

固体高分解能 NMR でみる Co(dpa)(o-benzoquinone)の原子価互変異性

(北大院理) 水口雄太、丸田悟朗、武田定

はじめに

o-ベンゾキノン還元して得られるセミキノン(SQ)とカテコラート(Cat)は、3d 遷移金属と錯体を形成して、電荷分布やスピン状態の異なる異性体間で平衡を示すことが知られている。この異性体間の変化が原子価互変異性である。よく知られた現象であるスピントスオーバー現象では、高スピン、低スピンの移り変わりだけが観測されるが、原子価互変異性ではそれに加えて中心金属と配位子の間の電荷の移動を伴っているという特徴がある。例えば Fig.1 に示すように、左側の錯体では $\text{Co}^{\text{III-LS}}$ と Cat がスピンを持たず、SQ が 1/2 のスピンを持つため、全体で 1/2 のスピンを持つのに対し、互変異性体である右側の錯体では、 $\text{Co}^{\text{II-HS}}$ は 3/2、SQ は 1/2 のスピンを持ち、全体で最大 5/2 のスピンを持つと考えられる。今回はこの互変異性を示す錯体の合成を行い、その固体状態での物性を調べることを目的とした。一般的には、磁化率の測定により原子価互変異性が起こっていることが確認できるが、本研究ではそれに加えて固体高分解能 MAS-NMR の測定を行い、解析を試みた。

結果と考察

3d 遷移金属としてコバルト、配位子として 2,2'-ジピリジルアミン(dpa)を用い $\text{Co(dpa)(3,5-DBQ)}_2$ を文献¹⁾に従って合成した。示差熱・熱重量分析を行うと 400K 付近で発熱を示す相変化が見られた。また、磁化率測定では Fig.2 に示すような熱履歴が観察された。溶媒から析出させたバージンサンプルでは、有効磁気モーメントは低温で 1.7 ~ 1.8 μB 程度であり、温度を上げていくと 300K 付近から立ち上がっていき、400K では 4.6 μB を示す()。この過程は不可逆で、その後温度を下げていくと 200K 位までは有効磁気モーメントの大きさは一定で、200K から減少していき、20K では 3 μB まで下がる()。この過程は可逆で、再び昇温していくと温度を下げていた時の曲線と重なる()。加熱処理前のバージンサンプルと、400K まで一度加熱したサンプルとでは相が異なるが、それぞれの相で Fig.1 に示したような原子価互変異性が起こっていると考えられる。すなわち昇温前の状態では、ほぼ $\text{Co}^{\text{III-LS}}(\text{dpa})(3,5\text{-DBSQ})(3,5\text{-DBCat})$ のみが存在している

