固液界面における剛直なC3h対称コアを持つ分子による階層的分子集合体構造の構築とそのキラリティー制御

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2024-03-27 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 前田,松祐 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10291/0002000346

明治大学大学院理工学研究科

２０２３年度

博士学位請求論文

（要約）

固液界面における剛直な C_{3h} 対称コアを持つ分子による階層的分子集合体構造の構築とそのキラリティー制御

Construction and chirality control of hierarchical self-assembled molecular networks using the molecules having a rigid C_{3h} symmetric core at the liquid/solid interfaces

学位請求者　応用化学専攻

前田　松祐

超分子化学とは、二種類以上の分子 (化学種) の会合により形成される集合体の構造と機能を対象とする化学分野である。超分子化学分野において、三次元空間 (溶液や結晶) と二次元空間 (固体表面) での、分子集合体の構築に向けた分子設計指針の確立や、構造制御因子の解明を目的とした研究が進んできた。しかし、既知の分子集合体の多くは、構成要素が単純な構造を持つことやその種類が少ないことに起因して、集合体の繰り返し構造の周期が短く、構造の多様性と機能性が限られていた。そのため、超分子化学分野において、化学的に設計した構成要素を用いた分子集合体を、自然界の複雑な分子集合体にどこまで近づけるかが科学的課題の一つとされていた。特にここ十年間では、ホスト・ゲスト相互作用を駆動力とした二成分からなる単純な集合体にとどまらない、三成分以上の分子からなる複雑で階層的な集合体構造の構築とそのキラリティー制御に、研究者の興味が移っている。三成分以上からなる分子集合体は、二成分からなる分子集合体と比べて複数の機能を示す材料となることが期待されるためである。三成分以上からなる分子集合体を構築する有効なアプローチとして「自己識別」がある。自己識別とは、複数の構成要素が存在する系で、異なる構成要素同士が互いの作用する相手 (自己か非自己) を選択的に認識する能力である。したがって、自己識別では、複数の分子間で働く様々な相互作用の違いに基づいて、組み合わせが可能な多数の集合体から、特定の集合体だけが選別されて形成される。三次元空間では、自己識別を用いた分子集合体の形成が報告されており、自己識別過程を制御するための分子設計指針 (分子コード) の確立が進んでいる。しかし、三次元空間と比べ、固体表面 (超高真空や固液界面) では、「自己識別」を用いた複雑で階層的な分子集合体の構築に関する研究は少なく、そのための分子設計指針や構造制御因子の解明は進んでいない。特に、固液界面では、ホストとなる多孔性分子集合体とそのゲスト分子との相互作用による自己識別の例がほとんどであり、単分子がその立体配座や分子間の相互作用様式の違いにより起きる自己識別を用いた研究は、私の知る限り、一例のみであった。加えて、自己識別を用いた分子集合体のキラリティー制御についても、ホモキラルな修飾表面によるエナンチオ選択的な不均一触媒や、エナンチオマーの分離やセンサーなどの多様な技術的応用の観点から興味が持たれているにも関わらず、これまでに固液界面での報告例は無かった。そのため、本研究の開始時点で、固液界面における階層的な分子集合体構築に向けた課題が二つあった。

(1) 単一分子での自己識別を用いた階層的な分子集合体構築のための分子設計指針の確立
(2) 単一分子での自己識別を用いた階層的な分子集合体のキラリティー制御方法の確立

以上の背景から、本論文で筆者は、精巧に設計された単一分子による自己識別を用いた固液界面での階層的な分子集合体の構築とそのキラリティー制御のための新たな分子設計指針の確立と構造制御因子の解明を目的とする研究に取り組んだ。

第一に、単一分子が示す自己識別を用いた固液界面での階層的な分子集合体の構築を目的として、二種類の直交性の官能基が置換した平面で剛直な三回対称性の π 共役骨格を持つデヒドロベンゾ[12]アヌレン (DBA) 誘導体を設計して合成し、その自己識別により形成される分子集合体を走査型トンネル顕微鏡 (STM) により調査した。

第二に、単一分子での自己識別による固液界面での階層的な分子集合体のキラリティーを制御する方法の確立を目的として、キラルな構成要素を用いた自己識別と、キラルな溶媒を用いたアキラルな構成要素の自己識別による分子集合体の形成と、形成された集合体のキラリティーを、STM を観測手段として調べた。

