

(様式 5)

指導教員 承認印	
-------------	--

平成 26 年 5 月 30 日

学位（博士）論文の和文要旨

論文提出者	工学府博士後期課程 生命工学専攻 平成 24 年度入学 学籍番号 12831202 氏名 黒田 浩介 印
主指導教員 氏 名	大野 弘幸
論文題目	Direct Analysis of Cellulose in Polar Ionic Liquids (極性イオン液体中のセルロースの直接解析)
<p>論文要旨 (2000 字程度)</p> <p>セルロースは地球上で最も豊富に存在するバイオマスであるが、その難溶性が問題となっていた。極性イオン液体は常温・短時間でセルロースを溶解する唯一の溶媒であることからバイオマスの有効利用のための溶媒として期待されている。しかしながら、イオン液体を用いたセルロースの抽出や加水分解反応について解析する手法は未開拓であった。そのためイオン液体の能力について評価することができず、イオン液体の構造や反応条件を最適化することが難しかった。そこで本学位論文では、$^1\text{H NMR}$ の溶媒および高速液体クロマトグラフィー(HPLC)の移動相として極性イオン液体を適用し、イオン液体によって抽出されたセルロースや加水分解したセルロースを解析するための方法論を確立した。</p> <p>本論文は 6 章から構成されている。</p> <p>第 1 章「セルロース溶媒としての極性イオン液体」 極性イオン液体を用いたセルロース系バイオマスの化学変換について知見をまとめた。さらにセルロースの抽出・加水分解反応における従来の解析手法の問題点をまとめた。これにより、“極性イオン液体を解析用の溶媒として利用し、セルロースの抽出・加水分解反応を解析する”という本研究の意義について述べた。</p> <p>第 2 章「重水素化していないイオン液体中でのセルロースの $^1\text{H NMR}$ 解析：セルロースの溶解挙動の解析」 (1)交換性のプロトンを持つ OH 基のシグナルの観測、(2) 多様なイオン液体への適応、以上 2 点を可能とするため、重水素化していないイオン液体中に溶解したセルロースの ^1H</p>	

NMR 測定を可能にする手法をまとめた。重水素を用いずに分解能調整を行う No-D NMR 法および溶媒由来の大きなシグナルを消去できる WET 法を用いてシグナルの観測を試みた結果、OH 基を含めたセルロースに由来するシグナルを観測することができた。そこでさらに、イオン液体とセルロース間の相互作用について解析を行った。その結果、セルロースの 6 位の OH 基にイオン液体が強力に水素結合し、セルロースの分子間水素結合を切断することが溶解するための要因であることをはじめて NMR レベルで確認できた。

第 3 章「イオン液体で抽出した多糖類の組成解析」

第 2 章で確立したイオン液体中での ^1H NMR 解析法を用い、イオン液体でバイオマスから抽出した多糖類の組成を解析した。はじめに、抽出物のモデルとしてセルロースとキシランの混合物をイオン液体中に溶解し、 ^1H NMR 測定を行った。セルロースとキシランのシグナルを独立して観測できたので、それぞれのピーク面積から検量線を作製した。次いで小麦外皮からの抽出物の解析を行った。その結果、スルホン酸系のイオン液体はキシランのみを選択的に抽出でき、その抽出能力は亜リン酸系のイオン液体、酢酸系のイオン液体をやや上回ることが確認され、バイオマスから有用多糖類を選択的に抽出可能であることを確認できた。

第 4 章「イオン液体を移動相とする HPLC(HPILC)による解析：イオン液体で抽出した多糖類の分子量分布解析」

イオン液体はその高い粘性から HPLC の移動相としては不適であるとされてきたが、低粘性のイオン液体を移動相とし、超低流速に設定することでイオン液体を移動相として適用できることを明らかとした。また、各種分子量のプルラン標準サンプルの測定を通じてイオン液体を移動相とした場合でも分子量に基づいた解析が可能であることを示した。そこで由来の異なるセルロースの測定を行い、分子量の比較的大きなバクテリアルセルロースから分子量の小さな微結晶セルロースまで解析できることを示した。次に植物バイオマスから抽出したセルロースの分子量分布について解析を行った。その結果、抽出温度を上昇させると得られるセルロースの量と分子量が増大することがわかった。一方、抽出時間は、抽出温度と比べ、得られるセルロースの分子量への影響は少なく、抽出量が主に影響を受けることが分かった。

第 5 章「イオン液体中で加水分解したセルロースの分子量分布の解析」

第 4 章で確立した手法を用いて、イオン液体中で加水分解したセルロースの分子量分布を測定した。はじめに、加水分解したセルロースのモデルとしてセルロース(未反応物)とグルコース(最終生成物)を混合したサンプルを作製し、測定を行った。その結果、イオン液体を移動相とした場合にもピークの面積および高さから定量できることが示された。次いで、水中で酵素によって加水分解反応させたセルロースをイオン液体中へ溶解し、HPILC によって解析した。セロビオヒドラーゼによってセルロースからセロビオースへと変換される過程、 β -グルコシダーゼによってセロビオースからグルコースへと変換される過程を観測できた。最後にイオン液体中でセルロースを超音波によって分解し、経時的に測定したところ、ピークのシフトが観測され、これがランダムな分解反応であることを定量的に示すことができた。

第 6 章「総括」では、得られた成果を要約し、本研究の総括を行った。