

# 京都大学化学研究所 共同利用・共同研究拠点

第Ⅱ期

化学関連分野の深化・連携を基軸とする先端・学際研究拠点

平成29年度  
成果報告書

# 京都大学化学研究所 共同利用・共同研究拠点



化学関連分野の深化・連携を基軸とする  
先端・学際研究拠点

平成 29 年度  
成果報告書



## まえがき

京都大学化学研究所は、平成22年度から平成27年度まで「化学関連分野の深化・連携を基軸とする先端・学際研究拠点」として国内外の共同利用・共同研究をこれまで以上に推し進め、それを新たな糧としてより多様でグローバルな化学研究の展開と若手研究者の育成・輩出を図って参りました。平成27年度に行われた期末評価では、この拠点活動がS評価と認定され、本拠点は平成28年度から6年間の第二期の活動を行っております。

本拠点では、化学関連コミュニティの研究者の皆様からの要請を踏まえながら、化学研究所の研究分野の広がりと深さに加えてこれまでの様々な連携実績を活かし、先端・学際的共同研究を推進するとともに、国内外の研究機関の相互協力を担保するハブ環境も提供しています。特に、同コミュニティの研究者の皆様と化学研究所の教員が推進する分野選択型、課題提案型、施設・機器利用型、連携・融合促進型等の多彩な共同研究と、拠点として主催・共催する各種国際会議、シンポジウム、研究会等を通じて、多様でグローバルな化学研究を展開し、さらに、国際的視点に基づいて次代の化学関連分野を担う若手研究者の育成・輩出も図っております。また、所外、学外の関連分野有識者と化学研究所の教員を委員とする共同研究委員会および運営評議会を核として、共同研究課題の公募・採択などの拠点運営を円滑に遂行しております。

第二期拠点活動の二年目にあたる平成29年度には、化学研究所教員が一丸となって、137件の応募の中から採択された104件の共同研究を遂行し、3件の国際シンポジウム・研究会を主催・共催致しました。また、グローバルな化学研究の展開と人材育成のため、平成29年度の国際共同研究枠を平成28年度の7件から11件に増やしました。平成28年度より始めました第二期拠点活動においても、国内外の化学関連分野の研究交流の活性化と国際的視野を有する若手研究者の育成を柱として、一層大きな成果を挙げる所存でございます。皆様にはさらなるご支援・ご協力のほどよろしくお願い申し上げます。

本報告書は、平成29年度の本拠点における研究成果をとりまとめたものです。本報告書をご一読頂き、今後の本拠点の目指すべき方向や活動の推進方法などに関する忌憚のないご意見・ご提案などをお聞かせ下されば幸甚に存じます。

化学研究所  
所長 時任 宣博



## 平成29年度 共同利用・共同研究報告書 目次

### 1. 共同研究成果報告

#### 分野選択型共同研究

##### ビーム科学分野

2017-1	レーザー吸収制御による金属の微細加工に関する基礎研究 大阪産業大学工学部	草場 光博	1
2017-2	高輝度テラヘルツ波相互作用による材料表面への新規機能性付与 摂南大学基礎理工学機構	長島 健	2
2017-3	レーザー駆動高強度テラヘルツ表面波の研究 大阪大学レーザーエネルギー学研究センター	時田 茂樹	3
2017-4	レーザー駆動量子ビームを用いたリチウムイオン電池の診断 光産業創成大学院大学	加藤 義章	4
2017-5	繰り返しレーザー駆動中性子源の開発 大阪大学レーザーエネルギー学研究センター	有川 安信	5
2017-6	化学反応の量子制御を目指したCEP安定化自由電子レーザーの提案、これを実現するための省電力型超伝導加速空洞の開発 量子科学技術研究開発機構量子ビーム応用研究部門	羽島 良一	6
2017-7	リチウムイオン二次電池の電極材内の充放電反応可視化を目的とした、六極磁石によるパルス中性子透過イメージ拡大の研究 産業技術総合研究所分析計測標準研究部門	木野 幸一	7
2017-8	ILC推進に向けた将来加速器技術開発 高エネルギー加速器研究機構 加速器研究施設	早野 仁司	8
2017-9	超伝導空洞の内面における窒素ドーピング処理と薄膜生成処理による高性能化の研究 高エネルギー加速器研究機構 加速器研究施設	佐伯 学行	9
2017-10	X線構造解析によるマレイル酢酸還元酵素の反応機構研究 関西大学化学生命工学部	老川 典夫	10
2017-11	X線結晶解析によるL-アスパラギナーゼの耐熱性及び基質特異性の研究 香川大学国際希少糖研究教育機構	加藤 志郎	11

##### 元素科学分野

2017-12	遷移金属および高周期典型元素含有反応場における小分子活性化 弘前大学大学院理工学研究科	岡崎 雅明	12
2017-13	ピンサー型ホスファールケン配位子を有する遷移金属錯体の合成と触媒反応への応用 近畿大学理工学部	松尾 司	13
2017-14	ペロブスカイト半導体を用いた新規冷却デバイスの実現可能性検討 長岡技術科学大学技術科学イノベーション専攻	山田 昇	14
2017-15	ハロゲン化金属ペロブスカイト半導体のキャリア伝導機構の解明 千葉大学大学院理学研究科	山田 泰裕	15
2017-16	半導体量子ドットにおけるキャリア間相互作用の研究 上越教育大学学校教育研究科	小川 佳宏	16
2017-17	新規レーザー顕微分光技術を活用したナノ発光材料の量子物性の研究 情報通信研究機構未来ICT 研究所	井原 章之	17
2017-18	酸化反応を触媒するポリカルボン酸鉄錯体の開発 熊本大学大学院生命科学研究部薬学系	杉浦 正晴	18
2017-19	鉄触媒による不斉炭素-炭素結合生成反応 東京大学大学院理学系研究科化学専攻	Laurean ILIES	19
2017-20	アニオン性の3座配位子を有する第一列後周期遷移金属錯体の研究 横浜国立大学大学院工学研究院	山口 佳隆	20

2017-21	シクロパラフェニレンの電子構造の解明と物質創製	東京大学大学院薬学系研究科	内山 真伸	21
バイオ情報学分野				
2017-22	次数相関のある複雑ネットワークの解析	九州工業大学大学院情報工学研究院	竹本 和広	22
2017-23	最小支配集合による複雑ネットワークの制御と解析	東邦大学理学部情報科学科	ホセ ナチエル	23
2017-24	日本の温泉水から分離した新たな大型DNAウイルスのゲノム解析研究	東京理科大学理学部	武村 政春	24
2017-25	赤潮頻発性閉鎖海域における巨大ウイルス探索: dsDNA ウイルス進化を巡る新仮説構築に向けて	高知大学農林海洋科学部	長崎 慶三	25
2017-26	MAPLE とGENIES を組み合わせたゲノム・メタゲノム配列からの新たな代謝機能予測法	国立研究開発法人海洋研究開発機構	高見 英人	26
2017-27	ゲノムの多様な補助情報を用いるためスパース正則化学習	岐阜大学工学部電気電子情報工学科	志賀 元紀	27
2017-28	統計的機械学習による効率的な分子ネットワーク解析法	帯広畜産大学グローバルアグロメディシン研究センター	茅野 光範	28
物質合成分野				
2017-29	細胞透過性ペプチドによるたんぱく質間相互作用阻害剤の細胞内デリバリー	信州大学学術研究院農学系	大神田 淳子	29
2017-30	高活性多足型構造核酸(polypodna)複合体の創出と細胞内送達	京都大学薬学研究科	西川 元也	30
2017-31	マクロ環骨格内に導入した開殻系分子の化学	広島大学大学院理学研究科	安倍 学	31
2017-32	シクロパラフェニレンジカチオンの励起状態ダイナミクス	大阪大学産業科学研究所	真嶋 哲朗	32
2017-33	シクロパラフェニレン-フラーレン誘導体のホスト-ゲスト化学	University of Science and Technology of China	松尾 豊	33
2017-34	新規機能性色素を指向したヘテロアズレンオリゴマーの創製	久留米工業高等専門学校	黒飛 敬	34
2017-35	脱水型縮環反応による $\pi$ 拡張チエノフラン誘導体の合成とその物性評価	岡山大学大学院自然科学研究科	菅 誠治	35
2017-36	三次元 $\pi$ 共役錯体の合成と有機半導体材料としての性能	大阪工業大学工学部応用化学科	村田 理尚	36
2017-37	非鉛ペロブスカイト太陽電池の探索と高効率有機ホール輸送層の開発	大阪大学大学院工学研究科	佐伯 昭紀	37
2017-38	新規な有機半導体材料で構成される有機太陽電池	大阪大学産業科学研究所産業科学ナノテクノロジーセンター	家 裕隆	38
2017-39	前駆体法を鍵技術とする高結晶性有機半導体材料の分子エンジニアリング	奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科	鈴木 充朗	39
現象解析分野				
2017-40	東シナ海における生物活性微量金属のフラックス研究	近畿大学理工学部	中口 譲	40
2017-41	イオン液体含浸膜を用いた金属イオンの液膜輸送の高効率化に関する研究	京都教育大学教育学部理学科	向井 浩	41
2017-42	トリブロック共重合体の粘着メカニズム解明のための表面・界面構造の解析	一般財団法人総合科学研究機構中性子科学センター	宮崎 司	42

2017-43	単結晶Pd ナノ粒子内における水素の分布状態の解明 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所	山内 美穂	43
2017-44	金属ナノ粒子を用いた光診断治療一体型機能性材料の創生 防衛医科大学校医用工学講座	石原 美弥	44
2017-45	金属ドメイン周期格子のプラズモン発熱における共鳴効果の検証 日本女子大学理学部数物科学科	島田 良子	45
2017-46	架橋様式の異なる高分子網目中のゲスト鎖のダイナミクス 大阪大学大学院理学研究科	片島 拓弥	46
2017-47	高分子融液における分子運動の相関 山形大学大学院有機材料システム研究科	Sathish Kumar Sukumaran	47
2017-48	フラボノイド系色素を組み合わせた色素増感太陽電池の作製と特性評価、 並びに効率向上を目指した計算化学研究 名古屋大学大学院情報科学研究科	吉田 久美	48
2017-49	$\pi$ 共役系ユニット含有単分子膜集積体のpMAIRS法を用いた精密構造解析 東北大学多元物質科学研究所	山本 俊介	49
課題提案型共同研究			
2017-50	植物表皮細胞の分化における制御機構の研究 広島大学生物圏科学研究科	富永 るみ	50
2017-51	植物細胞の脂質分泌経路の研究 京都大学生存圏研究所	矢崎 一史	51
2017-52	転写因子 ARR1の植物染色体DNA上における動態の研究 理化学研究所環境資源科学研究センター	Jong-Myong Kim	52
2017-53	ビタミンDの新機能の調節 東京農工大学工学部生命工学科	長澤 和夫	53
2017-54	アシルドーパミンの新機能 理化学研究所環境資源科学研究センター	伊藤 昭博	54
2017-55	新規スピントロニクス材料としての高性能スピネル型フェライト酸化物薄膜 の開発 北海道大学工学研究院物質化学部門固体反応化学研究室	長浜 太郎	55
2017-56	多層構造を有する磁性ナノワイヤーにおける巨大磁気抵抗効果の観測 岐阜大学工学部化学生命工学科	山田 啓介	56
2017-57	電界による磁性の誘起や閉じ込めを利用した磁性ナノ構造の生成 東京大学大学院工学系研究科	千葉 大地	57
2017-58	垂直磁化型の強磁性絶縁体薄膜によるトンネル型スピンフィルター効果に 関する研究 名古屋工業大学物理工学科	田中 雅章	58
2017-59	電界によるスカーミオンの移動 電気通信大学情報理工学研究科	仲谷 栄伸	59
2017-60	有機デバイスにおける構造-機能相関に関する研究 神戸大学大学院工学研究科	福島 達也	60
2017-61	4-ピロリジン-ピリジン型分子触媒による化学選択的アシル化反応の理論 的解析 立教大学理学部化学科	山中 正浩	61
2017-62	位置及び立体選択的酸化触媒の開発 岐阜薬科大学薬学部	伊藤 彰近	62
2017-63	機能性触媒を用いた膜局在性生体分子の選択的化学修飾 金沢大学大学院薬学系	国嶋 崇隆	63
2017-64	腸内細菌が生産する膜小胞の特性と形成機構 近畿大学農学部応用生命化学科	倉田 淳志	64



2017-65	食品タンパク質中の結合態D-アミノ酸の機能と生成機構の解析 大阪工業大学工学部生命工学科	大森 勇門	65
2017-66	微生物の金属呼吸における金属誘導性膜タンパク質の機能解析 立命館大学生命科学部生物工学科	三原 久明	66
2017-67	真空内四光波混合の探索 広島大学大学院理学研究科	本間 謙輔	67
2017-68	電界効果による遷移金属酸化物の新機能特性の探求 名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻	畑野 敬史	68
2017-69	高温高压処理中のガラスの結晶化過程と物性変化 弘前大学大学院理工学研究科	増野 敦信	69
2017-70	高压合成によるアルカリケイ酸塩ガラスの構造制御と機能開発 産業技術総合研究所材料・化学領域	正井 博和	70
2017-71	13 属元素分離における界面活性剤の協同効果試薬としての利用 大阪府立大学工業高等専門学校環境物質化学コース	倉橋 健介	71
2017-72	レアメタルに高選択的な抽出、吸着試薬の開発 奈良教育大学教育学部	山崎 祥子	72
2017-73	ポリマーブラシ付与微粒子／光応答性液晶複合ゲルにおけるゲル状態間 転移の光制御に関する研究 産業技術総合研究所機能化学研究部門	山本 貴広	73
2017-74	電子線・X線・中性子線を用いた高分子複合材料が有する階層構造の精 密構造解析 共立女子大学家政学部被服学科	村瀬 浩貴	74
2017-75	新規狭バンドギャップ半導体ナノ結晶の合成と物性評価 RMIT大学工学研究科	橘 泰宏	75
2017-76	Au <sub>25</sub> クラスタを用いた常温動作単電子トランジスタ 東京工業大学フロンティア材料研究所	真島 豊	76
2017-77	癌標的化を目指した膜透過ペプチドの相互作用タンパク質の同定 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所	望田(桑田) 啓子	77
2017-78	ダイヤモンド中のNV中心スピンの電氣的制御と電氣的検出 産業技術総合研究所先進パワーエレクトロニクス研究センター	牧野 俊晴	78
2017-79	ダイヤモンド表面付近におけるNV 中心のスピンコヒーレンス時間の長時間 化 金沢大学理工研究域電子情報学系	徳田 規夫	79
2017-80	超高感度センサに向けたダイヤモンドNV中心の評価 東京工業大学大学院理工学研究科工学院電気電子系	波多野 睦子	80
2017-81	末端会合/解離平衡下の直鎖状A 型Rouse 鎖の誘電緩和 Sungkyunkwan University School of Chemical Engineering	Youngdon Kwon	81
2017-82	2成分多元ブロック共重合体のシーエンス制御とバルおよび表面性質 名古屋大学大学院工学研究科	高野 敦志	82
2017-83	ナス科植物のステロイドグリコアルカロイド生合成機構の解明 神戸大学大学院農学研究科	水谷 正治	83
2017-84	ベンゾイルフェニルウレア系殺虫剤の分子レベルにおける作用機構解明 京都大学大学院農学研究科	中川 好秋	84
2017-85	トリフェニルアミン骨格を組み込んだ大環状化合物の合成とその応用 岡山理科大学理学部化学科	岩永 哲夫	85
2017-86	多角入射分解分光法を用いた表面増強赤外吸収(SEIRA) 弘前大学教育学部	島田 透	86
2017-87	水界面に吸着したジカルボン酸の構造における偶奇効果とその地球大気 化学における意義 北海道大学低温科学研究所雪氷新領域宇宙物質科学	羽馬 哲也	87

連携・融合促進型共同研究

2017-88	Exploring for novel functional transition-metal oxides by high-pressure synthesis	國立臺灣大學凝態科學研究中心	陳 威廷	88
2017-89	安定同位体比分析に基づく海洋における溶存態・粒子態微量金属の循環解明	Academia Sinica Research Center for Environmental Changes	Tung-Yuan Ho	90
2017-90	有機触媒リビングラジカル重合を用いた光機能性ポリマーの精密合成	南洋理工大学理学部物理数学科学院化学生物化学科	後藤 淳	92
2017-91	アルブミンを血中保持担体に用いた薬物送達	フランス国立科学研究センター(CNRS)/パリ第6 大学(UPMC)	Sandrine SAGAN	94
2017-92	東アジア圏の若手レオロジストのための第13回ワークショップ	大阪大学理学研究科	井上 正志	96

施設・機器利用型共同研究

2017-93	配位高分子における結晶-非結晶相転移の機構解明	徳島大学大学院理工学研究部	犬飼 宗弘	98
2017-94	核融合プラズマ対向材中の水素・ヘリウム挙動に関する電子分光学的研究	島根大学大学院総合理工学研究科	宮本 光貴	99
2017-95	キラル型メタマテリアルを目指したらせん状極細金ナノワイヤーの合成	東京理科大学工学部	河合 武司	100
2017-96	電子エネルギー損失分光によるNd-Fe-B磁石の局所磁気モーメント分析	九州大学大学院総合理工学研究院融合創造理工学部	齊藤 光	101
2017-97	単結晶X線構造解析を用いた、含フッ素共役分子の結晶構造におけるフルオラス相互作用の解明	茨城大学工学部生体分子機能工学科	吾郷 友宏	102
2017-98	非対称型ジシリンおよび関連 $\pi$ 電子系の合成と物性解明	東北大学大学院理学研究科	岩本 武明	103
2017-99	ゲルマニウム不飽和化合物の合成と分子構造の解明	近畿大学理工学部	松尾 司	104
2017-100	有機ケイ素化合物の実験的電子密度分布解析	理化学研究所創造物性科学研究センター	橋爪 大輔	105
2017-101	含リン芳香族化合物の合成と発光特性の解明	福岡大学理学部化学科	長洞 記嘉	106
2017-102	複数の9-トリプチルメチル基を速度論的安定化に用いるに高反応性典型元素化学種の合成と構造	立教大学理学部	箕浦 真生	107
2017-103	質量分析イメージングと標的プロテオミクスによるステロイドホルモン産生機構の研究	奈良県立医科大学医学部	秦野 修	108
2017-104	配位子交換反応中に生成する中間体クラスターの単離とその質量分析	東京理科大学理学部第一部応用化学科	根岸 雄一	109

## 2. 国際学会、シンポジウム・研究報告会

### 国際会議

- ・ ICRIS-NMR '17: DNP-NMR Workshop 111

### シンポジウム・研究会

- ・ 第2回 pMAIRS ワークショップ：薄膜の分子配向解析を研究に活かす 114
- ・ 一般社団法人レーザー学会学術講演会 第38回年次大会 116

## 3. 成果発表論文

121

(平成29年2月までに刊行された論文で、平成22–28年度の成果報告書に掲載されていないもの)

紙数の都合により、\*を付けた論文のみについて、別刷りを本報告書に記載する。

\*Study of Perfluoroalkyl Chain-Specific Band Shift in Infrared Spectra on the Chain Length, *J. Phys. Chem. A*, 121, 8425–8431 (2017).

\*Critical Controllability Analysis of Directed Biological Networks Using Efficient Graph Reduction, *Sci. Rep.*, 7, 14361 (2017).

Crystallographic studies of aspartate racemase from *Lactobacillus sakei* NBRC 15893, *Acta Crystallogr. Sect. F Struct. Biol. Cryst. Commun.*, 71, 1012–1016 (2015).

Synthesis and Inhibitory Activity of Substrate-Analog Fructosyl Peptide Oxidase Inhibitors, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 25, 3910–3913 (2015).

Stereospecific Inhibitory Effects of CCG-1423 on the Cellular Events Mediated by Myocardin-Related Transcription Factor A, *PLoS One*, 10, e0136242 (2015).

Phosphonate-Based Irreversible Inhibitors of Human  $\gamma$ -Glutamyl Transpeptidase (GGT). GGsTop is a Non-Toxic and Highly Selective Inhibitor with Critical Electrostatic Interaction with an Active-Site Residue Lys562 for Enhanced Inhibitory Activity, *Bioorg. Med. Chem.*, 24, 5340–5352 (2016).

The magnetic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/nonmagnetic metal/Fe hybrid systems, *Appl. Phys. Lett.*, 110, 212402 (2017).

Germanbenzenylpotassium: A Germanium Analogue of a Phenyl Anion, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56, 4588–4592 (2017).

Dodecaallylhexasilacyclohexane, *IUCrData*, 2, x170807 (2017).

Synthesis and Structure of an Open-cage C<sub>69</sub>O Derivative, *Chem. Lett.*, 46, 543–546 (2017).

Cycloadditions of Benzyne to Naphthalene-Fused Tetracene with a Twisted  $\pi$ -Surface, *Chem. Lett.*, 46, 591–593 (2017).

4,7-Bis[3-(dimesitylboryl)thien-2-yl]benzothiazazole: Solvato-, Thermo-, and Mechanochromism Based on the Reversible Formation of an Intramolecular B-N Bond, *Chem. Eur. J.*, 23, 3784–3791 (2017).

D- $\pi$ -A Dyes with Diketopyrrolopyrrole and Boryl-substituted Thienylthiazole Units for Dye-Sensitized Solar Cells with High JSC Values, *Chem. Lett.*, 46, 715–718 (2017).

A Stable, Soluble, and Crystalline Supramolecular System with a Triplet Ground State, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56, 4261–4265 (2017).

Unsymmetric Twofold Scholl Cyclization of 5,11-Dinaphthyltetracene: Selective Formation of Pentagonal and Hexagonal Rings via Dicationic Intermediates, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56, 5082–5086 (2017).

Isolation of the Simplest Hydrated Acid, *Sci. Adv.*, 3, e1602833 (2017).

Fullerene C<sub>70</sub> as a "Nano-flask" to Reveal Chemical Reactivity of a Nitrogen Atom, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56, 6488–6491 (2017).

Rh-Catalyzed Dehydrogenative Cyclization Leading to Benzosilolothiophene Derivatives via Si-H/C-H Bond Cleavage, *Org. Lett.*, 19, 2564–2567 (2017).

Solvent-Coordinated Tin Halide Complexes as Purified Precursors for Tin-based Perovskites, *ACS Omega*, 2, 7013–7021 (2017).

Organic Synthesis of Small-Molecule Endohedral Fullerenes and Their <sup>1</sup>H NMR Signal, *NMR Bull. Nuc. Mag. Res. Soc. Jpn.*, 8, 33–37 (2017).

Synthesis and Evaluation of the Inhibitory Activity of the Four Stereoisomers of the Potent and Selective Human  $\gamma$ -Glutamyl Transpeptidase Inhibitor GGsTop, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 27, 4920–4924 (2017).

An Improved Synthesis of the Potent and Selective  $\gamma$ -Glutamyl Transpeptidase Inhibitor GGsTop together with an Inhibitory Activity Evaluation of its Potential Hydrolysis Products, *Tetrahedron Lett.*, 58, 3700–3703 (2017).

Synthesis and Functional Assessment of a Novel Fatty Acid Probe,  $\omega$ -Ethynyl Eicosapentaenoic Acid Analog, to Analyze the in Vivo Behavior of Eicosapentaenoic Acid, *Bioconjug. Chem.*, 28, 2077–2085 (2017).

A Dioxygenase Catalyzes Steroid 16 $\alpha$ -Hydroxylation in Steroidal Glycoalkaloid Biosynthesis, *Plant Physiol.*, 175, 120–133 (2017).

Vitamin D metabolite, 25-Hydroxyvitamin D, regulates lipid metabolism by inducing degradation of SREBP/SCAP, *Cell Chem. Biol.*, 24, 207–217 (2017).

Solution-processable thermally activated delayed fluorescence emitters for application in organic light emitting diodes, *J. Soc. Inf. Disp.*, 25, 480–485 (2017).

Fabrication of hydrophobic polymethylsilsesquioxane aerogels by a surfactant-free method using alkoxysilane with ionic group, *J. Am. Ceram. Soc.*, 5, 104 (2017).

Transparent Ethenylene-Bridged Polymethylsiloxane Aerogels: Mechanical Flexibility and Strength and Availability for Addition Reaction, *Langmuir*, 33, 4543–4550 (2017).

Blue organic light-emitting diodes realizing external quantum efficiency over 25% using thermally activated delayed fluorescence emitters, *Sci. Rep.*, 7, 284 (2017).

Dynamics of Rouse Chains undergoing Head-to-Head Association and Dissociation: Difference between Dielectric and Viscoelastic Relaxation, *J. Rheol.*, 61, 1151–1170 (2017).

Growths of Mechanical Elasticity and Electrical Conductance of Graphene Nanoplatelets/Poly(lactic acid) Composites Under Strong Electric Field: Correlation with Time Evolution of Higher Order Structure of Graphene Nanoplatelets, *Rheol. Acta*, 56, 871–885 (2017).

Creation of Large, Periodic Temperature Gradient via Plasmonic Heating from Mesoscopic Planar Lattice of Metal Domains, *Int. J. Therm. Sci.*, 118, 247–258 (2017).

Re-Examination of Terminal Relaxation Behavior of High-Molecular-Weight Ring Polystyrene Melts, *Rheol. Acta*, 56, 567–581 (2017).

Interplay between Structure and Property of Graphene Nanoplatelet Networks Formed by an Electric Field in a Poly(lactic acid) Matrix, *J. Rheol.*, 61, 291–303 (2017).

Iron-Catalyzed anti-Selective Carbosilylation of Internal Alkynes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56, 13298–13301 (2017).

Synthesis of Aryl C-Glycosides via Iron-Catalyzed Cross Coupling of Halosugars: Stereoselective Anomeric Arylation of Glycosyl Radicals, *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 10693–10701 (2017).

Synthesis and Structural Analysis of Ruthenium-Bound Norvaline Peptides, *Chem. Lett.*, 46, 665–668 (2017).

Mixed-Ligand Approach to Palladium-Catalyzed Direct Arylation Polymerization: Highly Selective Synthesis of  $\pi$ -Conjugated Polymers with Diketopyrrolopyrrole Units, *Macromolecules*, 50, 972–934 (2017).

ViPTree: the viral proteomic tree server, *Bioinformatics*, 33, 2379–2380 (2017).

Environmental viral genomes shed new light on virus-host interactions in the ocean, *mSphere*, 2, e00459–16 (2017).

Discrimination of Singleton and Periodic Attractors in Boolean Networks, *Automatica*, 84, 205–213 (2017).

Exploring Phenotype Patterns of Breast Cancer within Somatic Mutations, *Briefings in Bioinformatics*, 18, 619–633 (2017).

In Situ Nondestructive Analysis of *Kalanchoe pinnata* Leaf Surface Structure by Polarization-Modulation Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, 121, 11124–11131 (2017).

Directional linearly polarized terahertz emission from argon clusters irradiated by noncollinear double-pulse beams, *Appl. Phys. Lett.*, 111, 241107 (2017).

Novel Steroidal Saponins from *Dioscorea esculenta* (Togedokoro), *Biosci Biotechnol Biochem.*, 81, 2253–2260 (2017).

#### 4. 参考資料

- |                     |     |
|---------------------|-----|
| 4-1. 平成 29 年度公募要領   | 139 |
| 4-2. 平成 29 年度採択課題一覧 | 144 |

# 1. 共同研究成果報告



## レーザー吸収制御による金属の微細加工に関する基礎研究

草場光博 大阪産業大学

本研究では、2波長のパルスレーザー光を組み合わせ、レーザーと固体との相互作用を精密に制御した高効率・超微細レーザー加工技術の基盤を構築することを目的としている。本年度は、昨年度までに構築した加工システムを用い異なるパルス幅のレーザー装置（京都大学化学研究所所有及び大阪産業大学所有）を金属（Ti, Mo, Au, Pt, Al等、厚さ約1mm程度）や半導体（Si）へ照射し、表面に形成される加工痕跡を精密に形状測定することで高効率微細レーザー加工技術基盤のための発展的研究に取り組んだ。特にシリコン表面にナノ周期構造形成する上で重要となるアブレーション閾値をパルス幅の異なるレーザーについて測定したので報告する。

ナノ秒レーザーによるアブレーション実験では波長 308 nm、パルス幅 20.6 ns の XeCl エキシマレーザーを用いた。エキシマレーザーから発振されたパルスは焦点距離 100mm のレンズでシリコン表面に集光照射した。シリコンは結晶軸〈100〉、サイズ 10×10mm<sup>2</sup>、厚さ 605~645μm、抵抗率 1~100Ω cm を用いた。アブレーション閾値はアブレーション率のレーザーフルエンス依存性からを評価したところ  $F_{th}=0.80$  と  $2.95 \text{ J/cm}^2$  の2つ存在した。図1には、これまで我々が報告してきた種々の金属のアブレーション閾値に本実験で得られたアブレーション閾値をプロットしている。横軸が一次元熱拡散モデルより計算されたアブレーション閾値、縦軸が実験により求められたアブレーション閾値を示している。モデルより計算されたアブレーション閾値は融点により決まっていたとした。図より実験から得られたアブレーション閾値は、熱拡散モデルと相関があることが示している。このことから、レーザーにより吸収された熱が加工に作用し、材料の融点のアブレーション閾値を決めていると推察される。

フェムト秒レーザーによるアブレーション実験では波長 400 nm、パルス幅 37~40 fs の Ti:sapphire レーザーを用いた。アブレーション閾値はアブレーション率のレーザーフルエンス依存性からを評価したところ  $F_{th}=0.07, 0.25 \text{ J/cm}^2$  の2つ存在した。図2には、これまでに他の研究者が報告してきた種々の絶縁体と半導体のアブレーション閾値に本実験で得られたアブレーション閾値をプロットしている。横軸が材料のバンドギャップ縦軸が実験により求められたアブレーション閾値を示している。図より実験より得られたアブレーション閾値はバンドギャップと相関があることを示している。フェムト秒レーザーアブレーションは材料の融点ではなく、バンドギャップが関係している非熱的なものと考えられる。本研究では以下のことが明らかになった。

- ・パルス幅の異なるレーザーによるアブレーション閾値を実験により調べた。ナノ秒レーザーによる半導体や金属のアブレーションは材料の融点と相関があることが分かった。
- ・フェムト秒レーザーによる半導体や絶縁体のアブレーションは材料のバンドギャップと相関があることが分かった。

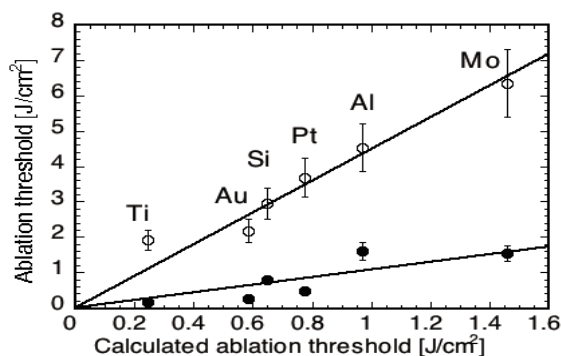


図1 一次元熱拡散モデルより計算したアブレーション閾値と実験により得られた閾値の比較

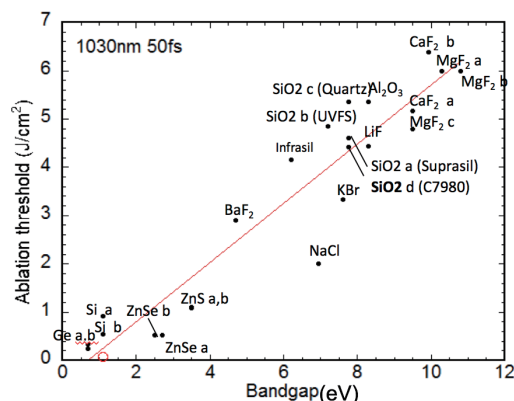


図2 バンドギャップとレーザーアブレーション閾値依存性

## 【成果報告】

- [1] M. Kusamba, M. Hashida, S. Sakabe, "Extremely low ablation rate of metals using XeCl excimer laser", Journal of Micro/Nanoengineering, accepted for publication (2018).
- [2] 川本晃平, 児子史崇, 松永達士, 橋田昌樹, 阪部周二, 草場光博「XeCl エキシマレーザーと Ti:sapphire レーザ照射による材料のアブレーション閾値の比較」、電気学会研究会資料 (2017) LAV-17-014, pp. 5-8.



## 高輝度テラヘルツ波相互作用による材料表面への新規機能性付与

長島健 摂南大学理工学部

近年、高効率高繰返しの高強度 THz 波は半導体(光伝導スイッチ)や非線形光学結晶へ極短パルスレーザーを入射することにより発生されている。しかしながら、半導体や非線形光学結晶には損傷閾値があるため入射レーザーのエネルギーには限界がある。一方、レーザーとプラズマ相互作用により THz 波が発生することが知られている。プラズマの場合には固体素子で問題となる損傷制限がなく、より強いレーザーを照射することができるので、有力な高強度 THz 波源になり得る。本課題では、高強度 THz 波光源としての利用可能性を検討するため、高強度レーザー-プラズマ相互作用により発生する THz 波の各種放射特性を調べた。なお、プラズマ源としては気体<sup>1),2)</sup>、固体<sup>3)</sup>、及び原子クラスター<sup>4)-8)</sup>があるが、本課題では、光源応用の観点から、レーザー光吸収率が大きく、かつターゲット供給が容易な原子クラスターを用いた。加えて、高強度 THz 波による物質加工に関する実験を実施した。

### 高強度レーザー生成クラスタープラズマからの THz 放射<sup>4)-8)</sup>

実験では高強度フェムト秒レーザー(中心波長 800 nm、パルスエネルギー10 mJ、パルス幅 40~1000 fs)を気体もしくはアルゴンクラスターへ集光照射した。発生した THz 波はポリエチレンレンズで平行ビームにした後、ボロメータによりエネルギーを測定した。アルゴンクラスターは、真空ガラスチャンバー内に高圧アルゴンガスをパルスバルブにより注入し断熱冷却することで生成した。実験では、直径約 10 nm のクラスターが生成されるようにアルゴンガス圧を調整した。クラスターから放射される THz 波は入射レーザーの伝播軸方向に指向性良く放射する成分と前後方向に円錐状に放射する 2 つの成分からなっており、それぞれの偏光は直線偏光とラディアル偏光であった。THz 波のエネルギーは 570 nJ であり、大気プラズマから放出される THz 波のエネルギーに比べて 600 倍増大した。円錐状の THz 放射分布は電気四重極放射が寄与している可能性を示唆するものである。レーザー伝播軸方向の THz 波放射は、パルス幅を 40 fs から 200 fs に長くすることで約 5 倍程度増強<sup>7)</sup>され、更にダブルパルス照射することで、指向性良く放射する成分の THz 出力が約 10 倍程度増加<sup>8)</sup>した。

### 高強度 THz 波照射によるナノ周期構造形成

近年、エネルギー1 mJ を超える THz 波パルス発生が報告され、様々な材料表面がアブレーションされることが報告されはじめています。代表者は、これまでに、THz 帯自由電子レーザー(波長 50~82 μm、マイクロパルス幅約 20 ps、マクロパルスエネルギー1 mJ、マクロパルス繰返し周波数 5 Hz)を固体表面(シリコン基板)に集光し、アブレーションの有無及び加工可能性を調べてきた。その結果、THz 波長λよりはるかに短いλ/25 の周期構造(LIPSS; Laser-induced periodic surface structures)が形成されることを見出した<sup>9)</sup>。形成された周期構造は THz 波の偏光方向と平行であった。本課題では、さらに照射回数を重ねると偏光方向に垂直な周期λ程度の周期構造が形成されることを見出した。今後 THz 波により形成される構造物の様子を時間分解計測することで生成機構に関する知見を得るとともに、微細化の限界に関する情報が得られると考えられる。

### 【成果報告】

[1] “Directional linearly polarized terahertz emission from argon clusters irradiated by noncollinear double-pulse beams”, K. Mori, M. Hashida, T. Nagashima, D. Li, K. Teramoto, S. Inoue, and S. Sakabe, *Applied Physics Letters* **111**, 241107 (2017).

### 参考文献 :

- |   |  |
|---|--|
| 1) Appl. Phys. Lett. <b>99</b> , 161505(2011).  | 2) Appl. Phys. Express <b>5</b> , 026201 (2012). |
| 3) Sci. Rep. <b>5</b> , 8268(2015).             | 4) Opt. Exp. <b>17</b> , 8807 (2009).            |
| 5) Appl. Phys. Lett. <b>99</b> , 261503 (2011). | 6) Appl. Phys. Lett. <b>102</b> , 191106(2013).  |
| 7) ALPS2014, pp.75-76 (2014).                   | 8) Appl. Phys. Lett. <b>111</b> , 241107(2017).  |
| 9) Appl. Phys. Lett. <b>111</b> , 251602(2017). |  |

## レーザー駆動高強度テラヘルツ表面波の研究

時田茂樹 大阪大学レーザー科学研究所

数十テスラ以上のピーク磁場を有する強いピコ秒 THz パルスを用いることで、磁性体の磁気非線形応答の研究が可能になることが期待されている。そのためメタマテリアルを用いて THz 磁場を増強する研究が進められており、磁気光学 (MO) 効果を用いてメタマテリアル内部の THz 磁場分布計測などが行われている。しかし、MO 効果を誘起するために高い磁場強度が必要となるため、均一な媒質を伝搬する THz 波での磁場分布計測はこれまでに例がない。本研究では、高強度 THz 光源として期待されているフェムト秒レーザー誘起金属ワイヤー導波 THz 表面波を用いて THz 表面波の伝搬磁場分布イメージングに成功し、波形のシングルショット計測を実証した。

実験配置図を Fig. 1 に示す。チタンサファイアレーザー (中心波長 810 nm、パルスエネルギー 200 mJ、パルス幅 40 fs) のビームを二つに分岐し、一方をプローブパルスとして、もう一方を THz 発生パルスとして利用した。プローブパルスは、BBO を用いて二倍高調波に変換し、直径 10 mm に拡大して厚さ 0.3 mm の TGG 結晶を透過させた。THz 発生パルスはワイヤー側面に入射角 45°、照射強度  $3.3 \times 10^{19}$  W/cm<sup>2</sup> で照射した。集光点から 125 mm 離れた位置に、TGG 結晶をワイヤーから 0.5 mm 離れた位置に設置した。結晶上のプローブビームを CCD カメラに結像することで表面波の磁場分布を観測した。

プローブパルスの時間遅延を変化させることで、Fig. 2 のような伝搬する THz 磁場分布観測された。ワイヤーほぼ光速で伝播するテラヘルツパルスが TGG 結晶内に屈折して入射し、伝播の様子を観測することに成功した。薄い結晶を用いることで、高い時間・空間分解能で THz 磁場分布を可視化できることが示唆される。

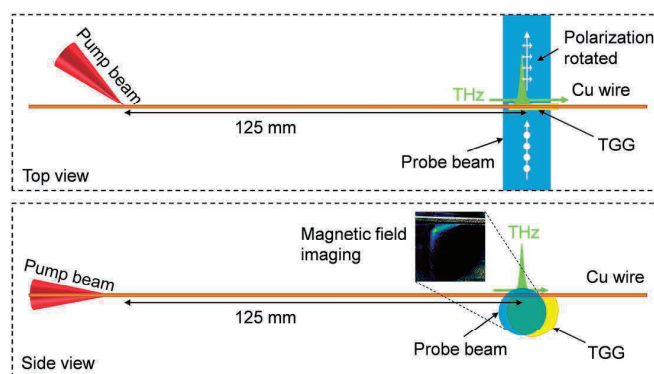


Fig.1 Experimental setup

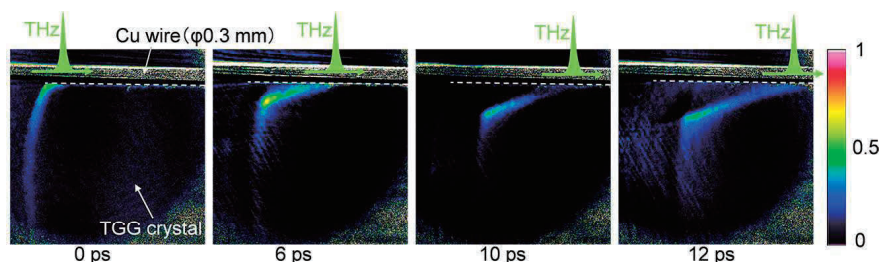


Fig.2 Measured THz magnetic field distributions and waveforms by MO sampling.

## レーザー駆動量子ビームを用いたリチウムイオン電池の診断

加藤義章 光産業創成大学院大学

### 1. 目的

高強度レーザー生成粒子ビームによる材料分析及び中性子発生法の開発を目的とする。本研究では、レーザー生成陽子ビーム及び重水素ビームをリチウムイオン電池に照射し、発生アルファ粒子やX線のイメージングによりLiや電極物質の分布を測定することを目指す。この研究は、Li-イオン核反応による中性子発生の研究にも資する。

### 2. 実験方法

阪部研究室の40fs, 10TWレーザーをプラスチック薄膜ターゲットに照射し、ターゲット裏面に発生するMeVエネルギーの $p^+$ ,  $d^+$ をLiを含む材料に照射し、発生するアルファ粒子や中性子のエネルギースペクトルをCR39を用いて計測する事でリチウムの深さ分布を計測する(図1)。今年度は特に、 $d^+$ と $p^+$ を照射した時のアルファ粒子の発生率の相違を確認することを目標とした。

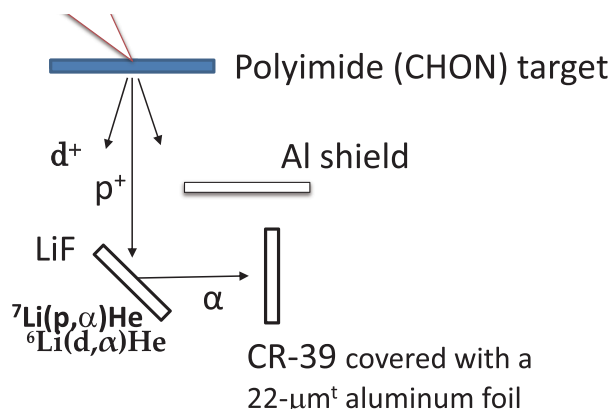


図1. 実験配置図

### 3. 実験結果

CR39の飛跡を適当な溶液でエッチングする事により、アルファ粒子とp/dを区別し、更にエッチピット数とサイズより、アルファ粒子の発生数とエネルギーを見積もる事に成功した。その結果を図2に示す。

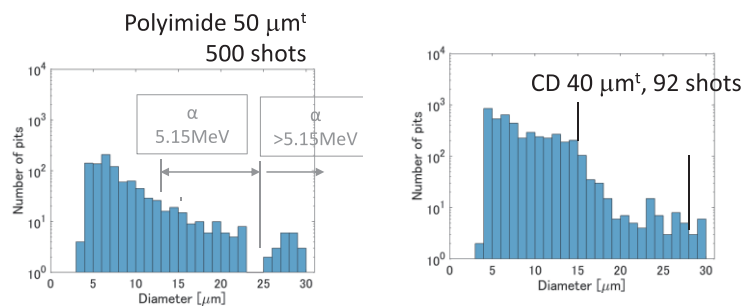


図2. (左) プロトン照射α粒子発生数、(右) 重水素照射α粒子発生数

### 4. 考察

図2で横軸はピットサイズ、縦軸はピット数である。ピットサイズより大まかにアルファ粒子のエネルギーを見積もる事が出来る。5.14 MeV前後(左図矢印)において、左図と右図でほぼ同じ数のアルファ粒子が観測されている。右図のレーザーショット数が左図の約1/5であるので、核反応断面積の予測通り、重水素ビームでは約5倍高いアルファ粒子が発生したことになる。これにより、重水素ビームを用いる事により、効率的にLi分布計測を行なえる見通しが立った。

### 5. 成果報告

1) K.Fujita, et al., レーザー学会年会(京都)、2018年1月、口頭発表: “レーザー駆動量子ビームによる全固体リチウムイオン電池内のリチウムの挙動解析”。

## レーザー駆動中性子源の開発

有川安信 大阪大学レーザー科学研究所

### <研究背景>

中性子によるラジオグラフィはX線では透過できないような、分厚い建造物などの非破壊検査が可能となると期待されている。レーザー駆動中性子発生は、加速器による中性子発生では実現できない、小さなスポットからの中性子発生が期待されている。繰り返しレーザーで安定に中性子発生が実現すれば、高解像度の中性子ラジオグラフィが実現すると期待されている。

### <2017年度の研究成果>

上述の成果に関して2017年4月に国際学会OPIC/LANSAにて口頭発表を行った[1]。またこの成果の論文出版が決定した[2]。

繰り返し中性子発生を行うためには、ターゲット供給技術がもっとも重要な課題となっている。

平成2017年度は京大での実績をもとに、ターゲット駆動装置を設計・製造してきた。2017年末に装置に用いる物品の調達が完了し、2018年2月に共同実験により動作確認を行なった。従来はアルミ箔などを張った太鼓型のターゲットを使用していたが、中性子発生用途に特化した分厚い円盤を設置する設計にした。高精度にターゲットを駆動できることを確認し、この装置によって中性子発生実験が可能であることを確認した。

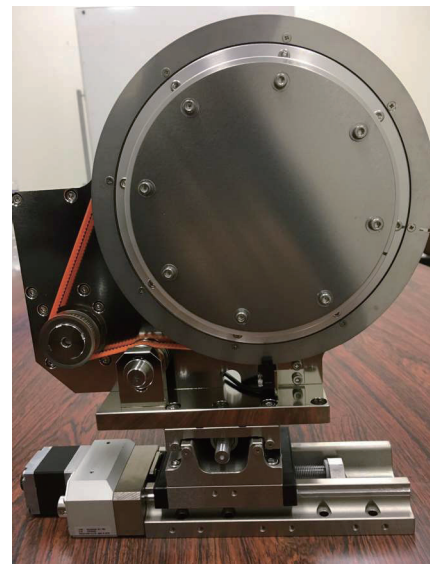


図1 共同開発を行なった連続ターゲット

### <成果発表リスト>

国際学会

[1]Y.Arikawa, et al., “**Repetitive neutron generation by laser-driven photonuclear reaction**”,2017年4月18日、OPIC/LANSA2017 パシフィコ横浜、査読付き英文論文

[2]Y.Arikawa, et al.,” Efficient and repetitive neutron generation by double-laser-pulse driven photonuclear reaction”, Plasma Fusion Research, Volume 13, 2404009 (2018)

# 化学反応の量子制御を目指した CEP 安定化自由電子レーザーの提案、 これを実現するための省電力型超伝導加速空洞の開発

羽島良一 量子科学技術研究開発機構

位相が制御された数サイクルの光パルスは化学反応の量子制御に有用である。本研究では、このような光パルスを実現するための自由電子レーザーを提案し、これに必要な省電力型超伝導加速空洞の製造技術の確立を目指して、以下の研究を進めた。

共振器型自由電子レーザーにおいて位相制御された数サイクルの光パルスを生成するパラメータを探索したところ、100 pC 程度の電荷量で近赤外～中赤外の発振が得られる見通しを得た。電子バンチの繰り返しを 10 MHz とすると、平均電流は 1 mA となる。省電力型超伝導加速空洞として、これまでに設計製作を進めてきたスポーク空洞の利用が可能なビーム電流である。

省電力型超伝導加速空洞として、温度 4K で動作可能なスポーク型空洞の製作 R&D を進めた。プレス成型したハーフスポークの形状を詳しく調べるため 2 種類の 3 次元測定を行った。1 つ目は KEK にある ZEISS 製の精密 3 次元形状測定装置 UPMC850 を用いた測定であり、2 つ目はレーザー変位計と光学ステージを組み合わせた簡易 3 次元形状測定である。二通りの 3 次元形状測定の結果を図 1 に示す。簡易測定においてボア付近が大きくずれているのはモデルを固定するための直径 41 mm の円盤状の治具があり、その治具を測定しているためである。プレス成型したハーフスポークの 3 次元測定において、スプリングバックの影響は見られるが、ほぼ設計値通りの加工ができていることを確認した。スポーク空洞の主要な構成部品であり、かつ、複雑な曲面を持った、ハーフスポークのダイセット設計、プレス成型について、十分なノウハウを得ることができた。

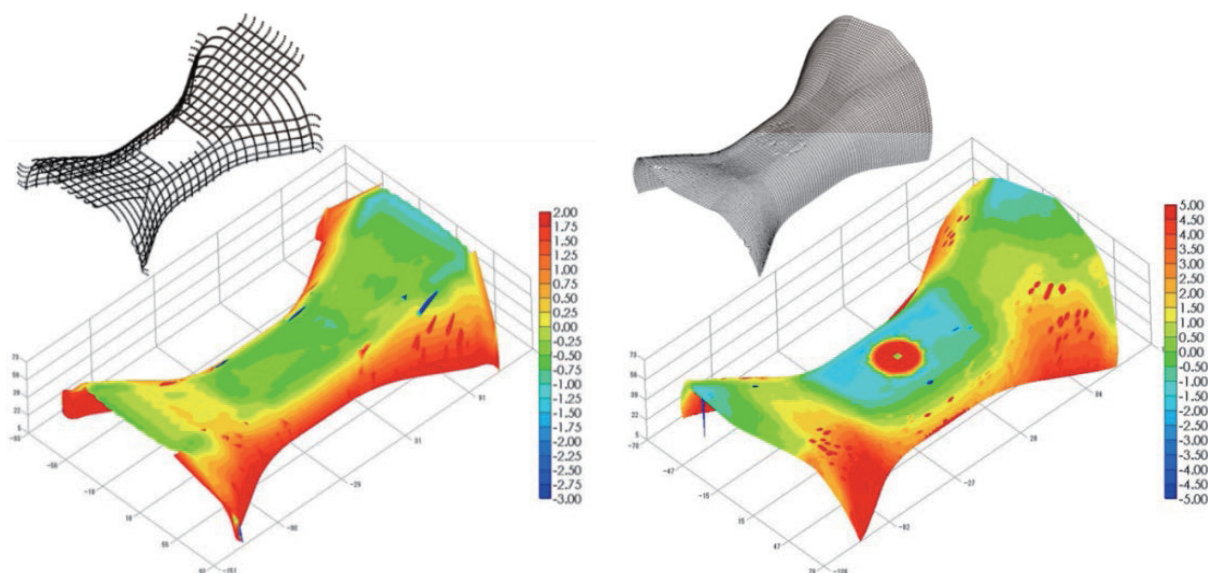


図1: (左)精密 3 次元形状測定装置による測定結果。(右)簡易 3 次元形状測定装置による測定結果。

## 発表論文

- [1] M. Sawamura et al., Proc. IPAC-2017, pp.1031-1033 (2017).
- [2] 沢村 勝 他, 第 14 回日本加速器学会年会論文集, pp.949-952 (2017).

## リチウムイオン二次電池の電極材内の充放電反応可視化を目的とした、 六極磁石によるパルス中性子透過イメージ拡大の研究

木野幸一 産業技術総合研究所

本研究は、リチウムイオン二次電池(LIB)の電極内での充放電分布を非破壊で分析するための新規技術開発を行うことを目的としている。パルス中性子ビームの LIB 試料透過イメージを、磁気レンズ磁場により拡大させることで、微細空間での充放電分布の非破壊イメージングを目指す。化学研究所の共同研究者である岩下芳久准教授の有する、パルス中性子に対応した磁気レンズ(強度変調六極磁石)による中性子ビームの制御技術を活用している。本研究では、平成 28 年度の研究では明らかにできなかった短波長域パルス中性子拡大イメージングの実験研究を行った。

実験は北海道大学の小型加速器中性子源を用いて行った。中性子源からビームライン下流に向かって、3mm×9mm の 2 つの孔の空いたカドミウムパターン、固定六極磁石、2 枚の中性子スーパーミラー、変調六極磁石、中性子 2 次元検出器を配置した。中性子源から検出器までの距離は約 15 m であった。1 回のスーパーミラーによる反射であった昨年度までの実験では約 8.5 Å 以上の中性子のデータのみの取得であったが、今年度は 2 枚のスーパーミラーで 2 回浅い角度で中性子を反射させる工夫を施すことで、約 6 Å 以上の中性子のデータを取得できた。

約 17 時間蓄積した実験結果を図 1 に示す。図 1 は、縦軸に中性子検出器で測定された 2 次元空間分布の鉛直方向、横軸に中性子波長がプロットされている。縦軸方向に見える 2 つのラインは、中心間距離が 6 mm 離れたカドミウムパターンの 2 つの孔のイメージに対応している。10 Å 付近でみると、イメージが約 2.6 倍に拡大されている。これより長波長域では六極磁石の磁場が強くなり拡大率が増加したため 2 つのラインの間隔が広がっている。一方短波長では結像していない。これは実験に使用した六極磁石の磁場強度が短波長中性子で十分でないためである。

本研究では、実験体系を工夫することで、これまで測定できなかった短波長中性子でパルス中性子拡大イメージングの性能を評価することができた。今後、磁場の増強による拡大率の増加や短焦点化、ブラッグエッジ試料の拡大実験による LIB 測定への展開を進めたい。本研究期間中に以下の成果を得た。

口頭発表：“Magnified Neutron Imaging with Modulating Permanent Magnet Sextupole Lens”, Y.Iwashita, Y.Fuwa, T.Ishida and K.Kino, NOP2017 International Conference on Neutron Optics, Nara (Japan), (2017.7)

口頭発表：「強度変調磁気レンズによる中性子拡大イメージング」, 岩下芳久、片山領、不破康裕、木野幸一、石田倫教, 日本中性子科学会 第 17 回年会, (2017.12)

査読付きプロシーディングス：“Magnified Neutron Imaging with Modulating Permanent Magnet Sextupole Lens”, Y.Iwashita, Y.Fuwa, T.Ishida and K.Kino, JPS Conference Proceedings, (Accepted)

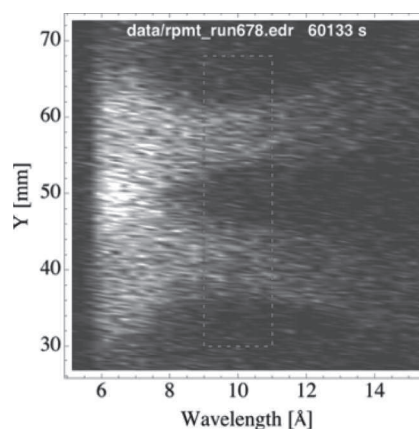


図 1 中性子検出器での 2 次元像の鉛直方向位置と中性子波長の相関。

## ILC 推進に向けた将来加速器技術開発

早野仁司 高エネルギー加速器研究機構

ILC で重要な役割を果たす超伝導空洞は極低温での運転が必要であるが、空洞内面の欠陥などにより発熱により昇温が起これると超伝導が破れるため、高電界加速や高効率加速の障害となる。この歩留まりはEBW (電子ビーム溶接) 過程の仕上がりで大きく左右される。この欠陥の検出は我々が開発したいわゆる京都カメラで可能になり、さらに発見した欠陥を局所的に除去する局所研磨は製造時の歩留まりを大きく改善した。この局所研磨機は狭い空洞内で作動させるため、小型にする必要があり、耐久性などに課題があったが、構造の改善を行い、操作性や寿命の改善を行った。それにより、モーター発熱を避けた長時間研磨と研磨用純粋供給・排出の電動化が可能になった。

Tmap, Xmap に関しては米国 JLab に持ち込んで9連空洞でX線分布のマッピングを行った結果をまとめて報告した[5]。極低温下で働く高密度センサー群による計測はJLab 設置のX線センサーよりも感度が高く、その有効性が確認された。一方、温度マッピングに関してはオフセット変動などまだ課題を残すことが判ったが、その解決に向けた実験を現在計画中である。

その他、極低温実験の効率化を目指して、PC制御による自動化などの装置改良を行い、測定データの質の向上に成功した。

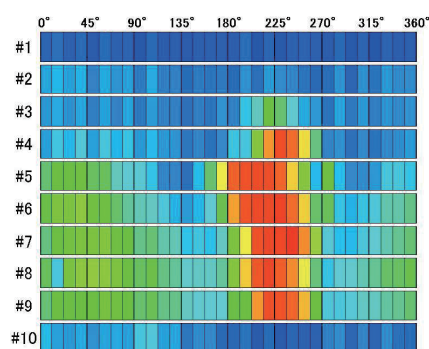


図1: 9連空洞のX線分布

- [1] 三次高調波電圧誘導法による多層膜コーティング超伝導薄膜の評価  
片山領, 岩下芳久, 頓拓, 及川大基, 加藤茂樹, 久保毅幸, 佐伯学行, 早野仁司, 日野正裕  
14th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, August 1-3, 2017, Sapporo, Japan, 27-29, 2017
- [2] ILC 超伝導加速管のための X-map 非破壊検査の開発  
頓宮拓, 岩下芳久, 銚之原久雄, 早野仁司, 佐伯学行, 山本康史, 久保毅幸, 及川大基  
14th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, August 1-3, 2017, Sapporo, Japan, 419-421, 2017
- [3] ニオブの超伝導状態における磁束トラップの測定  
Deng Weichao, 岩下芳久, 頓宮拓, 片山領, 宮脇瑛介, 山崎祐希, 竹内佑甫  
14th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, August 1-3, 2017, Sapporo, Japan, 415-7, 2017
- [4] Thin film R&D at KEK/Kyoto, Y.Iwashita, Americas Workshop on Linear Colliders 2017 (AWLC17), SLAC, 26-30 June 2017, Oral, <https://agenda.linearcollider.org/event/7507/contributions/39204/>
- [5] Development of High Sensitive X-Ray Mapping for SC Cavities,  
H. Tongu, H. Hokonohara, Y. Iwashita, R.L. Geng, A.D. Palczewski, H. Hayano, T. Kubo, T. Saeki, Y. Yamamoto, H. Oikawa, IPAC2017, Copenhagen, Denmark, pp.1040-2 (2017), ISBN 978-3-95450-182-3, <http://accelconf.web.cern.ch/AccelConf/ipac2017/papers/mopva075.pdf>
- [6] MEASUREMENT OF THIN FILM COATING ON SUPERCONDUCTORS, Y. Iwashita, Y. Fuwa, H. Tongu, H. Hayano, T. Kubo, T. Saeki, M. Hino, H. Oikawa, IPAC2017, Copenhagen, Denmark, pp.1043-5 (2017), ISBN 978-3-95450-182-3, <http://accelconf.web.cern.ch/AccelConf/ipac2017/papers/mopva076.pdf>
- [7] Magnetic shield study, Y. Iwashita, 2017 International Workshop on Future Linear Colliders (LCWS2017), Strasbourg, France, 23-27, Oct. 2017, Oral, <https://agenda.linearcollider.org/event/7645/contributions/40163/>
- [8] R&D of Thin Film Coating on Superconductors, Y. Iwashita, H. Tongu, H. Hayano, T. Kubo, T. Saeki, M. Hino, H. Oikawa, 18th International Conference on RF Superconductivity SRF2017, Lanzhou, China, pp.877-880 ISBN: 978-3-95450-191-5, <https://accelconf.web.cern.ch/AccelConf/srf2017/papers/thpb058.pdf>

## 超伝導空洞の内面における窒素ドーピング処理と 薄膜生成処理による高性能化の研究

佐伯学行 高エネルギー加速器研究機構

直流の超伝導電流は損失がほぼゼロになるが、交流の超伝導電流は様々な理由で損失が発生する。超伝導空洞は交流の超伝導電流によって電界を発生させ、荷電粒子ビームを加速する装置である。

その熱損失は極低温部で発生するため、ヒートポンプで常温部に排熱するために大きなコストがかかる。また、超伝導電流は表層の数十ナノメートルに流れるため、空洞性能はその内表面の状態に大きく依存する。最近、ニオブ製超伝導空洞の内表面に窒素ドーピング処理を行うことで低損失化が可能ながことが発見された。また、超伝導体の多層薄膜を空洞内面に生成することで、臨界磁場が高くなり、より高い電界が得られる可能性が提唱されている。これらの現象を各種の超伝導体サンプルで検証するため、極低温における3次高調波(THD)観測により、臨界磁場測定を行う装置を構築した(図1)。

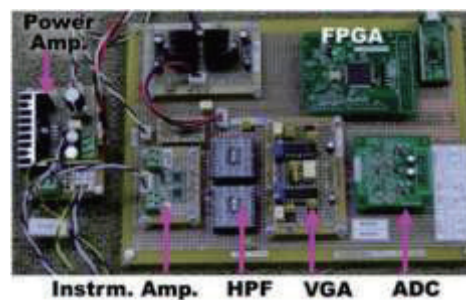


図1: 3次高調波(THD)測定回路

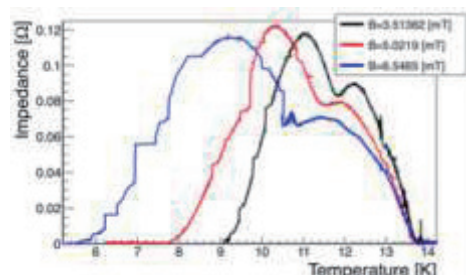


図2: THD観測による臨界磁場測定

更にコイルの印加電圧を変えることで下部臨界磁場の温度依存性を測定した。これらの成果を以下のように加速器学会や、国際会議、国際ワークショップなどで報告した。

- [1] 三次高調波電圧誘導法による多層膜コーティング超伝導薄膜の評価  
片山領, 岩下芳久, 頓拓, 及川大基, 加藤茂樹, 久保毅幸, 佐伯学行, 早野仁司, 日野正裕  
14th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, August 1-3, 2017, Sapporo, Japan, 27-29, 2017
- [2] KEKにおける薄膜サンプル超伝導特性測定システムの構築とその冷却試験  
佐伯学行, 早野仁司, 久保毅幸, 岩下芳久, 及川大基  
14th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, August 1-3, 2017, Sapporo, Japan, TUP047, 2017
- [3] ニオブの超伝導状態における磁束トラップの測定  
Deng Weichao, 岩下芳久, 頓宮拓, 片山領, 宮脇瑛介, 山崎祐希, 竹内佑甫  
14th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, August 1-3, 2017, Sapporo, Japan, 415-7, 2017
- [4] Thin film R&D at KEK/Kyoto, Y.Iwashita, Americas Workshop on Linear Colliders 2017 (AWLC17), SLAC, 26-30 June 2017, Oral, <https://agenda.linearcollider.org/event/7507/contributions/39204/>
- [5] MEASUREMENT OF THIN FILM COATING ON SUPERCONDUCTORS, Y. Iwashita, Y. Fuwa, H. Tongu, H. Hayano, T. Kubo, T. Saeki, M. Hino, H. Oikawa, IPAC2017, Copenhagen, Denmark, pp.1043-5 (2017), ISBN 978-3-95450-182-3, <http://accelconf.web.cern.ch/AccelConf/ipac2017/papers/mopva076.pdf>
- [6] Magnetic shield study, Y. Iwashita, 2017 International Workshop on Future Linear Colliders (LCWS2017), Strasbourg, France, 23-27, Oct. 2017, Oral, <https://agenda.linearcollider.org/event/7645/contributions/40163/>
- [7] R&D of Thin Film Coating on Superconductors, Y. Iwashita, H. Tongu, H. Hayano, T. Kubo, T. Saeki, M. Hino, H. Oikawa, 18th International Conference on RF Superconductivity SRF2017, Lanzhou, China, pp.877-880 ISBN: 978-3-95450-191-5 <https://accelconf.web.cern.ch/AccelConf/srf2017/papers/thpb058.pdf>



## X線構造解析によるマレイル酢酸還元酵素の反応機構研究

老川典夫 関西大学化学生命工学部

【研究目的】 生物の生体内化学反応である物質代謝は大きく異化と同化に区分され、異化では高分子などの比較的大きい有機分子が酵素で分解され低分子化することで生存に必要なエネルギーが生産される。微生物内で行われる脂肪酸化合物や芳香族化合物の代謝においても多くの酵素が働いている。その機能および反応機構を正確に理解するには、同一微生物の酵素群を対象とした立体構造—活性相関の構造生物学的研究が重要である。そこで、根粒菌 *Rhizobium* のレゾルシノール代謝に関与する酵素群 (GraA~GraD) を対象とし、各酵素および基質や補酵素との複合体の立体構造をX線結晶解析により原子レベルで決定し、構造に基づいたレゾルシノール代謝系酵素群の機能発現機構を解明することを目的として継続的な研究に取り組んでいる。本代謝経路の最終段階で働くマレイル酢酸還元酵素 (GraC、36,405 Da×2 量体) はマレイル酢酸から 3-オキソアジピン酸への変換を触媒する酵素である。本研究の目的は、GraC と補酵素および基質との複合体の立体構造をX線結晶構造解析により原子レベルで決定し、GraC の反応機構を解明することである。研究目的の達成のため、京都大学化学研究所 原子分子構造研究領域 藤井知実助教との共同研究を行った。

【実験方法】 シャペロンを共発現させる大腸菌での大量発現系を再構築し、安定的に His タグ付き GraC を生産できる系を確立した。大量培養した菌体を破碎し、イオン交換カラムと Ni-NTA アフィニティーカラムを用いて GraC の精製を行った。既に立体構造決定に成功しているアポ型 GraC の結晶化条件 (1.4 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.1 M NaCl, 2% (w/v) benzamidine-HCl, 0.1 M Na HEPES pH 7.5) で結晶化を行い、得られた結晶を NAD<sup>+</sup>およびNADH を含む結晶化溶液に浸すソーキング実験を行った。また、あらかじめ NADH を混合した GraC 溶液に対し、同結晶化条件での共結晶化を試みた。さらに、NADH 混合 GraC 溶液に対し、スクリーンキットを用いた結晶化スクリーニング実験を行った。微結晶と推定されるものが観察された条件については、それぞれの条件の詳細な検討を行った。

【結果と考察】 アポ型 GraC 結晶を用いてソーキング法による GraC-補酵素複合体結晶の調製を試みたが、結晶が壊れてしまい、回折測定実験に使用可能な結晶を調製することはできなかった。そこで、共結晶化法による GraC-補酵素複合体結晶の調製を試みた。最初に、アポ型 GraC の結晶化条件で行ったが結晶はできなかった。次に、NADH を含む GraC 溶液に対してスクリーンキットを用いた結晶化スクリーニング実験を行ったところ、酢酸ナトリウム、ギ酸ナトリウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸ナトリウム・リン酸カリウム、2-メチルペンタン-2,4-ジオール、PEG3350、Jeffamine M-600、を沈殿剤とする各条件でそれぞれ微結晶と推定されるものが観察された。現在は、各条件について詳細な条件を検討中である。X線回折実験に適した大きさの結晶を得ることができた場合は、X線回折強度データ収集を高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設において行うことで、GraC-補酵素複合体の高分解能構造解析が進展することが期待できる。さらに、基質・基質類似物のソーキング実験による、GraC-補酵素-基質三者複合体および GraC-補酵素-基質類似物三者複合体の構造解析を試みる予定である。

【成果報告】 本研究に関する今年度の学会発表および論文公表はなかった。

## X線結晶解析によるL-アスパラギナーゼの耐熱性及び基質特異性の研究

加藤志郎 香川大学国際希少糖研究教育機構

【研究目的】 アスパラギナーゼはアスパラギンからアスパラギン酸への加水分解を触媒する酵素で、抗腫瘍効果を発揮することから急性リンパ性白血病の治療薬として、また食品製造時に食品中のアスパラギンに由来する猛毒アクリルアミドの発生を抑える抑制剤として応用されている。80°C以上で生育可能な超好熱性古細菌 *Thermococcus litoralis* DSM 5473 由来 L-アスパラギナーゼ相同体 (*TIASNase*) は、アミノ酸残基数 331、質量 36,801 Da のサブユニット 2 個からなる二量体タンパク質である。他の生物種由来 L-アスパラギナーゼの多くは、L-アスパラギンのみに対する活性が報告されているのに対し、*TIASNase* は L-アスパラギンと D-アスパラギンの両異性体に作用する特徴を持つ。本研究では、*TIASNase* の立体構造および基質・生成物・基質類似物との複合体の立体構造を X 線結晶構造解析により原子レベルで決定し、構造情報に基づいて本酵素の基質認識・活性発現機構および耐熱性獲得機構を詳細に検討し解明することを目的に、京都大学化学研究所 原子分子構造研究領域 藤井知実助教との共同研究を行った。

【実験方法】 25% (v/v) *tert*-butanol, 0.1 M Tris-HCl, pH 8.0 の結晶化条件で得たリガンドフリー *TIASNase* の結晶を使用し、基質のソーキング実験を試みた。しかしながら、沈殿剤 (*tert*-butanol) が揮発性であるため、結晶化プレートのシールを開封すると結晶がドロップ内で激しく動き回り、数分で結晶が溶けてしまい、結晶の取り扱いが困難であった。開封後に加えるクライオプロテクタント溶液の組成を検討したところ、40% (v/v) 2-methyl-2,4-pentanediol, 0.1 M Tris-HCl, pH 8.0 の溶液を使用することで、結晶の動きが抑えられ数分では結晶が溶けなくなった。そこで、50 mM D-asparagine, 40% (v/v) 2-methyl-2,4-pentanediol, 0.1 M Tris-HCl, pH 8.0 の溶液を結晶化ドロップに加えることにより基質のソーキングを数十秒～数分行い、結晶をループですくって液体窒素につけて凍結させて X 線回折実験に使用した。高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設において温度 100 K の極低温で分解能 2.8 Å の回折強度データを収集した。本データに対してリガンドフリー *TIASNase* 結晶構造のモデル座標を初期モデルとして精密化を行った。

【結果と考察】 D-アスパラギンをソーキングした結晶の回折データに対し分解能 2.8 Å で分子モデルの精密化を行ったところ、基質を求核攻撃してアシル酵素中間体を形成すると推定される Thr12 と、水分子を活性化させてアシル酵素中間体を求核攻撃させると推定される Thr86 に挟まれた空間に、これまで見られなかった新たな電子密度の塊が見いだされた。現段階では分解能が低いため基質 D-アスパラギン・アシル中間体・生成物 D-アスパラギン酸のどの段階の状態であるかの判別が困難であるが、リガンドが活性部位に結合していることを確認できた。今後は、結晶の質の向上と測定条件の検討を行うことで、より高分解能での回折強度データを収集することにより、本リガンドの状態および詳細構造の決定を目指す。さらに、他の基質・生成物・基質類似物との複合体解析も行うことで、基質認識機構および酵素反応機構の解明を試みたい。

【成果報告】 本研究に関して、2017 年 12 月に開催された 2017 年度生命科学系学会合同年次大会において、ポスター発表を行った。

## 遷移金属および高周期典型元素から構成される反応場 における小分子活性化

岡崎雅明 弘前大学大学院理工学研究科

### 目的

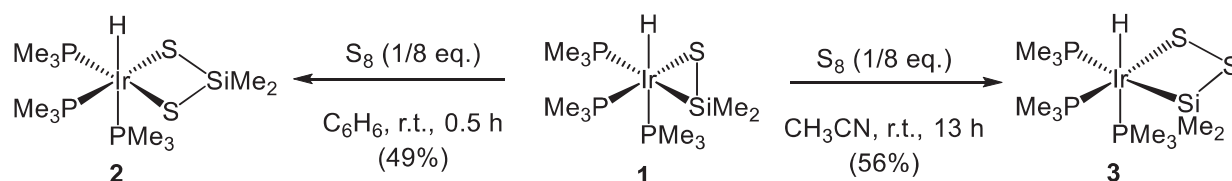
高周期典型元素は空間的に大きく広がり柔軟な原子価軌道を有すことから、それらを含む化学種の機能には興味もたれる。重いケトンとして分類され、カルボニルの炭素をケイ素に酸素を硫黄に置き換えたシランチオンの合成については、時任らにより報告されているものの、その配位化学は未開拓であった。最近、我々はシランチオンが side-on 型でイリジウムに配位した錯体 **1** を初めて合成単離することに成功し、その構造解析を行った。本共同利用・共同研究では、錯体 **1** をルイス酸-ルイス塩基協奏反応場として捉え、各種小分子との反応を行った。

### 実験方法

実験はすべて窒素雰囲気下、シュレンクテクニックあるいは不活性ガス循環精製装置付きグローブボックスを用いて行った。シランチオン配位イリジウム錯体 **1** は  $\text{S}(\text{SiHMe}_2)_2$  と  $n\text{-BuLi}$  との反応により系中にて発生させた  $\text{LiSSiHMe}_2$  を、 $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$  と反応させることで合成した。

### 実験結果と考察

硫黄単体、ヨウ化メチル、ジクロロメタン、メタノールは錯体 **1** により捕捉活性化されることがわかった。硫黄単体との反応において、特に興味深い結果が得られたので報告する。錯体 **1** と硫黄単体との反応をベンゼン中で行ったところ、反応は速やかに進行し、イリジウム-ケイ素間に硫黄原子が挿入した錯体 **2** が得られた。一方、溶媒をベンゼンからアセトニトリルに変更して、同じ反応を行ったところ、 $\text{Ir-S-S-Si}$  からなる四員環錯体 **3** が得られた。この反応では、硫黄原子はイリジウム-硫黄間あるいはケイ素-硫黄間に挿入したと考えられるが、区別できる実験データは得られていない。錯体 **2** および **3** の構造は NMR および単結晶 X 線構造解析により決定した。さらに、**3** はジクロロメタン中室温 90 分で、**2** へ定量的に異性化することが明らかとなり、異性化機構には興味もたれるところである。



### 成果報告

- Side-on 型シランチオン配位イリジウム錯体と小分子との反応、大谷隆介、谷脇旦、太田俊、岡崎雅明、錯体化学会第 67 回討論会 (2017)、札幌。
- Side-on 型シランチオン配位イリジウム錯体と硫黄単体との反応：硫黄挿入生成物のキャラクターゼーション、大谷隆介、太田俊、岡崎雅明、日本化学会第 98 春季年会 (2018)、船橋。
- Transformation of Tertiary Amines at a Cationic [CCH] Subunit Stabilized by Coordination with a Tetrairon Core, M. Nishiya, R. Funada, S. Ohta, M. Okazaki, *Chem. Lett.*, **2018**, 47, 48-50.

