

公益財団法人矢崎科学技術振興記念財団
理事長 殿

研究助成期間終了にあたり、下記の通り成果を報告します。

2026年 4月 7日

氏名 加藤 研一

所属 京都大学 大学院工学研究科

職位 助教

1. 申請研究の題目

剛直なようで柔らかい立体 π 共役骨格の高分子化

2. 研究の目的

π 共役化合物は剛直性や電子物性に優れ、平面的な構成単位として広く利用されている。その一方、種類自体は限定されるものの、構造の定まった立体形状をとる π 共役骨格も知られており、 π 平面の強い積層を阻害することで集合状態を大きく変更できる。筆者らは、研究例の少ない立体 π 共役骨格である π 縮環型プロペランに着目した研究を進めている。 π 縮環型プロペラン（図1, 分子1, 2）は決まった立体構造を有しながらも、ねじれ運動を含む適度な柔軟性と非晶性固体を与える傾向を示すことが最近明らかになりつつある（*Chem. Asian J.* **2024**, *19*, e202400080; *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202402828.）。

本研究では、 π 縮環型プロペランを線状高分子へと展開することで、柔軟な置換基への依存度を下げつつも可溶性 π 共役高分子や、フィルム形成挙動と立体骨格がつくる分子空間による気体吸着特性の両立など、優れた特性を示す材料の創出を目的とした。

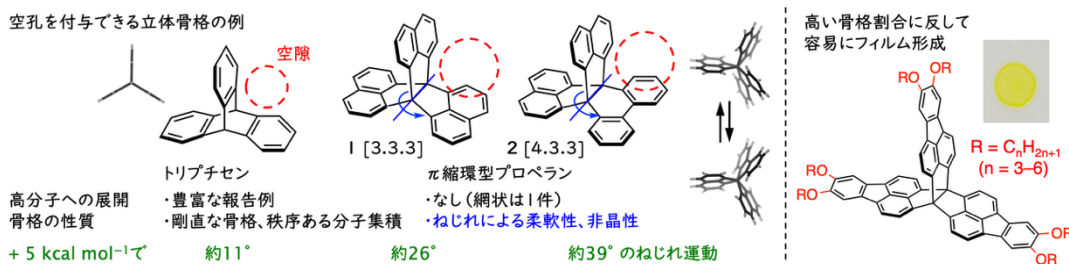


図1. π 縮環型プロペラン骨格の特徴と非晶性フィルムを与える分子系列。

3. 研究の内容

代表的な立体 π 共役骨格にはトリプチセンやスピロビフルオレンがあり、高分子に組み込んだ際には溶解性の改善や空孔の付与などが達成されている。トリプチセン等は、 π 積層は阻害しつつも、一般に剛直で秩序だった分子集積を与える（図1左）。 π 縮環型プロペランのねじれ運動と非晶性は対照的な特徴であり、非晶性を必要とする材料に適した構成単位と期待される。

芳香環が縮環したプロペランの例としては、トリプトインダン誘導体（Kuckら, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4885.）や、ナフタレンが縮環した[3.3.3]プロペランの π 拡張分子群（久保

ら, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3801; Zhang ら, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 4951.) などがある。その一方で、 π 縮環型プロペランを組み込んだ線状高分子に関する研究や、ビフェニル縮環型プロペランのねじれた立体構造を積極的に活用した例は無かった。そこで本研究では、 π 縮環型プロペラン分子の科学を、それらを構成単位として使用した高分子が示す溶解性や分子鎖集合等の理解へと繋ぐべく、周辺修飾法の開発、重合反応の検討、線状高分子の基礎物性評価に取り組んだ。

