

研究成果報告書

研 究 題 目		共鳴と水素結合を基盤とする多環芳香族炭化水素 代替材料の創製	実 施 年 度	
			2018～2019 年度	
代 表 研 究 者	所 属	島根大学大学院自然科学研究科		
	氏 名	鈴木 優章 印		

1. 研究の目的・背景

芳香族性は有機化学の最重要概念のひとつであり、分子の安定化作用とそれによってもたらされる刺激応答性に要約される。したがって、新奇な**芳香族化合物**の創製やその物性解明、芳香族性に立脚した高機能分子の開発は、有機化学の永遠のテーマとなりうるだけでなく、自然界を代表する芳香族分子ポルフィリン (図 1a) などは、芳香族性に支えられた種々の機能により動植物の生命活動において重要な役割を担うだけでなく、人類の未来を支える医療・産業技術 (光線力学療法や色素増感太陽電池) にもつながる可能性をもっている。

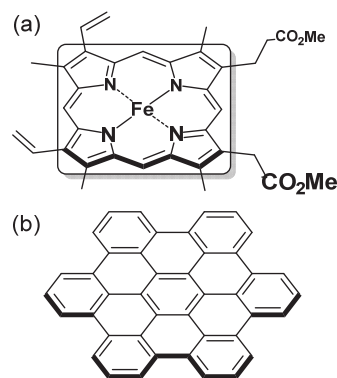


図 1. (a) 血色素中のヘムの構造。囲んだ部分が 18π の芳香族性を示すポルフィリン骨格。(b) PAH であるヘキサ-*peri*-ベンゾコロネンはグラフェンの部分構造である。

昨今の芳香族性化学を牽引する**多環芳香族炭化水素 (PAH、図 1b)** は、ベンゼン環をはじめとする種々の芳香環が互いに一部の結合を共有しながら縮合し、その中で π 電子が縦横無尽に**非局在化**している。しかしながら、このような連続した炭素-炭素共有結合は、合成ルートが煩雑かつ限られたものになるため、望む骨格へのアクセシビリティが非常に低い。そこで、**PAH** の π 電子豊富な炭素骨格へのアプローチを拡充するために、共鳴や他の相互作用によって電子伝達が可能なようにプレオーガナイズされた部分構造を、対称性よく環状に配置させ、原子・イオン・電子の移動によって連結させることで、芳香族性に類似した安定化の寄与を生み出せば、電子の二次元的な非局在化が効果的に発生しないか、と考えた。すなわち、芳香族性を『電子の非局在化と、それによって生じる安定化効果』ととらえ、分子の安定化に大きく寄与する共鳴と水素結合を駆使し、それらを環状に連結させた分子設計が、共鳴構造すなわち電子の非局在化を促進させ、芳香族性に匹敵する安定化効果を導き出すことを目的とした。

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

本研究では、目的の達成が可能な分子骨格モチーフとして、分子内多重水素結合が可能な部分構造を環外周部に配置し、それらを共役系で連結させることが有用であると考え、互変異性に着目することで、図 2 のような分子設計をした。シアヌル酸クロリドに活性メチレン化合物を縮合させることで、結果として生じる 1,3,5-トリアジン誘導体の互変異性体である分子内多重水素結合の環状連結系が、**PAH** に類似した共鳴構造を与えると予想した。

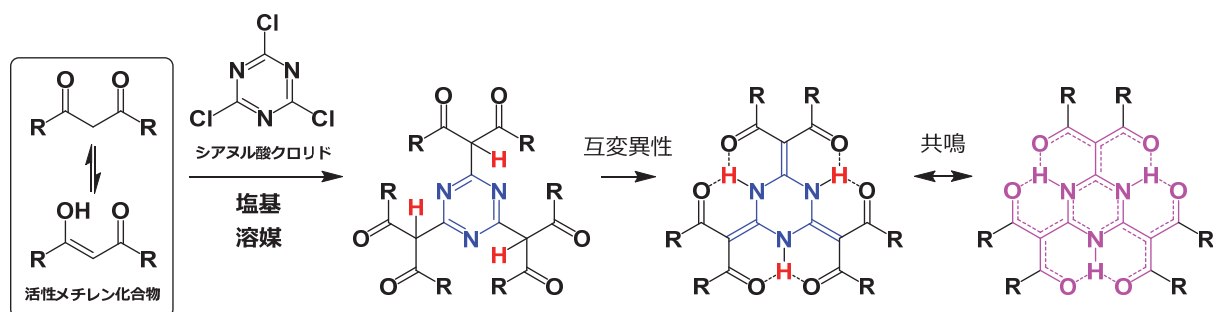


図 2. シアヌル酸クロリドと活性メチレン化合物との縮合、互変異性による分子内多重水素結合の形成。

種々の活性メチレン化合物を検討したところ、過剰量のメルドラム酸 ($R = -OC(CH_3)_2O-$) を、塩基としてジイソプロピルエチルアミン存在下トルエン溶媒中室温で反応させたとき (条件 1)、目的とする三縮合体が得られ、 1H および ^{13}C NMR スペクトルによって同定された。X 線結晶構造解析の結果、外周部における分子内多重水素結合の存在が確認されるとともに、ある程度の結合交替は見られるものの、分子全体に均等に (a) 広がる共鳴構造の寄与が示唆された。他の活性メチレン化合物 (シクロヘキサンジオン: $R = -(CH_2)_3-$, ジメドン: $R = -CH_2C(CH_3)_2CH_2-$) では、*o*-位で縮合した生成物が得られた (図 3a)。次に、水素化ナトリウム存在下トルエン中還流させることで (条件 2)、条件 1 では活性メチレン部での反応が進行しなかった系でも生成物が得られたことで、反応条件の一般化に成功した。X 線結晶構造解析の結果、共役系に沿った結合交代すなわち非局在化の程度に有意な差が見られた。これらのことから、連結される部分構造によって、各ユニット間の電子的相互作用の増減は十分に可能であると示唆された。

