

芳香族化合物の γ 線照射による新特殊型物質の合成

—有機半導体とラジカル体—

Preparations of the Specific New Substances by γ -Ray Irradiation on Aromatic Compounds

—Semiconductors and Radicals—

永井芳男・藤原鎮男・雨宮綾夫・後藤信行・渡部 力

縮合多環芳香族化合物の一部、たとえばシアナントロンや、ピオラントロンなどが常温で $10^7 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の電気抵抗値を示し、さらに負の温度係数を有することなど、いわゆる金属半導体と同一の特性を有することなどが見出されて以来¹⁾、このような電気伝導特性を示す有機物質、いわゆる有機半導体がつぎつぎに見出され、有用な新興電子工業材料としてにわかに注目されるに至っている。有機半導体を分類すると、大略次の4種になる²⁾。

(1) 共役 π 電子系 ポリフェニレン、縮合多環芳香族化合物、ポリアクリロニトリルのような高分子物質を 300~500 度で熱分解したもの。

(2) 安定なラジカル DPPHなどを代表とする安定化したラジカル。放射線照射、熱処理などによって高分子物質中に生じた遊離基(ラジカル)。

(3) 電荷移動を伴う分子間付加化合物 たとえば多環芳香族化合物とハロゲン、芳香族化合物とテトラシアノ化合物の付加化合物などで $10^1 \sim 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ のオーダーのものもある。

(4) イオン性有機化合物 芳香族化合物とハロゲンの複合体、ある種の塩基性染料などを含む。

われわれのグループは、すでに数年前より 200~500 程度の分子量を有する中間分子量の化合物に対する放射線化学的研究を開始し、日本原子力研究所東海研究所の $1.6 \times 10^4 \text{C}$ のコバルト線源を利用し、後記のような一連の化合物につき γ 線照射の研究を行ない、その水溶液に対する照射により、強い常磁性のシグナル (ESR) を与える可溶性ならびに不溶性の新物質を見出した。これらの物質は極めて安定なラジカルであり、前述の分類(2)に属する DPPH などが酸素の存在で容易に変化してラジカルとしての性質を失うに反し、常温で空気中に一年以上放置しても ESR 吸収は変化せず、また水との懸濁、ピリジン、濃硫酸など溶媒への溶解、再沈殿などの操作を経ても ESR 吸収強度にほとんど変化を認めなかった。

照射した試料の一部は表に示すようにナフチオン酸のナトリウム、バリウム塩を主とし、スルファニル酸、メタニル酸、1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-ナフチルアミンスルホン酸のナトリウム塩、またはバリウム塩、硫酸アニリ

ン、 α -ナフチルアミン塩酸塩、p-アミノジフェニルアミン塩酸塩などのアミンの塩類、1-ナフトール-4-スルホン酸ナトリウムその他のオキシスルホン酸などである。

これらを 0.1~0.2 N の水溶液とし、 $2 \times 10^6 \text{ r/hr}$ の線量率で全線量 $1 \times 10^8 \text{ r} \sim 2 \times 10^8 \text{ r}$ の γ 線を照射し、水溶液中に得られた沈殿物を濾過、十分水洗し、常温で減圧乾燥して目的試料とした。ナフチオン酸の Na, Ba 塩ではさらに濾液に十分空気を通じ、析出した第2の沈殿も同様にして処理、試料とした。この第2の沈殿は Na 塩では第1の生成物の 10~20%、Ba 塩では 10% 以下の収量で得られる。水に不溶の生成物の全収率はナフチオン酸 Na 塩では 55%、ナフチオン酸 Ba 塩では 87% であるが、後者の場合分解生成物の硫酸バリウムが生成物の約半量混在する。水溶液の pH は最初 5.5 前後であり、照射終了後は 3.5~4.5 となるが、いずれも濾液中には実際相当量の遊離の SO_4^{2-} が認められる。この事実はまた生成物の硫黄含量が原料に比し約 1/3 になっている事実とも符合している。

