

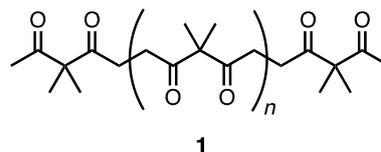


環状ポリケトンのアルカリ金属イオン包接と構造解析 Alkali Metal Ion Capture and Structural Analysis of Cyclic Polyketones

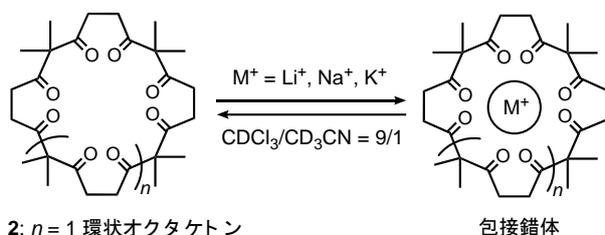
小澤成達¹、眞部夢大¹、Muthuchamy Murugavel²、井手雄紀²、猪熊泰英^{1,2}
(北大院工¹、北大 WPI-ICReDD²)

有機分子によるアルカリ金属イオンの認識と包接は、細胞機能の制御から機能性材料の創出まで広く使われている。このような認識・包接現象のホストとなる有機分子には、金属イオンと配位結合を形成可能な官能基を複数もつ化合物が用いられている。この複数の配位性官能基の繰り返し単位が同様であっても、分子全体の構造が鎖状から環状へと変化することでイオンとの相互作用が大きく変化することがわかっている。

当研究室では、複数のカルボニル基を有する鎖状ポリケトン **1** がアルカリ金属と固溶体を形成し、リチウムイオン伝導を示すことを報告している¹⁾。本研究では、同じ繰り返し単位をもつ環状ポリケトン **2-4** を合成し、ポリケトン鎖における鎖状、環状構造によるイオンとの相互作用の違いを調べた。



環状ポリケトン **2-4** は既に報告されている手法に則って合成を行った^{2,3)}。環状デカケトン **3** (0.5 mM) に対して、 $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN} = 9/1$ (v/v) の混合溶媒中で KAr_4 塩 ($\text{Ar} = 4\text{-chlorophenyl}$) を徐々に加えていくと、ホスト **3** の K^+ イオンとの会合定数は $1.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ と求められた (Scheme 1)。同様の手法によって、他のホスト分子におけるアルカリ金属イオンとの会合定数を算出した (Table 1)。Job plot の結果から、アルカリ金属イオンと環状ポリケトンは 1:1 の比率で錯形成することがわかった。ホスト **3** とカリウム塩の錯体について単結晶 X 線構造解析したところ、カリウムイオンがホスト **3** の環内部において 5 つのカルボニル基から配位結合を受けた構造が確認された。このことから、適度な環サイズと柔軟で高密度にカルボニル基を有する環状ポリケトン **3** がカリウムイオン包接において最適な内部空孔を提供できることが分かった。



2: $n = 1$ 環状オクタケトン
3: $n = 2$ 環状デカケトン
4: $n = 3$ 環状ドデカケトン

Scheme 1. 環状ポリケトンによるイオン包接

Table 1. 環状ポリケトン **2-4** の会合定数

	$\text{Li}^+ [\text{M}^{-1}]$	$\text{Na}^+ [\text{M}^{-1}]$	$\text{K}^+ [\text{M}^{-1}]$
2	n.d.	9.6×10^1	n.d.
3	4.9×10^2	9.2×10^3	1.7×10^4
4	9.0×10^2	1.2×10^3	3.8×10^3

$\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN} = 9/1$ (v/v) の混合溶媒中

<参考文献>

- 1) T. Eriksson, A. Mace, Y. Manabe, M. Yoshizawa-Fujita, D. Brandell, and J. Mindemark, *J. Electrochem. Soc.*, **2020**, 167, 070537.
- 2) P. D. Williams and E. LeGoff, *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 4143.
- 3) G. Cafeo, H. Kohnke, M. F. Parisi, R. P. Nascone, G. L. La Torre and D. J. Williams, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 2695.

発表者紹介

氏名 小澤成達 (おざわなりと)
所属 北海道大学 総合化学院
学年 修士1年
研究室 反応有機化学研究室

