

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410150

研究課題名(和文) ボロン酸と糖類の反応に関する基礎研究-ボロン酸金属錯体による糖類の定量-

研究課題名(英文) A fundamental study on the reaction of boronic acid with saccharide-determination of saccharide with metal complexes having boronic acid moiety-

研究代表者

石原 浩二 (Ishihara, Koji)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：20168248

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：糖類検出を目的とするボロン酸センサーは有機・生命化学分野において数多く研究開発されているが、それらの研究は発光効率の改善に主眼が置かれており、「反応をいかに効率よく進行させるか？」といった基礎化学的研究は全く行われていない。本研究では、反応速度論を用いて、センサーとして働いているのはボロン酸なのかボロン酸イオンなのかを特定し、また、それらが糖のどの異性体を検出しているのかを特定することにより、センシングのメカニズムの詳細な解明を行った。また、その解明結果に基づき、より効率の良い検出が可能なボロン酸を含む高発光性金属錯体を合成し、反応に伴う発光特性の変化を利用して糖類の高感度定量を試みた。

研究成果の概要(英文)：A number of luminescent boronic acid-based sensors for sugars, which utilize a reversible reaction between boronic acid and diol, have been exploited so far. However, a fundamental study on how efficiently progresses the sensing reaction is lacking. In this study, we have performed at first equilibrium and kinetic study on the reactions of some boronic acids with diols in aqueous solution in order to get fundamental information for their reactions, which resulted in proposing a universal reaction mechanism of boronic acid with diol. Then, we have performed similar study on the reactions of boronic acid with sugars to identify the reactive species of boronic acid and a sugar in the sensing reaction, and proposed a comprehensive sensing mechanism. Based on the mechanism, we have designed and synthesized highly luminescent metal complexes with boronic acid moiety, and tried to determine a sugar with monitoring the change in luminescence due to its reactions with these complexes.

研究分野：分析化学、溶液化学

キーワード：ボロン酸 糖の定量 金属錯体 反応機構

1. 研究開始当初の背景

(1) ホウ酸(B(OH)₃)やその一置換体であるボロン酸(RB(OH)₂)は、糖類を含む多くのジオール類と反応し、安定なキレート化合物を生成する。この反応は、無機分析化学におけるホウ素の定量法や、有機・生命化学分野における糖類検出のためのボロン酸誘導体センサー(Chemosensor)の反応に用いられており、今や多くの専門書に記載されている。特に、後者のChemosensorの開発は今日でも活発に行われているが、これらの開発研究はセンサーの高感度化に向けた検出部位周辺の分子設計に主眼が置かれているため、「ボロン酸と糖類との反応をいかに効率よく進行させるか?」という本質的な課題について、溶液化学的・反応機構論的な検討が十分になされているとは言い難い状況にあった。

(2) 申請者らは、長年にわたって金属錯体を含む無機溶液反応の平衡論的・速度論的研究を展開している。その一環として、ボロン酸の反応を利用しているボロン酸センサーや薬剤開発分野に対し、ボロン酸の反応性・反応機構の正しい基盤情報を提供すべく、溶液化学的基礎研究を推進してきた。その結果、ボロン酸(RB(OH)₂)のジオール類(H₂L)との錯形成反応は、従来の金属錯体の錯形成反応とは異なる特異な反応因子に支配される反応であり、配位子がより多くのプロトンを有するほど速く反応し(L²⁺ > HL⁺ > H₂L)、また、多くの場合、三配位ボロン酸(RB(OH)₂)は四配位ボロン酸イオン(RB(OH)₃⁻)よりも反応性が高く、RB(OH)₂がごく微量にしか存在し得ない塩基性水溶液中においても、RB(OH)₂の反応は常に起こることを見出した。この結果は、「ボロン酸センサーはすべてpH 10以上のアルカリ性水溶液中でしか機能せず、ボロン酸イオンはボロン酸に比べはるかに反応活性であると推定されていることなどから、「センサーとして働くのはボロン酸イオンのみである」というボロン酸を利用した糖類センサー開発分野における「定説」を覆す成果となった。また一方で、これらの結果から、生成物(RB(L)(OH)⁻)側に平衡を片寄らせてボロン酸センサーの感度を高めるためには、単純に溶液のpHを高くすれば良いわけではなく、溶液のpHをボロン酸とジオールのpK_a(それぞれpK_a^BとpK_a^Lとする)の相加平均に等しい値(pH = (pK_a^B + pK_a^L)/2)に設定する必要があることがわかった。すなわち、ヒトの血液のpH(約7.4)において、ボロン酸センサーによってグルコース(pK_a^L = 12.3)を最も感度良くセンシングするためには、pK_a^B = 2.5のボロン酸を用いる必要がある。したがって、ボロン酸のpK_aを如何に低くするかが感度向上の鍵となる。

