

ニトリト錯体の固相連結異性化における複素誘電率の評価

(山口大院・創科¹, 東北大・多元研²) ○知念 真妃郎¹・綱島 亮¹・芥川 智行²

Characterization of complex permittivity of linkage isomerization of nitrite complex (¹Graduate School of Science and Technology for Innovation, Yamaguchi Univ., ²Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku Univ.) ○Shinkiro Chinen¹, Ryo Tsunashima¹, Tomoyuki Akutagawa²

Co(III) nitrite $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ complex exhibits light induced linkage isomerization from nitrito- κN to nitrito- κO . Here we investigated dielectric responses during linkage isomerization and revealed that time and temperature growth in complex permittivity corresponded to relaxation time and activation energy of the structural isomerization.

Keywords : Linkage isomerism ; Dielectric property

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ は、亜硝酸イオンの配向が異なるニトリト- κN 体及びニトリト- κO 体において、光や熱励起による連結異性化を示す。両座配位子は対称心を持たないため、異性化に伴い固体中で分子分極が変化する。異性化過程における物性調査はほとんど行われておらず、今回、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ 結晶の複素誘電率について光と熱に対する複素誘電率の応答を評価した。

ニトリト- κN 体及び、光照射により異性化した後のニトリト- κO 体について、粉末ペレットを用いて300-360 Kの温度域で複素誘電率測定を行った(Figure 1)。複素誘電率の実部 ϵ_1 は室温付近における κN 体がより大きく、亜硝酸イオンが共鳴構造をとることによる電子分極の差異と考えられた。

次に、温度一定の条件下で光に対する複素誘電率の応答を評価した。 κN 体への光照射により ϵ_1 は時間とともに緩やかに減少し、暗所下では ϵ_1 が増加に転じた(Figure 2)。亜硝酸イオンを持たないペンタアンミンクロコバルト錯体を用いた対照実験では一連の応答は見られなかった。

より定量的な評価として、310 - 350 Kの温度域における、光 OFF 後の熱緩和過程の速度定数(k_1)について緩和時間(τ)から求めた。温度上昇に伴い、アレニウス型の温度依存性を示し(Figure 3)、活性化エネルギー値は0.71 eVであった。固体状態で赤外吸収スペクトルの温度依存性の評価から見積もられた実測値(0.96-1.13 eV)^[1]と比較的良好一致を示した。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ は κN と κO で複素誘電率の実部 ϵ_1 の値が異なり、光や熱による異性化反応が固体の複素誘電率の変化として現れることが明らかになった。

[1] Ilaria Ciofini et al., *J. Phys. Chem A*. **2001**, 105, 1086-1092.

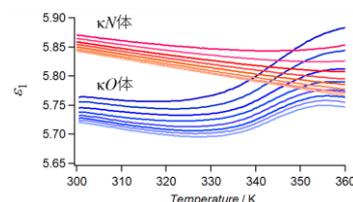


Figure 1. Temperature dependence of permittivity.

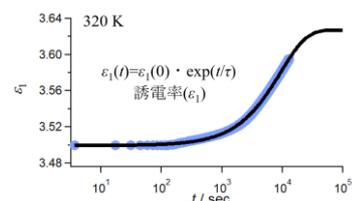


Figure 2. Time evolution of ϵ_1 from κO to κN .

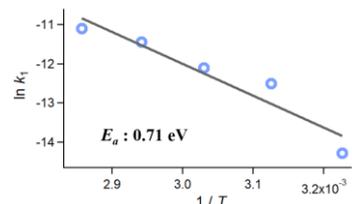


Figure 3. Arrhenius plot of $\ln k_1$ and $1/T$.