

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高分子クラウディングによる結晶性セルロースオリゴマーの自己集合化制御と機能性材料への展開
Title(English)	
著者(和文)	秦裕樹
Author(English)	Yuuki Hata
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11155号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:芹澤 武,石曾根 隆,中嶋 健,宍戸 厚,古屋 秀峰
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11155号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

高分子クラウディングによる結晶性セルロースオリゴマーの 自己集合化制御と機能性材料への展開

物質理工学院 応用化学系 応用化学コース 博士後期課程 秦 裕樹

種々の生体高分子で込み合っている細胞内は高分子クラウディング環境と称され、生体内での物理的・化学的現象に大きな影響を及ぼしていることが明らかにされてきた。近年、分子やコロイド粒子の相互作用や運動を変調する多様な効果のために、高分子クラウディングが材料化学において注目を集めはじめている。本研究では、安定性や剛性に優れるものの構造制御が困難となっている結晶性セルロースオリゴマー集合体について、高分子クラウディングに着想を得ることで、セルロースオリゴマー分子の自己集合化を制御することに加え、得られる分子集合体を機能性材料へと展開することを目的とした。

第一章「序論」では、本論文の背景と目的について述べた。

第二章「高分子クラウディング環境下でのセルロースオリゴマーのナノリボンゲルへの集合化」では、高分子クラウディングによりセルロースオリゴマーの自己集合化を制御することを目的とした。希薄環境下では沈殿を生成するセロデキストリンホスホリラーゼ (CDP) によるセルロースオリゴマーの酵素合成を、クラウディング剤と呼ばれる水溶性高分子の高濃度溶液中で実施した。その結果、生成される分子鎖が沈殿することなく溶液中で自己集合化して、ナノリボン状結晶が物理架橋したハイドロゲルが形成された。詳細な解析の結果、生成物の凝集・沈殿の抑制がゲル形成の駆動力であることが明らかとなり、これは拡散速度の低下や枯渇斥力に起因すると考えられる。さらに、クラウディング剤としてゾル状態のゼラチンも適用できることを明らかにし、ナノリボンゲル形成後に、冷却してゼラチンを互いに物理架橋させることでダブルネットワークゲルを構築できた。以上より、高分子クラウディングによりセルロースオリゴマーの自己集合化を制御でき、結果として規則的なナノ構造をもつハイドロゲルを構築できることが明らかとなった。

第三章「ナノ材料分散液のクラウディング環境としての利用と複合ゲル形成」では、クラウディング環境としてのナノ材料分散液の利用可能性を明らかにすることを目的とし、水分散性ナノ材料であるセルロースナノ結晶 (CNC) や酸化グラフェン (GO) の分散液中で CDP によりセルロースオリゴマーを酵素合成した。その結果、いずれにおいてもナノリボンネットワークを形成し、その結果として、CNC や GO がそのネットワーク中に三次元分散したまま拘束されることで複合ゲルが生成された。とりわけ CNC の場合には、CNC が強化フィラーとしてはたらいでゲルの剛性が大幅に向上した。以上より、ナノ材料分散液が分子集合化を制御するためのクラウディング環境としてはたらき、結果として複合ゲルを構築できることが明らかとなった。

第四章「自己クラウディングによるナノリボンゲル形成」では、自己クラウディングによりセルロースオリゴマーの自己集合化を制御することを目的とした。CDP の一般的な

反応温度である 60 °Cでは強い疎水性効果によりセルロースオリゴマー集合体が凝集・沈殿するために溶液のバルクが常に希薄であるのではないかと考え、低温で合成反応を実施した。その結果、30 °Cにおいて、生成される集合体の分散性がある程度向上して自己クラウディング状態を形成し、互いにさらに分散安定化することでナノリボンゲルを形成した。以上より、自己クラウディング状態を誘起することで、クラウディング剤を添加することなく分子集合化を制御できることが明らかとなった。

第五章「ナノ材料を内部に拘束したナノリボンゲルの機能性材料への展開」では、ナノ材料を内部に拘束したナノリボンゲルの応用可能性を見出すことを目的とした。一つ目に、CNCを強化フィラーとしたポリマーナノコンポジットを構築した。CNCは親水的な表面をもつために疎水性樹脂との複合化の際に凝集しやすいことが課題となっているが、CNCを拘束したナノリボンネットワークの空隙に樹脂を充填することでよく分散したまま複合化できた。二つ目に、還元型GOからなる導電性ゲルを構築した。ナノリボンゲルに拘束された状態のGOを化学還元することで、過度な凝集が抑制されながらも互いに物理架橋して多孔性の三次元構造体を形成でき、さらにそれを電気二重層キャパシタに応用できた。三つ目に、GOを拘束したナノリボンゲルをバイオセンシングのためのプラットフォームとして応用した。ナノリボンゲルに拘束されている部分還元型のGOへの、センサーデオキシリボ核酸(DNA)の吸着を利用することで、夾雑タンパク質存在下でのターゲットDNAのセンシングを達成できた。以上より、結晶性セルロースオリゴマーからなるナノリボンネットワークがナノ材料を効率的に機能発現させるための拘束空間として有用であることを見出した。

第六章「結論および今後の展望」では、本論文の結論と今後の展望について述べた。