

## 論文の内容の要旨

### “Synthesis and Physical Properties of New Porphyrins with an Introverted Polypyridyl Substituent at the Meso-Position and Their Metal Complexes”

“メソ位を内向型ポリピリジンで修飾した新規ポルフィリン  
およびそれらの金属錯体の合成と物性”

氏名 水野克哉

ポルフィリン配位子の特徴として (i) 頑強な平面骨格と (ii) 発達した  $\pi$  共役系による強い可視光吸収を有している点が挙げられる。これまでに様々な遷移金属錯体が合成され、(i) に関連して、ポルフィリン平面の軸方向の十分な空間を配位場として利用した触媒機能の研究と、4箇所のメソ位および  $\beta$ -ピロール位を様々な置換基で修飾することにより、その空間（ポルフィリン骨格周り）の立体的電子的な制御を指向した研究、(ii) に関連して、光（電子移動）反応の中心核として多くの光・電子機能錯体系の構築に用いる研究が行われている。それらの多くは、生物系の機能モデルの研究であると言える。

従来の人工電子移動系を超える機能発現に向けて、遷移金属イオンの集積による多電子系の構築と異種金属の組み合わせによる機能の分担が不可欠である。しかし、異種金属イオンを相互に構造的にも電子的にも連結させるための配位子設計と、錯体生成の際の構造制御は容易ではない。そこで本研究では、ポルフィリン配位子への金属イオン導入をその中心部位に求める従来の既成概念に捕らわれず、メソ位にポリピリジン系の配位子場を設けることで、ポルフィリン平面上に構成されたキャビティー中に金属イオンを配置することにより、異種金属同士が空間的に連動した新しいポルフィリン金属錯体の合成と物性を明らかにすることを目的とした。具体的には、ピピリジン、テルピリジン修飾ポルフィリン **3**, **4** を合成し、ポルフィリンサイト、ポリピリジンサイトのそれぞれおよび両方に金属を導入した錯体 **5-13** を合成し、それらの特異な物性を明らかにした。

【新規ポルフィリン配位子およびその金属錯体の合成】

2-ホルミル-6,2'-ビピリジン (1) を、2,2'-ビピリジンから2工程で、また、6-ホルミル-2,2':6',2''-テルピリジン (2) は 2-アミノ-6-メチルピリジンから5工程で合成し、Adler 法に従ってビピリジン修飾ポルフィリン (3) を収率 17%、テルピリジン修飾ポルフィリン (4) を収率 28% で合成した (Scheme 1)。

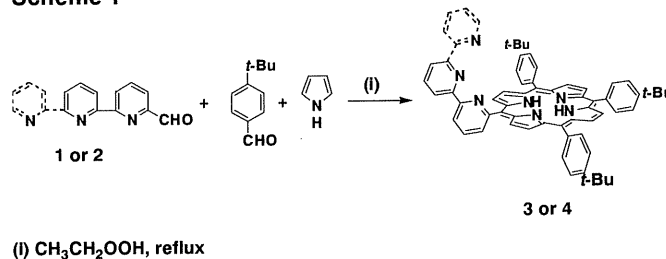
por(H<sub>2</sub>)terpyRu<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub> 錯体 (5) はテルピリジン修飾ポルフィリン (3) から収率 86% で合成した (Scheme 2)。

Figure 1 に por(H<sub>2</sub>)terpyRuCl<sub>3</sub> (5) の電子スペクトルの温度変化を示す。650 nm あたりに弱く幅広い吸収が観測され、ポルフィリンカチオンラジカルに由来するものと考えられる。この 650 nm 付近の吸収帯と 460 nm の MLCT (Ru<sup>II</sup> → テルピリジン部位) の吸収帯が温度の上昇とともに強度が減少していくことがわかった。この変化は可逆的でありこれは高温域では Ru<sup>III</sup>—中性ポルフィリンの電子状態がより安定であることを示している。

Figure 2 に por(H<sub>2</sub>)terpyRuCl<sub>3</sub> (5) の ESR スペクトルを示す。

測定は固体状態、温度 7.0 K でおこなった。側鎖テルピリジン部位に導入した low-spin Ru<sup>III</sup> による axial pattern ( $g_1 = 2.36, g_2 = 2.21, g_3 = 1.85$ ) が観測され、さらにその上に重なるようにポルフィリンカチオンラジカルと帰属できる非常に鋭いシグナル ( $g = 2.00$ ) が観測できた。結論として、por(H<sub>2</sub>)terpyRuCl<sub>3</sub> (6) の電子状態は分子内電子移動を介した、Ru<sup>III</sup>—中性ポルフィリンと Ru<sup>II</sup>—ポルフィリンカチオンラジカルの間での特異な熱平衡にあるものと考えられる (Scheme 3)。

