立体障害による安定化をはかったアゾ配位子からなるニッケル錯体の合成と性質

（神戸大院理[1]・神戸大研究基盤セ[2]・神戸大分子フォト[3]）○野口 拓海[1]・櫻井 敬博[2]・大久保 晋[3]・太田 仁[3]・高橋 一志[1]

Synthesis and Physical Properties of the Nickel Complexes with Azo Ligands Stabilized by Steric Hindrance

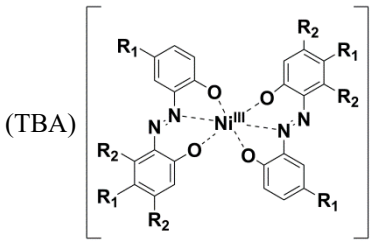
([1]*Grad. Sch. Sci., Kobe Univ.,* [2]*CSREA Kobe Univ.,* [3]*MPRC Kobe Univ.*) ○Takumi Noguchi,[1] Takahiro Sakurai,[2] Susumu Okubo,[3] Hitoshi Ohta,[3] Kazuyuki Takahashi[1]

Recently, we observed the thermal increase in magnetic susceptibility for the Ni(III) complex **1** with the redox-active 2,2'-azobisphenolate ligand, which was indicative of whether the occurrence of valence tautomerism or spin-crossover. To fix the ligand orientation, we introduced the methyl groups into one side of the ligand and succeeded in determining the molecular structure without orientational disorder for the low-spin Ni(III) complex **2**. In this study, we synthesized the new nickel complex **3** with a bulky *t*-butyl substituted ligand to stabilize the oxidized ligand.

The ligand was synthesized by the diazo coupling reaction of the methoxyaniline derivative with 4-*tert*-butylphenol followed by deprotection. The Ni(III) complex **3** was prepared by oxidation of the Ni(II) complex from the synthesized ligand. Magnetic susceptibility of **3** suggested the complex was in the low-spin state of Ni(III). In addition, we obtained a soluble paramagnetic product by oxidation with CAN.

Keywords : Valence tautomerism; Spin-crossover; Nickel complexes; Azobisphenolate ligands

最近、酸化還元活性な 2,2'-アゾビスフェノレート配位子を用いた Ni(III)錯体 **1** において、原子価互変異性(VT)もしくはスピンクロスオーバー(SCO)を示唆する磁化率の上昇がみられたが、分子構造と電子状態の変化は明らかになっていない[1]。そこで、配位子の配向を揃えるため、立体障害となる置換基を導入した Ni(III)錯体 **2** を合成した結果、配向ディスオーダーのない Ni(III)の低スピン状態の構造決定に成功した[2]。今回、立体障害となる置換基の導入による配位子の安定化を図った新規ニッケル錯体 **3** の合成を検討した。



1: R_1 = Me, R_2 = H
2: R_1 = Me, R_2 = Me
3: R_1 = *t*Bu, R_2 = H

Figure 1. 錯体の分子構造

4-*tert*-ブチル-2-ニトロフェノールに保護基を導入した後、塩化スズ(II)で還元しアニリンを得た。4-*tert*-ブチルフェノールとジアゾカップリングした後、脱保護を行って配位子を合成した。この配位子を用いて Ni(II)錯体を合成した後、ヨウ素酸化により Ni(III)錯体 **3** を得た。磁化測定の結果、**3** の$\chi_M T$値は 300 K で 0.43 cm^3 K mol^{-1} であり、2 K から 400 K の間で磁化率の値に変化は無く、Ni(III)の低スピン状態であることが示唆された。また、アセトニトリル溶液中、**3** を CAN で酸化したところ、有機溶媒に可溶性で常磁性の生成物が得られた。発表では、**3** の結晶構造解析や物性測定の結果とともに、**3** の酸化体についても報告する。

[1] 高橋ら、日本化学会第 101 春季年会、A03-3pm-03
[2] 野口ら、日本化学会第 102 春季年会、F203-1vn-04

© The Chemical Society of Japan