

(日本化学会誌, 1974, (7), p.1289~1293)

フェナジン誘導体の電導性におよぼす置換基効果^{1,2)}L-7M77792
(102-1293)

(1973年12月3日受理)

file
FILE COPY

杉本 晃*・古山 静夫**・井上 博夫*・井本 英二*

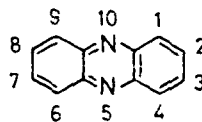
フェナジン環の1-位, 2-位, 1,6-位および2,7-位に, メトキシ基, ヒドロキシ基, クロロ基, ニトロ基, アミノ基および α -ブチル基などの置換基をもつ計16種のフェナジン誘導体について, 暗および光電導性を“サンドイッチ型”または“表面型”セルを用いて測定した。その結果, つぎの点が明らかになった。

i) 置換基の種類や位置の違いによって, 蒸着塗の吸収波長は変わるが, 暗電導の活性化エネルギー値は2.0~2.3 eV 付近にあり, あまり差がない。ii) 光電導性はケイ光性の有無には関係せず, 置換基のつく位置によって大きく影響される。とくに, 1,6-二置換体は他の置換体にくらべて約 $10\sim 10^2$ 倍良好な光電導性を示す。しかし, 1,6-位にヒドロキシ基またはアミノ基を置換すると, 光電導性は低下する。iii) 酸素が存在すると, 光電流はいちじるしく低下する。

1 緒 言

有機化合物の電導性に関する研究は多環芳香族化合物, 染料などについて多く行なわれている³⁾。しかし, その多くはある π 電子系についての研究であり, その π 電子系におよぼす置換基の効果について系統的に検討した例は少ない⁴⁾。いま, ある π 電子系に置換基を導入すると, i) 分子の電子状態の変化, ii) 分子の集合状態の変化, iii) ケイ光性の出現, iv) 多数キャリアーの種類の変化, v) キャリヤートラッピングの変化, などが考えられ, これらの変化によって電導性もまた変化するであろう。このような考えのもとに置換フェナジン類について暗および光電導性を調べた。

フェナジンを選んだ理由は, 第一にフェナジンの分子構造がアントラセンのそれに類似すること, 第二に各種フェナジン誘導体が比較的容易に合成, 精製でき, しかも, 安定であること, 第三に測定できる程度の電導性をもつこと, の3点である。本報告に



(i)

おいては, 表1および表4にあげた計16種のフェナジン誘導体について電導性を検討した結果を述べる。

2 実 験

2.1 試 料

置換フェナジン類はすべて前報²⁾または他の文献記載の方法により合成し, 精製した。精製はカラムクロマトグラフィー, 再結晶および減圧下の昇華をくり返して行なった。

2.2 暗電導性の測定

測定用セルはさきに報告した方法⁵⁾にしたがって作成した。すなわち, 一辺30 mmの正方形の透明石英板を基板に用い, 蒸着アルミニウムを電極として, 表面型セルおよびサンドイッチ型セルを真空蒸着法で作成した(試料の厚さ $3\sim 10\ \mu$)。測定容器中にセルを固定し, セルの表面に吸着された空気を除くために, 10^{-4} mmHgの圧力下, $30\sim 50^\circ\text{C}$ で10時間以上放置した。その後, 測定容器中に窒素を導入し, 乾電池による一定電圧のもとに, 温度上昇時と降下時における電流値または抵抗値を測定した。電流計としては超微量電流計TR-15(タムダ理研)を用いた。試料が昇華しやすいこと, そして抵抗値が高いことのために, 抵抗の測定を $50\sim 150^\circ\text{C}$ の温度範囲内で行なった。なお, 測定容器の抵抗値は 150°C で $10^{15}\ \Omega$ 以上であった。表1の試料のうち, 1-クロロ, 2-クロロ, 1,6-ジクロロ, 2,7-ジクロロ, 2-メトキシ, 1,6-ジ α -ブチルおよび2,7-ジ α -ブチルフェナジンの各試料については, 蒸着時に針状結晶が基板に対して垂直方向に成長するため, 2度目のアルミニウムを蒸着すると結晶の間にアルミニウムが入り, 厚く蒸着したにもかかわらず, サンドイッチ型セル用アルミニウム電極を作成することはできなかった。したがって, これらの化合物については表面型セルを用いて抵抗値を測定した。その他の化合物については, サンドイッチ型, 表面型の両方のセルを作成して抵抗を測定した。

5) H Inoue, K. Noda, E. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 37, 332(1964).

