

ジヒドロキシベンゼン配位子を有する亜鉛およびカドミウム錯体の合成と性質

(茨城高専¹・茨城大院工²・兵庫県立大院理³・神奈川大院工⁴) ○鈴木真央¹・藤田正勝¹・大浦恒星¹・中野悠作¹・西連地雅樹¹・小松崎秀人¹・佐藤 稔¹・大原朋海²・吾郷友宏³・引地史郎⁴

Synthesis and Properties of Zinc and Cadmium Complexes with Dihydroxybenzene Ligands
(¹National Institute of Technology (KOSEN), Ibaraki College, ²Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, ³University of Hyogo, Department of Material Science, Graduate School of Science, ⁴Graduate School Engineering, Kanagawa University) ○Mao Suzuki,¹ Masakatsu Fujita,¹ Kosei Ohura,¹ Yusaku Nakano,¹ Masaki Sairenji,¹ Hidehito Komatsuzaki,¹ Minoru Satoh,¹ Tomomi Oohara,² Tomohiro Agou,³ Shiro Hikichi⁴

We have synthesized a variety of metal complexes with hydrotris(3,5-diisopropyl-1-pyrazolyl)borate ligand. In this presentation, we report on the synthesis, structure, and spectroscopic properties of zinc(II) and cadmium(II) complexes with dihydroxybenzene ligands. Each target complex was synthesized by the reaction of a mononuclear zinc(II) hydroxide complex or a dinuclear cadmium(II,II) bis(μ -hydroxide) complex with 3,5-di-*tert*-butylcatechol. Both complexes obtained were blue in color, and the electronic spectra also showed absorption that could be attributed to the semiquinonato ligand. X-ray crystallography revealed that both complexes are mononuclear semiquinonato complexes, since the C-C bond lengths in the catecholato ring are characteristic of semiquinonato complexes. These results suggest that the catecholato ligand in the monoanionic state was first formed, followed by one-electron oxidation by oxygen to form the semiquinonato complex.

Keywords : Zinc complex; Cadmium complex; hydrotris(pyrazolyl)borate

我々は、ヒドロトリス(3,5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)ボレート配位子を有する種々金属錯体の合成を行ってきた^{1,2)}。本発表では、ジヒドロキシベンゼン配位子を結合させた亜鉛(II)およびカドミウム(II)錯体を合成したので、その合成法と構造、そして分光学的性質について報告する。各標的錯体は、単核亜鉛(II)ヒドロキシド錯体もしくは二核カドミウム(II,II)ビス(μ -ヒドロキシド)錯体に3,5-ジ-*tert*-ブチルカテコールを反応させることで合成することができた。得られた錯体はどちらも青色を呈し、電子スペクトルからセミキノナト配位子由来と考えられる吸収も確認された。X線結晶構造解析により、両錯体ともカテコラト環内のC-C結合長がセミキノナト錯体に特徴的な四長二短となっていることから、単核セミキノナト錯体であることが判明した。以上のことから、どちらの反応においても、まずモノアニオン状態のカテコラト配位子が結合した錯体が生成し、その後、酸素による1電子酸化を受けてセミキノナト錯体が生成したと考えられる。本発表では、ヒドロキノナト配位子を有する亜鉛錯体の合成と性質についても報告する。

1)N. Kitajima, S. Hikichi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5496. 2) S. Agake, H. Komatsuzaki, M. Satoh, T. Agou, Y. Tanaka, M Akita, J. Nakazawa, S. Hikichi, *Inorg. Chim. Acta*, **2019**, *484*, 424.