

氏名	プレイヤー 智子		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	第4633号		
学位授与年月日	平成17年3月24日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当者		
学位論文名	Ester-Armed Cyclens : From Metal Complexation to Supramolecular Functionalization (エステルアームド・サイクレン:金属錯体化から超分子機能化への展開)		
論文審査委員	主査教授 築部 浩	副主査教授 中沢 浩	
	副主査教授 市村 彰 男	副主査 助教授 篠田 哲 史	

論文内容の要旨

4本の金属配位性側鎖をもつ12員環テトラアミンである『アームド・サイクレン』は、選択的かつ安定な、八配位金属錯体を形成する三次元配位子である。本申請論文では、エステルアームド・サイクレンを系統的に合成し、金属イオン選択性、溶液中での錯体安定性、結晶および溶液中での三次元錯体構造について、FAB MS、液-液抽出、¹H NMR 滴定、温度変化 ¹³C NMR、X線結晶構造解析などの手法を用いて検討した。その結果、高いフルオレニル基やコレステロール基を有するエステルアームド・サイクレンさえも、Na⁺やCa²⁺と安定な八配位錯体を形成することを見出し、金属錯体化を利用した以下のような興味ある機能の発現に成功した。

紫外線照射により光分解反応を起こすフルオレニルエステルを側鎖に導入すると、Ca²⁺との錯形成に伴ってアームド・サイクレン配位子は光反応経路を変化させた。フルオレニルの生成量は、共存するCa²⁺イオン濃度に依存するため、可視センシングへの応用が可能となった。

また、疎水コレステロール基を側鎖に導入すると、アームド・サイクレン 金属錯体は、側鎖の疎水基と親水性の金属イオン中心を合わせもつ両親媒性を示し、水溶液中で60nm程度の自己集合体を形成した。この自己集合体では、キラルなコレステロール側鎖と、金属錯体形成に伴う錯体ヘリシティー、さらに自己集合による集積化キラリティーを含む特異的な不斉環境が形成されていた。このキラルな集合体系により、ダンシルアミノ酸アニオンのD体とL体の認識や、アームド・サイクレン金属錯体の D体と L体のヘリシティーの誘起を観測できることを報告した。

本論文では、一連のエステルアームド・サイクレンの特性を検討し、安定な金属錯体の特徴を活用した可視センシングや超分子キラリティーへと展開させ、錯体化学の新たな可能性を提示した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、新たに開発した三次元配位子『エステルアームド・サイクレン』の特徴を活用した金属錯体の機能発現について、分子レベルおよび超分子レベルから考察したものであり、3章から構成されている。

第1章では、一連のエステルアームド・サイクレンを新たに合成し、金属錯体形成挙動を、ヒドロキシル基やアミド基を含むサイクレン誘導体やクリプタンド化合物と比較検討した。その結果、エステルアームド・サイクレンが、ナトリウムイオンと「4重らせん構造」をもつ八配位錯体を形成し、極めて大きな安定度定数を与えることを明らかとした。第2章では、光反応性基をエステル残基として導入したエステルアームド・サイクレンに注目して、カルシウムイオンとの錯体形成によって光反応性が著しく低下することを見出し、この現象を活用した水溶液中のカルシウムイオンの可視センシング系を構築した。また第3章では、不斉コレステ

ロール基を含むエステルアームド・サイクレン金属錯体が、特異的な両親媒性物質として働くことを活用して、20%エタノール含有水溶液中での超分子自己集積体の形成を、透過型電子顕微鏡観察、臨界面合濃度決定、動的光散乱実験によって実証した。さらに形成された自己集積体が、有機アニオン基質やカチオン性金属錯体に対して有効なキラリティー認識場を提供できることを実証した。

以上のように本論文は、一連のエステルアームドサイクレン配位子の特性を活用した選択的な八配位金属錯体の形成、カルシウムイオンの可視センシング系の構築、さらに超分子自己組織体を用いるキラリティー認識などに成功を収め、高度に組織化された金属錯体の構築と機能化および超分子化に関する新しい可能性を提示した。よって、博士（理学）の学位を授与するに値するものと審査した。