

刺激応答性部位を有する両親媒性化合物が
形成する超分子集合体の相転移

2021 年度

澤田 大智

報告番号	㊦ 乙 第	号	氏 名	澤田 大智
主 論 文 題 名 :				
刺激応答性部位を有する両親媒性化合物が形成する超分子集合体の相転移				
(内容の要旨)				
<p>本研究では、相転移挙動を示す分子システムの構築を目指し、pH、光、酸化還元応答性部位を有する両親媒性化合物を合成することで、水中で形成される分子集合体が相転移する系を構築した。また、それらと相互作用する化合物を混合することで、膜構成成分の組成が変化することで誘起される pH 応答性、経路依存性相転移、複数の相構造を有する分子集合体の相転移などの更なる特徴を持たせることを目指した。</p> <p>第1章では、本論文の背景および目的を述べた。「生命とは何か?」という自然科学における根本的な問いに対して、化学の観点からは、生体分子またはそれらを模倣した合成分子によって生命らしさを追求するボトムアップ的なアプローチが試みられている。そのような観点でよく用いられる水中で形成される分子集合体の特徴を述べ、刺激応答性を有する分子からなる超分子集合体の相転移が、分子の変換によって誘発される例を述べ、生体内で見られるような階層性を持つ分子システムを構築した事例を示した。</p> <p>第2章では、生体膜に類似した構造をもつベシクルの pH 応答性が、構成成分の組成によって変わる化学システムの構築を目指した。イミン結合を有する両親媒性化合物とオレイン酸からなるベシクルの挙動を調査した結果、強酸性条件に耐性があることを見出した。これは、イミンの加水分解に伴って膜構造が変化したことによると考えられた。</p> <p>第3章では、刺激を加える順序に依存した経路依存性の相転移を誘発する分子集合体の構築を目指した。先に還元剤を添加し UV 照射すると、結晶がベシクルに相転移した後、ベシクルが融合し、先に UV 照射し還元剤添加すると、ワーム状の集合体がシート状の集合体に成長することを見出した。これは、アゾベンゼンの光異性化およびジスルフィドの還元に伴う構成成分間の相互作用が変化したことによると考えられた。</p> <p>第4章では、カチオンおよびアニオン性両親媒性化合物を混合することで、その組成に応じて異なる分子集合体が形成され、それらが UV 照射によって相転移する系の構築を目指した。組成の変化により、ベシクルや分子が配向した相を持つ集合体が形成され、UV 照射によってコアセルベート液滴に相転移することが認められた。これはアゾベンゼンの光異性化に伴う分子変換によって誘起されると考えられた。</p> <p>第5章では、本論文で得られた知見をもとに総括を述べた。</p>				

Thesis Abstract

No. 1

Registration Number	<input checked="" type="checkbox"/> "KOU" <input type="checkbox"/> "OTSU" No. _____ *Office use only	Name	Daichi Sawada
Thesis Title			
Phase transitions in supramolecular assemblies formed by amphiphilic compounds with stimuli-responsive moieties			
Thesis Summary			
<p>In this study, various cationic amphiphiles with pH, light, and redox-responsive moieties were synthesized to construct a system in which molecular assemblies formed in water exhibiting phase transitions. By adding compounds that interact with these cationic amphiphiles, additional features such as pH responsibility, pathway-dependent phase transitions, and phase transitions of molecular assemblies with multiple phase structures were induced in the supramolecular chemical system.</p> <p>In Chapter 1, the background and purpose of this paper were described. In response to the fundamental question in the natural sciences, "What is life?", a bottom up approaches have been attempted to pursue the nature of life by using biomolecules or synthetic biomimetic molecules from a chemical point of view. The characteristics of molecular assemblies formed in water, which are used in such viewpoints, examples of supramolecular assemblies consisting of stimuli-responsive molecules that exhibit phase transitions caused by molecular transformations, and examples of the construction of hierarchical molecular systems such as those found in living organisms were presented.</p> <p>In Chapter 2, the aim of this study was to construct a chemical system in which the pH-responsiveness of vesicles, which have a structure similar to biomembranes, depends on the composition of their components. The behavior of vesicles composed of amphiphilic compounds with imine bonds and oleic acid was investigated and found to be resistant to strongly acidic conditions. This was considered to be due to the change in the membrane structure caused by the imine hydrolysis.</p> <p>In Chapter 3, the aim of this study was to construct molecular assemblies that induce pathway-dependent phase transitions depending on the order in which the stimuli were applied. It was found that phase transition from crystal phases to vesicles followed by their fusions were induced by the addition of reducing agent followed by the UV irradiation, while the worm like aggregates grew into sheet like aggregates when the UV irradiation was conducted at first then the reducing agent was added. This was considered to be due to the change in the interaction between the constituents caused by photoisomerization of azobenzene and reduction of disulfide.</p> <p>In Chapter 4, the aim of this study was to construct a system in which different molecular assemblies were formed by mixing cationic and anionic amphiphiles depending on their composition and these assemblies exhibited phase transitions by UV irradiation. Vesicles and oriented molecular assembled phases were formed by changing the composition, and their phase transitions to coacervate droplets were observed by UV irradiation. This was considered to be induced by the molecular transformation caused by photoisomerization of azobenzene.</p> <p>In Chapter 5, a summary was given based on the findings in this thesis.</p>			