研究課題別研究評価

１．研究課題名: 有機金属系電荷移動錯体における電子相・物質相転換

２．研究者名: 持田　智行

３．研究のねらい:

有機固体の電子基底状態の劇的な変化を伴なう現象として、交互積層型の有機電荷移動錯体における中性-イオン性相転移が挙げられる。ここでその構成要素として、電子構造的・反応化学的に多彩な特色を有する有機金属化合物を導入すれば、従来の有機２成分錯体では不可能な高次元機能の構築が可能となろう。ここでは、電子供与体として、１．多次元相互作用、２．高スピン多重度、３．電気化学的反応性、４．光化学反応性、を有する特徴ある有機金属化合物、対する電子受容体として、還元電位の微調整が可能な多置換 TCNQ 系を用い、中性-イオン性境界に位置する特異な有機金属電荷移動錯体を創製する試みを行う。 これらの錯体においては、外場による中性-イオン性相転移と連動した磁性（基底多重度）転換、あるいは光化学反応による物質変換と連動した電子相転移・多次元情報変換など、劇的な物性・物質相転換の発現が期待される。

４．研究結果及び自己評価

本研究の構想は、「電導性や磁性、中性イオン性転移など、種々の物性発現の舞台として脚光を浴びてきた有機電荷移動錯体の構成要素として、電子構造的・反応化学的に多彩な特色を有する有機金属化合物を導入すれば、従来の有機２成分錯体では不可能な高次機能の構築が可能となろう」というものである。具体的には、有機金属化合物として、分子内に電子移動過程（それを我々は“内部機能”とみなし、実証した）を含む、以下の４課題に取り組み、公表に値する実験結果を得た。

A. ビフェロセン系錯体の物性解析・誘電特性の評価

B. ビフェロセン系電荷移動錯体の合成・構造・機能

C. 3核・4核・配位高分子型金属錯体の合成・構造・機能

D. 有機ラジカル配位子を有する単核錯体の合成と機能性

結果に乏しい時期が続き、途中で大変弱気になった時期もあるのであるが、少なくとも、現時点で目標の設定に大きな過誤はなかったと信じている。なお、当初にあげた目標は、むしろ本学において単独で、数年のうちに行うにはスケールが大きすぎ、未着手部分があまりに多い結果となったが、これは反省点ではない。

題目である「有機金属系電荷移動錯体における電子相転換・物質相転換」のうち、前半の「電子相転換」に関しては、“電子移動による電子機能を開拓した”という新規性と“ビフェロセンの錯体合成に成功し、その物質化学を確立した”という学問的意義をもって、およそ半分は達成するこ

ことができたと考える。しかしながら、“外場による物性転換”（たとえば、中性イオン性転移の発現とそれに相関した電子物性変換）に関しては、十分に意図的・計画的にアプローチを行ったものの、残念ながら、本物質系で実現することはできなかった。

後半の「物質相転換」に関しては、まずは前半の研究を集中的に行ったために、現時点で残念ながら未着手である。実際には、その端緒となりうる研究の構想・実験準備は着実に進行中であり（化学科、山本教授との学内協力研究）、これまでの研究成果を基盤とし、今後、研究の展開をはかる考えでいる。

また、Dの単核錯体に関しては、Cの研究を契機として明らかになった問題点をもとに、単核錯体に立ち戻って研究したことがよいことに気づき、本研究開始後に方向転換して開始したテーマである。この半年でいくらかの基本的で重要な成果が得られているので、今後展開の可能性は明るいと信じている。

このうち中心テーマとなったのはA，Bのビフェロセン錯体であり、現在も論文をまとめつつある。Cに関しては、断片的な結果は得られているものの、一部準備中ではあるが、現時点で論文として公表するには至っていない。Dは目下進展中である。

項目Aでは、まず従来知られているラジカル塩を対象に、その電子機能（誘電機能）の発現を検討した。本系では、電子移動に基づく新しい機構による誘電応答の発現を実証することができたが、一方で、予想外の実験結果に直面したために、結果をまとめるまでに、実に長い時間を要した。しかしながら、これらの発想は、新しい誘電機能の開発に関連するものであり、産業的にも重要となる可能性を持つものともいえ、極めて新規性が高いものであると自負する。

