3P049

# 結晶溶媒の異なるコバルト錯体の原子価互変異性

（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 of a cobalt complex in different crystal forms

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.[1]
School of Science, Hokkaido Univ.[2]　Faculty of Science, Hokkaido Univ.[3])
○Shino Sato[1] , Kyohei Kaneda[2] , Goro Maruta[3] , Sadamu Takeda[3]

**【序】** 図1.に示すように*o* -benzoquinone（BQ）は電子を1個付加するとスピン1/2を持つ*o* -semiquinone（SQ）に、さらにもう1個付加するとスピンを持たない*o* -catecholate (Cat)になる。これらがCo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こ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。

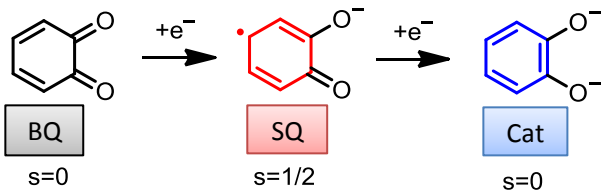


図 1.　*o* -benzoquinone の酸化状態

VT を示すコバルト錯体 $Co(3,5\text{-}DBBQ)_2(py)_2$ （3,5-DBBQ = 3,5-di-*tert*-butyl-benzoquinone）は温度に応じて 3 種類の電子状態をとることが知られており（図 2.）、結晶 $Co(3,5\text{-}DBBQ)_2(py)_2$ ・ 0.5py （以下「0.5py 結晶」）も VT を起こすことが知られている[1]。

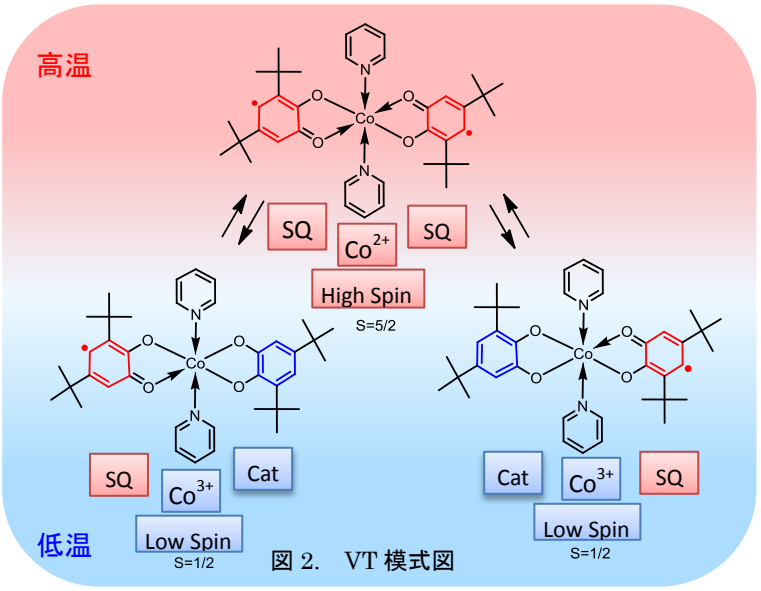


図 2.　VT 模式図

スピンクロスオーバー錯体は温度変化についての研究のほかに結晶溶媒分子の脱着による転移挙動変化についても研究されており応用が期待されている。本研究では過去の詳細な研究例が少ない VT 錯体について温度変化についての物性評価だけでなく結晶溶媒量変化についての物性評価をすることが目的である。

**【実験】** 我々は 0.5py 結晶とは結晶溶媒の量が異なる結晶 $Co(3,5\text{-}DBBQ)_2(py)_2\cdot 2py$（以下「2py 結晶」）を合成した。0.5py 結晶および 2py 結晶の単結晶 X 線結晶構造解析、磁化率測定、ESR 測定、$^2$H NMR 測定の結果を比較して結晶溶媒が VT に与える影響を調べた。また、結晶溶媒の量を決定するために TG 測定を、結晶構造を確認するために粉末 XRD 測定を必要に応じて行った。

**【結果と考察】**　単結晶 X 線結晶構造解析からは、両者の結晶構造にどのような違いがあるのかを調べた。空間群はいずれも $P2_1/c$ である。図 3.に示すように Co 原子だけを比較すると 0.5py 結晶では面心格子のような並びになっており、2py 結晶では平面四角形のような並びになっている。重ね合わせると 2py 結晶のほうが平均 Co 間距離が短い。$(3,5\text{-DBBQ})_2$ を消して(Co 原子)+$(py)_2$+(結晶溶媒)を示したもの、$(py)_2$ を消して(Co 原子)+$(3,5\text{-DBBQ})_2$+(結晶溶媒)を示したものをみると$(py)_2$ の向きはだいたいあっているものの$(3,5\text{-DBBQ})_2$ の向きは異なっていることがわかった。

