

1E05

水素結合型電荷移動錯体の単結晶-単結晶転移と電子構造変化

(阪大院理¹、JASRI/SPring-8²、九大院理³、筑波大院数理物質⁴) ○久保孝史¹、中谷智也¹、
金 廷恩²、加藤健一²、高田昌樹²、北川 宏³、齋藤一弥⁴、森田 靖¹、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。我々は様々な新規水素結合型電荷移動錯体を合成し、得られた錯体を用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を調べている。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 (**D**) を、両アクセプターとして TCNQ (**A**) 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】**D** と **A** を DMF から再結晶したところ、**D**:**A**:DMF = 3:3:4 の組成を有する単結晶が得られた (図 2a)。**D** と **A** は交互積層様式で配列しており、DMF は **D** の NH と水素結合しているものと、空隙を埋めているだけのものの二種類が存在していた。**A** の CN 伸縮振動数から見積もった電荷移動度はほぼゼロであり、中性錯体であることが明らかとなった。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。まず、この単結晶を窒素ガス吹き付け条件下 80°C に加熱すると、DMF を失いながら別の交互積層構造に転移することが、単結晶 X 線構造解析の結果明らかとなった (図 2b)。**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 と窒素原子と水素結合を形成していた。

一方、単結晶を窒素ガス吹き付け条件下 110°C で加熱すると、DMF を失いながら、**D** と **A** の四量体が交互に積層した非常に珍しい積層構造へ転移することが、単結晶 X 線構造解析の結果明らかとなった (図 2c)。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 窒素原子と水素結合を形成していた。**D** の四量体中では、中央の **D** 二分子が弱い Pt-Pt 結合 (3.084 Å) 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。一方、両端の **D** 分子と中央二分子の **D** の間の Pt-Pt 距離は 4.153 Å であり、両端の **D** 分子は孤立していると考えられる。つまり **D** 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。

さらに、単結晶を窒素ガスを吹付けずにフラスコ中で 120°C に加熱したところ、DMF を一部失いながら、分離積層構造へとほぼ選択的に転移する事を見出した (図 2d)。分離積層構造を有する結晶は、約 3,000 cm⁻¹ 付近に強い A-band を与え、高電導性が期待できる。D の N-H 伸縮振動数から見積もった電荷移動度は約 0.5 であり、部分電荷移動状態にある分離積層構造であることも明らかとなった。

