

生体高分子キチン・キトサンにおける水和と  
プロトンダイナミクスに関する研究

廣田 夕貴

# 生体高分子キチン・キトサンにおける水和と プロトンダイナミクスに関する研究

## 目次

<b>1: 緒言</b>	
1-1 キチン・キトサン	4-5
1-2 燃料電池	
1-2-1 環境問題と燃料電池	5-6
1-2-2 バイオ水素型燃料電池	7-9
1-3 微視的観測: 原子・分子の観測	
1-3-1 X線回折と中性子散乱	9-11
1-3-2 中性子散乱の特徴	11-12
1-3-3 中性子準弾性散乱 (QENS)	12-17
1-3-4 QENS を用いた水ダイナミクスの観測	17-22
1-4 本研究の目的	22
<b>2: 実験方法</b>	
2-1 試料作製	23-24
2-2 測定方法	
2-2-1 交流インピーダンス測定	25
2-2-2 QENS 測定	25-27

<b>3: 結果および考察</b>	
<b>3-1 キチン・キトサンにおけるイオン伝導度の温度依存性</b>	28-30
<b>3-2 キトサンの QENS 結果・考察</b>	
3-2-1 キトサンの水和水の運動 $S_{H-D}(Q, \omega)$ における QENS プロファイル	30-31
3-2-2 キトサン主鎖の水素原子の運動 $S_D(Q, \omega)$ における QENS プロファイル	32-33
3-2-3 キトサンの水和水の運動 $S_{H-D}(Q, \omega)$ の解析	33-38
3-2-4 キトサン主鎖の水素原子の運動 $S_D(Q, \omega)$ の解析	38-43
3-2-5 キトサン主鎖のプロトン解離と水和水の拡散の関係	43-49
<b>3-3 キチンの QENS 結果・考察</b>	
3-3-1 キトサンの水和水の運動 $S_{H-D}(Q, \omega)$ における QENS プロファイル	49-50
3-3-2 キトサン主鎖の水素原子の運動 $S_D(Q, \omega)$ における QENS プロファイル	51
3-3-3 キトサンの水和水の運動 $S_{H-D}(Q, \omega)$ の解析	52-56
3-3-4 キトサン主鎖の水素原子の運動 $S_D(Q, \omega)$ の解析	56-61
3-2-5 キチン主鎖のプロトン解離と水和水のプロトン拡散の関係	61-63
<b>3-4 キトサンとキチンのプロトン伝導機構の比較</b>	
3-4-1 キチンとキトサンのプロトン伝導過程と伝導度の差異	63-68
3-4-2 プロトン伝導におけるキチン・キトサン側鎖の役割	66-72
<b>4: 結言</b>	72-73
参考文献	74-77
本博士論文の構成	77-80
謝辞	80

# 1. 緒言

## 1.1 キチン・キトサン

キチンは1811年に Braconnot により発見され、カニ、エビなどの甲殻類、カブト虫やコロギなどの昆虫類外骨格を形成する無脊椎動物の節足動物に広く分布し、菌類や一部の藻類の細胞壁としても存在する。図1(a)に示すように、キチンの化学構造は、2-アセトアミド-2-デオキシ-D グルコース (N-アセチル-D-グルコサミン) が1,4-B結合した直鎖状の多糖であり、構成単位構造中の2位にアセトアミド基、3位と6位にヒドロキシ基の2種類の親水性の官能基が存在する。これらの官能基は分子内および分子間で強固な水素結合を形成する [1]。またキチンは希酸、希アルカリなどの無機水溶液やアルコールやケトンなどの有機溶媒や水に融解しない。

一方、キトサンは1859年に Rouget により発見され、菌類、珪藻類、ミミズ、軟体動物に存在するが、一般的にはキチンを脱アセチル化することで工業的に生産されている。図1(b)に示すように、キトサンの化学構造は、D-グルコサミンがB結合した直鎖状の多糖であり、脱アセチル化により2位のアセトアミド基がアミノ基に置換されている。このアミノ基は種々の無機、有機酸と水溶液の塩を形成するため酸性溶液には溶解することができるが、水やアルカリ溶液には不溶である。

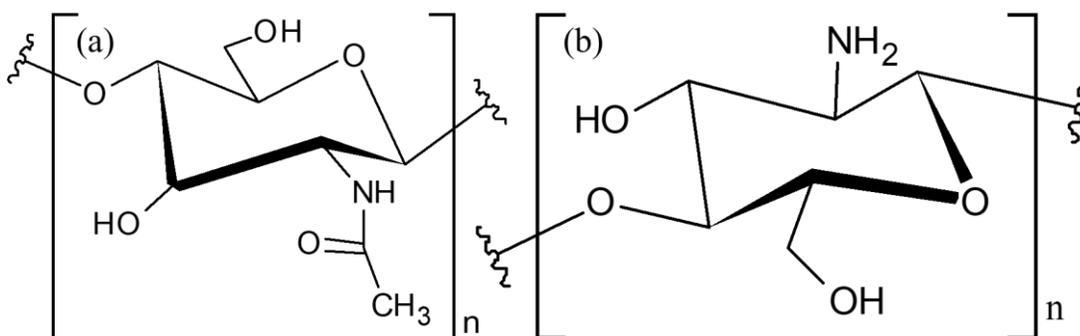


図1. (a) キチンと (b) キトサンの化学構造.

キチンのヒドロキシ基 (-OH) と N-アセチル基 (-NHCOCH<sub>3</sub>) およびキトサンのヒドロキシ基 (-OH) とアミノ基 (-NH<sub>2</sub>) は親水性の高い反応基であり、これらの反応基は化学修飾することで容易に機能変換することができる [2, 3]。キチンとキトサンの化学構造は非常に似ており、抗菌性、保湿性、生体適合性、安全性、キレート性、選択的イオン透過性など高い汎用性

を有する。また天然由来物質であることから環境に優しく、生物生産量は数十億トンから数千トンと高いことから低コストで入手することができる [4, 5]。さらにこれらの形状は、繊維、ハイドロゲル、ビーズ、スポンジ、膜など、用途に合わせて容易に形成することが可能である。このように優れた生物材料にも関わらず、未だ産業界に普及しておらず、そのほとんどが廃棄されている。このことから現在、産業界におけるキチン・キトサンの有効活用が望まれている。

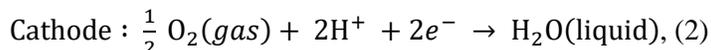
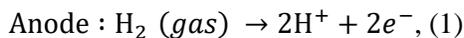
キチンとキトサンはこれまでに農業、薬学、医療、食品、化粧品、製紙業界に関連するさまざまな用途で利用され、ごく最近では、抗がん剤を特定の部位に送達するための媒体としての役割や、組織・臓器の再生・修復に用いられるなど、我々の生活に身近な存在となっている [6-11]。さらに汎用性の高さ、低コスト、環境への配慮から、バイオセンサーやエネルギー貯蔵デバイスである電解コンデンサーなどのエネルギー・電気機器への応用が広がっている [12-14]。

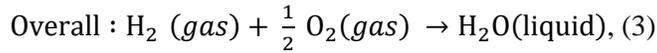
## 1.2 燃料電池

### 1-2-1 環境問題と燃料電池

近年、化石燃料の枯渇、各種動力源から生じる CO<sub>2</sub> や廃棄物による地球温暖化や環境汚染が大きな問題になっている [15, 16]。そこで現在、環境保全の観点から環境に優しい次世代エネルギーとして水素エネルギーが注目されている。水素は地球上で最も多い元素であり、生成方法も多様である。また水素は燃料電池により電気を発電することができ、さらに発電の際に CO<sub>2</sub> を排出しないことからクリーンな資源として知られている。そのため水素エネルギーはカーボンニュートラルを実現する上で、不可欠な重要資源に位置づけられている [17]。

図2は水素型燃料電池の模式図を示す。燃料電池のアノードでは、水素を触媒で活性化してプロトンを生じ、電子を放出する。プロトンは電解質を通過し、電子は外部回路に流れ、電気を発生させ、その後、電子はカソード極に移り、酸素やプロトンの相互作用により水を生成する [18]。各電極で起こる化学反応を式 (1) と (2)、全体の化学反応を式 (3) に示す。





このような水の化学反応を利用することで燃料電池は電気を生み出している。またこの発電方法において CO<sub>2</sub> の排出はなく、化学反応から直接エネルギーを取り出すためエネルギーロスが少ない。このように燃料電池は発電効率が良く、環境に優しいクリーンな発電方法であることから、燃料電池自動車 (FCV)、燃料電池バス (FC) や家庭用燃料電池 (エネファーム) として使用されている [19].

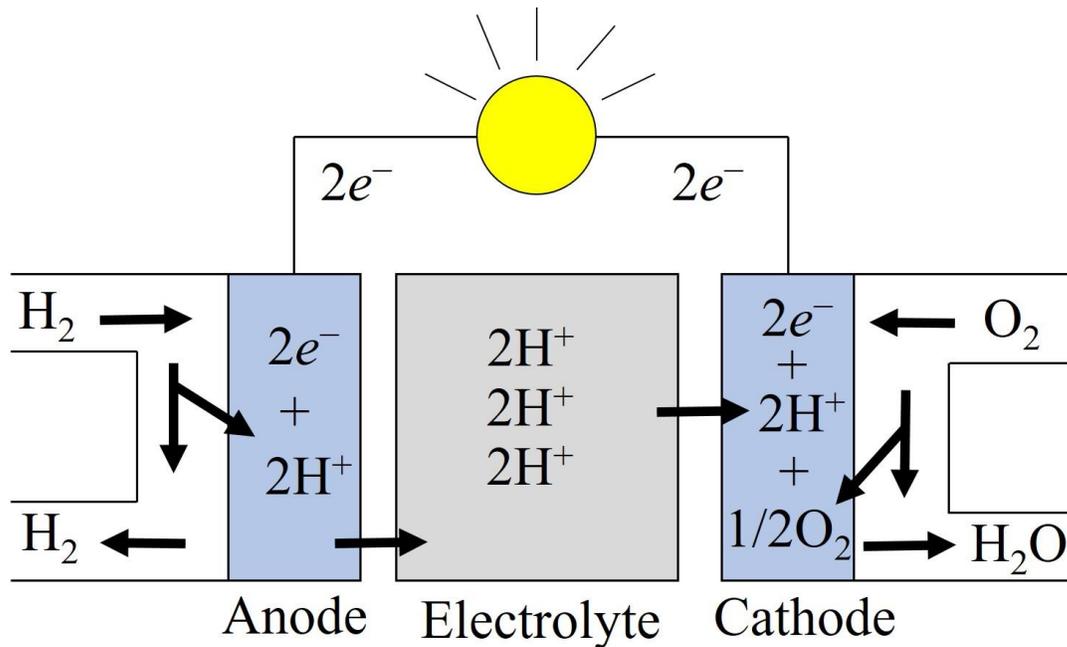


図 2. 水素型燃料電池の発電機構.

水素・燃料電池関連の市場規模は日本だけでも 2030 年に 1 兆円程度、2050 年に 8 兆円程度に拡大すると試算されており、将来的にも大きく成長する分野として期待されている。しかし燃料電池の電解質や白金電極が高価であること、製造・廃棄時の環境負荷が大きいことなど、さらなる市場浸透のためには解決すべき課題がある [20]. 特に、水素イオン伝導体からなる電解質の改良は必須であり、低コスト化で環境に優しいバイオマテリアルへの転換が強く望まれている。

## 1-2-2 バイオ水素型燃料電池

燃料電池の電解質にはプロトンのみを通す性質が必要であり、この性質に適合するバイオマテリアルの探求が行われてきた。近年、Kawabata らは加湿条件下で水和したキチンやキトサンが、他のバイオマテリアルと同様にプロトン伝導体となり、燃料電池の電解質として機能できることを報告している [21-34]。図 3 (a) は Kawabata らによって作製された電解質にキチンシートを用いたバイオ水素型燃料電池 (キチン燃料電池) である [31]。キチン燃料電池の構造は、電解質のキチンに白金担持カーボン (Pt-C) ペーストを塗布しており、そのペーストの上から白金電極を重ねている (図 3 (b))。またホースから水素ガスを供給し、周りの空気から酸素を取り込むことで LED ランプを点滅させることに成功させている。

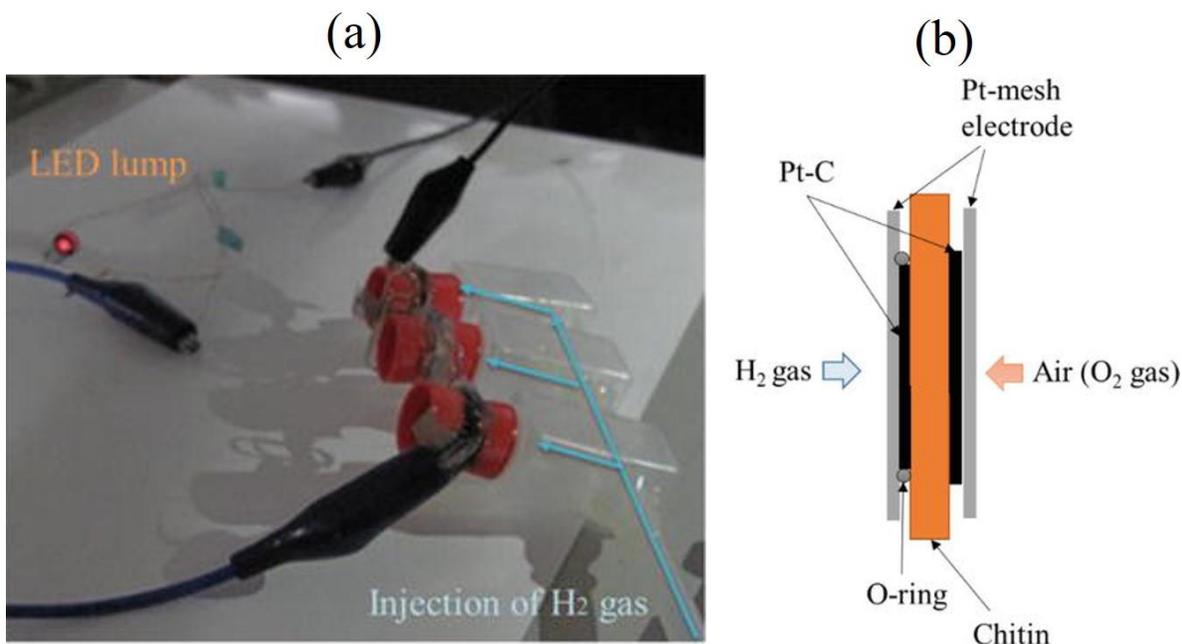


図 3. (a) キチンを電解質に用いたバイオ水素型燃料電池と (b) 構造.

図 4 は川端らによって作製されたキチン燃料電池とキトサンシートを電解質にしたバイオ水素型燃料電池 (キトサン燃料電池) の相対湿度 100% 下における  $i$ - $V$  測定の結果を示す [32, 33]。キチンとキトサン燃料電池の発電特性は、加湿条件下で典型的な燃料電池の  $i$ - $V$  曲線を示すことから、キチン・キトサンが燃料電池の電解質として機能することが明らかにされている。さらに図 5 に示すようにキチン・キトサンモノマーに結合する水分子数の増

加に伴い、プロトン伝導度が増加することから、水和水がプロトン伝導度に重要な役割を果たしていることが明らかになっている。これはキチン・キトサン間に形成されるウォーターブリッジまたはウォーターネットワーク (水架橋) の断絶と再配列することによりプロトン伝導が実現し、より密な水架橋がプロトン伝導度増加に起因すると推測されている [33, 34]。またキチン燃料電池のプロトン伝導度と最大出力密度がキトサン燃料電池より高くなる要因としてキチンが有する *N*-アセチル基が関与しているのではないかと推測されている [34]。さらにキチン・キトサンは他の生体材料より高いプロトン伝導度を示すことから、燃料電池の電解質において生体高分子であるキチン・キトサンが最適なバイオマテリアルであることが考えられている。燃料電池の電解質において、高いプロトン伝導性を持つことは特に重要であり、プロトン伝導機構を分子・原子の視点から理解することは、今後の燃料電池の発展に必要な不可欠な要因である。しかしキチン・キトサンにおけるプロトン伝導に関して、微視的な観点からプロトン伝導メカニズムを明らかにした報告は未だにない。

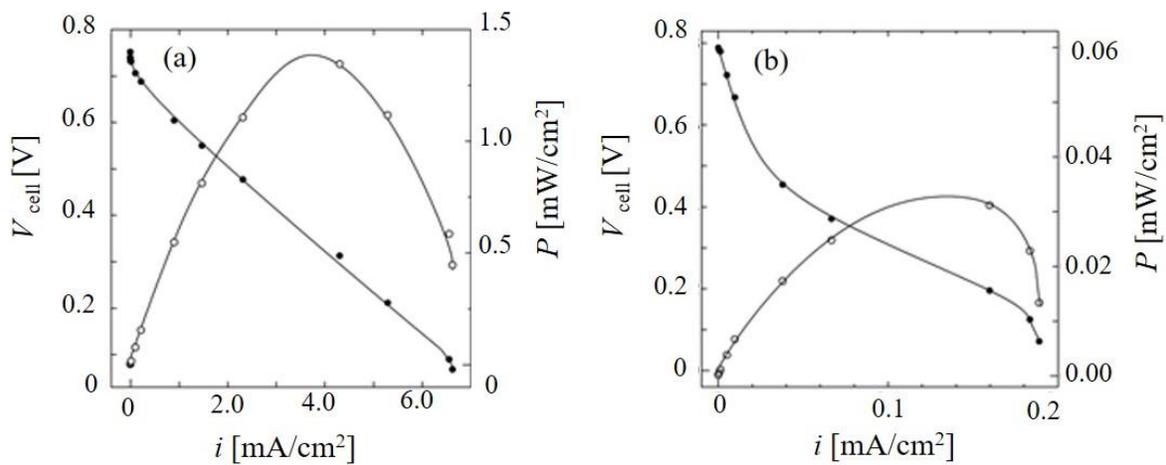


図 4. (a) キチンまたは (b) キトサン電解質を用いた燃料電池の相対湿度 100% 下における  $i$ - $V$  測定の結果.

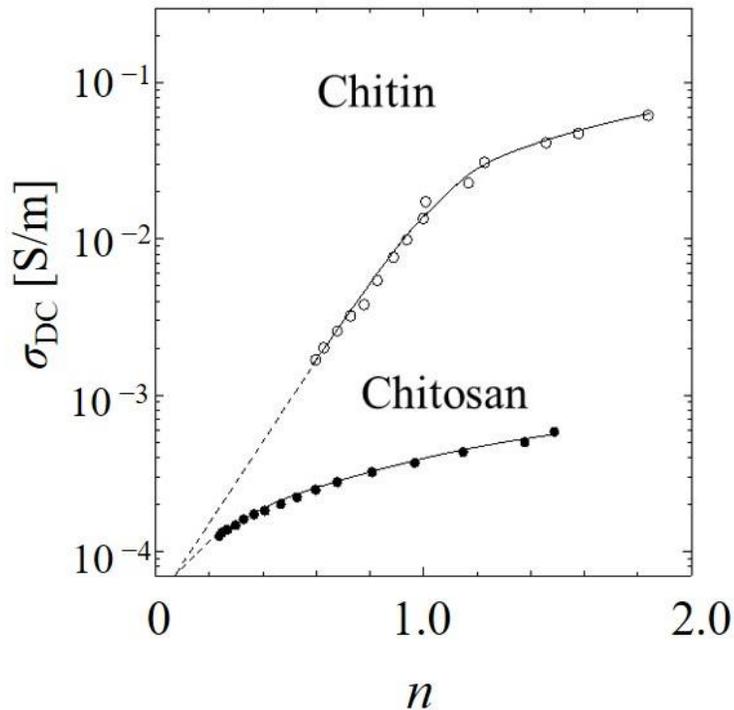


図 5. 繊維状の試料におけるキチン・キトサンモノマーに結合する水和水数 ( $n$ ) とプロトン

### 1-3 微視的観測：原子・分子の観測

#### 1-3-1 X線回折と中性子散乱

古くから、生体物質における機能やメカニズムを明らかにする手段の1つとして、X線回折を用い、物質の構造が調べられてきた。X線回折は電子数が大きな原子に対する結晶造解析に適しており、結晶の対称性と格子の大きさと形、電子密度を精度良く決定することができる。図6,7はX線回折によって得られたキチンとキトサンの結晶構造を示しており、炭素、酸素と窒素原子の位置からキチン・キトサン骨格と層状に並ぶキチン・キトサン主鎖間の距離などの情報が得られる。しかしプロトン伝導のメカニズムを調べるためには、キチン・キトサン主鎖の水素の移動や水和水の運動など動いている原子を捉える必要があるが、X回折実験では捉えることができない。ところが、中性子散乱は動いている原子を捉えることができる。中性子は原子核と強く相互作用することで散乱されるため、散乱因子は中性子と原子の相互作用の強さによって決まり、これは原子番号に依存しない。また元素の中

で水素原子が最も明るく観測されることから、中性子散乱は動いている水素を捉える最適な手法と言える。

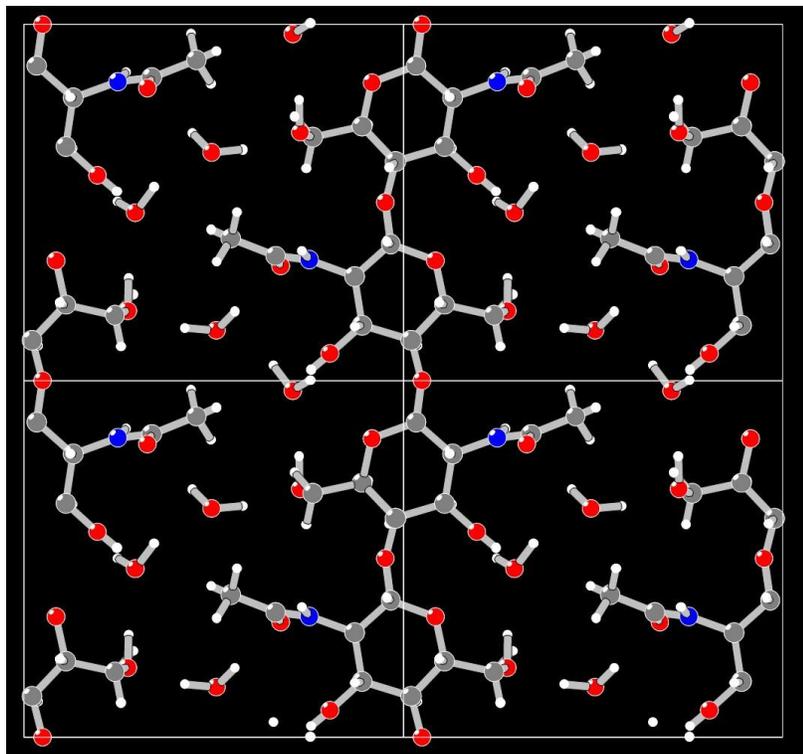


図 6. キチンの結晶構造. 炭素, 酸素, 窒素と水素はそれぞれ灰色, 赤色, 青色, 明るい灰色で示す.  $b$ - $c$  面におけるキチンの結晶構造であり,  $c$  軸の単位格子は  $10.33 \text{ \AA}$ ,  $b$  軸は  $18.77 \text{ \AA}$  である.

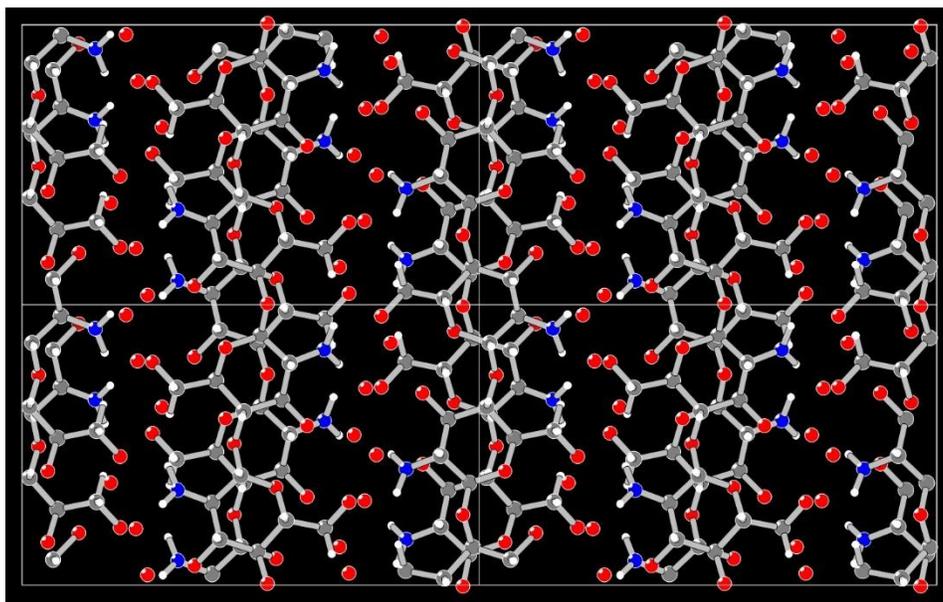


図7. キトサンの結晶構造. 炭素, 酸素, 窒素と水素はそれぞれ灰色, 赤色, 青色, 明るい灰色で示す.  $c$ - $b$  面におけるキトサンの結晶構造であり,  $c$  軸の単位格子は  $10.34 \text{ \AA}$ ,  $b$  軸は  $16.97 \text{ \AA}$  である.

### 1-3-2 中性子散乱の特徴

磁気モーメントを有する中性子 (スピン  $1/2$ ) は核モーメントを有する原子核と強く相互作用することで散乱される. 原子核における中性子の散乱のされやすさは中性子散乱長 ( $b$ ) と呼ばれる量で与えられる. 表 1 は生体物質の主要元素における散乱長 ( $b$ : fm [ $10^{-13}$  cm]) と散乱断面積 ( $\sigma$ : barn [ $10^{-24}$  cm $^2$ ]) を示す. 中性子散乱長は, 中性子のスピンと原子核の核スピンの相対的な向きや安定状態における同位体の比率により異なり, またその分布がランダムである時, 非干渉性散乱 (インコヒーレント散乱) が生じる. そのため原子核によって散乱された中性子は, 散乱波が共に干渉し強めあったり, 弱め合ったりする干渉性散乱 (コヒーレント散乱) と干渉しない非干渉性散乱の両方が生じる. 干渉性散乱は原子の相対的な位置関係 (構造) など情報を与えるのに対して, 非干渉性散乱は構造に関する情報が失われ, 原子の運動に関する情報が得られる. 散乱断面積は単位時間・単位面積あたりに入射する中性子数に対する, 微小立体角に散乱される中性子数の比である. 散乱断面積はコヒーレント散乱断面積  $\sigma_{\text{coh}}$ , インコヒーレント散乱断面積  $\sigma_{\text{inc}}$  と吸収断面積  $\sigma_{\text{abs}}$  の和によって構成される. 表 1 に示すように水素原子の非干渉性散乱断面積が他の元素よりもかなり大きいこ

とがわかる. またその値は同位体である重水素原子より~40 倍高いことがわかる. このことから中性子散乱実験では水素原子が最も明るく観測され, 非干渉性散乱の情報から水素原子のダイナミクスを微視的に明らかにすることができる.

表 1. 生体物質に含む主要元素における中性子散乱長 ( $b$ : fm [ $10^{-13}$  cm]) と散乱断面積 ( $\sigma$ ).  $\sigma_{\text{coh}}$  と  $\sigma_{\text{inc}}$  はそれぞれ干渉性散乱断面積 (barn :  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>) と非干渉性散乱断面積 (barn :  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>) を表す.  $\sigma_{\text{abs}}$  は入射中性子エネルギーが 0.0253eV の時の吸収断面積 (barn :  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>) を表す.