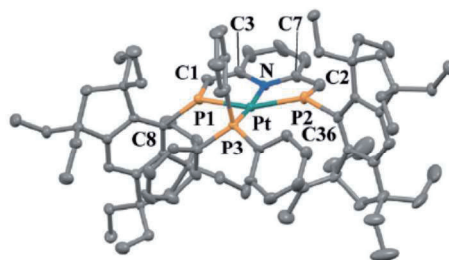
## ピンサー型ホスファアルケン配位子を有する 遷移金属錯体の合成と触媒反応への応用

松尾司 近畿大学理工学部応用化学科

本研究では、京都大学化学研究所の小澤文幸教授、竹内勝彦助教との連携により、新奇なホスファアルケン多座配位子を有する「元素相乗系錯体」を創り出し、環境負荷の低減につながる高機能触媒を錯体分子レベルで精密に設計・構築することで、先端的な元素科学研究を飛躍的に発展させることを目的とした。

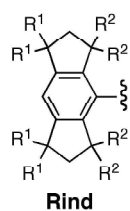
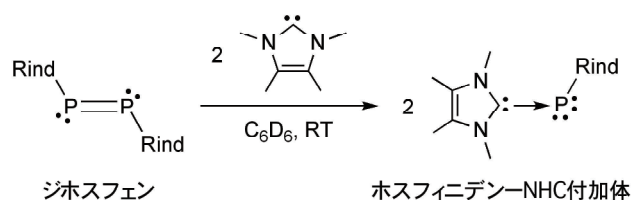
リン-炭素二重結合化学種「ホスファアルケン」は、エネルギー準位の低い $\pi^*$ 軌道とリン孤立電子対を併せもつ。小澤教授らは、高活性な金属反応場を構築する上で、ホスファアルケンが $\sigma$ 供与と $\pi$ 逆供与の相乗効果により優れた触媒配位子として機能することを明らかにしてきた。

前年度、小澤教授、竹内助教らと研究代表者らは、リン上にかさ高い Eind 基が置換した PNP ピンサー型ホスファアルケン配位子を開発し、10 族遷移金属錯体を系統的に合成した (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2016)。白金錯体は、 $d^{10}$  錯体としては非常に珍しい平面正方形構造であり、高周期元素の相対論効果に基づき、s 軌道と d 軌道が強く混成することで、特異な平面構造となることが理論計算より示唆された。

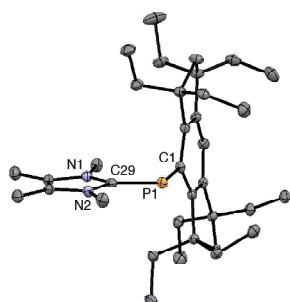


今年度（平成 29 年度）は、これまでの研究成果に基づいて、合成した遷移金属錯体の反応性について調査を進めるとともに、新たにカチオン性銅錯体を合成し、二酸化炭素還元触媒への応用に取り組んだ。二酸化炭素のヒドロシリル化反応に対して優れた触媒能を示すことを明らかにした。

また今年度は、かさ高い Rind 基を有するリン-リン二重結合化学種「ジホスフェン」に着目し、強いルイス酸である N-ヘテロ環状カルベン (NHC) との反応について調査した。ジホスフェンは 2 分子の NHC と反応し、リン-リン二重結合が切断された「ホスフィニデン-NHC 付加体」が生成する



Eind:  $R^1 = R^2 = \text{Et}$   
EMind:  $R^1 = \text{Et}, R^2 = \text{Me}$



ることを明らかにした (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2017)。理論計算により反応機構を調査したところ、1 分子目の NHC の孤立電子対がジホスフェンの $\pi^*$ 軌道と相互作用することで、電荷分離したリン-リン結合を持つ「ジホスフェン-NHC 付加体」が中間体として生成した後、この中間体のリン-リン結合の $\sigma^*$ 軌道と 2 分子目の NHC の孤立電子対が相互作用することで、リン-リン結合が切断されることが示唆された。

## ペロブスカイト半導体を用いた新規冷却デバイスの実現可能性検討

山田昇 長岡技術科学大学

【研究目的】 本研究では、次世代光半導体素子として注目されているペロブスカイト構造を有する半導体（有機-無機複合層状ペロブスカイト化合物）に着目し、そのユニークな物性を利用した新規冷却デバイスの実現可能性を探ることを目的としている。その第一歩として、熱特性の把握に不可欠ながらも未だ報告例の少ない熱物性（比熱、熱伝導率、ゼーベック係数等）の測定を行った。本報告書では比熱、熱伝導率の測定結果について述べる。

【実験方法】 比熱測定には示差走査熱量計 DSC8500（ParkinElmer 社）を用いた。測定試料は MAPbBr<sub>3</sub>、MAPbI<sub>3</sub>（いずれも粉体試料。MA = Methylammonium）とし、基準試料と測定試料を温度が等しくなるよう同時に加熱し、入熱量の差から試料の比熱を導出した（DSC 法）。また、熱伝導率測定には、レーザーフラッシュアナライザ LFA457（NETZSCH 社）を用いた。測定試料は MAPbCl<sub>3</sub>(2×2×1 mm)、MAPbBr<sub>3</sub>(2×3×2 mm)（いずれも単結晶試料）とし、基準試料、測定試料にレーザーを照射し、温度変化とその時間、試料の厚みから熱拡散率を導出し、その熱拡散率と密度、比熱から熱伝導率を導出した（レーザーフラッシュ法）。測定試料は全て金光研究室において製作いただき、測定は長岡技術科学大学において実施した。

【実験結果】 図 1 に測定した比熱の温度依存性を示す。室温での比熱は MAPbBr<sub>3</sub> が 0.50J/g·K、MAPbI<sub>3</sub> が 0.51J/g·K であり、金属類と同程度の値が得られた。温度上昇に伴い、比熱は高くなり、0°C から 100°C では約 2 倍になる。また、MAPbI<sub>3</sub> は 58 - 61°C の範囲で相転移によるものとみられるピークを示し、相転移の潜熱量は 1.49 J/g と見積もられた。図 2 に測定した熱伝導率の温度依存性を示す。MAPbCl<sub>3</sub>、MAPbBr<sub>3</sub> 共に温度上昇に伴い熱伝導率も高くなる傾向がある。今回の温度範囲（40 - 90°C）では両試料ともに 0.1 W/m·K オーダーで推移し、樹脂類と同程度の値が得られた。ゼーベック係数、焦電係数については、測定値を精査している。

以上のように、有機-無機複合層状ペロブスカイト化合物の熱物性値を取得できた。今後は光励起状態での熱物性値の測定等を行い、これらの特性を生かした新規デバイスの提案に繋げていく。

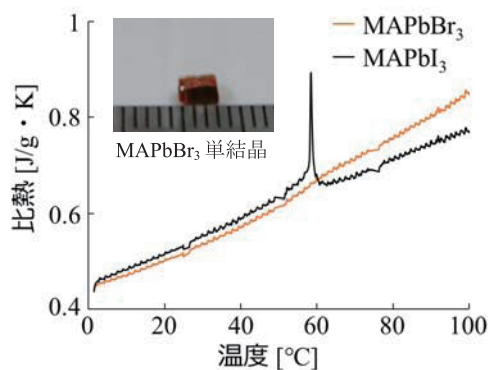


図 1 比熱測定結果

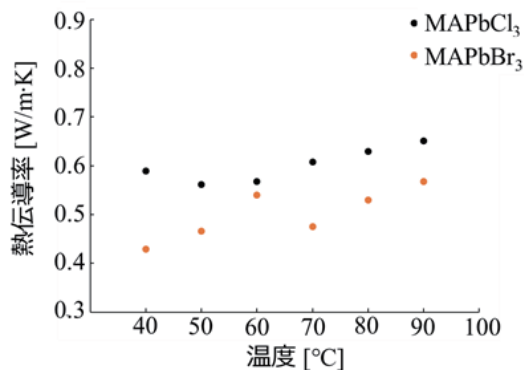


図 2 熱伝導率測定結果

## ハロゲン化金属ペロブスカイト半導体のキャリア伝導機構の解明

山田泰裕 千葉大学大学院理学研究院

ハロゲン化金属ペロブスカイト半導体  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  [ $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$ ]は、安価な作製コスト・高いフレキシビリティ・高変換効率を兼ね備えた次世代太陽電池材料として近年注目を集めている。ペロブスカイト太陽電池の効率向上を目指した熾烈な研究開発競争が世界中で行われており、その光電変換効率は22%を超えるまでに急激に改善されている。また最近では、ペロブスカイト半導体は発光・受光素子材料としても優れた性質が報告されている。このようなペロブスカイト半導体の優れた特性を活かした次世代デバイスの開発には、その基礎的な性質を完全に理解することが必要不可欠である。本研究では、キャリアドーピングしたハロゲン化金属ペロブスカイト単結晶を作製し、レーザー分光と電伝導測定を組み合わせることで、ハロゲン化金属ペロブスカイト半導体のキャリア伝導機構を解明することを目的とした。

本研究では、 $\text{Pb}^{2+}$ イオンとイオン半径の近い  $\text{Bi}^{3+}$ に着目し、これを不純物としてドーピングすることでn型  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  [ $\text{X} = \text{Br}$  and  $\text{I}$ ]単結晶を作製した。電気伝導度が非ドーピング試料と比べて1ケタ以上向上することを確認し、ホール測定によって電子移動度を  $48 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と決定した。また、 $\text{Bi}$ 添加量が多いほど光吸収スペクトルが低エネルギー側に裾を引くアーバックテイルが見られたが、反射スペクトルは2.3 eV付近でピークを持ち、 $\text{Bi}$ 添加によるスペクトル形状の変化は見られなかった。このことは、バンドギャップが  $\text{Bi}$ ドーピングによって変化しないことを意味している。一方で発光スペクトルは、 $\text{Bi}$ 添加量が増えるほどピークは高エネルギー側にシフトした。発光スペクトルをより詳細に調べるために時間分解発光測定を行った。非ドーピング試料では、時間が経過するにつれて発光ピークは低エネルギー側にシフトした。これはフォトンリサイクリング効果（発光の再吸収）によるものである。励起直後のピークは  $\text{Bi}$ 添加量に依らないが、 $\text{Bi}$ 添加量が多くなるにつれてピークの時間経過による低エネルギーシフトは見えにくくなった。さらに発光寿命を見積もったところ、 $\text{Bi}$ 添加量が増えるほど発光寿命は短くなった。これらのことは、 $\text{Bi}$ ドーピングによる励起状態の短寿命化がフォトンリサイクリング効果を抑制しているとして説明することができた。以上の成果は、不純物ドーピングによる物性制御において重要な知見を与えるものである。

公表論文：

[1] Y Yamada, M Hoyano, R Akashi, K Oto, Y Kanemitsu, “Impact of Chemical Doping on Optical Responses in Bismuth-Doped  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  Single Crystals: Carrier Lifetime and Photon Recycling.” *The Journal of Physical Chemistry Letters* 8 (23), 5798-5803 (2017).

[2] Y Yamada, T Yamada, Y Kanemitsu, “Free carrier radiative recombination and photon recycling in lead halide perovskite solar cell materials.” *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 90 (10), 1129-1140 (2017).

学会発表：

国際学会3件、国内学会2件

## 半導体量子ドットにおけるキャリア間相互作用の研究

小川佳宏 上越教育大学自然・生活教育学系

半導体量子ドットは、その優れた光学特性から様々なデバイスへの応用が期待されている。半導体量子ドットの電氣的・光学的特性を理解する上で、量子ドット中のキャリアダイナミクスを理解することが重要である。本研究では、半導体量子ドット中のキャリアダイナミクスを、二次元光学フーリエ分光測定法を用いて明らかにすることを目的とする。

これまで我々は、受動モード同期チタンサファイアレーザーを用いて二次元光学フーリエ分光測定を行ってきた。しかしながら、チタンサファイアレーザーでは使用できる波長帯域が限定されてしまう為に、測定できる試料が限られてしまう。そこで、光源としてチタンサファイア再生増幅器により発生させたスーパーコンティニューム光を用いることで、広帯域化を目指した。また、試料として太陽電池材料として期待されている鉛ペロブスカイト半導体  $\text{MAPbBr}_3$  単結晶を用い、二次元光学フーリエ分光測定を行うために必要な、複素スペクトルの測定を行った。

光源としてスーパーコンティニューム光を用い、マッハツェンダー干渉計のそれぞれのアームに音響光変調器 (AOM) を挿入し周波数変調をかけることで、ヘテロダイン干渉計を作った。2台の AOM にそれぞれ 40.000 MHz と 40.001 MHz の周波数変調をかけると 1 kHz のビート信号が現れる。このビート信号の振幅と位相が、干渉光電場の振幅と位相に対応する。したがって、干渉計からの光の一部をリファレンスとし、二位相ロックインアンプを用いることで、光電場の振幅と位相を二位相ロックインアンプで直接測定することができる。また、干渉計の一つのアームに試料を入れることで、試料の複素スペクトルを得る事ができる。

図はこの方法で測定した、 $\text{MAPbBr}_3$  単結晶の吸収及び位相スペクトルである。試料の吸収が非常に強かったため、バンド端近傍の透明領域の測定結果のみを示す。2.15 eV 付近に弱い吸収が見られるが、この試料の発光線よりも低エネルギー側であることから、不純物準位等であると考えられる。位相スペクトルは 2.2 eV 以下の範囲において放物線で良く近似することが出来る。このことから、この領域で屈折率に線形分散があることが分かる。また、この放物線の曲率から、群遅延分散 (Group delay dispersion) が  $2714 \text{ fs}^2$  と見積もることができた。

今回は、試料の吸収が強かったため、バンド内のスペクトルを測定することができなかった。今後は、発光や光電流をプローブとすることで、バンド内複素スペクトルの測定を行うことを計画している。

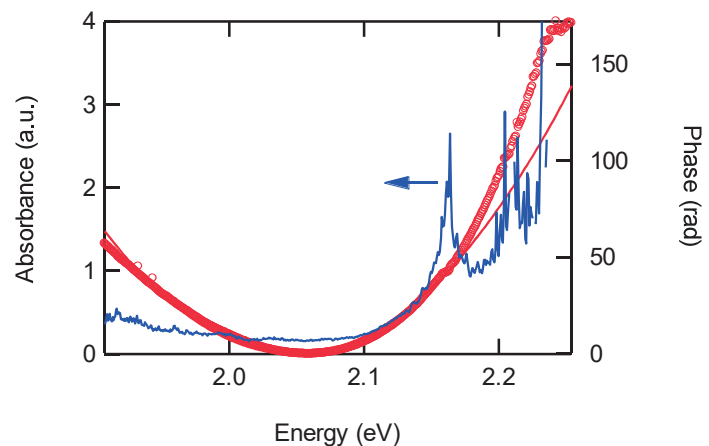


図  $\text{MAPbBr}_3$  単結晶の吸収 (実線) 及び位相 (○) スペクトル、放物線による近似曲線。

## 新規レーザー顕微分光技術を活用したナノ発光材料の量子物性の研究

井原章之 情報通信研究機構

コロイド量子ドット（半導体ナノ粒子）は、室温において高効率に発光するナノ材料である。バイオイメージングやディスプレイに利用されているほか、量子光源としての応用も期待される。量子ドットの性質は、粒子のモルフォロジーや周辺環境に強く影響される。そのため、様々なサイズ・形状・材質の量子ドットが世界中で活発に研究されている。量子ドットの性質・性能を評価する上で大変役立つ計測法のひとつが、単一ドット発光分光法である。この分光法を用いて単一ドットの発光の時間変化を分析すると、内部に形成される励起子に加えて、荷電励起子や励起子分子の性質を調べることができる。さらに、Hanbury Brown-Twiss 干渉計を用いて単一ドットの発光の  $g^{(2)}$ （2次の光子相関）を測定することで、単一ドットに励起された2つの電子正孔対（励起子分子）から2つの光子が連続的に放出される「2光子カスケード発光」の性質を詳細に調べることができる。

本研究では、単一ドットにおける2光子カスケード発光の特徴を、従来手法よりもさらに精密に分析する実験を行った。実験には、レーザーパルスが試料を励起した時刻と、単一光子が検出された時刻を全て記録する「タイムタグ計測」を用いた。室温において655 nm程度で発光するCdSe/ZnS量子ドットを試料とし、5 MHzの繰り返しのピコ秒パルス光で励起した。単一ドットの発光を200秒間タイムタグ計測する実験を、数十個の単一ドットに対して行った。タイムタグ計測で得られたデータに対し、発光強度・寿命・ $g^{(2)}$ の時間変化を50ミリ秒の時間間隔で解析した。励起子分子発光を除去できる時間的なゲートをかけて $g^{(2)}$ を解析した場合に、アンチバンチングの質が向上することを確認した（図1）。

実験によって得られたデータを、入射フォtonsのポアソン分布・発光の非線形性等を考慮したモデルと比較した。励起子分子の2光子カスケード発光の特徴から、単一ドットの吸収断面積の絶対値を決定できることを明らかにした。また、励起子分子の発光寿命・2光子カスケード発光の量子効率を高密度励起条件下で決定できることや、CdSe/ZnS量子ドットにおける室温発光の輻射再結合レートが電子と正孔の数にほぼ比例することを明らかにした[1]。

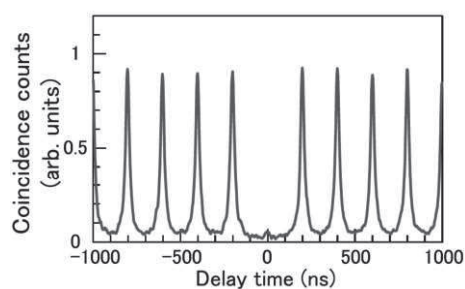


図1：単一 CdSe/ZnS 量子ドットの発光の  $g^{(2)}$  測定の実験データ例。励起子分子発光を除去するための時間的なゲートをかけて解析した [1]。

[1] N. Hiroshige, T. Ihara, Y. Kanemitsu, Phys. Rev. B **95**, 245307 (2017).



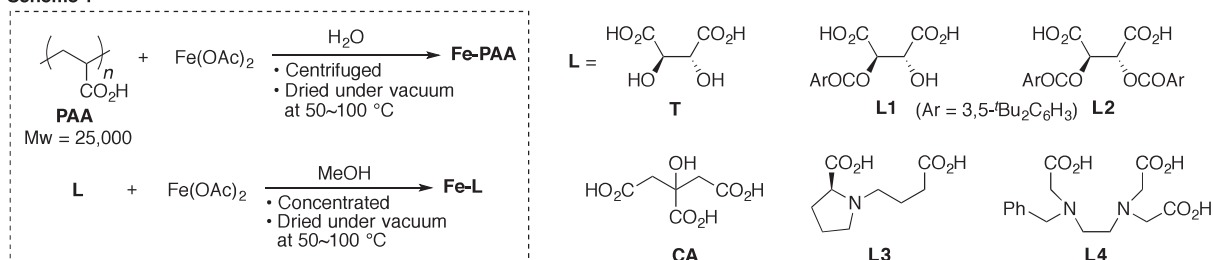
## 酸化反応を触媒するポリカルボン酸鉄錯体の開発

杉浦正晴 熊本大学大学院生命科学研究部

【目的】生体内において酸化反応を触媒する金属酵素には、非ヘム鉄モノオキシゲナーゼのようにアミノ酸残基中の窒素に加えて、カルボキシ基が配位した活性金属中心を持つものも少なくない。また、天然のシデロフォアであるムギネ酸はジアミノジヒドロキシトリカルボン酸の構造を持つ。これらを踏まえて、本研究ではカルボキシ基の役割に特に着目し、様々なポリカルボン酸配位子を有する鉄錯体の合成と芳香環ヒドロキシ化反応（フェール合成反応）への適用を検討した。

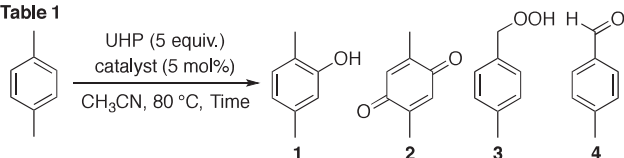
【実験方法】まず、ポリアクリル酸 **PAA** の水溶液に酢酸鉄(II)を加えて析出した固体を遠心分離後、乾燥してポリアクリル酸塩 **Fe-PAA** とした (Scheme 1、上段)。また、酒石酸 **T**、クエン酸 **CA**、モノアシル酒石酸 **L1**、ジアシル酒石酸 **L2**、アミノカルボン酸 **L3** もしくは **L4** と酢酸鉄(II)をメタノール中に溶解した後、溶媒留去、乾燥することで、配位子 **L** を導入した鉄塩 **Fe-L** を調製した (Scheme 1、下段)。得られた金属塩の酸化触媒活性を、過酸化水素・尿素錯体 (UHP) を酸化剤とする芳香環ヒドロキシ化反応において評価した。

Scheme 1



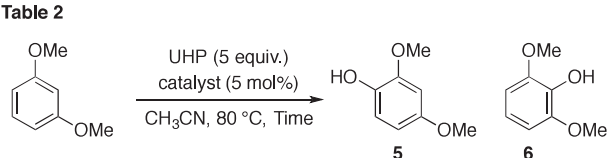
【実験結果・考察】*p*-キシレンの反応 (Table 1) では、市販の酢酸鉄(II)では触媒活性が見られないが (entry 1)、**PAA**、**T**、**CA** を導入したものでは触媒活性が発現し、芳香環酸化体 **1**、**2** やベンジル位酸化体 **3**、**4** が得られた (entries 2–4)。また、アシル基を導入した酒石酸誘導体 **L1** や **L2** では触媒活性が向上し (entries 5, 6)、アミノカルボン酸 **L3** や **L4** では、それらよりもやや活性が低下することがわかった (entries 7–9)。より酸化を受けやすい 1,3-ジメトキシベンゼンの反応 (Table 2) では、キノン体の生成は見られず、フェノール体 **5**、**6** が得られた。興味深いことに、**Fe-L4** (Fe/L4 = 1:1 塩) では触媒活性が全く見られなかったが、Fe/L4 = 2:1 塩では良好な触媒活性が発現することが分かった (entries 6, 7)。複核錯体の形成が重要と考えている。

Table 1



entry	catalyst	Time	1 (%) <sup>a</sup>	2 (%) <sup>a</sup>	3 (%) <sup>a</sup>	4 (%) <sup>a</sup>
1	Fe(OAc) <sub>2</sub>	4 h	0	0	0	0
2	<b>Fe-PAA</b>	5 h	1.8	0	1.2	1.1
3	<b>Fe-T</b>	4 h	3.7	0.4	3.0	1.4
4	<b>Fe-CA</b>	1 h	1.8	0.2	2.0	0.7
5	<b>Fe-L1</b>	20 min	3.7	0.3	2.7	1.3
6	<b>Fe-L2</b>	20 min	3.8	1.0	4.5	2.0
7	<b>Fe-L3</b>	20 min	1.8	0.1	2.1	0.8
8	<b>Fe-L4</b> (Fe/L4 = 1:1)	20 min	2.1	0.2	2.5	0
9	<b>Fe-L4</b> (Fe/L4 = 2:1)	20 min	2.6	0.3	2.2	2.2

Table 2



entry	catalyst	Time	5 (%) <sup>a</sup>	6 (%) <sup>a</sup>
1	Fe(OAc) <sub>2</sub>	1 h	0	0
2	<b>Fe-PAA</b>	1 h	5.8 <sup>b</sup>	5.0 <sup>b</sup>
3	<b>Fe-CA</b>	20 min	2.2	1.3
4	<b>Fe-L2</b>	2 min	3.3	5.2
5	<b>Fe-L3</b>	1 h	9.8 <sup>b</sup>	6.3 <sup>b</sup>
6 <sup>c</sup>	<b>Fe-L4</b> (Fe/L4 = 1:1)	2 min	0	0
7 <sup>c</sup>	<b>Fe-L4</b> (Fe/L4 = 2:1)	2 min	12.4 <sup>b</sup>	6.4 <sup>b</sup>

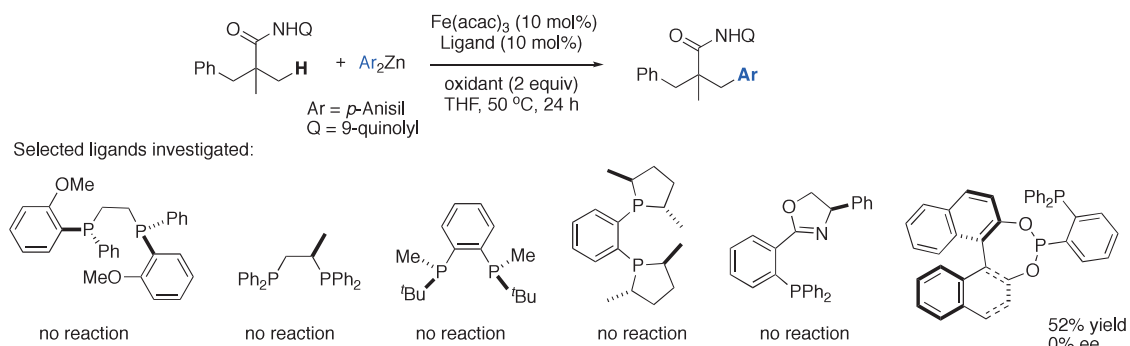
<sup>a</sup>NMR yields using an internal standard. <sup>b</sup>Isolated yields. <sup>c</sup>At 60 °C.

## Iron-Catalyzed Enantioselective C–C Bond Formation

Laurean ILIES 東京大学大学院理学系研究科

Chiral compounds are ubiquitously present in natural compounds and bioactive small molecules of interest for medicinal chemistry. The most efficient way to prepare these compounds is through asymmetric catalysis, and especially the enantioselective creation of a carbon-carbon bond has received much attention. Direct exploitation of easily available hydrocarbon substrates through transition-metal-catalyzed enantioselective C–H bond activation is the most straightforward and step-efficient method to construct chiral molecules, especially at the late stage of molecular synthesis. However, to date the repertoire of enantioselective C–H activation is limited, and mostly relying palladium catalysis.<sup>1</sup> One serious challenge is that mild reaction conditions are required for achieving high enantioselectivity, whereas the activation of an inert C–H activation typically proceeds under harsh conditions.

Iron is of practical interest because of its abundance, low-cost, and non-toxicity, but also of scientific interest for its high reactivity, often difficult to control. Our group has developed ligands for controlling the reactivity of iron, and we reported a series of iron-catalyzed directed C–H activation reactions that proceed under mild conditions.<sup>2</sup> The purpose of the present project is to develop the chiral version of the diphosphine ligands, and attempt to develop an enantioselective iron-catalyzed C–H functionalization reaction. A key for the development of these reaction is the collaboration with Prof. Masaharu Nakamura, because his group has developed chiral phosphine ligands for iron-catalyzed enantioselective cross-coupling.<sup>3</sup> Thus, A series of ligands were synthesized and their performance for a model iron-catalyzed C–H activation<sup>4</sup> was investigated. However, most of the ligands failed to give any product, except one ligand that gave the desired product in moderate yield, but without any enantioselectivity.



In order to design a ligand that is both efficient for iron-catalyzed C–H activation and can also induce enantioselectivity, I visited Prof. Masaharu Nakamura's laboratory on February 26, 2018. I presented an overview of my research on iron-catalyzed C–H activation to the department, and then we had fruitful discussions that spanned a variety of new ideas for ligand design. These ideas will be next implemented in order to develop an enantioselective iron-catalyzed C–H functionalization reaction.<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Giri, R.; Shi, B.-F.; Engle, K. M.; Maguel, N.; Yu, J.-Q. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3242.

<sup>2</sup> Ilies, L. *Journal of Organic Synthetic Chemistry, Japan* **2017**, *75*, 802 (account).

<sup>3</sup> Jin, M.; Adak, L.; Nakamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7128.

<sup>4</sup> Shang, R.; Matsumoto, A.; Ilies, L.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6030

<sup>5</sup> Recent examples: (a) Schmiel, D.; Butenschoen, H. *Organometallics* **2017**, *36*, 4979. (b) Loup, J.; Zell, D.; Oliveira, J. C. A.; Keil, H.; Stalke, D.; Ackermann, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14197.

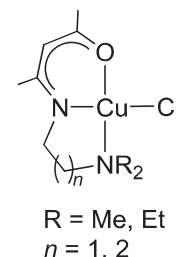
## アニオン性の3座配位子を有する第一列後周期遷移金属錯体の研究

山口佳隆 横浜国立大学大学院工学研究院

多座配位子は金属錯体の安定性と反応性を高度な次元で両立させることが可能であり、新たな配位子合成とその金属錯体の系統的な研究は錯体触媒の開発に重要な指針となる。我々はアセチルアセトンから容易に合成することができる3座モノアニオン性配位子の開発とその鉄およびニッケル錯体に関する研究を行ってきた。その中で3座目の配位部位の修飾は触媒性能に大きな影響を及ぼすことを見出した。そこで本研究では3座アニオン性配位子の有用性を拡張することを目的として以下の検討を行った。

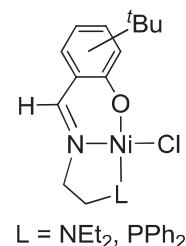
### [1] アセチルアセトンから誘導される3座配位子をもつ銅錯体の合成と構造

3座目の配位部位とその架橋鎖に修飾を施した4種類の配位子を用いて2価銅錯体の合成を検討した。その結果、3座目の窒素上の置換基の立体的な嵩高さや架橋炭素鎖の伸長にともない、銅まわりの立体構造は平面4配位構造から大きくひずんだ構造をとることがわかった。



### [2] サリチルアルデヒド類縁体を用いた3座配位子の合成とそのニッケル錯体の検討

サリチルアルデヒド類縁体を用いた3座配位子の前駆体を合成し、本配位子を3座アニオン性配位子として有するニッケル錯体を合成した。得られた錯体を用いたビアリールクロスカップリング反応を検討した結果、3座目にリン配位部位を有するニッケル錯体が良好な触媒として機能することがわかった。本配位子においても3座目の配位部位が触媒性能に大きな影響を及ぼすことがわかった。



### [3] 新規な3座配位子の開発を目的とした炭素配位子の検討

炭素を配位原子とする含窒素環状カルベン (NHC) は高い電子供与能に加え、金属と強固な結合を形成できる配位子である。そこで、安定に取り扱うことが可能な NHC 等価体の開発を目的として、ホウ素化合物で保護された NHC の簡便な合成法の開発に成功した (成果報告 1)。次に、炭素配位子としてホスホニウムイリドを有する金属錯体の合成を行った。得られた錯体を詳細に検討したところ、ホスホニウムイリドは NHC よりも高い電子供与能を示し、金属との強硬な結合形成能を有することがわかった (成果報告 2)。今後、これら2つの知見をもとに、炭素配位子を有する3座モノアニオン性配位子を開発し、その金属錯体に関する研究を行う予定である。

### 成果報告

1. Ono, S.; Watanabe, T.; Nakamura, Y.; Sato, H.; Hashimoto, T.; Yamaguchi, Y. "Synthesis of *N*-heterocyclic carbene boranes via silver *N*-heterocyclic carbene complexes" *Polyhedron* **2017**, *137*, 296–305.
2. Takaki, D.; Ogata, K.; Kurihara, Y.; Ueda, K.; Hashimoto, T.; Yamaguchi, Y. "Synthesis and reactivity of [M( $\eta^3$ -allyl)( $\eta^2$ -amidinato)(CO)<sub>2</sub>(phosphonium ylide)] (M = Mo, W): Investigation of the ligand properties of phosphonium ylides" *Inorganica Chimica Acta* **2018**, *471*, 310–315.
3. Hashimoto, T.; Asano, E.; Kurisu, N.; Yamaguchi, Y., "Biaryl Coupling Reaction of Haloarenes with Grignard Reagents Using Nickel Pincer Complexes" *64th Symposium on Organometallic Chemistry, Japan*, P2-55, Sep. 8, 2017, Sendai.

## シクロパラフェニレンの電子構造の解明と物質創製

内山真伸 東京大学大学院薬学系研究科

【目的】シクロパラフェニレンはアームチェア型カーボンナノチューブの最小構成単位であり、ベンゼン環に囲まれた空間によってゲストを取り込むホストとして働くなど様々な機能創発が期待されている。本研究ではシクロパラフェニレン（中性種、ラジカルカチオン、ジカチオン）の電子構造を分光学的手法・計算化学的手法を用いて明らかにし、機能性物質を開発するための指針を得ることを目的とした。昨年度までの共同研究によって、シクロパラフェニレンのジカチオン ( $[n]\text{CPP}^{2+}$ ,  $n = 5-9$ ) がカーボンナノチューブと同様に近赤外領域での蛍光を示すことなどを明らかにしてきた。今年度はシクロパラフェニレンジカチオンの近赤外蛍光の量子収率を測定し、励起状態について量子化学計算を行うことで、環サイズと蛍光特性の関係性を解析した。

【実験方法】シクロパラフェニレンジカチオンは共同研究者が開発した方法 (S. Yamago, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 338.) を参考にして調製した。得られたジカチオンのジクロロメタン溶液の発光スペクトルは、分光蛍光光度計を用いてアルゴン雰囲気下で測定した。蛍光量子収率はテトラ-*tert*-ブチルナフタロシアニンを標準物質として相対法より算出した。密度汎関数法を用いて最低励起一重項状態の構造最適化計算を行い、時間依存密度汎関数法を用いて理論蛍光スペクトルを計算した。

【結果と考察】シクロパラフェニレンジカチオン ( $[n]\text{CPP}^{2+}$ ,  $n = 5-8$ ) の蛍光量子収率を測定したところ、 $[6]\text{CPP}^{2+}$  の量子収率 ( $\Phi_f = 1.8\%$ ) が最も高く、他のサイズのジカチオンの量子収率は、 $3.5 \times 10^{-2}\%$  ( $[5]\text{CPP}^{2+}$ )、 $1.9 \times 10^{-1}\%$  ( $[7]\text{CPP}^{2+}$ )、 $7.7 \times 10^{-3}\%$  ( $[8]\text{CPP}^{2+}$ ) となった。各ジカチオンの最低励起一重項状態の最適化構造を用いて理論蛍光スペクトルを計算したところ、環のサイズが小さくなると電気双極子禁制遷移の性質が強くなり、振動子強度が小さくなることが明らかとなった。一方、環のサイズが大きくなると蛍光波長が長波長シフトし、最低励起一重項状態と基底状態のエネルギー差が小さくなるため無輻射失活が促進される。これらの電気双極子禁制の性質と無輻射失活の促進の性質のバランスにより、シクロパラフェニレンジカチオンの量子収率は  $[6]\text{CPP}^{2+}$  で最も高くなったと考えられる。

## 【成果報告】

- (1) “シクロパラフェニレンのナノリング構造に基づく芳香族性”，増本 優衣，鳥海 尚之，茅原 栄一，山子 茂，村中 厚哉，内山 真伸，第111回有機合成シンポジウム2017年【春】，2017年6月8-9日，岡山。
- (2) “シクロパラフェニレンにおける光学特性と面内芳香族性”，増本 優衣，鳥海 尚之，茅原 栄一，山子 茂，村中 厚哉，内山 真伸，第43回反応と合成の進歩シンポジウム，2017年11月6-7日，富山。

## 次数相関のある複雑ネットワークの解析

竹本和広 九州工業大学大学院情報工学研究院

### 研究目的

生体ネットワークを含む実際のネットワークの多くは、次数分布のべき乗則(スケールフリー性)という性質を持つと報告されている。さらにスケールフリー性に加え、次数が似ている頂点どうしが接続する割合が高いという正の次数相関、もしくは、次数の異なる頂点どうしが接続する割合が高いという負の次数相関のいずれかの相関を持つ場合が多いことが報告されている。最近、研究代表者と共同研究者は次数相関を持つ複雑ネットワークを解析するための新たな数理的手法を開発した (Takemoto & Akutsu, PLoS ONE, 11:e0157868, 2016)。この解析手法は、ネットワークを正則性を持つ部分グラフ群に分割し、各部分グラフにおいて特徴量を求め、最後にそれらを統合してネットワーク全体に対する特徴量を得るというものである。この結果を用いて次数相関を持つスケールフリーネットワークやランダムネットワークについて最小支配集合のサイズを理論的に見積もる手法を開発し、シミュレーション解析によりその有効性を確認した。本研究では、最小支配集合以外のグラフ理論的特徴量の解析に適用できるようにこの方法論を発展させるとともに、実際の生体ネットワークの解析への適用を試みる。

### 検討内容

今年度は次数相関を持つネットワークとネットワークのクラスターのサイズや個数の分布との関係性について検討を行った。しかしながら、具体的な成果が出るには至らず現在も検討中である。一方、研究目的とは少し離れるが、オーストラリアの研究者らとも共同して、タンパク質における触媒活性部位の配列および立体構造データからの予測法について研究を行った[1]。タンパク質の中には酵素、つまり生体内化学反応の触媒として機能するものが数多くあり、これまでに各タンパク質の酵素活性に関して多くの研究が行われてきた。しかしながら、触媒活性部位が不明なものも数多く残されている。そこで、対象タンパク質の配列情報および立体構造情報から Random Forest という機械学習手法を用いて触媒活性部位を推定する手法を開発した。特に立体構造データをネットワーク形式に変換し、そこから得た次数、betweenness、固有ベクトル、クラスター係数など様々なネットワーク特徴量も予測に利用している点が本研究の特徴の一つとなっている。さらに、近隣のアミノ酸残基が活性部位に大きく関与するとの考えに基づき、ネットワークにおける近隣頂点に関する性質を取り込んだ特徴量を新たに定義し活用している点も重要な特徴の一つとなっている。ベンチマークデータを用いて既存手法との比較を行った結果、同等以上の予測精度を持つことを確認することができた。

### 発表論文

[1] J. Song, F. Li, K. Takemoto, G. HaHaffari, T. Akutsu, K-C. Chou, and G. I. Webb. PREvalL, an integrative approach for inferring catalytic residues using sequence, structural, and network features in a machine-learning framework. *Journal of Theoretical Biology*, 443, 125-137, 2018.

## 最小支配集合による複雑ネットワークの制御と解析

ホセ ナチュエル 東邦大学理学部情報科学科

**研究目的：**タンパク質相互作用ネットワーク、遺伝子制御ネットワーク、代謝ネットワークなどの生物情報ネットワークの多くはランダムネットワークとは異なり、次数分布のべき乗則（スケールフリー性）という性質を持つと報告されている。これまで、代表研究者と共同研究者らはこれらのスケールフリー性を持つ複雑ネットワークについて、柔軟な生成モデル、タンパク質相互作用ネットワークの生成モデル、グラフの変換に伴うスケールフリー性の変換則など、様々な研究を行ってきた。近年はその制御を中心に共同研究を行い、グラフ理論における支配集合を用いたネットワーク制御のモデル化とその理論解析と拡張について研究を行ってきた。本研究においては、支配集合に基づく制御を更に発展させ、有向ネットワークにおける支配集合についての理論解析、シミュレーション解析、データベース解析を行う。さらに、複数のネットワークからなる多層ネットワークについても、これまでの理論や手法の拡張を試みる。

**検討内容・成果：**有向ネットワークに対する全ての最小支配集合に含まれる頂点は必須頂点と呼ばれる。この必須頂点を高速に同定するために新規のアルゴリズムを開発した。この研究の特徴は、必須頂点、もしくは、冗長となる頂点を同定するための規則を理論的に導き、アルゴリズムにおいてはその規則を繰り返し適用することによりネットワークのサイズを大きく縮小し、その後は以前に我々が適用した整数計画法に基づく計算手法を適用するというものである。その結果、以前に開発したアルゴリズムと比較して最大で 176 倍の高速化を達成し、65,000 頂点からなる大規模ネットワークに対して必須頂点を計算することが可能となった。このアルゴリズムを 70 種の植物の代謝ネットワーク、および、3 種類の生物のシグナル伝達パスウェイに適用した結果、必須頂点は生物学的に重要な頂点になる傾向が高いことなどが見出された。

一方、多層ネットワークに関する研究として、ncRNA（ノンコーディング RNA）と疾患の関係を予測するための新規手法を開発した。以前より ncRNA、対象遺伝子、疾患の三種類の頂点からなる三層のネットワークを用いる予測方法が提案されていたが、それに ncRNA および対象遺伝子の配列情報をカーネル関数を通じて加味した予測手法を開発した。その結果、予測精度を大きく向上させることができた。さらに予測された 23 個の関係性について文献による調査を行った結果、その多くが生物学的に妥当なものであることが示唆された。本研究により多層ネットワークの予測に関する有用性を示すことができたが、当初の目的である制御に関する有用性も示す必要があり、現在、継続して研究を進めている。

### 発表論文

- [1] Masayuki Ishitsuka, Tatsuya Akutsu, Jose C. Nacher: Critical controllability analysis of directed biological networks using efficient graph reduction, *Scientific Reports*, 7:14361, 2017.
- [2] Takuya Mori, Hayliang Ngouv, Morihiro Hayashida, Tatsuya Akutsu, Jose C. Nacher: ncRNA-disease association prediction based on sequence information and tripartite network, *BMC Systems Biology*, in press.

## 日本の温泉水から分離した新たな大型 DNA ウイルスのゲノム解析研究

武村政春 東京理科大学

【目的】研究代表者は最近、北海道にある温泉の水から、アカントアメーバに感染する新規巨大ウイルスの分離に成功した。電子顕微鏡解析を主とするこれまでの形態学的見地からは、これまでに報告されている巨大ウイルスとは異なるウイルスである可能性が高くなっている。そこで本研究では、この新規ウイルスの全ゲノム解析を、化学研究所・緒方博之教授を共同研究者、同大学院生・吉川元貴氏を研究協力者とした共同研究として行い、その帰属を特定することを目的とした。

【実験方法】温泉水から分離した新規巨大ウイルス *Acanthamoeba castellanii medusavirus* (*Medusavirus*) を、アカントアメーバを宿主として培養し、大量に増殖させた後、NucleoSpin® Tissue XS (Macherey-Nagel GmbH and Co. KG) を用いてゲノム DNA を抽出、精製した。PacBio RS II システムを利用して全ゲノムシーケンスを行い、Canu アセンブラによりアセンブルを行った。遺伝子予測は GeneMark により行った。さらに、*Medusavirus* 粒子からタンパク質を抽出し、LC-MS/MS によりプロテオーム解析を行った。

【実験結果】*Medusavirus* ゲノムは、全長が 381,277 bp (G + C = 61.7%) の直鎖状二本鎖 DNA ゲノムであることが明らかとなった。また、443 個のタンパク質遺伝子が予測され、そのうちいくつかの遺伝子にはイントロンが含まれていた。NCVOG (nucleo-cytoplasmic large DNA virus orthologous genes) で分類されている遺伝子を 16 個同定することができたことから、*Medusavirus* が NCLDV (nucleo-cytoplasmic large DNA virus) に属する巨大ウイルスであることが示唆された。B 型 DNA ポリメラーゼ、MCP (major capsid protein)、DNA packaging ATPase などの主要遺伝子の分子系統解析により、*Medusavirus* が他の NCLDV ファミリーと進化的に極めて遠い関係にあることが示唆された。さらに *Medusavirus* ゲノムには、ヒストン遺伝子と予測される遺伝子が、真核生物と同じ 5 個存在することが示唆された。*Medusavirus* 粒子のプロテオーム解析により、このうち 4 個のヒストンタンパク質 (H2A、H2B、H3、H4) が粒子内に存在していることも示唆された。

【考察】アメーバゲノムの配列解析において、Maumus & Blanc (2016) は、これまでに知られている巨大ウイルス以外に、アメーバゲノムとの間で遺伝子水平移動を起こした未発見の巨大ウイルスファミリーが存在することを予測していたが、本研究における MCP、DNA packaging ATPase 遺伝子の分子系統解析により、*Medusavirus* がその未発見の巨大ウイルスである可能性が示唆された。またヒストン遺伝子を 5 種類持つこと、B 型 DNA ポリメラーゼ遺伝子が真核生物の DNA ポリメラーゼ  $\delta$  遺伝子と極めて近縁であることから、*Medusavirus* がこれまでの巨大ウイルスとは異なり、宿主であるアメーバの細胞核と、密接な機能的関連を持つことが示唆された。

## 【成果報告】

1. ○武村政春, 吉川元貴, Chihong Song, 望月智弘, Romain Blanc-Mathieu, 村田和義, 緒方博之. 温泉の底質泥から分離した新規巨大ウイルスは新たな NCLDV ファミリーを形成する. 第 65 回日本ウイルス学会学術集会, 大阪, 2017.10.24.-26.
2. ○武村政春, 吉川元貴, Chihong Song, 望月智弘, Romain Blanc-Mathieu, 村田和義, 緒方博之. 温泉の底質泥から分離した新規巨大ウイルス *Acanthamoeba castellanii medusavirus* の形態学的・ゲノム科学的研究. 2017 年度生命科学系学会合同年次大会ワークショップ「巨大ウイルス研究の朝 (あした)」, 神戸, 2017.12.6.

## 赤潮頻発性閉鎖海域における巨大ウイルス探索： dsDNA ウイルス進化を巡る新仮説構築に向けて

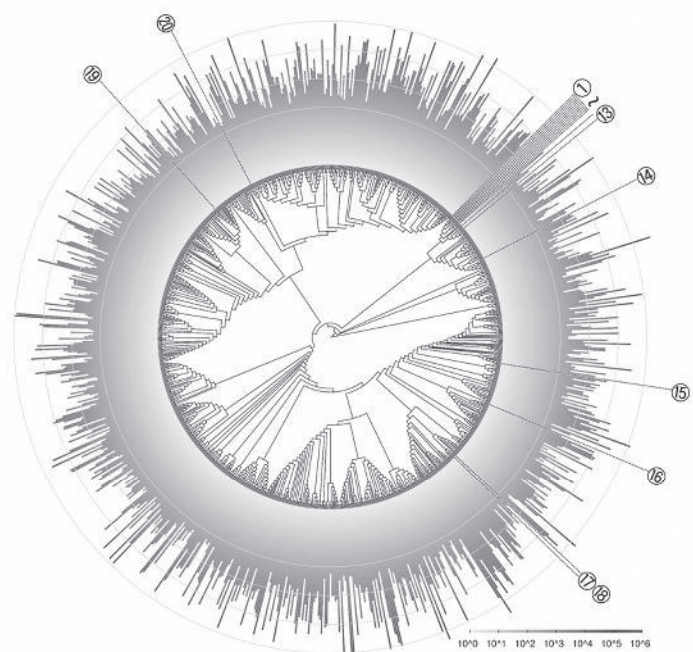
長崎慶三 高知大学農林海洋科学部

近年の海洋微生物学研究から、メガウイルス科に属する海洋巨大ウイルスが、海洋環境で重要な生態学的役割を担っていることが明らかになりつつある。本共同利用研究は、巨大ウイルスの必須遺伝子（DNA ポリメラーゼ遺伝子）の保存的領域を対象としたメタバーコーディングを実施することで、赤潮などの巨大な生物学的イベントの中で巨大ウイルスが果たす役割について考察することを目的として行われた。本研究を推進する上で不可欠なウイルスの進化系統解析ならびにゲノムインフォマティクスについては、化研の緒方研究室が担当した。また、調査フィールドとしては、年間を通して複数種の赤潮が頻発する閉鎖的内湾である高知県浦ノ内湾を対象とし、長崎研究室が現場調査を担当することとした。

本年度は、研究代表者らが浦ノ内湾での定期的サンプリングを 20 回実施し、巨大ウイルスを含む水柱サンプルを採取した。また一部のサンプルについて DNA の抽出を完了した。浦ノ内湾サンプルを利用した巨大ウイルスメタバーコーディングについては、今後進めていく予定である。今年度は、大阪湾で採取した予備試料に関してメタバーコーディングを試み、1 サンプル中に数千種以上の巨大ウイルスが存在することを明らかにした（図）。メタバーコードを解析するためのバイオインフォマティクスパイプラインに関しても緒方研究室が開発を完了した。同時に、PCR の回数を減らして実験作業を効率化するため、異なるプライマーを組み合わせる手法に関して検討を行い、効率化に成功した。これら予備的解析に関する論文は現在執筆中である。

研究会議を、平成 29 年 5 月および平成 30 年 2 月に京都で行った。また 6 月の高知県浦ノ内湾でのサンプル採取には、京都大学からの教員、学生も参加し、研究代表者からサンプリングの指導を受けるとともに、今後の赤潮期間集中調査に向けたプランニングを行った。

今後の共同研究の継続により、未だ詳細が明らかにされていない赤潮とウイルスの関係性について新たな知見が得られ、新種の藻類感染性ウイルスが多数発見されるものと期待できる。



①: Megavirus-chilensis ⑥: Moutouvirus-monve ⑪: Mimivirus-terra2 ⑭: CeV  
 ②: Megavirus-iba ⑦: Moutouvirus-M10A ⑫: CTV1 ⑮: OLPV2  
 ③: Megavirus-courdo7 ⑧: Mimivirus-pointerouge1 ⑬: KNV1 ⑯: OLPV1  
 ④: Megavirus-bus ⑨: Hirudovirus-Sangsue ⑩: CroV ⑰: PoV  
 ⑤: Moutouvirus-ochan ⑫: APMV ⑬: PgV ⑱: AaV

図：メタバーコーディングによって明らかになった、大阪湾試料中におけるメガウイルス科ウイルスの多様性。



## MAPLE と GENIES を組み合わせたゲノム・メタゲノム配列からの 新たな代謝機能予測法

高見英人 海洋研究開発機構海底資源研究開発センター

(目的) 研究代表者らが、化研分野選択型共同研究の支援を受けて開発した MAPLE は、KEGG 機能モジュールに対する充足率(%)と充足率を統計的に再評価する  $Q$  値から代謝パスウェイの有無を評価するシステムである。しかし、モジュールが不完全な場合、既知パスウェイ以外を有する可能性も無視できないが、MAPLE では新規パスウェイの可能性の示唆に留まっている。一方、同様に公開されている GENIES は、ゲノム既知の生物種に関する複数の情報(遺伝子発現、系統プロファイル等)を統合して遺伝子機能を推測するシステムである。そこで、これら 2 つのシステムを組み合わせた新たな代謝機能予測法を考案し、未培養菌のゲノムやメタゲノムで不完全となるパスウェイを完成する候補遺伝子、代替パスウェイの予測を可能とすることが本研究の目的である。

(方法) *Lysobacter enzymogenes* M497-1 は溶菌酵素生産菌で、更なる有効活用を目指し、RNA Seq.のデータを基に遺伝子発現プロファイルが得られている。また、近縁 *Lysobacter* 属のゲノム配列も複数決定されていることから、MAPLE を用いた近縁種間の比較ゲノム機能解析が可能である。そこで、まず、MAPLE を用いて *L. enzymogenes* M497-1 及び近縁菌の代謝ポテンシャルを解析し、M497-1 及び近縁菌に共通して不完全な機能モジュールや M497-1 では不完全だが、近縁菌では完成された機能モジュールを抽出する。モジュールを構成する遺伝子の系統プロファイルやゲノム上の位置関係、また M497-1 の遺伝子発現プロファイルの情報をマトリックス化して、GENIES で解析し、不完全な部分に相当する酵素遺伝子候補を推定する。

### (結果及び考察)

*L. enzymogenes* M497-1 の代謝ポテンシャルを解析し充足率が 100% に満たないモジュールをリストアップしたところ、充足率が 80% 以上かつ  $Q$  値が 0.5 以下のものは 14 個であった。このうち、近縁 *Lysobacter* 属で充足率が 100% のものは Ornithine biosynthesis (M00028)のみであった。そこで、このモジュールの抜けの部分 (アミノ酸 N-アセチル転移酵素) に対応する遺伝子が GENIES の結果に含まれているか確認したところ、LEN\_3144 が候補に含まれていた。アミノ酸配列やゲノム上の位置などをさらに調べたところ、この酵素遺伝子の候補として適当であることが判明した。逆に、近縁 *Lysobacter* でこの酵素に割り当てられている遺伝子が、実際には LEN\_3144 のオーソログではなく、近縁 *Lysobacter* の機能割り当ての見直しが必要であることも判明した。今後は、他のモジュールも解析し、GENIES の使い勝手や利用する情報の選択も含めたワークフローを確立する予定。

### (成果報告)

- ・ 五斗進、ゲノムとパスウェイデータベースに基づくメタゲノムの機能アノテーション、環境微生物系学会合同大会 2017、2017 年 8 月 31 日、東北大学 (招待講演)
- ・ 高見英人、機能からマイクロバイオーームを見る。シンポジウム 10:ヒトマイクロバイオーーム メタ 16S 解析から機能メタゲノミクスへの新展開、日本感染症学会 西日本、中日本学術集会、2017 年 10 月 28 日、長崎ブリックホール (招待講演)

## Machine Learning Based on Sparsity Regularization with Auxiliary Genomic Information

Motoki Shiga Gifu University

Recent developments of measurement technologies on molecular biology data such as DNA sequences, protein structures and metabolites have enabled us to profile each cell line or individual patient. Along with these developments, a lot of biological and molecular knowledge has been accumulated into databases and they can be used as auxiliary information to improve performance of biological data analysis. This year our collaborative project focused on a multi-dimensional sparse array data (or a tensor data) and developed tensor analysis methods for drug combination analysis and gene expression analysis.

Targeted and personalized treatments are important for cancer research because the innate of tumor and acquired resistance to a given therapy are essentially different for each patient. Thus, a given therapy for common patients is ineffective for a cancer treatment. Against this problem, cancer researchers have been actively investigating relationships between effectiveness of drugs and genomic profiles of tumor cells. Furthermore, considering the synergy effect of drug combinations is one of active researches because it has the potential to increase anti-tumor potency without increasing toxicity [1]. In this case, a synergy effect prediction based on statistical machine learning is necessary because the exhaustive experiments are much more difficult than investigating single drugs. In this problem setting, datasets are given by three-dimensional array (a three-mode tensor) and auxiliary information of small molecules and cell lines. To integrate these datasets to improve analysis performance, we developed a Bayesian personalized ranking method with a factorization machine model. An advantage of this approach is that it can suggested ranking of preferable drugs (items) for each person (or each cell line), thus it is suitable to the situation of personalized medicine. We evaluated our developed method using a large scale famous dataset on a recommendation task. The experimental result indicates that our personalized ranking method outperforms the existing methods such as an original factorization model and a matrix factorization. For future works, we will evaluate our current method for biological datasets and adjust our model for the task. Another future work is improvement of the computational cost. Same as the original model, our model for Bayesian personalized ranking requires an iterative nonlinear parameter optimization such as gradient descend, which requires a lot of initializations. Reducing the computation cost is necessary to analyze large scale biological datasets.

[1] L. He, E. Leppäaho, M. Shiga, *et al.*, *The 9th Annual RECOMB/ISCB Conference on Regulatory and Systems Genomics, with DREAM Challenges & Cytoscape Workshop*, Phoenix, AZ, November 6–9, 2016.

## 統計的機械学習による効率的な分子ネットワーク解析法

茅野光範 帯広畜産大学グローバルアグロメディシン研究センター

本研究では、統計的機械学習の観点から、遺伝子ネットワークの推定や実験条件（健常者と患者等）によるネットワーク構造が異なる遺伝子、つまり、遺伝子の相関ネットワークの case/control による差分解析に必要となる効率的な機械学習・統計学的解析方法を提案する。

まず、問題を明らかにする。図 1 は、5 つの遺伝子 A-E の発現量のうち 2 つの遺伝子の散布図（図 1 左）、全ての 5 遺伝子の発現量のヒートマップである。図 1 において、Sample 1-50（例えば、健常者）では、遺伝子群 A-E の任意の対は互いに相関している（図 1 左の×印）が、Sample 51-100（例えば、がん患者）では、遺伝子群は互いに相関が無く、ランダムに発現している（図 1 左の◆印）。いくつかの遺伝子が互いに相関している（Sample 1-50）。Sample 51-100 では、この相関構造が崩壊しており、すなわち、これらの遺伝子機能が、がんなどにより崩壊していることを意味する。本研究では、このような相関変化をもつ遺伝子群を効率的に検出するための機械学習・統計的な解析方法を提案する。

前年度は手法の提案と数値実験による提案手法の評価を行った。今年度は、公共の遺伝子発現データ（Gene Expression Omnibus ; GEO から入手した延べ約 100 万個の遺伝子群）に提案手法を適用し、生物学的に意義のある遺伝子群が検出出来ることを確認した。現在、これらの成果を元に研究代表者と共同研究者との共著論文を執筆中である。今後、グラフネットワーク理論（馬見塚教授、Nguyen 助教、山田助教）、計算機統計学（Wicker 教授）、アルゴリズムやマイニング理論（中村教授、瀧川准教授）を駆使した機械学習・統計学的な分子ネットワーク解析法の提案が考えられ、また、これらの解析法の具体的な生命科学現象への応用が課題である。

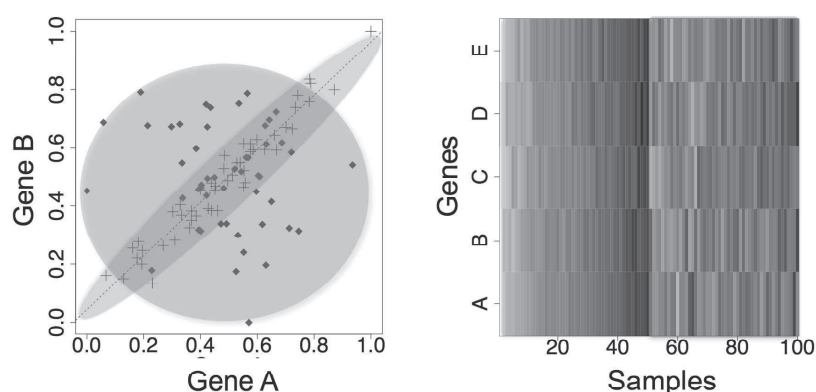


図 1 case/control により相関構造が変化する遺伝子対 A, B (左) と、同様な相関構造変化を持つ遺伝子群 A-E のヒートマップ (右。濃いほど発現量が高い)。遺伝子 A-E の中から任意の対をとると左図のような相関構造の変化が見られる。[Kayano M., Shiga M. and Mamitsuka H., IEEE/ACM Trans.

Comp. Biol. Bioinform., 11(1): 154-167, 2014 より転載]

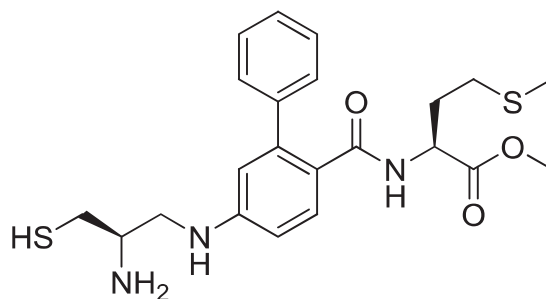
## 細胞透過性ペプチドによるたんぱく質間相互作用阻害剤の 細胞内デリバリ

大神田淳子 信州大学学術研究院農学系

たんぱく質間相互作用(PPIs)に対しては未開拓な薬剤標的の宝庫として期待が寄せられている。申請者はこれまでに、中分子を基盤とする PPI 阻害剤を種々開発してきたが、大きな分子サイズゆえの細胞膜透過性の低さが課題となっていた。本研究では、化学研究所の二木教授の開発した新規細胞透過ペプチド DPA-R8 とモデル中分子 FTI277<sup>1,2)</sup>を融合し、細胞内 PPIs に対する阻害活性の評価を通してこのアプローチの有効性を確認した。

脂質 - ペプチド間の相互作用に着目し設計した DPA-R8 は、金属と錯体を形成して直接膜透過の経路で高効率に細胞内に移行した。膜透過効率は、用いる金属によって大きく異なっており、Ni(II)を加えた場合に DPA-R8 は最も効率よく細胞内に取り込まれた。共存する金属の種類によって脂質膜と DPA-R8 の親和性に差があったことから、金属イオンと脂質膜との親和性が細胞内移行の効率に関わっている可能性が示された。

上記により DPA-R8 が効率的に細胞膜を透過することを確認できたので、次にこれを生理活性物質の細胞内導入に応用するため、DPA-R8 の C 末端に FTI277 を結合した DPA-R8-FTI277 を合成し、細胞内送達を試みた。FTI277 はファルネシルトランスフェラーゼに結合し、細胞内分子のファルネシル化を阻害する小分子である。本実験では、ファルネシルトランスフェラーゼの基質であるタンパク質 HDJ-2 のファルネシル化の阻害をウェスタンブロットによって検出することでペプチドの細胞内移行を確認した。結果、DPA-R8-FTI277 を Ni(II)または Co(II)存在下で細胞に処理すると、ファルネシル化が阻害された。ファルネシル化阻害効率は、FTI277 が 48 h のインキュベートによって細胞内に受動拡散した場合には及ばなかった。一方、FTI277 を DPA-R8-FTI277 と同様に 15 min 処理した場合と比較すると、DPA-R8-FTI277 を用いた場合は阻害効率が高かった。この結果から、DPA-R8 は金属イオン存在下で、短時間で高効率に生理活性物質を細胞内に送達し、送達された物質は活性を持つことが示された。今後、DPA-R8 を用いて小分子やペプチドなど様々な分子を直接膜透過によって細胞内に導入することで、細胞の機能を効率的に制御することができると期待する。



FTI277 の構造

1) J. Sun, M. A. Blaskovich, D. Knowles, Y. Qian, J. Ohkanda, B. D. Bailey, A. D. Hamilton, *Cancer Res.*, 1999, 59, 4919.

2) S. Machida, M. Tsubamoto, N. Kato, K. Harada, J. Ohkanda, *Bioorg. Med. Chem.*, 2013, 21, 4004.

## 高活性多足型構造核酸 (polypodna) 複合体の創出と細胞内送達

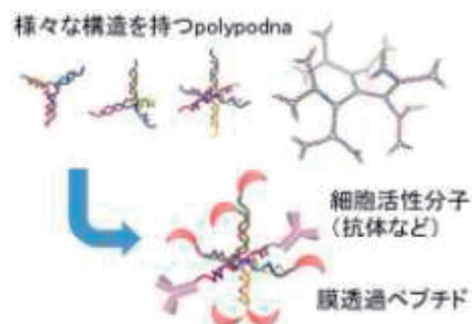
西川元也 東京理科大学薬学部

申請者らは、相補鎖と2重鎖を形成する核酸の機能を巧みに利用することで、天然には存在しないユニークな構造を有する多足型構造核酸 (polypodna) を構築することに成功した (ACS Nano, 2012)。これは、中心から複数の足 (pod) が突き出る形の分岐型 DNA であり、polypodna の連結により様々な立体構造を持つ DNA デンドリマーや DNA ハイドロゲルが構築可能である。高次構造設計における自由度・調製の容易さとも相まって、このような構造体はバイオ医薬品の革新的な細胞内送達系としての展開が期待されるが、細胞移行性の不十分さがその実用化を阻んでいる。

京都大学化学研究所の二木史朗教授は、ペプチド化学に基盤をおく細胞内送達系の開発に長年取り組んでおり、アルギニンペプチドの開発をはじめとする多くの実績とノウハウを有している。本研究では、polypodna の細胞内運搬体としての可能性を検討することを目的とし、polypodna と二木教授が開発したエンドソーム不安定化ペプチド L17E[2]とのハイブリッド体を構築し、その細胞内移行促進効果を評価した。

まず、L17E と4量体を形成する polypodna (tetrapodna) 構成オリゴ DNA (ODN) のハイブリッドを合成した。L17E のC末端にシステインを導入した L17E を Fmoc 固相合成にて作製後、これにアルキンを導入した。これと、末端アジド修飾を持つ tetrapodna 構成 ODN とをクリック反応で連結した。反応は容易に進行し、目的の質量を有する L17E-ODN が得られたことを MALDI-TOFMS で確認した。tetrapodna 構成 ODN-L17E 架橋体は設計通り水中で4量体をとっていることがゲル電気泳動から示唆された。

エンドソームマーカーとして使用される蛍光標識 10 kDa デキストランと L17E 提示 tetrapodna (tetrapodna-L17E) を HeLa 細胞に共投与し、エンドソームにトラップされドット状に観察されていた蛍光の細胞質への拡散を確認することでエンドソーム不安定化能を評価した。tetrapodna-L17E を投与した細胞のうち約 10% で細胞全体に広がったデキストランのシグナルが観察され、エンドソーム不安定化能を有することが確認された。しかし、L17E を単独で投与した場合に較べてこの効果は低く、今後、更なる設計の検討が必要であることが分かった。



Polypodna のハイブリッド化による高機能化

[1] Mohri K, Nishikawa M, Takahashi N, Shiomi T, Matsuoka N, Ogawa K, Endo M, Hidaka K, Sugiyama H, Takahashi Y, Takakura Y. *ACS Nano*, **2012**, *6*, 5931-5940.

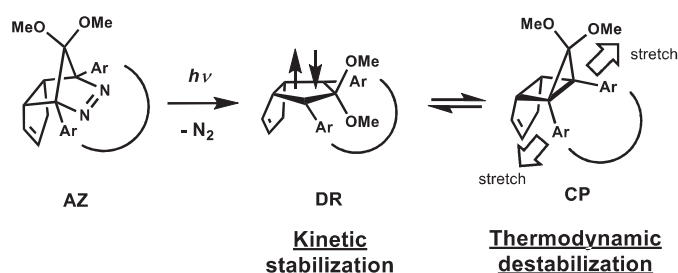
[2] Akishiba M, Takeuchi T, Kawaguchi Y, Sakamoto K, Yu HH, Nakase I, Takatani-Nakase T, Madani F, Gräslund A, Futaki S. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 751-761.

