

# 論文の内容の要旨

生物材料科学専攻  
平成20年度博士課程進学

氏名 磯貝 拓也  
指導教員名 磯貝 明

論文題目 TEMPO 触媒酸化法および有機電解酸化法を用いた  
セルロースの化学改質に関する研究

水系の穏和な条件下で選択的に1級水酸基を酸化する TEMPO (2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノキシラジカル) 触媒酸化 (図1) は、近年特に多糖化学分野においてその優位性が認められ、TEMPO 触媒酸化多糖の応用展開に関する検討が活発に行われている。

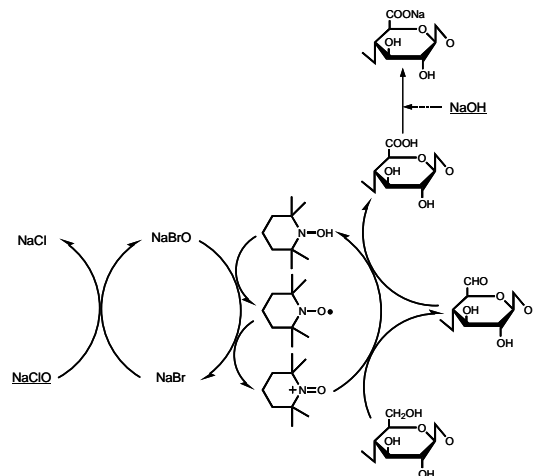


図1 TEMPO 触媒酸化によるセルロース C6 位の  
1級水酸基の選択的酸化機構

天然セルロース試料に対して TEMPO 触媒酸化を適用した場合、酸化反応は結晶表面にのみ進行するが、再生セルロースに TEMPO 触媒酸化を適用した場合、酸化反応は試料全体に進行し、水溶性のポリグルクロン酸、すなわちセロウロン酸が得られる。セロウロン酸は C6 位のみが酸化された均一な構造をもち、生物代謝性を有することから、新規セルロース誘導体としての利用が期待される。

しかし、この反応中では試料の低分子化が避けられないために、生成するセロウロン酸の重合度は約 40 となることがわかっている。この 40 という値が再生セルロースのレベルオフ重合度 (LODP) の値 (=40) と対応していることから、この低分

子化傾向が再生セルロースの高次構造を何らかの形で反映しているのではないかと考えた。よって、再生セルロースおよび高い LODP を持つマーセル化セルロース試料 (LODP=80 程度であると報告されている<sup>2)</sup>) の LODP について、SEC-MALLS 法を用いて詳細に検討した後、TEMPO 触媒酸化反応の出発物質として用い、得られたセロウロン酸の分子量および分子量分布を SEC-MALLS 法で測定して LODP との関係と比較した。

また、天然セルロースの酸化が結晶表面のみにとどまること理由として結晶性の高さが考えられることから、ボールミル粉碎処理によって天然セルロースを非晶化したものを出発物質とし、セロウロン酸の調製を試みた。

一方、従来の TEMPO 触媒酸化法において、弱アルカリ性の反応条件や塩素系共酸化剤の使用が試料の低分子化等の副反応を引き起こしていることから、グリーンケミストリー分野で近年注目を集めている有機電解酸化法に着目した。この方法を用いれば、共酸化剤等を用いずに電気化学エネルギーを用いて TEMPO 触媒酸化反応を行うことができ、電解液の選択によって様々な pH 条件の設定も可能となる。しかしながらこれまで、TEMPO 電解触媒酸化はポリマー、とりわけセルロースのような水不溶性固体試料に対し適用された報告が無い。従って、この反応法が各種セルロース系試料に対し適用可能かどうかについての基礎的な実験から行い、最終的に電気化学的アプローチによるセルロース高機能化のアウトラインを示すことを本発表の目的とした。