Scheme 1



Scheme 2

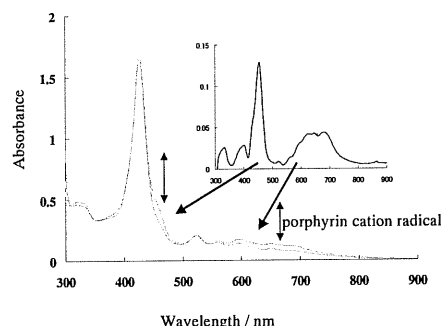
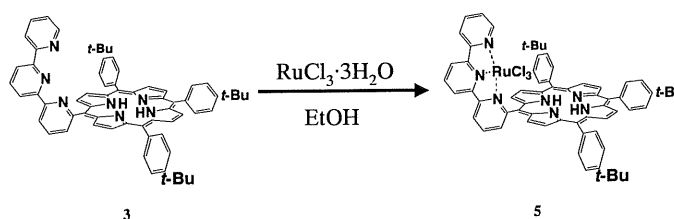


Figure 1. Temperature-dependent UV-Vis absorption spectral change of por(H<sub>2</sub>)terpyRuCl<sub>3</sub> 5 (1.50 × 10<sup>-4</sup> M) in benzonitrile between of 20 and 70 °C. Inset: the difference in the spectra between 20 and 70 °C.

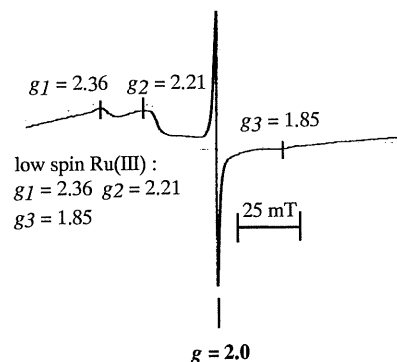
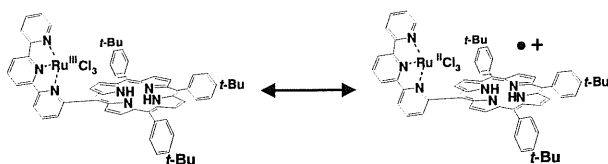


Figure 2. ESR spectrum of por(H<sub>2</sub>)terpyRuCl<sub>3</sub> 5 in the solid state at 7.0 K.

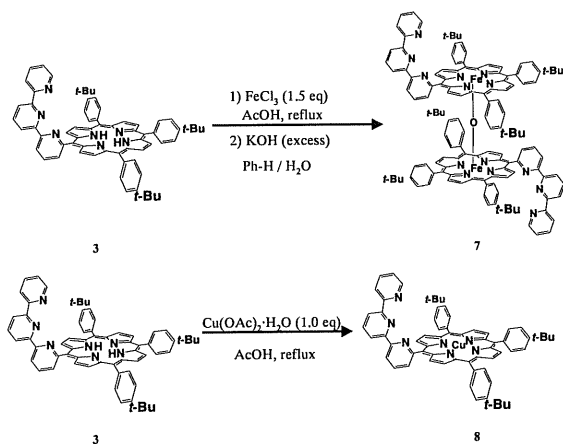
Scheme 3. Temperature-dependent intramolecular electron transfer



( $d^9$ ) による axial pattern が観測され、銅の核スピン量子数  $I = 3/2$  に基づく 4 本の銅微細構造 (微細構造定数  $A_{Cu} = 19.7$  mT) のうち 2 本 ( $g = 2.43, 2.26$ ) がその parallel part に観測された。また、 $g_{\parallel} (= 2.18) > g_{\perp} (= 2.00)$  であるため  $Cu^{II}$  イオンは通常の正方形平面型に近い構造をとっていると考えられる。またそれぞれの axial pattern の signal には更にそれぞれ 9 本の超微細構造が重なっている。これは比較的等価な 4 つの窒素原子 ( $^{14}N$ , 核スピン量子数  $I = 1$ ,  $A_N = 1.75$  mT) によるものと予想される。bpy $Cu^{II}Cl_2$  の固体状態における ESR スペクトルには、 $Cu^{II}$  イオンによる por( $H_2$ )bpy $Cu^{II}Cl(OH)$  (6) と

よく似た axial pattern が観測されたが、ピピリジル部位の 2 つの窒素原子による超微細構造は観測されなかった。このことから por( $H_2$ )bpy $Cu^{II}Cl(OH)$  (6) の 9 本の超微細構造はポルフィリン部位の 4 つの窒素原子に由来しているものと言える。直接配位結合に関与していないポルフィリン部位の窒素原子の核スピンとのカップリングが観測される

