

(様式 11)

平成 26 年 8 月 20 日

学 位 論 文 審 査 要 旨 (課程博士)

東京農工大学大学院工学府長 殿

審査委員	主査	朝倉 哲郎	印
	副査	大野 弘幸	印
	副査	宮浦 千里	印
	副査	長澤 和夫	印
	副査	中澤 靖元	印
	副査		印

学位申請者	生命工学専攻 平成 23 年度入学 学籍番号 11831701
	氏 名 渡部 英司
申請学位	博 士 (工学)
論文題目	NMR Studies of Thermo-responsive Poly(asparagine) Derivative 温度応答性ポリアスパラギン誘導体の NMR 研究
論文審査要旨 (2000 字程度)	
<p>ポリ乳酸やポリアミノ酸をはじめとする、高い生体適合性や生分解性を有するポリマーは、生体向けの応用材料に展開できることから、様々な材料開発が進められてきた。一方、外部環境の変化に応じて、物性が大きく変化する刺激応答性ポリマーは、最近非常に注目されている。その外部からの刺激の中でも、「温度」は比較的容易に制御可能であることから、「温度応答性」は非常に興味が持たれており、温度応答性と生分解性の双方を有するポリマーは、ドラッグデリバリー (DDS) や化粧品用途向けに応用することが出来ると期待されている。</p> <p>本論文は、生分解性ポリマーの中でも、化学的な修飾が容易なポリアスパラギン誘導体 (PAD) に着目し、温度応答性を有する PAD の合成・物性及び、各種 NMR 手法を用いた物性発現メカニズムの解明を目的とした研究をまとめたものであり、5 章より構成されている。</p>	

(様式 11)

第1章「緒言」では、温度応答性ポリアミノ酸に関する説明を行い、本研究に関する目的が記述されている。

第2章「温度応答性PADの合成と物性」では、アスパラギン酸を脱水縮合して得られるポリコハク酸イミドに対して、疎水性アミン及び、親水性アミンを反応させることにより得られた両親媒性PADの水溶液を加熱すると、ある温度で急激に溶液粘度が上昇する「温度応答性」を示すPADが作製されたことが示された。

第3章「溶液NMRによるDMSO/水系中での温度応答性PADの評価」では、この温度応答性PADの温度応答メカニズムを解明する為、まず初めに溶液NMRを用い、温度応答性を示さない重DMSO溶液中にて、PADの一次構造が明らかにされた。その後、この重DMSO溶液に対して重水を徐々に添加しながらシグナルを追跡することにより、重水中においてはポリマー同士の相互作用によってPAD分子の運動性が低下していることが示された。

第4章「水中におけるPADの温度応答挙動のNMR研究」では、温度応答性を示す際のPADの水溶液中のPAD分子の構造的特徴を明らかにする為、加熱時の各温度での ^{13}C 溶液 NMR及び、 ^{13}C CP/MAS NMRを実施している。その結果、 25°C から 65°C に至るまでの全ての温度領域において ^{13}C 溶液 NMRスペクトルは、ほとんど変化が見られなかったことから、 25°C から 65°C までの温度範囲において、液体の様にフレキシブルに動き回ることが出来るPAD分子の構造は、ほとんど変化しないことが示された。一方、 25°C での ^{13}C CP/MAS NMRスペクトルにおいては、PAD由来のシグナルが観測されたことからPADは水溶液中において均一に溶解している様に見えるが、一部は、固体様の凝集構造をとっていることが示された。しかし、粘度が上昇し始める 40°C 以上においては、これらのスペクトルは観測されなくなったことから、加熱時には、この凝集構造が崩壊することが示唆された。更に、各温度におけるPADと相互作用する水分子の状態を把握する為、 ^2H 2D T_1 - T_2 NMRを実施した結果、 30°C まで1成分だった水分子は、粘度上昇時 (40°C) には自由に動き回る水分子から束縛された状態の水分子まで複数の状態の水分子となり、更に加熱された 70°C においては、自由に動き回る水分子とポリマー層に取り込まれて束縛された水分子の2つの状態をとり、温度に応じてPADと相互作用する水分子の状態が著しく変化することが示された。

第5章「総括」では、以上にて得られた結果をまとめ、総括が示された。

これらの研究成果は、学術的にも優れたものであり、4編の英文の学術論文としてまとめられている。そのうち3編が既に受理されており、残りの1つも作成中である。また、この新規な温度応答性PADが用いられた応用材料の開発も期待される。

以上のことから、本論文が学位論文として優れたものであることを評価し、合格と判定した。