

3次元空間を敷き詰める幾何学構造の有機合成

瀬川 泰知 生命・錯体分子科学研究領域 錯体物性研究部門 准教授

せがわ・やすとも／2005年東京大学工学部化学生命工学科卒(相田研究室)、2007年東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻修士課程修了、2009年同博士課程修了、博士(工学)(野崎研究室)。2009年～2013年名古屋大学物質科学国際研究センター助教(伊丹研究室)、2013年～2020年名古屋大学大学院理学研究科特任准教授・JST ERATO伊丹分子ナノカーボンプロジェクト化学合成グループリーダー兼研究総括補佐。2007年10月～2008年1月カリフォルニア工科大学(Stoltz研究室)、2012年7月～9月トロント大学(Stephan研究室)に滞在。2020年4月より現職。



平面や3次元空間を敷き詰めるには幾何学的な制約があり、それはしばしば有機合成化学的に難しい構造構築を必要とする。たとえば平面なら、正三角形、正方形、正六角形は隙間なく並べられる。さらに3次元空間では、ユニットの形、角度、剛直性、結合の向きが少しでもずれると、周期構造が乱れ、結晶性の低い固体や非晶質材料になってしまう。一方で、有機分子は炭素を主骨格として、酸素、窒素、硫黄、また水素などの典型元素によって構成される。これらの原子は、正四面体構造の sp^3 混成、正三角形構造の sp^2 混成、直線構造の sp 混成といった形状が“自然”であり、異なる形状の分子の構築にはひずみが伴うため、ひずみの少ない分子と比較して合成が困難であることが多い。我々はこの幾何学的制約を

満たす有機分子の効率的合成法や、それをユニットとして用いた新たな有機3次元周期構造の構築を目指した研究を行っている。

正方形 π 共役大環状分子の選択的合成^[1]

π 共役分子とは、ベンゼン環に代表される π 共役ユニットが連続し、 π 電子が分子全体に広がった有機分子である。 π 共役分子を環状につなぐと、内部に空洞をもつ大環状分子ができる。大環状分子は、分子認識や有機エレクトロニクスなどへの応用が期待される有用な分子群だが、 π 共役パネルを垂直に立ててしかも正方形に配置するには、隣り合うパネル間に約 90° の角度を保つ必要がある。通常の sp^2 炭素や窒素は約 120° の結合角を好むため、 90° を無理につくるとひずみが生じてしまう。

我々は、ジベンゾジアゾシン(DBDA)骨格に着目した。DBDAは8員環であり、その舟形に折れ曲がった構造によって、ほぼ直角の向きを与えることができる。いわば、 π 共役パネル同士を 90° に近い角度でつなぐ分子のコーナーパーツである。我々は、DBDAを4つ用いることで、4枚の π 共役パネルを正方形に配置する設計を考案した。量子化学計算では、4つのDBDAユニットをもつ4量体が正方形構造をとり、3量体、5量体、6量体といった他の環サイズより安定であることが予測された。この正方形分子の合成の鍵はイミン結合である。イミン結合は炭素と窒素の二重結合($C=N$)であり、アミノ基とカルボニル基が脱水縮合することで形成される。ここでは、酸性条件下で複数のイミン結合を一挙に形成し、

