

# 博士学位論文

原子価互変異性を示すコバルト-オキソレン錯体の  
電子状態制御に関する研究

Studies on Electronic State Manipulation  
of Valence Tautomeric Cobalt-Oxolene Complexes

令和3年度

近畿大学大学院  
総合理工学研究科理学専攻

壬生 託人

# 目次

<b>第 I 章 博士論文序論</b>	pp. 1-8
I-1. 双安定性化合物	
I-2. 単核コバルト VT 錯体	
I-3. 二核コバルト VT 錯体	
I-4. 本博士論文の目的	
<b>第 II 章 かさ高い補助配位子を有する単核コバルト錯体[Co(3, 5-DBdiox)(N<sub>4</sub>L)](PF<sub>6</sub>)における配位子場制御</b>	
II-1. 序論	p. 9
II-2. 実験項	pp. 10-21
II-2-1. 補助配位子(N <sub>4</sub> L)の合成・同定	
II-2-2. 単核コバルト錯体[Co(3, 5-DBdiox)(N <sub>4</sub> L)](PF <sub>6</sub> )の合成・同定	
II-2-3. 単結晶 X 線構造解析	
II-3. 結果と考察	pp. 22-26
II-3-1. 分光学的評価	
II-3-2. 電気化学的評価	
II-3-3. 磁気物性評価	
II-4. 総括	pp. 27
II-5. 各種データ	pp. 28-33
<b>第 III 章 特異なテトラオキソレン型架橋配位子を含む二核コバルト錯体 [Co<sub>2</sub>(L<sup>t-Bu</sup>)(N<sub>4</sub>L)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> における補助配位子の立体効果</b>	
III-1. 序論	p. 34
III-2. 実験項	pp. 35-46
III-2-1. テトラオキソレン型架橋配位子(H <sub>4</sub> L <sup>t-Bu</sup> )の合成・同定	
III-2-2. 二核コバルト錯体[Co <sub>2</sub> (L <sup>t-Bu</sup> )(N <sub>4</sub> L) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> の合成・同定	
III-2-3. 単結晶 X 線構造解析	
III-3. 結果と考察	pp. 47-52

- III-3-1. 分光学的評価
- III-3-2. 電気化学的評価
- III-3-3. 磁気物性評価

- III-4. 総括 pp. 53
- III-5. 各種データ pp. 54-60

#### 第 IV 章 特異なテトラオキソレン型架橋配位子を含む二核コバルト錯体 [Co<sub>2</sub>(L<sup>R</sup>)(N<sub>4</sub>L)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>n</sub> における架橋配位子の置換基効果

- IV-1. 序論 p. 61
- IV-2. 実験項 pp. 62-68
  - IV-2-1. テトラオキソレン型架橋配位子(L<sup>R</sup>: R=H, F)の合成・同定
  - IV-2-2. [Co<sub>2</sub>(L<sup>R</sup>)(N<sub>4</sub>L)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>n</sub> の合成・同定
- IV-3. 結果と考察 pp. 69-73
  - IV-3-1. 電気化学的評価
  - IV-3-2. 磁気物性評価
- IV-4. 総括 p. 74
- IV-5. 各種データ pp. 75-79

#### 第 V 章 総括 pp. 80-86

- V-1. II-IV 章の総括
- V-2. 今後の VT 錯体の展望
- V-3. 参考文献
- V-4. 謝辞

# 第 I 章 序論

## I-1 双安定性化合物

近年、光や熱、圧力などの外場に応答し、その双安定なエネルギー準位を可逆的に取り得る、双安定性化合物が数多く報告されている<sup>1-3)</sup>。それぞれの電子状態が、異なる分光学的、磁氣的性質を示すことから、これらの化合物は分子センサーや磁気メモリなどの応用に期待されている化合物群である<sup>4-5)</sup>。その双安定性を示す化合物の例として、スピントロソオーバー(Spin-CrossOver: SCO)型錯体や原子価互変異性(Valence Tautomerism: VT)型錯体などが挙げられる。

まず、SCO 現象について、主に中心金属に鉄を有する金属錯体に多く見られ、様々な外場に応答し、その鉄のスピン状態が低スピン状態(low spin; *ls*)から高スピン状態(high spin; *hs*)に可逆的に変化する現象のことを示す。その配位子の選択や分子間相互作用の制御により、*ls* 状態と *hs* 状態が持ち得るエネルギー準位を制御することができ、スピン転移温度の制御や、磁気ヒステリシスを伴う変化が知られている(Fig. I-1, 2)<sup>6)</sup>。

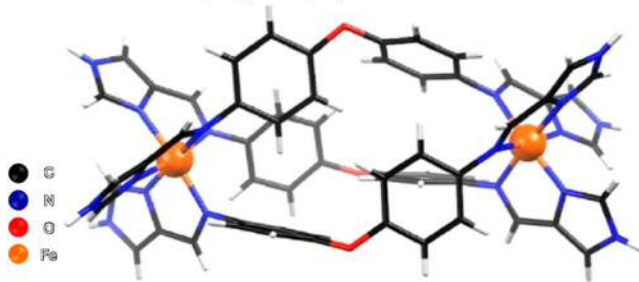


Figure I-1.  $[\text{Fe}_2\text{L}_3]\text{X}_4$  の分子構造 ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{I}^{3-}, \text{L} = (1\text{E}, 1'\text{E})\text{-N}, \text{N}'\text{-(oxybis(4,1-phenylene)bis(1-(1H-imidazol-4-yl)methanimine))}$ )<sup>6)</sup>

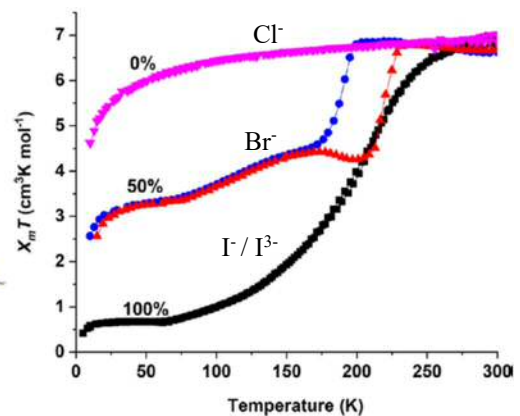


Figure I-2.  $[\text{Fe}_2\text{L}_3]\text{X}_4$  の  $\chi_M T$  vs  $T$  plots<sup>6)</sup>

次に VT について、この VT を示す金属錯体は 1980 年に Pierpont らにより合成された  $[\text{Co}^{\text{III}}(3,5\text{-DBCat})(3,5\text{-DBSq})(\text{bpy})]$  (3, 5-DBCat: 3, 5-di-*tert*-butyl-catechol, 3, 5-DBSq: 3, 5-di-*tert*-butyl-semiquinonate, bpy: 2, 2'-bipyridine) 錯体において初めて報告された(Fig. I-3)<sup>7)</sup>。この現象を示す金属錯体は上記の様に、カテコールなどに代表される酸化還元活性な有機配位子と、コバルト、鉄などに代表される金属中心から構成される。このカテコールは酸化還元活性な配位子として知られており、カテコラート( $\text{Cat}^{2-}$ )、セミキノネート( $\text{Sq}^{1-}$ )、ベンゾキノン( $\text{Bq}^0$ )の 3 種の電子状態を取ることが可能で、特にその Sq 状態はラジカルを有し、そのスピン量子数  $S=1/2$  に由来する、磁性などの興味深い物性が期待される<sup>8)</sup>。その VT 錯体において、金属中心の d 軌道のエネルギー準位と有機配位子の  $\pi$  軌道のエネルギー準位が非常に近接していることから、光や熱などの外場に応答し、配位子が

ら金属中心へ可逆的な分子内電子移動が生じる。これにより中心金属の価数の変化に伴い、スピン状態が変化し、磁氣的性質などに大きな変化が及ぼされる。この VT によって誘起されるコバルトのスピン状態変化に関して、*hs-Co<sup>III</sup>* ( $d^6, S=2$ ) や *ls-Co<sup>II</sup>* ( $d^7, S=1/2$ ) のスピン状態は、電子対生成エネルギーや配位子場分裂の大きさを理由に単離例が少なく<sup>9)</sup>、しばしば *ls-Co<sup>III</sup>* ( $d^6, S=0$ ) から *hs-Co<sup>II</sup>* ( $d^7, S=3/2$ ) の変化が観測される。

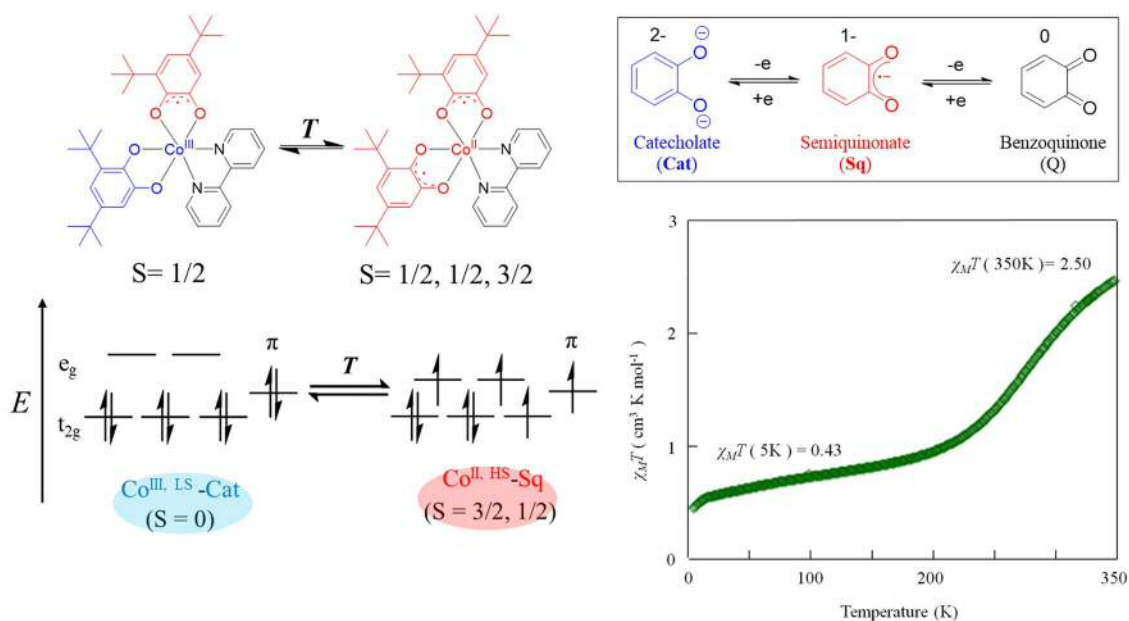


Figure I-3.  $[\text{Co}^{\text{III}}(3,5\text{-DBCat})(3,5\text{-DBSq})(\text{bpy})]$ を例とした VT のメカニズム及びその磁気物性変化<sup>7)</sup>

本博士論文では、その発現挙動の理解、デバイス応用に関して未だ黎明期である VT 錯体に着目し、その研究結果について述べる。近年の VT 錯体を合成するためのアプローチについて、錯体を構成する窒素四座三脚型補助配位子( $\text{N}_4\text{L}$ )の立体効果や、カテコール配位子上の置換基による電子密度の制御、そして二核錯体における展開などが挙げられ、第 I 章 I-2 から、それぞれについて述べていく。

## I-2 単核コバルト VT 錯体

単核コバルト VT 錯体における、窒素四座三脚型補助配位子の立体効果について以下に述べる。2008年に Beni らにより合成された  $[\text{Co}(3,5\text{-DBdiox})(\text{N}_4\text{L})](\text{PF}_6)$  (3,5-DBdiox: 3,5-*di-tert*-butyldioxolene) において、その  $\text{N}_4\text{L}$  に *tris*(2-pyridylmethyl)amine: tpa 及び、そのピリジン環の 6 位にメチル基を複数個置換させた  $\text{Me}_1\text{tpa}$ ,  $\text{Me}_2\text{tpa}$ ,  $\text{Me}_3\text{tpa}$  をそれぞれ用いた単核コバルト錯体についての報告がなされている<sup>10)</sup>。比較的嵩の小さい tpa,  $\text{Me}_1\text{tpa}$  を用いた錯体に関して、 $ls\text{-Co}^{\text{III}}\text{-Cat}$  の電子状態の錯体を得られ、比較的嵩の大きい  $\text{Me}_3\text{tpa}$  を用いた錯体に関して、 $hs\text{-Co}^{\text{II}}\text{-Sq}$  の電子状態の錯体を得られる。特筆すべきこととして、適度な嵩高さを有する  $\text{Me}_2\text{tpa}$  を用いた錯体に関して、 $ls\text{-Co}^{\text{III}}\text{-Cat}$  と  $hs\text{-Co}^{\text{II}}\text{-Sq}$  の変化に対応する  $\chi_{\text{M}}T$  値の変化が観測され、不完全な熱誘起の VT が発現する錯体であることが明らかになっている (Fig. I-4)。

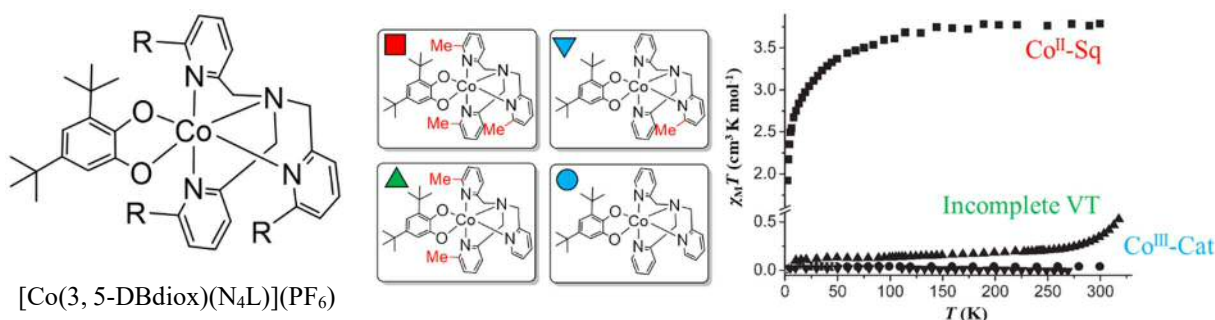


Figure. I-4  $[\text{Co}(3,5\text{-DBdiox})(\text{N}_4\text{L})](\text{PF}_6)$  の分子構造及びその磁気物性<sup>10)</sup>

この補助配位子上のピリジン環の 6 位に存在するメチル基が与える、コバルト中心への立体効果に関して、 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{O}_2\text{CO})(\text{N}_4\text{L})]^+$  錯体における DFT 計算が報告されており、そのメチル基が持つコバルト中心への立体効果による影響で、コバルト中心の反結合性の  $e_g$  軌道のエネルギー準位が、メチル基の置換数の増加につれて、徐々に減少していく傾向が見られる。結果的に配位子場分裂が小さく、すなわち配位子場が弱くなることで、 $\text{Co}^{\text{II}}$  種の安定化に起因していることが示唆されている<sup>11)</sup>。これらの報告から、補助配位子上に置換したメチル基の立体効果により、コバルト中心の配位子場を制御できることが計算化学、実験事実から明らかになっている (Fig. I-5)。

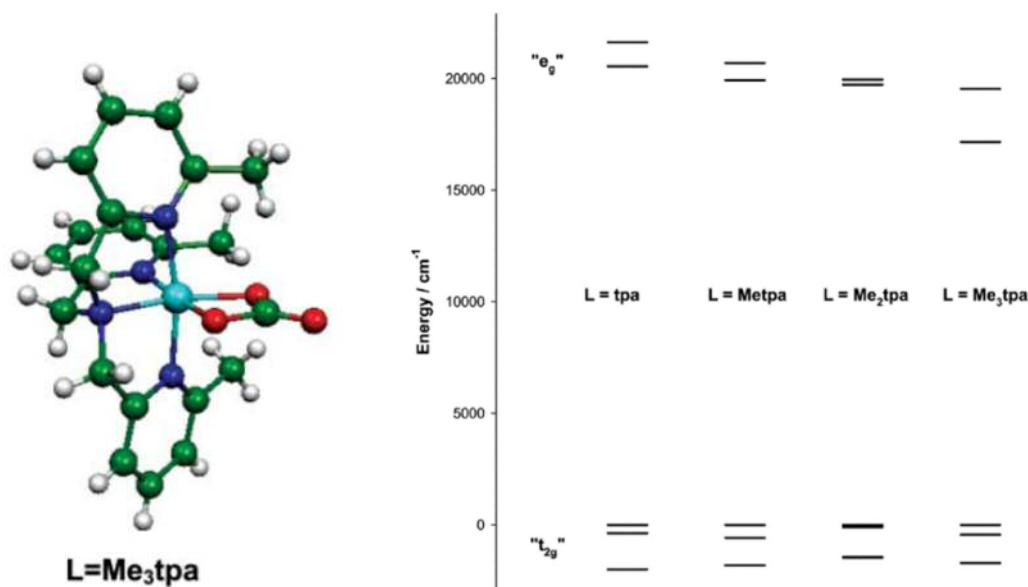


Figure. I-5  $[\text{Co}(\text{Me}_3\text{tpa})(\text{O}_2\text{CO})]^+$ の分子構造及び4種の錯体のd軌道のエネルギー分裂<sup>11)</sup>

次に、カテコール配位子の置換基による電子密度制御について述べる。 $[\text{Co}^{\text{II}}(3,5\text{-DBSq})(\text{Me}_3\text{tpa})](\text{PF}_6)$ において、この錯体が  $hs\text{-Co}^{\text{II}}\text{-Sq}$  の電子状態で単離されることは先に述べた。それに対して、カテコールの置換基が全て塩素で置換された Tetrachlorocatechol: TCCat 及び、補助配位子に先程と同様に  $\text{Me}_3\text{tpa}$  を用いた錯体  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{TCCat})(\text{Me}_3\text{tpa})](\text{PF}_6)$  が 2008 年に Dei らにより報告されている<sup>12)</sup>。そのカテコールに電子吸引性の塩素を置換したことにより、カテコール上の電子密度が減少し、Sq ではなく Cat の電子状態を取り易くなり、 $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Cat}$  の電子状態で単離される。結果的に不可逆な熱誘起の VT が生じることが報告されており、この実験事実から、カテコール上の電子密度が、得られる錯体の電子状態に大きく影響を与えることが明らかになっている (Fig. I-6)。

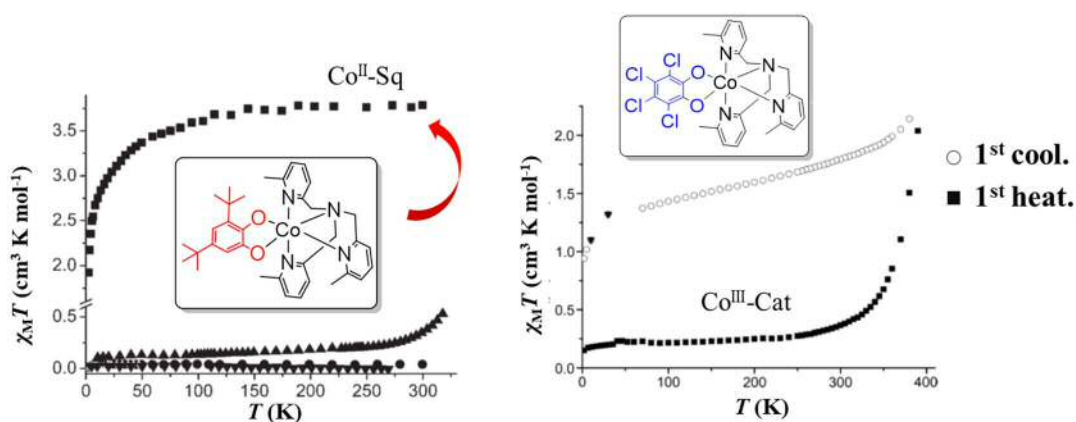


Figure I-6. カテコール配位子上の電子密度制御による電子状態変化<sup>10, 12)</sup>

### I-3 二核コバルト VT 錯体

単核錯体で得られた知見を基に 2013 年に Colette らにより、特殊な共役系を有するスピロ環で連結したテトラオキソレン型架橋配位子( $H_4\text{spiro}H_4$ )と補助配位子  $\text{Me}_n\text{tpa}$  を組み合わせた二核コバルト錯体 $[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{spiro})(\text{Me}_n\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_n$  が報告されている<sup>13)</sup>。これらの二核錯体は補助配位子のメチル基の立体効果により、二核錯体特有の 3 種の電子状態  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-}[\text{Cat-Cat}]\text{-Co}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{Co}^{\text{III}}\text{-}[\text{Cat-Sq}]\text{-Co}^{\text{II}} \rightleftharpoons \text{Co}^{\text{II}}\text{-}[\text{Sq-Sq}]\text{-Co}^{\text{II}}$  にアクセスできるような、二段階変化など様々な形態の VT を制御可能であることを報告している(Fig. I-7)。その制御にあたり、中間電子状態である  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-}[\text{Cat-Sq}]\text{-Co}^{\text{II}}$  の安定化手法が非常に重要な課題であるが、Colette らは中間電子状態であるテトラオキソレン部位の $[\text{Cat-Sq}]$ の電子状態における、ダイオキソレン部位間での電子的相互作用の強さが重要な要因であるとしており、実際に電気化学的測定によりその強度を見積もっている。

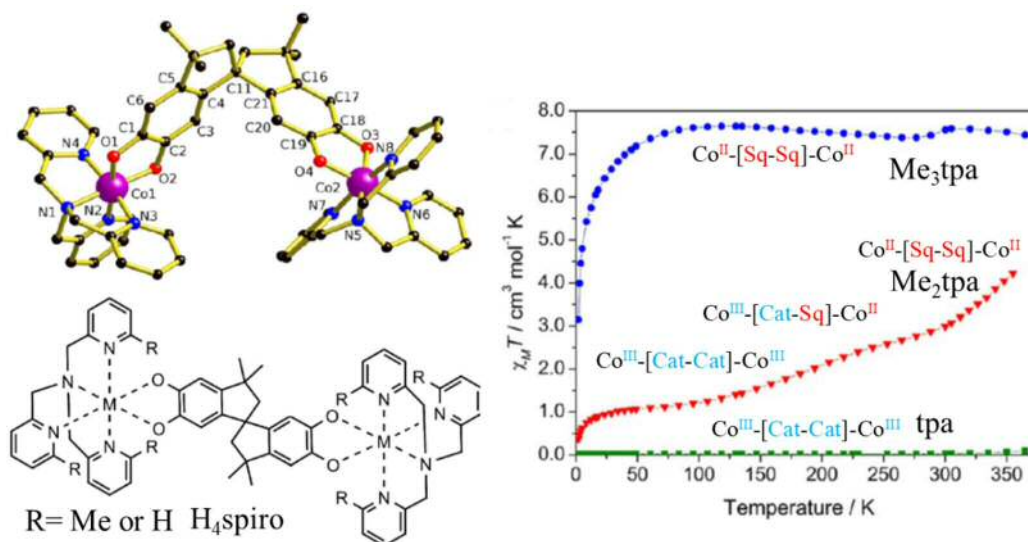


Figure I-7. 二核コバルト錯体 $[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{spiro})(\text{tpa})_2]^{2+}$ の分子構造及び 3 種の補助配位子の異なる錯体の磁気物性<sup>13)</sup>

また、2020 年に同グループにより、臭素を 4 分子置換した  $\text{Br}_4\text{spiro}H_4$  及び  $\text{Me}_n\text{tpa}$  を組み合わせた二核コバルト錯体 $[\text{Co}_2(\text{Br}_4\text{spiro})(\text{Me}_n\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_n$  について報告されており、先の  $\text{H}_4\text{spiro}H_4$  を含む錯体に比べ、架橋配位子上の電子密度が電子吸引的な臭素により低下し、それにより得られる錯体の電子状態に影響を及ぼすことが報告されている<sup>14)</sup>。特に、常時  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-}[\text{Sq-Sq}]\text{-Co}^{\text{II}}$  の電子状態で得られた  $[\text{Co}_2(\text{H}_4\text{spiro})(\text{Me}_3\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_2$  に対し、代わりに  $\text{Br}_4\text{spiro}H_4$  を用いた  $[\text{Co}_2(\text{Br}_4\text{spiro})(\text{Me}_3\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_2$  は 350 K-210 K では  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-}[\text{Sq-Sq}]\text{-Co}^{\text{II}}$  であるが、降温につれ、 $\text{Co}^{\text{III}}\text{-}[\text{Cat-Sq}]\text{-Co}^{\text{II}}$  へと原子価互変異性が生じることがその磁気物性から明らかになった(Fig. 8)。これは、臭素置換により、架橋配位子の電子受容性が上



昇し、Cat の電子状態がより優位になることが原因であると示唆されている。

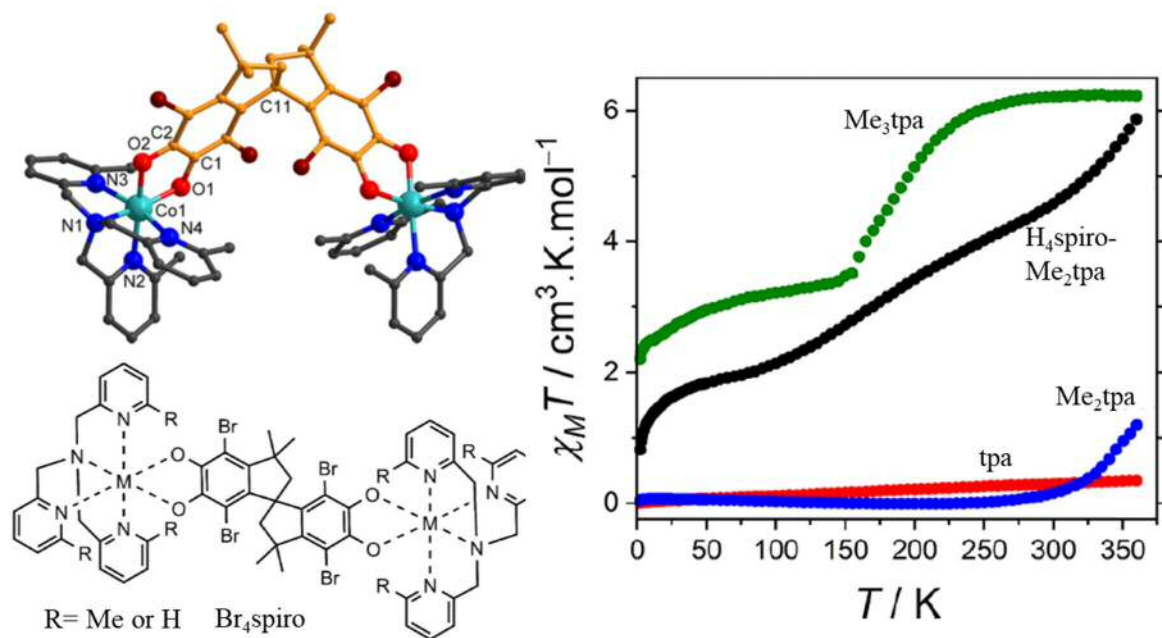


Figure. I-8 二核コバルト錯体 $[\text{Co}_2(\text{Br}_4\text{spiro})(\text{Me}_2\text{tpa})_2]^{2+}$ の分子構造  
及び4種の補助配位子、架橋配位子のそれぞれ異なる錯体の磁気物性<sup>14)</sup>

#### I-4 本博士論文の目的

以上の様々な VT 錯体の知見を基に、本研究では特異な配位子合成を基盤とし、単核コバルト錯体及び、二核コバルト錯体を合成し、そこから得られる分光学的、電気化学的及び磁氣的性質から、VT 挙動の発現機構を解明することを目的とした。それにあたって、本研究では、I-2 で述べたメチル基を有する補助配位子から、よりかさ高さが期待されるキノリン環を含む補助配位子の合成、その立体効果の詳細な検証の為、イソキノリン環を含む補助配位子を合成し、それを含むコバルト単核錯体を合成し、それについて第 II 章で述べる(Fig. I-9)。

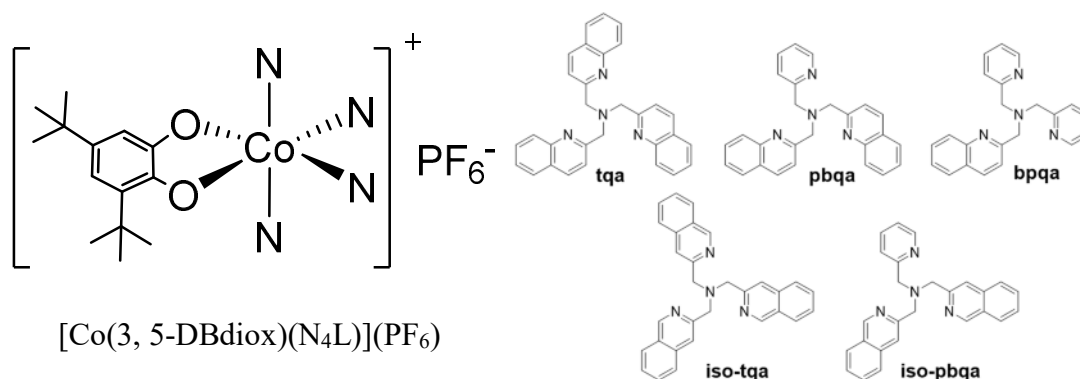


Figure I-9. 目的の単核コバルト錯体の分子構造及び用いる補助配位子

次に I-3 で述べたスピロ環で連結したテトラオキソレン型架橋配位子と比べ、より強い電子的相互作用が期待される、ビフェニル型のテトラオキソレン型架橋配位子を合成し、それと先に述べたキノリン環を有する補助配位子を含む二核コバルト錯体について、第 III 章で述べる(Fig. I-10)。

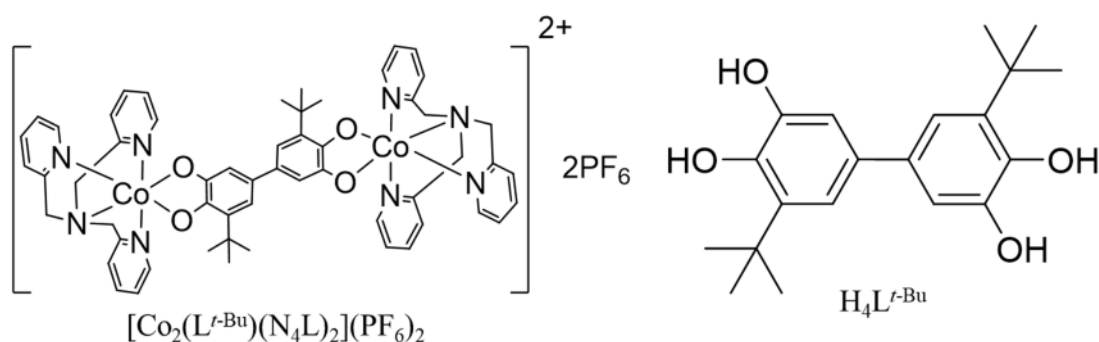


Figure I-10. 目的の二核コバルト錯体の分子構造及び用いるテトラオキソレン型架橋配位子

最後に様々な置換基を有する、ビフェニル型のテトラオキソレン型架橋配位子を合成し、二核コバルト錯体における、そのテトラオキソレン架橋配位子上の電子密度の効果の影響を第 IV 章で述べる(Fig. I-11)。

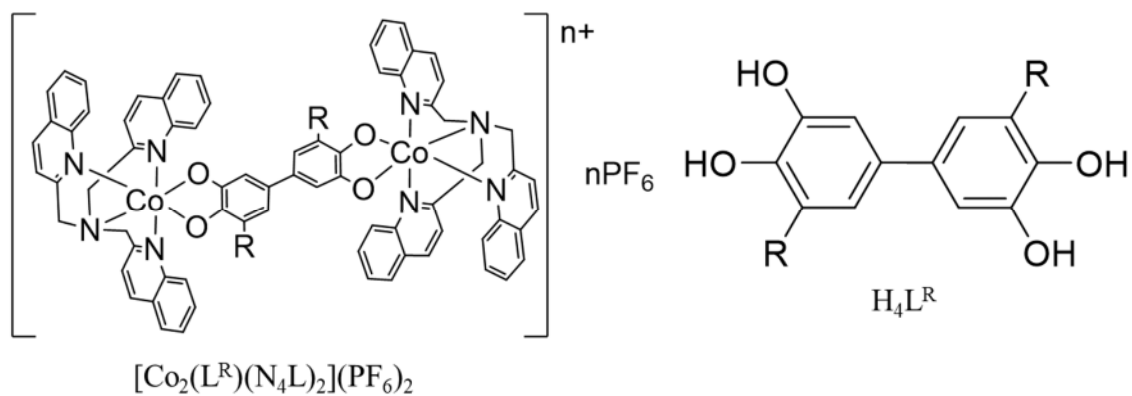


Figure I-11. 目的の二核コバルト錯体の分子構造及び用いる  
それぞれ置換基の異なるテトラオキソレン型架橋配位子(R= H, F)

## 第 II 章 かさ高い補助配位子を有する単核コバルト錯体[Co(3,5-DBdiox)(N<sub>4</sub>L)](PF<sub>6</sub>)における配位子場制御

### II-1. 序論

第 I 章で、2008 年に Beni らにより合成された [Co(3,5-DBdiox)(N<sub>4</sub>L)](PF<sub>6</sub>) (3,5-DBdiox: 3,5-*di-tert*-butyldioxolene) において、その N<sub>4</sub>L で示した窒素四座三脚型補助配位子として、*tris*(2-pyridylmethyl)amine: tpa 及び、そのピリジン環の 6 位にメチル基を複数個置換させた Me<sub>n</sub>tpa (n=1, 2, 3) をそれぞれ用いた単核コバルト錯体 [Co(3,5-DBdiox)(Me<sub>n</sub>tpa)](PF<sub>6</sub>) における、補助配位子の立体効果による、配位子場制御について述べた<sup>10)</sup>。その知見を基に、第 II 章では、メチル基による立体効果より、顕著な立体効果が期待される、かさ高いキノリン環を有する補助配位子を合成し(Fig. II-1)、それを含む単核コバルト錯体を合成することで、先の報告例に比べ、より顕著な物性変化が期待される金属錯体の合成を試みた。それに伴って、錯形成時に、その立体効果が働かないようなイソキノリン環を含む補助配位子についても同様に合成を試み<sup>15)</sup>、詳細な立体効果の影響を考察する。

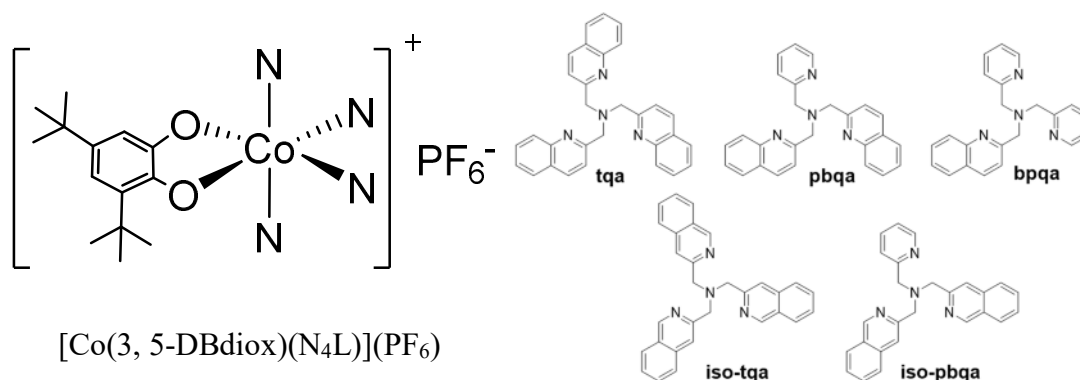
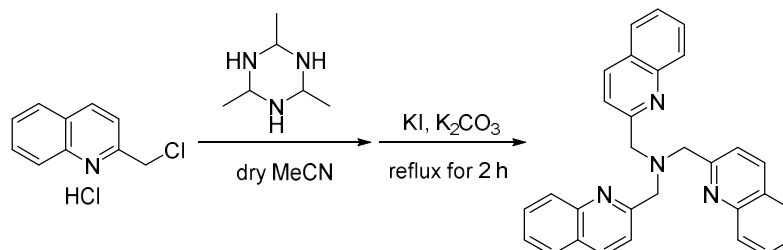


Figure II-1. 5 種の補助配位子の分子構造及び目的の単核コバルト錯体

## II-2. 実験項

### II-2-1. 補助配位子(N<sub>4</sub>L)の合成・同定

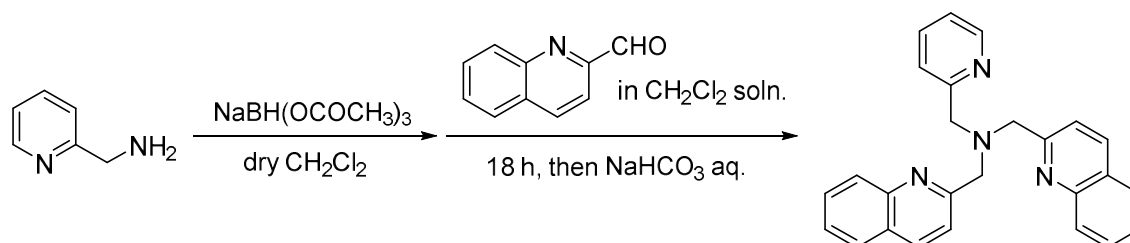
#### II-2-1-1. *tris*(2-quinolylmethyl)amine: tqa の合成・同定



#### ・実験手順

2-(chloromethyl)quinoline hydrochloride (4.57 g, 21.3 mmol)を H<sub>2</sub>O:CHCl<sub>3</sub>=1:1 の溶液 60 mL で溶解させ、飽和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液を用い、溶液を中性にした。得られた溶液を CHCl<sub>3</sub>(50 mL×3)で抽出、brine 溶液(100 mL×1)で洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥後、得られた有機層を濃縮することで、2-(chloromethyl)quinoline を茶色固体として得た(3.790 g)。次に、KI (3.535 g, 21.3 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.944 g, 21.3 mmol)及び Acetaldehyde ammoniatrimer (611 mg, 4.73 mmol)を Ar 置換した三ツロフラスコに加え、dry MeCN (90 mL)を加えた。そこに先程得られた 2-(chloromethyl)quinoline (3.790 g, 21.3 mmol)の dry MeCN (20×3 mL)溶液を加え、85°C で 2 時間還流した。還流し得られた茶褐色懸濁液を室温まで放冷し、濃縮することによって黄色固体が得られ、それをろ過後、H<sub>2</sub>O (100 mL)及び冷却した MeCN (100 mL)で洗浄することにより、目的の補助配位子 tqa を黄色固体として得た(0.717 g, 収率 34%)。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) 8.14 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-*H*), 8.06 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.77 (m, 2H, Ar-*H*), 7.69 (t, *J* = 6.8, 1.2 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.51 (t, *J* = 6.8 Hz, 1H, Ar-*H*), 4.13 (s, 2H, CH<sub>2</sub>) (Fig. II-2).

