

固体高分解能 ^2H MAS-NMR 法による

コバルト錯体結晶の原子価互変異性挙動の研究

(北大院・総合化学¹, 北大・理², 北大院・理³)

○佐藤 詩乃¹, 金田 恭兵², 丸田 悟朗³, 武田 定³

Valence tautomerism in a cobalt complex investigated by solid-state high-resolution ^2H MAS-NMR

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.¹
School of Science, Hokkaido Univ.² Faculty of Science, Hokkaido Univ.³)

○Shino Sato¹, Kyohei Kaneda², Goro Maruta³, Sadamu Takeda³

【序】 *o*-benzoquinoneは電子を1個付加するとスピン1/2を持つSemiquinone(SQ)に、さらにもう1個付加するとスピンを持たないCatecholate (Cat)になる。これらがコバルトに配位した錯体のなかには、金属イオンと配位子間で電子の移動がおり、電荷分布やスピン状態の異なる異性体が相互変換する原子価互変異性(Valence Tautomerism:VT)を示すものがある。

VTを示すコバルト錯体 $\text{Co}(3,5\text{-DBBQ})_2(\text{py})_2$ ($3,5\text{-DBBQ}=3,5\text{-di-}t\text{-butyl-benzoquinone}$)は温度に応じて3種類の電子状態をとることがわかっている(図1)。この錯体の結晶 $\text{Co}(3,5\text{-DBBQ})_2(\text{py})_2 \cdot 0.5\text{py}$ (以下「0.5py結晶」)は結晶学的に非等価な2つの分子(分子1と分子2)から成り立つ。分子1は低温でLow Spin、高温でHigh Spinをとり、分子2は低温でも高温でもLow Spinをとる^[1](図2)。

我々は結晶溶媒の量が異なる結晶 $\text{Co}(3,5\text{-DBBQ})_2(\text{py})_2 \cdot 2\text{py}$ (以下「2py結晶」)の存在を発見した。同じ結晶に含まれる分子1と分子2でなぜ挙動が異なるのかに我々は注目するとともに、0.5py結晶と2py結晶を比較することで結晶溶媒がVTに与える影響を調べた。

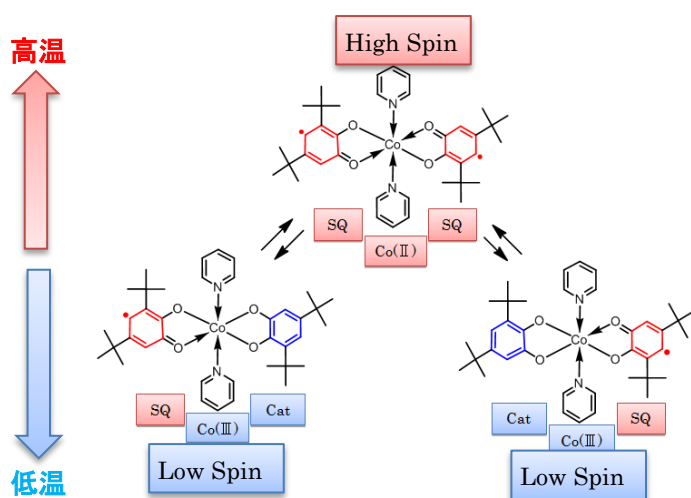


図1. $\text{Co}(3,5\text{-DBBQ})_2(\text{py})_2$ の VT 模式図

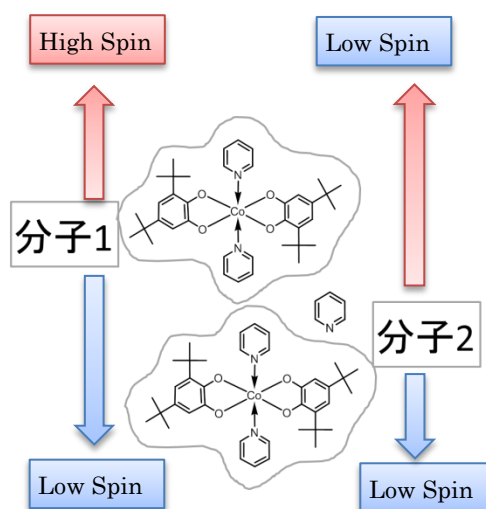


図2. 0.5py結晶における $\text{Co}(3,5\text{-DBBQ})_2(\text{py})_2$ の VT 模式図

【実験】 0.5py 結晶および 2py 結晶の磁化率測定、結晶構造解析、固体高分解能 ^2H MAS-NMR 測定を行った。NMR 測定では *tert*-butyl 基を重水素化した錯体を用いた。結晶溶媒の量を決定するために TG 測定を、結晶構造を決定するために XRD 測定を必要に応じて行った。

