

## 論文内容の要旨

博士論文題目 分子認識を駆動力とする分子集合体の形成とその圧力効果  
に関する研究  
(Study on the self-assembly driven by molecular  
recognition and the pressurization effect)

氏名 米澤 俊平

### (論文内容の要旨)

本論文は論文提出者により実施された分子認識を駆動力とする分子集合体の形成とその圧力効果に関する博士論文研究に関して、背景と成果および今後の展望に関してまとめられたもので6章から構成されている。

本論文第1章では本研究の背景と目的について記述されている。分子が階層的な相互作用により集合することで形成される超分子集合構造は、非共有結合性相互作用の動的かつ可逆的な性質のため環境に適応しやすいことや、複数の相互作用が協同的に機能することで発現する非線形応答性などが見いだされ、生命分子系のモデルシステムとして幅広く研究が進められてきた。第1章ではこれらの研究背景について論述するとともに、協同効果の定量評価、圧力効果、電荷移動相互作用などに関する重要概念と関連分野の背景を述べたうえで、本論文の目的と構成を明示している。第2章では超分子ポリマーにおけるゲスト分子の圧力依存的な結合と会合挙動について検討しタンパク質に類似の圧力に依存したゲスト結合-解離挙動を実証した。さらに偏光蛍光解消実験などから蛍光ユニット間のエネルギー移動の詳細を解明したうえで、ホストゲスト間の結合定数の圧力依存性を明らかにしている。これらからホストの結合ポケットでの形状認識に基づく $\pi$ - $\pi$ 相互作用が結合-解離挙動の支配因子であることを明らかにした。第3章では超分子ポリマーに対するゲスト分子結合に関する圧力効果を構造相同性の高い4種類のゲスト分子について調べ、分子認識における協働性を明らかにするとともに、ゲスト分子の分子認識部位に関する特性を明らかにしている。第4章ではキラルおよびアキラルなペリレンジイミド誘導体の超分子共集合について検討している。両者の比率と共重合構造体の相関を詳細に解明し、段階的な構造形成が非線形な分子認識応答を与えている現象を提示し、アキラルな分子が疑似的にキラル異性体を代替しつつ構造形成を促進

体を代替しつつ構造形成を促進する現象を見出している。第5章では電荷移動相互作用を有する両親媒性超分子ポリマーに対する圧力効果を検討するため多点水素結合能を有する蛍光ユニットを合成し、その蛍光特性と組織構造形成に対する圧力効果を明らかにしている。特にユニット間の電荷移動吸収帯における圧力応答性などから、加圧に伴う電荷移動相互作用の強化を明らかにしている。第6章では、分子認識を駆動力とする分子集合体の形成挙動における圧力効果に関して各章で得られた研究成果を総括している。特に等方的な静水圧下における異方的な圧縮効果の重要性を指摘し、超分子組織構造における階層的な圧力応答性の全体像を明らかにした本研究の成果を総括するとともに、今後の展望を示すことで、関連分野における本研究の位置づけを明らかにしている。

氏名	米澤 俊平
----	-------

(論文審査結果の要旨)

米澤俊平氏は、分子認識を駆動力とする分子集合体の形成挙動の解明と特異な圧力効果に関する研究成果を本論文にてまとめている。分子の階層的な相互作用により形成される超分子集合構造は、非共有結合性相互作用の動的かつ可逆的な性質のため、環境に適応しやすく、センサーをはじめとする機能応用が期待されている。この超分子集合系においては、分子レベルのわずかな構造変化が加算的に伝搬されるため、光学応答に大きな非線形応答が観測される。その特性の理解においては熱力学あるいは反応動学的な解析が進められてきたが、静水圧効果に関しては系統的な検討による解明が待たれてきた。米澤氏は特徴的な分子認識性と蛍光応答性を有するナフタレンジイミド(NDI)誘導体からなるキラル超分子ポリマーをホストとし、キラルなペリレンジイミド(PDI)誘導体をゲストとした、ホスト-ゲスト系における圧力効果を詳細に調べた。その結果、圧力印加に伴いペリレンジイミドからの蛍光の低下が見いだされ、ホストゲスト相互作用に顕著な圧力効果が介在することを見出した。さらにこのような圧力効果が、置換基の $\pi$ 共役系の大きさに強く依存することを見出し、ホストゲスト相互作用における $\pi$ スタック相互作用の重要性を明らかにした。また PDI ユニットのビフェニレンに連結した分子を新規に合成し、その相互作用を検討し、特異なナノファイバー形成を明らかにしている。さらに多点水素結合を有する糖ユニットを連結した電子供与性および電子受容性の芳香族誘導体分子を新規に合成し、その光学特性の圧力効果から電子移動錯体の自己組織構造における圧力効果を見出している。

以上より、本論文では $\pi$ スタック相互作用、水素結合さらに電荷移動型相互作用など超分子組織構造形成の駆動力とされてきた分子間相互作用における圧力効果を解明することにより、超分子組織構造の形成と形態における分子認識性の重要な性質を明らかにしている。これらの米澤氏の研究成果は、超分子組織構造形成の基盤学理の深化に貢献するとともに、将来の分子機能材料やセンサー系の構築に向けた基盤学理を与えるものと期待される。よって、審査員一同は、本博士論文が博士(理学)の学位論文として価値あるものと認めた。