

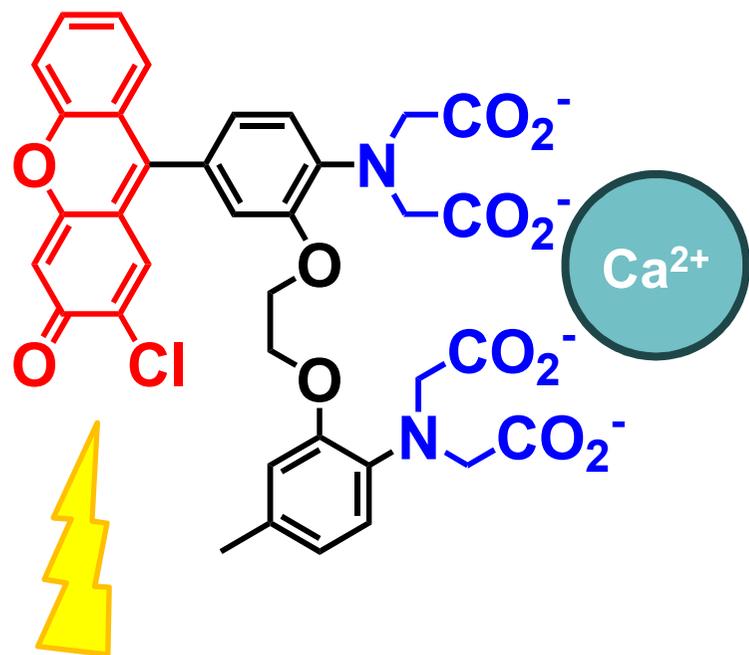
分子サイズに応じて色調が変化する 新規機能性材料



京都工芸繊維大学 分子化学系

助教 本柳 仁

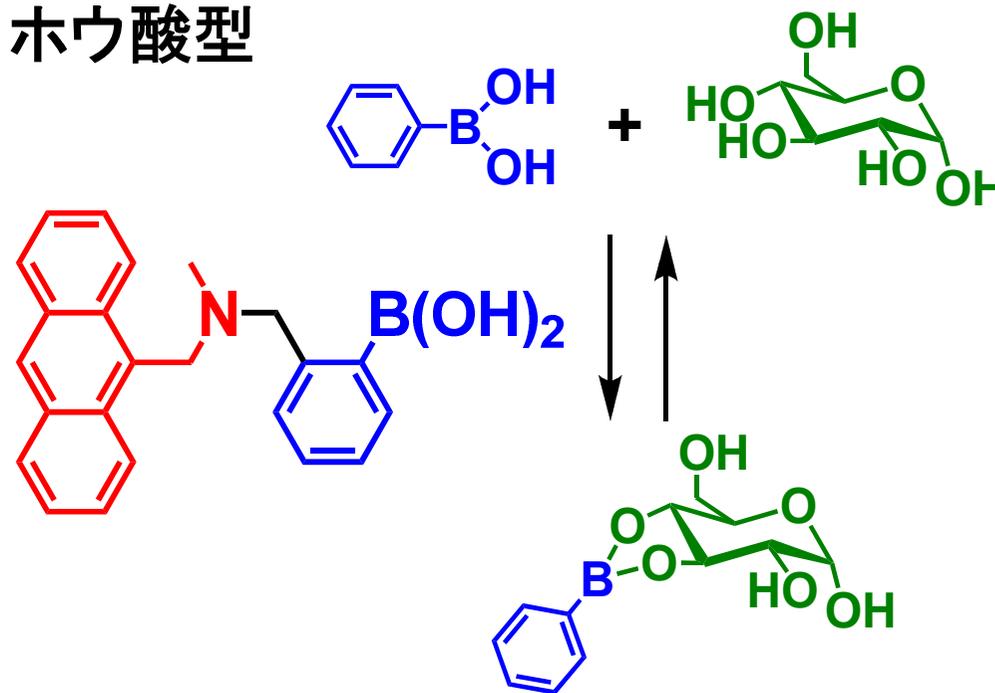
Ca²⁺センサー



Ref. 同仁化学

グルコースセンサー

・ホウ酸型



