

# 共有結合ドナー・アクセプター鎖における中性-イオン性転移 Neutral-Ionic Transition in a Covalently-Bonded Donor/Acceptor Chain

金沢大学理工研究域物質化学系 宮坂 等

酸化還元活性な二種類（以上）の化学種を含む化合物を設計し、それが分子内電荷移動（ここでは、電子移動）を起こす場合、即ち“電荷移動錯体”である場合、電荷移動を駆動とする様々な物性が期待される。遍歴電子系である分子導体などの化合物もそれにあたるし、広義では、電荷移動後に発生するスピン対（静的な局在スピン）の相互作用に着目した電荷移動磁性体も含まれるだろう。ただ、合成屋の視点からは、これらの化合物の多くが、有機物や金属錯体の  $\pi$ - $\pi$  スタック様式などに着目した超分子的な分子設計で達成されてきた・・・という物質観が今尚ぬぐえない。

我々は“同一格子上での伝導電子-秩序スピンの相関”を目指し、電子供与性分子（ドナー、**D**）と電子受容性分子（アクセプター、**A**）から構成される多次元配位高分子に着目している<sup>1</sup>。**D/A** からなる分子性電荷移動化合物では、構成分子の電子授受の高自由度や多様な電子状態・スピン多重度のために、電気伝導性や磁気秩序をはじめとする諸物性が電荷移動と密接に相関すると期待される。即ち、集積体中での動的な電荷移動制御が、“伝導電子-秩序スピン相関”のカギとなる。我々のアプローチでは、**D** として paddlewheel 型ルテニウム(II, II)二核錯体 ( $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ )、**A** として TCNQ (= 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane) と DCNQI (= *N,N'*-dicyanoquinodimimine) の誘導体を用いている。前者は、一電子酸化されて  $[\text{Ru}_2^{\text{II,III}}]^+$  ( $S = 3/2$ ) になり、 $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$  ( $S = 1$ ) とともに局在スピンを持つ。また、軸位に配位受容サイトを有し（直線型構築素子）、両酸化状態でも配位構造や骨格の変位が少ない点も利点である。一方の TCNQ や DCNQI は有機電子受容体として周知であるが、一電子還元されてラジカルアニオン ( $S = 1/2$ ) になり、最終的に二電子還元体（反磁性体）まで至る。TCNQ は  $\mu_4$  型、DCNQI は直線型の配位供与分子素子になるため、 $[\text{Ru}_2]$  との配位飽和した集積体を考えれば、前者は **D/A = 2:1** 型 (**D<sub>2</sub>A** 型)<sup>2,3,4,5,6,7,8,9</sup>、後者は **D/A = 1:1** 型 (**DA** 型) 集積体<sup>10</sup> が構築される（図 1）。これら **D/A** 分子素子間の電荷移動制御が極めて重要であるが、両分子素子

ともに置換基を換えることによりそれぞれイオン化ポテンシャル ( $I_p$ )、電子親和力 ( $E_A$ ) を自由に調整できる。実際、カルボキシル架橋  $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}(\text{O}_2\text{CR})_4]$  錯体の HOMO と TCNQ 及び DCNQI の LUMO エネルギーレベルは、比較的近傍に位置し、置換基 R の電子的な寄与のみで電荷移動を制御できることが明らかとなった<sup>11</sup>。本講では、**D/A = 1:1** 型 (**DA** 型) 集積体における中性-イオン性転移について発表する。

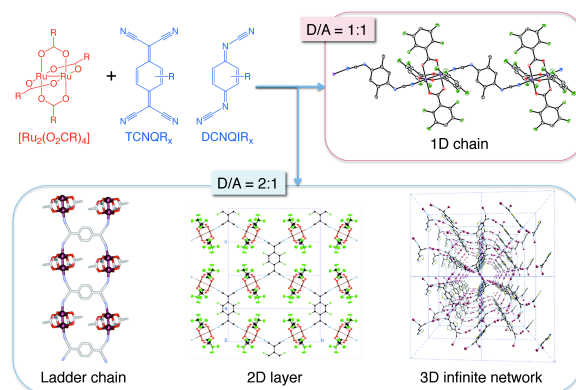


図 1. Paddlewheel 型  $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$  錯体 (D) と TCNQ、DCNQI からなる多次元集積体。