Element	$b$ (fm)	$\sigma_{\text{coh}}$ (barn)	$\sigma_{\text{inc}}$ (barn)	$\sigma_{\text{abs}}$ (barn)
C	6.674	5.551	0.001	0.0035
N	9.36	11.01	0.5	1.9
O	5.805	4.232	0	0.00019
S	2.847	1.0186	0.007	0.53
H	-3.7423	1.7568	80.03	0.3326
D	6.674	5.592	2.05	0.000519

### 1-3-3 中性子準弾性散乱 (QENS)

中性子散乱は主に原子核と中性子間においてエネルギー交換を生じない弾性散乱とエネルギー交換を生じる非弾性散乱がある [35]. 前者は原子間距離や配位数などの構造情報を与え, 後者は原子の振動, 回転, 並進運動, 励起運動などの情報を与える. また原子の拡散運動により中性子にわずかなエネルギー交換が生じる準弾性散乱がある. 準弾性散乱は拡散的に動いている原子のみが引き起こす散乱であるため, 非干渉性の準弾性散乱を解析することで拡散運動を示す原子について調べることができる. 大強度陽子加速器施設の物質・生命科学実験施設 (J-PARC/MLF) の BL02 に設置されているダイナミクス解析装置 (DNA) は, 中性子準弾性散乱 (QENS) 実験で使用されている [37-40]. 図 8 は J-PARC の QENS 装置がカバーする運動量遷移 ( $Q$ ) とエネルギー遷移領域 ( $\Delta E$ ) を示す. 運動量遷移  $Q$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ) は逆空間ベクトルを表し, 入射波の波数ベクトル ( $k_i = 2\pi/\lambda_i$ : 入射中性子の波長) と散乱波の波数ベクトル ( $k_f = 2\pi/\lambda_f$ : 散乱中性子の波長) を用い,  $Q = k_i - k_f$  で定義される. QENS 装置がカバーする運動量遷移 ( $Q$ ) 0.1~数  $\text{\AA}^{-1}$  は実空間にして数  $\text{\AA}$  から数 nm の空間スケールであり,  $\mu\text{eV}$  領

域から meV 領域へのエネルギー遷移 ( $\Delta E = \hbar\omega$ ) はピコ秒からナノ秒の時間的スケールである [41]. これらの時空間スケールは, 生体高分子等の熱揺らぎや原子間距離に相当することから, QENS 実験により生体高分子の水分子の拡散運動や官能基の水素原子における運動を微視的に観測することができる.

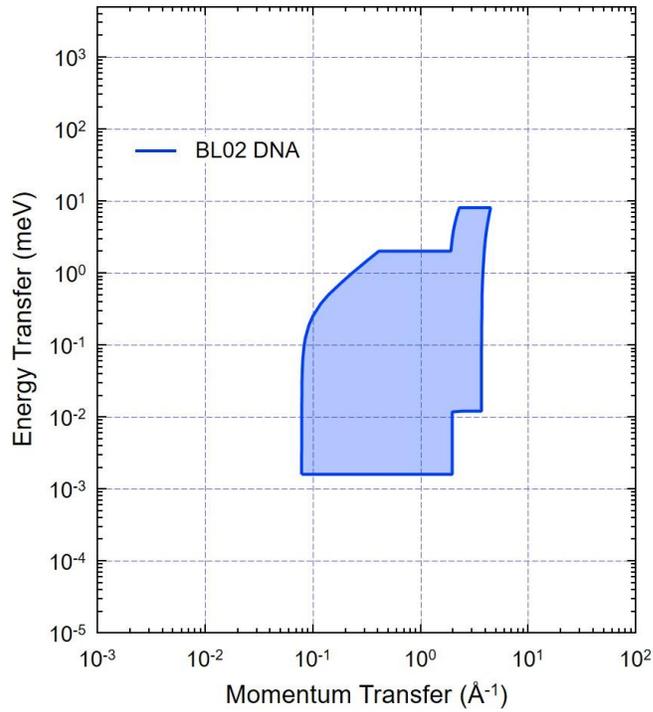


図 8. J-PARC の DNA がカバーする運動量遷移 ( $Q$ ) とエネルギー遷移 ( $\Delta E$ ) の範囲.

QENS 実験ではパルス中性子を測定物質に照射し, 試料で散乱された中性子は Si 完全結晶を設置した背面反射型逆転配置飛行分光器 (back scattering spectroscopy, BSS) によって分光された後, 検出器で検出位置と到達時間を記録することで試料の散乱前後におけるエネルギー遷移情報を求めることができる (図 9-11). 散乱前後の中性子エネルギー遷移は以下の式によって求めることができる.

$$\Delta E = \frac{1}{2} m \left[ \left( \frac{L_1}{t_1} \right)^2 - \left( \frac{L_2}{t_2 - t_1} \right)^2 \right], (4)$$

ここで  $m$  は中性子質量 ( $1.6749 \times 10^{-27}$  Kg) であり,  $L_1$  (42m) と  $t_1$  はパルス中性子から測定試料までの飛行距離と飛行時間を表し,  $L_2$  ( $\sim 4.3$ m) と  $t_2$  は測定試料から検出器までの飛行距

離と飛行時間を表す(図9). アナライザーミラーでブランク反射 ( $2d\sin\theta = \lambda_2 [\theta=87.5]$ ) する波長  $\lambda_2$  は決まっており、 $L_2$  はディテクターの検出位置に応じて決まることから (図10), 以下の式により  $t_2$  を求めることができる.

$$t_2 = \frac{mL_2\lambda_2}{2\pi\hbar}, (5)$$

ここで  $\hbar$  は、ディラック定数 ( $1.05457 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ) を示す. 従ってパルス中性子源から検出器までの到達時間を記録することにより  $t_1$  が決まり, 式(4) からエネルギー遷移情報を得ることができる. また  $t_1$  から入射波長  $\lambda_1$  が求まることで以下の式(6) から運動量遷移  $Q$  を求めることができる.

$$|Q|^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda_1}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{\lambda_2}\right)^2 - 2\left(\frac{2\pi}{\lambda_1}\right)\left(\frac{2\pi}{\lambda_2}\right)\cos\theta, (6)$$

従って, 検出器で散乱中性子の検出器位置と到達時間を記録することにより運動量遷移  $Q$  とエネルギー遷移  $\Delta E$  情報を一度に得ることができ,  $Q$  と  $\Delta E$  から構成される散乱関数  $S(Q, \omega)$  を解析することで測定物質における原子の運動の大きさや拡散速度等の情報を得ることができる.



図9. DNA 測定原理.

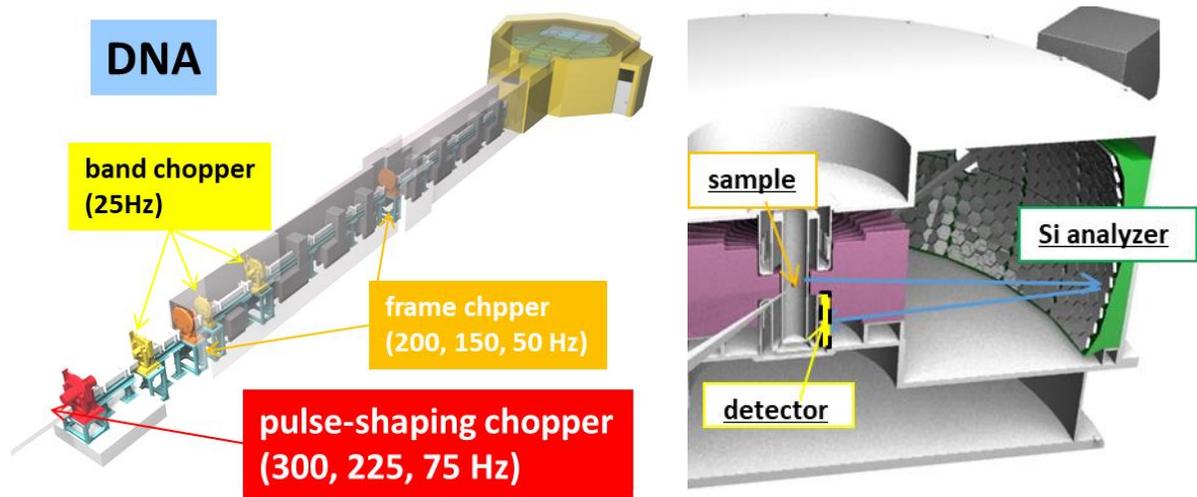


図 10. DNA 装置の概要



図 11. DNA に設置されている Si 結晶アナライザーミラー。

中性子の散乱によって得られる散乱関数 (動的構造因子:  $S(Q, \omega)$ ) はフーリエ変換することで時空相関関数  $G(r, t)$  が得られる. ここで  $G(r, t)$  は  $t$  秒後における位置  $r$  の関係を表す線形緩和関数である. 非干渉性散乱から得られる  $G(r, t)$  は, 周囲の粒子とは相関がなく, 単一粒子が時間  $t$  秒後にどのような相関をもって拡散運動したかを表している. 中性子準弾性散乱で単一粒子の緩和・拡散現象を研究する際に, どのような  $G(r, t)$  で緩和が表現されるのか考慮した時, 緩和関数は以下の式 (7) によって表すことができる.

$$G(r, t) = \exp(-t/\tau), (7)$$

で表される. ここで  $\tau$  は緩和時間である. この式をフーリエ変換することでローレンツ関数

$$S(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2}, (8)$$

になる. ここで  $\Gamma$  はローレンツ関数の半値半幅 ( $\Gamma = 1/2\pi\tau$ ) である.

また, ブラウン運動を考慮した時, 時空相関関数  $G(r, t)$  は, ガウス関数で表すことができる.

$$G(r, t) = (4\pi D\tau)^{-3/2} \exp(-r^2/4D\tau), (9)$$

ここで  $D$  は拡散係数,  $\tau$  は滞在時間を示す. この式をフーリエ変換することで非干渉性散乱から得られる動的構造因子  $S(Q, \omega)$  は,

$$S(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{DQ}{\omega^2 + DQ^2}, (10)$$

で示される. 従って式 (8) から  $DQ^2$  はローレンツ関数の半値半幅 ( $\Gamma$ ) となる. そのため半値半幅 ( $\Gamma = DQ^2$ ) を  $Q^2$  に対してプロットすることで, その傾きから拡散係数  $D$  が得られる. 図 11 は半値半幅 ( $\Gamma$ ) における  $Q^2$  依存性を示す. 単一粒子がブラウン運動のような拡散運動を示す場合,  $\Gamma = DQ^2$  が成り立ち, 直線上に  $\Gamma$  は増加する. しかし単一粒子が有限なサイト内における拡散運動である場合,  $\Gamma$  は  $Q$  に対して直線上にならず, 高  $Q$  側で飽和傾向を示す. 実際, 液体や固体中における粒子は, 束縛 (結合作用) を受けながら拡散しているため, ブラウン運動のような自由拡散が起こることは考え難く, 図 12 のような飽和傾向を示す. その時の  $S(Q, \omega)$  は,

$$S(Q, \omega) = \frac{e^{-2W}}{\pi} \frac{\Gamma(Q)}{\omega^2 + \Gamma^2(Q)}, (11)$$

$$\Gamma(Q) = \frac{DQ^2}{1 + DQ^2\tau}, (12)$$

で表される. ここで  $2W$  は粒子の熱振動の大きさを表すデバイ・ワラー因子 (温度因子) である. 従って, 中性子準弾性散乱による測定では,  $\Gamma$  の  $Q^2$  依存性を求めることで拡散係数のみならず, 単一粒子における緩和の空間情報を一度に得ることができる.

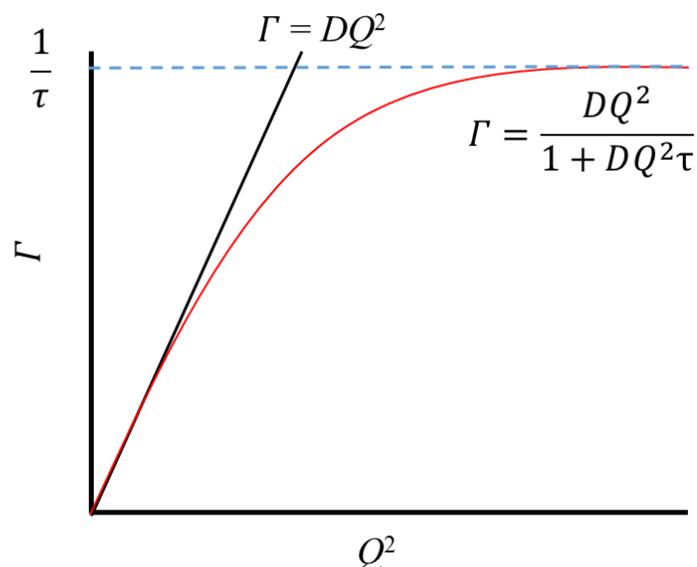


図 12. 単純拡散とジャンプ跳躍運動における半値半幅 ( $\Gamma$ ) と  $Q^2$  の関係.

### 1-3-4 QENS を用いた水ダイナミクスの観測

これまで QENS 実験により様々な含水材料における水ダイナミクスが微視的な観点から明らかにされている. ここで Nafion に関する QENS 実験について紹介する. Nafion は燃料電池の電解質において最も使用される材料であり, そのイオン伝導率は, 膜の水和状態に強く依存し, 燃料電池の動作条件下はほぼ乾燥した状態から完全に飽和した状態まで変化する可能性があるため, Nafion の水和レベルは性能を最適化するための重要なパラメーターになる. 従って, Nafion における水の動的挙動の研究は, プロトン伝導性の理解と, 巨視的な物性と微細構造間との関係を明らかにする上で重要である. Jean-Christophe Perrin らは様々な湿度条件下の Nafion における QENS 実験を行い, 水和した Nafion の動的挙動を調べた [42, 43]. 図 13 は  $Q = 0.98 \text{ \AA}^{-1}$  における乾燥および異なる湿度下における Nafion 膜の QENS プロファイルを示す. 乾燥 Nafion は鋭い弾性ピークを示し, 装置エネルギー分解能を再現している. 一方で, 湿度が高い試料ではスペクトル幅を持つ準弾性成分が観察される. また湿度増加に伴い, スペクトルがブロード化している. このように QENS で得られる準弾性成分は水分子

の拡散の速さに比例してスペクトル幅に大きな広がりを持つ。また Jean-Christophe Perrin らはこれらの QENS プロファイルを詳細に解析することで、水和高分子電解質に、特性時間 500 ps から 150 ps の低速ジャンプモードを介した  $\text{H}_3\text{O}^+$  の生成と、特性時間 8.0 ps から 2.5 ps の高速ジャンプモードを介した閉じ込め領域内における水分子の長距離拡散のダイナミクスの存在を明らかにしている。

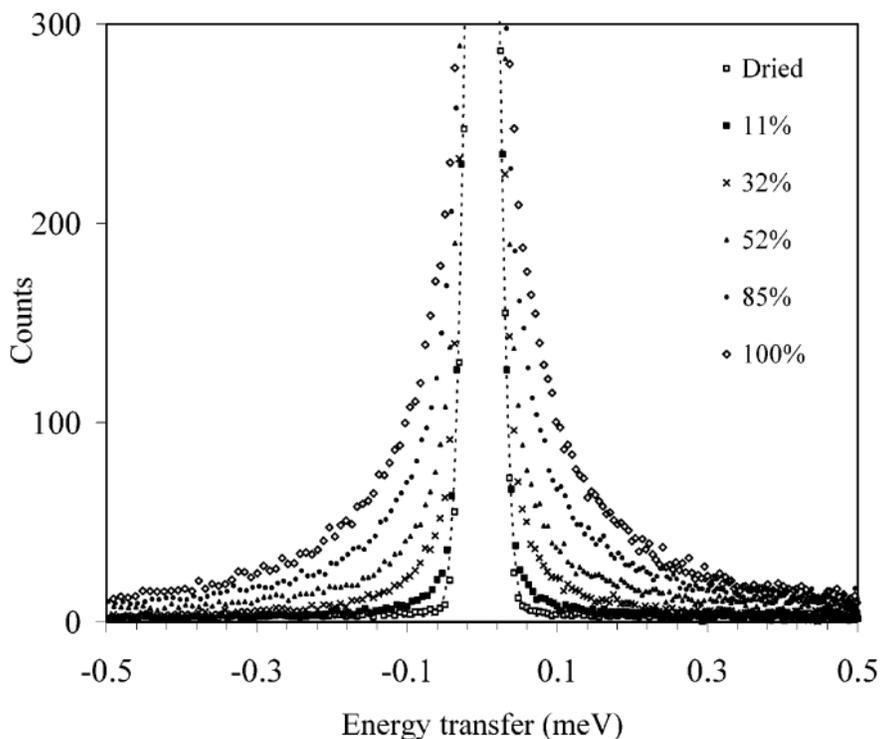


図 13.  $Q = 0.98 \text{ \AA}^{-1}$  における乾燥および水和 Nafion 膜の QENS プロファイル。

また Yamada らは、QENS 実験により生体膜の水のダイナミクスを明らかにしている [44]. 核酸やタンパク質、炭水化物などの生体高分子は水分子に囲まれており、生物学的機能は水分子との関係によって実現しているため、生体機能を説明する上で生体高分子の水分子の性質やダイナミクスを解明することが重要である。これを目的として Yamada らによって中性子準弾性散乱を用いた研究が実施された。Yamada らはリン脂質の 1 種である 1, 2-Dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DMPC) の高分子膜を、D 化させた DMPC モノマーに対して 37 分子の  $\text{H}_2\text{O}$  が配置するように調節したサンプル ( $\text{d}_{67}\text{DMPC-37H}_2\text{O}$ ) を用い、QENS 測定を行った。図 14 は 316K における  $Q = 0.92 \text{ \AA}^{-1}$  の  $\text{d}_{67}\text{DMPC-37H}_2\text{O}$  の QENS プロ

ファイルを示す. QENS の解析結果から 316K における DMPC に含まれる水和水には運動の速さが異なる 3 種類の水分子が存在していることを明らかにしている.

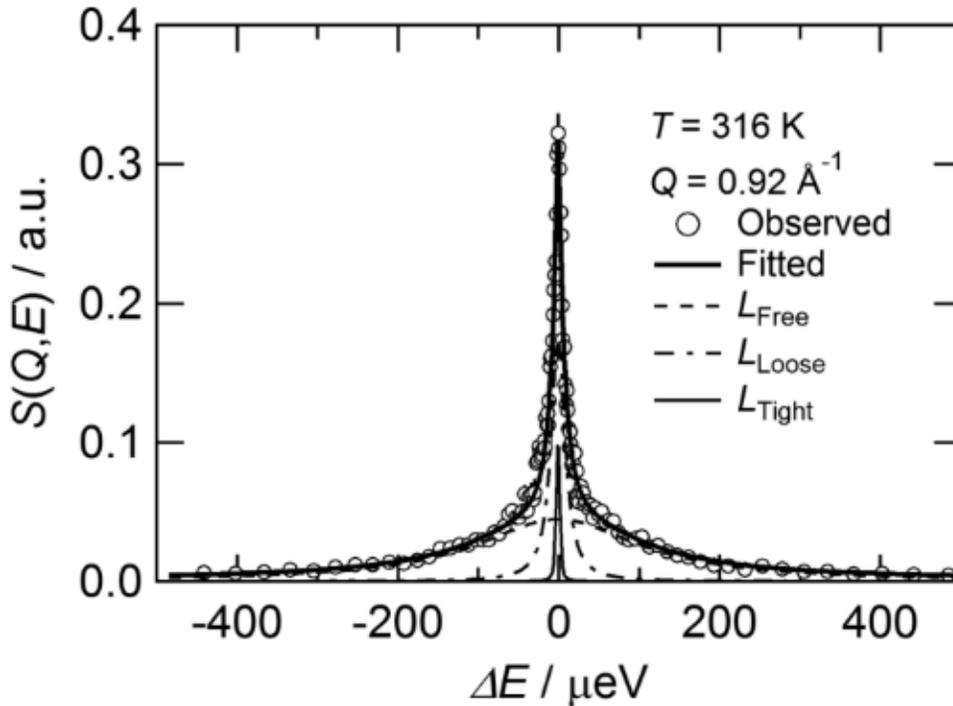


図 14. 316K における  $Q = 0.92 \text{ \AA}^{-1}$  の  $d_{67}\text{DMPC-37H}_2\text{O}$  の QENS プロファイル.

図 15 は, QENS プロファイルから得られた 316K における  $d_{67}\text{DMPC-37H}_2\text{O}$  の半値半幅 (HWHM) の  $Q^2$  依存性を示す. 観測された水分子の運動の速さによって HWHM が異なり, 運動の速さに比例して HWHM が大きくなっている. 図 15 の黒線のように HWHM の  $Q^2$  依存性を jump diffusion model [41] で解析することで, 高分子膜 DMPC に挟まれた運動の速さ異なる 3 種類の水和水の特徴を明らかにしている (図 16). 1 つ目は高分子鎖からの相互作用を受けない自由水と呼ばれる水分子であり, 拡散係数  $D$  と平均滞在時間  $\tau$  はバルク水のそれらと同程度であるが, その活性化エネルギーはバルク水と比べて小さいことを示した. 2 つ目は高分子鎖と緩く相互作用する弱結合水であり, 自由水より  $D$  が一桁小さく,  $\tau$  とジャンプ距離  $l$  が長くなった. 平均滞在時間とジャンプ距離が長くなる要因として水と DMPC 分子の先頭基との相互作用が起因していると考えられている. 3 つ目は高分子鎖と強く相互作用する強結合水であり, DMPC 分子と強く結合し, 協調運動している水分子であることを明らかにされている. このように水分子を含む材料の QENS 実験は, 水のダイナミクスに関する

微視的情報を得ることができ、これらの情報を基に生体高分子の水分子の特徴が解明されている。しかしながらこれらの報告は、運動の速さが異なる水分子の特徴を明らかにしているが、プロトン伝導度とプロトンダイナミクスにおける関係に関して明らかにした報告は未だ得られておらず、プロトン伝導に関与する水分子とそのプロトン伝導過程を知るためにはさらなる研究が必要である。

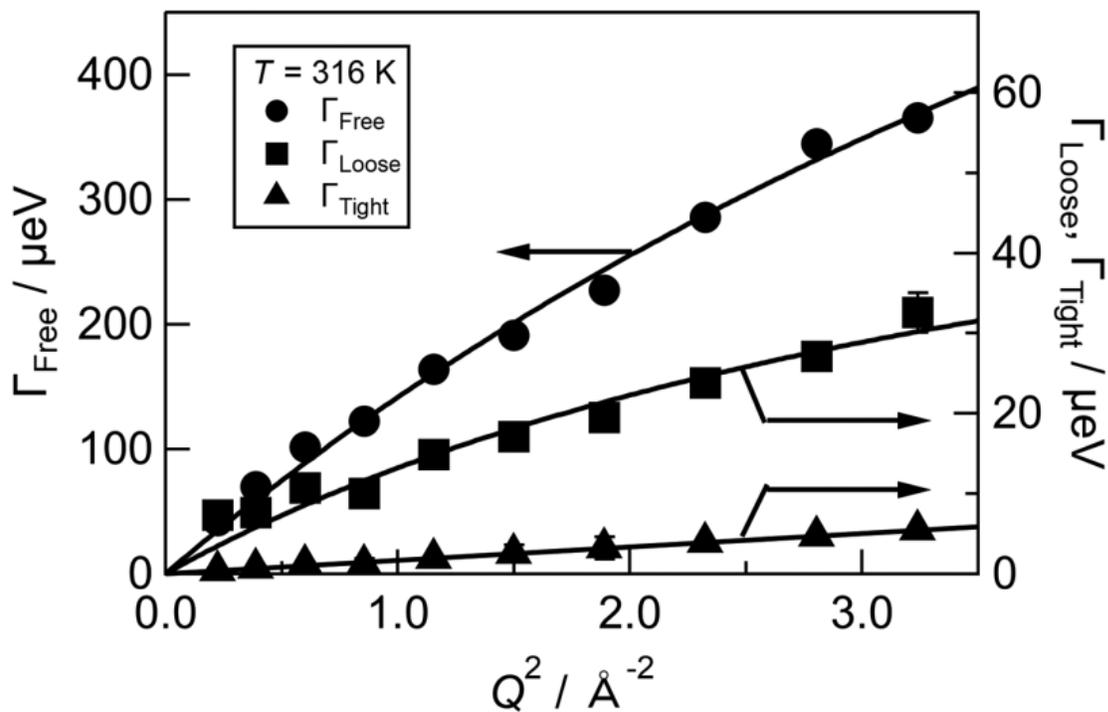


図 15. QENS プロファイルから得られた 316K における  $d_{67}\text{DMPC-37H}_2\text{O}$  の半値半幅 (HWHM) の  $Q^2$  依存性.

## Dynamical Behavior of Hydration Water

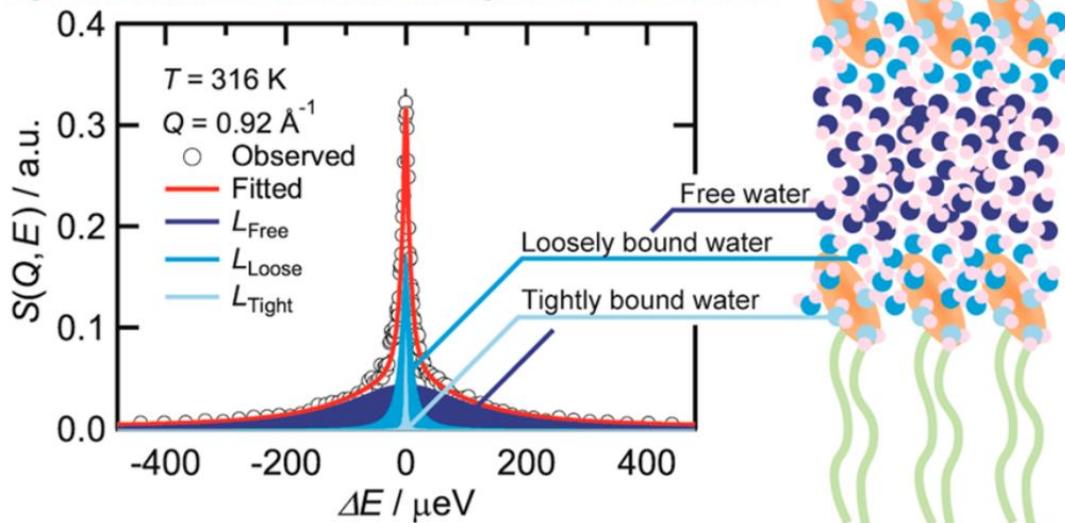


図 16. QENS 実験から得られる DMPC における水分子の種類。

また水和水のスペクトル寄与を決定するには、 $D_2O$  と  $H_2O$  系の間で物質の動力学に機能的な差異がないことを前提として、 $H_2O$  で水和した同じ物質のスペクトルから  $D_2O$  で水和した物質のスペクトルの減算が頻繁に実行されている [44, 45]. 図 17 に  $H_2O$  と  $D_2O$  に水和した試料における中性子散乱の描像を示す.  $D_2O$  で水和した試料におけるパルス中性子は、 $D_2O$  分子と試料内で D 化されなかった水素原子と相互作用することで散乱されるが、セクション 1-3-2 で述べたように D のインコヒーレント散乱断面積は水素原子 H よりも無視できる程小さいことから、 $D_2O$  試料の QENS 測定によって得られる散乱スペクトル  $S_D(Q, \omega)$  は、試料内の水素原子のダイナミクス情報のみから構成されることが推測できる. 一方、 $H_2O$  で水和した試料におけるパルス中性子は、試料内の水素原子と水和した水分子と相互作用することで散乱されることから、 $H_2O$  試料の QENS 測定によって得られる散乱スペクトル  $S_H(Q, \omega)$  は、水和水と試料内の水素原子のダイナミクス情報から構成されることが推測できる. 従って  $S_H(Q, \omega)$  から  $S_D(Q, \omega)$  を差し引くことにより水和水のダイナミクス情報のみを抽出できると仮定した解析手法が良く実施されている.