得られた第1沈殿は黒褐色の粉末で強い ESR 吸収を示すが、第2沈殿の吸収強度は第1沈殿の数倍である。

また常温における電気抵抗値はナフチオン酸ナトリウムを原料とする場合、第1沈殿では $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 、第2沈殿では $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ のオーダーであったが、なお他の原料より得られた ESR 吸収を示す生成物についても検討中である。

照射線量と沈殿物の収量との関係については次表の実験例に示したように $2 \times 10^8 \text{ r}$ までは線量に伴って収量も増加しているが、さらに $4 \times 10^8 \text{ r}$ まで線量を増した場合、収量増加は $2 \times 10^8 \text{ r}$ の場合に比し、まったく認められなかった。

線量率と沈殿物の収量、ESR 吸収強度との関係については、線源筒外 (10 cm) の $1 \times 10^6 \text{ r/hr}$ の位置と、筒内 (3 cm) の $2 \times 10^6 \text{ r/hr}$ の位置における照射では沈殿物の収量のみならず、ESR 吸収強度も変化し、筒外の照射で得られたナフチオン酸ナトリウムよりの沈殿は ESR 吸収を示さない。しかし線源筒内では水溶液中の温度は 70°C に達し、筒外はほとんど室温と同じであるため、線量率と、反応温度のいずれの効果も現われてい

第 1 表 芳香族化合物の γ 線照射生成物

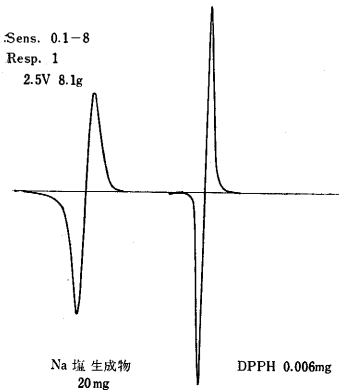
No.	原 料	重 量 (g)	水 (cc)	線 量 率 (10^6 r/hr)	全線量 (10^6 r)	不溶生成物* (g)	ESR**
49	ナフチオン酸 (Na)	1.11	30	1.1	2	0.34 (0.05)	—
50	"	1.11	30	2.4	2	0.47 (0.07)	+
95	"	1.64	55	2.1	4	0.87 (0.15)	卅
87	"	1.60	55	2.1	2	0.89 (0.11)	+
134	"	1.60	55	2.0	2	0.85 (0.17)	+
54	ナフチオン酸 (Ba)	1.76	30	1.1	1	0.67 (0.10)	+
37	"	1.76	30	2.4	1	0.78	+
63	"	1.76	30	2.4	2	1.13 (0.07)	+
96	スルフェニル酸 (Ba)	2.60	55	2.0	2	1.40 (0.08)	卅
98	" (Na)	1.29	55	2.0	2	0.10 (0.05)	+
24	メタニル酸 (Ba)	0.61	30	2.4	1	0.08	—
31	1,8-N-S 酸 (Na)	0.36	30	2.4	1	0.14	—
70	2,1-N-S 酸 (Na)	1.30	55	2.2	2	0.39	卅
112	1,6-N-S 酸 (Na)	0.45	15	2.0	2	0.0	—
118	1,5-N-S 酸 (Ba)	1.76	30	2.0	2	0.73	卅
119	1-ナフトール-4-スルホン酸 (Na)	0.88	30	2.0	2	0.18	+
120	硫酸アニリン	0.42	30	2.0	2	0.27	—
114	p-アミノジフェニルアミン塩酸塩	0.32	30	2.0	2	0.22	卅
132	α -ナフチルアミン塩酸塩	1.07	50	2.0	2	0.82	卅