2. 研究の目的

(1) ボロン酸とジオールの反応の平衡論的・速度論的精密測定を行い、厳密解析を行うこ

とにより、反応活性種の特定制を行い、普遍的な反応機構を確立する。

(2) ボロン酸と糖の反応の平衡論的・速度論的精密測定と厳密解析を行うことにより、ボロン酸センサーによる糖のセンシングのメカニズムを解明する。

(3) ボロン酸で糖(ジオール)を検出すること、ジオールでホウ素(ホウ酸)を検出することは表裏一体の関係にあるため、ジオール部位を有する発光性金属錯体の合成およびボロン酸部位を有する発光性金属錯体の合成を行う。これらの金属錯体の発光特性を利用して、ホウ素および糖類の高感度定量を実現する。

3. 研究の方法

(1) ボロン酸と糖との反応の速度論的・平衡論的精密測定と厳密解析を行う。

現在までに合成されているボロン酸のうち、最もpK_aが低い3-および4-ピリジルボロン酸とそれらの*N*-メチル誘導体と、*D*-グルコース、*D*-フルクトースやソルビトール等の単糖類との反応をとりあげ、pH 9~11のアルカリ性において、ボロン酸に対して糖過剰の条件下で、ボロン酸の紫外・可視吸収スペクトルの時間変化を追跡することにより反応速度定数を測定する。また、NMR法および吸光度法により平衡定数の測定と生成物の同定を行う。測定結果を解析し、反応活性種の特定制を試みる。また近年にわかに医薬化学分野で注目を浴びている分子内環状ボロン酸エステルbenzoxaboroleと糖との反応も詳細に検討する。

(2) ビピリジンジオール、フェナントロリンジオールおよびビピリジルボロン酸配位子の合成を行う。これらの配位子は市販されていないため、自ら合成する。

ピリジルボロン酸(PyB(OH)₂)は二つのpK_aをもつが、pH滴定の結果、3-ピリジルボロン酸のボロン酸部位のpK_aは4.40、ピリジニウムのpK_aは8.27であった。また、4-ピリジルボロン酸は2つのpK_aが共に低く、4.00と8.02であった。さらに、3-および4-PyB(OH)₂のピリジン環炭素に置換基を導入するとボロン酸部位のpK_aは高くなる一方で、ピリジン窒素への置換基(Me, benzyl, Pt(terpy)²⁺, etc.)の導入ではpK_aはほとんど変化せず、かつ水溶性が著しく高くなることがわかった。つまり、ピリジルボロン酸類が金属イオンに配位してもボロン酸部位の酸性度はほとんど変化しないと予想される。3-および4-PyB(OH)₂(N)を配位子とする混合配位子金属錯体([M(N⁺C)₂(N)₂]ⁿ⁺, N⁺C = phenylpyridine)や、合成した二座配位子(N⁺N)を有する混合配位子錯体([M(bpy)₂(N⁺N)]ⁿ⁺, [M(N⁺C)₂(N⁺N)]ⁿ⁺)を合成する。中心金属(M)としては、白金(II)、(IV)、

