

Au 基板上に調製したセルロース自己組織化薄膜の X 線結晶構造解析

X-Ray Crystallographic Analysis of Thin Cellulose Layer Self-Assembled on Au Substrate

北岡卓也^a、横田慎吾^a、杉山淳司^b

Takuya Kitaoka^a, Shingo Yokota^a, Junji Sugiyama^b

^a九州大学, ^b京都大学

^aKyushu University, ^bKyoto University

還元末端選択的に S 誘導体化したセルロース分子を、Au 基板上に化学吸着させることで平行鎖のセルロース自己組織化膜を調製し、大型放射光施設 SPring-8 の BL13XU において、視斜角入射 X 線回折測定による構造解析を試みた。高輝度放射光を用いることで、構造型多糖分子の結晶性薄膜を膜状のまま解析可能となり、セルロース分子鎖の基板への固定角度や分子集合状態・配向状態に関する構造情報の獲得に期待が持たれる結果を得た。

Self-assembled cellulose layer with a parallel chain arrangement was successfully prepared on a gold substrate by the spontaneous chemisorption of cellulose derivatives whose reducing end groups were selectively sulfur-modified. The thin cellulose layer was analyzed by grazing incidence X-ray diffraction at the SPring-8 BL13XU, and it was indicated that the synchrotron radiation is allowed to elucidate its detailed crystalline structure at a film state. Nano-architectures of structural polysaccharide are expected to have novel applications in various fields, and the SPring-8 BL13XU is a powerful tool for the structural analysis.

背景と目的

植物細胞壁の骨格を成す構造型多糖分子のセルロースは、豊富で再生可能な有機資源であるだけでなく、強力で規則的な分子間相互作用に基づく階層構造化によって、非常にユニークな材料特性を示す。特に近年、セルロース材料表面のナノ構造とその界面機能が注目されているが、従来法[1, 2]では熱力学的制約のため、天然結晶のセルロース I 型(平行鎖構造)を人工的に再現できない。構造型多

糖の結晶制御は、多糖類の機能イノベーションに向けた要の技術であり、ナノテクノロジーを駆使した新材料創出が期待されている。

本研究では、セルロース分子鎖の一端(還元末端)にのみ Au 表面に化学吸着するチオケトン基を導入することで、分子鎖ベクトルを同一方向に配列させたセルロース自己組織化膜を調製し、視斜角入射 X 線回折(GIXD: Grazing Incidence X-ray Diffraction)により、膜状で構造解析を行った。

実験

80% *N*-メチルモルフォリン-*N*-オキシド水溶液中で、セルロース(重合度: 200)の還元末端にチオセミカルバジド(TSC)を修飾した。

TSC 化セルロース溶液中に Au 蒸着マイカ基板(Molecular Imaging)を浸漬した後、物理吸着したセルロース成分を十分に洗浄し、セルロース自己組織化膜を得た。

In-plane GIXD 測定は、薄膜構造評価用の X 線回折装置(ATX-G, Rigaku)を用いて行った。使用したエネルギー(波長)は 8.0467 KeV (0.107325 nm)で、X 線の入射角は 0.1° とした。得られた回折ピーク位置より、Bragg の式を用いて結晶格子面間隔(d)を算出した。

結果および考察

これまでに、膜切片の電子線回折測定により、Au 蒸着 Si 基板上のセルロースが平行鎖の I 型結晶構造を持つことが強く示唆されている。しかし、今回 Au(111)蒸着マイカ基板上に調製したセルロース膜の X 線回折プロファイルでは、セルロース由来のピークを検出することはできなかった(Fig. 1a)。その原因の一つとして、基板のマクロな歪みが大きく、Au(111)面やマイカ由来の回折が強く検出されたことが挙げられる。しかし、対象として高結晶性セロオリゴ糖パウダーを同基板上に堆積させたところ、セルロース II 由来の回折ピークが検出されたことから(Fig. 1b)、In-plane GIXD の解析手法としての有効性が示された。今後は基材の歪みを補正し、膜の結晶性を向上させることで、詳細な構造解析が可能になると思われる。

一方、ポリマー処理した酸化 Si ウェハ上にセルロース/NMMO 溶液より調製したスピン

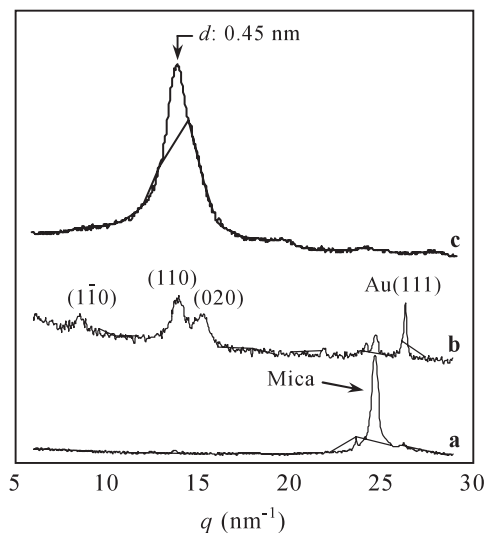


Fig.1 In-plane XRD patterns of self-assembled cellulose layer (a) and cellulose crystal powder (b) on Au(111)/mica substrates, and spin-coated cellulose film on poly(diallyldimethylammonium chloride)-treated silicon oxide plate (c).

コート膜については、ラボレベルの X 線回折装置では検出不可能であったセルロース由来の回折ピークが得られた。さらに、典型的なセルロース II 構造の回折パターンとは異なり、 $d = 0.45$ nm の位置に回折ピークが検出された(Fig. 1c)。このことは、基板上のポリマーとセルロース間の界面相互作用が、セルロースの分子集合構造に影響していることを示唆している。

今後の課題

今回、GIXD 測定がセルロース薄膜に対する強力な分析手法であることが確認された。今後は厚い Si ウェハに Au 蒸着を施し、高平滑性の基板を用いて再検討することで、セルロース結晶膜の詳細な構造を明らかにしたい。さらに、構造解析結果を造膜条件にフィードバックし、膜構造の制御を試みる予定である。

参考文献

[1] S. Gunnars, L. Wågberg, and M. A. Cohen

Stuart, *Cellulose* **9** (2002) 239

- [2] E. Kontturi, P. C. Thüne, and J. W. Niemantsverdriet, *Langmuir* **19** (2003) 5735