(日本化学会誌, 1974, (10), p. 1974~1980)

ピペラジニウム環と *p*-キシレン- α, α' -ジイル基から誘導される カチオンの 7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン塩の電導性

(1973 年 12 月 6 日 受理)

溝口 勝大・田畑 明通・仲野 彰・土田 英俊・篠原 功*

ピペラジニウムおよび *p*-キシレン- α, α' -ジイル(*p*-キシリレン)基からなるカチオン (I~V) の 7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (CQ) 塩を合成し, 比抵抗 ρ および電導の活性化エネルギー E_a を測定した。

R: $-\text{CH}_3$ (I), $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ (II)

R': $>\text{NCH}_3$ (III), $>\text{CH}_2$ (IV), $>\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (V)

CQ simple salt の ρ は, いずれも $\sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ と大きい, 中性の CQ (CQ^0) を添加した complex salt では, I-CQ ($3.2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$) $>$ II-CQ (1.1×10^6) $\gg$ V-CQ (7.4×10^3) $>$ IV-CQ (81) $>$ III-CQ (44) の順に ρ はいちじるしく減少する。simple salt の *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) やアセトニトリルに対する溶解性は, complex salt 合成の必要条件であり, III-CQ $\approx$ IV-CQ $>$ II-CQ $\gg$ I-CQ $\approx$ V-CQ の順となる。したがって, CQ^0 の添加による ρ の低下は, ピペラジニウム環と *p*-キシリレン基が組み合わさってはじめて発現し, *p*-キシリレン基によるイオン席間隔の保持と溶解性の増大は CQ^0 と CQ^- の錯形成に, ピペラジニウム環は $\text{CQ}^0 \cdot \text{CQ}^-$ のカチオンへの配列を規制して電導性に寄与すると推定した。

1 緒 言

著者らは, 高分子ポリカチオンの 7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (以下 CQ と略記する) 塩の電導性に関する研究結果から⁴⁾⁵⁾¹⁰⁾, ピペラジニウム環と *p*-キシレン- α, α' -ジイル (以下, 慣用名: *p*-キシリレンで記す) 基をポリカチオン主鎖に保有する PiX-CQ 塩⁹⁾が, $22 \Omega \cdot \text{cm}$ とともに低い比抵抗値を示し, さらに, 溶解性や成膜性などの加工性にすぐれているため実用電子材料としての潜在性があることなどを見いだして報告した⁹⁾。しか

し, この理由, とくに, ポリカチオンの化学構造とこれら物性の相関についてはいまだ不明確な点が多い。また, この相関は高電導性高分子錯体の分子設計上きわめて重要でかつ興味ある情報を提供する。

本報では, PiX-CQ 塩の低分子モデル化合物として, ピペラジニウムと *p*-キシリレン基から構成される 5 種類のカチオン-CQ 塩を合成し, その電導性, およびこれに関連する溶解性や結晶性などをカチオンの化学構造と相関させながら, 各結合基のもたらす効果について考察した。また, 電導性の究明の一環として, 可視吸収スペクトルから CQ complex salt 中の中性 CQ (CQ^0) と CQ アニオンラジカル (CQ^-) のモル比 $[\text{CQ}^0]/[\text{CQ}^-]$ を, 電子スピン共鳴吸収スペクトルからカチオン-CQ 塩の不對電子の濃度 N_R と g 値を決定した。

2 実 験

2.1 モデル化合物の選択

本実験では, PiX-CQ 塩の低分子モデル化合物として, ピペラジニウム環と *p*-キシリレン基からなる 5 種類のカチオン-CQ 塩を合成した。すなわち, ピペラジニウム環から構成されるカチオン-CQ 塩として, *N,N,N',N'*-テトラメチルピペラジニウム-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン塩 (以下これを I-CQ 塩と略記する) を, I-CQ 塩のカチオンの *N* 置換基である 4 個のメチ

4) 真田 基, 岩沢 晃, 土田英俊, 篠原 功, 日化, 1974, 961.

