

氏名	恒賀 聖 司		
学位の種類	博士 (工学)		
学位記番号	博甲第 258 号		
学位授与の日付	2020 年 3 月 31 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
学位論文の題目	ナノ構造化シリカ系キラル材料の合成、物性及び応用		
論文審査委員	主査	神奈川大学 教授	金 仁 華
	副査	神奈川大学 教授	岡 本 専太郎
	副査	神奈川大学 教授	引 地 史 郎
	副査	神奈川大学 教授	横 澤 勉
	副査	神奈川大学 教授	亀 山 敦
	副査	同志社大学 教授	彌 田 智 一

## 【論文内容の要旨】

キラリティは、アミノ酸や糖をはじめとする多くの有機分子がキラリティを示すように、有機化学では普遍的な概念である。一方、キラリティは無機のセラミックスにも発現する。例えば、シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) で構成される水晶は、内部構造に分子レベルのキラリティを有しており、それらが三次元に規則的に配列することでキラルな結晶に成長する。このようなキラリティの発現は、 $\text{SiO}_4$  をビルディングユニットに有する珪酸塩鉱物に多く見られ、その四面体ユニットに非対称のねじれ構造を引き起こすのが特徴である。一方、人為的に作られたキラルなセラミックスの例として、ゾルーゲル法による螺旋シリカの合成に関する研究がある。この合成手法により、不斉有機分子の自己組織化により形成した螺旋テンプレート周辺で、ゾルーゲル反応を施すことで、右巻きと左巻きのシリカを作り分けることができる。これらの螺旋シリカは、付着した有機分子に誘起 CD (円二色性) を引き起こすことから、不斉無機高分子のように見える。しかしながら、それらの螺旋ピッチが壊れると光学活性は消失してしまう。つまり、これらのキラリティの起源は、シリカの外形の螺旋ピッチに依存し、シリカの化学構造 (Si-O-Si 結合) にはほとんど不斉情報が転写されていないことになる。これは、ゾルーゲル化学の範疇で考えれば、当然の結末である。一般的なキラルシリカ合成では、不斉源となるテンプレートにはゾルーゲル反応を促進させる触媒機能はなく、外部から添加したアキラルな酸や塩基触媒により生成したシリカゾル (クラスターまたはナノ粒子) がテンプレートの表面に沿ってゲル化するのが多い。この際、キラルシリカの前駆体として生成したゾルは、キラリティとは全く無縁の構造体であることが問題となる。これらゾルが、不斉の有機テンプレートの上に堆積したところで、一度完成したゾルの化学構造に新たな分子情報が刻まれることはない。言い換えれば、ゾルというアキラルな粒子がキラルテンプレート表面に沿って配列・析出するだけによるヘリックス型キラル構造の発現である。従来のゾルーゲル反応を駆使する方法では、シリカフレームにキラリティを付与することは極めて困難であり、組織化されたキラル表面にて触媒されるシリシフィケーションプロセスの開発が必須である。

一方、我々は、バイオミネラリゼーションに倣ったテンプレート手法を利用したキラルシリカの合成法を確立している。この手法では、ポリエチレンイミン (PEI) と酒石酸 (Tart) からなる超分

子会合体 (PEI/Tart) をシリカミネラリゼーションにおけるキラル触媒的テンプレートに用いることで、非対称な四面体ユニット ( $\text{SiO}_4$ ) が印字されたシリカナノファイバーが得られる。実際、そのナノファイバーをゾル状のナノ粒子にまで粉碎しても、シリカの光学活性は失われない。このような特徴は、これまでのキラルシリカ合成において前例がなく、あらゆるゲスト物質にキラリティを転写できる不斉マトリックスとして機能することが期待される。そこで、本研究では、キラルシリカを不斉源とする異質材料への「キラル転写」について述べる。

第1章では、キラルシリカを反応媒体として、その中に閉じ込めた金属イオンを熱還元することによる金属ナノ粒子の合成について述べる。得られた金属ナノ粒子の光学活性を円二色性 (CD) 及び振動円二色性 (VCD) 測定にて評価した。さらに、それらナノ金属の表面原子配列を高分解能 TEM (HAADF-STEM) により観察した。一般的なキラル金属ナノ粒子の合成には、キラル有機分子の不斉場を利用するのに対し、無機のシリカから金属ナノ粒子へのキラル転写に関する報告例は全くない。第2章では、キラルシリカ反応場での付加縮合系ポリマーの合成について述べる。キラルシリカに結合したアミン残基により、レゾルシノールとフォルムアルデヒドの付加縮合反応が進行し、その表面にてフェノール樹脂が生成する。得られたフェノール樹脂の光学活性を固体 CD にて評価した。さらに、キラルフェノール樹脂の不斉認識能についても検討した。

第3章では、第2章の拡張として、キラルシリカ反応場でのアキラルビニルモノマーのラジカル重合について述べる。ビニルモノマーには、二官能性のジビニルベンゼン (DVB) とメチレンビスアクリルアミド (MBA) を用いた。得られた不溶性架橋ポリマーの光学活性を固体 CD にて評価した。第4章では、キラルシリカを不斉源とする円偏光発光 (CPL) 活性の発現について述べる。PEI/tart にテンプレートされてなるキラルシリカは、そこに化学結合・物理吸着したあらゆるゲスト化合物に誘起 CD を引き起こすことができるキラルホストとして機能する。ゲスト分子が発光体であれば、それらの遷移過程で CPL の発現が期待できる。アキラルなゲスト発光体には、有機色素、リードハライドペロブスカイト、さらには、凝集誘起発光性 (AIE) 分子を用いた。

## 【論文審査の結果の要旨】

本論文では、キラルシリカを不斉源とするキラル転写リレーの構築を目的にし、キラルシリカ複合体、キラルシリカから異質材料へのキラル転写システムを確立した。1) ポリエチレンイミンと酒石酸にテンプレートされてなるキラルシリカに金属イオン (金、銀) を挿入した後に加熱還元することで、キラルナノ金属/シリカ複合体の合成法を確立した。これら複合体に NaOH 処理を施して得る金属ナノ粒子分散水溶液は、プラズモン吸収バンドにて鏡像関係の CD 活性を示した。HAADF-STEM 観察から、金属ナノ粒子の光学活性は原子配列 (111) の歪みに起因すると推測される。2) また、キラルシリカを重合反応場を利用することで、キラル架橋化ポリマーの合成法を確立した。例えば、アミノ基に修飾されたキラルシリカは、レゾルシノールとフォルムアルデヒドの付加縮合反応を促進し、光学活性なフェノール樹脂を与える。さらに、フェノール樹脂の光学活性は、そのネットワーク構造の網目 (環構造) に歪みを引き起こしたことに起因することを突き止めた。重合系をラジカル重合反応にも展開したところ、そのポリマーにもシリカの不斉情報が転写されることを見出した。3) さらに、キラルシリカにアキラル発光体 (色素分子、ペロブスカイトナノ結晶、AIE 分子) を物理吸着させるだけで、それらに CPL 活性が発現することを明らかにした。本論文の研究は、キラルシリカを不斉ソースとした無機系光学材料開発における極めて重要な知見であることから、博士(工学)の学位論文として十分価値あるものと認める。