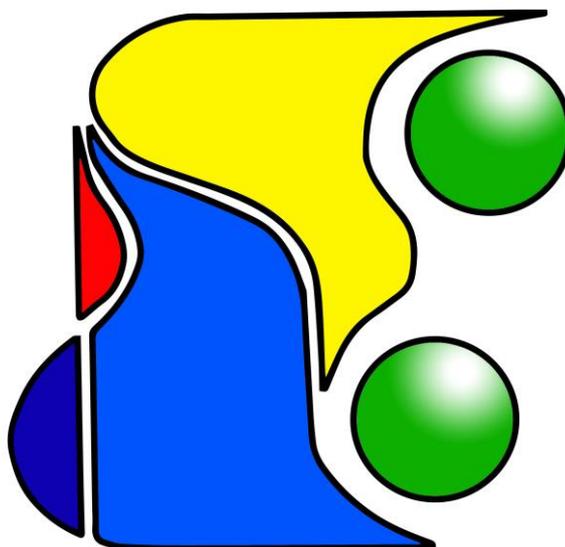


SPACC  
先端錯体工学研究会

The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry

# News Letter

## (October, 2019)



SPACC ニュースレター  
(2019 年 10 月号)

目次

1. 研究紹介記事

「キサンテン架橋によるマンガン多核構造の安定化と溶液内挙動の解析」

神奈川大学 理学部 化学科 廣津昌和

2. SPACC 一般および学生会員ご入会のお願い

3. 今後の行事予定一覧表および事務局からのお知らせ

★賛助会員からのお知らせ

## 1. 研究紹介記事

### キサントゲン架橋によるマンガン多核構造の安定化と溶液内挙動の解析

神奈川大学 理学部 化学科

廣津 昌和

E-mail: mhiro@kanagawa-u.ac.jp

- キサントゲン架橋ビス(サリチルアルデヒド)を開発
- キサントゲン架橋配位子を用いてマンガン多核錯体の構造を制御
- 不完全ダブルキューバン型マンガン四核錯体の溶液内挙動

自然界の金属酵素は、タンパク質のアミノ酸配列や高次構造に基づいて複数の金属イオンを配置し、多彩な機能を発現する。この仕組みを模倣した機能性分子の開発を目的として、金属間距離や配位環境を調節しうる人工配位子が設計されてきた。そのような化合物群の一つに、2つのポルフィリンを有機鎖で連結した対面型のポルフィリン二量体錯体があり、酸素還元反応に対する触媒作用などが報告されている<sup>1)</sup>。初期の研究では柔軟な複数の有機鎖により連結されていたが、1984年にChangらがアントラセンやビフェニレンといった剛直な骨格でコバルトポルフィリンを連結した対面型錯体を報告した<sup>2)</sup>。これを契機に、芳香族架橋部位をもつ多核錯体を用いた小分子活性化や触媒作用に関する研究が広がった<sup>3)</sup>。サリチルアルデヒドとジアミンが縮合したシッフ塩基を配位子とするサレン型錯体は、ポルフィリン錯体と同様に触媒作用が広く研究されてきた化合物である。そこで、キサントゲン架橋ビス(サリチルアルデヒド) (Figure 1(a))を開発し、アミンとの縮合によりキサントゲン架橋多座配位子へと誘導することで、多核錯体の構造制御と機能開発に着手した<sup>4)</sup>。

これまでにサレン型マンガン錯体を連結した対面型二量体錯体 (Figure 1(b),(c)) や  $N_2O_2$  型のトリポッド配位子を連結したマンガン多核錯体 (Figure 1(d)) を報告している<sup>4-6)</sup>。キサントゲン架橋により金属間距離が保たれることで、触媒反応における協同効果の発現や、多核構造の安定化がもたらされることを見いだしている。このような効果を四核以上の多核構造に適用することができれば、より複雑な金属酵素の機能に迫ることができる。そこで、光合成の酸素発生中心である  $Mn_4CaO_5$  クラス

