

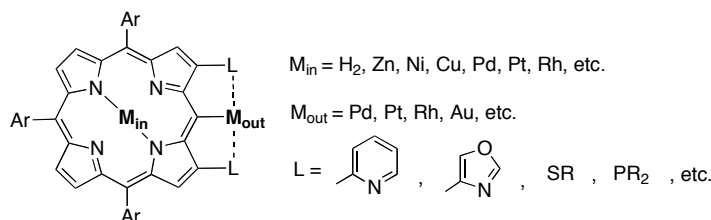
ポルフィリンの内外に2つの金属をもつ複核錯体の触媒機能

Catalytic Activity of Bimetallic Porphyrin Pincer Complexes

京都大学大学院理学研究科 忍久保 洋

1. はじめに

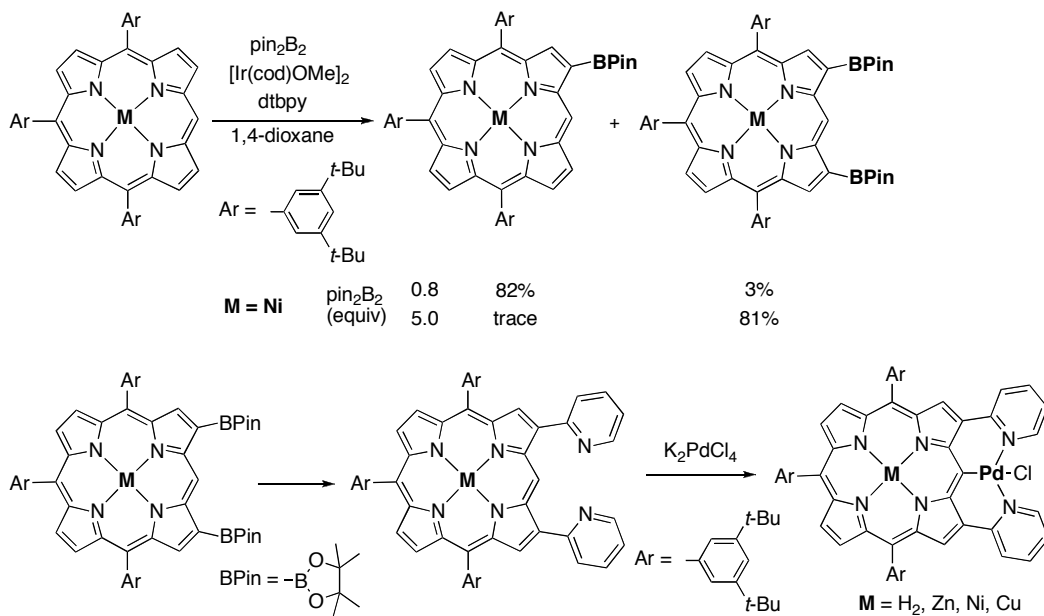
ポルフィリンは可視・近赤外領域での吸収・発光特性や金属錯体による触媒機能のため、盛んに研究されている。しかし、その触媒機能はもっぱらポルフィリンの内部に取り込まれた金属によっており、外周部に遷移金属-炭素結合をもつ錯体の例は極めて少ない。最近、我々はイリジウム触媒による芳香族直接ホウ素化反応¹を用いて、ポルフィリンを高い位置選択性でホウ素化することに成功し、合成したホウ素化ポルフィリンを利用してこれまで合成困難であったβ位修飾ポルフィリンを合成できることを示した。^{2,3}その中で、β位に配位性置換基を導入すると、*meso*位の炭素-水素結合切断を伴ってポルフィリン外周部に金属をもつ金属二核錯体が簡便に得られることを見いだした。これはポルフィリン骨格を持つピンサー型錯体として初めてのものである。この二核錯体の1つの特徴は、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。逆に外周部金属の内部金属に与える効果も興味深い。本研究では、ポルフィリンピンサー金属二核錯体の構造的特徴と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する。このようなアプローチを通して興味ある触媒系を創出することを目的とする。



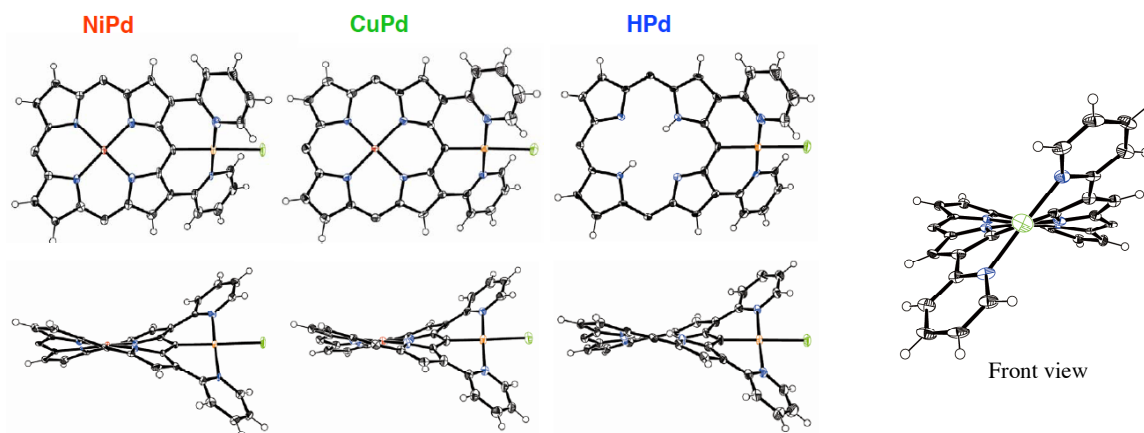
2. ポルフィリンピンサーパラジウム錯体の合成と Mizoroki-Heck 反応における触媒活性⁴

