

機関番号 : 52101

研究種目 : 若手研究 (B)

研究期間 : 2008~2010

課題番号 : 20750052

研究課題名 (和文) トリスピラゾリルボレート配位子を持つマンガンセミキノナト錯体の合成と性質の解明

研究課題名 (英文) Synthesis and Characterization of Manganese Semiquinonato Complexes with Tris(pyrazolyl)borate Ligand

研究代表者

小松崎 秀人 (KOMATSUZAKI HIDEHITO)

茨城工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号 : 00280347

研究成果の概要 (和文) : 本研究ではトリスピラゾリルボレート (Tp) を配位子に用い、カテコール環上にさまざまな置換基を導入したマンガン-カテコール結合錯体 1^X ($X = tBu, Me, H$ (無置換), Cl, NO_2) を合成し、その分光学的、電気化学的挙動を確認し、さらには酸素との反応性について検討を行った。電子供与性基を有する錯体 1^{Me} および無置換カテコラトを有する錯体 1^H は、電子スペクトルおよびサイクリック・ボルタンメトリー (CV) の結果から、ジ-*tert*-ブチルカテコラト配位子を有する錯体 1^{tBu} と同様に原子価互変異性を起こし Mn(II)セミキノナト種へと異性化していることが明らかになった。一方、電子吸引性基を有する錯体 1^{Cl} 、 1^{NO_2} は Mn(III)カテコラト種のままであることが分かり、ESR の結果もこれを支持した。

錯体 1^X と酸素との反応は CV 測定から予測された結果と同傾向であり、電子供与性置換基を持つ酸素と速やかに反応して、カテコール環の酸化を受けた有機化合物の生成が認められた。また、錯体 1^{Cl} と酸素との反応はゆっくりと進行した。それに対し電子吸引性基を持つ錯体 1^{NO_2} では、中々反応の進行は認められなかった。

研究成果の概要 (英文) : In this research, several manganese catecholato complexes bearing tris(pyrazolyl)borate ligand (Tp), in which the catechol moiety is introduced with various substituent groups, were synthesized in order to characterize their spectroscopical and electrochemical behaviors and in order to investigate their reactivity with O_2 . The catecholato complexes 1^X ($X = tBu, Me, H, Cl, NO_2$) were derived from the reaction of a dinuclear Mn(III,III) bis- μ -oxo complex **2** and the corresponding catechols. As results of the electric spectrum and cyclic voltammetry (CV), the catecholato ligand of complex 1^{Me} in which have electron-donating group exchanged to the one-electron oxidized semiquinonato ligand by valence tautomerism between the manganese(III) center and the catecholato moiety of 1^{Me} . Isomerization of the complex 1^H to semiquinonato form also occurred. On the other hand, the complex 1^{Cl} and 1^{NO_2} kept Mn(III)-catecholato form because of introduction of electron-withdrawing substituent groups in the catecholato ligands. Complex 1^{Me} and 1^H reacted drastically with O_2 and the catechol moieties were oxidized whereas complex 1^{NO_2} did not react with O_2 as expected by CV measurement.

交付決定額

(金額単位 : 円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	800,000	240,000	1,040,000
2009 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：モデル錯体、マンガン、セミキノン、酸素活性化、カテコールジオキシゲナーゼ

1. 研究開始当初の背景

カテコールジオキシゲナーゼは、自然界の微生物による芳香環化合物の分解過程の最終段階を担っている酸素添加酵素であり、カテコール化された芳香環を開裂させる重要な機能を有している。この酵素はカテコール環の開裂位置の違いからイントラジオール型とエクストラジオール型の2種に分類され、前者の活性中心には Fe(III)が、後者には Fe(II)や Mn(II)が存在して反応が進行することが明らかにされている。鉄含有酵素については、早い段階で反応に鉄イオンの関与が認められていたため、酵素そのものの分光学的解析や、反応過程で形成される鉄-カテコール基質結合体のモデル錯体を用いた合成化学的手法により、基質結合体の配位状態や酵素反応機構、活性中間種の知見が多数得られている。その一方で、マンガン含有酵素に関する研究はまだ初期段階にあるため、その知見はほとんど得られておらず、基質結合体の構造モデル錯体が数例報告されているものの、機能性モデル錯体はほとんど報告されていなかった。それゆえ、酵素と同様の反応性を持ち合わせたマンガン-基質結合錯体のモデル化が望まれていた。