ルテニウム(II)およびイリジウム(III)を用いる。

4. 研究成果

(1) ボロン酸($\text{RB}(\text{OH})_2$)とジオール類(H_2L)との反応は旧くから研究されており、反応機構が提案されているが、これらの反応機構は極めて不完全であり、pHが上昇するにつれて、生成物(ボロン酸-ジオール錯体) ($\text{RB}(\text{L})(\text{OH})^-$)の生成量が増加し、極大に至り、やがて減少するという実験事実を全く説明することができない。また、水溶液中の反応生成物は、 ^{11}B NMRにより四配位四面体型 ($\text{RB}(\text{L})(\text{OH})^-$)であることが示されているにも拘わらず、三配位平面型としている場合がある。本研究では、ボロン酸の水溶液中における諸反応を完全に説明できる反応機構を提案するために、速度論および平衡論の両面から研究を行った。

まず、ボロン酸($\text{RB}(\text{OH})_2$)とジオールとの反応の反応機構を解明するために、反応速度論的に反応活性種の特定を行った。その結果、多くの場合、三配位のボロン酸($\text{RB}(\text{OH})_2$)の方が、その共役塩基である四配位ボロン酸イオン($\text{RB}(\text{OH})_3^-$)よりも反応活性であるため、 $\text{RB}(\text{OH})_2$ が微量にしか存在し得ないような高いpHの水溶液においても、 $\text{RB}(\text{OH})_2$ の反応は常に進行していることが分かった。すなわち、酸性では $\text{RB}(\text{OH})_2$ の反応が、中性~塩基性では $\text{RB}(\text{OH})_3^-$ に加えて $\text{RB}(\text{OH})_2$ の反応が起こっていることが分かった。

次に、三配位錯体($\text{RB}(\text{L})$)の酸解離定数 K_a^{BL} の実測を試みた。生成物を定量的に生成させることは不可能であり、pHを変えると生成物の量も変化するため、直接 K_a^{BL} を測定することは不可能である。そのため、種々のpHで条件生成定数を測定し、それらのpH依存性から K_a^{BL} を算出した。その結果、 K_a^{BL} はボロン酸の K_a よりも約5桁大きい値($\text{p}K_a^{\text{BL}} = 2.0 \sim 2.8$)であり、pH 5~11の水溶液中では、生成物は定量的に四配位($\text{RB}(\text{L})(\text{OH})^-$)状態であることがわかった。

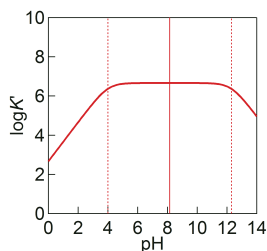


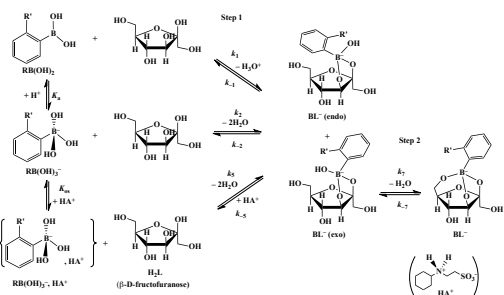
Fig. 1. 4-(N-Me)Py⁺B(OH)₂ ($\text{p}K_a^{\text{B}} = 3.96$)とD-fructose ($\text{p}K_a^{\text{L}} = 12.3$)の反応の $\log K$ のpH依存性

以上の速度論的・平衡論的測定結果から、ボロン酸とジオールの反応系に条件生成定数の考え方を適用すれば、ボロン酸の水溶液内の諸反応を完全に説明できることが分かった。すなわち、分析化学の基礎的概念を適用することにより、普遍的な反応機構を構築することができた。¹⁾また、ボロン酸の $\text{p}K_a$