4. 研究の成果と結論、今後の課題

A) π 縮環プロペランとメチレンの交互重合体の合成および基礎物性調査

市販品から2段階で合成できる[3.3.3]型、[4.3.3]型プロペラン（各収量が15 g, 7.3 g）を出発物質とし、周辺修飾反応の検討を行った。今回、求電子的なホルミル化を検討したところ、1点のみで反応した生成物が選択的に得られることを見出した（図2a）。ジクロロメチル・メチルエーテルと四塩化チタンを1.2当量用いる条件では、モノホルミル体が良好な収率で得られ、2.4当量用いると強酸による分解も競合するもののジホルミル体が合わせて得られた。得られたアルデヒドを還元してメチルアルコールとした化合物に酸を加えると、Friedel-Crafts型の反応で π 縮環型プロペランを繋いでいく重合が可能である（図3a）。実際にモノホルミル体から反応を実施すると、芳香環の比率が高いにもかかわらず CHCl_3 やTHFに可溶性の線状の重合体を得られた。また、ジホルミル体から合成される網状高分子は不溶性の固体として得られた。

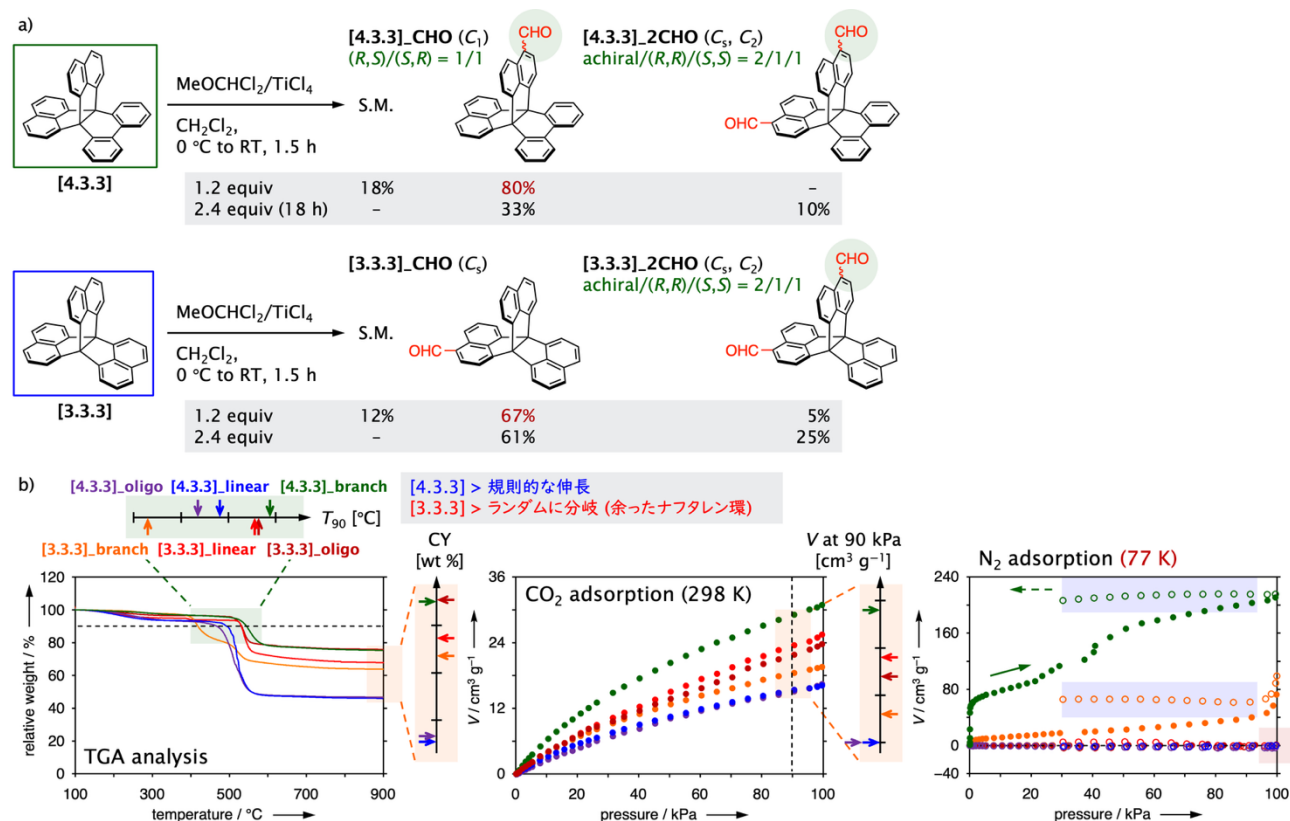


図 2. a) π 縮環型プロペランの求電子的なホルミル化. b) π 縮環プロペランとメチレンの交互重合体の熱重量分析(左), 二酸化炭素の吸着等温線(中央), 窒素の吸脱着等温線(右).

