

## 審査の結果の要旨

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。液晶の典型として、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。一方、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。一方、バイオミネラルと呼ばれる生体硬組織においては、均一で異方的な無機ナノ粒子が生体高分子により自己組織的に形成されている。本論文では、「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自己組織的な合成手法について述べられている。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られている。

第一章は、本論文に関する序論であり、背景・目的が述べられている。

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る、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られている。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が明らかにされている。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が見出され、液晶構造の安定化にはこの無機/有機ハイブリッド構造が不可欠であることが明らかにされている。

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

について述べられている。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が明らかにされている。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が見出され、液晶構造の安定化にはこの無機/有機ハイブリッド構造が不可欠であることが示されている。

第四章では、ヒドロキシアパタイト液晶の刺激応答性調光機能について述べられている。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が見出され、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が報告されている。

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られている。ヒドロキシアパタイト液晶をスピコートすることで、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が並んだ足場が作製できることが報告されている。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が明らかにされている。

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られている。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による、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られている。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が報告されている。

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られている。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が発現し、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が報告されている。

第八章では、本論文の結言が述べられている。第七章までの研究結果を総括し、今後の展望が述べられている。

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」の開発について示されている。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されている。これらの研究成果は、材料科学、機能分子化学、高分子化学の分野の進展に寄与するものである。

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。