

## 固液転移と分子双安定性の同期現象

(京大院・工) ○桐谷 乃輔, 北川 進, 張 浩徹

**[緒言]** 物質の状態変換は基礎学問領域における重要な研究対象であるばかりでなく、エネルギー変換や電子デバイス等、人類の社会生活を支える必要不可欠な自然現象・プロセスである。これまで、分子に立脚した状態変換に関する研究は、主に以下の二つの指針に基づき行われてきた。

- (1) 単一分子の分子内自由度に基づいた状態変換 (スピנקロスオーバー錯体等)
- (2) 多分子の配列や秩序が有する自由度に基づいた状態変換 (固液転移、結晶—アモルファス相転移、液晶配向等)

重要なことに、既報物質の多くにおいて上記の2つの状態変換は発現機構を異にしているために独立的に発現する。しかし、個々の分子間に相互作用を形成させることができれば、微視的分子状態と巨視的状态間に強い相関を構築でき、多重物性や多様な外場を用いたマルチチャンネル型物質を創成できると期待される。

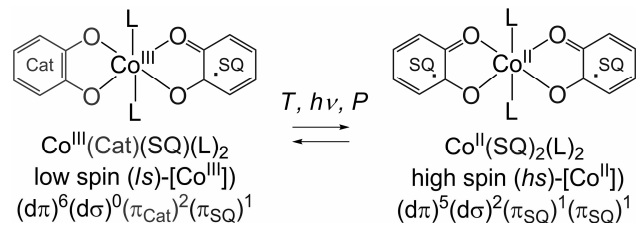


図1. Co(Q)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub> 錯体の VT 平衡とその電子配置

図1に示す原子価互変異性(VT)錯体は、温度・光・圧力により分子内電子移動が誘起され、電荷分布・スピン・吸収スペクトル・電気双極子の変化を伴う分子双安定性を示す<sup>1</sup>。本研究では、VT 錯体が示す分子双安定性に結合した巨視的相転移を誘起すべく構造柔軟部位としてアルキル長鎖を導入し、単一分子物性と集合状態の同期変換を指向した。

**[実験]** [Co(3,6-DTBSQ)<sub>3</sub>](3,6-DTBSQ = 3,6-di-*tert*-butylsemiquinonate)のトルエン溶液に C<sub>n</sub>Opy (3,5-dialkoxy (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O<sub>2</sub>); n = 9, 12, 17) pyridine 誘導体を二当量加えることで [Co(C<sub>n</sub>Opy)<sub>2</sub>(3,6-DTBQ)<sub>2</sub>]を合成した。元素分析、X線回折、示差走査熱量測定(DSC)等により同定を行った。また、SQUID 磁束系による磁化率測定及び光学吸収スペクトルにより VT 変換の発現を確認した。

### [研究結果・考察]

#### 《1. 固液転移と VT 変換の同期変換錯体の合成及び物性》<sup>2,3</sup>

上述の合成スキームに基づき、[Co(C<sub>n</sub>Opy)<sub>2</sub>(3,6-DTBQ)<sub>2</sub>] (CoC<sub>n</sub>Opy; n = 9, 12, 17)を室温において単結晶として得ることに成功した(図2)。**CoC12Opy**は、 $T_{1/2\uparrow} = 367$  Kにおいて急激な磁化率の上昇を示し、続く冷却過程に、 $T_{1/2\downarrow} = 334$  Kにおいてヒステリシスを伴いながら磁化率の急激な減少を示した(図3)。さらに、DSCにおいては、 $T_{1/2\uparrow}$ における吸熱( $\Delta H_{\text{all}} = 103$  kJ/mol,  $\Delta S_{\text{all}} = 281$  J/mol K)、及び  $T_{1/2\downarrow}$ における発熱を観測した(図3)。この吸発熱温度域にお

ける X 線回折測定より 367 及び 334 K において、結晶—融解及び融解—再結晶化を確認した (図 4)。上記の結果は、VT 変換と固液転移が可逆的に且つ同期的に発現していることを示す。本結果は、微視的な分子内電子移動と固液相転移の同期変換に成功した初の例であり、その発現機構に興味を持たれる。