#### II-2-1-2. (2-pyridylmethyl)*bis*(2-quinolylmethyl)amine: pbqa の合成・同定

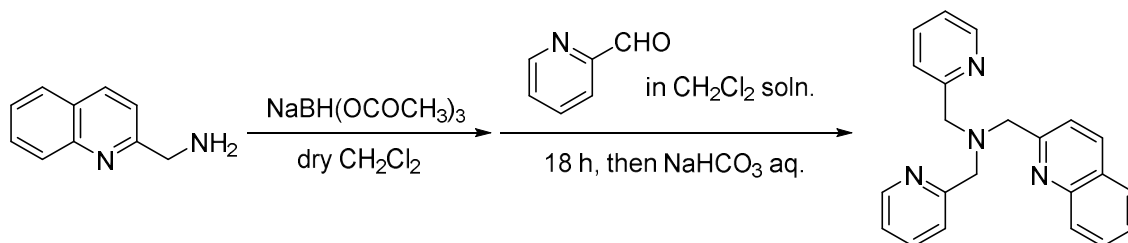


#### ・実験手順

Sodium Triacetoxyborohydride (3.98 g, 18.8 mmol), dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (80 mL)及び 2-picolylamine (0.908 g, 8.40 mmol)を Ar 置換した三ツロフラスコに加えた。そこに 2-quinolinecarboxaldehyde (2.64 g, 16.8 mmol)の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL)溶液を 20 分

かけ滴下し、得られた溶液を室温で終夜攪拌した。得られた褐色溶液を飽和 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液で反応を停止し、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL×3)で抽出、brine 溶液(100 mL×1)で洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥後、得られた有機層を濃縮することで茶褐色の油状物質として粗生成物を得た。得られた粗生成物を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : hexane = 1:1 の溶液で-10°C で再結晶することにより、目的の補助配位子 pbqa を茶色固体として得た(1.16 g, 収率 35%)。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) 8.54 (m, 1H, Ar-H), 8.13 (d, *J*= 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.05 (d, *J*= 7.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.77 (t, *J*= 8.2 Hz, 4H, Ar-H), 7.71-7.60 (m, 3H, Ar-H), 7.60 (d, *J*= 7.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.51 (t, *J*= 6.8 Hz, 2H, Ar-H), 4.09 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.97 (s, 2H, CH<sub>2</sub>)(Fig. II-3)

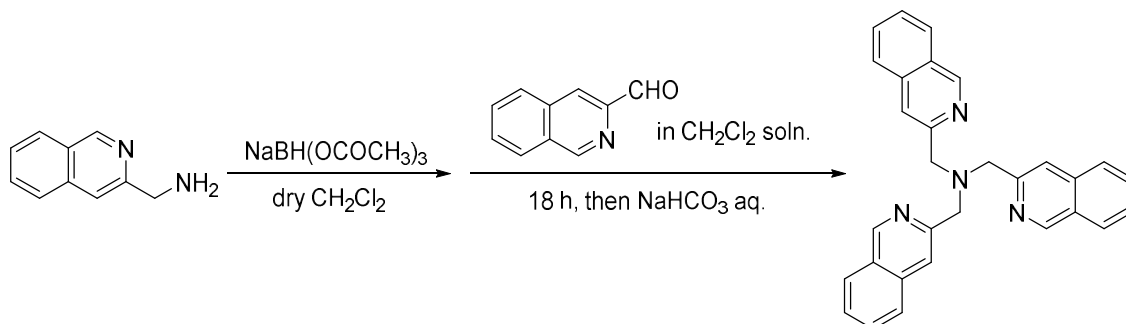
### II-2-1-3. bis(2-pyridylmethyl)(2-quinolylmethyl)amine: bpqa の合成・同定



#### ・実験手順

Sodium Triacetoxyborohydride (1.99 g, 9.40 mmol), dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (80 mL), 2-pyridinecarboxaldehyde (0.899 g, 8.40 mmol)及び quinoline-2-yl-methanamine (0.664 g, 4.20 mmol)を Ar 置換した三ツロフラスコに加え、得られた溶液を室温で終夜攪拌した。得られた赤褐色溶液を飽和 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液で反応を停止し、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL×3)で抽出、brine 溶液(100 mL×1)で洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥後、得られた有機層を濃縮することで茶褐色の油状物質として粗生成物を得た。得られた粗生成物を Et<sub>2</sub>O に溶解させ、-10°C 下で再結晶することにより、目的の補助配位子 bpqa を茶色固体として得た(0.497 g, 収率 35%)。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) 8.53 (s, *J*= 4.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, *J*= 8.8 Hz, 1H, Ar-H), 8.04 (d, *J*= 8.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.76 (t, *J*= 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (m, 3H, Ar-H), 7.59 (d, *J*= 8.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (t, *J*= 6.8 Hz, 1H), 4.05, 3.92 (s+s, 6H) (Fig. II-4)

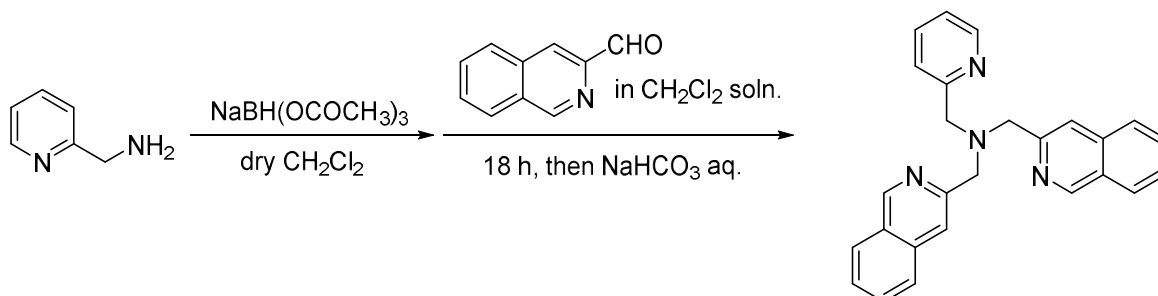
#### II-2-1-4. *tris*(3-isoquinolylmethyl)amine: iso-tqa の合成・同定



##### ・実験手順

Sodium Triacetoxyborohydride (1.33 g, 6.16 mmol), dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 mL) 及び isoquinoline-3-yl-methanamine (0.443 g, 2.80 mmol)を Ar 置換した三ツロフラスコに加えた。そこに 3-isoquinolinecarboxyaldehyde (0.880 g, 5.60 mmol)の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL)溶液を 20 分かけ滴下し、得られた溶液を室温で終夜攪拌した。得られた赤褐色溶液を飽和 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液で反応を停止し、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL×3)で抽出、brine 溶液(100 mL×1)で洗浄し、MgSO<sub>4</sub> で乾燥後、得られた有機層を濃縮することで茶褐色の油状物質として粗生成物を得た。得られた粗生成物を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : hexane = 1:1 の溶液で-10°C で再結晶することにより、目的の補助配位子 iso-tqa を黄色固体として得た(0.799 g, 収率 65%)。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 9.229 (s, 1H, Ar-H), 7.998 (s, 1H, Ar-H), 7.925 (d, 1H, *J* = 4.2 Hz, Ar-H), 7.824 (d, 1H, *J* = 4.2 Hz, Ar-H), 7.655 (td, 1H, *J* = 6.8, 1.6 Hz, Ar-H), 7.542 (td, 1H, *J* = 6.8, 1.2 Hz, Ar-H), 4.245 (s, 2H, CH<sub>2</sub>) (Fig. II-5)

#### II-2-1-5. (2-pyridylmethyl)*bis*(3-isoquinolylmethyl)amine: iso-pbqa の合成・同定



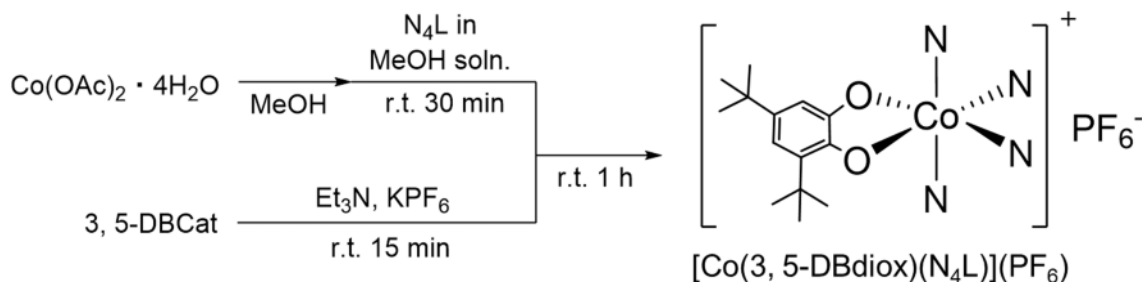
##### ・実験手順

Sodium Triacetoxyborohydride (1.99 g, 9.40 mmol), dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (60 mL)及び 2-picolylamine (0.454 g, 4.20 mmol)を Ar 置換した三ツロフラスコに加えた。そこに 3-isoquinolinecarboxyaldehyde (1.32 g, 8.40 mmol)の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL)溶液を 20

分かけ滴下し、得られた溶液を室温で終夜攪拌した。得られた赤褐色溶液を飽和  $\text{NaHCO}_3$  水溶液で反応を停止し、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL $\times$ 3)で抽出、brine 溶液(100 mL $\times$ 1)で洗浄し、 $\text{MgSO}_4$  で乾燥後、得られた有機層を濃縮することで茶褐色の油状物質として粗生成物を得た。得られた粗生成物を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : hexane = 1:1 の溶液で $-10^\circ\text{C}$ で再結晶することにより、目的の補助配位子 iso-pbqa を茶色固体として得た(1.43 g, 収率 87%)。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 9.227 (s, 2H, Ar-H), 8.551 (d, 1H,  $J = 4.4$  Hz, Ar-H), 7.927-7.949 (s and d, 4H,  $J = 8.8$  Hz, Ar-H), 7.824 (d, 2H,  $J = 6.8$  Hz, Ar-H), 7.645-7.712 (t and m, 4H,  $J = 3.6$  Hz, Ar-H), 7.571 (t, 2H,  $J = 7.2$ , Ar-H), 7.127 (t, 1H,  $J = 5.2$  Hz, Ar-H), 4.172 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.073 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ) (Fig. II-6)

## II-2-2. 単核コバルト錯体 $[\text{Co}(3, 5\text{-DBdiox})(\text{N}_4\text{L})](\text{PF}_6)$ の合成・同定

II-2-1 章で得られた 5 種の補助配位子  $\text{N}_4\text{L}$  とカテコール配位子 3,5-DBCat を有する単核コバルト錯体 $[\text{Co}(3, 5\text{-DBdiox})(\text{N}_4\text{L})](\text{PF}_6)$ の合成をそれぞれ行った。



### II-2-2-1. $[\text{Co}(3, 5\text{-DBSq})(\text{tqa})](\text{PF}_6)$ の合成・同定

Ar 雰囲気下、 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (49.8 mg, 0.20 mmol)の  $\text{MeOH}$  (4 mL)溶液を  $\text{tqa}$  (88.1 mg, 0.20 mmol)の  $\text{MeOH}$  (10 mL)懸濁液に混合させ 30 分間室温で攪拌した溶液に対し、3, 5-DBCat (44.5 mg, 0.20 mmol), 脱プロトン化剤としての  $\text{Et}_3\text{N}$  (0.055 mL, 0.40 mmol)及び対アニオン源としての  $\text{KPF}_6$  (73.6 mg, 0.40 mmol)の  $\text{MeOH}$  (14 mL)溶液を混合させ、室温で 1 時間攪拌した。攪拌後、析出した青緑色粉末を減圧ろ過し、 $\text{MeOH}$  (10 mL)で洗浄し、デシケータで 12 時間乾燥することによって、目的の錯体を得た(94.3 mg, 0.11 mmol, 収率 55%)。IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3642w, 3435m, 3078m, 2960s, 2907m, 2869m, 1687m, 1620m, 1600s, 1573m, 1513s, 1471s, 1458s, 1433s, 1390m, 1356m, 1342m, 1302m, 1262w, 1245m, 1204m, 1144m, 1125m, 1111m, 1026w, 984w, 956m, 906w, 844s, 781s, 749m, 633w, 558m (Fig. II-7); 元素分析; Calc. :  $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_2\text{CoPF}_6$ : C, 61.11; H, 5.13; N, 6.48%. Found: C, 62.85; H, 5.90; N, 6.61%.



#### II-2-2-2. [Co(3, 5-DBdiox)(pbqa)](PF<sub>6</sub>)の合成・同定

Ar 雰囲気下、pbqa (44.5 mg, 0.20 mmol)の MeOH (10 mL)溶液を Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (49.8 mg, 0.20 mmol)の MeOH (4 mL)溶液に混合させ 30 分間室温で攪拌した溶液に対し、3, 5-DBCat (44.5 mg, 0.20 mmol), Et<sub>3</sub>N (0.055 mL, 0.40 mmol)及び KPF<sub>6</sub> (73.6 mg, 0.40 mmol)の MeOH (14 mL)溶液を混合させ、室温で 1 時間攪拌した。攪拌後、拡散溶媒として Et<sub>2</sub>O (10 mL)をゆっくりと壁面を伝わらせながら加え、-10 °C で 3 日間静置後、析出した茶色粉末を減圧ろ過し、MeOH (1 mL), Et<sub>2</sub>O (10 mL)で洗浄し、デシケーターで 12 時間乾燥することによって、目的の錯体を得た(58.2 mg, 0.071 mmol, 収率 36%)。IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3654w, 3432w, 3109w, 3081w, 2952 m, 2907w, 2868w, 1620 m, 1603 m, 1572w, 1555w, 1514 m, 1458 m, 1438 m, 1412 m, 1358w, 1323w, 1283w, 1240w, 1204w, 984w, 846 s, 781 m, 754 m, 558 m (Fig. II-7); 元素分析; Calcd.: C<sub>40</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>CoPF<sub>6</sub>·2.5CH<sub>3</sub>OH: C, 57.04; H, 5.86; N, 6.26%. Found: C, 56.74; H, 5.35; N, 6.59%.

#### II-2-2-3. [Co(3, 5-DBCat)(bpqa)](PF<sub>6</sub>)の合成・同定

Ar 雰囲気下、bpqa (68.1 mg, 0.20 mmol)の MeOH (5 mL)溶液を Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (49.8 mg, 0.20 mmol)の MeOH (2 mL)溶液に混合させ 30 分間室温で攪拌した溶液に対し、3, 5-DBCat (44.5 mg, 0.20 mmol), Et<sub>3</sub>N (0.055 mL, 0.40 mmol)及び KPF<sub>6</sub> (73.6 mg, 0.40 mmol)の MeOH (7 mL)溶液を混合させ、室温で 1 時間攪拌した。その後、[Co(3, 5-DBdiox)(pbqa)](PF<sub>6</sub>)の合成と同様な手順で目的の錯体を茶色粉末として得た(20.7 mg, 0.027 mmol, 収率 14%)。IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3642w, 3434m, 3080w, 2953m, 2905w, 2866w, 1608m, 1556w, 1518w, 1439m, 1412m, 1360w, 1319w, 1281m, 1240m, 980m, 844s, 769m, 558m (Fig. II-7); 元素分析; Calcd. : C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>CoPF<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>O: C, 55.25; H, 5.41; N, 7.16%. Found: C, 54.79; H, 5.94; N, 6.93%.

#### II-2-2-4. [Co(3, 5-DBCat)(iso-tqa)](PF<sub>6</sub>)の合成・同定

Ar 雰囲気下、Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (124.6 mg, 0.50 mmol)の MeOH (7.5 mL)溶液を iso-tqa (220.1 mg, 0.50 mmol)の MeOH (7.5 mL)懸濁液に混合させ 30 分間室温で攪拌した溶液に対し、3, 5-DBCat (111.2 mg, 0.50 mmol), Et<sub>3</sub>N (0.139 mL, 1.00 mmol)及び KPF<sub>6</sub> (184.1 mg, 1.00 mmol)の MeOH (15 mL)溶液を混合させ、室温で 1 時間攪拌した。その後、[Co(3, 5-DBdiox)(pbqa)](PF<sub>6</sub>)の合成と同様な手順で目的の錯体を茶色粉末として得た(286.9 mg, 0.33 mmol, 収率 66%)。IR (Fig. II-7), 元素分析; Calcd. : C<sub>44</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Co<sub>1</sub>P<sub>1</sub>F<sub>6</sub>·1.2H<sub>2</sub>O: C, 59.62; H, 5.28; N, 6.32%. Found: C, 59.71; H, 5.44; N, 6.33%.

#### II-2-2-5. [Co(3, 5-DBCat)(iso-pbqa)](PF<sub>6</sub>)の合成・同定

Ar 雰囲気下、iso-pbqa (195.3 mg, 0.50 mmol)の MeOH (7.5 mL)溶液を Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (124.6 mg, 0.50 mmol)の MeOH (7.5 mL)溶液に混合させ 30 分間室温で攪拌した溶液に対し、3, 5-DBCat (111.2 mg, 0.50 mmol), Et<sub>3</sub>N (0.139 mL, 1.00 mmol)及び KPF<sub>6</sub> (184.1 mg, 1.00 mmol)の MeOH (15 mL)溶液を混合させ、室温で 1 時間攪拌した。その後、[Co(3, 5-DBdiox)(pbqa)](PF<sub>6</sub>)の合成と同様な手順で目的の錯体を茶色粉末として得た(228.0 mg, 0.28 mmol, 収率 56%)。IR (Fig. II-7), 元素分析; Calcd. :C<sub>40</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Co<sub>1</sub>P<sub>1</sub>F<sub>6</sub>·0.5H<sub>2</sub>O: C, 58.18; H, 5.49; N, 6.79%. Found: C, 58.30; H, 5.58; N, 6.98%.

## II-2-3. 単結晶 X 線構造解析

### II-2-3-1. [Co(3, 5-DBSq)(tqa)](PF<sub>6</sub>)の単結晶合成・構造解析

II-2-2-1.で述べたろ過後の MeOH 溶液に Et<sub>2</sub>O をゆっくりと加え、ガラス管内で封管し、室温で 1 週間拡散させることで、青緑色の針状結晶を得ることが出来た。その結晶構造・結晶パラメータを Fig. II-8, Table II-1, 3 に示す。Co-N/O の平均結合距離が 2.182/1.927 Å であり、比較的長い値<sup>16)</sup>を有していることから、Co(II)の電子状態であることが示唆され、またジオキソレン部分の C-C/O 結合距離から算出される、ジオキソレン部分の形式電荷の値である MOS (Metrical Oxidation State)値<sup>17)</sup>が-0.768 と Sq(-1)の電子状態に近い値を示していることから、この錯体は Co<sup>II</sup>-Sq の電子状態であることが明らかになった。また Co 周りの 12 種の結合角から算出される、正八面体からの歪み度合を示す Σ 値<sup>18)</sup>が 89.6 °と 0°から大きく離れた値を示していることから、Co(II)種に由来する大きな歪みが観測された。

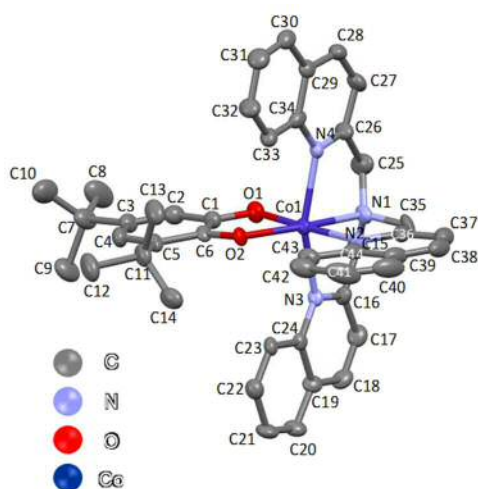


Figure II-8. [Co(DBSq)(tqa)]<sup>+</sup>の結晶構造

Table II-1. [Co(DBSq)(tqa)]<sup>+</sup>の各種結合パラメータ

bonds	distances (Å)	bonds	distances (Å)
Co1-O1	2.080(6)	C1-C2	1.40(1)
Co1-O2	2.042(6)	C2-C3	1.36(1)
Co1-N1	2.130(7)	C3-C4	1.46(1)
Co1-N2	2.159(8)	C4-C5	1.39(1)
Co1-N3	2.231(6)	C5-C6	1.46(1)
Co1-N4	2.206(6)	C6-C1	1.47(1)
		C1-O1	1.28(1)
		C2-O6	1.270(9)

Atom1	Atom2	Atom3	angle (°)	Atom1	Atom2	Atom3	angle (°)
O1	Co1	O2	79.3(2)	O2	Co1	N4	102.6(2)
O1	Co1	N1	92.8(3)	N1	Co1	N4	77.8(3)
O1	Co1	N2	175.1(3)	N1	Co1	N2	82.3(3)
O1	Co1	N3	88.5(2)	N1	Co1	N3	77.7(3)
O1	Co1	N4	90.8(2)	N4	Co1	N2	88.3(3)
O2	Co1	N1	172.0(2)	N4	Co1	N3	155.4(3)
O2	Co1	N2	105.6(2)	N2	Co1	N3	90.3(3)
O2	Co1	N3	101.4(2)				

### II-2-3-2. [Co(3, 5-DBCat)(pbqa)](PF<sub>6</sub>)の単結晶合成・構造解析

II-2-2-2.で述べた 1 時間攪拌後の MeOH 溶液に Et<sub>2</sub>O をゆっくりと加え、ガラス管内で封管し、室温で 1 週間拡散させることで、茶色のプレート結晶を得ることが出来た。その結晶構造・結晶パラメータを Fig. II-9, Table II-2, 3 に示す。Co-N/O の平均結合距離が 1.976/1.880 Å と比較的短い値<sup>16)</sup>を有していることから、Co(III)の電子状態であることが示唆され、MOS 値が-1.958 と Cat(-2)の電子状態に近い値を示していることから、この錯体は Co<sup>III</sup>-Cat の電子状態であることが明らかになった。Σ 値<sup>18)</sup>が 51.5 °と Co(II)種に比べ、小さな歪みであり、Co(III)種に由来するものである。

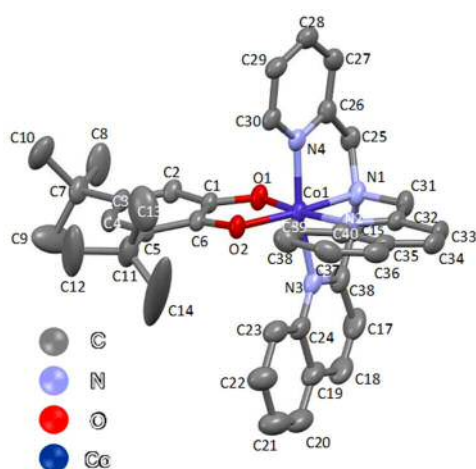


Table II-2. [Co(DBCat)(pbqa)]<sup>+</sup>の各種結合パラメータ

bonds	distances (Å)	bonds	distances (Å)
Co1-O1	1.869(4)	C1-C2	1.393(5)
Co1-O2	1.891(4)	C2-C3	1.393(6)
Co1-N1	1.951(4)	C3-C4	1.391(6)
Co1-N2	2.005(5)	C4-C5	1.407(5)
Co1-N3	2.035(6)	C5-C6	1.410(5)
Co1-N4	1.911(6)	C6-C1	1.407(5)
		C1-O1	1.342(5)
		C2-O6	1.349(4)

Figure II-9. [Co(DBCat)(pbqa)]<sup>+</sup>の結晶構造

Atom1	Atom2	Atom3	angle (°)	Atom1	Atom2	Atom3	angle (°)
O1	Co1	O2	86.7(2)	O2	Co1	N3	96.6(2)
O1	Co1	N1	85.9(2)	O2	Co1	N4	95.1(2)
O1	Co1	N2	172.5(3)	N1	Co1	N4	85.8(2)
O1	Co1	N3	89.9(2)	N1	Co1	N2	86.7(2)
O1	Co1	N4	89.3(2)	N1	Co1	N3	82.4(2)
O2	Co1	N1	172.5(3)	N4	Co1	N2	90.3(2)
O2	Co1	N2	100.8(2)	N4	Co1	N3	168.2(3)
				N2	Co1	N3	89.0(2)

### II-2-3-3. [Co(3, 5-DBCat)(iso-tqa)](PF<sub>6</sub>)の単結晶合成・構造解析

II-2-2-4. で得られた、錯体粉末を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> に溶解させガラス管に移し、Et<sub>2</sub>O をゆっくりと加え封管し、室温で 3 日間拡散させることで、暗茶色のプレート結晶を得ることが出来た。その結晶構造・結晶パラメータを Fig. II-10, Table II-4, 6 に示す。Co-N/O の平均結合距離が 1.927/1.870 Å と比較的短い値を有していることから、Co(III)の電子状態であることが示唆され、MOS 値が-2.080 と Cat(-2)の電子状態に近い値を示していることから、この錯体は Co<sup>III</sup>-Cat の電子状態であることが明らかになった。Σ 値が 36.1 °と Co(II)種に比べ、小さな歪みであり、Co(III)種に由来するものである。

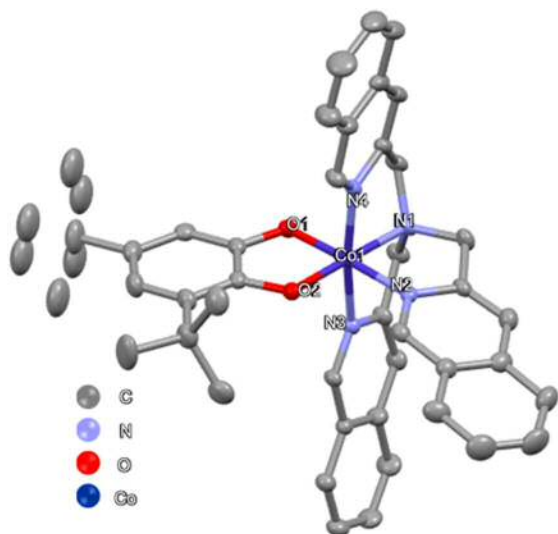


Table II-4. [Co(DBCat)(iso-tqa)]<sup>+</sup>の各種結合パラメータ

bonds	distances (Å)	bonds	distances (Å)
Co1-O1	1.876(3)	C1-C2	1.389(6)
Co1-O2	1.863(3)	C2-C3	1.409(6)
Co1-N1	1.952(3)	C3-C4	1.379(6)
Co1-N2	1.921(3)	C4-C5	1.408(6)
Co1-N3	1.915(3)	C5-C6	1.393(6)
Co1-N4	1.918(3)	C6-C1	1.407(6)
		C1-O1	1.347(5)
		C2-O6	1.371(5)

Figure II-10. [Co(DBCat)(iso-tqa)]<sup>+</sup>の結晶構造

Atom1	Atom2	Atom3	angle (°)	Atom1	Atom2	Atom3	angle (°)
O1	Co1	O2	89.1(1)	O2	Co1	N3	94.6(1)
O1	Co1	N1	92.4(1)	O2	Co1	N4	95.2(1)
O1	Co1	N2	176.3(1)	N1	Co1	N4	84.7(1)
O1	Co1	N3	90.2(1)	N1	Co1	N2	86.6(1)
O1	Co1	N4	90.5(1)	N1	Co1	N3	85.5(1)
O2	Co1	N1	178.5(1)	N4	Co1	N2	86.6(1)
O2	Co1	N2	91.9(1)	N4	Co1	N3	170.2(1)
				N2	Co1	N3	86.2(1)

#### II-2-3-4. [Co(3, 5-DBCat)(iso-pbqa)](PF<sub>6</sub>)の単結晶合成・構造解析

II-2-2-5.で得られた、錯体粉末を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> に溶解させガラス管に移し、Et<sub>2</sub>O をゆっくりと加え封管し、室温で 3 日間拡散させることで、茶色のブロック結晶を得ることが出来た。その結晶構造・結晶パラメータを Fig. II-11, Table II- 5, 6 に示す。Co-N/O の平均結合距離が 1.932/1.871 Å, 1.935/1.869(A) Å と比較的短い値を有していることから、Co(III)の電子状態であることが示唆され、MOS 値が-1.900, 1.929 と Cat(-2)の電子状態に近い値を示していることから、この錯体は Co<sup>III</sup>-Cat の電子状態であることが明らかになった。Σ 値が 34.3, 39.9(A)°と Co(II)種に比べ、小さな歪みであり、Co(III)種に由来するものである。

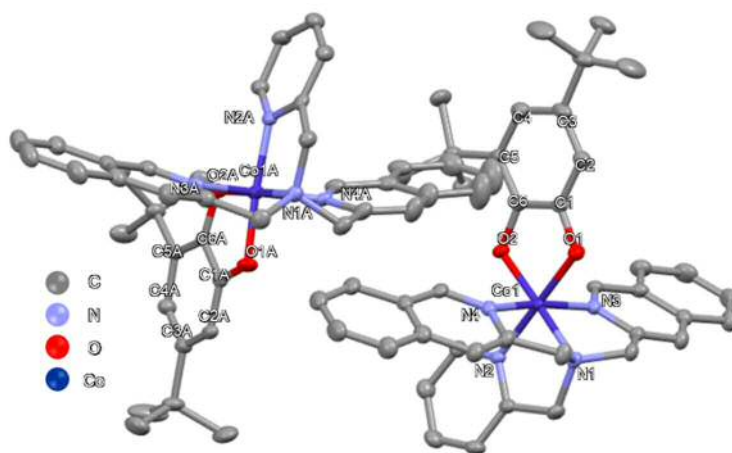


Figure II-11. [Co(DBCat)(iso-pbqa)]<sup>+</sup>の結晶構造

Table II-5. [Co(DBCat)(iso-pbqa)]<sup>+</sup>の各種結合パラメータ

Atom1	Atom2	Atom3	angle (°)	Atom1	Atom2	Atom3	angle (°)
O1	Co1	O2	89.0(1)	O2	Co1	N3	95.8(1)
O1	Co1	N1	92.4(1)	O2	Co1	N4	93.7(1)
O1	Co1	N2	176.3(1)	N1	Co1	N4	85.3(1)
O1	Co1	N3	90.2(1)	N1	Co1	N2	86.7(1)
O1	Co1	N4	90.5(1)	N1	Co1	N3	85.2(1)
O2	Co1	N1	178.4(1)	N4	Co1	N2	87.6(1)
O2	Co1	N2	92.1(1)	N4	Co1	N3	170.5(1)
				N2	Co1	N3	93.4(1)

Atom1	Atom2	Atom3	angle (°)	Atom1	Atom2	Atom3	angle (°)
O1A	Co1A	O2A	88.9(1)	O2A	Co1A	N3A	94.7(1)
O1A	Co1A	N1A	92.4(1)	O2A	Co1A	N4A	95.7(1)
O1A	Co1A	N2A	176.3(1)	N1A	Co1A	N4A	85.2(1)
O1A	Co1A	N3A	90.2(1)	N1A	Co1A	N2A	86.7(1)
O1A	Co1A	N4A	90.5(1)	N1A	Co1A	N3A	84.3(1)
O2A	Co1A	N1A	179.0(1)	N4A	Co1A	N2A	86.6(1)
O2A	Co1A	N2A	93.3(1)	N4A	Co1A	N3A	169.5(1)
				N2A	Co1A	N3A	85.2(1)

bonds	distances (Å)	bonds	distances (Å)
Co1-O1	1.878(3)	Co1A-O1A	1.872(3)
Co1-O2	1.863(2)	Co1A-O2A	1.866(3)
Co1-N1	1.951(3)	Co1A-N1A	1.949(3)
Co1-N2	1.928(3)	Co1A-N2A	1.926(4)
Co1-N3	1.927(3)	Co1A-N3A	1.926(3)
Co1-N4	1.923(3)	Co1A-N4A	1.937(3)

bonds	distances (Å)	bonds	distances (Å)
C1-C2	1.398(6)	C1A-C2A	1.393(6)
C2-C3	1.395(5)	C2A-C3A	1.399(6)
C3-C4	1.399(6)	C3A-C4A	1.387(5)
C4-C5	1.406(6)	C4A-C5A	1.418(6)
C5-C6	1.414(5)	C5A-C6A	1.398(5)
C6-C1	1.401(6)	C6A-C1A	1.419(5)
C1-O1	1.352(4)	C1A-O1A	1.342(5)
C2-O6	1.354(5)	C2A-O6A	1.361(5)

### II-2-3-5. 得られた結晶構造の評価・考察

得られた 4 種の結晶構造から、最もかさ高い補助配位子を有する  $[\text{Co}(3,5\text{-DBSq})(\text{tqa})](\text{PF}_6)$  のみ  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Sq}$  の電子状態を持つことが、各種結晶パラメータから明らかになった。一方で、 $[\text{Co}(3,5\text{-DBCat})(\text{pbqa})](\text{PF}_6)$  は  $\text{tqa}$  のキノリン環が一つピリジン環に置換したものであるが、そのピリジン環の配位子場の強さにより、 $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Cat}$  の電子状態が安定化したと考えられる。また、その  $\text{Co-N/O}$  の結合距離が、完全な  $\text{Co}(\text{III})$  種と比べ、 $0.05 \text{ \AA}$  程長くなっていることから、結晶中に部分的に  $\text{Co}(\text{II})$  種が存在すると示唆される。そして  $[\text{Co}(3,5\text{-DBCat})(\text{iso-tqa})](\text{PF}_6)$ ,  $[\text{Co}(3,5\text{-DBCat})(\text{iso-pbqa})](\text{PF}_6)$  は各種結晶パラメータから完全に  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Cat}$  の電子状態であることが明らかになり、これは、キノリン環と比べ、イソキノリン環がコバルト周りに立体効果を及ぼさず、強い配位子場を有することに起因すると考察される。この立体効果の差は Fig. II-12 に示す空間充填モデルの比較からも明らかである。

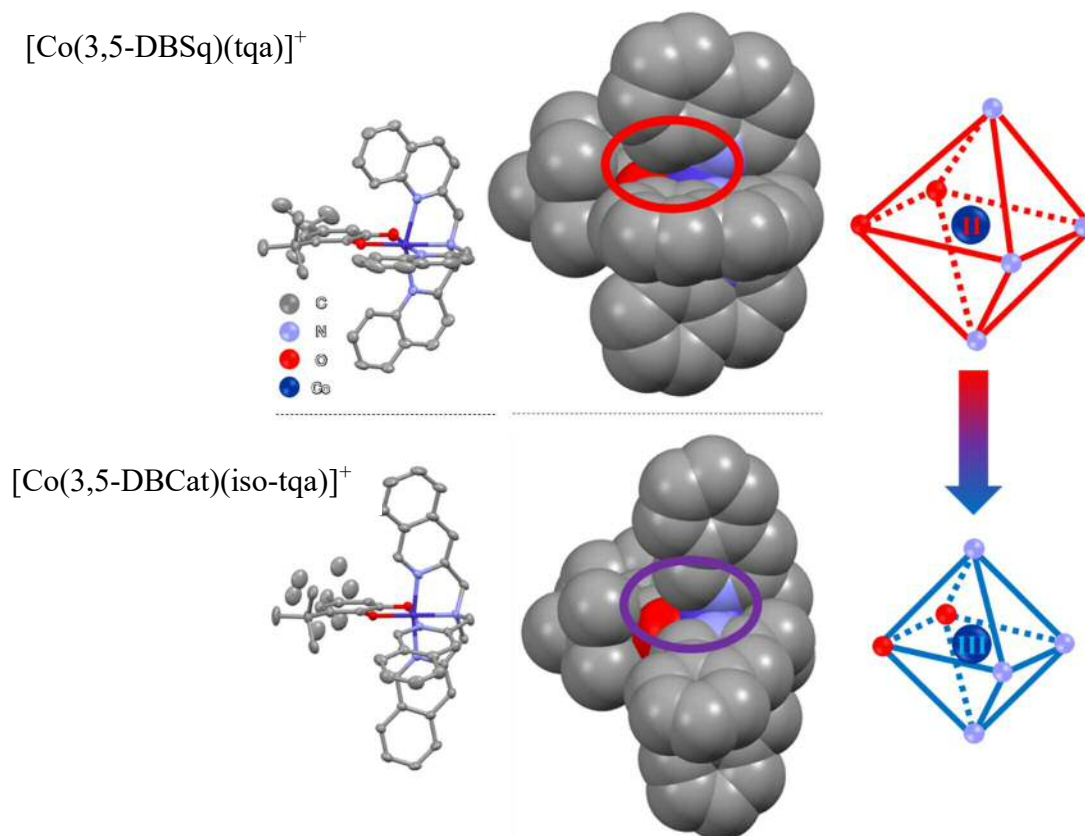


Figure II-12.  $[\text{Co}(\text{DBSq})(\text{tqa})]^+$  及び  $[\text{Co}(\text{DBCat})(\text{iso-tqa})]^+$  の結晶構造から得られた空間充填モデルの比較



## II-3. 結果と考察

### II-3-1. 分光学的評価

得られた 5 種の錯体の溶液状態での電子状態を明らかにするために、 $1.0 \times 10^{-4}$  M アセトニトリル溶液中で 300-2000 nm の測定範囲及び 293 K 下で電子スペクトルを測定した(Fig. II-13)。

