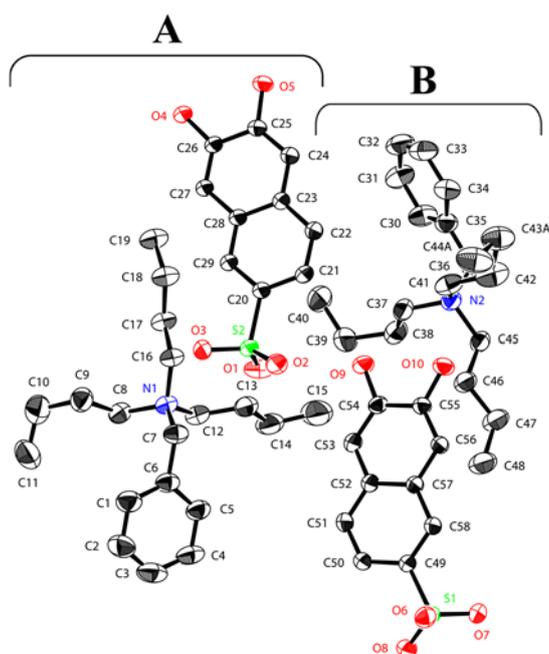


Fig. 180 IV アニオンの独立 2 分子の分子構造

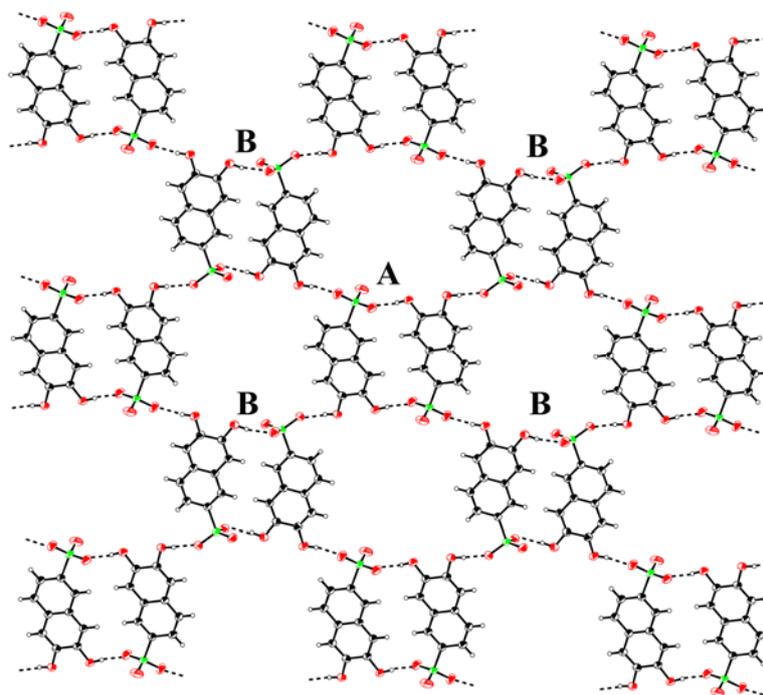


Fig. 181 IV アニオンの結晶構造：

A 分子、および B 分子の二量体が単位となった 2 次元水素結合ネットワーク

Fig. 181 では、A 分子、および B 分子の二量体が単位となった強固な 2 次元水素結合ネットワークが形成されていることが分かる。このネットワークが、IV をアニオンとする 4 級アンモニウム塩の高い融点 (235°C) の源であることが理解される。

結論として、P-51 の融点は 189°C であるので、トナーの調製工程で要求される温度をクリアしている、実用上は問題ないと言える。P-51 よりも融点の高い IV, V をアニオンとする 4 級アンモニウム塩も実用上問題が無いように思われる。しかし、I、II、III は融点が低目で、160°C 以上とは言え、実用上少し使いにくいと考えられる。

#### 参考文献：

1. J. Mizuguchi, Y. Sato, K. Uta and K. Sato, “Benzyltributylammonium 4-hydroxynaphthalene-1-sulfonate”, *Acta Crystallogr.* **E63**, o2509–o2510 (2007).
2. K. Uta, Y. Sato, O. Yamate, and J. Mizuguchi, “Crystal structure and electrical properties of a quaternary ammonium salt used as a charge-control agent”, *J. Imaging Sci. Technol.* **53**, 010503 (2009).
3. K. Uta and J. Mizuguchi, “Benzyltributylammonium 4-hydroxynaphthalene-2-sulfonate”, *Acta Crystallogr.* **E65**, o320 (2009).
4. Y. Sato, K. Uta and J. Mizuguchi, “Benzyltributylammonium 7-hydroxynaphthalene-1-sulfonate”, *Acta Crystallogr.* **E65**, o321 (2009).

5. K. Uta, Y. Sato and J. Mizuguchi, "Benzyltributylammonium 6-hydroxynaphthalene-2-sulfonate", *Acta Crystallogr.* **E65**, o319 (2009).
6. K. Uta and J. Mizuguchi, "Benzyltributylammonium 4,6-dihydroxynaphthalene-2-sulfonate", *Acta Crystallogr.* **E65**, o322 (2009).
7. K. Uta and J. Mizuguchi, "Benzyltributylammonium 6,7-dihydroxynaphthalene-2-sulfonate", *Acta Crystallogr.* **E65**, o323 (2009).

### 6.2 Fe を中心金属としたアゾ錯体：T-77（保土ヶ谷化学）

アゾ金属錯体は古典的な染料として主として繊維産業で広く使われていたが、環境的観点から使用が大幅に控えられてきた。これに対し、アゾ金属錯体は新たな応用として、電子写真分野で電荷制御剤として復活した。T-77（保土ヶ谷化学）はその典型的なアゾ-Fe 錯体である。CAS No. 104815 として登録されている分子構造を Fig. 182(a)に示す。Fig. 182(b)は結晶構造から明らかになった T-77 の正しい構造である。T-77 は以下に述べるように、分解温度が約 260°C と非常に高く、単なるアンモニウム塩の性質では説明できない。この理由から構造解析を行った。

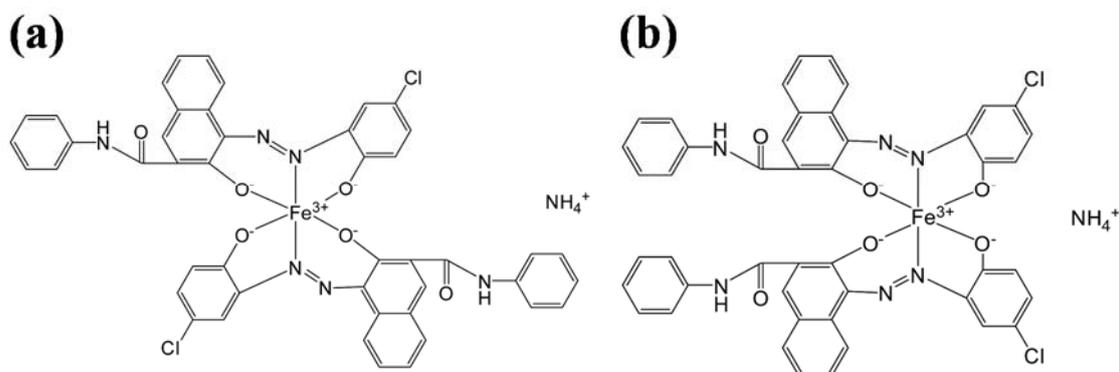


Fig. 182 (a) CAS No. 104815 (b) 構造解析で明らかになった正しい構造

メタノールならびにアセトンから再結晶して得られた単結晶は何れも溶媒分子を 1 分子含んだ溶媒和結晶であった。Table 16 に結晶学的パラメーターを示す。双方の分子配列は類似しているので、アセトン溶媒和結晶のみを紹介する。

T-77/acetone の ORTEP 図を Fig. 183 に示す。Fig. 184(a)は分子配列図で、Fig. 184(b)はこの分子配列を分かりやすく示した模式図である。

Table 16 T-77/メタノールと T-77/アセトンの結晶学的パラメーター

	T-77/methanol <sup>1</sup>	T-77/acetone <sup>1</sup>
Formula	(NH <sub>4</sub> )[Fe(C <sub>23</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (CH <sub>4</sub> O)	(NH <sub>4</sub> )[Fe(C <sub>23</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)
Crystal system	triclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Molecular Weight	937.58	963.62
<i>Z</i>	2	4
<i>a</i> (Å)	10.1107(4)	11.3199(14)
<i>b</i> (Å)	14.1645(6)	13.7962(17)
<i>c</i> (Å)	15.3877(7)	27.757(4)
$\alpha$ (°)	103.2240(11)	90.0000
$\beta$ (°)	102.8270(12)	93.747(3)
$\gamma$ (°)	94.0860(12)	90.0000
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.501	1.480
<i>R</i>	0.054	0.089

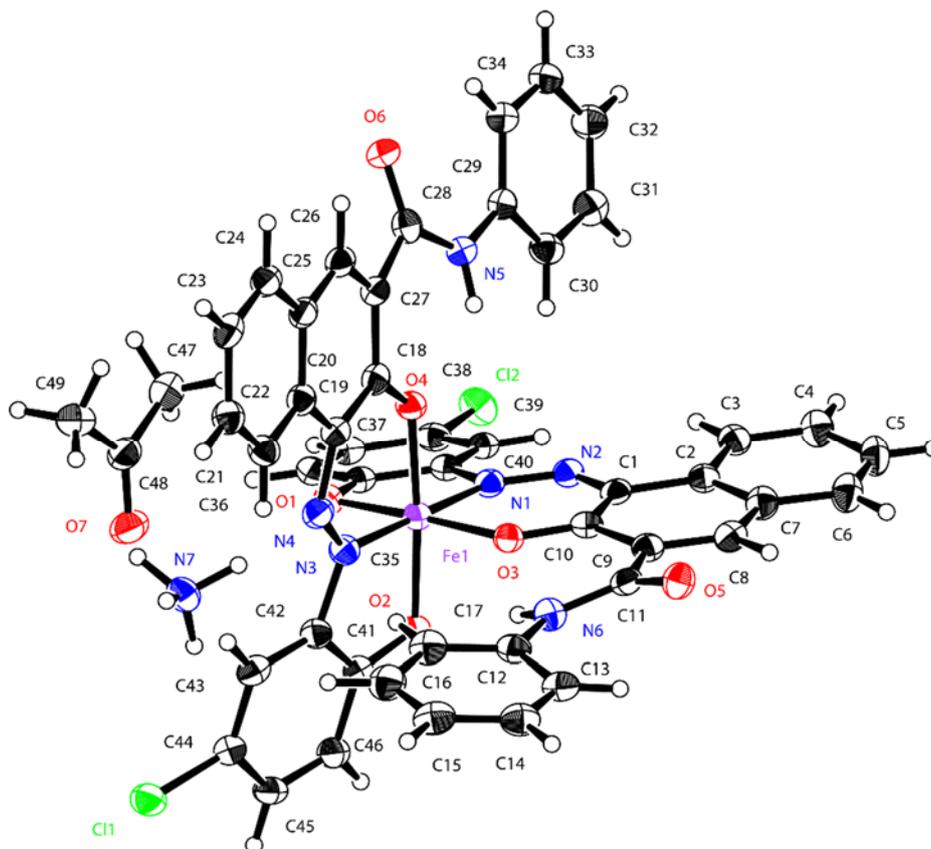


Fig. 183 T-77/acetone の ORTEP 図

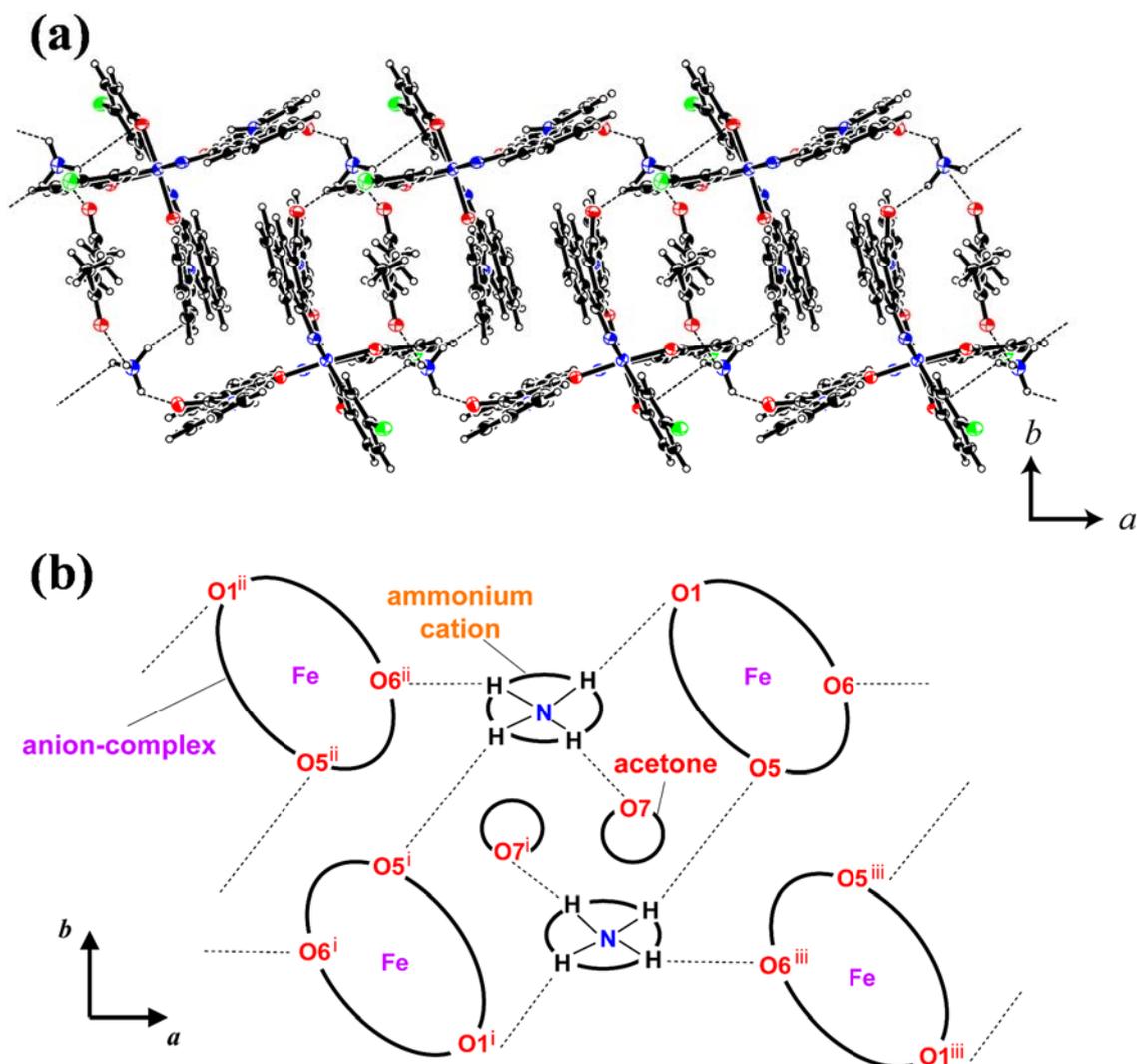


Fig. 184 (a) T-77/acetone の分子配列 (b) 模式図

非常に面白いことに Fe 錯体のカチオンはカウンター・イオンのアンモニウム・イオンを介して、NH $\cdots$ O 分子間水素結合で 2 次元水素結合ネットワークを形成していることである。1つのアンモニウム・イオンは隣接する 3つの Fe 錯体のカチオンと水素結合している。また、アンモニウム・イオンの 4つ目の水素原子はアセトン分子との間で NH $\cdots$ O 分子間水素結合を形成している。しかし、この結合は T-77 の安定性には寄与していない。

