

超臨界・ナノバイオ物質循環技術

Environmentally Benign Assembly-Disassembly Nano-Bio Technology

研究代表者：阿尻 雅文，東北大学 多元物質科学研究所 教授

Tadafumi Adschiri, Professor, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

共同研究者：高見 誠一，熊谷 泉，津本 浩平，梅津 光央

Coworkers: Seiichi TAKAMI, Izumi KUMAGAI, Kouhei TSUMOTO, Mitsuo UMETSU

持続可能な社会の構築には、エネルギー使用、エクセルギー損失を最小限とし、物質循環が成立するシステムが必要である。その実現には、LEGO ブロック遊びのように、ブロックを基本単位として組み上げ、使い終わったら再び基本ブロックにまで分解するという「アセンブリー・ディスアセンブリー」に基づく物質循環技術が必要である。環境適合性を考えると、「ブロック単位」は、バイオマスや動物資源の化学的骨格を使うべきであり、その反応に必要な熱は、他産業での排熱(200-400)で補うべきである。このような物質循環技術こそが、持続可能な社会の構築に求められている。

本研究では、超臨界技術とナノバイオテクノロジーの融合技術を創り出しつつ、自然資源の化学骨格(糖やアミノ酸等)を単位ブロックとし、そのアセンブリーとディスアセンブリーによる物質循環システム構築のための技術開発を目的とする。

The homeostasis system in which materials are cycled with minimum energy loss, is necessary for the construction of the sustainable society. The material cycle technology based on "Assembly-Disassembly", by which a device is built up from a basic block according to a design drawing and taken apart to a basic unit again, should be proposed. Considering environmental adaptability, biomass resources and a biomolecular chemical frame are acceptable as the basic unit. Here, the assembly-disassembly technology is studied using cellulose, lignin, DNA, and peptide as a building block, in combination with supercritical technology and nano-biotechnology.

1. 研究目的

ホメオスタシス社会(恒常性維持機能を有する社会)の構築には、エクセルギー損失を考えると、ブロックを基本単位として設計図通りに組み上げ、使い終わったら再び基本ブロックにまで分解するという物質循環技術を構築することが望ましい。そして、「ブロック単位」が、バイオマス資源やバイオ分子であるならば、環境負荷も少なく、その反応の進行に必要な熱は、他産業排熱(200-400°C)で補えば、エネルギー循環も達成できる。

亜・超臨界水反応場では、様々な無機・有機材料について無触媒・選択的反応を可能とする。また設計図通りの多成分系アセンブリが可能なのは、DNA-タンパク工学を中心としたバイオ工学である。本研究では、超臨界技術とナノバイオテクノロジーの融合技術を創り出しつつ、自然資源の化学骨格(糖やアミノ酸等)を単位ブロックとし、そのアセンブリとディスアセンブリによる物質循環システム構築のための技術開発を目的とする。

2. 研究経過

本研究においては、まずディスアセンブリ技術として、セルロースとリグニンのバイオマス資源から、亜・超臨界水反応場を用いて選択的ブロック分子回収を行った(研究成果(1))。そして、アセンブリ技術として、超臨界水中での有機・無機ブロックの複合化・表面修飾によるアセンブリユニットの合成(研究成果(2))と、DNA とペプチドのバイオ分子を用いたアセンブリブロックの設計通りのファブリケーション技術の開発(研究成果(3))を行った。

3. 研究成果

1) バイオマスからの選択的「ブロック」回収

セルロース

セルロースは、多くの水酸基を有し、水との親和性の高い高分子であるが、分子内・分子間の水素結合により結晶化しており、水に不溶である。本研究において我々は、300-320°C でセルロース結晶が高温水に溶解することを見出し、ダイヤモンド窓付のセルによる高温高压水反応場の in-situ 観察に成功した(図1)。さらに、高温高压流通式マイクロリアクターを開発し、選択的なグルコース多量体を回収することに成功した(図2)。

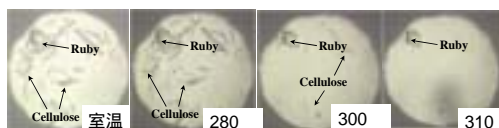


図1 熱水中へのセルロース溶解

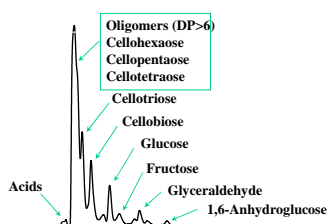


図2 セルロース加水分解生成物

リグニン

リグニンは極めて複雑な構造を有しているが、基本骨格はグアイアコールにグリコール基が結合した構造の繰り返し構造となっている。我々は、リグニンの水熱分解環境場に大量のフェノールを添加することによって、固形残渣生成率を低く抑えることに成功した。そしてパラクレゾールを用いることによって、完全可溶化に成功し、さらに、反応条件を適切に設定することによってビスヒドロキシメチルヒドロキシフェノールを収率80%近くで回収することができた。すなわち、複雑な構造を有するリグニンから BMP を選択的に回収する反応条件を見出した。