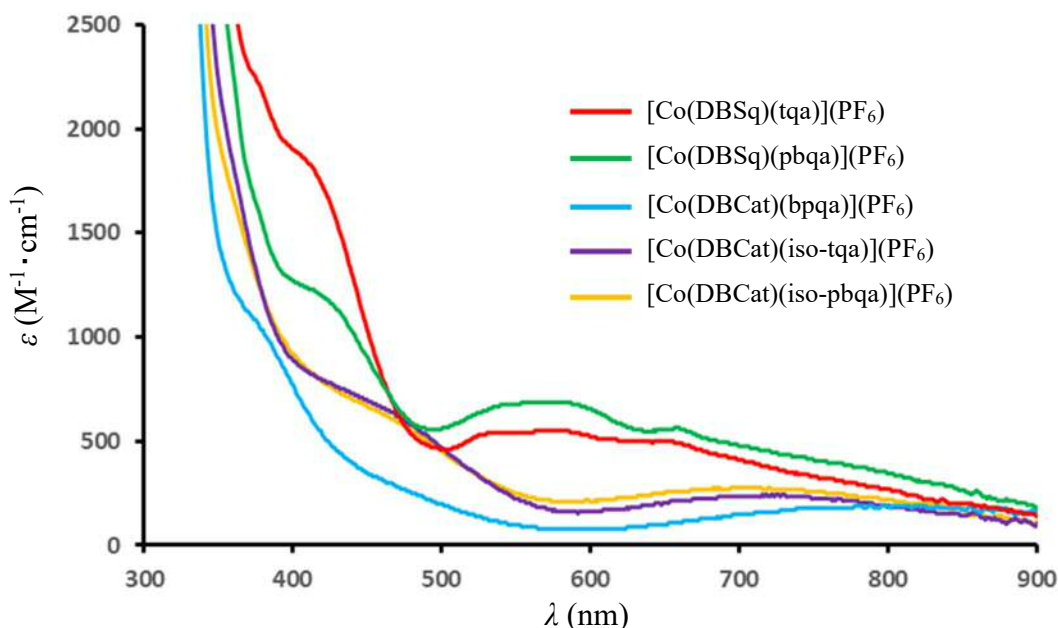


Figure II-13. 5 種の錯体の電子スペクトル

まず、キノリン環を含む補助配位子を有する錯体について比較すると、 $[\text{Co}(3, 5\text{-DBSq})(\text{tqa})](\text{PF}_6)$ 及び $[\text{Co}(3, 5\text{-DBCat})(\text{pbqa})](\text{PF}_6)$ は 500-600 nm にかけて  $\epsilon$  が  $700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  程のブロードな吸収が見られ、これは  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Sq}$  の電子状態を有する錯体にしばしば観測される、 $\text{Co}^{\text{II}}$  から  $\text{Sq}$  への電子移動に相当する MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) 吸収帯であると、既報を参考に同定した<sup>19)</sup>。一方で $[\text{Co}(3, 5\text{-DBCat})(\text{bpqa})](\text{PF}_6)$ は 700-900 nm にかけて  $\epsilon$  が  $200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  程のブロードな吸収が見られ、これは  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Cat}$  の電子状態を有する錯体にしばしば観測される、 $\text{Cat}$  から  $\text{Co}^{\text{III}}$  への電子移動に相当する LMCT (Ligand to Metal Charge Transfer) 吸収帯であると、既報を参考に同定した<sup>19)</sup>。

続いて、イソキノリン環を含む補助配位子及び bpqa を有する錯体について比較すると、これらの錯体は LMCT 吸収帯が観測されていることから、 $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Cat}$  の電子状態であることが示唆され、キノリン環が及ぼすコバルト周りの立体効果が軽減し、 $[\text{Co}(3, 5\text{-DBCat})(\text{iso-tqa})](\text{PF}_6)$  及び $[\text{Co}(3, 5\text{-DBCat})(\text{iso-pbqa})](\text{PF}_6)$  はより強い配位子場を持つ錯体であることが考察された。

特に Fig. II-14 の  $[\text{Co}(3, 5\text{-DBdiox})(\text{pbqa})](\text{PF}_6)$  の  $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$  アセトニトリル溶液中での温度可変の電子スペクトルから、233 K の低温領域では  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Cat}$  の電子状態に由来する LMCT 吸収帯が、323 K の高温領域では  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Sq}$  の電子状態に由来する MLCT 吸収帯が観測されるような、熱誘起の VT を示す錯体であることが示唆された。

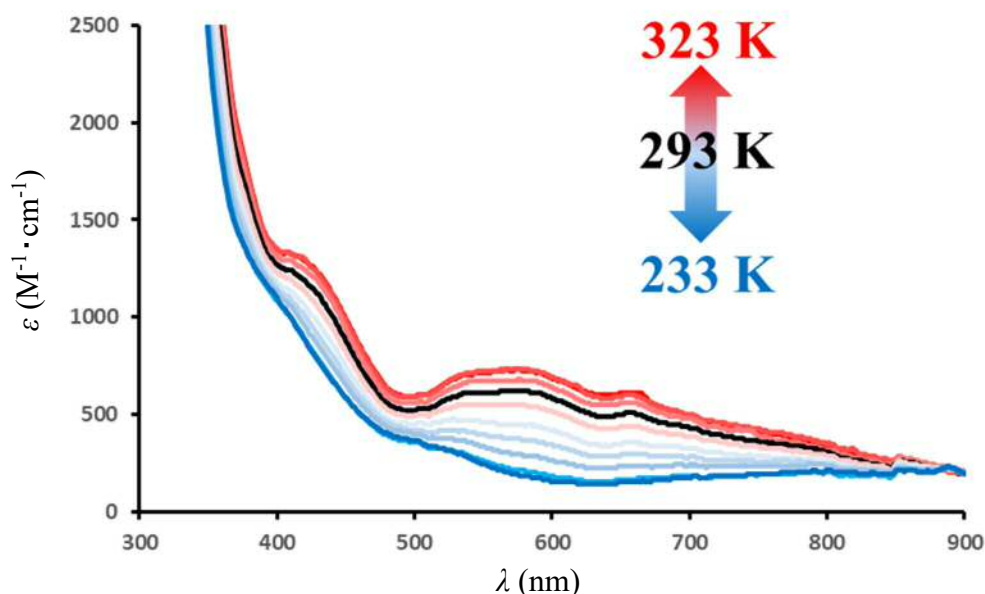


Fig. II-14.  $[\text{Co}(\text{DBdiox})(\text{pbqa})](\text{PF}_6)$  の電子スペクトルの温度依存性

### II-3-2. 電気化学的評価

より詳細な溶液状態の電子状態を明らかにするためにアセトニトリル溶液中、参照電極に  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ 、電解質に  $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ 、電極に白金電極、スキャン速度を  $50 \text{ mV/s}$  の条件でサイクリックボルタモグラム(Cyclic Voltammogram: CV)を測定した(Fig. II-15, Table II-7)。Cat/Sq 及び  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$  の酸化還元波をそれぞれ I, II とする。得られた CV から想定される電子状態と酸化還元スキームを Fig. II-16 に示す。 $[\text{Co}(3, 5\text{-DBSq})(\text{tqa})](\text{PF}_6)$  と  $[\text{Co}(3, 5\text{-DBCat})(\text{pbqa})](\text{PF}_6)$  を比較すると、 $[\text{Co}(3, 5\text{-DBCat})(\text{pbqa})](\text{PF}_6)$  の II の酸化還元波が還元側に  $0.2 \text{ V}$  程シフトしていることが分かり、この結果から、ピリジン環がキノリン環より強い配位子場を有することに起因する、 $\text{Co}^{\text{III}}$  種の安定化が示唆された。また、イソキノリン環を含む補助配位子及び  $\text{bpqa}$  を有する錯体について比較すると、II の酸化還元波が還元側に  $0.6 \text{ V}$  程シフトしていることが分かり、この結果から、コバルト周りへの立体障害の減少から、イソキノリン環がキノリン環より強い配位子場を有することに起因する  $\text{Co}^{\text{III}}$  種の安定化が示唆された。更に、これらの酸化還元パラメータと熱誘起 VT との相関に関して、I と II の電位差である  $\Delta_{\text{ox-red}}$  値が報告されている<sup>19)</sup>。この値はコバルト中心とジオキソレン部分の

エネルギー差に相当する値であり、この値が 0.74 V 付近であれば、熱誘起の VT の発現に適していることが単核コバルト錯体において、経験的に示唆されている。その値は下式(II-1)にて算出される。

$$\Delta_{\text{ox-red}} (\text{V}) = E_{1/2, \text{II}} - E_{1/2, \text{I}} \quad (\text{II-1})$$

この  $\Delta_{\text{ox-red}}$  値から [Co(3,5-DBCat)(pbqa)](PF<sub>6</sub>) のみ、適した値である 0.732 V とした値を示していたことから、熱誘起の VT を示す可能性のある錯体であることが予想される。

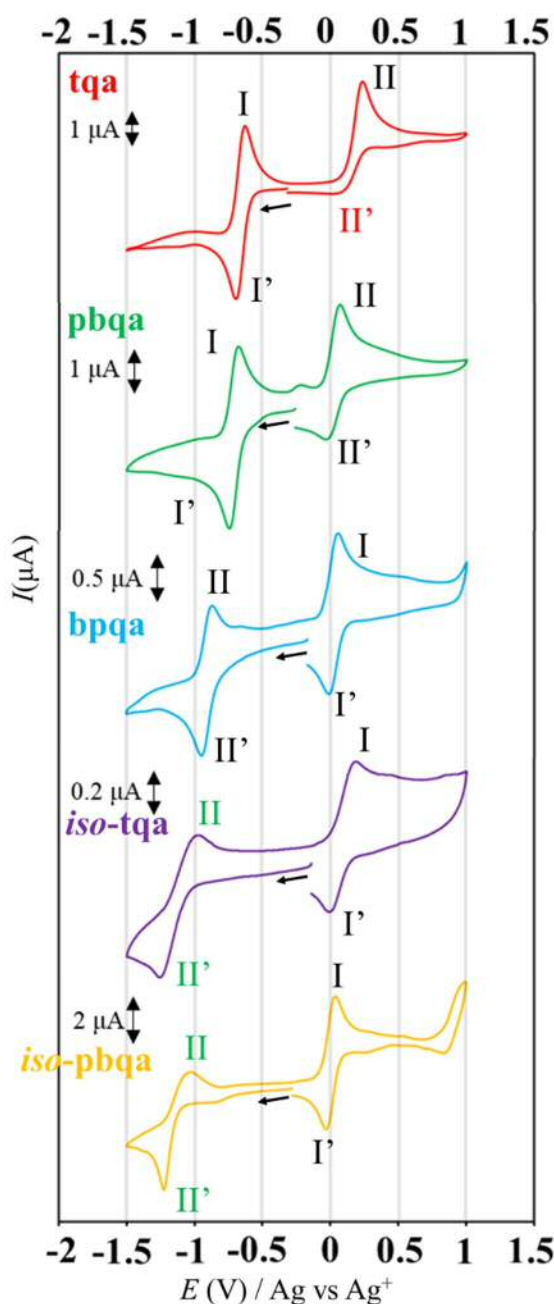


Figure II-15. 5 種の錯体の CV (bpqa のみ 0.50 mM, 他 1.0 mM 溶液)

Table II-7. 5 種の錯体の酸化還元パラメータ

$E_m / \text{V}, (\Delta E_p / \text{mV})$			
Complex	tqa	pbqa	bpqa
I (I')	-0.661 (67)	-0.710 (67)	0.026 (72)
II (II')	0.201 (60)	0.0215 (93)	-0.915 (52)
$\Delta_{\text{ox-red}} (\text{V})$	0.862	0.732	-0.941

Complex	iso-tqa	iso-pbqa
I (I')	0.0835 (173)	0.0160 (82)
II (II')	-1.114 (273)	-1.134 (178)
$\Delta_{\text{ox-red}} (\text{V})$	-1.198	-1.150

[Co(DBCat)(bpqa)](PF<sub>6</sub>)  
 [Co(DBSq)(tqa)](PF<sub>6</sub>)  
 [Co(DBSq)(pbqa)](PF<sub>6</sub>)  
 [Co(DBCat)(iso-tqa)](PF<sub>6</sub>)  
 [Co(DBCat)(iso-pbqa)](PF<sub>6</sub>)

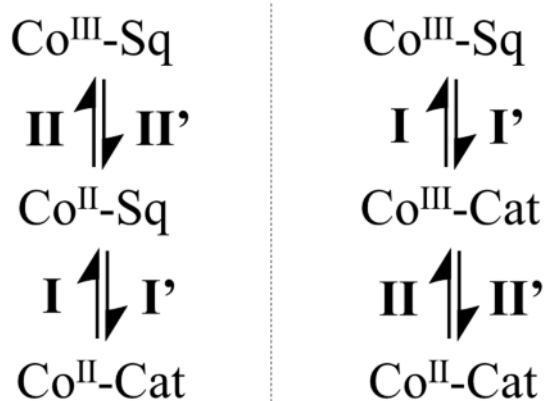


Figure II-16. 5 種の錯体の酸化還元過程

### II-3-3. 磁気物性評価

CV 測定の結果を基に、固体状態での磁化率の温度依存性を測定した。測定シーケンスは、常時 0.5 T の磁場印可中で、一度 300 K からスキャンせずに 5 K まで降温し、そこから 1 K/min の掃引速度で 380 K- 5 K- 380 K の順にスキャンしながら行った(Fig. II-17)。

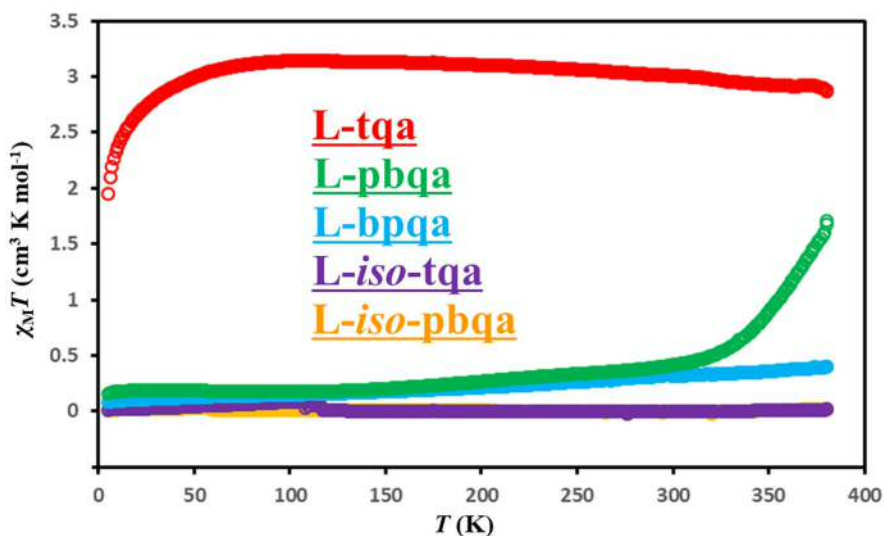


Figure II-17. 5 種の錯体の  $\chi_M T$  vs  $T$  plots (初めの昇温過程のみ描画)

まず、 $[\text{Co}(3, 5\text{-DBSq})(\text{tqa})](\text{PF}_6)$  に関して、その磁化率に温度を乗じた  $\chi_M T$  値が 100 K- 380 K の温度領域で約  $3.0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  といった値を示しており、これは  $hs\text{-Co}^{\text{II}}\text{-Sq}$  ( $S=3/2, 1/2$ ) の電子状態に由来すると考えられる。スピンオンリーの式から導出される理論値である  $2.25 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  ( $\chi_M T_{hs\text{-Co}^{\text{II}}} = 1.87 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ,  $\chi_M T_{\text{Sq}} = 0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) よりも  $0.75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  程高い値を示していた。これは  $hs\text{-Co}^{\text{II}}$  ( $d^7, S=3/2$ ) 種の  $t_{2g}$  軌道に異方的に電子スピンの存在することに起因する、軌道角運動量の寄与が原因であると考えられる<sup>20)</sup>。

一方で  $[\text{Co}(3, 5\text{-DBCat})(\text{bpqa})](\text{PF}_6)$  は 5- 380 K にかけて、 $0\text{-}0.3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  といった  $\chi_M T$  値を示しており、これは  $ls\text{-Co}^{\text{III}}\text{-Cat}$  ( $S=0$ ) の電子状態に由来すると考えられる。高温領域下でのわずかな  $\chi_M T$  値は  $ls\text{-Co}^{\text{III}}$  種の温度に依存しない常磁性項 (Temperature Independence Paramagnetism: TIP) または、避けられないわずかな  $hs\text{-Co}^{\text{II}}\text{-Sq}$  種の存在に起因すると考えられる<sup>21)</sup>。同様に  $[\text{Co}(3, 5\text{-DBCat})(\text{iso-tqa})](\text{PF}_6)$  及び  $[\text{Co}(3, 5\text{-DBCat})(\text{iso-pbqa})](\text{PF}_6)$  に関しても、5- 380 K にかけて  $\chi_M T$  値が  $0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  であり、これはイソキノリン環が有する強い配位子場により、完全に  $ls\text{-Co}^{\text{III}}\text{-Cat}$  の電子状態だけ単離できているためであると考察される。

ここで特筆すべきは  $[\text{Co}(3, 5\text{-DBCat})(\text{pbqa})](\text{PF}_6)$  に関して、300 K-380 K にかけて、 $\chi_M T$  値が  $0.4\text{-}1.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  まで  $1.4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  程上昇しており、 $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Cat} \rightleftharpoons \text{Co}^{\text{II}}\text{-Sq}$  の変化に対応する熱誘起 VT の観測が示唆される。これは  $[\text{Co}(3, 5\text{-$

DBSq)(tqa)](PF<sub>6</sub>)で観測された 3.0 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> の  $\chi_M T$  値に比べ、およそ 57%程の変化であり、不完全な VT であることが予想される。またこの錯体が熱誘起 VT を発現した事実は II-3-2 の CV 測定から得られた  $\Delta_{\text{ox-red}}$  値からも支持される結果である。

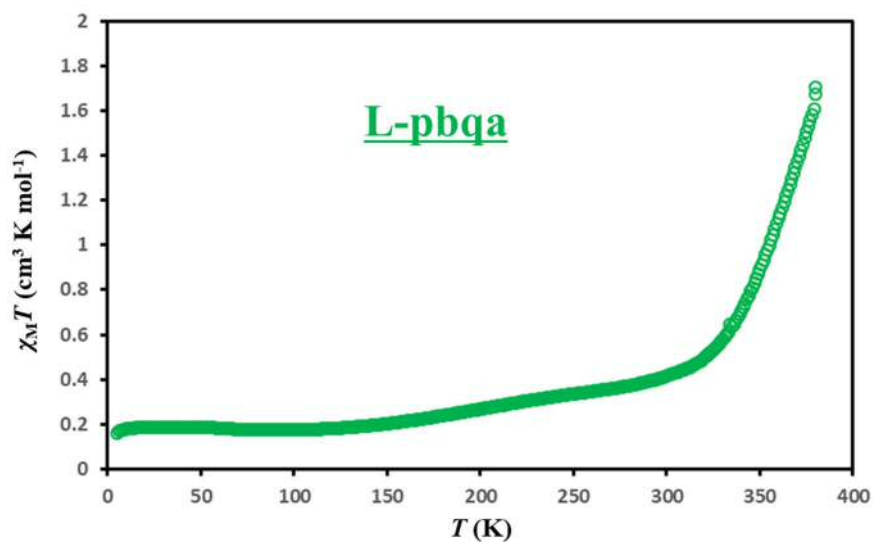


Figure II-18. [Co(3, 5-DBCat)(pbqa)](PF<sub>6</sub>)の  $\chi_M T$  vs  $T$  plots (初めの昇温過程のみ描画)

## II-4. 総括

イソキノリン環、キノリン環及びピリジンを複数個含む 5 種の補助配位子 N<sub>4</sub>L (tqa, pbqa, bpqa, iso-tqa, iso-pbqa) を合成し、<sup>1</sup>H NMR で同定した。また、それらの補助配位子と 3, 5-DBCat を含むコバルト単核錯体 [Co(DBdiox)(N<sub>4</sub>L)](PF<sub>6</sub>) を合成し、その内 4 種の単結晶を得ることができ、単結晶 X 線構造解析から、詳細な分子構造を得た。その分子構造から得られた Co-N, O 結合長から、それぞれの電子状態を明らかにした。コバルト周りに、より大きな立体効果を及ぼす補助配位子 tqa は結果的に配位子場が弱くなり、Co<sup>II</sup>-Sq の電子状態を安定化させることが分かり、立体効果を及ぼさない補助配位子 iso-tqa, iso-pbqa は配位子場が強くなることで、Co<sup>III</sup>-Cat の電子状態が安定化されることが示唆された。次に電子スペクトルから、それぞれ Co<sup>III</sup>-Cat, Co<sup>II</sup>-Sq の電子状態に対応する LMCT, MLCT 吸収帯が観測され、溶液状態における電子状態を同定し、特に [Co(3, 5-DBCat)(pbqa)](PF<sub>6</sub>) は温度変化によりスペクトル形が変化し、熱誘起の VT を示す錯体であることが示唆された。続く溶液状態での CV 測定から、それぞれの酸化還元パラメータを導出した。電子スペクトルから示唆されたことと同様に、熱誘起 VT の発現可能性の指標となるパラメータである  $\Delta_{\text{ox-red}}$  値が、適した値の 0.74 V に近い 0.732 V といった値を示していた。最後に固体状態での磁化率の温度依存性 ( $\chi_{\text{M}}T$  vs  $T$  plots) の測定結果から、それぞれの  $\chi_{\text{M}}T$  値から [Co(3, 5-DBSq)(tqa)](PF<sub>6</sub>) が *hs*-Co<sup>II</sup>-Sq (S= 3/2, 1/2), 一方で [Co(3, 5-DBCat)(bpqa)](PF<sub>6</sub>), [Co(3, 5-DBCat)(iso-tqa)](PF<sub>6</sub>) 及び [Co(3, 5-DBCat)(iso-pbqa)](PF<sub>6</sub>) は *ls*-Co<sup>III</sup>-Cat (S=0) の電子状態であることが分かった。特に [Co(3, 5-DBCat)(pbqa)](PF<sub>6</sub>) は不完全であるが熱誘起の VT を示すことが示唆され、CV 測定から予想された結果からも支持された。

以上から、本研究は、先行研究の Me<sub>n</sub>tpa (n=0-3) を含む錯体と比較し、より顕著な立体効果が予想されていたが、ほぼ同様の変化となった。しかし、[Co(3, 5-DBCat)(iso-pbqa)](PF<sub>6</sub>) は、固体状態では Co<sup>III</sup>-Cat, 溶液状態では Co<sup>II</sup>-Sq の電子状態を有していることが示唆され、これはキノリン環同士の分子間での  $\pi$ - $\pi$  相互作用に由来すると考えられ、この相互作用は Me<sub>n</sub>tpa を含む錯体にはない特徴である。また、明らかにされていなかった立体効果の詳細を、キノリン環とイソキノリン環をそれぞれ導入することにより実験的に検証したことで、今後の VT 錯体合成において有用な知見が得られたと考えている。

## II-5. 各種データ

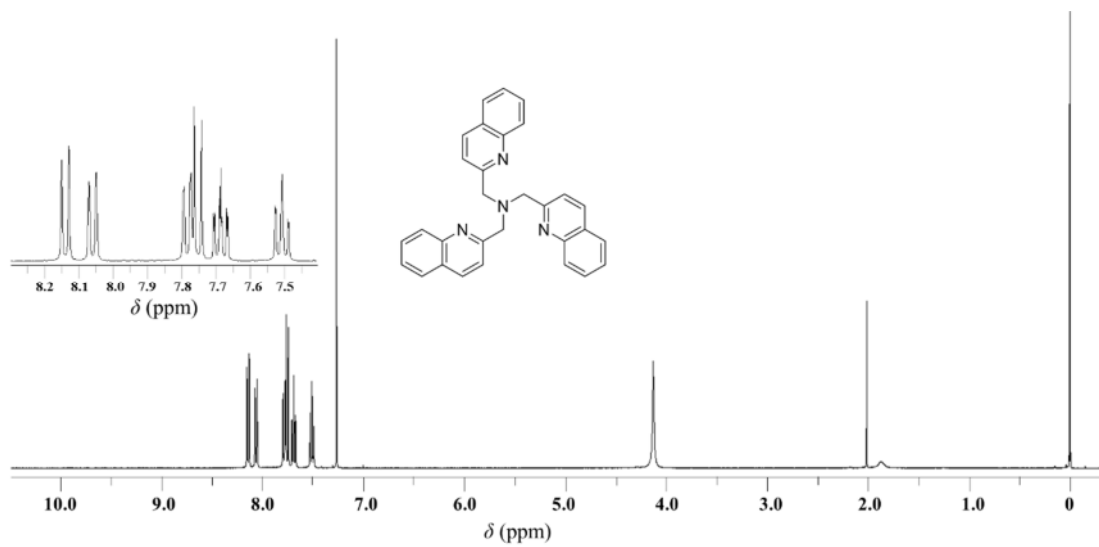


Figure II-2. tqa の <sup>1</sup>H NMR スペクトル(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, r.t.)

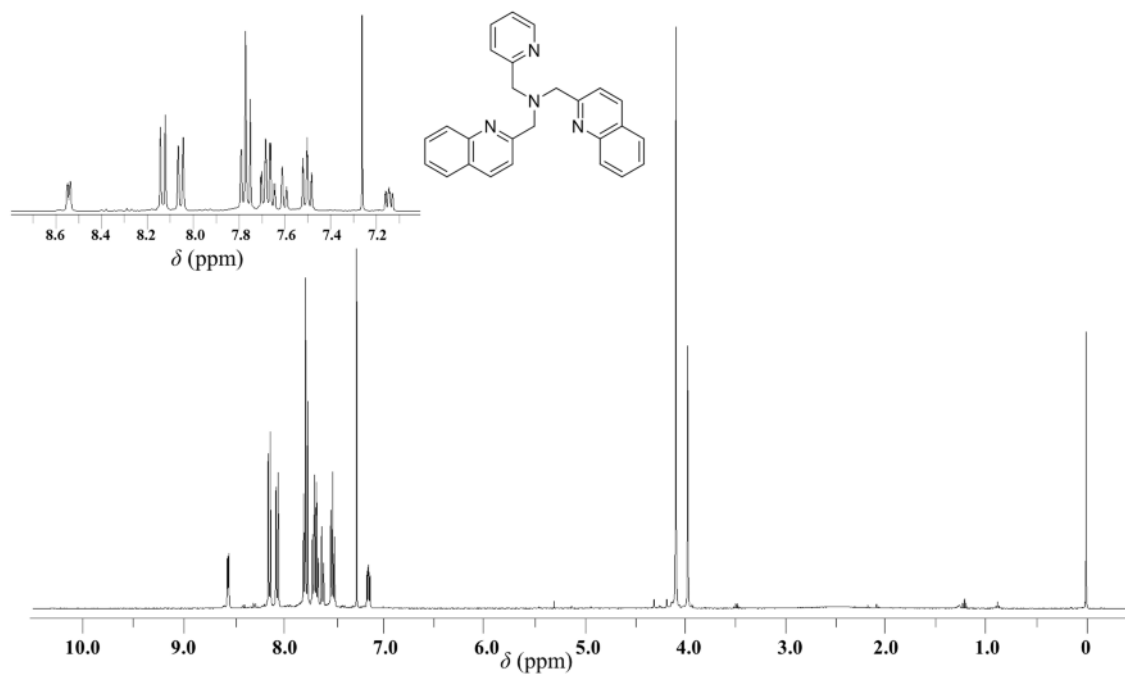


Figure II-3. pbqa の <sup>1</sup>H NMR スペクトル(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, r.t.)

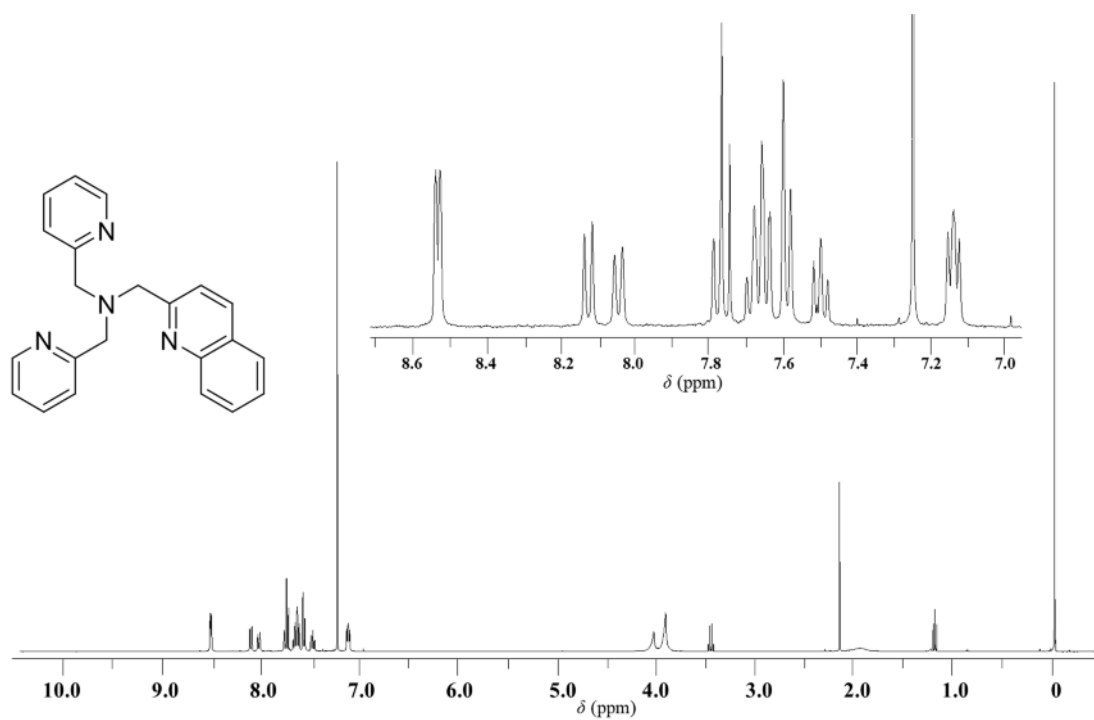


Figure II-4. bpqa の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, r.t.)

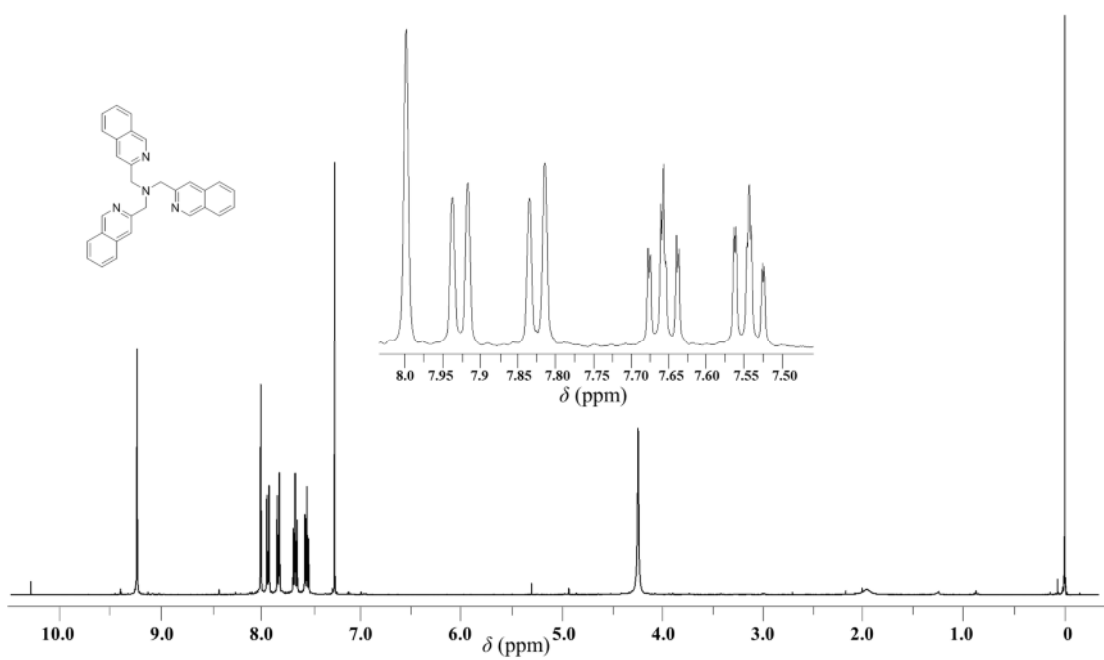


Figure II-5. iso-tqa の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, r.t.)



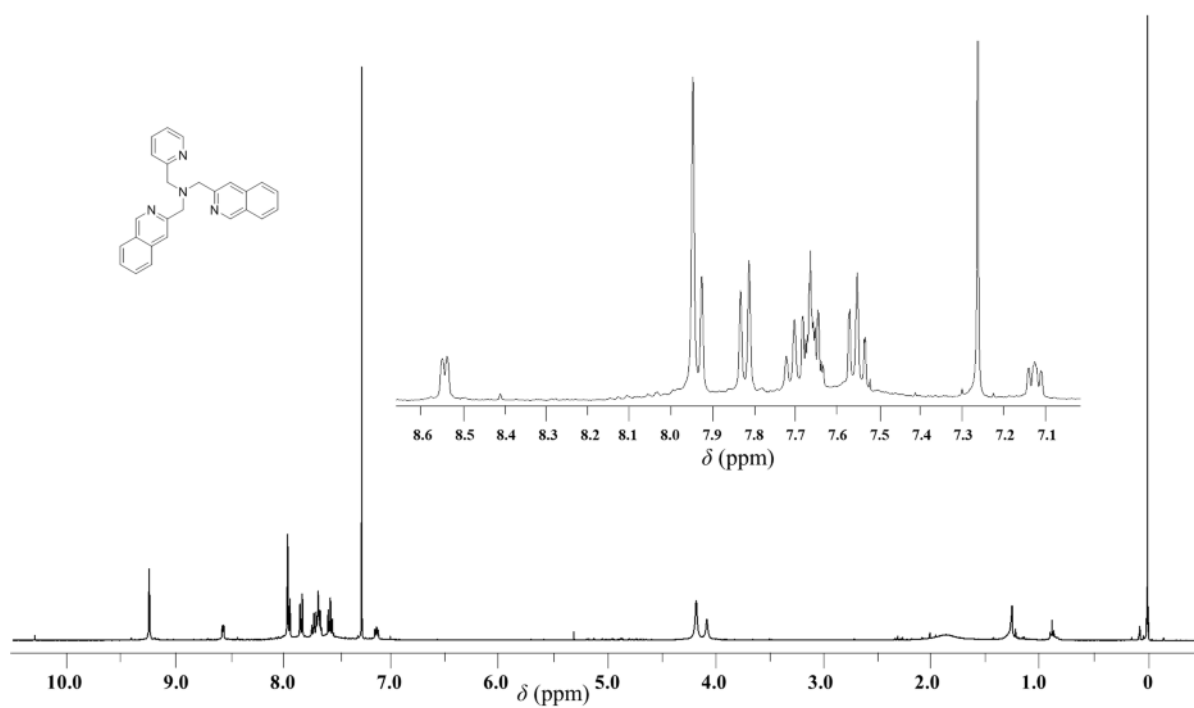


Figure II-6. iso-pbqa の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, r.t.)

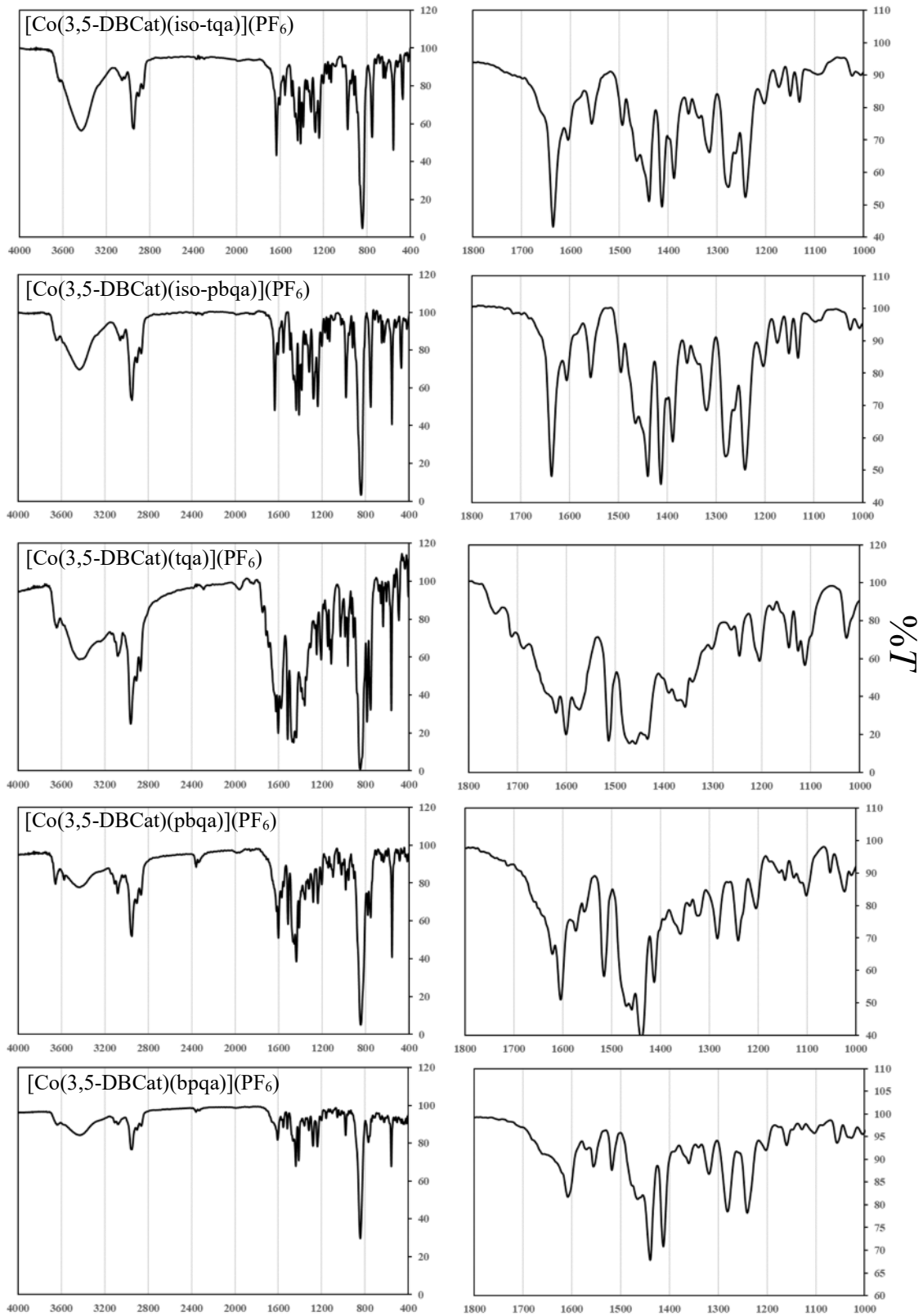


Figure II-7. 5種の錯体のIRスペクトル (KBrディスク, r.t.)

