ジカルボン酸含有リン酸八カルシウムの合成と各種側鎖基の結晶成長へ及ぼす影響

青木慎介・坂本清子*・山口俊郎**・中平 敦

京都工芸繊維大学工芸学部物質工学科, 606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

*大阪産業大学教養部化学, 574-8530 大東市中垣内 3-1-1

**大阪大学産業科学研究所, 567-0047 茨木市美穂ヶ丘 8-1

Syntheses of Octacalcium Phosphate Containing Dicarboxylic Acids and Effects of the Side Groups on the Crystal Growth of Octacalcium Phosphate

Shinsuke AOKI, Kiyoko SAKAMOTO,* Shunro YAMAGUCHI** and Atsushi NAKAHIRA

Kyoto Institute of Technology, Goshokaido-cho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606-8585

*Osaka Sangyo University, 3-1-1, Nakagaito, Daito-shi, Osaka 574-8530

**ISIR, Osaka University, 8-1, Mihogaoka, Ibaraki-shi 567-0047

The syntheses of octacalcium phosphates (OCPs) containing dicarboxylic acids, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{RCO}_2)_z(\text{PO}_4)_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, were attempted. The effects of the side groups on crystal growth of these compounds were investigated. OCPs containing dicarboxylic acid were obtained from tricalcium phosphate ($\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) in acetic acid/sodium acetate buffer solution by hydrolysis. As for dicarboxylic acids, succinic acid, methylsuccinic acid, mercaptosuccinic acid, DL-malic acid and L-aspartic acid were used. OCPs containing dicarboxylic acid obtained in this process were determined by X-ray diffraction, scanning electron microscope, Fourier transform infrared spectrometry, thermogravimetric analyses and chemical analyses. All of these identified compounds were structurally similar to octacalcium phosphate, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, with expanded a -axis unit-cell dimensions. Phosphate ions in "hydrated layer" of OCP were replaced by succinate ions with about 94% of theoretical replacement value. The percentage of replacement for OCPs containing dicarboxylic acid having the side groups were range 24 and 59%. Namely, the polarity and the size of the side groups effected on the incorporation of dicarboxylate ions into OCP interlamellar and the crystal growth.

[Received April 17, 2000; Accepted July 19, 2000]

Key-words: Octacalcium phosphate, Dicarboxylic acids, Side groups, Crystal growth, Intercalation

1. 緒 言

水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; 以下では HAp と記述) に代表されるリン酸カルシウムセラミックスは生体内での歯や骨の無機成分として重要であり, その吸着特性からこれらを充填剤とする液体クロマトグラフィー (HAp クロマトグラフィー) は, タンパク質や核酸などの生体高分子の分離, 精製にも利用されている^{1)~7)}. 更に触媒としてはアルコール脱水触媒やアルコール脱水素触媒として用いられている例も報告されている^{8),9)}. そして, 今後これらの特性を有するリン酸カルシウムは環境に対して低負荷な材料としての更なる利用が期待される物質である.

リン酸カルシウム類の中で $4[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]$ 組成の「アパタイト層」と $4[\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 組成の「水和層」との互層構造からなるリン酸八カルシウム ($\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 以下では OCP と記述) は他のリン酸カルシウムとは異なり, 表面だけでなくその層間空間を利用できるという構造的特徴を有している^{10),11)}. この構造的特徴を活かした無機-有機複合体化合物を合成することができれば, 触媒や DDS (Drug Delivery System) 等の新規な機能性材料として応用が広がるものと考えられる.