- 1) この報文を“電導高性分子錯体の研究(第9報)”とする。
- 2) 前報(第8報), 溝口勝大, 北島義正, 梶浦貞夫, 土田英俊, 篠原 功, 日化, 1974, 1751.
- 3) 早稲田大学理工学部, 160 東京都新宿区西大久保
- 4) ポリ(*N*-キシリレン, *N,N'*-ジメチルピペラジニウム)-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン塩の略称で, この simple salt の構造式を次式で示す。

ル基のうち2個を *p*-キシリル基で置換した *N, N'*-ジメチル, *N, N'*-*p*-キシリルピペラジニウム-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン塩 (以下これを II-CQ 塩と略記する), 2個のピペラジニウム環が *p*-キシリレン基で隔ったカチオン構造の α, α' -*p*-キシリレンビス(*N, N'*-ジメチルピペラジニウム)-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン塩 (以下 III-CQ 塩と略記する), III-CQ 塩のピペラジニウム環に代わり, ビペリジニウム環を導入した α, α' -*p*-キシリレンビス(*N*-メチルビペリジニウム)-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン塩 (以下 IV-CQ 塩と略記する), さらに III-CQ 塩の末端三級窒素原子をメチル基で四級化したカチオン構造の α, α' -*p*-キシリレンビス(*N, N', N'*-トリメチルピペラジニウム)-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン塩 (以下 V-CQ 塩と略記する) を選択し, 合成した。それぞれの試料のカチオン構造とその略号を表1にまとめて示した。

2.2 低分子カチオン-CQ 塩の合成

2.2.1 低分子カチオン-ハロゲン塩: 低分子カチオン-ハロゲン塩は, 通常の Menschutkin 反応にしたがい, 第三級アミンとハロゲン化合物から合成した⁶⁾。5種類の試料の合成の反応式を(1)~(5)式に, 合成条件, 合成結果および生成物の元素分析値を表2に示す。

Table 2 Preparation of cation

Sample abb. ^{a)}	Monomer concentration		Sol- vent	Temp. (°C)	Reac- tion time (hr)	Yield (%)	Elemental analysis								
	Amine (mol/l)	Haloge- nide (mol/l)					Found (%)				Calcd. (%)				
							C	H	N	X	C	H	N	X	
I	0.89	0.89	DMSO	40	6	88.0	31.36	6.86	9.12	52.7	C ₈ H ₂₀ N ₂ Br ₃	31.60	6.63	9.21	52.56
II	0.50	3.0	DMF	40	30	97.2	66.74	8.34	7.01	17.8	C ₂₂ H ₃₂ N ₂ Cl ₂	66.83	8.16	7.08	17.93
III	3.2	0.12	CH ₃ OH	80	120	97.8	59.51	9.02	13.90	17.5	C ₂₀ H ₃₈ N ₂ Cl ₂	59.54	8.99	13.89	17.58
IV	0.07	0.35	CH ₃ OH	40	120	84.8	43.20	6.55	4.96	45.5	C ₂₀ H ₃₄ N ₂ I ₂	43.24	6.49	5.01	45.45
V	0.15	0.50	CH ₃ OH	40	120	88.6	38.61	6.19	8.11	47.1	C ₂₂ H ₄₂ N ₄ Cl ₂ I ₂	38.45	6.16	8.15	47.24

a) Abbreviation.

5) E. Tsuchida, K. Sanada, K. Moribe, *Makromol. Chem.*, 151, 207(1972).
6) 溝口勝大, 鈴木哲雄, 土田英俊, 篠原 功, 日化, 1973, 1751.

7) L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 3374(1962).

Table 1 Cation structures

Sample
abb.^{a)}

Cation structures

a) Abbreviation.