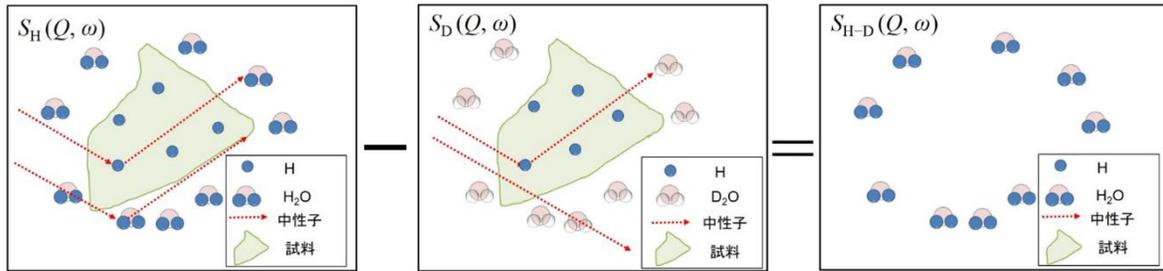


図 17. 中性子散乱測定から得られる散乱スペクトル  $S_H(Q, \omega)$ ,  $S_D(Q, \omega)$  と  $S_{H-D}(Q, \omega)$  における水分子と水素原子ダイナミクスの情報。

## 1.4 本研究の目的

上記のように、QENS 実験により系内の拡散性の異なる水分子の特徴を微視的な観点から明らかにされてきたが、プロトン伝導に関与する水分子とそのプロトン伝導過程については未だ明らかになっていない。そこで本研究ではイオン伝導度測定と QENS 測定により、水和キチン・キトサンにおけるプロトン伝導メカニズムに関与する水和水および主鎖の水素原子のダイナミクスを、分子・原子のダイナミクスの視点から明らかにし、水和キチンと水和キトサンのプロトン伝導性の差異となる要因をマイクロな視点から明らかにすることを目的とする。

## 2 実験方法

### 2-1 試料調製

キチン・キトサンシートは 2% (w/v) キチンナノファイバースラリー (スギノマシン株式会社), 2% (w/v) キトサンナノファイバースラリー (スギノマシン株式会社), 重水素 (EURISO-TOP), Polytetrafluoroethylene (PTFE) 濾過膜 (株式会社 Advantech) を用いて作製した. 図 18 は, キチン・キトサンシートの調製工程を示している. QENS 測定では多重性散乱の影響がかなり大きいことからキチン・キトサンシートの厚みを調節する必要がある. 試料の厚みと中性子透過率の関係式を式 (13) に示す [35].

$$T \text{ (Transmission rate)} = \exp(-n\sigma_t t), \text{ (13)}$$

$$n = \frac{p_m N_A}{M}$$

ここで  $n$ ,  $\sigma_t$ ,  $t$  はそれぞれ数密度 (atoms  $\text{cm}^{-3}$ ), 全散乱断面積 (barns : [ $10^{-24} \text{cm}^2$ ]), 試料の厚み (mm) である.  $p_m$ ,  $N_A$ ,  $M$  は密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), アボカドロ定数 ( $6.022 \times 10^{23}$  atoms/mol), モル質量 ( $\text{g}/\text{mol}$ ) である. QENS 測定において多重性散乱の確率を比較的小さくするためには透過率が約 90% になることが理想的である [35]. キチン・キトサン膜の厚さは, キチン・キトサンナノファイバースラリーの重量変化により調節可能であることから, QENS 測定に適切な膜厚を算出し, 試料作製を行った. 20g キチン・キトサンナノファイバースラリーに対し過剰量の精製水を加え, キチン・キトサン分散液を作製した. PTFE 製メンブレンフィルターを用いた吸引濾過によりシート状に作製した. 濾過後, 得られたゲル膜は, 恒温乾燥機で 24 時間乾燥させ, その後, 実験に適した大きさに切り取った. また, これらの試料はデシケーター内で五酸化二りん乾燥剤を用いて 2 日間乾燥させることで, 厚さ 0.08mm の乾燥したキチンシート (ドライ-キチン) と 0.07mm の乾燥したキトサンシート (ドライ-キトサン) を作製した. さらに, ドライ-キチン, ドライ-キトサンを  $\text{H}_2\text{O}$  (Milli-Q 水) または重水 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) に 2 日間浸漬させ,  $\text{H}_2\text{O}$  で水和したキチン・キトサン (キチン- $\text{H}_2\text{O}$ , キトサン- $\text{H}_2\text{O}$ ) と  $\text{D}_2\text{O}$  で水和したキチン・キトサン (キチン- $\text{D}_2\text{O}$ , キトサン- $\text{D}_2\text{O}$ ) を作製した.

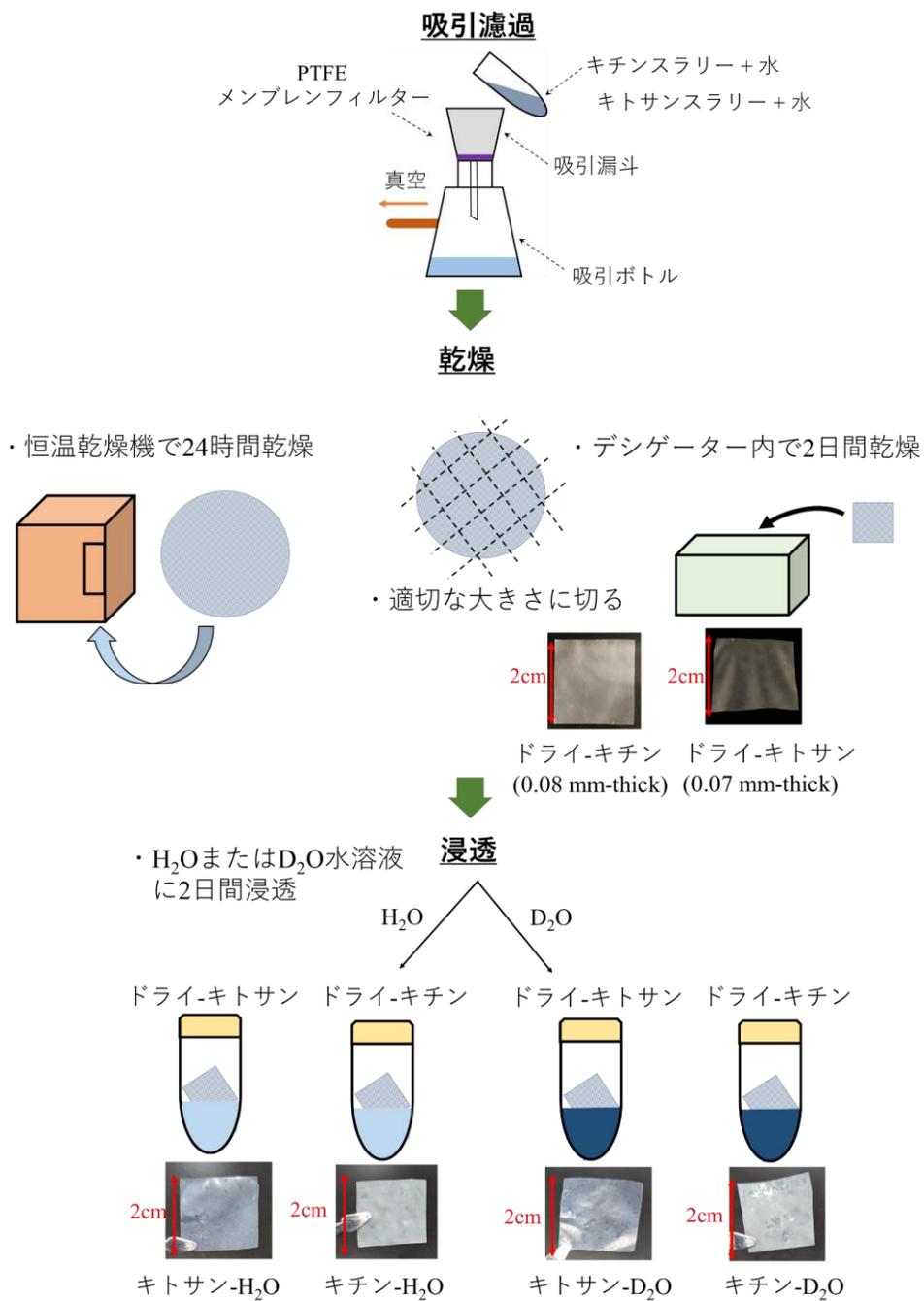


図 18. キチン・キトサンシートサンプルの製造工程.

## 2-2 測定方法

### 2-2-1 交流インピーダンス測定

交流インピーダンス測定は対象物質に周波数、振幅や DC バイアスなどを変化させながら電氣的応答を観測する測定方法である。インピーダンス測定から得られるインピーダンス応答 (電圧と電流の比) を解析することにより、測定試料におけるイオン伝導率の情報を得ることができる。交流インピーダンス測定では交流電場を印加することで試料内の分子が分極を引き起こす配向分極、イオン分極、電子分極があり、印加する交流周波数帯によりその応答は変わってくる。マイクロ波以下の領域では配向分極、赤外光領域ではイオン分極、紫外線領域以上では電子分極における応答を観測することができる。本研究では扱う周波数領域 (100Hz から 1MHz) は、生体高分子の配向分極を観測することができる。配向分極は電荷の偏りがある水分子やアンモニアなどの電気双極子モーメントを有する極性分子によって生じることから、この周波数領域では水和した生体高分子における水分子の動きを観測することに適している。また生体高分子には主鎖から相互作用の大きさが異なる水分子が存在し、これらは融点の差を利用することで分離することができる。従って、水和試料におけるイオン伝導度と温度の関係について調べることでイオン伝導に関与する水分子について調べることができる。

交流インピーダンス測定では、LCR メーター (Agilent E4980A) を用い、 $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{D}_2\text{O}$  で水和したキチン・キトサンにおけるインピーダンスを、温度 230K から 285K、周波数 100Hz ~ 1MHz 間において測定した。筒状の試料容器に金蒸着により電極を施したサンプル入れ、密封した。その後液体窒素により極低温付近まで冷やし後、0.3K/min で温度を上昇させながら測定を行った。

### 2-2-2 QENS 測定

QENS 測定に使用したキチン・キトサンシートは、それぞれ  $4.5\text{ cm} \times 4.5\text{ cm} \times 0.08\text{ mm}$  と  $4.5\text{ cm} \times 4.5\text{ cm} \times 0.07\text{ mm}$  の大きさに調製した。調節したキチン- $\text{H}_2\text{O}$  とキチン- $\text{D}_2\text{O}$  の水和数はキチンモノマーあたり 5 個、キトサン- $\text{H}_2\text{O}$  とキトサン- $\text{D}_2\text{O}$  の水和数はキトサンモノマーあたり 10 個の水分子になった。キチン、キトサンの測定試料は He 雰囲気グローボックス内でアルミ箔 ( $42\text{ mm} \times$  高さ  $40\text{ mm}$ ) に折り畳んで丸め、内径  $14\text{ mm}$ 、肉厚  $0.25\text{ mm}$  のアル

ミ円筒セルに挿入し、インジウムワイヤー (封止材) を用いて封止した. QENS 実験においてアルミセルは中性子透過率が高いことから試料セルとして使用されている. QENS 実験は, 茨城県東海村の大強度陽子加速器施設 (J-PARC) の物質・生命科学実験施設 (MLF) の BL02 に設置しているダイナミクス解析装置 (DNA) を用い, 実施した [37-40]. 測定条件は, 水和構造および水和水の拡散運動を観測するために大強度モードで測定を行い, これらの測定のために, Si111 アナライザーのエネルギー分解能は  $12\mu\text{eV}$  で実施し, エネルギー遷移 ( $\Delta\hbar\omega$ ) 範囲は  $-500$  から  $1500\mu\text{eV}$ , 運動量遷移 ( $Q$ ) 範囲は  $0.08$  から  $1.78\text{ \AA}^{-1}$ , 得られる散乱スペクトルの中性子検出効率は, バナジウム標準物質の測定結果をもとに校正した. 生体高分子の主鎖と相互作用する水分子は, 凝固点降下により  $273\text{K}$  以下で凍結しない水分子の存在が明らかになっている. そこでキチン・キトサン主鎖と相互作用する水和水の運動を調べるために測定温度  $238, 253, 268, \text{および } 283\text{K}$  で測定を行った. また QENS スペクトルを効率良く得るために, 位置検知型自動試料昇降機 (PEACE) を用いた (図 19) [46]. QENS スペクトルは汎用的な QENS 解析プログラムである DAVE を用いて解析を行った [47].



図 19. 位置検知型自動試料昇降機 (PEACE).

キッチン・キトサンの QENS 実験における解析手法に関しては、セクション 1-3-4 で述べた手法により、水和水と試料内の水素原子のダイナミクス情報をそれぞれ抽出することで解析を実施した (図 17). キトサンの QENS 実験に関して、キトサンモノマーは 13 個の水素原子を含み、これら水素原子のインコヒーレント散乱断面積は、キトサン-D<sub>2</sub>O においても、コヒーレント散乱断面積より～10 倍大きくなることから、キトサン-D<sub>2</sub>O の QENS 測定で得られるスペクトル  $S_D(Q, \omega)$  は、第一近似でキトサン主鎖の水素原子の単一粒子ダイナミクスであると解釈し、解析を行った. 一方、キトサン-H<sub>2</sub>O の QENS スペクトル  $S_H(Q, \omega)$  は、キトサンに水和した水分子とキトサン主鎖の水素原子のダイナミクス情報から構成されることを考慮すると、 $S_H(Q, \omega)$  から  $S_D(Q, \omega)$  を引き、 $S_{H-D}(Q, \omega)$  を与えることで、水和キトサンの水和水のダイナミクスが算出されると仮定して解析を行った. また水和キッチンの水和水のダイナミクスにおいても同様の仮定を基に解析を行った. 加えて、官能基がヒドロキシ基 (-OH) とアミノ基 (-NH<sub>2</sub>) によって構成される非常にシンプルな構造であるキトサンの QENS 測定・解析から実施した.

## 第3章 結果および考察

### 3-1 キチン・キトサンにおけるイオン伝導度の温度依存性

図 20 は, キチン- $\text{H}_2\text{O}$ , キチン- $\text{D}_2\text{O}$  とキトサン- $\text{H}_2\text{O}$ , キトサン- $\text{D}_2\text{O}$  の 200kHz におけるイオン伝導度の温度依存性 ( $\sigma_{AC}$ ) を示す. キチン- $\text{H}_2\text{O}$  とキトサン- $\text{H}_2\text{O}$  のイオン伝導度は温度上昇に伴い, 徐々に増加した. またキチン- $\text{H}_2\text{O}$  のイオン伝導度はキトサン- $\text{H}_2\text{O}$  より $\sim 30$  倍大きいことがわかる. さらにバルク水が凍結する 273K 以下でさえキチン- $\text{H}_2\text{O}$  とキトサン- $\text{H}_2\text{O}$  は高いイオン伝導度を示した. この結果は, バルク水が凍結する温度以下でさえ凍結しない水分子が存在し, イオン伝導に関与することを示唆している. キチン- $\text{D}_2\text{O}$  は温度増加に伴い, 徐々にイオン伝導度が増加し, 高い値を示すが, キトサン- $\text{D}_2\text{O}$  はキチン- $\text{D}_2\text{O}$  のような顕著な増加傾向を示さなかった. これらの結果は, キチンとキトサン間においてイオン伝導過程が異なることを示唆している. またキチン- $\text{H}_2\text{O}$  のイオン伝導度はキチン- $\text{D}_2\text{O}$  よりも $\sim 12.6$  倍高く, キトサン- $\text{H}_2\text{O}$  のイオン伝導はキトサン- $\text{D}_2\text{O}$  よりも 13.8 倍高いことがわかる. これは質量が 2 倍になることでイオンの移動度が低下することに起因する単なる同位体効果だけでなく, 微視的な要因が関与することが考えられる.

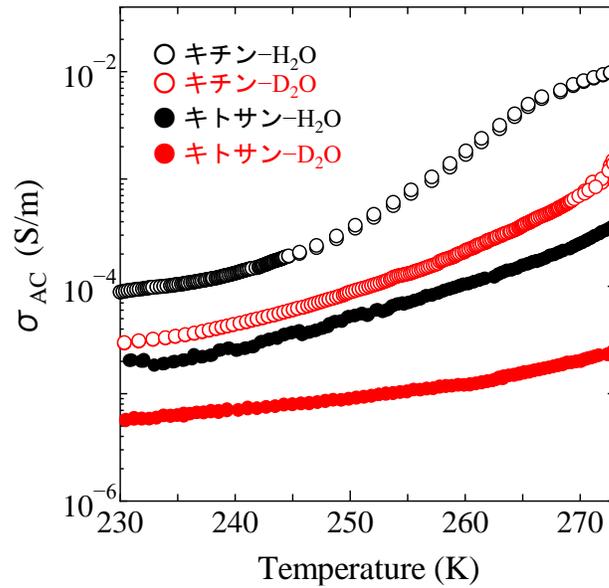


図 20. 水和キチンおよびキトサンにおけるイオン伝導度 ( $\sigma_{AC}$ ) の温度依存性.  $H_2O$  (Mill-Q 水) または  $D_2O$  (重水) による水和キチンは, それぞれキチン- $H_2O$  (○) およびキチン- $D_2O$  (○) で示す. キトサンを  $H_2O$  または  $D_2O$  で水和したものを, それぞれキトサン- $H_2O$  (●), キトサン- $D_2O$  (●) で示す.

図 21 はキチン- $H_2O$  とキトサン- $H_2O$  の 200kHz におけるイオン伝導度の温度依存性を示す. キチン- $H_2O$  とキトサン- $H_2O$  の温度依存性はアレニウスの式から, 水和水を介したイオン伝導に必要な活性化エネルギーを求めた結果, キチン- $H_2O$  の活性化エネルギーは 0.29eV になり, キトサン- $H_2O$  の活性化エネルギーは 0.35eV になった.

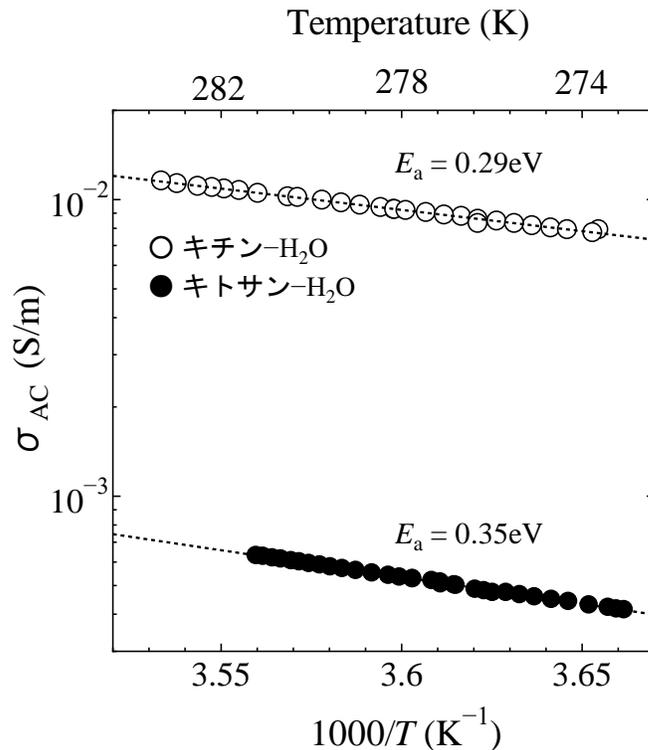


図 21. キチン-H<sub>2</sub>O とキトサン-H<sub>2</sub>O の 200kHz におけるイオン伝導度 ( $\sigma_{AC}$ ) の温度依存性. キチン-H<sub>2</sub>O は ○, キトサン-H<sub>2</sub>O は ● で示す. 黒破線は, イオン伝導度の実験値に対するアレニウスプロットを表している.

### 3-2 キトサンの QENS 結果・考察

#### 3-2-1 キトサンの水和水の運動 $S_{H-D}(Q, \omega)$ における QENS プロファイル

章 2-2-2 で述べたように水和水とキトサン主鎖の水素原子のダイナミクス情報に関する  $S_H(Q, \omega)$  からキトサン主鎖の水素原子ダイナミクスのみに関与する  $S_D(Q, \omega)$  を差し引くことで水和水ダイナミクスに関連する動的構造因子  $S_{H-D}(Q, \omega)$  が算出される仮定を基に解析を行った. 図 22 は  $Q = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$  の 238K から 283K におけるキトサンの水和水の運動  $S_{H-D}(Q, \omega)$  の QENS プロファイルを示す. ここで黒実線のスペクトルは装置のエネルギー分解能を示しており, このスペクトルより幅広いスペクトルは運動状態にある水和水の存在を表し, ス

ペクトル幅の広がり水和水の運動の速さに比例する。また水和水の拡散運動が DNA のエネルギー分解能に対して十分に遅く、止まっているように見える場合はエネルギー分解能と同程度のスペクトルとして出現する。 $S_{H-D}(Q, \omega)$  の QENS プロファイルにおいて一般的にバルク水が凍結している 238K でも静止している状態に対応する黒実線に比べてスペクトル幅が広がっていることから、キトサンの一部の水和水は動いていることがわかる。また 268K まで温度増加に伴い、スペクトル幅が徐々に広がり、283K では顕著な広がりが観測された。

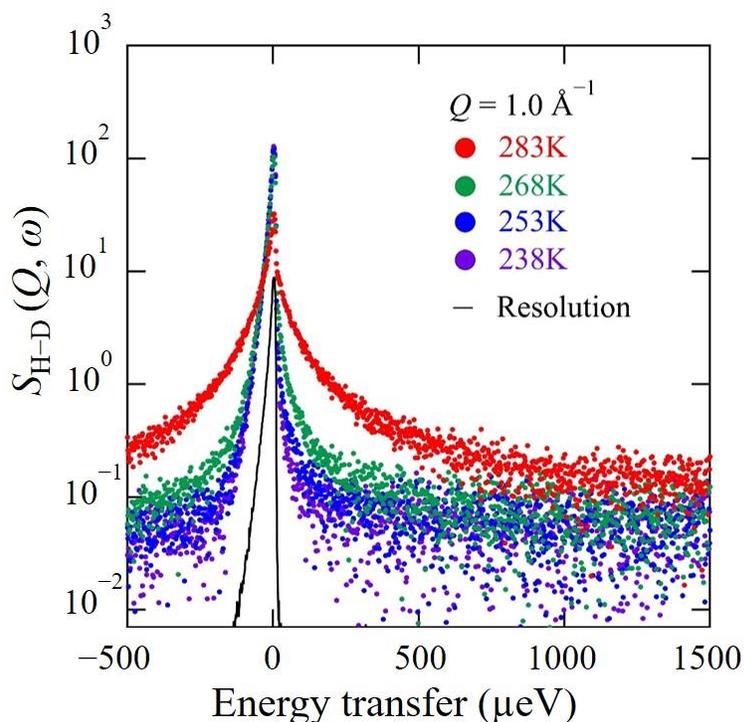


図 22. キトサンの水和水の運動  $S_{H-D}(Q, \omega)$  における  $Q = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$  の QENS プロファイル。238K から 283K までのキトサンの  $S_{H-D}(Q, \omega)$  は、 $S_H(Q, \omega)$  から  $S_D(Q, \omega)$  に差し引くことで求められたものであり、 $S_{H-D}(Q, \omega)$  は、キトサンの水和水のダイナミクスに着目した動的構造因子である。238K (●), 253K (●), 268K (●), 283K (●) は実験値であり、黒実線はバナジウム試料の QENS 測定から得られた装置分解能スペクトルである。これらの実験データは、 $-500 \mu eV$  から  $1500 \mu eV$  までのエネルギー範囲において  $12 \mu eV$  の分解能で測定された。

### 3-2-2 キトサン主鎖の水素原子の運動 $S_D(Q, \omega)$ における QENS プロファイル

図 23 は  $Q = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$  の 238K から 283K におけるキトサン主鎖の水素原子の運動  $S_D(Q, \omega)$  の QENS プロファイルを示す. ここで黒実線のスペクトルは DNA のエネルギー分解能であり, このスペクトル幅より広いスペクトルは運動状態にあるキトサン主鎖の水素原子の存在を示し, スペクトル幅の広がりには水素原子の運動の速さに比例する. また水素原子の動きが DNA のエネルギー分解能に比較して十分遅く, 停まっているように見える場合は, 分解能関数と同程度のスペクトルとして出現する.  $S_D(Q, \omega)$  の QENS プロファイルにおいて, 常温と比べてかなり低い温度である 238K の QENS スペクトル幅は分解能より広がっており, 温度増加に伴いスペクトル幅は徐々に広がった. この傾向はキトサンの水和水における  $S_{H-D}(Q, \omega)$  の結果と同様であることがわかる.

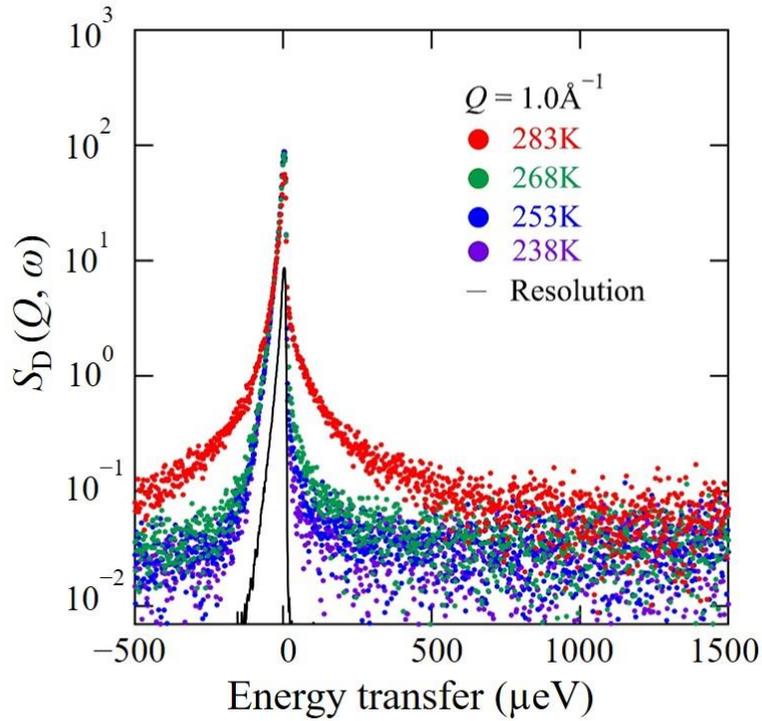


図 23 . キトサン主鎖の水素原子の運動  $S_D(Q, \omega)$  における  $Q = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$  の QENS プロファイル. キトサンの  $S_D(Q, \omega)$  は,  $D_2O$  で水和したキトサンの動的構造因子で, キトサン主鎖の水素原子のダイナミクスを表している. 238K (●), 253K (●), 268K (●), 283K (●) は実験値であり, 黒線はバナジウム試料の QENS 測定から得られた装置分解能スペクトルである. これらの実験データは,  $-500 \mu\text{eV}$  から  $1500 \mu\text{eV}$  までのエネルギー範囲において  $12 \mu\text{eV}$  の分解能で観測された.