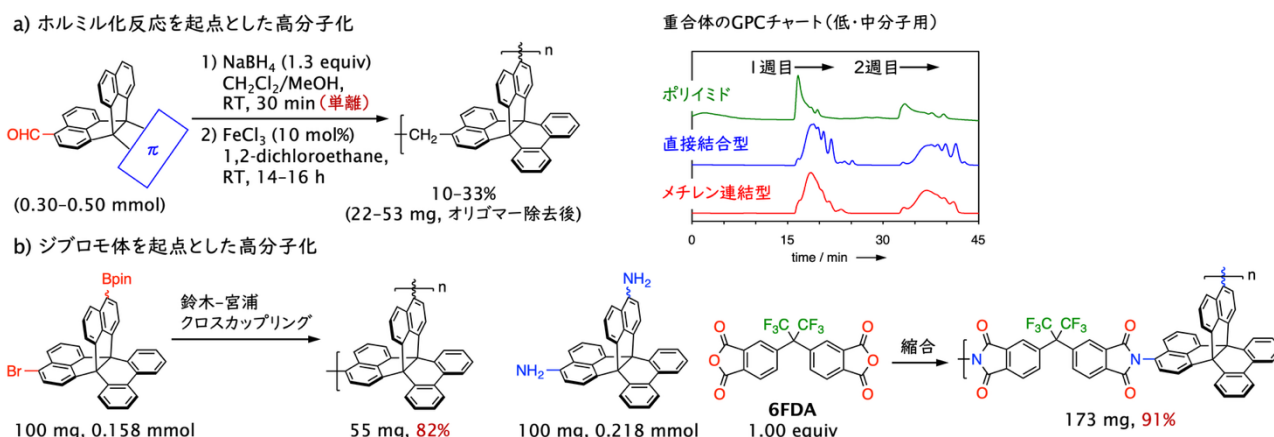


図 3. a) ホルミル化と b) ジブromo化を起点とする π 縮環型プロペランの高分子化の例、および生成物のゲル濾過クロマトグラフィーチャート(右上).

これら重合体について、熱安定性と二酸化炭素の吸着特性を測定した (図 2b)。ナフタレン-ビフェニル間の反応性の差から規則的に伸びてゆく [4.3.3] 型では、人工的に分岐が入る網状高分子になることで熱安定性と二酸化炭素吸着量が上昇した。一方で、統計的に分岐が生じる [3.3.3] 型では主に線状の重合体でも値が高めに出る傾向となった。窒素吸着では、いずれも線状の重合体ではほぼ見られず、網状高分子でも脱着時に窒素が残留する挙動が見られた。これらの結果は、マイクロ孔が無い、または細孔の狭い部分があって窒素が物質内部に拡散する平衡が遅いことを示唆するものである。

B) より価値の高い線状高分子への展開

先述の重合は C-H 結合の位置で反応するため、線状高分子を意図した場合にも分岐が生じうるなど、分子構造や重合度の制御が十分ではなかった。そこで、あらかじめ二官能性分子に誘導化した [4.3.3] 型プロペランを合成し、規則的で重合度の高い系の確立を目指した (図 3b)。反応機構的に分岐を生じない鈴木-宮浦クロスカップリング反応による、[4.3.3] 型プロペラン同士が直接結合した線状高分子の合成検討では、重合体の収率が 8 割程度まで向上できた。一方で、ゲル濾過クロマトグラフィーによると重合度の低いオリゴマーが比較的多く、立体障害の大きなナフタレン環同士を直接繋ぐ主鎖構造では十分に伸長した線状高分子を得ることは難しいと分かった。