Table II-3. [Co(DBCat)(pbqa)](PF<sub>6</sub>)及び[Co(DBSq)(tqa)](PF<sub>6</sub>)の結晶学的データ

	[Co(DBCat)(pbqa)](PF <sub>6</sub> )	[Co(DBSq)(tqa)](PF <sub>6</sub> )
Chemical formula	C <sub>40</sub> H <sub>42</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>6</sub> P · 2(CH <sub>4</sub> O)	C <sub>44</sub> H <sub>44</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>6</sub> P · 2(CH <sub>3</sub> O)
Formula weight	878.76	926.82
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P 21/c</i>	<i>P 21/n</i>
<i>a</i> /Å	16.5123(7)	10.0361(6)
<i>b</i> /Å	21.4417(9)	16.9998(12)
<i>c</i> /Å	12.5401(5)	25.813(2)
<i>β</i> /°	111.735(4)	98.528(6)
Unit Cell Volume		
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	4124.2(3)	4355.3(5)
<i>Z</i>	4	4
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ )/cm <sup>-1</sup>	0.71073	0.71073
No. reflections measured	12527	13239
No. observed reflections	9093	8128
[ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]		
<i>R</i> <i>I</i>	0.1013	0.1656
<i>WR</i> <sup>2</sup>	0.2889	0.4164
T/K	100	100
GOF	1.062	1.085
Max/Min residual electron densities	1.674/-0.894	1.49/-1.39
Measurement	Rigaku XtaLAB P200	Rigaku XtaLAB P200
Programs systems	SHELXL 2015	SHELXL 2018
Structure determination	Olex 2	Rigaku CrystalStructure ver4.3
CCDC deposition number	1971019	1971020

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, R_w = \left[ \frac{\sum \omega (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum \omega (F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

Table II-6. [Co(DBCat)(iso-pbqa)](PF<sub>6</sub>)及び[Co(DBCat)(iso-tqa)](PF<sub>6</sub>)の結晶学的データ

	[Co(DBCat)(iso-pbqa)](PF <sub>6</sub> )	[Co(DBCat)(iso-tqa)](PF <sub>6</sub> )
Chemical formula	C <sub>40</sub> H <sub>42</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>6</sub> P	C <sub>44</sub> H <sub>44</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>6</sub> P
Formula weight	814.67	864.73
Crystal system	triclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	11.7241(4)	15.1763(5)
<i>b</i> /Å	19.6053(5)	19.1251(6)
<i>c</i> /Å	20.3309(5)	19.5135(6)
<i>α</i> /°	83.139(2)	90
<i>β</i> /°	77.535(2)	92.959(3)
<i>γ</i> /°	75.336(3)	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	4404.0(2)	5656.2(3)
<i>Z</i>	4	4
μ(Mo-Kα)/cm <sup>-1</sup>	0.71073	0.71073
No. reflections measured	103859	91885
No. observed reflections	20193	12960
<i>R</i> <i>I</i>	0.0717	0.0905
<i>WR</i> <sup>2</sup>	0.1873	0.2305
<i>T</i> /K	100	100
GOF	1.045	1.050
Max/Min residual electron densities	1.319/-1.064	1.474/-1.846
Measurement	Rigaku XtaLAB P200	Rigaku XtaLAB P200
Programs systems	SHELXL 2018	SHELXL 2018
Structure determination	Olex2	Olex2
CCDC deposition number	2088612	2088613

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, R_w = \left[ \frac{\sum \omega (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum \omega (F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

### 第 III 章 特異なテトラオキソレン型架橋配位子を含む二核コバルト錯体 [Co<sub>2</sub>(L<sup>t-Bu</sup>)(N<sub>4</sub>L)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> における補助配位子の立体効果

#### III-1. 序論

第 I 章で、2013 年に Colette らにより特殊な共役系を有するスピロ環で連結したテトラオキソレン型架橋配位子(H<sub>4</sub>spiroH<sub>4</sub>)と補助配位子 Me<sub>n</sub>tpa を組み合わせた二核コバルト錯体[Co<sub>2</sub>(H<sub>4</sub>spiro)(Me<sub>n</sub>tpa)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>n</sub>について述べた<sup>13)</sup>。その知見を基に、第 III 章では、補助配位子(N<sub>4</sub>L)に tpa 及び第 II 章で合成した bpqa, pbqa, tqa、そしてビフェニル型のテトラオキソレン型架橋配位子(H<sub>4</sub>L<sup>t-Bu</sup>)を合成し、それらを含む二核コバルト錯体[Co<sub>2</sub>(L<sup>t-Bu</sup>)(N<sub>4</sub>L)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>を合成することで、先の報告例に比べ、両ジオキソレン部位が近接していることによる強い電子的相互作用及び、二核錯体における補助配位子の立体効果を調査する(Fig. III-1)。

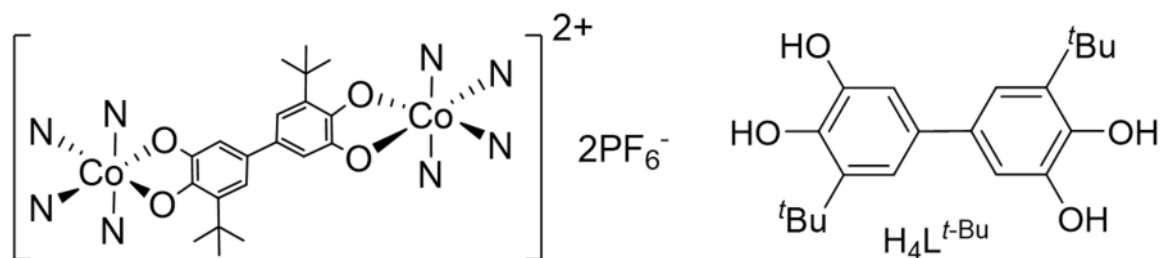
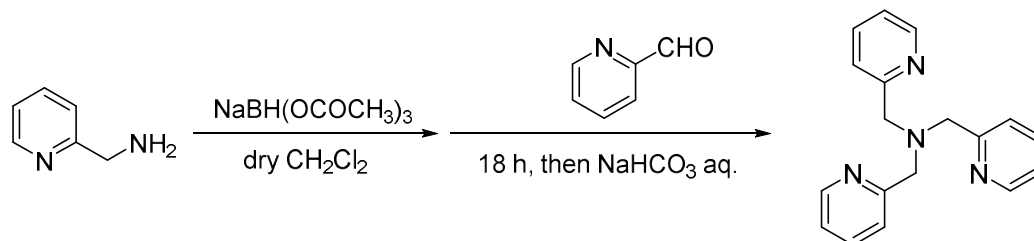


Figure. III-1. H<sub>4</sub>L<sup>t-Bu</sup> の分子構造及び目的の二核コバルト錯体

### III-2. 実験項

#### III-2-1. 補助配位子 *tris*(2-pyridylmethyl)amine: tpa の合成・同定



#### ・実験手順

Sodium Triacetoxyborohydride (1.958 g, 9.24 mmol), dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (60 mL), 2-pyridinecarboxaldehyde (0.990 g, 9.24 mmol) 及び 2-picolylamine (0.454 g, 4.20 mmol) を Ar 置換した三ツロフラスコに加え、得られた溶液を室温で終夜撹拌した。得られた赤褐色溶液を飽和  $\text{NaHCO}_3$  水溶液で反応を停止し、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL×3) で抽出、brine 溶液(100 mL×1) で洗浄し、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥後、得られた有機層を濃縮することで茶褐色の油状物質として粗生成物を得た。得られた粗生成物を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : hexane = 1:1 の溶液で  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  で再結晶することにより、目的の補助配位子 bpqa を黄色固体として得た(0.730 g, 収率 58%)。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm) 8.54 (m, 1H, Ar-H), 7.66 (td,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, 1H, Ar-H), 7.59 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H, Ar-H), 7.15 (m, 1H, Ar-H), 3.88 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>) (Fig. III-2)

#### III-2-2. 5,5'-di-*tert*-butyl-[1,1'-biphenyl]-3,3',4,4'-tetraol: $\text{H}_4\text{L}^{t\text{-Bu}}$ の合成・同定

Fig.NNN に示した合成スキームで目的配位子  $\text{H}_4\text{L}^{t\text{-Bu}}$  を合成した。

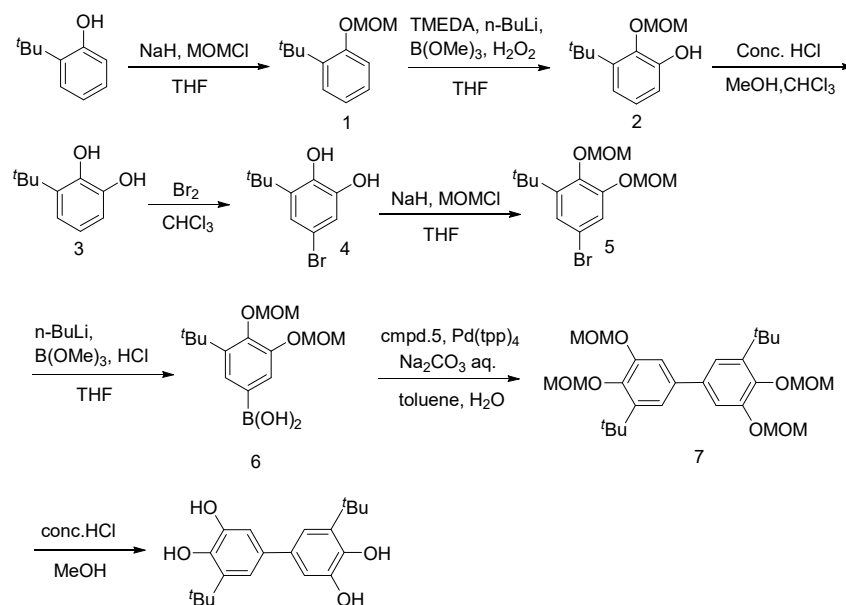
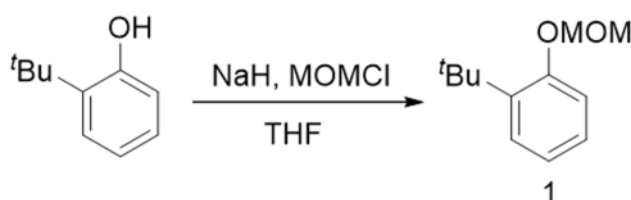


Figure III-3.  $\text{H}_4\text{L}^{t\text{-Bu}}$  の合成スキーム

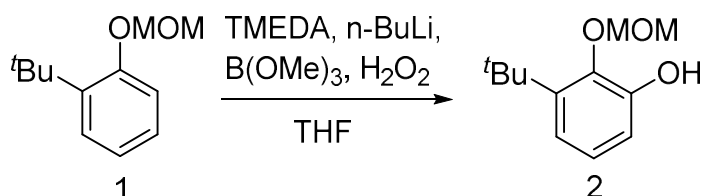
### III-2-2-1. 1-*tert*-butyl-2-methoxymethoxybenzene-1, 2-diol: **1** の合成・同定



#### ・実験手順

Ar 雰囲気下、三ツロフラスコに Sodium hydride (6.40 g, 160 mmol, dispersion in 60% mineral oil) 及び dry THF (90 mL) を加え、0 °C 下で滴下ロートを用いて 2-*tert*-butylphenol (12.0 g, 80 mmol) 滴下し、その後室温で滴下ロートを用いて chloromethyl methyl ether (MOMCl) (10.3 mL, 120 mmol) を滴下し、終夜攪拌した。攪拌後の溶液に 2 M-NaOH (60 mL) を加え、30 分間攪拌し、diethyl ether (50 mL×3) で抽出、brine (100 mL×1) で洗浄、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥後、ろ過し、濃縮することで淡黄色の油状物質が粗生成物として得られた。それを hexane:ethyl acetate= 40:1, 20:1 の展開溶媒でシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物 **1** を透明油状物質として得た(15.1 g, 77.7 mmol, 収率 97%)。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 7.30 (dd, *J*= 8.0, 1.2 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.16 (m, 1H, Ar-*H*), 7.11 (d, *J*= 8.0 Hz, 1H, Ar-*H*), 6.94 (m, 1H, Ar-*H*), 5.24 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.50 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 9H, *t*-Bu) (Fig. III-4)

### III-2-2-2. 3-(*tert*-butyl)-2-(methoxymethoxy)phenol: **2** の合成・同定

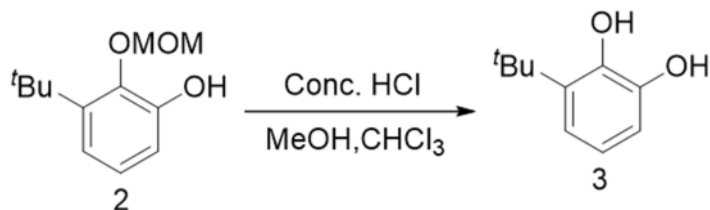


#### ・実験手順

Ar 雰囲気下、三ツロフラスコに化合物 **1** (15.1 g, 77.7 mmol), dry THF (80 mL) 及び N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TMEDA) (10.8 g, 93.1 mmol) を加え、滴下ロートを用いて 1.6 M *n*-butyl lithium hexane soln. (58.2 mL, 93.1 mmol) を 0 °C 下で滴下し、その後 trimethylborate (8.06 g, 78.3 mmol) を滴下し、更に 0 °C 下で 30 分間攪拌した。次に室温にもどし、35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aq. (22.6 mL, 233 mmol) を滴下し、10 分攪拌後、その溶液を ethyl acetate (50 mL×3) で抽出、brine (100 mL×1) で洗浄、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥後、ろ過し、濃縮することで黄色の油状物質が粗生成物として得られた。それを hexane:ethyl acetate=40:1, 20:1 の展開溶媒でシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物 **2** を淡黄色油状

物質として得た(12.7 g, 60.6 mmol, 収率 78%)。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 8.06 (s, 1H, OH), 6.94 (t, 1H, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-*H*), 6.88 (dd, 1H, *J* = 8.0, 2.0 Hz, 1H, Ar-*H*), 6.81 (dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, 1H, Ar-*H*), 5.03 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.71 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.435 (s, 9H, *t*-Bu) (Fig. III-5)

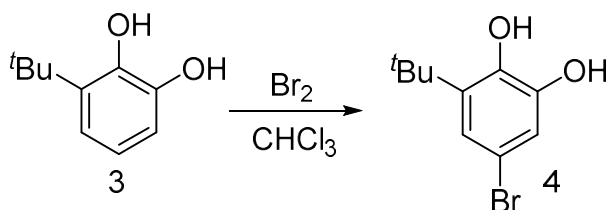
### III-2-2-3. 3-(*tert*-butyl)-1, 2-diol: **3** の合成・同定



#### ・実験手順

Ar 雰囲気下、三ツロフラスコに化合物 **2** (12.7 g, 60.6 mmol), dry MeOH (20 mL) 及び conc. HCl (0.55 mL)を加え、室温で 1 時間攪拌した。その溶液を飽和 NaHCO<sub>3</sub> aq. で中和後、diethyl ether (50 mL)で抽出し、その水層に対して、1M-HCl (50 mL)及び diethyl ether (50 mL)を加え更に抽出し得られた有機層と、先の有機層を合わせ、brine (100 mL×1)で洗浄、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥後、ろ過し、濃縮することで黄色の油状物質が粗生成物として得られた。それを hexane: ethyl acetate=20:1, 5:1 の展開溶媒でシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物 **3** を黄色油状物質として得た(10.8 g, 60.6 mmol, 収率 quant.)。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 6.87 (dd, *J* = 6.8, 2.0 Hz, 1H, Ar-*H*), 6.68-6.73 (m, 2H, Ar-*H*), 5.66 (s, 1H, OH), 4.99 (s, 1H, OH), 1.41 (s, 9H, *t*-Bu) (Fig. III-6)

### III-2-2-4. 5-bromo-3-(*tert*-butyl)benzene-1, 2-diol: **4** の合成・同定



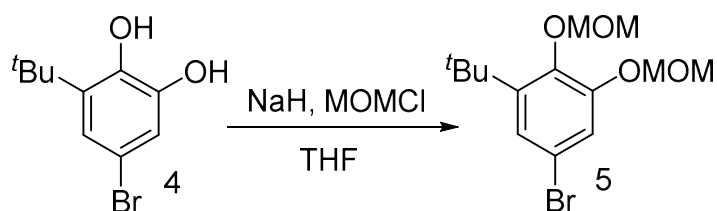
#### ・実験手順

Ar 雰囲気下、三ツロフラスコに化合物 **3** (10.1 g, 60.6 mmol)及び chloroform (50 mL)を加え、その溶液に-40 °C 下(ドライアイス-アセトニトリル浴)で、bromine (3.12 mL, 60.6 mmol)の CHCl<sub>3</sub> (5 mL)溶液を滴下し、1 時間攪拌した。得られた溶液に飽和 NaHSO<sub>3</sub> aq. (50 mL)を加え反応を停止し、有機層を NaHSO<sub>3</sub> aq. (50 mL×2)で洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥後、ろ過し、濃縮することで濃紫色の油状物質として粗生成物を得た。それを hexane: ethyl acetate=20:1, 5:1



の展開溶媒でシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物 **4** を紫色油状物質として得た(14.5 g, 59.1 mmol, 収率 98%)。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 6.97 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, Ar-*H*), 6.88 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, Ar-*H*), 5.42-5.72 (brs, 2H, OH), 1.38 (s, 9H, *t*-Bu) (Fig. III-7)

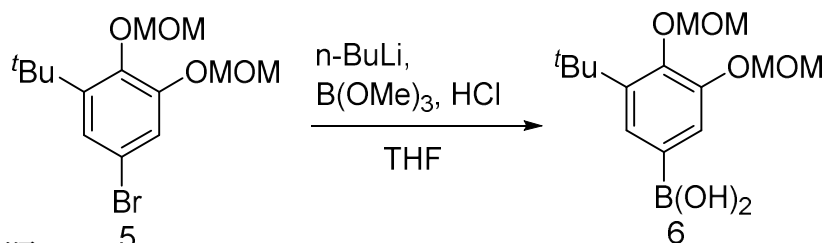
### III-2-2-5. 5-bromo-1-(*tert*-butyl)-2,3-bis(methoxymethoxy)benzene: **5** の合成・同定



#### ・実験手順

Ar 雰囲気下、三ツロフラスコに Sodium hydride (7.89 g, 148 mmol, dispersion in 60% mineral oil)及び THF (40 mL)を加え、その溶液に化合物 **4** (14.5 g, 59.1 mmol)の THF(40 mL)溶液を滴下ロートを用い、0℃ 下で滴下後、1 時間攪拌した。1 時間後、滴下ロートを用いて MOMCl (12.7 mL, 148 mmol)を 0℃ 下で滴下し、室温で終夜攪拌した。得られた溶液に、飽和 NH<sub>4</sub>Cl 溶液(50 mL)を滴下し、反応を停止後、diethyl ether (50 mL×3)で抽出、brine (100 mL×1)で洗浄、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥後、ろ過し、濃縮することで黄色油状物質として粗生成物を得た。それを hexane: ethyl acetate=20:1, 5:1 の展開溶媒でシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物 **5** を黄色固体として得た(11.3 g, 34.0 mmol, 収率 57%)。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.19 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.11 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, Ar-*H*), 5.17 (s, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 5.16 (s, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 3.64 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.51 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 9H, *t*-Bu) (Fig. III-8)

### III-2-2-6. (3-(*tert*-butyl)-4,5-dihydroxyphenyl)boronic acid: **6** の合成・同定



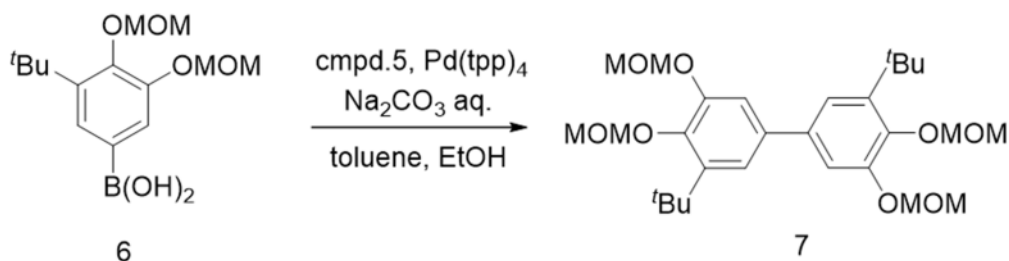
#### ・実験手順

Ar 雰囲気下、三ツロフラスコに化合物 **5** (11.3 g, 34.0 mmol)及び THF (100 mL)を加え、その溶液に-70℃ 下(ドライアイス-エタノール浴)で、滴下ロートを用いて 1.6 M *n*-butyl lithium hexane soln. (42.4 mL, 68 mmol)を滴下し、その溶液を 1.5 時間攪拌した。攪拌後の溶液に trimethylborate (14.1 g, 136 mmol)を滴

下し、室温にもどし4時間攪拌した。その溶液に1M-HCl(50 mL)を加え30分間攪拌した。得られた溶液に1 M-KOH aq. (50 mL)及び diethyl ether (50 mL)を加え抽出する操作を計3回行った。更にこの操作で得られた水層に2 M-HCl (50 mL)及び diethyl ether (50 mL)を加え抽出する操作を計3回行った。2回の抽出で得られた有機層を混合し、H<sub>2</sub>O (50 mL×3)で洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥後、ろ過し、濃縮することで黄色油状物質として粗生成物を得た。それを hexane: ethyl acetate=20:1, 5:1 の展開溶媒でシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物 4 を淡緑色固体として得た(3.96 g, 13.3 mmol, 収率 39%)。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.49 (d, *J*= 2.0 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.86 (d, *J*= 1.2 Hz, 1H, Ar-*H*), 5.31 (s, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 5.26 (s, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 3.68 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.57 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 1.504 (s, 9H, *t*-Bu) (Fig. III-9)

### III-2-2-7. 3,3'-di-*tert*-butyl-4,4',5,5'-tetrakis(methoxymethoxy)-1,1'-biphenyl: 7

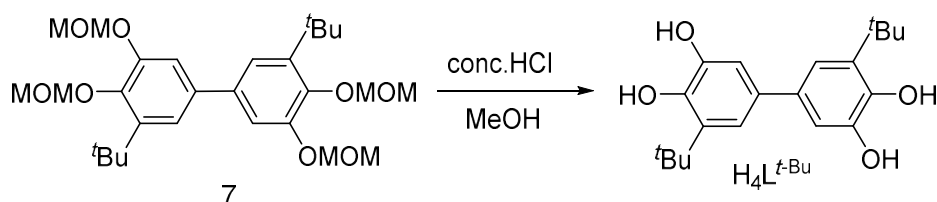
の合成・同定



#### ・実験手順

Ar 雰囲気下、三ツロフラスコに化合物 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aq. (24 mL, 48.0 mmol) 及び化合物 6 (3.96 g, 13.3 mmol)の EtOH (60 mL)溶液を加えた。その溶液に別に用意した化合物 5 (2.956 g, 8.87 mmol)の toluene (40 mL)溶液を加え、更に別に用意した tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (Pd(tpp)<sub>4</sub>) (0.103 g, 1 mol%)の toluene (20 mL)溶液を加え、得られた溶液を 80 °C 下で終夜攪拌した。得られた溶液を toluene (50 mL), 2 M-HCl (50 mL)で計3回抽出し、brine (100 mL×1)で洗浄、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥後、ろ過し、濃縮することで茶褐色の油状物質として粗生成物を得た。それを hexane: ethyl acetate=10:1, 3:1 の展開溶媒でシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物 7 を橙色油状物質として得た(3.66 g, 7.23 mmol, 収率 82%)。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.16 (d, *J*= 2.4 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.13 (d, *J*= 2.0 Hz, 1H, Ar-*H*), 5.24 (s, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 5.23 (s, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 3.68 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.53 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 1.46 (s, 9H, *t*-Bu) (Fig. III-10)

### III-2-2-8. 5,5'-di-*tert*-butyl-[1,1'-biphenyl]-3,3',4,4'-tetraol: $H_4L^{t-Bu}$ の合成・同定



#### ・実験手順

Ar 雰囲気下、三ツロフラスコに化合物 **7** (3.66 g, 7.23 mmol) の MeOH (80 mL) 溶液に conc. HCl (4.90 mL) を加え、その溶液を室温で 3 時間攪拌した。攪拌後の溶液に飽和 NaHCO<sub>3</sub> aq. (50 mL) を加え中和し、2 M-HCl (50 mL) 及び Diethyl ether (50 mL) を加え抽出する操作を計 3 回行った。そうして得られた有機層を brine (100 mL × 1) で洗浄、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥後、ろ過し、濃縮することで茶色固体として粗生成物を得た。それを hexane (100 mL) で洗浄することで、 $H_4L^{t-Bu}$  を白色固体として得た (1.50 g, 4.54 mmol, 収率 63%, 全収率 8.5%)。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ): 6.84 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, Ar-*H*), 6.82 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, Ar-*H*), 1.41 (s, 9H, *t*-Bu) (Fig. III-11)

### III-2-3. 二核コバルト錯体[Co<sub>2</sub>(L<sup>*t*-Bu</sup>)(N<sub>4</sub>L)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> の合成・同定

II-2-1, III-2-1 章で得られた 4 種の補助配位子 N<sub>4</sub>L (tpa, bpqa, pbqa, tqa) とテトラオキシレン型架橋配位子  $H_4L^{t-Bu}$  を有する二核コバルト錯体 [Co<sub>2</sub>(L<sup>*t*-Bu</sup>)(N<sub>4</sub>L)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> の合成をそれぞれ行った (Fig. III-12)。

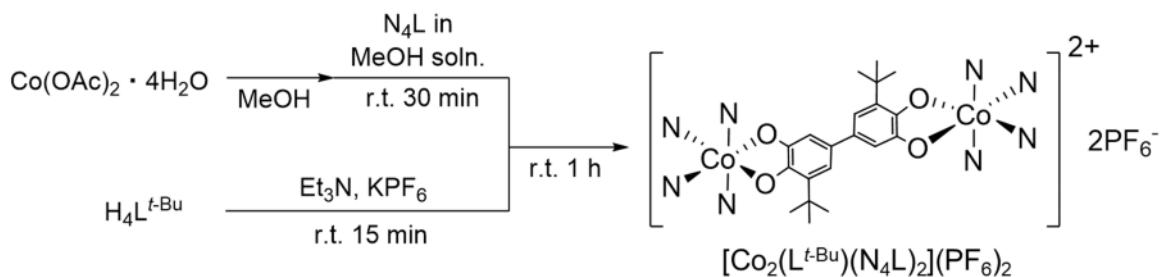


Figure. III-12. [Co<sub>2</sub>(L<sup>*t*-Bu</sup>)(N<sub>4</sub>L)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> の合成スキーム

#### III-2-3-1. [Co<sub>2</sub>(L<sup>*t*-Bu</sup>)(tqa)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> の合成・同定

Ar 雰囲気下、Co(OAc)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (49.8 mg, 0.20 mmol) の MeOH (4 mL) 溶液を tqa (88.1 mg, 0.20 mmol) の MeOH (4 mL) 懸濁液に混合させ 30 分間室温で攪拌した溶液に対し、 $H_4L^{t-Bu}$  (32.6 mg, 0.10 mmol), 脱プロトン化剤としての Et<sub>3</sub>N (0.055 mL, 0.40 mmol) 及び対アニオン源としての KPF<sub>6</sub> (73.6 mg, 0.40 mmol) の MeOH (8 mL) 溶液を混合させ、室温で 1 時間攪拌した。攪拌後、析出した黒緑色粉末

を減圧ろ過し、MeOH (10 mL)で洗浄し、デシケータで 12 時間乾燥することによって、目的の錯体を得た(123 mg, 0.076 mmol, 収率 76%)。IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ , Figure III-13); 3429w, 3072w, 2956m, 1619m, 1600m, 1496s, 1451m, 1388m, 1358m, 1317m, 1296m, 1254m, 1207m, 1182m, 1125w, 960w, 907w, 845s, 781m, 751m, 659w, 633w, 558m, 535w; Anal. Calc. for  $\text{C}_{80}\text{H}_{70}\text{N}_8\text{O}_4\text{Co}_2\text{P}_2\text{F}_{12}$ : C, 59.49; H, 4.37; N, 6.94%. Found: C, 60.05; H, 4.80; N, 7.04%.

### III-2-3-2. $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{t-Bu}})(\text{pbqa})_2](\text{PF}_6)_2$ の合成・同定

Ar 雰囲気下、pbqa (78.1 mg, 0.20 mmol)の MeOH (4 mL)溶液を  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (49.8 mg, 0.20 mmol)の MeOH (4 mL)溶液に混合させ 30 分間室温で攪拌した溶液に対し、 $\text{H}_4\text{L}^{\text{t-Bu}}$  (32.6 mg, 0.10 mmol),  $\text{Et}_3\text{N}$  (0.055 mL, 0.40 mmol)及び  $\text{KPF}_6$  (73.6 mg, 0.40 mmol)の MeOH (8 mL)溶液を混合させ、室温で 1 時間攪拌した。析出した黒緑色粉末を減圧ろ過し、MeOH (10 mL)で洗浄し、デシケータで 12 時間乾燥することによって、目的の錯体を得た (99.1 mg, 0.065 mmol, 収率 65%)。IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ , Figure III-13); 3412m, 3065m, 2958m, 1603m, 1509s, 1455m, 1389m, 1358m, 1313m, 1254m, 1208m, 1181m, 1111m, 1022m, 961m, 845s, 781m, 753m, 658m, 558m, 535m, 420w; Anal. Calc. for  $\text{C}_{72}\text{H}_{66}\text{N}_8\text{O}_4\text{Co}_2\text{P}_2\text{F}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : C, 55.75; H, 4.55; N, 7.22%. Found: C, 55.40; H, 4.81; N, 7.02%.

### III-2-3-3. $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{t-Bu}})(\text{bpqa})_2](\text{PF}_6)_2$ の合成・同定

Ar 雰囲気下、bpqa (68.1 mg, 0.20 mmol)の MeOH (4 mL)溶液を  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (49.8 mg, 0.20 mmol)の MeOH (4 mL)溶液に混合させ 30 分間室温で攪拌した溶液に対し、 $\text{H}_4\text{L}^{\text{t-Bu}}$  (32.6 mg, 0.10 mmol),  $\text{Et}_3\text{N}$  (0.055 mL, 0.40 mmol)及び  $\text{KPF}_6$  (73.6 mg, 0.40 mmol)の MeOH (8 mL)溶液を混合させ、室温で 1 時間攪拌した。その後、拡散溶媒として diethyl ether (10 mL)を壁面を伝わらせながらゆっくりと加え、 $-10^\circ\text{C}$  で 3 日間静置して得た沈殿をろ過し、diethyl ether (20 mL)で洗浄することで、目的の錯体を黄緑色粉末として得た (80.7 mg, 0.057 mmol, 収率 57%)。IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ , Figure III-13); 3645w, 3432w, 3076w, 2956m, 1606s, 1515s, 1438s, 1372m, 1358m, 1315s, 1247s, 1182w, 1159w, 1103w, 1053w, 1022w, 965w, 843s, 766m, 739w, 660w, 558s, 420w; Anal. Calc. for  $\text{C}_{64}\text{H}_{62}\text{N}_8\text{O}_4\text{Co}_2\text{P}_2\text{F}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ : C, 53.64; H, 4.50; N, 7.82%. Found: C, 53.72; H, 4.81; N, 7.65%.

#### III-2-3-4. $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{t-Bu}})(\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_2$ の合成・同定

Ar 雰囲気下、tpa (58.1 mg, 0.20 mmol) の MeOH (4 mL) 溶液を  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (49.8 mg, 0.20 mmol) の MeOH (4 mL) 溶液に混合させ 30 分間室温で攪拌した溶液に対し、 $\text{H}_4\text{L}^{\text{t-Bu}}$  (32.6 mg, 0.10 mmol),  $\text{Et}_3\text{N}$  (0.055 mL, 0.40 mmol) 及び  $\text{KPF}_6$  (73.6 mg, 0.40 mmol) の MeOH (8 mL) 溶液を混合させ、室温で 1 時間攪拌した。その後、 $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{t-Bu}})(\text{bpqa})_2](\text{PF}_6)_2$  の合成と同様な手順で目的の錯体を薄緑色粉末として得た (103.2 mg, 0.078 mmol, 収率 78%)。IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ , Figure III-13); 3648w, 3428w, 3078w, 2952m, 1611m, 1542m, 1484m, 1426s, 1396m, 1370m, 1321m, 1261m, 1240m, 1202m, 1160m, 1054m, 1038w, 994w, 968m, 842s, 770m, 732w, 689m, 558m, 504w, 447w; Anal. Calc. for  $\text{C}_{56}\text{H}_{58}\text{N}_8\text{O}_4\text{Co}_2\text{P}_2\text{F}_{12}$ : C, 51.15; H, 4.45; N, 8.52%. Found: C, 50.86; H, 4.54; N, 8.30%.

