

氏 名	聞 欣
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学 位 授 与 年 月 日	平 成 8 年 3 月 26 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項
研 究 科, 専 攻 の 名 称	東 北 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科 (博 士 課 程) 材 料 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Novel Synthesis of Xylan <i>via</i> Enzymatic Polymerization (酵 素 触 媒 重 合 に よ る キ シ ラ ン の 新 規 合 成 法)
指 導 教 官	東 北 大 学 教 授 小 林 四 郎
論 文 審 査 委 員	東 北 大 学 教 授 小 林 四 郎 東 北 大 学 教 授 野 澤 庸 則 東 北 大 学 教 授 熊 谷 泉

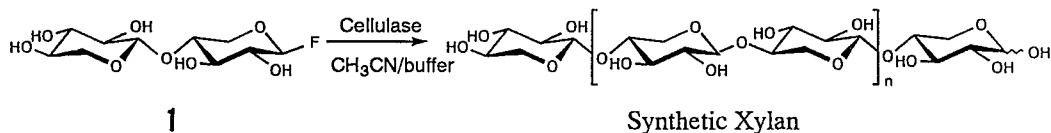
論 文 内 容 要

酵素触媒を用いるオリゴ糖あるいは多糖の合成は位置及び立体化学が厳密に制御されることから、高分子合成の分野において活発に研究が行われている。

キシランはキシロースが β (1 \rightarrow 4) 結合を介してつながった多糖であり、ヘミセルロースの構成成分として重要な役割を担っている。天然のキシランは、通常L-アラビノースや4-O-メチルグルクロン酸を側鎖に含み、また β (1 \rightarrow 3) 結合を有するものも知られている。本研究では、新規二糖モノマーとしてフッ化 β -キシロピオシル1を調整し、それをセルラーゼ触媒により重合させることにより、純粋に β (1 \rightarrow 4) 結合のみから成るキシランを合成した。

モノマー1はキシロピオースから4ステップで合成した。重合は1にアセトニトリル-酢酸緩衝液 (pH=5) (5:1) 中、室温でセルラーゼ (5 wt% *Trichoderma viride* 由来) を作用させることにより行った。生成した沈澱を遠心分離、水洗浄、乾燥することにより、水不溶性オリゴ糖を得た。

合成キシランのIR, CP MAS 固体 ^{13}C NMR スペクトルはキシランに特徴的なシグナルを与え、X線回折も、天然キ



シランと類似のパターンを示した。また、生成多糖のTEM (Transmission Electron Micrograph) では、天然キシランと同様に六角形の板状結晶が観察され、電子回折は6点の回折パターンを示した。以上、セルラーゼ触媒を用いるフッ化糖の重合は、完全に位置及び立体選択的に進行し、 β (1 \rightarrow 4) 結合のみからなる、構造明確なキシランが *in vitro* で合成できることを明らかにした。

Reference :

S. Kobayashi, E. Okamoto, X. Wen, S. Shoda, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* (In press)

X. Wen, S. Shoda, S. Kobayashi, *Polym. Prepn. Jpn.*, 44, 1001 (1995)

S. Kobayashi, X. Wen, S. Shoda, *Macromolecules*, 29, 3053 (1996).

審査結果の要旨

多糖類は材料科学をはじめとする様々な分野において大きな役割を担っており、近年その選択的合成法の開発が強く望まれている。キシランはキシロースが β (1 \rightarrow 4) 結合を介してつながった多糖であり、植物細胞壁に存在するヘミセルロースの構成成分として重要な物理的強度を付加する構造材料である。

本論文は酵素触媒重合による *in vitro* でのキシラン合成の成果をまとめたもので、全編6章よりなる。

第1章は、序論であり、多糖に関する一般的な説明と従来の合成法が述べられている。

第2章は、本重合に用いられるモノマーの分子設計と化学合成ならびにその構造決定が述べられている。還元末端1位にフッ素原子を導入した各種フッ化グリコシル誘導体が安価な原料から効率よく得られることが明らかにされた。また、生成モノマーのNMRスペクトルにおける結合定数を考察することにより、1位フッ素原子の立体配置は β 配向であることが分かった。

第3章は、モノマーの加水分解挙動ならびにセルラーゼ酵素触媒による重合反応に関するものである。前章で述べた各種フッ化グリコシルモノマーがセルラーゼ酵素により認識されることが分かった。酵素触媒重合が位置および立体選択的に進行し、 β (1 \rightarrow 4) 結合のみからなる人工キシランが好収率で生成するという新反応が述べられている。さらに、重合溶媒、基質濃度、酵素の由来、酵素濃度等の反応条件について詳細な検討がなされている。

第4章は、本重合反応の機構が述べられている。重合がCl炭素に関して立体保持で進行する説明として、酵素-基質複合体あるいはオキソカルベニウムイオン中間体を經由する機構が提案されている。

第5章は、生成キシランのNMRスペクトル、X線回折等によるキャラクタリゼーションならびに分子量測定の結果が述べられている。生成キシランをカルボキシメチル化した後、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量測定を行った結果、 6.7×10^3 (重合度23) 以上であることが判明した。

第6章は、結論である。

以上要するに、本研究は、酵素触媒重合という高分子合成の新技术を用い、キシランの *in vitro* での合成に初めて成功したもので、機能高分子化学および材料化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。