

LIVT 挙動を示す Co 単核錯体の ESR による研究 (2)
 (阪市大院・理¹、九大先導研²) 田代 惇¹、金川 慎治²、
 佐藤 治²、手木 芳男¹

A light-induced valence tautomerism (LIVT) of the cobalt
 mononuclear complex (2)
 (Osaca City University¹, Kyushu University²) Atsushi Tashiro¹,
 Shinji Kanegawa², Osamu Sato² and Yoshio Teki¹

【序】光誘起原子価互変異性 (Light Induced Valence Tautomerism 以下 LIVT) をおこす物質は、分子デバイスや光スイッチ、光センサーの役割を果たす見込みがある。我々の以前の研究により、コバルト複核錯体の LIVT について ESR を用いて研究を行った結果、LIVT が 2 段階機構である可能性が見出された [1]。すなわち配位子-金属間電荷移動とスピントスオーバーが同時ではなく、段階的に起こる過程が存在する可能性がある。今回、これらの知見をより深める目的で、コバルト単核錯体 $[\text{Co}(\text{phen})(3,5\text{-DTBSQ})(3,5\text{-DTBCat})] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

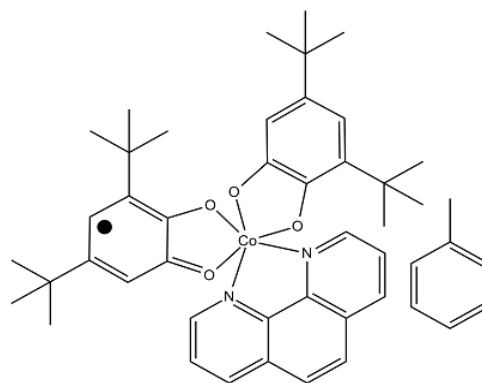


図 1. $[\text{Co}(\text{phen})(3,5\text{-DTBSQ})(3,5\text{-DTBCat})] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

(phen = 1,10-phenanthroline, 3,5-DTBCat = 3,5-di-*tert*-butyl-catechol, 3,5-DTBSQ = 3,5-di-*tert*-butyl-semiquinone) の LIVT をセミキノラジカル配位子の ESR 信号をモニターすることで研究を行った。

【実験】測定はパウダー試料及びブチロニトリル凍結希釈溶媒試料について行い、ナノ秒 Nd:YAG パルスレーザーの倍波 (532 nm) を当ててカテコール配位子からコバルト原子核への電荷移動帯を励起させて LIVT を起こし、ESR 信号の減衰過程とレーザーを遮った後の緩和過程について ESR 信号強度の時間変化を測定した。

