

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 加藤 友美子

近年、TEMPO (2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル) に代表される水溶性ニトロキシル化合物による多糖類の選択的酸化方法が研究されている。この TEMPO を用いた酸化では、水を溶媒とし、次亜塩素酸ナトリウム、臭化ナトリウムおよび TEMPO の系で多糖類を酸化することにより、高い選択性で多糖類の 1 級水酸基のみが酸化され、カルボキシル基に変換したポリウロン酸型の水溶性多糖類を得ることができる。

本研究では、この多糖類の TEMPO 触媒酸化により、セルロース、デンプン、キチンの 3 種類の多糖類を原料に用いて改質し、それぞれに対応するセロウロン酸、アミロウロン酸、キトウロン酸の調製方法を確立した。さらに、TEMPO 触媒酸化の反応過程の解析、およびこれらのポリウロン酸の更なる改質、物性評価などについて検討を行った。

セルロースを用いてこの TEMPO-NaBr-NaClO 酸化システムを適用すると、天然セルロースでは完全な水溶性であるポリウロン酸は得られなかった。しかし、再生処理やアルカリ膨潤処理により結晶化度を低下させたセルロースを用いることで、セルロースの C6 位の 1 級水酸基のみが酸化された水溶性のセロウロン酸が高収率で得られた。しかし、最適な pH、温度があり、この範囲を外れると副反応が進行し、生成物であるポリウロン酸の低分子化が確認された。同じく水不溶性のキチンについても、セルロースと同様に、再生処理や N-アセチル化キトサンを用いることで結晶化度を低下させることで、水溶性のポリウロン酸を高収率で得ることができた。また、キチンの TEMPO 触媒酸化においては、原料キチンの N-アセチル化度が高いほど TEMPO 触媒酸化過程での副反応が少なく、より高分子量の水溶性キトウロン酸が高収率で得られた。

水溶性のデンプンを用いて TEMPO 触媒酸化を行い、反応過程での中間体構造を分析し、多糖の TEMPO 触媒酸化の反応機構について検討した。その結果、中間体としてかなりの量のアルデヒド基が存在し、ヘミアセタールなどの形で安定に存在することが分かった。

TEMPO 触媒酸化により得られたポリウロン酸類は規則的に多くのカルボキシル基のナトリウム塩構造を有している。このポリウロン酸のナトリウム塩を遊離のカルボキシル基型に変換する方法、ナトリウム塩からカルシウム塩等の各種塩類の調製方法を検討し、得られた生成物の特性を評価した。また、得られた結果ら、有機溶剤を用いない TEMPO 酸化多糖類の単離精製方法を明らかにした。

TEMPO 触媒酸化により調製されたポリウロン酸類の生物分解性を評価したところ、人工的に調製した物質にもかかわらず、セロウロン酸およびキトウロン酸は天然に存在する多糖類と同程度の生分解性を有することが判明した。

TEMPO 触媒酸化多糖類の応用展開として、生分解性を有する酸素バリア材としての利用を検討した。特に、セロウロン酸、アミロウロン酸は、現在、市販の合成高分子バリア材と

同等の優れたバリア性を有していた。さらに、ポリウロン酸の更なる機能化として、複合化と誘導体化について検討した。ポリウロン酸は均一な構造をもつ酸性多糖類であるため、ポリウロン酸をアニオン性ポリマーとして、キトサンをカチオン性ポリマーとしてポリイオンコンプレックスを調製し、多糖 - 多糖複合体の物性解析を行った。その結果、出発ポリウロン酸の種類やキトサンの分子量等を選択することにより、物性の異なる多糖ポリイオンコンプレックスを調製することが可能となった。セロウロン酸とキトサンのポリイオンコンプレックスからは、カプセルの調製に成功した。

TEMPO 触媒酸化によってセルロース、キチンから得られたポリウロン酸類のカルボキシル基の更なる誘導体化を試みるため、セロウロン酸の水溶性カルボジイミドを用いたアミド化と、アミロウロン酸とエポキシ架橋剤を用いた反応について検討を行い、新規誘導体が調製可能であることを明らかにした。特に、ポリウロン酸とエポキシ架橋剤の反応性生物は、自重の 100-200 倍程度の水分を吸水する特性を有していた。

以上のように、本研究の結果は多糖の TEMPO 触媒酸化条件を確立し、得られるポリウロン酸類の生分解性、物性等に関する基礎的な知見を得ることができた。これらの成果は、TEMPO 触媒酸化という多糖の新しい化学改質分野を開拓し、今後は生分解性のある新規機能性多糖として応用展開が期待される。従って、審査委員一同は、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。