

ベンゾキノンジオキシム配位子をもつビスキレート型コバルト錯体の合成と構造

(立命館大生命¹・科学大物質理工²) ○加藤 大智¹・草野 祐弥¹・原田 卓弥²・桑田 繁樹¹

Synthesis and Structure of Bis(chelate) Cobalt Complexes Bearing Benzoquinone Dioxime Ligands (¹College of Life Sciences, Ritsumeikan University, ²School of Materials and Chemical Technology, Science Tokyo) ○Daichi Kato,¹ Yuya Kusano,¹ Takuya Harada,² Shigeki Kuwata¹

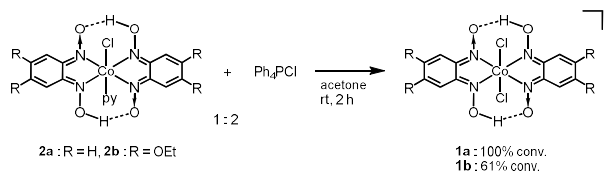
Ortho-benzoquinone dioxime LH₂ is expected to be a non-innocent ligand participating in both proton and electron transfer.¹ Recently, we synthesized the anionic dichlorido complexes (Ph₄P)[CoCl₂(^RLH)₂] (**1a**; R = H, **1b**; R = OEt) by the reaction of anhydrous cobalt(II) chloride and benzoquinone dioxime ^RLH₂ and subsequent recrystallization from dimethyl sulfoxide.² Here, we reexamined the synthesis and properties of [CoCl(py)(^RLH)₂] (**2**)³ including a new compound, **2b** (R = OEt).

Single-crystal X-ray analysis of **2b** revealed two monoanionic quinonoid chelate ligands form intramolecular hydrogen bonds like in **1**. Addition of chloride to the pyridine complex **2a** led to quantitative conversion to the anionic complex **1a**, while the same treatment of the ethoxy-substituted **2b** resulted in only a 61% conversion.

Keywords : Cobalt; Oxime Ligand; Redox Non-innocent Ligand

オルトベンゾキノンジオキシムは、プロトン移動だけでなく酸化還元にも関与する non-innocent な配位子として期待される¹。われわれは最近、無水塩化コバルト(II)とベンゾキノンジオキシム ^RLH₂ から得られる反応混合物をジメチルスルホキシドから再結晶すると、アニオン性コバルト(III)ジクロリド錯体(Ph₄P)[CoCl₂(^RLH)₂] (**1a**; R = H, **1b**; R = OEt)が得られることを見いだした²。関連する無電荷のモノクロリドピリジン錯体[CoCl(py)(^HLH)₂] (**2a**)が合成されている³が、そのスペクトルデータや結晶構造は不明である。そこで今回、ピリジン錯体 **2** の合成と性質を再検討した。

錯体 **2b** の単結晶 X 線構造解析によって、錯体 **1** と同様に二つのキノイド構造モノアニオン性配位子が分子内水素結合を形成していることが明らかになった。また、無置換の錯体 **2a** に対してアセトン中室温で塩化物イオンを加えると **1a** に定量的に変換されたが、エトキシ体 **2b** の同条件での転化率は 61%にとどまった(右式)。これはエトキシ基の電子供与性に起因すると考えられる。



1) T. Harada, S. Ando, S. Kuwata, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, e202200293.

2) D. Kato, Y. Kusano, T. Harada, S. Kuwata, *The 104th CSJ Annual Meeting of CSJ*, F1231-2pm-13 (2024).

3) A. S. Abushamleh, M. M. El-Abadelah, *J. Chem. Soc. Pak.* **2000**, 22, 293–298.