そこで原子ひとつ分遠い位置が反応点となり、優れた耐熱性や機械的強度、分離膜等への応用性を示すポリイミドに着目した。はじめに単純な芳香族化合物と共重合して可溶性のポリイミドを与える酸無水物 **6FDA** と反応させたところ、オリゴマー成分の残存が少なく効率的に重合が進行すると分かった。そこで、溶解性の確保が難しい一方で光学・電気化学特性にも期待がもたれる拡張 π 共役系をもつ酸無水物との反応へと展開した。低い溶解性に伴う不十分な重合は反応条件を工夫することで改善できたが、残念ながらポリイミドは少量が DMF 等の高極性溶媒に溶ける程度と溶解性に課題が残った。

以上の結果をふまえ、骨格に最小限の置換基を付加する変更を加え、溶解性の確保が難しい拡張 π 共役系も含めて汎用的に使用できる第二世代の構成単位を確立するべく取り組んだ。置換基をもたない [4.3.3] 型プロペラン (図 1, 分子 2) は、固体になりやすく再結晶によって単離される。ここにアルキル鎖などの単純な置換基を導入した誘導体群を合成し、有機溶媒への溶けやすさや溶媒を揮発させて残る固体試料の様子を観察した。その結果、1) 高価な金属触媒を要するアルキル基でなく安価に導入できるアルコキシ基でも溶解性の改善が可能であること、2) 骨格中心の炭素間結合に直交するような方向で CH/ π や π / π 相互作用を置換基が障害すると効果的に溶解性が向上すること、が分かった。

今後の課題

本研究では、選択的なモノホルミル化を起点とした合成研究により、 π 縮環型プロペランを組み込んだ初めての線状高分子としてメチレンとの交互重合体を報告した。重合度や均一な細孔の点では改善の余地があるものの、 π 縮環プロペランを立体骨格として含むことで、溶解性が改善され、骨格まわりに分子空間を空けた線状高分子が創出できると示された。今後の展開としては、合成と設計の難易度がよくない通常の線状高分子に区分されながらも、2本の結合で連結したラダー状高分子でみられる優れた特性を発現していくことが期待される。

π 縮環型プロペランを組み込むことで π 共役高分子を可溶化する手法では、アルコキシ基を含む第二世代の構成単位についてスケールアップ合成を進めている。拡張 π 共役系も含めた汎用性を獲得することで、より広い分野、より実用的な材料で柔軟な周辺置換基を低減できる地点に至ることが今後の課題である。

5. 成果の価値

5-1. 学術的価値

高分子の構成単位にトリプチセンやスピロビフルオレンを利用した例には優れた報告がある (*Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1181; *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5930)。立体骨格の導入は高分子鎖の集合状態および高分子物性を大きく変化させるにもかかわらず、これら立体骨格の種類自体は相当に限定的である。 π 縮環型プロペランを用いた高分子科学には、構成単位の多様性を向上させることが期待される。

トリプチセン等は π 積層を阻害することは可能である一方、一般に剛直で秩序だった分子集積を与える (*J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5995; *Science* **2020**, *368*, 297.)。この傾向は非晶性を必要とする材料にとっては最適でないため、適度に柔軟な π 縮環型プロペランが立体骨格を組み込んだ非晶性材料において主要な役割を果たすことが望まれる。

5-2. 社会的価値

空孔を規定できる立体性、溶液プロセスを可能にする溶解性、高い非晶性・混合性を併せ持った高分子は、分離膜材料への貢献が期待される。高分子膜の研究では非晶性高分子に吸着材料を組み合わせる手法が広く用いられるが、吸着材料の混合割合が低くなる点や均一に分散させるのが難しい点などが課題である (*J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 18102.)。溶解性や混合性を向上する柔軟な置換基は空孔を埋めうるため、これらを削減しつつも材料内に安定な空孔を規定できる剛直性を示す材料の開発は価値が高い。

π 共役高分子は一般に溶解性が乏しく、アルキル置換基の導入や重合と加工を同時に行う手法等に依存している。高い π 共役骨格比率を保持しながら溶液プロセスも可能にする材料群の発展は、多様なプロセスを許容することからデバイスを含む広い分野への波及が望まれる。

