

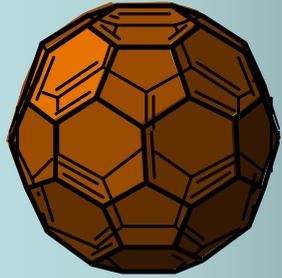
フラーレンおよびカーボンナノチューブの可溶化とその光物性評価

池田 篤志

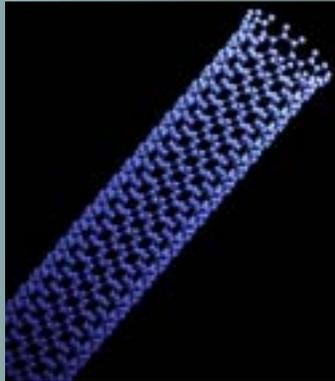
奈良先端科学技術大学院大学
物質創成科学研究科

2005・12・7 第12回 NAIST 産学連携フォーラム

フラーレンおよびカーボンナノチューブの特徴



[60]フラーレン
(C_{60})



単層カーボン
ナノチューブ
(SWNT)

● C_{60} およびSWNTの特性

- 特異的な 電子雲の非局在化
- 大きな電子親和力
- 比較的小さなイオン化エネルギー

⇒ 半導体材料・超伝導材料・
光電材料・医療材料など

● C_{60} および SWNT の欠点

- 特定の有機溶媒にのみ溶解
- 水を含む極性溶媒に不溶

⇒ 取り扱いが困難

● 水溶性 C_{60} および SWNT の応用

⇒ 医薬化学への応用

- DNA 光切断
- HIV プロテアーゼ阻害剤
- etc.

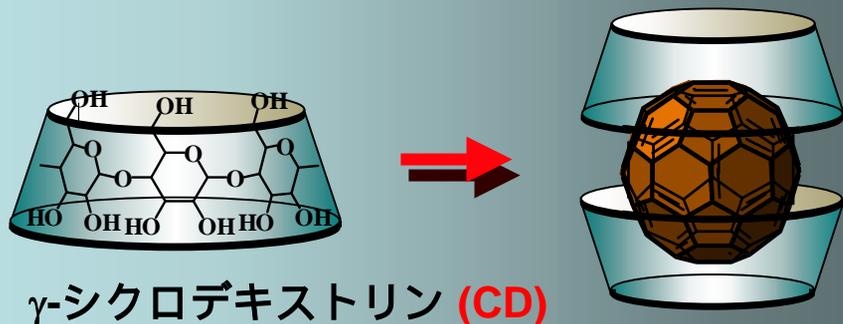
⇒ 材料化学への応用

⇒ 化粧品への応用

- 抗酸化作用

ホスト-ゲスト錯体の利用

3. 水溶性ホスト分子による水溶化



γ -シクロデキストリン (CD)

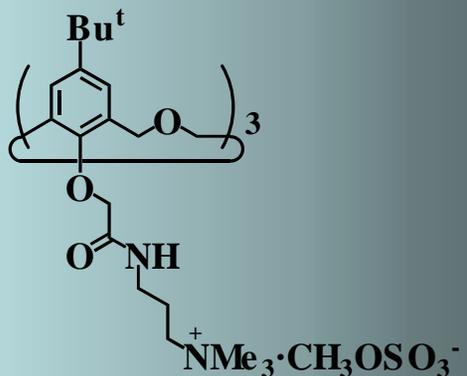
T. Anderson, K. Nilsson, M. Sundahl, G. Westman, O. Wennerstrom, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 604.

● ホスト-ゲスト化学的手法の利点

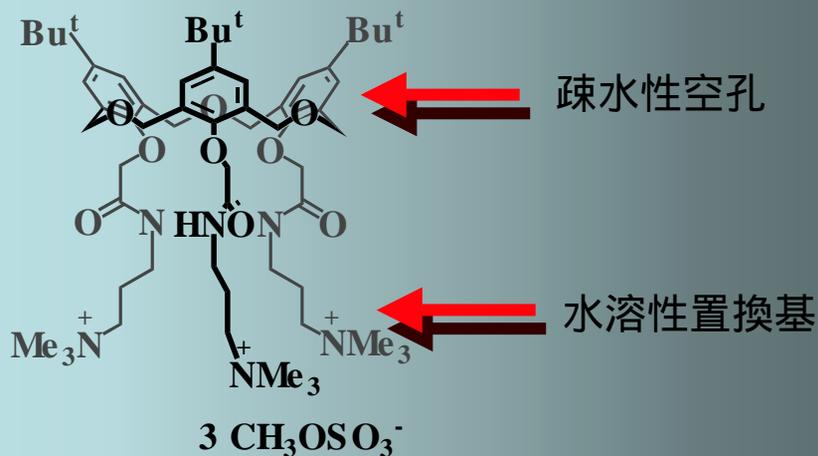
- 未修飾の C_{60} を利用できる
- C_{60} 同士の会合の制御
- 光二量化などの制御

● -CDを利用する上での問題点

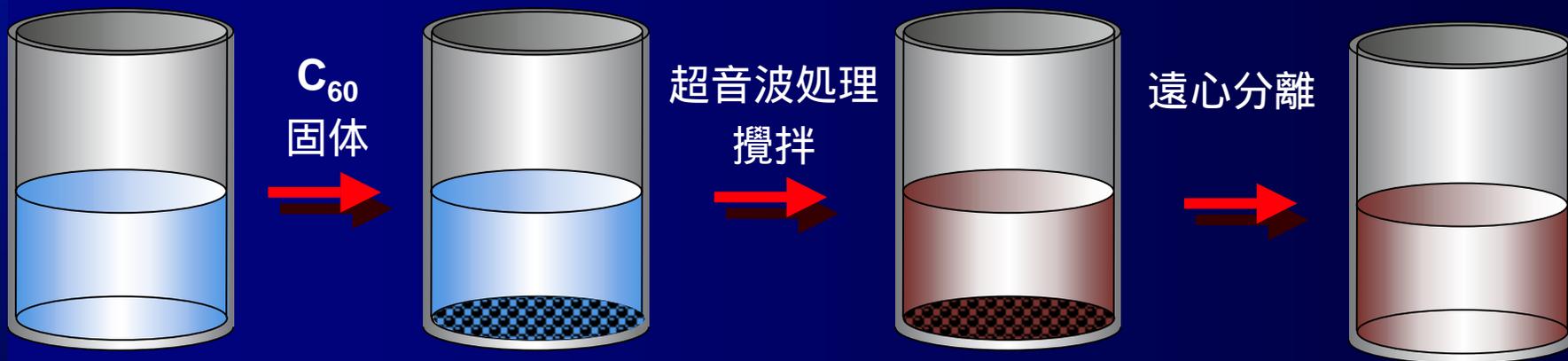
- 選択的な官能基の導入が困難
- 修飾CDの C_{60} 包接能の低下



水溶性ホモオキサカリックス[3]アレーン (CA)



