

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2022

課題番号：18K05082

研究課題名(和文) 環状の共鳴と多重水素結合が織りなす疑似芳香族性分子群の創製

研究課題名(英文) Development of pseudo-aromatic systems consisting of cyclic resonance and multiple hydrogen bonding

研究代表者

鈴木 優章 (Suzuki, Masaaki)

島根大学・学術研究院環境システム科学系・講師

研究者番号：90506891

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：多環芳香族炭化水素に見られる二次元共役系の再現を、共鳴や他の相互作用によって担わせるべく、分子内多重水素結合と共鳴構造が基盤となる疑似芳香族性骨格を創製した。

ピロール環3つからなる非環状配位子でありポルフィリンの3/4部分構造でもあるトリピリンも分子内多重水素結合を含む骨格であり、その末端ハロゲン置換基の違いによる種々の性質の差を評価した。

meso-アリアルヘキサフィリンの5,20-位置置換基の電子求引性を調整し、そのコンフォメーションがtype-IIのみを示すもの、type-Iとtype-IIの平衡混合物となるもの、そしてtype-Iのみを示すものが存在することを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

次世代炭素材料として有望であるが合成戦略が限られる多環芳香族炭化水素に対し、それらと同等の電子系にいたる合成法の易化・多様化を狙うことで、軽量・柔軟・レアメタルフリーな機能分子開発が可能になる。本研究は、こうした材料開発によって輸送や原材料の入手、そして成形性の問題を高度に解決でき、経済や環境の負荷を低減するための礎を築くことができた。また、芳香族性という有機化学の根幹をなす概念に迫ることで、基礎学術的な観点からも興味深い成果となった。

研究成果の概要(英文)：Aiming to reproduce the two-dimensional  $\pi$ -conjugated system seen in polycyclic aromatic hydrocarbons by means of resonance and other interactions, we have created a pseudoaromatic framework based on intramolecular multi-hydrogen bonding interactions and resonance structures.

Tripyrine, an acyclic ligand consisting of three pyrrole rings and a three-quarter substructure of porphyrin, was also recognized as a framework including intramolecular multi-hydrogen bonding interactions. The differences in various properties of tripyrine derivatives were evaluated by exchanging their terminal halogen substituents.

By tuning the electron-withdrawing properties of the 5,20-substituents of meso-aryl substituted hexaphyrin, we found that some of its conformations exhibit only type-II, an equilibrium mixture of type-I and type-II, and only type-I.

研究分野：有機化学

キーワード：共鳴構造 水素結合 互変異性 芳香族性 プロトン共役電子移動 ポルフィリノイド トリピリン 環拡張ポルフィリン



#### 4. 研究成果

研究目的を達成するために、シアヌル酸の互変異性に着目した。シアヌル酸クロリドへ  $\beta$ -ジケトン等の活性メチレン化合物を求核置換させることで得られる 1,3,5-トリアジン誘導体（シアヌル酸型：図 2A）の互変異性体（イソシアヌル酸型：図 2B）が上記の分子設計を満たし、多環芳香族炭化水素に類似した共鳴構造（図 2C）を与えると期待される。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をジイソプロピルエチルアミン存在下室温で反応させたとき（図 3）、目的とする三縮合体（C-三縮合体）が得られ、 $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$  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、分子全体に均等に広がる共鳴構造の寄与が示唆された（図 4a）。