生成物の元素分析値は計算値と一致し, カチオンは所定の構造であることを確認した。

2.2.2 カチオン-CQ simple salt: カチオン-CQ simple salt は, 既報⁹⁾と同様に, さきに合成したカチオンのハロゲン塩をリチウム-CQ 塩 (LiCQ)⁷⁾ と反応させ, 四級窒素原子の対イオンの

Table 3 Preparation of cation-CQ simple salts^{a)}

Sample abb. ^{b)}	Cation (mol/l)	LiCQ (mol/l)	Solvent H ₂ O/ CH ₃ OH	Yield (%)	Elemental analysis						
					Found (%)			Calcd. (%)			
					C	H	N	C	H	N	
I-CQ	0.025	0.0525	1/4	98.4	69.60	5.09	25.30	C ₃₃ H ₂₈ N ₁₀	69.55	5.11	25.34
II-CQ	0.020	0.042	0 ^{c)}	87.3	75.30	5.45	19.23	C ₄₆ H ₄₀ N ₁₀	75.39	5.50	19.11
III-CQ	0.018	0.038	0 ^{c)}	85.0	71.26	5.92	22.80	C ₄₄ H ₄₄ N ₁₂	71.32	5.99	22.69
IV-CQ	0.015	0.032	1/8	82.0	74.14	6.18	19.69	C ₄₄ H ₄₂ N ₁₀	74.34	5.96	19.70
V-CQ	0.0092	0.040	1/1	83.0	71.20	4.90	23.65	C ₇₀ H ₆₆ N ₂₀	71.29	4.96	23.75

a) Reaction time; 2 hrs, Reaction temp.; room temp., in N₂ gas.b) Abbreviation. c) CH₃OH only.

交換反応により合成した。それぞれの試料の合成条件、合成結果および生成物の元素分析値を表3に示した。生成物の構造は、元素分析値、赤外吸収スペクトル、可視吸収スペクトルから同定し、所定の構造であることを確認した。

以下に CQ simple salt の合成の一例として、III-CQ simple salt の合成実験を示す。反応式(3)によって合成したカチオンハロゲン塩 6.9997 g (0.0173 mol) を精製メタノール 100 ml に溶解し、これにリチウム-CQ 塩 7.7084 g (0.0355 mol) をメタノール 400 ml に溶解した溶液を加えて反応させる。反応は、窒素ガス導入管、カキマゼ装置を備えた四つ口フラスコ中で、窒素ガス雰囲気中、室温下で2時間行なった。反応終了後、濾別、メタノールで十分洗浄したのち、さらにエーテルで洗浄し、真空乾燥した。

Simple salt の溶解性は、complex salt の合成、結晶体の生成に必要なものであり、結局電導性にも非常な影響をおよぼす極めて重要な物性である。I-CQ, V-CQ simple salt は、N,N'-ジメチルホルムアミド (DMF) に微溶であるほかは、ほとんどの溶剤に不溶であり、II-CQ, III-CQ, IV-CQ simple salt は、高誘電率の溶媒であるアセトニトリル、DMF, N,N'-ジメチルスルホキシド (DMSO) などにはすぐれた溶解性を示す。このようにカチオン構造により、溶解性はいちじるしく異なる。

2.2.3 カチオン-CQ complex salt: CQ complex salt は、simple salt に CQ⁰ を添加 (dope) して合成する。III-CQ および IV-CQ complex salt は、simple salt のアセトニトリル溶液に CQ⁰ を添加し、窒素ガス雰囲気中、沸点還流下で溶解し、反応させる。生成物は、いずれも暗青色～黒色の針状結晶である。I-CQ, II-CQ および V-CQ complex salt は、DMF を用いて simple salt と CQ⁰ を完全に溶解したのち、減圧下で注意深く溶

媒を除去し、真空乾燥した。表4に CQ complex salt の元素分析値を示し、構造の確認をした。

2.3 スペクトルの測定

赤外吸収スペクトルは KBr 錠剤法により、日立 EPI-G 3 型赤外吸収分光光度計で、可視吸収スペクトルはアセトニトリル溶液あるいは DMF 溶液で、島津 MPS 50 型電子吸収分光光度計を用いて測定した。電子スピン共鳴吸収スペクトルは、測定試料として粉碎試料を KCl で希釈したものを、標準試料としてジフェニルピクリルヒドラジル (DPPH) を用いて、日本電子製 JES-3 BX 型電子スピン共鳴装置で測定した。