### III-2-4. 単結晶 X 線構造解析

#### III-2-4-1. [Co<sub>2</sub>(L<sup>t-Bu</sup>)(tqa)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> の単結晶合成・構造解析

II-2-3-1. で得られた、錯体粉末を acetone に溶解させガラス管に移し、hexane をゆっくりと加え封管し、室温で1日間拡散させることで、結晶溶媒にアセトン3分子、対アニオンである PF<sub>6</sub> を2分子含む、黒緑色の針状結晶を得ることが出来た。その結晶構造・結晶パラメータを Fig. III-14, Table III-1, 3 に示す。Co-N/O の平均結合距離が 2.177/2.067 Å と比較的長い値を有していることから、Co(II) の電子状態であることが示唆され、MOS 値が -1.267 と Sq(-1) の電子状態に近い値を示していることから、この錯体は Co<sup>II</sup>-[Sq-Sq]-Co<sup>II</sup> の電子状態であることが明らかになった。Σ 値が 100.74 ° と 0 ° から大きく離れた値を示していることから、Co(II) 種に由来する大きな歪みが観測された。

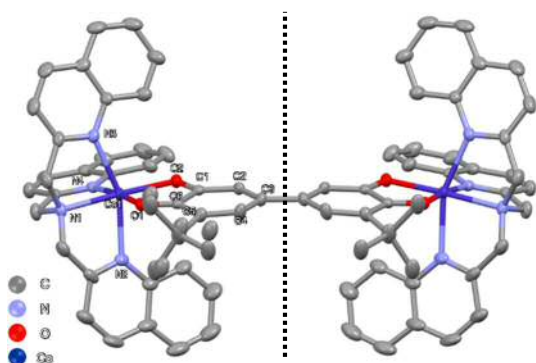


Figure III-14. [Co<sub>2</sub>(L<sup>t-Bu</sup>)(tqa)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> の結晶構造

Table III-1. [Co(DBSq)(tqa)]<sup>+</sup> の

各種結合パラメータ

bonds	distances (Å)	bonds	distances (Å)
Co1-O1	2.150(2)	C1-C2	1.40(1)
Co1-O2	1.983(2)	C2-C3	1.36(1)
Co1-N1	2.121(3)	C3-C4	1.46(1)
Co1-N2	2.237(3)	C4-C5	1.39(1)
Co1-N3	2.202(3)	C5-C6	1.46(1)
Co1-N4	2.148(2)	C6-C1	1.47(1)
		C6-O1	1.245(4)
		C1-O2	1.293(4)

Atom1	Atom2	Atom3	angle (°)	Atom1	Atom2	Atom3	angle (°)
O1	Co1	O2	78.87(8)	O2	Co1	N3	102.25(9)
O1	Co1	N1	91.50(9)	O2	Co1	N4	107.03(9)
O1	Co1	N2	83.14(9)	N1	Co1	N4	82.6(1)
O1	Co1	N3	94.18(9)	N1	Co1	N2	78.1(1)
O1	Co1	N4	173.72(9)	N1	Co1	N3	78.5(1)
O2	Co1	N1	170.4(1)	N4	Co1	N2	93.5(1)
O2	Co1	N2	100.19(9)	N4	Co1	N3	86.7(1)
				N2	Co1	N3	156.4(1)

また、オキソレン配位子上の *t*-Bu 基について、測定温度である 100 K 下において、わずかにディスオーダーしていることが明らかになり、これは自由回転容易な *t*-Bu 基由来の性質が現れているものと考えられる(Fig. III-15)。

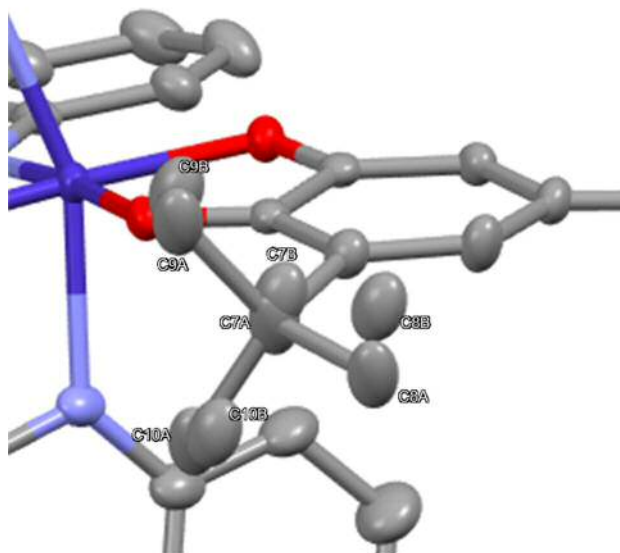


Figure III-15.  $[\text{Co}_2(\text{L}^{t\text{-Bu}})(\text{tqa})_2]^{2+}$  の結晶構造中の *t*-Bu 基のディスオーダー

特にテトラオキソレン配位子上に着目すると、その C-C/O 間結合距離から、明らかに芳香族性を失っており、Figure III-16 に示したように Sq 種のラジカルが再結合したような構造であることが示唆される。

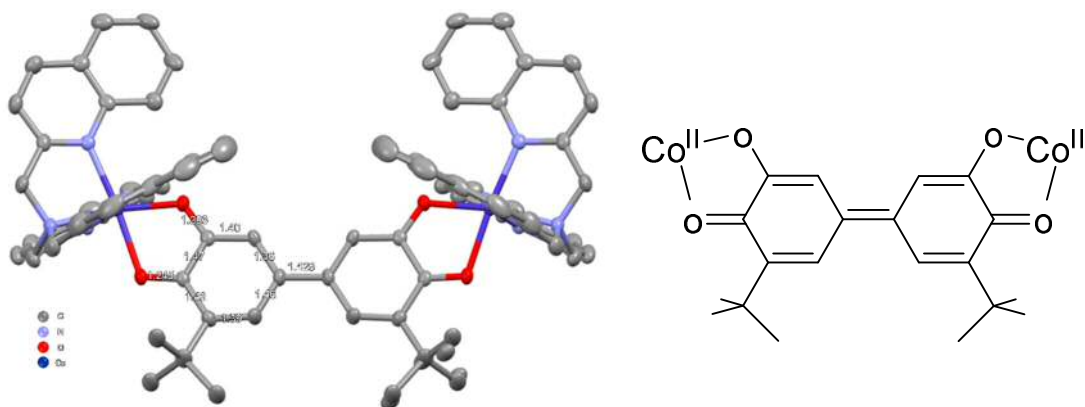


Figure III-16.  $[\text{Co}_2(\text{L}^{t\text{-Bu}})(\text{tqa})_2]^{2+}$  の結晶構造中の詳細なジオキソレン構造

### III-2-4-2. [Co<sub>2</sub>(L<sup>t-Bu</sup>)(pbqa)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> の単結晶合成・構造解析

II-2-3-2. で得られた、錯体粉末を acetone に溶解させガラス管に移し、hexane をゆっくりと加え封管し、室温で1日間拡散させることで、結晶溶媒にアセトン2分子、対アニオンである PF<sub>6</sub> を2分子含む、黒緑色の針状結晶を得ることが出来た。その結晶構造・結晶パラメータを Fig. III-17, Table III-2, 3 に示す。Co-N/O の平均結合距離が 2.153/2.059 Å と比較的長い値を有していることから、Co(II) の電子状態であることが示唆され、MOS 値が -0.964 と Sq(-1) の電子状態に近い値を示していることから、この錯体は Co<sup>II</sup>-[Sq-Sq]-Co<sup>II</sup> の電子状態であることが明らかになった。Σ 値が 98.3° と 0° から大きく離れた値を示していることから、Co(II) 種に由来する大きな歪みが観測された。また、[Co<sub>2</sub>(L<sup>t-Bu</sup>)(tqa)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> と同様に *t*-Bu 基のディスオーダーや Sq 種ラジカルの再結合が観測された。

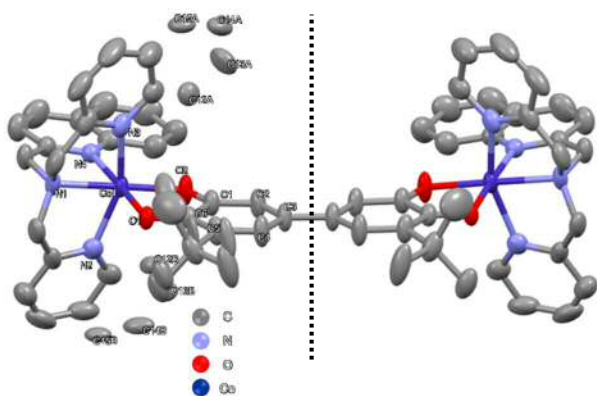


Figure III-17. [Co<sub>2</sub>(L<sup>t-Bu</sup>)(pbqa)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> の結晶構造

Table III-2. [Co<sub>2</sub>(L<sup>t-Bu</sup>)(pbqa)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> の各種結合パラメータ

bonds	distances (Å)	bonds	distances (Å)
Co1-O1	2.145(3)	C1-C2	1.467(6)
Co1-O2	1.973(3)	C2-C3	1.380(6)
Co1-N1	2.141(4)	C3-C4	1.400(6)
Co1-N2	2.166(5)	C4-C5	1.436(6)
Co1-N3	2.139(3)	C5-C6	1.359(6)
Co1-N4	2.164(5)	C6-C1	1.446(6)
		C6-O1	1.256(5)
		C1-O2	1.300(6)
		C4-C4	1.425(6)

Atom1	Atom2	Atom3	angle (°)	Atom1	Atom2	Atom3	angle (°)
O1	Co1	O2	79.3(1)	O2	Co1	N4	104.0(2)
O1	Co1	N1	93.3(1)	N1	Co1	N4	78.7(2)
O1	Co1	N2	84.2(1)	N1	Co1	N2	77.7(2)
O1	Co1	N3	175.8(1)	N1	Co1	N3	82.8(1)
O1	Co1	N4	93.8(1)	N4	Co1	N2	156.1(2)
O2	Co1	N1	172.3(2)	N4	Co1	N3	87.0(1)
O2	Co1	N2	99.1(2)	N2	Co1	N3	93.3(1)
O2	Co1	N3	104.5(1)				



特に、補助配位子 pbqa のアキシャル位のキノリン環炭素(C12A-C15A, C12B-C16B)は化学占有率がそれぞれ 0.403, 0.597 と解析でき、これは得られた錯体中に配座異性体が存在するためであると考えられる。しかし、どちらの構造の場合でも、コバルト周りの正八面体からの歪みや、対称性などが大きく変化しないことから、今後本文中で述べる、各種物性には大きな影響がないと考察される (Figure III-18)。

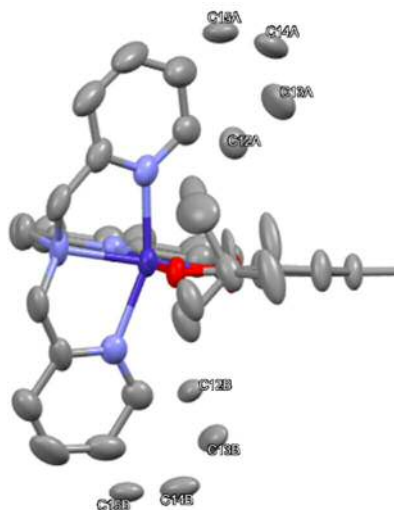


Figure III-18.  $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{t-Bu}})(\text{pbqa})_2]^{2+}$  の結晶構造中のキノリン環のディスオーダー

#### III-2-4-3. 得られた結晶構造の評価・考察

$[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{t-Bu}})(\text{tqa})_2](\text{PF}_6)_2$  及び  $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{t-Bu}})(\text{pbqa})_2](\text{PF}_6)_2$  はどちらも  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-}[\text{Sq-Sq}]\text{-Co}^{\text{II}}$  の電子状態で単離されることが各種結晶パラメータから明らかになった。これらは tqa 及び pbqa が有するキノリン環の弱い配位子場によるものであると考察される。またそれぞれの Co-O/N 結合距離を比較すると、 $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{t-Bu}})(\text{pbqa})_2](\text{PF}_6)_2$  の方が 0.1 Å 程短くなっていることが分かり、このことから、キノリン環に比べて強い配位子場を有するピリジン環に影響が現れていることが示唆され、後の電気化学的測定などからも同様の傾向が示唆された。特に、両錯体とも Sq 種のラジカルが再結合した構造であることが示唆され、後の磁化率測定からも確認できる。

### III-3. 結果と考察

#### III-3-1. 分光学的評価

得られた 4 種の錯体の溶液状態での電子状態を明らかにするために、 $1.0 \times 10^{-4}$  M アセトニトリル溶液中で 300-2000 nm の測定範囲及び 293 K 下で電子スペクトルを測定した(Fig. III-19)。

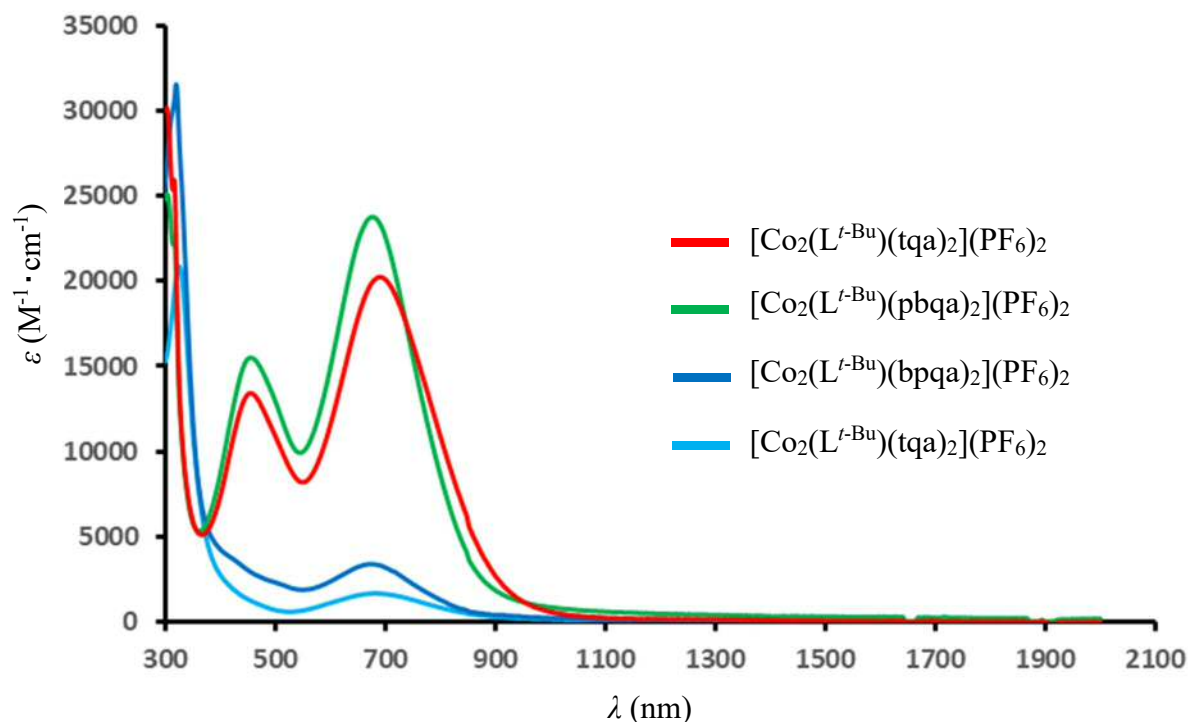


Figure III-19. 4 種の錯体の電子スペクトル

まず、 $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{t-Bu}})(\text{tqa})_2](\text{PF}_6)_2$  及び  $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{t-Bu}})(\text{pbqa})_2](\text{PF}_6)_2$  について比較すると、両錯体とも 450 nm 付近の  $\epsilon$  が  $12,000\text{--}15,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  及び 700 nm 付近の  $\epsilon$  が  $20,000\text{--}25,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  程の 2 種の吸収が観測され、前者は Sq の電子状態を有する錯体にしばしば観測される、配位子内電荷移動遷移 (Internal ligand charge transfer) であり、後者は  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Sq}$  の電子状態に対応する MLCT 吸収帯であると、既報を参考に同定した<sup>19)</sup>。一方で  $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{t-Bu}})(\text{bpqa})_2](\text{PF}_6)_2$  及び  $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{t-Bu}})(\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_2$  は 680 nm 付近の  $\epsilon$  が  $2000\text{--}4000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  程の吸収が見られ、これは  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Cat}$  の電子状態に対応する LMCT 吸収帯であると、既報を参考に同定した<sup>19)</sup>。

特に Fig. III-20 の  $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{t-Bu}})(\text{bpqa})_2](\text{PF}_6)_2$  の  $1.0 \times 10^{-4}$  M ブチロニトリル溶液中での温度可変の電子スペクトルから、233 K の低温領域では  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Cat}$  の電子状態に由来する LMCT 吸収帯が、373 K の高温領域では  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Sq}$  の電子状態に由来する MLCT 吸収帯が観測されるような、熱誘起の VT を示す錯体であることが示唆された。また、二核錯体の場合、 $\text{Co}^{\text{III}}\text{-[Cat-Cat]}\text{-Co}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{Co}^{\text{II}}\text{-[Sq-Sq]}\text{-Co}^{\text{II}}$  の協奏的な 1 段階の VT か、 $\text{Co}^{\text{III}}\text{-[Cat-Cat]}\text{-Co}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{Co}^{\text{III}}\text{-[Cat-Sq]}\text{-Co}^{\text{II}} \rightleftharpoons \text{Co}^{\text{II}}\text{-[Sq-Sq]}\text{-Co}^{\text{II}}$  の中間状態を経由する 2 段階の VT の 2 種の変化が期待されるが、中間状態を経由する場合、 $[\text{Cat-Sq}]$  の配位子内混合原子価に由来する IVCT (Inter Valence Charge Transfer) が 1200-1400 nm に観測されることが報告されており<sup>22)</sup>、その吸収帯が昇温過程で確認されないため、前者の 1 段階の協奏的な VT を示していると考察された。

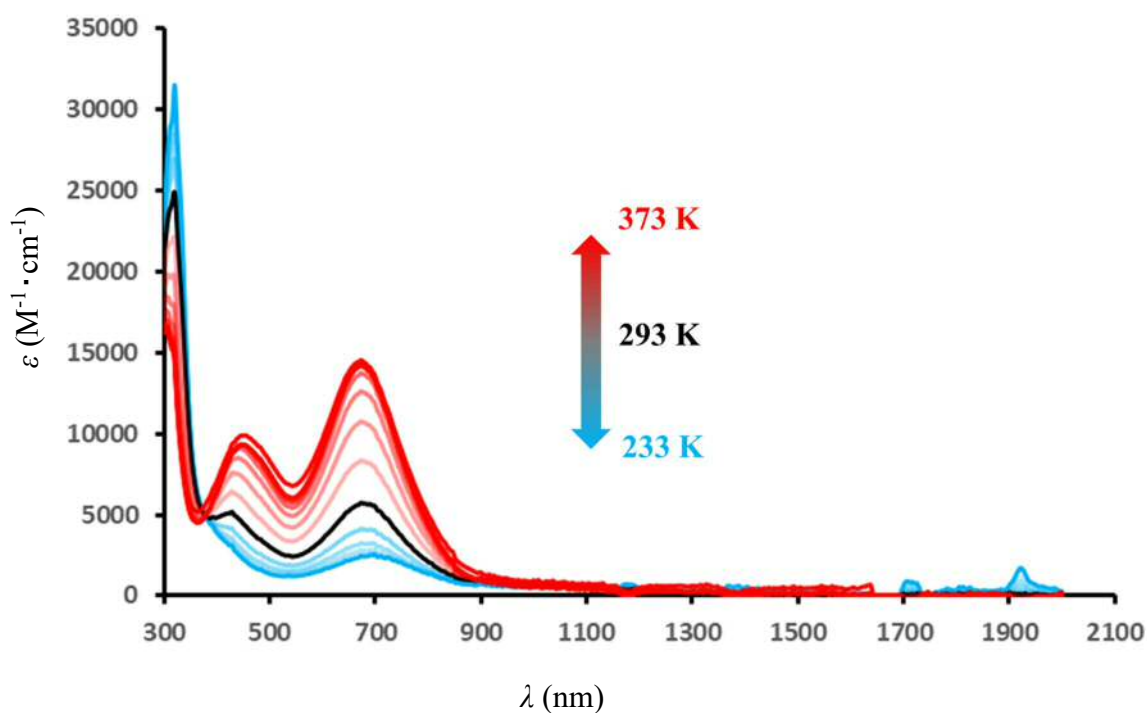


Figure III-20.  $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{t-Bu}})(\text{bpqa})_2](\text{PF}_6)_2$  の電子スペクトルの温度依存性

### II-3-2. 電気化学的評価

より詳細な溶液状態の電子状態を明らかにするためにアセトニトリル溶液中、参照電極に Ag/AgNO<sub>3</sub>、電解質に 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>、電極に白金電極、スキャン速度を 50 mV/s の条件でサイクリックボルタモグラム(Cyclic Voltammogram: CV)を測定した(Fig. III-21, Table III-4)。Cat/Sq 及び Co<sup>III</sup>/Co<sup>II</sup> の酸化還元波をそれぞれ I, II 及び III, IV とする。得られた CV から想定される電子状態と酸化還元スキームを Fig. III-22 に示す。[Co<sub>2</sub>(L<sup>t-Bu</sup>)(tqa)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> と [Co<sub>2</sub>(L<sup>t-Bu</sup>)(pbqa)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> を比較すると、[Co<sub>2</sub>(L<sup>t-Bu</sup>)(pbqa)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> の III, IV の酸化還元波が還元側に 0.2 V 程シフトしていることが分かり、この結果から、ピリジン環がキノリン環より強い配位子場を有することに起因する、Co<sup>III</sup> 種の安定化が示唆された。これは第 II 章で説明した単核コバルト錯体と同様の傾向である。また、[Co<sub>2</sub>(L<sup>t-Bu</sup>)(bpqa)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> と [Co<sub>2</sub>(L<sup>t-Bu</sup>)(tpa)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> の III, IV の酸化還元波に関して、[Co<sub>2</sub>(L<sup>t-Bu</sup>)(tpa)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> はピリジン環の配位子場の強さに起因し、Co<sup>II</sup> 種が不安定であると考えられ、その酸化波が不明瞭となっていることが示唆された。更に、これらの酸化還元パラメータと熱誘起 VT との相関に関して、第 II 章で説明した Δ<sub>ox-red</sub> 値の他に、両ジオキソレン部分間の電子的相互作用の強度の指標となる、Δ<sub>diox</sub> 値が報告されている<sup>14)</sup>。この Δ<sub>diox</sub> 値は中間電子状態の安定化に寄与していると考えられており、二核コバルト VT 錯体における、1 段階、2 段階などの VT の様式を決定付けるパラメータの 1 つであると報告されている<sup>14)</sup>。その値は両ジオキソレン部分の電位差を示す下式(III-1)で算出される。

$$\Delta_{\text{diox}} \text{ (mV)} = E_{1/2, \text{II}} - E_{1/2, \text{I}} \quad (\text{III-1})$$

この 4 種の錯体の Δ<sub>ox-red</sub> 値、Δ<sub>diox</sub> 値を Table III-4 にまとめた。そして既報の [Co<sub>2</sub>(R<sub>4</sub>spiro)(Me<sub>n</sub>tpa)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>n</sub> (R=Br, H; n= 0,1,2,3) と本研究で得られた 4 種の錯体に関して、その 2 種の酸化還元パラメータをプロットした図が Figure III-23 である<sup>14)</sup>。既報の二核コバルト錯体の Δ<sub>diox</sub> 値が 125-175 mV である一方で、本研究で得られた錯体は 300-380 mV といった非常に大きい値を示していることが明らかになり、スピロ環に比べ、両ジオキソレン部分を直結したビフェニル型架橋配位子の特徴が顕著に表れている。また Δ<sub>ox-red</sub> 値について、[Co<sub>2</sub>(L<sup>t-Bu</sup>)(pbqa)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> 及び [Co<sub>2</sub>(L<sup>t-Bu</sup>)(bpqa)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> がそれぞれ 0.673, -0.654 V と熱誘起の VT を示すために適した値である、0.74 V 以下の値を示していることが明らかになった。

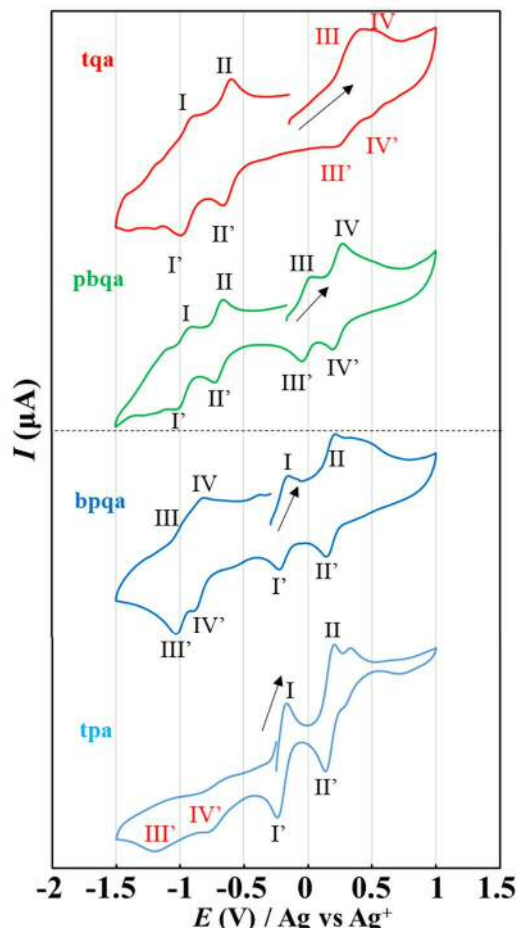


Figure III-21. 4種の錯体のCV  
(tqa, pbqa: 0.10 mM, bpqa, tpa: 1.0 mM)

Table 4. 4種の錯体の酸化還元パラメータ

Complex	$E_{1/2}$ V, ( $\Delta E_p$ / mV)			
	tqa	pbqa	bpqa	tpa
I (I')	-0.956 (75)	-0.981 (67)	-0.197 (54)	-0.204 (67)
II (II')	-0.637 (62)	-0.677 (93)	0.175 (60)	0.169 (67)
III (III')	0.258 (60)	-0.005 (51)	-0.851 (62)	/
IV (IV')	0.384 (61)	0.262 (103)	-0.996 (67)	/
$\Delta_{\text{ox-red}}$ (V)	0.895	0.673	-0.654	/
$\Delta_{\text{diox}}$ (mV)	0.319	0.306	0.372	0.372

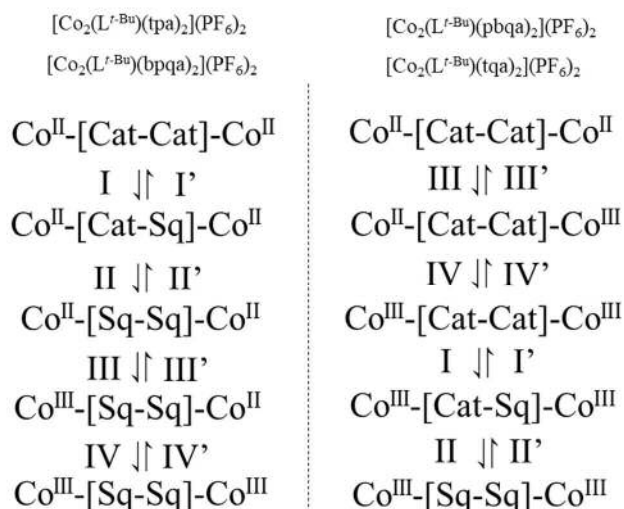


Figure III-22. 4種の錯体の酸化還元過程

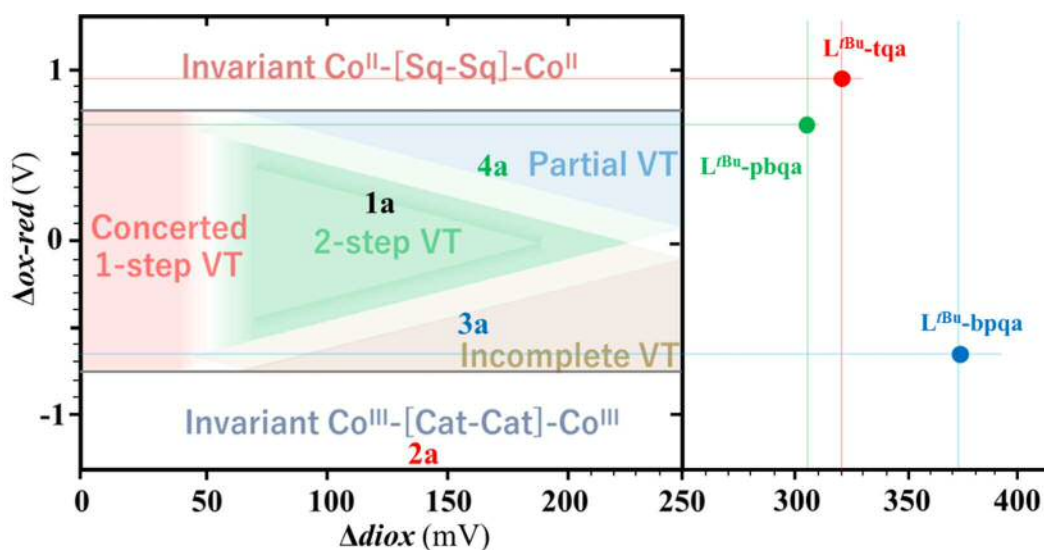


Figure III-23. 4種の錯体の酸化還元パラメータとVTとの相関

### II-3-3. 磁気物性評価

CV 測定の結果を基に、固体状態での 4 種の錯体の磁化率の温度依存性を測定した。測定シーケンスは、常時 0.5 T の磁場印可中で、一度 300 K からスキャンせずに 5 K まで降温し、そこから 1 K/min の掃引速度で 380 K- 5 K- 380 K の順にスキャンしながら行った(Fig. III-24)。

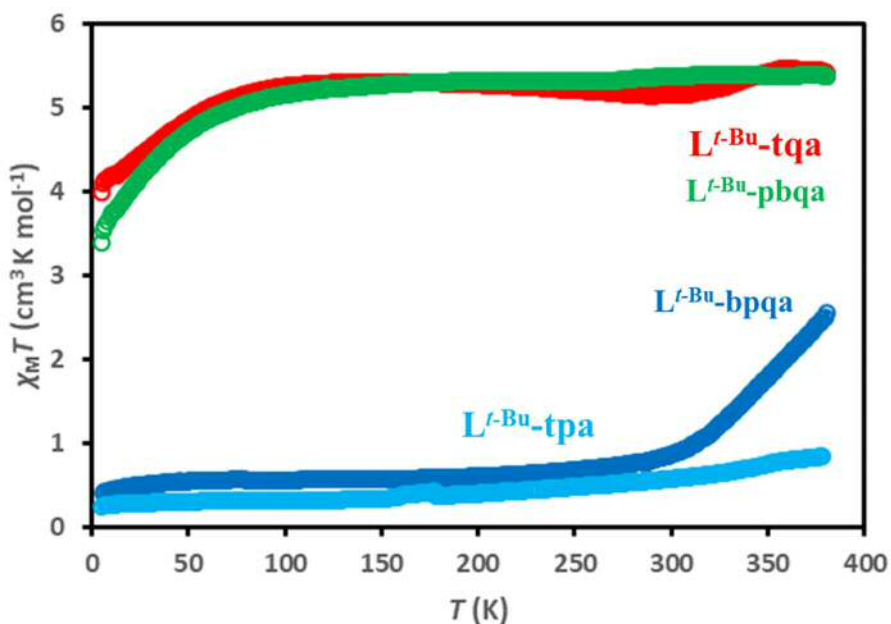


Figure III-24. 5 種の錯体の  $\chi_M T$  vs  $T$  plots (初めの昇温過程のみ描画)

まず、 $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{t-Bu}})(\text{tqa})_2](\text{PF}_6)_2$  と  $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{t-Bu}})(\text{pbqa})_2](\text{PF}_6)_2$  に関して、 $\chi_M T$  値が 100 K- 380 K の温度領域で約  $5.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  といった値を示しており、これは  $hs\text{-Co}^{\text{II}}\text{-[Sq-Sq]-}hs\text{-Co}^{\text{II}}$  ( $S=3/2, 3/2$ ) の電子状態に由来すると考えられる。単結晶 X 線構造解析の結果から、Sq 種のラジカルが分子内で再結合していることが示唆され(Figure III-16)、得られた  $\chi_M T$  値は 2 原子の  $hs\text{-Co}^{\text{II}}$  種に由来するものであると考えられることから、スピンオンリーの式から導出される理論値である  $3.74 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  ( $\chi_M T_{hs\text{-Co}^{\text{II}}} = 1.87 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) よりも高い値を示していることが分かる。これは  $hs\text{-Co}^{\text{II}}$  ( $d^7, S=3/2$ ) 種の  $t_{2g}$  軌道に異方的に電子スピンの存在することに起因する、軌道角運動量の寄与が原因であると考えられる<sup>20)</sup>。これは第 II 章で述べたコバルト単核錯体の場合と同様の効果であると考えられている。

一方で  $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{t-Bu}})(\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_2$  は 5- 380 K にかけて、 $0.2\text{-}0.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  といった  $\chi_M T$  値を示しており、これは  $ls\text{-Co}^{\text{III}}\text{-Cat}$  ( $S=0$ ) の電子状態に由来すると考えられる。高温領域下でのわずかな  $\chi_M T$  値は  $ls\text{-Co}^{\text{III}}$  種の温度に依存しない常磁性項(Temperature Independence Paramagnetism: TIP)または、避けられないわずかな  $hs\text{-Co}^{\text{II}}\text{-Sq}$  種の存在に起因すると考えられる<sup>21)</sup>。

ここで特筆すべきは $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{t-Bu}})(\text{bpqa})_2](\text{PF}_6)_2$ は200 K-380 Kにかけて、 $\chi_{\text{M}}T$ 値が $0.6\text{-}2.6\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$ まで $2.0\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$ 程上昇しており、 $\text{Co}^{\text{III}}\text{-}[\text{Cat-Cat}]\text{-Co}^{\text{III}}\rightleftharpoons\text{Co}^{\text{II}}\text{-}[\text{Sq-Sq}]\text{-Co}^{\text{II}}$ の協奏的な1段階のVTの変化に対応する熱誘起VTの観測が示唆された(Fig. III-25)。これは $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{t-Bu}})(\text{tqa})_2](\text{PF}_6)_2$ で観測された $5.2\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$ の $\chi_{\text{M}}T$ 値に比べ50%程の変化であり、不完全なVTであることが予想される。またこの錯体が熱誘起VTを発現した事実はIII-3-2のCV測定から得られた $\Delta\text{ox-red}$ 値からも支持される結果である。特に電子的相互作用が与える、得られる錯体の電子状態変化に関して、本研究で得られた二核コバルト錯体は、電子的相互作用の強度の指標である $\Delta\text{diox}$ 値が、既報に比べて100-150 mV程大きな値を示しており、オキソレン配位子上の電子の非局在化が顕著であると示唆されることから、中間電子状態を経由し難いと現在考察している<sup>23)</sup>。

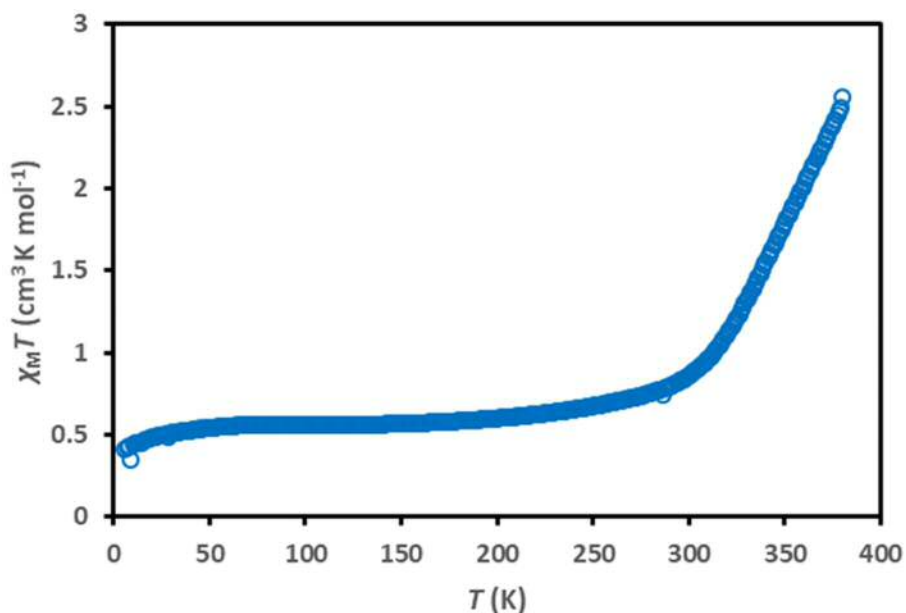


Figure III-25.  $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{t-Bu}})(\text{bpqa})_2](\text{PF}_6)_2$  の  $\chi_{\text{M}}T$  vs  $T$  plots (初めの昇温過程のみ描画)

### III-4. 総括

補助配位子 tpa 及びテトラオキソレン型架橋配位子  $H_4L^{t-Bu}$  を合成し、 $^1H$ NMR で同定した。また、補助配位子  $N_4L$  (tpa, bpqa, pbqa, tqa) と  $H_4L^{t-Bu}$  を含む 4 種の二核コバルト錯体  $[Co_2(L^{t-Bu})(N_4L)_2](PF_6)_2$  を合成し、その内 2 種の単結晶を得ることができ、単結晶 X 線構造解析から、詳細な分子構造を得た。その分子構造から得られた Co-N, O 結合長から、それぞれの電子状態を明らかにした。特にそれぞれのオキソレン配位子上の電子状態に着目すると、両ジオキソレン部位が非常に近接していることに起因し、Sq 種のラジカルが再結合しているような構造が示唆された。次に電子スペクトルから、それぞれ  $Co^{III}$ -[Cat-Cat]- $Co^{III}$ ,  $Co^{II}$ -[Sq-Sq]- $Co^{II}$  の電子状態に対応する LMCT, MLCT 吸収帯が観測され、溶液状態における電子状態が同定され、特に  $[Co_2(L^{t-Bu})(bpqa)_2](PF_6)_2$  は温度変化によりスペクトル形が変化し、熱誘起の VT を示す錯体であることが示唆された。また昇温過程に IVCT 吸収帯が観測されなかったことから、1 段階の協奏的な VT であると示唆された。続く溶液状態での CV 測定から、それぞれの酸化還元パラメータを導出した。電子スペクトルから示唆されたことと同様に、 $[Co_2(L^{t-Bu})(bpqa)_2](PF_6)_2$  は熱誘起 VT の発現可能性の指標となるパラメータである  $\Delta_{ox-red}$  値が、適した値の 0.74 V 以下である -0.654 V といった値を示していた。また、全ての錯体はその両ジオキソレン部位間での電子的相互作用の強度の指標である  $\Delta_{diox}$  値が既報よりも 100-150 mV 程高い値を示しており、ビフェニル骨格由来の特徴が顕著に現れていた。最後に固体状態での磁化率の温度依存性 ( $\chi_{MT}$  vs  $T$  plots) の測定結果から、それぞれの  $\chi_{MT}$  値から、 $[Co_2(L^{t-Bu})(tqa)_2](PF_6)_2$  と  $[Co_2(L^{t-Bu})(pbqa)_2](PF_6)_2$  が  $hs-Co^{II}$ -[Sq-Sq]- $hs-Co^{II}$  ( $S=3/2, 3/2$ ), 一方で  $[Co_2(L^{t-Bu})(tpa)_2](PF_6)_2$  は  $ls-Co^{III}$ -[Cat-Cat]- $ls-Co^{III}$  ( $S=0$ ) の電子状態であることが分かった。特に  $[Co_2(L^{t-Bu})(bpqa)_2](PF_6)_2$  は不完全であるが熱誘起の VT を示すことが示唆され、CV 測定から予想された結果からも支持された。

以上から、本博士論文の第 III 章の研究結果より、二核コバルト錯体においても、第 II 章で合成したキノリン環を含む補助配位子の立体効果が、得られる錯体の配位子場に大きな影響を与えることが明らかになった。また、ビフェニル型のテトラオキソレン型架橋配位子を用いたことにより、既報に比べ非常に強い電子的相互作用を有する錯体を得ることが可能になったが、配位子上の電子の非局在化が極端に起きやすくなったため、2 段階の VT 発現には至らなかったことが予想される。

しかし、例の限られた二核コバルト錯体における、熱誘起 VT を発現する錯体を合成することができ、また、多段階の VT を発現させるための分子設計の新たな基盤を提供できたと考えられ、未だ黎明期である、二核コバルト VT 錯体の研究に大きく貢献できたと強く確信している。



### III-5. 各種データ

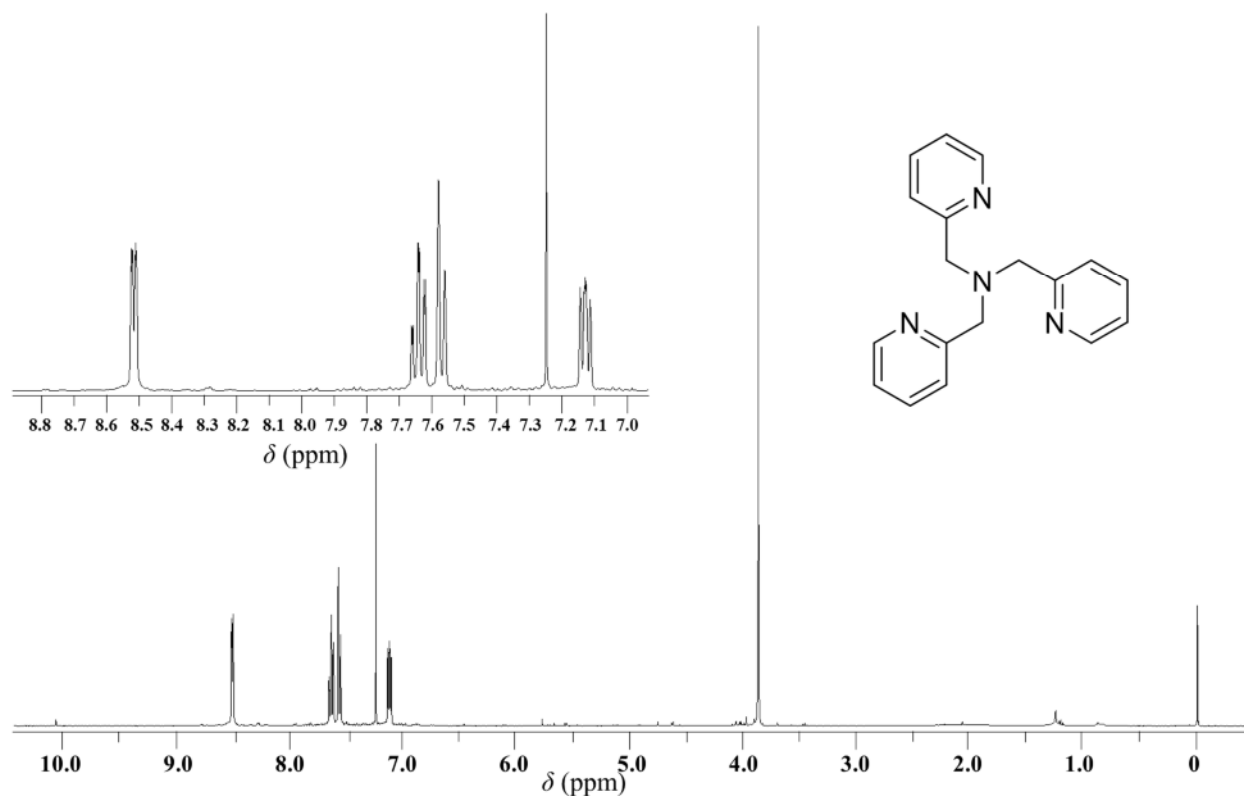


Figure III-2. tpa の <sup>1</sup>H NMR スペクトル(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, r.t.)

