

物質変換能および結晶構造制御能を有する ペプチドテンプレートを用いた有機-無機ナノ複合体の構築

(名工大院工) ○村井一喜、樋口真弘*、木下隆利、永田謙二、(産総研) 加藤且也*

【緒言】 生物は、バイオミネラリゼーションによりナノレベルでの美しい秩序構造を有するバイオミネラル(骨や貝殻)を低環境負荷の条件下で形成している。これまでのバイオミネラリゼーションによる無機物の形成に関する研究では、ミネラル源を外部より供給し、有機テンプレート(ペプチドやポリマーなど)上に形成される無機物の結晶構造やモルフォロジーと、有機テンプレートのナノ構造との関連について検討されてきた。本研究では、ペプチドテンプレートに尿素に対する加水分解能を付加し、その生成物である炭酸イオンを利用し、同テンプレート上で形成される炭酸カルシウム(CaCO_3)の結晶構造およびモルフォロジーの制御を試みた。

【実験】 本実験で使用したペプチドテンプレートには、 β -シート構造形成能を有する六残基の親・疎水性アミノ酸の交互シーケンスより成る Ac-Val-His-Val-Glu-Val-Ser- NH_2 を設計し、固相法により合成した。本ペプチドシーケンスは、セリンプロテアーゼの活性中心を形成する三残基アミノ酸(Ser, His および Asp)が、有する効果的な電荷リレーによる触媒機能を模倣する事を目的として設計した。本来セリンプロテアーゼの触媒活性中心に含まれる酸性アミノ酸は、Asp であるが、我々は Glu を使用した。これは、Asp と比較して Glu は側鎖が高い自由度を有しているためである。ペプチドの尿素に対する加水分解活性評価は、インドフェノール法により行った。同ペプチドテンプレート上でのミネラリゼーションにより析出した CaCO_3 のモルフォロジーおよび結晶構造は、透過型電子顕微鏡(TEM)および電子線回折を用いて評価した。

【結果・考察】 Fig. 1a は、エラスチックカーボン支持膜上に吸着させたペプチドの TEM 像を示す。TEM 像より、ペプチドは、非常に長いナノファイバーを形成し、三次元ネットワークを構築した。反応溶液中の尿素は、ペプチドにより反応時間の経過に伴いアンモニアと炭酸イオンへと徐々に加水分解された。一方、ペプチドを含まない系において、尿素の加水分解は生じなかった。これはペプチドが、尿素に対する加水分解能を有している事を示す。Fig. 1b は、ミネラリゼーションによりペプチドテンプレート上に析出した CaCO_3 の TEM 像を示す。TEM 像より析出した CaCO_3 は、ペプチド集合体の構造に類似した針状構造を形成し、また、高分解能 TEM 像および電子線回折パターンより結晶相は、準安定相であるアラゴナイトである事がわかった(Fig. 2)。これと比較してペプチドを含まない系では、 CaCO_3 の析出が生じなかった。

これらの結果は、本ペプチドテンプレートが、ミネラル源の前駆体である尿素を加水分解し、生成された炭酸イオンを利用し、 CaCO_3 のミネラリゼーションを行っている事を示唆する。加えて、析出した CaCO_3 のモルフォロジーは、テンプレート効果によりペプチドテンプレートの構造に基づく形態を形成し、その結晶構造は、同テンプレート上の官能基の空間配列構造により規制される事が明らかとなった。

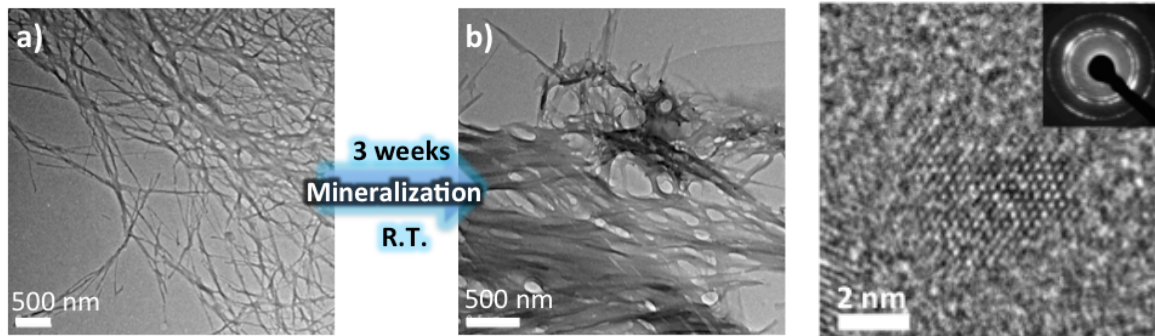


Fig. 1. a)ペプチドテンプレートと
b)ミネラリゼーションにより析出した CaCO_3 の TEM 像

Fig. 2. CaCO_3 の高分解能 TEM 像と電子線回折パターン