

イリド-TCNQ 電荷移動錯体の生成反応

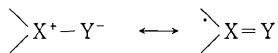
On the Formation Reaction of Ylide-TCNQ Charge-Transfer Complexes

三友俊一*・土屋伸次**・木瀬秀夫***・妹尾学***

Toshikazu MITOMO, Shinji TSUCHIYA, Hideo KISE and Manabu SENŌ

1. 緒 言

電荷移動力によって結合している分子性結晶は、その特徴的な構造から電氣的磁氣的に興味ある物性を示すことが知られており、この型の有機電導性物質の合成の試みが多くなされてきた¹⁻³⁾。これまでに知られている電荷移動型錯体 (EDA 錯体) には、N, N, N', N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミン (TMPD) と 7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ) との錯体にみられるように不對電子の一方が移動するものと、不飽和結合に関与している電子が移動するものがあるが、最近これらのどちらにも属さないイリド-TCNQ錯体の合成が報告された⁴⁾。イリドは次の電子構造に示されるように、



分子内に対イオンをもつ特異なカルボアニオン構造をもつとみなすこともできる。これまでにイリドポリマーの合成も報告されているが、大きな電導性は示さない。我々も種々のイリド-TCNQ錯体を合成し、それらの物性を調べたので、その結果を報告する。

2. 実 験

本研究で用いたイリドは、 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$ ($\text{X}=\text{H}, \text{OCH}_3, \text{NO}_2$)、 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCOOCH}_3$ で、文献^{5,6)}にしたがって合成、精製した。溶媒としてアセトニトリル (Merk スペクトル用) を用い、TCNQ は市販のものを用了。

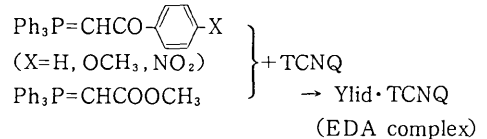
イリド-TCNQ の EDA 錯体生成の平衡定数は、Benesi-Hildebrand 法により決定した。イリド濃度を 10^{-5} M 程度の一定値として、TCNQ 濃度を $1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3}$ M に変化させた。

錯体生成の反応速度はスペクトル法により追跡した。イリド濃度は、 $\text{X}=\text{H}, \text{OCH}_3, \text{NO}_2$ に対してそれぞれ

1.81×10^{-3} M, 2.44×10^{-3} M, 2.35×10^{-2} M とし、等モルの TCNQ と N_2 下で反応させ、一定時間ごとにサンプリングし、吸収スペクトル測定により濃度を求めた。 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCOOCH}_3$ の場合、反応速度が大きいため、濃度 5.71×10^{-5} M でスペクトル測定用セル中で反応させた。反応にともない可視部に3つの吸収を生じるが、その中でもっとも強い 844 nm の吸収を用いて濃度変化を追った。

3. 結果および考察

イリドと TCNQ との間の錯体生成反応は次式に従う。



3.1 錯体生成の平衡定数および熱力学的諸量

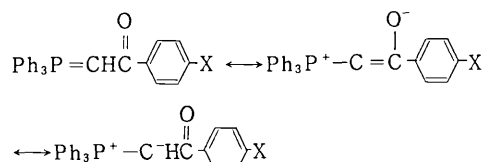
Benesi-Hildebrand 法にしたがって、(1) 式により平衡定数を決定した。

$$\frac{[D]l}{d} = \frac{1}{K\epsilon_c} \cdot \frac{1}{[A]} + \frac{1}{\epsilon_c} \quad (1)$$

ここで、 $[A]$ 、 $[D]$ はそれぞれ電子受容体、電子供与体の濃度、 ϵ_c は錯体のモル吸光定数、 d は測定波長における吸光度、 l は光路である。

錯体生成反応は反応時間 20~29 hr ではほぼ平衡に達した。ただし I の系では 40°C 以上で長時間反応させると 630 nm 付近に新しい吸収を示し、二次的な反応が進むと考えられる。

錯体生成のエンタルピー変化 ΔH 、エントロピー変化 ΔS は負であり、イリドの置換基 $\text{X}=\text{NO}_2, \text{H}, \text{OCH}_3$ の順により小さくなる傾向がある。イリドは次のような共鳴構造をとり、