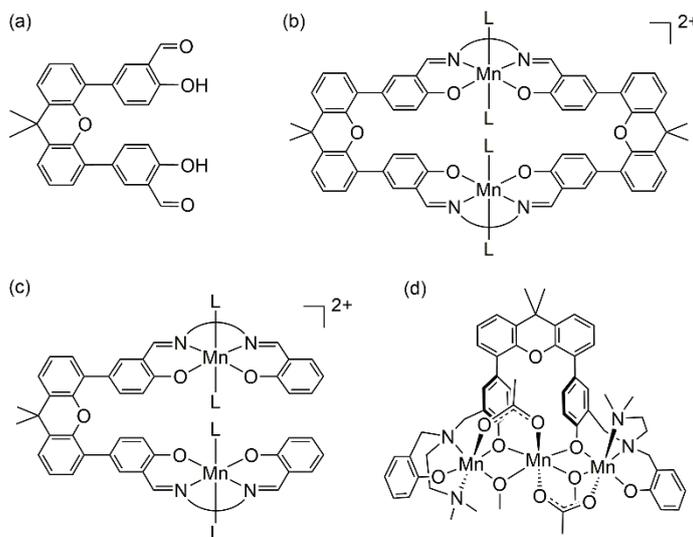


Figure 1. (a) キサントゲン架橋ビス(サリチルアルデヒド), (b)-(d) キサントゲン架橋マンガン多核錯体

ターに着目し、キサンテン架橋配位子を用いたモデル錯体の構築に着手した。ここでは最近報告したマンガン四核錯体の構築と反応性について紹介する<sup>7,8)</sup>。

マンガンイオンは酸素原子親和性が高く、アルコキシドが架橋配位子として広く用いられる。そこでキサンテン架橋ビス(サリチルアルデヒド)と3-アミノ-1-プロパノールの縮合により得られる Schiff 塩基二量体  $H_4L$  を合成し、マンガン塩との反応を調査した (Figure 2)<sup>7)</sup>。酢酸マンガン(II)との反応では、フェノキシド酸素とアルコキシド酸素による架橋に加えて、酢酸イオンが架橋配位子として働き、不完全ダブルキューバン構造をもつマンガン四核錯体 (**1**) が生成した。この錯体では、4つのマンガンイオンは(II,II,III,III)の混合原子価状態をとる。一方、塩化マンガン(II)との反応では、塩化物イオンが4つのマンガン(III)イオンを架橋した錯体 (**2**) が得られた。いずれの場合も四核錯体の形成にはアルコキシ架橋が必須であるが、用いたマンガン塩の陰イオン成分の配位も重要であり、過塩素酸マンガン(II)との反応では四核錯体は得られていない。

