

置換基によるパラフェニレンジアミン-パラベンゾキノン系
電荷移動錯体の電荷移動量制御

愛媛大院・理工

○本間秀和、桐木英文、畑野有可莉、宮崎隆文、日野照純

N, N, N, N-テトラメチルフェニレンジアミンの電子供与性は非常に強く、電子受容性の分子間ではイオン性の電荷移動錯体を形成することが知られている。その異性体である2,3,5,6-テトラメチルパラフェニレンジアミン (TMPD) は電子受容体パラベンゾキノン (BQ) と錯体形成するが、この錯体ではPDのアミノ基とBQのカルボニル酸素の間の $[-C-NH_2 \cdots O=C-]$ 水素結合が構造安定化に寄与していると考えられている。本研究ではPD誘導体とBQ誘導体からなる錯体を合成して、置換基効果が及ぼす電荷移動量の変化や電気伝導度について調べた。使用したPD誘導体とBQ誘導体を図1に示す。また、TMPD-BA錯体については電荷移動量の圧力依存性も検討した。

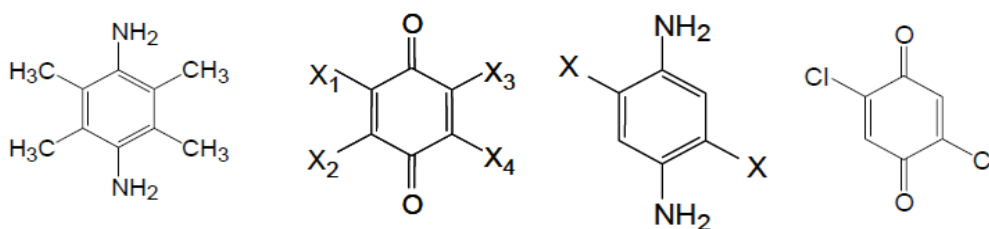


図1 左から順に、TMPD、p-BQハロゲン置換体(X_{1,2,3,4}=Cl(クロラニル: CA)、=Br(ブロマニル: BA)、=I(ヨードニル: IA))、X_{1,2}=Cl、X_{3,4}=CN(2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン: DDQ)、X=Mt DMPD、X=Cl 2,5-ジクロロパラフェニレンジアミン: DCPD、2,5-ジクロロパラベンゾキノン: DCBQ

PD誘導体とBQ誘導体をアセトニトリルに溶解し、溶液混合法にて錯体合成を行った。合成の確認および電荷移動量の見積りのために赤外吸収スペクトルを測定した。また、圧縮成型した粉末試料の電気伝導度測定を行った。一部の錯体についてはダイヤモンドアンビルセルを用いて高圧力下での赤外吸収スペクトルを測定し、電荷移動量の圧力依存性を検討した。

図2にはTMPD-CA錯体の赤外吸収スペクトルを示す。TMPDのN-H: δ_sモー

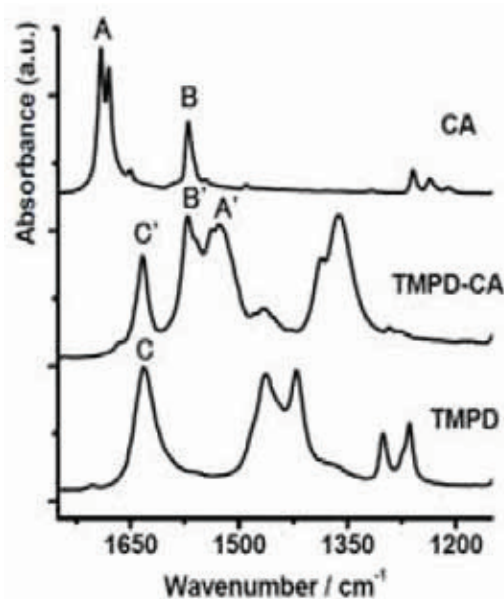


図2. TMPD-CA錯体の赤外吸収スペクトル

ドに帰属されるピーク C は TMPD-CA 錯体ではピーク C' に、CA の C=C: ν モードに帰属されるピーク B は TMPD-CA 錯体ではピーク B' となり、錯体形成によりほとんど波数シフトはしていない。一方、CA の C=O: ν モードに帰属されるピーク A は錯体では A' に移動したと考えられる。このシフト量から電荷移動量 (ρ) は 0.93 と見積られた。TMPD-BA、TMPD-IA、TMPD-DDQ 錯体の各モードの