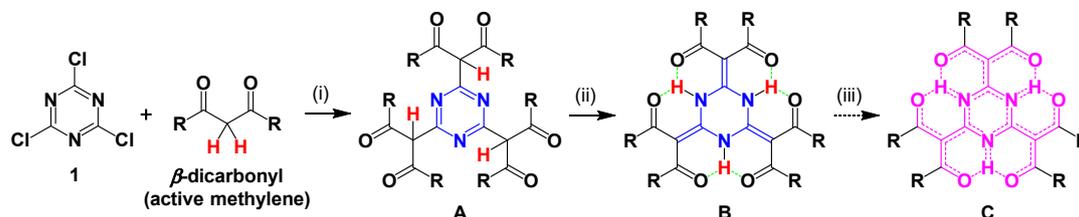


図 2. シアヌル酸クロリド (1) と活性メチレン化合物を塩基存在下で縮合 (i) すると 1,3,5-トリアジンの外周部に  $\beta$ -ジカルボニル構造が配置されたシアヌル酸型 A が形成され (ii)、互変異性によってイソシアヌル酸型 B に変換される (ii)。この共鳴構造が、水素結合を介して分子全体に電子が非局在化することで疑似芳香族性が発現した目的骨格 C となる (iii)。

一部の  $\beta$ -ジケトン出発物質からは、O-位で縮合した生成物が得られた。これらの理由としてメルドラム酸が高い酸性度、環状構造による立体障害の緩和、そして低いエノール型の寄与を両立しているからであると推測された。そこで、同様の性質を示す中間体の合成を試みたが達成できなかった。その他、溶媒や塩基等の反応条件も種々検討する過程で、ほとんどの場合で反応は進行しなかったが、トルエン溶媒還流中で水素化ナトリウムを作用させたときに反応が進行することを明らかにした。環状であるシクロヘキサジオンやジメドン、非環状であるマロン酸ジエチルでも達成した。

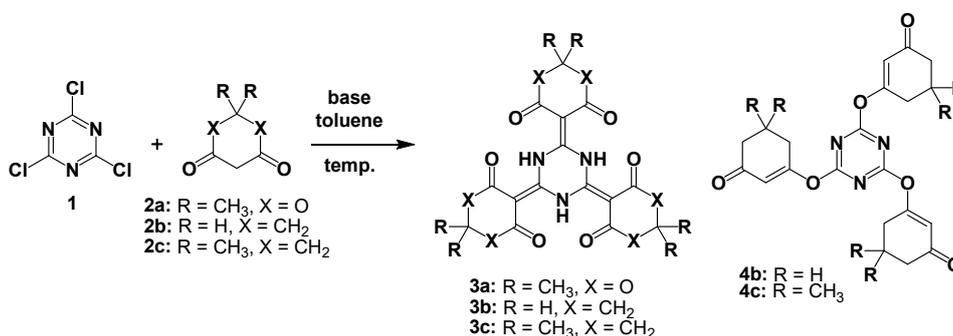


図 3. 塩基としてジイソプロピルエチルアミンを室温で用いると、メルドラム酸 (2a) の場合は C-酸縮合体 3a が、ジメドン (2b) や 1,3-シクロヘキサジオン (2c) では O-酸縮合体 4b や 4c がそれぞれ得られる。C-酸縮合体 3b や 3c は、塩基として水素化ナトリウムを用い還流すると得られる。

これらの X 線結晶構造解析にも、O-位縮合体も含めて成功した。共鳴構造に関与する部分で、メルドラム酸からの誘導体と比べて優位な結合長の差が見られた。このことは、部分構造の改変によって結合交代の程度をコントロールできる可能性を示唆している。以上の成果をまとめ、学術論文として報告した (RSC Adv. 2020, 10, 39033–39036.)。

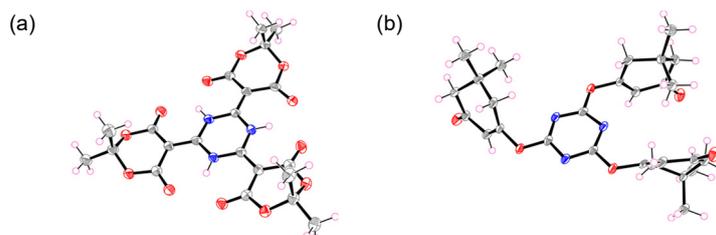


図 4. (a) 2a の X 線結晶構造。 (b) 4c の X 線結晶構造。

一方、ピロール環 3 つからなる非環状配位子でありポルフィリンの 3/4 部分構造でもあるトリピリンも分子内多重水素結合を内包した骨格であると認識できる。当研究室では以前、トリピ

