

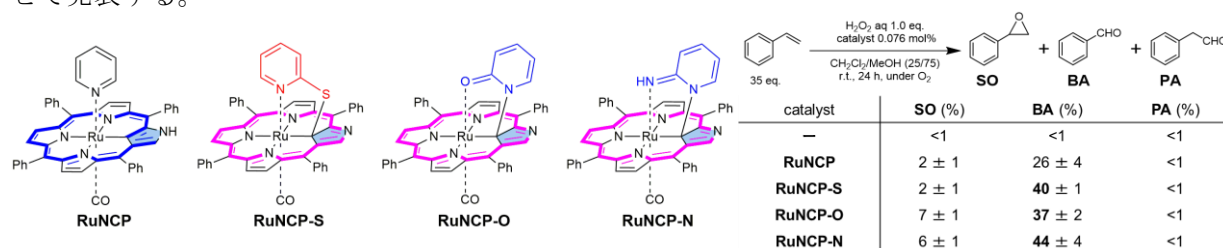


ルテニウム N-混乱ポルフィリンの反応性：
軸配位子 2-ヘテロ原子置換ピリジンに対する位置選択的連結
**Ruthenium N-Confused Porphyrin: Selective Reactivity for the
Ambident 2-Heteroatom-Substituted Pyridines Serving as Axial
Ligands**

福山和毅¹、宮崎隆聡¹、真下峻一¹、出口裕也¹、石田真敏¹、森重樹²、古田弘幸¹
(九大院工¹、愛媛大 ADRES²)

N-混乱ポルフィリン (NCP) はポルフィリン異性体の一種であり、[NNNC]という配位環境を有する。この4配位原子団の電子的効果により、通常ポルフィリン錯体とは異なる触媒活性を示すことが期待され、反応の種類によっては、より高い触媒能を有することを報告している¹。また、生体酵素であるヘモグロビンやシトクロム P450 などの活性中心は鉄ポルフィリン錯体のヘムであり、ヘムはドナー性のアミノ酸残基が関与する5配位型構造を維持することで、高い酵素活性を示すことから、今回、ルテニウム NCP に対して2-ヘテロ原子置換ピリジンを分子内軸配位子として導入した5配位型ルテニウム NCP を合成し、より優れた触媒活性の発現を目指した^{2,3}。

トリルテニウムドデカカルボニルを用いて NCP をルテニウム錯化させた後、ピリジンを配位させることで **RuNCP** を合成した。その後、2-メルカプトピリジン、2-ヒドロキシピリジン、および2-アミノピリジンの軸配位子交換と内部炭素修飾によって、**RuNCP-S**、**RuNCP-O**、および **RuNCP-N** の合成に成功した。しかし、¹H NMR によって得られたシグナルから2-ヘテロ原子置換ピリジンの配位形式が異なることが示唆された。そこでこれらルテニウム NCP の単結晶 X 線構造解析を行い、各々の構造と配位形式を明らかにした。また、スチレンの触媒的酸化反応においては、**RuNCP-S**、**RuNCP-O**、および **RuNCP-N** が **RuNCP** よりも高い触媒活性を示すことを見いだした。本発表では、軸配位子の位置選択的連結に関する理論計算を用いた考察と構造に由来する諸物性評価も併せて発表する。



<参考文献>

- Niino, T.; Toganoh, M.; Andrioletti, B.; Furuta, H. *Chem. Commun.* **2006**, 4335-4337.
- Miyazaki, T.; Yamamoto, T.; Mashita, S.; Deguchi, Y.; Fukuyama, K.; Ishida, M.; Mori, S.; Furuta, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 203-207.
- Miyazaki, T.; Fukuyama, K.; Mashita, S.; Deguchi, Y.; Yamamoto, T.; Ishida, M.; Mori, S.; Furuta, H. *ChemPlusChem* DOI:10.1002/cplu.201800630

発表者紹介

氏名 福山和毅 (ふくやまかずき)
所属 九州大学大学院工学府
物質創造工学専攻
学年 修士2年
研究室 古田研究室

