

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲	第 11039 号
------	-----	-----------

氏 名 新家 寛正

論文題目

Emergence and Control of Crystal Chirality via Achiral Precursor
in Sodium Chlorate Chiral Crystallization from Aqueous Solution
(溶液からの塩素酸ナトリウムキラル結晶化におけるアキラルな前駆
体を介したキラリティの発生と制御)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	宇治原 徹
委員	名古屋大学	教授	鳥本 司
委員	名古屋大学	教授	山本 剛久
委員	名古屋大学	教授	松永 克志
委員	名古屋市立大学	准教授	三浦 均
委員	Instrument Technology Research Center	Research Fellow	杉山 輝樹

論文審査の結果の要旨

新家寛正君提出の論文「Emergence and Control of Crystal Chirality via Achiral Precursor in Sodium Chlorate Chiral Crystallization from Aqueous Solution (溶液からの塩素酸ナトリウムキラル結晶化におけるアキラルな前駆体を介したキラリティの発生と制御)」は、塩素酸ナトリウムキラル結晶化におけるキラリティ発現過程と、キラリティ制御法について明らかにしている。本論文は全7章から構成され、各章の概要は以下の通りである。

第1章は、地球上におけるホモキラリティの起源、医薬品製造、スピントロニクスデバイスの観点から、キラリティの発現過程解明及びキラリティ制御法の確立の重要性について述べ、その重要性和絡めて、水溶液からの塩素酸ナトリウム結晶化におけるキラリティ対称性の破れのメカニズム解明の重要性を述べている。加えて、結晶化におけるキラリティ対称性の機構に関する先行研究を概説し、機構解明のためには結晶化過程を直接その場観察する必要性を示している。最後に本論文における目的を述べている。

第2章では、水溶液からの塩素酸ナトリウム結晶化初期過程の偏光顕微鏡その場観察について述べている。観察の結果、結晶化初期に現れる結晶は、キラルな立方晶系ではなく、非立方晶系の不安定な未知相が晶出し、その未知相が相転移することによりキラル結晶が形成することを明らかにしている。また、結晶化の一連の過程が、オストワルドの段階則により解釈可能であることを示し、未知相が準安定相であることを示唆している。

第3章では、前半部分で、新たに発見された未知相の構造解析について、後半部分では溶解度測定による安定性の評価について述べている。構造解析の際に問題となる未知相の不安定性を、蛋白質結晶の構造解析に用いられるクライオ単結晶 X 線構造解析を応用することにより克服し、未知相の結晶系・空間群・格子定数を決定することに成功し、決定された空間群から未知相はアキラルであることを明らかにしている。後半では、貧溶媒添加法を応用することによりアキラル結晶の多形制御に成功し、制御されたアキラル結晶をもちいて不安定なアキラル結晶の溶解度測定に成功している。溶解度測定の結果、アキラル結晶はキラル結晶の約 1.6 倍の溶解度を持つ準安定相であることを明らかにしている。

第4章では、アキラル結晶からキラル結晶への多形転移の偏光顕微鏡その場観察について述べている。構造相転移は2種類存在し、1つはアキラル結晶からキラル結晶へ直接変化する構造相転移であり、もう1つはアキラル結晶からアキラルな遷移構造を経由してキラル結晶へ変化する構造相転移であることを述べている。加えて、アキラル結晶にキラル結晶が接近すると、アキラル結晶は直ちにキラル結晶へ、掌性を引き継ぎながら相転移する現象を見出し、この現象を接近促進溶液媒介相転移と名付け、液相媒介相転移における律速過程の変化によって説明している。

第5章では、第2章から第4章までの結果をまとめ、塩素酸ナトリウムキラル結晶化におけるキラリティは、クラスター形成の段階ではなく、アキラル結晶の多形転移で決定されるとする新しいキラル結晶形成過程を提唱している。加えて、これまで理論では説明できなかったキラリティ対称性の破れの実験を、新しいキラル結晶形成過程を導入し、キラリティ発現・増幅過程をアキラル結晶の構造相転移・接近促進溶液媒介相転移に求めることにより、説明可能であることを示している。

第6章では、円偏光レーザー誘起結晶化技術の水溶液からの塩素酸ナトリウム結晶化の系に適用し、両鏡像体の晶出確率を変化させることに成功している。さらに、円偏光の利き手を変化させることにより、晶出割合優勢となる鏡像体を制御可能であることを見出している。

第7章では、総括として本論文の研究結果をまとめている。

以上のように本論文では、溶液からの塩素酸ナトリウムキラル結晶化において、クラスター形成の段階から結晶のキラリティが決定しているという固定観念を覆し、アキラルな前駆体を介してキラリティが発生するという新しいキラル結晶形成過程を提唱し、キラル結晶形成過程に対する深い洞察と理解をさらに結晶キラリティ制御の領域まで昇華させた。以上の理由から、新家寛正君は工学の発展に寄与するところが大きいと判断でき、博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。