

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

氏名    イ    ハクヨン

現在、石油合成プラスチックの使用量の増大に伴い、石油消費量の削減および二酸化炭素排出削減が解決すべき喫緊の課題として取り上げられている。再生産可能資源である植物バイオマスから生産されるバイオマスプラスチックはその解決策の一つと考えられている。本論文では、高分子多糖類の一つであるデキストリンを用いて、エステル誘導体化による熱可塑性プラスチック化について検討を行った。その際、化学修飾法だけでなく、グリーンケミストリーの観点から金属触媒等を用いず、酵素を用いた環境に優しいエステル誘導体化についても検討を行った。

第1章のバイオマスプラスチックの現状に関する総合的な緒言に引き続き、第2章はデキストラン ( $\alpha$ -1,4-グルカンに  $\alpha$ -1,6-グルカン分岐のある多糖類) および他の高分子多糖類 ( $\beta$ -1,3-グルカン、 $\alpha$ -1,4-グルカン、 $\alpha$ -1,6-グルカン) に焦点を絞り、その基本構造とエステル誘導体化に関する既往の研究について報告し、本論文の目的について詳述した。

第3章では、デキストリンの化学修飾による熱可塑性プラスチック化を行った。長さの異なる10種類のエステル基を不均一反応と均一反応の2種類の方法を用いてエステル誘導体化を行った。全てのエステル誘導体において、デキストリン中に存在する全ての水酸基がエステル基で置換された、置換度=3の誘導体であることを確認した。熱分解温度は、デキストリンに比べ、エステル誘導体は40℃～55℃上昇し、耐熱性を向上させることに成功した。エステル誘導体は融点を有しない非晶質ポリマーであり、無色透明なフィルムの作製に成功した。ガラス転移点は、エステル基の長さにより自在にコントロールすることができ、最も短いアセチル基では162℃、最も長いラウリル基では50℃になることが分かった。フィルムの機械物性、あるいはフィルム表面の親疎水性についても、エステル基の長さでコントロールすることに成功した。

第4章では、デキストリンの酵素を用いたエステル誘導体化を行った。化学合成では一般にデキストリンの分子鎖中に存在する水酸基に位置選択的にエステル基を導入するのは非常に困難であり、多くの化学合成ステップと大量の有機溶媒を必要とする。本研究では、デキストリンの C6位に存在する一級水酸基のみエステル化することを試みた。4種類のリパーゼ (2種類の固定化酵素と2種類のフリー酵素) を用いて、長さの異なる10種類のエステル基を用いて実験を行った。基質とエステル基の比率、反応温度と時間、酵素濃度など様々な条件を検討し、C6位のみを完全に置換できる最適な条件を確立した。興味深いことに、短鎖エステル基より、長鎖のエステル基の方が効率よく置換されたことである。また、反応時間を長くすることで、C6位のみならず、C2位あるいは C3位の2級水酸基も置換することができることが分かった。このことより、酵素を用いて、位置選択的置換のみならず、完全置換 (置換度=3) も行えることがわかった。

第5章では、第4章で確立した酵素触媒エステル化法をデキストリン以外の他の多糖類 ( $\beta$ -1,3-グルカン、 $\alpha$ -1,4-グルカン、 $\alpha$ -1,6-グルカン) への応用を検討した。その結果、固定化酵素のうち Lipozyme TL IM が全ての高分子多糖類の酵素エステル化に効率的に作用することが分か

った。特に興味結果は、C6位の一級水酸基を分子鎖構造中に持っていない  $\alpha$ -1,6-グルカンの全ての2級水酸基（C2位、C3位、C4位）に対してもエステル化することができた点である。このように、酵素を用いた様々な高分子多糖類のエステル化に成功した。この結果は、金属触媒や劇薬に頼らない、新しい環境に優しいエステル化法としてグリーンケミストリーの観点からも非常に有益であると考えられる。

第6章では、化学的手法と酵素学的手法で行った多糖類のエステル化について総括し、今後の展望について述べた。

これらの研究成果は、学術上応用上寄与するところが少なくない。よって、審査委員一同は本論文が博士（農学）の学位論文として価値あるものと認めた。