

## フリーのカテコール部位を導入したポリピリジルマンガン(I)錯体の合成と諸性質の比較

(福島大理工) ○長南 光紀・菅野 貴敏・高瀬 つぎ子・大山 大

Synthesis and Comparison of Some Properties of Polypyridylmanganese(I) Complexes with Free Catechol Units (*Faculty of Science and Engineering, Fukushima University*)

○Koki Chonan, Takatoshi Kanno, Tsugiko Takase, Dai Oyama

Catechol compounds which are redox active species can interconvert between the corresponding quinone ones by two-electron/proton transfers. However, few examples are known regarding conversion of the catechol to quinone on metal complexes. In this study, a series of manganese(I) complexes containing polypyridines with a free catechol unit were synthesized by introducing various monodentate ligands to control electronic states of the complexes. Some features such as redox properties were compared using these complexes.

**Keywords :** Catechol ; Quinone ; Manganese ; Polypyridyl ligands ; Redox properties

酸化還元活性種であるカテコール化合物は、2電子および2プロトンの移動によりキノン化合物との間で相互変換する(図1)。我々は、1,10-phenanthroline-5,6-dioneを含むMn(I)錯体を合成し、錯体上でキノンから対応するカテコールへの変換(還元反応)を報告した<sup>1)</sup>。一方、カテコール部位を含む2座ポリピリジルMn(I)錯体からキノンへの変換(酸化反応)についてはほとんど知られていない。

本研究では、カテコールが安定に存在するMn(I)錯体の創成を目指し、2,2'-bipyridine骨格にフリーのカテコール部位を導入したMn(I)錯体(図2)の合成を試みた。既報<sup>2)</sup>を参考に4-(3,4-benzenediol)-2,2'-bipyridine (bpyCat)を合成し、Mn(I)錯体上に配位させた。各種分光測定等により同定を行い、[MnBr(bpyCat)(CO)<sub>3</sub>] ([Br-Cat])については、単結晶X線構造解析により分子構造を決定した。構造解析の結果から、カテコール部位のC-OH結合長は1.365(9)および1.383(8) Åであり、これらの値は単結合に相当するため、合成した[Br-Cat]はカテコール部位を有していることが分かった。[Br-Cat]の酸化還元特性を評価するために電気化学測定を行った結果、Mn<sup>II/I</sup>とカテコール部位の酸化電位が重複していた。酸化電位の重複を避けるため、単座配位子Lを電子供与性のBrから電子受容性のピリジンに変更した[py-Cat]<sup>+</sup>を合成したところ(図2)、カテコール部位よりもMn<sup>II/I</sup>酸化ピーク電位の方が大きく正側にシフト(約200 mV)し、2種の酸化電位が分離することを確認した。

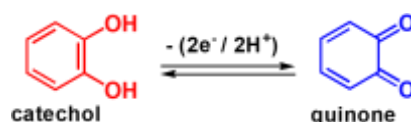


図1 カテコール/キノンの相互変換.

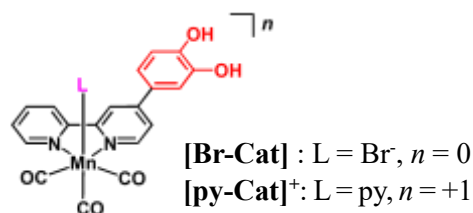


図2 新規[L-Cat]<sup>n</sup>錯体.

1) 菅野 他, 日本化学会第101春季年会 (A13-1pm-01) .

2) S. Verma *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 2918.