

機能的ナノ構造体の創成と応用

吉村英恭、立川真樹、小田島仁司、平岡和佳子、長島和茂、菊地淳、
相澤守、加藤徳剛、渡辺友亮、納富充雄

Creation of Bio-synthesized Nano Materials and its Applications

Hideyuki Yoshimura, Maki Tachikawa, Hitoshi Odashima, Wakako Hiraoka, Kazushige Nagashima, Jun Kikichi, Mamoru Aizawa, Noritaka Kato, Tomoaki Watanabe, Mitsuo Notomi

ナノテクノロジーについての研究は近年著しく発展してきているが、ナノ構造物を応用に繋げるためには人間が制御できるマイクロメートルのオーダーの構造物との連携を図らなければならない。本プロジェクトは平成 16-20 年度に行われた私立大学学術研究高度化推進事業でのプロジェクトの成果である生体物質を利用して構築したナノ構造物を利用し、応用に繋げていくためのインターフェイスを開発することを目的とする。様々なナノ粒子やその配列体などが報告されているが、そのままの形態では電子回路素子や生体適合材料として利用できず応用に繋がってこなかった。そこで生体を利用して構築したナノ構造物をレーザートラップ技術などを用いてハイドロキシアパタイト、ポリスチレンラテックス、擬弾性素材などで創った人工的な構造物と結合させることで新しい機能素材を創成したり、ナノ配列体に対して走査プローブ顕微鏡や電子顕微鏡を用いてデータの読み書きができるようにすることを目的とする。プロジェクト全体を通じて有機物と無機物の融合を図り新しい構造体を創成することを目的とする。今年度の個々のテーマによる成果の一部を以下に示す。

1. 磁性ナノ粒子による原子の運動操作

タンパク質により合成されたナノ粒子には超常磁性を示すものがあり、これらを基板上に 2 次的に配列することにより、上空の磁場をナノスケールで変調することができる。速度の揃った原子線がこの空間に入

射すると、周期的に並んだゼーマンポテンシャルによって運動を変えるが、これは原子線を進行波とみなした場合、回折格子を通過することに他ならない。ナノスケールの周期構造によって、コヒーレンス長が比較的短いドップラー冷却原子線においても波動性が発現する可能性があり、新しい原子光学素子として興味深い。本年度は、頭頂部に貫通穴を開けたピラミッド型ミラーを用い、捕捉された極低温 Cs 原子集団を線源としたパルス原子ビームの生成に成功した。図 1 のように、一旦 MOT を作動させて原子を捕獲したのち、貫通穴の背後から入射したレーザー光を遮断すると、冷却原子は右からのレーザー光により加速されてミラーの外側に流出する。飛行時間信号を解析することにより得られた原子ビームの重心速度は 2 m/s、温度は 2 mK 程度であった。