## マクロ環骨格内に導入した開殻系分子の化学

安倍学 広島大学大学院理学研究科

局在化一重項ジラジカルは結合のホモリシス過程やアゾ化合物の光脱窒素反応により生じ、反応中間体の観点から重要な化学種である。しかしながら、一般的にジラジカルは反応性が高く、短寿命であることが原因でこれまで実験的研究が困難とされている。当研究室では、シクロペンタン-1,3-ジラジカルの2位の置換基効果によりジラジカルのスピン制御を可能にし、電子効果や立体効果を利用することで局在化一重項ジラジカルの長寿命化に成功している<sup>1),2)</sup>。

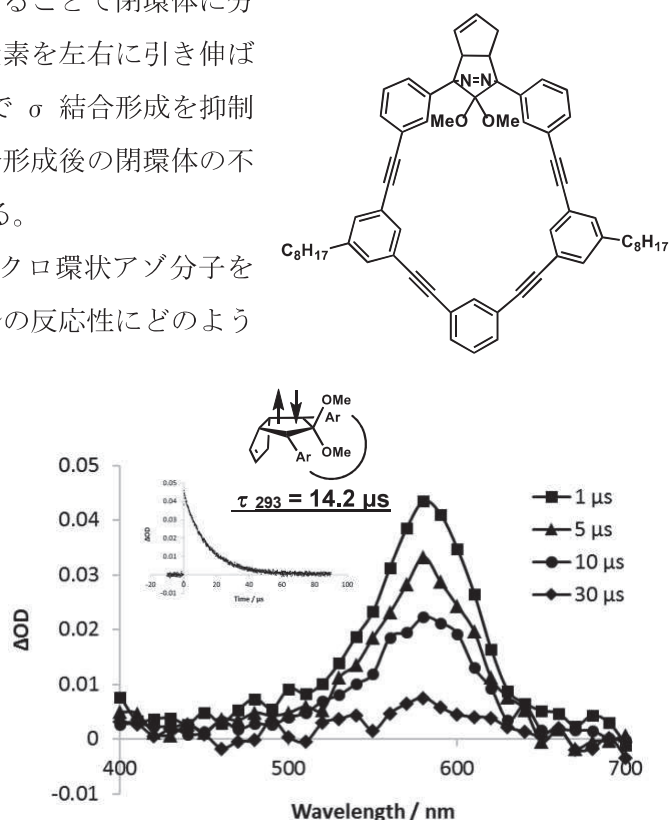
本研究では、一重項ジラジカルの新しい長寿命化の手法であるマクロ環骨格の分子歪みを利用する“ストレッチ効果”<sup>3)</sup>を実験的に検証する。通常、ジラジカルは直ちに  $\sigma$  結合を形成し、安定な閉環体を生



成するが、分子内にマクロ環状骨格を導入することで閉環体に分子歪みを発生させ、ジラジカルの発生する炭素を左右に引き伸ばしジラジカル同士の距離を大きくすることで  $\sigma$  結合形成を抑制し、ジラジカルを速度論的安定化および結合形成後の閉環体の不安定化とジラジカルの長寿命化が期待できる。

本研究ではジラジカルの前駆体であるマクロ環状アゾ分子を実際に合成し、ストレッチ効果がジラジカルの反応性にどのように及ぼすか実験的に検証した。

一重項ジラジカルの寿命に及ぼすマクロ環効果を検証するため、マクロ環状アゾ化合物の過渡吸収スペクトル測定をおこない、非環状一重項ジラジカルとの比較を行った。環状アゾ化合物に光照射すると、580 nm 付近に一重項ジラジカル由来の吸収を観測し、この吸収をモニターして寿命を算出した結果、14.2  $\mu$ s と算出された。非環状一重項ジラジカルの寿命は ns スケールであることが知られており、環状骨格を用いたストレッチ効果により一重項ジラジカルの寿命が  $\mu$ s スケールの寿命へと増大した。



1) Abe, M.; Je, J.; Mishima, M. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3808-3820.

2) Abe, M.; Akisaka, R. *Chem. Lett. Highlight Review.* **2017**, *46*, 1586-1592.

3) Abe, M.; Furunaga, H.; Ma, D.; Gagliardi, L.; Bodwell, G. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7612-7619.

## シクロパラフェニレンジカチオンの励起状態ダイナミクス

真嶋哲朗 大阪大学産業科学研究所

ベンゼン環がパラ位で環状に結合したシクロパラフェニレン(CPP, 図 1)は、アームチェアカーボンナノチューブの最小構成単位であることから、その物性と機能の解明が興味を集めている。研究代表者はこれまでに、化学研究所の山子教授のグループとの共同研究において、中性の CPP の光励起状態ダイナミクスを時間分解分光法により解明してきた。一方、最近、山子グループは CPP のジカチオン(CPP<sup>2+</sup>)の単離に成功し、これが面内芳香族性を持つ興味深い分子であることを明らかにした。そこで、本研究では CPP<sup>2+</sup>の励起状態ダイナミクスを検討することで、励起状態での構造変化について新たな知見を得たので報告する。<sup>1</sup>

山子グループがすでに開発している酸化反応を用いて化研の研究協力者らが CPP<sup>2+</sup>を合成し、研究代表者および阪大産研の研究協力者らが過渡吸収測定することで、励起状態ダイナミクスを検討した。図 2 に得られた過渡吸収を示す。すべての CPP<sup>2+</sup>は、励起直後に可視ならびに近赤外領域に吸収を示すことを確認した。その吸収ピークに相当するエネルギーは、繰り返し単位の逆数と直線関係にあることより、励起状態の非局在が確認された。また、励起状態寿命は環サイズが大きくなるほど短寿命化することを確認した。励起状態寿命は励起状態での構造緩和に影響されることより、時間依存密度汎関数法を用い励起状態の分子構造を検討したところ、励起状態の CPP<sup>2+</sup>は楕円状になることと、環サイズが小さいほど構造変化が顕著になることが示された。従って、環サイズの小さい CPP<sup>2+</sup>が長寿命であるのは、励起状態での著しい構造緩和と S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> エネルギー差が大きくなることで Franck-Condon 因子が小さくなるためと結論づけられた。

1) Fujitsuka, M.; Kayahara, E.; Yamago, S.; Majima, T. in preparation

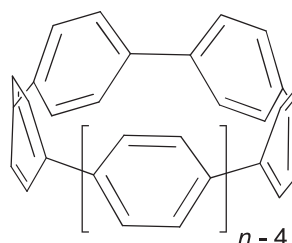
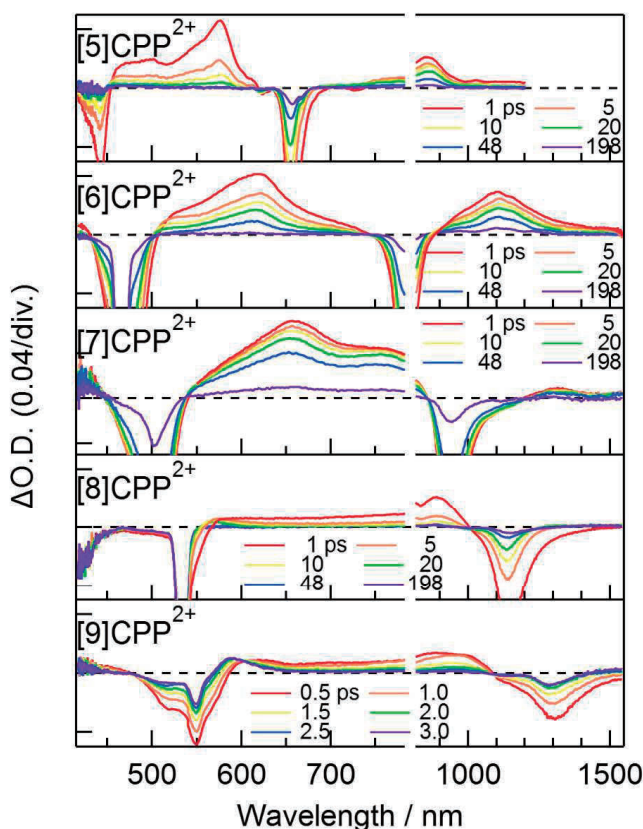


図 1. [n]CPP (n= 5-9)の分子構造

図 2. [n]CPP<sup>2+</sup>の過渡吸収スペクトル

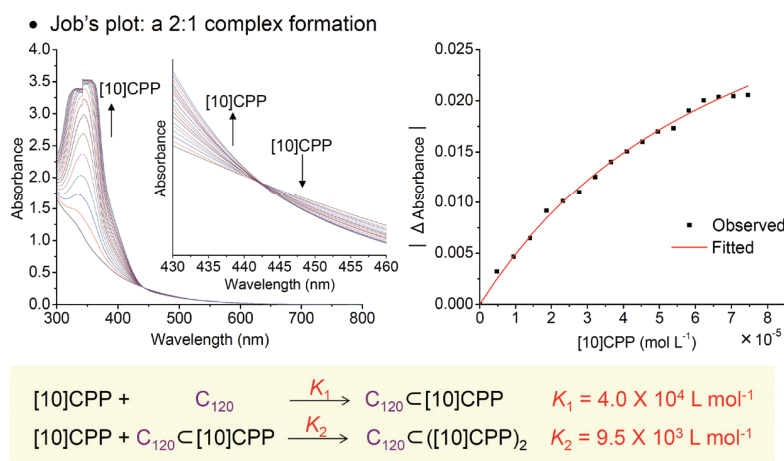
## シクロパラフェニレン—フラーレン誘導体のホスト—ゲスト化学

松尾豊 University of Science and Technology of China

【目的】研究代表者はこれまでに種々のフラーレン誘導体の合成とその物性の解明を行ってきた一方、共同研究者らはアームチェアカーボンナノチューブの環状最小構成単位であるシクロパラフェニレン（CPP）の合成とホスト—ゲスト化学などの機能開拓を行ってきた。本研究では、フラーレン誘導体と複数個の CPP 誘導体とのホスト—ゲスト相互作用を検討することで、新たな構造を持つホスト—ゲスト錯体の構築を図ると共に、そのホスト—ゲスト錯体を鍵とする変換反応を用い、チューブ状構造を持つ CPP オリゴマーの選択的な合成法への発展を図る。そのなかでも、研究代表者が溶液合成を初めて達成した、 $C_{60}$  の二量体 ( $C_{120}$ )<sup>1)</sup> をゲストとして用いる可能性について基礎的検討を行った。

【結果と考察】 [10]CPP と  $C_{120}$  とのホスト—ゲスト錯体の形成

$C_{60}$  の選択的ホストとなる [10]CPP を用い、 $C_{120}$  との *o*-ジクロロベンゼン中での錯形成について UV-vis 吸収を用いた滴定実験を行った。その結果、Job プロットより、生成する錯体における [10]CPP と  $C_{120}$  との量比が 2:1 であることが明らかになった。さらに、[10]CPP が  $C_{120}$  に対して段階的に錯形成を行うことを仮定して、吸収の変化から平衡定数を求めたところ、[10]CPP と  $C_{120}$  との錯形成による  $C_{120} \subset [10]CPP$  の生成反応の会合定数  $K_1 = 4.0 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$  (25 °C)、 $C_{120} \subset [10]CPP$  がさらにもう一分子の [10]CPP と錯形成して  $C_{120} \subset ([10]CPP)_2$  が生成する反応の会合定数  $K_2 = 9.5 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$  と求めた (図 1)。 $K_1$  は [10]CPP と  $C_{60}$  との会合定数よりも約 10 倍高いことは大変興味深い。

図 1. UV-vis による [10]CPP と  $C_{120}$  との滴定実験

【まとめ】 [10]CPP が  $C_{120}$  と 2:1 の錯形成を起こすことを明らかにした。今後、置換 [10]CPP を用いた検討を行うことで、CPP チューブの合成へと展開が可能であると考えている。

【参考文献】 1) Hashiguchi, M.; Inada, H.; Matsuo, Y. *Carbon* **2013**, *61*, 418.



## 新規機能性色素を指向したヘテロアズレンオリゴマーの創製

黒飛敬 久留米工業高等専門学校

### 【目的】

二次元 $\pi$ 共役系化合物であるポリアセンやポルフィリンは多彩な光学特性や酸化還元特性を有することが広く知られており、有機デバイスとして実用化されているものも多数存在する。これらの $\pi$ 共役分子は導電性を有し、様々な波長の光を吸収する特性を持つため、幅広いエネルギー帯の光を活用できる色素として注目を集めている。特に光電変換デバイスの光活性層において電子アクセプターであるフラレンとともに度々用いられる二次元 $\pi$ 共役化合物として、導電性ポリマーや機能性低分子などの開発が盛んに行なわれている。本研究では、光捕集能を改善した二次元 $\pi$ 共役分子を合成し、光電変換デバイスへの応用も視野に入れた革新的な機能性有機色素として展開することを目指す。具体的にはアズレン類を基本ユニットとした新たな機能性色素の創製を目的としている。

### 【実験方法】

今回はこれまでに検討してきたアズレン類とは異なり、アズレン骨格に1つまたは2つの窒素原子を導入したアザアズレン類を基本骨格として用い、窒素原子の近傍の活性な2位を反応点とすることで、合成効率の大幅な改善を試みた。実際には、1-アザアズレン及び1,3-ジアザアズレンの2-ヨード体を用いたヨード-メタル交換反応を検討し、求電子試薬との反応および分子間でのカップリング反応を試みた。各ヨード体の合成については、1-アザアズレンは既知の方法を用い、1,3-ジアザアズレンは新規に合成した。アルゴン雰囲気下 $-90^{\circ}\text{C}$ で、THF またはエーテル中にヨード体を溶かし、 $n\text{-BuLi}$  または Grignard 試薬 ( $\text{PhMgI}$ ,  $i\text{-PrMgBr}$ ) を加えた後、brine または  $\text{TMSCl}$  を加えて室温に戻した。

### 【結果と考察】

2-ヨード-1-アザアズレン誘導体と  $n\text{-BuLi}$  の反応では、ヨード-メタル交換反応は進行せず、アズレン環の4位へ  $n\text{-Bu}$  基が付加した4-ブチル-2-ヨード-1-アザアズレンのジヒドロ体を得られた。また、2-ヨード-1,3-ジアザアズレンと  $n\text{-BuLi}$  または  $i\text{-PrMgBr}$  の反応でも同様に、アズレン環の4位へのアルキル基導入が優先し、ヨード-メタル交換反応は進行しなかった。一方、1,3-ジアザアズレンと  $\text{PhMgI}$  との反応では、高極性の複雑な混合物を得られた。TOF-MS の測定によってこの混合物は1,3-ジアザアズレンオリゴマーであることが判明した。さらに、三量体及び四量体は末端の繋がった環状構造であることが示唆された。前述の様に、有機金属試薬との反応において、アズレン環の2位のヨード-メタル交換反応よりも4位への求核付加反応が優勢であるため、2位の金属化が起こった場合、分子間の2位と4位で結合した二量体が容易に生成するものと考えられる。その後、末端のヨード基が更に金属化されることで、多量化反応が進行しているものと推測される。今後、金属化反応について更に詳細な条件の検討を進めていく予定である。

### 【成果報告】

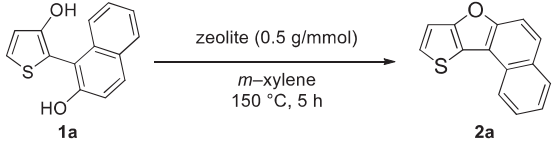
日本化学会第98春季年会「新規アザアズレン誘導体の合成と反応」(2018年3月22日予定)

脱水型縮環反応による  $\pi$  拡張チエノフラン誘導体の合成とその物性評価

菅誠治 岡山大学大学院自然科学研究科

チオフェン環とフラン環が縮環したチエノフラン骨格を含む  $\pi$  拡張チエノフラン誘導体は有機電界効果トランジスタの活物質等として利用可能であり、有用な化合物群であるが、様々な合成法が報告されているものの、いずれも多段階を要し、短工程で多様なチエノフラン骨格を作り分ける方法はなかった。本研究ではカップリング反応と脱水型縮環反応により短工程で  $\pi$  拡張チエノフラン誘導体を合成する手法の開発をめざした。まず、環化前駆体であるジヒドロキシナフチルチ

Table 1. ゼオライトを用いた脱水環化反応の条件検討

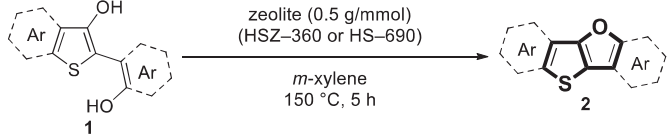


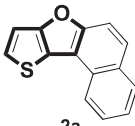
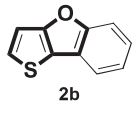
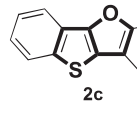
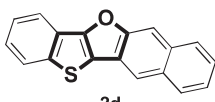
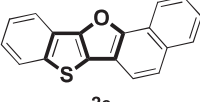
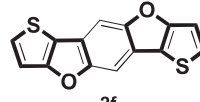
entry	zeolite	pore size (Å)	crystal type	silica/allumina	crystal size (μm)	cation type	yield (%) <sup>a</sup>
1	HS-320 (Wako)	9	Y	5.5	0.2–0.4	H	60
2	<b>HSZ-360 (Tosoh)</b>	<b>9</b>	<b>Y</b>	<b>15</b>	<b>0.2–0.4</b>	<b>H</b>	<b>78</b>
3	<b>HSZ-931 (Tosoh)</b>	<b>6.5</b>	<b>beta</b>	<b>28</b>	<b>0.5</b>	<b>H</b>	<b>84</b>
4	<b>HS-690 (Wako)</b>	<b>7</b>	<b>mordenite</b>	<b>240</b>	<b>0.1×0.5</b>	<b>H</b>	<b>84</b>
5	HS-341 (Wako)	9	Y	7	0.7–0.1	NH <sub>4</sub>	50
6	HS-320 (Wako)	9	Y	5.5	0.2–0.4	Na	5
7	HS-500 (Wako)	8	L	6.1	0.4	K	0
8	HS-642 (Wako)	7	mordenite	18	0.1×0.5	Na	0
9	HS-720 (Wako)	4.8	ferrierite	4.8	≤1	K	0

<sup>a</sup> Isolated yield.

オフエン **1a** をモデル基質に用いてゼオライトを用いた脱水環化の条件検討を行った (Table 1)。環化前駆体 **1a** に対し、種々のゼオライトを作用させたところ、強酸性ゼオライトである HSZ-360、HSZ-931、HS-690 を用いたときに高収率で目的物 **2a** が得られた (entries 2–4)。

上述の条件検討にて良い活性を示したゼオライト HSZ-360 及び HS-690 を用いて基質一般性の検討を行った (Table 2)。本反応は様々な環化前駆体が本反応に適用可能であり、従来方では合成困難な **2f** の様なチエノフラン骨格も容易に構築可能である。また、 $\pi$  拡張チエノフランが蛍光特性を示すことも分かった。現在、より  $\pi$  拡張した誘導体合成への応用とその半導体特性の解明を行なっている。

Table 2.  $\pi$  拡張チエノフランの合成


		
78% (HSZ-360) 84% (HS-690)	51% (HSZ-360) 79% (HS-690)	71% (HSZ-360) 80% (HS-690)
		
88% (HSZ-360) 85% (HS-690) $\lambda_{em} = 384 \text{ nm}, \Phi = 0.45$	93% (HSZ-360) 41% (HS-690) $\lambda_{em} = 373 \text{ nm}, \Phi = 0.13$	74% (HSZ-360) 0% (HS-690) $\lambda_{em} = 366 \text{ nm}, \Phi = 0.19$

<sup>a</sup> Isolated yield.

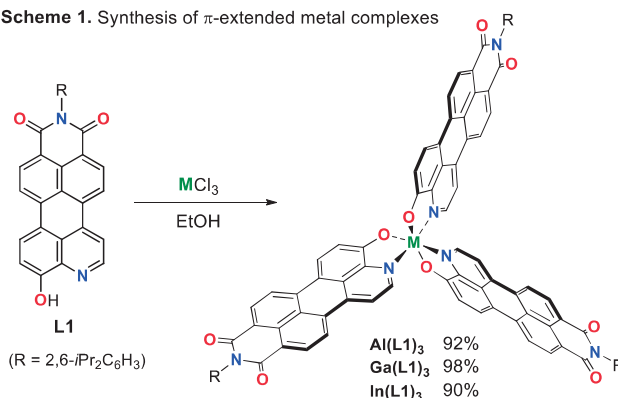
成果報告 (1) Mitsudo, K.; Tanaka, S.; Isobuchi, R.; Inada, T.; Mandai, H.; Korenaga, T.; Wakamiya, A.; Murata, Y.; Suga, S. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2564.

三次元  $\pi$  共役錯体の合成と有機半導体材料としての性能

村田理尚 大阪工業大学工学部

【目的】 近年、有機太陽電池や有機 EL などに用いられる電荷輸送性材料として、 $\pi$  共役系が三次元に広がった化合物の開発が注目されている。平面型の化合物は基板に対する face-on や edge-on 方向にのみ強い  $\pi$  スタックをもち、異方性の高い電荷移動を示すのに対して、三次元構造をもつ化合物は薄膜中においてあらゆる方向に分子間の接触をもつことにより、等方的な電荷移動の発現が可能である。 $\pi$  共役配位子を用いた金属錯体は、複雑な合成経路を必要とせずに三次元構造を構築できるアプローチとして有用である。例えば、8-キノリノールを配位子にもつアルミニウム錯体  $\text{Alq}_3$  はプロペラ型の三次元構造をもち、機能性材料として広く用いられている。本研究では、8-キノリノールの  $\pi$  共役系を拡張した配位子を用いて、高い電子輸送特性が期待される新しい三次元  $\pi$  共役錯体を合成することを目的とした。

【結果と考察】 我々の研究グループと化学研究所の共同研究者は、電子求引基であるイミド基を導入した  $\pi$  拡張型キノリノール配位子 **L1** の合成ルートを独自に開発し、合成した配位子を用いて、3つの配位子をもつアルミニウム錯体  $\text{Al(L1)}_3$  を濃青色固体として単離できることを見出している。そこで、 $\pi$  拡張型錯体における中心金属が、錯体の構造や光化学特性に及ぼす効果を明らかに

Scheme 1. Synthesis of  $\pi$ -extended metal complexes

にするため、配位子 **L1** を用いたガリウム錯体ならびにインジウム錯体の合成を検討した。その結果、金属塩化物を用いて、アルミニウム錯体の場合と同様の手法でガリウム錯体  $\text{Ga(L1)}_3$  およびインジウム錯体  $\text{In(L1)}_3$  を単離できることがわかった (Scheme 1)。<sup>1</sup>H NMR 測定の結果、 $\text{Al(L1)}_3$  と  $\text{Ga(L1)}_3$  は  $C_1$  対称の meridional 構造をとるのに対して、インジウム錯体  $\text{In(L1)}_3$  は  $C_3$  対称の facial 体として存在していることがわかった。この結果は、溶液中の錯体の立体構造を中心金属の種類により変えられることを示している。また、**L1** を配位子にもつ錯体に関して、ジクロロメタン中で紫外可視吸収測定を行うと、 $\text{Ga(L1)}_3$  ( $\lambda_{\text{max}} = 640 \text{ nm}$ ) と  $\text{In(L1)}_3$  ( $\lambda_{\text{max}} = 645 \text{ nm}$ ) の吸収極大は  $\text{Al(L1)}_3$  ( $\lambda_{\text{max}} = 634 \text{ nm}$ ) と比較してほぼ差がなく、吸収強度も同程度であった。すなわち、中心金属を変えることによる光吸収特性への影響は小さいことがわかった。中心金属による立体構造の違いを評価するため、DFT 計算を用いて  $\text{M(L1)}_3$  (M = Al, Ga, In) の meridional 体の最適化構造を求め、金属-配位子間の結合距離を見積もった結果、3つの配位子における酸素原子および窒素原子から中心金属の距離の平均は、周期が下の金属になるにしたがって長くなっているにもかかわらず、吸収極大はほぼ変化しないことが TD-DFT 計算により支持された。

【成果報告】 塚尾昌浩, 村田理尚, 若宮淳志, 村田靖次郎, 「 $\pi$  拡張型キノリノール配位子を用いた金属錯体の合成と性質」, 第 28 回基礎有機化学討論会, 九州大学, 9 月, 2017 年

## 非鉛ペロブスカイト太陽電池の探索と高効率有機ホール輸送層の開発

佐伯昭紀 大阪大学大学院工学研究科

近年の  $\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{MA}]\text{PbI}_3$  を用いたペロブスカイト太陽電池の発展は目覚ましいが、人体への安全性の問題や処理費用の改善には非鉛化が望ましい。 $\text{MASnI}_3$  や  $\text{CH}(\text{NH}_2)_2[\text{FA}]\text{PbI}_3$  に代表される Sn 系ペロブスカイトは非鉛材料として注目されており、理論計算では  $\text{MAPbI}_3$  に劣らないキャリア移動度が期待されるという報告もある。しかし、 $\text{Sn}^{2+}$  の  $\text{Sn}^{4+}$  への容易な酸化による素子性能の低下は本質的な問題である。最近では  $\text{SnF}_2$  添加や LT-VASP 法などの新プロセスにより一定の酸化抑制がなされたが、それでも変換効率は 6~9% 程度に留まっている。今後さらに素子性能を向上させるためにも、Sn 系ペロブスカイトの不透明な劣化機構を明らかにすることは不可欠である。そこで、本研究では光電子収量分光 (Photoelectron Yields Spectroscopy: PYS) と時間分解マイクロ波伝導度 (Time-Resolved Microwave Conductivity: TRMC) を用い、素子性能にクリティカルな要素であるエネルギー準位とキャリア移動度の大气曝露による変遷や  $\text{SnF}_2$  の効果について、“分”スケールで評価した<sup>[1]</sup>。

試料は  $\text{MASnI}_3$ ,  $\text{FASnI}_3$  それぞれ 20 mol%  $\text{SnF}_2$  添加有無のものを再沈法により作成し、分単位でサンプルを大気に曝しつつ測定を行った。なお、スズ前駆体 ( $\text{SnI}_2$ ) には再結晶で精製したものを使用している<sup>[2]</sup>。PYS 測定では、 $\text{SnF}_2$  の有無で多少変わるものの、全てのサンプルにおいて 5 分以上の大气曝露で価電子帯上端 (Valence Band Maxima: VBM) が深くなり、光電子収量が低下した (図 1)。また TRMC 測定では  $\text{MASnI}_3$  と  $\text{FASnI}_3$  で異なる劣化機構が見られ、特に  $\text{MASnI}_3$  では最初の 2 分程でシグナルが上昇し、次いで低下するという特異な挙動が見られた (図 2)。これは、粉末表面での  $\text{Sn}^{4+}$  を中心とする  $\text{MA}_2\text{SnI}_6$  相形成によるものと考えられる。別途作成した  $\text{MA}_2\text{SnI}_6$  の評価から、 $\text{MA}_2\text{SnI}_6$  の電荷キャリア移動度は高いが、バンドが深く電子トラップとなるため、素子性能の低下を引き起こすことが分かった。一方 FA 系では類似の結晶相生成は確認できなかった。PYS 法と TRMC 法を用いて、Sn 系ペロブスカイトの分スケールでの VBM および移動度の変化を観察した。 $\text{SnF}_2$  はサンプル作製初期の劣化は防ぐものの、その後の安定性にはあまり影響しない。また、 $\text{MASnI}_3$  では  $\text{MA}_2\text{SnI}_6$  の生成が観察され、深刻な電子トラップとなり得る。一方 FA 系ではそのような結晶相は見られず、より高い安定性があると期待できる。

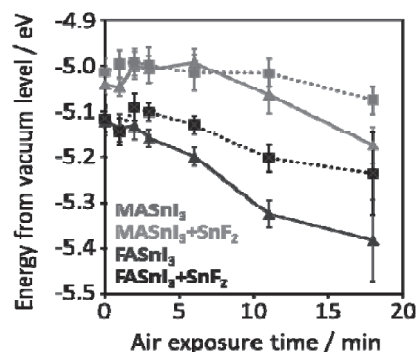


図 1. 大气曝露によるスズペロブスカイトの VBM の変化 (PYS 測定)。

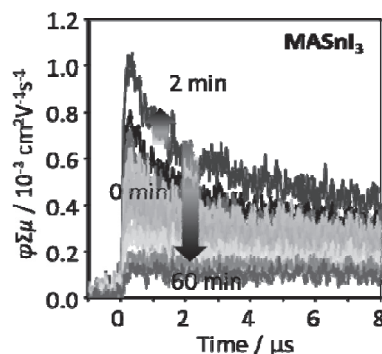


図 2. スズペロブスカイトの TRMC 減衰挙動の大气曝露経時変化。

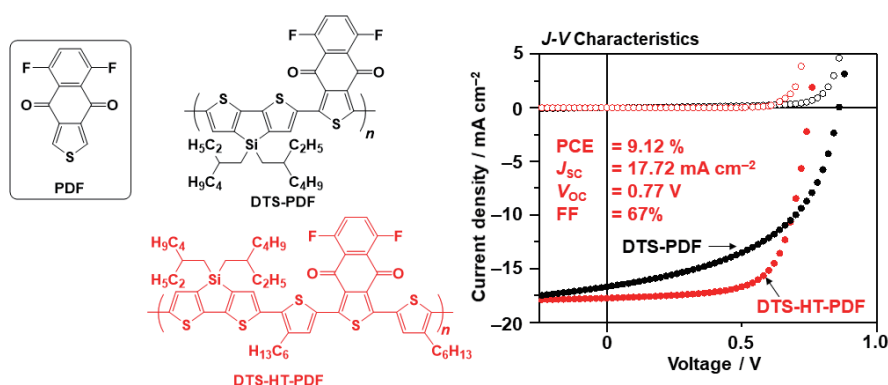
- [1] R. Nishikubo, N. Ishida, Y. Katsuki, A. Wakamiya, A. Saeki, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 19650.  
 [2] M. Ozaki, Y. Katsuki, J. Liu, T. Handa, R. Nishikubo, S. Yakumaru, Y. Hashikawa, Y. Murata, T. Saito, Y. Shimakawa, Y. Kanemitsu, A. Saeki, A. Wakamiya, *ACS Omega* **2017**, *2*, 7016.

## 新規な有機半導体材料で構成される有機太陽電池

家裕隆 大阪大学産業科学研究所

フレキシブル基板上に軽量かつ安価な材料で有機太陽電池を組むことができれば、これまでの無機材料では困難な太陽電池の曲面設置や大面積での利用が可能となり、化石エネルギーの代替としての利用が広がることが期待されている。有機材料を用いた太陽電池は、有機物の多様性を反映して、分子の様々な構造制御が可能であり、従来のシリコン系太陽電池の性能を凌駕する可能性をもっている。また近年、フラーレン C<sub>60</sub> の誘導体と  $\pi$  共役ポリマーの単なる混合物が、「プラスチック太陽電池」として利用できるということが注目を集めている。光電変換効率を向上させるためには、用いる有機材料の電子的性質の制御に加えて、相分離を減少させる等の固体のモルフォロジー制御が重要であり、新規ドナーポリマーとフラーレン誘導体の最適な組合せを見出すことが重要である。我々のグループで開発したアクセプターユニットのジオキソシクロアルケン縮環チオフェンをドナーユニットのジチエノシロールと組み合わせた D-A 型コポリマーはアモルファス性ドナー材料として機能することを既に報告している。そこで本年度は、このアクセプターユニットの電子受容性の向上に向けてフッ素原子を導入したジオキソシクロアルケン縮環チオフェン (PDF) を設計し、これとジチエノシロール (DTS) をドナー部位に用いた D-A 型コポリマーの合成、物性、太陽電池特性の評価を行った。

DTS-PDF と PC<sub>71</sub>BM をドナー、アクセプターに用いたアモルファス膜の太陽電池特性を評価したところ、7.30%の光電変換特性 (PCE) が得られた。フッ素原子の強い電子求引性の影響で高い開放端電圧 ( $V_{oc}$ ) を得ることができた一方、短絡電流密度 ( $J_{sc}$ ) と曲線因子 (FF) に改善の余地が見られた。デバイス物理評価からこの原因は、混合膜の正孔移動度が電子移動度より低いためであることが明らかとなった。そこで正孔移動度の向上に向けて、3-ヘキシルチオフェン (HT) をスペーサーとして導入した DTS-HT-PDF へと展開した。DTS-HT-PDF と PC<sub>71</sub>BM で構成されるアモルファス膜を活性層に用いると、期待どおり  $J_{sc}$  と FF が改善され、9.12%の高い PCE を達成した。この混合膜の移動度を評価したところ、正孔移動度が向上していることが明らかとなった。



参考文献： Y. Ie, K. Morikawa, M. Karakawa, N. B. Kotadiya, G.-J. A. H. Wetzelaer, P. W. M. Blom, Y. Aso, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 19773-19780; Y. Ie, K. Morikawa, W. Zajazkowski, W. Pisula, N. B. Kotadiya, G.-J. A. H. Wetzelaer, P. W. M. Blom, Y. Aso, *Adv. Energy Mater.* in press.

## 前駆体法を鍵技術とする高結晶性有機半導体材料の分子エンジニアリング

鈴木充朗 奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科

**【目的】** 本研究は、これまで我々が継続的に開発に取り組んできた「前駆体法」を駆使した成膜技術を活用することで、従来とは異なる分子設計に基づいたアプローチにより高性能有機半導体の創製を目指すものである。本助成期間中は、有機太陽電池(OPV)への応用を志向した新規 n 型半導体の合成と評価に取り組んだ。

**【実験および結果】** 前駆体法による成膜では、可溶性前駆体化合物を塗布したあと、固体状態で熱ないし光で誘起される定量的な化学変換を行い、目的化合物の薄膜を得る。本研究では、熱反応性前駆体  $\text{CF}_3\text{CP}$  から得られるベンゾポルフィリン誘導体  $\text{CF}_3\text{BP}$  と、光反応性前駆体  $\text{NF3-DK}$  から得られるアントラセン誘導体  $\text{NF3}$  を前駆体法で成膜し、それらの物性を評価した (図 1)。尚、

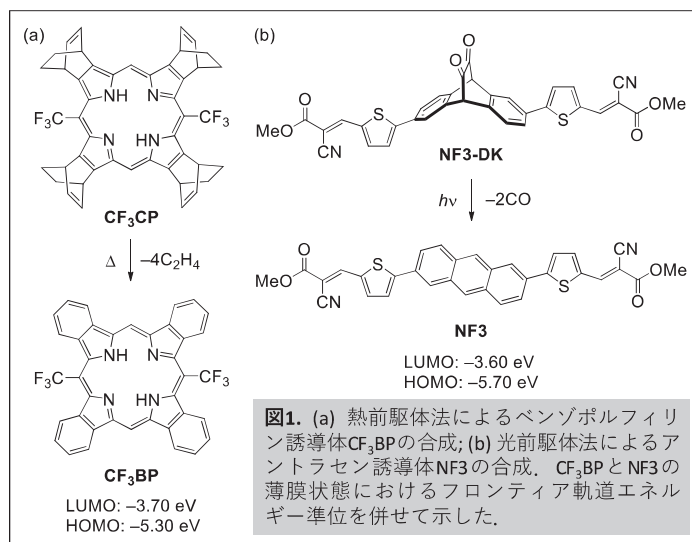


図1. (a) 熱前駆体法によるベンゾポルフィリン誘導体 $\text{CF}_3\text{BP}$ の合成; (b) 光前駆体法によるアントラセン誘導体 $\text{NF3}$ の合成.  $\text{CF}_3\text{BP}$ と $\text{NF3}$ の薄膜状態におけるフロンティア軌道エネルギー準位を併せて示した.

$\text{CF}_3\text{BP}$  と  $\text{NF3}$  およびそれらの前駆体は、いずれも本研究で新たに設計した新規化合物である。大気中光電子分光法により測定したイオン化エネルギー（便宜上、最高被占軌道 (HOMO) とする) は、 $\text{CF}_3\text{BP}$  が  $-5.30\text{ eV}$ 、 $\text{NF3}$  が  $-5.70\text{ eV}$  であった。また、これらの値に薄膜の吸収端波長エネルギーを加えることで算出した最低空軌道 (LUMO) 準位は、それぞれ  $-3.70\text{ eV}$  および  $-3.60\text{ eV}$  であった。

**【考察と展望】**  $\text{CF}_3\text{BP}$  と  $\text{NF3}$  の HOMO および LUMO 準位は、OPV で用いられる多くの p 型材料に比べて低い。例えば、代表的な p 型材料であるポリ (3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) の HOMO および LUMO 準位は、それぞれ  $-4.8\text{ eV}$  および  $-2.8\text{ eV}$  であり、 $\text{CF}_3\text{BP}$  と  $\text{NF3}$  は P3HT に対して n 型材料として機能すると期待される。今後は実際に OPV 素子を作製し、光電変換特性の評価を進める。特に  $\text{CF}_3\text{BP}$  は極めて難溶かつ結晶性の高い化合物であり、通常の可溶性有機半導体材料とは大きく異なるモルフォロジーの薄膜を与えるため、成膜条件とモルフォロジー、および素子特性の相関を詳しく調査する予定である。

**【成果報告 (予定を含む)】** (1) E. Jeong, K. Takahashi, M. Suzuki, H. Yamada. Modulating orbital energy levels of tetrabenzoporphyrin toward high-performance organic solar cells. PVSEC-27 (Nov. 2017, Otsu, Shiga, Japan). (2) 根来周平, 大和雅樹, 鈴木充朗, 中山健一, 山田容子. 光前駆体法で成膜可能な非フラレン n 型有機半導体. 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 (2018 年 3 月, 早稲田大学西早稲田キャンパス).

## 東シナ海における生物活性微量元素のフラックス研究

中口 讓 近畿大学理工学部

【目的】東シナ海およびその周辺海域は中国大陸と太平洋の緩衝的性質をもつ縁辺海として位置づけられている。この海域は中国大陸や朝鮮半島の河川、大気を通じ陸起源物質が、また太平洋外洋水の流入により海生物質が供給される複雑な海域であり、その構造と変動を化学的に把握することは重要である。本研究では、2015年10月から11月にかけて実施された海洋研究開発機構白鳳丸 KH-15-3 次研究航海において東シナ海および周辺海域で大気エアロゾル試料の採取を用い、洋上エアロゾル中の生物活性微量元素の分析を行い、大気を通じた東シナ海への生物活性微量元素の供給量を見積もることを目的とした。

【実験方法】大気エアロゾルの捕集は海洋研究開発機構白鳳丸 KH-15-3 次研究航海（2015年10月15日から11月1日）において HIGH VOLUME AIR SAMPLER AS-9（紀本電子工業製）にテフロン製フィルターをセットして行った。試料採取後のフィルターは冷蔵して研究室に持ち帰り、Fine（微小粒子）、Coarse（粗大粒子）に分割し、テフロン製分解容器に移し、超高濃度硝酸、過塩素酸をそれぞれ 2 ml ずつ添加した。その後電子レンジにて 170 W で加熱と放冷を繰り返し分解して、定容した。重金属類の分析は誘導結合プラズマ質量分析装置(島津製作所製 ICPM-8500)を用いて行った。またイオン成分分析は Fine、Coarse それぞれをポリエチレンボトルに移し、純水を加え超音波照射を行い、イオン成分を抽出し、イオンクロマトグラフィー（DIONEX 社製 ICS-1500）で分析した。

【実験結果および考察】粗大粒子(Coarse)中の Al 濃度は、全体的に高い値を示した。微小粒子(Fine)中の Al 濃度は、Coarse に比べるとほとんど検出されなかった。また中国に近い採取点で急な濃度変化が見られた。粗大粒子(Coarse)中の Mn 濃度は、全体的に高い値を示した。微小粒子(Fine)中の Mn の濃度は、Coarse に比べると低い値を示した。粗大粒子(Coarse)中の Fe 濃度は、全体的に高い値を示した。微小粒子(Fine)中の Fe 濃度は、Coarse に比べるとほとんど検出されなかった。11、12 で濃度変化が見られた。粗大粒子(Coarse)中の Pb 濃度は、全体的に高い値を示した。微小粒子(Fine)中の Pb 濃度は、Coarse に比べるとあまり検出されなかった。Mn、Fe、Cd は Coarse および Fine 中での大気中に占める非地殻起源濃度が比較的低い値を示した。Mn および Fe については地殻起源由来の成分であると考えられるのでこのような結果になったと考えられる。その他の元素では Coarse、Fine 共に非地殻起源の割合がほとんどを占めていた。特に V、Mo、Cu、Zn、Pb は 98%以上と高い値を占めていた。人為起源由来とされる Zn や Pb はその起源が地殻以外であるという結果がわかった。Table 1 に東シナ海への生物活性微量元素の乾性沈着量を示した。すべての重金属で粗大粒子の乾性沈着量の方が高いことがわかった。

【研究成果の発表】 Nakaguchi, Y. et al, 2017. Distributions and atmospheric input of bioactive trace metals in the East China Sea. Goldschmidt 2017, Paris

Table 1 東シナ海大気中の重金属類の乾性沈着量

Element	Flux(mg/ m <sup>2</sup> year)		
	Fine	Coarse	Total
Al	0.67	64.20	64.87
Cr	0.01	0.30	0.31
Mn	0.01	1.04	1.05
Fe	0.15	30.45	30.60
Co	0.00	0.06	0.06
Ni	0.01	0.21	0.22
Cu	0.08	1.75	1.84
Zn	0.05	2.12	2.18
Cd	0.00	0.06	0.06
Pb	0.02	0.77	0.79

## イオン液体含浸膜を用いた金属イオンの液膜輸送の効率化に関する研究

向井浩 京都教育大学理学科

**【目的】** 分離・濃縮法の一つである液膜輸送は、類似の液液抽出に比べ相分離が不要等の利点がある一方、輸送速度が低く、操作に時間を要する点に問題がある。本研究では、液膜の新しい媒質としてイオン液体を採用し、その導電性を利用した輸送の効率化を目指した研究を行った。

水相/液膜相/水相の三相で構成される液膜輸送では、相界面、及び、各相中でのイオン移動が輸送効率に影響する。従来の金属イオンの濃度勾配、水相間の pH 勾配の他に、電位勾配を新たに設けることで金属イオンのイオン移動を促進させ、輸送の効率化をはかることを目的とした。

**【方法】**  $\text{Cu}^{2+}$  の液膜輸送に樹脂製のイオン液体含浸膜型液膜セル (Figure 1) を用いた。液膜相 (LM) に  $0.005 \text{ mol kg}^{-1}$  BMPP (1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one) を含むイオン液体 ( $[\text{C}_6\text{C}_{1\text{im}}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ) を用い、孔径  $0.45 \mu\text{m}$  の PVDF 製デュラポアメンブレンフィルタに浸漬させた。HCl で pH を調節した供給相 (S) の水溶液 ( $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ ) と受容相 (R) の水溶液 ( $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0.01 \text{ M}$ ) を、それぞれ  $25 \text{ cm}^3$  ずつ膜の両側の容器に入れた。供給相をカソード、受容相をアノードとして、カーボン電極で直流電圧  $1.5 \text{ V}$  を印加した。磁気攪拌子により一定時間攪拌後、水溶液の pH、体積、金属濃度を測定し、各相中の  $\text{Cu}^{2+}$  の物質と存在率を算出した。

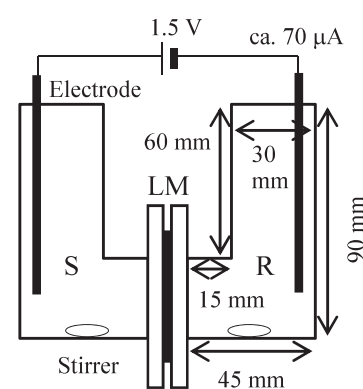


Figure 1. A reaction cell of a supported liquid membrane type for transportation of  $\text{Cu}^{2+}$ . A supplying phase (S), a liquid membrane phase (LM) and a receiving phase (R).

**【結果と考察】** pH 勾配の検討を行ったところ、輸送後の  $\text{Cu}^{2+}$  の回収率は両相の pH が低い場合に良好であった。pH を供給相 3、受容相 0 に設定することで、97% の回収率と良好な輸送率を得た。アノードでの Cu の還元析出も認められなかった。

低 pH 下で  $\text{Cu}^{2+}$  と錯生成するため、酸解離しやすい配位子が有利と推定される。キレート型酸性配位子 BMPP は、 $\text{p}K_a$  が 3.92 と小さく、液膜中のキャリアーとして妥当と思われる。回収率低下の原因として、メンブレンフィルタから供給相に漏れた過剰なイオン液体が第 4 相を形成し、 $\text{Cu}^{2+}$  を保持することが推定された。よって、液膜の調製には必要最小限のイオン液体を用いることとした。

液膜輸送に伴う各相中の  $\text{Cu}^{2+}$  の存在率の時間変化を調べたところ、6 時間経過後で 72% の  $\text{Cu}^{2+}$  が受容相に輸送された。電位勾配がない場合は 24 時間を要するため、電位勾配により輸送速度が向上したと考えられる。

今後の課題として、定量的な輸送の達成、及び、電位の効果の要因解明が挙げられる。

### 【成果報告】

1. 梅谷重夫, 佐々木ゆかり, 宗林由樹, 向井浩, 山崎祥子, *分析化学*, **66** (11), 817-824 (2017).
2. H. MUKAI, *et al.*, *Proceedings of The 21st International Solvent Extraction Conference (ISEC 2017)*, 292-297 (2017).



## トリブロック共重合体の粘着メカニズム解明のための表面・界面構造の解析

宮崎司 総合科学研究機構(CROSS)

**目的**；粘着剤あるいはそれを基材に塗工し巻き取った形態からなる粘着テープは、古くからなじみのある製品で、セロハンテープなどが家庭でもよく使われている。工業用にはさらに種々の粘着剤が使われている。しかしこの粘着剤がなぜ物にくっつくのか、よくわかっていない。粘着剤のさらなる工業的な発展のためには、粘着メカニズムの理解とそれに基づく設計指針の確立が急務である。粘着剤/被着体界面の接着を切るための力＝接着力の向上を目指して、ブロック共重合体からなる粘着剤を検討している。ポリブチルアクリレート (PnBA) 成分とポリメチルメタクリレート (PMMA) 成分をもった市販のトリブロック共重合体 (PMMA-*b*-PnBA-*b*-PMMA) を用い、PMMA 板とポリスチレン (PS) 板に貼り合わせて、140°C で 10 分間加熱後ピール強度を測った。すると PMMA 板には強く貼りついたが、PS 板にはほとんど貼りつかなかった。そこで界面のモデル試料を作製し、詳しく界面領域の観察をおこなった。

**実験方法**；原子移動ラジカル重合法を用いて、PnBA 成分と PMMA 成分からなるジブロック共重合体 (PMMA-*b*-PnBA) を合成した。分子量は 38000 で PnBA と PMMA の比率は 1:1 である。PS および PMMA とともにトルエンに溶解した後、スピコート法による薄膜形成と、水面へのフローティング法を組み合わせ、①PMMA/ PMMA-*b*-PnBA/PMMA および②PS/PMMA-*b*-PnBA/PS の 3 層膜を Si ウエハ上に形成した。これらの試料を 140°C で 30 分間加熱後、断面を透過電子顕微鏡 (TEM) で観察した。

### 結果及び考察

図 1 に試料①②の断面 TEM 像を示す。①では界面に平行にラメラが配向している様子が観察された。これは粘着剤中の PMMA 成分が上下の PMMA 層と親和性が高いため、界面に偏析したためであると考えられる。PMMA が PMMA 層との界面に偏析し、さらに PMMA と共有結合でつながっている PnBA 成分が PMMA 成分の上に積層した結果、平行配向ラメラ構造が形成されたと考えられる。この場合、界面では PMMA 同士が貼り合わされているため、界面自由エネルギーは 0 である。②では PS は PnBA 成

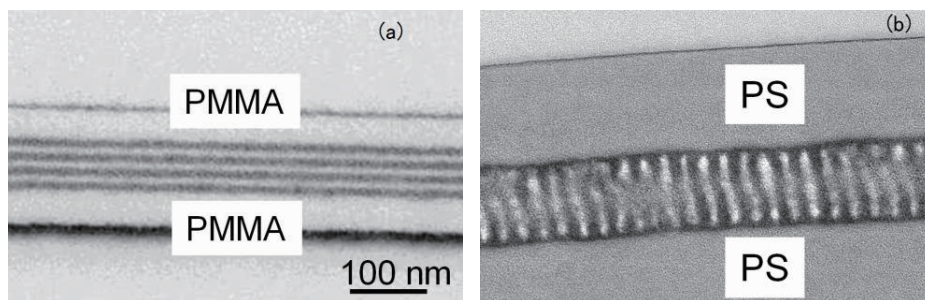


図 1. (a) PMMA/PMMA-*b*-PnBA/PMMA 3 層膜および (b) PS/PMMA-*b*-PnBA/PS 3 層膜の 140°C 加熱後の断面 TEM 像

分と PMMA 成分の両方にとって、いわゆる中性基板になっている。どちらの成分も PS 層界面に近寄りたくないため、垂直に配向すると考えられる。この場合、界面自由エネルギーは比較的高い状態になる。この界面自由エネルギーの差が、この粘着剤の PMMA 板と PS 板との粘着力の大きな違いにつながっていると考えられる。今後、中性子反射率や斜入射 X 線散乱法などを使って相補的にこの現象を解明し、新規機能性粘着剤の設計につなげていく。本研究は京都大学化学研究所・竹中幹人教授との共同研究です。

## 単結晶 Pd ナノ粒子内における水素の分布状態の解明

山内美穂 九大 I2CNER

**目的** Pd は水素を常温常圧で高密度に吸蔵する数少ない材料であり、古くよりその水素吸蔵特性について多くの研究が行われてきた。Pd は重量あたりの水素吸蔵量が小さいため車載用途には不向きであるが、水素分離膜としては最も高い性能を示すこと知られている。この共同利用研究の結果、立方体単結晶 Pd ナノ粒子は、固溶体-水素化物の二相共存領域における圧力履歴の増大など、形状によっても水素吸蔵特性に変化がおこることが明らかになりつつある。また、Pd の微粉や球状多結晶ナノ粒子と比較すると単結晶 Pd ナノ粒子における水素吸蔵および放出速度は、極端に遅くこともわかってきた。立方体結晶には頂点や稜線など特異な構造が存在することを考慮すると、立方体のサイトによって Pd と水素の結合状態が異なるため、立方体ナノ粒子は球形粒子とは異なる水素吸蔵挙動を示すと考えられる。そこで、本研究では、立方体 Pd 粒子の水素吸蔵速度を定量的に調べることを目的とする。

本研究では、立方体単結晶 Pd と水素の相互作用の強さを明らかにすることを目的とする。

**実験** 京都大学の寺西研究室において、ポリビニルピロリドンを保護剤として用いる液相還元法により立方体型 Pd ナノ粒子 (NC) を作製した。また、参照試料として直径 4 nm 球形の Pd ナノ粒子 (NP) を作製した。各試料の水素吸蔵速度を自動水素吸蔵評価装置 (BEL HP) を用いて評価した。始めに、200 mg の試料を 363 K で 6 h 以上真空脱気を行い、303 K まで冷却したのち、1 kPa の水素を試料に導入し、導入後の圧力減少の時間依存性を記録した。水素吸蔵によって圧力が減少するため、圧力減少量は水素吸蔵量に比例する。

**結果と考察** 303 K における水素圧力の時間依存性を Fig. 1 に示す。バルクの参照試料である Pd black 上では急速に圧力減少が起こり、10 秒後には圧力がほぼ一定になるが、直径 4 nm の Pd NP 上では、1000 s 程度まで連続的に圧力が減少することがわかった。これは、水素吸蔵速度がサイズに依存することを示している。一方、一辺の長さが 15-40 nm の Pd NC 上では、水素圧力が減少しない 10-20 s 程度の状態を経て、比較的急速に圧力減少が起こることがわかった。遅延後の圧力減少の傾きは Pd NP

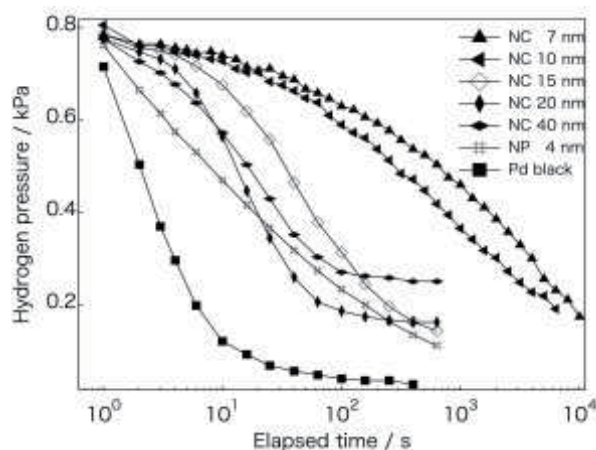


Fig. 1. Time course of reduction in hydrogen pressure on Pd NCs, Pd NP and Pd black at 303 K.

と Pd black の中間程度であることから、この領域の Pd NC の水素吸蔵に現れる変化が Pd の水素吸蔵におけるサイズ効果に由来するものであると考えられる。一辺が 10 nm 以下の Pd NC になると、圧力減少の遅延部分が 1000 s と長くなるとともに、通常の水素吸蔵に由来すると考えられる領域の圧力減少も大幅に遅くなり、遅延分との圧力減少の差が少なくなることが明らかとなった。以上の結果から、一辺が 10 nm 以下の Pd NC の水素吸蔵には、立方体形状の効果とサイズ効果が強く反映されることが明らかとなった。現在、得られた結果に関する論文を執筆中である。

## 金属ナノ粒子を用いた光診断治療一体型機能性材料の創生

石原美弥 防衛医科大学校医用工学講座

目的：光音響分光法（PAS）を用いた物質材料の評価は幅広く応用展開されている。近年は特に医学生物応用が盛んに研究されており、ガンや生活習慣病の診断への応用は実用化に近い。他方、診断精度を向上させるために必要な疾患への標的性に関する手段として、金属ナノ粒子が持つ光学特性を活用する報告が散見される。本研究では金属ナノ粒子を用いて光標的の高機能化を図るだけでなく、テーラーメイド医療につながるような、診断時に治療効果を発揮するという全く新しいコンセプトの材料を創出することを目標としている。これに対する具体的な取り組みとして、細胞に取り込ませた金属ナノ粒子の挙動に関するデータを化学研究所の寺西グループと協働で蓄積してきた。本研究では、これらのデータを活かして、生体内の金属ナノ粒子の動態をコントロールすることで、治療効果が得られるような分子設計や構造の最適化を検証する測定システムに関する基礎的検討を目的とした。

実験方法：治療効果を発揮するメカニズムには、光温熱の効果、光化学の効果、そして、光圧力の効果が想定される。原理的にはこれら3つの効果が、照射された光エネルギーを分配すると考える。これらを実験的に検証するために、細胞や生体に光を照射した際に発生する熱、赤外線、音波、蛍光の実時間測定システムについて、上記目的を達成するために必要な仕様を検討した。これまで、の実績は生体組織を対象とした実時間測定であったが、今回、細胞レベルの測定を可能にするために顕微鏡下で測定できるようにした。

実験結果：顕微鏡に測定システムを搭載することで、集光することになる。本研究の目的は金属ナノ粒子を介した光温熱・光化学・光圧力効果であるため、光照射のみにより、培養細胞への影響がない照射条件を詳細に検討した。この条件はがん細胞と正常細胞で差はなかった。また同じ条件で、細胞に取り込まれた金属ナノ粒子が変形などをしないことも確認した。すなわち、顕微鏡に組み込んで測定される情報は金属ナノ粒子由来の情報そのものであることが保証された。

考察：固有の光学特性を持つ寺西グループが合成した金属ナノ粒子を、診断だけでなく治療にも活かせるようにするための検討に必要な測定系を構築した。光温熱治療はナノテクノロジーにより進化をしているが、それ以外の効果も相乗させた診断・治療が実現するために、in vitro から in vivo まで一貫した検討を継続して進めていく。

### 成果報告

1. Shinpei Okawa et al., "Numerical and experimental investigations of dependency of photoacoustic signals from gold nanoparticles on the optical properties" *Optical Review* (accepted).
2. 石原美弥, "光音響イメージングの最先端動向 2018", 第四回 OCU 物質科学フロンティア in Tokyo シンポジウム, 東京, (2018).
3. Miya Ishihara, "Advances in clinical application of photoacoustic imaging", The 31st KAST International Symposium, Seoul, (2017).

## 金属ドメイン周期格子のプラズモン発熱における共鳴効果の検証

島田良子 日本女子大学理学部数物科学科

【はじめに】平成28年度の共同利用・共同研究では、Agドメインの周期格子からのプラズモン発熱を利用した温度勾配の発生に関して、熱拡散方程式の解析と実験により大きな温度勾配が実現することを示した。そこで本研究では、プラズモン発熱における共鳴効果について、種々の金属を用いて実験的に検証をすることを目的とした。プラズモン発熱は、一般に、金属のプラズモン共鳴域の波長の光の照射によって誘起される。本研究では、この共鳴域から外れた波長の光の照射によっても、発熱が起こるのかどうかについて検討した。

【実験】Nanosphere Lithography (NSL) 法により、Nb、Alの金属ドメイン(微粒子)のメソスケール周期格子を石英基板上に作製した。一例としてFig.1にNbドメインの周期格子のSEM像を示す。作製した周期格子に対し、蛍光顕微鏡下で、各金属の共鳴域外となる波長400-440nmの光を照射し、サーモトロピック液晶を用いて発熱状態を可視化した。

【結果及び考察】Fig.2は、Nbドメインの周期格子に波長400-440nmの光を照射した結果である。光照射時間が経過するにつれて、サーモトロピック液晶が金属周辺部において色変化を示した。これは、金属周辺部の温度が上昇したことを示している。また、Nbの周期格子がなければ、上記の光照射による温度上昇はないことも確認された。したがって、この周期格子は、非共鳴条件下でも光との相互作用により発熱することが実証された。同様の現象は、Alの周期格子についても確認された。現時点では、このような非共鳴条件下による温度発生の原因については、S. Karnaらによる報告 [*Scientific Reports*, **6**, 36898 (2016)] に示されているような静電的相互作用によるものが有力と考えられる。

【成果発表】平成29年度の成果は、以下のとおり学術論文1報、国際会議発表2件である。

<成果発表> 平成29年度の成果は、以下のとおり学術論文1報、国際会議発表2件である。

<学術論文> R. Shimada, H. Sakai, J. Yamamoto and H. Watanabe, “Creation of large, periodic temperature gradient via plasmonic heating from mesoscopic planar lattice of metal domains”, *Int. J. Thermal Sciences*, **118**, 248-258 (2017).

<学会発表> (1) R. Shimada and H. Sakai, “Generation of large temperature gradient through plasmonic heating from periodic metal domains”, 18th International conference on physics of light-matter coupling in nanostructures [PLMCN18], (Wurzburg, Germany) 9-14, July 2017. (2) H. Sakai and R. Shimada, “Molecular Transport induced by Plasmonic Heating of Periodic Metal Nanostructure”, APS March Meeting (New Orleans, LA. USA), 16. Mar. 2017.

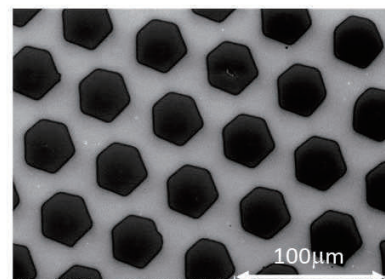


Fig1. Periodic Nb structure

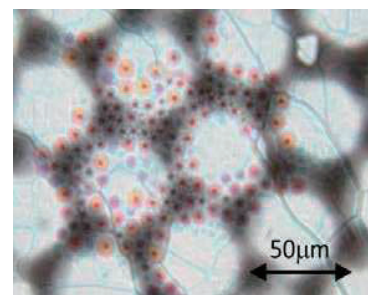


Fig.2 Changes of the color of thermotropic liquid crystal on irradiation of UV light ( $\lambda = 400-440$  nm) in non-resonance condition.

## 架橋様式の異なる高分子網目中のゲスト鎖のダイナミクス

片島拓弥 大阪大学大学院理学研究科

【緒言】 高分子網目はその網目構造内に物質を保持し徐放する性質を有し、DDS 担体などへの応用が期待されている。しかし、架橋点に寿命のある網目については、網目自体も拡散するためにその拡散挙動の理解が不十分であった。当初の申請書では両末端会合性高分子中に蛍光分子修飾をした分子を導入し、その拡散を観察する予定であったが、相溶性が悪く相分離をしてしまったため、本研究では、ゲスト鎖の運動に先立ち、会合性高分子自体の拡散係数を NMR で測定し、粘弾性緩和と比較することでその緩和挙動の理解をまず目的とした。具体的には溶媒の疎水性を変化させ、末端の結合寿命を制御し、自己拡散係数を  $^1\text{H NMR}$  で評価した。

## 【実験】

- (1) 試料調製: 両末端会合性高分子 (HEUR) は、分子量が  $M_w=3.5\times 10^4$  g/mol のものを用い、濃度は 1.0wt% に固定した。溶媒には水とエタノールの混合溶媒を用い、溶媒中のメタノール濃度を 0-5.6 mol% に変化させ、HEUR 末端の疎水性相互作用に変化を与えた。
- (2) 測定: 磁場勾配  $^1\text{H NMR}$  を用いて、拡散係数を測定した。また応力制御型レオメーターを用いて動的粘弾性測定を行い、緩和時間を求めた。

## 【結果・考察】

Fig.1 に HEUR の緩和時間のメタノール濃度依存性を示す。赤の丸印は粘弾性緩和時間  $\tau$ 、青の丸印は HEUR の架橋点間距離  $\xi$  を考慮して拡散係数から算出した緩和時間  $\tau_{r,\xi}$  を示す。ここで架橋点間距離は架橋点が空間中に均一分散しているとし、緩和強度から見積もった有効網目鎖密度の逆数の 3 乗根として求めた。いずれの緩和時間もメタノール濃度増加に伴い減少しており、メタノールにより HEUR 末端の疎水性相互作用が減少していることを示唆している。一方で、メタノール濃度によらず  $\tau$  は  $\tau_{r,\xi}$  のおよそ 100 倍である。古典的な一時網目理論では粘弾性緩和は会合点から鎖が脱離することで緩和が進行するとされる。この理論に基づけば、 $\tau$  と  $\tau_{r,\xi}$  はほぼ同等の値をとることが予測され、本結果と一致しない。本実験で得られた  $\tau$  と  $\tau_{r,\xi}$  の関係性は、粘弾性緩和は末端の脱離のみでは進行しないことを強く示唆している。これらの結果から、末端会合性高分子の緩和は鎖の脱離ではなく、それに伴う会合点の拡散によって系の異方性を消失させることに起因しているのではないかと推察している。

他に本年度は、最近蛍光修飾した高分子を均一な架橋点間分子量を有する化学架橋ゲル (Tetra-PEG ゲル) の中に導入し、光褪色後蛍光回復法測定を用い、拡散係数の評価に成功した。その他国内学会で 8 件の発表をし、当初の予定と異なるが一定の成果があったと考える。

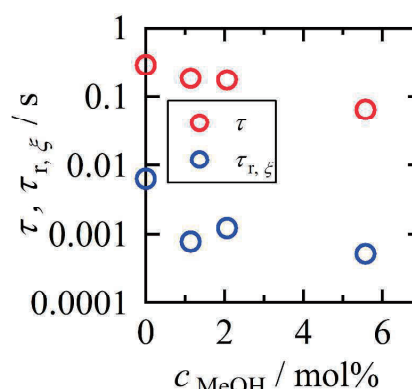


Fig.1 Methanol concentration dependence of the relaxation times for HEUR.

## 高分子融液における分子運動の相関

**Dynamical correlations between molecules in polymeric liquids**

Sathish K. Sukumaran Yamagata University

Multichain models for entangled polymer dynamics directly simulate an interacting system of many chains by using appropriate interaction potentials. In contrast, single chain models essentially model the motion of one chain. The focus of the single chain models on the motion of one chain is justified by assuming that, even in a dense liquid, each polymer chain moves essentially independently of all the other chains. However, using molecular dynamics simulations of the Kremer-Grest model, Cao and Likhtman [1] showed that there exist significant correlations between the different chains and that these contribute to the time-dependent orientational relaxation function. They attributed these correlations to the excluded volume interactions between the chains. They also found that entanglements do not contribute significantly to these correlations. However, there exist multichain sliplink models where the excluded volume interactions are rather weak and the coupling between chains arises mainly due to the entanglements. Therefore, for the past several years, we have been investigating the crosscorrelations between chains using one such multichain sliplink model, the primitive chain network model.

For a direct comparison with the results of Cao and Likhtman [1], we calculated the orientational relaxation function for the subchain vectors between sliplinks. The crosscorrelation contribution to the total relaxation function monotonically increases with time and reaches a maximum plateau of around 40% near the terminal region. However, in the terminal region, the autocorrelation and the total correlation functions could be superimposed merely by rescaling. We also calculated the relaxation function of the end-to-end vector of the chain, which corresponds to the dielectric relaxation of type-A chains. In this case, the contribution from crosscorrelations was essentially negligible at all times.

To understand the difference in the crosscorrelation contributions to the subchain relaxation and the end-to-end relaxation, we systematically coarsegrained the chains. At each level of coarsegraining, we found that the crosscorrelation contribution to the coarsegrained subchain relaxation decreased [2].

As mentioned earlier, the crosscorrelation contributions to the total relaxation function of the subchains was significant in the PCN model. At a first glance, the result is discouraging as it questions the value of single chain models for simulating entangled dynamics. However, as the crosscorrelation contribution to the macroscopic physical quantities strongly decreases with coarsegraining, single chain models for entangled polymer dynamics may still be useful at the appropriate level of coarsegraining.

1. Cao J., Likhtman A. E., Phys. Rev. Lett., 104, 207801 (2010).

2. Sukumaran S. K., Nonaka R., Masubuchi Y., Watanabe H., Takimoto J., (*in preparation*).

# フラボノイド系色素を組み合わせた色素増感太陽電池の作製と特性評価、 並びに効率向上を目指した計算化学研究

吉田久美 名古屋大学大学院情報学研究科

## 目的

色素増感太陽電池 (DSSC) は製造コストが低くカラフルな太陽電池で、シリコン系やペロブスカイト太陽電池に対して補完的な利用が期待される。申請者らはこれまで、単体のアントシアニン色素を用いて性能評価を行ない、化学構造と発電効率について検討した。アントシアニンは助色素類 (コピグメント) の共存により、吸収極大の長波長シフトと色素の安定化が認められることから、本年度はこの効果を期待し、色素と助色素を共吸着させた DSSC を作製し、発電特性を調べた。

## 方法

導電性のガラス基板 (15 mm×20 mm×1.8 mm) に酸化チタンペーストを 4 mm 角、膜厚約 10 μm に塗布して 500 °C で焼成後、四塩化チタン処理を行った。この電極をアントシアニンと flavocommelin を含む溶液 (それぞれ 0.5 mM) に浸漬し、DSSC を組立てた。分光計器社製 OTENTO-SUN III ソーラシミュレータを用いて AM 1.5 G (100 mW/cm<sup>2</sup>) を照射し、電流・電圧測定を行った。さらに、分光計器社製 SM-250 ハイパーモノライトシステムを用いて分光感度特性を測定した。

## 結果と考察

flavocommelin は、申請者らが独自にツクサ青色花弁色素から単離したもので、水溶性が高く、アントシアニンに対する助色素効果の高いことがわかっている。これを共吸着させた DSSC は色素単体の DSSC に比べ電流値が増加し、電圧は僅かに減少したが結果的に変換効率が向上した (表 1)。2 種類の増感色素を共吸着させると、効率は単体の場合よりも下がるのが一般的である。ところが、flavocommelin では効率は低下せず、相加効果が認められた。また、色素単体では Pt3G が最も性能が高かったが、共吸着系では、Cy3G、Dp3G が Pt3G に匹敵する性能を示した。電解液に TBP を加えると電圧は若干上がったが電流値が下がり、結果的に効率が下った。単体のアントシアニンを用いた際の結果と同様であった。現在、アントシアニンと flavocommelin の会合構造の DFT 計算を行なっている。今後、色素と助色素の比率や濃度、吸着時間などを変え、効果をより詳細に調べたいと考えている。

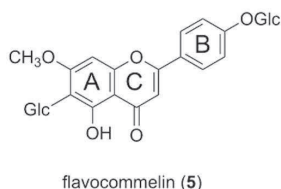
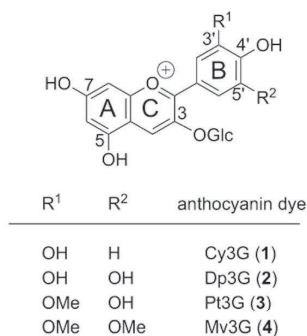


表 1. 共吸着させた DSSC の発電特性

Dye	Jsc (mA cm <sup>-2</sup> )	Voc (V)	FF	PCE (%)
Cy3G	3.06	0.37	0.68	0.8
Cy3G: Fc=1:1	6.03	0.35	0.59	1.2
Dp3G	4.34	0.36	0.62	1.0
Dp3G: Fc=1:1	7.15	0.33	0.51	1.2
Pt3G	4.87	0.37	0.64	1.2
Pt3G: Fc=1:1	6.18	0.35	0.61	1.3
Mv3G	2.15	0.34	0.59	0.4
Mv3G: Fc=1:1	2.73	0.33	0.54	0.5
Fc	0.97	0.32	0.51	0.2

## 成果報告

酒井勇輔, 尾山公一, 若宮淳志, 村田靖次郎, 近藤忠雄, 吉田久美: アントシアニンと助色素を共吸着させた色素増感太陽電池の研究: 日本農芸化学会 2018 年度大会 (名古屋) 3.15-18, 2018.

## $\pi$ 共役系ユニット含有単分子膜集積体の pMAIRS 法を用いた精密構造解析

山本俊介 東北大学多元物質科学研究所

【緒言】有機半導体材料の特性を十分に引き出すには  $\pi$  共役系機能団の精密配列制御が重要である。我々は Langmuir-Blodgett(LB)法を用いて側鎖に  $\pi$  共役系を有する両親媒性高分子の単分子膜集積と多層累積に取り組んでおり、共役系としてピチオフェンを有する p(mHBT) (図 1) を pDDA と共展開することで 80 mol%以上のモル分率でも安定な単分子膜形成と基板への連続累積が可能であることを見出してきた。本研究では固体基板上累積膜の構造解析について議論した。

【結果と考察】p(mHBT)を pDDA と種々の割合で水面上に共展開し疎水基板上に累積した。この累積膜について X 線反射率(XRR)測定を行った結果、明確な Kiessig フリンジと Bragg ピークが見られた。親水部、疎水部からなる 2-box モデルを仮定してフィッティングを行うと測定結果をうまく説明することができ、単分子膜が固体基板上に明確な層構造を保持しながら累積されていることが明らかになった。また、フィッティング解析から p(mHBT)の導入率の増加に従って膜厚が大きくなることが分かった。このことは p(mHBT)の側鎖が基板法線方向に立ち上がったパッキングを示唆している。さらに p 偏光多角入射分解分光(pMAIRS)法を用いてチオフェン環の CH 面外変角振動の信号からピチオフェン部位の平均配向を見積もった結果、ピチオフェンは基板法線方向から約  $30^\circ$  傾いていることが明らかになった (図 2)。また、CH 伸縮振動領域の信号からは、共展開膜中のアルキル鎖は pDDA 単独膜中に比べて trans コンフォメーションが多く含まれた低秩序な構造であることが分かった。一方、放射光を用いた斜入射 X 線回折(GIXD)測定では面外方向には層構造に由来するピークが見られたものの、面内方向には明確なピークは見られず、ピチオフェン基は面内では配向しておらずランダムな形態を取っていることが示された。以上のことから p(mHBT):pDDA 累積膜は面内方向の秩序は有さないものの、面外方向にのみ秩序性を有するパッキングを取ることが示された。

【学会発表】

- (1) 第 65 回応用物理学会春季学術講演会(2018/3/17-20, 早稲田大学西早稲田キャンパス)
- (2) 2017 高分子学会東北支部研究発表会(2017/11/9-10, 山形大学米沢キャンパス)

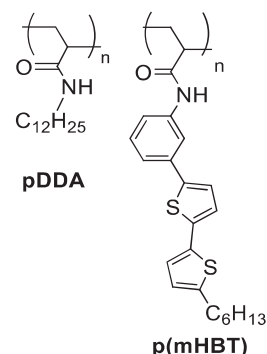


Fig. 1. Chemical structures of pDDA and p(mHBT).

