

## TTFPy-Ni 錯体と $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ アニオンからなるイオン結晶の クロミック特性と電気物性評価

(山口大院・理工) ○馬場雄輔, 松本拓己, 綱島亮

### Chromic and Electric Properties of Ionic Crystal Consisted of TTFPy-Ni Complex and $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ Anion

(Yamaguchi University, Graduate School of Science and Engineering)

○Yusuke Baba, Takumi Matsumoto, Ryo Tsunashima

【序】電荷移動 (Charge Transfer, CT) は、光合成をはじめ様々なエネルギー変換の中心を担う。溶液中において、溶存イオンの濃度やイオン種 (化学的刺激) による可逆的な CT 状態の制御が超分子ドナー-アクセプターを用いることで実現され、これは生体系 CT の理解や模写が期待できる系として注目されている<sup>[1]</sup>。固体中では、電子ドナーと電子アクセプターとの錯体が熱や圧力 (物理的刺激) によって CT 相や電気物性が変化する系も知られている<sup>[2]</sup>。一方、固相で化学的刺激によって CT 相が転移するような系は、生体系 CT の理解や電子材料の開拓において興味深い、その例は少ない。これまで我々は、テトラチアフルバレン (TTF) のピリジン誘導体 (TTFPy, 図 1) と金属イオンからなるカチオン性電子ドナーに着目し、アニオン性電子アクセプターであるポリオキソメタレート (Polyoxometalate, POM) との結晶性塩の作製を試みた。POM は構成する骨格金属が最高酸化状態を取っており、高い電子アクセプター性を有する。また、その電子アクセプター性は pH や対カチオンの濃度やサイズ、溶媒などによって大きく変化し、様々な刺激がトリガーとなる CT 相の転位が実現する可能性がある。

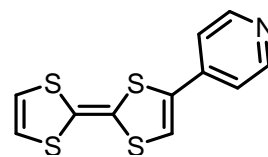


図 1. TTFPy の構造

【実験】TTFPy は論文の手法により合成した<sup>[3]</sup>。TTFPy の Ni 錯体と  $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  とを液-液拡散法により複合化し、 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DMSO})_5\text{TTFPy}]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$  (1) の組成を有するオレンジ色の単結晶を得た<sup>[4]</sup>。単結晶 X 線構造解析により固体構造を評価した。

【結果と考察】1 の結晶構造を図 2 に示した。 $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  が 1 つと、Ni 中心に 1 つの TTFPy と 5 つの DMSO 分子が配位した TTFPy-Ni 錯体が 2 つで塩を形成していた。TTFPy-Ni 錯体は、TTF 部の弱い  $\pi$ - $\pi$  相互作用を介して head-to-tail 型の二量体ユニットを形成していた (図 3)。

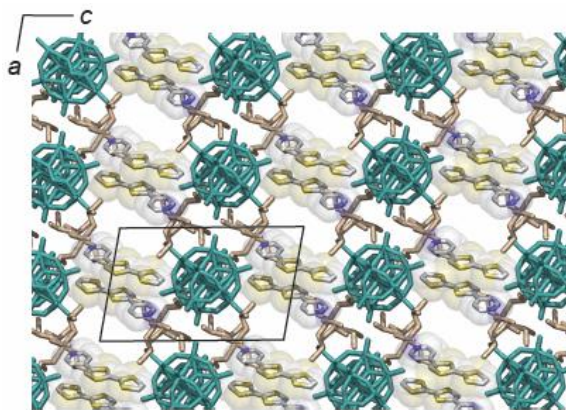


図 2. 1 の結晶構造

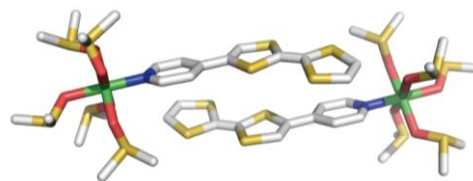


図 3. TTFPy-Ni 錯体の二量体

アセトニトリル・DMSO の混合溶媒から得た結晶 **1** はオレンジ色であったが、水、メタノール、ジクロロメタンに浸したところ黒色化 (**1'**) し、元の色に戻ることはなかった。一方、他の溶媒について、アセトン、四塩化炭素、テトラヒドロフラン、ヘキサンでの同様の実験では色の変化は見られなかった。表 1 に各種溶媒に対する変化とアクセプター数 (AN) と誘電率を併せてまとめた。ジクロロメタンとアセトニトリルを比較すると、誘電率ではなく AN 値に依存したクロミズムで、18 より高い溶媒に結晶を浸すことによって誘起される変化であった。POM は一般的に AN の大きい溶媒中で電子アクセプター性が高くなるため、結晶表面において、 $\text{TTFPy} + [\alpha\text{-SiW}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{4-} \rightarrow \text{TTF}^+\text{Py} + [\alpha\text{-SiW}^{\text{V}}\text{W}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$  の CT (酸化還元反応) が誘起されたと考えられた。

