

CT 錯体結晶合成系におけるラジカル単結晶の生成

(熊本大院自然¹⁾, 愛教大化²⁾, 熊本大理³⁾) 小山淳¹⁾, 永石英賢¹⁾, 中島清彦²⁾, 藤本齊³⁾, 松崎晋³⁾

【序論】

現在のところ、水素結合を伴った中性 - イオン性相転移を示す CT 錯体についてはほとんど確認されていない。本研究は、水素結合と CT 相互作用が共存すると思われる系として、ドナーについては、2,3,5,6-Tetramethyl-*p*-phenylenediamine(Durenediamine, DDA)、アクセプターについては、Bromanil(BA)を用い、CT 錯体を合成し、CT 相互作用に及ぼす水素結合の影響を調べる目的で行った。これらのドナーとアクセプターで合成された CT 錯体は水素結合を形成すると思われ、その水素結合によりドナーとアクセプター間の結合距離が減少し、軌道の重なりが大きくなり中性 - イオン性相転移、結晶構造、さらに電気的性質に変化があるのではないかと予想される。

【実験】

(1)溶液混合法による合成

アセトニトリル溶媒に飽和させた DDA と BA を 1 : 1 で混合し、加熱還流した。その後、放冷し、析出した深緑色粉末を取り出し、赤外吸収、電子スペクトルの測定を行った。

(2)拡散法による合成

アセトニトリル溶媒に DDA と BA を 1 : 1 で溶解させ、H 字菅を用い、拡散させることにより錯体を合成した。その後、析出した結晶を取り出し、赤外吸収、電子スペクトルの測定を行った。この実験を数回繰り返したところ、深緑色の細長い針状結晶を得た場合と、深緑色のブロック状結晶を得た場合との 2 通りの実験結果を得ることができた。さらにブロック状結晶については X 線構造解析を行った。

【結果と考察】

混合法による合成では、元素分析値は、H,2.72; C,32.81; N,4.80 より、DDA と BA の 1 : 1 の CT 錯体であると思われる。

拡散法による針状結晶も、元素分析値、H,2.77; C,32.82; N,4.87 より、DDA と BA の 1 : 1 の CT 錯体であると思われる。ブロック状結晶の、元素分析値、H,5.82; C,49.33; N,11.64 は、DDA と BA の 1 : 1 の CT 錯体とは全く異なっていた。このブロック状結晶は、X 線構造解析により図 1 のような DDA^+Br^- のラジカル塩の単結晶であることがわかった。 DDA^+Br^- とすると元素分析の計算値($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Br}$)は、H,6.61; C,49.19; N,11.48 となり、先の分析値とよく一致する。この結果は、成分分子の分解を伴うような合成系において単結晶が得られた例であり、極めてまれなことである。

得られた錯体と原料の IR スペクトルと電子スペクトルを、図 2 に示す。溶液混合法によって得られた錯体と拡散法によって得られた錯体の各スペクトルにおけるピークの位置は、元素分析結果がほとんど同じであるにもかかわらず若干異なるものとなった。これは、拡散法で得られた錯

体は、細長い針状結晶であるのに対して、溶液混合法では粉末であるため、不純物の混入あるいは、異なる結晶系が交じり合っている可能性がある。

また、拡散法によって得た、針状結晶は、長時間合成系内に放置し、ある程度成長すると壊れ塊状となる。この塊状物質の元素分析結果は、DDA-BA の 1 : 1 の錯体の計算値と合わなくなる。これは一度は成長した CT 錯体が分解し、徐々にラジカル塩となるためではないかと考えているが、現在検討中である。

さらに、その他のジアミン系においても、極性溶媒による拡散法でブロック状の結晶が得られているにもかかわらず、構造決定できないものが報告されているが、それについても同様にラジカル塩になっている可能性があると考えられる。

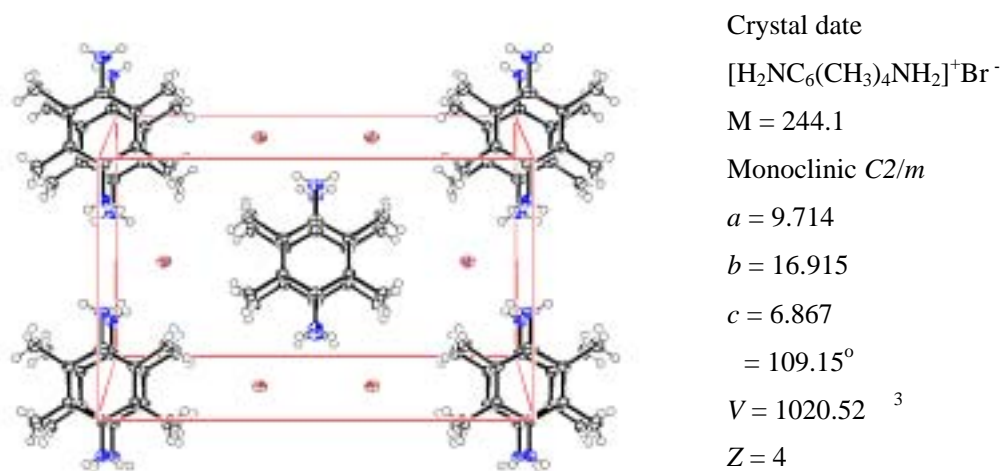


図 1 DDA⁺Br⁻ のラジカル塩の X 線構造解析結果

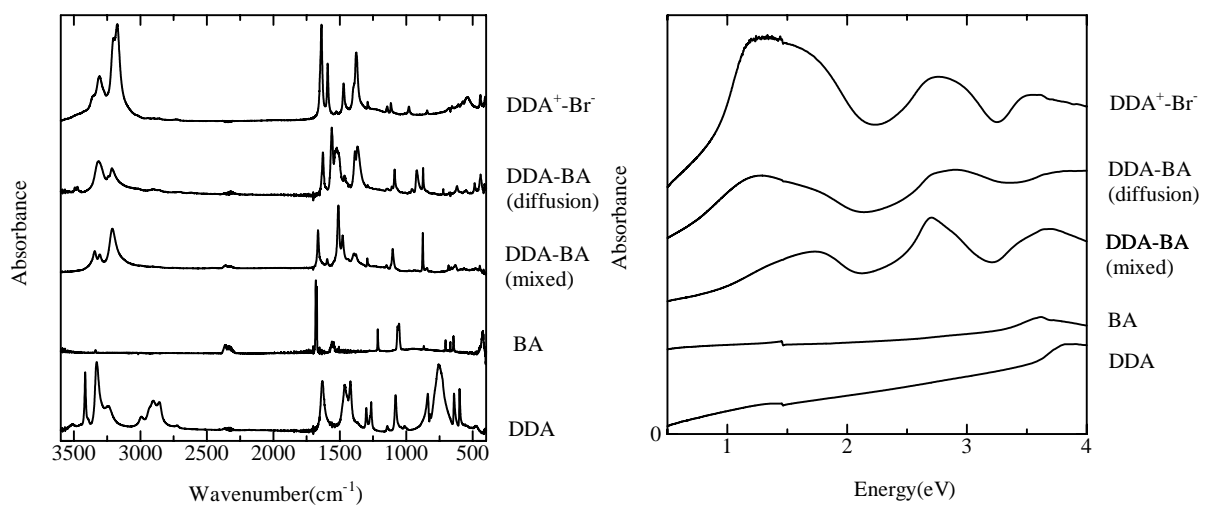


図 2 IR スペクトルと電子スペクトル