

氏名(国籍)	吉 慶 敏 (中 国)
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	博 甲 第 3660 号
学位授与年月日	平成 17 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審査研究科	数理解物質科学研究科
学位論文題目	<b>Synthesis and Structural Analyses of Inorganic and Inorganic-Organic Hybrid Nanotubes</b> (無機ナノチューブおよび無機/有機ハイブリッドナノチューブの合成と構造解析)
主 査	筑波大学客員教授 工学博士 清 水 敏 美
副 査	筑波大学教授 工学博士 鍋 島 達 弥
副 査	筑波大学教授 理学博士 木 越 英 夫
副 査	筑波大学教授 Ph. D. 山 本 泰 彦

### 論 文 の 内 容 の 要 旨

第一章では、序論として、明確な形態と一次元構造を有する無機系ナノ材料の創製に関するこれまでの研究動向と最新の成果状況について述べた。非常に多くの有機分子が合成されているにもかかわらず、ナノ構造として機能する明確な次元と形態を有する分子集合体の数は限られる。さらに、ナノチューブ形態などの一次元無機ナノ材料を液相で合成するにあたって利用できる手法として、(1) 有機ゲル化剤を用いて有機溶媒を固化させたゲルを鋳型に用いる方法、または、(2) 界面活性剤を利用するが明確な鋳型を経由しない方法の二種類がある。本論文は、水中で自己集合させて得た合成脂質ナノチューブを鋳型に用いて、無機あるいは無機/有機ハイブリッドナノチューブ構造をゾル-ゲル反応により創製し、形成するナノ構造の形態を制御したり、形態の転写におけるゾル-ゲル反応メカニズムを解明することを目的として研究を実施した詳細な結果を述べたものである。特に、溶媒として水系、鋳型として第二級アンモニウム塩をもつ合成ペプチド脂質やグルコース部を含む合成糖脂質からなる自己集合ナノチューブを利用した、金属酸化物ナノチューブの創製とその精密構造解析について論じた。

第二章では、合成ペプチド脂質と糖脂質の水中での自己集合挙動について述べた。トリプロリン塩酸塩を親水部、グルタミン酸ジアルキルアミドを疎水部にもつペプチド脂質が自己集合して、膜厚が4.5nmの単一の二分子膜構造から構成される外径が約200nmの均質なナノチューブ構造を与えることを見いだした。一方、*cis*-バクセン酸を疎水部にもつグルコピラノシルアミド誘導体である糖脂質は膜厚が約30-50nm、外径が約200nmのナノチューブを与えた。第二成分として、末端にアミノ基を有する糖脂質誘導体を添加することにより、ナノチューブ形態を維持しながら集合体表面に正電荷を付与できることがわかった。

第三章では、第二章で得られたペプチド脂質ナノチューブを鋳型に用いて、水中、触媒非存在下でのテトラエトキシシランのゾル-ゲル転写反応を行い、鋳型と同型のシリカナノチューブを合成できることを述べた。従来のゾル-ゲル転写法では、元の鋳型の真コピー形態を与えるのではなく、ロッド鋳型からはチューブ状形態、チューブ状鋳型からは二重円筒層状形態が形成する。これに対し、本手法では鋳型と同形態の転

写構造を与えることを初めて見いだし、この転写メカニズムを表面触媒型メカニズムと名付けた。

第四章では、表面触媒型メカニズムの特長を生かして、シリカ前駆体であるテトラエトキシシランの添加量を変化させることにより、形成するシリカナノチューブの膜厚を7～15nmの範囲において4nm以下の精度で制御できることを論じた。また、ゾル-ゲル反応後のハイブリッドナノチューブ系にアルコール類を少量添加することにより、特にエタノールを添加すると脂質ナノチューブが萎縮したことに起因してチューブの中に縮小チューブが入った、シリカから構成される tube-in-tube 構造を合成できることを述べた。

