

水素結合型スピנקロスオーバー錯体の合成と性質

(東理大理) ○平松 輝也・小林 文也・田所 誠

Synthesis and Properties of Hydrogen-Bonded Spin Crossover Complexes (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science*) ○Teruya Hiramatsu, Fumiya Kobayashi, Makoto Tadokoro

Three hydrogen-bonded spin-crossover cobalt(II) complexes with terpyridine derivative $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{COOH-terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{COO-terpy})(\text{COOH-terpy})](\text{ClO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**) and $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{COO-terpy})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**) were synthesized and isolated. The hydrogen-bonded networks and SCO properties for **1–3** were investigated.

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

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。本研究では、新たな水素結合ネットワークの構成素子として、外場刺激に対して応答可能なスピנקロスオーバー (SCO) 現象を示す、カルボキシル基を修飾した単核ターピリジンコバルト(II)錯体 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{COOH-terpy})_2]^{2+}$ に着目した。 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{COOH-terpy})_2]^{2+}$ は、カルボキシル基の段階的なプロトン化/脱プロトン化により、 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{COOH-terpy})_2]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Co}^{\text{II}}(\text{COO-terpy})(\text{COOH-terpy})]^+ \rightleftharpoons [\text{Co}^{\text{II}}(\text{COO-terpy})_2]$ の三種類の電荷状態を取ることができ、電荷状態に基づいた多様な水素結合ネットワークの形成が期待される。

$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および COOH-terpy を 1:2 のモル比で $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ の混合溶媒中で加熱撹拌した後、3 日間静置することによって、プロトン化体である $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{COOH-terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**) を針状赤褐色結晶として得た。得られた錯体 **1** を MeOH に溶解させ、1 当量および 2 当量の $t\text{-BuOK}$ をそれぞれ加え数日間静置することによって、脱プロトン化体である $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{COO-terpy})(\text{COOH-terpy})](\text{ClO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**) および $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{COO-terpy})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**) をそれぞれ合成した。得られた三種類の錯体 **1–3** に関して、単結晶 X 線構造解析を行ったところ、錯体 **1** は、結晶溶媒として 4 分子の水分子を含んでおり、カルボキシル基および過塩素酸イオン間で閉じた水素結合を形成していた (図 1a)。一方で、片方のカルボキシル基が脱プロトン化している錯体 **2** は、カルボキシル基および 10 分子の水分子からなる一次元の水素結合ネットワークを形成していることが明らかとなった (図 1b)。当日は、錯体 **1–3** に関する結晶構造の詳細と磁気特性、およびプロトン伝導特性について報告する。

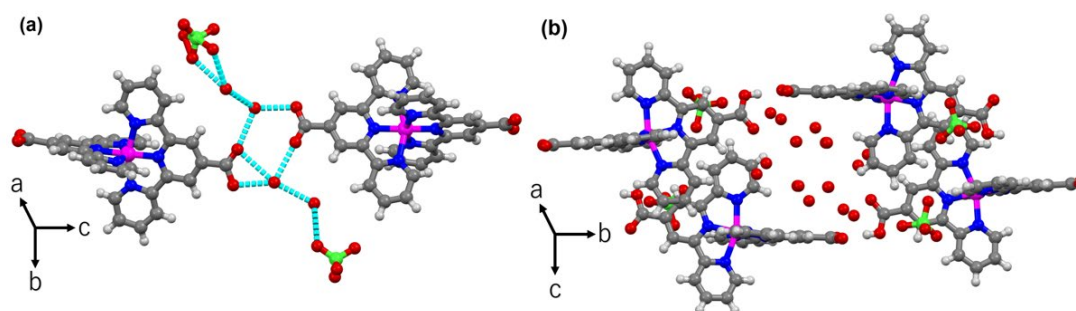


図 1. (a) 錯体 **1** の水素結合ネットワークおよび (b) 錯体 **2** の分子集積構造