* () 内不溶生成物中の第 2 沈殿物量を示す。

** 第 1 沈殿の常磁性共鳴吸収相対強度。空欄は未測定。—は吸収のないもの。

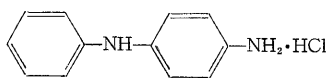
るかについては、いまだ明らかにしていない。第 1 表にこれらの結果を示す。

なお第 1 図に DPPH 溶液と比較した固体生成物の ESR 曲線を示す。



第 1 図 ナフチオン酸ナトリウム照射生成物の ESR の吸収曲線

(第 2 図) の塩酸塩の生成物にも認められ、特に前者は強い吸収を示した。しかし硫酸アニリンの生成物にはまったく吸収は認められなかった。



第 2 図

前記ナフチオン酸ナトリウムの照射で得た第 1 沈殿 (実験 No. 95) の組成を調べるため簡単な溶剤処理を行った。その結果常温ではつぎのようであった。

エーテル 可溶分	31.7%	5%NaHCO ₃ 可溶分	27.2%
メタノール "	30.2%	10%Na ₂ CO ₃ "	21.5%
ピリジン "	36.7%	ピリジン "	49.9%
溶 媒 不溶分	1.4%	溶 媒 不溶分	1.4%
	100.0%		100.0%

なお不溶分 1.4% 以外はピリジン、ジメチルホルムアミドには全部溶解する。つぎに生成物とこれら溶媒抽出残分の元素分析を行なった。

分析試料 (%)	C	H	O	N	S	残分
第 1 沈殿	63.70	4.64	18.32	5.70	6.21	1.43
同エーテル不溶分	67.00	4.54	17.67	2.66	4.98	3.15
同 NaHCO ₃ 不溶分	67.58	4.32	16.59	4.13	2.66	4.72
第 2 沈殿	63.93	4.50	22.57	3.45	2.78	2.77
ナフチオン酸 (計算値)	53.80	4.05	21.51	6.27	14.37	—

以上の結果スルホン酸の脱離が支配的に行なわれていること。スルホン酸がなお相当量あることが明らかとなった。各成分による ESR 吸収強度はあまり変化はみられず、数個のナフチルアミンが連結したアミノオリゴマーと、そのスルホン酸を主体とする混合物とも考えられるが、詳細はさらに検討中である。現在の研究結果を要約すると、この研究の特徴はつぎのとおりである。

(1) 半導体としての特徴 放射線による有機半導体の生成はソ連で行なわれたように伝えられたが、確証は得られておらず²⁾、われわれの得たものは放射線照射で得た有機半導体として世界でも初めてのものである³⁾。

(2) 遊離基としての特徴 この物質はピリジンに溶け均質なラジカル溶液を形成する。この溶液はきわめて安定であり、この点ここにて得られた遊離基体は既知のものに比し、特異な遊離基である。

(3) 反応形式の特徴 本研究における反応は低分子の溶液より出発して、おそらくオリゴマーと考えられる生成物に到達する反応であり、しかもその過程において生成物中に安定な形で遊離電子を含むものである。この点通常の反応に比べ極めて特徴的で、放射線化学反応としても、いまだその例を見ない。

結論としてこれらの研究結果は、これまで限られた合成法と、限られた物質にのみ知られていた有機半導体という分野に、かずかずの新しい物質を登場させることとなる。ことに有機化合物の分野で行なわれたというところに今後とも限りなく誕生するであろう半導体への期待を伴い、さまざまなグレードの物性をもつ適好な半導体開発となりうるとともに、また安定なラジカルなるが故の諸種化学反応への広汎な応用を期待しようと思う。

終わりに電気抵抗値測定の一部を担当された東京大学物性研究所助教授井口洋夫博士に深甚な謝意を表す。なお本研究の費用は当局の方々の種々のご配慮によった。謝意を表す。(1964 年 6 月 27 日受理)

文 献

1) Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 24, 222 (1951); *ibid*, 25, 28 (1952)
 2) 藤野, 有化, 20, 326 (1962)
 3) 永井ら, 昭和 39 年特許出願中