* 埼玉県立川越女子高校

** カリフォルニア大学

*** 東京大学生産技術研究所 第4部

表1 EDA 錯体生成の平衡定数と熱力学関数

系	化合物	K			ΔH	ΔS
		30°C	40°C	50°C	kcal mol ⁻¹	cal K ⁻¹ mol ⁻¹
I	Ph ₃ P=CHCO-Ph-p-OMe + TCNQ	850.3	—	—	—	—
II	Ph ₃ P=CHCO-Ph + TCNQ	438.1	358.5	300.5	-11.1	23.0
III	Ph ₃ P=CHCO-Ph-p-NO ₂ + TCNQ	38.2	32.5	28.8	-2.9	-2.4

表2 イリド-TCNQ 錯体生成の速度定数

イリド	速度定数 k/l mol ⁻¹ min ⁻¹				頻度因子 A	活性化エネルギー $E_A/kcal$ mol ⁻¹
	20°C	30°C	40°C	50°C		
-Ph-p-OCH ₃	—	8.90	10.60	12.25	1.82×10^3	3.20
-Ph	—	3.20	4.23	5.30	1.14×10^4	4.92
-Ph-p-NO ₂	—	0.53	0.70	0.97	1.05×10^4	5.99
-OCH ₃	1.30×10^4	1.84×10^4	—	—	3.56×10^8	—

電子供与体として働くので、電子供与性の置換基ほど錯体の安定化がみられる。

3.2 錯体生成の反応速度

イリドとTCNQとの反応は初期において二次の速度式にしたがう。このとき得られた速度定数 k 、およびその温度変化から Arrhenius のプロットにより求められた頻度因子および活性化エネルギーを表2に示した。またこの反応に対する活性化パラメータを表3に示した。

速度定数はイリドの置換基 X=NO₂, H, OCH₃の順に増大する。また Ph₃P=CHCOOCH₃との錯体生成反応は非常に早く、ベンゾイル置換基をもつイリドに対し 10⁴倍に達する。置換基による活性化パラメータの変化は興味深い。ベンゾイル置換基をもつイリドでは活性化ギブスエネルギー ΔG^\ddagger の変化は主として活性化エンタルピー ΔH^\ddagger による。これに対してメトキシカルボニル置換基をもつイリドでは、 ΔH^\ddagger の差は大きくなく、 ΔS^\ddagger の値が大きく、これがベンゾイル置換基をもつイリドに比し速度が著しく大きいことの原因となる。この結果は次のように解釈できる。ベンゾイル置換基をもつイリドはTCNQと接近して密な活性錯体をつくる。このことを反映して非常に大きい負の活性化エントロピーを示し、置換基の違いによる差は主として活性化エンタルピーによる。これに対しメトキシカルボニル置換基はより疎な活性錯体をつくるので、エントロピーの減少は著しくなく、これが速度増大の原因となる。

3.3 置換基効果

錯体生成の反応機構についてより詳細な考察を進めるために、ベンゾイル置換基をもつイリドについて p 位置置換基の効果を検討した。速度定数 k と置換基数 σ との間の Hammett プロットを図1に示した。log k と σ とは直線関係を示し、その勾配から反応定数 ρ は -1.06 ~ -1.31 となる。 ρ の値が負であることから、電子供与性の強い反応であることがわかる。

表3 イリド-TCNQ 錯体生成反応の活性化パラメータ

イリド	ΔH^\ddagger kcal mol ⁻¹	ΔS^\ddagger cal K ⁻¹ mol ⁻¹	ΔG^\ddagger kcal mol ⁻¹
-Ph-p-OCH ₃	2.58	-45.7	16.9
-Ph	4.30	-42.1	17.5
-Ph-p-NO ₂	5.37	-42.2	18.6
-OCH ₃	5.57	-21.4	12.1