第三に、C_{3h} 対称性の π 共役骨格のコアサイズが分子集合体形成とそのキラリティーに与える影響を調査することを目的として、カルボキシ基が置換した平面で剛直な三回対称性の π 共役骨格を持つトリフェニレン誘導体 (H3TTCA) とデヒドロベンゾ[12]アヌレン (DBA) 誘導体を設計して合成し、その自己識別により形成される分子集合体を STM により調査した。

本論文の構成は以下のようになっている。

第一章　序論

第二章　固液界面での単一分子の動的な自己識別による階層的な二次元分子集合体

第三章　固液界面における単一のキラルビルディングブロックの動的自己識別によるホモキラルな階層的分子集合体の構築

第四章　固液界面におけるキラル溶媒による階層的な SAMN のキラリティー制御

第五章　水素結合相互作用を介した C_{3h} 対称性芳香族カルボン酸分子が形成する SAMN に対するコアサイズの影響とそのキラリティー

第六章　結言

以下に各章の要約を述べる。

第一章では、溶液中での分子集合体の構築戦略としての自己識別 (Self-sorting) の有用性と適用範囲について冒頭で説明し、その後に分子を自己識別させるための分子設計指針となるいくつかの分子コードを示した。次に、既報の固体表面での複雑な自己集合単分子ネットワーク (SAMNs) の形成に関わる自己識別の種類を分子コードにより分類し、説明した。その後、固体表面での自己識別と分子コードの適用範囲について明らかにするとともに、SAMN のキラリティーについて説明した。最後に、本博士論文の目的と対象範囲を示した。

第二章では、単分子を用いた動的な自己識別による階層的 SAMN の構築について報告した。固液界面における、単一分子を構成要素として、その立体配座の動的な組み合わせによる自己識別による SAMNs の形成は、過去に Jester らの一例しか報告がない。この報告では、多環式ヘテロ芳香族化合物である星型分子を用い、アルキル置換基の配向の違いを分子が相互に自己識別することにより、長距離秩序を持つ SAMNs が形成されたと分析されている。しかし、この報告では、形成された構造の制御に関わる因子は詳しく調査されていない。そこで筆者は、単一分子においても、表面に物理吸着されるアルコキシ鎖 (ここでは *m* と表記する) の数が異なる立体配座をもつ分子を構成要素として、それが動的に変化しつつ集合すれば、より多様な分子集合体が組み立てられるという仮説を立てた。そのため、三つのテトラデシルオキシ鎖と三つのヒドロキシ基が交互に置換した C_{3h} 対称性分子であるデヒドロベンゾ[12]アヌレン (DBA) 誘導体 **DBA-OC14-OH** を設計し、この分子が 1,2,4-trichlorobenzene (TCB), *n*-hexanoic acid (HA) またはそれらの混合溶媒とグラファイ