過去の研究において Monma らは高温安定型のリン酸三カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; 以下では $\alpha\text{-TCP}$ と記述) を比較的温和な条件下において加水分解反応により OCP の合成に成功しており¹²⁾, 更にコハク酸 ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$) をはじめとする各種ジカルボン酸を添加することにより OCP の「水和層」中のリン酸イオン (HPO_4^{2-}) をジカルボン酸イオン ($-\text{OOC}$

$(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$; $n=1\sim8$) で差し替え, 層間距離の異なったジカルボン酸含有 OCP ($\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{C}_2\text{O}_4)_z(\text{PO}_4)_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$) の合成にも成功している^{13)~19)}. また, Marković らの報告により OCP の a 軸がスベリン酸を用いることにより最大で約1.4倍まで拡大するということが報告されている^{20)~22)}. その他には甲殻類の殻に含まれる成分キトサンと OCP を複合化したという報告が Viala らによってなされている²³⁾. しかし, その層間への各物質 (有機物, 無機物, 金属等) の取り込みについてはいまだに不明な点が多いのが現状である.

そこで本研究では, さまざまな有機物や無機物そして金属などが取り込まれた OCP 複合体の合成を行うための基礎的研究の一環として, 今回はジカルボン酸の中でも比較的良好に用いられているコハク酸に着目し, 各種側鎖基を持つジカルボン酸含有の OCP を合成し, 更にそれらの側鎖基が結晶成長へ及ぼす影響について検討を行った.

2. 実験方法

2.1 試料及び試料調製

使用した出発原料粉末は太平化学産業製の高純度 $\alpha\text{-TCP}$ 粉末 (粉碎品, $\text{Ca}/\text{P}=1.50$, 不純物 $<0.01\%$) である. 溶媒としては既報²⁴⁾に基づいて作製した種々の pH の酢酸/酢酸ナトリウム緩衝液を用いた. 添加するジカルボン酸はコハク酸 ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$), メチルコハク酸 ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$), メルカプトコハク酸 ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{COOH}$), DL-リンゴ酸 ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$) そして L(+)-アスパラギン酸ナトリウム一水和物 ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)$

COONa·H₂O)を用いた。ここでL(+)-アスパラギン酸についてナトリウム塩を用いたのは酢酸/酢酸ナトリウム緩衝溶液中に溶解が困難なためである。それ以外のジカルボン酸についてはpH調整用として1N-水酸化ナトリウム水溶液を所定量用いた。

実験はまず、各種pHの酢酸/酢酸ナトリウム緩衝液18 mlに5種類のジカルボン酸(ナトリウム塩を含む)を4.5 mmol添加し、コハク酸、メチルコハク酸、メルカプトコハク酸そしてDL-リンゴ酸については所定量の1N-水酸化ナトリウム水溶液を更に添加し溶解した。このとき、溶液のpHがpH=5前後になるように調製を行った(この時点で測定したpHを「初期pH」とした)。そこに2.0 mmolのα-TCP粉末を加え、スターラーでかくはんしながら、オイルバス中で50°C、3 hの条件で加水分解反応を行った。この反応時のpH、温度、時間についてはMonmaらの報告を参照し決定した¹²⁾。得られた生成物は吸引濾過し、その濾液についてはpHの測定を行った(このときのpHを「最終pH」とした)。その後、脱イオン交換水で3回洗浄し、50°Cに保った乾燥機中で24 h乾燥した。また、比較のために基準となるOCP(Ref-OCP)を70°Cのオイルバス中でpH=3.3の酢酸/酢酸ナトリウム緩衝液中でα-TCPの加水分解によって合成を行ったものを使用した。

2.2 生成物のキャラクタリゼーション

乾燥した生成粉末については、粉末X線回折装置(理学電機製、RINT-2500)で同定し、微細組織の観察については走査型電子顕微鏡(JEOL製、JSM-IC845)で行った。また、含有されている有機成分を調べるためにフーリエ変換赤外分光装置(日本電子製、IR-Winspec100)を用いた。更に熱重量の測定(島津製作所製、DTG-50)を行い、炭素の含有量についてはCHNマイクロアナライザー(Perkin Elmer製)を用い、Ca及びPの定量はそれぞれ全自動蛍光X線分析装置(Philips製、PW1480型)を用いて測定を行った。

