

戦略的創造研究推進事業 CREST

研究領域「分子複合系の構築と機能」

研究課題

「一次元孤立微小空間構造の組織化と機能発現」

## 研究終了報告書

研究期間 平成12年11月～平成17年10月

研究代表者： 清水 敏美

独立行政法人 産業技術総合研究所

界面ナノアーキテクニクス研究センター

研究センター長

## 1 研究実施の概要

物質や素材を微細加工等により、ナノメートル寸法のレベルまで超微細化すると現れるかも知れない寸法特異的な効果として、「量子効果(連続から離散へ)」、「サイズの効果(極低消費エネルギー)」、「表面の効果(高選択性)」、「規則性の効果(高純度)」などが挙げられる。これら4つの効果はナノテクノロジーにおけるトップダウン型戦略の中でその出現が期待できる特徴である。一方、分子が自発的に集合して収束するナノ構造は、一旦、分子スケールオーダーで構造が最適化できれば、最小のエネルギーで最大の正確性をもって調製できることが大きな特徴である。これを「構造の効果(構築単位による集合構造制御)」と呼びたい。分子が特異的に有するこの自己集合化の利点を生かすことで、従来のトップダウン的手法では作成が不可能であった種々の三次元ナノ構造、特に、高いアスペクト比をもつナノ構造(高軸比ナノ構造体)を調製することが可能となる。例えば、親水部と疎水部を一つの分子中に併せ持つ両親媒性化合物は、その分子構造を的確に分子設計することにより、一定の条件下で、球状、棒状、リボン状、チューブ状などのナノ形態へと組織化することができる。それらの形態は超微細加工では不可能な数 nm オーダー以内の精度で作分けることができる。これが、分子ボトムアップナノテクノロジーの大きな魅力である。実際、生体材料は、官能基の配置や配向、主鎖骨格構造などが巧みにプログラムされた種々の生体分子を構築単位として、それらを上位に組みあげ、階層構造をとっている。こうして、生物は見事に、微視的な構造制御のみならず、巨視的な構造制御を同時に果たしている。

図1に化学・バイオ分野で用いられる分析デバイスにおける中空シリンダー構造を例にとり、微細化の推移を年代順に記してみた。コンピュータチップの集積度が半導体微細加工技術の進歩により年を経るごとに増加の一途をたどっている。同様に、生体分子や化学物質などの分離分析に欠かせない中空シリンダー構造をもつ分離装置やデバイスも微小化が進んでいる。この20年間、数 cm 径のカラムクロマトグラフィー用ガラスカラムに始まり、数 mm 径の高速液体クロマトグラフィー用ステンレスカラム、さらに現在では、約 100 $\mu$ m のマイクロチャンネル構造をもつチップデバイスへと微小化が着実に進んでいる。これはとりもなおさず、何個の分子をその中空シリンダー構造の空間内に束縛して閉じこめられるかを意味し、分析感度の高度化を物語っている。現在では、分析可能な分子数もマイクロチップを用いて極少数(フェムト~アトモレベル)分子の分析が可能になっている。しかしながら、トップダウン手法に基づく微細加工技術では物理的な制御限界(Red Brick Wall)のために最小加工寸法が数十 nm と言われ、分析デバイスにおいても 1 $\mu$ m 以下の一次元中空シリンダー構造を直接微細加工するのは困難である。しかしながら、10nm レベルに相当する一次元中空シリンダーをコア部に有する繊維状ナノチューブが両親媒性分子の自発的な集合により鑄型を用いず、製造することができるのである。

このような科学的、社会的、産業的背景のもと、本研究では、内径がナノメートルサイズ(10~100nm)の中空シリンダー形状をもつ一次元孤立微小空間構造(脂質ナノチューブおよびその誘導構造体)を、的確に分子設計した自己集積性分子を用いて非共有結合的に合成してきた。ナノチューブ構造に自己集合する各種両親媒性物質、特に合成糖脂質、

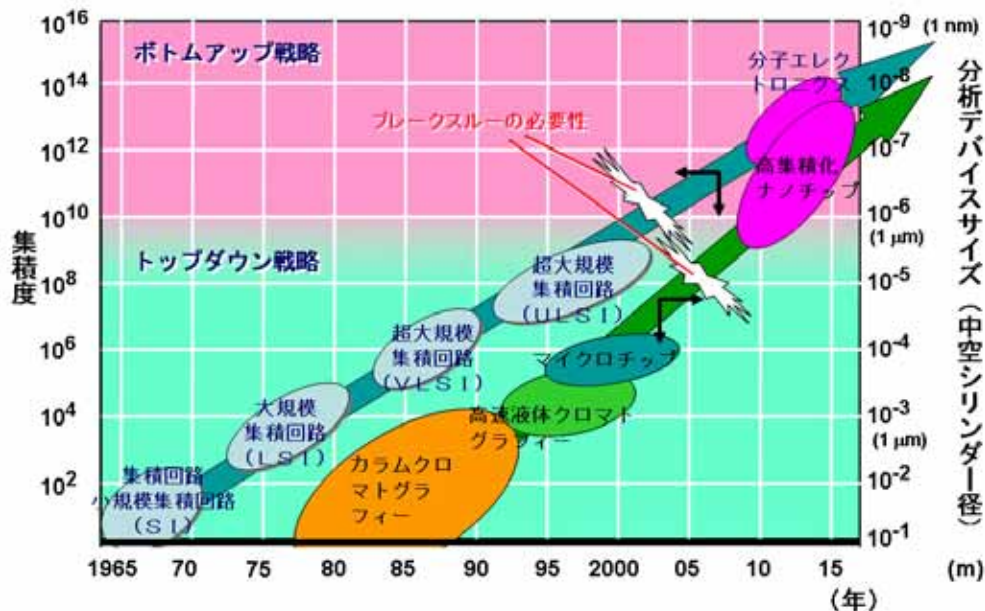


図1 中空シリンダー構造をもつ分析デバイス・装置類の微小化推移とコンピュータチップの集積度推移との比較

ペプチド脂質、核酸塩基脂質などの設計と合成、さらにはナノチューブの量産化を目指して、ナノチューブを100%収率で得るための分子構造因子の解明や分子構築単位の構造最適化を推進してきた。さらに、得られた脂質ナノチューブ1本の機械的物性評価や脂質ナノチューブを用いたマニピュレーション、基板上での高次配列化、中空シリンダー部に束縛された水相ナノ空間の特性解明もあわせて挑戦的、かつ精力的に行ってきた。これらの一次元孤立微小空間構造に関する戦略的かつ系統的、学際的な研究プロジェクトは世界を見渡しても当該研究のみであり、常に世界に対して先導的で独創的な発想と成果を示してきた。これらの研究遂行にあたっては、東京大学大学院新領域創成科学研究科の澤田嗣郎教授（現東京農工大学）研究グループと伊藤耕三教授研究グループと密接な連携により役割分担という意識をもたずに相互乗り入れで共同研究を実施した。以下に主要な研究成果をまとめる。

#### (1) 脂質ナノチューブの形態・構造制御

当初はカシューナッツ殻油を疎水部原料とするカルダノール系糖脂質の合成から始まり、その精製分離、さらには、100種類以上の糖脂質、ペプチド脂質、核酸塩基脂質などを合成

した。その結果、糖脂質においては疎水部長鎖アルキル鎖中での不飽和結合の導入位置、導入数の重要性を見だし、現在では、ほぼ 100%の収率で誰でも、どこでも、脂質ナノチューブが手に入り合成できる分子構造を見いだすに至っている。最近では、さらに展開して、“くさび形”分子構造をとる双頭型脂質を設計し、2nm 以下の精度でチューブ内径を制御できる手法を世界で初めて見いだした。これは、分子のボトムアップ手法が半導体微細加工技術などに比べて、「常温、大気圧という温和な条件下で、最小のエネルギーで、最大の正確性をもってナノ構造をつくる」という特徴を見事に証明した実験事実である。理論と計算科学を用いたシミュレーションも基本的な実験結果を再現できることがわかった。

## (2) 脂質ナノチューブの高次組織化

異方性をもつナノ材料を規則的に基板等に配置、配向させることは各分子集合体が有する機能の増幅を促し、産業応用にとって絶対不可欠な研究要素である。我々は、脂質ナノチューブが水中で市販の光ピンセット技術を適用することで自在に捕捉可能な現象を見いだした。得られたナノチューブの曲げ弾性率に関する結果をもとに、極微小(500nm)のガラスキャピラリーの針先からナノチューブを押し出す手法を思いつき、マイクロインジェクション法と呼ばれる新たな手法を開発した。この技術は、ガラスを含む多様な基板に脂質ナノチューブを自在に配置、配向固定可能なものであり、最近では、微細加工技術では不可能な、現技術の 1000 倍小さいナノ流路を作成するに至っている。

## (3) 一次元孤立微小空間でのメソスケール系ホスト ゲスト科学

10~100nm の内径を提供する有機系中空シリンダーの特性解明は今までに誰も踏み込んでいない未知領域である。脂質ナノチューブは、内径が約 1~数十 nm であるカーボンナノチューブと重複しない内径サイズ領域を与え、しかも、親水性の内外表面をもち、生物学的にも興味あるナノ空間を与える。我々は最近、脂質ナノチューブを極微小なナノフラスコとして見立てて、中空シリンダー内部の束縛空間で光還元反応により直径が 3~10nm の金ナノ微粒子を調製することに成功した。分子集合は種々の有機、無機、金属、バイオ種から構成される一次元ハイブリッドナノ構造体を作成するための起点となることを実証し、後述する「ザ・ナノチューブワールド」を実際に創製することに成功した。

## (4) 脂質ナノチューブのマニピレーションと液相ナノ空間の特性解明

光レーザーを用いた脂質ナノチューブマニピレーションは、例えば、脂質ナノチューブ 1 本の機械的物性を評価可能とし、その結果、脂質ナノチューブ 1 本の曲げ弾性率やヤング率を世界で初めて評価した。また、各種蛍光プローブを脂質ナノチューブ内に選択的に導入する手法を開発し、時間分解蛍光分光法など各種の分光法を駆使することで、中空シリンダー中に存在する水分子の挙動や水素結合ネットワーク構造、さらには、水の極性や粘度などの情報を信頼性をもって得ることに成功した。糖水酸基によって被覆された長い一次元孤立空間に閉じこめられた水の研究は皆無であり、注目を集めている。

## 2 研究構想及び実施体制

### (1) 研究構想

有機分子が自発的に形成する有機ナノチューブの継続的で系統的な合成研究、詳細な構造研究、応用研究は、日本国内においては我々が知る限り、ほとんど見あたらず当該提案者の研究グループのみである。1984年、九州大学の国武豊喜教授グループにより二分子膜形成物質 自己集合ヘリカルリボン ロッド構造(チューブ構造)への経時変化による会合形態変化が最初に報告されているが、その後、有機系ナノチューブ構造に焦点を当てた継続的な研究はなされていない。国外では、米国海軍研の Schnur, Yager, Singh 博士ら、ベルリン自由大学(独)の Fuhrhop 教授グループ、あるいはニース大学(仏)の Krafft 博士らによりチューブ構造が見いだされているが、それらの構造的特徴を生かした研究には至っていない。すなわち、(1)非常に限られた低分子化合物からのみ、しかもごく少量しか有機ナノチューブが得られないこと、(2)チューブ内径、長さなどの形態を制御できる自己集積化合物の分子設計原理が未開拓であることなどが、研究進展の大きな問題点となっている。そこで、当該研究では、化学、物理、生物、分析化学、高感度分子計測の各専門分野の研究者を結集させ、これら有機分子が主体の一次元孤立微小空間構造(脂質ナノチューブを含む有機ナノチューブ)の組織化と機能発現を目指すことを当初の研究構想とした。すなわち、約 10~20nm の均一な内径を有し、長さが数十 $\mu\text{m}$  から数百 $\mu\text{m}$  の大量合成が可能な種々の有機ナノチューブを用いて、液相ナノ空間科学の解明、及びアーキテクトニクス(ファブリケーションとマニピレーション)を実現する。さらに、ポストゲノム時代をにらんで、DNA などの有用な巨大分子を認識、包接、濃縮、移動、放出できる機能発現を具体化させることを当該研究構想の目標に掲げた。そのために、下記に示すように、大きく 2 つの研究項目を設定した(図 2)。

1. 一次元孤立微小空間構造の形態・構造制御・高次組織化

2. 一次元孤立微小空間を利用したメソスケール包接・分離・放出機能の実現

まず、「1. 一次元孤立微小空間構造の形態・構造制御・高次組織化」については主に産業技術総合研究所界面ナノアーキテクトニクス研究センターが担当する。まず、我々が見いだした安価で再生可能な資源(カシューナッツ殻油、60 円/kg)から簡易精製で得られる長鎖フェノール誘導体(直鎖状不飽和炭化水素をもつカルダノールなど)を疎水部にもち、親水部に糖鎖をもつ糖脂質を合成し、水中での自己集積により大量にナノチューブを合成する。さらに、豊富な単糖、二糖、三糖などの糖鎖ライブラリーを利用して、親水部の糖鎖構造を変化させる。さらに、疎水部の二重結合の数、位置などを制御することにより、チューブの内径、長さ、膜厚に与える効果を系統的に解明する。同時に当該研究グループが保持する 100 種類以上の種々の双頭型脂質との多成分系の複合集積による形態変化も系統的に調べ、各種の内径、長さ分布をもつ有機ナノチューブライブラリーの作成を目指す。また、中性子散乱や高強度 X 線散乱を用いて、ナノチューブ中での分子充填、分子配列を明らかにする。また、熱安定性を飛躍的に改善するために、チューブ構造を非共有結合的に形成後、その自己集合分子配列を反応マトリクスとして不飽和結合同士の架橋化を検討し、熱安定性の向上を検討することを目指した。次に、有機ナノチューブの高次組織化の一環として、金属、無機基板上、あるいはガラスキャピラリー中への固定化法を検討する。

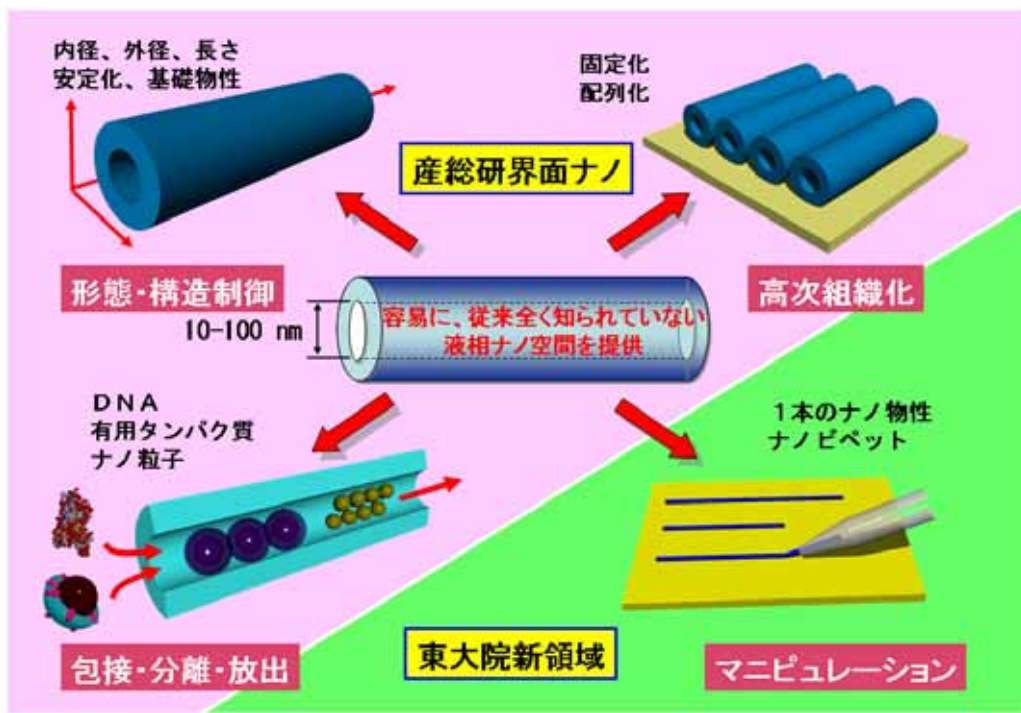
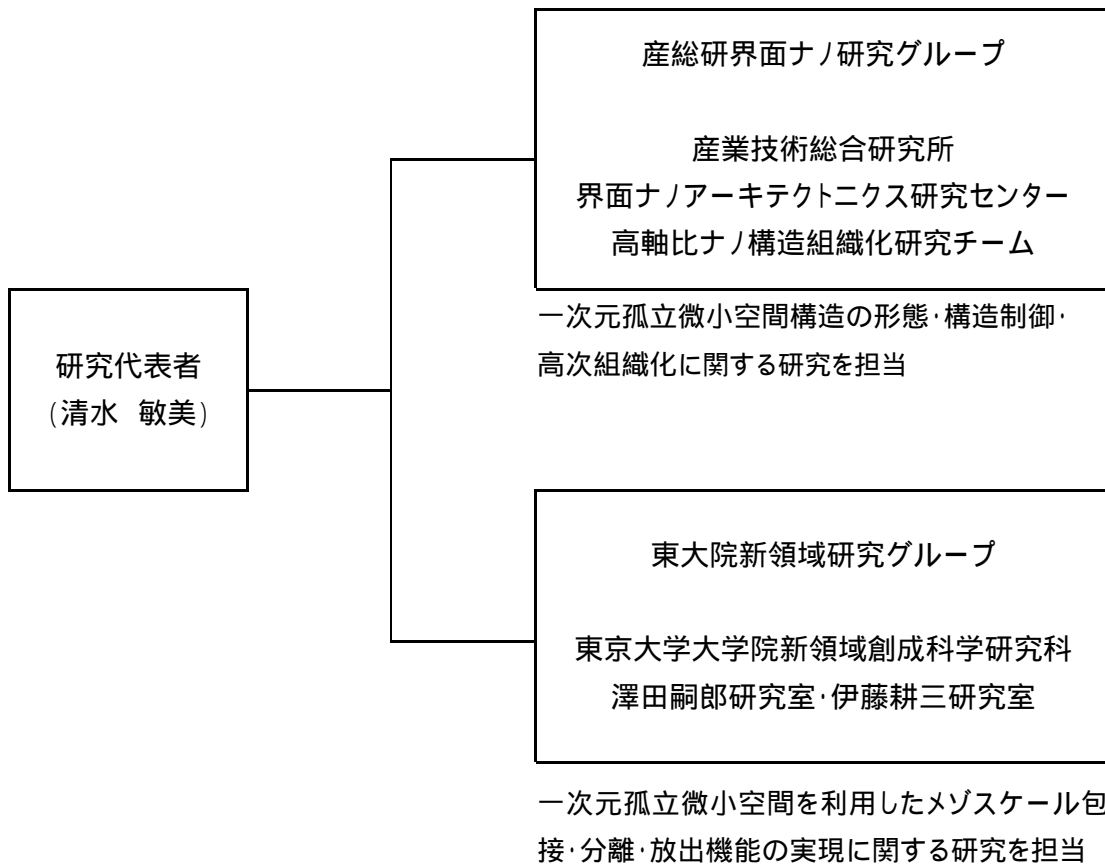


図2 研究構想と役割分担図（当初提案時をそのまま再現）

まず、ガラス基板上に微細加工して形成させたミクロンサイズの溝あるいはキャピラリー中にナノチューブを含む溶液を挿入して、物理的な配向現象を利用したパターンニング化を行うこと、等を目指した。

「2．一次元孤立微小空間を利用したメソスケール包接・分離・放出機能の実現」に関しては主に東京大学大学院新領域創成科学研究科が担当する。まず初期的検討として内径が小さい約 10nm の有機ナノチューブ（それでも、シクロデキストリンなどの従来型低分子ホストより約 10 倍内径が大きい）をホストとして、ゲストである巨大分子の包接能、分子認識能に関する基礎的知見を得る。最終的には有用たんぱく質や DNA などの巨大分子の選択的分離を目指した。また、有機ナノチューブ内での水分子、溶媒分子、包接された目的化学種の存在状態、反応過程を *in situ* で分光学的に詳細に解析する。そのために、種々の高感度分光法を用いて解析することを目指した。

## (2) 実施体制



## 3 研究実施内容及び成果

### 3.1 一次元孤立微小空間構造の形態・構造制御・高次組織化

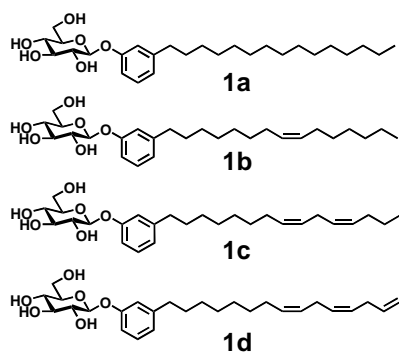
(主担当:産総研界面ナノ研究グループ)

#### (1) 研究実施内容及び成果

##### 3.1.1 脂質ナノチューブ量産のための分子構築単位の構造最適化と安定化

###### 3.1.1.1 カルダノールを疎水部にもつ糖脂質

再生可能な資源であるカシューナッツ殻油 (CNSL) は天然長鎖フェノールの宝庫といわれる。その主成分である  $m$ -置換長鎖フェノール混合物であるカルダノールを疎水部に、グルコース単位を親水部にもつ糖脂質混合物(1) (図3) を合成し、沸騰水中で約1時間、還流を行い分散させた。その後、室温下で徐冷放置することで外径が40~50nm、内径が10~15nmの脂質ナノチューブが再現性よく得られることを見いだした (*Adv. Mater.*, 2001, 13, 715)。そのサイズ次元は多層カーボンナノチューブと同程度であり、しかも、炭素系材料に比べて、容易にかつマイルドな条件下で、水とピーカーより作成できる利点をもっている。その粉末X線回折結果から、チューブ膜壁は糖脂質分子が指組構造をもった二分子膜構造3~4層から形成されていることがわかった (図3)。この脂質ナノチューブは水中で疎水部アルキル鎖のゲル-液晶相転移により約35 付近でチューブ形態から球状小胞体 (ベシクル) に形態変化を起こすが、空気中では約130 までは比較的安定であった。脂質



1a(~5%) / 1b(~50%) / 1c(~16%) / 1d(~29%) : 1

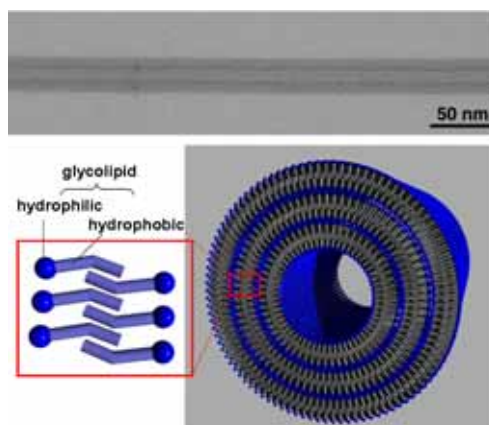


図3 (左) カルダノール系糖脂質混合物 1 と (右) 水中で自己集合した脂質ナノチューブ

ナノチューブは、光学活性な両親媒性分子がもつ固有のキラリティーが分子集合体レベルで増幅発現する究極の形態であり、今回のナノチューブは従来知られている脂質ナノチューブの中でも最小サイズの内径を与えるのが大きな特徴といえる。

### 3.1.1.2 $\rho$ -置換不飽和長鎖アルカノイルアミノフェノールグルコシド

ナノチューブ構造に集合した糖脂質(1)を構成4成分[飽和(1a)、モノエン(1b)、ジエン(1c)、トリエン成分(1d)](図3)に精密分離し、各成分個別の自己集合挙動や熱物性を詳細に検討した。各成分の水和体の示差走査熱量分析はジエン成分(1c)とトリエン成分(1d)のゲル-液晶相転移温度が室温以下にあることを示し、固相であるナノチューブにはこの両成分は含まれないことを示唆した。そこで、ナノチューブ形成にとって不飽和部の存在が不可欠であると考え、次に、疎水部である炭化水素鎖の不飽和度とナノチューブ形成能との相関関係を徹底的に検討した。まず、シス型二重結合の導入数が異なる  $\rho$ -置換不飽和長鎖アルカノイルアミノフェノール誘導体を疎水部にもつ新たなグルコシド系糖脂質(2)~(5)を合成し(図4左)水中での自己集合挙動を検討した。糖脂質(2)~(5)の水和体は、対応する(1a)~(1d)と比較して、約40~80ほどゲル-液晶相転移温度が高く、室温下ですべて固相状態であることがわかった。モノエン型糖脂質(3)はねじれ状リボン構造を与えた。ジエン型成分(4)、トリエン型成分(5)は水中でそれぞれ、内径が150~200nmのコイル状チューブ、約70nmの内径をもつチューブ状形態を形成することを見いだした。二重結合の導入数が増加するに従い、チューブ状形態に収束しやすい傾向を示した。各集合体の円偏光二色性(CD)スペクトルから、この糖脂質(2)~(5)については二重結合が多く導入されるほど、分子のキラルパッキングがより顕著になり、固体二分子膜のキラリティーが増大していることがわかった(*JACS*, 2002, 124, 10674; *Chem. Eur. J.*, 2005, 11, 5538.)。以上の結果は、グルコシド系糖脂質分子がナノチューブ形態に効率的に自己集合するためには、少なくとも適度な数の不飽和基の導入と、それによって誘導される分子屈曲構造が



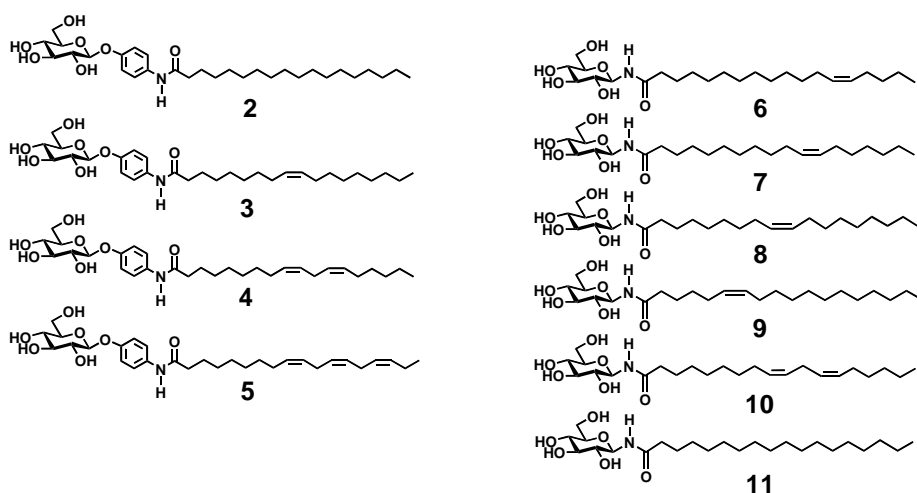


図4 ナノチューブ形成能が調べられた種々の合成糖脂質

大きな構造因子になることを示唆した。この結果は、赤外分光法によって得られた糖脂質(1a)や(1b)の構造解析結果と分子動力学法、および密度関数理論計算などを組み合わせた計算科学的アプローチからも支持された(3.1.5.2で詳述)。

### 3.1.1.3 1-グルコサミド系糖脂質

炭化水素鎖に二重結合を有する糖脂質は疎水部の屈曲構造によって分子キラルパッキングや水中における融点を調整できる。前述した結果から、不飽和結合を含む糖脂質がナノチューブ形成用構築単位として最適であることを確認した。そこで、100%の収率で脂質ナノチューブを得るために糖脂質の更なる構造最適化を目指した。すなわち、疎水部長鎖アルキル基中への二重結合の導入位置を変化させた新規の1-グルコサミド系糖脂質を合成し、これらの水中における自己集合挙動に関して比較検討した。

その結果、糖脂質(6) - (11) (図4右)をそれぞれ2段階で簡便に合成し、水中に加えて

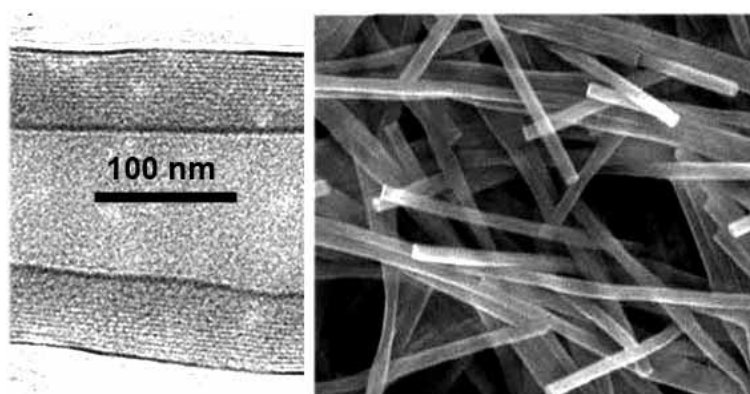


図5 糖脂質(7)から自己集合するナノチューブの高解像度クライオ透過型電子顕微鏡写真と走査型電子顕微鏡写真

加熱還流し分散させた。冷却すると糖脂質が自己集合体を形成し、糖脂質(6)-(8)からは高収率でナノチューブを得ることができることがわかった (*Langmuir*, 2005, 21, 743)。特に糖脂質(7)からは、ほぼ 100%の収率で誰でも簡単に、脂質ナノチューブを調製することができた(図5)。一方、糖脂質(9)および(11)においてはナノチューブ構造は観察できなかった。ジエンタイプの糖脂質(10)の自己集合体は、約 30%がナノチューブでその他は無秩序な凝集体であった。水中における糖脂質の融点は  $10 < 50 < 8 < 7 < 6 < 100 < 11$  の順に増加した(9)は測定不可)。次に、脂質ナノチューブの円二色性(CD)スペクトルによる測定では、234-236 nm 付近に負のコットン効果が当該糖脂質のゲル-液晶相転移温度以下の場合のみ観察できた(図6)。糖脂質(7)のナノチューブが最も大きいCD強度を与えた。

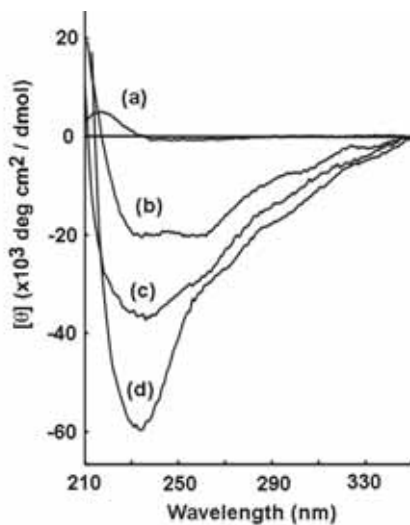


図6 脂質ナノチューブ類の水中でのCDスペクトル(a、b、c、dのスペクトルはそれぞれ、糖脂質、10、8、6、7が自己集合したナノチューブのCDを示す)

#### 3.1.1.4 非対称双頭型脂質

チューブ内外表面に分布する官能基が異なる、いわゆる非対称な内外表面をもつ脂質ナノチューブが出来れば、ナノ鑄型としての応用やゲストの捕捉や内包化において高い選択性を与えることが可能となる(図7d)。具体的には疎水部メチレン鎖の片端にかさ高い糖残基(1-グルコサミド基)を、もう一端に糖よりも小さなカルボキシル基を結合した「くさび形」の非対称双頭型脂質 **12(n)** ( $n = 12, 13, 14, 16, 18, 20$ :  $n$ は疎水部メチレン鎖の炭素数)(図7a)を設計・合成し、水中での自己集合を試みた。その結果、メチレン鎖炭素数  $n$  が偶数の場合に、ナノメートルサイズとマイクロメートルサイズのチューブ構造(以降、ナノチューブとマイクロチューブと呼ぶ)が得られた (*Langmuir*, 2004, 20, 5969)。これらを遠心分離によって各成分に分離した後、粉末X線回折(XRD)測定からそれぞれのチューブ中の分子配列を推定した。その結果、いずれのチューブも脂質の単分子膜が累積した基本構造を持つが、その配列様式はナノチューブの場合は一種類、マイクロチューブでは少なくとも3種類を含むことがわかった。これらチューブ中での詳細な分子配列様式の解析に先立ち、単結晶が得られた **12(12)** やガラクトース系の類縁体の結晶構造解析を行い (*Carbohydr. Res.*, 2005, 340, 2502) チューブのXRDパターンから得た単分子膜の周

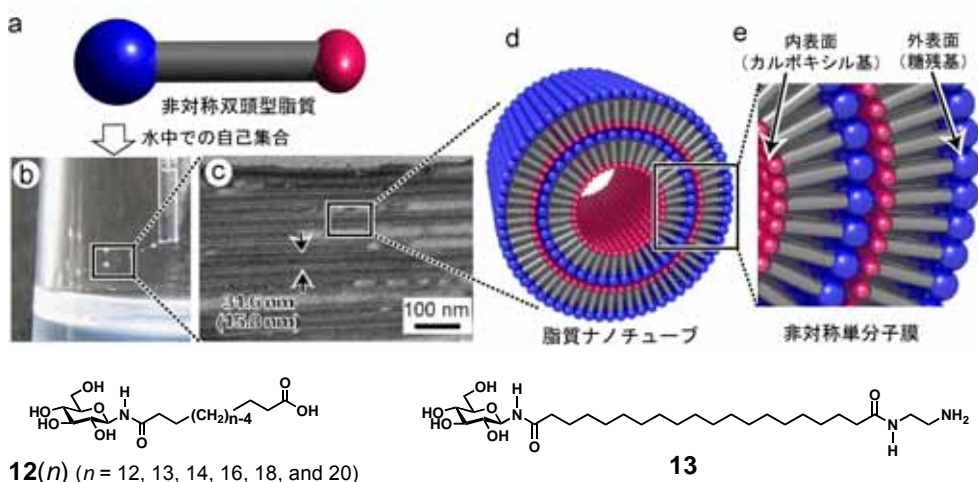


図7 非対称双頭型脂質からのナノチューブ形成

期 ( $d$ ) と分子モデルから推定した分子長 ( $L$ ) の相関関係が膜中の分子配列に依存して変化する規則性を見いだした。これを利用してチューブ構造中の分子配列様式を図8のように解明した。

非対称双頭型脂質には単分子膜の多形が存在する。そこで、このような多形を制御してナノチューブのみを選択的に合成することを試みた結果、自己集合前の脂質分子の配列を的確に制御することによって、ナノチューブ構造のみを選択的に合成できることがわかった。アミノ基をもつ非対称双頭型脂質(13) (図7) のメタノール溶液から再沈殿した結晶状固体は水中での自己集合によってナノテープを与えた (図9a) ところが、メタノールの代わりに(13)のジメチルホルムアミド (DMF) 溶液の減圧濃縮で得たフィルム状固体を同様に

