

審査の結果の要旨

氏 名 細 田 尚 也

自然界には、貝殻、真珠、骨、歯などのように、生物によって生産されるバイオミネラルが多く存在している。本論文は、このような無機物質が形成される現象であるバイオミネラリゼーションに着目し、このプロセスをモデルとした有機化合物と炭酸カルシウムから成る複合体の構築と、結晶形態や結晶構造制御の研究について述べており、6章から構成されている。

第1章は序論であり、自然界に存在するバイオミネラルの種類や、炭酸カルシウムを主成分とする貝殻真珠層の構造とその形成プロセスについて紹介している。また、バイオミネラリゼーションプロセスを模倣して炭酸カルシウムの結晶成長制御を試みたこれまでの研究例について紹介している。さらに、本研究の目的と意義について述べている。

第2章では、可溶性高分子であるポリグルタミン酸の添加が炭酸カルシウムの結晶成長に及ぼす影響について調べた結果を示している。ポリグルタミン酸を系内に添加するとバテライトを主成分とする結晶が得られ、ポリグルタミン酸の添加濃度が上昇するに従い、バテライトの割合が減り、カルサイトの割合が増えることが分かった。バテライトの結晶子サイズは、添加濃度の上昇に従い減少した。また、ポリグルタミン酸の分子量を大きくすると、バテライトの割合が増え、その結晶子サイズは上昇した。すなわち、ポリグルタミン酸の濃度や分子量を調節することで、炭酸カルシウムの多形の割合や結晶子サイズを変化させることができた。これらの現象は、結晶成長溶液中のカルシウムイオンの濃度変化と関連させて考察することで、ある程度説明できると結論づけている。

第3章では、低分子の凝集体を結晶成長基板（マトリクス）に用いた有機／炭酸カルシウム複合体の構築について述べている。有機溶媒中で分子間水素結合を介して凝集体を形成するグルコンアミド誘導体とソルビトール誘導体をマトリクスに用い、ポリアクリル酸存在下で炭酸カルシウムの結晶成長を行い、凝集体の表面に炭酸カルシウムの微結晶を析出させることができた。これにより、フィルム状の高分子マトリクスだけではなく、より

複雑な表面構造を有する有機化合物との複合体構築も可能であると結論づけている。

第4章では、高分子マトリクスの官能基の効果について調べた結果を述べている。セルロースを高分子マトリクスに用い、ポリアクリル酸存在下で結晶成長を行ったところ、セルロース表面に炭酸カルシウムの薄膜状結晶が形成された。さらに、セルロース、キトサン、キチンのOH基やNH基を修飾した多糖誘導体をマトリクスに用いて結晶成長を行い、OH基やNH基を持っている多糖誘導体の表面のみに薄膜状結晶が形成されることが明らかとなった。これらの官能基を有する多糖誘導体の表面にはポリアクリル酸が吸着していることがIRスペクトルにより確認されたことから、薄膜状結晶の形成には、高分子マトリクスのOH基やNH基と可溶性高分子のCOO⁻基との間の水素結合が重要な鍵を握っていることが初めて確認された。この薄膜状結晶の形成プロセスには、高分子マトリクス、可溶性高分子、カルシウムイオンとの相互作用が協同的に働いていると結論づけている。さらに、添加するポリアクリル酸の濃度や分子量を調節することで、カルサイトとバテライトの薄膜状結晶を作り分けることが可能であることを見出している。

第5章では、高分子マトリクスのテンプレート効果を利用した、炭酸カルシウムの薄膜状結晶の多形制御について調べた結果を述べている。高分子マトリクスに結晶性ポリビニルアルコールを用い、ポリアクリル酸を添加して結晶成長を行うと、アラゴナイトの多形を有する薄膜状結晶が得られた。カルシウムイオンを捕捉したポリアクリル酸が結晶性ポリビニルアルコール上の微小領域に規則正しく配列し、この時のカルシウムイオンの配列がアラゴナイトのab面の配列とほぼ一致しているため、これがアラゴナイトの結晶核形成の引き金となり、アラゴナイトの薄膜状結晶が得られたと結論づけている。有機化合物のみの効果でアラゴナイトの薄膜状結晶の作製に成功した初めてのアプローチである。

第6章は本論文の結論であり、本研究を通して得られた知見をまとめている。

以上のように、本論文はバイオミネラリゼーションプロセスをモデルとした炭酸カルシウムと有機化合物との複合体構築と、その結晶形態や結晶構造制御の研究について述べたものである。これらの結果は、今後の有機／無機自己組織化マテリアルの開発に寄与するところが多い。

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。