

遷移金属 TCNQ 塩の固相合成およびヨウ素吸蔵能の評価

(神戸大院理) ○宮尾晃司, 船曳彰, 持田智行

Preparation of Transition Metal Salts of TCNQ by Solid State Reactions and Their Iodine Absorption Property

(Kobe Univ.) ○Koji Miyao, Akira Funabiki, Tomoyuki Mochida

【序】メカノケミカル効果を伴う固相反応では、溶液反応と同じ出発原料を用いながら溶液反応では得難い組成・構造をもつ生成物がしばしば得られる。私達は固相反応を電荷移動塩へ適用することで、多様な物質転換、物性転移の実現を目指している¹⁾。

当研究室において最近、アルカリ金属 TCNQ 塩がヨウ素吸蔵能を持つことが見出された^{1a)}。M(TCNQ)の粉末(M = Na, K)をヨウ素と直接固相反応させるか、またはヨウ素のヘキサン溶液に浸漬すると、定量的に M(TCNQ)I を生成した。これらは加熱によってヨウ素を放出し、元の M(TCNQ)を再生した。M₂(TCNQ)₃(M = Rb, Cs)も同様にヨウ素を吸蔵し、M₂(TCNQ)₃I₂を与えた。また、これらのヨウ素吸蔵体はアルカリ金属ハロゲン化物塩と TCNQ の固相反応によっても生成した (TCNQ + MI → M(TCNQ)I)。

本研究では、遷移金属種を用いた TCNQ 塩の固相合成と、それらのヨウ素吸蔵能の検討を行った。ここでは主に、Cu(TCNQ)で見出されたヨウ素吸蔵能について報告する。Cu(TCNQ)の結晶には2種類の結晶多形 (Phase 1、Phase 2) が存在する²⁾。両者ともに Cu を TCNQ が架橋した配位高分子であるが、ネットワーク構造が異なり、Phase 1 では TCNQ アニオンがカラム構造を形成しているが、Phase 2 はこうした積層構造を持たず低密度である。こうしたパッキング様式の違いとヨウ素吸蔵性の相関についても検討した。

【実験】Cu(TCNQ)については、文献の方法²⁾を参考に Phase 1 と Phase 2 をそれぞれ合成した。Cu(TCNQ)とヨウ素をモル比 1:1 で混合し、遊星型ボールミリング装置を用いて摩砕することで固相反応を行った。また、ヨウ素のヘキサン溶液に Cu(TCNQ)の粉末を含浸することで、液相からのヨウ素吸蔵を検討した。

【結果・考察】Cu(TCNQ)は、Phase 1、2 とともにヨウ素との固相反応を起こし、Cu(TCNQ)I₂の組成式を持つ黒色物質を与えた。ただし生成物の状態は若干異なり、XRD パターンより、Phase 1 から得られたヨウ素吸蔵体は比較的結晶性を有するのに対し、Phase 2 由来の生成物はほぼ非晶質であり、かつ若干の CuI の副生を伴うことが分かった。

加熱によるヨウ素の脱離を調べるため、TG 測定を行った。結果、Phase 1 のヨウ素吸蔵体では 23 w% と 21 w% の二段階でヨウ素脱離に対応する重量減少 (脱離開始温度 80 °C、130 °C) が見られた。一方、Phase 2 のヨウ素吸蔵体は一段階で 47 w% の重量減少を示した (脱離開始温度 76 °C)。また IR および XRD の測定により、ヨウ素脱離後の試料は、それぞれ対応する結晶形を持つ Cu(TCNQ) (Phase 1、Phase 2) に戻っていることがわかった (Fig. 1)。このこ

とから、ヨウ素吸蔵体の段階でも、原料多形の局所構造を反映した構造をとっている可能性が考えられる。またヨウ素脱離過程においては、少量の CuI が副生することがわかった。

