

特異なテトラオキソレン架橋配位子を用いたコバルト二核錯体の合成と磁氣的性質—架橋配位子の置換基効果—

(近畿大院総理工¹・近畿大理工総研²) ○壬生 託人¹・末永 勇作¹・前川 雅彦²・大久保 貴志^{1,2}・黒田 孝義¹

Syntheses and properties of dinuclear cobalt complexes containing unique tetra-oxolene bridging ligands with different substituents and bulky ancillary ligands (¹*Graduate School of Science and Engineering, Kindai University*, ²*Research and Institute of Science and Technology, Kindai University*) ○Takuto Mibu,¹ Yusaku Suenaga,¹ Masahiko Maekawa,² Takashi Okubo^{1,2}, Takayoshi Kuroda-Sowa¹

Cobalt complexes containing redox active catechol ligand show drastic several properties changes involving valence change of cobalt center. This phenomena is called valence Tautomerism (VT), VT complexes involve reversible change of magnetic and spectroscopic properties induced by external stimuli such as light and heat. We focused on the synthesis of cobalt di-nuclear complexes containing three different substituents tetra-oxolene bridging ligands H_4L^R ($R = t\text{-Bu, H, F}$) and steric bulky tetradentate ancillary ligands. ¹⁾ Three complexes are expected significant electron communication between both di-oxolene units (Fig.1).

Electronic spectra in MeCN solution of complex 1, 2 exhibited MLCT bands in visible region corresponding with $hs\text{-Co}^{II}\text{-[Sq-Sq]}-hs\text{-Co}^{II}$ electron state, whereas complex 3, 4 exhibited IVCT bands in near infrared region corresponding with $hs\text{-Co}^{II}\text{-[Cat-Sq]}-hs\text{-Co}^{II}$ electron state (Fig. 2).

Keywords : *Electrochemistry; Magnetic property; Dinuclear complex, Redox active ligand*

カテコールなどに代表される、酸化還元活性な配位子を有するコバルト錯体は、熱、光などの外部刺激により、配位子—コバルト間で分子内電子移動が誘起され、コバルトの価数変化に伴い、各種物性に顕著な変化が生じる。これを原子価互変異性 (Valence Tautomerism: VT) と呼び、分光学的及び磁氣的性質の可逆的変化から、磁気メモリや分子センサーなどの応用に期待されている。本研究では置換基の異なる 3 種の特異的なテトラオキソレン架橋配位子及び、かさ高い窒素四座補助配位子¹⁾を用いた、コバルト二核錯体の合成に着目した(Fig. 1)。用いる架橋配位子 H_4L^R ($R = t\text{-Bu, H, F}$) は互いのダイオキソレンユニットが単結合で連結されていることから、今までに無い、非常に強い電子的相互作用が期待される。実際に、アセトニトリル溶液における、4 種類の錯体の電子スペクトルの比較から、錯体 1, 2 に関して、 $hs\text{-Co}^{II}\text{-[Sq-Sq]}-hs\text{-Co}^{II}$ に対応する MLCT が可視領域に観測されるのに対し、錯体 3, 4 は $hs\text{-Co}^{II}\text{-[Cat-Sq]}-hs\text{-Co}^{II}$ に対応する、IVCT が近赤外領域に観測された(Fig. 2)。当日は、これらの電子状態を踏まえ、磁氣的性質を中心に詳細を報告予定である。

1) T. Mibu, Y. Suenaga, T. Okubo, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, *Inorg. Chem. Commun.*, **114** (2020) 107826

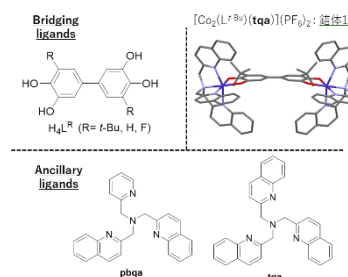


Fig.1 Synthesized ligands and complex

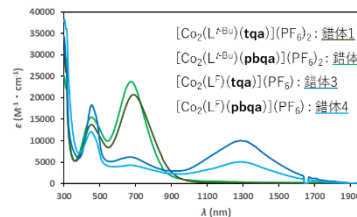


Fig.2 Electronic spectra of four complexes