

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 小林 加代子

指導教員名 和田 昌久

論文題目 水 和 多 糖 の 構 造 と 湿 度 お よ び 温
度 変 化 に 伴 う 結 晶 転 移

多糖はタンパク質や核酸と並ぶ代表的な天然高分子の一種である。植物細胞壁の主要成分であるセルロース、植物の貯蔵物質である澱粉をはじめとして様々な種類の多糖が自然界には存在するが、その多くは結晶を形成している。そしてほとんどの主要多糖は複数の結晶形を有することが知られており、そのなかには水分子を結晶格子内に含んだ水和構造が存在する。固体構造と物性は密接な関係にあるため、結晶構造がどのような処理によってどのように変化するのかを理解することは非常に重要である。特に水和構造を取ることが可能な結晶については、特殊な処理を行わずとも周囲の環境次第で大気中の水分を取り込んだり、あるいは水分子を放出したりする可能性があるため、容易に構造の転移が起こることが予測される。しかしながら、これまでに水和多糖について結晶構造の安定性やその転移について詳細に検討がなされた例は数少ない。そこで本研究では、5 種類の多糖（キチン、 β -1,3-グルカン、 β -1,3-キシラン、セルロース、アミロース）の水和構造について、相対湿度変化および温度変化に伴う結晶構造の変化を X 線回折測定により観測し、結晶転移がどのような条件で、どのように進行するのかを明らかにした。以下に各多糖について得られた結果の概要を記す。

β キチンの水和・脱水による結晶転移

サツマハオリムシ (*Lamellibrachia satsuma*) から β キチンの未乾燥試料を調製し、相対湿度 (RH) を減少・増加させながら X 線回折測定を行った。未乾燥試料は、はじめ二水和構造のパターンを示していたが、乾燥させていくと RH = 30% で一水和構造に移り、さらに乾燥させると無水構造へと移行した (図 1)。これを再び湿潤させていくと、RH = 80% 程度までは無水構造を保っていたが、さらに相対湿度が上昇すると一水和構造となり、水に浸漬させると二水和構造に戻った (図 2)。従って、β キチンの二水和・無水構造間の結晶転移は、一水和構造を介して可逆的に起こり、ヒステリシスがあることがわかった。

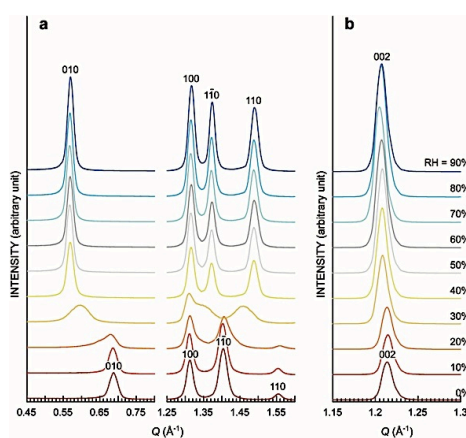


図 1 β キチンの乾燥過程における (a) 赤道方向および (b) 子午線方向の X 線回折プロファイルの変化

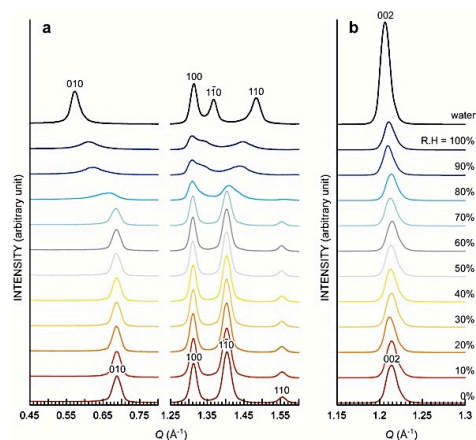


図 2 β キチンの湿潤過程における (a) 赤道方向および (b) 子午線方向の X 線回折プロファイルの変化

β-1,3-グルカンおよびキシランの水和・脱水による結晶転移

β-1,3-グルカンの試料としてミドリムシの貯蔵多糖であるパラミロン、β-1,3-キシランの試料として緑藻 *Penicillus dumetosus* を用い、相対湿度を減少・増加させながら X 線回折測定を行った。どちらの試料も乾燥過程では RH = 30%、湿潤過程では RH = 80% 前後で水和・無水構造間の転移が起き (図 3)、β キチンの場合と同様に転移は可逆的でヒステリシスが存在す

