



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Theoretical Study on Amorphous Oligomerization of Organic Molecules and Conformation Determination of Length-controlled Organic Oligomers [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	田代, 啓介
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15864号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/92313
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	TASHIRO_Keisuke_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 田代 啓介

学 位 論 文 題 名

Theoretical Study on Amorphous Oligomerization of Organic Molecules and Conformation Determination of Length-controlled Organic Oligomers

(有機分子の不定形多量化反応と長さが制御された有機多量体のコンフォメーション決定に関する理論的研究)

有機オリゴマーの理論的な研究は、効率的な高分子合成における分子設計の指針として重要である。加えて、近年では有機オリゴマー自体が固有の分子サイズや形状を持ちユニークな挙動を示す例も報告されている。単一の活性点を持つ分子をモノマーとする高分子合成は、素反応への帰着が容易なため量子化学計算を用いた解析は広く行われてきた。しかしながら、複数の活性点が反応に寄与する不定形多量化反応の追跡は、重合数の増加に伴う中間体構造の指数的な増加を原因として系統的な解析は困難であり、挑戦的な課題であった。本論文では不定形多量化反応の反応機構に関して反応経路自動探索プログラムGRRM法を用いた解析をおこない複雑な反応経路ネットワークから多量化反応の鍵となる素反応を特定した。また、気相・溶液相などにおける化合物の配座を決定することは、化学の研究で最も重要な課題の一つであり、それは有機オリゴマーにおいても例外ではない。しかし、特に剛直な化学構造をもたない有機オリゴマーの（絶対）配座を実験的証拠に基づき決定するのは困難であった。本研究では、イオンモビリティ質量分析により得られる衝突断面積と分子動力学計算から得られるスナップショットに対する衝突断面積を対応させることにより、実験と計算の協働により気相における有機オリゴマーカチオン複合系の配座の決定を行った。

本論文は4章で構成される。第1章では使用した計算手法についての概説をおこなうとともに、解析を行った2つの系それぞれの化学的な位置づけをまとめた。

第2章は有機分子の不定形多量化反応について述べた章である。バイオマス由来の有機物から有用な化成品を合成する取り組みは持続可能な社会の達成に向けて重要視されている。2,5-フランジカルボン酸 (FDCA) はポリエチレンテレフタレート代替品の一つであるポリエチレンフタレート原料であり、バイオマス変換における重要な分子の一つである。特に、ヒドロキシメチルフルフラールを酸化することで FDCA を合成する経路は有望な経路として注目されてきた。しかしながら、HMF を基質とした反応系はフミンと呼ばれる複雑な HMF 重合物を生成する副反応が併発することが知られており、FDCA 合成の実用化に向けて大きな障害となっていた。量子化学計算に基づいたフミン生成反応機構の理解は効率的な FDCA 合成の反応設計にむけて決定的な役割を担うと考えられるが、その詳細は未解明なままであった。このような理論的研究を妨げている主な要因は、複雑な反応ネットワークを系統的に解析できる方法論がなかったことにある。近年の系統的な量子化学計算アルゴリズムの進展は目覚ましく、前田らによって開発された反応経路自動探索(GRRM)法は静的なポテンシャルエネルギー曲面上の反応経路の網羅計算を可能にした。本論文では GRRM 戦略の一つである人工力誘起反応(AFIR)法を用いて HMF の酸化による FDCA 合成条件下でのフミン生成反応の包括的な反応経路探索をおこなった。従来未解明であったフミ

ン生成反応機構の鍵となる素反応を特定するとともに、不定形多量化反応に対する AFIR 法の多段階適用の妥当性を実証した。

第3章は長さが制御された有機多量体のコンフォメーション決定に関する理論的研究について述べた章である。猪熊らによって合成された長さが制御された有機多量体は、ひも状の柔軟性をもつ脂肪族ポリケトンである。その柔軟性は1,3-ジケトンと1,4-ジケトンが交互に配列していることに由来し、隣接したポリケトンのような巨大な共役系を持たないため、幅広いコンフォメーションを取ることが可能である。この多量体の興味深い挙動の一つに気相中での金属カチオンとの会合が挙げられる。様々な重合数に対して金属カチオンと多量体が整数比で対応して会合することが確認されており、これは低分子や高分子では観測できない長さが制御されたオリゴマー特有の挙動である。金属カチオン-脂肪族ポリケトンの詳細なコンフォメーションの解明は、このユニークな挙動を制御する指針となる興味深いテーマである。コンフォメーションの解明に向けた実験的な取り組みとしてこの脂肪族ポリケトンにイオンモビリティ質量分析 (IM-MS) が行われた。IM-MS は分子の衝突断面積(CCS)を計測する手法であり、あらかじめ用意した候補構造の CCS の計算値と照合することで、結晶構造では見られない気相中での分子の3次元構造を議論することが可能な手法である。本分子の IM-MS スペクトルは、ある重合数を超えると CCS 分布の分裂が観測され、異なる立体的な性質を持つコンフォメーションが会合に寄与していることが示唆された。上述の構造を特定する手続きは、構造候補が絞られておりかつ明確なピークを持つ IM-MS スペクトルに対しては有効に働く一方、本系のような多数の準安定構造を持つ多量体の構造決定に関しては不適切な取り扱いである。本研究では、多峰性分布を持つ IM-MS スペクトルがみられる脂肪族ポリケトン多量体の構造特定のために、IM-MS で得られた断面積分布を包括的に取り扱うスキームを提案し、ポリケトン8量体の構造に関して3種類の特徴的な構造に分類し、断面積分布の分裂の起源を解明した。

第4章では、本研究で得られた知見をまとめ、今後の展望について述べた。

以上のように、本論文では2種の有機オリゴマーに対してそれぞれ効率の良い量子化学計算アルゴリズムを用いた解析スキームを構築し、未解明であった対象分子の物性を明らかにした。本手法で構築した解析スキームは分子を限定しないため実証された有効性は限定的なものではなく、様々な重合反応の反応機構解析や CCS を用いたコンフォメーション解析に適用可能である。