

3-(2-ピリジル)ピラゾール三座配位子を導入したプロペラ型コバルト三核錯体の合成

(北里大院理) ○中西 伸一郎・弓削 秀隆

Synthesis of a propeller-shaped tricobalt complexes incorporating a tridentate 3-(2-pyridyl) pyrazole ligands (*Graduate School of Science, Kitasato University*) ○Shinichiro Nakanishi, Hidetaka Yuge

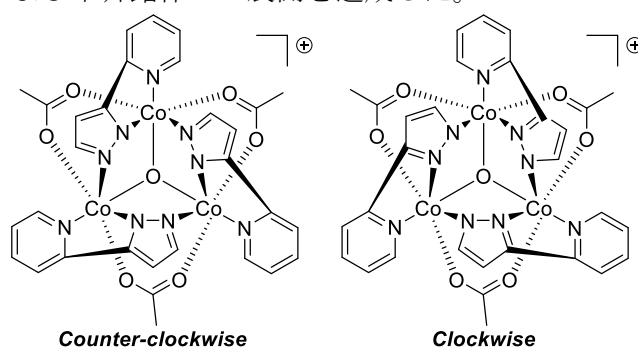
Trinuclear oxo-acetato-bridged complexes $[M^{III}_3O(OAc)_6(L)_3]^+$, which catalyze hydrocarbon oxidation, can be easily synthesized using a variety of transition metals. While the bridging acetates are generally inert to substitution, in cobalt complexes, one acetate can be readily replaced by a hydroxide or primary alkoxide ligand (80% yield).¹⁾ Our group reported cobalt complexes that were partially substituted with μ -pyrazolato ligands, resulting in mono- to tetra-substituted products with yields ranging from 2% to 14%.²⁾ This study developed a chiral trinuclear complex by using the tridentate 3-(2-pyridyl)pyrazole ligand in place of the bridging pyrazole and peripheral pyridine.

A propeller-shaped trinuclear complex was synthesized with a 27% isolated yield as a racemate of a C_3 symmetry. In the next stage, the complex was reacted with a Lewis acid such as BF_3 , followed by the addition of an excess of a carboxylic acid (other than acetic acid), successfully achieving bridging-ligand substitution.

Keywords : Cobalt Complexes; Trinuclear Complexes; Tridentate Ligands; Acetate Bridged; Bridging Ligand Substitution

炭化水素の酸化触媒機能を有する酸素・酢酸基架橋三核錯体 $[M^{III}_3O(OAc)_6(L)_3]^+$ は、様々な金属を用いて展開できるとともに、骨格構造の構築が容易であるという特徴を持つ。架橋酢酸基が置換不活性なルテニウム錯体に対して、コバルト錯体では架橋酢酸基の1つが容易に μ -ヒドロキシドまたは第一級アルコキシド配位子で置換される(収率 80%)。¹⁾ さらに我々のグループでは、 μ -ピラゾラト配位子による置換を試み、酢酸基をランダムな位置で置換した1置換体から4置換体までを収率 2~14%で分離した。²⁾ 本研究では、ピラゾールの代わりに3-(2-ピリジル)ピラゾール三座配位子を導入することで、生成物の単純化および不斉錯体への展開を達成した。

プロペラ型の三核錯体を、単離収率 27%で合成した。生成した三核錯体は1種類のみで、 C_3 対称分子のラセミ体として結晶化した。次に、架橋酢酸基の置換を目的に、錯体に BF_3 などのLewis酸を反応させた後、過剰量の別のカルボン酸を加えることで、酢酸基の置換を達成した。



1) C. E. Sumner, Jr., G. R. Steinmetz. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4290-4294.

2) J. Yoshida, S. Kondo, H. Yuge, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 2406-2413.