

氏名（本籍）	町谷 功司（大阪府）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲 第35号
学位授与日付	平成22年3月25日
専攻	システム工学専攻
学位論文題目	Molecular Design of Novel Photochromic Ligands and Photocontrol of Their Metal-Ion Complexing Behaviors and Spectroscopic Properties 【邦題】新規フォトクロミック配位子の分子設計とその金属イオン錯形成挙動および分光学的性質の光制御
学位論文審査委員	(主査) 教授 木村 恵一 (副査) 教授 坂本 英文 准教授 矢嶋 撰子

論文内容の要旨

環状ポリエーテルであるクラウンエーテルは、1967年にデュポン社の研究員であった C. J. Pedersen により偶然に発見された。このクラウンエーテルは、環の大きさによりさまざまなカチオンを選択的に取り込むことが可能であり、さらに、クラウンエーテルの酸素原子を窒素や硫黄などの原子に置き換えたアザクラウンエーテルやチアクラウンエーテルでは、遷移金属イオンなどに対して高い親和性を有することが知られている。また、カリックスアレーンは、複数のフェノール分子がホルムアルデヒドと脱水縮合した環状化合物であり、その疎水性空洞内に小さな疎水性分子を包接することが知られている。特に、フェノール性水酸基をエステルなどで置換したカリックスアレーン誘導体では、金属イオンなども包接する能力を持つ。今日では、クラウンエーテルやカリックスアレーンを骨格として、さまざまな金属イオン、なかでも鉛や水銀など有害な金属イオン定量のためのセンサーへの応用に関する研究が盛んに行われている。

スピロベンゾピラン誘導体は、紫外光照射によって 365 nm 付近に吸収を持つスピロピラン体から 550 nm 付近に吸収を持つメロシアニン体へ異性化し、可視光照射または熱によって元へ戻る典型的なフォトクロミック化合物として知られている。近年、スピロベンゾピラン部位を導入したクラウンエーテル誘導体は、紫外光を照射しない場合でも、金属イオンとの錯形成によりメロシアニン体へ異性化することが明らかになった(図 1)。この現象は、クラウンエーテル部位と金属イオンとの錯形成が双性イオンであるメロシアニン体をより安定化させるためであり、金属イオンとフェノレートアニオンとの相互作用が錯体の安定化に大きく寄与している。その錯体に対して可視光を照射してスピロピラン体へ異性化させると、双性イオンが消失するために錯体の安定性は大きく減少する。このように、スピロベンゾピラン部位を含むクラウンエーテル誘導体では金属イオンに対する錯形成能を光によって制御可能であるため、それらの現象を利用した数多くの研究が知られている。しかしながら、その多くはアルカリ金属イオンに代表される一価の金属イオンとの錯形成の光制御に関するものであり、多価金属イオンに関する報告例は少ない。

本研究では、以上のことに鑑み、特に多価金属イオンとの錯形成能に優れたアザクラウンエーテルおよびカリックス[4]アレーンに、光応答性を示すスピロベンゾピラン部位を導入した新規な光機能性配位子を合成し、それらの金属イオン錯形成能や金属イオン抽出能ならびに分光学的性質の光制御について検討した。

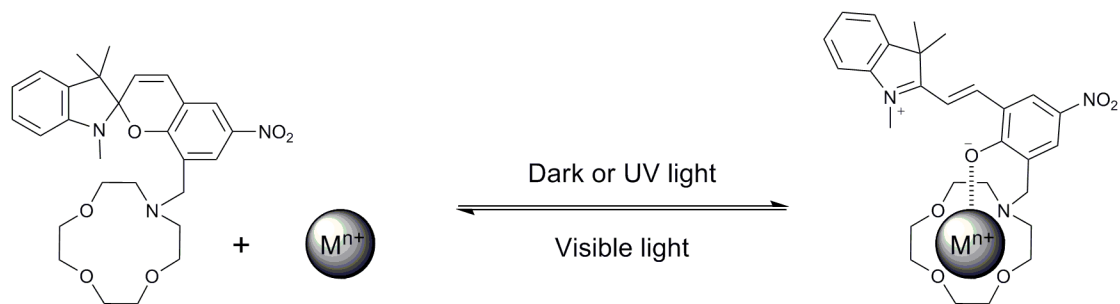


図 1 クラウン化スピロベンゾピランの金属イオン錯形成に伴う異性化挙動

第一章では、ジアザクラウンエーテルに 2 つのスピロベンゾピランを導入したクラウン化ビス(スピロベンゾピラン)の金属イオン錯体の構造を、 $^1\text{H NMR}$ や X 線構造解析により詳細に検討した (図 2)。ジアザ-12-クラウン-4 誘導体のカルシウム(II)イオン錯体の X 線構造解析の結果では、錯形成に誘起されて 2 つのスピロベンゾピラン部位はともにメロシアニン体に異性化し、そのフェノラートアニオンがカルシウム(II)イオンと相互作用していることが明らかとなった。しかしながら、そのリチウム(I)イオン錯体においては、2 つのスピロベンゾピランのうちのどちらか一方のみがメロシアニン体に異性化していることが $^1\text{H NMR}$ の結果から明らかとなった。このことから、金属イオン錯体中のスピロベンゾピランの異性化挙動は、捕捉された金属イオンの電荷に大きく依存することが示唆された。

