

報告番号

甲 第 11878 号

# 主 論 文 の 要 旨

**論文題目** Functionalization of Diazaporphyrins Based on Characteristics of Peripheral Nitrogen Sites  
(外周窒素部位の特性に基づくジアザポルフィリンの機能化)

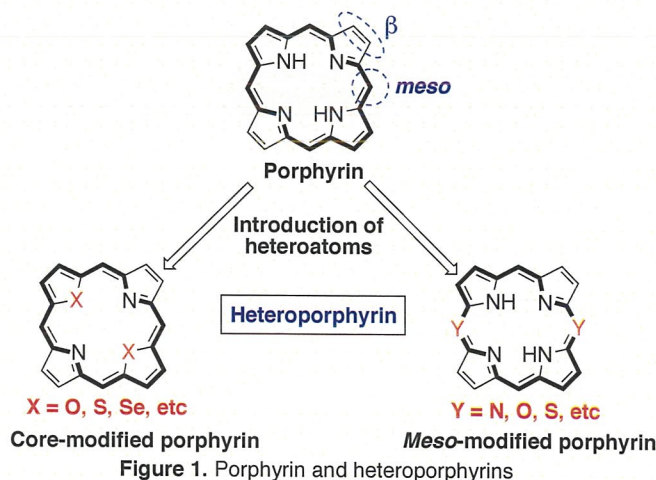
**氏 名** 山路 文香

## 論 文 内 容 の 要 旨

### 1. Introduction

ポルフィリンはクロロフィルやヘムなど自然界に広く見られる機能性 $\pi$ 電子系であり、古くから光学的、電気化学的に興味を持たれてきた色素である。ポルフィリン骨格にヘテロ元素を導入したヘテロポルフィリンは、ポルフィリンとは異なる光物性、電気化学特性、中心金属に対する配位挙動を示すことが知られている。ヘテロポルフィリンは主に2種類に分類され、ポルフィリン骨格のピロールの窒素を酸素や硫黄などのヘテロ元素で置き換えた核改変ポルフィリン(Core-modified porphyrin)と、*meso*位とよばれる架橋部分のメチン炭素を窒素や硫黄などのヘテロ元素で置き換えたメゾ改変ポルフィリン(*Meso*-modified porphyrin)がある(**Figure 1**)。特に、メゾ改変ポルフィリンは核改変ポルフィリンとは異なり、ヘテロ元素が $\pi$ 共役系に直接組み込まれることから、導入したヘテロ元素の影響がより強く現れることが予想される。

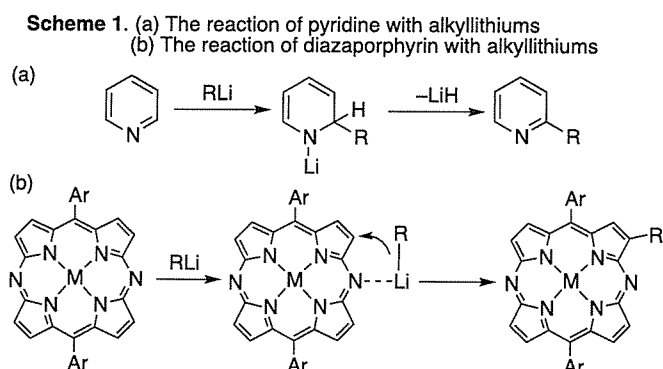
ポルフィリンのメゾ位のメチン炭素を窒素原子で置き換えたジアザポルフィリンは、外周部にピリジンに類似した  $sp^2$  窒素原子を持つことから、



ピリジンに類似した反応性を示すことが予想される。著者は、(1)ジアザポルフィリンの外周窒素上での金属配位、(2)電子不足芳香環としての反応性 の2点に着目し、本研究を展開した。

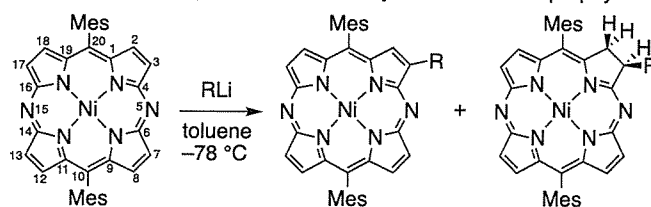
## 2. Carbolithiation of *meso*-Aryl-Substituted 5,15-Diazaporphyrin Selectively Provides 3-Alkylated Diazachlorins