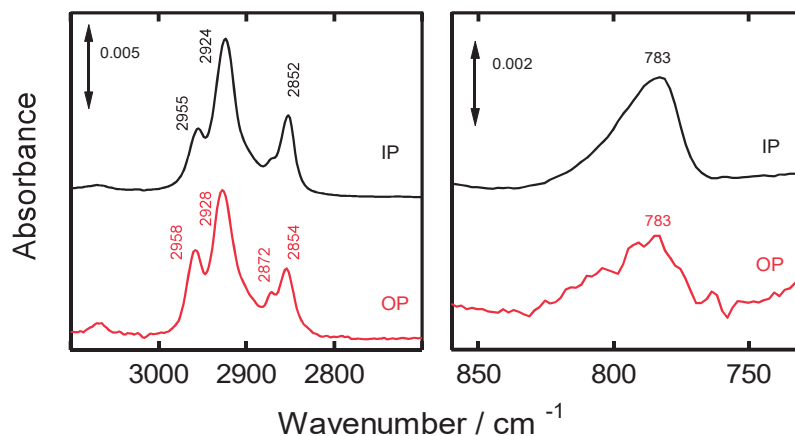


Fig. 2. IR pMAIRS spectra of a p(mHBT):pDDA (80:20) co-spread films (32 layers) on a Si substrate.



## 植物表皮細胞の分化における制御機構の研究

富永るみ 広島大学大学院生物圏科学研究科

### [目的]

シロイヌナズナの根毛やトライコーム等の表皮細胞は、観察がし易いことなどから、植物細胞の分化・形態形成研究における研究対象とされてきた。これまでに、表皮細胞の分化パターンや細胞極性の形成などが様々な遺伝子機能により厳密に制御されていることがわかってきている。しかし、個々の遺伝子機能がどのように相互作用し、全体の制御機構を担っているのかを理解するには、各遺伝子の転写制御ネットワークの解明を中心とした、より詳細な分子生物学的な解析が必要である。本研究では、遺伝子発現調節の主役である転写因子のより詳細な機能解析により、植物表皮細胞の分化制御機構および形態形成制御機構の解明を目指す。

### [実験方法]

シロイヌナズナの根毛形成を制御する転写因子 CPC には、4つのファミリー遺伝子 (*TRY*, *ETC1*, *ETC2*, *CPL3*) が存在する。これらの遺伝子がコードするタンパク質の、細胞内での分解制御を比較する実験を行なった。各遺伝子配列に *GFP* 遺伝子を繋いでシロイヌナズナに導入し、*GFP* 融合タンパク質の局在を観察した。また、MG132、MG115 等を用いた阻害剤実験を行なった。

### [実験結果]

形質転換体の CPC ファミリー-*GFP* 融合タンパク質の局在を観察したところ、CPC-*GFP*、*ETC1*-*GFP*、*CPL3*-*GFP* は根の表皮細胞の核に局在することがわかった。一方、*TRY*-*GFP* と *ETC2*-*GFP* の蛍光は観察されなかった。このことから、*TRY* と *ETC2* は、他の3つの CPC ファミリータンパク質に比べて分解され易いと推察した。*TRY* と *ETC2* は、他のファミリータンパク質より約 20 アミノ酸ほど長い C 末端配列を持っている。そこでこの C 末端配列を取り除いたところ、*GFP* 蛍光が回復したので、タンパク質分解が抑えられたと結論した。さらに MG132、MG115 を用いた阻害剤実験により、*TRY* と *ETC2* のタンパク質分解が、ユビキチン-プロテアソーム経路によるものであることを突き止めた。

### [考察]

本研究により、シロイヌナズナの根毛形成には、タンパク質分解経路が関わることを明らかにした。根毛を作る働きを持つ5つの CPC ファミリータンパク質の分解活性の違いには、C 末端の約 20 アミノ酸が重要であることがわかった。また、*TRY* と *ETC2* のタンパク質分解には、ユビキチン-プロテアソーム経路が関わることを突き止めた。これらの成果は、植物の表皮細胞分化制御機構における新たなメカニズムを明らかにするものである。この分解活性の違いが、実際にどのような役割を果たしているのかについてさらに解析を進め、表皮細胞分化の全体像の理解へと研究を展開したい。

## 植物細胞の脂質分泌経路の研究

矢崎一史 京都大学生存圏研究所

### [目的]

高等植物は多種多様な機能性低分子化合物を生産しており、それらは植物個体の中でそれぞれに特定の組織や細胞をシンクとし、さらに決められた細胞内外のコンパートメントに蓄積されている。一般に植物の貯蔵物質としての脂質はオイルボディーと呼ばれる細胞内コンパートメントに蓄積される。一方、細胞外コンパートメントであるアポプラストにはモノテルペンやプレニル化フェノールなど、脂溶性化合物の多くが分泌され、特に植物表皮のクチクラ層においては主たる構成成分であるワックスなどが高含量で蓄積される。これらの脂溶性化合物は細胞内の特定の部位で生成され細胞外に排出されると考えられるが、その輸送過程における形態および細胞外分泌の分子メカニズムについてはこれまでほとんど知られていない。本研究では脂溶性二次代謝産物の好適モデルであるムラサキが生産する複合型テルペン色素のシコニンの細胞外分泌系に着目し、その細胞内動態を細胞内のオルガネラや生体膜の動態とともに経時観察することにより、植物細胞による脂溶性化合物の分泌機構に関する新規の知見を得ることを目的とする。

### [結果と考察]

シコニンは、細胞内においてはオイルボディーに似た膜ベシクルに局在するが、細胞外に分泌されるとサイズのより大きな赤色顆粒、あるいは赤色の油滴となって細胞表面に多数付着する。シコニンを誘導的に生産するムラサキの培養細胞を用い、シコニンを含有する膜ベシクルの形成から細胞外への輸送までの過程を、シコニンの自家蛍光を目印として共焦点顕微鏡で経時的に観察した。その際、単体では培地中で速やかに黒色針状晶として不溶化してしまうシコニン誘導体が、なぜ赤色の可溶状態で細胞外に分泌されるのかを調べるため、培地分画、細胞表面分画、細胞内分画に分別し、LC-TOF-MS および GC-FID を用いてそれぞれに含まれる脂質の化学分析を行った。その結果、ある種のマトリックス脂質がシコニンとともに細胞外に分泌されていることが見出された。現在その実体についての構造解析を進めているが、このことはシコニンに限らず様々な化学構造の脂質がバルク輸送経路を介して植物細胞外に分泌されることを示唆しており、ワックスやスベリンといった植物の発生一般にも必須な脂溶性物質の分泌機構の解明に手掛かりを与えるものである。

### [成果報告]

Tatsumi K, Okazaki Y, Kajiwara M, Ichino T, Saito K, Fukuzawa H, Yazaki K; Secretion of lipids from *Lithospermum erythrorhizon* cells and its relevance to shikonin production. JSPP Annual Meeting, March 28-30, 2018, Sapporo.

## 転写因子 ARR1 の植物染色体 DNA 上における動態の研究

Jong-Myong Kim 理化学研究所環境資源科学研究センター

### [目的]

近年のゲノム DNA の網羅的研究における技術基盤の発展により、真核生物において全遺伝子を対象とした発現解析が容易になっている。モデル植物シロイヌナズナにおいても様々な組織や生育条件を用いた遺伝子発現の網羅的な解析が進んでいる。このように、現象としての遺伝子発現のプロファイルは詳細に明らかにされつつあるが、その制御の分子機構に関しては依然として個別遺伝子の解析が主流であり、染色体全体の遺伝子発現制御を包括的に解析した例は少ない。本申請研究では、植物ホルモンの一つであるサイトカイニンによるシグナル伝達下流で転写調節を司る転写因子 ARR1 に焦点を当て、その染色体上の結合動態をクロマチン免疫沈降法 (Chromatin Immuno-Precipitation: ChIP) により明らかにすることで、植物ホルモンシグナルによる染色体グローバルな発現制御の分子機構を明らかにする。

### [方法]

ARR1 のサイトカイニンシグナル応答時の分子動態解析を行なうため、まず ARR1 遺伝子プロモーターにより ARR1-YFP を発現する遺伝子を作成し、シロイヌナズナの ARR1 遺伝子機能欠損変異体である *arr1-1* に導入した。その形質転換体の幼苗を縦型プレート寒天培地で生育させ、それらの根を無処理、水による処理、及びベンジルアデニン (BA) を含む水による処理の後回収し ChIP を行った。ChIP では、ARR1-YFP 及び RNA ポリメラーゼ II の染色体 DNA に対する結合をともに検出するため、YFP 及び RNA ポリメラーゼ II を認識する抗体をそれぞれ用いて 2 通り行われた。結合 DNA 領域の検出は、次世代シーケンサーを用いた網羅的塩基配列決定により行った。

### [結果と考察]

ARR1-YFP は、Type A ARR 遺伝子などの ARR1 直接標的と考えられていた遺伝子のプロモーター領域に対して、無処理、水処理においても結合し、BA 処理により結合が増加した。それと対応して、RNA ポリメラーゼ II の ARR1 直接標的遺伝子領域への結合も BA 処理により増加した。これらの結果により、*in vivo* における直接標的遺伝子に対する ARR1 の結合性が系統的に確かめられるとともに、ARR1 の標的 DNA に対する結合のサイトカイニン応答性が示された。無処理、水処理における ARR1-YFP および RNA ポリメラーゼ II の結合は、内在性のサイトカイニンに反応して ARR1 が直接標的遺伝子のプロモーター領域に結合し、転写活性化を行っているためであると考えられる。また、サイトカイニン反応に伴う ARR1-YFP の DNA 結合領域の優位な変化は認められなかった。

上記結果とは別に多数の ARR1 直接標的遺伝子の存在が示された。それらには、microRNA などの non-coding RNA 遺伝子も含まれる。これらの遺伝子のサイトカイニン反応における生物学的役割は興味深く、今後個別遺伝子に対して機能解析を行う予定である。

## ビタミンDの新機能の調節

長澤和夫 東京農工大学

### 研究目的

本研究では、脂質代謝制御を選択的に阻害する人工ビタミンDの創製を目的とする。

転写因子 SREBP (Sterol Regulatory Element-binding Protein) は、脂質恒常性維持の司令塔である。上杉研究室にて、約 300 個の脂質関連内因性分子ライブラリーを細胞でスクリーニングしたところ、SREBP を制御する分子として水酸化ビタミンD (化合物 **2** および **3**) を再発見した。これらは、SREBP タンパク質とその運び屋である SCAP を選択的に分解する ( $IC_{50}$  約 50  $\mu$ M)。

脂質関連内因性化合物は一般に、細胞内で複数の役割を果たしている。ビタミンDの場合、水酸化されたのちビタミンD受容体を介してカルシウム濃度恒常性維持、骨形成等の役割等がある。今回発見された SREBP を介した脂質代謝の役割は新規である<sup>1</sup>。

本共同研究では、SREBP 分解活性を有するが、腎臓で水酸化されずビタミンD受容体を活性化しない人工ビタミンDを創製する。創製する人工ビタミンDは、NASH (非アルコール性脂肪性肝炎) への有効な創薬リードになる可能性がある。

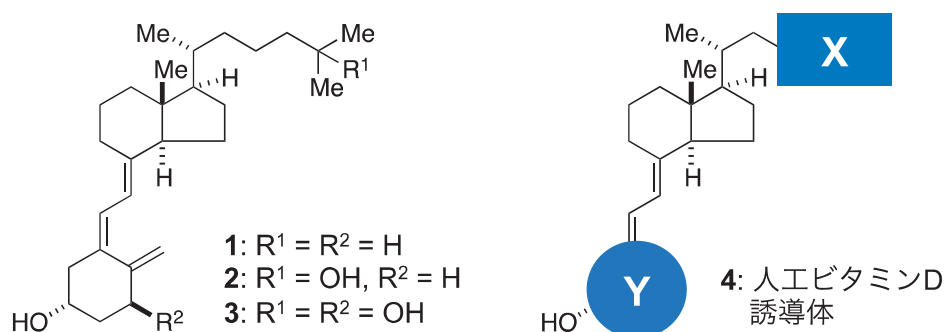


図1. ビタミンD<sub>3</sub> (**1**)、水酸化ビタミンD (**2**, **3**)、人工ビタミンD (**4**)の構造

### 実験方法

長澤研究室ではこれまでに、数多くのビタミンD誘導体合成を行ってきた。これらの合成実績を基に、人工ビタミンD (**4**, **X** および **Y** に着目をした構造展開)の合成を系統的に行う。上杉研究室では、これら合成される新規人工ビタミンD類の活性評価を実施する。またケミカルバイオロジー手法により活性発現メカニズムを解析する。

### 実験結果

化合物 **4** において、**X** および **Y** に着目をした構造展開を行い、数十種類の新規人工ビタミンDの合成を実施した。これらについて SREBP 阻害活性を評価したところ、**Y** に着目した構造展開群において、SREBP 選択的に阻害活性を示す新規化合物の取得に成功した。また動物への投与実験を視野に、化学的かつ代謝安定性を志向しさらなる構造展開を実施した。現在、取得した候補化合物について脂肪肝モデルマウスを用い、その効果を検証している。

1. L. Asano, et al., *Cell Chem. Biol.*, **2017**, *24*, 207-217.

## アシルドーパミンの新機能

伊藤昭博 東京薬科大学

脂質関連内因性分子には隠れた生理活性がまだまだ存在するはずだ。本研究では、機能が不明確な脂質関連内因性因子の一つであるアシルドーパミンに着目した。N-アシルドーパミンは、痛み受容体として知られているカンナビノイド受容体やバニロイド受容体に弱く作用することが知られている。しかし、他の生理活性については不明である。本研究では、アシルドーパミンの新機能を発見し、その分子メカニズムを理解する研究を化学研究所の上杉教授らと行った。

化学研究所から提供された約 300 個の脂質関連内因性分子ライブラリーから、疾病に関係する転写因子 Z を活性化する内因性分子としてアシルドーパミンを見いだした。脂肪酸部分の異なる 16 種類の N-アシルドーパミンを化学合成し転写因子 Z への効果について検討した。その結果、ほとんどの N-アシルドーパミンは、転写因子 Z を安定化させた。以上の結果から、生体内に存在するほとんどの N-アシルドーパミンは、転写因子 Z を安定化することが示唆された。さらに、分子生物学的・生化学的な研究により、アシルドーパミンは転写因子 Z の水酸化を抑制し、水酸化酵素 A が直接の標的であることを示した。

アシルドーパミンの生合成酵素経路として、チロシンを出発材料とし、チロシン水酸化酵素 (TH)、芳香族 L-アミノ酸脱炭素酵素 (AADC)、脂肪酸アミド加水分解酵素 (FAAH) の三種類の酵素の関与が示唆されているが、その中でもチロシンからドーパミン合成の律速酵素である TH がアシルドーパミンの生合成酵素に重要である可能性が高い。そこで、アシルドーパミン生合成経路依存的な転写因子 Z 活性機構の存在を明らかにするために、約 40 種類のがん細胞における TH および転写因子 Z の発現レベルを検討したところ、膵臓由来の複数のがん細胞で転写因子 Z および TH の発現レベルが高いことを見出した。これらの膵臓がん細胞の培養液中からチロシンを除去すると、転写因子 Z の発現が低下した。一方、ドーパミンを添加すると転写因子 Z は安定化した。安定同位体含有体アシルドーパミンを内部標準として用いて、質量分析法により細胞内のアシルドーパミンの量を測定したところ、ドーパミン添加によりアシルドーパミン量が増加していることを示唆する結果を得た。以上の結果から、チロシンを出発材料としたアシルドーパミン生合成経路が、転写因子 Z の安定化に重要であることが示唆された。

水酸化酵素 A に類似し、制癌に関連する酵素へのアシルドーパミンの影響を調べた。酵素アッセイ系を化学増幅型ルミネッセンスプロキシミティホモジニアスアッセイ (ALPHA) あるいは時間分解蛍光共鳴エネルギー転移 (TR-FRET) 法を利用してそれぞれ構築した。これらアッセイ系を用いて酵素阻害活性を検討したところ、アシルドーパミンは検討した 3 種類の酵素も阻害することを見出した。アシルドーパミンが発癌に関係する可能性がある。癌の診断や治療法に役立つ可能性がある。

## 新規スピントロニクス材料としての 高性能スピネル型フェライト酸化物薄膜の開発

長浜太郎 北海道大学大学院工学研究院

**目的：**近年のスピンドロニクス研究の発展に伴い、磁性酸化物の果たす役割は日に日に大きくなっている。中でもスピネル型フェライトは高い磁気転移温度を持ち室温動作可能なこと、また、ガーネット類とは違い MgO や金属膜上にもエピタキシャル成長できることなどから注目を浴びている。本研究では、高品質な  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  や  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  といったスピネル型フェライト薄膜を作製するとともに、大きなスピンホール効果を示す Pt と組み合わせることで発現するスピンホール磁気抵抗効果(SMR)について調べた。特に二層膜と三層膜を比較し、そのメカニズムに関する知見を得ることを目的とした。

**実験方法：**試料作製は反応性分子線エピタキシー法を用いた。基板には MgO(001)単結晶基板を用い、酸化源として酸素分子ガスあるいは原子状酸素を  $10^{-4}\text{Pa}$  台程度成長チャンバー中に導入した。結晶構造およびエピタキシャル成長は X 線回折と高エネルギー電子線回折(RHEED)により観察した。フォトリソグラフィによりホールバー形状に加工した後、1 T 電磁石(北大)およびローテーター付き PPMS(京大化研)をもちいて磁気抵抗効果、角度依存磁気抵抗効果(ADMR)を測定した。

**実験結果と考察：**MgO 基板上的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Pt}$  層はストリークの RHEED パターンを示し、エピタキシャル成長していることが確認された。一方、Pt 上に  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  を成長した場合はスポット状の RHEED パターンを示し、島状成長していることが示唆された。これは 7%近い格子ミスマッチによるものを思われる。磁気抵抗効果の測定では明瞭な SMR が観測された。また三層膜の ADMR では SMR が観測されない角度変化での磁気抵抗効果も観測された。これは、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Pt}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  の上部界面において、Pt が  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  の近接効果により磁性を帯び、異方性磁気抵抗効果を示したものと思われる。この効果は  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Pt}$  二層膜ではあまり観測されないため主に三層膜上部界面で発現していると考えられ、界面敏感な現象であることが示唆された。また、Pt 膜厚が 2nm と 4nm のものを比較すると、二層膜では  $t_{\text{Pt}}=4\text{nm}$  の方が SMR が大きく、三層膜では 2nm の方が大きいという逆の依存性が観測された。この傾向は Chen らによる SMR の理論[1]と合致したものである。

[1] Yan-Ting Chen et al., Phys. Rev. B 87, 144411 (2013).

### 成果報告：

K. Omori, et al., Appl. Phys. Lett. 110, 212402 (2017).

山本 匠 他、応用物理学会 第 78 回秋季学術講演会 [7a-C18-5] 2017 年 9 月 6 日 福岡市

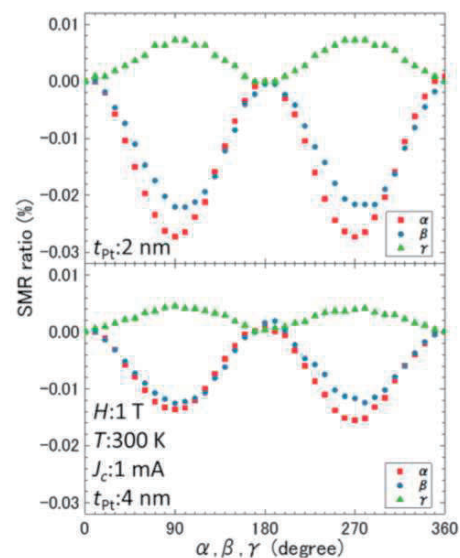


図 1  $\text{CoFe}_2\text{O}_4(50\text{ nm})/\text{Pt}(2, 4\text{ nm}) / \text{CoFe}_2\text{O}_4(50\text{ nm})$  三層膜の角度依存磁気抵抗効果。測定温度は室温、印加磁場は 1 T.

## 多層構造を有する磁性ナノワイヤーにおける巨大磁気抵抗効果の観測

山田啓介 岐阜大学工学部

【目的】 多層磁性ナノワイヤーは、ナノスケールの直径とマイクロスケールの長さを持つワイヤーで、小型電子関連機器の次世代磁気センサ素子としての応用が期待されている。本研究の目的は、水溶液電着法により作製した多層構造を有する多層磁性ナノワイヤーの電気的な磁気特性である巨大磁気抵抗(GMR)効果を測定し、多層構造が持つ特徴的な物性について明らかにすることである。

【実験方法】 Ni/Cu 多層ナノワイヤーは、直径 170 nm の細孔を有するアルミナ細孔テンプレートと水溶液電着法により作製した。Ni/Cu 多層細線の積層条件は、Ni 膜厚： $t_{\text{Ni}}=2.5$  nm, Cu 膜厚： $t_{\text{Cu}}=2.5, 5.0, 10$  nm, 積層回数： $N=500$  であり、CPP-GMR の Cu 膜厚依存性について調べた。

【実験結果】 図 1(a)に  $t_{\text{Ni}}=2.5$  nm,  $t_{\text{Cu}}=2.5$  nm,  $N=500$  の条件で電着した多層ナノワイヤーの磁気抵抗(MR)測定結果を示す。図 1(a)より、MR 比は約 90%と非常に高い値を得た。図 1(b)に MR 比の Cu 膜厚依存性( $t_{\text{Cu}}=2.5, 5.0, 10$  nm)の結果を示す。図 1(b)より、Cu 膜厚増加に対して MR 比が減少する結果が得られた。

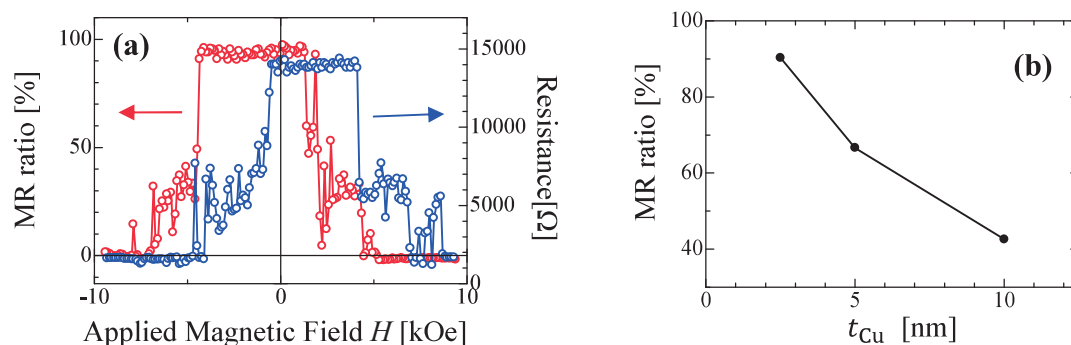


Fig. 1 (a)  $t_{\text{Ni}}=2.5$  nm,  $t_{\text{Cu}}=2.5$  nm,  $N=500$  での MR 曲線

(b) MR 比の Cu 層厚依存性

【考察】 CPP-GMR 型試料の非磁性層膜厚と MR 比の関係は、Valet-Fert モデル[Phys. Rev. B **48**, 10, (1993)] より説明されている。今回の結果は、このモデルと一致した MR 比変化が見られた。よって、多層ナノワイヤーで GMR 効果を観測でき、非磁性層厚に対する相関を明らかにすることができた。しかしながら、MR 比は最大で約 90%と非常に大きな値となった。この理由は、①積層回数が多いため Ni/Cu 界面の膜が不均一性を持ち、GMR 効果に影響を及ぼすスピン散乱頻度が Ni/Cu 界面で増加した、②アルミナ細孔テンプレートを使用しているため、電子がワイヤー間に流れるのではなく、アルミナテンプレートを介して流れ、TMR 効果を起こしたなどが考えられる。しかしながら、高い MR 比が得られた明確な原因は不明なため、今後、Ni 膜厚、積層回数を変化させ、系統的に MR 比変化を調べることが必要である。

【成果報告】 本研究は、H29 年度、岐阜大学、大脇雅史、修士論文「Ni/Cu 多層ナノ細線アレイの構造と磁性の相関」にて発表を行った。

## 電界による磁性の誘起や閉じ込めを利用した磁性ナノ構造の生成

千葉大地 東京大学大学院工学系研究科

電界による電子の閉じ込めは半導体低次元構造形成の常套手段と言えるほど広く用いられている。本研究では、著者らが取り組んでいる強磁性薄膜の磁性をゲート電界で制御する手法を用い、磁性の誘起や閉じ込めを利用したナノ構造の生成を目指した研究を行っている。その足掛かりとして、本研究課題では均一な強磁性薄膜の一部(ナノ領域)の磁気特性をゲート電界により変調することを実験的に実証することを目的として以下のような取り組みを行ったので報告する。

垂直磁気異方性をもつ Co/Pt においては、Co 層表面に電界を印加することで、キュリー温度や磁気異方性が変化することがこれまでの著者らの研究で分かっている[*Nature Mater.* **10**, 853 (2011), *Appl. Phys. Express* **6**, 073004 (2013)]。そこで、Co/Pt ナノ細線と、絶縁層を介してクロスするようにナノゲート電極を配備した構造(図 1)を作製し、クロスポイント部分の磁性の変化を検証することとした。ところで、強磁性ナノ細線における電流による磁区のシフトを利用したレーストラックメモリが注目を集めているが、磁区=情報の書込みには電流誘起のエルステッド磁場が用いられている。電流ではなく、電界による磁区の書込みが行えれば、消費電力を大きく低減できるという実利もあることから、本研究では、クロスポイント部分にゲート電界印加で磁区が導入できるかどうかをまずは検証することによって、局所的な磁性の変調に成功したかどうかの判断を行うこととした。

上記の実験のため、垂直磁化をもつ強磁性ゲート電極を配備した素子を作製した。まず、強い外部磁場により細線と強磁性ゲート電極の磁化方向を一方向に揃えたのち、反対向きの弱い磁場により細線の磁化のみを反転した。その後、負のゲート電圧を印加し、クロスポイント部分を常磁性状態にし、正のゲート電圧を加えて再び強磁性状態に戻した。強磁性ゲート電極からはクロスポイント部分に漏れ磁界が生じており、上記の手順を行うことでクロスポイント部分の磁化のみを他の細線部分と反平行にできるはずである。すなわち、磁区がクロスポイント部分に導入できることになる。クロスポイント部分の磁化方向は、ゲート電極の存在によりカー効果などの光学的手法で観測することができないため、実際には異常ホール効果で検出できるような構造を作製した。また、形成後の磁区を電流でシフトし、その様子をカー効果顕微鏡で観測できるようにするために、今回の磁区導入の検証実験では幅 5  $\mu\text{m}$  の細線を用いた。紙面の都合上詳細は省くが、上記のシーケンスにより予想通り電界印加のみで磁区が導入できていることが、異常ホール効果から確認できた。今後、導入した磁区の電流駆動の実証や、電界によるナノ周期構造の形成などに着手していきたい。

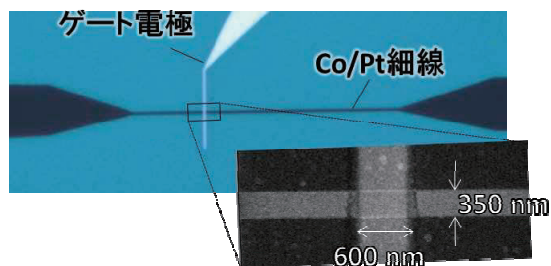


図 1: 作製した Co/Pt ナノ細線と、ナノゲート電極。



## 垂直磁化型の強磁性絶縁体薄膜による トンネル型スピントリニクス効果に関する研究

田中雅章 名古屋工業大学

電子がもつスピン自由度を電子デバイスに利用するスピントロニクス分野では、スピン自由度が偏った電子(スピン偏極電子)を効率的に注入(スピン注入)する方法の開発が重要である。我々は電子が持つスピン自由度により強磁性絶縁体薄膜のバリア高さが異なることを利用したトンネル型スピントリニクス効果による新しいスピン注入法の研究を行った。磁性体デバイスの高集積化には垂直磁化型が応用上有利であるため、本研究では金属上での強磁性絶縁体のコバルトフェライト( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )垂直磁化膜の作製を行い、磁気トンネル接合(MTJ)素子への加工とトンネル磁気抵抗(TMR)効果の測定からスピン注入効率の評価を行った。

YAG 2 倍波レーザーを用いたパルスレーザー堆積法で  $\text{MgO}(001)$  単結晶基板上に非磁性金属の窒化チタンと膜厚約 20nm 程度の Fe の割合が多い( $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ,  $0 < x < 1$ )の製膜を行った。表面平坦性向上のために未分解の材料の付着を防ぐ立体型シャドウマスクを用いて成膜を行った。試料に対して X 線回折法による結晶性・格子定数の評価、および SQUID 磁束計を用いた磁化測定による垂直磁気異方性エネルギーの評価および  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光測定による Fe イオンの価数の評価を行った。また、コバルトフェライト層の絶縁性とスピン注入効率を評価するために、京大化研の微細加工装置を用いて  $\{\text{Co/Tb}\}_n$  多層膜を参照層とする  $\text{TiN}/\text{Co}_{0.34}\text{Fe}_{2.66}\text{O}_4/\text{MgO}/\{\text{Co/Tb}\}_n$  構造の MTJ 素子を作製し、トンネルバリア特性およびトンネル磁気抵抗効果からスピン注入効率の評価を行った。

窒化チタン上に製膜した  $\text{Co}_{0.34}\text{Fe}_{2.66}\text{O}_4$  のコバルトフェライト薄膜の室温での磁化曲線を図 1 に示す。この結果から、 $\text{Co}_{0.34}\text{Fe}_{2.66}\text{O}_4$  のコバルトフェライト薄膜は垂直磁気異方性を示すことがわかる。また、メスバウアー分光の結果から Fe は 3 価であることがわかり、この試料では 2 価の Co イオンがすべて Fe イオンで置き換わるのではなく、マグヘマイトのように格子に空孔が存在していることがわかった。MTJ 素子の電流電圧特性評価からコバルトフェライト薄膜は薄くても絶縁性があり、トンネルバリアとして利用できることがわかった。TMR 測定を行ったが今回作製した MTJ 素子ではコバルトフェライト薄膜による明確なスピン注入は観測されなかった。スピン注入の観測には参照層の検討が必要であると考えられる。

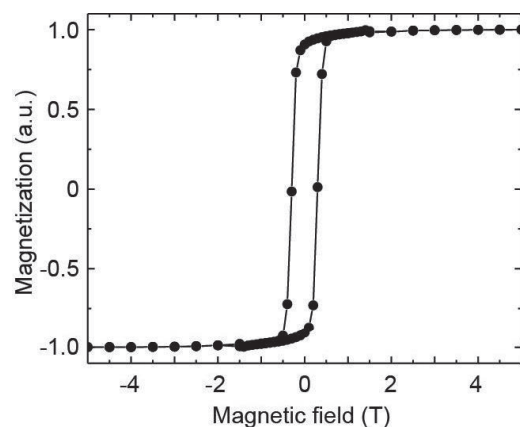


図 1 TiN 層上の  $\text{Co}_{0.34}\text{Fe}_{2.66}\text{O}_4$  薄膜の膜面垂直方向の磁化曲線(300 K).

(国内会議発表)

- 成瀬克芳、野村幸佑、谷口卓也、田中雅章、小野輝男、壬生攻 「非磁性金属 TiN 上の  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  垂直磁化膜の作製とスピン依存トンネル伝導評価」

第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017 年 9 月 5 日. (他 1 件)

## 電界によるスカーミオンの移動

仲谷栄伸 電気通信大学情報理工学研究科

## 研究目的

これまでに、スピン電流を用いて磁性薄膜中に現れる磁壁構造の操作についての研究が盛んに行われてきた。特に細線中の磁壁に対するスピン電流による磁化操作は、実験・シミュレーション解析・理論解析との比較より、そのメカニズムの解明が進んでおり、本現象を利用したメモリデバイス等も提案されてきた。しかしながらその操作には多くの電流が必要であり、電流の低減化が問題となっていた。これまで研究代表者は京都大学化学研究所小野教授と共同で、磁壁移動現象について調査を行い、実験とシミュレーションの比較よりその移動メカニズムを解析し、学会や論文発表を行ってきた。近年、磁壁よりもより微細な構造であり、その操作がより低電力で行えることが期待されている Skyrmion と呼ばれる磁気渦構造が注目されており、盛んに研究が行われている。さらに近年、電界による磁化操作に関する研究報告が行われており、スピン電流による磁化操作よりも大幅な電力の削減が期待されている。本研究では研究代表者によるシミュレーションと小野教授のグループによる共同研究により、電界による Skyrmion 移動の可能性を調査し、Skyrmion を用いたデバイスの省電力化の可能性について検討することを目的とした。

## 実験結果

今年度は DC 面内磁界と AC 面直電界の組み合わせによる Skyrmion 移動の可能性をマイクロマグネティックシミュレーションを用いて検討した。図 1 に、電界周波数と面内磁界による Skyrmion 移動速度の変化を示す。図より、これらの組み合わせにより Skyrmion が移動すること、移動に最適な電界の周波数は 6GHz 程度であること、面内磁界の増加と共に移動速度が増加することがわかる。図 2 に、電界 ( $\Delta K_u$ ) 及び磁界強度 ( $H_x$ ) による Skyrmion 移動速度の変化を示す。ここで電界の周波数は 6GHz とした。図より、移動速度は面内磁界に比例し、また電界の自乗に比例することがわかる。今回の研究では電界による Skyrmion 移動の可能性を示すことができたが、移動速度は非常に低速であるため、今後高速移動手法の検討が必要である。

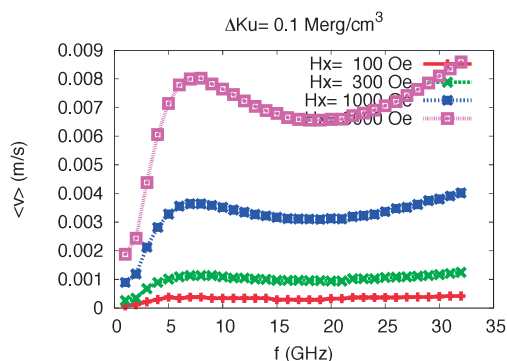


図 1 電界周波数と磁界強度による Skyrmion 移動速度の変化

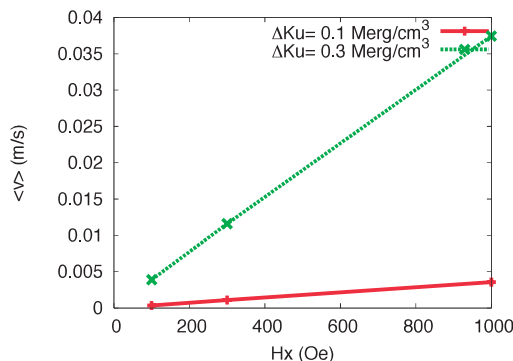


図 2 電界及び磁界強度による Skyrmion 移動速度の変化

## 有機デバイスにおける構造－機能相関に関する研究

福島達也 神戸大学大学院工学研究科

**研究目的:** 有機半導体材料を基軸とした有機電子デバイスは、無機物のみからなるデバイスとは異なる、分子構造の高い設計自由度や低環境負荷といった特長を有しており、基礎・応用の両面から魅力的なデバイスである。有機デバイスの特性を正しく理解し、さらに発展させるには、有機材料の分子構造－膜内構造－機能相関を明らかにする研究が重要であると考えられる。本研究では、分子構造の異なる種々の有機半導体材料に対して機能性評価および解析を行い、構造から機能までの相関検討を行った。

**実験方法:** 有機合成により得た、または購入した分子構造の異なる有機半導体の基礎物性およびデバイス特性の違いを明らかにするため、各種実験を行った。凝集構造やデバイスの安定性に関連した有機薄膜の熱物性を明らかにするため、Fig. 1 に示す材料群を用いて作製した蒸着膜に対して超高速差走査熱量測定 (Flash DSC) を、また比較のため粉末試料に対して DSC 測定を行った。また、分子構造とデバイス相関に関して、異なる高分子主鎖構造を有するドナー材料の環状、または線状ポリチオフェン (P3HT)、およびアクセプター材料 PC<sub>71</sub>BM を用いた有機薄膜太陽電池の光電変換効率の違いを検討するため、種々作製した D/A 混合膜に対して、ホールおよび電子移動度評価を光励起キャリア移動度測定 (Time-of-flight : TOF) により行った。

**結果と考察:** Flash DSC および DSC 測定の結果を Table 1 に示す。Flash DSC 測定において、すべての蒸着膜にてガラス転移点 ( $T_g$ ) が確認され、その温度はおおよそ 140°C であった。一方、過冷却液体が凍結された温度である仮想温度 ( $T_f$ ) は、CBP、CDBP、mCBP の順に低くなり、また、測定方法に関わらず仮想温度は CBP を除き、おおよそ同じ値を示した。CBP の DSC 測定において、今回の実験ではガラス転移点の確認されなかったが、過去には 62 °C と低い値が報告されており[1]、一般的に CBP は熱物性が低い材料と考えられていた。しかし、本研究では CBP 蒸着膜のガラス転移点が 144°C と比較的高い熱物性を示したことから、有機デバイスの熱物性を正しく議論する上で薄膜状態での熱物性評価が重要であると考えられる。また、有機薄膜太陽電池に関して、環状 P3HT/PC<sub>71</sub>BM 混合系および線状 P3HT/PC<sub>71</sub>BM 混合系の光電変換特性は 4.05% および 3.23% であった。この違いを検討するため、まず、環状および線状 P3HT 単膜のホール移動度を測定した。その結果はどちらも  $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度とホール移動度に違いは確認されなかった。その一方、PC<sub>71</sub>BM と混合させた場合には電子移動度の電界強度依存性および過渡電流波形に違いが見られた。ここで、電子は主に PC<sub>71</sub>BM を介して電極間を移動してきたキャリアである。環状 P3HT/PC<sub>71</sub>BM 混合系においては、正の電界強度依存性および非分散型過渡電流波形が、線状 P3HT/PC<sub>71</sub>BM 混合系においては、負の電界強度依存性および分散型過渡電流波形が確認された。これら違いは、混合膜内を移動するキャリアの速度分布に違いがあることを示し、その原因として後者は電荷輸送パスが一樣ではなく偏在していることが考えられる。このことから、混合膜内の相分離構造に違いがあることが予想され、これが光電変換特性に有意差が確認される理由のひとつであると考えられる。

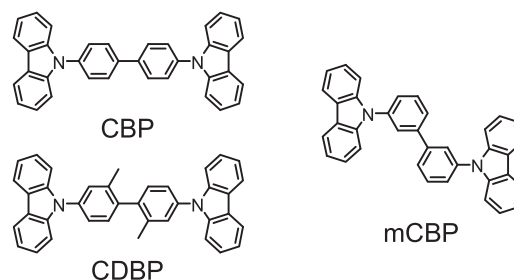


Fig. 1. CBP derivatives for organic LEDs used in this study.

Table 1. Thermo-physical properties of CBP derivatives.

Materials	Flash DSC (Film)		DSC (Powder)	
	$T_g$ [°C] <sup>[a]</sup>	$T_f$ [°C] <sup>[b]</sup>	$T_g$ [°C] <sup>[c]</sup>	$T_f$ [°C] <sup>[b]</sup>
CBP	144.3	106.2	n.d.	n.d.
CDBP	147.8	98.7	106.7	103.6
mCBP	134.2	92.2	92.4	90.6

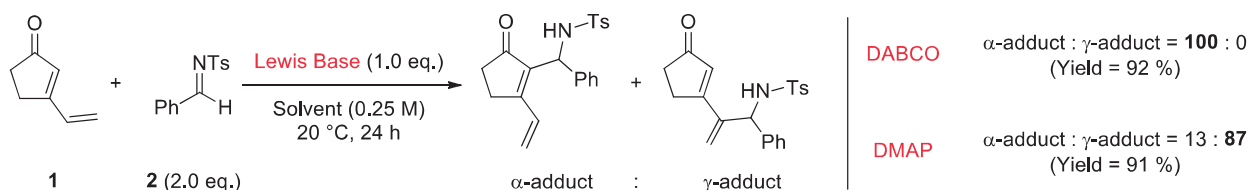
[1] M-H. Tsai et al., *Adv. Mater.* 19 (2007) 862.

[a] Flash DSC were performed at a heating rate of 1000 K/s. [b]  $T_f$  were estimated by Richardson method. [c] DSC were performed at a heating rate of 10 K/min.

## 4-ピロリジン - ピリジン型分子触媒による 化学選択的アシル化反応の理論的解析

山中正浩 立教大学理学部

本年度は、4-PPY 触媒反応の関連研究として、川端らによって報告されている不飽和ケトン(1)とイミン(2)における aza-MBH 反応における位置選択性の求核触媒依存性について検討した。即ち、本反応では DABCO を用いた場合に  $\alpha$ -付加体が、DMAP を用いた場合に  $\gamma$ -付加体が位置選択的に得られる (Scheme 1)。歪んだ 4 員環の遷移状態(TS)構造を経由するために不安定化するプロトン移動過程(TS<sub>H</sub>)について、重点的に検討した(PCM(CHCl<sub>3</sub>)- $\omega$ B97XD/6-31+G\*\*, $\omega$ B97XD/6-31+G\*\*)。



Scheme 1.  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -不飽和ケトンを用いた位置選択的 aza-MBH 反応

まず、 $\alpha$ -付加体が位置選択的に得られ、実験的に律速段階(RDS)が炭素-炭素結合形成における TS(TS<sub>C-C</sub>)とされる DABCO 触媒条件下での検討を行った( $\omega$ B97XD/6-31+G\*\*). 2 分子目の DABCO または 2 のスルホニル基酸素原子(O<sub>sul</sub>)によるプロトン移動の促進を検討した結果、O<sub>sul</sub>によるプロトン引き抜きと比較して 2 分子目の DABCO によるプロトン引き抜きの TS が安定となった。活性化エネルギーは、4 員環構造を経由する場合の 41.47 kcal mol<sup>-1</sup> から 25.84 kcal mol<sup>-1</sup> となり、 $\alpha$ 位での TS<sub>C-C</sub> と TS<sub>H</sub>のエネルギー差は 0.04 kcal mol<sup>-1</sup> に縮まった。さらに  $\alpha$ 位と  $\gamma$ 位のエネルギー差は、 $\alpha$ 位の方が TS<sub>C-C</sub>において 1.48 kcal mol<sup>-1</sup>、TS<sub>H</sub>において 15.10 kcal mol<sup>-1</sup> 安定となり、実験結果と良い一致をした。即ち、DABCO 触媒では 2 分子の DABCO が関与することで、反応促進することが示唆された。

次に、 $\gamma$ -付加体が位置選択的に優先して得られ、実験的に RDS が TS<sub>H</sub>とされる DMAP 触媒条件下について検討を行った(PCM(CHCl<sub>3</sub>)- $\omega$ B97XD/6-31+G\*\*). DMAP 触媒条件下では、触媒の反応次数はおよそ 1 次あることが明らかとなっているため、O<sub>sul</sub>によるプロトン移動について  $\gamma$ 位での検討を行った。その結果、4 員環構造を経由する場合の 39.13 kcal mol<sup>-1</sup> から 32.37 kcal mol<sup>-1</sup> となり、大きく安定化することが分かった。即ち、DMAP 触媒条件では、2 のスルホニル基酸素原子がプロトン移動を促進することが示唆された。今後さらなる TS 構造探索および  $\alpha$ 位での検討について解明を進めたい。

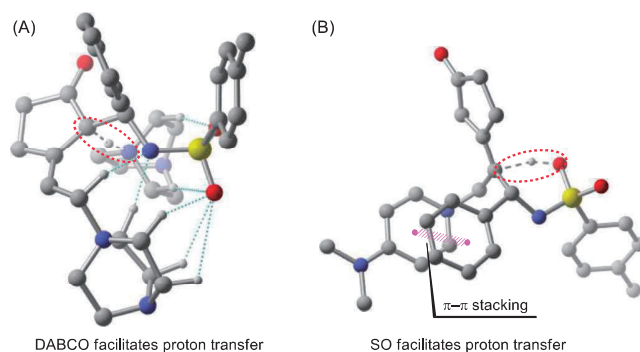


Figure 1. (A)DABCO 触媒条件下での  $\alpha$ 位、(B)DMAP 触媒条件下での  $\gamma$ 位のそれぞれ TS<sub>H</sub>における構造

### 成果報告

1.中野克洋・権藤匠洋・百武龍一・川端猛夫・山中正浩, 第 10 回有機分子触媒シンポジウム(2017),東北大学 青葉山キャンパス(宮城)

## 位置及び立体選択的酸化触媒の開発

伊藤彰近 岐阜薬大

【研究目的】申請者は有機分子触媒を用いる光酸化反応に関する研究に取り組み、その検討過程においてパーオキシ脂肪酸の生理活性に注目しそれらの合成を行っている。OH ラジカルやスーパーオキシドアニオンラジカル等いわゆる ROS（活性酸素種）は、細胞内で酸化ストレスに関与すると言われているが、一方で細胞内シグナル伝達にも重要な役割を果たすとも考えられている。すなわち、パーオキシド類は生体内のフリーラジカル反応の中間体と考えられると共に、ROS ドナーとしてシグナル伝達メカニズムの解明への寄与、及び未知であるその生理活性が大いに期待される化合物群といえる。しかしながら、パーオキシド類はその不安定性から、積極的な合成手法の検討はほとんどされていない。特に、位置及び立体選択的パーオキシ化については、信頼できる一般的手法は皆無というのが実情である。そこで、川端らによる分子認識型有機触媒反応の設計と、我々の光酸素酸化触媒に関する技術、経験を融合させ、位置及び立体選択的酸化触媒の開発を目指した。

【研究内容】まず、ベンジル位におけるパーオキシドの効率的な合成法について検討を行った。一般にベンジルラジカルは、系内に分子状酸素が存在すると速やかにトラップし、パーオキシラジカルを経てヒドロパーオキシドを生成することが知られている。ところが、ヒドロパーオキシドは反応条件下で容易に脱水してケトン、或いはパーオキシ結合が開裂してアルコールに変換されてしまう。従って、ヒドロパーオキシド類を安定に取り出すためには、反応条件の詳細なチューニングが必要である。そこで、エチルベンゼンを試験基質として用い、ヒドロパーオキシドを選択的に生成する反応条件の検討を行った。

【実験結果・考察】詳細な反応条件精査の結果、*N*-ブロモスクシンイミド、（以下 NBS）、過酸化水素尿素、及びビフェニルを加え、光源に 470 nm の LED を使用することで、選択的に対応するヒドロパーオキシドが得られることが明らかとなった。さらに、種々のエチルベンゼン誘導体に対し基質適用性の調査を行ったところ、芳香環上パラ位にハロゲンがある基質では反応の進行が確認されたものの、精製において分解が確認された。また、電子求引基を有する基質については対応するヒドロパーオキシドが得られた。一方、オルト位に置換基を有する基質は一般に反応性が低く、NBS の増量や反応時間の延長を必要としたものの、良好な収率で目的物を得ることができた。また興味深いことに、オルト位に置換基を有する基質に関しては、対応するケトン体の生成が確認されないか、生成されても極めて微量であることから、これらのヒドロパーオキシドの安定性はベンジル位周囲の立体障害によるものと推察している。尿素やビフェニルの働きを含め、反応メカニズムについてはまだ不明であるが、以上の結果は本研究課題を達成するための重要な知見であり、今後、川端等が開発した 4-ピロリジノピリジン型有機分子触媒の骨格を組み込むことにより、位置及び立体選択的パーオキシ化触媒開発への展開が期待される。

## 機能性触媒を用いた膜局在性生体分子の選択的化学修飾

国嶋崇隆 金沢大学大学院薬学系

【研究目的】 本研究課題は、膜局在性タンパク質の構造・機能解析に資する技術として、タンパク質を生体膜内に留めた状態のまま、化学反応によりその特定の官能基を特異的に化学修飾する方法を開発するものである。膜タンパク質は、膜内においてのみ本来の高次構造が維持され、その結果、必要な機能が発現されることから、単離精製が難しく、その構造・機能解析は困難を極めるものである。創薬ターゲットの多くが膜タンパクであることを考えると、膜タンパク質の特異的な標識化やプローブ導入などの化学修飾を可能とする本技術が開発されれば、創薬科学や生命科学分野において様々な応用が可能となり、その発展に大きく寄与できると期待できる。

【研究内容】 本共同研究課題では、生体直交型反応ではなく、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、アミド基、エステル基など、生体分子中に多数存在する官能基を対象とすることにより、生体分子の自在な化学変換を可能とする点が特長である。選択的アシル化反応を中心に、研究代表者ら（国嶋・北村ら）は主に脱水縮合反応によるアミド合成を、また、共同研究者である川端・古田らは、水酸基のアシル化反応によるエステル合成に焦点をあててそれぞれ研究を実施してきた。また、より多様で幅広い展開を目指して、アシル化反応に留まることなく、広く有用な官能基変換技術の開発も並行して進めている。

【研究成果】 研究代表者らは、水中でカルボン酸とアミンとの縮合反応を可能とする脱水縮合剤 DMT-MM (4-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methylmorpholinium chloride) を基盤として、その活性制御や、基質特異性ならびに官能基や位置選択性などの機能発現を目指した様々な構造変換を行い、種々の誘導体開発を進めてきた。また、DMT-MM および開発したこれらの誘導体を活用し、生体分子を標的とした特異的官能基変換反応について検討してきた。今年度は、トリアジン骨格を改変した新規高活性脱水縮合剤の開発を行うとともにその反応性を解明した（未発表データ）。また、DMT-MM の活用研究として、天然型グリコシド結合を有する糖タンパク質合成のモデルとして、糖ペプチドの合成法の開発を行った（ref. 1 他大学との共同研究）。一方、全く異なる反応剤として、アミノプロペノン骨格を持つ化合物が、光駆動型脱水縮合剤として機能することを明らかにした（ref. 2）。光照射によって生じた活性中間体がカルボン酸を活性化する反応で、将来的に光親和標識剤としての利用にも期待が持たれる。一方、酸触媒アルキル化剤の開発研究では、トリアジン環の骨格変換により  $\pi$  電子不足性の向上を達成し、さらに互変異性化に伴うエネルギー安定化を駆動力とすることにより、弱酸性であるピリジニウム塩の触媒効果によって温和な条件で利用できる新規ベンジル化剤の開発に成功した（ref. 3）。今後は開発したこれらの反応剤を活用してタンパク質などの生体分子の特異的化学修飾技術へと展開していく。

## 【研究成果】

1. Tomabechi, Y.; Katoh, T.; Kunishima, M.; Inazu, T.; Yamamoto, K. *Glycoconj J.*, **2017**, *34*, 481-487.
2. Mishiro, K.; Yushima, Y.; Kunishima, M. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4912-4915.
3. Fujita, H.; Kakuyama, S.; Kunishima, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 833-839.

## 腸内細菌が生産する膜小胞の特性と形成機構

倉田淳志 近畿大学農学部

### 【背景・目的】

動物の腸管には多様な細菌が高密度に生息し、宿主と共生関係を築いている。これらの腸内細菌は宿主が摂取する食物を主な栄養源とし、それらを代謝することで自身の生命を維持するとともに、種々の代謝産物を放出することなどによって宿主の生命活動にも影響を及ぼしている。このような宿主との相互作用（栄養源となる化合物の分解、宿主への定着、宿主細胞の機能調節など）においては、腸内細菌が細胞外に分泌する膜小胞が重要な役割を果たしていることが推定される。本研究では、種々の腸内細菌の膜小胞生産性の解析、その機能と分泌機構の解析を行うとともに、得られた知見に基づいて、膜小胞を利用した新しい異種タンパク質分泌生産系の開発に取り組む。

### 【方法・結果・考察】

#### 1. 発酵食品や哺乳動物腸管の膜小胞の検出、乳酸菌や酵母の生産する膜小胞の特性

酒粕、味噌、発酵乳に含まれる膜小胞（直径 100 nm 程度）を見いだした。さらに Wistar rat の盲腸に存在する膜小胞（直径 100 nm 程度）を見だし、盲腸より単離した *Lactobacillus johnsonii* が膜小胞を生産することを示した。*Lactobacillus acidophilus* や *Saccharomyces cerevisiae* は、生育曲線の定常期以降で膜小胞を生産した。*L. acidophilus* の膜小胞は直径 100 nm 程度の大きさであり、その膜小胞画分には GroEL や GroES などのタンパク質、80 nt の RNA が含まれた。これらのタンパク質や RNA には免疫賦活効果を見込めるため、今後、膜小胞を用いた各種免疫関連の解析、RNA-seq、density gradient での分析などを試みる。

#### 2. 魚類腸内細菌における膜小胞形成機構の解析

アジの腸管から分離された低温菌 *Shewanella* sp. HM13 は直径 50 nm 程度の膜小胞を生産する。この膜小胞には分子量約 41 kDa のタンパク質 (P41) が主要なタンパク質として含まれる。P41 の部分アミノ酸配列と本菌株の全ゲノム配列を照合することにより、P41 をコードする遺伝子を同定した。本菌のゲノムにおいて P41 遺伝子の近傍には、II 型タンパク質分泌装置の構成成分として知られる PulD のホモログをコードする遺伝子などが見いだされた。P41 および PulD ホモログの膜小胞形成への関与を調べるため、これらの遺伝子を破壊した。その結果、いずれの遺伝子破壊によっても膜小胞形成は顕著な影響を受けないことが明らかとなり、これらのタンパク質が本菌の膜小胞形成に必須でないことが示された。一方、PulD ホモログ遺伝子の破壊株では、膜小胞画分に P41 がほとんど見られなくなった。このことから、P41 の膜小胞への移行には PulD ホモログが関与するものと考えられた。

## 食品タンパク質中の結合態 D-アミノ酸の機能と生成機構の解析

大森勇門 大阪工業大学工学部生命工学科

### [目的]

近年、D-アミノ酸残基(結合態 D-アミノ酸)をもつタンパク質が発見され、白内障などの疾病との関連が指摘されている。しかしながら、結合態 D-アミノ酸に関する研究は未だ少なく、不分明な点が多い。研究代表者らは平成 28 年度化学研究所課題提案型研究において、UPLC と LC/MS を用いた解析を行い、ある食品ペプチド中に結合態 D-Val が高い割合で含まれることを見出した。これまでに発見されている結合態 D-アミノ酸は Asp と Ser のみであり、結合態 D-Val の存在は非常に興味深い。本食品ペプチドは製品化の過程で様々な処理を受けており、これらの処理の中に結合態アミノ酸の異性化を促進する工程があるのではないかと考え、本年度は処理段階毎のサンプルについて分析を行うことで、異性化を促進する処理を明らかにしたいと考えた。

### [方法]

分析する食品ペプチドは、Waters 社の Pico-Tag を使用して 6 M 塩酸気相中、110°C で 6 時間処理することにより酸加水分解した。酸加水分解物は、*o*-phthalaldehyde と *N*-acetyl-L-cysteine により誘導体化し、ODS カラムを備えた Waters 社の ACQUITY UPLC TUV system に供することで、DL 分割と定量を行った。移動相は 50 mM 酢酸緩衝液(pH 5.9)とメタノールとし、流速 0.25 ml/min、励起波長 350 nm、蛍光波長 450 nm にて実施した。LC/MS 分析では、SHIMADZU 社製の HPLC システムと Applied Biosystems 社のタンデム四重極型質量分析計(API-3000)を使用した。LC/MS に供するサンプルは重塩酸による酸加水分解を行い、4-fluoro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole (NBD-F)で誘導体化を行った。NBD 化したアミノ酸の DL 分割には、SUMICHIRAL OA-3200 (4.6×250 mm)を使用した。移動相は 10 mM 酢酸アンモニウムを含むメタノールとし、流速 1.0 ml/min、カラム温度 35°C、検出波長 472 nm にて実施した。また MS 分析は Negative ion mode とし、検出は *m/z* 260-290 の範囲で行った。

### [結果と考察]

原料(サンプル①)から製品(サンプル⑫)に至るまでの 12 段階のサンプルについて酸加水分解して、UPLC 分析を行うことでアミノ酸の DL 分割と定量を行った。また LC/MS を用いた解析で、D-Val が溶出する時間(11 min)に NBD-Val の質量(分子量 280.2、*m/z*=279.2)を示すピークが検出されることを確認している。表 1 に示す通り、サンプル⑫における Val の D/D+L 比は 25.8%という非常に高い値を示した。また当初、原料には結合態 D-Val はほとんど含まれていないのではないかと予想していたが、サンプル①においても 17.2%と高い値を示すことが明らかになった。ただし、今回分析したサンプル①は既に抽出操作が行われたサンプルであるため、今後は抽出前のサンプルについても分析していきたい。サンプル①から高い D/D+L 比を示したものの、特にサンプル⑥の段階から D/D+L 比が増加している。また Val だけでなく、Asp、Ser、Ala もサンプル⑥を境に D/D+L 比が増加している(data not shown)ことから、このステップに異性化を促進する要因があるのではと考えている。今後、この段階における処理について詳細な解析を進めていきたい。

サンプル	Val (D/D+L 比 %) Av ± 2SD, n = 3
① (原料)	17.2 ± 1.0
②	17.6 ± 0.3
③	14.0 ± 6.1
④	12.5 ± 2.4
⑤	16.9 ± 1.9
⑥	26.8 ± 2.2
⑦	27.3 ± 0.5
⑧	26.3 ± 1.3
⑨	19.0 ± 2.7
⑩	25.6 ± 1.2
⑪	17.1 ± 3.5
⑫ (製品)	25.8 ± 0.8

表1. ある食品ペプチド酸加水分解物の各製造段階におけるValのD/D+L比



## 微生物の金属呼吸における金属誘導性膜タンパク質の機能解析

三原久明 立命館大学

南極海水から単離された *Shewanella livingstonensis* Ac10 (Ac10) は 4 °C から 25 °C で生育する低温適応性のグラム陰性細菌である。本菌のゲノム上には、シトクロム *c* をコードする遺伝子が約 40 種存在し、これらが多様な金属代謝系に関与することが予想されている。本菌は嫌気下でクエン酸鉄 (III) を最終電子受容体として生育したとき、リン酸選択的ポーリンタンパク質 PhoE のホモログを誘導生産する。大腸菌はリン酸欠乏時に PhoE を誘導発現することが知られているが、細菌の鉄呼吸における PhoE の生理的役割は明らかにされていない。本研究では、*S. livingstonensis* Ac10 の鉄呼吸における PhoE の生理機能を明らかにすることを目的とした。

Ac10 の *phoE* 遺伝子欠損株 ( $\Delta phoE$ ) を作製し、野生株 (WT) と  $\Delta phoE$  をそれぞれ 15 mM クエン酸鉄 (III) 含有合成培地で静置培養した。経時的に、菌体数を計測し、同時に生育に伴って生成する二価鉄量を定量することで、*phoE* の欠損が本菌の鉄呼吸に及ぼす影響を解析した。その結果、野生株に比べて  $\Delta phoE$  は、増殖能と二価鉄生成能が顕著に低下することがわかった。 $\Delta phoE$  に *phoE* を発現するプラスミドを導入した *phoE* 遺伝子相補株は、同条件で WT と同様の生育と二価鉄生成量を示した。一方、フマル酸を電子受容体として含む培地では、 $\Delta phoE$  は野生株と同様に生育したことから、本菌の鉄呼吸において、PhoE ホモログが重要な機能を担うことが示された。

PhoE はグラム陰性細菌に高度に保存される外膜ポーリンタンパク質である。大腸菌の PhoE は、正電荷を有するアミノ酸が局在する親水的な筒型構造を生体膜上で形成することで、リン酸イオンを特異的に取り込む輸送体と考えられている。Ac10 の PhoE のタンパク質立体構造予測から、11 個のリジン残基がポーリン孔内に存在する可能性が示されたことから、本菌の鉄呼吸においても、PhoE を介した負電荷を持つ呼吸基質 (クエン酸鉄 (III)) の取り込み機構の存在が示唆された。Ac10 の PhoE において、孔内に保存されているリジン残基をそれぞれグルタミン酸に置換し、本菌の鉄呼吸能への影響を解析した結果、PhoE の C 末端に存在する 313 番目のリジン残基 (Lys313) への変異導入が、本菌の鉄呼吸能を顕著に低下させることがわかった。

一般に、細菌の鉄輸送は、TonB や ExbD で構成される膜タンパク質複合体 (TonB 依存型輸送体) によって制御されている。Ac10 の鉄呼吸における TonB 依存性輸送体の生理機能を解析するために、*tonB* と *exbD* 遺伝子欠損株をそれぞれ作製し、クエン酸鉄 (III) 存在下での生育能と二価鉄生成量を解析した。その結果、これらの遺伝子破壊株は、野生株と同様に生育したことから、本菌の鉄呼吸には TonB 依存型輸送体を介した鉄輸送系は必須ではないことが示された。以上の結果から、Ac10 の鉄呼吸系においては、既知の TonB 依存型輸送体を介した鉄輸送ではなく、PhoE を介した呼吸基質の取り込みが重要であることが明らかとなった。

## 真空内四光波混合の探索

本間謙輔 広島大学大学院理学研究科

### 目的

本研究は、真空内で起こり得る四光波混合現象を捉えることを最終目標とする。そのため、Ti:Sa レーザーシステム内で利用できる二色光を真空下で混合する。29年度申請内では、10TW までの最高強度レーザーによるより高感度の真空内四光波混合探索へ向けた測定系のアップグレードを目的とした。

### 進捗と成果

超高真空度が必須となる光子間相互作用真空容器と比較的低真空度のレーザー転送用の真空容器群の設計及び製作を行った。29年度末に納品が完了し、これらの真空容器群の接続が可能となり、高強度のレーザー光を相互作用容器内へと導入できる見込みである。並行して、3色の短波長光を用いた誘導共鳴散乱を介したより高質量域における暗黒場探索手法や $\gamma$ 線と高強度レーザーを組み合わせた真空構造解明手法についても論文を出版した。さらに国際会議 Light Driven Nuclear-Particle physics and Cosmology (LNPC'17)を共同主催した。以下に成果報告(論文出版, 国際・国内会議での講演)を記す。

論文出版:

[1] **Probing vacuum birefringence under a high-intensity laser field with gamma-ray polarimetry**

at the GeV scale, Yoshihide Nakamiya and [Kensuke Homma\\*](#), Phys. Rev. D96 (2017) no.5, 053002 査読有り

[2] **Exploring pseudo-Nambu-Goldstone bosons by stimulated photon colliders**

in the mass range 0.1 eV to 10 keV, [Kensuke Homma\\*](#) and Yuichi Toyota, Prog. Theor. Exp. Phys. 2017 (2017) no.6, 063C01 査読有り

[3] **Report on OPIC Light Driven Nuclear-Particle physics and Cosmology (LNPC'17)**

[Kensuke Homma\\*](#), レーザー学会誌レーザー研究 2017年10月 第45巻第10号 662-663. 査読なし

国際会議講演:

[1] **Search for new physics using high-intensity laser fields**, [K. Homma](#), Workshop at Aspen Center for Physics:

Developing New Tools for Dark Matter Searches, Aspen, USA (招待講演 2017.9.7)

[2] **Exploring pseudo-Nambu-Goldstone bosons in the sub-eV to 10 keV mass range with stimulated photon collider**,

[K. Homma](#), Photon 2017, CERN Geneva, France (招待講演 2017.5.22)

[3] **Search for Axion-like Particles via optical Parametric effects with High-Intensity lasers in Empty Space (SAPPHIRES)**

in a wide mass range, [K. Homma](#), Light driven Nuclear-Particle physics and Cosmology 2017, Yokohama, Japan (一般講演 2017.4.19)

国内会議講演:

[1] **レーザーが拓く素粒子・宇宙論的科学**, 本間謙輔他, レーザー学会学術講演会第38回年次大会(招待講演 2018.01.24)

[2] **高強度レーザー場を用いた真空構造への多角的アプローチ**,

本間謙輔、第7回 日大理工・益川塾連携 素粒子物理学シンポジウム(招待講演 2017.11.04)

[3] **高強度レーザー場衝突を用いた誘導共鳴散乱による暗黒場探索**,

本間謙輔, 金沢ダークマター研究会, 金沢歌舞伎座(招待講演 2017.10.03)

[4] **ELI-NP での実験計画**, 本間謙輔, 光量子科学合同シンポジウム, 大阪大学(招待講演 2017.05.09)

## 電界効果による遷移金属酸化物の新機能特性の探求

畑野敬史 名古屋大学大学院工学研究科

## [目的]

固体が示す機能特性はしばしばキャリア濃度によって決定される。そのため電場などの外場を利用したキャリア濃度の制御は、固体の機能特性の制御および開発に有用である。本課題では、金属状態を有する遷移金属酸化物を対象とし、電界効果によるキャリア注入を行うことで機能特性開発を目指した。金属状態を示す物質においてはスクリーニング長が非常に短いため、電界効果を顕在化させるためには高濃度のキャリア注入が必要となる。そこで、通常の固体をゲート絶縁体としたトランジスタに比べて約 100 倍のキャリア蓄積が可能であるイオン液体をゲート絶縁体とした電気二重層トランジスタ(EDLT)構造を利用して、電界効果によって誘起される遷移金属酸化物の特性を探求した。

## [結果・考察]

金属伝導を示すペロブスカイト酸化物  $\text{LaNiO}_3$  をチャンネル層とした EDLT を作製した(図 1(a))。チャンネル層の  $\text{LaNiO}_3$  には、パルスレーザー堆積法で  $\text{SrTiO}_3$  および LSAT 基板上に作製したエピタキシャル薄膜 (膜厚 20 nm) を用いた。バイアス電圧を印加しない状況では、チャンネル層は低温まで金属伝導を示すことを確認した。図 1 (b), (c) に作製したトランジスタ構造において、正および負のバイアス電圧を印加した際の抵抗変化を示す。負の電圧を印加した際には、電気抵抗の変化はほとんど見られなかった。これは  $\text{LaNiO}_3$  のスクリーニング長に対してチャンネル層の膜厚が 20 nm と非常に厚いためであると理解できる。その一方で、正のバイアスを印加した場合は、チャンネル層の抵抗が大きく上昇することが分かった。またこの抵抗上昇は印加バイアスをゼロに戻した状態でも観測された。また抵抗が上昇したチャンネル層においても、低温まで金属伝導が観測された。これらの結果は、正のバイアス印加状態ではイオン液体とチャンネル層との間で不可逆な電気化学反応が発生し、チャンネル層の膜厚が減少したことを意味している。つまり  $\text{LaNiO}_3$  チャンネル層ではゲートバイアスを利用してチャンネル層の厚さを制御できる。またバイアスの符号を変化させることで、チャンネル層に及ぼす効果 (キャリア注入または電気化学反応) をも制御できる。今後、電界印加によって膜厚制御されたチャンネル層に対し、電界でキャリア注入を行い新奇な輸送特性の探索を行う。

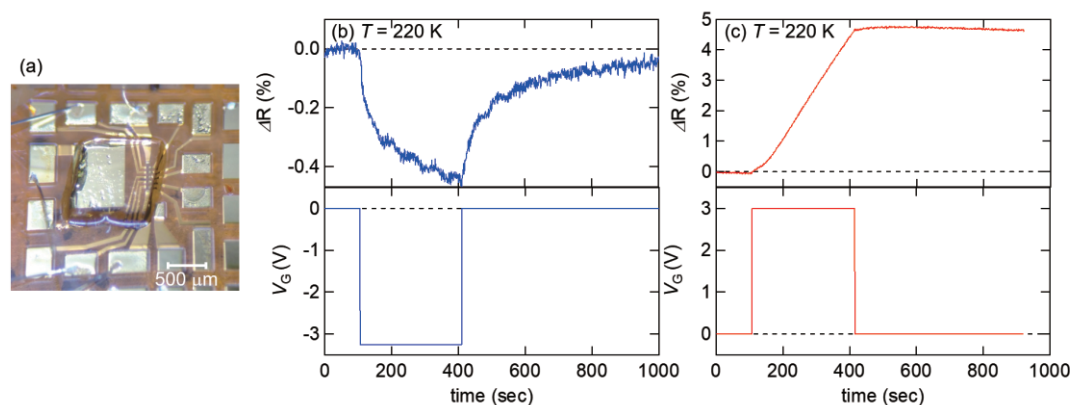


図 1(a):  $\text{LaNiO}_3$ -EDLT の顕微写真. (b), (c):  $\text{LaNiO}_3$ -EDLT における、正および負のゲート電圧印加に対するチャンネル抵抗変化の時間依存性.

## 高温高压処理中のガラスの結晶化過程と物性変化

増野敦信 弘前大学大学院理工学研究科

目的: ガラスを高温高压処理すると, しばしば常圧で温度を上げた場合とは異なる結晶化過程を経ることがある. 例えば  $\text{SiO}_2$  ガラスは常圧で加熱すれば石英になるが, 15 GPa のもとではガラスからスティッシュバイトがナノサイズで緻密に結晶化し, その結果極めて高い破壊靱性を示す<sup>[1]</sup>. ガラスと高温高压の組み合わせは, 近年, 新材料合成につながるものとして注目されている. 一方で我々は, 融液を浮かせたまま凝固させる無容器法を用いることで, これまでガラス化しないと考えられていた組成域で, 数多くのガラスを合成してきた. そこで本研究では, 新規機能性材料の合成を目的として, これらの非従来型ガラスに対して高温高压処理を施し, 常圧における結晶化過程と比較した.

実験:  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  二元系は通常的手法ではガラス化しないが, 無容器法を用いることで  $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  近傍の組成でガラスが得られる (Figure 1) <sup>[2]</sup>.  $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  ガラスのガラス転移温度  $T_g$ , 結晶化温度  $T_x$  はそれぞれ  $808^\circ\text{C}$ ,  $872^\circ\text{C}$  である.  $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  ガラスを 7.7GPa 900°C 30 分の条件で高温高压処理した. 回収した試料については粉末 XRD を測定した.

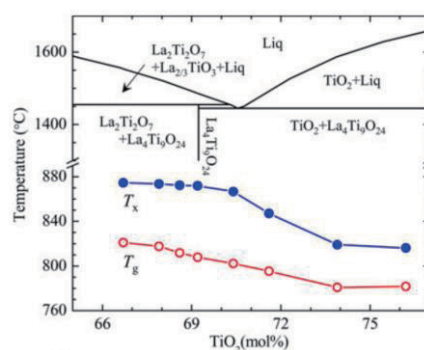


Figure 1.  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  二元系のガラス化範囲.

