

環境水中の有害多環式芳香族化合物除去剤を指向した特殊水溶性芳香族化合物の開発

Development of Water-Soluble Arene-based Materials for the Effective Removal of Toxic Polyaromatic Hydrocarbons in Environmental Water

助成年度 令和4年度研究助成
助成番号 MZR2023001
研究期間 2023/04/01 ~ 2024/03/31
代表研究者 熊谷 直哉 (Name Name)
慶應義塾大学 薬学部 薬科学専攻

キーワード キノリン, 多環式芳香族化合物, 環境水

1. 研究の背景と目的

機能性物質科学の発展は、人類社会に恩恵をもたらす多くの人工化合物を新たに産み出してきた一方で、これまで環境中に存在しなかった有害な化合物も同時に副生してきた。特に、自然界における微生物分解を受けない多環式芳香族化合物類は、食物連鎖上位に位置する生物個体の脂溶性組織に蓄積され、人類の急性・慢性問わず健康被害に直結する問題である。本研究では、申請者が有する特殊水溶性芳香族化合物の合成技術を基盤とし、環境水中の有害多環式芳香族化合物の選択的除去剤の開発を目指す。社会が持続可能な発展を目指して新規化合物の創出が今後も続いていくことに疑いの余地はなく、有害物質除去剤の開発も同時に推進する必要がある。

2. 研究の内容・方法

有害多環式芳香族化合物（PAH: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon）として悪名高いベンゾピレンを第1標的化合物に設定し、新規に合成した吸着除去剤による選択吸着性能を評価する。申請者は最近、芳香族化合物ながら高い水溶性を示す特異分子、TQ: TriQuinolineの開発に成功した。本分子はキノリンを2,8位でhead-to-tail型に連結した3量体分子であり、3つのピリジル窒素で囲まれた中心間隙が特徴的な擬平面性分子である。その間隙にはプロトンが強力に取り込まれ正に帯電し、構造からは予測できない高い水溶性を示現する。一般に電子不足の芳香族化合物は高い π - π 相互作用を示すことが知られており、実際 TQ は強力な π 錯体形成能を示す。

TQ は外郭水素分子の立体反発によりわずかに完全平面から逸脱している。完全平面化する

ことでプロトン保持能の増強、ひいてはより強固な π - π 相互作用性能を発揮すると予測されるため、まず TQ の平面性増強による高機能化を狙う。外郭のエチレン架橋や、キノリンユニットをキナゾリンに変更することで外郭部に水素結合を誘起することでより平面性の高い分子を構築し、そのプロトン保持性能、 π - π 相互作用の強度を精査する。得られた誘導体からポリマーを合成し、PAH 吸着能を検証する。

3. 研究の成果

TQ 合成において、その誘導体合成の困難さがネックであり、ポリマー合成において難儀することが予測された。キナゾリン誘導体化により平面性の向上、並びに柔軟な誘導体合成を画策し、鍵中間体として環状アミド体 **7** を新たにデザインした (図 1)。2,8-ジクロロキノリン **1** から 5 工程で **7** を得る合成経路を同定し、環補強によるキノリン骨格形成を検討した (図 2)。無水トリフルオロメタンスルホン酸で **7** のアミド部位を求電子的に活性化することで、各種ニトリル類との環化付加反応が円滑に進行し、TQ のキノリンユニット (Q)

