

## ポルフィリンコア *N*-メチル化反応における位置選択性の制御

(兵庫県立大学) ○田中 楓人・鈴木 航・梅山 有和

Control over the regioselectivity in *N*-methylation of porphyrin core

(University of Hyogo) ○Futo Tanaka, Wataru Suzuki, Tomokazu Umeyama

Porphyrins exhibit a variety of physicochemical properties depending on their substituents. Especially, modifications of porphyrin core induce the structural distortions, which are expected to show unique functionalities like organocatalysts. In this study, we have controlled the regioselectivities in *N*-methylation of porphyrin core through peripheral substituents. While *N*-methylation of non-brominated porphyrin **1** mainly occurred at  $N^{21}$ ,  $N^{22}$  nitrogen atoms, a partially brominated porphyrin **2** was selectively methylated at  $N^{21}$ ,  $N^{23}$  positions. The effects of reaction conditions including temperature or an additive were also evaluated to reveal reaction mechanism of the *N*-methylation.

**Keywords** : Porphyrin; *N*-Methylation; Non-planar structure

ポルフィリンのピロール窒素原子をメチル化した *N*-メチルポルフィリンはメチル基同士の立体反発に起因した非平面構造を有するため、内部窒素原子を反応基質との相互作用サイトとした有機分子触媒としての応用が期待できる<sup>1)</sup>。しかしながら、*N*-メチル化反応に関する知見は乏しく、特にメチル化位置の制御手法はほとんど知られていない。本研究では、ポルフィリンの周辺置換基(X)の違いによって、*N*-メチル化位置の選択性制御を行った。ポルフィリン **1** (X = H) では、*N*-メチル化反応は隣り合うピロール環の窒素原子で選択的に起こった。一方、ピロール環β位を部分的に臭素化したポルフィリン **2** (X = Br) を用いると、臭素化されていない対角の位置関係にあるピロール環が選択的にメチル化され、ピロール環の電子的効果によりメチル化位置を制御できることを見出した(図1)。また、この反応について反応条件を詳細に検討し、塩基の添加や温度が*N*-メチル化反応にもたらす効果について明らかにした。

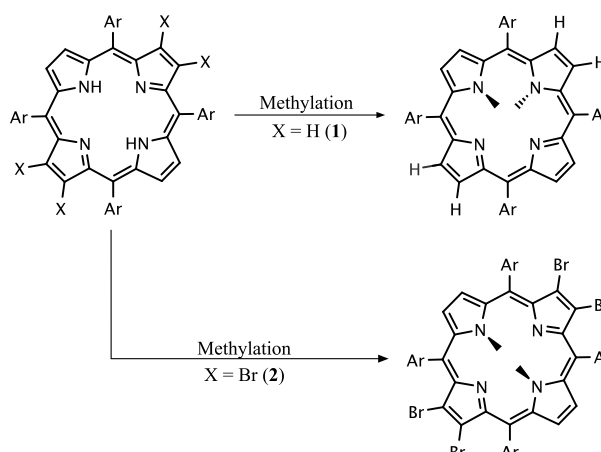


Figure 1: Control over *N*-methylation position by peripheral substituents

- 1) W. Suzuki, H. Kotani, T. Ishizuka, T. Kojima and co-workers, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 10480.