

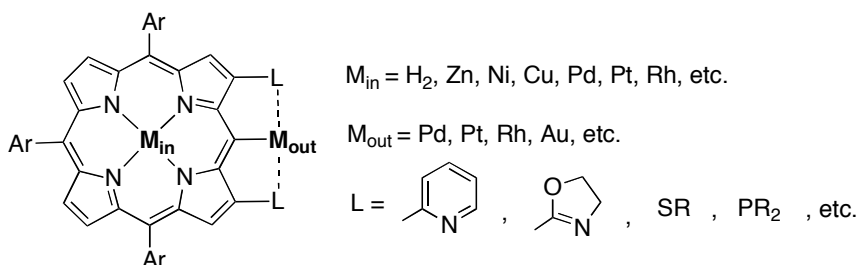
ピリジル基によってサポートされたポルフィリン外周部金属錯体の合成と性質

Synthesis and Properties of Peripheral Porphyrin Metal Complexes Supported by Pyridyl Groups

名古屋大学大学院工学研究科 忍久保 洋

1. はじめに

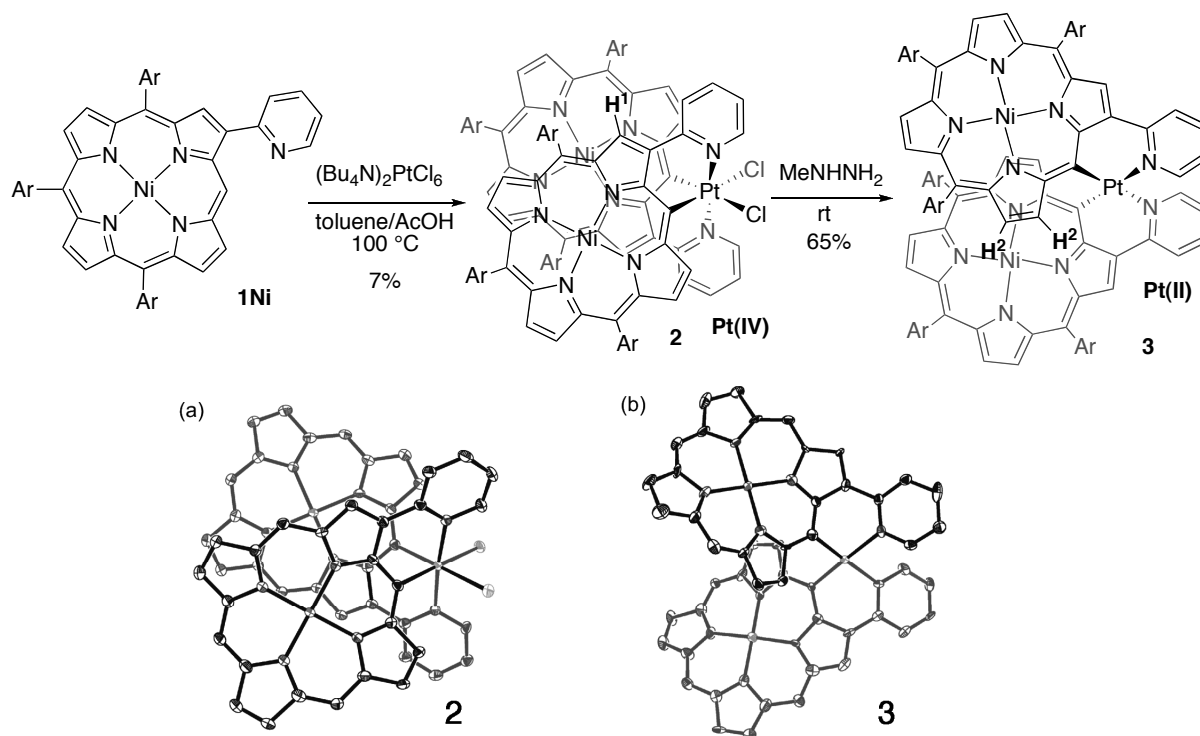
ポルフィリンは中心の空孔で多様な金属イオンに配位し一対一錯体を形成する。その研究は古くから行われ無数の報告例がある。また、ポルフィリン金属錯体の触媒機能はポルフィリンの内部に取り込まれた金属によっている。一方、ポルフィリンの環外周部に直接金属を導入した例は非常に少ない。特に炭素-遷移金属 σ 結合を導入した例は数える程である。本研究では、ポルフィリンの環外周部に配位性の置換基を導入し、炭素-水素結合切断によってポルフィリン外周部に遷移金属をもつ金属二核錯体（ポルフィリンピンサー金属錯体）を合成し、まずその基本的な物性を明らかにすることを目的とした。ポルフィリンピンサー金属錯体の特徴は、ポルフィリンの内部・外周部に様々な金属を導入できる点にある。ポルフィリン配位子の電子状態は内部金属および周辺置換基に影響を受けるため、触媒機能を担う外周部金属の反応性を、内部金属によってコントロールできると考えられる。ポルフィリンピンサー金属二核錯体の触媒機能におけるポルフィリンの内部と外部の金属の協奏効果を明らかにし、興味ある触媒系を創出することを目的としている。



