

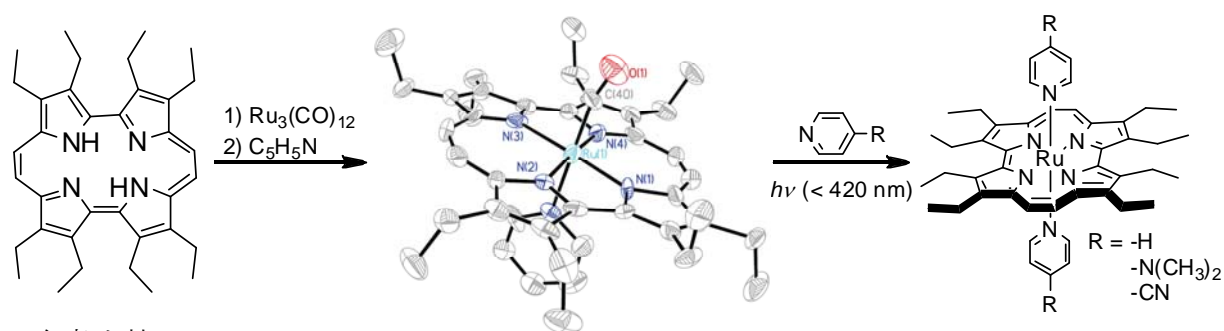
## Photochemical Decarbonylation of Ruthenium Porphycene Complexes and its Redox Properties

大川原 徹、足柄 志保、阿部 正明、寫越 恒、久枝 良雄（九大院工）

【緒言】 生体色素であるヘムはポルフィリンの鉄錯体であり、タンパク質中で様々な反応性を示す。近年、中心金属の酸化還元電位や軸配位子の置換反応に焦点を当てた研究が行われている。ルテニウムは鉄と同族の元素であり、ルテニウムポルフィリン錯体は天然のヘムに近い性質を示すことから、そのモデル錯体として注目されている。ポルフィセンはポルフィリンの構造異性体の一つであり、ポルフィリンに比べて可視光吸収能が大きいという特徴がある<sup>1</sup>。そこで本研究では、ポルフィセンの Ru 錯体を合成し、光誘起脱カルボニル反応性を評価した。さらに、光化学的なカルボニル配位子とピリジン系配位子の置換反応生成物について評価したので報告する。

【結果と考察】 ルテニウムポルフィセン錯体は  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  錯体をメタルソースとして合成し、その後カルボニルトランス位の軸配位子を置換した新規錯体として単離した。同定は  $^1\text{H}$  NMR、UV-vis スペクトル、および X 線結晶構造解析によって行った。次に、カルボニル配位子の光誘起置換反応を行った。ベンゼン中、大過剰のピリジン存在下、錯体に紫外光を照射したところカルボニル配位子とピリジンが置換することが明らかになった(Scheme 1)。この反応を利用し、4-ジメチルアミノピリジン、4-シアノピリジンを導入した錯体の合成を行った。4-ジメチルアミノピリジン錯体は中心金属が容易に酸化され、Ru3 価の状態では単離された。合成した錯体の酸化還元電位をサイクリックボルタンメトリーによって評価したところ、これらは 0 V vs. Ag/AgCl 付近に酸化還元電位を示し、さらに軸配位子のピリジン 4 位の置換基の電子的性質に応じて酸化還元電位がシフトすることが明らかになった。定電位電解による UV-vis スペクトルの変化から、これらは中心金属 Ru の 2 価と 3 価の間での酸化還元であることが分かった。今回の結果はポルフィセン錯体において軸配位子の効果で酸化還元電位がコントロールできることを系統的に調べた最初の例である<sup>2</sup>。

Scheme 1 ポルフィセン錯体の合成スキームと結晶構造



<参考文献>

- 1) E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 257.
- 2) T. Okawara, M. Abe, H. Shimakoshi, Y. Hisaeda, *Chem. Lett.* **2008**, 37, 906.

発表者紹介

氏名 大川原 徹（おおかわら とおる）

所属 九州大学大学院工学府物質創造工学専攻

学年 博士課程 2 年

研究室 人工酵素化学講座 久枝研究室

E-mail t-okawara@ms.hisaeda.cstm.kyushu-u.ac.jp

