

2024 年度 若手・女性研究者奨励金 レポート

研究課題	高分子のゲル化に伴う相互作用変化と電子状態変化の要因解明
キーワード	①高分子水和ゲル、②分子分光学、③電子状態

研究者の所属・氏名等

フリガナ 氏 名	ウエノ ナミ 上野 那美
配付時の所属先・職位等 (令和6年4月1日現在)	立教大学理学部化学科・助教
現在の所属先・職位等	立教大学理学部化学科・助教
プロフィール	近畿大学大学院総合理工学研究科博士後期課程修了(理学博士)。博士号取得の後に Innsbruck 大学、神戸大学にてポスドクを務め現職である立教大学理学部化学科に助教として2023年9月より勤務。

1. 研究の概要

本研究はスマートゲルの性能向上・社会実装の高速化に志向し基礎的物性の一つである電子状態を明らかにすることを目指す。ゲルを構成する物質がゲル形成に伴いどのように相互作用変化するかを示し、その電子状態への影響を明らかにすることを目的とする。研究は先端分光分析技術の一つである減衰全反射遠紫外分光法(ATR-FUV法)を用いて行った。本研究では代表的なHydrogelであるポリビニルアルコール(PVA)ゲルのゲル化に伴う電子状態変化の解明を中心に、機械的性質の向上といった目的で混合されるChitosanやポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)(PNiPAm)等様々な水溶性高分子の電子状態を明らかにし、類似スペクトルの分離法開発を目指した。

2. 研究の動機、目的

高分子水和ゲル(Hydrogel)は架橋構造によるネットワーク内に多量の水分子を捕捉した材料であり、多いものでは90 Wt%以上を水が占める高機能性材料である。吸湿材料や耐震材、細胞培地等の医療材料から食品まで用途は多岐にわたる。特にスマートゲルはpHや温度といった環境変化に応答して相転移する材料であり、薬剤輸送、センサー、再生医療などでの利用が期待されている。薬剤放出といった生体内での使用においては化学反応や分子の構造変化に関する知見が重要である。しかしこれは未だほとんど明らかになっていない。申請者は本研究が電子状態の面から生体内の反応機序の解明への貢献しうると考えている。まずは汎用的HydrogelであるPVA-gelゲル化に伴う電子状態変化を明らかにし、その要因について解明する。

3. 研究の結果

表. 1 本研究に使用した水溶性高分子とその略語、並びに官能基分析による電子状態の帰属

	略語	吸収波長, 電子遷移
Polyvinyl alcohol	PVA	158, n-3p Ryd. 遷移 (OH)
Polyacrylic acid	PA	161, n-3p Ryd. 遷移 (OH) 173, n-3 q Ryd. 遷移 (C=O)
Polyethylenimine	PEI	158, s-3p Ryd ? (C_nH_{2n}) 212, p- p * (NH)
Polyallylamine	PAIA	162, s-3p Ryd ? (C_nH_{2n}) 186, p- p * (NH)
Poly N-Isopropylacrylamide	PNiPAM	150, s-3p Ryd ? (C_nH_{2n}) 202, p- p * (NH)
polyacrylamide	PACa	161, s-3p Ryd ? (C_nH_{2n}) 185, n-3 q Ryd. 遷移 (C=O) 203, p- p * (NH)

