

N206

溶媒組成からの分子インプリント自己支持膜のゲート効果の考察

(芝浦工大) ○(学)中山 里美・(学)新井 梨佳・(正)吉見 靖男*

1. 緒言

分子インプリントポリマー(MIP)は、酵素・抗体のような特異結合性を有する合成高分子で、鋳型分子を選択的に認識できる。さらに、鋳型分子が特異結合することでポリマー内の溶質透過速度を変化させる性質(ゲート効果)を有する。MIP は安価で簡単に合成できるため、酵素・抗体にかわるバイオセンサー用分子認識素子として期待できる。MIP の性能を実用レベルに高めるためにはゲート効果の機構解明が必要である。

そこで我々はゲート効果機構解明のために、フェニルアラニン(Phe)を鋳型物質とした Phe-MIP 自己支持膜を開発した¹⁾。この膜は、基材などにグラフトしておらず、特異吸着量などの定量的な物性評価をしやすい。そして、溶質透過のパラメーターとなる含浸率が鋳型の存在によってキラル特異的な変化を示すことを見出した。本研究では、鋳型による含浸率変化と鋳型特異吸着量の関係について溶媒組成を変化させて検証した。

2. 実験操作

2-1 MIP 自己支持膜の合成

アセトニトリルおよび、水、酢酸の混合溶媒に L-または D-Phe、メタクリル酸、2-ビニルピリジン、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリウレタンアクリレート、アゾイソブチロニトリルを溶かし、ブラックライトで照射し、MIP 自己支持膜(L-または D-Phe MIP)を得た。鋳型物質を加えずに同様の操作で合成した膜を Non-MIP とした。

2-2 MIP 自己支持膜における溶液含浸率の測定

水またはメタノール水溶液に、L-または D-Phe を溶解したものを含浸率測定用の試験溶液とした。試験溶液を満たしたピクノメーターの重量を W_1 、溶液含浸した MIP を入れた状態で試験液を満たしたピクノメーターの重量 W_3 とした。Phe 溶液を含浸した膜は、各試験溶液の溶媒に浸漬し、鋳型を抽出除去した。この MIP を、真空乾燥した後の重量を W_2 とした。

式(1)により、細孔を除く正味の膜体積 V_m を算出した。一方、膨潤状態の MIP において、マイクロメーターとノギスを用い、細孔を含む見かけの膜体積 V を測定し、それぞれ式(2)に代入することで含浸率 Sc を算出した。

$$V_m = \frac{W_1 + W_2 - W_3}{\rho_{\text{solvent}}} \quad \dots (1)$$

$$Sc = 1 - \frac{V_m}{V} \quad \dots (2)$$

2-3 MIP 自己支持膜における吸着量の定量

2-1 より作製した MIP 自己支持膜を直径 100 μm 以下に粉碎した。L-,D-Phe 共存下で溶液攪拌しながら 37 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽中で 24 h インキュベートした。その後、試料を遠心分離し、キラル光学分割クロマトグラフィーで上清の Phe 濃度を分析した。得られた濃度と初期濃度の差から、各 MIP 自己支持膜の吸着量を算出した。

3. 結果および考察

Phe による MIP 自己支持膜の含浸率変化と溶媒組成の関係を Fig. 1 に示す。各 MIP とも、20wt% よりも高いメタノール濃度の範囲では、鋳型との特異作用により含浸率が増大した。一方、20wt% より低いメタノール濃度の範囲では、鋳型との特異作用によりさらに低くなった。

次に、50wt% MeOH 水溶媒系と純水溶媒系における吸着量の定量結果を Fig. 2 に示す。両溶媒系ともキラル的な吸着を示し、両溶媒系の間で吸着量には大きな差はなかった。このことより、溶媒組成は MIP の特異結合サイトの数や性質には影響しないが、MIP の鋳型による開孔変化能には大きく影響することが分かった。

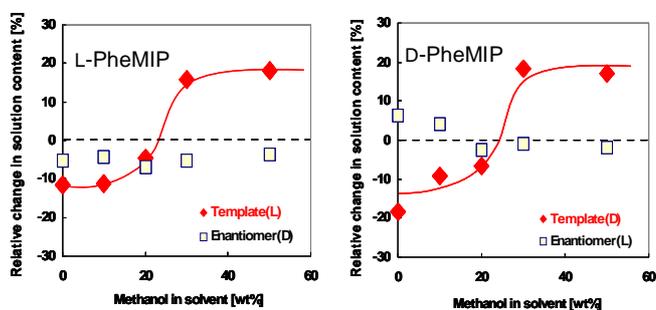


Fig. 1 Relative change of solution content in the MIP membrane by the template or the enantiomer of the template as a function of methanol concentration

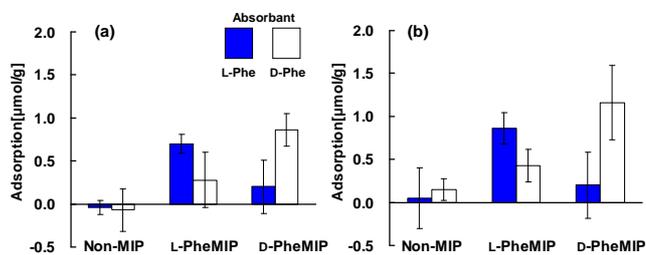


Fig. 2 Amount of adsorption of Phe on the MIP membrane. Solvent: (a) mixture of water and methanol 1:1 in weight (b) water only

4. 参考文献

1) Yoshimi, Y., R. Yoshiizumi, R. Arai, I. Nakano, and S. Sekine, J. Chem. Eng. Jpn., 42(8), 600-606, 2009

* Phone & Fax: 03-5859-8158 E-mail: yosimi@sic.shibaura-it.ac.jp