

氏 名	伊 福 伸 介
学位(専攻分野)	博 士 (農 学)
学 位 記 番 号	農 博 第 1466 号
学位授与の日付	平 成 17 年 3 月 23 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	Preparation of Regioselectively 6- <i>O</i> -Alkylated Celluloses and Characterization of Langmuir-Blodgett Films of Their Derivatives (位置選択的 6- <i>O</i> -アルキル化セルロースの調製と LB 膜の特性解析)
論文調査委員	(主 査) 教 授 中 坪 文 明 教 授 松 本 孝 芳 教 授 西 尾 嘉 之

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はセルロースの高機能化を目的に簡便な 6-*O*-アルキル化セルロース誘導体の調製法を開発し、この誘導体を用いた均質な Langmuir-Blodgett (LB) 膜の作製法を検討し、最終的にセルロースの 3 つの水酸基にそれぞれ異なる役割を持たせた“役割分担型機能化セルロースナノ組織体”の構築のコンセプトを提唱し、また実証した研究成果を 5 章に取りまとめたものである。

第一章では、セルロースの位置選択的アルキル化を可能にするための新規試薬 4-アルコキシトリチルクロライドの合成法について述べている。二種類の合成ルートを設計し合成を試みた結果、任意の機能性官能基の導入を可能にする中間体 4-ヒドロキシトリチルアルコールを経て、長さの異なる一連のアルキル鎖を持つ誘導体化試薬が高収率で得られた。この試薬の第一級水酸基への選択的反応性を調べるために、モデル実験としてグルコース誘導体との反応に供したところ、いずれの試薬からも 97% 以上の高収率で 6-*O*-アルキル置換グルコース誘導体を得られた。従って、この新規試薬はセルロースをはじめとする糖質の第一級水酸基の高位置選択的なアルキル化に有用であることが示された。

第二章では、第一章で記載された一連のアルキル化試薬を用いたセルロースの 6 位の水酸基へのアルキル基の高位置選択的導入とその調製された誘導体の特性について述べている。LiCl/*N,N*-dimethylacetamide に溶解させたセルロースと一連のアルキル化試薬と反応させたところ、いずれの試薬においても置換度約 1 のセルロース誘導体 (C_nTC , n : アルキル鎖の炭素数) が得られた。調製された C_nTC はアルキル側鎖の伸長に伴い分子鎖の疎水性が増し、非極性有機溶媒に対する溶解性が向上した。また、同様に熱的挙動にも側鎖の長さ依存性が見いだされた。X 線回折法および分子モデルシミュレーションから、これらの誘導体はセルロース主鎖のグルコピラノース面に対してアルキル側鎖が垂直に配向し、分子間でアルキル側鎖同士が互いに入り組んだ指組み構造を持つことが判明した。

第三章では役割分担型機能化セルロースナノ組織体の創製のためのモデル実験として第二章で調製した 6-*O*-(4-ステアリルオキシトリチル)セルロースのアセチル誘導体 ($C_{18}TCAc$) を用い LB 膜の作製法とそのキャラクタリゼーションについて述べている。表面圧(π)-面積(A)等温線測定と AFM 観察により、 $C_{18}TCAc$ は 10mN/m において平滑で安定した単分子膜を形成することが見いだされた。

累積方法を検討した結果、均質な LB 膜の作製には 1) 累積膜の基板からの剝離を防止するために累積後に加熱乾燥操作が必要であること、2) 高い累積比の LB 膜を作製するためには累積速度を引き上げ時 10mm/min、浸漬時 7mm/min とすること、3) 累積後に、水面上の分子の緩和と再圧縮による単分子膜の再構築が必要であることが判明した。この累積法により非線形光学素子の構築には必須であるとされている非対称型の Z 型 LB 膜がセルロース誘導体としては初めて調製された。また、その LB 膜の構造は 1 層当りの膜厚が 1.92nm であり、膜内の隙間を埋めて安定化するためアルキル側鎖が折れ曲がって配向していることが種々の分析法により判明した。

$C_{18}TCAc$ の LB 膜の形成には嵩高く疎水性のトリチル部分(T)の凝集力が相当寄与していると考えられる。トリチル部

分を持たない 6-*O*-モノアルキルセルロース誘導体が安定な LB 膜を形成し得るかは興味深い点であるが試料の調製が困難であるために報告されていない。そこで、第四章では開環重合法により合成した一連の 6-*O*-アルキルセルロース (C_nC) を用い、LB 膜の作製と膜の構造特性について述べている。 π -A 等温線測定と AFM 観察から、トリチル部分を持たない n が 8 以上の 6-*O*-モノアルキルセルロースについても、平滑で安定な単分子膜を形成することが判明した。従って、 C_nTC の LB 膜の形成にはトリチル部分(T)は必ずしも必要ではないことが判明した。また、第三章で記載した累積法をもとに $C_{18}C$ を LB 法に供した結果、均質な単分子膜が連続して累積されること、1 層当りの膜厚が 2.35nm であること、およびトランスジグザグコンホメーションを持つアルキル鎖が基板の垂線に対し 25.3° 傾いて配向していることが種々の評価法による構造解析から判明した。

