

ベンジルビス(2-ピリジルメチル)アミン三座配位子を有するコバルト多核錯体の合成

(上智大理工) ○伊東稜晟・三澤智世・長尾宏隆

Syntheses of multinuclear cobalt complexes having a benzyldis(2-pyridylmethyl)amine tridentate ligand (*Faculty of Science and Technology, Sophia University*) ○Ryosei Ito, Tomoyo Misawa, Hirotaka Nagao

Multinuclear transition metal complexes could have multiple electronic structures depending on the kinds of the metal centers and the bridging structures. They are capable of multi-electron transfer and are expected to function as reaction centers for material conversion.

In our group, syntheses of multinuclear complexes have been investigated in the reaction of cobalt(II) salts with alkylbis(2-pyridylmethyl)amine (Rbpma; R = ethyl, benzyl) tridentate ligands.¹⁾ In this work, the reactions of cobalt(II) acetate tetrahydrate and bbpma (R = benzyl) in methanol with a 3:2 molar equivalents led to the isolation of trinuclear complexes with the two methoxido- and one acetato-bridged structure having Co(III)-Co(II)-Co(III) centers (Figure 1). The electronic structure, crystal structure, and electrochemical behaviors of the trinuclear complex were investigated. Magnetic susceptibility measurements at 298 K revealed the effective magnetic moment μ_{eff} was 4.01 μ_{B} and the number of unpaired electrons was three. Thus, the trinuclear complex had two low-spin Co(III) centers and a high-spin Co(II) center. Reactions of cobalt(II) salt with bbpma at a molar equivalent of 1:1 and 5:2 in organic solvents such as methanol and acetone, and in water were also investigated. The electrochemical and spectroscopic properties of the products were studied.

Keywords : multinuclear; redox behavior; crystal structure

多核遷移金属錯体は、金属の種類や架橋構造により複数の電子構造を取り、多電子移動反応が可能であることから、物質変換反応場として期待されている。

これまでに、コバルト(II)塩とアルキルビス(2-ピリジルメチル)アミン(Rbpma; R = エチル、ベンジル)三座配位子の反応¹⁾で、多核錯体の合成を検討してきた。本研究では、メタノール中における酢酸コバルト四水和物と bbpma (R = ベンジル)の物質質量比 3:2 での反応により、2つのメトキシドと1つのアセタトが三重に架橋した Co(III)-Co(II)-Co(III)による三核錯体 (Figure 1)を単離した。三核錯体の電子構造および結晶構造、サイクリックボルタンメトリー (CV) による電気化学的性質を検討した。298 Kにおける磁化率測定では、有効磁気モーメント μ_{eff} が 4.01 μ_{B} であり、不対電子の数は3とわかった。よって、生成物は Co(III)が低スピン型、Co(II)が高スピン型の電子配置をとると考えられる。また、メタノール、アセトンなどの有機溶媒や水中において、Coと bbpma の物質質量比が 1:1、5:2 の反応も検討し、生成物の電気化学的、分光化学的性質を検討した。

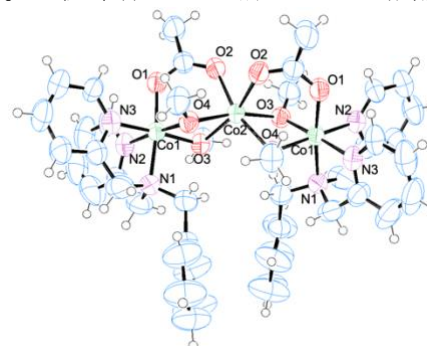


Figure 1. コバルト三核錯体

1) T. Misawa-Suzuki, H. Nagao, et al., *Polyhedron* **2022**, 218, 115735.