固-液抽出によるCA-C₆₀ 錯体水溶液の準備



CA を含む
水溶液

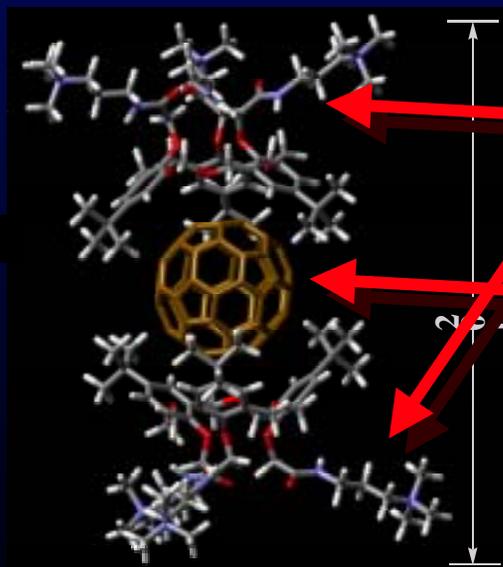
● この操作には約1週間必要

[C₆₀] = 1.0 mM
数ヶ月安定



CA-C₆₀
錯体

CA-C₇₀
錯体



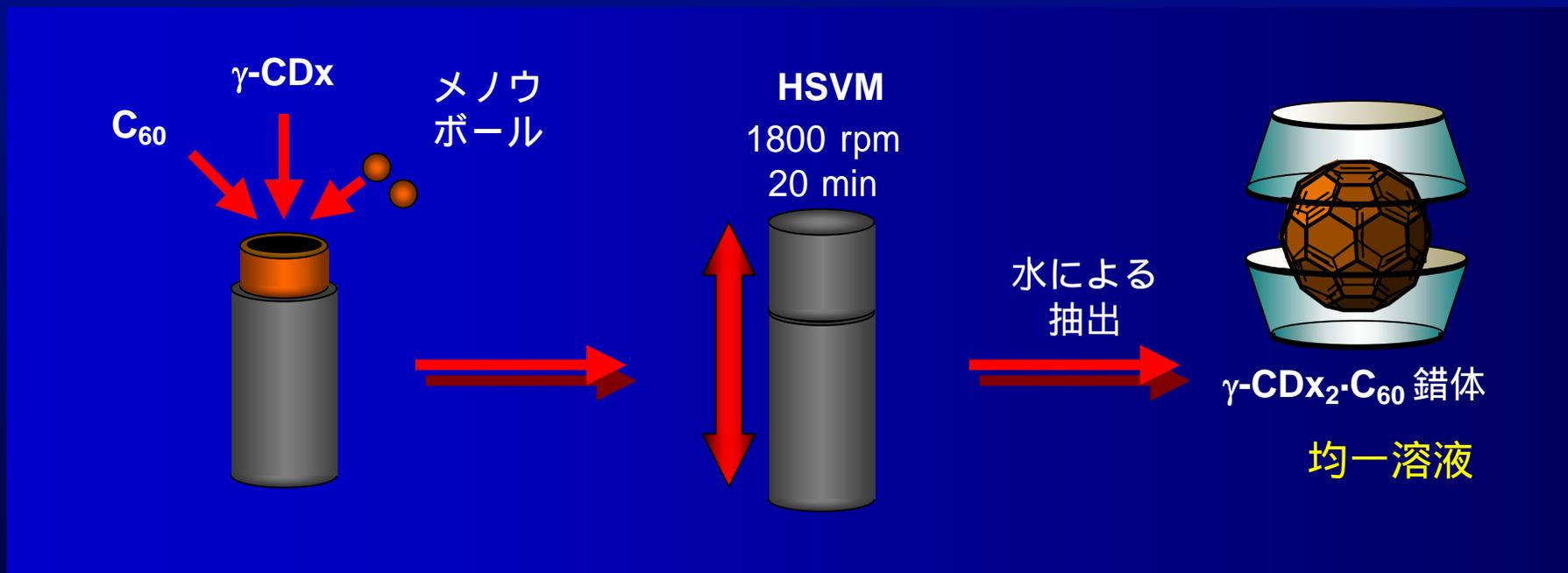
6つのカチオン部位

C₆₀の孤立化

CA-C₆₀
2:1 錯体

A, Ikeda, T. Hatano, M. Kawaguchi, H. Suenaga, S. Shinkai, *Chem. Commun.*, **1999**, 1403.

高速振動粉砕法 (HSVM) による γ -CDx₂·C₆₀ 錯体の調製



K. Komatsu, K. Fujiwara, Y. Murata, T. Braun, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1999, 2963.

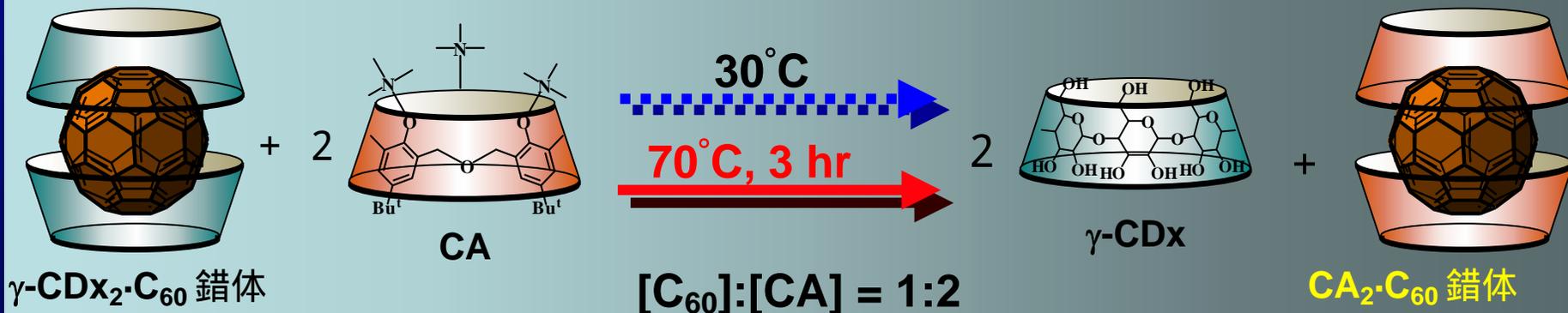
約 1 時間で
準備できる

応用が難しい

1. γ -CDx に官能基を選択的に修飾することが困難
2. その γ -CDx 誘導体はもはや C₆₀ を包接できない

時間の短縮を目指して

● 交換反応



● 30

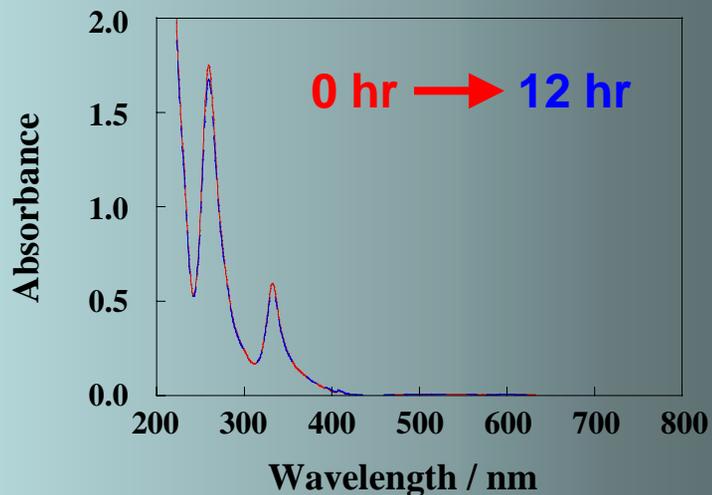


図 . CA添加による可視-紫外吸収スペクトル変化 (30)

