

3P051

新規含長鎖原子価互変異性錯体の合成と双安定制御

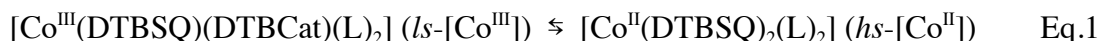
(中大理工) ○千田 真弓, 脇坂 聖憲, 松本 剛, 張 浩徹

Synthesis and bistability control of valence tautomeric cobalt complex possessing long alkyl chains

(Faculty of Science and Engineering, Chuo Univ.) OMayumi Chida,

Masanori Wakizaka, Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang

[序] 二つの異なる電子状態の変換は情報記憶装置やスイッチなどの分子システムの発展に寄与するとして注目を集めている。我々が着目している原子価互変異性 (VT) 錯体は温度などの外部刺激により以下に示す分子内電荷分布の異なる二つの互変異性体間の変換を発現し、発色や磁化率の変化が生じる (図 1, Eq.1)。¹



(DTBSQ = 3,6-di-*tert*-butyl semiquinonato, Cat = catecholato)

本グループではこれまでに VT 錯体にアルキル鎖を導入した $[\text{Co}(\text{CnOpy})_2(3,6\text{-DTBQ})_2]$ (CnOpy = 3,5-dialkoxy($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}$); $n = 9, 12, 17$)pyridine, 3,6-DTBQ = 3,6-di-*tert*-butyl semiquinonato/catecholato)錯体が、アルキル鎖

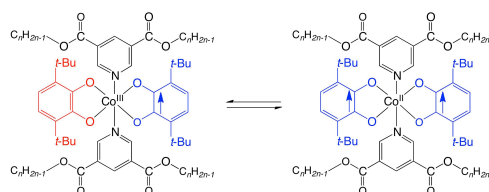


図 1. 原子価互変異性体のスキーム

長に依存した分子/マクロ相の同期変換を実現し、アルキル鎖の伸張に伴い相転移温度が低下することを明らかにしている。² 更に、アルキル鎖に水素結合部位を導入した $[\text{Co}(\text{C9Espy})_2(3,6\text{-DTBQ})_2]$ (**CoC9Espy**) (C9Espy = dinonyl-pyridine-3,5-dicarboxylate) では多形結晶により二重融解することを報告している。³ 本研究では **CoCnEspy** においてアルキル鎖長を C9 から C17 に伸張した新規錯体を合成し、その構造及び VT 特性について明らかにしたので報告する。

[実験] 一当量の $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、四当量の C17Espy 及び四当量の 3,6-DTBQ をトルエン中で三時間加熱還流した。得られた紫色生成物をトルエン/アセトニトリル混合溶媒中から室温で再結晶化することにより、 $[\text{Co}(\text{C17Espy})_2(3,6\text{-DTBQ})_2]$ (**CoC17Espy**) を収率 64% で紫色結晶として得た。

[結果と考察] 新たに合成した **CoC17Espy** の紫色結晶の $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ における構造を図2に示す。Co 原子は同一平面上にある二つのジオキソレン及び軸位の二つの **C17Espy** を含む六配位八面体型構造をしている (図 2a,b)。Co は対称中心に位置し、二つのジオキソレン配位子は結晶学的に等価である。しかし Co–O の分子内結合長が $1.881(5)$ 及び $1.878(5)\text{ }\text{\AA}$ であり既報の **CoC9Espy**(*ls*-[Co^{III}])

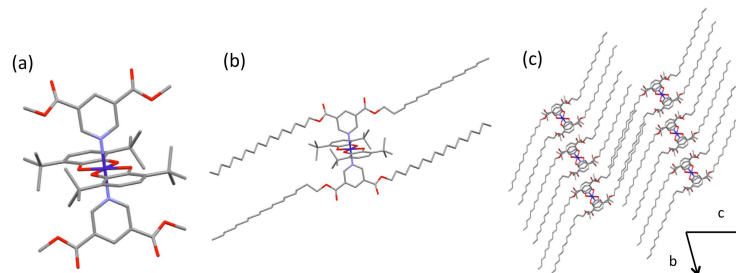


図 2. CoC17Espy の(a)金属周りの構造、(b)分子構造、及び (c)集積構造

の $1.868(2)$ 及び $1.860(2)\text{ }\text{\AA}$ との比較、及び固体の吸収スペクトル (図 3) に示す様に 2600 nm 付近に IVCT (原子価間電荷移動遷移) バンドが見られることから、[Co^{III}(DTBSQ)(DTBCat)(C17Espy)₂](*ls*-[Co^{III}])であると帰属した。この分子は VT コアが *ab* 平面内に集積し、アルキル鎖層と layer-by-layer 構造を形成している (図 2c)。集積構造を **CoC9Espy** と比較すると、二分子間で水素結合し一次元構造をしている **CoC9Espy** の K2 相と類似した構造であると考えられる。また、**CoC17Espy** に対する DSC 曲線を図 4 に示す。偏光顕微鏡測定と組み合わせると、1st heating 過程では、 71.81 及び $73.70\text{ }^{\circ}\text{C}$ の小さな吸熱過程を経て $77.69\text{ }^{\circ}\text{C}$ で大きな吸熱ピークを示しながら、紫色結晶から *hs*-[Co^{II}]種である緑色液体へと変化した。1st cooling では $56.65\text{ }^{\circ}\text{C}$ で大きな発熱ピークとともに紫色結晶が発現した。2nd heating では $74.52\text{ }^{\circ}\text{C}$ で再び緑色の液体に変化し、さらに 2nd cooling では $55.95\text{ }^{\circ}\text{C}$ で再び紫色結晶が発現した。**CoC9Espy** と類似した熱的挙動が観測されたものの、融点が **CoC17Espy** では $77.69\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近に対し、**CoC9Espy** では $89.45\text{ }^{\circ}\text{C}$ であり、アルキル鎖長の伸張により融点及び VT 発現温度が低下していることが明らかとなった。当日はこの錯体の VT 特性の詳細を報告する予定である。

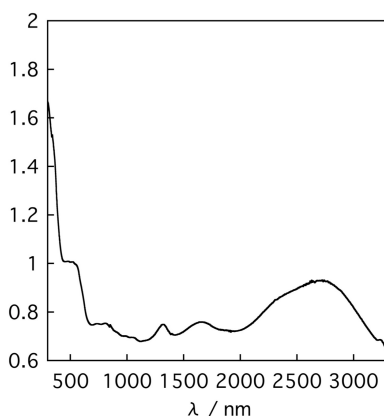


図 3. **CoC17Espy** 固体の吸収スペクトル(室温)

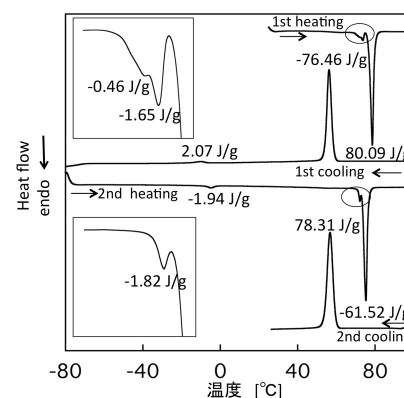


図 4. **CoC17Espy** の DSC 曲線

[参考文献]

1. R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 4951.
2. D. Kiriya, H.-C. Chang, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 5515.
3. D. Kiriya, H.-C. Chang, K. Nakamura, D. Tanaka, K. Yoneda, S. Kitagawa, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 1980.