

(続紙 1)

京都大学	博士（農学）	氏名	齋藤 靖子
論文題目	Studies on Langmuir-Blodgett (LB) films of photosensitizer-bounded cellulose derivatives for photocurrent generation system (光電変換システム用の光増感色素担持型セルロース誘導体のラングミュア・ブロッジェット (LB) 膜に関する研究)		
(論文内容の要旨) セルロースは、D-グルコピラノースがβ-1,4グリコシド結合した多糖類であり、規則正しい整然とした化学構造を有している。最近、この化学構造の特徴を利用して、セルロースを機能性官能基の配列のための足場材料とするセルロースの新しい利用法の提案が行われている。その一例として、光増感色素の配列が要求される有機系太陽電池の光電変換薄膜への応用を目指した光増感色素担持型セルロース誘導体の開発がある。これまでに、ポルフィリン担持型セルロース誘導体が合成され、そのラングミュア・ブロッジェット (LB) 膜が高い光電変換能を示すことが報告されている。しかしながら、その誘導体の光電変換能は、ポルフィリンの吸収波長領域 (400-450 nm) に限定され、太陽光の有効活用を考えた場合、未だ不十分であった。そこで、本論文では、利用波長領域を広げるべく、ポルフィリンとは異なる吸収波長を有する光増感色素 (フタロシアニン、スクアライン、ルテニウム錯体) を担持した新規セルロース誘導体を合成し、それらのLB膜の光電変換能評価を行った結果を全5章に取りまとめている。 第1章では、亜鉛-フタロシアニン担持型アルキルセルロース誘導体の合成とそのLB膜の光電変換能の評価が行われている。本章では、当該誘導体の合成は、セルロース分子上のフタロシアニンの環化反応を利用して行われている。当該誘導体のLB膜は、600-700 nmの波長領域で光電変換能を示したものの、その光電流密度は低かったとしている。 第2章では、第1章の誘導体の光電変換能を改善すべく、別の亜鉛-フタロシアニン担持型セルロース誘導体の合成とそのLB膜の光電変換能の評価が行われている。本章では、当該誘導体の合成は、セルロース分子と亜鉛-フタロシアニンのモノカルボン酸のエステル化を用いて行われている。また、誘導体中のLB膜形成性を付与する置換基の光電変換能への影響について、長鎖アルキル基と長鎖アシル基の2つの場合の比較も行われている。その結果、当該誘導体のLB膜の光電流密度は、第1章の誘導体のLB膜の値より向上し、また、長鎖アシル基の誘導体のLB膜の光電流密度は、長鎖アルキル基のLB膜の値より高かったとしている。 第3章では、スクアライン担持型アシルセルロース誘導体の合成とそのLB膜の			

光電変換能の評価が行われている。当該誘導体の合成は、セルロース分子とスクアラインのモノカルボン酸のエステル化を使用して行われている。当該誘導体のLB膜は、550-700 nmの波長領域で光電変換能を示し、その光電流密度は、第2章の長鎖アシル誘導体と同程度であったとしている。

第4章では、ルテニウム錯体担持型アルキルセルロース誘導体の合成とそのLB膜の光電変換能の評価が行われている。当該誘導体の合成は、アセトアセチル化セルロース誘導体とジ（ビスビピリジル）ルテニウムジクロライドの錯体化を用いて行われている。当該誘導体のLB膜は、450-600 nmの波長領域で光電変換能を示し、第2章の長鎖アルキル誘導体と同程度であったとしている。

第5章では、亜鉛-フタロシアニンの光安定性が著しく低いことが判明したため、新たにパラジウム-フタロシアニン担持型アシルセルロース誘導体の合成とそのLB膜の光電変換能の評価が行われている。当該誘導体の合成は、セルロース分子とパラジウム-フタロシアニンのモノカルボン酸のエステル化を用いて行われている。当該誘導体のLB膜は、600-700 nmの波長領域で光電変換能を示し、その光電流密度は、第2章の誘導体と比較して、大きく改善されたとしている。

以上の結果、ポルフィリン担持型セルロース誘導体を補完する新たな光増感色素担持型セルロース誘導体を揃えることができたとしている。

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、ポルフィリン担持型セルロース誘導体のLB膜が高い光電変換能を有することが報告されているものの、太陽光を光電変換に有効利用するには、不十分であった。そこで、本論文では、利用波長領域を広げるべく、ポルフィリンとは異なる吸収波長を有する光増感色素を有するセルロース誘導体の合成とそれらのLB膜の光電変換能評価を行い、セルロースのバイオマテリアルベースの有機系太陽電池の光電変換膜への応用に関する提案が行われていた。

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) ポルフィリンとは異なる吸収波長を有する光増感色素（フタロシアニン、スクアライン、ルテニウム錯体）を担持した新規セルロース誘導体の合成法を確立した。
- (2) これらの新規セルロース誘導体のLB膜が、担持された光増感色素の吸収波長領域において、光電変換能を示すことを確認した。これにより、ポルフィリン担持型セルロース誘導体のLB膜で未利用であった波長領域の光を光電変換に利用することが可能になった。
- (3) 亜鉛-フタロシアニンの光安定性の改善には、セルロースへの担持、および中心金属のパラジウムへの変更が有効であることを見出した。

以上のように、本論文は、セルロースの化学構造を利用した新たな利用法を提案するとともに、セルロースの反応性、分析法、あるいはセルロース系LB膜のモルロジーなどに関する新たな基礎的知見を提供するものであり、セルロース化学、天然高分子化学、および光機能化学に寄与するところが多い。

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 27 年 3 月 12 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。

また、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

注) 論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。

ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表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（学位授与日から 3 ヶ月以内）