

固体高分解能 $^2\text{H-NMR}$ で見る $\text{Co(phen)(3,5-BQ)}_2$ の原子価互変異性

(北大院理) ○角橋祐介 丸田悟朗 武田定

<研究目的>

o-ベンゾキノン(2,3-quinone)は電子を1個付加すると $S=1/2$ のスピンの持つセミキノン(SQ)に、電子2個付加するとスピンを持たないカテコラート(Cat)になる。これらと $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ 二座配位子がCo等の金属イオンに配位した錯体の中には、金属イオンと有機配位子間での電子のやりとりが結晶中でも起こり、スピン及び電荷分布状態の異なる異性体が相互変換する原子価互変異性(VT)現象を示すものが報告されている(Fig.1)。

我々はVT相互変換における分子間の協同性の強さが異なる二つのVT錯体 Co(bpy)(3,6-BQ)_2 、 $\text{Co(phen)(3,5-BQ)}_2$ においてスピン及び電荷分布のゆらぎのダイナミクスがどのように異なるのかを固体高分解能 NMR 等を用いて明らかにすることを目的としている。

<結果と考察>

VT 現象の協同性の強さを議論するために、spin crossover 錯体系において用いられている Domain model (相互変換が1分子単位ではなく1ドメイン単位で起こるとみなすモデル)をVT錯体系にも導入することで一度に協同して相互変換する分子数を見積もった結果、 Co(bpy)(3,6-BQ)_2 では3 or 4分子、 $\text{Co(phen)(3,5-BQ)}_2$ では7分子程度が1つのドメインを形成し相互変換していることが判明した。 $\text{Co(phen)(3,5-BQ)}_2$ は現在報告されている

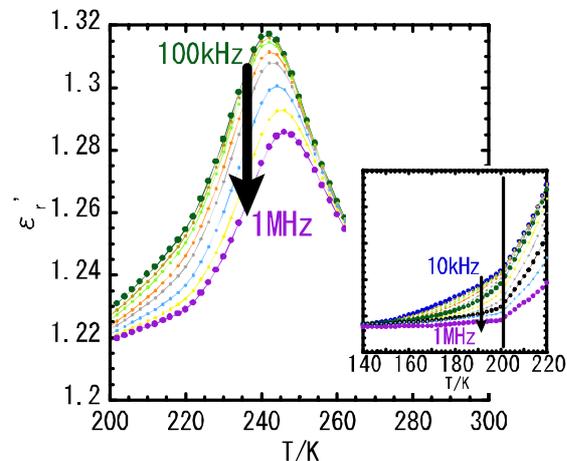


Fig.2
 $\text{Co(phen)(3,5-BQ)}_2$ の誘電率の温度及び周波数依存性

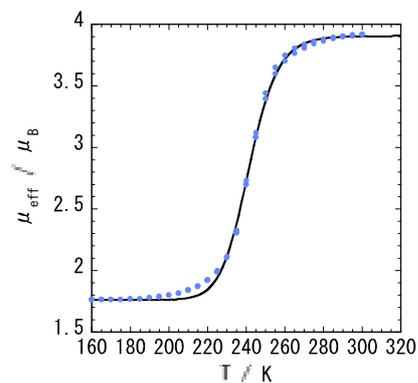
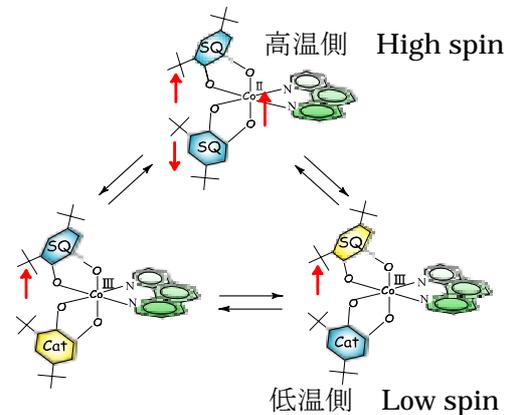


Fig.1 $\text{Co(phen)(3,5-BQ)}_2$ の異性体間平衡と磁化率の温度依存性

VT錯体の中では最も協同性が強く、他のVT錯体とは異なる異性体間平衡のダイナミクスが見られるのではないかと考え固体高分解能 NMR 測定、及び誘電率測定を行い、 Co(bpy)(3,6-BQ)_2 との違いを比較した。

誘電率測定において Co(bpy)(3,6-BQ)_2 と $\text{Co(phen)(3,5-BQ)}_2$ とで High spin \rightleftharpoons Low spin 間相互変換速度、low spin 状態での SQ \rightleftharpoons Cat 間交換速度に違いが見られた。 Co(bpy)(3,6-BQ)_2 では全温度領域で大きな緩和が見られず High spin \rightleftharpoons Low spin 間相互変換速度、low spin 状態での SQ \rightleftharpoons Cat 間交換速度が共に速いが、 $\text{Co(phen)(3,5-BQ)}_2$ では High spin \rightleftharpoons Low spin 間相互変換、low spin 状態で