6. 研究成果

・「研究論文(原著)」

1. Tan-Hao Shi, Chen-Yi Ma, Mio Yamashita, Ruikang Huang, Kazuma Yasuhara, Hitoshi Asakawa, Shunsuke Ohtani, Kenichi Kato, Tomoki Ogoshi,* "Pillar[6]Arene Assemblies With Continuous Hydrophobic Grooves for Capture of π -Conjugated Molecules", *Angew. Chem. Int. Ed.* in press (DOI: 10.1002/anie.2176248). 2025 年度
2. Shunsuke Ohtani, Tatsuki Sobue, Koki Chida, Takeharu Yoshii, Keisuke Wada, Kenichi Kato, Kazuhide Kamiya,* Hirotomoto Nishihara,* Tomoki Ogoshi,* "Sub-angstrom Level Pore-Size

- Tuning in Porous Carbon Materials Through Single-Step Carbonization of Precursors Rationally Designed Through π -Conjugation Extension", *Langmuir* 42, 2056–2064. 2025 年度
3. De-Hui Tuo, Shigehisa Akine, Kenichi Kato, Shunsuke Ohtani, Tomoki Ogoshi,* "Stereochemically Self-Locked Hexacyclic Chiral Pillar[5]arenes: Unit and Macrocyclic Planar Chirality Interplay for Their Diastereoselective Synthesis and Chiroptical Properties", *Sci. China Chem.* in press (DOI: 10.1007/s11426-025-3178-2). 2025 年度
 4. Kenichi Kato,* Seina Okada, Motohiro Mizuno, Nobuyoshi Seto, Ryo Iwano, Shunsuke Ohtani, Tomoki Ogoshi,* "Linker-Dependent Gas Adsorption of Network Polymers Using Aminated Trinaphtho[3.3.3]propellane", *Can. J. Chem.* 104, 150–157. 2025 年度 [招待] 特集号 "Topics at the 20th International Symposium on Novel Aromatic Compounds" *ChemRxiv* (DOI: 10.26434/chemrxiv-2025-pkb6x, 2025/02/14)
 5. Chenyi Ma, Shunsuke Ohtani,* Weihao Wang, Kenichi Kato, Shaodong Zhang, Tomoki Ogoshi,* "Chirality-Controllable Self-Sorting in Macrocyclic Supramolecular Assemblies: Homochiral and Heterochiral 1D Architectures", *Chem. Eur. J.* 31, e02040. 2025 年度
 6. Shunsuke Ohtani,* Keigo Nakagawa, Shigehisa Akine, Kenichi Kato, Tomoki Ogoshi,* "Dimerization of Pillar[5]arene: Length-Adaptive Encapsulation of Long-Chain Guests", *Chem. Sci.* 16, 14262–14269. 2025 年度
 7. Shunsuke Ohtani,* Keiichiro Murakami, Kazeto Nakaguchi, Kenichi Kato, Yun Hee Koo, Shu Seki, Tomoki Ogoshi,* "Sulfur[*n*]arenes: Synthesis and Solid-State Supramolecular Dimerization via Multiple Sulfur...Sulfur Interactions", *J. Am. Chem. Soc.* 147, 24793–24800. 2025 年度
 8. Kazeto Nakaguchi, Shunsuke Ohtani,* Kenichi Kato, Tomoki Ogoshi,* "Synthesis of Macrocyclic Arenes with Expanded Cavities from Seven-Membered-Ring-Fused Monomers", *Chem. Eur. J.* 31, e202500755. 2025 年度
 9. Kenichi Kato,* Tatsuki Hiroi, Seina Okada, Shunsuke Ohtani, Tomoki Ogoshi,* "Selective Mono-Formylation of Naphthalene-Fused Propellanes for Methylene-Alternating Copolymers", *Beilstein J. Org. Chem.* 21, 1183–1191. 2025 年度 [招待] 特集号 "Novel macrocycles: from synthesis to supramolecular function" *Beilstein Arch.* (DOI: 10.3762/bxiv.2025.23.v1, 2025/04/15)
 10. Shogo Azuma, Keisuke Wada, Kazuma Yasuhara, Kenichi Kato, Shunsuke Ohtani, Tomoki Ogoshi,* "Real-Time Monitoring of Wheel Movement in a [2]Rotaxane Using a Competing Kinetic Pathway", *Chem. Eur. J.* 31, e202501151. 2025 年度

