

## 1P007 パラフェニレンジアミン誘導体とテトラハロパラベンゾキノンの

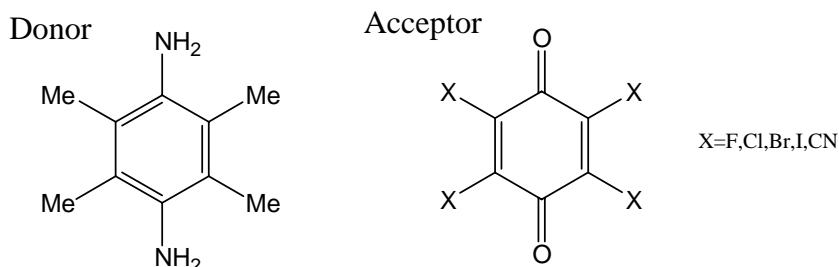
### 水素結合を導入した有機電荷移動錯体の光学的性質

(熊本大院自) 永石 賢英, 藤本 斉, 松崎 晋

【序】有機 電子ドナー(D)とアクセプター(A)とから構成される電荷移動(CT)錯体結晶は、一般に中性相かイオン性相かのどちらかに属している。これを決定するのはドナーのイオン化ポテンシャル( $I_p$ )とアクセプターの電子親和力( $E_A$ )との差、及び静電的マードルングエネルギー( $E_M$ )であり、中性相では $E_M < I_p - E_A$ 、イオン性相では $E_M > I_p - E_A$ のような関係がある。中性のCT錯体結晶に圧力を加えると、D-A間の距離は減少し、それに伴って静電的マードルングエネルギーは増加する。一方 $I_p$ および $E_A$ は分子に固有の定数であることから圧力の影響は無視できる。従って、D-A間の距離の減少とともに $I_p - E_A$ に対する $E_M$ の相対的な大きさは増加する。一方、中性結晶の凝集力であるファンデルワールス力は分子間の距離の減少とともに反発力に変わる。従って、圧力の増大によってイオン性相の方が中性相よりもエネルギー的に安定となり、中性相からイオン性相への転移が起こる。

中性相とイオン性相の境界にある電荷移動錯体のいくつかについて、数GPaまで圧力を印加することで、中性-イオン性相転移(N-I相転移)が起こりえるが、現在のところ、水素結合を伴った中性-イオン性相転移を示す電荷移動錯体についてはあまり確認されていない。本研究は水素結合と電荷移動相互作用が共存する興味ある系として、Dとして、パラフェニレンジアミン誘導体を、Aとしてテトラハロパラベンゾキノンをを用いた 電子系電荷移動錯体結晶の高圧下での光学的研究からその相転移を明らかにし、圧力誘起中性-イオン性相転移に対する水素結合の影響を検討する目的で行っている。

本研究では、ドナーとしてアミノ基を持った 2,3,5,6-Tetramethyl-*p*-phenylenediamine (2,3,5,6-TMPD)、アクセプターとして Tetrafluoro-*p*-benzoquinone (Fluoranil/FA)、Tetrachloro-*p*-benzoquinone (Chloranil/CA)、Tetrabromo-*p*-benzoquinone (bromanil/BA)、Tetraiodo-*p*-benzoquinone (Iodanil/IA)、Tetracyano-*p*-benzoquinone (Cyanil/CY)、2,3-Dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone (DDQ)等を用いた。



【実験】ドナーとアクセプターをそれぞれモル比1:1で Acetonitrile を溶媒に用いて直接混合し、一日放冷したあと生じた沈殿をガラスフィルターで吸引ろ過し、Diethyl Ether を用いて洗浄した。またH字管を用いた拡散法によって結晶を得た。種々の錯体を合成し、試料の赤外吸収スペクトル、電子スペクトル、元素分析の測定を行った。

【結果及び考察】 Fig.1 に原料と得られた試料の赤外吸収スペクトルを示す。合成した試料には原料のDとAの振動と帰属できるピークが現れている。しかしながら単純な重ねあわせではないことから単なる混合物ではなく、錯体の合成ができていると考えられる。またAを変えて合成した試料の赤外吸収スペクトルでも同様の結果が見られた。

