

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 野一色泰友

キチンには α キチンと β キチンの2種類の結晶形がある。 β キチンは水やアルコールなどの極性分子を取り込み、結晶性の錯体を形成するという興味深い性質を持つ。この性質を利用すれば従来の α キチンを用いた場合より有用な高付加価値材料が得られる可能性が有る。しかし、錯体形成については分子の取り込みおよび脱離条件、取り込まれる分子種、錯体の結晶構造など、基本的な事柄の多くが未だわかっていない。これらの基礎的情報の獲得は、キチンの有効利用や新たな用途の開拓において極めて重要となる。 β キチンは非常に高結晶性であり、結晶構造解析に大きな利点となる。申請者は珪藻から得られる高結晶性の β キチン試料を用いて錯体形成挙動および構造解明に取り組んだ。

β キチンの包接錯体形成は脂肪族アルコールについて発見されたが、多糖分子と親和性の強い有機化合物としてアミン類が知られている。そこでまず直鎖脂肪族の末端モノアミン及び末端ジアミンの錯体形成挙動を調べた。一級モノアミン分子はC3-C9まで、一級ジアミン分子はC2-C10までが β キチンに取り込まれ錯体を形成した。これらの錯体は水で洗浄し、乾燥すると元の β キチンに戻った。エチレンジアミンなどの幾つかのジアミンがゲストの錯体は湿潤状態と乾燥状態で異なる回折パターンを示した。錯体におけるキチン分子シートの間隔はゲスト分子のアルキル鎖に比例して増加した。シート間隔の増加様式から Type I、Type II の2種類の錯体に分類することができた。モノアミンはすべて Type II になり、ジアミンは乾燥状態ではすべて Type I、幾つかのジアミンは湿潤状態では Type II になった。両者の熱安定性は異なり、Type II 錯体ではゲスト分子は自身の

沸点付近で脱離したが、Type I 錯体はゲストの沸点よりかなり高温においても安定であった。熱重量測定および単位格子の体積増加から計算したゲスト分子数は Type II がキトビオース単位当たり 2 分子、Type I が 1 分子となった。

二級アミンもキチンに取り込まれ、錯体を形成した。また、2 重結合を持つアミンやポリアミンなども錯体を形成するが、三級アミンは取り込まれなかった。しかし様々な知見から見て、アミンはカルボン酸、アルコール、エーテルなどよりも β キチン錯体を形成しやすいことが分かった。

次に芳香族化合物として、フェニレンジアミンの o-、m-、p-異性体のそれぞれの融解液に・キチン無水物を浸漬した。その結果 β キチンは p-フェニレンジアミンとのみ錯体を形成し、o-体および m-体とは錯体を形成しなかった。これは類似の化合物であっても、 β キチン結晶の中でキチン分子との相互作用が高度の立体規制を受けることを示している。

次に各種脂肪族アミンの構造の影響を調べた結果、 β キチンへの取り込まれやすさは一級 > 二級 >> 三級；ジアミン > モノアミン；長鎖 > 短鎖という選択性があることを明らかにした。

上記のような選択性を利用して、高融点化合物を溶解させた溶液に・キチンを浸漬し、溶質を・キチンに取り込ませることを試み、アクリルアミド、p-アミノ安息香酸、グルコースとの錯体を得た。この知見により、 β キチンに対するゲスト分子種の可能性が大幅に拡大された。

次に β キチンの錯体形成を新規な複合材料調製に利用することを意図して、カルボン酸無水物を取り込ませて加熱したところ、無水コハク酸が錯体を經由してキチンをエステル化した。このカルボキシル化反応は 2 段階で進行し、置換度、結晶構造、アルカリ溶解性および錯体形成能が異なる 2 種類の反応生成物が得られた。反応生成物は比較的結

晶性が高かったため、置換は位置選択的に起きていると推測される。

これまで α キチンについては結晶性錯体の形成は報告されていなかったが、申請者は β キチンについての知見に基づき、 α キチンとアミン類の錯体形成を調べた結果、末端ジアミン類は α キチンとも錯体を作ることが分かった。これは容易に入手できる α キチンについても、新たな材料的応用の可能性を拓くものである。

最後に申請者は β キチンの錯体形成とそれを介した結晶場反応を追求するための基礎データとして、無水 β キチンの結晶構造解析を行った。この解析は以前に Blackwell らによって行われていたが、申請者はシンクロトン放射光を用いて精密な回折測定を行い、 β キチンの構造を次のように決定した：

単位格子は空間群 P21、単斜晶。1 本鎖構造。

格子定数 $a = 0.4820(3)$ nm, $b = 0.9247(4)$ nm, $c = 1.0390(7)$ nm, $\gamma = 97.21(7)^\circ$ 、

この単位格子は Blackwell が報告している単位格子と大略同じであるが、アセトアミド基の窒素原子の位置がより妥当な位置に修正された。

以上、申請者は。以上を総合して本論文は β キチンを中心として、多糖-低分子化合物間の相互作用に基づく特異な結晶性錯体形成について多数の重要な知見を得、今後の基礎研究及び高度な応用の可能性を開拓したものであり、学位授与の要件を満たすと判定される。また本論文内容の大部分は既に専門学術誌に発表されている。したがって審査員一同は本論文が博士(農学)の学位論文として価値あるものと認めた。