

報告番号	甲 第 14040 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 Chemistry of Diazacorrphycenes
(ジアザコルフィセンの化学)

氏 名 八木 篤実

論 文 内 容 の 要 旨

Chapter 1. General introduction

第1章は、本博士論文全体に関連する研究背景について記載している。

ポルフィリンは、機能性 π 共役系化合物の代表的な分子であり、優れた光学特性、電気化学的特性を有している。また、内部に様々な金属を取り込むことができる優れた配位子でもある。

ポルフィリンにヘテロ原子を導入することによってその物性を変調することができる(**Figure 1**)。ポルフィリン金属錯体の 18π 電子系は二種類の共役経路を書くことができる。ピロール骨格の窒素原子もしくはベータ位にヘテロ原子を導入した場合、二つの共鳴構造のうち片方の共鳴構造でのみ共役経路に組み込まれる。これに対して、ピロール骨格を架橋するメゾ位に対してヘテロ原子を導入する場合、どちらの共鳴構造においても 18π 電子系に組み込まれるため、より大きな変調を与えると期待できる。したがって、物性変調のためには、メゾ位に対してヘテロ原子を導入することが効果的である。このようなメゾ位にヘテロ原子をもつポルフィリンはメゾ改変ポルフィリンと呼ばれる。

これまでに、様々なヘテロ原子が導入されたメゾ改変ポルフィリンが合成されており、特に窒素原子が導入されたアザポルフィリンは数多く報告されている。さらに、ポルフィリンの類縁体であるポルフィリノイドにおいても、メゾ位に窒素原子が導入された化学種が合成されている。本研究では、メゾ位に対して窒素原子を導入した新たなポルフィリノイドを開発し、その性質の評価を行なった。

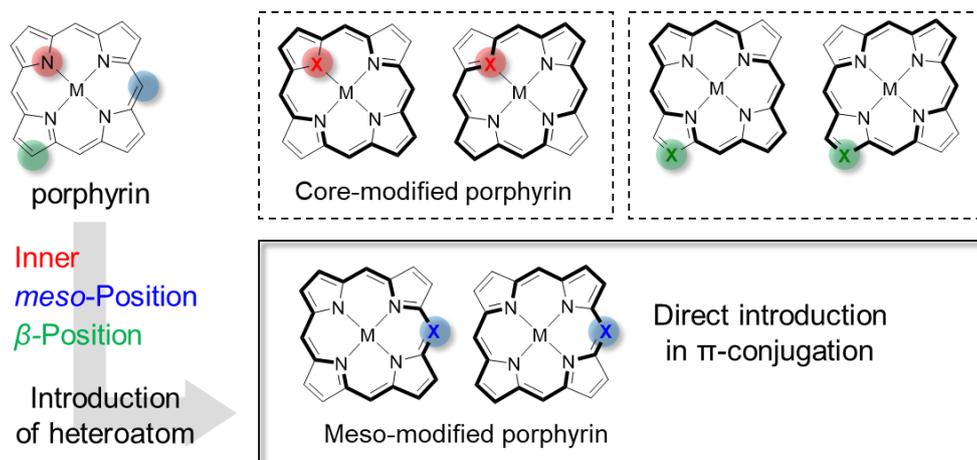


Figure 1. Introduction of heteroatom into porphyrin.

Chapter 2. *meso*-Diazacorrhyocenes: neighboring effect of two nitrogen atoms

第2章では、連続したメゾ位に窒素原子を二つ有する 14,15-ジアザコルフィセンの合成とその物性に関して記述している。

ヘテロ原子による物性変調法において、ヘテロ原子を二つ連続して導入することによって、一つのみ導入する場合とは異なる性質を付与できると考えた。ポルフィリンの構造異性体であるコルフィセンは、その共役経路には必ず二つの連続するメゾ位を含む(Figure 2)。したがって、この部位にヘテロ原子を導入することで、共役系に対して効果的に変化を与えることができる。以上のことを踏まえて、メゾ位に窒素原子を有するジアザコルフィセン **1Pd**、**1Cu** を合成した。

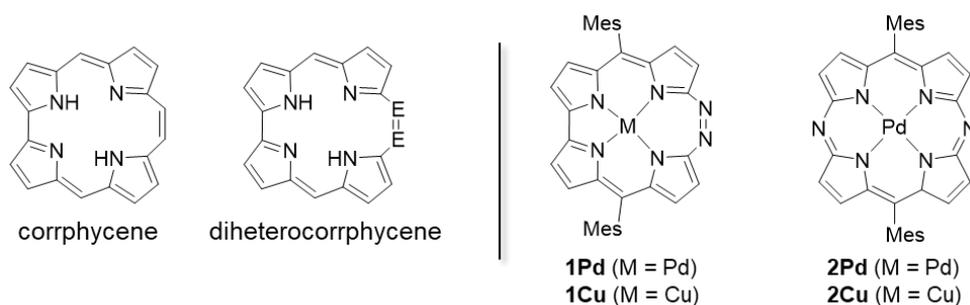


Figure 2. Structures of corrphycene, *meso*-diheterocorrphycene (E = heteroatom), diazocorrphycene **1**, and diazaporphyrin **2**.