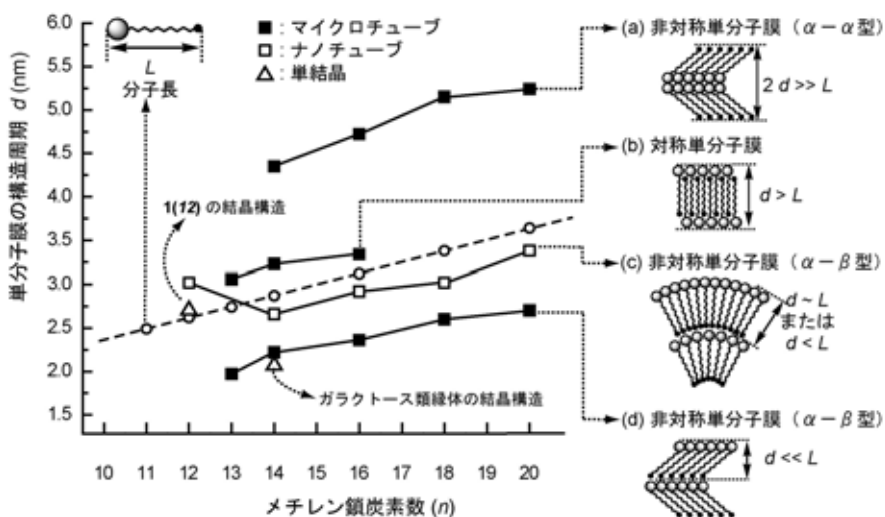


図8 ナノチューブ、マイクロチューブ、単結晶内での分子配列模式図

水中で自己集合すると、ナノチューブのみが選択的に得られることがわかった( 図9b )( *Adv. Mater.*, 2005, 17, 2732 )。詳細な構造解析の結果から、結晶状固体とその自己集合で得られるナノテープは、いずれも分子が単分子膜中で逆平行に充填した対称単分子膜からなることが推察された。一方、フィルム状固体およびそれから得られるナノチューブは非対称単分子膜からなることがわかった。すなわち自己集合過程において脂質固体を水中、100 で数分加熱乾留して膜を流動状態にしても、相転移前の固体の配列を保持しながら自己集合体を形成していることを初めて明らかにした。こうして、非対称双頭型脂質の自己集合前の状態制御や得られたチューブ構造の系統的な構造解析によって、内外表面の異なる非対称な脂質ナノチューブ構造が選択的かつ高効率に得られることが明らかとなった。

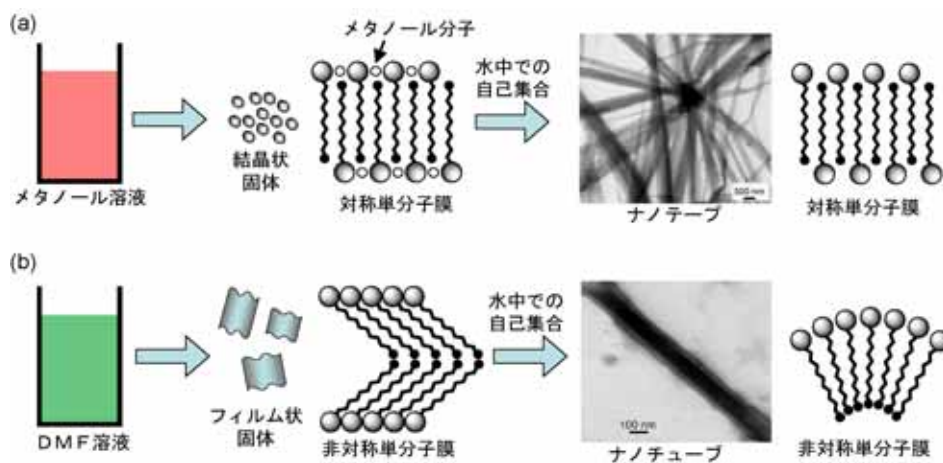


図9 非対称双頭型脂質(13)から成る単分子膜の多形制御による選択的な脂質ナノチューブ合成

### 3.1.1.5 ペプチド脂質

タンパク質の構成要素であるペプチド残基を親水部に結合させた脂質分子 **14**( $n$ ) ( $n = 10, 11, 12, 13, 14, 15$ ) を合成し、ペプチド分子間に形成する多重水素結合ネットワークと飽和炭化水素鎖間に形成される疎水性相互作用により水中で自己集合させた。その結果、脂質分子 **14**( $n$ ) の水溶液と希酢酸水溶液や酢酸銅(II)、酢酸マンガン(II)、塩化鉄(III)などの遷移金属イオン水溶液を常温、大気中でただ混合するだけで、脂質ナノチューブが非常に効率よく形成することを見いだした(特許第 3699086 号)。脂質ナノチューブの外径や内径は脂質分子の鎖長や、混合する希酢酸や遷移金属イオンの違いによって、外径で 60 ~ 500nm まで、内径で 20 ~ 150nm まで制御できることがわかった。例えば、**14**(13) 水溶液と希酢酸水溶液から形成した脂質ナノチューブの外径は 60 ~ 80nm、内径は 25 ~ 35nm であり、**14**(13) 水溶液と酢酸銅(II)水溶液から形成した脂質ナノチューブの外径は 100 ~ 120nm、内径は 30 ~ 40nm であった(図10)。ナノチューブの赤外吸収スペクトルや粉末 X 線回折により構造解析を行い、ペプチド間の特異的な水素結合ネットワークの形成が脂質二分子膜を形

成し、それが 5~30 層程度まで重なって脂質ナノチューブの膜構造を形成していることを明らかにした。また、銅などの遷移金属イオンが脂質末端のカルボキシレートアニオンに配位していることがわかり、これまでに例のない遷移金属イオンと脂質が層状に積み重なる脂質ナノチューブが形成したことを明らかにした( 図10右)。遷移金属イオンは酵素中でしばしば触媒反応に関与していることがわかっており、これらの金属配位型脂質ナノチューブは酵素を模倣した反応容器としての応用が期待できる。また遷移金属イオンがチューブ状に分布していることから、化学的還元や焼結により金属や金属酸化物ナノチューブを形成する自己鋳型としても使える( 図10右)。例えば、銅配位型脂質ナノチューブを 500 程度で焼結したところ、銅酸化物ナノチューブが形成することがわかった。

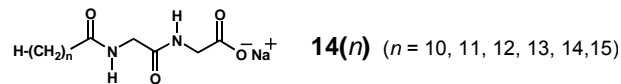
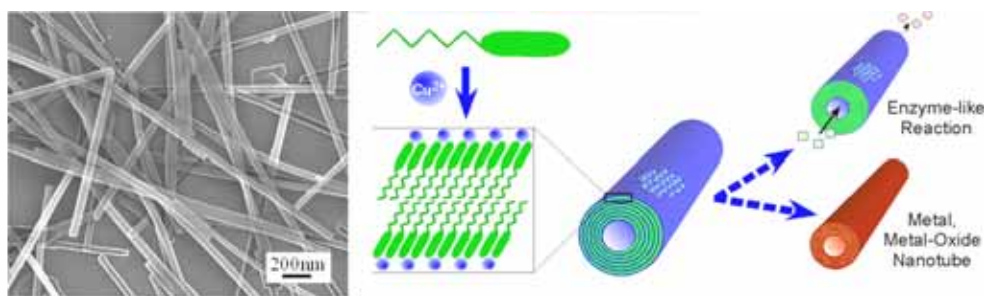


図10 ペプチド脂質 14(13)から得たナノチューブと分子パッキング模式図

### 3.1.1.6 脂質ナノチューブの重合(1)

脂質ナノチューブに各種溶媒や加熱に対する耐性を持たせることで、表面修飾などの化学的プロセスや極限環境での利用が可能となり、広い用途開発が期待できる。そこで本研究では温度、溶媒に対する安定化、耐性の付与を目指して、脂質ナノチューブをマトリクスとする重合を試みた。まずチューブ表面の内外で異なる表面を形成可能、かつ通常の一頭一鎖型の脂質より高い熱安定性をもつ非対称双頭型糖脂質分子を用い、その疎水部に、重合性のジアセチレン基を組み込んだモノマー(15)を合成した( 図11)。このモノマーの自己集合によるナノチューブ構築、さらにチューブ状態での重合反応を試み、そのナノチューブの熱安定性に関して評価した。重合前の脂質の自己集合によって内径が 80~120nm 前後のナノチューブを与えた。このナノチューブは分子が平行に充填した非対称単分子膜が頭-尾型に累積した構造からなっており、その分子の傾きは 45°程度と重合に適することがわかった。また顕微鏡観察から、ナノチューブが単分子膜からなるヘリカルなテープが 2~5 枚巻きあがって形成されていることを明らかにした。

次にナノチューブ分散液への紫外線照射により、ジアセチレン基の重合反応を試みた。その結果、ナノチューブ分散液は赤紫色に呈色し、チューブ内で重合反応が進行し、ポリジアセチレンが生成した事が分かった。重合前の乾燥状態のナノチューブは 145 °C で融解す

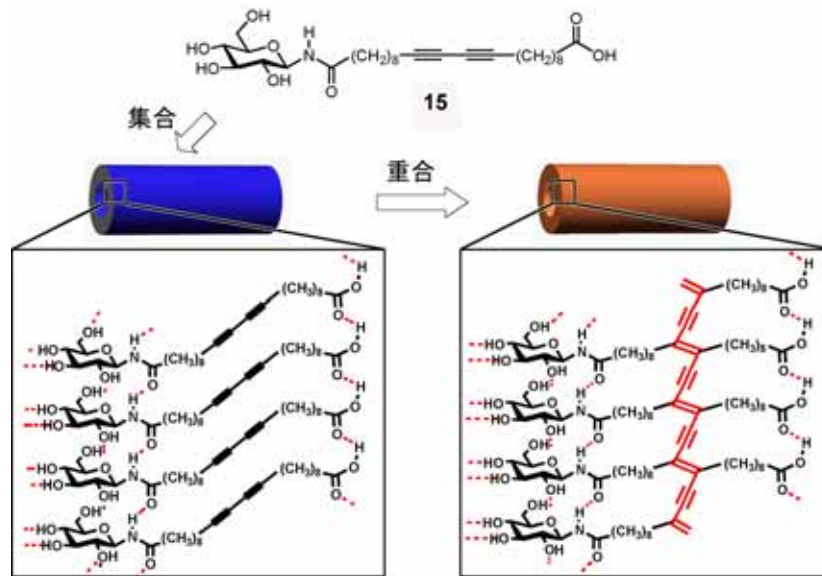


図11 重合性糖脂質(15)から形成するナノチューブ構造をマトリクスとした重合反応

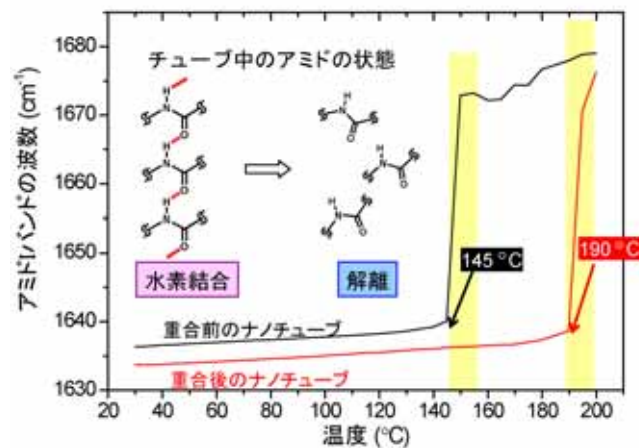


図12 赤外吸収スペクトルを用いた脂質ナノチューブの重合前後における熱安定性比較

るのに対し、重合後では、ナノチューブの分解温度に相当する190℃まで安定に構造を保持していた(図12)。水溶液中では重合前のチューブが60℃で再溶解するのに対し、重合後は100℃でも安定にチューブ状構造を保持していることがわかった(特願2004-51222)。

### 3.1.1.7 脂質ナノチューブの重合(2)

1-グルコサミド系糖脂質(6)-(8)の炭化水素鎖の二重結合を重合性官能基であるジアセチレン基に置き換え、脂質ナノチューブの重合による安定化を目的とした。まずジアセチレン基含有脂質ナノチューブの外径および内径のサイズ制御を行った。次に脂質ナノチューブをUV照射により重合し、得られた重合ナノチューブを解析した。

表1 脂質ナノチューブ**16(4)**-**16(16)**の次元制御<sup>a</sup>

糖脂質	外径		内径	
	平均値 (nm)	標準偏差 (nm)	平均値 (nm)	標準偏差 (nm)
<b>16(4)</b>	1380	600	480	470
<b>16(10)</b>	251	112	67	73
<b>16(12)</b>	71	16	32	9
<b>16(14)</b>	59	12	33	9
<b>16(16)</b>	117	70	38	42

<sup>a</sup>250本の脂質ナノチューブについて調べた。

アミド結合からのジアセチレン基の位置が同じで、炭化水素鎖の長さが異なるグルコースタイプの糖脂質、**16(n)** ( $n = 4, 10, 12, 14, \text{ and } 16$ ) を簡便に二段階で合成した。これらの糖脂質はそれぞれ、水中に加熱分散させた後、室温まで冷却させる過程で自己集合し、脂質ナノチューブを形成した。それぞれの脂質ナノチューブ 250 本についてその外径および内径を TEM、STEM、および FE-SEM を用いて調べたところ、**16(16)**を除き、 $n$ の増加に伴い外径が減少した(表 1)。**16(4)**と **16(12)**の比率を変えて混合し自己集合させることにより、得られるナノチューブの外径を制御することを試みた。**16(4)** : **16(12)** = 1 : 3 の場合には、2 成分が混合され外径が比較的そろったナノチューブが得られ、**16(4)**と **16(12)**の単独成分ナノチューブが示した外径の中間値を与えた(平均値: 146nm; 標準偏差値: 38nm)。**16(4)**と **16(12)**がランダムに理想混合したためと考えられる。**16(4)**と **16(12)**の混合ナノチューブに 15 秒以上 UV 照射するとジアセチレン基の重合により白色がかった透明から青色に変化した(図 13)。乾燥させた重合前のナノチューブはジメチルスルホキシドに溶解した。一方、乾燥させた重合ナノチューブにジメチルスルホキシドを添加すると溶解せずに沈殿し、ナノチューブが青色から赤色に変色した(特願 2004-51222)。

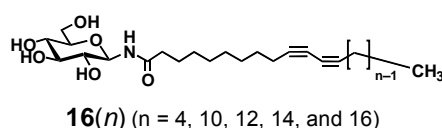
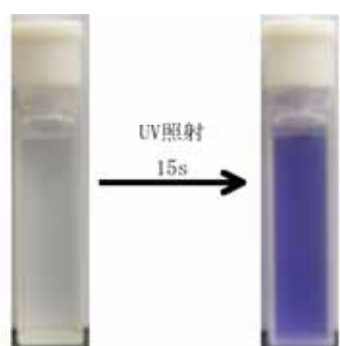


図13 重合性糖脂質 **16(4)** : **16(12)** = 1 : 3 の二成分系集合とそれに続く重合反応

### 3.1.2 脂質ナノチューブの次元制御

#### 3.1.2.1 外径制御

糖脂質(2)-(11)などが水中で自己集合する際、炭化水素鎖の不飽和度と不飽和位置が、生成ナノチューブの形態、外径サイズ分布にとって顕著な影響を及ぼす構造因子となることに気がついた。そこで、構造最適化を行った糖脂質(6)-(8)から得られた脂質ナノチューブを透過型電子顕微鏡写真から各 250 本を選び、それらの外径、内径、および膜厚の平均値および標準偏差を調べてみた。その結果、糖脂質(7)が最も狭い外径サイズ分布をもち(平均外径 200 nm、標準偏差 23 nm)、均質なナノチューブ構造(平均内径 61 nm)をほぼ 100%の収率で形成することを見いだした(図14)(Langmuir, 2005, 21, 743)。キラルな両親媒性分子は最隣接する分子と少しずれたキラルパッキングを起こすことが理論と実験事実から知られている。糖脂質(7)が示す分子の屈曲構造はこのパッキングを最適化し、その結果、二分子膜リボン構造全体に顕著なねじれを与え、均質なサイズ次元を有する中空ナノファイバー構造に収束したものと考察できる。

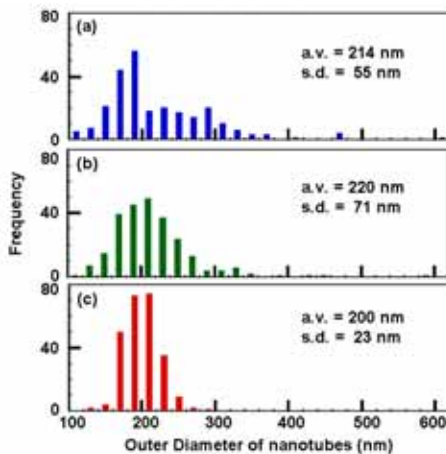


図14 糖脂質(6)-(8)から得られた脂質ナノチューブの外径分布 [用いた糖脂質は上から、(a)6、(b)8、(c)7の順]

#### 3.1.2.2 内径制御

ナノチューブの内径が制御できれば、10~50nm スケールのゲスト物質の捕捉、カプセル化においてサイズ選択性を持たせることができる。またナノチューブを鋳型としてナノ材料の合成や組織化においてサイズ制御が可能となる。このような観点からくさび形の形状を有する非対称双頭型脂質 12(n)を用いた新しいナノチューブの精密な内径制御を試みた。くさび状の非対称双頭型脂質分子が平行に配列した非対称単分子膜を基本構造としてナノチューブを形成しているならば、両端の親水部の大きさの違いによって膜が自発的に湾曲し、最終的にチューブ構造を形成することが期待できる。このとき、その分子のくさび角を変えることでその内径制御ができる(図15)。つまり内径  $D$  は両端の親水部それぞれの断面積  $a_l$  と  $a_s$  とその分子長  $L$  から

$$\text{内径: } D = 2 a_s L / (a_l - a_s) \quad (\text{式1})$$



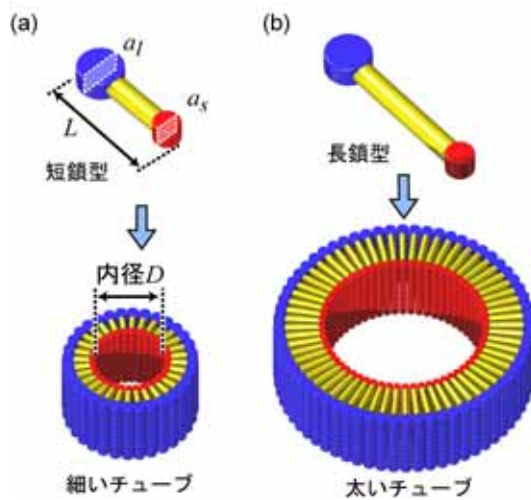


図15 分子長  $L$  の制御による集合脂質ナノチューブの内径  $D$  の制御

のように計算され予測できる。この親水部の断面積  $a_l$  と  $a_s$  は、それぞれ同じ親水部をもつ類縁体の結晶中での分子配列やラングミュア-プロジェット(LB)膜の分子占有面積から、また分子長  $L$  は分子モデルから見積ることができる。この(式1)は  $L$  (つまりメチレン鎖長)を変えるだけでも内径が制御できることを意味している。実際、くさび形の形状をもつ  $12(n)$  のそれぞれのメチレン鎖長 ( $n = 12, 14, 16, 18, 20$ :  $n$  は疎水部メチレン鎖の炭素数)について約 250 本前後のナノチューブの内径分布を TEM 観察から見積もった結果、その実測値は鎖長が  $n = 14, 16, 18, 20$  の範囲で(式1)からの計算値とよく一致しており、このモデル通りに集合体が形成されていることが実証された(図16)。こうして、実際に脂質の疎水部アルキル鎖の炭素数を2個ずつ変えることで、平均約 1.5 nm の間隔で内径が制御できることを世界で初めて実証した(Langmuir, 2004, 20, 5969)。

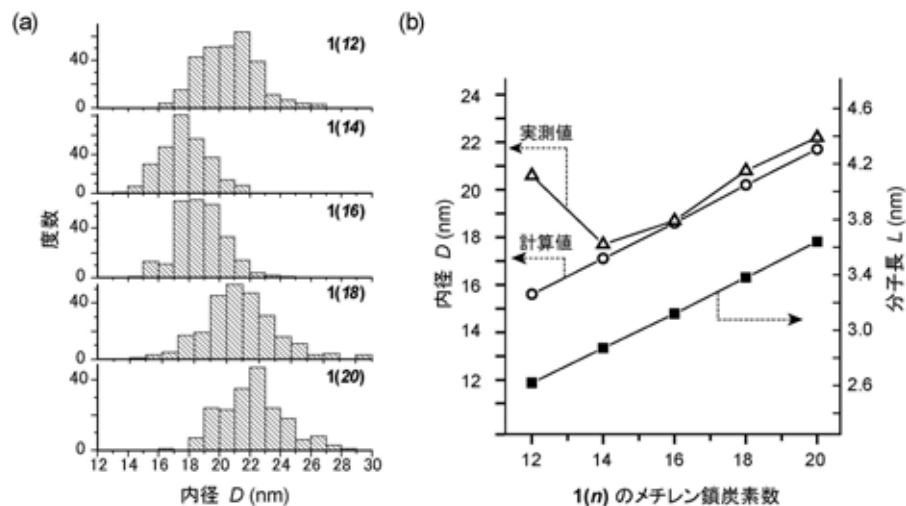


図16 糖脂質  $12(n)$  から得られた脂質ナノチューブの内径サイズ分布(実測値)と計算値との比較

### 3.1.2.3 形態制御

ナノチューブ構造に集合した糖脂質(1)混合物の各成分個別の自己集合挙動や熱物性を詳細に検討するために、(1)を構成4成分[飽和(1a)、モノエン(1b)、ジエン(1c)、トリエン成分(1d)]〔図3〕に精密分離した。各成分の水和体の示差走査熱量分析はジエン成分(1c)とトリエン成分(1d)のゲル-液晶相転移温度が各々、17、-25であることを示し、固相であるナノチューブにはこの両成分は含まれないことを示唆した。また、モノエン成分(1b)は主にチューブ状構造に自己集合するのに対し、飽和成分(1a)はねじれ状リボン構造にのみ収束することを見いだした。これら2成分が理想混合して集合すれば、チューブ形態からねじれ状リボン形態まで一次元ナノ構造を望み通りに制御できる可能性がある。我々は、精密分離したカルダノール系糖脂質成分の中でナノチューブ形態(図17右下)を与えるモノエン型成分(1b)とねじれ状リボン形態(図17右上)を与える飽和型成分(1a)を任意の割合で連続的に組成変化させた二成分系自己集合(コンビナトリアル的自己集合)を試みた。その結果、初めて、チューブ状 コイル状 ねじれ状などの三次元集合形態を連続的に、かつ自在に調節できる可能性を見いだした(図17左)(*Chem. Eur. J.*, 2002, 8, 5494)。

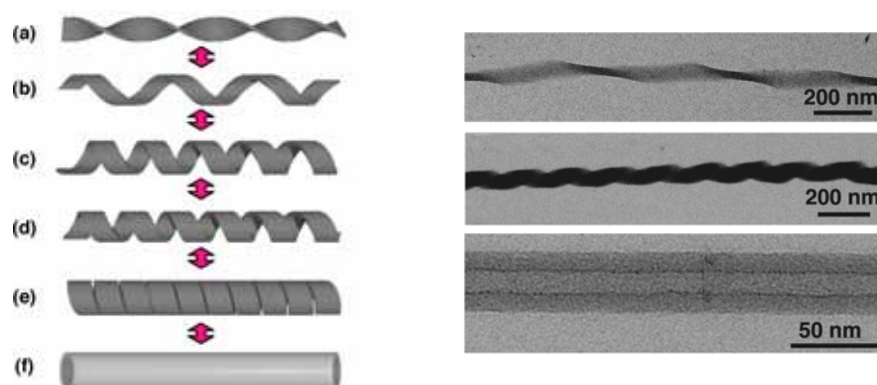


図17 チューブ状、コイル状、ねじれ状など種々の一次元孤立微小空間構造形態と実例

### 3.1.2.4 長さ制御

高いアスペクト比をもつ有機ナノチューブとしての機能を果たすためには必要用途に応じた長さ次元の制御も重要である。我々が合成した脂質分子が自己集合して形成するナノチューブの長さは数 $\mu\text{m}$ ~数mmの長さ分布をもつが、その多くは数十 $\mu\text{m}$ ~数百 $\mu\text{m}$ である。したがって、100%近い収率でナノチューブが得られた糖脂質(7)を用いて簡便なナノチューブ切断法を検討した。まず、カーボンナノチューブの切断に利用されている超音波法を用いた結果、大量のナノチューブの破壊が生じ、不適當であることがわかった。次に、マグネチックスターラーを用いた穏和な機械的攪拌を脂質ナノチューブを含む水分散液に適用した。例えば、500回転で10分間、あるいは6時間作用させると、6時間攪拌で元々数百 $\mu\text{m}$ 長さのナノチューブが1~10 $\mu\text{m}$ 程度に短小化できることを確認した(図18)。系統的な条

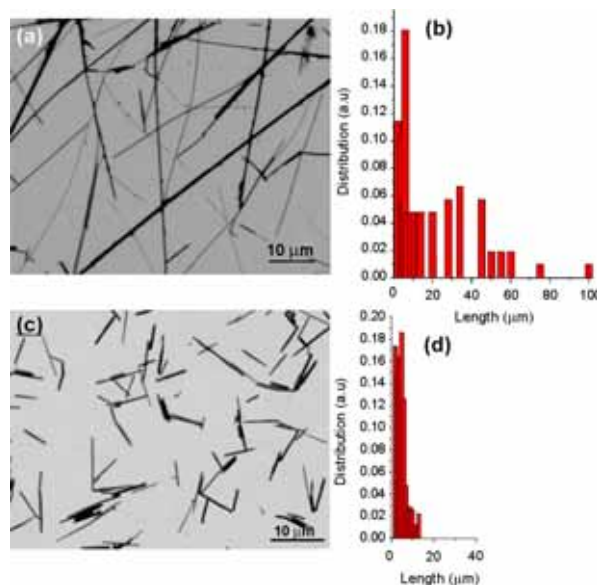


図18 機械的攪拌を脂質ナノチューブ水分散液に応用した長さ制御の例

件検討により、攪拌時間と攪拌速度に制御されてナノチューブの長さを短小化できる簡易的手法を見いだした (*Chem. Lett.*, 2003, 32, 1146)。興味あることに、凍結乾燥処理したナノチューブの方が水分散したナノチューブよりも効果的に短小化できることがわかった。赤外吸収スペクトル解析から糖脂質が形成する二分子膜構造間の水素結合ネットワークの有無がナノチューブの切断時の安定性に寄与していることが判明した。このような間接的な手法を用いずに、精密な長さ制御を分子骨格、官能基配置などの分子の内部構造設計のみで達成した例は残念ながら未だない。

### 3.1.3 中空シリンダー部の特性と機能

#### 3.1.3.1 ナノ反応場としての利用

中空シリンダー中に存在する水分を完全除去した脂質ナノチューブを利用することで、目的とする水溶性あるいは水分散性の数 nm ~ 50nm サイズの構造体を毛細管力によってチューブ内部に一次的に配列充填できることを見いだした。例えば、3~7nm の金ナノ微粒子を(7)から調製した内径が 50~70nm の脂質ナノチューブ中空シリンダー中に束縛して充填することに成功した (図19左) (*Chem. Commun.*, 2004, 500)。当該成果は、人工の孤立したナノ鑄型としては世界初のナノ微粒子の完全充填例を示している。さらに、(7)から調製した 30~50 nm の内径をもつ糖脂質ナノチューブが種々の径サイズをもつ金ナノ粒子をどのように包接可能か検討した結果、3~10nm の金ナノ粒子は最近接パッキングして束縛的に組織化し (図19左)、15nm 粒子は横一列に、一次的に配列化し、50nm 以上の粒子は包接されないことがわかった (*Chem. Mater.*, 2004, 16, 2826)。この金ナノ微粒子含有脂質ナノチューブを 500~700 °C で焼成することで、約 50nm 幅の金ナノワイヤーを合成することに成功した (図19右)。この手法は、ナノチューブ内径の径に応じて、金属細線の径を制御で

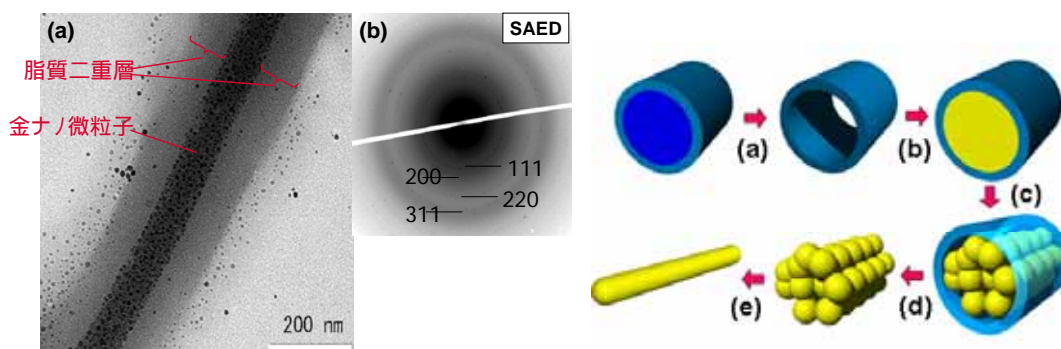


図19 金ナノ微粒子を中空シリンダー内部に包接した脂質ナノチューブ  
 [(7) から調製] と幅が数十 nm の金ナノワイヤ作成に至る合成スキーム

きる可能性がある。こうして、人工ナノ鑄型を利用することにより 50nm といわれる現在のリソグラフィー限界を超えるナノ配線化を達成した。線幅は中空シリンダーの内径を制御することで 10 ~ 100nm の範囲で可能であろう。

### 3.1.3.2 球状タンパク質フェリチンの包接

世界初の脂質ナノチューブへのタンパク質の内包を目指し、本プロジェクトで開発された糖脂質分子(7)が形成するナノチューブのシリンダー状ナノ空間に、鉄貯蔵タンパク質フェリチンを導入することを試みた。フェリチンを用いた理由としては以下の通りである。(1)フェリチンは球殻構造をとり、内部に直径 7 nm の酸化鉄コアを持つ。この酸化鉄コアは透過型電子顕微鏡撮影においてコントラストよく観測できるため、フェリチンが内包した様子を直接透過電子顕微鏡像として観測できる。(2)内包したものがフェリチンであることを証明するためにエネルギー分散X線分析 (EDXA) 測定と併用し、電子線回折像から鉄成分を同定でき、さらなる確証が得られる。(3)フェリチン内部空間が他の金属や半導体と置換できるため、将来、一次元量子デバイス作成における鑄型としての応用が期待できる。

手順は金ナノ粒子の充填で述べた手法と同様に、毛管力を利用してシリンダー状空間に充填させた。最後に脂質ナノチューブの外部に存在するフェリチンを濾過により洗浄し、透過型電子顕微鏡で観測した。結果を図20に示す。上記の手法により、フェリチンを脂質ナ

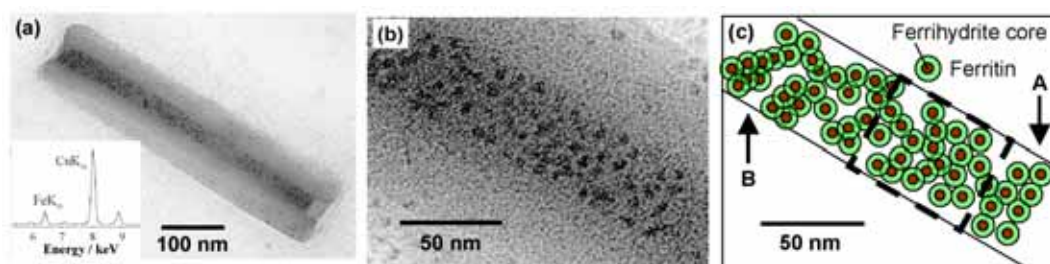


図20 脂質ナノチューブ中空シリンダー中への初めてのフェリチン内包化

ノチューブ内に内包させることに成功した (*Chem. Lett.* 34, 232 (2005))。EDXA 分析測定 (図20a)からもこの黒い部分が鉄原子から構成されていることを実証した。中空シリンダー状空間内へのフェリチン充填率は約 20%程度であった。この結果は世界初の球状タンパク質@有機ノチューブの例を与えただけでなく、薬効タンパク質を内包した標的ドラッグデリバリーシステム用のノチューブカプセルとしての応用、また球殻タンパク質を用いた量子 1 次元デバイス作成の鋳型としての応用などへの可能性を切り拓く結果となった。

### 3.1.3.3 非対称内外表面を有するノチューブへのナノ物質の包接

3.1.1.4 の後半で述べた非対称単分子膜積層構造からなる内表面がアミノ基、外表面が糖残基で被覆された脂質ノチューブを用いて毛細管力に依存しないで 10~20nm のナノ物質を包接することを試みた。このノチューブは、中性 pH 付近において内表面の一部アミノ基がアンモニウム基となるため中空構造内のみがカチオン性を帯びる。それ故、アニオン性のナノ粒子やタンパク質、DNA、RNA といった生体高分子を中空構造内へ効率的かつ選択的に内包化できる可能性がある。実際、ノチューブ分散水溶液とアニオン性官能基サルフェイトを有する直径 20 nm のラテックスビーズや球状タンパクフェリチンの水分散液を混合するだけで、それらアニオン性ナノ粒子を中空構造内に内包化できることが明らかとなった (図21) (*Adv. Mater.*, 2005, 12, 2732)。一方、糖脂質(7)から構成される内外表面共に糖残基で被覆された二分子膜積層構造から成るノチューブでは、同様な方法を用いてアニオン性ナノ粒子を内包化することはできなかった。前述したノチューブ中空構造内の水を凍結乾燥法により除去後、毛細管力を利用してナノ粒子を内包化する手法を用いなくても、カチオン性中空構造を有するノチューブは静電引力によりアニオン性ゲストを内包化できることを見出した。今後は目的のゲストに応じて、特異的認識部位を導入したテーラーメイド型ノチューブを創製することにより、高選択的・高効率内包化が期待される。

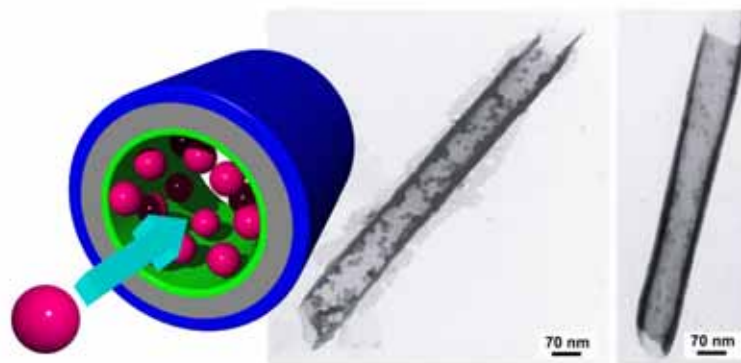


図21 非対称双頭型脂質(13)から自己集合したカチオン性内表面をもつ脂質  
ノチューブ中への 12nm あるいは 20nm スケールアニオン性ゲストの内包化

### 3.1.4 分子集合を起点とするハイブリッドナノチューブの創製

#### 3.1.4.1 ザ・ナノチューブワールド

分子を出発構築単位とする自己集合は単に分子集合体を調製するだけに留まらない。長さ、厚さ、径などが数 nm 以内の精度で制御された長い軸比を持つ分子集合体は、ナノバイオ分野、情報通信分野、環境分野などで興味ある応用が期待できる有機/無機、有機/金属、有機/バイオ、有機/無機/金属/バイオ構造などからなるハイブリッドナノチューブを調製するための恰好のナノ鋳型を提供する。例えば、自己集合して形成するロッド型構造は外面を金属アルコキシド類で被覆したのち、ゾル-ゲル反応を行うと、金属酸化物からなるチューブ状構造を与える(図22, b,h,i)。この金属酸化物ナノチューブを反応容器に用いて内部の束縛空間で分子の自己集合を行えば、内表面の有機的官能基化が可能となる(図22, k)。内外表面に分子を被覆して合成した有機/無機/有機ハイブリッドナノチューブを鋳型に用いると、無機/有機/無機/有機/無機の5層からなる多層同心円状ハイブリッドナノチューブを得ることができる(図22, j,m)。一方、分子の自己集合によって作成した脂質ナノチューブをナノ鋳型に用いて、金属アルコキシド類のゾル-ゲル反応を行い、その後、有機物を焼成により除去すると二重円筒状の金属酸化物ナノチューブを得ることができる(図22, a,d,f)。脂質ナノチューブ類の中空シリンダー内部にのみ金属ナノ微粒子を充填し、その後、有機物を除去することで金属の一次元ナノ構造体、究極には金属ナノワイヤーが作成可能である(図22, e,g)。図12に示した各種のナノチューブは、我々が達成できた「ザ・ナノチューブワールド」の実例である(JACS, 2001, 123, 8785; Chem. Mater., 2002, 14, 1445; Chem. Mater., 2003, 15, 2141 など)。その中から、典型的な成果を4例、次に紹介する。

