

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25706002

研究課題名(和文) 準周期性を有する自己組織化材料の学理と実践

研究課題名(英文) Studies on quasi periodic self-assembled materials

研究代表者

内藤 昌信 (NAITO, Masanobu)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・グループリーダー

研究者番号：30346316

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,000,000円

研究成果の概要(和文)：準結晶表面は表面自由エネルギーが小さく、有機化合物との接着性に乏しい。そのため、代替テフロンとしてフライパンの表面加工などに用いられてきた。一方、準結晶が持つ準周期性原子配列を特異的に認識できる有機材料を見出すことができれば、準結晶界面化学という新しい研究分野が拓けるのみならず、新たな金属・有機複合材料の創出が期待できる。本研究では、準結晶表面に選択的な有機分子を探索するため、生物進化法であるファージディスプレイ法による準結晶認識アミノ酸配列の探索を行った。その結果、疎水性アミノ酸や中性アミノ酸を含む配列が準結晶表面に選択的に吸着することを見出した。

研究成果の概要(英文)：Due to low surface energy, quasicrystals show less adhesively with organic compounds. Therefore, the quasicrystals have been used as surface treatment of flying pan as an alternative teflon. If the organic compounds that recognize the quasi-periodic pattern, was developed, novel scientific discipline as to quasicrystal surface chemistry are created. In addition, novel metal-organic composite will be produced. In this study, to screening organic molecules which selectively recognize quasicrystal surface, phase display method was applied. As a result, several peptide sequences with hydrophobic and neutral amino acid residues were specifically adsorbed on the quasicrystal surfaces.

研究分野：高分子界面

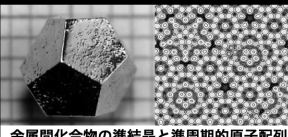
キーワード：準結晶 自己組織化 ファージディスプレイ ペプチド 界面

1. 研究開始当初の背景

1980年代半ば、物質科学における20世紀の3大発見として後のノーベル化学賞につながる「フラレン」「高温超電導体」「準結晶」が相次いで見つかった。前者2つが、発見後間もなくノーベル賞を受賞したのに対し、1984年にダニエル・シェヒトマンによって見出された「準結晶」は、発見から27年も要した。これは準結晶が、結晶、アモルファスと並ぶ固体構造を3分する非常に大きな概念だからに他ならない。最近では、ポリマー、コロイド、メソ多孔体シリカなどでも準結晶が発見され、概念の一般化が確立しつつあるが、これまで発見された100個以上の準結晶は、非常に厳密に組成が制御された金属間化合物に偏在している。準結晶研究の黎明期には、我が国が指導的な役割を果たしてきた。特に、1987年のTsai(蔡安邦 東北大多元研教授)による安定で良質な準結晶(Al-Cu-Fe)の発見は、準結晶が結晶に並ぶ普遍的な物質の存在形態として認められ、その後の本格的な物質研究を可能にしたという点で、その意義は計り知れない。一方、機能性材料の観点から見た準結晶は、メタマテリアルや熱電変換材料などが提案されているが、実用化につながった例はない。すなわち、新物質としての準結晶の真価は、準周期性に由来する革新的な機能を発見することに掛かっているといつて過言でない。1) A.P. Tsai, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1505 (1987).

**準結晶：20世紀の3大物質発見**  
(2011 ノーベル化学賞 D.シェヒトマン)

① これまで100個以上が発見  
主に「金属間化合物」  
Tsai (東北大・NIMS) が先導的役割

② 準結晶研究＝構造・機構  
解析 (ノーベル賞に結実)  金属間化合物の準結晶と準周期的原子配列

③ しかし、機能性材料として実用化の成功例なし

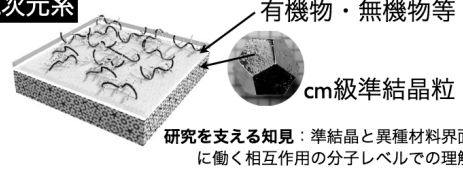
**学術的な課題：準周期性に由来する革新的機能の発掘**

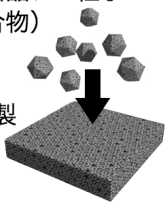
↓

**本研究のねらい：準周期構造を自己組織化で転写**  
「準結晶テンプレート法による準周期性材料工学の確立」

これまで申請者は、人工アミロイド繊維(JACS 1998)や有機ゼオライト中での分子認識(JACS 2001)など、低次元半導体ナノ材料を基軸とし、その自己組織化機構に注目して研究を進めてきた。特に近年は、1次元半導体ナノワイヤの自己組織化を支配するパラメータとして、“持続長-分子長相関”や“トポロジカル効果”を独自に解明し、1次元半導体ナノワイヤの孤立鎖トポロジーや集積配向化などを自在に制御することに世界で初めて成功している。(剛直性に依存したカーボンナノチューブとポリマー多点相互作用 JACS 2008, 総説 Soft Matter 2008)。さらに最近では、自己組織化構造を異種材料に構造情報を転写するための単なる鋳型に用いるのではなく、構造情報から光電子情報に変換できることを見出した。例えば、光学活