トの界面において形成する SAMNs を STM により調査した。実験は、溶液を高配向性熱分解グラファイト (HOPG) 基板に 15 μL 滴下し、その後にアニーリング処理を行わずにそのまま室温で STM 測定するか、溶液を HOPG 基板に 40 μL 滴下し、その後に 80 ℃ で 3 時間アニーリング処理してから自然に室温まで冷却した後に、室温で STM 測定した。TCB/HOPG 界面において、溶質濃度やアニーリング処理の有無に関係なく **DBA-OC14-OH** は hexagonal porous 構造のみを形成した。Hexagonal porous 構造では、四つの **DBA-OC14-OH** 分子同士が水素結合相互作用で連結された特徴的な三角クラスターが、六角空孔の各頂点に位置していた。Hexagonal porous 構造には、六角形の空孔の外周部に位置するアルキル鎖が、時計回り (CW) または反時計回り (CCW) の向きで区別される超分子キラリティーが存在した。これらキラリティーの異なるドメインは表面上で等しい割合で存在していた。TCB/HOPG 界面とは異なり、HA/HOPG 界面において、**DBA-OC14-OH** は濃度依存した SAMN を形成した。**DBA-OC14-OH** は低濃度 (6.0×10^{-6} M) で triangular cluster ($n = 2$) 構造のみを形成した。以降、三角形分子クラスターのサイズを、一辺に存在する **DBA-OC14-OH** の数 n で区別する。この構造では、**DBA-OC14-OH** ($m = 2$) 分子三つから構成される三角クラスターが六角形の頂点を構成して配列していた。また、隣接するクラスター間には四本のアルキル鎖と共吸着された二つの HA が相互作用していた。STM 観測をもとに作成した MM モデルより、**DBA-OC14-OH** のヒドロキシ基の O 原子と HA の H 原子の平均原子間距離は 1.70 ± 0.02 Å であり、また、**DBA-OC14-OH** のヒドロキシ基の H 原子と HA の O 原子の平均原子間距離は 1.75 ± 0.01 Å であった。このことから、triangular cluster ($n = 2$) 構造では **DBA-OC14-OH** のヒドロキシ基と HA のカルボキシ基が異分子間で水素結合相互作用していると推測された。Hexagonal porous 構造と同様に、triangular cluster ($n = 2$) 構造にも空孔の外周部に配置したアルキル鎖の配向で区別できる CW と CCW の超分子キラリティーが存在した。このとき、超分子キラリティーの異なるドメインは等しい割合で表面に存在しており、表面全体ではアキラルな構造である。中間の溶質濃度 (1.0×10^{-5} M) では様々なサイズの三角形クラスターが入り乱れた構造が観測され、単一構造から成る大きなドメインは観測されなかった。**DBA-OC14-OH** は、高濃度 (1.0×10^{-4} M) で dense 構造のみを形成した。STM 観測をもとに作成した MM モデルでは、**DBA-OC14-OH** のヒドロキシ基の O 原子と HA の H 原子の平均原子間距離は 2.0 Å であり、これらは水素結合相互作用していると推測した。Dense 構造においても二種類のキラリティーの異なるドメインが等しい割合で観測された。次に、TCB と HA を混合した溶媒を用いて、それらの混合の比率の変更が、階層的な三角形のクラスターのサイズ制御に与える影響を調べた。極性の異なる TCB および HA 中での **DBA-OC14-OH** の溶媒和エネルギーは、分子動力学 (MD) シミュレーションによってそれぞれ –54.22 と –0.26 kcal mol^{-1} と推定された。HA と比べて TCB は分子の溶媒和エネルギーが大きく、より多くの DBA 分子が溶媒和されやすいことを示唆している。極性の異なる二つの溶媒の混合比率を変えることで溶媒の極性が変化する。それに応じて、物理吸着されたアルコキシ基の数 m が異なる DBA 分子の表面密度が変化すると考えた。異なるモル分率 (X_{HA}; 0.020–0.50,

X_{TCB}; 0.98–0.50) の TCB と HA の混合物を溶媒とし、**DBA-OC14-OH** の濃度は一定 (1.0×10^{-4} M) に保つように溶液を調製し、その溶液から形成される構造の STM 観測を行った。その結果、HA 単独では観測されなかった triangular cluster ($n = 4$) 構造と、triangular cluster ($n = 12$) を主成分とするサイズの近い三角形クラスターが共存したドメインが観測された。さらに、溶媒の混合比率を変更して溶媒の極性を調整すると、**DBA-OC14-OH** の形成する三角形の分子クラスターのサイズをある程度制御できることが分かった。

第二章で筆者は、詳細な STM 観測、分子力学 (MM) と分子動力学 (MD) 計算による解析をもとに、階層構造形成の鍵となるのは、構成要素である **DBA-OC14-OH** が三つの異なる動的な立体配座をとり、それらが自己識別して集合することだと明らかにした。また、この自己識別が溶媒の種類や溶質濃度である程度は制御できることを明らかにした。これらの結果から得られた知見は、表面における分子の自己組織化の範囲を概念的に拡大し、複雑性が増した階層的 SAMN の構築に役立つと期待される。なお、第二章の内容は請求者による修士学位請求論文に含まれている。