電気化学測定と DFT 計算の結果から **1Pd** は電子不足な性質を有していることがわかった。DFT 計算によって求めた **1Pd** の HOMO-1 には、外周部の窒素原子上に π 平面に対して垂直な軌道が観測され、そのエネルギー準位は -5.56 eV であった。これに対して、**1Pd** の構造異

性体であるジアザポルフィリン Pd 錯体 **2Pd** の非共有電子対に由来する軌道は HOMO-10 に観測され、そのエネルギー準位は-7.18 eV であった。このことから、二つの窒素原子の非共有電子対が相互作用し、より不安定な分子軌道が生成したと考えることができる。これは窒素原子を二つ連続で導入して初めて発現する効果であり、炭素原子が有していない非共有電子対を活かした分子設計である。窒素を隣接して導入した効果を明らかにするために塩基性の調査を行なったところ、**1Pd** の方が **2Pd** と比較して高い塩基性を有していることがわかった。

これらの結果は、メゾ位に対して二つ窒素原子を連続して導入した特異な効果を示すものである。

Chapter 3. Nitrogen extrusion of diazacorphyrenes to azacorroles and synthesis of two types of copper 10-azacorrole complexes

第 3 章では、第 2 章で合成したジアザコルフィセン金属錯体の熱分解と、それに続く酸化反応により得られた二種類の 10-アザコロールの物性について記述した。

コロールの 10 位の炭素を窒素原子で置換した化合物を 10-アザコロールといい、外周部にイミン型の窒素原子を有するタイプ I と、アミン型の窒素原子を有するタイプ II の二種類の構造を書くことができる(Figure 3)。タイプ II はタイプ I と互変異性体の関係にある。タイプ I の 10-アザコロールはこれまでに合成された例がない。本研究では第 2 章で合成したジアザコルフィセン金属錯体を出発物として、窒素原子の脱離を伴う合成手法でタイプ I 型とタイプ II 型両方の 10-アザコロールの合成に成功した。

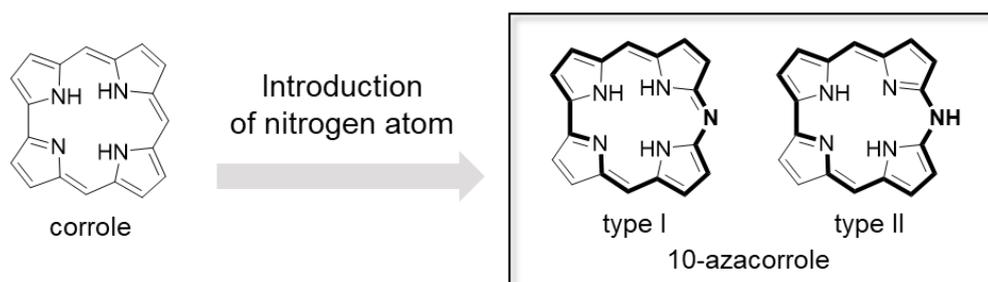
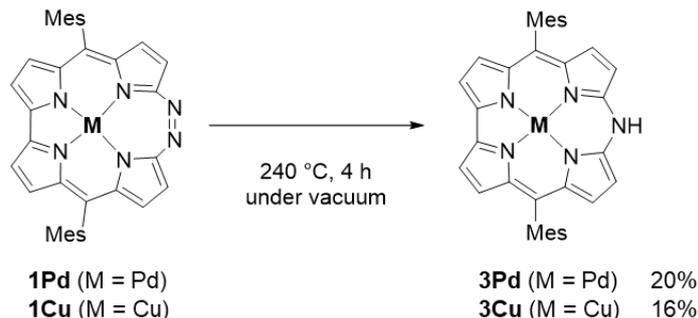


Figure 3. Structures of porphyrin, corrole, and 10-azacorrole.