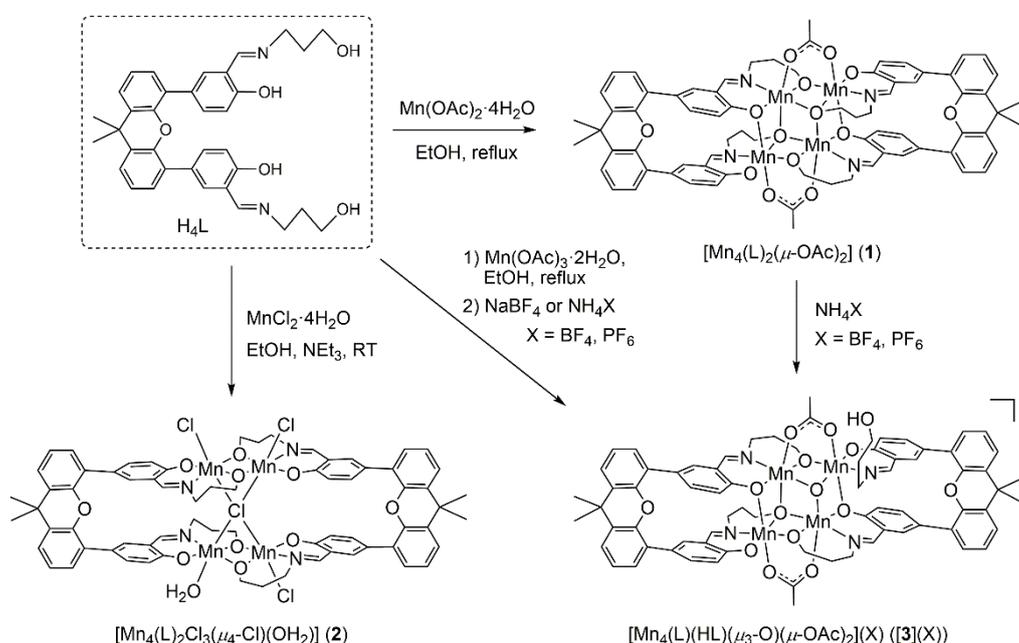


Figure 2. キサンテン架橋 Schiff 塩基配位子から誘導されるマンガン四核錯体

錯体 **1** のサイクリックボルタモグラムのジクロロメタン中で測定すると、(II,II,II,II)から(III,III,III,III)までの四電子の酸化還元に対応する酸化還元波が観測され、四核構造を保持していることが示された (Figure 3(a))。そこで錯体 **1** の酸化体を合成するために酢酸マンガン(III)を原料に用いて合成したところ、アルコキシ架橋の一つがオキシ架橋に置き換わったマンガン四核錯体 **[3]X** ( $X = PF_6, BF_4$ ) が得られた<sup>8)</sup>。PSII 酸素発生中心では架橋オキシ配位子の一つが反応に関与すると考えられており、**[3]X** の架橋オキシ配位子の反応性に興味を持たれる。また、錯体 **1** と **[3]X** は類似の不完全ダブルキューバン構造をもつことから、相互変換が可能ではないかと考えた。

錯体 **1** から錯体 **[3]X** への変換反応について調べたところ、錯体 **1** を  $NH_4PF_6$  もしくは  $NH_4BF_4$  の存在下で反応させることにより錯体 **[3]X** が得られることが分かった。この反応に

におけるオキソ配位子の酸素源は特定できていないが、アルコキソ配位子がプロトン化を受けた後、マンガン(II)からマンガン(III)への酸化反応が進むと同時に酸素分子が活性化される反応経路が考えられる。

一方、錯体[3]Xのサイクリックボルタモグラムをジクロロメタン中で測定すると、多段階の酸化還元波が観測され、少なくとも(II,II,III,III)から(III,III,III,IV)までの酸化還元に対応すると予想できる(Figure 3(b))。しかし、錯体[3]Xの-1.14 Vにおける還元ピークは錯体1の還元過程のピークと完全に一致している。さらに、還元方向に-1.42 Vまで走査した後、酸化方向に走査すると、錯体1の酸化に対応するピーク(-0.24, 0.19 V)も観測された。これらのことから、錯体[3]Xが還元された後に錯体1への変換反応が起こると予想した。酢酸存在下で錯体[3]PF<sub>6</sub>のサイクリックボルタモグラムを測定すると、還元波の増大とともに、錯体1の酸化に対応するピークの増大が見られた。これは、オキソ架橋配位子がプロトン化を受けることによりアルコキソ配位子との置換反応が促進されることを示唆している。

以上のように、キサンテン架橋配位子を用いることでマンガン四核錯体を安定化し、3つのマンガン架橋したオキソ配位子とアルコキソ配位子の変換反応を見出すことができた。今後、配位子の設計を工夫することでオキソ配位子の反応を制御することができれば、光合成の酸素発生中心モデルになりうると考えている。

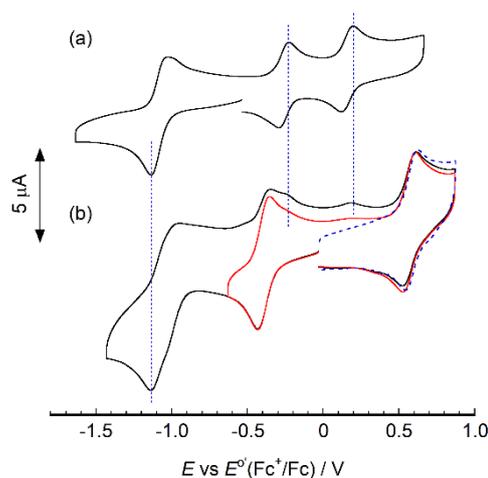


Figure 3. (a) Mn<sub>4</sub> 錯体 1 (1×10<sup>-4</sup> M) および (b) オキソ架橋 Mn<sub>4</sub> 錯体 [3]PF<sub>6</sub> (2.3×10<sup>-4</sup> M) のサイクリックボルタモグラム (溶媒:ジクロロメタン)

