

## ヒドロキシド配位子を有するコバルト(II)錯体の合成と反応性

(茨城高専<sup>1</sup>・茨城大院工<sup>2</sup>・兵庫県立大院理<sup>3</sup>・神奈川大院工<sup>4</sup>) ○大部 楓華<sup>1</sup>・小松崎 秀人<sup>1</sup>・佐藤 稔<sup>1</sup>・大平 和成<sup>2</sup>・大原 朋海<sup>2</sup>・吾郷 友宏<sup>3</sup>・引地 史郎<sup>4</sup>

Synthesis and reactivity of cobalt (II) hydroxido complex (<sup>1</sup>National Institute of Technology (KOSEN), Ibaraki College, <sup>2</sup>Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, <sup>3</sup>University of Hyogo, Department of Material Science, Graduate School of Science, <sup>4</sup>Graduate School Engineering, Kanagawa University) ○Fuka Obu<sup>1</sup>, Hidehito Komatsuzaki<sup>1</sup>, Minoru Satoh<sup>1</sup>, Kazunari Ohira<sup>2</sup>, Tomomi Oohara<sup>2</sup>, Tomohiro Agou<sup>3</sup>, Shiro Hikichi<sup>4</sup>

Metal-hydroxide species are considered to be the active species of enzymes involved in the reversible hydration of CO<sub>2</sub> and hydrolysis of esters and amides. We have synthesized metal-hydroxide complexes with bulky hydrotris(3,5-diisopropyl-1-pyrazolyl)borate ligand (Tp). In this work, we have shown that the dinuclear cobalt(II, II) ( $\mu$ -hydroxido)( $\mu$ -pyrazolato) complex **1** reacts with CO<sub>2</sub> to form a dinuclear complex bridged by a carbonato ligand. In this presentation, we report our investigation of the reaction of complex **1** with esters and amides. It was found that complex **1** reacts readily with 4-nitrophenylacetic acid, leading to C-O bond cleavage and the corresponding mononuclear 4-nitrophenoxido and mononuclear acetato complexes. The reaction could be traced by electronic spectral changes. The reaction of 4-nitroacetanilide with a toluene/THF mixture of complex **1** did not cleave its C-N bond. In this presentation, we will also report the results of our investigation of the reaction with phosphate esters.

**Keywords** : Cobalt complex; Hydroxide; hydrotris(pyrazolyl)borate

金属-ヒドロキシド種は CO<sub>2</sub> の可逆的水和、エステルやアミドの加水分解等に関与する酵素の活性種と考えられている<sup>1)</sup>。我々は、これまでに嵩高いヒドロトリス(3,5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)ボレート配位子(Tp)を有する金属-ヒドロキシド錯体を合成してきた<sup>2)</sup>。その中で二核コバルト(II, II) ( $\mu$ -ヒドロキシド)( $\mu$ -ピラゾラト)錯体 **1** が CO<sub>2</sub> と反応すると、カルボナト配位子が架橋した二核錯体が生成することを報告してきた<sup>3)</sup>。本発表では、錯体 **1** とエステル類やアミドとの反応を検討したので報告する。

錯体 **1** は 4-ニトロフェニル酢酸と容易に反応し、その C-O 結合開裂が進行し、相当する単核コバルト(II) 4-ニトロフェノキシド錯体や単核コバルト(II)アセタト錯体が生じることが判明した。この他に、錯体 **1** の中で架橋していた 3,5-ジイソプロピルピラゾラト配位子は反応中にプロトン化されてピラゾールとなり、4-ニトロフェノキシド錯体やアセタト錯体に結合していることも示唆された。錯体 **1** と 4-ニトロフェニル酢酸との反応は、電子スペクトル変化により追跡することができた。一方、錯体 **1** のトルエン/THF の混合溶液に 4-ニトロアセトアニリドを反応させたが、その C-N 結合開裂は確認できなかった。本発表では、リン酸エステル類との反応について検討した結果についても報告予定である。

1) W. N. Lipscomb, N. Sträter, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 2375-2434.

2) N. Kitajima, S. Hikichi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5496.

3) 大平和成、小松崎秀人、吾郷 友宏他、日本化学会第 10 回 CSJ 化学フェスタ 2020, P-061.