

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410052

研究課題名(和文) シクロ[n]ピロール類を用いた近赤外吸収色素の創出と機能開発

研究課題名(英文) Synthesis of cyclo[n]pyrroles as NIR dyes

研究代表者

奥島 鉄雄(okujima, tetsuo)

愛媛大学・理工学研究科(理学系)・准教授

研究者番号：60359924

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：サイズ選択的なテンプレートとしてクロコン酸を用い、シクロ[10]ピロールを収率よく合成することに成功した。この化合物は単離可能な最大のシクロ[n]ピロール類であり、ポルフィリン類のQ帯に相当するL帯は2,000 nm付近にまで達していることが分かった。シクロ[8]ピロールの中心に配位する硫酸イオンを抽出し、他のアニオンに交換することに成功した。POMサンドイッチ型錯体およびアルキルホスホン酸塩を得た。オクタフィリン(1.0.1.0.1.0.1.0)およびヘキサフィリン(1.0.0.1.0.0)の合成にも成功した。これらの分子構造、芳香族性、吸収特性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Cyclo[10]pyrrole and sandwich complex of cyclo[8]pyrrole-POM-cyclo[8]pyrrole have been successfully synthesized. The absorption spectrum of cyclo[10]pyrrole exhibited a markedly red-shifted, intensified L band at 1982 nm. X-ray crystallographic analysis revealed the structure as the isolated largest cyclo[n]pyrrole and the sandwich structure of cyclo[8]pyrrole-POM-cyclo[8]pyrrole complex. The POM anion is held between two cyclo[8]pyrroles with weak hydrogen-bonding interaction with the POM to the pyrrolic NH groups. The CV showed positively shifted redox waves of cyclo[8]pyrrole and no wave of the POM anion in contrast with the double-decker complex of porphyrin directly coordinated with POM. The further investigations for the NDR measurement of POM-complex are under way.

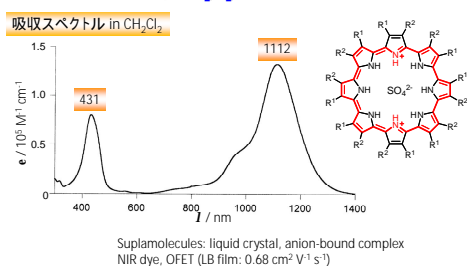
研究分野：化学

キーワード：有機化学 構造有機化学 有機合成化学 芳香族化合物 ポルフィリノイド 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。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。

### シクロ[8]ピロール

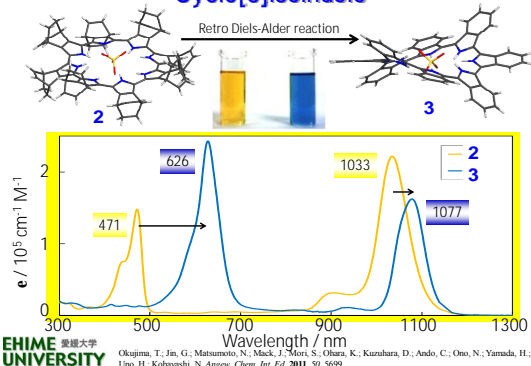


Seidel, D.; Lynch, V.; Sessler, J. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1422; Sessler, J. L.; Karnas, E.; Kim, S. K.; Ou, Z.; Zhanf, M.; Kadish, K. M.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15256; Eller, L. R.; Stepien, M.; Fowler, C. J.; Lee, J. T.; Sessler, J. L.; Moyer, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11020; Stepien, M.; Donnio, B.; Sessler, J. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1431.

