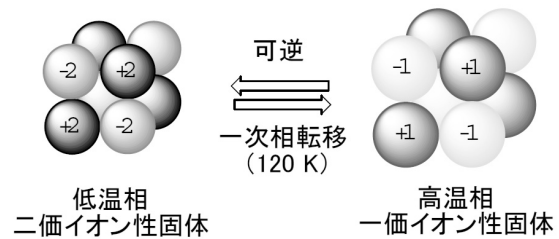


## ビフェロセン-TCNQ 系 1 : 2 電荷移動錯体における 一価-二価相境界の探索

(東邦大理・東大物性研\*) ○赤坂隆拓、持田智行、森初果\*

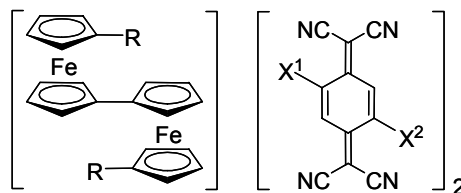
**【緒言】**我々は以前、1 : 3 の D : A 比を持つビフェロセン- $F_1$ TCNQ 系電荷移動錯体において、一価イオン性-二価イオン性固体間の相転移(右図)が起こることを見出した。電荷移動錯体における価数



転移は、中性-イオン性転移がほぼ唯一といって良い例である。中性-イオン性相境界に関しては、Torrance らによって構成分子の酸化還元電位と電子状態の相関が描かれている。このことを念頭に、ここでは一価イオン性-二価イオン性固体間の相境界の探索をおこなうことを目的とした。

これまでの研究によって、ビフェロセン系電荷移動錯体は、1 : 1、1 : 2、1 : 3 の D : A 比を持つ錯体を与えることが分かっている。1 : 3 錯体は上述の 1 例のみであるのに対し、1 : 2 の組成を持つ錯体は比較的頻出するため、これらは物質依存性の議論に耐えうると考えた。置換ビフェロセンと TCNQ 系アクセプターとの組み合わせで得られた種々の錯体のうち、今回 1 : 2 錯体に着目して原子価状態を検討した結果、同形結晶でありながら価数が一価のものと二価のものが存在することがわかった。このことは、この系に一価-二価の相境界が存在することを示している。

**【実験】**種々の置換ビ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。ここでは、D : A 比 1 : 2 の同形結晶を与えることが判明したジエチルビフェロセン( $Et_2$ Bifc)の  $F_2$ TCNQ 錯体 (1)、ジヨードビフェロセン( $I_2$ Bifc)の  $F_2$ TCNQ 錯体 (2)、 $Cl_2$ TCNQ 錯体 (3) および  $Cl_1$ TCNQ 錯体 (4)、ビスメチルチオビフェロセン( $MeS_2$ Bifc)の  $F_2$ TCNQ 錯体 (5) の原子価状態に関して比較を行った。



	R	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>
1	Et	F	F
2	I	F	F
3	I	Cl	Cl
4	I	Cl	H
5	MeS	F	F

## 【結果と考察】

### (1) 錯体の構造と原子価状態

今回検討した錯体は、D:A比が1:2の同形結晶群である。例として錯体2の結晶構造を図1に示す。分子はDAADAA型の交互積層型構造をとっており、アクセプター分子は二量体を形成している。

ドナー分子およびアクセプター分子の結合長より価数を見積もったところ、錯体1、5は二価イオン性固体、錯体2、4は一価イオン性固体であることが分かった。これらの錯体の室温磁化率の値は、前者が約  $0.7 \text{ emuKmol}^{-1}$ 、後者が  $1.3 \text{ emuKmol}^{-1}$  前後の値であった。これは、そ

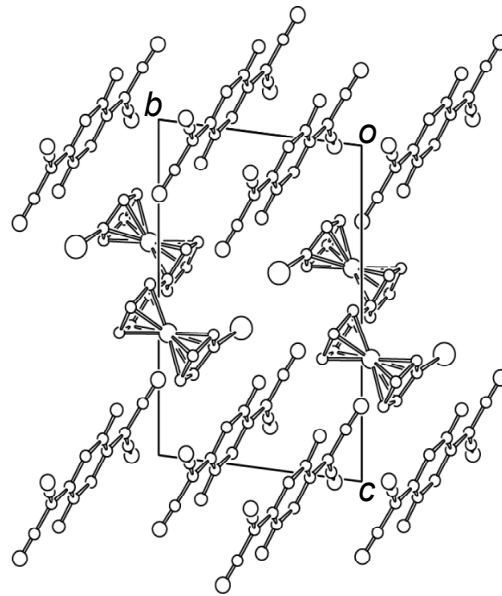


図1 錯体2の結晶構造

れぞれの固体がフェロセニウムカチオンに由来するスピンを1個または2個含むことを反映しており、結合長からの価数の見積もりと一致している。

### (2) 一価—二価固体間の相境界

上記の電荷移動錯体におけるドナーとアクセプターの酸化還元電位差 ( $\Delta E_{\text{redox}}$ ) の値と価数との関係を調べたところ、酸化還元電位差が小さい組み合わせ (錯体1、5) では二価イオン性固体、大きい組み合わせ (錯体2、4) では一価イオン性固体が生成していることがわかった。すなわち、中性—イオン性相図と同様に、酸化還元電位差と価数の間に直接の相関があることがわかった。一方、酸化還元電位差が同程度であっても、置換基の体積 (すなわち格子体積) が増加すると、マーデルング利得が減少し、一価イオン性固体が安定となる。従って、この系の一価—二価相境界は酸化還元電位差および格子体積の両方と相関している。一連の錯体の原子価状態から、この系における酸化還元電位および格子体積の寄与を見積もることで、一価—二価相境界を推測することが出来る。相境界近傍にある一価イオン性錯体の場合、格子体積の温度変化が十分大きければ、温度依存性の一価イオン性—二価イオン性相転移をおこすと期待される。