であることを報告しており、Olivé 等の推論と一致した見解を示している。

本触媒でのチタンアルコキシド系は前 2 者の触媒系と配位子が異なるので、必ずしも Olivé 等および Breslow 等の見解と一致すべき結果を示さなくてもよいが、触媒系の類似性を考慮するとチタンアルコキシド系でも Ti^{4+} 錯体がスチレンに対して重合活性を示す可能性も無視できない。しかし、そのためには本実験における常磁性種の測定の見解とは違った方法で、さらに Ti^{4+} 錯体の重合活性に対する挙動について検討することが必要であるが、

このことは本実験で得た結論を必ずしも否定する根拠とはならない。しかも、すでに報告にしたように $Ti(O-nBu)_3-AlEt_3$ 系¹⁾によるスチレンの重合で、触媒系に $[N]$ 型錯体に起因する常磁性種のシグナルが観測される Al/Ti モル比で、 $Ti(O-nBu)_4-AlEt_3$ 系とはほぼ同程度の重合活性を与える事実は、少なくとも $Ti^{3+}-Al$ の橋かけ構造をとる錯体が重合活性を示すことに対する一つの積極的支持を与えるものである。

(1968 年 10 月、第 17 回高分子討論会一部発表)

ポリアゾピリミジンの合成とその電導性^{*1,*2}

(昭和 44 年 10 月 16 日受理)

広 橋 亮・飛 鋪 靖・春 田 昌 宏^{*3}

バルビツール酸の活性メチレンと *p*-ジニトロソベンゼンとの反応により得られた *p*-フェニレンビスアゾピリミジンを合成し、そのモノマーのヒドロキシル基、カルボニル基あるいはイミノ基と *p*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジイソチオシアナート、*p*-キシリレンジプロマイドおよびテレフタロイルクロリドとの重縮合および重付加反応をジメチルアセトアミド中で行なった。得られたポリマーの主鎖にピリミジン環を含むことを赤外吸収スペクトル、紫外吸収スペクトルより確認した。加圧成型した試料の電気伝導度を測定し、その温度依存性の直線関係から見掛けの電気伝導のエネルギーギャップ (ΔE_0) を求めた。室温における体積固有抵抗は $10^9 \sim 10^{10} \Omega \cdot cm$ で、 ΔE_0 は $0.76 \sim 1.33 eV$ であった。またポリマーの光導電性については、表面伝導型セルに真空下、可視から近赤外領域の光照射を行ない光電流が観測された。光電流の電界依存性はその両対数値の直線関係が得られたが、強電界強度になると勾配が小さくなる傾向が見られた。光電流と光強度との関係 ($I \propto L^n$) より強光度になると n の値は大きくなる。光電流の波長依存性を調べた結果、500 あるいは 554 $m\mu$ にそのピークが認められた。

1 緒 言

高分子の化学構造と電導性との関係は分極の程度、結晶性および微量の不純物などの多くの複雑な因子がからみあって単純には決め難いのが現状のようである。これらの解明に多くの努力がなされてはいるが、なお系統的に構造との関連を究明しているのは未だ少ない¹⁾。低分子の有機半導体におけるキャリアの伝導機構はかなり論議されているが、この分野においても有機化合物の精製が常に問題となっている²⁾。電導性の良い高分子を得ようとすると不溶、不融の構造を持つものが多い^{3,4)}。この点半導体特性を検討する時、試料の精製がキャリアの種類、キャリアの生成およびキャリアの移動に関する本質的な議論に重要な役割りを示している^{5,6)}。

現状では可究的にソックスレーで不純分を溶剤抽出するか、高

分子の溶解、再沈殿を繰り返す方法が一般的に行なわれている。

主鎖にピリミジン環と炭素、窒素二重結合で連結されている高分子を合成し、その電気伝導度の温度依存性は直線関係が得られ電導の活性化エネルギーが求められた。

ヘテロ環には光照射により励起される不対電子が含まれているところより、可視から近赤外領域の光照射により光電流が観測された。光電流の電界強度依存性、光電流の光強度依存性、光電流の波長依存性および光電流の時間特性について得られた結果について報告する。高分子物質の光照射による光電流の生成に関する研究は特にポリビニルカルbazールのみが詳細に検討されつつある^{7,8)}。これは非銀塩材料として電子写真への応用に興味を持たれ、高分子の光導電性とその分光増感が盛んに研究されている⁹⁾、¹⁰⁾。高分子の電気伝導機構ならびに光導電機構を論議するにも、新たな構造を持つ高分子材料の開発が望まれている¹¹⁾。