● 70

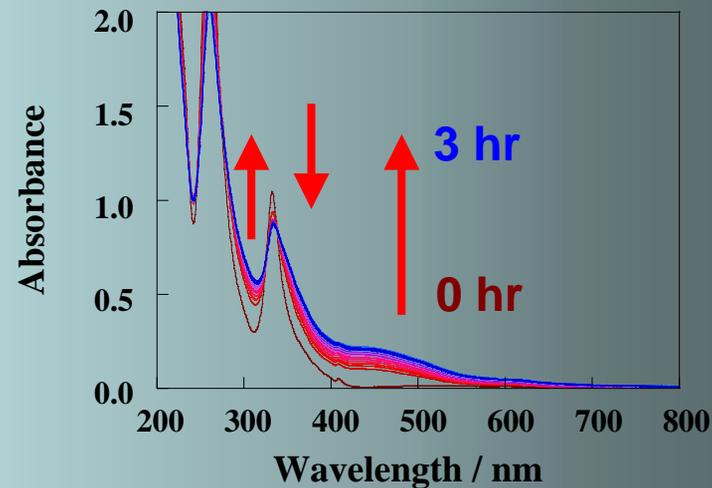
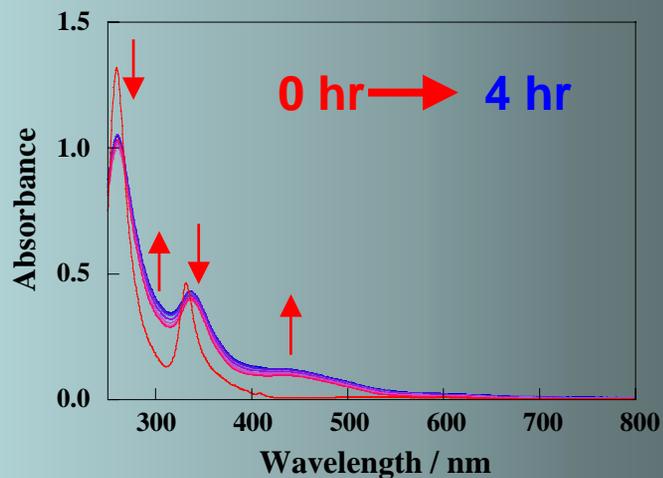
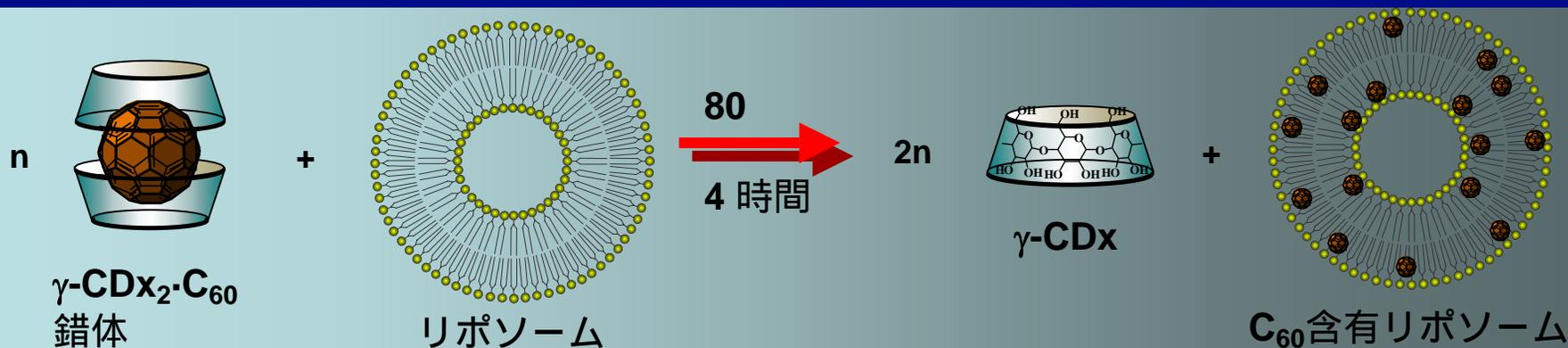
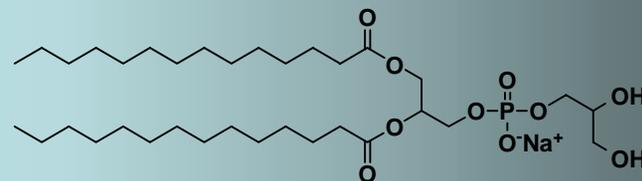
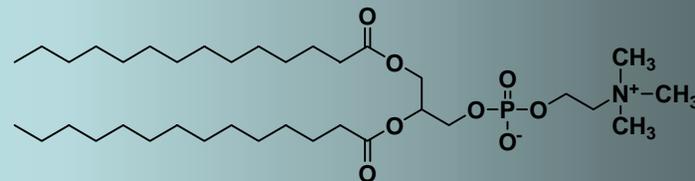
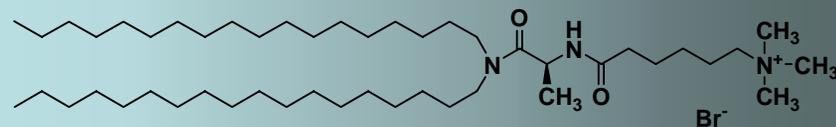


図 . CA添加による可視-紫外吸収スペクトル変化 (70)

交換反応による C₆₀ 含有リポソームの調製



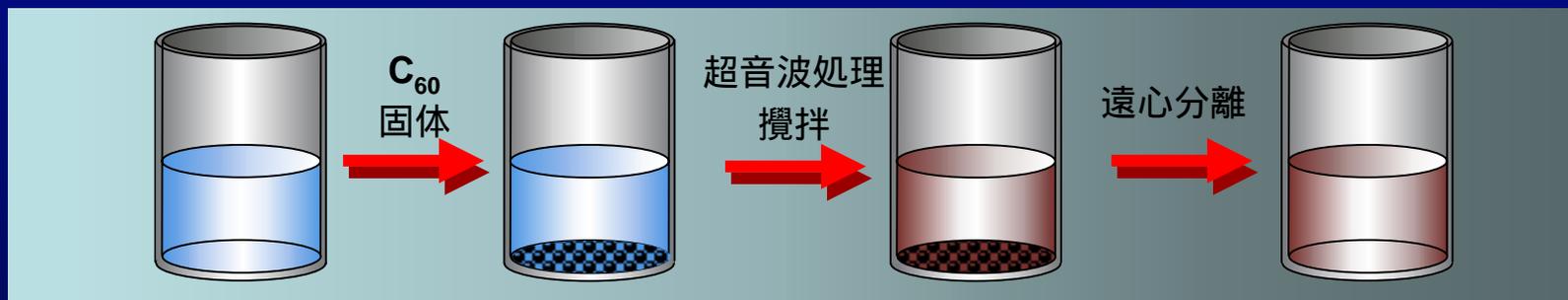
図．リポソーム1添加による可視-紫外吸収スペクトル変化 (80)



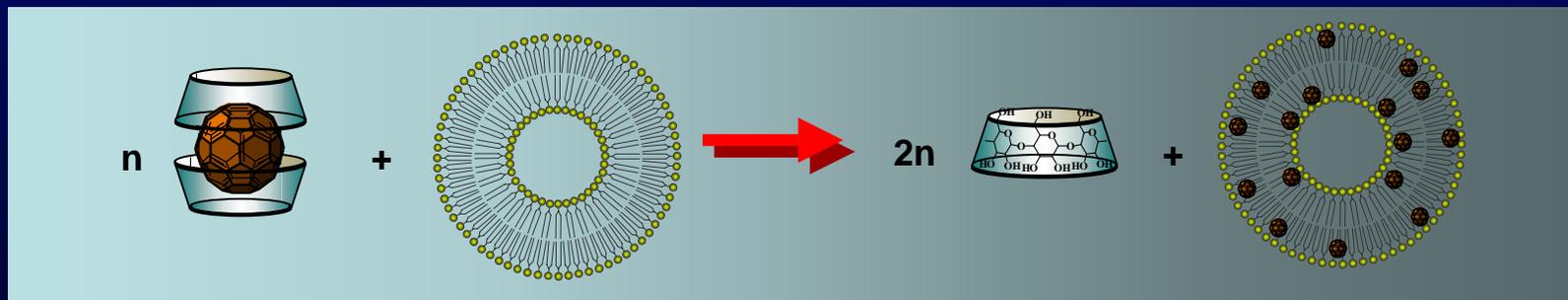
3 (アニオン性)

