

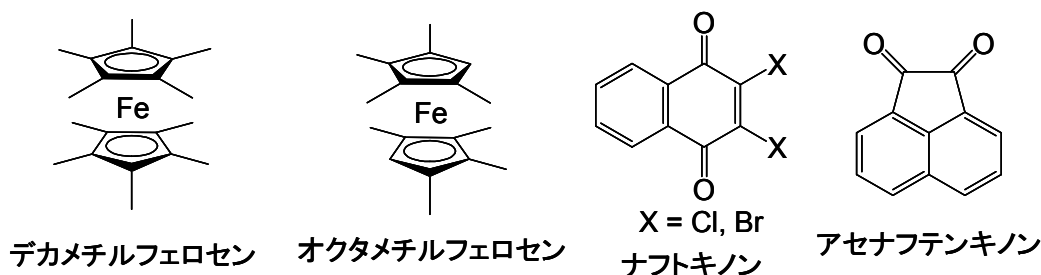
フェロセン・ナフトキノン系電荷移動錯体の合成と物性

(東邦大理) ○赤坂隆拓、安住弘子、持田智行

【緒言】 私達はこれまで、フェロセン系電荷移動錯体における原子価転移の実現を試みてきた。以前、ビフェロセン系錯体においてイオン性(I)—イオン性(II)転移を実現したが、ここでは分子構造が3次元的であるためにパIELス不安定性が抑えられ、イオン性相が磁氣的に活性であった。従ってフェロセン系物質で中性—イオン性転移が発現した場合、従来型の平面 π 分子系錯体（非磁性—非磁性転移）とは異なり、磁性の切り替えが実現すると期待される。

ここでは中性—イオン性転移の実現を念頭に置き、フェロセン系の中性電荷移動錯体の合成を試みた。従来、内外で多数のフェロセン系電荷移動錯体が合成されてきたが、その多くが TCNQ 類縁体をアクセプターとするイオン性錯体である。そこで本研究では、より弱いアクセプターであるナフトキノン誘導体を用いた錯体合成を行った。こうしたアプローチは中性—イオン性転移の探索に有用と考えられる。

【実験】 デカメチルフェロセンあるいはオクタメチルフェロセンに対してナフトキノン系アクセプターを組み合わせるにより、電荷移動錯体の合成を行った。その結果、デカメチルフェロセン・2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノン錯体(1)、デカメチルフェロセン・2,3-ジブromo-1,4-ナフトキノン錯体(2)、オクタメチルフェロセン・2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノン錯体(3)、デカメチルフェロセン・アセナフテンキノン錯体(4)について単結晶が得られたため、これらの構造解析をおこない、原子価状態に関する検討を行った。



【結果と考察】

(1) 錯体の構造

錯体 1—3 は、いずれも D : A 比が 1 : 2 の同形結晶であることが判明した。例として錯体 1 の結晶構造を図 1 に示す。分子は a 軸方向に向かってほぼ直線的にスタックした DAADAA 型の交互積層構造をとっており、アクセプターは二量体を形成している。錯体 3 ではドナーのメチル基が占有率 0.8 で 10 箇所にディスオーダーしており、

デカメチルフェロセンと同様の分子構造を呈していた。

錯体 1-3 におけるドナー、アクセプター
の分子内結合長は中性分子のものと同様
一致していた。錯体の赤外 C=O 伸縮振動の
波数も、アクセプター単体の値と同一であ
った。これより錯体 1-3 は全て中性錯体
と結論される。

錯体 1-3 の格子体積に与える構成分子
の置換基効果は、化学格子圧の点で興味深
い。格子体積は錯体 2、1、3 の順で減少し、
錯体 2 と比較して、1 では 3.3%、3 では
5.8%の縮小が認められた。錯体 1 では c 軸
長、錯体 3 では b 軸長の短縮が支配的であ
る。

錯体 4 は D : A 比が 1 : 1 であり、ドナー
とアクセプターが交互に積層した構造であ
った。この錯体も上記錯体と同様に中性錯
体であった。

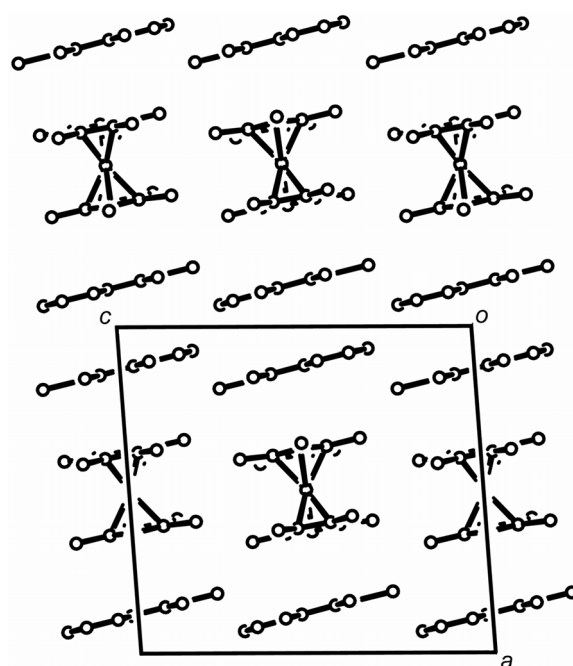


図1 錯体1の結晶構造

(2) 酸化還元電位差と CT 遷移との関係

Torranceらの研究によって、電荷移動錯体における中性-イオン性相境界は、構成分子の酸化還元電位差 ΔE_{redox} が 0.2 V 付近となる点に存在することが見出されている。アクセプターの二量化を考慮して酸化還元電位差を見積もると、錯体 1 の ΔE_{redox} は丁度この付近に位置していることがわかった。ところが実質的には、これらの物質は相境界上ではなく、大きく中性側にずれた点に位置していると考えられる。すなわち、平面 π 共役分子からなる錯体と比べ、この系におけるドナー、アクセプターの間隔はほぼ倍であるため、クーロン利得が半減している。このことを考慮すると、この系の中性-イオン性境界は $\Delta E_{\text{redox}} = -1.9$ V 付近に位置すると予想される。錯体 1 の固体 UV-Vis スペクトルでは、CT 吸収帯が 600~650 nm に観測された。この値は、クーロン利得の減少を考慮して見積もった理論上の $h\nu_{\text{CT}}$ と概ね一致する。

以上のように、本研究では中性状態にあるフェロセン系電荷移動錯体を系統的に開発し、その特徴を明らかにした。さらに中性-イオン性相境界に接近するには、より ΔE_{redox} の小さな分子を用いることが必要と考えられる。