

複核コバルト錯体の多形と原子価異性

佐藤, 治
九州大学先端物質化学研究所 : 教授

金川, 慎治
九州大学先端物質化学研究所 : 助教授

<https://doi.org/10.15017/1456034>

出版情報 : 九州大学低温センターだより. 8, pp.2-5, 2014-03. 九州大学低温センター
バージョン :
権利関係 :

複核コバルト錯体の多形と原子価異性

佐藤治、金川慎治
九州大学 先導物質化学研究所

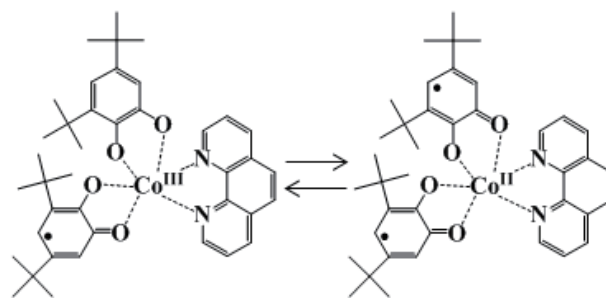
1. はじめに

外部からの刺激に応答し磁性がスイッチする物質の研究が盛んに行われている。外場応答性物質は将来の高密度記録材料やスイッチング材料への応用が期待されている。これまで最も盛んに研究が行われてきた物質はスピントロニクス材料である。一方、最近、電子移動に基づき磁性がスイッチする物質の開発が注目されるようになってきている。電子移動型の磁性スイッチング分子の典型的な例は原子価異性錯体である。私たちのグループでは、光により電子移動が誘起され磁性がスイッチする新物質の開発を目指して研究を行ってきた。¹⁾ 本稿では、最近見出した複核コバルト原子価異性錯体の多形とその磁性に関する研究成果を紹介する。

2. 原子価異性現象

原子価異性錯体とは温度変化により中心金属と配位子間に電子移動が起こり金属の酸化数に変化する現象である。分子内での酸化還元で酸化数に変化するので酸化還元異性と呼ばれることもある。この現象は1980年にアメリカのグループによって報告され、その後多くの分子で同様な原子価異性現象が見出された。²⁾ 代表的な例を図1に示した。コバルトと配位子間に可逆な電子移動が誘起され磁性がスイッチする。図1のコバルト錯体の場合、電子移動に伴ってスピン転移も誘起される。高温相が高スピンCo^{II}、低温相が低スピンCo^{III}である。

我々は、最近複核コバルト原子価異性錯体 [(Cotpa)₂(dhbq)](PF₆)₃ = 錯体 **1** { tpa = Tris(2-pyridyl-methyl)amine, dhbq = 2,5-Dihydroxy-1,4-benzoquinonate } を開発し、結晶構造に依存する原子価異性と光磁気特性を見出した(図2)。



[Co^{III-LS}(3,5-DBSQ)(3,5-DBCat)(phen)] [Co^{II-HS}(3,5-DBSQ)₂(phen)]

図 1. コバルト原子価異性錯体 (3,5-DBSQ = 3,5-di-*tert*-butyl-1,2-semiquinonate, 3,5-DBCat = 3,5-di-*tert*-butyl-1,2-catecholate, phen = 1,10-phenanthroline, LS = low spin, HS = high spin)

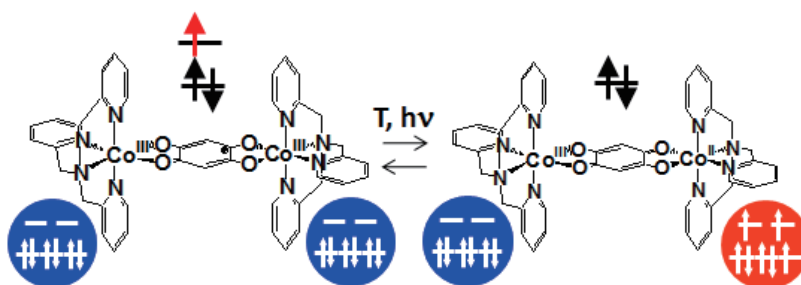


図 2. 複核コバルト原子価異性錯体 **1** の温度変化と光照射による原子価異性現象

3. 実験結果

3-1. 多形

$[(\text{Cotpa})_2(\text{dhubq})]^{3+}$ 分子を 277 K と 333 K で結晶化したところ、二種類の異なる構造を持つ物質が得られた (α -phase、 β -phase)。277 K、333 K で得られた結晶の構造はそれぞれ、 $Pccn$ (α -phase)、 $P2_1/c$ (β -phase) に属する。また、それぞれ、Head-to-Waist構造 (α -phase)、Head-to-Tail 構造 (β -phase) に分類されることが分かった。それぞれの結晶構造を図3に示した。