2.4 比抵抗および電導の活性化エネルギーの測定

比抵抗 ρ の測定は既報⁸⁾ にしたがう、タブレット状試料とし直流二端子法で、測定の雰囲気は前報⁸⁾ の装置を用い、10⁻² mmHg の真空下で行なった。なお、比抵抗 ρ は次式から求めた。

$$\rho = \pi R^2 / 4d \quad (6)$$

ここで、 l はタブレット試料の直径、 d は厚さ、 R は抵抗の実測値を示す。

電導の活性化エネルギー E_a は、前報⁸⁾ の装置を用い、25～125°C の抵抗の温度変化から次式により求めた。

$$R = R_0 \exp(E_a/kT) \quad (7)$$

ここで、 R は絶対温度 T °K における抵抗値、 k は Boltzmann 定数である。

3 結果と考察

3.1 スペクトル分析

3.1.1 可視吸収スペクトル: 図1に中性 CQ(CQ⁰) および III-CQ simple salt, complex salt のアセトニトリル溶液の可視吸

Table 4 Elemental analysis of cation-CQ complex salts

Sample abb. ^{a)}	[CQ ⁰]/[CQ ⁺]	Elemental analysis						
		Found (%)			Calcd. (%)			
		C	H	N		C	H	N
I-CQ	0.5 ^{b)}	69.72	4.29	25.99	C ₄₄ H ₃₂ N ₁₄	69.83	4.26	25.91
II-CQ	0.5 ^{b)}	74.90	3.89	21.20	C ₅₆ H ₄₄ N ₁₄	74.35	4.73	20.92
III-CQ	1.0 ^{c)}	71.05	4.63	24.32	C ₆₈ H ₅₂ N ₂₀	71.07	4.56	24.37
IV-CQ	1.0 ^{c)}	72.80	4.76	22.42	C ₆₈ H ₅₆ N ₁₈	72.97	4.50	22.53
V-CQ	0.6 ^{b)}	69.93	5.62	24.45	C ₉₉ H ₆₆ N ₃₀	71.08	4.08	24.84

a) Abbreviation.

b) These samples were prepared in DMF solvent.

c) These samples were crystallized from acetonitrile solvent.

Fig. 1 Visible absorption spectra (10^{-5} mol/l) in acetonitrile

—: III-CQ⁰·CQ⁻, ---: III-CQ⁻,: CQ⁰

収スペクトルを, モル吸光係数 ϵ と波長 λ の関係で示した。CQ⁰ は 394 nm に吸収極大を, simple salt は 420, 744, 842 nm に, complex salt は 394, 744, 842 nm にそれぞれ極大吸収を示す。simple salt および complex salt の吸収スペクトルは III-CQ に特有ではなく, とくにカチオン構造による差違は認められず, 他の低分子カチオン-CQ 塩でも同様な吸収スペクトルが観測された。これらの吸収スペクトルは, CQ のアニオンラジカル (CQ⁻) と CQ⁰ の吸収に帰属し, また, complex salt の吸収は, CQ⁰ と CQ⁻ の重なりとして一致する。したがって, complex salt では, CQ⁰ と CQ⁻ は完全に分離した状態で存在し, 可視領域での吸収は, それぞれの吸光度の和として現われ, 定量的な加成性が認められる。simple salt の 420 nm でのモル吸光係数 ϵ は, Melby ら⁷⁾ が LiCQ で得た結果 ($\epsilon=24300$) と一致することから, III-CQ simple salt のビベラジニウムの対イオンは, 塩化物イオンから CQ⁻ へほぼ 100% 交換した所定の構造であることが確認できた。ここで, CQ⁰ の 394 nm のモル吸光係数 $\epsilon_{(394)}^0=63600$, CQ⁻ の 394, 744 nm でのモル吸光係数 $\epsilon_{(394)}^- = 21500$, $\epsilon_{(744)}^- = 24400$ を用いて, complex salt の吸収スペクトルから CQ⁰ の添加モル比 $[CQ^0]/[CQ^-]$ が算出できる。すなわち, complex salt の吸収スペクトルで吸収極大を示す波長 394 nm では, CQ⁰ と CQ⁻ の吸収が加成的であり, 744 nm では CQ⁻ の吸収のみ存在し, CQ⁰ の吸収がまったくないので, complex salt 中の CQ⁰ および CQ⁻ のモル濃度, $[CQ^0]$, $[CQ^-]$ は, 394 および 744 nm の吸光度 $As_{(394)}$, $As_{(744)}$ からそれぞれ式 (8), (9) にしたがって求められる。

$$[CQ^-] = As_{(744)} / \epsilon_{(744)}^- \quad (8)$$

$$[CQ^0] = \{As_{(394)} - \epsilon_{(394)}^- [CQ^-]\} / \epsilon_{(394)}^0 \quad (9)$$

