

(続紙 1)

京都大学	博士 (農 学)	氏名	ロジャース有希子 (榎本 有希子)
論文題目	Syntheses of end-functionalized cellulose derivatives and formation of their self-assembled nanostructures (末端機能化セルロース誘導体の合成とその自己組織化ナノ構造)		
(論文内容の要旨)			
<p>セルロースは、D-グルコピラノースが$\beta(1\rightarrow4)$結合した剛直な直鎖状の天然高分子である。一般に、セルロースの誘導体化は、セルロースの水酸基への官能基の導入により行われる。一方、セルロースの水酸基には、セルロースの還元末端に存在し、かつセルロース1分子中に1個しか存在しないヘミアセタール水酸基がある。もし、この水酸基のみに位置特異的に官能基を導入できれば、新規なセルロース誘導体、すなわち末端機能化セルロース誘導体を調製することが可能であると考えられる。本論文では、高付加価値型セルロース誘導体の開発を最終目標として、種々の末端機能化セルロース誘導体の合成、およびその誘導体のナノ構造体の構築を行った研究成果を、全7章に取りまとめたものである。</p> <p>第1章では、セロビオースアセテートの還元末端に重合性官能基であるメタクロイル基を導入した誘導体を合成し、次いで、その誘導体を単独重合、あるいはメタクリル酸メチル(MMA)との共重合、最後に、脱アセチル化により、ポリメチルメタクリレート(PMMA)を幹鎖、セロビオースを枝鎖とするグラフトコポリマーを得ている。すなわち、グラフトコポリマーの合成経路の確立に成功している。</p> <p>第2章では、第1章の結果に基づき、セルローストリアセテート(CTA)(平均重合度13)にメタクロイル基を導入した誘導体を合成し、次いで、その誘導体の単独重合、およびメタクリル酸メチル(MMA)との共重合を行っている。両重合反応において、セルロースアセテート誘導体の反応性が、セロビオースアセテート誘導体と比較して、著しく低いことが判明したものの、共重合系において、PMMA(平均重合度414)の幹鎖にセルローストリアセテートの枝鎖(平均重合度13)を平均4本有したグラフトポリマーを得ている。また、その後の脱アセチル化も高収率で進行している。</p> <p>第3章では、CTA(重合度13)の還元末端に反応性官能基であるアジド基を導入した誘導体を合成し、他方、アルキン基を有するPMMA、すなわちポリプロピニルメタクリレート(PPMA)を合成し、次いで、両者をクリック反応による縮合、続く脱アセチル化により、PPMA(平均重合度559)の幹鎖にセルロースの枝鎖(平均重合度13)が平均245本導入されたグラフトポリマーを得ている。このポリマーは、セルロースの枝鎖が高密度で導入されたポリマーと言える。また、このグラフトポリマーが、メタノール中で粒子状あるいはロッド状のナノ構造体を形成することを見出している。</p>			

第4章では、CTA（平均重合度13、41）の還元末端に金結合性官能基であるリポイル基を導入した誘導体を合成し、次いで、その誘導体を金ナノ粒子に付着させ、CTA-金複合ナノ粒子を調製している。また、このナノ粒子では、CTA鎖が自己組織化し、金粒子表面から高密度で放射状に配向していることを示唆している。

第5章では、第4章のCTA-金複合ナノ粒子を脱アセチル化し、セルロース-金複合ナノ粒子を調製している。この粒子は、固体状態では凝集傾向にあるものの、水溶液中で安定にナノ分散することを明らかにしている。

第6章では、CTA（平均重合度13、30）の還元末端に疎水性官能基である長鎖アルキル基と蛍光性官能基であるピレン基を導入した後、脱アセチル化により、末端機能化セルロース誘導体を合成している。この誘導体は、極性溶媒中で長鎖アルキル基とピレン基の疎水性相互作用により自己組織化することを推定している。

第7章では、第6章のセルロース誘導体を用いて、ナノ粒子の調製を行い、特にセルロースの平均重合度が30の場合、その誘導体が、末端の疎水性官能基を内核、セルロース鎖を外殻として放射状に配向したナノ構造を有することを示している。

注) 論文内容の要旨と論文審査の結果の要旨は1頁を38字×36行で作成し、合わせ

て、3,000字を標準とすること。

論文内容の要旨を英語で記入する場合は、400～1,100 wordsで作成し
審査結果の要旨は日本語500～2,000字程度で作成すること。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

これまで、セルロース誘導体は、セルロースの水酸基への官能基の導入により行われてきた。しかしながら、セルロース分子の還元性末端に唯一存在するヘミアセタール性水酸基へ選択的に官能基を導入した誘導体、すなわち末端機能化セルロース誘導体に関する研究は、あまり見当たらない。本論文は、高付加価値型セルロース材料の開発を最終目標として、種々の末端機能化セルロース誘導体の合成、およびその誘導体により構築されるナノ構造に関する研究をまとめたものである。本論文の研究成果の中で、特に評価すべき点は以下の通りである。

- (1) 末端機能化セルロース誘導体の基本的合成手法を確立した。すなわち、末端にアミノ基を有するセルローストリアセテート(CTA)誘導体を重要な反応中間体として、その誘導体を単独で、もしくはスペーサー官能基と併用して、種々の末端機能化セルロース誘導体合成に成功した。
- (2) メタクロイル基あるいはアジド基を導入したセルロース誘導体を用いて、PMMAを幹鎖、セルロースを枝鎖とする新規なセルロース系グラフトポリマーを調製した。特に、アジド基を導入した場合、セルロースを高密度にPMMA鎖にグラフトすることに成功し、ロッド状ポリマーブラシを調製しえた。
- (3) リポイル基を導入したセルロース誘導体を用いて、セルロース鎖、もしくはCTA鎖が金粒子表面から放射状に配向していると推定されるセルロース-金複合ナノ粒子を調製した。
- (4) 長鎖アルキル基とピレン基を導入したセルロース誘導体を用いて、末端の疎水性官能基を内核、セルロース鎖を外殻として放射状に配向したと思われるセルロースナノ粒子を調製した。

以上のように、本論文は、セルロース誘導体の合成、セルロース誘導体の自己組織化現象、およびセルロース誘導体のナノ構造体などに関する多くの基礎的知見を提供すると共に、セルロース誘導体の高付加価値化に対する新たな指針を提供するものであり、セルロース化学、天然高分子化学、および環境材料科学に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士(農学)の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成22年9月13日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士(農学)の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。

注) Webでの即日公開を希望しない場合は、以下に公開可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降