

# エチレンジアミノグリオキシム金属錯体を用いた プロトン-電子連動システムの開発

総合研究大学院大学  
数物科学研究科  
構造分子科学専攻

伊藤 哲二  
(学籍番号 922401)

# 目 次

第1章 序論	1
第1節 電荷移動相互作用とプロトン移動	1
1) 芳香族アミノ化合物とピクリン酸との分子化合物	1
2) キンヒドロロン錯体	2
第2節 遷移金属錯体を含む電荷移動錯体、一次元高伝導性金属錯体	10
1) 遷移金属錯体を含む電荷移動錯体	10
2) 一次元高伝導性金属錯体	21
第3節 合成指針	27
第4節 研究概要	28
化合物略語一覧	31
第1章参考文献	32
第2章 エチレンジアミノグリオキシム錯体の合成と性質	35
第1節 緒言	35
第2節 合成	37
1) エチレンジアミノグリオキシム $H_2edag$ の合成	37
2) 中性金属錯体の合成	37
3) ジカチオン金属錯体の合成	45
4) 電荷移動錯体の合成	45
第3節 X線結晶構造解析	47
1) $Ni(Hedag)_2$	47
2) $[Pd(Hedag)_2] \cdot 2DMSO$	53
3) $[Pd(Hedag)(H_2edag)] \cdot TCNQ$	53
第4節 振動スペクトル	74
第5節 サイクリックボルタンメトリー	76
第6節 まとめ	76
第7節 実験項	78
1) 合成実験	78
2) X線結晶構造解析	85
第2章参考文献	86
第3章 $[M(Hedag)(H_2edag)] \cdot TCNQ$ の物性	88
第1節 実験結果	88
1) 電子スペクトル	88
2) 室温での振動スペクトル	88
3) 振動スペクトルの温度依存性	92

4) ラマンスペクトル測定	..... 92
5) X線光電子分光 (XPS) 測定	..... 102
6) 電気伝導度測定	..... 102
第2節 考察	..... 109
1) TCNQ の電荷移動度 $\rho$	..... 109
2) [M(Hedag)(H <sub>2</sub> edag)]•TCNQ の電荷状態	..... 109
3) [M(Hedag)(H <sub>2</sub> edag)]•TCNQ の電気伝導	..... 111
4) [M(Hedag)(H <sub>2</sub> edag)]•TCNQ の低温での挙動	..... 111
第3節 実験項	..... 113
第3章参考文献	..... 117
第4章 $\pi$ 電子共役系拡張グリオキシム錯体の合成と構造	..... 118
第1節 緒言	..... 118
第2節 合成	..... 120
1) 配位子の合成	..... 120
2) 金属錯体の合成	..... 120
第3節 X線結晶構造	..... 122
1) Ni(Hbhp <sub>g</sub> ) <sub>2</sub>	..... 122
2) Ni(Hbap <sub>g</sub> ) <sub>2</sub>	..... 131
第4節 考察	..... 131
第5節 実験項	..... 138
1) 合成実験	..... 138
2) X線結晶構造解析	..... 143
第4章参考文献	..... 144
業績一覧	..... 145
謝辞	..... 146

# 第1章 序論

## 第1節 電荷移動相互作用とプロトン移動

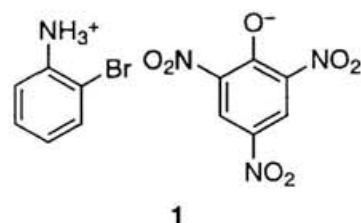
有機電荷移動錯体は19世紀には既に知られており、特にピクリン酸や1,3,5-トリニトロベンゼンについては、ナフタレン、アントラセンなどの多環芳香族炭化水素、及びそれらにアミノ基やハロゲン原子を導入した誘導体と結晶性の錯体をつくることが Beilstein のハンドブックにも記載されている。これらは、錯体の色や融点の違いなどからそれら誘導体の確認、分離に利用されていた。近年では、固体物性的な研究の対象として電荷移動相互作用のもたらす物理的性質、例えば電気伝導性<sup>1)</sup>や磁氣的相互作用<sup>2)</sup>等が注目されている。

電荷移動錯体は電子を他に与えやすい（イオン化エネルギーの小さい）ドナーと電子を受け取りやすい（電子親和力の大きい）アクセプターから成る分子集合体（ここでは特に断らない限り電荷移動錯体は固体状態を示す）である。その構成成分としては、芳香族化合物を基本骨格として、ドナーにはアミノ基、水酸基、アルコキシ基などの電子供与性置換基を、アクセプターにはシアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボニル基などの電子吸引性置換基を導入したものが用いられてきた。また、近年では TTF や TCNQ などの多段階レドックス型のドナー、アクセプターが開発され、これらの出現により有機分子性導体の分野は飛躍的に発展した。

現在までにこれらのドナー、アクセプターの組み合わせによる電荷移動錯体は数多く報告されているが、その中でプロトン移動を伴った興味ある性質を示す電荷移動錯体が報告されている。一つは芳香族アミノ化合物とピクリン酸との分子化合物で、もう一つはキンヒドラロンである。

### 1) 芳香族アミノ化合物とピクリン酸との分子化合物

Hertel はドナーにハロゲン置換アニリン誘導体、アクセプターにピクリン酸を用いて分子性化合物を合成し、そのドナーとアクセプターの混合比と融点の関係を相図に表し報告した<sup>3a)</sup>。この中で Hertel は *o*-ブromoアニリンとピクリン酸との分子化合物 **1** が奇妙な挙動を示すことを見つけた。即ち、**1** の結晶は室温では黄色であるが、これを昇温してい



くと95°Cで赤燈色に変化し128.5°Cで融解した。Hertel はこれ以降ポリニトロフェノー



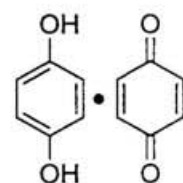
ルと芳香族アミノ化合物から成る種々の分子性化合物について検討し、いくつかのものが同様な挙動を示すことを見い出した<sup>3b)</sup>。これらは、室温では黄色であるが、昇温に伴いそれぞれの化合物に固有の温度で橙色ないし紫色へ変化した。変化した色は、ポリニトロフェノールと同程度のアクセプター性をもつポリニトロベンゼンとの分子性化合物と同様な色を持つことが報告されている。Hertel はこれらの挙動を以下のように説明した。即ち、室温ではこれらの化合物は酸塩基反応によって生じたアニリニウムフェノレート塩で存在するのに対し、これを加熱するとアニリニウムカチオンからフェノレートアニオンへ逆プロトン移動を起こし、分子性化合物になると解釈した<sup>3)</sup> (図1-1)。

その後、Kofler は  $\alpha$ -ナフチルアミンとピクリン酸との組み合わせにおいて、組成比が1:1の場合は黄色の塩 **2** を与えるのに対し2:1の場合は赤色の塩 **3** を与えることを見い出した。また、 $\alpha$ -ナフチルアミン、ピリジン、ピクリン酸が1:1:1である赤色の塩 **4** も見い出している<sup>4)</sup>。Matsunaga と Saito は、これらの化合物 (Kofler's salt) は、ピクリン酸と  $\alpha$ -ナフチルアミンあるいはピリジンが酸塩基反応によりプロトン移動した塩が生じ、生成したピクレートアニオンがアクセプターとして働き  $\alpha$ -ナフチルアミンと電荷移動相互作用していると解釈した<sup>5)</sup>。

Matsunaga らは Kofler's salt に見られる現象をもとに、二つのアミン分子を炭素-炭素の一重結合でつなげたベンジジン及びその誘導体はピクリン酸と1:1の分子化合物を形成し、その結晶中でプロトン移動と電荷移動相互作用が共に起きるのではないかと考えた。彼らはこれらの組み合わせを検討した結果、*o*-ジアニジジン、*o*-トリジン、及びテトラメチルベンジジンがピクリン酸やポリニトロフェノールと1:1の分子化合物を作り、それぞれ **5** (橙色)、**6** (赤橙)、**7** (褐色) と、塩であるよりも深い色を呈することを見出した<sup>6)</sup>。振動スペクトルは期待されるように  $\text{NH}_2$  と  $\text{NH}_3^+$  基の存在を示している。従って、これらの結晶ではプロトンと電荷移動相互作用の両方が起きていると結論される。ここでは、芳香族アミノ化合物が電子ドナー、プロトンアクセプター、ピクリン酸が電子アクセプター、プロトンドナーとなっており、Matsunaga らはこれを CPT (Charge and Proton transfer) と名付けている。

## 2) キンヒドロロン錯体

ベンゾキンヒドロロンは1884年に Wöhler によりキナ酸の酸化過程で見いだされ、1893年に Ling らによって *p*-ベンゾキノンとヒドロキノンから成る分子性錯体であることが明らかにされた<sup>8)</sup>。その後、Matsuda<sup>9a)</sup>、Sakurai<sup>9b)</sup> らにより monoclinic の、Sakurai により toriclinic<sup>10)</sup> のX線結晶構造解析がなされている。Mitani らはベンゾキンヒドロロン (monoclinic 相) の静水圧下での振動スペクトルの挙動を検討し、興味ある結果を得ている<sup>11)</sup>。即ち、常圧では CO 伸縮振動は  $1630\text{ cm}^{-1}$



キンヒドロロン

の  $\text{C}_0$  と  $1582\text{ cm}^{-1}$ 、 $1545\text{ cm}^{-1}$  の2つのショルダー (それぞれ CO 伸縮振動の  $\text{A}_g$  モードと  $\text{B}_u$  モード) から構成されるが、圧力印加に伴い  $\text{C}_0$  は徐々に低エネルギー側にシフトし、新たな吸収  $\text{C}_1$  が現れる。この  $\text{C}_1$  は 25 kbar 以上では  $\text{C}_0$  よりも強くなり、30 kbar 以上では  $\text{C}_1$  のみとなる (図1-2 A)。一方、OH 伸縮振動は  $3230\text{ cm}^{-1}$  の  $\text{OH}\cdots\text{O}$  非対称伸縮

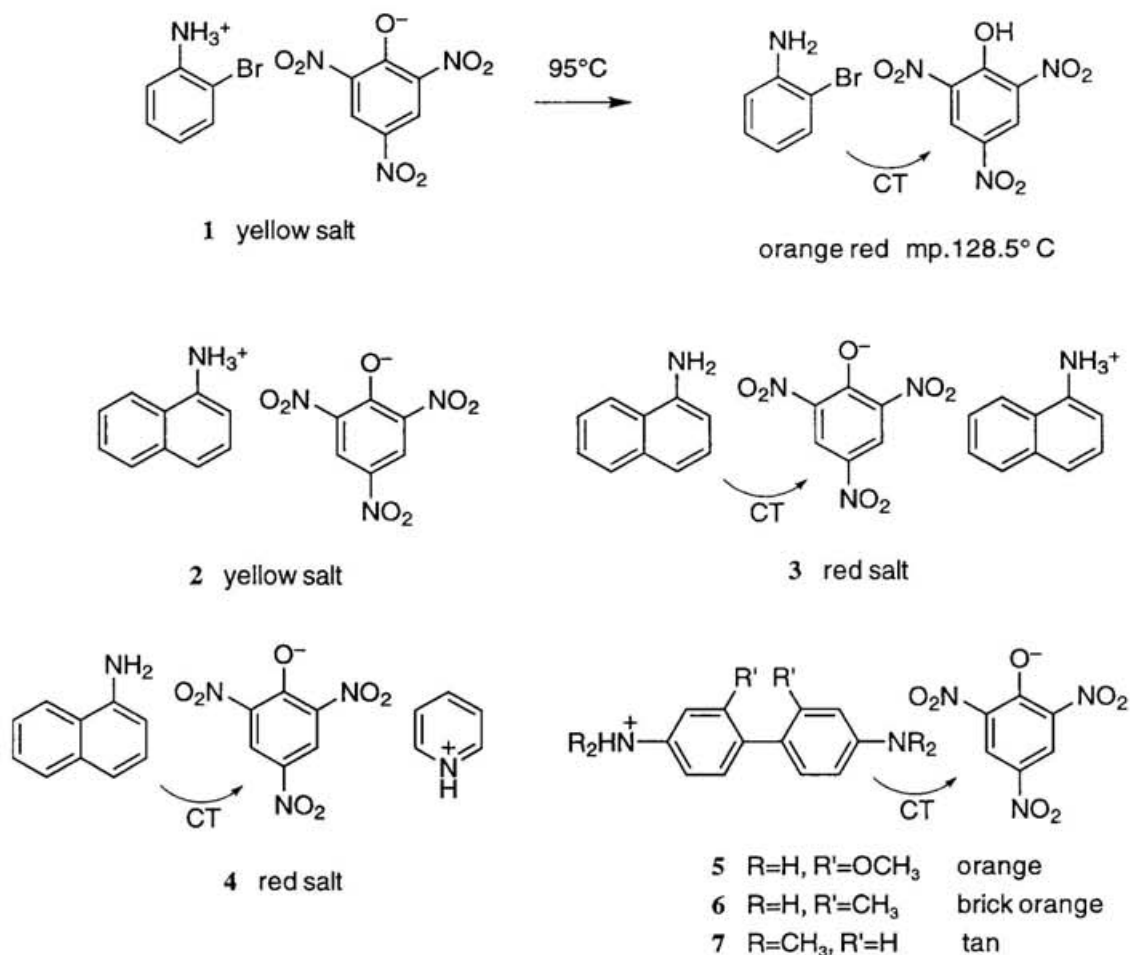


図1-1 芳香族アミン・ポリニトロフェノール錯体。

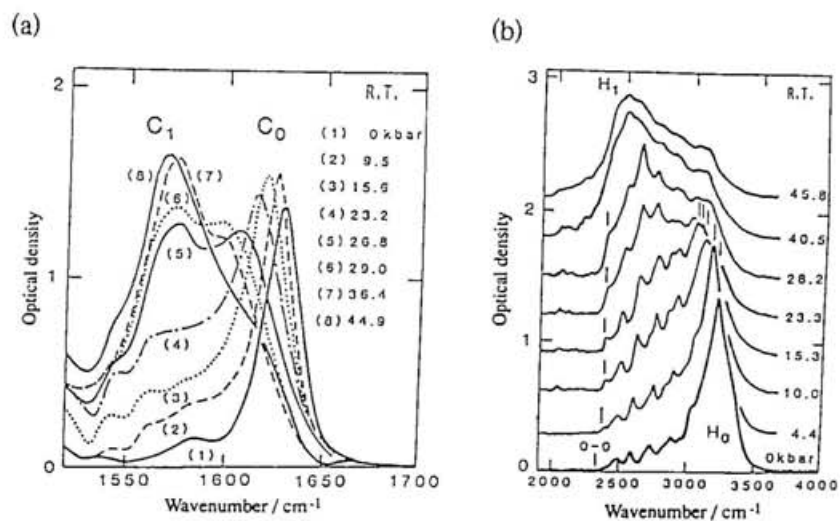


図1-2 キンヒドロン錯体の赤外吸収スペクトルの圧力依存性。(a) CO 伸縮振動、(b) OH 伸縮振動 (文献11)。

振動 ( $H_0$ ) と、 $2350\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  の  $\text{OH}\cdots\text{O}$  非対称伸縮振動と  $\text{OH}\cdots\text{O}$  対称伸縮振動とのカップリングによる微細構造から構成されるが、圧力の印加とともに  $H_0$  の強度は次第に減少し、微細構造の強度は強くなる (図 1-2 B)。30 kbar ぐらいから微細構造のピークは  $H_1$  に変化し、それ以上の圧力では  $H_1$  のみとなる。また、静水圧下での可視紫外スペクトルでは、電荷移動遷移が圧力印加に従い低エネルギー側にシフトすることが観測されている。

これらの実験結果は、圧力印加によりキンヒドロロン錯体は何らかの相転移を起こしていることを示しているが、その後の検討により図 1-3 に示したような相転移が生じているものであると結論された<sup>12)</sup>。即ち、ベンゾキンヒドロロンは固体集合体中では  $-\text{O H}\cdots\text{O}=\text{}$  の水素結合ネットワークを持つ交互積層型の電荷移動錯体を形成しているが (図 1-3 A)、これに圧力を印加すると、分子間距離が減少して分子間相互作用が増大し、電子移動 (electron transfer: ET) とプロトン移動 (proton transfer: PT) を経てセミキノン中性ラジカル (図 1-3 D) へと相転移した。このプロトン-電子連動状態 (Proton Electron Transfer (PET) State) は、分子レベルからは水素結合ネットワークを持つ中性ラジカル相への転移と一般化して解釈することができる。有機化学的には中性ラジカルは反応性が高く不安定な化学種と理解されているが、この新たなラジカル相はその集合状態で水素結合と電荷移動相互作用が連動して係わっている特異な環境を形成しているからこそ発現しうると考えられる。

この PET State を状態に近い条件下で実現し得るためには次の二つの条件が要求される。(a) ヒドロキノンの HOMO のエネルギーが高く、キノンの LUMO のエネルギーが低いこと。(b) ヒドロキノンの酸性度が高く、キノンの塩基性度が高いこと。Sugiura はそのための手法として次のような検討を行った<sup>12)</sup>。(1) キンヒドロロン錯体に置換基を導入し、分子、及び分子集合体に与える摂動を検討した。(2) キンヒドロロン錯体の  $\pi$  電子系を拡張して、その効果を検討した。以下にその詳細を述べる。

#### (1) キンヒドロロン錯体の置換基効果<sup>13)</sup>

Sugiura はベンゾキンヒドロロンを母体とし、これに置換基を導入した 86 種のヒドロキノン-ベンゾキノン系を合成し、その物性の評価を行った。その結果、導入した置換基はヒドロキノンとベンゾキノンとに同程度の摂動を与え、分子間の HOMO-LUMO ギャップは導入した置換基によらずほぼ一定であることが分かった (図 1-4)。また、得られたキンヒドロロン錯体の電荷移動遷移エネルギー値は、 $1.9\text{--}2.3\text{ eV}$  の領域に観測されたが、硫黄原子、セレン原子を導入した錯体では例外的に低エネルギーシフトすることを見いだしている。例えば、メチルチオあるいはメチルセレノ基を導入したヒドロキノンとベンゾキノンから成るキンヒドロロン錯体では、電荷移動遷移エネルギー値はいずれも  $1.82\text{ eV}$  に、また、チオメチル基と臭素がパラ位の位置にあるヒドロキノンとベンゾキノンから成るキンヒドロロン錯体では  $1.68\text{ eV}$  に見いだされる。

#### (2) $\pi$ 電子系拡張キンヒドロロン<sup>12,13)</sup>

Sugiura は  $\pi$  電子系拡張キンヒドロロンとしてビフェノキノン、スチルベンキノン、2,6-ナフトキノンを基本電子系に選択し (図 1-5)、構成成分とその錯体の合成、及びそれらの物性の評価を行っている。得られたキンヒドロロン錯体の固体状態での電子スベ

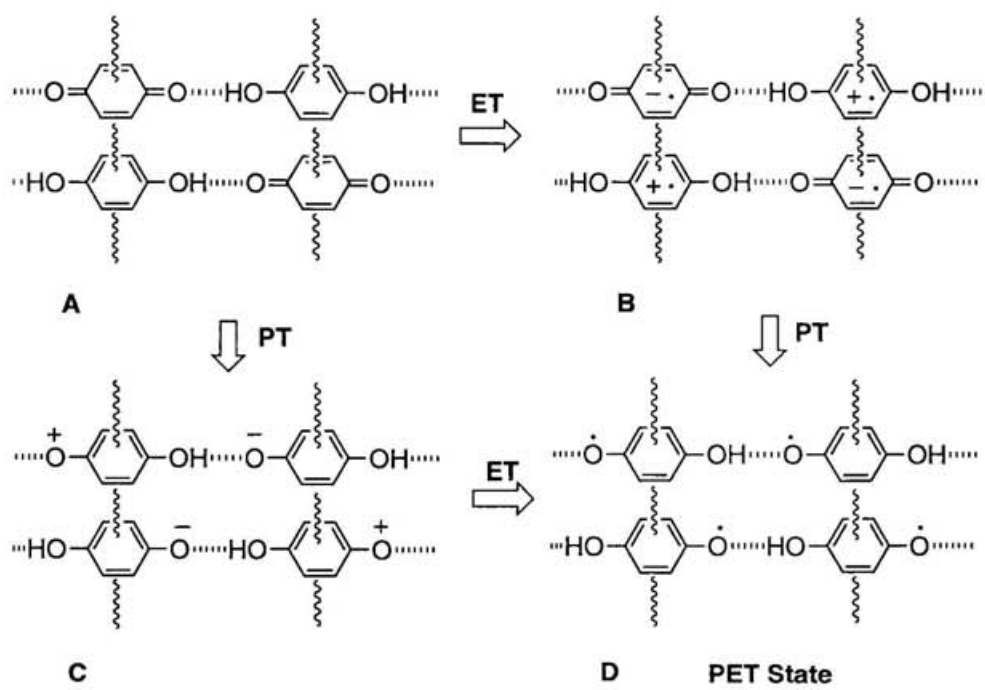


図 1-3 プロトン-電子連動システム。

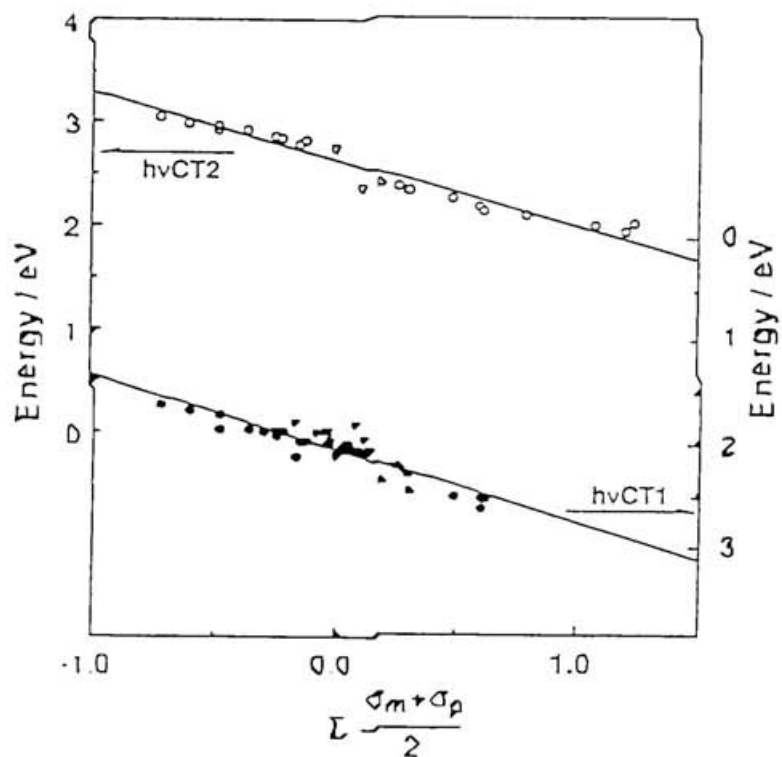


図1-4 置換ヒドロキノン-キノン系の分子間  
HOMO-LUMO ギャップ  $\Delta E$  (文献12)。

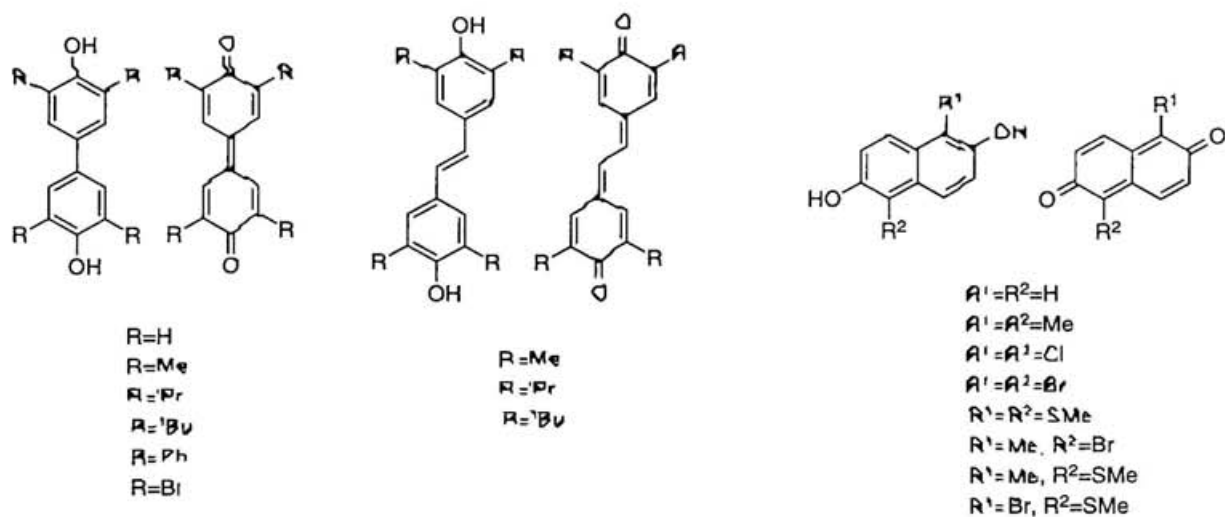


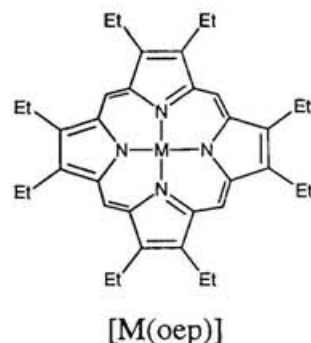
図1-5  $\pi$  電子拡張キンヒドロロン (文献12)。

クトルを検討した結果、拡張キンヒドロンはベンゾキンヒドロンの低エネルギー側にCTバンドを有しており、また、圧力下での振動、電子スペクトルの挙動は、母体のベンゾキンヒドロンの同様の挙動を示し、かつ、より低圧力での圧力応答性が見いだされている。

以上、電荷移動とプロトン移動を伴った相互作用を示す例として芳香族アミノ化合物とピクリン酸との分子化合物、及び、キンヒドロ錯体を挙げたが、このように電荷移動相互作用にその他の相互作用（ここではプロトン移動）を加えることにより、互いのバランスが競合して錯体の状態、即ち、電子状態、分子の配向性、結晶構造等を多彩に変化できる可能性がある。このようにして得られた錯体からは、電気伝導性、磁性のみならず新規な物性も期待できる。しかし、例えばキンヒドロ錯体についてはベンゾキンヒドロンのPET Stateに相転移するには30 kbar以上の圧力印加が、また $\pi$ 電子系の拡張によりHOMO-LUMOギャップを減少させたものは低圧力での圧力応答性が見いだされてはいるが<sup>13)</sup>、この条件下で種々の物性測定を行うことは困難である。これは、一概にはいえないが、電荷移動相互作用の弱さに起因していると考えられ、更なる電荷移動相互作用の増加が望まれる。

しかしながら、プロトン移動が可能で、さらに十分な電荷移動相互作用をもつ条件に当てはまる系の合成は困難を究めると思われる。例えば、キンヒドロ錯体の $\pi$ 電子系の拡張にしても、 $\pi$ 電子の共役系が広がるにつれてキノンの、及びそれに対応するキンヒドロンの有機溶媒に対する溶解度の制限や合成の困難さ等が生じ、この手法にも自ずと限界がある。

ここで考えられるのが、電荷移動相互作用を促進する、あるいは電荷移動相互作用に置き換わる他の相互作用の導入である。遷移金属錯体を利用することはこの点で有用である。例えば、配位子が同じでも、遷移金属を選択することによって遷移金属錯体のHOMOあるいはLUMOのエネルギーレベルを調節することができる。例えば、オクタエチルポルフィリン金属錯体[M(oep)]の酸化電位は、中心金属の電気陰性度に依存して+0.427 ~ +0.726 V（表1-1）と変化する<sup>14)</sup>。酸化還元電位の値は、その化合物のHOMOあるいはLUMOのエネルギーレベルと関係付けることができ、従って、酸化還元電位の変化は、HOMOあるいはLUMOのエネルギーレベルの変化を示す。また、グリオキシマト錯体の部分酸化状態<sup>15)</sup>や、マグナス塩などに見られる金属-金属間相互作用<sup>16)</sup>は混合原子価状態を伴い、その結果、これらの遷移金属錯体は高い電気伝導度を示すことが知られている。



Brownらは高伝導体の開発を目指し、図1-6に示すような、金属錯体を含むドナーカラムとアクセプターカラム間に水素結合相互作用を導入した分子集合体の合成を試みている<sup>17)</sup>。彼らは、ジアミノグリオキシム、ルベアン酸、ジチオオキサレート等、強い水素結合をつくることのできる配位子を用いた金属錯体をハロゲンあるいはキノン類で酸化させることにより、高い伝導度を示す化合物を得ている（表1-2）。これらはす

表 1-1  $M(oep)_2$  錯体の酸化還元電位 (文献 14)。

M	Mg	Zn	Cu	Ni	Pd
	+0.427	+0.525	+0.601	+0.636	+0.726

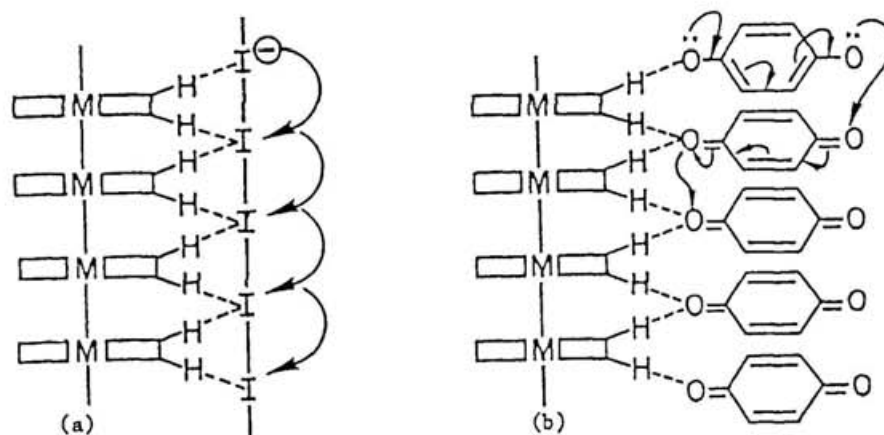


図 1-6 水素結合系を導入した 1 次元金属錯体化合物の電気伝導モデル (文献 17)。(a) アクセプターがヨウ素の場合 (b) アクセプターがベンゾキノンの場合。



表 1 - 2 Brown らによって合成された遷移金属錯体とその酸化物の物性 (文献 17)。

$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{NOH} \\   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{NOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{S}=\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{S}=\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{S}^- \\   \\ \text{O}=\text{C}-\text{S}^- \end{array}$
H <sub>2</sub> dag (diaminoglyoxime)	ra (rubeanic acid)	dto (dithiooxalate)
complex	color	$\sigma$ (300K), $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
Ni(Hdag) <sub>2</sub>	red-yellow	$3 \times 10^{-8}$
Ni(Hdag) <sub>2</sub> Br <sub>0.3</sub>	yellow-red	$4 \times 10^{-5}$
Ni(Hdag) <sub>2</sub> Q <sup>b)</sup>	violet	$9 \times 10^{-2}$
Ni(Hdag) <sub>2</sub> I	red	$9 \times 10^{-3}$
Pd(Hdag) <sub>2</sub>	brown	$1 \times 10^{-7}$
Pd(Hdag) <sub>2</sub> Br <sub>x</sub>	gold-brown	$1 \times 10^{-7}$ <sup>a)</sup>
Pt(Hdag) <sub>2</sub>	red-brown	$2 \times 10^{-8}$
Pt(Hdag) <sub>2</sub> Br <sub>x</sub>	gold-brown	2-200 <sup>a)</sup>
Pt(ra) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	red violet	$6 \times 10^{-8}$
Pt(ra) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Br <sub>0.3</sub>	yellow	$8 \times 10^{-2}$
K <sub>2</sub> [Ni(dto) <sub>2</sub> ]	purple	$1 \times 10^{-9}$
K <sub>2</sub> [Ni(dto) <sub>2</sub> ]I	Black	0.5-200 <sup>a)</sup>

a) Sample dependet value. b) Q: *p* -benzoquinone



べて粉末でしか得られておらず、結晶構造等の報告はないが、その指針は、電荷移動と水素結合の相互作用の研究において重要である。

本研究では、以上に述べたことを考慮して、遷移金属錯体に注目し、新たな分子集合体の構築を試みた。即ち、遷移金属錯体を含む電荷移動錯体を用いることによる、常態に近い条件下でのプロトンと電子の連動移動の発現を目指し、その第一段階として、遷移金属錯体を含み、かつ、水素結合と電荷移動相互作用をもつ分子集合体を合成し、その物性を検討することを目的とした。

## 第2節 遷移金属錯体を含む電荷移動錯体、一次元高伝導性金属錯体

遷移金属錯体を導入する上で、水素結合の有無に係わらずこれまでに報告されている遷移金属錯体を含む電荷移動錯体あるいは強い金属-金属間相互作用をもつ一次元高伝導性金属錯体を顧みることは、その導入形態の指針を得るのに重要なことである。そこで、ここではこれらについてまとめて述べることにした。尚、化合物の略語については章末に一覧を示す。

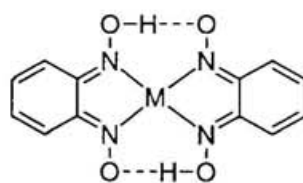
### 1) 遷移金属錯体を含む電荷移動錯体

遷移金属錯体を含む電荷移動錯体についてはこれまでに数多く報告されているが、それらは、結晶構造、電荷移動度、ドナーとアクセプターの構成成分（ドナー、アクセプターのどちらかが、あるいはその両方が遷移金属錯体から構成されているかどうか）等によって分類することができる。例えば、Ibersらは遷移金属錯体を含む電荷移動錯体をその結晶構造と電荷移動量によって分類している<sup>18)</sup> (図1-7)。ドナーとアクセプターの構成成分によって分類された例はないが、水素結合を導入した遷移金属錯体を分子設計するにあたり、プロトン供与体、プロトン受容体あるいは、電子供与体、電子受容体のどこに遷移金属を用いるかは重要な問題である。従って、ここでは結晶構造と、それに加えてドナーとアクセプターの構成成分を考慮した分類を行った。プロトン供与体、プロトン受容体のついての分類は、水素結合を含むもの自体例が少ないので、その都度構造等を説明することにした。

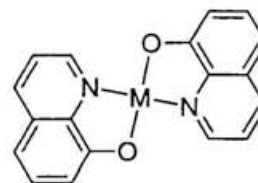
#### (1) 交互積層型配列

##### a) ドナーが遷移金属錯体、アクセプターが有機化合物から構成されるもの。

ドナーとなる遷移金属錯体には  $M(\text{Hbqd})_2$  **8**、 $M(\text{qnl})_2$  **9** 等が、有機アクセプターには TCNQ、TNB (1,3,5-トリニトロベンゼン) 等が用いられている<sup>18)</sup>。これらの化合物はすべて電荷移動度の小さい中性の電荷移動錯体であり、



8



9

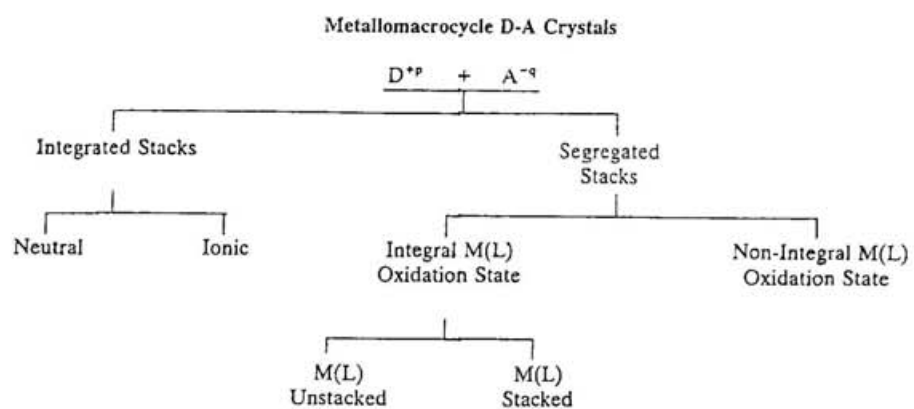
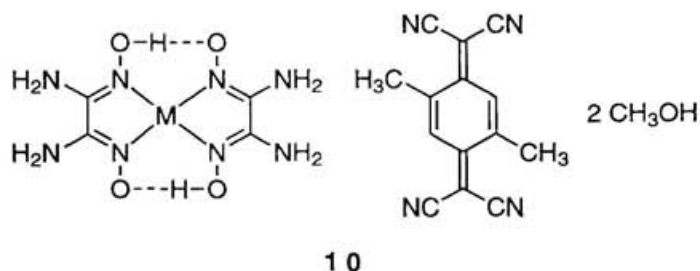


図 1-7 Ibers による金属錯体を含む電荷移動錯体の分類 (文献 18)。

電気伝導度が  $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  以下の半導体的な挙動を示す。

Endres らは、 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{dag})_3] \cdot 2\text{Cl}$  と  $\text{Me}_2\text{TCNQ}$  とのメタノール中での拡散法あるいは電解法によって青黒色の  $[\text{Ni}(\text{Hdag})_2] \cdot \text{Me}_2\text{TCNQ} \cdot 2\text{MeOH}$  **10** の単結晶を合成し、ドナーとアクセプター間に水素結合を持つ結晶構造を報告している<sup>19)</sup>。  $\text{Ni}(\text{Hdag})_2$  と  $\text{Me}_2\text{TCNQ}$  は交互積層型でスタッキングしており、ニッケルと  $\text{Me}_2\text{TCNQ}$  の六員環平面との距離は  $3.46(1) \text{ \AA}$  である。水素結合は  $\text{Ni}(\text{Hdag})_2$  のアミノ窒素と  $\text{Me}_2\text{TCNQ}$  のニトリル窒素

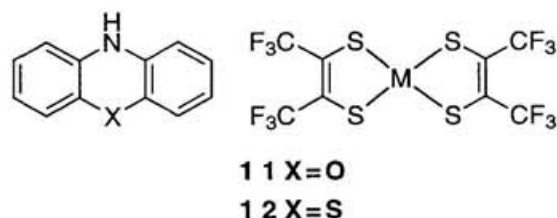


間に形成されており、その距離は  $3.036(9) \text{ \AA}$  である (図 1-8 a)。なお、この結晶中にはこれ以外にも隣接する金属錯体のアミノ窒素とグリオキシム酸素間、及び金属錯体のアミノ窒素、グリオキシム酸素とメタノールの酸素間にも水素結合が存在し、複雑な水素結合ネットワークを形成している (図 1-8 b)。

**b) ドナーが有機化合物、アクセプターが金属錯体から構成されるもの。**

アクセプターとしてはジチオレート錯体が用いられている。ドナーがペリレン、ピレンなどのイオン価ポテンシャルが大きいものとは中性の電荷移動錯体をつくり、TTF などのイオン価ポテンシャルが小さいものとはイオン性の電荷移動錯体をつくる<sup>18)</sup>。

$[\text{POZ}][\text{Ni}(\text{tfd})_2]$  **11** と  $[\text{PTZ}][\text{Ni}(\text{tfd})_2]$  **12** は共にイオン性の電荷移動錯体であるが、その構造に大きな差異が見られる<sup>20)</sup>。即ち、 $[\text{POZ}][\text{Ni}(\text{tfd})_2]$  は通常の DADA スタッキング構造であるが (図 1-9)、 $[\text{PTZ}][\text{Ni}(\text{tfd})_2]$  はドナーとアクセプターがそれぞれ 2 分子で一



つのユニットをつくり、そのユニットが交互積層型の構造 (DDAADDAA) を形成している (図 1-10)。 $[\text{POZ}]$ 、 $[\text{PTZ}]$  は共にプロトン供与体となり得るが、結晶構造中では水素結合は見いだされていない。

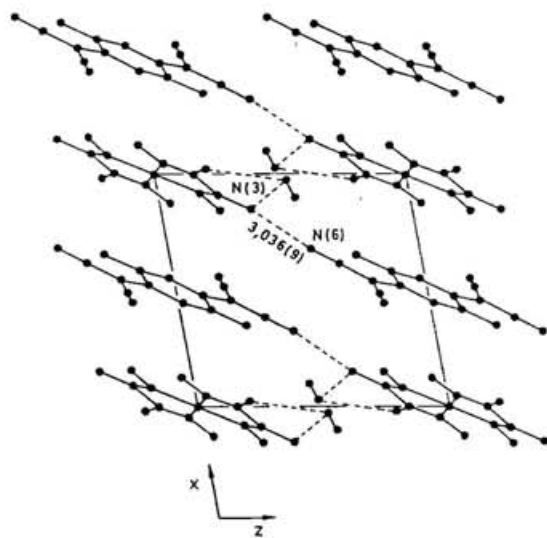
**c) ドナー、アクセプター共に金属錯体から構成されるもの。**

ここに分類される化合物で結晶構造が報告されているのはほとんどない。

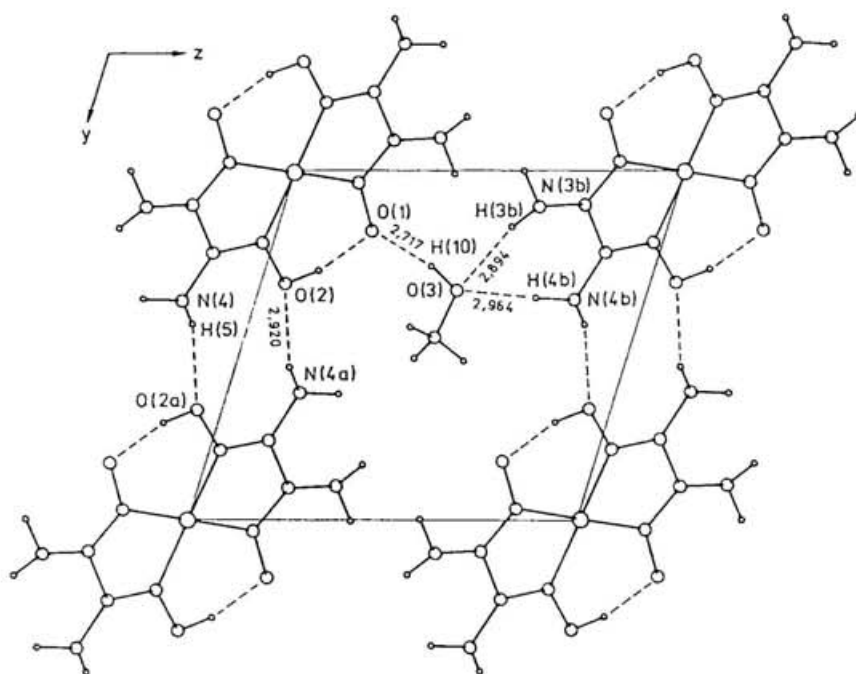
Malcolm らは *o*-フェニレンジアミン類の金属錯体とジチオレート金属錯体から成る電荷移動錯体を合成し、加圧ペレットではあるが、これらの電気伝導度を報告している (表 1-3)<sup>21)</sup>。彼らはここでこの種の単結晶づくりにおける二つの障害を述べている。その一つは、配位子交換である。例えば、 $[\text{Ni}(\text{opd})_2][\text{Ni}(\text{mnt})_2]$  を溶媒に溶かした場合、中性の錯体  $[\text{Ni}(\text{opd})(\text{mnt})]$  が得られることを報告している (図 1-11)。二つめは金属錯体の不均化反応である。例えば、*o*-フェニレンジアミン配位子を持つ金属錯体は図 1-12 のように不均化反応を起こす。

## (2) 分離積層型配列

**a) ドナーが遷移金属錯体、アクセプターが有機化合物から構成されるもの。**



(a)



(b)

図1-8  $[\text{Ni}(\text{Hdag})_2] \text{Me}_2\text{TCNQ} \cdot 2\text{MeOH}$  の結晶構造。(a)  $b$  軸方向への投影図 (b)  $a$  軸方向への投影図 (文献19)。

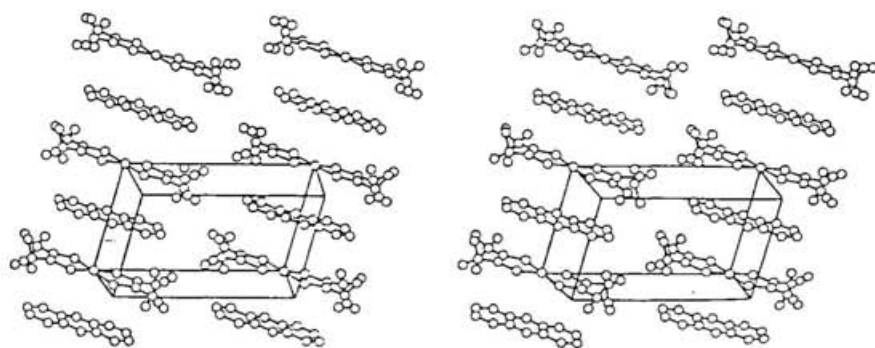


図 1 - 9 [POZ][Ni(tfd)<sub>2</sub>] の結晶構造 (ステレオ図) (文献 2 0)。

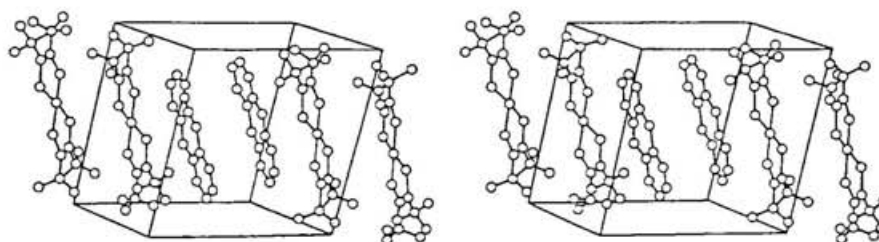
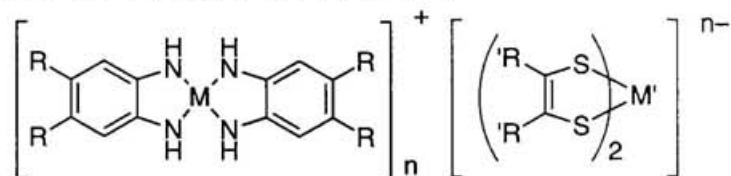


図 1 - 1 0 [PTZ][Ni(tfd)<sub>2</sub>] の結晶構造 (ステレオ図) (文献 2 0)。

表 1-3 Malcolm らによって合成された金属錯体から成る電荷移動錯体の電気伝導度（文献 21）。



M(opd)<sub>2</sub> : R=H  
M(dmopd)<sub>2</sub> : R=Me

M(edt)<sub>2</sub> : R'=H, X=S  
M(ibt)<sub>2</sub> : R'=H, X=NH  
M(bdt)<sub>2</sub> : R', R'=C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, X=S  
M(tdt)<sub>2</sub> : R', R'=MeC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>, X=S  
M(mnt)<sub>2</sub> : R'=CN, X=S

complex	log ρ (300K)	Ea (eV)
Ni(opd) <sub>2</sub> <sup>+</sup> Ni(edt) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.76 <sup>a)</sup>	0.24
Pd(opd) <sub>2</sub> <sup>+</sup> Ni(edt) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.30	
Pd(opd) <sub>2</sub> <sup>+</sup> Pd(edt) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4.63	
Ni(dmopd) <sub>2</sub> <sup>+</sup> Ni(edt) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	6.21	
Ni(dmopd) <sub>2</sub> <sup>+</sup> Ni(ibt) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5.52	
Ni(opd) <sub>2</sub> <sup>+</sup> Ni(bdt) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.40	
Ni(opd) <sub>2</sub> <sup>+</sup> Ni(tdt) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.60 <sup>a)</sup>	0.17
Ni(dmopd) <sub>2</sub> <sup>+</sup> Ni(tdt) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	8.15	
[Ni(opd) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ] <sub>2</sub> [Co(tdt) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	3.86	
[Ni(dmopd) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ] <sub>2</sub> [Co(tdt) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	9.06	
[Ni(opd) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ] <sub>2</sub> [Fe(tdt) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	4.45	
[Ni(dmopd) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ] <sub>2</sub> [Fe(tdt) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	8.41	
Ni(dmopd) <sub>2</sub> <sup>+</sup> Ni(mnt) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.42 <sup>a)</sup>	0.33
Ni(opd) <sub>2</sub> <sup>+</sup> Ni(mnt) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5.92	
[Ni(opd) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ] <sub>2</sub> Ni(mnt) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	5.11	
[Ni(dmopd) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ] <sub>2</sub> Ni(mnt) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	> 7	

a) Four-probe measurment

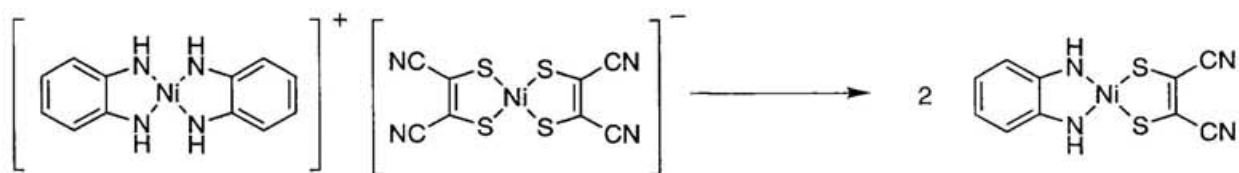


図 1 - 1 1  $[\text{Ni}(\text{opd}_2)][\text{Ni}(\text{mnt})_2]$  の配位子交換反応。

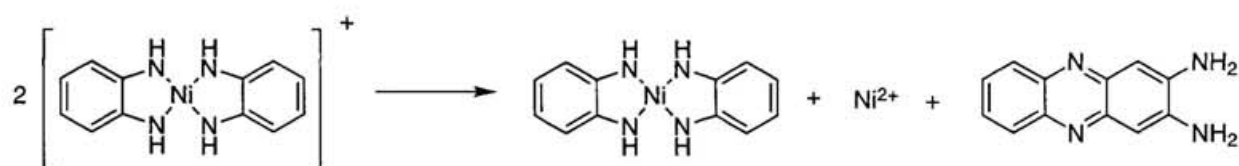


図 1 - 1 2  $[\text{Ni}(\text{opd}_2)]^+$  の不均化反応。

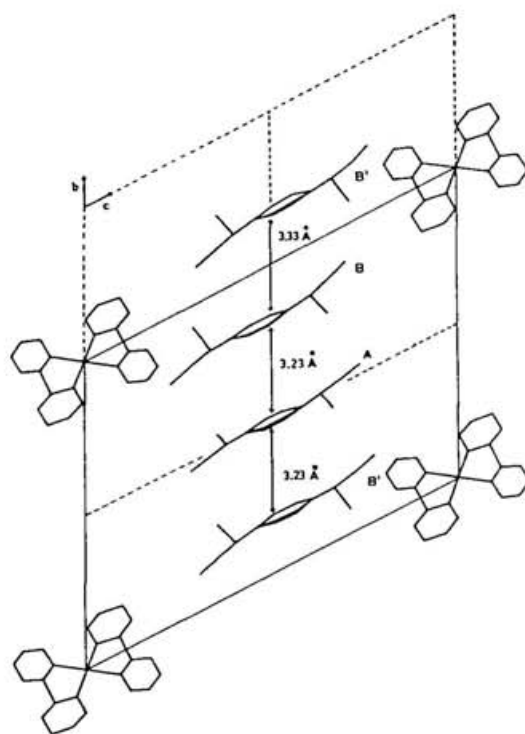
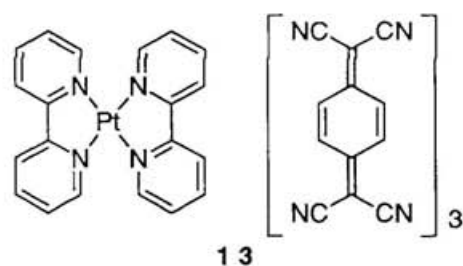
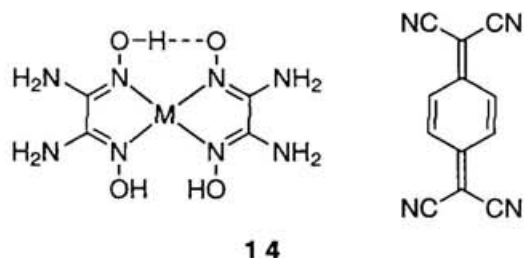


図 1 - 1 3  $[\text{Pt}(\text{bipy})_2][\text{TCNQ}]_3$  **13** の結晶構造 (文献 2 2)。

ここに分類される化合物はほとんど報告されていない。その中で、Endres らは  $[\text{Pt}(\text{bipy})_2][\text{TCNQ}]_3$  **13** の結晶構造を報告している<sup>22)</sup>。その構造は、TCNQ の三量体  $[\text{TCNQ}]_3^{2-}$  が一次元のカラムをつくり、 $[\text{Pt}(\text{bipy})_2]^{2+}$  が回りを取り囲んでおり、三量体間の TCNQ 平面間距離は 3.33 Å、三量体内の TCNQ 平面間距離は 3.23 Å である (図 1-13)。