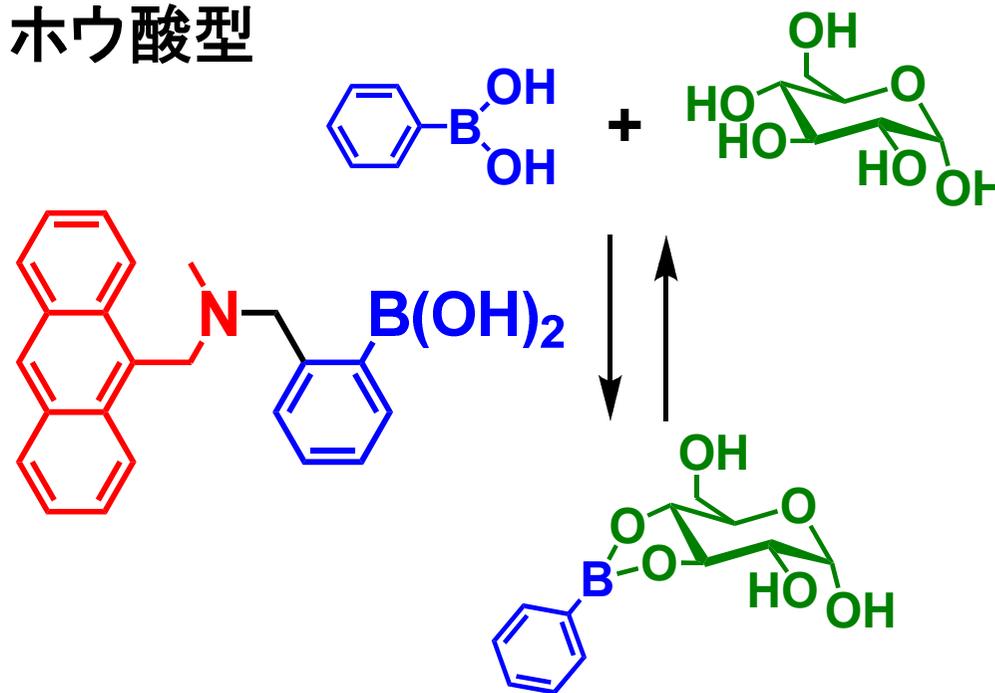
Ref. 石原ら

・酵素型

グルコース脱水素酵素 (GDH)

グルコースセンサー

・ホウ酸型



Ref. 石原ら

・酵素型

グルコース脱水素酵素 (GDH)

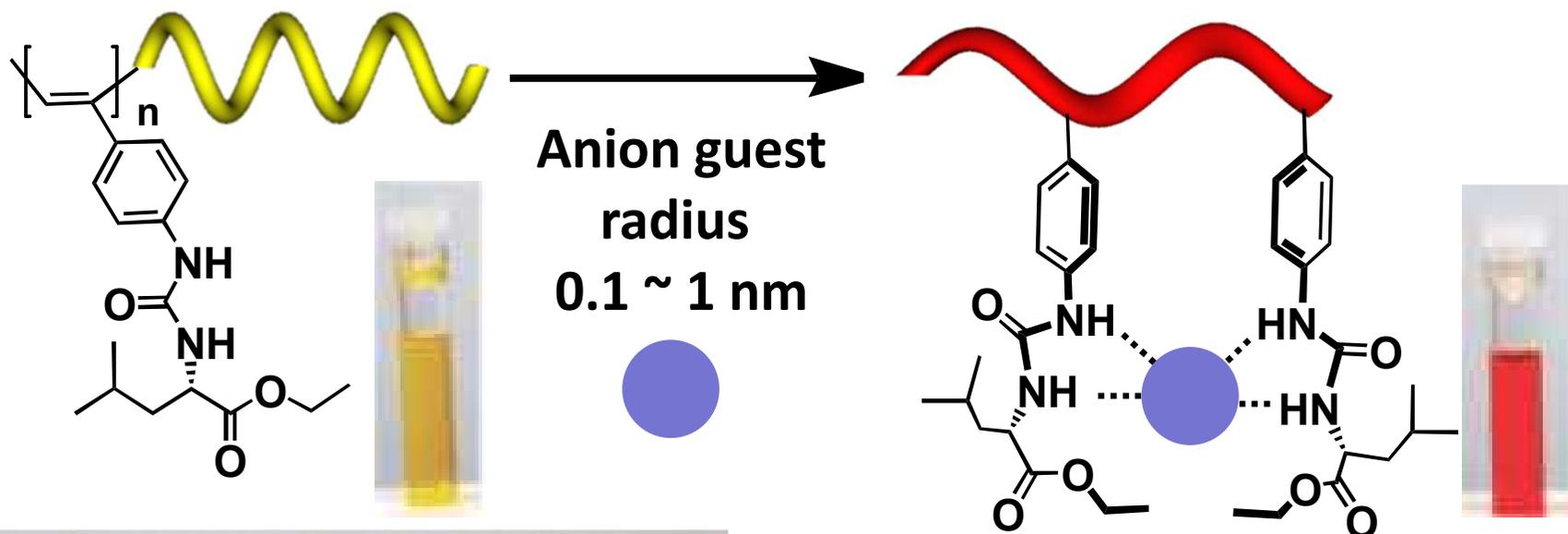
“化学構造”を認識するため、グルコースだけでなく他の糖とも相互作用するため、**選択性が乏しい**

