

氏名	さかき ぼら けい た 榎 原 圭 太
学位(専攻分野)	博 士 (農 学)
学位記番号	農 博 第 1680 号
学位授与の日付	平 成 20 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	農 学 研 究 科 森 林 科 学 専 攻
学位論文題目	Fabrication of Cellulose Supramolecular Architectures toward Photocurrent Generation Systems by the Langmuir-Blodgett Technique (Langmuir-Blodgett法による光電変換機能セルロース超分子体の構築)
論文調査委員	(主 査) 教 授 中 坪 文 明 教 授 西 尾 嘉 之 教 授 木 村 恒 久

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、自己組織性と光誘起電子移動機能を期待して分子設計された高位置選択的置換セルロース誘導体からLangmuir-Blodgett (LB) 法により三次元ナノ超分子体を構築し、それらの電氣的・光電気化学的性質を解明するとともに、光電変換機能材料の作製に至る研究成果を6章に取りまとめたものである。

第1章では、光合成系を構築する分子の共通疎水性構造（ジテルペノイド構造）を持つセルロース誘導体、6-*O*-dihydrophytylcellulose (DHPC)，をグルコースから化学合成し、それをマトリクスとして光合成色素である $\beta$ -カロテンを含有した混合LB膜の作製法について述べている。DHPCの混合単分子膜の形成挙動を6-*O*-cetylcellulose（直鎖C<sub>16</sub>）や6-*O*-stearylcellulose（直鎖C<sub>18</sub>）と比較することで、DHPCが $\beta$ -カロテンの優れたマトリクスであることを見いだした。すなわち、光合成色素に共通のジテルペノイド構造が疎水認識部位として機能し、 $\beta$ -カロテンがセルロース膜中で強く固定化されることを明らかにした。得られた混合LB膜のアルキル基は、ほぼall-trans構造であり、また基板に対して垂直に配向することをFT-IR分析やAFM観察により認めた。

第2章では、DHPCをマトリクスとしてフェロセン誘導体と $\beta$ -カロテンを含有した混合LB膜の電気化学特性について述べている。まず、DHPCとフェロセンにより構成された混合LB膜の明確なレドックス特性をサイクリックボルタンメトリーにより確認した。しかしながら、その電気化学的活性は、わずか40-60%であり、 $\beta$ -カロテンを混合することにより、その活性を70-90%まで向上させることに成功した。これらの結果から、 $\beta$ -カロテンがLB膜中で分子ワイヤとして機能するという新知見を得た。

第3章では、DHPCとポルフィリン分子を混合して作製した混合型LB膜及びDHPCの2, 3位の水酸基にポルフィリン基を導入して作製した共有結合型LB膜の光電変換特性について述べている。混合型LB膜の場合、ポルフィリン分子の混合割合が小さいほどポルフィリン環の基板に対する傾斜角が低下し、その結果光電流量子収率が向上することを見いだした。一方、共有結合型LB膜は混合型と比較してその量子収率（1.29%）が大きいことから、セルロース分子鎖へのポルフィリンの共有結合による導入により、ポルフィリン分子の凝集による自己消光が抑制されることを証明した。

第4章では、第3章の結果を踏まえ、位置選択的置換セルロース誘導体、6-*O*-porphyrin-2,3-di-*O*-stearylcellulose (H<sub>2</sub>PCS)を天然セルロースから調製し、そのLB膜の作製法と光電流特性について述べている。H<sub>2</sub>PCSのLB膜は量子収率1.6%を示し、第3章で得たLB膜よりもさらに優れた光電流特性を示すことを見いだした。用いたセルロース誘導体のポルフィリンの置換度が0.6であるので、ポルフィリン基がセルロース分子鎖に沿って約1 nm（セロビオース単位）の間隔で配列することが高い光電変換機能の発現に必要なことを見いだした。

第5章では、H<sub>2</sub>PCSのポルフィリン環の中心金属と光電流特性の関係について述べている。ポルフィリン基の酸化電位及び水面上での単分子膜の安定性が量子収率に対して大きな影響を与えることを認めた。特にパラジウムを配位させること

で量子収率を大幅に向上し得た。しかし、多層膜構造の外部量子収率が一層とほぼ同等であることを認め、電子ホッピング機構を回避するLB多層膜を構築する必要性について議論した。