一方、項目Bである、有機アクセプターとの新しい電荷移動錯体の合成に関しては、「中性イオン性相転移に連動した物性転換」を大目標に掲げていたものであったが、相転移発現はおろか、そもそも、２年以上にわたって構造解析可能な錯体を数例しか得ることができなかった。しかしながら、最終年度にして、ようやく物性評価に耐えうる種々のビフェロセン系電荷移動錯体を得ることができ、系統的な検討が可能であることが判明した。

実際には、ビフェロセンは教科書的な基本化合物であり、ある意味で歴史的な物質であるので、有機アクセプターとの錯体合成がどこかでなされるのは、おそらくは時間の問題であると考えられた。従って、さきがけ研究において系統的にその合成、構造、機能評価を行う機会に恵まれたことは幸運であった。また、項目 C,D において、そのほかの新規錯体の合成や物性評価にもいくつか成功している。

現在は、これまでに得られた成果を堅実にまとめつつあると同時に、さきがけを契機として、さらに深化することができた内容を着実に推進中である。

本研究は、本研究室を主宰する森山教授のもとにおいて、その多くが完全に単独研究として進められた。しかしながら、さきがけの支援のもとに、対外的な共同研究、協力研究などをより活発に行い、研究を効率的、急進的に行うことが可能であったはずである。それらが行えなかった点は心残りであり、最大の反省点である。

５．領域総括の見解:

新規な電荷移動錯体を合成して、そこに従来にない新しいタイプの電子構造転移の発現を見出だそうとする発想から、野心的かつ大規模な研究計画で、３年間の研究を発足させた。私立大学での厳しい教育業務の中で、このような意欲的研究を短距離疾走型スタイルで実施することにはすくなからぬ無理があることは、採択の時点でもアドバイザーの指摘したとおりであるが、そのような厳しい環境の中での時間的･心理的圧迫に耐えてこそ、孤高であると同時に協調性を備えた研究者が育ち、真に独創的研究の基盤が培われる。　現時点での本人の研究成果は、本人自身の自己評価の通り、“単独で、数年のうちに行うにはスケールが大きすぎて、未着手部分があまりに多い結果となった”。しかし、これに続いて本人が記している“これは反省点ではない”という言葉も率直に受け止めたい。「状態と変革」が典型的、劇的に現れる新規物質の探索は、単距離疾走型研究だけでなく、長距離ランナー的研究により適し、あるいはそのような持続的熱意とスタイルとを必要とする場合が少なくない。本研究はそのような例であり、この３年間の研究で芽生えた端緒が今後の研究で発展することを期待したい。

６．主な論文など

1. T. Mochida, M. Ueda and H. Moriyama, "Synthesis of Novel Iron-Sulfur Complexes with Functional Ligands for Cluster Assembly"　*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **342**, 91 (2000).

2. T. Mochida, "Biferrocenium-based Charge Transfer Salts: An Approach to Molecular Ferroelectric Magnets" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **343**, 205 (2000).

3. S. Suzuki, T. Mochida, and H. Moriyama, "Structure and Magnetic Properties of Biferrocenyl Nitronyl Nitroxide Radicals" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **343**, 211 (2000).

4. T. Mochida, S. Suzuki, and H. Moriyama, "Structure and magnetic properties of a charge transfer salt of a ferrocene-based diradical, (1,3-diferrocenylbenzene) $(F_4\text{-TCNQ})_2(\text{chlorobenzene})_2$", in press.

5. R. Horikoshi, T. Mochida, and H. Moriyama, “Coordination Polymers from $M(hfac)_2$ [M = Cu^{II}, Mn^{II}] and 4,4’-Dipyridyldisulfide”, *Inorg. Chem.*, in press.

6. T. Mochida, S. Suzuki, and H. Moriyama, "Dielectric Response Derived from Valence Tautomerization in Mixed-valent 1,1'''-Dialkylbiferrocenium Triiodides", submitted.