

プロトン化されたピリジル置換 TTF 誘導体の構造と性質

(東大物性研) 李 相哲, 上田 顕, 森 初果

Structures and Properties of the Protonated Pyridyl-substituted TTF Derivatives

(ISSP, Univ. of Tokyo) Sang Chul Lee, Akira Ueda, Hatsumi Mori

【序】

水素結合におけるプロトンダイナミクスは、化学や物理のみならず、生物学や材料科学の分野からも広く注目を集めている。たとえばキンヒドロ錯体では、水素結合内でのプロトン移動と分子間の電子移動が協奏的に起こることが知られている。[1] 水素結合の電子的効果は、分子性導体の分野においても注目されている。例えば村田らは、水素結合部位を有する電子ドナーを用いた電荷移動錯体を作製し、水素結合による分子配列と酸化還元特性の制御に成功している。[2] しかし、このような分子性導体におけるプロトン-電子相関現象は報告例が少ない。

そこで我々は、ピリジル置換 TTF 誘導体に着目した。4-ピリジル TTF (4Py-TTF) はプロトン受容性のピリジル基が電子ドナーである TTF に直接結合した構造をもち、図 1 のようなプロトン-電子移動を示すことが期待される。これまでに、4Py-TTF のプロトン塩を化学酸化することで、図 2 に示すような水素結合ユニットで構成された電荷移動錯体を作製し、その構造と物性について報告した。[3] 水素結合ユニットは+0.3 価と+0.7 価に電荷分離しており、プロトンは分子内クーロン反発を避けるため電荷が少ない+0.3 価のドナーの近くに位置している。錯体中ではドナー分子は電荷秩序を形成しているため、プロトンもそれにしたがって規則的に配列する。(図 3) これは「電荷秩序誘起のプロトン配列」と呼べる新しいプロトン-電子相関現象である。[3]

この現象についてより詳しく調べ、プ

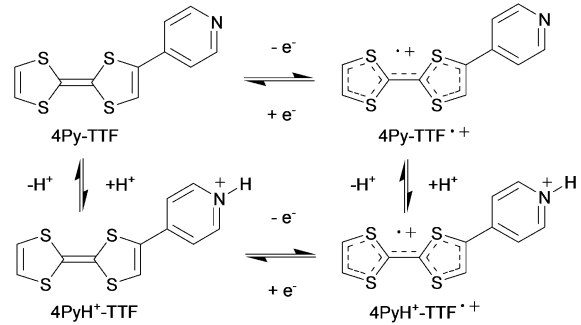


図 1 4Py-TTF におけるプロトン・電子移動

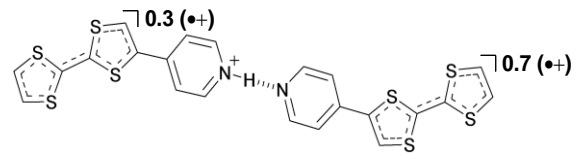


図 2 水素結合ユニット

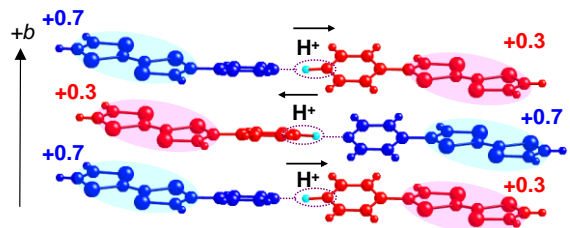
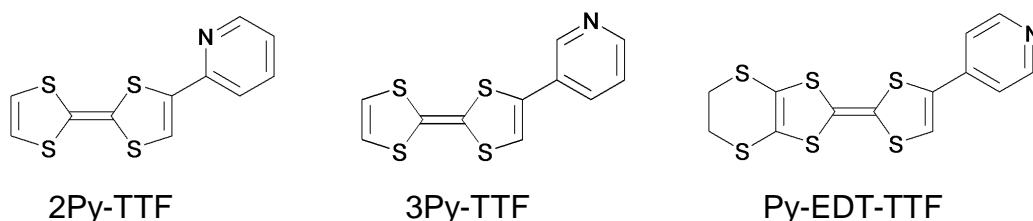


図 3 ドナーとプロトンの配列

ロトンと電子の相関についてさらなる理解を得るためには、電子状態の異なる物質の探索が求められる。一般的に電荷移動錯体の電子状態は、構成分子の電子構造に大きく影響を受ける。そこで今回、4Py-TTF の位置異性体である 2Py-TTF ならびに 3Py-TTF、さらに、エチレンジチオ基を導入した EDT-TTF-Py を合成し、それぞれの分子の構造および電子状態を調べ、4Py-TTF と比較した。



【実験】

3Py-TTF ならびに 2Py-TTF は、TTF のトリブチルスズ体と対応するブROMOピリジンとの Stille カップリングにより合成した。[4] Py-EDT-TTF についても同様に、EDT-TTF のトリブチルスズ体と 4-ヨードピリジンを反応させることで合成した。

【結果と考察】

ピリジル置換 TTF の電子状態を調べるため、アセトニトリル溶液中で UV-vis スペクトルの測定を行った。4Py-TTF では TTF 上の HOMO からピリジル基上の LUMO への分子内電荷移動に由来する吸収が 428 nm に観測された。[3] ピリジル基がプロトン化されると LUMO 準位が大きく低下し、HOMO-LUMO ギャップが小さくなるため、吸収バンドは 573 nm へ長波長シフトした。今回合成した Py-EDT-TTF では、414 nm に観測された吸収がプロトン化により 552 nm へ長波長シフトしており、4Py-TTF と同様の傾向を示した。ピリジル TTF の 3 つの位置異性体について、吸収スペクトルを比較したところ、プロトン化によるシフトは 4Py-TTF が最も大きく、続いて 2Py-TTF、3Py-TTF の順であった。このことから、N 原子がパラ位にあるときプロトン化の影響を最も強く受けることが示唆された。以上の結果と、X線結晶構造解析やサイクリックボルタメトリー測定、分子軌道計算の結果を基に、現在これらの電荷移動錯体の合成を検討している。

【参考文献】

- [1] T. Mitani, *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 2299 (1988).
- [2] T. Murata, *et. al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 6343 (2004).
- [3] S. C. Lee, *et. al.*, *Chem. Comm.*, **48**, 8673 (2012).
- [4] L. Wang *et al.*, *Inorg. Chem.*, **45**, 6860 (2006).

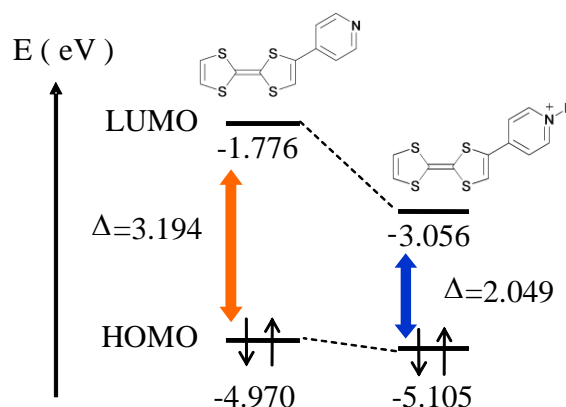


図4 4Py-TTFのプロトン化による分子軌道エネルギー変化 (B3LYP/6-311G**)