C₆₀ 水溶化のまとめ

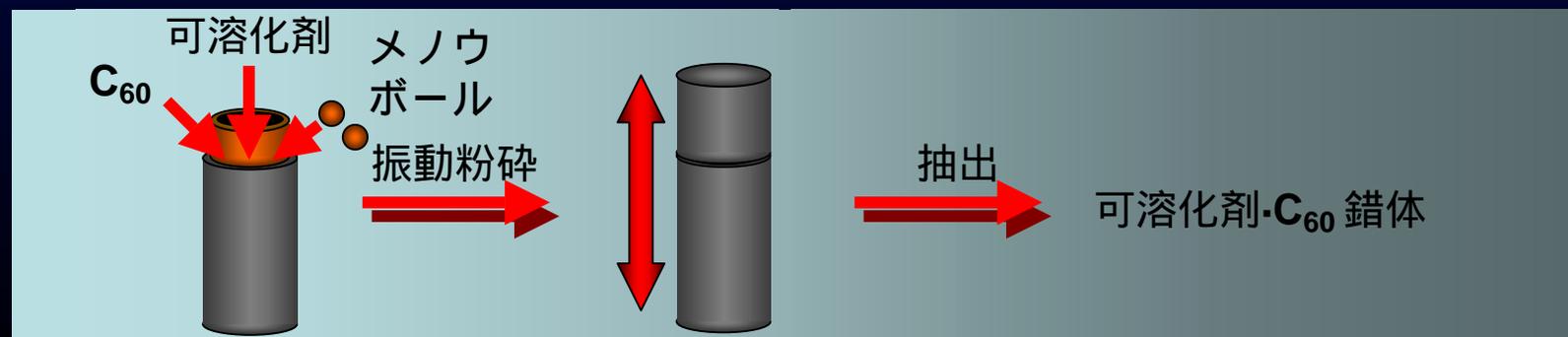
1-1. 固-液抽出法



1-2. 交換反応

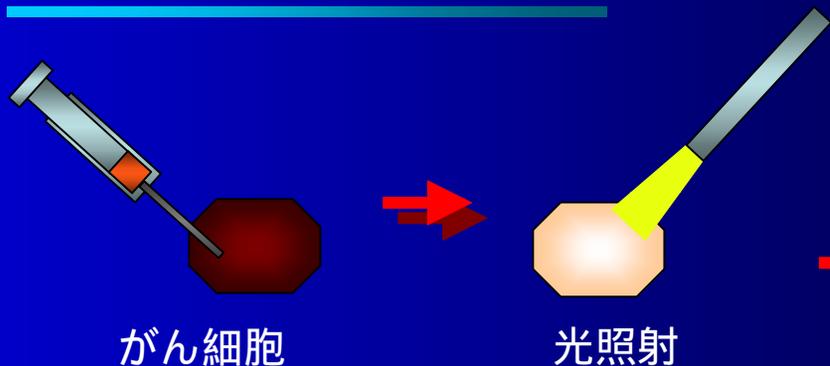


1-3. 高速振動粉碎法



DNA光切断

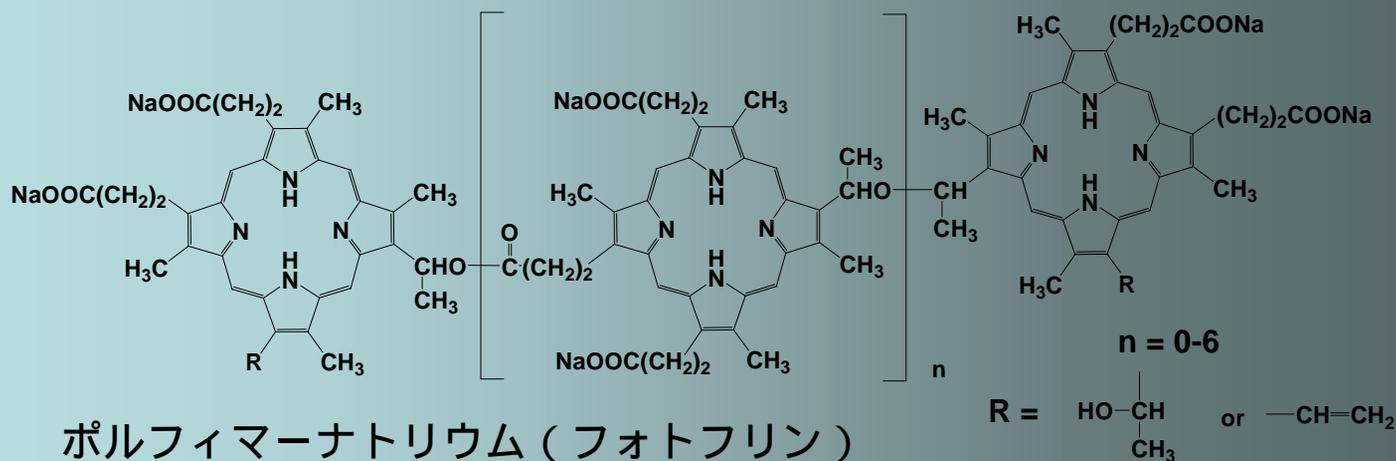
● 光線力学治療法 (PDT)



- 臓器が温存できる
- 1回の施行で根治が期待できる
- 患者への侵襲が少ない

PDT 薬剤を 1 回静脈内注射し、4
8 ~ 72 時間後レーザー光を病巣部
位に照射する

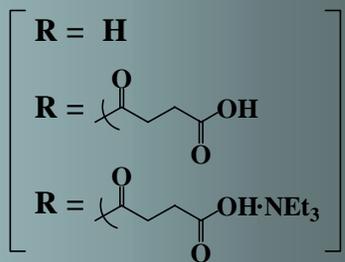
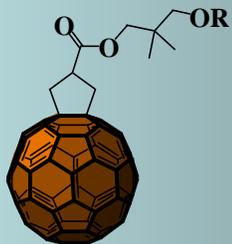
● PDT 薬剤



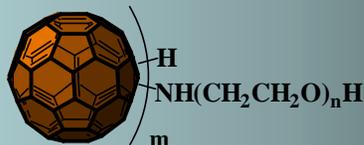
C₆₀ によるDNA光切断

C₆₀ を使用する利点

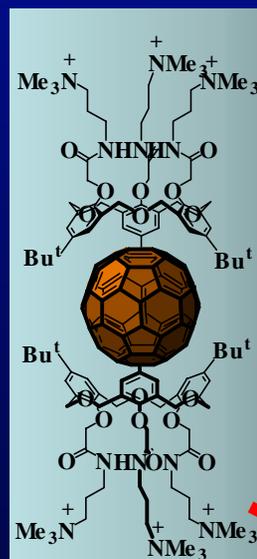
- C₆₀ は可視光で励起できる
- 他の部位に影響の出る紫外光を利用しなくてもよい
- 光線力学治療 (PDT) 法への適用が期待される



H. Tokuyama, S. Yamago, E. Nakamura, T. Shiraki, Y. Sugiura, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7918 (1993).

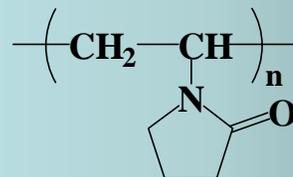


Y. Tabata, Y. Murakami, Y. Ikada, *Fullerene Sci. and Technol.*, **5**, 989 (1997).



6 CH₃OSO₃⁻

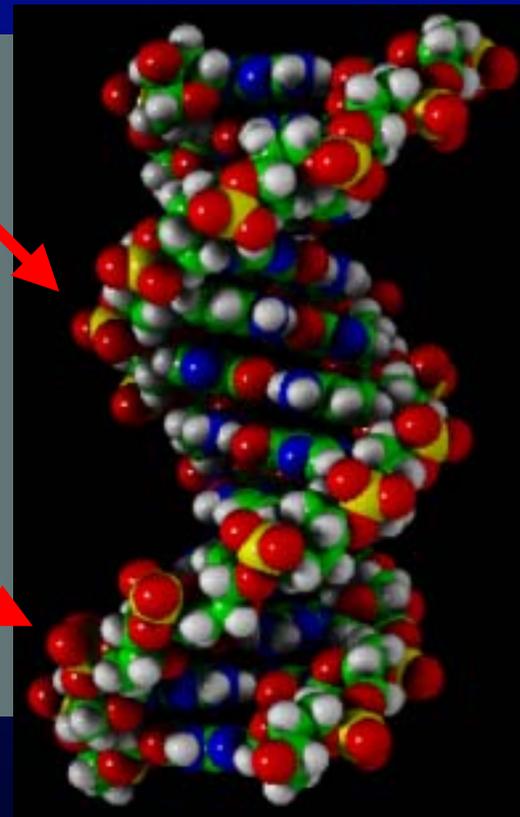
比較



水溶性ポリマー
(PVP)



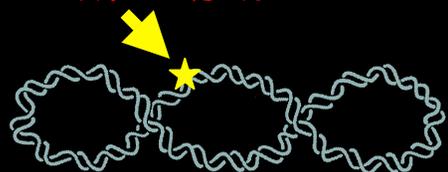
Y. N. Yamakoshi, T. Yagami, K. Fukuhara, S. Sueyoshi, N. Miyata, *Chem. Commun.*, **1994**, 517.