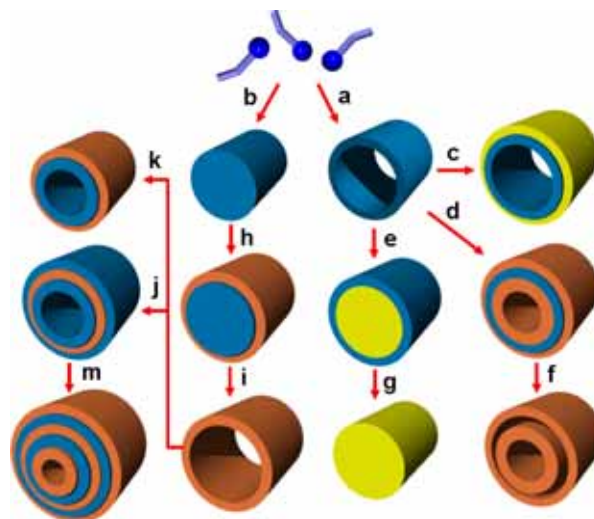
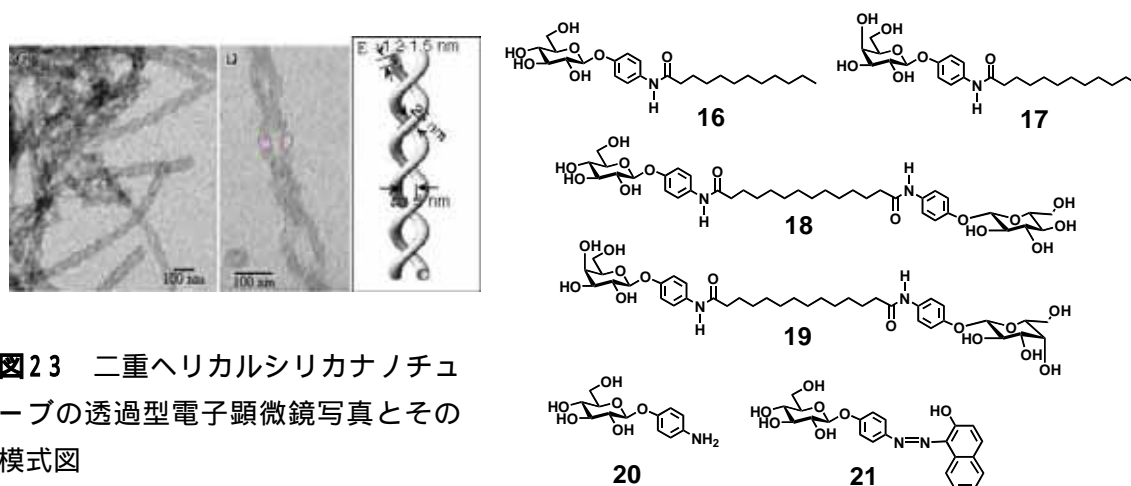


図22 分子の自己集合を起点として調製したハイブリッドナノチューブの世界「ザ・ナノチューブワールド」

[ 青色：有機物、茶色：無機物(金属酸化物)、黄色：金属 ]

### 3.1.4.2 二重ヘリカルシリカナノチューブ

長鎖アルカノイルアミノフェノールを疎水部にもつ糖脂質誘導体で、一つの親水部と一つの疎水部から成る単頭型(16)と(17)、二つの親水部が一つの疎水部で結ばれた双頭型(18)と(19)を計4種類合成し、水中、各種有機溶媒中での自己集合挙動を検討した。その結果、これらが水溶媒だけでなく数種類の有機溶媒をゲル化させる有効な両親媒性ゲル化剤であることを見いだした( *Chem. Eur. J.*, 2002, 8, 2684)。グルコース系単糖型成分(16)は、水/アルコール混合溶媒系で、長鎖を含まないアミノフェニルグルコピラノシド誘導体(20)存在下で、直径が3~25nmの二重らせんひも状構造を与えることがわかった。この二成分系ゲルシステムを利用して、シリカの前駆体モノマーであるテトラエトキシシラン(TEOS)を用いてゾル-ゲル反応を行い、続いて焼成反応を組みあわせることにより、特徴ある二重ヘリカルシリカナノチューブを得ることに成功した( *Langmuir*, 2002, 18, 8724)( **図23**)。添加成分(20)が存在しない限り、シリカナノチューブへの形態転写が全く行われないことから、(20)のアミノ基がTEOSオリゴマーの吸着結合サイトとして働いていることが示唆された。



**図23** 二重ヘリカルシリカナノチューブの透過型電子顕微鏡写真とその模式図

また、アゾナフトールを含有する糖誘導体(21)をゲル化剤として用い、濃度条件を制御することにより20~25nmと450~600nmの2種類の大きく異なる内径をもつシリカナノチューブの調製法を見いだした( *Nano Lett.*, 2002, 2, 17)。また、種々作成したシリカナノチューブを走査型および透過型電子顕微鏡を用いて詳細に観察した結果、有機系のナノ管型構造を反映した形態の転写が行われていることを確認した。また、電子線エネルギー損失スペクトル(EELS)による元素マッピングから、加熱焼成後の構造体から有機物は完全に除去されていることも初めて実証できた。

### 3.1.4.3 シリカナノチューブへの直接的ゾル-ゲル転写と膜厚制御

二級アンモニウム塩を親水部にもつペプチド脂質(22)が水中で膜厚が約4.5nmの一枚の二分子膜構造からなる脂質ナノチューブを形成することを見いだした。金属アルコキシド

の TEOS を添加することで、反応溶液中に触媒を添加しなくともゾル - ゲル反応は進行し、ゆっくりと系はゲル化することがわかった。アンモニウムカチオンが自己触媒的に作用し、ナノチューブ表面のみで反応が活性化され、最終的には膜断面中央に空隙がない一枚膜からなる厚さ 8nm のシリカナノチューブを得ることに成功した( 図24右 )( *Chem. Mater.*, 2004, 16, 250 )。分子集合体をナノ鋳型に用いて、溶液中に触媒を加えてゾル - ゲル反応を起こす場合は、鋳型と最終産物の形態は異なる。ロッドからは一枚膜のチューブが、チューブからは二重膜のチューブが調製する。しかし、本結果は、一枚膜チューブから一枚膜シリカナノチューブが形成したということで、形態が完全に複製したことで注目を集めた。さらに、表面に存在する最小限の量の正電荷により反応が進行するため、添加した金属アルコキシドの濃度に応じて金属酸化物の生成量を制御可能であり、シリカナノチューブの膜厚を 4nm の範囲内で制御することに成功した ( 図24左 )( *Chem. Lett.*, 2004, 33, 504 )。

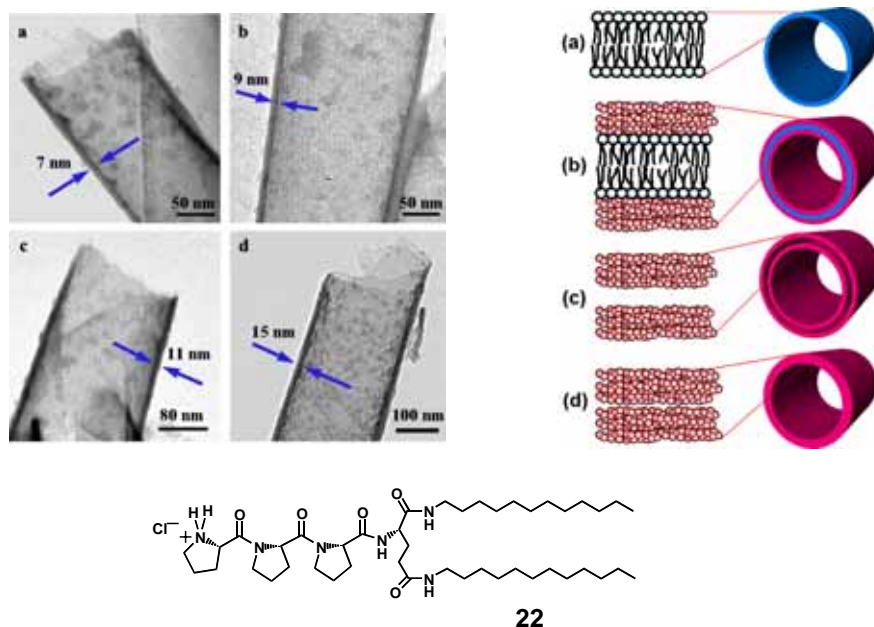


図24 脂質ナノチューブ (ペプチド脂質 22 から調製) を鋳型にしたテトラエトキシシランのゾル - ゲル反応により得られたシリカナノチューブとその膜厚制御

#### 3.1.4.4 多層ハイブリッドナノチューブ

同心円状に有機層と無機層の多層構造からなるハイブリッドナノチューブをペプチド脂質(22)から得た内径が約 200nm のシリカナノチューブを鋳型に用いて得た。ポリカーボネート膜のような高分子多孔質膜や陽極酸化アルミナ膜などの数十 ~ 数百 nm のナノ孔の内部を鋳型にした研究例はあるが、孤立系のナノチューブ鋳型を用いた自己集合の例はない。まず糖脂質(7)を 100、水中で還流し、これに 3.1.4.3 で得た乾燥シリカナノチューブを添加した。糖脂質分子は毛細管力により中空シリンダー部へ侵入し、その内部で自己集合



が起こった。ナノチューブ外部にある脂質分子は徹底的に洗浄除去した。得られたハイブリッドナノチューブのX線回折の結果、4.7nmの長周期構造を示す反射ピークを観察した。この結果は、脂質分子が単に堆積したのではなく、層状構造を形成してシリカナノチューブの内部にさらにナノチューブ構造を形成したと推察した(図25b)。一方、カチオン性の添加成分を共存させた糖脂質(7)の自己集合ではシリカナノチューブの内外表面で分子集積が起こり、最終的に有機シリカー有機の三成分から成るハイブリッドナノチューブを得た(図25c)。このハイブリッドナノチューブを鋳型にして、金属アルコキシドのゾルゲル反応を行わせた結果、シリカ-有機-シリカ-有機-シリカの5重層構造をもつハイブリッドナノチューブを初めて得た(図25d)。この多重層状構造は、焼成後、三重円筒状シリカナノチューブの構造が電子顕微鏡観察から確認できたことから実証できた。

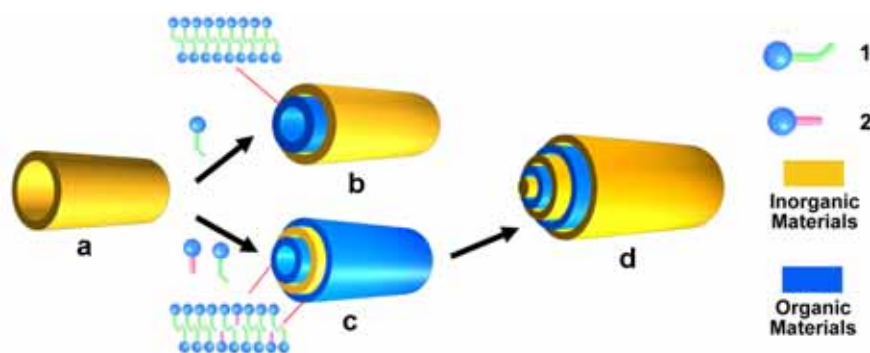


図25 シリカナノチューブ内外表面を鋳型に用いた糖脂質分子(7)の自己集合と更なる金属酸化物による表面ハイブリッド化

### 3.1.4.5 酸化チタン、酸化タンタルナノチューブ

遷移金属酸化物、特に酸化チタン系材料が光学、光化学、エレクトロニクスなどの分野において盛んに研究が行われている。酸化チタンナノチューブもその中空シリンダー構造の特異性から興味もたれ、例えば、電子デポジション法、水熱法、鋳型法などの手法で調製が試みられている。我々は初めて、水溶液系でゾル-ゲル反応の触媒を用いずに酸化チタンナノチューブを調製することに成功した。一般的には酸化チタン前駆体は水中では反応性が高く、その反応制御は困難であった。我々は、鋳型となるペプチド脂質ナノチューブの水分散液を液体窒素中で氷結させ、-20℃でこれに金属アルコキシドのアルコール溶液を添加し、ゾル-ゲル反応を0℃で約2週間ゆっくりと反応させることにより、酸化チタンナノチューブをウェット系化学プロセスにより得ることに成功した。最終的に有機成分を焼成で除去した結果、外径が80nm、膜厚が20~30nmの両端が開いた酸化チタンナノチューブを水系での化学合成で得ることができた(図26)(*Chem. Commun.*, 2005, 4411)。同様に、酸化タンタル、酸化バナジウムから構成されるナノチューブも得られることがわかった。

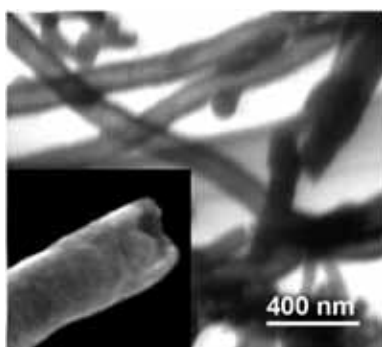
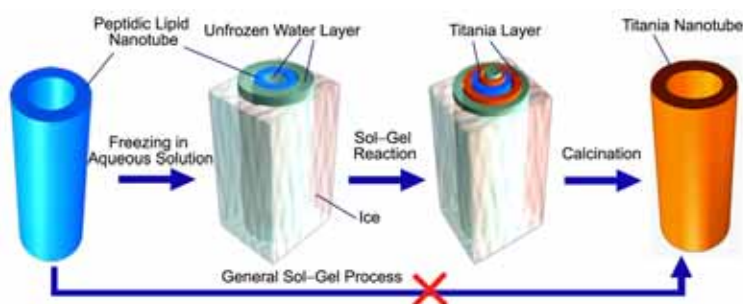


図26 酸化チタンナノチューブの電子顕微鏡写真と合成スキームの模式図



### 3.1.5 関連有機ナノチューブと脂質ナノチューブの理論的・計算科学的考察

#### 3.1.5.1 ナノボックス

中空シリンダー構造をもつナノチューブ様形態に自己集合する分子構築単位には、例えば、らせん状高分子、環状分子、ロゼット型分子などが知られている。しかしながら、分子をずれなく一次元集積させるためには、各分子の配向や官能基の配置など精密な分子設計を必要とする。これまでに短冊形状を有するオリゴピリジン配位子とそれを 90° の角

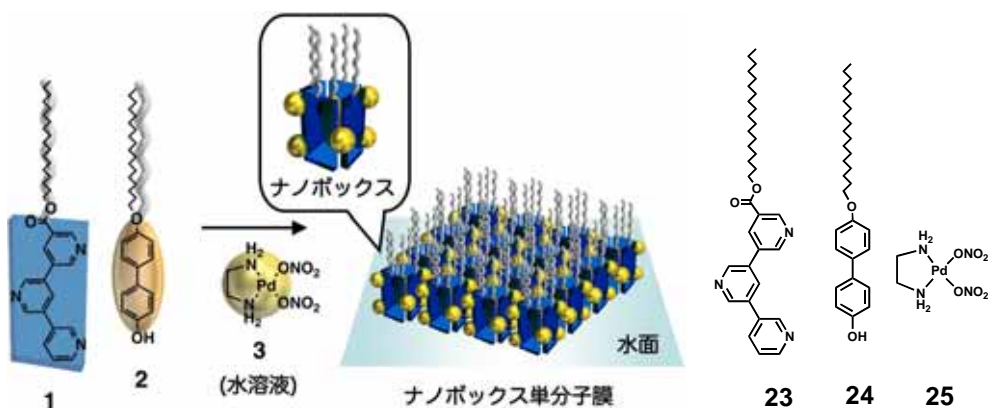


図27 気水界面上で(23)、(24)、(25)が自己集合したナノボックスからなる厚さ約 3.5nm の単分子膜

度で接続するパラジウム錯体から水中でゲストとなる分子を共存下で混合すると、ゲスト分子を鋳型にして配位結合性箱型錯体（ナノボックス）が定量的に形成することが知られている。我々はこのナノボックス合成を気水界面上で行い、ナノボックスが集積した超薄膜をワンステップで測定基板上に作成できることを見いだした。

まず親水性のテルピリジンに疎水性の長鎖アルキル鎖を修飾して両親媒性とした配位子(23)、両親媒性ゲスト(24)を設計、合成した。まず、(23)の単分子膜を水上、およびパラジウム錯体(25)水溶液上で作成し、その単分子膜の表面圧-面積等温線の比較から、気水界面においても配位子-パラジウム錯形成が進行することを見出した。そこで(23)と(24)を種々の割合で混合して作成した単分子膜の表面圧-面積等温線の詳細な解析とラングミュア・ブロッジェット膜のXPS測定を行った。その結果、気水界面上で4分子の(23)、1分子の(24)、6分子の(25)が相互作用して自己集合したナノボックスからなる、厚さ約3.5nmの単分子膜が形成していることを明らかにした。(図27)(23)と(24)および(25)が気水界面上で形成するナノボックスは単分子膜中で気相に疎水部、水相に親水部が位置する2次的に配列するように分子内配座、分子配向が制御されている。さらにこのナノボックス単分子膜を金や石英基板に累積して固定化することに成功した。一方、同様の錯体形成を水中に分散させておこなうと、配座、配向、配列がランダムな混合物を与えた。

### 3.1.5.2 脂質ナノチューブの理論的・計算科学的考察

的確に分子設計された脂質分子は自発的に集合して、固体二分子膜から構成される高いアスペクト比をもつ次元ナノ構造体を形成する。例えば、ねじれ状リボン、コイル状リボン、チューブ、渦巻き状シリンダー構造などである。数多くの実験的な証拠や成果と比較して、理論的あるいは計算科学的に基づいた分子構造レベルからの形成メカニズムは未だ確立されていないのが実状である。これまで、高いアスペクト比を持つナノ構造体の形態や次元は一般的に弾性体理論の枠内で議論されてきたが、これらの理論は現象論的な理論であるために、定数は単に定数として仮定されているだけで、分子構造要素を取り入れた定数としての理解は不可能であった。そこで本研究では、実験的あるいは計算科学に基づいて求められた分子構造要素を出発点として上述の弾性体理論につなげて高アスペクト比ナノ構造体の形成メカニズムを考察するボトムアップ的な理論、計算科学的な取り組みを行った。すなわち、数分子に囲まれた単一脂質分子レベル（赤外およびラマン分光、半経験的分子軌道法、分子動力学など）長距離効果がわずかに現れる小さな（数百分子程度）二分子膜フラグメント（CHRMM 力場を用いた分子動力学）その連続体である一方で、個々の分子の位置をも表す大きな二分子膜といった具合に段階的に階層構造をとらえることで分子配列・配向の理論的シミュレーションを実施した。単一二分子膜構造の形成においては脂質分子とその親水部への水和分子の影響を考慮して計算した（図28）。

我々が開発したカルダニルグルコシド脂質の飽和型成分(1a)と二重結合を1個疎水部にもつモノエン型(1b)の2種類の糖脂質をこの新しいボトムアップ型理論的シミュレーションのモデル分子として供した。その結果、平衡条件下で対称固体二分子膜はサドル型形態をとることがわかった。分子の列は二分子膜曲面の主方向に対して45°ずれ、もし二

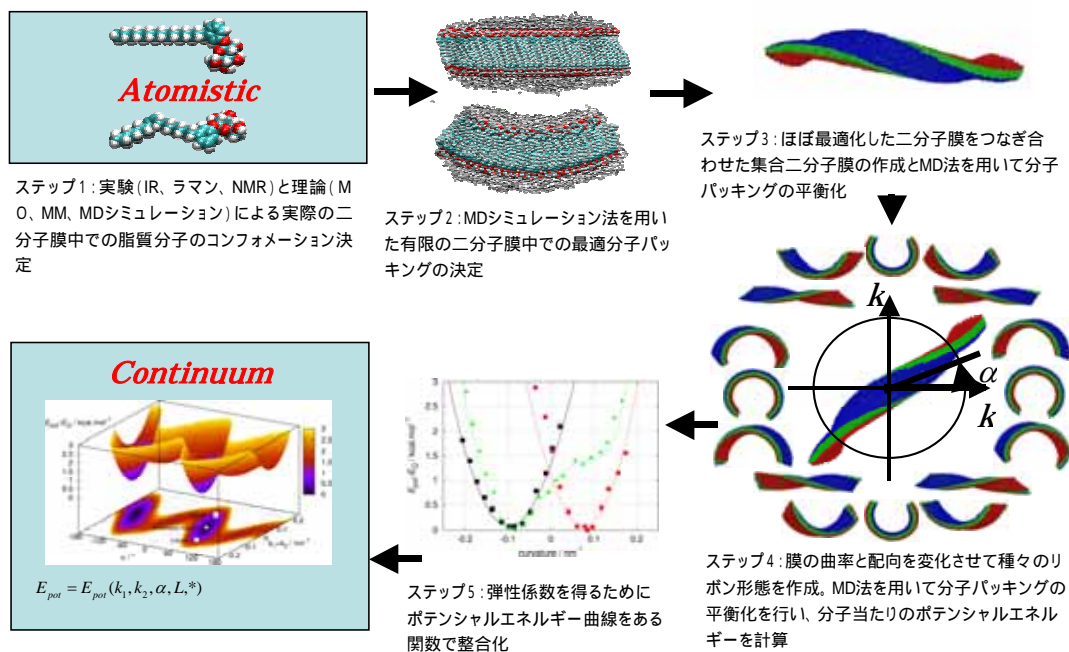


図28 ボトムアップ的な理論、計算科学的な取り組みの模式図

分子膜がシリンダー形状をとると、シリンダー主軸に対して約  $65^\circ$  傾くことがわかった。二分子膜の自発的な曲がりや親水頭部と疎水尾部の断面積間の不適合に帰因する。特に親水部の断面積は親水頭部の配向や水和挙動によって大きく変化する。さらに、二重結合を炭化水素鎖の中央部に導入することによって得られる疎水部のバナナ型形状や、親水部と疎水部間の柔軟な連結鎖は脂質二分子膜の表裏の対称性を落とし、サドル型形状やシリンダー形状の膜構造を誘導することがシミュレーションにより明確となった。このようにして、分子構造によって規定される異方的な成長方向の違いに応じて、ねじれ状リボン、コイル状リボン、チューブ形状が形成する。この際、チューブ外径やねじれ状リボンのらせん周期は二分子膜の自発的な曲がりの程度によって決定することが明らかとなった (図29)。

種々の形態をもつモデル二分子膜に対する分子動力学シミュレーションに基づいて計算されたエネルギー密度関数を用いて多次元空間ポリマーのポテンシャルエネルギー曲面 (PES) を決定することができる。その結果、モノエン型糖脂質の PES 最小値付近での曲率は飽和型よりも大きく、最小エネルギー値間の差は熱力学的な活性エネルギー値よりも高いことがわかる (図30)。このように得られるエネルギー密度関数と弾性体理論を併用することで、従来法では不可能であった、ある脂質分子構造からの高アスペクト比ナノ構造体の最適形状や膜内側方の分子パッキングを予測可能であることを示唆している。

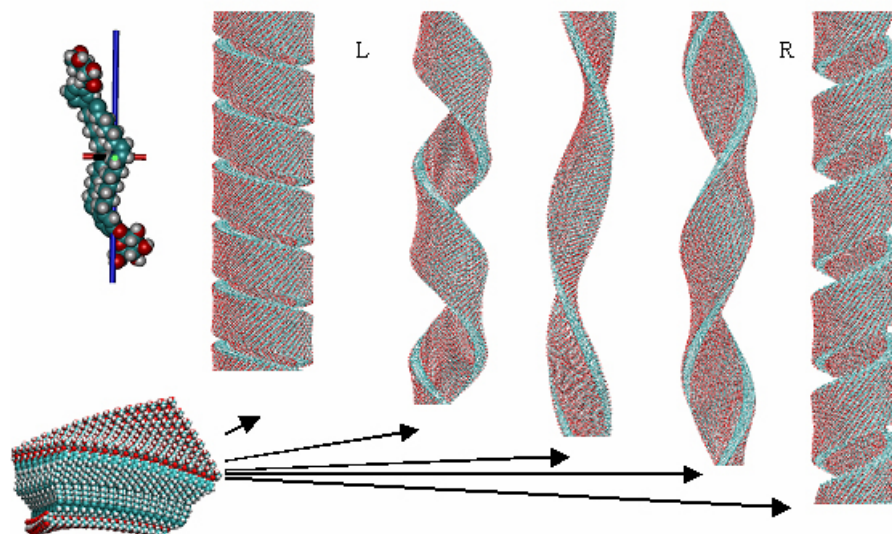


図29 サドル型形状をもつ二分子膜が異方的な成長方向に依存して形成する種々の高アスペクト比ナノ構造体

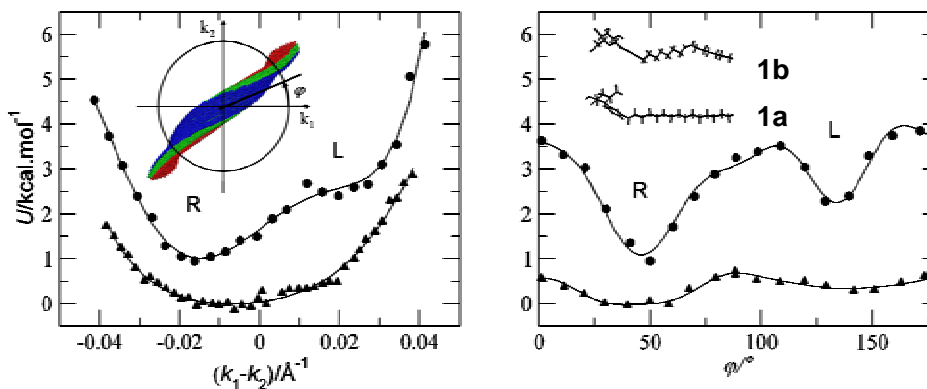


図30 糖脂質(1a)と(1b)からなるキラル二分子膜のポテンシャルエネルギー曲面

## (2) 研究成果の今後期待される効果

自己集合性の分子は、分子内に設計情報がプログラムされると、最小のエネルギーで最大の正確性をもって目的とする三次元ナノ構造に集合する。これまでの半導体分野を支えてきたトップダウン型超微細加工技術では、チューブ状などの複雑な三次元形態をもつ二次元ナノ構造材料の作製は困難であり、しかも数十 nm とされる物理的制御限界がある。したがって、分子を構築単位として自己集合的に、かつ階層的にナノ構造へ組み上げてい

く分子ボトムアップ型ナノテクノロジーの重要性は高く、特に化学やバイオ分野で有用な新しいナノ構造材料やナノシステムを創製できる可能性がある。脂質ナノチューブは 1000 以上のアスペクト比をもつ 10–100nm 幅のナノ流路と見なすことができ、カラムやキャピラリゲルなどと比較しても、高い理論段数をもつ流路を創製できることが理論的にも予測されている。さらに、DNA やタンパク質などの巨大生体分子の特異的分離に応用可能なナノ流路としての期待も高い。経済産業省が 2005 年春にまとめたライフサイエンス技術戦略マップにおいて、創薬、診断分野でのナノフルイデクス開発が 2015 年達成目標として掲げられている。もし、これらの革新的技術が達成できれば 10–100nm スケールの一次元中空構造の特徴を生かした単一分子レベルでのセンシング技術の確立、関連ナノバイオ分析デバイス、高集積化ナノチップ、高集積化ナノキャピラリなど数多くの夢あるナノバイオ応用が期待できる。また、中空シリンダー部への機能性物質を導入することにより、従来にない有機/無機/バイオなど三元系一次元ナノハイブリッドが作成できる。脂質ナノチューブは水との相性がよいことから、バイオ、医療分野で有用生体物質や有用バイオナノ構造の分離や徐放に有用な材料素材を提供できるであろう。こうして、有機、無機ナノチューブの特性から予想される用途分野として、標的遺伝子キャリアー、ミサイルドラッグデリバリシステム、ナノキャピラリ電気泳動、ナノ反応容器、ガス吸蔵材料、触媒担持材料、ナノ鑄型、などが考えられる。以上、生体システム構造づくりに学ぶ自己組織化技術は、トップダウン手法では不可能なサイズ領域での中空シリンダー構造の創製、集積化、高度機能化に大きな貢献を今後果たしていくことが期待できる。

### 3.2 一次元孤立微小空間を利用したメソスケール包接・分離・放出機能の実現

(主担当: 東大院新領域研究グループ)

#### (1) 研究実施内容及び成果

##### 3.2.1 マニピュレーション

##### 3.2.1.1 機械的物性とマニピュレーション

自己集積性の低分子が共有結合を介さないで弱い分子間力によってのみ集合した一次元ナノ構造体 1 本の機械的物性評価に関しては従来全く報告例がない。我々は、光ピンセットを利用した分子マニピュレーション技術によって水中での曲げ弾性率を評価すること

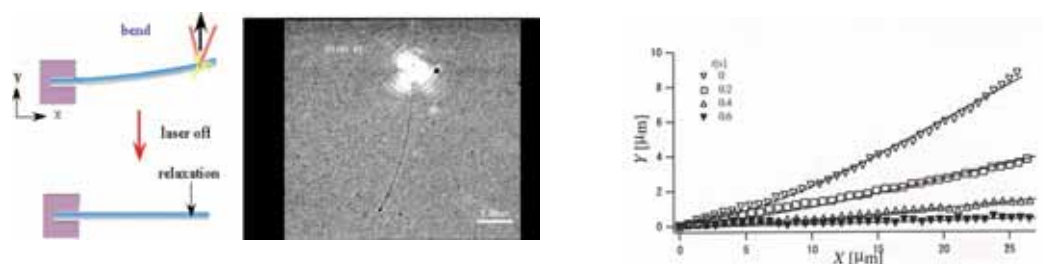
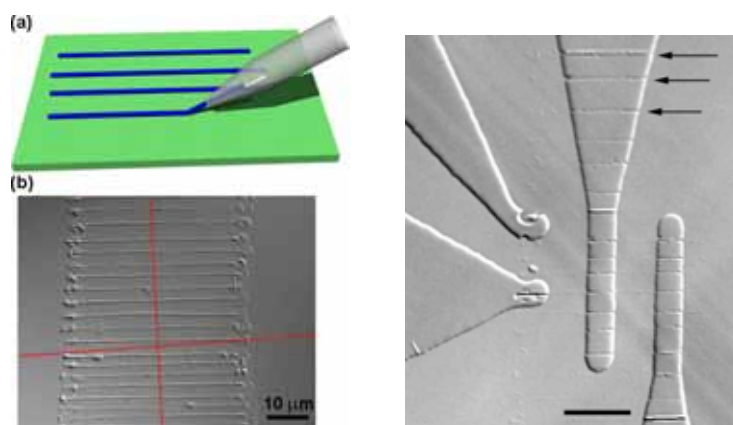


図31 光ピンセットを利用した脂質ナノチューブの曲げ弾性率の測定実験結果

に成功した(図31左)。糖脂質(1)から自己集合して形成する内径約 10nm、外径が約 50nm、長さが約 30 $\mu\text{m}$ の独立した脂質ナノチューブ 1 本に対して得たヤング率は 720MPaであった。こうして、唯一比較可能な、チューブリントランパク質が自己集合して形成する直径が約 25nmの微小管 1 本のヤング率 1000MPa と同程度であることを再現性と信頼性をもって初めて評価できた(*Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, 42, 72)。また、脂質ナノチューブ 1 本の弾性率の温度依存性を測定した結果、バルク系のチューブ ベシクル転移温度と比較して、より低温側で著しく低下する現象を初めて見いだした(*JACS*, 投稿中)。

ガラスやプラスチックの固体基板の上に、あるいは微細加工技術で作成したマイクロ構造の上にあるいは中にナノチューブ構造を固定化することは、トップダウン的手法では到達不可能な 50nm サイズ以下の構造をマイクロ構造の中に形成する観点から、現在、大きな注目を集めている。そこで、我々は、カーボンナノチューブよりはずっと柔軟でゴムよりは硬い、この適度な曲げ弾性率をもつ脂質ナノチューブ 1 本の特徴を利用することを考えた。



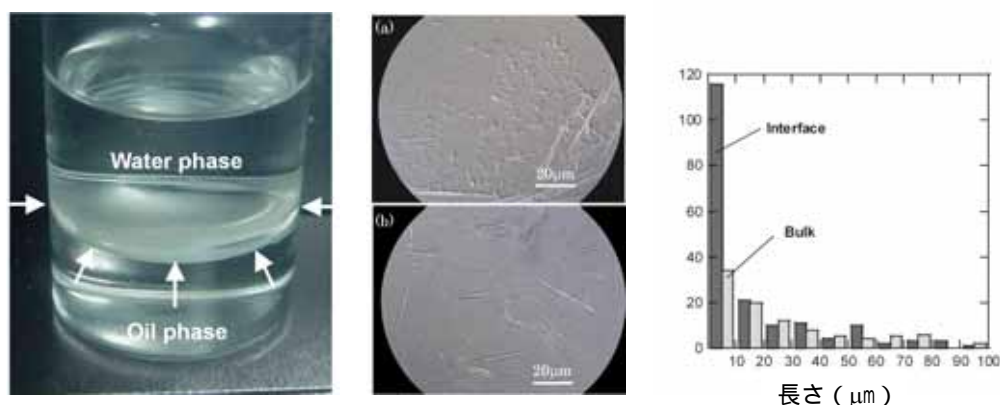
**図32** 脂質ナノチューブの基板上へのマイクロインジェクションとそれを鋳型にして得られたナノ流路デバイス(バーサイズは 10 $\mu\text{m}$ )

すなわち、脂質ナノチューブを基板上に 1 本ずつ自在に配向、配置固定化が可能なマニピュレーション技術を検討した。その結果、脂質ナノチューブを含む水分散液を内径約 500nm のガラスキャピラリー(市販名: FemtoChip®)先端から射出する方法(マイクロインジェクション法)を用いることで、脂質ナノチューブを 1 本ずつ基板上で配向させることに成功した(図32左)(*Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, 42, 72)。言い換えれば、ナノチューブをインク代わりに用いて、つけペンのようにナノチューブで文字を描画可能である。さらに、脂質ナノチューブから誘導できる高密度化 DNA チップや電気泳動チップの開発を目的として、脂質ナノチューブ 1 本 1 本をガラス基板上に 1 ~ 10 $\mu\text{m}$  間隔で並行に固定配置し、それを光リソグラフィ技術と組み合わせてナノ流路の初期デバイスモデルを作成した(図32右)(*Chem. Rev.*, 2005, 105, 1401)。

### 3.2.1.2 油/水界面でのナノチューブ集積

将来、脂質ナノチューブを様々なナノデバイスの構成部品として応用することを考えると、(1)量産性を考慮した自己集積による高次配列化、(2)2次元平面での配列化、が望ましい。こうして、配列分子導線や集積ナノ流体デバイスなど様々な応用への道が拓かれる。そこで我々は、脂質ナノチューブの自己集積的な配列場として油水界面に着目し、油水界面における脂質ナノチューブの自己集合現象について基礎的検討を行った。実験手順は以下の通りである。まず脂質分子(7)を加熱還流により分散させた水をビーカーに入れ、自己集合温度(60 )以上に保ち、油層(四塩化炭素)の上に静かに乗せ、あとは自然冷却により自己集合を行わせた。