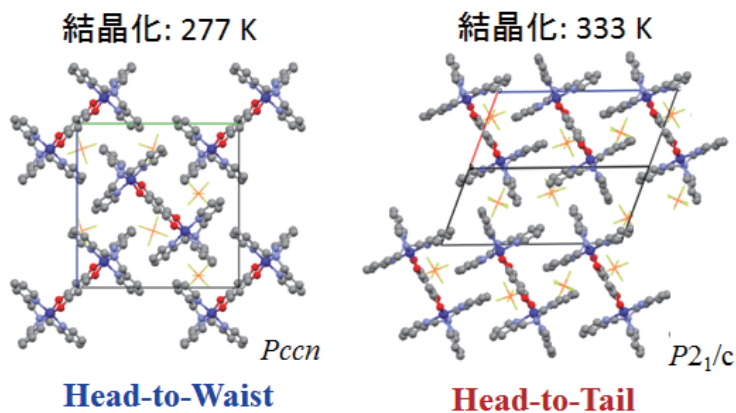


図3. 複核コバルト原子価異性錯体 **1** の構造。(左) α -phase; 277 K で結晶化した物質。(右) β -phase; 333 K で結晶化した物質。

3-2. 温度誘起原子価異性

β -phase の磁気特性を図4に示した。図からわかるように室温付近で温度変化に対して急激な磁化の変化を示した。室温での χT の値は約 $0.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ であり $[(\text{tpa})\text{Co}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-dhubq})^3\text{Co}^{\text{III-LS}}(\text{tpa})]^{3+}$ の電子状態を持つことが分かった。室温から温度を上げていくと 315 K 付近で χT 値が急激に増加し 330 K で約 $2.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ まで増加した。これは、架橋配位子 ($\mu\text{-dhubq}$)³⁻ から $\text{Co}^{\text{III-LS}}$ への電子移動が誘起され、 $[(\text{tpa})\text{Co}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-dhubq})^2\text{Co}^{\text{II-HS}}(\text{tpa})]^{3+}$ が生成したためであると考えられる。すなわち以下の原子価異性が温度変化で誘起された。

$$[(\text{tpa})\text{Co}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-dhubq})^3\text{Co}^{\text{III-LS}}(\text{tpa})]^{3+} \rightleftharpoons [(\text{tpa})\text{Co}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-dhubq})^2\text{Co}^{\text{II-HS}}(\text{tpa})]^{3+}$$

$\text{Co}^{\text{III-LS}}$ と $\text{Co}^{\text{II-HS}}$ の電子状態はそれぞれ $(t_{2g}^6 e_g^0, S=0)$ 、 $(t_{2g}^5 e_g^2, S=3/2)$ である。また、 $(\mu\text{-dhubq})^3$ と $(\mu\text{-dhubq})^2$ のスピン量子数はそれぞれ $S=1/2$ 、 $S=0$ である。室温での $[(\text{tpa})\text{Co}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-dhubq})^3\text{Co}^{\text{III-LS}}(\text{tpa})]^{3+}$ のスピンオンリー値 (spin only value) は $0.375 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ であり、実験値とほぼ一致している。一方、330 K での $[(\text{tpa})\text{Co}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-dhubq})^2\text{Co}^{\text{II-HS}}(\text{tpa})]^{3+}$ のスピンオンリー値は $1.875 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ であり実験値の $2.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ より