- 1) この報文を“有機半導体に関する研究(第13報)”とする
- 2) 前報(第12報). A. Sugimoto, Y. Okamoto, H. Inoue, E. Imoto, *Bull. Univ. Osaka Prefecture, Series A*, 20, 181(1971)
- * 大阪府立大学工学部応用化学教室, 591 堺市百舌鳥三丁目
- ** 現在 松下電器産業株式会社無線研究所, 571 門真市門真
- 3) F. Gutmann, L. E. Lyons, “Organic Semiconductors”, John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y. (1967) p. 448.
- 4) E. W. Gooden, *Nature*, 203, 515(1964); D. M. Carlton, D. K. McCarthy, R. H. Genz, *J. Phys. Chem.*, 68, 2661(1964).

2.3 光電導性の測定

光電導性を測定する場合には、容器のシールドに用いた銅ハクのうち、セルの前面にあたる部分を切りとって窓をあけ、この窓を通じてセルの面に直角に 10 V-4 A のタングステン電球の白色光を、蒸着をほどこしてない石英板側から照射した。ただし、容器内部の温度上昇を防ぐために、電球と容器との間に赤外線フィルター (320 から 800 nm 透過) を入れた。照度は容器と電球との間の距離を変えることによって変化し、その大きさは照度計 (東芝製第 5 号形) を用いて測定した。光電流成長依存性の測定は日本分光製分光器 (CRM-50 型) を用いキセノンアークランプからの光を分光して行なった。

2.4 X線回折

ガラス板上に 2~10 μ の厚さに蒸着した試料または粉末試料の結晶状態を理学電機 D-3 F 型 X線回折計を用いて調べた。

2.5 吸収スペクトル

試料をガラス板上に約 0.2 μ の厚さに蒸着した膜、または試料の溶液の可視吸収スペクトルを、日立 EPS-2 U 型分光光度計を用いて測定した。

また、試料の食塩板上に蒸着した膜 (厚さ 2~10 μ) または、KBr 錠剤法による IR スペクトルを日立 S2 または G2 型赤外分光光度計を用いて測定した。

3 結果および考察

3.1 暗電導性

1-クロロ, 1-メトキシ, 2-クロロ, 1,6-ジクロロ, 2,7-ジクロロ, 2,7-ジメトキシ, 1,6-ジ-*o*-ブチルおよび 2,7-ジ-*o*-ブチルフェナジンはいずれも 100°C 以下では 10¹⁵ Ω 以上の高抵抗であること、さらに 100°C 以上では昇華しやすいなどのために抵抗を測定することはできなかった。しかし、1,6-ジメトキシ, 1,6-ジニトロ, 1,6-ジアミノ (以上サンドイッチ型セル) および 2-メトキシフェナジン (表面型セル) は測定可能であり、これらはいずれも 10³~10⁴ V/cm の電圧までオーム則を満足した。また、温度上昇時における抵抗値と温度降下時における抵抗値とは測定誤差範囲内でよく一致した。比抵抗 ρ の対数値 log ρ と絶対温度の逆数 1/T との間には、図 1 に示す直線関係が認められた。すなわち、典型的な有機半導体について成立する関係式 (1) が成立した。

$$\rho = \rho_0 \exp(\Delta e / 2kT) \quad (1)$$

ここで、Δe は暗電導のエネルギーギャップ、k は Boltzmann 定数、ρ₀ は定数である。(1) 式を用いて算出した Δe 値と一定温度における ρ 値とを表 1 に示した。表 1 からわかるように、置換フェナジン類の Δe 値には実験誤差範囲内で差を見いだせなかった。