有機リチウム試薬の求核付加反応は、ポルフィリン骨格への官能基化法として有用な手段である。ジアザポルフィリンは外周部にピリジンに類似したイミン型窒素を持つことから、ピリジンに類似した反応性が期待できる。そのため、アルキルリチウムのような有機金属求核剤との反応を行えば、外周部の窒素原子へのリチウムイオンの配位を足がかりとした位置選択的な付加反応が進行すると予想される(Scheme 1)。



ジアザポルフィリンに対して様々なアルキルリチウムを反応させたところ、いずれも3位選択的に求核付加反応が進行することを見いだした(Scheme 2)。この結果は一般的なポルフィリンとアルキルリチウムとの反応ではメゾ位とβ位の両方でアルキル化反応が進行することとは対照的であり、ジアザポルフィリンの特異な反応性であると言える。さらに、得られたジアザクロリンにおいて飽和結合が導入されることにより吸収スペクトルが長波長化することも見いだした。本研究はジアザポルフィリンの位置選択的官能基化法を開発したという点で興味深い。

**Scheme 2.** Nucleophilic addition of alkyllithiums to diazaporphyrin

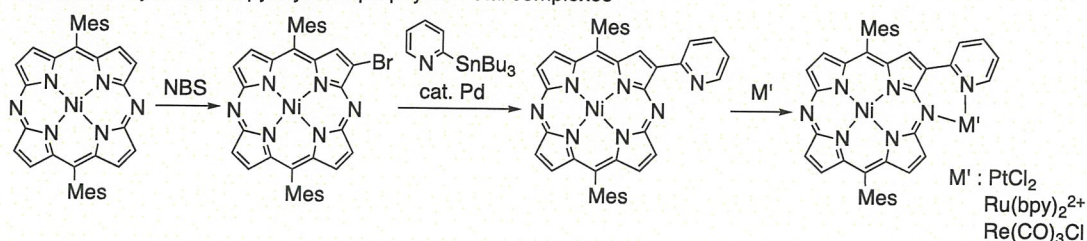


## 3. A 3-Pyridyl-5,15-Diazaporphyrin Nickel(II) Complex as a Bidentate Metalloligand for Transition Metals

著者は Chapter 2 で述べたように、ジアザポルフィリンのメゾ位の窒素原子は金属に対して十分な配位力を持つことを明らかにした。次に、ジアザポルフィリンに他の配位性部位を導入することにより、ジアザポルフィリンを含む新規機能性二座配位子を合成できるのではと考えた。先行研究において、ジアザポルフィリンが可視光部に強い吸収を持つこ

とを明らかにしており、このような新規配位子が実現できれば、ジアザポルフィリンの光捕集機能を金属錯体に付与するための配位子となると期待できる。そこで、ピリジル基を導入したピリジルジアザポルフィリンを設計した(Scheme 3)。合成したピリジルジアザポルフィリンと白金、ルテニウムおよびレニウム塩と反応させたところ、対応する錯体が収率良く得られ、ピリジルジアザポルフィリンが二座配位子として有効に作用することを明らかにした。さらに、得られたジアザポルフィリン金属錯体の紫外・可視吸収スペクトルを測定したところ、いずれの錯体も近赤外領域まで幅広い吸収をもつことも見いだした。

**Scheme 3.** Synthesis of pyridyldiazaporphyrin-metal complexes

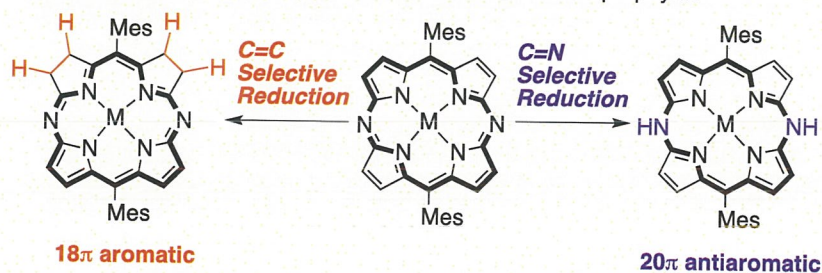


#### 4. Chemo- and Regioselective Reduction of 5,15-Diazaporphyrins Providing Antiaromatic Azaporphyrinoids

ポルフィリンの還元反応は、新規の $\pi$ 共役系の構築において重要な手段として用いられている。還元生成物の中でも、 $\beta$ 位の二重結合が還元されたクロリンは光合成において重要な役割を担う色素として古くから研究されている。

