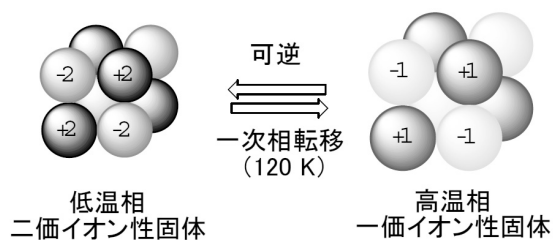


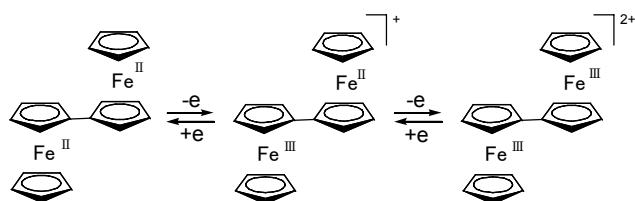
ビフェロセン系電荷移動錯体の多彩な電子相とその化学制御

(東邦大理) 持田智行

「イオン性結晶」の代表例である食塩は、一価イオンから構成された一価イオン性固体である。一方、酸化マグネシウムのように、二価イオンからなる固体（二価固体）も多数存在する。こうした単純なイオン性物質の価数は物質固有のものであり、通常は変化しない。ところが私達は、温度変化によって一価固体と二価固体の間で相転換を起こすイオン性物質を見出した。これは、いうなれば Na^+Cl^- 的な結晶と $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$ 的な結晶の間で相互変換が起こり得ることを示したことになる（模式図）。舞台となった物質は、ビフェロセンと TCNQ の組み合わせからなるイオン性の電荷移動錯体である。電荷移動錯体は、電導性や磁性と並んで多彩な相転移物性の舞台としても価値の大きい物質群である。有機電荷移動錯体における価数転移は「中性ーイオン性転移」がほぼ唯一の例として注目を集めてきたが、ここで見出された現象は「イオン性(I)ーイオン性(II)相転移」とも名づけるべき、それに次ぐ新しい現象である。本講演ではこの相転移について紹介する。



なお、ビフェロセンは TTF と同程度の酸化電位を持つ二電子ドナー（図）であり、一電子酸化体が混合原子価種であることから、主としてメスバウアー分光の観点から興味をもたれてきた分子である。ビフェロセン錯体は 70 年前後に Cowan らも研究対象としており、その意味では有機導体との所縁も深い物質であるが、その後の電子物性研究に特筆すべき進展は見られず、有機電子受容体との錯体も殆ど知られていなか



った。私達のグループでは新しい電子相実現を目指した物質開発を主眼としており、この系を舞台として種々の相転移やその制御法が開拓されつつある。

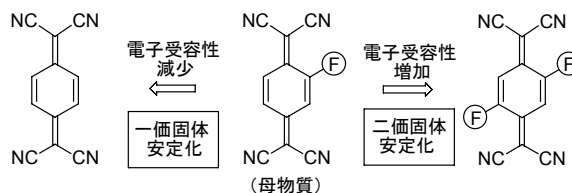
1) イオン性(I)ーイオン性(II)相転移の特徴

ビフェロセン系電荷移動錯体は、様々な DA 比を持つ多様な集積構造を与え、その構造と原子価状態の間には密接な相関があることが分かってきた。これらの誘導体のうち、ネオペンチルビフェロセンと $\text{F}_1\text{-TCNQ}$ からなる電荷移動錯体が、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。これが上述の一価-二価イオン性状態間の相転移である。この相転移は転移幅が広い、転移エンタルピーが大きい、などの特異な性格を伴っており、熱測定や種々の分光法による現象解明が進んでいる（関連講演：本学会 3E03、売市、薬師、持田）。また、相転移機構に関する物性理論が嶋原浩助教授（広島大学）によって提唱され、対称性変化を伴わずに構成物質の価数（硬さ）が変化する例として、気-液転移と同様に、広く一般性を持つ事象であることがわかってきた。

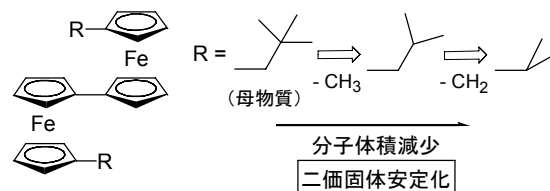
2) イオン性(I) - イオン性(II)相転移の化学制御

この相転移は、構成分子の修飾によって良好に制御可能であることが明らかとなった。最初にアクセプターの修飾による相制御の例を示す（右図上）。錯体にアクセプター性の弱い TCNQ を添加していくと、転移温度が低下する。逆に、アクセプター性の強い F₂TCNQ を添加していくと、転移温度が上昇する。これらは酸化還元電位差の変化を反映している。第二に、ドナーの修飾による相制御の例を示す（右図下）。置換基の小さいビフェロセンを用いると、転移温度が大幅に上昇する。これは化学格子圧効果によって二価固体のマーデルング利得が大きくなるためである。これらの結果は、この相転移が酸化還元電位とマーデルングエネルギーの単純なバランスで決まっていることに対応している。



(図) アクセプターの化学修飾による相制御

置換基の小さいビフェロセンを用いると、転移温度が大幅に上昇する。これは化学格子圧効果によって二価固体のマーデルング利得が大きくなるためである。これらの結果は、この相転移が酸化還元電位とマーデルングエネルギーの単純なバランスで決まっていることに対応している。



(図) ドナーの化学修飾による相制御

3) イオン性(I) - イオン性(II)相境界の探索

中性-イオン性相境界に関しては、構成分子の酸化還元電位との相関が Torrance らによって明らかにされている。私達が合成したビフェロセン系 1 : 2 型錯体では、置換基に依存して一価固体、二価固体の両方が同形結晶として存在することがわかった（関連講演：本学会 3E04、赤坂、持田、森）。このことを利用して、中性-イオン性相境界と同様に、一価固体-二価固体の相境界を描くことが出来る。

[謝辞] 共同研究でお世話になりました森初果助教授（東大物性研）、松下未知雄博士、菅原正教授（東大院総合）、売市幹大博士、薬師久弥教授（分子研）、高橋正教授、竹田満州雄教授、西尾豊教授、梶田晃示教授（東邦大理）に感謝致します。