2) 超臨界水中での有機・無機ブロックの複合化・表面修飾

ナノ粒子への有機単分子層表面修飾

ナノ粒子が持つ機能への影響を最小限にしたまま、新たな集積・複合化能を付与する手段として、有機単分子層 - 無機ナノ粒子複合材料の超臨界 one pot 合成法を開発した。具体的には、超臨界水熱反応による金属酸化物ナノ粒合成過程で形成する、粒子表面に存在する活性型-OH 基を有機分子によって in situ 修飾する手法である。その結果、共有結合を介した有機単分子層の複合化と、生成されるナノ粒子の結晶性制御を同時に達成した(図3)。

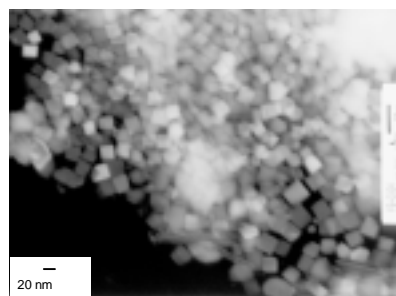


図3 有機単分子層 酸化鉄ナノ粒子複合

超臨界場を利用した疎水性ペプチドナノワイヤーの合成

亜・超臨界水中においてメタン・アンモニア等の低分子化合物からアミノ酸が合成され、さらに、アミノ酸の脱水縮合反応がおこる事が報告されつつある。本研究で我々は、固液相分離を利用して、高温高压水中で高効率にアミノ酸からジペプチドを合成することに成功した。固液相分離を起こさせるために疎水性アミノ酸 L-フェニルアラニンを様々な濃度で溶解し 220°C 下で脱水縮合反応させたところ、反応後溶液中に沈殿物が生じた。生成した沈殿物を分析したところ、約 10% の効率でジペプチドが形成していたことがわかった。また、沈殿物の形態を観察したところ、反応仕込み濃度の違いによって、500nm 程度の球状な凝集体や棒状の凝集体を形成することがわかった(図 4)。

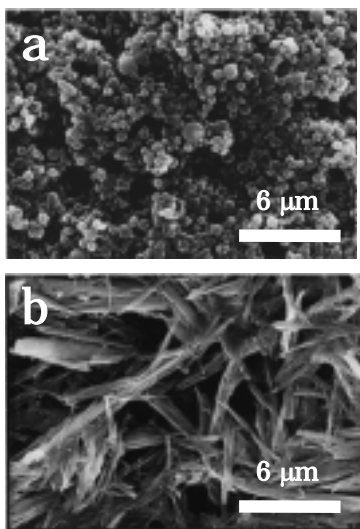


図4 析出した沈殿物の SEM 像

3) バイオ技術によるブロックの設計通りの配列

ナノ～マイクロ粒子を用いたデバイスの創製には、粒子の自在なパターンニングが必要である。本研究で我々は、DNA とペプチドを用いた金属粒子アセンブリを行った。

DNA を用いたナノ粒子アセンブリ

Seeman 等の方法を参考にし、DNA 鎖がホリデ

イ連結を用いて図 5 のような菱形格子を形成するように、6 本の DNA 単鎖を人工合成した。それらの単鎖はそれぞれ対応する箇所と相補的結合を行い(図 5 a 中の A-A'、B-B')、一次元的格子連結を構築できるようにした(図 5 b)。また、格子 y 軸方向にも DNA 単鎖領域を 15 塩基設計することにより、3'末端にチオール基を持つ DNA 鎖が連結できるようにし、その配列に相補的な DNA 鎖が修飾している金粒子を固定化した。その結果、金ナノ粒子の一次規則配列に成功した。

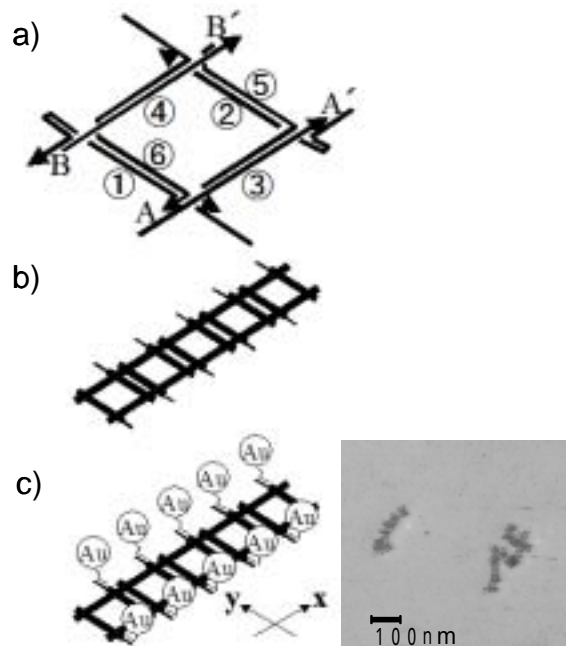


図5 DNA を用いた金ナノ粒子配列

無機材料認識ペプチドを活用したナノアセンブリ

まず、ファージディスプレイペプチドライブラリを用いたファージ提示法により、酸化亜鉛に対して結合活性を持つペプチドを選択し、それを基板に固定化することによって、酸化亜鉛の選択的固定化を行った。ペプチド固定プレートを蛍光性粒子が懸濁している中性水溶液に浸し、数回洗浄後、プレート上の蛍光粒子残存を紫外線照射で評価したところ、ZnO 粒子懸濁液に浸したプレートのみ蛍光性粒子由来の蛍光が示された(図 6)。これより、今回選択された ZnO 結合ペプチドは ZnO に特異的に結合すると言え、それを用いたパターンニングの可能性を示すことができた。

