

機関番号：82110  
 研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2008～2010  
 課題番号：20750172  
 研究課題名(和文) コントラスト変調中性子小角散乱を基軸としたバイオミネラリゼーションの分子論的研究  
 研究課題名(英文) Molecular Investigation of Biomineralization Based on Contrast Variation Small-Angle Neutron Scattering  
 研究代表者  
 遠藤 仁 (ENDO HITOSHI)  
 独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹  
 研究者番号：40447313

研究成果の概要(和文)：多成分系の構造を1～数百ナノメートルの空間スケールで定量的に決定するコントラスト変調中性子小角散乱の実験法を確立した。また、この手法を用いて、バイオミネラリゼーションの模倣系としての有機無機ナノコンポジット物質の微細構造を決定した。

研究成果の概要(英文)：Contrast variation small-angle neutron scattering (SANS) method was applied for determination of the nano-structures of organic-inorganic hybrid materials such as nanocomposite multicomponent systems, which can serve as models for biomineralization and the involved phenomena.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：バイオミネラリゼーション・有機無機ナノコンポジット・コントラスト変調法・中性子小角散乱

### 1. 研究開始当初の背景

生物は、炭酸カルシウムやリン酸カルシウムなどの無機物をタンパク質や脂質などの有機物で修飾することで、骨や甲殻等、優れた物性を持つ有機-無機ハイブリッド材料として高度に活用している。この様な無機有機複合物質においては、無機物と有機物との複雑な相互作用が重要である為、その研究は、生命科学・鉱物学・有機合成化学など多方面から行われ、用いられている研究方法も様々である

### 2. 研究の目的

本研究においては、今まであまり取られて来なかった物理化学的手法で無機有機複合体の研究を行った。具体的には、コントラスト変調中性子散乱法を駆使する事で無機有機複合体のナノメートルから数百ナノメートルに及び構造に関して定量的に解析を行い、コロイド科学や界面科学に基づき「有機-無機相互作用」という観点から分子論的にバイオミネラリゼーションを明らかにする

事を目的とした。

### 3. 研究の方法

中性子を散乱のプローブとして用いる場合、試料分子の水素原子を重水素で置換する事により、その物理的性質に大きな影響を及ぼす事無く散乱コントラストを大幅に変える、いわゆるコントラスト変調法が可能である。この手法を用いる事で、多成分系における各成分の散乱寄与(部分散乱関数)を分離し、その各成分の構造を定量的に評価する事が可能となる(図1参照)。本研究では、中性子小角散乱法にコントラスト変調法を組み合わせる事で、有機無機ハイブリッドマテリアルの有機物と無機物からの散乱シグナルを定量的に分離し、その構造の詳細をナノメートルの分解能で調べた。この手法においては、各成分間の相互作用を反映する Cross Term を実験的に直接観測出来る事が極めて優れた点である。本手法を有機無機複合体に適用した場合、タンパク質-ミネラル間相互作用にの様な有機物成分と無機物成分との相互作用に関する詳細を直接評価出来る。

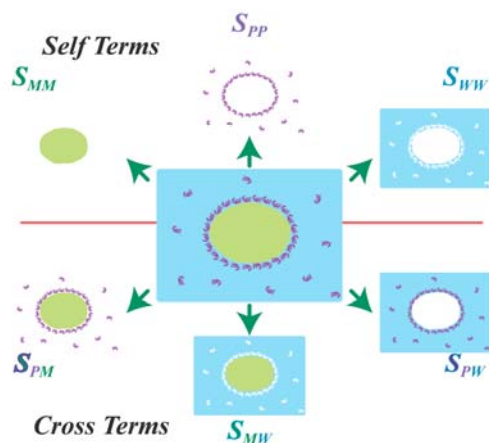


図1：部分散乱関数の概念図。系は高分子(P)・無機物(M)・水溶液(W)の3成分から成る。また、部分散乱関数は、1成分からの寄与を反映する“Self Terms”と、2成分間の相互作用の寄与を反映する“Cross Terms”に分類される。

有機物は軽水素を多く含んでいる場合が多い為、通常、有機物と無機物の中性子に対する散乱長密度の差が大きい場合が多い。

その様な場合、軽水素と重水素の混合比を変える事で溶媒の散乱長密度を変える事でコントラスト変調実験を行うという方法を用いた。

### 4. 研究成果

#### (1) 有機無機複合体の精密構造解析

有機無機複合体として、クレイナノシート-高分子複合系やシリカナノ粒子-高分子複合系の構造解析を、コントラスト変調中性子小角散乱法を用いて行った。

ラポナイト等のクレイナノシートは電荷を持つため、アクリルアミド系高分子と親和性が高い。その為、高分子がナノシートに吸着することでゲル化するが、高分子の吸着状態が共有結合等の化学的結合なのか、水素結合等の物理的結合なのか不明であった。コントラスト変調法を適用することで、高分子-クレイの対相関関数を抽出した結果、高分子鎖がクレイ近傍に密に凝集している事が確認され、物理的相互作用である事が判明した。

