

ピリジニウム誘導テトラチアフルバレン/ポリオキシメタレート複合体のプロトンダイナミクス
(山口大院理¹・広島大院理²・東北大多元研³)○綱島 亮¹・岩本 芳文¹・石黒 勝也¹・加藤 智
佐都²・西原 禎文²・井上 克也²・星野 哲久³・芥川 智行³

Proton dynamics in crystalline hybrid between TTF-pyridinium and polyoxometalate

(Yamaguchi Univ., Hiroshima Univ., Tohoku Univ.) ○Ryo Tsunashima, Yoshifumi Iwamoto, Katsuya
Ishiguro, Chisato Kato, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue, Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa

【序論】

固体内での分子を機能のビルディングブロックと位置付け、分子の集合様を制御することで精緻な機能性分子性固体が叶う。特に、一つの分子に複数の機能を集約した分子は、例えば、電気伝導性、誘電性、磁性など、一見異なる物性を一つの固体内で呼応させるような機能が期待できる。このような中、我々はテトラチアフルバレンのピリジル誘導体 (TTFPy) に着目してきた (図1)。電気ドナー性・電気伝導性としての機能ビルディングブロックに対して、ルイス塩基性を賦与することでプロトンや磁性金属との強い複合化が可能になる。カチオン性の電子ドナーであり、様々なアニオン種と電子活性を保持したまま複合化が可能になる。これまで、電子アクセプター性・光応答性・高い結晶性らの特徴を賦与可能なポリオキシメタレートクラスターを対アニオンとして、 $[\text{Ni}(\text{TTF}^0\text{Py})(\text{DMSO})_5]_2[\text{SiW}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]$ について報告してきた。 $[\text{SiW}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ の電子アクセプター性は、溶媒のアクセプター性ととも増加し、電位にして最大で1Vも変化する。そのため、アクセプター性の低い溶媒系から結晶化した後、より高いアクセプター性溶媒を塗布することで TTFPy との電荷移動反応が固体表面で進行した[1]。今回、新たな展開として、Ni イオンをプロトンに変えた系を開拓し、二つの TTFPy 分子間に動的プロトンがトラップされたカチオン性の機能ビルディングブロックの創成に成功した。分子性固体内で、電子とプロトンの運動が呼応できるようなカチオンユニットであり、今回プロトン運動について詳細を調査したので報告する。

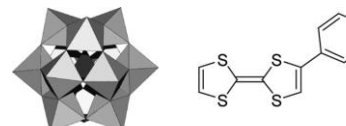


図1. $\{\text{PW}_{12}\}$ (左)と TTFPy(右)の構造

【結果と考察】

1. 結晶構造解析

固体構造 ; TTFPy のアセトニトリル溶液と $\text{Na}_3\text{PW}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}(\{\text{PW}_{12}\})$ 水和物の水溶液を2週間かけて拡散させ、黒色の $(\text{TTF}^0\text{Py})_2\text{H}^+[\text{PW}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}](1)$ の単結晶を得た。173Kにおける単結晶 X 線構造解析から、 $\{\text{PW}_{12}\}$ アニオン当たり6つの TTFPy 分子を持ち、空間群 $C2/c$ で結晶化した。3つの TTFPy 分子 (TTFPy-A, -B, -C) が結晶学的に独立で、A/B 及び C/C の組で Py 部位が向かい合うように二量体を形成していた(図2)。 $\{\text{PW}_{12}\}$ が3価のアニオンであることを考慮すると、3つの二量体のそれぞれが1価のカチオンで、二量体内のどちらかがプロトン化されたN-H-N型の水素結合によりパッキングしていると考えられる。TTFPy-A/TTFPy-B間のN-N距離は2.696Åと見積もられ、ファンデアワールス (VDW) 半径の和よりも小さかった。これまでに、TTFPy の類似の二量体は、N-N距離が2.781Åの場合で報告され、今回得た1でより短いN-N距離であった[2]。N-H-N水素結合以外に、TTFPyの水素と $\{\text{PW}_{12}\}$ の酸素間での水素結合、TTFPy-A間での弱いS...S (3.491Å)相互作用が確認できた。TTF系でよくみられる π スタックはTTFPy-B間で見られるものの、VDW半径の和よりも長い分子間距離で、分子間接触はなかった。非常に弱い二量化に留まり、高電気伝導性に不可欠なTTFPyのカラム構造は1には見られなかった。尚、TTFPy-Cは結晶内で静的なディスオーダーによりパッキングし、結合長などの定量的解析は避けた。

