

ビスイミノピロール部位を複数有する籠型配位子を用いた酸素発生中心の構造モデル構築

(阪大院理) ○中南慧士・世永秀平・畑中翼・舩橋靖博

Synthesis of Manganese Clusters with Cage-type Ligand Containing Bis(imino)pyrrole Moieties as a Structural Model for Oxygen Evolving Center (*Osaka Univ.*) ○Keito Nakanan, Shuhei Yonaga, Tsubasa Hatanaka, Yasuhiro Funahashi

In photosystem II, Oxygen Evolving Center (OEC) has a “*distorted chair*” structure including four Mn ions and one Ca ion. To mimic the unique structure, we performed synthesis of multinuclear manganese complexes with a cage-type ligand $^{Et}\mathbf{Lp}$ composed by three bis(imino)pyrrolyl spacers. Treatment of the ligand $^{Et}\mathbf{Lp}$ with NaOH or LiOEt was followed by addition of manganese(II) chloride, providing cubane-type clusters $^{Et}\mathbf{LpMn}_3\mathbf{M}(\text{OR})_4$ ($\mathbf{M} = \text{Na}$ (**1**) or Li (**2**)). A similar procedure with KOEt was found to afford formation of an open-cubane-type cluster $\text{K}(\text{THF})_2[^{Et}\mathbf{LpMn}_3(\text{OEt})_2(\text{OH})_2]$ (**3**). We will also discuss electrochemical properties of these complexes.

Keywords: Oxygen Evolving Center; Manganese Cluster; Cage-type Ligand

光化学系 II において、酸素発生中心 (OEC) は、水の酸化反応を触媒しており、また 4 つのマンガンイオンおよび 1 つのカルシウムイオンが 5 つの酸素原子によって架橋された「歪んだ椅子」型の構造を有することが知られている。OEC の特異的な構造を模倣するために、本研究では内部に複数のビスイミノピロール部位を有する籠型配位子 $^{Et}\mathbf{Lp}$ を用いてマンガンクラスターの合成を検討した。

N_2 雰囲気下、配位子 $^{Et}\mathbf{Lp}$ に対して塩基として NaOH もしくは LiOEt を作用させたのちに、 MnCl_2 を加えることで異種金属キュバン型クラスター $^{Et}\mathbf{LpMn}_3\mathbf{M}(\text{OR})_4$ ($\mathbf{M} = \text{Na}$ (**1**) or Li (**2**)) が得られることがわかった (Figure 1a)。一方で、KOEt を塩基とした場合には、オープンキュバン型クラスター $\text{K}(\text{THF})_2[^{Et}\mathbf{LpMn}_3(\text{OEt})_2(\text{OH})_2]$ (**3**) が得られた (Figure 1b)。得られた錯体の電気化学測定を行ったところ、酸化還元挙動に対するアルカリ金属の影響が観測されたことについても報告する。

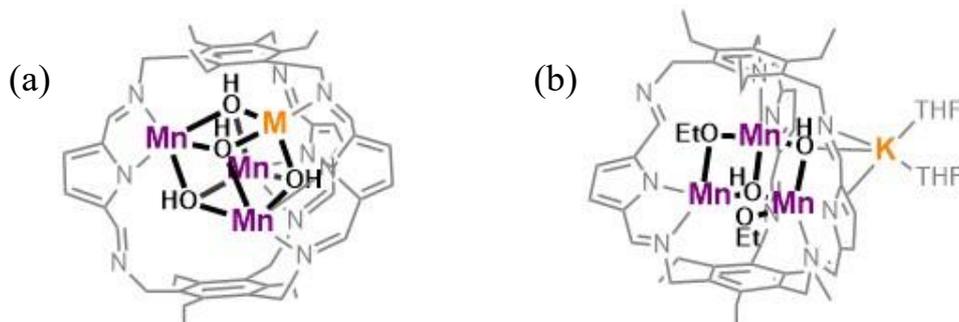


Figure 1. 籠型配位子内部に形成されたマンガンクラスター; (a) 錯体 **1** ($\mathbf{M} = \text{Na}$) および **2** ($\mathbf{M} = \text{Li}$), (b) 錯体 **3**.