

# 主 論 文 要 旨

報告番号	① 乙 第	号	氏 名	緒 明 佑 哉
主 論 文 題 目： 高分子マトリクスと分子認識を活用した階層的な結晶のデザイン - バイオミネラルに学ぶアプローチ -				
( 内容の要旨 ) これまでの無機材料合成においては、高い温度・圧力を厳密に制御した環境下で行い、生成したものを微細加工していくトップダウンプロセスが主流であるのに対し、資源・環境・エネルギー問題への関心の高まりから、限りある資源を有効に活用し、汚染物質を排出しない、低環境負荷な材料合成プロセスが求められている。一方で自然界に目を向けてみると、生物は骨や貝殻に代表されるような機能性の無機材料を水溶液中の温和な条件下においてボトムアッププロセスによって合成しており、新しい材料合成プロセスの開発に際して学ぶべきところは多い。これまでも、バイオミネラルのマクロな構造や含有されている有機分子に関する研究、またそのプロセスを模倣して無機結晶を水溶液中でデザインする試みは数多くなされている。しかし、ナノスケールからマクロスケールにわたる階層性という観点から、バイオミネラルがどのようなナノスケールの構造を持ちマクロスケールの構造の形成へ役立っているか、またどのようにそのアプローチを模倣するかについては理解が充分ではなかった。そこで、本研究においては、これまで知られていなかった炭酸カルシウムで構成されたバイオミネラルにおけるナノスケールの構造について明らかにした。また、バイオミネラルの構造を模倣し、高分子マトリクスを活用することで無機材料のナノスケールからマクロスケールにおける構造制御のための新しい手法の開発を試みた。 第1章では、本研究の背景と先行研究について概説し、本研究の目的を述べた。 第2章では、バイオミネラルのナノスケールの構造について述べた。真珠・サンゴ・ウニ・有孔虫・卵殻について電子顕微鏡を用いて解析を行うと、これらのバイオミネラルはいずれも大きさ20-100 nm程度の結晶と高分子のナノ複合体より構成されていた。また、有機色素分子をこれらのサンプルへ導入すると、色素分子がナノスケールで均一に分散して導入されることから、これらのバイオミネラルはナノスケールの無機・有機複合体であることが明らかとなった。 第3章では、高分子マトリクスによるマクロスケールの結晶形態の制御について述べた。4種類の無機結晶を4種類の高分子マトリクス中において成長させると、それらの組み合わせによらず結晶の形態は高分子マトリクスの密度によって多面体・骸晶・樹枝状へと変化した。高分子マトリクスの密度の変化によって、結晶を構成するイオンの拡散速度が変化することで、結晶や高分子の組み合わせによらず形態が変化すると結論付けられた。 第4章では、マクロスケールのらせん状無機結晶のデザインについて述べた。結晶系の対称性が低い無機結晶を高分子マトリクス中で成長させると、対称性の低いユニットの板状結晶がある軸を中心に一定角度と方向を持った双晶を繰り返し形成することで、背骨をねじったようならせん状形態が形成されることを見出した。また、比較的対称性の高い結晶からも、高分子の吸着による晶癖変化から対称性の低いユニットが形成し、らせん状形態を誘導できることを示した。さらに、D体とL体のキラリな有機分子を任意の割合で添加することで、結晶表面との立体化学的な相互作用を介して、マクロな無機結晶のキラリティを制御できることを明らかにした。 第5章では、ナノスケールからマクロスケールにわたって、多重スケールで階層的に制御された構造を有する結晶・有機高分子複合体の作製について述べた。高分子と結晶の特異的な相互作用と余剰に存在する高分子による拡散の制御を活用することで、20 nm程度の結晶子から構成される、多重スケールで構造が制御された複合体が作製できることを2つのモデルケースから明らかにした。 第6章では、第2章や第5章で述べたナノスケールの無機結晶・有機高分子複合体の類似性とその有機色素分子のホスト材料としての可能性について述べた。バイオミネラルとその構造類似体はともに100 nm以下の結晶と高分子の複合体であり、結晶をレンガ・高分子をモルタルとしたそのナノ複合体構造中には有機色素分子をナノスケールで均一に導入できることを見出された。 第7章では、各章で得られた知見を総括し、バイオミネラルとバイオミネラルに類似した階層的な構造を有する機能性材料が水溶液からどのように合成されるかについての現状と問題点、今後の展望について述べた。				