

fac 型および *mer* 型のビス(2-ピリジルメチル)エーテルを有するコバルト錯体の合成と性質

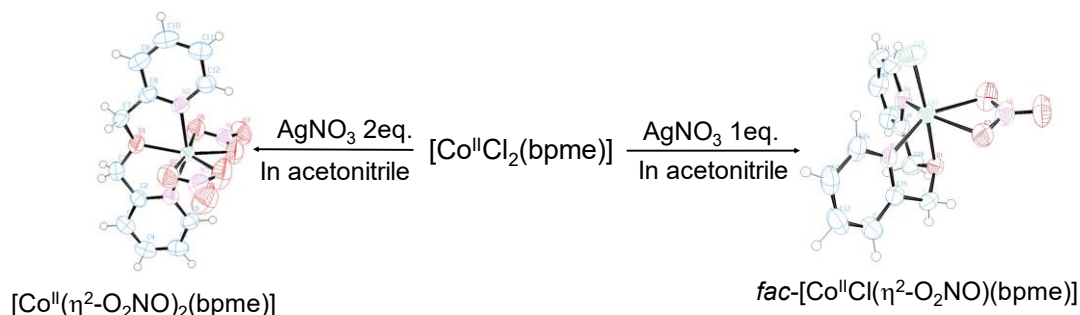
(上智大理工) ○鳥羽 諒・三澤智世・長尾宏隆

Synthesis and Properties of Cobalt Complexes Bearing *fac*- and *mer*- Type Bis(2-pyridylmethyl)ether (Faculty of Science and Technology, Sophia University) ○Ryo Toriba, Tomoyo Misawa, Hirotaka Nagao

We have been investigating octahedral hexa-coordinate cobalt and iron complexes bearing bis(2-pyridylmethyl)ether (bpme), *mer*-[Co^{II}(bpme)₂](PF₆)₂ and *mer*-[Fe^{III}Cl₃(bpme)].^[1] In this study, we investigated reactions of [Co^{II}Cl₂(bpme)] with the bidentate ligands, nitrate, acetate, and 2,2'-bipyridine, resulting in the *fac*-type coordination of the bpme ligand. The reaction of [Co^{II}Cl₂(bpme)] with an equimolar amount of silver nitrate afforded hexa-coordinate complex, *fac*-[Co^{II}Cl(η²-O₂NO)(bpme)], and that with two equimolar amounts gave a seven-coordinate complex, [Co^{II}(η²-O₂NO)₂(bpme)]. The distance between Co(II)-O(ether) of *fac*-[Co^{II}Cl(η²-O₂NO)(bpme)] is shorter than that of *mer*-[Co^{II}(bpme)₂](PF₆)₂, indicating that the Co(II)-O(ether) bond in the *fac*-form is weaker. The reactions with acetate and 2,2'-bipyridine will also be discussed.

Keywords: Structural analysis; *fac*- and *mer*-type; electrochemistry

これまでに、ビス 2 (ピリジルメチル) エーテル (bpme) を有する *mer* 型の八面体型六配位コバルト錯体および鉄錯体として *mer*-[Co^{II}(bpme)₂](PF₆)₂ および *mer*-[Fe^{III}Cl₃(bpme)]を報告した^[1]。本研究では、[Co^{II}Cl₂(bpme)]と二座配位子となる硝酸イオン、酢酸イオン、2,2'-ビピリジンとの反応を検討した。[Co^{II}Cl₂(bpme)]と硝酸イオンとの反応では、物質質量比が 1:1 の反応で NO₃⁻が二座配位した六配位の *fac*-[Co^{II}Cl(η²-O₂NO)(bpme)]を単離した。1:2 の反応では二つの NO₃⁻が二座配位した七配位の[Co^{II}(η²-O₂NO)₂(bpme)]を単離した(スキーム 1)。 *mer*-[Co^{II}(bpme)₂](PF₆)₂ と *fac*-[Co^{II}Cl(η²-O₂NO)(bpme)]の単結晶 X 線構造解析により、コバルト-エーテル酸素間の距離は、*fac* 型の方が約 0.10 Å 長く、*fac* 型に bpme が配位することでコバルトとエーテル酸素の結合は弱くなることが分かった。発表では、酢酸イオン、2,2'-ビピリジンとの反応についても議論する。



スキーム 1 [CoCl₂(bpme)]と AgNO₃ の反応

[1] T. Misawa, Suzuki, R. Ikeda, R. Komatsu, R. Toriba, R. Miyamoto, H. Nagao, Polyhedron 2022, 218, 115735.