

アニオン化可能なポルフィリンへの芳香環修飾

(立命館大生命科学) 前田 大光・○藤井 良多・羽毛田 洋平

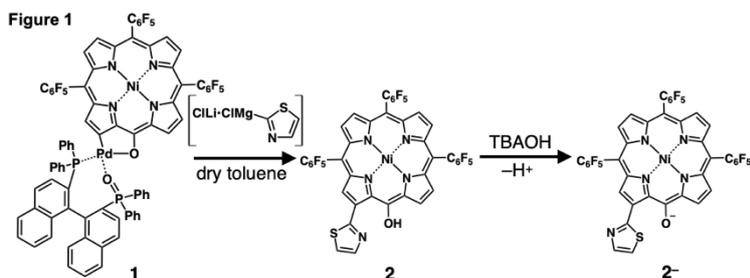
Introduction of Aryl Units to Porphyrins That Can Be Converted to π -Electronic Anion
(College of Life Sciences, Ritsumeikan University) Hiromitsu Maeda, ○Ryota Fujii, Yohei Haketa

One of the strategies for the preparation of π -electronic anions is the deprotonation of introduced acid units and the stabilization of the anion sites. Introduction of substituents with hydrogen-bonding donors to adjacent sites of the acid unit can stabilize the anion site upon deprotonation. In this study, we investigated the modification of aromatic rings of *meso*-hydroxyporphyrin (MHP), a precursor of π -electronic anion. Thiazole-substituted MHP was obtained in 84% yield by treating Pd^{II}-coordinated MHP and Turbo Grignard reagent prepared from bromothiazole. Furthermore, thiazole-substituted MHP was converted to the anionic form by deprotonation. Theoretical calculations suggested the chalcogen bond between the anionic O⁻ and thiazole S.

Keywords : π -electronic anions; porphyrin anions; ion-pairing assemblies

イオンペアを構成する非会合型 π 電子系アニオンの形成戦略として、 π 電子系に導入された酸ユニットの脱プロトン化によって得られるアニオンサイトの安定化が挙げられる。¹⁾ これまで酸ユニットの隣接部位に水素結合ドナーを導入することで、脱プロトン化した際のアニオンサイトを安定化できることを明らかにしている。^{2,3)} 本研究では π 電子系アニオン前駆体であるメゾヒドロキソポルフィリン (MHP) への芳香環修飾を検討した。メゾ酸素と隣接 β 炭素で Pd^{II} 錯化した **1** にブロモチアゾールから調製したターボグリニャール試薬を反応させることで、チアゾール置換体 **2** を 84% の収率で得た (Figure

1)。 **2** は脱プロトン化によってアニオン体 **2⁻** へ変換されることを、UV/vis 吸収スペクトルによって確認した。理論計算から O⁻ とチアゾール S がカルコゲン結合を形成することが示唆された。



- 1) a) Sasano, Y.; Yasuda, N.; Maeda, H. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 8924; b) Haketa, Y.; Bando, Y.; Sasano, Y.; Tanaka, H.; Yasuda, N.; Hisaki, I.; Maeda, H. *iScience* **2019**, *14*, 241.
- 2) a) Maeda, H.; Fukui, A.; Yamakado, R.; Yasuda, N.; *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 17572; b) Maeda, H.; Takeda, Y.; Haketa, Y.; Morimoto, Y.; Yasuda, N. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 8910.
- 3) Sasano, Y.; Haketa, Y.; Tanaka, H.; Yasuda, N.; Hisaki, I.; Maeda, H. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6712.