

電子構造変化

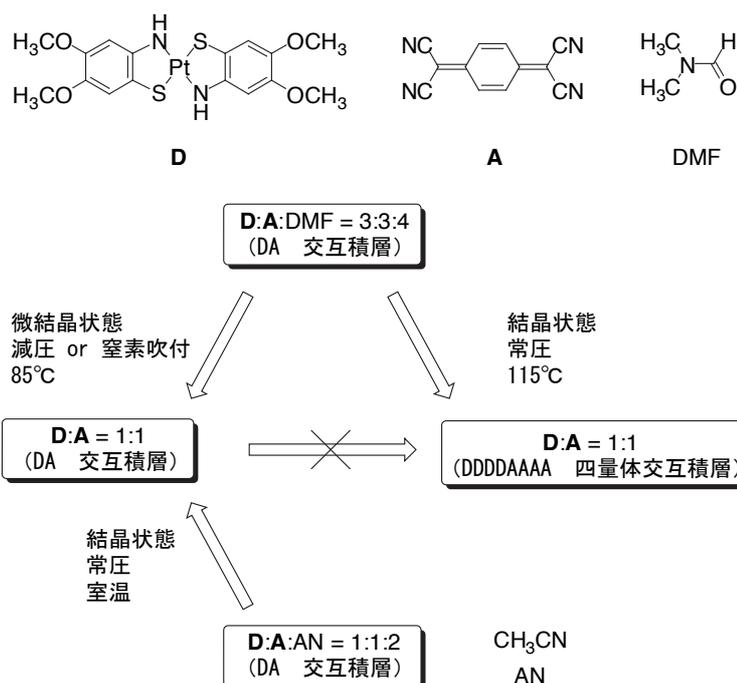
(阪大院理¹、九大院理²、埼玉大分析セ³)○久保孝史¹、中谷智也¹、北川 宏²、池内賢郎¹、齋藤一弥¹、徂徠道夫¹、齋藤英樹³、中筋一弘¹

【序】プロトンと電子の共役移動は、生化学や電気化学、触媒反応の分野において重要な機構の一つとなっている。我々は水素結合型電荷移動錯体において、プロトンと電子の協動的な動きが錯体の固体物性にどのような影響を与えるか調べている。固相状態のプロトンと電子の連動現象の研究では、キンヒドロン錯体が代表的である。プロトン・電子ドナーであるヒドロキノンと両アクセプターであるベンゾキノンからなるキンヒドロン錯体は、高圧下でプロトンと電子が移動した中性ラジカル相 (PET state) へと転移することが知られている。我々は、プロトン・電子ドナーとして *o*-アミノチオフェノラート金属錯体を、両アクセプターとして TCNQ を選び、両者から得られる電荷移動錯体の性質を調べることにした。

【結果と考察】ジメトキシ *o*-アミノチオフェノラート白金錯体 (**D**) と TCNQ (**A**) の電荷移動錯体の単結晶化、構造解析及び電導度測定の結果は既に報告している。この CT 錯体は結晶溶媒として DMF を **D**:**A**:DMF = 3:3:4 の割合で含んでいる。**D** と **A** は交互積層様式であり、DMF は **D** の NH と水素結合しているものと、空隙を埋めているものの二種類が存在していた。この結晶は室温下においては DMF を失うことなく、数ヶ月間安定に存在する。この CT 錯体の電導度は、DMF が失われる温度付近で急激に向上しており、何らかの結晶構造変化が示唆された。そこで、温度を変えながら X 線結晶構造解析を行ったところ、加熱の条件により二種類の転移様式が存在し、**DA** もしくは **DDDDAAAA** の積層様式に転移することが明らかとなった。