3. 結 果

本実験で得られた6種類の生成物の合成条件を表1に示す。ここで、最終pHが初期pHに比べて若干高い値を示しているのは出発原料のα-TCPが(1)式、(2)式のような加水分解反応によってOCP、ジカルボン酸含有OCPそれぞれに転化する際に溶液中の水素イオンを構造中に取り込んだため、溶液中の水素イオン濃度が減少し、水酸化物イオンが増加したためであると考えられる。

ここで、コハク酸(R:C₂H₄)、メチルコハク酸(R:C₃H₆)、メルカプトコハク酸(R:C₂H₄S)、DL-リンゴ酸(R:C₂H₄O)そしてL-アスパラギン酸(R:C₂H₅N)であり、z=0~1である。

得られた生成物のX線回折パターンを図1、図2に示す。この図から、側鎖基を有するジカルボン酸含有OCPのピーク強度がRef-OCPと比較して小さくなっていることが確認されたが、そのすべての第一ピークはOCPの特徴的な(100)面を示す約4°付近のピークであり、26.0°にもOCP特有のピークが観測された。また、各種ジカルボン酸含有OCPの面間隔はそれぞれコハク酸含有OCP(Suc-OCP)で2.17 nm(2θ=4.10°)、メチルコハク酸含有OCP(Met-OCP)で2.05 nm(2θ=4.32°)、メルカプトコハク酸(Mer-OCP)で2.10 nm(2θ=4.23°)、DL-リンゴ酸含有OCP(Mal-OCP)で2.08 nm(2θ=4.27°)そしてL-アスパラギン酸含有OCP(Asp-OCP)では2.13 nm(2θ=4.17°)であり、Ref-OCPの1.87 nm(2θ=4.73°)と比較して拡大しており、各種ジカルボン酸が層間に取り込まれたことを示唆しているものと考えられた。

図3に得られた生成物のSEM観察の結果を示す。Ref-OCPにおいては約1~2 μm程の薄い平板状の結晶が確認された。

Table 1. Conditions of Syntheses for OCP Containing Dicarboxylic Acids

Sample name	Starting materials	Additive	Solvent1	Solvent2	Initial pH	Final pH
Ref-OCP	α-TCP 2.0mmol	-	AcOH/AcONa Buffer(pH=3.3) 18ml	-	4.7	4.7
Suc-OCP	α-TCP 2.0mmol	Succinic acid 4.5mmol	AcOH/AcONa Buffer(pH=5.9) 18ml	1N-NaOH 6.0ml	5.1	5.6
Met-OCP	α-TCP 2.0mmol	Methylsuccinic acid 4.5mmol	AcOH/AcONa Buffer(pH=5.9) 18ml	1N-NaOH 6.75ml	5.4	5.8
Mer-OCP	α-TCP 2.0mmol	Mercaptosuccinic acid 4.5mmol	AcOH/AcONa Buffer(pH=5.9) 18ml	1N-NaOH 7.5ml	5.1	5.8
Mal-OCP	α-TCP 2.0mmol	DL-Malic acid 4.5mmol	AcOH/AcONa Buffer(pH=5.9) 18ml	1N-NaOH 7.5ml	5.1	5.8
Asp-OCP	α-TCP 2.0mmol	Sodium L(+)-Aspartate Monohydrate 4.5mmol	AcOH/AcONa Buffer(pH=5.1) 18ml	-	5.1	5.8

Fig. 1. XRD patterns of Ref-OCP and OCP containing dicarboxylic acids. [a] Ref-OCP, [b] Suc-OCP, [c] Met-OCP, [d] Mer-OCP, [e] Mal-OCP, [f] Asp-OCP

Fig. 2. XRD patterns of OCP containing dicarboxylic acids having the side groups. [a] Met-OCP, [b] Mer-OCP, [c] Mal-OCP, [d] Asp-OCP

