

水素結合型コバルト(II) スピנקロスオーバー錯体におけるプロトン伝導特性

(東理大理) ○青島 奨・小林文也・田所 誠

Proton Conduction in a Hydrogen-Bonded Cobalt(II) Spin Crossover Complex (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science*) ○Sho Aoshima, Fumiya Kobayashi, Makoto Tadokoro

A hydrogen-bonded cobalt(II) spin crossover (SCO) complex with terpyridine derivative $[\text{Co}(\text{COO-terpy})(\text{COOH-terpy})](\text{ClO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\mathbf{1} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) was synthesized. Single-crystal X-ray structural analysis for $\mathbf{1} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ revealed hydrogen-bonded 1D chains constructed by carboxy groups, forming a 1D channel structure. The hydrogen-bonded networks, proton conduction behavior and magnetic property were investigated.

Keywords : Cobalt(II) Complex; Spin Crossover; Proton Conductivity; Hydrogen-Bond

近年、水素結合ダイナミクスを利用した機能開拓が大きな注目を集めており、分子間に構築される高秩序な水素結合ネットワークを利用した高プロトン伝導特性など、特異的な機能・物性が報告されている。当研究室ではこれまでに、水素結合ネットワークを構成可能なカルボキシル基を修飾した単核コバルト(II)スピנקロスオーバー錯体 $[\text{Co}(\text{COOH-terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ におけるプロトン伝導特性を報告している。¹⁾ 本研究では、脱プロトン化錯体 $[\text{Co}(\text{COO-terpy})(\text{COOH-terpy})](\text{ClO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\mathbf{1} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) を合成し、その結晶構造と磁気特性およびプロトン伝導特性を明らかにした。

$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 COOH-terpy および $t\text{-BuOK}$ を 1:2:1 のモル比で $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ の混合溶媒中で加熱攪拌した後、数日間静置することで $[\text{Co}(\text{COO-terpy})(\text{COOH-terpy})](\text{ClO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\mathbf{1} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) を赤褐色ブロック状単結晶として得た。単結晶 X 線構造解析の結果、カルボキシル基の相補的な水素結合に起因した一次元鎖構造および分子間相互作用による一次元チャネル構造を形成しており、チャネル内には 10 分子の水分子が存在していることが明らかとなった(図 1)。当日は、本錯体に関する結晶構造の詳細および磁気特性、プロトン伝導特性について報告する。

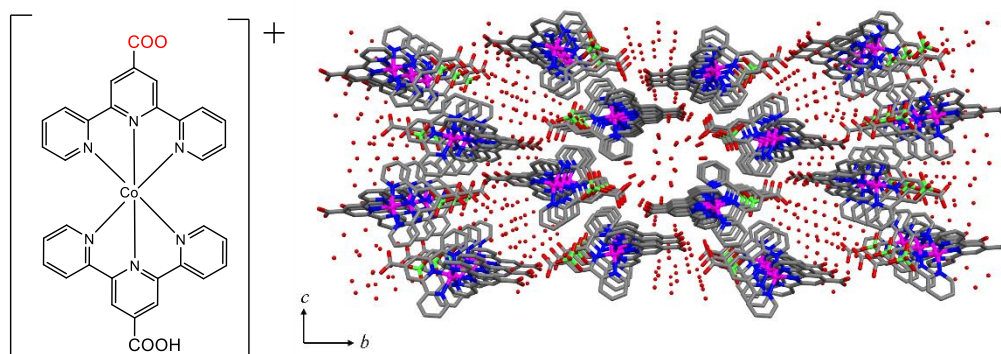


図 1. $[\text{Co}(\text{COOH-terpy})(\text{COO-terpy})](\text{ClO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の構造

1) F. Kobayashi, T. Hiramatsu, K. Sueyasu, M. Tadokoro, *Cryst. Growth Des.*, **2023**, *in press*.