性な球殻状タンパク質中で0次元半導体量子ドットをバイオミネラル化で作製すると、タンパク質のキラリティ(構造)が量子ドットに転写され、円偏光発光(光学特性)が発現することを世界で初めて実証した(Angew. Int. Ed. 2010)。このような研究

**2次元系**  有機物・無機物等  
cm級準結晶粒  
研究を支える知見：準結晶と異種材料界面に働く相互作用の分子レベルでの理解

**3次元系** **正20面体準結晶ナノ粒子**  
(金属間化合物)  
自己組織化による  
準周期性コロイド結晶の作製 

**第1目標** 準周期構造を異種材料へ構造転写  
(準結晶テンプレート法)

**第2目標** 準周期構造を新機能・物性に変換

**最終目標**  
**金属間化合物では見つかっていない  
半導体準結晶と金属化準結晶を実現**

成果を踏まえ、準結晶から異種材料へ自己組織化的な手法で構造・機能を転写できれば、結晶・アモルファスに続く、新たな準結晶性材料を創出できると考えた。特に、本手法は準結晶の特徴を有する材料を飛躍的に増やすことができることから、イオン結合性準結晶や半導体準結晶など、未だ発見されていない新準結晶の発掘につながると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、準結晶が持つ準周期性な規則構造をテンプレートとし、有機・金属・無機・酸化物等に転写する手法を確立する。さらに、準周期性を有する自己集積体由来する新奇機能・物性を見出し、応用展開までを実践する(準周期性自己組織化材料)。

第一の目標は、準結晶と有機物や無機酸化物との相互作用を解明した上で、それらの材料に自己組織化手法で準周期構造を転写する技術を確立する(準結晶テンプレート法)。ここでは準結晶ナノ粒子の準周期性コロイド結晶(3次元系)を鋳型に用いる。準結晶と他材料の界面状態を分子レベルで解明する際には、cm級の巨大準結晶粒(2次元系)の表面を用いて表面構造解析する。

第二の目標は、準結晶テンプレート法で得られた自己組織化準結晶を用い、準周期性に基づく新規物性・機能を見出す。特に本研究では金属間化合物では見つかっていない半導体準結晶と金属化準結晶に焦点を絞る。準周期性コロイド結晶を鋳型とし、準周期性を持つ共役高分子や、可溶性有機シリコンを前駆

体とした準結晶性シリコンなどを創出し、半導体準結晶の光・電子機能を解明する。

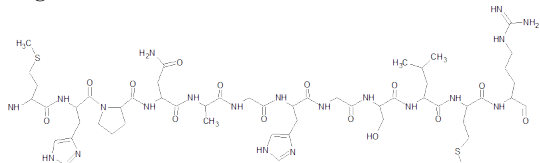
### 3. 研究の方法

準周期性という特徴の本質を捉えるため、特定のサイズの準周期構造をドメインとした表面分子認識系を新たに構築する。この問題解決には、生物進化法であるファージディスプレイ法が最適である<sup>1</sup>。本法は、 $10^8$ - $10^9$ 個のランダムなペプチドライブラリの中から、準結晶に選択吸着するナノサイズ(数-10nm)のペプチドを探索できる。すでに予備検討の結果、準結晶を認識するナノサイズのペプチド配列を見出している。この準結晶特異ペプチド配列を最適化し、準結晶と強固に結合するアンカー分子を作製する。接着性の検証は、巨大準結晶粒の2次元平面を用い、通常の方法を適用する。

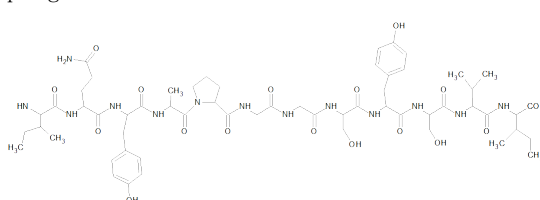
### 4. 研究成果

ファージディスプレイによる準結晶選択吸着ペプチドのスクリーニング  
準結晶である  $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$  をターゲットとして、ファージディスプレイを行った。その結果、得られたペプチド配列を以下に示す。