($\text{p}K_a^{\text{B}}$)とジオールの $\text{p}K_a$ ($\text{p}K_a^{\text{L}}$)が大きく異なる反応系の場合には、Fig. 1のように、条件生成定数(K')の値は、 $\text{pH} = (\text{p}K_a^{\text{B}} + \text{p}K_a^{\text{L}})/2$ において極大値をとるわけではなく、 $(\text{p}K_a^{\text{B}} + 1) < \text{pH} < (\text{p}K_a^{\text{L}} - 1)$ において極大値が維持されることがわかった。すなわち、このpH領域でセンサーの感度は最大に維持されることがわかった。¹⁾

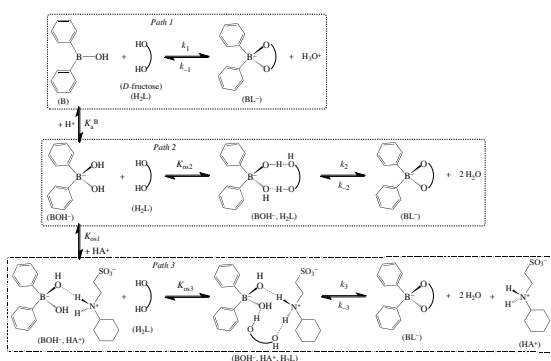
(2) ボロン酸との生成定数が大きいことで知られるD-fructoseとフェニルボロン酸類(フェニルボロン酸、2-メチルフェニルボロン酸、2-イソプロピルフェニルボロン酸、およびベンザオキサボロール)との反応の反応機構を解明するために、分光光度法を用いて速度論的に反応活性種の特定を行った。その結果、いずれのボロン酸との反応でも、反応は二段階の逐次反応であり、比較的大きい吸光度変化を伴い、数秒で終わる速い反応に続いて、変化が寡少で数十秒~数分を要する遅い反応が起こることがわかった。速い反応は、過剰に用いた糖の濃度やpHへの依存性が確認されたことから、ボロン酸と糖の分子間反応と考えられるが、遅い反応は、依存性は殆ど確認されなかった。NorrildとEggertは、 ^{13}C NMRの結果から、反応生成物はD-fructoseの5つの異性体のうち、 β -D-fructofuranoseがボロン酸に二座で配位した2,3-二座配位錯体(endoとexo)と、三座で配位した2,3,6-三座配位錯体であると報告している。²⁾観測された逐次反応が、それぞれ、2,3-二座配位錯体と2,3,6-三座配位錯体の生成に対応すると考えると、遅い反応は二座配位から三座配位への分子内反応と言うことになる。このことを確認するために、D-fructoseが三座に配位し得ないジフェニルボリン酸($\text{Ph}_2\text{B}(\text{OH})$)を用いて、D-fructoseとの反応を分光学的に追跡したところ、反応は一段階の反応で、後続反応は全く観測されなかった。オルト位の置換基がD-fructoseとの反応に及ぼす効果を ^1H NMRを用いて詳細に検討した結果と合わせると、遅い反応は二座から三座への分子内反応であると結論づけられる。一方、一段目の反応は、緩衝剤により加速効果を受けたが、これはボロン酸イオンが緩衝剤(CHES)の陽イオンとイオン対を生成するためであることが ^1H NMRにより明らかとなった。

以上の結果を総合すると、フェニルボロン酸誘導体とD-fructoseの反応機構はScheme 2で表される。すなわち、フェニルボロン酸誘導体の反応においては、一段目でボロン酸、ボロン酸イオン、および緩衝剤の陽イオンとイオン対を生成しているボロン酸イオンの3つの化学種が、D-fructoseの5つの異性体のうちの β -D-fructofuranoseとのみ反応してendo型およびexo型の二座配位錯体を生成し、二段目で、exo型のみが三座配位錯体に変化する。この成果は、ボロン酸と糖の反応機構を詳細に解明した初めての例である(投稿中)。



