

Title	Synthesis and Applications of Biomimetic Monolithic Materials
Author(s)	Zhang, Luwei
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/89599
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

Abstract of Thesis

Name (ZHANG LUWEI)	
Title	Synthesis and Applications of Biomimetic Monolithic Materials (生体模倣型モノリス材料の合成と応用)
<p>Abstract of Thesis</p> <p>In this study, biomimetic monoliths based on cellulose or chitosan were mainly investigated. Through modifying TiO_2, Ti^{4+} and COF on the surface of biomimetic monoliths, these materials have good application potential in enrichment of glycopeptides and phosphopeptides, and heavy metal adsorption.</p> <p>Chapter 1: In this chapter, cellulose, as a promising, sustainable, and renewable carbon source was chosen as support to prepare a TiO_2-CM with a coral-like structure and nacre-like composition that was applied in enriching phosphopeptides. TiO_2-CM exhibited high surface area and mechanical strength. Because of the increased mechanical strength, the prepared TiO_2-CM is not expected to break during the enrichment process, thus preventing the complicated operation involving multiple centrifugation cycles. The TiO_2-CM exhibited great reusability, contributing to potential application toward the analysis of protein phosphorylation.</p> <p>Chapter 2: In this chapter, a Ti^{4+}-phosphorylated cellulose monolith (TiPCM) with a coral-like structure was fabricated for the enrichment of phosphorylated and glycosylated peptides. The phosphorylated cellulose was prepared via an esterification reaction, after which the titanium ion (Ti^{4+}) was modified on the surface of its skeleton via chelation between the Ti^{4+} and the phosphate group. A large number of phosphate groups on the surface of the TiPCM clearly advanced the hydrophilicity of the cellulose monolith, offering many sites to chelate Ti^{4+}. The resulting TiPCM exhibits satisfactory performance in the analysis of protein phosphorylation and glycosylation.</p> <p>Chapter 3: In Chapter 3, a COF-loaded biomimetic chitosan monolith (ChM) with honeycomb-like structure (ChM-COF) was fabricated, using chitosan, poly(ethylene glycol) diglycidyl ether (PEGDE), 1,3,5-triformylphloroglucinol (TP), oxalyldihydrazide (ODH) and acetic acid as catalyst in the presence of mesitylene and 1,4-dioxane. The resulting ChM-COF are monolithic materials to overcome disadvantages of COF powder. More importantly, it possessed hierarchical porous structure containing mesoporous and macroporous structure and higher specific surface area. Benefiting from its hierarchical porous structure, ChM-COF showed favorable performance in heavy metal adsorption.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (ZHANG LUWEI)			
	(職)	氏	名
論文審査担当者	主 査	教 授	宇山 浩
	副 査	教 授	桑畑 進
	副 査	教 授	佐伯 昭紀
	副 査	教 授	林 高史
	副 査	教 授	中山 健一
	副 査	教 授	南方 聖司
	副 査	教 授	櫻井 英博
	副 査	教 授	今中 信人
	副 査	教 授	藤内 謙光
	副 査	教 授	能木 雅也
	副 査	教 授	古澤 孝弘

論文審査の結果の要旨

本論文は、生体模倣型モノリス材料の合成と応用に関する研究についてであり、序論と本論三章、総括からなる。その内容を要約すると以下のとおりである。

第一章では、バイオマス材料から作製される多孔体であるセルロースモノリス (CM) にTiO₂を担持したモノリス (TiO₂-CM) を開発し、リン酸化ペプチドの精製および濃縮のための分離基材として利用している。TiO₂-CMはサンゴに類似した形状の共連続多孔構造を有し高比表面積である。さらに、真珠層にみられる様な有機-無機複合体により構成されるTiO₂-CMは高い力学強度を発現している。このことから、TiO₂-CMはリン酸化ペプチドの濃縮過程においても形状・多孔構造を維持しており、遠心分離といった煩雑な操作が不要となり工程の短縮に寄与している。さらに、TiO₂-CMをアフィニティクロマトグラフィーの分離基材として利用することで、ペプチド混合物からリン酸化ペプチドを選択的に濃縮することに成功している。このように、生物にみられる特徴的な構造を模倣したTiO₂-CMはリン酸化タンパク質の解析に適用可能であることが示されている。

第二章では、サンゴ様構造を有するTi⁴⁺-リン酸化CM (TiPCM) を開発し、リン酸化ペプチドおよびグリコペプチドの濃縮に利用している。CMの骨格表面をリン酸エステル化し、Ti⁴⁺はリン酸基とのキレート反応によってCM表面に修飾している。リン酸基の導入によりCMの親水性が顕著に向上しており、Ti⁴⁺の効果的な担持サイトとして寄与していることを確認している。リン酸化ペプチドはペプチドのリン酸基とTiPCMのTi⁴⁺との間の相互作用により、グリコペプチドはTiPCMの高い親水性を利用した親水性相互作用クロマトグラフィー (HILIC) により濃縮を達成しており、タンパク質のリン酸化およびグリコシル化の解析に適用可能な高い性能を示している。

第三章では、共有結合性有機構造体 (COF) を担持したキトサンモノリス (ChM) を開発している。ハニカム構造のマクロ孔を有するChM骨格表面に1,3,5-トアリホルミルフロログルシノールとオキサリルジヒドラジドから構成されるCOFを担持した多孔質材料 (ChM-COF) の作製に成功しており、担持によりCOFのスタッキングが抑制される効果があることを見出している。ChM-COFはChMに由来するマクロ孔とCOFに由来するメソ孔からなる階層的で高比表面積な多孔構造を有している。さらに、ChM-COFは迅速な金属イオン吸着挙動を示しており、階層的な多孔構造の形成が優れた吸着特性に寄与することを示している。

以上のように、本論文はセルロースとキチンを基盤とした生体模倣型モノリスの新規合成戦略が示されており、次世代多孔質材料の設計指針を与えるものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。