表 1. 各種溶媒に対するクロミック特性

溶媒	AN	誘電率 $\epsilon$	色の変化
水	54.8	78.5	黒
メタノール	41.5	32.6	黒
ジクロロメタン	20.4	8.9	黒
アセトニトリル	18.9	36.0	オレンジ/黒
アセトン	12.5	20.7	オレンジ
四塩化炭素	8.6	2.2	オレンジ
テトラヒドロフラン	8.0	7.4	オレンジ
ヘキサン	0.0	1.9	オレンジ

また、図 4 に **1** と **1'** の単結晶を用いて測定した IV 特性を示した。**1** は測定限界以下 (1 V で 1 pA 以下) であったが、**1'** は線形 IV 特性を有する 0.837 nS の電気伝導性を示し、少なくとも **1** より 3 桁以上向上した。**1** の絶縁性は TTFPy 部分の閉殻電子構造に由来すると考えられるが、溶媒効果により **1'** となると、酸化された TTFPy が開殻電子構造を持つため電気伝導性が向上したと考えられる。

さらに、**1'** の直流電気伝導率の温度依存性を 200~330 K の範囲で測定した。アレニウスプロットから活性化エネルギーを約 0.3 eV と得た。これは TTFPy の CT 錯体である  $(\text{PyH}^+\text{-TTF}^{0.3+}\text{Py-TTF}^{0.7+})(\text{F}_4\text{TCNQ})_2 \cdot \text{MeCN}$  の  $\pi$  カラムを介した電子伝導の活性化エネルギー (0.12 eV) よりも大きな値であった<sup>[5]</sup>。最近我々は、酸化された TTFPy と  $[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$  の交互積層構造が、POM と TTFPy を介した電子ホッピングによる電子伝導性を示すことを明らかにした。電子伝導の活性化エネルギーは 0.42 eV と **1'** の値と近く、類似の伝導機構が考えられる<sup>[6]</sup>。

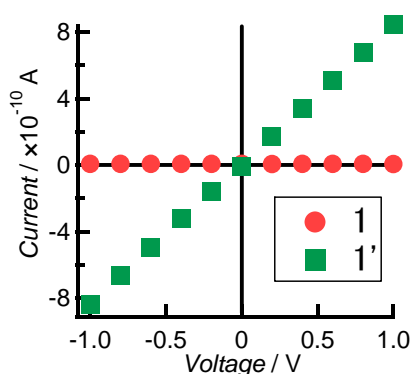


図 4. **1** と **1'** の IV 特性 (298 K)

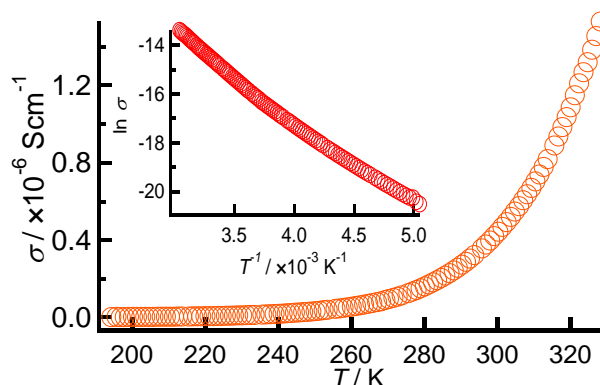


図 5. **1'** の直流電気伝導率の温度依存性

- [1] J. S. Park *et al.*, *Science*, **2010**, 329, 1324.
- [2] H. Miyasaka, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46, 248257
- [3] L. Wang *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 6860.
- [4] R. Tsunashima *et al.*, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 10060.
- [5] S. C. Lee *et al.*, *Chem. Comm.*, **2012**, 48, 8673.
- [6] R. Tsunashima, Y. Baba, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, accepted