結果と考察: Figure 2 には, 高温高压処理後の試料とともに, 常圧で熱処理したときの XRD プロファイルを示す. 常圧で  $900^\circ\text{C}$  まで加熱すると  $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  に対応するピークが見えるが, 結晶性が低くブロードである.  $1300^\circ\text{C}$  まで高温にすると, シャープなピークとなる. 一方で, 高温高压処理した試料は,  $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  ではなく  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  が主相として結晶化している.  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  は  $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  と比較して  $\text{TiO}_6$  八面体周囲の局所構造の対称性は高い. 高温高压下では対称性のより高い構造をとりやすいと考えると, 結晶化における常圧と高压の違いは合理的である. またこのことは, 結晶化直前のガラス構造にも差があることを示唆しており興味深い<sup>[3]</sup>.

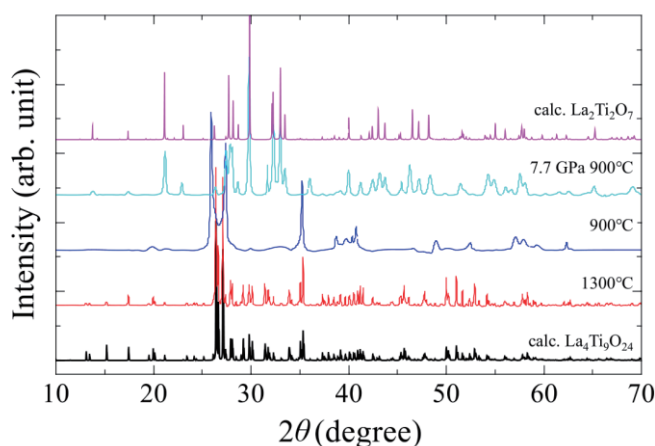


Figure 2.  $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  ガラスから結晶化させた試料の XRD プロファイル.

### 参考文献

- [1] N. Nishiyama *et al.*, Scripta Materialia **67**, 955 (2012).
- [2] M. Kaneko *et al.*, Journal of the American Ceramic Society **95**, 79 (2012).
- [3] A. Masuno *et al.*, RSC Advances **6**, 19144 (2016).

## 高压合成によるアルカリケイ酸塩ガラスの構造制御と機能開発

正井博和 産業技術総合研究所

**【諸言】** 一般に、ガラスのネットワーク構造は対応する結晶のそれに比べて疎であり、それ故、ガラスの自由体積の制御は、次世代のガラス研究の1つのトピックスになることが予想される。一方、高圧を用いた材料合成は、通常の大気雰囲気下では実現困難である組成や構造が作製できることから、新規材料探索の重要なツールである。当研究は、高圧力下の材料合成に取り組んでいる化学研究所の齊藤高志助教と共同研究を実施した。本研究では、熔融法を用いて熱力学的に準安定状態であるガラス（均一液体）を一旦作製し、ガラスを粉砕して得られた粉末を用いて高圧プレスにより、新規組成の発現を試みた。本稿では、表題のアルカリケイ酸塩ガラスの実験結果ではなく、スズリン酸塩ガラスの結果について報告する。

**【実験方法】** 原料のスズリン酸塩ガラス  $70\text{SnO}-30\text{P}_2\text{O}_5$  (mol%) は、熔融急冷法を用いて調製した。得られたガラスを粉砕して専用の Pt カプセルに封入し、油圧式のキュービックアンビル型プレス装置で加圧・加熱した。実験装置の詳細に関しては、参考文献[1]に記載されている。

**【実験結果および考察】** 種々の高圧合成条件(圧力: 2GPa または 8 GPa、温度: 300 K ~ 1273 K、保持時間: 10 min ~ 120 min)を検討した試料において、本稿で取り上げる試料のリストを表 1 に示す。これらの試料は、当該温度・時間の加熱後、電流を停止する（急冷）によって作製した。得られた試料は、ガラス質で目視において透明であった。

これら試料の圧力印加試料の XRD パターンを図 1 に示す。300 K および 600 K で作製した試料においては、8 GPa を印加しても、明瞭な回折パターンは確認されなかった（図 1: 試料 No.1）。一方、析出相は、条件に依存して複雑に変化した。2 GPa 印加し作製した試料では、主相として化学組成の近い  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  が主相として確認され、未同定の結晶相の析出も確認された（図 1: 試料 No.2）。一方、8 GPa 印加して作製した試料では、800 K、900 K での作製により、それぞれ、 $\text{Sn}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$  (800K)、 $\text{Sn}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Sn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (900K) が析出相として確認されるものの、1000 K 以上の作製においては、図 1: 試料 No. 3 および、No. 4 のように、JCPDS パターンに帰属できない結晶相が主相として確認された。

本稿では記載しないが、Sn K 端 XAFS 解析から、全ての試料において Sn の第 2 配意圏の情報ほとんど確認されなかった。つまり、8 GPa 1273 K という高温高圧で作製した試料においても、2 価の Sn は主としてランダムに存在していることが予想される。この特徴は、 $ns^2$  型電子配置を有するカチオンの特徴であると考えられ、材料科学的にも非常に興味深い。

Table 1 Sample Lists

No.	Pressure / GPa	Temp. / K	Duration / min
1	2	300	120
2	2	1273	60
3	8	1000	30
4	8	1273	10

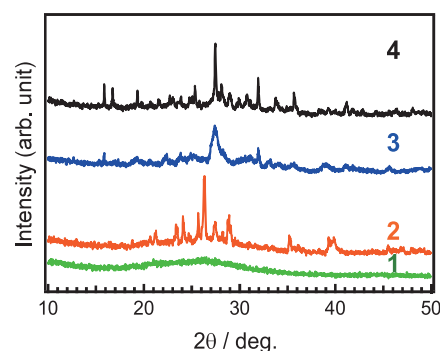


Fig. 1 XRD patterns of the samples.

**【参考文献】** [1] T. Saito & Y. Shimakawa, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **62**, 289-296 (2015).

## 13 属元素分離における界面活性剤の協同効果試薬としての利用

倉橋 健介 大阪府立大学工業高等専門学校

### 1. 目的

近年、液晶画面や太陽光発電が普及により透明電極の材料として In の需要が高まっており、その供給不安が問題視されている。その解決策として廃棄物からのリサイクルが注目されており、安価で分離能の高い分離法が求められている。我々は先行研究において、3 価の陽イオンである希土類金属元素の溶媒抽出を行った場合、有機相に陰イオン性界面活性剤を添加することで協同効果が発揮され、抽出率が向上するという結果を得た。In は水溶液中で 3 価の陽イオンであることから、希土類金属元素と同様に協同効果が発揮されることが期待される。本研究では、溶媒抽出法および溶媒含浸樹脂 (SIR) による In の分離において、界面活性剤の添加による抽出能の向上を検討した。

### 2. 実験方法

溶媒抽出の検討は以下のように行った。まず、0.01 M DEHPA もしくは 0.02 M PMTFP に加え、0.01 M 界面活性剤 (AOT、C14BAC) を含む有機相 (溶媒:ヘキサン:2-エチル-1-ヘキサノール = 9:1) を 0.6 mL 調製し、0.5 mM In を含む同量の水相 (緩衝剤:0.01 M 酢酸) と混合した。水相は HCl および NaOH で任意の pH とした。DEHPA の場合は 3 時間、PMTFP の場合は 1 時間振とう後、遠心分離で水相と有機相を分離し、水相の In 濃度を ICP-AES によって測定し、In 抽出率を求めた。

SIR の検討は以下のように行った。まず、エタノールで洗浄した樹脂を、抽出剤・界面活性剤濃度が共に 0.05 M であるアセトン溶液に一晩含浸させた後、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去して SIR を調製した。溶媒抽出と同様の水相を調製し、各水相 2.5 mL に 0.1 g の SIR を加えて 2 時間振とうした。振とう後、水相を 2.0 mL 分離し、樹脂と水相の混合物に 3 M HCl を 2.0 mL 加えて逆抽出を行った。分離した抽出および逆抽出後の水相中の In 濃度を ICP-AES によって測定した。

### 3. 結果と考察

溶媒抽出においては DEHPA と PMTFP の両方について、AOT を添加すると In 抽出率は向上した。これは希土類金属元素の抽出と同様、陰イオン性の AOT の親水基によって 3 価の陽イオンである In が界面に引き寄せられたためと考えられる。一方、親水基が陰イオン性である C14BAC を添加すると、DEHPA では抽出率が大きく低下したが、PMTFP では添加しない場合とほぼ同じ抽出挙動を示した。DEHPA は C14BAC と結合することで抽出剤の濃度が減少し In が抽出されなくなるが、PMTFP と C14BAC の結合は不安定であり、In の抽出率に影響を与えなかったと考えられる。

図に PMTFP を含浸させた SIR による In の抽出結果を示す。SIR においても溶媒抽出同様、AOT を添加することで抽出率が大きく向上し、界面活性剤による協同効果が発揮されることがわかった。

### 4. 成果報告

1) 甘水君佳, 第 20 回工業高等専門学校生化学研究発表会, 大阪科学技術センター, 2018.3.

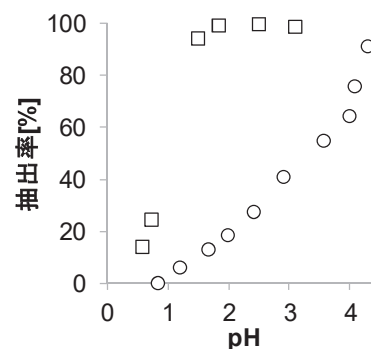


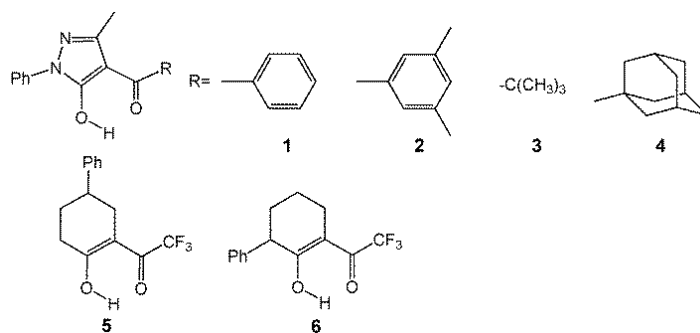
図 PMTFP を含浸させた SIR による In 固相抽出 (○: AOT なし, □: AOT 含浸)

## レアメタルに高選択的な抽出、吸着試薬の開発

山崎祥子 奈良教育大学教育学部

## 1. 目的

レアメタルである Ga と In はボーキサイトや閃亜鉛鉱に微量に含まれるため、Al、Zn からの効率的な分離が求められている。溶媒抽出において、 $\beta$ -ジケトン型配位子の金属イオン選択性には配位酸素原子間距離（バイトサイズ）と配位子間接触（インターリガンドコンタクト）



ト）が大きな影響を及ぼす[1,2]。本研究では、これらの要因に着目し、置換基の異なる 4 種類のアシルピラズロン類（1~4）、2 種類のトリフルオロアセチルシクロアルカノン類（5, 6）を担持した XAD7 樹脂による 13 族金属イオンおよび亜鉛イオンの固相抽出を検討した。

## 2. 実験

水酸化カルシウム存在下で 1-フェニル-3-メチル-5-ピラズロンとカルボン酸塩化物を 1,4-ジオキササン中で加熱還流し、アシルピラズロン類を得た。水素化ナトリウム存在下でシクロヘキサノンとトリフルオロ酢酸メチルを THF 中で攪拌し、トリフルオロアセチルシクロアルカノン類を得た。XAD7 樹脂 10 g を 0.05 M の配位子を含むアセトン溶液 100 ml に一晚浸漬した後、乾燥させ、吸着剤を作成した。0.05 M 緩衝剤および 0.2 mM 金属イオンを含む水相 2.5 ml と吸着剤 0.1 g を振とう後、水相の pH、金属イオン濃度を測定し、吸着率を求めた。

## 3. 結果と考察

アシルピラズロン類を担持した吸着剤への固相抽出では溶媒抽出と同様の選択性が見られた。ベンゾイル誘導体（1）、3,5-ジメチルベンゾイル誘導体（2）では、Ga、In と Al の分離が可能であった。一方、ピバロイル誘導体（3）、アダマンタンカルボニル誘導体（4）では In と Al の抽出が抑制され、Ga の In、Al からの分離に優れていた。アダマンタンカルボニル誘導体を用いた溶媒抽出では In は抽出されなかったが、固相抽出では抽出された。トリフルオロアセチルシクロアルカノン類（5, 6）は、アシルピラズロン類に比べ In と Ga の分離能が高かった。また、Al と In の分離が可能であった。Zn はすべての配位子で他の金属イオンに比べ抽出されにくく、Ga、In と容易に分離された。

[1] S. Umetani, *Trans. Res. Inst. Oceanochimistry*, 16, 52 (2003).

[2] S. Umetani, Y. Sasaki, Y. Sohrin, H. Mukai and S. Yamazaki, *Bunseki Kagaku*, 66 (11), 817-824 (2017).

## 4. 成果報告

- 1) 大北周太朗他、日本分析化学会第 65 年会（北海道大学） 2016.9.14-16.
- 2) 大北周太朗他、第 77 回分析化学討論会（龍谷大学）2017.5.27-28.
- 3) 大北周太朗他、日本分析化学会第 66 年会（東京理科大学） 2017.9.9-12.

## ポリマーブラシ付与微粒子／光応答性液晶複合ゲルにおける ゲル状態間転移の光制御に関する研究

山本貴広 産業技術総合研究所

本研究では、アゾベンゼン誘導体添加液晶とポリマーブラシ付与微粒子からなる複合ゲルにおいて発現する3つのゲル状態（不透明硬質ゲル，透明硬質ゲル，透明軟質ゲル）の解析と、液晶相構造の光変調に基づくゲル状態間転移の光制御を検討した。

ポリマーブラシ付与微粒子は、京都大学化学研究所の大野工司准教授より提供されたポリメタクリル酸メチルが表面に修飾されたシリカ微粒子（直径 = 130 nm）を用いた。少量のアゾベンゼン化合物（4-butyl-4'-methoxyazobenzene）とポリマーブラシ付与微粒子をネマチック液晶混合物（ZLI-1083）もしくは低分子ネマチック液晶化合物（7CB : 4-heptyl-4'-cyanobiphenyl）にそれぞれ添加して複合ゲル（微粒子濃度 = 10 wt%）を調製し、動的粘弾性測定，示差走査熱量測定，そして偏光顕微鏡観察を行った。また，紫外光（波長 = 365 nm）照射によるゲル状態間転移を粘弾性および光学特性を測定することで評価した。

ZLI-1083 を用いた複合ゲルは，動的粘弾性測定において，硬さの異なる2つのゲル状態（硬質ゲルと軟質ゲル）を示すことがわかった。示差走査熱量測定から，硬さの異なる2つのゲルは，ポリマーブラシ付与微粒子のグラフトポリマー鎖の運動性（ガラス状態とゴム状態）の違いに由来していることを明らかにした。また，偏光顕微鏡観察から，硬質ゲルは液晶の相構造（ネマチック相と等方相）によって光学特性の異なる2つの状態を示すことがわかり，複合ゲルは粘弾性もしくは光学特性の異なる以下の3つのゲル状態を発現することを明らかにした。

1. 不透明硬質ゲル（液晶：ネマチック相；グラフトポリマー鎖：ガラス状態）
2. 透明硬質ゲル（液晶：等方相；グラフトポリマー鎖：ガラス状態）
3. 透明軟質ゲル（液晶：等方相；グラフトポリマー鎖：ゴム状態）

次に，液晶中に添加したアゾベンゼン化合物のトランス-シス光異性化反応に基づく液晶の光相転移を利用した上記3つのゲル状態間転移について検討したところ，複合ゲルを構成する液晶の種類によって光制御が可能なゲル状態間転移が異なることがわかった。例えば，ZLI-1083 を用いた複合ゲルでは「不透明硬質ゲル→透明硬質ゲル」の光制御（図1）が可能であった。この光制御は，材料の硬さを維持したまま光学特性の変調が可能であることを示しており，ガラス基板等の支持材を必要としないことから自立型光学素子への応用が可能である。また，7CB を用いた複合ゲルでは，幹細胞の分化制御が可能な培養基材への応用が期待できる「透明硬質ゲル→透明軟質ゲル」の光制御を達成した。

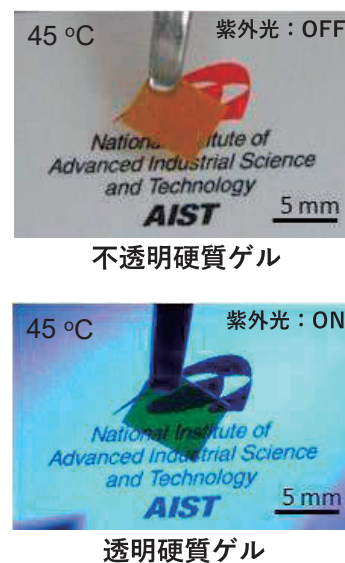


図1 不透明硬質ゲル（上）と透明硬質ゲル（下）間の光制御



## 電子線・X線・中性子線を用いた高分子複合材料が有する階層構造の精密構造解析

村瀬浩貴 共立女子大学家政学部被服学科

【背景および目的】 資源消費や CO<sub>2</sub> 排出など環境負荷が大きいモビリティ関連分野において、軽くて強い高分子材料の開発に大きな期待が集まっている。本研究の共同研究者である京都大学化学研究所辻井敬亘教授および榑原圭太助教らは、ジブロック共重合体型高分子分散剤を用いてマトリクス樹脂の5倍以上の弾性率向上を実現するセルロースナノファイバー(CNF)強化樹脂複合材料を開発してきた<sup>1)</sup>。本研究では、CNFの原料として期待できる未乾燥綿繊維(never dried cotton fiber, 以下 NDCF と略)を用いて同複合材料を高性能化することを試みた。さらに、同複合材料の階層構造と物性の相関を明らかにすることによって、さらなる性能向上の指針を得ることも本研究の目的とした。

【試料と方法】 NDCF は、共立女子大学(東京都千代田区)にて栽培した綿の果実よりサンプリングした。また、比較試料として、一般的に流通している乾燥綿繊維(dried cotton fiber, 以下 DCF と略)を用いた。両者をアルカリ精製し、解繊促進剤、高分子分散剤と高密度ポリエチレン微粒子(フロービーズ HE3040, 住友精化株式会社)を加えて乾燥したプレミックスを作製した。さらにこのプレミックスと高密度ポリエチレン(J320, 旭化成株式会社)とを小型2軸混練機を用いて140°Cの樹脂温度で1時間混練した。この混練後の樹脂より射出成型にてCNF強化樹脂複合材料のテストピースを作製した。得られたテストピースを既発表論文<sup>1)</sup>の方法に従って引張強度などの諸物性を測定した。

【結果と考察】 図1にNDCFおよびDCFを用いたCNF強化樹脂複合材料(以下、それぞれNDCF由来複合材料およびDCF由来複合材料と呼ぶ)の引張物性測定における応力-歪み曲線を示す。初期弾性率は、NDCF由来複合材料およびDCF由来複合材料間で差はなかった。一方、破断伸度および引張強度はDCF由来複合材料がやや高い値を示した。特に、DCF由来複合材料の引張強度は、木材パルプを原料に用いたCNF強化樹脂複合材料の強度<sup>1)</sup>よりも1.5倍高い値である。このことは、綿繊維がCNF原料として有望であることを示している。当初期待したNDCFを用いることによるCNF化促進効果は、力学的物性の観点からは明確には現れなかった。しかし、伸度1%から2%の領域では、NDCF由来複合材料の方がDCF由来複合材料よりも高い応力を発現している。樹脂中のCNFの分散状態に両者で差がある可能性を示唆しており、現在透過型電子顕微鏡を用いた微細構造の解析を進めているところである。綿繊維をCNF原料に用いることの有効性を本研究で明らかにすることができた。今後は、大型放射光施設での広角・小角X線散乱実験や透過型電子顕微鏡による構造解析に取り組んでゆく。

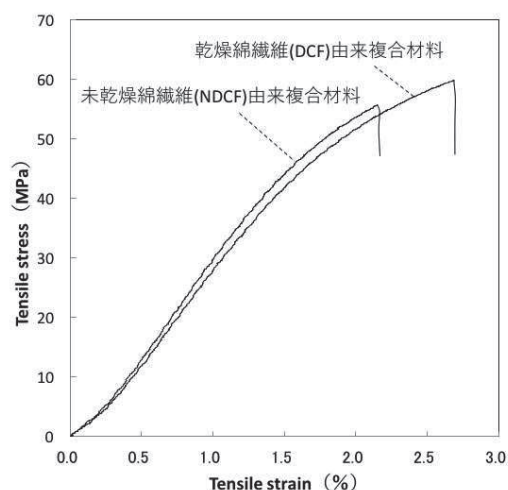


図1. CNF強化樹脂複合材料の引張応力-歪み曲線

引用文献

1) Sakakibara, K.; Moriki, Y.; Yano, H.; Tsujii, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 44079-44087.

## Synthesis and characterization of novel narrow band gap semiconductor nanocrystals

Yasuhiro Tachibana School of Engineering, RMIT University

### Introduction

Semiconductor nanocrystal (SN) is one of the most attractive nanomaterials for solar energy conversion devices. With their large extinction coefficients and a wide light absorption range over visible wavelengths, SNs can be effective light absorbers. Despite these attractive properties, composition and type of synthesized nanocrystals are limited. In this project, we will develop novel narrow band gap metal chalcogenide nanocrystals and perovskite nanocrystals, and fabricate and characterize nanocrystal films to be applied for next generation solar cells.

### Experimental

Nanocrystals were synthesized with the conventional injection method, but with low cost and less toxic precursors and ligands. Precursor and ligand concentrations, reaction temperature and reaction time are altered to control nanocrystal structure, shape and size. Several spectroscopic techniques including transient absorption and emission spectroscopies were employed to monitor excited states and charge transfer reactions.

### Results and Discussion

By controlling reaction parameters, methyl ammonium lead iodide perovskite nanocubes with photoluminescence quantum yield of nearly 100 % have successfully been synthesized. By controlling the reaction temperature, nanocrystal formation mechanism was revealed [1]. We have also successfully synthesized tin bromide perovskite nanocrystals.

PbS quantum dot solids (QD solid) were successfully fabricated, and characterized. Transient absorption studies revealed an energy redundant process of photo-excited QD solid [2], potentially reducing photocurrent generation of QD solid based solar cells.

### Outcomes

[1] Manuscript in preparation.

[2] Manuscript in preparation.

### Invited lectures at international conferences

[3] Y. Tachibana, 2017 International Symposium on Energy Conversion and Storage Materials (ISECSM2017), *Brisbane*, Australia, 31 July - 3 August 2017.

[4] Y. Tachibana, MRS 2017 Fall Meeting, *Boston*, USA, 26 November - 1 December 2017.

## Au<sub>25</sub> クラスタを用いた常温動作単電子トランジスタ

真島豊 東京工業大学フロンティア材料研究所

2020 年中盤には、従来の電界効果型トランジスタとは原理が異なり、5nm 以下のスケールで安定に動作するデバイスの実現が期待されている。単電子トランジスタは、単一電子を扱うことから超低消費電力で、高速動作が期待でき、数 nm のスケールで安定に動作する次世代の電子デバイスである。しかしながら、再現性があり常温で安定に動作する単電子トランジスタを作製することがこれまで困難であった。我々はこれまでに、無電解金メッキによりギャップ長 3 nm のナノギャップ電極を作製する技術を確認し、ナノギャップ電極間に、寺西研究室で合成したさまざまなナノ粒子を化学吸着により導入することによって、極めて安定に動作する単電子トランジスタを実現してきた。単電子トランジスタを常温で動作させるためには、クーロン島の粒径が 2 nm 以下である必要がある。寺西研究室では 25 個の Au 原子から合成された Au<sub>25</sub> クラスタの精密合成手法が確立されており、Au<sub>25</sub> クラスタの粒径は 1 nm 以下と常温動作に向けた単電子トランジスタのクーロン島として有望である。粒径 1 nm 以下のクーロン島にゲート変調を可能とするゲート容量を得るためには、ギャップ長 2nm 以下で狭いソース/ドレイン電極線幅構造を有するナノギャップ電極が必須である。真島研究室では最近、初期電極材料を金から白金に換えることにより、電極線幅 30 nm 以下のナノギャップ電極の作製プロセスを確認し、2nm 以下のクーロン島へのゲート変調を可能とするナノギャップ電極構造の作製手法を確認した。

本研究では、真島研と寺西研における上記の最近の研究成果を組み合わせ、コア粒径が 1 nm 以下となる Au<sub>25</sub> クラスタをクーロン島として化学吸着した単電子トランジスタを作製し、常温動作単電子トランジスタの動作の実現を試みた。

電子線ビームリソグラフィによりサイドゲート付き白金初期ギャップ電極を作製し、無電解金メッキの自己停止反応を用いてギャップ長 2 nm、ソース/ドレイン電極線幅 20nm のナノギャップ電極を作製した。このナノギャップ電極間に化学吸着することを可能とする Au<sub>25</sub> クラスタとして、共同研究者の寺西教授がリンカー分子を含む、Au<sub>25</sub>(PET)<sub>16</sub>(AcS-biphenyl-SH)<sub>2</sub> を合成した。Au<sub>25</sub> クラスタをギャップ間に化学吸着した単電子トランジスタを作製し、単電子トランジスタの電気特性を計測したところ、クーロンステアケースのゲート変調を 9K で確認し、160K にてこれまでで最も明瞭なクーロンダイヤモンドの測定に成功した。この素子は、測定途中でこわれてしまったが、まもなく Au<sub>25</sub> クラスタ単電子トランジスタの室温動作を実現できると考えられる。

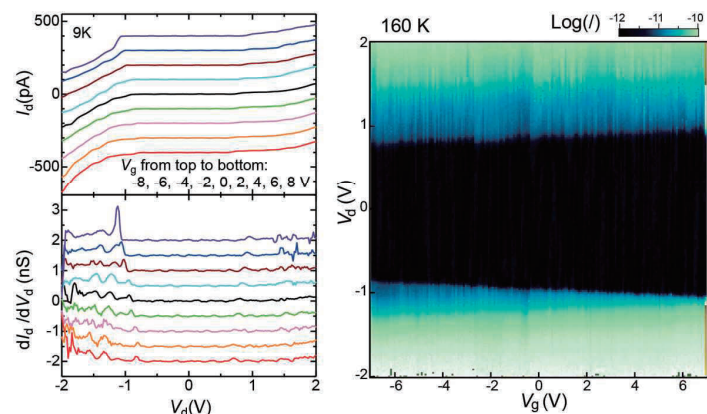


Figure 1. (a), (b) (左) Au<sub>25</sub> nanocluster SET の  $I_d$ - $V_d$ ,  $dI_d/dV_d$  特性の測定結果

Figure 2. (右) Au<sub>25</sub> nanocluster SET の 160K におけるクーロンダイヤモンド特性

## 癌標的化を目指した膜透過ペプチドの相互作用タンパク質の同定

望田（桑田）啓子 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所

細胞膜透過ペプチド (CPP)は、細胞内移行性を示す数残基から 20 残基程度のペプチドで、タンパク質や核酸等の生理活性物質の細胞内導入キャリアーとして利用されている[1]。オリゴアルギニン<sup>1</sup>は代表的な CPP の一つであるが、このうち D 体のオクタアルギニン (r8)、ドデカアルギニン (r12) が腫瘍組織集積性を示すことが化学研究所の二木教授らによって報告され[2]、医薬品等の送達への応用も期待される。CPP と血清タンパク質との相互作用が知られており[3]、CPP-血清タンパク質複合体が、Enhanced Permeation and Retention (EPR)効果によって腫瘍組織に集積する機構が考えられる。しかし、CPP がいずれの血清タンパク質と相互作用するかに関しては詳細には調べられていない。そこで本研究では、オリゴアルギニン、特に r8 と相互作用する血清タンパク質の同定を目指した。

オリゴアルギニンとして、高い腫瘍集積性を示した r8、r12 とともに、顕著な集積性を示さない D 体のテトラアルギニン (r4)をコントロールに用いた。これらのペプチドの蛍光標識体を Fmoc 固相合成法により調製し、質量比で血清タンパク質の大部分を占めるアルブミンとの相互作用に関して検討した。r4、r8、r12 それぞれについて、アルブミンと混合した後に限外濾過を行い、フィルター上に残った CPP と透過した CPP の割合を算出した。その結果、いずれの CPP も、アルブミンと混合することでフィルター上に残存する割合が高まったことから、アルブミンの相互作用が示唆された。さらに、等温滴定型カロリメトリー (ITC)を用いてこれらの相互作用を確認したところ、算出された解離定数はいずれも数十  $\mu\text{M}$  オーダーであった。以上より、r4、r8、r12 はいずれもアルブミンと相互作用するがその相互作用は比較的弱いものであると示唆された。

これらの結果から、血清中にはアルブミンの他に、オリゴアルギニンと相互作用する血清タンパク質が存在しているのではないかと考え、その探索を行った。上記 3 種のオリゴアルギニンの中で最も高い腫瘍集積性を示す r8 と血清との混合液を Native-PAGE で展開し、蛍光の検出されたバンドを切り出してトリプシン消化した。得られたペプチド断片を質量分析により解析しデータベースと照合することで、バンド中に含まれていたタンパク質の候補が得られた。これら候補タンパク質と r8 との相互作用を、蛍光相関分光法 (FCS)を用いて個別に評価した。その結果、特に強く r8 と相互作用するタンパク質が明らかになった。今後、r8 とヘモペキシンの相互作用様式の解明を行うとともに、腫瘍組織集積への寄与についても調べていきたい。

### 【参考文献】

- [1] Futaki, S., *Biopolymers*, (2006) 84, 241-249
- [2] Nakase, I. et al. *J. Control. Release*, (2012) 159, 181-188
- [3] Kosuge, M. et al. *Bioconjugate Chem.*, (2008) 19, 656-664

## ダイヤモンド中の NV 中心スピンの電氣的制御と電氣的検出

牧野俊晴 産業技術総合研究所先進パワーエレクトロニクス研究センター

【緒言】ダイヤモンド中の NV 中心は、優れた特性から量子情報や磁気センサなどへの応用が期待されている。その NV 中心は、光照射中に $-1$  価に帯電した状態 ( $NV^-$ ) と中性状態 ( $NV^0$ ) の2つの電荷状態間を遷移することが知られている。双方の遷移速度は励起波長に依存することが知られ、例えば 532 nm のレーザー光による励起では、 $NV^-$  と  $NV^0$  の割合が、 $NV^-:NV^0 = 7:3$  になることが知られている。光検出磁気共鳴法によりスピン状態を検出できるのは  $NV^-$  だけなので、 $NV^-$  の安定化が課題であった。この課題に対し、我々はこれまでリンドーブした n 型ダイヤモンドでは  $NV^-$  の割合が、ほぼ 100% ( $NV^-:NV^0 \approx 10:0$ ) となることを示した。一方で、理想的には不純物のない intrinsic なダイヤモンドで  $NV^-$  を安定化することは、理想的な物性値を目指す際には重要である。そこで我々は intrinsic なダイヤモンドを n-type ダイヤモンドで囲んだ nin 構造により、intrinsic ダイヤモンドにおいても、 $NV^-$  を安定化できるのではないかと考え、今回、nin 構造を持つ試料を作成し、安定化について調べた。

また、NV 中心において、電氣的なスピン検出法は、集積化等に向けた今後デバイス応用に向けた重要な技術である。しかし、光学的なスピン検出法によって単一の電子・核スピンの検出が行われている一方、電氣的なスピン検出法は、現在までにアンサンブル電子スピンの検出に成功している段階である。この電氣的な検出法の更なる発展ためには、単一スピンの検出や核スピンの検出法等を行う必要がある。そこで本研究は、核スピンの検出に向けて電氣的な電子・核二重共鳴検出に注目した。

【実験と結果】CVD で intrinsic ダイヤモンドを合成後、エッチングでメサ構造を作り、n-type ダイヤモンドを脇に選択成長させて nin 構造が作られている。532 nm 波長のレーザーに加え 593 nm 波長のレーザーを使用し、単一の NV 中心の電荷状態の割合を出すシングルショット測定を行った。そして電荷割合の intrinsic 層の幅  $d$  による依存性と層の中心と端による依存性に注目して実験を行った。

電荷  $NV^-$  の割合は、通常の intrinsic ダイヤモンドの割合を越える 80% 程度の値が得られた。また intrinsic 層  $d$  の幅による依存性も観測され、 $d$  が小さいほど  $NV^-$  の割合が得られ、バンド構造の考察による理論的な予測と一致した結果が得られた。成果は Appl. Phys. Lett. 誌に掲載された。

電氣的な電子・核二重共鳴検出では、 $^{14}N$  核スピンのラビ振動を Davies ENDOR パルスシーケンスを応用して測定した。その結果、室温下において核スピンのラビ振動の電氣的検出に初めて成功した。また、この試料における  $^{14}N$  核スピンの  $T_2$  測定を電氣的検出により行ない、核スピンの  $T_2$  が電子スピンのスピン - 格子緩和時間によって制限されていることが分かった。核スピンのラビ振動、及び  $T_2$  測定を室温で電氣的に観測した例は他材料における系を含めて初めてである。成果は論文投稿中である[3]。

【成果報告】[1] T. Murai, T. Makino, H. Kato, M. Shimizu, D. E. Herbschleb, Y. Doi, H. Morishita, M. Fujiwara, M. Hatano, S. Yamasaki, N. Mizuochi, *Applied Physics Letters*, accepted

[2] [招待講演] 水落憲和、「ダイヤモンド・SiC における量子情報素子・量子センサ研究の現状と展望」、日本学術振興会第 162 委員会、2017 年 12 月、伊豆

[3] H. Morishita, S. Kobayashi, M. Fujiwara, H. Kato, T. Makino, S. Yamasaki, N. Mizuochi, ‘ ‘ Room Temperature Electrically Detected Nuclear Spin Coherence of NV centers in Diamond’, submitted. (arXiv: 1803.01161)

## ダイヤモンド表面付近におけるNV中心のスピンコヒーレンス時間の長時間化

徳田 規夫 金沢大学理工研究域電子情報学系

【目的】ダイヤモンド中の単一窒素 - 空孔複合体(NV)中心 (図1) は優れたスピン特性及び光学特性を有する。特筆すべき点は、単一スピンを室温において光検出・操作できる点である。その単一スピンをプローブとし、単一 NV 中心を用いた磁気センサ、電場センサ、温度センサに関して、近年、優れた実証研究がなされてきた。ダイヤモンド中の NV 中心のセンサ応用において、NV 中心は感度向上のため数ナノレベルの浅い領域に存在している必要がある。しかし、ナノレベルでの表面付近の NV 中心では、センサとして使える電荷状態が $-1$ 価に荷電した NV $^-$ の電荷状態が不安定になることや、スピンコヒーレンス時間

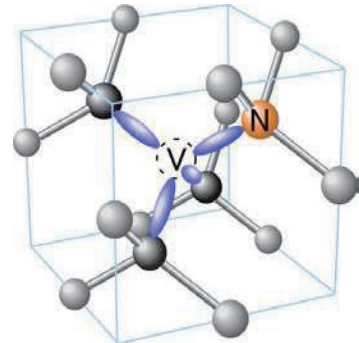


図1 ダイヤモンド中のNV中心：Nは窒素原子、Vは炭素原子が抜けた空孔(V)。

( $T_2$ ) の短時間化によりセンサ感度が著しく低下するなど、重要な克服すべき課題がある。この原因は、有力な候補の一つとして表面付近の常磁性欠陥や不純物の存在によるものと考えられる。この克服のため、本提案では、リンドープによる n 型膜を用いた電荷の安定化や、表面平坦化合成技術を用いることによるスピンコヒーレンス時間の長時間化を目指した。

【実験と結果】NV 中心には保有する電子数に応じた電荷状態があり、一価の負に帯電した NV $^-$ ではそのスピン状態の制御と検出が可能である。しかし NV 中心の電荷状態は光励起によって変化し、例えば 532 nm の光励起の後には NV $^-$ と中性状態の NV $^0$ の比率が約 7:3 の割合になってしまう。NV $^0$ ではスピン状態の制御と検出ができないため、NV 中心の応用では NV $^-$ の安定化が求められる。更にセンサに関しては表面から数 nm 付近の NV 中心における電荷状態の不安定化や、スピンコヒーレンス時間 ( $T_2$ ) の数十  $\mu\text{s}$  以下への短時間化が課題としてある。

それらの課題解決方法の一つとして表面平坦化合成技術を用いることによる  $T_2$  の長時間化がある。ダイヤモンドにおいて、ある CVD 合成条件を満たすと、数十  $\mu\text{m}$  四方の面積において、原子レベルでフラットな表面を持つ試料を作成することができる[2]。そのような高品質平坦表面試料による NV 中心の安定化を目指した試料の作成および評価の研究に取り組んだ。成膜プロセスの提案や合成条件における窒素濃度の制御の条件出しを、共焦点レーザー顕微鏡によって行った。表面から数ナノメートルの深さにあると考えられる NV 中心が観測された。今回、電荷状態は NV $^-$ であることが確認された。ダイヤモンドの平坦成長条件下でダイヤモンド膜内に作られた NV 中心についてコヒーレンス時間を測定し、 $T_2$  が数十  $\mu\text{s}$  以上であることが分かった。今後、精密な測定による表面からの深さ測定と  $T_2$  の長時間化に取り組んでいく予定である。

[1] Y. Doi, N. Mizuochi, et al., Phys. Rev. B, 93, 081203 (R), 2016. [2] N. Tokuda, et. al., Appl. Phys. Exp. 2 (2009) 055001. (b) N. Mizuochi, N. Tokuda, et. al., Jpn. J. Appl. Phys., 51, 090106 (2012).

【成果報告】 [1] [招待講演] 水落憲和、「ダイヤモンド・SiCにおける量子情報素子・量子センサ研究の現状と展望」、日本学術振興会第162委員会、2017年12月、伊豆

## 超高感度センサに向けたダイヤモンド NV 中心の評価

波多野睦子 東京工業大学大学院理工学研究科工学院電気電子系

【序論】ダイヤモンド内の窒素-空孔複合体中心（以下では NV 中心と呼ぶ）は、炭素原子 1 個が窒素原子と置換して、その隣が空孔である構造を有し、中性電荷状態  $NV^0$  から電子を 1 個捕獲して  $NV^-$  となると、電子がスピン三重項状態を形成する。この三重項状態を磁場の計測に応用したのがダイヤモンド量子センサである。中でも NV 中心アンサンブルを採用した場合、超高感度で知られる SQUID と理論上同程度の感度が室温・大気中で得られるため、今後の脳磁計や心磁計、MRI などへの応用が期待されている。NV 中心を用いたダイヤモンド量子センサの磁気感度は、一般的に  $NV^-$  濃度とコヒーレンス時間 ( $T_2$ ) の積の平方根に反比例することが知られており[1]、またこれら両者はトレードオフの関係にあるため、両者のバランスの取れた制御が重要である。今回はこの  $NV^-$  濃度、及び  $T_2$  に多大に影響を与える窒素不純物（以下では P1 中心と呼ぶ）の濃度の制御について、新たな知見を得た。

【実験手法】 ESR 装置を用いて、P1 濃度を測定した（図 1）。量子科学技術研究開発機構の大島氏らにより電子線照射をしてもらい、その後に熱処理を行うことによって NV 中心を生成した。共焦点レーザー顕微鏡を用いて  $NV^-$  濃度並びに  $T_2$  の測定を行った。

【実験結果】物質・材料研究機構（谷口氏）で高温高压法により合成してもらったダイヤモンド中の P1 濃度は、溶媒中のチタン濃度により、数桁にわたり精度よく制御できることが分かった。また、感度指標である  $NV^-$  濃度と  $T_2$  の評価から、世界最高感度が報告されている試料と同程度の感度実現が期待される試料を作製できたと考えられる。

【参考文献】 [1] T. Wolf, et al., Phys. Rev. X., 5, 041001 (2015)

【成果報告】 (1) T. Murai, T. Makino, H. Kato, M. Shimizu, D. E. Herbschleb, Y. Doi, H. Morishita, M. Fujiwara, M. Hatano, S. Yamasaki, N. Mizuochi, *Applied Physics Letters*, accepted

(2) [招待講演] 水落憲和、「ダイヤモンド・SiC における量子情報素子・量子センサ研究の現状と展望」、日本学術振興会第 162 委員会、2017 年 12 月、伊豆

(3) 芦田貴紀、林寛、谷口尚、森下弘樹、藤原正規、波多野睦子、水落 憲和、「NV 中心による量子センサの高感度化に向けた窒素不純物制御」、第 31 回ダイヤモンドシンポジウム、2017 年 11 月、関西学院大学

(4) 芦田貴紀、林寛、谷口尚、森下弘樹、藤原正規、波多野睦子、水落憲和、「ダイヤモンド量子センサの高感度化に向けた窒素不純物制御」、第 78 回応用物理学会、2017 年 9 月、名古屋

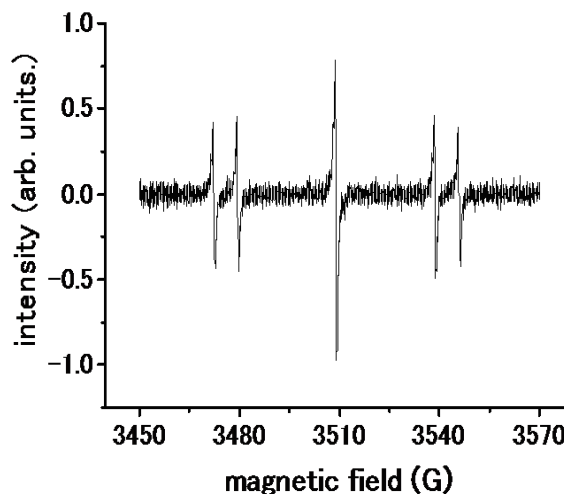


図 1 ESR Measurement Result

## Dielectric Relaxation of Linear Rouse Chains having Type-A Dipole and Undergoing Head-to-Head Association and Dissociation

Youngdon Kwon Sungkyunkwan University

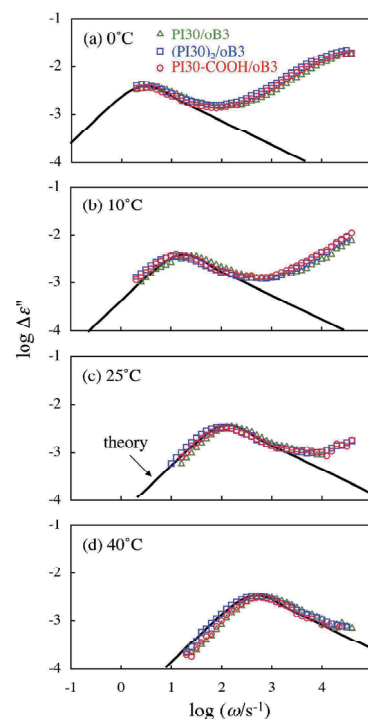
Polymer chains having type-A dipoles parallel along the chain backbone exhibit slow dielectric relaxation reflecting their global motion. For mono-functionally head-associative Rouse chains having type-A dipoles, this study combined the Rouse equation of motion with the association/dissociation reaction kinetics to calculate the dielectric relaxation function,  $\Phi_j(t)$  with  $j = 1$  and 2 for unimer and dimer.<sup>1</sup>  $\Phi_1(t)$  reflects orientation of the end-to-end vector of the unimer, whereas  $\Phi_2(t)$  detects orientation of two end-to-center vectors of the dimer (having once-inverted dipole), both in the direction of the applied electric field. The calculation was made by mapping the conformation of dissociating dimer onto the created unimer and *vice versa* with the aid of the Rouse eigenmode expansion of the bond vector of Gaussian segments.

This theoretical calculation showed that  $\Phi_j(t)$  is not influenced by the reaction, which is in sharp contrast to the behavior of the viscoelastic relaxation function  $g_j(t)$ :  $g_j(t)$  is strongly affected by the motional coupling between the unimer and dimer due to the reaction.<sup>2</sup> This difference emerged because the dielectric  $\Phi_j(t)$  corresponds to the vectorial first-moment average of the segmental bond vector at time  $t$ ,  $\mathbf{u}(n,t)$  with  $n$  being the segment index, whereas the viscoelastic  $g_j(t)$ , to the tensorial second-moment average. Because of this difference in the averaging moment, theoretically calculated  $\Phi_j(t)$  is subjected to cancellation in the conformational mapping but  $g_j(t)$  is not, so that the reaction effect emerges only for  $g_j(t)$ .

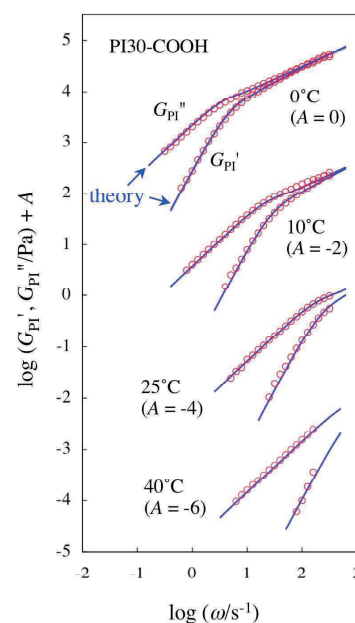
The above theoretical predictions were experimentally tested for head-carboxylated polyisoprene (PI30-COOH) chains synthesized anionically. These chains, with the molecular weight of  $M = 3.0 \times 10^4$ , had the type-A dipoles and underwent the head-to-head association at the COOH group, thereby serving as the good model material for this test. For comparison, the neat unimer PI30 and head-to-head dimer (PI30)<sub>2</sub> having no associative group were also examined. The dielectric and viscoelastic data obtained for unentangled solutions of these PI samples in oligomeric butadiene ( $w_{PI} = 10$  wt%) are shown in Figures 1 and 2, respectively. The curves show the results of the above theoretical calculation, with all parameters (except the dissociation time) being determined from independent experiments. Clearly, the dielectric data are very similar for the three PI samples and insensitive to the reaction, and are well described by the theory at low frequencies ( $\omega$ ) of our interest, supporting the above calculation. The viscoelastic data of PI30-COOH are also well described by the theory (and are strongly affected by the reaction<sup>2</sup>). Thus, the validity of the theory is confirmed.

### References

1. Kwon et al., *J. Rheol.*, 61, 1151-1170 (2017).
2. Watanabe et al., *Macromolecules*, 48, 3014-3030 (2015).



**Fig.1** Dielectric data of PI in unentangled solutions.



**Fig.2** Viscoelastic data of PI in unentangled solution.



## 2成分多元ブロック共重合体のシークエンス制御とバルクおよび表面の性質

高野敦志 名古屋大学大学院工学研究科

【緒言】 複数のモノマーからなる共重合体の代表例として、ブロック共重合体とランダム共重合体がある。両者のバルク構造を比較すると、ブロック共重合体はマイクロ相分離するのに対し、ランダム共重合体は分子レベルで相溶する。表面構造を比較すると、ブロック共重合体は一方成分が選択的に表面偏析するのに対して、ランダム共重合体は組成に応じた平均的性質が現れる。このように共重合体における構成成分の連続結合数（シークエンス）の違いにより、バルクおよび表面の性質は大きく異なる。ブロック共重合体のブロック数を増してマルチブロック化し、シークエンスを短くしていくとランダム共重合体に近づいていくと考えられるが、これまでその境界となるシークエンスについての詳しい研究はなされていない。そこで本研究では、様々なシークエンスを持つ一連の2成分マルチブロック共重合体とランダム共重合体を精密合成し、それらのバルク及び表面構造を評価・比較することにより、ブロック共重合体とランダム共重合体の境界条件を議論した。

【実験】リビングアニオン重合法を用い、ポリスチレン(S)、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)(H)からなり、分子量、ブロック数の異なる一連のSH系マルチブロック共重合体およびランダム共重合体を合計8種類合成した(Table 1)。これら共重合体における最小SHブロックあたりの重合度を「シークエンス長(Ls)」と定義し、その値をTable中に示す。バルク構造評価には、透過型電子顕微鏡(TEM)、小角X線散乱(SAXS)と示差走査熱量分析(DSC)を、表面構造評価には、X線光電子分光法(XPS)と接触角測定を用いた。

【結果と考察】 Table 1に示すように、いずれも分子量分布が狭く、Lsの異なる設計通りの試料が合成された。TEM観察とSAXS測定からLsが250~100の試料では明確なマイクロ相分離構造を形成するのに対し、60以下の試料とランダム共重合体(S-r-H)ではマイクロ相分離していないことが確認された。さらにSAXS測定からは、60~46の試料ではマイクロ相分離はしていないが、相関空孔ピークが現れたことから、分子内で異種成分が偏析していることが示唆された。そしてLsが15以下の試料とS-r-Hでは全く散乱ピークが現れなかったことから、分子レベルで相溶していることが示唆された。高感度DSC測定や接触角測定からもほぼ同様の結果が得られた。以上の結果を総合すると、マルチブロック共重合体のLsが15以下になると、ランダム共重合体と同様、分子レベルで相溶した（密度揺らぎの無い均一）構造を示すことが明らかとなった。

【成果報告】以上の成果は、第65回レオロジー討論会（新潟）にて口頭発表した。

Table 1. Molecular Characteristics of a Series of SH Copolymers

codes	$10^{-3} M_w^{(1)}$	$M_w/M_n^{(2)}$	$L_s$
SH	27	1.02	250
(SH) <sub>2</sub>	27	1.02	130
(SH) <sub>3</sub>	32	1.04	100
(SH) <sub>4</sub> -1	25	1.02	60
(SH) <sub>4</sub> -2	20	1.03	46
(SH) <sub>4</sub> -3	6.4	1.03	15
(SH) <sub>4</sub> -4	3.8	1.03	9
S-r-H	24	1.02	—

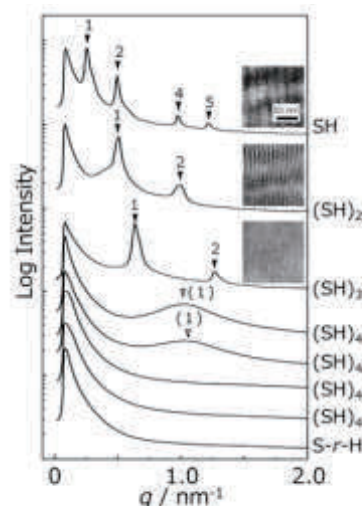


Figure 1. 1D SAXS profiles and TEM images of a series of SH copolymers.

## ナス科植物のステロイドグリコアルカロイド生合成機構の解明

水谷正治 神戸大学大学院農学研究科

【目的】本研究の目的は、トマトやジャガイモなどのナス科植物が生産するステロイドグリコアルカロイドの生合成経路の解明である。今年度は特に、トマトの未熟果実に含まれる有毒な  $\alpha$ -tomatine (1, 図) を代謝すると推定される酵素 DOX4 に着目し、その機能の解明を目的として研究を行った。

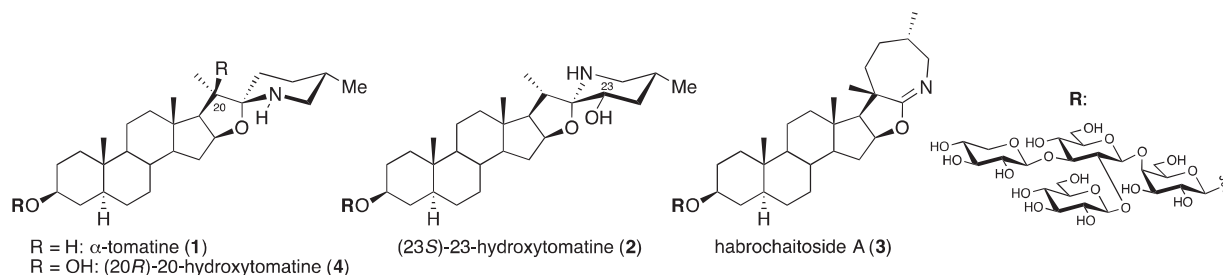


図. 本研究に関連するステロイドグリコアルカロイドの構造.

【実験方法】我々はこれまでの研究で、トマト由来の酵素 23DOX および DOX2 が、それぞれ 1 を基質として図 1 に示す (23S)-23-hydroxytomatine (2) あるいは habrochaitoside A (3) を合成することを明らかにしている。そこで、トマトのゲノムデータベースから 23DOX および DOX2 と相同性の高い遺伝子を検索し、新たに DOX4 をクローニングした。DOX4 タンパク質は大腸菌を用いて発現し、得られた粗酵素液による 1 を基質とした反応を LC-MS を用いて分析した。次に、主要な酵素反応生成物をシリカゲルクロマトグラフィー, HPLC, および Sep-Pak 固相抽出により順次精製した後、各種 NMR スペクトル ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , DEPT, HSQC, HMBC, COSY, NOESY) を、共同利用・共同研究拠点の共通研究機器である Bruker AVANCEIII 600 で測定した。

【実験結果・考察】DOX4 は、23DOX および DOX2 とそれぞれ 69.1%, 90.5%の相同性を示した。また、23DOX が栽培品種のトマトの果実および根の両方に、DOX2 が野生種のトマトの果実にそれぞれ強く発現しているのに対し、DOX4 の発現強度は野生種のトマトの根で最も高く、栽培品種の根および野生種の果実でも発現が認められたが、栽培品種の果実における発現は極めて低かった。さらに、DOX4 の酵素反応生成物の二次元 NMR スペクトルを解析した結果、1 の 20 位が水酸化された (20R)-20-hydroxytomatine (4, 図) であることが明らかとなった。4 は野生種のトマトの根で蓄積が認められたが、栽培品種の根および果実の両方と野生種の果実では検出されなかった。我々は当初、3 が生成するメカニズムの一つとして、DOX2 により 4 が生成した後で 20 位水酸基の脱水と F 環部分の転移が自発的に起こる経路を推定していた。しかし、本研究によって DOX4 が 4 を合成する酵素として同定されたこと、および 4 が安定して存在することが明らかとなったため、DOX2 が触媒する 1 の合成反応は、4 の脱水および転移とは異なる経路で進行することが強く示唆された。

【成果報告】加藤純平；平李榮宰；渡辺文太；中安大；小林緑；飯島陽子；村中俊哉；杉本幸裕；水谷正治. 野生種トマトのステロイドグリコアルカロイドの多様性を担う酵素遺伝子の機能解析. 第 35 回日本植物細胞分子生物学会大会. 2017 年 8 月 31 日. さいたま市.

## ベンゾイルフェニルウレア系殺虫剤の分子レベルにおける作用機構解明

中川好秋 京都大学農学研究科

ベンゾイルフェニルウレア(Benzoylphenylurea; BPU)は昆虫のキチン合成を阻害して脱皮不全を引き起こし死に至らしめる化合物である。この化合物は、1973年にオランダの研究グループによって除草剤開発中に偶然発見された化合物で、ジフルベンズロンが最も早く実用化にされた。その後、わが国においてもその類縁体であるクロルフルアズロンが開発された。その後もいくつかの置換誘導体が殺虫剤、殺ダニ剤として実用されている。この化合物で処理した昆虫において、キチンの含量が低下することから、キチン合成酵素(Chitin synthase: CHS)の阻害剤と考えられたが、BPUはポリオキシシンのように直接CHSを阻害しなかった。その後、BPUの作用機構研究が行われ、様々な仮説が提唱された。CHSが触媒するのポリマー化の阻害ではなく、すなわち、キチン分解酵素(キチナーゼ)やフェノールオキシダーゼの活性化、CHSチモーゲン活性化の阻害、N-acetylglucosamine (NAG)の輸送阻害などが報告されたが、いずれもBPUの作用点と言えるものではなかった。

本研究者は、今から20年以上も前に無細胞系で、BPUの活性が表れる系を構築した。その無細胞系においては、脱皮直後のゴキブリ表皮から調製した無細胞抽出物をBPU処理した場合に39kDaタンパク質のリン酸化が促進されること、無細胞系の小胞へのカルシウムの取り込みが阻害されることを明らかにした。その後、K<sup>+</sup>チャネルの阻害によるキチン合成阻害が報告されたが、いずれも、キチン合成阻害との関係は不明のままであった。

最近になって Merzendorfer のグループが、BPUの作用機構に関する新しい仮説を提唱した。すなわち昆虫のCHS(180 kDa)は膜に存在し、細胞内にポリオキシシンで拮抗的に阻害される触媒部位が存在し、そこで合成されたキチン鎖が徐々に細胞外に輸送されていくが、その輸送の過程をBPUが阻害するという仮説である。2016年から2017年にかけてBPU抵抗性のコナガやミナミキイロアザミウマにおいてCHS1のイソロイシンがメチオニンかフェニルアラニンに変異していることが報告された。また、キチン合成阻害型殺ダニ剤であるエトキサゾール抵抗性ハダニのCHS1においても同様にイソロイシンからフェニルアラニンへの変異が認められた。現在のところ、このCHS1の変異とBPUの阻害機構に関しては不明である。そこで、本研究では、BPUが結合するタンパク質を同定し作用機構に関する知見を得ようとした。そのために、UV照射下で蛍光を発する構造をもった11個のBPU類を合成した。チョウ目害虫であるハスモンヨトウの表皮を切り取り、ホモジナイザーで磨砕したのち10,000gで遠心分離したものを粗酵素液とした。粗酵素液に合成した下記の化合物を加えて24時間インキュベートし、上清の一部をそのまま電気泳動(SDS-PAGE)に供した。UV照射下でゲルを観察したところ、BPU処理区とそれぞれのコントロール区(アジド化合物で処理)ともに46 kDa付近のバンドに蛍光が観察され、両者の間に差が認められなかった。また、この蛍光標識されたバンドはクローニングされているCHSのサイズ(180 kDa)とは異なっていた。

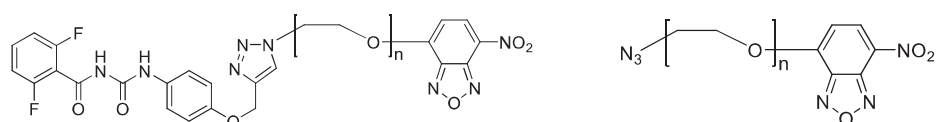


図. 酵素反応に用いたBPUおよびその蛍光標識体 (n=4 or 5)

## トリフェニルアミン骨格を組み込んだ大環状化合物の合成とその応用

岩永哲夫 岡山理科大学理学部

【目的】 効率の高い光電変換素子の開発は、21世紀の重要課題の一つである光エネルギー(太陽エネルギー)の有効利用と関連して、化石燃料使用による温暖化など、地球規模の環境問題に立ち向かう科学からの取り組みとして、極めて重要な研究課題である。本研究では、トリフェニルアミン骨格を組み込んだ新しい大環状分子を合成し、有機機能性材料として利用することを目的とした。これら分子の効率的合成法を確立し、電子スペクトルなどの分光学的データを収集し、機能性材料として特に太陽電池の正孔輸送材料として利用できる分子を見出すこととした。得られたデータにもとづいて構造と物性の相関を精査し、分子設計へフィードバックすることで高効率な光電変換能を有する太陽電池材料の開発を目指した。

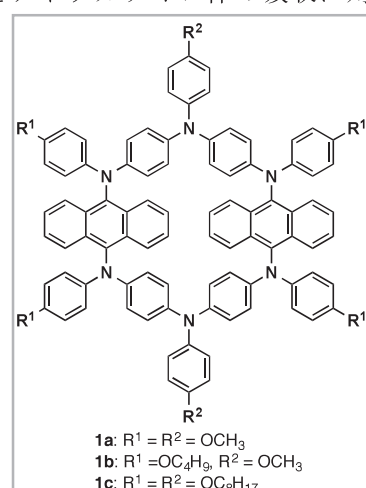
【実験方法】 これまでにトリフェニルアミン骨格を導入した含窒素大環状化合物 **1** の合成および電子スペクトル測定などを行い、その物性を明らかにした。この環状骨格に複数のアルコキシ鎖を導入することで溶解度を向上させることができた。合成した分子の分光学的性質と電子構造の相関を調査するために、DFT 計算を行った。またこれら分子がペロブスカイト型太陽電池の正孔輸送材料として利用できるか、種々の測定を京都大学化学研究所にて行った。

【結果と考察】 化合物 **1** の酸化還元電位を調べるためにジクロロメタン中でサイクリックボルタンメトリーを測定した。化合物 **1a** では4対の可逆な4電子酸化波が観測され(**1a**:  $E^{1/2} = -0.19, -0.08, +0.27, +0.36$  V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ )、アルコキシ鎖の種類を変えた化合物 **1b**, **1c** と比べたところ、酸化電位に大きく影響しないことがわかった。化合物 **1** の段階的な酸化波の観測は、トリフェニルアミン部に局在化したラジカルカチオン種と中性ユニットの相互作用によるものと考えられる。化合物 **1a** の電解吸収スペクトルを測定したところ、2電子酸化の条件で1100 nmに、4電子酸化の条件で980 nmに新たに強い吸収が観測され、それぞれジラジカルカチオン体とテトラカチオン体の吸収に対応すると考えられる。

化合物 **1c** のイオン化ポテンシャル(IP)を測定したところ、 $-5.13\text{eV}$  と見積もられ、ペロブスカイト型太陽電池で正孔輸送材料として利用されている Spiro-OMeTAD (IP =  $-5.12\text{eV}$ ) と比べても、十分に利用できることが確認できた。化合物 **1b** をペロブスカイト型太陽電池の正孔輸送層として用いた素子を作成したところ、光電変換効率  $\eta = 9\%$  を与えた。またオクトキシ基を導入した化合物 **1c** について同様の測定を行ったところ  $\eta = 5\%$  となり、これは長いアルコキシ鎖により分子同士の重なりが阻害されていることが示唆された。

【まとめ】 トリフェニルアミン骨格を導入した含窒素大環状分子の合成に成功し、ペロブスカイト型太陽電池の正孔輸送材料としての有用性を見出した。

【成果報告】 学会発表：「アントラセンユニットを組み込んだ含窒素大環状化合物の合成と物性」岩永哲夫、山内智和、小森隆史、鈴木修一、豊田真司、嶋崎愛、若宮淳志、村田靖次郎、日本化学会第98春季年会(2018)、2018年3月20~23日、日本大学(口頭発表)。



## 多角入射分解分光法を用いた表面増強赤外吸収

島田透 弘前大学教育学部

### 【目的・概要】

分子が金属ナノ微粒子や不連続金属薄膜表面等に吸着したとき、異常に強い赤外吸収を示す。この現象は、表面増強赤外吸収 (SEIRA) として知られる。これまでの研究により、SEIRA における表面から離れた領域で生じる増強が、非共鳴的な電磁気学的モデルで説明できることを明らかにした<sup>1)</sup>。さらに詳細な増強機構の理解には、増強に対する表面の影響もきちんと解明をする必要がある。この解明には、表面吸着分子の配向選択的な情報の取得が有効である。この情報の取得を、多角入射分解分光 (MAIRS) 法により行うことを目的とし、情報の効果的な取得が期待される試料の評価および MAIRS 法の鍵概念となるケモメトリクスを利用した構造決定に関する研究<sup>2)</sup>を行った。

### 【方法】

表面情報の効果的な取得が期待される SEIRA 増強基板<sup>1)</sup>として、シリコンウェハ表面に作製を行ったライン&スペース構造を用いた。シリコン表面の微細加工は、電子ビーム描画装置による微細パターンの描画およびプラズマエッチングにより行った。作製した構造の観察は、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて行った。その後、観察した基板を洗浄し、フッ素系の SAM 膜 (SAM-Rf9) の作製を行い、MAIRS 測定試料として用いた。

### 【結果】

AFM の観察によると、ライン&スペース構造は基板全面には作製されていないことが分かった。また、作製されている場所でも、設計通りのサイズとはなっていないことも分かった。これらのことは、電子ビーム描画装置による微細パターンを描画する際に、近接効果の影響を受けてしまったことが考えられる。SAM-Rf9 の MAIRS 測定では、CF<sub>2</sub> の対称伸縮の吸収ピークから、SAM が作製されていることが確認できた。しかし、CF<sub>3</sub> の対称伸縮の増強が観察されることを期待したが、ナノ構造が設計通り作製できていなかったため、はっきりとは観察することはできなかった。

### 【今後】

近接効果の補正を取り込んだ電子ビーム描画パターンの設計と、電子線描画の際の電子線照射量の条件出しを行うことで、設計通りのナノ構造の作製を行い、今回と同様に MAIRS 法の測定を行う。この成果を基に、詳細な増強機構の理解を目指す。

### 【参考文献】

- 1) T. Shimada, H. Nakashima, Y. Kumagai, Y. Ishigo, M. Tsushima, A. Ikari and Y. Suzuki, What is the key structural parameter for infrared absorption enhancement on nanostructures?, *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 534-541 (2016).

### 【研究成果】

- 2) Toru Shimada and Takeshi Hasegawa, Determination of Equilibrium Structures of Bromothymol Blue Revealed by Using Quantum Chemistry with an Aid of Multivariate Analysis of Electronic Absorption Spectra, *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **185**, 104-110 (2017).

## 水界面に吸着したジカルボン酸の構造における偶奇効果とその地球大気化学における意義

羽馬哲也 北海道大学低温科学研究所

本年度の共同研究では、地球大気中の水溶性エアロゾルに多く含まれるジカルボン酸のラングミュア膜の構造について、偏光変調赤外反射吸収分光法（Polarization-Modulation Infrared Reflection–Absorption Spectroscopy, PM-IRRAS）を用いて調べる予定であったため、まず PM-IRRAS の感度などについて評価を行ったところ、PM-IRRAS を用いて「大気圧下で生体試料を生きたまま分析できる」という予想以上の成果を得た。そこで本年度は「PM-IRRAS による生体試料の非破壊その場分析」についての研究をまず完遂させることとした。

生体試料として植物の葉（セイロンベンケイ）について測定を行ったところ、クチクラ層（葉の表面を覆うワックスや多糖類で構成された薄膜）の赤外スペクトルを鉢植えの状態で測定することに成功した（右図）。さらに、得られた赤外スペクトルを外部反射法の表面選択律に基づいて解析することで、クチクラ層のワックスの炭素鎖は all-trans zigzag 構造をもつ結晶（直方晶）であり、葉の表面に対して垂直配向していることがわかった。さらにクチクラ層の多糖類の主鎖も、葉の表面に対して垂直配向していることもわかった。このように生体試料の分子構造を生きたまま分析できる PM-IRRAS の有用性は極めて高いことが明らかになった。

今後は、植物の葉だけでなくヒトや動物の皮膚表面の分子構造を分析できるように PM-IRRAS の改良を行う予定である。

成果報告：(1)が原著論文。(2),(3)が学会発表。

(1) T. Hama, A. Kouchi, N. Watanabe, S. Enami, T. Shimoaka, and T. Hasegawa, “In Situ Nondestructive Analysis of Kalanchoe pinnata Leaf Surface Structure by Polarization-Modulation Infrared Reflection–Absorption Spectroscopy” *J. Phys. Chem. B* 121, 11124–11131 (2017). (2) 羽馬哲也, 香内晃, 渡部直樹, 滝沢侑子, 力石嘉人, 江波進一, 下赤卓史, 長谷川 健「葉の表面の非破壊その場赤外反射分光によるクチクラ層の構造解析」日本植物学会第 81 回大会, 2017 年 9/8-10, 東京理科大学・野田キャンパス. (3) 羽馬哲也, 香内 晃, 渡部直樹, 江波進一, 下赤卓史, 長谷川 健「赤外分光法で探る宇宙の塵と植物の葉の表面科学」高分子・ハイブリッド材料研究センター若手フォーラム, 2017 年 12/11, 東北大学多元物質科学研究所.

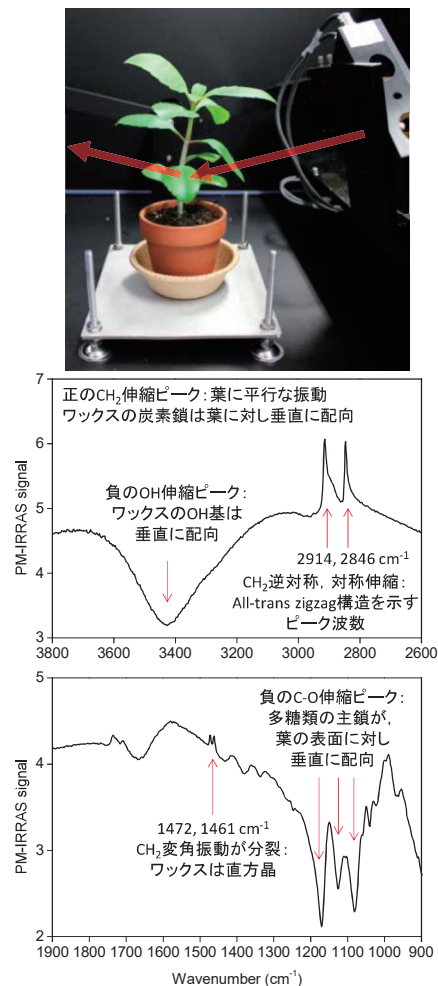


図 1: (上図) PM-IRRAS による葉の測定の様子。矢印は赤外光の光路のイメージ。(中下図) PM-IRRAS によって得られた赤外スペクトル。中図が 3800–2600 cm<sup>-1</sup>. 下図が 1900–900 cm<sup>-1</sup>.

## Exploring for novel functional transition-metal oxides by high-pressure synthesis

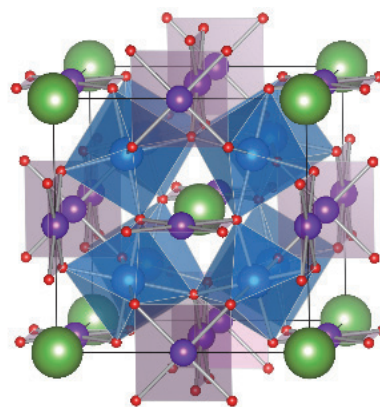
Wei-tin Chen National Taiwan University

### Introduction

The control of physical and chemical properties through cation ordering in perovskite-structure oxides often gives rise to unexpected and desirable functionality. For example, the 1:3 A-site ordered quadruple perovskite  $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  showed a large negative thermal expansion behavior by an unusual charge behavior, i.e. intersite charge transfer between the A-site copper and B-site iron.<sup>1</sup> The A- and B-site ordering in the quadruple perovskite  $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$  results in large magnetization with magnetic transition temperature much higher than room temperature. More importantly, the compound has a half metallic electronic structure, in which only up-spin electrons contribute the transport properties, and this characteristic feature will be useful for future spintronic devices.<sup>2</sup> We are thus very interested in making novel functional transition-metal oxides with specific cation orders in the perovskite structure. The target compounds in our research are novel perovskite  $\text{ABO}_3$ , double perovskites  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ , triple perovskites  $\text{AA}'_2\text{B}_3\text{O}_9$  and  $\text{AA}'_2\text{BB}'_2\text{O}_9$ , quadruple perovskites  $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{AA}'_3\text{B}_2\text{B}'_2\text{O}_{12}$ , and Ruddlesden-Popper (RP) layered perovskites  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ . Conventionally such strongly-correlated materials can be prepared by solid-state reaction using standard ceramic method. Some materials, however, may be hard or even impossible to be stabilized under ambient conditions. Since these proposed perovskite-related phases tend to have dense and strongly-bonded structures, the application of high-pressure high-temperature synthesis techniques are particular useful for stabilizing such compounds. For the purpose of such novel materials preparation, the high pressure apparatus equipped in Shimakawa Lab at the Institute for Chemical Research are excellent facilities, providing extreme condition up to 15 GPa for metastable phase realization.

