

審査の結果の要旨

氏名 大谷 亘

構造中に分子スケールの細孔をもつマイクロポーラス、メソポーラス固体は、吸着剤や触媒担体、あるいは金属や半導体クラスターの固定化容器、さらには次世代のエレクトロニクス・フォトニクス材料への応用が期待されるナノ材料を構築する場として有望な物質である。特にメソポーラスシリカは表面積が極めて大きく $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ を上回ることで、用いる界面活性剤のアルキル鎖長に応じて2-10 nmの間で細孔径が制御できること、さらに細孔径が均一であること、規則正しい蜂の巣状の周期構造を有することといった特徴を持つ。構造および表面特性を精密に制御可能であるという点において、従来のメソポーラス物質とは一線を画し、極めて魅力的な素材である。本論文では、まずメソポーラスシリカ合成のテンプレートとなる両親媒性構造体として、これまでに適用がほとんど報告されていない超分子相互作用を介して形成される集積体を用いることで、新規有機無機複合材料を創製することを目的とした研究成果について述べている。さらに後半では機能性テンプレートにシリカとの縮合部位を導入することで、触媒活性という新たな機能を複合体に付与した研究成果について述べている。

緒論では、まずメソポーラスシリカの生成機構および特性に関して総括的に説明している。次にメソポーラスシリカを有機物質によって修飾する各種手法に関して、その特長と欠点に関して詳細に解説している。その中でも機能性両親媒性分子をテンプレートとして用いたメソ構造複合体の合成について、本法が極めて効率的なメソポーラスシリカの機能化を可能にし、新しいタイプの複合体の開発へと展開できる可能性を明示している。

第1章では、水素結合を介して一次元カラム状集積体を形成する分子に両親媒性側鎖を導入することで、カラム状集積体を棒状ミセルとして、それをテンプレートとして用いたメソ構造シリカの合成に関して述べている。赤外吸収スペクトルによる観察から、得られた複体内において分子間で水素結合が形成されていることが確認され、一次元集積体は各メソ細孔内で孤立化および配向していることを示している。さらに温度可変赤外吸収スペクトルの測定により、メソ細孔内に取り込まれた分子の運動が制限されていることを明らかにした。これまでに水素結合を介した超分子集積体をテンプレートとしてメソ構造シリカを合成した例はなく、代表的な超分子相互作用を利用して機能性テンプレートの幅を広げること的成功しており、その意義は大きい。

第2章では、金属間相互作用を有する白金錯体の一次元集積体をテンプレートとしたメソ構造シリカの合成に関して述べている。具体的にはビピリジンに両親媒性側鎖を導入し、これを配位子とする両親媒性白金錯体を調製した。まず単核錯体をテンプレートとしてメソ構造シリカを合成することで、酸条件下での錯体の安定性に関して検討し、メソポーラスシリカ合成の条件において錯体が安定であることを確認した。さらに両親媒性白金錯体とテトラシアノ白金酸カリウムを等量混合することにより、目的とする一次元集積体を得ることに成功した。最後に得られた両親媒性一次元集積体をテンプレートとすることで、一次元白金集積体とメソポーラスシリカとの複合体をフィルムとして得ることに成功した。ここで用いた錯体は太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換という機能が注目されている一方で、フィルムとして加工した例がほとんどなく、フィルム化と配向性の制御を同時に成し遂げたという点で、極めて興味深い結果と言える。また金属間相互作用を有する一次元集積体をメソ細孔内に取り込んだ例としても初めてであり、近年金属間相互作用により発現する機能が続々と発見されていることを考慮に入れると、この手法により新たなフォトニクス、エレクトロニクス材料の創製の可能性を提示したと言える。

第3章では、シリカと縮合可能なアルコキシシリル基を有するアミノ酸含有両親媒性分子をテンプレートとして

調製したメソ構造シリカ/有機物複合体が、穏和な条件下、シクロヘキサノンのようなケトンのアセタール化の触媒として働くことを述べている。複合体の断面図を見ると、細孔の一本一本は疎水性内部領域、親水性外殻部およびシリカ壁から成る同軸構造を有していることがわかる。疎水性および親水性の領域は、それぞれ疎水的、親水的な基質の取り込みを促進し、その界面に配置されたペプチドが触媒として有効に働いていることが各種対照実験により明らかになった。メソ構造シリカを用いることで基質の捕集、触媒活性点の配置、および協同触媒作用といった酵素に不可欠な要素をあらかじめ組み込んだ触媒をデザインできるということを実証している。さらにアミノ酸部位の変換や金属イオンの取り込みにより、より高機能な触媒開発の可能性を提示しており、その意義は大きい。

結論と展望では、本論文の総括と展望を述べている。

以上、本論文では、機能性部位を有する両親媒性分子をメソポーラスシリカ合成のテンプレートとして用いるというアプローチを深く掘り下げることにより、それに基づいた新規機能性有機無機複合体の合成とその機能発現に成功している。これらの成果は、今後のナノ材料工学、特にナノ空間を利用する有機無機複合材料の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。