2 実験方法

2.1 試薬および合成法

バルビツール酸 (BA)、フェニルイソチオシアナート (PIT)、

- 7) 岡 誠子, 森 公視, 舩林成和, 三川 礼, 電子写真, 5, 77 (1964).
- 8) C. R. Bohn, J. R. Schaefgen, W. O. Statton, *J. Polymer Sci.*, 55, 531 (1961).
- 9) 三川 礼, 舩林成和, 森本和久, 有機合成化学, 24, 1010 (1967).
- 10) K. Okamoto, Y. Hasegawa, S. Kusabayashi, H. Mikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 2563 (1968).
- 11) 鎌野昌弘, 高分子, 18, 433 (1969).

*1 この報文を「電導性高分子物質に関する研究(第6報)」とする。

*2 前報 (第5報), *Polymer*, 投稿中。

*3 Ryo HIROHASHI, Yasushi HISHIKI, Masahiro HARUTA
千葉大学工学部写真工学科: 千葉市弥生町。

- 1) D. D. Eley, B. M. Pocini, *Polymer*, 159 (1968).
- 2) D. C. Hoesterey, G. M. Letson, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1609 (1963).
- 3) H. A. Pohl, E. H. Engelhardt, *J. Phys. Chem.*, 66, 2085 (1962).
- 4) H. A. Pohl, R. P. Chartoff, *J. Polymer. Sci., A*, 2, 2787 (1964).
- 5) R. H. Partridge, *Polymer Lett.*, 5, 205 (1967).
- 6) Y. Maruyama, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 2073 (1967).

ベンジルブロミド (BB), ベンゾイルクロリド (BC) およびアニリンはおのの市販の試薬をそのまま使用した。反応溶剤はジメチルアセトアミド (DMAC), 触媒はトリエチルアミン (TEA) をおのの常法にしたがい蒸留した後用いた。ニトロソベンゼン (NB) はニトロベンゼンの塩化アンモン溶液を亜鉛で還元し, 得られた β -フェニルヒドロキシアミンを重クロム酸の濃硫酸溶液で酸化すると得られる¹²⁾。水蒸気蒸留で分離し, アルコール-エーテルから再結晶すると mp 68°C の無色の結晶が得られた。

$\lambda_{\max}(\text{EtOH})$ 219, 283~284, 307 m μ

ジニトロソベンゼン (DNBB) は, ハイドロキノンの *p*-キノンジオキシムを経て赤血塩の酸性カリ溶液の酸化反応により合成した。激しい発熱を伴うのであらかじめ -10°C に冷却してから反応を始めた¹³⁾。通常の有機溶剤にほとんど溶解しない。

元素分析値 N 計算値 20.58%
実測値 19.78%

NB および DNB はいずれも赤外吸収スペクトルよりニトロソ基の強い吸収がそれぞれ 1485, 777 cm⁻¹ (NB) および 1488, 775 cm⁻¹ (DNB) に認められた。

p-フェニレンジアミン (PDA), *p*-フェニレンジイソチオシアナート (DIT), テレフタロイルクロリド (TPC) および *p*-キシリレンジプロマイド (XDB) は既報¹⁴⁾にしたがって合成あるいは市販品を再結晶して使用した。

2・1・1 モデル化合物の合成 NB と BA とを水溶液中で 50~60°C, 3~5 時間縮合反応させることにより淡黄色の生成物が得られた。これをろ別, 熱水, 冷アルコールで順次洗浄後乾燥した。反応温度を 90°C にすると黒色生成物を生ずる。

C₁₆H₇N₃O₃ (分子量 217.180)

元素分析値 N 計算値 19.35%
実測値 18.50%

I の紫外吸収スペクトルの吸収極大波長と分子吸光係数は, $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 223.5 m μ (1.31×10^4), 260 m μ (8.12×10^3), 314 m μ (5.39×10^3) であった。

2・1・2 アニロピリミジン (I) とアニリンとの反応 I (0.581 g) とアニリン (0.243 g) を混合, 120°C で 10 時間加熱反応すると褐色の沈殿物を生成した。これをろ別, メチルアルコール水溶液で洗浄, 0.36 g の黒褐色, mp 205~210°C の生成物を得た。

C₁₆H₁₂N₄O₂ (分子量 291.298)