Fig.2 に合成した試料についての  $1600\text{ cm}^{-1}$  付近の赤外吸収スペクトルの拡大図を示す。この波数領域には2本のピークが観測されている。  $1580\text{ cm}^{-1}$  付近のピークはほぼ同じ波数に観測されるが、  $1640\text{ cm}^{-1}$  付近のピークは三つの試料で異なる波数に現れている。従って、  $1580\text{ cm}^{-1}$  付近のピークはDのN-H変角振動に帰属され、  $1640\text{ cm}^{-1}$  付近のピークはAのC=O伸縮振動に帰属されると考えられる。

Fig.3 に原料と合成した錯体の電子スペクトルを示す。原料のスペクトルではこの領域に目立ったピークは観測されていないが、合成した錯体のスペクトルには  $1\sim 2\text{ eV}$  付近に吸収帯が見られる。この吸収帯はDとAとの間の電荷移動に帰属されると考えられ、従って合成した錯体は電荷移動錯体であると考えられる。

赤外および電子スペクトルの結果から、合成した試料は電荷移動錯体であると考えられる。合成の段階で 1:1 錯体を想定して原料の混合比率を決定していたのだが、元素分析の結果から、錯体中のDとAの比は 1:1 ではなく、Dの割合が高いことがわかった。しかしながら、元素分析の結果と完全に一致するようなDとAの比は決定できなかった。結晶溶媒として Acetonitrile が取り込まれた可能性があるが、赤外吸収スペクトルには Acetonitrile のC-N伸縮運動に帰属されるようなピークは観測されず、Acetonitrileの混入はないと考えられる。従って、D分子どうしが水素結合によるネットワークを形成し、A分子はその中に不規則に入り込んでいる可能性が高いが、まだ明確な結論が出ておらず、現在検討中である。

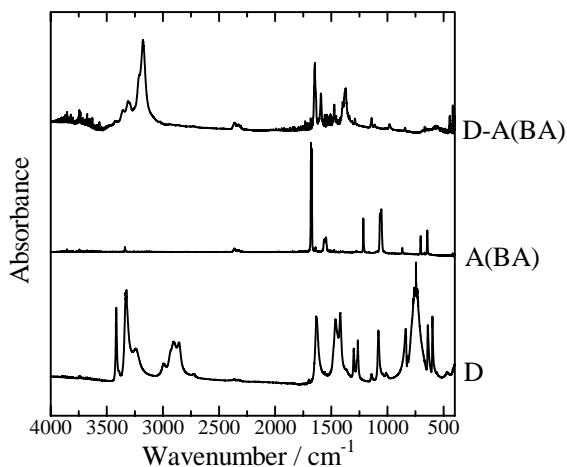


Fig.1 原料と錯体のIRスペクトル

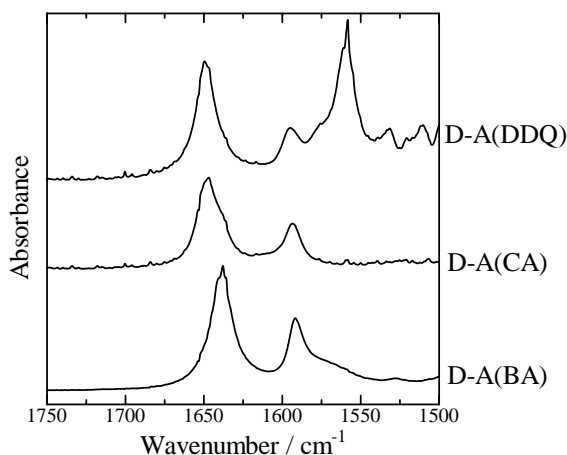


Fig.2 合成した錯体のIRスペクトル

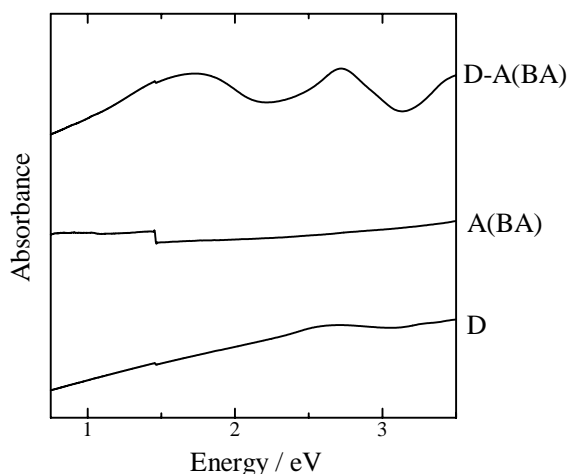


Fig.3 原料と錯体の電子スペクトル