EHIME UNIVERSITY

申請者はピシクロ[2.2.2]オクタジエン (BCOD) 縮環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))。このほか、申請者はアセナフチレン縮環シクロ[8]ピロールおよびシクロ[8]アントラセノピロールの合成について報告している。

### Cyclo[8]isoindole



EHIME UNIVERSITY

## 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。ピロール骨格で構成される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) 拡張オクタフィリン類の合成  
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)  $n=8$  以外のシクロ[n]ピロール類の合成
- 3) アニオン配位能の検討
- 4) 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

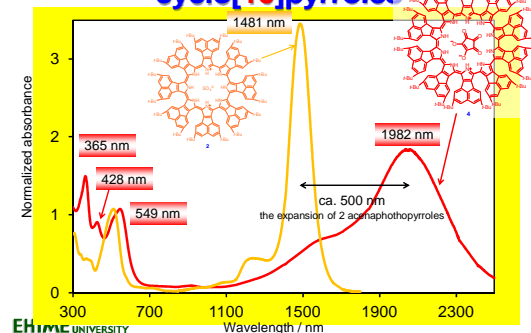
本研究において、2) ~ 4) について重点的に研究を行った。

## 4. 研究成果

### シクロ[10]ピロールの合成

クロコン酸をテンプレート兼プロトン源として用い、アセナフチレン縮環ピロールを酸化的カップリングにより環化させ、拡張シクロ[10]ピロールを合成した。これは単離可能な最大のシクロ[n]ピロールであり、その際長波長吸収帯は2,000 nmに達した。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。

### Absorption spectra of cyclo[8]- and cyclo[10]pyrroles



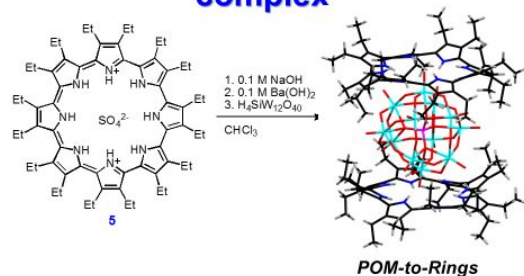
EHIME UNIVERSITY

### シクロ[8]ピロール-POM錯体

通常、硫酸塩または塩酸として単離されるシクロ[n]ピロール類の中心アニオンを抽出し、

交換する反応を検討した。その結果、POMとのアニオン交換からはサンドイッチ型錯体が得られた。

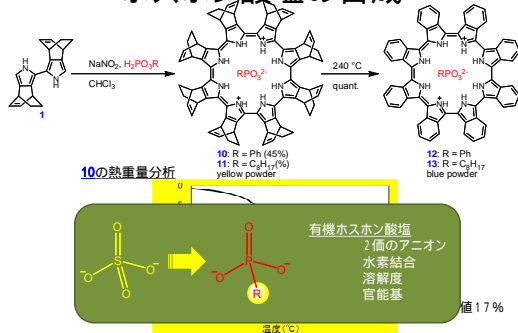
## Synthesis of cyclo[8]pyrrole-POM complex



EHIME 愛媛大学

また、アルキルホスホン酸とのアニオン交換にも成功し、その構造を明らかにした。ホスホン酸塩はアルキル基を修飾することで官能基化可能である。

## ホスホン酸塩の合成



Okujima, T.; Matsumoto, N.; Matsumoto, H.; Ando, C.; Mori, S.; Nakae, T.; Uno, H. *unpublished*.

核置換シクロ[n]ピロールの合成を検討したほか、オクタフィリン(1.0.1.0.1.0.1.0)およびヘキサフィリン(1.0.0.1.0.0)の合成にも成功した。これらの分子構造、芳香族性、吸収特性を明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)(すべて査読有)

1. **Synthesis, Characterization and Electronic Structures of Porphyrins Fused with Polycyclic Aromatic Ring Systems** 奥島鉄雄\*; Mack, John\*; 中村純; Kubheka, Gugu; Nyokong, Tebello; Zhu, Hua; 菰淵直樹; 小野 昇; 山田容子; 宇野英満; 小林長夫\* *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14730-14738. DOI: 10.1002/chem.201602213
2. **Template Synthesis of Decaphyrin without Meso-Bridges: Cyclo[10]pyrrole** 奥島鉄雄\*; 安藤千恵; Agrawal, Saurabh; 松本宏樹; 森 重樹; 小原敬士; 久木一朗; 中江隆博; 高瀬雅祥; 宇野英満; 小林長夫\* *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7540-7543. DOI: 10.1021/jacs.6b04941
3. **Synthesis of**