まず自己集合後のビーカーの様子を **図33左**に示す。水と油の層の界面かつビーカーのへ



**図33** (左)油/水界面でのナノチューブ集積の様子、(中)光学顕微鏡写真(上が油/水界面での集積、下がバルク水中での自己集合サンプル)、(右)脂質ナノチューブの長さ分布

りの部分に横毛管力による白い塊状の物質の集積が観測された。これをサンプリングし光学顕微鏡で観測した像を **図33中**に示す。比較として、同じ脂質分子を用いてバルク水中で自己集合した場合の結果も示す。同じサンプリング量にも関わらず、油水界面の方がロッド状の生成物が多数観測された。このロッド状の生成物は電子顕微鏡観測により脂質ナノチューブであることが確認された。この差を定量評価するため、水油界面に集積されたナノチューブとバルク中で生成した脂質ナノチューブの長さや数の分布を比較した(**図33右**)。界面で自己集合させたものは長さが10μm未満のものが数倍程度多くできることが判明した。これまでに油水界面で脂質ナノチューブを生成・集積に用いた例はなく、新しい試みとして価値が高いものといえる。今後、脂質ナノチューブの自己集積の場として油水界面を考えた際、将来油層の薄膜化、脂質分子の分散水の連続供給、LB膜の製法であるラングミュアトラフによる速度制御された界面圧縮とガラス面上への添付技術と組み合わせることで、脂質ナノチューブの自己集積的2次元配列技術が確立できると考えている。

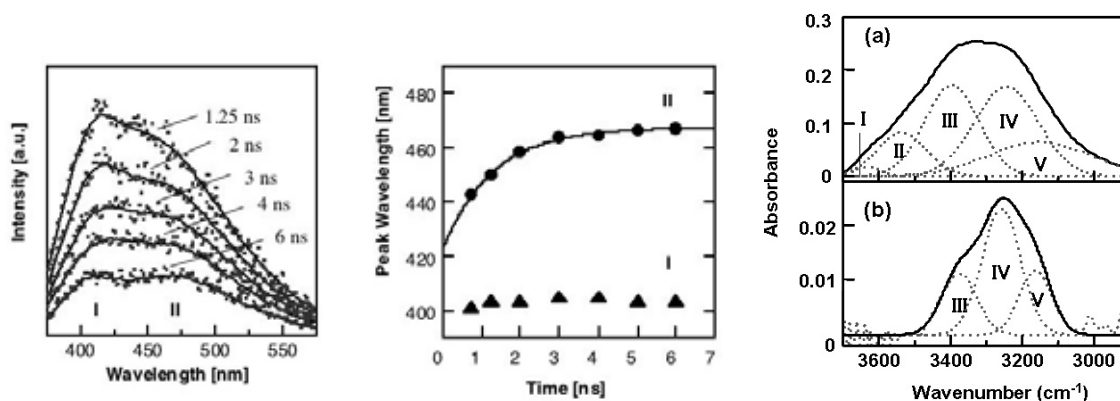


### 3.2.2 液相ナノ空間化学の解明

#### 3.2.2.1 束縛水の極性と構造

脂質ナノチューブの大きな特色は内外表面が親水性であり、水中に容易に分散することである。さらに、ナノメートルスケールの中空シリンダー空間に束縛された水が存在する。このような束縛水は生体中や鉱物中など自然界のいたるところに普遍的に存在するが、その構造や物性はバルク水と大きく異なることが予想できる。さらに、脂質ナノチューブは水溶液のナノ流路デバイスとしての応用や、タンパク質や DNA など、水溶性の生体高分子の貯蔵や輸送などへの応用を考えた際、中空シリンダー空間内の水の構造や物性を調べることは重要な基本情報を与えることになる。

我々は脂質分子(1)が形成する内径 10~15nm の脂質ナノチューブのシリンダー空間に、



**図34** (左) 中空シリンダー中に束縛された 1,8-ANS 分子の時間分解蛍光スペクトルと (中) その極大波長の時間依存性。(右) (a)バルク水と (b)中空シリンダー中に束縛された水の OH 伸縮振動領域における赤外吸収スペクトル

内部の溶媒極性や粘性を反映する蛍光プローブ分子 (1,8-ANS) を選択的に内包化させ、その時間分解蛍光スペクトル測定から溶媒極性や粘性を評価した。さらに中空シリンダー空間に閉じ込められた水の赤外吸収スペクトルを取得し、水素結合ネットワークの発達の度合いを評価した。時間分解蛍光スペクトルを**図34左**に示す。1,8-ANS は中空シリンダー中で極性低下に対応するブルーシフト(蛍光極大波長 515 nm → 470 nm)を示した。これは中空シリンダー中で平均して、バルク中に比べて 20% (エタノールに相当) 極性低下を示している。また粘性を反映する蛍光寿命成分についても解析した結果、3-4 cP 相当 (室温の水の 3 - 4 倍程度、-20 °C 程度の水相当) の粘性を示す結果を得た。次に赤外吸収スペクトル測定の結果を**図34右**に示す。バルクの水に比べて高波数側の領域の減少が著しく、バルク中の水に比べて水素結合していないフリーな OH 基の割合が減少し、相対的に水素結合の発達した領域が増加していることを見出した。一般に界面やナノ空間といった不均一系では、空間的制約や壁面の電荷により水素結合ネットワークの崩壊が促進されるが、今回得られた結果は通常と逆の傾向を示しており興味深い。中空シリンダー中のこのような水素

結合ネットワーク構造の発達は、バルク中に比べて水分子の並進拡散や回転運動を阻害し、結果として溶媒極性の低下及び粘性の増加につながっているものと考察した。これらの物性や構造は、バルクの水であると、過冷却水と類似の傾向を示しており、室温でありながら、低温に置かれた水のような構造・物性を有することを示しており、興味深い結果といえる。

### 3.2.2.2 層間水の構造と膜構造

糖脂質ナノチューブは、水和固体状態での糖脂質二分子膜構造が壁となって形作られている。この二分子膜間にある層間水は、糖親水部に挟まれた狭くてリジッドな空間に存在する。よってこの層間水は、バルクの水やナノチューブの中空内孔の水とも異なる、特異な性質をもつのではないかと予想される。この点に着目し、(7) から成る糖脂質ナノチューブ壁中の層間水の状態を、X線回折法とフーリエ変換赤外 (FT-IR) 分光法を用いて、その詳細を調べた。

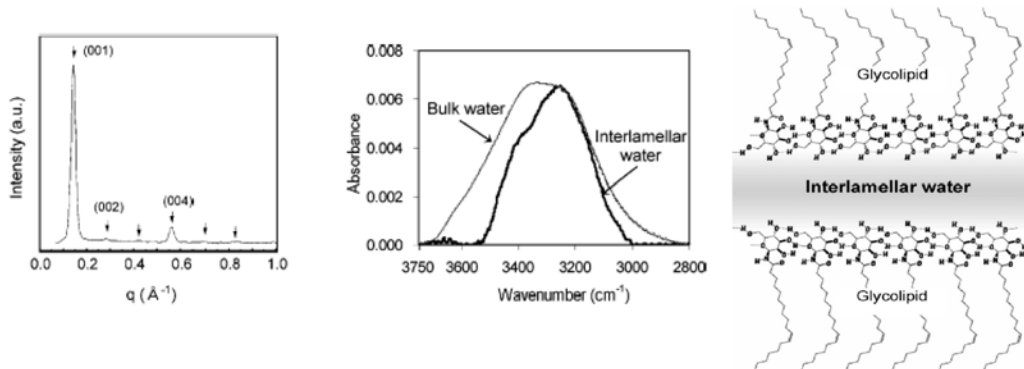


図35 湿潤状態での糖脂質(7)ナノチューブのX線回折図と層間水のFT-IR スペクトル

水中の糖脂質ナノチューブを湿潤状態を保ちながらX線回折を行った結果、小角領域で、脂質二分子膜構造に由来する1次から6次までの回折線が得られた(図35左)。フーリエ変換することにより、脂質二分子膜の厚み方向の構造を表す、一次元電子密度分布を得ることに成功した。この構造解析から、一次元電子密度分布解析により世界で初めて、糖脂質二分子膜の指組構造が実証された。さらに、脂質疎水部の傾き角が、脂質膜に対して約30°であると見積もられた。また、ラメラ層間にある水層の厚みを見積もったところ、1.3nm(±0.3nm)であることが分かった。この結果は、層間水として、糖脂質一分子あたり4から6分子の水が水和していることを示している。さらに、FT-IR分光法により、層間水のみが存在する状態で、水分子間の水素結合状態を反映するOH伸縮振動バンドを詳しく解析した。その結果、低波数領域(3000 cm<sup>-1</sup>近辺)での吸収の減少は、多数の水分子間で長い距離続く水素結合のネットワークが、幾何学的な制限のために、相対的に減少したことを示している。層間の水分子が糖親水部と水素結合した結果として、弱い水素結合で結び

ついた水のクラスターが、この糖脂質二分子膜の層間では消失していると解釈できる。

ここで調べられた糖脂質ナノチューブ壁内の層間水は、バルク水や脂質ナノチューブの中空シリンダー内部の水と性質が異なるばかりでなく、液晶状態のリン脂質二分子膜の層間水や逆ミセル内の微小な水相とも異なる状態をとっている。我々は、X線回折とFT-IR分光を駆使することにより、糖脂質ナノチューブの層間水は、狭いリジッドな空間内に存在するうえに糖親水部と水素結合しているために、独特の水素結合状態をとる、ということ を明らかにすることができた(図35右)。

## (2)研究成果の今後期待される効果

光ピンセットを利用した分子集合体のマニピュレーション技術やマイクロインジェクション法を活用して、脂質ナノチューブ1本づつを基板上、あるいは水中で任意の向きに配向、配列化が可能になった。この技術を基礎にして、例えば、脂質ナノチューブ内に金属のナノロッドを充填させたり、導電性高分子を内包させ、さらにそれらを任意の配置で結合が可能になれば、ボトムアップ手法の特徴を生かしたナノ電子デバイス作成などへの応用などが可能になる。また、既にフェリチンタンパク質など、球殻構造をもつタンパク質の内包にも成功しており、球殻内に金属や半導体のナノ粒子を作成することも可能である。そこで、この内包化技術とそれらのマニピュレーション技術とを組み合わせれば、高次の1次元量子デバイスの作成へも路が切り拓かれるものと期待できる。また今回、油水界面における脂質ナノチューブの自己集合、自発的集積の一例を示したが、メソスケールの空間スケールを有する脂質ナノチューブは、様々な自己集積技術も適用できるサイズを有し、今後これらの自己集積技術を適用することで、脂質ナノチューブを配列させたデバイスの多量生産なども可能になると思われる。これは、例えば、現在分析化学の分野で大変盛んなマイクロチップにおける集積化ナノ流路デバイスの基盤を与えることが期待される。また表面増強ラマン分光法などと組み合わせることで、脂質ナノチューブ内に閉じ込められた少量分子の高感度分析などにも応用が広がるものと期待できる。

一方、脂質ナノチューブの中空シリンダー状空間や、ラメラ層間に閉じ込められた水の構造や物性が明らかになったことで、脂質ナノチューブの構造や機械的特性、また内空間の流路的応用に際して、分子レベルから基本情報を与えることに成功した。今後、脂質ナノチューブ内空間の化学修飾などが進み、内表面で分子を捕捉・認識したり、化学反応を進行させるなどの応用を考えた際、これらの基本情報が大変重要になる。さらにこのような糖脂質の分子集合体を作るナノスケールの束縛空間に閉じ込められた水の構造や物性は、まだまだ研究例が少なく、今後より詳細な分光学的知見を蓄積できれば、基礎科学的に興味深い知見が今後も多数得られるものと期待される。さらにナノ空間における糖の水酸基と水分子の分子間相互作用は、免疫系など生体内での高度な生命活動に多用されているので、今回得られた知見・開発した測定技術は、これらを応用した新しい脂質ナノチューブの機能化への基盤情報を与えるものと考えられる。

#### 4 研究参加者

##### 産総研界面ナノ研究グループ

(一次元孤立微小空間構造の形態・構造制御・高次組織化に関する研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
清水 敏美	産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクニクス 研究センター	研究 センター長	研究総括	平成 12 年 11 月 平成 17 年 10 月
二又 政之	産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクニクス 研究センター	主任研究員	ナノ空間解析	平成 12 年 11 月 平成 17 年 10 月
南川 博之	産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクニクス 研究センター	主任研究員	ナノチューブ合成と機能発現	平成 12 年 11 月 平成 17 年 10 月
松田 直樹	産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクニクス 研究センター	主任研究員	ナノ空間解析	平成 12 年 11 月 平成 17 年 3 月
浅川 真澄	産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクニクス 研究センター	主任研究員	ナノチューブ合成と機能発現	平成 12 年 11 月 平成 17 年 10 月
増田 光俊	産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクニクス 研究センター	主任研究員	ナノチューブ合成と機能発現	平成 12 年 11 月 平成 17 年 10 月
小木曾 真樹	産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクニクス 研究センター	研究員	ナノチューブ合成と機能発現	平成 12 年 11 月 平成 17 年 10 月
青柳 将	産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクニクス 研究センター	研究員	ナノチューブ合成と機能発現	平成 13 年 4 月 平成 17 年 10 月
吉田 要	産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクニクス 研究センター	産総研 特別研究員	電子顕微鏡解析	平成 13 年 4 月 平成 13 年 12 月
岩浦 里愛	産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクニクス 研究センター	産総研 特別研究員	ナノチューブ合成と機能発現	平成 16 年 5 月 平成 17 年 10 月
亀田 直弘	産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクニクス 研究センター	産総研 特別研究員	ナノチューブ合成と機能発現	平成 16 年 4 月 平成 17 年 10 月
吉 慶敏	産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクニクス 研究センター	産総研 特別研究員	ナノチューブ合成と機能発現	平成 17 年 4 月 平成 17 年 10 月

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
増淵 小百合	産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクニクス 研究センター	産総研 非常勤職員	ナノチューブ合成と機能発現	平成 15 年 4 月 平成 16 年 3 月
箕浦 憲彦	産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクニクス 研究センター	副研究 センター長	ホスト - ゲスト機能解析	平成 12 年 11 月 平成 14 年 3 月
鷓沢 浩隆	産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクニクス 研究センター	主任研究員	ホスト - ゲスト機能解析	平成 12 年 11 月 平成 14 年 3 月
大塚 英典	産業技術総合研究所界面ナ ノアーキテクニクス研究セン ター	研究員	ホスト - ゲスト機能解析	平成 13 年 4 月 平成 14 年 3 月
George John	産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクニクス 研究センター	CREST 研究員	ナノチューブ合成と機能発現	平成 13 年 1 月 平成 14 年 9 月
Jong Hwa Jung	産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクニクス 研究センター	CREST 研究員	ナノチューブ合成と機能発現	平成 13 年 3 月 平成 14 年 10 月
Nikolay V. Goutev	産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクニクス 研究センター	CREST 研究員	ナノチューブ理論と計算科学	平成 13 年 4 月 平成 17 年 10 月
Yong Zhou	産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクニクス 研究センター	CREST 研究員	ナノチューブ合成と機能発現	平成 16 年 7 月 平成 17 年 10 月
神谷 昌子	産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクニクス 研究センター	CREST 研究員	ナノチューブ合成と機能発現	平成 13 年 1 月 平成 17 年 10 月
清水 笑子	産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクニクス 研究センター	CREST 研究補助員	チーム事務処理	平成 12 年 11 月 平成 17 年 10 月

東大院新領域研究グループ(一次元孤立微小空間を利用したメソスケール包接・分離・放出機能の実現に関する研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
澤田 嗣郎	東京大学大学院 新領域創成科学研究科	教授	ナノ液相空間科学	平成12年11月 平成16年3月
藤浪 眞紀	東京大学大学院 新領域創成科学研究科	助教授	マニピュレーション	平成12年11月 平成16年3月
片山 建二	東京大学大学院 新領域創成科学研究科	助手	レーザー分光高度化	平成12年11月 平成14年3月
池添 泰弘	東京大学大学院 新領域創成科学研究科	技官	レーザー分光高度化	平成14年4月 平成16年3月
広瀬 靖	東京大学大学院 新領域創成科学研究科	大学院生	レーザー分光高度化	平成14年4月 平成16年3月
柴本 幸平	東京大学大学院 新領域創成科学研究科	大学院生	レーザー分光高度化	平成14年4月 平成16年3月
澤田 大祐	東京大学大学院 新領域創成科学研究科	大学院生	レーザー分光高度化	平成14年4月 平成15年3月
森作 俊紀	東京大学大学院 新領域創成科学研究科	大学院生	レーザー分光高度化	平成14年4月 平成16年3月
高橋 祐彦	東京大学大学院 新領域創成科学研究科	大学院生	レーザー分光高度化	平成14年4月 平成16年3月
杉本 強	東京大学大学院 新領域創成科学研究科	大学院生	レーザー分光高度化	平成14年4月 平成16年3月
池田 祐樹	東京大学大学院 新領域創成科学研究科	大学院生	レーザー分光高度化	平成14年4月 平成15年3月
戸谷 公紀	東京大学大学院 新領域創成科学研究科	大学院生	レーザー分光高度化	平成15年4月 平成16年3月
水野 聖也	東京大学大学院 新領域創成科学研究科	大学院生	レーザー分光高度化	平成15年4月 平成16年3月
伊藤 耕三	東京大学大学院 新領域創成科学研究科	教授	ナノチューブの包接、分離	平成12年11月 平成15年3月
古澤 浩	東京大学大学院 新領域創成科学研究科	助手	レーザー顕微鏡による特性 評価	平成13年4月 平成15年3月

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
下村 武史	東京大学大学院 新領域創成科学研究科	助手	マニピュレーション	平成 15 年 4 月 平成 17 年 3 月
深川 暁宏	東京大学大学院 新領域創成科学研究科	大学院生	レーザー顕微鏡による特性 評価	平成 15 年 4 月 平成 17 年 3 月
由井 宏治	東京大学大学院 新領域創成科学研究科	CREST 研究員	レーザー分光による液相ナノ 空間解析	平成 13 年 4 月 平成 17 年 10 月
奥村 泰志	東京大学大学院 新領域創成科学研究科	CREST 研究員	機械的機能	平成 13 年 4 月 平成 15 年 3 月
郭 彦麗	東京大学大学院 新領域創成科学研究科	大学院生	レーザー分光による液相ナノ 空間解析	平成 16 年 4 月 平成 17 年 10 月
柴山 知大	東京大学大学院 新領域創成科学研究科	大学院生	ナノチューブの包接、分離	平成 16 年 4 月 平成 17 年 10 月

## 5 成果発表等

### (1) 論文発表 (海外 89 件)

1. M. Futamata, "Unique adsorbed state of BiPy22+ on Au (111) electrode", *Chem. Phys. Lett.* **332**, 421 (2000).
2. H. Yui and T. Sawada, "Interaction of excess electrons with water molecules at the early stage of laser-induced plasma generation in water", *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3512 (2000).
3. M. Futamata, "Coadsorbed anions and water molecule during underpotential deposition of metal on the gold electrode surface", *Chem. Phys. Lett.* **333**, 337 (2001).
4. J. H. Jung, H. Kobayashi, M. Masuda, T. Shimizu, S. Shinkai, "Helical-Ribbon Aggregate Composed of a Crown-Appended Cholesterol Derivative Which Acts as an Amphiphilic Gelator of Organic Solvents and as a Template for Chiral Silica Transcription", *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8785–8789 (2001).
5. M. Takei, H. Yui, Y. Hirose, T. Sawada, "Femtosecond time-resolved spectroscopy of photoisomerization of methyl orange in cyclodextrins", *J. Phys. Chem. A*, **105**, 51, 11395–11399 (2001).
6. G. John, M. Masuda, Y. Okaka, K. Yase, T. Shimizu, "Nanotube Formation From Renewable Resources via Coiled Nanofibers", *Adv. Mater.*, **13**, 715–718 (2001).
7. M. Futamata, "Adsorbed State of 4,4'-BiPY and BiPy22+ on Au(111) Electrode", *J. Phys. Chem. B*, **105**, 29, 6933–6942 (2001).
8. M. Futamata, A. Bruckbauer, "Attenuated Total Reflection-Scanning Near-field Raman Spectroscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 4423–4429 (2001).
9. T. Shimizu, R. Iwaura, M. Masuda, T. Hanada, K. Yase, "Internucleobase- Interaction-Directed Self-Assembly of Nanofibers from Homo- and Heteroditopic 1,□-Nucleobase Bolaamphiphiles", *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 25, 5947–5955 (2001).
10. M. Futamata, A. Bruckbauer, "ATR-SNOM-Raman Spectroscopy", *Chem. Phys. Lett.*, **341**, 425–430 (2001).

11. J. H. Jung, G. John, M. Masuda, K. Yoshida, S. Shinkai, T. Shimizu, "Self-Assembly of a Sugar-based Gelator in Water: Its Remarkable Diversity in Gelation Ability and Aggregate Structure", *Langmuir*, **17**, 23, 7229–7232 (2001).
12. M. Masuda and T. Shimizu, "Multilayer Structure of Unsymmetrical Monolayer Lipid Membrane with Head-to-Tail Interface", *Chem. Commun.*, 2442–2443 (2001).
13. H. Yui, H. Fujiwara, T. Sawada, "Spectroscopic Analysis of Transiently Enhanced Stimulated Raman Scattering in OH Stretching Region of Water Molecules", *Anal. Sci.*, **17**, i77–i79 (2001).
14. Y. Hirose, H. Yui, M. Fujinami, T. Sawada, "The Ultrafast Transient Lens Measurement of the Photoisomerization Process of an Azobenzene Derivative: Contribution of Solute-Solvent Interactions", *Anal. Sci.*, **17**, i107–i109 (2001).
15. M. Futamata, S. Masuda, "ATR-SNOM-Raman Spectroscopy using Surface-Plasmon-Polariton", *Anal. Sci.*, **17**, i103–i106 (2001).
16. J. H. Jung, S. Shinkai, T. Shimizu, "Preparation of Meso-and Macro-Scale Silica Nanotube Using Sugar-Appended Gelator Assembly", *Nano Letters*, **2**, 17–20 (2002).
17. T. Takahashi, H. Yui, T. Sawada, "Direct Observation of Dynamic Molecular Behavior at a Water/Nitrobenzene Interface in a Chemical Oscillation System", *J. Phys. Chem. B*, **106**, 2314–2318 (2002).
18. M. Futamata, Y. Maruyama, M. Ishikawa, "Single Molecule Detection with SERS", *Anal. Sci.*, **17**, i1181–i1183 (2002).
19. T. Shimizu, "Bottom-Up Synthesis and Structural Properties of Self-Assembled High-Axial-Ratio Nanostructures", *Macromol. Rapid Commun.* (Feature Article), **23**, 311–331 (2002).
20. J. H. Jung, H. Kobayashi, K.C. van Bommel, S. Shinkai, and T. Shimizu, "Creation of Novel Helical Ribbon and Double-Layered Nanotube TiO<sub>2</sub>-Structures Using an Organogel Template" *Chem. Mater.*, **14**, 1445–1447 (2002).
21. M. Futamata, "ATR-SNOM-Raman Spectroscopy", *Anal. Sci.*, **17**, i693–i696 (2002).
22. J. H. Jung, S. Shinkai, and T. Shimizu, "Spectral Characterization of Self-Assemblies of Aldopyranose Amphiphilic Gelators; What is the Essential Structural Difference Between Simple Amphiphiles and Bolaamphiphiles", *Chem. Eur. J.*, **8**, 2684–2690 (2002).
23. H. Uzawa, S. Kamiya, N. Minoura, H. Dohi, Y. Nishida, K. Taguchi, S. Yokoyama, H. Mori, T. Shimizu, and K. Kobayashi, "A Quartz Crystal Microbalance Method for Rapid Detection and Differentiation of Shiga Toxins by Applying a Monoalkyl Globobioside as the Toxin Ligand" *Biomacromolecules*, 2002, **3**, 411–414.
24. R. Iwaura, K. Yoshida, M. Masuda, K. Yase, and T. Shimizu, "Spontaneous Fiber Formation and Hydrogelation of Nucleotide Bolaamphiphile", *Chem. Mater.*, **14**, 3047–3053 (2002).
25. M. Ishikawa, Y. Maruyama, M. Futamata, "Single-molecule imaging and spectroscopy of adenine and an analog of adenine using surface enhanced Raman scattering and fluorescence", *J. Lumin.*, **98**, 81–89 (2002).
26. M. Futamata, C. Nishihara, N. V. Goutev, "Electrochemical Reduction of PNTp-SAM Films on Au(111) Surface and Coadsorption of Anions and Water molecules", *Surf.*, **514**, 241–248 (2002).
27. M. Futamata "Highly-efficient and aberration corrected polychroator for advanced Raman spectroscopy", *Appl. Opt.*, **41**, 4655–4665 (2002).
28. M. Futamata, Y. Maruyama, M. Ishikawa, "Microscopic morphology and SERS activity of Ag colloidal particles", *Vibr. Spectr.*, **30**, 1723 (2002).
29. J. H. Jung, G. John, K. Yoshida, and T. Shimizu, "Self-Assembling Structures of Long Chain Phenyl Glucoside Influenced by the Introduction of Double Bonds" *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10674–10675 (2002).
30. M. Kogiso, K. Yoshida, K. Yase, and T. Shimizu, "One-dimensional organization of copper nanoparticles by chemical reduction of lipid-copper hybrid nanofibers", *Chem. Commun.*, **2002**, 2492–2493.
31. R. Iwaura, M. Ohnishi-Kameyama, M. Yoshida, and T. Shimizu, "Detection of Complementary Hydrogen Bond Complex in Water by Electrospray Ionization-Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry", *Chem. Commun.*, **2002**, 2658–2659.
32. J. H. Jung, K. Yoshida, and T. Shimizu "Creation of Novel Double-Helical Silica Nanotubes Using Binary Gel System", *Langmuir*, **18**, 8724–8727 (2002).



33. G. John, J. H. Jung, H. Minamikawa, K. Yoshida, and T. Shimizu, "Morphological Control of Helical Solid Bilayers in High-Axial-Ratio Nanostructures Through Binary Self-Assembly", *Chem. Eur. J.*, **8**, 5494–5500 (2002).
34. J. H. Jung, and T. Shimizu, "Sol-Gel Replication of the Self-Assembled Nanostructure Modified with H-Bond Functionalities", *Chem. Lett.*, **2002**, 1246–1247.
35. M. Ishikawa, Y. Maruyama, M. Futamata, "Single-molecule imaging and spectroscopy using fluorescence and surface-enhanced Raman scattering", *J. Biol. Phys.*, **28**, 573–585 (2002).
36. H. Yui, K. Kanoh, H. Fujiwara, T. Sawada, "Stimulated Raman Scattering of Liquid Water under the Strong Focusing Condition: Analysis of Local Hydration Network Environments in Dilute Ethanol Solutions", *J. Phys. Chem. A*, **106**, 12041–12044 (2002).
37. H. Yui, M. Takei, Y. Hirose, T. Sawada "Ultrafast transient lens spectroscopy of photoisomerization dynamics of azocompounds in confined nanospace of cyclodextrins", *Rev. Sci. Instr.*, **74**, 907–909 (2003).
38. T. Shimizu, "Bottom-Up Synthesis and Morphological Control of High-Axial-Ratio Nanostructures through Molecular Self-Assembly", *Polymer J.*, **35**, 1–22 (2003).
39. Y. Hirose, H. Yui, M. Futamata, T. Sawada, "Ultrafast dynamics of aqueous solutions in size-controlled reverse micelles", *Rev. Sci. Instr.*, **74**, 898–900 (2003).
40. H. Yui, T. Sawada, "Nonlinear vibrational spectroscopy of water structures utilizing laser-induced phase transition phenomena in liquid water", *Rev. Sci. Instr.*, **74**, 456–458 (2003).
41. T. Shimizu, "Bottom-Up Synthesis and Morphological Control of High-Axial-Ratio Nanostructures through Molecular Self-Assembly", *Polymer J.*, **35**, 122 (2003).
42. H. Furusawa, A. Fukagawa, K. Ito, G. John, and T. Shimizu, "Aligning a single-lipid nanotube with moderate stiffness" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 72–74 (2003).
43. R. Iwaura, K. Yoshida, M. Masuda, M. Ohnishi-Kameyama, M. Yoshida, and T. Shimizu, "Oligonucleotide-Templated Self-Assembly of Nucleotide Bolaamphiphiles: DNA-like Nanofibers Edged by Double-Helical Arrangement of A $\uparrow$ BBase Pairs", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 1009–1012 (2003).
44. H. Yui, T. Nakajima, K. Hirao, T. Sawada, "Enhancement of the stimulated Raman Scattering of Benzene-toluene Mixtures under Strong excitation condition in the Liquid Phase", *J. Phys. Chem. A*, **107**, 968–973 (2003).
45. M. Futamata, "Characterization of the first layer and second layer adsorbates on Au electrode using ATR-IR spectroscopy", *J. Electroanal. Chem.*, **550/551**, 93–103 (2003).
46. G. John, H. Minamikawa, M. Masuda, T. Shimizu, "Liquid crystalline cardanyl  $\beta$ -D-glucopyranosides", *Liq. Cryst.*, **30**, 6, 747–749 (2003).
47. M. Futamata, N. V. Goutev, "ATR-SEIRA spectroscopy of carboxyl terminated self-assembled monolayers on Au", *Appl. Spectrosc.*, **57**, 5, 506–513 (2003).
48. M. Futamata, Y. Maruyama, M. Ishikawa, "Local Electric Field and Scattering Cross Section on Ag nanoparticles under Surface Plasmon Polariton Resonance using Finite Difference Time Domain Method", *J. Phys. Chem.*, **107**, 31, 7607–7617 (2003).
49. T. Shimizu, G. John, A. Fukagawa, K. Ito, H. Furusawa, "Molecule-Up Fabrication and Manipulation of Lipid Nanotubes", *Int. J. Nanoscience*, **1**, 465–469 (2003).
50. J. H. Jung, S. Shinkai, T. Shimizu, "Nanometer-Leve Sol-Gel Transcription of Cholesterol Assemblies into Monodisperse Inner Helical Hollow of the Silica", *Chem. Mater.*, **15**, 2141–2145 (2003).
51. B. Yang, S. Kamiya, H. Yui, M. Masuda, T. Shimizu, "Effective Shortening in Length of Glycolipid Nanotubes with High Axial Ratios", *Chem. Lett.*, **32**, 1146–1147 (2003).
52. J. H. Jung, S. Shinkai, T. Shimizu, "Organic Supramolecular Architectures and Their Sol-Gel Transcription to Silica Nanotubes", *The Chemical Record*, **3**, 212–224 (2003).
53. J. H. Jung, S.-H. Lee, J. S. Yoo, K. Yoshida, S. Shinkai, T. Shimizu, "Creation of Double Silica Nanotubes by Using Crown-Appended Cholesterol Nanotubes", *Chem. Eur. J.*, **9**, 5307–5313 (2003).
54. Q. Ji, R. Iwaura, M. Kogiso, J. H. Jung, K. Yoshida, T. Shimizu, "Direct Sol-Gel Replication without Catalyst in an Aqueous Gel System: From a Lipid Nanotube with a Single Bilayer Wall to a Uniform Silica Hollow Cylinder with an Ultrathin Wall", *Chem. Mater.*, **16**, 250–254 (2004).
55. G. John, M. Masuda, J. H. Jung, T. Shimizu, "Unsaturation Effect on Gelation Behavior of Aryl Glycolipids", *Langmuir*, **20**, 2060–2065 (2004).

56. B. Yang, S. Kamiya, K. Yoshida, T. Shimizu, "Confined organization of Au nanocrystals in glycolipid nanotube hollow cylinders", *Chem. Commun.*, **2004**, 500–501 (2004).
57. J. H. Jung, S. S. Lee, S. Shinkai, R. Iwaura, and T. Shimizu, "Novel Silica Nanotubes Using a Library of Carbohydrate Gel Assemblies as Templates for Sol-Gel Transcription in Binary Systems", *Bull. Korean Chem. Soc.*, **25**, 63–68 (2004).
58. M. Futamata, Y. Maruyama, and M. Ishikawa, "Metal Nanostructures with Single Molecule Sensitivity in Surface Enhanced Raman Scattering", *Vib. Spectrosc.*, **35**, 121–129 (2004).
59. Q. Ji, R. Iwaura, and T. Shimizu, "Controlling Wall Thickness of Silica Nanotubes within 4-nm Precision", *Chem. Lett.*, **33**, 504–505 (2004).
60. M. Kogiso, K. Yase, and T. Shimizu, "Metal-Complexed Nanofiber Formation in Water from Dicarboxylic Valylvaline Bolaamphiphiles", *J. Colloid Interface Sci.*, **273**, 394–399 (2004).
61. M. Masuda and T. Shimizu, "Lipid Nanotubes and Microtubes: Experimental Evidence for Unsymmetrical Monolayer Membrane Formation from Unsymmetrical Bolaamphiphiles", *Langmuir*, **20**, 5969–5977 (2004).
62. R. Iwaura, H. Minamikawa, and T. Shimizu, "Sodium Chloride-Induced Self-Assembly of Microfibers from Nanofiber Components", *J. Colloid Interface Sci.*, **277**, 299–303 (2004).
63. B. Yang, S. Kamiya, N. Koshizaki, Y. Shimizu, and T. Shimizu, "Glycolipid Nanotube Hollow Cylinders as Substrates: Fabrication of One-Dimensional MetallicOrganic Nanocomposites and Metal Nanowires", *Chem. Mater.*, **16**, 2826–2831 (2004).
64. M. Aoyagi, H. Minamikawa, and T. Shimizu, "Templated Assembly of a Monolayer Consisting of a Coordination Nanobox at Air-Water Interface", *Chem. Lett.*, **33**, 860–861 (2004).
65. M. Futamata, Y. Maruyama, and M. Ishikawa, "Adsorbed Sites of Individual Molecules on Ag Nanoparticles in Single Molecule Sensitivity-Surface Enhanced Raman Scattering", *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 13119–13127 (2004).
66. H. Yui, D. Sawada, S. Kamiya, T. Sawada, and T. Shimizu, "Self-Assembly and Subsequent Accumulation of Lipid Nanotubes at Oil/Water Interfaces", *Anal. Sci.*, **20**, 1549–1552 (2004).
67. T. Ikeda, M. Asakawa, K. Miyake, T. Shimizu, "Synthesis of Alkyl-Substituted, Strapped Porphyrin to Prepare Stable Alkyl-Chain-Assisted Self-Assembled Monolayers of Porphyrin Conjugates", *Chem. Lett.*, **33**, 11, 1418–1419 (2004).
68. I. Yoon, M. Narita, T. Shimizu, M. Asakawa, "Threading - Followed - by - Shrinking Protocol for the Synthesis of a [2]Rotaxane Incorporating a Pd(II) - Salophen Moiety", *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 51, 16740–16741 (2004).
69. Y. Matsuzawa, M. Kogiso, M. Matsumoto, T. Shimizu, K. Shimada, M. Itakura, S. Kinugasa, "Stable Spherical Hollow Particles Composed of Bola-Form Amides via Non-Covalent Interactions", *J. Mater. Chem.*, **14**, 3532–3539 (2004).
70. H. Yui, Y. Shimizu, S. Kamiya, I. Yamashita, M. Masuda, K. Ito, and T. Shimizu, "Encapsulation of Ferritin within a Hollow Cylinder of Glycolipid Nanotubes", *Chem. Lett.*, **34**, 2, 232–233 (2004).
71. M. Hato, H. Minamikawa, R. A. Salkar, S. Matsutani, "Phase Behavior of Phytanyl-Chained Alkylglycoside/Water Systems", *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **123**, 5660 (2004)
72. D. S. Bulgarevich, M. Futamata, "Apertureless Tip-enhanced Raman Microscopy with Confocal Epi-illumination/Collection Optics", *Appl. Spectrosc.* **58**, 757–761 (2004).
73. M. Futamata, Y. Maruyama, and M. Ishikawa, "Critical Importance of the Junction in Touching Ag Particles for Single Molecule Sensitivity in SERS", *J. Mol. Struct.*, 735–736, 75–84 (2005).
74. H. Yui, Y. Guo, K. Koyama, T. Sawada, G. John, B. Yang, M. Masuda, and T. Shimizu, "Local Environment and Property of Water inside the Hollow Cylinder of a Lipid Nanotube", *Langmuir*, **21**, 721–727 (2005).
75. J.H. Jung, T. Shimizu, and S. Shinkai, "Self-Assembling Structures of Steroidal Derivatives in Organic Solvents and Their Sol-Gel Transcription into Double-Walled Transition-Metal Oxides Nanotubes", *J. Mater. Chem.*, **15**, 3979–3986 (2005).
76. S. Kamiya, H. Minamikawa, J. H. Jung, B. Yang, M. Masuda, and T. Shimizu, "Molecular Structure of Glucopyranosylamide Lipid and Nanotube Morphology", *Langmuir*, **21**, 743–750 (2005).
77. Q. Ji, S. Kamiya, J. H. Jung, and T. Shimizu, "Self-assembly of Glycolipids on Silica Nanotube Templates Yielding Hybrid Nanotubes with Concentric Organic and Inorganic Layers", *J. Mater. Chem.*, **15**, 743–748 (2005).

