

[ 別紙 2 ]

## 論文審査の結果の要旨

申請者氏名 柴田 泉

これまで、再生セルロースの TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical) 触媒酸化反応により、セルロース分子の C6 位の 1 級水酸基が高い選択性でカルボキシル基に酸化され、均一な化学構造を有する水溶性の  $\beta$ -1,4 ポリグルクロン酸ナトリウム (以下、セロウロン酸と略す) が定量的に得られることが明らかになり、得られたセロウロン酸は生分解性および生物代謝性があることが明らかとなっている。しかし、TEMPO 触媒酸化反応中に何らかの副反応により得られるセロウロン酸の分子量は著しく小さくなってしまい、その分子量分布は高分子および低分子画分からなる二峰分布を示す。そこで本研究では TEMPO 触媒酸化により得られるセロウロン酸の分子量制御、およびセロウロン酸の分子量分布と分子量についての知見を得ること、更にセロウロン酸から新規有用物質を改質によって調製することを目的とした。

11 種のニトロキシルラジカルによる触媒酸化、および異なる分子量を有する数種の再生セルロースの TEMPO 触媒酸化を行い、得られたセロウロン酸の構造解析および分子量・分子量分布解析を行った。得られた水溶性の酸化物は、C6 位の一級水酸基がほとんど全てカルボキシル基に酸化されたセロウロン酸の構造を有していた。しかし、全ての場合において、生成物の分子量分布は二峰分布を示した。酸化生成物が完全に溶媒である水に溶解するまでに要した時間は、用いたニトロキシルラジカルの種類により異なった。得られたセロウロン酸の重量平均重合度 (DPw) は 40~80 であり、元の再生セルロースよりも著しく低分子化していた。

高分子画分の比率が高かった 4-amino-TEMPO を用いて調製したセロウロン酸を、多角度光散乱検出器を組み合わせたサイズ排除クロマトグラフィー (SEC-MALLS) により分析した。その結果、0.1 $\mu$ m のメンブランフィルターでろ過した場合には高分子画分が検出されたが、0.02 $\mu$ m のメンブランフィルターでろ過した試料では高分子画分は消失した。これらの結果から、高分子画分はセロウロン酸中に存在する不完全な酸化残渣のコロイド粒子によるものであると結論できた。また、本実験条件下でレーヨンより調製したセロウロン酸の正確な DPw 値は 36 であるという結果が得られた。この値は市販セルロースエーテル類に比べて著しく低い値であった。

セロウロン酸を TEMPO 触媒酸化で用いる試薬や条件を様々に組み合わせた系で処理し、セロウロン酸の安定性を検討した。その結果、pH11 条件下にて TEMPO 触媒酸化で使用する全ての試薬の組み合わせ (NaClO、NaBr、および TEMPO) を用いて処理した場合には、分子量が著しく低下した。次にラジカル捕捉剤を使用した TEMPO 触媒酸化を試みた。その結果、スルファミン酸を添加した場合にセロウロン酸の DPw の増加に有効であることが確認できた。

セロウロン酸の生分解性を検討する過程で粗酵素セルラーゼ処理により、セロウロン酸

からヘキセンウロン酸基 (4-deoxy- $\beta$ -L-threo-hex-4-enopyranosyluronic acid) が生成しており、セロウロン酸はリアーゼ型で開裂していることが明らかとなった。ヘキセンウロン酸基は元々木材中に存在しないが、広葉樹材のクラフト蒸解過程においてグルクロノキシランから生成してパルプ中に残存し、漂白試薬と反応するため、薬品の過剰消費の原因とされている。そのため、ヘキセンウロン酸と漂白剤との反応性の解明は重要な課題である。そこで、セロウロン酸が $\beta$ -脱離反応を起こす可能性のある、粗酵素セルラーゼとアルカリ処理により、セロウロン酸からヘキセンウロン酸基を調製する条件の検討を行った。本実験条件下では、粗酵素セルラーゼ処理はアルカリ処理に比べて副反応が少なく、比較的高収率でヘキセンウロン酸基が生成した。45 日間の粗酵素セルラーゼ処理後におけるヘキセンウロン酸基量は、全体の 20~30%程度であった。ヘキセンウロン酸残基を高濃度で含む試料を分離できれば、ヘキセンウロン酸と漂白試薬との反応性を調べる有用な標品となることが考えられる。

以上のように、本研究によって TEMPO 触媒酸化反応によるセロウロン酸生成過程における低分子化の機構、その制御方法に関する新しい知見を得ることができた。また、SEC-MALLS 法によるセロウロン酸の絶対分子量、慣性半径などの分子鎖コンフォメーション解析法を確立した。これらの研究成果は、現在の TEMPO 酸化セルローズナノファイバーの基礎および応用研究に結びつく、極めて有用な知見であり、学術的にも応用技術的にも貴重な成果を得ることができた。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。