

多環フェノチアジン錯体の性質

Properties of Polycyclic Phenothiazine Complexes

工学部 応用化学科 北原 清志・高橋 敦・西 久夫

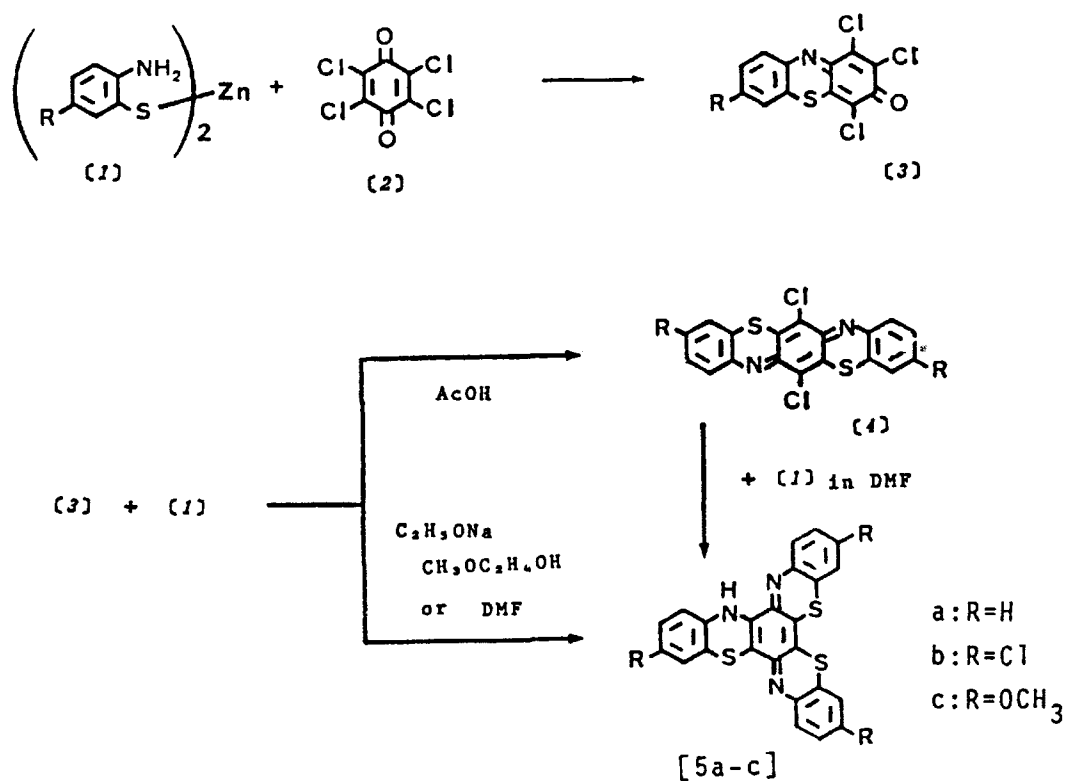
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University

Kiyoshi KITAHARA*, Atsushi TAKAHASHI and Hisao NISHI

フェノチアジン類は染料(メチレンブルー)や医薬(クロプロマジン)としてばかりでなくヨウ素との錯体は陽イオンラジカル塩となり半導体的な性質を示すことが知られている¹⁾。著者らは図式1により1, 2, 4-トリクロロ-3H-フェノチアジン-3-オン[3]や6, 13-ジクロロトリフェノジチアジン[4]と2-アミノベンゼンチオール亜鉛塩[2]から新規な多環フェノチアジン類として17H-ビス[1, 4]ベンゾチアジノ[2, 3-a:3, 2-c]フェノチアジン[5]の生成反応を見出した²⁾。

[5]は紫から緑色の色相で、優れた顔料特性を有していたが、窒素や硫黄のようなヘテロ原子を含むことから有機色素としてばかりでなく新しい電子供与体と考えられる。そこで、本研究では[5]とヨウ素の錯体を作成し、導電性や熱特性について調べた。

錯体は[5]とヨウ素の塩化メチレン飽和溶液を混合することにより黒色粉末として得られた。導電率は試料を加圧成型した後二端子法で測定し、ヨウ素適定によりヨウ素含有率を求めた。その結



Scheme 1

果を表1に示す。ヨウ素の含有率は[5a] (組成比 I/[5a], 4.3) と [5b, c] (3.2) で異っているため導電率への置換基による影響は一概にいえないが、いずれも半導体の領域にある。ところで、フェノチアジンはヨウ素の量を調節することによりいろいろな組成比の錯体が生成し、同時に導電率も変化してくる。特に、フェノチアジンとヨウ素の組

[5a]・ヨウ素錯体のTG曲線である。これより2段階の減量(第1減量域70~300℃, 第2減量域330℃以降)がみられ, 第1減量域で約57%の重量減少があった。この減少率はヨウ素滴定で測定したヨウ素含有率(55%)にほぼ一致する。さらに, 330℃でDTA曲線に[5a]の融点に相当する吸熱ピークが観測されたことから第1減量域でヨウ素が解離したことがわかる。[5b, c]のヨウ素錯体も70℃付近からヨウ素の解離が認められた。

Table.1 Conductivity of [5]-iodine complexes at room temperature

Compd. No.	σ^* (S/cm)	Content of iodine (%)	[5] : I
[5a]	2.0×10^{-3}	55	1 : 4.3
[5b]	1.0×10^{-2}	46	1 : 3.2
[5c]	2.4×10^{-3}	46	1 : 3.2

* pressed disk

成比が1 : 3の時0.05S/cmと最もよい値となることから今後[5]についてもヨウ素の含有率が異なる錯体やヨウ素以外のアクセプターを用いることなどの検討をしてゆく必要がある。

ヨウ素錯体の熱的挙動はTG-DTAにより窒素気流下昇温速度を10℃/min.として測定した。図1は

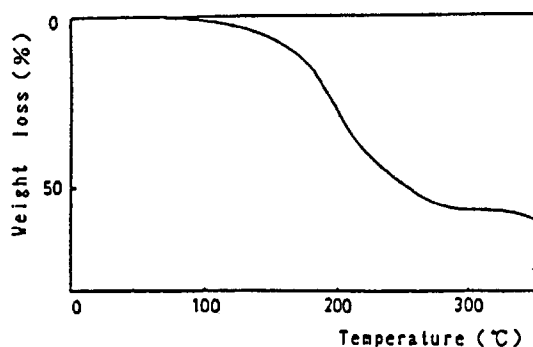


Fig. 1 Thermogram for [5a]-iodine complex by TG-DTA in nitrogen stream

参考文献

- 1) S. Doi, T. Inabe, Y. Matsunaga, Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 837 (1977)
- 2) 西久夫, 古川忠宏, 北原清志, 日化, 1984, 522