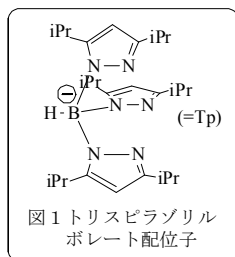
2. 研究の目的

先に述べたように、マンガン依存型カテコールジオキシゲナーゼのモデル錯体研究は非常に立ち遅れていた。そこで本研究では、錯体化学的なアプローチにより、マンガン-基質結合体モデルを合成し、その化学的性質および反応機構の解明を行うことで、酵素反応の理解に繋げることを目的とした。

申請者は、嵩高いアルキル置換基を導入したトリスピラゾリルボレート配位子 (Tp; 図1) を有するマンガン(II)-カテコール

基質結合体のモデル錯体の合成研究を進めてきた。カテコール部位の3位と5位に *tert*-ブチル基を導入した錯体 1^{tBu} は、カテコール配位子が

1電子酸化されたセミキノン状態になり、酸素と容易に反応した。そして、カテコール環の開裂を行うことが確認されたため、本錯体がマンガン依存型カテコールジオキシゲナーゼ酵素の基質結合体やその反応性の解明



に寄与できると考えられた。そこで本研究では、カテコール部位に種々の置換基を導入した錯体の合成、置換基が反応性に及ぼす影響、カテコラト錯体の分光学的・電気化学的性質の確認、そして反応機構に関する知見の獲得を目的として検討を行うこととした。

3. 研究の方法

① 種々置換基を導入したモデル錯体 1^Xの合成 (X = Me, H (無置換), Cl, NO₂)

3位と5位に *tert*-ブチル基を導入した錯体 1^{tBu}の合成法を既に確立しているため、この方法を踏襲して行った。

② 種々置換基を導入したモデル錯体 1^Xの分光学的・電気化学・磁氣的性質の検討

研究の方法①で合成したマンガン錯体 1^Xの各種スペクトル (IR, UV-vis, ESR, NMR) 測定は本研究機関既存の装置を用いて行った。また、GC-MS スペクトルは外部機関に測定を依頼した。手動型磁気天秤 (シエアウッドサイエンス社製 MSB-MKI) および電気化学的検討に用いたサイクリック・ボルタメトリー (CV; BAS 電気化学アナライザー ALS600) も本機関既存の装置を用いた。CV 測定は、作用電極と対極に Pt 電極、参照電極には銀塩化銀電極、溶媒にジクロロメタン、電解質に過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムを用いて行った。

③ 各マンガンモデル錯体 1^Xと酸素との反応

シュレンク管にそれぞれのマンガン錯体 1^Xを入れ、トルエンなどの有機溶媒に溶解させて酸素との反応を行った。この際、既存の真空ライン装置を使用した。なお、反応に用いた有機溶媒は既報に基づき脱水処理、精製を行った。

4. 研究成果

① 種々置換基を導入したモデル錯体 1^Xの合成 (X = Me, H (無置換), Cl, NO₂)

これまでにカテコール環の3,5位に2つの *tert*-ブチル基を有するマンガン(II)セミキノナト錯体 1^{tBu}の合成し、そのX線結晶構造解析より、錯体 1^{tBu}が単核構造を有し、Tpの窒素原子が3つ、カテコール配位子の酸素原子が2つ、そして再結晶溶媒に用いたアセトニトリルが1分子 Mn 中心に結合した六配位八面体型構造を形成していることを明ら

かにしている。また、カテコール部位の C-C や C-O 結合長等から、それはマンガンイオンとの間の電子移動により原子価互変異性が起こり、セミキノン状態へと酸化されていることが分かっている (図 2)。

