

論文の内容の要旨

生物材料科学 専攻

平成23年度博士課程 進学

氏 名 小川 悠

指導教員名 和田 昌久

論文題目 キチン結晶多形の構造と物性の実験的解析と理論計算

キチンは、セルロースに並んで地球上に最も豊富に存在する天然高分子である。今日、石油資源依存からの脱却、持続可能社会の構築といった社会的要請から、天然資源の利用への期待は益々高まっている。そのような状況の中でセルロースは従来の繊維・製紙産業での利用に加えて、より高度な材料として、またエネルギー資源としての利用が積極的に行なわれているが、一方で同じ再生可能資源であるキチンの産業的な利用は極めて限定的である。キチンの産業的利用を推進していくためには、その構造と物性を詳細に理解して適切な利用方法を提案することが不可欠であろう。

化学的にはキチンは $\text{Poly-}\beta\text{-1,4-}N\text{-acetyl-D-glucosamine}$ で表される直鎖状多糖であり、セルロースの二位の水酸基がアセトアミド基に置換された誘導体であると捉えることが出来る。セルロースと同様に分子鎖が三次元的な規則性を持って配列した水不溶性の結晶性繊維、マイクロフィブリルとして産出され、この結晶には α 型と β 型の結晶多形が存在することが知られている。 α -キチンは節足動物のクチクラ層の構成成分などとして存在し、 β -キチンはイカの腱に含まれるなど

主に水生生物によって産出される。キチンマイクロフィブリルは多くの場合、生体内でタンパク質などの他の生体物質と複合化することで、昆虫の外皮に見られるような強固でしなやかな骨格構造を形成している。

本研究では、キチンの固体構造と物性、また両者の関係性を包括的に理解することを試みた。固体構造については、微視的な結晶構造から巨視的な組織構造に至るまでの各階層でのキチンの存在状態についての解析を、物性については化学的性質と力学的、熱的性質についての解析を、実験的手法と理論計算を組み合わせることによって行なった。

α -キチンの結晶構造の再検討

α -キチンの結晶構造は、回折実験に基づく解析から二本の分子鎖を含む斜方晶の単位格子を有し、 $P2_12_12_1$ の空間群に属すると報告されているが、この構造モデルは赤外分光 (IR) や固体核磁気共鳴分光 (NMR) により得られた結果と矛盾があることが知られている。そこで本研究では高結晶性試料を用いて、再度 α -キチンの結晶構造解析を試みた。高結晶性 α -キチンの X 線繊維回折図中には、赤道上と第三層線上に現行のモデルと一致しない回折が観測され、中性子線回折の結果は繊維軸方向に二回らせんの対称性が存在しないことを示唆した。また、固体 ^{13}C NMR によって結晶中には複数の不等価な炭素原子が存在することが示された。従って、天然の α -キチン結晶の対称性は現行モデルで予想されているより低いことが明らかとなった。

β -キチンの理論計算

回折実験により詳細な構造が明らかとなっている β -キチンのエネルギー最適化構造と室温域での平衡構造、その水素結合様式について、理論化学計算による解析を行なった。量子化学計算によるエネルギー最適化構造は、実験的に明らかにされた構造とよく一致した (図 1)。分子動力学計算による解析によって、無水型 β -キチン結晶中の水素結合が室温域でも安定であるのに対して、二水和型 β -キチン中では水分子の熱振動によって、複数の水素結合様式が存在することが示唆された。

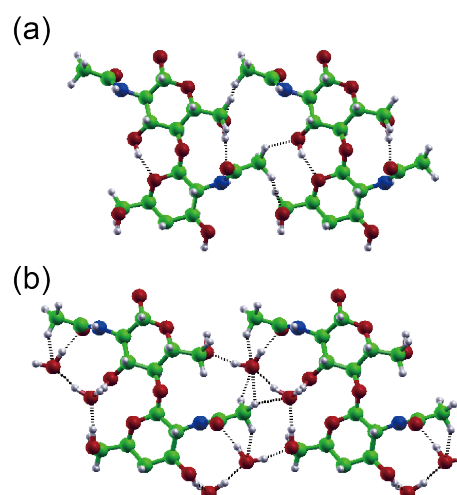


図 1. 平面波基底の量子化学計算による β -キチンの最適化構造と水素結合様式
(a) 無水型 β -キチン
(b) 二水和型 β -キチン

キチンマイクロフィブリルの高分解能電子顕微鏡観察

結晶形の異なる高結晶性キチンマイクロフィブリルについて、高分解能電子顕微鏡観察を行なった。図 2 に示すフィブリル横断面についての格子像から、マイクロフィブリル内での分子鎖配列様式を明らかにし、各マイクロフィブリルの表面構造の予測とキチンの結晶化機構の提案を行なった。

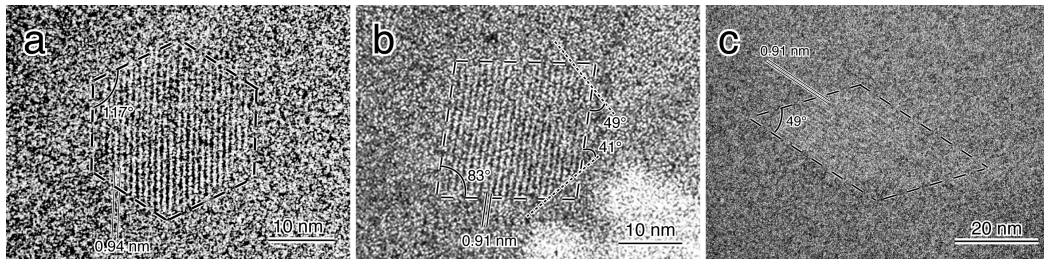


図 2. キチンマイクロフィブリル横断面の高分解能電子顕微鏡観察像: (a) *Phaeocystis globosa* 由来の α -キチンマイクロフィブリル、(b) *Thalassiosira weissflogii* 由来の β -キチンマイクロフィブリル、(c) *Lamellibrachia satsuma* 由来の β -キチンマイクロフィブリル

