

公益財団法人 立松財団 御中

様式 2021A1,A2,B

2021年 8月 31日

所属:名古屋大学大学院工学研究科
有機・高分子化学専攻

氏名: 三宅 由寛



2018年度助成

研究経過・終了報告書

※ゴシック文字で記入下さい。

研究テーマ	電子受容性 π 共役骨格を持つ遷移金属錯体触媒を用いた効率的酸化反応の開発
研究の結果	<p>・電子受容性π共役骨格であるジアザポルフィリンを基盤とする鉄およびマンガン錯体触媒を合成し、単結晶X線構造解析、分光学的および電気化学的測定を行い、その構造とともに、金属上の電子密度が低下し、Lewis酸性が向上していることを明らかにした。その性質を行かせる反応としてsp^3 C-H結合の直接的酸化反応およびフッ素化反応を検討した。その結果、従来のポルフィリン金属錯体触媒よりも高い触媒性能を示し、触媒回転数、反応収率ともに向上した。</p> <p>・電子受容性π共役骨格の一つである2,7-ジアザピレンおよびN,N-ジメチルジアザピレンに着目し、その電気化学的性質を調べた。その結果、いずれも高い電子受容能を示すことが明らかになった。また、ピリジン部位の配位子としての利用を目的に周辺に配位可能部位を導入した2,7-ジアザピレンを合成し、そのホウ素錯体の合成・単離にも成功した。この結果は2,7-ジアザピレン骨格を基盤とする新たな多核錯体を設計する上で重要な知見である。さらにN,N-ジメチルジアザピレンの二電子還元体の合成・単離にも成功した。還元体に関する知見を2,7-ジアザピレンが骨格内に二電子貯蔵できる配位子として利用できることを示している。</p>
研究発表 (実績)	<p>(1) Soluble and Planar 2,9-Diazaperopyrenes through Reductive Aromatization of Perylene Diimides: Tunable Emission and Aggregation Behaviors, Y. Nakamura, T. Nakazato, T. Kamatsuka, H. Shinokubo, Y. Miyake, <i>Chem. Eur. J.</i> 2019, <i>25</i>, 10571-10574.</p> <p>(2) Synthesis and Crystal Packing Structures of 2,7-Diazapyrenes with Various Alkyl Groups at 1,3,6,8-Positions, T. Nakazato, W. Matsuda, T. Sakurai, S. Seki, H. Shinokubo, Y. Miyake, <i>Chem. Lett.</i> 2020, <i>49</i>, 465-468.</p> <p>(3) Iron(III) 5,15-Diazaporphyrin Catalysts for the Direct Oxidation of C(sp³)-H Bonds, T. Nishimura, T. Ikeue, O. Shoji, H. Shinokubo, Y. Miyake, <i>Inorg. Chem.</i> 2020, <i>59</i>, 15751-15756.</p> <p>(4) Complexation of 2,7-Diazapyrene with Boron for Structural and Electronic Tuning, T. Nakazato, H. Shinokubo, Y. Miyake, <i>Chem. Commun.</i> 2021, <i>57</i>, 327-330.</p> <p>(5) Iron Hexamesityl-5,15-Diazaporphyrin: Synthesis, Structure and Catalytic Use for Direct Oxidation of sp^3 C-H Bonds, T. Nishimura, T. Sakurai, H. Shinokubo, Y. Miyake, <i>Dalton Trans.</i> 2021, <i>50</i>, 6343-6348.</p> <p>(6) Synthesis and Characterization of 16π Antiaromatic 2,7-Dihydrodiazapyrenes: Antiaromatic Polycyclic Hydrocarbons with Embedded Nitrogen, T. Nakazato, H. Takekoshi, T. Sakurai, H. Shinokubo, Y. Miyake, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2021, <i>60</i>, 13877-13881.</p> <p>(7) Manganese(III) 5,15-Diazaporphyrins: Synthesis, Properties, and Catalytic Use for Benzylic C-H Fluorination, S. Mori, T. Nishimura, H. Shinokubo, Y. Miyake, <i>J. Porphyrins Phthalocyanines</i> in press.</p>

提出期限: 研究期間終了後、すみやかに助成金の「必要経費使途明細書」「領収書」と合わせて提出下さい。
年度をまたぐ場合は毎年3月末日までに、途中経過をご記入の上、報告願います。