

固体高分解能 NMR 及び誘電率測定で見る

Co(*o*-benzoquinone)₂ (bpy)錯体の原子価互変異性

(北大院理) ○角橋祐介 丸田悟朗 武田定

<研究目的>

o-ベンゾキノンに電子1個付加すると $S = 1/2$ を持つセミキノン(SQ)に、電子2個付加するとスピンを持たないカテコラート(Cat)になる。これらとビピリジン(bpy)などのN²二座配位子がCo等の金属イオンに配位した錯体の中には、これらの金属イオンと有機配位子間での電子のやりとりが結晶中でも起こり、Fig.1に示すように電荷分布、スピン分布状態の異なる異性体が相互変換する原子価互変異性(VT)現象を示すことが報告されている。

本研究ではCoに有機配位子として

3,6-di-*t*-butyl-*o*-benzoquinone が配位した Co(bpy)(3,6-BQ)₂、同じく

3,5-di-*t*-butyl-*o*-benzoquinone が配位した Co(bpy)(3,5-BQ)₂ について、スピンと電荷分布のゆらぎによる異性体間平衡のダイナミクスと、これらのゆらぎの協同効果を明らかにすることを目的として、固体高分解能 NMR 測定、誘電率測定を行った。

<結果>

—スピンのゆらぎと協同効果—

Fig2.は本研究において重点的に測定を行った Co(bpy)(3,6-BQ)₂ の固体高分解能 ¹³C-NMR のスペクトルである。観測されているのは *t*-butyl 基の methyl 炭素と *t*-butyl 基中心の4級炭素であり、SQ(電荷-1, $S=1/2$)と Cat(電荷-1, $S=0$)とが平均化された状態を観測している。それぞれ2本ずつ見えるのは3位と6位とでスピン密度分布が異なるためである。このことは Fig3.に示したそれぞれのピークのシフトの温度変化からも見て取れる。

ここで注目すべきは、スピン状態が変化

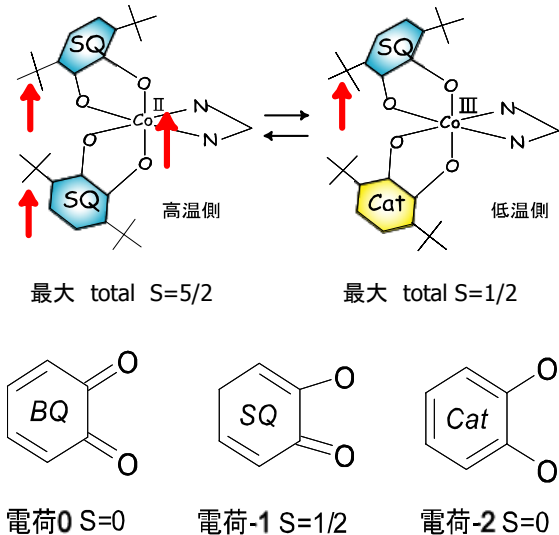


Fig1. Co(bpy)(3,6-BQ)₂ の VT 及び有機配位子の電荷とスピン

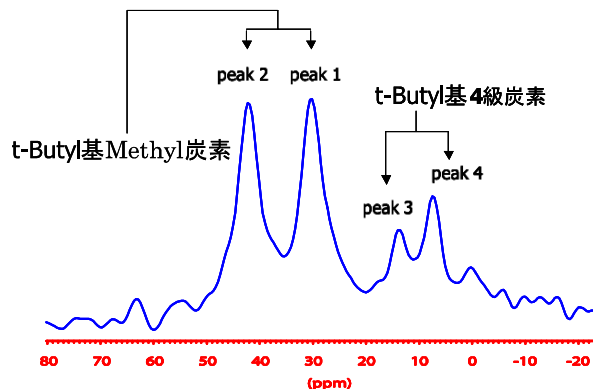


Fig2.