#### 【文献】

- 1) J. P. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 6027–6036.
- 2) C. K. Chang, H. Y. Liu, I. Abdalmuhdi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 2725–2726.
- 3) J. Rosenthal, D. G. Nocera, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, 543–553.
- 4) M. Hirotsu, N. Ohno, T. Nakajima, K. Ueno, *Chem. Lett.*, **2005**, *34*, 848–849.
- 5) M. Hirotsu, N. Ohno, T. Nakajima, C. Kushibe, K. Ueno, I. Kinoshita, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 139–148.
- 6) M. Hirotsu, K. Kawamoto, R. Tanaka, Y. Nagai, K. Ueno, Y. Teki, I. Kinoshita, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 12220–12227.
- 7) M. Hirotsu, Y. Shimizu, N. Kuwamura, R. Tanaka, I. Kinoshita, R. Takada, Y. Teki, H. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 766–768.
- 8) R. Ogawa, T. Suzuki, M. Hirotsu, N. Nishi, Y. Shimizu, Y. Sunatsuki, Y. Teki, I. Kinoshita, *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, 13622–13629.

#### 【謝辞】

本研究を開始するにあたり、多くのご教示を賜りました元群馬大学教授・上野圭司先生に深く感謝いたします。マンガン四核錯体の合成は、大阪市立大学大学院理学研究科在職中に分子設計学研究室(木下勇教授)において進められました。また、マンガン四核錯体の反応に関する研究は、岡山大学理学部の鈴木孝義教授および小川理渚博士との共同研究により行われました。

## 2. SPACC 一般および学生会員ご入会のお願い

先端錯体工学研究会(SPACC)会員の皆様におかれましては、常日頃より本学会の活動にご支援・ご協力を賜り、誠にありがとうございます。学生様につきましてもご入会もお待ちしております。ご希望の場合、**1研究室あたり年会費1,000円**で、**20名様まで**入会・登録していただけます。**SPACCが主催する国際会議において、ポスター賞の審査には、必ず学生会員登録が必要です。**SPACC26 (英国グラスゴー大学) にご参加の学生様は、忘れずに学生会員登録をお願いします。

### [年会費]

#### ・個人正会員

賛助会員: 50,000円

正会員 : 3,000円

#### ・学生会員 (1口) 1,000円

(1研究室で1口につき20名まで)

#### ・法人会員(1口)

維持会員: 10万円

一般会員: 2万円

振込先: 先端錯体工学研究会

・振込用紙を用いた郵便振込  
00130-7-773549

・銀行からのお振込  
ゆうちょ銀行

(金融機関コード:9900)

〇一九店(店番:019)

当座 0773549

\*学生会員の場合:

会費の振り込みの際は、担当教員名か研究室名を、通信欄あるいは振込者名に書き加えて下さい。また、登録学生およびメールアドレスは、忘れずに事務局宛にお知らせください。

### [入会手続]

#### ・電子メールによる手続

以下のURLに記載されているフォームをダウンロードするかコピーして必要事項をご記入の上、[jimukyoku@spacc.gr.jp](mailto:jimukyoku@spacc.gr.jp)宛に送信してください。

個人正会員用:

<http://spacc.gr.jp/page2e.html>

学生用会員: <http://spacc.gr.jp/page2f.html>

法人用: <http://spacc.gr.jp/page2g.html>

#### ・郵送による手続

以下のURLに記載されているフォームをダウンロードして、必要事項をご記入の上、事務局宛に郵送して下さい。

個人正会員用:

