

【審査結果の要旨】

本博士論文は、超分子化学を駆使した低分子ゲル化剤の合成と評価及び、蛍光色素を指向した π 共役系化合物の合成と評価を通じて、新たな機能性分子の開発を目的としたものである。

まず、トリペプチドを骨格とした超分子ゲルの開発では、33 種類のトリペプチドを合成し、16 種類の溶媒に対するゲル化能を評価している。その中で、Boc-Ser-Val-Gly-OBn がトルエンに対して高いゲル化能を持つことを見出した。このトルエンゲルの溶液状態からゲルが形成される過程を IR 測定で追跡し、その吸収スペクトルの変化からトリペプチド分子が分子間水素結合によって逆平行 β シート型で超分子集合体を形成し、その繊維状構造に溶媒分子を取り込んだ結果、ゲルが形成されることを明らかにした。

ついで、汎用蛍光色素であるフルオレセインに着目し、フルオレセインにベンゼン環を追加して π 系を拡張し、近赤外発光色素への展開を試みた。まず、鍵化合物としてキサントンに着目し、キサントン骨格の全ての位置にベンゼン環を追加縮環した (ジ)ベンゾキサントン類を網羅的に合成した。合成の最終工程では既知法で目的物を得ることが困難であったが、新たに塩基性条件下での環化反応を開発した。合成した (ジ)ベンゾキサントン類はすべて蛍光性であり、励起波長はほぼ同じ領域であるのに対して、発光波長には大きな違いが見られ、四色の色調を示すことを明らかとし、マルチカラー蛍光色素群の可能性を示した。

最後にベンゼン環拡張フルオレセイン (ナフトフルオレセイン) を網羅的に合成し、光学特性を評価している。その結果、合成した化合物のいくつかは、極めて大きなストークスシフトを示し、近赤外領域での発光に成功している。さらに構造と機能の相関を精査し、近赤外領域で発光する構造及び量子収率が高くなる構造の傾向を見出した。また合成した化合物を細胞に導入し、汎用蛍光顕微鏡で容易に検出可能な発光を確認し、ベンゼン環拡張フルオレセインの実用性・有用性を示している。

以上、本論文は、超分子化学に基づく小分子の集合制御と、それに起因する溶媒のゲル化現象を見出している。また、(ジ)ベンゾキサントン類の新規環化反応による網羅的合成を達成し、合成した π 系拡張キサントン類の機能として、発光波長が π 系の構造に大きく依存し四領域に分布することを見出している。最後に、 π 系拡張フルオレセインの選択的合成法を確立し、近赤外蛍光色素としての機能を見出した。これらの成果は広くソフトマテリアル領域、生体を指向した蛍光プローブ開発に適用可能と思われ、博士論文として十分な価値を有すると判断した。

6 最終試験の結果の要旨

平成 25 年 8 月 22 日午前 10 時より図書館視聴覚室において、博士学位論文発表会を参加者 (約 30 名) からの秘密保持誓約書記入のもと行った。口頭発表後、質疑応答が行われた。質問の内容は、博士論文全体を通じての一貫性、反応メカニズムおよび量子化学計算の結果の解釈、反応条件の検討、細胞導入実験の改善点など多岐にわたり、概ね適切に回答した。

以上より、最終試験の結果は審査員全員一致で合格とした。