したがって, 添加比 $[CQ^0]/[CQ^-]$ は式 (10) のようになる。

$$[CQ^0]/[CQ^-] = [\epsilon_{(744)}^- \cdot As_{(394)} - \epsilon_{(394)}^- \cdot As_{(744)}] / As_{(744)} \cdot \epsilon_{(394)}^0 \quad (10)$$

ここで, 式 (10) を用い, III-CQ および IV-CQ complex salt の吸収スペクトルから $[CQ^0]/[CQ^-]$ を求めたところ, いずれも 1.0 なる結果を得, III-CQ および IV-CQ の complex salt の組成を確認した。complex salt の組成物の確認には, 元素分析による方法もあるが, 可視吸収スペクトルによる方が, より簡便で正確な組成比決定法である。

3.1.2 電子スピン共鳴 (ESR) スペクトル: CQ 塩の磁気的性質に関する ESR の報告⁸⁾は多いが, ここでは, 低分子カチオン-CQ 塩の電導性の究明の立場から, I-CQ, II-CQ simple salt および添加比 1.0 の III-CQ complex salt の ESR スペクトルを測定し, 不対電子の g 値, および相対不対電子数 N_R を求めた。これら CQ 塩の吸収スペクトルはいずれも Lorentz 型であり, 図 2 には I-CQ simple salt の ESR スペクトルを示した。また, ESR スペクトルより, DPPH を標準試料として式 (11) にしたがって g 値を, 既法¹⁰⁾により相対不対電子数 N_R を算出し, その結果を表 5 に示した。

$$g = g_{DPPH} \left(1 - \frac{\Delta H}{H_0} \right) \quad (11)$$

ここで, H_0 は DPPH の吸収の中心磁場 (gauss) を, ΔH は試料の中心磁場と DPPH の中心磁場の差 (gauss), g_{DPPH} は DPPH の g 値を示す。

これらカチオン-CQ simple salt の g 値から, CQ⁻ の不対電子は自由電子であること, 不対電子数は Avogadro 数とほとんど一致し, 所定の構造であること, および simple salt と complex salt の不対電子がほとんど同等であることが判明した。ここで CQ⁻ の不対電子が電導電子であるとするれば, CQ 塩の移動度 μ は, キャリヤー濃度 n , 電荷 e , 比抵抗 ρ (表 6) から式 (12) から求められる。その結果, III-CQ simple salt の μ は 5.0×10^{-9} cm²/

$$\mu = 1/nep \quad (12)$$

V·sec と比べて小さいが, III-CQ complex salt は 1.2×10^{-9} cm²/V·sec と比較的大きい。この結果から, simple salt に添加された CQ⁰ は電導電子の移動度の増加に寄与していると考えられる。

Fig. 2 ESR spectrum of I-CQ simple salt

Table 5 Results of ESR spectra of cation-CQ salts

Sample abb.	$[CQ^0]/[CQ^-]$	Line width (gauss)	g -Value	Concentration of unpaired electron N_R (electrons/mol) $\times 10^{23}$
I-CQ	0	4.67	2.0028	3.71
II-CQ	0	4.66	2.0028	3.15
III-CQ	0	4.70	2.0026	7.18
	1.0	4.70	2.0026	10.75

9) D. B. Chesnut, H. Foster, W. D. Phillips, *J. Chem. Phys.*, 34, 684 (1961); D. B. Chesnut, W. D. Phillips, *ibid.*, 35, 1002 (1961); M. T. Jones, *ibid.*, 40, 1837 (1964).

10) 日本化学会編, “実験化学講座 13”, 丸善 (1967) p. 233.

