

2024年5月24日

報道関係者各位

神奈川大学

フィヨルドに橋を架ける

水を溶媒に用いることで、多環芳香族炭化水素の五員環形成反応を低温化することに成功

研究成果のポイント（ストーリー）

- 課題** 多環芳香族炭化水素(PAH)は、ベンゼンという六角形の炭素原子骨格（六員環）が辺を共有して連結（縮環）した分子構造をもつ物質であり、有機エレクトロニクス材料等として注目されています。PAH分子内に五角形の炭素原子骨格（五員環）を持つ化合物はCP-PAHと呼ばれ、六員環のみから成るPAHとは性質が大きく異なることが知られています。また、フラレンやカーボンナノチューブなどの部分構造としても注目されることから、CP-PAHの効率的な合成法の開発が求められています。従来の方法としては、1000℃付近の超高温・高真空下で反応を行うもの、400℃付近の金属表面上で行うもの、ハロゲンを含む廃棄物が副生するものなどがありました。
- 成果** 六員環のみから成るPAHの「フィヨルド位」と呼ばれる箇所、白金触媒を用いることで五員環が形成されるという、1970年代に報告された反応に着目しました。この反応は、廃棄物として水素しか排出しないクリーンなプロセスであることが特徴ですが、上記のような高温条件が必要でした。今回、水を溶媒としてこの反応を用いて行くと、200～260℃という従来よりも低い温度条件でCP-PAHが形成することを明らかにしました。また、2カ所以上五員環形成ができる可能性があるPAHを出発原料に使っても、1カ所だけで選択的に環形成ができること、白金触媒に酸化鉄を共存させると副反応が抑えられることもわかりました。
- 展望** 今回得られた知見は、CP-PAHの簡便な合成法を提供するものとなります。反応条件が海底火山付近の環境と似ていることから、自然界におけるPAHの変換およびCP-PAHの生成機構についてのヒントになるかもしれません。

学校法人神奈川大学理学部 辻勇人教授らの研究グループは、水を溶媒に用いることで、多環芳香族炭化水素の五員環形成反応を低温化することに成功しました。本研究成果は、Wiley社の *Chemistry – A European Journal* 誌にて2024年4月17日（欧州時間）にオンライン先行公開され、5月23日（欧州時間）に正式公開されました。また、掲載号の注目すべき論文として、概要を示したイラストが雑誌の扉絵（Inside Cover）に選ばれました。本論文はオープンアクセスです。

(<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.202400987>)

本研究は、文部科学省科研費補助金 新学術領域研究 水圏機能材料：環境に調和・応答するマテリアル構築学の創成「水圏機能材料創製のための機能分子の精密合成」、基盤研究（B）「拡張 π 共役分子と分子集合体造形に基づく熱電変換材料の開発」などの支援のもとに行われました。

研究の背景

有機化合物は、その分子構造から大きく 2 つのグループに分類することができます。一つはエタノールやプロパンに代表される化合物群で、脂肪族化合物と呼ばれています。もう一方は、ベンゼン（**図 1 a**）などの化合物群であり、芳香族化合物と呼ばれます。芳香族化合物の中でも、六角形の炭素原子骨格をもつベンゼンが、辺を共有して連結（縮環）した化合物は多環芳香族炭化水素（PAH）として知られています。PAH としては、ナフタレンやアントラセン（**図 1 b**）などの小さなものから、ベンゼン環が多数縮環したもので非常に多くの種類が知られています。

また、PAH 類の中でも五員環骨格を有する化合物はシクロペンタ-PAH（CP-PAH）と呼ばれます。六角形が多数敷き詰められた中に五角形の構造を作ろうとすると、どうしても形状に歪みが生じます。分子でも同じで、形状が歪む結果、CP-PAH には湾曲分子構造を持つものが多く知られています。また、五員環の存在により、特徴的な光吸収・発光特性を示すことや、電子受容性が高まることも知られています。この特徴を利用して、光機能性材料や有機半導体材料などの機能性有機材料として有機エレクトロニクス等への応用を目指した研究が広くなされています。さらに、CP-PAH の中にはフラーレンやカーボンナノチューブの部分構造を持つものも存在し、分子ナノカーボン材料分野での活用も期待されています。