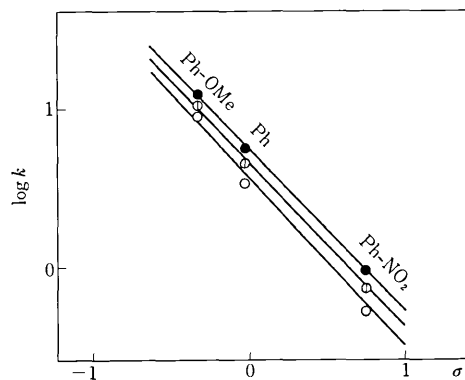


図1 速度定数と置換基効果 (Hammett プロット)
○ 30°C ○ 40°C ● 50°C

平衡定数 K と σ との間にも類似の関係があり、また Hammett の関係が成り立つことから推定されるように、 ΔG と ΔG^\ddagger との間に直線自由エネルギー関係が成り立ち、同一の機構による錯体生成を示している。

3.4 速度定数と酸性度定数との関係

ジクロロメタン中でスルフィリミンとTCNQとを混合すると¹⁾、溶液の色が変わり錯体形成が認められるが、このとき塩基性の高いものほど速度が早い。本研究に用いたイリドについても、図2に示すように、log k と酸性度定数 pK_a の間に直線関係が認められる。このことはイリドカルボアニオン上の電子密度の大きさが錯体生成反応を支配することを示すものである。

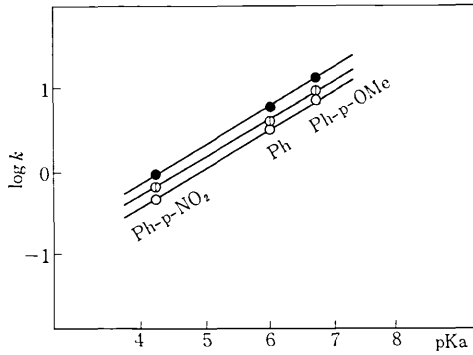


図2 速度定数と酸性度定数との関係
○ 30°C □ 40°C ● 50°C

表4 イリド-TCNQ 錯体の性質

イリド	溶液の色	吸収ピーク, nm	結晶
-Ph-p-OCH ₃	green-blue	680 743 842	blue needle*
-Ph	green	680 743 842	green needle*
-Ph-p-NO ₂	green	680 742 842	green needle**
-OCH ₃	green-blue	680 742 842	blue needle*

* 溶媒の蒸発により得られる. ** 溶液から析出.

表5 TCNQ 錯体の ESR データ

イリド	g 値	線幅, gauss	共鳴磁場, gauss
-Ph-p-OCH ₃	2.0035	14	3369
-Ph	2.0025	12	3369
-Ph-p-NO ₂	2.0034	13	3373
Li ⁺ TCNQ ⁻	2.0026	8	3371

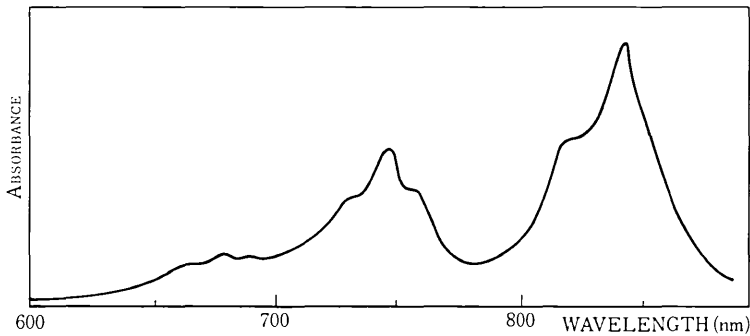


図3 錯体の吸収スペクトル

3.5 イリド-TCNQ 錯体の電子スペクトルおよび常磁性共鳴スペクトル

イリドと TCNQ とをアセトニトリル中で混合すると、溶液の色はグリーンに変化し、図3に示すように TCNQ アニオンラジカルによると考えられるスペクトルを示す。その性質を表4にまとめて示した。メトキシカルボニルおよび *p*-メトキシベンゾイル置換基をもつイリドの場合には、溶液はグリーンからさらにブルーへと変化する。これは錯体形成に引き続きさらに反応が進むためであろう。