### 3-2-3 キトサンの水和水の運動 $S_{H-D}(Q, \omega)$ の解析

図 22 に示す QENS プロファイルは, 動かない水和水を表す弾性成分と拡散的に動く水和水を表す準弾性成分の少なくとも 2 つの成分で構成されていることがわかる. これら弾性成分と準弾性成分は次式を用いることにより抽出できる:

$$S_{H-D}(Q, \omega) = \{A_{\text{immobile}} \delta(\omega) + B_{\text{mobile}} L(\Gamma_{\text{slow}}, \omega)\} \otimes R(Q, \omega) + \text{BG}, \quad (14)$$

ここで,  $\delta(\omega)$  はエネルギー分解能内で動かない水和水に帰属する弾性成分を表すデルタ関数であり,  $L(\Gamma_{\text{slow}}, \omega)$  は運動の速さを示すエネルギー量  $\Gamma_{\text{slow}}$  を持ち, 運動の遅い水和水を表すローレンツ関数である. また,  $A_{\text{immobile}}$  と  $B_{\text{mobile}}$  は対応する成分量,  $R(Q, \omega)$  は分解能関数,  $\otimes$

は畳み込み演算, BG は装置バックグラウンドである. 図 24 に示すように, 238K, 253K, 268K における  $S_{\text{H-D}}(Q, \omega)$  の結果は式 (14) に従うが, 283K における  $S_{\text{H-D}}(Q, \omega)$  は, 運動の速い水和水を示すローレンツ関数  $C_{\text{mobile}} L(\Gamma_{\text{fast}}, \omega)$  を追加する必要がある. 従って, 283K の  $S_{\text{H-D}}(Q, \omega)$  は式 (15) により実験結果とよく一致した.

$$S_{\text{H-D}}(Q, \omega) = \{A_{\text{immobile}} \delta(\omega) + B_{\text{mobile}} L(\Gamma_{\text{slow}}, \omega) + C_{\text{mobile}} L(\Gamma_{\text{fast}}, \omega)\} \otimes R(Q, \omega) + \text{BG}, \quad (15)$$

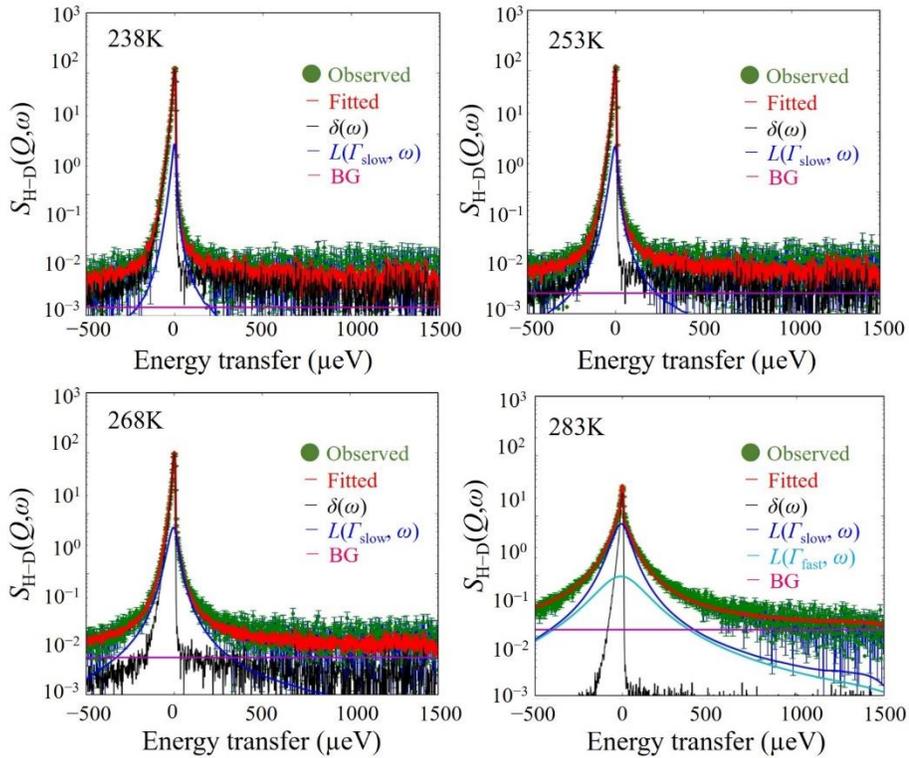


図 24. キトサンの  $S_{\text{H-D}}(Q, \omega)$  における QENS スペクトルと 238K から 283K までの  $Q = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$  における Fitting の様子. 緑色の点と赤色の線は, 実験値と式 (14), 式 (15) を用いた Fitting 結果である. 黒線, 青線, 水色線はそれぞれ式 (14), 式 (15) における  $\delta(\omega)$ ,  $L(\Gamma_{\text{slow}}, \omega)$ ,  $L(\Gamma_{\text{fast}}, \omega)$  であり, これらには装置関数が畳み込まれる. マゼンタ線は, 装置バックグラウンドである.

図 25 は 238K から 283K における各  $Q$  の Fitting 解析により得られた  $\Gamma_{\text{slow}}$  と  $\Gamma_{\text{fast}}$  の  $Q^2$  依存性を示している. 238K における  $\Gamma_{\text{slow}}$  は  $Q^2$  の増加に伴い, 徐々に増加するが, その増分量は高  $Q^2$  側で小さくなっている. また  $\Gamma_{\text{slow}}$  は温度増加に伴い増加し, 全体の  $Q^2$  依存性はすべ

での温度における結果において同様であった. さらに 283K における  $\Gamma_{\text{fast}}$  の  $Q^2$  依存性は  $\Gamma_{\text{slow}}$  と同様の傾向を示し,  $\Gamma_{\text{fast}}$  は  $\Gamma_{\text{slow}}$  より  $\sim 3.0$  倍大きいことがわかる.  $\Gamma_{\text{slow}}$  と  $\Gamma_{\text{fast}}$  の  $Q^2$  依存性は, 図 25 の黒破線に示すようにジャンプ拡散モデル (式 (16)) でよく表すことができる.

$$\Gamma(Q) = \frac{DQ^2}{1 + (DQ^2\tau)}, \quad (16)$$

上記に示すモデルは, 原子が平均滞在時間  $\tau$  秒後に準安定サイト間で跳躍運動しながら拡散係数  $D$  で拡散が起こると仮定されたモデルである [41]. 従って, この結果からキトサンの水和水がジャンプ拡散運動をしていることがわかる. そこで, 式 (16) より水和水のジャンプ拡散に対する拡散係数  $D$  ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ) と平均滞在時間  $\tau$  (sec) を算出した.

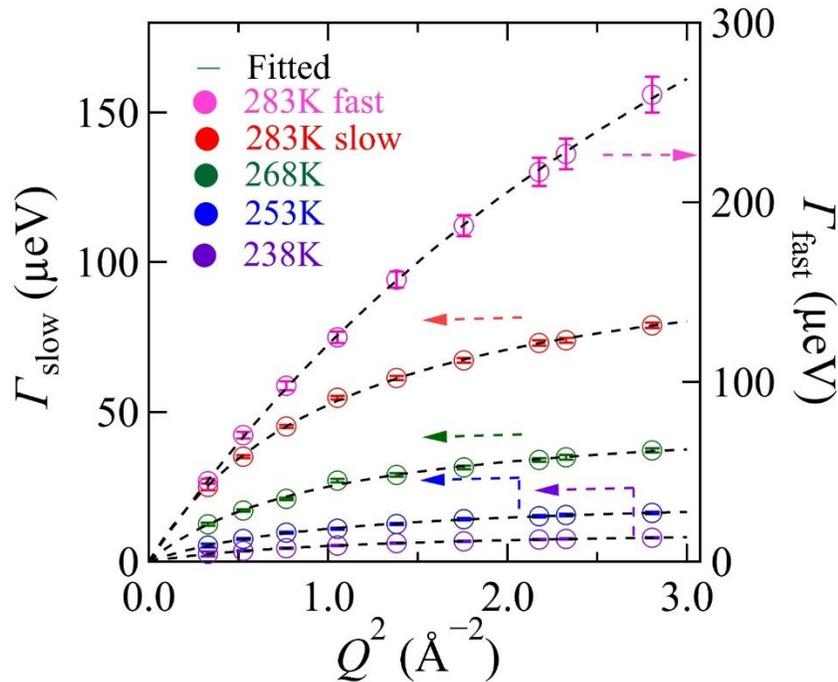


図 25. キトサンの  $S_{\text{H-D}}(Q, \omega)$  における  $\Gamma_{\text{slow}}$  と  $\Gamma_{\text{fast}}$  の  $Q^2$  依存性. 238K (○), 253K (○), 268K (○), 283K (○) における  $\Gamma_{\text{slow}}$  の値は左軸, 283K (○) における  $\Gamma_{\text{fast}}$  の値は右軸に表している. 黒破線はジャンプ拡散モデル (式 (16)) である.

図 26 (a), (b) はキトサンの遅い水和水と 速い水和水の  $D$  と  $\tau$  の温度依存性を示す. 遅い水和水の  $D$  は温度増加に伴い大きくなり,  $\tau$  は短くなるのがわかる. また 283K で観測された速い水和水は遅い水和水より  $D$  は  $\sim 1.7$  倍大きく,  $\tau$  は  $\sim 6.2$  倍短くなるのがわかる. さらに遅い水和水の  $D$  と  $\tau$  の温度依存性がアレニウス式に従うことから水和水の拡散に対する活性化エネルギーを求めた結果, それぞれの値は  $0.31\text{eV}$  と  $0.30\text{eV}$  になった.

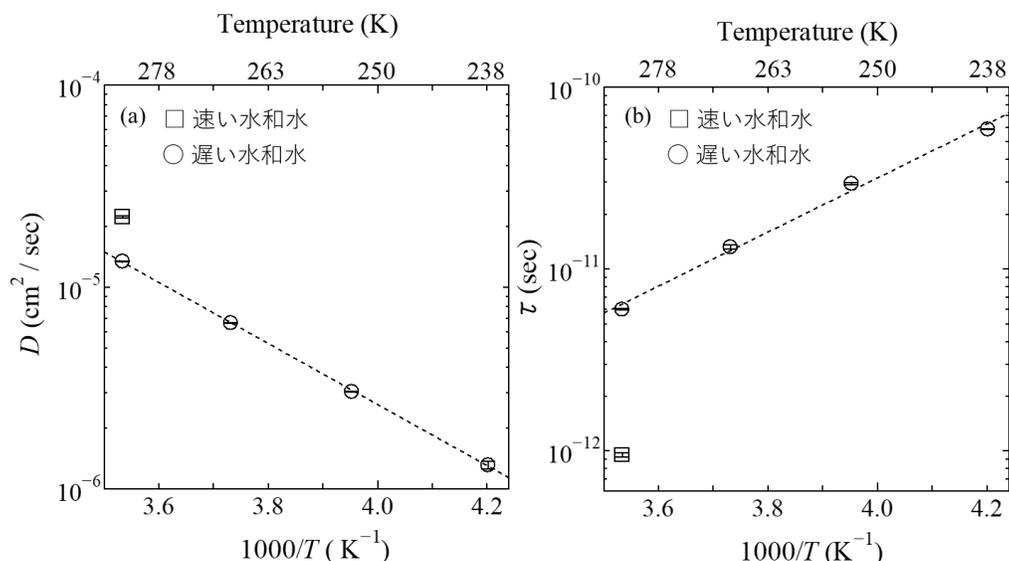


図 26. キトサンの遅い水和水, 速い水和水における (a)  $D$  と (b)  $\tau$  の温度依存性.  $\circ$  と  $\square$  はそれぞれキトサンの遅い水和水と速い水和水を表す. (a)  $D$  と (b)  $\tau$  の黒破線は, キトサンの遅い水和水の実験値に対するアレニウスプロットを表している.

また, 拡散係数  $D$  と滞在時間  $\tau$  が独立して得られた為, 次式を用いて, サイト間の水素のジャンプ距離  $l$  も見積もることができる. サイト間距離はキトサン内のどの部分を水素がジャンプしているかを知る重要な手掛かりとなる.

$$l = \sqrt{6D\tau}, \quad (17)$$

図 27 に遅い水和水と速い水和水の水素の  $l$  における温度依存性を示す. キトサンの遅い水和水の水素の  $l$  は  $2.4 \pm 0.02\text{\AA}$  と温度に対してほぼ一定の値であり, 283K の速い水和水の水素の  $l$  は  $1.1 \pm 0.02\text{\AA}$  であった. ここでキトサンの速い水和水の  $D$ ,  $\tau$ ,  $l$  は Yamada らが得た DMPC における自由水 ( $D = 1.7 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ ,  $\tau = 1.5 \times 10^{-12} \text{sec}$ ,  $l = 1.4 \text{\AA}$ ; 285K [41]) と近い値を示すことがわかる. また DMPC において自由水より拡散が遅く, 長い滞在時間を有する

水分子 (弱結合水) の存在が明らかになっており, これはキトサンの速い水和水と遅い水和水の関係に非常に良く似ていることわかる.

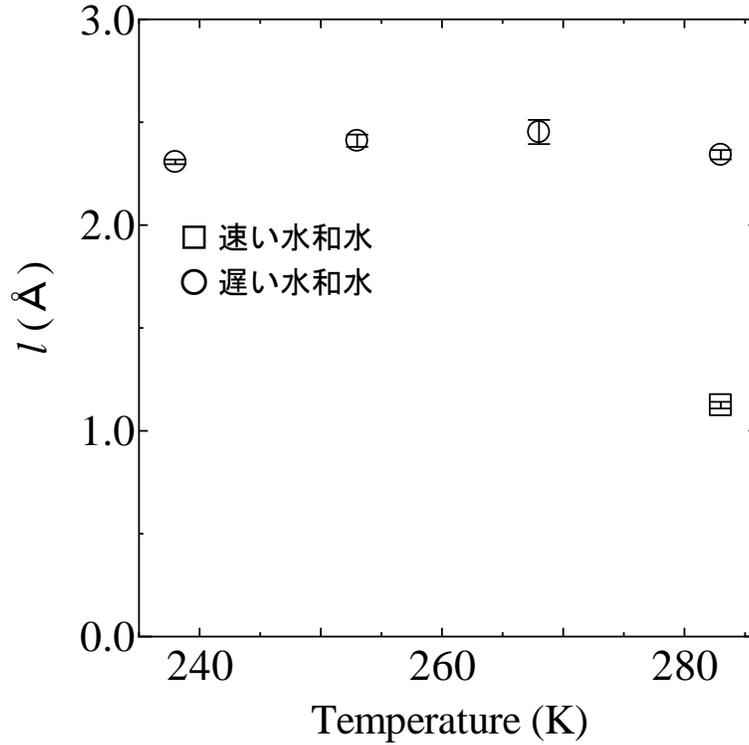


図 27.キトサンの遅い水和水, 速い水和水の水素の  $l$  における温度依存性.  $\circ$  と  $\square$  はそれぞれキトサンの遅い水和水と速い水和水を表す.

キトサンの  $S_{H-D}(Q, \omega)$  における QENS プロファイルの解析で用いた式 (14) と式 (15) の 3 つの項,  $A_{immobile}$ ,  $B_{mobile}$  及び  $C_{mobile}$  は, 運動の速さが異なる水和水の量を表し,  $A_{immobile}$  は拡散がない水和水 (不動水和水),  $B_{mobile}$  は遅い水和水,  $C_{mobile}$  は速い水和水量を示している. そこで, 各温度における各種の水和水の割合 ( $F\%$ ) を下記式 (18) ~ (20) を用いることで算出した.

$$F_{immobile} = \left( \frac{A_{immobile}}{A_{immobile} + B_{mobile} + C_{mobile}} \right) \times 100, (18)$$

$$F_{slow\ mobile} = \left( \frac{B_{mobile}}{A_{immobile} + B_{mobile} + C_{mobile}} \right) \times 100, (19)$$

$$F_{fast\ mobile} = \left( \frac{C_{mobile}}{A_{immobile} + B_{mobile} + C_{mobile}} \right) \times 100, (20)$$

図 28 は、キトサンにおける運動の速さが異なる水和水 (不動水和水, 遅い水和水, 速い水和水) の割合 ( $F\%$ ) の温度依存性を示す. バルク水が凍結する 238K においても少量であるが遅い水和水が存在し, 温度増加に伴いその割合が増加し, 283K で速い水和水が出現することがわかる. この結果からもバルク水が凍結する温度以下でさえ水和水の一部が拡散し, 温度増加に伴いその割合が増加していることが明らかになった.

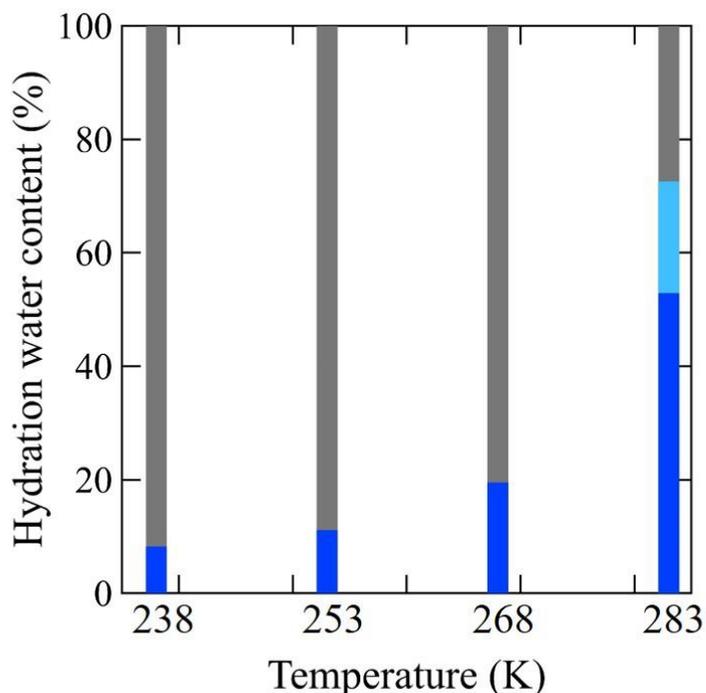


図 28. キトサンの運動の速さが異なる水和水における割合 ( $F\%$ ) の温度依存性. 遅い水和水, 速い水和水, および不動水和水の割合をそれぞれ青, 水色, 灰色で示す.

### 3-2-4 キトサン主鎖の水素原子の運動 $S_D(Q, \omega)$ の解析

次にキトサン主鎖の水素原子の運動に着目するためにキトサンの  $S_D(Q, \omega)$  の解析を行った. 図 23 に示すキトサンの  $S_D(Q, \omega)$  の QENS プロファイルは, 動かない水素原子を表す弾性成分と拡散的に動く水素原子を表す準弾性成分の少なくとも 2 つの成分で構成されていることがわかる. そこでデルタ関数とローレンツ関数を含んだ式 (21) を用い, 解析を行った.

$$S_D(Q, \omega) = \{A'_{\text{immobile}} \delta(\omega) + B'_{\text{mobile}} L(\Gamma_{\text{hydrogen atom}}, \omega)\} \otimes R(Q, \omega) + \text{BG}, \quad (21)$$

ここで  $\delta(\omega)$  は、エネルギー分解能内で動かない原子を表すデルタ関数であり、 $L(\Gamma_{\text{hydrogen atom}}, \omega)$  は運動の速さを示すエネルギー量  $\Gamma_{\text{hydrogen atom}}$  を持つ、拡散的に動く水素原子を表すローレンツ関数である。その結果、図 29 に示すように、238K は 268K の  $S_D(Q, \omega)$  の QENS プロファイルは式 (21) に従い、283K においてもデルタ関数と 1 つのローレンツ関数から構成された式 (21) によって実験値と一致することができた。

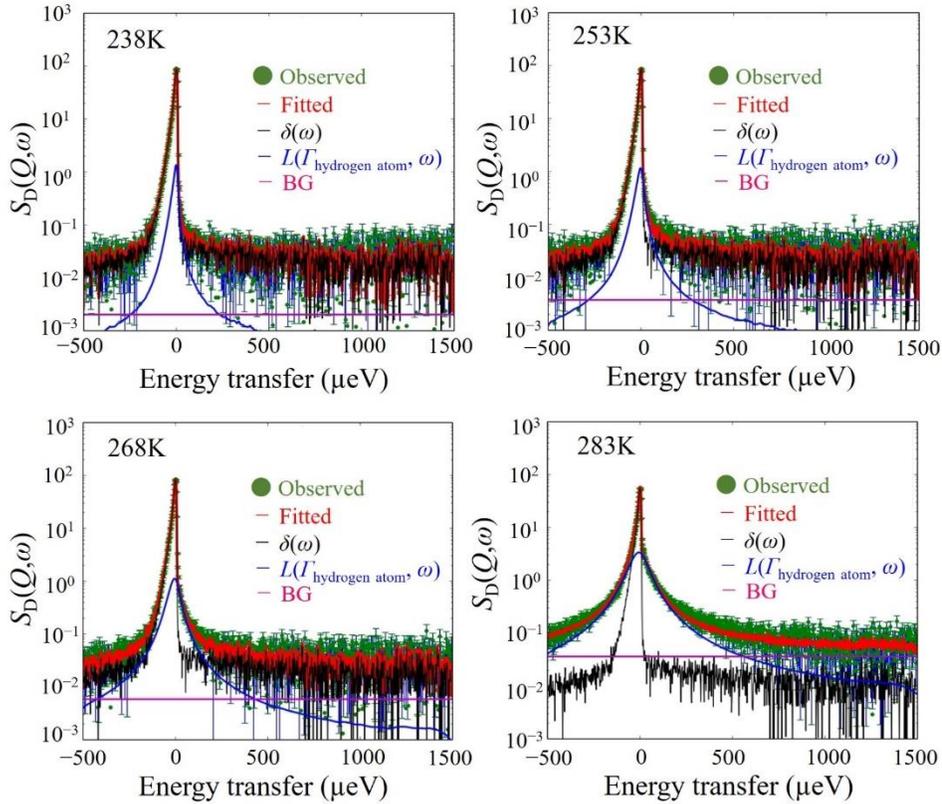


図 29. キトサンの  $S_D(Q, \omega)$  における QENS スペクトルと 238K から 283K までの  $Q = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$  における Fitting の様子. 緑色の点と赤色の線は、実験値と式 (21) を用いた Fitting 結果. 黒線, 青線, 水色線はそれぞれ式 (21) における  $\delta(\omega)$ ,  $L(\Gamma_{\text{hydrogen atom}}, \omega)$  であり、これらには装置関数が畳み込まれる. マゼンタ線は、装置バックグラウンドである。

図 30 に、238K から 283K における  $\Gamma_{\text{hydrogen atom}}$  の  $Q^2$  依存性を示す。温度増加に伴い、 $\Gamma_{\text{hydrogen atom}}$  の増加が観測されることから、キトサン主鎖の水素原子の運動が温度増加に伴い大きくなることがわかる。また全体的な  $\Gamma_{\text{hydrogen atom}}$  の  $Q^2$  依存性の傾向は、 $\Gamma_{\text{slow}}$  や  $\Gamma_{\text{fast}}$  の  $Q^2$  依存性と類似していることがわかる。さらに図 30 の黒破線に示すように  $\Gamma_{\text{hydrogen atom}}$  の  $Q^2$  依存性はジャンプ拡散モデル (式 (16)) に従うことからキトサン主鎖の水素原子がジャンプ拡

散していることがわかる.そこでキトサン主鎖でどの水素が解離し,拡散運動を示すのか検討してみたところ,解離する水素原子はキトサン主鎖の環構造に直接結合した水素(C-H)ではなく,水素原子が比較的解離しやすいヒドロキシ基(-OH)とアミノ基(-NH<sub>2</sub>)であることが考えられる.従って,QENS実験によりキトサン主鎖のヒドロキシ基(-OH)とアミノ基(-NH<sub>2</sub>)の水素原子がプロトンとして解離・拡散している様子を直接観測していることが推測できる.

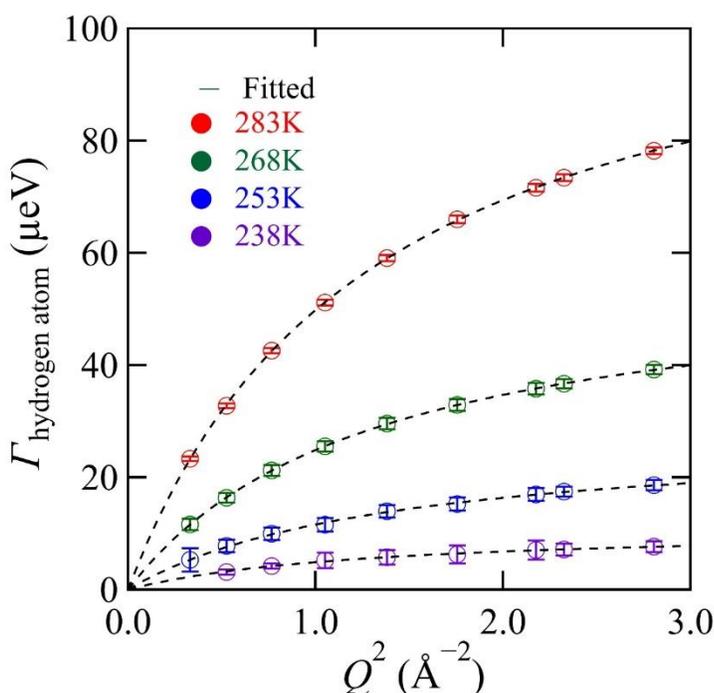


図 30. キトサンの  $S_D(Q, \omega)$  における  $\Gamma_{\text{hydrogen atom}}$  の  $Q^2$  依存性 238K (○), 253K (○), 268K (○), 283K (○) における  $\Gamma_{\text{hydrogen atoms}}$  の実験結果であり, 黒破線はジャンプ拡散モデル (式 (16)) である.

図 31 (a), (b) は, ジャンプ拡散モデル (式 (16)) よって得られた拡散する水素原子の  $D$  と  $\tau$  の温度依存性を示す. 温度増加に伴い, 拡散定数  $D$  が大きくなり,  $\tau$  は短くなる傾向は, キトサンの遅い水和水における  $D$  と  $\tau$  の温度依存性の傾向と似ている. また拡散する水素原子の  $D$  と  $\tau$  の温度依存性がアレニウス式に従うことから, キトサン主鎖からのプロトン解離に対する活性化エネルギーを求めた結果, 両者共に 0.30eV になった. この値はキトサンの遅い水和水から得られた活性化エネルギーの値 (0.31eV) とほぼ一致することがわかる.

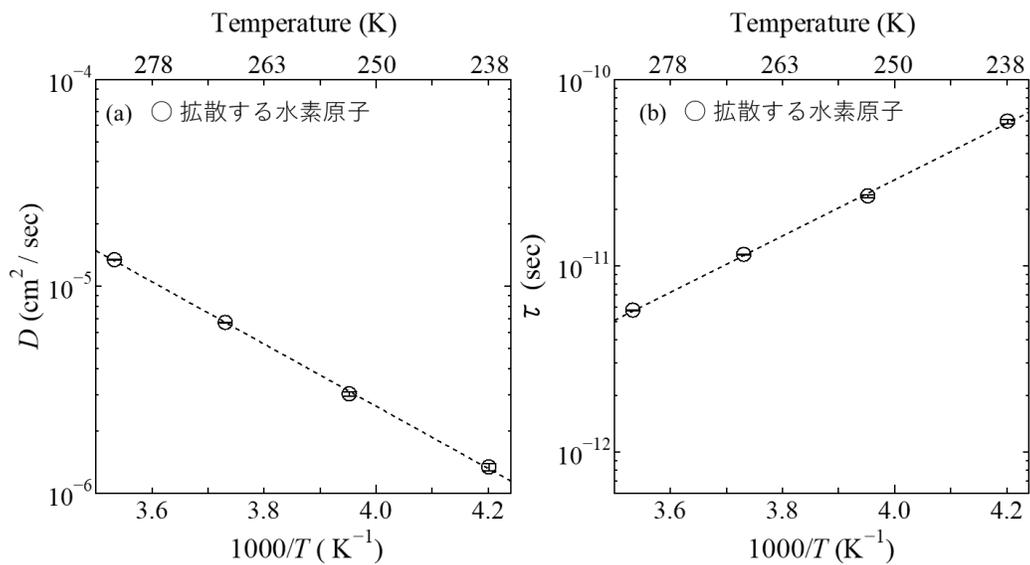


図 31. キトサン主鎖の拡散する水素原子における(a)  $D$  と(b)  $\tau$  の温度依存性.  $\circ$  はキトサン主鎖の拡散する水素原子であり, 黒破線は実験結果に対するアレニウスプロットを表している.

図 32 は式 (17) によって得られたプロトン解離におけるプロトンのジャンプ距離  $l$  の温度依存性を示す. 238K から 283K の間のプロトンの  $l$  は  $2.1 \pm 0.01 \text{ \AA}$  と温度に対してほぼ一定であった. この値は水和キトサンの遅い水和水の水素の  $l$  よりも  $0.3 \text{ \AA}$  短い.

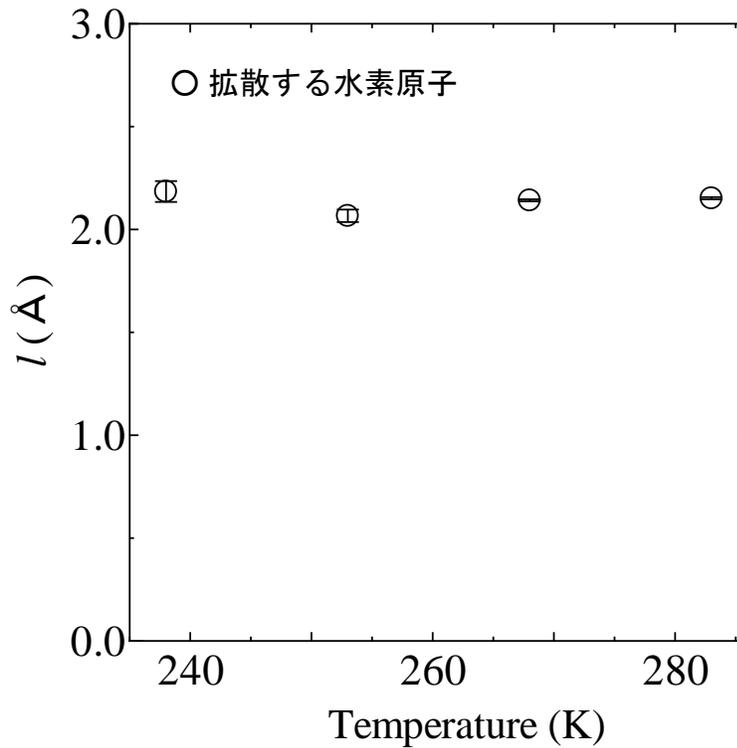


図 32. キトサン主鎖からのプロトン解離におけるプロトンのジャンプ距離  $l$  の温度依存性.