三置換ポルフィリンに対して触媒量の $[Ir(OMe)(cod)]_2$ 錯体およびビピリジル配位子の存在下、ビスピナコラートジボロンを作用させると、無置換のメゾ位に隣接するβ位のみで高位置選択的にホウ素化が進行する。このときジボロン反応剤の量によって生成物を選択的に得ることが可能であり、ジボロン反応剤を0.8当量用いると一置換体が、過剰に用いると二置換体を選択的に得られる。ジホウ素化ポルフィリンに対して、2-ヨードピリジンとの鈴木-宮浦カップリングにより2-ピリジル基を導入し配位子を合成した。こうして得られたβ,β'-ビピリジルポルフィリンにパラジウム(II)および白金(II)塩を作用させると*meso*位のC-H結合切断を伴って収率よくポルフィリンピンサー型金属二核錯体が得られることを見いだした。このポルフィリンピンサー金属二核錯体をポルフィリンとして眺めた場合、非常に珍しい外周部に遷移金属をもつポルフィリンと見ることができる。一

方、ピンサー型錯体としては、異種二核ピンサー型錯体と見ることができる。ここで、一方の金属によって触媒活性を担うもう一方の金属上の反応サイトの反応性が変化するのはではないかと考えた。



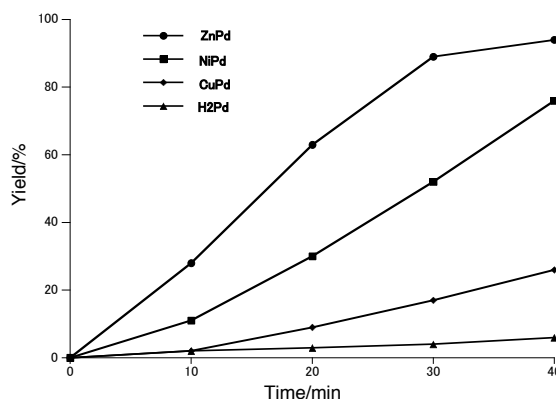
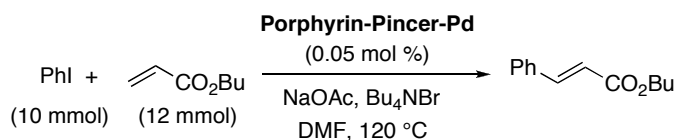
中心金属が Zn(II), Ni(II), Cu(II)およびフリーベースポルフィリンピンサーパラジウム錯体を合成し、その構造解析と反応性の比較を行った。亜鉛体については結晶構造解析には成功していないが、他のポルフィリンピンサーパラジウム錯体はよく似た構造をとっており、特にパラジウムの配位環境はほぼ同一であった。パラジウム錯化する前の β, β' -ピピリジルポルフィリンではポルフィリンが平面構造をとっているのに対して、錯化後ではポルフィリン環が大きくゆがんだ構造をとる。一方、パラジウム周りにはほぼ理想的な平面四配位構造をとっていることが明らかとなった。Front view から明らかなようにパラジウム周りに C_2 対称にピリジン環が位置しており、不斉反応場構築の可能性も考えられる。



Identical NCN Palladium Coordination

ポルフィリンピンサーパラジウム錯体はヨードベンゼンとアクリル酸エステルとの

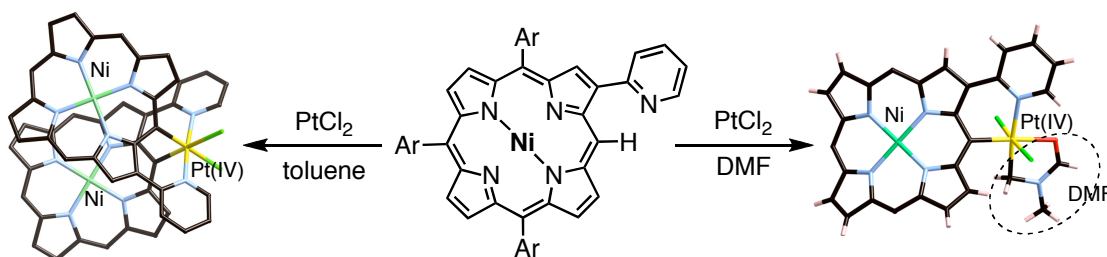
Mizoroki–Heck 反応に対して触媒活性を示し、その活性はポルフィリンの中心金属に大きく依存することが明らかになった。反応機構は明らかではないが、中心金属によりポルフィリン環の電子密度が変化したためと推測している。



