

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（工学）
学生氏名： Student's Name	鈴木 優輝		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	古屋 秀峰	
			指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)		

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

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。主鎖らせん反転の始めに、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 の場合、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が起きることが示唆された。

第 3 章では、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、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。2PLA と 3PLA、あるいは PMeBLA と 3PLA の共重合体は、ブロックの順序および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。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名 : Student's Name	鈴木 優輝		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	古屋 秀峰	
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In this paper, the specific helix-sense inversion behavior of polyaspartate in the solid state was investigated by molecular level approaches for the purpose of clarifying the transition mechanism. The transition process of the helix-sense inversion of poly(β -phenethyl L-aspartate) (2PLA) and poly(β -*p*-methyl benzyl L-aspartate) (PMeBLA) in the solid state were investigated by two-dimensional correlation spectroscopy applied to temperature-dependent Raman scattering spectroscopy. The intensity change of the side chain ester carbonyl stretching band occurred before that of the main chain amide bands during the helix-sense inversion process. The mechanism of solid-state helix-sense inversion of block copolymers comprising one of polyaspartate 2PLA, poly(β -phenylpropyl L-aspartate) (3PLA), and PMeBLA with poly(γ -benzyl L-glutamate) were investigated. 2PLA blocks in diblock copolymers and the 3PLA blocks of which N-termini were not capped exhibited helix-sense inversion. Only PMeBLA blocks in triblock copolymers exhibited screw-sense inversion from the central part of main chain. These results show that the helix-sense inversion of polyaspartate in the solid state is triggered by the conformational change of the side chains, and predominantly proceeds from the termini of molecular chain. The transition behavior of mixture of PMeBLA and polyglutamate and that of racemic mixture of poly(β -*p*-methylbenzyl aspartate) were analyzed in order to evaluate the influence of intermolecular interaction on the helix-sense inversion. The helix-sense inversion of random and diblock copolymers comprising two of 2PLA, 3PLA, and PMeBLA in the solid state were investigated. The effect of primary structure of polyaspartate side chains on intermolecular and intramolecular interaction was discussed. The helix-sense inversion behavior of the mixtures and the copolymers of polyaspartates were found to exhibit quite different transition behavior from each homopolymer. The intra- and intermolecular interaction greatly changes depending on the surrounding molecules, the order of block copolymerization, and the primary structure of side chains, therefore the screw-sense inversion of polyaspartate in the solid state also changes. The study has implications for our understanding on mechanism of the helix-sense inversion of polyaspartate in the solid state. Based on our findings, it is possible to control the helix-sense inversion behavior of polyaspartate by utilizing these characteristics.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).