78. A. J. Wilson, M. Masuda, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, "Chiral Amplification in the Transcription of Supramolecular Helicity into a Polymer Backbone", *Angew. Chem. Int. Edit.*, **44**, 15, 2275–2279 (2005).
79. H. Minamikawa, R. Iwaura, T. Shimizu, M. Hato, "Headgroup effects on phase behavior and interfacial properties of beta-3, 7-dimethyloctylglycoside/water systems", *Chem. Phys. Lipids.*, **134**, 2, 151–160 (2005).
80. T. Shimizu, M. Masuda, H. Minamikawa, "Supramolecular Nanotube Architectures Based on Amphiphilic Molecules", *Chem. Rev.*, **105**, 1401–1443 (2005).
81. J. H. Jung, S. J. Lee, S.-H. Han, S. Shinkai, T. Shimizu, "Ultrastable Steroidal Nanotube Formed in Organic Solvents", *Chem. Lett.* **34**, 4, 532–533 (2005).
82. Y. Guo, H. Yui, H. Minamikawa, M. Masuda, S. Kamiya, T. Sawada, K. Ito, T. Shimizu, "FT-IR Study of the Interlamellar Water Confined in Glycolipid Nanotube Walls", *Langmuir*, **21**, 4610–4614 (2005).
83. T. Shibayam, S. Kamiya, B. Yang, T. Shimomura, K. Ito, T. Shimizu, "Two-Step Phase Transition in Self-Assembled Glycolipid Nanotube", *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **30**, 2, 369–371 (2005).
84. M. Futamata, L. Luo, "ATR-SEIRA study of anions and water adsorbed on platinum electrode", *Surf. Sci.*, **590**, 196–211 (2005).
85. Y. Maruyama, M. Futamata, "Inelastic scattering and emission correlated with enormous SERS of dye adsorbed on Ag nanoparticles", *Chem. Phys. Lett.*, **412**, 65–70 (2005).
86. Q. Ji, T. Shimizu, "Chemical Synthesis of Transition Metal Oxide Nanotubes in Water Using an Iced Lipid Nanotube as a Template", *Chem. Commun.*, 4411–4413 (2005).
87. N. Kameta, M. Masuda, and T. Shimizu, "Selective Construction of Supramolecular Nanotube Hosts with Cationic Inner Surfaces", *Adv. Mater.*, **17**, 2732–2736 (2005).
88. M. Masuda and T. Shimizu, "Polymorphism of Monolayer Lipid Membrane Structures Made from Unsymmetrical Bolaamphiphiles", *Carbohydr. Res.*, **340**, 2502–2509 (2005).
89. Y. Zhou, Q. Ji, M. Masuda, S. Kamiya and T. Shimizu, "Helical Arrays of CdS Nanoparticles Tracing on a Functionalized Chiral Template of Glycolipid Nanotubes", *Chem. Mater.*, in press.

## (2) 著書・総説・その他 (国内 45 件、海外 3 件)

1. 浅川真澄, "光でスイッチする環状ペプチドの集合状態", *化学と工業* **53**, 5, 608 (2000).
2. 浅川真澄, "分子間の相互作用によって構築される高分子", *化学* **55**, 9, 60 (2000).
3. 浅川真澄, "非共有結合型高分子", *高分子* **49**, 11, 783 (2000).
4. 清水敏美, "糖・ペプチド・核酸系双頭型脂質の構造形成", *日本油化学会誌* **49**, 243 (2000).
5. 二又政之, "In situ ラマン分光法", *電気化学* **69** 140 (2001).
6. 増田光俊, 清水敏美, "糖残基を含む合成脂質の自己集合: 液晶からナノファイバーまで", *日本液晶学会誌「液晶」*, **5**, 308–315 (2001).
7. 二又政之, "超高感度・超解像振動分光法の確立と固液界面への適用", *アトムテクノロジーへの挑戦 1*, 第 2 章, 7687, (2001).
8. 浅川真澄, "カルフォルニア訪問記", *JITA NEWS*, **2**, 376, 10–13 (2001).
9. 浅川真澄, "光で動く分子ピストン", *現代化学* **366**, 10–11 (2001).
10. 清水敏美, "ナノテクの定義を明確に", *発明* **99**, 2, 26–26, (2002).
11. 鶴沢浩隆, 箕浦憲彦, 清水敏美, "大腸菌 O - 157 の生産するペロ毒素を 60 分で検出ペロ毒素と結合する人工糖鎖をセンサーに産総研が科技振興事業団などと共同で新手法開発", *日経先端技術*, **17**, 6–7 (2002).
12. 清水敏美, "高軸比ナノ構造材料のボトムアップ合成と形態制御に関する研究", *JITA NEWS*, **2002**, 12, 9–11 (2002)
13. 二又政之, 丸山芳弘, 石川満, "全反射振動分光法: 超解像化と超高感度化", *光学* **31**, 739–744 (2002).

14. 清水敏美, “基礎から学ぶナノテクノロジー(分子ボトムアップナノ材料)”, *基礎から学ぶナノテクノロジー*(東京化学同人), 124-139 (2003).
15. 清水敏美, “ソフトマテリアルの自己組織化”, *新訂版・薄膜作製応用ハンドブック*, 株式会社 エヌ・ティー・エス, 541-549 (2003).
16. 清水敏美, “分子ナノテクノロジーで生体分子を作る -脂質ナノチューブをつくり操作する-”, *ナノテクノロジーハンドブック 編 バイオ・化学へ使う*, オーム社, 34-40 (2003).
17. 清水敏美, “脂質ナノチューブの特性と化学・バイオとの接点”, *MATERIAL STAGE*, **2**, 1-6 (2003).
18. 小木曾真樹, “銅ナノ微粒子の一次元組織化 - 溶液中における一段階の反応で合成する”, *AIST Today*, **3**, 19 (2003).
19. 清水敏美, “有機ナノチューブかららせん状リボン構造ピッチを自在に制御”, *日経先端技術*, **31**, 1-3 (2003).
20. 青柳将, “自己集合性ナノチューブ内で安定に生成する金属ナノワイヤー”, *化学と工業*, **156**, 33 (2003).
21. 清水敏美, “高軸比ナノ構造材料のボトムアップ合成と形態制御”, *高分子加工*, **52**, 57-62(2003).
22. 清水敏美, “白い, もう一つのナノチューブ”, *現代化学*, **386**, 23-29 (2003).
23. 清水敏美, “化学的視点から見た有機ナノチューブの特徴と応用”, *固体物理*, **38**, 377-384 (2003).
24. 清水敏美, “一次元ナノ構造の形態を精密制御”, *AIST Today*, **3**, 20-20 (2003).
25. 清水敏美, “分子がつくる, もう一つのナノチューブ”, *AIST Today*, **3**, 12-13 (2003).
26. 清水敏美, “分子がつくるナノチューブ”, *工業材料*, **51**, 54-57 (2003).
27. 清水敏美, “新しいナノ素材としての脂質ナノチューブ”, *未来材料*, **3**, 44-51 (2003).
28. 二又政之, “近接場赤外顕微分光法: その現状と展望”, *顕微赤外分光法*, 310-328 (2003).
29. 清水敏美, “分子がつくるナノチューブの構造制御とナノバイオテクノロジーへの応用”, *日本学術振興会第174委員会「ナノバイオテクノロジー」ワークショップ講演記録集*, 117-126 (2004).
30. 清水敏美, “ナノマテリアルのボトムアップ合成と応用展望”, *先達者に聞く自己組織化による超分子の創製と応用*, 株式会社 エヌ・ティー・エス, 117-151 (2004).
31. I. Yamashita, Y. Kawabata, T. Kato, M. Hato, H. Minamikawa, “Small Angle X-ray Scattering from Lamellar Phase for  $\beta$ -3,7-Diemthylglycoside/Water System: Comparison with  $\beta$ -n-Alkylglucoside”, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **250**, 485-490 (2004).
32. 二又政之, “単一分子感度と空間分解能を持った振動分光法”, *AIST Today* (2004).
33. 増田光俊, “カラム状自己集合体のらせん構造誘起”, *高分子*, **53**, 12, 926-929 (2004).
34. 清水敏美, “分子集合におけるナノチューブの構造制御”, *成形加工*, **16**, 12, 749-753 (2004).
35. 清水敏美, “分子がつくる脂質ナノチューブ”, *機能性微粒子とナノマテリアルの開発*, フロンティア出版, 225-261 (2004).
36. H. Minamikawa, “Phase Transition of Glycolipids, *Comprehensive Handbook of Calorimetry and Thermal Analysis*”, *John Wiley & Sons, Ltd.*, 469-471 (2004).
37. 清水敏美, “脂質ナノチューブの構造・特性・応用”, *機能性脂質のフロンティア*, シーエムシー出版, 218-225 (2004).
38. 清水敏美, “脂質ナノチューブ(LNT)”, *工業材料*, **52**, 26-27 (2004).
39. 石川満, 二又政之, “単一分子計測・イメージング技術”, *応用物理*, **73**, 711-724 (2004).
40. 南川博之, “合成糖脂質の構造と物性”, *「界面活性剤・両親媒性高分子の最新機能」*, シーエムシー出版, 39-50 (2005).
41. 小木曾 真樹, “双頭型ペプチド脂質の自己集合による一次元非共有結合性高分子の構築”, *オレオサイエンス*, **5**, 273-279 (2005).
42. 二又政之, “表面増強ラマン散乱による単一分子分析”, *光アライアンス*, **16**, 8, 1-8 (2005).
43. 浅川真澄, “新概念高分子 ロタキサン高分子”, *「図解 高分子新素材のすべて」*, 工業調査会, 218-221 (2005).

44. 増田光俊, “高分子ナノファイバー: 分子を一行に並べてつくる”, 『図解 高分子新素材のすべて』, 工業調査会, 210-213 (2005).
45. 清水敏美, “脂質ナノチューブ(LNT) —分子が集まってできるナノチューブ—”, 『図解 高分子新素材のすべて』, 工業調査会, 250-253 (2005).
46. 清水敏美, “ナノチューブ”『環状・筒状超分子新素材の応用技術』, シーエムシー出版, 印刷中
47. 清水敏美, “白いナノチューブ”『自己組織化ナノマテリアル - フロントランナーに 60 人に聞くナノテクノロジーの新潮流 -』, フロンティア出版, 印刷中
48. T. Shimizu, “The Nanotube World Based on Bottom-Up Fabrication with Amphiphilic Molecules (Review Article)”, *Bottom-Up Nanofabrication: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films* (Katsuhiko Ariga Ed.), American Scientific Publishers, in press.

### (3) 口頭発表 (国際学会発表及び主要な国内学会発表)

#### 招待講演 (国際学会 54 件 国内学会 78 件)

##### 国際学会

1. T. Shimizu, “Self-Assembled Nanofibers from Homo- and Heteroditopic 1,ω-Nucleobase Bolaamphiphiles”, The 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2000 年 12 月 18 日
2. T. Shimizu, “Hierarchy in Self-Assembled High-Axial-Ratio Nanostructure Materials”, ワシントン大学生物工学科特別セミナー, 2001 年 3 月 15 日
3. T. Shimizu, “Hierarchical Self-Assembly: From Simple Molecules into High-Axial-Ratio Nanostructures”, Japan-Australia Joint Symposium on Nanotechnology, 2001 年 7 月 9 日
4. M. Futamata, “ATR-SNOM-Raman Spectroscopy”, International Conference on Analytical Science(ICAS)-2001, 2001 年 8 月 8 日
5. T. Shimizu, “Molecule-Up Approach for Versatile Nanotube Technology”, AIST International Symposium on Nanotechnology, 2001 年 11 月 14 日
6. T. Shimizu, “π-π Stacking-Assisted Self-Assembly of Lipid Nanotubes from Renewable Resource”, 2nd International Conference on Self-Assembled Fibrillar Networks (SAFIN 2001), 2001 年 11 月 25 日
7. T. Shimizu, “Self-Assembly of Lipid Nanotubes with 10-nm Inner Diameters”, Singapore International Chemical Conference – 2, 2001 年 12 月 18 日
8. N. Matsuda, Zhi-mei Qi, Santos Jose, A. Takatsu, K. Kato, “Formation of Protein Monolayer Film on Solid/Liquid Interfaces and its function Observed by Slab Optical Waveguide Spectroscopy”, Prague Meeting on Macromolecules, 2002 年 7 月 16 日
9. M. Futamata, “Highly-sensitive ATR-Vibrational Spectroscopy with spatial resolution beyond diffraction limit”, VASSCAA-2(アジア - オーストラリア国際真空学会), 2002 年 8 月 26 日
10. T. Shimizu, “Lipid Nanotubes - The Past, The Present, and The Future”, Lecture Meeting of the Eindhoven University of Technology, 2002 年 9 月 5 日
11. N. Matsuda, J. Santos, 祁 志美, A. Takatsu, K. Kato, “In Situ Observation of Adsorption Phenomena on Solid/Liquid Interfaces by Using Slab Optical Waveguide Spectroscopy”, The 2nd international discussion & conference on nano interface controlled electronics devices, 2002 年 10 月 29 日
12. M. Futamata, “ATR-Vibrational Spectroscopy towards Single Molecule Sensitivity and Spatial Resolution”, AVS-49(第 49 回アメリカ真空学会国際シンポジウム), 2002 年 11 月 8 日
13. T. Shimizu, “Molecule-Up Fabrication and Manipulation of Lipid Nanotubes”, Asian Symposium on Nanotechnology and Nanoscience (AsiaNANO 2002), 2002 年 11 月 29 日
14. T. Shimizu, “Molecule-Up Approach for Lipid Nanotube Technology”, AIST/ITRI Joint Symposium”, 2003 年 2 月 19 日
15. T. Shimizu, “Molecular Bottom-Up Nanotechnology toward Nanotube Architectures”, The 2th Nanoarchitectonics Workshop (NSENA 2003), 2003 年 3 月 6 日

16. T. Shimizu, "From Supramolecular Nanotube Architectures to Functional Nanomaterials", 第25回フーレン・ナノチューブ記念シンポジウム, 2003年7月25日
17. M. Futamata, Y. Maruyama, M. Ishikawa, "Origin of Blinking in SERS Signal", XXIth International Conference on Photochemistry, 2003年7月26日
18. T. Shimizu, "Molecule-Up Fabrication and Manipulation of Lipid Nanotubes", EuroConferences on Self-Assembling Fibrous Materials, 2003年9月9日
19. T. Shimizu, "Molecule-Up Synthesis of Organic Nanotubes with 10-nm Inner Diameters and Rational Control of Their Morphologies", Materials Discussion (MD6) on Controlled Polymer Architectures - From micro to meso scale, 2003年9月12日
20. T. Shimizu, "From Supramolecular Helical Assemblies to Nanotube Architectures", The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2003), 2003年10月11日
21. M. Futamata, "Vibrational Spectroscopy towards Single Molecule Sensitivity and Spatial Resolution", ACSIN-7(第7回原子レベルで制御された表面、界面及びナノ構造に関する国際会議), 2003年11月16日
22. N. Matsuda, J. H. Santos, A. Takatsu, K. Kato, "In Situ Observation of Absorption Spectra in Electrochemical Reactions by Slab Optical Waveguide Spectroscopy", The 3rd International Discussion & Conference on Nano Interface Controlled Electronic Devices (IDC-NICE 2003), 2003年12月18日
23. 二又政之、丸山芳弘、山口佳則、石川満、"単一分子感度を有するラマン分光法", 国際再生医療+ナノメダイソン会議, 2004年3月18日
56. N. Matsuda, "In Situ Observation of Electrochemical Reactions Using Slab Optical Waveguide Spectroscopy", Frontiers of Surface and Interface Science and Engineering 2004 Conference (FSISE 2004), 2004年5月16日
24. T. Shimizu, "Supramolecular Nanotube Architectures Toward Meso-Scale Host-Guest Chemistry", Norma Stoddart Memorial Symposium, 2004年6月23日
25. M. Asakawa, "Toward the Construction of Molecular Devices Based on Rotaxanes", Nano Material Seminar, 2004年7月6日
26. S. Kamiya, B. Yong, H. Minamikawa, M. Masuda, T. Shimizu, "Glycolipid nanotube hollow cylinders as substrates: one-dimensional nanospace for the confined organization of Au nanocrystals", The 40th International Symposium on Macromolecules (MACRO 2004), 2004年7月6日
27. M. Asakawa, "Outline and Activities of AIST", KBSI Meeting for Studying AIST, 2004年7月13日
28. M. Asakawa, "Toward the Construction of Molecular Devices", Lecture in Chemistry, 2004年7月16日
29. M. Futamata, "Single Molecule Sensitivity in Surface Enhanced Raman Scattering using Surface Plasmon", 2nd International Nanophotonics Symposium Handai (INPS 2004), 2004年7月26日
30. M. Asakawa, "'Dialogue with the Scientist" Sub-Title: "SCIENCE! What's Up in JAPAN.", Dialogue with the Scientist in Gyeongsang National University, 2004年7月26日
31. M. Asakawa, "Reorganization of Science and Technology in JAPAN -In the Case of National Institute of Advanced Industrial Science and Technology-", Meeting in the College of Engineering, 2004年7月28日
32. T. Shimizu, "The Nanotube World Originated from Molecular Self-Assembly", Chemistry Seminar, 2004年11月8日
33. M. Masuda, "Self-assembled lipid nanotubes: inner diameter and surface control using unsymmetrical bolaamphiphiles", Special symposium on supramolecular chemistry, 2004年11月8日
34. M. Masuda, "Self-assembled lipid nanotubes: inner diameter and surface control using unsymmetrical bolaamphiphiles", KBSI Lecture Meeting, 2004年11月10日
35. T. Shimizu, "The Nanotube World Originated from Molecular Self-Assembly", KBSI Lecture Meeting, 2004年11月10日
36. M. Masuda, "Self-assembled lipid nanotubes: inner diameter and surface control using unsymmetrical bolaamphiphiles", The IPI Symposium on Nanostructure Assembly, 2004年11月11日
37. T. Shimizu, "The Nanotube World Originated from Molecular Self-Assembly", The IPI Symposium on Nanostructure Assembly, 2004年11月11日

38. T. Shimizu, "Supramolecular Nanotube Architectures toward Meso-Scale Host-Guest Science", The 12th International Symposium on Advanced Materials (12th ISAM), 2004 年 12 月 7 日
39. N. Matsuda, "Slab optical waveguide spectroscopy for in situ interfacial analysis", Photonics West 2005, 2005 年 1 月 24 日
40. N. Matsuda, "In Situ Observation of Adsorption Process and Activity of Proteins on Solid/Liquid Interfaces By Slab Optical Waveguide Spectroscopy", 5th International Symposium on Biomimetic Materials processing(BMMP-5), 2005 年 1 月 28 日
41. H. Minamikawa, "X-ray Structural Analysis of Wet Glycolipid Nanotubes: One-Dimensional Electron Density Profiles", KBSI Seminar, 2005 年 2 月 23 日
42. M. Aoyagi, "Molecular Recognition of a Self-Assembled Host and Guests at Air-Water Interface", KBSI Seminar, 2005 年 2 月 23 日
43. M. Kogiso, "Metal-Cation Organization on the Lipid Nanotubes", The 4th Nanoarchitectonics Workshop (NAMINA 2005), 2005 年 3 月 4 日
44. T. Shimizu, "Glycolipid Nanotube Hollow Cylinders as Substrates: Fabrication of 1-D Metal/Organic Nanocomposites and Gold Nanowires", The 4th Nanoarchitectonics Workshop (NAMINA 2005), 2005 年 3 月 4 日
45. N. Matsuda, "In situ studies on solid/liquid interfacial phenomena by slab optical waveguide spectroscopy", International Conference on Organic Photonics and Electronics 2005 & 8th International Conference on Organic Nonlinear Optics, 2005 年 3 月 8 日
46. T. Shimizu, "Supramolecular Nanotube Architectures toward Meso-Scale Host-Guest Science", International Symposium on Molecular Smart System, 2005 年 3 月 17 日
47. M. Masuda, "Lipid nanotubes: controlling their diameter and inner/outer surfaces", アイントホーヘン工科大学高分子・有機化学研究室セミナー, 2005 年 6 月 16 日
48. T. Shimizu, "New Perspectives of Supramolecular Nanotube Architectures in Bottom-Up Nanotechnology", USA-Japan Forum 2005, 2005 年 6 月 27 日
49. M. Futamata, "Single molecule detection with surface enhanced Raman scattering", LB11 (11th International Conference on Organic Thin Films), 2005 年 6 月 30 日
50. T. Shimizu, "Supramolecular Nanotube Architectures", The 8th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2005), 2005 年 7 月 29 日
51. M. Futamata, "Single molecule sensitivity in surface enhanced Raman scattering", SPIE Meeting, 2005 年 7 月 31 日
52. M. Futamata, "Single molecule detection with surface enhanced Raman scattering", Faraday Discussion (FD132), 2005 年 9 月 19 日
53. M. Kogiso, T. Shimizu, "Metal-Complexed Lipid Nanotube Formation Through Coordination-Triggered Self-Assembly", 東工大 - KAIST 拠点校プログラム, 2005 年 9 月 30 日
54. T. Shimizu, "Supramolecular Nanotube Hosts for Encapsulation of Nanoscale Objects", 2nd workshop on the Fusion of Bio-, Nano- and Semiconductor-technology, 2005 年 10 月 7 日

## 国内学会

55. 清水敏美, "分子がつくるナノチューブ", 東京工業大学有機材料工学科セミナー, 2001 年 2 月 21 日
56. 清水敏美, "両親媒性化合物を用いた高分子超構造体の創製とその構造特性", 2001-1 高分子錯体研究会, 2001 年 5 月 14 日
57. 清水敏美, "モレキュラー・アップ・ナノテクノロジー - 魅力と実際 -", 東レ株式会社先端研究所講演会, 2001 年 8 月 2 日
58. 清水敏美, "分子によるボトムアップ型ナノテクノロジー", 平成 13 年度 NEDO 研究者養成事業(先端技術講座), 2001 年 9 月 4 日
59. 清水敏美, "セルフアセンブリからナノアーキテクトニクスへ", 第 54 回コロイドおよび界面化学討論会, 2001 年 9 月 16 日
60. 清水敏美, "合成脂質からキラルナノ構造体への階層的セルフアセンブリ", 日本化学会第 80 秋季年会, 2001 年 9 月 22 日

61. 浅川真澄、“これからのデバイス:分子素子将来展望”、第 22 回表面科学セミナー、2001 年 10 月 12 日
62. 清水敏美、“分子ボトムアップナノテクノロジーの魅力と実際”、高分子学会関東支部茨城地区若手の会、2001 年 11 月 1 日
63. 清水敏美、“モレキュール・アップ・ナノテクノロジーの魅力と実際”、東京理科大学分析科学セミナー、2001 年 11 月 2 日
64. 清水敏美、“一次元ナノ構造材料のボトムアップ合成、- ナノワイヤー、ナノチューブを中心に -”、第 15 回コロイド界面講座、2001 年 11 月 16 日
65. 南川博之、“オリゴ糖界面活性剤の特性と利用”、平成 13 年度第 10 回つくば講座、2001 年 11 月 22 日
66. 二又政之、“超高感度・超解像振動分光法”、早稲田大学理工学部化学科特別セミナー、2001 年 12 月 3 日
67. 清水敏美、“ナノ機能素子を目指した分子組織化の新展開”、東京工業大学資源化学研究所特別講演会、2001 年 12 月 7 日
68. 清水敏美、“分子ボトムアップによるナノチューブ材料の創製”、平成 13 年度東海シンポジウム、2002 年 1 月 21 日
69. 清水敏美、“分子の一次元組織化とその新展開”、学術研究振興プロジェクト公開シンポジウム、2002 年 2 月 9 日
70. 浅川真澄、“水素結合、配位結合を利用した非共有結合型高分子の構築”、第 3 回ロタキサン・カテナン研究会、2002 年 3 月 11 日
71. 清水敏美、“素材からみた“ナノ”の高分子性”、第 1 回ナノ高分子ワークショップ「ナノ科学における高分子性」、2002 年 3 月 20 日
72. 清水敏美、“脂質ナノチューブの過去・現在・未来”、新素材技術部会講演会、2002 年 4 月 23 日
73. 二又政之、“ATR-SNOM-ラマン分光法-超解像化と超高感度化”、日本分光学会平成 14 年度春季シンポジウム、2002 年 5 月 16 日
74. 清水敏美、“分子ボトムアップ・ナノチューブテクノロジー”、筑波大・産総研・物材研究機構連携研究交流会、2002 年 6 月 17 日
75. 清水敏美、“一次元分子組織化とその新展開”、計算科学セミナー、2002 年 7 月 4 日
76. 清水敏美、“分子ボトムアップナノテクノロジーの魅力と実際 - ナノチューブ系を中心に -”、プラスチック研究懇談会、2002 年 10 月 16 日
77. 二又政之、“表面プラズモンを利用した振動分光法の超高感度化と超解像化”、表面プラズモンセミナー、2002 年 10 月 26 日
78. 浅川真澄、“クラウン-アンモニウム塩型ロタキサン構造に基づく自己組織化並びに光合成モデル系への応用”、リング・チューブ超分子研究会シンポジウム、2002 年 11 月 1 日
79. 清水敏美、“分子から見たナノチューブ創製とその応用”、アモルファス・ナノ材料第 147 委員会研究会、2002 年 11 月 13 日
80. 清水敏美、“ナノテクノロジーから見た有機ナノチューブの魅力と展望”、シンポジウム「分子複合系の構築と機能」、2002 年 11 月 20 日
81. 松田直樹、“スラブ光導波路分光法を用いた固液界面における吸着現象の検討”、新素材技術部会講演会、2002 年 11 月 26 日
82. 浅川真澄、清水敏美、増田光俊、小木曾真樹、“機械的結合型高分子を主鎖構造に有する新構造高分子の開発”、平成 14 年度研究助成事業成果報告会、2002 年 12 月 2 日
83. 清水敏美、“分子ボトムアップナノテクノロジーと化学・バイオの接点 - 脂質ナノチューブを中心に -”、未踏・ナノデバイステクノロジー第 151 委員会、2002 年 12 月 10 日
84. 清水敏美、“分子ボトムアップナノテクノロジー”、高分子ナノテクノロジー研究会、2002 年 12 月 10 日
85. 清水敏美、“脂質ナノチューブの過去・現在・未来”、化学・バイオつくば財団講演会、2002 年 12 月 20 日
86. 清水敏美、“分子ボトムアップナノテクノロジー”、近化技術最前線シリーズセミナー「これから役に立つナノテクノロジー」、2003 年 2 月 7 日
87. 清水敏美、“一次元分子組織化の最前線 - もう一つの白いナノチューブ -”、ナノ構造ポリマー研究協会、2003 年 2 月 13 日
88. 増田光俊、“糖脂質が形成する有機ナノチューブ”、CREST、中西チーム研究会、2003 年 3 月 13 日



89. 清水敏美、“高軸比ナノ構造材料のボトムアップ合成と形態制御”、第 51 回高分子学会年次大会、2003 年 5 月 30 日
90. 増田光俊、“糖を含む界面活性剤からできるナノチューブとナノテクノロジー ある農工大生から社会人研究者まで”、応用分子化学特別講義、2003 年 6 月 23 日
91. 清水敏美、“ナノマテリアルのボトムアップ合成と応用展望”、エヌ・ティー・エスセミナー(自己組織化による超分子の創製と応用)、2003 年 8 月 20 日
92. 清水敏美、“分子がつくる、白い、もう一つのナノチューブ”、第 34 回繊維学会夏季セミナー、2003 年 9 月 4 日
93. 清水敏美、“分子ボトムアップによる一次元ナノ構造の創製 —脂質ナノチューブ系を中心に—”、日本物理学会 2003 年秋季大会、2003 年 9 月 22 日
94. 小木曾真樹、清水敏美、“金属配位型脂質ナノチューブの合成”、第 52 回高分子討論会、2003 年 9 月 24 日
95. 松田直樹、“スラブ光導波路分光法を用いた固液界面におけるタンパク質の吸着現象のその場測定”、繊維学会平成 15 年度秋季研究発表会、2003 年 9 月 29 日
96. 増田光俊、“糖脂質がつくる有機ナノチューブ”、有機合成化学協会東北北海道支部山形地区講演会、2003 年 10 月 24 日
97. 清水敏美、“脂質ナノチューブの構造制御と機能化”、第 11 回有機結晶部会シンポジウム、2003 年 11 月 18 日
98. 清水敏美、“分子が主役の集団演技(マスゲーム)”、産総研ランチョンセミナー、2003 年 11 月 25 日
99. 松田直樹、“スラブ光導波路分光法を用いた吸収スペクトルのその場測定とタンパク質の吸着挙動の研究”、東京理科大学薬学部第 29 回特別教室大学院セミナー、2003 年 12 月 6 日
100. 清水敏美、“分子がつくるナノチューブの構造制御と機能化”、日本学術振興会「分子ナノテクノロジー」第 174 委員会「ナノバイオテクノロジー」ワークショップ、2003 年 12 月 8 日
101. 丸山芳弘、石川満、二又政之、“SERS 信号の Blinking の温度依存性”、表面プラズモンセミナー、2003 年 12 月 13 日
102. 小木曾真樹、清水敏美、“自己集合による金属配位型脂質ナノチューブの合成”、リング・チューブ超分子研究会 第 6 回シンポジウム、2004 年 1 月 23 日
103. 浅川真澄、“ロタキサン分子素子の開発”、平成 15 年度「つくば新技術講座」、2004 年 2 月 18 日
104. 松田直樹、“スラブ光導波路分光法のナノテク分野への応用”、(社)表面技術協会「ナノテク部会」設立プレシンポジウム、2004 年 2 月 23 日
105. 清水敏美、“分子ボトムアップ型ナノ構造の構築”、平成 15 年度先端技術研修、2004 年 2 月 25 日
106. 増田光俊、清水敏美、“脂質ナノチューブの内径制御”、第 3 回界面ナノアーキテクトニクスワークショップ、2004 年 3 月 3 日
107. 松田直樹、“スラブ光導波路分光法を用いた固液界面における吸収スペクトルのその場測定”、名古屋大学エコトピア科学研究機構ナノマテリアル科学研究部門プレシンポジウム、2004 年 3 月 24 日
108. 清水敏美、“脂質ナノチューブの構造制御とメゾ系ホスト-ゲスト科学”、第 20 回機能性ホスト-ゲスト化学研究会、2004 年 3 月 25 日
109. 清水敏美、“有機・無機ナノチューブの現状と展望”、第 51 回高分子夏季大学、2004 年 7 月 14 日
110. 増田光俊、“くさび状糖脂質の自己集合による有機ナノチューブの構築とその内径および表面制御”、関東高分子若手研究会、2004 年 7 月 31 日
111. 松田直樹、“スラブ光導波路分光法を用いた固液界面における高感度吸収スペクトル測定”、表面技術協会ナノテク部会勉強会、2004 年 8 月 5 日
112. 二又政之、“単一分子感度及び空間分解能を有するラマン分光法を目指して”、日本物理学会 2004 年秋季大会領域 9 シンポジウム、2004 年 9 月 13 日
113. 松田直樹、“固液界面のその場観察技術の進歩:スラブ光導波路分光法による界面状態の測定”、高分子学会高分子同友会講演会、2004 年 9 月 16 日
114. 小木曾真樹、清水敏美、“カルボン酸型及びアミン型グリシルグリシン脂質の金属錯形成による脂質ナノチューブの合成”、第 53 回高分子討論会、2004 年 9 月 16 日
115. 二又政之、“表面プラズモンを利用した近接場振動分光法”、高分子表面研究会講座、2004 年 10 月 22 日

116. 増田光俊、“脂質ナノチューブの表面制御と内径制御”、第 11 回 油化学つくば交流会、2004 年 10 月 22 日
117. 清水敏美、“有機・無機ナノチューブの現状と展望”、第 6 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム、2004 年 10 月 22 日
118. 清水敏美、“脂質ナノチューブがつくるナノスペースの魅力と特性”、科研費企画調査研究集会、2004 年 10 月 31 日
119. 清水敏美、“糖脂質が形成する多才なナノチューブアーキテクチャー”、第 51 回界面科学部会秋季セミナー、2004 年 11 月 5 日
120. 清水敏美、“分子ボトムアップでつくるナノチューブの世界”、日本石鹼洗剤工業会講演会、2004 年 11 月 18 日
121. 増田光俊、“脂質薄膜が形成するナノチューブ構造：その表面制御と内径制御”、ミニシンポジウム「有機ナノ薄膜の高度利用最前線」、2005 年 1 月 17 日
122. 由井宏治、清水禎樹、神谷昌子、増田光俊、山下一郎、伊藤耕三、清水敏美、“糖脂質ナノチューブへのフェリチンタンパク質の包接”、有機・バイオ超分子研究意見交換会議、2005 年 1 月 28 日
123. 由井宏治、清水禎樹、神谷昌子、増田光俊、山下一郎、伊藤耕三、清水敏美、“糖脂質ナノチューブへのフェリチンタンパク質の包接”、研究領域「医療に向けた自己組織化等の分子配列制御による機能性材料・システムの創製」第一回公開シンポジウム、2005 年 2 月 1 日
124. 清水敏美、“分子ボトムアップでつくるナノチューブの魅力と展望”、新素材シーブラザ講演会、2005 年 2 月 22 日
125. 清水敏美、“分子ボトムアップでつくる有機ナノチューブの世界と応用展望”、ナノテクビジネスフォーラム 2005、2005 年 2 月 23 日
126. 松田直樹、“スラブ光導波路分光法を用いた固液界面における吸着過程のその場測定”、「分離機能とセンシング機能の化学」セミナー、2005 年 3 月 19 日
127. 増田光俊、“「脂質ナノチューブ」の精密制御とナノテクへの展望”、高分子錯体研究会、2005 年 5 月 13 日
128. 由井宏治、神谷昌子、Radostin Danev、永山國昭、伊藤耕三、清水敏美、“位相差電子顕微鏡法による脂質ナノチューブ形成過程の観測”、日本顕微鏡学会第 61 回学術講演会、2005 年 6 月 1 日
129. 清水敏美、“有機ナノチューブ等を利用した新構造材料設計の進歩”、高分子同友会講演会、2005 年 7 月 29 日
130. 青柳将、南川博之、阿澄玲子、松本睦良、清水敏美、“気水界面上でオリゴピリジン配位子と芳香族ゲストおよびパラジウムイオンから形成する分子認識錯体単分子膜”、第 54 回高分子討論会、2005 年 9 月 20 日
131. 清水敏美、“脂質ナノチューブが形成する束縛的ナノ空間とその機能”、第 96 回触媒学会討論会、2005 年 9 月 22 日
132. 清水敏美、“分子ボトムアップでつくる一次元ナノ構造の魅力とバイオ応用”、触媒学会・規則性多孔体研究会 2005 年度第 3 回セミナー、2005 年 10 月 21 日

