

# フェロセン・キノン系電荷移動錯体の 固相合成と電子物性評価

(神戸大院理<sup>\*</sup>、神戸大研究基盤セ<sup>\*\*</sup>、神戸大分子フォトセ<sup>\*\*\*</sup>)

○舟浴佑典<sup>\*</sup>、稲垣堯<sup>\*</sup>、持田智行<sup>\*</sup>、櫻井敬博<sup>\*\*</sup>、太田仁<sup>\*\*\*</sup>

【序】平面 $\pi$ 分子系のドナー、アクセプターからなる電荷移動 (CT) 錯体においては、光・温度・圧力によって電荷移動度が変化し、中性状態 ( $D^0A^0$ ) からイオン性状態 ( $D^+A^-$ ) に転移する現象 (中性-イオン性転移、N-I 転移) が知られている。しかし平面 $\pi$ 分子系錯体では、イオン性状態においてスピンの二量化が起こるため、中性状態、イオン性状態が共に非磁性となる。

これまで当研究室では、磁気転移や原子価転移の発現を目的として、種々のフェロセン系 CT 錯体が合成されてきた。フェロセン系ドナーは立体的な分子形状をもつため、平面 $\pi$ 分子ドナーからなる錯体とは異なり、次元性が高い構造をとる。従って、フェロセン系 CT 錯体で N-I 転移が実現した場合、パイエルス不安定性が回避されることで、非磁性-磁性転移が生じると期待される。本研究では、こうした磁気転移の実現を目的として、フェロセン系ドナーとキノン系アクセプター (Fig. 1) の固相反応により一連の電荷移動錯体を合成し、それらの構造及び電子状態を評価した。また比較のために、イオン性のフェロセン系錯体として知られるデカメチルフェロセン・ $\text{Me}_2\text{DCNQI}$  錯体<sup>1)</sup> およびデカメチルフェロセン・ $\text{TCNQ}$  錯体<sup>2)</sup> を合成し、CT 吸収帯と酸化還元電位の相関について検討を加えた。

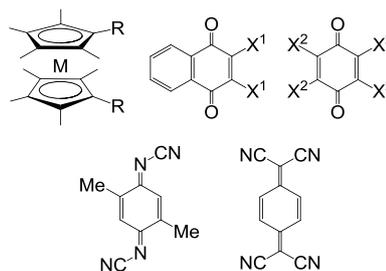


Fig. 1 本研究で用いたドナーとアクセプターの構造式 (M = Fe, Co; R = H, Me; X<sup>1</sup> = Cl, Br; X<sup>2</sup> = H, F, Cl, Br).

【実験】フェロセン系ドナーとキノン系アクセプターを 1:1 もしくは 1:2 の比率で混合し、微量の有機溶媒を添加した後、固相でグラインディングを行うことによって、CT 錯体を得た。得られた粉末について、UV-vis 吸収スペクトル、IR スペクトル、粉末 X 線回折を測定し、錯体の形成を評価した。既知物および一部の錯体については、溶媒からの再結晶により結晶を得た。DA 比が 1:1 および 1:2 の錯体について、それぞれ電荷移動吸収エネルギーと酸化還元電位差の相関を検討した。いくつかの錯体については、磁気測定を通じて、イオン性状態への相転移の可能性を検討した。

## 【結果・考察】

### 1. 合成と物性

固相反応で生成した固体は、原料に比べて深色化しており、電荷移動吸収に帰属される幅広い吸収帯が 500–800 nm の長波長領域に観測された。また、ほぼ全ての試料で、原料に加えて新たな XRD ピークが確認された。このことは、固相反応により錯体形成が進行したことを示している。なお、ベンゾキノン系アクセプターを用いた場合、溶媒からの再結晶では錯体

は得られなかった。

## 2. 電子相図

Torrance らによって、交互積層型の CT 錯体において、ドナーとアクセプターの酸化還元電位差 ( $\Delta E_{\text{REDOX}}$ ) と電荷移動吸収エネルギー ( $h\nu_{\text{CT}}$ ) の間に V 字型の相関が見いだされており、N-I 転移を示す錯体は V 字の頂点付近に位置することが明らかとなっている<sup>3)</sup>。

DA 比が 1:1 のフェロセン系 CT 錯体について、酸化還元電位の差を横軸、錯体の CT 吸収帯のエネルギーを縦軸にプロットした図を Fig. 2 に示す。図中の直線は、フェロセン系の DA 比 1:1 錯体に対して求めた理論式である。イオン性状態での CT エネルギーは相互作用の次元性に依存しており、実線は相互作用が 1 次元、点線は 3 次元の場合のプロットである。V 字の頂点は中性とイオン性の境界 (N-I 境界) に対応しており、右側の錯体は中性、左側の錯体はイオン性状態が安定となる。イオン性錯体であるデカメチルフェロセン・ $\text{Me}_2\text{DCNQI}$  錯体<sup>1)</sup>およびデカメチルフェロセン・TCNQ 錯体<sup>2)</sup>は、ともに三次元の直線 (図中の点線) の近くにプロットされることがわかった。これはフェロセン系錯体の高次元性を示す結果である。また、固相反応で得られたフェロセン・キノ系錯体は多くが中性錯体であり、これらの吸収帯は、予測と合致してすべて 3 次元の境界付近に位置した。このことは、この系が N-I 転移の発現に有望であることを示唆している。

また、DA 比 1:2 の錯体に関しても同様の考察を加えた。デカメチルフェロセン・ナフトキノ系錯体の場合、...DAADAA...型の積層構造が生成したが、こうした 1:2 錯体では、DA 間距離が増加するため、1:1 錯体と比較して酸化還元電位差がより負の位置に境界が位置することがわかった。相境界は、アクセプター間の重なり積分 ( $S$ ) の大きさにも依存し、 $S$  が小さい場合はイオン性状態がより不安定化することが判明した。

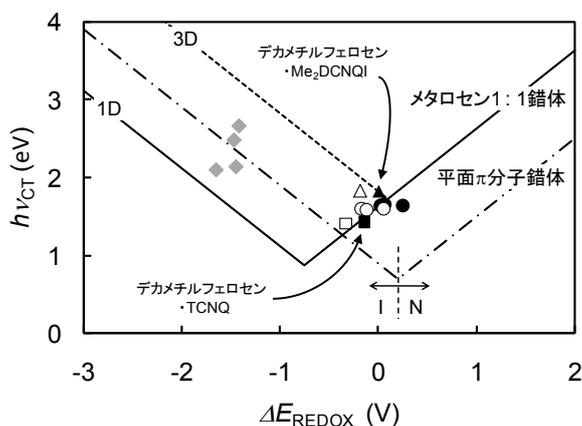


Fig. 2. フェロセン系 CT 錯体における電荷移動吸収エネルギーと酸化還元電位差の関係。  
○, ●, ◆: キノン系錯体; △, ▲:  $\text{Me}_2\text{DCNQI}$  錯体; □, ■: TCNQ 錯体。白抜きは  $(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}$ ,  
黒は  $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Fe}$ , 灰色は  $(\text{Cp}^*)_2\text{Co}$  がドナーの場合。

### 【文献】

- 1) S. Rabaça, R. Meira, L. Pereira, M. Duarte, V. Gama, *J. Org. Chem.*, **67**, 632 (2001).
- 2) J. S. Miller, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4344 (1987).
- 3) J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayerle, V. Y. Lee, *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 253 (1981).