

2D4b

長鎖アルキルで結ばれた2座ホスフィンを有するコバルト(II)錯体の結晶構造

(広島大院理・京都大院工*)

○水田勉 今村友紀 三吉克彦 依光英樹* 大寫幸一郎*

$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PPh}_2$ (以後 dpph と略) は、最長約 19 \AA のサイズの2座ホスフィン配位子である。この配位子の2つの配位座は、フレキシブルな長鎖アルキルで結ばれている。このような柔軟な配位子が、鎖を折りたたんで1つのメタルにキレート配位するか、あるいは、2つのメタルを結ぶナノサイズの架橋配位子としてはらくかという点は、ナノサイズの分子を設計する上で重要な情報である。一方、最近大寫らは、コバルトを触媒とした Heck 反応において dpph 配位子を加えると、鎖長の短いジホスフィン配位子を加えた場合に比べて収率が向上することを見出している。この触媒系で生成すると考えられるコバルトと dpph からなる錯体の構造には興味を持たれる。そこで、本研究ではコバルト(II)と dpph からなる錯体の構造を明らかにすることを目的とした。

塩化コバルト(II)と dpph を THF を溶媒として 1 : 2 の比で反応させると青色の生成物が得られる。生成物の吸収スペクトルは、コバルト(II)に Cl が2つとリン配位子が2つ結合した4配位の錯体の特徴を示していた。この生成物は、難溶性であったので再結晶による単結晶化は困難であった。そこで、コバルト(II)のアセトン溶液と dpph のアセトン溶液を拡散により徐々に混合することにより、単結晶を得ることにした。その結果、青色針状の主生成物と、立方体状の濃青色結晶を得た。

X線結晶解析の結果、前者は、結晶溶媒としてアセトンを取り込んだ $[\text{Co}_2\text{Cl}_4(\text{ddpph})_2]_2 \cdot (\text{Me}_2\text{CO})$ の組成をもつことが判った。結晶構造を右図に示す。結晶中には独立な2つの分子が存在し、もう1つの分子も図の構造とほぼ同一の構造である。 dpph 配位子は、キレート鎖が全てトランスとなり2つのコバルトを架橋している。コバルト周りは2つのリン原子と2つの塩化物イオンにより四面体構造となっている。一方マイナー生成物の方は、未だ解析の精度は良くないが、骨格の構造は、 $[\text{CoCl}_2(\text{dpph})]_n$ と書き表される無限鎖構造であった。この場合も、 dpph 配位子は、2つのコバルトを架橋する配位子として働いていた。

