

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) | 審査の要旨 |
| Type(English) | Exam Summary |

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

| 報告番号 | 甲第 | 号 | 学位申請者氏名 | 鈴木 優輝 | | |
|-------------|-----|-------|---------|-------|--------|-----|
| 論文審査 審査員 | | 氏名 | 職名 | | 氏名 | 職名 |
| | 主査 | 古屋 秀峰 | 准教授 | | 戸木田 雅利 | 准教授 |
| | 審査員 | 安藤 慎治 | 教授 | 審査員 | | |
| | | 野島 修一 | 教授 | | | |
| | | 川内 進 | 准教授 | | | |

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「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」と題し、全6章から構成されている。

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ている。

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 -フェニル 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結果を述べている。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得られ、固体状態におけるらせん反転は、側鎖コンホメーション変化を要因として起きることを明らかにしている。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を明らかにしている。

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) が結合したブロック共重合体について、示差走査熱量 (DSC)、IR、および広角 X 線回折 (WAXD) 測定結果から得たらせん反転様式について述べている。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 または C 末端から起こるが、3PLA ブロックは N 末端側からのみ、らせん反転が起きることを明らかにしている。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も明らかにしている。固体状態におけるらせん反転は、分子間相互作用が強い場合に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を明らかにしている。

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 のラセミ混合物における分子間相互作用のらせん反転挙動への影響について述べている。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 単独の場合とは異なる左巻き 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を明らかにしている。PMeBLA 分子は、異なるらせん分子や光学異性体と混在しても主鎖反転と分子鎖再配列を示すが、分子間相互作用の変化により反転後のらせん種と充填構造が単一系とは異なることを示している。

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とジブロック共重合体の固体状態における転移挙動を調べ、分子間および分子内相互作用に及ぼす側鎖の一次構造の影響について述べている。PMeBLA と 2PLA の共重合体は、左巻き π -ヘリックスへ転移することから、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いことを示している。一方、転移に伴う発熱と収縮現象も観測されることから、分子間相互作用には PMeBLA 側鎖が強く働き、分子間距離が小さくなることを明らかにしている。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だらせん反転挙動を示すことを明らかにしている。

第6章「総括」では、本研究で得られた結果を総括し、今後の展望について述べている。

これを要するに、本論文は、ポリアスパルテートの固体状態における特異ならせん反転挙動の機構を分子論的に明らかにし、転移特性による機能化の分子設計に知見を与えると考えられ、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」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。