前に述べたように、多くの有機化合物で電子スペクトルの吸収端のエネルギー値が大きくなると Δe 値も大きくなる傾向にあるが、フェナジン類についてこの値を比較するために各試料の蒸着膜の吸収スペクトルを測定した。いずれの試料についても吸収帯の幅が広く、長波長側に長く尾をひく傾向を示した。それゆえ、吸収端を決定することが困難でかわりに最長波長側の極大吸収波長を表わすエネルギー (E) と Δe とを比較した。表 2 に蒸着膜の吸収極大波長を示す。置換基の種類と位置の違いによって

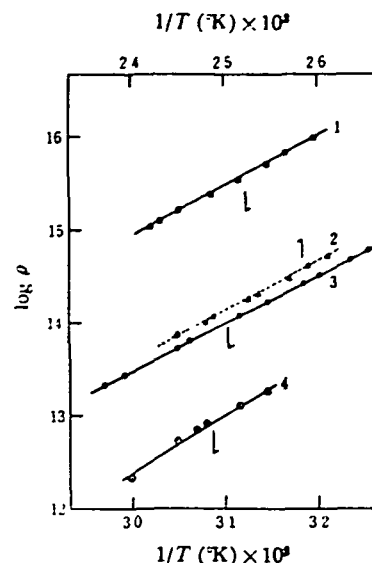


Fig 1 The relationship between log ρ and 1/T for the substituted phenazines

1: 1,6-Dimethoxyphenazine, 2: 1,6-Diaminophenazine, 3: 1,6-Dinitrophenazine, 4: 2-Methoxyphenazine

Table 1 Activation energies and resistivities of phenazines

Phenazine	Δe (eV)	ρ (Ω-cm)	Temp. (°C)
1-OCH ₃ ^{a)}	—	≥ 10 ¹⁵	110
2-OCH ₃	2.2	10 ¹⁴	20
1,6-OCH ₃ ^{a)}	2.2	10 ¹⁵	20
2,7-OCH ₃ ^{a)}	—	≥ 10 ¹⁵	100
1-Cl	—	> 10 ¹⁵	60
2-Cl	—	> 10 ¹⁵	60
1,6-Cl	—	> 10 ¹⁵	50
2,7-Cl	—	> 10 ¹⁵	60
1,6-NO ₂ ^{a)}	2.0	10 ¹⁵	20
1,6-NH ₂ ^{a)}	2.3	10 ¹⁵	20
1,6-C(CH ₃) ₃	—	> 10 ¹⁵	70
2,7-C(CH ₃) ₃	—	> 10 ¹⁵	80
H ^{b)}	2.1	10 ¹⁴ ~10 ¹⁵	100

a) Sandwich-type cell was used.

b) S Aftergut, G. P. Brown, "Organic Semiconductors", ed by J. J Brophy, J. W. Buttrey, Maruzen (1962), p 79

Table 2 Absorption maxima of films of phenazines

Phenazine	λ _{max} (nm)			Difference ^{a)} (nm)
	1	2	3	
1-OCH ₃	440*	420	373	35
2-OCH ₃	429	404		14
1,6-OCH ₃	468*	438	369	28
2,7-OCH ₃	440*	415~420		15
1,6-Cl	433	408	369	23
2,7-Cl	405*	385		10
1,6-C(CH ₃) ₃	367	351		—
2,7-C(CH ₃) ₃	396*	378		6
1,6-NO ₂	409*	388		19
1,6-NH ₂	505	377	358	0

* Shoulder.

a) The difference of the λ_{max} between the film and the benzene solution.

