様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ２６ 年　 ６ 月 １６ 日現在

機関番号： １６３０１
研究種目： 若手研究(B)
研究期間： 2012～2013
課題番号： ２４７５００４１
研究課題名（和文） ビピロールを基本骨格に含む環拡張ポルフィリンの合成と機能開発

研究課題名（英文） Synthesis and properties of cyclo[n]pyrroles based on bipyrrole framework

研究代表者
奥島　鉄雄（OKUJIMA, TETSUO）

愛媛大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：６０３５９９２４

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円、（間接経費） 1,080,000円

研究成果の概要（和文）：前駆体法やπ拡張ピロール合成により、ナフタレンやアセナフチレンなどの多環式芳香環縮環ビピロールを合成し、酸化的カップリングにより環化させ、π拡張シクロ[n]ピロールを合成した。1500 nmに強い吸収を示すシクロ[8]アセナフトピロールを合成した。また、このときこれまで報告例がなかったシクロ[10]ピロールの単離に成功した。このほかに核置換誘導体、β-アルキル誘導体、および9,10-アントラセノ縮環誘導体の合成に成功した。分子の骨格と共役拡張、吸収波長の関係を、吸収スペクトルやX線結晶構造解析、MCDスペクトルの測定およびTD-DFT計算を用いて芳香族性や電子構造の考察から明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Fused-ring-expanded porphyrinoids with no meso-carbon atoms: Cyclo[8]isoindole and cyclo[8]acenaphthopyrroles were successively synthesized based on the oxidative coupling of a bicyclo[2.2.2]octadiene(BCOD)-fused 2,2'-bipyrrole followed by a retro Diels-Alder reaction of BCOD-fused cyclo[8]pyrrole and the oxidative coupling of a 2,2'-bi(acenaphthopyrrole). The X-ray structure of cyclo[8]pyrroles has a saddle-shaped geometry. Key trends in the optical spectra of ring annelated cyclo[8]pyrroles are identified based on an analysis of MCD spectral measurements and the results of TD-DFT calculations.

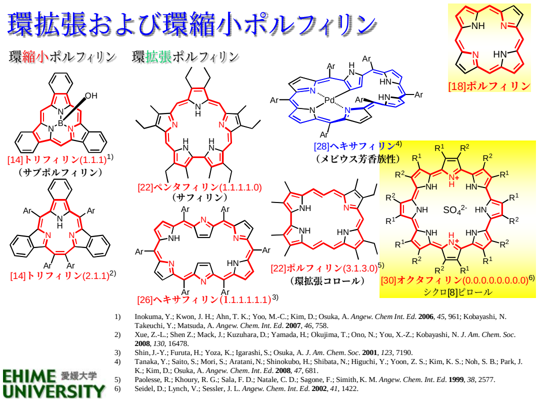
研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

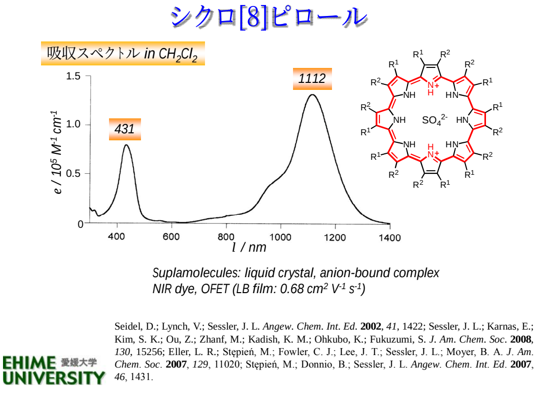
キーワード：有機化学　構造有機化学　有機合成　芳香族化合物　ポルフィリノイド　ポルフィリン　近赤外色素

１．研究開始当初の背景

meso 位といわれる架橋炭素の数が少ない誘導体は比較的合成例が少なく、部分的にビピロール骨格を含む誘導体が散発的に報告されている。*meso* 位を全く含まないシクロ[n]ピロール類は報告例がほとんどない。2002 年に J. L. Sessler らによってシクロ[8]ピロールが初めて合成され、n = 6 および 7 の誘導体合成が報告されたのみである。彼らはさまざまなグループとの共同研究により、ジプロトン化ジカチオンの強いアニオン配位能や、液晶分子、半導体特性など興味深い物性を報告しているが、誘導体合成はその合成的困難さから積極的には取り組まれていない。π拡張や核置換などのさまざまな誘導体を合成することで、新しい物性や卓越した機能を見いだされることが十分に考えられる。



申請者はビシクロ[2.2.2]オクタジエン(BCOD)縮環ビピロールの酸化反応を検討し、Sessler とは別の簡便な条件で BCOD 縮環シクロ[8]ピロールを合成した。さらに BCOD 環を逆 Diels-Alder 反応によりベンゼン環へ変換させることで最初のπ拡張体であるシクロ[8]イソインドール（オクタベンゾオクタフィリン）の合成を報告した（*Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5699. (selected as a hot paper)）。