### 再生セルロースのTEMPO触媒酸化およびその高次構造に関する検討

マーセル化セルロース試料およびその希酸加水分解物の重合度について、SEC-MALLS を用いることによって詳細に検討したところ、セルロースの希酸加水分解物の重合度は SEC 溶出パターンにおいて二山型になり、多角度光散乱による分子量測定結果は 60-70 程度となった。この二山型のピークのうち副成分に当たる低分子側の画分は再生セルロース試料の希酸加水分解物中にも含まれていることが判明した。また、再生セルロースを高濃度アルカリ浸漬処理したのちに希酸加水分解すると、LODP の値が増大するという現象が確認された。溶出パターン上では副成分である低分子側の画分の位置は変わらずに主成分のピークトップが大きく高分子側にシフトしていることから、高濃度アルカリ処理によって再生セルロースの結晶領域にあたる部分で新たな高次構造が形成されたと考えた。

一方、pH10/TEMPO/NaBr/NaClO 酸化により再生セルロースから調製されるセロウロン酸の重合度は、由来となる再生セルロース自身の LODP に対応する値であると

予測し、実際にマーセル化天然セルロースからは、ほぼ元の LODP に等しい重合度のセロウロン酸を調製することに成功した。しかしながら、前項の検討で再生セルロースの LODP がマーセル化処理によって増大していたにも拘らず、そこから調製されたセロウロン酸はもとの再生セルロース自身もつ LODP=40 に等しい値であった。このことから、再生セルロースのマーセル化処理によって生じた新たな高次構造は希酸加水分解処理による低分子化においては反映されるが TEMPO 触媒酸化による低分子化においては反映されないものであること考えた。

また、セルロース I 型結晶をもつ天然セルロースからセロウロン酸を調製するために、物理的粉碎による結晶領域の非晶化を試みた。こうして得られた非晶セルロースを出発物質として TEMPO 触媒酸化を行ったところ、セロウロン酸の調製に成功した。このことから、必ずしも化学的前処理を用いたセルロース II 型結晶への変換処理を経ずとも、粉碎処理セルロースからセロウロン酸が調製出来ることが判明した。

### 有機電解酸化法を用いた各種セルロースのTEMPO触媒酸化

グルコースのみを構成糖とし、水不溶でありながらも比較的low結晶性の多糖であるカードランおよびアミロデキストリンに対し pH6.8 のリン酸緩衝液を電解液とし、4-アセトアミド TEMPO を触媒として用いた電解酸化を行ったところ、水溶化物として対応するほぼ均質なポリウロン酸を調製することに成功した。また、従来の pH10 条件下 TEMPO/NaBr/NaClO 系と比較すると大幅に低分子化が抑制されており、より高重合度の水溶性ポリマーが調製可能であることが判明した。

一方、再生セルロースであるビスコースレーヨンに対し pH6.8/4-アセトアミド TEMPO 電解触媒酸化法を適用したところ、C6 位の 1 級水酸基に対する酸化反応が進行し、相当量のカルボキシル基 (1.1mmol/g) およびアルデヒド基 (0.6mmol/g) が導入されたにもかかわらず、水可溶化成分の溶出による重量損失もほとんど無く、元の繊維形態がその表面微細形状に至るまで保持された (図 2)。すなわち pH6.8/4-アセトアミド TEMPO 電解触媒酸化は、セルロースの成型加工物である再生セルロースに対し、その形

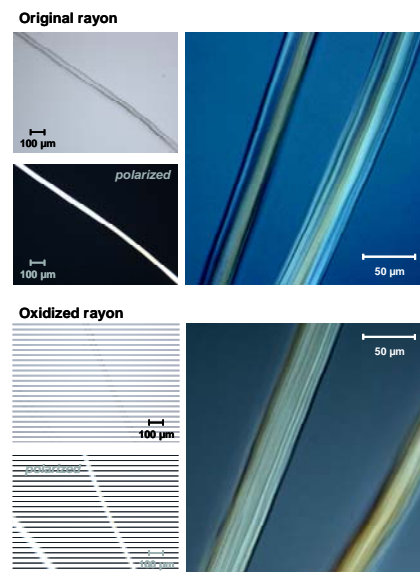


図 2 電解酸化レーヨンの光学顕微鏡写真

