



Title	Structural Control of Metal-Metal Interaction in Bioorganometallic Compounds Bearing Uracil Moieties
Author(s)	坂本, 勇樹
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/55966">https://doi.org/10.18910/55966</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏名 ( 坂本 勇 樹 )

論文題名

Structural Control of Metal-Metal Interaction  
in Bioorganometallic Compounds Bearing Uracil Moieties

(ウラシル部位を有する生物有機金属化合物における金属間相互作用の構造的制御)

## 論文内容の要旨

本論文は、核酸塩基としてウラシル部位を有する有機金属錯体を用いた金属間相互作用の誘起を目的としたものであり、緒言、本論 3 章、および総括から構成されている。得られた知見を総括すると以下ようになる。

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た。核酸塩基とりわけウラシルの会合特性と超分子への応用および白金(II)錯体ならびに金(I)錯体における金属間相互作用の性質とその応用について紹介し、生物有機金属化合物であるウラシル部位を有する金属錯体を用いた金属間相互作用の誘起の有用性を示した。

第一章では、ウラシル部位を有する白金(II)錯体の合成と土台分子を用いた配列制御について述べた。固体状態においてウラシル部位を有する白金(II)錯体が自己組織化することにより、白金(II)間相互作用を示すことを明らかにした。また、溶液状態においても、ウラシル部位の水素結合により土台分子に白金(II)錯体が配列することで、白金(II)間相互作用を示し、土台分子により白金(II)間相互作用を制御できることを見出した。

第二章では、ウラシル部位を有する単核金(I)錯体の合成と会合挙動について述べた。ウラシル部位を有する単核金(I)錯体の補助配位子に平面性のフェニルイソシアニドを用いることにより、固体状態において金(I)間相互作用を示すことを報告した。そして、金(I)間相互作用の誘起には金(I)中心の配位環境が重要であるという知見を見出した。

第三章では、ウラシル部位を有する金(I)錯体へのジホスフィン配位子の導入に基づく金(I)間相互作用の誘起について述べた。ジホスフィン配位子を用いることにより、分子内での金(I)間相互作用が誘起されると考え、ジホスフィン配位子を有するウラシル部位を有する二核金(I)錯体の合成を行った。ジホスフィン配位子として Xantphos および (R)-BINAP を用いることにより、分子内で金(I)間相互作用が生じ、金(I)-金(I)軸に不斉軸を有することが示された。また、不斉配位子である (R)-BINAP を用いた場合には金(I)間相互作用の示す金(I)-金(I)軸に軸不斉が導入されることも明らかにした。

総括では以上の研究結果をまとめ、生物有機金属化合物として核酸塩基を有する金属錯体を用いた金属中心の配位環境制御の手法を示した。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 坂 本 勇 樹 )			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	井上 豪
	副 査	教授	林 高史
	副 査	教授	櫻井 英博
	副 査	教授	桑畑 進
	副 査	教授	南方 聖司
	副 査	教授	今中 信人
	副 査	教授	宇山 浩
	副 査	教授	町田 憲一
	副 査	教授	安藤 陽一
	副 査	教授	古澤 孝弘
	副 査	准教授	森内 敏之

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、核酸塩基としてウラシル部位を有する生物有機金属錯体の合成とその会合特性、ならびにウラシル部位を有する有機金属錯体を用いた金属間の相互作用の誘起に関する知見をまとめたものである。主な成果は以下の通りである。

1. 発光性の有機白金(II)錯体とウラシル誘導体をカップリングさせることにより、ウラシル部位を有する有機白金(II)錯体を収率よく合成している。また、ウラシルと相補的な水素結合を示す部位を二つ有する土台分子を用いることにより、土台分子に二つのウラシル部位を有する白金(II)錯体を並べられるという知見を得ている。その中で、二つの白金(II)錯体部位は互いに近接した状態にあり、白金-白金相互作用に基づく特異的な発光を示し、土台分子の違いにより、白金-白金相互作用を制御できることを明らかにしている。
2. 補助配位子としてフェニルイソシアニドおよびトリフェニルホスフィンをそれぞれ有する有機金(I)錯体とウラシル誘導体をカップリングさせることにより、単核のウラシル部位を有する有機金(I)錯体を合成している。また、X線結晶構造解析を用いて得られた金(I)錯体の構造を明らかとし、その構造特性や会合特性を明らかにしている。その結果から、金(I)中心の配位環境は補助配位子の立体構造に影響され、補助配位子としてフェニルイソシアニドを用いた場合に、金(I)錯体部位において金-金相互作用が発現するという知見を得ている。
3. 補助配位子としてジホスフィン配位子を用いて、二つの金(I)錯体部位とウラシル部位を有する二核金(I)錯体を合成している。また、X線結晶構造解析を行うことで、得られた二核金(I)錯体はジホスフィン配位子により分子内で金-金相互作用を示すという知見を得た。さらに、金-金相互作用が誘起されることにより、分子内の金-金軸に軸不斉が生じ、補助配位子に不斉配位子である(R)-BINAPを用いることで、金-金相互作用に不斉を誘起することが可能であることを明らかにしている。

以上のように、本研究では、ウラシル部位を有する生物有機金属錯体を合成し、錯体の構造特性や会合特性を明らかにし、ウラシル部位の会合特性や配位子の立体特性に基づく金属間相互作用の誘起についても明らかにしている。また、金属間相互作用の制御や金属間相互作用への不斉環境の導入が可能であるという知見を得ている。本研究は、核酸塩基部位を有する生物有機金属錯体を用いることによる金属間相互作用の誘起の有用性を示したものであり、新たな生物有機金属化合物の研究として意義深いと思われる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。