

氏名(本籍)	坂本直也(茨城県)			
学位の種類	博士(理学)			
学位記番号	博甲第6016号			
学位授与年月日	平成24年3月23日			
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当			
審査研究科	数理物質科学研究科			
学位論文題目	Synthesis and Optical Properties Regulation of Novel Dipyrrins and Their Complexes (新規ジピリン誘導体とその錯体の合成および分光特性制御)			
主査	筑波大学教授	工学博士	鍋島達弥	
副査	筑波大学教授	理学博士	関口章	
副査	筑波大学教授	理学博士	新井達郎	
副査	筑波大学教授	理学博士	木越英夫	

論文の内容の要旨

ジピリンは脱プロトン化によりマイナス一価の二座配位子となり、種々の安定な錯体を形成するため、これまで様々なジピリン誘導体やその金属錯体が報告されてきた。しかしジピリンそのものについての研究は、構造や分光特性の解析に集中しており、ジピリン本来の特異な分光特性を外部刺激により制御した例はほとんどない。一方、ジピリン錯体の研究の大半はBF₂錯体のBODIPYに集中している。これはBODIPYがジピリンと同様な分子全体に共役系が広がった構造を有し、可視領域に強い吸収と蛍光を示すからである。特に、BODIPYの蛍光の特徴として、量子収率が高い、外部環境に依存しない、半値幅が狭い、などが挙げられ、主にバイオイメージングの分野で広く利用されてきた。また近年では、BODIPYに認識部位を導入したセンサーが多数報告され、蛍光プローブとしての有用性が示されている。さらに、BODIPYは置換基の導入により共役系を伸長することで、蛍光波長を調節することが可能である。特に、700 nm以上の近赤外領域で蛍光を発する色素は様々な応用が期待できることから、BODIPYについても蛍光波長の長波長化が盛んに研究されている。

本博士論文では以上の背景に基づき、外部刺激に応答して分光特性が変化するジピリン誘導体の合成を目的とし、新機軸の分光特性制御について検討を行った。また、合成したいくつかの誘導体は近赤外領域で強い蛍光を示すことを明らかにした。

第1章は序論としてジピリンの化学的背景と現状を概観している。第2章においては、2,3-ジメトキシ-1,4-フェニレンを有するポルフィリノイドの合成とカチオン認識について検討を行った。各種分光学的測定や理論計算から、合成した大環状ジピリン三量体は六つのメトキシ酸素からなる空孔によりカチオンを包接し、共役がより効果的に分子全体に広がることで、吸収の長波長シフトが起こることを明らかにした。第3章においては、水素結合に代わる有用な分子間相互作用となることが期待されるものの、これまで全く例のない中性分子におけるBF₂部位と極性化学種との相互作用について明らかにし、環状BODIPY誘導体のセシウムイオン選択的なカチオン認識や第二級アンモニウム塩との擬ロタキサンの形成を実現している。第4章ではBODIPYのα位を連結した鎖状オリゴマーを合成し、BF₂・カチオン相互作用によるカチオン認識と、

カチオンの添加によって起こるフォルダマー形成を利用した分光特性制御を実現している。合成したオリゴマーは近赤外領域において非常に高い発光量子収率を有する化合物であり、外部刺激となるカチオンの添加でその光物性を大きくコントロールできることを明らかにしている。第5章では、安定な高配位ジピリンケイ素錯体の合成に初めて成功し、近赤外領域での高い発光性など、その特異な光学特性について明らかにしている。また5配位ケイ素の特徴を利用して構造変換と分光特性制御を達成している。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は斬新な分子設計に基づいて合成されたジピリンおよびそのホウ素錯体やケイ素錯体を用いることで、ジピリンおよびBODIPYの化学に対して大きなインパクトを与える重要な知見が得られている。例えば、ジピリンとジメトキシフェニレンスパーサー間の共役のカチオン添加によるコントロールやそれによる吸収波長の制御、BODIPYのBF₂部位とカチオンとの引力的な新しい相互作用の発見、またこれを用いた新規なカチオン認識と擬ロタキサンの形成、近赤外蛍光や大きなストークスシフトを示す鎖状BODIPYオリゴマーの開発とこれを用いたカチオンの添加による可逆的なフォルダマー形成と分光特性の制御、さらには、ジピリンの五価ケイ素錯体を合成し、ケイ素上への置換基導入および、シラノールとシロキサンの相互変換を利用した分光特性の制御手法の開発、などを達成している。これらの成果はこれまでのジピリン類、及びその錯体の化学に新規な手法を提供するとともに機能化の新境地を切り拓くものであり、基礎的な面にとどまらず、応用の面からも極めて重要なものと判断される。

平成24年2月13日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。