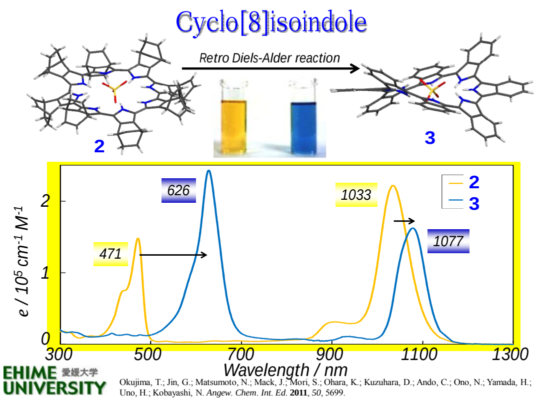


２．研究の目的

ピロールの数が４個よりも多い環拡張ポルフィリンの化学は、最近１０年でめざましい発展を遂げつつある。その全容を見いだすためには *meso* 位(架橋炭素)を含まないシクロ[n]ピロールの化学も重要であるが、合成例がほとんどない。この未知領域を開拓し大環状π電子系化合物を包括的に理解するために、新しい環拡張ポルフィリンの化学を展開する。ビピロール骨格で構成されるπ拡張および核置換環拡張ポルフィリン類を合成し、それらの構造や物性、機能を明らかにし、特に近赤外領域におよぶ吸収を利用した太陽電池や近赤外光カットフィルタなどの次世代有機デバイスへ応用可能な材料を開発する。

３．研究の方法

太陽電池や光吸収フィルタなどへの応用をめざすには、吸収波長の制御、分子構造や芳香族性を明らかにすることが重要である。以下のテーマについて研究を行い、得られた化合物群の物性や構造を明らかにした。



１）π拡張オクタフィリン類の合成
　β位に多環式芳香環の縮環・アルキル体やベンゾ体の組み合わせ・分子構造・吸収波長

２）核置換オクタフィリン類の合成
　ピロールの代わりにチオフェンなどを組み込んだオクタフィリンの合成・分子構造・芳香族性

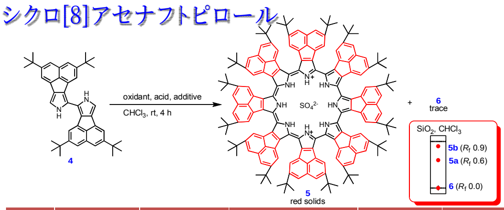
３）n = 8 以外のシクロ[n]ピロール類の合成

４）アニオン配位能の検討

４．研究成果

前駆体法やπ拡張ピロール合成により、ナフタレンやアセナフチレンなどの多環式芳香環縮環ビピロールを合成し、酸化的カップリングにより環化させ、π拡張シクロ[n]ピロールを合成した。分子の骨格と共役拡張、吸収波長の関係を、吸収スペクトルやX線結晶構造解析、MCD スペクトルの測定および TD-DFT計算を用いて芳香族性や電子構造の考察から明らかにした。

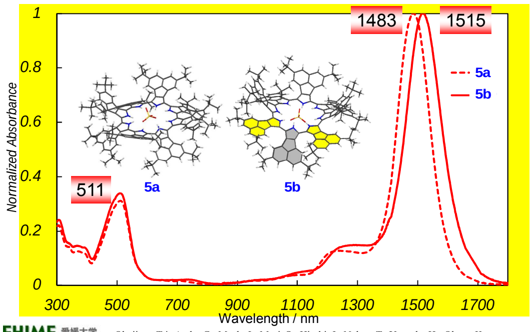
シクロ[8]アセナフトピロール



Entry	Oxidant	Acid	Additive	5a (R_f 0.6)	5b (R_f 0.9)
1[a]	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	1 M H_2SO_4	None	7%	3%
2	$Ce(SO_4)_2$	conc. H_2SO_4	$TBAHSO_4$	21%	21%
3	$Ce(SO_4)_2$	None	$TBAHSO_4$	29%	6%
4	$Ce(SO_4)_2$	conc. H_2SO_4	Na_2SO_4, $TBAHSO_4$	20%	22%
5[b]	$Ce(SO_4)_2$	conc. H_2SO_4	Na_2SO_4, $TBAHSO_4$	38%	17%
6[c]	$Ce(SO_4)_2$	conc. H_2SO_4	Na_2SO_4, $TBAHSO_4$	43%	14%

EHIME 愛媛大学 UNIVERSITY [a] 14 h, [b] reflux, [c] reflux, 27 h *major* *minor*

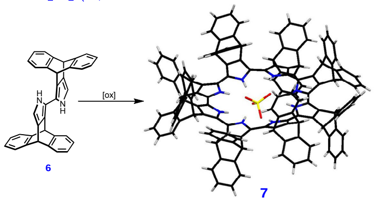
吸収スペクトル in $CHCl_3$



EHIME 愛媛大学 UNIVERSITY Okujima, T.*; Ando, C.; Mack, J.; Mori, S.; Hisaki, I.; Nakae, T.; Yamada, H.; Ohara, K.; Kobayashi, N.*; Uno, H. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13970-13978.