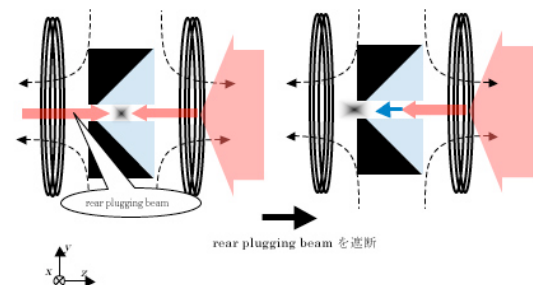


図 1. 原子線の生成法

2. プリオンタンパク質ミュータントの線維形成

伝染性海綿状脳症 (TSE) は、致死性神経変性障害の

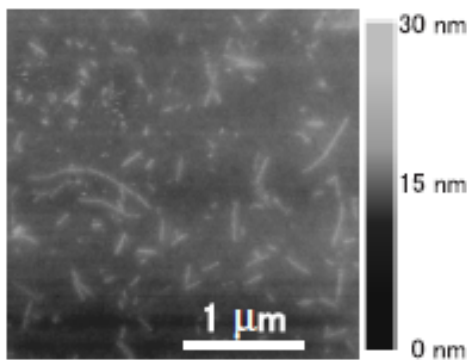


図 2. 繊維化した moPrP 変異体の AFM 画像

総称であり、プリオンタンパク質(PrP) がその発症に大きく関わっていることが知られている。本研究で使用したマウスプリオンタンパク質(moPrP) は 208 のアミノ酸残基(23-231)からなる。C 末端側(121-231) は三次構造として定義されており、3 つの α -helix (H1, H2, H3) と 2 つの短い逆方向の β -sheet (S1, S2) を含んでいる。プリオン病におけるタンパク質構造異常の特徴は、正常な立体構造の PrP (PrP^C) の構造が変化し、 β -sheet 構造が増加した異常な立体構造の PrP (PrP^{Sc}) が凝集する点にある。凝集した PrP^{Sc} はアミロイド線維を形成し、これが蓄積することにより病気が発症する。ここでは mo-PrP のアミノ酸配列に点変異を挿入した変異体を作製し、タンパク質変成剤による繊維化を試みた。D177N 変異体は 2 次構造に変化をおこしアミロイド繊維を形成することがわかった (図 2)。

3. ゲスト/ホスト濃度境界層におけるテトラヒドロフランハイドレートの成長モードの遷移

ハイドレートはガス分子を高密度に取り込む特性やガスを選択的に取り込む特性を有しており、ガス貯蔵輸送媒体や分子ふるいなどの機能性ナノ構造体として注目されている。本研究は、ハイドレートの膜状成長過程の結晶成長学的な理解や成長促進技術への知見を得ることを目的に、ゲスト/ホスト濃度境界層におけるハイドレートの成長実験を行った。薄層ガラスセル内に純水とテトラヒドロフラン(THF)を順番に入れて、ゲスト相と水相の濃度境界層を形成した。次に、セルを

恒温冷却ブロックに固定し一定の過冷却温度に保持した後、冷却した針金を濃度境界層に一瞬 (1 秒未満) 浸し、強制的に核形成を行った。これにより、膜状ハイドレートを生成して顕微鏡観察した結果、ハイドレート膜の沿面成長速度は過冷却度とともに増大することを示した。また、数値計算によってしか示されていなかった、膜の沿面成長速度と膜厚の関係、膜厚と過冷却度との関係をすべて実験的に示すことに成功した。これにより、膜の成長過程は潜熱拡散により律速されることが示された。

4. 多孔質シリカを殻に持つマイクロカプセルの合成

現存のドラッグデリバリシステムのドラッグキャリアと比べて、内包容量の増大と機械的・化学的安定性の向上を目指し、多孔質シリカマイクロカプセル (MPSC) の合成を行った。さらにカプセルのサイズと形状の均一化にも力点をおき、MPSC の合成手順および条件の探索を行った結果、単分散な MPSC を得ることに成功した。鋳型法により、殻の細孔構造とカプセルの中空構造を形成させた。中空構造の鋳型に用いたラテックス微粒子の粒径分布とほぼ等しい分布のカプセルが得られた (図 3)。カプセル内にモデル薬物 (水溶性色素分子) を内包させ、その放出挙動を観察したところ、徐放性が確認できた。今後は、カプセルサイズの微小化と、放出挙動の制御を行う。

