

自己包接型分子性格子により発現する三安定性原子価互変異性化の機構研究

(中大理工¹・JST さきがけ²) ○佐藤 宇恭¹・中田 明伸^{1,2}・張 浩徹¹

Mechanistic Study on Tristable Valence Tautomerism Induced by Self-Associating Molecular Lattices (¹*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, ²*PRESTO/JST*)

○Takayuki Sato,¹Akinobu Nakada,^{1,2} Ho-Chol Chang¹

Co dioxolene complexes have been known to exhibit a valence tautomerism (VT) between *ls*-[Co(III)] and *hs*-[Co(II)]. On the other hand, we have reported that [Co(3,6-DTBQ)₂(4-CNpy)₂] (DTBQ = di-*tert*-butyl-semiquinonato or catecholato, CN-py = cyanopyridine) forms the third tautomer, *ls*-[Co(II)], which has never been isolated. Interestingly, the *ls*-[Co(II)] form exhibits pressure-induced VT to *ls*-[Co(III)] form at ambient temperature. However, precise crystal structure of *ls*-[Co(III)] generated by pressure-induced VT has not been clarified yet. In this work, we try to isolate the *ls*-[Co(III)] by low-temperature crystallization from solution to elucidate the mechanism of the tristable VT conversion.

Keywords : Valence Tautomerism; Dioxolene Complex; Molecular Crystalline Lattice; Crystal Structure Analysis; Pressure-Induced Phase Transition

Co ジオキソレン錯体はこれまでに *ls*-[Co(III)] と *hs*-[Co(II)] 間の原子価互変異性 (VT) を示すことが知られていた。¹ 一方、我々は [Co(3,6-DTBQ)₂(4-CNpy)₂] (DTBQ = di-*tert*-butyl-semiquinonato or catecholato, CN-py = cyanopyridine) が自己包接型分子性格子の形成によりこれまでに知られていなかった第三の互変異性体である *ls*-[Co(II)] を形成すると共に *ls*-[Co(III)] へと圧力誘起 VT する事を報告している (Figure)。²

圧力誘起 VT により得られた *ls*-[Co(III)] は、圧力印加による結晶性の低下により、その正確な結晶構造が明らかになっておらず、集積構造に基づいた三安定性の完全解明が望まれる。そこで本研究では、[Co(3,6-DTBQ)₂(4-CNpy)₂] が示す溶液中における VT に着目し、低温トルエン溶液中での結晶化による *ls*-[Co(III)] の化学的単離を検討した。300 K のトルエン溶液中からは *ls*-[Co(II)] の緑色結晶が生成する一方、260 K では *ls*-[Co(III)] に特徴的な紫色結晶が生成したことから、結晶化温度の変調により *ls*-[Co(III)] の結晶が単離可能であることが示唆された。当日は、三安定性 VT の機構解明に向けた *ls*-[Co(III)] の集積構造について報告する予定である。

1) H.-C. Chang, D. Kiriya, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 642-652.

2) 日本化学会第 99 春季年会, 小西龍之介ら, 1C2-52, **2019**.

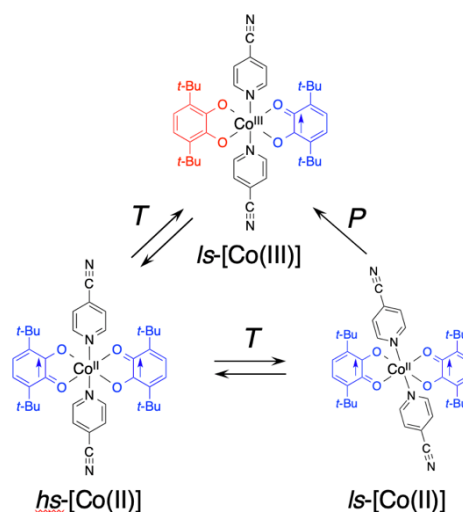


Figure. [Co(3,6-DTBQ)₂(4-CNpy)₂] が示すスピントロクロソバー及び VT 変換