### Results and discussion

$\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  is a Type-II multiferroic exhibiting the largest reported magnetoelectric response to date, where the spontaneous magnetic ordering consequently arises a ferroelectric polarization.<sup>3</sup> The material crystallizes in the cubic  $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$  quadruple perovskite at high temperatures (Figure 1). A 3:1 charge ordering of the B-sites ( $\text{Mn}^{3.25+}_4 \rightarrow \text{Mn}^{3+}_3\text{Mn}^{4+}$ ) is observed with a rhombohedral structure distortion at  $\sim 400$  K. A further structural phase transition, attributed to the B-site  $\text{Mn}^{3+}$  orbital ordering, is observed at 250 K on cooling, resulting in an incommensurate modulation along the hexagonal c-axis. Further cooling at 90 K, a helical magnetic ordering is observed, also resulting in the observed ferroelectric polarization.



**Figure 1** Structure of  $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ . A cation shown as large spheres, A' as square planer coordinated by O and B shown as octahedra.

Recently our group has successfully prepared a mercury analogue with high pressure high temperature synthesis techniques. Similar to  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ , the mercury analogue shows cubic to rhombohedral charge ordering phase transition on cooling around 490 K. Unlike  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  which remains rhombohedral phase to base temperature, however, the mercury compound exhibits a further symmetry lowering at 240~260 K with apparent hysteresis. Detailed physical properties indicate the transition is attributed to orbital ordering, the preliminary results were accepted for publication.

To have comprehensive understanding the role of mercury and also the interplay between mercury and manganese cations in the observed physical phenomena, the study of mercury manganite simple perovskite may provide valuable information. In addition, the observed rich physical properties imply the potential of fascinating properties with the introduction of other  $4d$  transition metals such as ruthenium and rhodium. Various synthetic routes were carried out with high pressure condition. The direct synthesis with mercury oxide and manganese oxide or ruthenium oxide mixtures were yet unsuccessful, possibly due to rather low decomposition temperature of mercury oxide even with the application of high pressure. For the case of lead ruthenate perovskite, the phase was reported to be prepared from pyrochlore precursor under high pressure. The mercury ruthenate pyrochlore was prepared, further synthesis attempt of phase transformation from pyrochlore precursor to perovskite phase, however, was also not successful.

### **Conclusions and future plan**

With the conducted high pressure experiments, it is show that the mercury containing perovskite phases are challenging materials to be prepared. The results indicate that the mercury oxide in the conducted experiments are excess, and better control of critical amount may help in the phase stabilization. Considering the similarity in ionic radii, mercury doping in calcium manganite and calcium ruthenate perovskites are scheduled. In addition to simple perovskite, it is also promising to prepare mercury containing double or A-site ordered quadruple perovskite. Fascinating physical properties are expected with the introduction of mercury cation, and potential functionality and application will be explored.

### **References**

1. Y. W. Long, N. Hayashi, T. Saito, M. Azuma, S. Muranaka and Y. Shimakawa, *Nature* 458, 60 (2009)
2. W. -T. Chen, M. Mizumaki, H. Seki, M. S. Senn, T. Saito, D. Kan, J. P. Attfield and Y. Shimakawa, *Nature Commun.* 5, 3909 (2014)
3. R. D. Johnson, L. C. Chapon, D. D. Khalyavin, P. Manuel, P. G. Radaelli,<sup>1</sup> and C. Martin *Phys. Rev. Lett.* 108, 067201 (2012)



## Elucidating the cycle of dissolved and particulate trace metals in the ocean based on stable isotope analysis

Tung-Yuan Ho Academia Sinica

### Introduction

Dissolved Nickel, copper, and zinc, as essential trace metals for phytoplankton, display nutrient-type concentration profiles in the ocean and the distribution is attributed to biological uptake in the surface ocean and subsequent remineralization processes in the deep ocean. Due to successful launch of GEOTRACES program, oceanographers have obtained tremendous amount of trace metal elemental and isotopic data in the global ocean. Particularly, trace metal isotopic composition provides more information to investigate trace metal cycling processes in the ocean. Various biogeochemical processes fractionate trace metal isotopes in the water column, including active biological uptake, chelation with organic ligands, and passive adsorption onto Fe-Mn oxides. Therefore, trace metal isotopic composition coupled with concentration hold the great promise for exploring trace metal sources, quantifying their fluxes from the different sources, and investigating their cycling processes in the ocean. In this study, first we have carried out the inter-comparison study of Zn isotopic composition in seawater to validate the accuracy of our methods. Then we have determined Ni, Cu, and Zn isotopes in the seawater collected in the East China Sea and in the sinking particles collected in the South China Sea to study their cycling processes.

### Results and Discussion

#### *(1) Inter-comparison of Zn isotopic ratios in seawater*

We have determined the  $\delta^{66}\text{Zn}$  in the seawater collected at station TR11 in the Northwestern Pacific Ocean by both Japanese and Taiwanese methods, and compared the results. The major difference of two methods is about Zn double spike used to calibrate isotopic fractionation during measurement. The double spikes used for two laboratories were  $^{64}\text{Zn}$ - $^{67}\text{Zn}$  and  $^{67}\text{Zn}$ - $^{70}\text{Zn}$  for Kyoto University and Academia Sinica, respectively. The dissolved Zn concentration and  $\delta^{66}\text{Zn}$  profiles at TR11 obtained by two laboratories were comparable with each other. We have validated the accuracies of two different methods for measuring dissolved  $\delta^{66}\text{Zn}$  in seawater.

#### *(2) Isotope ratios of dissolved Ni, Cu, and Zn in the East China Sea.*

The seawater samples were collected at four individual stations during the Hakuho-Marun KH 15-3 cruise (Fig. 1). Ni, Cu, and Zn concentrations and isotopic ratios were determined as described in a previous paper (Takano *et al.*, 2017). Briefly, Ni, Cu, and Zn in seawater were pre-concentrated using a column of Nobias chelate PA-1 resin (Hitachi High Technologies). Pre-concentrated Ni, Cu, and Zn were purified by a column of AG MP-1 anion exchange resin (Bio Rad). Finally, Ni, Cu, and Zn isotopic ratios were measured NEPTUNE Plus MC-ICPMS (Thermo Fisher Scientific). Isotopic ratios of Ni, Cu, and Zn are expressed as  $\delta$  values:

$$\delta^{60}\text{Ni} = \left[ \left( \frac{{}^{60}\text{Ni}}{{}^{58}\text{Ni}} \right)_{\text{Sample}} / \left( \frac{{}^{60}\text{Ni}}{{}^{58}\text{Ni}} \right)_{\text{NIST SRM 986}} - 1 \right] \times 1000$$

$$\delta^{65}\text{Cu} = \left[ \left( \frac{^{65}\text{Cu}}{^{63}\text{Cu}} \right)_{\text{Sample}} / \left( \frac{^{65}\text{Cu}}{^{63}\text{Cu}} \right)_{\text{NIST SRM 976}} - 1 \right] \times 1000$$

$$\delta^{66}\text{Zn} = \left[ \left( \frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{Sample}} / \left( \frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{JMC Lyon}} - 1 \right] \times$$

1000

The variation of isotopic compositions was much significant in the surface ocean (+0.75 ~ +1.68‰ for  $\delta^{60}\text{Ni}$ , +0.36 ~ -0.66‰ for  $\delta^{65}\text{Cu}$ , and -0.91 ~ 0.42‰ for  $\delta^{66}\text{Zn}$ ) than in the deep ocean (+1.31 ~ +1.41‰ for  $\delta^{60}\text{Ni}$ , +0.64 ~ +0.73‰ for  $\delta^{65}\text{Cu}$ , and +0.34 ~ +0.45‰ for  $\delta^{66}\text{Zn}$ ). The variations in the surface ocean may be attributed to two different processes. One can be the mixing of river water and surface seawater in the East China Sea. The isotopic compositions in river water are significantly different from the compositions in the seawater. The other process may be the uptake and/or adsorption by marine particles.

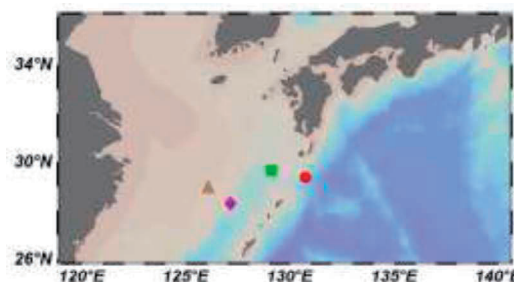


Fig. 1 Station locations

### (3) Isotope ratios of Ni, Cu, and Zn in sinking particles.

Sinking particle samples were collected at Southeastern Asia Time-Series Station (SEATS) in the South China Sea. The modified version of the Nobias Chelate PA-1 technique was used to determine Ni, Cu, and Zn isotopic ratios in sinking particles. The range of isotopic compositions for sinking particles and the other natural samples were shown in Fig. 2. The isotopic compositions for sinking particles falls between those of aerosols and seawater. Therefore, the isotopic compositions would be explained by the mixing of atmospheric and authigenic particles.

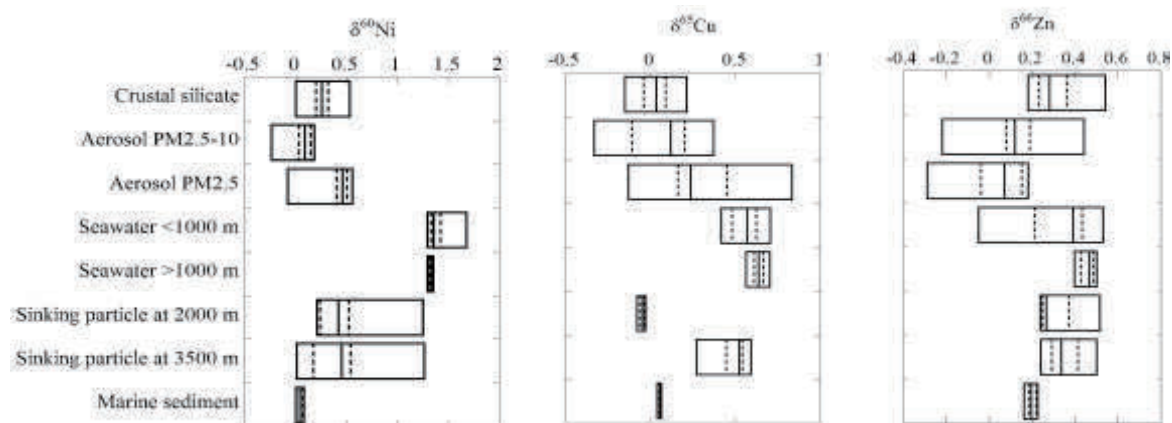


Fig. 2 The  $\delta$  values for Ni, Cu, and Zn in sinking particles, crustal silicate, aerosols, seawater and marine sediment. Boxes indicate the range. Solid lines in the boxes indicate the average.

### Conference

The isotopic composition of dissolved and particulate Zn in the water column of the western Philippine Sea, Wen-Hsuan Liao *et al.*, 2018 Ocean Science meeting, Portland, Oregon, USA (poster).

### Paper

The isotopic ratios of Ni and Cu of the sinking particles in the South China Sea, Takano *et al.*, (in preparation)

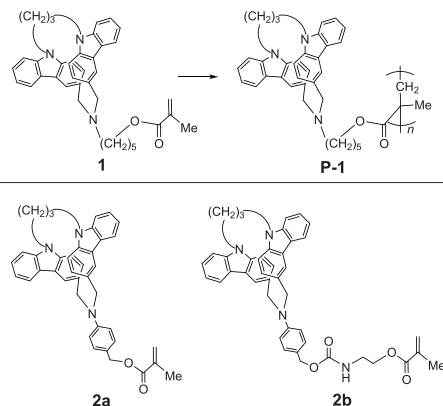
## 有機触媒リビングラジカル重合を用いた 光機能性ポリマーの精密合成

後藤 淳 南洋理工大学

### 【緒言】

有機 EL や太陽電池などの新しい有機デバイスにおいて、有機半導体の分子設計およびその集積構造が電子・ホール輸送性能を決定する。有機半導体の中でも、カルバゾールは、そのポリマー体であるポリ (*N*-ビニルカルバゾール) (PVK) がホール輸送に優れていることから、光機能性材料として注目を浴びてきた。しかしながら、ホール輸送の問題点として、PVK 中のカルバゾールダイマー部位はカチオンラジカル二量体を生成し、これがホール移動のトラップサイトとして作用することが指摘されてきた。

共同研究者の谷は、ダイマー部位しか持たない、すなわちトラップサイトが全く存在しえない、カルバゾール 2 量体“カルバゾロファン”を合成し、そのドナー性が単量体よりも高いことを見出した。また、本化研共同研究を通じて、側鎖にカルバゾール部位を複数有するポリメタクリレート<sup>1)</sup>や、上述のカルバゾロファンを側鎖に有するポリマー (図 1、**P-1**) の合成に初めて成功している。本ポリマーは画期的といえるが、さらにブロック共重合構造や末端官能基付与などの機能が付与できれば、カルバゾロファン部位を自己組織的に集積でき、革新的ホール輸送材料の創出が期待される。一方、研究代表者の後藤は、金属触媒を使用しない新規有機触媒リビングラジカル重合を開発している。そこで本研究は、半導体高分子合成のための精密重合法の開発を目的に、カルバゾール骨格を基軸としたモノマーライブラリーの構築とその基礎的なラジカル重合挙動について研究を遂行した。



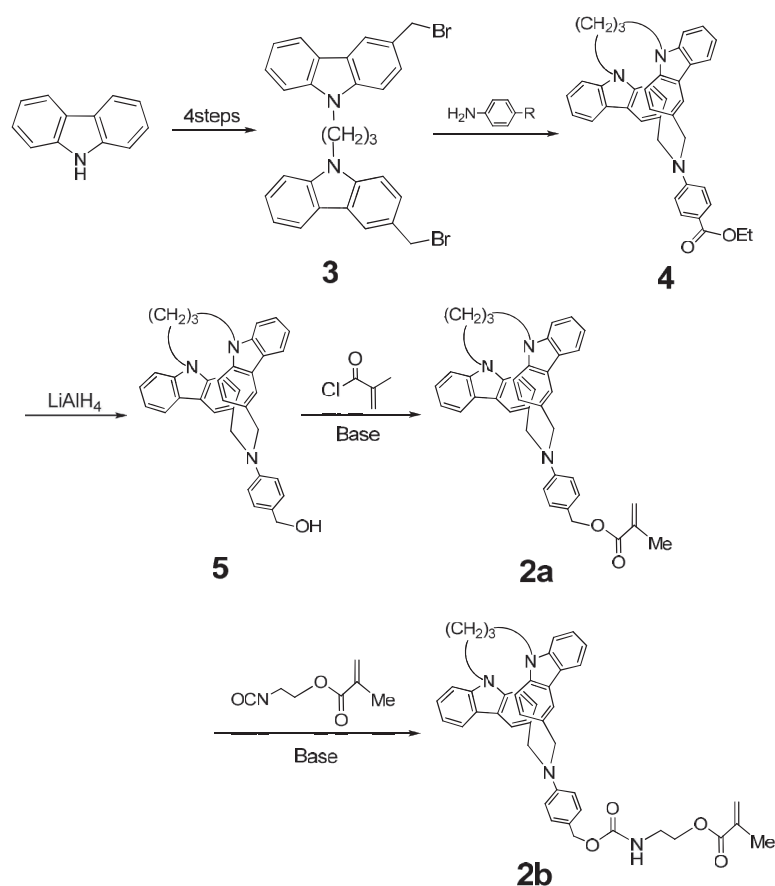
**Fig. 1** Chemical structures of **1**, **P-1** and **2a,b**.

### 【結果と考察】

単量体 **1** のラジカル重合により **P-1** を合成したが、カルバゾロファンの架橋部の窒素原子が三級アルキルアミンであった。今回、カルバゾロファンの架橋部にアニリン部位を持つ単量体 **2a** および **2b** を合成することにした。**2a** および **2b** から生成するポリマーは、架橋部の窒素原子の塩基性が低下していることから、その熱的安定性、および光安定性の向上が期待できる。

単量体 **2a** および **2b** の合成経路を Scheme 1 に示した。カルbazoolを出発原料として、4段階で **3** を合成し、続くアニリン誘導体による環化反応でカルbazolofan誘導体 **4** を合成した。**4** を  $\text{LiAlH}_4$  を用いて還元し **5** を得た。単量体 **2a, b** の前駆体である **5** は酸性条件下ではすぐに着色し、分解する不安定な化合物であったので、塩基性条件下で重合基であるメタクリレートを導入することにした。トリエチルアミン存在下で **5** と塩化メタクリロイルを加熱することで **2a** の生成を確認した。また、塩基としてジメチルアミノピリジンを用いると室温で反応が進行し、**2a** が生成することがわ

Scheme 1.



かった。いずれの条件でも再現性にやや難があったが、**2a** を単離し、その構造は  $^1\text{H NMR}$  および MS スペクトルから確認した。さらに、**5** と 2-イソシアナトエチルメタクリレートを用いた **2b** の合成においては、イソシアナートの反応性が高いために、室温で塩基としてトリエチルアミンを用いることで、スズ触媒を用いなくても目的物 **2b** の生成を MS スペクトルで確認することができた。

次に、**2a** のアニソール溶液 (10wt%) に開始剤として AIBN を加え、 $60^\circ\text{C}$  で 24 時間ラジカル重合を行った。その結果、数平均分子量 ( $M_n$ ) 約 3200 の **2a** のポリマー体が転化率 21% で得られた。**2a** のポリマー体が生成したことは  $^1\text{H NMR}$  測定から確認した。特に、カルbazool環の 1 位と 2 位の水素がそれぞれ 5.05, 6.08ppm に現れることから、ポリマー中でもカルbazolofan骨格が保持されていると言える。今後、有機触媒リビングラジカル重合系への適用を進める予定である。

#### 【成果報告：学会発表】

- 1) 宮永・谷・堀・榊原・辻井、第66回高分子年次大会, 2Pc027.
- 2) 宮永・谷・堀・谷・五島・榊原・辻井、第66回高分子討論会, 3Pd016.

#### 【引用文献】

- 1) K. Tani, H. Kato, N. Sakata, T. Yashima, K. Kubono, K. Hori, K. Tao, K. Goto, F. Tani, H. Takemura, K. Sakakibara, Y. Tsujii, "Synthesis and Radical Polymerization of Acrylamides Having One or Two 3-Carbazolymethyl Moieties and Properties of the Formed Polymers", *Chem. Lett.*, **2017**, 46, 85-87.

## アルブミンを血中保持担体に用いた薬物送達

Sandrine SAGAN フランス国立科学研究センター(CNRS)/パリ第6大学(UPMC)

近年、塩基性の細胞透過性ペプチド (cell-penetrating peptide, CPP) を用いた薬物や生理活性物質の細胞内への送達法が開発された。化学研究所の二木教授は、代表的な膜透過ペプチドである HIV-1 由来 Tat ペプチドやオリゴアルギニンの膜透過機序の解明において多数の研究成果を挙げている。膜透過ペプチドを用いた細胞内送達は、一般に細胞選択性は少なく、どの細胞においても効果的に見られると考えられてきたが、二木教授らは、尾静脈注射された D 型アルギニンの 8 量体 (r8) が、高い腫瘍集積性を示すことを見いだしている (J. Control. Rel. 2012)。この機序として、(1) 血中のアルブミンに吸着・保持される形で r8 が体内を循環し、(2) 血管が漏れやすくなっている癌組織に至り、r8 はアルブミンから、より強い親和性を示す癌細胞の硫酸化糖鎖 (グリコサミノグリカン、GAG) へと受け渡され、(3) r8 の細胞透過性により、癌細胞に蓄積することが考えられている。本研究は、日仏の研究チームそれぞれの得意分野を活かした共同研究により、この仮説に基づいたアルブミンを血中保持担体とする膜透過ペプチドによる癌標的法の実用性を検証することを最終的な目的としている。

研究代表者のグループは、等温滴定熱量測定 (ITC) 等を用いた膜透過ペプチドのタンパク質や GAG への親和性の評価や、質量分析を用いた細胞内移行ペプチドの定量に実績を有している。一方、二木教授のグループは上述のように膜透過ペプチドの機能設計と細胞内移行機序解析に実績を有している。本年度は ITC を用いてオリゴアルギニン (R8、R12) と GAG モデルとしてのヘパリンとの相互作用を検討した。この結果 R12 とヘパリンの解離定数  $K_d$  は 25nM 程度であったのに対し、R8 とのものは 250 nM 程度であり、ヘパリンに対して R12 は R8 に較べてより高い結合性を有することが分かった (表 1)。一方、アルブミンとこれらのペプチドの相互作用を調べたところ、ITC では顕著な相互作用を測定することはできず、これらのペプチドはアルブミンに対してより GAG に対して強い結合性を示すことが確認できた。

表 1. オリゴアルギニンとヘパリンとの相互作用

	Heparin in PBS, 25°C			
	Kd (nM)	$\Delta H$ (kJ/mol)	n	$\Delta S$ (kJ/mol)
R12	20 ± 5	-302 ± 15	0.465 ± 0.05	-860 ± 40
R8	50 ± 7	-340 ± 20	0.245 ± 0.05	-1000 ± 80

GAG を有する野生型の CHO K1 細胞と、GAG を欠損した変異株 (A745) へのこれらのペプチドの取込を調べたところ、GAG 欠損細胞ではこれらのペプチドの取込量は 1/4 程度に低下したことから、これらのペプチドの細胞への取込における GAG の関与が示唆された (図 1)。血清存在下と非

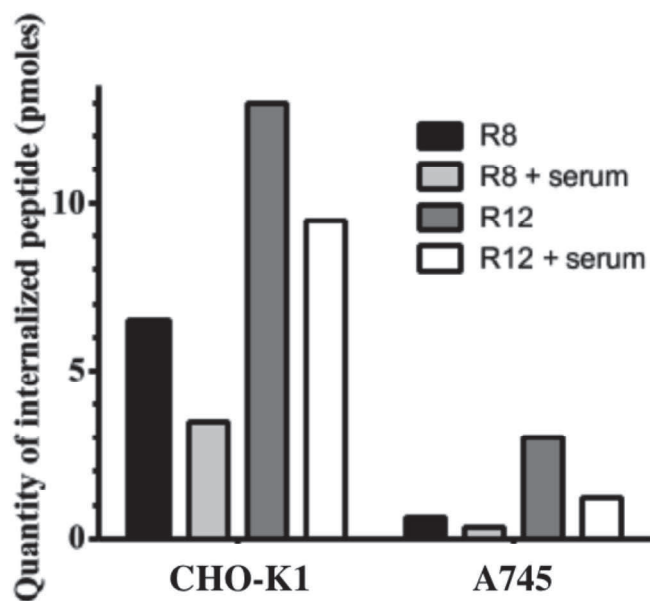


図1. オリゴアルギニンの細胞内取込におけるグリコサミノグリカンと血清の影響

存在下での各々のペプチドの細胞への取込を比較したところ、血清存在下での取込は非存在下の場合の70%程度であり、これらのペプチドは血清中のタンパク質と相互作用することも明らかとなった。しかし、血清の影響よりもGAGの有無の影響の方が大きく、上記(1)、(2)の仮定が正しいことが示唆された。オリゴアルギニンには血中に最も沢山存在するアルブミンと顕著な結合を示さないことからこれらとより強固に結合するタンパク質が存在する可能性もあり、これらに関しては今後更に検討を行いたい。

## 東アジア圏の若手レオロジストのための第13回ワークショップ

井上正志 大阪大学大学院理学研究科

### 【目的】

本経費は、東アジア圏内のレオロジーを中心とした、高分子科学、材料科学などの研究分野において、各国の研究者と連携して若手研究者・大学院生の国際交流を促進するワークショップの支援に充てられた。IWEAYR-13 (13<sup>th</sup> International Workshop for East-Asia Young Rheologists)は、自由な雰囲気の下での研究発表と議論の場を参加者に提供するものであり、将来の共同研究の基盤となる交流・連携を深めることを目的としている。今回は、韓国で開催されが、今後のさらなる連携強化へ寄与する使命を果たすためには、日本からも多くの若手研究者・大学院生の参加が望まれ、化学研究所の渡辺宏教授らとともに、可能な限り多数の日本からの参加を奨励する支援活動を行った。なお、報告者は所用の関係で参加できなかったため、開催後に聞き取りを中心に開催内容の調査を行った。

### 【研究集会の開催場所・日程】

IWEAYR-13は、Prof. Wook Ryol Hwang を実行委員長として、韓国済州島で2018年1月24日-1月27日に開催された。

### 【研究集会の開催趣旨】

このワークショップの開催趣旨は、当初より東アジア圏におけるレオロジーおよび物質科学の中枢を担う若手研究者や大学院生の国際交流・連携をはかることにあり、このため研究発表と議論の場を提供し、関連分野の活性化を図ることである。また同時に、各研究グループ間の共同研究等の活動をさらに発展させるために、人的交流の場を提供することにある。

### 【研究集会の経緯】

このワークショップは、第1回のソウル（2006年2月）以降、毎年開催されており、京都（2007年1月）、上海（2008年1月）、Nakhon Ratchasima（2009年1月）、釜山（2010年1月）、山形（2011年1月）、北京（2012年2月）、プーケット（2013年1-2月）、ソウル（2014年2月）、福岡（2015年2月）、深圳（2016年1月）、パッタヤ（2017年2月）と、韓国、日本、中国、タイの4ヶ国の持ち回りで開催されてきた経緯がある。毎回、地域の諸事情を反映して開催形式の若干の変更はあるものの、若手研究者や大学院生の国際交流・連携の場として浸透している。

【参加者】今回の参加者は122名で、ここ数年の平均的レベルであった。以下に、主な参加者を下にあげる。

Seung Jong Lee 韓国 Seoul 国立大学校教授

Kyung Hyun Ahn 韓国 Seoul 国立大学校教授

Youngdon Kwon 韓国 Sungkyunkwan 大学教授  
Wei Yu 中国上海交通大学教授  
Kang Sun 中国上海交通大学教授  
Jun Zhang 中国科学院教授  
Natthida Rakkapao タイ王国 Prince of Songkla 大学講師  
渡辺 宏 京都大学化学研究所教授  
谷口貴志 京都大学大学院准教授  
浦川 理 大阪大学大学院講師  
片島拓弥 大阪大学大学院助教  
鈴木 洋 神戸大学大学院教授  
日出間るり 神戸大学大学院助教  
高橋良彰 九州大学先端化学研究所准教授  
岡本 茂 名古屋工業大学大学院准教授  
伊藤浩志 山形大学大学院教授  
杉本昌隆 山形大学大学院准教授  
香田智則 山形大学大学院准教授  
SUKUMARAN SATHISH KUMAR 山形大学大学院准教授

#### 【研究集会の形式と内容】

学生および若手研究者による 15 分づつの口頭発表 (31 件) から始まった. 引き続いて学生による 5 分づつのショートプレゼンテーション (46 件), さらにポスター発表 (27 件) が行われた.

研究発表の内容は, 高分子材料, ナノコンポジット, 自己修復性材料など, 新規高分子材料に関するものを中心に, ソフトマターのレオロジーの理論・シミュレーション・実験, 流動制御といった基礎研究や, ナノコンポジット, 粒子分散系などの複雑な系の階層構造の解析など, さまざまな物性とレオロジーに関する研究発表が行われた.

#### 【総括】

申請者は残念ながら所用のために参加できなかったが, 参加した学生に感想を問うと, 口を揃えて大変有意義で楽しかったと答えた. 会期中に, 来年度は名古屋で開催されることが決定された.



集合写真



## 配位高分子における結晶－非結晶相転移の機構解明

犬飼宗弘 徳島大学大学院社会産業理工学研究部

金属イオンと有機配位子の配位結合から組み上がる配位高分子は、従来のポーラス材料であるゼオライトや活性炭にはない、多様性、高い均一性、柔軟な結晶骨格、巨大な比表面積を活かしたガス分子の貯蔵、分離、触媒、イオン輸送等の研究が世界中で行われている。一方、ここ数年の間、一部の配位高分子に熱もしくは力学的圧力を与えることで、結晶相から非結晶相に転移、そして結晶相へ再結晶することが報告されている。この結晶－非結晶相転移は、配位高分子の成形化や相変化メモリへの応用が期待できるため、注目を浴び始めているが、その転移機構の詳細は明らかとなっていない。本研究の目的は、転移後の非結晶構造を固体 NMR で精査することで、転移機構を明らかにし、新たな機能を発現することである。機能としてプロトン伝導に着目し、結晶－非結晶相転移を利用したプロトン伝導能の向上を試みた。

無加湿雰囲気下においてもプロトン伝導能を有する  $[\text{Zn}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]$  (Znlm) に注目した。この配位高分子は、 $\text{Zn}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  の 1 次元鎖と  $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2^{2+}$  のカチオンから組み上がっており、融点を超えると融解し、冷却することでガラス状態になる。そして特記すべき物性の 1 つとして、ガラス状態の Znlm に削る等の力学的刺激を与えることで、再結晶化する。この非結晶－結晶転移を利用して伝導度の向上を試みた。Znlm を真空下、 $170^\circ\text{C}$  で加熱し、融解させた。その後、 $\text{H}_2\text{O}$  と混ぜながら冷却し、削ることで結晶状態の Znlm を得た。XRD 回折パターンにおいて、ピークが低角側にシフトしているのを確認できた。 $\text{H}_2\text{O}$  が 1 次元鎖間に挿入され、鎖間の距離が広がったことを示唆している。インピーダンス測定により、 $3.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  ( $100^\circ\text{C}$ ) のプロトン伝導を確認でき、結晶と比較して約 10 倍の伝導度増加が確認できた。取り込んだ  $\text{H}_2\text{O}$  が周囲のイミダゾールとプロトンを受け渡しすることで、伝導能が向上したと考えている。

1 次元鎖間に取り込んだ  $\text{H}_2\text{O}$ 、及びに非結晶状態と再結晶状態の構造の固体 NMR 解析は、プロトン伝導能向上の機構を探る上で重要である。高速試料回転を利用した  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  Double Quantum NMR (DQNM) を用いることで、配位子の  $^1\text{H}$  同士の距離相関を明らかし、 $\text{H}_2\text{O}$  の位置、及びに構造の解明が期待できる。 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  DQNM 測定が、結晶－非結晶相転移過程で取り込んだ  $\text{H}_2\text{O}$  や構造の歪みの解析に有効であるか、検証した。相転移前後の構造が良く知られている  $[\text{Zn}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)_2]$  (ZIF-4) に  $\text{H}_2\text{O}$  を含ませ、非結晶化させた試料に対して、 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  DQNM 測定を行った。 $\text{H}_2\text{O}$  由来のピークに加えて、0ppm 周辺に帰属不能なピークが 3 つ確認できた。配位ネットワークの構造が一部崩れて、イミダゾール環同士が近接していることが予想される。以上、 $\text{H}_2\text{O}$  のみならず、構造の歪みに関する知見も得られることができた。今後は、Znlm に対しても、 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  DQNM 測定を行い、伝導能向上の機構を解明していく予定である。

## 核融合プラズマ対向材中の水素・ヘリウム挙動に関する電子分光学的研究

宮本光貴 島根大学総合理工学研究科

はじめに：核融合発電の実現には、高性能プラズマの安定維持に加え、それを取り囲む材料との相互作用を正確に把握しておく必要がある。一方、現在建設の進む国際熱核融合実験炉（ITER）においては、プラズマ対向材料の大部分を占める第一壁にベリリウムの利用が予定されているが、取り扱い上の問題もあり、そこでの燃料水素同位体や反応生成物のヘリウムの挙動に関する知見は極めて乏しい。そこで本研究では、ベリリウム試料中の水素同位体およびヘリウム挙動を微細組織変化と関連付けて評価することを目的とした。

**実験方法：**薄膜化加工したベリリウム試料に、島根大学のイオン照射装置直結型電子顕微鏡を用いて室温で  $3\text{keV-D}_2^+$ 、および  $3\text{keV-He}^+$  照射した。その際、照射下、および照射後昇温下における微細組織変化をその場観察した。さらに一部の試料は、イオン照射後に京都大学化学研究所のモノクロメータ搭載低加速原子分解能分析電子顕微鏡により電子エネルギー損失分光測定を行った。

**実験結果：**重水素、およびヘリウムイオンをそれぞれ  $10^{21}$  ions/m<sup>2</sup> 照射したベリリウム中には、いずれも 1nm 程度の微細なバブルが高密度に形成し、さらに照射後の 573K 以上に昇温すると、いずれも 10nm を超えるバブルに成長する様子が観察された。一方、さらなる昇温下では、大きく異なるバブルの消滅挙動が観察された。図 1 には、(a)重水素バブル(~773K)、

および(b)ヘリウムバブル(~1073K)の消失過程を観察した際の連続写真を示す。重水素バブルは約 773 K で徐々にバブルが収縮していくのに対し、ヘリウムバブルは比較的高温まで試料中に保持され、約 1073 K でバブル同士の合体と瞬間的な消滅を確認することが出来た。

本研究では、これらのバブル内のガス原子の存在を確認するために、上述の条件で重水素、およびヘリウムイオンを照射した試料を約 700K までアニールし、成長したバブルについてそれぞれ EELS 測定を行った。図 2 は、各バブルを含むベリリウム試料の(a)高角度散乱円環暗視野 (HAADF) 像、および(b)バブルの中心部とマトリックス部分から得られた EELS スペクトルをそれぞれ示す。各バブル中に、それぞれ重水素、およびヘリウムの存在に起因するピークが確認され、重水素バブルとヘリウムバブルの熱的安定性が明確に異なることが明らかになった。

なお、本研究は小野興太郎名誉教授（島根大学）、倉田博基教授、治田充貴助教（京都大学化研）らとの共同研究として実施されたものである。

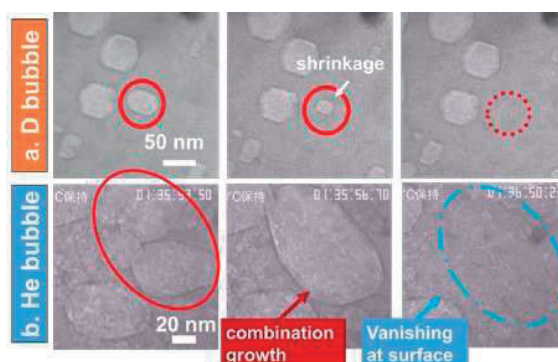


図 1 ベリリウム中の重水素バブル、およびヘリウムバブルの焼鈍下での消失過程の比較。

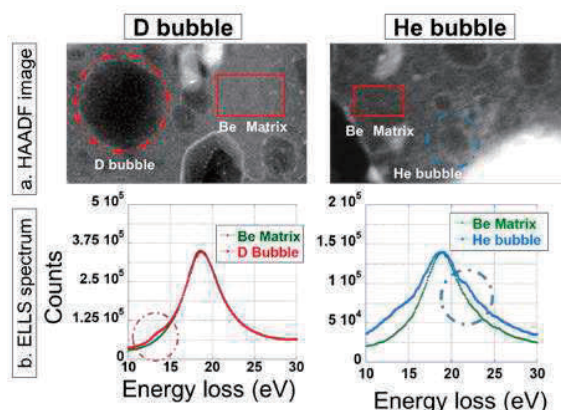


図 2 重水素、およびヘリウム照射したベリリウム試料の(a)HAADF 像、および(b)バブルの中心部とマトリックス部から得られた EELS スペクトル。

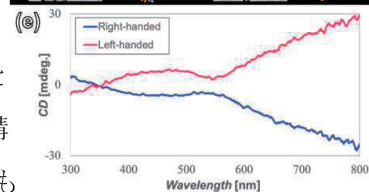
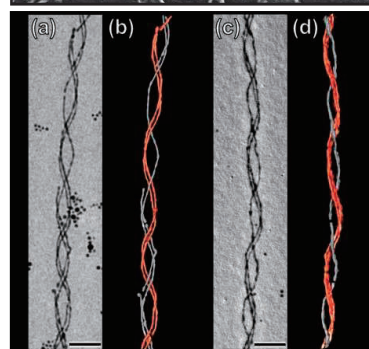
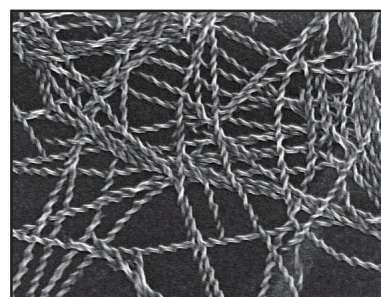
# キラル型メタマテリアルを目指したらせん状極細金ナノワイヤーの合成

河合武司 東京理科大学

**[目的]** ナノテクノロジー分野の発展とともに、光メタマテリアルに代表される通常とは異なる特性の機能性ナノ材料の開発に関心が集まっているが、赤外や可視領域で動作するメタマテリアルの実現には解像度 100 nm 以下の造形技術が必要である。そこで本研究では、金属ナノ構造体によるキラル型メタマテリアルのボトムアップ合成法の開発を目標とした。金属ナノ構造体としては、報告が全く無いらせん状極細金ナノワイヤーを選んだ。具体的には、キラル源として D 体の 12-ヒドロキシステアリン酸 (D-HSA) と極細金ナノワイヤー合成の基剤として我々が開発した長鎖アミドアミン誘導体(C18AA)とを用い、両化合物を水中でハイブリッド化させた分子集合体をテンプレートに利用してらせん状の極細金ナノワイヤーの合成を目指した。

**[実験]** 少量のトルエンが入った C18AA と HSA の混合水溶液に塩化リチウムを添加することで、ハイドロゲルを調製した。ハイドロゲルに、金前駆体の塩化金酸酸と還元剤のアスコルビン酸を加えて金ナノワイヤーの合成を試みた。

**[結果と考察]** D-HSA と C18AA が、螺旋ピッチが 170 nm、幅が 25 nm の均一な右巻きらせん状の分子集合体を形成した (右図上)。その集合体が C18AA の二分子層が D-HSA の二分子層に挟まれたラメラ層を形成していることや組成比が D-HSA:C18AA =4:1 であることがわかった。さらに様々な条件で検討を重ねた結果、分子集合体を鋳型とした 2 重らせん状の金ナノワイヤー (右図中央, 太さ 3 nm) の合成に成功した。得られた金ナノワイヤーのピッチおよび幅が分子集合体と一致したことから、分子集合体が鋳型となってナノワイヤーが形成したと考えられる。さらに共同研究者の倉田教授による電子顕微鏡解析から、金ナノワイヤーは鋳型の分子集合体と同じ右巻き構造であることがわかった。また、D 体の HSA の代わりに L 体の HSA を用いると左巻きの 2 重らせん状金ナノワイヤー (右図中央 左) が得られることも明らかとなった。さらに高分解能 TEM 観察から、ナノワイヤーは単結晶構造ではなく、金の(111)面が選択的に成長した多結晶体であることもわかった。らせん状金ナノワイヤーの光学特性を円偏光二色性スペクトルから調べた。右図下で明らかのように、右巻きと左巻きでは対称的なピークが観察されたことから、らせん構造特有の円偏光二色性を示すことが証明できた。



**[成果報告]** "Chirality-controlled synthesis of double-helical Au nanowires templated by twisted ribbon-like molecular self-assembly" T. Kawai, 7th ACCIS, (2017.8).

"Preparation and length control of water-dispersible ultrathin gold and silver bimetallic nanowires"

H. Kurata, T. Kawai et al., Colloids and Surfaces A, 印刷中.

## 電子エネルギー損失分光による Nd-Fe-B 磁石の局所磁気モーメント分析

齊藤光 九州大学大学院総合理工学研究院

## 目的

Nd-Fe-B 焼結磁石の結晶粒界の Nd の一部を磁気異方性の大きな Te に置換することにより、保持力を向上させられると期待されている。本研究で分析した試料は Nd-Fe-B 焼結磁石に粒界拡散を利用して Tb を添加したものであり、実際に保持力の向上が確認されている。しかしながら Tb が試料中にどのような形態で存在しているか不明であったため、本研究では電子エネルギー損失分光(EELS)を用いて明らかにすることを目的とした。

## 結果

Fig. 1a は Tb 添加 Nd-Fe-B 焼結磁石から取得された典型的な 2 つの内殻電子励起スペクトルであり、一方のスペクトルには Ne と Tb の M 吸収端が観測されているが、他方には Tb の M 吸収端が観測されていない。Nd と Tb の吸収端の強度による元素マップを Fig. 1b に示す。Fig. 1b の元素マップはある一つの結晶粒内であるが、その中で Tb が高濃度に Nd と置換した相と Tb を含まない添加前の Nd-Fe-B 相の 2 種類の相に分離した様子が観察された。これは、結晶粒界に面する Nd が Tb に置換されるという予測とは反する結果であった。また、1 つの結晶粒の中で Fig. 1b のように離散的に Tb の分布がするということから、Tb 濃化相が安定で存在し得るある Tb 濃度がある、すなわち規則的な Nd との置換が生じていると推察される。Fig. 1c は Nd-Fe-B 相と Tb 濃化相から取得された価電子励起スペクトルであり 15 eV から 35 eV の損失エネルギー領域に違いが表れている。価電子励起スペクトルは結合に参与する価電子のバンド構造に依存し、Tb の濃度の

みならず、Tb 濃化相の結晶構造にも依存する。もし、Nd-Fe-B 相とある規則的な Tb 置換を伴った Tb 濃化相の 2 種類で本試料が構成されているとすれば、本試料から取得される価電子励起スペクトルはいずれの箇所からも Fig. 1c の 2 つのスペクトル A と B の線形結合でフィッティングできる。ある視野の価電子励起スペクトルマップにおけるスペクトル A 成分の割合を Fig. 1d に表示する。Fig. 1e のラインプロファイルからわかるように、価電子励起スペクトルは確かにスペクトル A と B の 2 成分で構成されており、本試料が Nd-Fe-B 相とある規則的な Tb 置換を伴った Tb 濃化相の 2 種類に相分離している可能性が示唆された。

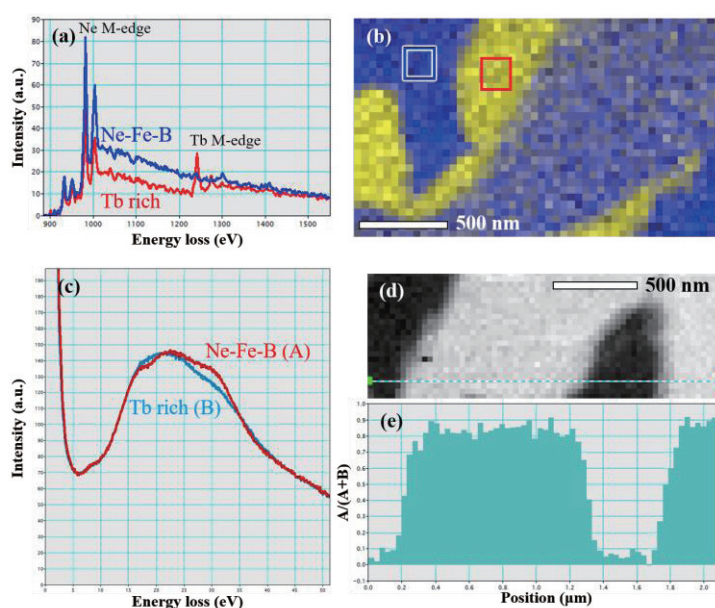


Fig. 1 (a)Nd-Fe-B 相(青)と Tb 濃化相(赤)から取得された内殻電子励起スペクトル. (b)Nd(青)と Tb(黄)の元素マップ. 四角枠は a のスペクトル抽出箇所. (c)Nd-Fe-B 相(赤)と Tb 濃化相(青)から取得された価電子励起スペクトル. (d)c のスペクトル A と B の整形結合でフィッティングした際の A 成分の割合マップ. (e)d から抽出したラインプロファイル.

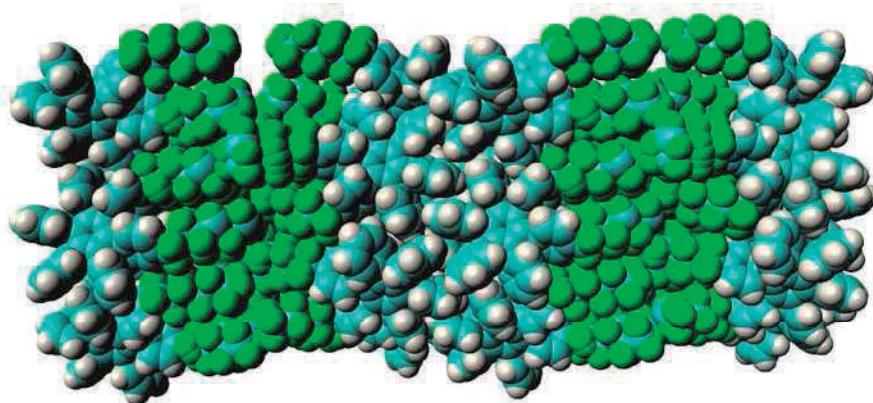
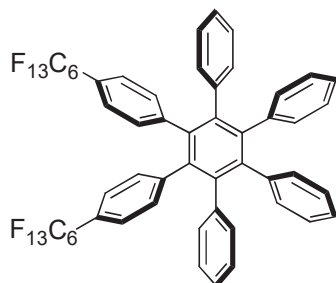
## 単結晶 X 線構造解析を用いた、含フッ素共役分子の結晶構造におけるフルオラス相互作用の解明

吾郷友宏 茨城大学工学部生体分子機能工学科

フッ素置換基は化合物の電子受容能を向上させるのみならず、固相での分子配列制御にも寄与するため、n 型有機半導体材料の開発において含フッ素共役化合物が注目されている。しかし、含フッ素共役分子の構造と分子間相互作用の関係には未解明の点が多く、クリスタルエンジニアリングにフルオラス相互作用を積極的に活用するまでに至っていない。特に、アセン類やポルフィリン、フタロシアニンといった平面  $\pi$  共役分子は有機半導体の重要な構造モチーフであるが、微小単結晶を形成しやすいため単結晶 X 線構造解析が困難な場合が多く、これらの平面  $\pi$  共役分子にフッ素置換基を導入した含フッ素共役分子におけるフルオラス相互作用の実験的な知見はほとんど無い。

本研究では、化学研究所の極微小結晶用 X 線単結晶構造解析装置 VariMax を用いて、研究代表者が合成した含フッ素アセン、ポルフィリンやフタロシアニンの構造を解析し、フルオラス相互作用に基づいた  $\pi$  共役系の配列制御に必要なフッ素置換基の構造を明確化する。この知見に基づいて、フルオラス相互作用を活用した含フッ素  $\pi$  共役分子の構造制御と物性発現を目指す。

本年度の研究では、下図に示すトリデカフルオロヘキシル基（以下、Rf 基）を導入したヘキサフェニルベンゼン誘導体について、VariMax を用いた微小単結晶の X 線構造解析を行った。本化合物は薄片状微結晶を形成する傾向にあり、研究代表者所有の小型 X 線解析装置では良好な反射が観測できなかったが、VariMax を用いることで構造解析に必要な X 線回折データを取得できた。残念ながら、Rf 基の激しいディスオーダーのため完全な解析結果を得るには至らなかったが、ヘキサフェニルベンゼン部位と Rf 基が相分離し、フルオラス相と考えられる構造の形成を確認できた。今後は、Rf 基の鎖長や導入位置、導入数を変化させたヘキサフェニルベンゼン誘導体を系統的に合成し、フッ素置換基の構造・数に応じた結晶構造の変化を解析することで、Rf 基によるヘキサフェニルベンゼンのパッキング構造制御を検討する。



### 【成果報告】

T. Agou, R. Ohata, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, H. Fukumoto and T. Kubota, *J. Fluorine Chem.* in press (DOI: 10.1016/j.jfluchem.2018.03.002).

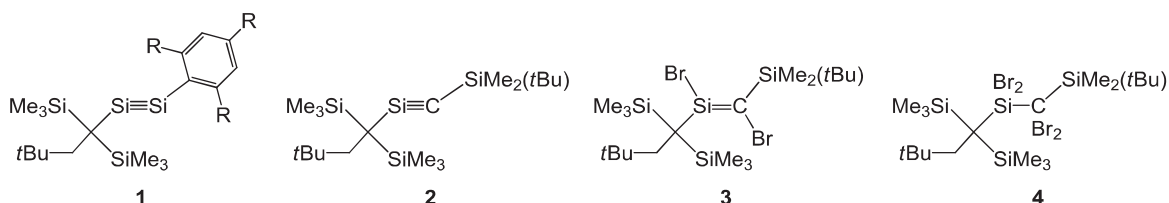
非対称型ジシリンおよび関連  $\pi$  電子系の合成と物性解明

岩本武明 東北大学大学院理学研究科

## 目的：

ケイ素を含む三重結合種であるジシリンやシリンはトランス折れ曲がり構造をとり、縮退していない二種類の  $\pi$  結合を持つという特徴がある。本課題では、時任研究室との共同研究によってアルキル（アリアル）型の非対称ジシリン **1** およびシリル **2** の合成を行い、置換基および構成元素に由来する非対称性が、これらの含ケイ素三重結合種の構造や電子状態に与える影響を解明することを目的とした (Chart)。

## Chart

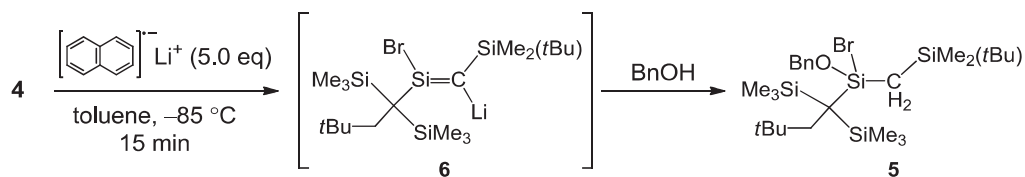


## 結果と考察：

昨年度はシリル **2** の有望な前駆体であるジプロモシレン **3** をテトラプロモ体 **4** から発生させることに成功し、その分光学的観測と捕捉を行った。今年度は昨年度得られた実験データを吟味し、ジプロモシレン **3** の熱分解の機構と併せて論文として報告した<sup>1</sup>。前駆体として想定していたジプロモシレン **3** が熱分解するため、**4** からシリル **2** を合成するには、還元的脱臭素反応が速やかに進行する条件を探る必要があることが分かった。

反応条件を検討したところ、**4** のトルエン溶液に 5 当量のリチウムナフタレニドの DME 溶液を  $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$  で滴下し、15 分後に反応をベンジルアルコールで停止すると、ケイ素上にベンジルオキシ基が導入された **5** が 67% の NMR 収率で得られた (Scheme)。この結果は、反応溶液中でプロモシレン **6** が生じていることを強く示唆している。リチウムナフタレニドとの反応時間をのばすと、**5** の収率が低下し、生成物が複雑化したことから、化合物 **6** は  $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$  においても分解していくことが分かった。化合物 **6** の熱分解経路、特に脱 LiBr により生じると考えられるシリル **2** が生じているかどうかは現在のところ不明であるが、更なる反応条件の最適化を行い、**6** を高効率で発生させることでその性質の解明とシリル **2** の合成を目指す。

## Scheme



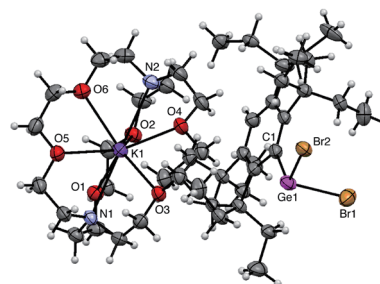
1. S. Ishida, Y. Kato, T. Iwamoto, *Chem. Lett.* **2017**, 46, 1155. (selected as “Editor’s Choice”)

## ゲルマニウム不飽和化合物の合成と分子構造の解明

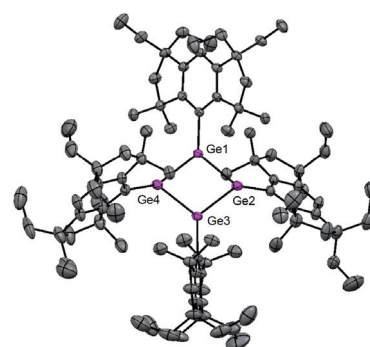
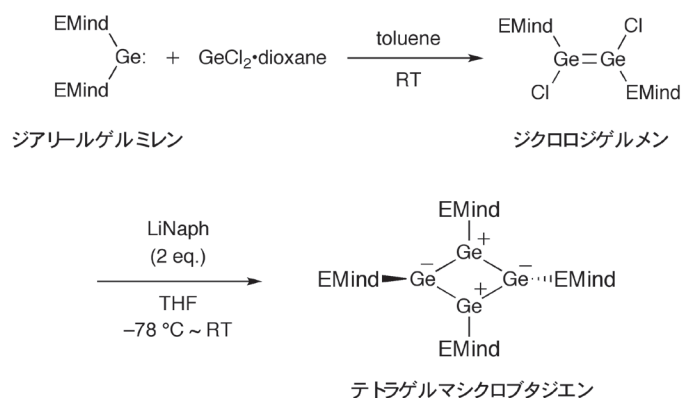
松尾司 近畿大学理工学部応用化学科

本研究では、京都大学化学研究所の時任宣博教授、笹森貴裕准教授（現 名古屋市立大学教授）との連携により学術的にも価値の高い「ゲルマニウム不飽和化合物」を創り出し、それらの分子構造を化学研究所所有の共通機器「極微結晶用 X 線単結晶構造解析装置 VariMax」を駆使して解明することで、有機元素化学を飛躍的に発展させることを目的とした。

前年度、時任教授、笹森准教授らと研究代表者らは、「Eind 基」をゲルマニウム上に導入することで「ジハロジゲルメン」を合成し、溶液中において「ハロゲルミレン」に解離することを明らかにした。Eind 基を有する「ジプロモジゲルメン」と KBr との反応では、クリプタンドの添加により「プロモゲルミレノイド」を合成・単離することに成功し、分子構造を単結晶 X 線構造解析により決定した (*Dalton Trans.* 2018)。



今年度（平成 29 年度）は、これまでの研究成果に基づいて、ゲルマニウム上にややかさの小さな「EMind 基」を 2 つ有する「ジアリールゲルミレン」とジクロロゲルミレン・ジオキサン錯体との配位子再分配反応について調査し、「ジクロロジゲルメン」を合成した。EMind 基を有するジクロロジゲルメンをリチウムナフタレニドで還元したところ、「テトラゲルマシクロブタジエン」が生成することを見いだした。分子構造を単結晶 X 線構造解析により決定し、ゲルマニウムの四員環が電荷分離したひし形構造であることを明らかにした（極性の Jahn-Teller 歪み）(*Chem. Commun.* 2018)。ルイス塩基や金属の配位のない「フリー」な中性のテトラゲルマシクロブタジエンの合成はこれが初めてである。テトラゲルマシクロブタジエンとジクロロゲルミレン・ジオキサン錯体との反応を調査したところ、[1.1.1]プロペランが生成することを見いだした。



さらに今年度は、「EMind 基」や「Eind 基」よりもかさ高い「MPind 基」をゲルマニウム上に導入することで、新しい「ジクロロジゲルメン」を合成し、分子構造を単結晶 X 線構造解析により決定した。MPind 基を有する「ジハロジゲルメン」の還元反応生成物にも興味を持たれる。

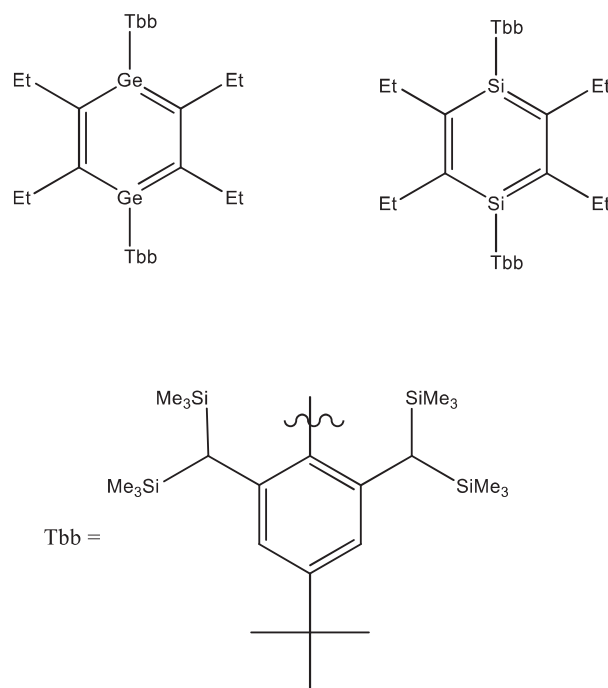
## 有機ケイ素化合物の実験的電子密度分布解析

橋爪大輔 理化学研究所創発物性科学研究センター

含高周期典型元素化合物は第二周期元素のみからなる化合物に比べ、その結合状態が複雑である。特に多重結合においては、にわかには信じられないような特異な電子分布が計算化学から予想されている。本研究ではこのような化合物をターゲットとして、実験的にあるがままの電子密度分布を、結合の本質である価電子も含め観測し、これをもとに結合状態を明らかにする。本課題は、化研側共同研究者である時任教授グループが合成する高周期典型元素化合物、特にケイ素やゲルマニウムが二重結合や共役 $\pi$ 結合を形成する化合物の結合状態および $\pi$ 電子の分布を、高精度な単結晶 X 線結晶構造解析から明らかにすることを目的とし研究を行った。

本研究に先立って、SPring-8 において 1,4-ジゲルマベンゼンの電子密度分布解析に向けた単結晶 X 線回折測定を行った。しかし、残念ながら化合物が空気や熱、光に不安定であるため試料を輸送する段階で、化合物が分解し良好なデータを得ることができなかった。そこで、本研究ではターゲットとしていた 1,4-ジゲルマベンゼンおよび、類縁体である 1,4-ジシラベンゼン結晶試料を、合成されたその場(化研)でサンプリングして、直ちに実験室系で測定を行った。

実験は SPring-8 で測定したものと置換基が異なるが、良好な結晶が得られたテトラエチルジシラベンゼンおよびテトラエチルジゲルマベンゼン誘導体(Scheme 1)について行った。電子密度分布解析を行うことが目的であるため、測定は可能な限り低い温度で行う必要がある。したがって、窒素吹付型装置で到達できる最低温度に近い 90 K で測定を行った。ところが、ジシラベンゼン、ジゲルマベンゼンの両方とも、顕微鏡下観察時には良好であった結晶が、低温下では結晶性の著しい劣化が見られた。結晶の熱収縮の影響も考え、降温速度を遅くするなど実験条件を検討したが、いずれも結晶性を保つことができなかった。最終的には相転移の可能性が高いと考え、200 K にて測定を行うこととした。現在詳細の解析を進めているが、結晶中の分子はジシラおよびジゲルマベンゼンではなく、バレレンに異性化していると考えられる。現在、単結晶状態を保ったままの変化なのか、溶液中のバレレンが結晶化したのか検討するため、詳細な解析を進めている。



Scheme 1

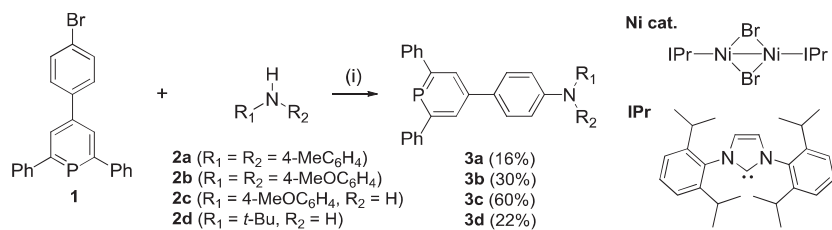


## 含リン芳香族化合物の合成と発光特性の解明

長洞記嘉 福岡大学理学部

複素6員環化合物であるホスフィニンは、類縁体のピリジンと比較し構造に大きな差異があることが知られており、その性質解明に興味を持たれている。本課題ではブロモフェニル基を有するホスフィニンとアミン類とのカップリング反応により新規ホスフィニン類の合成を検討し、それらの構造や性質を解明した。

ホスフィニン **1** とアミン **2a** を混ぜ、二核ニッケル錯体、配位子として  $\text{PPh}_3$ 、塩基に  $t\text{-BuONa}$  を用いトルエン中  $80^\circ\text{C}$  で攪拌することによって反応が進行し、アミノ化生成物 **3a** を収率 16% で合成することに成功した (Scheme 1)。アミンを変更し、ジアリールアミン **2b**、モノアリールアミン **2c** およびアルキルアミン **2d** を用いたところ、アミノ化生成物 **3b-d** を中程度の収率で得た。ホスフィニン **3b** の分子構造は分光学的手法および単結晶 X 線結晶構造解析で決定した。ホスフィニン環は平面構造をとり、結合長および結合角より芳香族性を有していることが明らかとなった (Figure 1)。



Scheme 1 Buchwald-Hartwig Amination Reactions of **1**. Reagents and conditions: (i) Ni cat.,  $\text{PPh}_3$ ,  $t\text{-BuONa}$ , toluene,  $80^\circ\text{C}$ , 24 h.

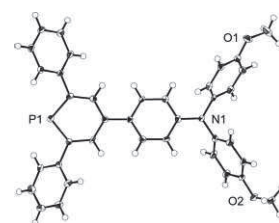


Figure 1. Molecular structure of **3b** with thermal ellipsoid plot (50% probability)

新規ホスフィニン **3b-d** の紫外可視吸収および蛍光スペクトルの測定を行った。紫外可視吸収スペクトルでは、ホスフィニン **1** の吸収極大が  $281\text{ nm}$  であるのに対して、アミン部位を有するホスフィニン **3b-d** はそれぞれ  $386, 366, 364\text{ nm}$  に吸収極大が観測された。ホスフィニン **1** と比較して化合物 **3b-d** は共役平面が拡張したことによりレッドシフトしたと考えられる。電子供与能の強い置換基を有しているほど吸収極大が長波長化することも明らかとなった。続いて蛍光特性も調査した。化合物 **3b-d** はジクロロメタン溶液で  $546, 489, 479\text{ nm}$  にそれぞれ発光極大が観測され、蛍光量子収率は 46, 11, および 2.2% であった。吸収スペクトルと同様に、共役系拡張によって発光極大がレッドシフトしたと考えられる。理論的考察を行ったところ、HOMO はアミン部位の  $\pi$  軌道に、LUMO はホスフィニン環の  $\pi$  軌道に局在化しており、低エネルギーの電子遷移は分子内電荷移動性の  $\pi\text{-}\pi^*$  吸収であることが明らかになった。

## 成果報告

N. Nagahora, S. Goto, T. Inatomi, H. Tokumaru, K. Matsubara, K. Shioji, K. Okuma, The Buchwald-Hartwig Amination of Phosphinines and the Effect of Amine Substituents on the Optoelectronic Properties of the Resulting Coupling Products, *Org. Biomol. Chem.* in press.

## 複数の9-トリプチシルメチル基を速度論的安定化に用いる 高反応性典型元素化学種の合成と構造

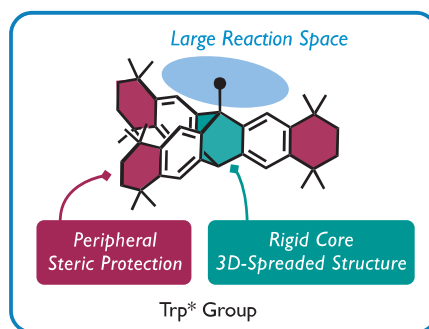
箕浦真生 立教大学理学部化学科

### 1. はじめに

高周期典型元素化合物の化学は、嵩高い置換基を導入する速度論的安定化を用いて多重結合（パイ結合）や低配位化合物の研究を中心に発展してきた。またそれと並んで、種々の特性をもつ嵩高い置換基そのものの開発も行われている。しかし、剛直な骨格を有し合成が容易である芳香環置換基がひろく用いられる一方で、嵩高いアルキル置換基により速度論的安定化をうけた高反応性高周期典型元素化合物は、合成例が限られており研究は立ち後れている。我々は、三次元的に広がった嵩高いアルキル置換基であるトリプチシル(Trp)基を活用し、高反応性化学種の合成に利用できる新規アルキル立体保護基の開発を目指した。トリプチシル骨格にさらに立体保護効果を付与するために、芳香環周辺を装飾した Trp\*基を設計・合成した。また、立体保護効果のみならず柔軟性を有し多重結合周りに反応空間を与えることが可能な Trp\*CH<sub>2</sub>基をデザインした。

### 2. トリプチシル基を活用した嵩高い周縁立体保護基の開発

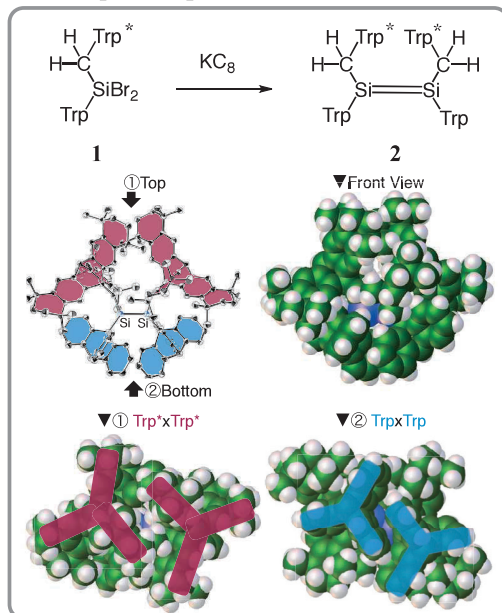
トリプチセンは剛直で三次元に広がった構造を有することから、これまでも立体保護基として活用され、種々の高反応性化学種の速度論的安定化へ応用されてきた。トリプチセン骨格にさらなる立体保護効果を付与することができれば、より汎用的に用いることが可能になると考えられる。そこで、3つの1,2,3,4-テトラヒドロ-1,1,4,4-テトラメチルナフタレンからなる縮環型アルキル基を導入した立体保護基(Trp\*基)を新たに設計・合成した。



### 3. Trp\*CH<sub>2</sub>骨格により立体的に保護されたテトラアルキルジシレン(R<sub>2</sub>Si=SiR<sub>2</sub>)の合成

嵩高く柔軟性のある置換基として開発したトリプチシル\*メチル(Trp\*CH<sub>2</sub>)基とトリプチシル基をケイ素上に導入したジプロモシラン **1** を設計、合成しジシレンの合成に用いた。

ジプロモシラン **1** を、カリウムグラファイト(KC<sub>8</sub>)を用いて還元すると、対応するジシレン **2** が高収率で得られた。X線結晶構造解析によってその構造を決定した。また、選択的にシス体のみが得られていることがわかった。ケイ素間結合長は2.223(1) Åであり、一般的なケイ素-ケイ素二重結合長の範囲内(2.14~2.26 Å)であった。さらに、それぞれのトリプチシル骨格は歯車のように噛み合っており、この噛み合いによりCH<sub>2</sub>-Si=Si-CH<sub>2</sub>部分が効果的に保護されていることが明らかになった。溶液中においても、ジシレン **2** は単一成分で観測され、トランス体への異性化反応は全く観測されなかった。ジシレン **2** は300 °C以上まで加熱しても分解せず、熱的に非常に安定であるが、空気中では容易に酸化されるため、トリプチシル\*メチル骨格により立体保護と反応空間の両方の供給ができていたことがわかった。



本研究を行うにあたり、京都大学化学研究所・物質創製化学研究系有機元素化学研究領域の時任宣博先生、水畑吉行先生に実験・測定の便宜を図って戴きました。深く感謝致します。

M. Yukimoto, M. Minoura, "The Synthesis of a Novel Bulky Primary Alkyl Group and Its Application Toward the Kinetic Stabilization of a Tetraalkyldisilene", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (2018) doi:10.1246/bcsj.20170422.

M. Yukimoto, R. Nishino, F. Suzuki, M. Ishihara, K. Sugamata, M. Minoura, "Synthesis of a Peripherally Extended Triptycyl Group as an Aliphatic Steric Protection Group and Its Application to the Kinetic Stabilization of an Aliphatic Sulfenic Acid", *Chem. Lett.* (2018) doi:10.1246/cl.171230.