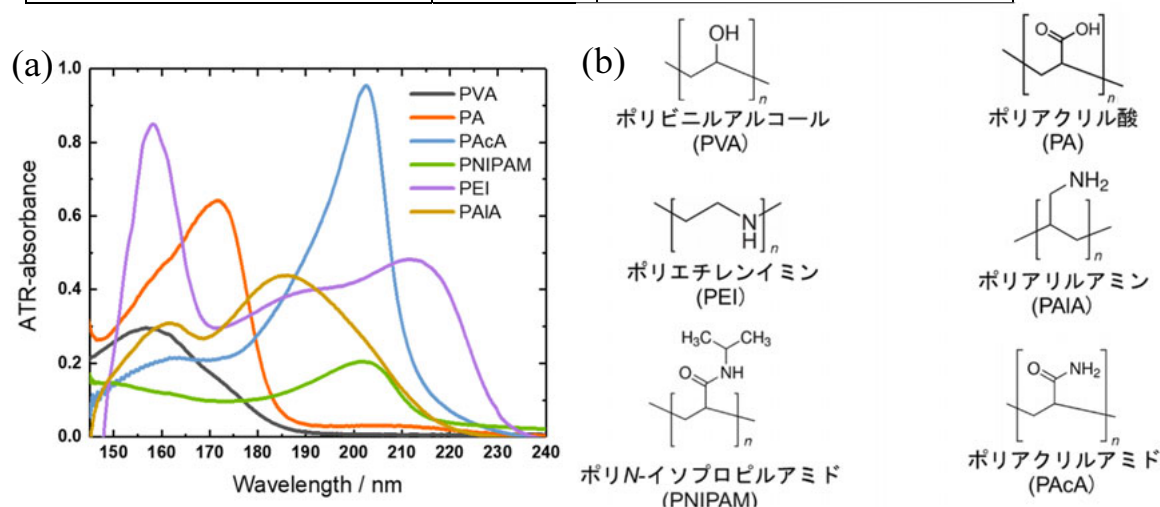


図 1 (a) 水溶性高分子の電子状態スペクトル (b) ChitosanのATR-FUVスペクトル

まず様々な水溶性高分子の電子吸収スペクトルの観測と電子遷移の帰属を試みた。用いた水溶性高分子は表. 1 に、その吸収スペクトルを図. 1 (a)に示し、化学式を図. 1(b)に示した。いずれの分子も非常にブロードな吸収バンドを持つことが明らかになった。正確な帰属には量子化学計算との比較が必要となるが今回は既存の結果と照らし合わせる官能基分析での帰属が可能であると考え実行した。実際にPVA, PAにおいてみられる158-160 nm付近の遷移が n-3p Rydberg (Ryd.) 遷移、PAの173 nmのピークはC=O基由来のn-3s Rydberg (Ryd.) 遷移であると考えられる。官能基分析に基づいた大まかな帰属を表1に示した。また電子吸収スペクトルはほとんどすべての領域で互いにオーバーラップすることが示され、ブレンドポリマーに関して二次元相関分光法による濃度依存スペクトルの成分分離を試みたが上手くいかなかった。このことは今後のブレンドgelの研究においてより適切な分析手法の開発が必要となることを示した。

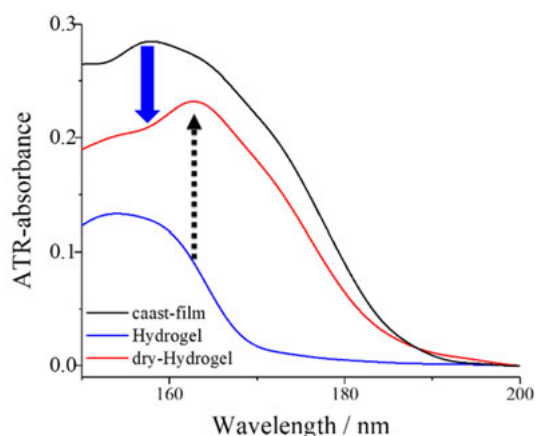


図. 2 PVAキャストフィルム, PVA Hydrogel, Dry hydrogel filmのATR-FUVスペクトル

次にPVAのゲル化に伴う電子状態変化について乾燥フィルムでの比較を行った。その結果を図. 2に示した。この図からゲル化に伴いPVAキャストフィルムのピーク位置の吸収波長が大きく減少する一方、長波長側に新たに明確なピークが出現することを明らかにした。この新規バンドの存在はPVAのOH基周りの水素結合状態が変化していることを示しており、既存研究との比較や量子化学計算結果から、物理架橋の形成によりPVA鎖が非常に近接に位置する箇所が存在し、鎖間に新たな相互作用が生じることが要因であると解明した。

4. 研究者としてのこれからの展望

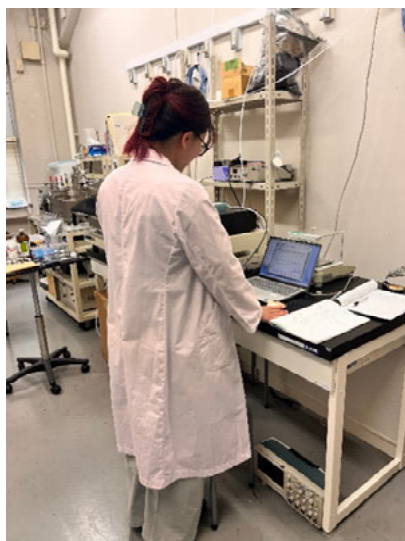


図. 3 実際の実験中の様子

本奨励金の支援により、PVAのゲル化によって物理架橋点に由来する近接鎖間の存在が電子状態を大きく変化させることが分かった。また、様々な水溶性高分子の電子状態がいずれも非常にブロードかつ相互にオーバーラップすることが分かった。今回の結果から電子状態観測がHydrogelの利用・開発において新たな視点となりうることを示すことが出来た。そのため今後はより適切なスペクトル分離の手段を用いて深刻な重なりを分離し変化を追跡しうる解析法を開発することを予定している。また、電子状態スペクトルを走査型電子顕微鏡による空孔サイズ等の既存研究と組み合わせることでスペクトル測定のみでgelの大まかなキャラクターを推定できるようになるのではという点にも期待しており、こちらも研究を進めていきたい。こういった研究を通じて分子分光学による高分子材料研究の第一人者として立身できればと考えている。

5. 支援者（寄付企業等や社会一般）等へのメッセージ

この度は本奨励金にご採択いただきましたことに対し厚く御礼申し上げます。ご寄付をいただいております企業様方、関係者の皆様、並びに日本私立学校振興・共済事業団の皆様には深い感謝の念に堪えません。研究室配属直後という資金繰りの困難な時期に本奨励金をいただき、実験用試薬購入という分析実験にとって最低限かつ重要な要素を満たすことが出来、無事に研究を始めることが出来ました。

今後もより一層の活躍を目指し、学生の皆さんと力を合わせて本研究の推進、さらなる発展を得ることで基礎化学の構築という観点から社会貢献していけるよう努力を続けてまいります。