Scheme 1 アルカリ性水溶液中のフェニルボロン酸誘導体とD-fructoseの反応の反応機構

次に、ジフェニルボリン酸の反応を詳しく検討した。この反応の速度定数は、過剰のD-fructoseの濃度が高くなるにつれ、頭打ちになる傾向を示した。また、反応はpH緩衝剤の濃度が高いほど速くなることが分かった。反応物と緩衝剤の相互作用を¹H NMR等を用いて詳細に検討した結果、緩衝剤の陽イオンとボリン酸陰イオン(Ph₂B(OH)₂⁻)がイオン対を生成し、また、ボリン酸イオンとD-fructoseとの間でも会合が起こることが分かった。更に、ボリン酸イオン、緩衝剤陽イオン、およびD-fructoseからなる三元会合体の生成を考える必要があることも分かった。以上のことを考慮した反応機構はScheme 2で表される。この機構により、実験結果を完全に説明することができる。³⁾



Scheme 2 アルカリ性水溶液中のジフェニルボリン酸とD-fructoseの反応の反応機構³⁾

(3) 本研究で合成した二座配位子を用いて、発光性Pt(II)、Ru(II)、およびIr(III)錯体を合成した。

[Ir(ppy)₂(bpyB)](ClO₄)、[Pt(ppy)(acac)]、[Ru(bpy)₂(bpyB)](ClO₄)₂、[Ir(ppy)₂(bpy-diol)](ppy: 2-フェニルピリジン, bpyB: 2,2'-ビピリジル-4-ボロン酸, acac: アセチルアセトナト, bpy: 2,2'-ビピリジン, bpy-diol: 2,2'-ビピリジル-3,3'-ジオール)等の発光性金属錯体を多数合成し、分光学的方法によるキャラクタリゼーションとX線結晶構造解析を行った。結晶解析の一例をFig. 2に示す。

反応に伴う発光強度の変化を利用して、例えば[Ir(ppy)₂(bpy-diol)]により、約10⁻⁴ Mのホウ素の定量が可能であることがわかつ

た。また、[Ir(ppy)₂(bpyB)](ClO₄)の場合には、発光により約10⁻⁶ MのD-fructoseの定量が可能であることがわかった。

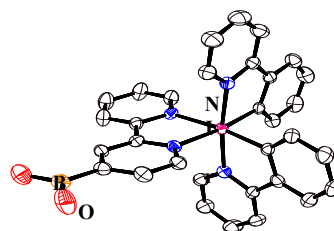


Fig. 2 [Ir(ppy)₂(bpyB)]⁺のORTEP図

<引用文献>

- ① Y. Furikada, et al., *Chem. Eur. J.*, **20**, 13194-13202 (2014).
- ② J. C. Norrild and H. Eggert, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**, 2583-2588 (1996).
- ③ Y. Sobue, et al., *J. Mol. Liq.*, **217**, 29-34 (2016).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計9件)

- ① Yukika Sobue, Tomoaki Sugaya, Satoshi Iwatsuki, Masahiko Inamo, Hideo D. Takagi, Akira Odani, and Koji Ishihara, “Reaction mechanism of diphenylboronic acid with D-fructose in aqueous solution”, *J. Mol. Liq.*, **217**, 29 - 34 (2016). DOI: 10.1016/j.molliq.2015.07.062, 査読有り。
- ② Keito Fukuda, Tomoaki Sugaya, Koji Ishihara, “Crystal structure of [5-bromo-2-(pyridin-2-yl-kN)-phenyl-k¹C¹](pentane-2,4-dionato-k²O,0')-platinum(II)”, *Acta Cryst.*, E71, 1259-1261 (2015). DOI: 10.1107/S2056989015017478, 査読あり。
- ③ Yuki Furikado, Tomomi Nagahata, Takuya Okamoto, Tomoaki Sugaya, Satoshi Iwatsuki, Masahiko Inamo, Hideo D. Takagi, Akira Odani, and Koji Ishihara, “Universal Reaction Mechanism of Boronic Acid with Diol in Aqueous Solution: Kinetics and the Basic Concept of a Conditional Formation Constant”, *Chem. Eur. J.*, **20**, 13194-13202 (2014). DOI: 10.1002/chem.201403719, 査読あり。
- ④ Takuya Okamoto, Asumi Tanaka, Eisuke Watanabe, Takehiro Miyazaki, Tomoaki Sugaya, Satoshi Iwatsuki, Masahiko Inamo, Hideo D. Takagi, Akira Odani, and Koji Ishihara, “Relative Kinetic

