

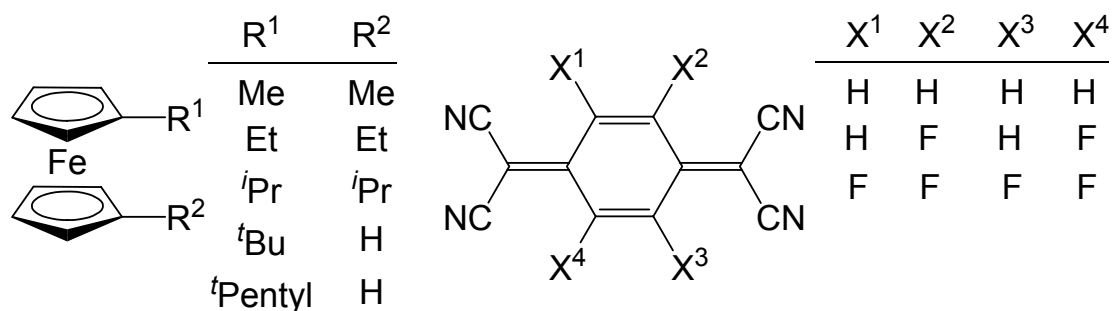
FnTCNQ をアクセプターとしたフェロセン系電荷移動錯体の構造と物性

(東邦大理*・東大物性研**) ○赤坂隆拓*、持田智行*、西尾豊*、梶田晃示*、森初果**

【緒言】 私達はこれまで、様々なフェロセン系電荷移動錯体を合成し、その構造と物性について検討してきた。以前、アルキルフェロセン-Ni(mnt)₂錯体において六角ハニカム状の超分子構造が形成されることを報告したが^[1]、このように分子形状が立体的なフェロセン誘導体を用いた電荷移動錯体では、従来の平面π分子系錯体とは異なった集合形態を取るため、その物性には興味を持たれる。例えば、この系において中性-イオン性転移が発現した場合、磁性の切り替えが実現すると期待される。

本研究では、アクセプターとして FnTCNQ 誘導体を利用することで、フェロセン系錯体における分子形状と電子受容性、集合構造の相間を明らかにすることを目的とした。フェロセン誘導体と TCNQ からなる電荷移動錯体の合成例は従来多数存在するが、その多くがデカメチルフェロセン系錯体である。種々のアルキルフェロセンを用いた系統的な錯体合成は、新たな構造-物性の探索に有用であると考えられる。

【実験】 種々のアルキル置換フェロセンに対してTCNQ系アクセプターを組み合わせることにより、電荷移動錯体の合成を行った。その結果、F₄TCNQをアクセプターとする錯体 [(Me₂fc)(F₄TCNQ) (1)、(Et₂fc)(F₄TCNQ) (2)、(tBuFc)(F₄TCNQ) (3)、(tPentyl)(F₄TCNQ) (4)]およびF₂TCNQあるいはTCNQをアクセプターとする錯体 [(tPentyl)(F₂TCNQ)₂ (5)、(iPr₂fc)(TCNQ)₂ (6)、(tBuFc)(TCNQ)₂ (7)]について単結晶が得られたため、これらの構造解析、磁化率測定、比熱測定を行なった。



【結果と考察】

(1) 錯体の構造

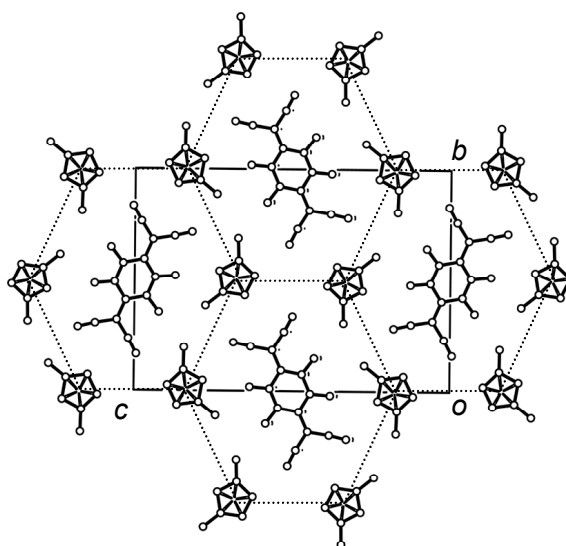
F₄TCNQ錯体 (1-4)は、いずれもDA比 1:1 の分離積層構造であり、6個のドナーカラムがアクセプターカラムを取り囲んだハニカム状の超分子構造を形成していた。これは先に報告したアルキルフェロセンをドナーとする[Ni(mnt)₂]錯体とほぼ同形であ

り、こうした特徴的な集合構造がドナー、アクセプターの形状・体積の相互関係に由来していることを支持している。これに対して、F₂TCNQおよびTCNQ錯体 (5-7)は、DA比 1:2 の分離積層構造であり、一方向にカラムが並んだ二次元シート状構造を形成していた。これら錯体全てにおいて、アクセプターの二量化が認められた。

錯体 1-7 におけるドナーおよびアクセプターの分子内結合長より、全ての錯体がイオン性錯体であることがわかった。

以上の錯体に加え、デカメチルフェロセン類をドナーとする系についても検討した

結果、分離積層あるいは交互積層であるかはおおむねドナーの形状に依存し、DA 比ならびにハニカム状構造の有無はアクセプターの種類に依存することがわかった。



(Me₂fc)(F₄TCNQ)の結晶構造

(2) 磁化率と比熱測定

錯体 1-3、5、6 について磁化率測定を行ったところ、室温磁化率の値はF₄TCNQ錯体で 0.7 emu K mol⁻¹、F₂TCNQおよびTCNQ錯体で 1.0 emu K mol⁻¹であった。これは、それぞれの錯体がドナーあるいはドナーとアクセプターのスピンを含むことを反映している。錯体 4 では、 $\chi T-T$ プロットにおいて 30 K付近に変曲点が存在したため、その温度域で比熱測定を行なった結果、34 K付近に過剰熱容量が観測された ($\Delta S \sim R \ln 2$)。この錯体ではアクセプターが四量体を形成しており、ここでスピンの対を形成したと考えられる。また、錯体 1、6 では低温域 (2-5 K)において $\chi-T$ プロットに極大値が観測され、より低温で磁化率の減少が認められた。アルキルフェロセン・Ni(mnt)₂錯体においても同様の現象が観測されており、これはドナーカラム内の反強磁性相互作用が原因であると考えられる。反強磁性相互作用の大きさは、ドナー間のCp-Cp距離と相関していることがわかった。

[1] T. Mochida et al., *Chem. Eur. J.* **13**, 1872-1881 (2007)