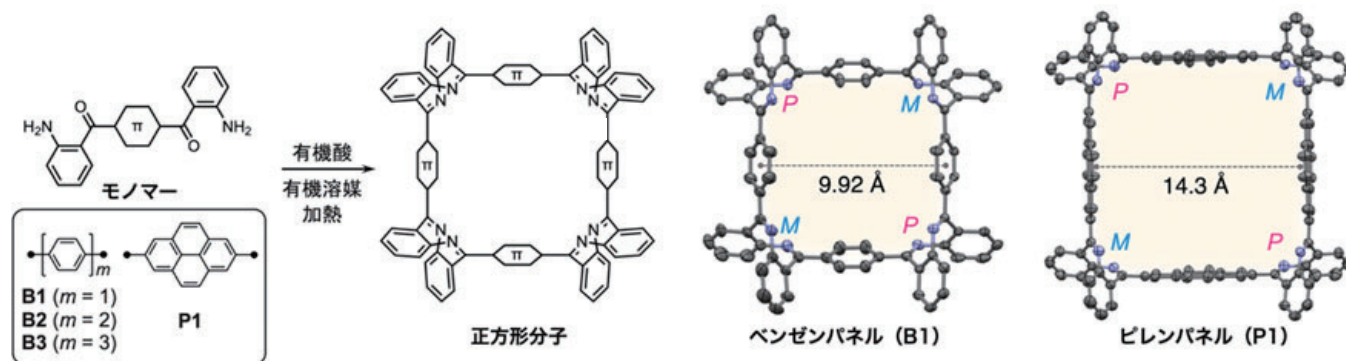


図1: (左) 正方形分子の合成。(右) 正方形分子のX線結晶構造解析結果。

DBDA 骨格をつくりながら正方形大環状分子へと組み上げた。ベンゼンを π 共役パネルとした場合、目的の正方形大環状分子が60%という高収率で得られ、X線結晶構造解析により、想定どおりの正方形構造と π 共役パネルの平面性が確認された。また、この方法はベンゼンパネルだけに限らず、様々な π 共役パネルを正方形の辺として配置することができる。ビフェニル、ターフェニル、ピレンといった、より大きな π 共役パネルにも適用でき、内部空洞のサイズを系統的に変化可能である。大きなパネルを使えば大きな正方形空洞ができる。大きな π 共役パネルを用いたときもその平面性が保たれていることから、ひずみのない分子として安定に存在していることを裏付けている。

さらに、この研究で特筆すべきは、正方形分子をつくるだけで終わらない点にある。イミン結合は可逆性をもち、適切な反応条件によって縮合も加水分解も可能である。得られた大環状分子に無水条件下で酸を加えるとイミン部位がプロトン化され、無色から黄橙色へと色が変化し、塩基で中和すると元の無色に戻ることから、大環状分子として塩基性を保持していることが分かる。さらに、副生成物を酸性水溶液中で加水分解すると、出発原料を85～93%という高収率で回収できた。1つのイミン結合が、「形をつくる」「酸に

応答する」「原料へ戻る」という3つの役割を担ったのである。炭素-炭素結合に代表される強固な結合は有用だが、一度できた副生成物を原料に戻すことは難しく、目的物以外のオリゴマーが生じると資源効率の低下につながる。一方、今回の方法では、イミン結合の「丈夫だが酸で切れる」という性質を利用し、目的物を取り出した後の混合物から原料を再生できる。

正方形 π 共役平面分子を用いた高対称性3次元周期結晶の構築^[2]

COFとは、共有結合性有機構造体 (covalent organic framework) の略であり、有機分子を共有結合で規則的につないだ多孔性結晶材料である。MOF (metal-organic framework) が金属イオンと有機配位子からできるのに対し、COFは主に軽元素からなる有機ユニットを共有結合で連結する。軽量で環境負荷が小さく稀少金属不要で、細孔サイズや官能基を分子設計で制御できるため、ガス吸着、分離、触媒、エネルギー関連材料などへの応用が期待される物質である。しかし、特に3次元COFでは未だ高結晶性の試料を得ることは難しく、材料としての均一性・均質性に大きな課題がある。

我々は、3次元COFを構築するための剛直な正方形ユニットとして、テトラシクロペンタテトラフェニレン

(TCTP) を設計・合成した。TCTPユニットは、湾曲のない完全な正方形であるだけでなく、折れ曲がりにくい剛直な分子であること、さらに適切な溶解性置換基を導入した有機溶媒への高い溶解性をもつことを量子化学計算によって精密にデザインした。市販の化合物から9段階で合成に成功し、単結晶X線構造解析によって構造を確認したところ、TCTP骨格が平面構造をとり、エチル基が π 平面の上下に向くことで π - π スタッキングを抑制していることが確認された^[3]。

