

# 1E16      ビフェロセン系電荷移動錯体におけるイオン性ーイオン性相転移：その化学制御

(東邦大理、東大物性研<sup>#</sup>) ○持田智行、高澤孝輔、永淵絵理、佐藤道子、西尾豊、梶田晃示、森初果<sup>#</sup>

**【序論】** 発表者らはこの数年、ビフェロセン誘導体に着目し、これらをドナーとする電荷移動錯体の構造・物性に関する研究を行ってきた。こうした経緯の元に、最近ネオペンチルビフェロセンをドナー、 $F_1$ -TCNQ をアクセプターとする電荷移動錯体が、低温で激しい電子状態変化を伴う相転移を示すことを見出した。種々の測定により、この相転移が一価ー二価イオン性状態間の新しい相転移現象であることが解明された。これは、いうなれば  $Na^+Cl^-$  型結晶と  $Mg^{2+}O^{2-}$  型結晶との相互変換に相当する現象と見なすことができる。

今回、この物質の相制御を実現する目的で、アクセプターおよびドナーの化学修飾を行ったので報告する。目的意識のひとつは、相転移の低温化によって量子現象の発現を探索する点、もうひとつは、相転移温度の引き上げを試み、室温近傍で相転換可能な材料を実現する点にある。

**【結果と考察】**  $1 \cdot (F_1TCNQ)_3$  錯体は、室温相では一価イオン性固体 ( $D^+A_3^-$ ) であるが、120 K 付近で電荷移動を伴う相転移を起こし、低温相では二価イオン性固体 ( $D^{2+}A_3^{2-}$ ) に転換する。構成要素を以下の2つの方法によって化学修飾することにより、この相転移に関して良好な相制御が可能であることが明らかとなった。

## 1) アクセプターの化学修飾による電子状態制御

アクセプター性の調節による価数制御を目的とし、フッ素置換基の数を調節したアクセプター (TCNQ、 $F_1TCNQ$ 、 $F_2TCNQ$  : 図1) を用いた錯体合成を行った。

1の  $F_1TCNQ$  錯体に任意の割合で TCNQ を添加した場合、両者が同形結晶であるために、全領域で良好な分子合金が得られた。 $F_1TCNQ$  錯体は 120 K 付近に相転移を持つが、TCNQ の含有率に応じて転移温度が徐々に低下し、低温相における  $\chi T$  値も同様に減少

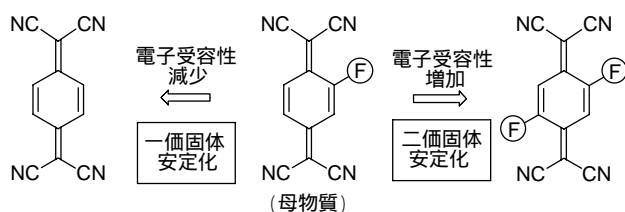
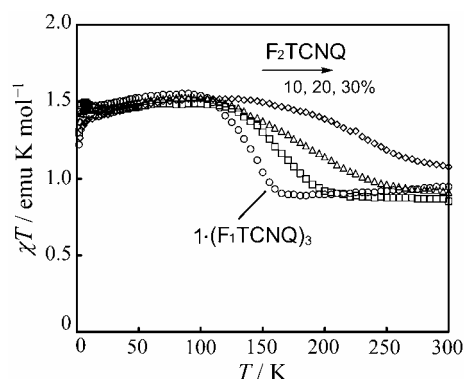


図1 (上) : アクセプター修飾による相制御のアプローチ

図2 (右) :  $F_2TCNQ$  の分子合金化による磁化率の変化



した。さらに、TCNQ の割合が 1/3 を超える領域では、相転移が完全に消失した。

逆に、 $F_1$ TCNQ 錯体に対し、よりアクセプター性の強い  $F_2$ TCNQ を混合することによって、価数転移温度を系統的に上昇させられることがわかった。ただしこのとき、 $F_2$ TCNQ の混合比の増加に従って、価数転移自体が相当に広幅化した (図 2)。

以上の実験により、TCNQ あるいは  $F_2$ TCNQ の添加により、相転移の良好な化学制御が可能であることが示された。また前者の混晶相図より、この相転移は、トリマー内で  $F_1$ TCNQ が三分子揃うことを必要条件とすることが明確となった。

## 2) ドナーの化学修飾による格子圧制御

ドナーの置換基を調節することにより、化学格子圧効果による相転移制御の実現を計画した (図 3)。この目的のため、1 よりメチル基が一個欠損した非対称ビフェロセン (1'-イソブチル-1'''-ネオペンチルビフェロセン、2) を合成した。この分子を用いた場合、マーデルング利得の増加による相転移温度の上昇が期待される。この分子の  $F_1$ TCNQ 錯体は母体化合物と同形結晶を与え、格子体積がわずかに (1%程度) 収縮していた。磁化率測定より、この物質は約 190K で相転移を示すことが分かった (図 4)。すなわち、このアプローチによって転移温度を大きく引き上げられることが判明した。

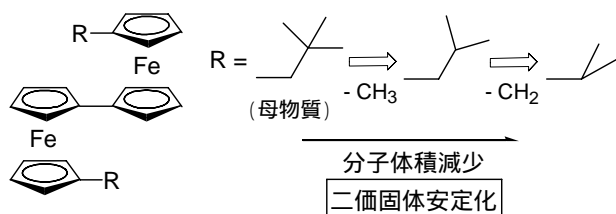
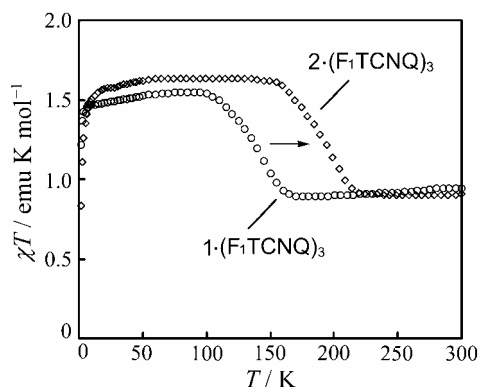


図 3 (上): ドナー修飾による相制御のアプローチ

図 4 (右): 1 および 2 の  $F_1$ TCNQ 錯体の磁化率



## 3) 室温 2 価固体の実現

上記の 1, 2 のアプローチを組み合わせることにより、室温で二価固体を実現できると考えられた。実際、格子体積がより小さいドナー (ジイソプロピルビフェロセン、3) に対し、アクセプター性の強い  $F_2$ TCNQ を組み合わせることによって合成された  $3 \cdot (F_2TCNQ)_3$  は、室温ですでに二価状態をとっていることがわかった。

[謝辞] 磁化率測定に関してお世話になりました松下未知雄博士、菅原正教授 (東大院総合)、メスバウアー測定に関してお世話になりました高橋正教授、竹田満州雄教授 (東邦大理) に感謝致します。