

水素結合性 Co(II)-有機構造体における逆スピン転移挙動の H/D 同位体効果

(東理大院理¹⁾ ○山戸 啓輔¹・倪 真¹・金友 拓哉¹・榎本 真哉¹

H/D Isotope Effect for Reverse Spin Transition Behavior of Hydrogen-Bonded Cobalt(II)-Organic Framework (*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*¹⁾ ○Keisuke Yamato¹, Zhen Ni¹, Takuya Kanetomo¹, Masaya Enomoto¹

A Co(II) complex $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{LH})_2] \cdot \text{solv}$ (**1**·solv) (Figure 1a), in which L is 2,2':5',2''-terpyridine-5,5''-diyl biscarboxylate exhibited a diamond-type framework *via* hydrogen bonds between terminal carboxy and carboxylate sites (Figure 1b). Magnetic measurements of the desolvated **1** showed generally spin crossover (SCO) and reverse spin transition (rST) behaviors with asymmetric thermal hysteresis in 250–400 K. We have assumed that these unique behaviors are related to a proton transfer on hydrogen bonds. To investigate the H-transfer of **1**, we carried out the permittivity measurement, and the results showed a frequency-dependent behavior in 162–189 K. In addition, a deuterium-substituted **1-d** was prepared and measured magnetic and dielectric properties. We will report the geometric isotope effect (GIE) of the SCO, rST, and H-transfer behaviors of **1**.

Keywords : spin crossover; terpyridine; proton transfer

5,5''位にカルボキシ基を有するテルピリジン配位子を用いた新奇 Co(II)錯体 (**1**·solv) (Figure 1a) は隣接分子間の水素結合を介してダイヤモンド型構造体を形成していた (Figure 1b)。脱溶媒した後の **1** は、250–400 K の範囲で熱ヒステリシスを伴う SCO 挙動および昇温過程において χ_{MT} 値が減少する rST 挙動を示した。これらの挙動は水素結合部位におけるプロトン移動と相関があると考えている¹⁾。**1** の誘電測定を行ったところ、周波数に依存した誘電応答が見られた²⁾。プロトン移動を理解する上で、軽水素体と重水素体の物性比較は良くなされており、これは幾何学的同位体効果 (GIE) として知られる。本研究では、重水中で **1** の合成を行うことで、重水素置換体 (**1-d**) を得た。この化合物 **1-d** の磁気および誘電測定の結果と軽水素体との比較からプロトン移動に関する議論を行う予定である。

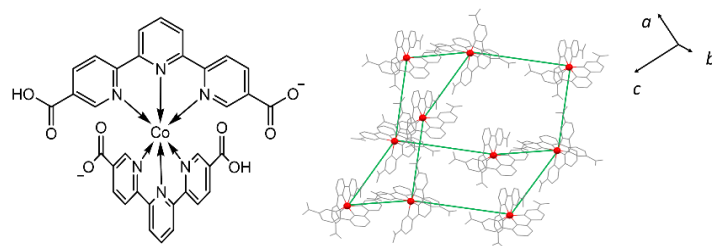


Figure 1. (a) Deuterium-substituted **1-d**. (b) Diamond-typed framework. Green lines represent the connection of the Co centers (red markers) *via* hydrogen bonds.

1) Kanetomo, T. et al. *Dalton Trans.* **2022**, 51, 5034, 2) Yamato, K. et al. JSCC 72nd Annual Symposium, Fukuoka, September 2022