天然ゴムの生合成過程解析

慶野 達也, 内田 希, 河原 成元, 秋山 和輝

長岡技術科学大学大学院, 〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

*e-mail: tatsuya_keino@mst.nagaokaut.ac.jp

(Received: December 10, 2017; Accepted for publication: February 1, 2018; Online publication: April 10, 2018)

Natural rubber is an excellent material in elasticity and abrasion resistance. However, the detailed structure of natural rubber is still unclear. We aimed to conduct conformational search and structural analysis using computational chemistry and to elucidate the biosynthetic process of natural rubber. From the calculation results, it was found that the structure is likely to have a rounded structure due to the intramolecular and intermolecular interaction that the terminal phosphate group gives to the polyisoprene moiety as a polar group, and both ends are fixed on the particle surface and become stable.

Keywords : Natural rubber, Molecular mechanics, CONFLEX, Molecular dynamics, LAMMPS, Phosphate group

1 はじめに

天然ゴムはパラゴムの樹から産出され, 最新の技術を用いても同じ物性を示す合成ゴムをつくることは不可能である. 飛行機やトラック等のタイヤは依然として天然ゴムからでなければ製造できない状況にある.

本学の河原等は, 末端基等を解析することにより, その生合成機構を明らかにしようとしているが, その構造や優れた物性の理由はほとんどが不明である.

本研究では, 現在提案されている構造からモデルを作成し, 計算化学を用いた配座探索, 構造解析を行い, 天然ゴムの解明に繋げることを目的とした.

2 方法

プログラムパッケージには WinmostarV7.011 を使用した. 分子力学法(MM)では配座探索法(CONFLEX法)を用い, 力場パラメータとして MMFF94S を使用した. 半経験的分子軌道法(MO)では MOPAC2016, ハミルトニアン PM7 を選択した. ギブズ自由エネルギー ΔG の算出には熱力学式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ を用いた.

分子動力学法(MD)では LAMMPS を用いて平衡化計算を行った. 全ての計算方法について, モデルは本学の河原等 [1,2] により明らかにされている天然ゴム構造 [Figure 1] から作成し, 計算を行った.

Figure 1. Structure of natural rubber in the calculation of this study

3 結果

分子力学法により得られた安定構造の中から, 最安定配座(糸くず型)[Figure 2 (a)]と高エネルギーの安定配座(展開型)[Figure 2 (b)]の2つを選出し, 分子軌道法により熱力学的諸量を求めた結果, リン酸基を導入したモデルについて, 展開型 ($\Delta G = +6.4 \times 10^2$) よりも糸くず型 ($\Delta G = +3.2 \times 10^2$) の方が ΔG の値が低く安定となった. リン酸基を含んだ天然ゴムモデルについて電荷を算出すると, リン酸基部分は -0.31, ポリイソプレン部分は +0.31 となった.

分子動力学法により, リン酸基を含めた天然ゴムモデル 30 分子をランダムに配置させ, 疑似天然ゴム粒子を作成し, 計算を行った結果, 明らかに収縮する傾向を示した [Figure 3]. 計算終了後の疑似天然ゴム粒子モデルはリン脂質と相互作用を成している α 末端, タンパク質と相

Figure 2. (a) the most stable conformation
(b) the unstable conformation
 $n = 20$, both have a phosphate group.

相互作用を成している ω 末端がともに粒子の外側に存在することが確認された。

4 考察

結果に基づいた考察を以下に示す。

1. 熱力学的諸量計算の結果より、末端にリン酸基を導入したモデルにおいて、展開型よりも糸くず型の方が ΔG の値が低く安定となることが判明した。この理由として、負の電荷を帯びたリン酸基が極性基として、正の電荷を帯びたポリイソプレン部分に静電相互作用を及ぼすことで、糸くず型の安定構造を成すと考えられる。

2. 分子動力学法による計算結果より、30分子レベルで考えた際には、1.で述べたような分子内相互作用に加え、分子間相互作用も相まって収縮しやすいと考えられる。

3. 分子動力学法による計算終了後のモデルより、リン酸基側末端 (α 末端) と trans-1,4 ポリイソプレン側末端 (ω 末端) は各分子の外側、すなわち粒子の表面上に固定されて安定となると考えられる。

$n = 20, 30$ molecules, 298[K], 2.0[fs], 15000[step]

Figure 3. dynamic stable structure of pseudo natural rubber particles before calc (upper), after calc (lower)

5 結論

天然ゴムに関して得られた知見を以下に示す。

1. 末端のリン酸基が極性基としての役割を担い、静電相互作用によって糸くず型の安定構造を成す。
2. 分子レベルで考えると、リン酸基による分子内相互作用、及び分子間相互作用により収縮しやすい。
3. 両末端、 α 末端と ω 末端は各分子の外側、すなわち、粒子の表面上に固定されて安定となる。

References

- [1] S. Kawahara, Tennen Gomu No Nano Matrix Kouzou To Bussei, *KOUBUNSHI POLYMERS*, **62**, 329 (2013).
- [2] Y. Tanaka, Tennen Polyisoprene No Kouzou Kaiseki -Kouzou Kaiseki Kara Tennen Gum No Nazo Wo Toku, *Rubber Division, American Chemical Society Charles Goodyear Medal Award Lecture*, 74, 12, 468, (2001).