

Title	Structures and Redox Regulations of Metal Complexes Having Bioactive Nitrogen Heteroaromatics
Author(s)	Inui, Yuji
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27551
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	いぬい ゆうじ 乾 祐 巳
博士の専攻分野の名称	博 士 (工学)
学位記番号	第 26143号
学位授与年月日	平成25年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科生命先端工学専攻
学位論文名	Structures and Redox Regulations of Metal Complexes Having Bioactive Nitrogen Heteroaromatics (生体内含窒素複素環化合物を有する金属錯体の構造及び酸化還元制御)
論文審査委員	(主査) 教授 福住 俊一 (副査) 教授 宮田 幹二 教授 伊東 忍 筑波大学数理物質研究科教授 小島 隆彦 教授 菊地 和也 教授 伊東 一良 教授 高井 義造 教授 金谷 茂則 教授 渡部 平司 教授 兼松 泰男

論文内容の要旨

生体内での分子内及び分子間での非共有結合性相互作用は、タンパク質及び酵素の構造及び反応の厳密な制御を可能とする上で必要不可欠である。非共有結合性相互作用による分子の自己集合や自己組織化の研究において、複素環化合物はその構成要素として重要な役割を果たしている。生体内には複素環化合物が数多く存在し、それらはヘテロ原子を起点とする分子間水素結合や π 共役系に基づく π - π 、CH- π 、カチオン- π 相互作用を有する。また、複素環は非共有電子対による金属イオンへの配位を容易に行うことができる。

また、生体内での自己集合や自己組織化といった現象を人工的に利用しようとする研究が、超分子化学として発展してきた。近年では、錯体化学においても自己集合、自己組織化の概念が広く取り入れられ、Metal-Organic Framework(MOF)や超分子金属錯体(SCC)として盛んに研究が行われている。さらに、分子間非共有結合性相互作用に基づく分子の性質及び反応性の制御は、興味深い超分子構造の形成にとどまらず、集積体の構成分子固有の機能を越えた、集積体としての新たな機能の創出に向けて重要な方法論となり、新しい化学分野への展開が期待できる。しかし、これまでの研究では、集積体を構成する分子特有の機能を活用するよりも、いかに集積体構造を制御し、選択的に特異な構造を形成させるかが主眼におかれてきた為、集積体の機能開発に着目した研究は殆ど行われてこなかった。

本博士論文は、生体内複素環化合物の非共有結合性相互作用によって組織化された集合体の形成挙動と反応性への影響についての研究を、生体モデルからバイオインスパイアード材料としての機能発現に至るまで展開し、まとめたものである。本博士論文は全四章で構成される。

第一章では、グアニン分子の分子間水素結合に基づく四量体(G-カルテット)構造の結晶構造解析と、熱力学的な解析を用いて有機溶液中でのG-カルテットの形成挙動の詳細について明らかにした。また、G-カルテットとボルフィリン分子との超分子集合体形成における、分子間相互作用の直接的な観測について述べた。

第二章では、生体中では直接的な知見が得られにくい非共有結合性相互作用が複素環補酵素の酸化還元電位に与える影響についての知見を得るため、モデル化合物としてルテニウム(II)一プテリン錯体を用いて、水素結合に

よる分子認識及び超分子形成により酸化還元電位がどのように制御されるかについて詳細に解明した。

第三章では、特有の機能をもつ複素環補酵素を、金属イオンへの配位結合により集積化させることで得られる、集積体としての固有の機能発現を指向した研究について述べた。複素環補酵素を架橋配位子として用いた場合、分子間非共有結合性相互作用による超分子化や、自己組織化を利用した新しい機能を発現するアロキサジン架橋Ir(III)四核錯体が合成できることを明らかにした。

第四章では、溶液中で安定な複素環補酵素を架橋配位子とする集積型金属錯体の合成を行うために必要な、架橋配位子の設計手法に関して述べると共に、3つの架橋アロキサジン配位子において可逆な6電子還元過程を示す、アロキサジン架橋Ir(III)六核錯体の合成と酸化還元挙動の解明に成功した。

最後に、以上の結果の総括を記した。

論文審査の結果の要旨

本博士論文は、生体内複素環化合物の非共有結合性相互作用によって組織化された集合体の形成挙動と反応性への影響についての研究を、生体モデルからバイオインスパイアード材料としての機能発現に至るまで展開し、まとめたものである。その内容は以下のようにまとめられる。

第一章では、グアニン分子の分子間水素結合に基づく四量体(G-カルテット)構造の結晶構造解析と、熱力学的な解析を用いて有機溶液中でのG-カルテットの形成挙動の詳細について明らかにしている。また、G-カルテットとボルフィリン分子との超分子集合体形成における、分子間相互作用の直接的な観測について述べている。

第二章では、生体中では直接的な知見が得られにくい非共有結合性相互作用が複素環補酵素の酸化還元電位に与える影響についての知見を得るため、モデル化合物としてルテニウム(II)一プテリン錯体を用いて、水素結合による分子認識及び超分子形成により酸化還元電位がどのように制御されるかについて詳細に解明している。

第三章では、特有の機能をもつ複素環補酵素を、金属イオンへの配位結合により集積化させることで得られる、集積体としての固有の機能発現を指向した研究について述べている。複素環補酵素を架橋配位子として用いた場合、分子間非共有結合性相互作用による超分子化や、自己組織化を利用した新しい機能を発現するアロキサジン架橋Ir(III)四核錯体が合成できることを明らかにしている。

第四章では、溶液中で安定な複素環補酵素を架橋配位子とする集積型金属錯体の合成を行うために必要な、架橋配位子の設計手法に関して述べると共に、3つの架橋アロキサジン配位子において可逆な6電子還元過程を示す、アロキサジン架橋Ir(III)六核錯体の合成と酸化還元挙動の解明に成功している。

以上のように、本論文は様々な含窒素複素環化合物の集積体の単結晶 X 線結晶構造解析による構造決定を行い、酸化還元挙動を中心にその反応性についての知見を示したものであり、高く評価できる。本博士論文で得られた知見は、いずれも生体内のみならず、生体外でも利用・応用可能な集合体構造に関する基礎的な情報を与えるものであり、今後の更なる生体研究や材料研究への展開を大いに期待させる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。