

3P-038

π 共役安定有機ラジカルを配位子とするコバルト錯体の合成と 磁氣的性質

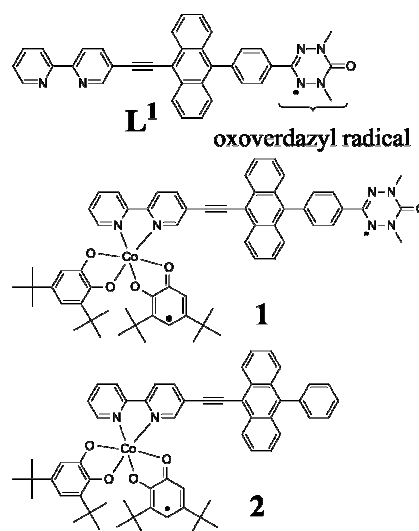
(阪市大院・理) 片山晃一・廣津昌和・木下勇・手木芳男

Synthesis and Magnetic Properties of Co Complexes with an Organic π -Conjugated Stable Radical Ligand.

(Graduate School of Science, Osaka City University)

Koichi Katayama, Masakazu Hirotsu, Isamu Kinoshita, Yoshio Teki.

【序】光を用いた分子のスピンの制御は分子スイッチや分子メモリーへの応用が期待される。特にスピンのクロスオーバー錯体の LIESST 現象や原子価互変異性錯体の LIVT 現象は注目されている。一方で有機物でも光によるスピンの制御が報告されている。その中でもアントラセンと安定ラジカルを連結した骨格を持つ、 π 共役安定有機ラジカルは光誘起スピン整列(励起高スピン状態)¹や電荷分離状態を経由した特異な分極²を示す。そこで光励起高スピン状態をとる π 共役安定有機ラジカルを配位子として用いることで、配位子のスピンの整列性を利用した特異な LIESST 現象や LIVT 現象を期待できる。以前我々は 2,2'-ビピリジン修飾した π 共役安定有機ラジカル配位子(L¹)及び L¹を用いた Fe(II)スピンのクロスオーバー錯体の合成を行い、磁氣的性質を調査した。合成した Fe(II)錯体はスピンのクロスオーバー現象及び LIESST 現象を示した。しかし L¹の光励起高スピン状態との相互作用を確認することができなかった。



そこで本研究は特異な LIVT 現象の発現を目指して、配位子 L¹を原子価互変異性 Co 錯体に組み込んだ錯体[Co(L¹){O₂C₆H₂(t-Bu)₂]₂(1)を合成した。またオキソフェルダジルラジカルを持たない配位子(L²)を有する錯体[Co(L²){O₂C₆H₂(t-Bu)₂]₂(2)も合成し性質を比較した。

【実験】配位子 L¹を合成し、NMR、ESR、X線結晶構造解析、時間分解 ESR を利用して基底状態の構造と光励起状態でのスピン整列について調べた。時間分解 ESR は 355 nm の YAG レーザーを使用しブチロニトリル剛体溶媒中 30 K で測定した。錯体 1 はグローブボックス内で[Co₄{O₂C₆H₂(t-Bu)₂]₈]と配位子 L¹のジクロロメタン溶液を室温で 1 日攪拌した後、濃縮してヘキサンを加え濾過することで得た。錯体 2 は配位子 L²を用いて THF 中で合成した。配位子 L¹、錯体 1 及び 2 の UV/vis スペクトル(溶媒：ジクロロメタン)も測定した。

【結果・考察】配位子 L¹ のジクロロメタン溶液の室温 ESR スペクトル(a)及びそのシミュレーション(b)を図 1 に示す。配位子 L¹ の ESR は、フェニルオキソフェルダジルラジカルと同じ値の超微細結合分裂をしめし³、シミュレーションでよく再現できた。このことから SOMO はフェルダジルラジカル部位に存在し、基底状態は二重項であることがわかった。図 2 に光励起後 0.5 μs での配位子 L¹ の時間分解 ESR スペクトル(a)とそのシミュレーション(b)を示す。シグナルパターンは以前我々が報告した光誘起スピン整理を起こす π 共役安定有機ラジカルのもに似ており⁴、ラジカル部分のスピン軌道相互作用によ