Table 3 Visible absorption and fluorescence data of phenazines in benzene

Phenazine	λ_{max} (nm) (log ϵ)			Fluorescence ^{a)}
1-OCH ₃	346 (3.08)	362 (4.03)	405* (3.56)	+
2-OCH ₃	356 (4.08)	388 (4.02)	405* (3.90)	-
1,6-OCH ₃	348 (3.55)	365 (3.71)	422 (3.63)	440* (3.57) - ^b
2,7-OCH ₃	347 (3.92)	403 (4.01)	425 (4.05)	-
1-Cl	350* (3.96)	365 (4.13)	400* (3.54)	-
2-Cl	367 (4.18)	371 (4.19)	390* (3.73)	-
1,6-Cl	352* (3.87)	367 (4.12)	388* (3.79)	410* (3.64) + ^{b)}
2,7-Cl	364 (4.10)	378 (4.12)	395* (3.90)	-
1,6-C(CH ₃) ₃	346 (3.95)	363 (4.21)	390* (3.55)	-
2,7-C(CH ₃) ₃	365 (4.20)	390* (3.82)	-	-
1,6-NO ₂	369 (4.15)	390* (3.80)	-	-
1,6-NH ₂	358 (3.21)	376 (3.17)	505 (3.58)	-
H	350* (4.02)	367 (4.17)	-	-

* Shoulder

a) + : Detected, - : Undetected

b) N. Mataga, K. Ezumi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 40, 1350 (1967).

E 値には多少の差が認められる (410~505 nm, 3.03~2.46 eV) にもかかわらず, $\Delta\epsilon$ 値はあまり変わらなかった (0.3 eV)。

つぎに, 結晶状態を調べるため, 各試料の蒸着膜のX線回折を調べた。各試料とも二三のピークを示すのみで結晶状態と電導性との比較はできなかった。また, 蒸着膜内での分子間相互作用についての知見を得るため, 蒸着膜の吸収スペクトルとおのおのの試料の溶液のスペクトルを比較した。表3にベンゼン溶液中の λ_{max} , 表2に蒸着膜とベンゼン溶液の λ_{max} の差を示す。蒸着膜の λ_{max} は長波長側にシフトしており, 分子間相互作用の存在を示唆するが, λ_{max} の差と $\Delta\epsilon$ との間にはほとんど関係がなかった。

3.2 光電導性

室温, 窒素雰囲気下 1900 ルクスの白色光照射下での光電流値 (電圧: 200 V/cm) を測定し, 表4にその値を示した。各試料の光電流値 (i_p) と光強度 (I) との間に (2) 式の関係がみられ, n の値は 0.5~1.0 であった。

$$i_p \propto I^n \quad (2)$$

前に述べたように, 置換フェナジン類の可視吸収スペクトルの吸光度はほぼ同じなので, 一定の光強度における光電流値の大小から光電導性の大小を比較することができる。表4からつぎのことがわかる。

a) 1900 ルクスの光強度における光電流の大きさは, 二三の例外を除くと, 1,6->2->1- \approx 2,7-置換体の順に小さくなり, 1,6-二置換体は他の位置置換体の値にくらべて約 10^2 倍大きい。しかし, 1,6-二置換体の光電流値は置換基が電子放出性の OCH₃ と電子吸引性の NO₂ とでは変わらない。

b) 置換基が OH や NH₂ の場合には, 1,6-二置換体でも光電流は観察されない。

c) 2-位に OH が入ると弱い光電流が検知される。

さらに, 表4に示した結果以外に

d) 1-クロロフェナジンの光電流は光強度が増加しても直線的に増加せず次第に一定値に近づいた。

e) 空気の雰囲気下で光電流を測定すると, 置換基の種類や位置に関係なく, すべての試料について光電流は窒素雰囲気下の値より減少する傾向を示す。

Table 4 Photocurrents and n values of the substituted phenazines

Phenazine	Photocurrent (pico A. ⁻²)	n
1-OCH ₃	—	—
2-OCH ₃	0.05 ^b	—
1,6-OCH ₃	2	0.8~0.9
2,7-OCH ₃	—	—
1-Cl	0.3 ^c	—
2-Cl	—	—
1,6-Cl	9	0.8
2,7-Cl	—	—
1-NH ₂	—	—
1,6-NH ₂	—	—
1-OH	—	—
2-OH	0.05	0.6
1,6-OH	—	—
1,6-C(CH ₃) ₃	1	0.9
2,7-C(CH ₃) ₃	—	—
1,6-NO ₂	0.6	0.6
Anthracene	0.4 ^d	1.0 ^d

