

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 金 雄 鎮

本論文は、セルロースの特徴的な反応として古くから知られているが、これまで十分に活用されてこなかった過ヨウ素酸酸化によるジアルデヒド化反応を新しい機能性材料の製造に利用することを企図したものである。論文は第 1～8 章からなる。

第 1 章は序論であり、セルロースの酸化、とくに過ヨウ素酸酸化の特徴とその利用についての既往の知見をまとめた上で、本研究の課題と構想を述べている。

第 2 章では、不均一反応であるセルロースの過ヨウ素酸酸化がセルロースの結晶性に及ぼす影響を調べた。申請者はこれまで調べられていない特に高結晶性の海藻セルロースを用いて結晶性の影響を詳細に調べ、以下の諸点を明らかにした：反応度(置換度)が高まるにつれてセルロースの結晶化度は下がるが X 線回折ピークの半価幅はほとんど変わらない。このアルデヒド基をチオセミカルバジドで修飾し金コロイドでラベルすると金粒子の分布が不均一である。これらのことから、過ヨウ素酸酸化はマイクロフィブリル表面の互いに離散した場所で始まり、反応はそこから表面に沿って広がるのではなく結晶の内部方向に進んでいくというモデルを提案した。

第 3 章では ジアルデヒドセルロースのアルデヒド基にシッフ塩基反応で窒素含有基を導入した誘導体の熱重量・示差熱分析(TG-DTA)を行なった。ジアルデヒドセルロースは酸化度が高くなるにつれ分解開始温度が下がるが炭化収率は酸化度の増加と共に上がり、酸化度 98% ではセルロースの約 2 倍であった。ジアルデヒドセルロースから得た窒素含有誘導体は窒素含量があるレベルを超えると 145～170℃の範囲で特徴的な爆発的分解を示した(Figure 3-7, 3-8, 3-9, 3-10)。この現象はシッフ塩基反応により形成された炭素-窒素二重結合の窒素が抜けやすくなったためと結論した。

第 4 章ではアルデヒド基を導入したセルロースゲルを担体とするクロマトグラフィーにより、シッフ塩基反応を利用して芳香族アミン類を分離する新規な手法の開発を試みた。市販のビーズ状セルロースゲルを過ヨウ素酸酸化して調製したジアルデヒド化セルロースゲルは二、三級芳香族アミンおよび酸解離定数(pKa)6 以上の一級芳香族アミンとは相互作用を示さなかいのに対し、共役酸の酸解離定数(以下 pKa と書く)が 5.3 以下の一級芳香族アミンと特異的な相互作用を示した。pKa 4～5.3 のアミンは pH が高くなるにつれ溶出が遅くなり、pKa 3.4 以下のアミンは pH が高くなるにつれ溶出が早くなった。遅れの程度はアルデヒド基が増えるほど大きく、また溶離液の pH に強く依存した。これらの挙動をアミンの解離度と、反応により生成するイミンの解離度の pH 依存性により合理的な解釈を与えた。

第5章では、部分的にジアルデヒド化したセルロースゲルをさらに亜塩素酸で酸化してジカルボキシル基を導入し、イオン交換クロマトグラフィーに応用した。ジカルボキシルセルロース(DCC)ゲルは pKa 3.3 以上の芳香族アミンと強いイオン交換作用を示した。イオン交換作用は緩衝液の pH に強く依存し、特に pH4 付近では大きな交換能を示した。この特異な挙動を、アミノ基とジカルボキシル基の解離状態の pH 依存性に基づいて説明する仮説を提案した。

第6章ではジアルデヒドセルロースゲルに水溶性の合成ポリアミンを結合し、そのイオン交換作用を調べ以下の知見を得た：結合ポリアリルアミンの量はアルデヒド基の増加とともに増加するが比例関係にはなく、ポリアリルアミン分子鎖はいくつのアルデヒド基と反応している。ポリアリルアミン結合セルロースゲルは一価酸に対してアミノ基量の順でイオン交換能を示したが、二価酸には市販の陰イオン交換体よりアミノ基量は少ないにもかかわらず著しい相互作用を示した。ポリアリルアミン結合セルロースゲルはアミノ基が集中的に存在するので強いイオン相互作用を示したと考えた。

第7章ではポリアリルアミン結合セルロースゲルによるタンパクの分離を試みた。その結果、このゲルは市販のアニオン交換用セルロースゲルより窒素含量が少ないにも関わらず、タンパク質と強いイオン相互作用を示し、高い分離能を示した。そして等電点と分子量の等しいタンパク質(ヒト血清アルブミンと牛血清アルブミン、および β -ラクトグロブリン A と B を分離することができた。このようにポリアリルアミン結合セルロースゲルは低い窒素含量でも高いイオン交換能を示したが、これは高いアミノ基密度を持ち水中にランダムコイルとして広がったポリアリルアミン分子鎖がタンパク質分子に絡みつこう結合するためと考えた。

以上を総合して本論文は過ヨウ素酸酸化で得られるジアルデヒドセルロースが結晶性セルロースの性質の改変、ビーズ状セルロースゲルへの新しい機能付与に利用できることを示し、それらに関わる多くの重要な知見を得たものであり、学位授与の要件を満たすと判定される。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。