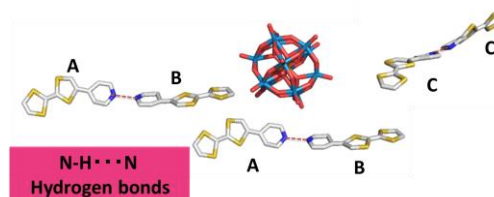


図2 $\{\text{PW}_{12}\}$ と TTFPy-A, -B, -C

分子構造 ; TTF 部位の中央 C=C 結合距離は TTFPy-A と TTFPy-B とで、それぞれ 1.339(18)、1.330(15)Åであった。TTF 部位の酸化状態に強く影響を受ける結合で、TTFPy と TTF^+ ではそれぞれ 1.344、1.393Åと報告され、TTFPy-A、-Bは TTF^0 の酸化状態と示唆された。一方、Py 部位へのプロトン化は C-N-C 結合角に影響を与え、TTFPy と TTFPyH^+ でそれぞれ 115.4、121.9度の違いがある[2]。興味深いことに、TTFPy-A と -B ではそれぞれ、115.8(10)、119.8(10)度と見積もられ、測定した 173 K ではプロトンは TTFPy-B 側により局在化している可能性を示唆した。同じ結晶を用いて 300 K で同様の測定を行ったところ、対応する C-N-C 結合角は、TTFPy-A と -B とでそれぞれ 116.6(8)、117.4(8)と見積もられ、結合角の差の減少傾向が見られ、173 K に比べて非局在化している構造を示唆した。上述したが、結晶中で、TTFPy-A と B とは結晶学的に異なり、例えば、TTFPy-Aは弱い S-S 相互作用があり、Bにはない。低温において、TTFPy-Bで優先的にプロトンが局在化する理由は興味深く、アニオンである $\{\text{PW}_{12}\}$ による静電場の相違が考えられる。アニオン中心の P イオンと最近接にある Py 部位との P-N 距離を見積もったところ、TTFPy-A と -B ではそれぞれ 8.230、8.098Åと TTFPy-B でより近い距離関係にあった。詳細な議論にはさらなる解析が不可欠であるが、TTFPy-BのPy部位がより強い静電場を受け、プロトンが局在化しやすいモデルが考えられる。

173 K と 300 K における単結晶 XRD により、結晶学的に独立な3つの TTFPy が存在し、N-H-N型の水素結合により3つの二量体を形成していることが明らかになった。特に、TTFPy-A と B との二量体について、173 K ではプロトンが TTFPy-B 付近に局在化しているものの、室温付近においては A と B においてほぼ等価な水素結合関係にあることが示唆された。ここで、TTFPy-Bは $\{\text{PW}_{12}\}$ アニオンからの静電力をより受けやすい位置関係にあった。そこで次に、詳細な水素結合様式を明らかにするために、IR スペクトルを 30K から 430K の温度範囲で評価を行った。

2. 赤外吸収スペクトルの温度依存性

Py 部位の水素結合様式によって、IR 領域にある複数の振動エネルギーが変化する。ピリジニウムイオンの N-H 伸縮振動は、その多様な水素結合のために 2450 cm^{-1} 付近に非常にブロードな吸収となり、観察しにくい。そのため、芳香環由来の伸縮振動モードのシフトにより水素結合様式が評価されてきた。水素結合を形成するピリジンでは、 $1580\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ (band-I) と $1485\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ (band-II) のエネルギー領域にピリジン環由来の強い吸収がある。band-I は水素結合が強くなるにつれて高波数シフトし、完全にプロトン化されたピリジニウムイオンにおいては 1620 cm^{-1} 付近に吸収が見られる[3]。室温での IR スペクトルでは、band-I に相当する吸収が 1626 と 1605 cm^{-1} に見られた。比較のため、TTFPy、TTFPyH⁺ とそれらの 1:1 混合物について評価したところ、それぞれ、 1593 、 1632 、 1595 と 1628 cm^{-1} に band-I が見られた。単純な混合物は、 1595 と 1628 cm^{-1} の吸収はそれぞれ水素結合性、ピリジニウム由来の吸収と帰属でき、それぞれの成分の重ね合わせと対応していた。一方 **1** では、水素結合性の Py に由来する吸収が高波数側に 10 cm^{-1} ほどシフトし、分子間水素結合による二量体のためと考えられる。30-430 K の温度範囲の測定から、 1605 cm^{-1} にある水素結合性 Py 由来の吸収はシフトしなかったものの、高波数側にあるピリジニウム由来の吸収は 1632 cm^{-1} (30K) から 1620 cm^{-1} (430 K) へと低波数側へとシフトした。30 K におけるピリジニウム由来の吸収は、室温で評価した TTFPyH⁺ で見られた波数とほぼ同等で、プロトンの TTFPy-B 上での局在化を示唆した。温度上昇による低波数シフトは、N⁺-H 結合が水素結合性の N \cdots H 結合への変化に対応していると考えられる。430 K においても 2 種の band-I が見られ、IR のタイムスケールでの完全な非局在化にはさらなる高温が必要と言える。一方、TTF 部位の中央 C=C 結合もプロトン化により変化し、室温における TTFPyH⁺ と TTFPy ではそれぞれ、 1533 、 1529 cm^{-1} に吸収が見られた。**1** について 30 K では 1533 cm^{-1} にある吸収は、温度上昇にともなって 1527 cm^{-1} (400K) に低波数側へシフトし、band-I と類似の傾向を示した。1630 と 1533 cm^{-1} の吸収について対 1662 cm^{-1} の比吸光度を縦軸、温度を横軸にプロットしたところ、両者とも 180 K 付近を境に温度依存性が強くなり、プロトン運動に伴う変化は同温度付近から徐々に顕著化することを示唆した。