“化学構造”だけでなく“分子構造”を認識するため高い特異性を発現する

酵素を用いるため**コストが高くなる**

“分子構造(分子サイズ)”の認識

ポリフェニルアセチレンからなる分子センサー

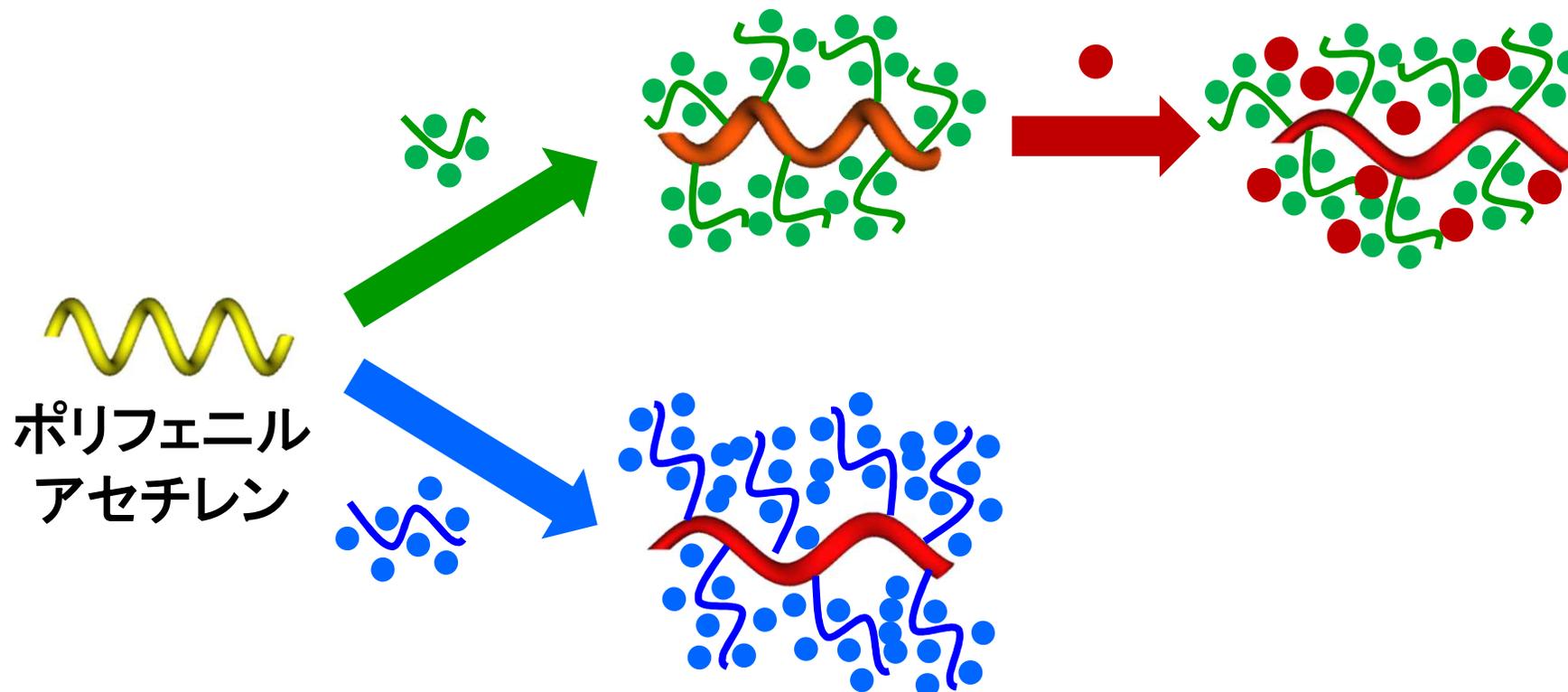


[Polymer] = 130 μM

側鎖に官能基やポリマー鎖を導入することで様々な機能性の発現が期待されている

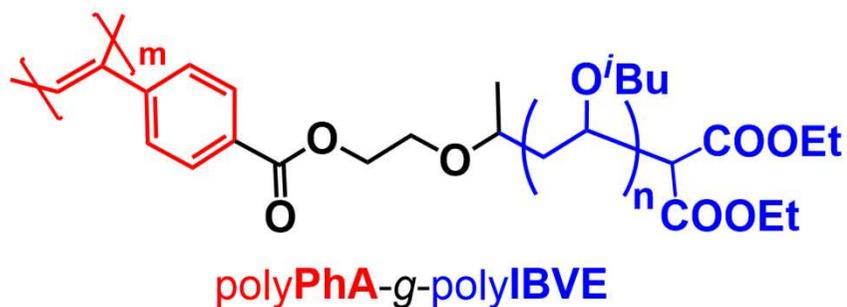
R. Kakuchi *et al.*, *Macromolecules*, 2010, 43, 7406.

