

氏名	小川 理渚		
授与した学位	博士		
専攻分野の名称	理学		
学位授与番号	博甲第	5964	号
学位授与の日付	平成31年 3月25日		
学位授与の要件	自然科学研究科 地球生命物質科学 専攻 (学位規則第4条第1項該当)		
学位論文の題目	Studies on transition-metal complexes containing asymmetric ligands with similar donor groups to those of proteins (タンパク質と類似の供与基をもつ非対称配位子を含んだ遷移金属錯体の研究)		
論文審査委員	教授 鈴木 孝義	教授 石田 祐之	教授 喜多 雅一
学位論文内容の要旨			
<p>2011年に光化学系IIタンパク質複合体の1.9 Å分解能を持つ結晶構造が解析され、その活性中心で水の光酸化を触媒するMn₄CaO₅クラスターの構造が明らかにされた。このクラスターが有する機能発現機構を模倣し、同様に小分子または有機分子の活性化機能を有する遷移金属錯体を創出するため、本研究ではMn₄CaO₅クラスターがもつ「非対称性」と「多段階酸化状態の安定化」という2つの特徴に着目した。また、新たな機能を発現させるために、タンパク質に含まれるイミダゾール基やアミド基などを非対称に供与基としてもつ多座配位子を選択し、設計した配位子と金属イオンとの反応により生成した錯体の構造と種々の性質を調査した。</p> <p>Chapter Iでは、L-ヒスチジンメチルエステルから誘導したシッフ塩基(S-H₂L^{Me})と様々な金属イオンとの反応について調査をした。S-H₂L^{Me}と金属塩との反応により、[M(S-HL^{Me})₂]ClO₄ (M = Mn^{III}, Co^{III}), および[Ni(S-H₂L^{Me})(S-HL^{Me})]PF₆を得た。可視紫外吸収スペクトルおよび円二色性スペクトルの測定から、[Co(S-HL^{Me})₂]ClO₄, [Ni(S-H₂L^{Me})(S-HL^{Me})]PF₆において、S-H₂L^{Me}のイミダゾール配位に起因したラセミ化が生じることを明らかにした。</p> <p>Chapter IIでは、L-ヒスチジンと4-ホルミルイミダゾールから誘導されるシッフ塩基(S-H₃L^{im})とCuイオンの反応について調査した。S-H₃L^{im}とCuCl₂の反応では[Cu(S-H₃L^{im})Cl₂]を、Cu(ClO₄)₂もしくはCu(OAc)₂とKPF₆の混合物との反応では[[Cu(S-H₂L^{im})(H₂O)]X]_n (X = ClO₄, PF₆)を得た。これらの錯体中ではイミダゾールはCu中心に配位していたが、単離した錯体は溶液中でラセミ化を起こさなかった。一方、反応混合物を長時間静置するとラセミ化した錯体が生成することを明らかにした。</p> <p>Chapter IIIでは、アミン-アミド-フェノラト型配位子からMn錯体を合成し、性質の調査を行った。配位子H₂L3とMnCl₂の反応により、四核不完全キューバン型[Mn₄(HL3)₂Cl₂(OMe)₆(MeOH)₂]を得た。このクラスターは、空气中で架橋部位のMeOおよびMeOHがOHおよびH₂Oに置換されることが元素分析およびIR測定の結果から示唆され、水との高い反応性を示すことを明らかにした。</p> <p>以上、本研究ではヒスチジン部位のイミダゾール配位に起因したラセミ化反応の詳細を明らかにした。さらに、水との高い反応性をもつ四核不完全キューバン型錯体の創出に成功した。この四核不完全キューバン型錯体にヒスチジンから誘導したシッフ塩基部位を導入することで、水との高い反応性に加え、イミダゾールの脱プロトン化に伴う性質を組み合わせた水分解の触媒となる四核クラスターを合成できる可能性を見出した。</p>			

論文審査結果の要旨

小川理渚は、最初に光化学系IIにおいて水の酸化分解・酸素発生の触媒機能を担っているマンガンカルシウムクラスターの構造と機能の相関について紹介した後、本研究で錯体の機能創出のために用いた配位子の特徴である「非対称性」と「多段階酸化状態の安定化」に着目した理由を説明し、ついで学位論文の構成に従ってその内容を解説した。まず、L-ヒスチジンから誘導したシッフ塩基と様々な金属イオンとの反応により得られた錯体の構造と性質について報告した。特に、配位子のイミダゾール配位に起因した珍しいラセミ化及び二量化反応の予想されるメカニズムを、種々の分光学的測定データ及び結晶構造解析を基に解説した。ついで、2つの非等価なイミダゾール基を持つ配位子を用いた銅(II)錯体の選択的な合成、構造解析、磁気測定結果を紹介した。この中には、円二色性スペクトルに顕著な溶媒依存性を示すものを発見し、その原因について考察した。さらに、アミン-アミド-フェノラト型配位子を用いて合成した不完全キューバン型マンガン四核クラスター錯体の構造と性質についても報告した。このクラスターでは、元素分析およびIR測定の結果から、架橋部位のメトキシドおよびメタノール配位子が空気中でヒドロキソおよび水に置換されることを示すことを明らかにした。この配位子交換により化合物の磁氣的挙動が劇的に変化することも示した。これらの研究をまとめ、将来の展望として、四核不完全キューバン型錯体にヒスチジンから誘導したシッフ塩基部位を導入することで、水との高い反応性に加え、イミダゾールの脱プロトン化に伴う性質を組み合わせた水分解の触媒となる四核クラスターを合成できる可能性について言及した。

この発表を受けて、以下の口述試験を行った。

1. 結晶構造解析の精度及び解析結果の詳細について
2. 観測されたラセミ化反応の速度に対する金属イオンの影響について
3. 目的とする反応の設計に対する配位子に含まれるイミダゾール基の効果について
4. 水分解触媒の開発に向けた今後の配位子設計、クラスター設計の指針と将来展望について

以上の質問に対して小川理渚は適切に回答し、博士（理学）にふさわしいと判定した。