

M(2,2'-bpy)(o-benzoquinone)₂(M=Co,Mn)の原子価互変異性

(北大院理) ○森井邦夫、丸田悟朗、武田定

【序】

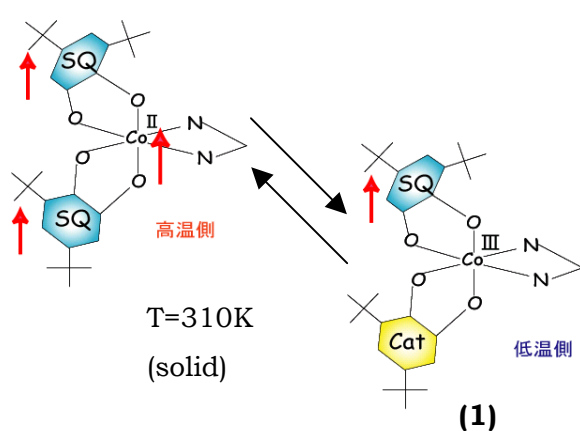
o-ベンゾキノンを経部分的に還元した形態のセミキノン(SQ)とカテコラート(Cat)は、3d 遷移金属 Co,Mn,Cu などと錯体を形成し、金属 d 軌道と配位子 π軌道がエネルギー的に十分近い場合には、電荷分布の異なる異性体間の平衡を示す。この原子価互変異性平衡は、溶液中でも固体でも報告されている。

しかしその中でも Mn 錯体に関しては、各々の原子価互変異性体の基底状態が $S=3/2$ をとることから磁化率測定から互変異性を研究することが困難であり、その研究は十分には行われていない。

そこで本研究では、固体高分解能 NMR による微視的なアプローチで Co,Mn 錯体の原子価互変異性平衡を解明することを目的としている。

【結果】

前段階としてすでに下記のような原子価互変異性を示すことが知られている Co 錯体、Co(2,2'-bpy)(3,5-Cat)(3,5-SQ)(1)についての研究を進めたところ、報告されているものとは異なる結晶構造で原子価互変異性平衡を確認することが出来た。



この錯体は、low-spin fraction と high-spin fraction が等しくなる温度が約 310K との報告がある。

合成した Co(2,2'-bpy)(3,5-Cat)(3,5-SQ)(1)の磁化率測定(Fig.1)においては、1度目の昇温で360~380K近傍において大きな変化が見られるが、2度目以降では異なる温度変化を示し、再現性があった。

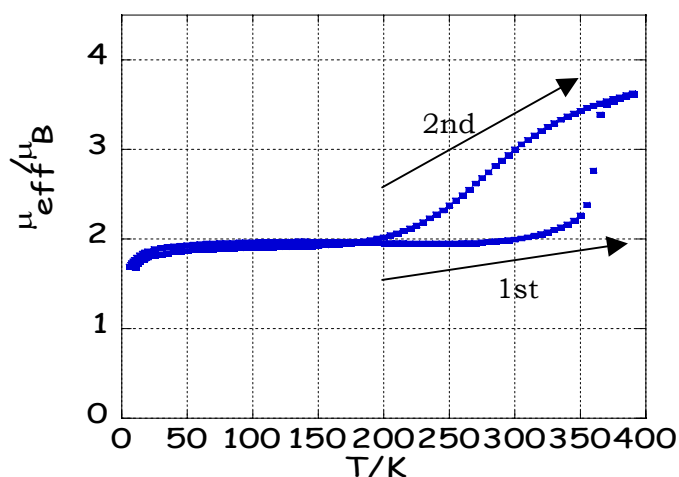


Fig.1 錯体(1)の有効磁気モーメントの温度変化

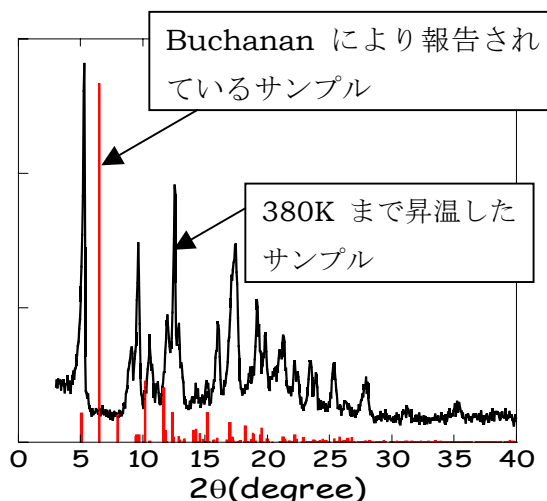


Fig.2 粉末X線回折

Robert M. Buchanan 【1】らによって報告されている錯体(1)の構造は、今回我々が合成した試料の1度目の温度上昇前の構造に等しく、1度380K以上に昇温した試料の構造がそれらと異なることは粉末X線回折から明らかである(Fig.2)。