Suc-OCP では形状的には Ref-OCP と同様に薄い平板状の粒子であったが、その構成粒子の大きさは $1\mu\text{m}$ 以下と小さくなっていた。更に Met-OCP, Mer-OCP では粒子の大きさが約 0.5

μm ほどであり、Suc-OCP と比較しても微細な粒子であったが、それらの形状は Ref-OCP, Suc-OCP 同様に薄い平板状の粒子であった。また、Mal-OCP 及び Asp-OCP では他のジカルボン酸含有 OCP で見られたような薄い平板状の粒子はほとんど観測されず、未発達粒子が凝集した様子が観測された。

図 4 に FT-IR の結果を示す。OCP の特徴的なバンドとしては 863 cm^{-1} (HPO_4^{2-} イオンの P-O(H) の対称伸縮バンド) や 910 cm^{-1} (HPO_4^{2-} の強い水素結合の O-H の面内変角振動に由来するバンド) がある。Suc-OCP において、 863 cm^{-1} 付近のピークは観測されなかったが、その他の側鎖基を有するジカルボン酸含有 OCP ではそのピークはブロードではあるが観測された。またすべてのジカルボン酸含有 OCP において 1600 cm^{-1} から 1250 cm^{-1} にはカルボキシル基に起因するバンドが確認され、そして 3700 cm^{-1} から 2800 cm^{-1} には H_2O に起因するバンドも観測された。更に特徴的なものとしては、Asp-OCP において 1480 cm^{-1} 付近にアミノ基の NH_3^+ 対称変角バンドが観測された。しかし、Asp-OCP における 3400 cm^{-1} から 3200 cm^{-1} の N-H 伸縮振動バンドや 1610 cm^{-1} から 1590 cm^{-1} の NH_3^+ 逆対称変角バンド及び Mer-OCP における 700 cm^{-1} から 600 cm^{-1} の C-S 伸縮吸収に起因するバンドや 2600 cm^{-1} から 2550 cm^{-1} の S-H 伸縮吸収に起因するバンドは図 4 からでは明確には確認されなかった。

表 2 に示した室温から 400°C までの熱重量減少の結果はそれぞれ、Ref-OCP, Suc-OCP, Met-OCP そして Mal-OCP では約 11~13 mass% であったのに対して、Asp-OCP では 18.2 mass% と他のジカルボン酸含有 OCP と比較して、熱重量減少は大きかった。

また、表 2 に得られた生成物の炭素含有量及び全自動蛍光 X 線分析装置から求めた Ca/P の値を示す。炭素の含有量は Ref-OCP を除くジカルボン酸含有 OCP においては Suc-OCP において 4.29 mass% であり、他の側鎖基を有するジカルボン酸含有 OCP では約 2~3 mass% であった。Ca/P においてはすべてのジカルボン酸含有 OCP において Ref-OCP の 1.34 より大きく、またジカルボン酸含有 OCP の組成式 $(\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2\text{--}z(\text{RC}_2\text{O}_4)_z(\text{PO}_4)_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}; z=0\sim 1)$ から推測される最大理論 Ca/P ($z=1$) の 1.60 より小さい値であった。

4. 考 察

図 1, 図 2 の XRD の結果から、側鎖基を有するジカルボン酸含有 OCP のピーク強度が Ref-OCP と比較して小さくなっていることが確認された。特に Mal-OCP と Asp-OCP では非常にブロードなピークであった。また図 3 の SEM 観察の結果から、Ref-OCP においては約 $1\sim 2\mu\text{m}$ の薄い板状粒子であったのに対して、Suc-OCP ではその大きさは約 $1\mu\text{m}$ と減少し、更に Met-OCP や Mer-OCP においてその大きさは $1\mu\text{m}$ 以下に減少していたが、その形状は薄い板状粒子であった。それに対して Mal-OCP と Asp-OCP では薄い板状粒子はほとんど観測されず、未発達な粒子であった。これらの理由としては α -TCP の加水分解時に用いた各種ジカルボン酸、特にそれぞれ水酸基 ($-\text{OH}$)、アミノ基 ($-\text{NH}_2$) という極性がある側鎖基を有する DL-リンゴ酸、L-アスパラギン酸では、合成時の pH 5 付近においてはこれらのジカルボン酸がプラスに帯電している極性側鎖基とマイナスに帯電したカルボキシル基の形で存在している。そしてそれらが二量体、三量体の形で存在し、更にカルシウムイオンとの結合により一種の錯体を形成していると推測される。そのためジカルボン酸含有 OCP 結晶の核生成に要するカルシウムイオン濃度が減少し、その核生成が抑制

