

アシルアミノ基を有するアレーンチオラートを唯一の配位子として持つ単核コバルト(II)錯体の合成

(阪大院理) ○富田 悠介・岡村 高明・鬼塚 清孝

Synthesis of Mononuclear Cobalt(II) Complex with a Single Arenethiolato Ligand Containing Acylamino Groups

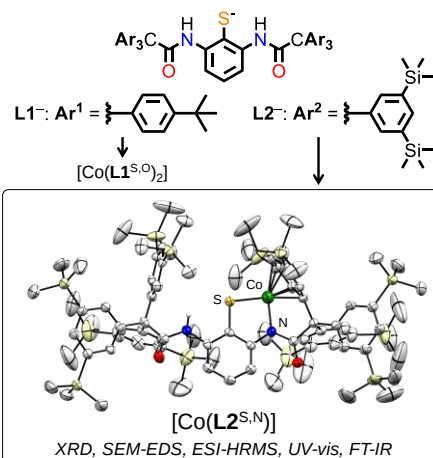
(Graduate School of Science, Osaka University) ○Yusuke Tomita, Taka-aki Okamura, Kiyotaka Onitsuka

We have reported a series of arenethiolato ligands with bulky Ar_3CCONH groups at *ortho* positions. The ligand containing Ar^1 ($= 4\text{-}t\text{-BuC}_6\text{H}_4$, L1^-) formed green crystals of bis(arenethiolato)cobalt(II) with S,O-chelate. On the other hand, the ligand containing bulkier Ar^2 ($= 3,5\text{-(SiMe}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$, L2^-) formed an unexpected mononuclear cobalt(II) complex with a single L2 ligand.

The reaction between two equivalents of NaL2 and $[\text{Co}(\text{EtOH})_6](\text{ClO}_4)_2$ gave dark green crystals. ESI-HRMS spectra of the product in THF showed an intense signal at $m/z = 1675.71$, which corresponded to the value of $[\text{Co}+\text{L2}+\text{THF}+\text{H}]^+$. X-ray analysis revealed that the complex contains a single L2 ligand per cobalt(II), and the amide NH of L2 was deprotonated to form S,N-chelate. There was no ligand except for L2 , and the vacant site of the cobalt center was stabilized by the coordination of π -aryl from the Ar^2 group. In the presentation, we will also discuss the reactivity of the cobalt complex.

Keywords : Cobalt Complex; Thiolato Ligand; Bulky Substituent; S,N-Chelate; Organometallic Chemistry

当研究では生体内の金属-硫黄クラスターの構造モデル錯体を目指し、オルト位に嵩高いアシルアミノ基(Ar_3CCONH)を導入したアレーンチオラート配位子を合成している。以前に、嵩高い置換基として Ar^1 ($= 4\text{-}t\text{-BuC}_6\text{H}_4$)を持つ配位子 L1^- を用いて単核コバルト(II)錯体を合成すると、S,O-キレート配位したビス(アレーンチオラート)コバルト錯体 $[\text{Co}(\text{L1}^{\text{S,O}})_2]$ が緑色結晶として単離されることを報告した¹⁾。今回、さらに嵩高い置換基 Ar^2 ($= 3,5\text{-(SiMe}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$)を持つ配位子 L2^- を用いて単核コバルト(II)錯体を合成すると、 $[\text{Co}(\text{L1}^{\text{S,O}})_2]$ と異なり深緑色結晶が得られた。X線解析により構造を調べると、予想外にもコバルトに対して L2 は1つのみ配位し、アミドのNHが脱プロトン化してS,N-キレート配位した単核コバルト錯体 $[\text{Co}(\text{L2}^{\text{S,N}})]$ であった。コバルト中心の空き配位座は Ar^2 基の芳香環が π 配位することで安定化し、Co-平面間距離は $1.6025(25)$ Åであった。 $[\text{Co}(\text{L2}^{\text{S,N}})]$ はSEM-EDS からコバルトと配位子の比が 1:1 であることを確認し、THF中の質量分析では L2 を1つだけ有するコバルト錯体に対応するシグナルが顕著に観測された。発表では $[\text{Co}(\text{L2}^{\text{S,N}})]$ と配位性化合物との反応についても報告する。



1) Okamura, T.; Tomita, Y.; Onitsuka, K. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 1164-1168.