

論文審査の結果の要旨

氏名 宮坂 真司

本論文は6章からなり、第1章では序論、第2章では二つのチオフェンもしくはチオフェン誘導体を有するボランの合成、構造、および光学特性、第3章では二つのチオフェンもしくはチオフェン誘導体を有するボランによるイオンセンシング、第4章ではアリールエチニル基を有するピリジルキノリンの合成、構造、および光学特性、第5章ではボリル基を有するピリジルキノリンによるイオン対センシング、そして第6章では結論および今後の展望について述べている。

第1章では、有機化合物を用いたイオンセンシングの原理を代表的な例とともに示し、その応用について述べている。また、カチオンレセプターとして複素芳香環を、アニオンレセプターとして三配位ホウ素を挙げ、その利点と欠点を例とともに示している。これらの考察を踏まえた上で、カチオンとアニオンを同時に検出するイオン対センサーの設計について述べている。イオン対センサーは生体イメージングや無機塩の選択的抽出、分子ロジックゲートなど幅広い応用が期待されている化合物群であることを示す一方で、イオン対センサーの研究例が非常に少ない理由を述べ、その克服への道筋を考案している。協同的イオン対認識の利用によるエネルギー的損失の軽減だけでなく、レセプターと発色団の機能を同一ユニットに組み込むことで合成を容易にするという戦略は非常に斬新だと言える。

第2章では、ホウ素上に二つのチオフェンもしくはチオフェン誘導体を有するボランの合成と、それらの構造、光学特性について述べている。これらが既知化合物からわずかに一段階で容易に合成でき、かつ既存の三配位ホウ素化合物に比べ立体保護基が少ないにも関わらず、酸素、水に対して高い安定性を示したことは新たな発見であると言える。また、立体保護基が少ないため分子が高い平面性を有していることもその結晶構造から明らかにしている。さらに、 π 共役系を拡張することで可視光領域に吸収、発光を示すようになることも見出している。

第3章では、前章で合成した化合物を用いたイオンセンシングについて述べている。紫外可視吸収スペクトルや蛍光スペクトルの変化から、種々の金属イオンの中で水銀イオンのみを選択的に検出できることを明らかにしている。さらに、フッ化物イオンに対して非常に高い会合定数を有することも見出している。これはホウ素周りが立体的に混雑しておらずフルオロボラートの安定性が向上しているためであることを結晶構造から考察しており、より求核性が低くかさも大きいメタノールとさえ錯形成することを見出している。

第4章では、種々のアリールエチニル基を有するピリジルキノリンの合成と、それらの構造、光学特性について述べている。まず合成において、オルトアミノベンズアルデヒドの簡便な合成法と菌頭反応を利用することで、工程数の短縮と収率の向上を達成している。また、目的化合物の結晶構造から、カチオンレセプターがカドミウムや銀イオンに適したサイズであることを示している。目的化合物の紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルはともに置換基の種類や置換位置によって大きく変化しており、その理由を理論計算による考察とともに述べている。さらに、アミノ基を有する化合物は溶バトクロミズムを示すことを見出している。

第5章では、前章で合成した化合物のうち、ボリル基を有する化合物を用いたイオンセンシングおよびイオン対センシングについて述べている。エチニル基のオルト位にボリル基を導入した化合物はほと

んど蛍光、りん光を示さず、種々の金属イオンもしくはハロゲン化物イオンの添加による発光効率の向上もほとんど見られなかったが、カドミウムイオンとフッ化物イオンを同時に添加した場合に非常に強い緑色のりん光を発することを見出している。すなわち、カドミウムイオンおよびフッ化物イオンの選択的イオン対センシングを達成している。また、この化合物の異性体を用いた同様の検討を行い、結果を比較することで分子設計の妥当性を証明している。さらに、シアン化物イオンを添加することで青色の蛍光を示すことも見出しており、シアン化物イオン選択的センサーとして用いることも可能であると述べている。

以上の研究成果は、小分子による選択的イオン対センシングを初めて達成しただけでなく、イオン対センサーの分子設計における指針を示したという意味で非常に意義深いものであるといえる。これらの知見はイオンセンシングの分野の発展に大きく寄与し、イオン対が関与する様々な現象の解明に大きな貢献をするものと評価される。

なお、本論文は川島隆幸・小林潤司との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験および解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が充分であると判断する。

したがって、博士(理学)の学位を授与できるものと認める。