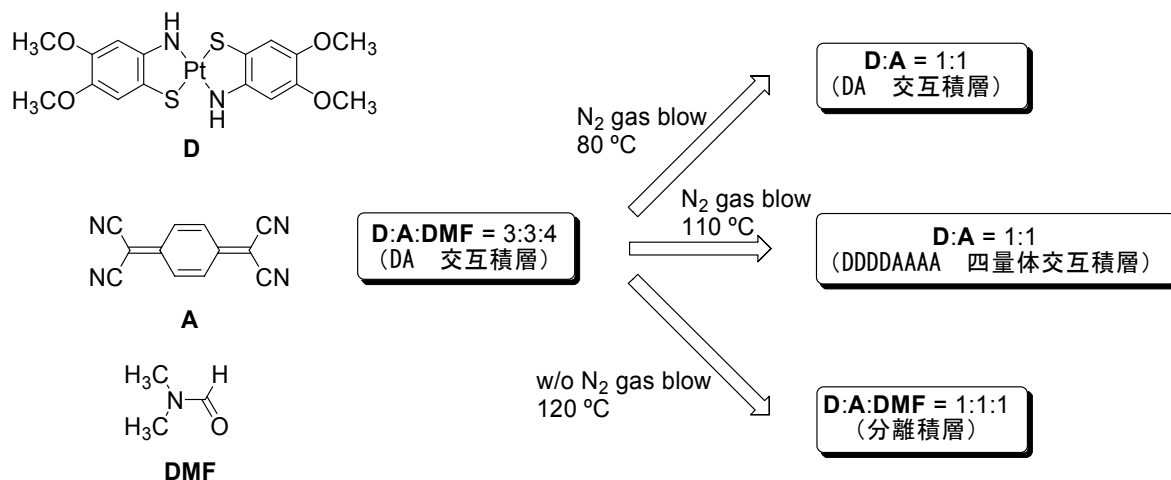


図 1 転移様式概要

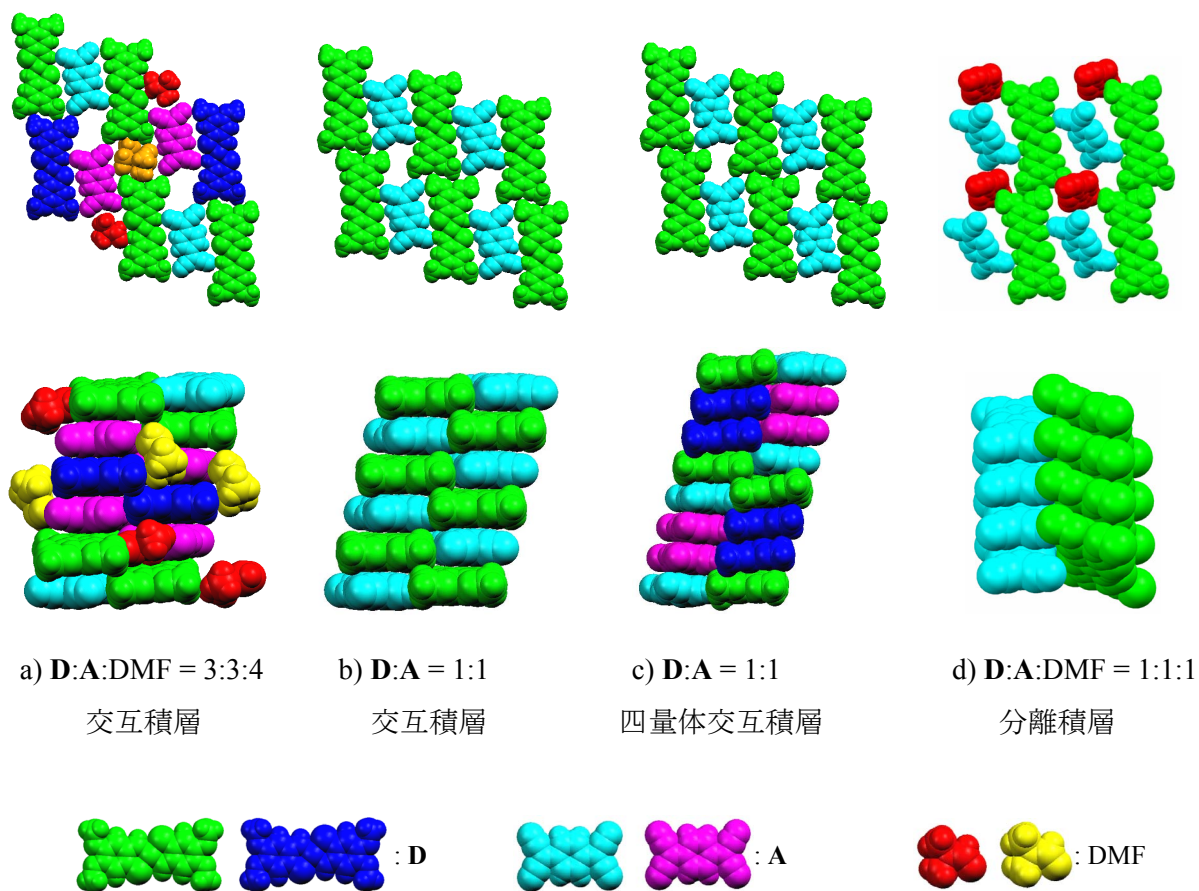


図 2 CT 錯体結晶構造。上段：水素結合シート、下段：積層カラム