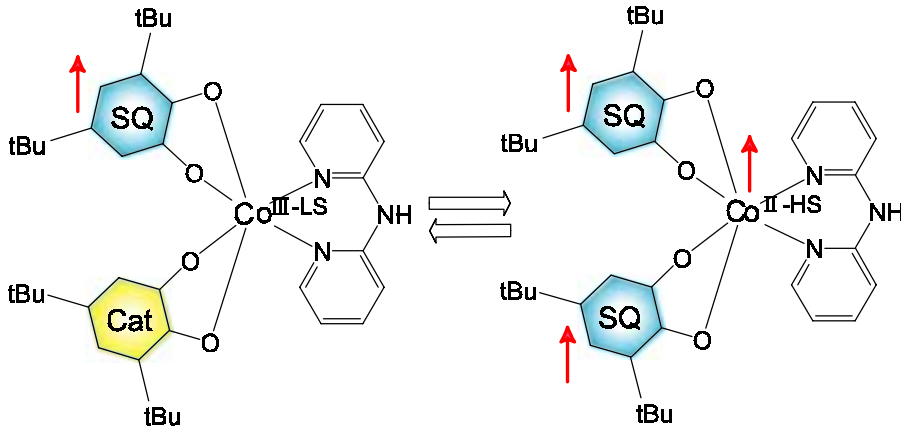


Fig.1 $\text{Co(dpa)(3,5-DBQ)}_2$ の原子価互変異性

が、昇温する事により $\text{Co}^{\text{II-HS}}(\text{dpa})(3,5\text{-DBSQ})_2$ が増加してくることが Fig.2 の有効磁気モーメントから読み取ることができる。さらに一度 400K まで昇温すると相変化が起こる。この新しい相では室温でも $\text{Co}^{\text{II-HS}}$ 錯体に平衡が偏っており、温度を 200K 以下まで下げると $\text{Co}^{\text{III-LS}} \rightleftharpoons \text{Co}^{\text{II-HS}}$ の可逆的な変換が起こる。この二つの相の違いをより微視的に調べるために、加熱処理をしていないバージンサンプルと 400K で加熱処理したサンプルについて、固体高分解能 ^1H -MAS-NMR、 ^{13}C -MAS-NMR を測定したところ、Fig.3 及び Fig.4 に示したようなスペクトルの変化が見られた。Fig.3 は、327K で試料回転速度を 25kHz に設定して固体高分解能 ^1H -MAS-NMR を測定したもので、加熱前のサンプルでは鋭いピークが観測されたのに対し、400K で加熱処理をしたサンプルはブロードな二つのピークに分かれた。Fig.4 は、304K で試料回転速度を 9kHz に設定して ^{13}C -MAS-NMR を測定したもので、これからもピークが大きく変化していることがわかる。加熱処理をしていないサンプルのスペクトルが $\text{Co}^{\text{III-LS}}$ 錯体に、400K で加熱処理をしたサンプルのスペクトルが $\text{Co}^{\text{II-HS}}$ 錯体に対応していると考えている。今後、異性体間の変換が起こっていると考えられる、300K から 400K の NMR 測定を行い、さらに ^2H 、 ^{15}N -NMR 測定も行うことにより、微視的な分子スピン状態を議論する。

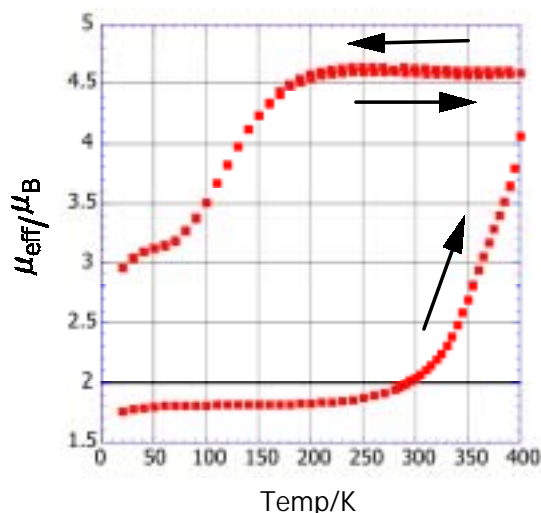


Fig.2 $\text{Co}(\text{dpa})(3,5\text{-DBQ})_2$ の有効磁気モーメント

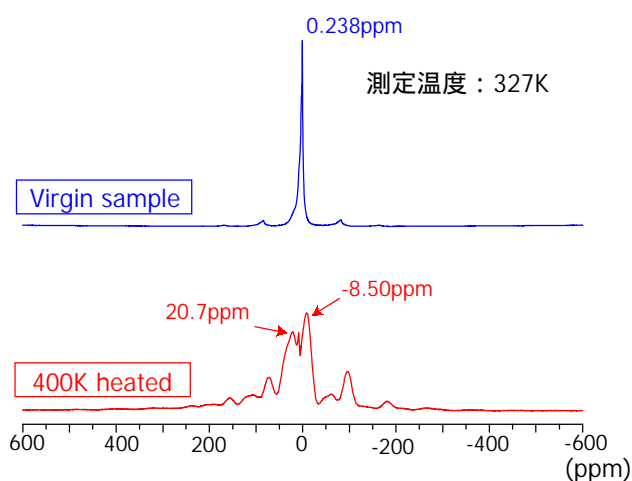


Fig.3 固体高分解能 ^1H -MAS-NMR の測定結果

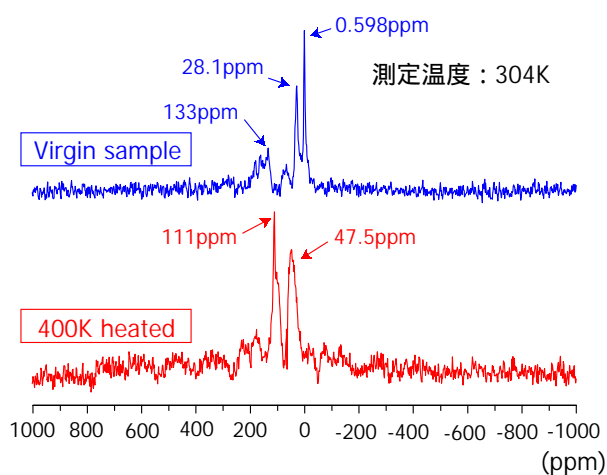


Fig.4 固体高分解能 ^{13}C -MAS-NMR の測定結果