



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | Regulation of Calcium-Oxygen Bonding by Intramolecular NH · · · O Hydrogen Bond in Ca-Biominerals   |
| Author(s)    | 高橋, 和幸  |
| Citation     | 大阪大学, 2004, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/45074">https://hdl.handle.net/11094/45074</a>   |
| rights       |   |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

|            |  |
|------------|--|
| 氏名         | 高橋和幸   |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士(理学)   |
| 学位記番号      | 第18422号  |
| 学位授与年月日    | 平成16年3月25日   |
| 学位授与の要件    | 学位規則第4条第1項該当<br>理学研究科高分子科学専攻   |
| 学位論文名      | Regulation of Calcium-Oxygen Bonding by Intramolecular NH...O Hydrogen Bond in Ca-Biominerals<br>(分子内 NH...O 水素結合によるバイオミネラルのカルシウム-酸素結合の制御) |
| 論文審査委員     | (主査)<br>教授 上山 憲一<br><br>(副査)<br>教授 原田 明 教授 青島 貞人 助教授 山本 仁  |

#### 論文内容の要旨

真珠などの炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) 構造体では、ごく微量の生体高分子が  $\text{CaCO}_3$  結晶に強固に結合し、かつ結晶成長を制御して様々な結晶形態を構築している。本研究は、Ca-バイオミネラル (生体無機結晶) の構築機構の解明のため、生体高分子のモデルとなるアミド基を有するポリ (カルボキシレート) 配位子を設計し、それらを用いて有機-無機結晶複合体の合成を行い、配位子と  $\text{Ca}^{2+}$  との間の結合に対する近傍のアミド基からの分子内 NH...O 水素結合の効果を詳細に検討した。その結果、強固に結合する2つの要素として、近傍アミド NH 基による  $\text{p}K_a$  のシフトと錯形成定数の増大、結晶表面の Ca-O 結合の共有結合性により、高分子配位子と  $\text{CaCO}_3$  結晶の間で結合することを見だし、この強固な結合と晶形の関係も明らかにした。

目的の達成のために、まず分子内 NH...O 水素結合を持つ種々の高分子配位子を用いて、 $\text{CaCO}_3$  結晶複合体の合成を行った。得られた複合体に対して種々の測定を行い、高分子配位子の結合や結晶形態について検討した。結果、分子内 NH...O 水素結合を形成する配位子は多くの場合、洗浄を行っても  $\text{CaCO}_3$  結晶に結合していることが明らかとなった。これは、カルボキシル基の脱プロトン化過程において、基底状態であるカルボン酸の -OH 酸素原子に対しては近傍のアミド基からの水素結合形成はないが、遷移状態において NH...O 水素結合が形成されることによる。このため、脱プロトン化過程のエネルギー障壁が減少し、結果として  $\text{p}K_a$  が低下する。この  $\text{p}K_a$  のシフトにより、カルボキシレート酸素原子の塩基性が減少し、Ca-O 結合が加水分解を受けにくくなる。つまり  $\text{Ca}^{2+}$  との錯形成定数が増大し、故に強固な Ca-O 結合が形成される。水素結合などで立体障害を持つ配位子が、中性の錯体を形成する時、Ca-O 結合が共有結合性を示す。Ca-O 結合における Ca の  $d_{yz}$  軌道と酸素原子の  $p_z$  軌道の相互作用により、この共有結合性も Ca-O 結合を強固なものとしている。実際、NH...O 水素結合を形成する安息香酸誘導体の Ca 錯体では、一般的な Ca 錯体に比べて短い Ca-O 結合となる。このような水素結合の寄与は、水素結合を形成しないポリ (アクリレート) が洗浄により結晶より容易に解離することからも明らかである。また、NH...O 水素結合の強さと  $\text{CaCO}_3$  結晶の晶形とを比較すると、水素結合が強い場合には、 $\text{CaCO}_3$  の結晶成長が制御され、準安定相の結晶が得られ、逆に水素結合が弱い場合には、配位子非存在下と同様、最安定相の結晶が得られる。

さらに、水素結合の熱的安定性を調べたところ、熱的に不安定な水素結合を持つマレイン酸誘導体では、高温下で

水素結合が切断され、C=C 平面とアミド平面との間の結合が回転することにより、求核性の高い構造が形成され、容易に環状化合物と反応することが明らかとなった。このような骨格を有する高分子配位子において、洗浄により配位子が無機結晶より加水分解で解離したのも、一つのコンホマーがこのような反応性の高い構造を形成するからである。

バイオミネラルにおける強固な Ca-O 結合には、近傍のアミド基からの強い分子内 NH...O 水素結合形成が重要であることが結論づけられ、バイオミネラルの生体高分子のアミノ酸配列で Asp-Asn があることから、カルボン酸の近傍にアミド基を持ち、分子内 NH...O 水素結合が強固なバイオミネラルの構築機構解明の糸口となる重要な知見が得られた。

#### 論文審査の結果の要旨

高橋和幸君は、天然に存在するカルシウム構造体における、カルシウムと生体高分子との間の強固なカルシウム-酸素結合に注目し、生体高分子のモデルとなる、近傍にアミド基を有するポリ(カルボキシレート)配位子を用いて、高分子配位子-炭酸カルシウム複合体における分子内 NH...O 水素結合の寄与について調べた。その水素結合がカルボキシレートとカルシウムイオンとの結合を強固にし、同時に高分子配位子-炭酸カルシウム結晶複合体の結晶形態を決定づけることを見出した。本研究は、炭酸カルシウム複合体の構築機構について、これまでにないカルシウム-酸素結合という独自の観点で行われており、カルシウム-酸素結合への水素結合の効果について詳細に解明したものであり、博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。