このようなアンモニウム・アニオンが仲立ちとなり、T-77 が 2 次元結合ネットワークを形成していることが、T-77 の分解温度を上昇させていることは明白である。Fig. 185 に T-77/acetone の熱重量分析 (TGA) 結果を示す。114°C でアセトン分子が脱離し、その後、T-77 は 262°C で分解している。

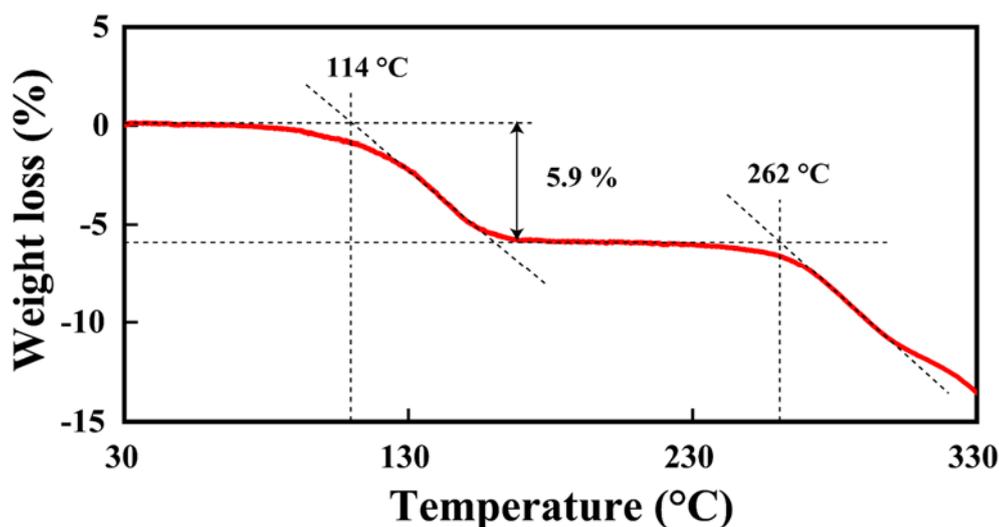


Fig. 185 T-77/acetone の熱重量分析

参考文献：

1. J. Mizuguchi, Y. Sato, and K. Uta, "Poly[bis(acetone)bis[ $\mu$ -4-[(5-chloro-2-oxidophenyl)diazenyl]-3-oxido-*N*-phenylnaphthalene-2-carboxamidato]sodium(I)ferrate(III)]", *Acta Crystallogr.* E63, m1377-m1378 (2007).
2. Y. Sato, K. Uta, and J. Mizuguchi, "Diacetonitriletetrakis{ $\mu$ -3-anilinocarbonyl-1-[(5-chloro-2-oxidophenyl)diazenyl]-2-naphtholato}tetraaquadiron(III)disodium(I) dihydrate, *Acta Crystallogr.* E64, m240-m241 (2008).
3. Y. Sato, S. Ito, K. Uta and J. Mizuguchi: Electrical and Thermal Properties of Azo-Metal Complexes used as Charge-Control Agents, *J. Imag. Sci. Tech.* **53**, 010504–010504-9, (2009).

6.3 Cr を中心金属としたアゾ錯体：S34（オリエント化学）

Cr-アゾ錯体の電荷制御剤 (S34: オリエント化学) はさらに興味あると構造である。S34Na の分子構造を Fig. 186 に示す。S34 は  $\text{Na}^+$  を  $\text{H}^+$  で置き換えた市販されている商品である。構造解析は S34Na で行った。単結晶はアセトン 2 分子を含んだ溶媒和結晶であった。Table 17 に結晶学的パラメーターを示す。

Table 17 S-34Na/アセトンの結晶学的パラメーター

<b>S-34Na/acetone</b>	
<b>Formula</b>	$C_{32}H_{18}Cl_2CrNaN_4O_4$ $/2CH_3COCH_3$
<b>Crystal system</b>	<b>orthorhombic</b>
<b>Space group</b>	<b><i>Pnna</i></b>
<b>Molecular weight</b>	<b>784.55</b>
<b>Z</b>	<b>4</b>
<b>a (Å)</b>	<b>18.5082(17)</b>
<b>b (Å)</b>	<b>26.199(3)</b>
<b>c (Å)</b>	<b>7.1726(6)</b>
<b>Density (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>1.498</b>
<b>R</b>	<b>0.110</b>

Fig. 187 は S34Na の非対称単位の ORTEP 図である。Cr の 6 配位構造をとる 2 つの S34 カチオン分子は 5 配位構造を取る Na 錯体を介して結合されている。さらに、2 分子のアセトン分子は、Na 原子の上下に配位している。ここでもアセトンは S34Na の熱安定性には寄与していない。

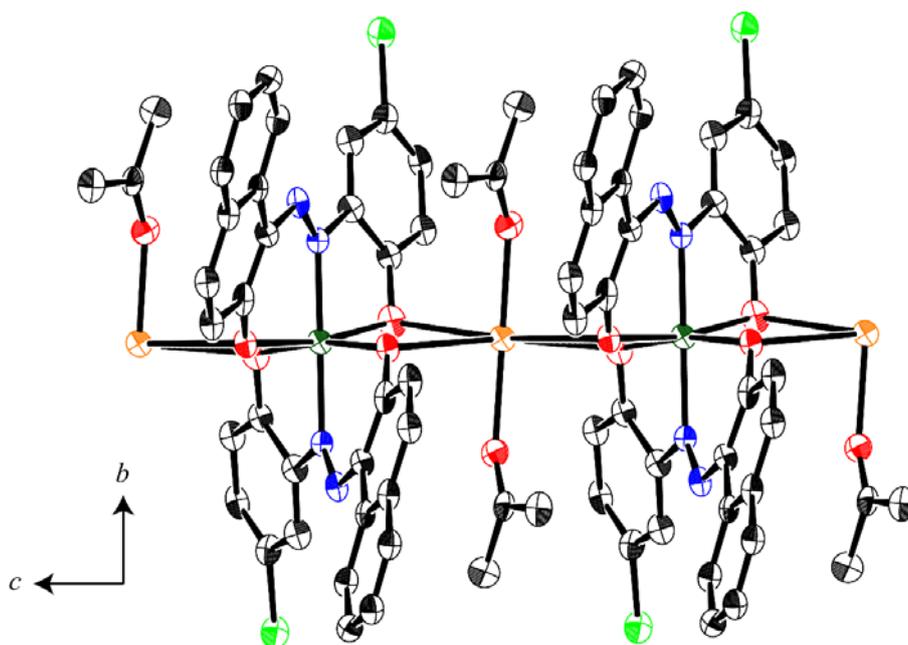


Fig. 187 S34Na の非対称単位の ORTEP 図

Fig. 188 は各々6配位構造をとる  $\text{Cr}^{\text{III}}$  と  $\text{Na}^{\text{I}}$  から構成される2核錯体の1次元ポリマー配列を示す。これは実に驚くべき構造で、S34Naの熱安定性の高さを裏付けるものである。

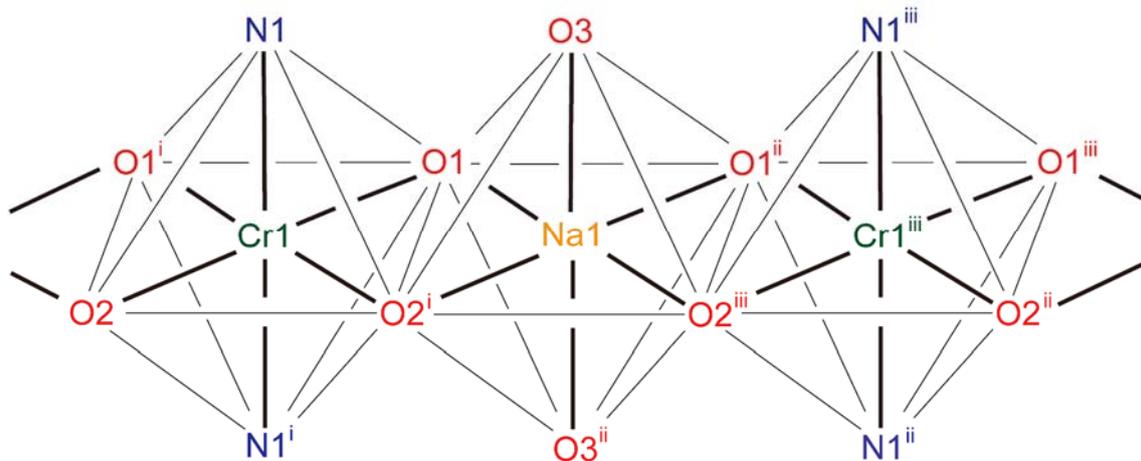


Fig. 188  $\text{Cr}^{\text{III}}$  と  $\text{Na}^{\text{I}}$  から構成される2核錯体の1次元ポリマー配列

S34Na単結晶のTGA分析結果をFig. 189に示す。

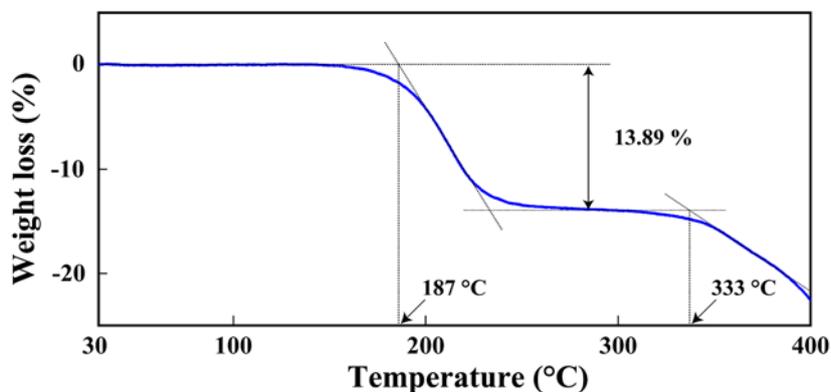


Fig. 189 S34Na単結晶のTGA曲線

約187°Cでアセトンが脱離し、S34Naは約333°Cで分解している。

参考文献：

1. S. Ito, Y. Sato, and J. Mizuguchi, "Poly[bis(acetone- $\kappa\text{O}$ )bis $\{\mu_3$ -1-[(5-chloro-2-oxidophenyl)diazonyl]-2-naphtholato- $\kappa^4\text{O}:\text{O}:\text{O}':\text{O}'\}$ sodium(I)chromium(III)]", Acta Crystallogr. E64, m333-m334 (2008).
2. Y. Sato, S. Ito, K. Uta and J. Mizuguchi: Electrical and Thermal Properties of Azo-Metal Complexes used as Charge-Control Agents, J. Imag. Sci. Tech. **53**, 010504–010504-9, (2009).

#### 6.4 Al を中心金属として電荷制御財：E88（オリエント化学）

E-88 は無色の電荷制御剤であるので主としてカラー画像用として開発されたものである。CAS に登録されている分子構造は Fig. 190 に示すように、3 分子の TBS（3,5-*t*-butyl salicylic acid）を配位子とした 6 配位の Al 錯体である。

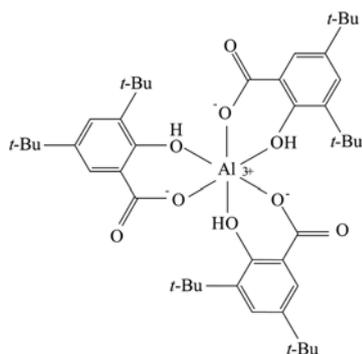


Fig. 190 E-88 の分子構造：CAS No. 41699-289

E88 の利点は無色であることばかりでなく、中心金属として、環境に優しい Al を使用していることである。しかし、問題点としては、融点が比較的 low、しかもその範囲が 130-170°C と広いことである。トナーの調製には更なる熱安定性が求められている。融点範囲が広いと言うことは、幾つかの融点を持つ結晶多形が混在していることが示唆される。高い融点を持つ結晶多形が単離出来れば、E88 の問題は一挙に解決できる。この期待を込めて単結晶を育成し、構造解析を行なった。単結晶育成は困難を極めたが、ようやく DMSO 溶液から単結晶が得られた。単結晶は Al の 6 核錯体で、その分子量は 3300 にもおよび、分解温度も 270°C と驚異的に高かった。

Table 18 に 6 核 Al 錯体の結晶学的パラメーターを示す。8 つの DMSO 分子を含んでいる。分子量は 3310.24 で我々の研究室で構造解析を行なった最大のものであった。

Table 18 6 核 Al 錯体の結晶学的パラメーター

Formula	C <sub>141</sub> H <sub>204</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>33</sub> S <sub>3</sub> ·8(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS)
Molecular weight	3310.24
Crystal system	monoclinic
Space Group	Cc
Z	4
a (Å)	19.3525(4)
b (Å)	35.4460(4)
c (Å)	27.9608(7)
β (°)	110.1240(7)
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.224
R	0.159

Fig. 191(a)に非対称単位の ORTEP 図を示す。この図では 6 核錯体を理解し難いので、Fig. 191(b)に 2 つの正三角形を 2 つ合わせた 6 核構造を模式的に示す。2 つの正三角形は 2 配座の TBS と DMSO 分子で結合されている。正三角形の 1 つの ORTEP 図を Fig. 192 に示す。本錯体の構造は大変複雑であるが、同時にかくも美しい配置を取っていることに“うっとり”するものがあった。