Fig. 3. Scanning electron microphotographs of Ref-OCP and OCP containing dicarboxylic acids. [a] Ref-OCP, [b] Suc-OCP, [c] Met-OCP, [d] Mer-OCP, [e] Mal-OCP, [f] Asp-OCP

される。また、同時に結晶成長も抑制されるために Ref-OCP や側鎖基を持たない Suc-OCP と同じ反応時間において十分に結晶成長しなかったと考えられる。そしてその結果として生成物の結晶性の低下を引き起こしたと考えられる^{25),26)}。しかしながらメルカプト基 (–SH) は極性側鎖基であるにもかかわらず、Mer-OCP の結晶性が Mal-OCP や Asp-OCP と比べ良かったのは、一般にメルカプト基が水酸基やアミノ基と比較して分子間での相互作用が弱いために DL-リンゴ酸や L-アスパラギン酸のように分子間同士での側鎖基とジカルボン酸のカルボキシル基との結合が相対的に多く存在せず、その結果として結晶成長が阻害され難かったと考えられる。また、Met-OCP については側鎖基であるメチル基 (–CH₃) がほとんど極性を持たないために Mal-OCP や Asp-OCP と比較して結晶性が良かったと考えられる。しかし、極性をほとんど持たないにもかかわらずコハク酸含有 OCP (Suc-OCP) の結晶性と比較してみると

その結晶性は低下していた。これはコハク酸が側鎖基を持つものに比べて分子構造的観点からその構造の対称性が保たれたことに加え、側鎖基による立体効果の影響を受けなかったためと考えられる。

FT-IR の結果から Suc-OCP を除いてその他の側鎖基を有するジカルボン酸含有 OCP において 863 cm⁻¹ 付近のピークがブロードではあるが観測された。また、すべてのジカルボン酸含有 OCP において 1600 cm⁻¹ から 1250 cm⁻¹ にはカルボキシル基に起因するバンドが確認されたことから、水和層内に存在する結晶学的に異なる 2 種類の HPO₄²⁻ イオンのうちアパタイト層間を支えている支柱 ([Ca–HPO₄–Ca]) の HPO₄²⁻ イオンと各種ジカルボン酸イオンとの間で部分的に置換が起こったと考えられる。更に Mal-OCP と Asp-OCP においても 910 cm⁻¹ (HPO₄²⁻ の強い水素結合の O–H の面内変角振動に由来するバンド) の吸収バンドがブロードであるが観測されたこと

Fig. 4. FT-IR spectra of Ref-OCP and OCP containing dicarboxylic acids.

[a] Ref-OCP, [b] Suc-OCP, [c] Met-OCP, [d] Mer-OCP, [e] Mal-OCP, [f] Asp-OCP

から、その構造は一部が非晶質化しながらも OCP 構造を保っていると考えられる。また、Mer-OCP に関して、C-S 及び S-H に起因するピークが確認できなかった。これは C-S 結合