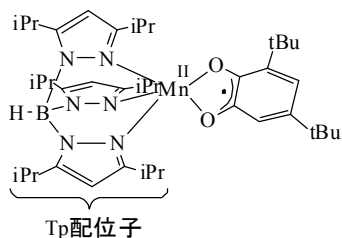
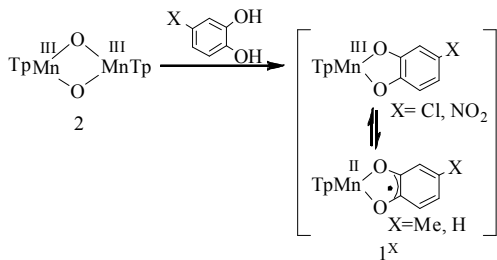


図 2 TpMn(II)セミキノナト錯体 1^{tBu}

本研究では錯体 1^{tBu} の合成法を踏襲し、カテコール環の 4 位に種々の置換基 X を有するマンガン-カテコール結合錯体 1^X (X = Me, H, Cl, NO₂) の合成を試みた。

二核マンガン(III,III)ビス- μ -オキソ錯体 2 のトルエン溶液に、それぞれ相当するカテコールを 2 当量作用させ、4 種の錯体 1^X を合成し、再結晶溶媒にアセトニトリルを用いて精製した (錯体 1^{Me} は精製が困難であったため、粗生成物をスペクトル測定等に用いた)。錯体 1^{Me} および 1^H はそれぞれ青色、緑色を呈し、そして錯体 1^{Cl} 、 1^{NO_2} はそれぞれ橙色、赤橙色であった。



② 錯体 1^X の分光学的性質

カテコールの 4 位に電子供与性のメチル基を導入した錯体 1^{Me} (粗生成物) は ν_{BH} が 2545cm^{-1} 、 $\nu_{C=O}$ (もしくは $\nu_{C=C}$) が 1560cm^{-1} に観測された。これは錯体 1^{tBu} に類似している。また電子スペクトル (トルエン溶液) では $316(\text{sh}), 336, 390, 504, 654\text{nm}(\text{sh})$ に吸収が観測された。

無置換カテコール体 1^H の UV-vis (トルエン溶液; $328(\text{sh}), 365, 385, 431, 499(\text{sh}), 704\text{nm}$) および IR スペクトル (ν_{BH} ; 2548cm^{-1} 、 $\nu_{C=O}$ もしくは $\nu_{C=C}$; 1574cm^{-1}) も 1^{tBu} 、 1^{Me} に類似していた。錯体 1^{Me} および 1^H ではセミキノナト配位子 (SQ) に特徴的な吸収 (700nm 付近) が観測された。

錯体 1^{Me} および 1^H の ESR (トルエン、 77K) を測定した結果、どちらも $g=2$ 付近にマルチシグナルが観測されたことから、Mn(II) 状態であると推察された。無置換体 1^H ではそれが 10 本程度に分裂しているため、セミキノンラジカル種とカテコール部位にある 4 つの H との相互作用や二核構造の形成によると考えられるが、構造解析できた 1^{tBu} と 1^{Me} の

電子スペクトル形の類似性から、現時点では前者の作用によるものと思われる。

また、カテコールの 4 位に電子吸引性基を導入した錯体 1^{Cl} 、 1^{NO_2} の合成も行った。錯体 1^{Cl} では ν_{BH} が 2550cm^{-1} 、 $\nu_{C=O}$ (もしくは $\nu_{C=C}$) が 1574cm^{-1} に観測され、錯体 1^{NO_2} ではそれらが 2551cm^{-1} および 1563cm^{-1} に観測された。この錯体 2 種の電子スペクトル (トルエン溶液) は電子供与性基を有する錯体 (1^{tBu} 、 1^{Me}) や錯体 1^H とは異なり SQ 由来の吸収は確認できず、 1^{NO_2} は 312nm と 368nm に、 1^{Cl} は 392nm と 436nm に吸収を与えた。

錯体 1^{Cl} および 1^{NO_2} についても ESR (トルエン、 77K) を測定し、シグナルが観測されなかったことから、この 2 種の錯体は Mn(III)-カテコラト種であると考えられる。

