

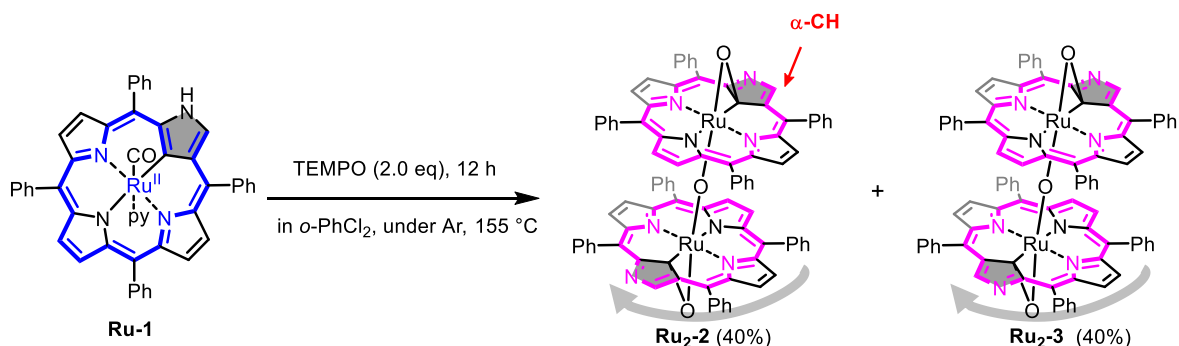


N-混乱ポルフィリンルテニウム μ -オキソ二量体の合成と環回転挙動 Synthesis and Ring Rotation Behavior of Ruthenium μ -oxo N-Confused Porphyrin Dimer

岩永修、福山和毅、宮崎隆聡、石田真敏、古田弘幸（九大院工）

分子ローターや分子ギアは、ナノスケールで制御された機械的動きを発動する機能性分子群として近年注目を集めており、ダブルデッカー型金属錯体や μ -オキソ複核金属錯体は、潜在的な回転素子として活発に研究されている。今回、この回転ユニットに、非対称構造を持つ N-混乱ポルフィリン (NCP) を用いて金属 μ -オキソ二量体を合成し、その特異な回転挙動の詳細を明らかにした。

NCP は大員環を構成するピロール環の一部が反転したポルフィリン異性体であり、この混乱ピロールを環骨格に組み込むことにより、金属中心と隣接する環内部炭素は、NNNC 型の有機金属配位環境を与え、特異な酸化反応性や諸物性の変調をもたらす。具体例として、ルテニウム(II) NCP 錯体 (**Ru-1**) は、外部酸化剤により、高原子価ルテニウムオキソ種を生成し、スチレン等のエポキシ化反応を触媒する。¹⁾ 本研究では、TEMPO 酸化剤との反応により二種のルテニウム(IV) NCP の μ -オキソ二量体 (**Ru₂-2** および **Ru₂-3**) が生成することを各種分光測定や単結晶 X 線構造解析で明らかにした。**Ru₂-2** と **Ru₂-3** は共に、ルテニウムと内環炭素間で酸素原子が渡環し、混乱ピロール環がポルフィリン面に対して約 30 度程度傾いた非平面構造を取っていた。環外周部に位置する二つの混乱環窒素の相対位置関係から、これら二種の二量体はそれぞれ “syn” と “anti” の異性体であると同定した。一方、溶液状態においては、NCP 環の相対的な位置の違いにより異なる回転異性体が存在することを、室温下、TCE-*d*₂ 中の ¹H NMR スペクトルにおける α -CH シグナルの解析より明らかにした。そこで温度可変 NMR 測定により、各温度での交換速度を求め、Eyring 式から活性化ギブスエネルギーを算出することで、混乱ピロール環の立体的な嵩高さや環外窒素部位の相対位置が回転挙動に及ぼす効果について、熱力学的考察を行なった。本発表では、これらの回転異性体の構造解析および酸を添加した際の回転挙動の違いについても報告する。



Scheme. Synthesis of ruthenium(IV) NCP μ -oxo dimers, **Ru₂-2** and **Ru₂-3**.

<参考文献>

1) T. Miyazaki, K. Fukuyama, S. Mashita, Y. Deguchi, T. Yamamoto, M. Ishida, S. Mori, H. Furuta, *ChemPlusChem* **2019**, *84*, 603–607.

発表者紹介

氏名 岩永修 (いわながおさむ)
所属 九州大学大学院 工学府
物質創造工学専攻
学年 博士 2 年
研究室 古田研究室