2. 白金(II)および白金(IV)によって架橋された対面型ポルフィリン二量体

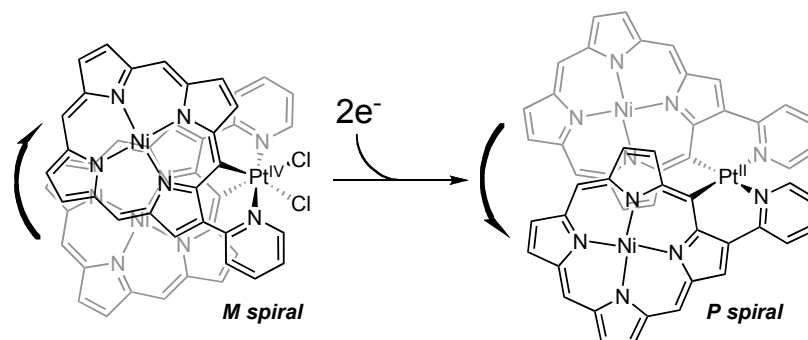
β 位に1つピリジル基をもつポルフィリン **1Ni** に対し、白金(IV)塩を作用させると2つのポルフィリンが炭素-白金結合を介してつながった白金(IV)架橋対面型ポルフィリン二量体 **2** が得られることを見いだした¹。対面型ポルフィリン二量体は光合成反応中心に存在し、電荷分離の重要な機能を担っている。さらに、分子認識・小分子の活性化など、触媒や機能材料として期待されることから注目されてきた分子群であり、これまで活発に研究されてきた。しかし、炭素-金属 σ 結合で架橋したポルフィリン対面型2量体はなかった。得られた錯体 **2** の X 線結晶構造解析から2つのポルフィリン環はほぼ平行であり、その平面間距離は 3.4–3.8Å と近接していることが明らかとなった。ポルフィリン間の π 電子相互作用の結果、対面型構造を取っていると考えられる。溶液中でもこの構造は

