

ピリジニウム誘導体テトラチアフルバレンからなる

無機塩の構造と電気物性

(山口大学・理¹, 山口大院・理工²) ○兼頭寛光¹, 綱島亮²Structure and electrical property of a crystalline salt between
tetrathiafulvalene-pyridinium and inorganic anion(Faculty of Science Yamaguchi Univ.¹, Graduate School of Science and
Engineering Yamaguchi Univ.²)○Tomoaki Kanetou¹, Ryo Tsunashima²

【序】

電気伝導性、誘電性、磁性などの異なる物性が共存・競合した固体の設計において、複数の機能性ビルディングブロックを組み立てて得られる分子性結晶は特徴的である。この点で、ピリジニウム誘導体テトラチアフルバレン(TTFPy)(図 1)は、様々な遷移金属やプロトンとの配位や結合、TTF 部位の酸化に応じて、導電性・誘電性・磁性が期待できるカチオンユニットになる。

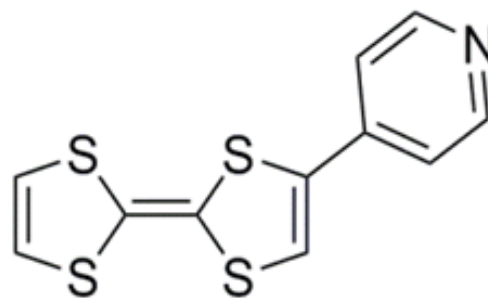


図 1.TTFPy の構造

一方、八面体型構造を有する PF_6 アニオンは、室温で回転したまま固体中に取り込まれる場合が多く、冷却に伴い回転が凍結する。導電性分子結晶中において、回転運動の凍結に関連して電気伝導性が変化するなど、分子性結晶中において物性を支配しうる重要な機能性部位である。[1,2] 今回、TTFPy を遷移金属やプロトンの存在下で PF_6 アニオンとの結晶性塩を作製し、 PF_6 アニオンの運動と TTFPy 周囲の物性が密接に関連した系の開拓を行った。

【実験】

既報[3] に従い合成した TTFPy のメタノール溶液を加熱した後、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を加え徐冷した。その後、粉末の KPF_6 を加え 2 日間放置し、黒色結晶を得た。単結晶 X 線構造解析から、ピリジン部がプロトンにより二量化した PF_6 アニオンとの塩 $[(\text{TTFPy})_2\text{H}]\text{PF}_6$ (1)(図 2) と同定した。水素結合様式の詳細について、IR スペクトルから評価を試みた。

【結果と考察】

173K における単結晶 X 線構造解析から、結晶 1 は二つの TTFPy が一つのプロトンを共有した N-H-N 型の水素結合を形成し、二量化したカチオン構造を有していた。独立な TTFPy は一つで、二量体間の N-N 距離は 2.636 Å と、窒素原子のファンデアワールス(VDW)半径の和よりも小さい

値であった。これまでに報告されている類似の水素結合性二量体について、 $[(\text{TTFPy})_2\text{H}](\text{F}_4\text{-TCNQ})$ [4]では、N-N 距離は 2.781 Å と見積もられており、結晶 **1** で短い N-N 距離を示した。一方、ピリジン部位へのプロトン化により $\angle\text{CNC}$ は 115.4° から 121.9° へと増加する。(表 1)

[4] 結晶 **1** 中の $\angle\text{CNC}$ は 117.9° と見積もられ、二つの TTFPy が一つのプロトンを共有しているためと示唆された。

室温で測定した IR スペクトルでは、ピリジニウムイオンの N-H 伸縮運動に

由来するピークは 2450cm^{-1} 付近に広い吸収として現れるため帰属が困難であったが、ピリジン環に由来するピークが 1612cm^{-1} に現れた。ピリジン環に由来する TTFPy と TTFPyH⁺ のピークはそれぞれ 1593 、 1632cm^{-1} で、プロトン化により高波数側へシフトする。結晶 **1** では、ピリジニウム由来のピークが、ほぼ中間的な波数に見られたことから、室温においてプロトンは二つの窒素のほぼ真ん中に位置していることが示唆され、単結晶 X 線構造解析で独立な TTFPy が一つであったことと対応していた。当日は、IR スペクトルや電気物性の温度依存性を含めた詳細を報告する。

【参考文献】

- [1] S.Kagoshima, T.Yasunaga, T.Ishiguro, H.Anzai, G.Saito, *Solid State Commun.*, 46,867,(1983)
- [2] T.Takahashi, D.J érome, K.Bechgaard, *J.Phys.Lett.,Paris*, 43,L-565,(1982)
- [3] L.Wang, B.Zhang and J.Zhang, *Inorg.Chem.*, 2006, 45,6860-6863
- [4] H.Mori.-et al. *Chem.Comm.*, 2012, 489,8673

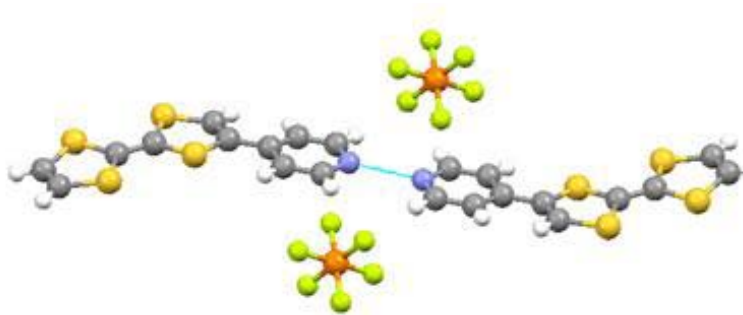


図 2. 結晶 **1** の構造

Molecule	Temp./K	$\angle\text{CNC} / ^\circ$
TTFPy	293	115.4
TTFPyH · BF ₄	293	121.9
1	173	117.8(6)

表 1. 結晶 **1**、類似分子における結合距離・角度[4]