では 700 cm^{-1} から 600 cm^{-1} にかけての C-S 伸縮振動に起因する吸収バンドが強度的に弱く、位置が変化することが知られており、また S-H 結合に関しても 2600 cm^{-1} から 2550 cm^{-1} に S-H 伸縮振動に起因する吸収バンドが特性的に弱く、更にこの同じ領域においてカルボキシル基の吸収が大きいためその吸収バンドが重なっている可能性が考えられる。更に Mal-OCP の C-O や O-H, Asp-OCP の 1480 cm^{-1} 付近に現れたアミノ基の NH_3^+ 対称変角バンド以外の C-N や N-H に起因する吸収バンドも H_2O やカルボキシル基の吸収バンドと重なって出現しているものと考えられる。

表 2 には各種ジカルボン酸含有 OCP の見掛け上の組成を示している。 z 及び m は得られたジカルボン酸含有 OCP の組成式を $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_{2-z}(\text{RC}_2\text{O}_4)_z(\text{PO}_4)_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($z=0\sim 1$) として Ca/P 値と熱重量減少から求めた。ここで、 m は 400°C までの熱重量減少の 85% に相当するとして見積もるという Monma の報告を参照して計算を行った¹⁷⁾。その結果、Suc-OCP では約 94% の HPO_4^{2-} イオンがコハク酸イオンと交換しているのに対して、各種側鎖基を有するコハク酸イオンでは約 24~59% と若干低い値を示した。この結果は炭素の含有量が 4.29 mass% の Suc-OCP において他の側鎖基を有するジカルボン酸含有 OCP の約 2~3 mass% と比較して多いことからその傾向を支持しているものと考えられる。すなわち、これらの各種側鎖基を有するジカルボン酸含有 OCP では複合化が起こりにくいことを示している。この原因としては主に (1) 側鎖基による立体効果、(2) 側鎖基の極性による影響、の 2 点が考えられる。Marković 等²¹⁾ により OCP 層間へはジグザグ構造を持つジカルボン酸を取り込みやすいと報告されていることから、(1) は側鎖基が存在することによりその立体効果から主鎖のジグザグ構造を取り難くさせ、層間への取り込みが起こり難かったものと考えられる。(2) は pH 5 付近の弱酸性においてプラスに帯電している極性を有する側鎖基 (-SH, -OH そして $-\text{NH}_2$) と

Table 2. Composition of OCP and OCP Containing Dicarboxylic Acids Calculated Chemical and Thermogravimetric Analyses

Sample name	Chemical analyses		Thermogravimetric analyses ^{*2}	Compositional formula ^{*3}
	Carbon ^{*1}	Ca/P ratio		
Ref-OCP	—	1.34	9.5	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4.4\text{H}_2\text{O}$
Suc-OCP	4.29	1.58	11.2	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_{1.06}(\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4)_{0.94}(\text{PO}_4)_4 \cdot 5.3\text{H}_2\text{O}$
Met-OCP	2.16	1.39	11.3	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_{1.76}(\text{C}_3\text{H}_6\text{C}_2\text{O}_4)_{0.24}(\text{PO}_4)_4 \cdot 5.3\text{H}_2\text{O}$
Mer-OCP	2.18	1.43	12.9	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_{1.59}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{O}_4)_{0.41}(\text{PO}_4)_4 \cdot 6.2\text{H}_2\text{O}$
Mal-OCP	1.97	1.48	11.3	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_{1.41}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{O}_4)_{0.59}(\text{PO}_4)_4 \cdot 5.7\text{H}_2\text{O}$
Asp-OCP	2.59	1.44	18.2	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_{1.56}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_4)_{0.44}(\text{PO}_4)_4 \cdot 9.2\text{H}_2\text{O}$

*1,*2 All values of mass %. *2 The samples were heated from R.T. to 400°C .

*3 General formula: $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_{2-z}(\text{RC}_2\text{O}_4)_z(\text{PO}_4)_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($z=0\sim 1$).

