Osaka University Knowledge Archive

Title	Construction of Novel Redox-Active Systems by Introduction of Ferrocenes into Peptides and DNA
Author(s)	野元, 昭宏
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42065
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【22】

氏　　名	野　元　昭　宏（の　もと　あき　ひろ）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　15403　号
学位授与年月日	平成12年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科物質化学専攻
学　位　論　文　名	Construction of Novel Redox-Active Systems by Introduction of Ferrocenes into Peptides and DNA （ペプチド及びDNA へのフェロセンの導入による新規レドックス活性系の構築）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　平尾　俊一 （副査） 教　授　足立　吟也　　教　授　城田　靖彦　　教　授　甲斐　　泰 教　授　大島　　巧　　教　授　野島　正朋　　教　授　小松　満男 教　授　田川　精一　　教　授　新原　晧一

論　文　内　容　の　要　旨

本論文は、ペプチドおよびDNAへのフェロセンの導入による新規レドックス活性系の構築に関するものであり、緒言、本論三章、および総括からなっている。

緒言では、本研究の目的と意義ならびにその背景について述べ、特に、生体分子の構造特性とレドックス機能を有する分子の有用性について述べている。さらに生体分子とレドックス活性な分子との融合という概念と、本研究の概略についても併せて示している。

第一章では、右巻き二重らせん構造を持つDNA分子に対し、フェロセニルアルキルアンモニウム塩をDNAのリン酸アニオン部にイオン結合により導入した超分子レドックス活性分子を合成し、そのレドックス特性について検討している。その結果、DNAの構造を変化させることなく、レドックス配位子の導入が可能であること、スペーサーの長さを調節することで、そのレドックス機能が保持できること、さらに、疎水効果によってポテンシャルを変化させることが可能であることを明らかにしている。

第二章では、レドックス活性なフェロセンにアラニルプロリンを導入した新規フェロセン誘導体を合成し、その溶液、および固体での構造とレドックス機能について検討している。その結果、これらの分子では、可逆的なレドックスが電気化学的および化学的手法のいずれでも可能であり、また、分子間水素結合は見られず、分子内水素結合により分子全体は規制された構造をとり、結晶場では疎水効果に基づくパッキング構造をとるという特性が見られている。

第三章では、水素結合部位を増やすため、アミノ酸配列の異なる種々のジペプチド分子を導入したフェロセン誘導体を合成し、各種スペクトル測定により結晶および溶液状態での構造について検討している。その結果、ペプチドの配列が異なってもペプチド鎖間での分子内水素結合が見られ、また分子間での水素結合も形成されている。そして、新たに導入された水素結合は分子内よりも分子間で作用すること、および水素結合をしていないフリーなアミドプロトンが存在していないことを明らかにしている。

総括では、以上の研究結果をまとめて述べ、新しく構築したレドックス系について総合的に概論している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、特異な構造を有する生体分子であるペプチド及びDNAへのフェロセンの導入による新規レドックス活性系の構築を目的としたものであり、種々の新規なレドックス活性分子の開発に成功している。主な結果を要約すると以下の通りである。

(1) 右巻き二重らせん構造を持つDNA分子のリン酸アニオン部に対し、1当量、および0.05当量のフェロセニルアルキルアンモニウム塩をイオン結合により導入した超分子レドックス活性分子を各々合成し、^{1}H NMR、IR、UV−vis.およびCDスペクトル測定によりDNAの二重らせん構造を保持したままレドックス部位であるフェロセンの導入が可能であることを示している。

(2) 合成したDNA−フェロセン分子はスペーサーの長さを調節することで、そのレドックス機能が保持できること、さらに、疎水効果によってポテンシャルを変化させることが可能であることを明らかにしている。

(3) また、レドックス活性なフェロセンに各々メチル、エチル、プロピル、ベンジルエステルにしたジペプチド、アラニルプロリンを導入した新規フェロセン誘導体を合成し、X線結晶構造解析により固体状態での各分子構造とパッキング構造を詳細に検討している。分子内での水素結合が形成され、特に、メチルエステル、エチルエステルの場合に、疎水効果に基づくらせん状の分子配置をとることを明らかにしている。

(4) 固体状態と溶液状態での分子構造を、^{1}H NMRおよびCDスペクトル測定により比較し、溶液状態での分子構造が固体中での分子構造と同じく、分子内水素結合に基づく規制された構造をとり、そしてその結果、明確な円二色性を示すことを見出している。

(5) サイクリックボルタンメトリーでの検討、および定電位電解を行なったときのUV−vis.スペクトル測定より、これらの分子では、可逆的なレドックスが電気化学的および化学的手法のいずれでも可能であることを示している。

(6) 新たに水素結合部位を導入するため、様々なアミノ酸配列を持つジペプチド分子のエチルエステルをフェロセンに導入し、X線結晶構造解析により固体状態での分子構造と分子間水素結合の形成について明らかにしている。

(7) CDスペクトルを詳細に検討した結果、明確な円二色性は、分子内での水素結合による構造規制と、剛直で不斉な5員環であるプロリンを有することに起因すると推定している。

以上のように、本論文では特異的な構造を有する生体分子とレドックス活性な分子との融合という概念に基づき、新規なレドックス活性系の構築を行なっており高く評価できる。さらに、固体状態での特異的な分子配列についても明らかにしている。これらの結果は、生体の持つ特異な構造と人工的な機能性化合物の融合による新しい化学材料を産み出すための基礎研究において重要な知見を与えるものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。