“分子サイズ” に応答する新規ケミカルプローブ



- ・ “分子サイズ” を認識可能な新たなケミカルプローブである
- ・ 高分子を用いることで局所的に濃度を高めることができ、高い会合定数（検出感度の上昇）となる。

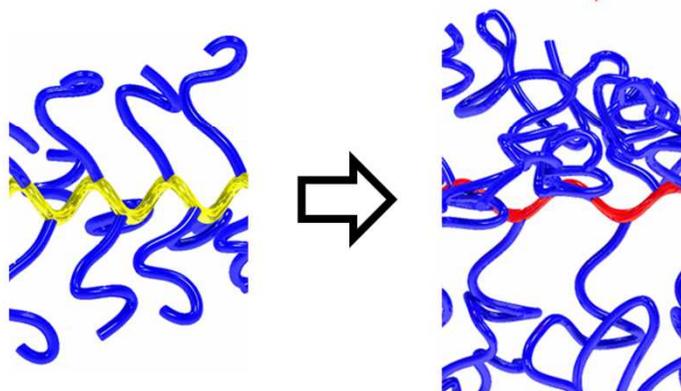
新技術の特徴・従来技術との比較



側鎖分子の大きさ

短

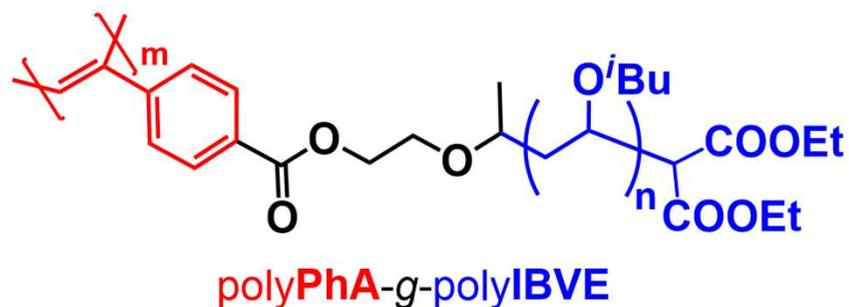
長



側鎖に導入する分子の大きさ
（“分子サイズ”）に応じて、ポ
リフェニルアセチレン主鎖の
構造が変化し、溶液の色調が
変化する

従来のケミカルプローブやサ
イズ排除クロマトグラフィーと
は異なる、“分子サイズ”を認
識可能な新たなケミカルプロ
ーブである

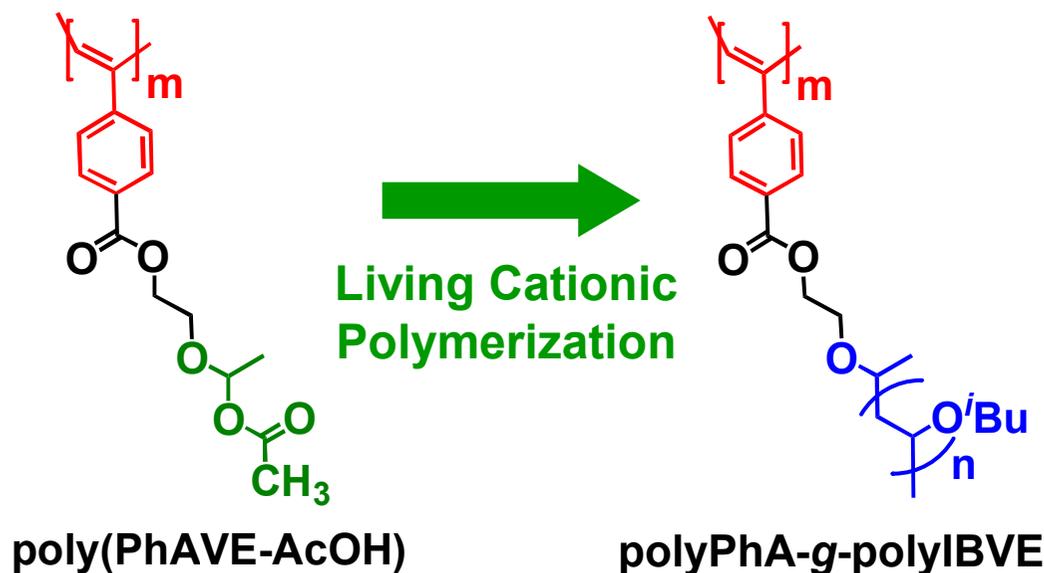
新技術の特徴