以上の結果から、電子供与性基を導入した錯体 1^{tBu} 、 1^{Me} と無置換カテコール錯体 1^H では原子価互変異性により Mn(III)-カテコラト錯体から Mn(II)-セミキノナト錯体への異性化が進行し、電子吸引性基を導入した錯体 1^{Cl} 、 1^{NO_2} ではそれが起こりにくく Mn(III)-カテコラト錯体を保持していると考えられる。

③ 錯体 1^X の電気化学的検討

5 種の錯体 1^X の電気化学的挙動はサイクリック・ボルタンメトリー (CV) を用いて調査した。その結果、Mn(II)/Mn(III) のシグナルは観測されず、カテコール部位に基づくシグナルが観測された。各錯体のカテコラト/セミキノナト (Cat/SQ) [V vs. Ag/Ag⁺] およびセミキノナト/ベンゾキノナト (SQ/BQ) [V vs. Ag/Ag⁺] の電位を表 1 に示す。

表 1 錯体 1^X の CV 測定結果

錯体	Cat/SQ [V]			SQ/BQ [V]
	Epa	Epc	E _{1/2}	Epa
1^{tBu}	-0.62	-0.92	-0.77	0.57
1^{Me}	-0.39	-0.81	-0.65	0.67
1^H	-0.37	—	—	0.72
1^{Cl}	-0.27	-0.78	-0.53	0.75
1^{NO_2}	1.21	—	—	—

Cat/SQ の電位から、カテコール部位に導入した置換基の電子供与能が高い程、それが 1 電子酸化されてセミキノナト状態になり易く、その反面、電子吸引能が高い程、セミキノン状態への酸化は進行しにくいことが分かった。同様の傾向は、セミキノンと 1,2-ベンゾキノンの間の電位 (SQ/BQ) でも観測された。後述するように、 1^{NO_2} は酸素と数日間反応させたが反応は進行せず、 1^{Cl} については

数日かけると徐々に反応が進行することが分かった。この反応の違いも CV の結果と矛盾しない。

④ 錯体 1^{tBu} の磁氣的性質

手動型磁気天秤で錯体 1^{tBu} (固体状態、室温) の磁化率を測定したところ、多少ばらつきはあるが 5.31~6.02BM と算出された。この結果からも、錯体 1^{tBu} が Mn(II)状態をとっていることが示され、X 線構造解析や UV-vis スペクトルのデータを支持した。

⑤ 錯体 1^X と酸素との反応

(i) 錯体 1^H

2 つの *tert*-Bu 基を導入したマンガン(II)セミキノナト錯体 1^{tBu} (トルエン溶液) は酸素と容易に反応して、錯体部は二量化し二核マンガン(III,III)ビス- μ -オキソ錯体 2 となり、カテコール部位は酸化的に開裂されて酵素同様の酸素添加が進行したり、その相応する 1, 2-ベンゾキノンへと酸化される。そこで錯体 1^H について同様に検討を行った。

錯体 1^H のトルエン溶液に酸素を作用させると溶液色は緑色から最終的に黄緑色へと変化した。反応物の IR より ν C=O に帰属できる吸収が数本確認され、錯体 1^{tBu} 同様にカテコール部位の酸化の進行が確認された。GC を用い、開裂反応や酸化反応の進行を標準サンプルと比較して確認したが、現時点ではその定性および定量には至っていない。これは、反応直後の状態では開裂物の環化が進行しなかったり、反応処理中に損失している可能性があり、今後は再調査や他の酸化生成物の別途合成等の検討も考える必要がある。

なお、錯体 1^{Me} は精製が困難であったため、酸素との反応性に関しては検討を進めなかった。しかし、その粗生成物は空気に対して不安定であるため、酸素とは容易に反応するものと推測される。

(ii) 錯体 1^X (X = Cl, NO₂)

