

学 位 論 文 題 名

Macromolecular Design, Precise Synthesis, and
Anion Sensing Property of Poly (phenylacetylene)s
Bearing Anion Receptors(アニオンレセプターを有するポリフェニルアセチレンの
合成とアニオン検出に関する研究)

学位論文内容の要旨

ATP、AMP、双性アミノ酸などに代表されるアニオン種は、生体内の様々な生化学的プロセスで重要な役割を担っている。さらに、産業廃水中のリン酸イオンや大気中の硝酸イオン、硫酸イオンなどは環境保全における重要な測定対象である。このように、様々なアニオン種の定性、定量分析の必要性が医療や環境測定を含むあらゆる領域で高まっている。以上の背景より、アニオンセンサーの開発が近年活発に検討されている。しかしながら、アニオンセンサーの開発はカチオン種や中性種に対するセンサーと比較して非常に立ち後れているのが実情であり、そのためアニオンセンサーの開発は非常に重要なテーマとなっている。アニオンセンサーの構成要素には検出部位ならびにアニオン捕捉部位が必要不可欠である。一般的に、アニオンを捕捉するためには、水素結合供与性の官能団を三次元的に巧妙に配列する必要がある。そのために、トリス (2-アミノエチル) アミン骨格、ステロイド骨格、カリックスアレン骨格、大環状構造などの基本骨格をセンサー分子内に導入する必要性があり、合成化学的な観点からの改善が強く望まれている。そこで、 π -共役系ポリマーである立体規則的ポリアセチレン類のらせん構造に着目した。具体的には、 π -共役ポリマーである立体規則的ポリアセチレン類をアニオンセンサーの出力部位として用いることで、アニオンセンサーの実現に必要な下記の二つの要素を同時に達成可能であることが強く期待された。具体的には、立体規則的ポリアセチレン類を用いることで、アニオンレセプターの三次元的配列 (効率的なアニオン認識の達成)、および π -共役主鎖に由来する色調変化 (センシング能の賦与) の同時達成が期待された。以上のように、本論文では高分子構造の立体的性質を活用したアニオンセンサーの分子設計、精密合成、および得られた高分子化合物の機能評価を目的とした。

本論文は 6 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、本研究の背景および目的について述べた。

第 2 章では、アニオンレセプターとしてアミド基を有し、L-ロイシンで修飾したポリフェニルアセチレン (1) を合成し、アニオン認識能の評価を行った。THF 中、1 の円二色性 (CD) スペクトルにおいて、ポリマー主鎖に由来する波長領域で明瞭なコットン効果は観察されなかった。一方、アニオンゲストをポリマー溶液に添加することで、1 の円二色性 (CD) スペクトルにおいて、ポリマー主鎖に由来する波長領域で明瞭なコットン効果が観察された。従って、ポリマー側鎖のアミド基とアニオンゲストがホスト・ゲスト相互作用すると、ポリマー主鎖の構造変化が促進されたことが明らかとなった。1 のアニオン認識能は用いるアニオンゲストの塩

基性度に強く依存しており、塩基性度の高いゲスト化合物、例えばフッ化物イオンや酢酸イオンを強く認識した ($K_a \approx 1.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$)。通常、アミド基単体では十分なアニオン認識能を発揮できないことが明らかになっている。従って、**1** の主鎖らせん構造はアミド基の精密配列およびそのアニオン認識への応用に有用であることを見出した。

第3章では、アニオンレセプターとしてスルホンアミド基を有し、L-アスパラギン酸で修飾したポリフェニルアセチレン (**2**) を合成し、アニオン認識能の評価を行った。THF 中、**2** はポリフェニルアセチレン主鎖に由来する UV 吸収を示し、溶液の色は黄色であった。一方、塩基性度の高いフッ化物イオンや酢酸イオンをポリマー溶液に添加すると、**2** の溶液は黄色から赤色へと劇的に変化し、**2** の UV スペクトルも劇的に長波長シフトした。さらに、これらのアニオンゲストをポリマー溶液に添加すると、**2** の CD スペクトルにおいて、ポリマー主鎖に由来するコットン効果が劇的に変化した。以上のように **2** は、スルホンアミド基とアニオンゲストとの相互作用をその色調およびらせん構造変化として出力可能なアニオンセンサーとして振る舞うことを見出した。

