

氏名	石琨
授与した学位	博士
専攻分野の名称	学術
学位授与番号	博甲第3258号
学位授与の日付	平成18年 9月30日
学位授与の要件	自然科学研究科物質分子科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Studies on Functional Imidazole Derivatives Possessing a Bis(15-crown-5) Moiety (ビス(15-クラウン-5)部位を有する機能性イミダゾール誘導体に関する研究)
論文審査委員	教授 木村 勝 教授 高木謙太郎 教授 佐竹恭介

学位論文内容の要旨

Although, several investigations have been focused on luminescence modulation by chelation with metal cations using bidentate ligands or crown ether systems, a bis (crown ether) system has not yet been used for modulation of CL reactions. In the CL reaction of 2-(Phenyl and 4-dimethylaminophenyl)-4-hydroperoxy-4-3',4'-(15-crown-5)phenyl-5-3",4"--(15-crown-5)phenyl-4H-isoimidazoles possessing a bis (15-crown-5) moiety, the rate acceleration was observed in the presence of K⁺, Rb⁺, and Cs⁺ due to the holding effect of the bis crown moiety, but no rate acceleration was observed by Li⁺ and Na⁺ due to the template effect of the crown moiety. The acceleration of the CL reaction rates is ascribable to the conformational change induced by the scissor-like motion of the bis-crown moiety assisted by the holding effect.

論文審査結果の要旨

石君の博士論文は1877年のRadziszewskiにより発見されたロフィンの化学発光の延長線上にある研究である。これまでには発光効率を上げる目的で、ロフィン類の置換基効果、溶媒効果などを機軸に研究が行われてきた。最近は発光機構の解明も視野に入れた基礎研究も盛んである。金属イオンの添加効果なども検討され、分析化学の応用研究も盛んに行われている。石君はロフィンの化学発光能と金属イオン取り込み能を持つビスクラウン部位を組み合わせて、化学発光系に機械的なねじれを誘起させ、発光効率を高くしたり、反応速度を増大させたりする化学発光工具とでも称すべき機械を創作する目標をたてた。化学発光工具の作成に当たり、まずは出発物質のビス（15-クラウン-5）を内臓するベンジル誘導体の良い合成法がなかったので、新しい高効率合成法を確立した。そのベンジル誘導体を用い、イミダゾール誘導体へと導き、さらに目的のハイドロペルオキ誘導体へと導いた。15-クラウン-5は K^+ , Cs^+ などとは1:2錯体を、また Li^+ , Na^+ などとは1:1の錯体を形成すると言われている。イミダゾールのビスクラウン誘導体の蛍光挙動も調査され、金属イオンを入れることで蛍光が弱くなった。ハイドロペルオキシ誘導体はビスクラウン部位とハイドロペルオキシ部は同じ軸上に結合しているために、ビスクラウン部位にねじれが発生するとハイドロペルオキシ部位も自動的に動き配座の変化が誘起される。1:2錯体を形成する金属カチオンはビスクラウン部位にハサミで物を切るときと同じ動きを引き起こす。結合軸を中心とした回転は化学発光反応の遷移状態へ押し上げる方向と同じなので、 K^+ , Cs^+ などは速度促進が期待できる。1:1錯体となる Li^+ , Na^+ などはねじれを誘起しないので速度促進は期待できない。実験結果はこの予想と同じ結果になった。これらの成果は最近始まった分子機械の創作という新分野を開く糸口となると思われる。以上の結果は、博士（学術）を与えるのに十分の内容と認められた。