CP-PAH の合成には、あらかじめ五員環を有する PAH を出発原料に用いて、後から縮環六員環を増やす方法と（本論文では“6-on-5 合成”と記述）、六員環のみから成る PAH に後から縮環五員環構造を形成する方法（“5-on-6 合成”）があります。後から五角形を組み込むとエネルギー的に不利であることから、従来の“5-on-6 合成”では、PAH を 1000 °C 程度の超高温・高真空下で反応させる瞬間真空熱分解（Flash Vacuum Pyrolysis、FVP）や 400 °C 付近で固相触媒や金属表面での PAH の変換反応という、特殊な装置や技術を必要とするものや、ハロゲンを含む原料を用いた反応などが主な方法であり、実行の困難さ、大量合成の困難さ、含ハロゲン廃棄物による環境面への課題がありました。また、反応温度が高くと、分子の一部のみを選択的に変換することが難しいなどの制約もありました。

研究内容と成果

本研究グループの濱口博士（元・研究員）と辻教授らは、PAH を出発原料に用いて水中で金属触媒を作用させることで縮環五員環構造を持つ CP-PAH 化合物を簡便に得る手法を見出しました。本論文では、ベンゼン環が 6 個縮環したジベンゾ[*g,p*]クリセンと、その異性体であるジベンゾ[*c,l*]クリセン、ベンゾ[*s*]ピセン、ベンゾ[*a*]ピセン、およびベンゼン環が 4 個縮環したベンゾ[*c*]フェナントレン（**図 2**）という 5 つの基質を対象として、それぞれについて反応条件の最適化を行いました。これらの分子はすべて、分子の外周部分に入り組んだ構造を有しています。この構造は複雑な湾や入り江の地形に似ていることからフィヨルド領域と呼ばれます。このフィヨルド領域の「入り口」にあたる 2 カ所の炭素-水素結合が触媒によって切断され、炭素-炭素結合へと組み変わることで五員環構造が形成されます。反応は、触媒、原料、水を入れて密封したステンレス容器を電気炉（ガラス器具の乾燥に用いるものを使用）の中に入れて、200~260°C で 72~168 時間加熱することで行いました。触媒には酸化白金 PtO₂ を標準的に用

いましたが、それ以外の多くの白金化合物も触媒活性を示しました。触媒としてイリジウム化合物やパラジウム化合物を用いても少し反応が進行することも確認しました。ジベンゾ[*g,p*]クリセンを原料に用いた反応では収率 72%から 77%で生成物が得られました。この原料にはフィヨルド領域が 2 カ所ありますが、片方でのみ選択的に五員環が形成され、2 カ所とも五員環が形成された物質は検出されませんでした。他の物質を原料とした反応では、一旦取れた水素が原料や生成物の別の場所に再び結合してしまうという副反応が見られるものがありました。この場合は、酸化鉄 Fe_2O_3 を共存させることで再結合を抑えることに成功しました。

本手法は合成の実験室によくある設備や器具を使い、特殊な技術も必要としないことから、機能性材料として注目されている CP-PAH の簡便合成法として役立つと考えられます。反応条件が海底火山付近の環境と似ていることから、自然界における PAH の変換および CP-PAH の生成機構についてのヒントになるかもしれません。

