

## 1P040

オキソニウムイオンを含む電荷移動鉄錯体のベイポクロミズムと  
プロトン伝導性

(立教大理<sup>1</sup>, 立教大未来分子研セ<sup>2</sup>)

○田中李叶子<sup>1,2</sup>, 森本正和<sup>1,2</sup> 松下信之<sup>1,2</sup>

Vapochromism and proton conductivity on a charge-transfer salt  
of a ferrate with oxonium ion

(Dept. Chem.<sup>1</sup>, Research Center for Smart Molecules<sup>2</sup>, Rikkyo Univ.)

○Rikako Tanaka<sup>1,2</sup>, Masakazu Morimoto<sup>1,2</sup>, Nobuyuki Matsushita<sup>1,2</sup>

### 【序論】

これまでにビピリジン骨格を有する有機アクセプター分子とヘキサシアニド鉄(II)錯体(電子ドナー)からなる電荷移動(CT)塩における、分子間 CT 相互作用に基づく物性について調べてきた。その中でジヒドロビピリジニウム( $H_2bpy^{2+}$ )をアクセプターとした塩が、酸蒸気によって二段階 3 色(茶・橙・白)のベイポクロミズムを示すことを発見し、3 つの相のうち、これまで茶色相と白色相について単結晶 X 線構造解析よりその組成、結晶構造を明らかにした<sup>1)</sup>。今回、組成と結晶構造が明らかでなかった橙色相の単結晶 X 線構造解析、磁気測定を行った。その結果、組成、構造的に孤立・遊離したプロトンが化合物中に含まれることが示唆された。孤立・遊離したプロトンが伝導キャリアとなることが期待できるので、加えてプロトン伝導性についても検討するために交流インピーダンス測定を行った。これまでに報告されているプロトン伝導体の伝導キャリアの多くは、結晶水やオキソニウムイオン、或いはイミダゾールなどの水素原子が結合した分子である。もし孤立・遊離したプロトンが存在し、それが伝導キャリアとなれば、従来のプロトン伝導体とは異なる伝導挙動が期待できる。

### 【実験】

4,4'-ビピリジン希硫酸溶液とヘキサシアニド鉄(II)酸カリウム塩の水溶液を混合してベイポクロミック電荷移動塩( $H_2bpy$ )( $H_3O$ )<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (茶色相)を合成し、これを塩酸蒸気にさらして橙色相を得た。この橙色相の単結晶 X 線構造解析、SQUID による磁化率測定(印加磁場 5,000 Oe、温度範囲 2~300 K)、交流インピーダンス測定を行った。交流インピーダンス測定は橙色相を錠剤成形して電極に金ペーストを用い、周波数範囲 1 Hz ~ 1 MHz、温度範囲 220 ~ 320 K で行った。

## 【結果・考察】

### ・ 橙色相の組成, 結晶構造と磁性

茶色相を塩酸蒸気にさらすと橙色相に変化し、更にさらし続けると白色相に変化する。白色相を水、メタノール、エタノールいずれかの溶媒蒸気にさらすと、橙色相を経由して茶色相に戻る。橙色相の単結晶 X 線構造解析より明らかとなった結晶中の構成化学種から考えられる組成は、 $(\text{H}_2\text{bpy})(\text{H}_3\text{O})_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  である。茶色相と比べると、ドナー:アクセプ

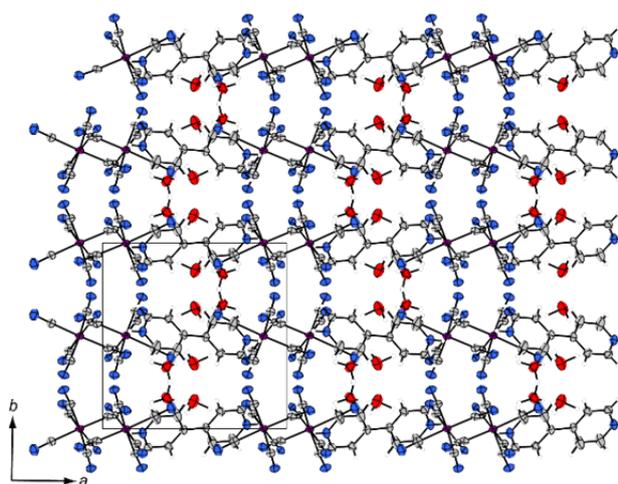


Fig.1 橙色相の  $c$  軸投影図

ター比が異なっている。結晶構造を Fig.1 に示す。鉄錯体からなるドナーシートと  $\text{H}_2\text{bpy}^{2+}$  からなるアクセプターシートが  $a$  軸方向に交互に積層していた。この組成から電荷を計算すると、鉄錯体の酸化数は 3 価であると考えざるを得なかった。しかし、SQUID による磁化率測定の結果、橙色相は反磁性であることが分かった。すなわち、鉄錯体は  $d^6$  の低スピンであることを示しており、鉄錯体の酸化数は 2 価であると結論付けられる。以上より、一化学式当り「+2」分の正電荷の化学種が足りないことになる。これらの結果の解釈の一つとして、X 線では認識することの出来ないプロトン ( $\text{H}^+$ ) が対カチオンとして化合物中に存在すると考えられる。その場合の組成は  $\text{H}_2(\text{H}_2\text{bpy})(\text{H}_3\text{O})_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_2$  と表される。

### ・ 橙色相の交流インピーダンス測定

220~320 K において測定した交流インピーダンスより得られた Nyquist プロットを Fig.2 に示す。320 K における伝導率は、 $\sigma = 1.03 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$  であった。アレニウス・プロットをとると、295 K 付近を境に高温側と低温側の温度領域で傾きが異なることが分かった。活性化エネルギーは 295~320 K の高温領域で 0.084 eV、250~280 K の低温領域で 0.63 eV だった。

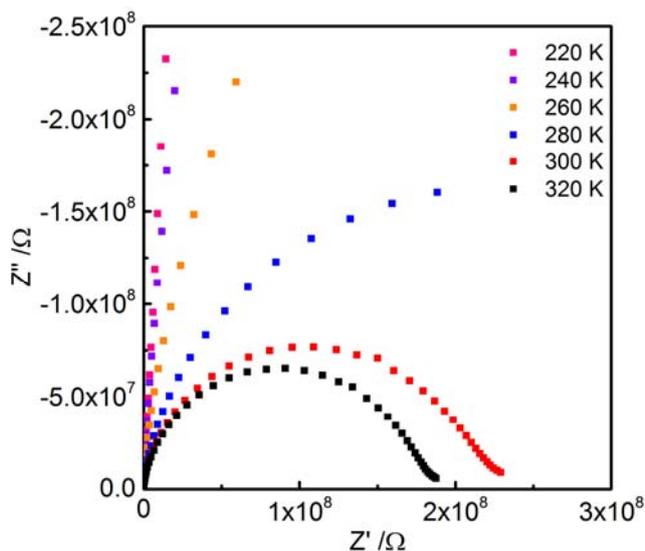


Fig.2 橙色相の 220~320 K における Nyquist プロット

1) 田中李叶子, 松下信之, 第 8 回分子科学討論会, 2P071