

# 論文審査の結果の要旨

氏名      ゴルゴル    リカルド    ミゾグチ

本論文は六章から構成されており、化学修飾炭素クラスター界面における階層化システムの構築と制御について論じている。

第一章では、高度な分子設計・合成に基づいた化学修飾炭素クラスターからなる分子集合体の機能開発という本研究の目的を明らかにし、本研究の背景としてこれまでに知られているメゾスコピック領域にある種々の分子集合体の機能、また化学修飾炭素クラスターの持つ特異な構造や性質について概説している。また、化学修飾炭素クラスターを用いた集合体の機能開発の意義について述べている。

第二章では、両親媒性フラーレンから形成される二重膜ベシクルについて、膜内部への疎水性分子の可溶化能および選択性について述べている。脂質二重膜の可溶化能が限定的で、疎水性分子が取り込まれることによって膜が不安定化されることが問題とされてきたが、高い安定性をもつフラーレン二重膜を用いることで種々の疎水性分子の可溶化に成功している。可溶化した蛍光色素の蛍光が強く消光することから芳香族分子はフラーレン膜内に結合し、フラーレンに囲まれた疎水空間が芳香族分子を優先的に認識することを明らかにした。さらに、両親媒性フラーレンに置換基を導入することで、膜内部の性質を設計し、可溶化能や選択性の制御に成功している。これらの結果から、フラーレンベシクルはデザイン可能な疎水性環境を提示する、水中での新たなメゾスコピック自己集合系であることが示された。

第三章では、フラーレンの規定するナノスケールの空間上での重合反応の開発について述べている。流動性の高い脂質二重膜を重合反応の場として用いると相分離が起りやすいため、ナノスケールでのポリマー制御合成は困難であったが、剛直な骨格をもつフラーレン二重膜を用いることで、高度に構造が制御されたポリマーの合成に成功している。また、ベシクルの表面置換基と基質の親和性によって開環重合反応の場所とそこで生成するポリマーの形状が大きく変化することも明らかにした。このように、剛直な骨格を有するフラーレン二重膜にポリマーの成長を制御する手法を確立したことで、ナノスケールの反応場を様々な触媒反応へと応用できると考えられ、非常に意義深い研究結果である。

第四章では、フラーレン二重膜ベシクル上での金ナノ粒子の配列制御について述べている。静電相互作用によるベシクルの表面修飾は凝集を起こす原因として広く知られているが、ここでフラーレンベシクルが水中に形成する界面の自由エネルギーの減少を吸着の駆動力として利用することで、ベシクル上に金ナノ粒子を高密度に集積化させることに成功している。さらに、ベシクル表面上でナノ粒子をさらに成長させることも可能であり、ナノ粒子同士の表面プラズモン共鳴のカップリングを観測することに成功している。このハイブリッド構造は高塩濃度条件下でも凝集せず非常に安定であるため、新たな薬物送達システムの開発に有用である。

第五章では、高分解能電子顕微鏡による単一の有機分子で修飾されたカーボンナノホーンの観察技術の開発について述べている。有機単分子の電子顕微鏡観察においては測定温度がその立体配座変換の速度に影響を与えないため、電子顕微鏡で有機単分子の動きを観察することが困難であったが、新たな分子デザインと測定条件を用いることで、複雑な有機分子の段階的な立体配座の変化を観察することに成功している。また、画像解析により分子の動きを定量化する方法を確立し、これを用いて分子動力学の観点から有機単分子の動画を解析することで、観察された分子の動きが高エネルギー配座から低エネルギー配座への変化であることを明らかにした。このような有機単分子の動的挙動を研究できる実験手法は他に例がなく、有機分子の構造解析と配座変化の研究に大変有用である。

第六章は本研究の総括である。化学修飾炭素クラスターが持つ特異な構造や性質をメゾスコピック系の化学に活かし、選択的な分子可溶化、ポリマーの形状制御合成、曲面上での無機ナノ粒子の配列制御、また有機単分子の動的観察を達成したことについてまとめている。

なお、本論文第二～五章は中村栄一博士・原野幸治博士、第四章は坪田拓也氏、第五章は柴田直哉博士・熊本明仁博士・Emrah Yücelen 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判断する。

本研究は化学修飾炭素クラスター界面における階層化システムを開発することにより、炭素クラスター集合体の機能性を広げることに成功したものであり、ナノ空間やイメージング等へ応用する上で適用可能な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。