ランジエステル体 **5** を加水分解した (図 5a) のちに臭素水溶液を作用させることで脱炭酸・酸化・臭素化が同時起こり (図 5b)、末端が臭素化されたトリピリン臭素化体 **8** が得られることを見出した (*ChemistrySelect* **2020**, *5*, 7217–7221.)。今回、従来の臭素化体に加えて塩素化体 **7**・ヨウ素化体 **9** の合成にも着手、達成した。末端ハロゲン置換基が高周期になるごとに光吸収帯が長波長シフトする傾向が、フリーベースおよび亜鉛錯体において見出された。亜鉛錯体においては軸位配位子の変化も吸収特性に影響を与えることが分かった (図 6)。また、X 線結晶構造解析により骨格の変形度合いを見積もることで、塩素化体と臭素化体ではハロゲン置換基同士の立体反発すなわちトリピリン骨格の末端で許容される立体障害の大きさが同程度であるが、ヨウ素化体については大きくなることがわかった (図 7)。これらのことを学術論文とし成果発表した (*Chem. Lett.* **2023**, *52*, 22–24.)。

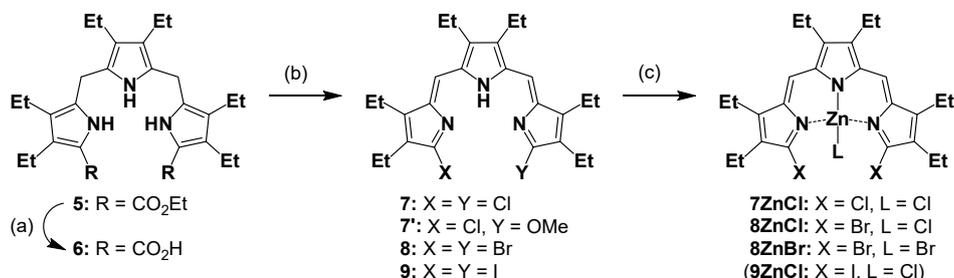


図 5. (a) トリピランジエステル体 **5** の加水分解によってトリピランジカルボン酸 **6** へと誘導される。(b) ハロゲン等価体の作用で脱炭酸・酸化・ハロゲン化が起こり、トリピリンハロゲン化体が生成する。塩素の場合は、溶媒のメタノールと反応し片方がメトキシ基で置換されたもの **7'** も得られる。(c) 亜鉛塩を作用させてトリピリンハロゲン化体亜鉛錯体を合成される。