Reactivities of Boronic Acids and Boronate Ions toward 1,2-Diols”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2389-2395 (2014). DOI: 10.1002/ejic.201400040, 査読あり。

- ⑤ Eisuke Watanabe, Chiaki Miyamoto, Asumi Tanaka, Kenzo Iizuka, Satoshi Iwatsuki, Masahiko Inamo, Hideo D. Takagi, and Koji Ishihara, “Relative kinetic reactivity of boronic acid and boronate ion towards Tiron, 2,2'-biphenol, and propylene glycol”, *Dalton Trans.*, **42**, 8446-8453 (2013). DOI: 10.1039/c3dt50283j, 査読有り。

[学会発表] (計 52 件)

- ① “Syntheses of cyclometalated square-planar platinum(II) complexes with boronic acid ligands and their reactivities toward D-Fructose”, Keito FUKUDA, Tomoaki SUGAYA, Satoshi IWATSUKI, Masahiko INAMO, Hideo D. TAKAGI, Akira ODANI, Koji ISHIHARA, 環太平洋国際化学会議 2015 (2015 Pacificchem), ハワイ, 2015年12月18日。
- ② “Influence of the equatorial halide ligands on the axial ligand substitution reactions of pivalamidato-bridged Pt(III) binuclear complexes with halide ions and olefins”, Yu Kamezaki, Takaaki Terada, Junya Toda, Tomoaki Sugaya, Satoshi Iwatsuki, Koji Ishihara, Kazuko Matsumoto, 環太平洋国際化学会議2015 (2015 Pacificchem), ハワイ, 2015年12月18日。
- ③ “Kinetic study on the reaction of diphenylborinic acid with D-fructose”, Yukika SOBUE, Tomoaki SUGAYA, Satoshi IWATSUKI, Masahiko INAMO, Hideo D. TAKAGI, Akira ODANI, Koji ISHIHARA, 環太平洋国際化学会議 2015 (2015 Pacificchem), ハワイ, 2015年12月18日。
- ④ “Syntheses and Properties of Iridium(III) Complexes Bearing Diol Ligands and their Reactivity to Boric acid”, Yui TABEI, Yuri FUJIOKA, Tomoaki SUGAYA, Koji ISHIHARA, 環太平洋国際化学会議2015 (2015 Pacificchem), ハワイ, 2015年12月18日。