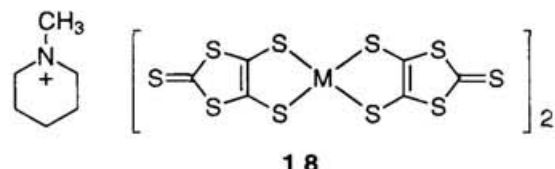
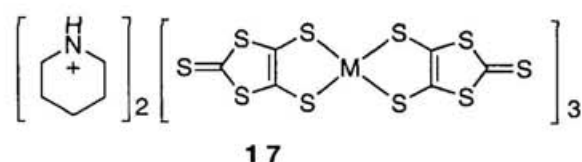
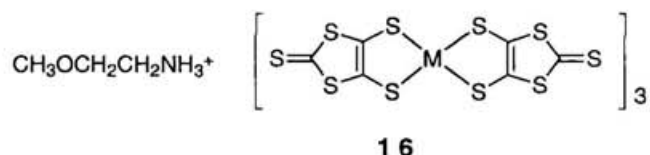
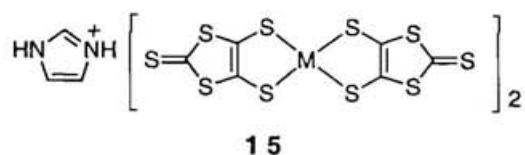
同じく Endres らは水素結合のネットワークを持つ  $[\text{M}(\text{Hdag})_2][\text{TCNQ}]$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Pt}$ ) **14** の結晶構造を報告している<sup>23)</sup>。中心金属がニッケル、白金ともに同様の構造を持つが、金属錯体のアミノ窒素と TCNQ のニトリル窒素間の水素結合距離はニッケル錯体で 2.964(5) Å (図 1-14)、白金



錯体で 2.94 Å、3.18 Å (図 1-15) である。この他にも隣接する金属錯体のアミノ窒素とグリオキシム酸素間、グリオキシム酸素同士の間にも水素結合が見られる。これらの電荷移動錯体の 300 K での電気伝導度はニッケル錯体で  $14 \text{ Scm}^{-1}$ 、白金錯体で 1 ないし  $10 \text{ Scm}^{-1}$  である。

#### b) ドナーが有機化合物、アクセプターが金属錯体から構成されるもの。

アクセプターとして用いられているのはジチオレート錯体である。その中で最近 Miyazaki らは、カウンターイオンに水素結合が可能なアンモニウムカチオン類を用い、結晶中で水素結合を形成している  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  錯体の構造を報告している<sup>24,25)</sup>。アンモニウムカチオンとしては  $\text{ImH}^+$ 、 $\text{MEA}^+$ 、 $\text{Hmorph}^+$ 、 $\text{HMemorph}^+$  を用いており、それぞれ、 $[\text{ImH}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  **15**、 $[\text{MEA}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3 \cdot \text{MeCN}$  **16**、 $[\text{Hmorph}]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$  **17**、



$[\text{HMemorph}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  **18** の組成を持つ。いずれもアンモニウムカチオン類の窒素と  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  のチオカルボニル基の硫黄間で水素結合を形成している。水素結合距離  $(\text{N}(\text{H})\cdots\text{S})$  は 3.418(7) Å、3.546(7) Å、3.594(7) Å、3.374(7) Å (**15**)、3.45(2) Å (**16**)、3.29(1) Å、3.32(1) Å (**17**)、3.389(5) Å (**18**) である (図 1-16~19)。これらは、窒素原子と硫黄原子の van der Waals 半径の和 ( $1.55+1.80=3.35 \text{ Å}$ ) に比べて長い、あるいは多少短いぐらいで、弱い水素結合である。電気伝導度はいずれも室温から半導体



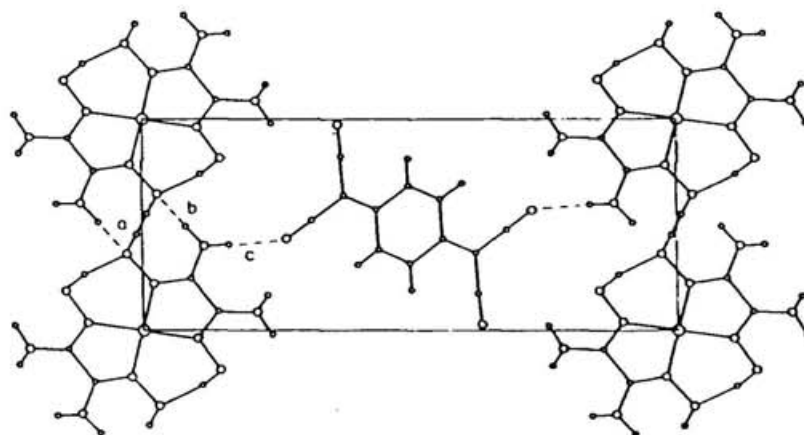


図 1-14  $[M(\text{Hdag})_2][\text{TCNQ}]$  **14** ( $M=\text{Ni}$ ) の結晶構造 (文献 23)。

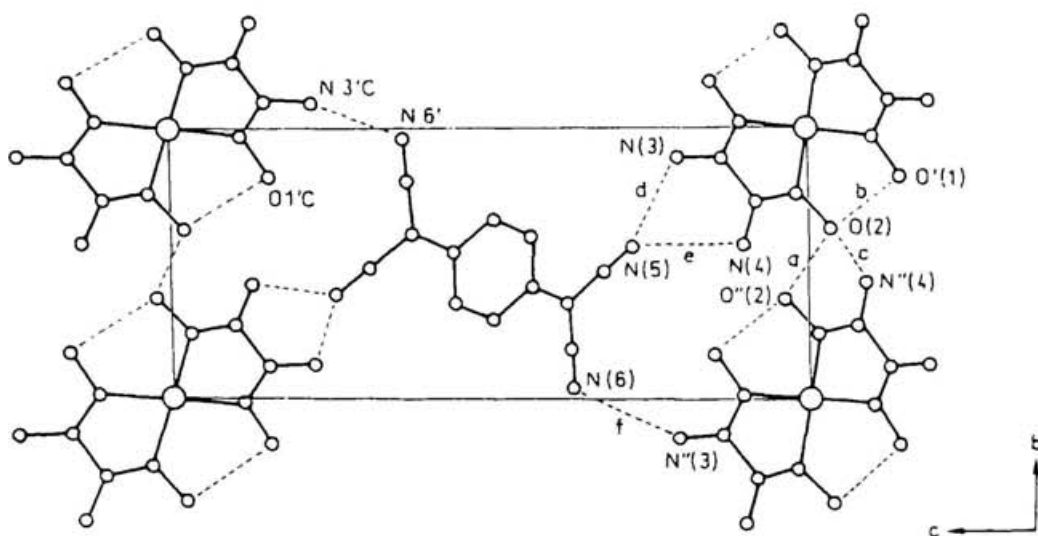


図 1-15  $[M(\text{Hdag})_2][\text{TCNQ}]$  **14** ( $M=\text{Pt}$ ) の結晶構造 (文献 23)。

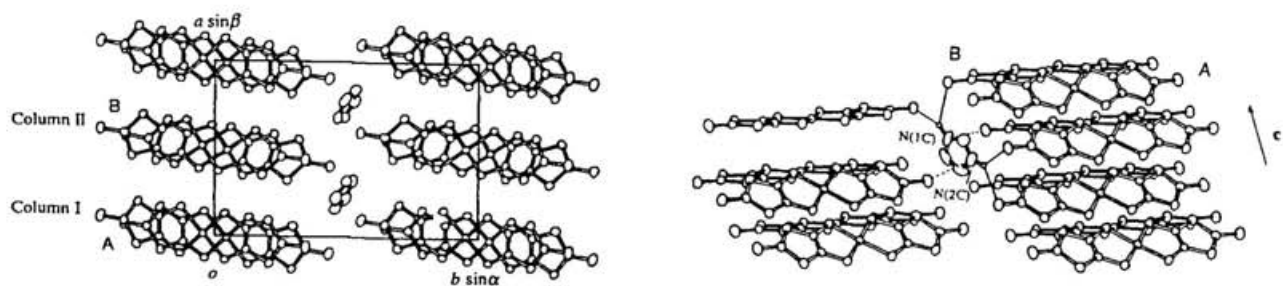


図 1 - 1 6  $[\text{ImH}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  **15** の結晶構造 (文献 2 4)。

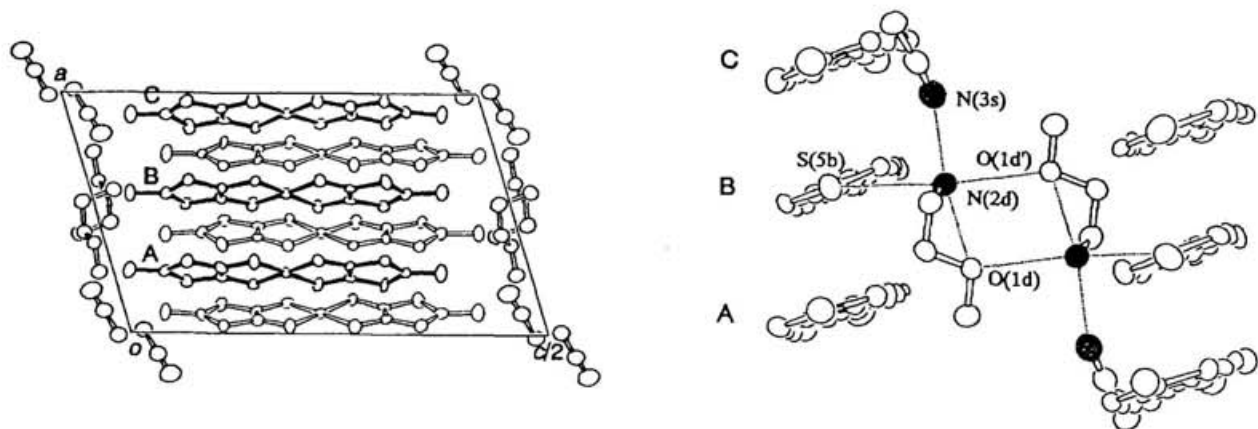


図 1 - 1 7  $[\text{MEA}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3 \cdot \text{MeCN}$  **16** の結晶構造 (文献 2 5)。

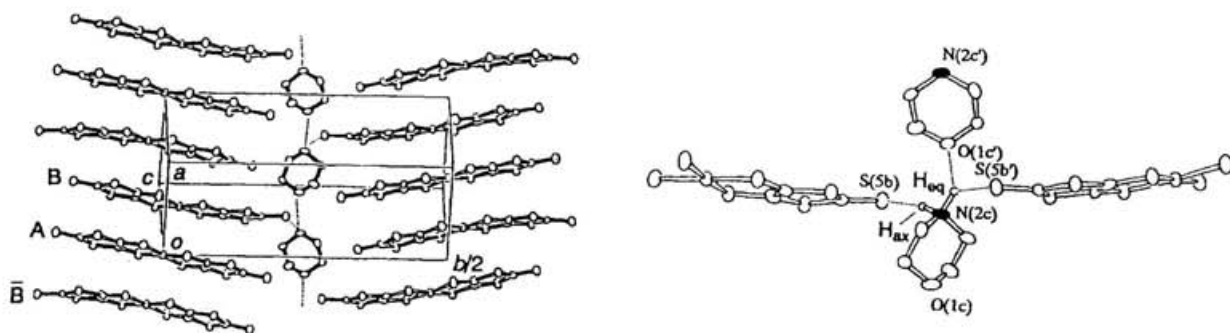


図 1-18  $[\text{Hmorph}]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$  **17** の結晶構造 (文献 25)

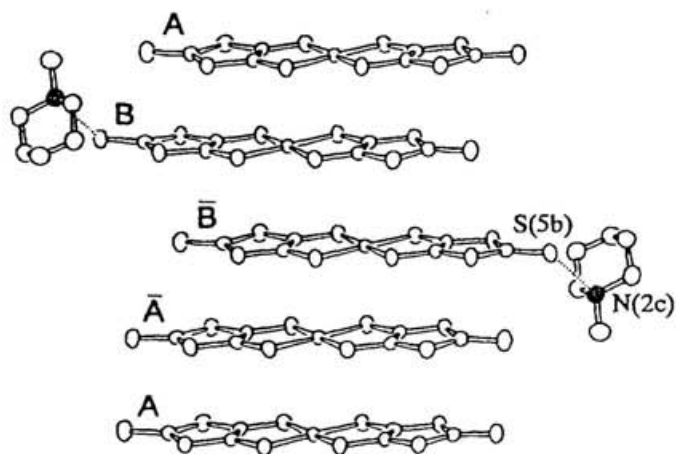
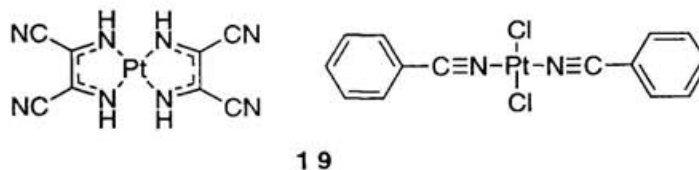


図 1-19  $[\text{HMemorph}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  **18** の結晶構造 (文献 25)。

的な挙動を示し、それぞれの室温における電気伝導度と活性化エネルギーは、 $0.03 \text{ Scm}^{-1}$ 、 $0.2 \text{ eV}$  (ImH)、 $0.1 \text{ Scm}^{-1}$ 、 $0.1 \text{ eV}$  (Hmorph)、 $4 \text{ Scm}^{-1}$ 、 $0.1 \text{ eV}$  (HMemorph) である。なお Miyazaki らは、この測定範囲では電気伝導度の特異な挙動は見られなかったことを述べている。

#### c) ドナー、アクセプター共に金属錯体から構成されるもの。

ここに分類される化合物はほとんど報告されていないが、Lauher らによって興味ある化合物  $[\text{Pt}(\text{disn})_2][\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$  **19** が報告されている<sup>26)</sup>。  $\text{Pt}(\text{disn})_2$  と  $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$  の再結晶から得られる



この化合物は、*c* 軸に沿って  $\sim 3.40 \text{ \AA}$  の分子間距離をもつ分離積層型の構造である (図 1-20)。この化合物の電気伝導度は  $10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  以下であり、また XPS 測定からそれぞれの白金は典型的な +2 価であることがわかった。  $\text{M}(\text{disn})_2$  は  $\text{M}(\text{mnt})_2$  と比較して著しく電子親和力が小さいことから、この化合物は中性錯体であると考えられる。この結晶中では、  $\text{Pt}(\text{disn})_2$  のイミノ窒素と  $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$  の塩素間で形成されている水素結合 ( $\text{Cl} \cdots \text{N} 3.216(9) \text{ \AA}$ ) が分離積層型構造の安定化に寄与しているものと考えられる (図 1-21)。

#### 2) 一次元高伝導性金属錯体

一次元高伝導性金属錯体は大きく二つに分類できる。すなわち、(1) 金属原子間に強い直接相互作用がある金属錯体、及び (2) 平面上大型有機配位子金属錯体である。

(1) の化合物の特徴は、配位子が  $\text{CN}^-$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  のような、比較的小さく簡単な構造を構成のもので、電気伝導は主に金属間の直接相互作用によって生じた *d* 軌道性の伝導バンドによって行われる。通常、これらの錯体をつくるのは中心金属が  $d^8$  電子配置をもつ場合であり、これが部分酸化を受けると HOMO である  $d_{z^2}$  軌道に電子の欠損が生ずる。しかも  $d_{z^2}$  軌道は隣接金属の方向に広がりをもつので金属間の相互作用が生じ、伝導バンドをつくる。したがって、軌道の広がりが大きいほど軌道の重なりが大きく、伝導性は  $5d > 4d > 3d$  の順となり、また HOMO のエネルギーが高いほど電子が動きやすいので、酸化数の低い金属ほど伝導性が大きくなると期待される。事実、最も高い電気伝導性を示すのは  $\text{Pt}^{\text{II}}$ 、 $\text{Ir}^{\text{I}}$  の部分酸化物で、酸化数の高い  $\text{Au}^{\text{III}}$  は高伝導性の化合物は得られていない。

(2) に属する化合物は、フタロシアニンのような大きな共役系をもつ平面大環状配位子やグリオキシム類の金属錯体である。これらは、それ自身重なり合って柱状構造をつくりやすいが、ハロゲンなどにより部分酸化を受けると、錯体間の距離は短くなり、伝導度が増加する。これらの錯体は (1) に分類されるものほど金属間の距離は短くなく、このことは、伝導性は中心金属よりもむしろ配位子間の  $\pi$  軌道による伝導バンドが担っていることを示している。以下にこれらの具体的な例を挙げる。

##### (a) ビス (グリオキシマト) 錯体

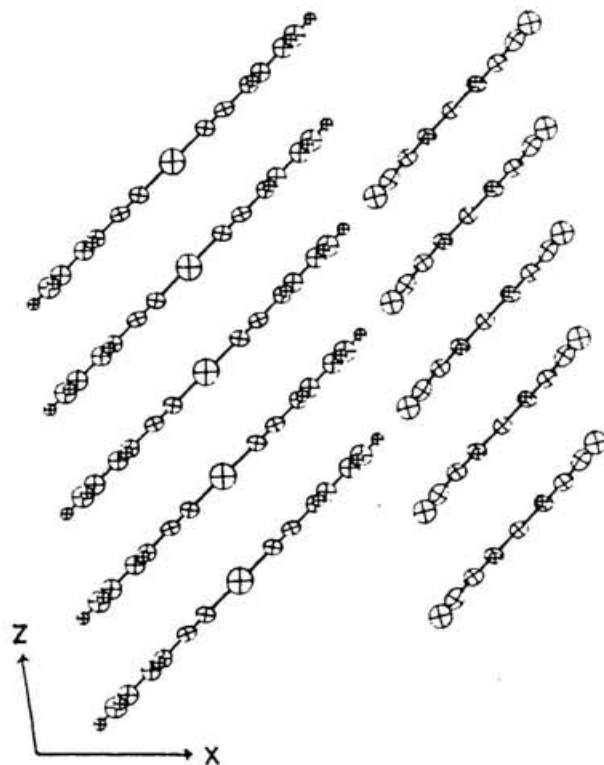


図 1 - 2 0  $[\text{Pt}(\text{disn})_2][\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$  **19** の結晶構造。 $b$  軸方向への投影図 (文献 2 6)。

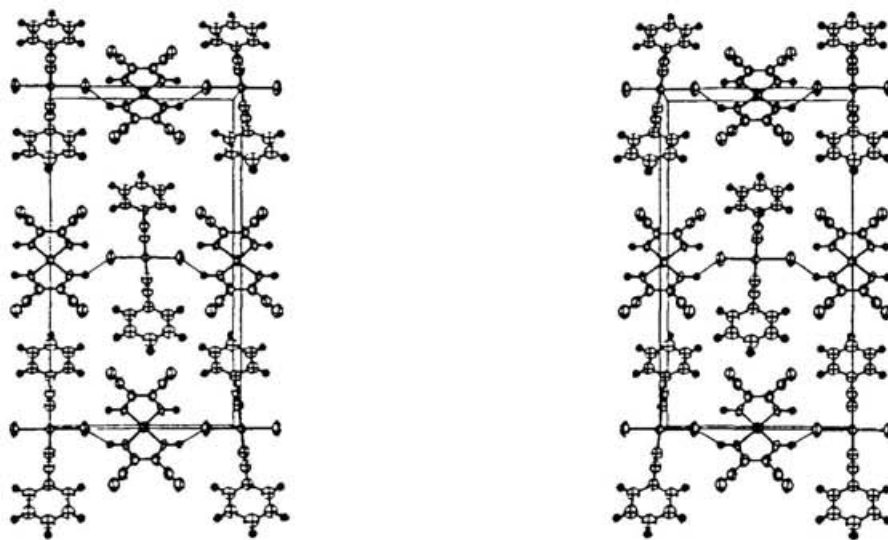
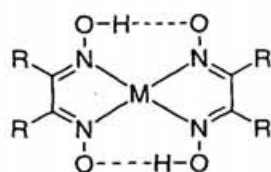


図 1 - 2 1  $[\text{Pt}(\text{disn})_2][\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$  **19** の結晶構造 (ステレオ図)。 $c$  軸方向への投影図 (文献 2 6)。



$R=Me$  :  $M(dmg)_2$   
 $R=Ph$  :  $M(dpg)_2$   
 $R=-(CH_2)_4-$  :  $M(bqd)_2$

図 1 - 2 2 ビス (グリオキシマト) 錯体。

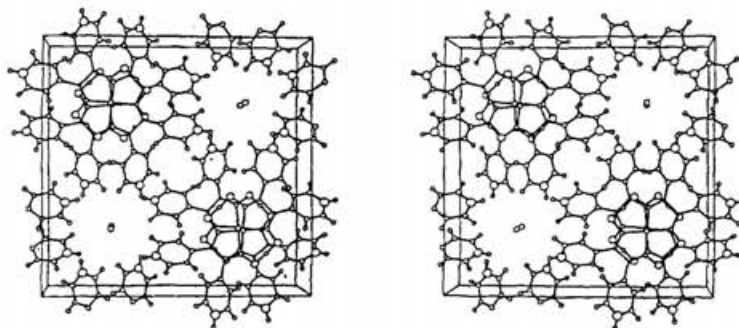


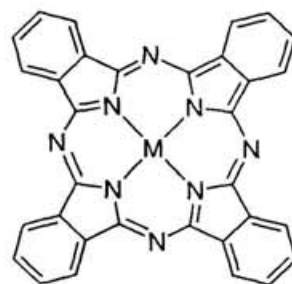
図 1 - 2 3  $Ni(Hdpg)_2I$  の結晶構造 (ステレオ図) (文献 1 5)。

この種に金属錯体は、分子内の水素結合によって図1-22に示すような擬マクロ環をつくり、それらが積み重なって柱状構造を作るが、これらは、ヨウ素等により容易に酸化を受ける。例えば、 $M(\text{Hdpg})_2$  ( $M=\text{Ni}, \text{Pd}$ ) を過剰のヨウ素で処理すると  $M(\text{Hdpg})_2 \text{I}$  の組成をもつ金属光沢のある緑がかった黄金色の針状晶が得られる。Marks らはこれらのX線結晶解析を行い報告している<sup>15)</sup> (図1-23、 $M=\text{Ni}$ )。  $\text{Ni}(\text{Hdpg})_2$  は交互に90°だけ角度を変えて重なっており、ヨウ素はカラムの隙間に入っている。Ni-Ni 間距離は3.273Å で部分酸化していないものに比べて0.27Å 短い。伝導度は部分酸化することにより  $10^6$  倍以上増加する。

ヨウ素酸化では、ヨウ素がどのような状態(即ち、 $\text{I}_2$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{I}_3^-$ 、 $\text{I}_5^-$ など)で存在しているかによって金属錯体の酸化数が決まる。X線結晶解析ではヨウ素は disorder しているため決定できていないが、共鳴ラマンスペクトル、 $^{129}\text{I}$  メスバウアースペクトルから  $M(\text{Hdpg})_2 \text{I}$  ではヨウ素は  $\text{I}_5^-$  で存在し、その結果、金属錯体の酸化数は+2.2 であることが確認されている。また、 $M(\text{Hbqd})_2$  のヨウ素酸化で得られる  $\text{Ni}(\text{Hbqd})_2 \text{I}_{0.52} \cdot 0.32\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  と  $\text{Pd}(\text{Hbqd})_2 \text{I}_{0.5} \cdot 0.52o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  では同様な検討からヨウ素は  $\text{I}_3^-$  で存在していることが報告されている。これらの錯体をまとめて表1-4に示す。

#### (b) フタロシアニン錯体

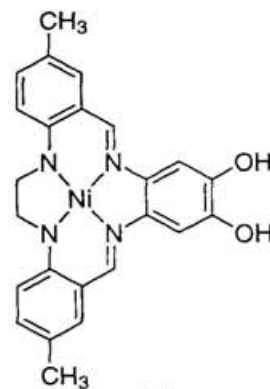
金属フタロシアニン  $[\text{M}(\text{Pc})]$  **20** をヨウ素で酸化すると、一般式として  $[\text{M}(\text{Pc})]\text{I}_x$  ( $x=0.6\sim 3.85$ ) で表される化合物が得られる。共鳴ラマンスペクトル及び  $^{129}\text{I}$  メスバウアースペクトルの結果から、 $x<3$  の錯体ではヨウ素はすべて  $\text{I}_3^-$  として存在していることが明らかになっている。金属を含まない  $[\text{H}_2(\text{Pc})]\text{I}$  の結晶<sup>27)</sup>でさえも室温における伝導度は  $70 \text{ Scm}^{-1}$  と金属錯体と同程度の値 ( $[\text{Ni}(\text{Pc})]\text{I}$ <sup>28)</sup>  $260\sim 750 \text{ Scm}^{-1}$ 、 $[\text{Cu}(\text{Pc})]\text{I}$ <sup>29)</sup>  $1000 \text{ Scm}^{-1}$ ) を示し、このことから、伝導性は中心金属ではなく配位子部分の寄与であることが明らかである。しかし、例外的な錯体もいくつか報告されている。例えば、 $[\text{Co}(\text{Pc})]\text{I}$  では、 $\text{Co}^{\text{II}}$  の酸化電位が低いいため部分酸化されているのは中心金属のコバルトで、コバルトの d 軌道を介した伝導性を示す<sup>30)</sup>。この結晶でもヨウ素は  $\text{I}_3^-$  として存在しており、このことからコバルトは1/3 部分酸化していると考えられる。金属-金属間距離は3.12 Å と  $dz^2$  軌道が重なり合うには十分な距離であるが、



20

(1) で述べた強い直接相互作用がある金属錯体と比べると、その距離は長く伝導度も低い(室温で  $50 \text{ Scm}^{-1}$ )。また、1-クロロナフタレン中  $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{SbF}_6^-$  を支持電解質として  $\text{Ni}(\text{Pc})$  の電解酸化を行うと  $[\text{Ni}(\text{Pc})]_2\text{SbF}_6$  が得られるが、このものは部分酸化が配位子と中心金属である Ni の両方で起こっていることが ESR スペクトルの測定から確認されている<sup>31)</sup>。

これ以外に、Coucouvanis らが非常に興味ある化合物を報告している<sup>32)</sup>。即ち、DMF 中トリエチルアミン存在下  $\text{Fe}(\text{Cp})_2^+$  で化合物 **21** を酸化すると、セミキノン中性ラジカルの水素結合二量体が生成する。図1-24にその分子構造を示すが、水素結合の  $\text{H}\cdots\text{O}$  の



21

表 1 - 4    ビス（グリオキシム）錯体及びその酸化物（文献 1 5）。

complex	M-M distance (Å)	$\sigma$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , 300K)
Ni(Hdpg) <sub>2</sub>	3.541	$< 8 \times 10^{-9}$
Ni(Hdpg) <sub>2</sub> I	3.273	$2.3\sim 11 \times 10^{-3}$
Pd(Hdpg) <sub>2</sub>	3.52	$< 8 \times 10^{-9}$
Pd(Hdpg) <sub>2</sub> I	3.25	$7.7\sim 47 \times 10^{-5}$
Ni(Hbqd) <sub>2</sub>	3.856	$< 9 \times 10^{-9}$
Ni(Hbqd) <sub>2</sub> I <sub>0.52</sub> 0.32C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	3.153	$1.8\sim 11 \times 10^{-6}$
Pd(Hbqd) <sub>2</sub>	3.202	$< 2 \times 10^{-9}$
Pd(Hbqd) <sub>2</sub> I <sub>0.5</sub> 0.52C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	3.183	$7.8\sim 810 \times 10^{-5}$



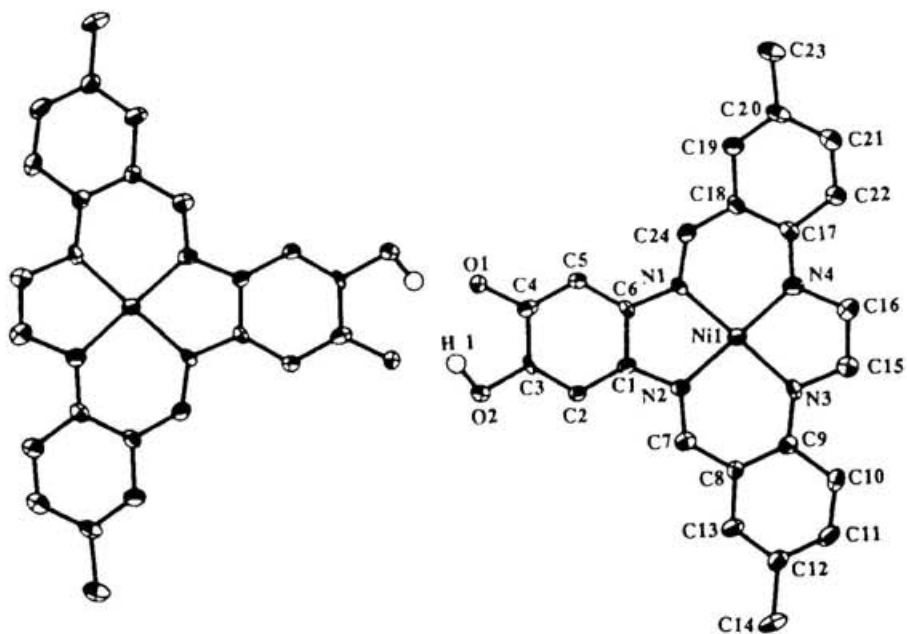


図1-24 21の酸化により得られるセミキノン中性ラジカルの分子構造(文献32)。

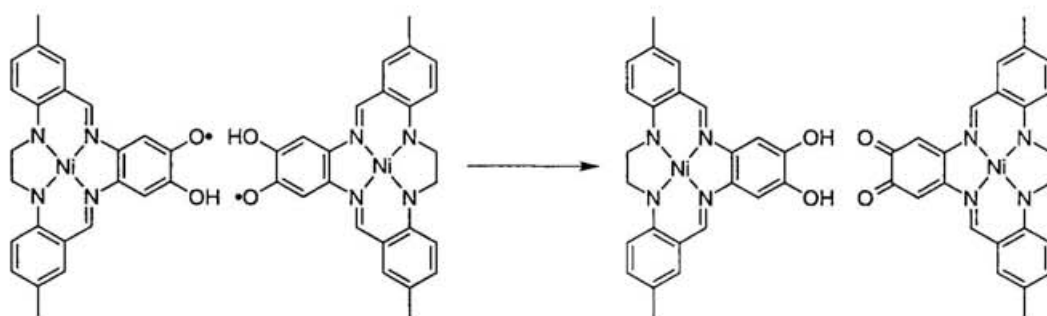


図1-25 セミキノン中性ラジカル二量体の不均化反応。

距離は 2.075 Å である。この二量体は、固体においては反強磁性的な挙動を示すが、DMF 溶液中では反磁性となる。彼らは  $^1\text{H-NMR}$  及び電子スペクトルの検討から、この挙動は溶液中ではセミキノン二量体が不均化を起こし、**21** と **21** の *o*-キノン誘導体が生成したためと説明している (図 1-25)。即ち、このセミキノン二量体は形式的には **21** の電子とプロトンが **21** の *o*-キノン誘導体に移動したものと解釈できる。詳細な結晶構造のデータがないので、そのスタッキング様式、金属-金属間相互作用等の議論はできないが、プロトン-電子連動システムのモデルの一つとして重要であると考えられる。

### 第3節 合成指針

前節では、これまでに報告されている遷移金属錯体を含む電荷移動錯体、一次元高伝導性金属錯体について述べたが、ここから目的とする分子集合体の合成の指針がいくつか得られる。

(1) ドナー、アクセプターがともに金属錯体から成るものはほとんど得られていない。これは、Malcolm らが指摘しているように、配位子交換などの副反応が容易に起こりやすく、従って、これらの錯体を合成することは著しく困難であると考えられる。

(2) アクセプターとして用いられているのはほとんどがジチオレート錯体である。そのうち、 $\text{Ni}(\text{mnt})_2$  錯体のニトリル基は水素受容体として働くことができる。イオン性のフッ素は水素受容体となるが、 $\text{Ni}(\text{tfd})_2$  錯体に含まれるような共有結合性のフッ素は水素受容体として働かない。 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  については、Miyazaki らによってチオカルボニル基が水素受容体となることを報告しているが、その強さは比較的弱いものである。また、これらジチオレート配位子の合成法は独特なものが多く、これらの化合物物に新たな水素結合部位となる置換基を導入することは難しい。

(3) ドナーとして用いられている遷移金属錯体は多く、また、比較的容易に共役系の拡張、置換基の導入ができる。

これらのことを考慮すると、遷移金属錯体をドナーとして用いることが最良であると考えられる。プロトンの授受から考えると、良好なアクセプター性をもつ化合物は、キノン、ニトリル基をもち、これらはプロトン受容体として働く。従って、ドナーとしては、プロトン供与体として働くものが望まれる。

本研究では以上の点からグリオキシム類を配位子とする遷移金属錯体をドナーとして選択した。グリオキシム錯体がドナーとして用いられている例としては、 $[\text{Ni}(\text{Hdag})_2] \cdot \text{Me}_2\text{TCNQ}$ 、 $[\text{M}(\text{H}_2\text{dag})(\text{Hdag})] \cdot \text{TCNQ}$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Pt}$ )、 $[\text{M}(\text{Hbqd})_2] \cdot \text{TCNQ}$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}$ )、あるいは、 $\text{M}(\text{Hdpg})_2$ 、 $\text{M}(\text{Hbqd})_2$  のヨウ素による部分酸化状態が挙げられる。この中でも特にジアミノグリオキシムを配位子とする錯体は、Endres らが報告しているように、アクセプターと水素結合を形成しており興味深い化合物である。また、 $\text{M}(\text{Hdpg})_2$ 、 $\text{M}(\text{Hbqd})_2$  などは、

水素結合を形成し得る置換基を導入することによって目的とする分子集合体の合成が可能であると考えられる。

## 第4節 研究概要

電荷移動錯体は、電子を他に与えやすい（イオン化エネルギーの小さい）ドナーと電子を受け取りやすい（電子親和力の大きい）アクセプターから成る分子集合体である。この一連の化合物の中で、電荷移動相互作用と共に水素結合相互作用が物性に顕著な影響を与える例として、近年、キンヒドロロン錯体の中性-中性ラジカル相転移が見出された。この相転移は圧力の印加により図1-3に示したようにプロトンと電子が連動的にヒドロキノンからキノンへと移動し、セミキノン中性ラジカルが生成したものであると考えられる。しかしながら、この相転移の発現には30 Kbar以上の圧力印加が必要であり、詳細な物性検討を行うにはより穏やかな条件下でこの相転移を実現させる必要がある。

この目的の達成には、電荷移動相互作用を促進させる、あるいは電荷移動相互作用に換わる相互作用を導入することが必要である。具体的には、遷移金属錯体の利用が考えられる。遷移金属錯体を利用することの利点としては次の2点が挙げられる。(1) 同じ配位子でも遷移金属を選択することによって分子のHOMOあるいはLUMOのエネルギーレベルを調節することができる。(2) 金属-金属間あるいは金属-配位子間相互作用を利用できる。以上のことを考慮すると、水素結合相互作用と遷移金属錯体の持つ特徴を組み合わせることにより、穏やかな条件下でプロトンと電子の連動移動が発現し、このものは特異な物性を示すことが期待される。

本研究では、その第一段階として、遷移金属錯体を含み、かつ、水素結合と電荷移動相互作用をもつ分子集合体を合成し、その物性を検討することを目的とした。以下に本論文の構成に従って要点をまとめる。

第1章 序論： 先に述べたように、水素結合と電荷移動相互作用を組み合わせることにより、プロトン-電子連動系に見られるような興味ある挙動を示すこと、また、このような挙動をより穏やかな条件下で発現させるためには、遷移金属錯体の導入が最適であると考察した。さらに、これまでに報告されている遷移金属錯体及び、強い金属-金属間相互作用をもつ1次元高伝導性錯体の構造、物性を顧みること、目的とする分子集合体の合成への指針を得た。即ち、プロトン及び、電子のドナーとしては $\pi$ 共役系の拡張、置換基の導入が比較的容易なグリオキシム類を配位子とする金属錯体を用い、アクセプターとしてはキノン類、TCNQ等の有機分子を用いることとした。

第2章 エチレンジアミノグリオキシム錯体の合成と性質： ジアミノグリオキシム( $H_2dag$ )は、先に述べた指針に合致する有望な配位子である。しかし、水素結合部位の

多さから分子集合体中での水素結合ネットワークは複雑なものとなり、これは物性評価を行う上で大きな障害となる。そこで、水素結合様式を制御するため、二つのアミノ基間にエチレン鎖を導入したエチレンジアミノグリオキシム ( $H_2edag$ ) を分子設計し、合成を行った。次いで、 $H_2edag$  を用いて中性錯体である  $M(Hedag)_2$  ( $M=Ni, Pd$ ) を合成し、単結晶のX線結晶構造解析を行い、それらの水素結合様式について検討を行った。その結果、ニッケル錯体では金属錯体間に2種類の水素結合が確認された。また、パラジウム錯体では金属錯体間に1種類の、金属錯体と結晶溶媒として含まれている DMSO との間に1種類の水素結合が確認された。これらはいずれもジアミノグリオキシム錯体に比べ、シンプルな水素結合ネットワークを形成している。これら中性錯体のドナー性は、定量的に表すことができなかった。しかし、DDQ、TCNQ 等の有機アクセプターと固相で反応させると電荷移動相互作用に起因するとみられる深色への色の変化が見られることから、これらの金属錯体がドナーとしての能力を持つことを示している。

さらに、TCNQ との電荷移動錯体  $[M(H_2edag)(Hedag)]TCNQ$  を合成し、良好な単結晶が得られたパラジウム錯体についてX線結晶構造解析を行った。その結果、金属錯体とTCNQ は分離積層型のスタッキングを形成しており、そのカラム間に水素結合の存在が確認された。また、これ以外に、隣接する金属錯体カラム間に水素結合の存在が認められたが、ジアミノグリオキシム類似体に比べ水素結合ネットワークが単純化されていることが確認できた。

**第3章  $[M(H_2edag)(Hedag)]TCNQ$  の物性：**  $[M(H_2edag)(Hedag)]TCNQ$  について電気伝導度、スペクトル等の測定を行った。その結果、TCNQ の結合長比、赤外振動スペクトル及びラマンスペクトルから TCNQ の電荷移動度は 0.6~0.7 と求められた。この結晶の電気伝導度を四端子法で測定したところ、サンプル依存性はあるものの室温で数十  $Scm^{-1}$  と比較的高い値を示した。温度変化に対する電気伝導度の挙動は、室温付近では金属的もしくは活性化エネルギーの低い半導体的であり、180~120 K 付近で相転移が見られた。それよりも低温側では活性化エネルギーの大きい半導体的な挙動を示した。また、電気伝導度の温度依存性にはヒステリシスが見られ、昇温時の電気伝導度は冷却時のそれよりも低いことがわかった。

$M(H_2edag)(Hedag) \cdot TCNQ$  ( $M=Pd, Pt$ ) の振動スペクトルを KBr ペレットで測定したところ、サンプル依存性があるが、低温において水素結合領域の吸収が著しく増加するのが観測された。この吸収強度の温度依存性には電気伝導度と同様なヒステリシスが観測された。

これらの結果は、低温において水素結合と TCNQ の伝導電子間に強い相互作用が生じることを示している。即ち、室温付近では TCNQ の伝導電子は TCNQ カラム全体に非局在化しており、高い電気伝導性を示す。ところが、低温では TCNQ の二量化により、伝導電子が TCNQ カラム内を移動する速度が低下すると、TCNQ カラム内で伝導電子が局在化し、 $TCNQ^-$  と  $TCNQ^0$  の混合原子価状態が生じる。これに伴い  $TCNQ^-$  の部分と水素結合しているプロトンは TCNQ 側に引き寄せられ、 $TCNQ^0$  の部分と水素結合しているプロトンは金属錯体側に移動する。この状態では、プロトンと電子間の静電引力がさ

らに強くなり、単なる二量化よりも更なる伝導電子の局在化をもたらし、電気伝導度は著しく減少する。これが電気伝導度測定に観測される相転移であり、このとき、伝導電子の移動速度が水素結合している N-H 伸縮振動の振動速度と同程度になると、電子と水素結合の相互作用により N-H 伸縮振動吸収の強度が著しく増加すると考えられる。

以上のように、エチレンジアミノグリオキシムを配位子とする金属錯体を含む電荷移動錯体において、水素結合と電子との相互作用が観測された。このような相互作用が認められた例はこれまでになく、特異な物性をもつ新規物質として期待される。

第4章  $\pi$  拡張グリオキシム錯体の合成と構造：  $\pi$  拡張グリオキシムとしてジフェニルグリオキシムに水酸基及び、アミノ基を導入したビス（ヒドロキシフェニル）グリオキシム ( $H_2bhpg$ )、ビス（アミノフェニル）グリオキシム ( $H_2bapg$ ) を合成した。また、酢酸ニッケルとの反応によって得られた錯体  $Ni(Hbhpg)_2$ 、 $Ni(Hbapg)_2$  の再結晶を行い、得られた単結晶の X 線結晶構造解析を行った。その結果、 $Ni(Hbhpg)_2$  では隣接する錯体のフェニル基同士が水素結合を伴った重なりを持つことが分かった。その平面間距離は 3.34 Å で、ベンゼン環同士のファン・デル・ワールス接触距離である 3.4 Å より多少短い。 $Ni(Hbapg)_2$  においても同様にフェニル基同士の重なりが見られる。この場合は水素結合は存在しないが、平面間距離は 3.40 Å とベンゼン環同士のファン・デル・ワールス接触距離と同程度である。

以上のような系では、アクセプターを加えることにより、共役系での電荷移動及び水素結合の相互作用が、金属錯体のキレート部分でスタッキング様式が制御され得る分子集合体を構築できると期待される。

## Abbreviation

bipy	2,2'-bipyridine
disn	diiminosuccinonitrilo
H <sub>2</sub> bqd	1,2-benzoquinonedioxime
H <sub>2</sub> dag	diaminoglyoxime
H <sub>2</sub> dmit	4,5-dimercapt-1,3-dithiol-2-thione
H <sub>2</sub> dpg	diphenylglypxime
HMemorph	<i>N</i> -methylmorpholinium
ImH	imidazolium
Hmorph	morpholinium
MEA	(2-methoxyethyl)ammonium
Me <sub>2</sub> TCNQ	2,5-dimethyl-7,7,8,8-tetracyano- <i>p</i> -quinodomethane
mnt	maleonitriledithiolato
opd	<i>o</i> -phenylenediamine
Pc	phthalocyaninato
POZ	phenoxazine
PTZ	phenothiazine
qnl	8-hydroxyquinolinato
TCNQ	7,7,8,8-tetracyano- <i>p</i> -quinodomethane
TNB	1,3,5-trinitrobenzene



## 第1章参考文献

- 1) (a) Ferraro, J. R.; Williams, J. M. *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*; Academic Press: California, 1987. (b) Willardson, R. K.; Beer, A. C., Eds. *Semiconductors and Semimetals*; Academic Press: San Diego, 1988. (c) Ishiguro, T.; Yamaji, K. *Organic Superconductors*; Springer-Verlag: Berlin, 1989. (d) Kresin, V. Z.; Little, W. A., Eds. *Organic Superconductivity*; Plenum Press: New York, 1990. (e) Williams, J. M.; Ferraro, J. R.; Thorn, R. J.; Carlson, K. D.; Geiser, V.; Wang, H. H.; Kini, A. M.; Whangbo, M. *Organic Superconductors*; Prentice-Hall: New Jersey, 1992.
- 2) (a) McConnell, H. M. *J. Phys. Chem.* **1963**, 39, 1910. (b) Miller, J. S.; Epstein, A. J.; Reiff, W. M. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 201-220. (c) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH Publishers: New York, 1993.
- 3) (a) Herter, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, 57, 1559-1561. (b) Herter, E. *Liebigs Ann. Chem.* **1926**, 451, 179-208. (c) Herter, E.; van Cleef, J. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, 61, 1545-1549. (d) Herter, E.; Schneider, K. *Z. Physik. Chem. A* **1930**, 151, 413-419. (e) Herter, E.; Schneider, K. *Z. Physik. Chem. B* **1931**, 12, 109-114. (f) Herter, E.; Schneider, K. *Z. Physik. Chem. B* **1931**, 13, 387-399. (g) Herter, E.; Frank, H. *Z. Physik. Chem. B* **1934**, 27, 460-466. (h) Carstensen-Oeser, E.; Götlicher, S.; Habermehl, G. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1968**, 101, 1648-1655.
- 4) Kofler, A. *Z. Elektrochem.* **1944**, 50, 200-207.
- 5) Matsunaga, Y.; Saito, G. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, 45, 963-964.
- 6) Saito, G.; Matsunaga, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46, 714-718.
- 7) Ling, A. R.; Baker, J. L. *J. Chem. Soc.* **1893**, 63, 1314-1327.
- 8) Matsuda, H.; Osaki, K.; Nitta, I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1958**, 31, 611-620.
- 9) Sakurai, T. *Acta Crystallogr.* **1968**, B24, 403-412.
- 10) Sakurai, T. *Acta Crystallogr.* **1965**, 19, 320-330.
- 11) (a) Mitani, T.; Saito, G.; Urayama, H. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 60, 2299-2302. (b) Mitani, T.; Saito, G. *Synthetic Metals*. **1988**, 27, B499-B508. (c) Mitani, T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, 171, 343-355.
- 12) Nakasuji, K.; Sugiura, K.; Kitagawa, T.; Toyoda, J.; Okamoto, H.; Okaniwa, K.; Mitani, T.; Yamamoto, H.; Murata, I.; Kawamoto, A.; Tanaka, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1862-1863.
- 13) 杉浦健一, 総合研究大学院大学, 博士論文, 1992年9月.
- 14) Fuhrhop, J. H.; Mauzerall, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4174-4181.
- 15) (a) Cowie, M.; Gleizes, A.; Grynkwich, G. W.; Kalina, D. W.; McClure, M. S.; Scaringe, R. P.; Teitelbaum, R. C.; Ruby, S. L.; Ibers, J. A.; Kannewurf, C. R.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2921-2936. (b) Brown, L. D.; Kalina, D. W.; McClure, M. S.; Schultz, S.; Ruby, S. L.; Ibers, J. A.; Kannewurf, C. R.;

- Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2937-2947.
- 16) (a) Aroji, M.; Richardson, J. W.; Rundle, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3017-3020. (b) Day, P.; Orchard, A. F.; Thomson, A. J.; Williams, R. J. P. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1973-1981. (c) Anex, B. G.; Ross, M. E.; Hedgcock, M. W. *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 1090-1095.
  - 17) Brown, D. B.; Wroblewski, J. T. *NATO conf. Ser.* **1975**, *6*, 399-406.
  - 18) Ibers, J. A.; Pace, L. J.; Martinsen, J.; Hoffman, B. M. *Structure and Bonding* **1982**, *50*, 1-55.
  - 19) Endres, H.; Bongart, A.; Nöthe, D.; Bernhard, R. *Z. Naturforsch.* **1986**, *41B*, 334-338.
  - 20) (a) Geiger, W. E., Jr.; Maki, A. H.; *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 2387-2394. (b) Singhabhandhu, A.; Robinson, P. D.; Fang, J. H.; Geiger, W. E., Jr.; *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 318-323.
  - 21) Miles, M. G.; Wilson, J. D. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2357-2360.
  - 22) Endres, H.; Keller, H. J.; Moroni, W.; Nöthe, D.; Dong, V. *Acta Cryst.* **1978**, *B34*, 1823-1827.
  - 23) (a) Endres, H.; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1982**, *21*, 524., *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1309-1321. (b) Endres, H.; Bongart, A.; Nöthe, D.; Hennig, I.; Schwitzer, D.; Helberg, H. W.; Schäfer, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *120*, 365-368. (c) Endres, H.; Bongart, A.; Nöthe, D.; Hennig, I.; Schwitzer, D.; Schäfer, H.; Helberg, H. W.; Flandois, S. *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 489-495.
  - 24) Miyazaki, A.; Izuoka, A.; Sugawara, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 2528-2530.
  - 25) Miyazaki, A.; Izuoka, A.; Sugawara, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 2832-2839.
  - 26) Lauher, J. W.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 640-645.
  - 27) Inabe, T.; Marks, T. J.; Burton, R. L.; Lyding, J. W.; McCarthy, W. J.; Kannewurf, C. R.; Reisner, G. M.; Herbestein, F. H. *Solid State Commun.* **1985**, *54*, 501-504.
  - 28) (a) Schramm, C. J.; Scaring, R. P.; Stojakovic, D. R.; Hoffman, B. M.; Ibers, J. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6702-6713. (b) Schramm, C. J.; Stojakovic, D. R.; Hoffman, B. M.; Marks, T. J. *Science* **1978**, *200*, 47-48.
  - 29) (a) Palmer, S. M.; Ogawa, M. Y.; Martinsen, J.; Stanton, J. L.; Hoffman, B. M.; Ibers, J. A.; Greene, R. L. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *120*, 427-432. (b) Ogawa, M. Y.; Palmer, S. M.; Martinsen, J.; Stanton, J. L.; Hoffman, B. M.; Ibers, J. A.; Lee, S.; Yudkowsky, M.; Halperin, W. P. *Synth. Metals.* **1987**, *19*, 781-785. (c) Ogawa, M. Y.; Palmer, S. M.; Stanton, J. L.; Tanaka, J.; Greene, R. L.; Hoffman, B. M.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1115-1121.
  - 30) Martinsen, J.; Stanton, J. L.; Greene, R. J.; Tanaka, J.; Hoffman, B. M.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6915-6920.
  - 31) (a) Yakushi, K.; Sakuda, M.; Kuroda, H.; Kawamoto, A.; Tanaka, J. *Chem. Lett.* **1986**, 1161-1164. (b) Yakushi, K.; Sakuda, M.; Kuroda, H.; Kawamoto, A.; Tanaka,

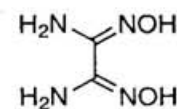


- J.; Sugano, T.; Kinoshita, M. *Synth. Metals* **1987**, *19*, 769-774.
- 32) Couconvanis, D.; Jonasdottir, S. G.; Christodoulou, D.; Kim, C. G.; Kampf, J. W. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2987-2988.

