

2022 年度
創発的研究支援事業 年次報告書

研究担当者	猪熊 泰英
研究機関名	北海道大学
所属部署名	大学院工学研究院
役職名	准教授
研究課題名	「中分子ひも」を鍵とする巨大機能性分子の創成
研究実施期間	2022 年 4 月 1 日～2023 年 3 月 31 日

研究成果の概要

長さの異なる単分散ポリケトン¹の網羅的合成を行い、小分子的結晶化と高分子的結晶化が切り替わる境界長の決定に成功した。アセチルアセトン誘導体（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ポリケトン²を2量体から20量体まで単分散化合物として合成・単離し、単結晶および粉末X線回折により結晶状態での構造解析を行った。2～4量体では鎖長に依存して異なるコンフォメーションが現れたが、5量体以降では鎖長に依らず共通した螺旋コンフォメーションとパッキング構造が観測された。このような結晶構造は5量体以上の長鎖オリゴマー混合物でも同様に見られた。この境界長前後でパッキング構造が劇的に変化する事実は、短いオリゴマー化合物で融点³が不規則に変化する現象も説明できた。この成果は、ポリケトンのみならず他の高分子化合物においても比較的短い鎖長で結晶構造の変化が起こることを示唆する重要な結果となった。

一方で、環状ポリケトンから合成される Calix[3]pyrrole 誘導体からは、歪み誘起環拡大反応⁴を使った巨大マクロサイクルの効率的合成が達成された。Cali[3]pyrrole と同様に環歪みエネルギーを持ちながらも環化反応の速度が適度に抑制された Calix[1]furan[1]pyrrole[1]thiophene を合成して環拡大反応を行ったところ、3つの芳香環が規則的に配列された Calix[n]pyrrole 誘導体が効率的に得られた。中でも、単離された n=12 の類縁体について単結晶 X 線構造解析に成功し、関連化合物で最も巨大なマクロサイクルが風車型構造をとることを世界で初めて明らかとした。