

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 澤田 大輔

本論文は高結晶性 β キチンであるサツマハオリムシの棲管を用いて、X線回折と中性子回折により β キチン無水物と β キチン二水和物の構造を明らかにすることを目的とした研究である。

第2章では中性子回折解析により β キチン無水物の水素位置の決定と水素結合様式の決定を行った。中性子回折解析は繊維結晶の場合、水素位置決定のための強力な手法である。決定された水素位置から判明した主な水素結合様式は O3-D...O5 の分子内水素結合と O6-D...O7、N2-D...O7 の二つの分子間水素結合であった。X線構造解析による推定とほぼ同じ水素結合様式であったが、精密化された水素位置から非常に強い分子内水素結合と、やや弱い二つの分子間水素結合であることが明らかにされた。同時にキチンでも中性子回折が水素位置決定に強力な手法であることを示した。また繊維回折の問題点として、回折の重なりがある。最終構造の計算結晶構造因子で測定結晶構造因子の配分を再分配することにより、最終構造の妥当性を確認する手法を提案した。

第3章ではX線解析と中性子回折解析により β キチン二水和物の水素位置を含めた構造解析を行った。X線構造解析では37個の回折点を元に単斜晶一本鎖で単位格子を算出し $a = 4.814 \text{ \AA}$, $b = 11.167 \text{ \AA}$, c (繊維軸) $= 10.423 \text{ \AA}$, $\gamma = 96.45^\circ$ となり単位格子はこれまでの報告とほぼ同様であった。非水素原子の構造を 1.2 \AA までの原子分解能で精密化し、構造の信頼度は極めて高い値を示した。特に自由度の高いヒドロキシメチル基の O6、アセトアミド基の各原子と二つの水分子の位置をフーリエ差分図に明確に確認した後直接的に位置決定を行っており、構造の信頼性は高いと言える。中性子線回折では無水物と同様に水素位置の決定を行った。決定された水素位置から判明した水素結合様式は、N2-D...O7 の分子間水素結合以外全て無水物から変化しており水を介する水素結合様式となった。特に O3-D...O5 の分子内水素結合が存在しないという結果は、これまでに発表されている類似の構造には見られない特徴であり、繊維の分子鎖方向の剛直性といった物性を考える上で大きな結果であると言える。セルロース等においても水分子と接触する環境では、そのようにふるまう可能性も示唆される。結晶構造パラメータの変化のみから水素結合を想定した場合、この水素結合は存在している方が妥当である。消失の理由は水分子の自由度の高さ、水分子のアクセプターとしての強さ、連続的水素結合の強さから説明することができたが、この結果は中性子回折を用いて直接的に水素結合を決定することの重要性を示した。

無水物と水和物の構造比較により、 ac 面の分子鎖シートは疎水性相互作用とそれに伴うアセトアミド間の水素結合により安定化されているが、水素結合や側鎖の原子座標、また分子鎖シート間の角度など変化も大きいことがわかった。 β キチンの単純な浸漬により完全形成されない錯体では、より大きな構造変化が起こっていることが想定された。

以上のように本論文は、 β キチン無水物及び二水和物の構造と水素結合様式を解明したも

のである。これらの情報はキチンの材料物性、反応性、溶解機構等を理解し、バイオマスであるキチンの利用を考える上で重要な知見を与えることから、審査委員一同は博士（農学）の学位論文に値するとの結論に至った。

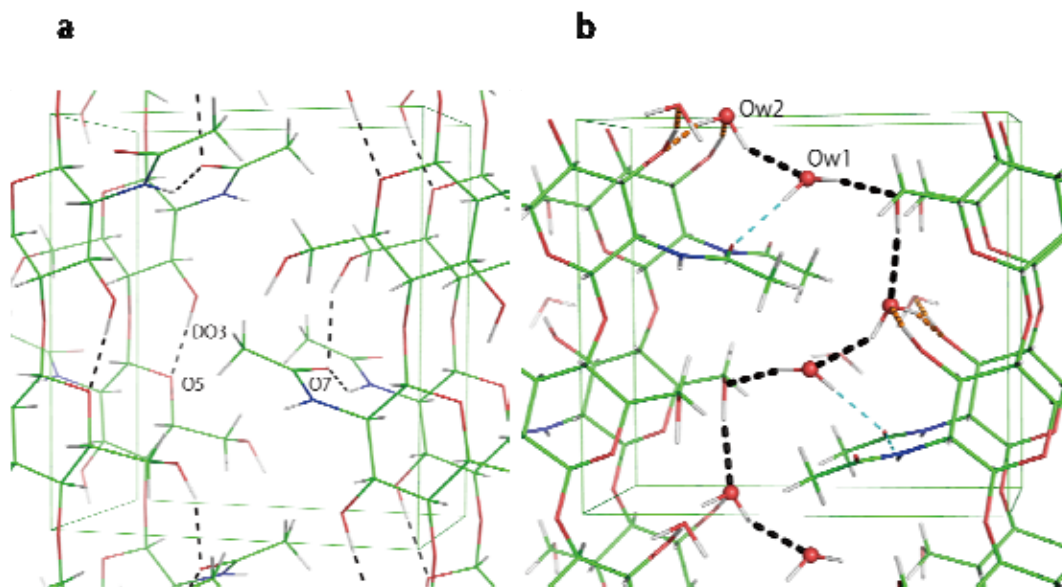


Figure 1. The hydrogen bonding arrangement of anhydrous β -chitin (a) and dihydrate β -chitin (b).