## 質量分析イメージングと標的プロテオミクスによるステロイドホルモン 産生機構の研究

秦野修 奈良県立医科大学

**目的:** 哺乳動物のステロイドホルモンは、主に副腎皮質、精巣、卵巣で、CYPs（水酸化酵素）や HSDs（脱水素酵素）の連携によって合成・分泌され、糖質 / 鉱質コルチコイドや、男性 / 女性ホルモンとして機能する。これらのステロイドホルモンは、組織切片上で従来の免疫組織化学法などで検出できないために、各々のステロイドホルモン産生部位（細胞）については、それらの最終合成酵素の発現部位を検出することによって、間接的に推定されていた。これに対し、本研究ではステロイドホルモン産生機構の解明を目的として、質量分析イメージング法を用いて、組織切片上のステロイドホルモンを、高感度で直接、検出する実験系の開発を行った。又、ステロイド産生酵素群（タンパク質）の質量分析イメージングによる可視化法の開発も併せて行なっている。

**実験方法:** ステロイドの質量分析イメージング法: ラット、ウサギ等の副腎の凍結組織切片(8  $\mu\text{m}$  厚)に、Girard T (GirT)試薬を噴霧器でスプレーし、引き続き CHCA マトリックスを噴霧して、化学研究所の超高質量分解能の FT-ICR MS を用いて、MALDI 法スキャンによってイメージングを行なった。

ステロイド合成酵素群の精製タンパク質の調製: ステロイド合成酵素群の cDNA より、*in vitro* 転写で mRNA を作成した後、小麦胚芽無細胞合成系で His タグ付与タンパク質を合成、精製の後に、トリプシン切断、感度の高いペプチド断片の同定を行った。

**実験結果:** 副腎凍結切片上のステロイドホルモンは、GirT 試薬による on-tissue 誘導体化により、強いイオン化シグナルが得られ、化学研究所の超高質量分解能 (R:100 万) の FT-ICR MS を用いることによって、 $m/z$  値 $\pm$ 0.001 以内の正確さで、GirT 誘導体化された Corticosterone, 11-DHC など、5 種の代表的なステロイドホルモンの質量分析イメージング像が、副腎皮質の束状層、網状層などの各層に得られた。又、8 種のステロイド合成酵素を cDNA より無細胞合成し、トリプシン分解後、MALDI 法により高感度に検出されるペプチド断片の同定を行っている。

**考察:** ステロイドホルモンは、非誘導体化 MALDI イメージング法では、目的領域を含む低  $m/z$  領域にマトリックス由来の多数のバックグラウンドピークが検出される。本研究では、ステロイドを誘導体化してイオン化効率を高めることにより、強い誘導体化ステロイドの  $m/z$  ピークが得られたことによって、組織切片上の 2 次元質量分析イメージング検出が可能となった。又、化学研究所の FT-ICR MS 装置は、質量分解能 100 万の超高質量分解能を有するため、未知の  $m/z$  ピークを含めた各検出成分の化学組成式が推定された。未知の  $m/z$  ピークは、副腎の球状層、束状層、網状層、髄質などに、各々、特有の空間分布を示し、推定された化学組成式から、新たな未知ステロイド等の検出にもつながると考えられる。今後、より高感度、高空間解像度でのステロイド類を検出する条件を検討すると共に、ステロイド合成酵素群の発現との関連等について解析していきたい。

**謝辞:** 共同研究者の磯崎勝弘先生、研究協力者の高谷光先生、中村正治先生に感謝致します。

**成果報告:** 「SALDI と誘導体化によるステロイドホルモンのイオン化法の改良と質量分析イメージングへの応用」 秦野 修、磯崎勝弘、竹森 洋、大西 健、岩崎哲史、片桐昌直、川崎英也、一柳優子、荒川隆一、第 68 回イオン反応研究会/第 157 回質量分析関西談話会/第 6 回イオン移動度研究会・合同研究会 (2017) 奈良市

## 配位子交換反応中に生成する中間体クラスターの単離とその質量分析

根岸雄一 東京理科大学

チオラート (SR) によって保護された金クラスター (Au:SR クラスター) は、安定かつバルク金では見られない化学的、物理的性質を発現することから、新規機能性ナノ材料の構成単位として大きな注目を集めている。一方で、これらのクラスターに異なる配位子を導入することで (配位子交換反応)、直接合成では合成が困難な、異なる化学組成の安定クラスターを合成することも可能である。さらに、配位子交換反応中には、前駆体に用いたクラスターが他の種類の安定クラスターへと変換される過程で、複数の反応中間体が生成する。反応中間体のクラスターについては、反応前後のクラスターのどちらとも、異なる幾何構造を有していると予想され、それだけではなく、反応中間体ならではの物性、機能の発現も期待される。今回私たちは、配位子交換反応中に生成する反応中間体のクラスターを、質量分析により追跡すると共に、これまでに報告のない新規クラスターが最終生成物として得られることを明らかにしたので報告する。

本研究では配位子交換反応前の金クラスターとして、フェニルエタンチオラート保護金 25 量体クラスター ( $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ ) を用い、このクラスターをトルエンに溶解させた後、(2,4,6-トリメチルフェニル)メタンチオールを加えることで、配位子交換反応を進行させた。配位子交換反応の過程は、各反応時間 (1 時間~6 日) におけるサンプルのエレクトロスプレーイオン化 (ESI) 質量スペクトルを測定することで追跡した。

図 1 には、各反応時間におけるサンプルの ESI 質量スペクトルを示す。反応後 1 時間のサンプルには、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  の  $\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$  と、(2,4,6-トリメチルフェニル)メタンチオラート ( $\text{SC}_{10}\text{H}_{13}$ ) が交換したクラスターに帰属されるピークのみが観測された。一方で反応後 6 時間のサンプルについては、 $\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$  と  $\text{SC}_{10}\text{H}_{13}$  が 11 分子まで交換されたピークに加えて、 $\text{Au}_{20}(\text{SC}_{10}\text{H}_{13})_{13}$  に帰属される新たなピークが観測された。このことは  $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  については、11 分子までは  $\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$  と  $\text{SC}_{10}\text{H}_{13}$  の配位子交換反応が生じるのに対し、それ以降はこうした交換反応ではなく、新たなクラスターへの変換反応が生じていることを示している。Jin らの報告に基づく [1]、本実験においても、配位子交換反応によりクラスター内の嵩高い配位子 ( $\text{SC}_{10}\text{H}_{13}$ ) の数が増加することでクラスターの構造が歪み、それにより配位子交換反応ではなくクラスターの変換反応が進行したと予想される。さらにこのクラスターは  $\text{Au}_{15}(\text{SC}_{10}\text{H}_{13})_{10}$  まで変換され (9 時間)、その後  $\text{Au}_{24}(\text{SC}_{10}\text{H}_{13})_{13}$  を経て (12 時間)、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{10}\text{H}_{13})_{13}$  まで変換された (6 日)。このことは  $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  が様々な反応中間体を経て、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{10}\text{H}_{13})_{13}$  まで変換されることを示している。このように私たちは、ESI 質量分析を用いることで、配位子交換反応中に生成する反応中間体をモニターすることに成功した。さらに興味深いことに、最終的に生成した  $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{10}\text{H}_{13})_{13}$  については、配位子交換反応に用いた  $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  と同じ金原子数から構成されているものの、配位子の数が異なっている。このことは  $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{10}\text{H}_{13})_{13}$  が、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  と異なる幾何構造を有していることを示唆している。今後は各反応中間体のクラスターおよび  $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{10}\text{H}_{13})_{13}$  を単離し、単結晶 X 線構造解析により、幾何構造の変遷を明らかにする予定である。

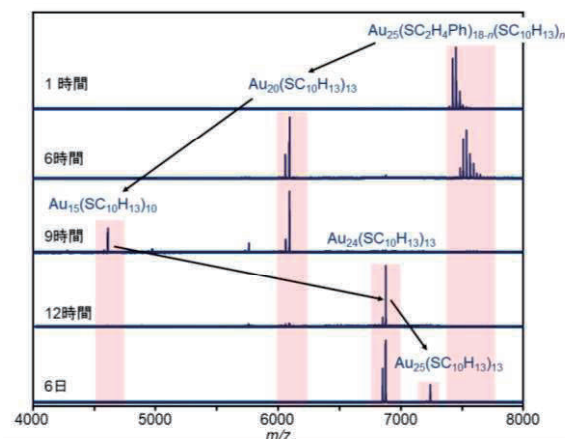


図 1. ESI 質量スペクトルの時間変化。

[1] Zeng C, Liu C, Pei Y, Jin R. *ACS Nano*. 2013, 7, 6138-6145.



## 2. 国際会議、シンポジウム・研究会報告



## 化学研究所 NMR 国際シンポジウム 2017 : DNP-NMR ワークショップ

### 1. 日程

平成 29 年 11 月 10 日 (サテライト行事 : 平成 29 年 10 月 6、9、11 日)

### 2. 会議名

(日本語) 化学研究所 NMR 国際シンポジウム 2017 : DNP-NMR ワークショップ

(英語) ICRIS-NMR '17: DNP-NMR Workshop

### 3. 主催機関

京都大学化学研究所

### 4. その他 共催・協賛機関など (掲載が必要な場合のみ)

化学研究所共同利用・共同研究拠点

産総研触媒化学融合研究センター

日本核磁気共鳴学会

公益社団法人 高分子学会

固体 NMR・材料フォーラム

CEA Grenoble, France

North Carolina State University

### 5. 世話人 (化学研究所を代表する報告者、役職名も変更可<例 : プログラム委員長>)

梶弘典、鈴木克明 (京都大学化学研究所)、時任宣博 (京都大学化学研究所所長)、寺西利治 (京都大学化学研究所共同利用共同研究拠点長)、真島和志 (大阪大学)、佐藤一彦、田中真司 (産業総合研究所)、竹腰清乃理 (京都大学理学研究科、NMR 学会会長)、藤原敏道 (大阪大学 蛋白質研究所)、清水禎 (固体 NMR・材料フォーラム会長)、浅野敦志 (高分子学会 NMR 研究会運営委員長)、Gaël De Paëpe (CEA Grenoble)、Takeshi Kobayashi (U.S. Department of Energy, Ames National Laboratory)、Alex I. Smirnov (North Carolina State University)

### 6. 参加者数

131 名

### 7. 開催場所

京都大学宇治キャンパス きはだホールおよび共同研究棟大セミナー室

### 8. 報告文

NMR は、分析手法の一つとしての側面が大きいですが、装置および周辺技術が常に発展し続けており、それ自体が興味深い研究対象でもある。他の分析手法と比較した場合、幅広い対象に対して極めて精密な構造および運動情報を与えてくれる一方、感度が低いという唯一かつ極めて大きな欠点があるため、発展し続けている NMR の歴史において、感度向上に関する様々な取り組みが展開されてきた。その中で、特に最近、動的核偏極 (Dynamic Nuclear Polarization, DNP) を利用した NMR が海外において大きな成果を挙げつつあり、欧米に 20 台強、サウジアラビアに 1 台の市販機が導入されるに至っている。こ



のような状況のもと、今年度 10 月、京都大学化学研究所に DNP-NMR 装置が導入されるに至った。この DNP-NMR は汎用装置としては国内初めてのもので、今回その導入に伴い、化学研究所国際シンポジウム (Institute for Chemical Research International Symposium, ICRIS) の NMR 分科シンポジウムとして DNP-NMR ワークショップを開催した。3 年前に行った、前回の ICRIS-NMR シンポジウムにおいては 50 名であった参加者が、今回は 131 名と大幅に増加したことから、DNP-NMR がかなり注目を集めていることが見て取れる。次ページの講演プログラムにあるように、世界中から第一線で活躍している研究者が一堂に集まり、DNP-NMR およびその周辺技術に関して、装置開発からアプリケーションに至るまで、DNP-NMR を今まで知らなかった方々に対しても極めてわかりやすい講演が行われ、会は成功裏に終了した。本ワークショップにより、今後の日本の DNP-NMR が大きく発展すること、また、その研究に関わる研究者が大きく育っていくことが期待される会であった。

本ワークショップの開催にあたり、公益財団法人京都文化交流コンベンションビューローから京都府 MICE 開催支援助成金を交付して頂いた。また、企業各位に広告費や協賛金を拠出して頂いた。海外からの招待講演者の旅費および宿泊費は、JSPS 科学研究費 基盤(A) (No. 17H01231)の予算を使わせて頂いた。この場をかりて深く感謝する。また、DNP-NMR 装置の導入に関しては、本学の研究大学強化促進事業 学際・国際・人際融合事業「知の越境」融合チーム研究プログラム(SPIRITS)、および、化学研究所 共同利用・共同研究プログラムに感謝の意を表す。

Nuclear magnetic resonance (NMR) is ever-growing, and researches and developments on NMR based on novel concepts have been still ongoing. Among them, tremendous efforts have been made for sensitivity enhancements from various perspectives to solve a crucial issue on NMR, low sensitivity. Recently, more than twenty commercially-available dynamic nuclear polarization-enhanced NMR (DNP-NMR) systems have been introduced in Europe and the United States, and these DNP-NMR systems have achieved great success in the sensitivity enhancement in these countries. Under such circumstances, we installed a DNP-NMR system in ICR, Kyoto University, this year. The system is the first commercial DNP-NMR product in Japan. On the occasion, we had an opportunity to hold the DNP-NMR workshop as an ICR International Symposium, "ICRIS-NMR '17: DNP-NMR Workshop". Three years ago, we had ICRIS-NMR '14. At that time, we had 50 attendees. This time we had 131 attendees, indicating that DNP-NMR attracts significant attention as a forthcoming analytical technique. In this workshop, we had ten world-famous researchers as invited speakers from all over the world. We expect future developments of DNP-NMR and researchers related to DNP-NMR.

This workshop was financially supported by Kyoto Convention Bureau (MICE support) and several companies. Travel and accommodation expenses were supported by Japan Society and the Promotion of Science (JSPS) Grant-in-Aid for Scientific Research (A) (No. 17H01231). We also acknowledge Kyoto University for Supporting Program for Interaction-Based Initiative Team Studies (SPIRITS) and the Collaborative Research Program of Institute for Chemical Research, Kyoto University (grant # 2015-90) for the introduction of DNP-NMR.

## Program

### November 6

14:00-15:30	Satellite Seminar by Dr. Gaël De Paëpe (CEA Grenoble, France) DNP in Grenoble: Radical design and advanced instrumentation for challenging applications
15:30-18:00	Individual Discussion

### November 9

9:30-11:00	Satellite Seminar by Prof. Alex I. Smirnov (North Carolina State University, USA) Combining solid state NMR, DNP, DEER and nanotechnology for structural studies of membrane proteins in native lipid bilayer environment
11:00-12:00	Individual Discussion
12:00-18:00	Excursion for Invited Speakers
18:15-20:15	Dinner for Invited Speakers

### November 10

9:30-10:30	Registration
10:30-10:40	Welcome speech 時任宣博 (化学研究所所長) Norihito Tokitoh (The Director of ICR, Kyoto Univ.)
10:40-11:10	白川昌宏 (京都大学 工学研究科) [日本語講演] 光検出磁気共鳴法を使った細胞生物学の実験手法 Masahiro Shirakawa (Kyoto Univ.) [Japanese lecture] Cell biology by using Optically Detected Magnetic Resonance (ODMR)
11:10-11:40	根来誠 (大阪大学大学院 基礎工学研究科) [日本語講演] 室温超偏極技術「トリプレット DNP 法」の現在と未来 Makoto Negoro (Osaka Univ.) [Japanese lecture] The present and future of triplet-DNP
11:40-12:10	Alex I. Smirnov (North Carolina State Univ.) [English lecture] Towards DNP of macroscopically oriented samples: Biradical molecular tags and instrumentation
12:10-13:10	Lunch Break
13:10-13:40	Jean-Paul Amoureux (Univ. of Lille) [English lecture] Dynamic Nuclear Polarization: new insights into the structure of hybrid and inorganic materials
13:40-14:10	Gaël De Paëpe (CEA Grenoble) [English lecture] Efficient high field DNP at low temperature and fast MAS
14:10-14:30	Group Photo
14:30-15:00	小林武史 (U.S. Department of Energy, Ames National Laboratory) [日本語講演] 材料化学研究における DNP 固体 NMR の活用 Takeshi Kobayashi (U.S. Department of Energy, Ames National Laboratory) [Japanese lecture] Applications of dynamic nuclear polarization (DNP)-enhanced solid-state NMR in the study of materials science (tentative)
15:00-15:30	松木陽 (大阪大学 蛋白質研究所) [日本語講演] 感度 1000 倍の固体 NMR -16.4T, 30K での DNP- Yoh Matsuki (Osaka Univ.) [Japanese lecture] Over-1000 times more sensitive MAS NMR -DNP at 16.4T and 30K-
15:30-16:00	Fabien Aussenac (Bruker BioSpin, France) [English lecture] Recent applications in solid state Dynamic Nuclear Polarization
16:00-16:20	Break
16:20-16:50	Melanie Rosay (Bruker BioSpin, USA) [English lecture] Instrumentation development for dynamic nuclear polarization at 263 GHz to 593 GHz
16:50-17:20	梶弘典 (京都大学 化学研究所) [日本語講演] DNP-NMR の導入と今後の展開に向けて Hironori Kaji (Kyoto Univ.) [Japanese lecture] The introduction of DNP-NMR and toward the future developments
17:20-17:30	Closing remarks
17:30-18:00	DNP-NMR/800 MHz NMR lab. Tour
18:00-19:30	Banquet (Cafe Restaurant Kihada)

### November 11

14:00-15:30	Satellite Seminar by Dr. Takeshi Kobayashi (U.S. Department of Energy, Ames National Laboratory) New developments in the studies of surfaces by DNP-enhanced solid-state NMR methods
15:30-16:30	Individual Discussion

## 第2回 pMAIRS ワークショップ

主催：(公社) 日本分光学会・赤外ラマン研究部会

協賛：京都大学化学研究所共同利用・共同研究拠点

日時：2017年11月22日(水) 13時~17時

場所：京都大学化学研究所・総合研究実験棟 講義室2 (CB-215, 217)

日本分光学会の赤外ラマン研究部会の企画として、昨年の12月に初めて pMAIRS ワークショップを早大理工で開催し、今年は京大化研で第2回を開催した。定員を超える51名の参加者があり、うち学生の参加者は10名であった。

pMAIRS は、分子環境解析化学研究領域の長谷川が2007年に構築した薄膜構造解析法で、通常、FT-IR と組み合わせて使う。有機半導体デバイスや液晶など、薄膜をキーワードにした研究は非常に盛んで、とりわけ“分子配向”に着目した構造物性相関の議論は、話題の中心になりつつある。

薄膜中の分子配向を、官能基単位で定量的に取得するには、これまで平滑で平行な薄膜が必要とされてきたが、pMAIRS 法はこの壁を打ち破った唯一の分析手法である。また、薄膜の結晶化度にもよらないことから、スピコート法やドロップキャスト法など、必要的に有用な薄膜の多くを解析することが可能になり、現在では、主として応用物理と高分子化学の分野で注目度が高まっている。

今年は、アメリカの SciX2017 でも初めて国際シンポジウムとして pMAIRS のセッションが実現し、2018年3月に応用物理学会で pMAIRS のシンポジウムの開催が決まっている。

国内では2回目となる本ワークショップは、化研の共同利用・共同研究拠点の支援を得て、5名の講師を招いて以下のプログラムで開催した。

1. 「pMAIRS による高プロトン伝導性高分子薄膜内の配向同定」(北陸先端大・長尾祐樹)

2. 「液晶性ポリアミド酸エステルの変温可変 p-MAIRS 測定」(東工大・石毛亮平)
3. 「分子認識 IoT エレクトロニクスへ向けた単結晶酸化物ナノワイヤ・分子間相互作用の pMAIRS 測定」(九大先端研・柳田剛)
4. 「赤外吸収 MAIRS 法による  $\alpha$  ゲル塗布膜の分析」(資生堂・宮原令二)
5. 「pMAIRS 測定装置のご案内」(日本分光およびサーモフィッシャーサイエンティフィック)
6. 「有機半導体の分子配向制御と高効率ペロブスカイト太陽電池の開発」(京大・若宮淳志)
7. 「pMAIRS 法の次のステップ」(京大・塩谷 暢貴)



pMAIRS の利用される範囲が大きく広がりを示していることを印象付ける、独自色の強い講演が目白押しで、さらにこの手法の波及が期待されるワークショップとなった。

長谷川健 (分子環境解析化学研究領域)

日本分光学会 赤外ラマン分光部会講演会

## 「第2回 pMAIRS ワークショップ：薄膜の分子配向解析を 研究に活かす」

日本分光学会の赤外ラマン分光部会では11月22日(水)に、「第2回 pMAIRS ワークショップ：薄膜の分子配向解析を研究に活かす」と題し、好評だった昨年の pMAIRS ワークショップに引き続き、第2回の講演会を開催いたします。

pMAIRS 法は、広範囲の薄膜の構造解析に強力な新手法で、FT-IR の分子情報量の豊富さ、測定精度、測定感度を最大限に引き出すことのできるものです。pMAIRS 法は、一つの薄膜試料の測定から、各遷移モーメントの面内および面外成分をとらえた IP および OP スペクトルを同時に測定できるところに特徴があり、スピコート法やドロップキャスト法で作製した「非平滑」な薄膜や、「非晶質」の薄膜であっても再現性が高く、官能基ごとに分子配向を定量的に決められるところに大きなメリットがあります。

本セミナーは、pMAIRS 法の原理の説明から、最新の発展した解析能力までを、pMAIRS 法を使って研究を展開されている研究者によってお話しいたします。今回は、デバイス開発、高分子化学、界面化学といった異なる分野で揃え、振動分光法の強力な解析能力もご理解いただける構成になっています。産学を問わず活用が急速に広がり始めた pMAIRS を利用した最先端研究を、具体的事例を通じて知る機会にしていいただければ幸いです。

主 催：公益社団法人 日本分光学会

日 時：平成29年11月22日(水) 13:00~17:00

場 所：京都大学化学研究所・総合研究実験棟 講義室2 (CB-215)

交 通：JR 奈良線黄檗(おうばく) 駅 (<http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/sites/about/access/>)

参加費：会員：4,000円、一般：8,000円、学生：2,000円

定 員：50名

プログラム：

13:00—13:15	開会の辞および pMAIRS 外観	長谷川 健 (京都大)
13:15—13:45	「pMAIRS による高プロトン伝導性高分子薄膜内の配向同定」	長尾 祐樹 (北陸先端大)
13:45—14:15	「液晶性ポリアミド酸エステルの温度可変 p-MAIRS 測定」	石毛 亮平 (東工大)
14:15—14:25	休憩	
14:25—14:55	「分子認識 IoT エレクトロニクスへ向けた単結晶酸化ナノワイヤ・分子間相互作用の pMAIRS 測定」	柳田 剛 (九大先導研)
14:55—15:25	「赤外吸収 MAIRS 法による $\alpha$ ゲル塗布膜の分析」	宮原 令二 (資生堂)
15:25—15:35	休憩	
15:35—15:55	pMAIRS 測定装置のご案内 (日本分光およびサーモフィッシャーサイエンティフィック)	
15:55—16:25	「有機半導体の分子配向制御と高効率ペロブスカイト太陽電池の開発」	若宮 淳志 (京都大)
16:25—16:55	「pMAIRS 法の次のステップ」	塩谷 暢貴 (京都大)
16:55—17:00	閉会の辞	長谷川 健 (京都大)

申し込み方法：E-mail (あて先：htakeshi@scl.kyoto-u.ac.jp) で、件名 (Subject) を「pMAIRS ワークショップ参加申込」とし、(1)申込者氏名、(2)勤務先名 (学生の場合は所属大学名)、(3)所在地、(4)電話番号、(5)E-mail アドレス、(6)参加費区分 (会員・一般か学生か)、を記載してお申し込みください。

申し込み締切り：定員になり次第、締め切ります。参加人数に余裕がある場合は当日も申込みを受け付けますが、早めの申込みをおすすめいたします。

一般社団法人レーザー学会学術講演会  
第 38 回年次大会  
共催：京都大学化学研究所共同利用・共同研究拠点

開催報告

実行委員長 阪部周二（京都大学）

## 1. はじめに

レーザー学会学術講演会第 38 回年次大会は 2018 年 1 月 24 日（水）～26 日（金）に平安神宮近くの京都市勧業館みやこめッセにて開催された。今冬の厳寒の中雪の日もあったが 909 名の参加があり、総講演件数 436 件とともに年次大会史上最大規模の大盛況の大会であった。

今回の大会は京都大学化学研究所共同利用・共同研究拠点の共催とともに、シンポジウムについては 25 の学協会の協賛により開催された。また、大会の実施にあたり 45 の企業・団体からの賛助を頂いた。

## 2. 講演会

### 2.1 総論

本大会では過去最多の 436 件の講演が行われた。その内訳は公開特別講演 3 件、シンポジウム講演 82 件、招待講演 104 件、一般講演 247 件である。また、企業や団体による広告発表（9 件）も実施された。

### 2.2 公開特別講演会

本大会では「公開」ということも勘案して光に関する身近な話題をとりあげ、3 名の講師を招待して大会 2 日目の 15:00 より行われた。井上容子氏（奈良女子大学）による「生活によりそうこれからの照明」、小島邦子氏（三菱電機株式会社）による「レーザーテレビの進化とこれから」、鈴木正敏氏による（株式会社 KDDI 総合研究所）「通信技術のこれまでとこれから ～光通信とモバイル通信を中心として～」である。井上氏からは氏が会長を務められる（一社）照明学会の紹介から、生活に密着した照明と人の感性との関わりなどに関する研究や学術が紹介され、光をより身近に意識させる講演であった。小島氏は究極の色再現を目指して取組まれたレーザーテレビ開発の過程で直面した幾多の困難とそれを克服した新技術の紹介を通じて、企業での製品開発の姿勢を示唆する内容であった。鈴木氏は、近代史における通信の歴史から今日までの技術発展とともに我が国の高い技術力が示され、さらなる通信技術の進化を期待させる希望の広がる講演であった。

## 2.3 シンポジウム

今大会では、光に関する分野を横断的に情報交換することを趣旨として、関連学協会の協賛を得て、13のシンポジウムが開催された。

- ・ 自動車へのレーザー応用最前線 ～エンジン点火からヘッドライトまで～
- ・ 光技術が拓くインフラ維持管理技術の将来展望
- ・ 光で高めるQOL -感性, 活性, 創造性と光-
- ・ 光圧による物性操作の新展開
- ・ 光産業を睨んだテラヘルツ光科学の最前線
- ・ フォトニック結晶レーザーの進展
- ・ ハイパワーレーザーによる高エネルギー密度科学の進展
- ・ SIP次世代レーザーコーティング技術開発
- ・ レーザー誘起ブレイクダウン分光法の産業応用展開
- ・ 空間分割多重によるさらなる光ファイバ通信の伝送容量拡大
- ・ 広がる光MEMSと応用展開
- ・ ラベルフリー生体イメージングの進歩
- ・ 先端レーザー医療の現状と将来

(シンポジウム協賛学協会)

(一社) OPI協議会、(公社) 応用物理学会[光波センシング技術研究会, テラヘルツ電磁波技術研究会, フォトニクス分科会]、可視光半導体レーザー応用コンソーシアム、(公社) 自動車技術会、(一社) 照明学会、(一社) 電気学会E(センサ・マイクロマシン)部門、(一社) 電子情報通信学会[エレクトロニクスソサイエティ, 通信ソサイエティ, テラヘルツ応用システム研究会特別研究専門委員会, 光通信システム研究会, 光ファイバ応用技術研究会, レーザー量子エレクトロニクス研究会]、ナノ学会、(一社) 日本機械学会中国四国支部LIBS研究会、(一社) 日本光学会、(公社) 日本超音波医学会、(一社) 日本燃焼学会、(一社) 日本非破壊検査協会、(特非) 日本レーザー医学会、(一社) レーザ加工学会、(一社) レーザプラットフォーム協議会

## 2.4 優秀論文発表賞、論文発表奨励賞

一般講演 247件から 95件の応募があった。一般講演者の若手の方の多くが応募されており、平素の研究開発の成果が着実に上がっていることの表れと考えられる。

### 3. 展示会 Laser Solution 2018

Laser Solution は年次大会に同時開催される併設展示会であるが、今回は多くの企業から出展を頂いたので、1月24日から26日の3日間、京都市勧業館みやこめっせ第1展示場A面を全面使用して行われた。

#### 【出展社・団体一覧】

(株)アートレイ, AkiTech LEO(株), 公益財団法人天田財団, FIT リーディングテック(株), オーシャンフォトニクス(株), (株)オキサイド, (株)オフィールジャパン, (株)オプトクエスト, (株)オプトサイエンス, オプトシリウス(株), (株)オプトライン, (株)オプトロニクス社, (株)紀伊國屋書店, 京都光技術研究会/超広帯域空間光変調器プロ, コヒレント・ジャパン(株), サイバネットシステム(株), サンインスツルメント(株), シグマ光機(株), 次世代レーザープロセッシング技術研究組合, シチズンファインデバイス(株), (株)島津製作所, スペクトラ・フィジックス(株), セブシックス(株), (株)大興製作所, (株)東京インスツルメンツ, トプティカフォトニクス(株), 日本デバイス(株), (株)日本レーザー, (株)ハイテック, (株)ハナムラオプティクス, パナソニック(株), 浜松ホトニクス(株), 光感性専門委員会(レーザー学会), 光貿易(株), プネウム(株), (株)ブランドコンセプト, フォトテクニカ(株), 三菱電線工業(株)

今回は初の試みとしてレーザーヘッドライトを搭載した自動車である BMW 740e を会場に設置したほか、可視光半導体レーザーと光ファイバーを組合わせたレーザー照明デザインのデモンストレーションや、展示会場入り口付近などにアニメーション誘導ライティング装置を設置した。さらに会期中は展示会場内において軽飲食(株)オプトロニクス社様提供)を配布した。こうした取り組みにより、多くの参加者が会場に訪れた。

#### 4. 懇親会

大会 2 日目、1 月 25 日（木）の公開特別講演終了後、THE SODOH HIGASHIYAMA KYOTO にて懇親会を開催した。参加者数は 182 名であった。司会は現地実行委員広報・懇親会係主査（宮坂泰弘氏）が務めた。始めに歓迎挨拶を実行委員長が、主催者挨拶をレーザー学会会長（加藤義章氏）が行った後、地元京都伏見の樽酒で鏡開きを行った。開き手は、主催者を代表してレーザー学会副会長（井澤靖和氏）、共催団体を代表して京都大学化学研究所副所長の青山卓史氏、協賛団体を代表して一般社団法人電子通信情報学会フェローの鈴木正敏氏と一般社団法人照明学会会長の井上容子氏、大会賛助団体を代表して公益財団法人天田財団専務理事の佐藤雅志氏が担い、実行委員長の「レーザー」かけ声に合わせて鏡開きが行われた。「京都市清酒の普及の促進に関する条例」、いわゆる日本酒乾杯条例の説明を司会から行った後、レーザー学会諮問会会長の中井貞雄氏が挨拶と乾杯発声を行った。

懇談中には芸舞妓による舞の披露が行われ、質疑応答では参加者からの自由な質問と芸舞妓のプロフェッショナルな受け答えにより大いに盛り上がった。その後も写真撮影や会話などに加わっていただき、賑やかに親睦を深めていただけたのではないかと思われる。

最後には、次回 39 回大会実行委員長である防衛大学校の大越昌幸氏から次回大会のアナウンスがあり、本大会プログラム委員長の橋田昌樹氏による閉会挨拶で幕を閉じた。

#### 5. まとめ

光の時代と言われる中、光科学・技術の研究開発に携わる方々が情報交換と交流の有意義な場に盛り上がる大会にしたいと願いつつ、実行委員長の役目を務めてきましたが、皆様の多くの参加を頂き、大会史上最大規模の大会になりました。特に、共催を頂きました京都大学化学研究所共同利用・共同研究拠点に深く感謝申し上げます。





### 3. 成果発表論文

紙数の都合により、目次に記載した論文の一部についてのみ、別刷りを次頁以降に掲載する。



# Study of Perfluoroalkyl Chain-Specific Band Shift in Infrared Spectra on the Chain Length

Takafumi Shimoaka,<sup>†</sup> Masashi Sonoyama,<sup>‡</sup> Hideki Amii,<sup>‡</sup> Toshiyuki Takagi,<sup>§</sup> Toshiyuki Kanamori,<sup>§</sup> and Takeshi Hasegawa<sup>\*,†,‡</sup>

<sup>†</sup>Laboratory of Chemistry for Functionalized Surfaces, Division of Environmental Chemistry, Institute for Chemical Research, Kyoto University, Gokasho, Uji, 611-0011 Kyoto, Japan

<sup>‡</sup>Division of Molecular Science, Faculty of Science and Technology, Gunma University, Kiryu, 376-8515 Gunma, Japan

<sup>§</sup>AIST Tsukuba Central 5, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, 305-8565 Ibaraki, Japan

## Supporting Information

**ABSTRACT:** The  $\text{CF}_2$  symmetric stretching vibration ( $\nu_s(\text{CF}_2)$ ) band of a perfluoroalkyl (Rf) group in an infrared (IR) spectrum exhibits a unique character, that is, an apparent high wavenumber shift with increasing the chain length, which is an opposite character to that of the CH stretching vibration band of a normal alkyl chain. To reveal the mechanism of the unusual IR band shift, two vibrational characters of an Rf chain are focused: (1) a helical conformation of an Rf chain, (2) the carbon (C) atoms having a smaller mass than the fluorine (F) atom dominantly vibrate as a coupled oscillator leaving F atoms stay relatively unmoved. These indicate that a “coupled oscillation of the skeletal C atoms” of an Rf chain should be investigated considering the helical structure. In the present study, therefore, the coupled oscillation of the Rf chain dependent on the chain length is investigated by Raman spectroscopy, which is suitable for investigating a skeletal vibration. The Raman-active  $\nu_s(\text{CF}_2)$  band is found to be split into two bands, the splitting is readily explained by considering the helical structure and length with respect to group theory, and the unusual peak shift is concluded to be explained by the helical length.

## INTRODUCTION

The intermolecular interaction between perfluoroalkyl (Rf) chains has recently been revealed to be induced by the dipole–dipole interaction, which is generated by the large dipole moment along each C–F bond.<sup>1,2</sup> The dipole–dipole interaction induces a close and tight molecular packing of Rf chains in a two-dimensional manner, which readily explains the Rf compounds-specific bulk properties represented by the water and oil repellency.<sup>2,3</sup> The molecular packing of Rf chains is discussed by infrared (IR) spectroscopy<sup>4</sup> using the peak position of the  $\text{CF}_2$  symmetric stretching vibration ( $\nu_s(\text{CF}_2)$ ) band at ca.  $1150 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>2,3</sup> Thanks to the large dipole moment of the C–F bond, the band strongly appears in an IR spectrum even for a monolayer sample, which makes quantitative discussion easier. Although the IR-active  $\nu_s(\text{CF}_2)$  band is practically useful for analyzing the molecular packing of Rf compounds,<sup>3</sup> the band has a unique character of an apparent “higher wavenumber shift” with increasing the chain length,  $n$  (number of  $\text{CF}_2$  units), that is,  $1126 \text{ cm}^{-1}$  ( $n = 3$ ),  $1135 \text{ cm}^{-1}$  ( $n = 5$ ),  $1146 \text{ cm}^{-1}$  ( $n = 7$ ),  $1149 \text{ cm}^{-1}$  ( $n = 9$ ), and  $1151 \text{ cm}^{-1}$  ( $n = \infty$ ) as presented in Figure 1,<sup>2</sup> which is an opposite shift to that of the “ $\text{CH}_2$ ” symmetric stretching vibration ( $\nu(\text{CH}_2)$ )

mode.<sup>4,5</sup> This Rf chain-specific character of the peak shift is, in fact, useful for distinguishing the Rf chain length.<sup>2,3</sup> However, the mechanism of the unusual shift is not revealed. The aim of the present study is thus revealing the origin of the unusual Rf-specific shift.

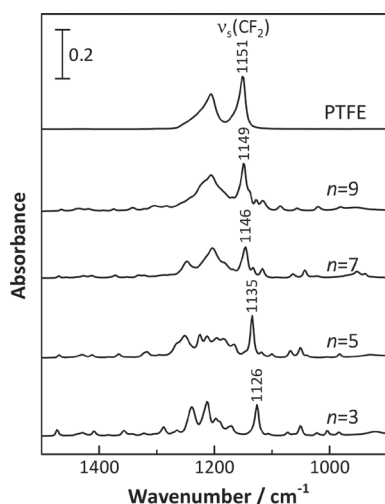
On considering the vibration of a molecular chain composed of many repeat units, the *coupled oscillation* must be considered.<sup>6</sup> Although the shift of the  $\nu_s(\text{CF}_2)$  band should depend on the shape of the coupled oscillation as commonly found for a normal alkyl chain, the vibration of an Rf chain has a complicated character as follows. The coupled oscillation of the  $\text{CH}_2$  symmetric stretching vibration ( $\nu_s(\text{CH}_2)$ ) mode of a normal alkyl chain is explained briefly, followed by discussion of the difference of the  $\nu_s(\text{CF}_2)$  mode from  $\nu_s(\text{CH}_2)$ , so that the mechanism of the shift would be revealed.

**Coupled Oscillation of a Normal Alkyl Chain.** Molecular structure of a normal alkyl chain having the all-trans zigzag conformation corresponds to the point group of  $D_{2h}$ , on which

Received: September 7, 2017

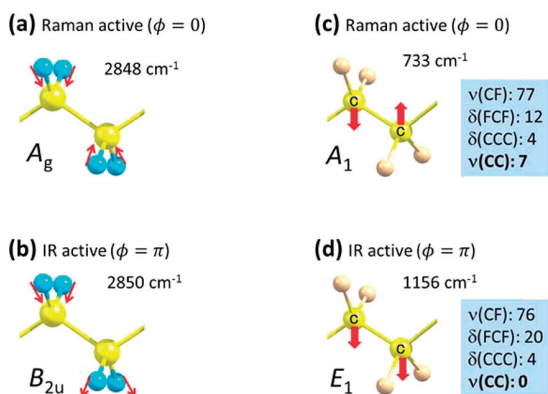
Revised: September 29, 2017

Published: October 5, 2017



**Figure 1.** C–F stretching vibration region of IR spectra of an Rf chain with different lengths measured by using the ATR technique with an ATR prism of Ge at the angle of incidence of  $45^\circ$ .<sup>2</sup> The  $\nu_s(\text{CF}_2)$  band exhibits a unique high-wavenumber shift with the Rf length.

the vibration is analyzed by the factor group analysis.<sup>5,7–13</sup> On the discussion of the coupled oscillation of the alkyl chain, the phase difference ( $\phi$ ) between adjacent two  $\text{CH}_2$  units is crucial.<sup>6</sup> The coupled oscillation has many shapes on the phase ( $0 \leq \phi \leq \pi$ ), and the frequency of the  $\nu_s(\text{CH}_2)$  mode dependent on  $\phi$  (dispersion curve) is revealed by the GF calculation method.<sup>11</sup> Fortunately, Raman and IR spectroscopies only observe the vibration bands of  $\phi = 0$  and  $\phi = \pi$ , respectively, both of which correspond to the wavenumber vector of nil ( $k = 0$ ) because of the restriction by the Brillouin-center condition. The schematics of the  $\nu_s(\text{CH}_2)$  modes of an ethylene unit having  $\phi = 0$  and  $\phi = \pi$  are presented in Figure 2a,b. When a methylene group alone in the schematics is focused, two hydrogen (H) atoms seem to oscillate with the same phase, which is thus denoted as the  $\nu_s(\text{CH}_2)$  mode. As a matter of fact, this vibration mode is of a repeat unit of  $\text{CH}_2$ , however, which has different shapes on the wavenumber vector or the phase, and they are assigned to different symmetry species: the former vibration of  $\phi = 0$  is assigned to the Raman-



**Figure 2.** Schematic images of the coupled oscillation of an alkyl chain having the phase difference of (a)  $\phi = 0$  and (b)  $\phi = \pi$ . Those of an Rf chain having (c)  $\phi = 0$  and (d)  $\phi = \pi$ , and the potential energy distribution (%) of vibrational components in the vibration modes (c, d) reported by Hannon et al. (ref 22).

active  $A_g$  mode, and the other ( $\phi = \pi$ ) is assigned to the IR-active  $B_{2u}$  mode.

The vibrational difference on  $\phi$  influences the peak position. In fact, the  $\nu_s(\text{CH}_2)$  bands of polyethylene in Raman and IR spectra appear at slightly different positions of 2848 and 2850  $\text{cm}^{-1}$ , respectively.<sup>4,10</sup> This noncoincidence is practically found in the spectrum of a normal alkane, and the peak exhibits a lower wavenumber shift with increasing the chain length<sup>5</sup> because of the decrease of the elements in the matrix of G of the GF-matrix method.<sup>14,15</sup>

It sounds strange that the observed difference of the wavenumber positions of  $\phi = 0$  and  $\pi$  is only ca. 2  $\text{cm}^{-1}$ , although the shapes of the two oscillations are largely different from each other. This is because the mass of hydrogen (H) is much less than that of carbon (C); that is, the oscillation is intrinsically represented by H atoms, and C atoms are relatively unmoved. On considering the  $\nu_s(\text{CF}_2)$  mode, the situation should change greatly, since the mass of fluorine (F) is larger than that of C. In fact, the  $\nu_s(\text{CF}_2)$  mode appears at ca. 1150 and 730  $\text{cm}^{-1}$  in IR and Raman spectra, respectively, and the difference is fairly large by more than 400  $\text{cm}^{-1}$ . This implies that the coupled-oscillation phenomena of an Rf group should be significantly different from those of a normal alkyl group.

**Coupled Oscillation of an Rf Chain.** The critical difference of F from H is not only for elemental mass but also for the radii of the atoms.<sup>2,3,16</sup> The larger radii of F than H by ca. 20% induces the Rf chain-specific helical structure due to the steric repulsion between the adjacent  $\text{CF}_2$  units. The twisting rate of the Rf chain depends on the phase diagram of polytetrafluoroethylene (PTFE, known as Teflon).<sup>17–20</sup> At an ambient temperature in the phase IV (19–30  $^\circ\text{C}$ ), the Rf chain has a symmetry of the  $15_7$ -helix about the chain axis; that is, the direction of the symmetric axis of the  $\text{CF}_2$  unit is rotated by  $180^\circ$  over 15  $\text{CF}_2$  units. This helical structure corresponds to the point group of  $D_{15}$ .

The vibrational modes of PTFE have also been studied already by the factor group analysis using  $D_{15}$ .<sup>21–24</sup> The point group of  $D_{15}$  has nine irreducible representations,  $A_1, A_2, E_1, E_2, \dots, E_7$ , and the irreducible representations of IR and Raman spectroscopies are calculated to be  $\Gamma_{\text{vib}}^{\text{IR}} = 3A_2 + 8E_1$  and  $\Gamma_{\text{vib}}^{\text{Raman}} = 4A_1 + 8E_1 + 9E_2$ , respectively. The frequencies of the vibrational modes of PTFE were evaluated theoretically by the GF calculation using a classical force constant,<sup>22–24</sup> and the  $\nu_s(\text{CF}_2)$  band at ca. 1150  $\text{cm}^{-1}$  in an IR spectrum of PTFE is assigned to the IR-active mode of  $\phi = \pi$  ( $E_1$ ) as presented in Figure 2d. The dispersion curve of the  $\nu_s(\text{CF}_2)$  mode is also reported, and the Raman band at ca. 730  $\text{cm}^{-1}$  is assigned to the Raman-active  $\nu_s(\text{CF}_2)$  band ( $\phi = 0$ ).<sup>22–24</sup> The schematic of the Raman mode is presented in Figure 2c.

The difference of relative mass of F and H to carbon (C) changes the shape of the normal mode greatly. Contrary to the CH stretching vibration modes, the C atoms having a smaller mass than the F dominantly vibrate leaving the F atoms stay relatively unmoved as presented in Figure 2c,d. Since the C atoms in the Rf chain are covalently bonded with the single bonds ( $-\text{C}-\text{C}-$ ), the “coupled oscillation of the skeletal C atoms” must be considered. The character specific to the coupled oscillation of the skeleton has already been pointed out for the  $\text{CF}_3$  symmetric stretching vibration ( $\nu_s(\text{CF}_3)$ ) mode.<sup>25</sup> Although the  $\text{CH}_3$  symmetric stretching vibration ( $\nu_s(\text{CH}_3)$ ) mode of a normal alkyl chain is nearly localized at the terminal methyl group, the  $\nu_s(\text{CF}_3)$  mode is spread over the entire Rf group because of the coupled oscillation, which means that the

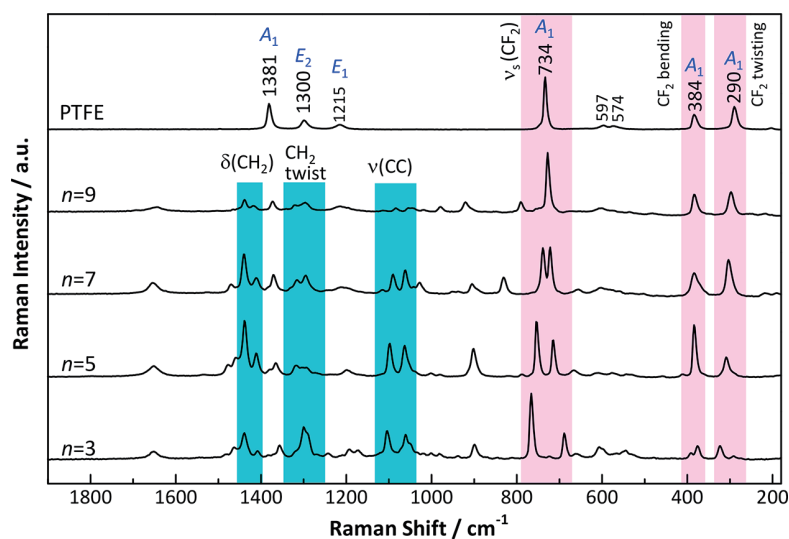


Figure 3. Raman spectra of MA-Rfns ( $n = 3, 5, 7,$  and  $9$ ) and a PTFE tape.

transition moment of the  $\nu_s(\text{CF}_3)$  mode is parallel to the Rf chain.<sup>25</sup> As a result, the intensity of the  $\nu_s(\text{CF}_3)$  band is useful<sup>26</sup> for discussing the orientation of Rf chains in a thin film.<sup>2,3,25</sup> In this manner, investigation of the coupled oscillation of the skeletal C atoms is crucial to reveal the unusual IR-active  $\nu_s(\text{CF}_2)$  band shift.

**Aim of the Present Study.** To reveal the origin of the unusual IR shift dependent on the Rf length, the  $\nu_s(\text{CF}_2)$  band is investigated by using “Raman” spectroscopy, which is suitable for investigating a *skeletal vibration*. As the samples, myristic acid derivatives having an Rf group  $(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{COOH})$ ; MA-Rf $n$ , where  $n = 3, 5, 7, 9$  and  $n + m = 12$  were chosen as used in previous works.<sup>3,25</sup> The IR spectra shown in Figure 1 ( $n = 3-9$ ) are the results of these compounds. As a result, the Raman-active  $\nu_s(\text{CF}_2)$  band is split into two bands for  $n = 7$  or shorter. By considering the Rf chain structure in terms of group theory, the splitting is readily explained by the conformational change of the Rf group. After a spectral simulation based on density functional theory (DFT), the lower-wavenumber peak is assigned to the Raman-active  $\nu_s(\text{CF}_2)$  band, which exhibits intrinsically the same shift as the IR-active  $\nu_s(\text{CF}_2)$  band. The unusual peak shift is concluded to be explained by this conformational change.

## EXPERIMENTAL SECTION

11,11,12,12,13,13,14,14,14-Nonafluorotetradecanoic acid (MA-Rf3), 9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-tridecafluorotetradecanoic acid (MA-Rf5), 7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluorotetradecanoic acid (MA-Rf7), and 5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-henicosafuorotetra-decanoic acid (MA-Rf9) were synthesized as reported in our previous work.<sup>3</sup> A PTFE tape was purchased from AS ONE Corporation (Tokyo, Japan).

Raman spectra were measured by using a Thermo Fischer Scientific (Madison, WI) DXRxi Raman imaging microscope having a diode-pumped laser with an excitation wavelength of 532 nm, a grating having 900 lines  $\text{mm}^{-1}$ , and an edge filter for eliminating the Rayleigh scattered light. On this spectrometer, Raman spectra in the range of 3500–50  $\text{cm}^{-1}$  with the resolution of 5  $\text{cm}^{-1}$  are measured. The bulk sample of MA-Rf $n$  in the solid state was put on a glass plate, and an objective lens

of 10 $\times$  with a confocal aperture with a pinhole of 25  $\mu\text{m}$  width were used for both laser irradiation and collection of the Raman scattered light. The laser spot size is 10  $\mu\text{m}$ , which corresponds to the spatial resolution ( $xy$ ) limit on the condition, and it also determines the depth resolution ( $z$ ), 30  $\mu\text{m}$ . Since the linearly polarized light was irradiated on the sample, the band intensity should be influenced by molecular orientation. In the present study, however, it has no problem, because only the band position is discussed. The laser was operated at a constant power of 10.0 mW at the sample surface. The Raman spectrum was obtained with an exposure time of 4 s and with a total acquisition time of 150 s.

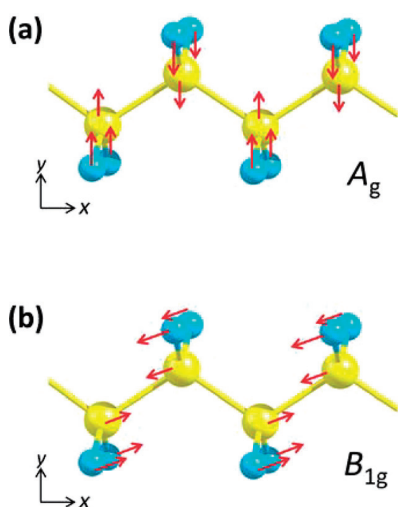
Density functional calculation for a spectral simulation was performed by using the Gaussian 09 program.<sup>26</sup> The optimal geometry, harmonic wavenumbers, and Raman intensities of a single MA-Rf $n$  molecule were obtained using 6-311++G basis set. For the DFT calculations, Becke’s three-parameter exchange functional together with correlation functional of Lee–Yang–Parr (B3LYP) was employed.<sup>27,28</sup> A harmonic wavenumber,  $\tilde{\nu}_{\text{harm}}$ , was corrected by the linear scaling factor,  $\tilde{\nu}_{\text{scaled}}:\tilde{\nu}_{\text{scaled}} = 0.9613 \cdot \tilde{\nu}_{\text{harm}}$ .<sup>29</sup>

## RESULTS AND DISCUSSION

**Splitting of the Raman-Active  $\nu_s(\text{CF}_2)$  Bands of Partially Fluorinated Myristic Acids.** Figure 3 presents Raman spectra of MA-Rf $n$  ( $n = 3, 5, 7,$  and  $9$ ) at an ambient temperature ( $>19$   $^\circ\text{C}$ ), which corresponds to the phase IV. As a sample of an extremely long Rf chain ( $n = \infty$ ), a PTFE tape was also measured. As mentioned in the Introduction, the helical structure of the Rf chain in the phase IV has the symmetry represented by the point group of  $D_{15}$ . The Raman peaks observed in the spectrum of PTFE are, thus, assigned to the Raman-active vibration modes of  $D_{15}$  ( $A_1, E_1,$  and  $E_2$ ) as shown in Figure 3. Since MA-Rf $n$  is a diblock compound consisting of the Rf and normal alkyl parts, Raman spectra of MA-Rf $n$  also have bands derived from the normal alkyl part, which are highlighted by blue, whereas the bands derived from the Rf part are highlighted by pink. The lower two peaks (ca. 384  $\text{cm}^{-1}$  and ca. 290  $\text{cm}^{-1}$ ) are assigned to the  $\text{CF}_2$  bending and twisting vibration bands, respectively.<sup>22</sup> The band at ca. 730  $\text{cm}^{-1}$  is the key band for the present study, which is assigned to

the Raman-active  $\nu_s(\text{CF}_2)$  mode with  $\phi = 0$  ( $A_1$ ). This band exhibits a remarkable change that the peak is split into two peaks for  $n = 7$ , and the splitting width becomes larger with decreasing  $n$ . The mechanism of the band splitting is discussed as follows.

The splitting is known to appear for a coupled oscillator composed of repeat units having a high symmetry as found in a normal alkyl chain with  $D_{2h}$ , which includes the mirror (or glide) plane as a symmetry element, because all the C atoms are in a plane. The factor group analysis on  $D_{2h}$  reveals that a normal alkyl chain has two skeletal vibration modes, in which the C–C bond length changes without a significant change of the C–H bond length.<sup>7</sup> One of the two modes has the symmetry species of  $A_g$ , in which the C atoms vibrate in the radial direction ( $y$  direction) with  $\phi = 0$  as presented in Figure 4a. The other mode is the  $B_{1g}$  mode, in which the C atoms



**Figure 4.** Schematic image of the skeletal vibration ( $\nu(\text{CC})$ ) of an alkyl chain: (a)  $A_g$  and (b)  $B_{1g}$  modes.

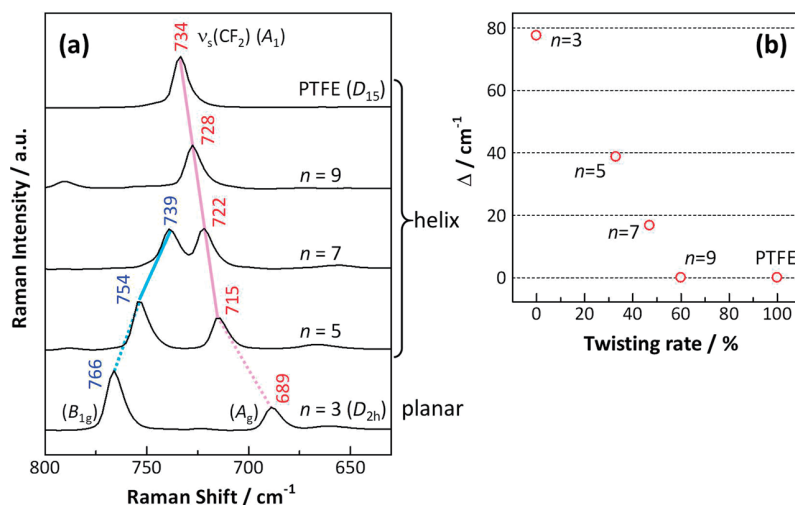
vibrate nearly along the chain in the  $x$ – $y$  plane (Figure 4b). Both modes are denoted as the C–C stretching vibration  $\nu(\text{CC})$  mode. In fact, MA-Rfn having a relatively short Rf chain

( $n = 3, 5, 7$ ) has a long “normal alkyl” part, which yields the two  $\nu(\text{CC})$  bands at ca. 1100 ( $A_g$ ) and 1060  $\text{cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ) (Figure 3). In this manner, the  $D_{2h}$  symmetry is the origin of the band splitting of a  $\nu(\text{CC})$ -related vibration band. Since the mass of C is smaller than F, as mentioned above, the carbon chain works as the core part of a normal mode on an Rf chain, which is true of the  $\nu_s(\text{CF}_2)$  mode as mentioned below.

Fortunately, a former study using the GF calculation of PTFE reveals the potential energy distribution (%) of vibrational components in both IR and Raman-active  $\nu_s(\text{CF}_2)$  modes,<sup>22</sup> which are presented in the squares in Figure 2c,d. The IR-active  $E_1$  mode (Figure 2d) accompanies the F–C–F and C–C–C bending vibrations ( $\delta(\text{FCF})$  and  $\delta(\text{CCC})$ , respectively). The Raman-active  $A_1$  mode (Figure 2c) accompanies an additional vibration component of the C–C stretching vibration ( $\nu(\text{CC})$ ) as well as the  $\delta(\text{FCF})$  and  $\delta(\text{CCC})$  vibrations. These details of the  $\nu_s(\text{CF}_2)$  mode are comprehensively understood by considering the  $\nu(\text{CC})$  vibration as a key vibration. The  $\nu_s(\text{CF}_2)$  vibration is thus a result induced by the  $\nu(\text{CC})$  vibration, and the  $\delta(\text{FCF})$  and  $\delta(\text{CCC})$  vibrations are also generated as vice products. In other words, the essence of the  $\nu_s(\text{CF}_2)$  mode is of the  $\nu(\text{CC})$  vibration over the Rf group, and the name of “the  $\nu_s(\text{CF}_2)$  mode” is a “representation of a local image” of the  $\nu_s(\text{CF}_2)$  vibration at a  $\text{CF}_2$  group. This vibrational image agrees with the unusual motion of an Rf group considering the larger mass of F than that of C.<sup>25</sup>

Here, note that a short Rf group having three  $\text{CF}_2$  groups is known to have a planar skeleton with  $D_{2h}$ .<sup>16</sup> On the one hand, if the vibration of an Rf group is driven by the skeleton vibration, then MA-RF3 should therefore exhibit doubly split bands for the  $\nu_s(\text{CF}_2)$  mode, which is confirmed in Figure 5a. On the other hand, if the symmetry of the molecular skeleton is lowered, the splitting is lost to have a single band, which readily explains the single  $\nu_s(\text{CF}_2)$  band at 734  $\text{cm}^{-1}$  for PTFE having the symmetry of  $D_{15}$ .

It is worth noting that the other compounds of MA-Rfn having intermediate Rf lengths ( $n = 5$ – $9$ ) exhibit a gradual change of the splitting. To discuss the splitting width depending on the Rf length ( $n$ ), the “twisting rate” of the Rf chains is introduced for convenience. Twisting angles of the two  $\text{CF}_2$  groups at both ends of the Rf chain with  $n = 9, 7$ , and



**Figure 5.** (a) Magnified spectra in the Raman-active  $\nu_s(\text{CF}_2)$  region. (b) Splitting width between the two bands shown in the  $\nu_s(\text{CF}_2)$  region ( $\Delta$ ) dependent on  $n$ .

5 are 108°, 84° and 60°, respectively, and the twisting rate (%) is calculated, so that the angle of  $n = 15$  (180°) corresponds to 100% as presented in the third column of Table 1. In addition,

**Table 1. Twisting Rate of Rf Chain Dependent on the Chain Length**

number of CF <sub>2</sub> units $n$	twisted angle of the two CF <sub>2</sub> group at both ends, deg	twisting rate, %
3	0	0
5	60	33
7	84	47
9	108	60
⋮	⋮	⋮
15	180	100

since the Rf chain with  $n = 3$  has exceptionally the all-trans zigzag conformation, the twisting rate for  $n = 3$  is made 0%. The splitting width ( $\Delta$ ) against the twisting rate is plotted as presented in Figure 5b.

The spectrum of PTFE and  $n = 9$  has a single  $\nu_s(\text{CF}_2)$  band, and thus  $\Delta$  is zero. It is interesting that  $\Delta$  in the  $n = 3$ –9 is found to have a “linear correlation” with the twisting rate. This indicates that the splitting width reflects the conformational change of the skeleton from the planar structure ( $D_{2h}$ ) to the helical structure ( $D_{15}$ ). Through this analysis, the Rf chain having  $n = 9$  is found to have a vibrational character, as if the helix were completed, although the twisting rate is only 60%. This implies that the  $\nu_s(\text{CF}_2)$  mode of MA-Rf5 and 7 has an intermediate character between the planar structure ( $D_{2h}$ ) and the helical structure ( $D_{15}$ ) as the molecular vibration. In the next section, the assignment of the two bands is mentioned, and the origin of the unusual peak shift in IR spectra is revealed.

**Assignment of the Two Bands in the  $\nu_s(\text{CF}_2)$  Region and the Origin of the Peak Shift of the IR-Active  $\nu_s(\text{CF}_2)$  Band.** To make the assignment of the two Raman bands in the  $\nu_s(\text{CF}_2)$  region, QC calculations were performed. The calculated Raman spectra of MA-Rfn ( $n = 3, 5, 7$  and 9) are presented in Figure S1 in Supporting Information, which are compared with the measured spectra. Almost all the measured peaks are readily reproduced by the calculation. Of course, the calculated spectrum for  $n = 9$  has a single band in the  $\nu_s(\text{CF}_2)$  region, and the vibrational motion is thus assigned to the  $A_1$  mode such as the schematic image shown in Figure 2c; that is, the chain of C atoms vibrates in the perpendicular (radial) direction to the Rf chain axis. The calculated spectra shown in Figure S1 also reproduce the band splitting for  $n = 7$  or shorter, and MA-Rf3 exhibits the largest splitting. The vibrational motion of the lower wavenumber band presented in Figure 5a indicates that the center C atoms (second and third) in the Rf chain vibrate nearly along the  $y$  direction with  $\phi = 0$  (Figure 6a). Therefore, on the one hand, the lower band at 689 cm<sup>-1</sup> is

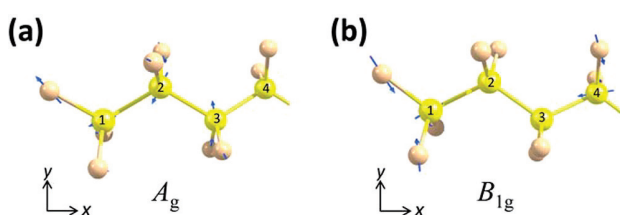
assignable to the symmetry species of  $A_g$  of  $D_{2h}$ . On the other hand, the other band at 766 cm<sup>-1</sup> corresponds to the vibrational motion presented in Figure 6b; that is, the C atoms at both ends (first and fourth) of the Rf chain vibrate in the  $x$ – $y$  plane, which is assignable to  $B_{1g}$ . As a result, the two  $\nu_s(\text{CF}_2)$  bands for  $n = 3$  have the same symmetry species ( $A_g$  and  $B_{1g}$ ) as those of the skeletal vibration of a normal alkyl chain presented in Figure 4. Since the  $B_{1g}$  mode is Raman-active but IR-“inactive”, the split two peaks are available only in Raman spectra, whereas the IR spectra have only the lower wavenumber band (Figure 2d).

Although the entire Rf chain of  $n = 5$  and 7 has the helical conformation, the two bands in the  $\nu_s(\text{CF}_2)$  region for  $n = 5$  and 7 suggest that the vibrational mode involves the planar character due to the low twisting rate. To confirm this speculation, the calculated result of  $n = 7$  is discussed as an example. The vibrational mode of the lower wavenumber band at 722 cm<sup>-1</sup> (Figure 5a) is assigned to the  $A_1$  mode as presented in Figure S2a. The image from top view (Figure S2a') clearly indicates that the C atoms vibrate in the radial direction of the chain. In the same manner as  $n = 3$ , the C atoms in the center (marked by the pink square) mainly vibrate, whereas those at both ends have very minor motion. In the vibrational motion of the higher wavenumber band at 739 cm<sup>-1</sup> presented in Figure S2b, however, the C atoms on both ends (marked by the blue square) vibrate with a large amplitude “along” the Rf chain. On closer inspection, the arrows on the three C atoms at each end lie in the plane involving the three C atoms. This indicates that the individually vibrating part (marked by the blue square) belongs to  $D_{2h}$ . The individually vibrating part has a motion assigned to the Raman-inactive  $B_{3u}$  mode. When the entire molecule is taken into account, however, C atoms in the two squares vibrate in the opposite direction. Therefore, the vibration mode of the entire Rf chain is assigned to the Raman-active totally symmetric  $A_1$  mode of  $D_{15}$  along the chain direction. As a result, the higher wavenumber band is thus concluded to be induced by the planar structure. The two  $\nu_s(\text{CF}_2)$  bands for  $n = 5$  are readily explained in the same fashion.

The  $A_1$  mode is IR-inactive, which readily explains the single IR band in the  $\nu_s(\text{CF}_2)$  region for  $n = 7$  as well as  $n = 3$ . As a result, the lower wavenumber bands for  $n = 3$ –7 are all explained by the  $A_1$  mode in terms of the vibration of the carbon atoms in the radial direction. The higher wavenumber band shift (indicated by the pink line in Figure 5a) with increasing  $n$  corresponds to the decreasing  $\Delta$  of the split “two” bands in Raman spectra.

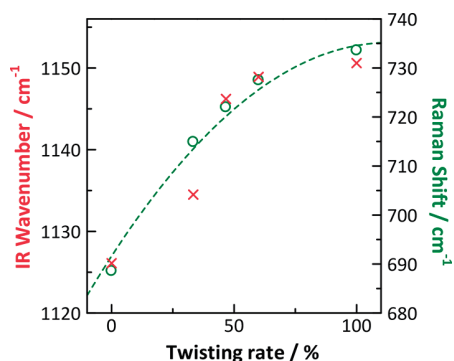
The higher wavenumber shifts of the Raman ( $A_1$ ) and IR ( $E_1$ )  $\nu_s(\text{CF}_2)$  bands are interesting, if the band positions are compared as plotted in Figure 7 against the twisting rate. The Raman band positions are presented by the green circles (see the right axis). The change is gradual along the green dashed curve, which shows a good correlation between the Raman band and the twisting rate. This indicates that the correspondence of  $n = \infty$  to 100% is reasonable, and the Rf chain of  $n = 3$  certainly has the planar structure. Since the helical structure generates a strain in the carbon skeleton, the higher peak shift can also be interpreted as an increased strain of the Rf chain as a result of an increased force constant of the Rf chain.

On the other hand, the  $\nu_s(\text{CF}_2)$  band positions of IR spectra shown in Figure 1 are plotted by the red cross (see the left axis) in Figure 7 and exhibit a similar trend to the Raman band



**Figure 6.** Calculated vibrational motions of the split two bands for  $n = 3$ : (a) 689 and (b) 766 cm<sup>-1</sup>.





**Figure 7.** IR-active (red, left axis) and Raman-active (green, right axis)  $\nu_s(\text{CF}_2)$  band positions plotted against the twisting rate.

except an apparent wavenumber jump between 33% ( $n = 5$ ) and 47% ( $n = 7$ ). On the one hand, the entire trend is similar to that of Raman, which can be explained by the representative vibrational components commonly involved in the Raman- and IR-active modes as summarized beside Figure 2c,d. On the other hand, the IR-specific apparent jump is attributed to a fundamental difference between Raman and IR spectroscopies.

The Raman bands are derived from the molecular polarizability change of the Rf chain, whereas the IR bands depend on a change of the transition dipole moment. Therefore, the IR band strongly reflects an atmosphere of a dipole. In our previous study, the aggregation property of MA-Rfn dependent on  $n$  was studied by using IR spectroscopy. The study revealed that MA-Rfn having  $n = 7$  or longer forms a close molecular packing via the strong dipole–dipole interaction, whereas those having  $n = 5$  or shorter exhibit a poor packing.<sup>2,3,30</sup> Since the strong dipole–dipole interactions make the molecules tightly aggregated only for  $n = 7$  or longer, the atmosphere about a C–F bond would largely change from  $n = 5$  to 7. In other words, the difference of the dipole’s atmosphere induces a discontinuous IR band shift between  $n = 5$  and 7. In short, IR bands of an Rf compound are influenced by not only the skeletal structure but also the packing of the Rf chain, which is a benefit of using IR spectroscopy for investigating the packing.

## SUMMARY

To reveal the Rf-compound specific IR band shift of the  $\nu_s(\text{CF}_2)$  dependent on the Rf chain length,  $n$  (number of  $\text{CF}_2$  units:  $n = 3, 5, 7$ , and 9), the skeletal vibration of the Rf chain has been investigated by using Raman spectroscopy. While the Raman-active  $\nu_s(\text{CF}_2)$  band of  $n = 9$  has a single band at ca. 730  $\text{cm}^{-1}$  as well as PTFE, the band is split into two bands for  $n = 3–7$ , and the splitting becomes larger with decreasing  $n$ . To investigate the origin of the splitting, a twisting rate of the Rf chain is introduced, which is a useful index for interpreting the conformational change with  $n$ . The band splitting width was found to have a good correlation with the twisting rate, and the variation of the width was readily attributed to the conformational change between  $D_{15}$  and  $D_{2h}$ . The “lower” wavenumber band of the split two bands in the spectrum of  $n = 3–7$  corresponds to the  $\nu_s(\text{CF}_2)$  band, which shows a similar higher wavenumber shift to the IR band. The  $\nu_s(\text{CF}_2)$  band position also has a good correlation with the twisting rate, and the mechanism of the unusual shift has been concluded to be attributed to the “strain” of the skeletal chain dependent on the chain length. A similar trend is found for the IR band position. Since the “higher” wavenumber band found in the Raman

spectra is inactive for IR spectroscopy, the reason why the IR band exhibits the unique higher wavenumber shift without a band splitting has readily been revealed.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpca.7b08940.

Calculated Raman spectra of MA-Rfn ( $n = 3, 5, 7$  and 9), vibrational images of the split two bands for  $n = 7$  (PDF)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: htakeshi@scl.kyoto-u.ac.jp. Fax: +81 774 38 3074.

### ORCID

Takeshi Hasegawa: 0000-0001-5574-9869

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by Grant-in-Aid for Scientific Research (B) (No. 23350031) and Grant-in-Aid for Young Scientists (B) (No. 17K14502) from Japan Society for the Promotion of Science, and Priority Areas (23106710) from the Ministry of Education, Science, Sports, Culture, and Technology, Japan. This work was supported by the Collaborative Research Program of Institute for Chemical Research, Kyoto Univ. (Grant No. 2012-38).

## REFERENCES

- Hasegawa, T. Understanding of the intrinsic difference between normal- and perfluoro-alkyl compounds toward total understanding of material properties. *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *627*, 64–66.
- Hasegawa, T. Physicochemical Nature of Perfluoroalkyl Compounds Induced by Fluorine. *Chem. Rec.* **2017**, *17*, 903–917.
- Hasegawa, T.; Shimoaka, T.; Shioya, N.; Morita, K.; Sonoyama, M.; Takagi, T.; Kanamori, T. Stratified Dipole-Arrays Model Accounting for Bulk Properties Specific to Perfluoroalkyl Compounds. *ChemPlusChem* **2014**, *79*, 1421–1425.
- Hasegawa, T. *Quantitative Infrared Spectroscopy for Understanding of a Condensed Matter*; Springer: Tokyo, Japan, 2017.
- Schachtschneider, J. H.; Snyder, R. G. Vibrational analysis of the  $n$ -paraffins-II. Normal co-ordinate calculations. *Spectrochim. Acta* **1963**, *19*, 117–168.
- Higgs, P. W. The Vibration Spectra of Helical Molecules: Infra-Red and Raman Selection Rules, Intensities and Approximate Frequencies. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1953**, *220*, 472–485.
- Krimm, S.; Liang, C. Y.; Sutherland, G. B. B. M. Infrared Spectra of High Polymers. II. Polyethylene. *J. Chem. Phys.* **1956**, *25* (3), 549–562.
- Snyder, R. G. Vibrational Spectra of Crystalline  $n$ -Paraffins Part I. Methylene Rocking and Wagging Modes. *J. Mol. Spectrosc.* **1960**, *4*, 411–434.
- Nielsen, J. R.; Woollett, A. H. Vibrational Spectra of Polyethylenes and Related Substances. *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 1391–1400.
- Tasumi, M.; Shimanouchi, T.; Miyazawa, T. Normal Vibrations and Force Constants of Polymethylene Chain. *J. Mol. Spectrosc.* **1962**, *9*, 261–287.
- Tasumi, M.; Krimm, S. Crystal Vibrations of Polyethylene. *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 755–766.
- Brown, R. G. Raman Spectra of Polyethylenes. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 221–225.

(13) Snyder, R. G. Interpretation of the Raman Spectrum of Polyethylene and Deuteropolyethylene. *J. Mol. Spectrosc.* **1970**, *36*, 222–231.

(14) Wilson, E. B., Jr.; Decius, J. C.; Cross, P. C. *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*; Dover: Toronto, Canada, 1955.

(15) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; Wiley: Hoboken, NJ, 2009.

(16) Krafft, M. P.; Riess, J. G. Chemistry, Physical Chemistry, and Uses of Molecular Fluorocarbon-Hydrocarbon Diblocks, Triblocks, and Related Compounds: Unique “Apolar” Components for Self-Assembled Colloid and Interface Engineering. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1714–1792.

(17) Hirakawa, S.; Takemura, T. Transitions and Phases of Polytetrafluoroethylene. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1969**, *8*, 635–641.

(18) Rabolt, J. F.; Piermarini, G.; Block, S. Raman spectroscopic evidence for conformational deformation in the high pressure phase of polytetrafluoroethylene. *J. Chem. Phys.* **1978**, *69* (6), 2872–2876.

(19) Clark, E. S. The molecular conformations of polytetrafluoroethylene: forms II and IV. *Polymer* **1999**, *40*, 4659–4665.

