

# Synthesis of versatile terpyridines and bis-terpyridines, their metallo-supramolecular polymerization and calf-thymus DNA binding properties

著者	Li Jinghua
内容記述	Thesis (Ph. D. in Engineering)--University of Tsukuba, (A), no. 5877, 2011.4.30 Includes bibliographical references
発行年	2011
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/116935">http://hdl.handle.net/2241/116935</a>

氏名(本籍)	李 菁 華 (中国)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第5877号
学位授与年月日	平成23年4月30日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	<b>Synthesis of Versatile Terpyridines and Bis-terpyridines, Their Metallo-Supramolecular Polymerization and Calf-Thymus DNA Binding Properties</b> (ターピリジン及びビスターピリジン類の合成、それを用いたメタロ超分子ポリマーの開発、及びウシ胸腺DNAとの複合化)
主査	筑波大学教授 博士(工学) 青柳隆夫
副査	筑波大学教授 理学博士 新井達郎
副査	筑波大学准教授 博士(工学) 竹内正之
副査	筑波大学准教授 博士(工学) 樋口昌芳

### 論文の内容の要旨

Metallo-supramolecular polymers have received much interest over the last few decades towards the design and fabrication of molecular materials and devices. This kind of polymer exhibits unique electrochemical, optical and magnetic properties based on the organic-metallic interaction, unlike conventional organic polymers. For the further development of metallo-supramolecular polymers, creation of new organic ligands is essential. Especially, more attention has been paid to ditopic bis-terpyridines for their structure advantages. This type of ligands is generally chemically and thermally stable, and has very high binding affinity towards a large variety of transition metal ions by forming octahedral coordination geometries. However, most of the previous studies are focused on the modification of the spacer region of the ligands and the examples concerning the coordination component functionalized have been rarely reported. It is anticipated that the introduction of a functional group into the periphery of the pyridine rings, such as electron-donating or electron-withdrawing groups, may perturb the charge density distribution over the conjugated coordination scaffold, which in turn would result in alterations of properties of the metallo-supramolecular polymer materials.

Simultaneously, the interaction of metal complexes with nucleic acids has now evoked widespread interest in the development of novel DNA structure probes or new reagents for biotechnology and medicine. Interestingly, luminescent ruthenium complexes with planar aromatic ligands that interact with nucleic acids have been used in DNA-hybridization, mismatch detection and DNA-drug interactions.

In her PhD thesis, the following three topics are described: (1) synthesis of versatile terpyridines and bis-terpyridines modified with electron-donating (Me, OMe) and electron-withdrawing (CN, COOMe, COOH) groups, (2) creation of metallo-supramolecular coordination polyelectrolytes (MEPEs) via complexation of the organic ligands with metal ions such as Fe(II), Ru(II), Co(II) and (3) the conjugation of organic-metallic hybrid polymers and calf-thymus DNA. In the

topic 2, the UV-Vis titration measurement was conducted in order to determine the stoichiometry for the complex formation. The results clearly showed that the coordination reaches saturation at 1:1 ratio of ligand and Fe(II). The binding constants ( $\log K$ ) in the complexation are very high ( $> 9$ ) and the results show that steric hindrance by the methyl groups of the ligand can be ignored in the polymer formation. Their optical, photophysical and electrochemical properties are characterized by UV-vis, luminescence measurements and cyclic voltammetry, respectively, and the substituent effects are discussed in detail. Especially, the luminescence of the Ru(II) polymers is quenched by introduction of the methyl group to bis-terpyridine. Molecular weights of the polymers are estimated by SEC-viscometry-RALS method. In topic 3, strong electrostatic interaction between metallo-supramolecular polymers with DNA was confirmed by the titration in UV-vis, CD spectral measurements and cyclic voltammetry. The stable conjugation structure based on groove binding was revealed by using QM/MM computational methodology and supported by AFM.

### 審査の結果の要旨

李菁華氏は、「ターピリジン及びビスターピリジン類の合成、それを用いたメタロ超分子ポリマーの開発、及びウシ胸腺 DNA との複合化」に関する次の3項目の研究を行った。(1) 電子供与基や吸引基を有する新規なターピリジン及びビスターピリジンの合成に関する研究、(2) 鉄、コバルト、ルテニウム等の金属イオンと有機配位子の錯形成によるメタロ超分子ポリマー (MEPE) の開発に関する研究、(3) メタロ超分子ポリマーとウシ胸腺 DNA との複合化に関する研究。

同氏は、有機合成化学、高分子化学、錯体化学、生物物理化学に基礎をおいて新しい研究を展開し、学術的に十分優れた成果を挙げている。また、本研究成果として、同氏は掲載論文2報、掲載可1報を国際誌に発表しており、修了要件として専攻が定める論文数を満たしている。

学位論文審査委員会において、約1時間半にわたり、同氏に対して論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。次の項目等に関して活発な質疑応答が行われた(メタロ超分子ポリマーに関して、その合成条件、ポリマーのコンフォメーション、発光特性、ソルバトクロミック特性。メタロ超分子ポリマーとウシ胸腺 DNA の複合化に関して、紫外可視吸収スペクトル変化、円二色性スペクトル変化、複合化した構造)。いずれの質問に対しても、同氏は丁寧に説明を行い、修了に足る専門能力を有していると判断できる。

平成23年3月8日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

よって論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。