

ハイドロキシアパタイト単結晶の構造解析 Structural Analysis of A Single Crystal Hydroxyapatite

成澤英明

昭和大学, 〒142-8555 東京都品川区旗の台 1-5-8

Showa University, 1-5-8 Hatanodai, Shinagawa, Tokyo, 142-8555, Japan

1 はじめに

ハイドロキシアパタイト(以後 HAP)は中性からアルカリ性の領域で安定な無機結晶であり、骨や歯の無機主成分として重要な物質である。不純物があっても結晶格子内にとりこみ、帯電しているため表面に不純物を吸着する。これらの性質が骨格や歯を構成するには向いているが、一方で、不純物を含まない、大粒径の結晶を得るのが非常に難しく、文献で見られるのは 1956 年の Perloff らの報告[1][2]のみであり、応用例はみつからなかった。現在に至るまで、HAP の結晶構造はこのデータと、Hollysprings, Georgia, U.S.A で発見された若干の不純物を含む天然鉱物の中性子回折の結果が使われている[3]。骨の生成や吸収、虫歯の発生にはアパタイト結晶に吸着あるいは取り込まれているイオンが重要な役割をしていると言われているが、対照となる汚染のない HAP を得ることができない。また、光学顕微鏡で観察可能な大きさがあれば組織や細胞の反応を直接観察することが可能になる。Perloff らの方法は、300°C で水熱合成を行うものであるが、白金ライニングがないと容器から溶出したイオンの影響があり、高価で容量が少ない容器は消耗が激しく合成方法として一般的になることはなかった。報告者は水を加えたポリリン酸と酸化カルシウムの混合物を市販のテフロン製の反応容器を 200°C に加熱することで巨大な結晶が容易に得られることを偶然発見した。化学反応による発熱で内部温度は 300°C を超えるが、容器が外部から冷やされるためテフロンの分解温度には到達しない。前駆物質の生成とアパタイト化が並行して行われるため、perloff らの方法より容積あたりの収量が大きい。顕微鏡では単結晶の偏光特性と、六角柱という HAP の特徴を示す個体が観察された。単結晶であることを結晶学的に証明するために XRD 解析を試みたところ六方晶ハイドロキシアパタイトの所見を得たが、信号の強度が十分でなかった。このため、放射光を使用してより質のよいデータを取得する必要がある。2016 年に最初のトライを行ったが結晶マウントがうまくいかず、2017 年度に持ち越しになった。

2 実験

最初の失敗を踏まえて、歯科で虫歯に充填する際に用いる光重合型の接着剤を使用した。ハイドロキシアパタイトに極めて高い接着力を示す上に任意のタイミングで硬化させることが可能である。

マウントした結晶の X 線回折測定は BL-8B において、波長 $\lambda = 0.6889 \text{ \AA}$ の放射光を用いて室温で行った。ビームラインに設置された回折計と大型湾曲イメージングプレートを用いて振動写真の撮影を行い、 $4.8 < 2\theta < 144.2^\circ$ の範囲で合計 10039 点の回折点を収集した。得られた 2 次元回折像を解析したところ、六方晶の対称性が確認され、格子定数は $a = 9.4802(2) \text{ \AA}$, $c = 6.9167(7) \text{ \AA}$ と求めた。この値は、既報の値($a = 9.426 \pm 0.033 \text{ \AA}$, $c = 6.880 \pm 0.03 \text{ \AA}$)よりも若干大きかった。

3 結果および考察

得られた回折強度を用いて予備的な構造解析を行ったところ、既報の結晶構造とは空間群が異なる可能性が示唆され、さらに高精度のデータ測定と慎重な解析を行うべきとの結論を得た。

また、原料および容器からの微量元素溶出も否定できないため、原料の精製度合いの再検討と XRD 解析をおこなった試料そのものの元素分析が必要であると考えられ、引き続き良質な試料を用いた実験を行うことを計画している。

謝辞

熊井 玲児、佐賀山 基先生に感謝いたします。

参考文献

- [1] Perloff, A., & POSNER, A. S. (1956). Preparation of Pure Hydroxyapatite Crystals. Science (New York, N.Y.), 124(3222), 583-4.
- [2] Posner, A. S., Perloff, A., & Diorio, A. F. (1958). Refinement of the hydroxyapatite structure. Acta Crystallographica, 11(4), 308-309.
- [3] Kay, M. I., Young, R. A., & Posner, A. S. (1964). Crystal structure of hydroxyapatite. Nature, 204(4963), 1050-1052.

* null@dent.showa-u.ac.jp