



Title	Synthesis of Discrete Aliphatic Polyketones and their Functionalization [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	眞部, 夢大
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第15426号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/89776">http://hdl.handle.net/2115/89776</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	MANABE_Yumehiro_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

# 学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 眞部 夢大

	主査	教授	伊藤 肇
	副査	教授	佐田 和己
審査担当者	副査	教授	佐藤 敏文
	副査	准教授	猪熊 泰英
	副査	准教授	仙北 久典

## 学位論文題名

Synthesis of Discrete Aliphatic Polyketones and their Functionalization  
(脂肪族ポリケトンの単分散合成と機能化)

物質変換、発光、分離などの機能を持つ有機化合物を作り出すことは、持続可能な社会を実現し維持していく上で必須の科学技術である。そのような有機分子の機能は構造に大きく依存しており、構造-機能相関とも呼ばれている。そのため、分子構造を自在に作り出す手法は、ひいては分子機能を自在に創り出す手法になり得る。これまでの合成研究分野においては、芳香環などの剛直な構造を持つユニット同士を互いに連結させることで多彩な分子構造が生み出されてきた。一方で、アルカンのような柔軟な鎖状分子を用いた分子構造の構築は、曲線や網目状といったより複雑な構造を作り出すのに適しているが、意図した構造を誘起し維持することが困難であるため、これまであまり開発が行われてきていない状況にある。

一方自然界では、ポリケトンと呼ばれる鎖状分子を共通の中間体としてポリケチドと呼ばれる多彩な分子構造を持つ二次代謝物を作り出されている。ここでは、脂肪鎖の構造柔軟性とカルボニル基に起因した分子間相互作用、反応性が組み合わされることで、多彩な構造の誘起と固定化が可能となっている。

そこで本研究では、ポリケトン柔軟な鎖状分子として用いた多彩な分子構造の創出および機能開拓を目的として、単分散ポリケトンの合成と化学反応修飾による機能化を行った。

本論文は、脂肪族ポリケトンの設計と単分散合成、化学反応や超分子的手法を駆使した分子構造の誘起、および分子機能の開拓について論じており、全6章から構成されている。

第1章では、ポリケトンの合成、反応性に関連する研究背景が述べられている。天然型の1,3-ジケトン構造を繰り返し単位とするポリケトンは、複雑なケト-エノール互変異性や自発的な分子内環化反応のため、その単離や取り扱いが困難であった。そこで、3,3-ジメチルペンタン-2,4-ジオンを繰り返し単位とする新たなポリケトンの設計によって、反応性と安定性の両立を検討している。

第2章では、脂肪族ポリケトンの単分散合成、およびその基本的な構造の解析について論じられている。3,3-ジメチルペンタン-2,4-ジオンを出発原料として、末端アセチル基のシリル化と酸化銀(I)によるカップリング反応を繰り返すことで、2-20量体までのポリケトン単分散で合成する手法が確立されている。また、4量体未満の短鎖のポリケトンは互いに全く異なる結晶構造を有しているのに対し、5量体以上では共通したらせん構造を取ることが示されている。これはポリケトンの基本的な構造的特徴の解析に留まらず、オリゴマーや高分子化合物における小分子的結晶化と高分子的結晶化の境界長決定に繋がる興味深い知見であると言える。

第3章では、ポリケトンから剛直なロッド状構造を持つ $\pi$ 共役分子への変換について論じられている。ヒドラジンとの定量的な縮合反応と続く酸化反応から得られた $\pi$ 共役分子は、その鎖長に応じて紫外可視吸収スペクトルが長波長シフトする性質が明らかにされている。さらに、5量体以上になると難溶性固体となる性質を利用し、表面上の金属配位性のイミン部位を利用した固液界面における、第10族金属イオンの吸着回収材料への応用が示されている。

第4章では、ポリケトンから誘導されるポリイミンを用いた、遷移金属イオンとの錯形成による二重螺旋や網目状シート構造などの巨大分子構造体の構築について論じられている。中でも、ポリイミンとヨウ化銅(I)との錯形成反応から得られる発光性銅4核クラスターを含むネットワーク錯体は、温度に依存した発光波長の変化を示すサーモクロミズム挙動が明らかにされている。

第5章では、ロタキサン形成によるポリケトンのコンフォメーション誘起を利用した、超分子的手法によるポリケトンの構造制御について論じられている。両端に1,3-ジケトン構造を有するポリケトンピラーアレーンの内部空孔に包接することで、溶液中で多彩なコンフォメーションを取るポリケトンを直線型へと制御することに成功している。さらにこの性質を利用して、ポリケトンから誘導される色素の溶液中における折れ曲がり型構造に由来した吸収波長の溶媒依存性を完全に抑制できることが示されている。

第6章では、本論文の総括ならびにポリケトンの将来性について述べられている。学際的な共同研究によるリチウムイオン伝導性を示す固体電解質の開発や、試験的な癌診断デバイスにおける細胞外小胞の抽出効率を高めるコーティング剤としての医療応用といったポリケトンの高い将来性が示されている。

以上の結果より著者は、3,3-ジメチルペンタン-2,4-ジオンを繰り返し単位とする新たなポリケトンが多彩な分子構造の誘起、固定化、機能発現に利用できることを見出しており、さらなる機能性材料開発においても高い将来性を有していることが期待される。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。