

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	分子間相互作用の変調に基づく結晶性セルロース集合体の構造制御と機能材料への展開
Title(English)	
著者(和文)	家高佑輔
Author(English)	Yuusuke Yataka
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10772号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:芹澤 武,石曾根 隆,大塚 英幸,高田 十志和,早川 晃鏡
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10772号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

# 分子間相互作用の変調に基づく結晶性セルロース集合体の構造制御と機能材料への展開

大学院理工学研究科 有機・高分子物質専攻 博士後期課程 家高 佑輔

最近、天然由来の結晶性セルロースからなるナノ材料が注目を集めているが、天然由来であるがゆえにその構造は限られており、機能化のための表面修飾には煩雑なプロセスが必要である。結晶性セルロース材料の利用可能性を拡大するためには、セルロースの構造や機能を自在に制御する新たな分子設計指針ならびに合成戦略の確立が望まれる。その際、セルロースを適切に誘導体化することにより、分子間相互作用の変調や機能性基の導入が達成できれば、新たなセルロース集合体の構築が期待できる。そこで本論文では、分子間相互作用の変調に基づき結晶性セルロース集合体の構造制御を達成し、新たな機能材料に展開することを目的とした。これを実現するために、酵素反応に基づくセルロースの化学合成に着目し、 $\alpha$ -グルコース 1-リン酸 ( $\alpha$ GIP) をモノマー、置換基や反応性基が導入されたグルコース誘導体をプライマー (反応の起点) とする、セロデキストリンホスホリラーゼ (CDP) による酵素合成系を用いた。

第 1 章「序論」では、本論文の背景と目的について述べた。

第 2 章「アルキル  $\beta$ -セルロシドからなるナノ集合体の酵素合成と構造制御」では、分子間相互作用の変調による結晶性セルロース集合体の構造制御を目的とし、CDP による酵素合成系のプライマーとして、鎖長の異なるアルキル基がアノマー炭素に導入されたグルコース誘導体を適用した。その結果、アルキル鎖長によって分子のパッキング様式が変化し、エチルおよびブチル基の場合は逆平行にパッキングしたセルロース II 型結晶を、ヘキシルおよびオクチル基の場合は平行にパッキングしたセルロース I 型結晶をそれぞれ形成した。さらにエチルおよびブチル基の場合は、単層構造からなる伸長したナノリボンが絡み合うことで、反応溶液がゲル化した。ヘキシルおよびオクチル基の場合、二分子膜構造からなるキラルなナノロッドあるいは不規則なナノシートをそれぞれ形成した。以上より、セルロースに導入したアルキル基により分子間相互作用を変調することで、異なるスケールでセルロース集合体の構造を制御できることが明らかになった。

第 3 章「アジド  $\beta$ -セルロシドからなる反応性ナノシートの酵素合成とポスト機能化」では、ポスト機能化可能な反応性のセルロース系ナノシートの創製を目的とし、CDP による酵素合成のプライマーとして  $\beta$ -グルコシルアジドを適用した。その結果、このプライマーが CDP により認識され、アジド基が表面に導入された反応性ナノシートを合成することができた。さらに、モデル分子として 1-エチニルピレンを用いてクリック反応させた結果、ナノシート表面にピレンを導入できた。得られたピレン修飾反応性ナノシートは、ナノシートの会合特性に応じて 1-エチニルピレン単体では示さない光学特性を示し

た。以上より、反応性基をもつプライマーを利用したセルロース系ナノシートの酵素合成と引き続くポスト機能化により、セルロースからなる機能性二次元ナノマテリアルを創製できることが明らかになった。

第4章「アジドエチル  $\beta$ -セルロシドからなる反応性ハイドロゲルの酵素合成とポスト機能化」では、ポスト機能化可能な反応性のセルロース系ハイドロゲルの創製を目的とし、CDPによる酵素合成のプライマーとして2-アジドエチル  $\beta$ -D-グルコピラノシドを適用した。その結果、このプライマーがCDPにより認識され、アジド基が導入された反応性ハイドロゲルを合成することができた。モデル分子として1-エチニルピレンを用い、クリック反応させた結果、ハイドロゲルにピレンを導入できた。以上より、反応性基をもつプライマーを利用したセルロース系ハイドロゲルの酵素合成と引き続くポスト機能化により、セルロースからなる機能性ハイドロゲルを創製できることが明らかになった。

第5章「気-液界面におけるオクチル  $\beta$ -セルロシドからなる単分子膜とその機能」では、オクチル  $\beta$ -セルロシドの気-水界面における集合挙動を明らかにすることを目的とし、水面における自発的な単分子膜形成とその機能について評価した。その結果、オクチル  $\beta$ -セルロシドが経時的に水面に自己集合し、結晶性単分子膜を自発的に形成することが明らかにナッタ。オクチル  $\beta$ -セルロシドの単分子膜で覆われた水滴を収縮させたところ、水滴がたわむバックリング現象が観察された。さらに、この水滴が疎水性基板に吸着すること、その三次元形状を制御できること、水滴を物理的な接触させることで二分子膜が形成できることなどを見いだした。以上より、オクチル  $\beta$ -セルロシドは、水面で自発的に単分子膜を形成する特性を有し、この単分子膜が高い力学的強度をもつことが明らかになった。

第6章「結論および今後の展望」では、本論文の結論と今後の展望について述べた。