第三章では、自己識別を用いた階層的分子集合体形成においてキラリティーを誘導および制御できることを実証した。具体的には、固液界面でホモキラルな階層的 SAMN を構築するために、第二章で確立された分子設計指針に基づき、三つのキラルなアルコキシ鎖とヒドロキシ基が交互に置換した **cDBA-OC14(*S*)-OH** および **cDBA-OC14(*R*)-OH** を設計し、それらが作る SAMN の構造とキラリティーを STM により調査した。キラルな DBA 誘導体 (cDBA) がグラファイトに吸着されると、C_3 対称性の cDBA ($m = 3$) は、不斉炭素原子に置換したメチル基とグラファイトとの表面の立体反発を避けるために、一方の分子面が吸着された単一の配座をとると考えた。**cDBA-OC14(*S*)-OH** と **cDBA-OC14(*R*)-OH** は、既報に従い合成した。固液界面での SAMN 観測のために、cDBA を TCB か HA、またはそれらの混合物溶液に溶解させて、溶質濃度が 3.0×10^{-6} M から 1.0×10^{-2} M の範囲で試料溶液を調製した。STM 観測は、第二章と同様の条件で行った。このとき、詳細な SAMN の調査は、**cDBA-OC14(*S*)-OH** についてのみ行った。いくつかの条件では、**cDBA-OC14(*R*)-OH** も調査した。TCB/HOPG 界面では、hexagonal porous 構造を形成するアキラルな **DBA-OC14-OH** とは対照的に、**cDBA-OC14 (*S*)-OH** は全ての溶質濃度でハニカム構造のみを形成した。ハニカム構造の六角形空孔の各頂点には cDBA 分子が一つ配置されていた。ハニカム構造の超分子キラリティーは、六角形の空孔の縁にあるアルキル鎖の配向 (CW または CCW) により識別される。さらに、この超分子キラリティーは、単位格子ベクトル a とグラファイトの主対称軸の垂線の一つとの間の角度 α によっても区別できる。ハニカム構造の表面全体のキラリティー解析には、各溶質濃度で 26 枚以上の STM 画像 (80 nm × 80 nm) を使用した。その結果、CCW 型のハニカム構造のみが表面全体に存在していた。4 枚以上の高解像度の STM 画像から決定された角度 α は、実験した全ての濃度条件で負の値であった。これらの分析により、**cDBA-OC14(*S*)-OH** が形成するハニカム構造は表面全体でホモキラルであることがわかった。STM 観測と MM モデルより、不斉炭素中心に置換したメチル基の立体反発により選択された **cDBA-OC14(*S*)-OH** の単一分子レベルでのキ

ラリティーが、超分子レベルでのキラリティーに反映されていることが明らかになった。

TCB とは異なり、HA/HOPG 界面では、**cDBA-OC14(*S*)-OH** の溶質濃度に依存して、複数の SAMN が観察された。低い溶質濃度 (6.0×10^{-6} M) では、**cDBA-OC14(*S*)-OH** は triangular cluster ($n = 2$) 構造を形成した。Triangular cluster ($n = 2$) は、物理吸着された二本のアルキル鎖を持つ立体配座 ($m = 2$) の cDBA 分子で構成されていた。また、triangular cluster ($n = 2$) の間は、四つのアルキル鎖と、アルキル鎖間に共吸着された HA 二分子により接続されていた。MM モデルより、三角形クラスターは cDBA 分子のヒドロキシ基と HA 分子の間の異分子間の水素結合相互作用により連結されていた。アキラルな **DBA-OC14-OH** は、同じ triangular cluster ($n = 2$) 構造を HA 中で形成した。そして、CW 型ドメインと CCW 型ドメインの両方を等しい割合で形成した。一方、**cDBA-OC14(*S*)-OH** が形成する triangular cluster ($n = 2$) 構造は、22 枚の大面積 STM 画像 (80 nm × 80 nm) において全て CCW 型であった。このことから、**cDBA-OC14(*S*)-OH** が形成する triangular cluster ($n = 2$) 構造は表面全体でホモキラルであることが判明した。cDBA の溶質濃度を 1.0×10^{-5} から 5.0×10^{-3} M まで高くすると、さまざまなサイズの三角形クラスターの小さなドメイン ($n = 2$ to 5) と線状の構造が観測された。線状構造は、単一の分子の立体配座 ($m = 2$) をとる **cDBA-OC14(*S*)-OH** から構成されており、表面全体でホモキラルであった。高い溶質濃度 (1.0×10^{-2} M) では、全てのアルキル鎖が溶液側に配向した分子立体配座 ($m = 0$) の cDBA から構成された dense 構造が観測された。Dense 構造の角度 α は常に負であり、表面全体でホモキラルであることが明らかになった。MM モデルより、dense 構造では、全ての cDBA 分子が水素結合相互作用のみで集合していた。**cDBA-OC14(*S*)-OH** のキラルなアルキル鎖が表面に吸着されていないにもかかわらず、**cDBA-OC14(*S*)-OH** の dense 構造もホモキラルであった。溶液相ではアルキル鎖の配向の自由度は高く、様々な立体配座をとることができる。そのため、吸着されたキラル側鎖に起因するキラル情報は dense 構造には伝達されない。実際、同じ超分子キラリティー (*S*-配座) を持つ **cDBA-OC14(*S*)-OH** と **cDBA-OC14(*R*)-OH** が作る dense 構造を MM 最適化してエネルギーを比較したが、それらの間にエネルギー差は無かった。そのため、別の機構で dense 構造のキラリティーが誘起されていると考えた。Dense 構造は、自己集合の初期に形成される速度論的に有利な構造のキラリティーが保持されているとの仮説を立てた。実際、アニーリング処理を行わずに、高濃度の **cDBA-OC14(*S*)-OH** 溶液を用いて形成される SAMNs を観測したところ、ホモキラルな線状構造が観測された。ホモキラルな線状構造のキラリティーが、キラルなアルキル鎖が表面から脱離した後でも、水素結合相互作用により表面上の分子の π 共役コアの配向を保持していると考えた。これは、キラルなメモリー効果に相当する。なお、表面の SAMN では、キラルなメモリー効果に関する報告は少ない。第二章で筆者は、アキラルな **DBA-OC14-OH** が TCB と HA の混合溶媒でサイズの大きな三角形クラスター構造を形成することを明らかにした。そこで、筆者は、ホモキラルな階層的三角形クラスターのサイズも、TCB と HA を異なる比で混合して溶媒の極性を調整することと、溶質濃度を調整することで、制御できるとの仮説を立てた。この仮説を裏付けるため、さまざまなモル分

