

審査の結果の要旨

氏名 張 祐銅

本論文は、規則正しい枝分かれ構造を有する樹木状高分子デンドリマーを用いた機能性分子設計に関する研究の成果を述べたものである。特に、従来の直鎖状の高分子には期待できなかった、生体分子が持つ高度な機能をデンドリマーを用いて実現させることを目標にデンドリマー分子を設計し、その機能を評価したもので、以下の4章の本文で構成されている。

まず、本文に先立って序論で、デンドリマーの一般的な特性及び、生体機能関連デンドリマーについて述べると共に、本研究の目的やその意義また、各章の内容についてまとめている。

第一章では、自己組織性デンドリマーの分子設計として、コアにジペプチドを有するデンドリマーを合成している。合成したデンドリマーは有機溶媒中で極めて薄い濃度でもゲル化を起こすことを見出している。そのゲル化はサイズの小さいデンドリマー分子では観測されず、デンドリマー組織同士の相互作用が重要な役割を果たしていることが示唆された。FT-IRの測定やDMSOおよび、Liイオンの添加実験より、ゲルは水素結合により形成されることが分かった。また、乾燥したゲルのFE-SEM測定から、ゲルは階層的な高次構造を有する繊維構造をとることを見出している。ゲルの円二色性スペクトルからは不斉のないデンドロンユニットからも強いCDバンドが誘起され、繊維構造の中にはデンドロン部分がらせん状に配列していることが示唆された。さらに、DSC測定及び、温度可変IR測定からサイズの大きなデンドリマーにおいてゲルが安定化することが分かった。本成果はデンドリマーを用いた初の有機ゲルの形成例であり、デンドリマー化学に大きなインパクトを与えるものである。

第二章では、前章で記述しているジペプチドを有するデンドリマーにおいて、各置換基がゲル化に与える効果について詳しく検討し、その結果を述べている。具体的には、コアのジペプチドに対してデンドリマーが導入された位置をN末端やC末端へと変化させたもの、コアの置換基を変化させたもの、さらにデンドリマーの表面においてメチルエステル基をメトキシ基に変化させたものをそれぞれ合成し、ゲル化能を調べている。その結果、ゲル化に必要な条件としてデンドロン組織間の相互作用が非常に重要であることを見出し、材料開発に向けての非常に興味深い結果を得ている。

第三章では、中心に垂直に水素結合を形成できるユニットを導入したデンドリマーを合

成し、その自己組織化挙動について検討している。合成した dendritic polymer は有機溶媒中で高い溶解性を示したが、 $^1\text{H NMR}$, IR, GPC 分析の結果から、dendritic polymer が非常に高い分子量の会合体を形成していることが分かった。また、動的散乱により粒径約 120 nm の粒子を形成していることを確認している。AFM 観察においては太さ約 6 nm の繊維状の会合体が観察され、dendritic polymer は超分子 polymer を形成していると結論づけている。共有結合による polymer では達成できない新たな物性が期待される超分子 polymer を、一定の三次元構造を有する dendritic polymer を用いて形成することに成功している。この結果はさらなる機能開発に向けた新たなモチーフを提供するものである。

第四章では天然の光捕集アンテナの系をモデルとし、ポルフィリンを骨格とする dendritic polymer のエネルギー移動に関して検討した結果を述べている。定常光測定において亜鉛ポルフィリンを励起すると中心へエネルギー移動が起こり、フリーベースポルフィリンから強い発光が観察される。dendritic polymer の時間分解蛍光測定で、長い寿命を持つ成分の割合が車輪状の dendritic polymer では極めて少なくなることを見出している。このことはエネルギードナーである亜鉛ポルフィリン同士でのエネルギー伝達を強く示唆するものである。フェムト秒蛍光減衰における異方性測定の結果、非車輪状の dendritic polymer では全く観察されなかった量子ビートを車輪状の dendritic polymer で観察することに成功している。この量子ビートの現象は 2 枚のポルフィリンがペアを組み局在励起子の往復運動が起こることにより、蛍光の偏光が解消と回復を繰り返すものである。このことは車輪状モデルの dendritic polymer が高い秩序配列を持つことで、各色素互いの相互作用が大きく、エネルギーの散逸を小さくしているためと結論している。このような dendritic polymer の量子ビートは、これまでに報告されてきた数多くのポルフィリンを有する光捕集アンテナマルチポルフィリンアレーにおいて観察されたことのない現象である。今回合成された dendritic polymer は自然界の光捕集アンテナに最も近いモデルであるといえ、人工光合成分子設計において大きなインパクトをもたらすものである。

本論文の最後には、研究成果のまとめ及び、今後の展望について述べている。

以上のように、dendritic polymer を効果的に用いて生体系で良く見かけるような三次元構造体や高効率の光捕集アンテナ系を構築することに成功しており、これらの結果は有機材料化学ならびに高分子化学の進歩に寄与するところ大である。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。