



脂肪族ポリケトン鎖から高度に π 共役したポリイミン化合物への変換 Transformation of Aliphatic Polyketones into Highly π -Conjugated Polyimines

眞部夢大¹、上坂光晴¹、米田友貴²、猪熊泰英^{2,3} (¹ 北大院総化、² 北大院工、³ 北大 WPI-ICReDD)

脂肪族ポリケトン鎖は、カルボニル基を起点として芳香環を含む様々な化合物へと変換可能な有用な化合物である。しかし、単純なジケトン繰り返し構造を有する脂肪族ポリケトンでは、カルボニル基同士の位置選択性が得られず、その構造一義的な変換が困難であるという課題がある。当研究室では、1,3-1,4-ジケトン交互繰り返し配列を有する脂肪族ポリケトン鎖を近年報告しており、1,3-ジケトンまたは 1,4-ジケトン選択的な変換反応によって、対応するイソピラゾール環やフラン環への高効率な変換を報告している¹⁾。本研究では、脂肪族ポリケトン鎖から 2 段階での化学・立体選択的な反応によって、高度に π 共役したポリイミン化合物への変換を達成した²⁾。

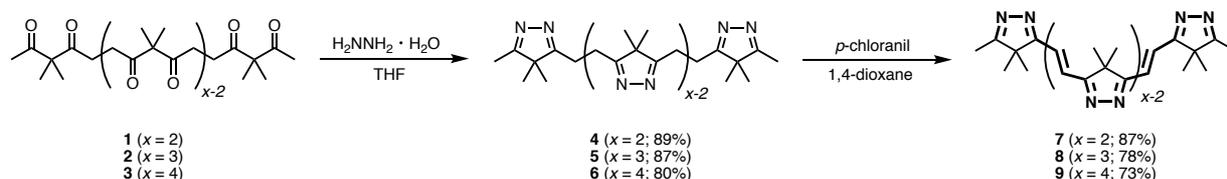


図 1. オリゴケトン 1-3 の共役オリゴイミン 7-9 への 2 段階での変換。

単分散のオリゴケトン 1-3 に対してヒドラジンを作用させると、1,3-ジケトンが選択的にイソピラゾール環へと変換されたオリゴイミン 4-6 が、それぞれ収率 89-80% で得られた。さらに、オリゴイミン 4-6 に *p*-クロラニルを作用させることで、イソピラゾール環を架橋するエチレン鎖が立体選択的に酸化された共役オリゴイミン 7-9 が、それぞれ収率 87-73% で得られた (図 1)。単結晶 X 線構造解析から、共役オリゴイミン 7,8 の架橋ビニレン鎖はいずれも *trans* 型を取っていることがわかった。また、共役オリゴイミン 7-9 の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、共役系の伸長に伴い吸収波長がシフトし、最大で 400 nm 付近の可視領域に吸収極大を有することがわかった (図 2)。続いて、より長いオリゴケトンを含むポリマーに対しても同様にヒドラジンを作用させると、ほぼ全ての 1,3-ジケトンがイソピラゾール環へと変換されたポリイミンが得られた。続く共役ポリイミンへの変換を行ったところ、汎用の有機溶媒や水に不溶な濃茶色の固体が得られた。IR スペクトルから、高度に π 共役された共役ポリイミンが効率的に形成されていることが示唆された。

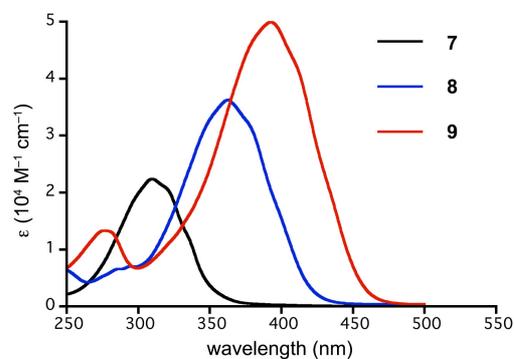


図 2. 化合物 7-9 の UV-VIS スペクトル (溶媒: CH_2Cl_2)

<参考文献>

- 1) M. Uesaka, Y. Saito, S. Yoshioka, Y. Domoto, M. Fujita, Y. Inokuma, *Communications Chemistry*, **2018**, *1*, 23.
- 2) Y. Manabe[†], M. Uesaka[†], T. Yoneda, Y. Inokuma, *submitted*. ([†]: co-first author)

発表者紹介

氏名 眞部夢大 (まなべ ゆめひろ)
 所属 北海道大学大学院総合化学院
 分子化学コース
 学年 修士 2 年
 研究室 反応有機化学研究室

