



Title	Theoretical and Experimental Studies on the Details of Cellulose Allomorphs [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	野村, 智
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第14166号
Issue Date	2020-06-30
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/78923
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Satoshi_Nomura_abstract.pdf (論文内容の要旨)



[Instructions for use](#)

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 野村 智

学 位 論 文 題 名

Theoretical and Experimental Studies on the Details of Cellulose Allomorphs

(セルロース結晶多形の詳細に関する理論的および実験的研究)

持続的発展性を有する社会の構築のための技術的発展が強く求められる昨今の情勢下において、環境に調和した材料の価値は年々増加する傾向にある。セルロースは主に植物によって生産される地球上で最も豊富な生体高分子であり、低毒性かつ化石資源を必要としない材料として有用である。セルロースは紙や衣服の材料を始めとして従来から多様に用いられているが、近年ではセルロースナノファイバー(CNF)の登場もあり優れた強度特性と環境負荷の少ない優れた材料として研究が進められている。セルロースの優れた特性はその化学構造のみならず3次元的な階層構造によって支えられており、特にその結晶性が寄与する。

セルロースはグルコースが β -1,4 結合した直鎖分子であり、グルコース中のヒドロキシ基が全てグルコース環 に対して水平方向であるエクソトリアル位に位置する事が大きな特徴である。この構造のために親水性領域と疎水性領域が分離して存在し、それぞれの領域同士で相互作用を形成する事で結晶が形成される。

I 型セルロースは天然セルロースに含まれる結晶型であり、植物や微生物、藻類によって生成される。一方、溶解状態から再生されたセルロースや濃アルカリ溶液処理されたセルロースは II 型構造を有する。I 型セルロースは人工合成を含めて現在までに生物以外で生成が確認されておらず、生物のみが生成可能な結晶系である。I 型と II 型を有する構造の大きな差異として、強度や結晶系が II 型は I 型に劣ると報告されている。しかし I 型は 不可逆的に II 型に変化するため不安定な構造とも考えられる。これらの差異は結晶構造、さらには結晶中の分子の水素結合やコンフォメーションの差異によってもたらされる。

本研究では I 型と II 型の差異、特に結晶性とコンフォメーションに注目した。II 型セルロースは I 型と比較して結晶性が低いとされているが、結晶化の過程に問題がある可能性がある。セルロースの結晶モデルについては単一の結晶からなるマイクロフィブリルが複合することによって生じる結晶、溶媒と接する事の可能な表面(accessible surface)、マイクロフィブリル同士が接するために溶媒との直接の接触が困難な表面(inaccessible surface)の三種類の構造に分類されるモデルを用いた。このモデルは 1997 年に Larsson らによって提唱されてから、近年 CNF の 研究が進められる中で年々注目が上昇している。セルロースのコンフォメーションについてはグルコース環の外に 張り出したカルボキシメチル基が重要である。天然セルロースが有する I 型結晶と再生セルロースが有する II 型 結晶、さらに表面構造によっても異なるコンフォメーションを維持すると報告されている。また、これらは確率的 に生じておらず、必ず構造ごとに一致する構造を示す。本研究では結晶と表面からなるセルロースの結晶モデルを 用いた構造解析および C6 コンフォメーションが有する内在的な安定性の差異の解析を行った。

本学位論文は全六章から構成されている。各章の概要を以下に示す。

第一章では序論として本学位論文の背景を述べた。

第二章では、結晶性の高いバクテリアセルロースをモデル物質とし、セルロースのマーセル化における構造の変化を追跡した。固体高分解能 ^{13}C NMR 測定を行い、得られたスペクトルから I 型構造の II 型構造への変化の過程で生じる結晶化度や表面の割合の変化を算出した。II 型構造が増加する際に結晶化度の低下が確認され、accessible surface、inaccessible surface の割合増加が同時に生じる事が見出された。表面構造の割合の増加はフィブリルサイズおよびフィブリル集合体のサイズの減少を示す。II 型構造を得るための処理を行うと、フィブリルや結晶のサイズが小さくなるために結晶化度が低下すると考えられるため、表面構造を結晶構造にするためのプロセスが有効であると示唆された。

第三章では、II 型セルロースの結晶化度増加の方法である、I 型から生じた標準的な II 型セルロースのアルカリ処理における構造の変化の検討を行った。固体高分解能 ^{13}C NMR 測定を行い、得られたスペクトルのピークフィッティング法から II 型セルロースの結晶化度、accessible surface、inaccessible surface の算出を行った。また、XRD の測定を行い、ピーク高さから結晶化度を算出するとともに、ピークフィッティング法を用いて結晶サイズを算出した。標準的な II 型セルロースの結晶化度向上は accessible surface の割合を一定に保ちつつ inaccessible surface の減少することで生じるが NMR スペクトルの解析から示される一方、XRD の回折プロファイルの解析から結晶サイズの向上が示された。II 型セルロースでは非晶領域に対応する構造がフィブリル同士の接触する領域で形成されるため、その領域を選択的にアルカリ処理することにより II 型結晶の割合の増加が生じる事が示された。また、II 型セルロースの結晶化度向上のための II 型セルロースのアルカリ処理の条件最適化を検討した。今回の検討はアルカリ処理温度とアルカリ処理後の中和過程での酸の種類と濃度をパラメータとし、 80°C の水酸化ナトリウムにより 2 時間処理後 20% 硫酸水溶液で中和を行った場合に最大である 62.9% の結晶化度を有する II 型セルロースを得ることに成功した。

第四章では、I 型、II 型セルロースの差異であり、結晶と表面構造の間の差異でもある C6 コンフォメーションの安定性について検討を行った。セルロース一分子内での残基間の水素結合が C6 コンフォメーションを安定的に形成する一要因である事を示すため、ヒドロキシ基中の水素およびヒドロキシメチル基中の酸素の回転をパラメータとして DFT 計算を行った。その結果、I 型構造に含まれる C6 コンフォメーションである *tg* の時に水素結合が存在すると安定であるが、一度切断されると水素結合再生のためのエネルギー安定化が困難である事が示された。一方、水素結合切断時には C6 コンフォメーションの回転が生じ、III 型構造や表面構造の一部として考えられている *gt* を形成しやすい事も示された。*gt* においては水素結合の切断が生じたとしても水素結合再生のためのエネルギー安定化が生じるため、C6 コンフォメーションの回転は *tg* と比較して起こりにくいと結論づけられた。以上の事から、*tg* の形成には *gt* 以外のコンフォメーションが必要である事が示唆され、溶解状態や表面構造の一部の有する C6 コンフォメーションであると考えられる *gg* において水素結合を形成した準安定状態が *tg* を形成する上で最もエネルギーの障壁が少ない経路であると示された。最後に、水素結合の切断には Na^+ イオンが作用可能である事を示した。

第五章では本学位論文にて得られた総括と今後の展望をまとめた。本学位論文ではセルロースの結晶性の変化において表面構造が寄与する事を固体 NMR の手法を主に用いて示した。CNF としてナノ構造の実用的な展開が期待される中、表面構造と結晶性の解析の重要性はさらに上昇するであろう。それに伴って C6 コンフォメーションの解析も進められており、今後本研究で DFT 計算により示されたエネルギー関係を基盤としてセルロース同士の相互作用についてもさらなる解析が進められる事が期待される。