

1A01 新規水素結合型電荷移動錯体の構造と中性—イオン性転移

(九大院理¹・阪大院理²) ○柴原壮太¹, 北川宏¹, 久保孝史², 中筋一弘²

【緒言】 今日までに電荷移動錯体の研究では、分子性金属や分子性超伝導体をはじめとする数多くの多機能物質が発見されている。このような錯体の興味深い物性は積層様式と電荷移動度に強く依存する。交互積層様式を有する TTF-*p*-chloranil では 82K で格子の収縮に伴う静電的マードルングエネルギーおよびトランスファー積分の増加により、電氣的に中性状態からイオン性状態への相転移が起こる。中性—イオン性転移では一般的に、相転移後の不对スピンは電荷移動錯体を構成しているドナーおよびアクセプター分子の二量体化により相殺される（スピン・パイエルズ転移）。このような電荷移動錯体に水素結合部位を導入した場合、水素結合相互作用で固定された構造により二量体化の抑制が期待でき（図 1）、新たな電子相の探索研究となり得る。

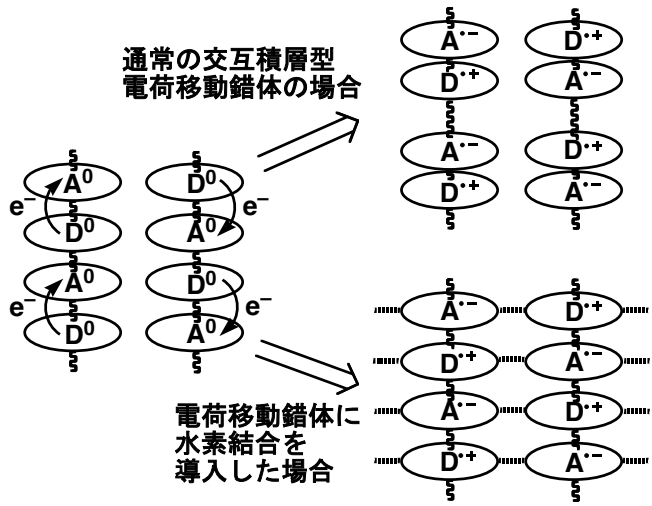
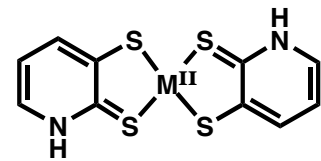


図1) 水素結合型電荷移動錯体のモデル図

このような分子集合体の創成を目的として、我々はプロトンおよび電子ドナーとして振る舞う新規錯体、ビス（2，3-ピリジンジチオラート）金属錯体 [M^{II}(Hpydt)₂, M = Ni, Pd, Pt] を設計し（図 2）、これら錯体の合成および X 線結晶構造解析を行った。



M = Ni (1), Pd (2), Pt (3)
図2) M^{II}(Hpydt)₂ の構造式

【実験】 H 字管中、アセトニトリルを溶媒に用いて M^{II}(Hpydt)₂ と TCNQ との電荷移動錯体の合成を行った。その結果、Ni および Pd 錯体に関して黒色板状晶が得られ、結晶構造解析に成功した。両者は本質的に同形（空間群：*P* $\bar{1}$ ）であり、化学量論比はドナー、アクセプター 1 : 1 であった。隣り合うドナー、アクセプター間には水素結合が存在していた。積層様式はドナーの配位子の片方はアクセプターと、もう一方は別のドナー錯体の配位子と重なっており、交互積層型と分離積層型の両方の性質を併せ持つユニークな構造を有している（図 3）。

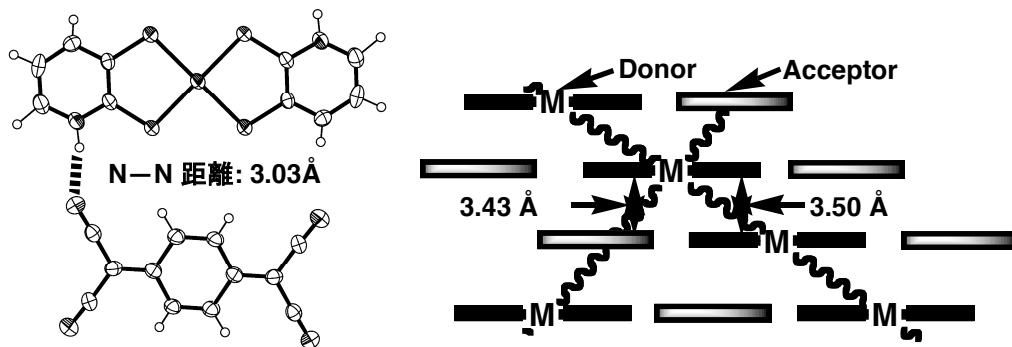


図3) M(Hpydt)₂-TCNQの水素結合部位(左)と積層様式(右)

【結果と考察】 ドナー、アクセプターの比が 1 : 1 の交互積層型電荷移動錯体において、電子スペクトルから見積もった電荷移動遷移エネルギー $h\nu_{CT}$ とドナーおよびアクセプター間の酸化還元電位差 ΔE_{redox} には V 字型の相関があり、谷から左側にプロットされたものはイオン性、右側にプロットされたものは中性錯体が得られやすいことが知られている。得られた電荷移動錯体をこの相関図にプロットしたところ、TTF-*p*-chloranil と同様に中性とイオン性の境界領域付近に存在しており、穏和な条件での相転移の可能性が示唆される (図 4)。

