

氏 名	やま もと ひろ ゆき 山 本 裕 之
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	論 工 博 第 3653 号
学位授与の日付	平 成 14 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Studies on Structure of Native Cellulose by High-Resolution Solid-State ^{13}C NMR Spectroscopy (固体高分解能 ^{13}C NMR 法による天然セルロースの構造に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 堀 井 文 敬 教 授 尾 崎 邦 宏 教 授 梶 慶 輔

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、海藻やバクテリアセルロースなどの天然セルロースについて、新しく提案された複合結晶モデルの妥当性、その結晶構造および結晶化過程並びに非晶成分の構造を、主として固体高分解能 ^{13}C NMR 法により研究した結果をまとめたもので、8章からなっている。

第1章では、本研究の背景として、これまでに提出されている天然セルロースの結晶構造モデルについて述べ、本研究で主として用いる天然セルロースに対する CP/MAS ^{13}C NMR 法の特徴と問題点をまとめたのち、本論文の構成を示している。

第2章では、天然セルロースの CP/MAS ^{13}C NMR スペクトルの C4, C6 共鳴線に見られる結晶成分と構造の乱れた成分について、種々のスピン緩和過程を解析することにより詳細に検討し、両成分の分子運動性には著しい差異があること、両成分は 4-6 nm 以内に共存していることなどを明らかにしている。また、 ^{13}C スピン—格子緩和時間の違いを利用し、結晶成分と構造の乱れた成分を分離・観測する方法を確立している。

第3章では、天然セルロースの結晶が2種類の結晶変態 cellulose I_α と I_β の混合物であるという複合結晶モデルの妥当性を調べるため、天然セルロースの新しい結晶転移を見だし、その過程を CP/MAS ^{13}C NMR 法により詳細に検討している。その結果、バロニアセルロースを高温の水蒸気中あるいは希アルカリ水溶液中で熱処理することによって、その CP/MAS ^{13}C NMR スペクトルの C4, C6 共鳴線の形状は著しく変化すること、この形状変化は複合結晶モデルにより良く説明できること、したがって、複合結晶モデルが妥当であることを明らかにしている。

第4章では、前章と同様の熱処理を行ったバロニアセルロースについて電子回折測定とその解析を行い、cellulose I_α および I_β の結晶構造について検討している。その結果、260°C の熱処理試料については Meyer-Misch タイプの単斜晶で指数付けができること、これに対して、原試料および 260°C より低い温度での熱処理試料についてはこの結晶形で指数付けできない回折点はかなり存在するが、これらは Sarko らが提出した三斜晶ですべて指数付けできること、したがって、天然セルロースは三斜晶と単斜晶からなる複合結晶であり、 I_α は三斜晶に、 I_β は単斜晶にそれぞれ帰属できることを明らかにしている。

第5章では、バクテリアセルロースをモデルケースとし、複合結晶の生成に影響を及ぼす因子について CP/MAS ^{13}C NMR 法により検討している。カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (CMC) やキシログルカン (XG) を培地に添加した場合、これらの添加量の増大とともに I_α が減少し、 I_β が増大すること、この際培養液を攪拌した場合は添加剤の影響がより顕著になること、培養温度の低下とともに I_α の分率が増大することなどを明らかにしている。

第6章では、少量の試料で測定可能な FT-IR 法による複合結晶の成分解析法を開発し、培養初期における CMC や XG などの添加剤が複合結晶の生成に及ぼす影響についてより詳細に検討している。その結果、CMC では重合度 80、置換度 0.58 の試料、XG では重合度約 60 の試料をそれぞれ培養液に添加した場合、最も効率よく I_α の分率が減少することを明らかにしている。これらの添加剤はマイクロフィブリルの凝集を妨げることが知られていることから、良く凝集した横幅の大き

いマイクロフィブリルでは I_α の結晶化が優先的に起こるが、凝集が妨げられ横幅が減少するとともに I_β の結晶化が促進されると推定している。また、これらの結果に基づき、バクテリアセルロースの結晶化機構について考察している。

