

論文要旨

区分	甲	氏名 道田 航
<p data-bbox="220 555 347 589">論文題名</p> <p data-bbox="220 607 1441 685">同時包接結晶化で調製したシクロデキストリン系金属有機構造体の機能化に関する研究</p> <p data-bbox="220 748 379 781">論文の要旨</p> <p data-bbox="164 792 1465 2011">シクロデキストリン系金属有機構造体(CD-MOF)はγ-シクロデキストリン(γ-CD)とアルカリ金属から合成される多孔質ナノ孔結晶体である。この結晶は市販の無機吸着材に匹敵する比表面積を持ち、それに加えて生体適合性、生分解性、結晶性に優れ、条件次第では 0.5nm 程度の立方体結晶となる。γ-CD はグルコースが環状に結合した化合物であり、分子構造の外側が親水性、内側が疎水性という特徴を持ち、親水性部には多くの水酸基が存在し、金属イオンが配位するサイトが存在する。CD-MOF の結晶構造は、γ-CD とアルカリ金属との錯形成に伴い、6 個のγ-CD から構成された立方体状の(γ-CD)₆ユニットが形成され、その中央部には径 1.7 nm の空間が形成される。この空間はγ-CD の外側の水酸基から形成されるため親水性ナノ孔となる。一方、(γ-CD)₆ユニット同士の接合部は、γ-CD が 2 分子会合した構造が形成されるため径、約 1.0 nm の疎水性ナノ孔となる。そのため、CD-MOF は親水性ナノ孔と疎水性ナノ孔が相互に連結した唯一の両親媒性多孔質結晶である。代表的な CD-MOF の結晶化はモル比をγ-CD : KOH=1 : 8 で調製した強塩基性水溶液を常温でメタノール蒸気と接触させる蒸気拡散法によって、数日から数週間静置することで白色の結晶が析出する。第 1 章では、CD-MOF 結晶の結晶構造および、これまでに報告された CD-MOF に関する研究動向の解説を行った。第 2 章では、CD-MOF の合成と物性評価を行った。また、これまでに報告例がない中性条件下における CD-MOF の結晶化法を開発した。さらに、CD-MOF の原料溶液中に分子サイズが 1.7 nm 以下のゲスト分子を添加しておくことで CD-MOF の結晶化と同時にゲスト分子が取り込まれた CD-MOF が得られる同時包接結晶化法を開発した。第 3 章では、同時包接結晶化法を用いることで生理活性分子であるフェルラ酸を複合化した CD-MOF 結晶(FA/CD-MOF)を合成した。FA/CD-MOF 中の FA 導入量および熱安定性から、FA は疎水性ナノ孔に優先的に導入された後、親水性ナノ孔に導入されることがわかった。さらに CD-MOF に導入された FA は、FA 粉末と比べて高い蛍光性を示したことから、FA は高度に分散化した状態で CD-MOF のナノ孔に取り込まれることを明らかにした。CD-MOF のナノ空間を反応場として利用するためには、同時包接結晶化法によって CD-MOF 結晶に取り込まれたゲスト分子の分散性に関する定量的な知見が必要である。そこで第 4 章では、CD-MOF の親水性ナノ孔空間にドナー・アクセプター関係にある蛍光分子であるフルオレセイン(Flu: ドナー)、ローダミン B(RhB: アクセプター)の両方を CD-MOF に導入した蛍光性 CD-MOF(Flu-RhB/CD-MOF)を合成し、その蛍光強度挙動を調査した結果、Flu-RhB/CD-MOF 結晶で蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)現象を観測した。このことは</p>		

Flu-RhB/CD-MOF 内の Flu 分子と RhB 分子は(γ -CD)₆ユニットサイズの距離で近接することを明らかにした。これまでの研究成果から、CD-MOF は結晶性に優れ、規則性の高いナノ孔からなり、結晶欠陥も少ないなどの特徴を持ち、導入したゲスト分子は CD-MOF のナノ孔に均一に高密度で取り込まれ、その結果、隣接してナノ孔に存在できるために、導入した分子-分子間の反応を行うナノリアクターとして利用できる。そこで CD-MOF のナノ孔内での重合反応について検討した。第 5 章では、導電性高分子として知られるポリ 3,4-エチレンジオキシチオフェン(PEDOT)のモノマーである 3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDOT)を CD-MOF 内に吸着法で導入し、CD-MOF 内で EDOT の酸化重合を行った。EDOT/CD-MOF に導入された EDOT は、(γ -CD)₆ユニット当たり約 6.4 個存在し、これを重合すると、90%の反応率で重合が進行することがわかった。さらに重合後の PEDOT/CD-MOF の質量を MALDI-TOF-MS を用いて測定したところ、5 量体の EDOT オリゴマーを確認した。このことから CD-MOF は疎水性ナノ孔を挟んで親水ナノ孔が存在する両親媒性多孔質結晶であるために、親水性ナノ孔内に存在する EDOT 分子でのみ重合し、高分子化が抑制できることを明らかにした。以上の結果から CD-MOF は分布の狭いオリゴマーを合成する反応器(ナノリアクター)として機能することがわかった。第 6 章では本論文を総括した。