

論文内容の要旨

博士論文題目

無機材料認識ペプチドの性質を利用したナノ粒子の自己組織化制御に関する研究

氏 名 松川 望

光リソグラフィー微細加工の技術的・経済的限界を超えるナノ構造作製手段としてボトムアップ手法が重要となっている。特にナノ領域で注目されているのが自発的な二次元規則配列で、一定のパターン・領域内で規則的にナノ粒子が間隙を持って配列した構造は、電子デバイスでは新規量子効果などが期待されナノデバイスにとって重要な構造とされている。

本研究ではナノ粒子の間隙を持って2次元規則配置を実現するためナノ粒子を内包するタンパク質であるフェリチンを用いた。フェリチン2次元規則配列作製の要は、タンパク質-タンパク質間、タンパク質-基板間相互作用を制御することであり、フェリチン外表面に機能性ペプチドを遺伝子的に付与してこれら相互作用を制御する手法を開発した。まず始めにチタン認識ペプチドを提示したフェリチンを作製し、これを酸化シリコン基板上の一边が65nmの六角形状チタン薄膜へ、タンパク質-基板間引力により固定して2次元的に高密度閉じ込め、フェリチンの持つ近距離引力を利用して2次元規則配列の作製に成功した。この手法は小型のパターン上での規則配列作製に有効であったが、フェリチン集団の静電的長距離斥力により大型化が難しかった。次に溶液の乾燥過程を用いた2次元フェリチン閉じ込めを実現する手法で、カーボン材料認識ペプチドを提示したフェリチンの大型2次元規則配列がシリコン基板上に作製できることを示した。その相互作用力を発生する要因となるアミノ酸鎖の特徴について、カーボン材料認識ペプチドの配列、長さ、電荷、疎水性、プロリンによる立体障害、水酸基の影響などを逐次明らかにして理解を深め、2次元配列化は、乾燥過程における溶液の高イオン強度化に伴う水酸基を持つアミノ酸の低イオン強度下での斥力が引力へ変化することが本質的であることを見出した。この知見に基づき2次元規則配列作製に特化した新規ペプチドを設計してその実証を行った。さらには側鎖がチオールであるシステインを末端に持つリンカーとカーボン材料認識ペプチドを持つ人工ペプチドで、金ナノ粒子の間隙を持つ2次元規則配置も実現した。

以上の結果は、フェリチンに機能性ペプチドを提示させることでタンパク質-タンパク質間、タンパク質-基板間相互作用が制御可能で、その人工機能ペプチド設計のための指針が得られたことを意味しており、多様な電子デバイス用ナノ粒子規則配列作製を可能にする基盤的技術に発展することが期待できる。

(論文審査結果の要旨)

電子デバイスを中心にナノ領域での構造作製にはボトムアップ手法が必須である。特に間隙を持つナノ粒子の2次元規則配置は新しい量子効果が期待できるなど注目されている。ナノ粒子を内包するフェリチンは、CdやCaなどの金属イオン塩橋により2次元規則的配列を作製できる特徴を持っていたが、電子デバイス応用には金属イオンフリーで2次元規則的配列を実現する必要があった。本研究では、フェリチンに無機材料を認識するペプチドを提示することで、金属イオンフリーで、フェリチン-フェリチン間、フェリチン-基板間の相互作用を制御する手法を開発した。また相互作用の発生要因を明らかにし、ペプチドを新規設計することで実証した。得られた成果は以下のとおりである。

1. チタン認識ペプチドを修飾したフェリチンTBFを用い、酸化シリコン上に形成した幅130nmの六角形状チタン薄膜パターンに高密度選択吸着を行ない、場所と方位を制御した二次元規則配列を実現した。小面積高密度配置ではTBF間の近距離相互作用が強く働き規則配列化するが、TBF集団による長距離斥力が大型の規則配列を阻害することが明らかになった。
2. カーボン材料認識ペプチドを修飾したフェリチン、CNHB-Ferの2次元配列化が、酸化シリコン基板上への溶液展開と乾燥のプロセスで可能であることを示しその機構解明を行った。カーボン材料認識ペプチド中の、芳香族アミノ酸が引力に寄与すること、水酸基アミノ酸が低イオン強度では斥力に、高イオン強度では引力にそれぞれ寄与していることを明らかにし、乾燥過程における2次元規則構造作製の機構を明らかにした。得られた知見に基づき新規ペプチド設計し、これを提示したフェリチン変異体 Y6S4DE-Fer が2次元規則配列を効率よく形成することを確認した。
3. カーボン材料認識ペプチドの2次元配列作製能力の有効性を、一般的に使用される金ナノ粒子により確認した。最大長 4.3nm のリンカーを介してカーボン材料認識ペプチドを修飾した粒径 $5\text{nm} \pm 0.75\text{nm}$ 金ナノ粒子は規則配列を形成した。これにより均一粒子でなくても2次元規則配列が作製でき、様々なナノ粒子の二次元規則配列形成が出来る可能性を示した。

これらの成果は、ペプチドによるナノ粒子の2次元規則配列作製における相互作用の制御と機構解明を行い、さらにその実証まで行ったもので学術的価値が高い。よって審査委員一同は、本論文を博士(理学)論文として認定した。