- ⑤ “Syntheses and properties of platinum(IV) complexes having diol moiety and their reactivity to boric acid” Yuta SAMUKAWA, Yiqing GU, Tomoaki SUGAYA, Koji ISHIHARA, 環太平洋国際化学会議2015 (2015 Pacificchem), ハワイ, 2015年12月18日。
- ⑥ “Hydrogen bond induced photoluminescence behavior of Iridium(III) complexes”, T. Sugaya, F. Takahashi, S. Tanaka, K. Isoda, M. Tadokoro, K. ISHIHARA, 環太平洋国際化学会議2015 (2015 Pacificchem), ハワイ, 2015年12月18日。
- ⑦ “Relative kinetic reactivities of boronic acid and boronate ion”, Yota Suzuki, Daichi Matsukawa, Tomoaki Sugaya, Koji Ishihara, 環太平洋国際化学会議2015 (2015 Pacificchem), ハワイ, 2015年12月16日。
- ⑧ “Syntheses and Properties of Iridium(III) Complexes with Boronic Acid Ligands and Their Reactivity towards D-Fructose”, Mari TAKATA, Tomoaki SUGAYA, Satoshi IWATSUKI, Masahiko INAMO, Hideo D. TAKAGI, Akira ODANI, Koji ISHIHARA, 環太平洋国際化学会議2015 (2015 Pacificchem), ハワイ, 2015年12月16日。
- ⑨ 「ビピリジンボロン酸類を有する白金(II)錯体の合成とフルクトースに対する反応性の評価」, 福田桂都・萱谷知明・岩月聡史・稲毛正彦・高木秀夫・小谷明・石原浩二, 第38回溶液化学シンポジウム, 高知, 2015年10月21日。
- ⑩ 「ジフェニルボリン酸とD-フルクトースの反応に関する速度論的研究」, 祖父江ゆき香・萱谷知明・岩月聡史・稲毛正彦・高木秀夫・小谷明・石原浩二, 第5回CSJ化学フェスタ2015, 東京, 2015年10月14日。
- ⑪ 「ボロン酸配位子を有する白金(II)錯体の合成とフルクトースに対する反応性の評価」, 福田桂都・萱谷知明・岩月聡史・稲毛正彦・高木秀夫・小谷明・石原浩二, 第5回CSJ化学フェスタ2015, 東京, 2015年10月13日。
- ⑫ 「フェナントロリンジオールを有する発光性 Ir(III)錯体の合成とホウ酸のセンシング」, 田部井唯・藤岡侑里・萱谷知明・石原浩二, 第65回錯体化学討論会(奈良女子大学), 2015年9月22日。
- ⑬ 「ボロン酸配位子を有するシクロメタレート型白金(II)錯体の合成とフルクトースに対する反応性の評価」, 福田桂都・萱谷知明・岩月聡史・稲毛正彦・高木秀夫・小谷明・石原浩二, 第65回錯体化学討論会(奈良女子大学), 2015年9月22日。
- ⑭ 「2,2'-bipyridine-3,3'-diol を有する白金(II)錯体の合成およびホウ酸との反応性の評価」, 寒川雄太・顧憶晴・萱谷知明・石原浩二, 第65回錯体化学討論会(奈良女子大学), 2015年9月22日。
- ⑮ 「3-ニトロフェニルボロン酸と三座トリオール配位子との錯形成反応解析」, 岩月聡史・岸和樹・石原浩二, 第65回錯体化学討論会(奈良女子大学), 2015年9月21日。
- ⑯ 「ジフェニルボリン酸と D-フルクトースの反応に関する速度論的研究」, 祖父江ゆき香・萱谷知明・岩月聡史・稲毛正