参考図

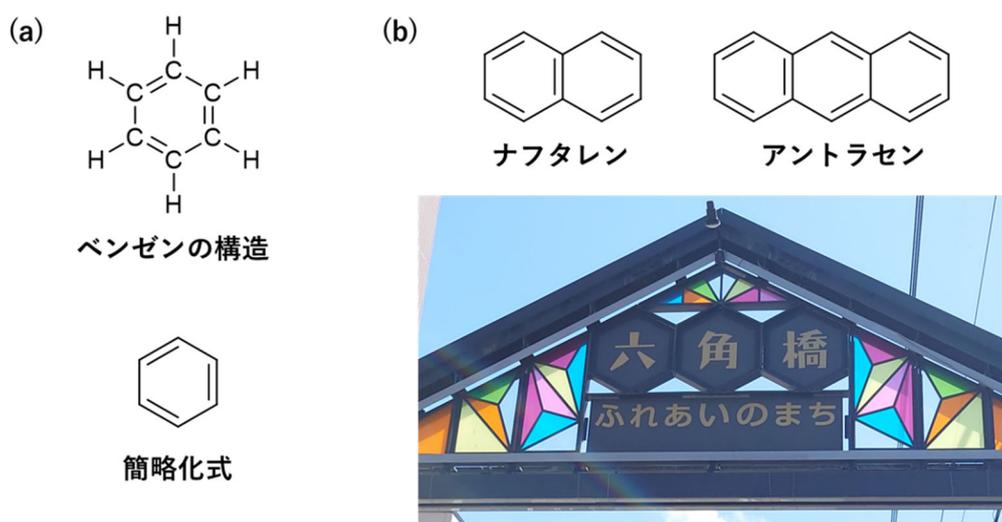


図 1. 芳香族化合物の例。(a)ベンゼンの構造、(b)多環芳香族炭化水素の例：ナフタレンとアントラセン。
大学近くの六角橋商店街にも PAH のモチーフが？！

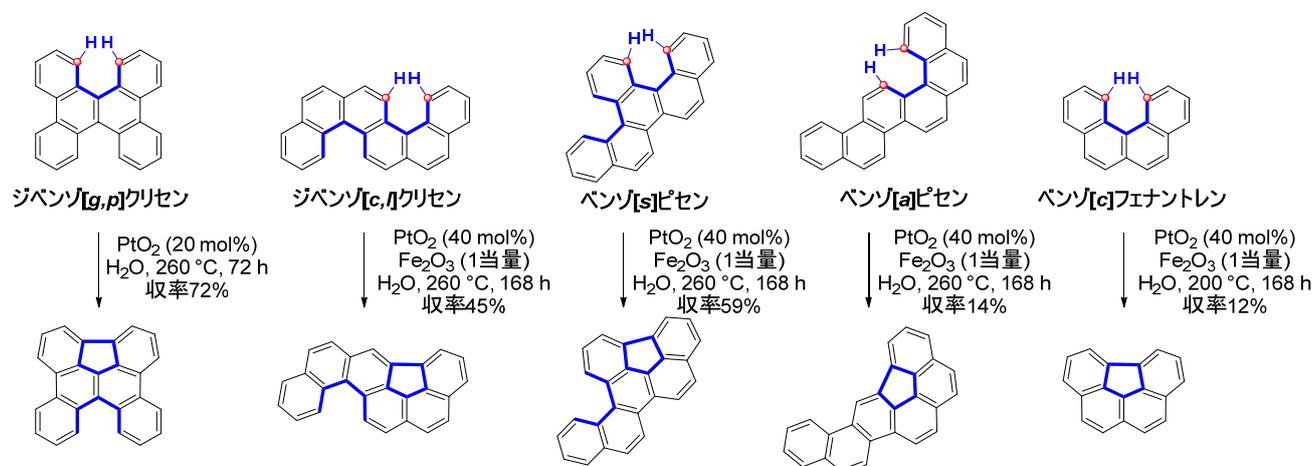


図 2. 本研究で試した 5 種類の PAH。出発物質の青でなぞった部分がフィヨルド領域と呼ばれる。このフィヨルド領域の水素原子 (H) がとれて炭素-炭素結合となり、五員環を形成する。フィヨルド領域が 2 カ所ある分子でも、1 カ所だけが反応する。

掲載論文

【題名】 Post-formation of Fused Pentagonal Structure on Fjord Region of Polyaromatic Hydrocarbons under Hydrothermal Conditions (熱水条件下における多環芳香族炭化水素のフィヨルド領域への縮合五角形構造の形成)

【著者名】 Naoto Hamaguchi, Takumi Kubota, Masaaki Yamada, Hikaru Kimura, Hayato Tsuji

【掲載誌】 Chemistry – A European Journal (DOI: 10.1002/chem.202400987)

【掲載 URL】 <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.202400987>

問い合わせ先

【研究に関すること】

辻 勇人 (つじ はやと)

神奈川大学理学部理学科化学コース 教授

E-mail : tsujiha@kanagawa-u.ac.jp

【報道に関すること】

神奈川大学 企画政策部広報課

越後屋 あゆみ

E-mail: kohou-info@kanagawa-u.ac.jp TEL: 045-481-5661