## その他の口頭発表(国際学会 30 件、国内学会 143 件)

### 国際学会

1. G. John, M. Masuda, K. Yase, T. Shimizu, “Self-Assembled Nanostructures from Renewable Resource”, Workshop on Nanostructured Materials Made from Self-Assembled Molecules and Particles, 2001 年 1 月 7 日
2. M. Futamata, “ATR-IR and -Raman Spectroscopy with Extremely High Sensitivity and Spatial Resolution for Solid/Liquid Interfaces”, 2001 JRCAT International Workshop on Single Molecule Technology, 2001 年 1 月 10 日
3. A. Murphy, M. Asakawa, T. Shimizu, “Spherical Self Assemblies Based on Peptido[2]Rotaxanes”, 第 1 回分子エレクトロニクス・バイオエレクトロニクス国際会議、2001 年 3 月 6 日
4. G. John, M. Masuda, Y. Okada, K. Yase, T. Shimizu, “Self-Assembled Nanostructures from Renewable Resource Based Glycolipids”, 14th Biennial Marvel Symposium- Supramolecular Materials, 2001 年 3 月 11 日
5. T. Shimizu, George John, M. Masuda, Y. Okada, K. Yase, “Self-Assembled Nanotube Materials from Renewable Resource”, 14th Biennial Marvel Symposium Supramolecular Materials, 2001 年 3 月 11 日

日

6. M. Masuda, V. Vill, T. Shimizu, "Conformational and Thermal Phase Behavior of Oligomethylene Chain Constrained by Carbohydrate Hydrogen-Bond Networks", 第4回ヨーロッパ液晶学会, 2001年3月26日
7. M. Kogiso, K. Yase, T. Shimizu, "Lipid-Metal Hybrid Nanofibers Formation From Peptide Bolaamphiphiles", 第26回大環状化学に関する国際シンポジウム(ISMC2001), 2001年7月18日
8. G. John, M. Masuda, Y. Okada, K. Yase, T. Shimizu, "Self-Assembled Superstructures from Renewable Resource Based Glycolipids", 第26回大環状化学に関する国際シンポジウム(ISMC2001), 2001年7月18日
9. H. Yui, H. Fujiwara, T. Sawada, "Direct Observation of Hydration Structure around Electrons in Water Using Transiently Enhanced Stimulated Raman Scattering", International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, 2001年8月23日
10. M. Futamata, C. Nishihara, N. V. Goutev, "Electrochemical reduction of PNTP-SAM films on Au(111) surface and coadsorption of anions and water molecules", Yamada conference LVII, 2001年11月14日
11. M. Masuda, T. Hanada, Y. Okada, K. Yase, T. Shimizu, "Polymerization in Nanometer-Sized Fibers: Molecular Packing Order and Polymerizability", 2nd International Conference on Self-Assembled Fibrillar Networks (SAFIN 2001), 2001年11月25日
12. J. H. Jung, S. Shinkai, T. Shimizu, "Preparation of the Helical Ribbon and Double-Layered Structures of the Silica and the TiO<sub>2</sub> Using Organogelator", Nanoporous Materials - III, 2002年6月13日
13. T. Shimizu, G. John, J. H. Jung, H. Minamikawa, K. Yoshida, "Molecule-Up Synthesis of Lipid Nanotubes with 10-nm Inner Diameters and Rational Control of Their Morphologies", IUPAC WORLD POLYMER CONGRESS 2002, 2002年7月9日
14. J. H. Jung, T. Shimizu, "Self-Assembling Structures of Aldoglucopyranosides Influenced by Introduction of the Double Bond", Gordon Research Conferences on Organic Structures & Properties, 2002年7月29日
15. G. John, T. Shimizu, "Modulation of Nanoscale Helical Morphologies Through Binary Self-Assembly", Gordon Research Conferences on Organic Structures & Properties, 2002年7月29日
16. Y. Okumura, "Topological Gels by Figure-of-Eight Cross-Links", The 2th Nanoarchitectonics Workshop (NSENA 2003), 2003年3月6日
17. M. Futamata, Y. Maruyama, M. Ishikawa, "Origin of Blinking in SERS Signal", The 2th Nanoarchitectonics Workshop (NSENA 2003), 2003年3月6日
18. H. Yui, "Solution Chemistry in Nanospace of Lipid Nanotubes Utilizing Laser Spectroscopic Techniques", The 2th Nanoarchitectonics Workshop (NSENA 2003), 2003年3月6日
19. M. Masuda, P. Jonkheijm, Rint P. Sijbesma, E.W. Meijer, "Polymerization of One-Dimensional Columnar Assemblies made up of Sorbate Containing Trialkyl-1,3,5-Benzenetricarboxamide", 第225回、アメリカ化学会, 2003年3月25日
20. M. Masuda, P. Jonkheijm, R. P. Sijbesma, E.W. Meijer, "Polymerization of One-Dimensional columnar Assemblies made up of Sorbate Containing Trialkyl-1,3,5-Benzenetricarboxamide", 第225回アメリカ化学会, 2003年3月26日
21. M. Futamata, Y. Maruyama, D. S. Bulgarevich, M. Ishikawa, "ATR Raman spectroscopy towards single molecule sensitivity and -spatial resolution", ICAVS-2, 2003年8月24日
22. M. Masuda, T. Shimizu, J. Pascal, P. S. Rint, E.W. Meijer, "Polymerization of One-Dimensional Columnar Assemblies of Trialkyl-1,3,5-benzenetricarboxamide", Materials Discussion (MD6) on Controlled Polymer Architectures - From micro to meso scale, 2003年9月13日
23. M. Masuda, T. Shimizu, P. Sijbesma Rint, J. Pascal, Meijer E.W., "Polymerization of Self-Assembled Helical Column", The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2003), 2003年10月10日
24. M. Futamata, Y. Maruyama, M. Ishikawa, "Adsorbed Sites of Individual Molecules on Ag Nanoparticles in Single Molecule Sensitivity - Surface Enhanced Raman Scattering", ICORS2004, 2004年8月9日
25. M. Futamata, D. S. Bulgarevich, "Near-Field Raman Spectroscopy using Optical Fiber and Silicon Cantilever", ICORS2004, 2004年8月12日

26. M. Futamata, Y. Maruyama, "Critical Importance of the Junction of Touching Silver Particles in Single Molecule Sensitivity - Surface Enhanced Raman Scattering", nfo-8, 2004 年 9 月 7 日
27. D. S. Bulgarevich, M. Futamata, "Near-field Raman spectroscopy using optical fiber and silicon cantilever", PITTCON2005, 2005 年 2 月 27 日
28. M. Futamata, T. Shimizu, "Introduction to single molecule sensitivity in surface enhanced Raman scattering", The 4th Nanoarchitectonics Workshop (NAMINA 2005), 2005 年 3 月 3 日
29. K. Miyake, Y. Hori, T. Ikeda, M. Asakawa, T. Shimizu, T. Ishida, S. Sasaki, "Alkyl-Chain Length Dependence of Frictional Properties of Alkyl-Substituted Phthalocyanines Physisorbed on Graphite Surface", International Tribology Conference, 2005 年 6 月 1 日
30. Y. Zhou, T. Shimizu, "Highly-Ordered Bundle Formation of Lipid Nanotubes Initiated by Metal Ions: from a Ribbon to Cylindrical Millimeter-Long Microbundles", The 8th SPSJ International Polymer Conference, 2005 年 7 月 29 日

## 国内学会

31. 二又政之, "ATR 法を利用した振動分光法の高感度化・超解像化", 赤外ラマン研究会講演会, 2001 年 3 月 8 日
32. 神谷昌子, 鶴沢浩隆, 箕浦憲彦, 清水敏美, 西田芳弘, 小林一清, 横山慎一郎, 森裕志, "グロブピオシル糖鎖をもつ単分子膜へのペロ毒素の結合挙動の解析", 日本農芸化学会 2001 年度大会, 2001 年 3 月 26 日
33. 小木曾真樹, 八瀬清志, 清水敏美, "有機/銅ハイブリッドナノ繊維の還元による銅ナノワイヤーの形成", 日本化学会第 79 春季大会, 2001 年 3 月 29 日
34. 清水敏美, G. John, 増田光俊, 八瀬清志, "再生可能な資源から有機ナノチューブへの自発的組織化", 日本化学会第 79 春季大会, 2001 年 3 月 29 日
35. 増田光俊, 清水敏美, "両端の水素結合ネットワークによって抑制されたオリゴメチレン鎖の相転移挙動", 日本化学会第 79 春季大会, 2001 年 3 月 30 日
36. 二又政之, "金電極表面への 4,4'-ビピリジンの吸着状態", 電気化学会第 68 回大会, 2001 年 4 月 2 日
37. 二又政之, 西原千鶴子, "白金電極表面への Pb の UPD 析出", 電気化学会第 68 回大会, 2001 年 4 月 3 日
38. 広瀬靖, 由井宏治, 藤浪真紀, 澤田嗣朗, "アゾベンゼン誘導体の光異性化反応に伴う超高速溶液ダイナミクス", 日本分光学会平成 13 年度春季講演会, 2001 年 5 月 11 日
39. 由井宏治, 藤原秀行, 澤田嗣朗, "強励起誘導ラマン散乱光を用いた電子の水和圏構造の観測", 平成 13 年度分光学会春季講演会, 2001 年 5 月 11 日
40. S. Bhat, H. Frusawa, K. Ito, 早川禮之助, G. John, T. Shimizu, "Dynamic light scattering of organic nanotubes 脂質ナノチューブの動乱光散乱", 第 50 回高分子学会年次大会, 2001 年 5 月 25 日
41. 増田光俊, 清水敏美, "糖を含む非対称双頭型脂質の合成と自己集合挙動", 第 50 回高分子学会年次大会, 2001 年 5 月 25 日
42. 清水敏美, G. John, 増田光俊, 八瀬清志, "合成糖脂質から自発的に形成するナノチューブ構造", 第 50 回高分子学会年次大会, 2001 年 5 月 25 日
43. 小木曾真樹, 八瀬清志, 清水敏美, "ペプチド脂質集合体を鋳型に用いた銅ナノワイヤーの合成", 第 50 回高分子学会年次大会, 2001 年 5 月 25 日
44. 岩浦里愛, 増田光俊, 清水敏美, "両端にヌクレオチドをもつ双頭型脂質の合成と自己集合挙動", 第 50 回高分子学会年次大会, 2001 年 5 月 25 日
45. 二又政之, A. Bruckbauer, "ATR-SNOM ラマン分光法", 第 10 回近接場光学研究会, 2001 年 6 月 27 日
46. 丸山芳弘, 石川満, 二又政之, "SERS を利用した単一分子検出", 第 10 回近接場光学研究会, 2001 年 6 月 27 日
47. 鶴沢浩隆, 神谷昌子, 土肥博史, 西田芳弘, 箕浦憲彦, 清水敏美, 小林一清, 横山慎一郎, 森裕志, "Gb2 糖鎖ブローブと水晶動子マイクロバランスによるペロ毒素の簡便な検出法", 第 22 回日本糖質学会年会, 2001 年 7 月 18 日
48. 増田光俊, 吉田要, 樋口真弘, 清水敏美, "糖とカルボン酸を分子両端にもつ非対称双頭型脂質のナノチュ

- ーブ形成”、第 50 回高分子討論会、2001 年 9 月 12 日
49. 浅川真澄、清水敏美、“水素結合と配位結合を利用した自己組織化高分子の構築”、第 50 回高分子討論会、2001 年 9 月 12 日
  50. J. H. Jung, G. John, M. Masuda, K. Yoshida, T. Shimizu, “Structural Characterization of Sugar-based Aqueous Gator(糖をベースとした水ゲル化剤の構造特徴)”、第 50 回高分子討論会、2001 年 9 月 13 日
  51. 小木曾真樹、吉田要、八瀬清志、清水敏美、“有機/金属ハイブリッド型ナノファイバーへの自己集積とその還元”、第 50 回高分子討論会、2001 年 9 月 13 日
  52. George John, M. Masuda, K. Yoshida, K. Yase, T. Shimizu, “Aryl Glycolipids as Ambidextrous Gelators from Renewable Resources(再生可能な資源から水系及び有機系両刀遣いゲル化剤の開発)”、第 50 回高分子討論会、2001 年 9 月 13 日
  53. 岩浦里愛、吉田要、増田光俊、清水敏美、“スクレオチド双頭型脂質の自発的ナノファイバー形成とハイドロゲル化”、第 50 回高分子討論会、2001 年 9 月 13 日
  54. 清水敏美、G. John, 増田光俊、吉田要、八瀬清志、“糖脂質ナノチューブ形成における分子構造と集合形態との相関”、第 50 回高分子討論会、2001 年 9 月 13 日
  55. 奥村泰志、土門祐介、柴山充弘、伊藤耕三、“ポリロタキサゲルの合成と不均一性解析”、第 50 回高分子討論会、2001 年 9 月 13 日
  56. 奥村泰志、伊藤耕三、“ポリロタキサゲルの体積相転移理論”、日本物理学会 2001 年秋季大会、2001 年 9 月 18 日
  57. 二又政之、“ATR-走査型近接場ラマン顕微鏡”、2001 年分子構造総合討論会、2001 年 9 月 20 日
  58. 二又政之、西原千鶴子、Nikolay V. Goutev, “金表面での PNTP の還元過程と相互作用する電解質アニオンの挙動”、2001 年電気化学秋季大会、2001 年 9 月 20 日
  59. 小木曾真樹、吉田要、八瀬清志、清水敏美、“脂質/銅ハイブリッドナノファイバーの還元による銅ナノ構造体の形成”、日本化学会第 80 秋季年会、2001 年 9 月 20 日
  60. 清水敏美、G. John, 増田光俊、吉田要、八瀬清志、“分子構築単位から有機ナノチューブへの自発的組織化”、日本化学会第 80 秋季年会、2001 年 9 月 20 日
  61. 岩浦里愛、吉田要、増田光俊、清水敏美、“双頭型スクレオチド脂質の自己集合によるハイドロゲル形成”、日本化学会第 80 秋季年会、2001 年 9 月 22 日
  62. 浅川真澄、山西弘子、清水敏美、“ロタキサンに基づく非共有結合型高分子の構築”、日本化学会第 80 秋季年会、2001 年 9 月 23 日
  63. 由井宏治、澤田 嗣朗、“強励起誘導ラマン散乱光を用いた水中における電子と水分子の相互作用の観測”、2001 分子構造討論会、2001 年 9 月 27 日
  64. 浅川真澄、山西弘子、清水敏美、“ポルフィリンとクラウンエーテルの骨格を利用した自己集積体の構築”、第 51 回錯体化学討論会、2001 年 9 月 30 日
  65. 由井宏治、澤田嗣朗、“強励起誘導ラマン散乱光を用いた水中における電子と水分子の相互作用の観測”、日本分析化学会第 50 年会、2001 年 11 月 23 日
  66. 高橋哲也、由井宏治、藤浪真紀、澤田嗣朗、“時間分解準弾性レーザー散乱法を用いた液液界面非線形化学発振現象の研究”、日本分析化学会第 50 年会、2001 年 11 月 23 日
  67. 森作俊紀、由井宏治、藤浪真紀、澤田嗣朗、“時間分解準弾性レーザー散乱法を用いた液液界面におけるリン脂質膜状反応の解析”、日本分析化学会第 50 年会、2001 年 11 月 23 日
  68. 鶴沢浩隆、神谷昌子、箕浦憲彦、清水敏美、西田芳弘、小林一清、横山慎一郎、森博、“単分子膜/水晶振動子マイクロバランスによる O157 産生ペロ毒素の簡便な検出”、膜シンポジウム 2001、2001 年 11 月 29 日
  69. 丸山芳弘、石川満、二又政之、“SERS を利用した単一分子検出”、吸着分子の分光学的研究セミナー、2001 年 12 月 3 日
  70. 由井宏治、澤田嗣朗、“強励起誘導ラマン散乱を用いた水-アルコール溶液の水和構造の観測”、日本分光学会秋季講演会・シンポジウム、2001 年 12 月 13 日
  71. 箕浦憲彦、“有機・高分子ナノ構造体の創製と生体関連機能の発現”、界面ナノアーキテクトニクスワークショップ、2002 年 3 月 6 日
  72. 清水敏美、“分子を用いた一次元ナノ組織化とその新展開”、界面ナノアーキテクトニクスワークショップ、2002 年 3 月 6 日

73. G. John, K. Yoshida, T. Shimizu, "Lipid Nanotubes from Cardanyl Glycosides: A Bottom-Up Synthesis", 界面ナノアーキテクトニクスワークショップ, 2002年3月6日
74. 奥村泰志, "ゲル -第3のゲル「トポロジカルゲルを中心に」", 日本物理学会第57回年次大会, 2002年3月25日
75. 鷗沢 浩隆, Z. Xiaoxiong, 神谷 昌子, 箕浦 憲彦, 清水 敏美, "蛍光標識レクチンを用いた, 合成糖脂質から自発的に形成する集合体表面のキャラクタリゼーション", 日本農芸化学会 2002年度大会, 2002年3月26日
76. 二又政之, "STM チップをプローブとする走査型近接場ラマン顕微鏡", 日本化学会第81春季年会, 2002年3月26日
77. 二又政之, "超高感度・超解像振動分光法", 2002年電子情報通信学会総合大会, 2002年3月27日
78. 澤田大祐, 由井宏治, George John, 清水敏美, 藤 真紀, 澤田嗣郎, "チューブ状ナノ空間における水の溶媒極性", 日本化学会第81春季年会, 2002年3月28日
79. J. H. Jung, 増田光俊, 新海征治, 清水敏美, "糖含有アゾナフトールゲル化剤からのマクロ, メソサイズシリカナノチューブの調製", 日本化学会第81春季年会, 2002年3月28日
80. J. H. Jung, 小林 秀輝, 新海征治, 清水 敏美, "シリカや酸化チタンからなるヘリカルリボンおよび二重層ナノチューブの調製", 日本化学会第81春季年会, 2002年3月28日
81. J. H. Jung, 青柳 将, 新海征治, 清水敏美, "糖を含有する双頭型両親媒性ゲル化剤から生成するゲルの構造解析", 日本化学会第81春季年会, 2002年3月28日
82. G. John, J. H. Jung, 吉田要, 南川博之, 清水敏美, "コンビナトリアル・セルフアセンブリを利用したヘリカルナノファイバーの形態制御", 日本化学会第81春季年会, 2002年3月28日
83. 岩浦里愛, 吉田要, 増田光俊, 亀山真由美, 清水敏美, "オリゴヌクレオチドと双頭型ヌクレオチド脂質のヘテロ自己集合", 日本化学会第81春季年会, 2002年3月28日
84. 二又政之, "光ファイバをプローブとする走査型近接場ラマン顕微鏡", 日本化学会第81春季年会, 2002年3月29日
85. 由井宏治, 澤田嗣郎, "全反射強励起誘導ラマン散乱による気/液界面分光計測", 日本化学会第81春季年会, 2002年3月29日
86. M. Futamata, N. V. Goutev, "Conventional preparation of island gold films on silicon with improved adhesion and large SEIRA effect", 電気化学会第69回大会, 2002年4月1日
87. 二又政之, 丸山芳弘, 石川満, "銀ナノ粒子を用いた単一分子ラマンイメージング・スペクトロスコピー", 平成14年度超微粒子シンポジウム, 2002年5月14日
88. 二又政之, "単一分子 SERS 感度を有する金属ナノ構造の探索", 平成14年度超微粒子シンポジウム, 2002年5月15日
89. 由井宏治, 澤田嗣郎, "強励起誘導ラマン散乱をもちいた水-アルコール溶液の水和構造の解析", 第63回分析化学討論会, 2002年5月26日
90. G. John, J. H. Jung, 吉田要, 南川博之, 清水敏美, "らせん状固相二分子膜のコンビナトリアル形態制御", 第51回高分子学会年次大会, 2002年5月29日
91. 神谷昌子, 鷗沢浩隆, 箕浦憲彦, G. John, 清水敏美, "二糖置換カルダノールの合成および水素結合による高次自己組織化", 第51回高分子学会年次大会, 2002年5月29日
92. 澤田大祐, 由井宏治, G. John, 藤浪真紀, 清水敏美, 澤田嗣郎, "油/水界面を用いた高軸比ナノ構造の効率的自己組織化", 第55回コロイドおよび界面化学討論会, 2002年9月12日
93. 由井宏治, 小山佳那, 澤田大祐, G. John, 藤浪真紀, 清水敏美, 澤田嗣郎, "脂質ナノチューブが作り出すナノ空間中の水物性", 第55回コロイドおよび界面化学討論会, 2002年9月12日
94. 由井宏治, 藤原秀行, 澤田嗣郎, "全反射強励起誘導ラマン散乱による気/水界面分光計測", 日本分析化学会第51年会, 2002年9月19日
95. 吉田要, J. H. Jung, 清水敏美, "有機ゲル化剤をテンプレートとした高軸比無機ナノ構造体形成", 第63回応用物理学会学術後援会, 2002年9月24日
96. 清水敏美, J. H. Jung, G. John, 吉田要, "キラル固相二分子膜からなる高軸比ナノ構造の形態制御", 日本化学会第82秋季年会, 2002年9月26日
97. J. H. Jung, 吉田要, 清水敏美, "糖を含有する両親媒性ゲル化剤からシリカナノチューブの創製", 日本化学会第82秋季年会, 2002年9月27日

98. 小木曾真樹、吉田要、清水敏美、“ペプチド脂質の自己集積体を鋳型にした脂質 / 金属ハイブリッド及び金属ナノ構造体の合成”、日本化学会第 82 秋季年会、2002 年 9 月 27 日
99. 由井宏治、澤田嗣郎、“全反射強励起誘導ラマン散乱による空気/水界面振動分光測定”、平成 14 年度分子構造総合討論会 2002、2002 年 10 月 2 日
100. 二又政之、丸山芳弘、石川満、“ナノ粒子による単一分子ラマンイメージング・スペクトロスコピー”、平成 14 年度分子構造総合討論会 2002、2002 年 10 月 2 日
101. 丸山芳弘、石川満、二又政之、“単一分子 SERS 感度を有する金属ナノ構造の探索”、平成 14 年度分子構造総合討論会 2002、2002 年 10 月 2 日
102. 小木曾真樹、吉田要、清水敏美、“ペプチド脂質の自己集積体を鋳型にした有機 / 無機ハイブリッド型ナノファイバーの合成”、第 51 回高分子討論会、2002 年 10 月 2 日
103. 深川暁宏、古澤浩、伊藤耕三、G. John、清水敏美、“脂質ナノチューブの物性”、第 51 回高分子討論会、2002 年 10 月 2 日
104. 岩浦里愛、吉田要、増田光俊、清水敏美、“オリゴヌクレオチドによる双頭型ヌクレオチド脂質集合体のナノ構造制御”、第 51 回高分子討論会、2002 年 10 月 3 日
105. 清水敏美、G. John、J. H. Jung、吉田要、“脂質ナノチューブの合成と形態制御”、第 51 回高分子討論会、2002 年 10 月 3 日
106. J. H. Jung、吉田要、清水敏美、“ナノメータスケールゾルゲル転写によるらせん構造シリカナノチューブの調製”、第 51 回高分子討論会、2002 年 10 月 3 日
107. 由井宏治、小山佳那、澤田大祐、澤田嗣郎、G. Joh、清水敏美、“脂質ナノチューブを用いたナノ空間液相化学”、シンポジウム「分子複合系の構築と機能」、2002 年 11 月 20 日
108. 岩浦里愛、清水敏美、“オリゴヌクレオチドを鋳型とする相補的ヌクレオチド脂質の超分子キラルファイバー形成”、シンポジウム「分子複合系の構築と機能」、2002 年 11 月 20 日
109. 由井宏治、“液液界面における脂質及び界面活性剤の集団的挙動の解析と材料設計への応用”、「液液界面ナノ領域の化学」第 3 回公開シンポジウム、2002 年 12 月 5 日
110. 岩浦里愛、吉田要、増田光俊、清水敏美、“オリゴアデニル酸を鋳型とした双頭型ヌクレオチド脂質の DNA 様ナノファイバー形成”、日本化学会第 83 春季年会、2003 年 3 月 18 日
111. 増田光俊、Pascal Jonkheijm、R. P. Sijbesma、E.W. Meijer、清水敏美、“1,3,5-ベンゼントリカルボキサミドからなるカラム状一次元自己集合体の重合”、日本化学会第 83 春季年会、2003 年 3 月 18 日
112. 由井宏治、澤田大祐、澤田嗣郎、神谷昌子、清水敏美、“油/水界面を利用した脂質ナノチューブの迅速・効率の合成”、日本化学会第 83 春季年会、2003 年 3 月 18 日
113. 楊 博、神谷昌子、吉田要、清水敏美、“脂質ナノチューブをテンプレートした金ナノワイヤーの合成”、日本化学会第 83 春季年会、2003 年 3 月 19 日
114. 神谷昌子、J. H. Jung、南川博之、楊博、増田光俊、清水敏美、“不飽和アミド型脂質の合成とナノチューブの作成”、日本化学会第 83 春季年会、2003 年 3 月 19 日
115. 岩浦里愛、吉田要、増田光俊、清水敏美、“オリゴヌクレオチドと双頭型ヌクレオチド脂質による超分子ナノファイバー形成”、第 51 回高分子学会年次大会、2003 年 5 月 29 日
116. 清水敏美、楊博、神谷昌子、吉田要、“脂質ナノチューブの一次元孤立微小空間を用いた金ナノワイヤーの合成”、第 52 回高分子学会年次大会、2003 年 5 月 29 日
117. 岩浦里愛、吉田要、増田光俊、清水敏美、“オリゴアデニル酸を鋳型とした双頭型ヌクレオチド脂質のヘリカルナノファイバー形成と構造”、第 52 回高分子学会年次大会、2003 年 5 月 29 日
118. 清水敏美、G. John、J. H. Jung、吉田要、南川博之、“コンビナトリアル・セルフアセンブリ法を用いたキラル高軸比ナノ構造体の形態制御”、第 51 回高分子学会年次大会、2003 年 5 月 30 日
119. J. H. Jung、新海征治、清水敏美、“糖を含有する双頭型両親媒性ゲル化剤から生成するゲルの構造解析”、第 51 回高分子学会年次大会、2003 年 5 月 30 日
120. J. H. Jung、小林秀輝、新海征治、清水敏美、“シリカや酸化チタンからなるヘリカルリボンおよび二重層ナノチューブの創製”、第 51 回高分子学会年次大会、2003 年 5 月 30 日
121. 岩浦里愛、亀山真由美、吉田充、清水敏美、“ESI-FTMS によるヌクレオチド-双頭型ヌクレオチド脂質の複合体分析”、第 51 回高分子学会年次大会、2003 年 5 月 30 日
122. 吉田要、J. H. Jung、清水敏美、“ゾルゲル法による無機ナノ構造体の作製と構造解析”、日本電子顕微鏡学会第 59 回学術講演会、2003 年 6 月 8 日

123. 丸山芳弘、石川満、二又政之、“銀ナノ粒子による単一分子表面増強ラマンイメージング・ラマン分光”、2003年(平成15年)秋季第64回応用物理学会学術講演会、2003年8月30日
124. 楊博、神谷昌子、清水敏美、“水溶性金ナノ微粒子の合成と金ナノ微粒子—脂質ナノチューブ複合体の形成”、第56回コロイド界面化学討論会、2003年9月8日
125. 二又政之、丸山芳弘、石川満、“表面プラズモンを利用した単一分子感度ラマン分光の現状”、第1回プラズモニクスシンポジウム、2003年9月24日
126. 増田光俊、P. Jonkheijm, R. P. Sijbesma, E.W.Meijer, 清水敏美、“カラム状自己集合体によるキラル高分子合成”、第52回高分子討論会、2003年9月24日
127. 岩浦里愛、吉田要、増田光俊、清水敏美、“オリゴアデニル酸を鋳型とした双頭型脂質のヘリカル超分子集合への誘導”、第52回高分子討論会、2003年9月24日
128. 青柳将、清水敏美、“気水界面上での配位結合型ナノボックスの自己組織化”、第52回高分子討論会、2003年9月24日
129. 増田光俊、清水敏美、“非対称型双頭型脂質によるナノチューブ形成”、第52回高分子討論会、2003年9月25日
130. 神谷昌子、J. H. Jung, 南川博之、楊博、増田光俊、清水敏美、“不飽和アルキルアミド糖脂質を用いたナノチューブ形成分子の最適化”、第52回高分子討論会、2003年9月25日
131. 二又政之、“表面プラズモンを利用した近接場ラマン分光”、平成15年度分子構造総合討論会、2003年9月26日
132. 由井宏治、郭彦麗、澤田嗣郎、楊博、増田光俊、清水敏美、“ATR-IR測定による脂質ナノチューブ内の水構造の観測”、平成15年度分子構造総合討論会、2003年9月27日
133. 郭彦麗、由井宏治、澤田嗣郎、神谷昌子、南川博之、増田光俊、清水敏美、“脂質ナノチューブ内層間水の構造”、第3回界面ナノアーキテクトニクスワークショップ、2004年3月3日
134. 二又政之、山口佳則、丸山芳弘、石川満、“単一分子SERS用金属ナノ構造の形成”、第2回プラズモニクスシンポジウム、2004年3月19日
135. 青柳将、清水敏美、“気水界面上でのナノボックス錯体からなる単分子膜形成とゲスト分子包接挙動”、日本化学会第84春季年会、2004年3月26日
136. 二又政之、丸山芳弘、石川満、“単一分子感度SERSにおける金属ナノ粒子接合部の重要性”、日本化学会第84春季年会、2004年3月27日
137. 神谷昌子、鄭鐘和、楊博、南川博之、増田光俊、清水敏美、“ナノチューブ形成のための糖脂質分子の構造最適化と外径制御”、日本化学会第84春季年会、2004年3月27日
138. 増淵小百合、増田光俊、清水敏美、“ジアセチレン基を含む重合性非対称双頭型脂質の合成とナノチューブ形成”、日本化学会第84春季年会、2004年3月27日
139. 増田光俊、清水敏美、“くさび状双頭型糖脂質を用いたナノチューブの精密内径制御”、日本化学会第84春季年会、2004年3月27日
140. 楊博、神谷昌子、清水敏美、“糖脂質ナノチューブ中空シリンダーを鋳型とする金微粒から金ナノワイヤの構築”、日本化学会第84春季年会、2004年3月28日
141. 由井宏治、郭彦麗、楊博、増田光俊、澤田嗣郎、清水敏美、“脂質ナノチューブが作り出す円柱状ナノ空間における水の構造と動的物性”、第64回分析化学討論会、2004年5月15日
142. 神谷昌子、鄭鐘和、楊博、南川博之、増田光俊、清水敏美、“ナノチューブ形成のための糖脂質分子の構造最適化および外径制御”、第53回高分子学会年次大会、2004年5月26日
143. 増淵小百合、増田光俊、清水敏美、“重合基を含む非対称双頭型脂質を用いた高分子ナノチューブの構築”、第53回高分子学会年次大会、2004年5月27日
144. 小木曾真樹、清水敏美、“金属配位型脂質ナノチューブの外径及び形態の制御”、第53回高分子学会年次大会、2004年5月27日
145. 由井宏治、中嶋隆人、平尾公彦、澤田嗣郎、清水敏美、“電子増強ラマン散乱分光法による水の状態分析—理論計算による増強機構の解明—”、日本分析化学会第53年会、2004年9月3日
146. 郭彦麗、由井宏治、神谷昌子、増田光俊、南川博之、伊藤耕三、澤田嗣郎、清水敏美、“糖脂質ナノチューブ層間水の構造解明”、第57回コロイドおよび界面化学討論会、2004年9月10日
147. 青柳将、南川博之、清水敏美、“ボックス型錯体LB膜の分子認識”、第53回高分子討論会、2004年9月15日



148. 神谷昌子、鄭鐘和、南川博之、B. Yong、増田光俊、清水敏美、“一次元脂質ナノチューブのサイズ制御とその均質性”、第 53 回高分子討論会、2004 年 9 月 15 日
149. 増田光俊、増淵小百合、清水敏美、“一次元脂質ナノチューブの形成とその重合特性”、第 53 回高分子討論会、2004 年 9 月 15 日
150. 二又政之、丸山芳弘、石川満、“単一分子感度 SERS における金属ナノ粒子の接合部の重要性”、2004 年分子構造総合討論会、2004 年 9 月 27 日
151. 二又政之、丸山芳弘、“単一分子感度 SERS における発光ピークのオリジンについて”、2004 年分子構造総合討論会、2004 年 9 月 27 日
152. M. Aoyagi, H. Minamikawa, T. Shimizu, R. Azumi, M. Matsumoto, “Association Properties of Box-Shaped Host-Guest Complexes in Monolayers and Langmuir-Blodgett Films”, 第 15 回日本 MRS 学術シンポジウム、2004 年 12 月 24 日
153. 青柳将、南川博之、阿澄玲子、松本睦良、清水敏美、“配位結合性ボックス型ホストとゲスト分子の単分子膜中での会合挙動”、第 14 回インテリジェント材料/システムシンポジウム、2005 年 3 月 10 日
154. 二又政之、D. S. Bulgarevich、“FT-IR を用いた全反射型チップ増強近接場赤外分光”、日本化学会第 85 春季年会、2005 年 3 月 26 日
155. 二又政之、丸山芳弘、“銀ナノ粒子表面のアデニン分子の巨大表面増強ラマン分光”、日本化学会第 85 春季年会、2005 年 3 月 26 日
156. 増田光俊、増淵小百合、清水敏美、“非対称双頭型脂質の集合 - 重合プロセスによるポリジアセチレンナノチューブの構築”、日本化学会第 85 春季年会、2005 年 3 月 26 日
157. 亀田直弘、増田光俊、南川博之、清水敏美、“非対称双頭型脂質の多形制御によるカチオン性脂質ナノチューブの選択的構築”、日本化学会第 85 春季年会、2005 年 3 月 26 日
158. 青柳将、阿澄玲子、松本睦良、清水敏美、“アゾベンゼン誘導体を取り込んだ配位結合性ボックス型錯体単分子膜の構”、日本化学会第 85 春季年会、2005 年 3 月 26 日
159. 神谷昌子、南川博之、増田光俊、清水敏美、“ジアセチレン基を含む糖脂質のナノチューブへの自己集合とその重合”、日本化学会第 85 春季年会、2005 年 3 月 26 日
160. 由井宏治、竹之内克士、神谷昌子、南川博之、増田光俊、清水敏美、“冷却速度変化による脂質ナノチューブの内外径制御”、日本化学会第 85 春季年会、2005 年 3 月 26 日
161. 岩浦里愛、F.J.M. Hoeben、増田光俊、A.P.H.J. Shenning、E.W. Meijer、清水敏美、“両端にチミジル酸部位をもつオリゴ-(p-フェニレンビニレン)の自己集合挙動”、日本化学会第 85 春季年会、2005 年 3 月 26 日
162. 増田光俊、清水敏美、“非対称な双頭型糖脂質が形成する結晶性自己集合体の分子パッキングと水素結合ネットワーク”、第 54 回高分子学会年次大会、2005 年 5 月 25 日
163. 神谷昌子、南川博之、鄭 鐘和、増田光俊、清水敏美、“脂質ナノチューブの外径および長さを与える熟成効果”、第 54 回高分子学会年次大会、2005 年 5 月 25 日
164. 亀田直弘、増田光俊、南川博之、清水敏美、“Polymorph 制御による非対称単分子膜積層構造を持つ脂質ナノチューブの構築”、第 54 回高分子学会年次大会、2005 年 5 月 25 日
165. 柴山知大、神谷昌子、楊博、下村武史、伊藤耕三、清水敏美、“脂質ナノチューブの中空シリンダーを利用した分子配線材料の検討”、第 54 回高分子年次大会、2005 年 5 月 26 日
166. 吉田要、磯田正二、神谷昌子、清水敏美、“クライオ TEM 法による脂質ナノチューブ形成機構の解析”、日本顕微鏡学会第 61 回学術講演会、2005 年 6 月 1 日
167. 丸山央峰、新井史人、山内龍次、福田敏男、神谷昌子、清水敏美、“レーザー操作による脂質ナノチューブの水中ハンドリング”、第 23 回日本ロボット学会学術講演会、2005 年 9 月 16 日
168. 神谷昌子、南川博之、増田光俊、清水敏美、“重合性糖脂質からなる脂質ナノチューブの高分子化”、第 54 回高分子討論会、2005 年 9 月 20 日
169. 岩浦里愛、F.J.M. Hoeben、A.P.H.J. Shenning、増田光俊、E.W. Meijer、清水敏美、“チミジル酸をもつオリゴ-(p-フェニレンビニレン)誘導体とオリゴアデニル酸の二成分系自己集合挙動”、第 54 回高分子討論会、2005 年 9 月 20 日
170. 小木曾真樹、清水敏美、“金属配位型脂質ナノチューブを鋳型に用いた金属酸化物ナノチューブのボトムアップ合成”、第 54 回高分子討論会、2005 年 9 月 20 日
171. 南川博之、増田光俊、清水敏美、“分子集合ナノチューブ形成のためのカルダニルグルコシド類縁体の分子設計と合成”、第 54 回高分子討論会、2005 年 9 月 20 日
172. 増田光俊、清水敏美、“ナノチューブ形成における非対称双頭型脂質の単分子膜多形制御”、第 54 回高分子