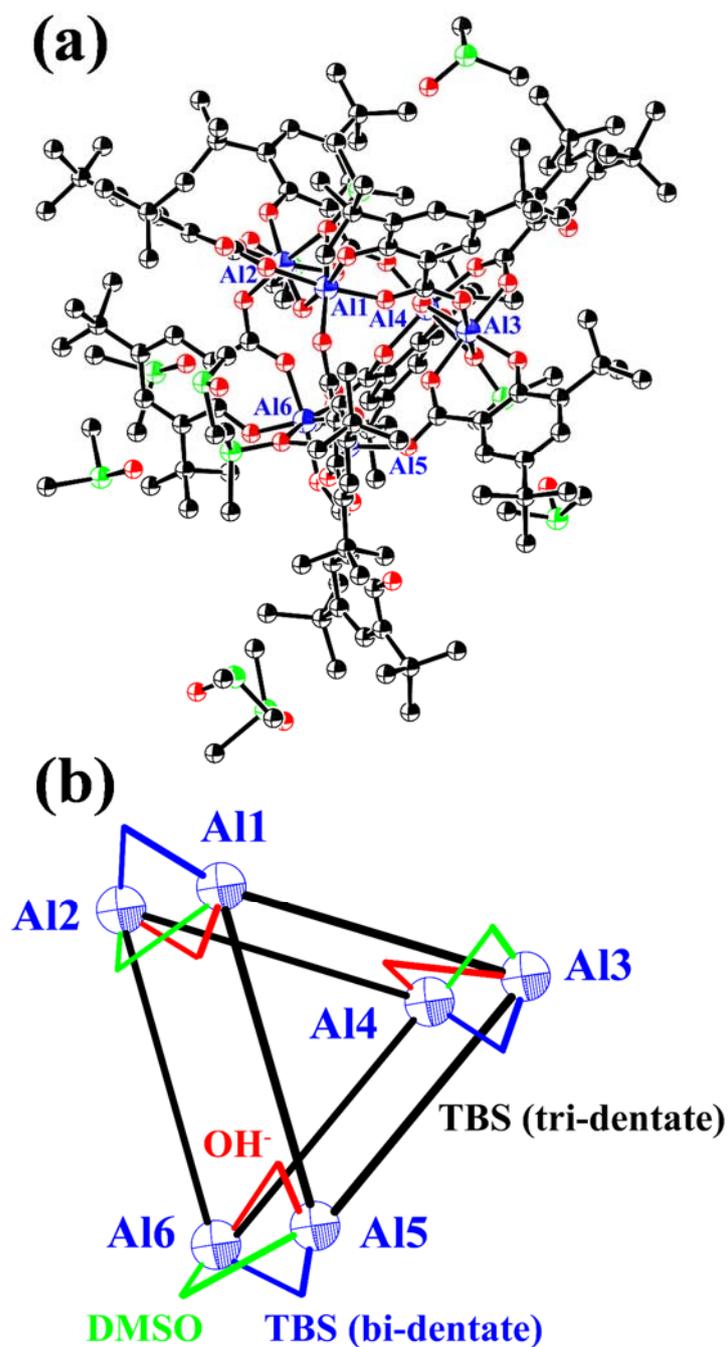


Fig. 191 (a) 非対称単位の ORTEP 図 (b) 6 核錯体構造の模式図

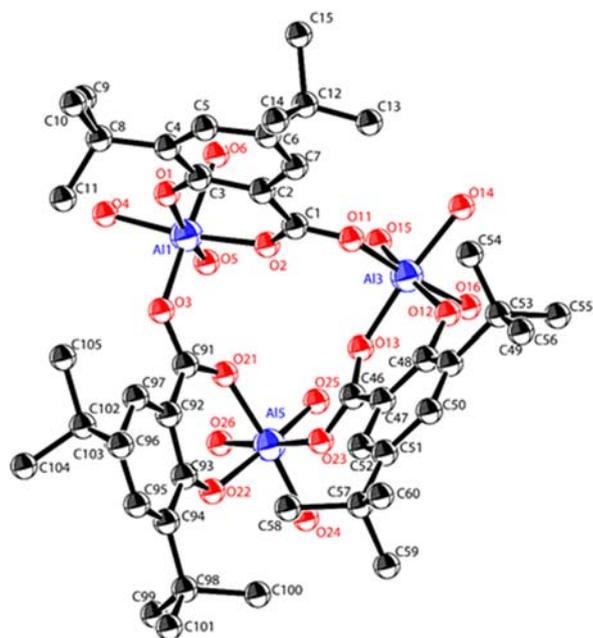


Fig. 192 正三角形の ORTEP 図

Fig. 193 に (DMSO 溶媒を含んだ) 6 核錯体、予め溶剤を除去した 6 核錯体、さらに市販の E-88 の重量分析の結果を示す。

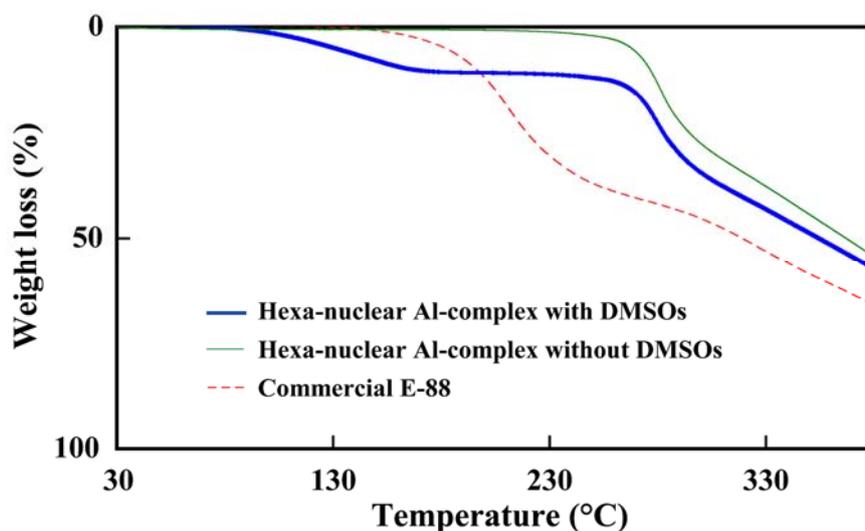


Fig. 193 (DMSO 溶媒を含んだ) 6 核錯体、予め溶剤を除去した 6 核錯体、さらに市販の E-88 の重量分析曲線

6 核錯体は実に、270°C に及ぶ高い分解温度を持つことが明らかになった。最後に、この 6 核錯体を電荷制御剤と市販の E88 を使って調製したトナーの帯電特性を Fig. 194 に示す。

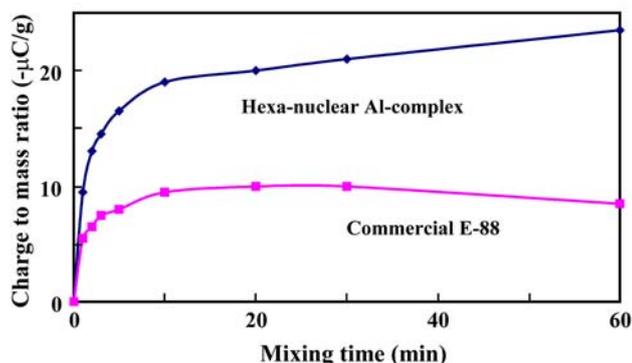


Fig. 194 6核錯体を電荷制御剤と市販のE88を使って調製したトナーの帯電特性

帯電特性から、6核錯体を含むトナーは、電荷の立ち上がりや電荷の安定保持の点でも優れていることが分かった。

参考文献：

1. Y. Kamei and J. Mizuguchi: Crystal Structure of a Hexa-Nuclear Al-Complex with Ligands of 3,5-Di-*t*-butylsalicylate Ions, *X-ray Structure Analysis Online* **25**, 81-82 (2009).
2. Y. Kamei, O. Yamate and J. Mizuguchi: A Highly Stable Charge-Control Agent Based on an Al-Complex with Salicylic Acid Derivatives Used for Full Color Toners, *J. Imag. Sci. Tech.* **53**, 020503–020503-6 (2009).

6.5 *n*-Propyl gallate (PG)、3,5-di-*tert*-butylsalicylate (TBS)、3,5-di-*tert*-butylsalicylate zinc complex (SZC) の結晶構造と酸性度

PG、TBS、SZCの分子構造を Fig. 195 に示す。これらの物質は電荷制御剤としての機能ばかりでなく、フェノール性の水酸基を持つことから固体酸としても注目されている。しかし、酸性度は、水酸基の数よりも格段に低いことが知られている。結晶構造の立場から見てみよう。

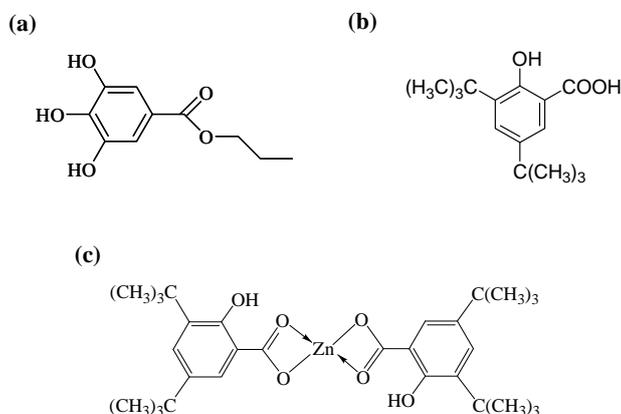


Fig. 195 分子構造：(a) PG、(b) TBS、(c) SZC

PGはフェノール性水酸基が3つあり、1分子でフェノールの3倍の酸性度があると期待される。しかし、現実的には、分子内水素結合により、有効な水酸基は1個のみであることを示そう。

ジクロロメタン、クロロホルム、アセトニトリルから再結晶した単結晶を構造解析すると、何れの場合にも Fig. 196 に示すように分子内水素結合が観測される。その結果、3本のうち、2本は分子内水素結合を形成しているために酸性度は消失する。

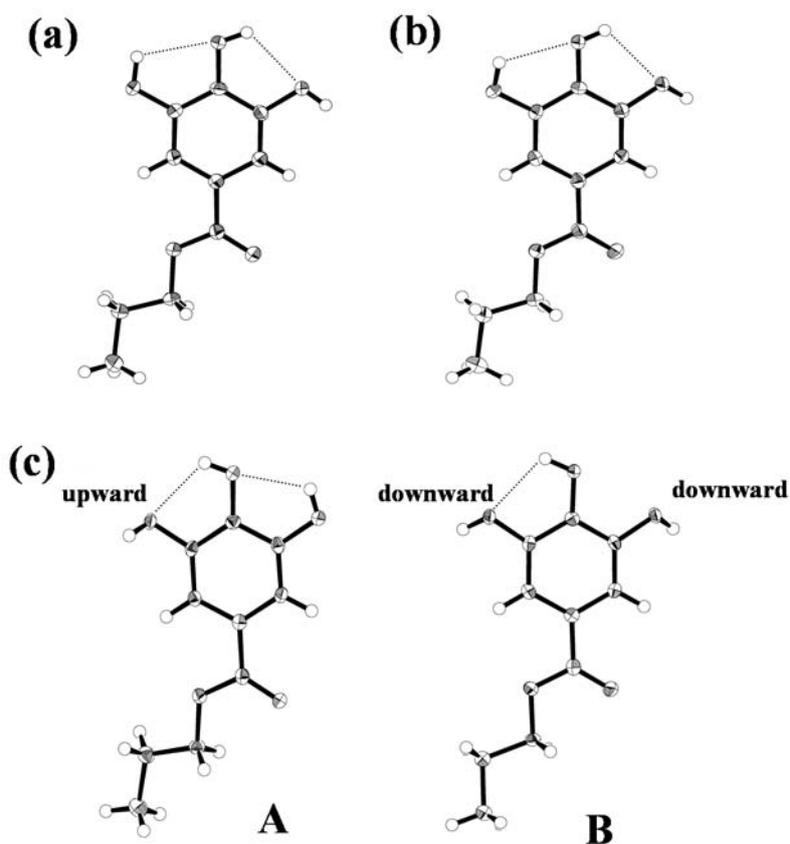


Fig. 196 分子内水素結合の形成: (a) ジクロロメタン、(b) クロロホルム、(c) アセトニトリル (独立2分子 A, B が存在する)

さらに、3番目のフェノール性水酸基も結晶中 (Fig. 197) では、隣接する PG 分子のカルボニル酸素と分子間水素結合により、二量体構造を形成するので酸性度は消失する。結局、PG の3つのフェノール性水酸基のうち2本は分子内水素結合の形成、さらに3番目の水酸基は隣接分子との二量体形成に使われてしまい、フリーな水酸基は存在しない。

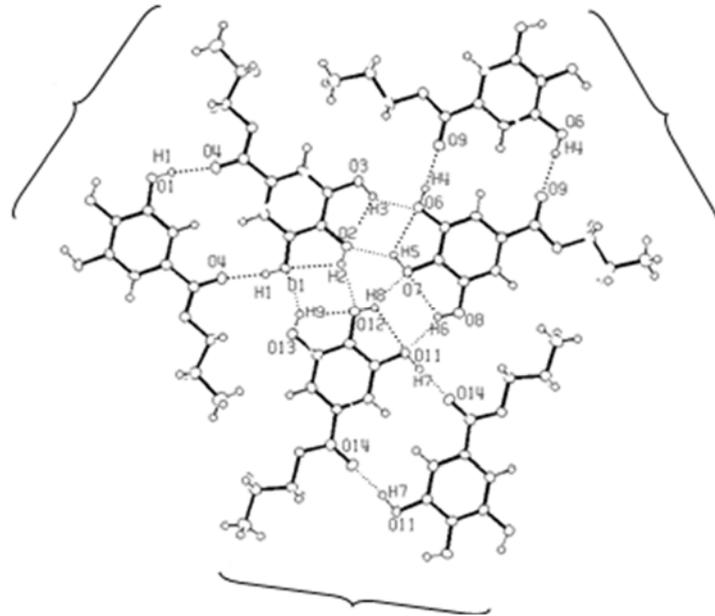


Fig. 197 クロロフォルム溶媒和結晶における分子内ならびに分子間水素結合ネットワーク

次に TBS の結晶構造を見てみよう。TBS には Fig. 198 に示すように、非対称単位として、A, B の独立 2 分子が存在する。

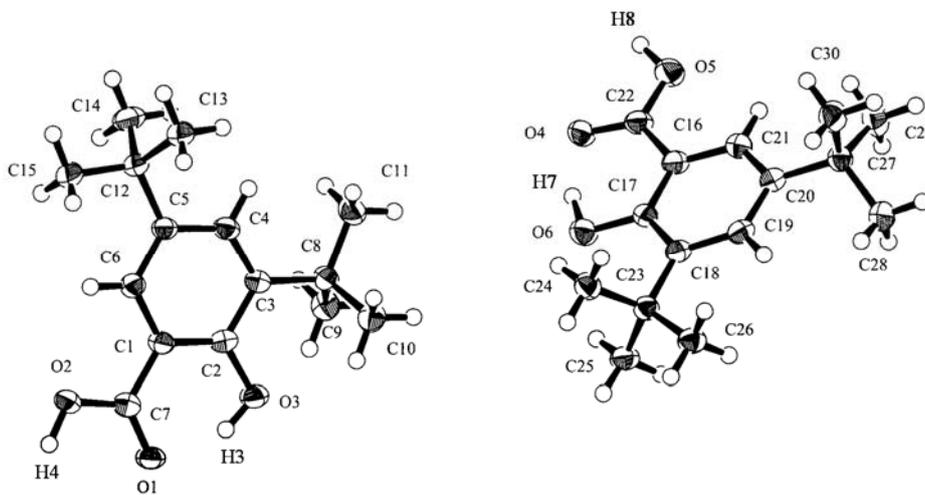


Fig. 198 TBS の独立 2 分子 (それぞれ A, B) の ORTEP 図

結晶中では A 分子は A 分子同士、また B 分子は B 分子同士で、分子間水素結合の二量体が形成されている。A-A ペアの例を Fig. 199 に示す。二量体の側面から見ると 2 分子間には  $0.89\text{\AA}$  の段差が認められる。二量体の形成により、酸性度は消失する。