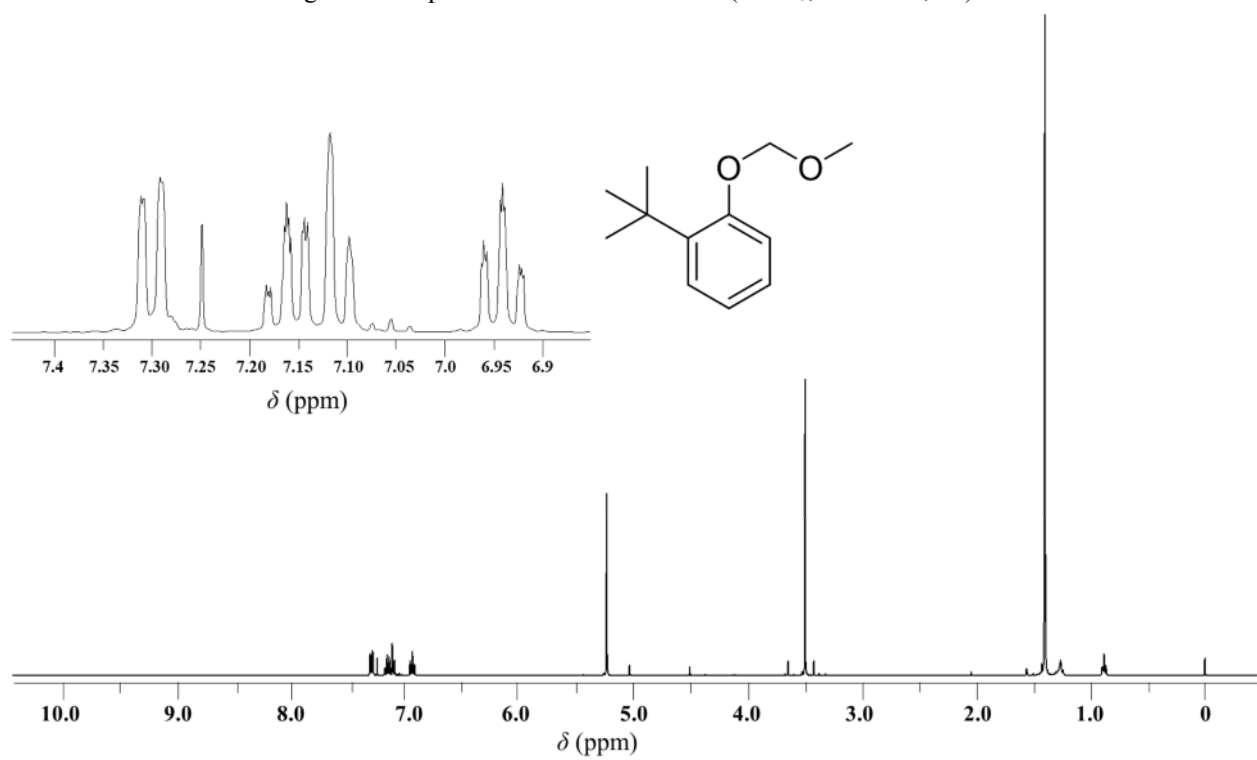


Figure III-4. 化合物 1 の <sup>1</sup>H NMR スペクトル(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, r.t.)

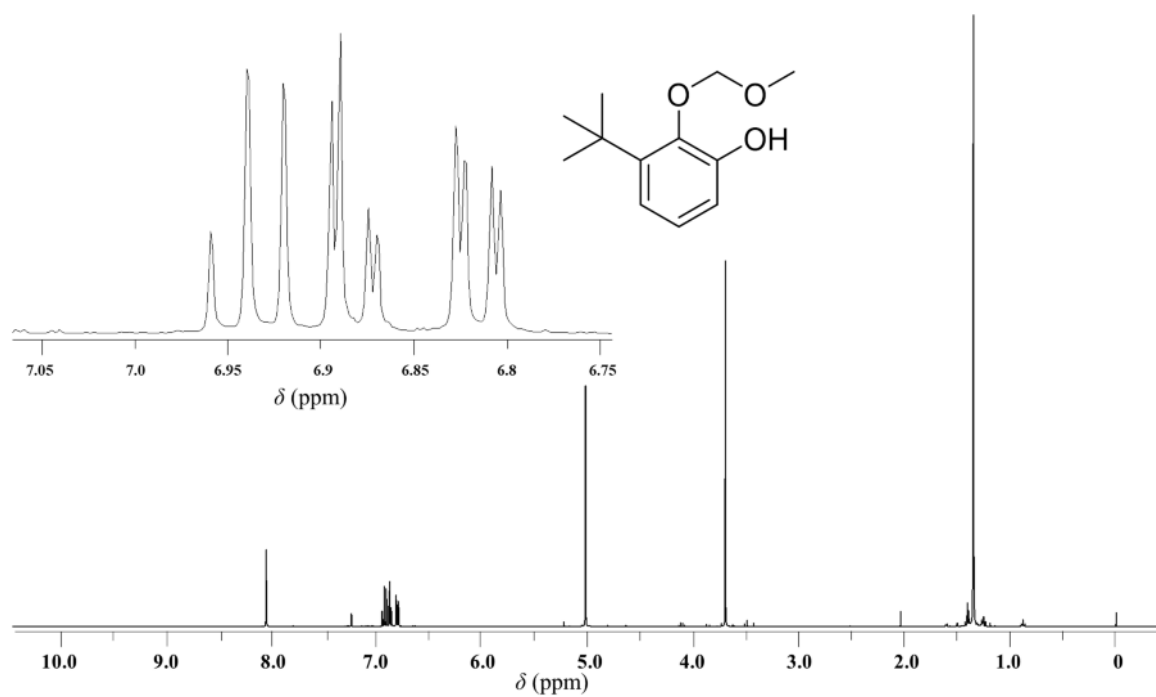


Figure III-5. 化合物 2 の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, r.t.)

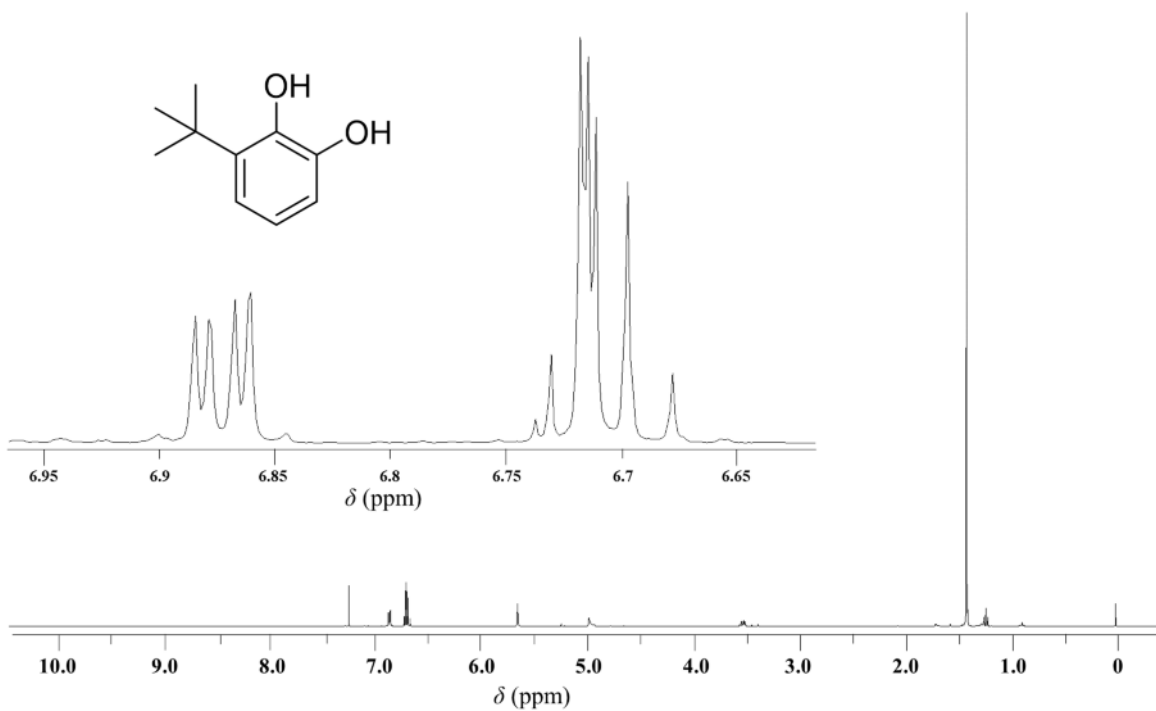


Figure III-6. 化合物 3 の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, r.t.)

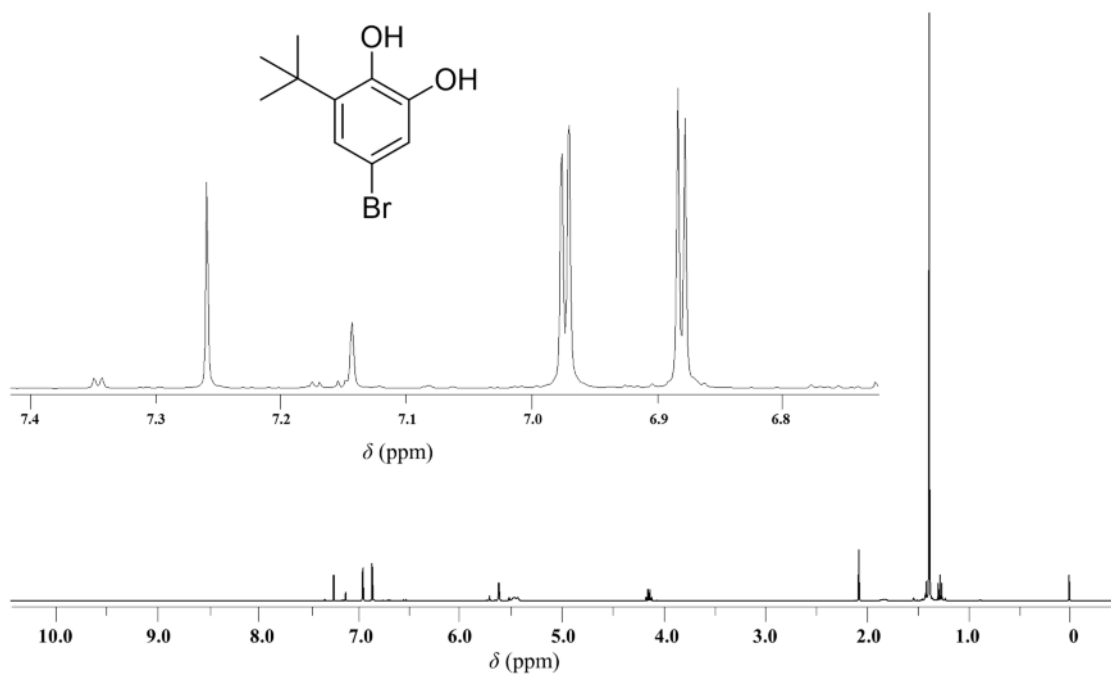


Figure III-7. 化合物 4 の  $^1\text{H NMR}$  スペクトル(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, r.t.)

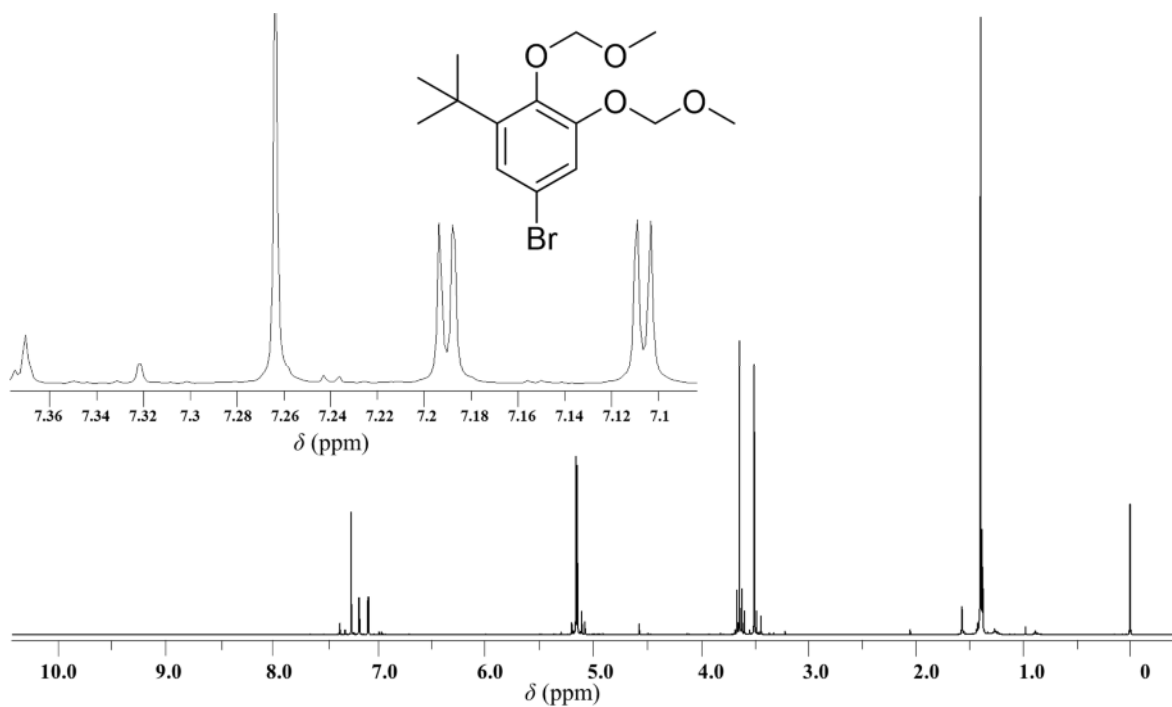


Figure III-8. 化合物 5 の  $^1\text{H NMR}$  スペクトル(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, r.t.)

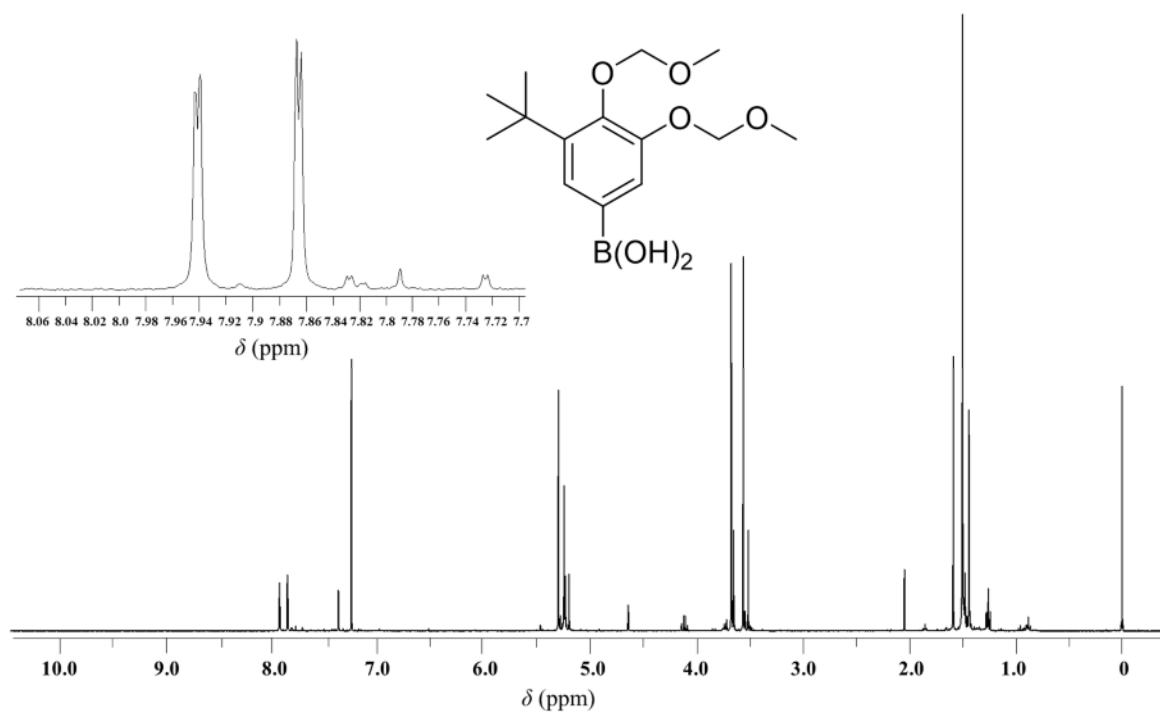


Figure III-9. 化合物 **6** の  $^1\text{H NMR}$  スペクトル( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, r.t.)

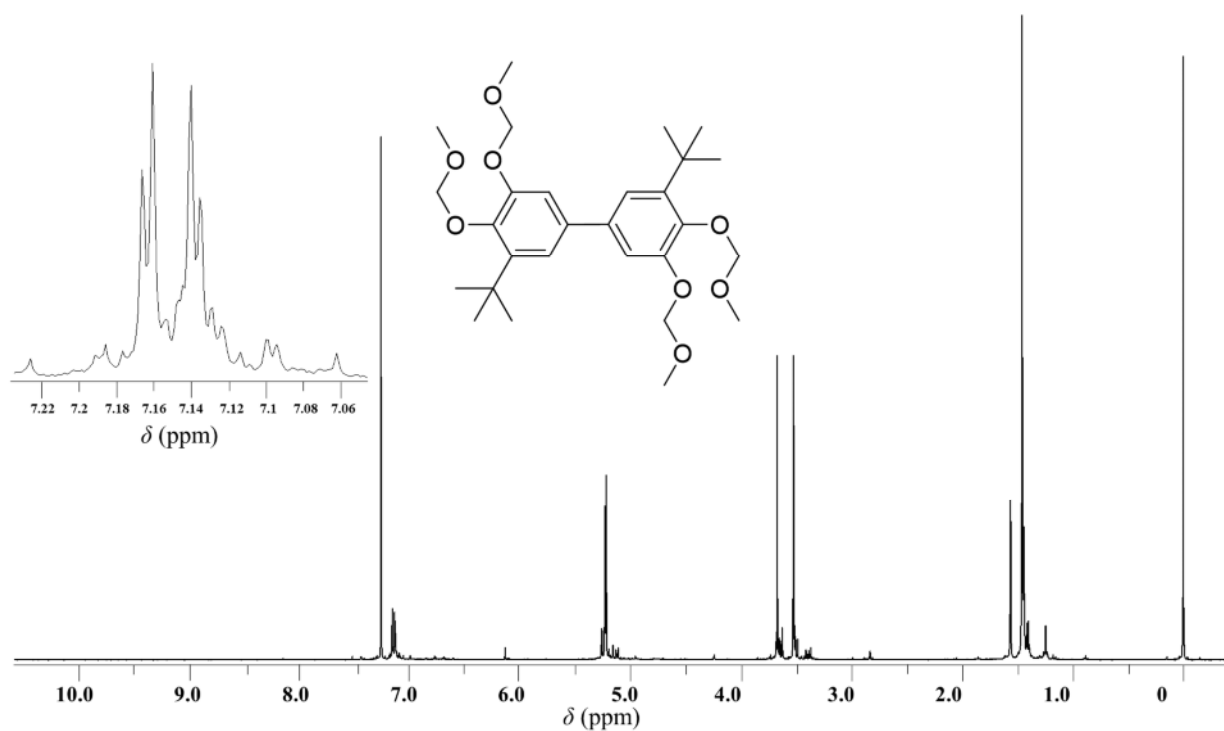


Figure III-10. 化合物 **7** の  $^1\text{H NMR}$  スペクトル( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, r.t.)

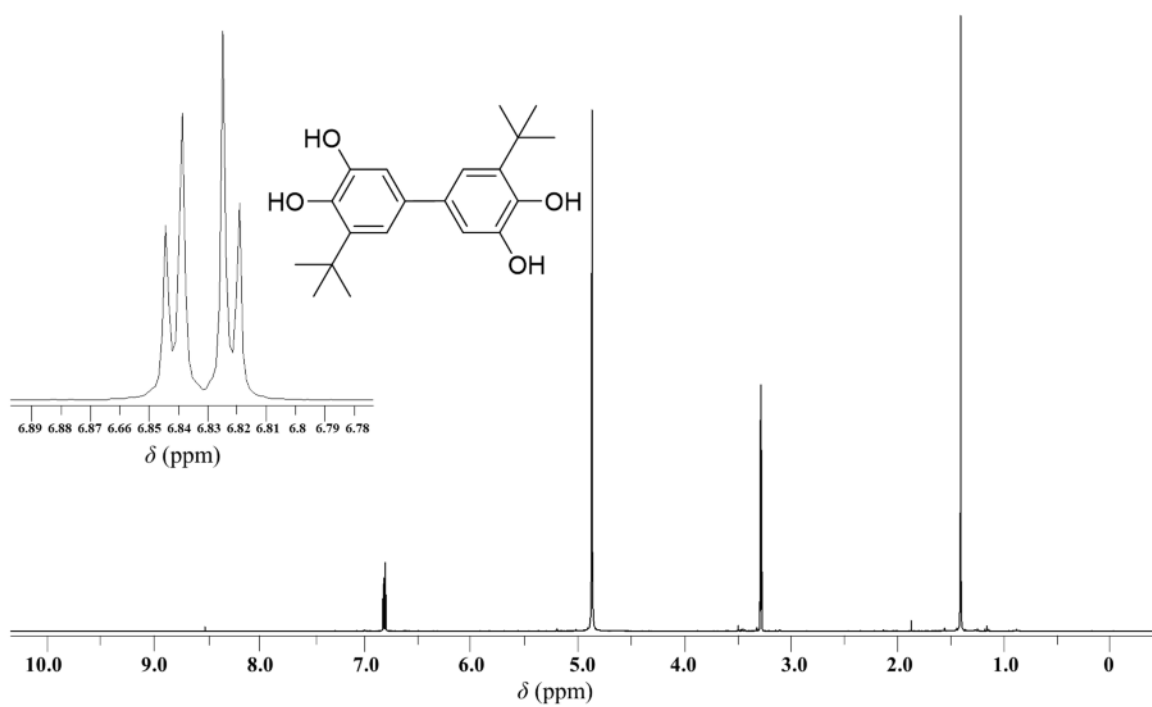


Figure III-11.  $\text{H}_4\text{L}^{t\text{-Bu}}$  の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz, r.t.)

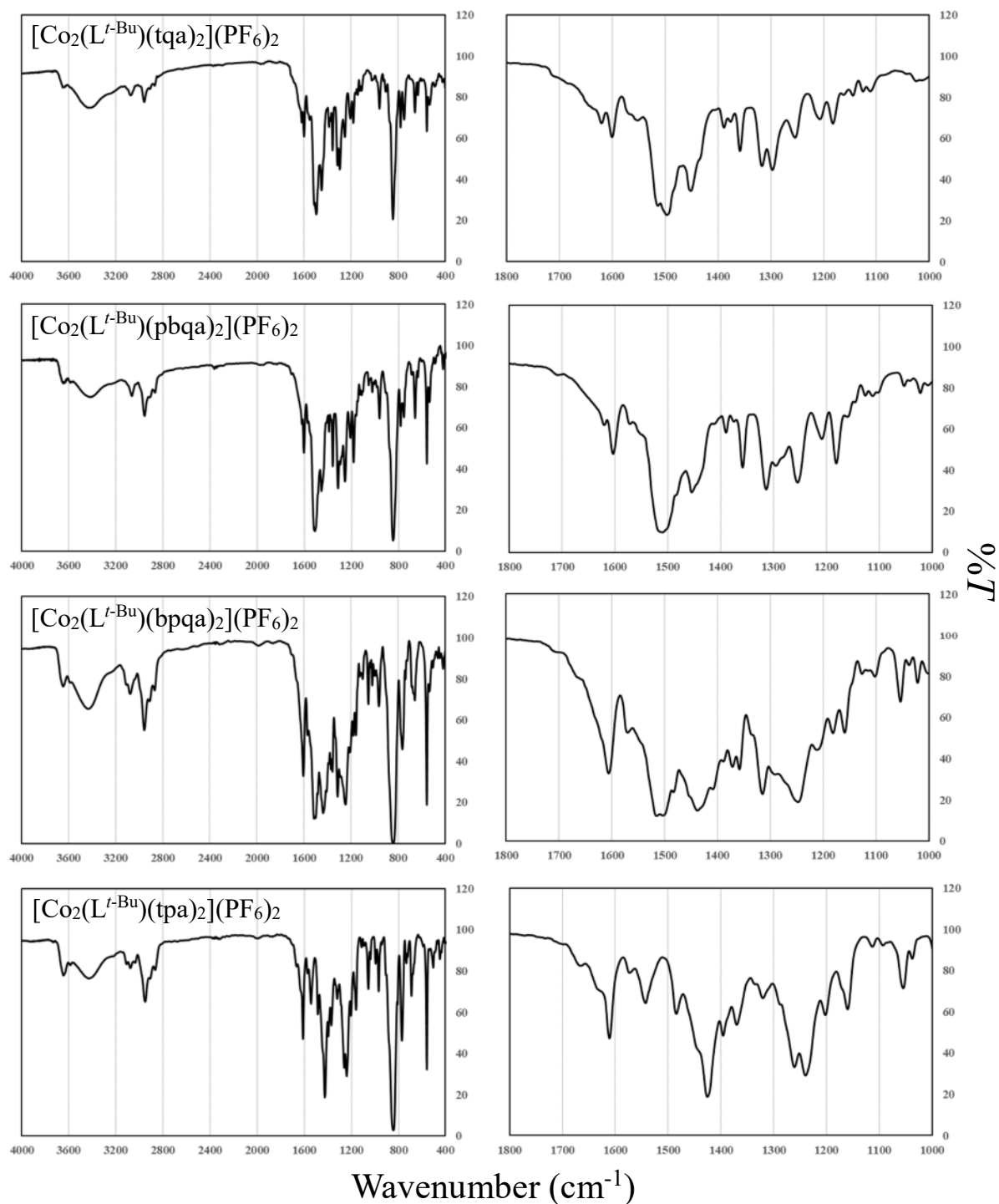


Figure III-12. 4種の錯体のIRスペクトル (KBrディスク, r.t.)

Table III-3. [Co<sub>2</sub>(L<sup>t-Bu</sup>)(tqa)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> 及び [Co<sub>2</sub>(L<sup>t-Bu</sup>)(pbqa)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> の結晶学的データ

	[Co <sub>2</sub> (L <sup>t-Bu</sup> )(tqa)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	[Co <sub>2</sub> (L <sup>t-Bu</sup> )(pbqa)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>
Chemical formula	C <sub>80</sub> H <sub>70</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> F <sub>12</sub> P <sub>2</sub> · 3(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)	C <sub>72</sub> H <sub>66</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> F <sub>12</sub> P <sub>2</sub> · 2(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)
Formula weight	1963.70	1863.59
Crystal system	Monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> 21/ <i>m</i>	<i>P</i> 21/ <i>m</i>
<i>a</i> /Å	9.2480(3)	9.1110(4)
<i>b</i> /Å	41.0134(12)	41.1206(10)
<i>c</i> /Å	12.2659(5)	12.1350(3)
<i>β</i> /°	103.376(4)	102.590(3)
Unit Cell Volume		
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	4526.2(3)	4437.1(3)
<i>Z</i>	2	2
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ )/cm <sup>-1</sup>	0.71073	0.71073
No. reflections measured	10397	10309
No. observed reflections	6921	8386
[ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]		
<i>R</i> <i>I</i>	0.0636	0.1069
<i>WR</i> <sup>2</sup>	0.1717	0.2344
T/K	100	100
GOF	1.009	1.128
Max/Min residual electron densities	0.562/-0.529	0.709/-0.428
Measurement	Rigaku XtaLAB P200	Rigaku XtaLAB P200
Programs systems	SHELXL 2018	SHELXL 2018
Structure determination	Olex 2	Olex 2
CCDC deposition number	2067474	2067516

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, R_w = \left[ \frac{\sum \omega (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum \omega (F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

## 第 IV 章 特異なテトラオキソレン型架橋配位子を含む二核コバルト錯体 [Co<sub>2</sub>(L<sup>R</sup>)(N<sub>4</sub>L)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>n</sub> における架橋配位子の置換基効果

### IV-1. 序論

第 I 章で、2020 年に Colette らにより特殊な共役系を有するスピロ環で連結したテトラオキソレン型架橋配位子(H<sub>4</sub>spiroH<sub>4</sub>)及びその四臭素化体の(Br<sub>4</sub>spiroH<sub>4</sub>)と補助配位子 Me<sub>n</sub>tpa (n= 0, 1, 2, 3)を組み合わせた二核コバルト錯体 [Co<sub>2</sub>(R<sub>4</sub>spiro)(Me<sub>n</sub>tpa)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (R= H, Br)について述べた<sup>14)</sup>。その知見を基に、第 IV 章では、補助配位子(N<sub>4</sub>L)に第 III 章で用いた tqa、そしてビフェニル型のテトラオキソレン型架橋配位子(H<sub>4</sub>L<sup>t-Bu</sup>)の *t*-Bu 基を水素、フッ素に置換した配位子[1,1'-biphenyl]-3,3',4,4'-tetraol: H<sub>4</sub>L<sup>H</sup> 及び 5,5'-difluoro-[1,1'-biphenyl]-3,3',4,4'-tetraol: H<sub>4</sub>L<sup>F</sup> を合成し、それらを含む二核コバルト錯体[Co<sub>2</sub>(L<sup>R</sup>)(tqa)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>n</sub> (R=H, F)の合成を目的とする(Fig. IV-1)。特に H<sub>4</sub>L<sup>F</sup> に関しては全く新規の配位子である。この架橋配位子の置換基効果による電子密度制御から、オキソレン部位の電子受容性を制御することができると考えられる。例えば、*hs*-Co<sup>II</sup>-[Sq-Sq]-*hs*-Co<sup>II</sup> で安定化していた [Co<sub>2</sub>(L<sup>t-Bu</sup>)(tqa)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> において、置換基として *t*-Bu 基の代わりにフッ素を導入することで、*hs*-Co<sup>II</sup>-[Sq-Cat]-*ls*-Co<sup>III</sup> の中間電子状態の安定化などが期待され、二段階の VT 発現の足がかりとなることが予想される。

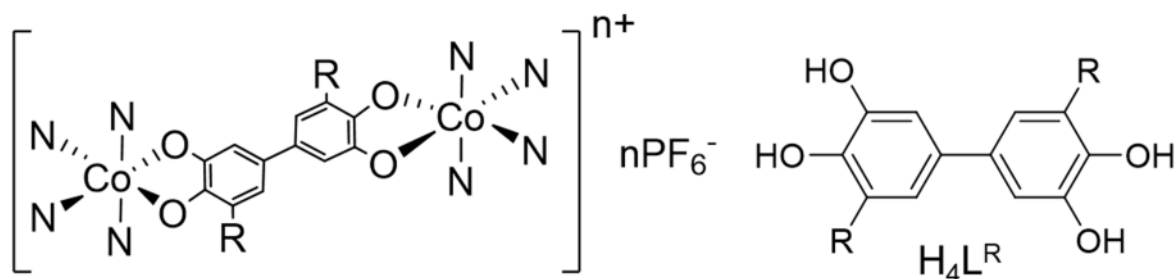


Figure IV-1. H<sub>4</sub>L<sup>R</sup> (R= H, F)の分子構造及び目的の二核コバルト錯体 (R= H, F)



## IV-2. 実験項

### IV-2-1. [1,1'-biphenyl]-3,3',4,4'-tetraol: $H_4L^H$ の合成・同定

Fig. IV-2 に示した合成スキームで目的配位子  $H_4L^H$  を合成した<sup>24)</sup>。

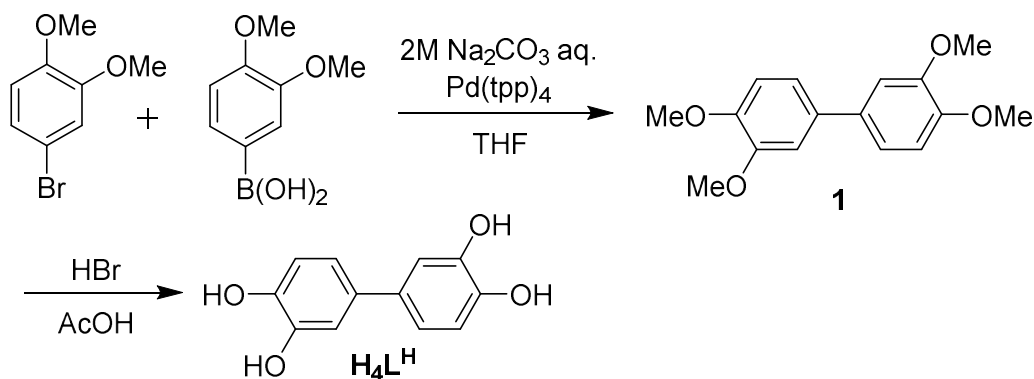
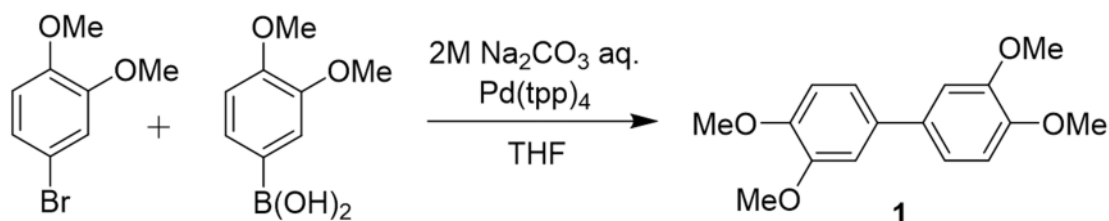


Figure. IV-2.  $H_4L^H$  の合成スキーム

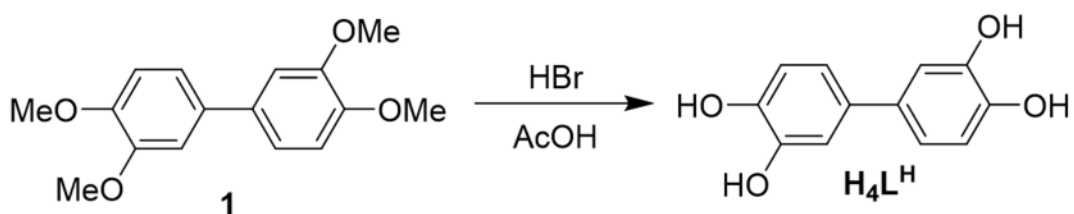
#### IV-2-1-1. 3,3',4,4'-tetramethoxy-1,1'-biphenyl: **1** の合成・同定



#### ・実験手順

Ar 雰囲気下、三ツロフラスコに 3,4-dimethoxyphenylboronic acid (4.368 g, 24.0 mmol) 及び Sodium hydrogen carbonate (7.631 g, 72.0 mmol) を加え、 $H_2O$  (45 mL) で溶解させた。別のフラスコに  $Pd(tpp)_4$  (231.1 mg, 0.2 mmol, 1mol% for Br-compound), 4-Bromo-1,2-dimethoxybenzene (4.341 g, 20.0 mmol) の THF (100 mL) 溶液を調製し、それを先の三ツロフラスコに加え、 $70^\circ C$  で終夜還流した。反応後の溶液をオイルバスから外し、室温になるまで攪拌した。得られた溶液を濃縮し、dichloromethane (50 mL  $\times$  3) で抽出、brine (100 mL  $\times$  1) で洗浄後、得られた有機層を  $Na_2SO_4$  で乾燥させ、ろ過し、濃縮することで粗生成物を得た。その粗生成物を MeOH (20 mL) で洗浄することで、化合物 **1** を灰色固体として得た (5.018 g, 18.3 mmol, 91%)。 $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ , ppm): 7.10 (dd,  $J = 8.4, 2.0$  Hz, 1H, Ar-H), 7.06 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H, Ar-H), 6.94 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H, Ar-H), 3.96 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.93 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>) (Fig. IV-3)

