

京都大学	博士（工学）	氏名	西谷 暢彦
論文題目	Design and Control of Cooperative Self-Assembly Processes at Liquid/Solid Interfaces by Tuning Supramolecular Interactions（超分子相互作用の設計に基づく固液界面での二次元分子配列形成プロセスの制御と機能性分子配列の構築）		
（論文内容の要旨） 本論文は、固液界面における機能性有機分子の集積メカニズムの解明および制御を目的とし、（１）分子配列形成プロセスの定量的評価、（２）分子設計による配列形成濃度や配列形状の制御、（３）フォトクロミック分子を用いた機能性分子配列の構築に関して論じた結果をまとめたものであり、５章からなっている。 第１章は、固液界面における分子配列形成プロセスに対して分子の大きさや水素結合の強さが与える影響に関して、配列形成プロセスを核生成と伸長という二段階に切り分けることで定量的に論じたものである。大きさの異なる３種類のコア部に対し、アミド基および、より強い水素結合性が期待されるウレア基を導入した化合物を合成し、オクタン酸/高配向性熱分解グラファイト（HOPG）界面における分子配列形成を走査トンネル顕微鏡（STM）により評価した。基板表面の配列被覆率は溶液濃度に依存して急激に増加し、これを固液界面における核生成-伸長モデルを用いて解析を行うことで、核生成、伸長平衡定数 K_n, K_e を求め、配列形成における協同性を定量的に評価した。解析の結果、分子が大きいもしくはウレア基を持つ化合物の方が配列形成濃度が低く、K_e が増加する傾向が観察された。さらに、K_e から求められる分子の吸着エネルギー ΔG_a ($= -RT \ln K_e$) が、アミド・ウレア誘導体ともに非水素原子数に対して線形関係にあることが明らかになった。これは分子が大きくなるにつれて分子間相互作用が線形的に増加していることを示唆している。また、切片の差はウレア基とアミド基の水素結合性の違いに基づくことが示唆された。以上の結果から吸着エネルギーが分子サイズと水素結合によって決定されていることを明らかにした。 第２章は、分子配列内での分子間相互作用の強さや方向性が、配列ドメインのサイズや形状に与える影響について論じたものである。第１章で用いたフェニル基を芳香環コアに持つアミドおよびウレア誘導体に対し、水素結合部位であるヒドロキシ基を芳香族コアに導入した化合物、アルキル鎖末端に導入した化合物を合成した。配列形成挙動の STM 観察の結果、アミド誘導体は $500 \times 500 \text{ nm}^2$ 以上の非常に大きな配列ドメインを形成し、ウレア誘導体は小さなドメインを形成することが明らかになった。さらにアミド誘導体は配列形成における協同性が高く、ウレア誘導体はアミド誘導体に比べ協同性が 1000 倍以上低いことが明らかになったことから、ドメインサイズの違いは２種の誘導体の核生成の安定性の違いに由来することが示唆された。興味深い現象として、ヒドロキシ基とウレア基が適切に導入された化合物のみアスペクト比が約 10 の針状ドメインを形成することが観察された。この針状ドメインの配列内ではウレア基およびヒドロキシ基の水素結合方向がドメインの成長方向と一致しており、異方的ドメイン成長は水素結合ネットワークの強さや方向性の微小な違いに由来することが示唆された。以上、これらの知見から、分子間相互作用を設計することで、分子配列のサイズや形状を制御可能であることを明らかにした。 第３章は、芳香環コア部の大きさや、水素結合の有無が二次元界面における核生成-伸長プロセスに与える影響について論じたものである。第１章、第２章における研究で、アミド誘導体は全て高い協同性を示し、ウレア誘導体はビフェニルコアを持つ			

