

1A2b 長鎖アルキル駆動型 Co(II) 錯体のスピン転移現象

(広島大理・広島大院理)

○村田和久・速水真也・秋田素子・井上克也

[序論] 生体内においてタンパク質は活性中心の周囲にアミノ酸の連結による柔軟な場を形成しており、この空間が特異的な触媒機能の発現の鍵となっている。また、液晶材料やゲル材料あるいは薄膜材においても、その物性発現において構築素子が形成する柔軟な場が重要である。さらに dendrimer などの研究においては赤外吸収によるエネルギー変換においても柔軟な場が必要不可欠である。そこで長鎖アルキル鎖を導入した金属錯体を合成し、柔軟な場を構築することにより、従来まで発現できなかった金属錯体の機能発現の創製を目指している。今回、長鎖アルキル鎖によって形成された柔軟な場にスピントスオーバー(SCO)を有する金属錯体を置くことによって、長鎖アルキル鎖の熱的揺らぎや振動などが中心金属錯体の電子状態に作用し新たな物性発現を観測することを目的とした。

[実験] 2,2':6',2''-terpyridine の 4' 位にアルコキシル基を導入した配位子 C_n-terpy(n = -1~20)を用いて Co(II)錯体[Co(C_n-terpy)₂]X₂ (X = BF₄, BPh₄)を合成し、元素分析、単結晶構造解析、熱測定、磁化率測定を行った。

[結果と考察] コバルト(II)錯体長鎖アルキル基がその磁気挙動に与える影響を観測してきた。長鎖アルキル鎖のような柔軟性を持つ置換基を導入したスピントスオーバー(SCO)錯体は、その長鎖の熱的振動あるいは

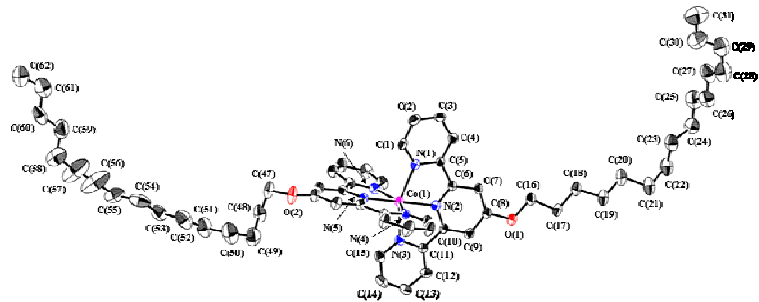


図1 [Co(C16-terpy)₂]BPh₄の単結晶構造解析のORTEP図。長鎖アルキル鎖が大きく曲がっており、興味深い構造をしている。

は大きな構造相転移から中心金属に大きな影響を与えるものと考えられ、n = 1,9,12,13,14,15,16 のコバルト(II)錯体は“逆スピン転移現象”という新たな現象が観測された。この逆スピン転移現象の発現には長鎖アルキル鎖の柔軟性が大きく関与している。そこでこれまで導入してきた直鎖の長さが創製する配位空間場における磁気挙動のみならず嵩高いカウンターイオンとして BF₄ の代わりに BPh₄ を用いたコバルト(II)錯体の磁気挙動およびその構造についても検討した。今回の発表において、合成した Co(II)錯体の磁氣的挙動、構造について詳細に報告する。

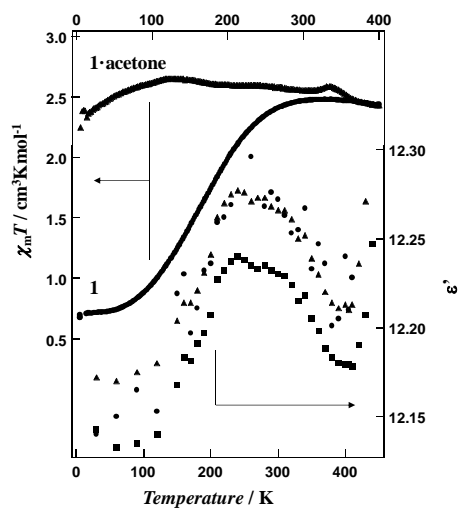


図2 [Co(C16-terpy)₂]BPh₄の磁気挙動および比誘電率の温度変化。SCO挙動に伴って比誘電率が変化している。