

アゾ配位子を有する Ni(III)錯体の原子価不安定性

(神戸大院理¹・神戸大研究基盤セ²・神戸大分子フォト³) ○野口 拓海¹・宮脇 敦大¹・持田 智行¹・櫻井 敬博²・大久保 晋³・太田 仁³・高橋 一志¹

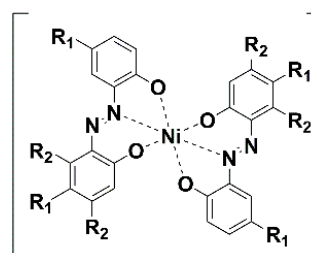
Valence Instability of Ni(III) Complexes with Azo Ligands (¹*Grad. Sch. Sci., Kobe Univ.*, ²*CSREA Kobe Univ.*, ³*MPRC Kobe Univ.*) ○Takumi Noguchi,¹ Atsuhiro Miyawaki,¹ Tomoyuki Mochida,¹ Takahiro Sakurai,² Susumu Okubo,³ Hitoshi Ohta,³ Kazuyuki Takahashi¹

Recently, we observed the Ni(III) complex **1** with the redox-active azo ligands exhibited a thermal increase in magnetic susceptibility, suggesting the occurrence of either valence tautomerism or spin-crossover. In this study, we will discuss the mechanism of this magnetic change based on the results of single-crystal X-ray structure analysis and various measurements for the thermal treatment samples of the parent Ni(III) complex **1**, which are compared with those of its derivative complexes. All the results indicate that the electron transfer from the ligand to the central Ni(III) ion would take place in **1** upon heating. The structural comparison among the Ni(III) complexes suggests that a π -overlap between the ligands in **1** may contribute to the valence instability.

Keywords : Valence Tautomerism, Spin Crossover, Nickel (III) Complexes, Redox-active Ligands

最近、酸化還元活性なアゾ配位子¹⁾を有する Ni(III)錯体 **1** を合成したところ、原子価互変異性もしくはスピncrossoverを示唆する温度上昇に伴う磁化率の上昇が確認された。我々はこの磁性変化の原因について明らかにするため、**1** の加熱処理後のサンプルの単結晶 X 線構造解析や各種スペクトル測定を行い、誘導体 **2**、**3** と比較考察したので報告する。

合成して得られた **1** を **1-pr**、350 K で 260 分間加熱した錯体を **1-h**、加熱後 5 か月間室温で保管した錯体を **1-ag** とし、それぞれについて磁化測定と XPS 測定を行った。**1-pr** の $\chi_M T$ 値は 300 K で $0.43 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ で Ni(III)の低スピン状態であることが示唆された。一方、**1-h** は 300 K で $0.73 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 、**1-ag** は Ni(II)に相当する $1.09 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ となった (Figure 2)。また、**1-ag** の XPS スペクトルは Ni(II)錯体のスペクトルとほぼ一致したこと、350 K 加熱により配位子から Ni(III)中心へ電子移動が示唆された。**1** と **2**、**3** の錯アニオン間の分子配列を比較すると、**1** のみ π - π スタックを形成していたことから、今回の原子価不安定性は結晶のパッキング効果によるものと考えられる。



1: R₁ = Me, R₂ = H

2: R₁ = Me, R₂ = Me

3: R₁ = *t*Bu, R₂ = H

Figure 1. 錯アニオンの分子構造

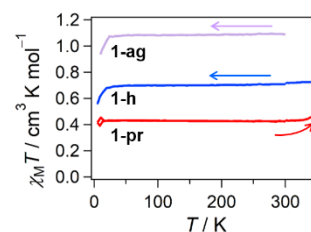


Figure 2. **1-pr**, **1-h**, **1-ag** の磁化率の温度依存性

1) K. Takahashi *et al.*, *Inorganics*, **2022**, *10*, 84.