

## 論文審査の結果の要旨

申請者氏名 小川 悠

本論文は、セルロースと並ぶ最多量の天然高分子であるキチンの固体構造と物性についての包括的な理解を行うことを目的としたものである。キチンが天然に有する階層的な固体構造と、その固体構造に起因する基礎的物性を実験的手法と理論計算法によって解析した。

第 1 章では、序論として、キチンの固体構造と物性についての既往の研究を、類似物質であるセルロースについての研究例と比較しながら紹介した。セルロースに並んで豊富に存在するキチンの利用が極めて限定的である理由を、材料としての基礎的知見の不足によるものであると指摘し、キチン研究における現状での具体的な問題点を示して本論文の目的を提示した。

第 2 章では、キチンの結晶多形の一つである  $\alpha$ -キチンの結晶構造の再検討を行なった。 $\alpha$ -キチンの結晶構造はこれまでに甲殻類由来の低結晶性試料を用いた X 線回折実験により提案されているが、この構造モデルには赤外分光や固体核磁気共鳴 (NMR) 分光によって得られる知見との間に矛盾があることが知られている。そこで単細胞藻類 *Phaeocystis* 由来の高結晶性  $\alpha$ -キチン試料による結晶構造解析を再度行なったところ、天然の  $\alpha$ -キチン結晶の対称性は現状提案されているものより低く、単位格子中にはより多くの分子鎖が含まれることが強く示唆された。また溶解、再生によって得られるキチン結晶は、これまで天然の  $\alpha$ -キチンと同一の構造を有すると考えられていたが、固体 NMR の結果より天然物とは異なる対称性を有することが分かった。

第 3 章では、回折実験により詳細な構造が明らかとなっている、キチンのもう一つの結晶多形である  $\beta$ -キチンについて室温域における動的構造を明らかにすることを目的に理論計算による解析を行なった。 $\beta$ -キチンには単位格子中に水和水を含まない無水型と、2つの水分子を含む二水和型結晶が存在することが知られている。両者について 300 K での分子動力学計算を行なったところ、無水型結晶では極めて安定な水素結合様式を有しているのに対して、二水和型結晶では水分子と水酸基の距離によって複数の水素結合様式が許容されることが示された。

第 4 章では、キチンの形態学的な最小の存在状態である結晶性繊維、すなわちマイクロフィブリルの構造を明らかにすることを目的に、高分解能電子顕微鏡観察を行なった。数種のキチンマイクロフィブリルの横断面の格子像 (図 1) から、繊維中での分子鎖充填様式を明らかにした。この充填様式から、この繊維の表面物性と、生合成機構のうち、特に結晶化過程についての考察を行なった。

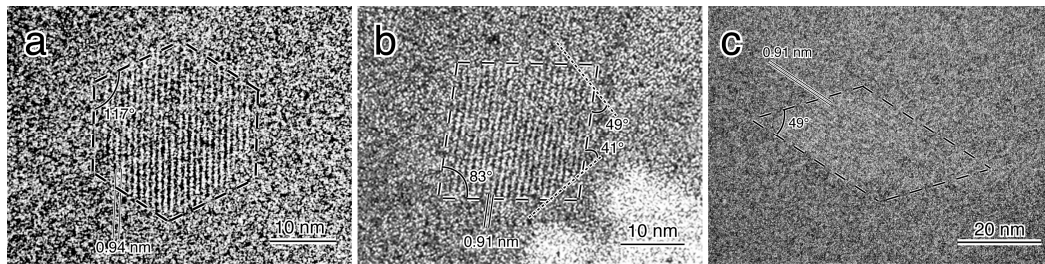


図 1. キチンマイクロフィブリル横断面の電子顕微鏡観察像: (a) *Phaeocystis globosa* 由来の  $\alpha$ -キチンマイクロフィブリル、(b) *Thalassiosira weissflogii* 由来、および (c) *Lamellibrachia satsuma* 由来の  $\beta$ -キチンマイクロフィブリル

第 5 章では、キチンの高次凝集構造についての解析の一例として、ハオリムシ棲管中でのキチンマイクロフィブリルの凝集様式を X 線回折と電子顕微鏡観察により調べた。棲管中ではキチン結晶は三次元的に配向しており、全てのキチン分子の還元末端が棲管の上端に向くように配向していた。この配向様式からキチンマイクロフィブリルの生合成、および分泌様式について考察した。

第 6 章では、キチン結晶多形のアクセシビリティの評価を、結晶内重水素化と FT-IR 測定により行なった。 $\beta$ -キチン結晶の重水素化挙動には、官能基ごとに二水和型結晶の構造に由来すると考えられる差異があり、O3-H は室温付近で結晶内重水素化が進むのに対して、O6-H、N-H の結晶内重水素化の進行は 100 °C 以上の高温域で急激に起こることが分かった。

第 7 章では、 $\alpha$ -キチンの結晶物性のうち弾性変形挙動と熱膨張挙動を X 線回折実験により調べた。繊維軸方向についての結晶弾性率と繊維軸直交方向の Poisson 比、ならびに各結晶軸方向についての熱膨張係数、体積熱膨張係数を報告した。

第 8 章では、 $\beta$ -キチンの弾性変形挙動と熱膨張挙動を X 線回折測定、および理論計算により解析した。無水  $\beta$ -キチンの熱膨張挙動については、量子化学計算により修正した分子力場を用いることで分子動力学によって精度よく再現することができた。分子動力学計算の結果として得られた分子の振動様式 (図 2) から、熱膨張挙動の異方性を解釈した。弾性変形挙動については、実験と量子化学計算によって繊維軸方向の結晶弾性率と Poisson 比を算出し、両者の比較を行なった。

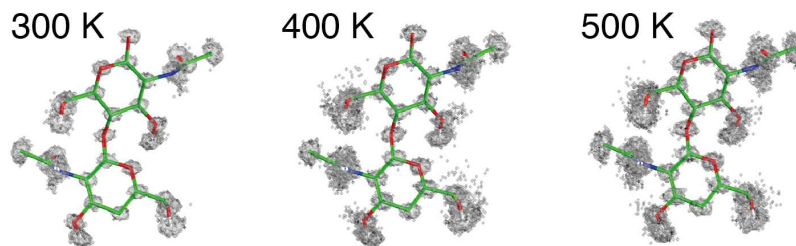


図 2. 分子動力学計算による、無水型  $\beta$ -キチンの各温度での平衡構造と分子振動様

以上のように、本論文はキチンの固体構造と物性についての広範囲にわたる基礎的知見を与え、材料としてのキチンの理解を進める上で重要であると考えられることから、審査委員一同は本論文が博士 (農学) の学位論文と価値あるものと認めた。