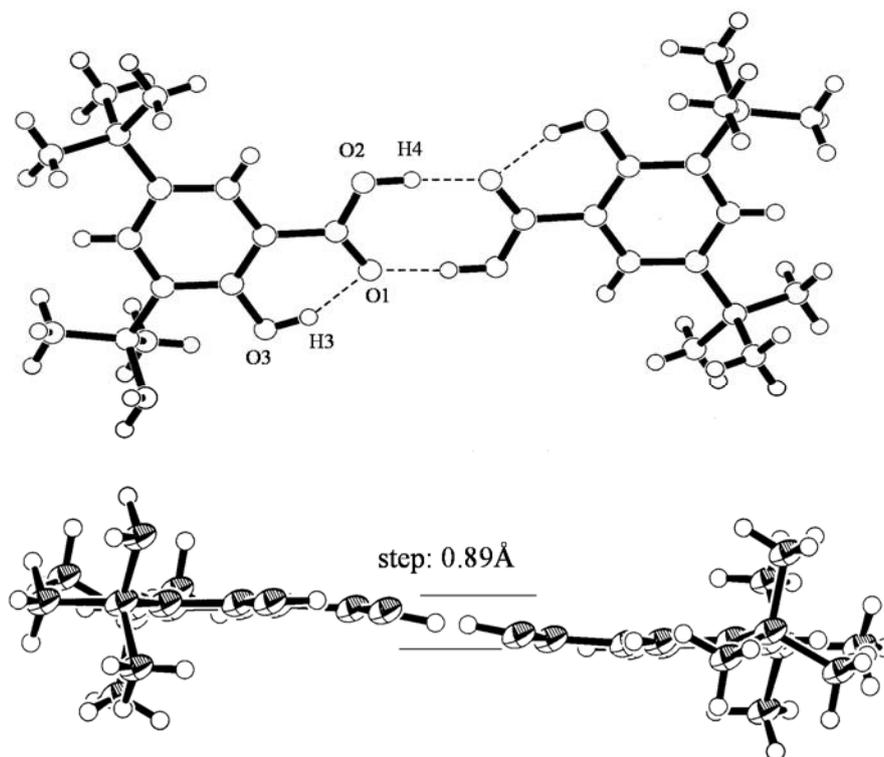


Fig. 199 TBS の A-A 二量体

SZC がエタノールを 2 分子含む溶媒和結晶を Fig. 200 に示す。TBS のカルボキシル基は 2 座の配位子として中心金属である Zn の両サイドに配位し、(2 分子の) エタノールのカルボニル酸素は、シス型で Zn 原子に配位する。従って、Zn は合計 6 配位となる。

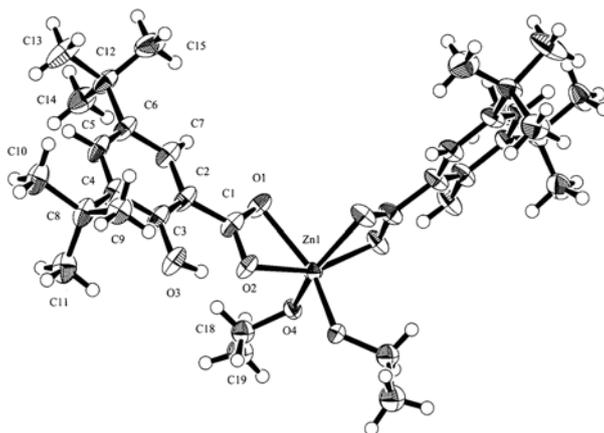


Fig. 200 エタノールを 2 分子配位した SZC

TBS の水酸基 (O3H) は TBS のカルボニル酸素 (O2) と分子内水素結合して酸性度が失われる。Fig. 201 は SZC/(ethanol)<sub>2</sub> の結晶構造を示す。

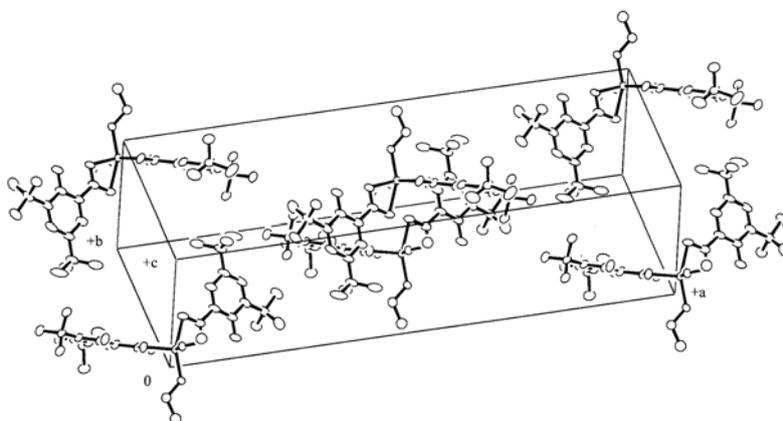


Fig. 201 SZC/(ethanol)<sub>2</sub> の結晶構造

参考文献：

1. N. Okabe and H. Kyoyama: Propyl gallate dehydrate, Acta Cryst. **E58**, o245-o247 (2002).
2. S. Iwata, A. Hitachi, T. Makino and J. Mizuguchi: *n*-Propyl gallate-chloroform (3/0.5), Acta Cryst. **E61**, o2587-o2589 (2005)
3. J. Mizuguchi, A. Hitachi, S. Iwata and T. Makino: *n*-Propyl gallate-acetonitrile (2/1), Acta Cryst. **E61**, o2593-o2595 (2005)
4. A. Hitachi, T. Makino, S. Iwata and J. Mizuguchi: *n*-Propyl gallate-dichloromethane (3/0.5), Acta Cryst. **E61**, o2590-o2592 (2005)
5. J. Mizuguchi: 3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzoic acid, Acta Cryst. **E59**, o1530-o1531 (2003).
6. J. Mizuguchi: *cis*-Bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzoato- $\kappa^2O, O'$ )bis(ethanol)zinc(II), Acta Cryst. **E59**, m955-m956 (2003).
7. T. Makino and J. Mizuguchi: Bis[3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzoato- $\kappa O$ ]-bis(dimethyl sulfoxide- $\kappa O$ )zinc(II), Acta Cryst. **E61**, m679-m681 (2005).
8. J. Mizuguchi and T. Makino: Diacetonitrileheptakis[ $\mu$ -3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-2-hydroxybenzoato- $\kappa^2O, O'$ ]trizinc(II), Acta Cryst. **E61**, m953-m955 (2005).
9. T. Makino and J. Mizuguchi: Diaquabis(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzoato- $\kappa O^1$ )zinc(II) dimethylacetamide trisolvate, Acta Cryst. **E61**, m2220-m2222 (2005)
10. T. Makino and J. Mizuguchi: Triaquabis(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzoato- $\kappa O^1$ )zinc(II) dimethylacetamide trisolvate, Acta Cryst. **E61**, m2223-m2225 (2005)
11. J. Mizuguchi, S. Iwata and A. Hitachi: Crystal Structure of *n*-Propyl Gallate used as the Charge-control Agent of the Negative Type, J. Imag. Sci. Jpn. **43**, 438-443 (2004).
12. J. Mizuguchi and T. Makino: Crystal Structure of Some Charge-control Agents of the Negative Type: 3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzoic Acid and its Zinc Complexes, J. Imag. Sci. Jpn. **43**, 432-437 (2004).

## VI. おわりに

私がソニー、CIBA-GEIGY、横浜国立大学で行なった一連の有機顔料の研究を、私の好きな形（勝手な形式）で纏め上げることができた。参考文献は、テーマごとにある程度記載したが、テーマ的に触れられない項目もあったので、ここに論文リストを掲載することにした。また、私が2000年頃から始めた第2の研究テーマであった「半導体の熱活性」の論文リストも含めて掲載した。このテーマに関しては、総合論文 [日本金属学会誌 **80**, 297-308 (2016)] が出版されている。

上智大学の卒業研究では、私は物理化学研究室の山口一郎先生に師事し、分子構造論の研究（マイクロ波分光学）をさせて頂いた。企業に奉職してからは、分子構造から結晶構造の世界に入った。固体物理や結晶構造解析は独学であったが、いつも議論させて頂いた今永俊治博士[ソニー (株)]や理学電機の城 始勇博士には大変お世話になった。深甚なる謝意を表す。また、スイスのCIBA-GEIGYの在職中には、A. C. Rochat 博士、構造解析の G. Rihs 女史、計算化学の H. Karfunkel 教授と行なった研究は実に楽しかった。1995年には、思いがけずにも、横浜国立大学に奉職が叶い、定年退官するまで研究室の学生と共に結晶構造を基礎とした物性研究に没頭することができた。また、私の執拗な議論にいつも応じて下さり、私の学位の主査を快諾された故黒田晴雄教授（東京大学）、恩師の山口一郎名誉教授（上智大学）、牧野好美博士ならびに故星名輝彦博士[ソニー (株)]、故 Karl Hauffe 教授（Göttingen 大学）、Andreas Ludi 教授（元ベルン大学学長）、François L'Eplattenier ならびに Pierre Junod 両教授（Ciba-Geigy AG）の長年のご指導と激励に対し、満腔の敬意と謝意を表す。特に、François L'Eplattenier 教授は私をスイスの研究機関に招いて下さった恩人である。さらに、Andreas Ludi 教授（学長）には御多忙の中、ベルン大学における私の Habilitation（大学教授資格）の主査（Habilitationvater）を自ら引き受けて戴いた。また、ベルン大学で教鞭をとる機会も与えて頂き、筆舌に尽くしがたい感謝の念で一杯である。

**VII. 履歴書**：水口 仁（みずぐち じん）

**生年月日**：

1945年9月5日

**学歴**：

1965年 上智大学工学部物理学科入学

1970年 上智大学工学部化学科卒業

1972-1973年 西ドイツ Göttingen 大学物理化学研究所留学

1982年 理学博士（東京大学）

1994年 Venia Docendi（大学教授資格、スイス・ベルン大学）。

2011年 横浜国立大学名誉教授

**職歴**：

1970-1985年 ソニー（株）中央研究所研究員

1985-1995年 スイス、CIBA-GAIGY AG フリブール研究所主幹研究員

1994-1995年 スイス、ベルン大学理学部 Privatdozent

1995-2011年 横浜国立大学工学部教授

2011年-現在 信州大学繊維学部特任教授

2013年-現在 株式会社ジンテクを設立、代表取締役役に就任

**表彰**：

アメリカ画像学会（IS&T）Fellowship Award（2000）

アメリカ画像学会（IS&T）Carlson Memorial Award（学会賞、2008）

アメリカ画像学会（IS&T）Best Interactive Paper Award 2回（2008 & 2010）

日本画像学会賞（2006）

日本画像学会誌論文賞 3回（2001, 2005 & 2006）

日本画像学会功労賞（2010）

## VIII. 論文リスト

Contents .....	175
I . 【Organic Pigments and Their Electronic Properties】 .....	176
i . Phthalocyanines (Pc) .....	176
ii . Pyrrolopyrroles .....	177
(1) Diketopyrrolopyrrole (DPP) .....	177
(2) Monoketomonothiokeo Pyrrolopyrrole (MTPP) .....	179
(3) Dithioketopyrrolopyrrole (DTPP) .....	179
iii . Quinacridones .....	180
(1) Quinacridone (QA).....	180
(2) Dithioketoquinacridone (DTQ) .....	181
iv . Azo pigments .....	182
v . Indigos .....	182
vi . Perylenes.....	183
vii . Perinones.....	185
viii . 8,8-dicyanoheptafulvenes .....	185
ix . Tetraquinodimethane (TCNQ) .....	186
x . Tetrathiabenzoquinone (TTB) .....	186
xi . Naphthoquinone compounds (NQ) .....	186
xi i . Leuco dyestuffs.....	186
xiii . Porphins.....	187
II . 【Oxide Semiconductors】 .....	187
III . 【Electrochemistry】 .....	189
i . Electrophoretic Deposition .....	190
ii . Electrochromic Display .....	190
IV . 【Charge Control Agent】 .....	191
V . 【H <sub>2</sub> gas sensor】 .....	193
VI . 【Others】 .....	193
VII . 【Review Papers】 .....	194
VIII . 【Books】 .....	195

## I . 【Organic Pigments and Their Electronic Properties】

### i . Phthalocyanines (Pc)

1. J. Mizuguchi: Fast photoconduction decays in evaporated thick films of  $\beta$ -copperphthalocyanine, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 293-294 (1981).
2. J. Mizuguchi: Effect of oxygen and hydrogen on transient photocurrents in evaporated thin films of  $\beta$ -copperphthalocyanine *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 713-719 (1981).
3. J. Mizuguchi: Thermal quenching effect of transient photocurrents in evaporated thin films of  $\beta$ -copperphthalocyanine under an ultra-high vacuum *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 1855-1860 (1981).
4. J. Mizuguchi: Thermal quenching and thermally-assisted optical quenching effects of photocurrents in evaporated thin films of  $\beta$ -copperphthalocyanine, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 2065-2071 (1981).
5. J. Mizuguchi: Effect of oxygen and hydrogen on the thermal quenching and thermally-assisted optical quenching of photocurrents in evaporated thin films of  $\beta$ -copperphthalocyanine, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 2073-2078 (1981).
6. J. Mizuguchi: An improved method for purification of  $\beta$ -copper phthalocyanine, *Krist. Tech.* **16**, 695-700 (1981).
7. J. Mizuguchi: Direct observation of the thermal desorption of oxygen from the surface of  $\beta$ -copperphthalocyanine by X-ray photoelectron spectroscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, 822-824 (1982).
8. J. Mizuguchi, G. Rihs and H. Karfunkel: Solid-state spectra of titanylphthalocyanine as viewed from molecular distortion, *J. Phys. Chem.* **99**, 16217-16227 (1995).
9. J. Mizuguchi and G. Rihs: Molecular distortion and  $\pi$ - $\pi$  interactions in the solid state of titanylphthalocyanine, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **278**, 47-56 (1996).
10. S. Matsumoto, K. Matsuhama and J. Mizuguchi: Structure of  $\beta$ metal-free phthalocyanine, *Acta Cryst. C* **55**, 131-133. (1999).
11. J. Mizuguchi and S. Matsumoto: Molecular distortion and exciton coupling effects in metal-free phthalocyanine, *J. Phys. Chem. A* **103**, 614-616 (1999).
12. S. Matsumoto, A. Endo and J. Mizuguchi: Structure of magnesium phthalocyanine complexes, *Z. Krist.* **215**, 182-186 (2000).
13. A. Endo, S. Matsumoto and J. Mizuguchi: Interpretation of the near-IR absorption of magnesium phthalocyanine complexes in terms of molecular distortion and exciton coupling effects, *J. Phys. Chem. A* **103**, 8193-8199 (1999).
14. J. Mizuguchi: Crystal structure of magnesiumphthalocyanine and its polarized reflection spectra, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 1121-1124 (2001).

15. J. Mizuguchi: Structure of magnesiumphthalocyanine, *Z. Krist. NCS* **216**, 377-378 (2001).
16. J. Mizuguchi:  $\pi$ - $\pi$  Interactions of Magnesiumphthalocyanine as evaluated by energy partition analysis, *J. Phys. Chem. A* **105**, 10719-10722 (2001).
17. J. Mizuguchi: Crystal structure of aquamagnesiumphthalocyanine, *Z. Krist. NCS* **217**, 251-252 (2002).
18. J. Mizuguchi and M. Mochizuki: Crystal structure of aquamagnesiumphthalocyanine pyridine (2/3), *Z. Krist. NCS* **217**, 244-246 (2002).
19. J. Mizuguchi, H. Yamakami: Structural characterization of Y-like titanylphthalocyanine, *J. Imag. Sci. Tech.* **47**, 25-29 (2003).
20. J. Mizuguchi, H. Takahashi and K. Shiokawa: Desorption of water molecules and its effect on the dark conductivity and photoconductivity in X-magnesiumphthalocyanine, *J. Imag. Sci. Tech.* **47**, 441-446 (2003).