## 第2章 エチレンジアミノグリオキシム錯体の合成と性質

### 第1節 緒言

第1章で述べたように、Endres らが報告しているジアミノグリオキシムを配位子とする遷移金属錯体を含む  $[M(Hdag)(H_2dag)] \cdot TCNQ$  や、 $[Ni(Hdag)_2] \cdot Me_2TCNQ \cdot 2MeOH$  は、ドナーである遷移金属錯体とアクセプターとの間に水素結合が形成されている興味深い化合物である。ジアミノグリオキシム  $H_2dag$  を配位子とする遷移金属錯体は、1970 年代後半から1980 年代にかけてその合成と構造の研究が Endres らによって精力的に行われている<sup>1-13)</sup>。ジアミノグリオキシム  $H_2dag$  配位子が+2 価の遷移金属と平面四配位の錯体を形成する場合、0 (中性錯体)、 $H_2dag$  配位子+1 (モノカチオン錯体)、+2 (ジカチオン錯体) の3つの電荷状態をとることができる(図2-1)。遷移金属イオンの存在下に  $H_2dag$  を加えるとき、塩基性条件下ではオキシムのプロトンが一つ脱離して中性金属錯体  $[M(Hdag)_2]^0$  が、酸性条件下ではオキシムのプロトンはそのまま残りジカチオン金属錯体  $[M(H_2dag)_2]^{2+}$  が得られる。また、モノカチオン金属錯体  $[M(Hdag)(H_2dag)]^{1+}$  は、 $[M(H_2dag)_2]^{2+}$  が脱プロトン化することによって生成する。例えば、 $[Pt(H_2dag)(Hdag)] \cdot I \cdot 2H_2O$  はジカチオン錯体である  $[Pt(H_2dag)_2] \cdot 2Cl$  を希 HI 水溶液から再結晶することで得られる<sup>7)</sup>。さらに、結晶中に中性金属錯体とジカチオン金属錯体を同時に含む  $[Ni(Hdag)_2][Ni(H_2dag)_2][Pt(C_2O_4)_2]$ <sup>9)</sup> や、モノカチオン金属錯体とジカチオン金属錯体を同時に含む  $[M(H_2dag)_2][M(Hdag)(H_2dag)]^+_2 \cdot 2SO_4^{2-} \cdot 8H_2O$  ( $M=Pt, Pd$ )<sup>10)</sup> も報告されている。即ち、3つの電荷状態は可逆であり、反応時の微妙な pH の変化やその中に含まれる化学種の溶解度等によって生成物が決定される。結晶中ではこれらの金属錯体はスタッキング構造をとりやすいが、多くの場合は M-L-M 型(図2-2a) のスタッキング構造を形成する。また、 $[Pt(Hdag)_2] \cdot 1/3AcONa \cdot 1/3NaCl \cdot 2H_2O$ <sup>3b)</sup> や  $[Pt(Hdag)(H_2dag)] \cdot I \cdot 2H_2O$ <sup>7)</sup> は M-M 型のスタッキング構造を有するが、これはカラム内の M-L-M 型のユニットが M-M 型で連結されている構造であり(図2-2c)、純粋な M-M 型スタッキングでカラムを形成している例はこの系では見出されていない。



これらの金属錯体は、その分子中に水素結合を形成できるアミノ基とオキシム酸素がそれぞれ4つあり、結晶中で多くの水素結合を形成する。さらに、これらの錯体の多くはその結晶中に水などの結晶溶媒や無機塩などを含み、より複雑な水素結合のネットワー

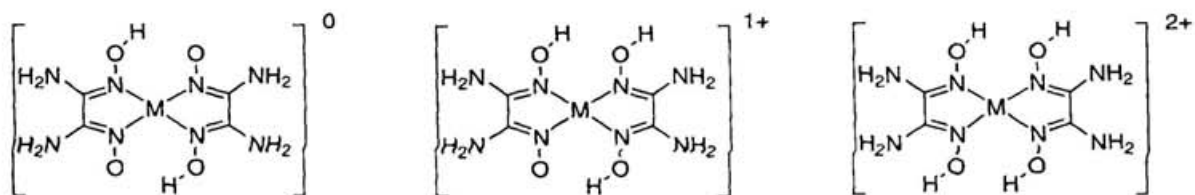


図 2-1 ジアミノグリオキシム錯体の三つの電荷状態。

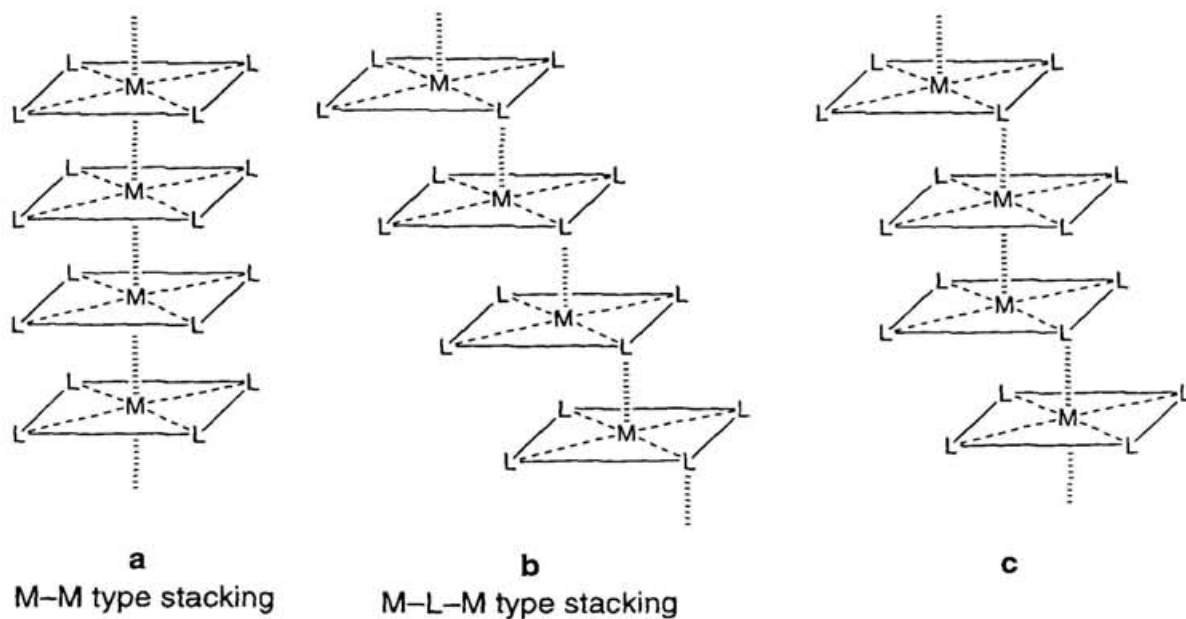


図 2-2 金属錯体のスタッキング構造。

クをつくる。Endres らが報告しているこれらの金属錯体のスタッキング及び水素結合の様式を表 2-1~4 にまとめて示した。水素結合ネットワークの複雑さは、これらの金属錯体を含む電荷移動錯体においても同様な傾向があり、 $[\text{Ni}(\text{Hdag})_2] \cdot \text{Me}_2\text{TCNQ} \cdot 2\text{MeOH}$ <sup>15)</sup>では、金属錯体のアミノ基と  $\text{Me}_2\text{TCNQ}$  のニトリル窒素間に 1 種類の、金属錯体のアミノ基とメタノールの酸素の間に 2 種類の、金属錯体のオキシム酸素とメタノールの酸素間に 1 種類の、さらに隣り合う金属錯体のアミノ基とオキシム酸素間に 1 種類の水素結合を形成している (図 2-3)。また、 $[\text{Pt}(\text{Hdag})(\text{H}_2\text{dag})] \cdot \text{TCNQ}$ <sup>16)</sup>の結晶中には溶媒等の分子は含まれていないが、それにもかかわらず水素結合は白金錯体のアミノ基と  $\text{TCNQ}$  のニトリル窒素間に 3 種類、隣接する白金錯体のアミノ基とオキシム酸素間に 1 種類、オキシム酸素間に 1 種類と複雑な水素結合のネットワークを形成している (図 2-4)。これらの複雑な水素結合のネットワークはその物性を理解する上で重大な障害になると考えられる。そこで、この複雑な水素結合を単純化し、水素結合が物性に与える影響をより観測しやすくするため、 $\text{H}_2\text{dag}$  の二つのアミノ基に置換基を導入したエチレンジアミノグリオキシム ( $\text{H}_2\text{edag}$ )、*o*-フェニレンジアミノグリオキシム ( $\text{H}_2\text{pdag}$ )、ビス(メチルアミノ)グリオキシム ( $\text{H}_2\text{bmag}$ ) を配位子として用いることにし (図 2-5)、その金属錯体、及び、金属錯体と有機アクセプターとの電荷移動錯体の合成について検討を行った。

## 第 2 節 合成

### (1) ジアミノグリオキシム類の合成

ジアミノグリオキシム類の合成は、基本的にはジクロログリオキシムとアミン類の反応によって合成した (スキーム 2-1)。ジクロログリオキシムは文献に従ってグリオキシム<sup>17a)</sup>の塩素化によって合成した<sup>17b)</sup>。 $\text{H}_2\text{edag}$  の合成法はすでに Gurundmann ら<sup>18)</sup>及び、Willer ら<sup>19)</sup>によって報告されている。Gurundmann らは、ジクロログリオキシムを塩基処理してシアノゲンジ-*N*-オキシドを発生させ、これとエチレンジアミンとを反応させることにより  $\text{H}_2\text{edag}$  を得ているが、収率は 10 % と低い。一方、Willer らはシアノゲンジ-*N*-オキシドを発生させずに、ジクロログリオキシムの溶液に直接エチレンジアミンを反応させることにより 50 % の収率で  $\text{H}_2\text{edag}$  を得ている。ここでは、Willer らの方法に従って  $\text{H}_2\text{edag}$  を合成した。即ち、ジクロログリオキシムのメタノール溶液を  $-60^\circ\text{C}$  に冷却し、これに 2 当量のエチレンジアミンのエタノール溶液を加えた。メタノールを減圧留去後、残渣を水から再結晶することで  $\text{H}_2\text{edag}$  を 38 % の収率で得た。同様な方法でエチレンジアミンの代わりにメチルアミンを反応させることにより  $\text{H}_2\text{bmag}$  を 49 % の収率で得た<sup>20)</sup>。 $\text{H}_2\text{pdag}$  は文献<sup>21)</sup>に従いシアノゲンジ-*N*-オキシドを発生させ、これと *o*-フェニレンジアミンとを反応させることにより 38 % の収率で得た。

### (2) 中性金属錯体の合成

一般的にグリオキシム配位子は金属イオンの存在下、塩基性条件で二つのオキシムの

表 2-1 中性錯体  $M(\text{Hdag})_2$  を含む結晶のスタッキングと水素結合。

complex <sup>b)</sup>	crystal structure	space grupe	stacking type	interplanar distance	M-M distance	hydrogenbond		lit.
				(Å)	(Å)	D-A <sup>a)</sup>	(Å)	
1 (M=Ni)	monoclinic	$P2_1/n$	M-L-M	3.44	3.969(1)	OHs-Oc	2.04(5), 1.86(6)	1a
2 (M=Ni)	triclinic	$P\bar{1}$	no stacking			OHs-Oc	1.77(7)	1b
3 (M=Ni)	triclinic	$P\bar{1}$	M-L-M	3.22	4.982(1)	OHs-Oc	1.84, 1.82	1c
4 (M=Pd)	monoclinic	$P2_1/c$	M-L-M	3.51	3.899(2)	Os-Oc	2.753(13), 2.572(13)	2
5 (M=Pt)	monoclinic	$P2_1/a$	M-L-M	3.43	3.758	Oc-Oc	2.51	3a
				3.45	4.535	Nc-Cl	3.28, 3.23, 3.20	
						Nc-Ns	2.98, 3.01	
						Ns-Oc	2.98	
						Ns-Cl	3.11	
6 (M=Pt)	monoclinic	$P\bar{1}$	M-M	3.25	3.280(1)	Oc-Oc	2.60(2)	3b
			M-L-M	3.44	3.560(1)	OH <sub>2</sub> O-Oc	2.89(2), 2.90(2), 2.94(3)	
							2.84(5), 2.95(5)	
						Nc-Oc	2.89(4), 2.89(3)	
						OH <sub>2</sub> O-Na	3.19(2)	
						OH <sub>2</sub> O-O <sub>0Ac</sub>	2.52(4)	
7 (M=Cu)	monoclinic	$C2/c$	M-L-M	3.26(1)	5.047(3)	Nc-OH <sub>2</sub> O	2.95(2), 2.90(3)	4
8 (M=Co)	monoclinic	$C2/c$	M-L-M		4.9820(2)	Os-Oc	2.663(10)	5
						Os-Oc	2.668(7)	

a) D はプロトドナー、A はプロトンアクセプターを、また表中の c は金属錯体の、s は溶媒等の原子を表す。

b) 1  $\text{Ni}(\text{Hdag})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 2  $\text{Ni}(\text{Hdag})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$ , 3  $\text{Ni}(\text{Hdag})_2 \cdot \text{H}_2\text{dag}$ , 4  $\text{Pd}(\text{Hdag})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 5  $\text{Pt}(\text{Hdag})_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ , 6  $\text{Pt}(\text{Hdag})_2 \cdot 1/3\text{AcONa} \cdot 1/3\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 7  $\text{Cu}(\text{Hdag})_2 \cdot \text{H}_2\text{dag}$ , 8  $\text{Co}(\text{Hdag})_2 \cdot \text{H}_2\text{dag}$

表 2 - 2 モノカチオン錯体  $[M(\text{Hdag})(\text{H}_2\text{dag})]^+$  を含む結晶のスタッキングと水素結合。

complex <sup>b)</sup>	crystal structure	space grupe	stacking type	interplanar distance	M-M distance	hydrogenbond		lit.
				(Å)	(Å)	D-A <sup>a)</sup>	(Å)	
<b>9</b> (M=Pd)	triclinic	$P\bar{1}$	M-L-M	3.33, 3.44 3.26, 3.28		Nc-Oso,	2.910(7), 2.955(7)	6
							3.009(7), 2.974(7)	
						Oc-Oso,	2.982(6), 2.677(7)	
							2.673(7)	
						Nc-Oso,	2.836(7), 2.961(7)	
						Oh <sub>2</sub> O-Oso,	2.810(6)	
						Nc-Ns	2.98, 3.01	
						Ns-Oc	2.98	
<b>10</b> (M=Pt)	triclinic	$P\bar{1}$	M-M	3.24(7)	3.241(5)	Ns-Cl	3.11	7
						Oc-Oc	2.74(2)	
			M-L-M	3.56(7)	3.945(5)	Oh <sub>2</sub> O-Oc	2.82(2), 2.57(2), 2.71(2)	
						Oh <sub>2</sub> O-Nc	2.97, 2.78	

a) D はプロトンドナー、A はプロトンアクセプターを、また表中の c は金属錯体の、s は溶媒等の原子を表す。

b) **9**  $[\text{Pd}(\text{Hdag})(\text{H}_2\text{dag})]_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , **10**  $[\text{Pt}(\text{Hdag})(\text{H}_2\text{dag})] \cdot \text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

表 2-3 ジカチオン錯体  $[M(H_2dag)_2]^{2+}$  を含む結晶のスタッキングと水素結合。

complex <sup>b)</sup>	crystal structure	space grupe	stacking type	interplanar distance	M-M distance	hydrogenbond		lit.
				(Å)	(Å)	D-A	(Å)	
11 (M=Pt)	triclinic	$P\bar{1}$	M-L-M	3.415	5.244(2)			8a
12 (M=Pt)	triclinic	$P\bar{1}$	no stacking			Nc-Cl	3.23, 3.28, 3.18 3.16	8b
13 (M=Pt)	triclinic	$P\bar{1}$	M-L-M	~3.4		Oc-Cl	3.07, 3.15, 3.00	8c
						NHc-Cl	2.44, 2.49, 2.32 2.42, 2.47, 2.13 2.50, 2.29, 2.04	
						Nc-O <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2.89, 3.11, 2.68	

a) D はプロトンドナー、A はプロトンアクセプターを、また表中の c は金属錯体の原子を表す。

b) 11  $[Pt(H_2dag)_2] \cdot 2Cl$ , 12  $[Pt(H_2dag)_2] \cdot 2Cl$ , 13  $[Pt(H_2dag)_2] \cdot 2ClO_4 \cdot 2H_2O$

表 2-4 中性錯体とジカチオン錯体、モノカチオン錯体とジカチオン錯体を含む結晶のスタッキングと水素結合。

complex <sup>b)</sup>	crystal structure	space grupe	stacking type	interplanar distance (Å)	M-M distance (Å)	hydrogenbond		lit.
						D-A	(Å)	
<b>14</b> (M=Ni)	triclinic	$P\bar{1}$	M-L-M	3.145(5)	3.671(1)	Nc-Ns	3.032, 2.740 2.875, 2.965 2.891	9
						Nc-Oc	3.070	
						Os-Os	2.775, 2.647	
<b>15</b> (M=Pd)	triclinic	$P\bar{1}$	M-L-M	3.3, 3.35		Nc-Oso,	2.093(9), 2.95(1)	10
						Oc-Oso,	2.75(1), 2.625(9) 2.83(11)	
						Nc-OH <sub>2</sub> O	2.89(1), 2.90(1), 2.88(1) 2.90(1), 2.88(1)	
						Oc-Oc	2.61(1)	
						Oso <sub>4</sub> -OH <sub>2</sub> O	2.87(1), 2.741(8) 2.65(1), 2.76(1)	
						OH <sub>2</sub> O-OH <sub>2</sub> O	2.89(2), 2.902(9) 2.78(1)	
<b>16</b> (M=Pt)	triclinic	$P\bar{1}$	M-L-M					11

a) D はプロトドナー、A はプロトンアクセプターを、また表中の c は金属錯体の、s は溶媒等の原子を表す。

b) **14**  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{dag})_2][\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2][\text{Ni}(\text{Hdag})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , **15**  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{dag})_2][\text{Pd}(\text{Hdag})(\text{H}_2\text{dag})] \cdot 2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , **16**  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{dag})_2][\text{Pt}(\text{Hdag})(\text{H}_2\text{dag})] \cdot 2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$



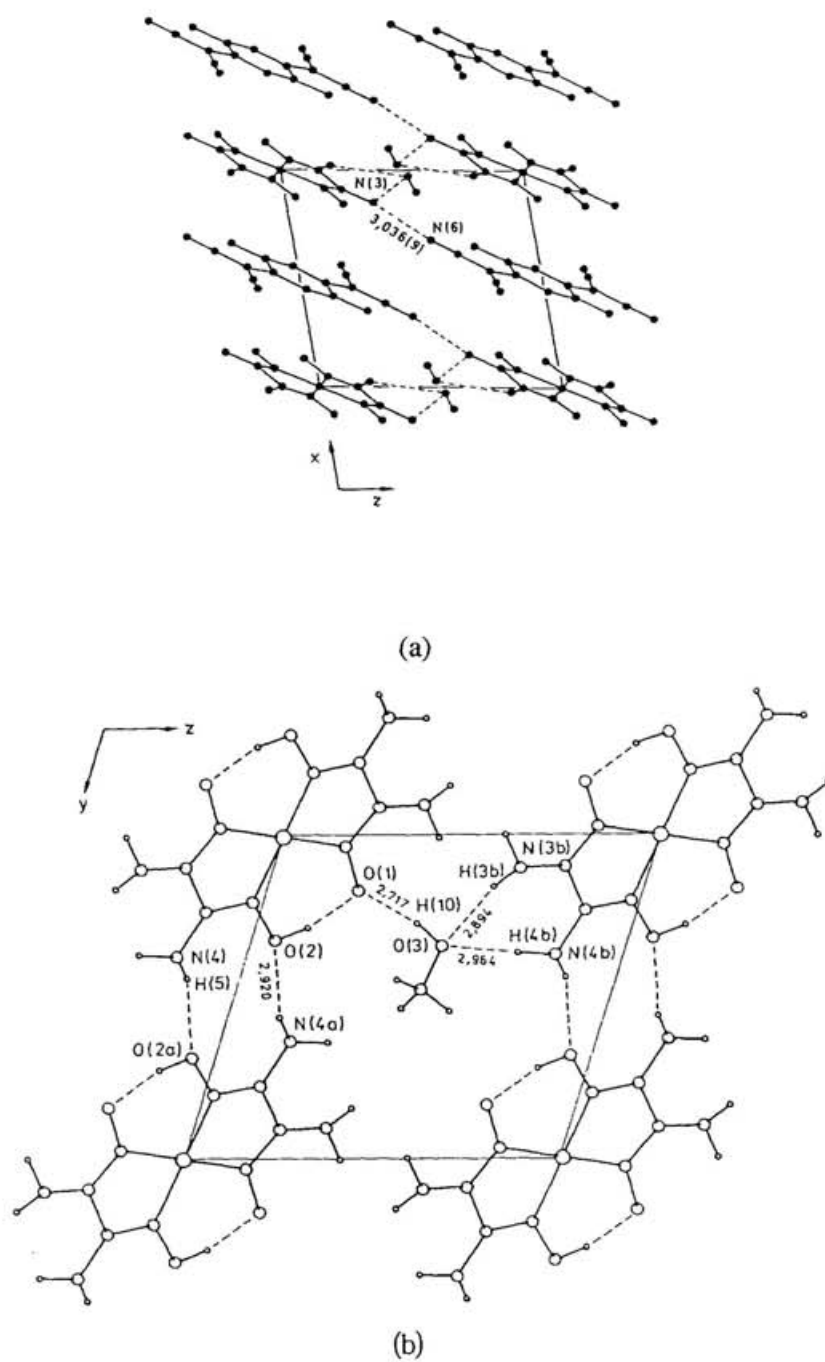


図 2 - 3  $[\text{Ni}(\text{Hdag})_2] \cdot \text{Me}_2\text{TCNQ} \cdot 2\text{MeOH}$  の結晶構造。(a)  $b$  軸方向への投影図 (b)  $a$  軸方向への投影図 (文献 15)。

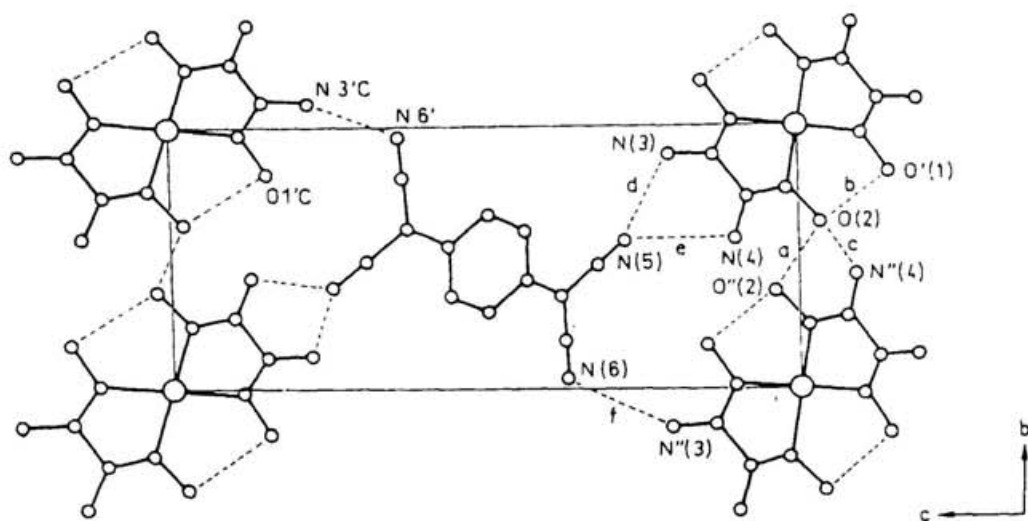


図 2 - 4  $[\text{Pt}(\text{Hdag})(\text{Hdag})_2][\text{TCNQ}]$  の結晶構造 (文献 16)。

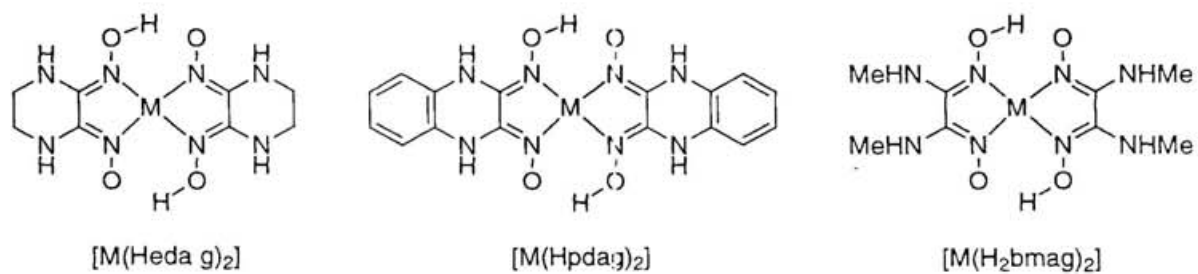
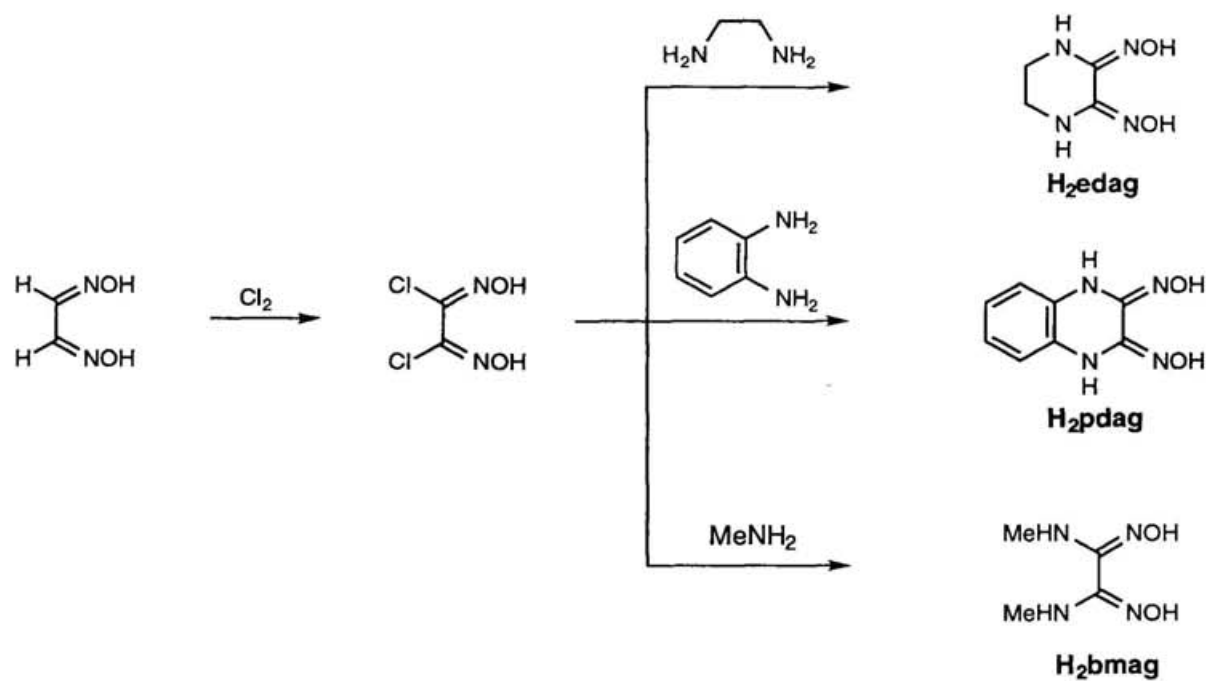
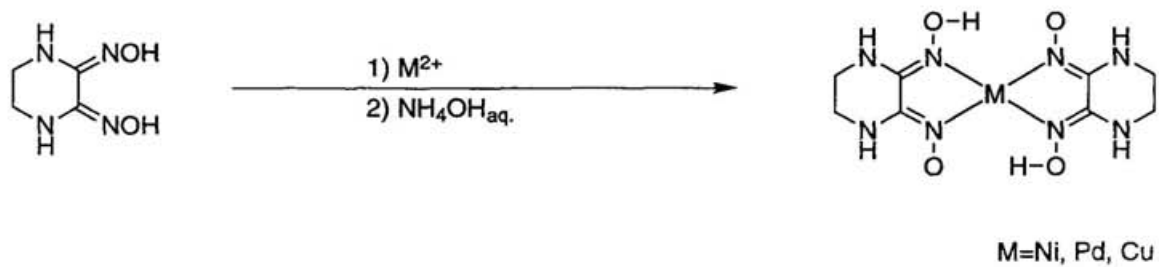


図 2 - 5  $\text{H}_2\text{edag}$  を配位子とする金属錯体。



スキーム 2-1 ジアミノグリオキシム類の合成。



スキーム 2-2 M(Hedag)<sub>2</sub> の合成。

プロトンのうち一つ脱離し、全体として中性の錯体を形成する。ここで用いたジアミノグリオキシム類の配位子も同様にして金属錯体を合成することができた。即ち、 $H_2edag$  の水溶液に  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $K_2PdCl_4$ 、あるいは、 $Cu(OAc)_2$  の水溶液を滴下し、これにアンモニア水を加えて反応溶液を塩基性になるとそれぞれ燈色、茶色、黄土色の沈殿として中性金属錯体が得られた（スキーム 2-2）。収率はそれぞれ、95 %、98 %、97 %といずれも高収率であった。このうち、ニッケル錯体は、ジメチルスルホキシド-メタノールから、パラジウム錯体はジメチルスルホキシドから再結晶することにより、良好な単結晶が得られたので X 線結晶構造解析を行った。なお、パラジウム錯体については、金属錯体 1 分子につき二分子のジメチルスルホキシドが結晶溶媒として含まれていた。 $H_2pdag$ 、 $H_2bmag$  配位子についても同様な操作でニッケル及びパラジウム錯体を合成した。収率はそれぞれ 72 % ( $Ni(Hpdag)_2$ )、79 % ( $Pd(Hpdag)_2$ )、87 % ( $Ni(Hbmg)_2$ )、90 % ( $Pd(Hbmg)_2$ ) であった。これらの錯体については現在のところ単結晶は得られていない。

### (3) ジカチオン金属錯体の合成

先に述べたように、 $H_2dag$  配位子では酸性条件下での錯体合成でジカチオン金属錯体得られることが Endres らによって報告されている。 $H_2edag$  配位子でも同様な反応によりジカチオン金属錯体を合成することができた。即ち、 $H_2edag$  の水溶液を 60~80 °C に加熱し、これに 0.5 当量に  $PdCl_2$  あるいは  $K_2PtCl_4$  の 10 %-HCl 水溶液を滴下すると  $[M(H_2edag)_2] 2Cl$  が黄色 ( $M=Pd$ ) 及び、黄土色 ( $M=Pt$ ) の沈殿がそれぞれ 97 %、88 % で生成した（スキーム 2-3）。白金錯体の場合、その反応速度はパラジウム錯体に比べて遅く、7~10 日の加熱撹拌が必要であった。

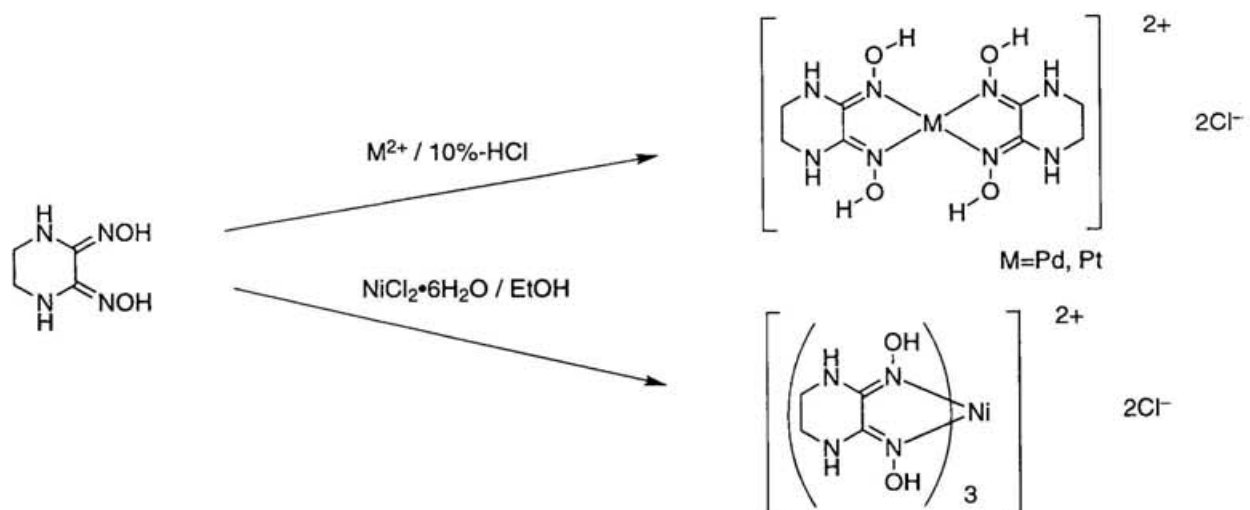
$[Pd(H_2edag)_2] 2Cl$  の水溶液を四フッ化銀で処理し、カウンターアニオンの  $BF_4^-$  への置換を試みたところ、黄色の固体が得られた。しかし、このものは元素分析の結果からジカチオン金属錯体ではなく、モノカチオン金属錯体  $[Pd(Hedag)(H_2edag)] \cdot BF_4$  であることが分かった。また、 $[Pt(H_2edag)_2] \cdot 2Cl$  では、その水溶液にエタノールを加えて再沈せようとするだけでモノカチオン金属錯体  $[Pt(Hedag)(H_2edag)] \cdot Cl$  が生成した。これらのことは、中性付近の溶液中ではジカチオン種が比較的不安定で、脱プロトン化反応を容易に起こすことを示している。

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$  での同条件での反応では、 $H_2dag$  配位子の場合と同様に<sup>22)</sup>、配位子を 3 つ有する  $[Ni(H_2edag)_3] \cdot 2Cl$  が 95 % の収率で得られた（スキーム 2-3）。

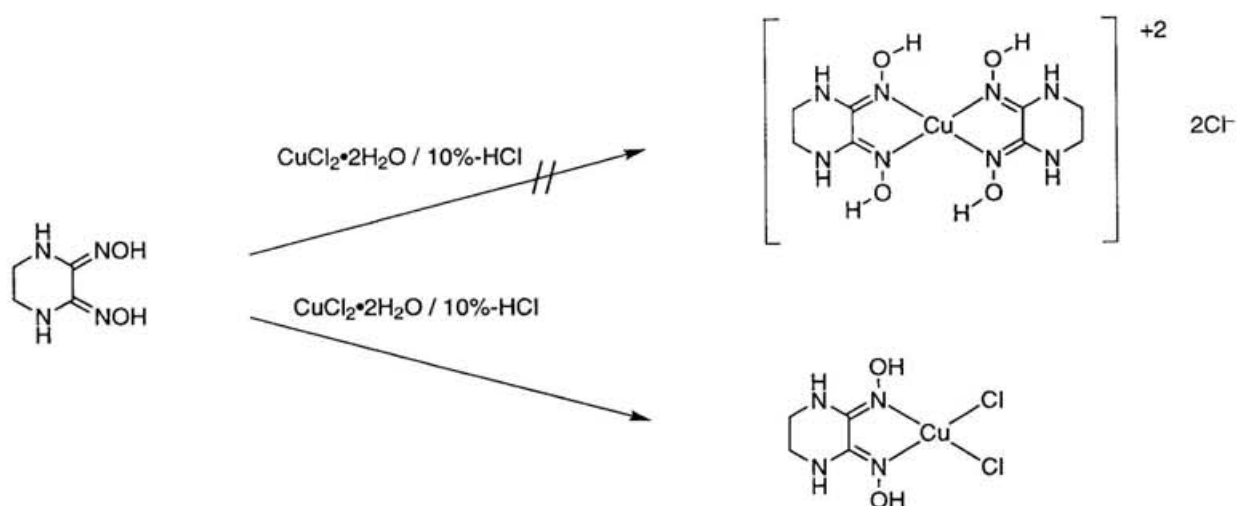
原料として  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  を用いた場合、緑色粉結晶が得られたが、これは元素分析の結果から  $[Cu(H_2edag)_2] \cdot 2Cl$  ではなく、配位子が一つしかない  $[Cu(H_2edag)Cl_2]$  であった（スキーム 2-4）。この形の金属錯体は  $H_2dag$  配位子の場合においても、その結晶構造解析が報告されている<sup>11, 23)</sup>。中性金属錯体  $[Cu(Hedag)_2]$  を塩酸溶液に加えることにより、 $[Cu(H_2edag)_2] \cdot 2Cl$  の合成を試みたが、 $[Cu(H_2edag)_2] \cdot 2Cl$  は得られず、 $[Cu(H_2edag)Cl_2]$  と、遊離した  $H_2edag$  が得られた（スキーム 2-5）。

### (4) 電荷移動錯体の合成

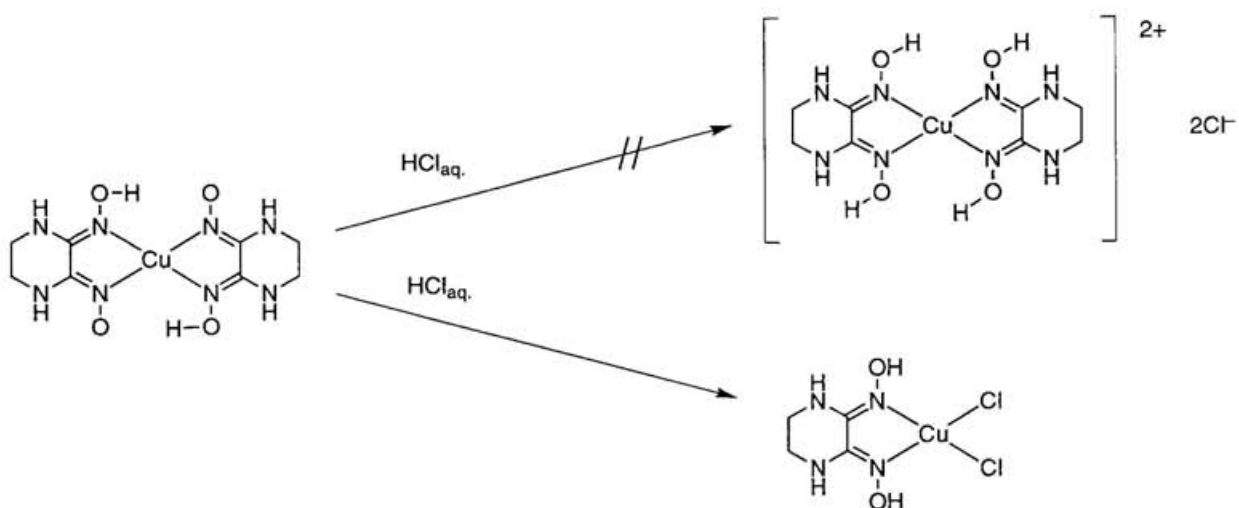
電荷移動錯体の合成法については、これまでに数多くの報告がなされている。それら



スキーム 2-3 ジカチオン錯体の合成



スキーム 2-4  $H_2edag$  と  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  との反応。



スキーム 2-5  $Cu(Hedag)_2$  と塩酸水溶液との反応。

はドナーとアクセプターとを媒質等を用いずに直接反応させる方法と、溶媒を用いる方法に分類することができる。さらに前者はその反応相により、気相法、熔融法、固相法に分類することができる。固相法、即ちドナーとアクセプターを固体状態で接触させることにより、その電荷移動錯体を得られることは、古くから知られており速度論的研究も行われている<sup>24)</sup>。

まず、中性金属錯体  $M(\text{Hedag})_2$  をドナーとして、TCNQ、クロラニル、DDQ、DCNQI 等の有機アクセプターとの電荷移動錯体の合成を固相法により試みた。金属錯体と有機アクセプターを固体状態で混合すると、電荷移動相互作用に起因するとみられる深色への色の変化が見られた(表 2-5)。これは、これらの金属錯体がドナーとしての能力があることを示している。しかし、溶液中での混合法、拡散法では単結晶を合成合成することができなかった。これは、これらの中性錯体のドナー性が比較的弱ものであるか、あるいは中性錯体の難溶性に原因があると考えられる。例えば、 $\text{Pd}(\text{Hedag})_2$  と DCNQI を DMSO で混合すると溶液は濃い青色を呈するが電荷移動錯体は沈殿してこない。これに水、メタノール、アセトニトリル等の溶媒を加えると、電荷移動錯体ではなく、原料の中性金属錯体が沈殿してくる。これは、ドナーである金属錯体と有機アクセプターとの著しい溶解度の差によるものと考えられる。中性金属錯体を原料として用いた混合法、拡散法、電解法では、いずれも電荷移動錯体を得ることはできなかった。これらの中性錯体のドナー性が比較的弱く、電荷移動錯体を作りにくいとも考えられる。

Endres らは電荷移動錯体  $[M(\text{Hdag})(\text{H}_2\text{dag})]\cdot\text{TCNQ}$  をジカチオン金属錯体  $[M(\text{H}_2\text{dag})_2]\cdot 2\text{Cl}$  ( $M=\text{Pd}, \text{Pt}$ ) あるいは  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{dag})_3]\cdot 2\text{Cl}$  と LiTCNQ との反応により合成している。これに従って、 $[M(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  の合成を検討した。即ち、 $[M(\text{H}_2\text{edag})_2]\cdot 2\text{Cl}$  ( $M=\text{Pd}, \text{Pt}$ ) あるいは  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{edag})_3]\cdot 2\text{Cl}$  の水溶液に LiTCNQ のエタノール溶液を滴下することにより、いずれの場合も濃い青紫色の粉末として電荷移動錯体  $[M(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  得ることができた(スキーム 2-6)。単結晶の合成は拡散法によって行った。H 字管の片側に  $[M(\text{H}_2\text{edag})_2]\cdot 2\text{Cl}$  ( $M=\text{Pd}, \text{Pt}$ ) あるいは  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{edag})_3]\cdot 2\text{Cl}$  の水溶液、もう片方には LiTCNQ の有機溶媒溶液を入れ暗所に放置した。それぞれの化学種の比率、濃度、有機溶媒の種類等、種々の条件で試みたところ、 $M=\text{Pd}$  の場合には、有機溶媒にアセトニトリルを用い、金属錯体と LiTCNQ のモル比を 1 : 4 で仕込んだものが良好な単結晶を与えた。他の条件や、金属がパラジウム以外のものは単結晶が得られなかった。

### 第 3 節 X線結晶構造解析

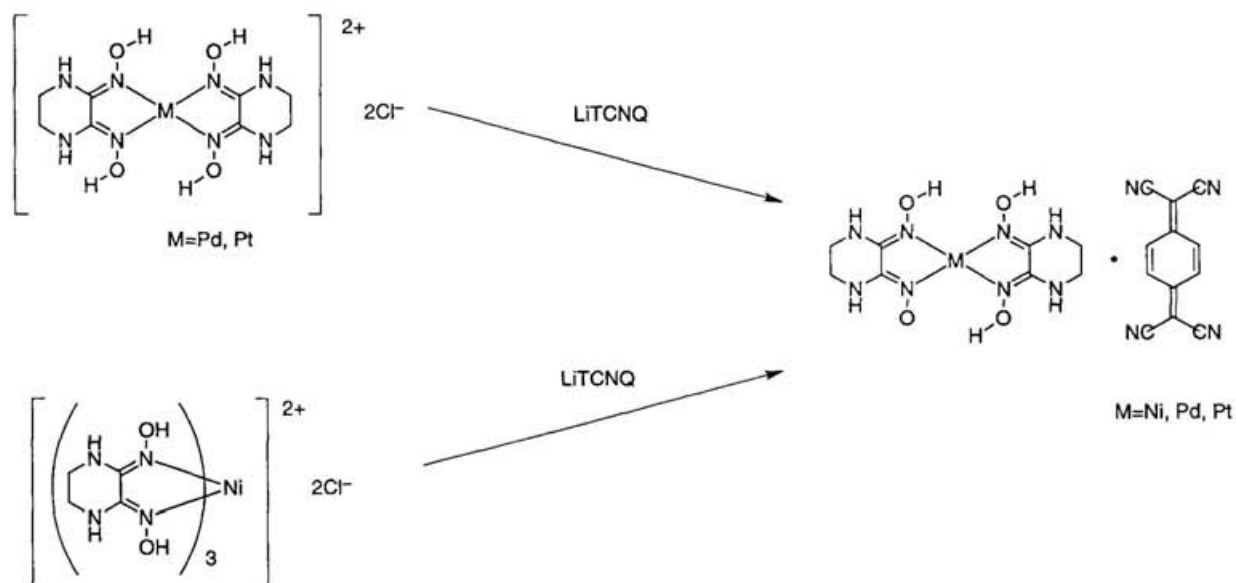
#### (1) $\text{Ni}(\text{Hedag})_2$

$\text{Ni}(\text{Hedag})_2$  の結晶学的データを表 2-6 に示す。結晶系は monoclinic、空間群は  $P2_1/c$  で、 $R$  値は 3.2 % であった。最終的な原子座標を表 2-7、結合長を表 2-8、結合角を表 2-9 に示す。なお、O1、O2 上の水素は 6 : 4 の割合で disorder している。

表 2 - 5 固体中の  $M(\text{Hedag})_2$  と有機アクセプターの反応による呈色。

complex	BQ <sup>a)</sup>	CA <sup>b)</sup>	DDQ <sup>c)</sup>	TCNQ <sup>d)</sup>	DCNQI <sup>c)</sup>
Ni(Hedag) <sub>2</sub>	greenish grey	dark green	dark brown	yellowish green	dark greenish blue
Pd(Hedag) <sub>2</sub>	greenish grey	light brown	dark brown	green	dark greenish blue

a) 1, 4-benzoquinone b) chloranil c) 2, 3-dichloro-5, 6-dicyano-1, 4-benzoquinone d) 2,3-dichloro-5,6-dicyano- 1,4-benzoquinone  
d) dicyanoquinodiimine



スキーム 2-6  $[M(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})] \cdot \text{TCNQ}$  の合成。



表 2 - 6 結晶学的データと精密化の条件。

	Ni(Hedag) <sub>2</sub>	Pd(Hedag) <sub>2</sub> •2DMSO	[Pd(H <sub>2</sub> edag)(Hedag)]•TCNQ
化学式	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Ni	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Pd•2(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS)	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Pd•C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>
分子量	344.94	549.91	597.85
結晶化溶媒	DMSO-MeOH	DMSO	H <sub>2</sub> O-MeCN
結晶の色	赤燈色	茶色	濃青紫色
結晶の形	プリズム状	プリズム状	板状
結晶の大きさ / mm <sup>3</sup>	0.2×0.2×0.2	0.2×0.2×0.1	0.2×0.1×0.05
結晶系	monoclinic	monoclinic	triclinic
空間群	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>a</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	2	2	1
格子定数			
<i>a</i> / Å	7.769(2)	9.042(1)	7.051(2)
<i>b</i> / Å	9.8642(2)	12.636(1)	20.279(6)
<i>c</i> / Å	8.597(3)	9.846(1)	3.8857(7)
$\alpha$ / deg.			94.08(2)
$\beta$ / deg.	110.51(1)	106.19(1)	92.37(2)
$\gamma$ / deg.			98.93(2)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	617.1(3)	1080.4(2)	546.7(2)
<i>D<sub>c</sub></i> / Mgm <sup>-3</sup>	1.856	1.687	1.816
測定反射点	1174	2754	3449
独立な反射数		2597	3205
<i>R</i>	0.032	0.028	0.032
<i>R<sub>w</sub></i>	0.03	0.029	0.025
Goodness of Fit Indicator	2.008	1.21	2.67
Maximum peak in	0.361	0.72	0.67
Final Diff. Map / e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>			
Minimum peak in	-0.32	-0.36	-0.91
Final Diff. Map / e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>			

表 2 - 7 Ni(Hedag)<sub>2</sub> の原子座標。

atom	x	y	z
Ni(1)	0.5	0.5	0.5
O(1)	0.5944(2)	0.4519(2)	0.8515(2)
O(2)	0.3713(3)	0.7490(2)	0.3157(3)
N(1)	0.5328(2)	0.5384(2)	0.7205(2)
N(2)	0.4196(2)	0.6782(2)	0.4643(2)
N(3)	0.4695(3)	0.7078(2)	0.8878(3)
N(4)	0.3815(3)	0.8749(2)	0.6060(3)
C(1)	0.4771(3)	0.6589(2)	0.7448(3)
C(2)	0.4220(3)	0.7436(2)	0.5950(3)
C(3)	0.3657(4)	0.8321(3)	0.8796(3)
C(4)	0.4112(4)	0.9329(3)	0.7687(4)
H(01) <sup>a)</sup>	0.597(9)	0.389(7)	0.809(8)
H(02) <sup>a)</sup>	0.33(1)	0.72(1)	0.26(1)
H(3)	0.481(3)	0.654(3)	0.957(3)
H(4)	0.331(3)	0.912(3)	0.526(3)
H(31)	0.239(4)	0.814(3)	0.829(4)
H(32)	0.394(3)	0.872(3)	0.985(3)
H(41)	0.340(3)	1.011(3)	0.757(4)
H(42)	0.553(4)	0.958(4)	0.824(4)

a) H(01)、 H(02) の population はそれぞれ 0.62、 0.38。

表 2 - 8 Ni(Hedag)<sub>2</sub> の結合長。

atom	atom	distance / Å	atom	atom	distance / Å
Ni(1)	N(1)	1.861(2)	Ni(1)	N(2)	1.855(2)
O(1)	N(1)	1.360(3)	O(2)	N(2)	1.387(3)
N(1)	C(1)	1.307(3)	N(2)	C(2)	1.290(3)
N(3)	C(1)	1.341(3)	N(3)	C(3)	1.456(4)
N(4)	C(2)	1.343(3)	N(4)	C(4)	1.453(4)
C(1)	C(2)	1.468(3)	C(3)	C(4)	1.503(5)
O(1)	H(01)	0.72(7)	O(2)	H(02)	0.54(10)
C(3)	H(31)	0.94(3)	C(3)	H(32)	0.94(3)
C(4)	H(41)	0.93(3)	C(4)	H(42)	1.06(3)
N(3)	H(3)	0.78(3)	N(4)	H(4)	0.75(3)

表 2 - 9 Ni(Hedag)<sub>2</sub> の結合角。

atom	atom	atom	angle / °	atom	atom	atom	angle / °
N(1)	Ni(1)	N(2)	83.9(1)	N(1)	Ni(1)	N(2*)	96.1(1)
Ni(1)	N(1)	O(1)	126.8(2)	Ni(1)	N(1)	C(1)	114.4(2)
O(1)	N(1)	C(1)	118.6(2)	Ni(1)	N(2)	C(2)	115.4(2)
Ni(1)	N(2)	O(2)	126.6(2)	O(2)	N(2)	C(2)	117.8(2)
C(1)	N(3)	C(3)	117.4(2)	C(2)	N(4)	C(4)	119.0(2)
N(1)	C(1)	N(3)	126.7(2)	N(1)	C(1)	C(2)	112.9(2)
N(3)	C(1)	C(2)	120.5(2)	N(2)	C(2)	N(4)	127.7(2)
N(2)	C(2)	C(1)	113.0(2)	N(4)	C(2)	C(1)	119.4(2)
N(3)	C(3)	C(4)	109.8(3)	N(4)	C(4)	C(3)	110.9(2)
C(3)	N(3)	H(3)	122(2)	C(1)	N(3)	H(3)	115(2)
C(4)	N(4)	H(4)	117(2)	C(2)	N(4)	H(4)	123(2)
N(1)	O(1)	H(01)	100(5)	N(2)	O(2)	H(02)	117(13)
C(4)	C(3)	H(31)	106(2)	C(4)	C(3)	H(32)	108(2)
N(4)	C(4)	H(41)	109(2)	N(4)	C(4)	H(42)	108(3)
C(3)	C(4)	H(41)	111(2)	C(3)	C(4)	H(42)	108(2)
H(41)	C(4)	H(42)	109(3)				

結晶中には溶媒分子等を含んでおらず、金属錯体分子のみから構成されている。図 2-6 に分子構造を示すが、この分子はニッケルに位置に対称心をもち、エチレン鎖を除く部分はほぼ平面である。Ni, N1, N2, O1, O2, C1, C2 原子から成る最適平面からのずれは、C1 の 0.057 Å が最大である (表 2-10)。分子内の O1-O2 間の距離は 2.517(3) Å と短く、一般的なグリオキシム錯体と同様に強い分子内水素結合が存在している。Endres らがこれまでに報告している Ni(Hdag)<sub>2</sub> の分子構造を表 2-11 に示したが、Ni(Hedag)<sub>2</sub> のエチレン鎖を除いて、これらの間には著しい構造の変化は見られない。

図 2-7 に結晶構造を示すが、金属錯体分子はスタッキング構造をとっていない。最短のニッケル間の距離は、セルの原点と中心に位置するニッケル間の 6.796(1) Å である。この結晶内には 2 種類の分子間の水素結合が存在している。一つは *c* 軸方向に隣り合う分子のアミノ窒素とオキシム酸素間で、N...O 間の距離は 2.921(3) Å である (図 2-8)。もう一つはセルの頂点にある分子のアミノ窒素とセルの中心にある分子のオキシム酸素間で、N...O 間の距離は 3.043(3) Å である (図 2-9)。これらはそれぞれ *c* 軸方向及び、[1, 1, 1] 方向、[1, -1, 1] 方向に水素結合のネットワークを形成している。

なお、結晶中に水分子を含んだ Ni(Hedag)<sub>2</sub> の X 線結晶構造は既に Solans らによって報告されている<sup>25)</sup>。これは、*R* 値が 11.5 % であり、結晶水の酸素と金属錯体のオキシム酸素及び、アミノ窒素間に水素結合を形成している。O-O 間の距離は 2.65(2) Å、O-N 間の距離は 2.67 Å と報告されている。

## (2) [Pd(Hedag)<sub>2</sub>]•2DMSO

[Pd(Hedag)<sub>2</sub>]•2DMSO の結晶学的データを表 2-6 に示す。結晶系は monoclinic、空間群は *P*2<sub>1</sub>/*a* で、*R* 値は 2.8 % であった。最終的な原子座標を表 2-12、結合長を表 2-13、結合角を表 2-14 に示す。分子構造を図 2-10 に示すが、この分子もニッケル錯体と同様に中心金属に対称中心をもつ。エチレン鎖を除く部分はほぼ平面である。Ni, N1, N2, O1, O2, C1, C2 原子から成る最適平面からのずれは、N2 の 0.035 Å が最大である (表 2-15)。分子内の O1-O2 間の距離は 2.707(4) Å とニッケル錯体に比べ 0.21 Å 長い、水素結合の存在を示している。表 2-16 に [Pd(Hdag)<sub>2</sub>] 錯体の結合距離を示したが、[Pd(Hedag)<sub>2</sub>]•2DMSO と比較するとそれらはほぼ同じで、最大でも 0.04 Å の差異である。

図 2-11 に結晶構造を示す。金属錯体分子はスタッキング構造をとっていない。最短のパラジウム間の距離は、セルの原点と *bc* 平面の中心に位置するパラジウム間で、7.7690(7) Å である。この結晶内にも分子間の水素結合が 2 種類ある。一つは *a* 軸方向に隣り合う分子のアミノ窒素とオキシム酸素間の水素結合で、N...O 間の距離は 2.779(4) Å であり、*a* 軸方向に 1 次元の水素結合鎖を形成している。もう一つの水素結合は金属錯体のアミノ窒素と結晶溶媒として含まれるジメチルスルホキシドの酸素間で、N...O 間の距離は 2.852(4) Å である (図 2-12)。ジメチルスルホキシドは、この他に水素結合は形成していない。