京都大学	博士（工学）	氏名	西谷 暢彦
ものは高い協同性を示すが、フェニルコアを持つものは低い協同性を示すという知見が得られていた。そこで水素結合の影響を除外した検討を行うため、異なる数のフェニル基を芳香環コアとして導入したエステル誘導体のオクタン酸/HOPG 界面での吸着プロセスを STM によって調査した。STM 観察の結果から、二次元分子配列の形成に必要な溶液濃度は、エステル、アミド、ウレア誘導体の順に減少したことが認められ、分子間水素結合の導入によって分子配列が大きく安定化されることが示唆された。また、核生成-伸長モデルによる解析により、伸長過程における吸着エネルギーは、コア構造中のフェニル基の数が増加するにつれて負に増加することを見出した。さらに興味深いことにエステル誘導体は水素結合を有しないにも関わらず高い協同性を示したことから、二次元自己組織化プロセスにおける高い協同性は水素結合の有無に依存しないことが明らかとなった。 第4章は、機能性分子配列の構築を目指し、ペプチド鎖を導入したフォトクロミック分子ジアリールエテンの二次元界面における自己組織化および光応答性について論じたものである。これまで、固液界面におけるジアリールエテン配列の動的な吸脱着に基づく光誘起相転移に関して複数の系が報告されていたが、配列中の一分子単位での光異性化の観察については、配列構成分子の溶液中分子との速い交換によって達成されていなかった。そのため配列分子の吸脱着速度の制御は、単一分子の光スイッチングを観察するための重要なアプローチであると期待される。そこで、強固な水素結合ネットワークの形成を目的とし、グリシンとアラニンからなるオリゴペプチドを導入したジアリールエテンを合成した。オクタン酸/HOPG 界面での STM 観察の結果、オリゴペプチド鎖に加えて長鎖アルキル基を持つジアリールエテン誘導体について、ペプチド鎖の逆平行βシート状水素結合の形成が優先された結果、DAE コアが光異性化可能なコンフォメーションをとる配列の形成に成功した。また配列形成の濃度依存性を核生成-伸長モデルで解析することで、ペプチド鎖による配列安定化への寄与が非常に大きいことが定量的に評価された。 第5章は、キラルな化合物であるジアリールエテン閉環体の配列形成において、分子構造の違いに由来した、分子配列中のエナンチオマー混合様式の選択性について論じたものである。キラル分子からなる単結晶および超分子構造体において、キラル分子の配列様式は、エナンチオマーが規則的に対をなすラセミ化合物 (racemate)、自然分晶したラセミ混晶 (conglomerate)、ランダムに配列したラセミ混合物 (pseudoracemate) の三種に分類される。これまでジアリールエテン閉環体のラセミ混晶、ラセミ混合物については報告例があるが、ラセミ化合物を形成するジアリールエテンは発見されていなかった。本研究ではキラルな化合物であるジアリールエテン閉環体に対して、コア部とアミド基の間にスペーサーを非対称に導入した誘導体を合成した。オクタン酸/HOPG 界面におけるエナンチオマー混合状態を STM で観察した結果、ラセミ配列を優先的に形成することが明らかになった。基板上の配列被覆率を溶液中のそれぞれのエナンチオマーの濃度に対して二次元プロットしたところ、プロットの分布形状が、ラセミ混晶を優先する誘導体とも、ラセミ混合物を優先する誘導体とも異なることが明らかになった。これより、二次元プロットの分布形状による評価が配列様式の有用な区別方法であることが示された。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、固液界面での機能性有機分子の集積メカニズムの解明および制御を目的とし、(1) 分子配列形成プロセスの定量的評価、(2) 分子設計による配列形成濃度や配列形状の制御、(3) フォトクロミック分子を用いた機能性分子配列の構築について研究した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

第1章では、アミド基およびウレア基を有する化合物の固液界面における分子配列形成を走査トンネル顕微鏡 (STM) により評価した。基板表面の配列被覆率は溶液濃度に依存して急激に増加し、これを固液界面における核生成-伸長モデルを用いて協同性パラメータを定量的に解析したことで、吸着エネルギーが分子サイズと水素結合の強さによって決定されていることを明らかにした。

第2章では、第1章で用いたアミド・ウレア誘導体に対して新たにヒドロキシ基を末端に導入し、配列形成挙動の STM 観察を行った。協同性が低い、つまり核生成プロセスが安定であるほど単位面積あたりの配列ドメインの数が多く、かつドメイン面積が小さくなることが明らかになった。さらに水素結合が適切に導入された化合物のみアスペクト比が約 10 の針状ドメインを形成したことから、分子間相互作用の設計によって分子配列のサイズや形状が制御可能であることを明らかにした。

第3章では、異なる数のフェニル基を芳香環コアとして導入したエステル誘導体の配列形成挙動を核生成-伸長モデルにより解析した。伸長過程における吸着エネルギーは、コア構造中のフェニル基の数に依存して負に増加することを見出した。さらにエステル誘導体は全て高い協同性を示し、二次元自己組織化プロセスにおける高い協同性は必ずしも水素結合の有無に依存しないことが明らかとなった。

第4章では、安定な機能性分子配列の構築を目指し、フォトクロミック分子ジアリールエテン (DAE) にオリゴペプチド鎖を導入した。固液界面においてペプチド鎖の逆平行 β シート状水素結合の形成が優先された結果、DAE コアが光異性化可能なコンフォメーションをとる配列の形成に成功した。また配列形成の濃度依存性を解析したところ、ペプチド鎖による配列安定化への大きな寄与が定量的に評価された。

第5章では、コア部とアミド基の間にスペーサーを非対称に導入したジアリールエテン閉環体が固液界面でラセミ配列を優先的に形成することを明らかにした。配列被覆率を溶液中のそれぞれのエナンチオマーの濃度に対して二次元プロットしたところ、プロットの分布形状が、ラセミ混晶を優先する誘導体とも、ラセミ混合物を優先する誘導体とも異なることを見出した。

以上、本論文は二次元分子配列形成プロセスの制御や機能性分子配列の構築に関して分子間相互作用という観点から新たな評価・設計手法を示した研究であり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成31年2月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。