



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Carbon-catalyzed Hydrolysis of Cellulose to Cello-oligosaccharides [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	陳, 鵬茹
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14254号
Issue Date	2020-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/79536
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Pengru_Chen_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（理学） 氏名 陳 鵬茹

審査担当者	主査	教授	村越 敬
	副査	教授	向井 紳
	副査	教授	長谷川 淳也
	副査	准教授	中島 清隆
	副査	教授	福岡 淳

学 位 論 文 題 名

Carbon-catalyzed Hydrolysis of Cellulose to Cello-oligosaccharides
(炭素触媒によるセルロースのセロオリゴ糖への加水分解反応)

セルロースは最も豊富に存在する植物バイオマスであり、再生可能資源としてその有効利用が期待されている。セルロースの解重合で得られるセロオリゴ糖のうち3糖～6糖（G3～G6）は、植物や動物の成長や病害耐性を促進することが知られている。これまでにさまざまなセロオリゴ糖合成法が提案されているが、依然として効率的な合成は困難である。本論文では、炭素触媒によるセルロース加水分解によるセロオリゴ糖の合成と反応機構に関する研究を行っている。

第1章では本論文の背景と目的について述べられている。

第2章では空気酸化触媒の合成、構造解析および触媒反応が記されている。市販活性炭を空气中、698Kで加熱すると表面上にカルボキシル基などの官能基が生成する。この試料（AC-Air）をセルロース粉末と混合しボールミル粉碎を行い、混合物をセミフロー反応器に入れて、水を媒体として流通させ453Kで加熱するとセルロース加水分解が進行し、セロオリゴ糖が72%の収率で得られている。回分式反応器ではセロオリゴ糖の収率が低下し、G1とG2の収率が高くなった。また、標的化合物であるG3～G6を液体クロマトグラフィーにより分離し、NMRなどで構造解析を行い β -1,4-グリコシド結合を保持していることを確かめている。さらに、MALDI-TOF MS法により各オリゴ糖の収率を求め、G3～G6収率は37%となった。しかし、空間速度（SV）を調整してもG3～G6収率を向上できないことが記されている。

第3章ではセロオリゴ糖の加水分解特性について動力的な検討が行われている。G2～G6を基質として加水分解を行うと、AC-Air触媒上では大きなオリゴ糖の反応速度が高くなり、末端のグリコシド結合が容易に加水分解されG1が蓄積されることが分かった。また、AC-Air上のオリゴ糖の吸着量を測定すると、オリゴ糖分子が大きくなると吸着量は多くなるが、オリゴ糖のモル当たりの吸着量は一定である。さらに、加水分解の活性化エネルギーを見積もると、オリゴ糖が大きくなると活性化エネルギーが低下することが示されている。以上の結果から、オリゴ糖は炭素触媒中のミクロ孔に吸着し、末端のグリコシド結合が加水分解を受けやすくなるとともに、細孔の空間的な制約によりコンフォメーションが変化し、反応性が増大すると考察している。

第4章では高密度のカルボキシル基をもつ炭素触媒の合成とセルロース加水分解反応の結果を記載している。活性炭を過硫酸アンモニウム（APS）で処理した試料（AC-APS）は、空気酸化したAC-Airに比べてカルボキシル基の密度が高く、また隣接するカルボキシル基が多いことが示唆されている。AC-APSを触媒としてセルロース加水分解を行うと、G3～G6収率は50%となり目的化合物の収率向上を実現している。

第5章では、結果と考察をまとめ研究を総括している。

以上のように、本論文では炭素触媒によるセルロース加水分解について、触媒の調製法、反応法、反応機構を詳細に検討することにより、低コスト炭素触媒とセミフロー反応器を用いてG3～G6セロオリゴ糖を高収率で得られること、 β -1,4-グリコシド結合の加水分解機構から炭素触媒によりオリゴ糖は末端 β -1,4-グリコシド結合から加水分解されること、さらに炭素上のカルボキシル基を増やすことにより目的化合物の収率向上を達成している。これらは高い新規性・独創性を有しており、触媒化学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって、著者は北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。