

価数転換型分子材料の物質設計と電子機能の探索

Designing functional molecular materials exhibiting valence transformation

研究代表者 東邦大学理学部化学科 助教授 持田智行

Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University

Associate Professor, Tomoyuki Mochida

和文アブストラクト

例えば食塩は、 Na^+ イオンと Cl^- イオンから構成される「イオン性物質」の代表例である。こうした通常のイオン性物質では、温度環境が変化しても、その電子状態に変化はみられない。ところが、私達が最近合成した、有機金属を含む新しいイオン性結晶は、温度変化によって大きな状態変化を起こすことがわかった。この物質も食塩と同様に、+1 価に荷電した分子と、-1 価に荷電した分子から構成されているが、 -170°C 以下に冷却すると、それぞれ+2 価に帯電した分子と、-2 価に帯電した分子に変化する。すなわち一価イオン性結晶 (Na^+Cl^- 的な物質) から、低温では二価イオン性固体 ($\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$ 的な物質) に転換する。こうした現象は将来の機能性物質開発の基本原理ともなりうる。本研究では、この物質の電子状態を精査し、相転移機構の解明を目指すとともに、関連物質の系統的な合成を行うことで、相転移の制御と、新しい電子機能性の探求を試みる。

Abstract

Simple ionic solids do not usually change their electronic structures upon cooling or heating. However, we have developed very recently a new ionic material that exhibits a drastic electronic transition by temperature change. At room temperature, this material is composed of an organometallic cation (D^+) and an organic anion (A^-), the formula represented as D^+A^- . However, just by decreasing temperature, the valence state charges to $\text{D}^{2+}\text{A}^{2-}$. In this study, we plan to elucidate the mechanism of this unusual phenomenon to establish a principle for designing future functional materials. We further plan to synthesize related materials by chemical approach to control the transitions and extend their electronic functions.

1. 研究目的

著者らはこの数年、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。ビフェロセン誘導体は、2段階の逐次酸化還元過程を示すことが特徴である。申請者は先

に、ネオペンチルビフェロセン(1)をドナー、 $\text{F}_1\text{-TCNQ}$ をアクセプターとする電荷移動錯体 ($1 \cdot (\text{F}_1\text{TCNQ})_3$ 錯体と略) を合成し、この物質が低温で著しい電子状態変化を伴う一次相転移を示すことを発見した。この物質は、DA 比が 1:3 のイオン性電荷移動錯体である。種々

の測定により、この相転移が一価一二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。この物質は、歪んだ塩化セシウム型の結晶構造(カチオンとアニオンの配置)を持ち、室温相では一価イオン性固体 ($D^+A_3^-$) であるが、120K 以下の低温相では、二価イオン性固体 ($D^{2+}A_3^{2-}$) に転換する(図2)。

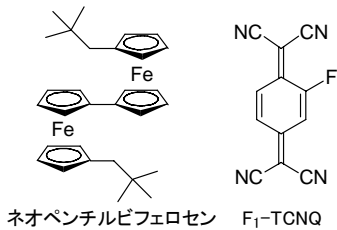


図1：ドナー・アクセプターの化学式

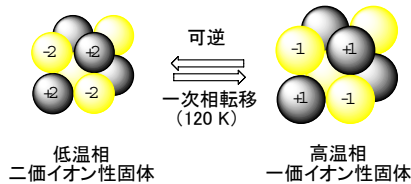


図2：価数転移現象の概略(分子を球で示す)

この現象は、分子結晶を舞台として、一価と二価のイオン性固体の相転換が可能であることを示したものである。例えていうなら、 Na^+Cl^- 型結晶と $Mg^{2+}O^{2-}$ 型結晶との相互変換に相当し、物質自体は特殊であるが、現象はきわめて一般的かつ基礎的な事象である。従って、学術研究としての意味と併せ、将来の実用電子機能性物質の設計への基本原理としての有用性も持つ。