## ii. Pyrrolopyrroles

### (1) Diketopyrrolopyrrole (DPP)

1. J. Mizuguchi and G. Wooden: A large bathochromic shift from the solution to the solid state in 1,4-diketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-*c*]-pyrrole, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **95**, 1264-1274 (1991).
2. J. Mizuguchi, A. Grubenmann, G. Wooden and G. Rihs: Structure of 3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione and 3,6-diphenyl-2,5-dimethylpyrrolo [3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione, *Acta Cryst. B* **48**, 696-700 (1992).
3. J. Mizuguchi and G. Rihs: Electronic spectra of 1,4-diketo-3,6-diphenyl- pyrrolo-[3,4-*c*]-pyrrole in the solid state, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 597-606 (1992).
4. J. Mizuguchi and A. Claude Rochat: Electrochemical color change of 1,4-diketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-*c*]-pyrrole, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 708-711 (1992).
5. J. Mizuguchi, A. Grubenmann and G. Rihs: Structures of 3,6-bis-(3-chlorophenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione and 3,6-bis-(4-chlorophenyl)- pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione, *Acta Cryst. B* **49**, 1056-1060 (1993).
6. J. Mizuguchi: Solution and solid state properties of 1,4-diketo-3,6-bis-(4'-pyridyl)- pyrrolo-[3,4-*c*]-pyrrole on protonation and deprotonation, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97**, 684-693 (1993).
7. J. Mizuguchi: Molecular orbital calculations of diketo-dipyridyl, diketo-diphenyl and dithioketo-diphenylpyrrolopyrrole on protonation and deprotonation, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97**, 693-701 (1993).
8. J. Mizuguchi: Structure of 3,6-bis(4-*tert*-butylphenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4- dione, *Acta Cryst. C* **54**, 1482-1484 (1998).

9. H.. Karfunkel, H. Wilts, Z. Hao, A. Iqbal, J. Mizuguchi and Z. Wu: Local similarity in organic crystals and the non-uniqueness of X-ray powder patterns, *Acta Cryst. B* **55**, 1075-1089 (1999).
10. J. Mizuguchi: Correlation between crystal and electronic structures in diketopyrrolopyrrole pigments as viewed from exciton coupling effects, *J. Phys. Chem. A* **104**, 1817-1821 (2000).
11. J. Mizuguchi and S. Matsumoto: Crystal structure of 3,6-bis(3-cyanophenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione" *Z. Krist. NCS*, **215**, 195-196 (2000).
12. J. Mizuguchi: J-aggregate-like structure and its effect on the electronic spectra in 1,4-diketo-3,6-bis(4-biphenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole, *J. Imag. Sci. Tech.* **46**, 257-261 (2002).
13. J. Mizuguchi and T. Miyazaki : Crystal structure of 3,6-bis(4-biphenyl) pyrrolo[3,4-*c*] pyrrole- 1,4-dione, *Z. Krist. NCS* **217**, 43-44 (2002).
14. J. Mizuguchi, H. Takahashi and H. Yamakami: Crystal structure of 3,6-bis(4'-pyridyl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione, *Z. Krist. NCS* **217**, 519-520 (2002).
15. J. Mizuguchi and H. Shikamori: Crystal structure of 3-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione, *Z. Krist. NCS* **217**, 515-516(2002).
16. J. Mizuguchi: The  $\beta$ -form of di-tert-butyl-1,4-dioxo-3,6-diphenyl-1,2,4,5-tetrahydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-2,5-dicarboxylate, *Acta Cryst. E* **59**, o469-o471 (2003).
17. J. Mizuguchi: Crystal structure of (2,5-dihydro-2,5-dimethyl-3,6-diphenylpyrrolo [3,4-*c*]pyrrole-1,4-diylidene)biscyanamide, *Z. Krist. NCS* **218**, 141-142 (2003).
18. J. Mizuguchi: Di-tert-butyl 3,6-bis(2-methylphenyl)-1, 4-dioxo-1,2,4,5- tetrahydropyrrolo [3,4-*c*]pyrrole-2,5-dicarboxylate, *Acta Cryst. E* **59**, o472-o473 (2003).
19. J. Mizuguchi: Refinement of the crystal structure of  $\alpha$ -1,4-dioxo- 3,6- diphenylpyrrolo- [3,4-*c*]pyrrole-2,5(1*H*,4*H*)-dicarboxylic acid bis (1,1-dimethylethyl) ester, *Z. Krist. NCS* **218**, 134-136 (2003).
20. J. Mizuguchi and H. Shikamori: Crystal structure of 3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*] pyrrole-1,4-dione-3,6-bis(4-tert-butylphenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione(1:1), *Z. Krist. NCS* **218**, 127-128 (2003).
21. J. Mizuguchi and H. Shikamori: Spectral and crystallographic coincidence in a mixed crystal of two components and a crystal of their hybrid component in pyrrolopyrrole pigments, *J. Phys. Chem. B* **108**, 2154-2161 (2004).
22. J. Mizuguchi: 2,5-Dihydro-2,5-dimethyl-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-(diylidene)bis(cyanamide) chloroform disolvate, *Acta Cryst.* **E59**, o1453-o1454 (2003).
23. J. Mizuguchi, T. Imoda and H. Takahashi: 3,6-Di-4-pyridylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4(2*H*,5*H*)-dione, *Acta Cryst.* **E61**, o500-o502 (2005).
24. T. Imoda, T. Hirota, H. Takahashi and J. Mizuguchi,: 3,6-Di-2-pyridylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4(2*H*,5*H*)-dione, *Acta Cryst.* **E61**, o616-o618 (2006).

25. Y. Imura, T. Senju and J. Mizuguchi: *tert*-Butyl 1,4-dioxo-3,6-diphenyl-1,2,4,5-tetrahydropyrrolo[3,4-*c*]-pyrrole-2-carboxylate, *Acta Cryst.* **E61**, o816-o818 (2005).
26. J. Mizuguchi: A Pigment Precursor Based on 1,4-diketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-*c*]-pyrrole and its Regeneration into the Pigment, *J. Imag. Sci. Tech* **49**, 35-40 (2005).
27. J. Mizuguchi, T. Imoda, H. Takahashi and H. Yamakami: Polymorph of 1,4-diketo-3,6-bis-(4'-dipyridyl)-pyrrolo-[3,4-*c*]pyrrole and their hydrogen bond network: A material for H<sub>2</sub> gas sensor, *Dyes and Pigments* **68**, 47-52 (2005).
28. Y. Imura, T. Senju and J. Mizuguchi: Crystal structure of a latent pyrrolopyrrole-pigment and its regeneration process, *J. Imag. Sci. Jpn.* **44**, 143-147 (2005).
29. T. Hirota, T. Imoda, H. Takahashi and J. Mizuguchi: 3,6-Di-3-pyridylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4(2*H*,5*H*)-dione, *Acta Cryst.* **E62**, o111-o113 (2006).
30. T. Imoda and J. Mizuguchi: Strikingly different luminescent properties arising from single crystals grown from solution or from the vapor phase in a diketo-pyrrolopyrrole analogue, *J. Appl. Phys.* **102**, 073529(1)-073529(7) (2007).
31. J. Mizuguchi and A. Arai: 3,3'-(1,4-Dioxopyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-3,6-diyl) dibenzonitrile dimethylacetamide disolvate, *Acta Cryst.* **E62**, o4382-o4384 (2006).
32. H. Yanagisawa, J. Mizuguchi, S. Aramaki, and Y. Sakai: Organic Field-Effect Transistor Devices Based on Latent Pigments of Unsubstituted Diketopyrrolopyrrole or Quinacridone, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 4728-4731 (2008).

### (2) Monoketomonothioketo Pyrrolopyrrole (MTPP)

1. J. Mizuguchi: Structure of 3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1-on-4-thione, *Z. Krist.* **214**, 677-680 (1999).
2. J. Mizuguchi: Electronic characterization of 1-keto-4-thioketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrole in solution and in the solid state, *J. Phys. Chem. A* **105**, 1125-1130 (2001).

### (3) Dithioketopyrrolopyrrole (DTPP)

1. J. Mizuguchi and A. C. Rochat: A new near-infrared photoreceptor using 1,4-dithioketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-*c*]-pyrrole, *J. Imag. Sci.* **32**, 135-140 (1988).
2. J. Mizuguchi and S. Homma: Intermolecular charge transfer in 1,4-dithioketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-*c*]-pyrrole, *J. Appl. Phys.* **66**, 3104-3110 (1989).
3. J. Mizuguchi: Temperature dependence of dark conductivity and photoconductivity in evaporated thin films of 1,4-dithioketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-*c*]-pyrrole under a high vacuum or in the atmosphere of oxygen or hydrogen *J. Appl. Phys.* **66**, 3111-3113 (1989).
4. J. Mizuguchi, A. C. Rochat and G. Rihs: Structure of 3,6- diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dithione, *Acta Cryst. C* **46**, 1899-1903 (1990).

5. J. Mizuguchi, M. Arita and G. Rihs: A new crystal structure of 3,6- diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dithione, *Acta Cryst. C* **47**, 1952-1956 (1991).
6. J. Mizuguchi and A. C. Rochat: Information storage system based on 1,4-dithioketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-*c*]-pyrrole, *J. Imag. Tech.* **17**, 123-126 (1991).
7. J. Mizuguchi and G. Rihs: Structure of complexes of 3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dithione with N-methylpyrrolidone and dimethylsulfoxide, *Acta Cryst. C* **48**, 1279-1283 (1992).
8. J. Mizuguchi, A. C. Rochat and G. Rihs: Electronic properties of 1,4-dithioketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-*c*]-pyrrole in solution and in the solid state, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 607-619 (1992).
9. J. Mizuguchi: Hydrogen bonding effect on the electronic spectra in complexes of 1,4-dithioketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-*c*]-pyrrole with N-methyl-2-pyrrolidone and dimethylsulfoxide, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98**, 28-34 (1994).
10. J. Mizuguchi: Phasenumwandlung von 1,4-Dithioketo-3,6-Diphenyl-Pyrrolo-[3,4-*c*]-Pyrrol für optische Speicherungsanwendungen, *Chimia*, **48**, 439-442 (1994).
11. J. Mizuguchi, Gérald Giller and Erwin Baeriswyl: Phase change of 1,4-dithioketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-*c*]-pyrrole for information storage applications, *J. Appl. Phys.* **75**, 514-518 (1994).
12. J. Mizuguchi: Phasenumwandlung von 1,4-Dithioketo-3,6-Diphenyl-Pyrrolo-[3,4-*c*]-Pyrrol für optische Speicherungsanwendungen, *Chimia*, **48**, 518 (1994).
13. J. Mizuguchi: Interpretation of the near-IR absorption of 1,4-dithioketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-*c*]-pyrrole, *Electrophotography* **37**, 58-66 (1998).
14. J. Mizuguchi: Intermolecular forces in modification III of 1,4-dithioketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-*c*]-pyrrole, *Electrophotography* **37**, 67-73 (1998).

### iii. Quinacridones

#### (1) Quinacridone (QA)

1. J. Mizuguchi, T. Sasaki and K. Tojo: Refinement of the crystal structure of 5,7,12,14-tetrahydro[2,3-*b*]quinolinoacridine ( $\gamma$ -form), *Z. Krist. NCS* **217**, 249-250 (2002).
2. J. Mizuguchi, T. Senju and M. Sakai: Crystal structure of 5,12-dihydro-2, 9-dimethylquino[2,3-*b*]acridine-7,14-dione, *Z. Krist. NCS* **217**, 525-526 (2002).
3. J. Mizuguchi and T. Senju: Crystal structure of 5,12-dihydro-5-methylquino[2,3-*b*] acridine-7,14-dione, *Z. Krist. NCS* **217**, 523-524 (2002).
4. J. Mizuguchi and T. Senju: Reinvestigation of 5,12-dihydro- 5,12-dimethylquino[2,3-*b*] acridine-7,4-dione, *Acta Cryst.* **E 59**, o232-o233 (2003).
5. J. Mizuguchi: Di-tert-butyl-7,14-dihydro-7,14-dioxoquino[2,3-*b*]acridine-5,12-dicarboxylate, *Acta Cryst.* **E 59**, o474-o475 (2003).
6. T. Senju, T. Hoki and J. Mizuguchi:

- 2,9-Dichloro-5,12-dihydroquino[2,3-*b*]acridine-7,14-dione, *Acta Cryst.* **E61**, o1061-o1063 (2005).
7. Y. Imura, Y. Yamashita, T. Senju and J. Mizuguchi: Crystal Structure of a quinacridone pigment-precursor and its regeneration process, *J. Imag. Sci. Jpn.* **44**, 138-142 (2005).
  8. T. Senju, N. Nishimura, T. Hoki and J. Mizuguchi: 2,9-Dichloro-5,12-dihydroquino[2,3-*b*]acridine-7,14-dione (red phase), *Acta Cryst.* **E61**, o2596-o2598 (2005)
  9. T. Senju, T. Hoki and J. Mizuguchi: 3,10-Dichloro-5,12-dihydroquino[2,3-*b*]acridine-7,14-dione, *Acta Cryst.* **E62**, o261-o263 (2006).
  10. T. Senju, M. Sakai and J. Mizuguchi: Cohesion of  $\gamma$ -quinacridone and 2,9-dimethylquinacridone in the solid state, *Dyes and Pigments* **75**, 449-453 (2007).
  11. T. Senju, T. Hoki, and J. Mizuguchi: 5,12-Dihydroquino[2,3-*b*]acridine-7,14-dithione dimethylacetamide disolvate, *Acta Cryst.* **E62**, o4240-o4242 (2006).
  12. J. Mizuguchi and T. Senju: Solution and Solid-State Spectra of Quinacridone Derivatives as Viewed from the Intermolecular Hydrogen Bond, *J. Phys. Chem. B* **110**, 19154-19161 (2006).
  13. N. Nishimura, T. Senju and J. Mizuguchi: 5,7,12,14-Tetrahydro[2,3-*b*]quinolinoacridine ( $\beta$  form), *Acta Cryst.* **E62**, o4683-o4685 (2006).
  14. T. Senju, N. Nishimura, and J. Mizuguchi: Polymorph of 2,9-Dichloroquinacridone and Its Electronic Properties, *J. Phys. Chem. A* **111**, 2966-2970 (2007).
  15. T. Senju and J. Mizuguchi: The electronic structure of C.I. Pigment Red 209, *Dyes and Pigments*, **76**, 760-764 (2008).

## (2) Dithioketoquinacridone (DTQ)

1. J. Mizuguchi and G. Rihs: Structure of 5,7,12,14-Tetrahydroquinolino [2,3-*b*]acridine-7,14-dithione, *Acta Cryst.* **C48**, 1553-1555 (1992).
2. J. Mizuguchi, A. C. Rochat and G. Rihs: Electronic spectra of 7,14-dithioketo-5,7,12,14-tetrahydroquinolino-[2,3-*b*]-acridine in solution and in the solid state, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98**, 19-28 (1994).
3. T. Senju, T. Hoki and J. Mizuguchi: 2,9-Dichloroquino[2,3-*b*]acridine-7,14(5*H*,12*H*)-dithione dimethylformamide disolvate, *Acta Cryst.* **E61**, o1617-o1619 (2005).
4. T. Hoki, T. Senju and J. Mizuguchi: The monoclinic form of 2,9-dihydroquino[2,3-*b*]acridine-7,14-dithione dimethylacetamide disolvate, *Acta Cryst.* **E61**, o1927-o1929 (2005).
5. T. Senju, T. Hoki and J. Mizuguchi: The triclinic form of 2,9-dichloro-5,12-dihydroquino[2,3-*b*]acridine-7,14-dithione dimethylacetamide disolvate, *Acta Cryst.* **E61**, o1930-o1932 (2005).
6. J. Mizuguchi, T. Hoki, T. Senju: Polymorph of dimethylacetamide-solvated crystals of 2,9-dichlorodithioketoquinacridone and their hydrogen bonding effect, *Dyes and Pigments*, **69**, 54-61 (2006).

