

29-0054 W130-1

ウンデカフェニルポルフィリンの合成と性質

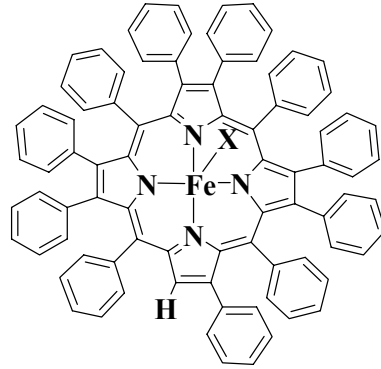
○小田 勇治¹, 武田 淳¹, 大矢 とし江¹, 佐藤 三男¹ (¹帝京大薬)

【目的】ドデカフェニルポルフィリン鉄錯体はフェニル基の立体反発により環構造が大きく歪んでおり、平面構造を有するポルフィリンと比べ中間スピニ性が増している。しかしポルフィリン環に直接つくプロトンが存在しないため、¹H-NMRによる研究がなされていない。そこで、β-プロトンを持つウンデカフェニルポルフィリン鉄錯体[Fe(UPP)X; X=Cl, Br, I, ClO₄]の合成を試み、¹H-NMRからスピニ状態を調べた。

【方法】H₂UPP は 3-フェニルピロール、3,4-ジフェニルピロールを用いた混合縮合法により合成した。さらにベンズニトリル中で FeBr₂ と反応させたのち、対応するハロゲン化水素酸で処理し Fe(UPP)X の結晶を得た。それぞれ、¹H-NMR (300K)、磁化率(粉末試料を室温)、ESR (20K)測定を行った。

【結果】¹H-NMR: 軸配位子(X)を Cl, Br, I, ClO₄ と変えていくと、β-プロトンのシグナルはそれぞれ 78, 61, 20, -30 ppm と高磁場側にシフトした。また磁化率測定、ESR からも ¹H-NMR を支持する結果が得られた。

Fe(UPP)X では、(1)ハロゲン配位子を変えることにより、大きなスピニ変化(80ppm~20ppm)を観測でき、(2) X=ClO₄ では純粋な中間スピニ錯体(-30 ppm)になることがわかった。



Fe(UPP)X

(X=Cl, Br, I, ClO₄)