

論文審査の結果の要旨

氏名 福田 森彦

本論文は六章からなる。第一章は序論であり、これまでに明らかとなっているらせん構造の構築と制御についての知見を述べ、金属錯体とペプチドを用いた新たならせん構造の構築と制御を目指した計画の中で、学位申請者の行った研究の位置づけを明らかにしている。第二章、第三章では金属錯体の研究について、第四章、第五章ではペプチドの研究について、緒言、結果及び考察、実験項と順に従って述べられている。第六章には本研究の総括と今後の展望について述べられている。

自然界に頻出する構造モチーフであるらせん構造は、構造自体がキラルであり、超分子化学やペプチド化学の分野において重要な合成ターゲットとなっている。らせん構造の超分子金属錯体はメタロヘリケートと称される。四重鎖以上のメタロヘリケートについては極めて合成例が少なく、合成ターゲットとしての価値は高い。本研究ではこの四重鎖メタロヘリケート合成のためのスキームを考案し、実際に四重鎖メタロヘリケートの合成に取り組んだ。また、金属錯体の他にオリゴペプチドを用いたらせん構造の制御についての研究にも取り組んだ。このオリゴペプチドは 3_{10} -らせん構造をとるように設計されているため、どのアミノ酸残基がペプチド全体のどこに位置するか等の予測が容易であり、らせん構造制御のための精密な分子設計を行える。これを利用したらせん構造の制御が本論文後半の主要なテーマとなっている。

第二章では、四重鎖メタロヘリケートの合成スキームとして、平面四配位型金属イオンと振れた架橋配位子との自己集合を考案するとともに、二座架橋配位子の設計と合成、それに続く四重鎖メタロヘリケートの自己集合について記述している。実際に四重鎖メタロヘリケートの自己集合に成功しており、有効な四重鎖メタロヘリケートの合成スキームを提案している点で本研究には意義があると考えられる。また、スキームに基づいて、異なった架橋配位子を用いた複数の四重鎖メタロヘリケートの合成に研究を推し進めている点で、今後の発展も期待できる。

第三章では、四重鎖メタロヘリケートの機能性に焦点が当てられている。本章では、第二章で示された特定の四重鎖メタロヘリケートについて、系中に硝酸イオンが存在するときインターロック様に二量化することを明らかにしている。様々なアニオン、架橋配位子を用いた比較実験等により、このインターロック様二量化にアニオンテンプレート効果が駆動力として働いていることを見出している。結晶構造等により確認されたこの四重鎖メタロヘリケ

ート同士のインターロック型二量体は、合成化学史上他に類を見ない構造であり、合成自体に価値があるとともに、その構造形成に働く駆動力を見出した点で、本章で示された結果は非常に価値の高い研究であるといえる。

第四章では、ペプチドを用いたらせん構造制御の研究に論を進めている。本章では、右巻き・左巻きらせん間を高速で反転している光学不活性ならせんペプチドを合成し、この側鎖間に二重架橋を施すことで、らせんの反転速度を著しく低下させることに成功している。先行研究で達成されていた類似の系は一重の架橋であったが、本研究では二重架橋に発展させている点で価値があると判断できる。精密な分子設計により、将来的にはさらなる多重架橋でさえも達成できるようになると期待される。

第五章では、主鎖に1残基のD-Alaを、側鎖に2残基のL-Cysを導入し、主鎖と側鎖のそれぞれが逆方向の巻型を誘導するChiral Conflictなペプチドを合成し、この巻き方向について検討している。本研究では、主鎖のキラル情報が側鎖のキラル情報に優先すること、また主鎖と側鎖のChiral Conflictではらせんの安定性が低下しないことを見出している。さらに本研究で用いたペプチドは、側鎖のL-Cys同士をキラル架橋することにより、らせんの巻き方向が反転したということを報告している。本研究では、ペプチドという生体関連物質を用い、達成困難なテーマであるらせんの巻き方向反転に成功している点で、非常に面白い結果を得ていると判断できる。

以上、本研究ではキラルならせん構造の構築と制御を目指し、金属錯体を用いた系では稀少な四重鎖メタロヘリケートとそのインターロック型二量体の構築を、ペプチドを用いた系ではらせん構造の巻き方向反転の制御を行っていた。なお、本論文は、関谷亮、逢坂直樹、黒田玲子の指導を受けながら研究を進めているが、論文提出者が主体となって合成・分析及び考察を行ったもので、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。