第4章では、アニオンレセプターとしてウレア基を有し、L-ロイシンで修飾したポリフェニルアセチレン (**3**) を合成し、アニオン認識能の評価を行った。THF 中、**3** はポリフェニルアセチレン主鎖に由来する UV 吸収を示し、溶液の色は黄色であった。一方、塩化物イオン、臭化物イオン、酢酸イオンをポリマー溶液に添加すると、**3** の溶液は黄色から赤色へと劇的に変化し、**3** の UV スペクトルも劇的に長波長シフトした。さらに、これらのアニオンゲストを系に添加することで、**3** の CD スペクトルにおいて、ポリマー主鎖に由来するコットン効果が劇的に変化した。通常、ウレア基のホスト・ゲスト相互作用は、アニオンゲストの塩基性度が高いゲストを認識することが知られている。しかしながら、**3** は 160~190 nm のイオン半径を有するアニオンゲストに対する高いセンシング能を示した。以上のように、ウレア基のらせん状配列によりゲスト選択性が制御可能であることを明らかにした。

第5章では、ポリマー **3** に加え、さらにウレア基レセプターを有するポリフェニルアセチレンを5種類のアミノ酸で修飾したポリマーを合成し (**4a~4e**)、側鎖構造がアニオン認識能に及ぼす影響に関して述べた。具体的には、L-ロイシン誘導体 (**3**)、L-イソロイシン誘導体 (**4a**)、L-アラニン誘導体 (**4b**)、L-フェニルアラニン誘導体 (**4c**)、L-アスパラギン酸誘導体 (**4d**)、および L-グルタミン酸誘導体 (**4e**) を用いた。**3** および **4a~4e** の合成は、側鎖構造に関わりなく、高分子量体のポリマーを高収率で得ることが可能であった。THF 中、**4a~4e** は酢酸イオンを認識することで、その溶液の色は黄色から赤色へと劇的に変化し、**4a~4e** の UV スペクトルもそれぞれ劇的に長波長シフトした。このことから、ウレア基を有するポリフェニルアセチレンのアニオン検出能が普遍的であることを明らかにした。さらに、酢酸イオン存在下、**4a~4e** の CD スペクトルにおいて、ポリマー主鎖に由来するコットン効果の強度および符号が側鎖構造に大きく依存していることを明らかにした。以上のように、導入する側鎖構造により、ウレア基を有するポリフェニルアセチレンのアニオン応答性が制御可能であることを明らかにした。

第6章は総括であり、らせん構造を利用したアニオンレセプターの三次元配列とそのアニオン応答性についてまとめた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 野 環

副 査 教 授 大 熊 毅

副 査 教 授 田 口 精 一

副 査 教 授 平 尾 明 (東京工業大学大学院

理工学研究科)

副 査 教 授 八 島 栄 次 (名古屋大学大学院

工学研究科)

学 位 論 文 題 名

Macromolecular Design, Precise Synthesis, and Anion Sensing Property of Poly (phenylacetylene)s Bearing Anion Receptors

(アニオンレセプターを有するポリフェニルアセチレンの
合成とアニオン検出に関する研究)