率 (X_{HA} ; 0.020 to 0.50 および X_{TCB} ; 0.98 to 0.50) で TCB と HA を混合した溶媒を用いて、**cDBA-OC14(*S*)-OH** の濃度を 1.0×10^{-4} から 1.0×10^{-2} M の範囲に調整した溶液を調製し、その溶液から形成される SAMNs を調べた。その結果、溶媒 (HA と TCB の混合溶媒) の極性と溶質濃度を変化させることにより、ホモキラルな triangular cluster ($n = 4$) 構造とより大きい三角形クラスターからなる階層構造が形成された。ただし、cDBA の場合、n > 10 のより大きなクラスターは形成されなかった。**DBA-OC14-OH** とは対照的に、cDBA が大きな三角形クラスターを形成しないのは、cDBA では立体配座 (m = 0, 1) がアキラル DBA と比べて不利になることや、溶媒和エネルギーの違いに起因すると考えられる。

第三章で筆者は、キラルな構成要素を用い、また、外部条件 (溶質濃度と溶媒組成) を最適化することで、構成成分の動的な立体配座の変換を鍵として、ホモキラルなハニカム構造から、ホモキラルな数十個の cDBA 分子を含む階層的 SAMN の構築に成功した。STM 観測と MM 計算により、cDBA 分子の固体表面への吸着配座の違いに起因する吸着エネルギー差が単分子レベルのキラリティーに偏りを生じさせること、また、自己識別を介してこの単分子レベルのキラリティーが超分子レベルへ伝播することを明らかにした。本章で得られた結果から、ホモキラルで複雑な SAMN を構築するための分子設計指針を提案することが出来た。