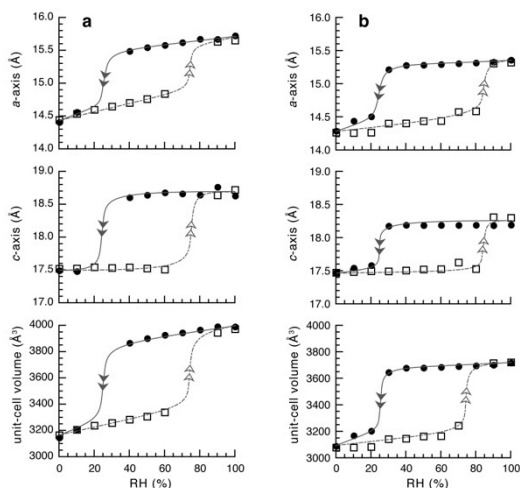


図 3 相対湿度変化に伴う (a) β -1,3-グルカンと (b) β -1,3-キシランの格子定数および体積変化

ることがわかった。また β -1,3-グルカン、 β -1,3-キシランはともに三重らせん構造を取るとされており、 a 軸は三重らせん間の距離、 c 軸はらせんの周期に相当するが、どちらの方向へも水和構造から無水構造への転移で収縮し、その逆の転移で拡大した。らせん間距離は転移点以外の領域でも僅かな変化が見られ、結晶表面に吸脱着する水の影響を受けている可能性が示唆された。

水和セルロースの脱水によるセルロース II への結晶転移

アルカリセルロース IV とセルロース II 水和物と呼ばれる二種類の水和セルロースをラミー繊維から調製し、相対湿度を減少させながら X 線回折測定を行った。どちらの水和セルロースも乾燥に伴って徐々に $(1\bar{1}0)$ 面の面間隔が減少していき、セルロース II へと転移した。その間、 (110) 面、 (020) 面、 (002) 面の面間隔にはほとんど変化がなかった。これらの結果は、水和セルロースが $[110]$ 方向に形成している分子鎖シートの構造を保ちながら、シート間

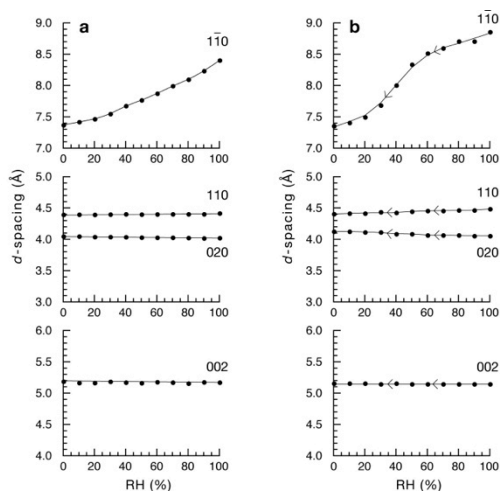


図 4 乾燥過程における(a)アルカリセルロース IV と (b) セルロース II 水和物の面間隔の変化

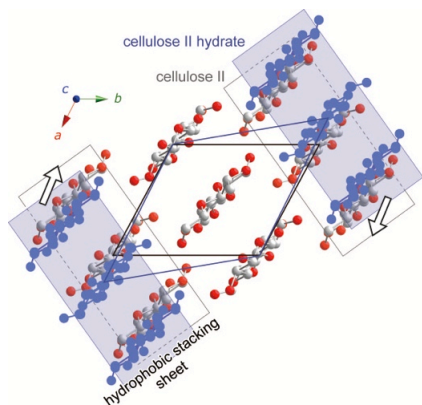


図 5 水和セルロースからセルロース II への転移メカニズム

に存在する水分子を放出して a 軸方向に収縮し、セルロース II へと転移することを示唆していた (図 5)。また転移には明確な転移点が存在しなかったことや、転移が不可逆であったことは β キチンや β -1,3-グルカンおよびキシランとは全く異なっており、このことは水和セルロースの水分子がランダムに存在することを示唆しているのではないかと推測された。