a) Surface-type cell was used (sample thickness: 2~10 μ)

b) The photocurrent was too small to obtain the n value

c) The linear relationship between $\log i_p$ and $\log I$ was not found

d) The measurement of this value was carried out under the similar conditions to the cases of phenazines.

などがわかった。

これらの試料のうち, 1,6-ジメトキシフェナジンは大きな光電流を示し, しかも蒸着膜の作成がもっとも容易であるので, この試料の“表面型セル”を用いてその波長依存性を調べた。図2に示すように, 各波長における光電流の大きさはほぼ吸光度の大きさに対応して変化した。この結果, キャリヤーの生成の初期段階は π - π^* 励起によると考えられる。

3.3 吸収スペクトルとの関係

表1に示したように, フェナジン類は溶媒中で 360 nm 前後に強い ($\log \epsilon \approx 4.0$) 吸収をもつ。さらに電子供与性基が付くと長波長側に新しく吸収が現われ, その吸収極大波長は Cl, OCH₃, NH₂ の順に長波長側に移る。一方, 吸収スペクトルは, 置換基の付く

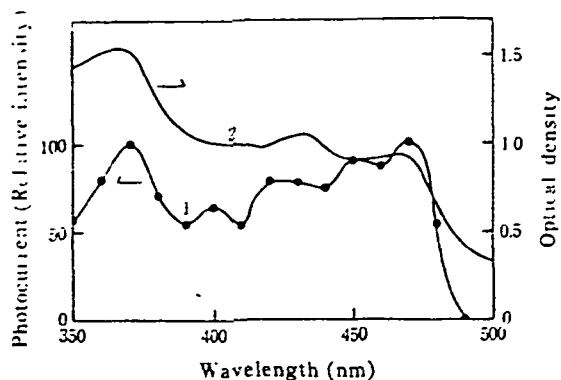


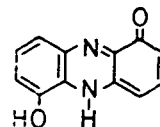
Fig. 2 Photocurrent and absorption spectra of film of 1,6-dimethoxyphenazine

1: Photocurrent (1300 V/cm), 2: Absorption

Table 5 Absorption maxima of dimethoxyphenazines and di-*t*-butylphenazines in acetic acid

Phenazine	λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$)		
1,6-OCH ₃	355*(3.64)	369 (3.73)	438 (3.53)
2,7-OCH ₃	348*(3.88)	359 (3.92)	430 (4.00)
1,6-C(CH ₃) ₂	{ 345 (3.95) 375*(3.78)	{ 354*(4.03) 390*(3.60)	361 (4.19)
2,7-C(CH ₃) ₂	360*(4.10)	375 (4.20)	

* Shoulder.



(2)

位置によってあまり差は認められないが、2,7-位置換体にくらべて1,6-位置換体の方がわずかに長波長側に吸収が延びている。しかし、その吸収極大波長の $\log \epsilon$ 値は 2,7-位置換体の方が大きい。このように、置換フェナジン類の吸収スペクトルは置換基の種類によって変化する。したがって、分子の電子状態も変わっていると考えられる。それにもかかわらず、1,6-二置換体の光電流が置換基の種類に関係なく大きいという事実は、置換基の立体的な効果、すなわち、フェナジン環の窒素原子の孤立電子対と置換基との反発効果がフェナジン環の平面性に影響し、これが光電流に影響するように思われる。