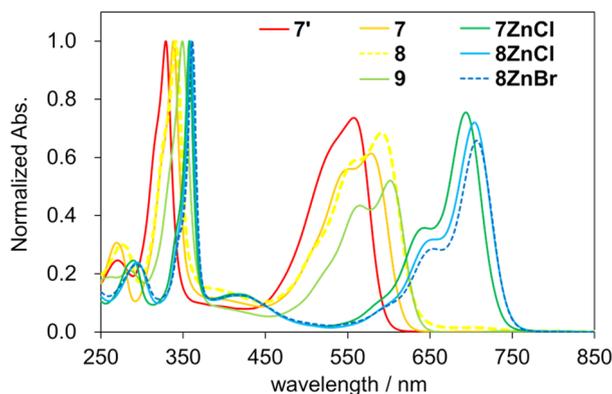


図 6. ジクロロメタン中での紫外可視吸収スペクトル。

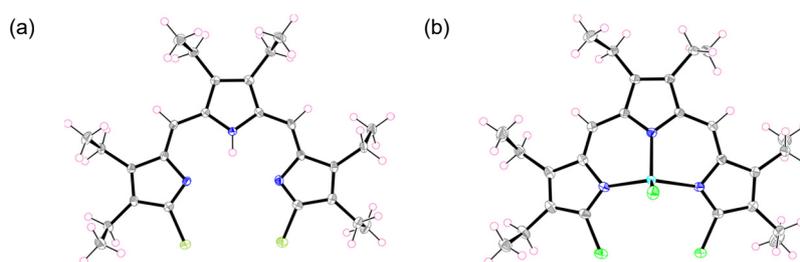


図 7. (a) 塩素化体フリーベース **7** の X 線結晶構造。(b) 塩素化体亜鉛錯 **7ZnCl** の X 線結晶構造。

さらに、トリピリン部分構造は分子の高次構造の安定性や電子の非局在化にも寄与していると考えられる。*meso*-アリーールヘキサフィリンの 5,20-位置換基の立体障害を小さくすると *type-I* コンフォメーション (ダンベル型) を採ることが知られているが (*Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 196–202.)、これらの電子求引性を大きくすると立体障害が十分に小さくなくても同様の挙動を示すようになる (*Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 2065–2074.)。今回、10,15,25,30-位にペンタフルオロフェニル基を有するものについては、立体障害が一定の場合 A 置換基の電子求引性の強さによって *type-II* のみを示すもの、*type-I* と *type-II* (*type-II'*) の平衡混合物となるもの、そして *type-I* のみを示すものが存在すること (図 8) が、<sup>1</sup>H NMR スペクトルによって明らかになった。また、A=3,5-ビストリフルオロメチルフェニル基の場合 ( ) について、単離したコンフォマーが平衡混合物に至る過程を紫外可視吸収スペクトルで観測した (図 9)。A=3,5-ジニトロフェニル基のものについては、*type-I* コンフォメーションの X 線結晶構造も得られた (図 10)。*type-II'* コンフォマーは

結晶性が低いため、単離これらの成果を学術論文とし成果発表した (*J. Porphyr. Phthalocyanines* 2021, 25, 1064–1071.)。

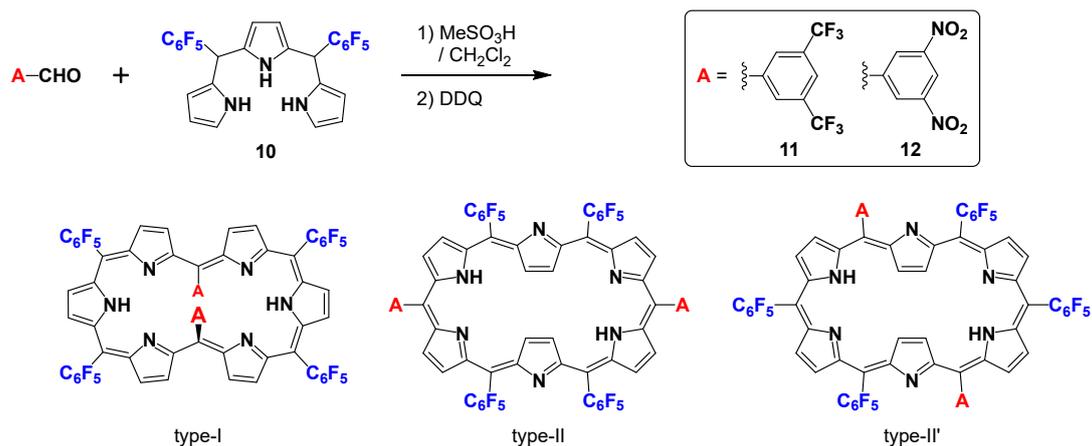


図 8. アルデヒドとトリピラン **10** の縮合と続く酸化によるヘキサフィリンの合成。A 置換基に電子求引性が大きいほど、平衡混合物における type-I コンフォメーションが優先する。type-II'すなわち A 置換基が長辺側に位置するためには、十分に大きい適度な電子求引性を示すことが必要になる。

