

審査の結果の要旨

氏名 佐藤浩平

モノマー分子間の非共有結合形成により構築される超分子ポリマーは、その動的性質に起因する自己修復能や外部刺激応答性、高い加工性や再利用性といった様々な魅力的性質を有している。さらに、モノマー分子をナノチューブ状に自己組織化させることで、物質輸送や電気伝導、物質認識や吸着・放出といった新たな機能を引き出すこともできる。本論文では、大環状分子の一次元自己組織化によるナノチューブ状構造体の構築について述べている。特に、構造モチーフとして天然に由来するお椀型構造を有した生理活性大環状ペプチドを選択し、その骨格を有機合成的手法により修飾することで、生命が利用できていない潜在的機能を活かした新機能の開拓を目指している。

第一章では、過去に報告された代表的な超分子ポリマーの研究について、水素結合をはじめとする種々の非共有結合の一般的性質を紹介した上で、モノマー分子と得られる超分子集合体の構造、その機能を解説している。後半部分では特に有機ナノチューブの構築に焦点を当て、大環状分子の一次元自己組織化を足場とする戦略の優位性と具体的な分子デザイン、機能について述べている。

第二章では、お椀型大環状ペプチドをコアとし、側鎖部位に集合性アルキル鎖を導入した分子を合成し、そのバルク状態における自己組織化能を詳細に検討している。合成された大環状分子は室温を含む広い温度範囲においてヘキサゴナルカラムナール液晶相を発現し、チューブ状構造体を形成することが示されている。特に、赤外吸収スペクトル測定によって、大環状部位のアミドが分子内水素結合を形成し、お椀型構造を安定化している一方、側鎖部位のアミドが分子間水素結合を形成し、カラム状構造体を安定化している点を明確に議論している。さらに興味深いことに、お椀型構造に由来する双極子がカラム軸方向に存在するため、この液晶分子は電場応答性を有している。その結果、電場印加によるカラムの大面积配向制御にも成功している。大環状分子からなるカラムナール液晶は過去にもいくつか報告はあるが、電場応答性を有した例は報告が

なく、物質透過現象を動的に制御可能な多孔質材料の開発につながると期待できる。

第三章では、お椀型大環状ペプチド骨格の立体構造及びキラリティに着目し、溶液状態における一次元自己組織化に伴う立体選択性について議論している。 S 体と R 体の大環状分子を別々に合成し、それらを混合して自己組織化させた際の様子を、UV及びCD検出器を用いたサイズ排除クロマトグラフィーによって観察している。そして、形成される超分子ポリマーの分子量の鏡像異性体過剰率依存性を評価した結果、この超分子重合はホモキラルな選択性のもとに進行することを見出している。また、お椀型分子が一次元状にスタックする際の自由エネルギーをホモキラルとヘテロキラルの場合それぞれにおいて見積もることで、観察された立体特異的自己組織化の妥当性を評価している。超分子ポリマー形成のような、弱い分子間相互作用に基づく自然分掌は報告例がほぼ皆無であり、自然界のキラリティの起源にも関係する、基礎科学的にも大変重要な研究成果であると言える。

第四章では、分子のお椀型構造に着目し、液晶状態においてフラーレンを標的としたホスト-ゲスト化学へと研究を展開している。液晶分子の異方的配向とフラーレンの等方的構造の違いに起因する本質的な相溶性の問題は、一般に液晶構造の不安定化をもたらすことが知られている。一方、本論文で登場するお椀型大環状コアはフラーレンを包み込むことで系の不安定化を防ぐだけでなく、フラーレン同士の相互作用をカラムに内包された状態でも可能にすることで複合体液晶の構造安定化に成功している。二次元X線構造解析によって複合体の構造を詳細に検討したほか、時間分解マイクロ波伝導度測定によって得られた複合体液晶が一次元電子伝導パスを形成することも明らかにしている。さらに、フラーレンとの複合化後もカラムナー液晶の電場応答性が保持されていることも示している。フラーレンの液晶化は有機半導体材料の開発における重要な課題であるだけでなく、電場応答性を付与した点も非常に意義深い。

以上、本論文では天然由来の大環状ペプチドの一次元自己組織化に伴う、お椀型構造及びそのキラリティに起因する数々の興味深い現象を報告している。これらの発見は基礎科学的に重要な意味を持つとともに、得られたチューブ状構造体の内部にはキラルな高極性空間が広がっていることから、分子認識や分離、不斉合成といった多岐の分野に渡る発展が期待できる。

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。