白金(II)やパラジウム(II)以外のポルフィリンピンサー錯体の合成も行っている。ロジウムおよびイリジウム錯化を確認しているが、錯体の安定性のため構造解析には至っていない。

3. モノピリジルポルフィリンと白金塩の反応による白金架橋ポルフィリン二量体の合成

β, β' -ビピリジルポルフィリンと同様にして β -ピリジルポルフィリンが合成できる。この化合物の錯化挙動についても検討を行っている。 β -ピリジルポルフィリンに対して *N,N*-ジメチルホルムアミド存在下、白金(II)塩を作用させるとポルフィリンのメゾ位およびDMFのメチル基の水素が切断された白金(IV)錯体が得られた。一方、トルエンを溶媒として用いると白金(IV)で架橋されたポルフィリン二量体が低収率ながら生成した。白金(IV)架橋ポルフィリン二量体では二つのポルフィリン環が重なりをもつ構造であり、構造的に興味深い。金属で架橋されたポルフィリン二量体の例が知られていないこともあり、その反応性と物性を検討している。



4. 参考文献

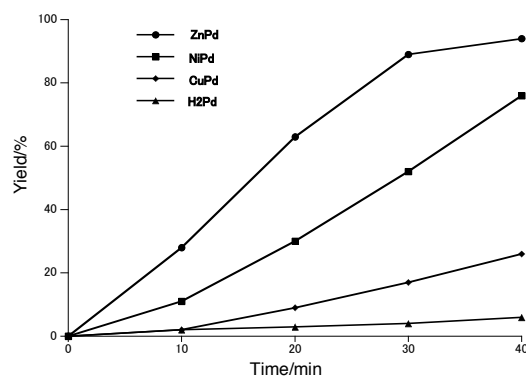
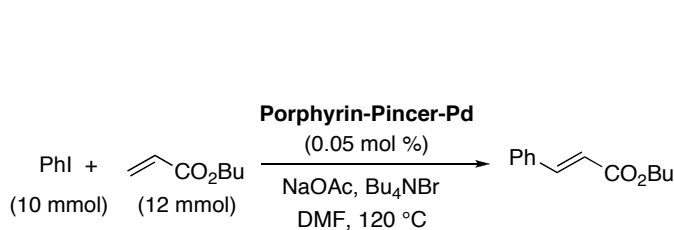
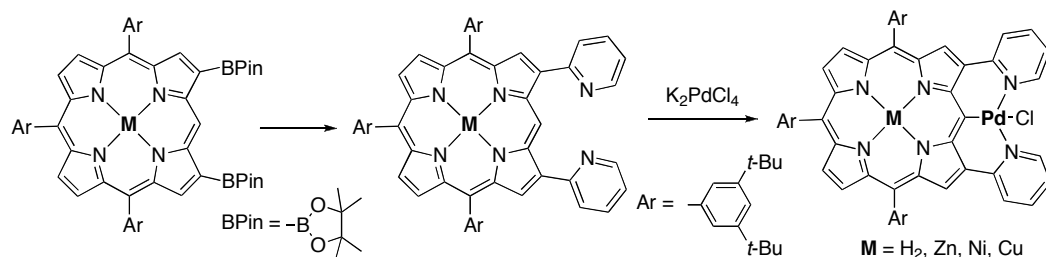
- (1) Ishiyama, T.; Miyaura, N. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 680, 3.
- (2) Hata, H.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8264–8265.
- (3) Hata, H.; Yamaguchi, S.; Mori, G.; Nakazono, S.; Katoh, T.; Takatsu, K.; Hiroto, S.; Shinokubo, H.; Osuka, *Chem. Asian J.* **2007**, 2, 849–859
- (4) Yamaguchi, S.; Katoh, T.; Shinokubo, H.; Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6392–6393.

Catalytic Activity of Bimetallic Porphyrin Pincer Complexes

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.

Ir-catalyzed direct C–H borylation¹ of 5,10,15-triarylporphyrins provided β,β' -diborylporphyrins with perfect selectivity,^{2,3} which were then converted to β,β' -dipyridylporphyrins. A series of heterobimetallic porphyrin pincer palladium complexes were synthesized through direct cyclometallation of β,β' -dipyridylporphyrin with K_2PdCl_4 . X-ray analyses elucidated their highly distorted structures of porphyrin cores induced by the outer metallation. The catalytic activity was investigated in the typical Heck reaction of iodobenzene with butyl acrylate. These complexes exhibited markedly different catalytic activities, depending on the central metals.⁴



References

- (1) Ishiyama, T.; Miyaura, N. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 680, 3.
- (2) Hata, H.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8264–8265.
- (3) Hata, H.; Yamaguchi, S.; Mori, G.; Nakazono, S.; Katoh, T.; Takatsu, K.; Hiroto, S.; Shinokubo, H.; Osuka, *Chem. Asian J.* **2007**, 2, 849–859
- (4) Yamaguchi, S.; Katoh, T.; Shinokubo, H.; Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6392–6393.