


学位論文の要旨

フリガナ 氏名	ウト タクヤ 宇都 卓也	
専攻 入学年度	宮崎大学大学院農学工学総合研究科博士後期課程 生物機能応用科学 専攻 平成 24 年度 (4月) 入学	
学位論文 題目	分子鎖シート立体構造の安定性評価に基づいた セルロース結晶多形の構造特性解析	

【論文の要旨】 (和文の場合1,200字程度、英文の場合800語程度)

セルロース結晶は天然型を起点として、分子鎖の配置と配向が異なるいくつかの結晶形へ転移する。その中でも、セルロースⅢ₁型結晶は、天然Ⅰ型結晶試料の液体アンモニア処理によって得られ、さらに最安定なⅡ型結晶へと転移する。セルロースは、天然ではほぼ単結晶に相当する高結晶繊維として生産され、それを微細化したセルロースナノファイバーは複合材料のナノフィラーとして注目されている。そうした背景から、セルロース材料の高次構造制御を見据えたセルロース結晶と高次構造形成に関する分子論的理解は、セルロース科学の分野で重要なテーマの1つである。本学位論文では、計算化学的手法により、セルロース結晶の多形間の結晶転移及び構造特性に関する分子論的理解を深め、それらの知見を基盤とした新規セルロース関連材料の提案並びに創製に向けた条件探索を実施した。

近年報告された高分解能結晶構造解析データをもとに構築した結晶モデルに対して、溶媒和分子動力学(MD)計算を実施した。セルロースⅢ₁型結晶モデルが熱水処理環境下で、不可逆的なヒドロキシルメチル基配向変換に伴って生じる水素結合交換の進行に伴い、(1-10)結晶面分子鎖シートはⅢ₁型の波状から天然Ⅰβ型直線状に変化した。その際、結晶モデル全体がⅠ型結晶モデルで見られるような右巻きねじれ変形が観察され、この分子鎖シートの変換スキームは実際のセルロースⅢ₁結晶試料の熱処理による*in situ*結晶転移実験の結果と一致した。さらにⅢ₁型及びⅠβ型結晶構造から取り出した独立分子鎖シートモデルに対して密度汎関数理論(DFT)計算を実施したところ、Ⅲ₁型→Ⅰβ型結晶転移過程において、分子鎖シートの変換は分子鎖間相互作用の発熱的変化に相当し、MD計算とともにⅢ₁型(1-10)結晶面がⅠβ型分子鎖シートに変換する結晶転移プロセスを裏付けた。次に独立分子鎖シートモデルのDFT計算をもうひとつの天然型であるⅠα型やアルカリ膨潤や再生過程によって得られるⅡ型結晶の構成分子鎖シートにも実施した。分子鎖シートDFT計算と併せて結晶モデルの溶媒和MD計算を実施し、それらの結果を比較したところ、分子鎖シートのねじれ変形は、分子鎖シートの相互作用の違いや分子鎖シートが内在的に変形ストレスを持っている可能性が示唆された。更に、セルロースⅢ₁型結晶(100)分子鎖シートモデルを4分子鎖に拡張したところ、シート構造が自発的に巻き始め、最終的にチューブ形態になる現象を発見した。この構造をセルロースナノチューブ:CeINTと命名し、予測されたCeINT構造を詳細に解析し、チューブ構築原理からサイズの大きなCeINTモデルを構築し、溶媒和MD計算によってCeINTモデルの構造安定性について検討した。

以上の研究成果から、セルロース結晶の持つ階層構造における特性を分子鎖シートという観点から明らかにし、その構造的長を活かした新規材料提案へと展開した。本研究で得られた知見やその手法が、セルロースに限らず、今後の構造多糖の機能性制御など広い分野の研究に寄与することが期待出来る。

- (注1) 論文博士の場合は、「専攻、入学年度」の欄には審査を受ける専攻を記入すること。
(注2) フォントは和文の場合、10.5ポイントの明朝系、英文の場合12ポイントのtimes系とする。
(注3) 学位論文題目が外国語の場合は日本語を併記すること。
(注4) 和文又は英文とする。