ハオリムシの棲管におけるキチンマイクロフィブリルの凝集構造

ハオリムシ棲管中でのキチンマイクロフィブリルの凝集様式を X 線回折と電子顕微鏡観察により調べた。図 3 に示すように、棲管中では β -キチン結晶は三次元的に配向しており、全てのキチン分子の還元末端が棲管の上端に向くように配向していた。この配向様式からキチンマイクロフィブリルの生合成、および分泌様式について考察した。

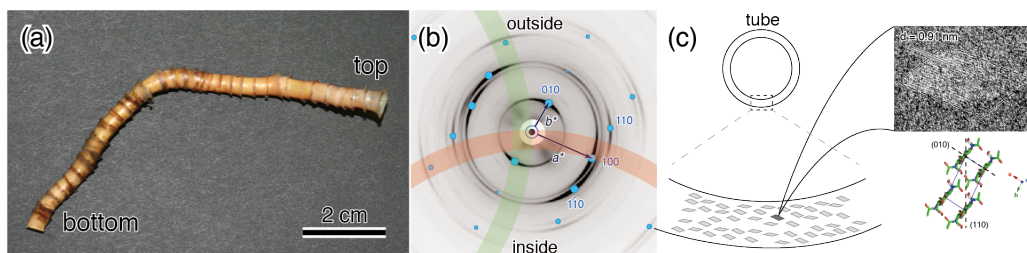


図 3. (a) *L. satsuma* の棲管、(b) 棲管横断面についての X 線回折図、(c) X 線回折、および電子顕微鏡観察によって明らかとなった棲管中での結晶配向とマイクロフィブリル凝集様式の模式図

高結晶性キチンの重水素化

キチン結晶多形のアクセシビリティの評価を、結晶内重水素化と FT-IR 測定により行なった。 β -キチン結晶の重水素化挙動には、官能基ごとに二水和型結晶の構造に由来すると考えられる差異があり、O3-H は室温付近で結晶内重水素化

が進むのに対して、O6-H、N-H の結晶内重水素化の進行は 100 °C以上の高温域で急激に起こった。

α-キチンの物性解析

α-キチンの弾性変形挙動と熱膨張挙動を X 線回折実験により調べた。弾性変形挙動の解析は、繊維軸方向についての一定の軸力下で繊維回折図を測定し、各回折点の面間隔変化から変形量を算出することで行なった。これより、繊維軸方向の結晶弾性率 ($E_l=59.3$ GPa) と Poisson 比 ($\nu_{020/002}=0.48$, $\nu_{110/002}=0.14$, $\nu_{120/002}=0.22$, $\nu_{130/002}=0.21$) を報告した。結晶の熱膨張挙動についても同様に、一定温度条件下で測定した繊維回折図から変形量を産出し、熱膨張係数 (体積熱膨張係数 $\beta=15.8 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) を報告した。

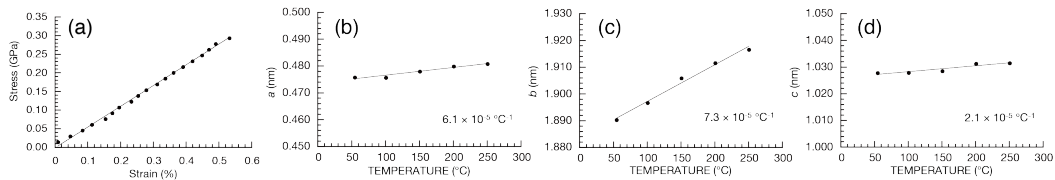


図 4. α-キチン結晶の繊維軸方向についての応力-ひずみ曲線 (a) と、各結晶方位についての温度変化に対する軸長の変化: (b) a 軸、(c) b 軸、(d) c 軸

β-キチンの物性解析

β-キチンの弾性変形挙動と熱膨張挙動を X 線回折測定、および理論計算により解析した。無水 β-キチンの熱膨張挙動については、量子化学計算により修正した分子力場を用いることで分子動力学によって精度よく再現することができた。分子動力学計算の結果として得られた分子の振動様式 (図 5) から、熱膨張挙動の異方性を解釈した。弾性変形挙動については、実験と量子化学計算によって弾性率と Poisson 比を算出し、両者の比較を行なった。

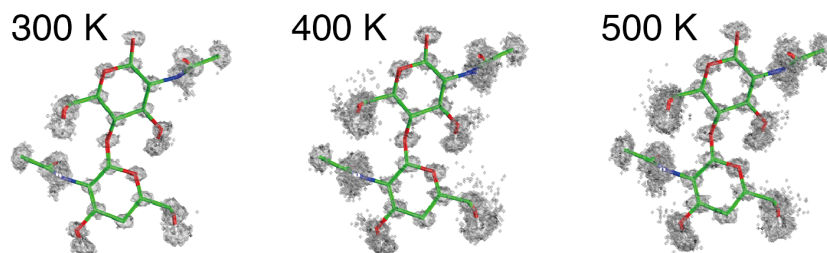


図 5. 修正 GROMOS 56A_{carbo} 分子力場を用いた分子動力学計算による、無水型 β-キチンの各温度での平衡構造と分子振動様式