元素分析値 N 計算値 19.17%
実測値 17.92%

$\lambda_{\max}(\text{EtOH})$ (H₂SO₄) m μ
232.5 262
255 310~320
316.5

2・1・3 アニロピリミジン (I) とフェニルイソチオシアナートとの反応 I (0.542 g) と PIT (0.377 g) を DMF 4 ml に溶解, TEA (2 滴) を触媒として 120°C で 5 時間加熱した。反応終了後水の中へ注いで得られた沈殿を, メチルアルコール~水から再結晶した。mp 134~137°C。

C₁₇H₁₂N₄O₃S₁ (352.298)

元素分析値 N 計算値 15.90%
実測値 16.13%

$\lambda_{\max}(\text{EtOH})$ (H₂SO₄) m μ
220~221 250~253
264~267 438

2・1・4 アニロピリミジン (I) とベンジルプロマイドとの反応 I (0.552 g) と BB (0.457 g) を DMF 5 ml に溶解, TEA (2 滴) を触媒として加え, 150°C で 4 時間加熱した。反応液を水に注ぐと沈殿を生じ, これをろ別, 乾燥した。

C₁₇H₁₃N₃O₃ (307.298)

元素分析値 N 計算値 13.68%
実測値 12.82%

$\lambda_{\max}(\text{EtOH})$ (H₂SO₄) m μ
245 220
258 257~260
312 314~330
458

2・1・5 アニロピリミジン (I) とベンゾイルクロリド I (0.545 g) と BC (0.359 g) を DMF 5 ml に溶解, TEA (2 滴) を触媒として加え, 150°C で 5 時間加熱した。反応液を水へ注ぐと沈殿を生じ, これをろ別, 熱水, アルコールで順次洗浄, 乾燥した。

C₁₇H₁₁N₃O₄ (321.282)

元素分析値 N 計算値 13.08%
実測値 14.22%

12) G. H. Colleman, "Org. Syntheses", Coll. Vol. III, 68.

13) R. Nietzki, Fr. Kehrman. Ber., 20 613 (1887).

14) 広橋 亮, 飛鋪 靖, 春田昌宏, 工化. 73, 631 (1970).

表 3 ポリアゾピリミジンの性質

実験番号	$\eta_{inh}^a)$	元素分析値N		外 観
		計算値(%)	実測値(%)	
B 1	0.09	26.16	25.84	黒 紫 色
B 2	0.07	20.43	18.39	茶 褐 色
B 3	0.04	18.34	17.27	茶 褐 色
B 4	0.10	17.28	11.91	赤 褐 色

a) 98% 硫酸中, 30.0°C で濃度 0.2 g/100 ml で測定.

とんど溶解しない。

3.2 ポリマーの構造

バルビツール酸とテレフタルアルデヒドとから合成したモノマーと PDA, DIT, PXB, および TPC との反応で得られた既報のポリマーの構造と同じ構造をしているものと赤外吸収スペクトルから推定した¹⁴⁾。

モノマー(II)およびモデル化合物の紫外吸収スペクトルにおいてピリミジン環の特性吸収が 250~265 m μ にあること, 赤外吸収スペクトルにおいて $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ の特性吸収である 1700 cm⁻¹ 付近に強い吸収が, 得られたポリマーのそれぞれにあることから, ポリマーの主鎖にピリミジン環が含まれていることを確認した。これを表4に示した。II と PDA との重縮合反応生成物のポリマーには $\nu_{\text{N}=\text{C}}$ の吸収が 1580 cm⁻¹ に他のポリマーと比べて非常に強く認められることよりポリマー B 1 の構造を推定した¹⁵⁾。II と DIT との重付加反応生成物のポリマーは $\nu_{\text{O}-\text{C}=\text{N}-\text{H}}$ の吸収, 1515 cm⁻¹ に新たな吸収¹⁶⁾が認められたことによりポリマー B 2 の構造を推定した。II と XDB との重縮合反応生成物のポリマーには ν_{CH_2} の吸収が 1415 cm⁻¹ に認められることよりポリマー B 3 の構造を推定した¹⁷⁾。

II と TPC からの重縮合生成物であるポリマーには既報¹⁴⁾で得られた BA とテレフタルアルデヒドの縮合物をモノマーとした TPC との反応生成物に認められた 1780 cm⁻¹ 付近の $\nu_{\text{O}-\text{C}=\text{O}}$ の吸収が小さく現われていることと, N の元素分析値が一致しな

