

溶液中で発光特性を示すスピncrossオーバーコバルト二価錯体の合成

(城西大院理) ○泉山 直輝、仲谷 学

Synthesis of spin-crossover cobalt divalent complexes with luminescence properties in solution.
(Graduate School of Science, Josai University) ○Naoki Izumiyama, Manabu Nakaya

Spin crossover (SCO), a reversible spin-state conversion in response to external stimuli (heat, light, pressure, guests, etc.), has been studied for a long time with an eye toward switching materials, but mostly in iron complexes. In recent years, multifunctional molecular materials that have not only one functionality but also multiple functions have been attracting attention. In this study, we focused on cobalt divalent complexes, which are known to exhibit SCO phenomena at lower energies than iron ions. By introducing a site that exhibits large motion in response to thermal change, we introduced a substituent with a wide range of π -conjugation in the expectation that dynamic molecular motion will affect the spin state and that thermal change and molecular cohesion will modulate the luminescence properties of the molecule. (127 word)

Keywords : Cobalt(II) ; spin crossover ;

外部刺激(熱や光、圧力、ゲストなど)に応答した可逆的なスピン状態変換であるスピncrossオーバー(SCO)現象は、スイッチング材料などを見据えて古くから研究されているが、そのほとんどは鉄錯体である。^[1] また、近年は一つの機能性だけでなく、複数の機能を兼ね備えた多機能性分子材料も注目されている。

そこで本研究では、鉄イオンに比べて小さいエネルギーで SCO 現象を示す事が知られているコバルト二価錯体に注目した。熱変化に対して大きな運動を示す部位の導入により、ダイナミックな分子運動がスピン状態に影響を与えるとともに、熱変化や分子の凝集性とその発光特性を変調させることも期待し π 共役の広い置換機を導入した(図1)。本研究では、二置換アミン(ジメチルアミン、ジフェニルアミン、カルバゾール)を導入したターピリジン型コバルト錯体 **1-3** を合成し、その構造と磁気特性について評価することを目的とした。錯体 **1**·BPh₄ 及び **2**·PF₆ については温度可変での結晶構造解析に成功した。温度の違いによってコバルトの配位周りやアミン部位の結合長や角度に違いがみられた。さらに、全ての錯体は温度変化によってスピン状態が変わる SCO 現象を示した。また、錯体の種類によってはアセトニトリル溶液中で、濃度に依存したスペクトルの長波長シフトを示した。これは凝集による配位子の運動の抑制が影響していると考えられる。その他詳細な議論は当日述べる予定である。(589 文字)

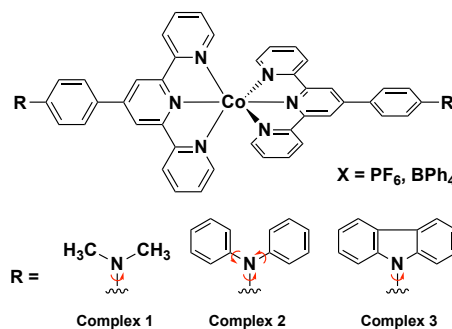


図1 本研究で合成したコバルト錯体

[1] S. Brooker *et. al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 2880-2892.