イリド-TCNQ 錯体の ESR スペクトルを日本電子 ME-3 X 型スペクトロメータにより測定した。試料は濃度 10⁻³ M テトラヒドロフラン溶液を用いた。g 値の測定には Mn²⁺ の標準試料を校正に用いた。

典型的な ESR スペクトルを図4に示した。また、g 値および線幅の結果を表5にまとめて示した。対照として Li⁺TCNQ⁻ に対する値を同時に示した。これら DA 相互作用による錯体の共鳴磁場は、典型的な TCNQ アニオンラジカルのそれとほとんど同じであり、線幅もかなりシャープであるが、典型的な TCNQ⁻ に比べると 4~6 gauss 大きい。一方、g 値は自由電子に対する値 2.0023 に非常に近い値を示している。

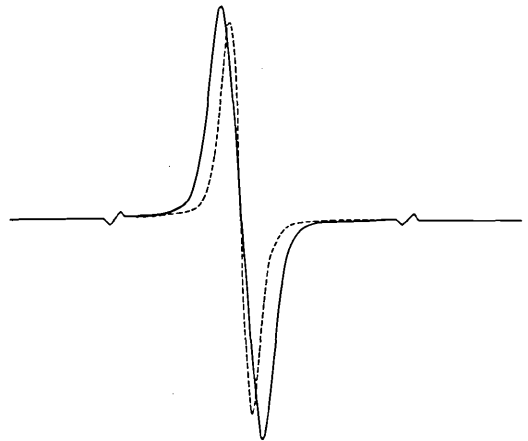


図4 錯体の ESR スペクトル

—— Ph₃P=CHCO-C₆H₄-X·TCNQ, Li⁺TCNQ⁻

イリド-TCNQ 錯体についてピラジカルの ESR スペクトルの報告があるが⁴⁾、ここでは TCNQ アニオンラジカルによると考えられる一本の対称的な吸収のみ観測された。イリドラジカルはたとえ存在していても、

研 究 速 報

濃度が小さいか、非局在化により life time が短い
と考えられる。 (1979年4月27日受理)

4) T. Yamamoto, M. Yamauchi and M. Okawara, Chem. Letters, **8**, 883 (1976)
5) F. Ramirez and S. Dershowitz, J. Org. Chem., **22**, 41 (1957)
6) R. Rüegg, G. Ryser and P. Zeller, Helv. Chim. Acta., **46**, 1580 (1963)
7) M. Kinoshita and H. Akamatsu, Nature, **207**, 291 (1965)

参 考 文 献

1) Y. Matsunaga, Nature, **211**, 183 (1966)
2) H. Scott, P. L. Kronick, P. Chairge, M. M. Labes, J. Phys. Chem., **69**, 1740 (1965)
3) Y. Matsunaga, J. Chem. Phys., **42**, 1982 (1969)

次 号 予 告 (9月号)

退官記念講演

表面および薄膜工学の発展を期待する 松 永 正 久

研 究 速 報

波浪発電装置に関する基礎的研究 —第2報—	{ 前田 久 明 田中 裕 久 岩 瀬 律 雄
炭化物粒子分散強化チタンの抵抗焼結 (2) —耐食性・高温引張特性および抵抗焼結過程の解析—	{ 明 智 清 明 原 善 四 郎
Dynamic Soil Reactions(Impedance Function)Including Dynamic Response of Surface Stratum(part 1)	{ 原 田 隆 典 久 保 慶 三 郎 片 山 恒 雄
河川の低水時流量の地域的偏在とその要因 (2) —多摩丘陵の河川の場合—	{ 虫 明 功 臣 安 藤 義 雅 一 久 小 池 雅 洋
高炉水砕スラグ-セッコウ系結合材を用いたコンクリートに関する基礎的研究 (5) —圧縮強度に及ぼす結合素材の品質の影響—	{ 魚 本 健 人 小 林 一 輔 星 野 富 夫
規則波中の細長体に作用する流体力について —前進速度のない場合—	木 下 健
後方散乱ガンマ線による厚さ測定に関する研究 (II) —厚さ測定限度と最適条件の検討—	{ 齊 藤 秀 雄 佐 藤 乙 丸