

審査の結果の要旨

氏名 西井 雅之

水素結合のような分子間に働く相互作用を活用して分子を組織化することにより、外部からの刺激や環境の変化に応答する動的な超分子材料の構築が可能となる。本論文は、新しい液晶性分子集合体の構成部位として、生体分子の一つであるアミノ酸およびオリゴペプチド構造に着目し、それらによる分子間水素結合の形成を駆動力として構築される新しいサーモトロピック液晶材料の開発とその自己組織構造制御に関する研究について述べている。

序論では、液晶性分子集合体および超分子液晶材料についての概説と本論文の目的や位置づけについて示している。生体分子であるアミノ酸を液晶分子のパーツとして活用することを提案し、その利点や特徴、および分子設計について述べている。アミノ酸の中でも特にグルタミン酸の構造に着目し、分岐状および直鎖状の二種類のオリゴペプチド骨格に基づいて設計している。それらのオリゴペプチド部位は、水素結合能を有し、さまざまな機能性官能基の導入や分子キラリティーの精密な制御が可能なことなど、分子集合材料のパーツとして優れていると考えられる。序論の最後では、論文全体の構成や概要について述べている。

第一章では、オリゴペプチド構造からなるサーモトロピック液晶化合物の設計・合成およびそれらの液晶性について示しており、まず分岐状の誘導体について述べている。カルボキシル基に疎水性の 2-(3,4-ジアルコキシフェニル)エチル基を導入したグルタミン酸誘導体は、オリゴペプチド構造とすることにより、カラムナー液晶性が発現することを見出している。X線回折測定によりカラム構造のサイズやパッキングについて解析し、カラム構造がオリゴペプチド誘導体のダイマーにより形成されていると推察している。さらにオリゴペプチド部位の分子間水素結合の形成をフーリエ変換赤外吸収スペクトル測定により詳細に調べ、液晶相発現にそれらが重要な役割を果たしていることを明らかにしている。そのような水素結合性オリゴペプチド部位からなる液晶化合物はこれまでに報告例がない。またそれらは、コアのアミノ基に様々な置換基を導入することにより、機能性液晶材料としてのさらなる活用が可能になると提案している。さらに直鎖状の誘導体について述べている。ペプチド鎖の伸長による分子間水素結合の形成と液晶相発現の関連性について系統的に調べた結果が記述されている。それらに対しても、カラムナー液晶性の観察結果が示されている。赤外吸収スペクトル測定などの解析により、カラム軸に平行な方向にオリゴペプチド鎖による β -シート型の分子間水素結合が形成され、それが液晶相の

熱安定化に寄与することを明らかにしている。さらに、異なるアミノ酸誘導体の配列の変化による液晶性の制御や、液晶性置換基の導入による機能性分子集合体の構築について述べている。これらの結果は新しい側鎖型液晶化合物開発のモデルとなると考えられる。

第二章では、液晶性オリゴペプチド誘導体をさらに高次に自己組織化させるため、優れた水素結合能およびイオン認識能を示すプテリン環を導入した葉酸誘導体について述べている。カラムナー相およびキュービック相の観察結果が示されている。X線回折測定および赤外吸収スペクトル測定によりこれらの液晶相は、プテリン環部位の分子間水素結合により形成されたテトラマーにより構築されていることを示している。キュービック相は、アルキル鎖の運動性の増大により断片化されたカラムが、三次元的に集合することにより形成されている。さらに、それら分子集合体のキラル構造を円二色性スペクトル測定により調べた結果、カラムナー相およびキュービック相において、塩の添加によりコットン効果が誘起されることを見出している。特に、光学的に等方性であるキュービック相にキラリティーを誘起したのは本例が初めてである。キュービック格子を形成するカラム構造のヘリシティが円二色性スペクトル測定で検出されたと考察している。

第三章では、得られた結果に対する著者の知見に関して述べられている。一連の化合物における液晶相発現のための最も重要な要素は、水素結合を効率よく形成させるためのペプチド部位の設計と、それに適度な揺らぎを与えるアルキル鎖のバランスであると結論づけている。これまで水素結合を活用した液晶材料は数多く開発されているが、オリゴペプチド構造を基に液晶性集合体を構築した本例が有する意義は非常に大きいとしている。これは、液晶状態が脂質膜のような生体組織に普遍的に見られる状態であり、ペプチドのような生体分子を液晶化することは、生体組織になじみやすい構造や機能を示す材料開発の諸端となりうるからである。

このように本論文におけるアプローチは、機能性分子集合体の分子設計に対して新たな指針を与えるものと期待できる。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。