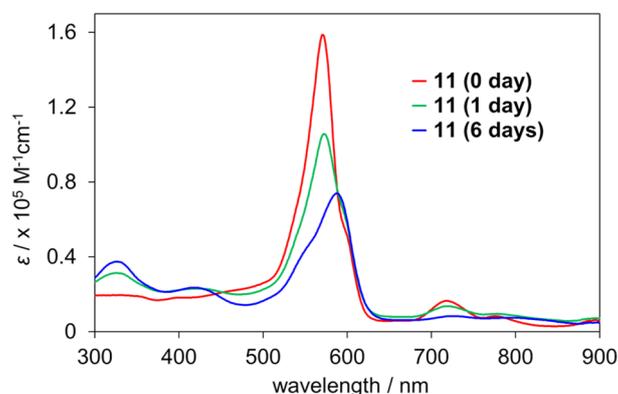


図 9. 単離したヘキサフィリン **11** (A = 3,5-ビストリフルオロメチルフェニル) の type-II コンフォマーが type-I および type-II'との平衡混合物に至る経時変化を紫外可視吸収スペクトルによって観測した。溶媒はジクロロメタンを用い、室温で行った。

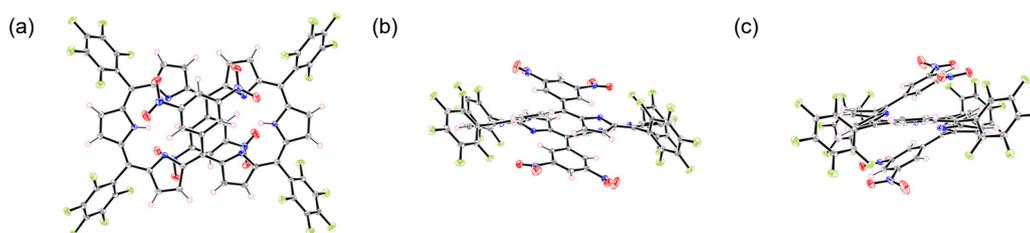


図 10. type-I コンフォメーションのみを示すヘキサフィリン **12** (A = 3,5-ジニトロフェニル) の X 線結晶構造。(a) トップビュー (b) フロントビュー (c) サイドビュー。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 M. Suzuki, M. Imafuku	4. 巻 52
2. 論文標題 Synthesis of Various Halogen-terminated Tripyrrin Derivatives and Comparison of their Solution and Solid States	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 22-24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220448	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Y. Nagano, M. Suzuki	4. 巻 25
2. 論文標題 Investigation of type-I conformations of A2B4-[26]hexaphyrins(1.1.1.1.1) bearing strongly electron-withdrawing aryl substituents at 5,20-positions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Porphyrins Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 1064-1071
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424621500978	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 A. Awatani, M. Suzuki	4. 巻 10
2. 論文標題 Circular linkage of intramolecular multi-hydrogen bonding frameworks through nucleophilic substitutions of $\alpha$ -dicarbonyls onto cyanuric chloride and subsequent tautomerisation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Adv.	6. 最初と最後の頁 39033-39036
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0RA07677E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 D. Mori, T. Yoneda, M. Suzuki, T. Hoshino, S. Neya	4. 巻 18
2. 論文標題 Deprotection of a benzyl unit induces a 22 aromatic macrocycle of 3-oxypyrripentaphyrin(0.1.1.1.0) with strong NIR absorption	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Org. Biomol. Chem.	6. 最初と最後の頁 5334-5338
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ob01213k	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Imafuku, S. Oki, M. Suzuki	4. 巻 5
2. 論文標題 Bromine-terminated -alkyl-substituted tripyrrin: reactivity, coordination ability, and role as extendable acyclic oligo-pyrrole ligand	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 7217-7221
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.202001412	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Okinaga, M. Suzuki	4. 巻 24
2. 論文標題 Synthesis of nonplanar meso-trifluoromethyl-substituted tetrabenzoporphyrins via oxidation of tetrabutanoporphyrins	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Porphyrins Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 135-142
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424619500664	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 D. Mori, T. Yoneda, M. Suzuki, T. Hoshino, S. Neya	4. 巻 14
2. 論文標題 meso Diketopyrripenaphyrin and Diketopyrihexaphyrin as Macrocyclic Tripyrrinone Ligands for Ni(II) Ions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Asian J.	6. 最初と最後の頁 4169-4173
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201901375	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計24件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 ○鈴木優章・今福真悟