電子吸引性基を有する錯体 1^{Cl}、1^{NO₂} についても同様に検討を行った。

錯体 1^{Cl} は一昼夜酸素と反応させても溶液色に変化はなく、IR スペクトルからも反応の進行は確認されなかった。この反応を 3 日続けると IR、電子スペクトルが徐々に変化することが確認できた。IR では ν C=O に由来する吸収が 1655cm⁻¹ 付近に確認され、これが別途合成で得た 4-クロロ-1,2-ベンゾキノンとほぼ同じ領域であったため、カテコール部は酸化されたことが示唆された。

一方、錯体 1^{NO₂} では酸素との反応は進行しなかった。一部、錯体種の分解が起こっている可能性も示唆されたが、その分解物の同定は行わなかった。

(iii) ¹⁸O₂ 同位体実験

錯体 1^{tBu} については、¹⁸O₂ を用いた同位体実験を試みた。得られた反応物の IR を測定し、¹⁶O₂ の時のデータとの差スペクトルを確認したが、錯体部および有機生成物について著しいピークのシフトは起こらなかった。また、一部のピークで多少のシフトは観測されたが、¹⁸O の導入部の確認には至らなかった。現時点では、溶媒に微量に存在している水が影響を及ぼし、¹⁶O との交換が進行したものと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 10 件)

- ① 小松崎秀人・三木奈保美・引地史郎、「金属(II)セミキノナト錯体の反応性」、第 21 回関東支部茨城地区研究交流会予稿集 p55 (2010 年 11 月)
- ② 金澤佑太・木本憲・深谷佐久子・小松崎秀人・引地史郎、「マンガンカテコラト錯体の置換基効果」、第 21 回関東支部茨城地区研究交流会予稿集 p57 (2010 年 11 月)
- ③ 高野与一・三木奈保美・小松崎秀人・佐藤稔・穂田宗隆・引地史郎、「マンガンカテコラト類縁錯体の合成と酸素分子活性化」、第 4 回関東支部大会講演予稿集 p145 (2010 年 9 月)
- ④ 小松崎秀人・塩田明彦・三木奈保美・高野与一・蝦名不二夫・引地史郎・穂田宗隆、「トリスピラゾリルボレート配位子を有するマンガンセミキノナト錯体の合成と反応性」、第 15 回高専シンポジウム講演要旨集 p66 (2010 年 1 月)
- ⑤ 高野与一・小松崎秀人・引地史郎・穂田宗隆、「マンガンセミキノナト錯体の分光学的性質」、第 6 回茨城地区分析技術交流会要旨集 p45 (2009 年 12 月)
- ⑥ 高野与一・小松崎秀人・引地史郎・穂田宗隆、「マンガンカテコラト錯体の合成と有機基質への酸化触媒能」、第 20 回関東支部茨城地区研究交流会予稿集 p6 (2009 年 11 月)
- ⑦ 小松崎秀人・三木奈保美・塩田明彦・高野与一・引地史郎・穂田宗隆、「マンガンセミキノナト錯体を用いた酸素錯体の合成」、第 20 回関東支部茨城地区研究交流会予稿集 p87 (2009 年 11 月)
- ⑧ 高野与一・西連地雅樹・谷口智則・小松崎秀人・引地史郎・穂田宗隆、「マンガン、亜鉛、マグネシウムセミキノナト錯体の合成と酸素活性化」、第 3 回関東支部大会講演予稿集 p112 (2009 年 9 月)

- ⑨ 高野与一・三木奈保美・小松崎真吾・小松崎秀人・引地史郎、「トリスピラゾリルポレート配位子として有するマンガン(II)セミキノナト錯体の酸化触媒能」、第19回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会予稿集 p25 (2008年11月)
- ⑩ 竹本史織・西連地雅樹・三木奈保美・佐藤稔・小松崎秀人・引地史郎、「トリスピラゾリルポレート配位子とする金属(II)セミキノナト錯体の分光学的性質」第5回茨城地区分析技術交流会要旨集 p75 (2008年10月)

[その他]

ホームページ等

<http://www.ibaraki-ct.ac.jp/chem/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小松崎 秀人 (KOMATSUZAKI HIDEHITO)
茨城工業高等専門学校・物質工学科・准教授
研究者番号：00280347

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし