

論文内容の要旨

博士論文題目

Chirality control of mercury sulfide nanoparticles based on ligand coordination
表面配位子による硫化水銀ナノ粒子のキラリティー制御

氏 名 久野純平

(論文内容の要旨) 本論文は 6 章から構成されており、第 1 章ではナノスケールの無機結晶におけるキラリティーに関する学術背景と共に、無機結晶表面と相互作用するキラル有機分子からナノ無機結晶へのキラリティー誘起過程の解明が未踏領域となっていることや、課題解決のためのアプローチとしてキラルな結晶構造を有する辰砂(α -HgS) ナノ粒子を利用する展開構想が示され序論としている。第 2 章では α -HgS ナノ粒子合成における表面配位子の検討結果について述べられている。特に、同一のキラリティーで類似構造を有する配位子が、反対のキラル構造を有する α -HgS ナノ粒子を優先的に与えることを明らかとしており、このことは配位子のナノ粒子表面上での配位構造がナノ粒子のキラル構造の決定に重要な役割を果たしていることを示唆した。第 3 章では、同一キラル配位子を有する α -HgS ナノ粒子の光学活性反転現象について論じている。キラル配位子は 2 つの二座配位構造をナノ粒子表面上で形成し、それぞれが α -HgS の反対のキラル構造を安定化していることを示している。この異なる二座配位構造はナノ粒子の表面安定化への寄与が異なり、その表面エネルギー差を利用した反転現象機構について言及している。第 4 章では α -HgS ナノ粒子の表面エネルギー差を利用した Ostwald 成長による、ナノ粒子のエナンチオ純度向上現象について論じている。高エナンチオ選択的形成の起源について明らかにし、結晶系で一般的に知られる Ostwald 成長過程を表面配位子の配位構造で制御可能であることを実証している。第 5 章では α -HgS ナノ粒子から表面配位子へのキラリティー転写を試み、キラル無機ナノ粒子と発光性アキラル配位子を用いた新規円偏光発光材料の開発に成功した。第 6 章ではこれらの実験結果に基づき α -HgS ナノ粒子のキラル構造発現における表面配位子の役割を示し、本研究の意義を明らかとしたうえで、今後の展望を示し全体の総括とした。

(論文審査結果の要旨)

キラル表面配位子を有する無機ナノ結晶が光学活性を示すことが明らかになって以来、同様にキラルな金属や半導体ナノ結晶の合成が報告されており、キラル無機ナノ化学とも言える学術領域が形成されつつある。しかし、配位子からナノ結晶へのキラリティー誘起機構には未解明な点が多く、未解決課題とされてきた。従来のキラル無機ナノ結晶はそのキラル構造が複雑または評価困難であることが指摘され、表面配位子と誘起されるナノ結晶のキラル構造の相関を理解することは課題とされてきた。

本論文では、明確なキラル結晶構造を有する辰砂(α -HgS)ナノ粒子を対象とし、ナノ粒子の形成過程における表面配位子の役割や影響の解明に取り組んだ。まず、同一のキラリティーで類似構造を有する配位子が、 α -HgS の反対のキラル構造を優先的に与えることを明らかにしている。このことから配位子のナノ結晶表面上での配位構造について、 α -HgS のキラル構造の決定における役割が議論されている。また、同一キラル配位子を用いた α -HgS ナノ粒子合成において、光学活性反転現象を見出し、詳細な反転機構の解析の結果、キラル配位子の配位構造の変化によりこの反転現象が誘起されていることを明らかにしている。またキラル配位子による α -HgS ナノ粒子のエナンチオ選択性について、合成温度の上昇に伴いエナンチオ選択性の向上が確認されており、 α -HgS ナノ粒子の Ostwald 成長が寄与していることを明らかにしている。この Ostwald 成長が無機ナノ結晶のエナンチオ純度に影響を与えることを示しただけでなく、配位子の表面配位構造により Ostwald 成長を制御可能であることを初めて実証している。

さらに、本論文では無機ナノ結晶から表面配位子へのキラリティー転写にも取り組み、新規円偏光発光材料の開発に成功している。異なるスケールのキラル構造を有する α -HgS ナノ粒子のキラリティー転写挙動を比較することで、その転写機構についても詳細に議論している。

以上、本論文では α -HgS ナノ粒子におけるキラル発現機構の詳細を評価し、そのキラル構造制御を通じて、表面・界面における有機分子と無機結晶のキラル相互作用の学理を明らかにした。本研究で得られた知見は、ナノスケールにおける無機結晶の非対称構造制御法やキラル機能材料の設計指針において有用であり、審査委員一同は、本論文が博士(理学)の学位論文として価値あるものと認めた。