第五章では、第二章で調製した $C_{18}TC$ の 2, 3 位の水酸基を利用し、酸化還元特性を持つフェロセンを導入した誘導体 ($C_{18}TCFc$) の LB 膜形成能、構造評価および電気化学的特性について述べている。2 位あるいは 3 位の水酸基にフェロセンをエステル結合で結合させた $C_{18}TCFc$ ($DS_{Fc}=1.04$) は表面圧 10mN/m で平滑な単分子膜を形成した。水面上に形成された単分子膜は第三章で記載した垂直浸漬法では累積されなかったため、水平付着法による累積を試みた。その結果、均質な単分子膜を基板上に連続して転写することに成功した。種々の構造評価法により 1 層当りの膜厚は 1.99nm であること、LB 膜内のアルキル側鎖はトランスジグザグ構造で基板に対しほぼ垂直に配向していること、水面上で形成された単分子膜のフェロセン基は水中に押し出されていること、フェロセノイル基のカルボニル基は基板に対して垂直に配向していることが判明した。電極上に累積された単分子膜をサイクリックボルタンメトリーに供したところ、フェロセン由来の酸化還元電位が確認され、少なくとも 50mV/s の走査速度までは電極表面とフェロセンとの間に速やかな電子の授受が行なわれていることが判明したことから、今後、電気化学デバイスとしての利用が期待される。

以上の結果、セルロースの物性制御を目的として、6 位の水酸基へアルキル鎖を導入することにより溶解性と LB 膜形成能を付与し、2, 3 位水酸基をその他の機能化官能基で修飾することで機能性を付与し得た。この成果は役割分担型機能化セルロース誘導体の調製の一つの例証であり、この基本的なコンセプトは多彩な機能化セルロース誘導体の分子設計およびその誘導体を用いたナノ組織体の創製を可能にするものである。

論文審査の結果の要旨

位置選択的置換セルロース誘導体の調製法の確立はセルロースの高機能性材料としての利用開発において重要であり、近年のセルロース化学に於ける重要なテーマの一つである。また、セルロースの高機能性材料としての利用法の一つとして Langmuir-Blodgett (LB) 膜の調製が挙げられる。

本論文はセルロースの高機能化を目的に、まず簡便な 6-*O*-アルキル化セルロース誘導体の調製法を開発し、次いでこの誘導体を用いて調製したセルロース誘導体からの均質な LB 膜の作製法を検討し、最終的に各置換基がそれぞれ異なる役割を持った“役割分担型機能化セルロースナノ組織体”の構築を実証した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. セルロースの 6 位の位置選択的アルキル化をセルロースから一段階で可能にするための新規誘導体化試薬 4-アルコキシトリチルクロライドの合成に成功し、モデル実験によりこの新規試薬が糖質の第一級水酸基の高位置選択的誘導体化に有効であることを実証している。
2. 上記アルキル化試薬類とセルロースとの反応により、置換度約 1 の 6-*O*-アルキル化セルロース誘導体 (C_nTC) の調製に成功している。また、調製した C_nTC の有機溶媒への溶解性や熱的性質はアルキル側鎖長を変えることにより制御し得ることを見いだしている。
3. 役割分担型機能化セルロースナノ組織体の創製のためのモデル実験として、 $C_{18}TC$ のアセチル誘導体 ($C_{18}TCAc$) を用い LB 膜の作成方法を詳細に検討した結果、セルロース誘導体としては初めて Z 型の LB 膜の作製に成功している。
4. 開環重合法により調製した一連の 6-*O*-アルキルセルロース (C_nC) を用い LB 膜の作製に成功し、その詳細な構造解析を行なっている。従って、 $C_{18}TC$ の LB 膜の形成にはトリチル部分(T)は必ずしも必要ではないことを見いだしている。

5. C₁₈TC の 2, 3 位に酸化還元特性を持つフェロセンをエステル結合で結合させたフェロセン誘導体を用い, 水平付着法により均質な LB 膜の作製に成功し, その詳細な構造解析を行なっている。また, この誘導体の単分子膜が電極表面上において電気化学的に活性であることも見いだしている。

以上のように本論文は, 役割分担型機能化セルロース誘導体の分子設計のコンセプトを提唱し, ナノ組織体の創製を実証したものであり, セルロース化学および生物材料化学の進歩はもとより, セルロースの高機能性材料としての利用開発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17年1月14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。