

論文審査の結果の要旨

氏名 山田 純也

本論文は四章から構成されており、非共有結合的相互作用を用いた表面ナノ構造の分子レベルの精密修飾法の開発について論じている。

第一章では、溶解性や他の物質との親和性の向上を目的とした物質表面の非共有結合的修飾法について、両親媒性分子からなる超分子ナノカプセル及びナノカーボンに焦点を当て、現行手法である表面への非特異的分子吸着の問題点を論じた上で、分子レベルで吸着状態を制御することによる高効率な非共有結合的物質表面修飾法の開発という本研究の目的を述べている。そして、種々の両親媒性分子からなるナノ構造体とその応用、フラーレンやカーボンナノチューブに代表されるナノカーボンの持つ特異な構造や性質、またこれまで知られている種々の非共有結合的修飾法について概説している。さらに、本論文の中で構造同定に活用した高分解能電子顕微鏡による有機分子観察に関して、その背景について述べている。

第二章では、超分子ナノカプセルに対し簡便にタンパク質との結合能を付与する手法としての、タンパク質リガンド分子による表面修飾法の開発について述べている。従来の脂質からなるリポソームの非共有結合的表面修飾では、カプセル膜形成と膜へのリガンド分子結合の駆動力がどちらも疎水性相互作用であるために、リガンド分子の競合的結合により膜構造が不安定化するという問題があった。山田氏は異なる分子間相互作用を膜形成とリガンド分子の結合に用いることを立案し、フッ化炭素鎖を持つ水溶性五重付加型フルオラスフラーレンアニオンからなるフルオラスベシクルに着目した。このフルオラスフラーレンは、フラーレン部位が π - π 相互作用で安定な膜構造を形成すると共に、側鎖のフッ化炭素鎖を表面に向けてベシクル構造をとる。そこでフッ化炭素鎖間に特異的に働くフルオラス相互作用を用いることで、フッ化炭素標識したリガンド分子を高い密度で簡便にベシ

クル表面に導入することに成功した。さらに表面に導入したリガンド分子を介したベシクル表面へのタンパク質分子の結合にも成功し、そのカプセル型構造が維持されていることを電子顕微鏡観察にて明らかにした。本研究は超分子ナノカプセルの生体応用への道を拓くものである。

第三章では、カーボンナノホーン (CNH) 粒子の表面形状選択的な修飾及び、それによる極微量な分散剤による粒子の親水化に関して述べている。単層カーボンナノチューブの新形態として近年商品化もされた CNH 粒子は生体応用などが期待されながらも化学修飾の位置選択性に乏しく、また水中で極めて凝集し易いという欠点がある。従来非共有結合的手法では非特異的な分子吸着は避けられず、また分散にも多量の界面活性剤が必要であった。山田氏は CNH 先端の曲面構造がフラーレンに類似であることに着目し、従来小分子に対する分子認識と包接に用いられていたホスト-ゲスト相互作用を応用することで、フラーレンと錯形成することが知られている親水性のホスト分子であるシクロデキストリン (CD) を用いて、ホーンの先端選択的な修飾とそれによる極微量な CD による親水化に成功した。CD と CNH 先端とのホスト-ゲスト錯体の形成と CNH 粒子の分散との関係を、サイズの異なる CD を用いてバルクでの分散安定性の評価、および並行して透過電子顕微鏡を用いた錯体観察による分子の結合状態の評価を行い、原子分解能での錯体の観察及び CD の分子構造の動的解析に成功すると共に、CD の結合状態が CNH 粒子の分散安定性に大きく寄与していることを明らかにした。本研究は CNH 粒子の工業的応用に貢献するのみならず、固体表面の形状選択的修飾という新たな化学領域を拓くものである。

第四章は本研究の総括である。フルオラス相互作用とホスト-ゲスト相互作用という特異的な分子間相互作用に着目し、分子設計まで立ち返り分子を合成すると同時に評価系を確立しつつ、表面ナノ構造の分子レベルの精密修飾による、修飾効率や続く機能発現の面で優れた新たな手法を開発したことについてまとめている。

なお、本論文第二章は中村栄一博士、原野幸治博士、および水野慎一郎氏、第三章は中村栄一博士、原野幸治博士、柴田直哉博士、および熊本明仁博士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。

本研究は表面ナノ構造の非共有結合的修飾において、修飾効率や続く機能発現の面で優

れた新たな手法を開発することにより，超分子ナノカプセルやナノカーボンの応用面での可能性を広げること成功したものである．また，表面の分子レベルの吸着構造が超分子ナノカプセルやナノカーボンの物性に与える影響に関して，有機合成化学的手法から電子顕微鏡観察を用いた微小構造解析まで駆使して研究し多くの知見を与えた．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．