

論文 / 著書情報
Article / Book Information

| | |
|-------------------|--|
| 題目(和文) | 固体状態におけるポリアスパルテートのらせん反転挙動と転移機構に関する研究 |
| Title(English) | |
| 著者(和文) | 鈴木優輝 |
| Author(English) | Yuki Suzuki |
| 出典(和文) | 学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10910号, 授与年月日:2018年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:古屋 秀峰,安藤 慎治,野島 修一,川内 進,戸木田 雅利 |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10910号, Conferred date:2018/6/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,, |
| 学位種別(和文) | 博士論文 |
| Category(English) | Doctoral Thesis |
| 種別(和文) | 要約 |
| Type(English) | Outline |

固体状態におけるポリアスパルテートのらせん反転挙動と転移機構に関する研究

大学院理工学研究科 有機・高分子物質専攻 博士後期課程 鈴木 優輝

本論文は、ポリアスパルテートの固体状態における特異的ならせん反転挙動について、その転移機構を統一的に明らかにすることを目的として分子論的に検討を行ったものである。

第1章「序論」では、ポリペプチドの二次構造とポリアスパルテートのらせん反転挙動に関する従来の研究について概説し、本研究の目的について述べた。

第2章「二次元相関ラマン分光法を用いたポリアスパルテートのらせん反転挙動の解析」では、ポリ(β -フェネチル L-アスパルテート)(2PLA)およびポリ(β -*p*-メチルベンジル L-アスパルテート)(PMeBLA)の固体状態における二次構造について、ラマン散乱分光法、赤外分光法(IR)、および量子化学計算を用いて検討し、また温度可変ラマン散乱分光法に二次元相関分光法を適用して、らせん反転機構の要因について解析した。側鎖カルボニル基由来の特性バンドが主鎖アミド基由来の特性バンドより先に強度変化を起こす結果が二次元相関解析から得られ、固体状態における主鎖らせん反転は、側鎖コンホメーション変化を要因として起きることがわかった。また、PMeBLAでは左巻き ω -ヘリックス由来の特性バンドの強度増加の後に、側鎖末端メチル基の特性バンド変化が観測され、主鎖らせん反転に続いて、発熱現象を伴う分子鎖再配列を起こすことが示唆された。

第3章「ブロック共重合体を用いたポリアスパルテートのらせん反転様式の検討」では、2PLA、ポリ(β -フェニルプロピル L-アスパルテート)(3PLA)およびPMeBLAのN末端、C末端、または両末端にポリ(γ -ベンジル L-グルタメート)(PBLG)が結合したジブロックおよびトリブロック共重合体について、示差走査熱量(DSC)、IR、広角X線回折(WAXD)測定を行い、らせん反転様式について検討した。ブロック共重合体において、2PLAブロックのらせん反転はN末端もしくはC末端から起きたが、3PLAブロックはN末端側からのみ、らせん反転を起こした。一方、PMeBLAブロックは主鎖中央部分からも、らせん反転を起こすことがわかった。固体状態におけるポリアスパルテートのらせん反転は、分子間相互作用が強い場合は主鎖の中央部分からでも起こりうるが、主に主鎖末端から進行し、特にN末端から優位に起きることが明らかとなった。

第4章「ポリグルタメート混合系によるポリアスパルテートのらせん反転挙動の検討」では、PMeBLAとポリグルタメートの混合系およびPMeBLAのラセミ混合物の転移挙動について、DSC、IR、WAXD測定により、混合比依存性、L体とD体のポリグルタメートとの混合系のヘリックス転移挙動の比較を行い、ポリアスパルテートのらせん反転挙動への分子間相互作用の影響を検討した。グルタメート混合系中のPMeBLAは、発熱現象をともなう分子鎖再配列を起こし、PMeBLA単独の時とは異なる左巻き π -ヘリックスへ転移し、二次元単斜晶格子の

充填構造を形成することがわかった。PMeBLA 分子は周囲に異なるらせん分子や、光学異性体が存在してもらせん反転とそれに伴う分子鎖再配列を示すが、分子間相互作用の変化により、転移後のらせん種と充填構造が PMeBLA 単独の時とは異なることがわかった。

第5章「ポリアスパルテート共重合体におけるらせん反転挙動と側鎖構造の影響」では、2PLA、3PLA および PMeBLA のランダム共重合体およびジブロック共重合体の固体状態における転移挙動を DSC、IR、WAXD、偏光顕微鏡観察により調べ、分子間および分子内相互作用に及ぼす分子側鎖の一次構造の影響について考察した。PMeBLA と 2PLA の共重合体は、左巻き π -ヘリックスへ転移し、転移の際、発熱および収縮挙動を示した。ヘリックス構造を決定する分子内相互作用に関して 2PLA 側鎖による寄与が大きく、一方、分子間相互作用には PMeBLA 側鎖が強く働き、分子間距離が縮まり体積収縮現象を示すことがわかった。3PLA を基盤とする共重合体では、ブロックの結合順序および側鎖一次構造によって分子内相互作用が大きく変化するため、ホモポリマーとは全く異なったらせん反転挙動を示すことがわかった。固体状態におけるポリアスパルテートのらせん反転挙動は、主鎖末端だけではなく分子側鎖の一次構造の違いに強く影響されることが示された。

第6章「総括」では。各章で得られた結果を総括し、今後の展望について述べた。本論文の結果より、固体状態におけるポリアスパルテートのらせん反転は、側鎖コンホメーション変化を要因として、分子鎖の末端より優位に起こることが分かった。また、混合状態や共重合体では分子間および分子内相互作用が変化し、らせん反転後のらせん構造と充填構造が変わることが明らかになった。固体状態で見られる特性を利用して、ポリアスパルテートのらせん反転挙動の制御が可能であることが示唆された。