小さい。実験値がスピンオンリー値より大きいのは $\text{Co}^{\text{II-HS}}$ の軌道角運動量の寄与のためである。さら

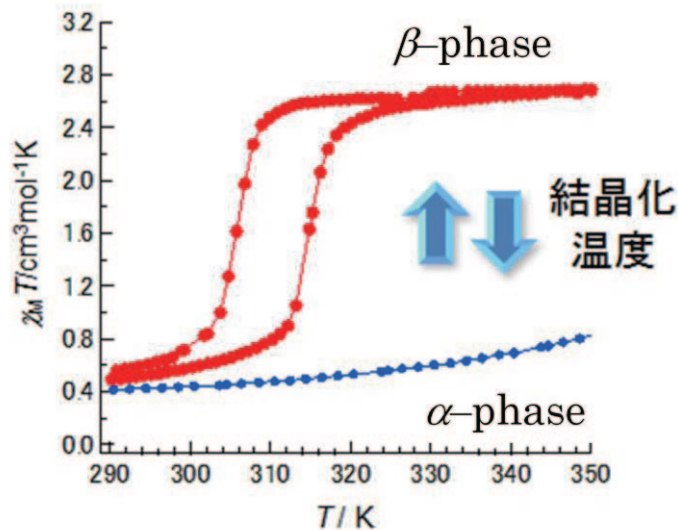


図4. 複核コバルト原子価異性錯体 **1** の磁性。(赤) β -phase; 333 K で結晶化した物質。(青) α -phase; 277 K で結晶化した物質。

に、330 K から温度を下げると約 305 K 付近で χT 値が減少し 290 K で元の値 $0.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ に戻った。すなわち、 β -phase は室温で温度ヒステリシスを示す原子価異性錯体であることが分かった。

一方、 α -phase の磁気特性を測定したところ、同じ $[(\text{Cotpa})_2(\text{dmbq})]^{3+}$ 分子から構成される物質であるにも関わらず、 β -phase と異なる特性を示した。図 4 に示すように室温での χT の値は約 $0.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ であり β -phase と同様に室温での電子状態は $[(\text{tpa})\text{Co}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-dmbq})^3\text{Co}^{\text{III-LS}}(\text{tpa})]^{3+}$ である。しかし、室温から温度を上げていくと χT 値は温度とともに増加するが、増加の大きさは β -phase と異なり僅かであった。330 K での χT 値は約 $0.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ である。また、温度ヒステリシスは観測されなかった。すなわち、分子間の相互作用が弱く $[(\text{tpa})\text{Co}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-dmbq})^3\text{Co}^{\text{III-LS}}(\text{tpa})]^{3+}$ から $[(\text{tpa})\text{Co}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-dmbq})^2\text{Co}^{\text{II-HS}}(\text{tpa})]^{3+}$ への相転移が急激 (abrupt) ではなく徐々 (gradual) におきることが分かった。また、 α -phase を溶媒に溶かし 333 K で再結晶すると β -phase の物質ができ、 β -phase を溶媒に溶かし 277 K で再結晶すると α -phase の物質ができることがわかった。すなわち、 α -phase と β -phase は化学的な操作 (結晶化温度の制御) で互換可能である。

3-3. 光誘起原子価異性

これらの物質の光照射効果を検討した。図 5 に β -phase の吸収スペクトルの変化を示した。この物質の低温相 $[(\text{tpa})\text{Co}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-dmbq})^3\text{Co}^{\text{III-LS}}(\text{tpa})]^{3+}$ は 532 nm 付近に架橋配位子 ($\mu\text{-dmbq}$)³ から $\text{Co}^{\text{III-LS}}$ への電荷移動吸収バンドが存在する。この吸収バンドは高温相 $[(\text{tpa})\text{Co}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-dmbq})^2\text{Co}^{\text{II-HS}}(\text{tpa})]^{3+}$ に転移すると消失する。

この物質の原子価異性を光誘起するために、5 K で 532 nm のレーザー光を照射し配位子 ($\mu\text{-dmbq}$)³ から $\text{Co}^{\text{III-LS}}$ への電荷移動吸収バンドを励起した。その結果図 6 に示すように χT 値が約 $0.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ から $1.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ まで増加した。光照射後温度を上げると 50 K 付近で光照射前の値に戻った。これは原子価異性が光によって誘起され、温度で緩和したことを示している。すなわち下記の反応が光で誘起されたことが分かる。