第四章では、第二章と第三章の研究を発展させ、キラルな溶媒を用いて、アキラルな構成要素から形成されるホモキラルな階層構造の構築とそのキラリティー誘起のメカニズムについて調査した。具体的には、**DBA-OC14-OH** がキラルな溶媒とグラファイトの界面で形成する SAMN の構造とキラリティーを STM により調査した。試料溶液の調製に用いたキラルな溶媒は、自身で合成した。STM 観測は、第二章と同様の条件で行った。キラルな溶媒と HOPG の界面では、**DBA-OC14-OH** の溶質濃度に依存して複数の SAMN が観察された。溶質の濃度を最適化することにより、HA 溶媒を用いた場合に **DBA-OC14-OH** が形成した triangular cluster (n = 2, 4) と大きな三角形クラスターの共存したドメインがキラルな溶媒を用いた場合にも観測された。また、最も濃い溶質濃度では、dense 構造が観測された。詳細な STM 観測の結果から、キラルな溶媒の共吸着に伴い、そのキラリティーがこれらの階層構造に伝達することが明らかになった。一方で、構造中に溶媒が取り込まれていない dense 構造では、キラル溶媒によりキラリティーは誘起されなかった。溶質濃度の最適化により、ホモキラルではないものの、キラリティーが一方に偏った階層構造のサイズをある程度制御することができた。構造を構成する総分子数に占める共吸着されたキラル溶媒の数が減少すると、キラリティー誘起の程度が低下することも分かった。これは構造形成のメカニズムの違いに起因すると考察した。第四章で明らかにしたキラル溶媒によるキラリティー制御に関する知見は、外部刺激による表面での階層構造のキラリティー制御の理解に極めて重要である。

第五章では、C_{3h} 対称性を有する芳香族コアを持つ平面芳香族カルボン酸分子の共役コアのサイズが SAMN の形成とキラリティーに及ぼす影響を調査した。ここでは、C_{3h} 対称性の芳香族コアを持つ三つのカルボキシ基が置換した平面芳香族カルボン酸分子であるトリ

フェニレン誘導体 **H3TTCA** と、三つのカルボキシ基が置換したより大きな共役コアをもつ DBA 誘導体 **DBACOOH** が 1-ヘプタン酸 (1-HA) とグラファイトの界面で形成する SAMN の構造とキラリティーを STM により調査した。**H3TTCA** と **DBACOOH** は過去に合成されたものを使用した。1-HA を溶媒として試料溶液を調製した。SAMN の形成における溶質濃度の影響を調査するため、溶質濃度を 1.0×10^{-6} から 1.5×10^{-4} M に調整した試料溶液を調製した。STM 観測は、第二章と同様の条件で行った。1-HA/HOPG 界面では、**H3TTCA** はハニカム構造のみを形成した。STM 観測をもとに作成した MM モデルより、隣接する **H3TTCA** 分子間のカルボキシ基の O···H 距離は 0.175 nm であり、この値は相補的な水素結合相互作用の形成を裏付けていた。C_{3h} 対称性を有する芳香族コアを持つ平面芳香族カルボン酸分子は固体表面に吸着されるとキラリティー (本博士論文中では *R* または *L* で区別する) が生じる。ハニカム構造は片方の鏡像異性体 (*R* または *L*-**H3TTCA**) のみで構成されており、ハニカム構造がキラル (*R* または *L*) であることが分かった。このキラリティーはドメイン全体で同一である。二種類の鏡像異性体である *R* ドメインと *L* ドメインは、短い方の単位格子ベクトル *a* とグラファイトの主対称軸の法線に最も近いベクトルとの間の角度 α の符号により識別することができる。角度 α の大きさの平均値は 12 ± 1° であった。表面全体では両方の鏡像異性体ドメインが等しい確率で出現したことから、ハニカム構造は二次元コングロメレートであることが明らかになった。一方、**DBACOOH** は溶質濃度やアニーリングの有無により、本論文中では I , II, III 型と命名した三つの構造を形成した。低濃度から中程度の溶質濃度域 (1.0×10^{-6} M to 1.0×10^{-5} M) では、**DBACOOH** は I 型と II 型の構造を形成した。アニーリング処理を行うと、同じ濃度領域で **DBACOOH** は III 型の構造を形成した。最高の溶質濃度 (1.5×10^{-4} M) では、アニーリング処理の有無にかかわらず、**DBACOOH** は表面にさまざまな分子配向をとりながら密に詰まった非周期的な構造を形成した。I 型の構造では、六角形と長方形の空孔が周期的に配置していた。I 型の構造では、単位格子に構造的に非等価な **DBACOOH** 分子が八つ存在しており、そのうち六つは環状六量体を形成し、残り二つは六量体の間に配列していた。詳細な STM 観測と MM モデルから、単位格子中の八つの非等価な **DBACOOH** が全て同じキラル配向をとることが明らかになった。MM シミュレーションで最適化されたモデルより、隣接している二種類のカルボキシ基間の O···H 距離はそれぞれ 0.172 および 0.188 nm であった。これらの距離は二つの異なる水素結合相互作用様式が働く距離と一致していた。また、ベンゼン環の水素原子とカルボキシ基の酸素原子の間 (O···H 距離は 0.249 nm) にも弱い *D* 型の水素結合相互作用が存在すると予想される。I 型の構造はドメイン全体でキラルであり、両方のキラルドメインが表面全体で等しい割合で出現するため、I 型の構造は二次元コングロメレートである。II 型構造には狭い長方形の細孔が含まれており、配向の異なる四つの非等価な **DBACOOH** 分子で構成されていることが STM 観測から明らかになった。詳細な STM 観測と MM モデルから、II 型構造中には二種類の鏡像異性体が等量含まれており、また、それらは二種類の水素結合相互作用様式を介して接続されていることが明らかになった。II 型構造は単位格子中に同数のキラル *R*- と *L*-**DBACOOH** を含