## (3) [Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ

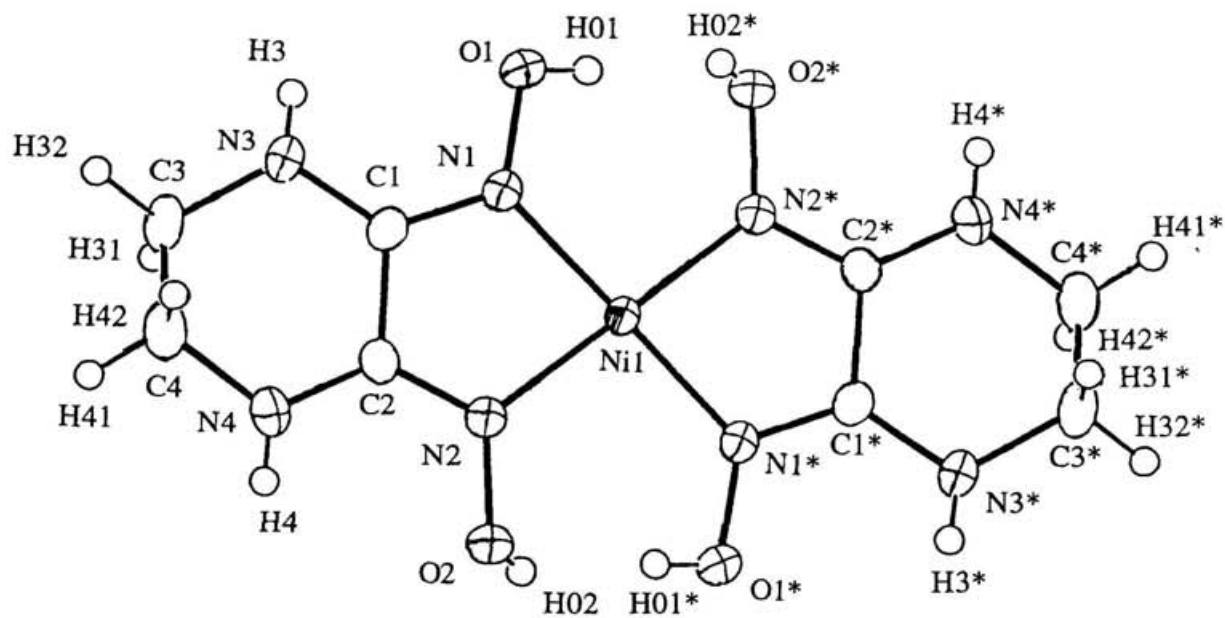


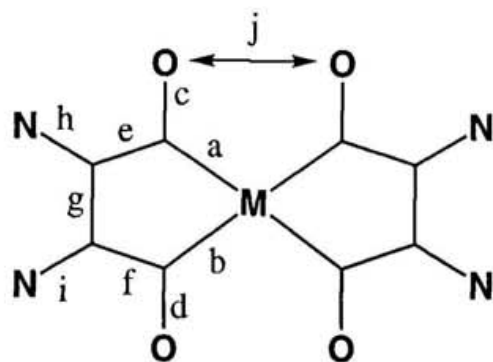
図 2 - 6  $\text{Ni}(\text{Hedag})_2$  の分子構造。

表 2 - 1 0  $\text{Ni}(\text{Hedag})_2$  のキレート平面における最適平面からのずれ。

atom	distance(Å)
Ni(1)	0.000
O(1)	0.043
O(2)	0.050
N(1)	0.034
N(2)	-0.017
C(1)	-0.057
C(2)	0.003

表 2 - 1 1  $\text{Ni}(\text{Hdag})_2$  錯体の結合長 (Å)。

complex	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
<b>1</b>	1.851(3)	1.868(3)	1.295(5)	1.314(5)	1.391(5)	1.366(5)	1.457(6)	1.339(5)	1.333(6)	2.567(4)
<b>2</b>	1.860(4)	1.849(3)	1.309(5)	1.313(5)	1.365(4)	1.359(4)	1.473(6)	1.343(6)	1.343(6)	2.532(4)
<b>2</b>	1.852(3)	1.864(3)	1.330(5)	1.308(5)	1.383(5)	1.367(4)	1.487(6)	1.300(5)	1.344(6)	2.494(5)
<b>3</b>	1.854(5)	1.869(5)	1.305(8)	1.299(7)	1.403(7)	1.360(7)	1.489(9)	1.344(8)	1.374(9)	2.526(2)
<b>3</b>	1.860(5)	1.880(6)	1.296(10)	1.295(9)	1.388(7)	1.375(6)	1.486(8)	1.352(8)	1.348(11)	2.542(8)
<b>17</b>	1.841(4)	1.853(4)	1.302(6)	1.288(7)	1.382(5)	1.377(6)	1.487(7)	1.330(8)	1.356(6)	2.482(6)
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{edag})_2$	1.855(2)	1.861(2)	1.290(3)	1.307(3)	1.387(3)	1.359(3)	1.468(3)	1.343(3)	1.341(3)	2.517(3)



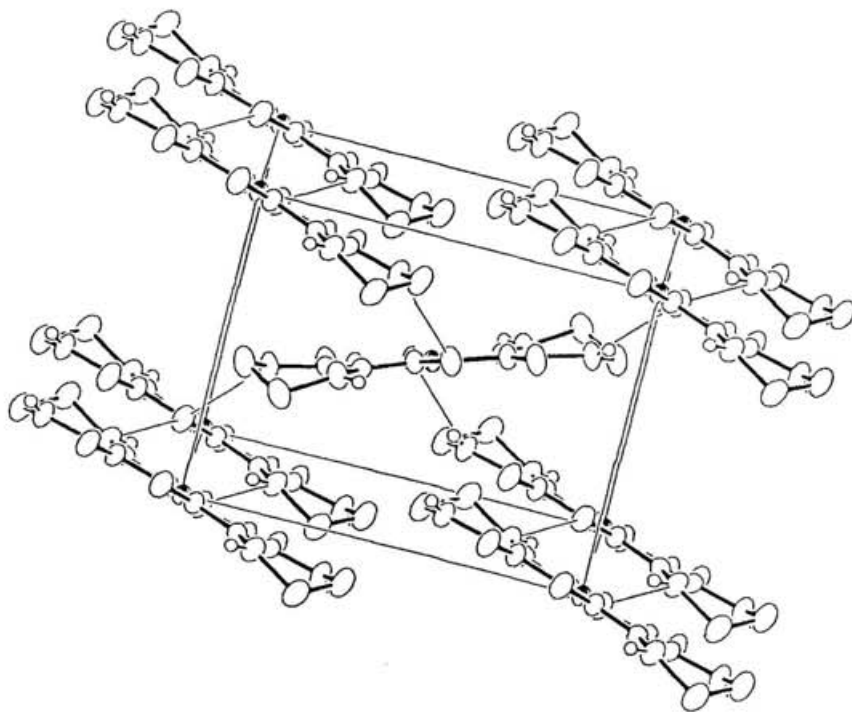


図 2 - 7  $\text{Ni}(\text{Hedag})_2$  の結晶構造。

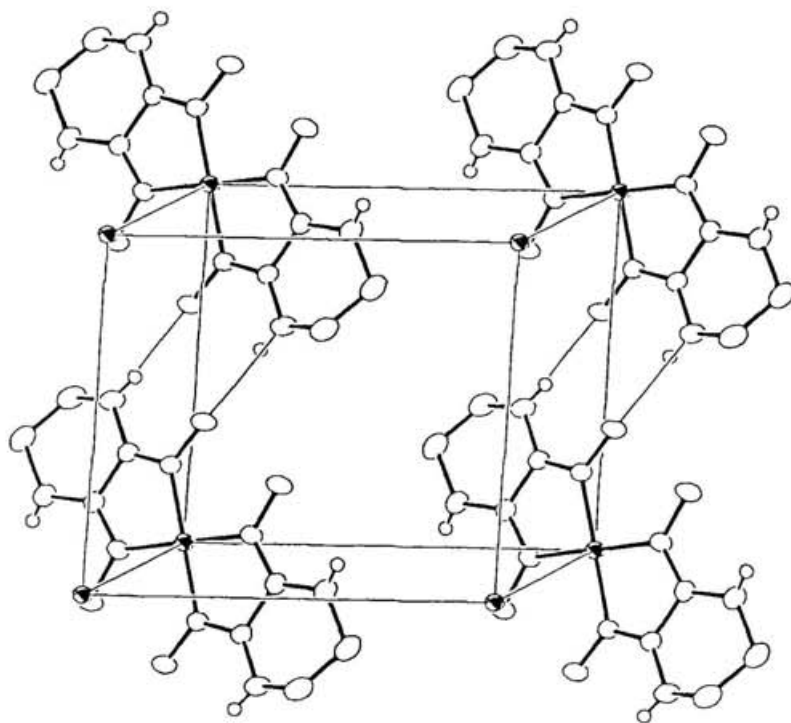
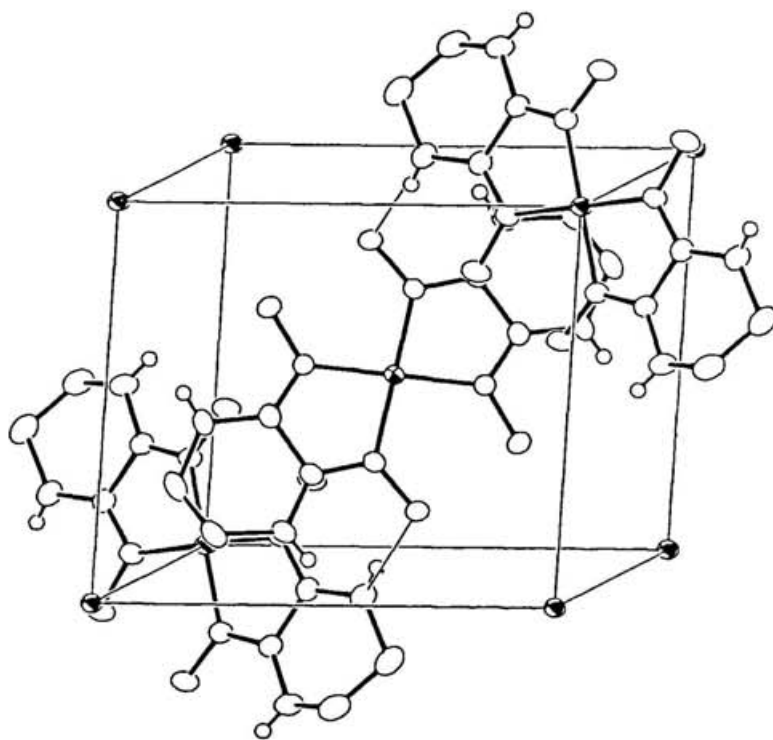
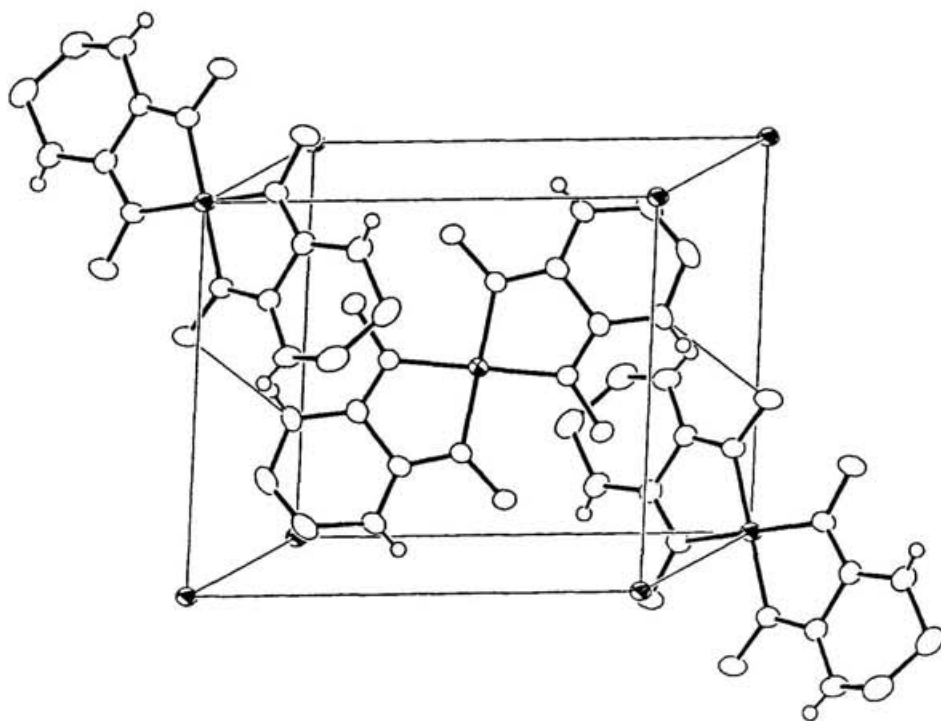


図 2 - 8  $\text{Ni}(\text{Hedag})_2$  の結晶構造。c 軸方向の水素結合の様子。



(a)



(b)

図 2 - 9  $\text{Ni}(\text{Hedag})_2$  の結晶構造 (a)  $[1,1,1]$  及び  
(b)  $[1,-1,1]$  方向への水素結合。



表 2 - 1 2 Pd(Hedag)<sub>2</sub>•DMSO の原子座標と等方性温度因子。

atom	x	y	z	B(eq)
Pd(1) <sup>a)</sup>	0	0	0	2.572(6)
S(1)	0.0758(1)	0.2267(1)	0.7149(1)	5.19(3)
O(1)	0.1937(3)	0.0878(2)	0.2735(3)	4.00(6)
O(2)	-0.3339(2)	-0.0326(2)	-0.0744(2)	3.54(5)
O(3)	0.1587(3)	0.1821(3)	0.6166(3)	6.24(8)
N(1)	0.0465(3)	0.0622(2)	0.1903(3)	3.20(6)
N(2)	-0.2088(2)	0.0008(3)	0.0265(3)	2.89(5)
N(3)	-0.0680(3)	0.1153(3)	0.3672(3)	4.05(8)
N(4)	-0.3495(3)	0.0586(3)	0.1807(3)	3.69(7)
C(1)	-0.0695(4)	0.0755(3)	0.2418(4)	2.90(7)
C(2)	-0.2191(3)	0.0431(3)	0.1426(4)	2.86(6)
C(3)	-0.2064(5)	0.1079(5)	0.4163(5)	5.2(1)
C(4)	-0.3472(5)	0.1275(4)	0.2976(5)	4.8(1)
C(5)	0.2195(9)	0.2609(6)	0.8730(6)	6.8(2)
C(6)	0.0201(7)	0.3573(5)	0.6505(7)	6.1(1)
H(01)	0.245(6)	0.072(4)	0.216(5)	7(1)
H(3)	0.004(5)	0.126(4)	0.417(5)	5(1)
H(4)	-0.431(4)	0.048(3)	0.123(4)	3.2(8)
H(31)	-0.214(5)	0.037(4)	0.454(5)	7(1)
H(32)	-0.196(4)	0.161(3)	0.486(4)	4(1)
H(41)	-0.430(5)	0.117(3)	0.325(4)	4(1)
H(42)	-0.344(6)	0.206(4)	0.263(5)	8(1)
H(51)	0.162(6)	0.296(5)	0.925(6)	8(2)
H(52)	0.275(7)	0.311(5)	0.840(6)	10(2)
H(53)	0.273(5)	0.198(4)	0.915(5)	6(1)
H(61)	0.116(6)	0.385(4)	0.653(5)	8(1)
H(62)	-0.007(6)	0.392(4)	0.723(6)	7(1)
H(63)	-0.053(6)	0.351(4)	0.565(6)	7(1)

a) Pd(1) の population は 0.5。

表 2 - 1 3 Pd(Hedag)<sub>2</sub>•DMSO の結合長。

atom	atom	distance / Å	atom	atom	distance / Å
Pd(1)	N(1)	1.966(3)	Pd(1)	N(2)	1.977(2)
S(1)	O(3)	1.490(3)	S(1)	C(5)	1.781(6)
S(1)	C(6)	1.789(6)	O(1)	N(1)	1.393(3)
O(2)	N(2)	1.348(3)	N(1)	C(1)	1.297(4)
N(2)	C(2)	1.289(4)	N(3)	C(1)	1.330(4)
N(3)	C(3)	1.465(5)	N(4)	C(2)	1.347(4)
N(4)	C(4)	1.439(5)	C(1)	C(2)	1.488(4)
C(3)	C(4)	1.490(6)	O(1)	H(01)	0.85(5)
C(3)	H(31)	0.98(5)	C(3)	H(32)	0.94(4)
C(4)	H(41)	0.88(4)	C(4)	H(42)	1.05(5)
C(5)	H(51)	0.94(6)	C(5)	H(52)	0.92(6)
C(5)	H(53)	0.96(5)	C(6)	H(61)	0.93(5)
C(6)	H(62)	0.92(5)	C(6)	H(63)	0.91(5)
N(3)	H(3)	0.71(4)	N(4)	H(4)	0.81(3)

表 2 - 1 4 [Pd(Hedag)<sub>2</sub>] $\cdot$ DMSO の結合角。

atom	atom	atom	angle / °	atom	atom	atom	angle / °
N(1)	Pd(1)	N(2)	80.2(1)	N(1)	Pd(1)	N(2*)	99.8(1)
Pd(1)	N(1)	O(1)	124.7(2)	Pd(1)	N(1)	C(1)	116.3(2)
O(1)	N(1)	C(1)	119.0(3)	Pd(1)	N(2)	C(2)	115.3(2)
Pd(1)	N(2)	O(2)	122.5(2)	O(2)	N(2)	C(2)	122.0(2)
C(1)	N(3)	C(3)	119.6(3)	C(2)	N(4)	C(4)	119.5(3)
N(1)	C(1)	N(3)	127.7(3)	N(1)	C(1)	C(2)	113.2(3)
N(3)	C(1)	C(2)	119.0(3)	N(2)	C(2)	N(4)	126.3(3)
N(2)	C(2)	C(1)	114.7(3)	N(4)	C(2)	C(1)	118.9(3)
N(3)	C(3)	C(4)	110.6(4)	N(4)	C(4)	C(3)	110.2(4)
O(3)	S(1)	C(5)	106.5(3)	O(3)	S(1)	C(6)	105.2(3)
C(5)	S(1)	C(6)	98.7(3)	C(1)	N(3)	H(3)	119(4)
C(3)	N(3)	H(3)	119(4)	C(4)	N(4)	H(4)	118(3)
C(2)	N(4)	H(4)	119(3)	N(1)	O(1)	H(01)	99(3)
C(4)	C(3)	H(31)	108(3)	C(4)	C(3)	H(32)	110(2)
N(4)	C(4)	H(41)	110(3)	N(4)	C(4)	H(42)	108(3)
C(3)	C(4)	H(41)	110(3)	C(3)	C(4)	H(42)	109(3)
H(41)	C(4)	H(42)	110(4)	S(1)	C(5)	H(51)	102(3)
S(1)	C(5)	H(52)	101(4)	S(1)	C(5)	H(53)	110(3)
H(51)	C(5)	H(52)	108(5)	N(3)	C(3)	H(31)	110(3)
H(51)	C(5)	H(53)	116(5)	N(3)	C(3)	H(32)	106(2)
H(52)	C(5)	H(53)	118(5)	S(1)	C(6)	H(61)	100(3)
S(1)	C(6)	H(62)	106(3)	S(1)	C(6)	H(63)	107(4)
H(61)	C(6)	H(62)	104(4)	H(61)	C(6)	H(63)	119(5)
H(62)	C(6)	H(63)	118(5)				

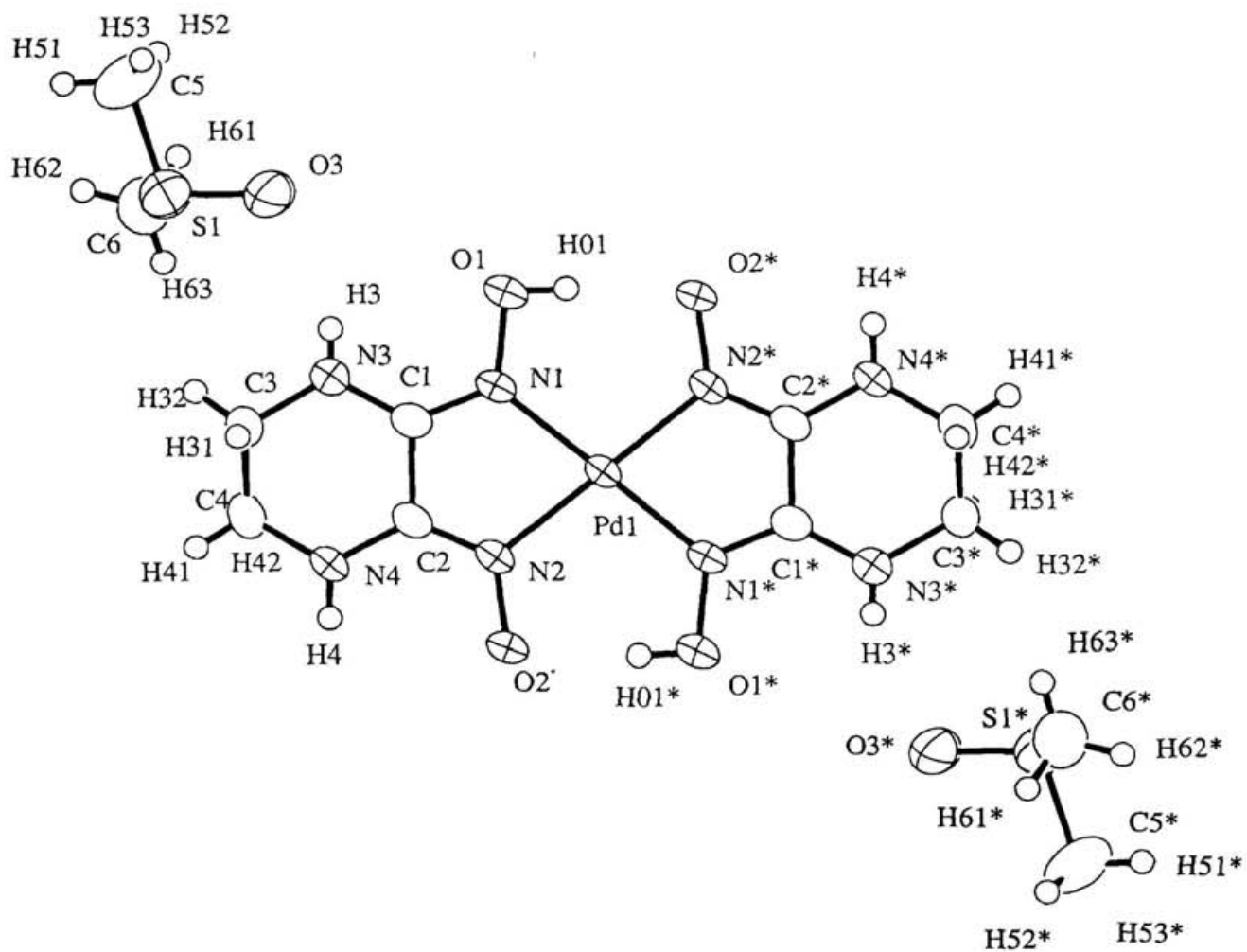


図 2 - 1 0 [Pd(Hedag)<sub>2</sub>]·2DMSO の分子構造。

表 2 - 1 5 Pd(Hedag)<sub>2</sub>•2DMSO のキレート平面における最適平面からのずれ。

atom	distance(Å)
Pd(1)	0.000
O(1)	0.034
O(2)	0.019
N(1)	-0.012
N(2)	0.035
C(1)	-0.007
C(2)	-0.033

表 2 - 1 6 Pd(Hdag)<sub>2</sub> 錯体の結合長 (Å) <sup>a)</sup>。

complex	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
<b>4</b>	1.960(9)	1.973(9)	1.308(14)	1.313(14)	1.385(12)	1.366(12)	1.490(15)	1.343(14)	1.357(15)	2.749(11)
Pd(H <sub>2</sub> edag) <sub>2</sub> •DMSO	1.966(3)	1.977(2)	1.297(4)	1.289(4)	1.393(3)	1.848(3)	1.488(4)	1.330(4)	1.347(4)	2.707(4)

a) 表中の記号は、表 2 - 1 1 を参照。

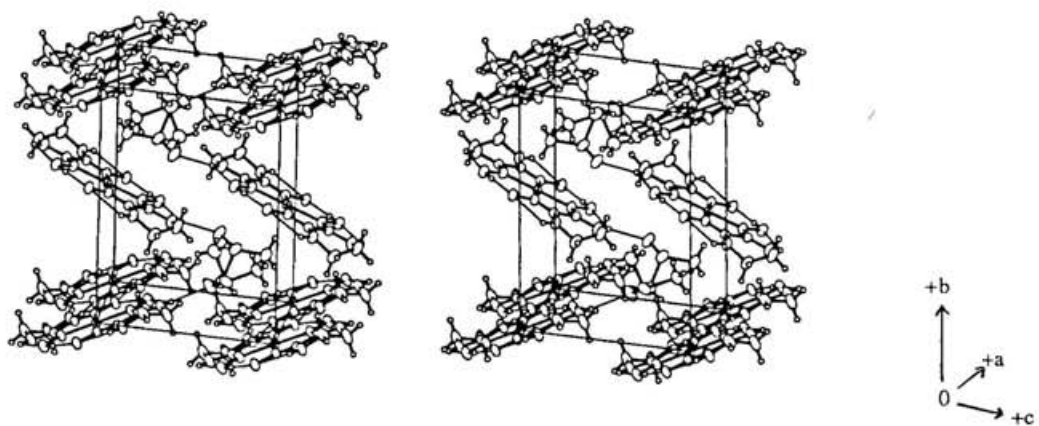


図 2-1-1  $[\text{Pd}(\text{Hedag})_2] \cdot 2\text{DMSO}$  の結晶構造（ステレオ図）。

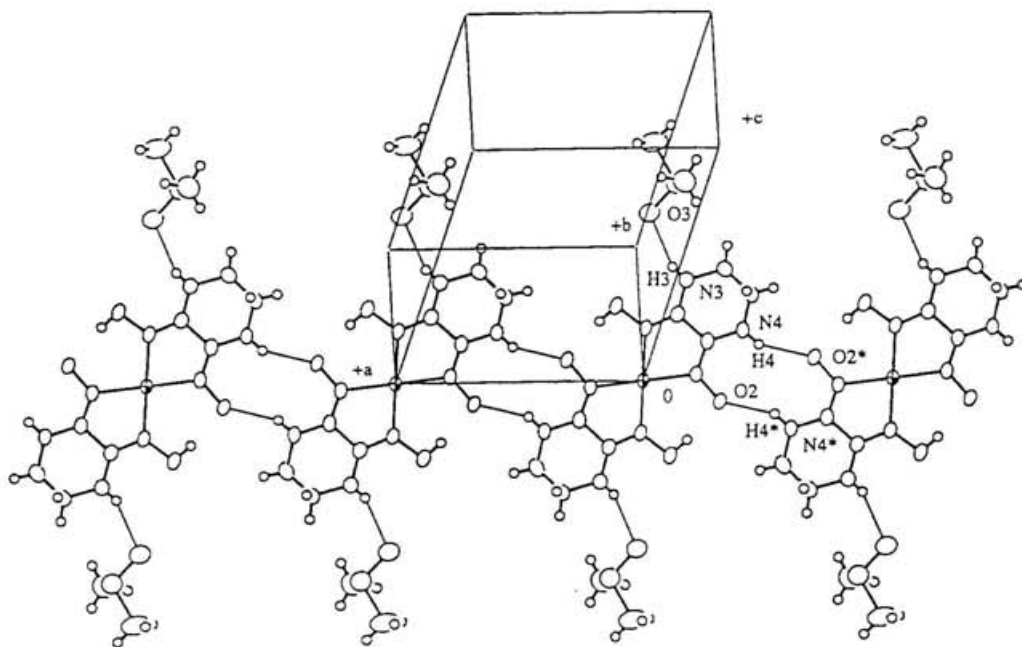


図 2-1-2  $[\text{Pd}(\text{Hedag})_2] \cdot 2\text{DMSO}$  の結晶構造。水素結合ネットワークの様子。

[Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQの結晶学的データを表2-6に示す。結晶系は triclinic、空間群は  $P\bar{1}$  で、 $R$  値は 3.2 % であった。最終的な原子座標を表2-17、結合長を表2-18、結合角を表2-19に示す。金属錯体の分子構造を図2-13に示す。この金属錯体分子も中心金属に対称中心をもつ。エチレン鎖を除く部分はほぼ平面である。Ni, N1, N2, O1, O2, C1, C2 原子から成る最適平面からのずれは、N1 の 0.033 Å が最大である (表2-20)。H02 原子はX 方向に1つ並進した位置にある金属錯体分子の H02\* と disorder しており、それぞれの population は 0.5 である。表2-21に Endres らによって報告されているジアミノグリオキシムを配位子とするパラジウム錯体の分子内結合長を示す。分子内のオキシム酸素間距離を除いて各金属錯体の結合距離の差異はほぼ 0.02 Å の内に収まる。分子内のオキシム酸素間距離は中性金属錯体、モノカチオン金属錯体、ジカチオン金属錯体となるにつれて増加すると予想される。これは、オキシマト酸素上の負電荷がプロトンの付加によって減少し、分子内水素結合の形成が不利になるためである。事実、ジアミノグリオキシムを配位子とするパラジウム錯体の分子内オキシム酸素間距離は、中性金属錯体<sup>2)</sup>で 2.749(11) Å、モノカチオン金属錯体<sup>6, 10)</sup>で 3.011 ~ 3.043 Å、ジカチオン金属錯体<sup>10)</sup>で 3.075(4) Å となっている。先に述べた M(Hdag)<sub>2</sub> と M(Hedag)<sub>2</sub> の比較では、エチレン鎖の導入による結合長への影響はほとんどなく、エチレンジアミノグリオキシム錯体においてもプロトン化によって同程度の分子内のオキシム酸素間距離の増加が期待される。しかしながら、[Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQの分子内の O1-O2 間の距離は 2.916(3) Å で、形式電荷数が同じ +1 である [Pd(Hdag)(H<sub>2</sub>dag)]<sup>+</sup> と比べると 0.10 ~ 0.13 Å ほど短くなっている。

TCNQ分子の分子構造を図2-14に示す。TCNQ分子もほぼ平面構造をとっており、最適平面からのずれは、シアノ基の末端の N6 の 0.019 Å が最大である。

図2-15に結晶構造を示す。金属錯体とTCNQは分離積層型で stacking しており、金属錯体カラムとTCNQカラム間に水素結合が存在している。また、隣接する金属錯体カラム間に水素結合と、酸素原子同士の接触が認められる。図2-16に金属錯体カラムとTCNQカラム間の水素結合の様子を示す。この水素結合は、金属錯体のアミノ基の窒素とTCNQのニトリル基の窒素の間にあり、N3-N6間の距離は 2.933(3) Å である。図2-17には金属錯体カラム間での相互作用の様子を示した。O2-O2' 間の距離は 2.615(5) Å、O2-O2'' 間の距離は 2.823(4) Å である。

[Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ と [M(Hdag)(H<sub>2</sub>dag)]•TCNQ (図2-4 (M=Pt)、18 (M=Pt)) の結晶構造を比較すると、[Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ の TCNQ 分子の長軸は、金属錯体分子の長軸とほぼ同じ方向に向いているのに対し、[M(Hdag)(H<sub>2</sub>dag)]•TCNQ では TCNQ 分子の長軸は、金属錯体分子の長軸とは異なった方向に向いている。また、[M(Hdag)(H<sub>2</sub>dag)]•TCNQ の金属錯体カラム間の水素結合は、O2-O2 間以外に O2-N4 間にも見られる。[M(Hdag)(H<sub>2</sub>dag)]•TCNQ の金属錯体と TCNQ の分子間水素結合の距離は、N5-N4 が 2.964(5) Å (M=Ni)、2.94(2) Å (M=Pt) で、[Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ の N5-N4 間の方が多少短くなっている (2.933(3) Å)。[Pt(Hdag)(H<sub>2</sub>dag)]•TCNQ では N5-N4 間以外にも N5-N3 が 3.18(2) Å、N6-N3 が 3.15(2) Å となっている。

金属錯体カラム内の金属錯体分子の分子間距離は 3.437 Å である。スタック内の金属

表 2 – 1 7 [Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ の原子座標と等方性温度因子。

atom	x	y	z	B(eq)
Pd(1) <sup>a)</sup>	0	0	0	2.401(6)
O(1)	0.3017(3)	0.1007(1)	0.4207(6)	3.72(5)
O(2)	-0.3861(3)	0.0322(1)	-0.2107(6)	4.25(5)
N(1)	0.1177(3)	0.08458(9)	0.2715(5)	2.36(4)
N(2)	-0.2119(3)	0.0533(1)	-0.0377(5)	2.72(5)
N(3)	0.0644(3)	0.1940(1)	0.4393(6)	2.76(5)
N(4)	-0.3033(3)	0.1572(1)	0.1288(6)	3.08(5)
N(5)	0.9393(3)	0.3900(1)	-0.1330(6)	3.72(6)
N(6)	0.3660(3)	0.2890(1)	-0.1679(6)	3.89(6)
C(1)	0.0153(3)	0.1322(1)	0.2836(5)	2.06(5)
C(2)	-0.1796(3)	0.1131(1)	0.1171(6)	2.22(5)
C(3)	-0.0452(4)	0.2461(1)	0.3406(7)	3.07(6)
C(4)	-0.2557(4)	0.2207(1)	0.3406(8)	3.33(7)
C(5)	0.7887(3)	0.3932(1)	-0.0400(6)	2.38(5)
C(6)	0.4644(3)	0.3369(1)	-0.0611(6)	2.39(5)
C(7)	0.5981(3)	0.3943(1)	0.0651(6)	2.06(5)
C(8)	0.5490(3)	0.4465(1)	0.2822(5)	1.89(4)
C(9)	0.6895(3)	0.5028(1)	0.4069(6)	2.02(5)
C(10)	0.3577(3)	0.4465(1)	0.3858(6)	2.10(5)
H(01)	0.339(6)	0.069(2)	0.42(1)	10(1)
H(02) <sup>a)</sup>	-0.455(8)	0.028(3)	-0.08(1)	3(1)
H(03)	0.173(3)	0.205(1)	0.513(7)	3.9(7)
H(04)	-0.409(3)	0.142(1)	0.079(6)	2.9(6)
H(9)	0.816(3)	0.504(1)	0.334(5)	1.7(4)
H(10)	0.269(3)	0.412(1)	0.312(5)	2.3(5)
H(31)	-0.012(3)	0.259(1)	0.114(6)	3.2(6)
H(32)	-0.014(3)	0.285(1)	0.513(6)	3.9(6)
H(41)	-0.295(3)	0.216(1)	0.566(7)	3.7(6)
H(42)	-0.331(4)	0.251(1)	0.251(6)	4.2(6)

a) Pd(1), H(02) の population は 0.5。



表 2 - 1 8 [Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ の結合距離。

atom	atom	distance / Å	atom	atom	distance / Å
Pd(1)	N(1)	1.993(2)	Pd(1)	N(2)	1.982(2)
O(1)	N(1)	1.380(2)	O(2)	N(2)	1.368(3)
N(1)	C(1)	1.292(3)	N(2)	C(2)	1.297(3)
N(3)	C(1)	1.341(3)	N(3)	C(3)	1.465(3)
N(4)	C(2)	1.341(3)	N(4)	C(4)	1.464(3)
N(5)	C(5)	1.146(3)	N(6)	C(6)	1.143(3)
C(1)	C(2)	1.477(3)	C(3)	C(4)	1.494(4)
C(5)	C(7)	1.423(3)	C(6)	C(7)	1.424(3)
C(7)	C(8)	1.401(3)	C(8)	C(9)	1.432(3)
C(8)	C(10)	1.423(3)	C(9)	C(10)	1.351(3)
O(1)	H(01)	0.74(4)	O(2)	H(02)	0.71(5)
N(3)	H(03)	0.80(2)	N(4)	H(04)	0.77(2)
C(3)	H(31)	0.97(2)	C(3)	H(32)	0.99(2)
C(4)	H(41)	0.94(2)	C(4)	H(42)	0.94(2)
C(9)	H(9)	0.94(2)	C(10)	H(10)	0.89(2)

表 2 - 1 9 [Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ の結合角。

atom	atom	atom	angle / °	atom	atom	atom	angle / °
N(1)	Pd(1)	N(2)	79.42(8)	N(1)	Pd(1)	N(2*)	100.58(8)
Pd(1)	N(1)	O(1)	127.9(1)	Pd(1)	N(1)	C(1)	115.9(1)
O(1)	N(1)	C(1)	115.9(2)	Pd(1)	N(2)	O(2)	125.5(2)
Pd(1)	N(2)	C(2)	116.1(2)	O(2)	N(2)	C(2)	118.4(2)
C(1)	N(3)	C(3)	118.3(2)	C(2)	N(4)	C(4)	120.5(2)
N(3)	C(1)	C(2)	118.5(2)	N(2)	C(2)	N(4)	126.0(2)
N(2)	C(2)	C(1)	114.2(2)	N(4)	C(2)	C(1)	119.8(2)
N(3)	C(3)	C(4)	110.0(2)	N(4)	C(4)	C(3)	110.2(2)
N(5)	C(5)	C(7)	177.2(2)	N(6)	C(6)	C(7)	176.0(2)
C(5)	C(7)	C(6)	114.0(2)	C(5)	C(7)	C(8)	122.7(2)
C(6)	C(7)	C(8)	123.3(2)	C(7)	C(8)	C(9)	121.2(2)
C(7)	C(8)	C(10)	121.8(2)	C(9)	C(8)	C(10)	117.0(2)
N(1)	C(1)	N(3)	127.3(2)	C(8)	C(9)	C(10*)	121.3(2)
N(1)	C(1)	C(2)	114.1(2)	C(8)	C(10)	C(9*)	121.7(2)
C(1)	N(3)	H(03)	118(2)	C(3)	N(3)	H(03)	118(2)
C(2)	N(4)	H(04)	115(2)	C(4)	N(4)	H(04)	121(2)
N(1)	O(1)	H(01)	105(3)	N(2)	O(2)	H(02)	106(5)
N(3)	C(3)	H(31)	109(1)	N(3)	C(3)	H(32)	109(1)
C(4)	C(3)	H(31)	110(1)	C(4)	C(3)	H(32)	108(1)
H(31)	C(3)	H(32)	110(2)	N(4)	C(4)	H(41)	111(2)
N(4)	C(4)	H(42)	107(2)	C(3)	C(4)	H(41)	111(1)
C(3)	C(4)	H(42)	112(2)	H(41)	C(4)	H(42)	105(2)
C(8)	C(9)	H(9)	118(1)	C(8)	C(9)	H(10)	144.6(6)
C(10*)	C(9)	H(9)	121(1)	C(8)	C(10)	H(10)	118(1)
C(9*)	C(10)	H(10)	120(1)				

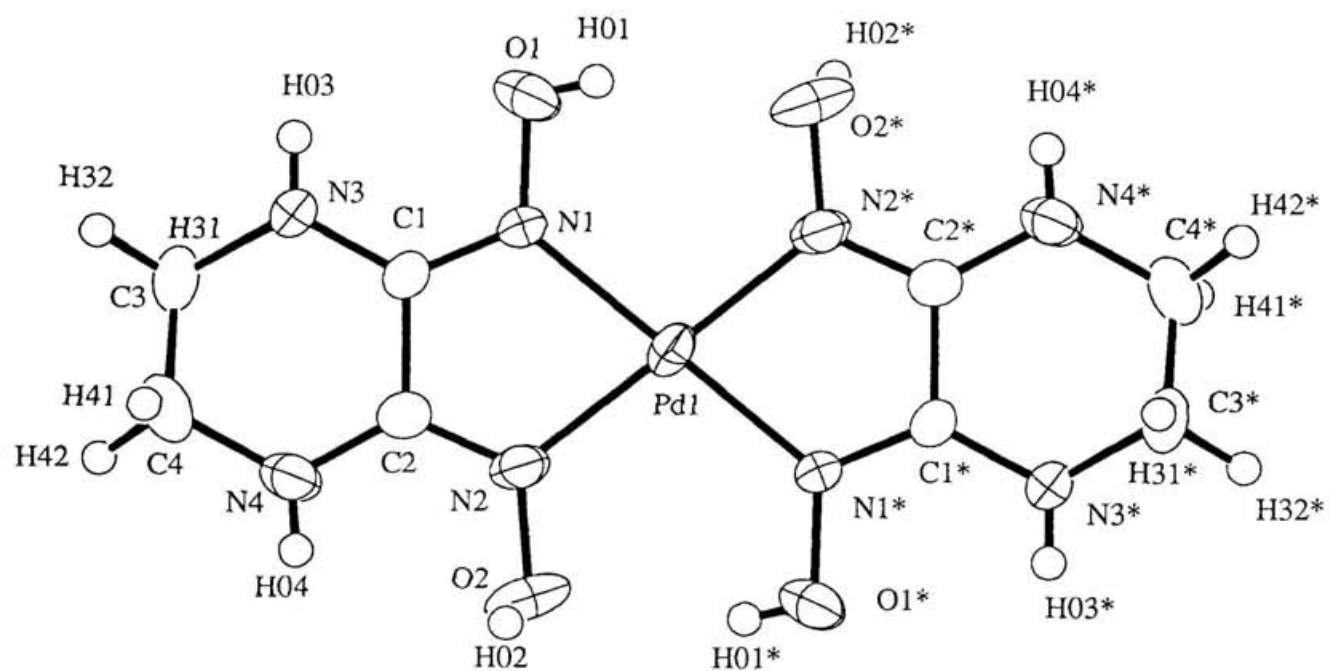


図 2 - 1 3  $[\text{Pd}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]^+$  の分子構造。

表 2 - 2 0  $[\text{Pd}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]^+$  のキレート平面における最適平面からのずれ。

atom	distance(Å)
Pd(1)	0.000
O(1)	0.020
O(2)	0.016
N(1)	-0.033
N(2)	-0.001
C(1)	0.021
C(2)	-0.021

表 2 - 2 1 [Pd(Hdag)(H<sub>2</sub>dag)] 錯体の結合長 (Å) <sup>a),b)</sup>。

complex	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
<b>9</b>	2.005	2.005	1.303	1.303	1.394	1.382	1.493	1.342	1.335	3.043
<b>9</b>	1.995	2.008	1.302	1.302	1.392	1.370	1.472	1.351	1.357	3.011
<b>15</b>	2.004(6)	2.005(5)	1.302(8)	1.318(8)	1.389(9)	1.359(9)	1.478(11)	1.334(9)	1.339(8)	3.019(8)
Pd(H <sub>2</sub> edag)(Hedag)• TCNQ	1.993	1.982	1.292	1.297	1.380	1.368	1.477	1.341	1.341	2.917

a) **9**, **15** は、中心金属に対称中心はないが、比較しやすいように表中の結合距離は中心金属に対称心を置いたものと仮定し、対称位置にある結合の平均を示した。

b) 表中の記号は、表 2 - 1 1 を参照。

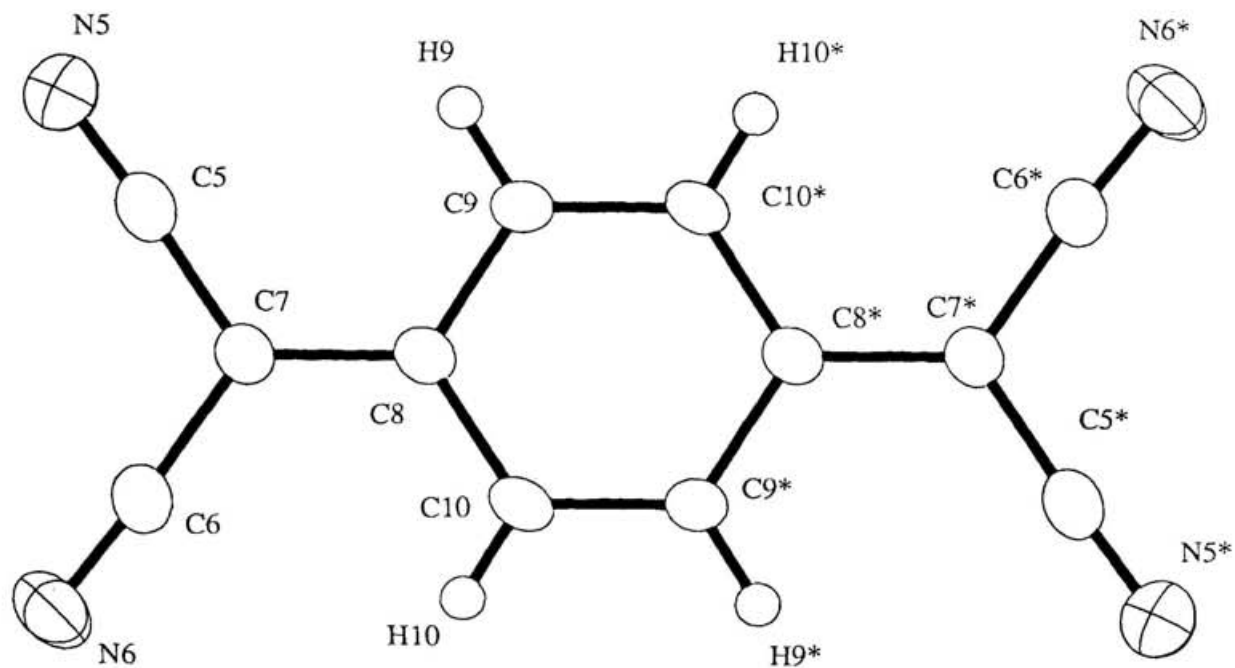


図 2 - 1 4 TCNQ<sup>-</sup> の分子構造。

表 2 - 2 2 [Pd(Hedag)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>•TCNQ の TCNQ  
平面における最適平面からのずれ。

atom	distance(Å)
C(5)	-0.003
C(6)	-0.008
C(7)	-0.018
C(8)	-0.003
C(9)	-0.003
C(10)	0.008
N(5)	0.004
N(6)	0.019

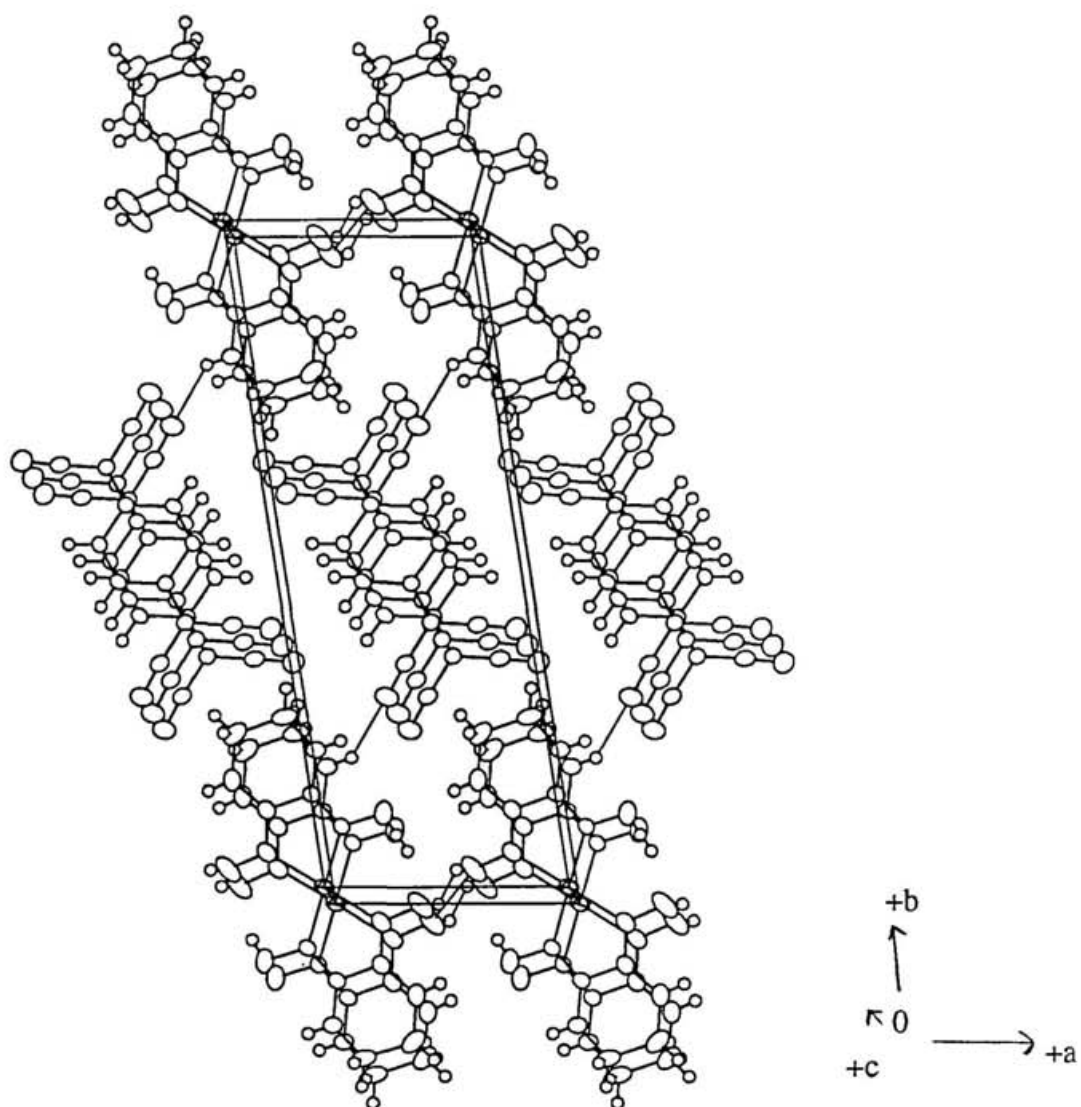


図 2 - 1 5  $[\text{Pd}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  の結晶構造。

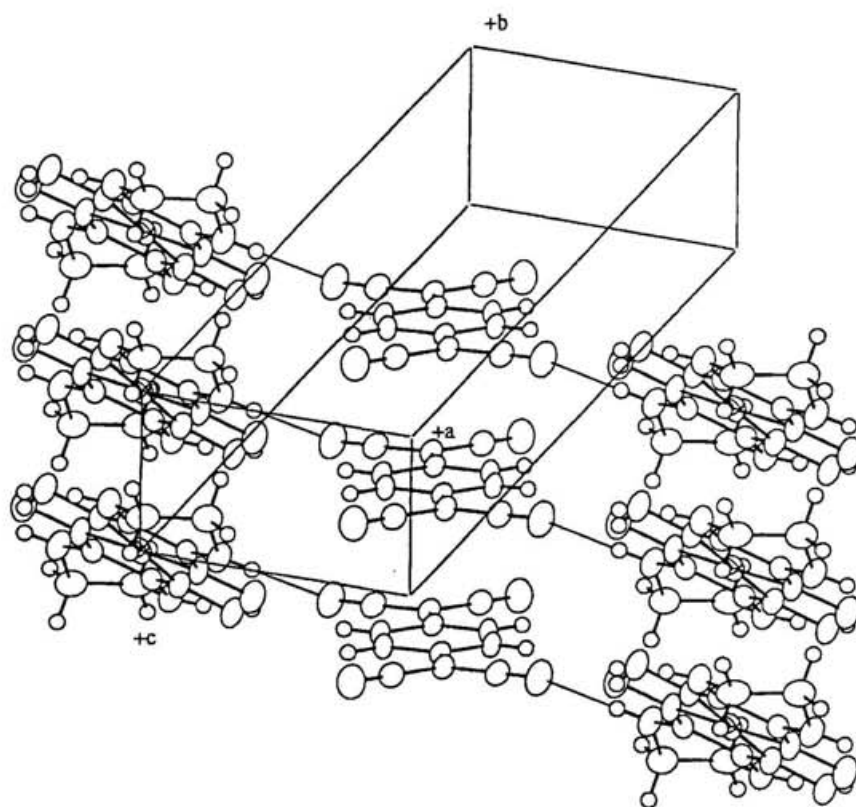


図 2 - 1 6 金属錯体カラムと TCNQ カラム間の水素結合の様子。

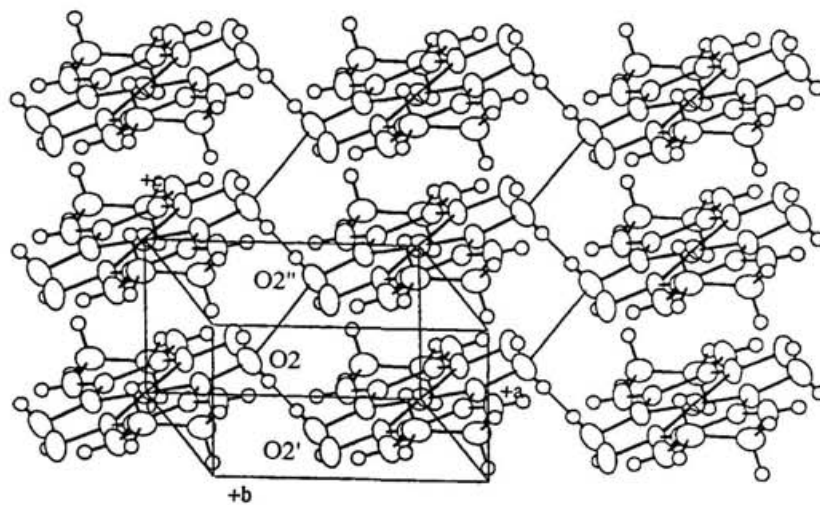


図 2 - 1 7 金属錯体カラム間の水素結合の様子。

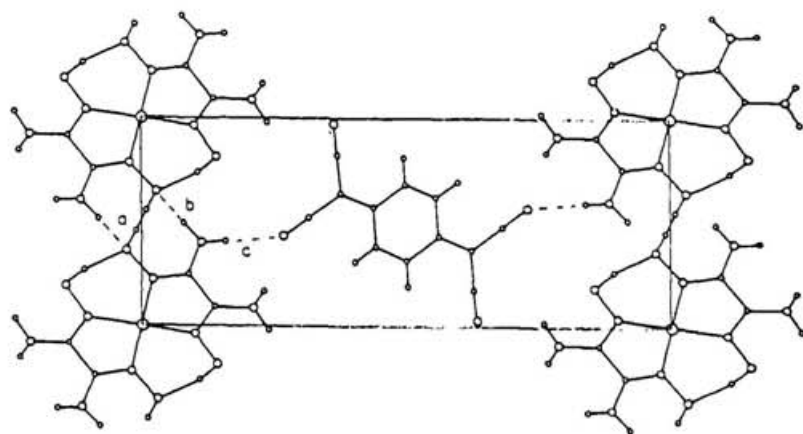


図 2 - 1 8  $[\text{Ni}(\text{Hdag})(\text{H}_2\text{dag})]\cdot\text{TCNQ}$  の結晶構造。