子討論会、2005年9月21日

173. 亀田直弘、増田光俊、南川博之、清水敏美、“カチオン性内表面を持つ超分子ナノチューブホストの選択的構築”、第54回高分子討論会、2005年9月21日

## ポスター発表 (国際学会 80件、国内学会 125件)

### 国際学会

1. M. Masuda, T. Hanada, Y. Okada, K. Yase, T. Shimizu, “Polymerization in Nanometer-Sized Fibers: Molecular Packing Order and Polymerizability”, 第26回大環状化学に関する国際シンポジウム (ISMC2001), 2001年7月16日
2. T. Shimizu, G. John, M. Masuda, Y. Okada, K. Yase, “Self-Assembled Lipid Nanotube Architectures from Renewable Resource”, 第26回大環状化学に関する国際シンポジウム (ISMC2001), 2001年7月16日
3. M. Takei, Y. Hirose, H. Yui, M. Fujinami, T. Sawada, “Femtosecond time-resolved spectroscopy of methyl orange in cyclodextrins”, International Conference on Analytical Science (ICAS)-2001, 2001年8月8日
4. Y. Hirose, H. Yui, M. Fujinami, T. Sawada, “The Ultrafast Transient Lens Measurement of the Photoisomerization Process of an Azobenzene Derivative; Contribution of Solute-Solvent Interactions”, International Conference on Analytical Chemistry-2001, 2001年8月10日
5. M. Futamata, “Unique adsorbed state of 4,4'-BiPy and 4,4'-BiPyH<sub>2</sub><sup>2+</sup> on Au(111) Electrode”, 1st International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-1), 2001年8月20日
6. M. Futamata, A. Bruckbauer, S. Masuda, “ATR-SNOM-Raman Spectroscopy”, 1st International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-1), 2001年8月20日
7. Y. Maruyama, M. Ishikawa, M. Futamata, “SERS Activity and Microstructure of Silver Particles”, 1st International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-1), 2001年8月20日
8. G. John, M. Masuda, K. Yase, T. Shimizu, “A Bottom-UP Construction of Lipid Nanotubes from Renewable Resources”, Tsukuba Symposium on Carbon Nanotube, 2001年10月3日
9. M. Asakawa, H. Yamanishi, T. Shimizu, “Toward Construction of Self-Assembled Porphyrin Polymers from [3] Rotaxanes Using Hydrogen Bonding and Coordination”, 2nd Bi-National Japan-Israel Symposium on The Design of Functional Supramolecular Materials and Their Applications, 2001年10月16日
10. M. Futamata, C. Nishihara, N. V. Goutev, “Electrochemical Reduction of PNT-P-SAM Films on Au(111) Electrode”, 2001 JRCAT Symposium on Atom Technology, 2001年12月13日
11. M. Futamata, “ATR-SNOM-Raman Spectroscopy Using Optical Fiber Probe”, 2001 JRCAT Symposium on Atom Technology, 2001年12月13日
12. M. Futamata, “ATR-SNOM-Raman Spectroscopy Using STM tip”, 2001 JRCAT Symposium on Atom Technology, 2001年12月13日
13. H. Uzawa, S. Kamiya, Z. Xiaoxiong, N. Minoura, T. Shimizu, Y. Nisida, K. Kobayashi, “A Facile Sensing Method for the Determination of Proteins Using A Synthetic Carbohydrate Ligand”, Biosensors 2002, 2002年5月17日
14. H. Yui, T. Sawada, “Non-linear Vibrational Spectroscopy of water Structures Utilizing Laser-induced Phase Transition Phenomena in Liquid Water”, International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena 12<sup>th</sup>, 2002年6月24日
15. H. Yui, Y. Hirose, M. Fujinami, T. Sawada, “Ultrafast dynamics of aqueous solutions in size-controlled reverse micelles”, International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena 12<sup>th</sup>, 2002年6月24日
16. H. Yui, M. Takei, Y. Hirose, T. Sawada, “Ultrafast Transient Lens Spectroscopy of Photoisomerization Dynamics of Azo-compounds in Confined Nanospace of Cyclodextrins”, International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena 12<sup>th</sup>, 2002年6月24日
17. M. Kogiso, K. Yoshida, K. Yase, T. Shimizu, “Metal Nanostructures formation from lipid-metal hybrid nanofibers as a template”, IUPAC WORLD POLYMER CONGRESS 2002, 2002年7月9日

18. N. V. Goutev, M. Futamata, "Ion Adsorption and Self-assembly of Amphiphiles on modified Au electrodes: Water Structure Changes Revealed by ATR-SEIRA Spectroscopy", Gordon Research Conferences on Organic Structures & Properties, 2002年7月29日
19. M. Futamata, "ATR-SNOM Raman Spectroscopy", ICORS2002(国際ラマン分光学会), 2002年8月25日
20. M. Futamata, M. Ishikawa, Y. Maruyama, "Theoretical Evaluation of the Local Electric Field on Ag Particles", ICORS2002(国際ラマン分光学会) 2002年8月28日
21. M. Futamata, "Attenuated Total Reflection Near-field Raman Spectroscopy", EIBA.MPIG Forum2002, 2002年9月25日
22. R. Iwaura, K. Yoshida, M. Masuda, T. Shimizu, "Oligonucleotide-Templated Nanostructure Control of Nucleotide Bolaamphiphile Self-Assemblies", Asian Symposium on Nanotechnology and Nanoscience (AsiaNANO 2002), 2002年11月27日
23. M. Masuda, P. Jonkheijm, R. P. Sijbesma, E.W. Meijer, "Polymerization of One-Dimensional Columnar Assemblies Made up of Sorbate Containing Trialkyl-1,3,5-benzenetricarboxamide", 強相関ソフトマテリアル国際シンポジウム, 2002年11月30日
24. T. Shimizu, G. John, J. H. Jung, H. Minamikawa, K. Yoshida, "A Combinatorial Approach to the Morphological Control of Helical Solid Bilayers of High-Axial-Ratio Nanostructures", IUPAC Polymer Conference on the Mission and Challenges of Polymer Science and Technology (IUPAC-PC2002), 2002年12月4日
25. S. Kamiya, J. H. Jung, H. Minamikawa, B. Yang, M. Masuda, T. Shimizu, "Novel Glycolipids for Efficient Lipid Nanotube Preparation", The 2th Nanoarchitectonics Workshop (NSENA 2003), 2003年3月6日
26. M. Kogiso, K. Yoshida, T. Shimizu, "One-dimensional organization of copper nanoparticles by chemical reduction of lipid-copper hybrid nanofibers", The 2th Nanoarchitectonics Workshop (NSENA 2003), 2003年3月6日
27. K. Yoshida, J. H. Jung, T. Shimizu, "Microscopic Analyses of Novel Inorganic Fiber Formation", The 2th Nanoarchitectonics Workshop (NSENA 2003), 2003年3月6日
28. M. Masuda, T. Shimizu, P. Jonkheijm, R. P. Sijbesma, E.W. Meijer, "Polymerization of One-Dimensional Columnar Assemblies Made up of Sorbate Containing Trialkyl-1,3,5-benzenetricarboxamide", The 2th Nanoarchitectonics Workshop (NSENA 2003), 2003年3月6日
29. R. Iwaura, K. Yoshida, M. Masuda, T. Shimizu, "Nanofiber Formation of the Binary Self-Assembly from Nucleotide Bolaamphiphiles and Oligoadenylic Acids", The 2th Nanoarchitectonics Workshop (NSENA 2003), 2003年3月6日
30. Q. Ji, R. Iwaura, J. H. Jung, T. Shimizu, "Peptidic Amphiphiles as a Template for Tubular Silica Transcription", The 2th Nanoarchitectonics Workshop (NSENA 2003), 2003年3月6日
31. M. Aoyagi, T. Shimizu, "Self-Organization of Coordination Nanotuboxes at Air-Water Interface", The 2th Nanoarchitectonics Workshop (NSENA 2003), 2003年3月6日
32. J. H. Jung, T. Shimizu, "Chiral Self-Assembly of Nanotubes from Cholesterol Derivative in Organic Solvent", The 2th Nanoarchitectonics Workshop (NSENA 2003), 2003年3月6日
33. G. John, T. Shimizu, "Lipid Nanotubes from Renewable Resources", The 2th Nanoarchitectonics Workshop (NSENA 2003), 2003年3月6日
34. N. V. Goutev, G. John, T. Shimizu, M. Futamata, "Manifestation of the Morphology of High-Axial Ratio Nanostructures in their FT-IR Spectra", The 2th Nanoarchitectonics Workshop (NSENA 2003), 2003年3月6日
35. T. Sugimoto, Y. Hirose, H. Yui, M. Fujinami, T. Sawada, "Analysis of Ultrafast Molecular Dynamics at Silica/Water Interface by Total Reflection Ultrafast Transient Lens Method", The 2th Nanoarchitectonics Workshop (NSENA 2003), 2003年3月6日
36. Y. Uchiyama, H. Yui, Y. Ikezoe, M. Fujinami, T. Sawada, "Observation of Dynamic DNA Behavior Inside and Outside Phospholipid Monolayers formed at Oil/Water Interface by Time-Resolved Quasi-Elastic Laser Scattering Method", The 2th Nanoarchitectonics Workshop (NSENA 2003), 2003年3月6日
37. K. Koyama, D. Sawada, H. Yui, G. John, S. Kamiya, T. Shimizu, M. Fujinami, T. Sawada, "Spectroscopic Analysis of Self-assembled Lipid Nanotubes and their Integration on Liquid-Liquid Interfaces", The 2th Nanoarchitectonics Workshop (NSENA 2003), 2003年3月6日

38. K. Toya, M. Fujinami, T. Sawada, "Photothermal Image Measurement Using the Scanning Near-Field Optical Microscope", The 2th Nanoarchitectonics Workshop (NSENA 2003), 2003 年 3 月 6 日
39. K. Shibamoto, K. Katayama, M. Fujinami, T. Sawada, "Ultrafast Charge Transfer in Surface Enhanced Raman Scattering Processes Detected with Transient Reflecting Grating Spectroscopy", The 2th Nanoarchitectonics Workshop (NSENA 2003), 2003 年 3 月 6 日
40. Y. Ikezoe, S. Ishizaki, T. Takahashi, H. Yui, M. Fujinami, T. Sawada, "Observation of Nonlinear Adsorption and Desorption of SDS molecules at Water/Nitrobenzene Interface by Time Resolved QELS and Interfacial Potential Measurement", The 2th Nanoarchitectonics Workshop (NSENA 2003), 2003 年 3 月 6 日
41. M. Takahashi, H. Yui, Y. Ikezoe, M. Fujinami, T. Sawada, "Observation of the Collective Behavior of AOT Reversed Micelles at Oil/Water Interface by a Time-Resolved Quasi-Elastic Laser Scattering", The 2th Nanoarchitectonics Workshop (NSENA 2003), 2003 年 3 月 6 日
42. M. Futamata, Y. Maruyama, M. Ishikawa, "Origin of Blinking in SERS Signal", ICAVS-3, 2003 年 8 月 24 日
43. N. V. Goutev, G. John, M. Futamata, T. Shimizu, "FT-IR spectroscopy and molecular dynamics study of the structure of self-assembled fibers of cardanyl glucoside lipids", 10th European Conference on the Spectroscopy of Biological Molecules, 2003 年 8 月 30 日
44. R. Iwaura, K. Yoshida, M. Masuda, T. Shimizu, "Helical Nanofiber Formation from Thymidylic Acid-Appended Bolaamphiphiles using Oligoadenylic Acid as a Template", The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2003), 2003 年 10 月 10 日
45. S. Kamiya, J. H. Jung, H. Minamikawa, B. Yang, M. Masuda, T. Shimizu, "Efficient Lipid Nanotube Preparation by Self-assembly of Unsaturated Glycolipids", The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2003), 2003 年 10 月 12 日
46. M. Aoyagi, T. Shimizu, "Self-Assembly of Coordination Nanoboxes at Air-Water Interface", The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2003), 2003 年 10 月 12 日
47. Y. Maruyama, M. Ishikawa, M. Futamata, "Temperature dependence of SERS intensity blinking", The Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies (FACSS) 2003, 2003 年 10 月 19 日
48. M. Futamata, D. S. Bulgarevich, "Near-field Raman Spectroscopy using Optical Fiber and Silicon Cantilever", ACSIN-7 (第 7 回原子レベルで制御された表面、界面及びナノ構造に関する国際会議), 2003 年 11 月 16 日
49. M. Aoyagi, H. Minamikawa, T. Shimizu, "Preparation and Characterization of the Monolayers Consisting of a Nanoscale Box-Shaped Molecule at Air-Water Interface", 2004 International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO2004), 2004 年 6 月 8 日
50. M. Aoyagi, H. Minamikawa, T. Shimizu, "Template-directed formation of monolayers consisting of a coordination nanobox", The 40th International Symposium on Macromolecules (MACRO 2004), 2004 年 7 月 6 日
51. M. Futamata, Y. Maruyama, M. Ishikawa, Y. Yamaguchi, "Trigonal Silver Nanostructure for Single Molecule Detection with Surface Enhanced Raman Scattering", ICORS2004, 2004 年 8 月 9 日
52. H. Yui, Y. Guo, T. Sawada, B. Yang, M. Masuda, T. Shimizu, "Dynamic Properties and Structures of Water Inside the Hollow Cylinder of a Sugar-Based Lipid Nanotubes", The 8th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (micro TAS 2004), 2004 年 9 月 27 日
53. M. Masuda, T. Shimizu, "Synthetic Organic Nanochannel", The 8th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (micro TAS 2004), 2004 年 9 月 27 日
54. B. Yang, S. Kamiya, M. Masuda, T. Shimizu, "Glycolipid Nanotube Hollow Cylinder as a Nano-Flask: Confined Assembly of Gold Nanocrystals Toward Gold Nanowire Fabrication", The 8th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (micro TAS 2004), 2004 年 9 月 27 日
55. S. Kamiya, H. Minamikawa, M. Masuda, B. Yang, T. Shimizu, "Structural Optimization of Glycolipid Molecules as a Building Block for Nanotube Formation", The 8th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (micro TAS 2004), 2004 年 9 月 28 日
56. M. Masuda, T. Shimizu, "Synthetic Organic Nanochannel", The 12th International Symposium on Advanced Materials (12th ISAM), 2004 年 12 月 9 日
57. B. Pranabesh, Y. Maruyama, Y. Yamaguchi, M. Ishikawa, T. Shimizu, M. Futamata, "Fabrication of metal nanostructures with prominent SERS activity", The 4th Nanoarchitectonics Workshop (NAMINA

2005), 2005 年 3 月 3 日

58. Z. Junping, Y. Maruyama, S. Kamiya, B. Yang, T. Shimizu, M. Futamata, "SERS study of lipid nanotubes", The 4th Nanoarchitectonics Workshop (NAMINA 2005), 2005 年 3 月 3 日
59. L. Luo, T. Shimizu, M. Futamata, "Reaction processes of CO and related species on the Pt electrode", The 4th Nanoarchitectonics Workshop (NAMINA 2005), 2005 年 3 月 3 日
60. M. Futamata, T. Shimizu, "Towards single molecules sensitivity and spatial resolution in vibrational spectroscopy", The 4th Nanoarchitectonics Workshop (NAMINA 2005), 2005 年 3 月 3 日
61. D. S. Bulgarevich, T. Shimizu, M. Futamata, "Apertureless tip-enhanced ATR FT-IR spectroscopy", The 4th Nanoarchitectonics Workshop (NAMINA 2005), 2005 年 3 月 3 日
62. M. Aoyagi, H. Minamikawa, T. Shimizu, R. Azumi, M. Matsumoto, "Aggregation Properties of Box-Shaped Host-Guest Complexes in Monolayers at Air-Water interface", The 4th Nanoarchitectonics Workshop (NAMINA 2005), 2005 年 3 月 4 日
63. H. Minamikawa, T. Shimizu, "Structural analysis of a glycolipid nanotube in water: one-dimensional electron density profile", The 4th Nanoarchitectonics Workshop (NAMINA 2005), 2005 年 3 月 4 日
64. M. Masuda, T. Shimizu, "Polydiacetylenic Nanotubes Obtained by Self-Assembly and Polymerization of Unsymmetrical Bolaamphiphile", The 4th Nanoarchitectonics Workshop (NAMINA 2005), 2005 年 3 月 4 日
65. N. Kameta, M. Masuda, T. Shimizu, H. Minamikawa, J. A. Rim, J. H. Jung, "Controlling Polymorphism of Unsymmetrical Bolaamphiphiles to Yield Lipid Nanotubes with Different Inner and Outer Surfaces", The 4th Nanoarchitectonics Workshop (NAMINA 2005), 2005 年 3 月 4 日
66. J. H. Jung, J. A. Rim, M. Masuda, N. Kameta, T. Shimizu, "The Self-Assembly of Crown-Appended Sugar Amphiphile with Alkylammonium ions and Its Sol-Gel Transcription into Silica Nano Materials", The 4th Nanoarchitectonics Workshop (NAMINA 2005), 2005 年 3 月 4 日
67. T. Shibayama, S. Kamiya, B. Yang, T. Shimomura, K. Ito, T. Shimizu, "Manipulation and Functionalization of Lipid Nanotube for Application to Molecular Electronics", The 4th Nanoarchitectonics Workshop (NAMINA 2005), 2005 年 3 月 4 日
68. H. Yui, Y. Shimizu, S. Kamiya, I. Yamashita, M. Masuda, K. Ito, T. Shimizu, "Encapsulation of Ferritin within a Hollow Cylinder of Glycolipid Nanotubes", The 4th Nanoarchitectonics Workshop (NAMINA 2005), 2005 年 3 月 4 日
69. Q. Ji, R. Iwaura, T. Shimizu, "Controlling the Morphology of Silica Transcription Structures", The 4th Nanoarchitectonics Workshop (NAMINA 2005), 2005 年 3 月 4 日
70. N. V. Goutev, T. Shimizu, "Evaluating the Intrinsic Bending Force in Chiral Lipid Membranes by Molecular Dynamics", The 4th Nanoarchitectonics Workshop (NAMINA 2005), 2005 年 3 月 4 日
71. Y. Guo, H. Yui, H. Minamikawa, S. Kamiya, M. Masuda, T. Sawada, K. Ito, T. Shimizu, "FTIR Study on Hydrogen-bonding Environment of the Interlamellar Water Confined in the Walls of Glycolipid Nanotubes", The 4th Nanoarchitectonics Workshop (NAMINA 2005), 2005 年 3 月 4 日
72. S. Kamiya, H. Minamikawa, M. Masuda, T. Shimizu, "Self-Assembly of Diacetylenic Glycolipids into Lipid Nanotubes and the Subsequent Polymerization", The 4th Nanoarchitectonics Workshop (NAMINA 2005), 2005 年 3 月 4 日
73. Y. Guo, H. Yui, H. Minamikawa, S. Kamiya, M. Masuda, T. Sawada, K. Ito, "Study on hydrogen-bonding features of the interlamellar water confined in the walls of glycolipid nanotubes", The 229th ACS National Meeting, 2005 年 3 月 14 日
74. N. Kameta, M. Masuda, T. Shimizu, "Lipid nanotubes with cationic inner surfaces self-assembled by unsymmetrical bolaamphiphiles", The 229th ACS National Meeting, 2005 年 3 月 16 日
75. M. Masuda, T. Shimizu, "Inner diameter and surface control of the lipid nanotubes self-assembled from wedge-shaped bipolar amphiphiles", International Symposium on Molecular Smart System, 2005 年 3 月 17 日
76. Q. Ji, R. Iwaura, T. Shimizu, "Formation of Silica Tube-in-Tube Structures from a Peptidic Lipid Template by Sol-Gel Process", The 8th SPSJ International Polymer Conference, 2005 年 7 月 27 日
77. N. V. Goutev, T. Shimizu, "Evaluating the Intrinsic Bending Force in Chiral Lipid Membranes by Molecular Dynamics", The 8th SPSJ International Polymer Conference, 2005 年 7 月 27 日
78. M. Kogiso, T. Shimizu, "Metal-Oxide Nanotube Formation from Metal-Complexed Lipid Nanotubes", IPC2005, 2005 年 7 月 28 日

79. M. Masuda, T. Shimizu, "Inner diameter and surface control of the lipid nanotubes self-assembled from wedge-shaped bipolar amphiphiles", The 8th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2005), 2005年7月28日
80. N. Kameta, M. Masuda, H. Minamikawa, T. Shimizu, "Selective Construction of Nanotubes, Twisted Nanofibers, and Tapes, Depending on Packing Polymorphism of Novel Unsymmetrical Bolaamphiphiles", The 8th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2005), 2005年7月28日

## 国内学会

81. 二又政之, A. Bruckbauer, "ATR-SNOM ラマン分光法", 日本分光学会春期シンポジウム, 2001年5月11日
82. 神谷昌子, 鶴沢浩隆, 箕浦憲彦, 清水敏美, 西田芳弘, 小林一清, "水晶振動子法によるペロ毒素のグロブピオシル糖鎖への結合挙動の解析", 第50回高分子学会年次大会, 2001年5月25日
83. 神谷昌子, 鶴沢浩隆, 土肥博史, 西田芳弘, 箕浦憲彦, 清水敏美, 小林一清, 横山慎一郎, 森裕志, "水晶振動子法を用いたグロブピオシル糖鎖をもつ単分子膜へのペロ毒素の結合挙動の解析", 第22回日本糖質学会年会, 2001年7月17日
84. 神谷昌子, 鶴沢浩隆, 箕浦憲彦, 清水敏美, 土肥博史, 西田芳弘, 小林一清, 横山慎一郎, 森裕志, "Gb2糖鎖プローブと水晶振動子法によるペロ毒素型及び型に対するGb2糖鎖高分子の阻害効果", 第50回高分子討論会, 2001年9月12日
85. 深川暁宏, 古澤浩, 伊藤耕三, 早川禮之助, G. John, 清水敏美, "脂質ナノチューブの物性", 第50回高分子討論会, 2001年9月12日
86. 古澤浩, 早川禮之助, 伊藤耕三, "高分子イオン溶液のクーロン強相関描像: 汎関数積分法によるアプローチ", 第50回高分子討論会, 2001年9月14日
87. 武井雅子, 広瀬靖, 由井宏治, 藤浪真紀, 澤田嗣朗, "超高速過渡レンズ法による光異性化反応におけるシクロデキストリンへの閉じ込めの効果の研究", 2001分子構造討論会, 2001年9月25日
88. 広瀬靖, 由井宏治, 藤浪真紀, 澤田嗣朗, "超高速過渡レンズ法を用いた水/AOT/ヘプタン逆ミセル中の超高速分子ダイナミクス測定", 2001分子構造討論会, 2001年9月26日
89. J. H. Jung, T. Shimizu, "Self-Assembly of Sugar-Based Gelators and Their Transcription into Silica Nanotubes", 平成13年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」, 2001年10月29日
90. 清水敏美, 増田光俊, "糖とカルボン酸を分子両端にもつ非対称双頭型脂質からのナノチューブ形成と内外径サイズ制御", 平成13年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」, 2001年10月29日
91. G. John, T. Shimizu, "Lipid Nanotubes from Cardanyl Glycosides: A Bottom-Up Synthesis", 平成13年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」, 2001年10月29日
92. 深川暁宏, 古澤浩, 伊藤耕三, 早川禮之助, G. John, 清水敏美, "脂質ナノチューブのマニピュレーション", 平成13年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」, 2001年10月29日
93. 藤浪真紀, 澤田大祐, 由井宏治, 澤田嗣郎, 清水敏美, "超高速近接場光熱変換顕微鏡の構築と分子チューブ内ナノ空間化学計測", 平成13年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」, 2001年10月29日
94. N. V. Goutev, M. Futamata, T. Shimizu, "Electrochemical reduction of self-assembled monolayers of p-nitrothiophenol on Au (111)", 平成13年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」, 2001年10月29日
95. 青柳将, 清水敏美, "配位結合性ナノチューブの階層的集積化", 高分子学会関東支部茨城地区若手の会, 2001年11月2日
96. 高橋哲也, 由井宏治, 藤浪真紀, 澤田嗣郎, "時間分解準弾性レーザー散乱法を用いた液液界面非線形化学発振現象の研究", 日本分析化学会第50年会, 2001年11月23日
97. 高橋哲也, 由井宏治, 池添泰弘, 藤浪真紀, 澤田嗣郎, "時間分解準弾性レーザー散乱法を用いた液液界面非線形化学発振現象の研究", 「液液界面ナノ領域の化学」第1回公開シンポジウム, 2001年12月15日
98. 森作俊紀, 由井宏治, 池添泰弘, 藤浪真紀, 澤田嗣郎, "時間分解準弾性レーザー散乱法を用いた液液界面におけるリン脂質膜状反応のその場計測", 「液液界面ナノ領域の化学」第1回公開シンポジウム, 2001年12月15日
99. 清水敏美, 吉田要, 増田光俊, "糖とカルボン酸を分子両端に持つ非対称双頭型脂質からのナノチューブ

形成と内外径サイズ制御”、界面ナノアーキテクニクスワークショップ、2002年3月6日

100. 平野太一、深川暁宏、古澤浩、伊藤耕三、清水敏美、“脂質ナノチューブの弾性率測定”、界面ナノアーキテクニクスワークショップ、2002年3月6日
101. 澤田大祐、由井宏治、G. John、清水敏美、藤浪真紀、澤田嗣郎、“チューブ状ナノ空間における水の溶媒極性”、界面ナノアーキテクニクスワークショップ、2002年3月6日
102. 深川暁宏、古澤浩、伊藤 耕三、清水 敏美、“脂質ナノチューブのマニピュレーション”、界面ナノアーキテクニクスワークショップ、2002年3月6日
103. J. H. Jung, K. Yoshida, T. Shimizu, “Self-Assembly of Sugar-Based Gelators and Their Transcription into Silica Nanotubes”, 界面ナノアーキテクニクスワークショップ、2002年3月6日
104. 小本曾真佐代、G. John、箕浦憲彦、清水敏美、“カルダニルグルコシドから成るナノチューブの製造と基板への固定化”、界面ナノアーキテクニクスワークショップ、2002年3月6日
105. G. John, J. H. Jung, 吉田 要、南川 博之、清水 敏美、“コンビナトリアル法による高軸比ナノ構造の分子レベルでの形態制御”、日本化学会第81春季年会、2002年3月27日
106. 小本曾真樹、吉田要、八瀬清志、清水敏美、“メチオニン含有ペプチド脂質の自己集合体を鋳型に用いた金属ナノ構造体の合成”、日本化学会第81春季年会、2002年3月27日
107. 鶴沢浩隆、Z. Xiaoxiong、神谷昌子、吉田要、箕浦憲彦、清水 敏美、“合成糖脂質から形成した自己集合ファイバーの表面構造のキャラクタリゼーション”、日本化学会 第81春季年会、2002年3月27日
108. 神谷昌子、鶴沢浩隆、Z. Xiaoxiong、箕浦憲彦、清水敏美、“水素結合にもとづく二糖置換カルダニールの高次自己組織化”、日本化学会 第81春季年会、2002年3月27日
109. 吉田要、J. H. Jung、清水敏美、“有機ゲル化剤をテンプレートとした高軸比無機ナノ構造体の作製”、日本電子顕微鏡学会、第58回学術講演会、2002年5月15日
110. 二又政之、石川満、丸山芳弘、“銀微粒子による単一分子イメージング・分光”、日本分光学会平成14年度春季シンポジウム、2002年5月16日
111. N. V. Goutev, M. Futamata, “Conventional preparation of island gold films on silicon with improved adhesion and large SEIRA effect”, 日本分光学会平成14年度春季シンポジウム、2002年5月16日
112. N. V. Goutev, M. Futamata, “Probing the interface between water and carboxylic acid terminated self-assembled monolayers on gold by SEIRA spectroscopy”, 日本分光学会平成14年度春季シンポジウム、2002年5月16日
113. 二又政之、“単一分子 SERS 感度を有するナノ構造”、日本分光学会平成14年度春季シンポジウム、2002年5月17日
114. 小本曾真佐代、箕浦憲彦、G. John、清水敏美、“カルダニルグルコシド自己集合体より形成されるナノチューブの表面修飾と固定化”、日本膜学会第24年会、2002年5月17日
115. N. V. Goutev, M. Futamata, “Probing the interface between water and carboxylic acid terminated self-assembled monolayers on gold by SEIRA spectroscopy”, 日本分光学会平成14年度シンポジウム、2002年5月24日
116. 小本曾真樹、吉田要、八瀬清志、清水敏美、“メチオニン脂質/金属ハイブリッド型ナノファイバーの還元による金属ナノ構造体の合成”、第51回高分子学会年次大会、2002年5月29日
117. 神谷昌子、鶴沢浩隆、箕浦憲彦、G. John、清水敏美、“水素結合にもとづくオリゴ糖含有糖脂質の自己組織化”、第23回糖質学会年会、2002年8月23日
118. 岩浦里愛、吉田要、増田光俊、清水敏美、“オリゴヌクレオチドを鋳型とした双頭型ヌクレオチド脂質の階層的ナノ構造形成”、日本化学会第82秋季年会、2002年9月26日
119. 神谷昌子、J. H. Jung、G. John、鶴沢浩隆、箕浦憲彦、清水敏美、“オリゴ糖含有糖脂質の合成および自己組織化”、日本化学会第82秋季年会、2002年9月27日
120. 二又政之、“ollection 型近接場ラマン顕微鏡における信号光の検出”、平成14年度分子構造総合討論会2002、2002年10月2日
121. 神谷昌子、J. H. Jung、G. John、鶴沢浩隆、箕浦憲彦、清水敏美、“オリゴ糖含有糖脂質の合成およびその自己集合体の構築”、第51回高分子討論会、2002年10月3日
122. 小本曾真樹、吉田要、清水敏美、“1次元的に組織化した銅ナノ微粒子の合成”、高分子学会関東支部茨城地区若手の会第17回交流会、2002年11月1日
123. 小本曾真樹、吉田要、清水敏美、“ハイブリッド型ペプチドナノファイバーを鋳型とする金属ナノ微粒子の一次元組織化”、シンポジウム「分子複合系の構築と機能」、2002年11月20日

124. 神谷昌子, G. John, 清水敏美, “オリゴ糖含有糖脂質の合成および自己集合体”, シンポジウム「分子複合系の構築と機能」, 2002年11月20日
125. 深川暁宏, 古澤浩, 伊藤耕三, 清水敏美, “脂質ナノチューブの弾性率測定”, シンポジウム「分子複合系の構築と機能」, 2002年11月20日
126. N. V. Goutev, G. John, M. Futamata, T. Shimizu, “Manifestation of the Morphology of High-Axial-Ratio Nanostructures in Their FT-IR Spectra”, シンポジウム「分子複合系の構築と機能」, 2002年11月20日
127. B. Yang, S. Kamiya, K. Yoshida, T. Shimizu, “Filling Au Nanocrystals in a Glycolipid Nanotube Hollow Cylinder”, The 2th Nanoarchitectonics Workshop (NSENA 2003), 2003年3月6日
128. 小木曾真樹, 吉田要, 清水敏美, “異なる水素結合様式をもつペプチド脂質が形成する繊維状分子集合体”, 日本化学会第83春季年会, 2003年3月18日
129. 青柳将, “配位結合性ナノチューブの気液界面での自己組織化”, 日本化学会第83春季年会, 2003年3月18日
130. N. V. Goutev, G. John, T. Shimizu, M. Futamata, “Manifestation of the morphology of high-axial ratio nanostructures in their FT-IR spectra”, 日本化学会第83春季年会, 2003年3月19日
131. 丸山芳弘, 石川満, 二又政之, “SERS 強度の blinking について”, 日本化学会第83春季年会, 2003年3月19日
132. 二又政之, “近接場ラマン分光法におけるプローブと試料の相互作用”, 日本化学会第83春季年会, 2003年3月19日
133. 由井宏治, 高橋祐彦, 池添泰弘, 澤田嗣朗, “液液海面における両親媒性分子集合体の吸着・脱離挙動の追跡”, 第64回分析化学討論会, 2003年5月25日
134. 二又政之, 丸山芳弘, 石川満, “表面増強ラマン散乱信号の Blinking のオリジンについて”, ナノ学会, 2003年5月29日
135. 青柳将, 清水敏美, “気水界面上での配位結合性ナノチューブの自己組織化”, 第52回高分子学会年次大会, 2003年5月29日
136. 小木曾真樹, 清水敏美, “金属配位型脂質ナノチューブの外径及び形態の制御”, 第52回高分子学会年次大会, 2003年5月30日
137. 神谷昌子, J. H. Jung, 南川博之, 楊博, 増田光俊, 清水敏美, “アミド結合をもつ不飽和糖脂質の合成と脂質ナノチューブ作成”, 第52回高分子学会年次大会, 2003年5月30日
138. 増田光俊, 清水敏美, J. Pascal, R. P. Sijbesma, E.W. Meijer, “カラム状一次元自己集合体の重合”, 第52回高分子学会年次大会, 2003年5月30日
139. 二又政之, 丸山芳弘, 石川満, “SERS 信号の Blinking のオリジン”, 平成15年度分子構造総合討論会, 2003年9月24日
140. D. S. Bulgarevich, M. Futamata, “Apertureless Tip-Enhanced Raman Microscopy with COnfocal Bottum Illumination/Collection Optics”, 平成15年度分子構造総合討論会, 2003年9月24日
141. 楊博, 神谷昌子, 清水敏美, “一次元有機・金属ナノハイブリッド: 脂質ナノチューブ中空シリンドーへの金・銀ナノ粒子の充填”, 第52回高分子討論会, 2003年9月25日
142. Q. Ji, R. Iwaura, M. Kogiso, J. H. Jung, K. Yoshida, T. Shimizu, “Direct Sol-Gel Replication from Lipid Nanotube to Silica Nanotube”, 第52回高分子討論会, 2003年9月25日
143. 増淵小百合, 増田光俊, 清水敏美, “非対称型双頭型脂質の合成と自己集合能”, 高分子学会茨城地区「若手の会」第18回交流会, 2003年11月7日
144. 青柳将, 清水敏美, “気水界面上での配位結合性ボックス単分子膜の自己組織化”, 高分子学会茨城地区「若手の会」第18回交流会, 2003年11月7日
145. 由井宏治, 郭彦麗, 澤田嗣郎, G. John, 清水敏美, “脂質ナノチューブ内の水の物性と構造”, 平成15年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」, 2003年12月3日
146. 戸谷公紀, 藤浪真紀, 澤田嗣郎, 清水敏美, “光熱変換近接場光学顕微鏡の開発と分子チューブ内ナノ空間計測への展望”, 平成15年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」, 2003年12月3日
147. 神谷昌子, J. H. Jung, 南川博之, 楊博, 増田光俊, 清水敏美, “合成糖脂質の不飽和度とナノチューブ自己集合”, 平成15年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」, 2003年12月3日
148. 小木曾真樹, 清水敏美, “金属配位型脂質ナノチューブの一次元組織化”, 平成15年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」, 2003年12月3日