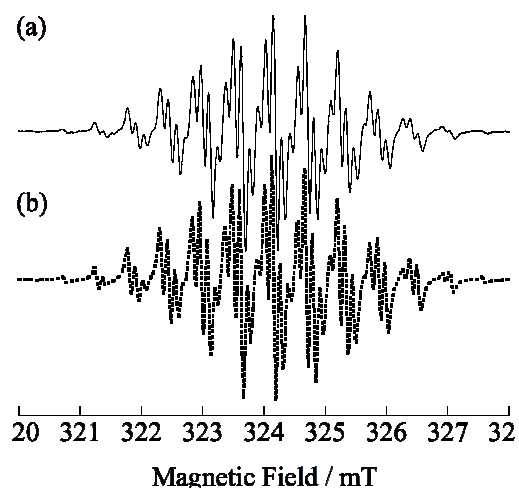


図 1. 配位子 L¹ の ESR スペクトル(a)とそのシミュレーション(b)

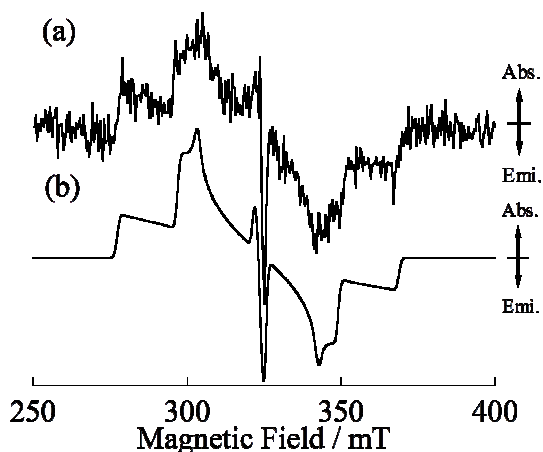


図 2. 配位子 L¹ の時間分解 ESR(a)とそのシミュレーション(b)

図 3 に配位子 L¹、錯体 1 と 2 の UV/vis スペクトルを示す。錯体 1 と 2 の吸収スペクトルに大きな差はなかったが、配位子 L¹ と比較すると、300 nm 付近の ε が 2 倍近くになっており、さらに、長波長側 (> 600 nm) に吸収が見られた。この長波長の吸収帯はコバルトの LMCT に帰属した。[Co(bpy){O₂C₆H₂(t-Bu)₂}₂] 錯体は、300 nm 付近に電荷移動吸収帯(ε = 20000)を持つ⁵。このことから、錯体 1 と 2 では配位子のアントラセンの吸収帯と Co 錯体の吸収が重なって吸収強度が増大したと考えられる。錯体 1 の磁化率のデータも併せて報告する。

って起きる増強系間交差で生じる四重項を仮定して良くシミュレーションできた。これらの結果から配位子 L¹ は光誘起スピン整理を起こし、励起状態は四重項高スピン状態であることがわかった。

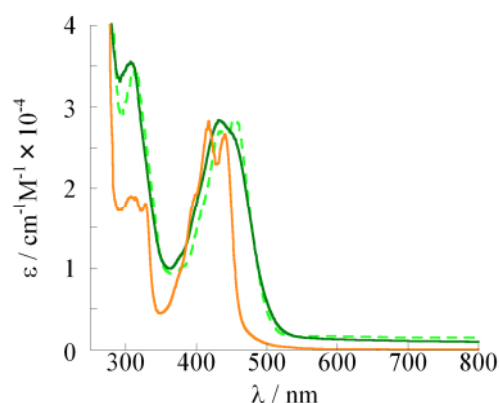


図 3. 配位子 L¹(—)、錯体 1(—)、錯体 2(--) の UV/vis スペクトル

- [1] Y. Teki, S. Miyamoto, K. Iimura, M. Nakatsuji and Y. Miura, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 294.
 [2] Y. Takemoto and Y. Teki, *ChemPhysChem*, 2011, **12**, 104.
 [3] F. Neugenbauer and H. Fisher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1980, **19**, 725.
 [4] Y. Teki, H. Tamekuni, K. Haruta, J. Takeuchi and Y. Miura, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 381.
 [5] R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 4951.