

シッフ塩基配位子を用いた中性混合原子価錯体の構造と物性

(神戸大院・理¹、先端膜工学セ²、神戸大研究基盤セ³、神戸大分子フォト⁴) ○村上陽平¹・持田智行^{1,2}、櫻井敬博³、大久保晋⁴、太田仁⁴、高橋一志¹

Structure and properties of neutral mixed-valence complexes with Schiff base ligands (¹Graduate School of Science, Kobe University, ²Research Center for Membrane and Film Technology, Kobe University, ³Research Facility Center for Science and Technology, Kobe University, ⁴Molecular Photoscience Research Center, Kobe University) ○Yohei Murakami,¹ Tomoyuki Mochida,^{1,2} Takahiro Sakurai,³ Susumu Ohkubo,⁴ Hitoshi Ohta,⁴ Kazuyuki Takahashi¹

One-electron oxidation of a homoleptic metal(III) complex monoanion composed of tridentate Schiff base ligands is expected to give a neutral metal(III) complex with mixed-valence ligands. In this study, we synthesized neutral metal(III) complexes **1-M** consisting of Schiff base ligands with *t*-butyl groups and investigated their structures and properties. Crystal structure analysis indicated that **1-M** are neutral complexes as a CH₃CN solvate. The ESR spectra for **1-Co** and **1-Al** showed relatively narrow spectra with $g = 2$, suggesting that the ligands were oxidized. Broad absorption bands were observed in the near-infrared region, ascribed to the intervalence charge transfer bands.

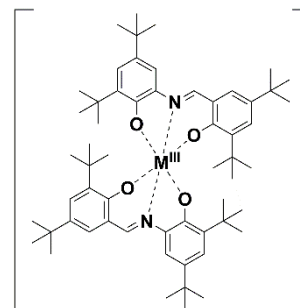
Keywords : Mixed-valence, Neutral complex, Redox-active ligand

複数の同一原子や分子が異なる酸化数を持つ錯体は混合原子価錯体と呼ばれ、単分子磁石や強誘電体などの様々な機能性を持つ物質が知られている。三座シッフ塩基配位子からなるホモレプティック金属(III)錯体モノアニオンを一電子酸化することで異なる酸化数の配位子を持つ中性混合原子価錯体を与えることが期待される。今回、*t*-ブチル基を導入した錯体 **1-M** (Fig. 1, M = Co, Al, Cr) について構造と物性を調べたので報告する。

結晶構造解析からいずれの錯体も中性錯体 **1-M**·2CH₃CN であることが明らかになった。ESR 測定から、**1-Co** の固体では、 $g = 2.0035$ の線幅 350 G のブロードなスペクトルが得られ、**1-Al** の CH₂Cl₂ 溶液では、 $g = 2.0075$ の線幅 10 G のシャープなスペクトルが 1 本得られた。これらのことから、これらの錯体は配位子が一電子酸化された中性錯体であることが示唆された。

1-M の CCl₄ 溶液の吸収スペクトルを Fig.2 に示す。すべての錯体で近赤外領域にブロードな吸収があることから、いずれも混合原子価錯体であることが示唆された。

1-Cr を含めた磁化率や ESR などの他の測定についても当日に報告する。



1-Co : M = Co

1-Al : M = Al

1-Cr : M = Cr

Fig. 1. 錯体の構造

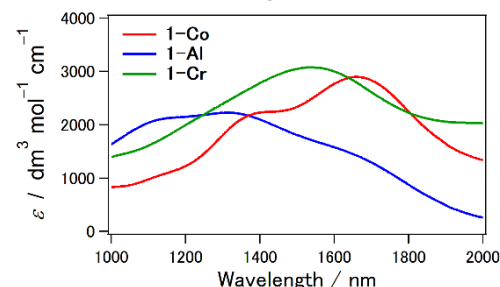


Fig. 2. 近赤外吸収スペクトル