

## 論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨の公表

学位規則第8条に基づき、論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を公表する。

|          |   |
|----------|---|
| ○氏名      | 寺島 嘉孝（てらしま よしたか）  |
| ○学位の種類   | 博士（理学）  |
| ○授与番号    | 甲 第883号   |
| ○授与年月日   | 2013年3月31日  |
| ○学位授与の要件 | 本学学位規程第18条第1項<br>学位規則第4条第1項                                       |
| ○学位論文の題名 | 集合化可能なアニオン認識分子の合成   |
| ○審査委員    | （主査）民秋 均（立命館大学薬学部教授）<br>前田 大光（立命館大学薬学部准教授）<br>花崎 知則（立命館大学生命科学部教授） |

### <論文の内容の要旨>

局所的な電荷部位を有するイオン種からなるマテリアルとは対照的に、正電荷種（カチオン）および負電荷種（アニオン）をいずれも集合体の構成コアユニットとすることで、次元制御されたイオン性マテリアルの構築が可能になる。この場合、積層可能な平面状イオンを構成ユニットとするのは有効であるが、平面状アニオンを入手するためには、過剰電子の安定化や非局在化が不可欠な要素である。このとき、 $\pi$ 共役系アニオンレセプターとアニオンから形成される「レセプター-アニオン会合体」は平面状アニオンになりうる。そこで、学位申請者は非環状型アニオンレセプターであるジピロリルジケトンハウ素錯体に注目し、ジピロリルジケトンハウ素錯体に多様な置換基導入を行い、レセプターからなる集合体およびレセプター-アニオン会合体と対カチオンから形成される集合体について、その構造と物性を検証した。

学位申請者は、相互作用部位を修飾したジピロリルジケトンハウ素錯体を合成し、水素結合ドナー部位やハウ素周辺を修飾した脂溶性レセプターが超分子ゲルを形成し、アニオン応答性の有無を検証した。また、多様な側鎖置換基を導入したジピロリルジケトンハウ素錯体を構成ユニットとしたイオン性ソフトマテリアルの形成に成功し、幅広い温度範囲でサーモトロピック液晶を発現することを明らかにした。さらに、レセプター骨格へ水素結合性側鎖やフルオラス性側鎖を導入することで、溶媒依存型の集合体や熱安定性の高い中間相を発現することを見出した。

### <論文審査の結果の要旨>

本研究によって、アニオンレセプターから形成される多様な集合形態が、周辺置換基に依存した挙動を示すことが明らかとなった。ピロール N 部位を修飾した脂溶性レセプターによってアニオン応答性の有無が組織体中でも検証可能なことを見出し、ホウ素周辺を精査することによって異なる集合化挙動を示すことが明確となった。また、水素結合性基を導入した脂溶性レセプターは既存の脂溶性レセプターとは異なる集合化挙動を示し、種々の分光測定によって集合化の駆動力が分子間水素結合であることを明らかにした。サーモトロピック液晶性を示す一連の脂溶性レセプターは、ホウ素周辺修飾によって異なる構成ユニットを基盤とした中間相を示すことを見出し、平面状対カチオンを導入した電荷種集合体が電荷積層型集合体からなる中間相を発現することを明らかにした。さらに、フルオラス性レセプターの合成に成功し、それらがサーモトロピック液晶性を示し、平面状対カチオンを導入した電荷種集合体が既存の脂溶性レセプターより高い温度領域で中間相を発現することを明らかとした。

以上の内容をふまえ、論文評価の詳細を以下に示す。

- (1) ピロール N 部位やホウ素周辺を修飾した、また修飾芳香環を導入した脂溶性レセプターが集合化によって超分子ゲルやサーモトロピック液晶を発現し、組織体でのアニオン応答性の有無を明らかにしたことは、評価に値する。
- (2) 水素結合性側鎖を導入したアニオンレセプターが溶媒依存型集合体を形成し、その集合化挙動を解明したことは、評価に値する。
- (3) 平面状アニオンである種々の脂溶性レセプター-アニオン会合体と平面状対カチオンから形成される電荷積層型集合体が、レセプターに依存した組織構造を形成することを見出したことは、評価に値する。

本論文の審査に関して、2013 年 2 月 6 日（水）10 時 00 分～11 時 10 分イーストウイング 6 階生命科学部・薬学部演習室 1 において公聴会を開催し、学位申請者寺島嘉孝による論文要旨の説明の後、審査委員によって学位申請者に対する口頭試問を行った。各審査委員および公聴会参加者より質疑がなされたが、いずれの質問に対しても学位申請者の回答は適切なものであった。よって、以上の論文審査と公聴会での口頭試問結果を踏まえ、本論文は博士の学位に値する論文であると判断した。

#### <試験または学力確認の結果の要旨>

本論文の主査は、学位申請者と本学大学院理工学研究科総合理工学専攻博士課程後期課程在学期間中に、研究指導を通じ、日常的に研究討論を行ってきた。また、本論文提出後、主査および副査はそれぞれの立場から論文の内容について評価を行った。

学位申請者は、本学学位規程第 18 条第 1 項該当者であり、論文内容および公聴会での質疑応答を通して、学位申請者が十分な学識を有し、博士学位に相応しい学力を有していると確認した。

以上の諸点を総合し、学位申請者に対し、本学学位規程第 18 条第 1 項に基づいて、「博士（理学）立命館大学」の学位を授与することが適当であると判断する。