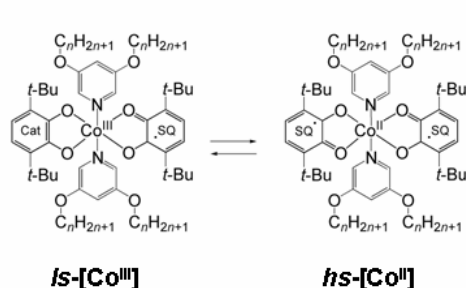


図2.  $[\text{Co}(\text{C}_n\text{Opy})_2(3,6\text{-DTBQ})_2]$  ( $\text{C}_n\text{Opy}$ )のVT平衡

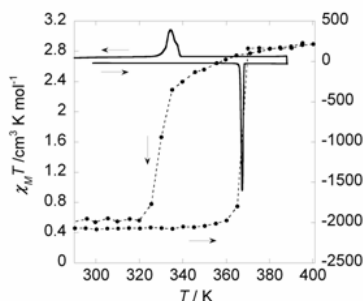


図3.  $\text{CoC12Opy}$ の磁化率の温度依存性(●)とDSC(—)

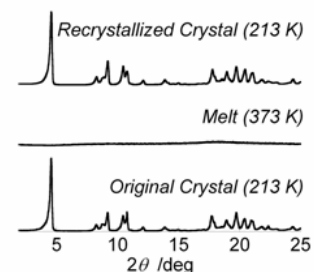


図4.  $\text{CoC12Opy}$ の温度可変X線回折

## 《2. 同期現象の発現機構》<sup>3</sup>

図5に  $\text{CoC12Opy}$  の固体及び液体状態における磁化率の温度依存性を再度示す。図中の過冷却液体が示す磁化率の温度依存性に対して、溶液モデルを用いた解析<sup>4</sup>により VT 平衡由来のパラメーター( $\Delta H_{\text{VT}} = 43.3 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta S_{\text{VT}} = 137 \text{ J/mol K}$ ,  $T_{\text{VT}} = 316 \text{ K}$ )を得た。同期変換温度  $T_{1/2} = 367 \text{ K}$  であることから、結晶状態において VT が抑制されていることが確認された。結晶構造解析(213 K)により、 $ls\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}]$ 結晶相は、混合原子価状態にある極性 VT コア層と非極性アルキル長鎖層がマイクロ分離していることが確認され、長鎖導入による  $ls\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}]$ (solid)相の安定化が示唆された。更に、 $\Delta H_{\text{VT}}$ ,  $\Delta S_{\text{VT}}$ ,  $\Delta H_{\text{all}}$  及び  $\Delta S_{\text{all}}$  より、 $ls\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}]$ を含む結晶相の仮想的融点が  $T_{\text{m}(ls)} = 408 \text{ K}$  と求められた。以上の結果より図6の  $G\text{-}T$  ダイアグラムが得られ、同期変換が、アルキル長鎖の導入に伴う、1)  $ls\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}]$ (solid)相を安定化しうるエンタルピー効果及び 2)  $hs\text{-}[\text{Co}^{\text{II}}]$ (melt)相を安定化しうるエントロピー効果の共存により発現していることを明らかとした。

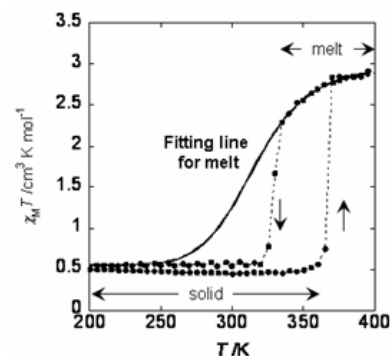


図5.  $\text{CoC12Opy}$ の磁化率の温度依存性(●)と液体に対するフィッティングライン(—)

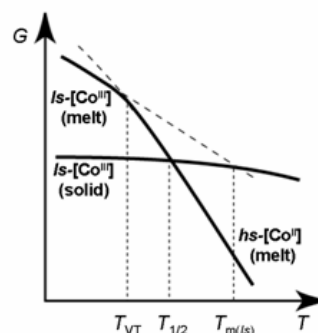


図6. 同期的双安定性の  $G\text{-}T$  ダイアグラム

## 参考文献

- 1 C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 216-217, 99-125.
- 2 D. Kiriya, H.-C. Chang, S. Kitagawa, *Dalton Trans.* **2006**, 1377.
- 3 D. Kiriya, H.-C. Chang, S. Kitagawa, submitted for publication.
- 4 O. Kahn, J. P. Launary, *Chemtronic*, **1988**, 3, 140-151.