

内部窒素メチル化ポルフィリン合成法の開発と機能開拓

工学研究科 応用化学専攻

○助教 ^{すずき わたる}鈴木 航、M2 ^{たなか ふうと}田中 楓人、B4 ^{きづき ゆうすけ}木附 優介、教授 ^{うめやま ともかず}梅山 有和

キーワード

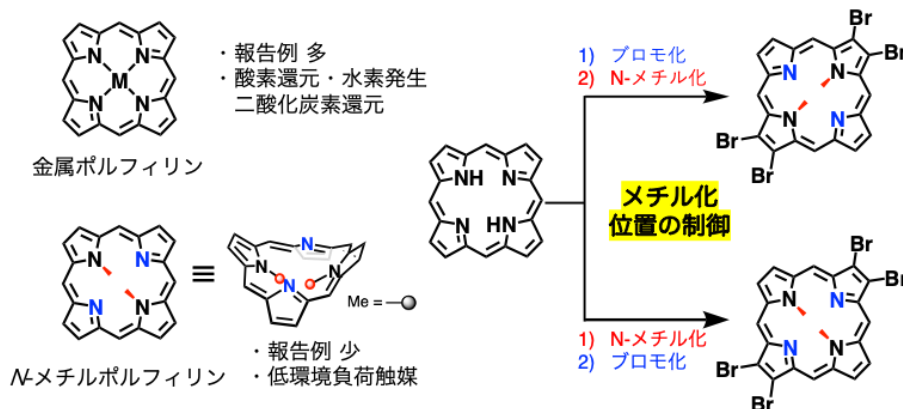
ポルフィリン、有機分子触媒、
酸素還元触媒、光機能性分子



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有機 π 共役化合物であり、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。そのため、この機能を模倣した光機能性材料や生体酵素模倣触媒に関する開発が数多くなされている。一般に、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を配位させた「金属ポルフィリン」が利用されているが、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」は、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や、優れた光捕集能を有していることが最近になって明らかにされた(図左)。しかしながら、その合成方法の報告例は少なく、機能をチューニングする上で重要である、環周縁部の置換基(R)の効果については全く検討されていない。そこで本研究では、「N-メチルポルフィリン」を効率よく合成する手法を開発するとともに、置換基 R の違いが機能に与える影響を明らかにすることを目的とした。

昨年度、当研究室では一部を臭素化したポルフィリンに対する N-メチル化反応により、臭素化したピロールへの位置選択的なメチル化を達成している。今回は、臭素化されていないピロールへのメチル基の導入方法について検討した。その結果、先に N-メチル化を行ったのち、臭素化反応を行うことで、メチル基の結合位置が異なる N-メチルポルフィリンの選択的合成に成功した(図右)。反応の順番を変更するのみで、生成物が大きく異なることは大変興味深く、その原因についても詳細を調査した。また、本発表では、合成した2種類のポルフィリンの光捕集能や発光特性といった光機能性等の比較についても報告予定である。



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に加え近赤外光に応答可能な重要な化合物群である。また、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や近赤外発光材料として有望な材料であると考えられる。