

論文審査の結果の要旨

氏名 田中 隆嗣

本論文は七章から構成されており、炭素クラスターの化学修飾法の開発とその物性評価、および応用について論じている。

第一章では、これまでの炭素クラスターの物性、化学修飾法、化学修飾炭素クラスターの応用について概説しており、特異な物性を持つ炭素クラスターは化学修飾を施すことで応用の可能性が広がることを述べている。すなわち炭素クラスターの化学修飾法の開発と得られる化学修飾炭素クラスターの応用研究が重要な研究課題であることを示している。

第二章では、極性溶媒の添加を鍵としたテトラアミノフラレンエポキシドの効率的合成法の開発について述べている。アミノフラレンは有用な生理活性を持つもののその効率的合成法がないことから、応用研究が困難であった。本反応は反応溶媒中にジメチルスルホキシド (DMSO) を添加することで光照射することなく効率的にテトラアミノフラレンエポキシドを与える。DMSO は大きなドナー数と誘電率から基底状態[60]フラレンへの脂肪族アミンからの一電子移動を促進する効果があることが示されている。本反応は簡便な操作と光照射を必要としないことから大きなスケールでの合成も容易に達成されている。

第三章では、過酸化物を用いたテトラアミノフラレンエポキシドの合成と、[70]フラレンのアミノ化反応について述べられている。第二章で開発した反応を詳細に検討する中でアミンの付加反応で副生した過酸化物がさらに付加反応を促進していることを見いだし、この知見をもとに酸素を脱気した反応混合物へ穏やかなクメンヒドロペルオキシドを添加することで目的とするテトラアミノフラレンエポキシドが効率的に得ている。工業スケールでは有機溶媒は酸素と接触することで爆発を引き起こす可能性があることから、酸素を使わない本手法は化学修飾フラレンの大量供給法の一つとなりうる。この手

法を[70]フラーレンに適用したところ光照射下、モノオキシジアミノフラーレンを得ている。高次フラーレンを用いた本反応はフラーレンと同様の構造を末端に持つカーボンナノチューブへの適用が期待できる。

第四章では、水溶性カーボンナノチューブ会合体の合成、精製、構造決定、および細胞毒性について述べられている。本研究で用いられたカーボンナノチューブはカーボンナノホーン会合体と呼ばれる炭素クラスターで炭素微粒子の毒性試験を行うにふさわしい性質を持っている。フラーレンのアミノ化反応で得られた知見をもとにカーボンナノホーン会合体のアミノ化反応を開発し、水溶性のアミノナノホーン会合体を得ている。アミノナノホーン会合体は水に高い濃度で溶解、このことを利用してナノ粒子の毒性に關与する物性すべてを決定している。詳細に構造決定されたアミノナノホーン会合体を用いて哺乳動物細胞の細胞毒性試験を行った結果強い毒性は認められなかった。本研究で得られたアミノナノホーン会合体は炭素微粒子の毒性評価を行う際の標準物質とすることができ、カーボンナノチューブの毒性を初めて決定したことは意義深い。

第五章では、カーボンナノチューブ内に内包された有機小分子の透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた画像化について述べている。分子の三次元的構造や動的変化は分子科学の基礎であるが、これらの情報を単分子観察によって画像として実験的にとらえる手法はできなかった。本研究では、カルボランを標識分子として導入したアルキルカルボランを設計、合成した後、酸化開口した単層カーボンナノチューブへと内包させ TEM 観察している。得られた TEM 像から形状、コントラスト、スペクトル分析を行うことで目的分子が画像化されていることを確認している。さらに分子の連続観察を行うことで構造変化、並進運動の様子を画像化している。本研究で示されている単分子観察は原子レベルで現象を分析でき、新たな分子の振る舞いの情報を与える重要な手法である。

第六章では、芳香族アミド化合物の画像化について述べている。フラーレンピレンアミドを液相で単層カーボンナノチューブへと導入した後 TEM 観察を行い単分子画像を得ている。構造変化も画像化しており、回転する結合を議論している。アミド結合が画像化できたことでペプチドやタンパク質の画像化が期待される。

第七章は本研究の総括である。フラーレンやカーボンナノチューブの新規化学修飾法の開発、得られた化学修飾カーボンナノチューブ会合体の構造決定および細胞毒性評価、酸

化カーボンナノチューブ内に内包した有機小分子の画像化についてまとめている。

なお、本論文第二～六章は中村栄一博士および磯部寛之博士などとの共同研究であるが、研究計画および検討の主体は論文提出者であり、論文提出者の寄与が十分であると認められる。

本研究は化学修飾炭素クラスターの合成法を開発することで、安定した供給を可能とした。さらに化学修飾炭素クラスターの特異な特徴を利用した研究を行うことで、化学修飾炭素クラスターの新たな応用の可能性を示している。したがって、本論文は博士（理学）を授与できる学位論文として価値のあるものと認める。