これらのヨウ素吸蔵体粉末をメタノール中に室温で浸す（5 日間）ことで、温和な条件での溶液中へのヨウ素の脱離を検討した。結果、ヨウ素の脱離は生じるが、一部は CuI を生じることが分かった。XRD パターンでは Phase 1、2 由来の試料で共に CuI に対応する顕著なピークが確認され、含まれている TCNQ 錯体は非晶質と考えられる。IR スペクトルでは、それぞれの原料の Phase に対応する Cu(TCNQ) のピークが観測され、加えて Phase 1 由来の試料では、中性の TCNQ に対応するピークが観測された。このように、メタノール中でのヨウ素脱離は完全ではなく、生成物も単一ではなかった。

以上のように、ヨウ素アルカリ TCNQ 塩と同じく、Cu(TCNQ) もヨウ素吸蔵能を持つことが明らかとなった。ただし、この系では反応過程で CuI が副生しやすい傾向が認められ、そのためにヨウ素吸蔵能の可逆性は若干低いことが分かった。この脱着過程では、原料多形を反映した多形が再生する点が興味深い。

なお CuI と TCNQ の固相反応も試みたが、反応は起こらず、ヨウ素吸蔵体は生成しなかった。この点もアルカリ金属塩の場合とは異なっている。このほか、種々の金属粉末と TCNQ の直接反応（固相反応）による遷移金属 TCNQ 塩の合成についても検討した。Cu は定量的に Cu(TCNQ) を与えたが、他の遷移金属（Fe、Mn、Ni、Zn）の反応性は低かった。後者の場合、微量の溶媒添加によって反応が進行し、溶媒を含む配位高分子³⁾を与えることが確認された。

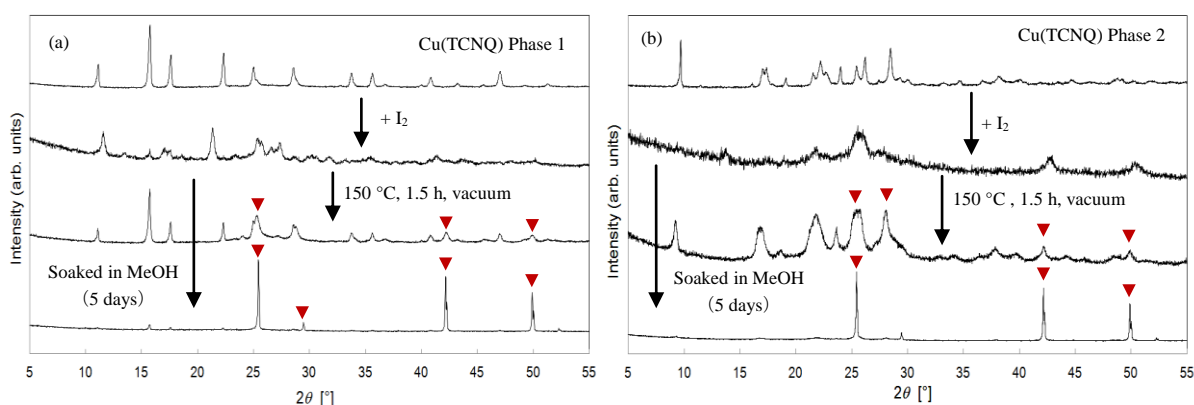


Fig. 1. Cu(TCNQ) Phase 1、2 のヨウ素吸蔵-脱離反応における XRD パターンの変化。(a) Phase 1、(b) Phase 2。▼は CuI に対応するピークを示す。

【引用文献】

- 1) (a) A. Funabiki, T. Mochida, K. Takahashi, H. Mori, T. Sakurai, H. Ohta, M. Uruichi, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 8361–8366. (b) A. Funabiki, H. Sugiyama, T. Mochida, K. Ichimura, T. Okubo, K. Furukawa, T. Nakamura, *RSC Adv.* **2012**, 2, 1055–1060. (c) A. Funabiki, T. Mochida, H. Hasegawa, K. Ichimura, S. Kimura, *New J. Chem.* **2011**, 35, 483–488.
- 2) R. A. Heintz, H. Zhao, X. Ouyang, G. Grandinetti, J. Cowen, K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 144–156.
- 3) H. Zhao, R. A. Heintz, X. Ouyang, K. R. Dunbar, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 736–746.