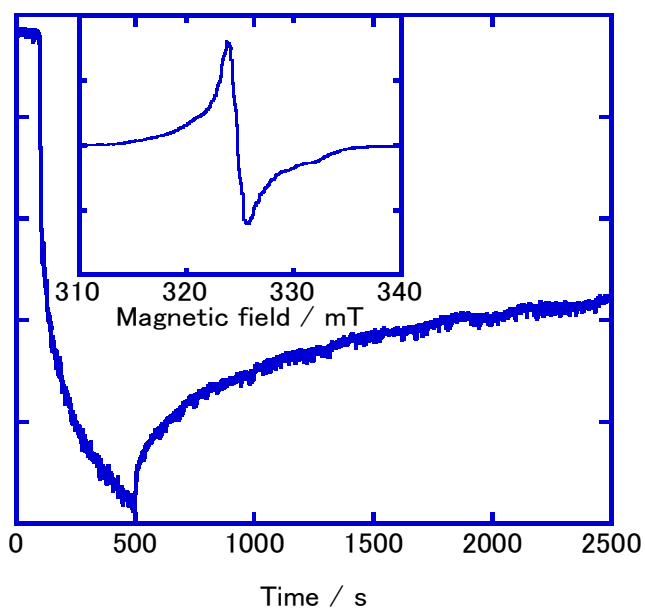


図 2. パウダー試料における ESR 信号と LIVT による信号強度の時間変化

【結果と考察】LIVT が起こるとセミキノンラジカル配位子が二つになり、それらがコバルトの高スピン状態を介して相互作用を起こして ESR 信号が消失する[2-3]。この LIVT による ESR 信号の減衰過程、緩和過程の ESR 信号強度の時間変化を 1 段階機構及び 2 段階機構のそれぞれについて速度論的に解析を行った。1 段階機構を想定した式では一致せず、2 段階機構を想定した式で一致した。右の図 3 はブチロニトリル凍結希釈溶媒試料での、LIVT による ESR 信号強度の減衰過程の時間変化のグラフである。緑色の 1 段階機構を想定したフィッティングに比べて、赤色の二段階機構がより良い一致を示していることがわかる。また、ブチロニトリル凍結希釈溶媒試料ではサンプルがガラスマトリックスとなるために、レーザー光がサンプル内部まで浸透する。これによりパウダー試料で 20%程度だった LIVT 効率がブチロニトリル凍結希釈溶媒では 60%程度まで改善されている。

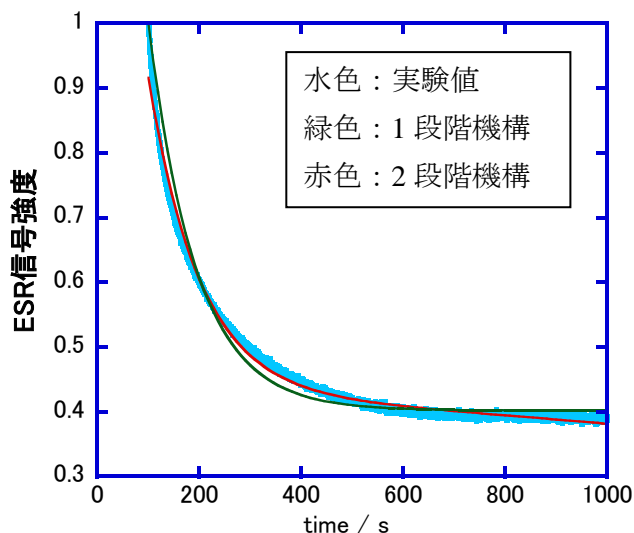


図 3. ブチロニトリル凍結希釈溶媒試料 20 K での LIVT による減衰とその解析

LIVT の温度依存性を調べることにより、速度定数と活性化エネルギーを求めた。右図 4 はパウダー試料における LIVT の緩和過程より求めた速度定数である。30 K 以下の低温領域では、温度依存性がほとんど無くなり、量子トンネル効果による緩和過程が支配的となって速度定数はほぼ一定になる。この時の量子トンネル効果による緩和の速度定数は $k_{QT} = 3.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ であり、30 K 以上の温度依存する部分の緩和過程からみつめた活性化エネルギーは 313 K とであった。

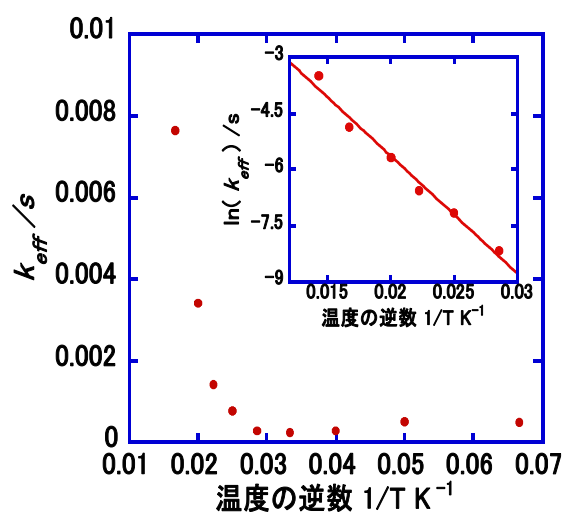


図 4. パウダー試料における LIVT の緩和過程の速度定数の温度依存性

- [1] Y. Teki, M. Shirokoshi, S. Kanegawa, and O. Sato, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 3761
- [2] A. Yamaguchi and K. Agawa, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2142
- [3] R. M. Buchanan and C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 4951
- [4] O. Sato, S. Hayami, Z.-Z. Gu, K. Seki, R. Nakajima, A. Fujishima, *Chem. Lett.*, **2001**, 874.
- [5] A. dei, G. Poneti, L. Sorace, *Inorg. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 11515