IV-2-1-2. [1,1'-biphenyl]-3,3',4,4'-tetraol:  $H_4L^H$  の合成・同定



・実験手順

Ar 雰囲気下、三ツロフラスコに化合物 **1** (5.018 g, 18.3 mmol), 48% HBr (100 mL) 及び glacial acetic acid (100 mL) を加え、100 °C 下で終夜還流した。反応後の溶液をオイルバスから外し、室温になるまで攪拌した。攪拌後の溶液に Sat. sodium hydrogen carbonate aq. を pH が 7 になるまで加え、diethyl ether (100 mL × 5) で抽出、brine (100 mL × 1) で洗浄、 $Na_2SO_4$  で乾燥後、ろ過し、濃縮することで粗生成物が得られた。その粗生成物を dichloromethane (200 mL) で洗浄することで、 $H_4L^H$  を淡茶色固体として得た (2.581 g, 11.9 mmol, 65%)。 $^1H$  NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ , ppm): 6.94 (d,  $J=2.0$  Hz, 1H, Ar-H), 6.84 (dd,  $J=8.4, 2.4$  Hz, 1H, Ar-H), 6.76 (d,  $J=8.0$  Hz, 1H, Ar-H) (Fig. IV-4)

IV-2-2. 5,5'-difluoro-[1,1'-biphenyl]-3,3',4,4'-tetraol:  $H_4L^F$  の合成・同定

Fig. IV-5 に示した合成スキームで目的配位子  $H_4L^F$  を合成した。

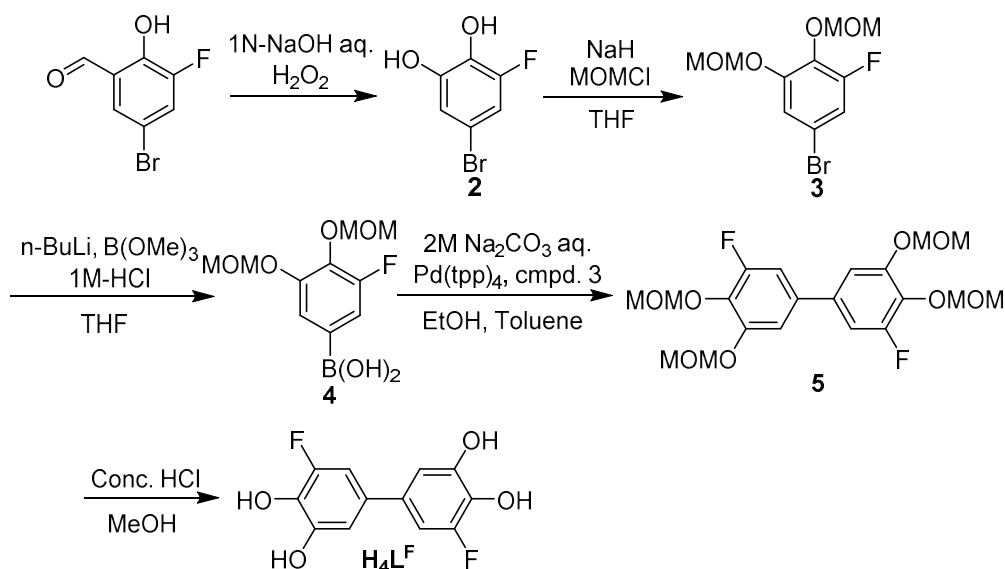
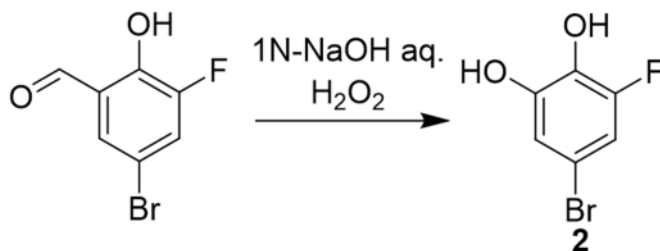


Figure IV-5.  $H_4L^F$  の合成スキーム

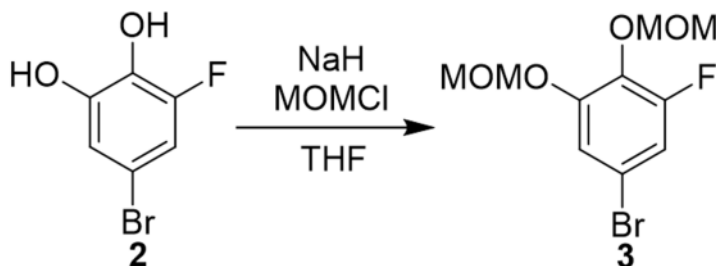
IV-2-2-1. 5-bromo-3-fluorobenzene-1,2-diol: **2** の合成・同定<sup>25)</sup>



・実験手順

Ar 雰囲気下、三ツロフラスコに 5-bromo-3-fluoro-2-hydroxybenzaldehyde (10.0 g, 45.7 mmol) 及び 1 N-NaOH (55 mL) を加え、10 分間室温で攪拌した。攪拌後の溶液に、滴下ロートを用いて 6% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aq. (50 mL) を室温で 40 分かき滴下し、滴下後の溶液を 2 時間攪拌した。得られた溶液に Sat. sodium thiosulfate pentahydrate (50 mL) を加え、その溶液を ethyl acetate (50 mL×3) で抽出、1 M-HCl (50 mL×3), brine (100 mL×1) で洗浄、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥後、ろ過し、濃縮し得られた油状物質を、ethyl acetate を展開溶媒としてシリカゲルに通し、濃縮することで化合物 **2** を橙色固体として得た(8.92 g, 43.0 mmol, 収率 94%)。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 8.54 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H, Ar-*H*), 6.85 (dd, *J* = 7.2, 2.4 Hz, 1H, Ar-*H*), 5.30 (brs, 2H, OH) (Fig. IV-6)

IV-2-2-3. 5-bromo-1-fluoro-2,3-bis(methoxymethoxy)benzene: **3** の合成・同定

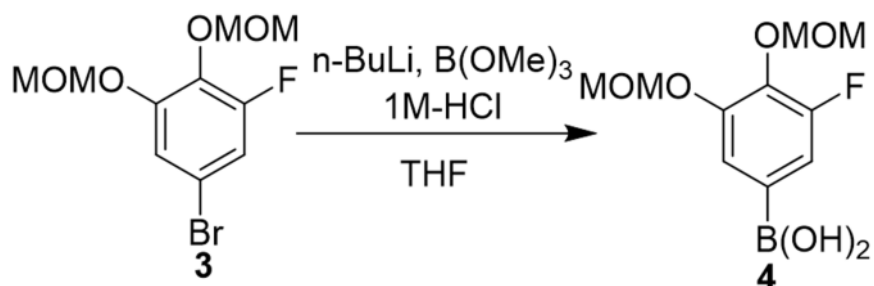


・実験手順

Ar 雰囲気下、三ツロフラスコに Sodium hydride (5.69 g, 142 mmol, dispersion in 60% mineral oil) 及び THF (60 mL) を加え、その溶液に化合物 **2** (8.92 g, 43.0 mmol) の THF(40 mL) 溶液を滴下ロートを用い、0 °C 下で滴下後、1 時間攪拌した。1 時間後、滴下ロートを用いて MOMCl (9.28 mL, 108 mmol) を 0 °C 下で滴下し、室温で終夜攪拌した。得られた溶液に、飽和 NH<sub>4</sub>Cl 溶液(100 mL) を滴下し、反応を停止後、diethyl ether (50 mL×3) で抽出、brine (100 mL×1) で洗浄、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥後、ろ過し、濃縮することで黄色油状物質として粗生成物を得た。それを hexane: ethyl acetate=5:1 の展開溶媒でシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物 **3** を透明油状物質として得た(8.21 g, 28.0 mmol, 収率 65%)。<sup>1</sup>H NMR

(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 7.12 (t, *J* = 2.4, 1H, Ar-*H*), 6.97 (dd, *J* = 9.6, 2.4 Hz, 1H, Ar-*H*), 5.19 (s, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 5.12 (s, 1H, -OCH<sub>2</sub>-), 3.59 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.50 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>) (Fig. IV-7)

#### IV-2-2-4. (3-fluoro-4,5-bis(methoxymethoxy)phenyl)boronic acid: **4** の合成・同定

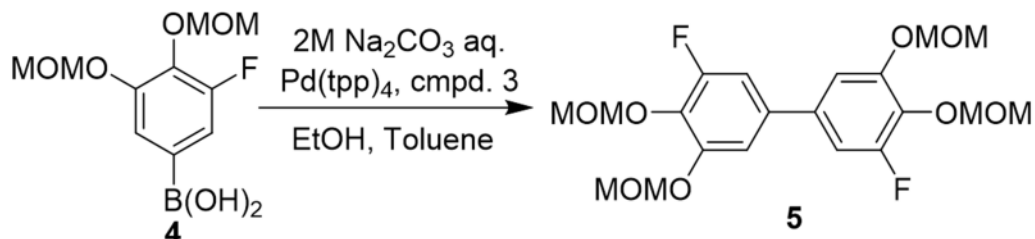


##### ・実験手順

Ar 雰囲気下、三ツロフラスコに化合物 **3** (5.69 g, 19.3 mmol) 及び THF (35 mL) を加え、その溶液に -70 °C 下 (ドライアイス-エタノール浴) で、滴下ロートを用いて 1.6 M *n*-butyl lithium hexane soln. (25 mL, 40 mmol) を滴下し、その溶液を 1.5 時間攪拌した。攪拌後の溶液に trimethyl borate (8.10 g, 78.0 mmol) を滴下し、室温にもどし 3 時間攪拌した。その溶液に 1M-HCl (50 mL) を加え 30 分間攪拌した。得られた溶液に diethyl ether (50 mL) 及び 5%-KOH aq. (50 mL) を用いて、生成物を塩として水層に抽出する操作を計 3 回行った。更にこの操作で得られた水層に 1 M-HCl (50 mL) 及び diethyl ether (50 mL) を加え有機相に生成物を抽出する操作を計 3 回行った。そうして得られた有機層を、brine (100 mL × 3) で洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥後、ろ過し、濃縮することで黄色油状物質として粗生成物を得た。その粗生成物の <sup>1</sup>H NMR を測定した所、芳香環のプロトンがボロン酸の置換により、有意に低磁場シフトしていたため、純度が低いながらも合成が確認できたと判断した (3.37 g, 12.7 mmol, 収率 66%)。この粗生成物を次の反応にそのまま用いた。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 7.72-7.35 (m, 2H, Ar-*H*), 5.32-5.18 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>-), 3.65-3.51 (m, 6H, -OCH<sub>3</sub>) (Fig. IV-8)

IV-2-2-5. 3,3'-difluoro-4,4',5,5'-tetrakis(methoxymethoxy)-1,1'-biphenyl: **5**

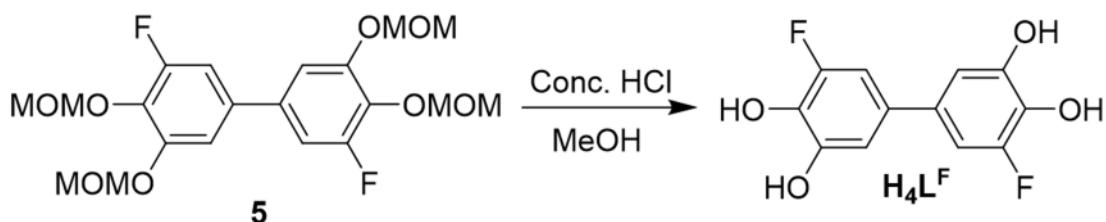
の合成・同定



・実験手順

Ar 雰囲気下、三ツロフラスコに 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aq. (24 mL, 48.0 mmol)を加え、そのフラスコに別に用意した化合物 **4** (3.37 g, 12.7 mmol)の EtOH (40 mL)溶液を加えた。更に別に用意した化合物 **3** (2.54 g, 8.60 mmol)及び Pd(tpp)<sub>4</sub> (99.4 mg, 1 mol% for Br-compound)の toluene (40 mL)溶液を加え、得られた溶液を 85 °C 下で終夜攪拌した。攪拌後の溶液をオイルバスから外し、室温になるまで攪拌した。その溶液を toluene (50 mL×3)で抽出、brine (100 mL×1)で洗浄、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥後、ろ過し、濃縮することで油状物質として粗生成物を得た。それを hexane: ethyl acetate=3:1 の展開溶媒でシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物 **5** を黄色油状物質として得た(2.58 g, 5.99 mmol, 収率 70%)。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 7.08 (t, *J*= 2.0, 1H, Ar-*H*), 6.95 (dd, *J*= 10.8, 2.4 Hz, 1H, Ar-*H*), 5.27 (s, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 5.18 (s, 1H, -OCH<sub>2</sub>-), 3.62 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.53 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>) (Fig. IV-9)

III-2-2-8. 5,5'-di-*tert*-butyl-[1,1'-biphenyl]-3,3',4,4'-tetraol: **H<sub>4</sub>L<sup>t</sup>Bu** の合成・同定



・実験手順

Ar 雰囲気下、三ツロフラスコに化合物 **7** (3.66 g, 7.23 mmol)の MeOH (80 mL)溶液に conc. HCl (4.90 mL)を加え、その溶液を室温で 3 時間攪拌した。攪拌後の溶液に飽和 NaHCO<sub>3</sub> aq. (50 mL)を加え中和し、2 M-HCl (50 mL)及び diethyl ether (50 mL)を加え抽出する操作を計 3 回行った。そうして得られた有機層を brine (100 mL×1)で洗浄、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥後、ろ過し、濃縮することで茶色固体として粗生成物を得た。それを hexane (100 mL)で洗浄す

ることで、 $\text{H}_4\text{L}^{\text{F}}$ を白色固体として得た (1.70 g, 6.15 mmol, 収率 85%, 全収率 24%)。 $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , ppm): 6.76 (t,  $J=2.4$  Hz, 1H, Ar-H), 6.73 (dd,  $J=11.2, 1.6$  Hz, 1H, Ar-H) (Fig. IV-10)

#### IV-2-3. 二核コバルト錯体 $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{tBu}})(\text{N}_4\text{L})_2](\text{PF}_6)_2$ の合成・同定

II-2-1, III-2-1 章で得られた補助配位子 tqa とテトラオキソレン型架橋配位子  $\text{H}_4\text{L}^{\text{R}}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{F}$ )を有する二核コバルト錯体 $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{R}})(\text{tqa})_2](\text{PF}_6)_2$ の合成をそれぞれ行った(Fig. IV-11)。

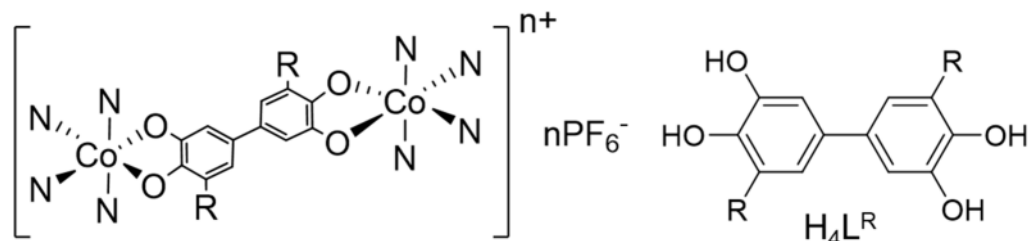


Figure IV-11.  $\text{H}_4\text{L}^{\text{R}}$ の分子構造及び目的の二核コバルト錯体

#### IV-2-3-1. $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{H}})(\text{tqa})_2](\text{PF}_6)_2$ の合成・同定

Ar 雰囲気下、 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (62.3 mg, 0.25 mmol)の MeOH(4 mL)溶液を tqa (110.1 mg, 0.25 mmol)の MeOH (4 mL)懸濁液に混合させ 30 分間室温で攪拌した溶液に対し、 $\text{H}_4\text{L}^{\text{H}}$  (27.3 mg, 0.13 mmol), 脱プロトン化剤としての  $\text{Et}_3\text{N}$  (0.069 mL, 0.50 mmol)及び対アニオン源としての  $\text{KPF}_6$  (92.0 mg, 0.50 mmol)の MeOH (8 mL)溶液を混合させ、室温で 1 時間攪拌した。攪拌後、析出した黒緑色粉末を減圧ろ過し、MeOH (10 mL)で洗浄し、デシケータで 12 時間乾燥することによって、目的の錯体を得た(159 mg, 0.11 mmol, 収率 85%)。IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ , Figure IV-12); 3431w, 3075w, 1620m, 1601m, 1509s, 1432s, 1388m, 1258w, 1219m, 1145w, 1111w, 1025w, 958w, 844s, 781m, 749m, 633w, 581m, 558s, 485w; Anal. Calc. for  $\text{C}_{72}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{O}_4\text{Co}_2\text{P}_2\text{F}_{12}$ : C, 57.54; H, 3.62; N, 7.46%. Found: C, 57.63; H, 3.81; N, 7.14%.

#### III-2-3-2. $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{F}})(\text{tqa})_2](\text{PF}_6)_2$ の合成・同定

Ar 雰囲気下、 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (124.5 mg, 0.50 mmol)の MeOH (7.5 mL)溶液を tqa (220.3 mg, 0.50 mmol)の MeOH (7.5 mL)懸濁液に混合させ 30 分間室温で攪拌した溶液に対し、 $\text{H}_4\text{L}^{\text{F}}$  (63.6 mg, 0.25 mmol), 脱プロトン化剤としての  $\text{Et}_3\text{N}$  (0.139 mL, 1.00 mmol)及び対アニオン源としての  $\text{KPF}_6$  (184.1 mg, 1.00 mmol)の MeOH (15 mL)溶液を混合させ、室温で 1 時間攪拌した。攪拌後、析出した黒緑色粉末を減圧ろ過し、MeOH (20 mL)で洗浄し、デシケータで 12 時間乾燥することによって、目的の錯体を得た(327.6 mg, 0.234 mmol, 収率 94%)。IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ , Figure IV-12); 3648w, 3419w, 3069m, 2921m, 1620m, 1600m, 1571s, 1512s, 1445s, 1330s, 1245s, 1159m, 1143m, 1124m, 1048m, 959m, 906w, 845s, 781m, 746m, 661w, 632w, 557m, 525w, 485w, 456w; Anal. Calc. for  $\text{C}_{72}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{O}_4\text{Co}_2\text{P}_2\text{F}_{12} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ : C, 60.85; H, 3.90; N, 7.89%. Found: C, 60.49; H, 4.37; N, 7.66%.

### IV-3. 結果と考察

#### IV-3-1. 分光学的評価

得られた 4 種の錯体の溶液状態での電子状態を明らかにするために、 $1.0 \times 10^{-4}$  M アセトニトリル溶液中で 300-2000 nm の測定範囲及び 293 K 下で電子スペクトルを測定し、III 章で述べた  $[\text{Co}_2(\text{L}^{t\text{-Bu}})(\text{tqa})](\text{PF}_6)_2$  と比較した(Fig. IV-13)。

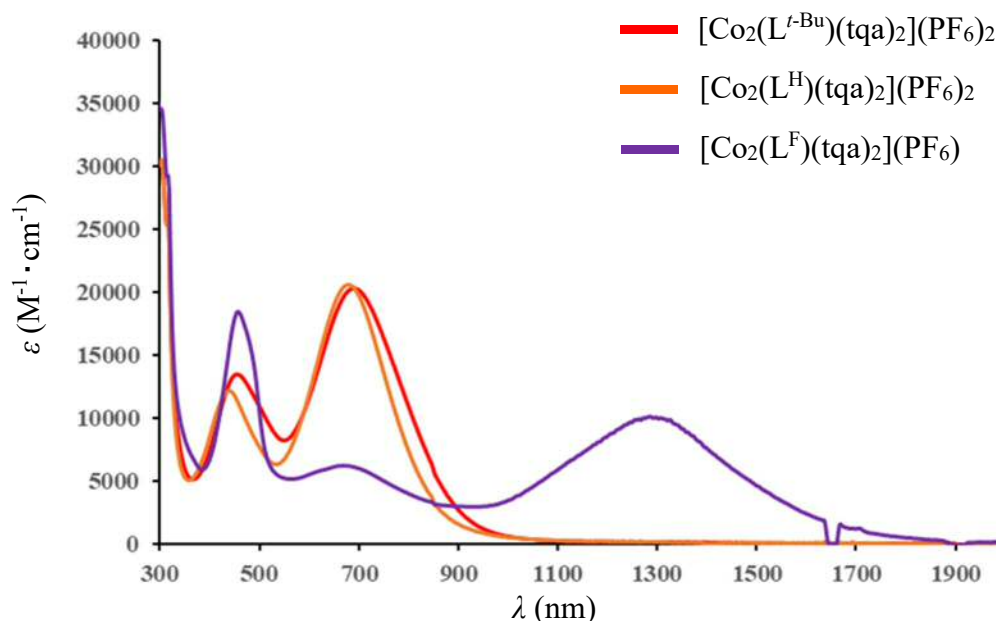


Figure IV-13. 3 種の錯体の電子スペクトル

それぞれのスペクトルについて比較すると、これらの錯体には Sq 種由来の吸収である 450 nm 付近、 $\epsilon$  が  $12,000\text{-}18,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  の配位子内電荷移動遷移及び、 $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Sq}$  の電子状態に対応する 700 nm 付近の  $\epsilon$  が 20,000 ならびに  $6,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  程の MLCT が観測された。この事実より、 $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{H}})(\text{tqa})](\text{PF}_6)_2$  は  $[\text{Co}_2(\text{L}^{t\text{-Bu}})(\text{tqa})](\text{PF}_6)_2$  と同様に、溶液状態では  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-[Sq-Sq]-Co}^{\text{II}}$  の電子状態で存在していることが示唆された。特に  $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{F}})(\text{tqa})](\text{PF}_6)$  において、 $[\text{Cat-Sq}]$  の配位子内混合原子価に対応する混合原子価遷移(Inter Valence Charge Transfer: IVCT)が 1300 nm 付近、 $\epsilon$  が  $10,100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  程の吸収として観測され、この錯体が溶液状態で  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-[Cat-Sq]-Co}^{\text{II}}$  の混合原子価の電子状態で存在していることが示唆された。



#### IV-3-2. 電気化学的評価

より詳細な溶液状態の電子状態を明らかにするためにアセトニトリル溶液中、参照電極に Ag/AgNO<sub>3</sub>、電解質に 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>、電極に白金電極、スキャン速度を 50 mV/s の条件でサイクリックボルタモグラム(Cyclic Voltammogram: CV)を測定した(Fig. IV-14, Table IV-1)。Cat/Sq 及び Co<sup>III</sup>/Co<sup>II</sup> の酸化還元波をそれぞれ I, II 及び III, IV とする。得られた CV から想定される電子状態と酸化還元スキームを Fig. IV-15 に示す。[Co<sub>2</sub>(L<sup>t-Bu</sup>)(tqa)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> と [Co<sub>2</sub>(L<sup>H</sup>)(tqa)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> は溶液状態の電子スペクトル同様、類似の酸化還元波を示しており、双方とも Co<sup>II</sup>-[Sq-Sq]-Co<sup>II</sup> の電子状態であることが示唆された。特に、[Co<sub>2</sub>(L<sup>F</sup>)(tqa)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>) の自然電位が他の 2 種と比べ、大きく還元側にシフトしていることが明らかになり、これは最初の酸化掃引過程で II, III, IV の 3 電子酸化されており、初期の電子状態が Co<sup>II</sup>-[Sq-Cat]-Co<sup>II</sup> の混合原子価の電子状態で存在していることが、電子スペクトル同様示唆された。これらの酸化還元パラメータと熱誘起 VT との相関に関して、第 II 章で述べた Δ<sub>ox-red</sub> 値及び、第 III 章で述べた Δ<sub>diox</sub> 値を Table IV-1 にまとめた。そして既報の [Co<sub>2</sub>(R<sub>4</sub>spiro)(Me<sub>n</sub>tpa)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>n</sub> (R=Br, H; n=0,1,2,3) と第 IV 章で得られた 2 種の錯体に関して、その 2 種の酸化還元パラメータをプロットした図が Figure IV-16 である XXX)。既報の二核コバルト錯体の Δ<sub>diox</sub> 値が 125- 175 mV である一方で、本研究で得られた錯体は 320-330 mV といった第 III 章と同様にスピロ環に比べ、両ジオキソレン部分を直結したビフェニル型架橋配位子の特徴が顕著に表れているが置換基ごとの有意な傾向は見られなかった。また Δ<sub>ox-red</sub> 値について、置換基の電子吸引性を向上させるにつれ(R= *t*-Bu<H<F)、その値がそれぞれ 0.895, 0.813, 0.710 V と熱誘起の VT を示すために適した値である、0.74 V 以下の値に近接していく傾向が見られた。これは I, II で示した Cat/Sq の酸化還元波がその電子受容性の向上により、還元が容易になり、酸化側にシフトしているためであると考えられる。

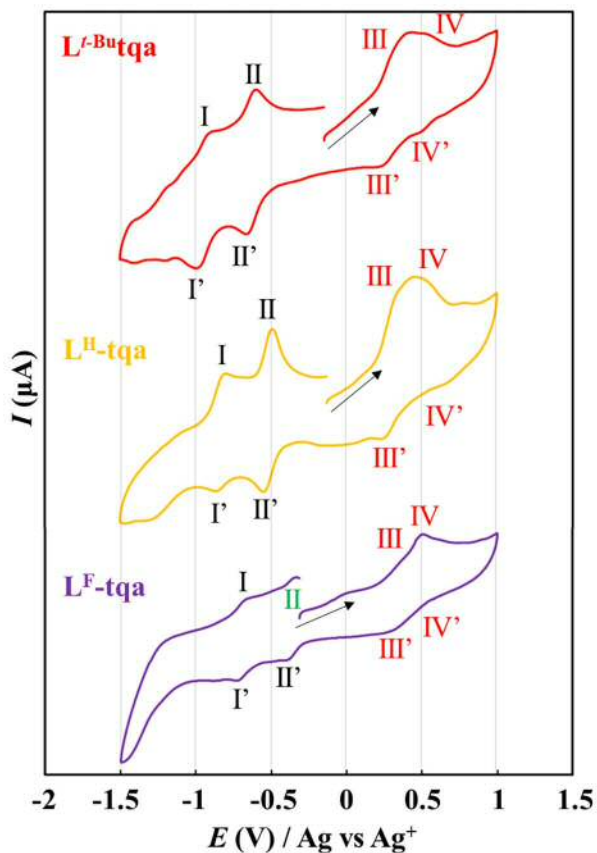


Figure IV-14. 3 種の錯体の CV (0.10 mM MeCN soln.)

Table IV-1. 4 種の錯体の酸化還元パラメータ

Complex	$E_{1/2}/V, (\Delta E_p/mV)$		
	$L^{t-Bu}-tqa$	$L^H-tqa$	$L^F-tqa$
I (I')	-0.956 (75)	-0.833 (52)	-0.693(43)
II (II')	-0.637 (62)	-0.520 (55)	-0.361(51)
III (III')	0.258 (60)	0.294 (85)	0.350(47)
IV (IV')	0.384 (61)		
$\Delta_{ox-red} (V)$	0.895	0.813	0.710
$\Delta_{diox} (mV)$	0.319	0.313	0.332

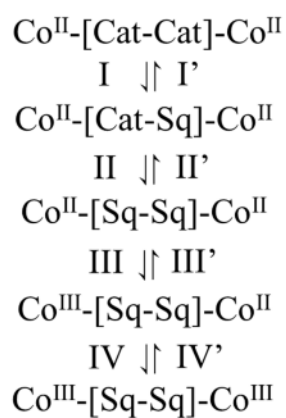


Figure IV-15. 3 種の錯体の酸化還元過程

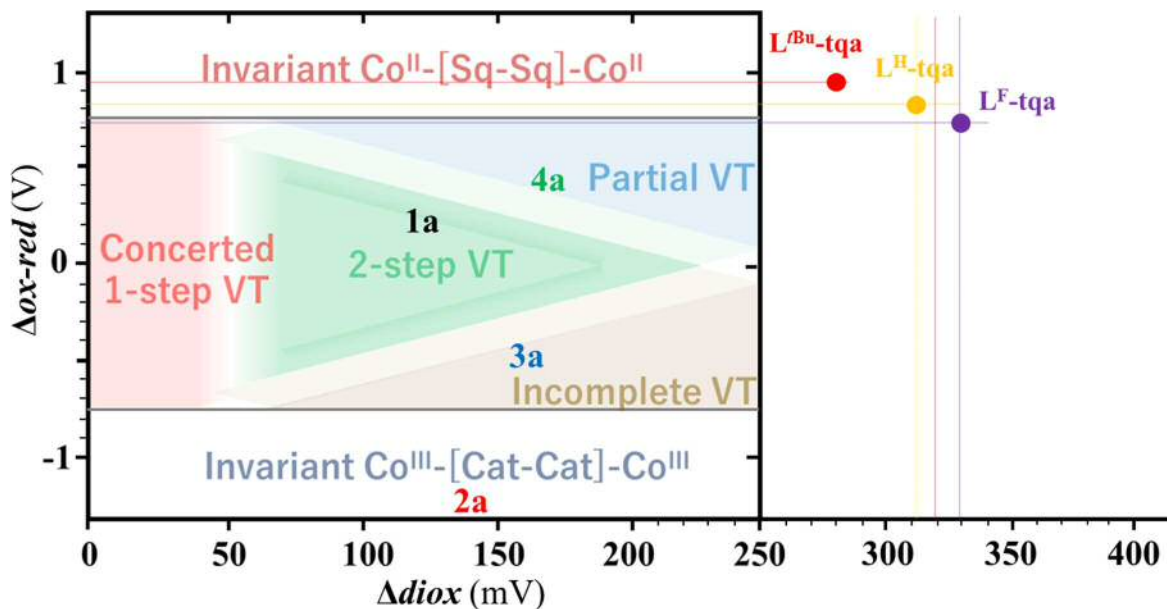


Figure IV-16. 4 種の錯体の酸化還元パラメータと VT との相関

### IV-3-3. 磁気物性評価

CV 測定の結果を基に、固体状態での 3 種の錯体の磁化率の温度依存性を測定した。測定シーケンスは、常時 0.5 T の磁場印可中で、一度 300 K からスキャンせずに 5 K まで降温し、そこから 1 K/min の掃引速度で 380 K- 5 K- 380 K の順にスキャンしながら行った(Fig. IV-17)。

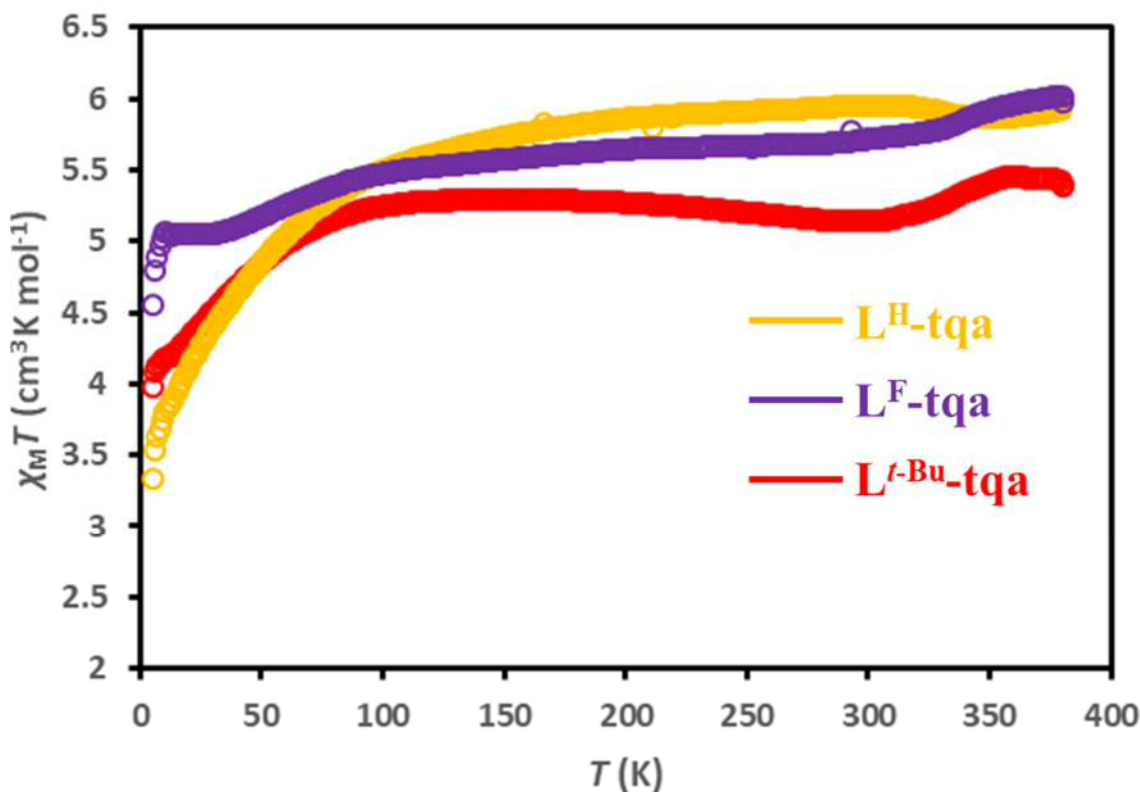


Figure IV-17. 3 種の錯体の  $\chi_M T$  vs  $T$  plots (初めの昇温過程のみ描画)

まず、 $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{H}})(\text{tqa})_2](\text{PF}_6)_2$  に関して、 $\chi_M T$  値が 150 K- 380 K の温度領域で約  $5.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  といった値を示しており、これは  $hs\text{-Co}^{\text{II}}\text{-}[\text{Sq-Sq}]\text{-}hs\text{-Co}^{\text{II}}$  ( $S=3/2, 3/2$ ) の電子状態に由来すると考えられる。 $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{t-Bu}})(\text{tqa})_2](\text{PF}_6)_2$  よりも  $0.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  程  $\chi_M T$  値が高い値を示しているが、この原因は定かでは無く、コバルト周りの正八面体からの歪みの差による、軌道角運動量の保存量の違いに起因するものと現在考察している<sup>20)</sup>。ここで特筆すべきは  $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{F}})(\text{tqa})_2](\text{PF}_6)_2$  は 100 K-380 K にかけて、 $\chi_M T$  値が  $5.5\text{-}5.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  と  $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{t-Bu}})(\text{tqa})_2](\text{PF}_6)_2$  に比べ、 $0.3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  程が高くなっており、これは  $hs\text{-Co}^{\text{II}}\text{-}[\text{Cat-Sq}]\text{-}hs\text{-Co}^{\text{II}}$  の混合原子価の電子状態に由来する Sq 種ラジカルの  $S=1/2$  の寄与によるものと考えられ、固体状態でも、Sq 種ラジカルが安定に存在することが示唆された。また室温、固体状態での ESR 測定からもフリーの有機ラジカルである  $g=2.004$  のシグナルが観測されている(Fig. IV-18)。

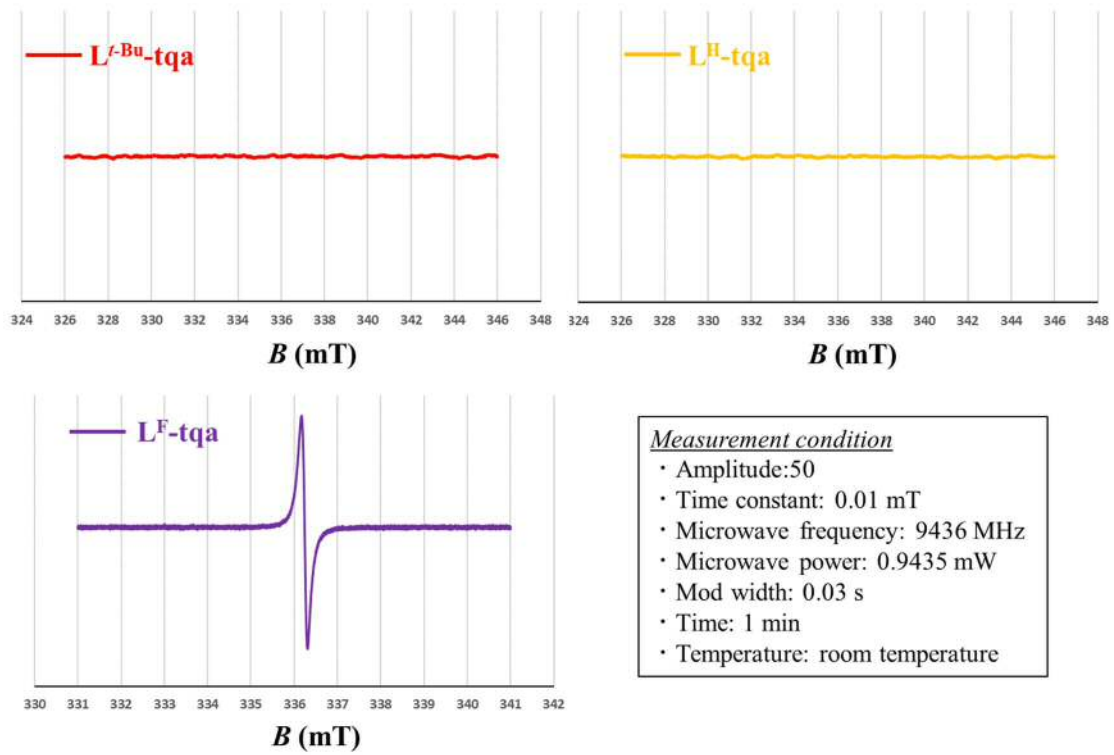


Figure IV-18. 3種の錯体の ESR スペクトル

#### IV-4. 総括

置換基のそれぞれ異なるテトラオキソレン型架橋配位子  $H_4L^R$  ( $R=H, F$ ) を合成し、 $^1H$  NMR で同定した。また、補助配位子  $tqa$  と  $H_4L^R$  ( $R=H, F$ ) を含む 2 種の二核コバルト錯体  $[Co_2(L^R)(tqa)_2](PF_6)_n$  ( $n=1, 2$ ) を合成し、元素分析, IR で同定後、第 III 章で得られた  $[Co_2(L^{t-Bu})(tqa)_2](PF_6)_2$  と比較した。次に電子スペクトルから、特に  $[Co_2(L^F)(tqa)_2](PF_6)_2$  は  $Co^{II}-[Cat-Sq]-Co^{II}$  の混合原子価の電子状態に由来する IVCT 吸収帯が近赤外領域に観測された。これは二核コバルト-オキソレン錯体において、極めて特異な電子状態の単離例である。続く溶液状態での CV 測定から、それぞれの酸化還元パラメータを導出した。電子スペクトルから示唆されたことと同様に、 $[Co_2(L^F)(tqa)_2](PF_6)_2$  は最初の酸化方向の電位の掃引により、3 電子酸化が観測されたため、 $Co^{II}-[Cat-Sq]-Co^{II}$  の電子状態であることが支持された。また、テトラオキソレン架橋配位子上の置換基の電子吸引力、すなわち配位子上の電子受容性が向上するほど、その酸化還元波が酸化側に有意にシフトしていくことが明らかになり、置換基の効果が酸化還元電位に顕著に現れることを示唆した。最後に固体状態での磁化率の温度依存性 ( $\chi_M T$  vs  $T$  plots) の測定結果から、それぞれの  $\chi_M T$  値から、 $[Co_2(L^{t-Bu})(pbqa)_2](PF_6)_2$  は  $[Co_2(L^{t-Bu})(tqa)_2](PF_6)_2$  と同様に  $hs-Co^{II}-[Sq-Sq]-hs-Co^{II}$  ( $S=3/2, 3/2$ ) の電子状態であることが示唆された。特に  $[Co_2(L^F)(tqa)_2](PF_6)_2$  は Sq 種ラジカルの  $S=1/2$  に由来する  $\chi_M T$  値を示していたことから、固体状態においても、特異な混合原子価の電子状態が安定に存在することが示唆された。

以上から、本博士論文の第 IV 章の研究結果から、二核コバルト錯体において、テトラオキソレン架橋配位子上の電子密度を置換基により制御することで、得られる錯体の電子状態を制御できることが明らかになり、その結果、 $hs-Co^{II}-[Sq-Cat]-hs-Co^{II}$  のような、特異な電子状態を単離することができた。第 IV 章で合成した錯体は VT を示さなかったが、VT 発現に重要なコバルト中心とカテコール中心のポテンシャル差の制御が可能であることを示すことができ、今後の VT 錯体の合成の分子設計に、置換基効果による電子密度制御といった、新たな着眼点をもたらしたと強く考えている。

IV-5. 各種データ

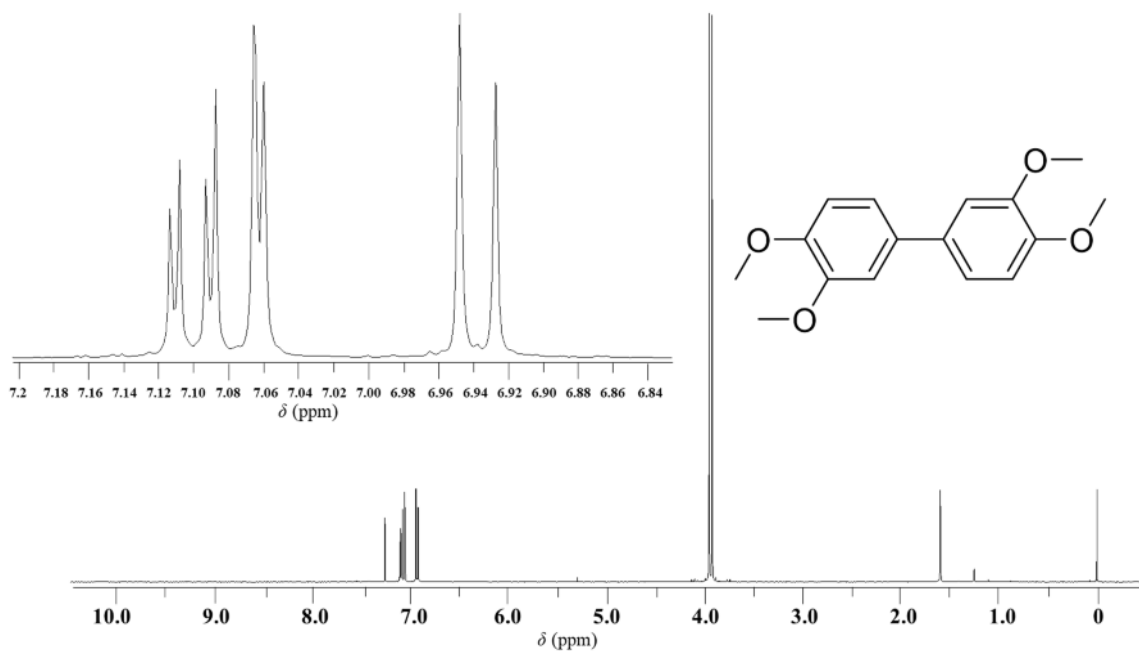


Figure IV-3. 化合物 **1** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, r.t.)

