

## 論文審査の結果の要旨

氏名 佐藤 公泰

本論文は5章からなり、各章はそれぞれ下記の内容に関して述べている。

- 第1章 高分解能電子顕微鏡観察によるハイドロキシアパタイト (HAp) {100}界面の構造決定
- 第2章 体内における有機マトリックスのモデル物質としてのラングミュア・ブロジェット膜 (LB膜) の作製・評価
- 第3章 LB膜上でのHAp結晶形成
- 第4章 有機官能基によって誘導されたHAp核形成の初期過程
- 第5章 重合LB膜上での炭酸カルシウム結晶方位成長

### 第1章

結晶表面の原子配列の決定は、結晶の安定性や生体高分子との相互作用を論じるのに非常に重要である。筆者は骨、歯の主要構成鉱物であるハイドロキシアパタイト (以下 HAp、組成式  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) 焼結体の高分解能透過型電子顕微鏡観察をおこなった。電子線損傷によって形成された非晶質化領域と HAp の {100} 面との界面を原子分解能で解析し、HAp の {100} 面は OH チャンネルを通る平面で終端していることを明らかにした。また HAp 焼結体中の結晶粒界において、{100} を界面にもつ結晶粒を探しその終端構造を調べたところ、電子線損傷によって形成される {100} 界面と同様であることがわかった。これらの結果は再生医学や材料科学的に重要な HAp の表面構造に対する新しい知見として非常に重要であり、また筆者の高度な研究能力によって達成されたものである。

### 第2章

生体は高分子からなる有機マトリックス上のある特定のサイトに選択的に無機結晶を析出させて硬組織をつくる。無機結晶の形成場となる有機マトリックスを、モデル実験で再現するためラングミュア・ブロジェット膜 (以下 LB 膜) の作製・評価をおこなった。本章は実験技術の説明が中心であり、新しい成果はあまり見られないが、次章以下の研究成果を理解するためには不可欠なものである。

### 第3章

有機マトリックス上での無機結晶形成を誘導する無機・有機界面相互作用を理解するため、無機イオン濃度と pH がほぼ体液に等しい擬似体液 (Simulated Body Fluid、以下 SBF) を用いて LB 膜上への HAp の形成実験をおこなった。表面にカルボキシル基が配列した LB 膜を用いると、膜上に板状の HAp ナノ結晶からなる半球状の凝集体が形成された。個々の HAp ナノ結晶は {100} 面の一つが伸張した板状結晶になっており、骨に含まれる HAp と同じ結晶形態をとっていた。これらの結果は生体内での HAp 形成における有機質上でのカルボキシル基の重要性などを明らかにしたことや、そこで形成される HAp の構造を明らかにした点など生体鉱化作用における重要な知見とすることができる。

#### 第4章

LB膜上へのHAp核形成の初期プロセスを赤外分光測定やX線光電子分光法によって調べた。LB膜上に配列したカルボキシル基に $\text{Ca}^{2+}$ イオン、続いて $\text{PO}_4^{3-}$ イオンが吸着することで不均一核形成が生じ、そこからHApが形成するというモデルが提案されている。結晶化初期のイオン吸着過程のモデルを与えた結果として評価できる。

#### 第5章

構造を制御した有機基質を用いることで、無機条件では通常得られない構造の結晶を合成するという、生体模倣の考え方に即した実験を行った。LB膜を構成する分子間に重合を導入することで膜表面のカルボキシル基の配列を制御し、その上に方位の揃った特定の炭酸カルシウム結晶相を析出させることができた。これらの結果は有機マトリックスの官能基の配列で、結晶相やその方位を制御できる実証例として学術的に見て貴重なものである。十分に世に問うべき成果とすることができる。

本論分の各章は下記の通りの共同研究者との共著論文を基としているが、いずれも論文提出者が主体となって分析・検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

第1章 小暮敏博、生駒俊之、熊谷友里、田中順三

第3章 小暮敏博、熊谷友里、末次寧、菊池正紀、田中順三

第4章 熊谷友里、田中順三

第5章 熊谷友里、小暮敏博、田中順三

したがって、博士（理学）を授与できると認める。