- 彦・高木秀夫・小谷明・石原浩二, 第65回錯体化学討論会(奈良女子大学), 2015年9月21日。
- ⑰ 「ボロン酸部位を有する発光性 Ir(III)錯体の合成及び D-fructose に対するセンシング性の評価」, 高田麻里・萱谷知明・岩月聡史・稲毛正彦・高木秀夫・小谷明・石原浩二, 第65回錯体化学討論会(奈良女子大学), 2015年9月21日。
- ⑱ 「ボロン酸(RB(OH)₂)とボロン酸イオン(RB(OH)₃)の反応性の逆転はあるのかーボロン酸の酸性度と反応速度の相関に着目した反応速度論的研究ー」, 鈴木陽太・松川大地・萱谷知明・石原浩二, 日本分析化学会第64年会(九州大学), 2015年9月9日。
- ⑲ 「4-ピリジルボロン酸のD-フルクトースに対する反応性に関する速度論的研究」, 田部井唯, 須賀昭房, 萱谷知明, 岩月聡史, 稲毛正彦, 高木秀夫, 小谷明, 石原浩二, 第37回溶液化学シンポジウム, 佐賀, 2014年11月13日。
- ⑳ 「ボロン酸とD-ソルビトールの反応に及ぼす緩衝剤の影響」, 田中康揮, 萱谷知明, 岩月聡史, 稲毛正彦, 高木秀夫, 小谷明, 石原浩二, 第4回CSJ化学フェスタ2014, 東京, 2014年10月16日。
- 21 「ジオール部位を有する発光性 Ir(III)錯体の合成とホウ酸との反応」, 田部井唯, 藤岡侑里, 萱谷知明, 石原浩二, 第64回錯体化学討論会, 中央大学, 2014年9月19日。
- 22 「ジオール部位を有する白金(IV)錯体の合成とその発光特性を利用したホウ酸との反応」, 寒川雄太, 顧憶晴, 萱谷知明, 石原浩二, 第64回錯体化学討論会, 中央大学, 2014年9月18日。
- 23 「軸位に Br⁻を有する HH 型-ピバリン酸アミド架橋白金(III)二核錯体 p-styrenesulfonate との反応に関する速度論的研究」, 寺田高朗, 亀崎悠, 岸雅敏, 石原浩二, 松本和子, 第63回錯体化学討論会, 琉球大学, 2013年11月3日。
- 24 「ボロン酸の Methyl α-D-glucopyranoside との錯形成反応機構」, 岡本拓也, 田中亜純, 萱谷知明, 岩月聡史, 稲毛正彦, 高木秀夫, 小谷明, 石原浩二, 第63回錯体化学討論会, 琉球大学, 2013年11月3日。
- 25 「ボロン酸による糖類のセンシングメカニズムに関する速度論的研究」, 岡本拓也, 田中亜純, 萱谷知明, 岩月聡史, 稲毛正彦, 高木秀夫, 小谷明, 石原浩二, 第3回CSJ化学フェスタ2013, 船堀, 2013年10月22日。
- 26 「フェニルボロン酸誘導体の単糖類に対する反応性に関する速度論的研究」, 岡本拓也, 田中亜純, 萱谷知明, 岩月聡史, 稲毛正彦, 高木秀夫, 小谷明, 石原浩二,

第36回溶液化学シンポジウム, 北大, 2013年10月9日。

- 27 「ボロン酸-ジオール錯体の酸性度」, 振角祐希, 長島友美, 岩月聡史, 稲毛正彦, 高木秀夫, 石原浩二, 第62回日本分析化学会年会, 近畿大学, 2013年9月12日。
- 28 “Relative Kinetic Reactivity of Boronic Acid and Boronate Ion Towards 1,2-Diol”, A. Tanaka, T. Okamoto, T. Miyazaki, S. Iwatsuki, M. Inamo, H. D. Takagi, Koji Ishihara, 33rd International Conference on Solution Chemistry, July 9, 2013, Kyoto.

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.waseda.ac.jp/ishihara/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石原 浩二 (ISHIHARA, Koji)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号: 20168248

(2) 研究分担者

小谷 明 (ODANI Akira)
金沢大学・薬学系・教授
研究者番号: 60143913

(3) 研究分担者

高木 秀夫 (TAKAGI D. Hideo)
名古屋大学・物質科学国際研究センター・准教授
研究者番号: 70242807

(4) 研究分担者

稲毛 正彦 (INAMO Masahiko)
愛知教育大学・教育学部・教授
研究者番号: 20176407

(5) 研究分担者

岩月 聡史 (IWATSUKI Satoshi)
甲南大学・理工学部・教授
研究者番号: 80373033

(6) 連携研究者

萱谷 知明 (SUGAYA Tomoaki)
早稲田大学・理工学術院・助教
研究者番号: 30633367