

審査の結果の要旨

氏名 朱方捷

精緻な階層構造を有する歯や骨は、バイオミネラルと呼ばれる有機物と無機物の複合体である。これらは生体高分子に制御された自己組織化プロセスにより、温和な条件のもと形成される。また、その構造に由来する優れた力学特性、光学機能を有しており、バイオミネラルをモデルとした新しい材料開発が近年盛んに行われている。たとえば、バイオミネラルの形成機構に学び、分子制御による新しいハイブリッド材料構築学の創成を目指して研究が進んでいる。これらにより、ありふれた素材から構造制御された環境適合性の高い新しい機能材料を合成していくことは重要である。本論文は、高分子マトリクスとイオンとの相互作用に焦点をあてており、ハイブリッド材料としての炭酸カルシウム複合体の構築について、イオンあるいは超分子を用いる新規形成手法の開発、分子動力学シミュレーションを用いる形成機構の考察、およびその機能化手法の開発を報告しており、以下の五章で構成されている。

第一章の序論では、本論文における研究の背景を概説し、目的を述べている。

第二章では、マグネシウムイオンを用いる薄膜状アラゴナイト／高分子複合体の作製およびその形成シミュレーション、構造制御の結果について述べている。マグネシウムイオンを含有する炭酸カルシウム過飽和溶液にポリビニルアルコール基板を浸漬すると、アラゴナイト薄膜が得られることを見出し、溶液中に形成される結晶前駆体の構造について、詳細に報告している。動的光散乱測定と分子動力学シミュレーションにより、炭酸カルシウム結晶成長におけるマグネシウムイオンの効果について考察を行っている。マグネシウムイオンの添加は過飽和炭酸カルシウム水溶液中の粒子の凝集を抑制し、アモルファス炭酸カルシウム中の局所的秩序構造の発現を抑えていると結論づけている。これらの結果から、薄膜状炭酸カルシウムの形成制御には結晶前駆体の安定化が重要であり、マグネシウムイオンを添加すると結晶前駆体は安定化され、薄膜状モルホロジーが誘起されるという結論を導いている。

第三章では、超分子構造が炭酸カルシウム薄膜結晶の形成に及ぼす効果について述べ

ている。カルボキシ基を有するシクロデキストリンとそのポリロタキサンを合成し、これらの超分子構造が炭酸カルシウムの結晶成長におよぼす影響について報告している。ポリビニルアルコールを基板に用いて、合成した酸性ポリロタキサン存在下、炭酸カルシウム結晶成長実験を行ったところ、薄膜状バテライトが基板上に形成することを見出した。また、ポリロタキサン構造内に導入されるシクロデキストリンの数によって、モルホロジーを制御することも可能であることを示している。カルボキシ基を導入したシクロデキストリン単体が薄膜形成能を示さないことから、ポリロタキサン構造内のカルボキシ基の協調効果によって、炭酸カルシウム薄膜の形成を制御していると結論づけている。

第四章では、ポリシクロデキストリン基板を用いた薄膜状炭酸カルシウムの作製とその機能化について述べている。ポリシクロデキストリンを基板に用いた薄膜状複合体を発光性機能有機分子の水溶液に浸漬することで、様々の蛍光染料を薄膜結晶内部に導入できることを明らかにしている。同様の手法により光異性化能を示すアゾベンゼン誘導体と会合体を形成し、薄膜状複合体中においてもアゾベンゼンが光異性化挙動を示すことを報告している。得られた薄膜状複合体中のシクロデキストリン空孔を利用すれば、様々な機能性分子を簡便に導入でき、薄膜状複合体の機能化が可能となると結論づけている。

第五章は本論文の結言であり、第四章までの研究結果を総括し、今後の展望について述べている。

以上、本論文では有機／無機ハイブリッド材料の新しい構造制御手法の開発について述べている。さらに分子認識機能を有する基板の開発により、薄膜状複合体の新しい機能化手法も報告している。これらの結果は、ハイブリッド材料の構築学に新たな知見をもたらすものであり、材料化学・高分子化学・超分子化学の分野の進展に貢献できると考えられる。

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。