表3と表5の比較からわかるように、1,6-二置換体 (OCH₃ 基または C(CH₃)₂ 基) の吸収極大波長は酢酸とベンゼン中で差はほとんどないが、2,7-二置換体の場合には大きな差が認められる。これは、1,6-二置換体の場合には窒素原子のプロトン化が置換基によって妨げられているからであり、置換基と窒素原子とが相互作用をしていることを示唆する。つぎに、1,6-二置換体のうちでも、置換基が NH₂ および OH の場合には光電流が検知されないのはフェナジン環の窒素原子とこれらの置換基との水素結合⁶⁾ または [2] に示すような互変異性により反発が消失するからだと考えられる。

6) IR スペクトルによると、-NH₂ 基の場合には 3400 cm⁻¹ 付近に 3 本の強い吸収が、-OH 基の場合には 3350 cm⁻¹ に幅広い吸収が認められる

3.4 ケイ光性との関係

いろいろの置換フェナジン類をそれぞれベンゼン中に溶かし、ケイ光性の有無を調べた。表3に示すように、1,6-二置換体のうちにもケイ光性をもつものもたないものがあり、光電導性との間には直接関係がないことが明らかになった。

3.5 キャリヤーの種類との関係

空気雰囲気下で光電流が減少した事実は、アントラセン類⁷⁾ の場合とは逆の現象であり、Meier らの考え方⁸⁾ をもとにするとフェナジン類は置換基の種類や位置に関係なく *n* 型の電導性を示すと考えられる。

4 結 論

フェナジン類の暗電導の活性化エネルギーは置換基の種類や位置によって変わらないが、光電導性は置換位置に大きく影響され、とくに1,6-位置換体は他の誘導体にくらべて光電導性が良好である。その原因としては立体的な効果がとくに大きいと考えられる。キャリアの種類は置換基の種類や位置に関係なく *n* 型的性質を示す。

(1973年10月、第6回構造有機化学討論会講演)

7) W. G. Schneider, T. C. Waddington, *J. Chem. Phys.*, 25, 358(1956).

8) H. Meier, *Z. wiss. Phot.*, 53, 1(1958).

Substituent Effects on the Electrical Conductivities of the Phenazine Derivatives[†]

Akira SUGIMOTO, Shizuo FURUYAMA,
Hiroo INOUE and Eiji IMOTO

Department of Applied Chemistry, College of Engineering,
University of Osaka Prefecture; Sakai-shi 591 Japan

The dark and/or photoconductivities of 16 substituted phenazines having methoxy, hydroxy, chloro, nitro, amino or *t*-butyl group at 1-, 2-, 1,6- or 2,7-positions of the phenazine ring have been investigated by using the "surface-type" and/or "sandwich-type" cells. As shown in Table 1, the resistivities at 20°C (ρ_{20}) were higher than 10¹⁴ ohm-cm. The energy gaps ($\Delta \epsilon$) of the dark conductivities in the range from 2.0 to 2.3 eV were independent of the kinds and the positions of the substituents, although the longest wavelength band in the visible absorption spectra of the evaporated films changed with them. The photocurrent became larger by introducing the substituents at 1,6-positions of the phenazine ring; the photocurrents of the

1,6-disubstituted phenazines were $10\sim 10^2$ times larger than those of the other substituted phenazines, as shown in Table 4. When the substituent at 1,6-positions was hydroxy or amino group, however, the photocurrents were not detected. The photocurrents of all phenazines decreased in oxygen, although that of anthracene increased. No correlation between the photoconductivity and fluorescence was observed. Furthermore, the spectral properties of the 1,6-disubstituted phenazines were compared with those of the 2,7-disubstituted phenazines; it was deduced that the *t*-butyl groups at 1,6-positions adjacent to the lone-pair electrons of the nitrogen atoms of the phenazine ring interfered with the protonation of the lone-pair electrons with acetic acid.

† Studies on Organic Semiconductors. XIII.