

## 5,10,20-トリアリール-5,15-ジアザポルフィリンコバルト錯体の合成と物性

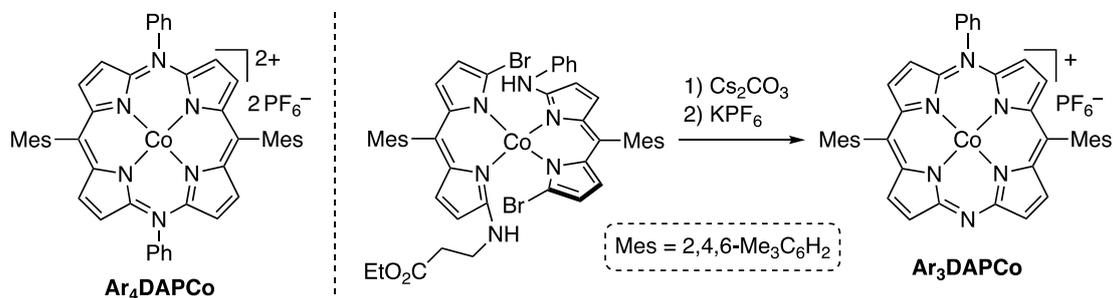
(新潟大理) ○金子 桃・俣野 善博

Synthesis and physical properties of cobalt complexes of 5,10,20-triaryl-5,15-diazaporphyrin (Faculty of Science, Niigata University) ○Momo Kaneko, Yoshihiro Matano

We previously reported the synthesis, structure-property relationship, and reactivities of cobalt complexes of 5,10,15,20-tetraaryl-5,15-diazaporphyrin ( $\text{Ar}_4\text{DAPCo}$ ). In this study, we established a new method for the synthesis of cobalt complexes of 5,10,20-triaryl-5,15-diazaporphyrin ( $\text{Ar}_3\text{DAPCo}$ ) via the metal-templated cyclization of the corresponding cobalt-bis(dipyrrin)s followed by *N*-dealkylation. Redox potentials of  $\text{Ar}_3\text{DAPCo}$  were largely shifted to the negative side compared to the corresponding values of  $\text{Ar}_4\text{DAPCo}$ . It was found that axial ligands and peripheral substituents also affected the electrochemical behavior of the Co complexes. The optical properties of the  $\text{Ar}_3\text{DAPCo}$  were revealed using various spectroscopic techniques. Furthermore, the catalytic activities of  $\text{Ar}_3\text{DAPCo}$  in the Co-catalyzed intramolecular C–C bond-forming reaction of diazoalkanes were also investigated.

**Keywords:** diazaporphyrin, redox property, cobalt complex

当研究室では、以前に 5,10,15,20-テトラアリール-5,15-ジアザポルフィリンのコバルト錯体 ( $\text{Ar}_4\text{DAPCo}$ ) を合成し、その物性と反応性を報告した<sup>1)</sup>。本研究では、DAP 環の電荷がコバルト錯体の物性や反応性に与える影響を明らかにする目的で、5,10,20-トリアリール-5,15-ジアザポルフィリン<sup>2)</sup>のコバルト錯体 ( $\text{Ar}_3\text{DAPCo}$ ) を研究対象とした。まず、非対称型コバルト-ビス(ジピリン)錯体の鋳型環化と脱アルキル化を利用して  $\text{Ar}_3\text{DAPCo}$  を合成する方法を確立した。次いで、サイクリックボルタンメトリーを用いて得られたコバルト錯体の電気化学特性を調べた結果、 $\text{Ar}_3\text{DAPCo}$  の酸化還元電位は  $\text{Ar}_4\text{DAPCo}$  の該当値と比べて大きく負側にシフトすること、および、軸配位子の有無によりコバルト中心の酸化還元挙動が大きな影響を受けることが明らかとなった。さらに、 $\text{Ar}_3\text{DAPCo}$  の吸収特性や、ジアゾアルカンを基質とする分子内 C-C 結合形成反応における  $\text{Ar}_3\text{DAPCo}$  の触媒活性を調べたので、それらの結果を併せて報告する。



- 1) Y. Satoh, Y. Kudoh, K. Furukawa, Y. Matano, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 3839–3843
- 2) K. Sudoh, T. Hatakeyama, K. Furukawa, H. Nakano, Y. Matano, *J. Porphyrins Phthalocyanines*. **2018**, *22*, 542.