

有機アクセプター・金属錯体ドナーからなる電荷移動塩の外部刺激応答  
(立教大理) ○田中李叶子, 松下信之

Response to external stimuli on a charge-transfer salt composed of  
an organic acceptor and a metal-complex donor

(Rikkyo Univ.) ○Rikako Tanaka, Nobuyuki Matsushita

【序論】ビピリジン骨格を有する 2 価のカチオンであるメチルビオロゲン(Fig.1.a)は、高い電子アクセプター性を持つことで知られており、ハロゲン化物イオンなどと組合わせた電荷移動塩について多くの研究がなされてきた。

電荷移動塩の中でも金属錯体を電子ドナーとしたものは、電気伝導性や磁性といった物性に着目した報告が多数ある。一方で、電荷移動相互作用による色についてはこれまであまり注目されてこなかった。

我々は機能としての色に着目し、外部刺激で電荷移動相互作用を制御し、それに応じて色変化が起こるような系の構築を目指してきた。その中でメチルビオロゲンと同骨格をもつ 2 価のカチオン、ジヒドロ

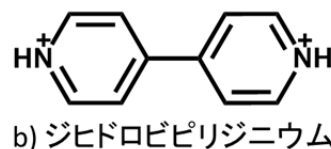
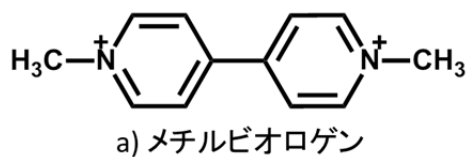


Fig.1. 有機アクセプター

ビピリジニウム( $H_2bpy^{2+}$  Fig.1.b))を電子(有機)アクセプター、4 価のアニオンであるヘキサシアニド鉄(II)酸イオンを電子ドナーとした電荷移動塩が、酸、水、有機溶媒蒸気に応じて可逆に 2 段階の色(茶・橙・白)、結晶構造変化を示すことを発見した。このように溶媒蒸気に応じて可逆に物質色に変化する現象をベイポクロミズムという。本研究では、このジヒドロビピリジニウムとヘキサシアニド鉄(II)酸イオンからなる電荷移動塩において見出した、ベイポクロミズムの色変化の条件、結晶構造、スペクトルの詳細を調べ、色変化の仕組みを探った。

【実験】4,4'-ビピリジン希硫酸溶液とヘキサシアニド鉄(II)酸カリウム塩の水溶液を混合することで、ベイポクロミズムを示す新規電荷移動塩、 $(H_2bpy)(H_3O)_2[Fe(CN)_6]$ の茶色結晶が得られた。これをすり潰した茶色粉末を酸、水、有機溶媒蒸気にさらすと色変化が起こったので、その結晶構造変化を粉末 X 線回折測定、単結晶 X 線構造解析で、色変化を拡散反射スペクトルによって調べた。拡散反射スペクトルは希釈剤による影響を避けるため、粉末をガラス繊維ろ紙に擦り付けて薄く延ばしたものをセルに詰めて測定した。

【結果・考察】茶色粉末(茶色相)を塩酸蒸気にさらすと、橙色(橙色相)、白色(白色相(HCl))に結晶相の変化を伴って変化した。白色相(HCl)を水、あるいは、アルコール(メタノールやエタノール)蒸気にさらすと、再び橙色相を経て茶色相に戻った。茶色粉末(茶色相)を臭化水素酸蒸気にさらした場合は、橙色を経由せず直接白色(白色相(HBr))に変化した。この白色相(HBr)は白色相(HCl)とは異なる相であることが粉末 X 線回折測定より分かった。白色相(HBr)を水、あるいは、アルコール(メタノールやエタノール)蒸気にさらすと、

塩酸蒸気を用いた場合と同一の橙色相を経て茶色相に戻った。

各相の拡散反射スペクトルを Fig.2. に示す。茶色相と橙色相は可視域に吸収帯が現れ、これらは電荷移動塩の構成化学種にはない吸収帯であるため、電荷移動吸収帯であると考えられる。橙色相の吸収帯は茶色相に比べておよそ 60 nm の短波長シフトが見られた。加えて白色相にはこのような吸収帯は確認できなかったことから、蒸気という外部刺激によって電荷移動相互作用に変化が生じ、色変化が起こったと言える。

