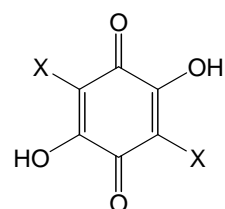


## フェナジニウム-DDQH の構造と電気伝導度

(和歌山大院・システム工\*, 和歌山大・システム工\*\*) 野川貴弘\*, 山門英雄\*\*

### 【序】

近年、フェナジン-クロラニル酸、フェナジン-ブロマニル酸が合成され、分離積層構造で電荷移動がほとんどない中性錯体であることが報告された<sup>1)</sup>。この物質は強誘電性を示すことで注目されているが、本研究では分離積層構造に着目した。ドナーにフェナジンを用い、アクセプターにブロマニル酸、クロラニル酸と同じキノン骨格を有するジクロロジシアノ-p-ベンゾキノン(DDQ)を用いることで分離積層構造を保ちつつ、より多くの電荷移動を示す錯体の合成を目指した。



クロラニル酸(X=Cl)

ブロマニル酸(X=Br)

### 【実験・結果・考察】

精製したフェナジンと DDQ をモル比 1:1 でアセトニトリルに溶かし、2~3 日蒸発濃縮することで赤色の板状結晶を得た。得られた結晶について飛行時間型質量分析(TOF-MS)測定を行ったところ、ポジティブレンジでは 182 にピークが見られ、フェナジン(分子量 180.2)がフェナジニウム(分子量 181.2)に変化していると考えられる。ネガティブレンジでは 219 にピークが見られ、DDQ(227.0)の分子量と一致しなかった。DDQ は水と反応し、4,5-ジクロロ-2-シアノ-3,6-ジオキソ-1,4-シクロヘキサジエン-1-オラート(DDQH)となってドナーと錯体を形成することが報告されている<sup>2)</sup>。今回の実験でも、同様の反応が起こっているのではないかと考えた。その反応スキームを図 1 に示す。DDQH の分子量は 217.0 でネガティブレンジのピーク 219 とおおよそ一致する。

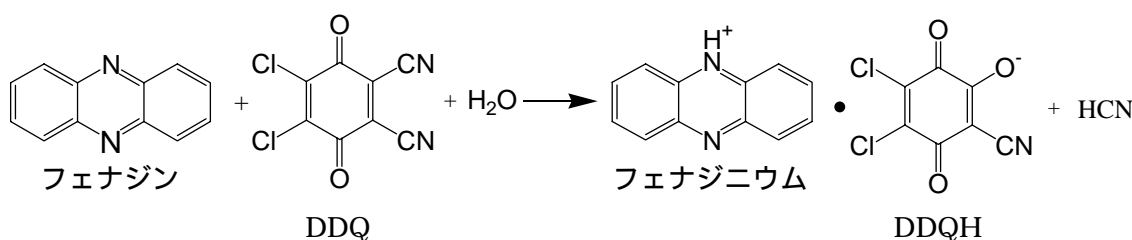


図 1 錯体の反応スキーム

得られた結晶と、フェナジン、DDQ、フェナジニウム-BF<sub>4</sub>、K-DDQH<sup>3)</sup>について赤外吸収スペクトルを測定した(図 2)。得られた結晶の赤外吸収スペクトルは原料であるフェナジンと DDQ の足し合わせとなっていないことから、構造が変化してしまっているという飛行時間型質量分析の結果と矛盾しない。得られた結晶のスペクトルには NH 伸縮振動や DDQH と考えられるピークが見られることから図 1 の反応スキームと整合する。また、元素分析の結果(Obs. C:57.14%, H:2.28%, N:10.59%)からフェナジニウムと DDQH は 1:1 錯体(Calc. C:57.31, H:2.28, N:10.55)と言える。

得られた錯体について 100K で X 線結晶構造解析を行った(図 3)。(単斜晶系、空間群  $P2_1/n$ 、格子定数  $a=12.073(3)$ 、 $b=3.7890(9)$ 、 $c=34.796(8)$ 、 $\beta=92.319(3)^\circ$ 、 $R=0.044$ ) フェナジンの N と DDQH の O の距離が、それぞれのファンデルワールス半径の和よりも短く、水素結合している。水素結合している H はフェナジン側についており、 $NH^+ \cdots O$  型の水素結合であった。また、温度変化によって、H の位置が大きく変化する可能性も考え、室温での X 線結晶構造解析も行ったが、100K のときと基本的には同じ構造であった。積層構造は分離積層型で、室温での電気伝導度は  $1 \times 10^{-10} S/cm$  以下であった。

