

セルロースおよびセルロース誘導体の結晶多形と 相転移に関する研究

学位論文内容の要旨

セルロースは天然に最も豊富に存在する生分解性高分子材料である。古くから紙、繊維材料、食品添加物など多岐にわたって利用されてきた。また、その誘導体であるセルローストリアセテート(CTA)も工業化の歴史は古く、繊維材料や感光材料支持体などに用いられてきた。最近では環境循環型の高付加価値な機能性材料としてセルロース系材料の開発が注目されている。セルロース、CTA は調製条件の違いにより、様々な結晶多形が得られる。機能性材料として利用する際には、物性の制御のみならず分子レベルでの制御も重要であり、結晶多形の構造および転移に関する知見が不可欠である。

本論文は、CTA の結晶構造とセルロース結晶多形間の転移についての知見を得ることを目的とし、以下の7章から構成されている。

第1章は序論であり、研究の背景および本研究の目的を明らかにした。

第2章ではCTA の結晶構造解析を行う際に、解析を容易にする低分子モデル化合物の結晶構造に関する知見を得た。2-1 節ではセロオリゴ糖完全アセチル化物(DP = 2-6)を選択し、X 線回折と固体 NMR を用いて構造解析を行った。従来セルロースの均一アセチル化からはCTA II のみが見られると認知されていたが、均一反応から得られたCTA オリゴマー(DP > 4)はCTA I と同様の結晶構造をとることが示された。特に5糖、6糖はCTA I の結晶構造モデルとみなすことができた。2-2 節では重合度と結晶転移の関係を明らかにした。カラムクロマトグラフィーによって分離したCTA オリゴマーのグループに対して重合度を決定後、前節と同様に構造解析を行った。その結果、DP = 5-7 ではCTA I、DP = 7-9 ではCTA II の結晶構造をとることが明らかになった。低重合度のオリゴマーはCTA I の結晶構造を示すが、重合度の増加にしたがってCTA II へ転移が起こる。よって、CTA オリゴマーの構造は重合度に依存することが明らかになった。

第3章では固体二次元NMR法によりCTA I とCTA II の ^{13}C 、 ^1H シグナルの化学シフトの帰属を行った。ラベル化グルコースを含む培地中で酢酸菌を培養することによってラベル化セルロースを得、各リングカーボンが ^{13}C ラベル化されたCTA II を調製した。ラベル化CTA II から ^{13}C - ^{13}C 相関スペクトルを得て、2種類のグルコース残基のサブスペクトルを導出した。また、ラミーセルロースから調製したCTA I、CTA II から ^{13}C - ^1H 相関スペクトルを得て、 ^1H 化学シフトの帰属を行った。帰属の結果、CTA I の非対称単位は1つのグルコース残基であることが示唆された。これはX線回折から提案されているユニットセル中に2本の独立な分子鎖を含む構造とは異なる。また、CTA II の構造については、X線回折の構造を支持する結果となった。さらに、C6における ^1H 、 ^{13}C 化学シフトの著しい違

いから CTA I と CTA II における C6 コンフォメーションの違いが強く示唆された。

第 4 章ではこれまでに提案されていた CTA I の結晶構造と NMR データが矛盾することから、新たな CTA I の結晶モデルを CAMD 法によって検討した。NMR データをもとに分子力学計算によってモデルを構築し、分子動力学計算によって最適化した。その結果、CTA I はユニットセル内に 1 本の分子鎖を含み、セルパラメータ $a = 1.19$ nm, $b = 0.65$ nm, c (繊維軸方向) = 1.08 nm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 104^\circ$ 、ねじれ角度(χ^2 : C1-C2-O2-CA2; χ^3 : C4-C3-O3-CA3; χ : C4-C5-C6-O6; χ^6 : C5-C6-O6-CA6)はそれぞれ 137° , 140° , 67° , 190° であることが示された。