キトサンの  $S_D(Q, \omega)$  の Fitting 解析で用いた式 (21) の  $A'_{immobiler}$  と  $B'_{mobile}$  はキトサン主鎖の拡散のない水素原子と拡散する水素原子の量を表している. そこで式 (22) と (23) を用い, 各温度の各水素原子量を算出した.

$$F_{immobiler} = \left( \frac{A'_{immobiler}}{A'_{immobiler} + B'_{mobile}} \right) \times 100, (22)$$

$$F_{mobile} = \left( \frac{B'_{mobile}}{A'_{immobiler} + B'_{mobile}} \right) \times 100, (23)$$

その結果, 図 33 に示すように 238K でも明らかに少量の拡散する水素原子が存在し, 温度増加に伴いその割合は増加した. また 283 K では 35.1% の割合で存在することがわかる. この値は, キトサンモノマーに存在する 11 個の水素原子のうち, 解離可能な 4 個の水素原子 (-

OH, -NH<sub>2</sub>) の割合 (36.3%) とほぼ一致することがわかる. この結果からキトサン主鎖において比較的解離し易い水素原子がプロトンとして解離し, 拡散していることが推定できる.

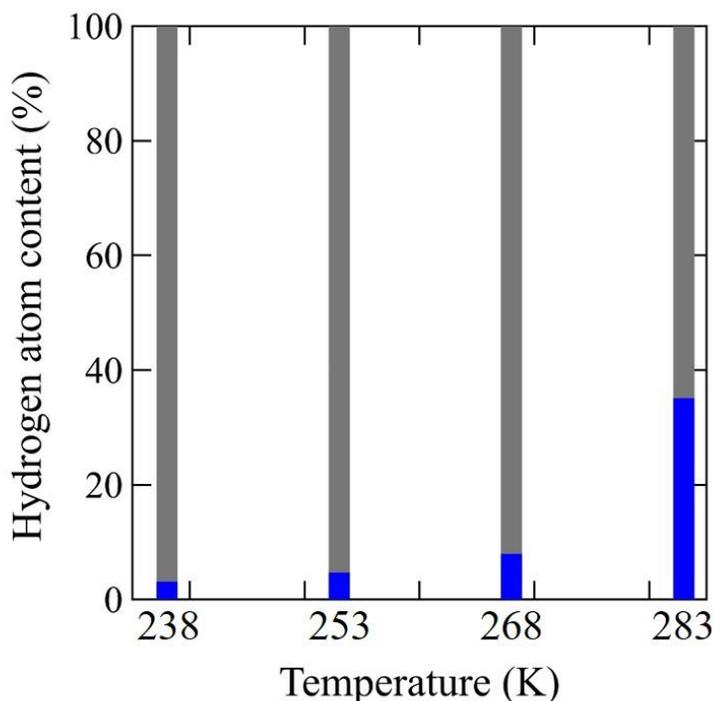


図 33. キトサン主鎖の拡散のない水素原子と拡散する水素原子における割合 ( $F\%$ ) の温度依存性. 拡散のない水素原子と拡散する水素原子の割合はそれぞれ灰色と青色で示す.

### 3-2-5 キトサン主鎖のプロトン解離と水和水の拡散の関係

キトサンの水和水の運動  $S_{H-D}(Q, \omega)$  の解析では, バルク水が凍結する 273K 以下でも一部の水和水が拡散していることがわかった. また 283K では速い水和水が観測されることから, 少なくとも拡散速度の異なる 2 種類の水和水が水和キトサン内に存在していることが明らかになった. 一方, キトサン主鎖の水素原子の運動  $S_D(Q, \omega)$  の解析では, キトサン主鎖の一部の水素原子がプロトンとして解離し, ジャンプ拡散モデルに従った拡散性を示すこと明らかになった. この結果は, キトサン主鎖の比較的解離し易い水素原子がプロトンとして解離・拡散していることを示唆している. またキトサン主鎖からのプロトン解離と遅い水和水の拡散に対する拡散係数  $D$  の温度依存性から得られた活性化エネルギーがほぼ一致することから, 水和水の水素の拡散とキトサン主鎖からのプロトン拡散は密接に関係していることが考えられる. これはキトサン主鎖からのプロトン解離とほぼ同じ活性化エネルギー

で水和水の水素ジャンプ移動が起きていることを示している。従って、この結果から水和水の水素原子がプロトンとして拡散していることが明らかになった。プロトン伝導過程に関しては、Grotthuss 機構と Vehicle 機構の 2 つが一般によく知られている [48]。Grotthuss 機構は、プロトンが隣接する水分子に遷移することでヒドロニウムイオン ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) を形成し、さらに  $\text{H}_3\text{O}^+$  のプロトンが別の水分子間に跳躍移動することでプロトン伝導を実現している。一方、Vehicle 機構は、 $\text{H}_3\text{O}^+$  が自己拡散することでプロトン伝導を実現している。キトサンの QENS 実験から、キトサン主鎖からのプロトン解離・拡散と水和水のプロトン拡散が観測され、この拡散過程に合うモデルは Grotthuss 機構であることがわかる。さらに測定方法が異なるにも関わらず、キトサン- $\text{H}_2\text{O}$  の 200kHz におけるイオン伝導度の温度依存性から得られた活性化エネルギー 0.35eV と QENS から得られた活性化エネルギー 0.31eV は近い値を示した。このことからイオン伝導度測定 200kHz で観測された水分子の運動は、QENS で観測された遅い水和水の拡散運動やキトサン主鎖からのプロトン解離と相関を持つことが考えられる。

キトサン主鎖の拡散する水素原子の量と遅い水和水の量の温度依存性 (図 28, 図 33) の関係は、定量的には異なるものの、定性的には同様の傾向を示している。キトサンのプロトン伝導過程がプロトンの解離・拡散による Grotthuss 機構であることを考慮すると、図 34 に示すようにキトサン主鎖の水素原子がプロトンとして解離し、隣接する水和水に遷移することで  $\text{H}_3\text{O}^+$  を形成し、さらに  $\text{H}_3\text{O}^+$  のプロトンが、別の水和水に遷移することでプロトン伝導を実現していることが推測できる。そこで図 33 のキトサン主鎖の拡散する水素原子の量がキトサン主鎖から水和水へプロトン遷移する過程を表すとして (図 35 (a)), 図 28 のように水和水の量の側面から観た時 (図 35 (b)), 水和水にキトサン主鎖の水素原子がプロトン遷移する過程は成立するのはいくつかの仮定に基づき検証した。

- (1) キトサンモノマーに存在する 11 個の水素原子のうち、ヒドロキシ基 (-OH) とアミノ基 (-NH<sub>2</sub>) を構成する 4 個の水素原子は等価的に解離可能である (図 36)。
  - (2) 拡散する水和水 (遅い水和水と速い水和水) は解離プロセスを援助する。
  - (3) 283K では 4 個の解離性水素原子の周りに十分かつ平均的に拡散する水和水が存在する。
- これらの仮定に基づき、キトサン主鎖の拡散する水素原子の量と拡散する水和水の量の関係式 (24) を導出した。

$$\frac{(B_{mobile} + C_{mobile}) \text{ at each temperature}}{(B_{mobile} + C_{mobile}) \text{ at } 283\text{K}} \times \frac{4}{11}, (24)$$

ここで式 (24) の  $(B_{\text{mobile}} + C_{\text{mobile}})$  at each temperature /  $(B_{\text{mobile}} + C_{\text{mobile}})$  at 283K は 283K で拡散する水和水量に対する各温度で拡散する水和水量を表し, 4/11 はキトサンモノマーに存在する水素原子 11 個のうち解離性水素原子数 4 個の割合を表している. またこれらの積は拡散する水和水にキトサン主鎖の水素原子がプロトンとして遷移する確率 (理論値) を表している.

図 37 は式 (23) 得られた拡散する水素原子の量 (実験値) と式 (24) から算出した理論値を示す. その結果, 単純モデルにもかかわらず, 一貫した結果が得られた. これらの結果から, 水和キトサンのプロトン伝導過程は Grotthuss 機構であり, キトサン主鎖からのプロトン解離と水和水間のプロトン遷移より実現していることが証明された.

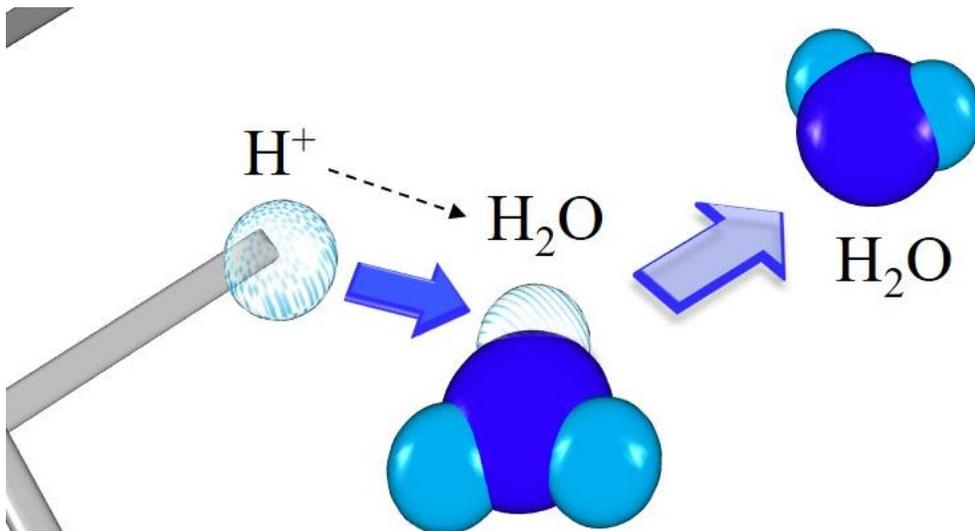


図 34. 水和キトサンにおけるプロトン伝導過程のモデル図. 濃い青色矢印はキトサン主鎖から解離した水素原子がプロトンとして隣接する水和水に遷移する過程を表し, 薄い青色矢印は形成された  $\text{H}_3\text{O}^+$  のプロトンが別の水和水にプロトン遷移する過程を示している.

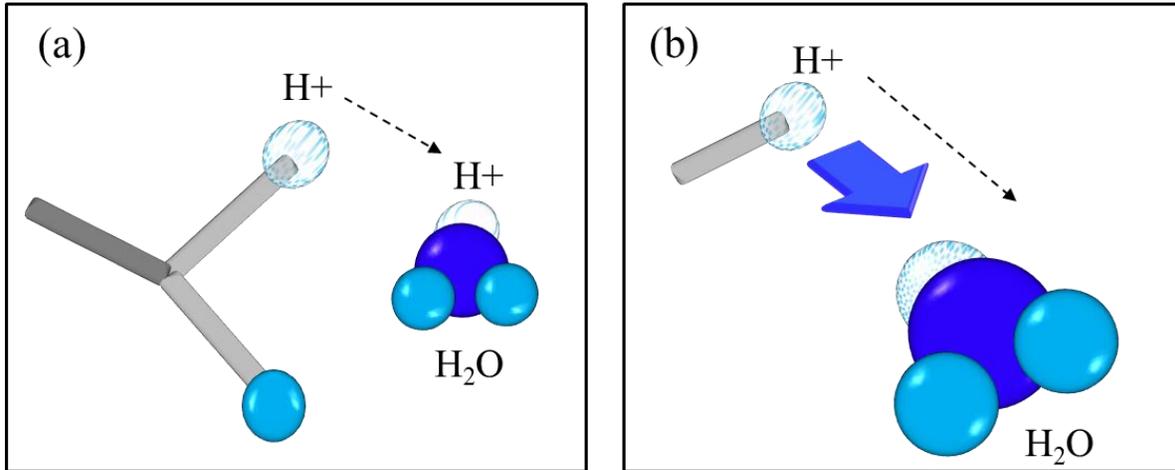


図 35. (a) キトサン主鎖の水素原子が拡散する水和水へプロトン遷移する過程, (b) 拡散する水和水にキトサン主鎖の水素原子がプロトン遷移する過程.

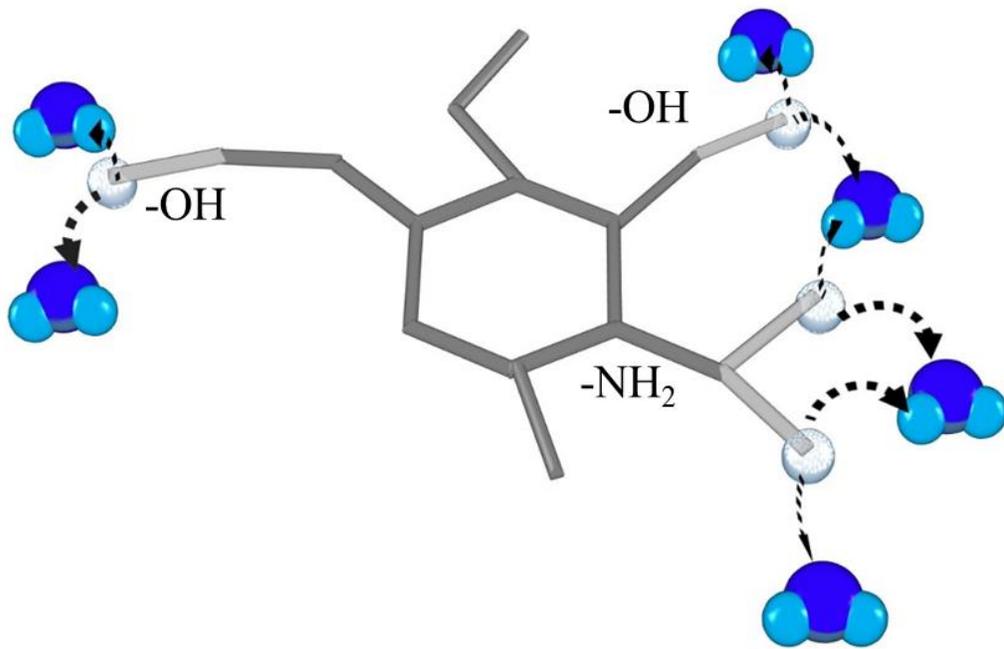


図 36. キトサン主鎖の水素原子が隣接する水和水にプロトン遷移する過程を表したモデル図. 黒矢印は, キトサン主鎖の解離しやすい水素原子 ( $\text{-NH}_2$  や  $\text{-OH}$ ) が隣接する拡散する水和水 (速い水和水と遅い水和水) にプロトン遷移する過程を表している.

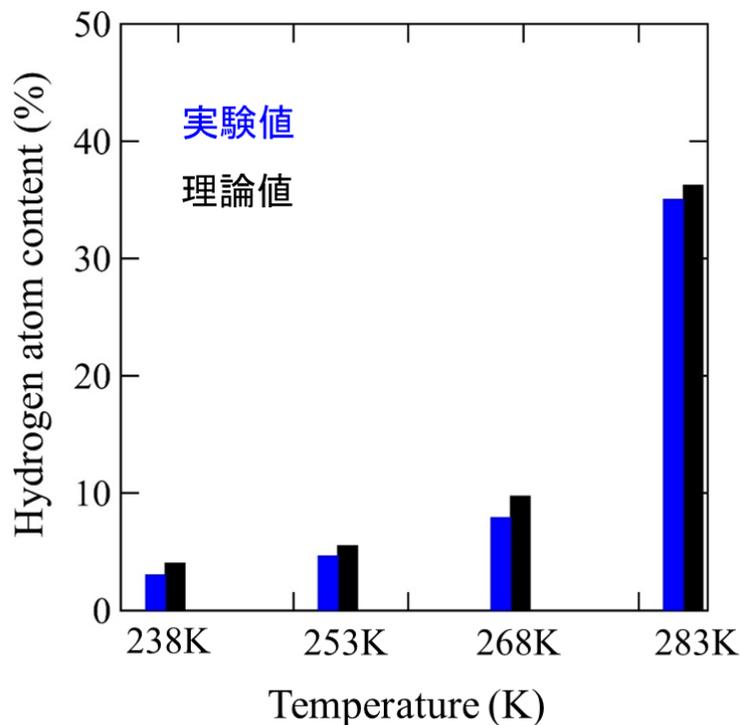


図 37. 238K から 283K における実験的に得られた拡散する水素原子の量と式 (24) から算出した理論値. 実験値は青色, 式 (24) による理論値は黒で示す.

活性化エネルギーの点に関して, Grotthuss 機構は活性化エネルギー $0.4\text{eV}$  以下を必要とするのに対して, Vehicle 機構はプロトンよりも大きな質量を移動させるため, より大きな活性化エネルギー $0.4\text{eV}$  以上を必要することが考えられており, 活性化エネルギーの大きさにより伝導機構を区別している報告がいくつかある [48-50]. QENS 実験により得られたキトサンのプロトン遷移に対する活性化エネルギーは $0.3\text{eV}$  程度であり, 水和キトサンの伝導機構は Grotthuss 機構であることから, 本研究結果により活性化エネルギーの大きさによって区別する通説を傍証することができた.

以上の結果から, 水和キトサンのプロトン伝導過程はキトサン主鎖の水素原子がプロトンとして解離し, 隣接する拡散する水和水に遷移することで  $\text{H}_3\text{O}^+$  を形成し, さらに  $\text{H}_3\text{O}^+$  のプロトンが別の拡散する水和水に遷移することでプロトン伝導を実現していること明らかになった (図 38). またこれらの結果は, 遅い水和水または速い水和水がキトサン主鎖からのプロトン遷移を補助することにより, プロトン伝導を誘発する重要な役割を果たしていること示唆している.

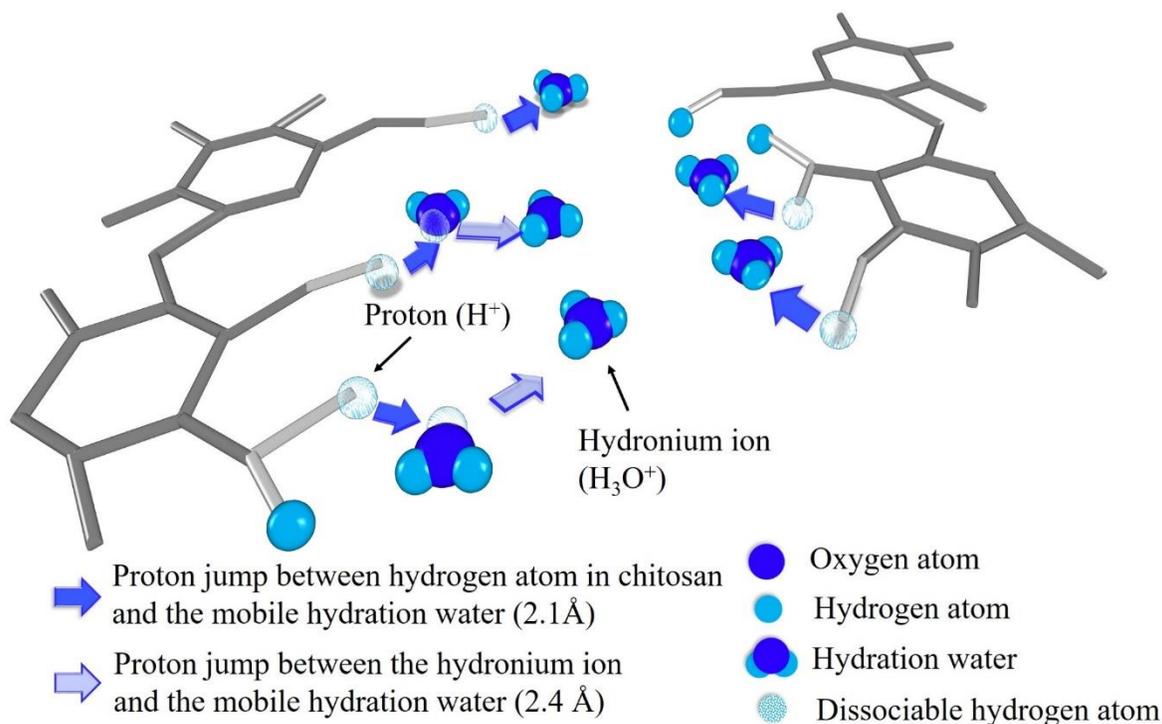


図 38. 水和キトサンのプロトン伝導過程の模式図. キトサン (濃い灰色), 解離性水素原子を持つキトサンの側鎖 (ヒドロキシ基とアミノ基: 灰色), 拡散する水和水 (酸素: 青, 水素: 水色), 解離した水素原子 (半透明) で示す.

### 3-3 キチンの QENS 結果・考察

#### 3-3-1 キチンの水和水の運動 $S_{H-D}(Q, \omega)$ における QENS プロファイル

図 39 に  $Q=1.0 \text{ \AA}^{-1}$  の 238K から 283K におけるキチンの水和水の運動  $S_{H-D}(Q, \omega)$  の QENS プロファイルを示す. 238K のスペクトル幅はエネルギー分解能より広いことから, バルク水が凍結する温度以下さえキチンの一部の水和水は拡散していることわかる. またスペクトル幅は温度増加に伴い徐々に広がり, 283K で顕著に広がった.

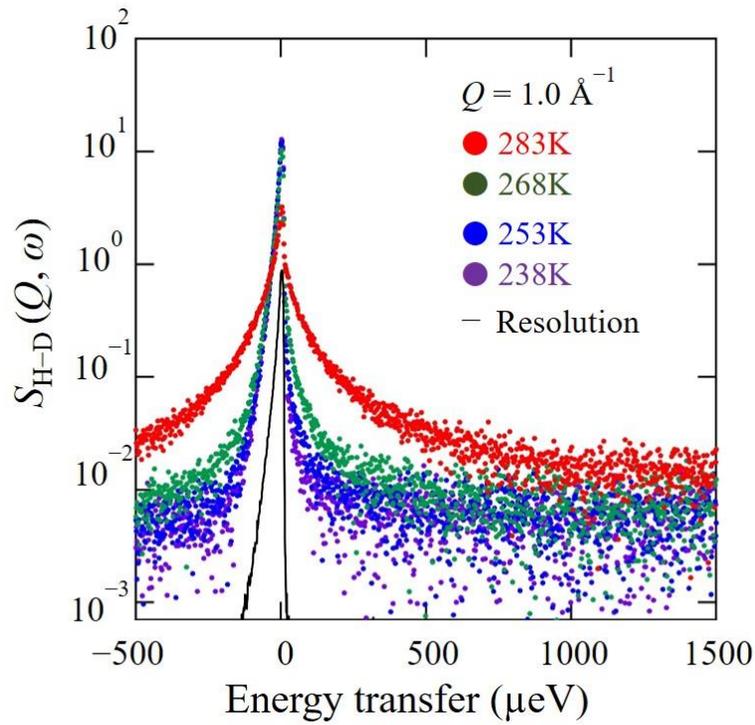


図 39. キチンの水和水の運動  $S_{\text{H-D}}(Q, \omega)$  における  $Q = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$  の QENS プロファイル. 238K から 283K におけるキチンの  $S_{\text{H-D}}(Q, \omega)$  の QENS スペクトルは,  $S_{\text{H}}(Q, \omega)$  から  $S_{\text{D}}(Q, \omega)$  を差し引くことで求められ,  $S_{\text{H-D}}(Q, \omega)$  は, キチンの水和水の運動に着目した動的構造因子である. 238K (●), 253K (●), 268K (●), 283K (●) は実験値であり, 黒線はバナジウム試料の QENS 測定から得られた装置分解能スペクトルである. これらの実験データは,  $-500 \mu\text{eV}$  から  $1500 \mu\text{eV}$  までのエネルギー範囲において,  $12 \mu\text{eV}$  の分解能で観測した.

### 3-3-2 キチン主鎖の水素原子の運動 $S_D(Q, \omega)$ における QENS プロファイル

図 40 に  $Q = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$  の 238K から 283K におけるキチン主鎖の水素原子の運動  $S_D(Q, \omega)$  の QENS プロファイルを示す. 常温よりかなり低い温度である 238K のスペクトル幅は, 分解能より広がっており, 温度増加に伴いスペクトル幅が徐々に広がっていく傾向は, キチンの水和水の  $S_{H-D}(Q, \omega)$  と類似している.

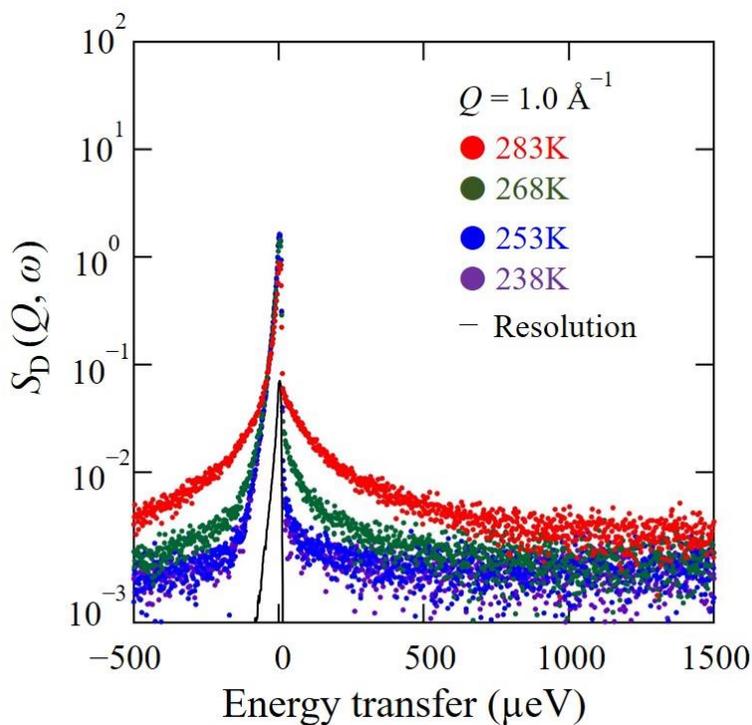


図 40. キチン主鎖の水素原子の運動  $S_D(Q, \omega)$  における  $Q = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$  の QENS プロファイル.  $S_D(Q, \omega)$  は, キチン主鎖の水素原子の運動に着目した動的構造因子である. 238K (●), 253K (●), 268K (●), 283K (●) は実験値であり, 黒線はバナジウム試料の QENS 測定から得られた装置分解能スペクトルである. これらの実験データは,  $-500 \mu\text{eV}$  から  $1500 \mu\text{eV}$  までのエネルギー範囲において,  $12 \mu\text{eV}$  の分解能で観測している.