むにも関わらず、下地のグラファイト格子に対する配向が異なる二種類のドメインが観察された。このドメインのキラリティーも、角度 α の符号により判別できる。角度 α の絶対値を平均した値は $0.2 \pm 0.3°$ であった。表面では、鏡像異性体の関係にあるドメインが同じ確率で出現していた。アニーリング後に観測された III 型構造では、**DBACOOH** 分子が直線状に密に配置していた。詳細な STM 観測と MM モデルから、単位格子中の四つの **DBACOOH** が全て同じキラル配向をとることが明らかになった。MM モデルから、直線状の隣接する **DBACOOH** は水素結合相互作用により連結されていることが明らかになった。III 型構造の超分子キラリティーは角度 α により決定でき、角度 α の絶対値を平均した値は $13 \pm 1°$ となった。表面全体で両方のキラルドメインが同じ割合で存在しているため、III 型構造は二次元コングロメレートであると結論づけた。次に、筆者は、**DBACOOH** の形成する SAMN に対するゲスト分子添加の影響を調査した。具体的には、ゲスト分子としてフタロシアニンとコロネン分子を用いて、ホスト分子である **DBACOOH** とゲスト分子のモル比が異なるさまざまな事前に混合した溶液を調製し、その溶液から作られる SAMN を調査した。ホスト分子とゲスト分子の混合比を最適化することにより、**DBACOOH** とゲスト分子の二成分からなるハニカム構造の形成に成功した。キラリティーの異なるドメインは表面全体で等しい割合で存在しており、これは二成分からなるハニカム構造が二次元コングロメレートであることを示唆している。いずれのゲスト分子を用いた場合でもアニーリング処理によりハニカム構造が再編成し、III 型構造に変換された。この結果は、二成分ハニカム構造が速度論的に捕捉された SAMN であることを示唆している。筆者は、**H3TTCA** と **DBACOOH** の グラファイトとの相互作用の大きさの違いが、**DBACOOH** が **H3TTCA** では観察されなかった構造多形を示した理由であると考えた。MM 計算の結果から、**H3TTCA** の形成する SAMN と比較して、**DBACOOH** の形成する SAMN では単位面積あたりの総エネルギーに占める分子基板間の相互作用の寄与が分子間相互作用の寄与よりも大きいことが明らかになった。これは、**H3TTCA** と比べて **DBACOOH** ではコアサイズが増大するため、これらの相互作用のバランスが変化して、**DBACOOH** の多様でかつ高密度な SAMN が形成されたことを示唆している。第五章で筆者は、C_{3h} 対称性を有する芳香族コアを持つ平面芳香族カルボン酸分子のコアのサイズが SAMN の形成に及ぼす影響に関する情報をまとめた。筆者は、この情報がカルボキシ基間の水素結合相互作用を利用した SAMN の設計とキラリティーの制御に重要だと期待している。

第六章では、第二章から第五章までの研究成果を総括し、本博士論文の結論と展望を述べた。本博士論文で行った平面で剛直な三回対称性の π 共役骨格を持つ DBA を母骨格とする分子群の自己識別と、それらが形成する SAMN のキラリティーに関する系統的な研究から様々な知見が得られた。これらの知見は固液界面における階層的な SAMN 構築のための自己識別の有用性を示すだけではなく、より複雑な階層的 SAMN 構築とそのキラリティー制御のための分子設計指針と構造制御因子の解明への貢献が期待される。