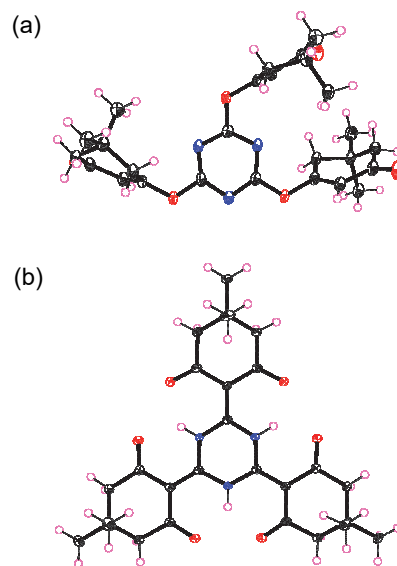


図 3. ジメドンを用いた生成物の結晶構造。(a) 条件 1 (b) 条件 2。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

【申請時の支出計画】

設備備品費 150,000 円

消耗品費 1,000,000 円

借料損料 150,000 円

旅費 100,000 円

【使用実績】

設備備品費 243,054 円（実験用の小型機器類）

消耗品費 911,326 円（有機合成試薬・ガラス器具・理化学器具類）

旅費 133,620 円（国内学会旅費）

その他 112,000 円（学会参加費・オーバーヘッド）

申請時に計画した支出計画（140 万円）に従い、概ね予定通り経費を使用した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究により、シアヌル酸クロリドに活性メチレン化合物を塩基存在下で縮合させることで、結果として生じる 1,3,5-トリアジン誘導体の芳香族性を上回る安定化効果を発揮する分子内多重水素結合の環状連結系が、互変異性によって形成されることを見出した。表題にあるような PAH 代替材料開発のための基礎骨格構築を達成できた。反応条件のさらなる一般化には、より多くの誘導体を合成し比較する必要があるが、申請時に見込んだ実現までの期間を鑑みれば、まだ導入段階である。

今後は、環員数を六員環から五員環・七員環と変えたり、構成要素に炭素・酸素以外の元素を加えたり、対称性を崩したりするところで相互作用の形態・強さをコントロールする検討を進めることで、電子の非局在化が促進された骨格条件を確立し、目指す PAH 代替物質の創製を行う。同時に、芳香族性を凌駕する安定化効果を生み出す共鳴と水素結合の環状連結系によってもたらされる機能発現にかかる学理追究も行っていきたい。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

【学術誌への投稿】

1. "Synthesis of nonplanar *meso*-trifluoromethyl-substituted tetrabenzoporphyrins via oxidation of tetrabutanoporphyrins" K. Okinaga, M. Suzuki *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2020**, *24*, 135–142. DOI: 10.1142/S1088424619500664
2. "Bromine-terminated β -alkyl-substituted tripyrrin: reactivity, coordination ability, and role as extendable acyclic oligo-pyrrole ligand" M. Imafuku, S. Oki, M. Suzuki *ChemistrySelect* **2020**, *in press*. DOI: 10.1002/slct.202001412
3. "Synthesis of 1,3,5-triazine derivatives possessing intramolecular multi-hydrogen bonding sites on the periphery" A. Awatani, M. Suzuki, *in preparation*.

【学会発表】

1. ○鈴木優章「*cis*-型ポルフィリノイドの展望と合成」第 35 回若手化学者のための化学道場（2019 年 9 月 4 日）松江ニューアーバンホテル
2. ○栗谷彩野・鈴木優章「外周部に分子内多重水素結合を形成した 1,3,5-トリアジン誘導体の合成」第 30 回基礎有機化学討論会（2019 年 9 月 26 日）大阪国際交流センター
3. ○鈴木雄斗・鶴見英亮・上竹康仁・鈴木優章「スピロ共役構造を有したポルフィリノイドの合成」第 30 回基礎有機化学討論会（2019 年 9 月 25 日）大阪国際交流センター
4. ○永野陽一・鈴木優章「type-I コンフォメーションを示す *meso*アリール置換ヘキサフィリンの合成」第 30 回基礎有機化学討論会（2019 年 9 月 26 日）大阪国際交流センター
5. ○栗谷彩野・鈴木優章「外周部に分子内多重水素結合を形成した 1,3,5-トリアジン誘導体の合成」2019 年日本化学会中国四国支部大会（2019 年 11 月 16 日）徳島大学常三島キャンパス
6. ○鈴木雄斗・鶴見英亮・上竹康仁・鈴木優章「スピロ共役構造を有したポルフィリノイドの合成」2019 年日本化学会中国四国支部大会（2019 年 11 月 16 日）徳島大学常三島キャンパス
7. ○永野陽一・鈴木優章「type-I コンフォメーションを示す *meso*アリール置換ヘキサフィリンの合成」2019 年日本化学会中国四国支部大会（2019 年 11 月 16 日）徳島大学常三島キャンパス