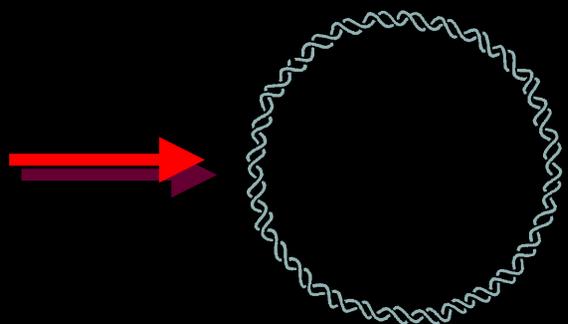
CA-C₆₀ 錯体のDNA光切断能の評価

ColE1 プラスミド DNA

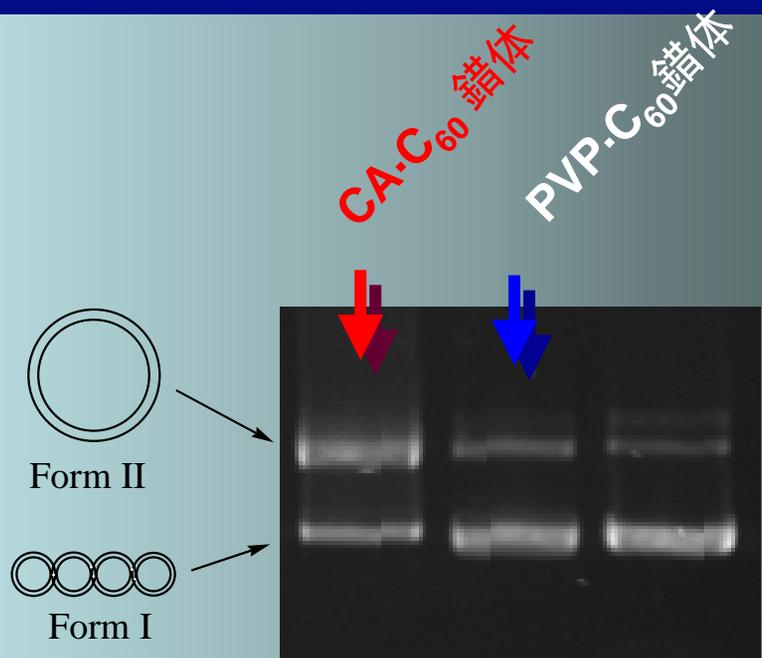
一ヶ所の切断



Superhelical form
Form I



Open circular form
Form II



Lane	1	2	3
1	○	—	—
PVP	—	○	—
C ₆₀	○	○	—
可視光	○	○	—

[DNA] = 93 mM phosphate, [CA] = 25 mM, [C₆₀] = 12.5 mM; incubated under visible light irradiation at a distance of 10 cm by a 140 W Hg-Xe lamp (UV-35 filter) at 25 °C for 6 hr

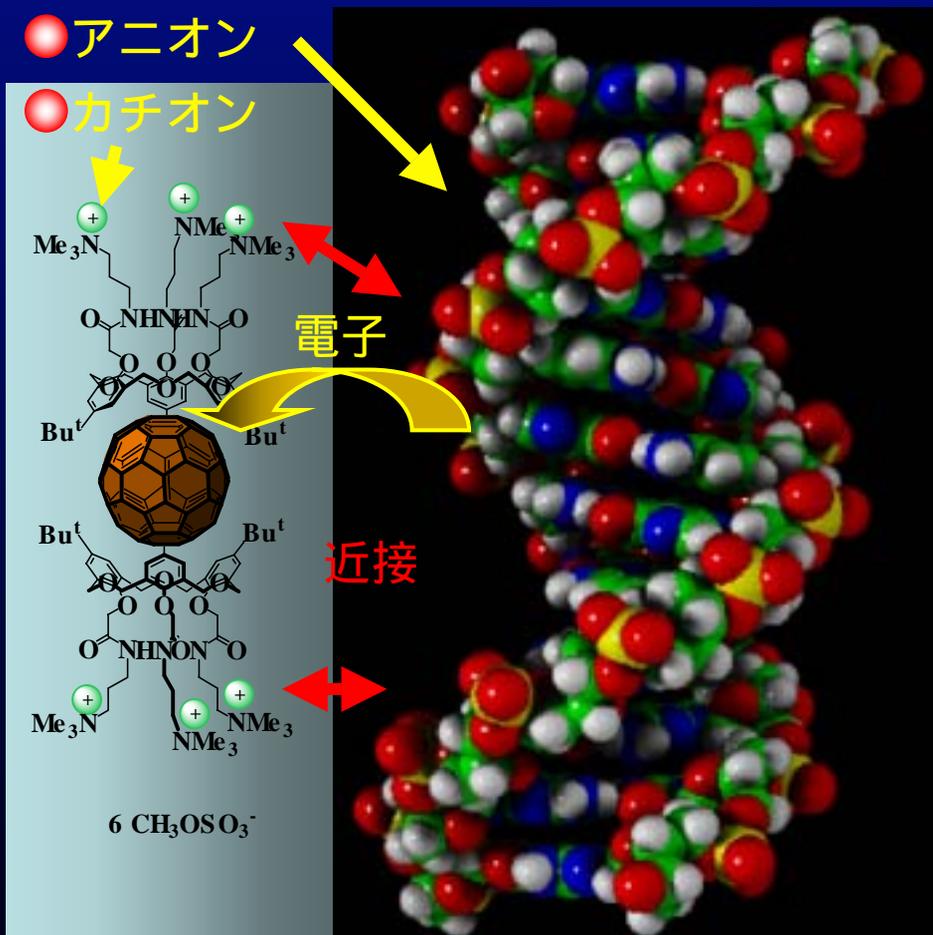
DNA 光切断試薬としてのCA・C₆₀錯体

● 静電的相互作用

DNAのグアニン部位からC₆₀への電子移動が起こる

● アニオン

● カチオン



● CA・C₆₀ 錯体は効率のよいDNA 光切断試薬として働く

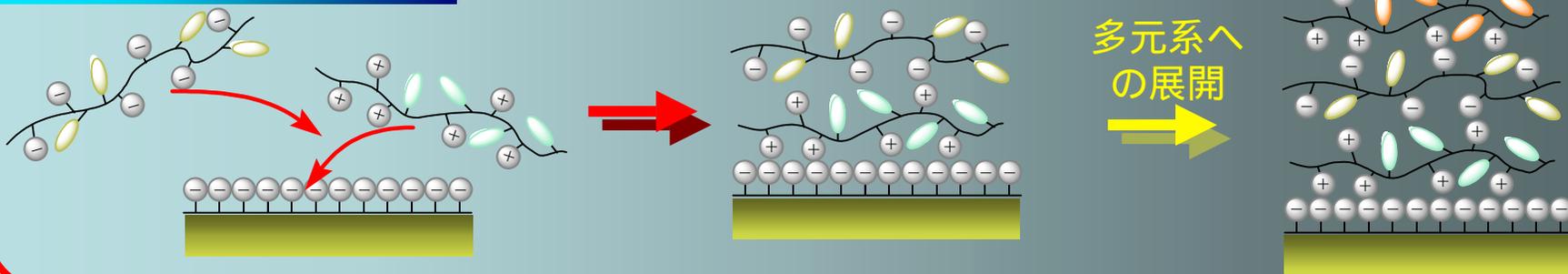
- 未修飾のC₆₀を用いることが可能である
- C₆₀をDNA近傍に存在させることが可能となる