単結晶 X 線構造解析より、茶色相の組成は  $(H_2bpy)(H_3O)_2[Fe(CN)_6]$  であり、Fig.3. に示すようにドナー分子 ( $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ) のカラムとアクセプター分子 ( $H_2bpy^{2+}$ ) のカラムが交互に配列した結晶構造を持つことが明らかとなった。オキソニウムイオン ( $H_3O^+$ ) はアクセプター分子のカラム内に存在しており、電荷の正負によってもカラムが分かっていた。さらに、両白色相 (HCl, HBr) は酸蒸気分子が取り込まれた結果、 $(H_2bpy)X_2$  ( $X=Cl, Br$ ) と  $H_4[Fe(CN)_6]$  の 2 成分からなる混合相に変化したものであることが粉末 X 線回折測定 (Fig.4.) と、白色相 (HBr) から得られた単結晶 ( $(H_2bpy)Br_2$ ) の構造解析から分かった。橙色相についても単結晶が得られ、現在構造解析中である。以上のベイポクロミズムの関係を Fig.5. にまとめた。

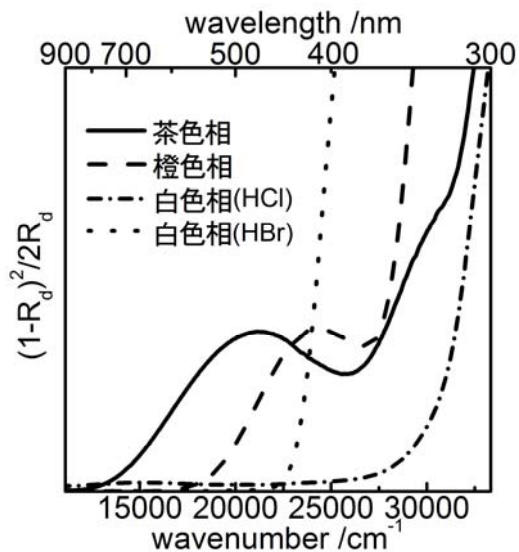


Fig.2. 拡散反射スペクトル

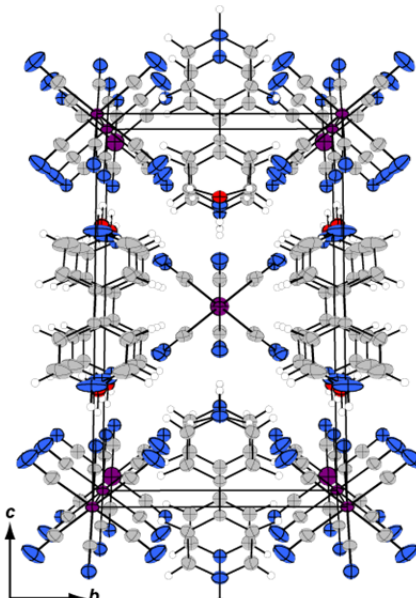


Fig.3. 茶色相の結晶構造

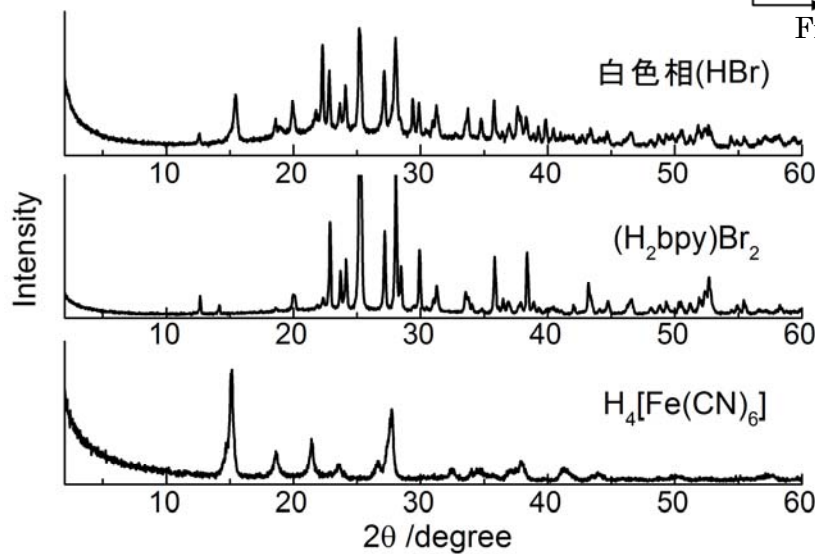


Fig.4. 白色相(HBr)の粉末 X 線回折パターン

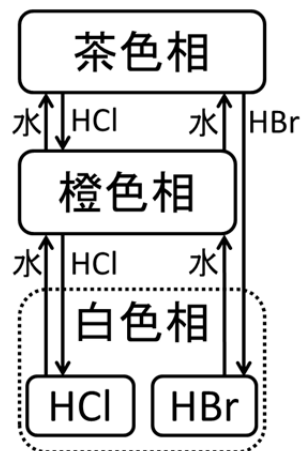


Fig.5. ベイポクロミズムの相関図