### 3-3-3 キチンの水和水の運動 $S_{\text{H-D}}(Q, \omega)$ の解析

図 39 に示すように、キチンの水和水の運動を表す  $S_{\text{H-D}}(Q, \omega)$  は、弾性成分と準弾性成分から構成されていることから、キトサンの  $S_{\text{H-D}}(Q, \omega)$  と同様の手法で解析を行った。図 41 に示すように、238K から 268K までのキチンの  $S_{\text{H-D}}(Q, \omega)$  は、すべての  $Q$  において式 (17) に従うが、283K のキチンの  $S_{\text{H-D}}(Q, \omega)$  は、追加のローレンツ関数が必要であったため、式 (18) により実験結果と一致した。

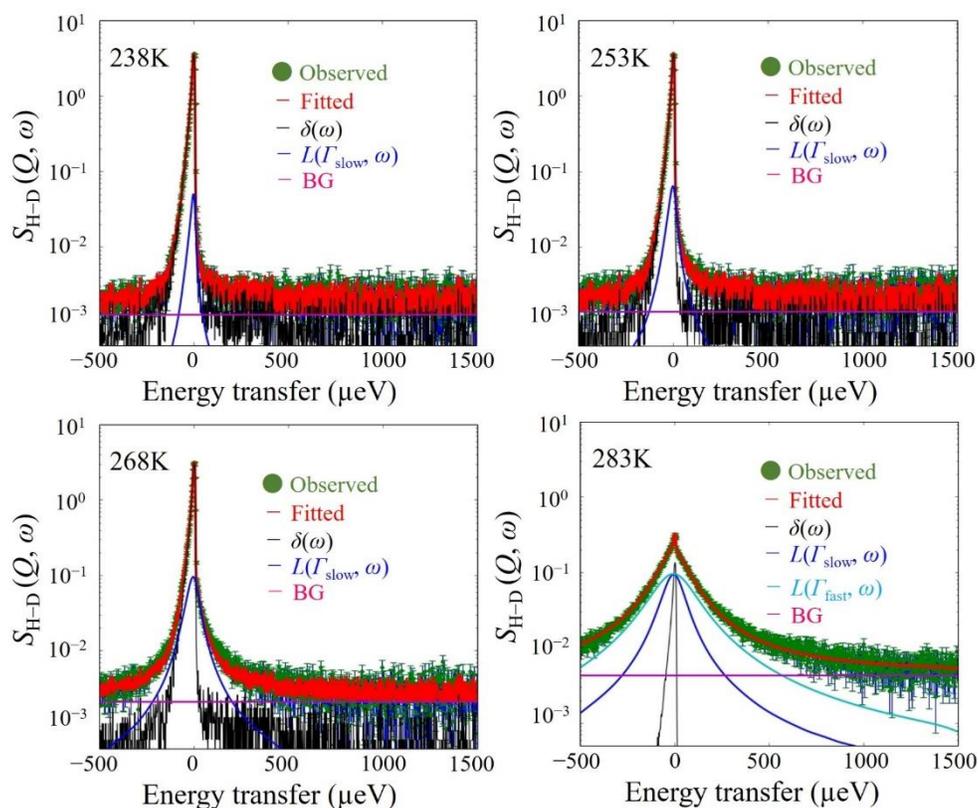


図 41. キチンの  $S_{\text{H-D}}(Q, \omega)$  の QENS スペクトルと、238K から 283K における  $Q = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$  の Fitting の様子. 緑色の点と赤色の線は、実験値と式 (14), 式 (15) を用いた Fitting 結果である. 黒線, 青線, 水色線はそれぞれ式 (14), (15) における  $\delta(\omega)$ ,  $L(\Gamma_{\text{slow}}, \omega)$ ,  $L(\Gamma_{\text{fast}}, \omega)$  であり, これらには装置関数が畳み込まれる. マゼンタ線は, 装置バックグラウンドである.

図 42 は、238K から 283K におけるキチンの遅い水和水と速い水和水の  $\Gamma_{\text{slow}}$  と  $\Gamma_{\text{fast}}$  の  $Q^2$  依存性を示している.  $\Gamma_{\text{slow}}$  と  $\Gamma_{\text{fast}}$  は  $Q^2$  の増加に伴い徐々に増加し, その増加量は高  $Q^2$  側で小

さくなくなった. また温度増加に伴い各温度の  $\Gamma_{\text{slow}}$  は同様の  $Q^2$  依存性を保ちながら増加した. 283K の  $\Gamma_{\text{fast}}$  は  $\Gamma_{\text{slow}}$  より  $\sim 3.0$  倍大きく,  $\Gamma_{\text{fast}}$  の  $Q^2$  依存性は  $\Gamma_{\text{slow}}$  と同様の傾向を示した. さらに  $\Gamma_{\text{slow}}$  と  $\Gamma_{\text{fast}}$  の  $Q^2$  依存性は, 黒破線のように式 (16) によって表すことができる. この結果はキチンの水和水がプロトンとして拡散していることを示唆している.

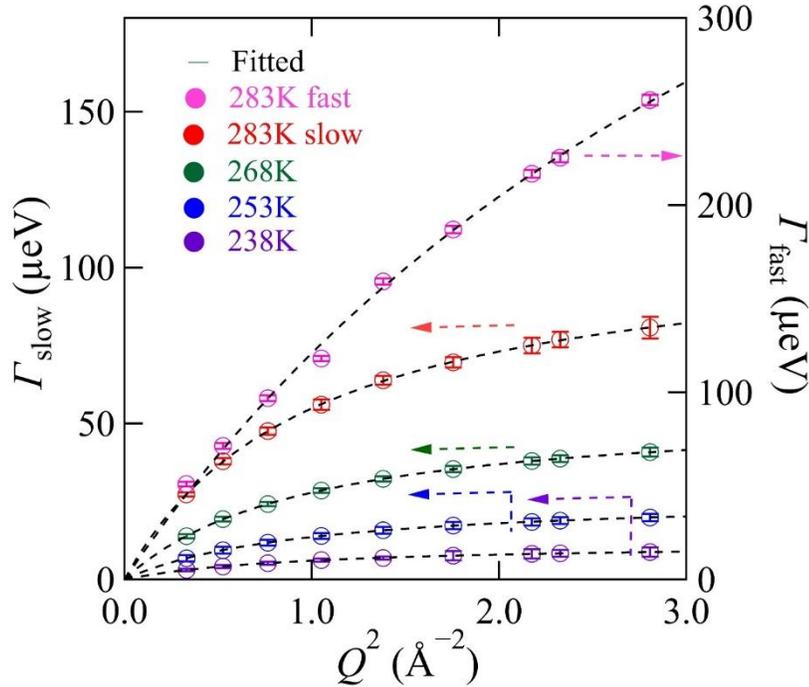


図 42. キチンの  $S_{\text{H-D}}(Q, \omega)$  における  $\Gamma_{\text{slow}}$  と  $\Gamma_{\text{fast}}$  の  $Q^2$  依存性. 238K (○), 253K (○), 268K (○), 283K (○) における  $\Gamma_{\text{slow}}$  の値は左軸, 283K (○) における  $\Gamma_{\text{fast}}$  の値は右軸に表している. 黒破線はジャンプ拡散モデル (式 (16)) である.

図 43 はキチンとキトサンの遅い水和水と速い水和水の  $D$  と  $\tau$  の温度依存性を示している. 温度増加に伴い遅い水和水の  $D$  は大きくなり, 滞在時間  $\tau$  は短くなった. またキチンの速い水和水の  $D$  と  $\tau$  は, キチンの遅い水和水よりも  $D$  は  $\sim 1.3$  倍大きくなり,  $\tau$  は  $\sim 6.1$  倍短くなった. キチンの遅い水和水の  $D$  と  $\tau$  の温度依存性はアレニウス式に従うことから水和水のプロトン拡散に対する活性化エネルギーを算出した結果, 両者共に  $0.28\text{eV}$  であった. ここでキチンとキトサン間における遅い水和水の  $D$  と  $\tau$  に顕著な差は観測されなかった.

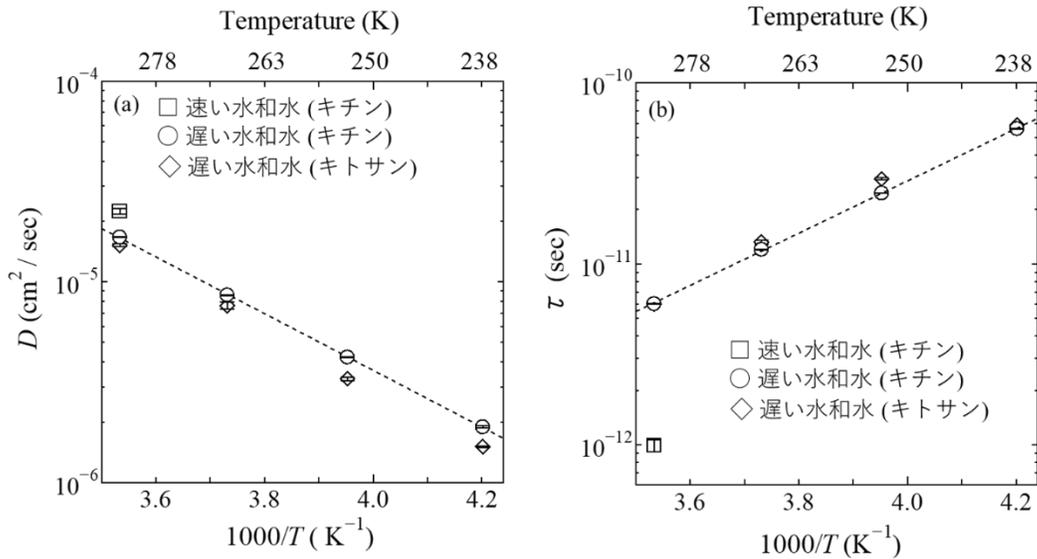


図 43. キチンとキトサンの遅い水和水と速い水和水における (a)  $D$  と (b)  $\tau$  の温度依存性.  $\circ$  と  $\square$  は, それぞれキチンの速い水和水と遅い水和水を表す.  $\diamond$  は, キトサンの遅い水和水である. (a)  $D$  と (b)  $\tau$  の黒破線は, キチンの遅い水和水の実験結果に対するアレニウスプロットを表している.

図 44 は式 (17) によって算出したキチンとキトサンにおける遅い水和水と速い水和水のプロトンのジャンプ距離  $l$  の温度依存性を示す. キチンの遅い水和水のプロトンの  $l$  は  $2.5 \pm 0.01 \text{ \AA}$  と温度に対してほぼ一定であった. 一方, 283K におけるキチンの速い水和水のプロトンの  $l$  は  $1.2 \pm 0.05 \text{ \AA}$  となった. この結果から, キチンとキトサンの遅い水和水のプロトンのジャンプ距離はほぼ一致することがわかった.

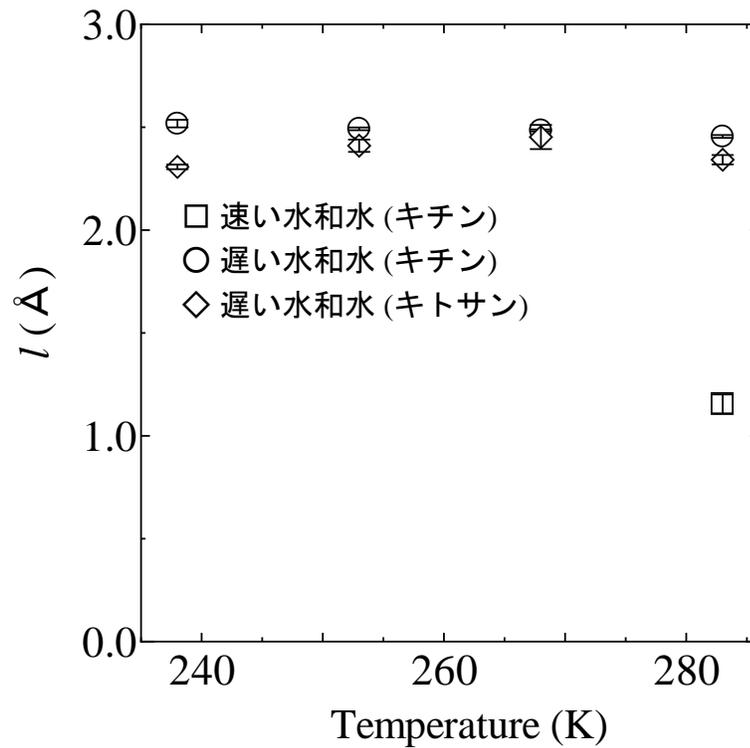


図 44 キチンとキトサンにおける遅い水和水と速い水和水のプロトンのジャンプ距離  $l$  の温度依存性. ○ と □ は, それぞれキチンの遅い水和水と速い水和水を表す. ◇ は, キトサンの遅い水和水である.

図 45 は, 式 (18) ~ (21) によって得られたキチンとキトサンにおける運動の速さが異なる水和水の割合 ( $F\%$ ) の温度依存性を示す. キチンにおいても同様に 238K で遅い水和水が存在し, バルク水の凍結温度以下でさえキチンの一部の水和水が拡散していることがわかる. また温度増加に伴いキチンの遅い水和水量が増加し, 283K では速い水和水が観測された. これらの全体的な傾向はキトサンにおける水和水量の割合の温度依存性と同様の結果を示している.

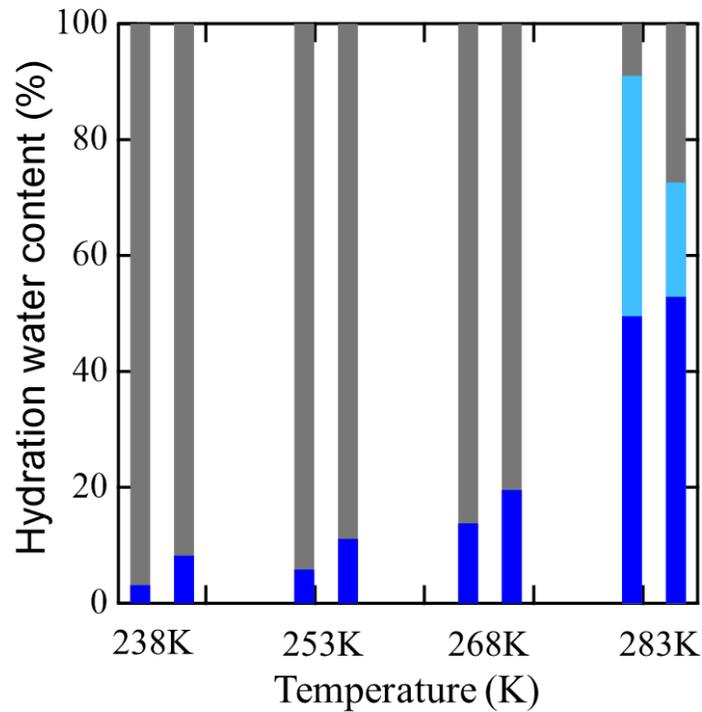


図 45. キチン (左) とキトサン (右) における運動の速さが異なる水和水 (不動水和水, 遅い水和水及び速い水和水) の割合 ( $F\%$ ) の温度依存性. 不動水和水, 遅い水和水, 速い水和水の割合をそれぞれ灰色, 青色, 水色で示す.

### 3-3-4 キチンの水素原子の運動 $S_D(Q, \omega)$ の解析

図 40 に示すようにキチン主鎖の水素原子の運動  $S_D(Q, \omega)$  は, 弾性成分と準弾性成分から構成されていることがわかる. そこでキトサンの  $S_D(Q, \omega)$  と同様の手法で解析を行った. 図 46 に示すように, 全ての  $S_D(Q, \omega)$  は式 (24) に従うことから, 各温度の  $\Gamma_{\text{hydrogen atom}}$  の  $Q^2$  依存性を求めた.

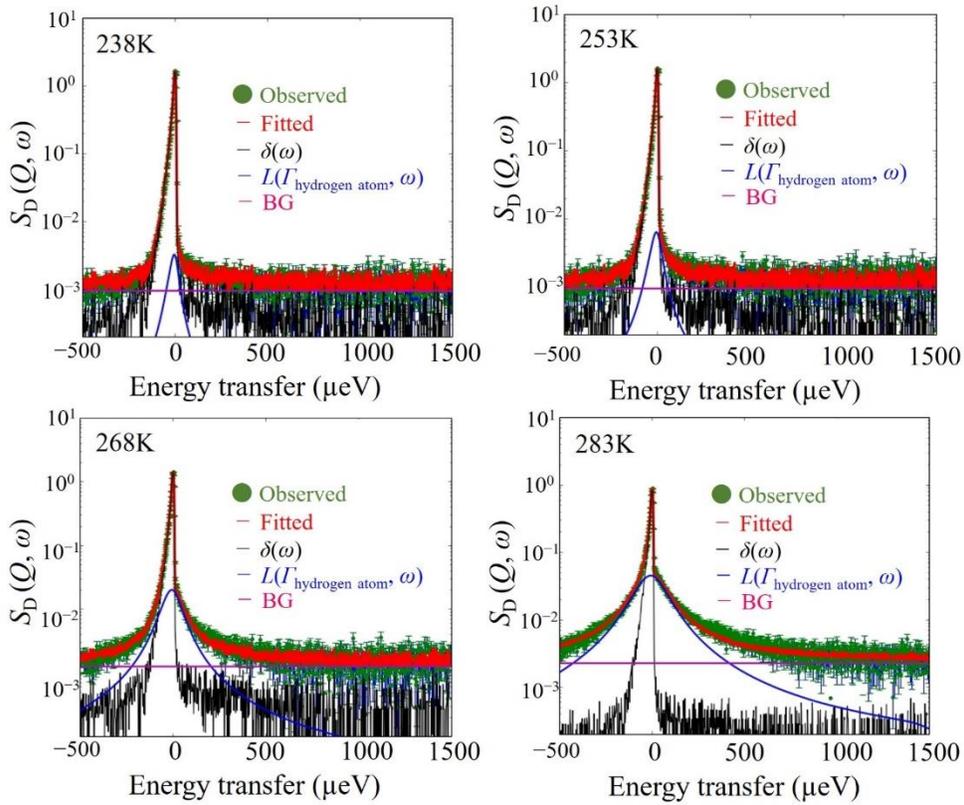


図 46. キチン  $S_D(Q, \omega)$  の QENS スペクトルと, 238K から 283K における  $Q = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$  の Fitting の様子. 緑色の点と赤色の線は, 実験値と式 (21) を用いた Fitting 結果である. 黒線, 青線はそれぞれ式 (21) における  $\delta(\omega)$  と  $L(\Gamma_{\text{hydrogen atom}}, \omega)$  であり, これらには装置関数が畳み込まれる. マゼンタ線は, 装置バックグラウンドである.

図 47 はキチン主鎖の水素原子の運動  $S_D(Q, \omega)$  の  $\Gamma_{\text{hydrogen atom}}$  の  $Q^2$  依存性を示す.  $Q^2$  増加に伴い,  $\Gamma_{\text{hydrogen atom}}$  は増加していることがわかる. また温度増加に伴い,  $\Gamma_{\text{hydrogen atom}}$  が増加することから, キチン主鎖の水素原子の運動が連続的に増加していることがわかる. また図 47 の黒破線で示すように,  $\Gamma_{\text{hydrogen atom}}$  の  $Q^2$  依存性は ジャンプ拡散モデル (式(16)) によって表すことができる. この結果は, キトサンの水素原子の運動  $S_D(Q, \omega)$  の結果と非常に似ており, キチン主鎖の水素原子がプロトンとして解離・拡散していることを示唆している.

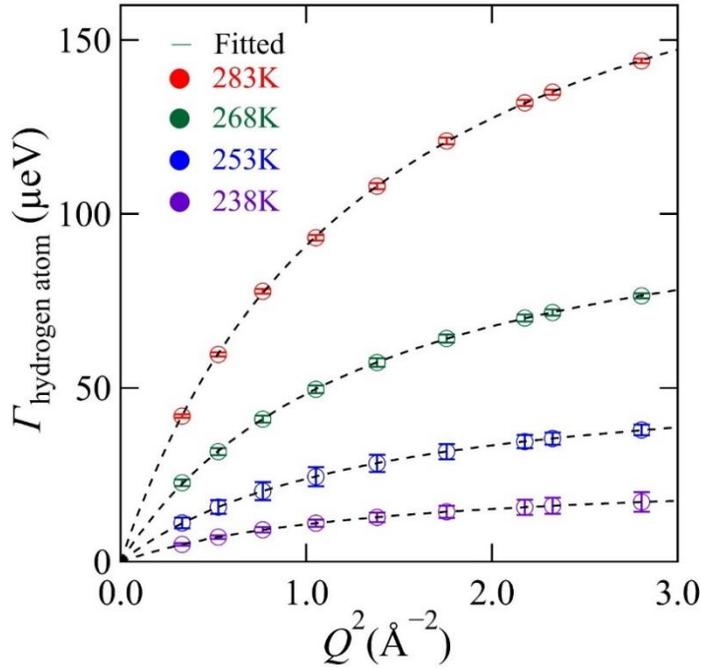


図 47. キチンの  $S_D(Q, \omega)$  における  $\Gamma_{\text{hydrogen atom}}$  の  $Q^2$  依存性. . 238K (○), 253K (○), 268K (○), 283K (○) における  $\Gamma_{\text{hydrogen atoms}}$  の結果であり, 黒破線はジャンプ拡散モデル (式(16)) である.

図 48 はキチンとキトサン主鎖のプロトン解離における  $D$  と  $\tau$  の温度依存性を示す. 温度増加に伴いキチン主鎖の拡散する水素原子における  $D$  が大きくなり,  $\tau$  は短くなった. またこれらの温度依存性はアレニウス式に従うことから, キチン主鎖からのプロトン解離に対する活性化エネルギーを算出した結果, 両者共に 0.28eV であった. またキチンとキトサン主鎖の拡散する水素原子における  $D$  と  $\tau$  を比較すると, 定量的に顕著な差が観測された.

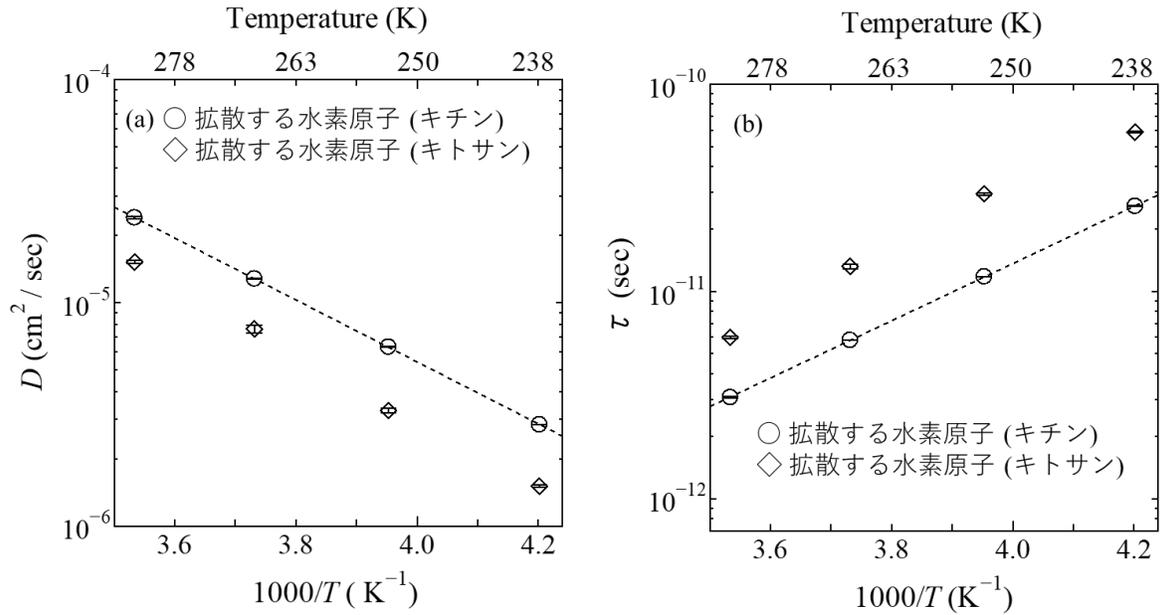


図 48. キチンとキトサン主鎖からのプロトン解離における(a)  $D$  と(b)  $\tau$  の温度依存性.  $\circ$  と  $\diamond$  は, それぞれキチンとキトサンの拡散する水素原子を表す. (a)  $D$  と(b)  $\tau$  の黒破線は, キチンの拡散する水素原子の結果に対するアレニウスプロットを表している.

図 49 は式 (17) から求めたキチン主鎖からのプロトンのジャンプ距離  $l$  における温度依存性を示す. 238K から 283K の温度範囲で  $2.1 \pm 0.01 \text{ \AA}$  と温度に対してほぼ一定であることがわかる. これはキトサン主鎖のプロトン解離におけるプロトンの  $l$  と一致する.

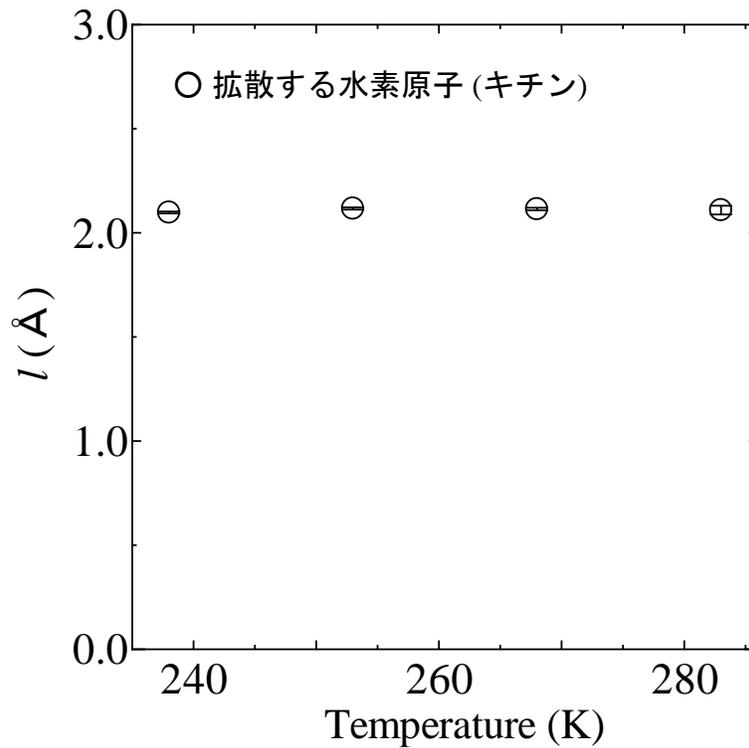


図 49. プロトン解離におけるプロトンのジャンプ距離  $l$  における温度依存性. ○ はキチン主鎖の拡散する水素原子を表す.

図 50 に式 (22) と式 (23) から算出したキチンとキトサン主鎖における拡散しない水素原子と拡散する水素原子の割合 ( $F\%$ ) の温度依存性を示す. 238K でも少量の拡散する水素原子が存在し, 温度増加に伴いその割合が増加した. この結果からキチン主鎖の一部の水素原子がプロトンとして解離・拡散し, 温度増加に伴いその量が増加していることがわかる. またキチン主鎖の拡散する水素原子量の温度依存性の結果は, キトサンにおける拡散する水素原子量の温度依存性の結果と類似していることがわかる.

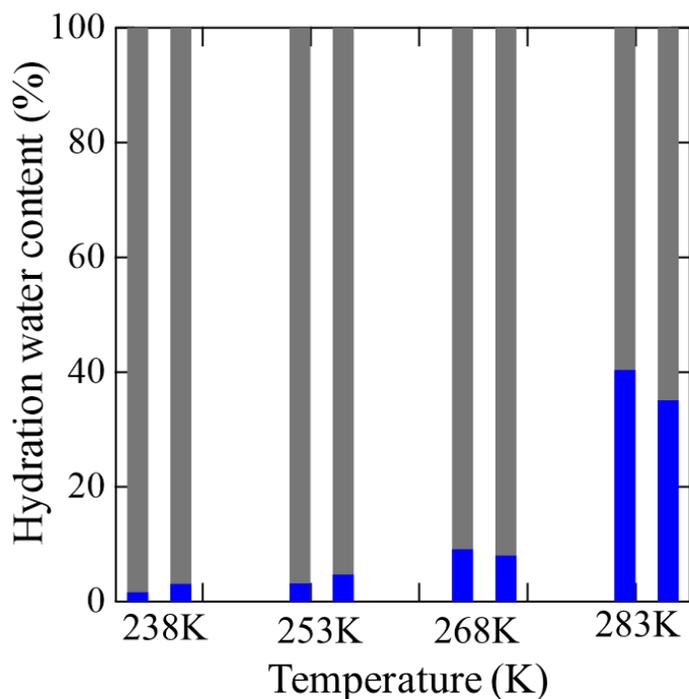


図 50. キチン (左) とキトサン (右) 主鎖における拡散のない水素原子と拡散する水素原子の割合 ( $F\%$ ) の温度依存性. 拡散のない水素原子と拡散する水素原子の割合をそれぞれ灰色と青で示す.

