

令和 6 年 4 月 16 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14611

研究課題名(和文)プロペラン型分子を用いた多環 共役面で囲まれた空間の創出

研究課題名(英文)Creation of functional space surrounded by polyaromatic pi-conjugated surfaces of propeller-shaped molecules

研究代表者

加藤 研一 (Kato, Kenichi)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：10879406

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、通常の平面 共役分子とは異なり立体構造を有する 縮環プロペラン骨格に着目し、 共役系の立体性や骨格周囲に生じる空間の活用に取り組んだ。縮環プロペランへの周辺修飾反応では分子対称性を保持した窒素置換基の導入、2方向選択的な非対称修飾を達成した。合成した網状高分子や周囲に水素結合部位を有する分子からなる有機固体は二酸化炭素や炭化水素に対して良好な吸着特性を示し、その選択性は構成単位の化学構造を反映したものとなった。プロペラン骨格を用いることで研究例が稀であった立体骨格周囲に平面色素を配置したキラル光学分子、周囲の回転可能部比率が小さいにもかかわらず非晶性となる分子群も見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多孔性物質をはじめとした先端材料を生み出す上で、一定程度の剛直性と立体性を併せ持つ有機骨格の重要性は日ごとに高まっている。本研究で 縮環プロペランの分子修飾および利用展開の方向性を拡張したことで、種類が相当に限定的であった分野に新しい選択肢を与えることができた。トリプチセンと比較して 縮環プロペランは拡張された 平面を持つ点、非晶性固体やフィルムを与えやすい点などが特徴として見出された。よって、平面上での相互作用や電子物性、相溶性やフィルム形成が重視される材料等において独自の用途をもって発展することが期待される。

研究成果の概要(英文)：In the present work, we investigated a set of fully π -fused propellanes, which have three-dimensional structures and molecular-sized spaces around the structures, different from common planar π -conjugated molecules. In the synthetic part, we attained symmetric introduction of nitrogen substituents and unsymmetric π -extension on two naphthalene units at their peripheries. Network polymers and hydrogen-bonding molecular solid showed good adsorption properties toward carbon dioxide and hydrocarbon small molecules with high selectivity reflecting chemical structures of the component. Some of the propellanes were also converted to chiroptical compounds containing planar chromophores in a skew position and amorphous molecules despite small portions of peripheral rotatable substituents.

研究分野：構造有機化学

キーワード：プロペラン 空間 立体骨格 吸着特性 対称性 光学活性 非晶質 周辺修飾

1. 研究開始当初の背景

多孔性を示す材料群は近年高い関心を受けており、隙間なく集合しやすい平面分子と異なり、分子サイズの空孔を残しながら集合する性質を持つ立体的な骨格分子が構成単位として重要性を増している。大きな表面積を有する多孔性物質としては、PCP/MOF, COF, HOF や炭素材料など、有機と無機を問わず様々な化合物を基盤に精力的な研究が行われており、鋭敏な周囲環境への応答や分子の検出・分離・貯蔵・変換など多くの機能を実現できる。その中で有機物から構成される材料群は、ボトムアップ型で細孔構造を精密に構築でき、軽量性や設計性に優れる点に特徴がある。

有機系材料の合成においては、 π/π スタック相互作用を用いながら構成単位を動的な共有結合や非共有結合を用いて可逆的に組み上げる戦略が広く採用されており、空間に向かって π 共役面が有効に露出しているものは稀である。これと異なる分子空間を与える点で立体的な骨格分子が重要であるが、テトラフェニルメタンやスピロビフルオレン、トリプチセンをはじめとしたイプチセン、それらの類縁体に限られて種類が乏しい状況であった。また、これら骨格はベンゼン環から成り、 π/π 積層しない分岐部分近傍で CH/π 相互作用等を最大限に活用する展開は行われていなかった。