ジアザコルフィセンパラジウム錯体および銅錯体を減圧下、240 °C で加熱したところ、タイプ II 型の 10-アザコロールの Pd 錯体、および Cu 錯体をそれぞれ収率 20%、16% で得た (Scheme 1)。一方、ジアザコルフィセンの構造異性体であるジアザポルフィリン Pd 錯体 **2Pd** と Cu 錯体 **2Cu** に対して同様の加熱操作を行うと、反応は全く進行せず 99% 以上で出発物を回収した。この結果はジアザコルフィセンの熱的な不安定性は構造に由来したものであ

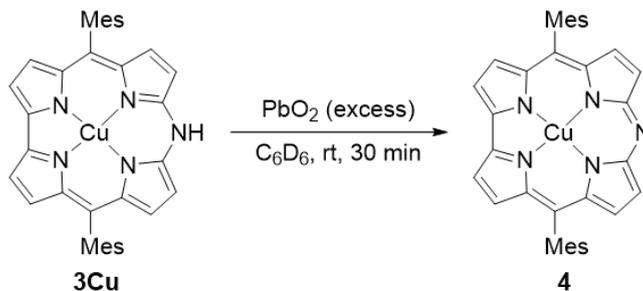
ると示唆している。



Scheme 1. Thermal conversion experiments of **1Pd** and **1Cu**.

ジアザコルフィセンの熱的な不安定性の原因を調査するため、DFT 計算を用いて **1Pd** と **2Pd** のエネルギー差を比較したところ、**1Pd** の方が **2Pd** と比較して不安定であることが分かった。単結晶 X 線構造解析から得られた **1Pd** と **2Pd** の結合角に比較したところ、**1Pd** が **2Pd** と比較して歪みを有していることが明らかになった。この研究結果はジアザコルフィセンの構造特異性を熱安定性の面から明らかにした結果であると言える。

コロール銅錯体の合成とその物性調査が行われている。この錯体の基底状態は一重項状態であるが、熱的に三重項状態へ励起することが報告されている。金属と配位子間での相互作用によってコロール配位子がノンイノセントな配位子として働くことで、新たな電子状態を実現することができる。そこで、本研究では化合物 **3Cu** を酸化することにより 10-タイプ I 型のアザコロール銅錯体の合成を行なった。



Scheme 2. The synthesis of type I copper azacorrrole **4**.

化合物 **3Cu** に対して酸化剤として二酸化鉛を反応させ、タイプ I 型の 10-アザコロール銅錯体 **4** を収率 96% で得た (Scheme 2)。**4** の酸化還元特性を測定したところ、第一酸化電位は 0.46V、第一還元電位は -0.49V に観測された。既知のコロール銅錯体の酸化還元電位と比較して、**4** の第一酸化波と第一還元波が高電位側に観測されたことから **4** は電子不足性を有していると言える。これは、導入した電気陰性な窒素原子の効果と考えられる。また、VT-¹H-NMR スペクトルでは室温付近で明瞭なシグナルを与えたが、昇温に伴いシグナルの幅広化と化学シフトの変化が観測された。この結果から、一重項状態と三重項状態のエネ

ルギー差は 29.3 kJ/mol と見積もられ、既知のコロール銅錯体と比較して大きな値であることがわかった。化合物 **4** はタイプ I 型の 10-アザコロールの初めての合成例であり、これらの結果はメゾ改変ポルフィリノイドの化学に新たな知見を与える結果である。

Chapter 4. Summary of this thesis

本博士論文ではメゾ位に対して窒素原子を導入したポルフィリノイドの合成法の開発に成功した。それらの化合物の解析を行ない、その構造や物性を明らかにした。その結果、非共有電子対や大きな電気陰性度、2級アミンの酸化特性など炭素が有していない窒素原子特有の性質を活かしてポルフィリノイドの物性に変化を与えることに成功した。コルフィセン骨格に対するヘテロ原子の導入や(第二章)、10-ヘテロコロールの合成および物性調査(第三章)を通じて、機能性分子であるポルフィリノイドの合成法開発や機能化を達成できた。

List of publications

1. Yagi, A.; Shinokubo, H. *meso*-Diazacorrphycenes: Neighboring Effect of Two Nitrogen Atoms. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 8210–8213.
2. Yagi, A.; Okada, N.; Fukui, N.; Tanaka, H.; Hatakeyama, T.; Shinokubo, H. Nitrogen Extrusion of Diazacorrphycenes to Azacorroles and Synthesis of Two Types of Copper 10-Azacorrole. *Chem. Lett.* accepted.
3. Yagi, A.; Kondo, T.; Yamashita, D.; Wachi, N.; Omori, H.; Fukui, N.; Ikeue, T.; Shinokubo, H. 5,5,15,15-Tetraoxo-5,15-Dithiaporphyrin as a Highly Electron-Deficient Porphyrinic Ligand. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 15580–15585.