2. 発表標題 末端ハロゲン化された -アルキルトリピリン誘導体の合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 ○大上菜々子・井手雄紀・鈴木優章・根矢三郎・池上崇久
2. 発表標題 クロロドイオンとイミダゾールが配位した6配位オキシピリポルフィリン鉄(III)錯体の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 ○鈴木優章
2. 発表標題 トリアジン誘導体の互変異性を基盤とした分子内多重水素結合の環状連結
3. 学会等名 2020年日本化学会中国四国支部大会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 ○入澤教恵・谷本成希・鈴木優章・池上崇久
2. 発表標題 イミダゾールが配位したコロール鉄(III)二核錯体の金属間相互作用
3. 学会等名 2020年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 ○鈴木雄斗・鈴木優章・上竹康仁・鶴見英亮
2. 発表標題 スピロ共役構造を有したポルフィリノイドの合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 永野陽一・鈴木優章
2. 発表標題 type-Iを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
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 粟谷彩野・鈴木優章
2. 発表標題 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
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木雄斗・鶴見英亮・上竹康仁・鈴木優章
2. 発表標題 スピロ共役構造を有したポルフィリノイドの合成
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 永野陽一・鈴木優章
2. 発表標題 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
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 入澤教恵・石飛朋弥・鈴木優章・田中隆行・大井翔太・大須賀篤弘・池上崇久
2. 発表標題 直接結合したコロール鉄(III)二核錯体の磁氣的性質
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○鈴木優章・今福真悟・沖永恒二・米田友貴・根矢三郎
2. 発表標題 cis-型対称性ポルフィリノイドの合成
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 粟谷彩野・鈴木優章
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木雄斗・鶴見英亮・上竹康仁・鈴木優章
2. 発表標題 スピロ共役構造を有したポルフィリノイドの合成
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 永野陽一・鈴木優章
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○鈴木優章
2. 発表標題 cis-型ポルフィリノイドの展望と合成
3. 学会等名 第35回若手化学者のための化学道場（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○粟谷彩野・鈴木優章
2. 発表標題 外周部に分子内多重水素結合を形成したシアヌル酸誘導体の合成と同定
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○Tomoki Yoneda, Daiki Mori, Masaaki Suzuki, Saburo Neya
2. 発表標題 Synthesis of Expanded Porphyrins with Pyridine Subunits
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○粟谷彩野・鈴木優章
2. 発表標題 1,3,5-トリアジンの外周部に形成された環状構造
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 ○Masaaki Suzuki, Koji Okinaga, Yutaka Nishigaichi
2. 発表標題 Synthesis of Nonplanar Tetrabenzoporphyrins Bearing meso-Trifluoromethyl Substituents
3. 学会等名 10th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 ○Masaaki Suzuki, Masato Imafuku, Yutaka Nishigaichi
2. 発表標題 Synthesis and Metalation of Bromine-Terminated Acyclic Oligo-Pyrrolic Ligands
3. 学会等名 10th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 ○Maiko Kawamoto, Yuki Ide, Masaaki Suzuki, Shigeki Mori, Saburo Neya, Mikio Nakamura, Takahisa Ikeue
2. 発表標題 Characterization of 6-Coordinated Oxypyriporphyrin Iron(III) Complex with the Mixed Axial Ligand
3. 学会等名 10th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 ○粟谷彩野・鈴木優章
2. 発表標題 分子内水素結合と共鳴構造を利用した疑似芳香族性の実現
3. 学会等名 2018年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 ○河本真以子・藤城零・鈴木優章・池上崇久
2. 発表標題 拡張された 共役系を有する二重縮環コロール錯体の合成と新規機能材料の開発
3. 学会等名 2018年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 ○河本真以子・藤城零・鈴木優章・池上崇久
2. 発表標題 拡張された 共役系を有する二重縮環コロール錯体の合成と新規機能材料の開発
3. 学会等名 2018年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------