#### iv. Azo pigments

1. K. Sato, H. Shibata and J. Mizuguchi: Poly[tris{ $\mu_2$ -4-[4-(dimethylamino)phenyldiazenyl]benzenesulfonato}tridioxanetrissodium(I)] , *Acta Cryst.* **E64**, m586–m587 (2008).
2. H. Shibata, K. Sato, and J. Mizuguchi: Crystal structure of methyl orange derivatives and their electronic spectra, *J. Imag. Sci. Tech.* **53**, 0503021-0503027 (2009).
3. H. Shibata and J. Mizuguchi: (2,6-Bis{5-amino-3-*tert*-butyl-4-[(3-methyl-1,2,4-thiadiazol-5-yl)diazenyl]-1*H*-pyrazol-1-yl}-4-oxo-1,4-dihydro-1,3,5-triazin-1-ido)methanol(phenol)sodium phenol tetrasolvate, *Acta Cryst.* **E66**, m463–m464 (2010).
4. H. Shibata and J. Mizuguchi: 6-{5-Amino-3-*tert*-butyl-4-[(*E*)-(3-methyl-1,2,4-thiadiazol-5-yl)diazenyl]-1*H*-pyrazol-1-yl}-1,3,5-triazine-2,4(1*H*,3*H*)-dione-1-methylpyrrolidin-2-one-water (1/1/1), *Acta Cryst.* **E66**, o944–o945 (2010).
5. H. Shibata and J. Mizuguchi: Crystal Structure of (2,6-Bis{5-amino-3-*tert*-butyl-4-[(3-methyl-1,2,4-thiazol-5-yl)diazenyl]-1*H*-pyrazol-1-yl}-4-oxo-1,4-dihydro-1,3,5-triazin-1-ido}*N*-methyl-2-pyrrolidone(water)sodium *N*-methyl-2-pyrrolidone monosolvate, *X-ray Structure Analysis Online* **26**, 63-64 (2010).
6. H. Shibata and J. Mizuguchi: Crystal Structure of 4,6-Bis{5-amino-3-*tert*-butyl-4-[(3-methyl-1,2,4-thiazol-5-yl)diazenyl]-1*H*-pyrazol-1-yl}-1,3,5-triazin-2(1*H*)-one of the *trans* form, *X-ray Structure Analysis Online* **26**, 67-68 (2010).
7. H. Shibata and J. Mizuguchi: Electronic Structure of 4,6-Bis{5-amino-3-*tert*-butyl-4-[(3-methyl-1,2,4-thiadiazol-5-yl)diazenyl]-1*H*-pyrazol-1-yl}-1,3,5-triazin-2(1*H*)-one of the *Trans* Form Used for Yellow Inkjet Inks, *J. Imag. Sci. Tech.* **55**, 020504-1-020504-6 (2011).
8. H. Shibata and J. Mizuguchi: Four Different Crystals Derived from A Novel Yellow Pyrazolyl Azo Pigment, *J. Imag. Sci. Tech.* **55**, 020505-1-020505-6 (2011).
9. Y. Kamei, H. Shibata, and J. Mizuguchi: Azo or hydrazone structure in some hydrogen-bonded azo pigments, *J. Imag. Sci. Tech.* **55**, 030504-1-030504-5 (2011).

#### v. Indigos

1. 水口 仁、遠藤彩映, 松本真哉: “分子間水素結合を形成したインジゴ顔料の電子構造”-キナクリドンならびにピロロピロール顔料との比較 - *日本画像学会誌*, **39**, 94-102 (2000).
2. 望月美里、千住孝俊、水口 仁: “チオインジゴ誘導体の固体状態における分子間相互作用 — エネルギー分割法によるアプローチ —” *日本画像学会誌*, **39**, 421-428 (2000).
3. J. Mizuguchi and M. Mochizuki: Electronic structure of thioindigo derivatives as studied by polarized reflection spectra on single crystals, *J. Imag. Sci. Tech.* **47**, 18-24 (2003).

4. K. Kobayashi, N. Tanifuji and J. Mizuguchi: Crystal structure of 11-(3'-oxodihydro[1]benzothiophen-2'-ylidene)-cyclopenta[1,2-b:4,3-b']di[1]benzothiophene, C<sub>25</sub>H<sub>12</sub>OS<sub>3</sub>, at 93K, *Z. Krist. NCS* **217**, 521-522 (2002).
5. T. Senju and J. Mizuguchi: Crystal structure of (2*E*)-7-chloro-2-(7-chloro-3,4-dihydro-3-oxo-2*H*-1,4-benzothiazin-2-ylidene), *Z. Krist. NCS* **218**, 129-130 (2003).
6. J. Mizuguchi, N. Tanifuji and K. Kobayashi: Electronic and structural characterization of a piezochromic indigoid: 11-(3'-oxodihydrobenzothiophen-2'-ylidene)cyclopenta[1,2-b:4,3-b']dibenzothiophene, *J. Phys. Chem. B* **107**, 12635-12638 (2003).
7. T. Senju and J. Mizuguchi: Electronic Structure of Thiazine-Indigo Pigment on the Basis of the Crystal Structure, *J. Phys. Chem. B* **109**, 7649-7653(2005).

#### vi. Perylenes

1. J. Mizuguchi: Structure of 5,15-diaza-6,16-dihydroxy-tetrabenzo[b,e,k,n]perylene, *Acta Cryst. C* **52**, 2315-2317 (1996).
2. J. Mizuguchi: Structural and optical properties of 5,15-diaza-6,16-dihydroxy-tetrabenzo[b,e,kn]perylene, *Dyes and Pigments*, **35**, 347-360 (1997).
3. J. Mizuguchi: Electronic characterization of *N,N'*-bis(2-phenylethyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboxyimide) and its application to optical disks, *J. Appl. Phys.* **84**, 4479-4486 (1998).
4. J. Mizuguchi: *N,N'*-bis(2-phenylethyl)perylene-3,4:9,10-bis (dicarboxyimide), *Acta Cryst. C* **54**, 1479-1481 (1998).
5. 水口 仁: *N,N'*-ビス(2-フェニルエチル)ペリレン-3,4:9,10-ビス(ジカルボキシイミド)の電子スペクトルと光ディスクへの応用, *日本画像学会誌* **37**, 234-242 (1998).
6. J. Mizuguchi: Phase change of *N,N'*-bis(2-phenylethyl)perylene-3,4:9, 10-bis(dicarboxyimide) for information storage applications, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **322**, 291-298 (1998).
7. 水口 仁: “黒色ペリレンの発色メカニズム” *色材協会誌*, **73**, 28-34 (2000).
8. J. Mizuguchi and K. Tojo: Crystal structure of *N,N'*-bis(3,5-xylyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboxyimide), *Z. Krist. NCS* **216**, 375-376 (2001).
9. J. Mizuguchi and K. Tojo: Electronic structure of perylene pigments as viewed from the crystal structure and excitonic interactions, *J. Phys. Chem. B* **106**, 767-772 (2002).
10. K. Tojo and J. Mizuguchi: Refinement of the crystal structure of 3,4:9,10-perylene-bis(dicarboxyimide), *Z. Krist. NCS* **217**, 45-46 (2002).
11. J. Mizuguchi and K. Tojo: Crystal structure of *N,N'*-bis(2-(4-pyridyl)ethyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboxyimide), *Z. Krist. NCS* **217**, 247-248

- (2002).
12. K. Tojo and J. Mizuguchi: Crystal structure of *N,N'*-bis (2-phenylpropyl) perylene-3,4:9, 10-bis(dicarboximide), C<sub>43</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Z. Krist.* **217**, 517-518 (2002).
  13. K. Tojo and J. Mizuguchi: Refinement of the crystal structure of  $\alpha$ -3,4:9,10- perylene-tetracarboxylic dianhydride at 223 K, *Z. Krist. NCS* **217**, 253-254 (2002).
  14. K. Tojo and J. Mizuguchi: Refinement of the crystal structure of  $\beta$ -3,4:9,10- perylene-tetracarboxylic dianhydride at 223 K, *Z. Krist. NCS* **21**, 255-256 (2002).
  15. J. Mizuguchi: Crystal structure of a second modification of *N,N'*-di-*n*-butylperylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide), *Z. Krist. NCS* **218**, 131-133 (2003).
  16. J. Mizuguchi: The electronic structure of perylene pigments as viewed from their crystal structure and excitonic interactions, *Advances in Color Sci. and Tech*, Vol.6, No.4, 100-104 (2003).
  17. J. Mizuguchi, K. Hino and K. Tojo: Strikingly different electronic spectra of structurally similar perylene imide compounds, *Dyes and Pigments*, **70**, 126-135 (2006).
  18. J. Mizuguchi: Polymorph of *N,N'*-di-*n*-butylperylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) and their electronic structure, *Dyes and Pigments*, **70**, 226-231 (2006).
  19. J. Mizuguchi and N. Shimo: Electronic structure of the *cis* and *trans* isomers of benzimidazo perylene derivatives and their use as black pigments, *J. Imag. Sci. Tech.* , **50**, 115-121 (2006).
  20. J. Mizuguchi, K. Hino, K. Sato, H. Takahashi and S. Suzuki: *N,N'*-Di-3-pyridylperylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide), *Acta Cryst.* **E61**, o434-o436 (2005).
  21. J. Mizuguchi, K. Hino, K. Sato, H. Takahashi and S. Suzuki: *N,N'*-Di-2-pyridylperylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide), *Acta Cryst.* **E61**, o437-o439 (2005).
  22. K. Hino, K. Sato, H. Takahashi S. Suzuki: and J. Mizuguchi, : *N,N'*-Di-4-pyridylperylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide), *Acta Cryst.* **E61**, o440-o441 (2005).
  23. J. Mizuguchi and K. Hino: *N,N'*-Bis[2-(4-pyridyl)ethyl]perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide)phenol disolvate, *Acta Cryst.* **E61**, o669-o671 (2005).
  24. K. Hino and J. Mizuguchi: *N,N'*-Bis[2-(4-pyridyl)ethyl]perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide)*m*-cresol disolvate, *Acta Cryst.* **E61**, o672-o674 (2005).
  25. J. Mizuguchi:  
Dibenzimidazo[2,1-*a*:2',1'-*a'*]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisoquinoline-10,21-dione: *trans* form ( I ), *Acta Cryst.* **E61**, o1064-o1065 (2005).
  26. J. Mizuguchi:  
Dibenzimidazo[2,1-*a*:1',2'-*b'*]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisoquinoline-6,11-dione: *cis* form ( II ), *Acta Cryst.* **E61**, o1066-o1067 (2005).
  27. K. Sato and J. Mizuguchi: *N,N'*-Diphenylperylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide), *Acta Cryst.* **E62**, o5008-o5009 (2006).

28. K. Sato, J. Mizuguchi, Y. Sakai and A. Aramaki: Crystal structure of parallel-stacked peryleneimides and their application to organic FET devices, *J. Appl. Phys.* **103**, 013702 (2008).
29. Y. Tsukada, N. Nishimura and J. Mizuguchi: *N,N'*-bis(2-phenylethyl)naphthalene-1,8:4,5-bis-(dicarboximide), *Acta Cryst.* **E64**, o5 (2008).

#### vii. Perinones

1. J. Mizuguchi: Crystal structure of *trans*-bisbenzimidazo[2,1-b:1',2'-j]benzo[*lmn*][3,8]-phenanthroline-6,9-dione, *Z. Krist. NCS* **218**, 137-138 (2003).
2. J. Mizuguchi: Crystal structure of bisbenzimidazo[2,1-b:2',1'-i]benzo[*lmn*][3,8]phenanthroline-8,17-dione, *Z. Krist. NCS* **218**, 139-140(2003).
3. J. Mizuguchi: Crystal structure and electronic characterization of *trans* and *cis* perinone pigments, *J. Phys. Chem. B* **108**, 8926-8930 (2004).
4. J. Mizuguchi, T. Makino, Y. Imura, H. Takahashi and S. Suzuki: *N,N'*-Bis(4-pyridyl)naphthalene-3,4:7,8-dicarboximide dimethylformamide disolvate, *Acta Cryst* **E61**, o3044-o3046 (2005).
5. Y. Tsukada, K. Hirao and J. Mizuguchi: *N,N'*-bis[2-(4-pyridyl)ethyl]naphthalene-1,8:4,5-bis(dicarboximide), *Acta Cryst.* **E63**, o3872 (2007).

#### viii. 8,8-dicyanoheptafulvenes

1. H. Otani, Y. Sato and J. Mizuguchi: Spectral and conformational change on deprotonation in 8,8-dicyano-3-(4'-hydroxy) phenylheptafulvene, *Dyes and Pigments*, **35**, 205-217 (1997).
2. K. Yumura, H. Otani and J. Mizuguchi: Color change on deprotonation of 5-(8,8-dicyanoheptafulvene-3-yl)-2-hydroxy-1,3-xylyl-18-crown-5, *Dyes and Pigments* **38**, 227-242 (1998).
3. T. Suzuki, S. Matsumoto, H. Otani and J. Mizuguchi: A novel NLO-active, non-benzenoid compound based on 8,8-dicyano-3-(4'-dimethylamino)-phenylheptafulvene, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **322**, 55-62 (1998).
4. J. Mizuguchi, T. Suzuki, S. Matsumoto and H. Otani: "Electronic characterization of NLO-active 8,8-dicyano-3-(4'-dimethylamino)- phenylheptafulvene", *J. Phys. Chem. B* **103**, 426-430 (1999).
5. S. Matsumoto, K. Yumura, H. Otani and J. Mizuguchi: Structure of 5-(8,8-dicyanoheptafulven-3-yl)-2-hydroxy-1,3-xylyl-18-crown-5 potassium salt monohydrate, *Acta Cryst. C* **55**, 536-538 (1999).
6. H. Otani and J. Mizuguchi: "Synthesis and structure of NLO-active 8,8-dicyano-3-(4'-dimethylamino)-phenylheptafulvene", *Chem. Lett.* 389-390 (1999).

#### ix. Tetraquinodimethane (TCNQ)

1. J. Mizuguchi, J. S. Zambounis and G. Rihs: 2,5-bis-methylthio-7,7',8,8'-tetraquinodimethane, *Acta Cryst. C* **50**, 2004-2007 (1994).
2. J. S. Zambounis, J. Mizuguchi, G. Rihs, O. Chauvet and L. Zuppiroli: Optical and electrical properties of evaporated 2,5- bis- methylthio-7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethane, *J. Appl. Phys.* **76**, 1824-1829 (1994).

#### x. Tetrathiabenzoquinone (TTB)

1. S. Matsumoto and J. Mizuguchi: Crystal structures of tetrathiabenzoquinone derivatives and the order-disorder phase transition, *Acta Cryst. B* **57**, 82-87 (2001).
2. S. Matsumoto, W. Tokunaga and J. Mizuguchi: Interpretation of the solid state spectra of tetrathiabenzoquinone derivatives from the standpoint of intermolecular interactions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **74**, 471-477 (2001).
3. S. Matsumoto, H. Miura and J. Mizuguchi: Solid state spectra of 5,7,12,14-tetrathiapentacene-6,13-dione, *Dyes and Pigments* **52**, 9-14 (2002).