新たなに分子設計した多官能性重合開始剤[poly(PhAVE-AcOH)]とリビング重合を組み合わせることで、ブラシ状高分子の合成に成功している

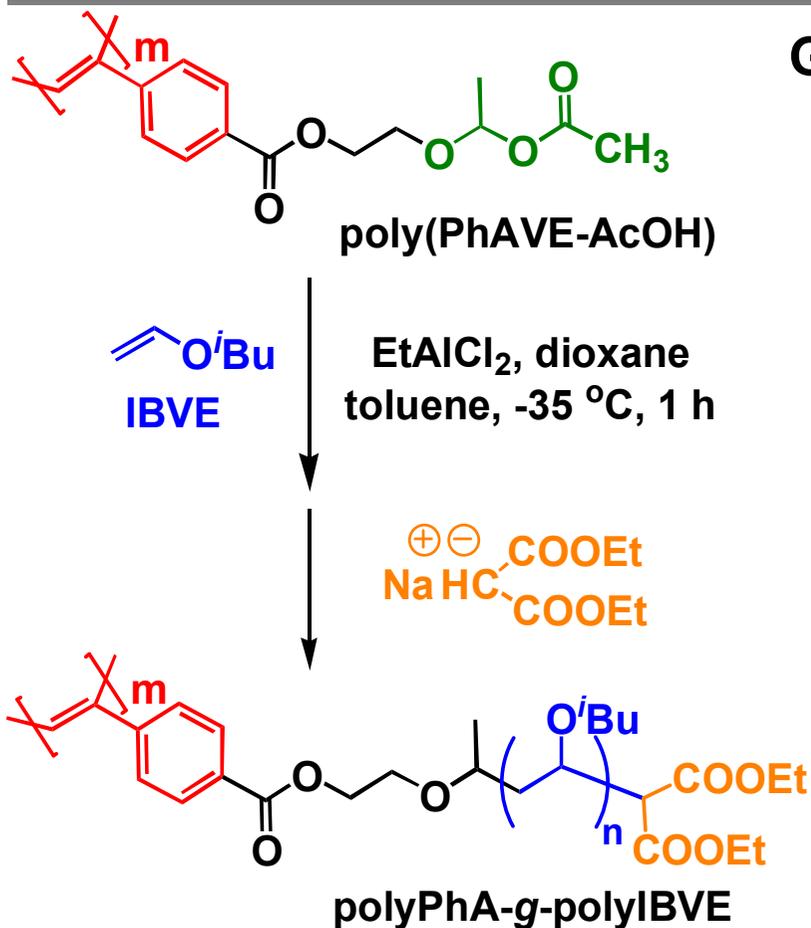


モノマーの種類を変えることで側鎖を多様に分子設計することが可能



“分子サイズ”と“化学構造”を認識することで新規なケミカルプローブとなる

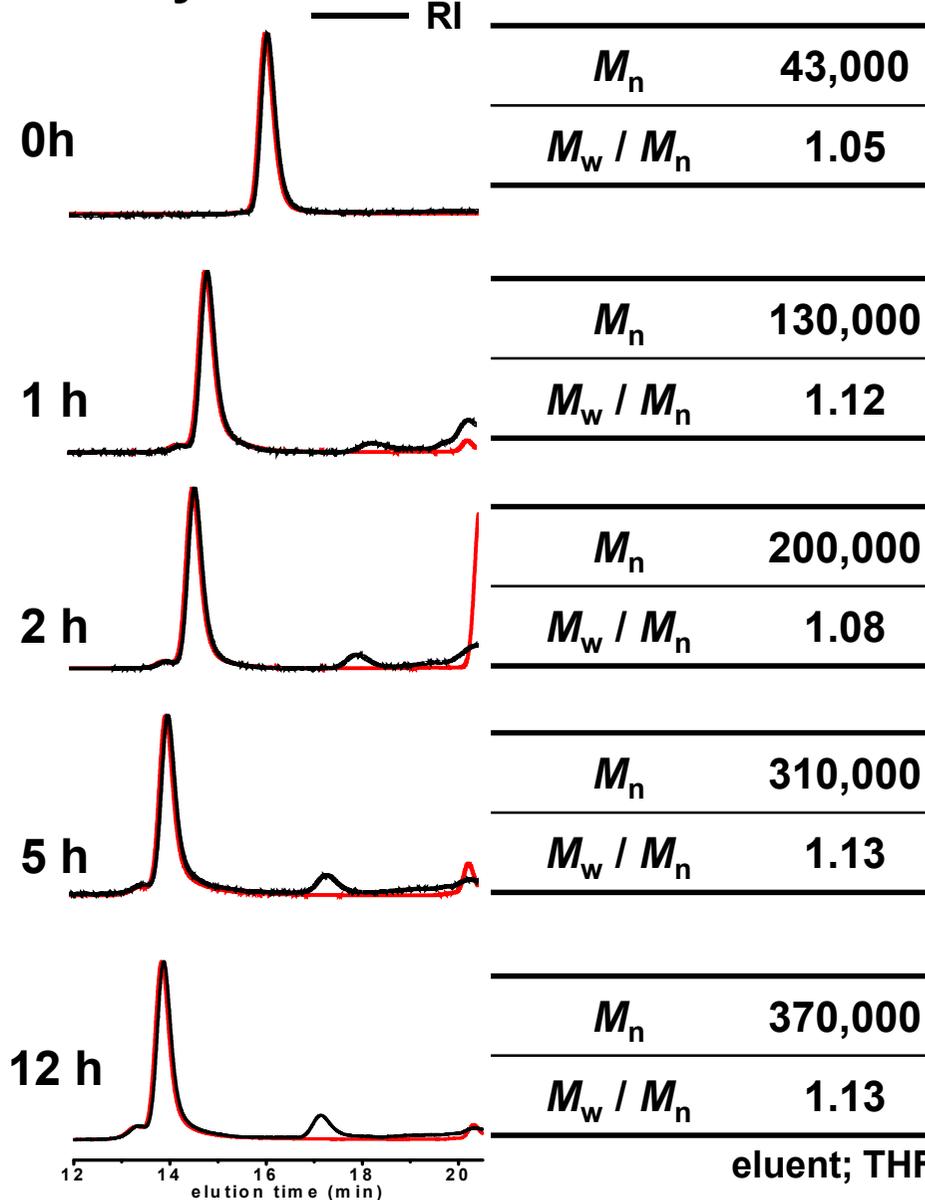
ブラシ状高分子の合成



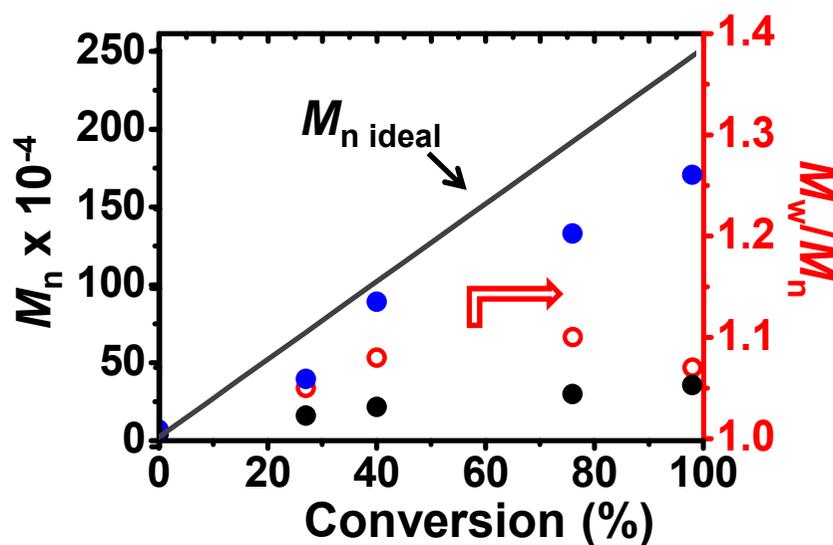
$[\text{poly(PhAVE-AcOH)}]_0^* = 10\text{ mM}$
 $[\text{IBVE}]_0 = 1\text{ M}$
 $[\text{EtAlCl}_2]_0 = 50\text{ mM}$
 $[\text{dioxane}]_0 = 2.0\text{ M}$

* 繰り返し単位換算

GPC Analysis



