

外周部に金属配位したテトラピリジルジアザポルフィリンパラジウム錯体の合成と物性

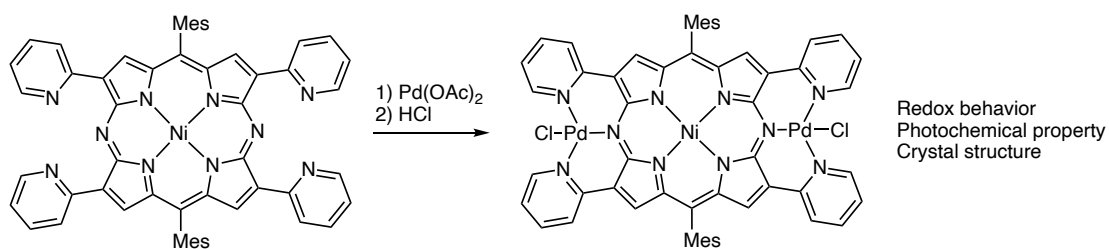
(名大院工) ○櫻井 貴浩・三宅 由寛・忍久保 洋

Synthesis and properties of outer-palladated tetrapyridyldiazaporphyrin complexes (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*)○Sakurai Takahiro, Yoshihiro Miyake, Hiroshi Shinokubo

5,15-Diazaporphyrin shows electron-deficient nature originated from imine-type nitrogen atoms.¹ Its electron acceptability should be enhanced by coordination with metal ions. However, outer-metallated diazaporphyrins have been still rare because of weak coordination ability of the meso-nitrogen.^{2,3} Here, we have synthesized tetrapyridyldiazaporphyrin to improve coordination ability to allow the isolation of its stable palladium complexes. We obtained one- and two-electron reduced palladium complexes. In this presentation, we will disclose the detailed synthesis and properties of tetrapyridyldiazaporphyrin palladium complexes with various redox states.

Keywords : Diazaporphyrin; Pd complex; redox behavior

5,15-ジアザポルフィリンはイミン型窒素に由来した電子受容性を示す¹。さらに、外周部窒素の金属イオンへの配位によって電子受容性が向上することが期待される。しかし、ジアザポルフィリンの外周部で金属に配位した錯体は数例しか報告されていない^{2,3}。これはジアザポルフィリンが単座配位子としては配位能が弱いためであると考えられる。今回、我々は配位を補助する置換基としてβ位にピリジル基を4ヶ所導入したテトラピリジルジアザポルフィリンを合成し、パラジウムとの錯形成を行った。さらに、得られたパラジウム錯体を一電子還元および二電子還元した化学種もそれぞれ安定に単離可能であった。本発表ではパラジウム錯体の合成と電気化学特性、還元種の光学特性について発表する。



- (1) (a) Sato, T.; Minoura, M.; Nakano, H.; Furukawa, K.; Matano, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 2235. (b) Yamaji, A.; Tsurugi, H.; Miyake, Y.; Mashima, K.; Shinokubo, H. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 3956.
 (2) Yamaji, A.; Shin, J.-Y.; Miyake, Y.; Shinokubo, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 13924.
 (3) (a) Chizhova, N. V.; Toldina, O. V.; Mamardashvili, N. Z. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2008**, 53, 1401. (b) Longevial, J.-F.; Miyagawa, K.; Shinokubo, H. *Dalton Trans.* **2020**, 49, 14786.