この正方形ユニットを、スピロボレート結合で3次的につないだ。スピロボレート結合とは、ホウ素原子に対して4つの酸素原子が結合し、2つの平面ユニットが直交するように連結する結合様式である。剛直で安定であり、しかも可逆的な結合形成反応のため、結晶性材料の構築に適している。正方形ユニットが互いに直交しながら3次元に組み上がると、nboトポロジーと呼ばれる立方晶系のネットワーク構造が得られる。nboという名前は酸化ニオブの結晶構造に由来する。

実際の合成では、TCTP誘導体をモノマーとしてホウ酸トリメチルと反応させ、TCTP-COFを得た。生成した結晶は最大で約1 μm 程度の微小結晶であり、通常の単結晶X線構造解析には適さない大きさであった (一般に100

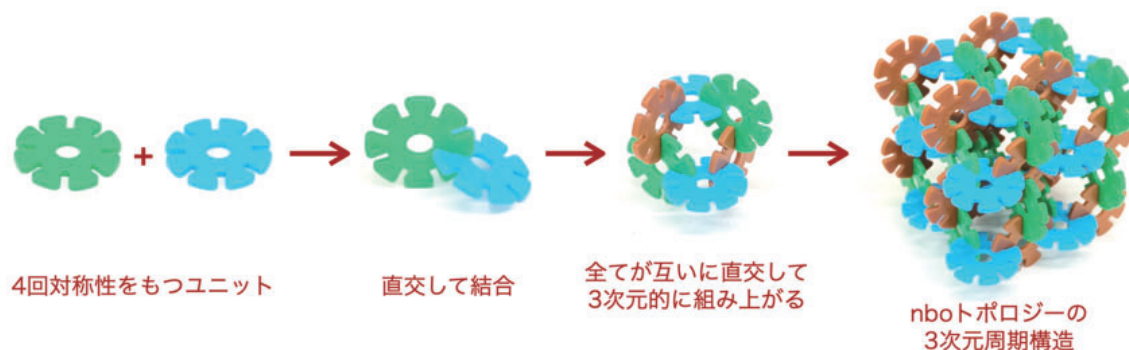


図2：4回対称ユニットからnboトポロジーの3次元周期構造が組み上がる概念図。

μm 程度の大きさの単結晶がX線結晶構造解析に必要とされる)。そこで、我々はMicroED（微小結晶電子回折法）を用いて構造解析を行った。その結果、TCTP-COFが空間群 $Im-3m$ 、格子定数 $25.28\text{ \AA}$ の立方晶構造をもち、相互貫入のないnboトポロジーの3次元骨格であることが明らかになった。空隙に取り込まれた溶媒を完全に取り除いても格子の形が変化しなかったことから、非常に剛直なネットワークが形成されていることが分かる。粉末X線回折ではMicroEDから得た構造モデルとよく一致し、試料全体が同じnbo型構造

をもつことが確認された。固体NMRや赤外分光からは、スピロボレート結合の形成と高い構造均一性が示された。また、 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ までPXRDパターンがほぼ変化せず、高い熱安定性をもつ。窒素ガスおよび二酸化炭素ガス吸着測定では、多孔性材料に特徴的な吸着挙動が観測され、BET比表面積は $1360\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ であった。

まとめ

以上、幾何学構造のなかでも基本的でありかつ有機合成的な難しさのある「正方形」に関連した瀬川グループの最

新の研究成果を紹介した。この他にも、ねじれさせたチオフェン分子の整列による有機電界効果トランジスタ材料分子の開発^[4,5]や、フタロシアニンを3次元的に縮合したポリマーの合成と近赤外光吸収特性評価^[6]、様々な小分子と多彩な共結晶を作る非平面 π 共役分子の解析^[7]、巨大な π 共役分子を精製せずに構造解析する直接MicroED法の実証^[8]といった、幾何学的に特徴的な π 共役分子の合成・構造解析・物性解明の研究を行っている。今後も、「パズルのように分子をつくる」の精神で、新たな物質合成に挑戦していきたい。