ブラシ状高分子のキャラクタリゼーション



- M_n for polystyrene-calibrated GPC
- M_n for GPC-MALS

Time (h)	$M_n \text{ GPC}^{1)}$	$M_n \text{ ideal}^{2)}$	$M_n \text{ MALS}^{3)}$	$M_w / M_n^{1)}$	Conv. ⁴⁾
0	42,000	-	69,000	1.02	0 %
1	159,000	741,000	395,000	1.05	27 %
2	215,000	996,000	890,000	1.08	40 %
5	297,000	1,892,000	1,330,000	1.10	76 %
12	356,000	2,440,000	1,706,000	1.07	98 %

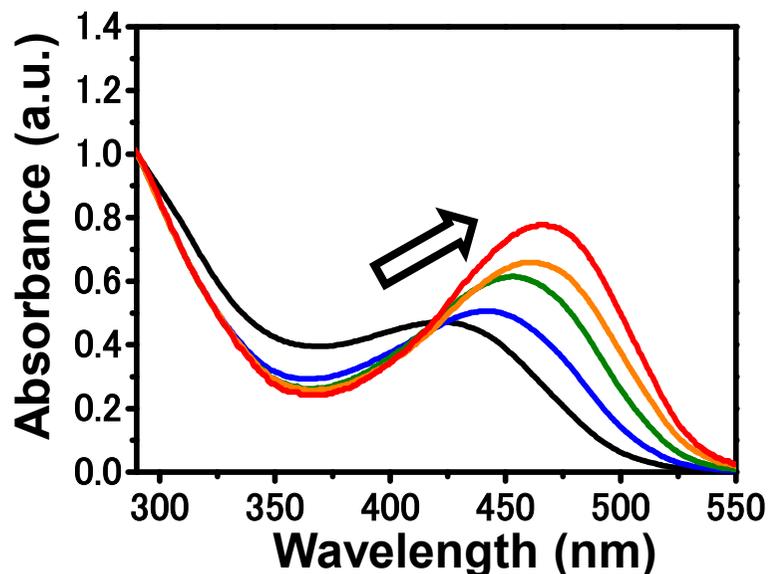
1) Estimated by polystyrene-calibrated GPC.