低温領域における水和パラミロンの熱膨張挙動と結晶転移

水和パラミロンのシンクロトロン X 線粉末回折測定を 100~300 K の温度範囲において行った。300 K から冷却させていくと、約 250 K までは格子定数が急激

に変化したが、それ以下の温度では大きな変化は見られず、直線的に減少した（図 6、左）。この急激に変化した領域について更に詳しく測定を行ったところ、冷却・昇温いずれの過程においても約 270 K で不連続な変化が観測されたことから、270 K 付近を転移点とした可逆的な相転移が起きていることがわかった（図 6、右）。相転移の前後では X 線回折のパターンで一部の強度比が異なっており、また固体 ^{13}C NMR スペクトルにも変化が見られたことから、室温相と低温相では分子鎖のコンフォメーションや水素結合様式が異なっていることが示唆された。

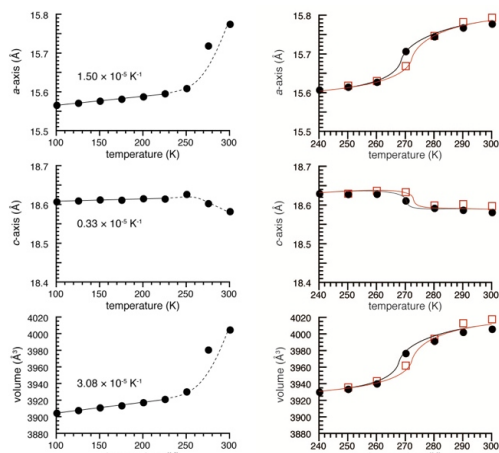


図 6 水和パラミロンの温度変化に対する格子定数および体積の変化
図中の数値は熱膨張係数

低温領域における A 型および B 型アミロースの熱膨張挙動と結晶転移

酵素合成した重合度約 20 のアミロースを再結晶化させることにより、アミロースの A 型結晶および B 型結晶を調製した。これらの試料について、シンクロトロン X 線粉末回折測定を 100～300 K の温度範囲において行った。

100 K から昇温させていくと、A 型、B 型ともにいずれの格子定数も直線的に増加したが、225 K 前後を境に変化が急激になった。そして、300 K 付近に達すると再び変化が緩やかになった。300 K から冷却させた際も、熱膨張挙動は昇温過程と同様であった。以上の結果から、A 型および B 型アミロースについても水和パラミロンと同様に室温で観測される構造とは異なる低温相が存在し、この相転移は可逆的に起こることがわかった。

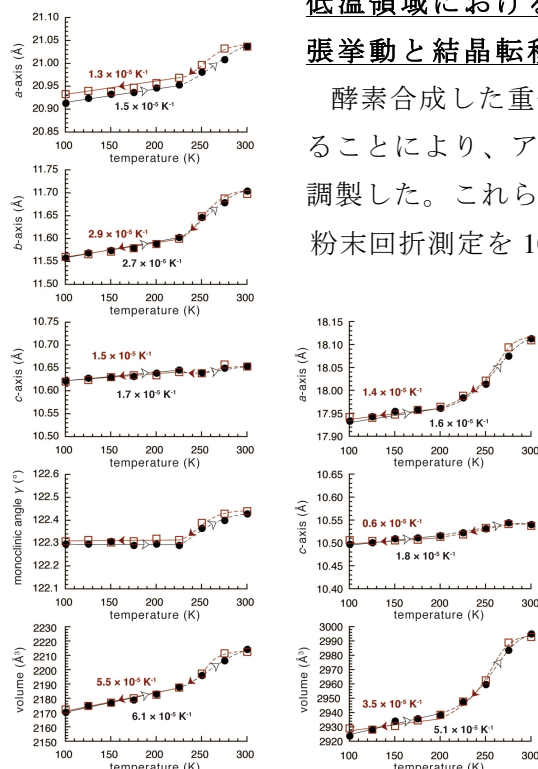


図 7 A 型（左）および B 型（右）アミロースの温度変化に対する格子定数および体積の変化
図中の数値は熱膨張係数