【結果と考察】 磁化率測定の結果 (図 3) から、0.5py 結晶は VT を起こしていることが確認できた。一方で、2py 結晶は低温でも高温でも Low Spin をとり、VT を起こさないことがわかった。単結晶 X 線構造解析からは、0.5py 結晶も 2py 結晶も似た構造をもつものの、互いに異なる結晶構造をもつことがわかった。

磁化率および単結晶 X 線構造解析から、2py 結晶は 0.5py 結晶に比べ密な充填構造をとっており、Co イオンはイオン半径の小さい Co(III) で安定するため VT を起こさないのだと考えた。

tert-butyl 基を重水素化した 0.5py 結晶の固体高分解能 ^2H MAS-NMR 測定を行ったところ、図 4 のスペクトルをえた。4 つのピークがあり、これらを分子 1 の 3 位、分子 1 の 5 位、分子 2 の 3 位、分子 2 の 5 位の *tert*-butyl 基だと帰属した。

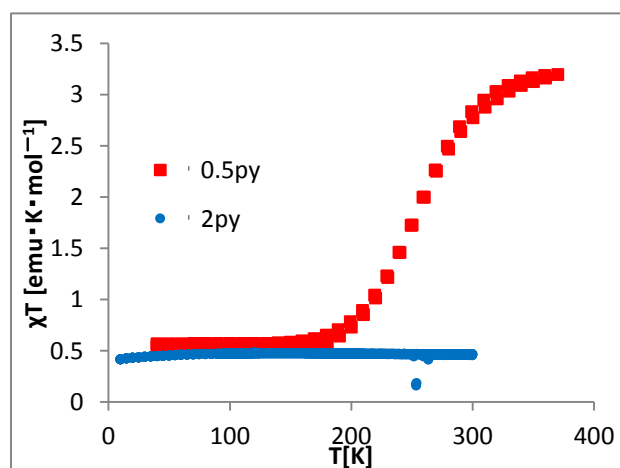


図 3. 磁化率

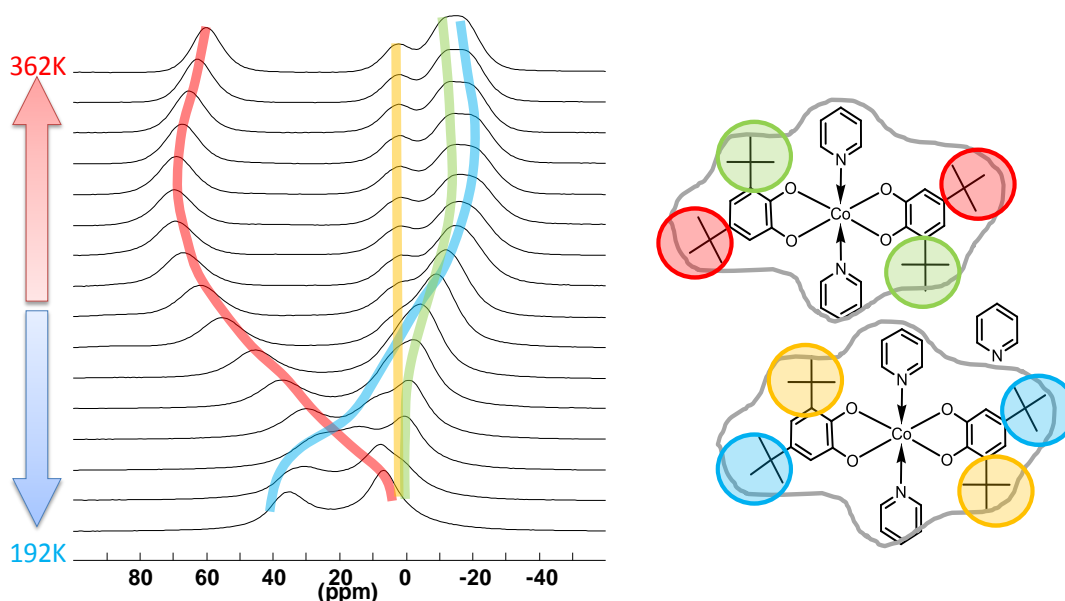


図 4. 0.5py 結晶の固体高分解能 ^2H MAS-NMR スペクトル

[1] Yanyan Mulyana, Giordano Poneti, Boujemaa Moubaraki, Keith S. Murray, Brendan F. Abrahams, Lorenzo Sorace and Colette Boskovic Dalton Trans. 2010, **39**, 4757–4767.