

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：10101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H06592

研究課題名(和文)新規ポリカルボニル化合物の合成と分子認識材料・機能創出への応用

研究課題名(英文)Synthesis and applicataion of polycarbonyl compounds

研究代表者

吉岡 翔太(Yoshioka, Shota)

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：20775770

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：カルボニル基を高密度に集積した脂肪族ポリカルボニル化合物のオリゴマーを効率的に合成する手法を開発し、更なる分子変換によって新規配位子や色素分子などを生み出すことに成功した。3,3-ジメチルペンタン2,4-ジオンを出発原料としてエノールシリルエーテルへの変換と酸化的カップリング反応を繰り返すことで、アセチルアセトン誘導体を効率的にオリゴマー化できた。オリゴマーはヒドラジンによるイソピラゾール配位子変換や、トリフルオロ酢酸による有機色素分子への変換など様々な機能性物質へと誘導できることを明らかにし、新たな分子デザインの可能性を拓いた。

研究成果の概要(英文)：An efficient synthesis of oligomers of aliphatic polycarbonyl compounds was achieved. The oligomers were also successfully converted into flexible ligands and organic chromophores. An oxidative coupling reaction of enol silyl ether of 3,3-dimethylpentane-2,4-dione gave densely carbonylated oligomers of acetyl acetone derivative bearing 1,3- and 1,4-diketone unit. These oligomers converted into isopyrazole ligand upon treatment with hydrazine and organic chromophores by means of acid treatment.

研究分野：有機化学

キーワード：ポリカルボニル化合物 1,3-ジカルボニル 1,4-ジカルボニル

1. 研究開始当初の背景

ポリカルボニル化合物は、生合成されるポリケチド類に見られることや、1,3-あるいは1,4-ジカルボニル構造などの合成化学的有用性からこれまでの研究が展開されてきた。材料への応用例では、ポリカルボニル構造を主鎖にもつ脂肪族ポリケトン的高分子はその相互作用によって高い強度を示すなどの有用性が知られている。一方で、ポリカルボニル化合物を分子として捉えれば、多数のカルボニル基を有し、他の化合物との多点での分子間相互作用が期待できるにもかかわらず、機能性分子・材料としての応用は高分子などに限られ、ポリカルボニル化合物自身のディスプレイな分子としての機能は未開拓であった。

2. 研究の目的

ポリカルボニル化合物自身が持つ分子機能に着目し、カルボニル基の水素結合能、金属配位能などを最大限に活用した新規生体分子認識材料と3次元有機-金属ハイブリッドチューブ構造の構築を目指す。

3. 研究の方法

本研究は大きく二つに分けた段階によって進めた。第一段階では、カルボニル基を高密度に集積させたポリカルボニル化合物群の合成とその詳細な構造解析を行い、分子自身の特性であるねじれやカルボニル基の3次元的な配置などの情報を明らかにした。続いて第二段階では合成したポリカルボニル化合物を有用な化合物群へと応用するべくイ

ソピラゾール配位子への変換とその三次元構造情報を基に、金属イオンとの配位結合による錯体合成を行った。また、ポリカルボニル化合物のカルボニル基を足掛かりとして更なる変換反応についても検討することで新規有機色素への変換も行った。

4. 研究成果

3,3-ジメチルペンタン 2,4-ジオンを出発原料としてエノールシリルエーテルへの変換と酸化的カップリング反応を繰り返すことで、効率的にアセチルアセトン誘導体をオリゴマー化できることを見いだした。特に酸化的カップリング反応では種々検討の結果、酸化銀を用いた場合に収率良くアセチルアセトン誘導体のエノールシリルエーテルをカップリングさせることができた。合成したオリゴマーはサイズ排除クロマトグラフィーによって安定に単離することができた。得られた2量体や4量体などは分子内に多数のカルボニル基を持つにもかかわらず、1,3-ジカルボニル構造の中央の炭素上に2つのメチル基を導入しているため、クロロホルム中ではエノール化などは観測されず NMR および質量分析によって構造解析することができた。更に2量体や4量体ではエノールシリルエーテル化は末端カルボニル基選択的に反応が進行したため、酸化的カップリング反応によるオリゴマーの更なる伸長が可能で有り、最大で分子内にカルボニル基を16個持つ8量体までの合成に成功した。また、2量体や4量体などは単結晶の作製にも成功し、そのX線結晶構造を明らかにすることにも成功し