第7章では、バクテリアセルロース系における I_α および I_β の結晶化とマイクロフィブリルの横幅との関係を明らかにするため、重合度や置換度の異なるCMCやXGを培地に添加した場合のマイクロフィブリルの形状変化を透過型電子顕微鏡観察により検討している。その結果、添加剤の濃度の増大とともにマイクロフィブリルの横幅は急激に減少すること、したがって、マイクロフィブリルの平均の横幅とFT-IR法によって求めた I_α 分率との間には良い対応関係が存在することを明らかにし、前章での I_α および I_β の結晶化に関する推定が正しいことを実証している。

第8章では、天然セルロースの固相における硝酸エステル化およびアセチル化反応を行い、これらの反応過程をCP/MAS ^{13}C NMR法により検討している。バクテリアおよびバロニアセルロースのいずれに対しても置換度の増大とともに各共鳴線は同様な形状変化を示すこと、これらの共鳴線を波形解析した結果6位、2位、3位の水酸基の順で硝酸エステル化反応が進行することなどを明らかにしている。一方、バクテリアセルロースのアセチル化反応では、すべての水酸基に対してほぼ同一の速度で反応が進行すること、 I_α 結晶の反応性が I_β 結晶に比べて高いことなどを明らかにしている。これらの結果と広角X線図、電子顕微鏡観察の結果に基づいて、固体構造に依存した各固相反応の特徴を明らかにしている。

最後に総括として、本研究で得られた研究成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、海藻及びバクテリアセルロースなどの天然セルロースについて、その結晶は2種の結晶変態 cellulose I_α と I_β からなるという複合結晶モデルの妥当性、複合結晶の構造およびその形成過程並びに非晶成分の構造を、主として固体高分解能 ^{13}C NMR 法により研究した結果をまとめたもので、得られた主な研究成果は以下のように要約される。

- (1) 高結晶性の海藻セルロースについて種々の条件下で結晶転移を研究し、複合結晶モデルの妥当性を検討した。その結果、飽和水蒸気中あるいは希アルカリ水溶液中、高温で熱処理した場合、試料の固体高分解能 ^{13}C NMR スペクトルの形状変化は複合結晶モデルにより良く説明でき、cellulose I_α から I_β への結晶転移が起こるとみなせること、したがって複合結晶モデルが妥当であることを明らかにした。
- (2) 上記と同様の高温熱処理を行った海藻セルロースのマイクロフィブリルについて電子回折測定を行い、複合結晶を構成する cellulose I_α および I_β をそれぞれ三斜晶および単斜晶に帰属した。
- (3) 酢酸菌を標準の培地・条件で培養した場合、cellulose I_α および I_β の分率がそれぞれ約0.6と0.4のセルロース集合体が生成すること、培養液にカルボキシメチルセルロース、キシログルカンなどの水溶性高分子を添加すると、結晶化度はほぼ一定であるが、 I_α の分率がその添加量の増大とともに著しく減少することなどを見いだした。
- (4) 上記と同様の添加剤存在下の培養により生成するセルロース集合体の構造を透過型電子顕微鏡法により詳細に検討した。その結果、生成するマイクロフィブリルの横幅は添加量の増大とともに減少すること、その横幅と I_α または I_β の分率の間には良い対応関係が存在すること、すなわち横幅の大きいマイクロフィブリルでは I_α が優先的に結晶化するが、横幅の減少に伴って I_β の結晶化が促進されることを明らかにした。これらの結果を酢酸菌の特異な運動と関係づけることにより、この系における複合結晶の生成機構を考察した。

以上、本論文は天然セルロースの複合結晶モデルの妥当性を明らかにし、複合結晶の構造およびその形成過程に関する重要な知見を得ており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位審査の論文として価値あるものと認める。また、平成14年1月24日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。