多環芳香族が縮環したプロペラン類 (図 1a) は、テトラアリールメタン類、イプチセン類と異なる第三の有機立体骨格群であり、拡張された π 共役系など独自の特徴を有すると考えられる。しかしながら、古くから合成報告があるのみで (*Liebigs Ann. Chem.* **1971**, 749, 38; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1733), その効率的合成法の開発や応用展開は他の有機立体骨格に比べて大きく立ち遅れていた。久保らによって入手容易な原料からの効率的な合成法が 2015 年に報告されたこと (図 1b, *Chem Commun.* **2015**, 51, 3801), 海外を含めて π 縮環[3.3.3]プロペランの研究が興りつつあるが (*Chem. Sci.* **2019**, 10, 4951), 研究の方向性は π 共役系を拡張した新規分子の合成と一分子の電子物性、ハニカム充填結晶の形成、半導体特性などで、剛直な立体骨格に由来した「空間」に注目した研究は行われていなかった。

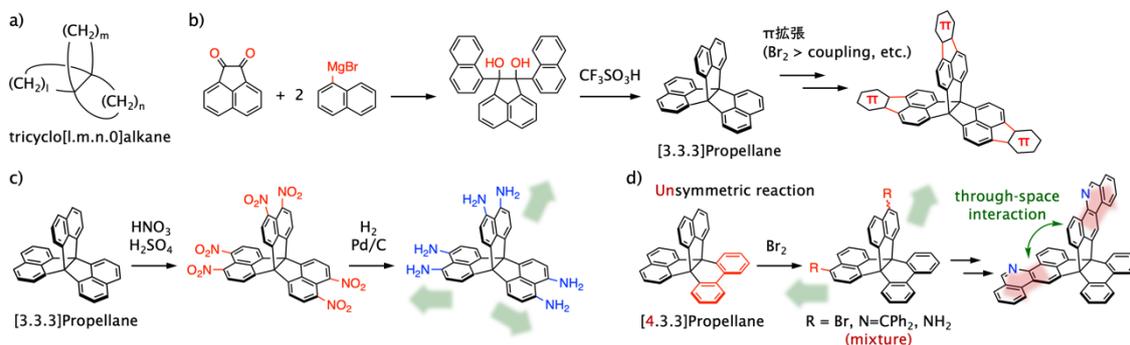


図 1. π 縮環プロペランの周辺修飾. a) プロペラン一般の化学構造. b) 近年改良されたトリナフト[3.3.3]プロペランの合成法とブロモ化を起点とした π 拡張的な誘導化. c) 対称性を保持したヘキサニトロ化反応を起点とした[3.3.3]プロペランの誘導化. d) ビフェニル部位を含む[4.3.3]プロペランの非対称な π 拡張.

2. 研究の目的

本研究では、 π 共役系が縮環したプロペラン類を新規立体骨格と捉え、多孔性を示す固体材料、内部に空間を有する環状多量体、光学活性な空間配置を可能にするキラル構成単位の創出を目的とした。環状多量体、多孔性構造体、高分子の構成単位として既に幅広く利用されているトリプチセンと比較すると (*Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1181; *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 2093), π 縮環プロペラン類は拡張した π 共役系に由来した広い面での取り込み分子との相互作用、 π 電子に基づく光学・電気化学特性の点に特長があると考えた。また、 π 縮環[3.3.3]プロペランは軌道係数の大きな位置を内側とした化学構造でナフタレンが縮環していることから、分子内の空間を介した相互作用を利用する機能で優れると想定した。

以上の目的を達成するための具体的な分子設計として、異性体の混合物を与える従来のブロモ化ではなく、ナフタレン環の隣り合った α 位2箇所を選択的に置換反応できるニトロ化を等方的に分子集積させる固体材料に向けた1段階目の反応として選択した (図 1c)。また、 π 縮環[3.3.3]プロペランの非対称的な2方向修飾とあわせて、ビフェニル部位を含む π 縮環[4.3.3]プロ

ペランを用いることで従来のブロモ化を使用しても容易に 2 方向への周辺部修飾が可能になると考えて検討を行うこととした (図 1d) . 本研究では, まずこれら合成手法を確立して有用な立体構成単位を揃えることを目指し, 続けて上述した目的物質群の創出に取り組んだ.

