

研 究 主 論 文 抄 録

論文題目 アミノ酸誘導脂質の自己会合性制御による特異的な二次キラリティおよび蛍光特性の誘起とその応用

(Induction and application of the specific secondary chirality and fluorescence properties based on the supramolecular aggregates with amide acid derived lipids)

熊本大学大学院自然科学研究科 複合新領域科学専攻 複合ナノ創成科学講座

(主任指導 伊原 博隆 教授)

論文提出者 宮本 皓史

(by Koji Miyamoto)

主論文要旨

自己組織化によって形成される分子集合体は構成分子が分子間相互作用によって規則的に配向することにより、特殊なナノ構造体の形成や超分子効果を発揮することがある。このような分子集合体をとくに超分子集合体と呼び、高度な機能によって成り立つ生命活動の模倣やボトムアップ技術としてナノテクノロジーなどへの応用が期待されている。超分子集合体を形成する自己組織性分子としては、これまでにペプチドや二鎖型脂質、DNAなどに代表される生体由来の物質の誘導体もしくはアルキル鎖を導入した芳香族系などが報告されており、形成する環境も水系から有機溶媒系まで様々である。分子集合により目的のナノ構造体や超分子効果を得るためには自己組織性分子の緻密な分子設計が最も重要であるが、未だ体系的な説明はされていない。自己組織性分子の一つであるアミノ酸誘導二鎖型脂質は、アミノ酸のペプチド結合による分子間水素結合と長鎖アルキル部位の配向性によって幅広い条件下で超分子集合体を形成することが知られており、発光特性や触媒能などを有する機能性官能基を導入する事によってさらに高次機能を有する超分子効果を発揮することが期待される。本研究では、超分子集合体を形成する物質の中でも多様な分子設計や機能設計が可能なアミノ酸誘導二鎖型脂質に着目し、構成要素であるアミノ酸や長鎖アルキル基、機能性部位の設計によって自己会合性を制御し、特異的な二次キラリティや蛍光特性の誘起を検討した。また二成分を混合したバイナリーシステムを利用する事によって、超分子効果の制御を目指した。

本論文は 7 章からなり、第 1 章を序論とし、第 2 章では本論文で用いる全てのアミノ酸二鎖型脂質の合成法をまとめ、第 7 章を総括とした。

第 3 章では、機能性部位として導入したピレン誘導体が示す二次キラリティやエキサイマー発光などを手がかりに、配向性部位であるアミノ酸とアルキル基、また機能性部位を繋ぐスペーサーが超分子効果に与える影響を論じた。また、アミノ酸の構造は分子間水素

結合に大きな影響を与えるため、アミノ酸の種類によって異なる会合性を示すことを確認した。例えばグルタミン酸の D 体と L 体を用いると二次キラリティが反転し、またグルタミン酸に換えてアスパラギン酸やリジンを用いると、グルタミン酸二鎖型脂質にとって良溶媒であるクロロホルム中でゲル化を示すことを確認した。スパーサーとアルキル鎖については長さによって機能性部位のパッキング制御が可能であり、この特性を利用することによって二次キラリティやエキサイマー発光の制御も可能となることを確認した。

第 4 章では、機能性部位に低分子量チオフェン誘導体を用いて π 共役系の大きさと形状、双極子モーメント、 π 共役系の脂質に対する向きが会合性にどのように影響し、それらがどのような超分子効果を発揮するかを検討した結果を論じた。ターチオフェン誘導化脂質では H 会合に基づく吸収帯の短波長シフトと蛍光の消光が見られたが、ベンゾチオフェン誘導化脂質では J 会合に基づく吸収帯の長波長シフトと蛍光発光の増幅 (AIEE) が見られた。さらに置換基の導入による双極子モーメントの誘起やカルボン酸の導入位置によって π 共役面の向きを変えることで AIEE の制御に成功し、特に 4 位にカルボン酸を導入したベンゾチオフェンを用いた場合に最大の AIEE の誘起に成功した。

第 5 章では二成分のアミノ酸誘導二鎖型脂質システムによる超分子効果の発現と制御を目指した結果を論じた。短鎖型のピレン脂質は長鎖型とのピレン脂質との複合化によって新しい会合状態に基づく単一系では得られなかった特徴的な CD シグナルを示した。またピレンエキサイマーからポルフィリン脂質への FRET 効率を短鎖型のピレンを用いて改善することに成功した。さらにアミノ基を機能性部位末端に持つ β アラニン誘導化脂質のマトリックス内にベンゾチオフェン脂質を分散し、硫酸の添加によって相分離を誘発することによって、ベンゾチオフェンが示す AIEE をスイッチングすることに成功した。

第 6 章では触媒の配位子として用いられるトリフェニルホスフィンをキラルな超分子集合体を形成するアミノ酸二鎖型脂質に導入することによって配向性配位子を開発し、超分子集合体の不斉合成への応用を論じた。開発した配向性配位子は *n*-ヘキサンをはじめいくつかの溶媒でゲル化を示し、CD スペクトルからも分子レベルで配向していることが確認され、パラジウムと錯体を形成した後も維持されることを確認した。この配向性配位子とパラジウムによって調製した超分子触媒を用いてスチレンのヒドロシリル化反応を試みた結果、僅かではあるが不斉合成が進んでいる事を HPLC を用いた分析によって確認した。

第 7 章ではこれらの結果をまとめるとともに、貢献できる分野・将来の展望について論じた。