#### xi. Naphthoquinone compounds (NQ)

1. J. Mizuguchi and H. Shiozaki: 4,8-Bis[(4-butylphenyl)amino]-1,5-naphthalenedione, *Acta Cryst.* **E59**, o1490-o1492 (2003).
2. J. Mizuguchi and H. Shiozaki: 2,6-Bis(butylamino)-4,8-dihydroxy-1,5- naphthalenedione, *Acta Cryst.* **E59**, o1493-o1495 (2003).

#### xii. Leuco dyestuffs

1. J. Mizuguchi: A low-temperature phase of the 1:1 complex of 2-(6-diethylamino-3-diethyliminio-3*H*-xanthen-9-yl)benzoate with ethyl gallate at 93 K, *Acta Cryst.* **E64**, o1238-o1239 (2008).
2. K. Sato, H. Shima and J. Mizuguchi: 2-(4-Hydroxyphenylsulfonyl)phenol, *Acta Cryst.* **E65**, o391 (2009).
3. J. Mizuguchi and K. Sato: A redetermination of 2-(6-diethylamino-3-diethyliminio-3*H*xanthen-9-yl)benzoate-ethyl gallate (1/1) at room temperature, *Acta Cryst.* **E65**, o701-o702 (2009).
4. K. Sato, H. Shima, and J. Mizuguchi: Electronic spectra of the 1:1 rhodamine B base with ethyl gallate in solution and in the solid state, *J. Imag. Sci. Tech.* **53**, 0503031-0503037 (2009).
5. H. Shima, K. Sato, and J. Mizuguchi: Stabilization mechanism of a black leuco-developer system

and its tinctorial strength as viewed from the crystal structure, *J. Imag. Sci. Tech.* **54**, 0205021-0205024 (2010).

### xiii. Porphins

1. S. Aramaki and J. Mizuguchi: 29H,31H-Tetrabenzo[*b,g,l,q*]porphin, *Acta Cryst.* **E59**, o1556-o1558 (2003).
2. S. Aramaki, Y. Sakai, H. Yanagisawa and J. Mizuguchi: 1,4:8,11:15,18:22,25-Tetraethano-29H,31H-tetra-benzo[*b,g,l,q*]porphine toluene trisolvate, *Acta Cryst.* **E61**, o659-o661 (2005).
3. S. Aramaki, Y. Sakai, H. Yanagisawa, T. Senju and J. Mizuguchi: (1RS,4SR,8SR,11RS:15SR,18RS,22RS,25SR)-1,4:8,11:15,18:22,25-Tetraethano-29H,31H-tetrabenzo[*b,g,l,q*]porphine chloroform disolvate, *Acta Cryst.* **E61**, o675-o677 (2005).
4. S. Aramaki, Y. Sakai, H. Yanagisawa and J. Mizuguchi: [29H, 31H-Tetrabenzo [*b, g, l, q*] porphinato (2-)- $\kappa^4N^{21}, N^{22}, N^{23}, N^{24}$ ] copper (II), *Acta Cryst.* **E62**, m2616-m2617 (2006).
5. S. Aramaki, Y. Sakai, H. Yanagisawa and J. Mizuguchi: Crystal structure of [1,4,8,11,15,18,22,25-octahydro-1,4:8,11:15,18:22,25-tetraethano-29H,31H-tetrabenzo[*b,g,l,q*]porphinato- $\kappa N^{29}, \kappa N^{30}, \kappa N^{31}, \kappa N^{32}$ ]- copper(II) *N*-methylpyrrolidone trisolvate,  $Cu(C_{44}H_{36}N_4) \cdot 3C_5H_9NO$ , *Z. Krist.* **NCS 223**, 69-71 (2008).

## II. 【Oxide Semiconductors】

1. J. Mizuguchi: Titanium dioxide as a combustion-assisting agent, *J. Electrochem. Soc.* **148**, J55-58 (2001).
2. J. Mizuguchi, T. Shinbara, T. Makino and K. Matsumoto: Complete disposal of plastic wastes utilizing the thermally-generated holes in oxide semiconductors, *J. Imag. Soc. Jpn.* **43**, 310-312 (2004).
3. J. Mizuguchi and T. Shinbara: Disposal of used optical disks utilizing thermally-excited holes in titanium dioxide at high temperatures: A complete decomposition of polycarbonate, *J. Appl. Phys.* **96**, 3514-3519 (2004).
4. 水口 仁 : 半導体の熱励起を利用した有機物分解システム、*化学と工業* **58**, 841-843 (2005).
5. T. Shinbara, T. Makino, K. Matsumoto and J. Mizuguchi: Complete decomposition of polymers by means of thermally generated holes at high temperatures in titanium dioxide and its decomposition mechanism, *J. Appl. Phys* **98**, 044909 1-5 (2005).
6. 水口 仁 : 感光体材料から生まれたプラスチック廃材の処理システム — 酸化チタンの熱励起を利用した分解システム —、*日本画像学会誌* **44**, 265-269 (2005).
7. T. Makino, K. Matsumoto, T. Ebara, T. Mine, T. Ohtsuka and J. Mizuguchi: Complete

- decomposition of benzene, toluene and particulate matter (PM) contained in the exhaust of diesel engines by means of thermally-excited holes in titanium dioxide at high temperatures, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 6037-6042 (2007).
8. K. Matsumoto, Y. Sato\*, T. Ebara, and J. Mizuguchi: Hydrogen Production from Methanol or Methane by the Use of Thermally Generated Holes in TiO<sub>2</sub>, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **41**, 57-61 (2008).
  9. K. Matsumoto, T. Makino, T. Ebara, and J. Mizuguchi: Characterization of Various TiO<sub>2</sub> Powders Used for Complete Decomposition of Organic Wastes by Means of Thermally Excited Holes at High Temperatures, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **41**, 51-56 (2008).
  10. D. Yamaguchi, S. Suzuki, and J. Mizuguchi: Fixation of TiO<sub>2</sub> or SnO<sub>2</sub> onto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> balls and its use as a compact system for decomposition of volatile organic compounds, *J. Chem. Eng. Jpn.* **41**, 929-932 (2008).
  11. D. Yamaguchi, S. Suzuki, and J. Mizuguchi: Ti-Coated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Balls Prepared by Fine Particle Bombardment and Their Reductive Properties, *Materials Transactions* **50**, 415-418 (2009).
  12. A. Maki, T. Ebara, and Jin Mizuguchi: Fixation of Powdered TiO<sub>2</sub> onto Metal Substrates by Electrophoretic Deposition and its Use for Complete Decomposition of Volatile Organic Compounds, *Materials Transactions* **50**, 2087-2091 (2009).
  13. Y. Sato\* and J. Mizuguchi: Thermal Activation of Semiconductive NiO<sub>1+x</sub> (0<x<1) for Use in Complete Removal of Volatile Organic Compounds, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 0916031-0916036 (2009).
  14. R. Iwamoto, H. Hiramatsu, and J. Mizuguchi: Removal of Volatile Organic Compounds by the Use of Thermally Activated Cr<sub>2</sub>O<sub>3+x</sub> (0<x<1), *J. Imag. Soc. Jpn.* **48**, 259-264 (2009).
  15. 水口 仁 : 半導体の高温領域の特性を利用したVOC分解システム, *コンバーテック* **430**, 128-133 (2009).
  16. 水口 仁 : 半導体の熱励起を利用したVOC分解システム, *日本熱処理学会誌* **49**, 103-110 (2009).
  17. 水口 仁、佐藤義志 : NiO<sub>1+x</sub> (0<x<1) 半導体の熱活性を利用したVOC分解システム - VOCの低温分解を目指した新規な半導体材料 -, *クリーン・テクノロジー* **19**, 32-36 (2009).
  18. A. Hirama, D. Yamaguchi, and J. Mizuguchi: Removal of NO<sub>x</sub> using the reductive properties of TiO<sub>x</sub> (0<x<2), *Materials Transactions* **50**, 2699-2701 (2009).
  19. S. Ito, Y. Yui and J. Mizuguchi: Electrical Properties of Semiconductive α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its Use as the Catalyst for Decomposition of Volatile Organic Compounds, *Materials Transactions* **51**,

---

\* Yoshiyuki Sato

- 1163-1167 (2010).
20. H. Hiramatsu, R. Iwamoto, and J. Mizuguchi: Thermally Activated  $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$  for Elimination of Volatile Organic Compounds, *Materials Transactions* **51**, 1231-1236 (2010).
  21. A. Maki and J. Mizuguchi: VOC decomposition system based upon heater-integrated catalyst units using NiO or  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , *Materials Transactions* **51**, 1361-1363 (2010).
  22. 水口 仁: 半導体の熱活性を用いた VOC 完全分解, *セラミックス* **45**, 336 (2010).
  23. 水口 仁: 半導体の熱活性を使って揮発性有機化合物などを分解する空気清浄システムの開発, *高圧ガス* **47**, 38-39 (2010).
  24. Y. Yui, S. Ito, and J. Mizuguchi, Y. Ishikawa, R. Kiyonagi, and Y. Noda: Appearance of a Large Magnetization at Elevated Temperatures in Nearly Antiferromagnetic  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 013003 (2011).
  25. H. Hiramatsu, H. Shima, and J. Mizuguchi: Complete removal of chloro-based volatile organic compounds by thermally activated oxide semiconductors, *Materials Transactions* **52**, 1281-1287 (2011).
  26. H. Shima, H. Takahashi, and J. Mizuguchi: Recovery of Glass Fibers from Fiber Reinforced Plastics, *Materials Transactions* **52**, 1327-1329 (2011).
  27. 水口 仁: 酸化物半導体の熱活性による VOC ならびに FRP の完全分解, *クリーンテクノロジー* **7**, 67-71 (2011).
  28. H. Shima, H. Takahashi, H. Miyauchi, and J. Mizuguchi: Instantaneous and complete decomposition of formaldehyde by thermally activated oxide semiconductors, *Materials Transactions* **52**, 1489-1491 (2011).
  29. 水口 仁: 半導体の熱活性による FRP の完全分解とリサイクル技術、加工技術 **47**, 37-47 (2012).
  30. J. Mizuguchi, Y. Tsukada, and H. Takahashi: Recovery and characterization of reinforcing fibers from fiber reinforced plastics by thermal activation of oxide semiconductors, *Materials Transactions* **54**, 384-391 (2013).
  31. Y. Tsukada, Y. Suzuki, H. Takahashi, and J. Mizuguchi: A novel repair method of carbon fiber reinforced plastics with reinforcing fibers intact *Materials Transactions* **54**, 2059-2063 (2013).
  32. 水口 仁: 強化プラスチック協会誌、新規な FRP リサイクル法の提案 - 半導体の熱活性による FRP の完全分解とリサイクル - **59**, 248-255(2013).
  33. 水口 仁、塚田祐一郎、高橋宏雄: 廃棄物資源循環学会誌、酸化物半導体の熱活性を利用した CFRP の完全分解と CF のリサイクル **24**, 379-388 (2013).
  34. 水口 仁、塚田祐一郎、高橋宏雄: プラスチックス、半導体の熱励起による酸化力の発現と FRP のリサイクル, **No.11**, 28-33 (2013).
  35. Y. Tsukada, Y. Suzuki, H. Takahashi, and J. Mizuguchi VOC in printers and its elimination by

- means of thermally activated oxide semiconductors (TASC), *J. Imag. Soc. Jpn*, **53**, 28-34 (2014).
36. Y. Tsukada, H. Takahashi, M. Kaneko, and J. Mizuguchi: Reclaim of rare earth Metals from bond magnets by means of thermally activated semiconductors (TASC), *Materials Transactions* **55**, 616-621 (2014).
  37. J. Mizuguchi: Thermal Activation Technology of Oxide Semiconductors and its Applications to the Environmental Field, *J. Material Cycles and Waste Management* (2014) in press.
  38. J. Mizuguchi, S. Suzuki, M. Kaneko, and H. Takahashi: Recent Advances in TASC (Thermal Activation of Semi-Conductors) Technology for Environmental Issues Focused on the Disassembly and Recycling of Solar Panels and Laminated Glass - A new technology characterized by radical propagation in giant molecules -, *Materials Transactions* **56**, 1615-1625 (2015).
  39. 水口 仁、鈴木 茂、金子正彦、高橋宏雄：太陽電池パネル並びに合わせガラスの解体とリサイクルを中心とした「半導体の熱活性」(TASC: Thermal Activation of Semiconductors) 技術の最近の進歩 — 巨大分子におけるラジカル伝播が演じる新規技術 —、*日本金属学会誌* **80**, 297-308 (2016).
  40. 水口 仁、金子正彦、高橋宏雄：太陽電池パネルおよび合わせガラスの解体とリサイクル、*環境浄化技術*、**15**, 66-69 (2016).

### III. 【Electrochemistry】

#### i . Electrophoretic Deposition

1. J. Mizuguchi and K. Ueno: DC polarographic determination of nitrocellulose in acetone-isopropyl alcohol, *Rev. Polarog. (Japan)* **18**, 51-54 (1972).
2. J. Mizuguchi: Dependence of the diffusion current on the degree of polymerization of nitrocellulose in acetone-isopropyl alcohol, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 1520-1523 (1982).
3. J. Mizuguchi, K. Sumi and T. Muchi: A highly stable non-aqueous suspension for the electrophoretic deposition of powdered substances, *J. Electrochem. Soc.* **130**, 1819-1825 (1983).
4. J. Mizuguchi, M. Suzuki, H. Yamato and M. Matsumura: Characterization of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -layers prepared by electrophoretic deposition, *J. Electrochem. Soc.* **138**, 2942-2946 (1991).

#### ii . Electrochromic Display

1. Akio Yasuda, Hiroshi Mori and J. Mizuguchi: Blue electrochromism in viologen-cyclodextrin/ferrocyanide system, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 1352-1355 (1987).
2. H. Mori and J. Mizuguchi: Green electrochromism in the system of p-cyanophenylviologen and potassium ferrocyanide, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 1356-1360 (1987).
3. J. Mizuguchi and H. Karfunkel: Semi-empirical calculations on the optical absorption of methylviologen and p-cyanophenylviologen in different oxidation states, *Ber. Bunsenges. Phys.*

*Chem.* **97**, 1466-1472 (1993).