表 4 ポリマーの吸収極大値^{a)}

記 号	吸収極大値 (m μ)
B 1	265~266, 320~325, 520~525
B 2	265~266, 330, 490~500
B 3	261~263, 312~316, 480
B 4	266~269, 325, 477~487

a) 濃硫酸溶液にて測定した。

図 3 ポリアゾピリミジンの赤外吸収スペクトル (KBr 法)

B 1: *p*-ビスアゾピリミジンと *p*-フェニレンジアミンとの重縮合物

B 2: *p*-ビスアゾピリミジンと *p*-フェニレンジイソチオシアナートとの重付加物

図 4 ポリアゾピリミジンの赤外吸収スペクトル (KBr 法)

B 3 *p*-ビスアゾピリミジンと *p*-キシレンジプロマイドとの重縮合物

B 4 *p*-ビスアゾピリミジンとテレフタロイルクロロドとの重縮合物

ったことよりポリマー B 4 の構造は現在はっきりしていない。ポリマーの赤外吸収スペクトルを図3と図4にそれぞれ示した。

3.3 ポリマーの電気伝導性

得られたポリマーの体積電気伝導度を測定し, これらの結果を表5に示した。また比抵抗の温度依存性について図5に示した。これらの直線関係から, (1)式により電気伝導のエネルギーギャップ (ΔE_G) を求めた。表6に ΔE_G の値を示した。

$$\rho = \rho_0 e^{\Delta E_G / 2kT} \quad (1)$$

ΔE_G : 電気伝導のエネルギーギャップ (eV)

k : ボルツマン常数, 8.616×10^{-5} eV/deg

ρ : 比抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)

T : 絶対温度 (°K)

比抵抗値 (ρ) は試料の表面積 ($S \text{ cm}^2$), 厚み ($L \text{ cm}$) に対して $\rho = S/L \cdot E/I$ 式にて補正する。

E : 負荷電圧 (V), I : 測定電流 (A)

15) A. Einhorn, H. Diesbach, *Ann.*, 359, 179 (1908).

16) R. G. Arnold, J. A. Nelson, *Chem. Rev.*, 57, [2], 47 (1957).

17) B. Jacek, *Rocz. Chem.*, 42, 41 (1968); C. A., 68, 27366 K (1968).

表 5 ポリアゾピリミジンの比抵抗
(成型圧力約 200 kg/cm², 測定圧力約 50 kg/cm²)

	B 1	B 2	B 3	B 4			
電界強度 (V/cm)	47.0	43.0	46.2	37.7			
試料の厚さ (Lcm)	0.65	0.71	0.66	0.81			
試料の重さ (mg)	119	123	111	139			
温 度 (℃)	比抵抗値 (Ω・cm)	温 度 (℃)	比抵抗値 (Ω・cm)	温 度 (℃)	比抵抗値 (Ω・cm)		
32	2.723×10 ⁹	20	3.26×10 ⁹	22	1.23×10 ⁹	8	6.28×10 ¹⁰
50	9.839×10 ⁸	32	1.47× “	37	4.87×10 ⁸	19	2.75× “
76	2.687× “	50	8.59×10 ⁸	48	3.28× “	32	1.28× “
94	1.338× “	70	3.71× “	66	1.53× “	47	5.22×10 ⁹
119	4.826×10 ⁷	86	1.69× “	66	1.58× “	66	1.58× “
135	2.490× “	103	7.65× “	104	1.74×10 ⁷	85	5.60×10 ⁸
150	1.613× “	117	4.72× “	123	6.24×10 ⁶	97	3.35× “
		133	2.91× “	142	2.37× “	113	1.62× “
						125	9.35×10 ⁷

図 5 比抵抗の温度依存性

図 6 暗電流と電界強度との関係

記号 ○ B 1 ● B 2 △ B 3 ▲ B 4
実験番号

ポリアゾピリミジンの電圧とバルキーな暗電流との関係 ($V-I$) 特性は図 6 のようにオーミックの関係が得られた。 $I=kV^\alpha$ の式より α の値は 0.92~1.10 の値を示した。

既報¹⁴⁾のスチリル構造 (c1ccc(cc1)-CH=C(C(=O)Nc2ccccc2)C(=O)Nc3ccccc3) と比べてアニロ構造 (c1ccc(cc1)-N=C(C(=O)Nc2ccccc2)C(=O)Nc3ccccc3) よりなるポリマーの電気伝導性は良く、電気伝導のエネルギーギャップも小さい。これを表 6 に示した。