3. 研究の方法

初めに, トリナフト[3.3.3]プロペランに対して濃硝酸/濃硫酸を用いたニトロ化反応を検討したところ, 出発物質の溶解性が低いこと, 最終生成物のヘキサニトロ化体がそれ以上の反応を起こさないことから, 目的物以外には出発物質と分解物しか生成しない反応系を見出すことができた. 出発物質と目的化合物の溶解性は大きく異なることからクロマトグラフィーを用いた分離過程を必要とせず簡便にヘキサニトロ化体を単離することに成功した. これを水素ガスで還元したヘキサアミノ体を鍵中間体とすることで, 種々の網状高分子, 水素結合部位を 3 方向に向けた分子へと変換することができた. これらの有機固体について, 粉末 X 線回折 (PXRD) , NMR 測定等を用いた同定に加えて, ガス吸着測定を実施した.

ビフェニル部位を含む π 縮環[4.3.3]プロペランに対してブロモ化を行ったところ, 意図した通りナフタレン環上の 2 箇所のみで反応した分子が選択的に合成できた. これを足掛かりとして, 窒素置換基への変換および非対称な方向へ π 共役系を拡張した新分子の合成も達成した. この分子は π 共役系を伸長した方向の違いによる異性体が存在するため, キラルカラムを用いて分割して分光特性を中心とした溶液中での単分子物性の評価を行った.

π 縮環[3.3.3]プロペランを非対称に 2 箇所反応させて環状多量体を得る検討の中では, 溶解性の向上を目的とした比較的短いアルキル鎖でも分子が結晶粉末ではなくフィルム状になることを予想外に見出した. この挙動を詳しく調べるため, アルキル基の長さを系統的に変化させた分子系を準備して示差走査熱量測定 (DSC) や各種分光測定を行った.

4. 研究成果

ヘキサアミノ体との縮合反応によって合成した網状高分子, 水素結合部位を導入した分子はいずれも, NMR 測定によって反応の進行, すなわち局所的な化学構造が意図した通りに構築されていることを確認できた. その一方で明瞭な粉末 X 線回折 (PXRD) ピークは見受けられず, より大きなスケールでは規則的な構造体に至っていないことが分かった. 窒素吸着測定を行った結果は, ある程度の吸着挙動を示すものも存在した一方で, 固体材料ごと, 同じ種類の固体でも合成したロットごとのばらつきが大きかった. 通常の吸着材料で広くみられる低压領域での吸着曲線の立ち上がりを示さないものも存在し, 十分な径で固体を貫通した空孔ではなく各所に狭い部分が存在するなど固体内部の不均一性が高いと考えられた.

室温において二酸化炭素および炭化水素に対する吸着挙動を調査すると, 良好な吸着曲線が得られた. 前駆体であるヘキサニトロ体, ヘキサアミノ体の分子固体について, 極端に電子不足, 豊富な π 共役面に興味をもって吸着測定を実施したが吸着特性はほとんど見られなかったことから, 網状の高分子構造, 水素結合ネットワーク等が重要であると確かめられた. 網状高分子の炭化水素に対する吸着特性を評価した結果を図 2 に示す. 低压領域において特に長いアルカンの吸着が顕著であり, 単分子層吸着に対する理論式である Langmuir 式を用いた解析を実施した. その結果, 高分子と吸着質が相互作用する平衡定数にあたるパラメータ (B) がちょうどナフタレン環の幅に対応するペンタンまで増大してその後はほぼ一定となることが分かった. 気体吸着の研究は実用性を重視して気体のみを対象とする場合が多いため, 蒸気を含めて系統的に調査して構成単位の化学構造に対応した選択性を見出した点は興味深い.