第 5 章ではセルロース I からセルロース III_{II} への中間体であるセルロース I-Ethylenediamine (EDA)複合体の CP/MAS ^{13}C NMR スペクトルの完全帰属を行い、結晶転移についての知見を得た。帰属の結果、セルロースのそれぞれの ^{13}C 共鳴線は一重線としてあらわされた。つまり、すべてのグルコース残基は磁氣的に等価であり、同じコンフォメーションをもつ。また、セルロース I-EDA とセルロース I および III_{II} の ^{13}C 共鳴線の化学シフト、分裂の違いからセルロース I-EDA のセルロース分子鎖のコンフォメーションがこれらの結晶多形とは異なることが示唆された。さらに、セルロース I-EDA スペクトルの fitting analysis の結果、7 本すべてのシグナルが等価な積分強度をもつことから、この複合体はグルコース残基 2 つあたり EDA 1 分子を含むことが明らかになった。転移機構を以下のように推測した。セルロース I のシートは c 軸方向へそれぞれ $c/4$ ずれている。セルロース I-EDA が形成する際に、シートが $+c/4$ または $-c/4$ 移動しずれが消滅する。その結果、中間体のすべてのグルコピラノース残基は磁氣的に等価になる。EDA を除去することによって、 c 軸方向へのシートの移動は起こらず、 a - b 面における分子鎖の回転によりセルロース III_{II} が形成される。

第 6 章ではセルロース I α から I β への熱処理による転移について熱量、水素結合、エンタルピーの変化を観測することによって検討した。低温処理(228°C)を行ったのち、高温処理(264°C)を行ったサンプルでは加熱過程において、通常は 200°C 付近から始まる吸熱ピークが 230°C 付近にシフトした。このことから、実際の転移に必要な構造緩和は 230°C 以上で起こることが明らかになった。また、IR スペクトルの加熱過程でのエンタルピー変化は熱量変化と対応していた。さらに、熱処理前後のエンタルピーを比較すると、処理後(転移後)のほうが安定であり、I β のほうが熱力学的に安定であるというこれまでの提案と一致した。転移を伴う冷却過程の OH 伸縮振動領域はつねに加熱および転移を伴わない冷却過程の同温度と比較して、高波数側にシフトしている。よって、高温処理による一定以上の水素結合緩和が転移に必要であり、水素結合の再構築が異なる機構で進行することが明らかになった。また、低温と高温処理の冷却過程を比較した際スペクトルに明確な違いが見られるのは 200°C 以下であったことから、I β への転移は 200°C 以下での水素結合の再構築に依存することが明らかになった。

第 7 章は総括である。本研究では CTA の低分子モデル化合物の構造および結晶転移に関する知見を得た。CTA I, CTA II の ^{13}C , ^1H 化学シフトの帰属を行い、2 つの構造およびその違いを明らかにした。NMR データに矛盾しない CTA I の構造を提案した。セルロース I-EDA の ^{13}C NMR スペクトルの帰属を行い、セルロース I から III_{II} への転移機構を提案した。セルロース I α から I β への転移について、相転移温度と転移が起こる際のエンタルピー変化を明らかにした。本研究で得られた成果は、セルロース系材料を分子レベルで制御する上で重要であり、高機能性セルロース系材料開発への応用が期待される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 高 井 光 男

副 査 教 授 木 下 晋 一

副 査 教 授 上 館 民 夫

副 査 助 教 授 恵 良 田 知 樹

学 位 論 文 題 名

セルロースおよびセルロース誘導体の結晶多形と 相転移に関する研究

セルロースは天然に最も豊富に存在する生分解性高分子材料である。古くから紙、繊維材料など多岐にわたって利用されてきた。また、その誘導体であるセルローストリアセテート(CTA)も工業化の歴史は古く、繊維材料や感光材料支持体などに用いられてきた。最近では環境循環型の高付加価値な機能性材料としてセルロース系材料の開発が注目されている。セルロース、CTA は調製条件の違いにより、様々な結晶多形が得られる。機能性材料として利用する際には、物性の制御のみならず分子レベルでの制御も重要であり、結晶多形の構造および転移に関する知見が不可欠である。