表 6 ポリピリミジンのエネルギーギャップ

反応試薬	スチリル構造			アニロ構造		
	室温における比抵抗 (温度°C)	温度範囲 (°C)	ΔE_g (eV)	室温における比抵抗 (温度°C)	温度範囲 (°C)	ΔE_g (eV)
PDA	1.45×10 ¹¹ (21)	21~152	1.53	2.72×10 ⁸ (32)	32~150	0.97
DIT	8.15×10 ¹¹ (18)	{ 50~91 91~143 }	{ 0.68 1.51 }	3.26×10 ⁹ (20)	20~133	0.86
PXB	5.06×10 ¹² (12)	{ 12~114 114~143 }	{ 0.83 1.65 }	1.23×10 ⁹ (22)	20~66 66~142	0.76 1.33
TPC	1.63×10 ¹² (17)	{ 17~69 69~138 }	{ 0.56 1.70 }	2.75×10 ¹⁰ (19)	8~125	1.10

これは $-N=C<$ 結合になると窒素の対電子が窒素と炭素の π 結合に関与してくるためと考えられる。

3.4 ポリマーの光導電性

3.4.1 光電流の電界強度依存性 光電流は広い範囲の電界強度にわたってその両対数値の直線関係が認められた。高電界になると直線に折線の生ずるポリマーがあるが、その勾配は小さくなる傾向があった。表面電導の暗電流とあわせ図 7 に示した。

3.4.2 光電流の光強度依存性 光電流 (I) と光強度 (L) との関係は Rose¹⁸⁾ によれば $I \propto L^n$ で表わされ、図 8 に示したように n の値はいずれのポリマーも 1 より大きい。このことはキャリアの寿命が励起光とともに増大していることを示し、深いトラップからの生成と一度トラップに捕えられたキャリアも光電流に寄与していると考えられる。

3.4.3 光電流の波長依存性 いずれのポリマーも 500 あるいは 554 m μ に光電流の極大波長が求められた。光電流の波長端は

図 7 光電流、暗電流の電界強度依存性

記号 ○ □ △ ● ■ ▲
実験番号 光電流 B 1 B 2 B 3 暗電流 B 1 B 2 B 3

18) A. Rose, R. C. A. Rev., 12, 362 (1951).

図 8 光電流の光強度依存性

記号
実験番号

○ B 1 ● B 2 ▲ B 3

およそ $900 \text{ m}\mu$ 付近にある。濃硫酸溶液中での吸収スペクトルの極大吸収波長と一致しない。これは固体表面上での光の吸収と溶液中の吸収波長と異なり、複雑な要因がからんでいると考えられる。さらに今後反射スペクトルとの関係を検討する考えである。得られた結果を図9に示した。

有機半導体の電気伝導性、光導電特性を測定するのに試料の形態も重要な要素となる。特に光導電特性を測定する際、電極の問題、これは電極の接触状態によっては生成されたキャリアが電極付近に蓄積されて空間電荷層が形成される。銀ペースト塗布電極あるいは銀蒸着電極では他の金属電極と比べて空間電荷効果は

図 9 光電流の波長依存性

記号
実験番号

○ B 1 ● B 2 ▲ B 3

小さく、試料形態として、表面伝導型はサンドイッチ型より空間電荷効果が小さいとの報告がある¹⁹⁾。アントラセンの場合、結晶の表面を流れる表面電流と結晶の内部を流れる電流があると報告²⁰⁾されている。また結晶形と無定形領域からなる高分子物質の光電流では結晶形領域の方が流れ易いとの報告²⁰⁾、あるいはその界面を流れるとの報告²¹⁾がある。固体に光を照射した時生成したキャリアが、どこを移動するかは化学構造とあわせて今後検討されるべき重要な問題である。

(昭和 44 年 5 月, 高分子学会第 18 年次大会一部発表)

本研究にさいし、光電流の測定につき御指導賜った東京大学物性研究所井口洋夫教授に厚く感謝致します。

19) D. M. J. Compton, W. G. Schnider, T. C. Waddington, *J. Chem. Phys.*, 27, 160 (1957).

20) L. E. Lyons, G. C. Marrie, *J. Chem. Soc.*, 3648 (1957).

21) K. Yahagi, K. Shinohara, *J. Appl. Phys.*, 37, 310 (1966).