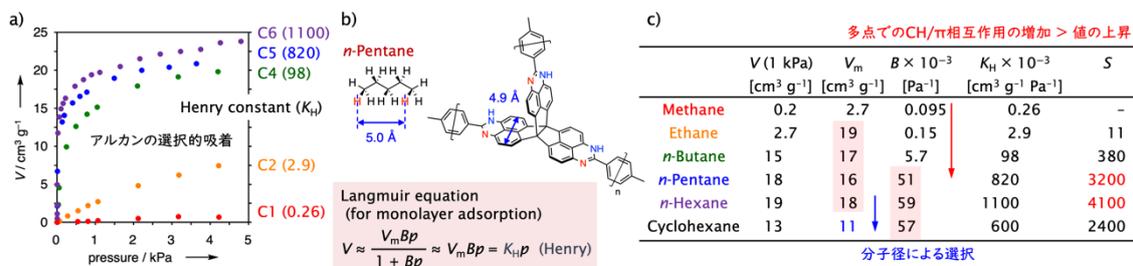


図 2. ヘキサアミノ化 π 縮環プロペランを用いた小分子吸着能を有する有機物質の開発. a) 単分子層吸着となる低压領域でのアルカン気体・蒸気の吸着等温線. b) 分子構造とサイズ, およびフィッティング式. c) 得られたパラメータの一覧. V_m , 単分子層での飽和吸着量; B , 吸着平衡定数; K_H , ヘンリー定数; S , メタンに対する選択性.

水素結合部位を導入した分子性固体では二酸化炭素の吸着が顕著であり, メタンに対する選

択性 (S) は網状高分子の 2.2 から 17 へと大きく向上していた。この結果も二酸化炭素両端の酸素原子と水素結合部位が相互作用しているためと考えられ、ボトムアップ型の分子空間に露出する化学構造が選択性に大きく寄与する例である。

ビフェニル部位を含む π 縮環[4.3.3]プロペランを非対称に π 拡張した分子に関してはキラル光学特性の評価を中心に行い、吸収分光である円二色性 (CD) における非対称性因子 (g) の値が 0.0033、円偏光発光 (CPL) に対する値が 0.0007 であると分かった (図 3a)。立体骨格周囲に色素をねじれの位置に配置した分子は CD を利用した絶対構造決定の文脈で重要であったが、材料応用を志向した近年の研究動向からは見逃されていたため、希少なデータを提供できた。大きな g 値を達成するという観点では必ずしも最適とは言えないが、合成難易度が高くなる湾曲した π 共役系と比較して、 π 共役系を積層させる戦略と同様に合成が容易である点、剛直性が高く最終的な立体配置を高精度に予測、設計できる点などの利点を有している。

興味深いことに、本分子の CD スペクトルの帰属には中央の炭素-炭素単結合を左右にねじった 2 種類の配座の考慮が必要であり、これらが小さなエネルギー差、活性化障壁で素早く相互変換しているものと示唆された。アザクリセンの窒素中心へのプロトン化においては、消光することなく長波長シフトした吸収、発光スペクトルを与えることが分かった (図 3b)。このときの平衡定数を求めると、アザクリセンが同方向に伸長したアキラル分子で 2.1×10^6 , $4.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ 、異なる方向へ伸長したキラル異性体で 1.9×10^6 , $8.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ となった。1 段階目の定数にほとんど差異がみられない一方で、2 段階目では 2 倍程度異なった値が得られ、 sp^3 炭素を挟んだ分子内での電荷反発にもかかわらず顕著な違いが観測された。

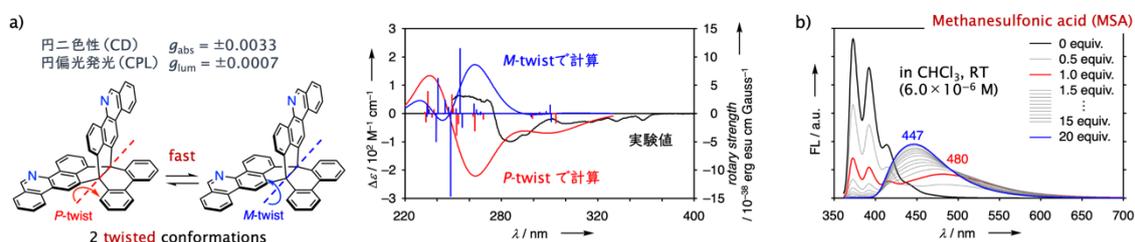


図 3. 非対称に π 拡張した光学活性プロペラン誘導体. a) 実測および理論計算による円二色性 (CD) スペクトル. 実験値は 2 種類のねじれ配座の平衡混合物と考えることで帰属される. 計算レベルとして、構造最適化計算では B3LYP/6-31G(d), TD-SCF 計算では ω B97X-D/6-31+G(d,p) を使用した. b) メタンスルホン酸を滴下したときの蛍光スペクトルの変化.