X 線結晶構造解析について議論していただいた、ソニー(株)マテリアル研究所の鶴川彰人博士に感謝します。

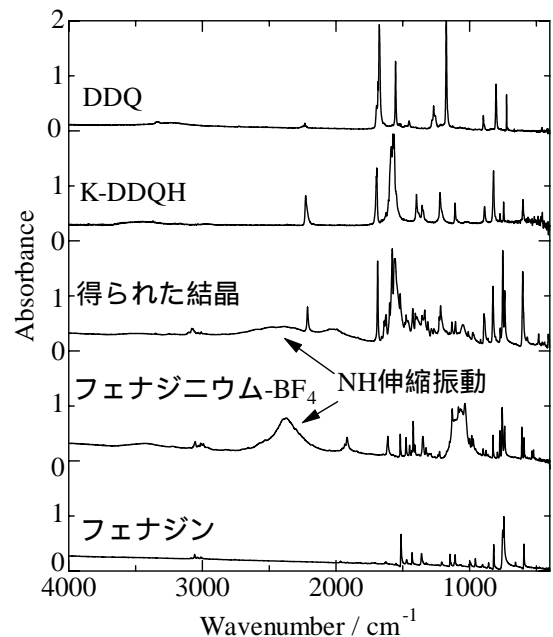


図 2 赤外吸収スペクトル

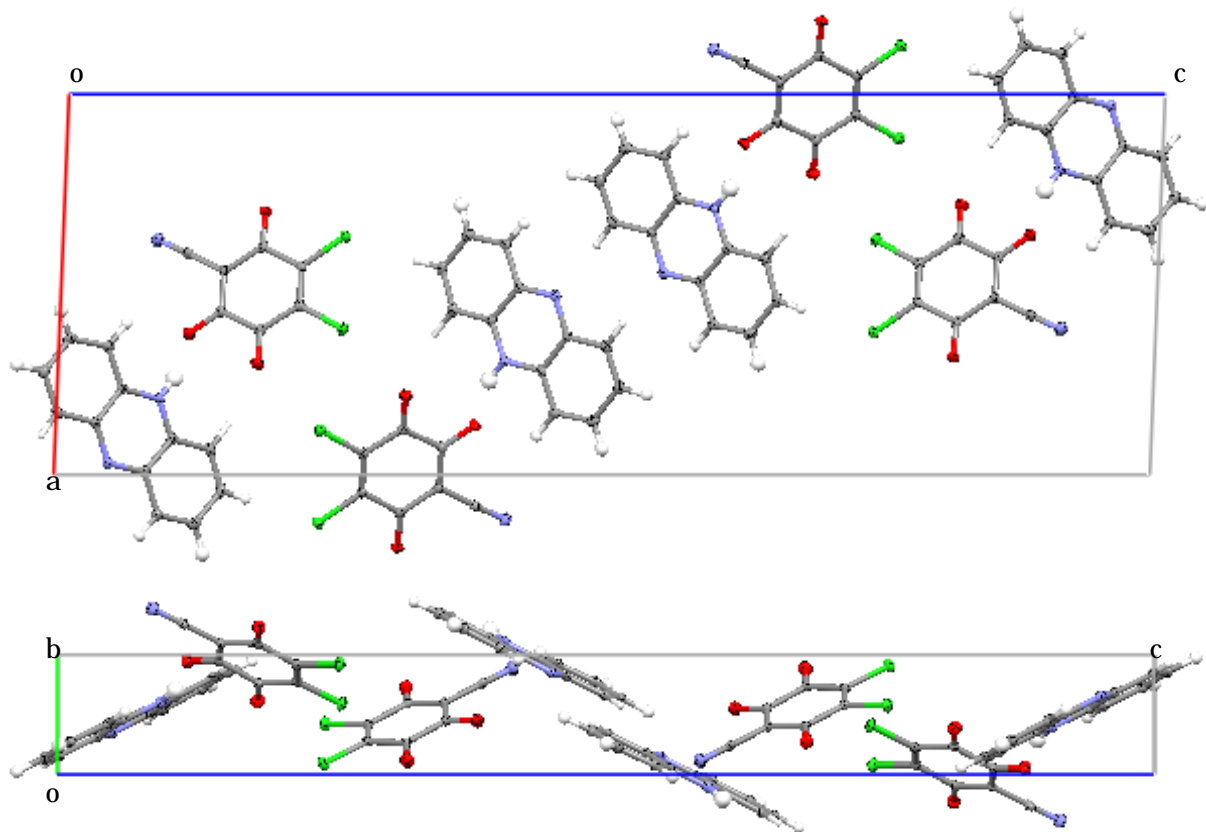


図 3 フェナジニウム-DDQH の結晶構造(100K)

- 1) S. Horiuchi, R. Kumai, and Y. Tokura, *J. Am. Chem. Soc.* 127 5010-5011, (2005)
- 2) P. Brumi, G. Tosi, and G. Valle, *Chem. Commun.* 1022-1023, (1988)
- 3) M. Konno, *Acta Crystallogr.* 40 236-237, (1984)