Complexes	Frequencies(cm^{-1})	Assignment	ρ
TMPD-CA	1633	δ_s N-H(TMPD $^{\rho+}$)	0.93
	1570	ν C=C(CA $^{\rho-}$)	
	1538 1527	ν C=O(CA $^{\rho-}$)	
TMPD-BA	1628	δ_s N-H(TMPD $^{\rho+}$)	≈ 1
	1560	ν C=C(BA $^{\rho-}$)	
	1533 1522	ν C=O(BA $^{\rho-}$)	
TMPD-IA	1620	δ_s N-H(TMPD $^{\rho+}$)	0.87
	1555	ν C=C(IA $^{\rho-}$)	
	1518 1498	ν C=O(IA $^{\rho-}$)	
TMPD-DDQ	2214	ν C \equiv N(DDQ $^{\rho-}$)	≈ 1
	1648	δ_s N-H(TMPD $^{\rho+}$)	
	1557	ν C=C(DDQ $^{\rho-}$)	
	1510 1498	ν C=O(DDQ $^{\rho-}$)	

波数を表 1 に示す。TMPD-BA錯体のC=O: ν モードのシフト値から電荷移動量を見積もると $\rho \approx 1.0$ 、TMPD-IA錯体の電荷移動量は $\rho = 0.87$ となり、いずれもイオン性錯体 ($\rho > 0.5$) であった。ドナー性のそれほど強くないこれらTMPD錯体の電荷移動量がC=O: ν モードの波数から 1 近くと多めに見積もられる原因として、先に述べた水素結合が影響している可能性がある。TMPD-DDQ 錯体ではTMPD-BA 錯体と比べてN-H: δ_s モードが 20cm^{-1} だけシフトしている。実際の電荷移動量は、表の値よりはおそらく小さいものと思われる。錯体の伝導度は表 2 に示す。結果は、全体的に低い電気伝導性を示した。

図 3 には加圧時のTMPD-BA の赤外吸収スペクトルを示す。常圧から 1.2GPa まで加圧するとN-H: δ_s モードは 1628cm^{-1} から 1633cm^{-1} へ高波数シフトした。一方、C=O: ν モードは加圧によりピークの分裂が観測された。これは圧力によって分子間の相互作用が変化したことが予想されるが詳細は不明である。

当日は、この錯体以外について、電荷移動量の推定、電気伝導度、高圧下における電荷移動量の変化についても報告する予定である。

Complexes	σ [S/cm]
TMPD-CA	2.3×10^{-5}
TMPD-BA	1.1×10^{-4}
TMPD-IA	8.8×10^{-5}
TMPD-DDQ	3.6×10^{-7}

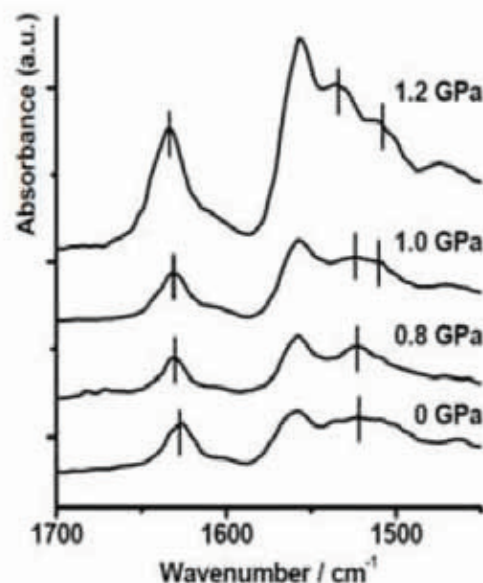


図. 3 TMPD-BA錯体の赤外吸収スペクトルの圧力変化