## cyclo[8]pyrrole-polyoxometalate

**double-decker complex** 奥島鉄雄\*; 松本宏樹; 森 重樹; 中江隆博; 高瀬雅祥; 宇野英満 *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 3160-3162. DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.06.021

4. **Synthesis of NIR-emitting O-chelated BODIPYs fused with benzene and acenaphthylene** \*奥島鉄雄; 志田陽一; 小原敬士; 富盛祐也; 西岡紀理; 森 重樹; 中江隆博; 宇野英満 *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2014**, *18*, 752-761. DOI: 10.1142/S1088424614500503

〔学会発表〕(計23件)

1. 奥島鉄雄・松本宏樹・安藤千恵・森 重樹・中江隆博・高瀬雅祥・宇野英満, オキソカーボン酸を内包するシクロ[n]ピロールの合成, 第10回有機電子系シンポジウム, 京都(あうる京北), 2016年12月16-17日
2. 小積遼平・森 重樹・高瀬雅祥・奥島鉄雄・宇野英満, BCOD骨格を有する核置換ヘキサフィリン(1.0.0.1.0.0)の合成, 2016年日本化学会中国四国支部大会, 高松(香川大学)2016年11月5-6日
3. 松本宏樹・安藤千恵・Saurabh Agrawal・森 重樹・久木一朗・中江隆博・高瀬雅祥・宇野英満・小林長夫・奥島鉄雄, アニオンを利用したシクロ[n]ピロール誘導体の合成, 第27回基礎有機化学討論会, 広島(広島国際会議場)2016年9月1-3日
4. 日浦暢大・森 重樹・高瀬雅祥・奥島鉄雄・宇野英満, 連結型ジピロール骨格を有する環拡張ポルフィリンの合成と物性, 第27回基礎有機化学討論会, 広島(広島国際会議場)2016年9月1-3日
5. 日浦暢大・森 重樹・高瀬雅祥・奥島鉄雄・宇野英満, チェノジピロール骨格を有するオクタフィリン(1.0.1.0.1.0.1.0)の合成と物性, 第32回若手研究者のためのセミナー 化学道場2016, 松山(にぎたつ会館)2016年8月25-26日
6. 奥島鉄雄, Synthesis of Cyclo[n]pyrroles with Intense NIR Absorptions, Ninth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-9), Nanjing (China), 2016年7月3-8日
7. 松本宏樹・森 重樹・高瀬雅祥・宇野英満・奥島鉄雄, Structure and physical properties of cyclo[8]pyrrole-polyoxometalate complex, Ninth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-9), Nanjing (China), 2016年7月3-8日
8. 日浦暢大・森 重樹・高瀬雅祥・宇野英満・奥島鉄雄, Synthesis and properties of expanded porphyrins composed of  $\beta$ -connected 2,2'-dipyroles, Ninth