149. 増田光俊、清水敏美、“非対称双頭型脂質によるナノチューブの精密内径制御”、平成 15 年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」、2003 年 12 月 3 日
150. N. V. Goutev, M. Futamata, T. Shimizu, “Molecular dynamics and density functional theory studies of the conformation and packing of phenyl glucoside lipids in high-axial-ratio nanostructures”、平成 15 年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」、2003 年 12 月 3 日
151. 小木曾真樹、清水敏美、“グリシルグリシン脂質の自己組織化による金属配位型脂質ナノチューブの合成と性質”、第 3 回界面ナノアーキテクトニクスワークショップ、2004 年 3 月 3 日
152. 青柳将、清水敏美、“気水界面上での配位結合性ナノボックス単分子膜の組織化とゲスト包接挙動”、第 3 回界面ナノアーキテクトニクスワークショップ、2004 年 3 月 3 日
153. 神谷昌子、鄭鐘和、B. Yang、南川博之、増田光俊、清水敏美、“ナノチューブ形成のための糖脂質分子の構造最適化と外径制御”、第 3 回界面ナノアーキテクトニクスワークショップ、2004 年 3 月 3 日
154. B. Yang, S. Kamiya, T. Shimizu, “Fabrication of One Dimension Metallic-Organic Nanocomposite”、第 3 回界面ナノアーキテクトニクスワークショップ、2004 年 3 月 3 日
155. 柴山知大、神谷昌子、B. Yang、清水敏美、深川暁宏、下村武史、伊藤耕三、“脂質ナノチューブにおけるチューブ・ベシクル相転移”、第 3 回界面ナノアーキテクトニクスワークショップ、2004 年 3 月 3 日
156. L. Luo, D. S. Bulgarevich, M. Futamata, T. Shimizu, “ATR-IR spectroscopy to elucidate catalytic reaction on Pt electrode”、第 3 回界面ナノアーキテクトニクスワークショップ、2004 年 3 月 3 日
157. 二又政之、清水敏美、山口佳則、丸山芳弘、石川満、“単一分子感度 SERS 用金属ナノ構造の構築”、第 3 回界面ナノアーキテクトニクスワークショップ、2004 年 3 月 3 日
158. 二又政之、清水敏美、丸山芳弘、石川満、“単一分子感度 SERS における金属ナノ粒子接合部の重要性”、第 3 回界面ナノアーキテクトニクスワークショップ、2004 年 3 月 3 日
159. 増淵小百合、増田光俊、清水敏美、“ジアセチレン基を含む重合性非対称双頭型脂質の合成とナノチューブ形成”、第 3 回界面ナノアーキテクトニクスワークショップ、2004 年 3 月 3 日
160. N. V. Goutev, M. Futamata, T. Shimizu, “Molecular dynamics and density functional theory studies of the conformation and packing of phenyl glucoside lipids in high-axial-ratio nanostructures”、第 3 回界面ナノアーキテクトニクスワークショップ、2004 年 3 月 3 日
161. 竹之内克士、由井宏治、澤田嗣郎、神谷昌子、B. Yang、増田光俊、清水敏美、“脂質ナノチューブを用いたホスト・ゲスト化学”、第 3 回界面ナノアーキテクトニクスワークショップ、2004 年 3 月 3 日
162. 由井宏治、郭彦麗、澤田嗣郎、G. John, B. Yang、増田光俊、清水敏美、“脂質ナノチューブ内の水の構造と物性”、第 3 回界面ナノアーキテクトニクスワークショップ、2004 年 3 月 3 日
163. Q. Ji, R. Iwaura, T. Shimizu, “Control the Thickness of Silica Nanotube through Sol-Gel Transcription”、第 3 回界面ナノアーキテクトニクスワークショップ、2004 年 3 月 3 日
164. 神谷昌子、鄭鐘和、南川博之、楊博、増田光俊、清水敏美、“ナノチューブ形成のための糖脂質分子の構造最適化と外径制御”、第 3 回界面ナノアーキテクトニクスワークショップ、2004 年 3 月 3 日
165. 南川博之、清水敏美、“カルダノール類縁体の自己集合”、第 3 回界面ナノアーキテクトニクスワークショップ、2004 年 3 月 3 日
166. 二又政之、“近接場ラマン分光における局在表面プラズモンの干渉”、日本化学会第 84 春季年会、2004 年 3 月 26 日
167. 小木曾真樹、清水敏美、“グリシルグリシン脂質から形成される金属配位型脂質ナノチューブの形態制御”、日本化学会第 84 春季年会、2004 年 3 月 26 日
168. 神谷昌子、増田光俊、鄭鐘和、南川博之、B. Yang、清水敏美、ジアセチレン基を含むアミド型糖脂質のナノチューブへの自己集合”、日本化学会第 84 春季年会、2004 年 3 月 26 日
169. 郭彦麗、由井宏治、神谷昌子、増田光俊、南川博之、澤田嗣郎、清水敏美、“FT-IR を用いた脂質ナノチューブ内層間水の構造解明”、第 64 回分析化学討論会、2004 年 5 月 15 日
170. 青柳将、清水敏美、“配位結合性ナノボックス単分子膜のゲスト包接挙動”、第 53 回高分子学会年次大会、2004 年 5 月 25 日
171. 柴山知大、神谷昌子、B. Yang、清水敏美、深川暁宏、下村武史、伊藤耕三、“脂質ナノチューブにおけるチューブ形成過程の熱力学的検討”、第 53 回高分子学会年次大会、2004 年 5 月 26 日
172. B. Yang、神谷昌子、清水敏美、“1 次元 有機-金属ナノハイブリッドの構築”、第 53 回高分子学会年次大会、2004 年 5 月 27 日

173. 神谷昌子, 増田光俊, 鄭鐘和, 南川博之, B. Yang, 清水敏美, “ジアセチレン基を含むアミド型糖脂質のナノチューブ形成”, 第 53 回高分子学会年次大会, 2004 年 5 月 27 日
174. 増田光俊, 清水敏美, “アミノ基を含む双頭型脂質からなるカチオン性ナノチューブの構築”, 第 53 回高分子学会年次大会, 2004 年 5 月 27 日
175. Qingmin Ji, Rika Iwaura, Toshimi Shimizu, “Controlling Thickness of Silica Nanotube through Sol-Gel Transcription”, 第 53 回高分子学会年次大会, 2004 年 5 月 27 日
176. 亀田直弘, “超分子構造体の創製とイオン・分子認識能”, 第 27 回分析化学若手の会, 日光セミナー, 2004 年 7 月 9 日
177. 神谷昌子, 鄭鐘和, 南川博之, B. Yang, 増田光俊, 清水敏美, “不飽和脂質ナノチューブのサイズ制御とその均質性”, 第 51 回高分子夏季大学, 2004 年 7 月 12 日
178. 由井宏治, 郭彦麗, 澤田嗣郎, B. Yang, 増田光俊, 清水敏美, “脂質ナノチューブが創り出す円筒状ナノ空間での水の構造と物性”, 第 57 回コロイドおよび界面化学討論会, 2004 年 9 月 8 日
179. 柴山知大, 神谷昌子, B. Yang, 清水敏美, 下村武史, 伊藤耕三, “金属微粒子による脂質ナノチューブの 1 次元孤立微小空間の機能化”, 第 53 回高分子討論会, 2004 年 9 月 15 日
180. Q. Ji, S. Kamiya, R. Iwaura, T. Shimizu, “Self-Assembly of a Glycolipid in Silica Nanotubes”, 第 53 回高分子討論会, 2004 年 9 月 16 日
181. 亀田直弘, 増田光俊, 清水敏美, “アミノ基と糖残基を両端にもつ双頭型脂質が形成するカチオン性ナノチューブ”, 第 53 回高分子討論会, 2004 年 9 月 16 日
182. 小木曾真樹, 清水敏美, “金属配位型脂質ナノチューブの外径制御”, 第 6 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム, 2004 年 10 月 21 日
183. 増田光俊, 清水敏美, “くさび状双頭型糖脂質が形成する脂質ナノチューブの内径制御”, 第 6 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム, 2004 年 10 月 21 日
184. 郭彦麗, 由井宏治, 南川博之, 増田光俊, 神谷昌子, 伊藤耕三, 澤田嗣郎, 清水敏美, “糖脂質ナノチューブ層間水の構造解明”, 第 6 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム, 2004 年 10 月 21 日
185. Q. Ji, S. Kamiya, T. Shimizu, “Controlling Formation of Lipid Layers on the Surface of Silica Nanotubes”, 第 6 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム, 2004 年 10 月 21 日
186. 柴山知宏, 神谷昌子, B. Yang, 清水敏美, 下村武史, 伊藤耕三, “脂質ナノチューブ — 1 次元孤立微小空間を利用した分子配線材料の検討”, 第 6 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム, 2004 年 10 月 21 日
187. J. H. Jung, S. J. Lee, T. Shimizu, “Ultrastable Steroidal Nanotube Formed in Organic Solvents: Immobilization on Solid Substrate and Sol-Gel Transcription into Transition-Metal Oxides Nanotu”, 第 6 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム, 2004 年 10 月 21 日
188. 神谷昌子, 南川博之, 鄭鐘和, B. Yang, 増田光俊, 清水敏美, “脂質ナノチューブのサイズ制御およびその均質性”, 第 6 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム, 2004 年 10 月 21 日
189. N. V. Goutev, M. Futamata, T. Shimizu, “Predicting the properties of high-axial-ratio lipid structures by molecular level theoretical simulations”, 第 6 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム, 2004 年 10 月 21 日
190. 亀田直弘, 増田光俊, 清水敏美, “双頭型脂質の自己集合によるカチオン性ナノチューブの構築”, 第 6 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム, 2004 年 10 月 22 日
191. 小木曾真樹, 清水敏美, “脂質ナノチューブの金属とのハイブリッド化”, 戦略創造「分子複合系の構築と機能」平成 16 年度シンポジウム, 2004 年 10 月 25 日
192. 神谷昌子, 南川博之, 鄭鐘和, B. Yang, 増田光俊, 清水敏美, “脂質ナノチューブのサイズ制御とその均質性”, 平成 16 年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」, 2004 年 10 月 25 日
193. 由井宏治, 郭彦麗, 澤田嗣郎, B. Yang, 増田光俊, 清水敏美, “脂質ナノチューブ内の水の構造と物性”, 平成 16 年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」, 2004 年 10 月 25 日
194. 柴山知大, 神谷昌子, B. Yang, 清水敏美, 下村武史, 伊藤耕三, “金属微粒子による脂質ナノチューブ 1 次元孤立微小空間の機能化”, 平成 16 年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」, 2004 年 10 月 25 日
195. N. V. Goutev, M. Futamata, T. Shimizu, “Predicting the properties of high-axial-ratio lipid structures by molecular level theoretical simulations”, 平成 16 年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」, 2004 年 10 月 25 日
196. 増田光俊, 清水敏美, “脂質ナノチューブをマトリクスとした重合による高分子ナノチューブの構築”, 平成 16

年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」、2004年10月25日

197. 神谷昌子、南川博之、鄭 鐘和、増田光俊、清水敏美、“脂質ナノチューブの外径と長さに与える熟成効果”、日本化学会第85春季年会、2005年3月26日
198. 小木曾真樹、清水敏美、“金属配位型脂質ナノチューブを鋳型とした金属酸化物ナノ構造体の合成”、日本化学会第85春季年会、2005年3月27日
199. 青柳将、阿澄玲子、松本睦良、清水敏美、“アゾベンゼン誘導体ゲストを認識した配位結合性ナノボックスLB膜の構造”、第54高分子年次大会、2005年5月25日
200. 小木曾真樹、清水敏美、“質ナノチューブを自己鋳型とする金属酸化物ナノ構造体合成”、第54高分子年次大会、2005年5月26日
201. 岩浦里愛、F. J. Hoeben、増田光俊、A.P.H.J. Shenning、E.W. Meijer、清水敏美、“両端にチミジル酸部位をもつオリゴ(p-フェニレンビニレン)のナノファイバー形成”、第54高分子年次大会、2005年5月26日
202. 神谷昌子、南川博之、増田光俊、清水敏美、“ジアセチレン基含有糖脂質のナノチューブへの自己集合とその重合”、第54高分子年次大会、2005年5月26日
203. 亀田直弘、増田光俊、清水敏美、“超分子ナノチューブの選択的構築とメソスケール系ホスト-ゲスト化学への展開”、第28回分析化学若手交流会、2005年7月22日
204. 柴山知大、神谷昌子、由井宏治、下村武史、伊藤耕三、清水敏美、“In-situ 測定による糖脂質のナノチューブ形成過程の解明”、第54回高分子討論会、2005年9月20日
205. Q. Ji, S. Kamiya, T. Shimizu, “Fabrication of Hybrid Nanotubes with Concentric Organic-Inorganic Layers”, 第54回高分子討論会、2005年9月

#### (4)特許出願

##### 国内出願 (22件)

1. 小木曾 真樹、清水敏美、「金属ナノワイヤーの製造方法」、特願 2001-064322、2001年3月8日。
2. 増田光俊、清水敏美、「新規な非対称双頭型脂質及びこれを用いて形成されるチューブ状凝集体」、特願 2001-129495、2001年4月26日。
3. 小木曾真樹、清水敏美、「線状に配列した金属ナノ微粒子の集合体およびその製法」、特願 2001-247557、2001年8月17日。
4. J. H. Jung, G. John, 清水敏美、「糖由来のハイドロゲル化剤」、特願 2001-239014、2001年8月20日。
5. 清水敏美、岩浦里愛、増田光俊、「ハイドロゲル化剤」、特願 2001-248636、2001年8月20日。
6. 箕浦憲彦、小木曾真佐代、清水敏美、G. John、「ナノチューブの製法」、特願 2001-363762、2001年11月29日。
7. 箕浦憲彦、小木曾真佐代、清水敏美、G. John、「表面修飾されたナノチューブ」、特願 2002-035035、2002年2月13日。
8. 清水敏美、G. John、「繊維状ナノ自己集合体」、特願 2002-049239、2002年2月26日。
9. 神谷昌子、鶴沢浩隆、清水敏美、G. John、「微細自己集合体」、特願 2002-049238、2002年2月26日。
10. 鶴沢浩隆、曾曉雄、清水敏美、箕浦憲彦、G. John、「微細自己集合体の製法」、特願 2002-061797、2002年3月7日。
11. 清水敏美、J. H. Jung、「金属酸化物ナノチューブ及びその製法」、特願 2002-150356、2002年5月24日。
12. N. V. Goutev, 二又政之、「表面増強赤外分光用シリコンブリズム表面への金薄膜形成法」、特願 2002-154276、2002年5月28日。

13. 藤浪真紀、澤田嗣郎、「表面微小領域質量分析装置」、  
特願 2002-361564、2002 年 12 月 13 日。
14. 神谷昌子、清水敏美、J. H. Jung、「N-グリコシド型糖脂質およびこれから成る中空繊維状有機ナノチューブ」、  
特願 2003-13266、2003 年 1 月 22 日。
15. 小木曾真樹、清水敏美、「微細中空繊維」、  
特願 2003-39276、2003 年 2 月 18 日。
16. 楊 博、清水敏美、神谷昌子、「有機ナノチューブへ機能性物質を導入する方法」、  
特願 2003-039404、2003 年 2 月 18 日。
17. 由井宏治、澤田大祐、神谷昌子、澤田嗣郎、「有機ナノチューブの製法」、  
特願 2003-047169、2003 年 2 月 25 日。
18. 藤浪真紀、澤田嗣郎、「表面微小領域原子発光分析装置」、  
特願 2003-172836、2003 年 6 月 18 日。
19. 楊 博、清水敏美、神谷昌子、「繊維状自己集合体の切断方法」、  
特願 2003-331309、2003 年 9 月 24 日。
20. 増田光俊、神谷昌子、清水敏美、増淵小百合、南川博之「重合性双頭型糖脂質、そのチューブ状凝集体、およびその重合体」、  
特願 2004-51222、2004 年 2 月 26 日。
21. 増田光俊、岩浦里愛、清水敏美、山口佳則、松本和子、「生化学分析用分離体」、  
特願 2005-052058、2005 年 2 月 2 日。
22. 小木曾真樹、清水敏美、「遷移金属酸化物ナノチューブの製造方法」、  
特願 2005-048975、2005 年 2 月 24 日。

## 海外出願 (13 件)

1. 小木曾真樹、清水敏美、「金属ナノワイヤー及びその製造方法」、  
PCT/JP01/08072、2001 年 9 月 17 日。
2. 増田光俊、清水敏美、「新規な非対称双頭型脂質およびこれを用いて形成されるチューブ状凝集」、  
PCT/JP02/00864、2002 年 2 月 1 日。
3. J. H. Jung, G. John, 清水敏美、「糖由来のハイドロゲル化剤」、  
PCT/JP02/02463、2002 年 3 月 15 日。
4. 清水敏美、岩浦里愛、増田光俊、「ハイドロゲル化剤」、  
PCT/JP02/02462、2002 年 3 月 15 日。
5. 清水敏美、G. John、「繊維状ナノ自己集合体」、  
PCT/JP02/06923、2002 年 7 月 8 日。
6. 鶴沢浩隆、清水敏美、神谷昌子、G. John、「微細自己集合体」、  
PCT/JP03/02298、2003 年 2 月 28 日。
7. 鶴沢浩隆、曾暁雄、清水敏美、G. John、箕浦憲彦、「微細自己集合体」、  
PCT/JP03/02108、2003 年 2 月 26 日。
8. 清水敏美、J. H. Jung、「金属酸化物ナノチューブ及びその製法」、  
PCT/JP03/03755、2003 年 3 月 26 日。
9. 神谷昌子、清水敏美、J. H. Jung,  
PCT/JP04/16830、補正答弁中
10. 楊 博、清水敏美、神谷昌子、「有機ナノチューブの中空シリンダー中への機能性物質導入方法」、  
PCT/JP04/001508、2004 年 2 月 12 日。
11. 増田光俊、清水敏美、増淵小百合、南川博之、神谷昌子、「重合性双頭型糖脂質、そのチューブ状凝集体、及びその重合体」、  
PCT/JP2005/002767、2005 年 2 月 22 日。
12. 神谷昌子、清水敏美、J. H. Jung、「N - グリコシド型糖脂質及びこれから成る中空繊維状有機ナノチューブ」、  
PCT/JP03/016830、2005 年 7 月 5 日。

13. 楊 博、清水敏美、神谷昌子、「機能性物質が導入された有機ナノチューブ」、PCT/JP2004/001508, 2005 年 8 月 1 日.

#### (4)受賞等

##### 受賞

1. 清水敏美、高分子学会賞(科学)、“高軸比ナノ構造材料のボトムアップ合成と形態制御”、(社)高分子学会、2002 年 5 月 30 日
2. 澤田大祐、由井宏治、G. John, 藤浪真紀、清水敏美、澤田嗣郎、“油ノ水界面を用いた高軸比構造の効率的自己集合化”、日本化学会コロイド及び界面ナノ化学部会ポスター賞、(社)日本化学会、2002 年 9 月 13 日
3. M. Futamata, Y. Maruyama, M. Ishikawa, FACSS 2003 Innovative Analytical Research (分析化学および分光学会連合会 2003 年年会における「革新的分析研究」賞;ベストポスター賞)、Temperature Dependence of SERS Intensity Blinking, Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies (分析化学及び分光学会連合会;米国)
4. H. Yui, Y. Guo, T. Sawada, B. Yang, M. Masuda, T. Shimizu, “Local Environment and Properties of Water inside the Hollow Cylinder of Lipid Nanotube”, 第 57 回コロイドおよび界面化学討論会ポスター発表賞、(社)日本化学会、2004 年 9 月 10 日

##### 新聞報道

1. 鵜沢浩隆、「毒素検出センサー開発」、日経産業新聞、平成 13 年 7 月 4 日.
2. 鵜沢浩隆、「O157 の毒素 30 分で検出」、茨城新聞、2001 年 7 月 4 日.
3. 鵜沢浩隆、「O157 の毒素、30 分で検出OK」、朝日新聞、2001 年 7 月 4 日.
4. 鵜沢浩隆、「O157 が産生するペロ毒素 水晶振動子で迅速に」、日本工業新聞、2001 年 7 月 4 日.
5. 鵜沢浩隆、「30 分でO157 を判定」、毎日新聞、2001 年 7 月 4 日.
6. 鵜沢浩隆、「ペロ毒素 迅速に検出」、日刊工業、2001 年 7 月 4 日.
7. 鵜沢浩隆、「O157 のペロ毒素検出時間を短縮」、日本経済新聞、2001 年 7 月 4 日.
8. 鵜沢浩隆、「O157 毒素「30 分検出法」開発」、読売新聞、2001 年 7 月 4 日.
9. 鵜沢浩隆、「ペロ毒素 迅速検出法を開発」、化学工業日報、2001 年 7 月 5 日.
10. 鵜沢浩隆、「素早く正確に O157 毒素の検出」、常陽新聞、2001 年 7 月 10 日.
11. 鵜沢浩隆、「O157 の毒素 30 分で検出」、産経新聞、2001 年 7 月 11 日.
12. 「O-157 毒素の検出技術を開発『日経先端技術』から」、日経産業新聞、2002 年 7 月 29 日.
13. 清水敏美、「有機ナノチューブ(DNA高速分離などに道)」、日経産業新聞、2002 年 8 月 8 日.
14. 清水敏美・増田光俊、「脂質ナノチューブの内外表面 異なる親水基で被覆」、日刊工業新聞、2004 年 11 月 9 日.
15. 清水敏美・増田光俊、「<レーザー>一軍に登板?」、日刊工業新聞、2004 年 11 月 12 日.
16. 清水敏美、「科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 CREST研究成果から」、化学新聞、2004 年 11 月 26 日(2004).
17. 清水敏美、「JST 今年度の発展研究採択課題」、日刊工業新聞、2005 年 4 月 4 日.

## その他

1. 鵜沢浩隆、「ベロ毒素の迅速簡便検出法を開発」、2001年7月4日、NHKテレビ放映、
2. 箕浦憲彦、鵜沢浩隆、「ベロ毒素の迅速簡便検出法について」、日経BP社「日経バイオテク」、2001年7月6日
3. 清水敏美、「ナノテク産業革命に迫る」(部分紹介)、週刊ダイヤモンド、2002年1月17日
4. 清水敏美、「二重ヘリカルナノチューブの形成メカニズムと走査型電子顕微鏡写真」、固体物理(第6巻、448表紙カバー)、2003年6月15日
5. 清水敏美、「産総研・界面ナノアーキテクニクス研究センター、有機ナノチューブなどユニークな微細部材を開発、生産プロセスは『温室・大気圧』にこだわり」、日経先端技術(第55巻、18-21)、2004年2月9日
6. 清水敏美、「ナノバイオテクノロジー」ワークショップ講演記録集、表紙カバー(一部)、日本学術振興会産学協力研究「分子ナノテクノロジー」第174委員会、2004年3月刊行
7. 清水敏美、増田光俊、南川博之、Chemical Reviews, Vol. 105, No. 4, 表紙カバー、アメリカ化学会、2005年5月発刊、
8. 清水敏美、「JST 基礎研究 最前線 №10」、独立行政法人、科学技術振興機構 2005年7月。

## (5) その他特記事項

特になし。

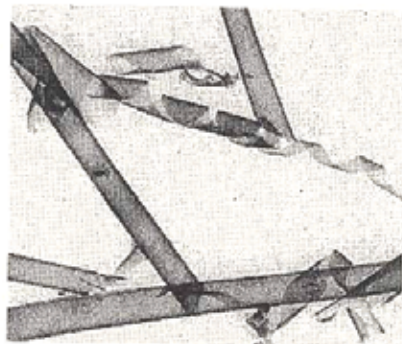
ナノテクノロジー(超微細技術)の世界で「ナノチューブ」といえば、直径が数十ナノメートル(十億分の一)の筒状炭素分子カーボンナノチューブを示すのが常識だった。ところが最近、有機材料製ナノチューブという新顔が登場、研究開発は新たな展開を見せ始めている。

有機材料系ナノチューブは産業総合技術研究所が開発した。外径数十ナノメートル、内径約十ナノメートルのDNA(デオキシリボ核酸)がちょうど入るので「DNAを効率で高速分離できるなど超高度検出材料に応用できる」と開発を担当した清水敏美・界面ナノアーキテクトニクス研究センター長は話す。これを利用したDNAチップを東京大学と共同開発中だ。

有機材料系ナノチューブは二層の脂質分子膜からなる。脂質分子は炭水化物のような親水性部分と長鎖フェニールのような親油性部分を結合して作る。水

## 有機系ナノチューブ

## 技術革新の潮流



有機材料系ナノチューブをもちに作った酸化ケイ素のナノチューブ

れるので、「ヒーカーリ、次に有機材料成分を高温で一度の小型装置で燃やすなどして除去すれば得ら室温、常圧、水中とれる。酸化ケイ素以外に多様な自然の有機材料と同様の手法で合成できる」。一方、カーボンナノチューブは高温・真空などが製造に必要なので、高価な大型装置で合成されている。

有機材料系ナノチューブは、水などの溶媒中で存在する有機材料なので機械的性質などはあまり高くなく、触媒担持材料やガス吸蔵材料としては使えない場合がある。この問題には有機材料系ナノチューブを「鋳型」にして無機材料系や金属系でカーボンナノチューブの研究も進めており、ナノチューブ全般で世界をリードする。

(日経BPPクリエーティブ 丸山正明)

## DNA高速分離などに道

「自己組織化でできる三次元構造物は生物組織のように最小エネルギーで最大の正確さで作られる」(清水センター長)。

まず脂質分子に酸化ケイ素などを加えてナノチューブを作

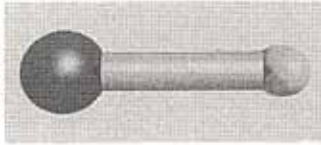
「ナノマニピュレーション(超微細操作)」な

## 脂質ナノチューブの内外表面

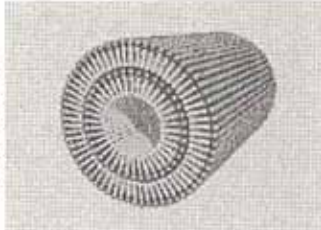
# 異なる親水基で被覆

産総研 くさび状双頭型脂質使用

くさび状分子



LNNTの分子構造図



くさび状分子は、内外表面が異なる親水基で被覆され、吸着してしまふという問題を克服して、例えば、ヒトに自然界で見られるナノチューブのくさび形たんぱく質分子が自己集合して外壁は、αヘリックス構造のナノチューブを作るタバコモサイクウィルスをお手本として、脂質分子に両端の親水基が異なるくさび状の双頭型を用いた、具体的に

研究は科学技術振興機構(JST)の戦略的創造研究推進事業として実施した。これまでのLN

研究は科学技術振興機構(JST)の戦略的創造研究推進事業として実施した。これまでのLN

### DDS 医療用に応用期待

産業技術総合研究所ナノアーキテクトニクス研究センターの増田光俊主任研究員と清水敬義センター長らは、内側と外側の表面が異なる脂質ナノチューブ(LNNT)を開発し、内径制御にも成功した。くさび状の双頭型脂質を用いて、簡易な自己組織化手法により形成した。表面官能基の配置と内径の制御が可能で、チューブ内に微粒子を内包する場合の選択性を高めることができる。LNNTは生体なじみがよく、DNAなどをカプセル化することで、医療用に応用が期待される。

は親水基が小さなカルボキシ酸と親水基が大きな糖鎖分子を合成、この脂質を水に加熱溶解し、ゆっくりに冷ますと、白いふわふわした納豆の糸のようなものが現れる。これがナノチューブとマイクロチューブの集まりで、透過型電子顕微鏡で両端が開いたチューブ状であることを確認した。2種類のチューブは遠心分離で分離できる。非対称の形を持つ分子は自発的に非対称に配向・配列すると考えられており、得られたLNNTは数層の層状構造からなり、内側がカルボン酸、外側が糖鎖基で被覆されていた。内径の観測値は17~22nmで、分子の鎖長を2nm程度で、約1.5nmの隙間で内径を制御できることが分かった。LNNTをカーボンナノチューブ(CNT)と比較すると内径がやや大きく、末端が最初から開放されている点があり、合成が容易で大量に製造できるのが利点。水溶性との相性も良い。今回の成果を利用して内外表面の官能基を変えることにより、温和な条件でたんぱく質やDNAを内包できるため、薬物送達システム(DDS)などに応用できそうだ。



# わが国の最先端技術はナノテクノロジー

【11月26日東京発】科学技術振興機構（産学官連携推進部）は、産学官連携推進部が主催する「ナノテクノロジー」に関する調査報告書「ナノテクノロジーの現状と今後の展開」をまとめた。報告書は、ナノテクノロジーの現状と今後の展開について、産学官連携推進部がまとめた。報告書は、ナノテクノロジーの現状と今後の展開について、産学官連携推進部がまとめた。報告書は、ナノテクノロジーの現状と今後の展開について、産学官連携推進部がまとめた。

「ナノテクノロジー」は、物質の分子レベルで制御し、新しい機能や特性を生み出す技術である。産学官連携推進部は、ナノテクノロジーの現状と今後の展開について、産学官連携推進部がまとめた。報告書は、ナノテクノロジーの現状と今後の展開について、産学官連携推進部がまとめた。報告書は、ナノテクノロジーの現状と今後の展開について、産学官連携推進部がまとめた。

産学官連携推進部は、ナノテクノロジーの現状と今後の展開について、産学官連携推進部がまとめた。報告書は、ナノテクノロジーの現状と今後の展開について、産学官連携推進部がまとめた。報告書は、ナノテクノロジーの現状と今後の展開について、産学官連携推進部がまとめた。

## 科学的創造研究推進 CREST研究成果から

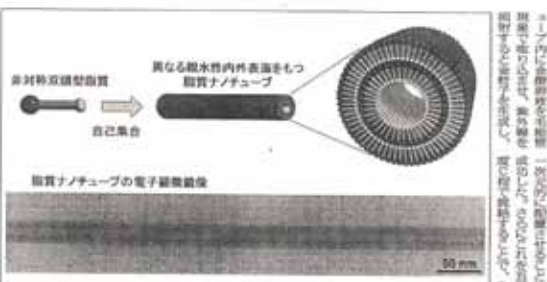
63



清水 敏英氏  
東京大学大学院工学系研究科  
（産学官連携推進部）

「ナノテクノロジー」は、物質の分子レベルで制御し、新しい機能や特性を生み出す技術である。産学官連携推進部は、ナノテクノロジーの現状と今後の展開について、産学官連携推進部がまとめた。報告書は、ナノテクノロジーの現状と今後の展開について、産学官連携推進部がまとめた。

## 柔らかい脂質ナノチューブ 燃料電池など未知の可能性秘める



東京大学大学院工学系研究科の清水敏英教授らの研究グループは、異なる親水性内外表面をもつ脂質ナノチューブの自己集束を成功させた。この脂質ナノチューブは、柔軟な構造を持ち、燃料電池やセンサーなど、未知の可能性を秘めている。研究グループは、この脂質ナノチューブの自己集束メカニズムを明らかにし、その応用可能性を評価している。

## 6 研究期間中の主な活動

### (1) ワークショップ・シンポジウム等

特になし

### (2) 招聘した研究者等

特になし

## 7 結び

脂質ナノチューブの最初の発見は、約 20 年ほど前にさかのぼり、米国海軍研究所の Yager と Schoen、伊原と平山ら、中嶋と国武らの 3 研究グループがほぼ同時に報告した。飯島澄男博士らによるカーボンナノチューブ発見報告（1991 年）の直前、1990 年春の米国物理学会において、この興味ある極微小の脂質ナノチューブを主テーマにして約 30 名の物理学、材料科学、材料工学の研究者が 3 日間かけて、“What can we do with it?” に関して議論していたことは興味深い。しかし、脂質ナノチューブの形成例は非常に限られた分子種に限られ、しかも、これら脂質ナノチューブに関する報告はその形成例のみの議論にとどまっていた。ナノチューブ自身の特性解明や中空シリンダー中の液相空間の特性解明やチューブ 1 本の物性まで踏み込んだ評価、さらにはナノチューブを利用する立場での機能化・利用化に関するプロジェクト型研究は皆無であった。したがって、脂質ナノチューブを基本プラットフォームとする系統的大規模研究プロジェクトは国内外で当該プロジェクトが唯一であり、その独創的で革新的な研究成果は国内外から大きな注目を集めている。また、学術的にも、最近では、日本物理学会、固体物理、フラーレン・ナノチューブ研究会、日本学術振興会 151 委員会ナノバイオフィュージョン委員会、表面処理技術協会などの他分野からの招待講演依頼が相次ぎ、化学分野を越えて学際的な研究分野へと大きく発展している。さらに、産業界からの技術相談や共同研究の打診も年間 100 件以上を越え、新産業創出あるいは産業競争力強化のための新しいナノ素材として大きな期待を集めている。

当該プロジェクトの研究成果により、脂質ナノチューブや金属酸化物ナノチューブのファブリケーションが、大量製造、ナノサイズ制御でのテラメイドの世界へ進展している。マニピレーションでは我々が開発した独創的なマイクロインジェクション法や光レーザーを利用した手法により、自在に三次元配置が可能となった。従来未知であった 10~100nm の中空シリンダー中の液相特性もかなり明らかになってきた。当該プロジェクトで得た新規な知見や独創的な技術手法は基本特許として、これまで多くの国内や外国出願を行ってきた。これらの研究開発成果が、例えば、国家的な規模で実施されている健康医療分野でのナノチップや極微小分析システム開発、情報通信分野での金属ナノ配線や単一電子トランジスタの開発、環境エネルギー分野では革新的な触媒担持材料やガス吸蔵材料研究などにとって重要な知見や手法を与え、近い将来、民間産業分野で技術展開されることが大いに期待できる。

最後に、恵まれた研究環境や研究予算を与えていただいた研究総括の櫻井英樹先生やアドバイザリボードの諸先生方、黒田勝彦技術参事、朝日向吉晟事務参事、上野事務所の皆

様、独立行政法人科学技術振興機構の関連の皆様に変更して厚く御礼を申しあげたい。また、実際の研究実施部隊であった共同研究者である産業技術総合研究所界面ナノアーキテククス研究センターの職員、特に、高軸比ナノ構造組織化研究チーム一同、科学技術振興機構の博士研究員一同、筑波大学連携大学院の学生諸君、東京大学大学院新領域創成科学研究科の澤田嗣郎教授（現東京農工大学）、藤浪眞紀助教授（現千葉大学）、伊藤耕三教授、その他関連の多くの学生諸君、さらには、種々の支援的業務に活躍した科学技術振興機構の清水笑子事務員に心から御礼を申し上げたい。

