

疎水性多糖の酵素的グラフト化によるセルロースナノファイバーの疎水化

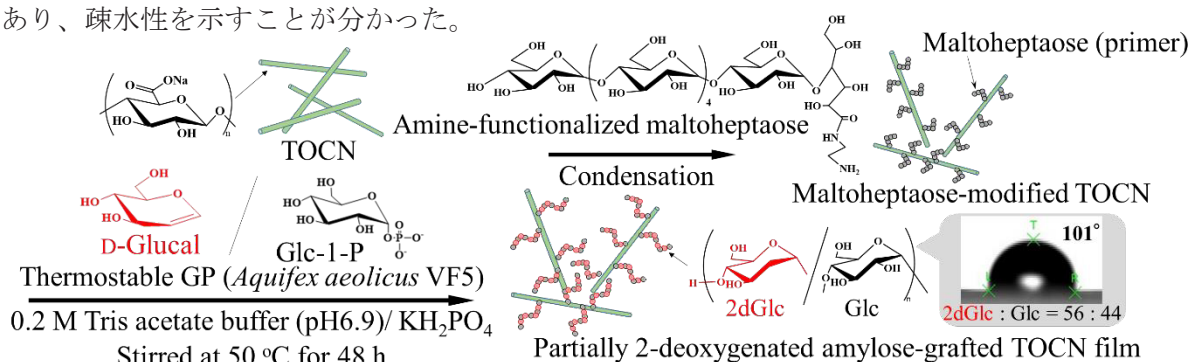
(鹿児島大学院・理工) ○穴井友也、門川淳一

緒言

近年、セルロースナノファイバーが新しいバイオベース材料として注目されており、例えば TEMPO 酸化セルロースナノファイバー(TOCN)が知られている¹⁾。また、セルロースナノファイバーの疎水化により新用途が期待されるが、アシル基などを修飾する通常の疎水化では、生分解性などの利点が損なわれる²⁾。一方、我々は部分 2-デオキシ化アミロースフィルムが疎水性を示すことを見出した³⁾。この多糖は D-グルカルと α -D-グルコース 1-リン酸 (Glc-1-P) をモノマー、マルトオリゴ糖をプライマーとするグルカンホスホリラーゼ (GP) 酵素触媒共重合によって得られる³⁾。本研究では、TOCN 上に部分 2-デオキシ化アミロース鎖を酵素的にグラフトすることで疎水化を検討した(Scheme 1)。

実験、結果、考察

TOCN のカルボキシレート基とアミノ基修飾マルトヘプタオースの縮合反応によりプライマーを導入した。滴定から求めた導入率は 12.2%であった。次に、リン酸二水素カリウム含有 Tris-酢酸緩衝液中 (pH6.9) で、得られた修飾プライマーとモノマーの D-グルカル/ Glc-1-P を用いた耐熱性 GP (*Aquifex aeolicus* VF5) 酵素触媒共重合を 50°C で 48 時間行うことで、部分 2-デオキシ化アミロース鎖を TOCN 上にグラフトした。一例として、プライマー/ D-グルカル/ Glc-1-P の仕込み比を 1 : 75 : 25 に設定した。反応の進行とともに生成物が凝集し、沈殿する様子が観察された。そこで反応液の SEM 測定を行ったところ、ナノファイバーが徐々に集合していく様子が観察された。これは、ナノファイバー間でグラフト鎖が二重らせんを形成したためと考えられる。沈殿した生成物のグラフト鎖を DCI/ D₂O 中で加水分解した ¹HNMR 測定結果より、グルコース(Glc)、2-デオキシグルコース(2dGlc)ユニット由来のシグナルが観測されたことから、部分 2-デオキシ化アミロース鎖が TOCN にグラフトされたことを確認した。2dGlc と Glc のユニット比は 56 : 44 と算出された。生成物は DMSO に分散することが分かり、分散液の SEM 測定から独立したナノファイバー形態が観察された。DMSO 分散液をキャスト後、室温で 12 時間、60°C で 4 時間減圧乾燥し、10MPa で圧縮することでフィルムを得た。そのフィルムと水の接触角は 101°であり、疎水性を示すことが分かった。



Scheme 1. Procedure for hydrophobization of TOCN by enzymatic grafting of partially 2-deoxygenated amylose.

1) A. Isogai, T. Saito, H. Fukuzumi, *Nanoscale*, **2011**, 3, 71.

2) K. Heise, T. Koso, A. W. T. King, T. Nypelö, P. Penttilä, B. L. Tardy, M. Beaumont, *J. Mater. Chem. A*, **2022**, 10, 23413.

3) S. Abe, K. Yamamoto, J. Kadokawa, *Asian J. Org. Chem.*, **2022**, 11, e202100763.

Hydrophobization of cellulose nanofibers by enzymatic grafting of hydrophobic polysaccharides, Tomoya ANAI and Jun-ichi KADOKAWA: Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, 1-21-40 Korimoto Kagoshima 890-0065, Japan, Tel: 099-285-7743, E-mail: kadokawa@eng.kagoshima-u.ac.jp