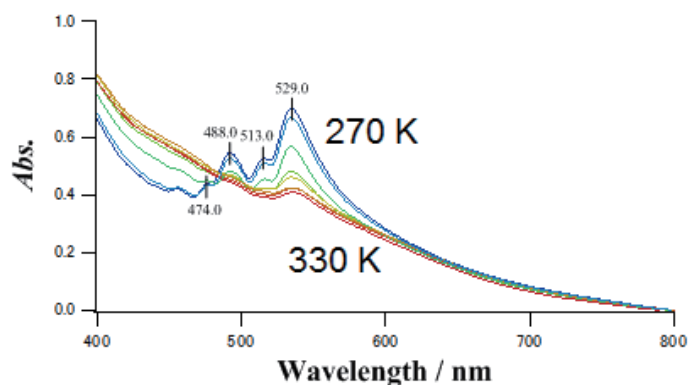


図 5. 複核コバルト原子価異性錯体 1 (β -phase) の吸収スペクトルの変化

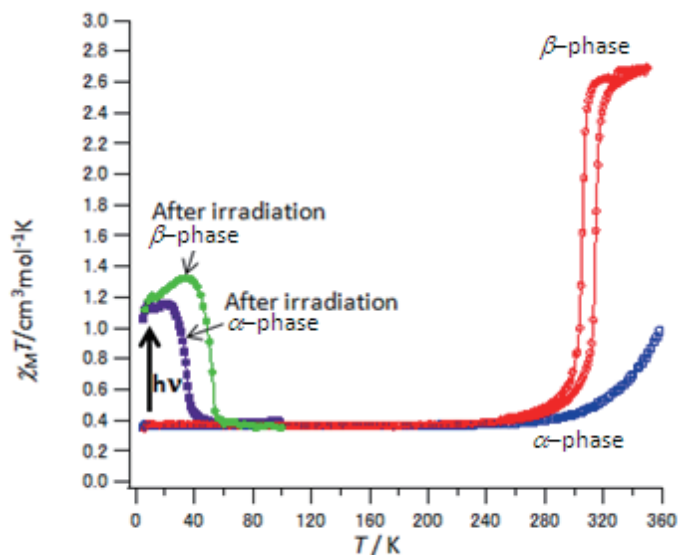
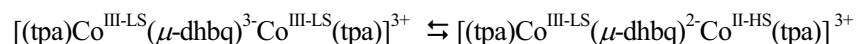


図 6. 複核コバルト原子価異性錯体 1 の光照射前後の磁気特性。 β -phase; 光照射前 (赤)、光照射後 (緑)。 α -phase; 光照射前 (青)、光照射後 (紫)。



同様に α -phase に、5 K で 532 nm の光を照射したところ β -phase と同じように原子価異性が光で誘起された(図 6)。光照射後の準安定状態 $[(\text{tpa})\text{Co}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-dhbq})^2\text{Co}^{\text{II-HS}}(\text{tpa})]^{3+}$ は約 35 K 付近で最安定状態 $[(\text{tpa})\text{Co}^{\text{III-LS}}(\mu\text{-dhbq})^3\text{Co}^{\text{III-LS}}(\text{tpa})]^{3+}$ に緩和した。すなわち、 α -phase と β -phase は温度だけでなく光でも原子価異性を誘起できることが分かった。

4. まとめ

$[(\text{Cotpa})_2(\text{dhbq})]^{3+}$ 分子の結晶化温度を変えることで二種類の異なる構造・物性を有する物質(多形; α -phase と β -phase) が得られることを見出した。いずれの物質も温度変化、光照射による原子価異性を示し、磁性のスイッチング現象が観測された。

5. 参考文献

- 1) O. Sato, A.L. Cui, R. Matsuda, J. Tao, and S. Hayami. Photo-induced valence tautomerism in Co complexes. *Acc. Chem. Res.* 40, 361-369 (2007).
- 2) R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, Tautomeric Catecholate–Semiquinone Interconversion via Metal–Ligand Electron Transfer. Structural, Spectral, and Magnetic Properties of (3,5-Di-*tert*-butylcatecholato)-(3,5-di-*tert*-butylsemiquinone)(bipyridyl)cobalt(III), a Complex Containing Mixed-Valence Organic Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* 102, 4951–4957 (1980).