#### IV. 【Charge Control Agent】

1. J. Mizuguchi: 3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzoic acid, *Acta Cryst.* **E59**, o1530-o1531 (2003).
2. J. Mizuguchi: *cis*-Bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzoato- $\kappa^2O,O'$ )bis(ethanol)zinc(II), *Acta Cryst.* **E59**, m955-m956 (2003).
3. J. Mizuguchi and Y. Imura: Electronic Characterization of a 1:2 Complex of Triphenyl-Pararosaniline and *n*-Propyl Gallate used as the Charge-control Agent of the Positive Type, *J. Imag. Sci. Jpn.* **43**, 427-431 (2004).
4. J. Mizuguchi and T. Makino: Crystal Structure of Some Charge-control Agents of the Negative Type: 3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzoic Acid and its Zinc Complexes, *J. Imag. Sci. Jpn.* **43**, 432-437 (2004).
5. J. Mizuguchi, S. Iwata and A. Hitachi: Crystal Structure of *n*-Propyl Gallate used as the Charge-control Agent of the Negative Type, *J. Imag. Sci. Jpn.* **43**, 438-443 (2004).
6. T. Makino and J. Mizuguchi: Bis[3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzoato- $\kappa O$ ]-bis(dimethyl sulfoxide- $\kappa O$ )zinc(II), *Acta Cryst.* **E61**, m679-m681 (2005).
7. J. Mizuguchi and T. Makino: Diacetonitrileheptakis[ $\mu$ -3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-2-hydroxybenzoato- $\kappa^2O,O'$ ]trizinc(II), *Acta Cryst.* **E61**, m953-m955 (2005).
8. S. Iwata, A. Hitachi, T. Makino and J. Mizuguchi: *n*-Propyl gallate-chloroform (3/0.5), *Acta Cryst.* **E61**, o2587-o2589 (2005)
9. J. Mizuguchi, A. Hitachi, S. Iwata and T. Makino: *n*-Propyl gallate-acetonitrile (2/1), *Acta Cryst.* **E61**, o2593-o2595 (2005)
10. A. Hitachi, T. Makino, S. Iwata and J. Mizuguchi: *n*-Propyl gallate-dichloromethane (3/0.5), *Acta Cryst.* **E61**, o2590-o2592 (2005)
11. T. Makino and J. Mizuguchi: Diaquabis(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzoato- $\kappa O^1$ )zinc(II) dimethylacetamide trisolvate, *Acta Cryst.* **E61**, m2220-m2222 (2005)
12. T. Makino and J. Mizuguchi: Triaquabis(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzoato- $\kappa O^1$ )zinc(II) dimethylacetamide trisolvate, *Acta Cryst.* **E61**, m2223-m2225 (2005)
13. T. Makino, Y. Imura, A. Hitachi, S. Iwata and J. Mizuguchi: Generation of Charge-control Ability of Pararosaniline Due to Protonation and its Protonation Mechanism, *J. Imag. Sci. Jpn.* **44**, 342-346 (2005).
14. J. Mizuguchi, Y. Sato and K. Uta: Ammonium bis{ 3-anilinocarbonyl-1-[(5-chloro-2-oxidophenyl)diazanyl] -2-naphtholato} ferrate(III) methanol solvate, *Acta Cryst.* **E63**, m1327-m1328 (2007).
15. J. Mizuguchi, K. Uta and Y. Sato: Ammonium bis{3-anilinocarbonyl-1-[(5-chloro-2-

- oxidophenyl)diazenyl] - 2-naphtholato} ferrate(III) acetone solvate, *Acta Cryst.* **E63**, m1329–m1330 (2007).
16. J. Mizuguchi, Y. Sato, K. Uta and K. Sato: Benzyltributylammonium 4-hydroxynaphthalene-1-sulfonate, *Acta Cryst.* **E63**, o2509–o2510 (2007).
  17. J. Mizuguchi, Y. Sato and K. Uta: Poly[bis(acetone)bis[ $\mu$ -4-[(5-chloro-2-oxidophenyl)diazenyl]-3-oxido-*N*-phenyl naphthalene-2-carboxamidato]sodium(I)ferrate(III)] , *Acta Cryst.* **E63**, m1377–m1378 (2007).
  18. Y. Sato, K. Uta and J. Mizuguchi: Diacetone triletrakis{ $\mu$ -2-3-anilinocarbonyl-1-[(5-chloro-2-oxidophenyl)diazenyl]-2-naphtholato}tetraaquadiiron(III)disodium(I) dehydrate, *Acta Cryst.* **E64**, m240–m241 (2008).
  19. S. Ito, Y. Sato and J. Mizuguchi: Poly[bis(acetone- $\kappa$ O)bis{ $\mu$ -1-[(5-chloro-2-oxidophenyl)diazenyl]-2-naphtholato- $\kappa^4$ O:O,O':O'}sodium(I)chromium(III)] , *Acta Cryst.* **E64**, m333–m334 (2008).
  20. J. Mizuguchi, A. Hitachi, Y. Sato and K. Uta: Study on the Charge Control Mechanism of Charge Control Agents, *J. Imag. Sci. Tech.* **52**, 030506(1)-(5) (2008).
  21. K. Uta, Y. Sato. and J. Mizuguchi: Benzyltributylammonium 6-hydroxynaphthalene-2-sulfonate, *Acta Cryst.* **E65**, o319 (2009).
  22. K. Uta and J. Mizuguchi: Benzyltributylammonium 4-hydroxynaphthalene-2-sulfonate, *Acta Cryst.* **E65**, o320 (2009).
  23. Y. Sato, K. Uta and J. Mizuguchi, Benzyltributylammonium 7-hydroxynaphthalene-1-sulfonate, *Acta Cryst.* **E65**, o321 (2009).
  24. K. Uta and J. Mizuguchi: Benzyltributylammonium 4,6-dihydroxynaphthalene-2-sulfonate, *Acta Cryst.* **E65**, o322 (2009).
  25. K. Uta and J. Mizuguchi: Benzyltributylammonium 6,7-dihydroxynaphthalene-2-sulfonate, *Acta Cryst.* **E65**, o323 (2009).
  26. K. Uta, Y. Sato, O. Yamate and J. Mizuguchi: Crystal Structure and Electrical Properties of a Quaternary Ammonium Salt Used as a Charge-Control Agent, *J. Imag. Sci. Tech.* **53**, 010503–010503-6, (2009).
  27. Y. Sato, S. Ito, K. Uta and J. Mizuguchi: Electrical and Thermal Properties of Azo-Metal Complexes used as Charge-Control Agents, *J. Imag. Sci. Tech.* **53**, 010504–010504-9, (2009).
  28. Y. Kamei, O. Yamate and J. Mizuguchi: A Highly Stable Charge-Control Agent Based on an Al-Complex with Salicylic Acid Derivatives Used for Full Color Toners, *J. Imag. Sci. Tech.* **53**, 020503–020503-6 (2009).
  29. K. Uta, Y. Sato, O. Yamate and J. Mizuguchi: Hydrogen-bonded Network in Quaternary Ammonium Salts Used as Charge Control Agents, *J. Imag. Sci. Jpn.* **48**, 170-176 (2009).
  30. Y. Kamei and J. Mizuguchi: Crystal Structure of a Hexa-Nuclear Al-Complex with Ligands of

3,5-Di-*t*-butylsalicylate Ions, *X-ray Structure Analysis Online* **25**, 81-82 (2009).

## V. 【H<sub>2</sub> gas sensor】

1. H. Takahashi and J. Mizuguchi: Hydrogen gas sensor utilizing a high proton affinity of pyrrolopyrrole derivatives, *J. Electrochem. Soc.* **152**, H69-H73 (2005).
2. 高橋宏雄、芋田智彦、水口 仁：ピロロピロール顔料を用いた高感度水素ガスセンサー — プロトン受容型センサー —、*燃料電池* **4**、37-40 (2005).
3. 水口 仁：有機顔料を用いたプロトン受容型の水素ガスセンサー, *JETI* **53**, 1-3 (2005)
4. H. Takahashi and J. Mizuguchi: Carrier generation and carrier determination in dipyridyldiketopyrrolopyrrole-based H<sub>2</sub> gas sensors, *J. Appl. Phys.* **100**, 034908(1)-034908(6) (2006).
5. T. Hirota, T. Imoda, H. Takahashi and J. Mizuguchi: Correlation between H<sub>2</sub> gas sensitivity and structure of *o*-, *m*-, and *p*-dipyridyldiketopyrrolopyrroles as viewed from the electron delocalization within the molecule and the crystal structure, *J. Imag. Soc. Jpn.* **45**, 328-336 (2006).
6. K. Sato, K. Hino, H. Takahashi and J. Mizuguchi: Hydrogen gas sensor based upon perylene-imide derivatives, *IJISTA* **3**, 52-62 (2007).
7. T. Hoki, H. Takahashi, S. Suzuki, and J. Mizuguchi: Hydrogen Gas Sensor based upon proton acceptors integrated in Copper-tetra-2,3-pyridinoporphyradine, *IEEE Sensors J.* **7**, 808-813 (2007).
8. K. Hirao, Y. Tsukada, S. Suzuki, H. Takahashi, and J. Mizuguchi: Anomalous phenomenon in hydrogen gas sensors based upon pyridylimidazopyrrole or pyridylimidazonaphthalene, *J. Appl. Phys.* **103**, 053706(1)- 053706 (6) (2008).

## VI. 【Others】

1. J. Mizuguchi: Observation of the potential barrier in cuprous oxide rectifier with scanning electron microscopy using beam induced current *Jpn. J. Appl. Phys.* **15**, 907-908 (1976).
2. J. Mizuguchi: A DC-10 MHz low noise amplifier system for fast photoconduction decay measurements under the influence of strong noises arising from a light pulse generator, *Chem. Biomed. & Environ. Instrum.* **9**, 219-225 (1979).
3. J. Mizuguchi und W. Gabriel: Spektroskopische Unterscheidung von Al- bzw. Glimmer-Schuppen in Pigmentlackschichten, *Farbe und Lack*, 253-256 (1992).
4. K. Hirano, S. Minakata, M. Komatsu and J. Mizuguchi: Intense Blue Luminescence of 3,4,6-Triphenyl- $\alpha$ -pyrone in the solid state and its electronic characterization, *J. Phys. Chem. A* **106**,

4868-4871 (2002).

5. S. Suzuki and J. Mizuguchi: Pigment-induced crystallization in colored plastics based on partially crystalline polymers, *Dyes and Pigments* **61**, 69-77 (2004).
6. 水口 仁、千住孝俊、鈴木 茂: 微発光能を有する厚膜試料の吸収スペクトルとその問題点 —ビスアゾメチン色素蒸着膜で報告されたJ 会合体形成—, *日本写真学会誌*, **71**, 81-85 (2008).
7. J. Mizuguchi, T. Kanegae, and H. Takahashi: Dissociation of H<sub>2</sub> into H<sup>+</sup> in High-Dielectric Media for Fuel-Cell Applications, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 2262-2264 (2008).
8. T. Kanegae, H. Takahashi, and J. Mizuguchi: H<sub>2</sub> dissociation into H<sup>+</sup> in high dielectric media as viewed from the crystallinity, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 010217(1)-010217(3) (2010).

## VII. 【Review Papers】

1. 水口 仁: 有機感光体における光キャリア発生および分離 — フタロシアニン化合物の励起子の解離過程を中心に —, *電子写真* **26**, 216-224 (1987).
2. 水口 仁: 有機顔料とその電子構造, *日本画像学会誌* **37**, 256-271 (1998).
3. 水口 仁: チオピロロピロールの固体スペクトルと光ディスクへの応用, *日本結晶学会誌* **39**, 88-194 (1997).
4. 水口 仁: ピロロピロール顔料とエレクトロニクスへの応用, *色材協会誌* **72**, 581-591 (1997).
5. 水口 仁: ピロロピロール顔料の結晶構造と電子構造 — 水素結合系顔料における励起子結合効果 —, *色材協会誌* **72**, 432-440 (1999).
6. 水口 仁: 分子歪みと励起子結合効果から見たフタロシアニン顔料の電子構造, *色材協会誌* **72**, 510-524 (1999).
7. 水口 仁: 分子間相互作用を制御した光吸収のスイッチングシステム — 光ディスクへの応用 —, *表面* **37**, 581-595 (1999).
8. 水口 仁: 分子間相互作用の評価に分子軌道は使えるか, *日本画像学会誌* **40**, 72-77 (2001).
9. 水口 仁: 顕微分光法による単結晶の偏光反射スペクトルの測定, *日本結晶学会誌* **43**, 234-240 (2001).
10. 水口 仁: 有機顔料の結晶多形と電子構造, *日本結晶学会誌* **44**, 50-55 (2002).
11. 水口 仁, 今永俊治: 有機顔料における励起子相互作用, *日本画像学会誌* **43**, 10-24 (2004).
12. 水口 仁: ピロロピロール顔料の 1:1 混晶とそれらの混成構造を持つ結晶の電子構造, *日本写真学会誌* **67**, 161-167 (2004).
13. 水口 仁: 物質の色と構造について (I) — 電子遷移 —, *日本画像学会誌* **44**, 271-279

(2005).

14. 水口 仁：物質の色と構造について(Ⅱ) — 振動遷移と回転遷移 — , *日本画像学会誌* **44**, 388-395 (2005).
15. 水口 仁：物質の色と構造について (Ⅲ) — 振動電子遷移 — , *日本画像学会誌* **44**, 514-518 (2005).
16. 水口 仁：有機顔料を用いた水素ガスセンサー, *表面技術* **57**, 261-266 (2006).
17. 水口 仁：一成分系黒色顔料, *日本画像学会誌* **45**, 321-327 (2006).
18. 水口 仁：有機顔料の水素ガスセンサーへの応用, *日本画像学会誌* **45**, 457-465 (2006).
19. 水口 仁：潜在顔料 — 水素結合系顔料における可溶化技術と顔料再生化プロセス — , *日本画像学会誌* **44**, 347-355 (2005).
20. 水口 仁：特集 光機能性材料における色素J会合体の化学 “顔料結晶における励起子相互作用とJ会合体との関連性について”, *日本写真学会誌* **70**, 268-277 (2007).
21. 水口 仁：伝導パスモデルに基づくトナー帯電メカニズム — 電荷制御剤 (CCA) の役割 — , *粉体工学会誌* **47**, 632-637 (2010).

## VIII. 【Books】

1. 水口 仁：有機薄膜作製技術 ["機能薄膜プロセス技術集成" 編者 南日康夫・相澤益男, リアライズ社 (1985) 分担執筆].
2. J. Mizuguchi: Solid-state spectra of dithioketopyrrolopyrrole and their application to optical disks, *Recent Research Developments in Physical Chemistry* Vol. 2 (1998), Transworld Research Network, 407-419.
3. 水口 仁：顔料分散安定化と表面処理技術・評価 [有機顔料の分子配列を利用した光ディスク](株) 技術情報協会 (2001) 分担執筆.
4. 水口 仁：有機結晶材料の最新技術 [顔料結晶—水素ガスセンサーへの応用—](株) シーエムシー出版 (2005) 分担執筆.
5. 水口 仁：最新 機能性色素大全集 [電子材料としての有機顔料：構造と物性 ～ピロロピロール水素ガスセンサーと結晶構造～] (株)技術情報協会 (2007) 分担執筆.
6. 水口 仁：水素利用技術集成 Vol.3 [プロトン親和力を使った水素ガスセンサ] (株)エヌ・ティー・エス (2007) 分担執筆.
7. 水口 仁：各種手法による有機物の分解技術 [半導体の熱励起を利用した分解システムの開発と応用] (株)情報機構 (2007) 分担執筆.
8. 水口 仁：ラジカルの伝播が演じる半導体の熱活性技術と CFRP のリサイクル, S & T 出版 (2016) 分担執筆.
9. 水口 仁：分子構造、結晶構造、分子間相互作用を基礎とした「有機顔料の発色理論と応用」、電子書籍 (一般社団法人 日本画像学会) (2016).

日本画像学会の皆様へ

本書は、日本画像学会の御好意により、電子書籍として会員に無償頒布されることになった。電子書籍ということで、カラー図面をふんだんに取り入れ、彩り豊かな冊子とすることが出来た。筆者は、日本画像学会に深甚なる謝意を表す共に、本書が色材の研究開発に従事する会員諸子の一助になることを切に願っている。

著者

平成 28 年 4 月 18 日 初版発行

分子構造、結晶構造、分子間相互作用を基礎とした  
有機顔料の発色理論と応用

著者 水口 仁

発行者 一般社団法人 日本画像学会

〒164-8678 東京都中野区本町 2-9-5 東京工芸大学内

電話 : 03-3373-9576 Fax: 03-3372-4414

E-mail: info@isj-imaging.org