

[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 磯貝 拓也

水系の穏和な条件下で位置選択的に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ンオキシラジカル) 触媒酸化は、近年特に多糖化学分野においてその有意性が認められ、TEMPO 触媒酸化多糖の基礎および応用に関する研究が活発に行われている。再生セルロースに TEMPO 触媒酸化を適用した場合、元のセルロースの C6 位の1級水酸基が全てカルボキシル基に酸化された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。しかし、著しい低分子化が避けられない。そこでまず、セロウロン酸の重合度と出発試料であるセルロースの固体構造との関係を検討した。

TEMPO 触媒酸化によって水溶性のセロウロン酸を与える出発物質である、再生セルロース、濃アルカリ膨潤セルロース (マーセル化セルロース) の希酸加水分解で得られる固体残渣の分子量、分子量分布を光散乱検出機付きの溶質排除クロマトグラフィー (SEC-MALLS) により分析した。その結果、再生セルロースで重合度 40、マーセル化セルロースで重合度 80 のレベルオフ重合度 (LODP) が得られた。この値はそれぞれの結晶領域のセルロース分子長に対応した値である。一方、再生セルロースを濃アルカリ処理したところ、LODP 値は 80 に増加した。従って、濃アルカリ処理によって再生セルロース中の結晶領域が伸長したことを示していた。

続いて、同試料について TEMPO 触媒酸化を行い、得られた水溶性セロウロン酸の分子量および分子量分布を SEC-MALLS 法で測定した。その結果、再生セルロース、マーセル化セルロース共に、それぞれの LODP 値に極めて近い重合度を有するセロウロン酸が得られた。従って、TEMPO 触媒酸化では非晶領域が切断され、結晶領域サイズに相当する分子量のセロウロン酸が得られることが判明した。

更に、天然セルロースから水溶性のセロウロン酸を得ることを目的として、条件を変えてボールミル粉碎して非晶化した天然セルロースの TEMPO 触媒酸化を検討した。その結果、セルロースの非晶化の進行と共にセロウロン酸の収率が上昇し、最大で 90%に至ったが、重合度は 30 程度にまで低下した。一方、木粉を出発物質としてボールミル粉碎して TEMPO 触媒酸化した場合には、得られるセロウロン酸の重量回収率は 55%程度であったが、重合度は 170 程度にまで増加した。

続いて、従来の TEMPO 触媒酸化法では、中性～弱アルカリ性条件でも塩素系共酸化剤である次亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸ナトリウムの添加が不可欠であった。しかし、上記のセロウロン酸の低分子化やその他の副反応においても、これら塩素系共酸化剤の関与が考えられた。そこで、TEMPO 触媒でも塩素系共酸化剤を用いない有機電解酸化法を各種多糖およびセルロース類に適用してみた。

まず、常温で水不溶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 pH 6.8 のリン酸緩衝液を電解液とし、4-アセトアミド TEMPO を触媒として電解酸化を行った。その結果、両多糖共に C6 位がほぼ全てカルボキシル基に酸化された水溶性のポリウロン酸が得られた。更に、従来法に比べて大幅に低分子化が抑制されており、高重合度の水溶性ポリウロン酸類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 で 4-アセトアミド TEMPO を触媒とする電解酸化法を検討したところ、最大で 1.1 mmol/g のカルボキシル基および 0.6 mmol/g のアルデヒド基が導入された。しかし、水可溶化せず、元の繊維形態、繊維表面形状が維持されていた。すなわち、レーヨン繊維の形状を維持したまま相当量のカルボキシル基とアルデヒド基を導入することができた。

続いて木材由来の漂白クラフトパルプ (SBKP) に対し、pH 10 の炭酸緩衝液中での TEMPO による電解触媒酸化と、pH 6.8 のリン酸緩衝液中での 4-アセトアミド TEMPO による電解触媒酸化を行った。両反応共に SBKP に約 1 mmol/g のカルボキシル基を導入することができた。更に、得られた電解 TEMPO 酸化 SBKP を水中で解繊処理することで、幅約 4 nm で完全ナノ分散した TEMPO 酸化セルロースナノフィブリルを得ることができた。pH 10 で得られた電解酸化 SBKP に比べ、pH 6.8 では酸化後の固形分回収率が高く、低分子化が抑制されていた。従って、本電解 TEMPO 触媒酸化法により、SBKP に相当量のカルボキシル基およびアルデヒド基を結晶性セルロースマイクロフィブリル表面に位置選択的に導入可能であることが判明し、塩素系共酸化剤を用いることなく、TEMPO 酸化セルロースナノフィブリルの調製に成功した。

以上のように、水溶性高分子電解質であるセロウロン酸の低分子化機構の解明、低分子化抑制機構の提案、天然セルロースからのセロウロン酸調製法の開発、更に TEMPO 電解酸化法による高分子量水溶性ポリウロン酸の調製、ビスコースレーヨン、SBKP に対する TEMPO 電解酸化による改質あるいはナノフィブリル調製条件を見出した。特に電解 TEMPO 触媒酸化によるセルロースの改質方法は、環境適合性のあるグリーンケミストリーとしての応用展開が期待される。これらの成果は、セルロースの基礎科学的観点と共に、セロウロン酸の利用、TEMPO 酸化ナノフィブリルの応用研究に発展でき、新規バイオナノ材料開発分野の観点からも高く評価される。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。