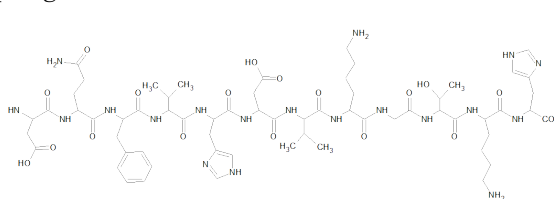
phage1-A



phage1-B



phage1-C

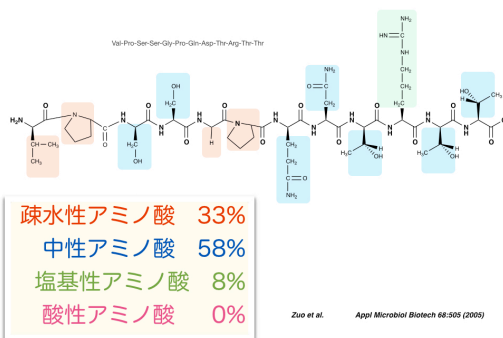


ここで得られたアミノ酸配列を疎水性・中性・塩基性・酸性に分類して、その割合を示した結果を下記に示す。

	疎水性	中性	塩基性	酸性
Phase1-A	58%	17%	25%	0%
Phase1-B	58%	42%	0%	0%
Phase1-C	33%	17%	33%	17%

この結果、準結晶を認識するペプチド配列は、疎水性のアミノ酸残基が多くそれについて、中性アミノ酸が含まれることが明らかにな

### アルミナに接着するアミノ酸配列 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



った。一般的に AlCuFe 系の準結晶の表面は、酸化されアルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が主成分になっていると言われている。アルミナに選択吸着するペプチドはこれまでに報告例があり、主に中性アミノ酸残基が多いと言われている。一方、今回の準結晶認識ペプチドは、疎水性アミノ酸残基が多い。このことは、最表面が同じ化学組成でもその下地となる基板材料の物性を大きく受けるということを示唆している。一般的に、準結晶は表面自由エネルギーが低く、プライバンなどへのコーティングが検討されてきたが、今回のファージディスプレイによる検討により、分子認識レベルで表面の物性を解明することができた。

### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

- ① Debabrata Payra, Masanobu Naito, Yoshihisa Fujii and Yuki Nagao, Hydrophobized plant polyphenols: self-assembly and promising antibacterial, adhesive, and anticorrosion coatings, *Chem. Commun.*, Vol.52, 2016, pp312-315. DOI: 10.1039/c4ra17196a
- ② Debabrata Payra, Masanobu Naito, Yoshihisa Fujii, Norifumi L. Yamada, Sachiko Hiromoto and Alok Singh, *RSC Adv.*, Vol.5, 2015, pp15977-15984. DOI: 10.1039/C4RA17196A
- ③ 内藤昌信、海洋付着生物を模倣した機能性材料、色材協会誌、Vol.87、2014、pp.13-18. DOI: 10.4011/shikizai.87.13

〔学会発表〕(計6件)

- ① 内藤昌信、Biomimetic Multifunctional Coatings for Advanced Structural Metals/Alloys, ICON2, Synchrotron SOLEIL, 2015. 9. 10. Soleil, (France)
- ② 内藤昌信、生物を模倣した機能性ポリマーコーティングの開発、茨城地区活動講演会、高分子学会茨城支部、2015. 7. 30. 筑波学院大(茨城県つくば市)
- ③ 内藤昌信、防錆ナノコーティングとマルチマテリアル接着剤の開発、超分子研究

- 会, 高分子学会超分子研究会, 2015. 1. 23. 早稲田大学 (東京都新宿区)
- ④ 内藤昌信, 生物に倣うマルチマテリアル接着剤の開発, 第 242 回化学コースコロキウム, 首都大学東京, 2015. 1. 21 首都大学東京 (東京都八王子市)
- ⑤ P. Debabrata, A. Singh, M. Naito、SYNTHESIS AND STUDIES OF NOVEL MULTI-FUNCTIONAL POLYMER COATINGS FOR METALS AND ALLOYS、The 4th Symposium of Indian Scientists Association in Japan (ISAJ)、Indian Embassy Auditorium, Tokyo, Japan、2014. 10. 11 インド大使館 (東京都千代田区)
- ⑥ P. Debabrata, H. Abe, M. Naito, Biomimetic multi-functional polymer coatings for metal substrates, NIMS conference 2014, 2014. 7. 1. つくば国際会議場 (茨城県つくば市)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 防錆ナノコーティング材料、その製造方法、防錆ナノコーティング膜及びその成膜方法

発明者: 内藤昌信、パイラデバブラタ、廣本祥子、シンアロック

権利者: 国立研究開発法人物質・材料研究機構

種類: 特許出願

番号: 特願 2014-125143

出願年月日: 2014 年 6 月 18 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

[http://samurai.nims.go.jp/NAITO\\_Masanobu-j.html](http://samurai.nims.go.jp/NAITO_Masanobu-j.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内藤 昌信 (NAITO, Masanobu)

国立研究開発法人物質・材料研究機構

構造材料研究拠点・グループリーダー

研究者番号: 30346316