・「国際会議発表」

1. Yori Kajiwara, Seina Okada, Kenichi Kato, Shunsuke Ohtani, Tomoki Ogoshi, "Molecular assemblies of chiral biphenyl-fused propellane derivatives", CEMS International Symposium of Supramolecular Chemistry and Functional Materials 2026. 2025 年度
2. Takeharu Yoshii, Koki Chida, Ryo Kawaguchi, Masataka Inoue, Fumito Tani, Tatsuki Sobue, Shunsuke Ohtani, Kenichi Kato, Tomoki Ogoshi, Shoko Nakahata, Kazuhide Kamiya, Hiroto Nishihara, "High-Content Sulfur-Doped Porous Carbons as Supports for Single-Atomic Platinum Catalysts", The World Conference on Carbon 2025. 2025 年度
3. Kenichi Kato, Ryo Iwano, Tomoya Kaneda, Ayumi Matsuda, Shunsuke Ohtani, Tomoki Ogoshi, "Equipping Pillar[5]arenes with Visible Photophysical Properties", The 2nd Joint Conference on Calixarenes and Cucurbiturils (JCCC 2025). 2025 年度 [招待]
4. Kiichi Yasuzawa, Keisuke Wada, Shixin Fa, Yuuya Nagata, Kenichi Kato, Shunsuke Ohtani, Motohiro Mizuno, Tomoki Ogoshi, "Diastereoselective Polypseudorotaxane Formation with Dynamic Planar Chiral Pillar[5]arenes via Co-crystallization Processes", The Joint Conference on Calixarenes and Cucurbiturils. 2025 年度
5. Dehui Tuo, Shigehisa Akine, Kenichi Kato, Shunsuke Ohtani, Tomoki Ogoshi, "Topologically Self-Locked Chiral Pillar[5]arenes: Unit and Macrocyclic Planar Chirality Interplay for Their Diastereoselective Synthesis and Chiroptical Property, The Joint Conference on Calixarenes and Cucurbiturils. 2025 年度

6. Katsuto Onishi, Shunsuke Ohtani, Kenichi Kato, Shigehisa Akine, Tomoki Ogoshi, “Preparation of molecular glass by mixing benzylated and pentafluorobenzylated pillar[6]arenes”, The Joint Conference on Calixarenes and Cucurbiturils. 2025 年度
7. Ma Chenyi, Shunsuke Ohtani, Kato Kenichi, Ogoshi Tomoki, “Chirality-Controllable Self-Sorting of Pillar[5]arenes”, The Joint Conference on Calixarenes and Cucurbiturils. 2025 年度
8. Cheng Peng, Kenichi Kato, Shunsuke Ohtani, Tomoki Ogoshi, “Planar chirality of pillar[5]arene controlled by dynamic covalent bond”, The Joint Conference on Calixarenes and Cucurbiturils. 2025 年度
9. Tanhao Shi, Shunsuke Ohtani, Kenichi Kato, Tomoki Ogoshi, “Internal and external pockets in pillar[*n*]arene sheets and their host–guest binding beyond cavity volume limitation”, The Joint Conference on Calixarenes and Cucurbiturils. 2025 年度
10. Seina Okada, Kenichi Kato, Shunsuke Ohtani, Tomoki Ogoshi, “Linker-Dependent Gas Adsorption of Network Polymers Using Aminated Trinaphtho[3.3.3]propellane Node”, The 19th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry in conjunction with 9th NanoLSI Symposium. 2025 年度
11. Kenichi Kato, Tomoya Kaneda, Shunsuke Ohtani, Tomoki Ogoshi, “Stereoisomerism and Conformations of Pillar[*n*]arenes and Related [1_{*n*}]Paracyclophanes”, The 19th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry in conjunction with 9th NanoLSI Symposium. 2025 年度

・「特許」
該当なし

・「受賞」
該当なし

以上