3) Determined by GPC-MALS.

2) Estimated with $[\text{monomer}]/[\text{initiating sites}]$ ratio and convs. 4) Determined by $^1\text{H NMR}$.

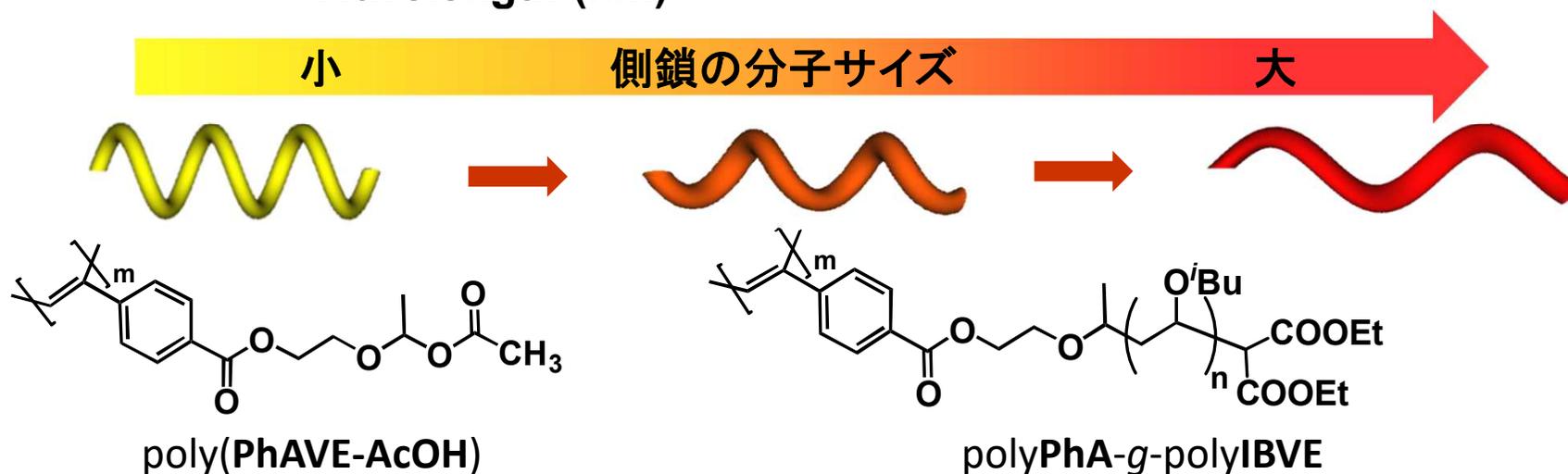
分子サイズによる吸収の変化

UV-vis 吸収スペクトル



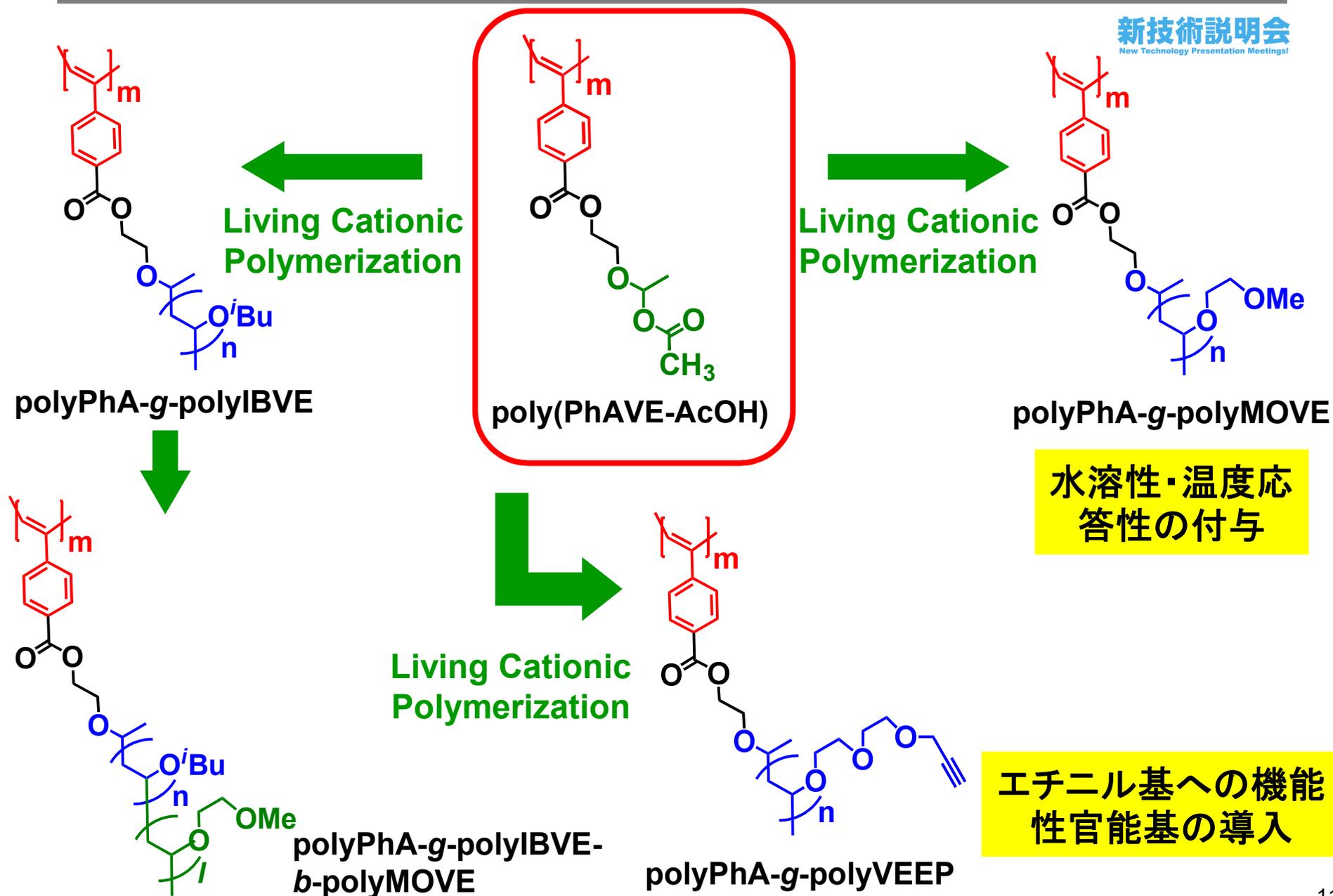
Normalized at 290 nm in CH_2Cl_2

	n =
—	0
—	38
—	50
—	99
—	120

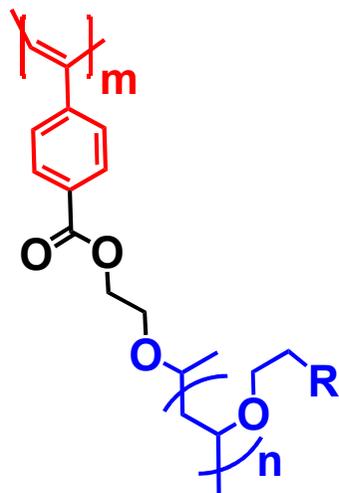


“分子サイズ”により主鎖の構造が変わり、色調が変化した

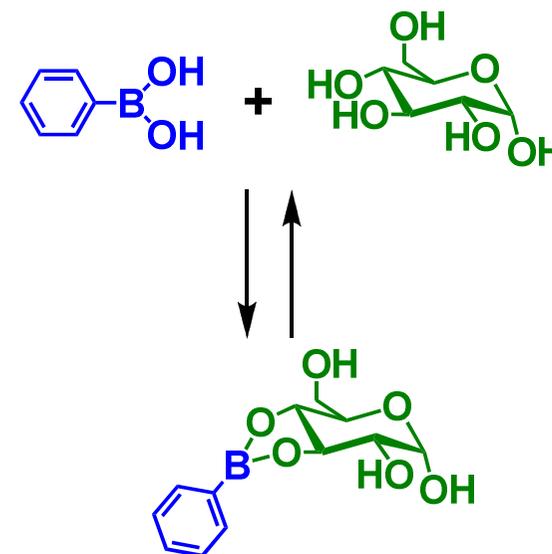
側鎖構造の多様な分子設計



“分子サイズ”の認識



“化学構造”の認識



“分子サイズ”と“化学構造”を融合した
新規なケミカルプローブの開発

用途

- ・ケミカルプローブ
- ・センシング材料

何を対象とするか？

生体関連物質の微量化合物
(病理マーカー)の検出

水質検査用の有機化合物の
検出

- ✓ 水溶液中での使用
- ✓ ホウ酸等の官能基導入

- ✓ 疎水的空間の構築
- ✓ フッ素鎖の導入

・カラム担体

- ✓ 触媒担持担体の調整
- ✓ 担体上での重合反応条件の最適化

- ✓ 標的分子との会合や会合定数などの機能性評価について共同で行っていただける企業
- ✓ デバイスへの展開技術を持つ企業との共同研究
- ✓ 具体的な標的分子についてのアドバイス
- ✓ 会合状態の解析手法や評価についてのアドバイス

発明の名称:

分子サイズ認識可能な新規ケミカルプローブおよび
その製造方法

- 出願番号: 特願2017-023434
- 出願人: 国立大学法人京都工芸繊維大学
- 発明者: 本柳 仁、箕田 雅彦、河村 真矢

お問い合わせ先

京都工芸繊維大学

産学公連携推進センター 知的財産戦略室
(研究推進課 知的財産係)

tel. 075-724-7039 / fax. 075-724-7030

e-mail chizai@kit.ac.jp

<http://www.liaison.kit.ac.jp/>