



小角 X 線散乱によるセルロースの構造解析

清都晋吾
京都大学生存圏研究所

キーワード：セルロース，TEMPO 酸化

1. 背景と研究目的

セルロースマイクロフィブリル (CMF) 内の分子配列は、TEMPO(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical)酸化などによる材料利用や、セルラーゼなどを用いた酵素分解による燃料化と密接な関係がある。それゆえに、CMF の詳細な構造を知ることは、植物のバイオマス、およびバイオマテリアル資源としての利用を考える上で極めて重要であると言える。ここで、TEMPO 酸化後のアルカリ処理により、CMF 表面のセルロース分子鎖を剥離できることが発見されている¹⁾。本研究は、表面剥離処理前後のポプラ由来セルロースを小角 X 線散乱に供し、高等植物における CMF 構造に新たな知見を得ることを目的とする。

2. 実験内容

2015 年 11 月中旬に、京都大学宇治キャンパス内に生育するポプラ (*Populus alba*) の枝を一部採取した。試料を 30 μm 厚切片に切り出し、はさみで小片に切り刻んだ。これを Wise 法で 5 回脱リグニン処理し、ホロセルロースを作製した。その後、5%水酸化ナトリウムで 2 時間煮沸して脱ヘミセルロースし、セルロースを作製した。セルロースを、2.5N HCl で 100 $^{\circ}\text{C}$ 、4 時間加水分解して非晶領域を除去し、セルロース微結晶 (CNC) とした。CNC を TEMPO/NaBr/NaClO (pH 10) の系で TEMPO 酸化した (1stTOCNC)。TOCNC を 1N NaOH で 16 時間煮沸し、表面剥離処理した。この試料をさらに同様の系で TEMPO 酸化した (2ndTOCNC)。TEMPO 酸化試料の懸濁液をマグネチックスターラーで解繊し、過去に硫酸加水分解セルロース微結晶をせん断配向させた報告²⁾と同じ方法で、せん断応力を加えながら乾燥させてフィルムを作製した。フィルムおよび精製前のポプラ柎目面切片を小角 X 線散乱に供した (カメラ長 2130.035 mm、波長 0.92 \AA 、X 線検出器 Raxis IV: Rigaku)。

3. 結果および考察

Fig.1 に、ポプラ柎目面切片、および 1stTOCNC、2ndTOCNC 由来のフィルムの散乱像を示す。切片は、G 層由来のセルロースが高度に配向している (Fig. 1a) が、1stTOCNC、2ndTOCNC 由来のフィルムは殆ど配向していなかった (Fig. 1b, c)。これは、試料のアスペクト比や、pH、せん断速度などの条件が適切でなかったことが原因と考えられる。

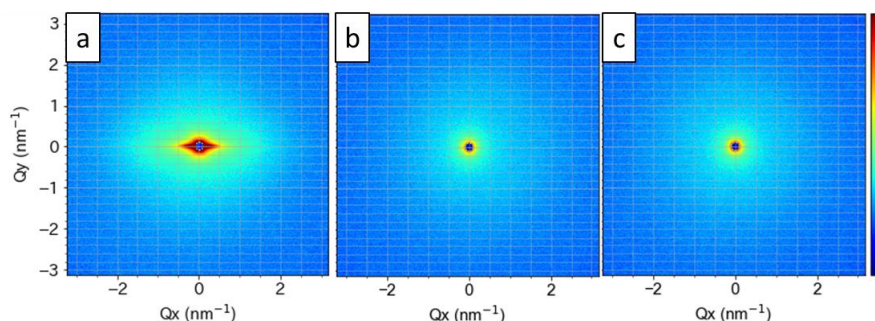


Fig. 1 小角 X 線散乱像 (a) ポプラ柎目面切片、(b) 1stTOCNC フィルム、(c) 2nd TOCNC フィルム

4. 参考文献

1. Funahashi et al. *Biomacromolecules*, 18, 3687-3694, 2017
2. Nishiyama et al. *Macromolecules*, 30, 6395-6397, 1997