

## 審査の結果の要旨

氏名 古谷昌大

アミノ酸は、生体に不可欠な物質というだけでなく、分子内に複数の官能基を合わせもつことから、機能性材料の合成素子という側面ももつが、そのような観点からの研究は限られている。一方、第 11 族金属は優れた物理的・化学的性質を持つ元素群であり、窒素あるいは硫黄官能基と親和性があることが知られている。これらの背景より、第 11 族金属と窒素／硫黄官能基をもつアミノ酸分子の相互作用を利用した機能性材料の開発に興味を持たれる。これまでにペプチドと第 11 族金属との組み合わせでの報告例はあるが、より簡単な構造のアミノ酸誘導体でこれを実現することは、工学的な見地から重要である。本論文は、アミノ酸由来の化合物と第 11 族金属の相互作用に着目した機能性分子の開発に関するものであり、全部で 5 章からなる。

第 1 章は序論であり、本論文の研究背景、目的、分子設計戦略および構成について述べている。

第 2 章では、アミノ酸 2 分子からなるジケトピペラジン環の剛直性、およびヒスチジン側鎖の銅カチオンに対する配位性を利用した、 $C_2$  対称不斉配位子の開発について述べている。まず、ヒスチジンを出発原料とした二座配位子が簡単に合成できること、その際イミダゾリル基の $\tau$ 位窒素原子へのトリチル基の導入が配位子の有機溶媒への溶解性改善に有効であることを示している。次に、UV ならびに CD スペクトルおよび FABMS 測定の結果から、配位子 1 分子がカチオン 1 個に二座配位しているとの知見を得ている。その上で、同配位子をジクロロメタン中におけるシクロペンタジエンと種々のジエノフィルとの銅(II)触媒不斉 Diels-Alder 反応に応用し、中程度のエナンチオ選択性を得ている。さらに、対照実験との比較により、環構造、二座配位性といった構造要素の有効性を明らかにしている。

第 3 章では、ジケトピペラジンの分子間水素結合およびメチオニン側鎖のスルフィド官能基と金の親和性を利用した、1 次元配列した金ナノ粒子の作製について述べている。まず、メチオニン二分子から調製されたジケトピペラジンが金(I)イオンと 1:2 錯体を形成することを、 $^1\text{H NMR}$ 、FABMS、元素分析および熱重量分析から明らかにしている。次に、同錯体の DMF 溶液を 4 倍体積量の酢酸エチルと混合することで、ジケトピペラジン環の多重水素結合によって錯体が 1 次元的に連なったファイバー状構造体が得られることを、光学顕微鏡、SEM お

よび AFM 観察, ならびに IR スペクトルにより確認している。さらに, このフアイバーをカテコールで還元処理すると一次元配列した金ナノ粒子に変換されることを見出し, その過程の化学的变化について UV, X 線光電子分光(XPS)およびエネルギー分散型 X 線分光の測定結果から考察している。また, TEM 観察およびオージェ電子分光から, 生成した金ナノ粒子の内部構造に関する知見を得ている。さらに金ナノ粒子列の形成過程を SEM 観察によって明らかにしている。

第 4 章では, システイン側鎖チオール基の銀に対する親和性および還元作用を利用した, 機能性光パターンニング材料の開発について述べている。システインのカルボキシ基を重縮合活性なトリエトキシシリル基の導入部位として, またチオール基およびアミノ基を配位性/還元性官能基と捉えてモノマーを設計, 合成している。モノマーを予めプレポリマー化して感光特性を向上させ, これと光塩基発生剤を組み合わせることで光によるネガ型の潜像形成を達成している。パターン形成後, 窒素上の保護基を除去し, 続いて 60°C の銀(I)アンミン錯体水溶液で 13 時間処理することで, 露光部分にのみ高密度で銀を析出させることに成功している。その際, チオール基とアミノ基の「官能基ペア」の存在が銀析出に有効であることを, 対照実験を通じて明らかにしている。また, 析出した金属銀中に酸化銀(I)が含まれることを, QCM および XPS 測定の結果から結論している。さらに, 銀析出過程におけるチオール基, アミノ基およびアミド結合の役割について XPS 測定の結果から考察している。

第 5 章は総括であり, 今後の展望と併せて述べている。

以上要するに, 本論文は第 11 族の金属種と相互作用するアミノ酸誘導体の開発を通じて, 機能性材料の構成素子としてのアミノ酸分子の新たな可能性を示したものであり, 今回得られた知見は, 有機機能材料分野の発展に寄与するところ大と考えられる。よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。