第五章では、金属アルコキシドとして、遷移金属化合物（チタン、タンタル、バナジウム系）を用いた系について述べた。従来不可能とされてきた水系でのゾル-ゲル反応を氷結状態で行うことにより、遷移金属酸化物からなるナノチューブ構造をペプチド脂質ナノチューブを鋳型にして初めて合成できることを報告した。

第六章では、第三章で得られた内径約200nmのシリカナノチューブを鋳型に用いて、言い換えれば、その中空シリンドラー空間を自己集合の反応場として利用し、外径が約200nmのナノチューブ形態に収束する糖脂質分子の組織化挙動について論じた。その結果、外表面から順にシリカ/糖脂質の二重層ハイブリッド構造からなるナノチューブを得ることができた。第二章で示した糖脂質とアミノ基を有する糖脂質誘導体からなる二成分系の自己集合を同様なシリカナノチューブ中空シリンドラー存在下、検討した結果、糖脂質/シリカ/糖脂質の3層ハイブリッドナノチューブが得られることを見いだした。この生成物をさらなる鋳型として、ゾル-ゲル反応を行うことにより、シリカ/糖脂質/シリカ/糖脂質/シリカの5層ナノチューブも得られることがわかった。精密構造解析を駆使することでこれらのハイブリッドナノチューブが層状構造をとっている証拠を示した。

第七章では、結論として、合成脂質ナノチューブを鋳型に用いることにより、水中で、様々な金属酸化物からなる無機ナノチューブあるいは無機/有機ハイブリッドナノチューブを得ることができると論じた。さらに、穏和な条件で、表面触媒型メカニズムの特長を生かして、それら無機ナノチューブやハイブリッドナノチューブの形態をナノメートル精度で制御できることを示した。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

自己集積性分子の組織化による分子集合体の形成をトリガーあるいは鋳型に利用して、金属アルコキシド類のゾル-ゲル反応を行う研究例は、界面活性剤媒型メカニズムあるいはオルガノゲル鋳型主導メカニズムとして知られている。しかしながら、前者は、生成物の形態制御が困難であったり、生成機構が不明、後者では有機溶媒を利用する必要性があったり、溶液中にゾル-ゲル反応の触媒を添加する必要性などの問題点があった。本研究は、触媒非存在下で金属アルコキシド類のゾル-ゲル反応を達成した系として、独創性と優位性をもっている。これは、明確なナノチューブ形態を有する分子集合体を鋳型に用い、水系溶媒中で、あえて触媒機能を分子自身に付与させることで達成したものである。その結果、初めて、単一膜の脂質ナノチューブから単一膜のシリカナノチューブを、換言すれば、ほぼ同型を有する有機ナノ材料から無機ナノ材料への直接転写に成功した例として特筆できる。また、分子集合体の表面上での穏和な触媒機能を利用することで、生成する金属酸化物、特に、シリカの膜厚を4nm以下の精度で制御するという画期的な構造制御を達成したことは意義深い。いずれも、数nmという極微小の構造形態制御や表面形態を直接的な証拠として提出するために、高分解能透過型電子顕微鏡、透過型モードでの走査型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡、エネルギー分散型X線解析など高度な構造評価技術に立脚して初めて結論できた研究成果である。さらに、従来、不可能とされてきた遷移金属酸化物ナノチューブを水の氷結状態を利用して達成したことも著者の卓越したアイデアと試行錯誤の繰り返しによる実験をもとに実現したものである。ナノメートルオーダーで制御

された有機-無機の層状構造からなるナノチューブ形態は、更なる熱処理等と条件設定により従来の想像を絶する複雑で高品位な中空シリンダ構造をもつ一次元ナノハイブリッド材料の創製につながる。著者が本研究で得た研究成果は新鮮で独創性が高く、国際的な評価も高く、著名な国際誌への掲載につながった。当該貢献は、今後のナノ材料開発にとっても新たな視点を投げかけた点で高く評価できる。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。