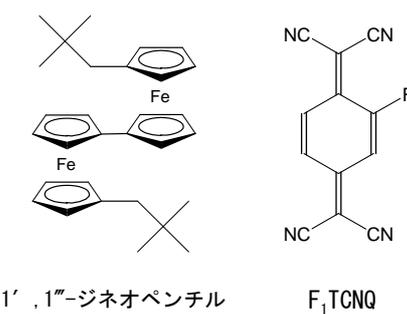


ビフェロセン系電荷移動錯体の原子価物性： 一価・二価イオン性固体間の相転換現象

(東邦大理¹、東大院総合²) ○持田 智行¹・高澤 孝輔¹・高橋 正¹・松下 未知雄²
菅原 正²・佐藤 道子¹・西尾 豊¹・梶田 晃示¹

【序論】我々はこれまで、新しい磁性誘電材料を開発する目的で、ビフェロセン誘導体を用いた電荷移動 (CT) 錯体の構造・物性について検討を行ってきた。合成されたビフェロセン系 CT 錯体の多くは、ドナー (D) とアクセプター (A) の比が 1:1 もしくは 1:2 の組成を持ち、アクセプターが強く二量化し反磁性ダイマーとなることを見出されている。一方で TCNQ をアクセプターに用いた場合、1:3 錯体が得られる傾向があるが、この系ではドナー・アクセプターの両者が開殻状態となり、その電子状態には興味を持たれる。こうした経緯の元に、最近 1', 1''-ジネオペンチルビフェロセン(1)をドナー、F₁TCNQ をアクセプター(図 1)と

図 1.



する電荷移動錯体を合成した。今回、この物質が特異な相転移を起こすことを発見したため、その詳細について報告する。

【実験】1', 1''-ジネオペンチルビフェロセンは 1, 1'-ジブロモフェロセンを出発原料とし、常法に従って合成した。1·(F₁TCNQ)₃ 錯体の単結晶は CH₂Cl₂/n-pentane 溶媒を用いた拡散法により得られた。この錯体について X 線構造解析、磁化率測定、比熱測定および ⁵⁷Fe メスバウアー測定を行なった。

【結果と考察】1·(F₁TCNQ)₃ 錯体は、室温相では一価イオン性固体 (D⁺A₃⁻) であるが、120 K 付近で電荷移動を伴う相転移を起こし、低温相では二価イオン性固体 (D²⁺A₃²⁻) に転換することが明らかとなった。実験結果を以下に示す。

錯体の結晶構造解析を行った結果、D:A 組成比が 1:3 であり、ドナーと三量化したアクセプターが交互に積層した構造を持つことがわかった。ビフェロセン分子は対称中心に位置し、Fe 原子は結晶学的に等価である。室温では Fe-C(Cp) 間距離は 2.069 Å であり、これはフェロセン (2.035 Å) とフェロセニウムカチオン (2.075 Å) の中間の値である。したがって、分子内において速い電子移動が起き、平均原子価 (2.5 価) をとっていると考えられる。1 の TCNQ 錯体も同形結晶であり、F₁TCNQ 錯体より 2% 程格子体積が小さいことが明らかとなった。1·(F₁TCNQ)₃ 錯体について低温 (80 K) で構造解析を行なった結果、室温と比べて空間群に変化はみられないが、格子体積が相当に収縮している (6%程度) ことがわかった。この温度における Fe-C(Cp) 間距離は

2.099 Å であり、この値は、低温相においてドナーがジカチオン状態となっていることを示唆するものである。

磁化率の温度依存性を図 2 に示す。TCNQ 錯体においては常磁性的な挙動が観測されたが、 F_1 TCNQ 錯体では 120 K 前後で χT の急激な立ち上がりが観測された。この変化は温度の変化に対して可逆であった。

比熱測定を行った結果、この温度で一次相転移が起こっていることがわかった。この相転移は数 K のヒステリシスを示し、極めて大きな過剰熱容量 ($\sim 4R \ln 2$) を伴うことがわかった。

この相転移が価数転換を伴うことの決定的な証拠は、 ^{57}Fe メスバウアースペクトルの測定によって得られた。図 3 に低温相、高温相のスペクトルを示す。室温相 (297 K) では 2.5 価の平均原子価に相当するダブルットが観測されるが、低温相 (7 K) では完全に 3 価の状態に対応したシングレットのみが認められた。

このことから、磁化率変化の起源は以下のように推測される。室温相ではドナーおよびアクセプター三量体に、それぞれ独立スピンの一つずつ存在すると考えられるが、相転移とともに、ドナーからアクセプター三量体への一電子移動が起こる。従って低温相ではビフェロセン上に二個の独立スピが生じるため、 χT 値が増大することとなる。なお、通常の磁気転移やスピנקロスオーバー転移では、低温相で磁気モーメントが減る場合が一般的であり、このように逆の現象は極めて珍しいものである。

これらの結果を踏まえ、さらに分子合金の合成による相制御を試みた。混晶 $1 \cdot (\text{TCNQ})_{3-x} (\text{F}_1\text{TCNQ})_x$ を合成した結果、任意の組成で良好な混晶が得られ、化学的な相制御が可能であることがわかった。

以上に示した結果は、分子結晶において一価と二価のイオン性固体の相転移が可能であることを示したものであり、いうなれば Na^+Cl^- 型結晶と $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$ 型結晶との相互変換に相当する現象と見なすことができる。

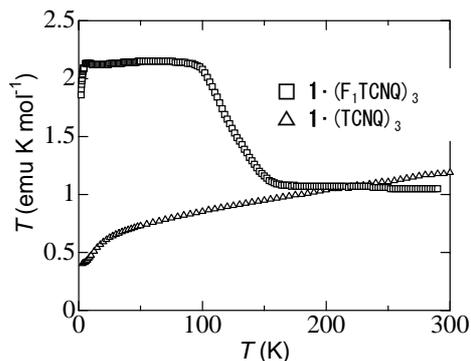


図 2. $1 \cdot (\text{F}_1\text{TCNQ})_3$, $(\text{TCNQ})_3$ 錯体の磁化率の温度依存性

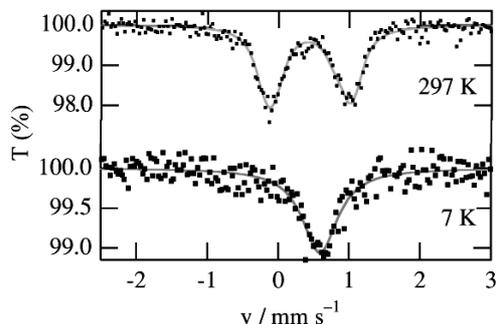


図 3. $1 \cdot (\text{F}_1\text{TCNQ})_3$ 錯体の ^{57}Fe メスバウアースペクトル