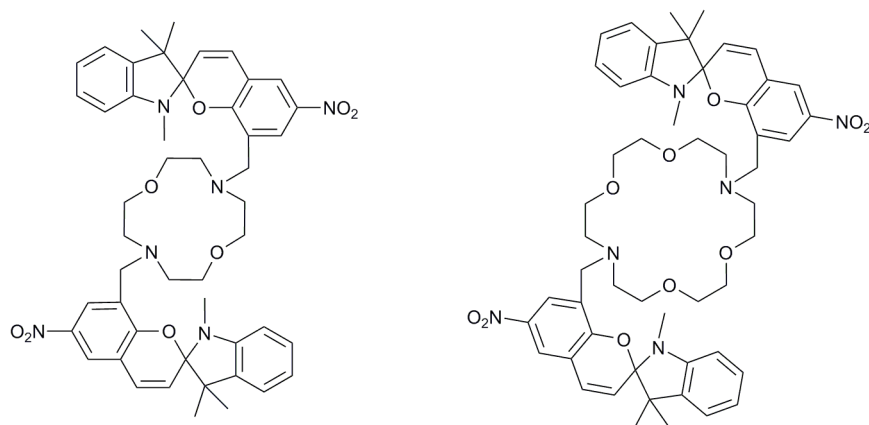


図 2 クラウン化ビス(スピロベンゾピラン)

第二章では、多価金属イオンに対してより高い親和性を付与することを目的として、テトラアザクラウンエーテルを主骨格として、3 つのカルボキシル基と 1 つのスピロベンゾピラン部位を有する新規配位子 (図 3) を合成し、それらの金属イオン錯形成に伴うスピロベンゾピラン部位の異性化挙動について検討した。

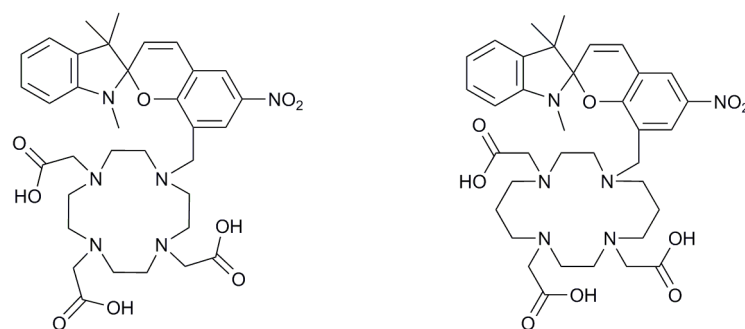


図 3 3つのカルボキシル基と1つのスピロベンゾピラン部位を有するテトラアザクラウンエーテル誘導体

表 1. Eu^{3+} 錯体の蛍光特性

	モル吸光係数 / $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$ at 366 nm	最大蛍光波長 / nm	ϕ_{total}^{*1}	ϕ_{Eu}^{*2}
暗時	1.2×10^4	617	1.4×10^{-4}	4.4×10^{-5}
可視光照射時	8.2×10^3	617	8.3×10^{-5}	8.3×10^{-5}

*1 メロシアンニン体と Eu^{3+} から生じる蛍光の量子収率

*2 全蛍光強度からメロシアンニン体由来の蛍光強度を除いて算出した Eu^{3+} 由来の蛍光の量子収率

これらの化合物は水溶性であり、pH 7.4の水溶液中で金属イオン錯形成に伴うスピロベンゾピラン部位の異性化挙動を評価した。アルカリ土類金属(II)イオン添加時において、テトラアザ-12-クラウン-4 誘導体では金属イオン濃度に依存してメロシアンニン体由来の吸光度が増大した。また、どちらの化合物においても、亜鉛(II)イオン添加時において、その濃度増加とともにメロシアンニン体由来の吸光度が減少した。この結果は、アザクラウンエーテルの窒素原子に付加していたプロトンと亜鉛イオンとのイオン交換反応と、それに伴う六配位錯体の形成によりメロシアンニン体からスピロピラン体への逆異性化が生じたためと考えられる。希土類金属(III)イオンを添加した場合には、メロシアンニン体由来の吸収極大波長が大きく短波長シフトし、クラウンエーテルに捕捉された希土類金属イオンとメロシアンニン体のフェノレートアニオンが非常に強く相互作用していることが示唆された。このことから、希土類金属イオンの特徴的な蛍光をスピロベンゾピラン部位の異性化挙動、つまり光により制御できる可能性が予測される。