(発表論文⑤・⑥) また、この系に剪断力を印可した場合、高分子成分とクレイ成分がどの様に構造変化するのかも同様の手法で定量的に決定する事に成功した。(発表論文①・②・③)

シリカナノ粒子-高分子の系においては、シリカナノ粒子の表面状態及び粒径に高分子とシリカ粒子との相互作用が大きく影響される事が、コントラスト変調中性子小角散乱法による構造解析の結果から明らかとなった。(発表論文④)

#### (2) 電解質高分子存在下での炭酸カルシウムのミネラルゼーション研究

アクリル酸高分子存在下で炭酸水素ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで、ミネラルゼーションの過程を光散乱及び時分割中性子小角散乱法により検証した。

高分子電解質の添加により、結晶析出の速度が著しく遅くなる事が確かめられたが、中性子散乱実験により、その結晶化初期状態を

捉える事はできなかった。

これは、中性子散乱実験においては散乱強度を得る為にイオン濃度を高くする必要が生じ、それにより結晶化反応速度が上がり、十分散乱強度が積算できるまで反応を遅くする事が困難であったためである。中性子散乱実験用の最適条件を確立するという課題が今後に残された。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① “Rheo-SANS Studies on Shear Thickening in Clay-Poly(ethylene oxide) Mixed Solutions” M. Takeda, T. Matsunaga, T. Nishida, H. Endo, T. Takahashi, M. Shibayama, *Macromolecules* **43**, 7793-7799 (2010). 査読有
- ② “Microscopic Structure Analysis of Clay-Poly(ethylene oxide) Mixed Solution in a Flow Field by Contrast-Variation Small-Angle Neutron Scattering” T. Matsunaga, H. Endo, M. Takeda, M. Shibayama, *Macromolecules* **43**, 5075-5082 (2010). 査読有
- ③ “Deformation Mechanism of Nanocomposite Gels Studied by Contrast Variation Small-Angle Neutron Scattering” T. Nishida, H. Endo, N. Osaka, H.-J. Li, K. Haraguchi, M. Shibayama, *Physical Review E* **80**, 030801(R) 1-4 (2009). 査読有
- ④ “Dynamics and Microstructure Analysis of N-isopropylacrylamide/Silica Hybrid Gel” T. Suzuki, H. Endo, N. Osaka, M. Shibayama, *Langmuir* **25**, 8824-8832 (2009).
- ⑤ “Microphase Separation in Nanocomposite Gels” N. Osaka H. Endo, T. Nishida, T. Suzuki, H.-J. Li, K. Haraguchi, M. Shibayama, *Physical*

*Review E* **79**, 060801(R) 1-4 (2009). 査読有

- ⑥ “Structure of Nanocomposite Hydrogel Investigated by Means of Contrast Variation Small Angle Neutron Scattering” H. Endo, S. Miyazaki, K. Haraguchi, M. Shibayama, *Macromolecules* **41**, 6480-6485 (2008). 査読有

[学会発表] (計 4 件)

招待講演 (国際会議)

- ① Jülich Soft Matter Days (2009年11月 Bonn, Germany) 演題: “Structure and Dynamics of Polyrotaxane Studied by Contrast Variation Neutron Scattering”

口頭発表 (国際会議)

- ② International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), (2010年12月 Hawaii, USA) 演題: “Structure of nanocomposite hydrogel investigated by means of contrast variation small-angle neutron scattering” Hitoshi Endo, Toshihiko Nishida, Mitsuhiro Shibayama, Huan-Jun Li and Kazutoshi Haraguchi

口頭発表 (日本国内)

- ③ 第59回高分子討論会 (2009年5月、神戸) “コントラスト変調中性子小角散乱法を用いたナノコンポジットハイドロゲルの一軸延伸挙動の精密構造解析” 遠藤仁、西田理彦、柴山充弘、李歆軍、原口和敏

- ④ 日本中性子科学会第8回年会 (2008年12月、名古屋) “コントラスト変調法による高分子ゲルの構造解析” 遠藤仁、西田理彦、大坂昇、柴山充弘、李歆軍、原口和敏

[図書] (計 1 件)

「3・8 中性子散乱」遠藤 仁、日本化学会・

コロイドおよび界面化学部会編『現代界面  
コロイド科学の事典』（丸善・2010年）  
p.96-97.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

遠藤 仁 (ENDO HITOSHI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量  
子ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号：40447313