<http://spacc.gr.jp/page2e.html>

学生用会員: <http://spacc.gr.jp/page2f.html>

法人用: <http://spacc.gr.jp/page2g.html>

郵送先

〒141-8648 品川区東五反田 4-1-17

東京医療保健大学大学院

医療保健学研究所

松村 有里子

### 3. 今後の行事予定一覧表および事務局からのお知らせ

主催

#### The 26th International SPACC Symposium (SPACC26)

場所: グラスゴー大学(英国)  
会期: 2019年12月12日(水)~14日(土)  
参加費払込締切: 9月30日(月)まで

Leroy Cronin 教授 (グラスゴー大学)  
阿部 竜 教授 (京都大学)

の招待講演を予定しております。各専門分野のトップランナーであり、かつ分野の垣根を越えて世界的に著名な先生方のご講演を拝聴できるまたとない機会です!!

担当: 橋本 秀樹 (関西学院大学)  
お問合せ: hideki-hassy@kwansei.ac.jp

詳細は、4月15日付で会員の皆様にメール配信しております。また、SPACCのHP (<http://spacc.gr.jp/>) にも、情報を掲載しております。

主催

#### The 27th International SPACC Symposium (SPACC27)

場所: 高知工科大学永国寺キャンパス  
会期: 2020年11月28日(土)~30日(月)  
担当: 小廣和哉 (高知工科大)  
伊藤亮孝 (高知工科大)  
松本健司 (高知大学)

詳細は、事務局までお問い合わせください。

#### ニュースレター担当への問い合わせ方法

ご研究紹介等、SPACC ニュースレターへのご寄稿をしていただける場合や、本会が主催または協賛するシンポジウムの情報は、事務局までお気軽にお知らせください。

#### SPACCミニシンポジウム

会員の皆様の活発な情報交換のため、ミニシンポジウムを開催していただける会員様を募集しております。本年度開催が決まっている(あるいは開催された)ミニシンポジウムは以下の通りです。**開催にあたり、研究会からの助成には、本年度内に、あと数件ご応募いただけます**、ご興味のある方は事務局までご連絡ください。

1. 島根大学  
島根大学の半田先生のお世話で、4月13日(土)に開催されました。
2. 「高知化学シンポジウム」主催  
高知大学の松本先生、高知工科大学の伊藤先生のお世話で、SPACCが協賛いたします。  
お問い合わせ: matsuken@kochi-u.ac.jp

先端錯体工学研究会事務局  
E-mail: jimukyoku@spacc.gr.jp  
東京医療保健大学大学院 松村有里子

信頼・実績 No.1 !  
**超純水装置 Milli-Q® Integral MT**  
 マルチアプリケーション対応装置・バリデーション可能



水質保証付き！ Water in a Bottled  
**分子生物学用水・細胞培養用水**  
 「水割」プランでお得にまとめて購入可能！



メルク 水割

検索



 **竹田理化工業株式会社**

本社 〒150-0021 東京都渋谷区恵比寿西2-7-5 <http://www.takeda-rika.co.jp>

営業本部 TEL.03(5489)8511  
 東京支店 TEL.03(5489)8521  
 西東京支店 TEL.042(589)1192  
 千葉支店 TEL.043(441)4881  
 筑波支店 TEL.029(855)1031

いわき営業所 TEL.0246(85)0650  
 鹿島支店 TEL.0299(92)1041  
 湘南支店 TEL.0463(25)6891  
 横浜支店 TEL.045(642)4341  
 三島支店 TEL.055(991)2711

埼玉支店 TEL.048(729)6937  
 高崎支店 TEL.027(310)8860  
 宇都宮支店 TEL.028(611)3761  
 延岡事務所 TEL.0982(29)3602



**Fuji Chemical  
Industries**



**AstaReal**  
Be you, Just healthier

## For People, Society, and the Future



Striving for Better Health Around the World

Pursuing Innovation to Create New Products and Services

- Contract Pharmaceutical Ingredients
- Contract Spray Drying Service
- Pharmaceutical Manufacturing and Contract Manufacturing
- Excipient Manufacturing and Sales
- Natural Astaxanthin