293K における固体 ¹³C-NMR スペクトル

する温度領域の広さである。結晶内で錯体分子が全く独立に状態変化すれば、Fig1.に示すような1分子についての異性体間平衡を考えることができる。また、一次相転移であれば、変化は温度一点で起こる。Co(bpy)(3,6-BQ)₂では、これらの中間的な変化と考えられ、4分子程度がクラスターを形成しこのクラスター内では協同的に変化が起こるというドメインモデルを仮定すると、この異性体間状態変化に対するほぼ妥当なエンタルピー変化、及びエントロピー変化の値が得られ、磁化率と Fig3.の NMR シフトの温度依存性の結果を共に説明できることが解った。

同じく原子価互変異性を示す Co(phen)(3,5-BQ)₂に

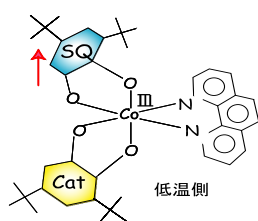


Fig4

Co(phen)(3,5-BQ)₂

についても同様の研究を進めている。この錯体は、トルエンからの再結晶で得られる純安定結晶相ではスピン状態変化における温度幅が極めて狭く、協同効果が大きいと考えられる(現段階では一般的に一次相転移であると考えられているが明確な証拠はない)。このことから、固体高分解能 NMR 測定によってその協同性を明確にすると共に、異性体間の状態変化速度と協同性との関係を見出すことを目的として現在研究を進めている。

—電荷のゆらぎと誘電率—

Fig1.に示すような異性体間状態変化が起これば、錯体分子の双極子モーメントが変化すると期待されるため、Co(bpy)(3,6-BQ)₂, Co(bpy)(3,5-BQ)₂ の誘電率の周波数依存性を測定した。Co(bpy)(3,6-BQ)₂ について

1kHz~100kHz で測定した誘電率の温度依存性を Fig5.に示す。磁化率からは 200K 以下では低スピン状態(S=1/2)であり、NMR スペクトルからは 200K でも SQ=Cat 間の速い平均化が起きていることを見出している。10K まで温度を下げると SQ=Cat 間の平均化が止まり 1kHz~100kHz の範囲でも大きな誘電応答が起こり誘電損失も観測されると期待したが、大きな異常は観測されなかった。10K でも SQ=Cat 間の平均化は速いと思われる。Co(bpy)(3,5-BQ)₂ についても同様の結果を得た。

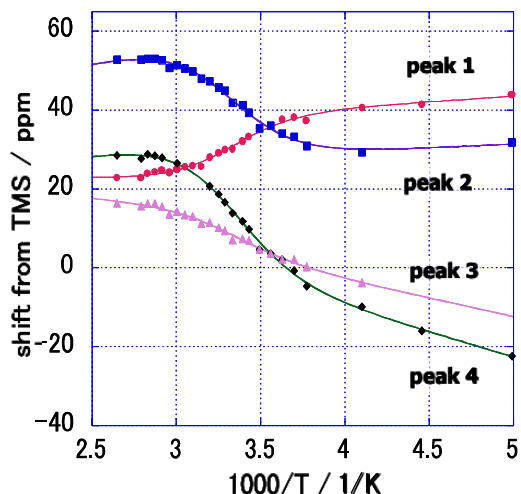


Fig3. 固体 ¹³C-NMR のシフトの温度変化

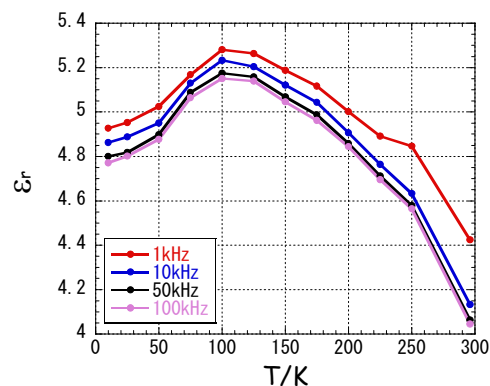


Fig5. Co(bpy)(3,6-BQ)₂ の誘電率の周波数、及び温度依存性