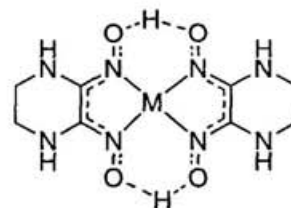


錯体分子の overlap pattern を図 2-19 に示す。オキシム窒素がパラジウム上の近くにあり、金属金属間の相互作用はあまり強くないと考えられる (Pd-Pd 間距離 3.8857(7) Å) 一方、TCNQ スタック間の距離は 3.238 Å であり、典型的な ring-external double bond タイプの overlap pattern である (図 2-20)。( [Ni(Hdag)(H<sub>2</sub>dag)]•TCNQ では金属錯体スタック間距離 3.341(1) Å、TCNQ スタック間距離は 3.20(1) Å である。

## 第4節 振動スペクトル

中性のグリオキシマト錯体の水酸基の伸縮、及び変角振動は、強い分子内水素結合のため著しく低波数にシフトし、その強度は比較的弱いことが知られている。例えば、グリオキシマト金属錯体やジメチルグリオキシマト金属錯体では OH の伸縮振動は 2300 ~ 2450 cm<sup>-1</sup> に、変角振動は 1600 ~ 1800 cm<sup>-1</sup> に比較的弱い吸収として観測されている<sup>26)</sup>。また、置換ジアミノグリオキシマト錯体の振動スペクトルが、Bekâroğlu, Cueto らによって報告されており<sup>27)</sup>、変角振動は 1650 ~ 1730 cm<sup>-1</sup> に観測されている。Ni(Hedag)<sub>2</sub> の場合、2300 ~ 2400 cm<sup>-1</sup> と 1750 cm<sup>-1</sup> 付近に弱いブロードな吸収が観測されるが、これらはそれぞれ OH の伸縮振動及び変角振動に対応すると考えられる。[Pd(Hedag)<sub>2</sub>] の場合 3200 cm<sup>-1</sup> を中心とするブロードな吸収のため OH の伸縮振動は確認できないが、変角振動は 1716 cm<sup>-1</sup> に比較的シャープな吸収として観測された。

オキシムの CN 伸縮振動は [Ni(Hedag)<sub>2</sub>] で 1635 cm<sup>-1</sup>、[Pd(Hedag)<sub>2</sub>] で 1618 cm<sup>-1</sup> に観測された。モノカチオン金属錯体である [Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•Cl と [Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•BF<sub>4</sub> では 1630 cm<sup>-1</sup> に、ジカチオン金属錯体の [Pd(H<sub>2</sub>dag)<sub>2</sub>]•2Cl では 1653 cm<sup>-1</sup> に観測され、金属錯体の電荷の増加に従って高波数側にシフトするのがわかる。これは、中性金属錯体では脱プロトン化により右図に示すような擬マクロ環を形成し、その共鳴効果により C=N 結合の二重結合性が低下しているためと考えられる。[Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ のオキシム配位子の CN 伸縮振動は 1632 cm<sup>-1</sup> に観測され、モノカチオン金属錯体である [Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•X とほぼ同じであった。



[M(Hedag)<sub>2</sub>] の擬マクロサイクル構造。

Nakamoto らは、当時までに結晶構造解析が明らかになっていた 57 種類の物質について、X線結晶構造解析によって得られた X-Y 原子間距離 (X, Y=O, N, ハロゲン等) の値と、赤外スペクトルによって得られた X-H 伸縮振動の値との相関関係について検討を行った<sup>28)</sup>。その後、Novak は、さらにデータ数を増やして検討を行い、同様の結果を導いている<sup>29)</sup>。Nakamoto, Novak らが検討に用いた化合物は主に有機化合物あるいは無機イオンであるが、この相関関係が遷移金属錯体においても水素結合距離だけで一義的に決まるものかどうかを調べるため、結晶構造の得られた Ni(Hedag)<sub>2</sub> と [Pd(Hedag)<sub>2</sub>]•2 DMSO について検討を行った。[Ni(Hedag)<sub>2</sub>] では結合距離が 2.921(3) Å と 3.043(3) Å の

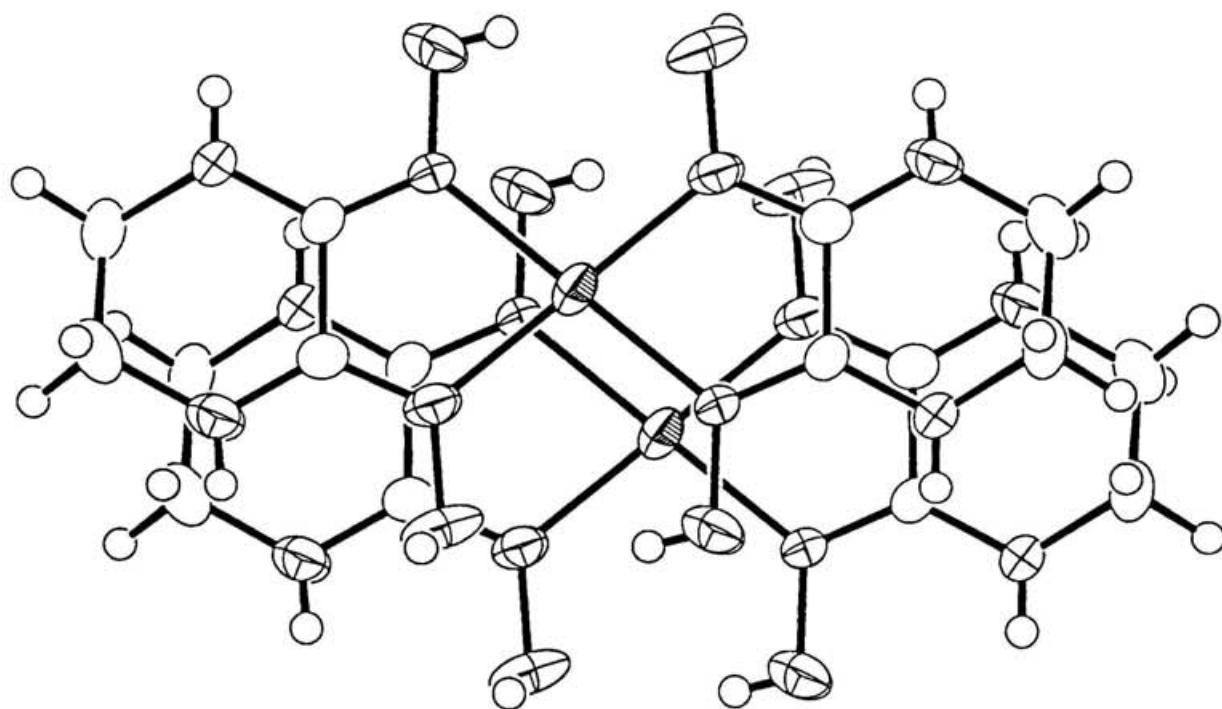


図 2-19  $[\text{Pd}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]^+$  のスタッキングの様子。

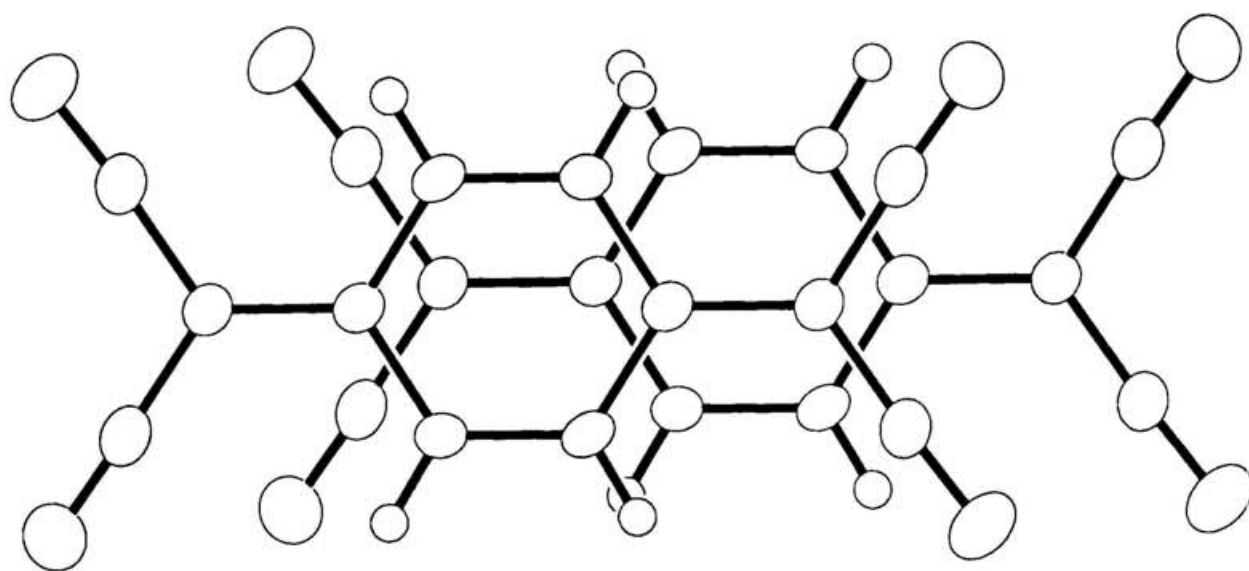


図 2-20  $\text{TCNQ}^-$  のスタッキングの様子。

NH...O タイプの水素結合を、 $[\text{Pd}(\text{Hedag})_2] \cdot 2\text{DMSO}$  では結合距離が 2.779(4) Å と 2.852(4) Å の同じく NH...O タイプの水素結合を形成している。これらの値と赤外スペクトル測定で得られた値を Novak の相関にあてはめると図 2-21 の様になり、良い一致を示した。固体中の水素結合の振動スペクトルは幅広く、複数の水素結合が存在するとその区別は難しい。しかしながら、今後新規な物質を検討するについて、X線結晶構造解析が困難である場合であっても、振動スペクトルから水素結合距離の値を見積もる際に、この相関は極めて有用なデータとなると考えられる。

## 第5節 サイクリックボルタンメトリー

化合物のドナー性、アクセプター性はイオン化ポテンシャルと電子親和力によって評価される。しかし、通常は溶液中での電気化学的手法によって得られる酸化還元電位を用いた定量化が広く行われている。中でもサイクリックボルタンメトリー (CV) 法は、その方法の簡便さにより一般的な測定手段として用いられている。ところが、この電気化学反応は、基質に NH、OH 等の置換基が存在すると、酸化還元反応の後に脱プロトン化反応などの後続反応が進行し、純粋に電子移動のみが関与する酸化還元挙動に関する情報が得られない。

$[\text{Ni}(\text{Hedag})_2]$  及び  $[\text{Pd}(\text{Hedag})_2]$  の CV の測定を試みたが、いずれも明瞭な酸化還元波は観測されなかった。これはアミノ基あるいはオキシム基の脱プロトン化のためであると考えられる。従って、得られたボルタモグラムからその電子供与性を議論することはできず、他の方法からの検討が必要である。

## 第6節 まとめ

遷移金属錯体を含む水素結合型電荷移動錯体の物性を検討するため、ジアミノグリオキシム類を配位子とする遷移金属錯体を分子設計し、その合成を行った。基本骨格となるジアミノグリオキシム錯体は、その水素結合部位の多さから結晶溶媒等を含みやすく複雑な水素結合ネットワークを形成する。ジアミノグリオキシムに置換基を導入し、複雑な水素結合形成を抑え、水素結合ネットワークを単純化することでより容易にその物性の検討ができると期待できる。事実、単結晶が得られた  $[\text{Ni}(\text{Hedag})_2]$  の X 線結晶構造解析から、このものは結晶溶媒等を含まず、金属錯体間のみのシンプルな水素結合ネットワークを形成することが分かった。また、 $[\text{Pd}(\text{Hedag})_2] \cdot \text{DMSO}$  は結晶溶媒としてジメチルスルホキシドを含むが、これとの水素結合は 1 種類のみで、その他は金属錯体同士の水素結合である。

これら中性金属錯体のドナー性は、CV 測定が不可能であったため定量的に表すこと

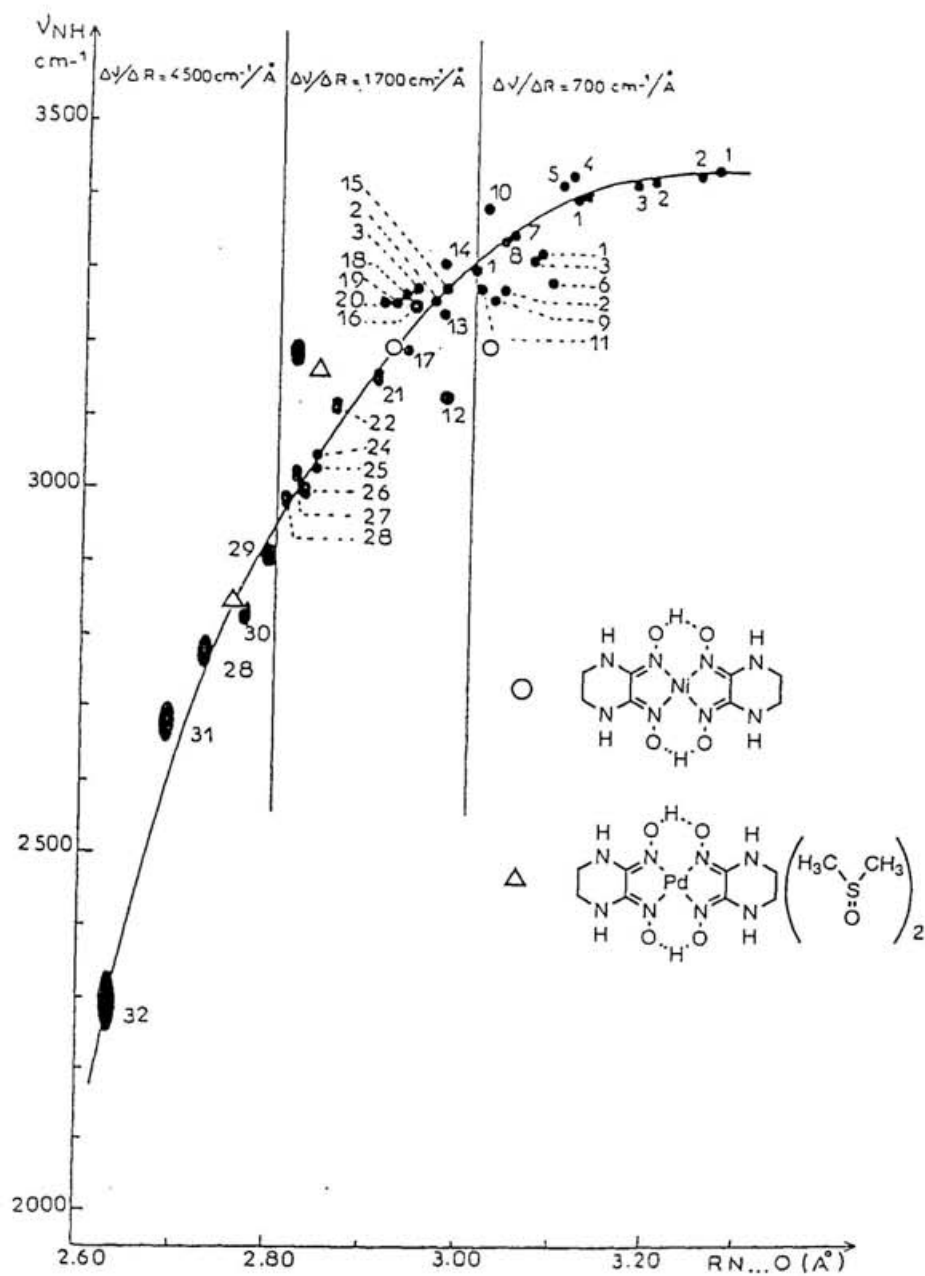


図 2 - 2 1  $-NH \cdots O$  水素結合距離と伸縮振動波数の相関 (文献 2 6)。○は  $Ni(Hedag)_2$ 、△は  $Pd(Hedag)_2 \cdot 2DMSO$  の実測値。

ができないが、固体状態での有機アクセプターとの反応によりドナーとしての能力は十分にありと考えられる。

TCNQ との電荷移動錯体は、Endres らの方法に従って合成することができた。詳細な物性は次の章で述べるが、 $[\text{Pd}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  の X 線結晶構造解析から金属錯体と TCNQ は分離積層型のスタッキングを形成しており、そのカラム間に水素結合の存在が認められた。また、これ以外に金属錯体カラム間にも水素結合を形成しているが、 $[\text{M}(\text{Hdag})(\text{H}_2\text{dag})]\cdot\text{TCNQ}$  と比べ明らかに水素結合が単純化していることが分かった。

## 第 7 節 実験項

### 1) 合成実験

#### 測定機器及び試薬

$^1\text{H}$ - 及び  $^{13}\text{C}$ -MNR は日本電子 JNM-EX270 型フーリエ変換高分解能核磁気共鳴装置を用い、TMS を含む  $\text{DMSO}-d_6$  あるいは  $\text{CDCl}_3$  溶液中で測定した。化学シフトは TMS を基準とし単位は  $\delta$  (ppm) で表示した。赤外吸収スペクトルは PERKINELMER 1600 型フーリエ変換赤外分光分析装置で測定し、単位は ( $\text{cm}^{-1}$ ) で表示した。電子スペクトルは日立 U-3400 型自記分光光度計もしくは島津 UV-3100PC 型自記分光光度計で測定し、単位は (nm) で表示した。融点測定は柳本 MP-M3 型微量融点測定装置を用いた。

試薬はとくに断らない限り市販の試薬をそのまま使用し、必要に応じて常法によって精製した。また、柱状カラムには MERK 社 Silics gel 60 を吸着剤として用いた。

#### 1. グリオキシム<sup>17a)</sup>

水 (600 ml) にヒドロキシルアミン塩酸塩 (120 g, 3.45 mol)、水酸化ナトリウム (160 g, 4.00 mol) を溶かし  $0^\circ\text{C}$  に冷却した。これに 40 % グリオキサール水溶液 (200 g, 1.39 mol) を加え室温で三日間放置した。これを 10 % 硫酸で中和した後エーテルで抽出し、エーテルを減圧留去すると白色の粉末が得られた。これを水から再結晶することによりグリオキシムを無色結晶として得た。

収量 88.1 g 収率 72 %

形状 無色結晶 融点  $177\text{--}180^\circ\text{C}$ , lit.  $178^\circ\text{C}$

IR (KBr) 3164(s), 3060(s), 2868(s), 1421(s), 994(s), 954(s)

#### 2. ジクロログリオキシム<sup>17b)</sup>

水 (1.5 l) にグリオキシム (75 g, 0.85 mol) と濃塩酸 (170 ml) を加え、 $50^\circ\text{C}$  に加熱しグリオキシムが完全に溶けたら  $0^\circ\text{C}$  に冷却する。これに塩素ガスを約 6 時間吹き込み、その後一晩室温で攪拌した。生成した白色沈殿を吸引濾過で取りだし、減圧化で乾燥した後トルエンから再結晶するとジクロログリオキシムが白色固体として得られた。

収量 68.2 g 収率 51 %

形状 白色固体 融点 215° C, lit. 198 – 199° C

IR (KBr) 3268(s), 1619(w), 1412(s), 1003(s), 854(s), 704(m)

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) 13.15( s, 2H)

### 3. エチレンジアミノグリオキシム<sup>21)</sup>

ジクロログリオキシム (38.5 g, 0.25 mol) をメタノール (1L) に溶かし -40° C に冷却する。これにエチレンジアミン (30.0 g, 0.5 mol) のメタノール (250 ml) 溶液を加えるとオレンジ色のスラリー状となる。反応溶液の温度を室温まで戻した後メタノールを減圧下で留去し、残渣に水 (100 ml) を加え白色固体の不溶物を吸引濾過で取り出し、この固体を水から再結晶することによりエチレンジアミノグリオキシムが無色の結晶として得られた。

収量 12.5 g 収率 35 %

形状 無色結晶 融点 225 - 227° C, lit. 215 -216° C

IR (KBr) 3403(s), 3187(s), 1648(s), 1484(s), 1354(s), 987(s), 955(s), 917(s),  
816(s)

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) 3.11(s, 4H), 6.30(s, 2H), 9.49(s, 2H)

### 4. *o*-フェニレンジアミノグリオキシム<sup>18)</sup>

ジクロログリオキシム (2.2 g, 14 mmol) を塩化メチレン (100 ml) に溶かし 0° C に冷却する。これに 1 M 炭酸ナトリウム水溶液 (100 ml) を加え激しく攪拌させる。有機層を取り出し無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、0° C で *o*-フェニレンジアミン (1.53 g, 14 mmol) の塩化メチレン (20 ml) 溶液に滴下した。0° C で 1 2 時間攪拌した後、生成した白色固体のを吸引濾過で取り出し、この固体をジオキサンから再結晶することにより *o*-フェニレンジアミノグリオキシムが白色固体として得られた。

収量 1.04 g 収率 38 %

形状 白色固体 融点 255 - 257° C, lit. 244 -245° C

IR (KBr) 3422(m), 3402(s), 1637(s), 1611(m), 1439(s), 970(m), 925(m)

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) 6.72, 7.15(AA'BB', 4H), 9.48(s, 2H), 10.22(s, 2H)

### 5. ビス (メチルアミノ) グリオキシム<sup>17)</sup>

40%-メチルアミンメタノール溶液 (50 ml) を 0° C に冷却し、これにジクロログリオキシム (3.1 g, 0.02 mol) をメタノール (100 ml) を加えた。0° C で 1 時間攪拌した後、反応溶液の温度を室温まで戻し、メタノールを減圧下で留去し、残渣に水 (20 ml) を加え白色固体の不溶物を吸引濾過で取り出し、この固体を水から再結晶することによりビス (メチルアミノ) グリオキシムが無色の結晶として得られた。

収量 1.42 g 収率 49 %

形状 無色結晶 融点 200° C, lit. 203 -204° C

IR (KBr) 3553(m), 3384(s), 3350(s), 3245(s), 1646(s), 1484(m), 927(s), 908(m),  
746(m), 709(m)



$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) 2.59(d,  $J=4.95$  Hz, 6H), 5.75(q,  $J=4.95$  Hz, 2H), 9.40(s, 2H)

#### 6. $[\text{Ni}(\text{Hedag})_2]$

エチレンジアミノグリオキシム (1 g, 7.04 mmol) を水 (200 ml) に加熱溶解させ、これに酢酸ニッケル四水和物 (0.88g, 3.52 mmol) の水 (30 ml) 溶液を滴下した。これに濃アンモニア水 (5 ml) を加えると、橙色の  $[\text{Ni}(\text{Hedag})_2]$  が沈殿してくるのでこれを吸引濾過で取り出し、減圧下で乾燥させた。

収量 1.2 g 収率 95 %

形状 橙色結晶 融点  $>300^\circ\text{C}$

IR (KBr) 3201(m), 1635(s), 1343(s), 1069(m), 1020(m), 978(m), 796(m)

元素分析  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_4\text{Ni}$  C 28.00 (27.85); H 4.10 (4.09); N 32.48 (32.48)

#### 7. $[\text{Pd}(\text{Hedag})_2]$

エチレンジアミノグリオキシム (600 mg, 4.16 mmol) を水 (100 ml) に加熱溶解させ、これにテトラ塩化パラジウム酸カリウム (679 mg, 2.08 mmol) の水 (20 ml) 溶液を滴下した。これに濃アンモニア水 (5 ml) を加えると、橙色の  $[\text{Pd}(\text{Hedag})_2]$  が沈殿してくるのでこれを吸引濾過で取り出し、減圧下で乾燥させた。

収量 802 mg 収率 98 %

形状 茶色結晶 融点  $>300^\circ\text{C}$

IR (KBr) 3171(m), 2864(s), 1615(s), 1347(s), 1079(s), 1019(s), 958(m)

元素分析  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_4\text{Pd}$  C 24.47 (24.47); H 3.63 (3.59); N 28.02 (28.54)

#### 8. $[\text{Cu}(\text{Hedag})_2]$

エチレンジアミノグリオキシム (1 g, 7.04 mmol) を水 (200 ml) に加熱溶解させ、これに酢酸銅 (0.88g, 3.52 mmol) の水 (30 ml) 溶液を滴下した。これに濃アンモニア水 (5 ml) を加えると、橙色の  $[\text{Cu}(\text{Hedag})_2]$  が沈殿してくるのでこれを吸引濾過で取り出し、減圧下で乾燥させた。

収量 1.2 g 収率 97 %

形状 茶色固体 融点  $>300^\circ\text{C}$

IR (KBr) 3382(s), 3196(s), 1718(m), 1624(s), 1348(s), 1060(s), 1017(s)

元素分析  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cu}$  C 28.00 (27.85); H 4.10 (4.09); N 32.48 (32.48)

#### 9. $[\text{Ni}(\text{Hpdag})_2]$

*o*-フェニレンジアミノグリオキシム (1 g, 5.20 mmol) をメタノール(100 ml) に加熱溶解

させ、これに塩化ニッケル六水和物 (0.19 g, 2.6 mmol) のメタノール (30 ml) 溶液を滴下した。これに濃アンモニア水 (5 ml) を加えると、赤褐色の  $[\text{Ni}(\text{Hpdag})_2]$  が沈殿してくるのでこれを吸引濾過で取り出し、減圧下で乾燥させた。

収量 0.5 g 収率 72 %

形状 赤褐色固体 融点  $>300^\circ\text{C}$

IR (KBr) 3219(m), 1649(s), 1604(m), 1484(m), 1313(m), 1086(m), 746(m)

元素分析  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_4\text{Ni}\cdot\text{H}_2\text{O}$  C 41.81 (41.86); H 3.32 (3.51); N 24.51 (24.41)

#### 10. $[\text{Pd}(\text{Hpdag})_2]$

*o*-フェニレンジアミノグリオキシム (0.3 g, 1.56 mmol) をメタノール(100 ml) に加熱溶解させ、これに  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  (0.85 g, 0.80 mmol) の水 (30 ml) 溶液を滴下した。これに濃アンモニア水 (5 ml) を加えると、赤褐色の  $[\text{Pd}(\text{Hpdag})_2]$  が沈殿してくるのでこれを吸引濾過で取り出し、減圧下で乾燥させた。

収量 2.1 g 収率 79 %

形状 赤褐色固体 融点  $>300^\circ\text{C}$

IR (KBr) 3419(m), 3175(m), 1643(s), 1604(m), 1491(m), 1446(m), 1316(m), 1064(m), 754(m)

元素分析  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_4\text{Pd}$  C 20.60 (20.85); H 2.29 (2.19); N 12.17 (12.16)

#### 11. $[\text{Ni}(\text{Hbmag})_2]$

ビス (メチルアミノ) グリオキシム (1 g, 6.84 mmol) をメタノール(100 ml) に加熱溶解させ、これに酢酸ニッケル四水和物 (0.85 g, 3.42 mmol) のメタノール (30 ml) 溶液を滴下した。これに濃アンモニア水 (5 ml) を加えると、赤褐色の  $[\text{Ni}(\text{Hbmag})_2]$  が沈殿してくるのでこれを吸引濾過で取り出し、減圧下で乾燥させた。

収量 1.0 g 収率 87 %

形状 赤褐色固体 融点  $>300^\circ\text{C}$

IR (KBr) 3264(s), 1593(s), 1418(m), 1152(m), 990(s), 808(m), 456(m)

元素分析  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_4\text{Ni}$  C 27.41 (27.53); H 5.21 (5.23); N 32.07 (32.11)

#### 12. $[\text{Pd}(\text{Hbmag})_2]$

ビス (メチルアミノ) グリオキシム (146 mg, 1.0 mmol) をメタノール(50 ml) に加熱溶解させ、これに  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  (163 mg, 0.5 mmol) のメタノール-水 (1:1, 50 ml) 溶液を滴下した。これに濃アンモニア水 (5 ml) を加え、減圧下溶媒をもとの半分まで濃縮すると黄色の  $[\text{Pd}(\text{Hbmag})_2]$  が沈殿してくるのでこれを吸引濾過で取り出し、減圧下で乾燥させた。

収量 180 mg 収率 91 %



形状 黄色固体 融点  $>300^{\circ}\text{C}$

IR (KBr) 3331(m), 3178(m), 1693(m), 1567(s), 1532(m), 1417(m), 1360(m), 1168(m), 1123(m), 1060(s), 1360(m), 837(m)

元素分析  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_4\text{Pd}$  C 24.27 (24.22); H 4.52 (4.57); N 28.26 (28.25)

### 13. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{edag})_3]\cdot\text{Cl}_2$

エチレンジアミノグリオキシム (4 g, 28.15 mmol) のエタノール (100 ml) 溶液を  $70^{\circ}\text{C}$  に加熱し、これに塩化ニッケル六水和物 (3.34 g, 14.05 mmol) のエタノール (80 ml) 溶液を滴下する。紫色の沈殿が生じるのでこれを吸引濾過で取り出し、10 % - 塩酸水溶液から再結晶すると  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{edag})_3]\cdot\text{Cl}_2$  ジクロライドが紫色の結晶としてえられた。

収量 4.46 g 収率 95 %

形状 紫色結晶 融点  $>300^{\circ}\text{C}$

IR (KBr) 3299(s), 1633(s), 1450(m), 1372(m), 1003(m), 945(w)

元素分析  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{C}_{12}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{Ni}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  C 23.82 (23.74); H 4.76 (4.82); N 27.73 (27.69)

### 14. $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{edag})_2]\cdot\text{Cl}_2$

エチレンジアミノグリオキシム (2.0 g, 13.9 mmol) の水溶液 (400 ml) を約  $70^{\circ}\text{C}$  に加熱し、これに塩化パラジウム (1.32 g, 6.95 mmol) の 10 % - 塩酸水溶液 (80 ml) を滴下した。反応溶液をもとの 1/4 の容積まで濃縮し、生成した黄色の固体を吸引濾過でとりだした。この固体を 10 % - 塩酸水溶液から再結晶すると  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{edag})_2]\cdot\text{Cl}_2$  が黄色の固体で得られた。

収量 3.16 g 収率 97 %

形状 黄色固体 融点  $>300^{\circ}\text{C}$

IR (KBr) 3231(s), 1653(s), 1508(m), 1384(m), 1009(m)

元素分析  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{C}_{12}\text{N}_8\text{O}_4\text{Pd}$  C 20.70 (20.64); H 3.68 (3.46); N 24.12 (24.07)

### 15. $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{edag})_2]\cdot\text{Cl}_2$

エチレンジアミノグリオキシム (1.39 g, 9.64 mmol) の水溶液 (140 ml) を約  $70^{\circ}\text{C}$  に加熱し、これにテトラ塩化白金酸カリウム (1.00g, 2.41 mmol) の 10 % - 塩酸水溶液 (40 ml) を滴下した。1 週間  $70^{\circ}\text{C}$  で加熱攪拌すると  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{edag})_2]\cdot\text{Cl}_2$  が黄色粉末として沈殿してきたのでこれを吸引濾過で取り出し、減圧下で乾燥させた。

収量 1.17 g 収率 88 %

形状 黄色固体 融点  $>300^{\circ}\text{C}$

IR (KBr) 3227(s), 1666(s), 1472(m), 1384(m), 1345(m), 1009(m)

元素分析  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{C}_{12}\text{N}_8\text{O}_4\text{Pt}$  C 17.32 (17.34); H 2.76 (2.91); N 20.20 (20.22)

16. [Ni(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ

LiTCNQ (45 mg, 0.21 mmol) のエタノール (10 ml) を [Ni(H<sub>2</sub>edag)<sub>3</sub>]•Cl<sub>2</sub> (130 mg, 0.21 mmol) の水 (50 ml) 溶液に激しく攪拌しながらゆっくりと滴下する。すぐに青紫色の沈殿が生ずるのでこれを吸引濾過し、少量のエタノールで洗浄し、減圧下で乾燥させた。

収量 110 mg 収率 93.4 %

形状 青紫色粉末 融点 >300° C

IR(KBr) 3378(broads), 2196(m), 1654(m), 1345(m)

λ<sub>max</sub>(KBr) 361, 612, 997 nm

元素分析 C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Ni C 43.95 (43.66); H 3.60 (3.48); N 30.99 (30.55)

17. [Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ

[Pd(H<sub>2</sub>edag)<sub>2</sub>]•Cl<sub>2</sub> (400 mg, 0.85 mmol)、LiTCNQ (180 mg, 0.85 mmol) を用い、[Ni(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ と同様な操作により [Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ が青紫色粉末として得られた。

収量 399 mg 収率 70 %

形状 青紫色粉末 融点 >300° C

IR(KBr) 3364(broads), 2196(m), 1632(m), 1346(m)

λ<sub>max</sub>(KBr) 361, 609, 852 nm

元素分析 C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Pd C 40.02 (40.18); H 3.21 (3.20); N 28.25 (28.11)

18. [Pt(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ

[Pt(H<sub>2</sub>edag)<sub>2</sub>]•Cl<sub>2</sub> (50 mg, 0.09 mmol)、LiTCNQ (19 mg, 0.09 mmol) を用い、[Ni(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ と同様な操作により [Pt(H<sub>2</sub>edag)(Hedag)]•TCNQ が青紫色粉末として得られた。

収量 50 mg 収率 81 %

形状 青紫色粉末 融点 >300° C

IR(KBr) 3363(broads), 2197(m), 1636(m), 1345(m)

λ<sub>max</sub>(KBr) 359, 606 nm

元素分析 C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Pt C 36.38 (34.99); H 2.97 (2.79); N 24.59 (24.48)

19. [Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•BF<sub>4</sub>

[Pd(H<sub>2</sub>edag)<sub>2</sub>]•Cl<sub>2</sub> (1.0 g, 2.1 mmol) を水 (60 ml) に溶かし、これに AgBF<sub>4</sub> (836 mg, 4.2 mmol) の水溶液 (20 ml) を加えた。これを 80° C の加熱下で一晩放置した。生成する白色沈殿を吸引濾過で取り除いた後、水を減圧留去し、残渣をエタノール-水から再結晶することにより [Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•BF<sub>4</sub> が黄色固体として得られた。

収量 1.0 g 収率 定量的

形状 黄色固体 融点  $>300^{\circ}\text{C}$

IR(KBr) 3361(m), 3240(m), 1630(s), 1352(s), 1089(s), 949(m)

元素分析  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{N}_8\text{O}_4\text{Pd}$  C 20.11 (20.00); H 3.14 (3.15); N 23.03 (23.32)

## 20. $[\text{Pd}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{Cl}$

$[\text{Pd}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  の拡散法による合成で副生成物として H 字管内に析出した。

形状 黄色柱状晶 融点  $>300^{\circ}\text{C}$

IR(KBr) 3364(m), 3331(m), 3240(m), 1630(s), 1346(m), 1016(m)

元素分析  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClN}_8\text{O}_4\text{Pd}$  C 22.40 (22.39); H 3.48 (3.52); N 26.12 (26.11)

## 21. $[\text{Pt}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{Cl}$

$[\text{Pt}(\text{H}_2\text{edag})_2]\cdot\text{Cl}_2$  (500 mg, 0.90 mmol) を水 (20 ml) に溶かし、これにエタノール (20 ml) を加えた。しばらくすると黄色の針状晶が析出してきた。これを吸引濾過で取り出し、減圧下で乾燥させた。

収量 246 mg 収率 53 %

形状 黄色固体 融点  $>300^{\circ}\text{C}$

IR(KBr) 3201(m), 1624(s), 1340(m), 1013(m)

元素分析  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClN}_8\text{O}_4\text{Pt}$  C 18.51 (18.56); H 2.88 (2.92); N 21.59 (21.64)

## 2) X線結晶構造解析

### 1. $\text{Ni}(\text{Hedag})_2$

粉末として得られた錯体をジメチルスルホキシドに溶解し、これにメタノールをゆっくりと加え静置した。得られた大きさ  $0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ nm}^3$  の赤橙色プリズム状晶を測定に用いた。反射データはグラフィットで単色化した  $\text{CuK}\alpha$  を線源に用いた Enraf-Nonius CAD-4 回折装置で測定した。結晶学データ、及び最終的な  $R$  値は表 2-6 に示した。 $\omega$  スキャン法により、スキャン幅  $6.62 + 0.3 \tan \theta^{\circ}$ 、スキャン速度  $8^{\circ}/\text{min}$  で  $2\theta < 70^{\circ}$  の範囲にある 2345 点の反射について測定した。構造解析には、 $3\sigma$  以上の強度を持つ 1042 個の独立な反射を用いた。非水素原子の座標はパターンソン法、及び、フーリエ合成によって求めた。また、水素原子は、差の合成により求めた。構造は最小自乗法により、非水素原子は非等方性、水素原子は等方性温度因子を適用して精密化した。

### 2. $[\text{Pd}(\text{Hedag})_2]\cdot 2\text{DMSO}$

粉末として得られた錯体をジメチルスルホキシドに加熱 ( $130^{\circ}\text{C}$ ) 溶解し、この溶液をゆっくり冷却して得られた大きさ  $0.2 \times 0.2 \times 0.1 \text{ nm}^3$  の茶色プリズム状晶を測定に用

収量 1.0 g 収率 定量的  
形状 黄色固体 融点  $>300^{\circ}\text{C}$   
IR(KBr) 3361(m), 3240(m), 1630(s), 1352(s), 1089(s), 949(m)  
元素分析  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{N}_8\text{O}_4\text{Pd}$  C 20.11 (20.00); H 3.14 (3.15); N 23.03 (23.32)

## 20. $[\text{Pd}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{Cl}$

$[\text{Pd}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  の拡散法による合成で副生成物として H 字管内に析出した。

形状 黄色柱状晶 融点  $>300^{\circ}\text{C}$   
IR(KBr) 3364(m), 3331(m), 3240(m), 1630(s), 1346(m), 1016(m)  
元素分析  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClN}_8\text{O}_4\text{Pd}$  C 22.40 (22.39); H 3.48 (3.52); N 26.12 (26.11)

## 21. $[\text{Pt}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{Cl}$

$[\text{Pt}(\text{H}_2\text{edag})_2]\cdot\text{Cl}_2$  (500 mg, 0.90 mmol) を水 (20 ml) に溶かし、これにエタノール (20 ml) を加えた。しばらくすると黄色の針状晶が析出してきた。これを吸引濾過で取り出し、減圧下で乾燥させた。

収量 246 mg 収率 53 %  
形状 黄色固体 融点  $>300^{\circ}\text{C}$   
IR(KBr) 3201(m), 1624(s), 1340(m), 1013(m)  
元素分析  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClN}_8\text{O}_4\text{Pt}$  C 18.51 (18.56); H 2.88 (2.92); N 21.59 (21.64)

## 2) X線結晶構造解析

### 1. $\text{Ni}(\text{Hedag})_2$

粉末として得られた錯体をジメチルスルホキシドに溶解し、これにメタノールをゆっくりと加え静置した。得られた大きさ  $0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ nm}^3$  の赤橙色プリズム状晶を測定に用いた。反射データはグラファイトで単色化した  $\text{CuK}\alpha$  を線源に用いた Enraf-Nonius CAD-4 回折装置で測定した。結晶学データ、及び最終的な  $R$  値は表 2-6 に示した。 $\omega$  スキャン法により、スキャン幅  $6.62 + 0.3 \tan \theta^{\circ}$ 、スキャン速度  $8^{\circ}/\text{min}$  で  $2\theta < 70^{\circ}$  の範囲にある 2345 点の反射について測定した。構造解析には、 $3\sigma$  以上の強度を持つ 1042 個の独立な反射を用いた。非水素原子の座標はパターンソン法、及び、フーリエ合成によって求めた。また、水素原子は、差の合成により求めた。構造は最小自乗法により、非水素原子は非等方性、水素原子は等方性温度因子を適用して精密化した。

### 2. $[\text{Pd}(\text{Hedag})_2]\cdot 2\text{DMSO}$

粉末として得られた錯体をジメチルスルホキシドに加熱 ( $130^{\circ}\text{C}$ ) 溶解し、この溶液をゆっくり冷却して得られた大きさ  $0.2 \times 0.2 \times 0.1 \text{ nm}^3$  の茶色プリズム状晶を測定に用

## 第2章参考文献

- 1) a) Endres, H. *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 625-627. b) Endres, H. *Acta Cryst.* **1978**, *B34*, 2306-2309. c) Endres, H.; Jannack, T.; Prickner, B. *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 2230-2233.
- 2) Endres, H. *Acta Cryst.* **1982**, *B38*, 1601-1603.
- 3) a) Endres, H. *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 3032-3034. b) Endres, H. *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 57-60.
- 4) Endres, H.; Genc, N.; Nöthe, D. *Acta Cryst.* **C39**, 701-703.
- 5) Bekaroglu, Ö.; Sarisaban, S.; Koray, A. R.; Ziegler, M. L. *Z. Naturforsch.* **1977**, *32b*, 387-392.
- 6) Endres, H. *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 1347-1350.
- 7) Endres, H. *Acta Cryst.* **1985**, *C41*, 1047-1049.
- 8) a) Endres, H.; Schlicksupp, L. *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 3035-3036. b) Endres, H.; Schlicksupp, L. *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 715-716. c) Endres, H. *Acta Cryst.* **1982**, *B38*, 1313-1315. d) Endres, H.; Liebich-Brudy, G. *Z. Naturforsch.* **1986**, *41b*, 137-143.
- 9) Endres, H.; Liebich-Brudy, G. *Z. Naturforsch.* **1986**, *41b*, 339-345.
- 10) Endres, H. *Acta Cryst.* **1982**, *B38*, 1316-1317.
- 11) Endres, H.; Weiss, J. *Acta Cryst.* **1981**, *B37*, 1360-1363.
- 12) Endres, H.; Genc, N.; Nöthe, D. *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 90-95.
- 13) a) Endres, H.; Genc, N. *Acta Cryst.* **1983**, *C39*, 704-705. b) Endres, H.; Nöthe, D.; Rossato, E.; Hatfield, W. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3467-3473.
- 14) a) Endres, H.; Bongart, A.; Nöthe, D.; Hennig, I.; Schweitzer, D.; Helberg, H. W.; Schäfer, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *120*, 365-368. b) Endres, H.; Bongart, A.; Nöthe, D.; Hennig, I.; Schwitzer, D.; Schäfer, H.; Helberg, H.; Flandois, S. *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 489-495.
- 15) Endres, H.; Bongart, A.; Nöthe, D.; Rosenau, B. *Z. Naturforsch.* **1986**, *41b*, 334-338.
- 16) Endres, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1982**, *21*, *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1309-1321.
- 17) a) Kurita; Kasiwagi; Nisikatu. *Nippon kagaku zasshi* **1965**, *86*, 578. b) Ungnade, H. E.; Kissinger, L. W. *Tetrahedron* **1963**, *19 Suppl. 1*, 143.
- 18) Grundmann, C.; Mini, V.; Dean, J. M.; Frommelt, H.-D. *Jusutus Liebigs Ann. Chem.* **1965**, *687*, 191-214.
- 19) Willer, R. L.; Moore, D. W. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5123-5127.
- 20) Andrianov, V. G.; Ereemeev, A. V. *Zh. Org. Khim.* **1991**, *27*, 112.
- 21) Alexandrou, N. E.; Nicolaides, D. N. *J. Chem. Soc., (C)* **1969**, 2319.
- 22) Endres, H.; Jannack, T. *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 2136-2138.
- 23) Endres, H. *Acta Cryst.* **1983**, *C39*, 1192-1194.
- 24) a) Rastogi, R. P.; Bassi, P. S.; Chadha, S. L. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 2569-2573. b) Rastogi, R. P.; Singh, N. B. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 3315-3324. c) Rastogi, R. P.; Singh, N. B. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 4446-4449.

- 25) Solans, X.; Altaba, M. F.; Briansó, J. L.; Poveda, A. *Afinidad*. **1984**, *41*, 440-441.
- 26) a) Blinc, R.; Hadži, D. *J. Chem. Soc.* **1958**, 4536-4540. b) Caton, J. E.; Banks, C. V. *Inorg. Chem.* **1967**, 1670-1675. c) Bigotto, A.; Costa, G.; Galasso, V.; De Alti, G. *Spectrochim. Acta.* **1970**, *26A*, 1939-1949. d) Bigotto, A.; Galasso, V.; De Alti, G. *Spectrochim. Acta.* **1971**, *27A*, 1659-1670.
- 27) a) Cueto, R.; Martínez, P.; Poveda, A. *Rev. Colomb. Quim.* **1989**, *18*, 11-16. b) Irez, G.; Bekâroğlu, Ö. *Synth. React. Inorg. Met. - Org. Chem.* **1983**, *13*, 781-797. c) Hosseinzadeh, A.; Irez, G. *Synth. React. Inorg. Met. - Org. Chem.* **1991**, *21*, 301-312.
- 28) Nakamoto, K.; Margoshes, M.; Rundle, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6480-6486.
- 29) a) Novak, A. *Struct. Bonding* **1974**, *18*, 177-216. b) Lautié, A.; Froment, F.; Novak, A. *Spectrosc. Lett.* **1976**, *9*, 289-299.



