

Title	Dynamic Properties of Helical Assemblies of Chiral Organic Molecules Containing Steroidal Moieties
Author(s)	Liu, Wen-Tzu
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	https://doi.org/10.18910/26184
DOI	10.18910/26184
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

論文内容の要旨

[題 名] Dynamic Properties of Helical Assemblies of Chiral Organic Molecules Containing Steroidal Moieties

(ステロイド骨格を含むキラル有機分子のらせん集合体の動的性質)

学位申請者 劉 文姿

本博士論文は、コール酸及びコレステロール誘導体を用い、巻き方向の明確ならせん超分子の構築とそのらせん超分子の動的機能発現を目指して行われた研究の成果を述べたものである。本論文は、緒言、第一章～第五章および総括より構成される。第一章ではコール酸、第二章ではその誘導体、第三章では関連するベンゼン、第四章と第五章ではコレステロールと機能団を含む有機分子について、それらの超分子の立体構造や動的機能を記述している。緒言では、本研究の背景および目的、意義について述べた。

第一章では、コール酸をホスト分子に用いて、等モル量の*m*-フルオロアニリン及びインデンをゲスト分子とし、超分子結晶の選択的包接能と熱刺激による動的特性を調べた。*m*-フルオロアニリンとインデンは選択的に非等価サイトAあるいはBのホスト空間にそれぞれ包接された。加熱するとまずサイトBのインデンが脱離し、その後サイトAの*m*-フルオロアニリンが脱離した。すなわち、サイトAの*m*-フルオロアニリンはサイトBのインデンより熱的に安定に包接されることが分った。この結果は、*m*-フルオロアニリン分子とサイトA間に形成している水素結合が主な原因と考えられる。

第二章では、コール酸アルコール還元体(CAL)をホスト分子として、様々な芳香族ゲスト分子との超分子結晶が初めて得られ、単結晶X線構造解析により、超分子階層構造を明確にした。CAL分子は水素結合によってC₂対称性のダイマーを形成し、ダイマーが集まって親水層を形成する。一方、疎水面では2回らせん構造をとり、一次元のチャンネル状包接空間が生成する。親水疎水両層は交互に積み重なり二重層状構造となるが、疎水層間で90°回転して、全体では右巻き4回らせん構造が形成される。また、再結晶の実験結果から、ベンゼンと1-置換ベンゼンは包接されず、1,2-二置換と1,2,3-三置換ベンゼンは包接されることが分った。ゲスト分子の形状と大きさの認識機構を考察した。

第三章では、空間群P2₁/c 及びPbcaに属するベンゼン結晶を例として、平面状の芳香族化合物からなる2回らせん集合体の左右を決定する一般的な方法を提唱した。さらに、2回らせんにおける鏡像体の右巻きあるいは左巻きを表す記号を提案した。

第四章では、長鎖疎水部、フォトクロミック部とコレステリル基の三部位からなるモノマー、cholesteryl-*E*-4-(11-acryloxy-undecaloxy)-cinnamate (CAUC)を設計し合成した。各部位には次の役割を持たせる。疎水部には第二段階に挿入するβ-シクロデキストリンの固定、フォトクロミック部には光による制御、ステロイド基にはらせん構造の形成の役割がある。CAUC集合体を走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡と偏光顕微鏡により観測すると、高秩序配置の液晶特性を持つ超分子を形成していることが明らかになった。さらに、β-シクロデキストリンを包接させるとナノファイバーが形成した。この包接錯体に紫外線照射すると、CAUC集合体が棒状から球状に変化した。これは紫外線照射でトランスからシス構造に変化した結果、水素結合とともに分子配列が変化したためと考えられる。

第五章では、アントリル基、カルバメート基、コレステリル基の三部位からなる蛍光特性を持つキラル分子、cholesteryl *N*-(2-anthryl) carbamate (CAC)を設計し合成した。有機溶媒に溶解させ冷却したところ、ゲルになった。透過型電子顕微鏡画像から、CACはらせん超分子を形成していることが確認できた。¹H-NMRスペクトルの温度変化から、芳香環はπ-π相互作用によって集合体の軸となり、コレステリル基の立体効果により全体として右巻きのらせん構造が形成していると考えられる。熱制御によりゲル-ゾルの切り替えが起こり、ゲル凝集による凝集誘導発光効果(AIEE)が観測された。

総括では、本研究によって得られた成果を要約し、本論文の結論とした。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (劉 文 姿)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	福住 俊一
	副 査	教 授	菊地 和也
	副 査	教 授	伊東 忍
	副 査	教 授	金谷 茂則
	副 査	教 授	高井 義造
	副 査	教 授	渡部 平司
	副 査	教 授	兼松 泰男
	副 査	准 教 授	藤内 謙光

論文審査の結果の要旨

本論文は、ステロイド骨格を含むキラル有機分子を用いてらせん集合体を作り、機能性超分子ソフトマテリアルを構築することを目的とする研究を述べている。この目的を達成するため、まず、らせん集合体の形成法を理解することを目指し、コール酸とその誘導体からなる超分子集合体を階層的に分析している。その結果、2回らせんにおけるキラル発生法と左右決定法を明確にしている。これらの方法をもとに、ステロイド骨格を含むキラル有機分子に発光機能部と水素結合部を導入し、らせん構造をもつ機能性超分子ソフトマテリアルの構築に成功している。本論文の主な成果を以下に要約する。

(1) コール酸の包接結晶を用いて、ゲスト分子の脱吸着におけるサイト選択性と動的特性を明らかにしている。この成果は、らせん束集合からなる超分子が選択的で動的な性質を示す分子レベル機構を示唆している。この機構は、超分子ソフトマテリアルの設計に必要な条件の解明につながるものである。

(2) コール酸アルコール還元体分子の結晶を用いて、この分子の自己集合法を階層的に分析し、らせん形成法とその束集合法を明らかにしている。この結果は、ステロイド骨格をもつキラル有機分子の集合においては、らせん構造が誘起されることを示唆し、超分子ソフトマテリアルの設計におけるらせん創出の重要性を明らかにしている。

(3) ベンゼンのようなアキラル分子でも、分子集合の際にはらせんキラリティーが発生することを証明している。さらに、2回らせん集合体の左巻きあるいは右巻きを決定する一般的な方法を提唱している。これにより、様々な分子のらせん集合の詳細な理解が可能となり、超分子らせん構造を誘起する諸条件を明らかにしている。

(4) ステロイド骨格をもつ有機分子に感光部と包接誘導部を組み込み、シクロデキストリンを包接させることに成功している。この包接錯体が集合した超分子は、光刺激により集合形態が変化することを見出している。この成果は、超分子集合体の光制御に新たな方法論を提示し、光スイッチ機能の応用への方途を開拓している。

(5) これまでの研究成果を踏まえ、新しい機能性超分子を設計し、合成している。すなわち、ステロイド骨格を含む有機分子に蛍光発光部と水素結合部を連結し、明確な巻き方向をもつらせん集合体の構築に成功している。この超分子らせん集合体は熱応答性を示し、ソル・ゲルの可逆的な状態変化を起こす。集合状態での蛍光は非集合状態に比べて増大し、この可逆的な蛍光変化は蛍光センサーの開発につながるものである。

以上のように本論文は、ステロイド骨格を含むキラル有機分子を用いて、超分子らせん集合体を階層的に構造設計し、機能的で動的な超分子ソフトマテリアルの構築に成功している。これらの成果は、有機化学、超分子化学、高分子化学、固体化学、結晶工学や光化学など幅広い分野の発展に寄与するところが多い。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。