第三章では、希土類金属イオンに高い親和性を示す3つのカルボキシル基と1つのスピロベンゾピラン部位を有するテトラアザ-14-クラウン-4のユーロピウムイオン錯体の蛍光挙動とその光制御について検討した。その結果、スピロベンゾピラン部位を励起($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$)することで、ユーロピウム(III)イオンに由来する特徴的な蛍光を得ることができた。また、暗時、および可視光照射した試料溶液のユーロピウムイオンの蛍光量子収率を算出した結果(表1)、測定溶液に可視光を照射してスピロピラン体に異性化させることで、量子収率が約2倍に増大した。これらのことから、ユーロピウムイオンの蛍光はスピロベンゾピラン部位からの励起エネルギー移動により増感され、スピロベンゾピラン部位の光異性化により制御できることが示唆された。

第四章では、1つのスピロベンゾピランと3つのエチルエステル基、あるいは3つのジエチルカルバモイル基を有するカリックス[4]アレーン誘導体を合成(図4)し、それらの金属イオン錯形成能と金属イオン抽出能の光制御について検討した。

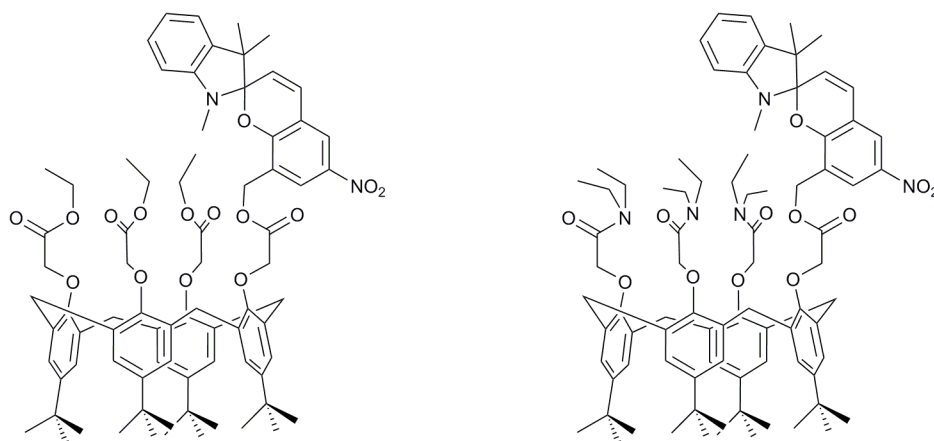


図4 3つのエチルエステル基またはジエチルカルバモイル基と1つのスピロベンゾピランを有するカリックス[4]アレーン誘導体

以上、本研究では、光応答性部位としてスピロベンゾピランを有する、クラウンエーテル誘導体やカリックス[4]アレーン誘導体を合成し、それらの金属イオン錯体構造、金属イオン錯形成能、金属イオン抽出能、およびそれらの分光学的性質について多くの知見を得た。特に、蛍光性の希土類金属イオンとの錯体は、外部刺激である光を利用することで、量子収率を自在に制御できることが判明し、新しい外部刺激応答性蛍光イメージングに応用できることが期待される。

論文審査の結果の要旨

本研究では、光応答性を示すスピロベンゾピラン部位をテトラアザクラウンエーテルおよびカリックス[4]アレーン分子に導入した新規配位子を合成し、それらの金属イオン錯体の構造解析、金属イオン錯形成挙動、抽出挙動およびその希土類金属錯体の発光挙動について検討した。

第一章では、ジアザクラウンエーテルに2つのスピロベンゾピランを導入したクラウン化ビス(スピロベンゾピラン)の金属イオン錯体の構造解析を詳細に行った。第二章では、多価金属イオンに対する親和性をより高めるために、テトラアザクラウンエーテルを主骨格とし3つのカルボキシル基と1つのスピロベンゾピラン部位を有する新規配位子を設計・合成し、それらの金属イオン錯形成に伴うスピロベンゾピラン部位の異性化挙動について調べた。第三章では、希土類金属イオンに高い親和性を示す3つのカルボキシル基と1つのスピロベンゾピラン部位を有するテトラアザ-14-クラウン-4のユーロピウムイオン錯体の蛍光挙動とその光制御について検討した。第四章では、1つのスピロベンゾピラン部位と3つのエチルエステル基、あるいは3つのジエチルカルバモイル基を有するカリックス[4]アレーン誘導体を合成し、それらの金属イオン錯形成能と金属イオン抽出能の光制御について調査した。

以上の研究の結果、分子設計した化合物およびそれらの金属イオン錯体構造、金属イオン錯形成能、金属イオン抽出能およびそれらの分光学的性質について多くの知見を得ることができた。特に、蛍光性の希土類金属イオンとの錯体において、光によって量子収率を自在に制御でき、新しい光応答性蛍光イメージングの材料として有望であることを見出した。

当該論文は、新しい研究成果を含んでおり、優れた研究であることが認められた。このことは、権威ある学会誌で数編の研究論文として公表され、また、国内外の学会においても数多くの口頭発表がなされていることから明らかである。さらに、予備審査の結果を受けて、新たな研究結果を得たうえ論文を加筆修正したことを確認した。

以上の結果および博士論文公聴会を含む審査委員会の審査により、本論文は博士論文として価値あるものと認める。

最終試験の結果の要旨

平成 22 年 2 月 10 日、全審査員出席のもとに学位申請者に対し、論文内容およびこれに関する事項について試問を行い、最終試験において合格と判定した。