- International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-9), Nanjing (China), 2016年7月3-8日
9. 松本宏樹・宮本文也・山崎喜登・小川琢治・森 重樹・高瀬雅祥・宇野英満・奥島鉄雄, シクロ[8]ピロール-ポリオキソメタレート錯体の合成と物性, 日本化学会第96春季年会, 京田辺(同志社大学)2016年3月24-27日
  10. 日浦暢大・森 重樹・高瀬雅祥・宇野英満・奥島鉄雄, 連結型ジピロール骨格を有するオクタフィリンの合成と物性, 日本化学会第96春季年会, 京田辺(同志社大学)2016年3月24-27日
  11. 松本宏樹・宮本文也・山崎喜登・小川琢治・森 重樹・高瀬雅祥・宇野英満・奥島鉄雄, Synthesis and physical properties of cyclo[8]pyrrole-polyoxometalate complex, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2015), ホノルル(アメリカ)2015年12月15-20日
  12. 小積遼平・森 重樹・高瀬雅祥・宇野英満・奥島鉄雄, チオフェンを導入した新規シクロ[9]ピロールの合成, 2015 八口ゲン利用ミニシンポジウム(第8回臭素化学懇話会年会), 松江(島根大学)2015年11月27日(ポスター)
  13. 日浦暢大・森 重樹・高瀬雅祥・宇野英満・奥島鉄雄, 連結型ジピロールをビルディングブロックとした[34]オクタフィリン(1.0.1.0.1.0.1.0)の合成, 2015 八口ゲン利用ミニシンポジウム(第8回臭素化学懇話会年会), 松江(島根大学)2015年11月27日
  14. 松本宏樹・森 重樹・高瀬雅祥・宇野英満・奥島鉄雄, シクロ[8]ピロールホスホン酸塩の合成と物性, 第26回基礎有機化学討論会, 松山(愛媛大学)2015年9月24-26日
  15. 松本宏樹・森 重樹・高瀬雅祥・宇野英満・奥島鉄雄, Preparation and physical properties of cyclo[8]pyrrole phosphonate salts, 7<sup>th</sup> East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS7), 堺(大阪府立大学)2015年9月1-4日
  16. 奥島鉄雄・安藤千恵・松本宏樹・安倍俊樹・森 重樹・久木一朗・中江隆博・高瀬雅祥・宇野英満, Synthesis of Ring-Expanded Porphyrins with no *meso*-Bridges, International Workshop of Molecular Architectonics (IWMA2015), 斜里(知床グランドホテル北こぶし)2015年8月3-6日
  17. 日浦暢大・志田陽一・中村 純・森 重樹・高瀬雅祥・宇野英満・奥島鉄雄, 連結型シクロ[n]ピロールの合成, 第82回日本分析化学会有機微量分析研究懇談会, 松山(愛媛大学)2015年5月28日
  18. 松本宏樹・森 重樹・宇野英満・奥島鉄雄, アニオン交換によるシクロ[8]ピロールホスホン酸塩の合成と物性, 第82回日本分析化学会有機微量分析研究懇談会, 松山(愛媛大学)2015年5月28日
  19. 小積遼平・森 重樹・高瀬雅祥・宇野英満・奥島鉄雄, チオフェンを含む新規シクロ[9]ピロールの合成, 第82回日本分析化学会有機微量分析研究懇談会, 松山(愛媛大学)2015年5月28日
  20. 奥島鉄雄, Ring-Expanded Porphyrins with No *Meso*-Bridges, 5th Georgian Bay International Conference on Bioinorganic Chemistry (CanBIC-5), Parry Sound (Canada), 2015年5月19日-5月23日
  21. 松本宏樹・森 重樹・宇野英満・奥島鉄雄, アニオン交換によるシクロ[8]ピロールホスホン酸塩の合成, 日本化学会第95春季年会, 船橋(日本大学理工学部船橋キャンパス)2015年3月26-29日
  22. 奥島鉄雄・志田陽一・富盛祐也・森 重樹・小原敬士・中江隆博・宇野英満, Synthesis of  $\pi$ -Expanded *O*-BODIPYs as NIR dyes, Michinoku International Symposium on Porphyrins, Phthalocyanines and Functional  $\pi$  Molecules (MISPPF), 蔵王(宮城蔵王ロイヤルホテル)2014年10月13-16日
  23. 奥島鉄雄・安藤千恵・松本宏樹・森 重樹・中江隆博・宇野英満, Synthesis and Properties of Cyclo[8]pyrrole with Eight 9,10-Dihydroanthracene Wings, Eighth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-8), Istanbul (Turkey)2014年6月22-27日
- [図書](計0件)
- [産業財産権]  
出願状況(計0件)  
取得状況(計0件)
- [その他]
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