- CA はC₆₀の可溶化剤としてのみでなく、ドラッグ・キャリアとしても働いている

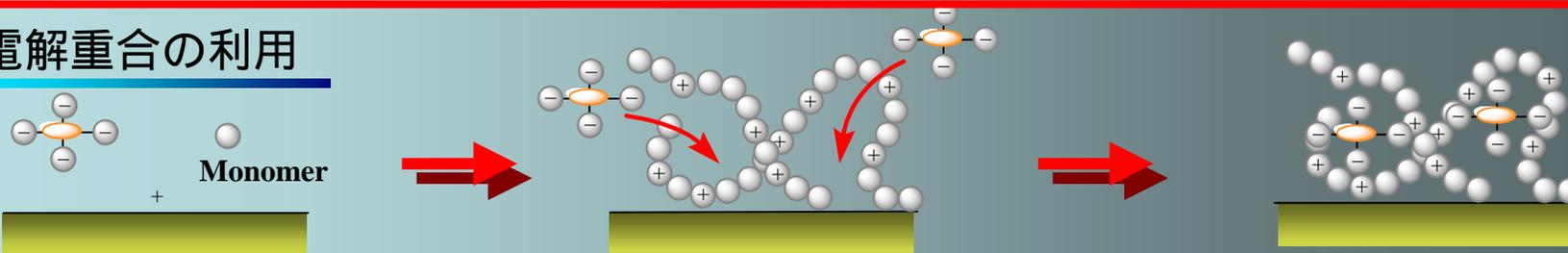
● 膜作製上の問題点

● さらに性能を向上させるためには化合物がより複雑となる

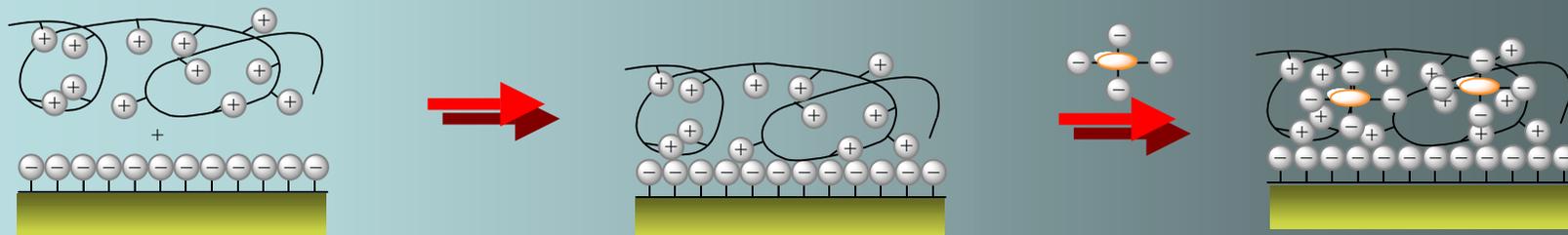
● 交互積層法の利用



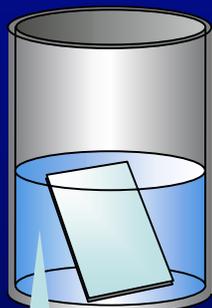
● 電解重合の利用



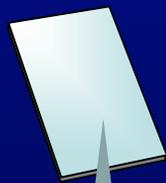
● 高分子電解質の利用



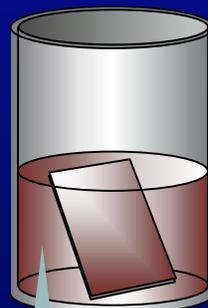
電極上へのC₆₀の積層



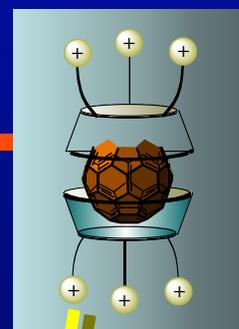
洗浄
乾燥



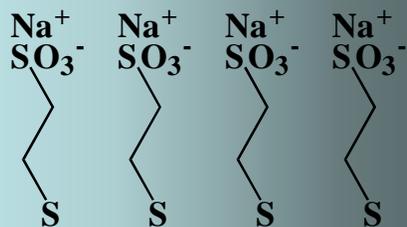
浸漬



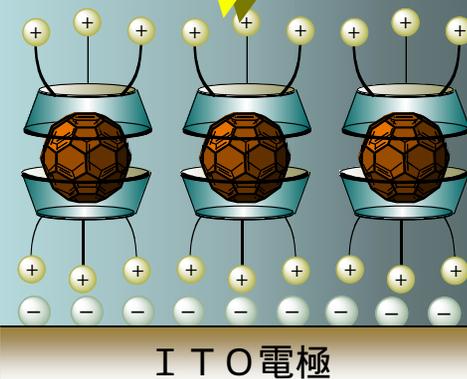
洗浄
乾燥



メルカプトエタ
ンスルホン酸ナ
トリウム・エタ
ノール溶液



I T O 電極



積層量の測定

積層量 (mol cm⁻²)

交互積層法

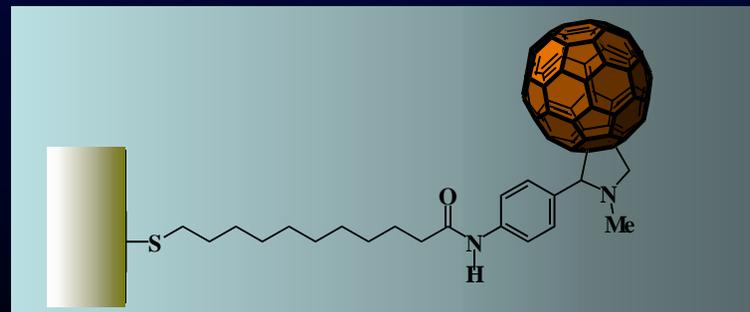
1.7×10^{-10}



高密度集
積に成功

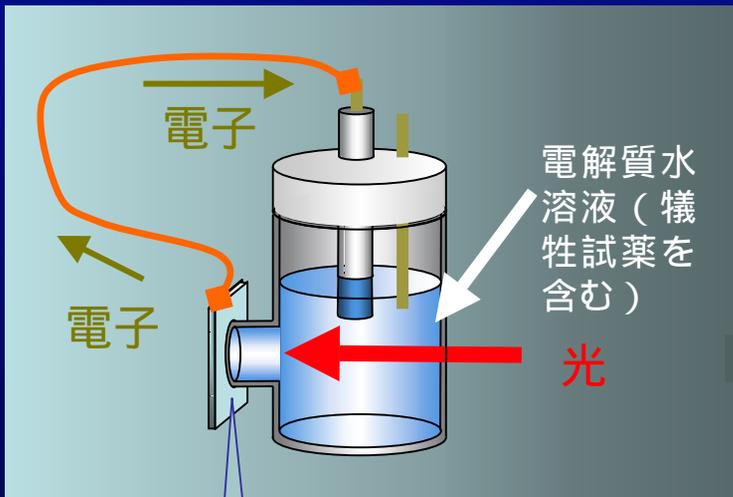
S A M 法

1.4×10^{-10}



H. Imahori, T. Azuma, A. Ajavakom, H. Norieda, H. Yamada, Y. Sakata, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7233 (1999).

