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

２０２３年度　理工学研究科

博士学位請求論文（要旨）

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

応用化学専攻
前田　松祐

１　問題意識と目的

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小さく、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、2005 年時点での今後 25 年間の科学的課題の一つとされていた。特にここ 10 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例は少なく、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こす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い。以上の背景から、私は、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、その自己識別と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。

２　構成及び各章の要約

本博士論文は、以下に示す六章から構成されている。

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。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。ここでは、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** が、有機溶媒とグラファイトの界面において、3 から 78 分子から構成される一辺の長さが 2.4 から 16.4 nm になる様々なサイズの階層的な三角クラスターを形成することを走査型トンネル顕微鏡（STM）により明らかにした。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 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。構成成分に不斉炭素原子を導入した分子を用いて、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。加えて、キラルなアルコキシ鎖が基板に吸着されていない立体配座をとる構造においても、キラルメモリー効果により、単一分子レベルのキラル情報が SAMN に伝達されることを明らかにした。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 を構築するための新しい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 DBA から構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。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、完全に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。本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。1-HA/HOPG 界面では、**H3TTCA** が二次元コングロメレートであるハニカム構造のみを形成した。一方、**DBACOOH** は溶質濃度やアニーリングの有無により、I , II, III 型の構造を形成した。I と III 型の構造では、二次元コングロメレートであった。一方、II 型の構造では、分子組成に基づくと二次元ラセミ体となるドメインが、下地のグラファイトの格子に対して二つのキラルな配向をとっていた。**DBACOOH** の三種類の SAMN の形成は、その大きなコアサイズに起因する分子間相互作用と分子―基板間相互作用のバランスの変化に起因すると考察した。ゲスト分子の添加とその空孔での共吸着により、**DBACOOH** のハニカム構造が速度論的に形成された。私は、本章で得られた情報が、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さらなる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。