保たれており、 $^1\text{H NMR}$ において隣接ポルフィリンの遮蔽効果によるシグナルのシフトが確認できた。



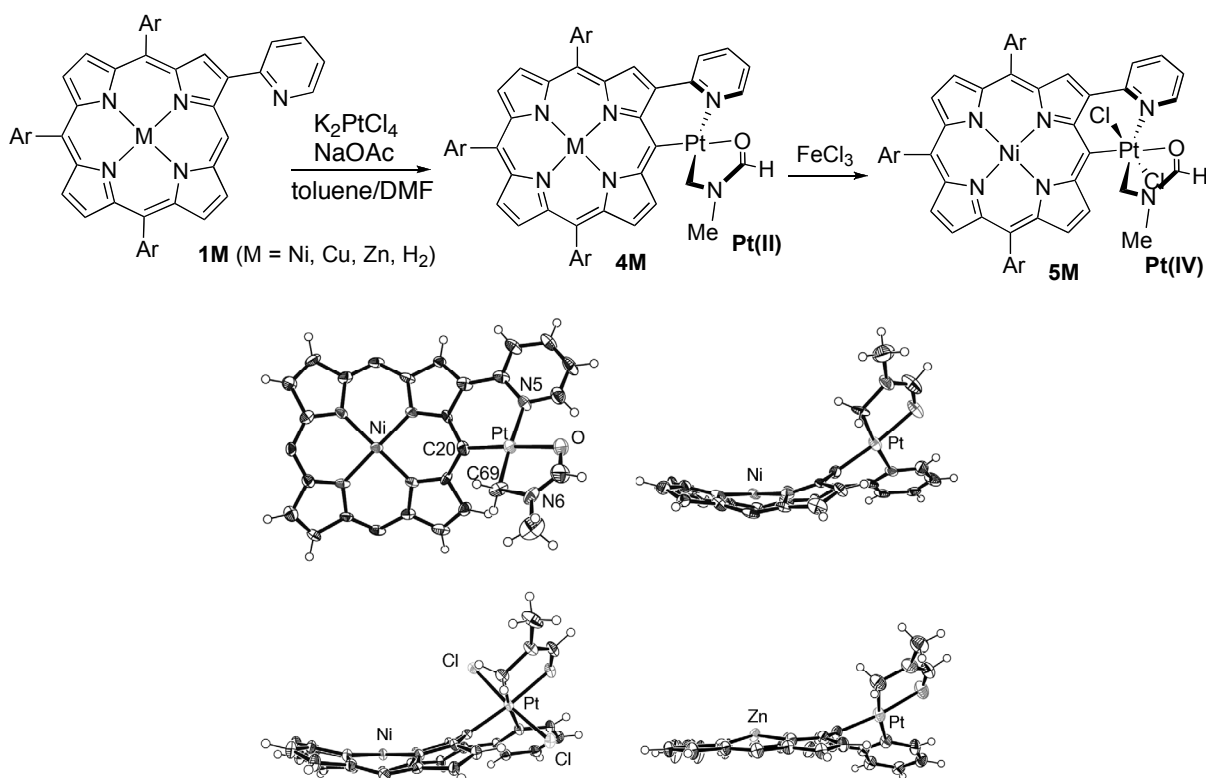
このポルフィリン二量体 **2** の遷移金属架橋部には Redox 活性があるはずであり、これは従来の有機基を架橋部位としたポルフィリン二量体と大きく異なる点である。検討の結果、**2** とメチルヒドラジンとを反応させると、八面体型の配位形式を持つ白金4価が正方形の白金2価へと効率良く還元され対面型二量体 **3** が生成した。X 線結晶構造解析によりこの配位形式の変化に伴い、2つのポルフィリン環の配置が大きく変化していることが明らかになった。架橋部位の価数の変化に伴い2つのポルフィリン間の電子的な相互作用も変化することが電気化学測定によって明らかとなった。

これら対面型二量体 **2** および **3** はそれぞれ螺旋のキラリティを持っている。キラルカラムにより各エナンチオマーを分割することに成功した。そのキラリティは溶液状態でも固体状態でも長期間安定である。さらに、光学的に純粋な白金4価錯体 **2** の *M* 体を還元するとヘリシティの反転起り、白金2価錯体 **3** の *P* 体を得られることがわかった (77% ee)。



3. 白金上でのポルフィリンおよびDMFの sp^2 C-H結合と sp^3 C-H結合の二重切断反応

白金架橋ポルフィリン二量体 **2** の合成収率の向上を目指して、種々反応条件を検討していたところ、溶媒としてDMFを用いた場合には二量体 **2** が全く生成しなかった。この場合には、DMFとポルフィリンの二種の炭素-水素結合の切断によって生成した白金(II)ポルフィリン-DMF錯体 **4M** が収率よく生成する。同一金属中心上で sp^2 炭素-水素結合と sp^3 炭素-水素結合が切断された錯体が単離された例として興味深い。白金上の有機配位子の酸化のカップリングの進行を期待して、白金(II)錯体 **4M** に酸化剤として塩化鉄を作用させるところカップリング反応は進行しなかったが、白金(IV)錯体 **5M** を収率よく得ることができた。この方法を用いることにより、中心金属がニッケル、亜鉛、銅のポルフィリンおよびフリーベースポルフィリンについて白金(II)および白金(IV)錯体を合成することに成功した。



外周部の白金の価数によってポルフィリンの物性が変化する。例えば、吸収スペクトルでは白金(II)錯体は白金(IV)錯体に比べて大きく長波長シフトする。これは、白金(II)の d_{2z} 軌道からの電子供与のためポルフィリンのHOMOが上昇し、HOMO-LUMOギャップが小さくなったためと考えられる。この解釈はDFT計算によっても支持された。

以上のようにポルフィリン外周部金属錯体の合成法を確立し、その基本物性を明らかにすることができた。ようやくこれらの新規錯体を用いて触媒反応を検討できる段階にきた。今後、合成した異種二核錯体を用いて触媒機能の開発に取り組む。特に、白金(II)および白金(IV)のLewis酸性に基づいた反応を開発し、中心金属の効果を詳細に検討する。例えば、ポルフィリンの中心金属にもLewis酸性をもつ金属を用いた場合、反応加速や選択性の向上に外部金属と内部金属の協奏効果が現れると期待している。