C₆₀ 単層膜の光電流測定



光電流測定装置図

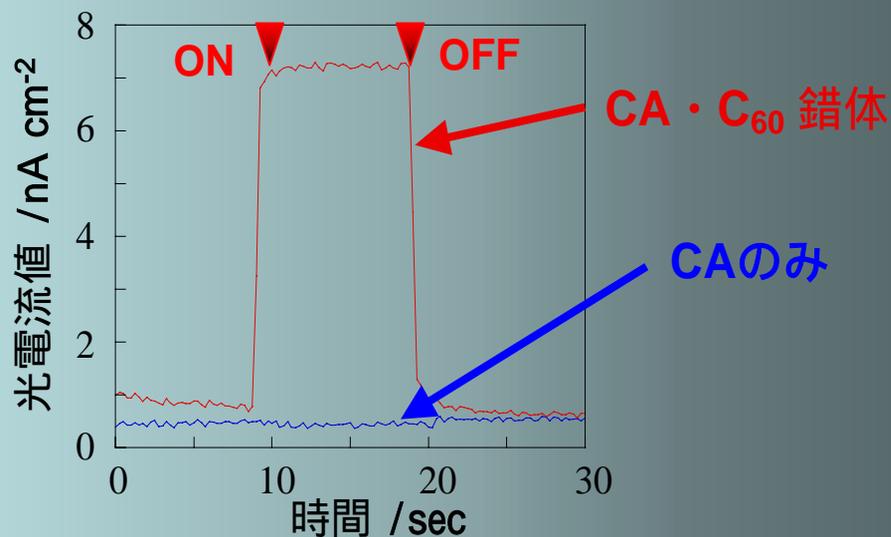
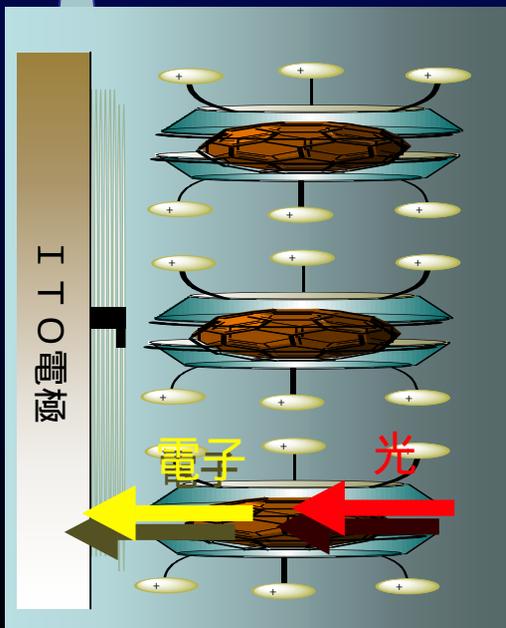
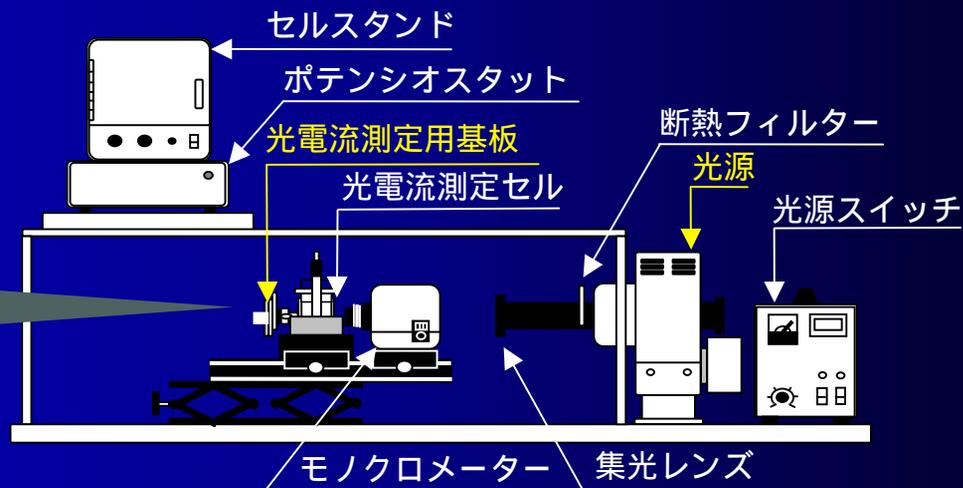
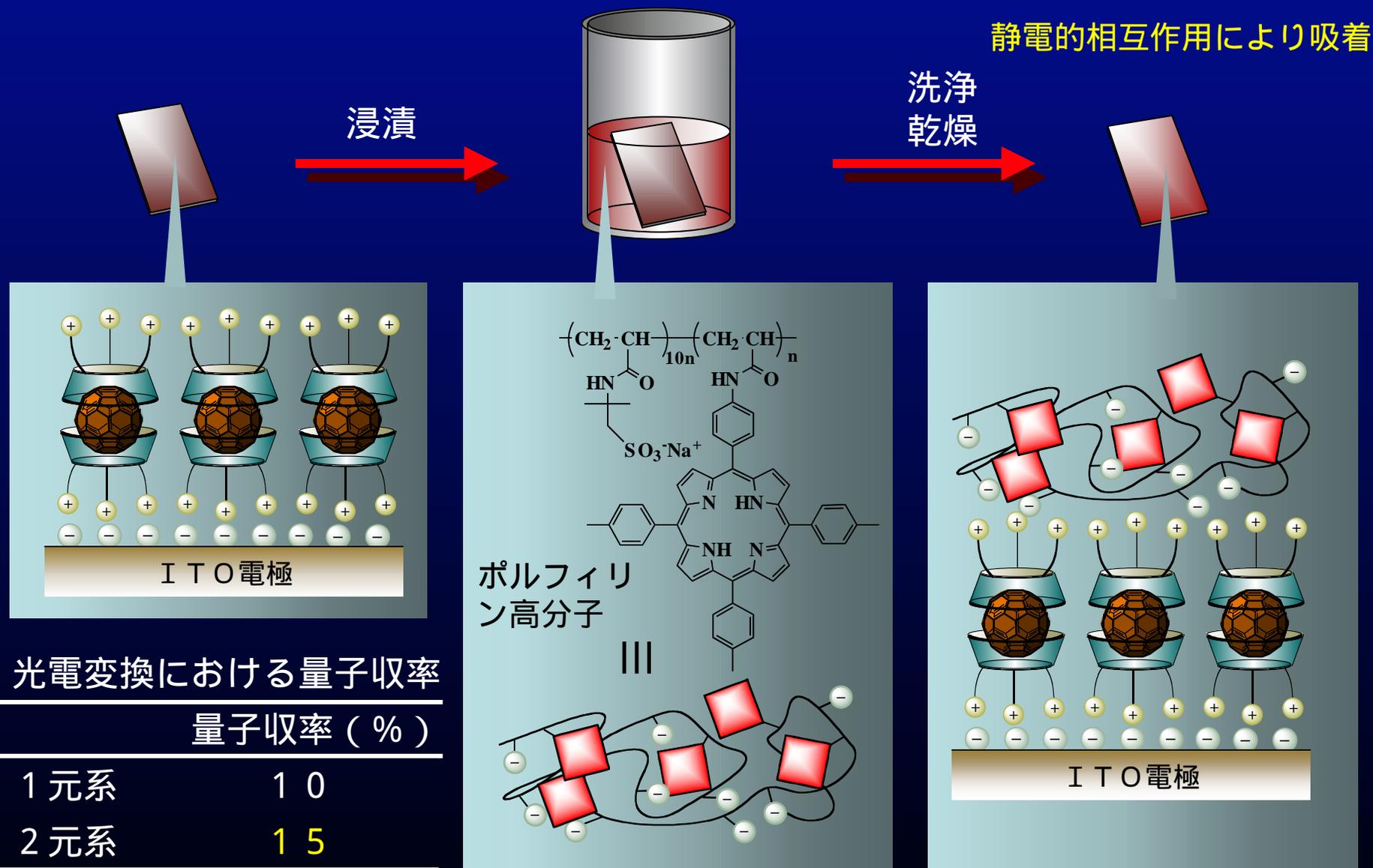


