

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	振動分光法を用いた人工および天然高分子近傍の水分子の水素結合状態の解析
Title(English)	
著者(和文)	千頭俊太
Author(English)	Shunta Chikami
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第251号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:林 智広,柘植 丈治,児島 千恵,田中 祐圭,石田 忠
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第251号, Conferred date:2025/3/26, 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

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 ライフエンジニア リング	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of (理学)
学生氏名： Student's Name	千頭俊太	審査員主査： Chief Examiner	林智広 准教授

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本博士学位論文「振動分光法を用いた人工および天然高分子近傍の水分子の水素結合状態の解析」は、以下の5つの章から構成されている。

第1章「序論」では、高分子近傍の水の挙動が材料機能や特性に密接に関わっていることを述べ、従来の研究手法における水素結合状態の解析についての課題についてまとめた。その後、高分子近傍の水の水素結合状態を解析する意義と本研究の目的を記述した。

第2章「赤外分光法と多変量解析を組み合わせた高分子薄膜の水和構造の解析」では減衰全反射赤外分光法(ATR-IR)と多変量スペクトル分離(MCR)法を組み合わせた振動分光法を用いた高分子ブラシ薄膜の水和構造の解析について述べた。本章では、一般的な非イオン性高分子であるPEGと双性イオン性高分子であるPCBMAの高分子ブラシ薄膜の水和構造について議論を行った。本手法によって得られた高分子近傍の水のスペクトルと高分子ブラシ薄膜を構成する分子の化学構造との関係から、非イオン性高分子と双性イオン性高分子の水和構造は異なっていることが明らかとなった。また、膜厚の異なる高分子ブラシ薄膜の近傍水のスペクトルから、化学構造だけでなくブラシの密度や膜厚といった膜構造のパラメーターも水和構造に影響を及ぼしていることがわかった。したがって、本章で用いた赤外分光法と多変量解析を組み合わせた振動分光法を用いることで、バルク水とは異なる試料近傍の水を選択的に解析できることが示された。

第3章「赤外分光法と多変量解析を組み合わせた人工高分子の水和構造の解析」では、高分子水溶液の濃度変化で測定したATR-IRスペクトルを、MCR法によって高分子近傍の水分子に由来するスペクトル成分を抽出し、解析した高分子近傍の水の水素結合状態について記述した。本章では、非イオン性高分子のPEGと双性イオン性高分子のPMPCを用いて、高分子の化学構造高分子近傍の水の水素結合状態の関係を議論した。また、赤外スペクトルの中でも水素結合状態の議論に用いられるOH伸縮振動とOD伸縮振動のピークにおける、新しい水素結合状態の帰属の提案も行っている。これまでの研究でOH伸縮振動のピークと水素結合状態におけるSunの帰属は、対称伸縮振動と非対称伸縮振動を区別していないこと、屈曲振動モードの倍音の影響や屈曲振動モードの倍音と基本伸縮振動とのフェルミ共鳴の影響を考慮していないこと、一般的な平均水素結合数よりも小さい値を示しているなど、多くの問題を抱えている。そのため、本研究では、先行研究での議論を参照しながらも、様々なクラスターサイズの水クラスターの密度汎関数理論によるシミュレーションを行い、OH伸縮振動およびOD伸縮振動領域における水素結合状態の関係をプロットしたスペクトルマップの作成を行なった。このスペクトルマップをもとに、PEGとPMPC近傍の水のスペクトルの水素結合状態を行うことができた。PEG近傍水では、分子内のエーテル基の酸素原子によって、DDAの水素結合の水分子が多くなることがわかった。一方で、双性イオン性高分子PMPCの近傍では、四面体構造DDAAの水分子が多くなることがわかった。この結果より本帰属モデルは、バルク水だけでなく非イオン性高分子やイオン性高分子近傍の水の水素結合状態を説明する際にも、これまでの多くの知見と一致している。そのため、バルク水だけでなく高分子との相互作用により水分子間の水素結合状態が変化する様々な系においても広く適用できると考えられる。