[4.3.3]プロペランにおけるねじれ配座は類似骨格であるトリプチセンには見られない π 縮環プロペラン骨格独自の特徴である考えられたため、理論計算によって各 π 縮環プロペランの安定配座におけるねじれ角、および活性化障壁を見積もった (図 4a)。 π 縮環[3.3.3]プロペランはねじれない単一構造を安定とする一方で、[4.4.4]体は 2 つの大きくねじれた配座をとって通常条件の範囲では相互変換しないと見積られた。[4.3.3]体、[4.4.3]体はそれらの中間状態であり、[3.3.3]体においてもトリプチセンより小さな熱エネルギーで大きくねじれると示唆された。

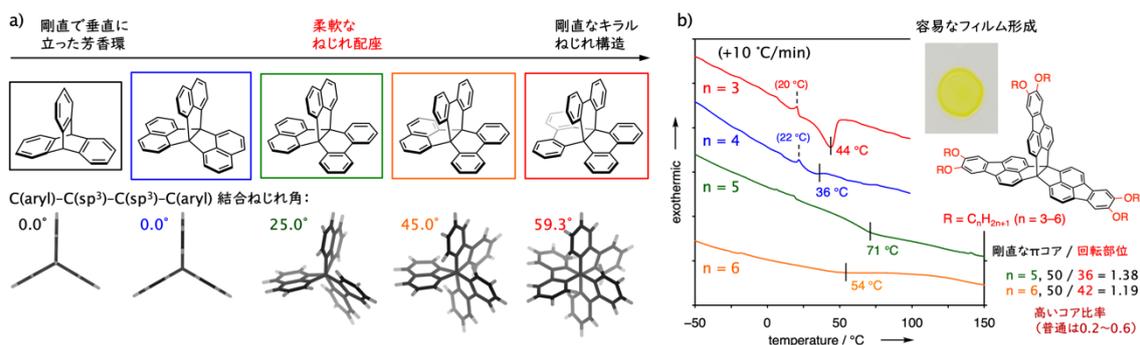


図 4. π 縮環プロペランにおけるねじれの自由度. a) トリナフト[3.3.3]プロペランからヘキサベンゾ[4.4.4]プロペランまで系統的に周辺部を置き換えたときの安定配座. 計算レベルは ω B97X-D/6-31D(d,p) として構造最適化を行った. b) フルオランテンへ π 拡張した[3.3.3]プロペランにおいて、周辺アルコキシ基を変更した際の示差走査熱量測定 (DSC) の結果. 事前に 160°C へ加熱した試料を -70°C に冷却したのち加熱曲線を得た.

π 縮環[3.3.3]プロペランの各ナフタレン環をフルオランテンに拡張した分子では、比較的短いアルキル鎖で分子がフィルム形成することを見出したが、この挙動の一因にねじれの自由度がトリプチセンよりも大きいことを挙げられる。アルキル基の長さを系統的に変化させて DSC 測定を実施した結果を図 4b に示すが、偶奇性を示しながらも室温付近で不連続なガラス転移と思

しき変化が見られた。PXRD および各種分光測定からアルキル鎖長が 3,4 の場合ではマイクロな観点では中間的な状態であり、鎖長が 5,6 の分子で溶液に似通った均一な集合状態に至ることを明らかにした。分子性ガラスの研究は DSC, PXRD 測定で完結することも多いため、分光測定から π 共役系間の相互作用の程度を追跡した点は特筆すべきである。分子性ガラスはトリプチセン骨格を用いた例も報告されており (*J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 798; *Org. Electron.* **2021**, *88*, 106013), 回転可能部の比率は平面 π 共役骨格を中心としたものよりも小さかったものの、依然として中心骨格の 2 倍程度であった。本研究で見出された分子系統は、中心 π 共役部位が周囲の回転可能部よりも大きいという点で特異な例である。

以上のように本研究では、 π 縮環プロペランを基盤として従来行われてこなかった立体骨格としての利用を推し進めた。ナフタレンに由来する容易な修飾反応に加えて、他の立体骨格にはない特色として広い π 共役系での相互作用や中央炭素-炭素単結合のねじれを見出すことができ、 π 縮環プロペランは独自の地歩を占める第三の有機立体骨格群として今後ますます発展を遂げてゆくと考えられる。

