

多孔質シリカのナノ空間を利用した芳香族分子の
合成および構造と特性の制御

2022 年度

林 孝 星

主 論 文 要 旨

No.1

報告番号	甲	第	号	氏 名	林 孝星
主論文題名： 多孔質シリカのナノ空間を利用した芳香族分子の合成および構造と特性の制御					
(内容の要旨) 1 nm 近傍のナノ空間は多様な分子との強い相互作用をもつことから、これを利用することで新奇な分子合成法の開発や分子の特性制御が可能と考えられる。しかし、微小な空間のサイズのコントロールは容易でなく、分子との相互作用の研究は不十分であった。近年、0.7~2.0 nm の間でサイズコントロールが可能で多孔質シリカ（スーパーマイクロポーラスシリカ：SMPS）が開発され、微小なナノ空間のサイズが様々な物質に与える影響が明らかになりつつある。本研究では、約 1 nm の微小空間における分子の反応および分子の特性変化に着目し、SMPS を用いた新たな芳香族分子の合成手法の開発と芳香族分子の特性制御を試みた。ここでは、シリカ細孔内における分子の特異な環化反応を追跡するとともに、特徴的な光学特性をもつ芳香族分子がナノ空間内で示すユニークな構造と機能の変化を調査し、これらの応用の可能性を検討した。 第 1 章に、本研究の背景とこれまでの研究を概説し、本研究の目的と概要を示した。 第 2 章では、SMPS のナノ空間内では、通常は生じない特異な環化反応が進行することを明らかにした。ここでは、クエン酸を原料として蛍光機能を有する環状のピロン誘導体を合成し、その特性を評価し、ナノ空間を利用すると特異な反応による化合物合成が可能になることを示した。 第 3 章では、芳香族カルボニルであるベンズアントロン (BA) の光学特性におよぼすナノ空間の影響を検討し、1 nm サイズのシリカ細孔との相互作用によって発光効率が大幅に増加すること、および発光増強のメカニズムを明らかにした。BA は基本的に非放射性であるが、分子サイズと同等の細孔に内包されると、シリカ壁との水素結合およびマイクロポアフィリングの影響によって分子の振動が抑えられるために強い発光を示すと結論付けた。 第 4 章では、フォトクロミック機能をもつ芳香族分子であるスピロピラン (SP) の構造および光学特性におよぼすナノ空間の影響を検討し、1 nm サイズのシリカ細孔との相互作用による分子構造にともなう色変化およびそのメカニズムを明らかにした。ここでは、SP はナノ空間内での酸性と強力な水素結合によって安定に開環して発色することが確認されるとともに、SMPS と SP の複合体は pH センシングへの応用が可能であることを示した。 第 5 章では、総括として各章で得られた結果をまとめるとともに今後の展望を示した。ナノ空間を利用すると、複雑な構造の分子合成を簡便にする、芳香族カルボニルの蛍光増強を簡単に行うこと、クロミック分子とナノ空間を組み合わせるとセンシング材料への利用といった機能化が可能となる。					

Thesis Abstract

No. _____

Registration Number	<input checked="" type="checkbox"/> "KOU" <input type="checkbox"/> "OTSU" No. _____ *Office use only	Name	HAYASHI, Kosei
Thesis Title Synthesis and control of structure and properties of aromatic molecules using nanospaces in porous silicas			
Thesis Summary <p>Behaviors of a wide variety of molecules inside nanospaces with a diameter of about 1 nm are interesting due to their size similarity. The structures and properties of inclusion molecules are influenced by the interaction with the walls around the nanospaces. However, the influence of the nanospaces for the molecular structures and properties has not been studied sufficiently because of the difficulty of the pore-size-tuning around 1 nm. Recently, strict control of the pore diameter in the range of 0.7-2.0 nm was achieved with the production of supermicroporous silicas (SMPSs) using a solvent-free templating method. This study focuses on specific reactions and properties of aromatic molecules inside nanospaces about 1 nm in diameter of SMPSs. Here the influence of the pore-size for the molecular reactions, structures, and properties were examined with a unique cyclization of molecules in silica pores and fluorescent and chromatic functions of aromatic molecules.</p> <p>Chapter 1 outlines the background of this study and previous studies about the interactions of various molecules with nanopores. The objectives and outline of this study are also shown in this chapter.</p> <p>In Chapter 2 describes a unique reaction in nanospaces of SMPS through the production of a cyclic pyrone derivative with a fluorescent function from citric acid as a raw material. The nanospaces enable synthesis of small aromatic molecules by a specific unique cyclization.</p> <p>In Chapter 3 describes the effect of nanospaces on fluorescent properties of an aromatic carbonyl was investigated with benzanthrone (BA). The interaction with 1 nm-sized silica pores was found to increase the luminescence efficiency of the nonradioactive BA through the suppression of molecular vibration and strong hydrogen bonding to silica walls.</p> <p>In Chapter 4 describes the effect of nanospace on the structure and optical properties of an aromatic molecule with photochromic function was investigated with spiropyran (SP). The color change of SP was clarified to be associated with the structural change through the interaction with 1 nm-size silica pores. The combination of SMPSs and SP was found to be applicable for pH sensing.</p> <p>Chapter 5 summarizes the essences of the present study and presents future prospects. The use of nanospaces enables functionalization, such as simplifying the synthesis of molecules with complex structures, easily enhancing the fluorescence of aromatic carbonyls, and combining chromic molecules and nanospaces for use in sensing materials.</p>			