

非対称ビスカテコール配位子で架橋したコバルト二核錯体の合成と磁氣的性質

(近畿大理工¹・近畿大理工総研²・分子研³) ○高橋 直大¹・壬生 託人³・末永 勇作¹・前川 雅彦²・大久保 貴志^{1,2}・黒田 孝義¹

Syntheses and magnetic properties of di-nuclear cobalt complexes containing unique asymmetry bis-catechol bridging ligands (¹Kindai Univ., ²RIST, Kindai Univ. ³IMS) ○Naohiro Takahashi¹, Takuto Mibu³, Yusaku Suenaga¹, Masahiko Maekawa², Takashi Okubo^{1,2}, Takayoshi Kuroda-Sowa¹

Cobalt complexes with redox active ligand show reversible spin transition by intramolecular electron charge transfer between cobalt and redox active ligand, involve reversible magnetic and spectroscopic properties. This phenomenon is called Valence Tautomerism (VT), VT is induced by external stimuli such as light and heat. We focus on di-nuclear cobalt complexes containing asymmetry bis-catechol bridging ligand $H_4L^{R,R'}$ ($R=t\text{-Bu}$, $R'=F$) and four bulky ancillary ligands. We expect to reveal the electronic states and electronic communications from these complexes.

One of the complexes was observed IVCT band from electronic spectrum in solid state and organic radical species from ESR spectrum. In addition, XPS showed $ls\text{-Co}^{III}$ and $hs\text{-Co}^{II}$ exist about 1:1. From these measurement, this complex was determined to be isolated in mixed valent electronic state of $ls\text{-Co}^{III}\text{-[Cat-Sq]-}hs\text{-Co}^{II}$.

Keyword: Di-nuclear cobalt complex; Magnetic property; Catechol; Effect of substituents

酸化還元活性をもつカテコールを配位子とするコバルト錯体では、外部刺激によって分子内電荷移動を伴う可逆的なスピン状態の変化が起こる。我々はカテコール同士を直結させたビスカテコール配位子を用いて研究しており、電子供与基と電子求引基をもつ非対称なビスカテコールを合成し、非対称ビスカテコール配位子で架橋された二核コバルト錯体について磁氣的性質やスピン状態を解明することを目的としている。補助配位子としてキノリン環を含む4種類のものを用いた。

1つの錯体では、固体状態の電子スペクトルからIVCTが観測され、ESRからもカテコールのラジカルが観測された。また、XPSから $ls\text{-Co}^{III}$ と $hs\text{-Co}^{II}$ が約1:1で存在していることが示唆された。このことから、この錯体は $ls\text{-Co}^{III}\text{-[Cat-Sq]-}hs\text{-Co}^{II}$ の電子状態で存在していることが明らかとなった。

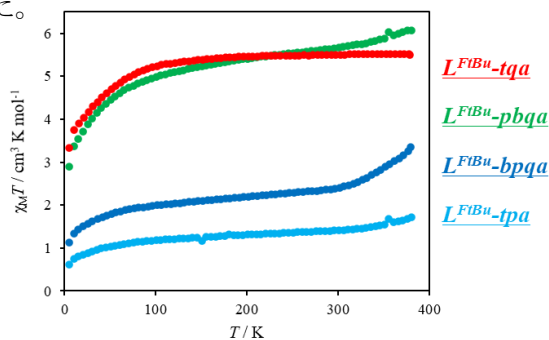
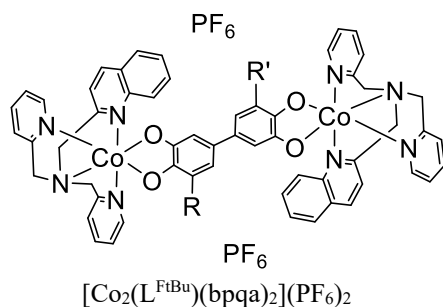


Fig.1 Magnetic properties of Co complexes