ATP、AMP、双性アミノ酸などに代表されるアニオン種は、生体内の様々な生化学的プロセスで重要な役割を担っている。さらに、産業廃水中のリン酸イオンや大気中の硝酸イオン、硫酸イオンなどは環境保全における重要な測定対象である。このように、様々なアニオン種の定性、定量分析の必要性が医療や環境測定を含むあらゆる領域で高まっている。以上の背景より、アニオンセンサーの開発が近年活発に検討されているが、アニオンセンサーの開発はカチオン種や中性種に対するセンサーと比較して非常に立ち後れているのが実情であり、そのためアニオンセンサーの開発は非常に重要な課題となっている。アニオンセンサーの構成要素には検出部位とアニオン捕捉部位が必要不可欠である。一般的に、アニオンを捕捉するためには、水素結合供与性の官能基団を三次元的に巧妙に配列する必要がある、合成化学的な観点からの改善が強く望まれている。このような背景のもと、本論文は、 π -共役ポリマーである立体規則的ポリアセチレン類をアニオンセンサーの出力部位として用いた新しいアニオンセンサーの分子設計、精密合成、および得られた高分子化合物の機能評価を目的とした。

本論文の概要および評価される成果などについては以下に要約される。

著者はアニオンレセプターを有するポリフェニルアセチレンを精密合成し、アニオン性ゲストとのホスト・ゲスト相互作用について検討した。側鎖官能基や異なるアニオンレセプターを導入した8種類のポリマーを、ロジウム錯体による配位重合法を用いて精密に合成した。全てのポリマーがらせん状に配列されたアニオンレセプターによるアニオンゲスト認識能を示すことを明らかにした。

また、ポリマーのアニオン認識能はポリマー側鎖に導入するアニオンレセプターの化学構造によって精密に制御できることを見出した。これら一連の検討において、アニオンレセプターを有する π -共役系ポリマー合成法の確立にとどまらず、らせん状配列に基づくアニオン認識能の発現を可能にしたことは本研究の重要な成果である。具体的には、通常、アニオンレセプターのひとつであるアミド基単体では十分なアニオン認識能を発揮できないことが明らかになっているが、ポリフェニルアセチレンの側鎖にアミド基を導入することで、アミド基の精密配列およびそのアニオン認識への応用に有用であることを見出した。

さらに、アニオンレセプターとしてスルホンアミド基を導入したポリフェニルアセチレンを合成し、アニオンレセプターの化学構造がアニオン認識能に与える影響の評価を行った。その結果、スルホンアミド基を導入したポリマーは、スルホンアミド基とアニオンゲストとの相互作用をその色調として出力可能なアニオンセンサーとして振る舞うことを見出した。この結果より、導入するアニオンレセプターの構造により、アニオン認識能が制御可能であることを見いだした。また、本研究において、高分子化合物のらせん構造を巧みに活用することで、アニオンレセプターのゲスト選択性が制御可能であることを見いだした。つまり、ウレア基単体のホスト・ゲスト相互作用は、アニオンゲストの塩基性度と強い相関があることが知られているが、ウレア基をらせん状に配列する事で、160–190 pm のイオン半径を有するアニオンゲストに対する高いセンシング能を発揮することを見いだした。従って、本研究の成果はらせん構造を巧みに利用したアニオン認識の方法論を確立したとともに、新たな興味深い現象を見出し、関連分野の研究領域の拡大に繋がるものである。著者はまた、6種類の側鎖構造の異なるウレア基アニオンレセプターを有するポリフェニルアセチレンを合成し、側鎖構造がアニオン認識能に多大な影響を及ぼすことを見いだした。さらに、ここで得られた6種類のポリマーを用いることで、パターン認識によるゲスト分子の識別が可能であることを明らかにした。この様なパターン認識を用いた高度なセンシング技術の確立は本研究の重要な成果の一つである。

これを要するに、著者はらせん状に配列されたアニオンレセプターによるアニオンゲスト認識の方法論を確立し、さらに、ポリマー側鎖構造の差異が生み出すゲスト認識情報の多様化に基づくアニオンゲストのパターン認識を達成した。すなわち、ポリフェニルアセチレンのらせん場がアニオンレセプターの三次元的配列およびそのアニオン認識への応用において有用であることを明らかにした。この成果はらせん状ポリマーやホスト・ゲストケミストリーのみならず、刺激応答性材料、センサー素子、分離・分割材料などの関連分野の今後の発展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。