

# 炭酸含有水酸アパタイトの結晶形成過程における蛍光色素の複合化

## Hybrid of Fluorescent Dye with Carbonate-containing Hydroxyapatite in the Crystal Formation Process

長岡技科大工<sup>1</sup> ○尾上 和寛<sup>1</sup>, 片岡 卓也<sup>1</sup>, 多賀谷 基博<sup>1</sup>

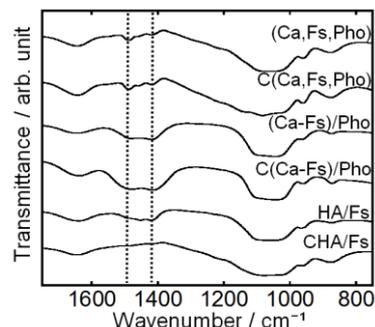
Nagaoka Univ. Tech.<sup>1</sup>, °Kazuhiro Oue<sup>1</sup>, Takuya Kataoka<sup>1</sup>, Motohiro Tagaya<sup>1</sup>

E-mail: takuya\_kataoka@mst.nagaokaut.ac.jp

**[ 緒 言 ]** 水酸アパタイト (HA:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) は、バイオ・医療用材料の研究対象となっている。HA の諸機能を飛躍的に向上させるためには、バイオミネラル形成時にみられる有機分子との相互作用に基づいた結晶成長過程の理解が重要となる。特に、生体内の硬組織は炭酸イオンを含有しているため、炭酸含有水酸アパタイト (CHA) と有機分子の相互作用を理解し、複合機能を創製する研究が必要となる。本研究では、蛍光色素としてフルオレセイン (Fs:  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5$ ) をアパタイト (HA 及び CHA) の結晶過程で複合させ、Fs の蛍光挙動から両者の複合状態を考察した。

**[ 実 験 ]** 複合化は 3 つの経路で行った。HA 系と CHA 系の仕込 Ca/P モル比は其々 1.67 と 2.00 とした。CaCl<sub>2</sub> と Fs の混合水溶液へ pH を 13 に調製した K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 水溶液を滴下して合成した HA 系と CHA 系 [試料名: (Ca,Fs,Pho) と C(Ca,Fs,Pho)], CaCl<sub>2</sub> と Fs の混合水溶液を pH13 に調製して晶析した液相へ K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 水溶液を滴下して合成した HA 系と CHA 系 [試料名: (Ca,Fs)/Pho, C(Ca,Fs)/Pho], pH を 13 に調製した K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 水溶液へ CaCl<sub>2</sub> 水溶液を滴下して結晶核形成させた後に Fs 水溶液を添加した HA 系と CHA 系 [試料名: HA/Fs, CHA/Fs] を合成し、晶析物を洗浄・乾燥した。比較試料として、Fs 固体粉末、Fs 水溶液 (pH = 3, 6, 11) とした。評価は、フーリエ変換型赤外分光光度計 (FT-IR), 粉末 X 線回折 (XRD), 紫外可視分光光度計 (UV-Vis), 蛍光分光光度計 (PL) により行った。XRD パターンでは、Scherrer の式より結晶子サイズを算出した。

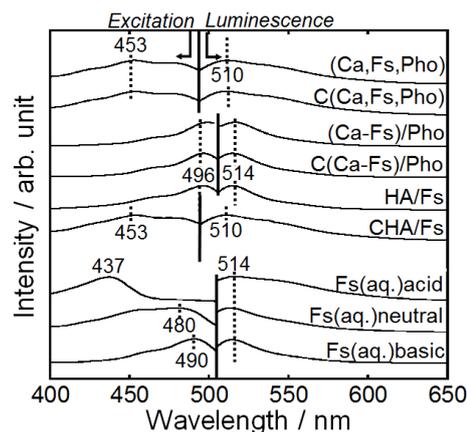
**[ 結果・考察 ]** FT-IR より (図 1), 1400–1500 cm<sup>-1</sup> 付近にアパタイト構造に置換または吸着した炭酸イオンに起因する吸収帯が確認され、合成経路により炭酸含有量が異なった。XRD パターンから全試料が HA 単相 (ICDD No. 00-009-0432) であり、結晶子サイズ (表 1) から c 軸方向に伸長した異形状であった PL スペクトル (図 2) より、(Ca,Fs)/Pho, C(Ca,Fs)/Pho, HA/Fs は、Fs の塩基性水溶液に類似した励起・発光挙動であった。これは、Fs の pH による分子内構造化を考慮すれば、Fs のカルボン酸基がアパタイトの結晶形成時に Ca イオンと相互作用して固定化したため、キノイド構造のキノン環の蛍光が優位になったと考えられる。他方、(Ca,Fs,Pho), C(Ca,Fs,Pho), CHA/Fs は、Fs の水溶液と異なる励起・発光挙動であった。複合化において Fs 分子同士の会合も伴っていると考えられる。なお、Fs 固相粉末は、同光学条件では非発光 (自己消光状態) であった。以上により、合成経路によって Fs 分子とアパタイトの相互作用が異なり、Fs 分子構造が特微化された。この本質は、アパタイト構造中の炭酸イオンに依るものと考えられ、その解明が今後の課題である。



**Figure 1.** FT-IR spectra of the apatite-Fs hybrid particles synthesized in the different synthetic processes. The dotted lines indicated the bands attributed to the carbonate ions.

**Table 1.** The crystalline sizes and ratios of the apatite-Fs hybrid particles.

	Crystalline sizes and ratios		
	$D_{002}$ (nm)	$D_{300}$ (nm)	$D_{002}/D_{300}$
(Ca,Fs,Pho)	34.0	16.1	2.1
C(Ca,Fs,Pho)	32.3	15.5	2.1
(Ca-Fs)/Pho	31.6	15.0	2.1
C(Ca-Fs)/Pho	27.5	9.4	2.9
HA/Fs	30.6	9.8	3.1
CHA/Fs	33.4	3.6	9.3



**Figure 2.** Excitation (Ex) and luminescence (PL) spectra of the apatite-Fs hybrid particles and aqueous Fs solutions. The monitored PL and Ex wavelengths for the Ex and PL spectral measurements of (Ca-Fs)/Pho, C(Ca-Fs)/Pho and HA/Fs were 514 and 496 nm, (Ca,Fs,Pho), C(Ca,Fs,Pho) and CHA/Fs were 510 and 453 nm, and FS aqueous solution were 514 and 437 (acid), 480 (neutral), 490 nm (basic).