ここでは、この物質の電子状態を精査し、相転移機構の解明を目指すとともに、これを出発物質とする化学修飾を行い、相転移の制御、物性転換、新しい電子機能性の探求に資することを達成目標とした。本研究の結果、アクセプターの微細な化学修飾を行うことにより、この物質の相制御を実現することができたため、以下に報告する。

2. 研究経過

1・(F_1 TCNQ)₃錯体を基本物質とし、アクセプター性の調節による価数制御の実現を目的とした(図3)。ここでは、1・(F_1 TCNQ)₃錯体に対し、分子体積・形状が似ており電子受容性の異なる TCNQ および F_2 TCNQ を添加することによって分子合金の作成をおこない、その相転移挙動を明らかにした。この相転移は、マーデルング利得と構成要素の第二酸化還元電位とのバランスで決まっていると考えられる。そうすると、電子受容性の劣る TCNQ を混晶化すると相転移の降下が、一方電子受容性の勝る F_2 TCNQ を混晶化すると転移温度の上昇が期待される。

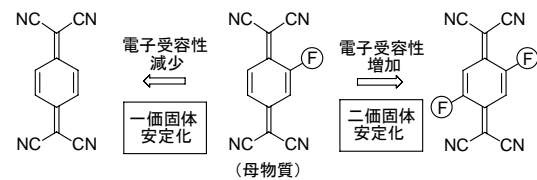


図3：アクセプター修飾による相制御アプローチ

2-1. TCNQ- F_1 TCNQ 混合系

1の F_1 TCNQ 錯体と TCNQ 錯体は同形結晶であるため、両者の混合系は、全領域で良好な分子合金を与えることがわかった。これらの系について、磁化率測定からその相挙動を検討した(図4)。 F_1 TCNQ 錯体は120 K 付近に相転移を持ち、低温相では磁化率が增大する。ここに TCNQ を混入していった場合、転移温度が徐々に低下し、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。これは、 F_1 TCNQ 分子の組成が0~2/3の領域では相転移はおこらないが、その組成が2/3を越えた時点で相転移が起こることを意味している。これより混晶相図を描くことが出来る。このように、TCNQ の添加によって相制御が可能であることが示された。

以下、これら混晶の電子状態について考察する。上記の磁化率では、低温相における χT

値が TCNQ の添加とともに減少しているという特徴がある。これは、TCNQ の添加によって低温相の電子状態そのものが変化していることを意味している。混晶の電子状態を解明する目的で、 $F_1TCNQ:TCNQ = 80:20$ の分子合金（以下、80%混晶と略記）の ^{57}Fe メスバウアースペクトルを測定した。その結果、室温相では、+1 価のビフェロセンに相当するシグナルが観測され、母物質の F_1TCNQ 錯体と同じ電子状態を持つことが確認された。一方、低温相では、+1 価と+2 価のビフェロセンに対応するスペクトルが重畳して現れた（図 5）。このことは、混晶の低温相では、電子移動を起こしている分子と起こしていない分子が存在することを示している。すなわち、混晶の低温相は、 $D^{2+}A_3^{2-}$ と $D^+A_3^-$ の状態の共存相であることが判明した。

分子合金の低温相が、こうした混在相であることが判明したことは興味深い知見であるが、これは一種の不純物効果と解釈できることがわかった。すなわち、結晶内でアクセプター分子は 3 量体を形成しているが、上記の結果は、3 分子 F_1TCNQ が揃った 3 量体のみが低温相で電子を受け取ることができ、一部でも TCNQ が混入している三量体は電子を受け取ることが出来ないことを意味している。実際、混晶の低温相における磁化率の絶対値の変化は、 F_1TCNQ が $2/3$ を越えた割合に比例しており、この解釈によって合理的に説明される。80%混晶の場合を計算してみると、 F_1TCNQ が 3 分子揃った三量体の割合は $40\% [= 3 \times (0.8 - 2/3) \times 100]$ であり、残りの 60% は TCNQ を含んだ三量体となるが、先述の ^{57}Fe メスバウアースペクトルで観測された 2 価と 1 価のビフェロセンの割合は、この値と良好に合致する。これらのことから、電子移動は、三量体内で F_1TCNQ が三分子揃うことを必要条件と