### 第3章 [M(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ の物性

第二章で述べたように、ジアミノグリオキシムにエチレン基を導入したエチレンジアミノグリオキシムを配位子として金属錯体の合成を行い、そのX線結晶構造解析からTCNQとの電荷移動錯体 [M(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ においても [M(Hdag)(H<sub>2</sub>dag)]•TCNQ に比べ、水素結合ネットワークが単純化していることを明らかにした

本章では、[M(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ の電気伝導度測定、スペクトル測定等を行い、その性質について検討を行った。

#### 第1節 実験結果

##### 1. 電子スペクトル

図3-1にKBrペレットで測定を行った [M(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ の電子スペクトルを示す。いずれも低エネルギー側から 0.4 eV、1.2 eV、2.0 eV、3.5 eV 付近に吸収が観測された。Torreance らは、種々のドナーと TCNQ から成る電荷移動錯体の電子スペクトルを検討し、部分酸化状態にある TCNQ の吸収は主に4つのバンドの分類できることを報告している(図3-2)<sup>1)</sup>。これらは低エネルギー側から A、B、C、D バンドと名付けられているが、A、B バンドは TCNQ カラム内の分子内電荷移動励起、C、D バンドは TCNQ 分子間の遷移に帰属できる。特に、最低エネルギー側に現れる A バンドは TCNQ 分子のバンド内遷移であり、分離積層型スタッキングの部分電荷移動状態にある TCNQ にのみ現れるもので、完全に電荷が移動している KTCNQ 等には見られない(図3-3)。

[M(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ に観測された4つの吸収もこの Torreance らによる分類に対応付けることができる。ここで A バンドが現れていることは、[M(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ の TCNQ が部分電荷移動状態であることを示している。

##### 2. 室温での振動スペクトル

図3-4に [M(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ について KBr ペレットで測定した振動スペクトルを示す。3300 cm<sup>-1</sup> 付近を中心に幅広い吸収が見られるが、これは電子スペクトルで観測された 0.4 eV 付近の TCNQ バンド内遷移に対応する。

電荷移動錯体における TCNQ の赤外 CN 伸縮振動は、TCNQ の電荷移動量  $\rho$  に依存し

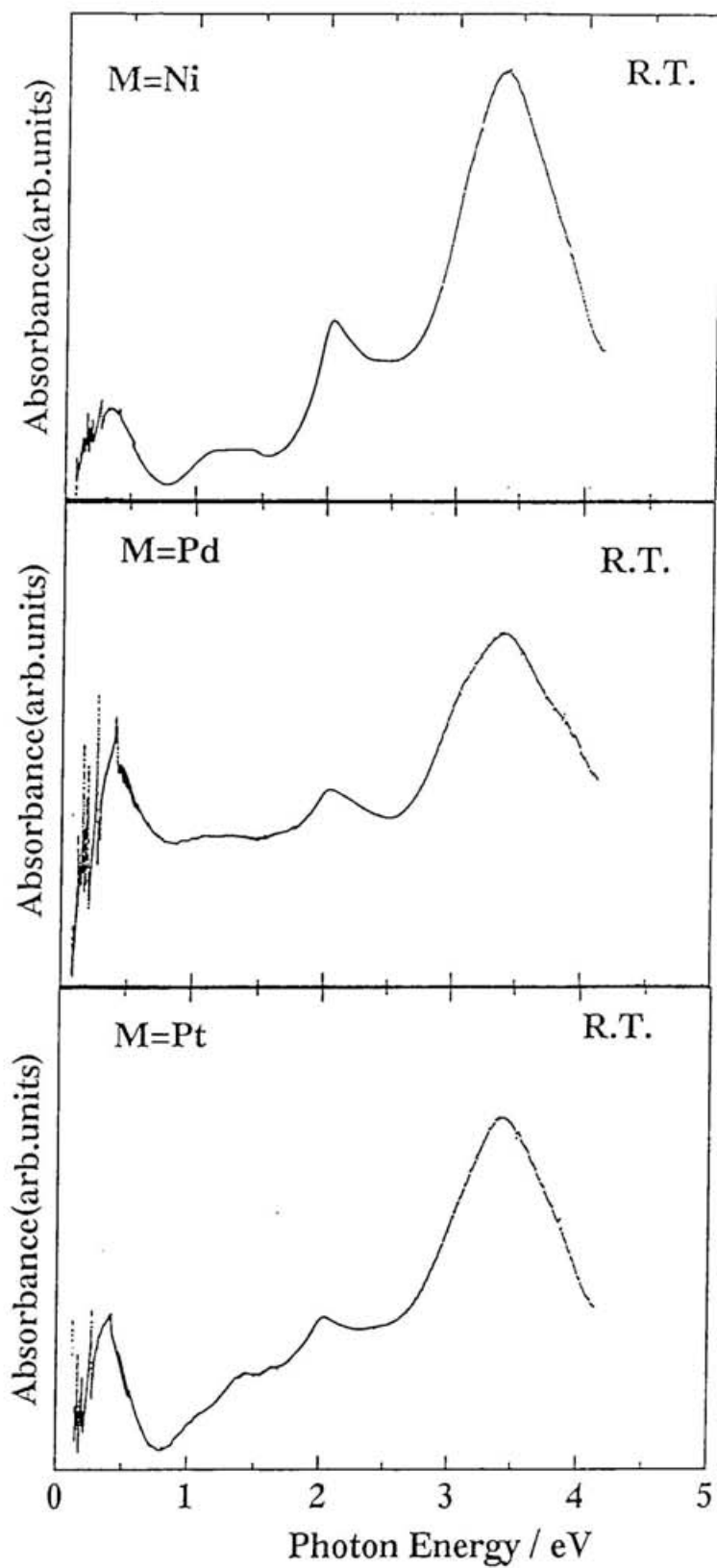


図 3-1  $[M(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  の吸収スペクトル。



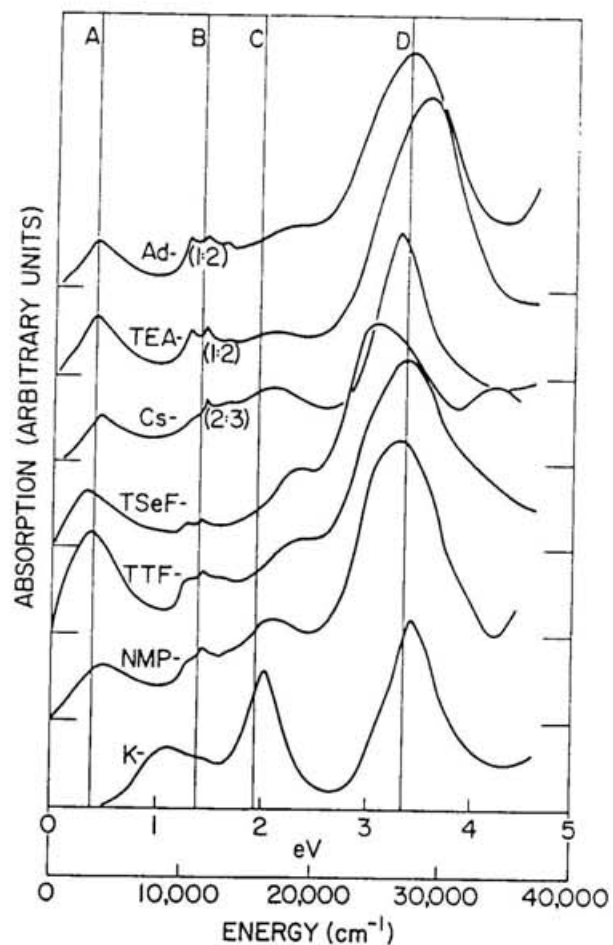


図 3-2 TCNQ 電荷移動錯体の吸収スペクトル (文献 1)。

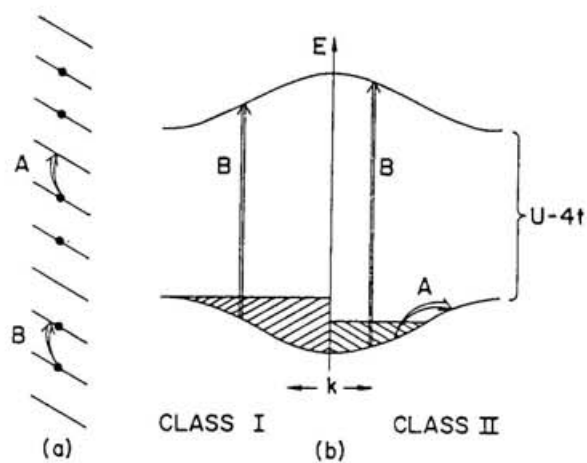


図 3-3 a カラム内の分子間励起 b そのバンド描像 (文献 1)。A: バンド内遷移 B: バンド間遷移

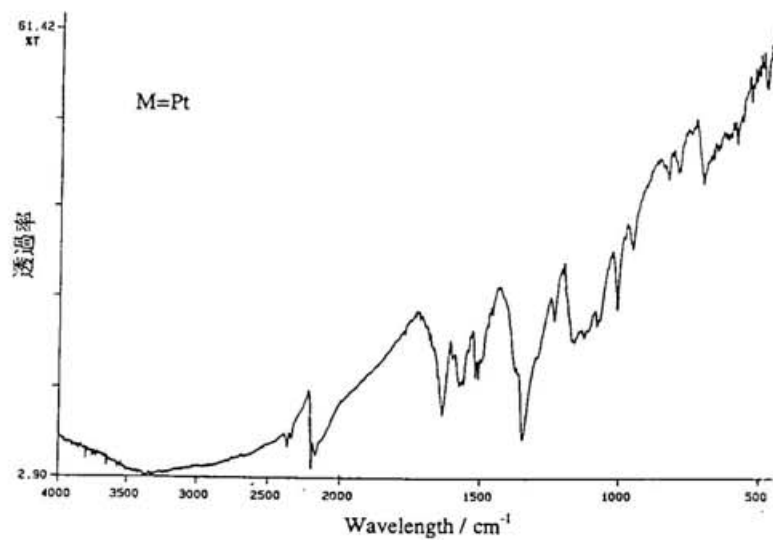
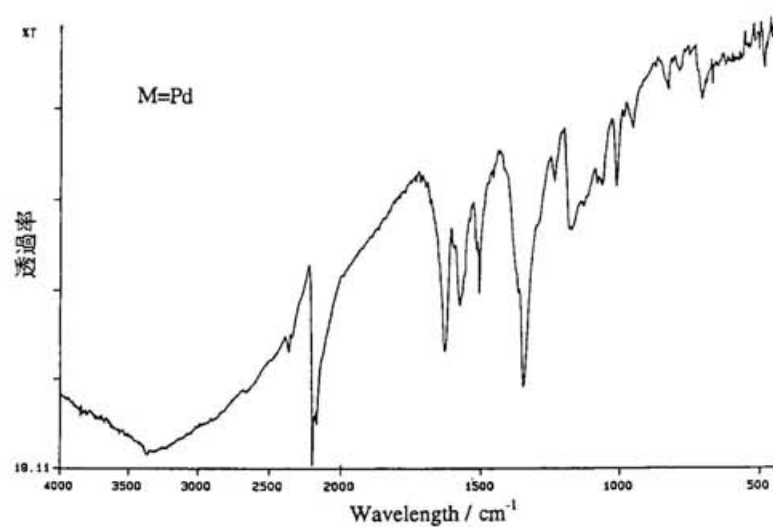
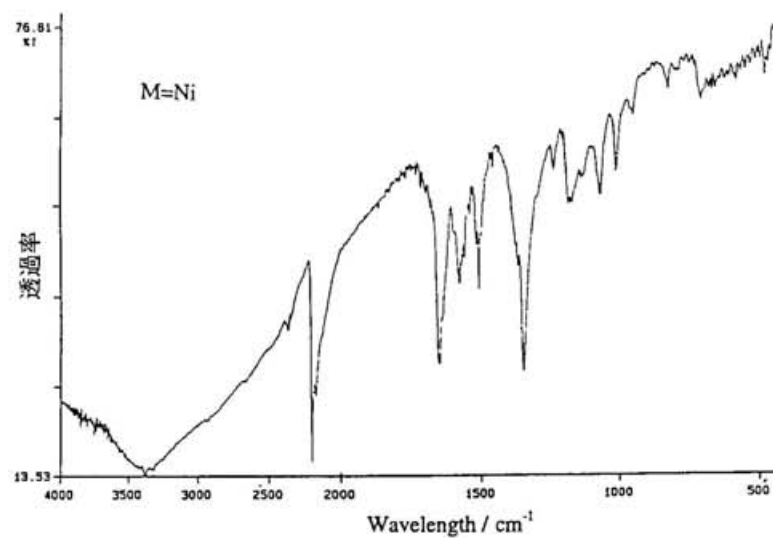


図 3 - 4 [M(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ の振動スペクトル。

てシフトすることが知られている。Chappell らは、このシフトの大きさを利用して  $\rho$  を見積もることを報告している<sup>2)</sup>。即ち、電荷移動量が既知である TCNQ 錯体の電荷移動量とその CN 伸縮振動との相関に良い直線関係が見出され、これより  $\nu_{\text{CN}}=2227-44\rho$  の関係式が成立する (図 3-5)。 $[\text{M}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  の CN 伸縮振動はそれぞれ  $2196\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{M}=\text{Ni}$ )、 $2196\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{M}=\text{Pd}$ )、 $2197\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{M}=\text{Pt}$ ) に観測された。この値を Chappell らの関係式にあてはめると  $\rho$  はそれぞれ  $0.70$  ( $\text{M}=\text{Ni}$ )、 $0.70$  ( $\text{M}=\text{Pd}$ )、 $0.68$  ( $\text{M}=\text{Pt}$ ) と導かれる。

### 3. 振動スペクトルの温度依存性

$[\text{M}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  の振動スペクトルの温度依存性を図 3-6~8 に示す。中心金属がパラジウムと白金の場合、サンプルにもよるが低温領域において  $3200\text{ cm}^{-1}$  付近に幅広く強い吸収の出現がみられた。この付近では TCNQ のバンド内遷移の吸収が重なっており、振動スペクトルでは水素結合領域の吸収を帰属することができない。そこで、第 2 章で述べた Nakanotono の水素結合距離と振動スペクトルの相関を用いて帰属を行った<sup>3)</sup>。 $[\text{Pd}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  の X 線結晶構造解析から、この結晶内には  $\text{OH}\cdots\text{O}$  タイプと  $\text{NH}\cdots\text{N}$  タイプの水素結合が存在する。 $\text{OH}\cdots\text{O}$  タイプの水素結合の距離は  $2.615(5)\text{ \AA}$  で、これを Nakanotono の相関にあてはめると、その吸収は  $2500\text{ cm}^{-1}$  付近にあると予想される。一方、 $\text{NH}\cdots\text{N}$  タイプの水素結合距離は  $2.933(3)\text{ \AA}$  であり、その吸収は  $3250\text{ cm}^{-1}$  付近にあると予想される (図 3-9)。また、TCNQ と水素結合していない金属錯体のアミノ窒素は、隣接する金属錯体のオキシム酸素から  $3.132(3)\text{ \AA}$  の距離にある。これは窒素と酸素の van der Waals 半径の和よりも長く水素結合がないか、あるとしても非常に弱いものであるが、これを Nakanotono の相関にあてはめると、その吸収は  $3500\text{ cm}^{-1}$  付近にあると予想される。したがって、低温領域で現れる吸収は金属錯体のアミノ基と TCNQ のニトリル間の  $\text{NH}\cdots\text{N}$  タイプの水素結合であり、低温領域で何らかの理由によりその強度が増加するものと考えられる。

図 3-10~12 に CN 伸縮振動の温度依存性を示した。室温における  $2196\text{ cm}^{-1}$  付近の強い吸収は CN 伸縮振動の  $B_{1u}$  モードに、 $2160\text{ cm}^{-1}$  付近の弱い吸収は  $B_{2u}$  モードに帰属できる (図 3-13)<sup>4,6)</sup>。これらの吸収は  $160\text{ K}$  付近を境に大きく変化する。 $B_{1u}$  モードの吸収は低温側では高波数側にシフトし、その両側に新たなピークの出現が見られる。これは、低温において TCNQ 分子が複数の電荷状態、即ち、混合原子価状態にあることを示している。また、低温側では  $2160\sim 2180\text{ cm}^{-1}$  及び  $1580\text{ cm}^{-1}$  付近に強い吸収が見られ、これらは TCNQ の Ag モードと帰属される (図 3-14)。

### 4. ラマンスペクトル測定

Matsuzaki らは、ラマンスペクトルにおいて TCNQ の環外の  $\text{C}=\text{C}$  伸縮振動 ( $\nu_4$ 、振動の記載は Khatkale の表記に従う<sup>6)</sup>) が赤外の CN 伸縮振動と同様にその電荷移動量に依存してシフトし、そのシフト量と電荷移動度が直線関係にあることを見出し、報告している<sup>7)</sup>。この方法に従って、 $[\text{M}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  の TCNQ の電荷移動度の見積もりを試みた。中性の TCNQ の  $\nu_4$  は  $1457\text{ cm}^{-1}$  に、TCNQ のアニオンラジカルは  $1389.2$

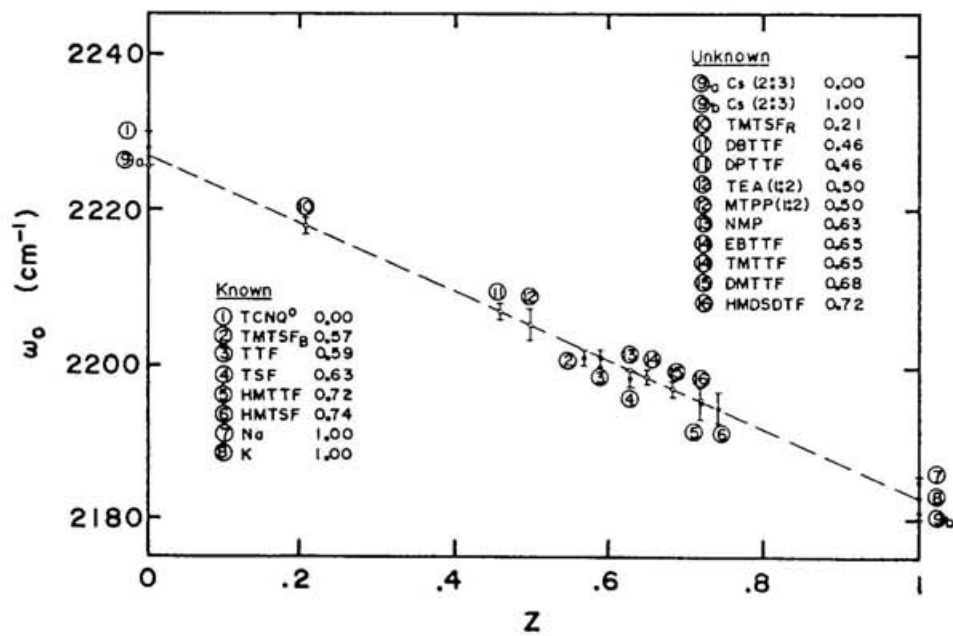


図3-5 CN伸縮振動と電荷移動度の相関（文献2）。

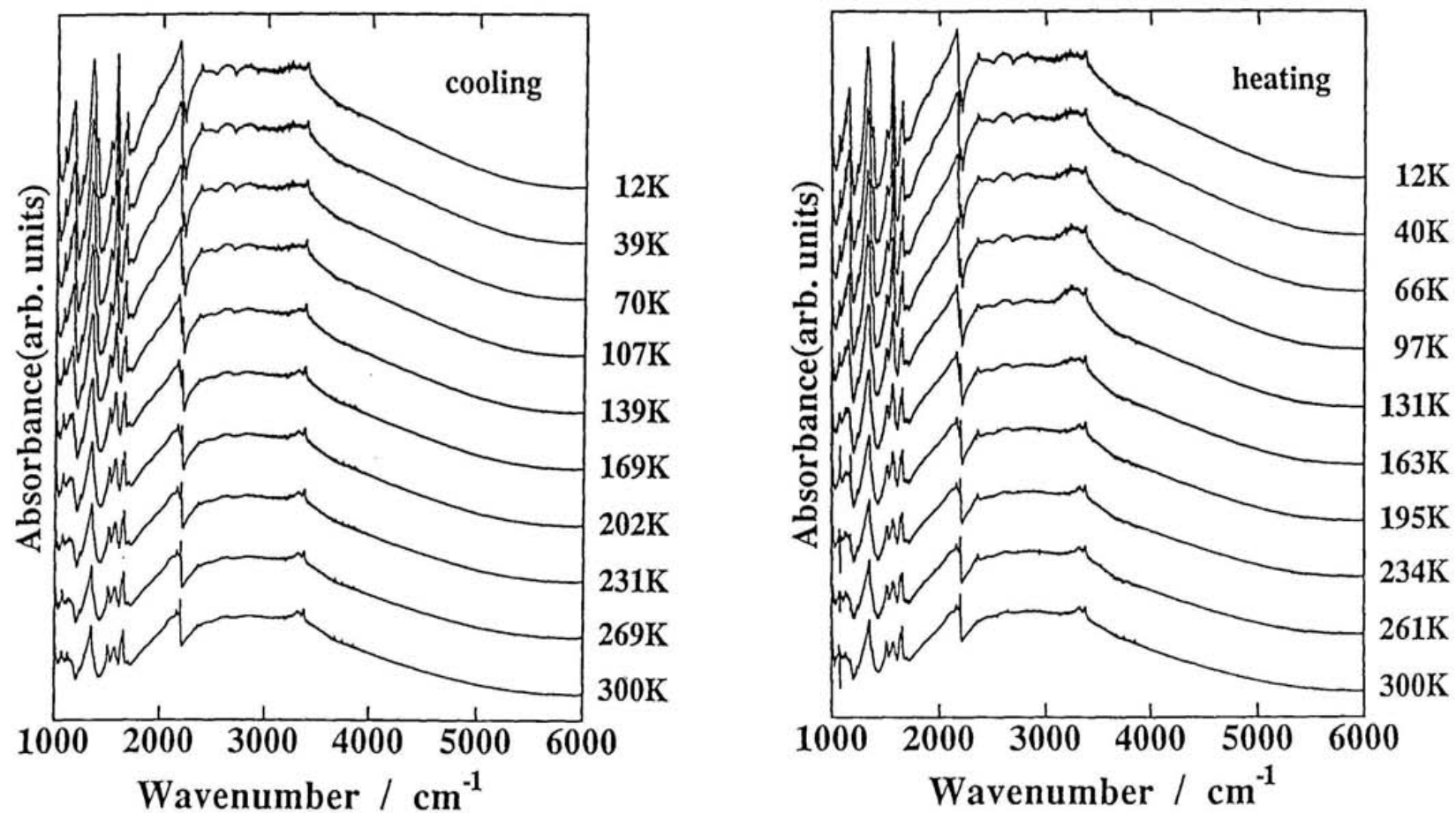


図3-6  $[\text{Ni}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  の振動スペクトルの温度依存性。

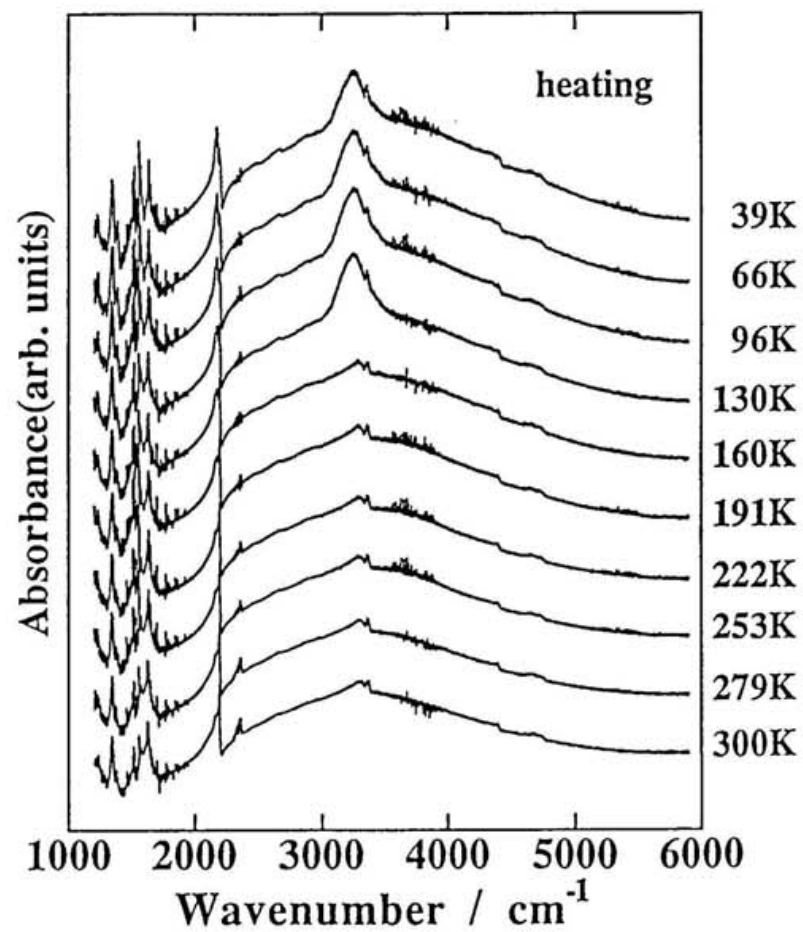


図 3 - 7  $[\text{Pd}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  の振動スペクトルの温度依存性。

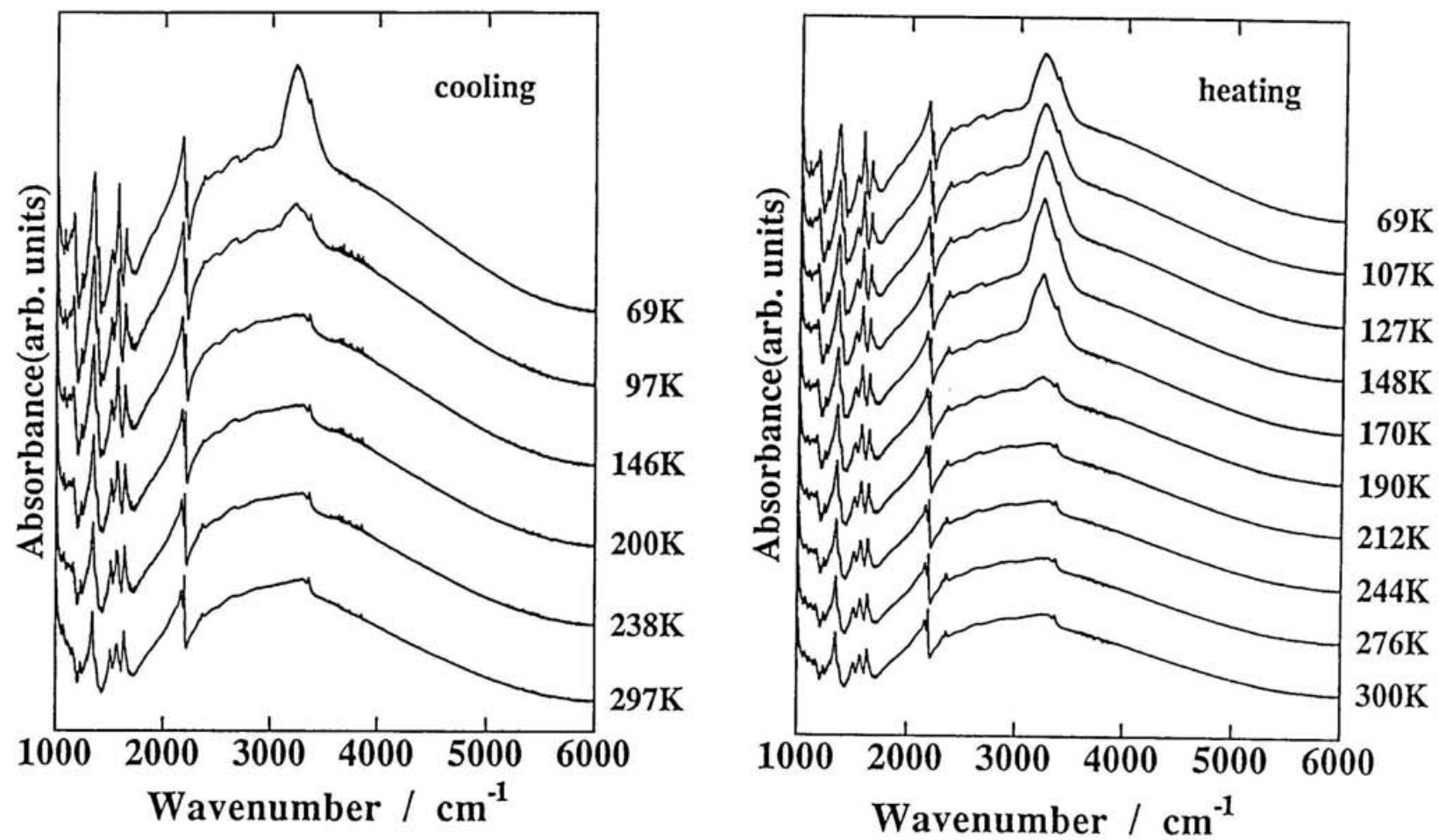


図 3 - 8  $[\text{Pt}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  の振動スペクトルの温度依存性。

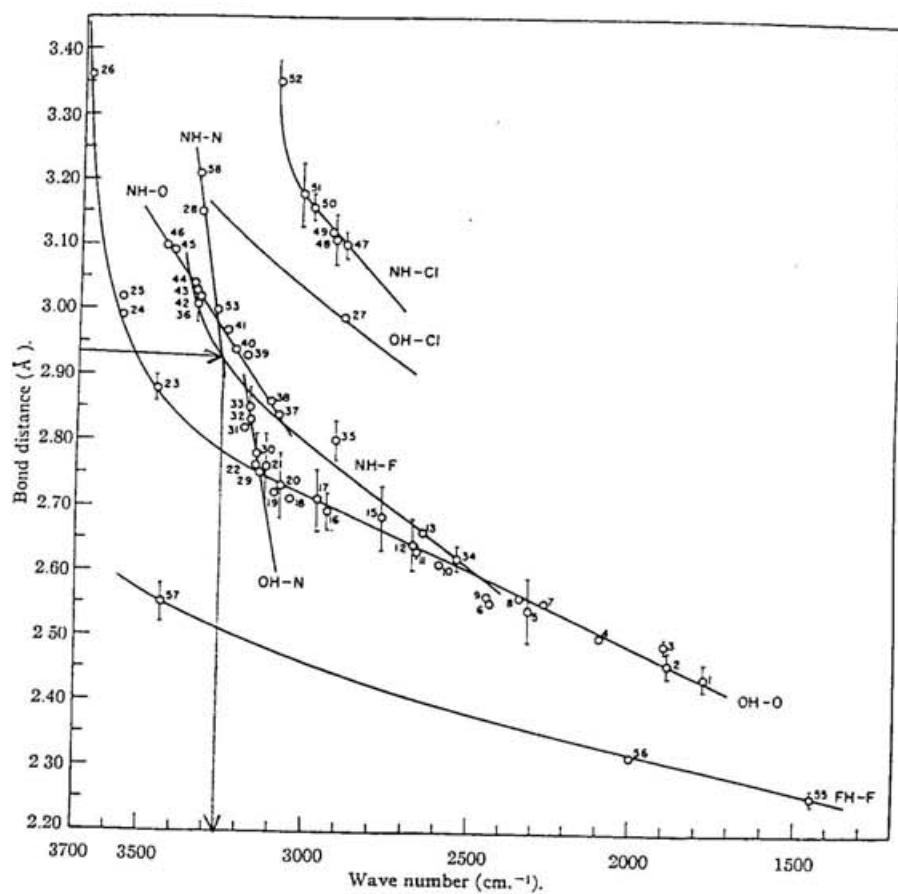


図 3-9 振動スペクトルと水素結合距離の相関 (文献 3)。



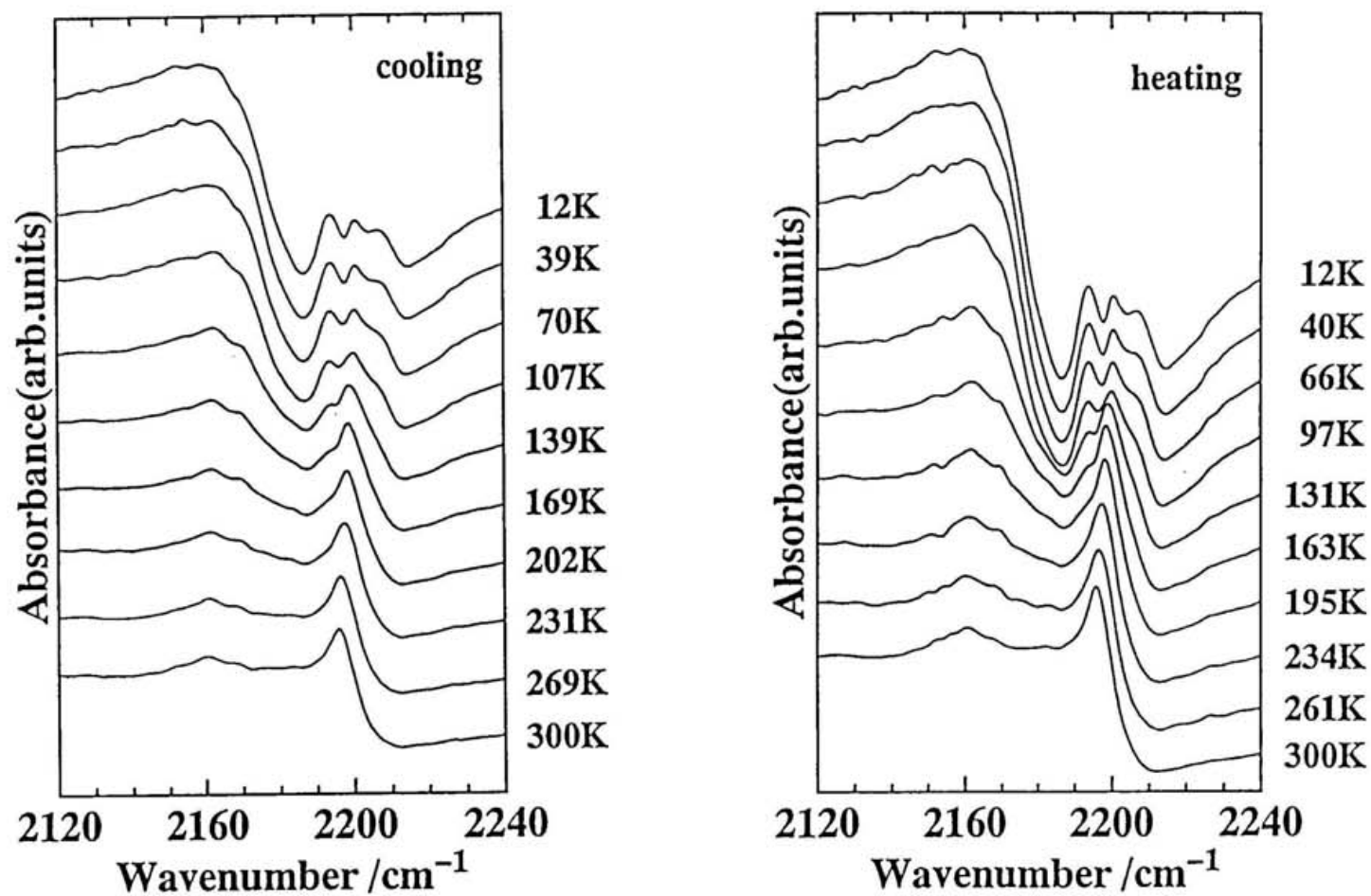


図 3 - 1 0  $[\text{Ni}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  の CN 振動の温度依存性。

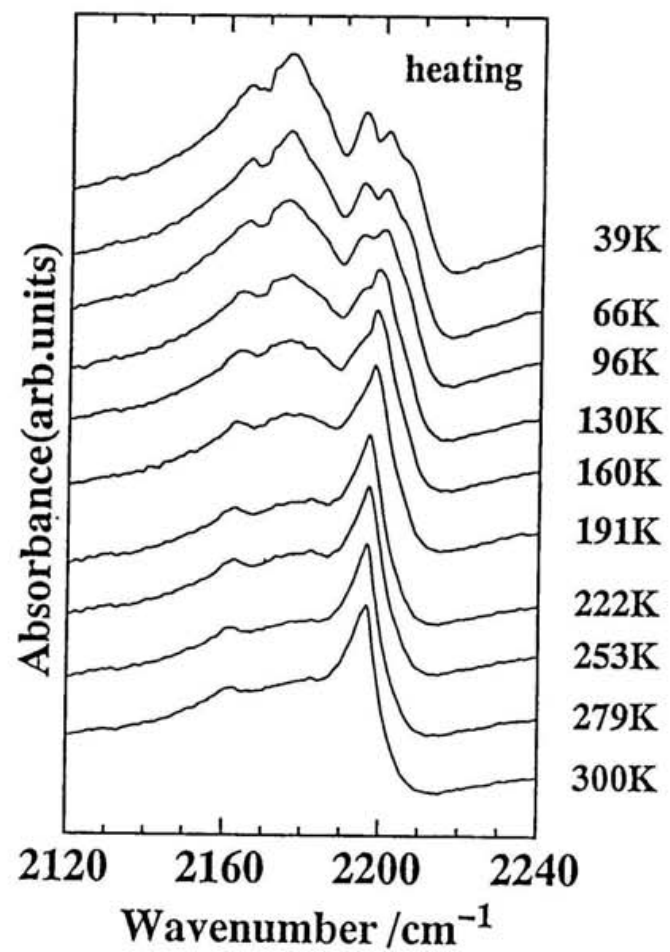


図 3 - 1 1  $[\text{Pd}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  の CN 振動の温度依存性。

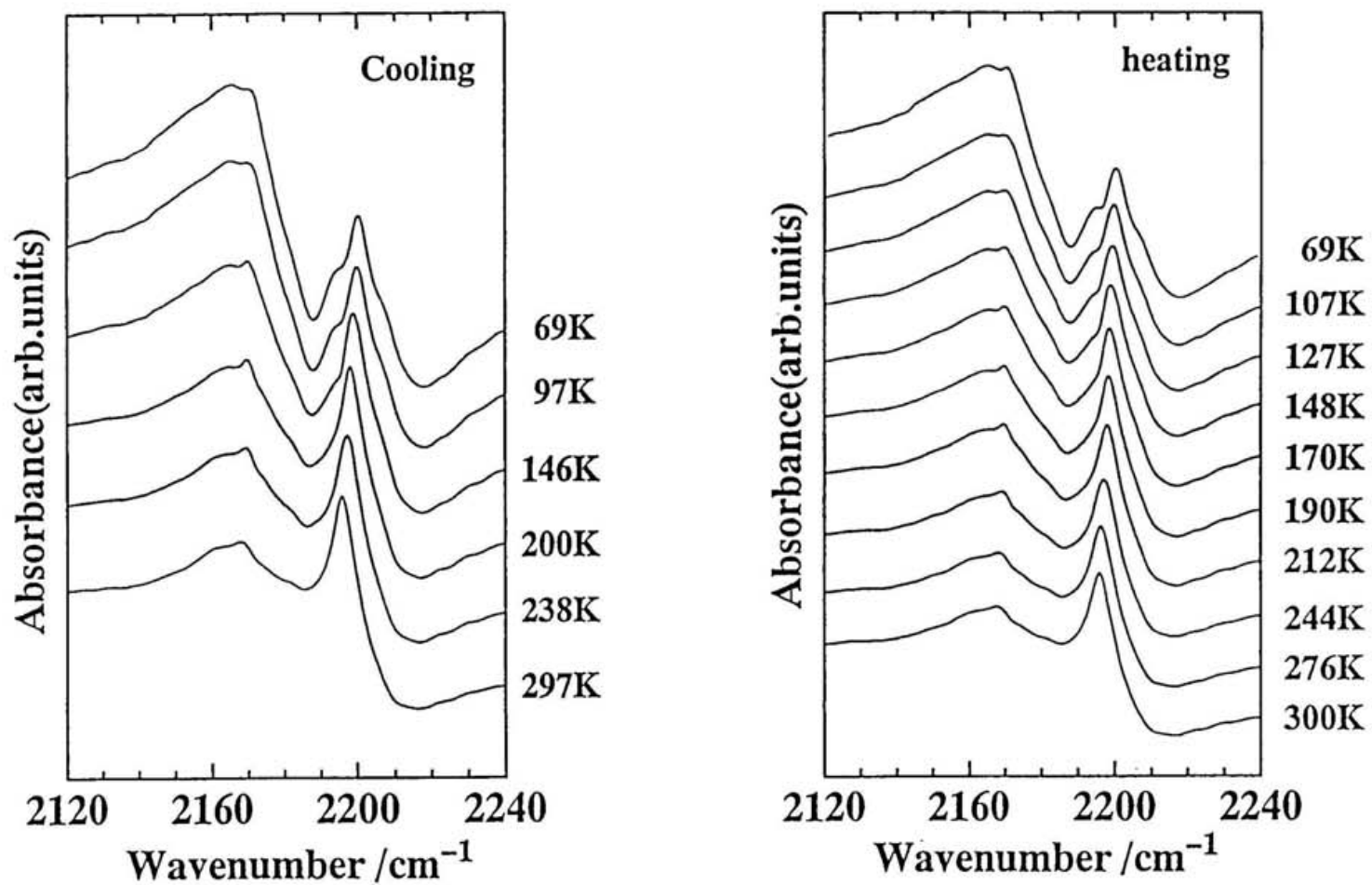
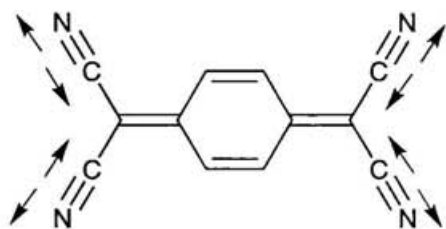
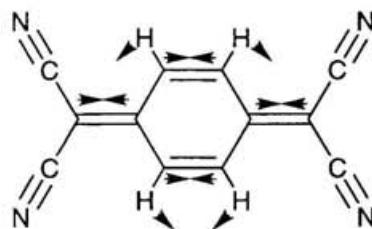


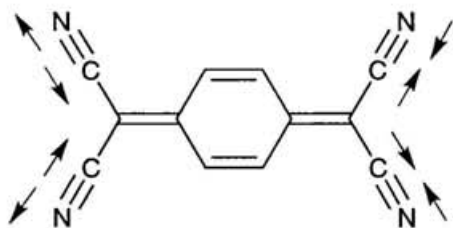
図 3 - 1 2  $[\text{Pt}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  の CN 振動の温度依存性。



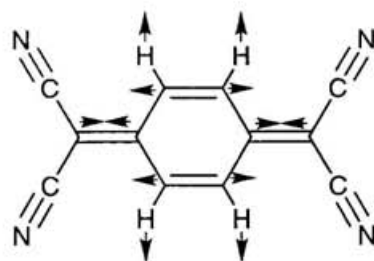
Ag モード



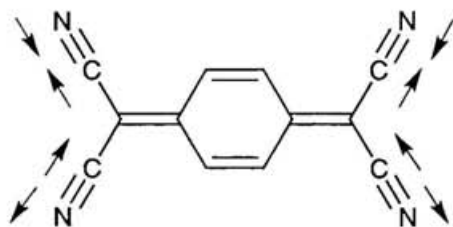
$v_3$



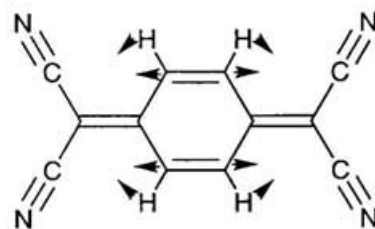
B1u モード



$v_4$



B2u モード



$v_5$

図3-13 TCNQのCN伸縮のモード。

図3-14 TCNQのAgモード。

$\text{cm}^{-1}$  (KTCNQ の  $1390 \text{ cm}^{-1}$  と LiTCNQ の  $1388.5 \text{ cm}^{-1}$  の平均) に観測される。  
[M(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ の TCNQ の  $\nu_4$  は  $1412 \text{ cm}^{-1}$  (M=Ni)、 $1414 \text{ cm}^{-1}$  (M=Pd)、 $1418 \text{ cm}^{-1}$  (M=Pt) に見出され、これらの値から TCNQ の電荷移動度はそれぞれ 0.62 (M=Ni)、0.63 (M=Pd)、0.65 (M=Pt) と求まる。この値は、赤外の CN 伸縮振動から求めた値とほぼ同じである。

## 5. X線光電子分光 (XPS) 測定

光電子分光法は、物質に光を照射して飛び出す光電子の運動エネルギーを測定し、それから物質に束縛されている電子のエネルギー、即ち、結合エネルギー (あるいはイオン化エネルギー) を決定する方法であり、原子との結合状態、電荷の分布など電子状態の知見を得ることができる。

[Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ 及び比較試料として原料の [Pd(H<sub>2</sub>edag)<sub>2</sub>]•2Cl について XPS 測定を行った。図 3-15 にその結果を示す。[Pd(H<sub>2</sub>edag)<sub>2</sub>]•2Cl のパラジウムの束縛エネルギーは  $338.4 \text{ eV}$  及び  $343.6 \text{ eV}$  のダブルレットで観測された。これは、II 価のパラジウム錯体に見られる典型的な値である。[Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ の室温での測定では、[Pd(H<sub>2</sub>edag)<sub>2</sub>]•2Cl とほぼ同じく、パラジウムの束縛エネルギーは  $338.3 \text{ eV}$  及び  $343.6 \text{ eV}$  に観測された。この値は測定温度を  $165 \text{ K}$  に下げても変化は見られなかった。このことは、室温においても低温においても [Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ のパラジウムは、典型的な II 価の状態であることを示している。

Grobman らと Tokumoto らは TCNQ の窒素 1s のピークのから TTF-TCNQ 及び、TMTTF-TCNQ の電荷移動量を求めている<sup>8,9)</sup>。XPS 測定では、TCNQ の窒素 1s のピークは TCNQ<sup>0</sup> と TCNQ<sup>1-</sup> の窒素 1s のピークの重ね合わせで現れるが、これを各々のピークに分離し、その重みから TCNQ<sup>0</sup> と TCNQ<sup>1-</sup> それぞれの比率が求められる。しかし、[M(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ の場合は、金属錯体の配位子にも複数の窒素を持つため、これらすべての窒素のピークを分離することは解析的に不可能であった。

## 6. 電気伝導度測定

単結晶の得られた [Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ について、四端子法により電気伝導度の測定を行った。いくつかのサンプルについて測定を行ったが、サンプル依存性があり、例えば室温での電気伝導度は、高いもので  $78 \text{ Scm}^{-1}$  から低いもので  $2 \text{ Scm}^{-1}$  のものまであった (表 3-1、図 3-16 ~ 22)。しかし、これらの結果を大まかにまとめてみると、以下のような傾向が見いだせることが分かった。

1) 室温付近では金属的、あるいは活性化エネルギーの低い半導体的な挙動を示し、温度の低下に伴い  $180 \sim 120 \text{ K}$  付近で相転移が見られる。それ以下の温度では活性化エネルギーの大きい半導体的な挙動を示す。

2) 電気伝導の温度依存性には大きなヒステリシスがみられ、昇温時の電気伝導は冷却時の時よりも低い。

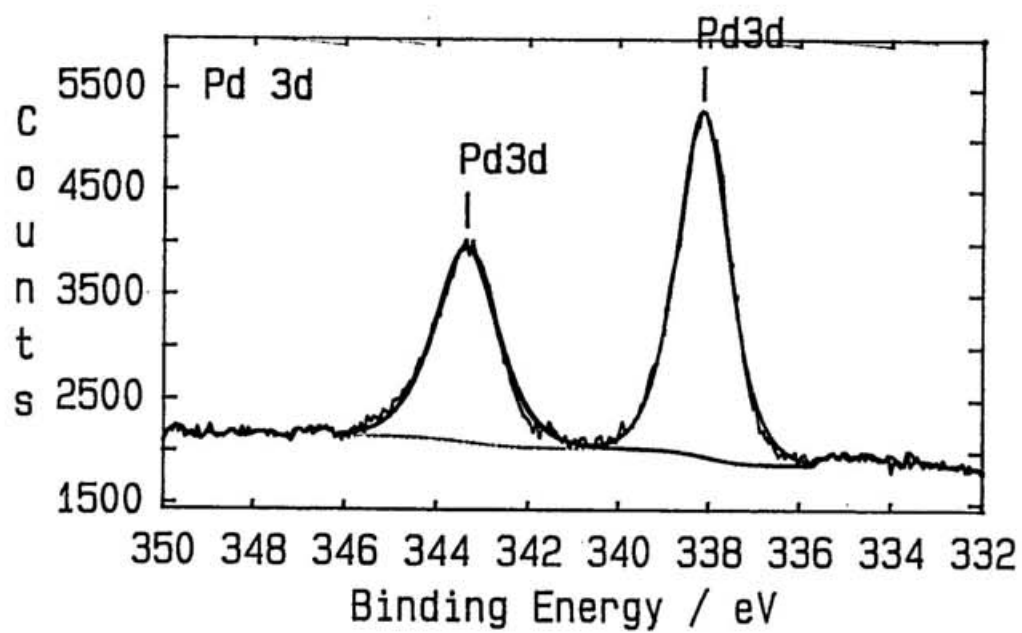


図 3 - 1 5  $[\text{Pd}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  のXPS スペクトル。

表 3 - 1 [Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ (単結晶) の四端子法による電気伝導度。

No.		$\sigma_{\text{rt}} / \text{Scm}^{-1}$	activation energy / meV	Range (1000 / T)
1	cooling	78	17.8	3.49 - 5.62
			220.8	5.64 - 7.17
	heating	28	55.7	10.42 - 5.56
			233.0	5.56 - 3.03
2	cooling	16	35.0	3.48 - 6.45
			148.6	6.45 - 8.94
	heating	17	88.5	10.40 - 5.71
			124.1	5.71 - 2.79
3	cooling	2	83.3	3.37 - 11.30
	heating	2	63.6	11.47 - 3.24
4	cooling	61	32.4	3.39 - 7.77
			290.3	8.04 - 9.91
	heating	4	110.7	11.17 - 4.30
5	cooling	8	91.1	7.65 - 10.22
	heating	9	79.2	10.70 - 4.06
6	cooling	11	31.8	3.39 - 4.63
			138.3	4.71 - 8.49
	heating	6	61.4	10.50 - 4.85
			132.8	4.84 - 3.33
7	cooling	16	99.8	3.39 - 9.48
	heating	6	62.9	10.50 - 5.20
			157.1	5.20 - 3.33

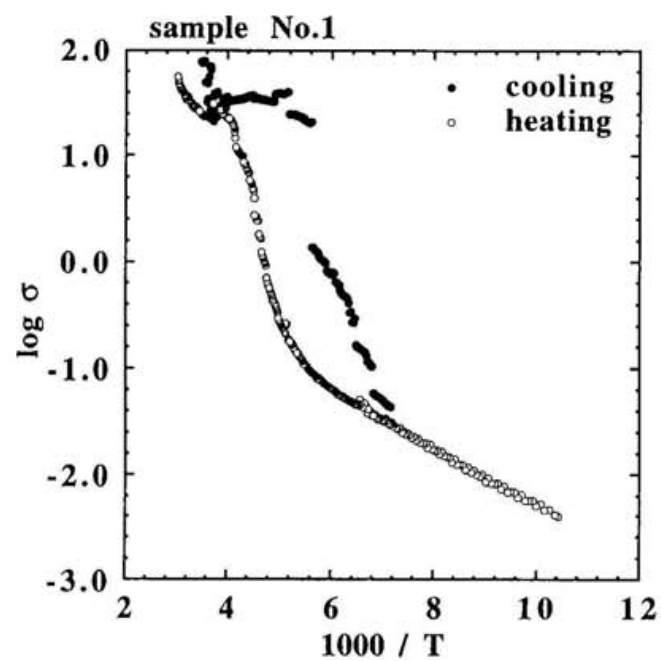


図 3 - 1 6 [Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ の電気伝導度の温度依存性 (sample 1)。

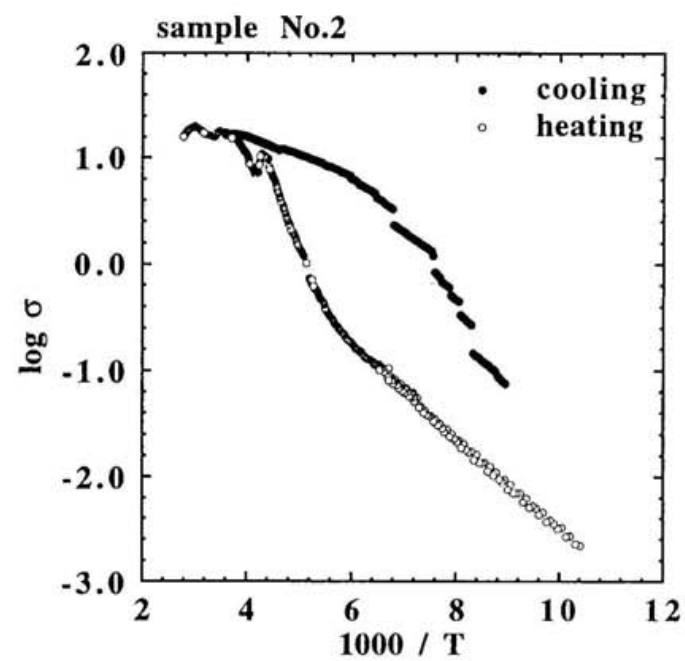


図 3 - 1 7 [Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ の電気伝導度の温度依存性 (sample 2)。



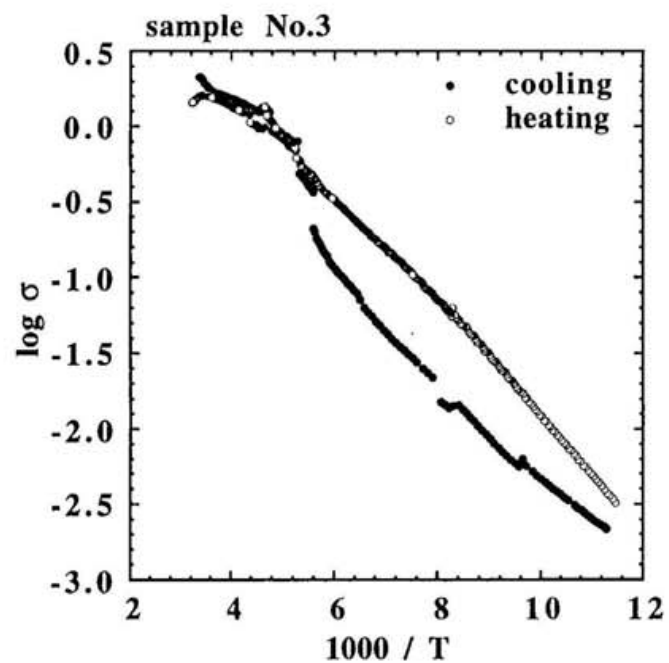


図 3 - 1 8  $[\text{Pd}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  の電気伝導度の温度依存性 (sample 3)。

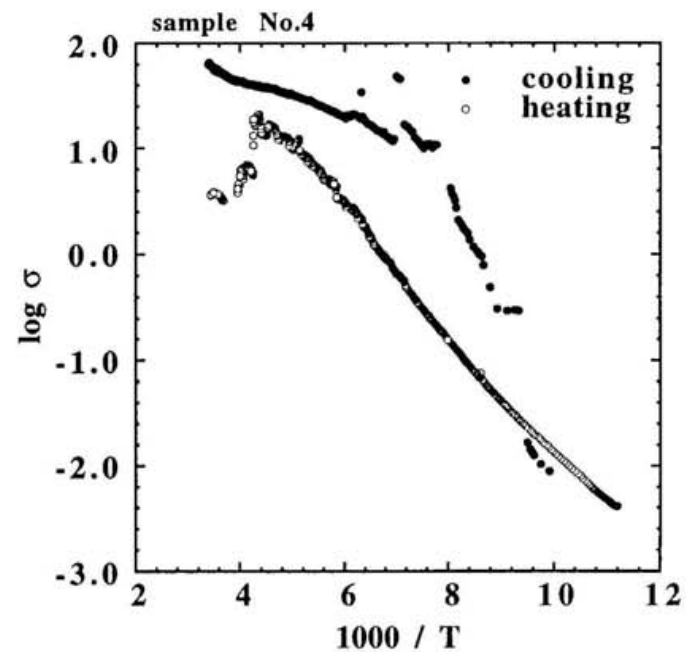


図 3 - 1 9  $[\text{Pd}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  の電気伝導度の温度依存性 (sample 4)。

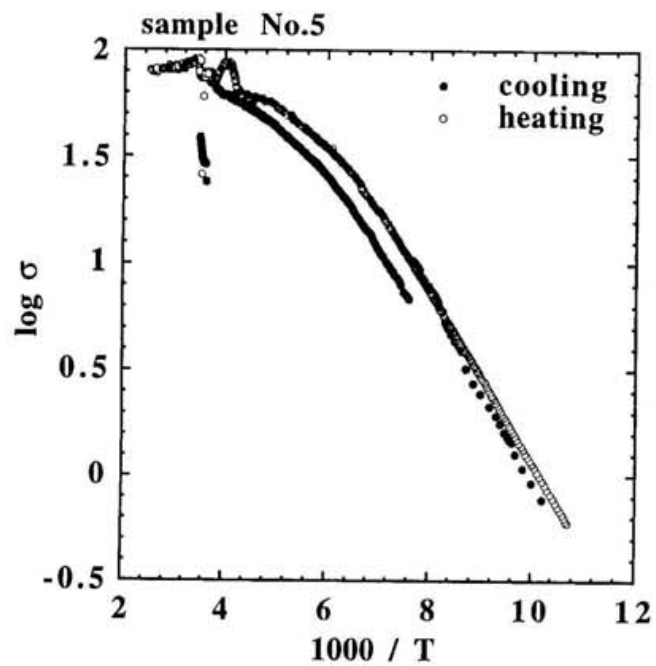


図 3 - 2 0 [Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ の電気伝導度の温度依存性 (sample 5)。

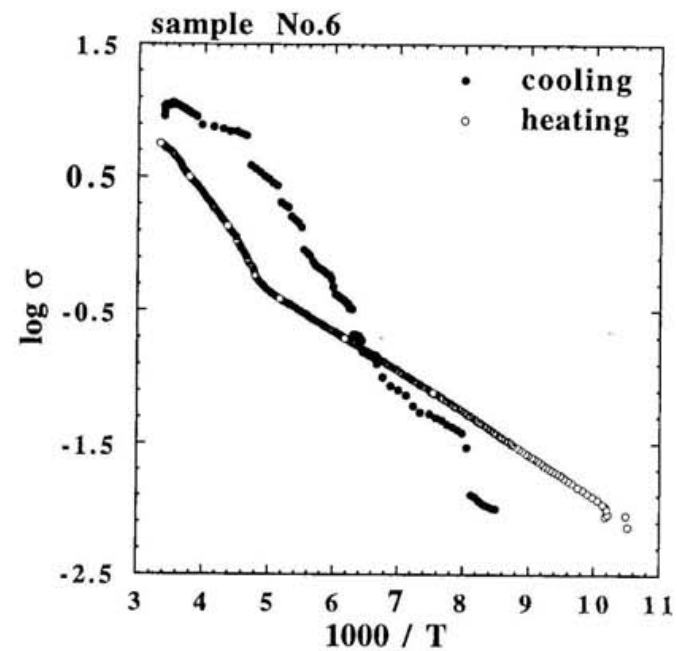


図 3 - 2 1 [Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ の電気伝導度の温度依存性 (sample 6)。

