

論文内容の要旨

博士論文題目 Development of Electroactive Nanohybrid Cerasomes
(電気活性をもつナノハイブリッドセラソームの開発)

氏名 Qiao Yun

個々の物質が有する構造的特徴や機能を融合させたハイブリッドナノマテリアルに、近年多くの注目が集まっている。その一つとして、生体膜モデルであるリポソームと無機材料であるシリカセラミックスの両者の構造的特徴を融合した有機—無機ナノハイブリッドとしてのセラソームが開発されている。セラソームは、従来の生体膜モデルに比べて飛躍的な構造安定性を有しており、情報伝達機能をもつ人工細胞や細胞にやさしい遺伝子キャリアーとしての有効性などが既に明らかにされている。本研究では、セラソームの新たな機能を開拓する目的で、分子情報を電子情報に変換するインターフェースとしての利用に関して検討を行い、以下の成果を得た。

まず、ヘムを活性部位にもつ酸化還元酵素である西洋わさびペルオキシダーゼを、酵素活性を維持したままで、セラソーム表面に主に静電的多点相互作用により非共有結合的に固定化したナノハイブリッドを作製した。これをガラスカーボン電極上に集積することで、水中で形成されるベシクル構造を保持したままで、酵素を固定化したセラソーム修飾電極が作製できることが示された。酵素活性部位のヘム鉄の酸化還元挙動をサイクリックボルタンメトリー法により評価したところ、セラソームに固定化した酵素からの酸化還元応答が効率よく観測された。一方、セラソームの構成要素であるリポソームやシリカ微粒子に酵素を固定化した系では、良好な電気化学的応答は認められなかった。また、過酸化水素などの基質を添加することで、酵素を固定化したセラソーム修飾電極においては触媒電流が有効に観測され、本ナノハイブリッド系が分子情報を電子情報に変換するインターフェースとして有用であることを明らかにした。

つぎに、ビタミン B_{12} 依存性酵素の補酵素誘導体である疎水性ビタミン B_{12} を、セラソーム中に疎水性相互作用により非共有結合的に固定化したナノハイブリッドを作製した。これをガラスカーボン電極上に集積化することにより、疎水性ビタミン B_{12} の中心金属であるコバルトの酸化還元応答が、サイクリックボルタンメトリーにより効率よく観測された。さらに、ハロゲン化アルキルを基質に用いることで電気化学的な触媒活性が顕著に認められ、補酵素誘導体を固定化したセラソーム修飾電極は、基質の分子情報を電子情報に変換して出力することができる情報変換インターフェースとして有効であることが示された。

以上のように、本研究では有機—無機ナノハイブリッドとしてのセラソームが、分子情報を電子情報に変換するためのインターフェースとして有効に利用できることを明らかにした。本研究の成果は、電子を情報キャリアーに用いる現在の情報通信技術と、生体の情報伝達系に創発されて研究開発が進んでいる分子を情報キャリアーに用いる分子通信技術との境界を繋ぐための基盤技術を開発する上で重要な設計指針を提供するものである。

(論文審査結果の要旨)

本論文は、生体膜モデルであるリポソームと無機材料であるシリカセラミックスの両者の構造的特徴を融合して開発された有機—無機ナノハイブリッドとしてのセラソームについて、新たな機能を開拓した研究成果について述べている。すなわち、酸化還元活性をもつ機能性分子を非共有結合的にセラソームに固定化し、このナノハイブリッドを電極上に集積化することで、セラソームに電気活性を賦与することができることを明らかにしている。得られた成果は以下のとおりである。

1. ヘムを活性部位にもつ酸化還元酵素である西洋わさびペルオキシダーゼを、酵素活性を維持したままで、セラソームの表面に主に静電的多点相互作用により非共有結合的に固定化したナノハイブリッドを作製した。これをガラスカーボン電極上に集積することで、水中で形成されるベンチル構造を保持したままで、酵素を固定化したセラソーム修飾電極を作製できることを示した。酵素活性部位のヘム鉄の酸化還元挙動をサイクリックボルタンメトリー法により評価し、セラソームに固定化した酵素からの酸化還元応答が、セラソームの構成要素であるリポソームやシリカ微粒子に酵素を固定化した系に比べて、効率よく観測されることを明らかにした。さらに、過酸化水素などの基質を添加することで、酵素を固定化したセラソーム修飾電極においては触媒電流が有効に観測されることを示した。

2. ビタミン B₁₂ 依存性酵素の補酵素誘導体である疎水性ビタミン B₁₂ を、セラソーム中に疎水性相互作用により非共有結合的に固定化したナノハイブリッドを作製した。これをガラスカーボン電極上に集積化することにより、疎水性ビタミン B₁₂ の中心金属であるコバルトの酸化還元応答が、サイクリックボルタンメトリーにより効率よく観測されることを明らかにした。さらに、ハロゲン化アルキルを基質に用いることで電気化学的な触媒活性が顕著に認められることを示した。

以上のように、本論文では有機—無機ナノハイブリッドとしてのセラソームが、分子情報を電子情報に変換するためのインターフェースとして有効に利用できることを明らかにした。本研究の成果は、電子を情報キャリアーに用いる現在の情報通信技術と、生体の情報伝達系に創発されて研究開発が進んでいる分子を情報キャリアーに用いる分子通信技術との境界を繋ぐための基盤技術を開発する上で重要な設計指針を提供するものであり、学術的価値は高い。よって審査委員一同は、本論文が博士（工学）論文として認定できると判断した。