

論文要旨

区分	甲	氏名 黒田 尚史
<p data-bbox="204 495 312 524">論文題名</p> <p data-bbox="252 539 1070 568">超分子の会合/解離を利用した刺激応答性の制御と機能性材料の開発</p> <p data-bbox="204 636 341 665">論文の要旨</p> <p data-bbox="156 680 1433 954">本論文では、化学的アプローチによる自己修復材料の論理的開発法の提案と生体内分子を対象とした新しい分子識別システムの構築を目指して、特徴的な非共有結合的ポリマーを形成するπ共役系小分子の開発とその自己組織化特性の制御および応用について論じる。本研究の成果として、超分子ヒドロゲル系における自己修復過程の発現と制御に対する新しい知見が得られ、さらに、特定のグリコサミノグリカン類応答的な超分子ヒドロゲルのゾル-ゲル相転移による巨視的状態変化の誘導や、自発的に進行する可逆的な超分子形成・解離過程の活用による顕著な色調変化の発現に成功した。各章の内容は以下の通りである。</p> <p data-bbox="156 969 1433 1048">1章では、本研究の背景として、超分子化学におけるπ共役系分子を利用した刺激応答材料の開発例やその検出系など、既往の研究を紹介し、本研究を実施するに至った課題について問題提起した。</p> <p data-bbox="156 1064 1433 1480">2章では、中心骨格にテトラチオフェン (Th4) 骨格もしくは、シアノ基導入フェニレンビニレン (OPV) 骨格を有し、その両末端に種々のペプチド配列を導入した一連の双頭型両親媒性分子を合成し、それらのヒドロゲル形成能や自己修復特性を比較・検討した。その結果、フェニルアラニン-リジンからなるジペプチドが、π共役系分子に自己修復性ヒドロゲル形成能を付与するのに有益であること、および、OPV型ゲルがTh4型ゲルに比べて、より高い自己修復能を示すことを見出した。これらの構造的・物理的特性の類似性に注目し、OPV型とTh4型のゲル化剤の混合による自己修復能の制御を検討した。その結果、OPV型ゲル化剤が数%含まれるだけで、ゲル全体の自己修復能が著しく向上するという興味深い結果を得た。このように、分子構造の相同性を元に、異なる自己修復能を示す分子を混合することで、その自己修復能が単純な足し合わせではなく、より精密に制御できる可能性が示された。</p> <p data-bbox="156 1496 1433 1912">3章では、2章で合成したTh4型ゲルのゾル-ゲル相転移を利用したアニオン性多糖の識別系を構築した。Th4型ゲル化剤のゲル形成過程を精査した結果、pH変化によるゲル化剤分子上の荷電状態の変化に起因して、分子集合体が顆粒状から繊維状へ相転移し、この繊維状構造体が三次元的なネットワークを構築することでヒドロゲルが形成することが明らかとなった。同様の相転移はアニオン性高分子の添加によっても誘起することが可能であり、硫酸化アニオン性多糖類であるヘパリン(Hep)やコンドロイチン硫酸 C(CS-C)の添加によるゲスト選択的なヒドロゲル形成を誘導することに成功した。一方、ヒアルロン酸(HA)などの硫酸アニオンを持たない高分子は、このヒドロゲル形成を誘導しなかった。この系はpHとアニオン性多糖類の種類という2つの条件が両方満たされた場合のみ駆動するandゲート型の識別系であることから、高い選択性を発現する検出系構築のための有用な知見となると考えられる。</p> <p data-bbox="156 1928 1433 2007">4章では、Th4誘導体とアニオン性多糖類の錯形成に伴う溶解性の変化を利用した検出系の構築を行った。pH 2.2の条件下で各種アニオン性多糖水溶液にTh4誘導体を添加すると、それぞれ異なる濃度領域で錯形</p>		

成に伴う沈澱形成に伴う上澄みの吸光度の減少が進行することが確認された。その変化の序列はアニオン性多糖上のアニオン電荷の数と一致したことから、本系はアニオン性多糖上のアニオン電荷の数に基づいてアニオン性多糖を識別可能であることが確認された。さらに Hep と過硫酸化コンドロイチン硫酸 (OSCS) に対する応答性の大きな差に注目し、プレートリーダーを活用して Hep/OSCS 混合系に対する応答性の評価を行った結果、20%未満の OSCS 混入 Hep の OSCS 含有量を定量可能であることが示された。プレートリーダーを活用することによる簡便さと効率の良さを加味すると、本検出系は、簡易型検出として実用化を十分視野に入れることができると期待できる。5章では、水溶性ポリチオフェン (PT-1) を利用したアニオン性多糖の識別系を構築した。pH 7.2 の条件で PT-1 水溶液に 1-ピレンスルホン酸 (1-PyS) 水溶液を添加すると PT-1/1-PyS 錯体の形成に伴う黄色から紫色への色調変化を示すことが明らかとなった。この PT-1/1-PyS 錯体の形成と解離に基づく大きな色調変化に着目し、アニオン性多糖に対する検出を検討した。その結果、本系は 2 糖ユニットに存在するスルホ基の数が多いほど、より低濃度でより大きな色調変化を示すことが明らかとなった。この系を利用することで応答濃度と色調変化の大きさからアニオン性多糖の識別が可能であることが示された。一方で、pH 2.2 の条件で、PT-1 とアニオン性多糖との錯形成について調査すると、アニオン性多糖構造の違いに応じた顕著な色調変化を示した。また、pH 7.2 の条件で PT-1/1-PyS 錯体を用いたアニオン性多糖の識別実験では、その色調変化においてスルホ基の数が多い多糖に対して選択性を示したのに対して、pH 2.2 で PT-1 のみを用いた場合は、その序列が逆転するという興味深い知見を得た。よって、PT-1 を用いたアニオン性多糖の識別は、その条件を変えることで、実験者の要求に応じた形で運用できる汎用性を示すことができた。

6章では、本論文の成果についてまとめた。