

# 論文審査の結果の要旨

氏名 金子 健 二

近年、機能性分子ワイヤーの創製を目指して、固体結晶や溶液中における擬一次元金属錯体の合成が盛んに行われている。中でも鑄型を用いた合成法は、機能性ビルディングブロックを「数」、「組成」、「配列」、「空間配置」を制御して集積する手法として有用である。段階的合成によりアミノ酸を合目的的に連結できるペプチドは、人工鑄型分子として有用であり、機能中心となる金属錯体などを精密に集積することができる。本研究は、人工ペプチドを鑄型として金属イオンの数や配列を精密制御した擬一次元ハロゲン架橋混合原子価白金錯体を合成する手法の開発を目的とした。その鑄型ペプチドのビルディングブロックとして、側鎖にエチレンジアミン型配位子を有する人工アミノ酸 **1** が新たに設計・合成され、次に定まった数の人工アミノ酸 **1** を連結した人工ペプチドおよびそれらの二価白金錯体鎖と四価白金錯体鎖が合成された。これらの二価白金錯体鎖と四価白金錯体鎖を混合することにより、定まった数の白金イオンを有する、ハロゲン架橋型の混合原子価多核白金錯体の形成が確認された。

本論文は全5章から成り、第1章では、本研究の目的、背景が詳述されている。第2章では、ビルディングブロックとなる人工アミノ酸 **1**、人工鑄型ペプチド鎖、およびペプチドを鑄型としたハロゲン架橋混合原子価錯体の分子設計について述べられている。人工アミノ酸 **1** は、光学活性を有するエチレンジアミン型配位子を側鎖に導入し、ハロゲン架橋混合原子価白金錯体を構成する白金錯体を側鎖に持つように設計された。また、人工アミノ酸 **1** をペプチド結合で連結した時に配位子間距離が約 11 Å となるように、スペーサーとして主鎖にオリゴエーテルユニットが導入された。これより誘導されたビス(エチレンジアミン)型白金(II)錯体鎖と白金(IV)錯体鎖を混合することにより、ペプチド二重鎖内に指を組んだような構造からなるハロゲン架橋混合原子価白金錯体 (Pt(II)-Pt(IV): 5.5 Å) が形成されることが期待された。

第3章では、鑄型ペプチド鎖のビルディングブロックとなる人工アミノ酸 **1**、人工鑄型ペプチド鎖、およびその白金錯体の合成について報告されている。側鎖にエチレンジアミン型配位子を有する人工アミノ酸 **1** は、テトラエチレングリコールから誘導した主鎖と Boc-L-アスパラギンから得た側鎖を縮合し、官能基変換を経るルートで合成された。次いで、定まった数 ( $n = 2, 3, 9, 10$ ) の人工アミノ酸 **1** を連結した人工ペプチドが Fmoc 固相法により合成された。[Pt(II)Br<sub>2</sub>(en)] との錯体形成反応により、定まった数のビス(エチレンジアミン)型白金(II)錯体を側鎖に持つ水溶性ペプチド錯体を合成した後、脂溶性を示す対アニオンからなる二価白金錯体鎖 [1a-d(Pt(II)(en))<sub>n</sub>](RSO<sub>3</sub>)<sub>2n</sub>: ( $n = 2, 3, 9, 10$ ) と四価白金錯体鎖

[**1a-d**(Pt(IV)Br<sub>2</sub>(en))<sub>n</sub>](RSO<sub>3</sub>)<sub>2n</sub>: (n = 2, 3, 9, 10) へ誘導した (R = (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-)。

第4章では、人工ペプチドを鋳型としたディスクリートなハロゲン架橋混合原子価錯体の合成を目的として、各種滴定実験および質量分析により、合成した新規白金(II and IV)錯体間の相互作用を観測している。例えば、ペプチドを鋳型としたハロゲン架橋混合原子価白金錯体の最小単位である、ペプチド二核白金(IV)錯体鎖 [**1a**(Pt(IV)Br<sub>2</sub>(en))<sub>2</sub>](RSO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> と単核白金(II)錯体 [Pt(II)(en)<sub>2</sub>](RSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> からなるハロゲン架橋混合原子価三核錯体 (Pt(IV)-Pt(II)-Pt(IV))の形成について、UV-vis, <sup>1</sup>H NMR, 質量分析により解析が行われた。UV-vis 滴定実験では、両錯体間の有意な相互作用が明らかとなり、電荷移動吸収に帰属されると考えられる吸収帯をもつ錯体の形成が示された。また、<sup>1</sup>H NMR 滴定実験では、エチレンジアミンのメチレンプロトンシグナルの挙動から、金属中心を介した有効な相互作用が示された。さらに、ESI-TOF MS 測定から、1:1の混合原子価三核錯体 (Pt(IV)-Pt(II)-Pt(IV))の形成を示す結果が得られた。これらの実験から、人工ペプチドを鋳型として、混合原子価白金三核錯体 (Pt(IV)-Pt(II)-Pt(IV))が形成されることが明らかとなった。また、より多数の白金錯体からなる構成錯体間においても同様の UV-vis 吸収スペクトル変化が観測され、同様の二重鎖構造からなるディスクリートな混合原子価白金錯体の形成が示唆された。第5章では、本論文の総括、および、今後の研究展望が述べられている。

以上のように、本論文では、独自に設計・合成した新規人工アミノ酸 **1** を用いて、定まった数の白金イオンを有するハロゲン架橋混合原子価多核白金錯体の合成法が開発された。溶液中のディスクリートなハロゲン架橋混合原子価錯体の一般性の高い合成法は前例がなく、また本研究成果により、白金イオンの数と物性の相関を明らかにするための手法が示され、機能性金属ワイヤーの構築に関する重要な知見が得られた。よって、これらの研究成果は理学の発展に大いに貢献するものであり、博士(理学)取得を目的とする学術研究として十分な意義を有する。

なお、本論文の2-4章は、田中健太郎氏、渡邊祐介氏、塩谷光彦氏との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験、解析および考察を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士(理学)の学位を授与できると認める。