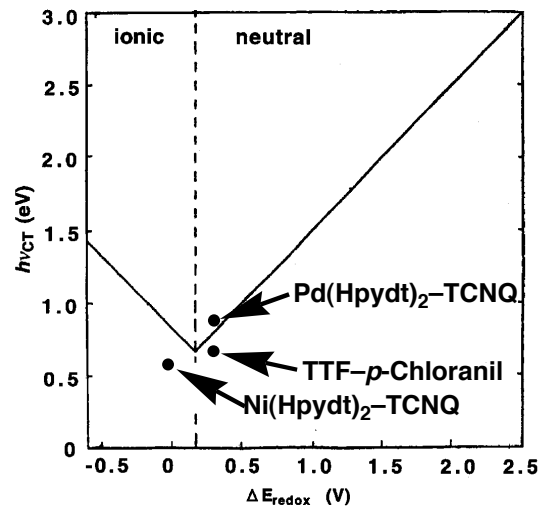


図4) TorranceのV字相関図

これらの錯体のイオン化度 (ρ) は TCNQ の環内 C=C および C≡N の伸縮振動エネルギーから見積もることが出来る。この方法を用いて圧力印加に伴う電子構造の変化をラマンおよび赤外吸収スペクトルにより調べた。その結果、[Ni(Hpydt)₂]TCNQ に関して圧力印加前 (powder および Nujol) では $\rho = 0.3$ の中性状態を示すピークが出現しているが、圧力印加後 (pellet および KBr) に $\rho = 1.0$ の存在を示す新たなピークが出現し、劇的な電子構造の変化が観測された

(図 5 上)。また、Ni 錯体と比較すると、構成成分間の HOMO-LUMO ギャップが大きい [Pd(Hpydt)₂]TCNQ においてはペレット作成時に要する圧力では中性状態のままであった。しかしながら、ラマン、赤外吸収スペクトルともに $\rho = 1.0$ を示すピークが出現し始めていた (図 5 下)。以上のことから、これらの錯体は圧力印加に伴い、中性-イオン性転移を示すことが明らかとなった。

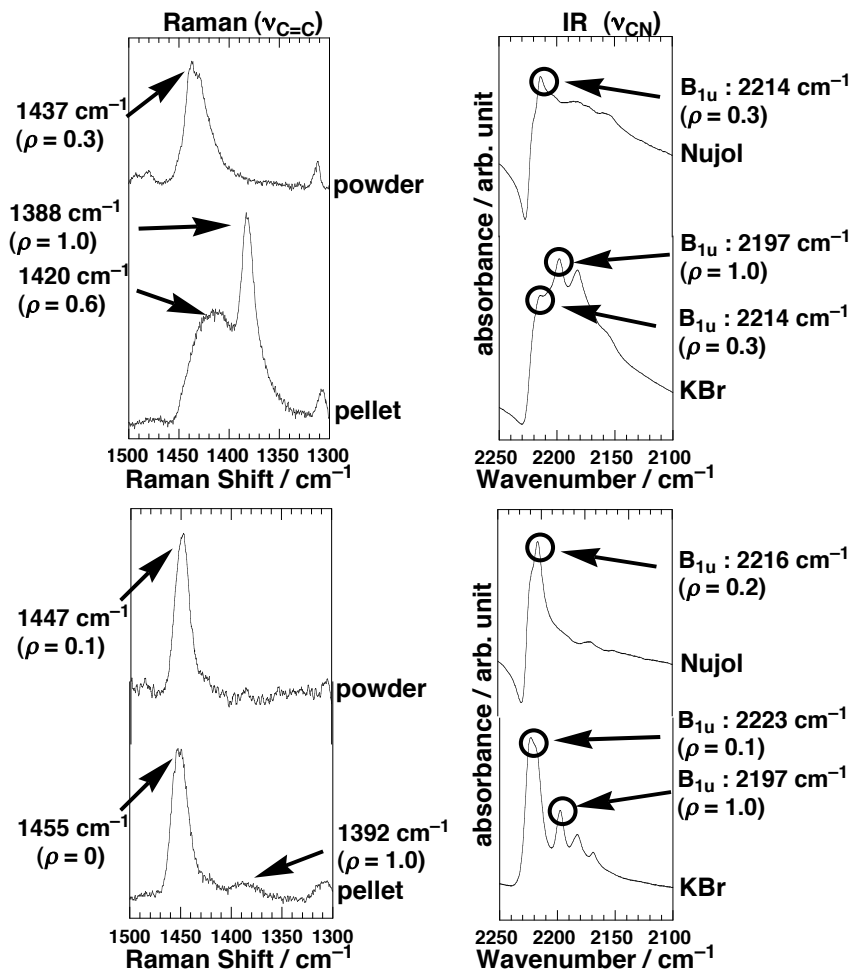


図5) Ni(Hpydt)₂-TCNQ錯体のラマン (左上) および赤外吸収 (右上) スペクトル Pd(Hpydt)₂-TCNQ錯体のラマン (左下) および赤外吸収 (右下) スペクトル