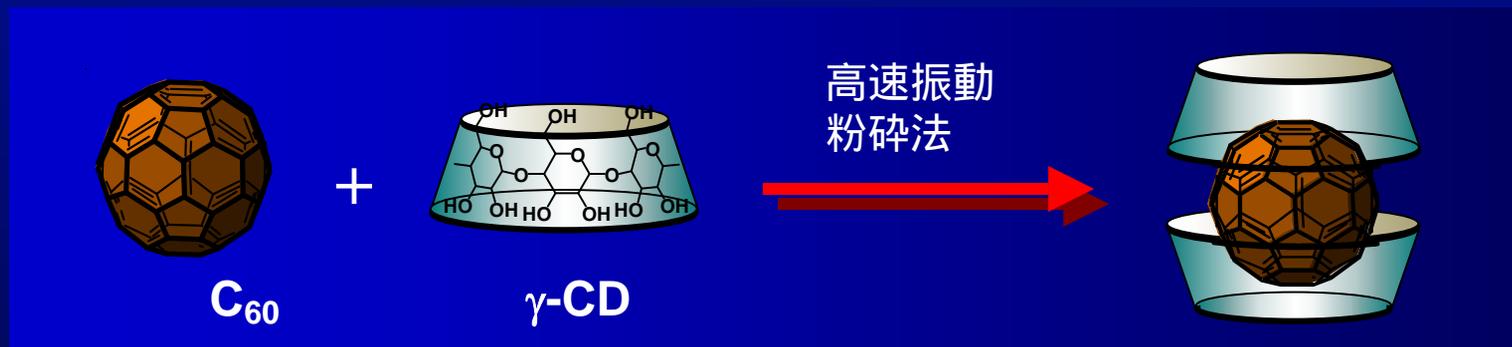
図 . C₆₀修飾電極の光電流応答

多元系への展開



単層カーボンナノチューブ (SWNTs) の水溶化の試み

● C₆₀ の水溶化



K. Komatsu, K. Fujiwara, Y. Murata, T. Braun, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1999, 2963.

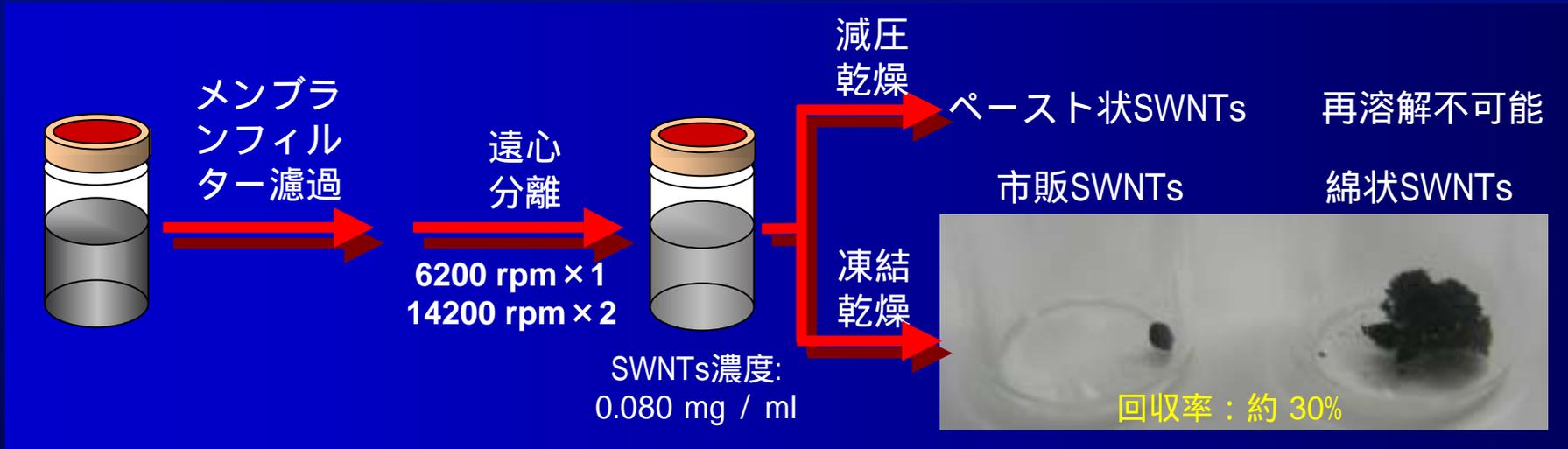
● SWNTs の水溶化



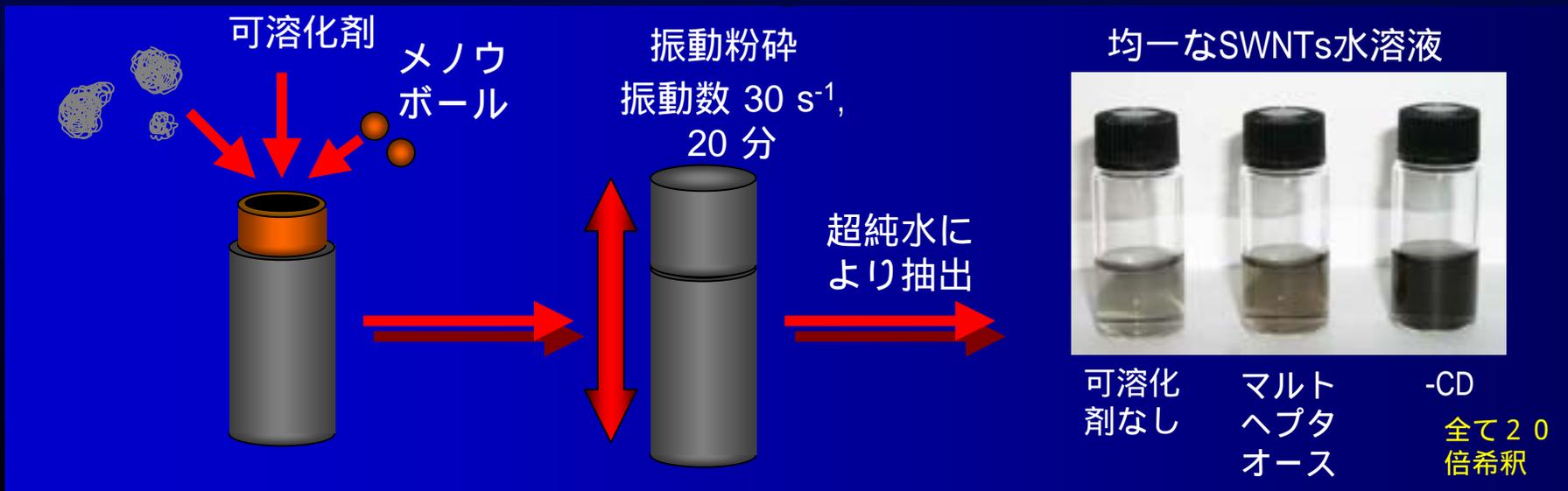
CDによるSWNTsの水溶化 : J. Chen, M. J. Dyer, M. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 6201.
G. Chambers, C. Carroll, G. F. Farrell, A. B. Dalton, M. McNamara, M. in het Panhuis, H. J. Byrne, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 843.

高速振動粉砕法によるSWNTsの水溶化法

● SWNTs の前処理

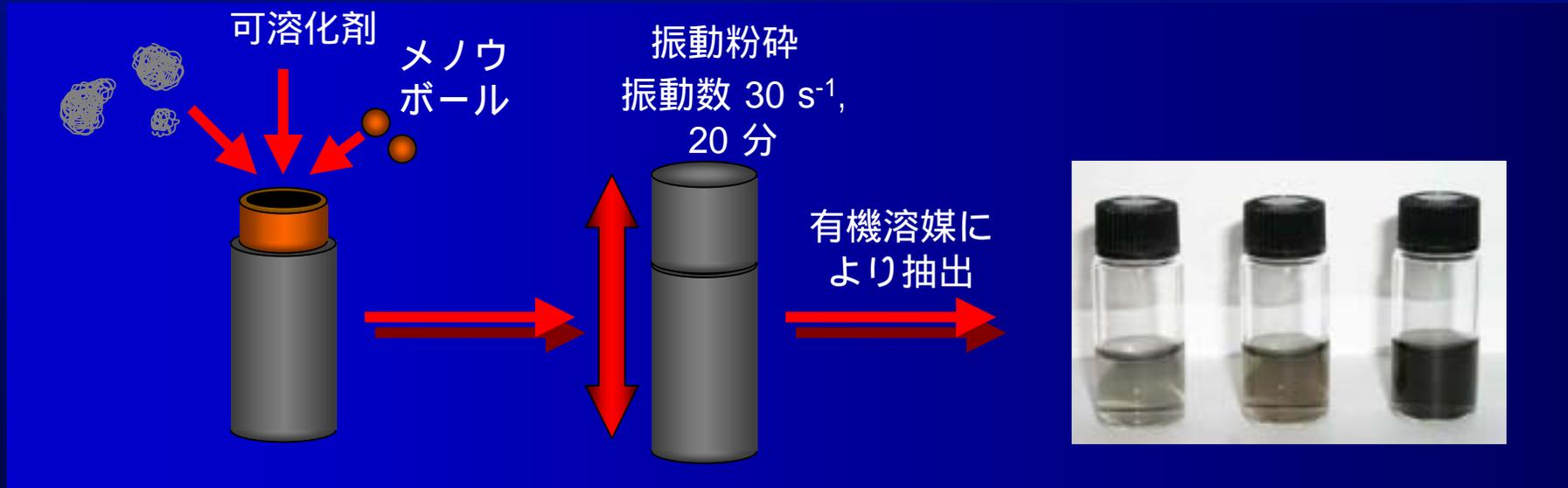


● SWNTs の水溶化



高速振動粉砕法によるSWNTsの可溶化法

● SWNTs の可溶化



可溶化できた有機溶媒： エタノール、イソプロパノール、クロロホルム、
N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホ
キシド (DMSO)、*N*-メチル-2-ピロリドン (NMP)
など

まとめと今後の計画

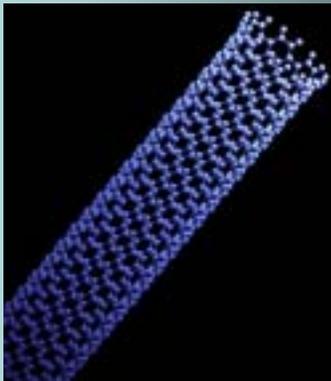
● フラーレン類の可溶化



CA₂·C₆₀ 錯体



CA₂·C₇₀ 錯体



CD-SWNT 錯体



● DNA 光切断

光線力学治療法 (PDT) 薬剤としての可能性を探る

● 光電変換素子

太陽電池への応用を目指す

● 光触媒

回収が容易な触媒の開発を行う

● 添加剤

プラスチックや化粧品の劣化防止剤や酸化防止剤として添加する