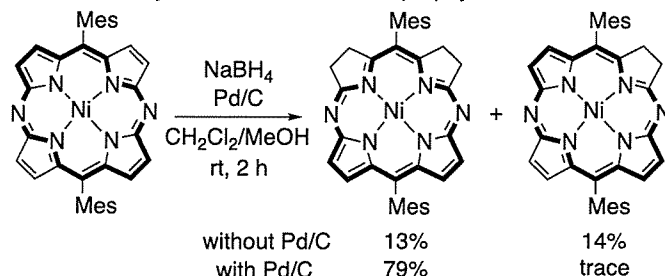
ジアザポルフィリンはメゾ位に導入した  $sp^2$  窒素原子により低い LUMO をもつ電子不足芳香環となるため、様々な還元剤との反応により新規骨格の創成が期待できる。著者は、還元剤を適切に選択することで、 $\beta$ 位の炭素-炭素二重結合が還元された  $18\pi$  芳香族化合物であるイソバクテリオジアザクロリンと、メゾ位の炭素-窒素二重結合が還元された  $20\pi$  反芳香族ジヒドロジアザポルフィリンを作り分けできることを見いだした (Scheme 4)。

**Scheme 4.** Chemo- and regioselective reduction of diazaporphyrin



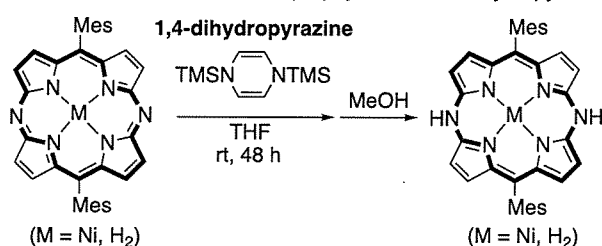
ジアザポルフィリンをパラジウム炭素存在下、水素化ホウ素ナトリウムと反応させることで、ピロールの二重結合部位 ( $\beta$ 位) が 1 か所還元されたジアザクロリン、および $\beta$ 位の二重結合が 2 か所シス選択的に還元されたイソバクテリオジアザクロリンが生成することを見いだした(Scheme 5)。また、得られたジアザクロリンおよびイソバクテリオジアザクロリンが、ポルフィリンの還元生成物と同様のスペクトル変化を示すことを明らかにした。

Scheme 5. Hydride reduction of diazaporphyrin



一方、ジアザポルフィリンに電子移動型還元剤であるビストリメチルシリル-1,4-ジヒドロピラジンを作用させると、メゾ位の窒素-炭素二重結合が選択的に還元された 20 $\pi$ 電子系ジヒドロジアザポルフィリンが良好な収率で生成することを見いだした(Scheme 6)。単結晶 X 線構造解析から、ジヒドロジアザポルフィリンが高い平面性をもち、明確な反芳香族性を示すことを明らかにした。また、得られたジヒドロジアザポルフィリンフリーベース体のプロトン NMR の測定結果から、反芳香族性が環内部のプロトンの互変異性に影響するという興味深い知見が初めて得られた。

Scheme 6. the reaction of diazaporphyrin with 1,4-dihydropyrazine



## 5. Conclusion

本研究で著者は、ジアザポルフィリンの外周部の窒素原子の特徴を活かした新規機能性分子の合成に成功し、その物性を明らかにした。ジアザポルフィリンの新規官能基化法として、ジアザポルフィリンのメゾ位窒素のリチウムへの配位を鍵とする $\beta$ 位選択的アルキル化反応の開発に成功した。また、ジアザポルフィリンの外部配位金属錯体の合成に成功し、構造および物性を明らかにした。これらはいずれもジアザポルフィリンの特徴である高い電子受容性と外周部への金属配位を生かした機能化であり、それに由来する特徴的な性質を明らかにした。さらに、電子不足芳香環であるジアザポルフィリンに対して還元剤を適切に選択することで、二種類の位置選択的還元生成物を作り分けられることを見いだした。特に、電子移動還元剤を用いることで、これまで合成が困難であった 20 $\pi$ 電子系反芳香族化合物を短行程で合成することに成功した。

## 6. List of Publications

1) 'Carbolithiation of *meso*-Aryl-Substituted 5,15-Diazaporphyrin Selectively Provides 3-Alkylated Diazachlorins'

Yamaji, A.; Hiroto, S.; Shin, J.-Y.; Shinokubo, H.

*Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5064-5066.

2) 'A 3-Pyridyl-5,15-Diazaporphyrin Nickel(II) Complex as a Bidentate Metalloligand for Transition Metals'

Yamaji, A.; Shin, J.-Y.; Miyake, Y.; Shinokubo, H.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13924-13927.

3) 'Chemo- and Regioselective Reduction of 5,15-Diazaporphyrins Providing Antiaromatic Azaporphyrinoids'

Yamaji, A.; Tsurugi, H.; Miyake, Y.; Mashima, K.; Shinokubo, H.

*Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 3956-3961.