熱重量分析の結果、錯体(1)は360~380Kの温度範囲で約1.3%の重量減少を示すことがわかった。これが構造変化の要因だと考えられるが、結晶溶媒のトルエンが一部ぬけていることによるものと考えている。

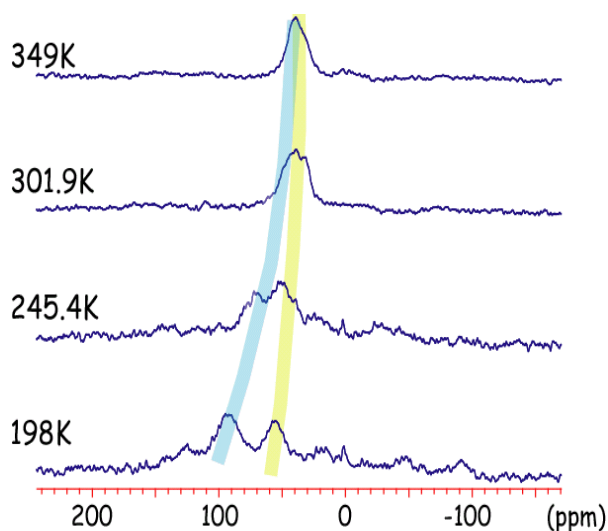


Fig.3 ^{13}C MAS-NMR

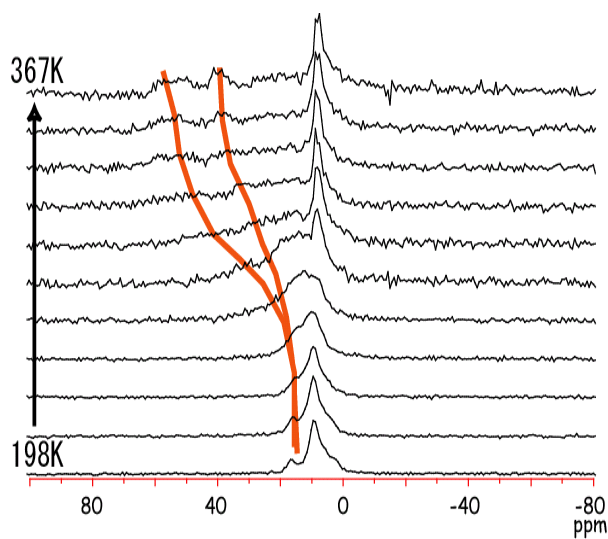


Fig.4 D MAS-NMR

また、この錯体(1)の固体高分解能 $^{13}\text{C,D}$ MAS-NMR スペクトルを測定したところキノン上と Co イオン上のスピンの温度変化を見分けることができた。

Fig.3 に示した ^{13}C MAS-NMR のスペクトルには、その強度から *t*-Bu 基のメチル基と考えられるピークが明確に観測された。SQ にはスピン 1/2 が存在し、Cat にはスピンが存在しないことから低温側から温度変化が大きなピークは SQ の、もうひとつは Cat の *t*-Bu によるものと考えられる。高温側で平衡が高スピン状態側に移動すると、Cat→SQ となりピークは一本化しているように考えられるが、高温側においてこれらのピークがあまりシフトしないことから、高温側においてキノン上のスピンの Co イオンまたはもう一方の機ノン上のスピンと打ち消しあっていると考えられる。これは、磁化率から求めた高温領域の $\mu=4.0\mu_{\text{B}}$ ($S=3/2$)、低温領域の $\mu=1.7\mu_{\text{B}}$ ($S=1/2$) からも矛盾のないところである。

D MAS-NMR のスペクトルを、2,2'-bpy(*ds*)を用いた錯体について測定したが、明らかにシフトしていくピークが観測され、低温側から温度を上げるに従って Co イオンが Co(III)low spin($S=0$)から Co(II)high spin($S=3/2$)に偏っていく様子が示された。

このように、現在 Co 系の原子価互変異性を微視的に見分けるのに、NMR によるアプローチが有用であることを示すことができています。

当日は、Mn 錯体についても同様に配位子と Mn の電子状態について議論していく予定である。

【1】 Robert M. Buchanan et al., J. Am. Chem. Soc.; 1980, 102, 4951-4957.