

## 様々なピリジル系配位子が軸配位した Co-bis(dioxolene)錯体の構造と磁気的性質

(福岡大学院理<sup>1</sup>) ○吉村 開<sup>1</sup>・石川 立太<sup>1</sup>・川田 知<sup>1</sup>

Molecular structures and magnetic properties of Co-bis(dioxolene) complexes with various kinds of pyridyl analogues as axial ligands (<sup>1</sup>*Graduate School of Science, Fukuoka University*)  
○Kai Yoshimura,<sup>1</sup> Ryuta Ishikawa,<sup>1</sup> Satoshi Kawata<sup>1</sup>

Metal complexes composed of redox-active ligands and redox-active metal ions undergo valence tautomeric (VT) transition, which can be interconverted by external stimuli such as heat and light. Thus, VT complexes might be proved useful for future applications such as molecule-based switching devices and memory. Most reported valence tautomeric complexes are studied in cobalt-dioxolene systems that undergo intramolecular electron transfer and concomitant spin transitions at the cobalt center. Cooperative interactions such as hydrogen-bonding and  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions that switch electronic states can modulate the characteristics of the VT transition. In this presentation, we report herein the results of our exploration of various kinds of pyridyl derivatives as ancillary and/or linker ligands of the  $\text{Co}(3,5-t\text{-Bu}_2\text{diox})_2$  ( $3,5-t\text{-Bu}_2\text{diox} = 3,5\text{-di-}t\text{-butyldioxolene}$ ) unit.

*Keywords : Metal complex; Cobalt; Crystal structure; Magnetic properties; Valence tautomeric*

酸化還元活性な配位子を持つ金属錯体は、中心金属イオンが酸化還元活性な場合、熱や光による外部刺激により分子内で可逆的な電子移動が起こり、原子価互変異性現象を示す。原子価互変異性は、錯体分子の電子的な相互変換に伴い色や спин状態が変化することから外場応答性分子スイッチやメモリーなどへの応用が期待される。中でも cobalt-dioxolene 系錯体の原子価互変異性が精力的に研究されている。<sup>1)</sup>本発表では、Qquinone (Q)、Semiquinone (Sq)、及び Catecholate (Cat) といった種々の酸化状態を取りうる酸化還元活性な dioxolene 系配位子を用いた  $\text{Co}(3,5-t\text{-Bu}_2\text{diox})_2$  ( $3,5-t\text{-Bu}_2\text{diox} = 3,5\text{-di-}t\text{-butyldioxolene}$ ) 錯体を基に axial 軸位に様々なピリジル誘導体を配位させ、水素結合や $\pi$ - $\pi$ スタッキングなどの弱い相互作用で錯体間を連結し、異なる集積様式や次元性を持たせることによって高い協同効果を持つ原子価互変異性錯体の合成とその磁気的性質について報告する(図 1)。

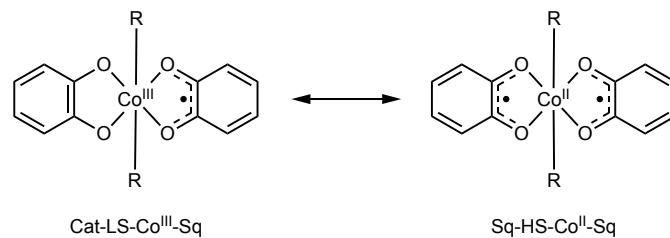


図 1. Co-bis(dioxolene)の VT 転移 (R = pyridyl 誘導体).

1) T. Tezgerevska, K. G. Alley, C. Boskovic, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 268, 23–40.