3.2 カチオン構造と電導性

カチオン-CQ simple salt および complex salt の抵抗の対数 $\log R$ と絶対温度の逆数 $1/T$ の関係を図 3, 4 にそれぞれ示した。いずれの場合も、良好な直線性を示し、この直線の勾配から式 (7) を用いて電導の活性化エネルギー E_a を算出し、その結果をそれぞれ ρ の値とあわせて表 6 に示した。

ピペラジニウム環単独のカチオンから構成される I-CQ 塩の simple salt は比較的高い ρ 値 $5.1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ を示し、またこれはほとんどの溶剤に難溶で、complex salt の合成が難しく、CQ⁰ の添加 (doping¹¹⁾) による ρ の低下 (doping 効果¹¹⁾) も小

Fig. 3 Resistance vs. inverse absolute temperature for cation-CQ simple salts

○: I-CQ, ●: II-CQ, ●: II-CQ (Polycrystalline),
△: III-CQ (Polycrystalline), □: N-CQ, ▲: V-CQ

Fig. 4 Resistance vs. inverse absolute temperature for cation-CQ complex salts

○: I-CQ ($[CQ^0]/[CQ^+]=0.5$)
●: II-CQ (0.3)
△: III-CQ (1.0) (Polycrystalline)
□: N-CQ (1.0) (Polycrystalline)

- 11) doping の用語は元来、無機半導体の不純物添加から由来し、有機半導体では Lupinski ら¹²⁾によって使用されはじめたもので、CQ simple salt に CQ⁰ を添加する意味である。また、doping 効果とは、doping による比抵抗 ρ および電導の活性化エネルギー E_a の低下を意味する。

Table 6 Specific resistances ρ and activation energies E_a of cation-CQ salts

Sample abb. ^{a)}	$[CQ^0]/[CQ^+]$	$\rho (\Omega \cdot \text{cm})$	E_a (eV)
I-CQ	0	5.1×10^8	0.31
	0.5	3.2×10^8	0.29
II-CQ	0	6.5×10^8	0.35
	0 ^{b)}	1.0×10^8	0.20
	0.5	1.1×10^8	—
III-CQ	0	1.0×10^8	0.30
	1.0	1.1×10^2	0.12
	1.0 ^{b)}	4.4×10^1	0.096
N-CQ	0	1.4×10^8	0.51
	1.0 ^{b)}	8.1×10^1	0.13
V-CQ	0	3.9×10^3	0.13
	0.6	7.4×10^2	—
	1.0	1.5×10^8	—

a) Abbreviation. b) Polycrystalline.

さい(表6)。一方、I-CQ 塩の N 置換基としてメチル基にかわり *p*-キシリル基を導入した II-CQ simple salt では、DMF やアセトニトリルなどの溶剤に対する溶解性はいちじるしく増大し、complex salt の合成は容易であったが、その doping 効果は低く、 ρ は I-CQ complex salt とほとんど変化なく約 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ と大きい。これに対し、III-CQ 塩のように、*p*-キシリレン基で2個のピペラジニウム環をはさむ、すなわち、Nイオン席間隔が *p*-キシリレン基で構成されたカチオン構造の simple salt の ρ は、I-CQ や II-CQ の simple salt とほとんど同等であるが、これはアセトニトリルなどの溶剤に易溶で、かつ CQ⁰ の doping 効果はいちじるしく大きい。添加比 $[CQ^0]/[CQ^+]$ が 1.0 のとき ρ および E_a はそれぞれ $44 \Omega \cdot \text{cm}$, 0.095 eV を示した。これは、キノリウムなどの不飽和複素環を含む CQ⁰¹³⁾¹⁴⁾ 塩を除けば、III-CQ 塩はきわめて良好な電導性 CQ 錯体といえる。また PiX-CQ 塩にもっとも近いモデルと考えられ、 ρ および E_a の測定結果も PiX-CQ complex salt の最小値 $22 \Omega \cdot \text{cm}$, 0.095 eV と一致し¹⁴⁾、ここでもピペラジニウム環が ρ や E_a に寄与する効果が十分認められる。

