

審査の結果の要旨

氏名 ヘルリーナ カテリーナ

ゲルまたはポリマー溶液のような高分子網目内における溶質の動的挙動は、物質と網目との間の物理的相互作用のため、自由溶液中における挙動とは大きく異なる。

この特異な動的挙動は、ゲル電気泳動、サイズ排除クロマトグラフィー、薬剤の持続放出および細胞培養などの様々な分野で使用されている。ゲル電気泳動は、これらの用途の中で最も古く、DNA などの高分子電解質のサイズ分離に主に使用されている。一般的に、高分子網目中では、DNA の移動度は、鎖の長さが増加するにつれて減少する。鎖長が網目サイズに対して短い場合は移動度が指数関数的に減少するが、鎖長が長くなるとべき関数に従うようになり、鎖長が非常に長い場合には移動度が一定になる。

これらの 3 つの領域に対して、それぞれに対応するモデル (Ogston モデル、レプテーションモデル、伸張レプテーションモデル) が存在する。これらのモデルは移動度と鎖長との関係を定性的に説明するが、多くの実験結果はこれらのモデルに従わない。この乖離には、従来のゲルのもつ構造不均一性も一因となっていると予想される。したがって、著者は、均一な網目構造を有するゲル (Tetra-PEG ゲル) を用いることによりこの問題に対処することが可能であると考えた。カテリーナ氏は、このゲルを電気泳動分離媒体として適用し、構造パラメータを系統的に制御することにより、DNA および小分子の電気泳動挙動を詳細に調べた。

第 2 章では、電気泳動分離における Tetra-PEG ゲルの優位性を示した。Tetra-PEG ゲルは、従来使用されていたポリアクリルアミドゲルと比較して優れた分離性能を示した。実験から、DNA の電気泳動移動度は、以下のように DNA 長のべき乗則関数であると思われた： $\mu \sim n^{-\alpha}$ ($0.36 < \alpha < 1.46$)。DNA の電気泳動移動度は、既存のすべてのモデルと異なり、移動度はべき乗則と指数関数の積として表された。べき乗則は、Rouse モデルとレプテーションモデルに対応し、 α の連続的な変化は、移動に伴うエントロピー損失に起因していると考えられた。

ほぼ理想的な網目構造を有する Tetra-PEG ゲルについて第 2 章で得られた半経験的方程式の妥当性を、欠陥を有するポリマーゲルにおいても検証した。上

述したように、従来のポリマーゲルは、架橋密度の粗密や、ダングリング鎖、弾性的に無効なループまで、様々な種類の不均一性を含む。したがって、理想的な網目構造を持つ Tetra-PEG ゲルの結果は例外的なものである可能性がある。第 3 章では、制御された網目内の結合性をもつ新しいタイプのポリマーゲルを紹介する。一連の実験の結果、不均一網目においても半経験的方程式の妥当性が確認された。また、初めて親水性高分子ゲルの「メッシュサイズ」の概念を明らかにした。

第 3 章では、ポリマーゲルの最終的な結合性 (p) を制御するために、正と負の電荷を持つ未反応のダングリング鎖を導入した。用いた 2 つのプレポリマーの混合比は 1 : 1 であったため、得られたゲルは電氣的に中性であり、電気浸透流を生成しなかった。従来、分離科学の分野では、電気浸透流の発生が問題とされることがあった。しかしながら、従来のゲルの主な問題は、電気浸透流の正確な制御および再現性についてのものである。第 4 章は、制御された電荷密度および剛性を有する弱く帯電したポリマーゲルに関する包括的な研究である。製造方法は容易であり、高い再現性をもって電気浸透流を制御することができる。このシステムは、天然の組織における物質輸送への電気浸透流の寄与を理解するための代用物として使用することができる。

最後に、第 5 章では、グラフェン酸化物ナノシートでドーピングされた親水性 PEG マトリックスからなる複合材料の新規概念について述べる。炭素系ナノ材料は、生体材料やバイオエンジニアリングの分野で長年にわたって有用であることが示されている。酸化グラフェンは、非常に高い比表面積を有する、1 炭素原子の厚さを持つ平面状分子である。酸化グラフェンは親水性であり、水に溶解することができ、生体材料適用のための利点をもたらす。第 5 章では、新規複合材料の製造および特性評価、ならびに DNA 分子および低分子量化合物の分離へのその適用を示した。低分子量分子の有意な遅延能力のために、これらの複合ポリマーゲルは、制御されたドラッグデリバリーの分野において潜在的な用途を有する。

上記の研究をまとめると、長さの異なる小分子と二本鎖 DNA 分子の分離のための新しい分離媒体の設計に成功し、系統的に調整されたパラメータを有するポリマーネットワークにおける溶質の動的挙動を包括的に説明する理論を提案した。したがって、この研究は材料工学や学問分野に重要な貢献をしたと言える。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。