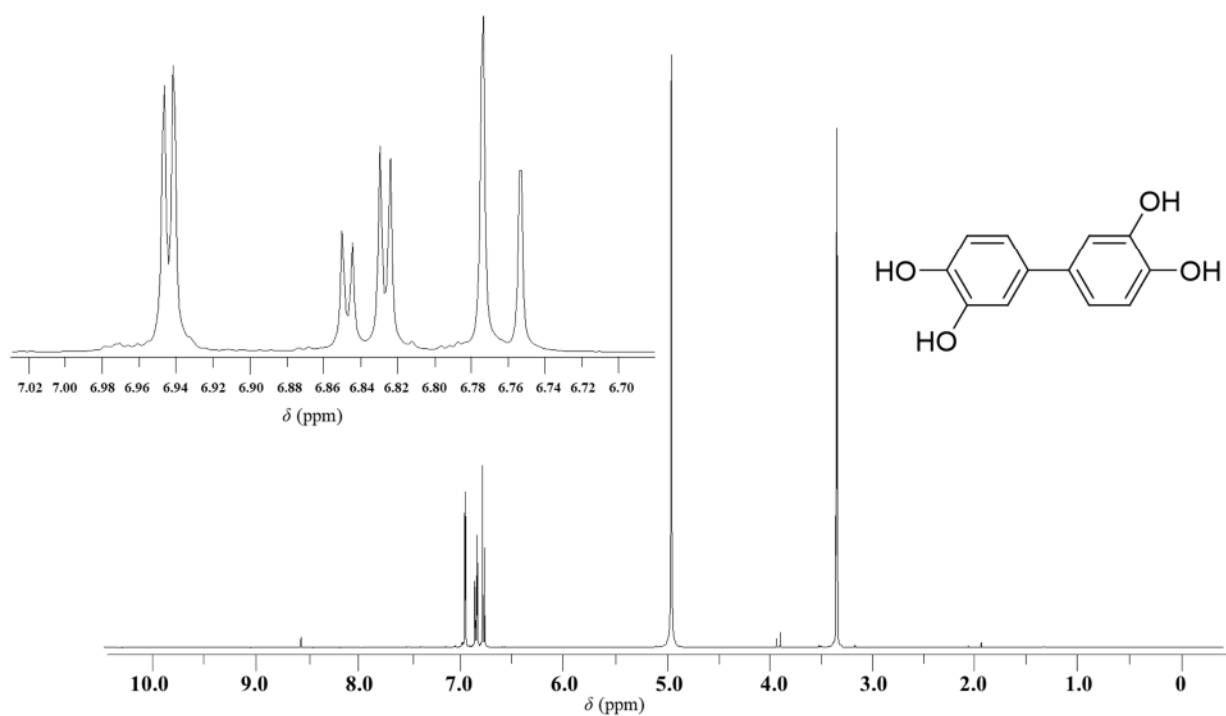


Figure IV-4.  $\text{H}_4\text{L}^{\text{H}}$  の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz, r.t.)

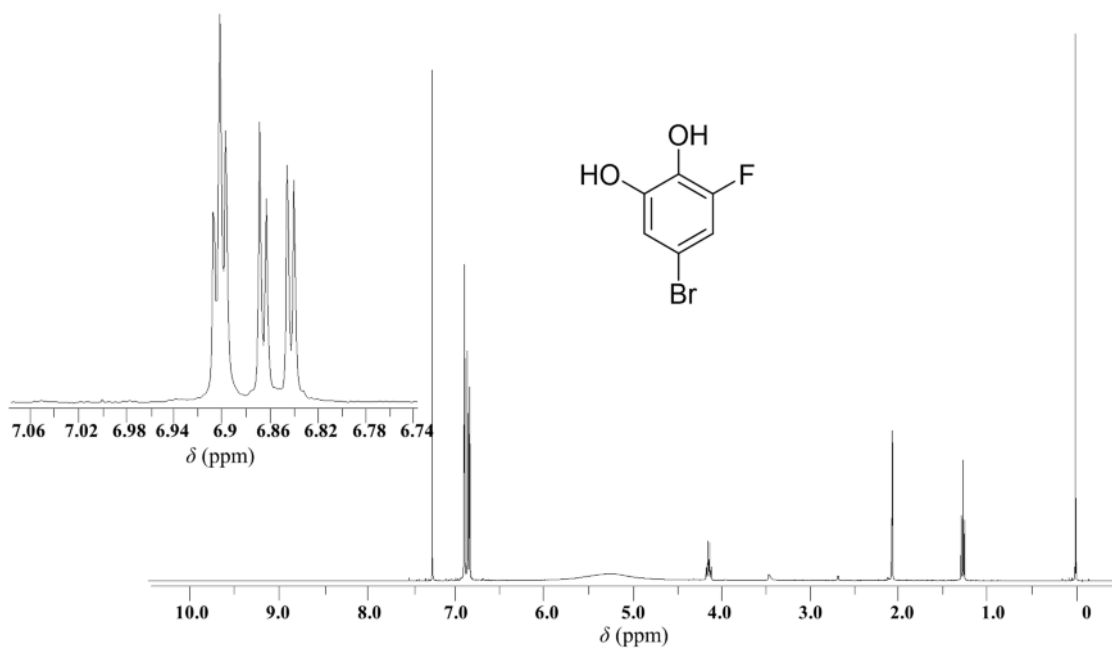


Figure IV-6. 化合物 **2** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, r.t.)

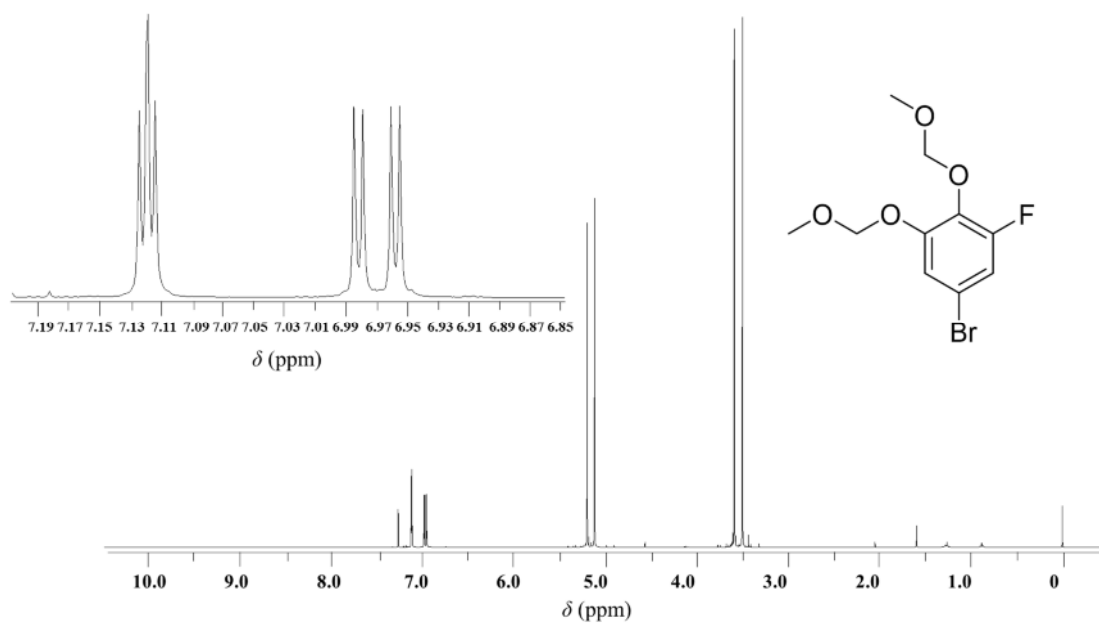


Figure IV-7. 化合物 **3** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, r.t.)

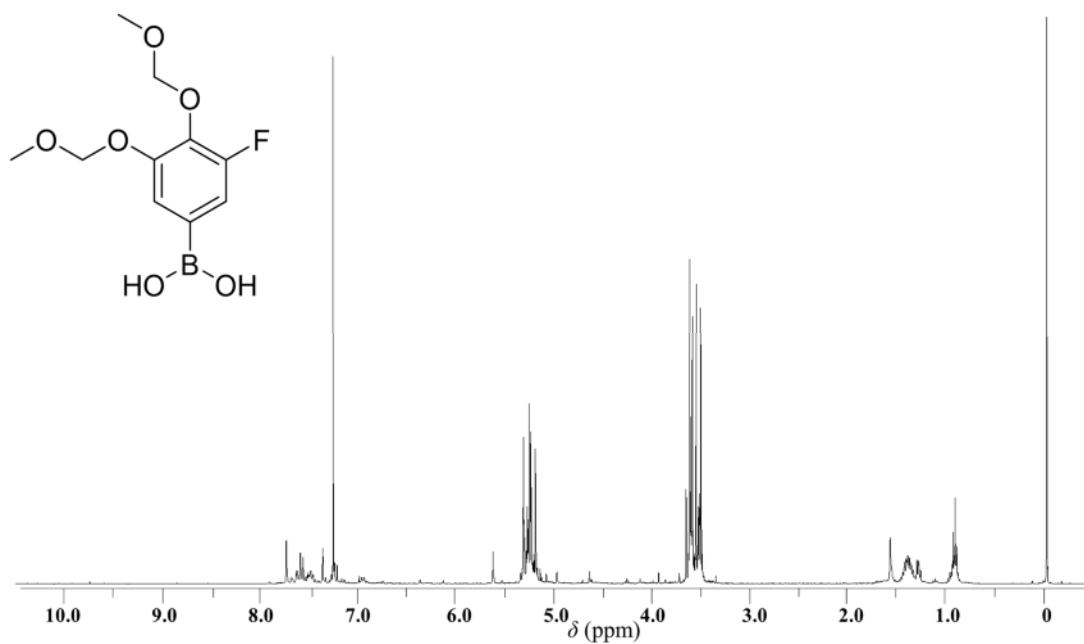


Figure IV-8. 化合物 4 の  $^1\text{H NMR}$  スペクトル (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, r.t.)

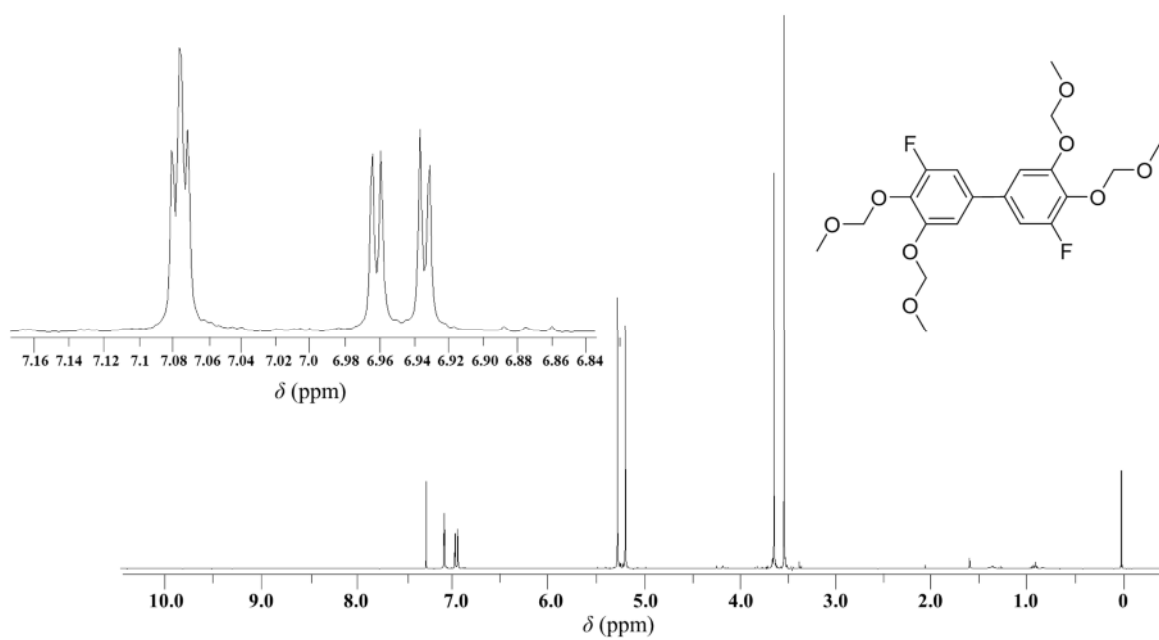


Figure IV-9. 化合物 5 の  $^1\text{H NMR}$  スペクトル (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, r.t.)



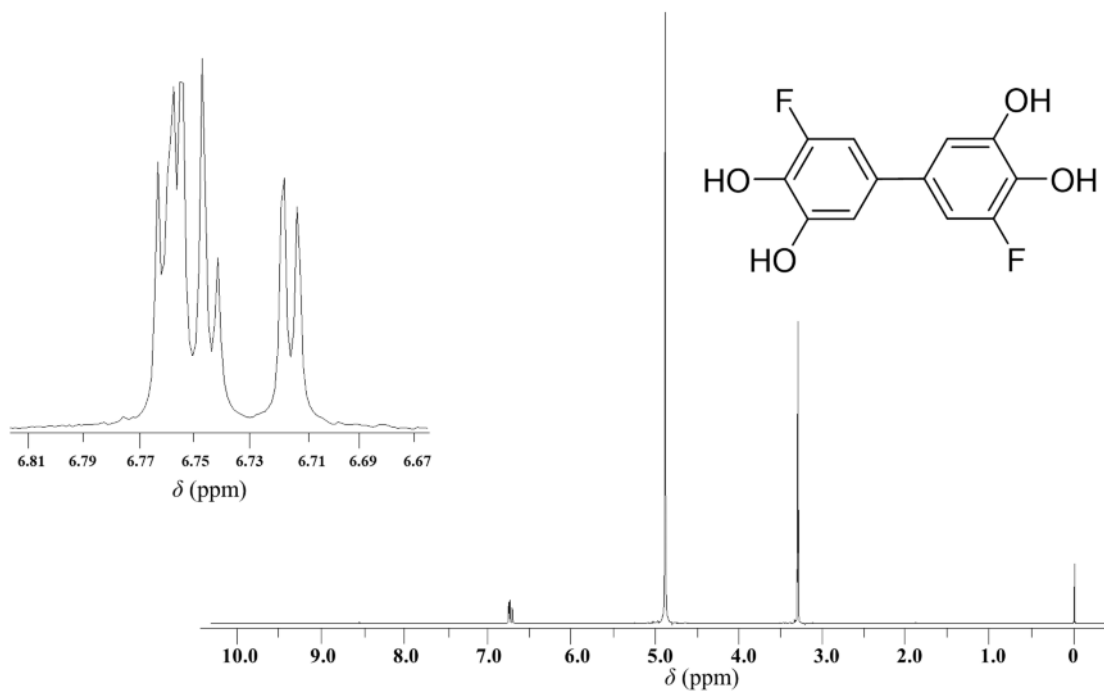


Figure IV-10.  $\text{H}_4\text{L}^{\text{F}}$  の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz, rt.)

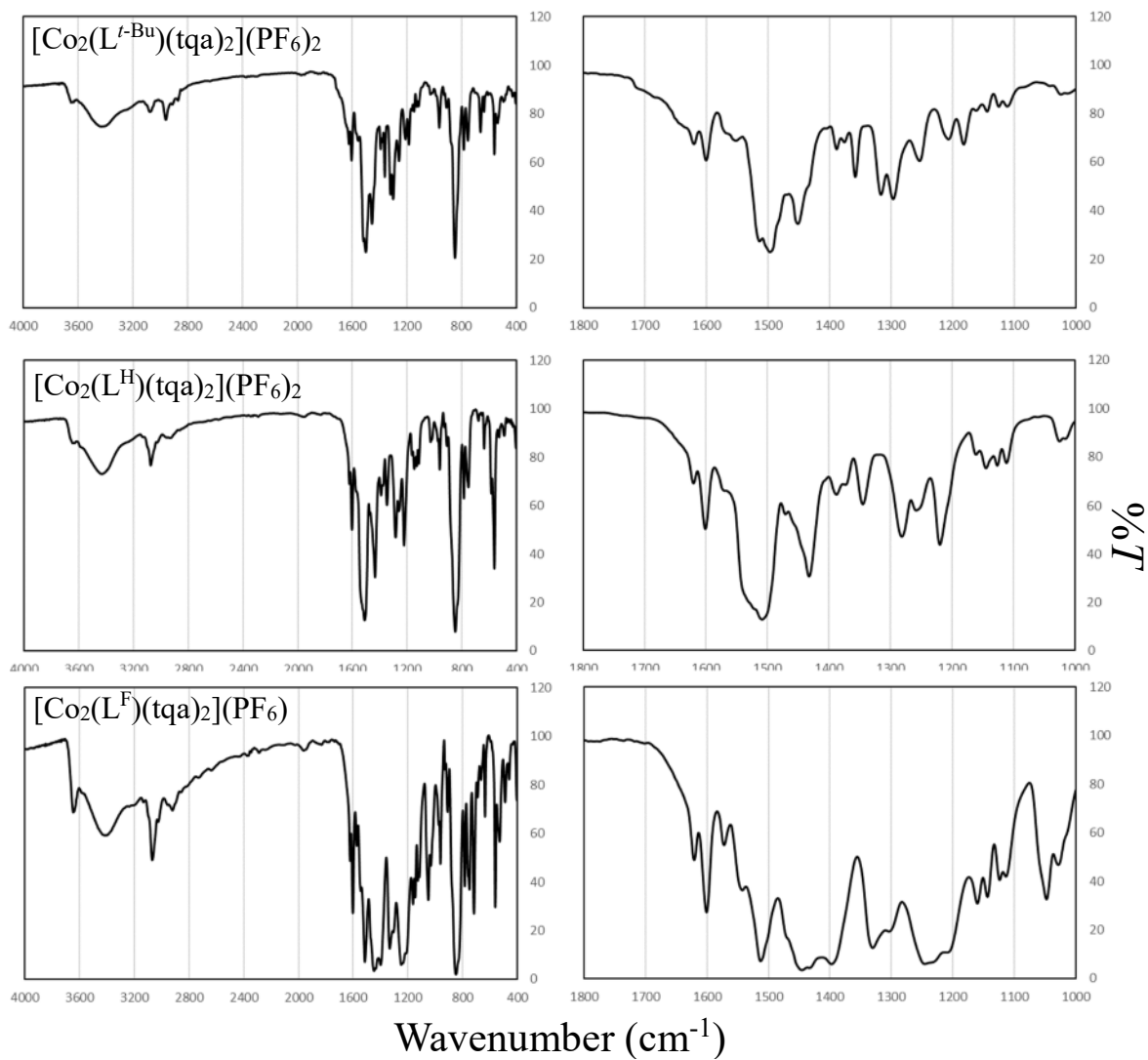


Figure IV-12. 3種の錯体のIRスペクトル (KBrディスク, r.t.)

## 第 V 章 総括

### V-1. II-IV 章の総括

まず、本博士論文の第 II 章で単核コバルト錯体の補助配位子の立体効果について述べ、補助配位子のキノリン環及び、イソキノリン環がコバルト周りに及ぼす立体障害により、得られる錯体の電子状態を制御できることが明らかになった。特に、適切な配位子場を持つ補助配位子 pbqa を含む単核コバルト錯体[Co(DBdiox)(pbqa)](PF<sub>6</sub>)は溶液、固体状態の両方で熱誘起の VT を示すことを見出した。そして、VT 発現要因の 1 つである、コバルト中心とジオキソレン部位のポテンシャルエネルギー差を電気化学的測定により概算し、得られる錯体の電子状態ならびに、VT 発現との相関を明らかにした。その結果、今まで、詳細が明らかにされていなかった、補助配位子の立体効果が与える配位子場制御に関する、磁氣的性質に代表される知見を見出すことができ、今後の VT 錯体合成の新たな選択肢となる配位子を提示することができたと考えている<sup>26-27</sup>。

続く第 III 章で、二核コバルト錯体における、補助配位子の立体効果及び、*t*-Bu 基を有する、特異なビフェニル型テトラオキソレン型架橋配位子 H<sub>4</sub>L<sup>*t*-Bu</sup> に起因する、両ジオキソレン部位での電子的相互作用の寄与に関する知見について述べた。特に二核コバルト錯体[Co<sub>2</sub>(L<sup>*t*-Bu</sup>)(bpqa)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> は溶液、固体状態の両方で熱誘起の VT を示すことを見出した。そして、電子的相互作用の強度を電気化学的測定により概算し、全ての錯体が既報に比べ非常に強い電子的相互作用を有することが示唆された。これはビフェニル型配位子特有の、両ジオキソレン部位が非常に近接していることに起因すると考察される。しかし、当初の目的である 2 段階の VT 発現のために、過度に強力な電子的相互作用は、その中間の電子状態である *hs*-Co<sup>II</sup>-[Sq-Cat]-*ls*-Co<sup>III</sup> を安定にし得ないことが、電子スペクトルの温度依存性から示唆され、適度な相互作用の強度が重要であることが推測された。以上から、二核 VT 錯体にとって、未開拓の領域である、250 mV 以上の電子的相互作用が及ぼす、得られる錯体の電子状態に与える知見を明らかにすることができ、2 段階の VT 発現のための新たな足がかりとなるような結果を提供することができたと強く確信している<sup>28, 29</sup>。

最終章である第 IV 章では、先に述べたテトラオキソレン型架橋配位子 H<sub>4</sub>L<sup>*t*-Bu</sup> の *t*-Bu 基を H, F に置換した H<sub>4</sub>L<sup>H</sup>, H<sub>4</sub>L<sup>F</sup> 及び、補助配位子 tqa からなる二核コバルト錯体におけるオキソレン配位子上の電子密度の制御が与える、得られる錯体の電子状態への影響について述べた。置換基の電子吸引力を向上させることにより、オキソレン配位子上の電子受容性が増加することを、電気化学的測定による、酸化還元電位のシフトから明らかにすることができ、置換基による有意な制御が可能であることを見出した。特に[Co<sub>2</sub>(L<sup>F</sup>)(tqa)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)は対

アニオンである  $\text{PF}_6^-$  を 1 分子のみ含む、 $\text{Co}^{\text{II}}\text{-[Sq-Cat]}\text{-Co}^{\text{II}}$  の特異な配位子内混合原子価の電子状態で安定化していることが、種々の測定により明らかになった。二核コバルト VT 錯体において、化学的酸化などを用いずに<sup>30)</sup>、自然に配位子内混合原子価の電子状態が単離されることは特異的であり、電子吸引的なフッ素を導入したことによる大きな利点であると考えられる。結果的に、VT を示すような錯体を得る結果には至らなかったが、置換基効果による有意な差を見出すことができ、VT 錯体合成の為の、合成化学的な新奇なアプローチを示すことができたと確信している。

## V-2. 今後の VT 錯体の展望

現在の VT 錯体は、他の SCO 錯体や混合原子価錯体などに比べ、急峻ならびに多段階変化を伴う例に限られ、大きな磁気ヒステリシスの観測も稀であり<sup>30)</sup>、スピン転移温度の制御も容易では無く、未だ黎明期の分野であると考えられ、デバイス応用の観点からは特に未開拓領域である。本博士論文で述べた VT 錯体も 300 K 付近から 380 K にかけての高温領域の磁気物性変化であり、急峻ならびに多段階の変化は観測されていない。ここで、本博士論文の研究で得られた結果から、これらの重要な問題を解決すべく、2 種の着想を得た。

まず、スピン転移温度の制御の観点について、今回得られた錯体が高温領域でのみ VT を発現する要因として、 $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Sq}$  種が有するポテンシャルエネルギーが過度に高く、そのエネルギー差に相当する熱的外部刺激を与えることが容易でないためであると考察される。このことから、先に述べた  $\Delta_{\text{ox-red}}$  値の条件を満たすとともに、 $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Sq}$  の電子状態を安定化させることが鍵であると示唆され、その結果、分子内に TEMPO に代表される、他の安定ラジカルを有するようなコバルト-オキソレン錯体が有効ではないかと着想を得た。この着想により、 $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Sq}$  の電子状態中の Sq 種ラジカルが、他の安定ラジカル間で磁氣的相互作用が働くことで、 $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Sq}$  の電子状態がより安定化され、比較的容易に熱刺激により VT 発現を達成できることから、室温領域での磁気物性変化を達成できるのではないかと考察している。

続いて、2 段階変化の制御の観点について、本博士論文で得られた結果より、適度な電子的相互作用の強度 ( $\Delta_{\text{diox}} = 100\text{-}125$  mV) が重要な要因であると示唆された。このことから、両ジオキソレン間の物理的な距離を制御できるような分子設計が不可欠であり、terphenyl 型のテトラオキソレン型架橋配位子などが有効ではないかと着想を得た。この terphenyl はオルト、メタ、パラ型の 3 種の位置異性体が存在し、それぞれ、両末端のベンゼン環の物理的距離が異なることから、距離の緻密な制御という観点から最適の骨格であると考えられ、適度な電子的相互作用の強度を実現できると推測している。

以上に述べたように、VT 錯体は未だ発展途上の双安定性化合物ではあるが、SCO 錯体に比べ、電子状態変化が、分子内のポテンシャルエネルギー差に大きく依存するため、分子間相互作用の寄与が小さい化合物であると考えられる。そのため、任意の化学的、物理的強度、スピン転移温度、変化の段階数などに制御することができれば、ポリマー材料とともにデバイス化した際に、その影響を受けにくいことが予想され、現在、デバイス応用研究が進んでいる SCO 錯体<sup>4,5)</sup>にとってかわる有用な化合物群であり、今後の発展が大いに期待されることから、本博士論文の研究内容はその足掛かりとなる系統的な基礎研究という点において、大きな進展をもたらしたと強く確信している。

V-3 参考文献

- 1) S. Xue, Y. Guo, A. Rotaru, H. M. Bunz, G. G. Morgan, E. Trzop, E. Collet, J. Oláh and Y. Garcia, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 16, 9880–9891
- 2) D. Kiriya, H. Chang and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5515–5522
- 3) Y. Sekine, J. Chen, N. Eguchi, H. Miyasaka, *Chem. Commun.*, **2020**, 56(74) 10867 - 10870
- 4) O. Kraieva, C. M. Quintero, I. Suleimanov, E. M. Hernandez, D. Lagrange, L. Salmon, W. Nicolazzi, G. Molnar, C. Bergaud and A. Bousseksou, *Small*, **2016**, 12, 46, 6325–6331
- 5) K. Ridier, A. C. Bas, Y. Zhang, L. Routaboul, L. Salmon, G. Molnár, C. Bergaud and A. Bousseksou, *Nature Communications*, 11, 3611 (**2020**)
- 6) A. R. Craze , M. M. Bhadbhade, Y. Komatsumaru, C. E. Marjo, S. Hayami, and F. Li, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 2, 1274–1283
- 7) R. M. Buchanan and C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 15, 4951–4957
- 8) G. K. Gransbury, M. E. Boulon, R. A. Mole, R. W. Gable, B. Moubaraki, K. S. Murray, L. Sorace, A. Soncini and C. Boskovic, *Chem. Sci.*, **2019**, 10, 8855–8871
- 9) Yoshizawa K, Sato D, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114, 12928-12935
- 10) A. Beni, A. Dei, S. Laschi, M. Rizzitano and L. Sorace, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 1804 – 1813
- 11) G. Cavigliasso, R. Stranger and A. G. Blackman, *Dalton Trans.*, **2008**, 2433–2441
- 12) A. Dei, L. Sorace, *et al.*, *Inorganica Chim. Acta*, 361 (**2008**) 3842–3846
- 13) K. G. Alley, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8304-8323
- 14) G. K. Gransbury, C. Boskovic, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 10692–10704

- 15) Y. Mikata, K. Kawata, S. Iwatsuki and H. Konno, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1859–1865
- 16) T. Tezgerevska, E. Rousset, R. W. Gable, G. N. L. Jameson, E. C. Sañudo, A. Starikova and C. Boskovic, *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 11674–11689
- 17) Seth N. Brown., *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 1251-1260,
- 18) M. A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 4119–4142,
- 19) G. K. Gransbury, M. E. Boulon, S. Petrie, R. W. Gable, R. J. Mulder, L. Sorace, R. Stranger and C. Boskovic, *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 4230–4243
- 20) S. Q. Su, S. Q. Wu, M. L. Baker, P. Bencok, N. Azuma, Y. Miyazaki, M. Nakano, S. Kang, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Kanegawa and O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 11434–11441
- 21) A. Panja, N. Ch. Jana, A. Bauzá, A. Frontera and C. Mathonière, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 8331–8340
- 22) D'Alessandro, D. M.; Keene, F. R., *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 424–440
- 23) V. L. Nadurata, C. Boskovic, *Inorg. Chem. Front.*, **2021**, 8, 1840-1864
- 24) M. Albrecht, M. Schneider, *Synthesis*, **2000**, 11, 1557–1560
- 25) Y. Seiji, From PCT Int. Appl., 2006018954, 23, Feb **2006**
- 26) T. Mibu, Y. Suenaga, T. Okubo, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, *Inorg. Chem. Commun.* 114 (**2020**) 107826
- 27) T. Mibu, Y. Suenaga, T. Okubo, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, *X-ray Structure Analysis Online*, **2019**, 35(10), 61

28) Y. Suenaga, T. Mibu, T. Okubo, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, *Polyhedron* 171 (2019) 480–485

29) Y. Suenaga, T. Mibu, T. Okubo, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa and K. Sugimoto, *Dalton Trans.* 2021, 50, 9833-9841

30) J. Tao, H. Maruyama and O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 1790-1791



#### V-4. 謝辞

本博士論文の研究を遂行するにあたり、終始熱心にご指導賜りました当研究室である高分子科学研究室の末永勇作 教授、本博士論文の主査である構造物理化学研究室の若林知成 教授、副主査である機能性分子化学研究室の山口仁宏 教授、錯体化学における知見に関してご意見頂きました、錯体化学研究室の黒田孝義 教授、大久保貴志 教授、理工学総合研究所の前川雅彦 教授ならびに同研究室の学生方、質量分析測定に関してご協力頂きました、奈良先端科学技術大学院大学の安原主馬 准教授、分光学的測定ならびに計算化学的手法についてご知見を頂きました、兵庫県立大学の田原圭志朗 助教、磁気物性に関してのご知見を頂きました、山形大学の崎山博史 教授にこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

主論文	著者	発表誌及び年月日	本文との対比
Crystal structure of a dinuclear Co complex with doubly bridged fluorides: Di- $\mu$ -fluoride <i>bis</i> {(2-pyridylmethyl) <i>bis</i> (2-quinolylmethyl)amine} dicobalt(II) <i>bis</i> (tetrafluoroborate)[Co <sub>2</sub> ( $\mu$ -F) <sub>2</sub> (pbqa) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<u>Takuto Mibu</u> , Yusaku Suenaga, Takashi Okubo, Masahiko Maekawa and Takayoshi Kuroda-Sowa	<i>X-ray Structure Analysis Online</i> , <b>2019</b> , 35(10), 61	第II章
Spectroscopic characterization of valence tautomeric behavior in a cobalt-dioxolene complex using an ancillary ligand containing quinoline groups	<u>Takuto Mibu</u> , Yusaku Suenaga, Takashi Okubo, Masahiko Maekawa and Takayoshi Kuroda-Sowa	<i>Inorg. Chem. Commun.</i> , 114 ( <b>2020</b> ), 107826	第II章
Syntheses and Properties of Mononuclear Cobalt-dioxolene Complexes with the Ancillary ligand Containing bulky quinoline rings-Electronic State Manipulation of the complexes by Steric Effect-	<u>Takuto Mibu</u> , Atsushi Iba, Yusaku Suenaga, Takashi Okubo, Masahiko Maekawa, Takayoshi Kuroda-Sowa and Kunihisa Sugimoto	<i>Inorganica Chim. Acta</i> , 527 ( <b>2021</b> ) 120538	第II章
Syntheses, structure and properties of dinuclear Co complexes with <i>bis</i> (catecholate)ligands-Effect of a quinoline ring in the terminal group	Yusaku Suenaga, <u>Takuto Mibu</u> , Takashi Okubo, Masahiko Maekawa and Takayoshi Kuroda-Sowa	<i>Polyhedron</i> , 171 ( <b>2019</b> ) 480-485	第III章
Dinuclear Cobalt Complexes with Redox Active Biphenyl Bridging Ligand [Co <sub>2</sub> (BP)(tqa) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>4</sub> BP = 4,4'- <i>bis</i> (3- <i>tert</i> -butyl-1,2-catechol), tqa = <i>tris</i> (2-quinolylmethyl)amine): Structure and Magnetic Properties	Yusaku Suenaga, <u>Takuto Mibu</u> , Takashi Okubo, Masahiko Maekawa, Takayoshi Kuroda-Sowa and Kunihisa Sugimoto	<i>Dalton Trans.</i> <b>2021</b> , 50, 9833-9841	第III-IV章
<b>副論文</b>	<b>著者</b>	<b>発表誌及び年月日</b>	<b>本文との対比</b>
特異なテトラオキソレン架橋配位子及びかさ高い補助配位子を用いたコバルト二核錯体の合成と磁気的性質	<u>壬生託人</u>	錯体化学会誌 (2021年5月 77巻 pp. 82-83)	第III-IV章