することが結論できる。この結果は、本系の相転移機構に関しても重要な手がかりを与えると考えられる。

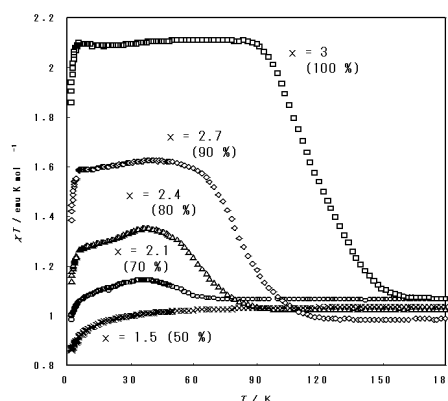


図 4 : TCNQ の分子合金化による磁化率の変化

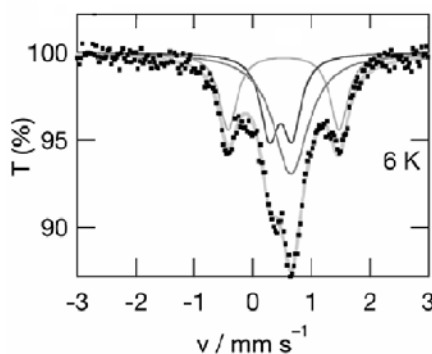


図 5 : $F_1TCNQ:TCNQ=80:20$ の分子合金の低温相における ^{57}Fe メスバウアースペクトル

2-2. $F_1TCNQ-F_2TCNQ$ 混合系

上のアプローチとは逆に、 F_1TCNQ 錯体に対して、よりアクセプター性の強い F_2TCNQ を混合した。純粋な F_2TCNQ 錯体は、組成比が 1 : 2 の全く結晶系の異なる物質であることがわかったが、 F_2TCNQ の混合比の低い領域では、分子合金が得られることが判明した。

F_2TCNQ を母物質に対して 10, 20, 30%添加したときの磁化率を図 6 に示す。このように、このアプローチによって、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_2TCNQ の混合比の増加に従って、価数転移自体が相当に広幅化することが明らかとなった。広幅化の原因は不純物効果にあ

ると考えられるが、上述の TCNQ 系とは明らかに異なる効果をもたらしている点は興味深い。

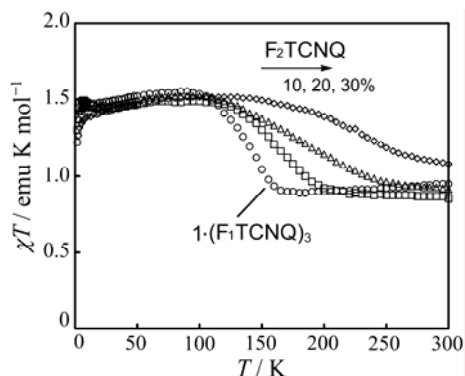


図6 : F₂TCNQ の分子合金化による磁化率の変化

3. 研究成果

本研究では、電子受容性の異なるアクセプター分子を用いた分子合金を作成することにより、基本物質の価数転移を良好に化学制御できることが示された。さらに、その電子状態を精査し、相転移の機構に関する知見を得ることが出来た。

4. 今後の課題と発展

本研究では、アクセプターの化学修飾による相制御を実現した。同様の制御が、ドナー側の修飾によっても可能であると考えられるため、種々の置換ビフェロセンを用いた研究が別途進行中である。有機固体における価数転換現象としては「中性—イオン性転移」が有名であり、多数の研究がなされてきた。著者らがここに開拓してきた新しい相転移についても、光誘起相転移などの観点から、新しい題材として広範な展開が期待される。

5. 発表論文

(投稿準備中)