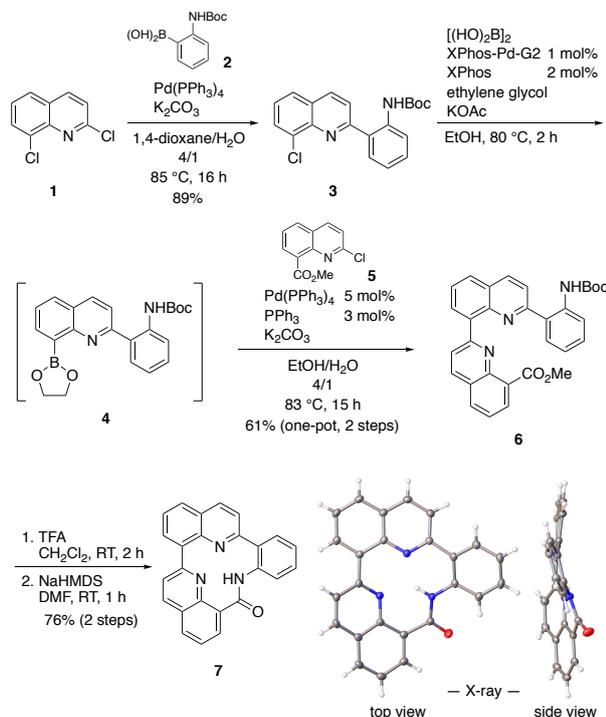


図 1 鍵中間体環状ジアミド **7** の合成

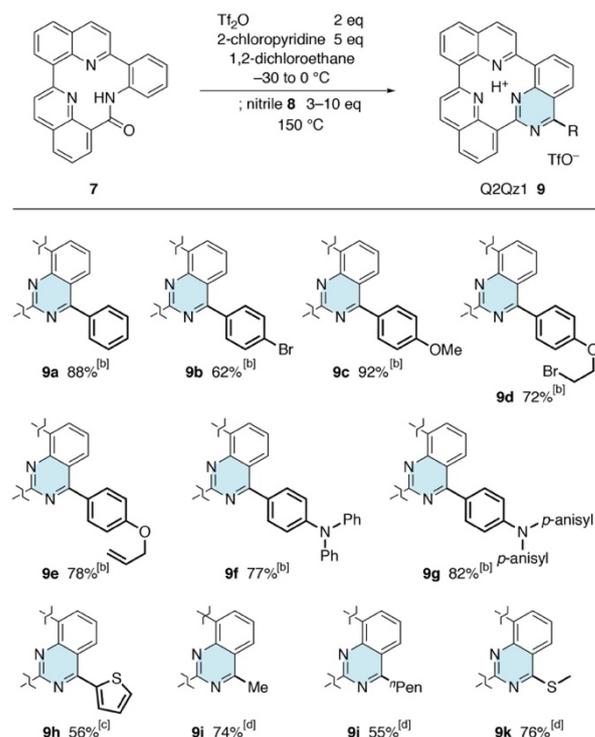


図 2 Q2Qz1 の合成

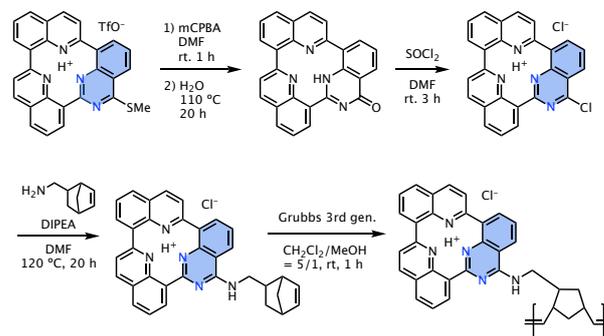


図 3 Q2Qz1 ポリマーの合成

1つをキナゾリンユニット (Qz) に置換した Q2Qz1 誘導体群の合成に成功した。各誘導体からのポリマー形成を検討したところ、**9k** からノルボルニルアミンを介した開環メタセシス重合により、Q2Qz1 含有固体材料の創成に成功した。得られたポリマーを用いて水中のベンゾピレン吸着能を精査したところ、ブルーレイオンを上回る 80% の吸着性能を示した (図 4)。

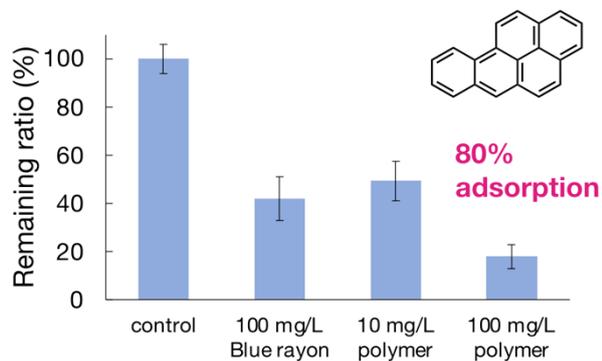


図4 Q2Qz1 ポリマーによるベンゾピレンの吸着除去

4. 結び

特殊水溶性芳香族分子 TQ の平面性向上化誘導体 Q2Qz1 含有ポリマーは、水中の有害化合物ベンゾピレンに対する優れた吸着能を示した。

5. 今後の研究方向性・課題

上記予備的知見を基に、多くの Q2Qz1 ポリマーを合成し、純水中でより優れた吸着性能を示す化合物を同定する。続いて、実際の環境水サンプルを対象とし、様々な夾雑物が存在する中で、阻害を受けずに対象 PAH の選択的吸着能を精査する必要がある。

6. 論文・発表

Taiga Karimata, Yohko Yamazaki, Wei Xu, Naoya Kumagai, “Strategic applications of TriQuinoline derivatives as G4 ligands and PAH adsorbents”, International Society of Heterocyclic Chemistry Congress, University of Aveiro, Portugal, 2024/7/25.