## 論文の内容の要旨

論文題目 Development and Functionalization of
Biomineral Liquid Crystals

(バイオミネラル液晶の開発と機能化)

氏 名 中山 真成

液晶は、液体と結晶の中間状態であり、秩序構造と流動性の両方を発現する。その動的な秩序構造を活かした機能材料への応用が盛んに研究されている。典型的には、棒状あるいは円盤状の有機分子が液晶状態を形成する。数多くの液晶性有機分子が有機合成化学的アプローチにより開発されてきたが、無機化合物からなる液晶も新たな機能性材料として期待されている。しかしながら、液晶の形成に最適な異方的形状やコロイド安定性を有する無機ナノ粒子の合成は簡単ではなく、その報告例は少ない。自然界において、異方的な無機ナノ粒子は、バイオミネラルと呼ばれる貝殻や歯などの生体硬組織のナノ構造において見られる。形状やサイズの揃った炭酸カルシウムやヒドロキシアパタイトの異方的ナノ粒子の形成は生体高分子により制御される。本論文は、「液晶」と「バイオミネラル」の二つの異なる分野の知見を組み合わせ、炭酸カルシウムやヒドロキシアパタイトなどのバイオミネラルからなる液晶新材料「バイオミネラル液晶」の開発のための新しいアプローチについて述べている。また、ヒドロキシアパタイト液晶の特性を活かしたさまざまな機能材料への応用展開についても述べている。

第一章では、本論文に関する序論であり、背景・目的を述べている。

第二章では、自然界のバイオミネラルの形成に倣い、酸性高分子により安定化したアモルファス炭酸カルシウム前駆体の結晶化制御により、液晶の形成に最適な形状、サイズを有する炭酸カルシウムナノクリスタルの合成について述べている。カルサイトナノロッドとバテライトナノディスクを合成し、それらのナノクリスタルが濃厚コロイド水溶液中で配列することで、それぞれカラミチック液晶とディスコチック液晶を形成することを明らかにしている。また、高分解能電子顕微鏡観察により、これらのナノクリスタル表面に厚さ1 nm 程度の極めて薄い酸性高分子層が存在することを見出し、液晶状態の発現にはこの無機/有機ハイブリッド構造が不可欠であることを明らかにしている。

第三章では、酸性高分子により安定化したアモルファスリン酸カルシウム前駆体を用い

た結晶化制御による液晶性ヒドロキシアパタイトナノロッドの合成について述べている。 小角 X 線散乱測定により、このナノロッドは濃厚コロイド水溶液中でネマチック相を発現 することを明らかにしている。また、高分解能電子顕微鏡観察により、これらのナノクリ スタル表面に厚さ 1 nm 程度の極めて薄い酸性高分子層が存在することを見出し、液晶状態 の発現にはこの無機/有機ハイブリッド構造が不可欠であることを明らかにしている。

第四章では、ヒドロキシアパタイト液晶の調光材料への応用について述べている。ヒドロキシアパタイト液晶が磁場に応答して配列することを見出し、磁場によりその配列を制御することで、液晶を透過する光の強度を制御できることを報告している。

第五章では、ヒドロキシアパタイト液晶の配向細胞培養基板への応用について述べている。ヒドロキシアパタイト液晶をスピンコートすることで、ガラス基板上に放射状にヒドロキシアパタイトナノロッドを並んだ足場が作成できることを報告している。この配向足場上で培養した細胞は、ナノロッドの配向方向に沿って配列し、細胞形態もその方向に伸長することを明らかにしている。

第六章では、ヒドロキシアパタイトナノロッドの光線力学療法のための薬剤キャリアへの応用について述べている。ナノロッド表面の高分子層に光増感剤分子を導入することで、 光照射により一重項酸素を発生するナノロッド粒子の合成について述べている。このナノロッドが添加された培養液中でがん細胞を培養すると、細胞内部にナノロッドが取り込まれ、光照射により一重項酸素を発生させることでがん細胞を死滅させられることを報告している。

第七章では、液晶性ヒドロキシアパタイトナノロッドの有機分子による表面修飾による 光機能性液晶ナノコンポジット材料の開発について述べている。ピレン部位を有するカチ オン性分子が表面に吸着したナノロッドは、濃縮コロイド溶液中で液晶性を発現し、その 液晶構造の形成に伴いコロイド溶液の色が変化することを報告している。

第八章では本論文の結言を述べている。第七章までの研究結果を総括し、今後の展望を述べている。

以上のように本論文では、「液晶」と「バイオミネラル」という二つの異なる分野の融合により炭酸カルシウムやヒドロキシアパタイトなどのバイオミネラルからなる新材料「バイオミネラル液晶」の開発について述べている。さらにその機能性材料としてのさまざまな応用性についても報告している。これらの研究成果は、材料科学の新分野としてさらなる発展が期待でき、今後の機能性材料の設計、開発に大きく貢献するものである。