

# スピנקロスオーバー Co 錯体の原子価互変異性に誘起される 動的構造変化

## Dynamic Structural Transformation Induced by Valence Tautomeric Transitions of a Spin Crossover Cobalt Complex

松田亮太郎<sup>a</sup>、丸山拓之<sup>b</sup>、坪根良平<sup>b</sup>、七枝幹斤<sup>b</sup>、佐藤 治<sup>a</sup>

Ryotaro Matsuda<sup>a</sup>, Hiroyuki Maruyama<sup>b</sup>, Ryohei Tsubone<sup>b</sup>, Mikinori Nanatsue<sup>b</sup>, Osamu Sato<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>九州大学先導物質化学研究所, <sup>b</sup>九州大学総合理工学府

<sup>a</sup>Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University,

<sup>b</sup>Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

4種類の原子価互変異性を示すコバルト錯体  $[(\text{CoTPA})_2(\text{DHBQ})](\text{Y})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (TPA = tris(2-pyridylmethyl)amine, DHBQ = deprotonated 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone, 1: Y=PF<sub>6</sub>, n=0, 2: Y=PF<sub>6</sub>, n=0, 3: Y=ClO<sub>4</sub>, n=0, 4: Y=BF<sub>4</sub>, n=0) を合成し、錯体 2 の磁化率を測定すると共に、SPring-8 の BL02B2 ラインで粉末 X 線回折測定を 300K から 400K まで温度を変化させながら行った。錯体 2 は温度上昇に伴って徐々に磁化率が上昇し、それにしたがって構造が変化した。よって錯体 2 は急激ではなく徐々に構造変化を伴う原子価互変異性錯体である事が明らかとなった。

Four valence tautomeric cobalt complexes were synthesized  $[(\text{CoTPA})_2(\text{DHBQ})](\text{Y})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (TPA = tris(2-pyridylmethyl)amine, DHBQ = deprotonated 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone, 1: Y=PF<sub>6</sub>, n=0, 2: Y=PF<sub>6</sub>, n=0, 3: Y=ClO<sub>4</sub>, n=0, 4: Y=BF<sub>4</sub>, n=0). The X-ray powder diffraction patterns of the complex 2 were measured at SPring-8 on BL02B2 beamline. The patterns were gradually changed with heating, which was consistent with the results of the magnetic measurements of complex 2. According to these results, the complex 2 can show the gradual (not sudden) valence tautomeric transition accompanying the gradual structural transformation.

原子価互変異性 (VT = Valence Tautomerism) とは、金属錯体において、分子内電子移動ともなって、中心金属の原子価が変化する異性化現象の事である。VT は温度変化や光刺激など外部刺激によって誘起され、VT の前後で分子の磁性や光学特性が劇的に変化する。また VT を示す錯体には、結晶中の分子間相互作用に基づく双安定性を示し、磁気ヒステリシスを示すものがあり、VT に基づくナノ

スケールの磁気双安定性を利用した新しい高密度記録材料の開発など記録デバイスへの応用が期待されている。

錯体の VT 前後での構造変化を明らかにすることは、双安定性の起源となる分子間相互作用を明らかにするだけでなく、優れた双安定性を示す VT 錯体を設計する上で、非常に重要である。本研究ではスピנקロスオーバーを示すコバルト錯体を合成し、その錯体

の粉末 X 線回折測定を VT の起こる温度範囲で温度変化させながら行い、その回折パターンから VT に伴う錯体の構造変化を明らかにする事を目的とした。

## 実験

トリス (2-ピリジルメチル) アミン (TPA)、2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゾキノン ( $H_2DHBQ$ ) および  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  を塩基性メタノール中で反応させ  $AgNO_3$  を加えて一電子酸化を行った後、カウンターアニオン塩を加えて錯体 1-4 を得た  $[(CoTPA)_2(DHBQ)](Y)_3 \cdot nH_2O$  (TPA = tris(2-pyridylmethyl)amine, DHBQ = deprotonated 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone) (Fig.1)。<sup>[1]</sup> 磁化率測定は SQUID を用い、磁場 5000 G の下で温度範囲 5 – 400 K において加熱、冷却しながら行った。また、錯体 2 については高輝度放射光施設 SPring-8 の BL02B2 ビームラインにおいて放射光 (波長 = 0.8Å) を用いた粉末 X 線回折測定を 300 – 400 K まで昇温させながら 10 K おきに行った。

## 結果および考察

錯体 1, 2 の磁化率測定の結果を  $\chi_M T - T$  プロットとして Fig. 2 に示す。1, 2 ともに 330 K 付近から  $\chi_M T$  値が上昇したが、1 だけがヒス