第6章では、H<sub>2</sub>PCSとフラレーンC<sub>60</sub>の混合LB膜の作製とその高い光電変換効率について述べている。まず混合単分子膜の $\pi$ -A挙動と混合LB膜のUV-vis及び蛍光測定から、セルロースの6位に位置するポルフィリン基とC<sub>60</sub>との $\pi$ 錯体の形成を認めた。またC<sub>60</sub>を混合することで、一層あたりの量子収率を大幅に向上し得るとともに、LB多層膜においても高い外部量子収率を実現し得た。これらの結果から、C<sub>60</sub>分子が電荷分離を促進するのみならず、層間の電子キャリアとして電子移動を仲介する機能をはじめて見いだした。

## 論文審査の結果の要旨

天然における存在量、再生産性、安全性などから考慮して、セルロースを石油製品の代替汎用材料として利用を進めることは重要であるが、さらに、その分子の物理的及び化学的特性を活用し、役割分担型機能化に立脚した他材料では代替し得ない高機能性材料へと変換することも同様に極めて大切である。本論文は、セルロースの役割分担型機能化の具体的な提案として、セルロース誘導体による光電変換機能薄膜の作製とその特性に関する研究成果をまとめたものである。

内容のうち、特に高く評価できる点は次の通りである。

1. 光合成系を構築する分子の共通疎水性構造であるジテルペノイド構造に着目し、ジヒドロフィチル基が光合成色素を高分子単分子膜中に強く固定化させる機能を見いだしている。また、セルロース誘導体をマトリクスとして用いることで、従来困難であった $\beta$ -カロテンを含有するLB膜を簡便に調製し、そのスペクトル分析に成功している。
2. フェロセン含有セルロースLB膜の電子移動特性を電気化学測定から考察し、電極に接していないLB多層膜中のフェロセン分子のレドックス活性が低いことを指摘し、その解決策として、 $\beta$ -カロテンを混合させることで層間の電子移動反応が促進されることを具体的な数値で実証し、その結果、優れた電子供与LB膜の作製に成功している。
3. 一般にポルフィリンなどの色素は強い $\pi$ - $\pi$ 相互作用のため膜面内で凝集しやすく、励起状態の自己消光が頻繁に生じるため、高い光電変換効率を得るためにはポルフィリン色素の分散状態での固定化が重要な課題であった。混合型と共有結合型のLB膜のUV-vis測定及び光電流測定を比較することで、セルロースへのポルフィリンの共有結合による導入が、その凝集を抑制し、その結果、高い量子収率を得るために重要であることを実証している。
4. セルロースの役割分担型機能化の概念に従い、6位の一級水酸基にポルフィリン、2、3位の二級水酸基にステアロイル基を併せ持つ位置選択的置換セルロース誘導体6-O-porphyrin-2,3-di-O-stearoylcelluloseを天然セルロースから合成し、そのLB膜の作製に成功している。ポルフィリンを特定の間隔で周期的に配列させることにより、既往の低分子ポルフィリンや屈曲性高分子により構成されたLB膜よりも高い光電変換効率を得ており、セルロースの剛直で規則性の高い分子特性が合目的であることを指摘している。
5. セルロース誘導体に導入されたポルフィリン基の中心金属が量子収率に多大な影響を与えることを指摘し、酸化電位が大きく、また単分子膜の構造が安定なパラジウム配位ポルフィリン誘導体から高効率な光電変換機能膜を得ることに成功している。
6. 光電変換機能LB膜において、多層構造の光電変換機能が一層とほとんど相違ない点は従来から問題視されていた。その解決策として、フラレーンを6-O-porphyrin-2,3-di-O-stearoylcelluloseの単分子膜に混合することで、一層あたりの光電流を向上させるだけでなく、五層までの多層構造で光電流が比例して増加することを見だし、現在までに報告されている最大外部量子収率に匹敵する値を得ている。

以上のように本論文は、セルロースの分子特性を生かした役割分担型高機能化の基本的概念に立脚し、光電変換機能セルロース超分子体の作製をはじめて成功した結果について述べており、学問的のみならず実用的にも重要であり、セルロース化学ならびに高分子化学の進歩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20年2月8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。