

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22334

研究課題名(和文) 逆平行鎖セルロース分子集合体の合成 -マーセル化を深く理解するために-

研究課題名(英文) Synthesis of assembled cellulose molecules with anti-parallel orientation:
Towards a deep understanding of Mercerization of cellulose

研究代表者

上高原 浩(Kamitakahara, Hiroshi)

京都大学・農学研究科・教授

研究者番号：10293911

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文):セルロースのマーセル化(アルカリ処理)により、セルロースの結晶構造は分子鎖が平行から逆平行に変化すると言われている。この現象を理解するため、有機化学的に2本のセルロース分子を強制的に平行あるいは逆平行に固定する方法を検討した。はじめにセルロースのモデル化合物であるセロビオース2分子を平行あるいは逆平行に固定する方法を確立した。次いで、アルカリ処理によりセルロース2分子を平行に固定した分子集合体を合成したところ、この平行鎖セルロース誘導体はCellulose-IIの結晶構造を有することがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

セルロースのマーセル化は、染色性が向上するなど繊維産業では重要な技術である。本研究では、セロビオースをセルロースのモデル化合物として、平行、および逆平行の4種類の2本鎖セルロース集合体の合成に成功し、基本的な合成戦略を確立した。また、逆平行鎖セルロース分子集合体の合成は未了であるが、平行鎖セルロース集合体の合成を行い、従来、逆平行鎖と考えられているCellulose-II型のセルロース結晶構造を得たことは学術的に興味深い。本研究の成果はセルロースの基礎科学に新しい知見を加えたという社会的意義がある。

研究成果の概要(英文): We planned and synthesized 4 two-chain assemblies of cellobiose molecules with parallel and anti-parallel orientations according to the synthetic strategies of end-functionalization of cellulose at the reducing- and/or non-reducing ends towards a deep understanding of Mercerization of cellulose. Moreover, two-chain assembly of cellulose molecules with parallel orientation was prepared based on the aforementioned synthetic strategy. As a result, the alkali treatment of two-chain assembly of cellulose acetate with parallel orientation afforded two-chain assembly of cellulose molecules with parallel orientation having Cellulose-II crystal structure, which is believed to possess anti-parallel orientation of cellulose. This finding is of academic significance, and will influence industrial use of cellulose.

研究分野：セルロース化学、木材化学

キーワード：セルロース

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は長年セルロース誘導体の合成に関する研究を遂行してきた。その過程で、グラフトポリマー側鎖に存在する分子鎖の向きが揃ったセルロース鎖や金ナノ粒子上に向きを揃えて配向したセルロース鎖の結晶構造がセルロース II であるという実験事実を得た (Y. Enomoto-Rogers, H. Kamitakahara, 他 2 名: *Cellulose* (2011), 18(4), 929-936.; Y. Enomoto-Rogers, H. Kamitakahara, 他 2 名: *Cellulose* (2011), 18(4), 1005-1014.; Y. Enomoto-Rogers, H. Kamitakahara, 他 2 名: *Carbohydr. Polym.*, (2012) 87 (3), 2237-2245.)。近年は、セルロースの分子末端の選択的な反応に関する研究、例えば、完全メチル化セルロースをルイス酸触媒存在下、アジド化あるいはプロパルギル化できることを報告している (Kamitakahara, H., 他 6 名 (2016) *Carbohydr. Polym.*, 151, 88-95.)。この方法を用いれば、セルロース分子鎖の還元末端だけでなく非還元末端にも第二の官能基を導入することが可能となる。隣り合うセルロース分子鎖を逆平行に固定する実験を行えば、セルロース科学の基礎および応用分野両者において重要な意味を持つ『マーセル化』について深い知見が得られるのではないかとこの研究構想を抱くに至った。

2. 研究の目的

セルロースのマーセル化とは、セルロースのアルカリ膨潤処理のことを言う。マーセル化により、セルロースの結晶構造はセルロース I 型からセルロース II 型に変化する。セルロース I 型はセルロース分子鎖が平行に、セルロース II 型は逆平行に配向していると言われている。ところが、研究代表者はグラフトポリマー側鎖に存在する分子鎖の向きが揃ったセルロース鎖や金ナノ粒子上に向きを揃えて配向したセルロース鎖の結晶構造がセルロース II であるという実験事実を得た。この事実は一般的な学説と反する。そこで、隣り合う分子鎖が逆平行であるセルロース分子鎖集合体を合成し、『マーセル化がセルロース分子鎖の方向に与える影響』に関する新説の提唱を本研究の目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、目的達成のために下記項目の研究を実施した。

1. 4 種類の 2 本鎖セロビオース誘導体の合成

セロビオースを出発原料として、2 段階、あるいは 4 段階の反応を経て、還元性末端グルコース残基 1 位炭素にアジド基を有する 2 種類のアセチル化セロビオース誘導体を合成した。これらを 3,5-bis(propargyloxy)-benzyl alcohol と反応させ、2 種類の平行鎖セロビオース誘導体 (分子鎖のずれ無し、ずれ有り) を合成した。

逆平行鎖セロビオース誘導体 (分子鎖のずれ無し) は、還元末端グルコース残基 1 位にアジド基を導入したアセチル化セロビオース誘導体、および非還元性末端グルコース残基 4 位にアジド基を導入したベンジル化セロビオース誘導体を原料として合成した。一方、逆平行鎖セロビオース誘導体 (分子鎖のずれ有り) は、還元末端グルコース残基 1 位にアジド基を導入したベンジル化セロビオース誘導体、および非還元性末端グルコース残基 4 位にアジド基を導入したベンジル化セロビオース誘導体を原料として合成した。