た(図1)。

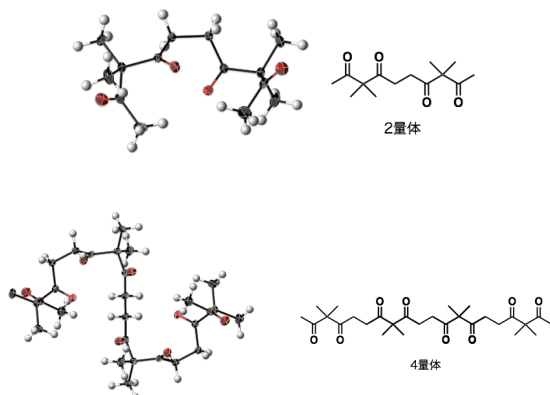


図1. アセチルアセトン誘導体の2量体および4量体の結晶構造

オリゴマーに対してパラトルエンスルホン酸を作用させることで1,4-ジカルボニル部位のみを化学選択的にフラン環へと変換することに成功した。また、ヒドラジンを作用させた場合は1,3-ジカルボニル部位のみがイソピラゾールへと高収率で変換できた(図2)。

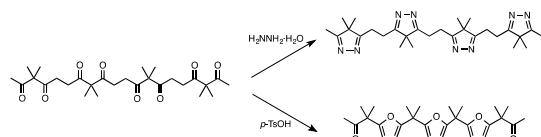


図2. 1,3-および1,4-ジケトン選択的な変換反応

特にこのオリゴイソピラゾールはイミン窒素を配位点として亜鉛イオンやニッケルイオンなど種々の金属イオンと錯形成することを見いだした。亜鉛イオンからは配位高分子が、ニッケルイオンとの錯形成ではディスクリートな錯体を得られた(図3)。

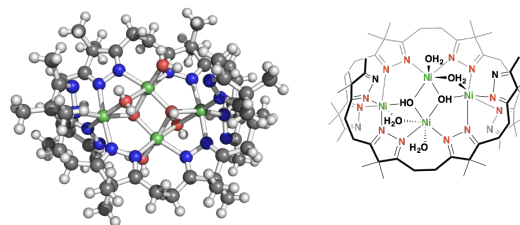


図3. ニッケルイオンとイソピラゾール4量体から得られた錯体の結晶構造

さらに、2量体に対してTFAおよびベンジルアミンを作用させると分子内アルドール反応によってジヒドロペンタレン骨格への環形成が進行することを見いだした。得られたジヒドロペンタレン誘導体に対してジシアノメチレン基を導入することで、固体蛍光を示す有機色素化合物へと変換できることも見いだした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Y. Saito, M. Higuchi, S. Yoshioka, H. Senboku, Y. Inokuma *Chem. Commun.*, accepted. **2018**. 査読有

Doi: 10.1039/C8CC02379D

M. Uesaka, Y. Saito, S. Yoshioka, Y. Domoto, M. Fujita, Y. Inokuma *Communications Chemistry*, **2018**, 1, Article Number 23. 査読有

doi:10.1038/s42004-018-0021-3

〔学会発表〕(計 6 件)

芦田 記子・吉岡 翔太・猪熊 泰英
柔軟な構造を有するオリゴイソピラゾール
配位子の自己組織化挙動の検討
日本化学会第 98 春季年会、2018 年

樋口 雅之・吉岡 翔太・猪熊 泰英
2,5-ジヒドロペンタレンを中心骨格に持つ色
素の合成
日本化学会第 98 春季年会、2018 年

齋藤 結大・吉岡 翔太・猪熊 泰英
高密度にカルボニル基を有する脂肪族ポリ
ケトン上での効率的ジケトン変換反応
日本化学会第 98 春季年会、2018 年

上坂 光晴・吉岡 翔太・猪熊 泰英
オリゴイソピラゾール配位子の求心的およ
び発散的相互作用点を利用した金属錯体の
合成
日本化学会第 98 春季年会、2018 年

吉岡 翔太・上坂 光晴・今 創一郎・堂
本 悠也・藤田 誠・猪熊 泰英
アセチルアセトン誘導体の酸化的カップリ
ング反応による効率的オリゴマー合成
日本化学会第 97 春季年会、2017 年

上坂 光晴・吉岡 翔太・猪熊 泰英
分子内に 16 個のカルボニル基を有する脂肪
族カルボニル化合物の合成
日本化学会第 97 春季年会、2017 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称：ポリカルボニル化合物、その誘導体及
びそれらの製造方法

発明者：猪熊泰英、吉岡翔太、上坂光晴、齋
藤結大

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2018-017419

出願年月日：平成 30 年 2 月 2 日

国内外の別：国内

名称：イソピラゾール化合物及びそれを含む
錯体

発明者：猪熊泰英、吉岡翔太、上坂光晴、齋
藤結大、芦田記子

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2018-017420

出願年月日：平成 30 年 2 月 2 日

国内外の別：国内

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

吉岡 翔太 (YOSHIOKA Shota)

北海道大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：20775770

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：

(4)研究協力者

()