

# 内部窒素修飾ポルフィリンの合成法の開発

工学研究科 応用化学専攻

○助教 <sup>すずき わたる</sup> 鈴木 航、M1 <sup>たなか ふうと</sup> 田中 楓人、教授 <sup>うめやま ともかず</sup> 梅山 有和

キーワード

有機合成, ポルフィリン, 金属フリー, 酸素還元触媒

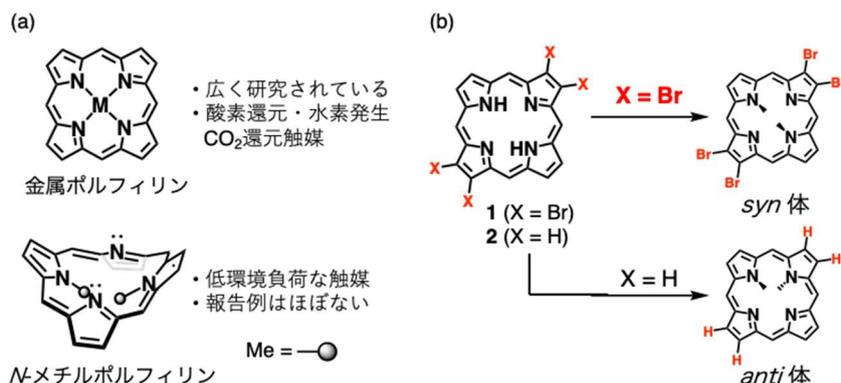


## 研究概要

ポルフィリンは、4つのピロールユニットが環状につながったπ共役有機化合物であり、植物の光合成における光捕集や生体内酵素反応などにおいて重要な役割を果たしていることから、これらの機能を模倣した人工光合成系や生体酵素模倣触媒の開発が数多くなされている。特に触媒開発においては、ポルフィリン内部のピロール窒素原子に様々な種類の金属が配位した「金属ポルフィリン触媒」の開発が盛んに行われている。一方で、ポルフィリンの窒素原子をメチル化することで生成するN-メチルポルフィリンが、金属を必要としないメタルフリーの触媒として機能することが最近になって明らかにされている(図(a))。加えて、その触媒機能は窒素原子に導入するメチル基の数や位置によって大きく変化し得ることが示唆されている。そのため、N-メチルポルフィリンの合成において、導入するメチル基の数や位置を制御できれば、さらなるポルフィリンの機能発現・開発につながると期待できる。しかしながら、それらのN-メチル化の反応性を自在に制御する系統的な合成法はこれまで開発されておらず、本研究ではN-メチル化反応を制御する要因を明らかにすることを目的とした。

種々の反応条件を検討した結果、ポルフィリン周縁部の置換基の種類が導入可能なN-メチル基の数と位置を制御するために重要であることがわかった。特に、図(b)に示したようにブロモ基を部分的に導入したポルフィリン **1**

ではブロモ基を持たないポルフィリン **2** とは異なり、向かい合うピロール環がメチル化された *syn* 体が選択的に生成することを明らかにした。この結果はポルフィリンの電子状態がメチル化数・位置を制御する上で重要な因子であることを示している。



## アピールポイント

本研究で選択的合成に成功した *syn* 体は、N-メチルポルフィリンの中でも酸素還元反応における優れた触媒活性などを示す重要な化合物である。加えて、ブロモ基を起点として他の置換基導入も容易であり、N-メチルポルフィリンは金属を含まない環境負荷の小さな有機分子触媒として、有望な材料であるといえる。