



## 二重 N-混乱ヘキサフィリンパラジウム二核錯体を基体とする 安定 $\pi$ ラジカル種の合成 Stable $\pi$ Radical from a Contracted Doubly N-Confused Hexaphyrin by Double Palladium Metalation

久宗 穰、西村 啓一、石田 真敏、古田 弘幸 (九大院工)

ピロール環を 6 個含む環拡張ポルフィリンはヘキサフィリンと呼ばれ、大環状近赤外色素分子として、種々の誘導体の合成・物性検討が精力的に行われている (図 1)。ヘキサフィリンはその大きな内部空孔を利用して複数の金属イオンとの錯形成が可能である。当研究室では、ヘキサフィリン骨格にそれぞれ混乱ピロール部位を 1 個または 2 個導入した、一重 N-混乱ヘキサフィリン(1.1.1.1.1.1) および二重 N-混乱ヘキサフィリン(1.1.1.1.1.1)誘導体を分子設計し、その合成や錯形成反応について種々検討を行っている。

これまでに、いくつかの金属イオンと安定平面二核錯体を形成すること、異なる原子価の金属種を安定化できること等を見出している(図 1)<sup>[1]</sup>。

本研究では、左右非対称な配位場を構築する新たなアプローチとして、ビピロールユニットを環骨格に有する環収縮型二重 N-混乱ヘキサフィリン(1.1.1.1.1.0) (**1**) を新たに合成し、その金属錯化挙動および反応性について検討を行った<sup>[2]</sup>。配位子 **1** は -5 価の配位子 ( $L^5$ ) として左右非対称な配位場を提供し、パラジウム塩を作用させることにより二核パラジウム錯体 (**1-Pd<sub>2</sub>**) を与えた。興味深いことに、**1-Pd<sub>2</sub>** は  $[M^{III}, M^{II}]L$  型の混合原子価錯体ではなく、環状  $\pi$  配位子 ( $L$ ) からパラジウムへの電子移動を介した、 $[M^I, M^I]L^\cdot$  型の  $\pi$  ラジカル錯体を与えることが各種分光測定・理論計算より明らかとなった。(図 2)

本発表では **1-Pd<sub>2</sub>** の光学的・電気化学的および磁気化学的性質についても紹介する。

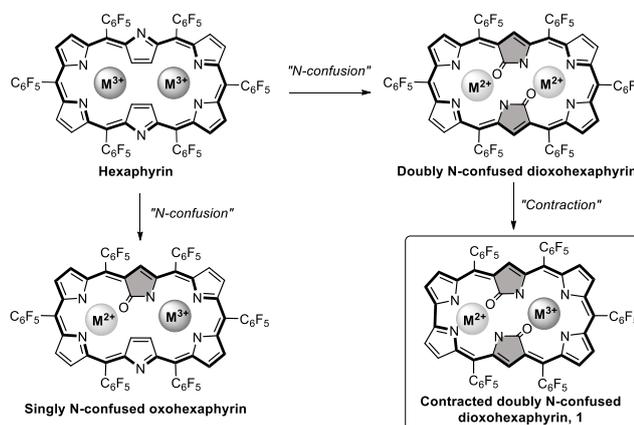


図 1. 混乱ピロールの導入による金属配位環境の変化

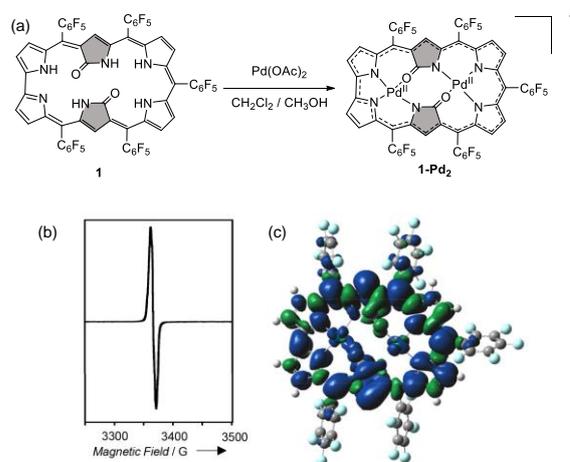


図 2. (a)**1-Pd<sub>2</sub>** の合成、(b)ESR スペクトルおよび(c)スピン密度図(UB3LYP 法)

### <参考文献>

- 1) S. Gokulnath, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2302-2306.
- 2) Y. Hisamune, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7323-7327.

### 発表者紹介

氏名 久宗 穰 (ひさむね ゆたか)  
所属 九州大学大学院工学府物質創造工学専攻  
学年 博士後期課程 3 年  
研究室 古田研究室