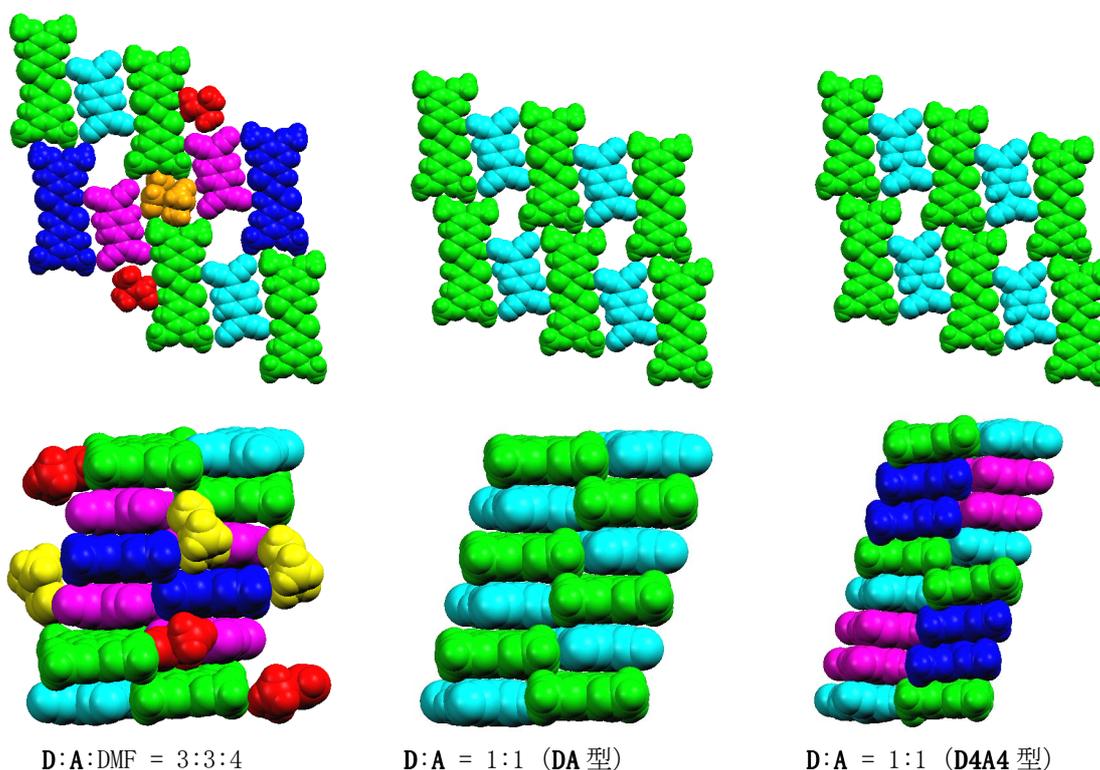
DA 様式に転移する場合は、結晶が微結晶状態にあり、しかも減圧もしくは窒素ガス吹き付けの様な DMF が抜け出しやすい条件にあるため、より低温で転移が起こる。**D** と **A** は DMF が存在していた空間を埋めるような形で水素結合シート内を移動しており、**D** の NH は全て TCNQ と水素結合を形成していた。

一方 **DDDDAAAA** 様式に転移する場合は、結晶が比較的大きい状態にあり、常圧下であるため DMF が抜けにくく、より高温で転移が起こると考えられる。水素結合シート内では、**DA** 様式同様 **D** と **A** は DMF が存在していた空間を埋めるような形で移動



しており、**D** の NH は全て TCNQ と水素結合を形成していた。分子積層方向は非常に珍しい構造を取っており、**D** の四量体と **A** の四量体が交互積層カラムを形成していた。**D** の四量体中では、中央の二分子が Pt-Pt 結合を形成しており、モノカチオンラジカルダイマーとなっていることが示唆された。転移後の CT 錯体の IR では、 3290 cm^{-1} と 3200 cm^{-1} に二種類の N-H 伸縮振動が確認されており、**D** には中性状態とモノカチオン状態の二種類が存在していることがわかった。つまり四量体の内、中央の二分子がモノカチオン状態、端の二分子が中性状態にあると考えられる。電子スペクトルでは 3200 cm^{-1} を中心に A-band が観測され、**DDDD** もしくは **AAAA** 四量体中の分子間遷移が観測されたものと考えられる。電導度の急激な向上は、この部分電荷移動状態の出現が原因であると思われる。

D と **A** をアセトニトリル (AN) から再結晶すると、**D:A:AN** = 1:1:2 の単結晶が得られた。X線構造解析の結果、アセトニトリルは水素結合をしておらず空間を埋めているのみであった。そのため、この結晶は常圧下室温に於いても結晶溶媒を失う。この結晶も溶媒の消失に伴い転移を起こし、転移後の構造は **D:A:DMF** = 3:3:4 結晶で見られた **DA** 様式のものと同様であった。転移後の CT 錯体には、A-band が観測されなかった。IR は 3290 cm^{-1} に一種類の N-H 伸縮振動が観測されたのみで、転移後の CT 錯体は中性錯体であることがわかった。



CT 錯体結晶構造。上段：水素結合シート、下段：積層カラム