Scheme 5



理由として考察できることは、por( $H_2$ )bpy $Cu^{II}Cl(OH)$  (6) では、 $Cu^{II}$  イオンの不對電子が  $\pi$  電子系を介してポルフィリン部位上へも分布している特異なスピン状態を取っていることが示唆される。 $Cu^{II}$  イオンはポルフィリン部位との空間的な隣接効果により  $Cu^{II}$  イオンの  $d_{x^2-y^2}$  軌道とポルフィリン  $\pi$  電子系との相互作用が立

Scheme 4

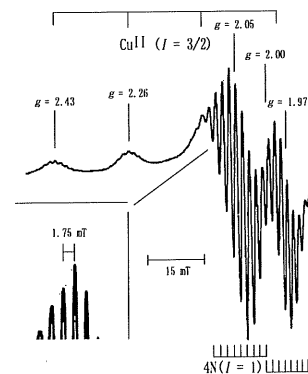
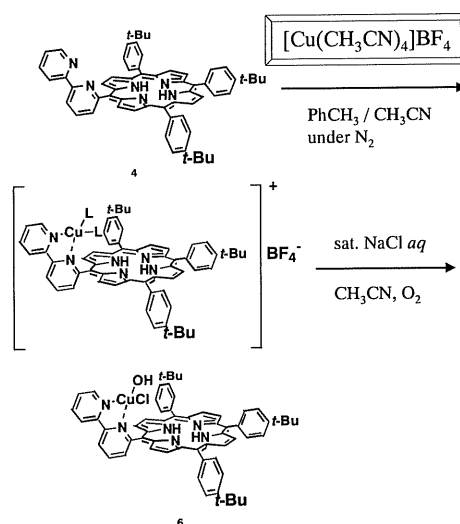
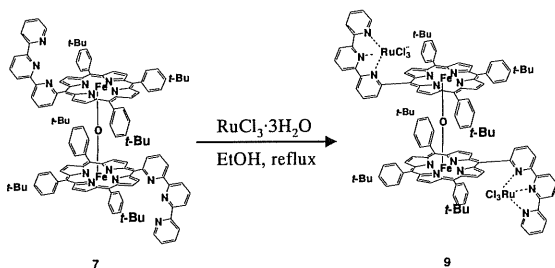


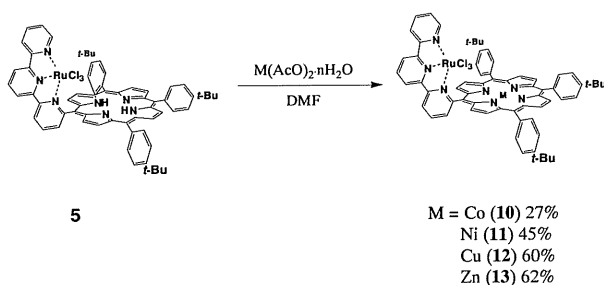
Figure 3. An ESR spectrum of por( $H_2$ )bpy $CuCl(OH)$  6 in the solid state at room temperature.

体的に可能になっているものと考えられる。

Scheme 6



Scheme 7



錯体 (9),  $\text{por}(\text{Co})\text{terpyRu}^{\text{III}}\text{Cl}_3$  錯体 (10),  $\text{por}(\text{Ni})\text{terpyRu}^{\text{III}}\text{Cl}_3$  錯体 (11),  $\text{por}(\text{Cu})\text{terpyRu}^{\text{III}}\text{Cl}_3$  錯体 (12),  $\text{por}(\text{Zn})\text{terpyRu}^{\text{III}}\text{Cl}_3$  錯体 (13) を合成した(Scheme 7)。

【結論】新規ポリピリジン修飾ポルフィリン配位子を合成し、それらへの選択的な金属導入を達成した。特に側鎖ポリピリジン部位にのみ金属が配位した分子において、金属サイトとポルフィリン環の電子相互作用に基づく特異な電子状態を明らかにした。

更なる金属原子の導入を目的とし、特にテルピリジン修飾ポルフィリン (3) を用いて検討した。はじめにポルフィリン中心へ遷移金属の導入を試み、酢酸塩を用いて  $\mu\text{-}\{\text{por}(\text{Fe})\text{terpy}\}_2\text{O}$  二核錯体 (7),  $\text{por}(\text{Cu})\text{terpy}$  錯体 (8) をそれぞれ 76%, 86% の収率で得た (Scheme 5)。  
 $\mu\text{-}\{\text{por}(\text{Fe})\text{terpy}\}_2\text{O}$  二核錯体 (7) については  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Scheme 6) を、その他の金属原子については  $\text{por}(\text{H}_2)\text{terpyRu}^{\text{III}}\text{Cl}_3$  錯体 (5) を原料として用いることによってポルフィリン中心へ金属導入を行い、最終目的物である異種金属二核錯体である  $\mu\text{-}\{\text{por}(\text{Fe})\text{terpyRu}^{\text{III}}\text{Cl}_3\}_2\text{O}$  二核 (複核四核)