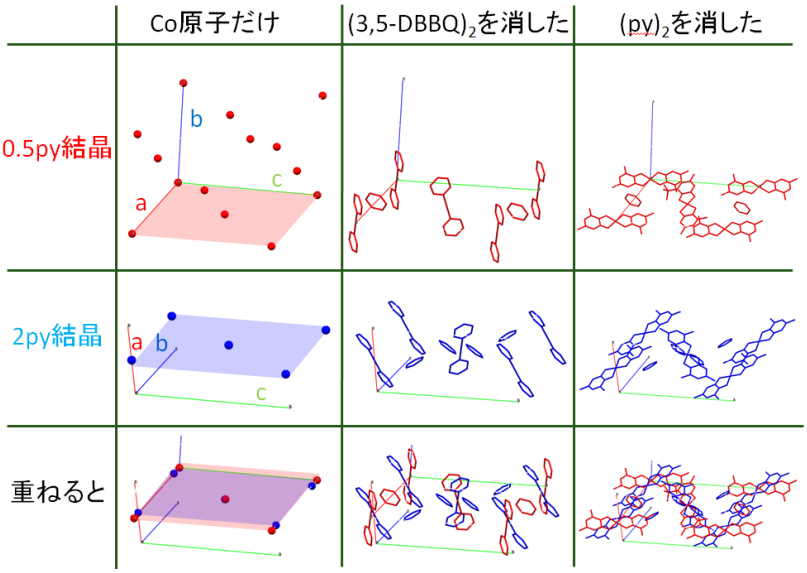

図 3.　単結晶 X 線結晶構造解析結果

また結晶溶媒の位置を比較すると異なる位置をとっていた。以上から「0.5py 結晶の空いている隙間に py が入って 2py 結晶になる」ということではなく、別々の構造を持っていることがわかった。

磁化率測定の結果から、0.5py 結晶は VT を起こし低温で Low Spin 状態、高温で High Spin 状態であることが確認できた。2py 結晶は VT を起こさず、低温でも高温でも Low Spin 状態であることがわかった。これについて、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 $Co^{3+}$で安定するため VT を起こさないと考えている。

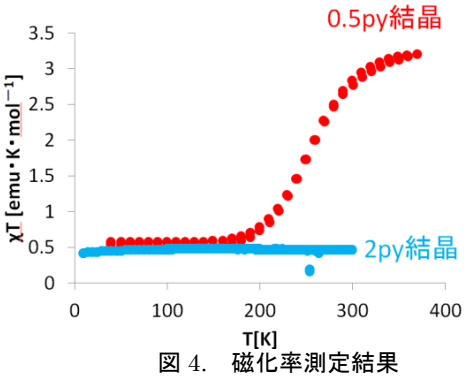

図 4.　磁化率測定結果

$^2$H NMR 測定では 3,5-DBBQ 配位子の 3 位の *tert*-butyl 基を $^2$H 化した錯体、および、3 位と 5 位の *tert*-butyl 基を $^2$H 化した錯体を用いた。3 位を $^2$H 化した 2py 結晶のピークは 1 本であり $Co^{3+}$に配位した 3 位の *tert*-butyl 基のピークである。このピークは他の 3 試料にも共通して現れる。また、1 本であることから SQ と Cat の交換が起こり SQ のピークと Cat のピークが平均化されていることもわかる。5 位も $^2$H 化すれば $Co^{3+}$に配位した 5 位のピークが左に 1 本現れる。0.5py 結晶では 3 位を $^2$H 化すると 2py 結晶の 3 位と同じピークと $Co^{2+}$に配位している 3 位のピークの 2 本が現れる。線幅が広くなるのは $Co^{2+}$の影響によるものである。5 位も $^2$H 化すると $Co^{2+}$に配位する 5 位のピークと $Co^{3+}$に配位する 5 位のピークが新しく加わり重なってはいるが計 4 本になる。

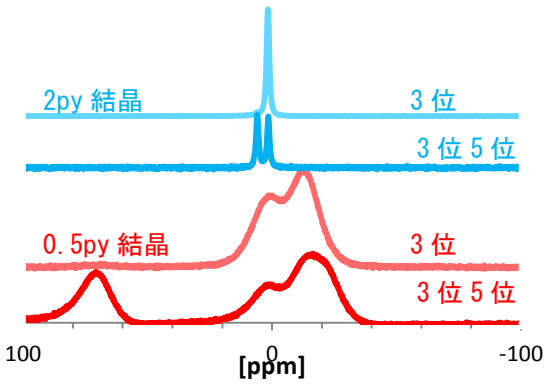

図 5.　室温での $^2$H NMR 測定結果

[1]Yanyan Mulyana　Dalton Trans. 2010, **39**, 4757–4767.