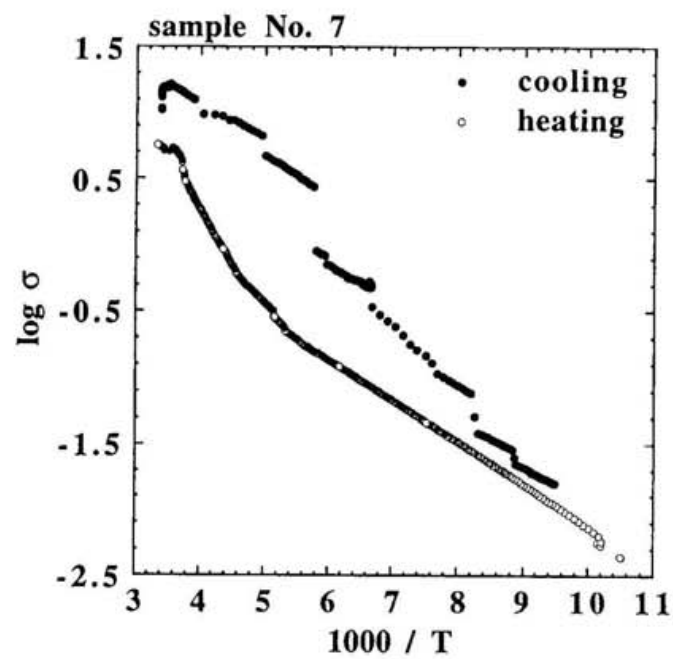


図 3 - 2 2 [Pd(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQ  
の電気伝導度の温度依存性 (sample 7)。

## 第2節 考察

### 1. TCNQ の電荷移動度 $\rho$

以上の結果より、 $[M(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  の TCNQ が部分酸化状態にあることは明らかである。TCNQ を含む電荷移動錯体では、その電荷移動度の見積もりが赤外 CN 伸縮振動、ラマンスペクトルの環外 C=C 伸縮振動、及び TCNQ の結合長比からなされている。赤外 CN 伸縮振動、及びラマンスペクトルの環外 C=C 伸縮振動からの電荷移動量  $\rho$  の見積もりは、既に前節で述べた。TCNQ の結合長比からの  $\rho$  の見積もりは、TCNQ が電子を受け取ると六員環が共鳴構造をとり、本来の二重結合は長くなり、また本来の一重結合は短くなることを利用したものである<sup>10)</sup>。即ち、図3-23に示す結合長の比  $c/(b+d)$  の値は、中性 TCNQ ( $\rho=0$ ) は 0.476、 $\text{RbTCNQ}$  ( $\rho=1$ ) は 0.500 で電荷移動度と比例関係にあり、部分酸化状態にある TCNQ の電荷移動度は、この比例関係を用いて求めることができる。

X線結晶構造解析を行った  $[\text{Pd}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  については、 $c/(b+d)$  の値は 0.491 となり、この値より TCNQ の電荷移動度は、0.63 と求まる。

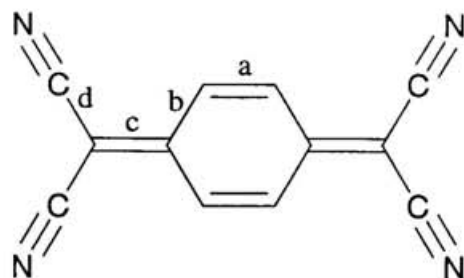
赤外 CN 伸縮振動、ラマンスペクトルの環外 C=C 伸縮振動、及び TCNQ の結合長比から求めた  $[M(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  の TCNQ 電荷移動度を表3-2にまとめて示す。いずれもほぼ同様な値となり、TCNQ 電荷移動度はおよそ 0.6 ~ 0.7 と考えられる。

### 2. $[M(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$ の電荷状態

$[M(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  は、 $\text{LiTCNQ}$  と  $[M(\text{H}_2\text{edag})_2]\cdot 2\text{Cl}$  から合成され、これは脱 HCl とそれに続くイオンの交換反応と考えられる。従って、これには電荷移動反応の関与はなく、生成物は  $[M(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]^+$  を対カチオンにもつ TCNQ のラジカルカチオン塩であると理解できる。しかし、種々の測定結果は TCNQ が 0.6 ~ 0.7 の電荷移動度を持つ部分電荷移動状態であることを示しており、また、金属錯体と TCNQ は 1 : 1 の組成を持つので金属錯体自身も部分電荷移動状態である必要がある。即ち、 $[M(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]$  は形式的には +1 の電荷を持つが、実際には +0.6 ~ +0.7 の電荷を持たなければならず、ここに何らかの電荷補償が必要である。

$[M(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  の中心金属は XPS 測定の結果から典型的な II 価であることが分かっているので、配位子の部分  $[(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]$  での電荷の合計が -1.3 ~ -1.4 とならなくてはならない。しかしながらこの配位子系がレドックス状態にあるとは考えにくい。

Endres らは、 $[\text{Ni}(\text{Hdag})(\text{H}_2\text{dag})]\cdot\text{TCNQ}$  は電気伝導度が高く、室温付近では金属的な挙動を示すが、これは  $[\text{Ni}(\text{Hdag})(\text{H}_2\text{dag})]\cdot\text{TCNQ}$  では金属錯体のオキシムプロトンが全体の数%脱離して"mixed protolytic"な状態となっており、TCNQ の部分酸化状態に対応することができるためと説明している<sup>11)</sup>。即ち、オキシムプロトンの脱離による電荷補償である。第二章で述べたように、ジアミノグリオキシムを配位子とする金属錯体は、オキシムプロトンの数に依存し金属錯体の電荷が 0 ~ +2 と変化する。 $[M(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{T}$



	$c / (b+d)$	$\rho$
$\text{TCNQ}^0$	0.476	0.00
$\text{TCNQ}^- (\text{RbTCNQ}^0)$	0.500	1.00
$[\text{Pd}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\text{TCNQ}$	0.491	0.63

図 3 - 2 3 TCNQ 結合長比からの電荷移動度の見積もり。

表 3 - 2  $[\text{M}(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  の電荷移動量  $\rho$  の見積もり。

	M=Ni	M=Pd	M=Pt
赤外 CN 伸縮振動 (Blu モード)	0.7	0.7	0.7
ラマン C=C 伸縮振動 (Ag モード)	0.6	0.6	0.7
分子内結合長比	—	0.6	—

CNQ の原料錯体は +2 の電荷を持つ  $[M(H_2edag)_2] \cdot 2Cl$  であるが、LiTCNQ との反応によりオキシムプロトンが一つ脱離し、+1 の電荷を持つ  $[M(Hedag)(H_2edag)]$  が生成する。このとき、さらにもう一つのオキシムプロトンが一部脱離し、中性の錯体が形成されているとすれば、配位子のレドックス反応を考えなくても金属錯体の電荷補償を説明することができる。即ち、金属錯体部分は厳密には  $[M(Hedag)_2]^0_{1-x}[M(Hedag)(H_2edag)]^{+1}_x$  ( $x=0.6 \sim 0.7$ ) と表される。

$[Pd(Hedag)(H_2edag)] \cdot TCNQ$  では、金属錯体の分子内のオキシム酸素間距離が  $[Pd(Hdag)(H_2dag)]^{1+}$  のそれと比較して短いことは第二章で述べたが、これは部分的なオキシムプロトンの脱離により分子内水素結合が強くなったためと説明できる。また、電気伝導度測定や、低温スペクトル測定で見られるサンプル依存性は、オキシムプロトンの脱離の程度の違いに起因すると考えられる。このことは逆に言えば、反応溶液中の pH を変化させ、プロトン脱離の割合を変化させることによって、TCNQ の電荷移動度を連続的に変化させることができることを示している。

### 3. $[M(Hedag)(H_2edag)] \cdot TCNQ$ の電気伝導

Torrance は、種々のドナーからなる TCNQ 電荷移動錯体を四つのクラスに分類している<sup>12)</sup>。これを表 3-4 に示した。クラス I と II は、ドナーと TCNQ が 1 : 1 の組成のもの、クラス III と IV は、ドナーと TCNQ が 1 : 2 の組成のものである。クラス I は、ドナーから TCNQ へ完全に電荷が移動したもので、分子内クーロン反発のため高い電気伝導性を示さない。クラス II は、ドナーから TCNQ への電荷移動が部分的に起こっているもので高い電気伝導性を示す。クラス III は、ドナーから TCNQ へ完全に電荷が移動しているが、ドナーと TCNQ が 1 : 2 の組成であるので TCNQ の電荷移動度は 0.5 となる。クラス IV はドナーと TCNQ が 1 : 2 の組成でドナーから TCNQ への電荷移動が部分的に起こっているものである。

$[M(Hedag)(H_2edag)] \cdot TCNQ$  は、本来なら  $[M(Hedag)(H_2edag)]^+ \cdot TCNQ^-$  で表され、形式的には TCNQ の電荷移動度は 1 であり Torrance の分類によるとクラス I にあてはまる。即ち、このものは TCNQ のラジカルアニオン塩であり、高い電気伝導性を示さないはずである。しかしながら、 $[M(Hedag)(H_2edag)] \cdot TCNQ$  の金属錯体は "mixed protolytic" な状態にあり、それに対応して TCNQ は高い電気伝導性を示す部分電荷移動状態となっており、実際にはクラス II に分類することができる。

$[Pd(Hedag)(H_2edag)] \cdot TCNQ$  の結晶状態における金属錯体のスタッキングは、その平面間距離が 3.437 Å、Pd-Pd 間距離は 3.89 Å で金属-金属間の相互作用はほとんどない。また、金属錯体は部分酸化状態ではなくプロトン脱離による "mixed protolytic" 状態であり、電気伝導のキャリアーとなるものがないことから、 $[M(Hedag)(H_2edag)] \cdot TCNQ$  の示す電気伝導度は金属錯体ではなく TCNQ が担っていると考えられる。

### 4. $[M(Hedag)(H_2edag)] \cdot TCNQ$ の低温での挙動

$[M(Hedag)(H_2edag)] \cdot TCNQ$  の電気伝導度は、室温においては金属的もしくは活性化エネルギーの小さい半導体的な挙動を示す。これは、160 ~ 180 K 付近相転移を起こし、そ

	Simple 1:1		Complex 1:2	
Class	I	II	III	IV
CT complete	Yes	No	Yes	No
$\rho$	1	<1	1/2	<1/2
$\sigma$	Low	High	Intermediate	High
Example	KTCNQ	TTF-TCNQ	TEA-(TCNQ) <sub>2</sub>	Q <sub>n</sub> (TCNQ) <sub>2</sub> <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Q is quinolinium.

表 3-3 Torrance による電荷移動錯体の分類 (文献 1 2)。

れ以下の温度では活性化エネルギーの大きい半導体的な挙動を示す。この転移には 50 K 以上の大きなヒステリシスが観測され、昇温時にはより高温まで活性化エネルギーの高い半導体相が安定である。これは明らかに 1 次の相転移が起きていることを示している。

相転移の一つの機構としてパイエルズ転移が挙げられる。低次元性金属は、低温では結晶格子が歪んで対称性の低下した絶縁体に転移する。即ち、被占軌道のエネルギーが、均一カラム構造よりも周期性を持って多量化したカラム構造において、安定になるためである。低温ではこのパイエルズ転移のため、バンドギャップが生じ絶縁体化する。このとき一様な系では禁制である分子振動の全対称 ( $A_g$ ) モードは対称性の低下により赤外活性となる。 $[M(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  では、TCNQ の  $A_g$  モードと帰属される吸収が低温側で顕著に現れている。これは低温になるに従って TCNQ の対称性が低下していることを示しているが、この系の場合、金属錯体と TCNQ との水素結合が各サイトによって異なる状態をとり、TCNQ の対称性が崩れることも考えられる。この対称性の低下が TCNQ の二量化によるものか、水素結合系による対称性の低下によるものかは現在のところ不明である。TCNQ のニトリル窒素と分子間水素結合を形成していると考えられる金属錯体のアミノ基の吸収が低温において  $3200\text{cm}^{-1}$  に観測されるが、この吸収の吸収強度の温度依存性を図 3-24 に示した。これは電気伝導度の挙動とよく対応しており、ヒステリシスを伴った相転移が観測されている。このことは、相転移には TCNQ 上の伝導電子と、金属錯体と TCNQ 間の水素結合が強く相互作用していることを示している。

これらの挙動は現在のところ次のように考えられる。即ち、室温では TCNQ は部分電荷移動状態にありますが、低温側では TCNQ のカラム内で電子は局在化している。つまり、低温においては TCNQ のアニオンと TCNQ の中性のものが局在化して存在する状態となっている。このため、TCNQ のアニオンと水素結合している金属錯体の N-H の水素は TCNQ のアニオンの窒素と強く結合しており、その結果 N-H 結合は弱くなる。一方、TCNQ の中性のものと水素結合している N-H は通常の結合を形成していると考えらる (図 3-25b)。この通常の NH 伸縮振動が、IR スペクトル測定において低温で出現する吸収に帰属できる。これが室温付近では、伝導電子は非局在化しており (図 3-25a)、NH の伸縮振動と CT 遷移のエネルギーが同じ様な値であるため、NH 伸縮振動がブロードニングされをしはつきりと観測できなくなる。即ち、この挙動は、相互作用しているプロトンと電子の order-disorder の一次の相転移であると理解できる。このような現象は、これまでにない非常に珍しい例である。

### 第 3 節 実験項

#### (1) 電気伝導度実験

単結晶を用いて直流四端子法によりおこなった。電気伝導度 (電気抵抗率) は全て積層方向について測った。20-25  $\mu\text{m}$   $\phi$  の金線 (田中貴金属社製、Y-SR Type、純度 99.99 % 以上) と徳力化学社製 Au ペースト (SILBEST No.8560) を用いて単結晶に端子付けを



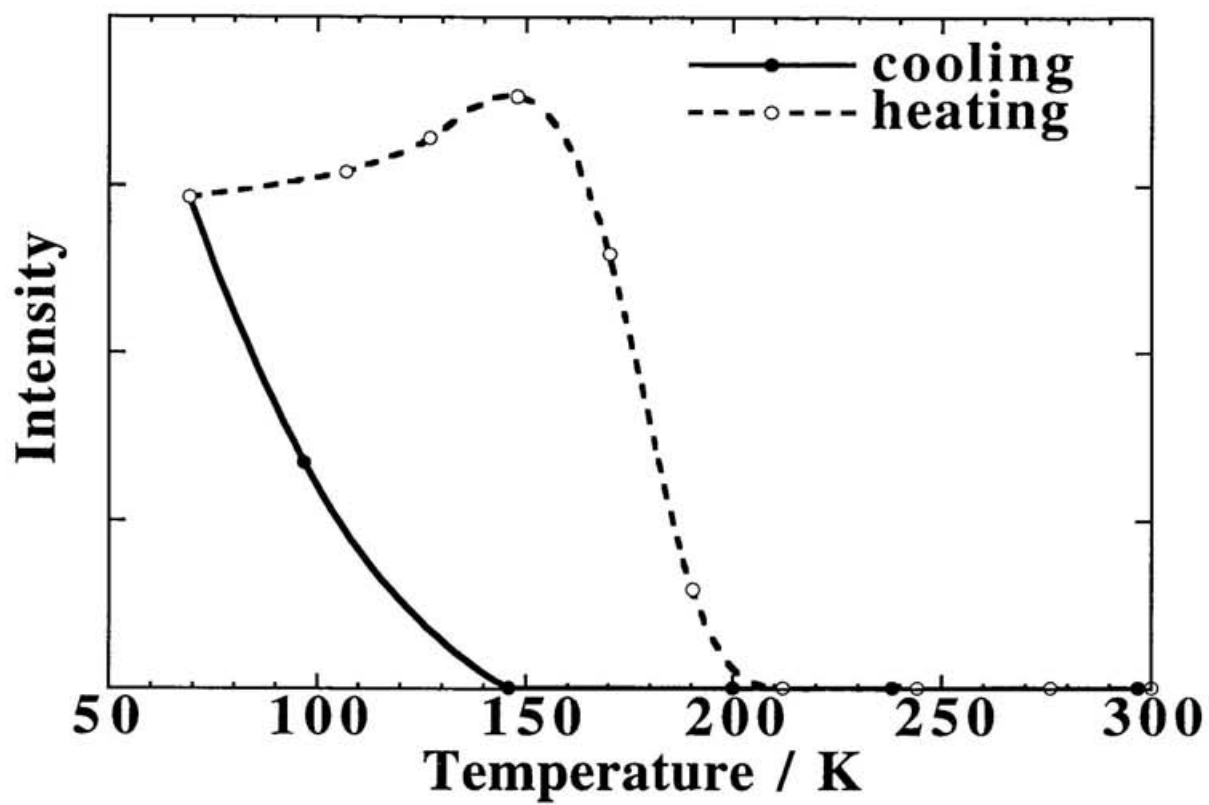


図 3 - 2 4 水素結合領域の赤外吸収強度の温度依存性。

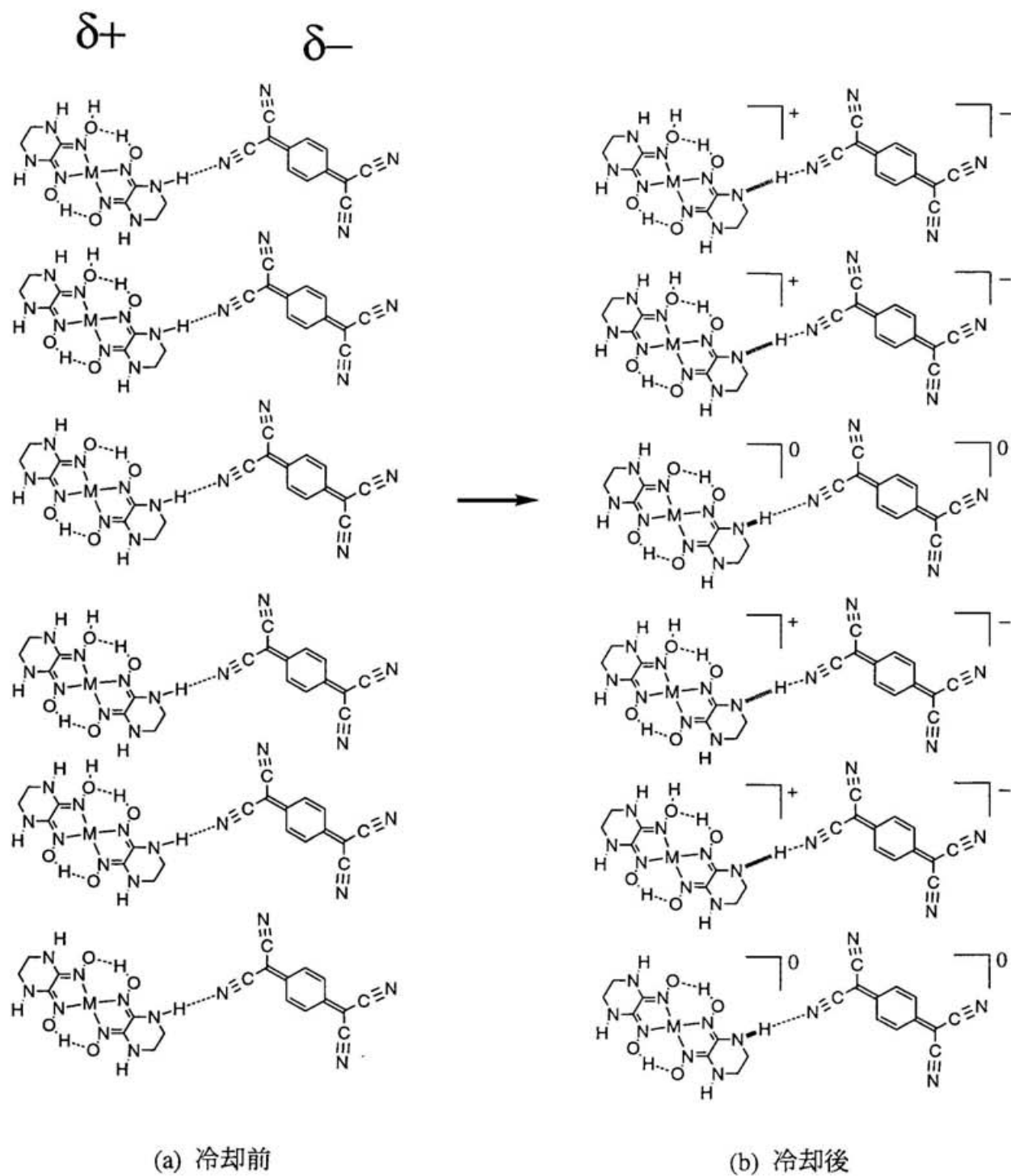


図 3-25  $[M(\text{Hedag})(\text{H}_2\text{edag})]\cdot\text{TCNQ}$  の低温での挙動。

おこなった。高倍率実体顕微鏡下で厳密に結晶のサイズと端子付け後端子間距離を計測した。微小直流電源にADVANTEST 社製 R6143 を、電圧計には10 nV分解能を有するADVANTEST 社製デジタルマルチメータ R6561 を、スキャナにADVANTEST 社製 R7210 を用いた。NEC 社製 PC98 パソコンを用いて GPIB 制御を行うことにより、自動制御測定を行った。冷却装置には、分子科学研究所装置開発室製の試料回りに2つの断熱層を持つクライオスタットを、冷媒には液体窒素と液体ヘリウムを使用した。試料回りの熱交換ガスには 100 torr の He ガスを使用した。チノー社製の PID 制御型温度コントローラー (KP1250B 型) により温度制御を正確におこない、温度測定は Pt(Co) 抵抗測温体を用いた。Pt(Co) 抵抗測温体は校正表付きの LakeShore 社製 Ge 及び Pt 温度計を用いて温度校正を事前におこなっている。測定試料は、温度変化による結晶のマイクロクラックを防ぐため、Au 線上浮かして端子付けをおこなっている。試料に流した電流は 1  $\mu$ A 前後であり、試料両方向に流して起電力の平均をとり、熱起電力を相殺している。冷却及び加熱速度は 0.3 K/min である。

## (2) 赤外分光実験

測定には、Nicolet 社製 FTIR-800 を使用した。検出器及びビームスプリッタには、TGS、MCT 及び InSb と KBr、CaF<sub>2</sub> をそれぞれ用いた。温度変化の測定には、長瀬産業社製ガス冷却型極低温冷凍機と赤外用光学レンズ (BaF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、ZnSe)、KRS-5 赤外光学窓を用いた。測定積算数は約 400 回である。

## (3) ラマン分光実験

日本分光社製レーザラマン分光光度計 (NR-1800 型) を使用した。主に、励起光源に Ar イオンレーザ (514.5 nm、10 mW)、顕微システム、検出器に CCD カメラを用いた。試料冷却装置には、ガス冷却型極低温冷凍機を用いている。

## (6) 可視吸収分光実験

日立分光社製自記分光装置 U-3500 を用いた。

### 第3章参考文献

- 1) Torrance, J. B.; Scott, B. A.; Kaufman, F. B. *Solid State Commun.* **1975**, *17*, 1369-1373.
- 2) Cappell, J. S.; Bloch, A. N.; Bryden, W. A.; Maxfield, M.; Poehler, T. O.; Cowan, D. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2442-2443.
- 3) Nakamoto, K.; Margoshes, M.; Rundle, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6480-6486.
- 4) Iqbal, Z.; Christoe, C. W. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 4485-4489.
- 5) Okamoto, H.; Tokura, Y.; Koda, T. *Phys. Rev.* **1987**, *36*, 3858-3867.
- 6) Khatkale, M. S.; Devlin, J. P. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 1851-1859.
- 7) Matsuzaki, S.; Kuwata, R.; Toyoda, K. *Solid State Commun.* **1980**, *33*, 403-405.
- 8) Grobman, W. D.; Silverman, B. D. *Solid State Commun.* **1976**, *19*, 319-322.
- 9) Tokumoto, M.; Koshizuka, N.; Anzai, H.; Ishiguro, T. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1982**, *51*, 332-338.
- 10) Kistenmacher, T. J.; Emge, T. J.; Bloch, A. N.; Cowan, D. O. *Acta Cryst.* **1982**, *B38*, 1193-1199.
- 11) Endres, H.; Bongart, A.; Nöthe, D.; Hennig, I.; Schweitger, D.; Helberg, H. W.; Schäfer, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *120*, 365-368.
- 12) Torrance, J. B. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1978**, *313*, 210-233.
- 13) 鹿兒島誠一、一次元電気伝導体；装華房：東京, 1982.

## 第4章 $\pi$ 電子共役系拡張グリオキシム錯体の合成と構造

### 第1節 緒言

[M(Hedag)(H<sub>2</sub>edag)]•TCNQを低温に冷却すると金属錯体とTCNQカラム間の水素結合と伝導電子との相互作用が観測された。即ち、温度の低下に伴い部分酸化状態にあるTCNQの電荷が局在化を起こし、水素結合のプロトンがその電荷状態に対応する挙動を示すものと考えられる。この現象をより深く理解するためには、電荷移動、及び、水素結合相互作用の強度を変化させ、電子とプロトンがどのような挙動を示すかを検討する必要がある。

ここで、それぞれの相互作用をさらに強いものとするには、次の条件が構成成分に求められる。

1. ドナーの酸性度が強いこと。
2. アクセプターの塩基性度が強いこと。
3. ドナーのHOMOが高いこと。
4. アクセプターのLUMOが低いこと。

第1章で議論したように、これまでに報告されている金属錯体を含む電荷移動錯体の例や金属錯体の合成的な点を考慮し、ドナーとしてグリオキシム類を配位子とする金属錯体を、アクセプターとしては既知の有機分子を用いることとした。従って、アクセプターに要求される条件1、4はここでは考慮から外すことにする。

条件1、2を満たす具体的な手法としては $\pi$ 電子系の拡張が挙げられる。 $\pi$ 電子系の拡張は、プロトンを解離して生じる共役塩基の負電荷の共鳴安定化をもたらすので、酸性度は高くなると考えられる。例えば、フェノールの酸性度がアルコールのそれよりも高いことは周知の通りであり、これは条件1に対応する。また、 $\pi$ 電子共役系の拡張はHOMOのエネルギーレベルを上げ、LUMOのエネルギーレベルを下げることで知られている。一例として種々の縮環芳香族化合物の酸化電位を表4-1に示した<sup>1)</sup>。酸化電位はその物質のHOMOのエネルギーレベルに対応づけることができる。ベンゼンでは2.4 V(vs. SCE)であるのに対し、共役系が拡張するに従い酸化電位は低下、即ちHOMOのエネルギーレベルが上昇していることが見出される。これは条件2に対応する。

以上のように、これまでに得られている知見から類推すれば、配位子の $\pi$ 電子共役系

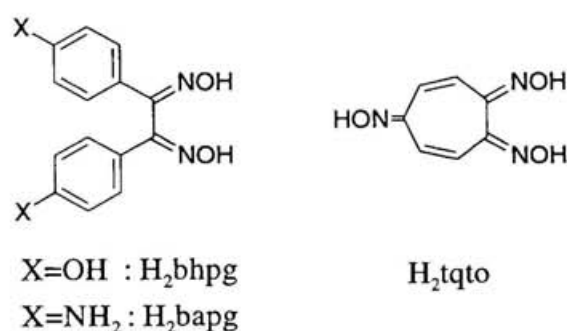
表 4-1 縮環芳香族化合物の酸化電位（文献 1）。

化合物	$E_{1/2(\text{OX})}$ , V <sup>a)</sup>
ベンゼン	2.30
ナフタレン	1.54
ピレン	1.16
アントラセン	1.09
テトラセン	0.77

<sup>a)</sup> vs. SCE in acetonitrile.

を拡張することによってドナー金属錯体の HOMO のエネルギーレベルは上昇し、プロトンの酸性度が高くなることが予想される。

具体的な配位子としては図 4-1 に示すジフェニルグリオキシム誘導体、*o*-ベンゾキノンジオキシム誘導体、フェナントラキノンジオキシム誘導体、アセナフテンキノンジオキシム誘導体、*o*-フェニレンジアミノグリオキシム、トロポキノントリオキシム等が挙げられる。ここでは拡張  $\pi$  電子共役系導入の予備的な実験として、ジフェニルグリオキシム誘導体であるビス (4-ヒドロキシフェニル) グリオキシム ( $H_2bhpq$ )、ビス (4-アミノフェニル) グリオキシム ( $H_2bapq$ ) 及び、トロポキノントリオキシム ( $H_2tqto$ ) とそれらの金属錯体を合成し、単結晶の得られた  $Ni(Hbhpq)_2$ 、 $Ni(Hbapq)_2$  について X 線結晶構造解析によりその分子構造、結晶中での水素結合様式等の検討を行った結果について述べる。



## 第 2 節 合成

### 1. 配位子の合成

$H_2bhpq$  の報告例はこれまでに 1 件あるが<sup>2)</sup>、詳細な合成法の記述はない。また、 $H_2bapq$  に関する報告例はこれまでにない。ジフェニルグリオキシム類は対応するベンジル体のヒドロキシルアミンによるオキシム化<sup>3)</sup>あるいはフロキサンの還元<sup>4)</sup>によって合成されるが、一般的に用いられるのは前者の方である。ここでは、この方法を用いて  $H_2bhpq$  及び  $H_2bapq$  の合成を行った。

$H_2bhpq$  及び  $H_2bapq$  の合成スキームを図 4-2 に示す。前駆体であるベンジル体は文献記載の方法に従って合成した。即ち、4, 4'-ジヒドロキシ置換のベンジル体は市販のアニシルを臭化水素酸-酢酸溶液中で環流<sup>5)</sup>、あるいはピリジン塩酸塩と共に加熱し<sup>6)</sup>、脱メチル化することによって高収率で得ることができた。また、4, 4'-ジアミノ置換のベンジル体は、*p*-アセトアミノベンズアルデヒドを出発原料としてベンゾイン縮合、酸化、脱アセチル化を経て合成した<sup>7)</sup>。

オキシム化はそれぞれのベンジル体をメタノールあるいはエタノール中でヒドロキシルアミン塩酸塩と反応させることによりそれぞれ 34 %、46 % の収率で合成することができた。

$H_2tqto$  は文献<sup>8)</sup>に従いトロポロンを出発原料とし、ニトロソ化、オキシム化を経て合成した。

### 2. 金属錯体の合成

$Ni(Hbhpq)_2$  は配位子と 0.5 当量の酢酸ニッケル六水和物をメタノール中で加熱環流す

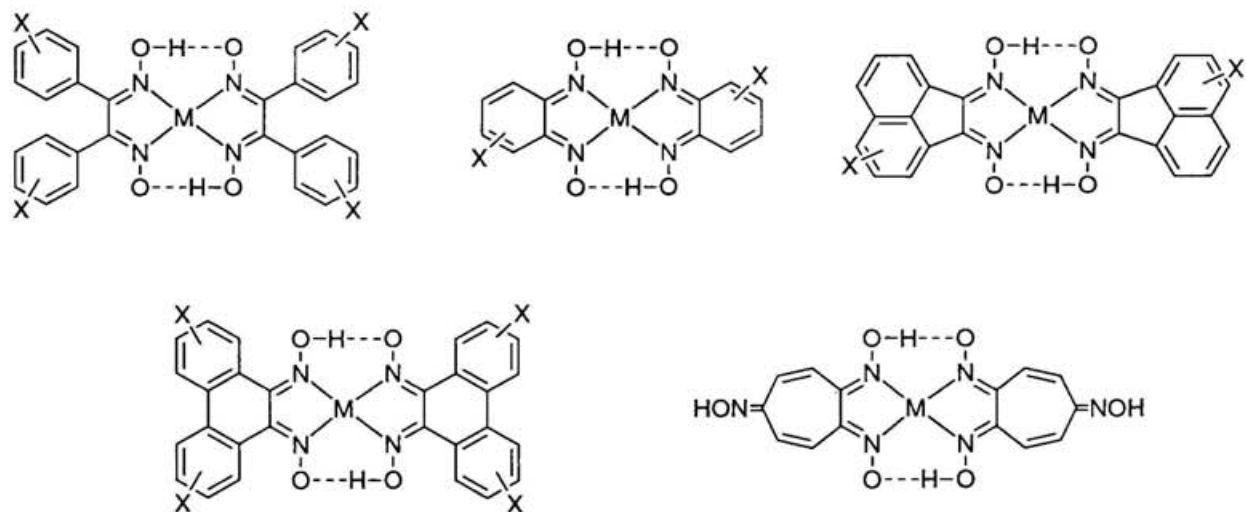


図 4 - 1  $\pi$  電子系拡張グリオキシムの例。

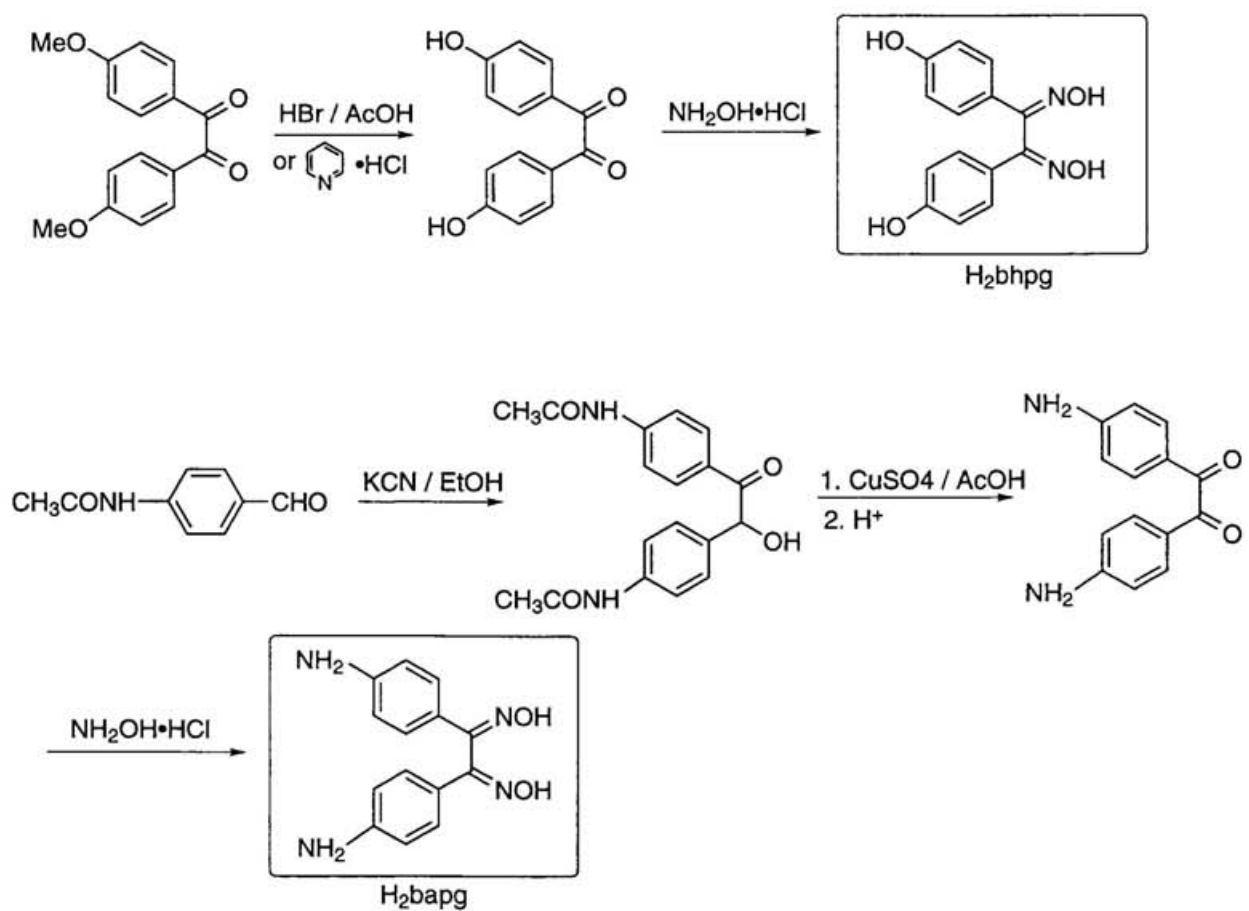


図 4 - 2  $H_2bhpq$  及び  $H_2bapg$  の合成。



ることでオレンジ色の微結晶として 59 % の収率で得られた。また、これをエタノールから再結晶することで板状の単結晶を得ることができた。

$\text{Ni}(\text{Hbapg})_2$  は配位子と 0.5 当量の酢酸ニッケル四水和物をメタノール中で混合し、これに数滴のアンモニア水を加えることにより、赤燈色の微結晶として 59 % の収率で得られた。また、これを DMF に溶解させ、アセトニトリルを気相拡散させることによりプリズム状の単結晶を得ることができた。これらの単結晶はいずれも結晶溶媒を含み、開放系で放置しておくことで速やかに風解するため、X線結晶解析は単結晶をキャピラリー中に封管して行った。

$\text{Ni}(\text{Htqto})_2$  は配位子と 0.5 当量の酢酸ニッケル六水和物をメタノール-水混合溶媒中で反応させることにより茶色の固体として得られた。現在のところ再結晶は得られていない。

### 第3節 X線結晶構造

#### 1. $\text{Ni}(\text{Hbhpq})_2$

$\text{Ni}(\text{Hbhpq})_2$  の結晶学的データを表 4-2 に示す。結晶系は triclinic、空間群は  $P\bar{1}$  で、 $R$  値は 6.7 % であった。最終的な原子座標と等方性温度因子を表 4-3、結合長を表 4-4、結合角を表 4-5 に示す。尚、結晶溶媒として含まれるエタノール分子の位置は決定できなかった。

図 4-3 に分子構造を示す。この分子はニッケルの位置に対称中心を持ち、グリオキシム部分はほぼ平面である。 $\text{Ni}1$ 、 $\text{O}1$ 、 $\text{O}2$ 、 $\text{N}1$ 、 $\text{N}2$ 、 $\text{C}1$ 、 $\text{C}2$  から成る最適平面からのずれは  $\text{O}2$  の 0.037 Å が最大である (表 4-6)。分子内の  $\text{O}1$ - $\text{O}2$  間の距離は 2.445(7) Å で、一般的なグリオキシマト錯体と同様に強い分子内水素結合が存在している。ベンゼン環のキレート平面に対する角度はそれぞれ 34.4° ( $R1$ )、60.6° ( $R2$ ) である。

図 4-4 に結晶構造を示す。結晶溶媒として含まれているエタノールはセルの中心付近にあると思われる。金属錯体は非置換体で見られるような M-M タイプのスタッキングは形成していない。図 4-5 に金属錯体の重なりの様子を示すが、グリオキシム部分での重なりはない。グリオキシム平面間の距離は 3.904 Å、金属-金属間距離は 6.4307(7) Å である。

分子間の水素結合は二種類のものが存在する。一つは水酸基の  $\text{O}4$  と X 方向に 1、Y 方向に 1 並進した分子のオキシム酸素  $\text{O}2^*$  間の水素結合であり、 $\text{O}4$ - $\text{O}2^*$  間の距離は 2.83(1) Å である。この水素結合は [1, 0, 1] 方向に水素結合鎖を形成している (図 4-6)。この水素結合鎖に含まれるベンゼン環 ( $R2$ ) は、隣接する分子のベンゼン環と 3.34 Å の平面間距離で重なっている。このベンゼン環の重なり様子を図 4-7 に示した。この平面間距離はベンゼン環同士のファン・デル・ワールス接触距離の 3.4 Å に比べてわずかに短くなっている。

もう一つの水素結合は、水酸基の酸素  $\text{O}3$  と Y 方向に -1、Z 方向に 2 並進した分子の  $\text{O}3^*$  間の水素結合であり、 $\text{O}3$ - $\text{O}3^*$  間の距離は 2.77(2) Å である。これは cb 平面上で [0, 1

表 4-2 結晶学的データと精密化の条件。

	Ni(Hbhp <sub>g</sub> ) <sub>2</sub> •2EtOH	Ni(Hbap <sub>g</sub> ) <sub>2</sub> •MeCN
化学式	C <sub>32</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Ni	C <sub>30</sub> H <sub>29</sub> N <sub>9</sub> O <sub>4</sub> Ni
分子量	693.34	638.32
結晶化溶媒	EtOH	DMF-MeCN
結晶の色	燈色	赤燈色
結晶の形	プリズム状	プリズム状
結晶の大きさ / mm <sup>3</sup>	0.2×0.2×0.1	0.2×0.2×0.2
	triclinic	triclinic
空間群	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	1	1
格子定数		
<i>a</i> / Å	11.042(2)	11.055(1)
<i>b</i> / Å	11.928(2)	11.384(1)
<i>c</i> / Å	6.4307(7)	6.169(1)
$\alpha$ / deg.	93.76(1)	92.98(1)
$\beta$ / deg.	97.65(1)	100.30(1)
$\gamma$ / deg.	107.10(1)	110.133(9)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	801.0(2)	711.7(2)
<i>D<sub>c</sub></i> / Mgm <sup>-3</sup>	1.437	1.489
測定反射点	4883	3437
独立な反射数	4659	3271
<i>R</i>	0.067	0.039
<i>R<sub>w</sub></i>	0.075	0.041
Goodness of Fit Indicator	1.51	1.39
Maximum peak in Final Diff. Map / e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	0.66	0.36
Minimum peak in Final Diff. Map / e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	-0.45	-0.24

表 4 - 3 Ni(Hbhp<sub>g</sub>)<sub>2</sub> の原子座標と等方性温度因子。

atom	x	y	z	B(eq)
Ni(1) <sup>a)</sup>	0	0	0	2.76(4)
O(1)	-0.1807(5)	-0.1313(5)	0.235(1)	4.1(1)
O(2)	0.2656(5)	0.0265(5)	0.0335(9)	4.0(1)
O(3)	-0.0770(8)	-0.4281(7)	0.963(1)	8.2(2)
O(4)	0.5993(6)	-0.1893(7)	0.613(1)	6.7(2)
N(1)	-0.0572(6)	-0.0970(6)	0.205(1)	3.1(1)
N(2)	0.1546(6)	-0.0269(6)	0.100(1)	3.2(2)
C(1)	0.0261(7)	-0.1380(7)	0.317(1)	2.8(2)
C(2)	0.1539(7)	-0.0947(7)	0.252(1)	3.0(2)
C(3)	-0.0042(7)	-0.2165(7)	0.483(1)	3.0(2)
C(4)	0.0586(8)	-0.3004(8)	0.519(1)	3.9(2)
C(5)	0.0345(9)	-0.3711(8)	0.680(2)	4.7(2)
C(6)	-0.053(1)	-0.3587(9)	0.808(1)	4.8(2)
C(7)	-0.1173(9)	-0.2785(8)	0.771(1)	4.4(2)
C(8)	-0.0938(8)	-0.2082(7)	0.610(1)	3.6(2)
C(9)	0.2707(7)	-0.1205(7)	0.347(1)	3.0(2)
C(10)	0.3337(8)	-0.1761(8)	0.225(1)	4.1(2)
C(11)	0.4446(8)	-0.2004(9)	0.317(2)	4.8(2)
C(12)	0.4890(8)	-0.1688(8)	0.528(2)	4.2(2)
C(13)	0.4269(8)	-0.1131(9)	0.652(1)	4.3(2)
C(14)	0.3172(8)	-0.0909(8)	0.561(1)	3.8(2)
H(1)	0.1181	-0.3112	0.4223	4.6
H(2)	0.0794	-0.4290	0.7027	6.1
H(3)	-0.1811	-0.2701	0.8584	5.4
H(4)	-0.1419	-0.1518	0.5850	4.5
H(5)	0.3003	-0.1990	0.0728	5.1
H(6)	0.4909	-0.2403	0.2344	5.9
H(7)	0.4581	-0.0912	0.8033	5.0
H(8)	0.2721	-0.0511	0.6518	4.5
H(9)	-0.0915	-0.4779	1.0757	9.8
H(10)	0.6763	-0.2051	0.6697	4.5
H(11)	-0.2259	-0.0739	0.1314	4.8

<sup>a)</sup> Ni(1) の population は 0.5。

表 4 - 4 Ni(Hbhp<sub>g</sub>)<sub>2</sub> の結合長。

atom	atom	distance	atom	atom	distance
Ni(1)	N(1)	1.866(6)	Ni(1)	N(2)	1.868(6)
N(1)	C(1)	1.318(9)	O(1)	N(1)	1.347(7)
N(2)	C(2)	1.313(9)	O(1)	H(11)	1.156
O(2)	N(2)	1.344(8)	C(1)	C(2)	1.48(1)
C(1)	C(3)	1.48(1)	O(3)	C(6)	1.35(1)
C(2)	C(9)	1.48(1)	O(3)	H(9)	0.967
C(3)	C(4)	1.39(1)	O(4)	C(12)	1.364(9)
O(4)	H(10)	0.954	C(3)	C(8)	1.39(1)
C(4)	C(5)	1.38(1)	C(4)	H(1)	0.990
C(11)	C(12)	1.37(1)	C(5)	C(6)	1.38(1)
C(11)	H(6)	0.978	C(5)	H(2)	0.972
C(12)	C(13)	1.38(1)	C(6)	C(7)	1.37(1)
C(13)	C(14)	1.38(1)	C(7)	C(8)	1.38(1)
C(13)	H(7)	0.977	C(7)	H(3)	0.982
C(14)	H(8)	0.999	C(8)	H(4)	0.984
C(9)	C(10)	1.37(1)	C(9)	C(14)	1.39(1)
C(10)	C(11)	1.40(1)	C(10)	H(5)	0.992

表 4 - 5  $\text{Ni}(\text{Hbhp})_2$  の結合角。

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
N(1)	Ni(1)	N(2)	81.8(3)	N(1)	Ni(1)	N(2)	98.2(3)
H(11)	O(1)	N(1)	103.05	C(6)	O(3)	H(9)	96.10
H(10)	O(4)	C(12)	178.53	C(1)	N(1)	O(1)	119.3(6)
C(1)	N(1)	Ni(1)	118.0(5)	O(1)	N(1)	Ni(1)	122.6(4)
C(3)	N(1)	C(7)	102.8(3)	O(2)	N(2)	Ni(1)	122.9(4)
C(2)	N(2)	O(2)	119.8(6)	C(2)	N(2)	Ni(1)	117.1(5)
N(1)	C(1)	C(2)	110.6(6)	N(1)	C(1)	C(3)	124.6(7)
C(2)	C(1)	C(3)	124.7(6)	N(2)	C(2)	C(9)	122.1(7)
N(2)	C(2)	C(1)	112.4(6)	C(9)	C(2)	C(1)	125.4(7)
C(4)	C(3)	C(1)	120.6(7)	C(8)	C(3)	C(4)	118.0(7)
C(8)	C(3)	C(1)	121.4(7)	C(5)	C(4)	C(3)	120.9(8)
H(1)	C(4)	C(3)	118.72	H(1)	C(4)	C(5)	120.31
H(2)	C(5)	C(6)	120.27	H(2)	C(5)	C(4)	119.86
C(6)	C(5)	C(4)	119.9(8)	C(7)	C(6)	C(5)	119.7(8)
O(3)	C(6)	C(7)	120(1)	O(3)	C(6)	C(5)	119.9(9)
H(3)	C(7)	C(6)	120.50	H(3)	C(7)	C(8)	118.93
C(6)	C(7)	C(8)	120.6(9)	H(4)	C(8)	C(3)	119.71
C(7)	C(8)	C(3)	120.9(8)	H(4)	C(8)	C(7)	119.36
C(10)	C(9)	C(14)	119.0(7)	C(10)	C(9)	C(2)	120.5(8)
C(14)	C(9)	C(2)	120.5(8)	H(5)	C(10)	C(9)	119.63
H(5)	C(10)	C(11)	120.26	C(9)	C(10)	C(11)	120.1(9)
H(6)	C(11)	C(12)	118.61	H(6)	C(11)	C(10)	121.83
C(12)	C(11)	C(10)	119.6(9)	O(4)	C(12)	C(11)	118.8(9)
O(4)	C(12)	C(13)	120.1(9)	C(11)	C(12)	C(13)	121.1(8)
H(7)	C(13)	C(12)	121.15	H(7)	C(13)	C(14)	120.08
C(12)	C(13)	C(14)	118.8(8)	C(13)	C(14)	C(9)	121.5(8)
H(8)	C(14)	C(13)	118.41	H(8)	C(14)	C(9)	120.10

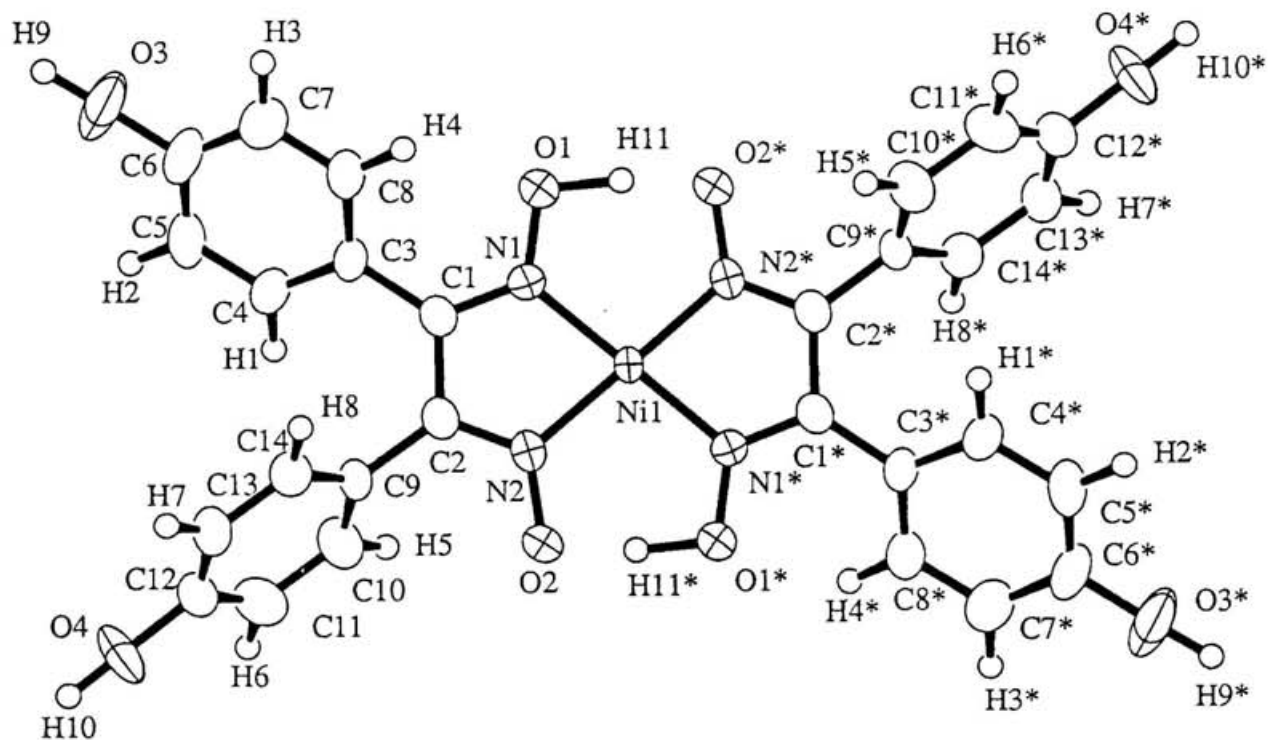


図 4 - 3  $\text{Ni}(\text{Hbhp})_2$  の分子構造。

表 4 - 6  $\text{Ni}(\text{Hbhp})_2$  のキレート平面  
における最適平面からのずれ。

atom	distance(Å)
Ni(1)	0.000
O(1)	-0.002
O(2)	0.037
N(1)	0.030
N(2)	-0.032
C(1)	0.009
C(2)	-0.024