IR の温度依存性評価から、**1** において TTFPy 間の水素結合は温度依存性を示し、ピリジニウム、及び、水素結合性の Py に由来する二種類の吸収が温度上昇に伴って一つの水素結合性 Py の吸収へとシフトする変化が観察された。特に、180 K 付近から変化が顕著化し、単結晶 XRD での結果と対応し、TTFPy 間でプロトンのオーダー/ディソオーダーが明らかになった。これまで、類似 N-H-N 型水素結合を持つ系で、N-N 距離が 2.5 \AA 以上になると二極小ポテンシャルになることが知られている。活性化エネルギーは N-N 距離と相関し、**1** での 2.696 \AA はその値は 0.1 eV の桁と試算できた。そこで最後に、プロトン運動に由来する誘電率応答の温度依存性評価を行い、活性化エネルギーを見積もった。

3. 交流電気伝導性の温度依存性評価

1 のペレットについて複素誘電率(実部 ϵ_1 、虚部 ϵ_2)をインピーダンス法による誘電分散($316\text{--}1\text{ MHz}$)を $30\text{--}400\text{ K}$ で評価した。温度上昇に伴い ϵ_1 が上昇し、低周波数ほど大きな値を示す周波数依存性を示した。316 Hz においては 200 K 付近から ϵ_1 が上昇した。プロトン運動が活発化したためと考えられ、これまでに得た XRD や IR の温度依存性と対応した。周波数に応じて 300 K 以上で肩を示し、1 kHz での値は 332 K であった。肩の温度と周波数をアレニウスプロットしたところ、活性化エネルギーは 0.73 eV と見積もられた。

一方、300 K 以上の周波数依存性について、 ϵ_1 が温度上昇とともに 10 kHz 付近に肩が出現する変化であったのに対し、 ϵ_2 は低周波数側で発散するのみと、Debye 型緩和に代表的な周波数依存性は見られなかった。測定したコンダクタンス G について解析した結果、低周波数側で一定となる傾向を示した。これは、直流電気伝導性を示し、周波数を 0 に掃引するコンダクタンスから直流電気伝導率は $1.0 \times 10^{-7}\text{ Scm}^{-1}$ と見積もられた。そこで、電気伝導性を有する系で用いられてきた Electric modulus (M^*)による解析を行った。図 4 に換算した M^* の実部 M_1 と虚部 M_2 の周波数依存性を示した。デバイ型緩和に類似の周波数依存性を示し、 M_2 温度依存性プロットでは明確なピークを解析できた。アレニウスプロットから活性化エネルギーは 0.41 eV と見積もられ、前述の ϵ_1 からの解析結果に比べて若干小さい値を示した。**1** の結晶構造から、TTFPy は閉殻な上、明確な電気伝導パスは見られなく、今後の課題となった。

【まとめ】

今回、TTFPy 分子と多核アニオン性クラスター{PW₁₂}との塩を作製した。得られた単結晶は[(TTFPy)₂H]₃[PW₁₂O₄₀](**1**)の組成で、TTFPy 分子が分子間 PyH \cdots Py 水素結合により二量体を形成していた。XRD 及び IR スペクトルから TTF 部位はほぼ中性状態と確認し、水素結合の温度依存性を明らかにした。低温では二量体内の TTFPy-B 上にプロトンが強く局在化し、温度上昇に伴って二つの TTFPy 分子間で非局在化していることが示唆された。交流電気伝導度測定を Electric modulus を用いて解析し、デバイ型緩和に対応した周波数依存性を明らかにした。今回、低温において{PW₁₂}に近接した Py 部位 (TTFPy-B) 上で、プロトンが局在化している可能性が示唆された。ポリ酸は一般的に、周囲のカチオン雰囲気強く依存してその電子アクセプター性が変化する特徴を持ち、{PW₁₂}が持つ静電場とプロトン運動の相関は興味深く今後の課題といえる。

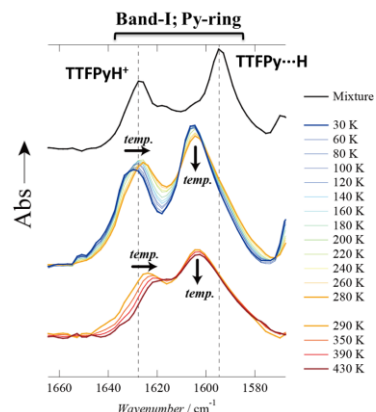


図 3 30-430K で測定した **1** の IR スペクトル

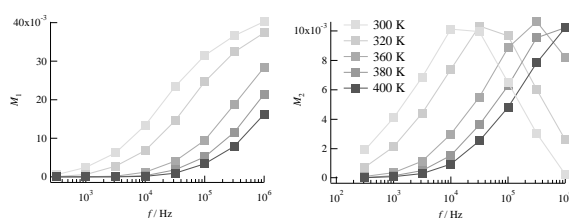


図 4. 300-400 K で測定した M_1, M_2 の周波数スペクトル