

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)  
Doctoral Program

# 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 ( 工学 ) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	秦 裕樹		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main) 芹澤 武
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)

## 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

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ド環境と称され、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、高分子クラウド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、高分子クラウド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的な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「高分子クラウド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、高分子クラウド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、クラウド環境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要因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、クラウド環境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、高分子クラウド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ド環境としての利用と複合ゲル形成」では、クラウド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ド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「自己クラウドによるナノリボンゲル形成」では、自己クラウド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ド状態を形成し、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、自己クラウド状態を誘起することで、クラウド環境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的な材料への展開」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。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

# 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位(専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	秦 裕樹		指導教員(主)： Academic Supervisor(main)	芹澤 武	
			指導教員(副)： Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

A characteristic of intracellular environments is the high total concentration of various macromolecules; such environments are referred to as macromolecular crowding and have been shown to have great influence on physical and chemical phenomena in vivo. Recently, macromolecular crowding has attracted materials scientists due to its various effects altering interaction and motion of molecules and colloidal particles. In this thesis, I took inspiration from macromolecular crowding for the control of self-assembly of crystalline cellulose oligomers, which is known to be difficult even though the resultant assemblies show high stability and stiffness, to construct functional materials.

In chapter 1, backgrounds and the purposes of this thesis are described.

In chapter 2, the enzymatic synthesis of cellulose oligomers was conducted in concentrated solutions of water-soluble polymers as crowding agents. The synthesized cellulose oligomers self-assembled in situ into nanoribbon network structures for hydrogel formation due to increased colloidal stability under macromolecular crowding conditions, while the synthesis without crowding agents produced precipitates.

In chapter 3, the availability of colloidal dispersions as crowded environments was investigated. The synthesized cellulose oligomers successfully self-assembled into nanoribbon networks in dispersions of nanomaterials, such as naturally derived cellulose nanocrystals (CNCs) and graphene oxides (GOs), resulting in hybrid hydrogels within which the nanomaterials were confined.

In chapter 4, the construction of nanoribbon gels without crowding agents was attempted. Decrease in the reaction temperature led to self-crowding states of cellulose oligomer assemblies probably due to decreased hydrophobic effect, resulting in nanoribbon gels.

In chapter 5, the confinement of nanomaterials within the nanoribbon gels was exploited for constructing functional materials. First, the hybrid gels containing CNCs were used as precursors to construct polymer nanocomposites. Second, the hybrid gels containing GOs were subjected to chemical reduction, resulting in electrical conductive porous gels for supercapacitors. Third, the gels containing partially reduced GOs were used as platforms for sensing of target DNAs in the presence of proteins.

In chapter 6, conclusions and future perspectives of this thesis are described.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).