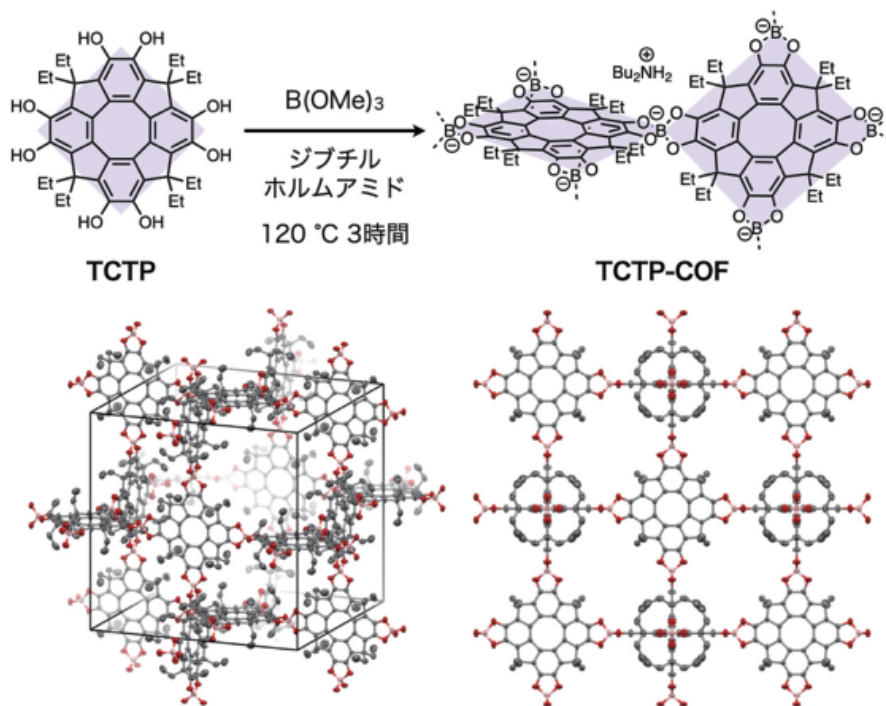


図3：(上) TCTP-COFの合成。(下) MicroEDによって解析されたTCTP-COFの構造。

参考文献

- [1] Takashi Harimoto,* Yasutomo Segawa* *J. Am. Chem. Soc.* **2026**, 148, 22718–22725.
- [2] Soshi Hirota, Haruki Sugiyama, Nao Hirata, Sachiko Nakano, Junichi Usuba, Yuh Hijikata, Ryotaro Matsuda, Takanori Nakane, Akihiro Kawamoto, Genji Kurisu, Yasutomo Segawa* *Sci. Adv.* **2026**, DOI: 10.1126/sciadv.aeg6230.
- [3] Soshi Hirota, Sachiko Nakano, Haruki Sugiyama, Yasutomo Segawa* *Org. Lett.* **2023**, 25, 8062–8066.
- [4] Mai Nagase, Ryu Yoshida, Sachiko Nakano, Takashi Hirose, Yasutomo Segawa* *Chem. Commun.* **2025**, 61, 11187–11190.
- [5] Mai Nagase, Sachiko Nakano, Yasutomo Segawa* *Chem. Commun.* **2023**, 59, 11129–11132.
- [6] Kosuke Watanabe, Teruki Toya, Yuto Toyota, Yoichi Kobayashi, Junichi Usuba, Yuh Hijikata, Ryotaro Matsuda, Katsuyuki Nishimura, Haruki Sugiyama, Yasutomo Segawa* *Chem. Commun.* **2025**, 61, 2822–2825.
- [7] Kosuke Watanabe, Haruki Sugiyama, Yasutomo Segawa* *CrystEngComm* **2025**, 27, 3552–3559.
- [8] Haruki Sugiyama,* Kosuke Watanabe, Chihong Song, Kazuyoshi Murata, Yasutomo Segawa* *Chem. Lett.* **2024**, upae192.