

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	植物細胞壁の生合成に着想を得た多糖系複合ハイドロゲルの構築
Title(English)	
著者(和文)	桜井勇太
Author(English)	Yuta Sakurai
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第316号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:芹澤 武,中嶋 健,大河内 美奈,古屋 秀峰,澤田 敏樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第316号, Conferred date:2025/3/26, 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 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	桜井 勇太		審査員主査： Chief Examiner	芹澤 武

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

セルロースは天然において主に植物の細胞壁に遍在する、地球上で最も豊富に存在するバイオマスである。細胞膜に存在する酵素により合成されたセルロースは繊維状に集合化し、それらとマトリックス多糖とが相互作用して複合化することで高い構造安定性をもつ細胞壁を構成する。天然由来のセルロース成分から抽出して得られるナノセルロースは、高い結晶性に起因する安定性や持続可能性などの特徴に加えて、それぞれのナノ形態に由来する優れた特性を併せもつ。他方、天然由来のセルロースが示さない機能や構造をもつセルロース集合体を構築することを目指し、セロオリゴ糖を人工的に合成する研究が展開されている。特にセロデキストリンホスホリラーゼ (CDP) を利用した酵素合成系では、温和な条件でユニークな構造や機能をもつセロオリゴ糖やその誘導体を構築できることが見出されている。しかしながら、植物細胞壁の生合成のように、セルロースと他の分子との分子間相互作用を利用してその構造を制御して複合体を構築する研究はなされていないのが現状である。本研究では、植物細胞壁の生合成に着目して、セルロースとの強い相互作用が期待される分子の存在下においてセロオリゴ糖を自己集合化させ、多糖系複合ハイドロゲルをはじめとした新たな構造や機能をもつセロオリゴ糖集合体を構築することを目的とした。

第一章では、本論文の背景と目的について述べた。

第二章では、植物細胞壁の生合成プロセスのように、セルロースの合成と複合化を一段階で進行させることで堅牢な複合材料を創製できると仮定し、種々の多糖類の存在下で CDP によりセロオリゴ糖を酵素合成することで複合ハイドロゲルを創製することを目的とした。セロオリゴ糖と強く相互作用しうる多糖類 (ヘミセルロース、ペクチン、およびセルロース誘導体) 存在下でセロオリゴ糖を酵素合成すると、それらが共集合化しハイドロゲル形成することがわかった。とりわけカルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC) 存在下で生成されたハイドロゲルは均一性の高い集合構造をもち、その均一性は CMC 濃度増大に伴って高くなることがわかった。セロオリゴ糖と CMC との共集合により形成される複合体にはアニオン性のカルボキシラートが多く存在し、静電反発により凝集が抑制され均一性の高い集合構造が形成されることが示唆された。また、当該複合ハイドロゲルのヤング率は CMC 濃度増大とともに高くなり、同程度の固形分率のハイドロゲルの中でも高い弾性をもつゲルが得られることを見出した。本ハイドロゲルの高い力学物性は、均一かつ緻密なネットワーク構造による効率的な応力分散や、結晶性の高い CMC とセロオリゴ糖との複合体から形成される堅牢な集合構造に起因するものと考えられる。以上より、植物細胞壁の生合成に着目して、CMC 存在下で酵素合成することで、セロオリゴ糖からなる堅牢な複合ハイドロゲルを簡便に構築できることを明らかにした。

第三章では、多糖系複合ハイドロゲルの汎用的な構築手法の開拓を目指し、あらかじめ酵素合成されたセロオリゴ糖を多糖と共集合化させる自己集合化系を確立することを目的とした。水酸化ナトリウム水溶液にセロオリゴ糖を溶解させた後、塩酸で中和することにより集合化させる、いわゆる中和誘起自己集合化系においても、水に不溶化して析出するセロオリゴ糖と CMC との共集合化がゲルの力学物性制御に有用であることがわかった。一方で、CMC 存在下での酵素合成で得られるハイドロゲルと比較してヤング率が低かった。これは、植物細胞壁の生合成プロセスのように、セロオリゴ糖の生成とともに共存する多糖と共集合化させることが堅牢な複合体の構築に重要であることを支持している。また、分子鎖長が短いセロオリゴ糖からなるハイドロゲルの方が高いヤング率をもつことがわかった。これは、分子鎖長が短い場合はセロオリゴ糖の結晶化とゲル形成が比較的遅い自己集合化系であるために、セロオリゴ糖と CMC が良好に複合化したためと推察される。

第四章では、タンパク質変性剤の存在下でセロオリゴ糖を自己集合化させることでその集合化を制御し、セルロース集合体の構造制御におけるタンパク質変性剤の有用性を明らかにすることを目的とした。タンパク質変性剤存在下で酵素合成したセロオリゴ糖は、変性剤非存在下の場合よりも高い重合度をもち、不溶化に伴い停止する重合反応がより進行することがわかった。タンパク質変性剤とセロオリゴ糖が効果的に相互作用することで、タンパク質変性剤の濃度依存的にセロオリゴ糖の溶解性が向上し、不溶化とそれに伴う結晶化が抑制され、結果としてセロオリゴ糖がより高重合度まで成長するものと考えられる。また、中和誘起自己集合化系においてもタンパク質変性剤がセロオリゴ糖の不溶化とそれに伴う結晶化を抑制していることがわかった。

第五章では、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、東京科学大学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 Science Tokyo 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	桜井 勇太		審査員主査： Chief Examiner	芹澤 武	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Cellulose is the most abundant biomass on Earth. In nature, cellulose is produced by the cellulose synthase complexes in the plasma membrane, self-assembling in situ with matrix polysaccharides into plant cell wall with high structural stability. Enzyme catalyzed synthesis of cello-oligosaccharides is a promising approach for the artificially construction of cellulose-based assemblies with fine nanostructures in a single step. In this study, I demonstrated a plant cell wall-inspired strategy for creating cello-oligosaccharide assemblies with unique structures and properties, such as polysaccharide-based hybrid hydrogels, by self-assembling cello-oligosaccharides in the presence of molecules, which potentially interact with cellulose.

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

In chapter 2, inspired by the biosynthesis process of plant cell walls, cello-oligosaccharides were enzymatically synthesized via cellodextrin phosphorylase (CDP)-catalyzed reaction in the presence of various polysaccharides for constructing robust hybrid hydrogels. Enzymatic synthesis of cello-oligosaccharides in the presence of polysaccharides (hemicellulose, pectin, and cellulose derivatives), which potentially interact with cellulose, resulted in formation of hydrogels. Especially, the hybrid hydrogels formed in the presence of carboxymethyl cellulose (CMC) had a higher uniformity and stiffness than the other hydrogels. Young's modulus of hybrid hydrogels increased with increasing CMC concentration, and it was found that hydrogels with high elasticity were obtained despite low solid contents.

In chapter 3, neutralization-induced self-assembly of cello-oligosaccharides in the presence of CMC were demonstrated for constructing polysaccharide-based hybrid hydrogels. It was found that the co-assembly of CMC with cello-oligosaccharides, which are insoluble in water, is useful for controlling the mechanical properties of polysaccharides-based hydrogels.

In chapter 4, CDP-catalyzed synthesis of cello-oligosaccharides in the presence of protein denaturants were demonstrated. The degree of polymerization values of cello-oligosaccharides obtained in the presence of protein denaturants significantly increased with an increasing concentration of protein denaturants, thereby indicating that the protein denaturants interacted with the produced cello-oligosaccharides in the reaction solutions.

In chapter 5, conclusions and future perspectives of this thesis were 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 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学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 Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).