

ゲスト応答的なゾル-ゲル相転移を利用したグリコサミノグリカンの識別

(崇城大院工¹・ISIT²) ○黒田尚史¹・田丸 俊一¹・新海征治²

Guest-responsive supramolecular hydrogel expressing selective sol–gel transition for sulfated glycosaminoglycans (¹Graduate School of Engineering, Sojo University, ²ISIT) ○Naofumi Kuroda,¹ Shun-ichi Tamaru,¹ Seiji Shinkai²

Here, we discuss about the stimuli-responsive hydrogel constructed by the bola-type amphiphiles composed of two dipeptides containing phenylalanine attached to the ends of a hydrophobic tetrathioether. The hydrogel formation ability of the amphiphiles was affected by the *N*-terminal amino acid residue, which is an amphiphile possessing phenylalanine-lysine sequence that formed a hydrogel under limited pH conditions. The gel formation occurred because of the phase transition of the gelator assembly from a granular aggregate to a fibrous architecture triggered by the pH control. This stimuli-responsive sol–gel transition was also accomplished by the addition of an anionic polymer, and the discrimination of sulfated glycosaminoglycans was successfully achieved using the hydrogel system.

Keywords : Supramolecular chemistry, hydrogel, molecular recognition, glycosaminoglycans, Phase transition

π 共役系骨格とペプチド構造からなる一連の双頭型界面活性剤を合成し、そのゲル化能を評価した結果、カチオン性ジペプチドを有するテトラチオフェン誘導体が、ヒドロゲルを形成することを見出した。さらに、この超分子ヒドロゲル系において高分子・超分子複合体形成を活用することで、硫酸化グリコサミノグリカン類の識別に成功した。

ジペプチド配列としてフェニルアラニン-リジンを含む **Th4-FK** (Figure 1) は、pH 9.5-10.5 という限られた条件でのみ超分子ヒドロゲルを形成した。これは、**Th4-FK** が、この pH 領域で繊維状会合体を形成し 3 次元ネットワーク化できるのに対して、より酸性の pH 条件では顆粒状の会合体を形成し、沈殿するためであった。そこで、**Th4-FK** がゲルを形成しない pH 6.6 の条件で、種々のポリアニオン性高分子を添加したところ、硫酸化された多糖が添加されたときにおいてのみ、顆粒状会合体から繊維状会合体への相転移が発現し、その超分子繊維が 3 次元ネットワークを構築することでヒドロゲルを形成する事が確認された。この現象を利用する事で、種々のアニオン性の多糖類の中から、硫酸化グリコサミノグリカン類を識別可能である事が示された。本系は、pH 条件とアニオン性多糖の種類の双方が満たされた場合にのみ駆動する and ゲート型の検出系であることから、高い選択性が実現したと考えられる。

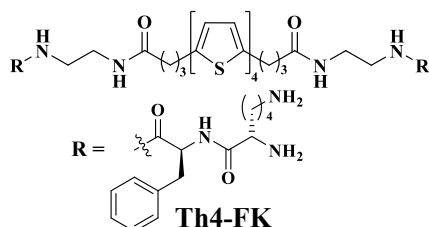


Figure 1. Structure of Th4-FK.



Figure 2. Gelation of the Th4-FK aqueous upon the addition of the guest polymers.

1) Naofumi Kuroda, Yukie Tounoue, Kouichiro Noguchi, Yutaro Shimasaki, Hitoshi Inokawa, Masayoshi Takano, Seiji Shinkai, Shun-ichi Tamaru, *Polym J.* **2020**, 52, 939–946.