

論文審査の結果の要旨

氏名 三宅 亮介

高次機能を持つ分子や分子集合体を構築する研究領域において、普遍性かつ必要性の高い課題は、機能性ビルディングブロックを設計どおりに配列するための新しい手法の開発である。生体分子の一つであるペプチドは、様々な構造モチーフを持ち、その構成要素であるアミノ酸はその側鎖に多様な官能基を有している。これらは、合成化学的に改変が可能であり、さらに、合目的な配列で合成する方法論が確立しているため、デザイン性の高い機能性素子として利用することが可能である。また、金属錯体は、配位様式の幾何学的特性に加え、酸化還元能・磁性・光物性・ルイス酸性といった有機化合物とは異なる特有の性質を有している。よって、これらを組み合わせることにより、さまざまな新しい物性の発現が期待できる。本研究は、そのアミノ酸配列を自在に設計できるペプチドの特性を活かし、機能性部位の配列を制御して集積した機能性金属錯体の合成を行うことを主たる目的とした。側鎖にプロパンジアミンを金属配位部位としてもつ人工のペプチド型配位子を新規合成し、このペプチド型配位子がディスクリートな環状あるいは鎖状金属錯体を形成することを明らかにした。また、固体状態や液体状態における各種分光分析および質量分析による詳細な構造解析から、これらの金属錯体が水分子やアニオン分子の捕捉配列機能や、定まった数の金属イオンを集積する機能をもつことを見出している。

本論文は全5章からなり、第1章では、本研究の目的、背景が詳述されており、機能性錯体の合成アプローチを、機能創製の主体が有機配位子と金属イオンの2種類に大別し、まとめている。

第2章では、本研究で用いる人工 β -ペプチド型配位子の設計および合成について報告している。側鎖にプロパンジアミンユニットを導入した β -アミノ酸をビルディングブロックとして縮合することにより、様々な長さの人工 β -ペプチド型配位子を合成した。マイクロ波照射条件下でのカップリングを用いて、液相法および固相法の双方において、効率的な合成法を確立し、人工 β -ペプチド型配位子を様々な配列で合成する手法を確立した。

第3章では、人工 β -ペプチド型配位子を用いた環状錯体の合成とその構造と特性について報告している。本研究で合成したジペプチド型配位子が架橋配位子として働きうることに注目し、Ni(II)イオンの環状四核錯体を構築することに成功した。X線単

結晶構造解析の結果から、環状四核錯体は内部にペプチド由来の官能基が集まったホールや溝を有しており、これらの空間が小分子の特異な集積場を提供することを明らかにした。また、異なるカウンターアニオンをもつ環状四核 Ni(II)錯体を合成することにより、これらの分子集積場をカウンターアニオンの種類により制御できることを明らかにした。ペプチドはアミノ酸配列を変えて合成できるため、この人工 β -ペプチド型配位子の環状錯体は、金属錯体の機能空間をデザインして合成していく上で重要な基本モチーフとなる。また、これらの環状四核錯体は、アセトニトリル溶液の質量分析から、溶液中でもその基本骨格が安定に存在することが示された。

第4章では、人工 β -ペプチド型配位子を用いたディスクリートな鎖状錯体の合成とその特性について報告している。 $^1\text{H NMR}$ スペクトル測定と質量分析により、人工 β -ペプチド型配位子中の金属配位部位の数に応じて、Pd(II) 錯体および Pt(II) 錯体を集積できることを明らかにし、複数種の金属錯体に対して数を制御した集積法として有用であることを示した。

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、本博士論文では、側鎖にプロパンジアミンを金属配位部位として導入した人工 β -ペプチド型配位子を用いた機能性金属錯体の合成法が確立された。また、人工 β -ペプチド型配位子が形成する環状および鎖状金属錯体の機能が、ペプチドのアミノ酸配列により制御可能であることを示した。これらの研究成果は、機能性金属錯体の分子設計と合成法に関する重要な知見を与え、ナノ分子科学の基礎の発展に大きく寄与している。よって、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、本論文における各章の研究は、他の複数の研究者との共同研究によるものであるが、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）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認める。