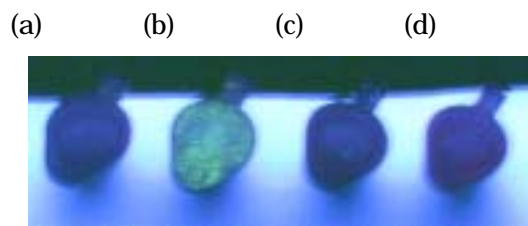


図6 金属酸化物懸濁液に浸された 254nm 照射時のポリプロピレンプレート

- (a) ZnO 懸濁液に浸した後のペプチド未固定金プレート
 (b) ZnO 懸濁液に浸した後のペプチド固定金プレート
 (c) ZnS 懸濁液に浸した後のペプチド固定金プレート
 (d) Eu_2O_3 懸濁液に浸した後のペプチド固定金プレート

4 . 今後の課題と発展

アセンブル・ディスアセンブルに基づく物質循環型技術開発は、社会構築にかかせない要素技術であり、社会技術的な展開が期待される。本研究では、バイオマス材料の選択的ブロック回収(ディスアセンブリ)に成功した。セルロース・リグニンの化学修飾や新材料合成等の新たな展開の基礎となるものである。今後はその「ブロック」から高付加価値な材料へビルトアップすることが課題である。

また、超臨界水中での有機・無機ブロックの複合化においては、無機ブロック材料に有機分子単層膜を形成させることに成功した。これは、有機分子の特性を変化させることにより無機ブロックを至適にアセンブルできる可能性を示している。今後有機分子の特性を変化させて、ナノ粒子アセンブリに取り掛かりたい。

DNA, ペプチドを用いたアセンブリ技術の構築に関しては、バイオ分子の高次構造形成と特異的物質認識によって、ナノバイオテクノロジーに置ける新基盤技術を提案することに成功した。今後、新規学術分野の創成を目指した研究までの展開を考えている。

5 . 発表論文リスト

1. M. Sasaki, T. Adschiri, K. Arai, *Bioresource Technology*, 86, 301-304 (2003)

2. M. Sasaki, J. Nishiyama, M. Uchida, K. Goto, K. Tajima, T. Adschiri, K. Arai, *Green Chemistry*, 5(1), 95-97 (2003)

3. M. Sasaki, M. Furukawa, K. Minami, T. Adschiri, K. Arai, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41(26), 6642-6649 (2003)

4. M. Sasaki M, T. Adschiri, K. Arai, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(18), 5376-5381(2003)

5. Y. Hakuta, T. Haganuma, K. Sue, T. Adschiri, K. Arai, *Research Bulletin*, 38(7), 1257-1265 (2003)

6. M. Umetsu, K. Tsumoto, M. Hara, K. Ashish, S. Goda, T. Adschiri, I. Kumagai, *The Journal of Biological Chemistry*, 278(11), 8979-8987 (2003)

7. M. Kubo, M. Ando, S. Sakahara, C. Jung, K. Seki, T. Kusagaya, A. Endou, S. Takami, A. Imamura, A. Miyamoto, *Applied Surface Science*, 223(1-3), 188-195 (2004.2)

8. M. Umetsu, K. Ashish, K. Tsumoto, I. Kumagai, *Chemistry Letters*, 33, 1600-1601 (2004)

9. M. Osada, T. Sato, M. Watanabe, T. Adschiri, K. Arai, *Energy & Fuels*, 18(2), 327-333 (2004)

10. M. Umetsu, K. Tsumoto, K. Ashish, S. Nitta, Y. Tanaka, T. Adschiri, I. Kumagai, *FEBS Letters*, 557, 49-56 (2004)

11. K. Okuda, M. Umetsu, S. Takami, T. Adschiri, *Fuel Processing Technology*, 85(8-10), 803-813 (2004.7)

12. K. Sue, N. Kakinuma, T. Adschiri, K. Arai, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43, 2073-2078 (2004)

13. K. Okuda, X. Man, M. Umetsu, S. Takami, T. Adschiri, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(14), S1325-S1330 (2004.4)

14. S. Ohara, T. Mousavand, M. Umetsu, S. Takami, T. Adschiri, Y. Kuroki, M. Takata, *Solid State Ionics*, 172, 261-264 (2004)

15. 畠山 義治, 南 昌宏, 梅津 光央, 大原 智, 高見 誠一, 阿尻 雅文, *高分子論文集*, 61, 617-622 (2004).