### 3-3-5 キチン主鎖のプロトン解離と水和水のプロトン拡散の関係

キチンの水和水の運動  $S_{H-D}(Q, \omega)$  の解析では, バルク水が凍結する 273K 以下でも拡散する水和水の存在が明らかになった. またキチンの拡散する水和水には運動の速さが異なる少なくとも 2 種類の水和水が存在し, これらの水和水の水素原子はプロトン拡散していることが明らかになった. キチンとキトサン間の遅い水和水のプロトン拡散における  $D$  と  $\tau$  に顕著な差は観測されなかった. 一方, キチン主鎖の水素原子の運動  $S_D(Q, \omega)$  の解析では, キチン主鎖の一部の水素原子がプロトンとして解離し, 温度増加に伴い拡散が大きくなることがわかった. またキチン主鎖からのプロトン解離における  $D$  はキトサンよりも  $\sim 2.1$  倍大きく,  $\tau$  は  $\sim 2.5$  倍短くなることがわかった. この結果から水和水とキチンと水和水とキトサン間のプ

ロトン伝導度の差異は主鎖からのプロトン解離に対する  $D$  と  $\tau$  に起因することが明らかになった。

活性化エネルギーの点では、キチン主鎖から拡散する水素原子と遅い水和水の  $D$  と  $\tau$  の温度依存性から得られた活性化エネルギーは 0.28eV と一致することから水和水のプロトン拡散とキチン主鎖からのプロトン解離は密接に関係していることが考えられる。さらに測定方法が異なるにも関わらず、キチン-H<sub>2</sub>O の 200kHz におけるイオン伝導度の温度依存性から得られた活性化エネルギー0.29eV と QENS から得られた活性化エネルギー 0.28eV は近い値を示した。以上の結果を考慮すると、水とキチンのプロトン伝導過程は水とキトサンと同様のプロトン伝導過程であり、Grotthuss 機構によるキチン主鎖からのプロトン解離と水和水間のプロトン遷移であることが想定できる。そこで水とキトサンの伝導モデルを水とキチンのプロトン伝導モデルに導入した。

$$\frac{(B_{slow} + C_{fast}) \text{ at each temperature}}{(B_{slow} + C_{fast}) \text{ at } 283K} \times \frac{3}{13}, (25)$$

ここで 3/13 はキチンモノマー当たり 13 個の水素原子のうち、解離可能な水素原子 (ヒドロキシ基と *N*-アセチル基のアミノ基) の 3 個を示している。図 51 は式 (23) から得られたキチンの拡散的に動く水素原子量と式 (25) から算出した理論値を示す。これらの値は大きく異なることから水とキチンのプロトン伝導過程は水とキトサンで観測されたプロトン伝導過程と異なることが明らかになった。

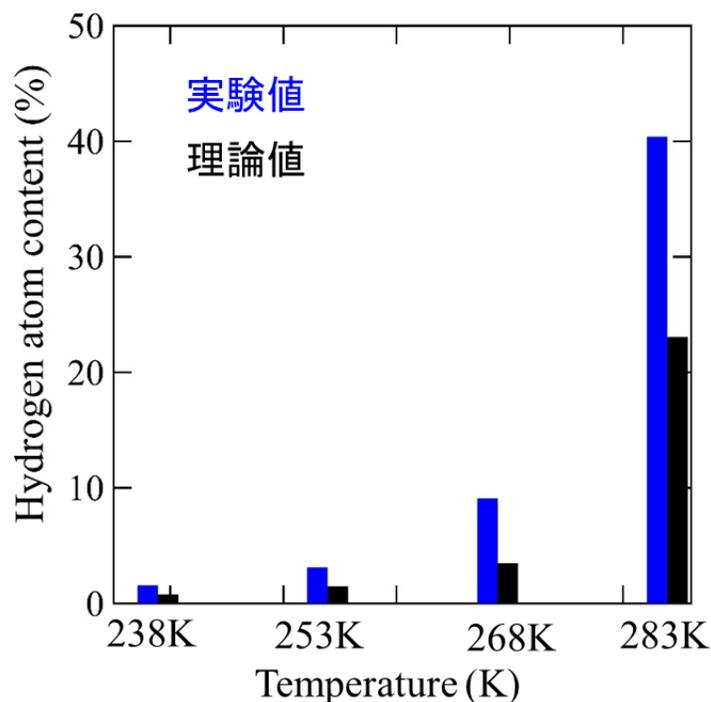


図 51. 238K から 283K における実験的に得られたキチン主鎖の拡散する水素原子の量と式 (25) から算出した理論値. 実験値は青色, 式 (25) による理論値は黒で示す.

### 3-4 キトサンとキチンのプロトン伝導機構の比較

#### 3-4-1 キチンとキトサンのプロトン伝導過程と伝導度の差異

キチンとキトサンのイオン伝導度に関して, キトサン-D<sub>2</sub>O のイオン伝導度は, キチン-D<sub>2</sub>O のように大きな増加傾向は示さないことから, キトサン-D<sub>2</sub>O とキチン-D<sub>2</sub>O のプロトン伝導過程が異なることが推測された (図 19). これはキトサンの QENS 結果を含めてキトサン-D<sub>2</sub>O におけるプロトンの伝導過程を考慮すると, キトサン主鎖から解離した水素原子は隣接する D<sub>2</sub>O にプロトン遷移することで HD<sub>2</sub>O<sup>+</sup> を形成し, さらに HD<sub>2</sub>O<sup>+</sup> のプロトンは次のプロトン遷移先の分子が D<sub>2</sub>O の場合, D<sub>2</sub>O に遷移せず, キトサン主鎖に引き返すことが推測できる (図 52).

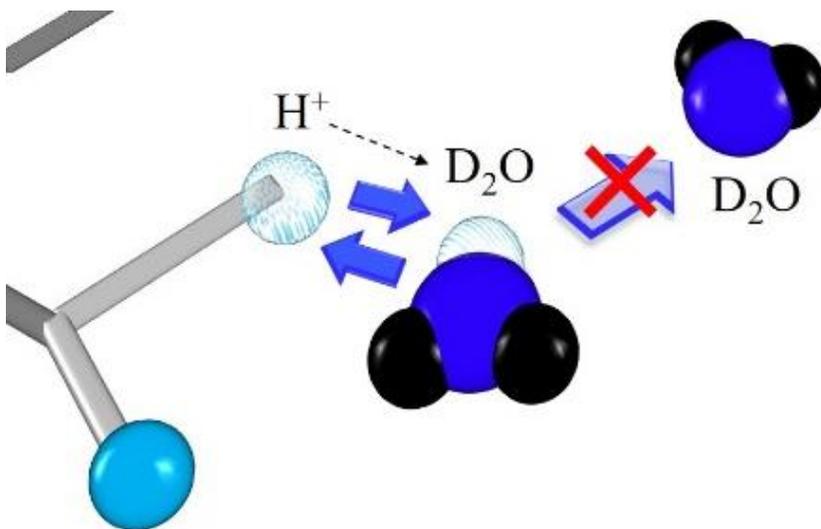


図 52. D<sub>2</sub>O 水和下のキトサンのプロトン伝導過程のモデル図.

一方, キチン-D<sub>2</sub>O のプロトン伝導過程ではキチン主鎖の水素原子がプロトンとして解離し, 隣接する D<sub>2</sub>O に遷移することで HD<sub>2</sub>O<sup>+</sup> を形成し, その後 HD<sub>2</sub>O<sup>+</sup> のプロトンは隣接するキチンへ直接遷移する可能性がある (図 53).

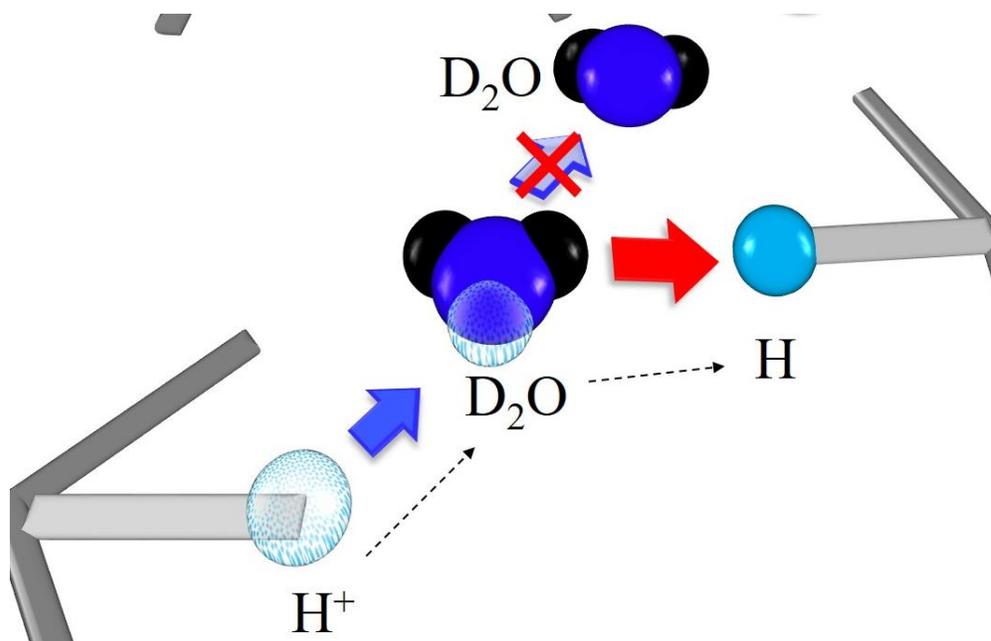


図 53. D<sub>2</sub>O 水和下のキチンのプロトン伝導過程のモデル図. 赤矢印は HD<sub>2</sub>O<sup>+</sup> のプロトンが隣接するキチン主鎖に直接遷移する過程を示している.

そこで直接遷移するプロトンの伝導過程を考慮した上で、いくつかの仮定に基づき、拡散する水素原子と水和水の関係式を再度導出した。

(1) キチンモノマーあたり 13 個の水素原子のうち、283K では 3 個の解離性水素原子 (*N*-アセチル基のアミノ基とヒドロキシ基) の周りに十分かつ平均的に動く水和水が存在する。

(2) 解離性水素原子はプロトンとして、優先的に遅い水和水へ遷移して  $\text{H}_3\text{O}^+$  となる。

(3)  $\text{H}_3\text{O}^+$  のプロトンは隣接するキチンのプロトンアクセプタに直接遷移できる (図 54)。

これらを考慮し、以下の式 (26) を導出した。

$$\frac{B_{\text{mobile}} \text{ at each temperature}}{(B_{\text{mobile}} + C_{\text{mobile}}) \text{ at } 283\text{K}} \times \frac{3}{13} \times \alpha, (26)$$

ここで、 $B'_{\text{mobile}} / (B'_{\text{mobile}} + C'_{\text{mobile}})$  は 283K で拡散する水和水のうち各温度で優先的に遅い水和水にプロトン遷移する割合を表し、 $\alpha$  は隣接するキチン主鎖のプロトンアクセプタの数を表している。

図 55 は式 (23) 得られたキチン主鎖の拡散する水素原子の割合 (実験値) と式 (26) の  $\alpha = 3$  を代入した理論値を示す。上記の仮定に基づいた関係式から得られた理論値と実験値が一致することから、水和水におけるプロトン伝導過程はキチン主鎖の水素原子がプロトンとして解離し、隣接する遅い水和水に優先的に遷移することで  $\text{H}_3\text{O}^+$  を形成し、その  $\text{H}_3\text{O}^+$  のプロトンが別の水和水に遷移するまたは隣接するキチンのプロトンアクセプタに遷移することでプロトン伝導を実現していることが明らかになった (図 56)。またこの結果から、 $\text{H}_3\text{O}^+$  のプロトンが直接遷移する過程は、水和水と水和水のプロトン伝導度の差異に起因する要因になることが明らかになった。

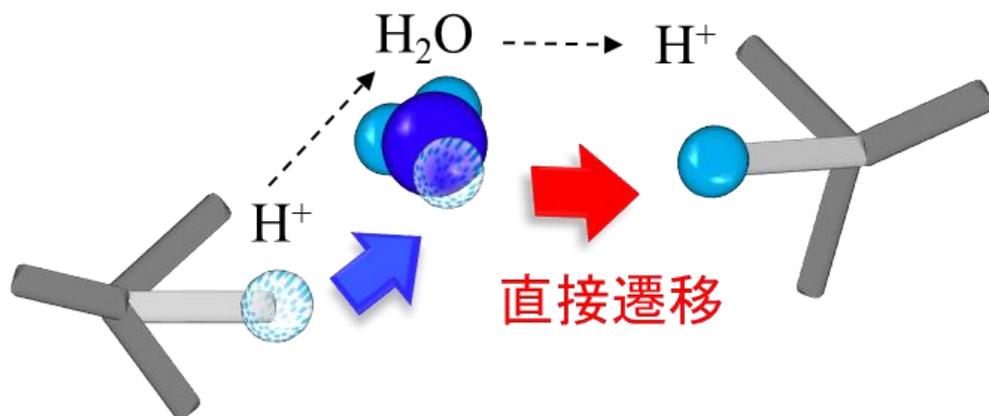


図 54.  $\text{H}_3\text{O}^+$  のプロトンが隣接するキチン主鎖のプロトンアクセプタに直接遷移する過程を表したモデル図.

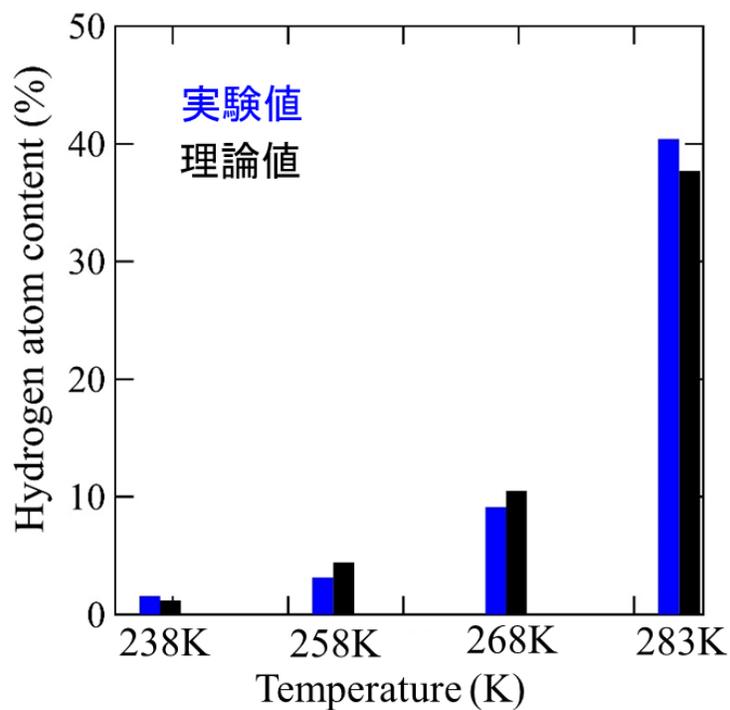


図 55. 238K から 283K における実験的に得られたキチン主鎖の拡散する水素原子量 (青) と式 (26) の  $\alpha$  に 3 を代入し, 算出した時の理論値 (黒).

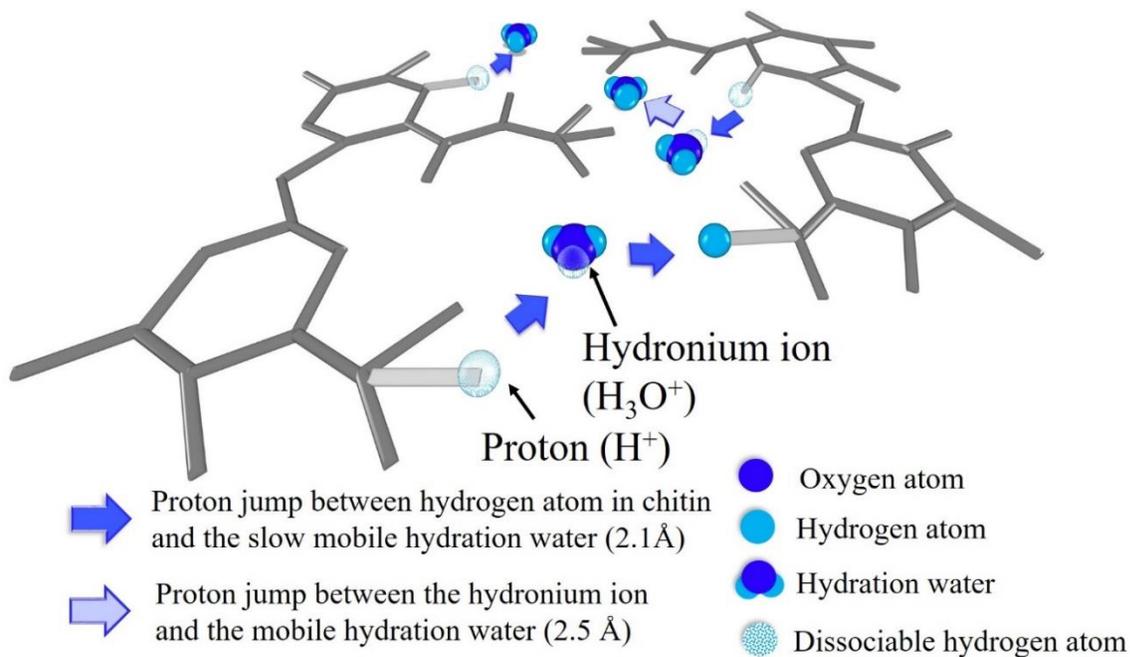


図 56. 水和キチンのプロトン伝導過程の模式図. キチン (濃い灰色), 解離性水素原子を持つキチンの側鎖 (ヒドロキシ基と *N*-アセチル基のアミノ基: 灰色), 遅い水和水 (酸素: 水色, 水素: 青色), 解離した水素原子 (半透明) を示す.

図 57 に水和キチンと水和キトサンにおけるプロトン伝導過程の模式図に示す. 水和キチンのプロトン伝導過程は, キチン主鎖の解離性水素原子 (-NH, -OH) がプロトンとして解離し, 2.1Å 先に位置する遅い水和水に優先的に遷移することで  $\text{H}_3\text{O}^+$  を形成し, その後  $\text{H}_3\text{O}^+$  のプロトンは 2.5Å 先に位置する別の水和水または 2.1Å 先に位置する隣接するキチン主鎖の 3 箇所のプロトンアクセプタに直接遷移することでプロトン伝導を実現する. 一方, 水和キトサンのプロトン伝導過程は, キトサンの解離性水素原子 (-OH, -NH<sub>2</sub>) から解離したプロトンが 2.1Å 先に位置する遅い水和水および速い水和水に遷移して  $\text{H}_3\text{O}^+$  を形成し, その後  $\text{H}_3\text{O}^+$  のプロトンは別の水和水に遷移することでプロトン伝導を実現する.

以上のことから, 水和キチンと水和キトサンのイオン伝導度の差異は, 解離性水素原子がプロトンとして拡散する遷移過程とプロトンアクセプタの位置と数によって決定される「プロトンの拡散  $D$  と準安定な位置での滞在時間  $\tau$ 」が起因していることが明らかになった.

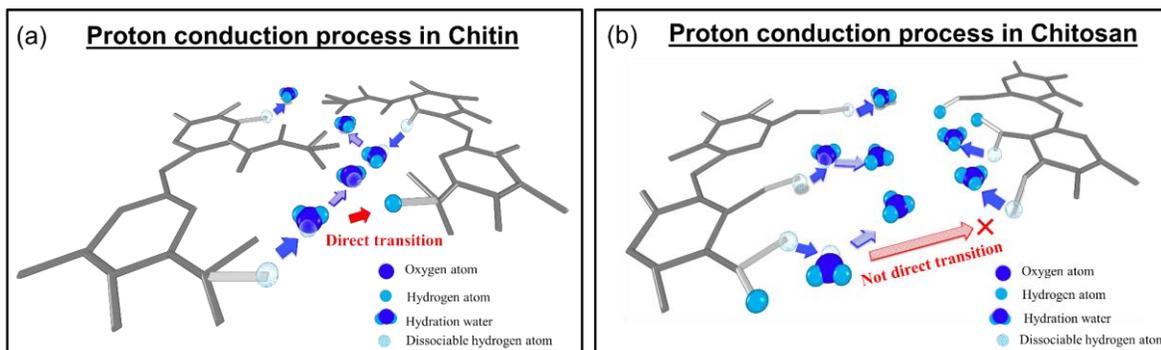


図 57. (a) 水和キチンと (b) 水和キトサンのプロトン伝導過程の違い. キチン・キトサン (濃い灰色), 解離性水素原子を持つキチン・キトサンの側鎖 (灰色), 拡散する水和水 (酸素：水色, 水素：青色), 解離した水素原子 (半透明) を示す.

### 3-4-2 プロトン伝導におけるキチン・キトサン側鎖の役割

キチンとキトサンは化学構造や機能性など非常に多くの共通点を持つが、キチン側鎖は *N*-アセチル基でありキトサン側鎖はアミノ基と大きな違いがある。またプロトン伝導におけるこれらの官能基の役割については未だに明らかにされていない。そこでキチンとキトサン間における QENS 結果と結晶構造の情報から比較を行い、微視的な観点からプロトン伝導におけるこれらの役割について調査した。

QENS 実験で調節されたキチン・キトサン試料の水和水量はキチン・キトサンモノマーあたりそれぞれ 5.0 個と 10 個であり、キトサンの水和水量はキチンよりも 2 倍多いことがわかる。また 283K におけるキトサンの遅い水和水の量はキトサンモノマー当たり 5.0 個であり、これは 283K におけるキチンの遅い水和水の量 2.5 個の 2 倍相当する。この水和水の量の差異はキトサン側鎖のアミノ基が多くの水分子を保有できることに起因している。従って、プロトン伝導におけるアミノ基の役割は、遅い水和水を多く保持することでプロトン解離を誘発しやすい水和水状態を形成することであると推測できる。さらに QENS 結果から得られた水和キチン・水和キトサンのプロトン伝導過程を比較すると、水和キチンのみに主鎖のプロトンが優先的に遅い水和水に遷移する過程と  $\text{H}_3\text{O}^+$  のプロトンが隣接する主鎖のプロトンアクセプタに直接遷移する過程が存在していることがわかる。この結果を考慮すると、キチンの *N*-アセチル基はプロトン伝導においてこれらのプロトン伝導過程を誘発する役割を果たすことが考えられる。

次に QENS から得られたプロトンのジャンプ距離と結晶構造の関係について調べた。図 58 はキチンの結晶構造におけるプロトンドナーとプロトンアクセプタ間の距離を示す。結晶構造の全ての面において水分子 (約 3.8Å) が入り込む空間 (2.6Å~7.0Å) が存在する。また結晶構造において QENS で得られたプロトン解離におけるプロトンのジャンプ距離 2.1Å (図 49) と水和水間のプロトンのジャンプ距離 2.5Å (図 44) を考慮すると、 $\text{H}_3\text{O}^+$  のプロトンが隣接するキチンのプロトンアクセプタに遷移する過程 (直接遷移) と別の水和水に遷移する過程は十分に起こり得ることがわかる。

同様に、キトサンの結晶構造から全ての面において水分子が入り込む 2.6Å~6.0Å の空間が存在することがわかる (図 59)。これはキトサンの QENS で得られたプロトン解離におけるプロトンのジャンプ距離 2.1Å (図 31) と水和水間のプロトンのジャンプ距離 2.4Å (図 26) の結果を考慮しても、キトサンの QENS で観測されたプロトン伝導過程は十分に起こり得ることがわかる。従って、QENS で得られたキチン・キトサンのプロトン伝導過程はキチン・キトサンの結晶構造の観点から考慮しても、矛盾しないことがわかる。また図 5 のキチン・キトサン繊維と本研究で調節したキチン・キトサンシートは形状により水含量に大きな差は観測されたが、これらを構成している化学構造は同じであるため、繊維試料においても、シート試料で観測されたキチン・キトサン主鎖の水素原子と水和水を介した主たるプロトン伝導過程は存在することが推定できる。

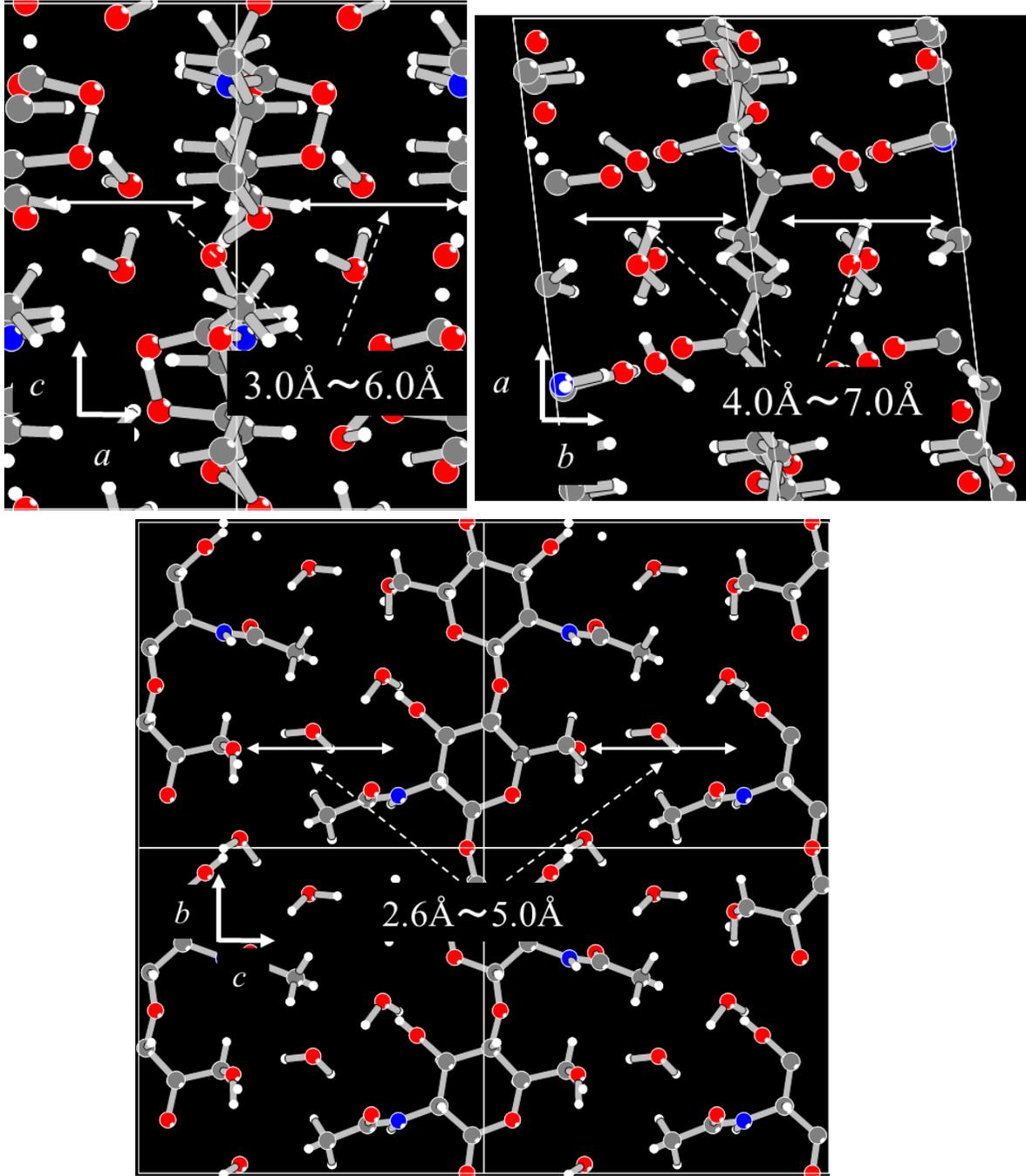
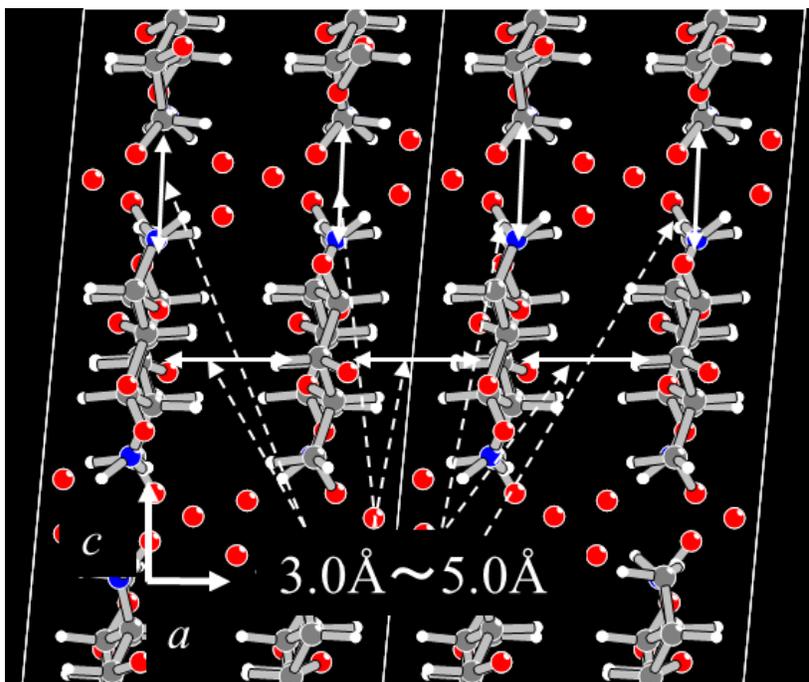
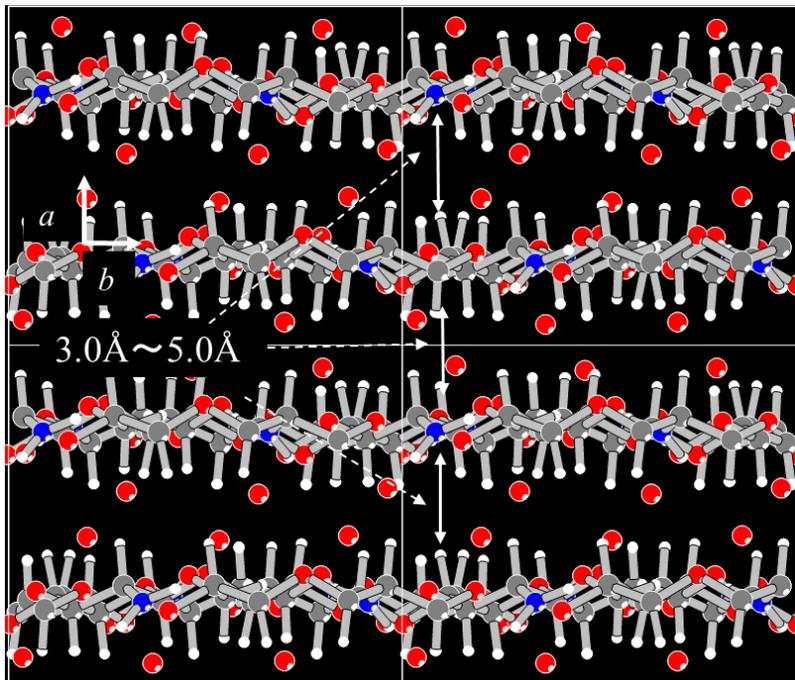