マイナスに帯電したカルボキシル基, そしてカルシウムイオンとの分子・原子間同士での相互作用のため層間への取り込みが起こりにくくなり, 更には結晶性の低下を引き起こす原因となったものと考えられる。

以上の結果から, 本プロセスにおいて OCP 層間にジカルボン酸が取り込まれたジカルボン酸含有 OCP の合成に成功し, また, その側鎖基の立体効果や極性の違いにより, OCP 層間への取り込みや結晶成長に影響を及ぼすことが明らかになった。

5. 結 論

本研究では, 各種側鎖基を有するコハク酸骨格のジカルボン酸を含有させたジカルボン酸含有 OCP の合成を試み, また, 各種側鎖基の結晶成長に及ぼす影響について検討した。各種分析結果から総合的に解釈するとコハク酸含有 OCP では OCP 層間の約94%の HPO_4^{2-} イオンとコハク酸イオンが置換し, 他の各種側鎖基を有するコハク酸では約24~59%の部分的な置換が起こるという結果を得た。つまり, 側鎖基の立体効果やその極性の違いにより OCP 層間への取り込みに影響を与えていることが明らかになった。また側鎖基の極性はその結晶成長にも影響を与え, その結果として粒子の結晶性の大小に変化を起こしたものと考えられる。

文 献

- 1) A. Tiselius, S. Hjerén and Ö. Levin, *Arch. Biochem. Biophys.*, **65**, 132-35 (1956).
- 2) G. Bernardi, M. G. Giro and C. Gaillard, *Biochem. Biophys. Acta*, **278**, 409-20 (1972).
- 3) G. Bernardi, *Methods Enzymol.*, **21**, 95-139 (1971).
- 4) G. Bernardi, *Methods Enzymol.*, **27**, 471-79 (1973).
- 5) M. Spencer and M. Grynpas, *J. Chromatogr.*, **166**, 423-34 (1978).
- 6) M. Spencer, *J. Chromatogr.*, **166**, 435-46 (1978).
- 7) K. Ohta, H. Monma and T. Kawasaki, *Inorganic Materials*, **6**, 224-30 (1999) [in Japanese].
- 8) J. A. S. Bett, L. G. Christner and W. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5535-41 (1967).
- 9) C. L. Kibby, S. S. Lande and W. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 214-20 (1971).
- 10) W. E. Brown, *Nature*, **196**, 1048-50 (1962).
- 11) H. Monma, *Gypsum & Lime*, **166**, 113-21 (1980) [in Japanese].
- 12) H. Monma, *J. Mater. Sci.*, **15**, 2428-34 (1980).
- 13) H. Monma and M. Goto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3843-44 (1983).
- 14) H. Monma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 599-600 (1984).
- 15) H. Monma, *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 147-50 (1985).
- 16) H. Monma and Y. Moriyoshi, *J. Mater. Sci. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **1**, 21-25 (1990).
- 17) H. Monma, *Gypsum & Lime*, **229**, 396-401 (1990) [in Japanese].
- 18) H. Monma and H. Nishikawa, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 373-76 (1992).
- 19) H. Monma, *Gypsum & Lime*, **237**, 108-14 (1992) [in Japanese].
- 20) M. Marković, B. O. Fowler and W. E. Brown, *Chem. Mater.*, **5**, 1401-05 (1993).
- 21) M. Marković, B. O. Fowler and W. E. Brown, *Chem. Mater.*, **5**, 1406-16 (1993).
- 22) B. O. Fowler, M. Marković and W. E. Brown, *Chem. Mater.*, **5**, 1417-23 (1993).
- 23) S. Viala, M. Freche and J. L. Lacout, *Carbohydrate Polymers*, **29**, 197-201 (1996).
- 24) D. D. Perrin and B. Dempsey, "Buffers for pH and Metal Ion Control," Kodansha (1981) p. 138.
- 25) T. Toyama, T. Yasue and Y. Arai, *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, 984-88 (1998) [in Japanese].
- 26) T. Yasue, H. Aigami and Y. Arai, *Inorganic Materials*, **5**, 486-92 (1998) [in Japanese].