

学位論文の要旨

Abstract of Thesis

研究科 School	環境生命科学研究科
専攻 Division	環境科学専攻
学生番号 Student No.	77429502
氏名 Name	福間早紀

学位論文題目 Title of Thesis (学位論文題目が英語の場合は和訳を付記)

(英文) Study on membrane dynamics of vesicles as a soft interface and its application to functional materials
(和文) ソフト界面としてのベシクルの膜揺らぎに関する研究と機能性材料への応用

学位論文の要旨 Abstract of Thesis

第1章 緒言

世界のエネルギー消費量が今後ますます増加することが見込まれる一方、石油や石炭などのエネルギー資源には限りがある。そこで化学工業において使われている触媒や材料に対して、より環境に配慮したものが求められている。現在、環境に低負荷な触媒や材料として注目されているものの1つに「ソフト界面」がある。ソフト界面とは、3次元的に厚みのある境界領域であり、動的な界面を持つという特徴がある。その中でも特にベシクルは、脂質二分子膜から成る閉鎖系小胞であり、pHや電荷などがバルク水相とは異なる局所的環境を提供する事が特徴として挙げられ、その動的界面を利用して化学プロセスに応用されている。ベシクルを含めたソフト界面材料全般の機能性材料としての設計指針を得るためには、動的界面をどのように活用して反応制御できるのかを解明することが重要である。

第2章 ベシクルの動的界面が重合反応に与える影響

本章では、ベシクルを用いた反応系の一例としてポリアニリンの酵素重合反応に注目した。既往のポリアニリン重合反応は強酸条件や高温条件で行われるものが多く、導電性に優れたエメラルジン塩(ES)ではなく絶縁性のペルニグラニン塩(PS)が生成してしまう点が問題となっていた。一方、ベシクルを用いた系では室温での、より温和な条件で反応可能であり、(ES)の選択的重合反応が可能であることが報告されてきた。しかし、なぜこのように反応制御できるのかは未解明であった。そこで、ベシクル膜の動的特性と反応選択性に関する検討を行った。その結果、(1) ポリアニリン重合反応の選択性はベシクルの脂質組成に依存し、強い負電荷の界面活性剤を用いた場合に(ES)の重合が選択的に起こる。そして、(2) 酵素によってベシクルの膜揺らぎが誘導されることが示唆された。

第3章 ベシクルの膜揺らぎ崩壊耐性の付与における膜上/内部での重合反応の検討

本章ではベシクルの高分子修飾や、光重合性脂質による膜揺らぎ崩壊耐性獲得を検討した。ポリ乳酸やポリビニルピロリドンなどをベシクルに被覆した場合、ベシクル間相互作用が抑制され、凝集を抑えることができた。

光重合脂質を用いた場合、光重合時間が光重合後の膜物性に影響を与えられ、その影響を調べた。その結果、崩壊はむしろ起こりやすくなる場合も見られ、光重合のための紫外線照射強度や照射時間が膜物性に影響を与えることが分かった。

そこで、西洋ワサビ由来ペロキシダーゼを用いたポリアニリン重合を検討した。膜揺らぎの増幅と

膜表面の電荷密度の増大が膜上で導電性ポリアニリンを捕捉することが分かった。これは従来から提唱されている「ソフトテンプレート効果」をより明確に説明できたことになる。導電性高分子の被覆は電子移動過程の促進に有益であると期待される。

第4章 タンパク質吸着特性に及ぼすベシクルの膜揺らぎの影響

本章では、膜揺らぎが異なる脂質膜を用いて、タンパク質吸着特性の評価を行った。

水晶振動子とベシクル固定化技術を組み合わせることにより、ベシクルへのタンパク質吸着量を精密に測定できる。この手法を用いて、広範囲の脂質組成について吸着実験を進めた。最初にベシクルと脂質平面膜のいずれがタンパク質吸着を促進できるかを比較検討した。結果、ベシクルの方が高吸着特性を示した。これは脂質平面膜にはない膜揺らぎ (undulation) に起因すると考えた。そこで、膜揺らぎを膜弾性係数で定量的に評価した。この値が大きいほど膜揺らぎが小さい。実際に検討した結果、単一脂質組成よりも混合脂質組成の方が膜弾性係数が小さくなる傾向を示した。ゆえに、混合脂質組成の方がタンパク質吸着に有利であると予想された。実際に検討した結果は単一脂質組成よりも混合脂質組成の方がタンパク質吸着を促進し、予想を裏付けることができた。速度論的解析の結果、タンパク質の吸着により膜が不安定化され、膜揺らぎが増幅されると、さらなるタンパク質吸着が促進されることが分かった。構造安定性の低いタンパク質ほど、低誘電率環境への配向による分子内水素結合安定性の強化が誘導された。このような特性のタンパク質は病原性タンパク質に典型的である。したがって、この機構を利用すれば、病原性タンパク質の高感度検知が可能になると期待される。

第5章 超高感度/選択的検知システムへの応用

本章では、ベシクルをセンサ素子として用いた場合の検出感度を評価した。前章までに得られた結果から膜揺らぎが大きい界面活性剤ベシクルにおいて、検出感度が高い傾向を示した。ポリアニリンを膜上に固定化したベシクルの場合、膜の形態変化が見られた。そのため、安定な検知媒体として使用することは断念した。高分子カプセルの場合、膜弾性係数が大きいため、タンパク質吸着促進には至らず、検知媒体としての利用は難しいと判断した。

以上のように、ベシクルの膜揺らぎ特性と、それらの応用としてのタンパク質吸着におけるセンサ材料としての考察を進めてきた。その結果、膜揺らぎによるタンパク質吸着の促進機構を明らかにできた。今後、機能性材料として応用する上では、膜揺らぎ耐性ベシクルによる対象タンパク質の検出感度の一層の向上 (10倍以上) と選択性向上(対血清タンパク質)が課題となる。また、今回得た種々の高分子被覆ベシクルや高分子を基材とするカプセルは、特定のタンパク質の検知のためだけでなく、バイオ電子デバイス、反応場材料、医療工学への展開が期待される。特に膜揺らぎを持つベシクルは、自身の揺らぎを推進力として、エネルギーを外部から供給されなくても有効な反応場となり、省エネルギープロセスにおいて重要な場となりうることを期待される。