第4章「赤外分光法と多変量解析を組み合わせた水和構造解析の天然高分子への応用」では、表面処理を行うことで容易に表面官能基の性質(親・疎水性)を変えられる、毛髪表面の近傍水スペクトルの結果について議論を行った。毛髪の場合には、水に不溶性なので濃度摂動を用いるために水の蒸発過程で測定を行った。また、得られたスペクトルのデータセットを第3章と同様に多変量解析を用いて近傍水スペクトルとバルク水スペクトルに分離し、ピークフィッティングを行った。毛髪表面の分子構造の違いにより、近傍水の水素結合状態を反映するOD伸縮振動領域のスペクトル形状が異なることがわかった。また、第3章で議論したOD伸縮振動領域における水分子の水素結合状態の帰属を用いることで、毛髪表面および内部の官能基レベルでの周囲の水分子との相互作用が明らかとなった。さらに、本手法で明らかとなった毛髪表面の水和構造と先行研究での特性との関係を議論することで、このような水和構造の違いが特性に関与していることが示唆された。したがって、本研究で考案したOD伸縮振動領域における水分子の水素結合状態の帰属は、人工高分子だけでなく生体組織を構成する天然高分子の近傍の水の解析にも応用することができ、様々な生体組織の水を詳細に解析することで、生体分子の機能と水和構造の相関が明らかになると期待される。

第5章「総括と今後の展望」では、総括として本博士論文の研究成果をまとめた。今後の展望では、本研究によって確立されたOH伸縮振動領域における水素結合状態の帰属を用いることで、これまで曖昧に評価され

ていたバルク水の水素結合状態だけでなく、高分子近傍の水の水素結合状態の解析が可能となり、高分子の機能や特性に関わる水分子の水素結合状態の理解への寄与を述べた。

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 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学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 Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： 材料
Department of, Graduate major in ライフエンジニアリング 系
コース

申請学位(専攻分野)： 博士
Academic Degree Requested Doctor of (理学)

学生氏名： 千頭俊太
Student's Name

審査員主査： 林智広 准教授
Chief Examiner

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In this Ph.D. thesis study, I analyzed hydrogen bonding configuration in the vicinity of artificial and natural polymers by a combination of infrared absorption (IR) spectroscopy and multivariate curve resolution (MCR) analysis. To understand the relationship between the hydrogen bonding configurations of water and the OH (OD) stretching band, I assigned the hydrogen bonding configurations of water by simulations of water clusters based on density functional theory.

This doctoral dissertation consists of six chapters. Chapter 1 introduces the importance of water in the vicinity of the polymers for material properties. Then, I highlighted challenges in conventional methods and outlined the objectives of this study.

Chapter 2 explains the study of analyzing hydration structures in PEG and PCBMA polymer brush films by ATR-IR spectroscopy combined with MCR. The results show distinct hydration structures influenced by molecular structures, brush density, and film thickness. So, this method can be applied to analyze water in the vicinity of polymers.

Chapter 3 focuses on the hydration structures of PEG and PMPC solution by a combination of ATR-IR and MCR. Analysis of hydrogen bonding configurations of water in the vicinity of the polymers based on the new assignments for hydrogen bonding configuration to OH(OD) stretching band align with previous studies that PEG promotes DDA bonding through ether groups, while PMPC forms tetrahedral DDAA bonding. Therefore, the assignments can explain the findings of previous studies and are expected to extend to other systems.

Chapter 4 applies this approach and assignments to analyze the hydration structures of natural polymers, such as human hair under the dehydration process. The spectra represent water in the vicinity of bleached and un-chemically treated human hair show differences in the interaction between water molecules and molecules on the surface and inside of human hair.

Chapter 5 summarizes these studies and explains the findings by analysis of the hydrogen bonding configuration of bulk water and vicinal water of polymers. I expect that these findings give insights into the understanding of the role of water molecules in material function and properties.

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、東京科学大学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 Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).

