

|             |                                    |
|-------------|------------------------------------|
| 氏 名         | 内 藤 芳 枝<br><small>ないとう よしえ</small> |
| 学 位 の 種 類   | 薬 学 博 士                            |
| 学 位 記 番 号   | 薬 博 第 151 号                        |
| 学位授与の日付     | 昭 和 52 年 5 月 23 日                  |
| 学位授与の要件     | 学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当            |
| 研 究 科・専 攻   | 薬 学 研 究 科 製 薬 化 学 専 攻              |
| 学 位 論 文 題 目 | コレステロール液晶の誘電的性質に関する物理化学的研究         |

論文調査委員 (主査) 教授 中垣正幸 教授 大崎健次 教授 岡田壽太郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

生体組織内には液晶状態になるものがかなり知られてきている。たとえば、髄鞘や神経組織中に液晶物質が見い出されたり、タバコモザイクウイルスや或種のポリペプチドが溶媒中で液晶となることなどが報告されている。又、細胞膜は Singer のモデルによれば、液晶状の脂質二重膜を主体とするものとされている。このような生体における液晶の果たす役割の重要性からも、液晶の研究は有意義なものと考えられる。

液晶は流動性があるので、これを構成する分子やクラスターは電場によって移動または配向することができ、これがその誘電的性質や電気的性質を特徴的なものにしている。すでにネマチック液晶の電気光学的性質および誘電的性質は、その工学的応用を目的としてよく研究されているが、コレステリック液晶については、あまり詳しく研究されていない。

そこで、本論文では、ホルモン合成の分解生成物、前駆物質であり、また膜の成分として生体組織中に多く存在するコレステロールに着目し、その誘導体であるエステルをとりあげ、液晶の誘電的性質について研究した。

まず、コレステロール脂肪酸エステルについて、液晶の相転移と誘電的性質の温度変化との相関性を研究した。その結果、誘電的性質の変化は(固相)⇌(液晶)⇌(等方性液相)の相転移によく対応していること、及び premelting の現象があることを明らかにした。さらに、コレステロールとセチルアルコールとの混合物の誘電的性質について研究した。これらの成分は、それら自身は液晶物質ではないが、ある混合比で混合した時、液晶状態を呈することを見い出した。この結果から、液晶になるためには、コレステロールのような板状分子の分子間相互作用を部分的に弱めるために、鎖状分子が必要であることを結論した。

次にプロピオン酸コレステリルとコレステロールの混合物について研究した。まず液晶状態のプロピオン酸コレステリルにコレステロールを添加すると、液晶相の光学的異方性が減少することを観察した。

また、導電率の温度依存性から導電の活性化エネルギーを求め、また導電率の電場依存性、及び高電界における電流電圧特性を測定し、導電率は固相液晶間の転移では大きく変化し、液晶等方性液相間の転移では、わずかにしか変化しないことを見出し、伝導機構についても考察した。この系では、プロピオン酸コレステリルにコレステロールを10モル%以上添加すると、混合物の電気伝導性が増す事も判明した。又プロピオン酸コレステリルだけでは、固相、液晶および液相において、オームの法則が成立するが、コレステロールが添加されると固相では、オームの法則が成立せず、空間電荷制限電流も現れないことを見出した。

次に右旋性と左旋性のコレステリック液晶を混合した系について研究した。ノナン酸コレステリルと塩化コレステリルの混合系は、ある混合比で補償ネマチック液晶を作る。この系ではコレステリック液晶時には、低周波数領域と高周波数領域に二種類の誘電損失が認められるが、補償ネマチック液晶になると高周波側の誘電損失が認められなくなることが判明した。また、コレステリック液晶での誘電分散から緩和時間を求め、絶対反応速度論を適用し、双極子の回転の活性化エネルギーなど求めた。一方補償ネマチック液晶にセチルアルコールを添加すると、コレステリック液晶に変化するが、アントラセンを添加しても変化がないことを観察し、これらの系の誘電分散および旋光度の測定をも行なった。このようにして補償ネマチック液晶にセチルアルコールを添加すると、分子配列が変化してコレステリック液晶にもどることが示された。

以上のように本論文においては、まずコレステロール脂肪酸エステルおよびコレステロール・セチルアルコール混合物の相転移と誘電的性質の相関性、および液晶形成に対する分子間相互作用の影響について検討した。次にプロピオン酸コレステリルとコレステロールの混合系において、温度、電界強度などによる導電率の変化を測定し、伝導機構について考察した。最後にコレステリック液晶が補償ネマチック液晶をつくる場合について、セチルアルコールの添加による旋光度の変化を測定し、分子間相互作用について考察した。

以上の結果より、コレステロールはエステル化またはセチルアルコール添加により液晶化するものであって、その誘電的および電氣的性質は、固相液晶間の転移に際して著しく変化することが示された。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、製剤物理化学および生物物理化学の両分野にわたって興味のある、コレステロール系液晶の物性に関するものである。

著者はまず各種コレステリルエステルの誘電的性質について研究してのち、板状の分子であるコレステロールと棒状分子であるセチルアルコールを混合すると、各成分は液晶にならないにもかかわらず、混合物は適当な混合割合において液晶となることを誘電測定などによって研究し、またプロピオン酸コレステリルの液晶にコレステロールを添加すると、分子配列が変化して光学異方性が減少することを見出した。さらに、右旋性と左旋性のコレステリック液晶を適当な割合に混合して得られる補償ネマチック液晶について研究し、右旋性の塩化コレステリル液晶と左旋性のノナン酸コレステリル液晶とを混合して得られる補償ネマチック液晶にセチルアルコールを添加すると、分子配列が変化してコレステリック液晶にもどることを見出した。

以上の研究は薬品物理化学上有益であり、特に脂質の物性論の発展に寄与するところが大である。

よって、本論文は薬学博士の学位論文として価値あるものと認める。