

中心金属近傍に芳香環を配する電子供与性配位子を用いたコバルト錯体の合成と還元反応

(阪大院理)○大塚 信之介・畑中 翼・船橋 靖博

Synthesis and reduction of cobalt complexes with electron-donating ligands having aromatic rings as coordinating groups (*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Shinnosuke Otsuka, Tsubasa Hatanaka, Yasuhiro Funahashi

We have previously synthesized a Co(I) complex **1** with a terphenyl diamide **L1**, where the Co center strongly interacted with the aromatic ring in **L1**. Based on this result, we performed synthesis and reduction of Co(II) complexes with a bidentate aryloxy **L2** or a monodentate arylamide **L3** having aromatic rings as coordination sites. The Co(II) complexes **2** and **3** were synthesized from reaction of deprotonated **L2** or **L3** with CoCl₂. When reduction of the complexes was performed, **2** resulted in decomposition involving ligand dissociation, but a desired Co(I) complex **4** was successfully obtained from **3**. Judging from these results, it is important for obtaining Co(I) complexes with hard ligands that the Co center has a moderately strong interaction with the aromatic ring and also a steric protection by bulky substituents.

Keywords : *Electron-donating Ligands; Aryloxy Complexes; Arylamide Complexes; Aromatic Rings; Low-valent Complexes*

我々は電子供与性の高い配位子を導入した低原子価第一遷移系列錯体の合成と小分子活性化に焦点をあて研究を行っている。これまでに、ターフェニルジアミド配位子 **L1** を導入することでコバルト一価錯体 **1** が得られることを見出しているが(Figure)、その分子構造から、配位子の芳香環がコバルトに相互作用することで準安定化していることが示唆されている。上記の知見を踏まえ、本研究では中心金属に相互作用可能な位置に芳香環を有する二座アリールオキシド配位子 **L2** および単座アリールアミド配位子 **L3** を用いてコバルト二価錯体を合成し、低原子価種への誘導を検討した。

配位子 **L2** および **L3** に対し KN(SiMe₃)₂ を作用させ脱プロトン化した後に、CoCl₂ を反応させることで、コバルト二価錯体 **2**、**3** をそれぞれ合成した。得られた錯体の還元を検討した結果、**2** は配位子が脱離し分解してしまう一方で、**3** は目的のコバルト一価錯体 **4** を与えることがわかった。この結果からコバルト中心と芳香環の相互作用の強さやコバルト周りの立体保護の度合いが、低原子価種の安定性に寄与することが示唆された。

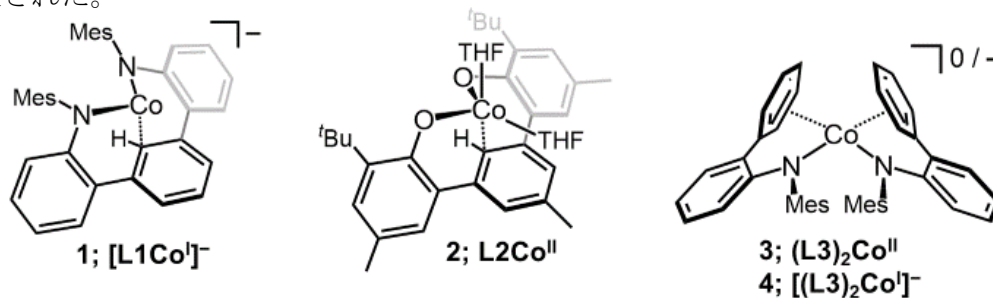


Figure. コバルト錯体 1-4 の構造