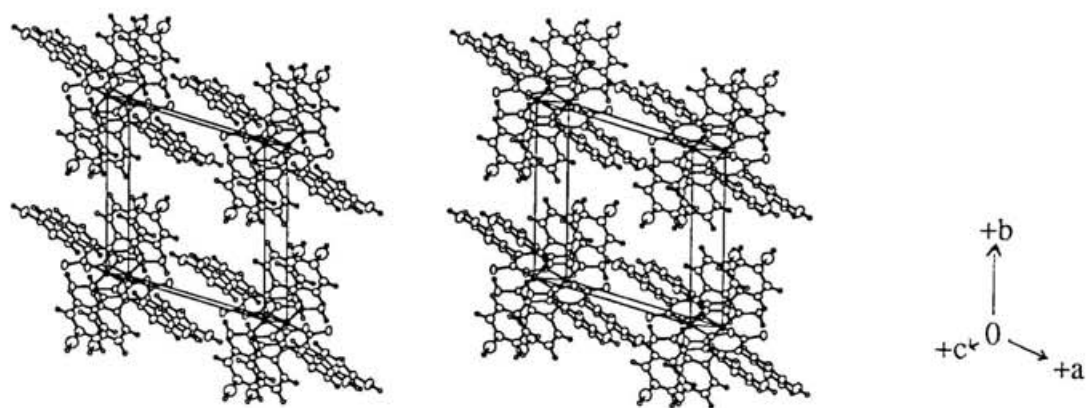


図 4 - 4  $\text{Ni}(\text{Hbhpq})_2$  の結晶構造（ステレオ図）。

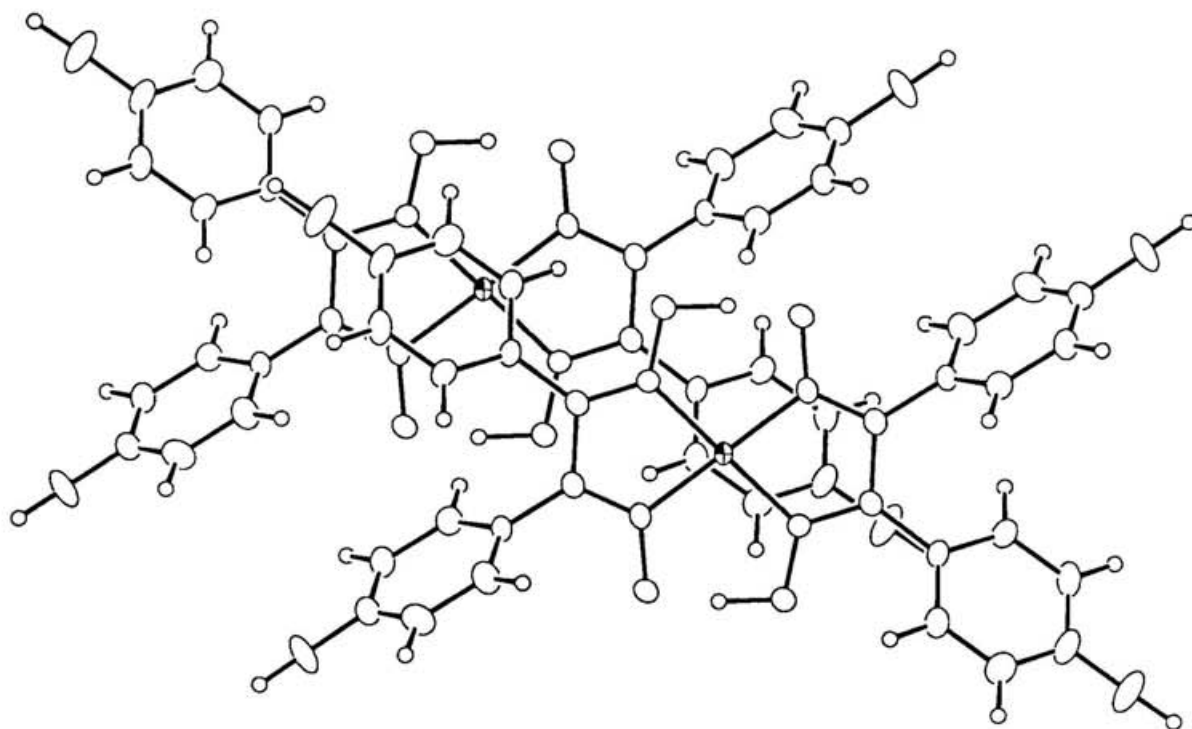


図 4 - 5  $\text{Ni}(\text{Hbhpq})_2$  分子の重なりの様子。

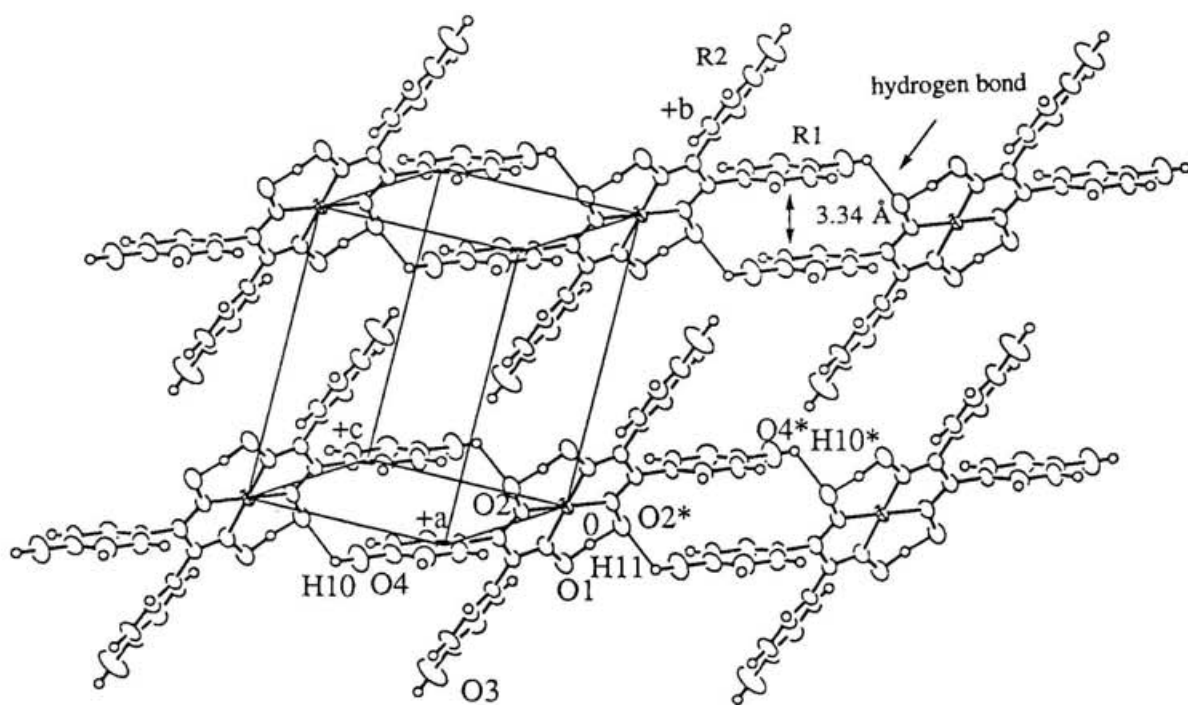


図 4 - 6  $\text{Ni}(\text{Hbhp})_2$  の分子間水素結合の様子。

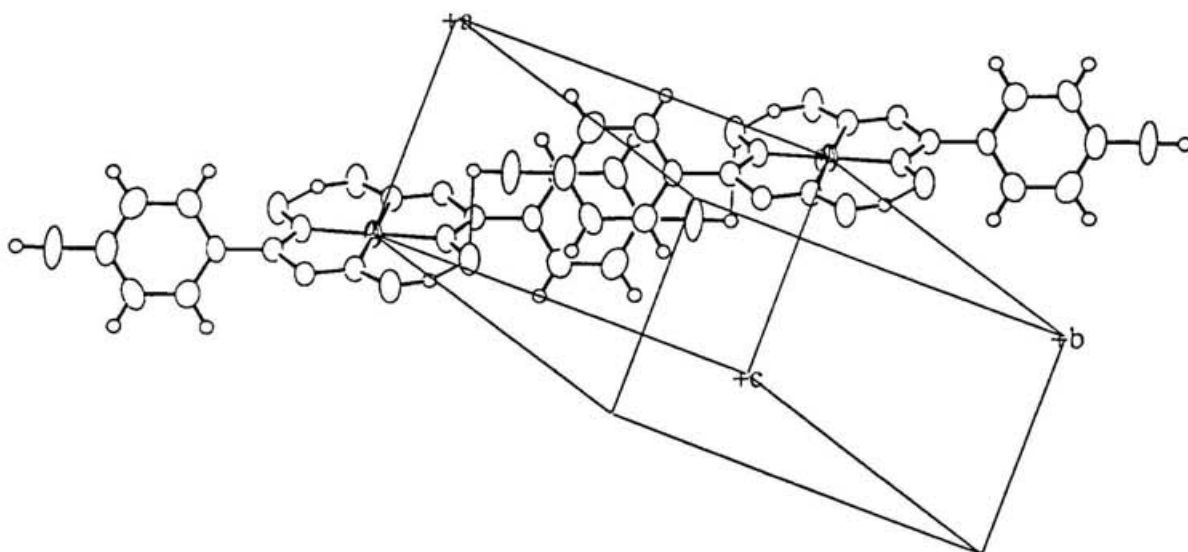


図 4 - 7 ベンゼン環の重なるの様子。



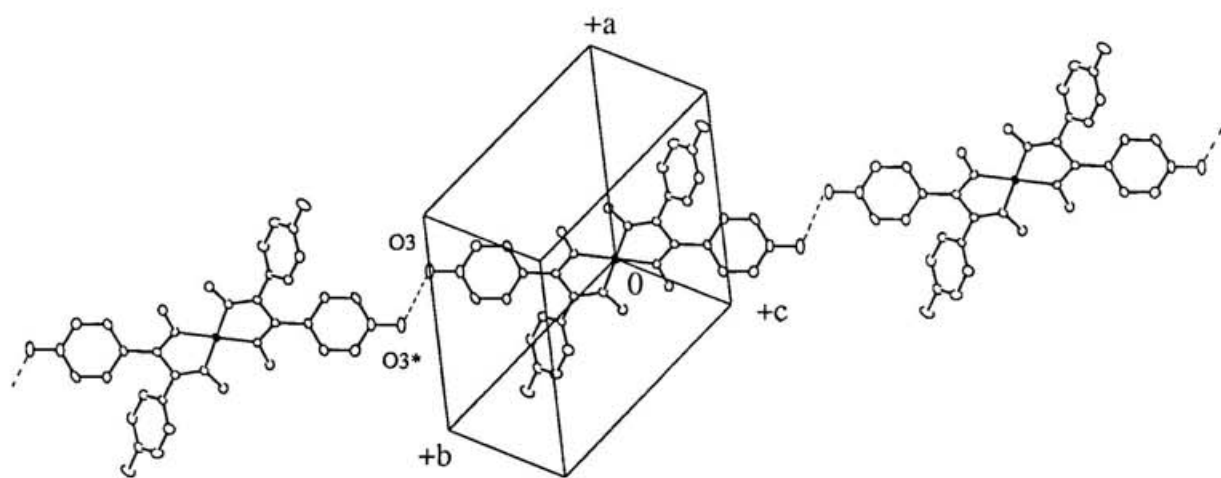


図 4 - 8  $\text{Ni}(\text{Hbhp})_2$  の分子間水素結合の様子。

, -2] 方向に水素結合鎖を形成している。この様子を図 4-8 に示す。

## 2. Ni(Hbapg)<sub>2</sub>

Ni(Hbapg)<sub>2</sub> の結晶学的データを表 4-2 に示す。結晶系は triclinic、空間群は  $P\bar{1}$  で、 $R$  値は 3.9 % であった。最終的な原子座標と等方性温度因子を表 4-7、結合長を表 4-8、結合角を表 4-9 に示す。

図 4-9 に分子構造を示す。この分子もニッケルに位置に対称中心を持ち、グリオキシム部分はほぼ平面である。Ni1、O1、O2、N1、N2、C1、C2 から成る最適平面からのずれは O1 の 0.052 Å が最大である (表 4-10)。分子内の O1-O2 間の距離は 2.428(3) Å で、一般的なグリオキシマト錯体と同様に強い分子内水素結合が存在している。ベンゼン環のキレート平面に対する角度はそれぞれ 51.5° (R1)、42.5° (R2) である。

図 4-10 に結晶構造を示す。結晶溶媒として含まれるアセトニトリルはセルの中心ではなく cb 面の中心に位置する。このアセトニトリル分子は、c 軸方向に CH<sub>3</sub>-CN となっている分子とその逆向きの NC-CH<sub>3</sub> となっている分子が disorder しており、それぞれの population は 0.5 である。

この金属錯体も M-M タイプのスタッキングは形成していない。図 4-11 に金属錯体の重なりの様子を示すが、グリオキシム部分での重なりは僅かである。グリオキシム平面間の距離は 3.779 Å、金属-金属間距離は 6.169(1) Å である。

この結晶中にも Ni(Hbhpg)<sub>2</sub> と同様にベンゼン環同士の重なりがある。しかし、この場合はアミノ窒素とグリオキシム酸素間の距離は 3.255(5) Å で、水素結合を形成していない。ベンゼン環の平面距離は 3.40 Å とベンゼン環同士のファン・デル・ワールス接触距離と同程度である。金属錯体は、このベンゼン間の重なりを伴って ac 平面上でシート状に広がっており、そのシート間に結晶溶媒が挟まれている構造をとっている (図 4-12)。水素結合は図 4-13 に示すように、a 軸上で隣り合う金属錯体のアミノ窒素とオキシム酸素間に確認され、その距離は 3.166(4) Å である。

## 第 4 節 考察

Ni-N の結合距離は Ni(Hbhpg)<sub>2</sub> では 1.866(6) Å と 1.868(6) Å、Ni(Hbapg)<sub>2</sub> では 1.864(2) Å と 1.875(2) で、ビス (ジメチルグリオキシム) ニッケル錯体 Ni(Hdmg)<sub>2</sub> の 1.85(15) Å<sup>9)</sup> とほぼ同じである。分子内のグリオキシム酸素間の水素結合は Ni(Hbhpg)<sub>2</sub> で 2.445(7) Å、Ni(Hbapg)<sub>2</sub> で 2.428(3) Å と Ni(Hdmg)<sub>2</sub> の 2.40(21) Å 同様に強い水素結合を示している。

M-M スタッキングを有するジフェニルグリオキシム錯体

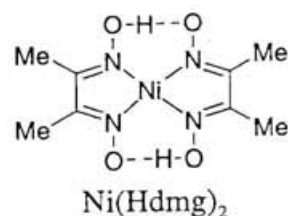


表 4－7 Ni(Hbapg)<sub>2</sub> の原子座標と等方性温度因子。

atom	x	y	z	B(eq)
Ni(1) <sup>a)</sup>	0	0	0	2.41(1)
O(1)	0.2462(2)	-0.0183(2)	-0.0220(4)	3.53(5)
O(2)	-0.0657(2)	0.1356(2)	0.3286(4)	4.13(5)
N(1)	0.1808(2)	0.0369(2)	0.0862(4)	2.70(5)
N(2)	0.0300(2)	0.1044(2)	0.2644(4)	2.81(5)
N(3)	0.7790(3)	0.2167(4)	0.6561(6)	4.62(8)
N(4)	0.3167(5)	0.5384(4)	1.1046(7)	6.4(1)
N(5)	0.977(2)	0.433(2)	0.243(3)	16.7(7)
C(1)	0.2418(3)	0.1110(3)	0.2715(5)	2.58(6)
C(2)	0.1519(3)	0.1564(3)	0.3739(5)	2.54(6)
C(3)	0.3820(3)	0.1411(3)	0.3715(5)	2.74(6)
C(4)	0.4782(3)	0.1835(3)	0.2463(5)	3.15(7)
C(5)	0.6096(3)	0.2091(3)	0.3395(6)	3.38(7)
C(6)	0.6478(3)	0.1902(3)	0.5593(5)	3.17(6)
C(7)	0.5506(3)	0.1467(3)	0.6822(5)	2.99(7)
C(8)	0.4202(3)	0.1235(3)	0.5909(5)	2.80(6)
C(9)	0.1965(3)	0.2532(3)	0.5672(5)	2.73(6)
C(10)	0.3124(3)	0.3577(3)	0.5885(6)	3.47(7)
C(11)	0.3525(4)	0.4524(3)	0.7646(6)	3.89(8)
C(12)	0.2780(4)	0.4455(3)	0.9275(6)	3.89(8)
C(13)	0.1645(4)	0.3407(3)	0.9086(6)	3.65(8)
C(14)	0.1230(3)	0.2465(3)	0.7322(5)	3.03(7)
C(15)	1.001(4)	0.473(3)	0.398(6)	12(1)
C(16)	1.002(4)	0.526(3)	0.602(6)	11(1)
H(01)	0.166(5)	-0.079(5)	-0.189(8)	9(1)
H(4)	0.454(3)	0.201(3)	0.094(5)	3.0(7)
H(5)	0.676(3)	0.243(3)	0.257(5)	3.2(7)
H(7)	0.573(3)	0.130(3)	0.820(5)	2.4(6)
H(8)	0.352(3)	0.091(3)	0.684(6)	4.4(8)
H(10)	0.363(3)	0.371(3)	0.477(6)	4.0(8)
H(11)	0.428(4)	0.525(3)	0.762(6)	4.4(8)
H(13)	0.118(3)	0.325(3)	1.008(5)	2.7(7)
H(14)	0.041(3)	0.170(3)	0.720(5)	3.8(8)
H(31)	0.790(5)	0.186(5)	0.792(9)	8(1)

表 4 - 7 Ni(Hbapg)<sub>2</sub> の原子座標と等方性温度因子。(つづき)

H(32)	0.823(4)	0.220(4)	0.582(7)	5(1)
H(41)	0.376(4)	0.592(4)	1.120(7)	5(1)
H(42)	0.256(5)	0.542(5)	1.177(9)	8(2)

<sup>a)</sup> Ni(1) の population は 0.5。

表 4 - 8 Ni(Hbapg)<sub>2</sub> の結合長。

atom	atom	distance	atom	atom	distance
Ni(1)	N(1)	1.864(2)	N(3)	H(7)	2.56(3)
N(3)	H(31)	0.93(5)	N(3)	H(32)	0.72(4)
O(1)	N(1)	1.343(3)	N(4)	C(12)	1.377(5)
O(1)	H(01)	1.22(5)	N(4)	H(41)	0.71(4)
N(4)	H(42)	0.88(5)	O(2)	N(2)	1.340(3)
C(1)	C(2)	1.482(4)	C(1)	C(3)	1.473(4)
N(1)	C(1)	1.306(3)	C(2)	C(9)	1.469(4)
C(3)	C(4)	1.393(4)	N(2)	C(2)	1.307(4)
C(3)	C(8)	1.390(4)	N(3)	C(6)	1.386(4)
C(4)	C(5)	1.385(4)	C(10)	C(11)	1.384(5)
C(4)	H(4)	0.98(3)	C(5)	C(6)	1.397(5)
C(10)	H(10)	0.94(3)	C(11)	C(12)	1.398(5)
C(5)	H(5)	0.96(3)	C(6)	C(7)	1.392(5)
C(11)	H(11)	0.95(3)	C(12)	C(13)	1.383(5)
C(7)	C(8)	1.378(4)	C(7)	H(7)	0.89(3)
C(13)	C(14)	1.382(4)	C(13)	H(13)	0.86(3)
C(8)	H(8)	1.01(4)	C(9)	C(10)	1.396(4)
C(14)	H(14)	1.01(3)	C(9)	C(14)	1.401(4)
C(15)	C(16)	1.36(2)			

表 4 - 9 Ni(Hbapg)<sub>2</sub> の結合角。

atom	atom	atom	angle / °	atom	atom	atom	angle / °
N(1)	Ni(1)	N(2)	82.1(1)	N(1)	Ni(1)	N(2)	97.9(1)
H(01)	O(1)	N(1)	105(2)	C(1)	N(1)	O(1)	119.8(2)
C(1)	N(1)	Ni(1)	117.1(2)	O(1)	N(1)	Ni(1)	122.8(2)
O(2)	N(2)	Ni(1)	122.2(2)	C(2)	N(2)	O(2)	120.6(2)
C(2)	N(2)	Ni(1)	116.9(2)	H(32)	N(3)	H(31)	122(4)
H(32)	N(3)	C(6)	117(3)	H(31)	N(3)	C(6)	113(3)
H(41)	N(4)	H(42)	118(5)	H(41)	N(4)	C(12)	123(4)
H(42)	N(4)	C(12)	117(3)	N(1)	C(1)	C(3)	123.8(3)
N(1)	C(1)	C(2)	112.0(2)	C(3)	C(1)	C(2)	124.1(2)
N(2)	C(2)	C(9)	124.5(3)	C(9)	C(2)	C(1)	123.8(2)
N(2)	C(2)	C(1)	111.6(2)	C(8)	C(3)	C(4)	118.7(3)
C(8)	C(3)	C(1)	120.5(3)	H(4)	C(4)	C(5)	119(2)
H(4)	C(4)	C(3)	120(2)	C(5)	C(4)	C(3)	120.6(3)
H(5)	C(5)	C(4)	121(2)	H(5)	C(5)	C(6)	119(2)
C(4)	C(5)	C(6)	120.6(3)	N(3)	C(6)	C(7)	120.3(3)
N(3)	C(6)	C(5)	121.4(3)	C(7)	C(6)	C(5)	118.3(3)
H(7)	C(7)	C(8)	120(2)	H(7)	C(7)	C(6)	119(2)
C(8)	C(7)	C(6)	121.1(3)	C(7)	C(8)	C(3)	120.6(3)
H(8)	C(8)	C(7)	119(2)	H(8)	C(8)	C(3)	120(2)
C(10)	C(9)	C(14)	117.7(3)	C(10)	C(9)	C(2)	120.6(3)
C(14)	C(9)	C(2)	121.7(3)	H(10)	C(10)	C(11)	117(2)
H(10)	C(10)	C(9)	122(2)	C(11)	C(10)	C(9)	121.3(3)
C(10)	C(11)	H(11)	125.3(6)	H(11)	C(11)	C(12)	122(2)
C(10)	C(11)	C(12)	120.7(3)	N(4)	C(12)	C(13)	120.4(4)
N(4)	C(12)	C(11)	121.5(4)	C(13)	C(12)	C(11)	118.0(3)
H(13)	C(13)	C(12)	124(2)	C(14)	C(13)	C(12)	121.6(3)
H(13)	C(13)	C(14)	114(2)	H(14)	C(14)	C(13)	121(2)
H(14)	C(14)	C(9)	118(2)	C(13)	C(14)	C(9)	120.7(3)

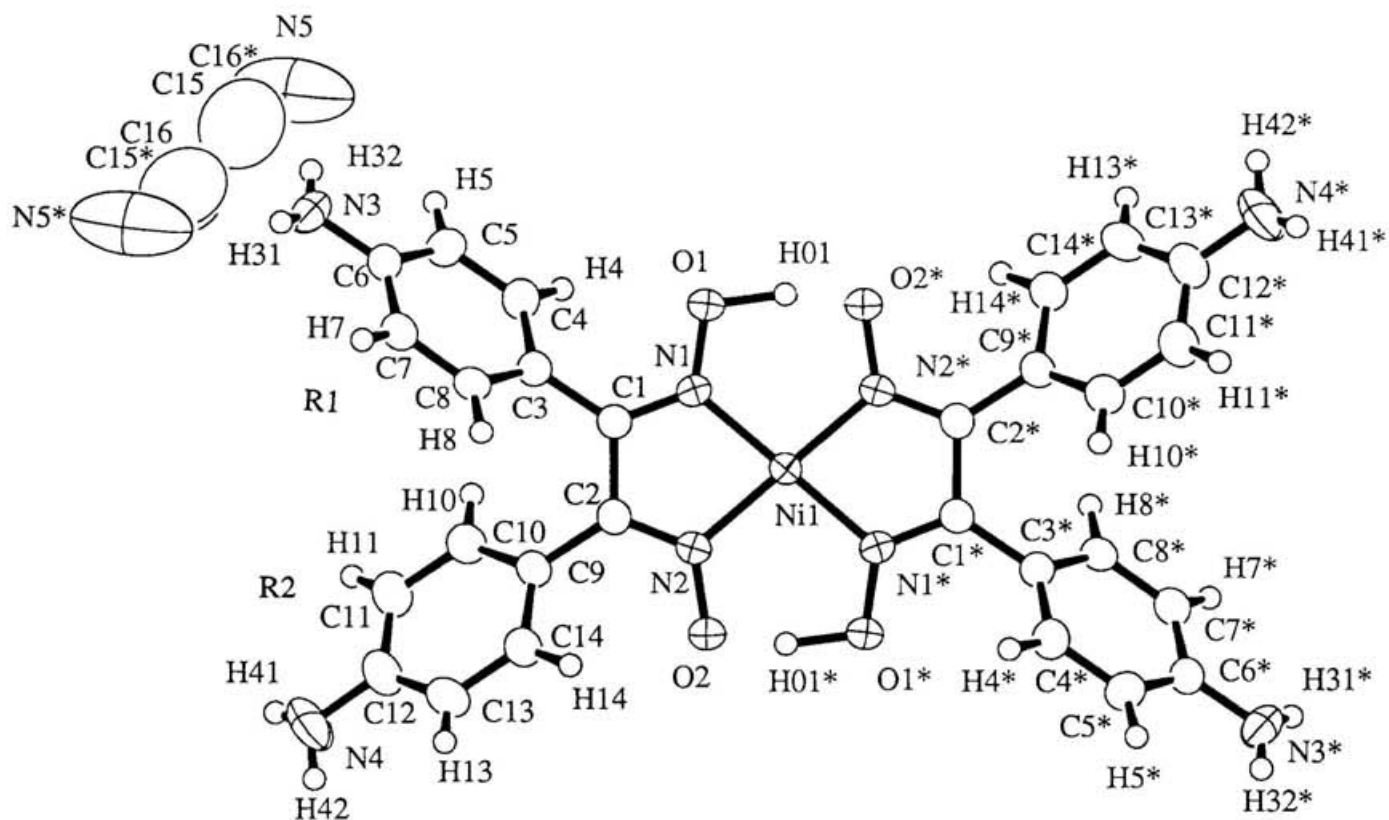


図 4 - 9  $\text{Ni}(\text{Hbapg})_2$  の分子構造。

表 4 - 1 0  $\text{Ni}(\text{Hbapg})_2$  のキレート  
平面における最適平面からのずれ。

atom	distance(Å)
Ni(1)	0.000
O(1)	-0.052
O(2)	-0.018
N(1)	0.032
N(2)	-0.047
C(1)	0.013
C(2)	0.027

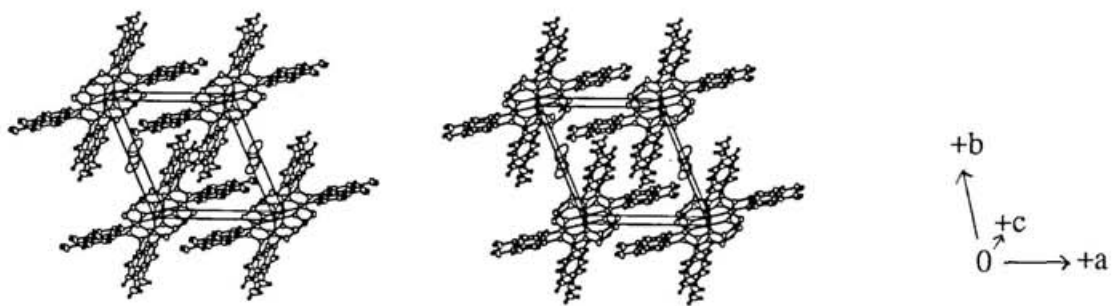


図4-10  $\text{Ni}(\text{Hbapg})_2$  の結晶構造（ステレオ図）。

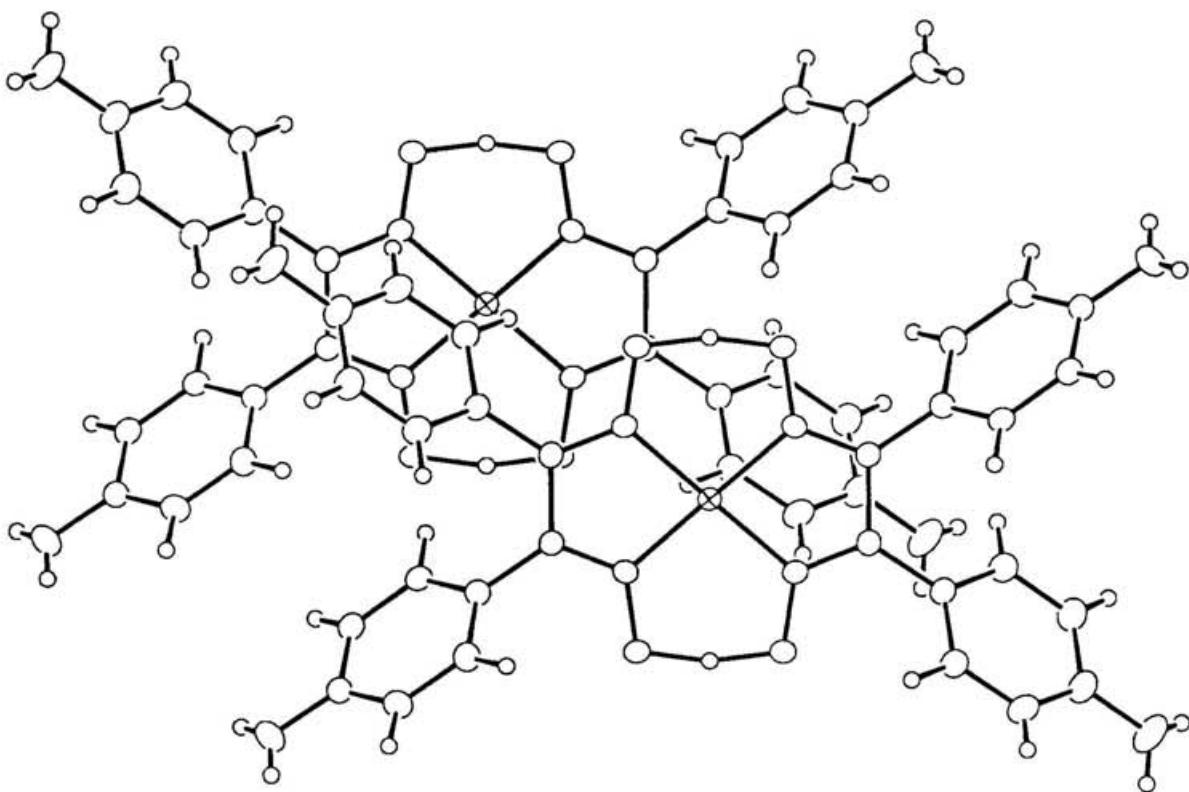


図4-11  $\text{Ni}(\text{Hbapg})_2$  分子の重なりの様子。

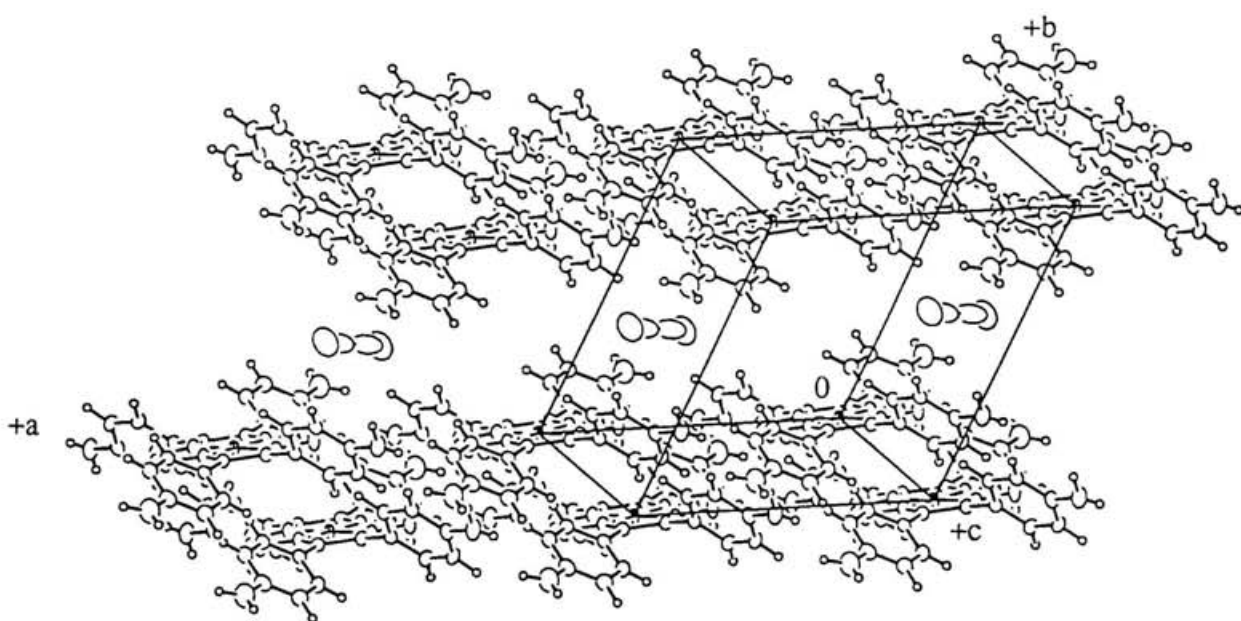


図 4 - 1 2  $\text{Ni}(\text{Hbapg})_2$  のシート状構造の様子。

$\text{O1} \cdots \text{N3}^*$  3.166(4) Å

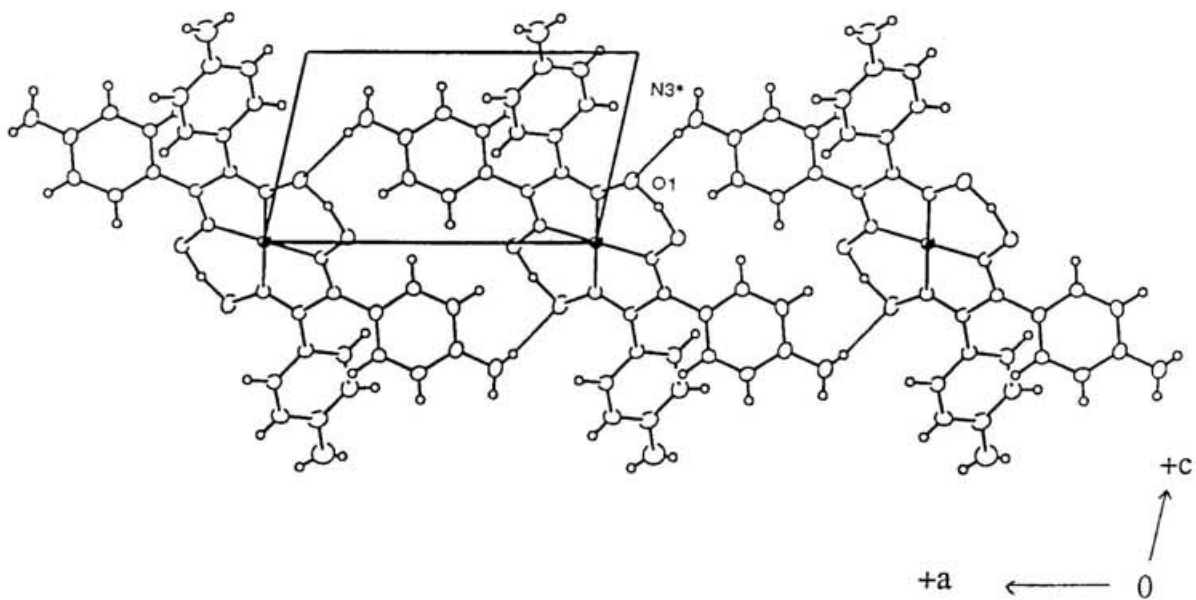


図 4 - 1 3  $\text{Ni}(\text{Hbapg})_2$  の分子間水素結合の様子。



M(Hdpg)<sub>2</sub> では、キレート平面に対するベンゼン環平面の角度は、Ni(Hdpg)<sub>2</sub>I<sup>10)</sup>で 36.8°、Pt(Hdpg)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub><sup>11)</sup>で 43° と報告されている。Ni(Hbhp)<sub>2</sub> では 34.4° と 60.6°、Ni(Hbap)<sub>2</sub> では 42.5° と 51.5° と、いずれの場合も一方のベンゼン環の方が大きな角度をなしている。このベンゼン環は先に述べたように隣接する金属錯体のベンゼン環と重なりを持つものであり、この重なり構造をとりやすいように、キレート平面とベンゼン環平面が大きな角をとるものと考えられる。

グリオキシム錯体の特徴の一つに M-M 型のスタッキングを形成し易いことが上げられる。事実、M(Hdpg)<sub>2</sub> では M-M 間距離が 3.547 Å (M=Ni)、3.517 Å (M=Pd)、3.50 Å (M=Pt) である M-M 型のスタッキングを形成している。これに対し、Ni(Hbhp)<sub>2</sub> 及び Ni(Hbap)<sub>2</sub> では M-M 型のスタッキングを形成していないことが分かった。この理由としては、1) パラ位に置換基を導入することで M-M 型のスタッキングを形成し得るパッキング構造をとれなくなった。2) 結晶溶媒として含まれる分子が M-M 型のスタッキングの形成を阻害している。3) 水素結合を形成する構造が、M-M 型のスタッキング構造よりも有利であることが考えられる。

Endres らは、メタ位にクロロ基や、パラ位にニトロ基あるいはメトキシ基を導入したジフェニルグリオキシム誘導体の金属錯体を合成し、その構造を報告している(表 4-11)。それによると、メタ位にクロロ基を導入したニッケル錯体では M-M 型、パラ位にニトロ基を導入したニッケル錯体では M-L-M 型のスタッキングを、また、パラ位にメトキシ基を導入したものでは、ニッケル錯体では M-L-M 型、白金錯体では M-M 型のスタッキング構造となっている。これらのことは、置換基の種類、導入位置、さらには中心金属の違いによって異なる構造をとりうることを示している。また、Ni(Hbhp)<sub>2</sub>、Ni(Hbap)<sub>2</sub> では結晶溶媒が含まれており、結晶育成の条件(溶媒、濃度、温度等)を変化させることで異なった構造を持つ結晶が得られる可能性は十分にある。

以上のように、Ni(Hbhp)<sub>2</sub>、Ni(Hbap)<sub>2</sub> では金属-金属間の相互作用は見られなかったが、その代わりに拡張した π 電子共役系の重なりが見られた。このような系では、アクセプターを加えることにより、共役系での電荷移動及び水素結合の相互作用が、金属錯体のキレート部分でスタッキング様式が制御され得る分子集合体を構築できると期待される。

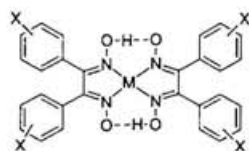
## 第 5 節 実験項

### (1) 合成実験

合成実験を行う際に使用した測定機器、試薬の精製等は第二章実験項に記した通りである。

#### Ni(Hbhp)<sub>2</sub> の合成

表 4-11 置換ジフェニルグリオキシム錯体。



化合物	M-M distance (Å)	結晶系	Structural type
X= <i>p</i> -MeO, M=Ni	9.36 or 4.68	monoclinic	M-L-M
X= <i>p</i> -MeO, M=Pd	3.32	orthorhombic	M-M
X= <i>m</i> -Cl, M=Ni	3.32	orthorhombic	M-M
X= <i>p</i> -NO <sub>2</sub> , M=Ni	3.7	monoclinic	M-L-M

### 1. 4,4'-ヒドロキシベンジルの合成<sup>5,6)</sup>

a) アニシル (7.7 g, 28.5 mmol) にピリジン塩酸塩 (15.4 g, 133.3 mmol) を加えよく攪拌させて均一の混合物とする。これを 200°C で 2 時間加熱した。その後、室温になるまで放冷し、これに 1.6 N-水酸化ナトリウム溶液 (200 ml) を加え固体を溶解させた。濾過後、濾液が酸性になるまで塩酸を加えた。はじめ、茶色のオイルが分離するが、すぐに淡黄色の固体となった。これを濾取し減圧下で乾燥させた。

収量 6.8 g      収率 98 %

形状 淡黄色固体      融点 237-240°C, lit.°C

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) 6.93(d, J=8.57, 4H), 7.74(d, J=8.91, 4H), 10.83(s, 2H)

b) アニシル (25 g, 92 mmol) を 48 %-臭化水素酸 (1 l) と氷酢酸 (250 ml) の混合液に加え、これを 4 時間加熱環流させた。その後、これを室温まで冷却させると淡黄色の固体が析出してきた。反応溶液を水 (3.3 l) の中に注ぎ、固体を吸引濾過で濾取、水で十分洗浄した後、減圧下で乾燥させると、上記方法と同一物が 20.8 g、収率 92 % で得られた。

### 2. ビス (4-ヒドロキシフェニル) グリオキシム (H<sub>2</sub>bhpg) の合成

4,4'-ヒドロキシベンジル (1 g, 4.13 mmol)、ヒドロキシルアミン塩酸塩 (1 g, 14.6 mmol) メタノール (20 ml) に溶かし、これに濃塩酸を数滴加える。4 日間加熱環流させた後、溶媒を減圧留去し、残査をカラムクロマトグラム (エーテル) によって精製した。

収量 381 mg      収率 34 %

形状 白色固体      融点 251-254°C

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) 6.75(d, J=8.58, 4H), 7.34(d, J=8.91, 4H), 9.70(s, 2H), 10.98(s, 2H)

### 3. Ni(Hbhpg)<sub>2</sub> の合成

ビス (4-ヒドロキシフェニル) グリオキシム (224 mg, 0.82 mmol) をメタノール (10 ml) に溶かし、これに酢酸ニッケル四水和物 (102 mg, 0.41 mmol) のメタノール溶液 (10 ml) を加えた。この溶液を 70°C で一晩加熱すると燈色の沈殿が生成した。これを吸引濾過で濾取し、減圧下で乾燥させた。

収量 146 mg      収率 59 %

形状 燈色固体      融点 >300° C

IR(KBr) 3377(s), 1608(s), 1504(s), 1137.4(s)

元素分析 C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Ni•2.7H<sub>2</sub>O C 51.82 (51.77); H 4.07 (4.25); N 8.65 (8.62)

## Ni(Hbapg)<sub>2</sub> の合成の合成

### 1. 4, 4'-ビス (アセチルアミノ) ベンゾインの合成<sup>7)</sup>

アセトアミノベンズアルデヒド (10 g, 61.3 mmol)、シアン化カリウム (1 g, 15.4 mmol) をエタノール (30 ml) に加え、2 時間加熱環流させた。その後、室温まで放冷し、反応溶液が少し濁るまで水を加えた。これを一晩放置すると黄色の固体が生じた。デカンテーションで水を除き、酢酸から再結晶すると、4, 4'-ビス (アセチルアミノ) ベンゾインが黄色固体として得られた。

収量 5.4 g      収率 54 %, lit. 27 %

形状 黄色固体      融点 251-254°C, lit. 244-246°C

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) 2.00(s,3H), 2.06(s,3H), 5.83(s,1H), 5.96(s,1H), 7.32(d, J=8.58, 2H), 7.50(d, J=8.58, 2H), 7.64(d, J=8.58, 2H), 7.96(d, J=8.91, 2H)

### 2. 4, 4'-ジアミノベンジルの合成<sup>7)</sup>

ピリジン (50 ml) と水 (20 ml) の混合液に硫酸銅五水和物 (46 g) を加え、均一溶液になるまで加熱した。これに4, 4'-ビス (アセチルアミノ) ベンゾイン (21 g, 64.3 mmol) を加え、100°C で2 時間撹拌した。その後、反応溶液が暖かいうちに水 (1.5 l) に注ぐと黄色の沈殿が生じる。これを吸引濾過で濾取し、水で洗浄後、濃硫酸 (100 ml) とメタノール (100 ml) の混合液の加え、100°C で2 時間撹拌した。生じた橙黄色の沈殿を吸引濾過で濾取し、水 (200 ml) に加え、これに濃アンモニア水を塩基性になるまで加えた。固体を吸引濾過で濾取し、エタノールから再結晶すると、4, 4'-ジアミノベンジルが橙黄色の固体として得られた。

収量 9.5 g      収率 61 %, lit. 47 %

形状 橙黄色固体      融点 165-167°C, lit. 169°C

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) 6.44(s,4H), 6.58(d, J=8.91, 4H), 7.51(d, J=8.58, 4H)

### 3. ビス (4-アミノシフェニル) グリオキシム (H<sub>2</sub>bapg) の合成

4, 4'-ジアミノベンジル (2 g, 8.32 mmol)、ヒドロキシルアミン塩酸塩 (4.60 g, 66.20 mmol) をエタノール (100 ml) に溶かし、2 4 時間加熱環流させた。さらにヒドロキシルアミン塩酸塩 (4.60 g, 66.20 mmol) を加え、さらに1 週間加熱環流させた。生じた白色沈殿を吸引濾過で濾取し、減圧下で乾燥させた。

収量 1.1 g      収率 46 %

形状 白色固体      融点 200°C (dec.)

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) 7.15(d, J=7.92, 4H), 7.42(d, J=8.58, 4H),

9.00(broad s, 2H), 11.55(s, 2H),

#### 4. Ni(Hbapg)<sub>2</sub> の合成

ビス (4-アミノシフェニル) グリオキシム (165 mg, 0.57 mmol) をメタノール (30 ml) に溶かし、これに酢酸ニッケル四水和物 (71 mg, 0.28 mmol) のメタノール溶液 (10 ml) を加えた。これに濃アンモニア水 (5 ml) を加えると赤褐色の沈殿が生成した。これを吸引濾過で濾取し、減圧下で乾燥させた。

収量 117 mg 収率 59 %

形状 褐色固体 融点 >300 °C

IR(KBr) 3377(s), 1608(s), 1504(s), 1137.4(s)

元素分析 C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Ni C 51.82 (51.77); H 4.07 (4.25); N 8.65 (8.62)

#### Ni(Htqto)<sub>2</sub> の合成

##### 1. *p*-ニトロソトロポロン<sup>8)</sup>

酢酸 (50 ml) にトロポロン (1.0 g, 8.2 mmol) の水溶液 (50 ml) と亜硝酸ナトリウム (1.2 g, 17.4 mmol) を加え、室温で一時間半攪拌した。反応溶液は赤茶色になり、*p*-ニトロソトロポロンの黄色の結晶が生ずるので、これを吸引濾過で取りだし減圧下で乾燥した。

収量 0.97 g 収率 78.2 %

形状 黄色結晶 融点 190–200 °C (dec.)

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 6.55–6.60 (m, 2H), 7.22 (d, *J* = 12.86 Hz, 1H), 7.71(d, *J* = 13.19 Hz, 1H), 13.96(broad s, 1H)

##### 2. トロポキノントリオキシム<sup>8)</sup>

*p*-ニトロソトロポロン(0.95 g, 6.3 mmol)とヒドロキシルアミン塩酸塩(1.42 g, 22.2 mmol)をエタノール(100 ml)に加え、二時間還流させた。エタノールを減圧留去して残渣に水(150 ml)を加え加熱、不溶物を吸引濾過で取り除いた。これを氷浴で冷却すると褐色のトロポキノントリオキシムが沈殿してくるので吸引濾過で取りだし減圧下で乾燥させた。

収量 0.57 g 収率 50.1 %

形状 褐色固体 融点 210–215 °C

IR (KBr-disk) 3206(s), 1451(s), 1382(m), 978(m), 828(m)

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 6.41 (d, *J* = 12.87 Hz, 1H), 6.93–7.02 (m, 3H), 11.89(s, 1H), 11.99(s, 1H), 12.44 (s, 1H)

### 3. Ni(Htqto)<sub>2</sub> の合成

トロポキノントリオキシム(140mg, 0.77 mmol)のメタノール(100 ml)溶液にニッケルクロライド六水和物(92mg, 0.38mmol)の水(30 ml)溶液を加える。茶色のNi(Htqto)<sub>2</sub>の沈殿が生じるので、吸引濾過で取り出し減圧下で乾燥させた。

IR(KBr) 3224(m), 3105(m), 1280(m), 1049(m), 998(s), 828(m)  
754(m)

元素分析 C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Ni•0.5H<sub>2</sub>O C 39.08 (39.29); H 3.06 (3.06); N 19.71 (19.64)

#### (2) X線結晶構造解析

##### 1. Ni(Hbhpq)<sub>2</sub>

測定には、粉末として得られた錯体をエタノールに加熱溶解し、この溶液をゆっくり冷却して得られた大きさ 0.2 x 0.2 x 0.1 nm<sup>3</sup> の橙色プリズム状晶を用いた。尚、この結晶は空气中に放置しておくとも風解するため、キャピラリーに封管し測定を行った。反射データはグラファイトで単色化した MoK $\alpha$  を線源として用いた理学電気 AFC-5R 回折装置で測定した。結晶学データ、及び最終的な *R* 値は表 4-2 に示した。 $\omega$  スキャン法により、スキャン幅  $1.47 + 0.35 \tan \theta^\circ$ 、スキャン速度  $16^\circ / \text{min}$  で  $2\theta < 60^\circ$  の範囲にある 4883 点の反射について測定した。構造解析には、 $3\sigma$  以上の強度を持つ 1544 個の独立な反射を用いた。非水素原子の座標はパターンソン法、及び、フーリエ合成によって求めた。また、水素原子は、差の合成により求めた。構造は最小自乗法により、非水素原子は非等方性、水素原子は等方性温度因子を適用して精密化した。

##### 2. Ni(Hbapq)<sub>2</sub>

測定には、粉末として得られた錯体を DMF に溶解し、この溶液をアセトニトリルで気相拡散して得られた大きさ 0.2 x 0.2 x 0.2 nm<sup>3</sup> の赤橙色プリズム状晶を用いた。尚、この結晶は空气中に放置しておくとも風解するため、キャピラリーに封管し測定を行った。反射データはグラファイトで単色化した MoK $\alpha$  を線源として用いた理学電気 AFC-5R 回折装置で測定した。結晶学データ、及び最終的な *R* 値は表 2-6 に示した。 $\omega$  スキャン法により、スキャン幅  $1.42 + 0.3 \tan \theta^\circ$ 、スキャン速度  $8^\circ / \text{min}$  で  $2\theta < 55^\circ$  の範囲にある 3437 点の反射について測定した。構造解析には、 $3\sigma$  以上の強度を持つ 2164 個の独立な反射を用いた。非水素原子の座標はパターンソン法、及び、フーリエ合成によって求めた。また、水素原子は、差の合成により求めた。構造は最小自乗法により、非水素原子は非等方性、水素原子は等方性温度因子を適用して精密化した。

#### 第4章参考文献

- 1) Pysh, E. S.; Yang, N. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2124-2130.
- 2) Ishikawa, T.; Fujiwara, H.; Naruse, H.; Ando, K. *Jan.Kokai Tokkyo Koho* 1988 JP 63 56654; *Chem. Abstr.* **1988**, 109, 83297.
- 3) Auwer, K.; Meyer, V. *Ber.* **1888**, 21, 792-.
- 4) a) El-Abadelah, M. M.; Khan, Z. H.; Anani, A. A. *Synthesis*, **1980**, 146-147. b) Boulton, A. J.; Ghosh, P. B. In *Advances in Heterocyclic Chemistry*; Katritzky, A.R.; Boulton, A. J., Ed.; Academic Press: New York, 1969; Vol. 10, P21-23.
- 5) Moylan, C. R.; Miller, R. D.; Twieg, R. J.; Betterton, K. M.; Lee, V. Y.; Matray, T. J.; Nguyen, C. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1499-1508.
- 6) Bunbury, D. L.; Chan, T. M. *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 2499-2510.
- 7) a) Wassermann, A.; Weller, W. T. *J. Chem. Soc.* **1947**, 250-251. b) Bayer, E.; Grathwohl, P.; Geckeler, K. *Makromol. Chem.* **1983**, 184, 969-976.
- 8) NOzoe, T.; Seto, S. *Proce. Japan. Acad.* **1951**, 27, 188.
- 9) Williams, D. E.; Wohlaue, G.; Rundle, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 754-756.
- 10) Endres, H.; Keller, H. J.; van de Sand, H.; Dong, V. Z. *Naturforsch.* **1978**, 33b, 843-848.
- 11) Endres, H.; Keller, H. J.; Lehmann, R.; Poveda, A.; Rupp, H. H.; van de Sand, H.; Dong, V. Z. *Naturforsch.* **1977**, 32b, 843-848.



## 業績一覧

1. "Hydrogen-bonded Charge-Transfer Complex of Ethylenediaminogloxime Transition Metal Complex with Tetracyanoquinodimethane"  
T. Itoh, J. Toyoda, M. Tadokoro, H. Kitagawa, T. Mitani, and K. Nakasuji, *Chem. Lett.*, **1995**, 41-42.
2. "H-bonded System of 1-D  $d$  and  $\pi$  States; [Pd(H<sub>2</sub>EDAG)(HEDAG)]TCNQ"  
H. Kitagawa, T. Mitani, T. Itoh, J. Toyoda, and K. Nakasuji, *Synthetic Metals*, **71**, 1919-1920 (1995).
3. "Exploration of Proton-Electron Cooperative-Interacting Systems with Transition Metal Atoms"  
K. Nakasuji, M. Tadokoro, T. Itoh, J. Toyoda, and K. Isobe, *Synthetic Metals*, **71**, 2071-2072 (1995).
4. "Dimeric Hydrogen-Bonded Transition Metal Complex Containing Bidentate Mono-deprotonated 2,2'-Biimidazolate Ligand"  
M. Tadokoro, J. Toyoda, K. Isobe, T. Itoh, A. Miyazaki, T. Enoki, and K. Nakasuji, *Chem. Lett.*, **1995** 613-614.



## 謝辞

本研究は総合研究大学院大学・分子科学研究所及び、大阪大学理学部に於いて中筋一弘教授のもとで行いました。本研究を遂行するにあたり、全面的に御指導、御教授を頂きました中筋一弘教授に厚くお礼申し上げます。また、有益な御助言、ご指導いただきました豊田二郎博士、田所 誠博士、森田 靖博士、杉浦健一博士に心よりお礼申し上げます。

電気伝導度、スペクトル等の測定ならびに御討論等全面的にご協力して頂きました北陸先端科学技術大学院大学・三谷洋興教授、北川 弘博士、吉田 伝氏、森井克之氏に心よりお礼申し上げます。

X線結晶構造解析について有益な御討論をして頂きました大阪大学工学部・甲斐 泰教授、金久展子博士に深く感謝します。

元素分析の測定を行って頂きました分子研化学試料室・野村幸代さん、大阪大学理学部元素分析室・林 かず代さん、池内智美さんに感謝します。

進学のお機会を与えてくださると共に、常に温かい励ましを与えてくださいました三重大大学・富岡秀雄教授に心から感謝いたします。

本研究が、分子研関連領域研究系ならびに大阪大学理学部中筋研究室の職員、諸先輩、同輩、後輩諸君、その他多くの方々の様々な有形、無形の御援助、御協力により成し遂げられたことをここに銘記し、お世話になりましたすべての方々に心から感謝いたします。

1995年11月