

スケールアップを指向した 5,15-ジオキサポルフィリンの効率的合成法の開発

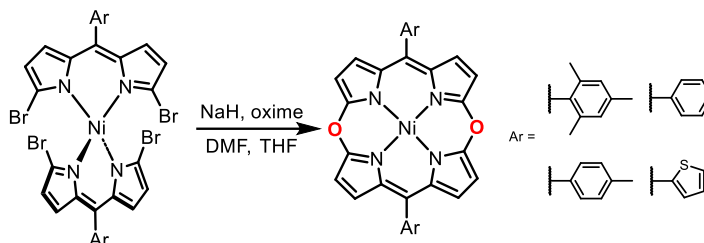
(九大院工) ○堤 大洋・清水 宗治

Development of Efficient and Scalable Synthesis of 5,15-Dioxaporphyrin (*Graduate School of Engineering, Kyushu University*) ○Taiyou Tsutsumi, Soji Shimizu

In porphyrin chemistry, the heteroatom-substitution of carbon atoms at *meso*-positions has attracted much attention because of the creation of novel properties that differ significantly from those of regular porphyrin analogues. 5,15-Dioxaporphyrin (DOP), a 20 π -electron antiaromatic compound developed in our laboratory, is an important class of compounds not only for heteroporphyrin chemistry but also for the chemistry of antiaromatic compounds.¹⁾ However, our previous synthetic method has problems with low-yielding and small reaction scales, limiting further research toward practical applications. In this study, we have developed an efficient, scalable synthesis of DOP. Specifically, using the mesityl-substituted precursor, we succeeded in improving the yield from the previous 20% range to 50% and achieving synthesis at a 0.1 g scale by conducting the synthesis under high dilution conditions to suppress intermolecular reactions. In this presentation, we will report on the optimization of synthetic conditions, the established synthetic method, and its application to the synthesis of DOPs bearing different kinds of *meso*-substituents.

Keywords : 5,15-Dioxaporphyrin; Porphyrinoids; Dipyrin; high dilution; heterocycles

ポルフィリン化学において、メゾ位炭素のヘテロ元素置換は、ヘテロ元素の有する非共有電子対や空の p 軌道の π 共役系への導入により、通常のポルフィリン類縁体とは大きく異なる物性発現が可能になることから注目を集めている。当研究室で合成した 5,15-ジオキサポルフィリン (DOP) は、20 π 反芳香性を有する安定な化合物として、ヘテロ置換ポルフィリン類縁体の化学の発展に加えて、反芳香族性の基礎研究の進展においても重要である¹⁾。しかしながら、従来法では収率や反応スケールに課題があり、さらなる研究展開の制約となっていた。本研究では、DOP の効率的かつスケールアップが可能な合成法の開発に取り組んだ。具体的には、mesityl 置換を有するジピリンのニッケル錯体を用いて、分子間反応の抑制を指向し、高希釈条件下で反応を行うことで、従来 20%程度であった収率を 50%にまで改善することに成功した。また、本反応条件では 0.1 g スケールでも収率の低下は見られなかった。本発表では合成条件の最適化と確立した合成条件および、種々のメゾ置換基を有する DOP 合成への本法の適用について報告する。



1) A. Nishiyama, M. Fukuda, S. Mori, K. Furukawa, H. Fliegl, H. Furuta, S. Shimizu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 9728.