図 58. キチンの結晶構造におけるプロトドナーとアクセプタアクセプタ間の距離。プロトドナーとプロトンアクセプタの3次元の距離間を示している。



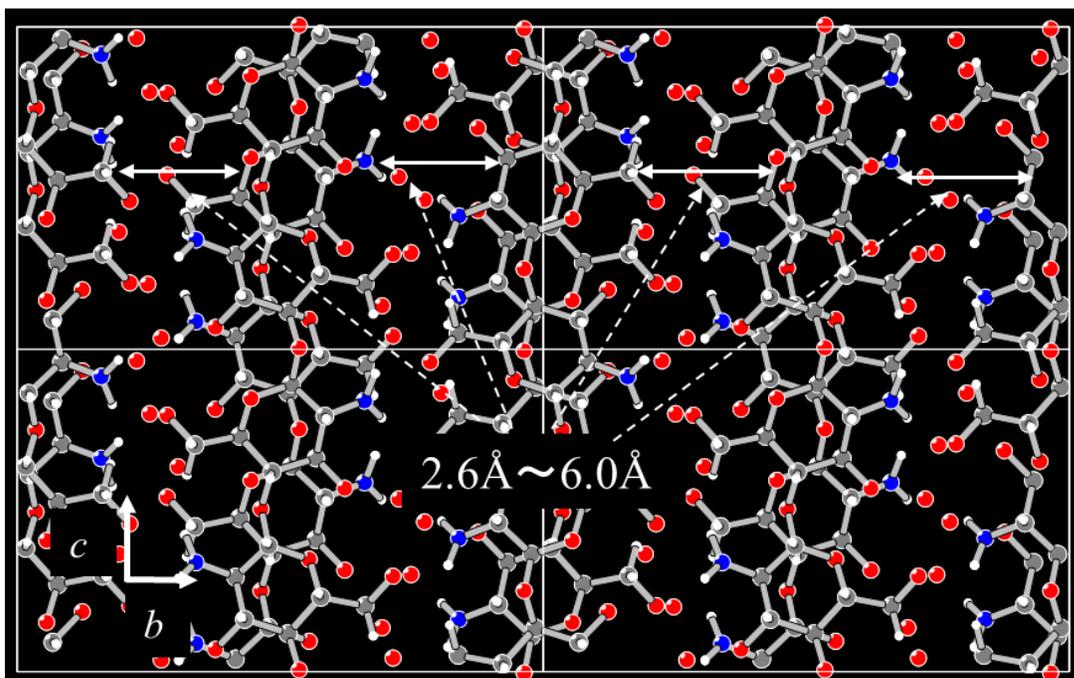


図 59. キトサンの結晶構造におけるプロトンドナーとアクセプタアクセプタ間の距離.プロトンドナーとプロトンアクセプタの3次元の距離間を示している.

## 結言

本研究では、QENS 実験により水和キチン・キトサンのプロトンダイナミクスを分子・原子の視点から調べることで生体高分子キチン・キトサンにおけるプロトン伝導過程を初めて微視的に明らかにした。また水和キチン・キトサン間のイオン伝導度の差異に寄与する要因が初めてミクロな観点から明らかになった。

$\text{H}_2\text{O}$  で水和したキチンのイオン伝導度は、 $\text{H}_2\text{O}$  で水和したキトサンよりも $\sim 30$  倍高くなり、 $\text{D}_2\text{O}$  で水和したキトサンは  $\text{D}_2\text{O}$  で水和したキチンのような増加傾向を示さないことから、水和キチンとキトサン間でイオン伝導が異なること示唆された。

キチンとキトサンの QENS 結果に関して、両者共に、温度増加に伴い水和水と主鎖の水素原子の拡散係数  $D$  は大きくなり、滞在時間  $\tau$  は短くなり、拡散する水和水や水素原子の量は増加した。これらの傾向はキチン・キトサン間で定性的に同様の結果を示した。しかしキチ

ン主鎖からのプロトン解離における  $D$  はキトサンよりも  $\sim 2.1$  倍大きく、滞在時間  $\tau$  は  $\sim 2.5$  倍短くなり、定量的な差が観測されたことから、キチン・キトサン間のイオン伝導度の差異は主鎖からのプロトン解離に対する  $D$  と  $\tau$  に起因することが明らかになった。

プロトン伝導過程に関して、水和キトサンのプロトン伝導過程は、キトサン主鎖の解離性水素原子(ヒドロキシ基およびアミノ基)が隣接する拡散運動が遅い水和水または速い水和水にプロトンとして遷移することで  $\text{H}_3\text{O}^+$  を形成し、さらに  $\text{H}_3\text{O}^+$  のプロトンが別の水和水に遷移することでプロトン伝導を実現することが明らかになった。一方、キチンのプロトン伝導過程は、キチン主鎖の解離性水素原子 ( $N$ -アセチル基のアミノ基とヒドロキシ基)が、プロトンとして運動が遅い水和水に優先的に遷移することで  $\text{H}_3\text{O}^+$  を形成し、その後  $\text{H}_3\text{O}^+$  のプロトンが別の水和水への遷移もしくは隣接するキチンの 3ヶ所のプロトンアクセプタに遷移することでプロトン伝導を実現することが明らかになった。これらの結果から水和キチンとキトサンのイオン伝導度の違いは、主鎖の水素原子がプロトンとして拡散する遷移運動とプロトンアクセプタの位置と数によって決定される「プロトンの拡散  $D$  と準安定な位置での滞在時間  $\tau$ 」の違いによってもたらされることが明らかになった。またキチンの  $N$ -アセチル基は、主鎖のプロトンを優先的に遅い水和水に遷移させ、 $\text{H}_3\text{O}^+$  のプロトンを隣接する主鎖に直接遷移させるプロトン伝導過程を誘発する役割を果たしていると推測した。

最後に、キチン・キトサンにおける QENS 測定は、水和水と主鎖の水素原子におけるダイナミクスを区別し、プロトン伝導過程を分子・原子の視点から理解することでイオン伝導性の差異を微視的な観点から明らかにすることができると結論づけた。これらの成果は、他の生体高分子のプロトンメカニズムを解明するために必要な基盤の情報となるだけでなく、生命科学の分野において糖やタンパク質の水和状態における水分子のダイナミクスの解明や生命現象のメカニズムの解明を導くことが期待できる。

## 參考論文

1. Sikorski, P.; Hori, R.; Wada, M. Revisit of  $\alpha$ -Chitin Crystal Structure Using High Resolution X-Ray Diffraction Data. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 1100–1105. <https://doi.org/10.1021/bm801251e>.
2. Kurita, K. Controlled Functionalization of the Polysaccharide Chitin. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1921–1971, [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00007-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00007-7).
3. Pokhrel, S.; Yadav, P.N. Functionalization of Chitosan Polymer and Their Applications. *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* **2019**, *56*, 450–475. <https://doi.org/10.1080/10601325.2019.1581576>.
4. Islam, S.; Bhuiyan, M.A.R.; Islam, M.N. Chitin and Chitosan: Structure, Properties and Applications in Biomedical Engineering. *J. Polym. Environ.* **2017**, *25*, 854–866. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0865-5>
5. Aranaz, I.; Mengibar, M.; Harris, R.; Panos, I.; Miralles, B.; Acosta, N.; Galed, G.; Heras, A. Functional Characterization of Chitin and Chitosan. *Curr. Chem. Biol.* **2009**, *3*, 203–230. <https://doi.org/10.2174/187231309788166415>.
6. Ke, C.L.; Deng, F.S.; Chuang, C.Y.; Lin, C.H. Antimicrobial actions and applications of chitosan. *Polymers* **2021**, *13*, 904. <https://doi.org/10.3390/polym13060904>.
7. Amirian, J.; Zeng, Y.; Shekh, M.I.; Sharma, G.; Stadler, F.J.; Song, J.; Du, B.; Zhu, Y. In-situ crosslinked hydrogel based on amidated pectin/oxidized chitosan as potential wound dressing for skin repairing. *Carbohydr. Polym.* **2021**, *251*, 117005. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117005>.
8. Sharma, G.; Thakur, B.; Naushad, M.; Kumar, A.; Stadler, F.J.; Alfadul, S.M.; Mola, G.T. Applications of nanocomposite hydrogels for biomedical engineering and environmental protection. *Environ. Chem. Lett.* **2018**, *16*, 113–146. <https://doi.org/10.1007/s10311-017-0671-x>.
9. Dave, U.; Somanader, E.; Baharlouei, P.; Pham, L.; Rahman, M.A. Applications of Chitin in Medical, Environmental, and Agricultural Industries. *J. Mar. Sci. Eng.* **2021**, *9*, 11, 1173. <https://doi.org/10.3390/jmse9111173>.
10. Baharlouei, P.; Rahman, A. Chitin and Chitosan: Prospective Biomedical Applications in Drug Delivery, Cancer Treatment, and Wound Healing. *Mar. Drugs* **2022**, *20*, 460. <https://doi.org/10.3390/md20070460>.
11. Kim, Y.; Zharkinbekov, Z.; Raziyeva, K.; Tabyldiyeva, L.; Berikova, K.; Zhumagul, D.; Temirkhanova, K.; Saparov, A. Chitosan-Based Biomaterials for Tissue Regeneration. *Pharmaceutics* **2023**, *15*, 807. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15030807>.
12. Petrucci, R.; Pasquali, M.; Scaramuzzo, F.A.; Curulli, A. Recent Advances in Electrochemical Chitosan-Based Chemosensors and Biosensors: Applications in Food Safety. *Chemosensors* **2021**, *9*, 9, 254. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9090254>.
13. Peter, S.; Lyczko, N.; Gopakumar, D.; Maria, H.J.; Nzihou, A.; Thomas, S. Chitin and Chitosan Based Composites for Energy and Environmental Applications: A Review. *Waste and Biomass Valorization* **2021**, *12*, 4777–4804, <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01244-6>.
14. Xu, T.; Liu, K.; Sheng, N.; Zhang, M.; Liu, W.; Liu, H.; Dai, L.; Zhang, X.; Si, C.; Du, H.; et al. Biopolymer-Based Hydrogel Electrolytes for Advanced Energy Storage/Conversion Devices: Properties, Applications, and Perspectives. *Energy Storage Mater.* **2022**, *48*, 244–262, <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.03.013>.
15. Seneviratne, S.I.; Donat, M.G.; Pitman, A.J.; Knutti, R.; Wilby, R.L. Allowable CO<sub>2</sub>

- Emissions Based on Regional and Impact-Related Climate Targets. *Nature* **2016**, 529, 477–483, <https://doi.org/10.1038/nature16542>.
16. Sekoai, P.T.; Yoro, K.O. Biofuel Development Initiatives in Sub-Saharan Africa: Opportunities and Challenges. *Climate* **2016**, 4, 2. <https://doi.org/10.3390/cli4020033>.
  17. Yusaf, T.; Laimon, M.; Alrefae, W.; Kadirgama, K.; Dhahad, H.A.; Ramasamy, D.; Kamarulzaman, M.K.; Yousif, B. Hydrogen Energy Demand Growth Prediction and Assessment (2021–2050) Using a System Thinking and System Dynamics Approach. *Appl. Sci.* **2022**, 12, 781. <https://doi.org/10.3390/app12020781>.
  18. Das, D.; Khanna, N.; Veziroğlu, N. Recent developments in biological hydrogen production processes. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* **2008**, 14, 57–67. <https://doi.org/10.2298/CICEQ0802057D>.
  19. Baharuddin, N.A.; Wan Yusoff, W.N.A.; Abd Aziz, A.J.; Mohd Tahir, N.N. Hydrogen Fuel Cells for Sustainable Energy: Development and Progress in Selected Developed Countries. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2021**, 1078, 012011. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1078/1/012011>.
  20. Chaube, A.; Chapman, A.; Shigetomi, Y.; Huff, K.; Stubbins, J. The Role of Hydrogen in Achieving Long Term Japanese Energy System Goals. *Energies* **2020**, 13, 17,4539. <https://doi.org/10.3390/en13174539>.
  21. Matsuo, Y.; Kumasaka, G.; Saito, K.; Ikehata, S. Fabrication of solid-state fuel cell based on DNA film. *Solid State Commun.* **2005**, 133, 61–64. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.09.055>.
  22. Matsuo, Y.; Hatori, J.; Yoshida, Y.; Ikehata, S. Humidity dependence of proton conductivity in DNA film studied by NMR and AC conductivity. *J. Phys. Soc. Jpn* **2010**, 79, 12–14. <https://doi.org/10.1143/JPSJS.79SA.12>.
  23. Matsuo, Y.; Hatori, J. Fuel Cell Based on Natural Sausage Casing. *J. Biobased Mater. Bioenergy* **2011**, 5, 562–564. <https://doi.org/10.1166/jbmb.2011.1173>.
  24. Matsuo, Y.; Hatori, J. Fuel cell based on natural sausage casing. *J. Biobased Mat. Bioenergy* **2011**, 5, 4, 562–564. <https://doi.org/10.1166/jbmb.2011.1173>.
  25. Matsuo, Y.; Hatori, J.; Oyama, H. Proton conduction and impedance analysis in submucosa membrane. *Solid State Ionics* **2012**, 1, 334–339. [https://doi.org/10.1142/9789814415040\\_0039](https://doi.org/10.1142/9789814415040_0039).
  26. Matsuo, Y.; Hatori, J.; Oyama, H. Proton Conduction and Impedance Analysis in Submucosa Membrane. *Solid State Ion.* **2013**, pp.334–339. [https://doi.org/10.1142/9789814415040\\_0039](https://doi.org/10.1142/9789814415040_0039).
  27. Matsuo, Y. Bio-fuel cell based on biopolymer electrolyte. *J. Fuels Cell Press Technol.* **2014**, 13, 60–64.
  28. Matsuo, Y.; Ikehata, S.; Proton (Chapter. 4) and DNA-Biofuel Cell (Chapter. 14). DNA engineering: Properties and applications. In *Conduction*; Mizoguchi, K., Sakamoto, H., Eds.; Pan Stanford Publishing: Singapore, **2017**; pp. 59–85, 309–314.
  29. Matsuo, Y.; Ikeda, H.; Kawabata, T.; Hatori, J.; Oyama, H. Collagen-Based Fuel Cell and Its Proton Transfer. *Mater. Sci. Appl.* **2017**, 8, 747–756. <https://doi.org/10.4236/msa.2017.811054>.
  30. Matsuo, Y.; Ikehata, S.; Proton (Chapter. 4) and DNA-Biofuel Cell (Chapter. 14). DNA engineering: Properties and applications. In *Conduction*; Mizoguchi, K., Sakamoto, H., Eds.; Pan Stanford Publishing: Singapore, **2017**; pp. 59–85, 309–314.
  31. Kawabata, T. Proton conductivity in chitin system. In *Chitin and Chitosan-Physicochemical Properties and Industrial Applications*; IntechOpen: London, UK, **2021**.
  32. Kawabata, T.; Matsuo, Y. Chitin Based Fuel Cell and Its Proton Conductivity. *Mater. Sci. Appl.* **2018**, 9, 779–789. <https://doi.org/10.4236/msa.2018.910056>.

33. Kawabata, T.; Takahashi, Y.; Matsuo, Y. Anomalous Proton Conductivity in Chitin–Chitosan Mixed Compounds. *Mater. Sci. Appl.* **2019**, *11*, 1. <https://doi.org/10.4236/msa.2020.111001>.
34. Kawabata, T.; Matsuo, Y. Role of Acetyl Group on Proton Conductivity in Chitin System. *J. Mater.* **2019**, *5*, 258–263. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.02.010>.
35. Telling, M.T.F. *A Practical Guide to Quasi-Elastic Neutron Scattering*. Royal Society of Chemistry, **2020**.
36. Dianoux, A.; Lander, G. *Neutron Data Booklet*, 2nd ed.; OCP Science: Philadelphia, PA, USA, **2003**.
37. Seto, H.; Itoh, S.; Yokoo, T.; Endo, H.; Nakajima, K.; Shibata, K.; Kajimoto, R.; Ohira-Kawamura, S.; Nakamura, M.; Kawakita, Y.; et al. Inelastic and Quasi-Elastic Neutron Scattering Spectrometers in J-PARC. *Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subj.* **2017**, *1861*, 3651–3660. <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2016.04.025>.
38. Shibata, K.; Takahashi, N.; Kawakita, Y.; Matsuura, M.; Yamada, T.; Tominaga, T.; Kambara, W.; Kobayashi, M.; Inamura, Y.; Nakatani, T.; et al. The Performance of TOF near Backscattering Spectrometer DNA in MLF, J-PARC. In Proceedings of the 2nd International Symposium on Science at J-PARC—Unlocking the Mysteries of Life, Matter and the Universe. *JPS Conference Proceedings*. **2015**, *8*, p. 036022. <https://doi.org/10.7566/jpscp.8.036022>.
39. Kajimoto, R.; Yokoo, T.; Nakamura, M.; Kawakita, Y.; Matsuura, M.; Endo, H.; Seto, H.; Itoh, S.; Nakajima, K.; Ohira-Kawamura, S. Status of Neutron Spectrometers at J-PARC. *Phys. B Condens. Matter* **2019**, *562*, 148–154. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.11.061>.
40. Kawakita, Y.; Matsuura, M.; Tominaga, T.; Yamada, T.; Tamatsukuri, H.; Nakagawa, H.; Ohuchi, K. Recent Progress on DNA ToF Backscattering Spectrometer in MLF, J-PARC. In *EPJ Web of Conferences*; EDP Sciences: Les Ulis, France, 2022; p. 02002. <https://doi.org/10.1051/epjconf/202227202002>.
41. Bee, M. Quasi-elastic neutron scattering: Principles and applications in solid state chemistry. *Biol. Mater. Sci. Adam Hilger Bristol*. **1988**, *193*, 437.
42. Perrin, J.C.; Lyonnard, S.; Volino, F. Quasielastic Neutron Scattering Study of Water Dynamics in Hydrated Nafion Membranes. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3393–3404. <https://doi.org/10.1021/jp065039q>.
43. Foglia, F.; Lyonnard, S.; Sakai, V.G.; Berrod, Q.; Zanotti, J.M.; Gebel, G.; Clancy, A.J.; McMillan, P.F. Progress in Neutron Techniques: Towards Improved Polymer Electrolyte Membranes for Energy Devices. *J. Phys. Condens. Matter* **2021**, *33*, 264005. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/abfc10>.
44. Yamada, T.; Takahashi, N.; Tominaga, T.; Takata, S.I.; Seto, H. Dynamical Behavior of Hydration Water Molecules between Phospholipid Membranes. *J. Phys. Chem. B.* **2017**, *121*, 8322–8329. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01276>.
45. Paciaroni, A.; Casciola, M.; Cornicchi, E.; Marconi, M.; Onori, G.; Pica, M.; Narducci, R. Temperature-dependent dynamics of water confined in nafion membranes. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 13769–13776. <https://doi.org/10.1021/jp0572176>.
46. Tominaga, T.; Kobayashi, M.; Yamada, T.; Matsuura, M.; Kawakita, Y.; Kasai, S. Position-encoded automatic cell elevator for BL02, J-PARC MLF. In Proceedings of the 3rd J-PARC Symposium (J-PARC2019), 2021; Volume 33, p. 011095. <https://doi.org/10.7566/JPSCP.33.011095>.
47. Azuah, R.T.; Kneller, L.R.; Qiu, Y.; Tregenna-Piggott, P.L.W.; Brown, C.M.; Copley, J.R.D.; Dimeo, R.M. DAVE: A Comprehensive Software Suite for the Reduction,

- Visualization, and Analysis of Low Energy Neutron Spectroscopic Data. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **2009**, *114*, 341–358. <https://doi.org/10.6028/jres.114.025>.
48. Kreuer, K.D. Proton Conductivity: Materials and Applications. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 610–641. <https://doi.org/10.1021/cm950192a>.
49. Perrin, J.C.; Lyonnard, S.; Volino, F. Quasielastic Neutron Scattering Study of Water Dynamics in Hydrated Nafion Membranes. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3393–3404. <https://doi.org/10.1021/jp065039q>.
50. Foglia, F.; Lyonnard, S.; Sakai, V.G.; Berrod, Q.; Zanotti, J.M.; Gebel, G.; Clancy, A.J.; McMillan, P.F. Progress in Neutron Techniques: Towards Improved Polymer Electrolyte Membranes for Energy Devices. *J. Phys. Condens. Matter* **2021**, *33*, 264005. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/abfc10>.

## 本博士論文の構成

本論文は、下記の投稿論文（査読付き）2編、国際会議発表2件および国内会議・シンポジウム等8件から構成されており、社会的に公表され評価を受けた内容からなっている。

### 原著論文（査読付き）

- 1) Yuki Hirota, Taiki Tominaga, Takashi Kawabata, Yukinobu Kawakita, Yasumitsu Matsuo. “Hydrogen Dynamics in Hydrated Chitosan by Quasi-Elastic Neutron Scattering.” *Bioengineering*, 2022, *9* (10), 599-615  
(博士論文 1, 2, 3-1, 3-2, 3-3, 3-3, 3-4, 4章)
- 2) Yuki Hirota, Taiki Tominaga, Takashi Kawabata, Yukinobu Kawakita, Yasumitsu Matsuo. “Differences in Water Dynamics between the Hydrated Chitin and Hydrated Chitosan Determined by Quasi-Elastic Neutron Scattering.” *Bioengineering*, 2023, *10* (5), 622-638  
(博士論文 1, 2, 3-1, 3-3, 3-3, 3-4, 4章)

### 国際会議

- 1) Yuki Hirota, Yasumitsu Matsuo. “Dielectric and ionic conductivity properties in biopolymer chitin via loosely bonded water” 20th Solid State Proton Conductors (SSPC-20), Online, 2020, September.

(博士論文1, 2, 3-1, 3-3章)

2) Yuki Hirota, Taiki Tominaga, Yukinobu Kawakita, Yasumitsu Matsuo.

“Dynamics of loosely bound water in the vicinity of chitosan and its contribution to hydrogen ion conduction”

Internacional Conference on Neutron Scattering (ICNS 2022), Argentina, 2022, August.

(博士論文1, 2, 3-1, 3-2章)

国内会議・シンポジウム等

1) 廣田 夕貴, 富永 大輝, 川北 至信, 川端 隆, 松尾 康光.

“中性子非弾性散乱によるキッチンの水和とダイナミクスの解析(1)”

日本物理学会2020年秋季大会, 2020年9月.

(博士論文1, 2, 3-1, 3-3章)

2) 廣田 夕貴, 富永 大輝, 川北 至信, 川端 隆, 松尾 康光.

“中性子散乱におけるキッチン構造と水のダイナミクスの解析”

第46回固体イオニクス討論会, 2020年12月.

(博士論文1, 2, 3-1, 3-3章)

3) 廣田 夕貴, 富永 大輝, 川北 至信, 川端 隆, 松尾 康光.

“中性子準弾散乱によるキトサン・キッチンのプロトンダイナミクス”

日本物理学会第76回年次大会, 2021年3月.

(博士論文1, 2, 3-1, 3-2, 3-3章)

4) 廣田 夕貴, 富永 大輝, 川北 至信, 川端 隆, 松尾 康光.

“中性子準弾性散乱によるキトサンの水和とプロトンダイナミクスの解析”

日本物理学会2021年秋季大会, 2021年9月.

(博士論文1, 2, 3-1, 3-2, 3-3章)

5) 高橋 佑輔, 廣田 夕貴, 松尾 康光.

“生体高分子を用いた直接アルコール型バイオ燃料電池の開発”

第6回摂南大学融合科学研究所 第6回講演会 (招待講演), 2021年11月.

(博士論文1, 2, 3-1, 3-2, 3-3章)

6) 廣田 夕貴, 富永 大輝, 川北 至信, 川端 隆, 松尾 康光.

“中性子準弾性散乱を用いたキトサンのプロトン輸送に関する研究”

第21回日本中性子科学会, 2021年12月.

(博士論文1, 2, 3-1, 3-2, 3-3章)

7) 廣田 夕貴, 富永 大輝, 川北 至信, 松尾 康光.

“中性子散乱によるキトサンの構造とプロトン輸送”

第47回固体イオニクス討論会, 2021年12月.

(博士論文1, 2, 3-1, 3-2, 3-3章)

8) 廣田 夕貴, 富永 大輝, 川北 至信, 高橋 佑輔, 松尾 康光.

“キトサンにおけるプロトンダイナミクス -NH<sub>2</sub>側鎖の役割”

日本物理学会第77回年次大会, 2022年3月.

(博士論文1, 2, 3-1, 3-2, 3-3章)

## 謝辞

学部生から適切なお助言を頂き, また大学院へ進学してからは指導教官として実験結果の解釈, 論文執筆に至るまで様々な手厚いご指導を頂きました松尾康光教授に厚く御礼申し上げます. また, 未熟な自分でしたが日常生活においてもいつも気さくに接していただき, 学外の研究期間における孤独な環境で常に心強さを感じていました. 心より感謝申し上げます.

また本論文をまとめるにあたって, 摂南大学理工学部生命科学科 尾山 廣 教授, 摂南大学理工学部生命科学科 湯浅 恵造 教授, 日本原子力研究開発機構 J-PARC センター 川北 至信 博士には適切なお指導とお助言を賜りました. 摂南大学理工学部生命科学科 川端 隆 講師には, いつも身近に寄り添っていただき, 調査のあり方や考察の方法など細部にわたるご指導をいただきました.

中性子準弾性散乱の測定には, J-PARC の MLF の BL02 を使用させていただきました. 装置担当の日本原子力研究開発機構 J-PARC センター 川北至信博士, 総合科学研究機構中性子科学センター 富永大輝博士には, 昼夜を問わず測定のサポートをしていただいたほか, 解析や論文全体の構成に関して何度も丁寧なお指導をいただきました. 深く感謝申し上げます. 研究室のメンバーや大学院生, 卒業生には常に刺激的な意見を頂き, 充実した院生活を送ることができました. 本当にありがとうございました.