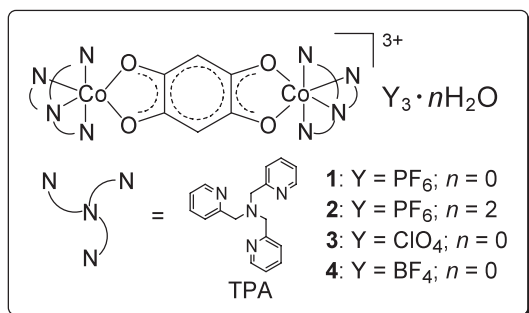


Fig. 1 Complexes 1 ~ 4,  
 $[(Co(tpa))_2(DHBQ)]Y_3 \cdot nH_2O$

テリシスを示した。1 については  $\chi_M T$  値から、加熱過程で 330 K 付近で  $Co^{III-LS} - DHBQ^{\cdot 3-} - Co^{III-LS} \rightarrow Co^{II-HS} - DHBQ^{2-} - Co^{III-LS}$  (HS: 高スピン状態; LS: 低スピン状態) で表される原子価互変異性がバルク全体の約 50% 進行し、その後徐々に異性化が進んだものと考えられる。一方、錯体 2 の磁化率が 330K 以降から徐々に上昇しており、結晶中の溶媒分子が相転移現象に大きな影響をおよぼすことが明らかとなった。

続いて、この相転移現象に伴う構造変化を明らかにするために、錯体 2 の粉末 X 線回折測定の温度依存性を測定し、その結果を Fig. 3 に示した。回折パターンは 330K 付近から 400K にかけて徐々に変化しており、これは磁化率の測定と傾向が一致していた。特に 133 に帰属されるピークは大きく低角側へシフトしており、これは分子内の 2 つのコバルト間の原子間距離が長くなっていることを示している。すなわち、錯体 2 は温度上昇に伴って、コバルトイオンが 3 価の LS 状態から、2 価の HS 状態に変化する原子価互変異性現象が徐々に起こり、それに伴って徐々に構造が変化するタイプの原子価互変異性錯体である事がわかった。

今後は今回得られた知見を元に錯体 2 の詳

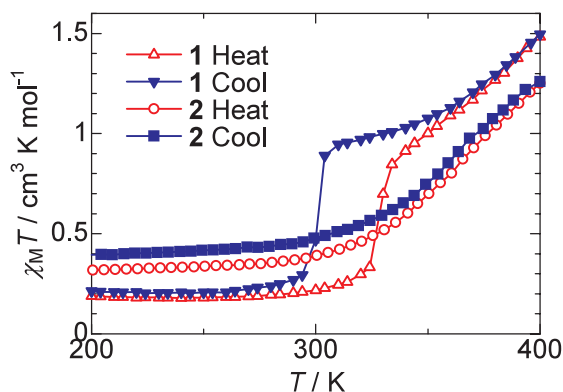


Fig. 2  $\chi_M T - T$  plots of 1 and 2.

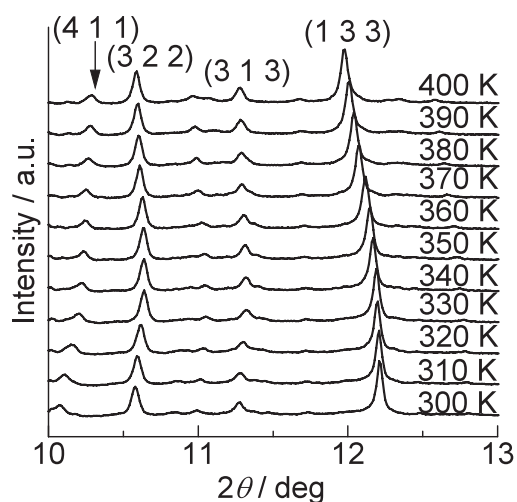


Fig. 3 Temperature dependence of X-ray diffraction of 2.

細な X 線構造解析を行うとともに、錯体 1,3,4 について同様の粉末 X 線回折測定を行い、原子価互変異性現象と結晶構造変化の相関を明らかにし、優れた材料特性を示す原子価互変異性錯体の合成を行っていく予定である。

#### 参考文献

- [1] J. Tao, H. Maruyama, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1790 -1791, 2006.

#### 論文発表状況・特許状況

- [1] 第 87 日本化学会春季年会にて口頭発表予定

#### キーワード

・ 原子価互変異性

金属錯体中の分子内電子移動に伴って、金属原子の原子価が変化する現象のこと。