HOKKAIDO UNIVERSITY

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
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15426号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89776
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	MANABE_Yumehiro_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（工学）　氏名　眞部　夢大

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サステイナブルな社会を実現し維持していくために必須の科学技術である。有機分子の機能はその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。例えば、内部空孔を持つ分子の中に別の分子が包接される現象や平面性のπ共役分子がスタッキング構造をとることで電子やホールを輸送する性質は、分子の構造に起因した性質である。構造が機能を創り出すのであれば、分子の構造を自在に作り出す技術が分子機能を自在に創り出す手法になり得る。
分子の構造を自在に作り出す手法としては、遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応が合成研究分野に対して大きな貢献をもたらしてきた。この手法では、芳香環などの比較的剛直な構造を有するユニットを互いに連結させることで様々な分子構造を作り出している。一方で、アルカンのように構造が柔軟な鎖状分子を使って新しい分子構造を作り出そうとする取り組みは、クロスカップリング反応と比較してあまり進んでいない。柔軟性の高い鎖状分子は、ひものように自在に構造を変化させることが可能であるため、曲線的な構造や網目状に入り組んだ構造を作り出すのに最適である。一方で分子の自由度が高いために意図した構造を誘起し、維持することが困難である。
柔軟な鎖状分子を用いる分子合成という観点から自然界の分子合成に着目すると、ポリケチドと呼ばれる二次代謝物の合成において、アセチル CoA から作り出されるポリケトンが共通の中間体として多彩な分子構造を作り出すことが知られている。このポリケトンは、構造柔軟性をもつ鎖状分子でありながら複数のカルボニル基に起因する分子間相互作用や高い反応性を有する。すなわち、柔軟な炭化水素鎖とケトンのシナジーが分子ひもによる多彩な構造の誘起と固定化を可能にしているのである。そこで本研究では、ポリケトンを多彩な分子構造を作り出すための「分子ひも」と捉えることでユニークかつ複雑な分子構造を創出し、新たな分子機能を開拓することを目的として、ポリケトンの単分散合成とその化学反応修飾による機能化を行った。
本論文では、原子レベルで精密に合成可能なポリケトンの設計と合成、化学反応や超分子的手法を用いた分子構造の誘起、それに次ぐ分子機能の開拓について記述しており、全６章から構成されている。
第１章では、ポリケトンの合成とその反応性に関連した研究背景を述べている。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、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単離することが困難であり、本研究の目的を達成するためには、新たなポリケトンの設計が必要となる。そこで、反応性と化合物としての取り扱い易さを両立させるために 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規ポリケトンを発案した。
第２章では、様々な鎖長を持つ単分散ポリケトンの合成を行い、このポリケトンが持つ基本的な構造を調べた。繰り返しユニットとなる 3,3-ジメチルペンタン-2,4-ジオンのモノマーやオリゴマーを出発原料とし、末端アセチル基のシリル化と酸化銀によるカップリング反応のサイクルを経ることで、2〜20 量体までの単分散ポリケトンの自在な合成手法を確立した。合成されたポリケトンは安定な無色固体であり、全てのカルボニル基がケト体で存在していた。４量体未満の短い鎖長を持つポリケトンは、互いに全く異なる結晶構造を持つのに対し、５量体以上では共通した螺旋構造をとることも分かった。この結果はポリケトンの単なる構造解析にとどまらず、オリゴマーやポリマー化合物において小分子的結晶化と高分子的結晶化の境界長を初めて決定した結果ともなった。
第３章以降では、得られたポリケトンから新たな分子構造と機能を導く研究を行った。
第３章では、柔軟なポリケトンからπ共役を持つ剛直なロッド状分子への変換について述べている。ヒドラジンとの定量的縮合反応とそれに次ぐ酸化反応から得られたπ共役分子は、母体となるポリケトン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ことが明らかとなった。５量体以上の長さになると難溶性固体となったが、金属配位性のイミン窒素原子が表面に多数出ていたことにより、液－固界面において第 10 族金属イオンを吸着回収可能な材料開発に繋がった。
第４章では、ポリケトンとヒドラジンの反応から得られるポリイミンに対し、遷移金属イオンとの錯

形成を行うことで、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を行った。特に、ポリイミンとヨウ化銅 (I) の錯形成反応では、発光性 Cu_4I_4 クラスターを含むネットワーク錯体が得られ、温度に依存して発光波長を変化させるサーモクロミズムを示した。
第 5 章では、共有結合を用いずにポリケトンの構造を制御する方法として、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行った。柔軟な炭化水素鎖を主鎖に持つポリケトンは、溶液中で直線型や折れ曲がり型などの様々なコンフォメーションをとっており、そのままの状態では特定の構造を取り出すことができない。しかし、両端に 1,3-ジケトンユニットを持つポリケトンをピラーアレーンの内部空孔に包接することで、溶液中であっても直線型構造が維持されることが分かった。この性質を用いると、ポリケトンから誘導される色素が折れ曲がり型コンフォメーションに由来して吸収波長の溶媒極性依存を示してしまうという現象を完全に無くすことができた。
第 6 章では、第 2 章から第 5 章までの結果を纏めて総括するとともに、ポリケトンの将来性についても論じている。ポリケトンが示すアルカリ金属イオンとの親和性は、国際共同研究を通して電池に重要な固体電解質の開発研究にまで発展している。既に、ポリケトンとリチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドを混合した固溶体がリチウムイオン伝導を示すことを発見しており、今後は修飾反応を施すことで実用的な電解質としての応用も期待できる。また、ポリケトンは医療応用の可能性も広がっている。医学およびデバイス開発の研究者との共同研究から、ZnO ナノロッド表面にポリケトンをコーティングすることで細胞外小胞 (Extracellular Vesicle; EV) の抽出効率が上がることが分かり、試験的な癌診断デバイスも開発できている。
以上の結果より、本論文では 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しいポリケトンが分子構造の誘起と固定化、それに伴う分子機能を発現させることが可能な新しい有機化合物であることを見いだした。ポリケトンの応用性は本論文の成果のみに留まらず、多彩な機能性材料を生み出す原料として高い将来性があることも示されている。