4. 参考文献

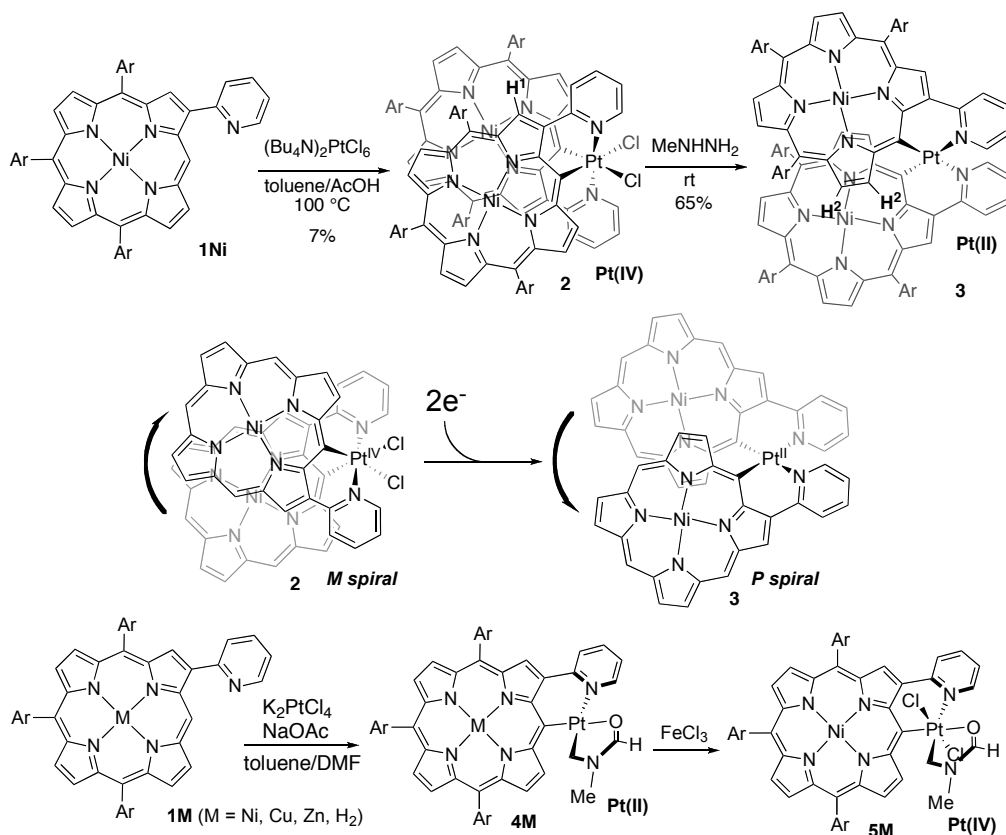
- (1) Yamaguchi, S.; Katoh, T.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14440-14441.
- (2) Yamaguchi, S.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 795-797.

Synthesis and Properties of Peripheral Porphyrin Metal Complexes Supported by Pyridyl Groups

Hiroshi Shinokubo

Porphyrin metal complexes generally employ the inner cavity for coordination. The central metal plays a critical role to dominate electronic and structural properties of a metalloporphyrin. In contrast, transition metal porphyrin complexes which have carbon–metal σ -bond at the porphyrin peripheral are rare. Nevertheless, peripherally metallated porphyrins should offer a nice scaffold to investigate effects of the inner metal onto the outer metal. Such effects likely influence catalytic activity of the complexes. Synthesis and characterization of bimetallic porphyrin pincer complexes and their applications to catalysis are the subjects of this research.

We found that pyridylporphyrin provided intriguing cyclometallated complexes upon the reaction with platinum salts. A directly Pt(IV)-bridged cofacial diporphyrin **2** was prepared by the reaction of **1Ni** with $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{PtCl}_6$ in toluene/AcOH.¹ Upon treatment of **2** with methylhydrazine, the Pt(IV)-bridge was reduced to the Pt(II) centre, resulting in a Pt(II)-bridged cofacial dimer **3** with a helicity inversion. We also found the formation of DMF-appended Pt(II)- and Pt(IV)-porphyrins **4M** and **5M** via double cleavage of sp^2 C–H and sp^3 C–H bonds on one platinum center.²



References

- (1) Yamaguchi, S.; Katoh, T.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14440-14441.
- (2) Yamaguchi, S.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 795-797.