

氏名（本籍）	鍾 俊蘭 （ 中国 ）
学位の種類	博 士（ 環境学 ）
学位記番号	博 乙 第 2960 号
学位授与年月日	令和 2 年 4 月 30 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
審査研究科	生命環境科学研究科
学位論文題目	Micro-Structure and Molecular-Vibration Analysis of Paramylon and Paramylon Ester by Terahertz (THz) Spectroscopy (テラヘルツ分光によるパラミロンおよびパラミロンエステルの微細構造に基づく分子振動分析に関する研究)
主査	筑波大学教授 博士（農学） 鈴木 石根
副査	筑波大学教授 博士（農学） 張 振亜
副査	筑波大学教授 博士（理学） 辻村 真貴
副査	筑波大学名誉教授 理学博士 門脇 和男
副査	筑波大学助教 博士（理学） 森 龍也

論 文 の 要 旨

テラヘルツ (THz) 放射は、およそ0.1~10 THzの範囲の周波数（波長では30 μm~3 mm）を持ち、マイクロ波と赤外線の間に相当する電磁波である。THz分光法によって、分子間結合と水素結合ネットワークについて回転と振動の情報が得られることが広く知られている。これにより、材料、特に水素結合ネットワークが普遍的に存在する、多糖類化合物の分子構造やその機能に関する情報を、非破壊で得られる特徴を持つ。

赤外分光法は、固体状態の多くの材料の分子内振動および回転様式を研究するための強力なツールであること確立されている。一方、周波数がTHz周波数に低下すると、分子間相互作用などによる、より大きな分子の曲げ運動やねじれ運動などの動態を検出できる。これは、より大きな官能基では、分子の動的エネルギーレベルが低下するためである。しかしながら、THz分光法は最近まであまり利用されていなかった。その理由は、THz周波数領域の解析に十分な線源と検出器の技術レベルが不十分であり、特に「THzギャップ」と呼ばれていた1~2 THz領域が特に困難で実用化に至っていなかった。近年の技術開発により技術面での困難が解消され、製薬工学、環境検査、公安、製造プロセス、生物医学、イメージングなどに加えて、高速無線通信や量子計算分野など幅広い実用分野で利用されるようになってきている。

この論文で著者は、ユーグレナ藻が蓄積しバイオポリマー原料として期待される、グルコース多糖であるパラミロン・パラミロンエステルおよびセルロースを含むグルコースポリマーを、フーリエ変換赤外THz (FT-IR-THz) 分光法とTHz時間領域分光法 (THz-TDS) で解析した。

FT-IR-THz分光法により著者は、0.3~8 THzの範囲でパラミロンおよびパラミロンエステルの低周波光学スペクトルを初めて測定した。グルコースとセルロースのスペクトル特性も測定し比

較した結果、パラミロンとパラミロンエステルの両方に特徴的な吸収ピークを見出した。パラミロンのスペクトルは、4、6、および8 THz付近の幅広いピークと2 THz付近の肩のようなピークを示し、パラミロンエステルは、2.7および5 THzの2つの広いピークを示した。これらのパラミロンエステルで観察されたピークは、パラミロンで観察された4および6 THzのピークの赤方偏移に起因すると推測した。

さらに著者は、異なる分子量 (MW) のパラミロンと異なる置換度 (DS) のパラミロンエステルの特定の吸収特性を比較した。いずれも4 THzおよび6 THz付近に広い吸収ピークがあり、吸収がポリマー分子のサイズに依存しないことがわかった。したがってこれらの吸収特性は、-OH基の水素結合に起因する振動で、パラミロンに典型的なものであると結論付けられた。パラミロンエステルの2.5 THzおよび5 THz付近で同様の幅広いスペクトルのピーク強度は、その置換度と高い相関を示した。ピークの置換度の変化は、2.7 THzのピークが側鎖の振動に、5 THz付近のピークが水和結合のネットワークに起因することも明らかになった。

著者はまた、温度依存THz-TDSを用いてセルロース・パラミロン・パラミロンエステルのガラス状態に起因するボゾンピーク (BP) を分析し、その起源を解析した。セルロース・パラミロンエステルの場合、極低温において、ボゾンピークが明瞭に検出されたのに対し、パラミロンではそれが検出されなかった。これは前者が非結晶的な構造部分を有するのに対し、後者は結晶化度が高いためであると考えられた。

モノマーのグルコースガラスの $\alpha(\nu)/\nu^2$ スペクトルにおけるBP周波数は1.17THzであるが、一方、高分子ガラスであるセルロースとパラミロンエステルのBP周波数は、それぞれ0.92THzおよび0.75 THzであった。パラミロンエステルのBPは肩構造として観測され、そのスペクトル形状と結合定数を考慮すると実質的なBP周波数は0.5 THz程度であり非常に低い。一般に弱い結合によるネットワークの力の種類が同様であればモノマーでもポリマーでもBP周波数は変わらないことから、グルコースとセルロースにおいては水素結合ネットワークがBP周波数を下支える支配因子となっていることが示唆される。ところが、パラミロンエステルはポリマー側鎖の全てのOH基の消失によって、水素結合より弱い結合のネットワーク、すなわちファンデルワールス力がBPの支配因子となり、劇的なBP周波数の低下がもたらされたと推測される。

審 査 の 要 旨

本論文で著者は、新規な非破壊分析手法であるテラヘルツ (THz) 分光法を用いて、バイオポリマー原料として期待されているユーグレナ藻が合成蓄積する貯蔵多糖のパラミロン (グルコースの β 1-3結合を持つ多糖) と、そのエステルのそれぞれの構造に起因した低振動数モードの解析を行った。フーリエ変換赤外THz分光法により、パラミロンとパラミロンエステルにおいて水素結合の有無による特徴的な吸収バンドを見出した。また、温度依存THz時間領域分光法により、グルコース多糖のセルロースやパラミロンエステルでは極低温でガラス特有のボゾンピーク (BP) が見られ、非結晶なガラス状態を有することが示されたのに対し、パラミロンではBPが見られず、より高い結晶化度を有することが示された。これらの結果は、THz分光法がバイオポリマーの置換度を非破壊で検出することができることを表しているのと同時に、ポリマーの分子構造を予測する新規な手法となり得ることを示し、新規なバイオポリマー合成および新規な分析手法の開発の分野で貢献をしたと判断できる。

令和2年2月13日、学位論文審査委員会において、審査委員全員出席のもとに論文の審査及び学力の確認を行い、本論文について著者に説明を求め、関連事項について質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって合格と判定された。

よって、著者は博士 (環境学) の学位を受けるのに十分な資格を有するものとして認める。