の $SQ \rightleftharpoons Cat$ 間の交換に対応する緩和が 10kHz~1MHz の範囲で見られる (Fig.2) ことから $Co(bpy)(3,6-BQ)_2$ に比べて各変換速度が遅いと考えられる。

Fig.3 は $Co(phen)(3,5-BQ)_2$ の 182, 205, 226, 298K における ^{13}C -MAS-NMR スペクトルである。ほぼ Low spin 状態である 205K 付近で 0~50ppm 領域のピークが一度潰れ、更に低温で再び 2 本のピークが生じるという $Co(bpy)(3,6-BQ)_2$ では見られなかった挙動を示した。これは Low spin 状態における $SQ \rightleftharpoons Cat$ 間の交換が速い $Co(bpy)(3,6-BQ)_2$ に対して、 $Co(phen)(3,5-BQ)_2$ では $SQ \rightleftharpoons Cat$ 間の交換が遅く 205K 付近でその交換が停止してゆくためと考えられる。

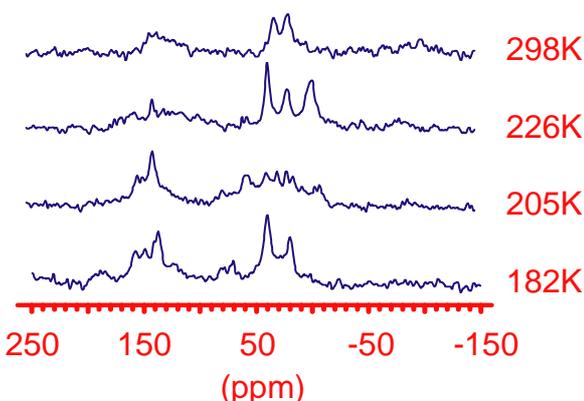


Fig.3 各温度における $Co(phen)(3,5-BQ)_2$ の ^{13}C -MAS-NMR スペクトル

また $Co(bpy)(3,6-BQ)_2$ では High spin 状態と Low spin 状態が共存する全ての温度領域で High spin 状態と Low spin 状態が平均化し一本のピークとして見えていたことから High spin \rightleftharpoons Low spin 間相互変換速度も速いと考えられる。一方 $Co(phen)(3,5-BQ)_2$ では 298~205K の範囲で VT に伴うピークのシフトが見られたが、スペクトル形状の温度変化が複雑なため各ピークの正確な帰属ができず ^{13}C -NMR スペクトルからは High spin 状態と Low spin 状態が平均化しているのかどうかの議論を行うまでには至らなかった。

そこで catechol の 3 位と 5 位に *tert*-butyl alcohol- d_{10} を付加し、更に酸化することで、*tert*-butyl 基水素を全て重水素化した 3,5-DBBQ 配位子を合成した。この配位子を持つ $Co(phen)(3,5-BQ)_2-d_{36}$ の 2H -MAS-NMR 測定によってピークシフトの追跡を行うことで VT による High spin \rightleftharpoons Low spin 間相互変換ダイナミクスをより詳しく調べることを試みた。

Fig.4 は室温における $Co(phen)(3,5-BQ)_2-d_{36}$ の 2H -MAS-NMR スペクトルである。23ppm と -6ppm に 2 本のピークが観測された。この 2 本のピークは非等価な 3 位と 5 位の *tert*-butyl 基のものである。室温ではほぼ全てが High spin 状態で存在しているため、SQ のみの *tert*-butyl 基由来ピークが見えている。この 2H -MAS-NMR スペクトルは感度が高く S/N も良いため、High spin \rightleftharpoons Low spin 間相互変換をより詳しく調べることができる。発表では 2H -MAS-NMR 測定の温度変化の結果に基づき High spin \rightleftharpoons Low spin 間相互変換ダイナミクスの詳細な議論を行う。

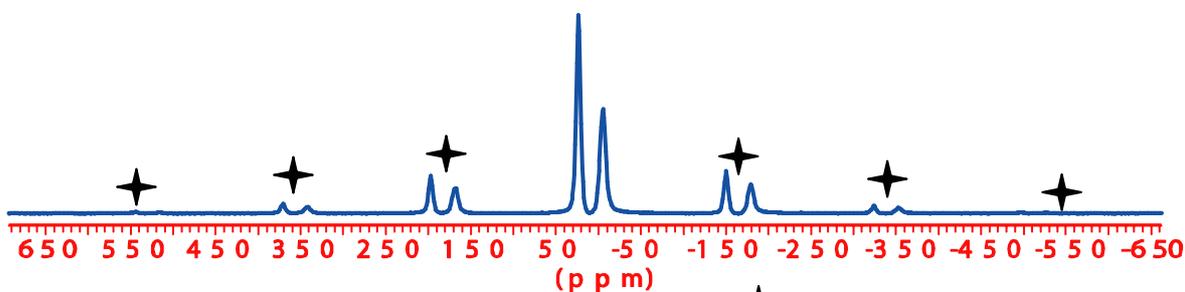


Fig.4

室温における $Co(phen)(3,5-BQ)_2-d_{36}$ の 2H -MAS-NMR スペクトル

★ : spinning side band