支持配位子を駆使した単核/二核マンガン（Ⅰ）カルボニル錯体の選択的合成と反応性比較

（福島大理工）○小椋 準也・高瀬 つぎ子・大山 大

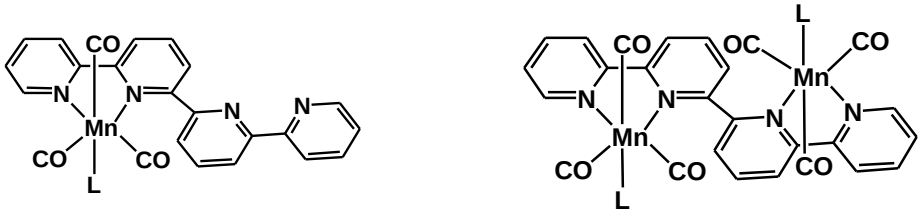
Selective synthesis and reactivities of mono- or binuclear manganese(I) carbonyl complexes utilizing a supporting ligand (*Fukushima Univ.*) ○Junya Ogura, Tsugiko Takase, Dai Oyama

A number of manganese carbonyl complexes containing polypyridines as supporting ligands have been reported, whereas selective synthesis of mono- and binuclear manganese complexes bearing an identical quarterpyridyl ligand is unknown. In this study, we selectively synthesized quarterpyridine-based mono- or binuclear manganese(I) carbonyl complexes and compared their structures and reactivities.

Keywords : Manganese; Quaterpyridine; Mononuclear Complex; Binuclear Complex; Crystal Structure

支持配位子としてポリピリジン類を含むマンガンカルボニル錯体は数多く報告されているが、同一のクオーターピリジル配位子を含む単核および二核マンガン錯体の選択的合成は知られていない。本研究では、クオーターピリジル配位子を基盤とした単核または二核マンガンカルボニル錯体を選択的に合成し（**図 1**）、それらの構造と反応性を比較した。

Br^-配位子を含む単核錯体[**1a**]と二核錯体[**2a**]は、出発物質の物質量比や反応温度・時間を制御することにより選択的に合成することが可能となった。さらに、既報に従い単座配位子の Br^-から CH_3CN への置換（[**1b**]および[**2b**]）を行った[1]。合成したこれら 4 種の錯体について、各種分光学的手法により同定し、加えて[**1a**]および[**2a**]は単結晶 X 線構造解析で分子構造を決定した。[**1a**]は非対称の単核構造、[**2a**]はねじれたクオーターピリジル配位子が架橋した二核構造であることを確認した。合成した錯体の電気化学測定により酸化還元挙動を検討したところ、単核錯体は従来のマンガンカルボニル錯体と同様に、ダイマーを経由した還元プロセスであることを確認した[1]。一方、二核錯体は 4 電子分の電流値を示す還元波を観測したことから、テトラマーを経由した還元プロセスであることが示唆された。また、酸をプロトン源として添加すると、加えたプロトン濃度にほぼ比例して水素発生に起因する触媒電流が増大した。



[1a]: L = Br^-, *n* = 0
[1b]: L = CH_3CN, *n* = 1+

[2a]: L = Br^-, *n* = 0
[2b]: L = CH_3CN, *n* = 2+

図 1　クオーターピリジル配位子を有する単核および二核錯体.

1. M. Bourrez *et.al, Angew. Chem.,* **2011**, *50*, 9903-9906.

© The Chemical Society of Japan