本論文は、CTA の結晶構造とセルロース結晶多形間の転移についての知見を得ることを目的とし、以下の 7 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、研究の背景および目的を明らかにしている。

第 2 章では CTA の結晶構造解析を行う際に、解析を容易にする低分子モデル化合物の結晶構造に関する知見を得ている。セロオリゴ糖アセチル化物(DP = 2-6)に対して構造解析を行い、均一反応から得られた CTA オリゴマーは CTA I と同様の結晶構造をとるという結論を得ている。さらに、CTA オリゴマーの結晶転移は重合度に依存することを明らかにしている。

第 3 章では固体二次元 NMR 法により CTA I と CTA II の ^{13}C , ^1H 化学シフトの帰属を行った。帰属の結果、CTA I の非対称単位は 1 つのグルコース残基であることが示唆され、X 線回折から提案されている構造とは異なる。また、CTA II の構造については X 線回折の構造を支持する結果となった。さらに、CTA I と CTA II における C6 コンフォメーションの違いが強く示唆されている。

第 4 章ではこれまでに提案されていた CTA I の結晶構造と NMR データが矛盾することから、新たな CTA I の結晶モデルを CAMD 法によって検討した。

その結果、CTA I はユニットセル内に 1 本の分子鎖を含み、セルパラメータ $a = 1.19 \text{ nm}$, $b = 0.65 \text{ nm}$, c (繊維軸方向) $= 1.08 \text{ nm}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 104^\circ$ 、ねじれ角度(χ^2 : C1-C2-O2-CA2; χ^3 : C4-C3-O3-CA3; χ : C4-C5-C6-O6; χ^6 : C5-C6-O6-CA6)はそれぞれ 137° , 140° , 67° , 190° であることが示されている。

第 5 章ではセルロース I から III_I への中間体であるセルロース I-Ethylenediamine (EDA)複合体の CP/MAS ^{13}C NMR スペクトルの完全帰属を行い、結晶転移についての知見を得た。帰属の結果から、すべてのグルコース残基は磁氣的に等価であり、同じコンフォメーションをもつということが明らかになった。また、化学シフト、分裂の違いからセルロース I-EDA とセルロース I, III_I とはコンフォメーションが異なることが示唆されている。さらにスペクトルの fitting analysis の結果からグルコース残基 2 つあたり EDA1 分子を含むことが明らかになった。

第 6 章ではセルロース I α から I β への熱処理による転移について熱量、水素結合、エンタルピーの変化を観測することによって検討した。228°C で処理を行ったのち、264°C で処理を行った際における吸熱ピークの 230°C 付近へのシフトから、実際の転移に必要な構造緩和は 230°C 以上で起こることが明らかになった。また、エンタルピーを比較すると、処理後(転移後)のほうが安定であり I β のほうが熱力学的に安定であるというこれまでの提案と一致している。さらに、各温度での IR スペクトルの比較から、転移が起こる際、水素結合の再構築が異なる機構で進行し、200°C 以下での再構築に依存することが明らかになった。

第 7 章は総括である。本研究では CTA モデル化合物の構造および結晶転移に関する知見を得た。CTA I, CTA II の ^{13}C , ^1H 化学シフトの帰属を行い、構造およびその違いを明らかにした。NMR データに矛盾しない CTA I の構造を提案した。セルロース I-EDA の ^{13}C NMR スペクトルの帰属を行い、セルロース I から III_I への転移機構を提案した。セルロース I α から I β への転移について、相転移温度とエンタルピー変化を明らかにした。本研究で得られた成果は、セルロース系材料を分子レベルで制御する上で重要であり、高機能性セルロース系材料開発への応用が期待される。

これを要するに、筆者は、セルロースおよびセルロース誘導体の結晶多形と相転移に関する知見を得、環境循環型なセルロース系材料開発の発展に貢献すること大なるものがある。よって筆者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。