2. 平行鎖で分子鎖方向にずれがある 2 本鎖セルロース誘導体の合成

還元性末端グルコース残基 1 位炭素にアジド基を有する 2 種類のアセチル化セルロース誘導体を合成し、逆平行鎖セルロース誘導体 (分子鎖のずれ有り) を合成した。

3. 合成化合物の分子鎖配向の分析

NMR、MALDI-TOF MS、広角エックス線回折、FT-IR 分析法により、合成した化合物の分子鎖の配向について検討した。

4. 研究成果

1. 4 種類の 2 本鎖セロビオース誘導体の合成

合成した 4 種類の本鎖セロビオース誘導体を図 1 に示す。MALDI-TOF MS 分析、および ¹H-NMR により、目的の化合物の合成が支持された。

2. 平行鎖で分子鎖方向にずれがある 2 本鎖セルロース誘導体の合成

2 種類の還元性末端グルコース残基 1 位炭素にアジド基を有するアセチル化セルロース誘導体の合成は、MALDI-TOF MS 分析、および ¹H-NMR により確認した。セロビオース誘導体の場合、化合物の精製は薄層クロマトグラフィーで行うこ

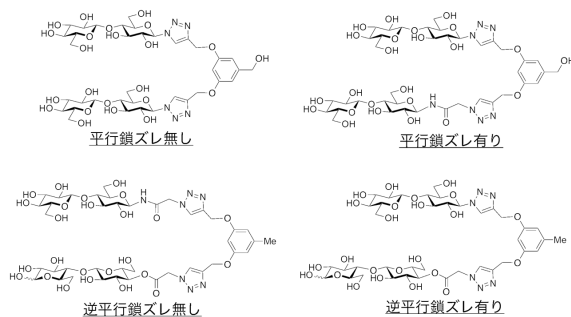


図 1. 4 種類の 2 本鎖セロビオース誘導体

とができるが、セルロース誘導体では行うことができない。そこで、3,5-bis(propargyloxy)-benzyl alcohol に一つのセルロース誘導体を導入した後、ゲル濾過カラム精製を行った。セロビオース誘導体の場合と同様に、この2本鎖セルロース誘導体のトリアゾール環由来のプロトンが singlet で2本、異なる化学シフトで現れたこと、MALDI-TOF MS により、理論的な分子量値を検出したことから、平行鎖で分子鎖方向にずれがある2本鎖セルロース誘導体の合成を確認した。

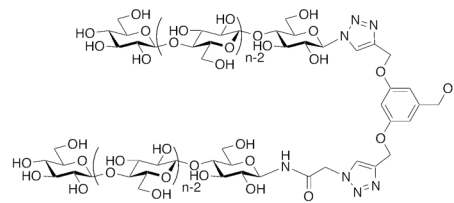


図 2. 平行2本鎖セルロース誘導体
(分子鎖のずれ有り)

3. 合成化合物の分子鎖配向の分析

4種類の2本鎖セロビオース誘導体の粉末エックス線回折実験結果から、それらのエックス線回折パターンはセロビオースのそれとは異なることが判明したが、分子配向に関する情報は得られなかった。平行鎖の分子配向をとると考えられているセルロース-I型、逆平行鎖の分子配向をとると考えられているセルロース-II型のエックス線回折パターンとも異なっていた。また、FT-IR スペクトル解析から、分子鎖の配向およびずれの違いにより、C-6 およびβ-グリコシド結合周囲の化学的環境が異なることが示唆された。

一方、平行鎖で分子鎖方向にずれがある2本鎖セルロースアセテート誘導体のエックス線回折パターンはCTA-IIのそれと一致した。この結果は、化学的に確実に2本の分子鎖を平行鎖で配列させた分子が、一般に逆平行鎖の分子配向をとると考えられているCTA-IIの結晶構造を取りうることを示しており興味深い。

さらに、アルカリ条件下でアセチル基を除去した後、平行鎖で分子鎖方向にずれがある2本鎖セルロース誘導体のエックス線回折実験を行なったところ、その回折パターンはセルロース-II型を示した。2本のセルロース分子鎖を化学的に確実に平行に配列させた分子が、逆平行鎖の分子配向をとると考えられているセルロース-II型を示すという興味深い結果が得られた。

以上のように、本研究では、平行、逆平行に分子鎖が配列したセルロース分子集合体の基礎的な合成法を確立することに成功した。次いで、その合成戦略に従い、平行鎖の2本鎖セルロース誘導体の合成に成功した。

セルロースのマーセル化より、セルロースの分子鎖が、従来、平行鎖の分子配向をとると考えられているセルロース-I型から、逆平行鎖の分子配向をとると考えられているセルロース-II型の結晶形に変化する。本研究の成果は、この従来の説とは異なり、セルロース-II型の結晶は、平行鎖の分子配向をとる可能性を否定出来ないということを意味している。

残念ながら、時間切れのため逆平行の2本鎖セルロース誘導体の化学合成は達成出来なかったが、この研究を継続し『マーセル化がセルロース分子鎖の方向に与える影響』に関する知見を更に蓄積する必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 吉留雄太郎、上高原浩
2. 発表標題 平行および逆平行二本鎖セロピオース誘導体の合成
3. 学会等名 第40回日本糖質学会年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

京都大学大学院農学研究科複合材料化学分野 https://fukugou.kais.kyoto-u.ac.jp/

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------