以上の結果から、ピペラジニウム環の電導性に寄与する効果は、ピペラジニウム環自身に起因するというよりはむしろ *p*-キシリレン基と組み合わせ、N⁺ イオン席間隔が一定間隔に保持固定されてはじめて発現すると思われる。一般にカチオン-CQ 塩の結晶は、X線回折の結果から、CQ 分子が面に平行にして積み重なったカラムとカチオンのカラムが束状になっている構造¹⁴⁾が、また電導度の測定から電導は CQ 分子のカラムの構成方向、すなわち CQ 分子の面に垂直な方向がもっとも良好であることなどが知られている¹⁵⁾¹⁶⁾。この知見を基礎に III-CQ 塩のカチオン構造におけるそれぞれの基のはたす役割をみると、*p*-キシリレン基の剛直な骨格構造による N⁺ イオン席間隔の保持は、添加さ

- 12) J. H. Lupinski, K. D. Kopple, J. J. Hertz, *J. Polym. Sci., Part C*, 16, 1561(1967).
13) L. R. Melby, *Can. J. Chem.*, 43, 1448(1965).
14) A. W. Hanson, *Acta Crystallogr.*, 19, 610(1965); H. Kobayashi, F. Marumo, Y. Saito, *ibid.*, B 27, 373(1971); T. Sunderson, S. C. Wallwork, *ibid.*, B 28, 491(1972).
15) C. J. Fritchie, Jr., *ibid.*, 20, 892(1966).

性は良好である。したがって、ポリカチオン-CQ 塩の分子設計には、ポリカチオンの末端四級化はさけるべきである。

3) カチオン-CQ 塩の性質をカチオン構造と対比した結果、ピペラジニウム環は、*p*-キシリレン基と組み合わせることはじめて ρ および E_a の低下にいちじるしい効果を発揮する。*p*-キシリレン基は N^+ イオン席間隔の保持と simple salt の溶解性の増大に寄

与して CQ^0 の dope による CQ^+ と CQ^0 の錯形成を容易にし、またピペラジニウム環などのシクロヘキサン環類似構造は、 CQ^0 や CQ^+ のカチオンへの配列を規制する立体効果を有すると推定した。

(1973 年 4 月, 日本化学会第 28 年会 (一部) 講演)

Electronic Conductivity of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane Salts Containing Cation Derived from Piperadinium Ring and *p*-Xylene- α, α' -diyl Group

Katsuhiro MIZOGUCHI, Akimichi TABATA, Akira NAKANO,
Eishun TSUCHIDA and Isao SHINOHARA

Department of Polymer Chemistry, Waseda University;
Nishiohkkubo, Shinjuku-ku, Tokyo 160 Japan

7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane (CQ) salts containing cation derived from piperadinium ring and *p*-xylene- α, α' -diyl (*p*-xylylene) group were prepared, and specific resistances ρ and activation energies E_a of cation-CQ salts were measured.

$R: -CH_3(I), -CH_2-C_6H_4-CH_3(II)$

$R': >NCH_3(III), >CH_2(IV), >N(CH_3)_2(V)$

The ρ -value of simple salts were almost *ca.* $10^7 \Omega \cdot cm$, and when neutral $CQ(CQ^0)$ was added to simple salts, the ρ -values decreased markedly as follows;

Series : I-CQ > II-CQ $\gg$ V-CQ > IV-CQ > III-CQ
 $\rho(\Omega \cdot cm): 3.2 \times 10^8 \quad 1.1 \times 10^8 \quad 7.4 \times 10^8 \quad 81 \quad 44$

The solubility of simple salts in *N,N'*-dimethylformamide (DMF) and acetonitrile, which was important for the preparation of CQ complex salts, decreased as follows;

III-CQ $\approx$ IV-CQ > II-CQ $\gg$ I-CQ $\approx$ V-CQ

As a result, decrease in the resistivity by adding CQ^0 molecules was considered to be caused by both piperadinium ring and *p*-xylylene group. It was presumed that *p*-xylylene group was effective for keeping the distance between ionic sites, increasing solubility of CQ simple salt, and forming the complexes of CQ^0 and CQ^+ molecules, and piperadinium ring was effective for increasing electronic conduction by controlling [the $CQ^0 \cdot CQ^+$ arrangement against the cation.