π拡張シクロ[n]ピロール類について、シクロ[8]ピロールとしては最も長波長側である1500 nmに強い吸収を示すシクロ[8]アセナフトピロールを合成した。また、このときこれまで報告例がなかったシクロ[10]ピロールの単離に成功した。このほかに核置換誘導体、β-アルキル誘導体、および9,10-アントラセノ縮環誘導体の合成に成功した。

シクロ[8](9,10-アントラセノ)ピロール



Entry	Oxidant	Acid	Additive	Yield
1	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	1 M H_2SO_4	None	61%
2	$NaNO_2$	conc. H_2SO_4	None	59%
3	$Ce(SO_4)_2$	conc. H_2SO_4	Na_2SO_4, $TBAHSO_4$	65%

EHIME 愛媛大学 UNIVERSITY

５．主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計　３件）

1. Synthesis and Properties of Azulene-Substituted Thiophenes, Terthiophenes and Dithienothiophenes <u>奥島鉄雄</u>*; 戸田晃子; 宮下洋子; 埜下　歩; 山田容子; 小野　昇; 宇野英満 *Heterocycles* **2012**, *86*, 637-648.（査読有）
2. Acenaphthylene-fused cyclo[8]pyrroles with intense NIR region absorption bands <u>奥島鉄雄</u>*; 安藤千恵; Mack, John; 森　重樹; 久木一朗; 中江隆博; 山田容子; 小原敬士; 小林長夫*; 宇野英満 *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13970-13978.（査読有）
3. Synthesis and Molecular Structure of Cyclo[8](9,10-dihydro-9,10-anthraceno)pyrrole <u>奥島鉄雄</u>*; 安藤千恵; 森　重樹; 中江隆博; 山田容子; 宇野英満 *Heterocycles* **2014**, *88*, 417-424.（査読有）

〔学会発表〕（計　７件）

1. 松本宏樹・森　重樹・中江隆博・宇野英満・<u>奥島鉄雄</u>, β-アルキル置換シクロ[n]ピロールの合成, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋（名古屋大学）2014 年 3 月 27-30 日
2. <u>奥島鉄雄</u>・安藤千恵・松本宏樹・中村純・森　重樹・中江隆博・宇野英満, シクロ[8]ピロール類の合成, 第４回分子アーキテクトニクス研究会, 東京（東京大学山上会館）2014 年 3 月 11-12 日
3. <u>奥島鉄雄</u>, π拡張シクロ[n]ピロールの合成, 2013 年日本化学会中国四国支部大会, 東広島（広島大学）, 2013 年 11 月 16-17 日（若手特別講演）
4. <u>奥島鉄雄</u>・安藤千恵・森　重樹・中江隆博・宇野英満, Polycyclic Aromatic-Fused Cyclo[n]pyrroles with Intense NIR Region Absorption Bands, 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-15), 台北（台湾）2013 年 7 月 28 日－8 月 2 日
5. 安藤千恵・松本直樹・森　重樹・小原敬士・中江隆博・宇野英満・<u>奥島鉄雄</u>, 多環式芳香族縮環シクロ[8]ピロールの合成と物性, 第 23 回基礎有機化学討論会, 京都（京都テルサ）2012 年 9 月 19-21 日
6. <u>奥島鉄雄</u>・安藤千恵・松本直樹・森　重樹・Jin Guangnan・山田容子・中江隆博・小原敬士・宇野英満, Synthesis of π-Expanded Cyclo[8]pyrroles, Seventh International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-7), チェジュ（韓国）2012 年 7 月 1-6 日
7. 松本直樹・安藤千恵・小原敬士・森　重樹・中江隆博・宇野英満・<u>奥島鉄雄</u>, Synthesis and Properties of β-Substituted Cyclo[8]pyrroles, Seventh International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-7), チェジュ（韓国）2012 年 7 月 1-6 日

〔図書〕（計　０件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計　０件）

名称：

発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計０件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

６．研究組織
(1)研究代表者
奥島鉄雄　　（OKUJIMA, Tetsuo）
愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：60359924

(2)研究分担者
（　　）

研究者番号：

(3)連携研究者
（　　）

研究者番号：