

{Co(NO₂)_xL_y}錯体の固相連結異性化における複素誘電率の評価

(山口大・理¹、山口大院・創成科学²、東北大・多元研³) ○諏訪部 由貴¹、知念 真妃郎²、鈴木 敦子²、綱島 亮²、芥川 智行³

Characterization of complex permittivity of solid-state linkage isomerization of {Co(NO₂)_xL_y} (¹Faculty of Science, Yamaguchi University, ²Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, ³Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University) ○Yuki Suwabe,¹ Shinkiro Chinen,² Atsuko Masuya-Suzuki,² Ryo Tsunashima,² Tomoyuki Akutagawa³

We have investigated dielectric behavior on solid-state linkage isomerization observed for [Co(NH₃)₅NO₂]²⁺ where NO₂⁻ changes orientation on Co(III) by light irradiation. Here in we report effect on dielectricity by substituting counter anion and numbers of NO₂⁻ ligand on Co ion.

Keywords : Linkage Isomerization; Dielectric Property; Complex

対称心を持たない両座配位子は、金属イオン上で、光を照射することにより配位子の結合様式が変化する連結異性を示す(Figure 1)。結晶内における配位子の動的挙動が機序であるため、結晶構造に強く依存することが知られている¹⁾。

[Co(NH₃)₅NO₂]₂X₂における対アニオン X を変えた一連の系について、速度定数と活性化エネルギーをまとめた(Table 1)。これまで当研究室では、この異性化過程を機序にした誘電性への展開を目指し、X=Cl⁻と Br⁻からなる結晶性固体を用い、ニトロ-ニトリト連結異性化における複素誘電率の時間及び温度による変化を調査してきた。その結果、赤外吸収スペクトルの変化から得られた、反応速度定数や活性化エネルギーの値と良く対応していることが明らかになった。今回、対アニオンや Co 上の NH₃ を置換した際の、固相反応の速度論的パラメータや複素誘電率について評価したので、構造—物性相関について議論する。

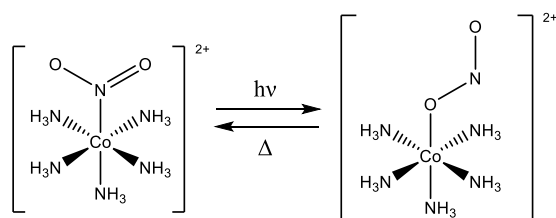


Figure 1. Linkage isomerism in [Co(NH₃)₅NO₂]²⁺.

Table 1. Reaction rates and activation energies of solid-state linkage isomerism in [Co(NH₃)₅NO₂]₂X₂.

		X				
		Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻
$k_1 \times 10^6, \text{s}^{-1}$	313	27.7	31.5	8.6	20.5	25.9
	323	101	78.6	22.1	27.0	77.6
	333	269	233	86.9	37.5	199
	343	709	631	169	377	436
E_a, eV		0.991	0.931	0.954	0.828	0.872

1) A comparative study of [Co(NH₃)₅ONO]XY ↔ [Co(NH₃)₅NO₂]XY (XY=Cl₂, Br₂, I₂, (NO₃)₂, Cl; NO₃) solid-state isomerization kinetics. V. E. Dulepov, E. V. Boldyreva, React. Kinet. Catal. Lett., **1994**, 53, No.2, 289-296.