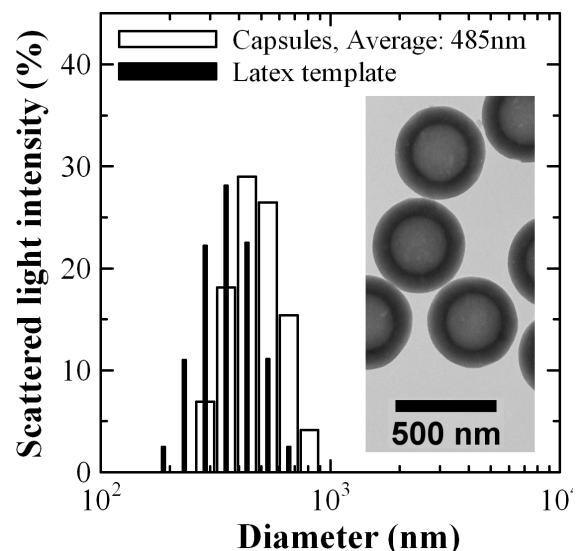


図 3. MPSC の粒径分布と TEM 画像

5. LaNi₅ 薄膜と他元素の積層による水素吸蔵合金の改良

水素吸蔵合金 LaNi₅ の薄膜化、他元素 (Pd) との積層化を行い、その水素吸蔵・放出特性や結晶構造、基板材料について検討を行った。真空蒸着法により作製した膜厚 700~900nm の LaNi₅ 薄膜試料、および膜厚 20~60nm/700~800 nm 程度の Pd/LaNi₅ 積層薄膜試料を、ステンレスフィルム基板またはポリイミドフィルム基板上に作製した。これらの試料の水素吸蔵・放出特性を評価するため、ジーベルツ法により圧力-組成等温 (PCT) 線図を測定した。また透過型電子顕微鏡 (TEM) を利用して LaNi₅ 薄膜, Pd 薄膜の結晶構造観察を行い、水素吸蔵・放出特性と結晶構造の関連性について検討を行った。ステンレスフィルムを基板とした LaNi₅ 薄膜の PCT 線図 (■) と LaNi₅ 粉末 (バルク材) の PCT 線図 (●) を比較した結果、水素吸蔵量は粉末の方が薄膜より最大水素吸蔵量が 50%程度増加することがわかった (図 4)。これは、薄膜化した LaNi₅ は通常バルク試料と異なり水素化物を形成しないため、水素吸蔵量が低下したと考えられる。また、He 雰囲気 500°C で熱処理を行った LaNi₅ 薄膜 (○) に関しては、未処理の場合と比較して水素吸蔵量が 35%程度増加した。透過電子顕微鏡で観察した結果、500°C の熱処理を行った LaNi₅ 薄膜については、再びアモルファス構造から微細な多結晶構造へと変化したことが確認できた。

6. 磁性金属内包カーボンナノカプセルの液相合成

金属内包カーボンナノカプセルは内包されている金

属を非常に薄く緻密なグラファイトレイヤーが覆ったもので、たとえば鉄のような化学的に非常に不安定な金属ナノ粒子でさえも磁気特性を失わずに安定化することができる。本研究では有機溶媒を炭素源とした液相からの合成法を試みた。この方法によれば安価かつ大量に比較的純度の高い磁性金属内包カーボンナノセルが作製できるようになると考えられる。合成は窒素ガスで満たされたガラス容器中のエタノールにニッケル金属を 2 枚浸し、その電極間に高周波電圧を印可することにより行った。高周波電源の出力はスパークにより安定しないが、およそ数十ワットであった。金属間のスパークを 10~60 分ほど連続して行くと透明であったエタノールは黒く濁り、反応容器の底部には沈殿が見られた。これらの反応溶液から遠心分離、希土類磁石による磁気回収などの手法を用いてニッケル金属内包カーボンナノカプセルを分離した。得られたナノカプセルは TEM, XRD 等で評価した。得られた金属ナノ粒子は直径 20-30nm 程度の大きさで、約 4nm のグラファイトの層に覆われていることがわかった。

【業績抜粋】

G. Yordanov, M. Simeonova, R. Alexandrova, H. Yoshimura, C. Dushkin, Quantum dots tagged poly(alkylcyanoacrylate) nanoparticles intended for bioimaging applications, *Colloids and Surfaces A*, **339**, 199–205 (2009).

H. Odashima, M. Tachikawa, and K. Takehiro, Mode-selective thermal radiation from a microparticle., *Phys.Rev.A* **80**, 041806(R) (2009).

Y. Watanabe, W. Hiraoka et al.. A novel copper (II) coordination at His186 in full-length murine prion protein, BBRC in Press.

Y. Sabase, K. Nagashima, Growth mode transition of tetrahydrofuran clathrate hydrates in the guest/host concentration boundary layer, *J. Physical Chemistry B*, **113**, 15304-15311 (2009).

T. Taniguchi, K. Nakagawa, T. Watanabe, N. Matsushita, M. Yoshimura, Hydrothermal Growth of Fatty Acid Stabilized Iron Oxide Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 839–843, (2009).

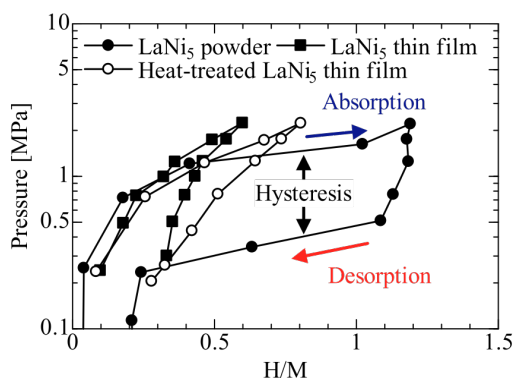


図 4. LaNi₅ 薄膜と粉末の PCT 線図

横軸：水素対合金のモル比(H/M) 縦軸：水素圧力