本研究の粉末 X 線回折は京都大学大学院工学研究科の杉野目道紀教授、山本武司講師、固体 NMR は金沢大学ナノマテリアル研究所の水野元博教授、CPL スペクトルは京都大学大学院工学研究科の田中一生教授、権正行助教のご支援のもとで測定されたものです。ここに深く感謝申し上げます。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計28件（うち査読付論文 28件 / うち国際共著 6件 / うちオープンアクセス 7件）

1. 著者名 Kato Kenichi, Seto Nobuyoshi, Chida Koki, Yoshii Takeharu, Mizuno Motohiro, Nishihara Hiroto, Ohtani Shunsuke, Ogoshi Tomoki	4. 巻 95
2. 論文標題 Synthesis of Hexa-Aminated Trinaphtho[3.3.3]propellane and Its Porous Polymer Solids with Alkane Adsorption Properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1296 ~ 1302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20220180	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 Kato Kenichi, Hiroi Tatsuki, Seto Nobuyoshi, Ohtani Shunsuke, Ogoshi Tomoki	4. 巻 51
2. 論文標題 Selective Gas Adsorption on Molecular Solids of a Hydrogen-bonding [3.3.3]Propellane	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 975 ~ 977
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220320	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 Kato Kenichi, Tanaka Seigo, Seto Nobuyoshi, Wada Keisuke, Gon Masayuki, Fa Shixin, Ohtani Shunsuke, Tanaka Kazuo, Ogoshi Tomoki	4. 巻 59
2. 論文標題 Efficient synthesis and unit-selective -extension of -fused [4.3.3]propellane as a chiral building block	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 7080 ~ 7083
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3cc01809a	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 Kato Kenichi, Uchida Yuta, Kaneda Tomoya, Tachibana Tomoki, Ohtani Shunsuke, Ogoshi Tomoki	4. 巻 19
2. 論文標題 Alkoxyated Fluoranthene Fused [3.3.3]Propellanes: Facile Film Formation against High Core Content	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 e202400080
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202400080	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23件(うち招待講演 4件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 加藤 研一、田中 健策、金田 知也、大谷 俊介、生越 友樹
2. 発表標題 縮環プロペランにおける中心炭素-炭素単結合のねじれ運動
3. 学会等名 Molecular Chirality 2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 加藤 研一、岡田 聖奈、廣井 達己、瀬戸 延欣、大谷 俊介、生越 友樹
2. 発表標題 縮環プロペラン類の周辺修飾法開拓
3. 学会等名 第33回 基礎有機化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岡田 聖奈、岩野 遼、加藤 研一、大谷 俊介、生越 友樹
2. 発表標題 縮環プロペランを構成要素とする多孔性高分子の吸着特性
3. 学会等名 日本化学会 第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 田中 健策、金田 知也、加藤 研一、大谷 俊介、生越 友樹
2. 発表標題 縮環プロペランにおける中心炭素-炭素単結合を軸としたねじれ運動
3. 学会等名 日本化学会 第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 加藤 研一、内田 雄太、金田 知也、橘 智紀、大谷 俊介、生越 友樹
2. 発表標題 短いアルコキシ修飾でフィルムを与えるフルオランテン縮環プロペラン
3. 学会等名 日本化学会 第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 加藤 研一
2. 発表標題 共役骨格の配置を指針とした新規有機分子の創出
3. 学会等名 日本化学会中国四国支部 化学講演会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 加藤 研一
2. 発表標題 共役骨格の立体配置に基づく新規有機分子の合成と物性評価
3. 学会等名 日本化学会 第104春季年会（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 加藤 研一、瀬戸 延欣、廣井 達己、大谷 俊介、生越 友樹
2. 発表標題 ナフタレン縮環プロペランのヘキサアミノ体に基づく有機固体の気体吸着
3. 学会等名 第19回 ホスト - ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 内田 雄太、加藤 研一、大谷 俊介、Fa Shixin、生越 友樹
2. 発表標題 カテコール型ユニットとの縮環によるトリナフト[3.3.3]プロペランの末端修飾
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

個人webページ https://katokenichi.sakura.ne.jp/publications.html

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
---------	---------