



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
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14166号
Issue Date	2020-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/78923
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Satoshi_Nomura_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 野村 智

審査担当者	主査	教授	佐藤 敏文
	副査	教授	渡慶次 学
	副査	教授	武次 徹也
	副査	准教授	佐藤 信一郎
	副査	准教授	恵良田 知樹

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)

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、その結晶には多くの多型があるが、主なものは I 型と II 型である。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、生物のみが生成可能な結晶系である。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 型と II 型構造において、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 型に変化するために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と考えられるが、これに関する研究はいまだに多くはない。本学位論文では結晶と表面部分から構成されるフィブリルモデルを用いた構造解析、および I 型、II 型がそれぞれ有する C6 水酸基コンフォメーションの内在的な安定性の差異の計算化学的解析を行い、I 型と II 型の結晶性の本質的な差異および II 型結晶性向上に関する検討を行っている。本論文は 5 章からなり、第一章は本研究の背景および課題について記述されている。

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固体高分解能 ^{13}C NMR 測定を用い追跡した。II 型構造が増加する際に結晶化度の低下が確認され、表面構造の割合増加が同時に生じる事が見出された。その結果、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弱アルカリ処理における構造変化の検討を、固体高分解能 ^{13}C NMR および XRD を用いて行った。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、アルカリ処理の条件最適化を検討した結果、至適条件において最大で 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。この研究により、それまで明らかになっていなかった、弱アルカリ処理のフィブリル表面の結晶化機

構が明らかになった。

第四章では、I 型と II 型セルロースの大きな差異であり、結晶と表面構造の間の差異でもある C6 水酸基コンフォメーションの安定性についてセロテトラオース単分子をモデル分子とした DFT 計算により検討を行った。C6 水酸基は、O5 および C4 から見て、I 型の *tg*(trans-gauche)、II 型の *gt*(gauche-trans)、溶解状態での *gg*(gauche-gauche)のコンフォメーションをそれぞれ持つ。DFT 計算の結果、I 型構造における *tg* は水素結合が存在すると安定化されるが、一度切断されるとエネルギー安定化が困難であり、不可逆的に *gt*が形成される事が示された。また、溶解状態や表面構造の一部が有する *gg* においては、水素結合を形成した準安定状態を経ることにより *tg* が形成可能であることが示された。これらの結果は、それまで全く解明されていなかった、「再生セルロースは必ず *gt* コンフォメーションをとるが、植物由来のセルロースが必ず *tg* コンフォメーションを取る」という長年の疑問に、一つの解答を提供できたものと考えられる。

第 5 章では、研究結果を総括し今後の展開に関して記述してある。

以上、本研究はセルロース化学に新知見を提供し、かつセルロース工業の発展に貢献すること大である。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。