

## 審査の結果の要旨

氏名 上川 裕子

非共有結合により分子を組織化し、機能性を有する分子集合体を構築する超分子材料化学が注目されている。超分子の機能をより高度に発揮させるためには、分子を集合体として制御する手法のさらなる開発が望まれる。

本論文では、素材として自己組織性とキラリティーを兼ね備えた生体分子を利用し、機能性超分子材料の創製を目指した。分子を集団として制御する手法として液晶に着目し、新しいキラル超分子液晶材料の開発について述べている。特に、枝分かれ状に連結されたトリスグルタミン酸の 3 ヶ所のキラリティーを独立して制御し、分子の複数のキラリティーと、集合構造・物性・機能の相関について示している。さらに多様な機能性部位を組織化し、孤立分散系 (希薄溶液) から凝集系 (液晶・ゲル) に渡って機能する、自己組織性マテリアルの開発が述べられている。本論文は以下の 7 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、以上の本研究に至る背景を概観し、目的を述べている。

第 2 章では、扇形オリゴペプチドの導入による新規液晶性葉酸誘導体の開発について述べている。キラリティーの異なる 3 種類の葉酸誘導体 LLL 体、DDD 体、DLL 体は、いずれもプテリン環部位の水素結合によりディスク状の 4 量体を形成し、これらの 4 量体が 1 次元的に集積することにより、安定なカラムナー液晶を構築した。これらの化合物は、ディスクの集積に長距離秩序がないため、分子自体はキラルであるにも関わらず、円二色性 (CD) 活性は極めて弱い。ここでアキラルなイオンを添加することにより、液晶相にキラリティーを誘起することに成功した。この時、3 種類の葉酸誘導体のキラル構造と水素結合活性の比較により、分子のキラリティーが集合体のらせん方向に反映されていること、グルタミン酸部位のキラリティーをカラムのらせん構造として伝達するためには、グルタミン酸部位の分子間水素結合と、プテリン環とナトリウムイオンとのイオン-双極子相互作用という 2 種の相互作用の協同的な効果が必要であることを示している。さらに、光学的に等方なキュービック相状態においても、カラムナー相状態におけるらせん構造は保持されると述べている。

一方、非極性溶媒中で疎溶媒効果と水素結合を協調させた場合には、葉酸誘導体はいずれもイオンの添加なしに単独でキラルカラムナー集合体を形成し、DLL 体は DDD 体と同じ方向のらせん構造を形成した。カラムのらせん方向は、プテリン環に近い内側のキラリティーに強く依存すると示している。このように、外部刺激や環境に応答したキラルな超分子構造の制御に成功した。

第 3 章では扇形オリゴペプチドを用いた機能性カラムナー液晶材料設計について述べている。特に、剛直な芳香族化合物の液晶化にオリゴペプチドが有用であることを述べている。

第 4 章では扇形オリゴペプチドによるピレンの一次元組織化について述べている。合成したピレン誘導体は電子アクセプターである 2,4,7-トリニトロフルオレノン (TNF) と複合化することにより、交互積層構造の電荷移動錯体を形成し、室温でカラムナー液晶性を発現した。さらに、アミノ酸部位の水素結合とピレン-TNF 間の電荷移動相互作用を協同的に働かせることにより、キラルカラムナー相の発現およびキラル増幅に成功した。複数の分子間相互作用による協同的なキラリティー制御がピレン誘導体においても有効である

と結論している。

第 5 章では、ピレンの蛍光特性を利用した刺激応答性発光材料の開発について述べている。ピレン誘導体は有機溶媒に対するゲル化能を示し、ピレン部位がらせん状に集積したカラム状集合体を基本構造とするナノファイバーを形成した。通常ピレンのエキシマー発光は分子会合を示す指標とされるが、本研究のピレン誘導体は、隣接ペプチド部位の水素結合ネットワークに強く束縛されたピレン環が部分的にしか重なり合うことができず、ゲル状態においてエキシマー発光が抑制され、モノマー発光を生じる。その結果、ゾルーゲル転移により、通常とは逆方向の色調変化を伴う可逆的な発光色制御を達成した。さらにこの会合モードはゲル状態に特有のものであることを示している。

第 6 章では扇形オリゴペプチド誘導体および前述の葉酸誘導体をゲストとして用い、ポリフェニルアセチレンに対するらせん誘起について述べている。ホストポリマーに対するらせん誘起能はゲストのオリゴペプチドの世代効果や、キラル部位の空間的な位置に依存することを示している。

第 7 章は本論文の結論であり、本研究を通して得られた新しい知見および新しい生体分子材料の開発指針について述べている。

以上本論文では生体分子、特にアミノ酸や葉酸を構造要素とし、液晶やゲルのような凝集系のマテリアル開発を行った。本研究の成果は今後の超分子材料設計に大きく貢献するものと期待される。

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。