DA型集積体は、Dの $I_D$ とAの $E_A$ を調整することにより、 $D^0A^0 \leftrightarrow D^+A^-$ の電荷移動(中性(N)–イオン性(I)転移)を制御することが可能である。好例として、TTF-CA(CA=chloranile)電荷移動錯体を挙げるができるが<sup>12</sup>、温度や圧力、光による動的な電荷移動が確認された最初の例であり、電荷移動とそれに伴う構造転移に関連した電気伝導度異常、強誘電発現が見出されている。しかし、このような動的なN-I転移を起こす化合物は、物性の宝庫であるにもかかわらず、今までD/A共有結合鎖での例はない。今回、 $[Ru_2^{II,III}]$ とDCNQI誘導体の $I_D/E_A$ を制御することにより、 $T_1$ と $T_2$ の2つの温度で段階的なN-I転移を起こす次元鎖錯体を得ることに成功した<sup>10</sup>。ここで、 $T > T_1$ では、 $D^0A^0$ の中性状態(N相)であり、 $T < T_2$ では、 $D^+A^-$ のイオン性状態(I相)である。 $T_2 < T < T_1$ は、形式的には $D^{0.5+}A^{0.5-}$ の電荷状態であるが、精密な構造解析の結果、N鎖とI鎖が交互に配列した結晶構造をとる中間相(IM相)であることが明らかとなった。これは、2つの異方的な配列方向の存在により、Coulomb反発を避けるように安定相であるIM相を経由したものである。かつて、TTF-CAのN-I転移が発見された時、電荷秩序の三次元的なCoulomb相互作用による段階的な相転移(Devil's staircase)が理論的に予測されているが<sup>13,14,15</sup>、今回の例は、実験的に証明された初めての例である(岩佐らは、圧力をかけることにより可能性を示した<sup>16</sup>)。

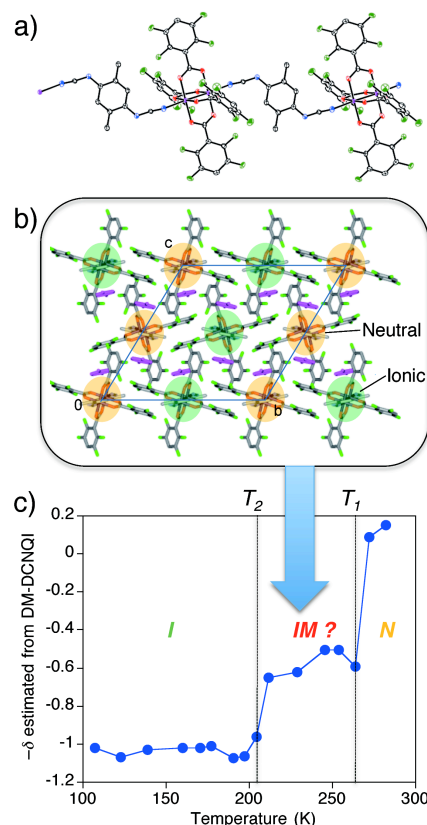


図2.  $T_1$ と $T_2$ の二段階で電荷移動を起こすDA一次元化合物(a)、IM相の構造(b); 一次元鎖は、紙面に対して垂直に走っており、b軸方向は同位相、c軸方向は逆位相にスタックしている。さらに、b軸方向には $\pi$ - $\pi$ スタック有り)、電荷の温度変化(c)。

- 1 宮坂 等, 化学と工業 (特集 支部発話欄) 日本化学会, **2008**, 61-3 March, 226-227.
- 2 N. Motokawa, T. Oyama, S. Matsunaga, H. Miyasaka, K. Sugimoto, M. Yamashita, N. Lopez, K. R. Dunbar, *Dalton Trans.* **2008**, 4099-4102.
- 3 H. Miyasaka, C. S. Campos-Fernández, R. Clérac, K. R. Dunbar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3831-3835.
- 4 H. Miyasaka, T. Izawa, N. Takahashi, M. Yamashita, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11358-11359.
- 5 N. Motokawa, T. Oyama, S. Matsunaga, H. Miyasaka, M. Yamashita, K. R. Dunbar, *CrystEngComm* **2009**, 11, 2121-2130.
- 6 H. Miyasaka, N. Motokawa, S. Matsunaga, M. Yamashita, K. Sugimoto, T. Mori, N. Toyota, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1532-1544.
- 7 N. Motokawa, H. Miyasaka, M. Yamashita, K. R. Dunbar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7760-7763.
- 8 N. Motokawa, H. Miyasaka, M. Yamashita, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4724-4726.
- 9 H. Miyasaka, T. morita, M. Yamashita, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 271-273.
- 10 H. Miyasaka, N. Motokawa, T. Chiyo, M. Takemura, M. Yamashita, H. Sagayama, T. Arima, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5338-5345.
- 11 H. Miyasaka, N. Motokawa, R. Atsumi, H. Kamo, Y. Asai, M. Yamashita, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 673-682.
- 12 J. B. Torrance, A. Girlando, J. J. Mayerle, J. I. Crowley, V. Y. Lee, P. Batail, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, 47, 1747-1750.
- 13 J. Hubbard, J. B. Torrance, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, 47, 1750-1754.
- 14 P. Bak, *Rep. Prog. Phys.* **1982**, 45, 587-629.
- 15 R. Bruinsma, P. Bak, J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **1983**, 27, 456-466.
- 16 Y. Iwasa, N. Watanabe, T. Koda, G. Saito, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 2920-2923.