(20) Pádua, A. A. Torsion Energy Profiles and Force Fields Derived from Ab Initio Calculations for Simulations of Hydrocarbon-Fluorocarbon Diblocks and Perfluoroalkylbromides. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10116–10123.

(21) Koenig, J. L.; Boerio, F. J. Raman Scattering and Band Assignments in Polytetrafluoroethylene. *J. Chem. Phys.* **1969**, *50* (7), 2823–2829.

(22) Hannon, M. J.; Boerio, F. J.; Koenig, J. L. Vibrational Analysis of Polytetrafluoroethylene. *J. Chem. Phys.* **1969**, *50* (7), 2829–2836.

(23) Piseri, L.; Powell, B. M.; Dolling, G. Lattice dynamics of polytetrafluoroethylene. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58* (1), 158–171.

(24) Rabolt, J. F.; Fanconi, B. Raman Scattering from Finite Polytetrafluoroethylene Chains and a Highly Oriented TFE-HFP Copolymer Monofilament. *Macromolecules* **1978**, *11* (4), 740–745.

(25) Hasegawa, T.; Shimoaka, T.; Tanaka, Y.; Shioya, N.; Morita, K.; Sonoyama, M.; Amii, H.; Takagi, T.; Kanamori, T. An Origin of Complicated Infrared Spectra of Perfluoroalkyl Compounds Involving a Normal Alkyl Group. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 834–836.

(26) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al. *Gaussian 09*, Revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.

(27) Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.

(28) Lee, C.; Yang, W.; Parr, G. R. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *37*, 785–789.

(29) Foresman, J. B.; Frisch, A. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian*; Gaussian: Pittsburg, PA, 1995.

(30) Shimoaka, T.; Tanaka, Y.; Shioya, N.; Morita, K.; Sonoyama, M.; Amii, H.; Takagi, T.; Kanamori, T.; Hasegawa, T. Surface properties of a single perfluoroalkyl group on water surfaces studied by surface potential measurements. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *483*, 353–359.

# SCIENTIFIC REPORTS

## OPEN Critical controllability analysis of directed biological networks using efficient graph reduction

Masayuki Ishitsuka<sup>1</sup>, Tatsuya Akutsu<sup>2</sup> & Jose C. Nacher<sup>1</sup>

Network science has recently integrated key concepts from control theory and has applied them to the analysis of the controllability of complex networks. One of the proposed frameworks uses the Minimum Dominating Set (MDS) approach, which has been successfully applied to the identification of cancer-related proteins and in analyses of large-scale undirected networks, such as proteome-wide protein interaction networks. However, many real systems are better represented by directed networks. Therefore, fast algorithms are required for the application of MDS to directed networks. Here, we propose an algorithm that utilises efficient graph reduction to identify critical control nodes in large-scale directed complex networks. The algorithm is 176-fold faster than existing methods and increases the computable network size to 65,000 nodes. We then applied the developed algorithm to metabolic pathways consisting of 70 plant species encompassing major plant lineages ranging from algae to angiosperms and to signalling pathways from *C. elegans*, *D. melanogaster* and *H. sapiens*. The analysis not only identified functional pathways enriched with critical control molecules but also showed that most control categories are largely conserved across evolutionary time, from green algae and early basal plants to modern angiosperm plant lineages.

An understanding of the functional processes and mechanisms of living cells requires combined knowledge of multiple life molecules. However, these biological functions are not the result of single molecules but rather tend to emerge from the interactions among molecules. Complex diseases are not an exception; in fact, these diseases are often the result of failures in interactions and molecules that can exert effects on distant pathways<sup>1,2</sup>, and this view naturally leads to the concept of biological networks. To restore functional features or reverse a disease state, one prospective way is to apply intervention or control to the disrupted pathways and molecular processes. Since it is impossible to directly alter the states of all genes or molecules, it is needed to find a small number of nodes in a given network control of which drives the whole network to a desired state, where these kinds of nodes are called driver nodes.

Indeed, recent research has led to the development of several frameworks for this controllability problem in complex networks. Liu *et al.* employed the structural controllability framework for linear systems and showed that the minimum set of driver nodes can be found by computing the Maximum Matching (MM) in graph theory<sup>3</sup>. However, they also showed that this approach requires a large number of driver nodes in scale-free networks<sup>3</sup>. As an alternative approach, Nacher and Akutsu proposed the Minimum Dominating Set (MDS) approach<sup>4</sup>, where MDS is also a well-known concept in graph theory. They showed that the MDS approach needs a smaller fraction of nodes in scale-free networks. Since most of the observed complex networks in nature are scale-free networks and the MDS approach can cope with non-linear systems<sup>4,5</sup>, analysing the controllability of real networks using the MDS approach appears reasonable. Actually, the MDS approach has been applied to analysis of various biological networks and reported to be useful for finding important genes and molecules not only by our group but also by other groups<sup>6–19</sup>.

Although finding the MDS in a given network is known as a hard problem (NP-hard problem), the MDS can be found in reasonable CPU time in many practical cases by using Integer Linear Programming (ILP) if the network has a scale-free property. However, the MDS is not uniquely determined, that is, there might exist multiple minimum dominating sets. In order to cope with this non-uniqueness issue, the concepts of critical, intermittent and redundant nodes were applied to the MDS framework<sup>16</sup>, where these concepts were originally proposed for

<sup>1</sup>Department of Information Science, Faculty of Science, Toho University, Funabashi, 274-8510, Japan.

<sup>2</sup>Bioinformatics Center, Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, 611-0011, Japan. Correspondence and requests for materials should be addressed to J.C.N. (email: [nacher@is.sci.toho-u.ac.jp](mailto:nacher@is.sci.toho-u.ac.jp))

the MM framework<sup>20</sup>. Critical nodes are nodes included in all MDSs, whereas nodes that belong to some but not all MDSs are called intermittent, and those nodes that do not participate in any MDS are called redundant<sup>16</sup>. The computation of these control categories is very intense and requires solving the MDS problem  $n$  times, where  $n$  is the number of nodes. For undirected networks, in order to address this computational difficulty, a novel algorithm that benefits from heuristics pre-processing procedures has been proposed<sup>10</sup>. This algorithm was successfully used to investigate controllability properties by integrating a proteome-wide protein interaction network with transcriptome information.

However, many real-world networks, including metabolic pathways and signal pathways, are directed. To efficiently examine directed controllability features in these systems, we propose a new algorithm that includes heuristics to speed up the computation time and increase the computable network size. The performance of the algorithm was examined using artificial complex networks. The results showed that the algorithm expanded the computable size to 65,000 nodes and increased the computational speed 176-fold.

The significant improvement in performance obtained with the proposed algorithm allows the first directed MDS controllability analysis of large-scale directed biological networks, such as metabolic networks and signal pathways. The results provide novel insights and findings on specific functional pathways that are significantly enriched in critical control molecules and other control categories and show that most control categories are largely conserved across evolutionary time, from green algae and early basal plants to modern angiosperm plant lineages.

## Results

**Theoretical and computational analysis.** *Theoretical analyses of control categories led to an efficient MDS algorithm.* The formal definition of an MDS in a directed network is as follows: Let  $G(V, E)$  be a directed graph, where  $V$  and  $E$  are sets of nodes and directed edges, respectively. Then, each node pair  $(u, v) \in E$  denotes a directed edge from  $u$  to  $v$ . In a directed network,  $S (S \subseteq V)$  is a Dominating Set (DS) if each node in  $V$  is an element of  $S$  or has directed edge(s) from one or more elements of  $S$  to the node. If the size of  $S$  is smallest among all existing DSs, it is called an MDS. The computation of an MDS is an NP-hard problem<sup>21,22</sup>. Therefore, the development of an algorithm that can solve the problem in polynomial time is not plausible. However, we formalised the MDS problem using Integer Linear Programming (ILP), in which  $x_v = 1$  and  $x_v = 0$  indicate that node  $v$  is in an MDS and not in an MDS, respectively:

Minimise

$$\sum_{v \in V} x_v$$

subject to

$$\begin{aligned} x_v + \sum_{(u,v) \in V} x_u &\geq 1 \quad \forall v \in V, \\ x_v &\in \{0, 1\} \quad \forall v \in V. \end{aligned} \quad (1)$$

Here, by solving the ILP (Eq. 1), an MDS is given by the set  $\{v | x_v = 1\}$ .

It should be noted that an MDS satisfies the structural controllability condition, as demonstrated in Theorem 1 in our previous work<sup>4</sup>. However, this computational approach has some problems. First, the solution for a given MDS problem is not unique, which means that multiple node configurations might have the same minimum node size but contain different nodes. This problem is particularly serious when analysing real data. Previous studies defined control categories (critical, intermittent and redundant) to address this issue in both MM and MDS approaches<sup>16,20</sup>. A node is critical if it belongs to all MDS solutions. A node is considered intermittent if it belongs to at least one but not all MDS solutions, and a node is redundant if it does not belong to any MDS configuration. To identify these control categories, particularly the critical set of nodes, algorithms for undirected and directed networks have been proposed<sup>16</sup>. These algorithms successfully identify the control categories in complex networks. However, the network size that can be handled by these algorithms is limited to a few thousand nodes at most, and the computational time is not fast because the MDS problem needs to be solved  $n$  times, where  $n$  is the number of nodes. Therefore, pre-processing steps inspired by theoretical advances are necessary for the efficient computation of large networks consisting of tens of thousands of nodes.

Here, we present a new algorithm that computes controllability categories in directed networks using the MDS approach combined with efficient graph reduction techniques. The main novelty of the proposed method is the incorporation of heuristics in a pre-processing step to significantly improve the computation efficiency in terms of both computable size and computational speed. The details of the algorithm are shown in the Methods section. This manuscript also describes theoretical results obtained using the graph reduction process.

First, we invoke two important propositions for controllability in directed networks<sup>16</sup>:

Proposition 2.3 If  $\nu$  is a node with indegree 0,  $\nu$  is a critical node.

Proposition 2.4 If  $\nu$  is a node with at least two directed edges to nodes with outdegree 0 and indegree 1,  $\nu$  is a critical node.

These two propositions are related to the identification of critical nodes. However, a large fraction of redundant nodes could also be predetermined based on the following new proposition:

Proposition 1: If  $\nu$  is a node with outdegree 0 and has an incoming link from a critical node, then  $\nu$  is a redundant node.

The combination of these three propositions led to the design of an efficient algorithm for the computation of control categories in large directed complex networks (see the Methods section). The operations performed by the

algorithm are illustrated in Fig. 1, and an example of the classification of nodes in real metabolic and signalling pathway networks into control categories is shown in Fig. 2.

**Computational experiments using artificial networks.** To assess the performance of the algorithm, we constructed scale-free networks of different sizes, ranging from 500 to 65,000 nodes, with a degree distribution that follows a power law  $k^{-\gamma}$ . We also investigated the performance of the proposed algorithm when varying two topological parameters, such as the degree exponent  $\gamma$  and the average degree  $\langle k \rangle$ . First, for each parameter pair, ten undirected scale-free networks were constructed using the Havel–Hakimi algorithm with random (Monte-Carlo) edge swaps (HMC model)<sup>23</sup>. The direction for each undirected link was then randomly selected, leading to the generation of directed networks with the same incoming and outgoing degree exponents  $\gamma_{in} = \gamma_{out}$ . This procedure was repeated ten times, yielding a total of 100 networks for each data point. Figure 3(a–c) shows the average results obtained with the algorithm. The specific degree exponents examined were  $\gamma_{in} = \gamma_{out} = 2.2, 2.4, 2.6, 2.8,$  and  $3.0$ , and the average degree values were  $\langle k \rangle = 2, 2.5$  and  $3$ . Compared with our previous algorithm (black line), the proposed method (red line) increased the computation speed 176-fold, as determined using the computational time for  $N = 4,500$  nodes with  $\langle k \rangle = 2$  as a reference. For a network size of  $N = 7,000$ , the computation speed was 156-fold faster than that of existing algorithms. Moreover, the computable network size was expanded to 65,000 nodes for some topologies. In general, we observed that increasing the average degree  $\langle k \rangle$  from 2 to 3 increased the computational time (Fig. 3(a–c)) because the density of the edges increased, complicating the solution of the MDS. In contrast, scale-free networks with lower degree exponents were solved faster, suggesting the existence of high-degree nodes.

Although our new method significantly expanded the size of networks for which the critical, intermittent, and redundant nodes can be obtained, the MDS problem is NP-hard and thus exponential time is still needed in the worst case. Indeed, the log-log plots (see Fig. 3) suggest this tendency because if the computation time were polynomial, the curves would be almost straight. Therefore, it is reasonable that there exists some limit on the size of available networks. However, if much faster ILP solvers are developed in the future, larger networks might be handled. Since ILP solvers have been continuously improved, we can expect such improvements. Furthermore, when  $\gamma_{in} = \gamma_{out} = 2.2$  is small, our method could compute the critical, intermittent, and redundant nodes for large networks with 65,000 nodes.

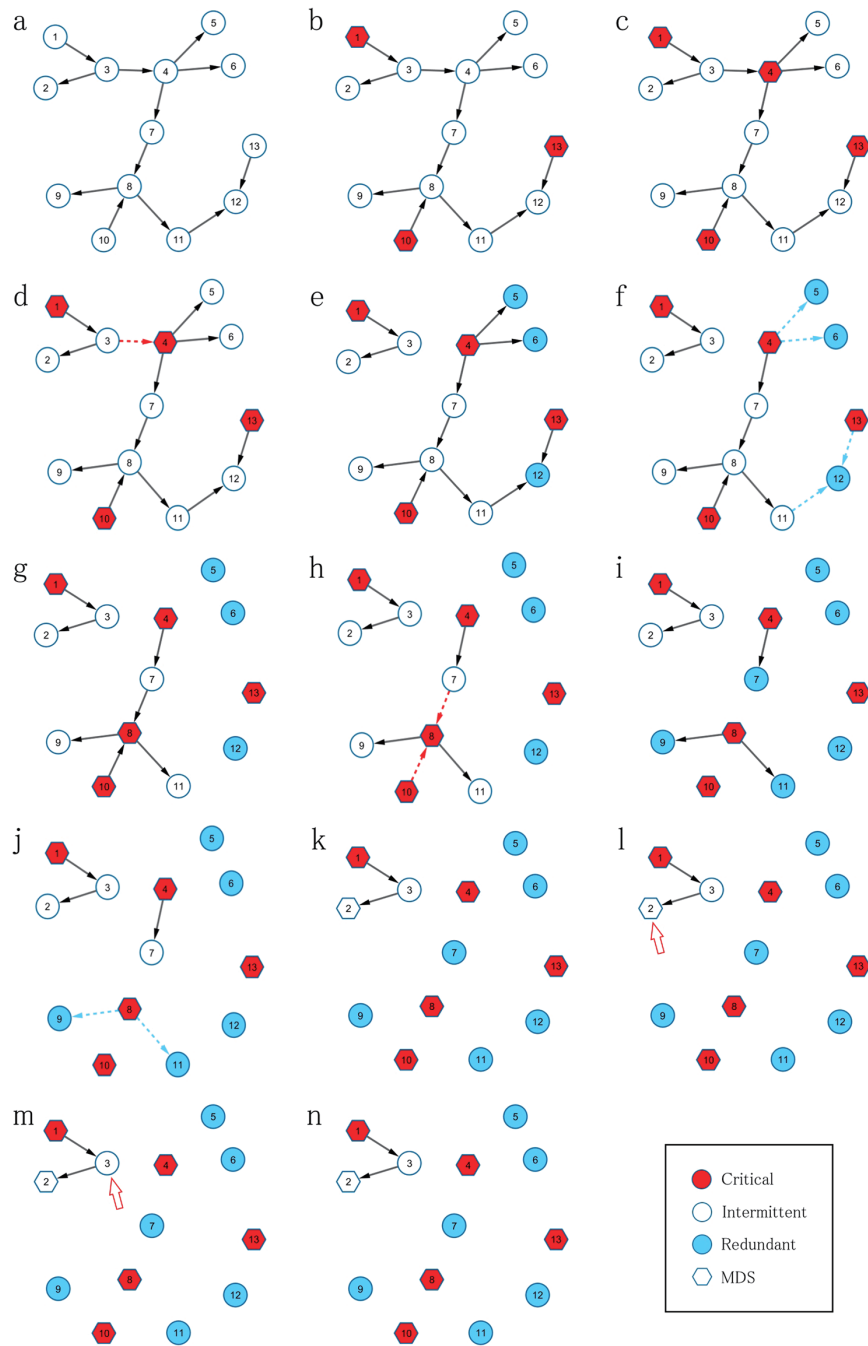
**Analysis of directed biological networks.** In this study, we applied the proposed efficient MDS algorithm to directed biological networks such as metabolic and signalling pathways. For metabolic networks, we used the latest update of the Plant Metabolic Network Database (PMND)<sup>24</sup>, which includes 70 plant species classified into the following four major groups in the green plant lineage (with the number of species in each lineage shown in parentheses): green algae (6), early land plants (2) and angiosperms, which are further subdivided into monocots (17) and eudicots (45)<sup>25</sup>. The analysis was performed using an enzyme/reaction-centric network assembled from the full metabolic pathways. The number of plants included in each main evolutionary group is shown in Table S1.

In addition, we assembled networks downloaded from the SignaLink 2.0 database corresponding to signalling pathways from three organisms, namely, *C. elegans*, *D. melanogaster* and *H. sapiens*<sup>26</sup>. The statistics for the constructed signal networks are shown in Table S2. The signal proteins in these pathways are classified into seven major pathways that contain all main developmental signalling mechanisms, namely, the Notch, NHR (nuclear hormone receptor), RTK (including EGF/MAPK and IGF/insulin), TGF- $\beta$ , Wnt, Hedgehog and JAK/STAT pathways.

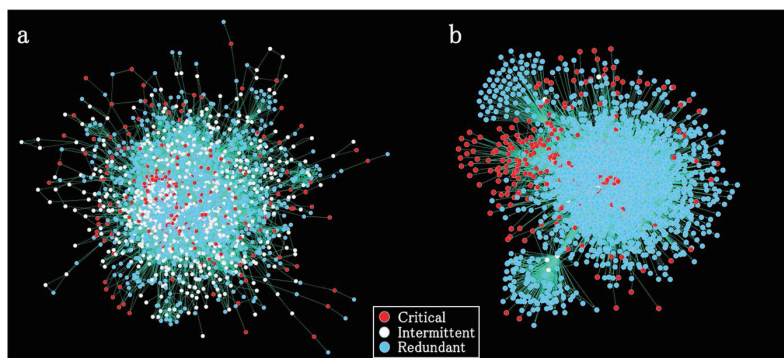
#### Fraction and enrichment of control categories for each functional metabolic reaction class.

The algorithm was able to identify the controllability categories for each analysed metabolic network. The fraction of metabolic reactions in each control category computed for all plant species in each major evolutionary group and classified into specific functional classes of enzymes showed a heterogeneous distribution. Specifically, some pathways contained a larger fraction of critical nodes (e.g., detoxification), whereas other pathways were largely depleted of critical controllers (e.g., energy metabolism and intermediate metabolism; see Fig. 4). This tendency was largely conserved across evolutionary groups, from green algae to eudicots. However, there are some exceptions, such as specialised metabolism; for this pathway, a large fraction of critical nodes was identified in green algae, but this fraction progressively decreased over evolutionary time. In general, for all examined functional classes, the smallest and largest fractions of nodes corresponded to the critical and redundant nodes, respectively.

We then computed the enrichment or depletion of metabolic reactions associated with each control category and further classified these into functional pathways in each lineage-specific group. The results, which are shown in Fig. 5, indicated that the enrichment of controllability categories for functional classes of enzymes was largely conserved across major plant lineages from algae to angiosperms. However, some tendencies regarding the enrichment and depletion of control categories in each functional class were observed. For example, energy metabolism was largely depleted of critical controllers, whereas the detoxification pathway was largely enriched with critical controllers. Moreover, specialised metabolism also showed positive enrichment encompassing all major plant lineages. The highest enrichment of the redundant control category was also observed in energy metabolism. In contrast, nucleotide metabolism was found to be largely enriched with intermittent controllers. The statistical significance of each enrichment, which was assessed by computing the corresponding two-tailed p-value using Fisher's exact test (see the Methods section for details), is shown in the figure. Furthermore, the fractions of nodes classified into each control category for each analysed plant species are shown in the Supplementary Information (Figs S1–S2). We observed that the fractions were conserved not only within each



**Figure 1.** Illustration of the steps in the fast MDS algorithm. This graphical illustration follows the algorithm description shown in the Methods section. **(a)** Consider a directed graph of 13 nodes. **(b)** The application of proposition 2.3 to each node identifies a preliminary set of critical nodes. **(c)** Proposition 2.4 is then applied to each remaining unclassified node. **(d)** The incoming links to the newly identified critical node are deleted. **(e)** The application of proposition 1 to unclassified nodes leads to the identification of redundant nodes. **(f)** The incoming links to the newly identified redundant nodes are deleted. **(g–k)** Because links were deleted in previous steps, propositions 2.4 and 1 are re-applied to delete additional links. **(l)** ILP is used to find an MDS in the reduced graph, and the critical algorithmic procedure is applied to each node that belongs to the MDS and that has not already been identified as critical to determine its critical role. **(m)** The redundant algorithmic procedure is applied to each node that does not belong to the MDS to determine its redundant role. Both remaining nodes (2 and 3) are classified as intermittent.



**Figure 2.** Network visualisation showing the classification of the nodes in a real plant metabolic network of *A. thaliana* (a) and in a signal network of *H. sapiens* (b) into control categories.

major plant lineage but also across evolutionary time. The analysis of the enrichment of control categories across functional classes for each individual plant species is shown in the Supplementary Information (Figs S3–S11).

**Fraction and enrichment of control categories of proteins in signal networks and their functional pathways.** To further apply the proposed algorithm to real biological systems, we assembled networks downloaded from the SignaLink 2.0 database corresponding to signalling pathways from three organisms, specifically, *C. elegans*, *D. melanogaster* and *H. sapiens*, and then analysed these three networks in our study. First, we assembled signalling interactions representing experimentally verified physical interactions between molecules that have been classified as (1) directed protein-protein interactions and (2) transcriptional interactions. The latter represents physical protein-DNA binding interactions predicted based on promoter-gene data. Moreover, (3) a combined dataset consisting of both sets of collected data was also prepared.

The fraction of control categories was then computed for each of the assembled networks for the three organisms. The results show that for all three signalling networks, the fraction of critical nodes decreased with increasing organism complexity, i.e., from *C. elegans* to *H. sapiens* (see Fig. 6). Second, the fraction of critical nodes was similar to that of redundant nodes in directed PPI networks. However, a striking difference was observed in the fraction of intermittent nodes. The results of the combined networks showed that the intermittent nodes constituted the smallest fraction in all of the organisms, particularly *H. sapiens* (Fig. 6). This finding highlights the structural differences between metabolic pathways and signalling networks.

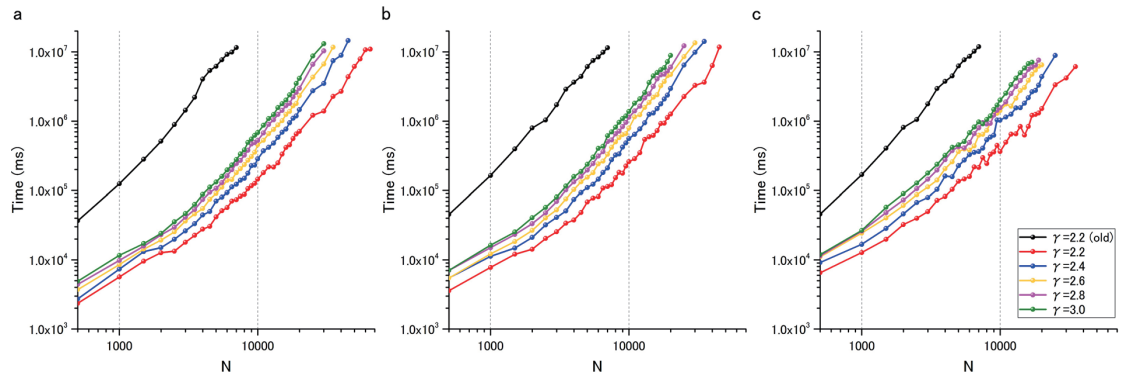
The subsequent enrichment analysis of each major functional pathway showed that most of the pathways were depleted of critical nodes (see Fig. 7), and this finding was obtained due to the existence of few star-type protein hubs, which perform critical roles connecting and controlling multiple molecules (see Fig. 2). An exception was found for the NHR pathway, which showed an enrichment of critical control nodes. The fraction of intermittent nodes was largely enriched in several signalling pathways related to the transcriptional networks of *D. melanogaster* and *H. sapiens*. The Hedgehog and NHR pathways showed the greatest enrichment of intermittent nodes in the combined network. The statistical significance, which was determined based on the two-tailed p-value computed using Fischer's exact test, is shown in the figure.

## Discussion

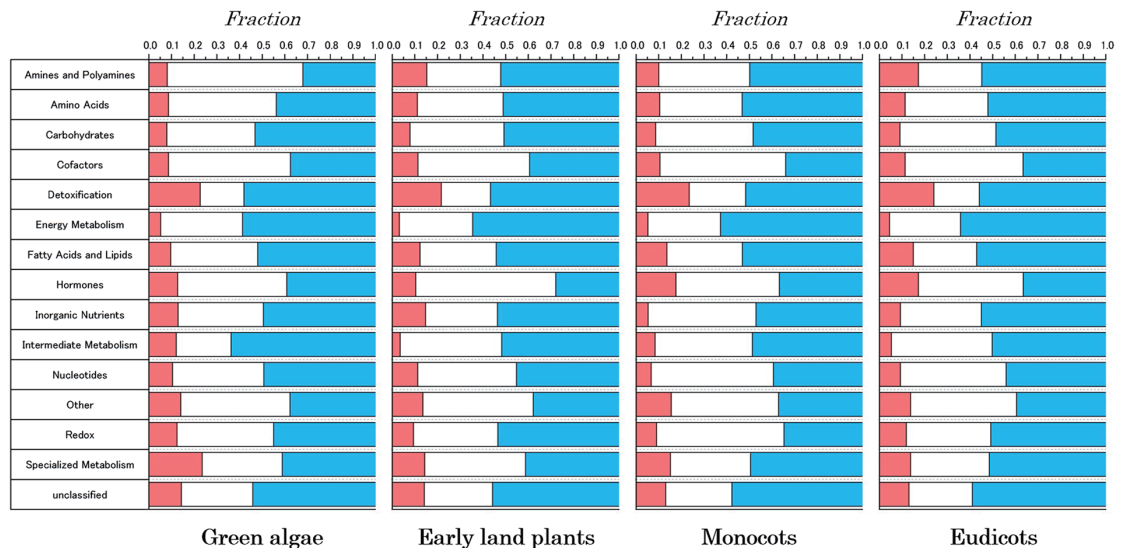
In this work, we propose an efficient algorithm for analysing controllability in directed biological networks using the MDS approach. The existing algorithms require solving the MDS problem  $n$  times, where  $n$  is the number of nodes<sup>16</sup>, which makes the application of existing algorithms to large and dense biological networks unpractical. In contrast, the proposed algorithm performs efficient graph reduction in a pre-processing step, which aids the identification of a large fraction of critical and redundant controllers and results in a notable simplification of the network. The resulting network is therefore smaller, making it easier to detect the remaining unclassified nodes.

The computational results obtained using artificially constructed scale-free directed networks showed that the proposed algorithm solves the control category problem at a speed up to 176-fold faster than that achieved with existing algorithms. More importantly, the algorithm is able to solve networks consisting of up to 65,000 nodes, indicating that it is suitable for the analysis of genome-scale biological networks.

The algorithm was applied to directed biological networks, such as metabolic pathways and signalling pathways. The analysis of the results revealed that although most control categories are largely conserved across evolutionary time, from green algae and early plants to modern angiosperm plant lineages, some specific metabolic functions tend to have more critical nodes than others. Therefore, we were able to associate biological functions to certain control categories. For example, detoxification reaction classes show a high enrichment of critical nodes. In addition, the detoxification pathway contains a class of proteins and enzymes specialised in degradation and/or elimination of endogenous and exogenous toxins<sup>27</sup>, and the concentration of these enzymes represents a response to an increase of toxin stimulation. Our analysis showed that these enzymes perform structural control functions in the network. In contrast, the genes associated with specialised metabolism encode enzymes that reflect evolutionary mutations that occurred in response to specific environmental changes<sup>28,29</sup>. Our results show that a significant fraction of the enzymes in the specific functional category also participates in critical network control.



**Figure 3.** Results from the application of the MDS algorithm to artificially generated complex networks. The figure shows the computational time as a function of the network size  $N$  for scale-free networks with the following average degrees on log-log scale: (a)  $\langle k \rangle = 2$ , (b)  $\langle k \rangle = 2.5$  and (c)  $\langle k \rangle = 3.0$ . The results for networks with different degree exponents from  $\gamma = 2.2$  to  $\gamma = 3.0$  are shown in each figure. The colour legend for these values is shown in Fig. 3(c). Note that  $\gamma$  refers to  $\gamma_{in} = \gamma_{out}$  because only directed scale-free networks were considered.

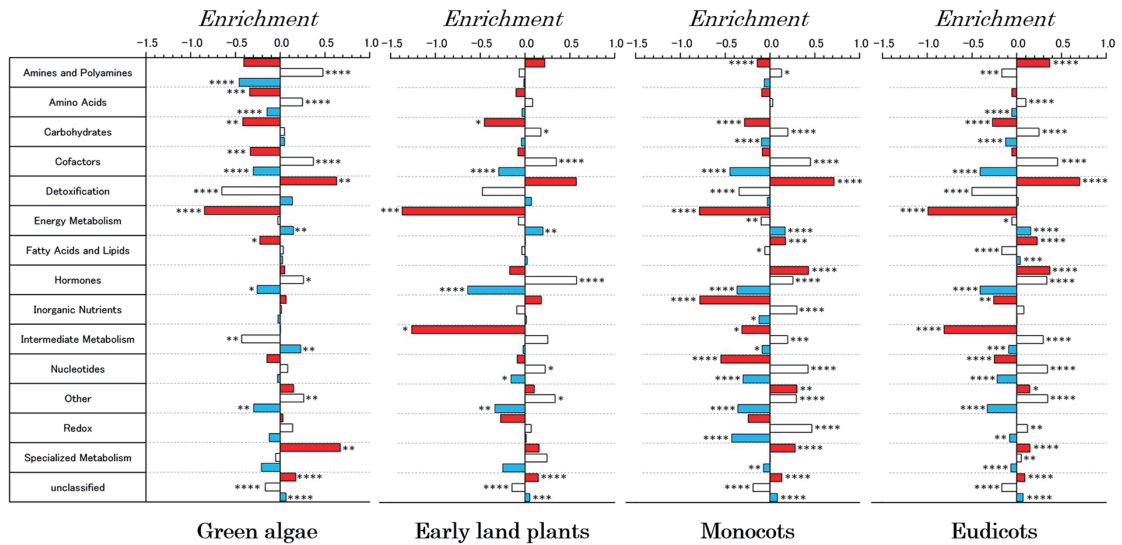


**Figure 4.** Fraction of enzymes in each control category computed for all plant species in each major evolutionary group and classified into specific functional classes of enzymes. The red fraction indicates the critical nodes, the white fraction denotes the intermittent nodes, and the blue fraction denotes the redundant nodes.

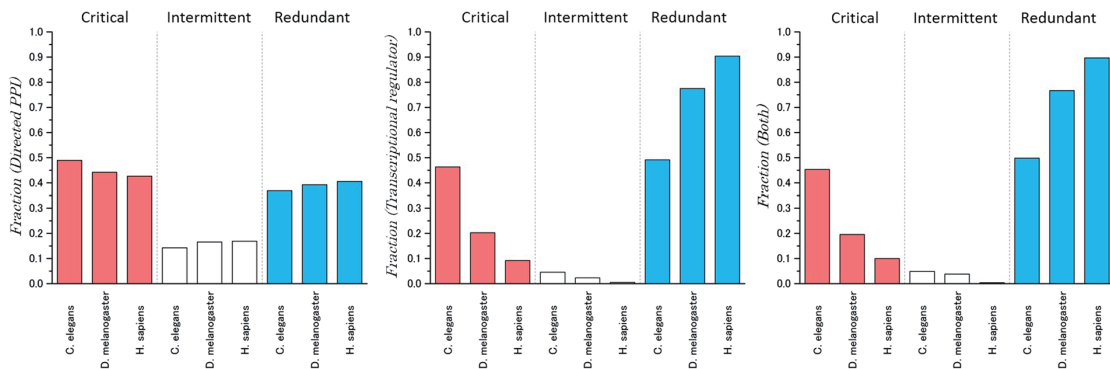
Signalling pathways show a unique network control category distribution. In fact, as shown in Fig. 6, signalling pathways include a small fraction of intermittent nodes, and this is a consequence of the structural differences between metabolic and signal networks. Among the functional pathways, the NHR pathway showed a conserved enrichment of critical control proteins (Fig. 7). Signal proteins associated with the NHR pathway represent a class of ligand-activated proteins that perform on-off transcriptional switches when bound to specific DNA sequences within the cell nucleus. These functional switches play roles in the control of the development, growth and differentiation of skin, bone and behavioural areas in the brain, the determination of sex, the continual regulation of reproductive tissues, and the regulation of cell metabolism.

We believe that analysing the controllability of biological networks is a useful technique for identifying critical control-related molecules associated with not only specific biological functions but also human disorders. In future, we encourage further studies on the identification of critical disease-related proteins in directed biological networks.





**Figure 5.** Enrichment or depletion of metabolic enzymes associated with each control category and further classified into functional pathways in each lineage-specific group. The statistical significance was analysed using Fischer’s exact test, and the corresponding two-tailed p-value is shown next to each pathway with the following notations: \* $p \leq 0.05$ , \*\* $p \leq 0.01$ , \*\*\* $p \leq 0.001$ , and \*\*\*\* $p \leq 0.0001$ . The colours provide the same information as in Fig. 4.

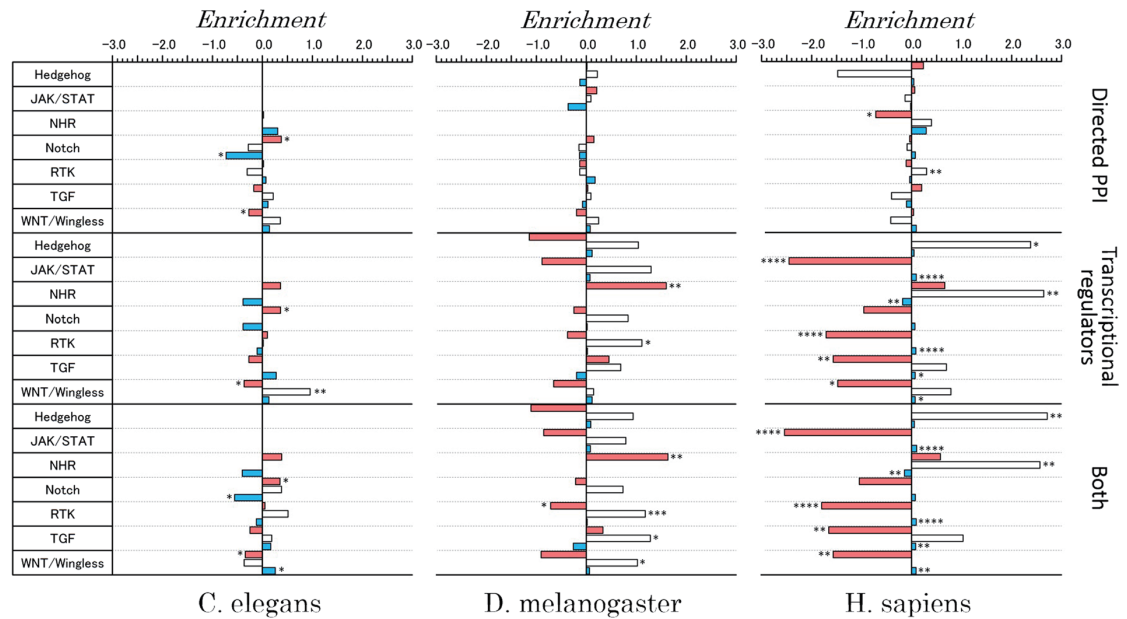


**Figure 6.** Classification of proteins in all analysed signalling networks of the three organisms into control categories. The colours provide the same information as in Fig. 4.

**Methods**

**Datasets.** The data used in this study correspond to metabolic pathways of 70 plant species downloaded from the Plant Metabolic Network Database version 16.0. These species were classified into major plant lineages as follows: six species correspond to green algae, two species are early land plants, 17 species are monocots, and 45 species are eudicots<sup>25</sup>. The analysis was performed using an enzyme/reaction-centric network assembled from the full metabolic pathways. The bipartite network is therefore transformed into a unipartite network in which nodes corresponds to the enzymes. The statistics for the assembled networks are shown in Table S1 in the Supplementary Information (SI). The analysed signalling pathways of directed protein-protein and transcriptional interactions corresponded to those from three organisms, namely, *C. elegans*, *D. melanogaster* and *H. sapiens*<sup>26</sup>. The data were collected from the SignaLink 2.0 database. The statistics for the signalling pathway networks are shown in Table S2 in the SI.

**Algorithm for the efficient computation of critical and redundant dominating subsets in directed complex networks.** The combination of the propositions introduced in the Results section led to the development of the following algorithm for the efficient computation of control categories in large directed complex networks (see Fig. 1 for an illustration of the algorithm steps):



**Figure 7.** Enrichment or depletion of proteins associated with each control category and further classified into functional signalling pathways in each organism. The statistical significance was analysed using Fischer's exact test, and the corresponding two-tailed p-value is shown next to each pathway with the following notations: \* $p \leq 0.05$ , \*\* $p \leq 0.01$ , \*\*\* $p \leq 0.001$ , and \*\*\*\* $p \leq 0.0001$ . The colours denote the same information as in Fig. 4.

1. The critical proposition 2.3 is applied to each node.
2. The critical proposition 2.4 is applied to each unclassified node, and the incoming links to the newly identified critical nodes are deleted.
3. The redundant proposition 1 is applied to each unclassified node, and the incoming links to the newly identified redundant nodes are deleted.
4. If Steps 2 and 3 involved the deletion of one or more links, propositions 2.4 and 1 in Steps 2 and 3, respectively, are re-applied.
5. The simplified MDS problem for the resulting network is applied after adding information obtained from Steps 1~4 into the ILP.
6. After an MDS solution is obtained, the control category algorithm for critical and redundant roles is applied to classify the remaining nodes as follows:
  - 6.1 The critical algorithmic procedure is applied to each node that belongs to the MDS<sup>16</sup> and has not already been identified as critical to determine its critical role.
  - 6.2 The redundant algorithmic procedure is applied to each node that does not belong to the MDS<sup>16</sup> to determine its redundant role.

For artificial network analysis, the formalised Integer Linear Programming (ILP) problem was solved using the GNU Linear Programming Solver (glpsol). For data analysis, the ILP problem was solved using the IBM ILOG CPLEX Optimiser package version 12.0.

**Enrichment analysis.** To assess the extent to which each control category is present in each metabolic and signalling pathway, we used the following enrichment factor. We first computed the fraction of enzymes or proteins identified for a given control category (S) and existing in a given enzyme functional class or pathway (P)  $N_S^P$  divided by the total number of enzymes or proteins identified for the given category (S)  $N_S$ , yielding  $f_S^P = N_S^P/N_S$ . We then calculated the fraction of enzymes or proteins that are located in a given enzyme functional class or pathway  $N^P$  divided by the total number of nodes (enzymes or proteins)  $N$  in a given metabolic network or signal network, i.e.,  $f^P = N^P/N$ . The enrichment factor for a control category (S) in a given pathway (P) was then computed as  $E_S^P = \ln(f_S^P/f^P)$ . We then defined a contingency table and evaluated the statistical significance of the enrichment or depletion of the identified critical, intermitted and redundant enzymes or proteins in each functional class or pathway using Fisher's exact test. The two-tailed exact p-values are denoted in each figure using the following notations: \* $p \leq 0.05$ , \*\* $p \leq 0.01$ , \*\*\* $p \leq 0.001$ , and \*\*\*\* $p \leq 0.0001$ .

In the analysis of signalling networks, only one organism was included in each enrichment computation. The computation of the enrichment of a control category (S) in a given enzyme functional class or pathway (P) for all organisms included in a major plant lineage involved  $N_S^P$ ,  $N_S$ ,  $N^P$ , and  $N$ , where each variable has the same meaning as defined above but aggregates the total number of counts observed in each major lineage.

**Data Availability.** The metabolic pathways were downloaded from the publicly available Plant Metabolic Network Database Version 12.0 (PMN) [www.plantcyc.org](http://www.plantcyc.org). The signal pathways were downloaded from the publicly available SignalLink 2.0 Database <http://signalink.org/>. We did not perform biological experiments, therefore, we did not generate any new biological dataset in this study. All the computational results are presented in figures and included in this manuscript and in the Supplementary Information that accompanies this paper.

## References

- Barabási, A.-L., Gulbahce, N. & Loscalzo, J. Network Medicine: A Network-based Approach to Human Disease. *Nat Rev Genet.* **12**(1), 56–68 (2011).
- Csermely, P., Korcsmáros, T., Kiss, H. J. M., London, G. & Nussinov, R. Structure and dynamics of biological networks: a novel paradigm of drug discovery. A comprehensive review. *Pharmacol. Therap.* **138**, 333–408 (2013).
- Liu, Y.-Y., Slotine, J.-J. & Barabási, A.-L. Controllability of complex networks. *Nature* **473**, 167–173 (2011).
- Nacher, J. C. & Akutsu, T. Dominating scale-free networks with variable scaling exponent: heterogeneous networks are not difficult to control. *New Journal of Physics* **14**, 073005 (2012).
- Nacher, J. C. & Akutsu, T. Structural controllability of unidirectional bipartite networks. *Sci. Rep.* **3**, 1647 (2013).
- Wuchty, S. Controllability in protein interaction networks. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111**, 7156–7160 (2014).
- Sun, P. G. Co-controllability of drug-disease-gene network. *New J. Phys.* **17**, 085009 (2015).
- Khuri, S. & Wuchty, S. Essentiality and centrality in protein interaction networks. *BMC Bioinformatics* **16**, 109 (2015).
- Zhang, X.-F., Ou-Yang, L., Zhu, Y., Wu, M.-Y. & Dai, D.-Q. Determining minimum set of driver nodes in protein-protein interaction networks. *BMC Bioinformatics* **16**, 146 (2015).
- Ishitsuka, M., Akutsu, T. & Nacher, J. C. Critical controllability in proteome-wide protein interaction network integrating transcriptome. *Sci Rep.* **6**, 23541 (2016).
- Zhang, X.-F. *et al.* Comparative analysis of housekeeping and tissue-specific driver nodes in human protein interaction networks. *BMC Bioinformatics* **17**, 358 (2016).
- Nacher, J. C. & Akutsu, T. Minimum dominating set-based Methods for Analyzing Biological Networks. *Methods* **102**, 57–63 (2016).
- Vázquez, A. Optimal drug combinations and minimal hitting sets. *BMC Systems Biology* **3**, 81 (2009).
- Milenkovic, T., Memisevic, V., Bonato, A. & Przulj, N. Dominating biological networks. *PLoS One* **6**(8), e23016 (2011).
- Molnár, F., Sreenivasan, S., Szymanski, B. K. & Korniss, G. Minimum dominating sets in scale-free network ensembles. *Scientific Reports* **3**, 1736 (2013).
- Nacher, J. C. & Akutsu, T. Analysis of critical and redundant nodes in controlling directed and undirected complex networks using dominating sets. *Journal of Complex Networks* **2**, 394–412 (2014).
- Sun, P. G. Controllability and modularity of complex networks. *Information Sciences* **325**, 20–32 (2015).
- Nacher, J. C. & Akutsu, T. Structurally robust control of complex networks. *Physical Review E* **91**, 012826 (2015).
- Hou, W., Tamura, T., Ching, W.-K. & Akutsu, T. Finding and analyzing the minimum set of driver nodes in control of Boolean networks. *Adv. Complex Syst.* **19**, 1650006 (2016).
- Jia, T. *et al.* Emergence of bimodality in controlling complex networks. *Nature Communications* **4**, 2002 (2013).
- Johnson, D. S. Approximation algorithms for combinatorial problems. *Journal of Computer and System Sciences* **9**, 256–278 (1974).
- Haynes, T. W., Hedetniemi, S. T. & Slater, P. J. Fundamentals of Domination in graphs (Chapman and Hall/CRC Pure Applied Mathematics, New York, 1998).
- Viger, F. & Latapy, M. Efficient and simple generation of random simple connected graphs with prescribed degree sequence. *Proceedings of the 11th International Computing and Combinatorics Conference (COCOON'05)*, pp. 440–449 (2005).
- Chae, L., Kim, T., Nilo-Poyanco, R. & Rhee, S. Y. Genomic Signatures of Specialized Metabolism in Plants. *Science* **344**(6183), 510–513 (2014).
- Rhee, S. Y. Plant Metabolic Network Database Version 12.0 (PMN) [www.plantcyc.org](http://www.plantcyc.org), (2017) Date of access: 15/05/2017.
- Fazekas, D. *et al.* SignalLink 2—a signaling pathway resource with multi-layered regulatory networks. *BMC Systems Biology* **7**, 7 (2013).
- Yang, Z. *et al.* DetoxiProt: an integrated database for detoxification proteins *BMC Genomics* **12**(3) (2011).
- Ehrlich, P. R. & Raven, P. H. Butterflies and plants: a study in coevolution. *Evolution* **18**, 586–608 (1964).
- Wink, M. Biochemistry of Plant Secondary Metabolism (Wiley-Blackwell, Chichester, UK, 2010).

## Acknowledgements

J.C.N. was partially supported by MEXT, Japan (Grant-in-Aid 25330351). T.A. was partially supported by MEXT, Japan (Grant-in-Aid 26540125) and (Grant-in-Aid 26240034), respectively. This work was also supported in part by research collaboration projects of the Institute for Chemical Research, Kyoto University.

## Author Contributions

M.I. and J.C.N. conducted the principal research. M.I. analysed the empirical data, implemented the algorithms and prepared the figures. J.C.N. designed the research and prepared the manuscript. T.A. contributed to the theoretical discussion and data analysis interpretation. M.I., T.A. and J.C.N. reviewed the manuscript.

## Additional Information

**Supplementary information** accompanies this paper at <https://doi.org/10.1038/s41598-017-14334-8>.

**Competing Interests:** The authors declare that they have no competing interests.

**Publisher's note:** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Open Access** This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2017



## 4. 參考資料



京都大学化学研究所  
化学関連分野の深化・連携を基軸とする先端・学際研究拠点  
平成29年度共同利用・共同研究公募要領

京都大学化学研究所は、「化学に関する特殊事項の学理及び応用の研究を掌る」ために、化学を中心とする分野で基礎研究に重点を置いた先端研究に邁進してまいりました。平成22～27年度の期間には、化学研究所の活性を基盤とする「化学関連分野の深化・連携を基軸とする先端・学際研究拠点」として国内外の化学関連分野の研究者との共同利用・共同研究を推し進めてまいりました。この第一期拠点活動の成果に対して、有り難いことに平成27年度の文部科学省拠点期末評価ではS評価を頂きました。これを受けて、平成28年度からの第二期拠点活動においては、多様でグローバルな化学分野の共同研究を一層強力に推進すべく、さらなる事業展開を図っております。

つきましては、化学に関わる分野でご活躍の皆様のご意見・ご要望を尊重しつつ、世界の化学の基礎・応用研究を皆様とともに一層推進することを念頭に置き、下記の要領で平成29年度の拠点共同利用・共同研究の課題公募をさせて頂きたく存じます。

この公募に当たりましては、分野選択型（計画研究型）、課題提案型、連携・融合促進型および施設・機器利用型の四つに分けて研究課題を募集いたします。これらの課題の実施に際しては当研究所の専任教員または客員教員との共同研究を基調といたしますが、いずれの課題でも後述の共通設備・機器・資料等のご利用が可能です。なお、各課題とも、海外研究者を研究協力者に含めての国際共同研究も実施可能です。これらの点も勘案いただき、本公募要領の詳細について十分ご確認の上、期日（平成29年1月23日）までにご申請下さいますようお願いいたします。

京都大学化学研究所

所長 時任宣博

共同研究ステーション長 寺西利治

## 1. 研究期間

1年間（平成29年4月1日から平成30年3月31日まで）。

## 2. 研究課題分類

下記のような分類（型）ごとに研究課題を募集いたします。いずれの課題についても、分類ないし分野の担当者もしくは当研究所で対応する共同研究者にご一報の上、ご申請下さい。また、研究経費に関しては、p.3の表をご覧ください。

### 2-1. 分野選択型（計画研究型）研究課題

分野選択型（計画研究型）研究課題は、あらかじめ設定された分野に関して化学研究所内の研究者と共同で遂行する課題です。平成29年度は下記の5分野について課題を公募いたします。5分野を合わせて、萌芽的な課題と発展的な課題をそれぞれ20件程度、採択の予定です。

ビーム科学分野（担当者：阪部 周二；sakabe@laser.kuicr.kyoto-u.ac.jp）

基本テーマ：先進量子ビームの応用とその複合も含む新たな分析手法の創出

趣旨：レーザー、X線、電子線、イオンビームなどの量子ビームを高度に制御し、先端的研究手段として確立すると共にこれらを複合的に用いて、単一の手法では検出不能な超高速化学過程や極微細領域での物理化学的変化などの詳細を明らかにすることを目指します。また、超短パルス等により高度な量子ビームの開発・制御技術の確立とこれを用いた新たな分析手法の創出も目指します。

元素科学分野（担当者：中村 正治；masaharu@scl.kyoto-u.ac.jp）

基本テーマ：元素科学に基づく物質創製・機能探索

趣旨：元素の性質を精査・理解し新たな特性を引き出し、この特性をもとに優れた機能を有する新物質の創製を推進します。物質の機能が構成元素の特性を相乗的に反映して発現することに着目



し、この発現機構を明らかとし、望みの機能を合目的に得るための分子・元素科学的方法論の確立も目指します。

**バイオ情報学分野**（担当者：緒方 博之；ogata@kuicr.kyoto-u.ac.jp）

基本テーマ：バイオ情報を含む複合情報の融合解析

趣旨：ゲノムやメタゲノムに代表される最新バイオ情報に立脚して、バイオ情報がいかに生体内や自然環境における化学現象と関わっているかを明らかにし、生命システムについての化学的理解の深化を図ります。さらに、その成果を応用して、ゲノム創薬やパーソナライズド医療などへの展開も目指します。

**物質合成分野**（担当者：村田 靖次郎；yasujiro@scl.kyoto-u.ac.jp）

基本テーマ：複合機能材料の戦略的創製

趣旨：異種材料のハイブリッド化・複合化ならびにナノサイズ化に重点を置き、新規な機能をもつ新世代材料の創製を目指すとともに、生体の認識、応答、反応などの諸機能を担う例えば生体膜等も複合機能材料と捉え、機能物質と生命現象の化学的相関の解明も目指します。

**現象解析分野**（担当者：寺西 利治；teranisi@scl.kyoto-u.ac.jp）

基本テーマ：複合測定に基づく物質解析

趣旨：化学を基盤とする多種の分光学的手法・解析的手法を複合的に駆使して、天然および人工物質の構造・性質を分子レベルから巨視的レベルまで階層的に理解・記述することを目指し、一方、その結果を還元することによって新たな物質科学の枠組みを構築する取組みも目指します。

**2-2. 課題提案型研究課題**（担当者：梶 弘典；kaji@scl.kyoto-u.ac.jp）

課題提案型研究課題は、前項1で設定した一つの分野に留まらない分野、あるいはそれ以外の分野について、化学関連分野の研究者から自由にご提案いただく課題です。萌芽的な課題と発展的な課題を、それぞれ20件程度、採択の予定です。新分野の開拓につながるような課題を特に歓迎いたします。なお、緊急性・重要性が極めて高いと判断した課題については、前記の応募期日にかかわらず、直ちに採択することもあります。

**2-3. 連携・融合促進型研究課題**（担当者：渡辺 宏；hiroshi@scl.kyoto-u.ac.jp）

連携・融合促進型研究課題は、化学関連分野における国内外の研究連携の強化を主目的とする共同研究課題です。国外も念頭に置く場合は、化学研究所の部局間国際学術交流締結先（[http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/sites/international\\_exchange/agreement/](http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/sites/international_exchange/agreement/) 参照）との共同研究を開始する場を求めていただくことも可能です。また、この目的に沿った研究集会の開催も本課題として応募いただけます。4件程度を採択する予定です。

**2-4. 施設・機器利用型研究課題**（担当者：倉田 博基；kurata@eels.kuicr.kyoto-u.ac.jp）

施設・機器利用型研究課題は、[http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/sites/research\\_activities/joint\\_research/kaken\\_kyodo\\_instr/](http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/sites/research_activities/joint_research/kaken_kyodo_instr/)（拠点ホームページ）に記載の共通設備・機器・資料等の利用を主とする共同研究課題です。16件程度を採択する予定です。

平成29年度共同利用・共同研究経費概算値

	経費上限/件* (千円)
分野選択型萌芽的研究	500
分野選択型発展的研究	1,000
課題提案型萌芽的研究	500
課題提案型発展的研究	1,000
連携・融合促進型研究	500
施設・機器利用型研究	500

\*表中の金額は目安です。予算の状況に応じた減額もありえますことをご了解下さい。  
経費内での備品費、消耗品費、旅費の配分は、申請者と化学研究所の共同研究者が協議して決定下さい。特に、旅費については、地域性を勘案してご決定下さい。

### 3. 共同研究応募方法

#### 3-1. 申請資格

国公立大学、国公立研究機関、独立行政法人等の専任研究者、または、これに準ずる者。

#### 3-2. 申請書記入要領

申請に当たっては、該当する募集分類・分野の担当者もしくは当研究所で対応する共同研究者と、事前に研究課題、研究内容、研究経費に関して、必ずご協議下さい。対応する共同研究者は、当研究所の専任教員または平成29年度客員教員からお選び下さい。なお、教員のリストは下記の化学研究所ホームページをご参照下さい。

教員リスト [http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/sites/research\\_activities/chemist/](http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/sites/research_activities/chemist/)

また、対応する共同研究者をお決めになれない場合は、各分類・分野の担当者に、まず、ご相談ください。  
上記の表の経費上限は目安です。特に、経費内での備品費、消耗品費、旅費の配分については、当研究所で対応する共同研究者と十分にご協議の上で申請下さい。特に、旅費については、地域性を勘案してご申請下さい。

課題申請は、本要領に添付の分野選択型共同利用・共同研究申請書（様式1）、課題提案型共同利用・共同研究申請書（様式2）、連携・融合促進型共同利用・共同研究申請書（様式3）、施設・機器利用型共同利用・共同研究申請書（様式4）に必要事項を記入し、下記の要領で、化学研究所共同研究推進室にご提出下さい。

なお、各課題とも、海外研究者を研究協力者に含めての国際共同研究も実施可能です。この場合、様式1～4の左肩の欄にチェックを入れて、ご申請下さい。

<記入上の注意事項>

1. ※を付した事項は当研究所で記入します。
2. 当研究所で対応する共同研究者は必ずご記入下さい。
3. 申請者（研究代表者）と共同研究者の役割分担を明記して下さい。事前に共同研究者の承諾を得ていただくことが必要です。

#### 3-3. 提出期限および提出先

応募に当たっては、前記の申請書にご記入の上、平成29年1月23日（月）までに、下記宛に電子メール添付書類（Word書類）としてお送り下さい。

書類提出先および問い合わせ先

京都大学化学研究所共同研究推進室 共同利用・共同研究係

E-mail: [icr-hub@scl.kyoto-u.ac.jp](mailto:icr-hub@scl.kyoto-u.ac.jp), 電話: (0774) 38-3121

#### 4. 課題選考と採択通知

応募課題の採否は、当研究所の共同研究委員会で審査し、運営評議会の承認を経て決定されます。審査に際しては、共同研究の申請内容だけでなく、予算枠や、共通設備・機器・資料の使用時間等も考慮いたします。採否の結果（内定）については、平成29年3月に当研究所の所長から研究代表者に通知いたします。

#### 5. 研究の実施および研究成果報告

##### 5-1. 研究経費等

研究代表者と当研究所で対応する共同研究者には、予算の範囲内で、研究経費（備品費および消耗品費）と旅費が支給されます。また、研究協力者（学生も含めることが可能です\*）にも予算の範囲内で旅費が支給されます。共同研究の実施に当たっては、まず対応する共同研究者にご連絡下さい。なお、当研究所には、共同研究者のための宿泊施設はありません。

\* 研究協力者について、学生の場合は原則として大学院生といたします。なお、傷害保険等に加入していることが必要です。

##### 5-2. 研究成果報告

採択された研究課題については、研究成果報告書を次に記す作成要領に従って記載・提出していただきます。その報告書は、まとめて当研究所の共同利用・共同研究報告書集として公開させていただきます。また、その内容を研究成果報告会でご報告いただくことがあります。なお、報告会についての詳細は、採択課題の研究代表者に後日お知らせいたします。

##### 5-3. 研究成果報告書の作成要領

分野選択型研究、課題提案型研究、施設・機器利用型研究については1頁、連携・融合促進型研究については2頁の報告書を（様式5）を用いて作成下さい。A4版の用紙には1頁あたり1,200字程度が記載できます。図表などカラーを用いても構いませんが、報告書集刊行の際はモノクロ印刷になることもありますので、その点をお含み置き下さい。

1頁の1行目の中央に研究課題名、3行目に右詰めで研究代表者の氏名と所属、5行目から本文を記載して下さい。なお、当研究所で対応した共同研究者は報告書の共著者とはせず、必要に応じて本文中に明記して下さい。また、国際共同研究の場合、報告書はできるだけ英文でご作成ください。

##### 5-4. 報告書の内容

形式は自由ですが、例えば、実験的研究では、目的、実験方法、実験結果、考察、成果報告（論文、学会発表等）をお書き下さい。なお、連携・融合促進型研究で研究集会を開催した場合には、研究集会のプログラム、参加者名簿（所属機関・部局・職名を明記）、および、作成された場合は要旨集またはブローディングスを添付して下さい。

##### 5-5. 報告書の提出

提出締切日は、平成30年2月末日とします。電子ファイル（PDFファイル）を、下記へ電子メール添付書類としてお送り下さい。なお、添付ファイル名は「課題番号+代表者名（姓）」として下さい。

報告書提出先

京都大学化学研究所共同研究推進室 共同利用・共同研究係

E-mail: icr-hub@scl.kyoto-u.ac.jp, 電話: (0774)38-3121

##### 5-6. 研究成果の公開

学術論文などによる研究成果の公開に際しては、京都大学化学研究所の共同利用・共同研究として行われたことを明記して下さい。英文での謝辞例を次に示します。

謝辞例: This work was supported by the Collaborative Research Program of Institute for Chemical Research, Kyoto University (grant # XXXX).

日本語での謝辞は、この英文表記に準ずるものとして下さい。



化学研究所共同利用・共同研究拠点 H29年度採択課題(応募137件、採択104件)

課題番号	研究代表者	研究代表者所属	化研内研究協力者	型	選択分野	実施状況	国際	課題名
2017-1	草場 光博	大阪産業大学・工学部	橋田 昌樹	分野選択型	1 発展的			レーザー吸収制御による金属の微細加工に関する基礎研究
2017-2	長島 健	摂南大学・基礎理工学機構	橋田 昌樹	分野選択型	1 発展的			高強度テラヘルツ波相互作用による材料表面への新規機能性付与
2017-3	時田 茂樹	大阪大学・レーザーエネルギー学研究所	阪部 周二	分野選択型	1 発展的			レーザー駆動高強度テラヘルツ表面波の研究
2017-4	加藤 義章	光産業創成大学院大学	阪部 周二	分野選択型	1 発展的			レーザー駆動量子ビームを用いたリチウムイオン電池の診断
2017-5	有川 安信	大阪大学レーザーエネルギー学研究所	井上 峻介	分野選択型	1 発展的			繰返しレーザー駆動中性子源の開発
2017-6	羽島 良一	量子科学技術研究開発機構 量子ビーム応用研究部門	岩下 芳久	分野選択型	1 発展的			化学反応の量子制御を目指したQEP安定化自由電子レーザーの開発、これを表現するための省電力型超伝導加速空洞の開発
2017-7	木野 幸一	産業技術総合研究所・分析計測標準研究部門	岩下 芳久	分野選択型	1 発展的			リチウムイオン二次電池の電極材内の充放電反応可視化を目的とした、六極磁石によるハルス中性子透過イメージングの研究
2017-8	早野 仁司	高エネルギー加速器研究機構 加速器研究施設	岩下 芳久	分野選択型	1 発展的			ILC推進に向けた将来加速器技術開発
2017-9	佐伯 学行	高エネルギー加速器研究機構 加速器研究施設	岩下 芳久	分野選択型	1 発展的			超伝導空洞の内面における窒素ドーパ処理と薄膜生成処理による高性能化の研究
2017-10	老川 典夫	関西大学・化学生命工学部	藤井 知実	分野選択型	1 発展的			X線構造解析によるマレイル酢酸還元酵素の反応機構研究
2017-11	加藤 志郎	香川大学・国際希少糖研究教育機構	藤井 知実	分野選択型	1 発展的			X線構造解析によるレーズン・アラビノースの耐熱性及び基質特異性の研究
2017-12	岡崎 雅明	弘前大学・大学院理工学研究科	小澤 文幸	分野選択型	2 発展的			遷移金属および高周期典型元素含有反応場における小分子活性化
2017-13	松尾 司	近畿大学・理工学部	竹内 勝彦	分野選択型	2 萌芽的			ピンサー型ホスファールケルケル配位子を有する遷移金属錯体の合成と触媒反応への応用
2017-14	山田 昇	長岡技術科学大学・技術科学イノベーション専攻	金光 義彦	分野選択型	2 萌芽的			ペロブスカイト半導体を用いた新規冷却デバイスの実現可能性検討
2017-15	山田 泰裕	千葉大学・大学院理学研究科	金光 義彦	分野選択型	2 萌芽的			ハロゲン化金属ペロブスカイト半導体のキャリア伝導機構の解明
2017-16	小川 佳宏	上越教育大学・学校教育研究科	金光 義彦	分野選択型	2 萌芽的			半導体量子ドットにおけるキャリア間相互作用の研究
2017-17	井原 草之	情報通信研究機構・未来ICT研究所	金光 義彦	分野選択型	2 萌芽的			新規レーザー顕微分光技術を活用したナノ発光材料の量子物性の研究
2017-18	杉浦 正晴	熊本大学・大学院生命科学研究部薬学系	中村 正治	分野選択型	2 発展的			酸化反応を触媒するポリカルボニル錯体の開発
2017-19	ILLES Laurean	東京大学大学院理学系研究科化学専攻	中村 正治	分野選択型	2 萌芽的			鉄触媒による不斉炭素-炭素結合生成反応
2017-20	山口 佳隆	横浜国立大学・大学院工学研究科	中村 正治	分野選択型	2 萌芽的			アニオン性の3配位配位子を有する第一列後周期遷移金属錯体の研究
2017-21	内山 真伸	東京大学大学院薬学系研究科	山子 茂	分野選択型	2 発展的			シクロパラフェニレンの電子構造の解明と物質創製
2017-22	竹本 和広	九州工業大学・大学院情報工学研究科	阿久津 達也	分野選択型	3 萌芽的			次世代相関のある複雑ネットワークの解明
2017-23	ホセ ナチエル	真研大学院情報科学科	阿久津 達也	分野選択型	3 萌芽的			最小支配集合による複雑ネットワークの制御と解明
2017-24	武村 政春	東京理科大学・理学部	緒方 博之	分野選択型	3 萌芽的			日本の温泉水から分離した新たな大型DNAウイルスのゲノム解析研究
2017-25	長崎 慶三	高知大学・農林海洋科学部	緒方 博之	分野選択型	3 萌芽的			赤潮毒性閉鎖環域における巨大ウイルス探索: dsDNA ウイルス進化を巡る新仮説構築に向けて
2017-26	高見 英人	国立研究開発法人海洋研究開発機構	緒方 博之	分野選択型	3 萌芽的			MAPLE とGENIES を組み合わせたゲノム・メタゲノム配列からの新たな代謝機能予測法
2017-27	志賀 元紀	岐阜大学・工学部・電気電子情報工学科	馬見 塚 拓	分野選択型	3 萌芽的			ゲノムの多様な補助情報を用いた、メタバース正則化学習
2017-28	茅野 光範	帯広畜産大学・グローバルイノベーション研究センター	馬見 塚 拓	分野選択型	3 発展的			統計的機械学習による効率的な分子ネットワーク解析法
2017-29	大塚田 淳子	信州大学・学術研究農学系	二木 史朗	分野選択型	4 発展的			細胞透過性ペプチドによるたんぱく質間相互作用阻害剤の細胞内デリバリー
2017-30	西川 元也	京都大学・薬学研究所	二木 史朗	分野選択型	4 萌芽的			高活性多足型構造核酸(polypodna)複合体の創出と細胞内送達
2017-31	安倍 学	広島大学・大学院理学研究科	山子 茂	分野選択型	4 発展的			マクロ環骨格内に導入した開鎖系分子の化学
2017-32	真嶋 哲朗	大阪大学・産業科学研究所	山子 茂	分野選択型	4 発展的			シクロパラフェニレンジカチオンの励起状態ダイナミクス
2017-33	松尾 豊	University of Science and Technology of China	山子 茂	分野選択型	4 発展的			国際シクロパラフェニレンジカチオンのホスト-ゲスト化学

2017-34	黒飛 敬	久留米工業高等専門学校	久留米工業高等専門学校	村田 靖次郎	分野選択型	4	萌芽的	新規機能性色素を指向したヘテロアズレンオリゴマーの創製
2017-35	菅 誠治	岡山大学大学院「自然科学」研究科	自然科学研究科	村田 靖次郎	分野選択型	4	萌芽的	脱水型縮環反応によるπ共役鎖体の合成とその物性評価
2017-36	村田 理尚	大阪工業大学・工学部応用化学科	工学部応用化学科	村田 靖次郎	分野選択型	4	萌芽的	三次元π共役鎖体の合成と有機半導体材料としての性能
2017-37	佐伯 昭紀	大阪大学大学院工学研究科	工学研究科	若宮 淳志	分野選択型	4	発展的	非鉛ペロブスカイト太陽電池の探索と高効率有機ホール輸送層の開発
2017-38	裕 裕隆	大阪大学 産業科学研究所・産業科学ナノテクノロジーセンター	産業科学ナノテクノロジーセンター	村田 靖次郎	分野選択型	4	発展的	新規有機半導体材料で構成される有機太陽電池
2017-39	鈴木 充朗	奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科	物質創成科学研究科	村田 靖次郎	分野選択型	4	萌芽的	前駆体法を鍵技術とする高結晶性有機半導体材料の分子エンジニアリング
2017-40	中口 謙	近畿大学 理工学部	理工学部	宗林 由樹	分野選択型	5	発展的	葉シナホにおける生物活性微量金属のフロックス研究
2017-41	向井 浩	京都教育大学 教育学部理学科	教育学部理学科	宗林 由樹	分野選択型	5	萌芽的	イオン液体含浸膜を用いた金属イオンの液膜輸送の高効率化に関する研究
2017-42	宮崎 司	一般財団法人総合科学研究機構・中性子科学センター	中性子科学センター	竹中 幹人	分野選択型	5	発展的	トリプロック共重合体の粘着メカニズム解明のための表面・界面構造の解析
2017-43	山内 美穂	九州大学・カーボン・エネルギー・国際研究所	国際研究所	寺西 利治	分野選択型	5	萌芽的	単結晶Pdナノ粒子内における水素の分布状態の解明
2017-44	石原 美弥	防衛医科大学校 医工学講座	医工学講座	寺西 利治	分野選択型	5	萌芽的	金属ナノ粒子を用いた光診断治療—体膜機能性材料の創生
2017-45	島田 良子	日本女子大学 理学部数物科学科	数物科学科	渡辺 宏	分野選択型	5	萌芽的	金属メイン周期格子のブラズモン共振における共鳴効果の検証
2017-46	片島 拓弥	大阪大学大学院理学科	理学科	松宮 由実	分野選択型	5	発展的	架橋構造の異なる高分子網目中のゲスト鎖のダイナミクス
2017-47	Saishish Kumar, Sukumaran	山形大学・大学院有機材料システム研究科	有機材料システム研究科	渡辺 宏	分野選択型	5	発展的	国際 高分子融液における分子運動の相関
2017-48	吉田 久美	名古屋大学 大学院情報科学研究科	大学院情報科学研究科	村田 靖次郎, 若宮 淳志	分野選択型	5	萌芽的	フラボノイド系色素を組み合わせた色素増感太陽電池の作製と特性評価、並びに効率向上を目指した計算化学研究
2017-49	山本 俊介	東北大学 多元物質科学研究所	多元物質科学研究所	長谷川 健	分野選択型	5	萌芽的	π 共役系ユニット含有単分子膜集積体のpMAPS 法を用いた精密構造解析
2017-50	富永 るみ	広島大学 生物圏科学研究科	生物圏科学研究科	青山 卓史	課題提案型		萌芽的	植物表皮細胞の脂質分泌経路の研究
2017-51	矢崎 一史	京都大学 生体分子生物学研究科	生体分子生物学研究科	青山 卓史	課題提案型		萌芽的	植物細胞の脂質分泌経路の研究
2017-52	Jong-Myong Kim	理化学研究所・環境資源科学センター	環境資源科学センター	青山 卓史	課題提案型		萌芽的	転写因子 ARR1の植物染色体DNA上における動態の研究
2017-53	長澤 和夫	東京農工大学 工学部生命工学科	工学部生命工学科	上杉 志成	課題提案型		発展的	ビタミンDの新機能の調節
2017-54	伊藤 昭博	国立研究開発法人理化学研究所 環境資源科学センター	環境資源科学センター	上杉 志成	課題提案型		萌芽的	アシドドーパミンの新機能
2017-55	長浜 太郎	北海道工学研究大学院物質化学部門固体反応化学研究室	固体反応化学研究室	小野 輝男	課題提案型		発展的	新規スピンドロクス材料としての高性能スピネル型フェライト酸化物薄膜の開発
2017-56	山田 啓介	岐阜大学 工学部・化学・生命工学科	化学・生命工学科	小野 輝男	課題提案型		発展的	多層構造を有する磁性ナノワイヤーにおける巨大磁気抵抗効果の観測
2017-57	千葉 大地	東京大学 大学院工学系研究科	工学系研究科	小野 輝男	課題提案型		萌芽的	電界による磁性の誘起や閉じ込めを利用した磁性ナノ構造の生成
2017-58	田中 雅章	名古屋大学 物理工学科	物理工学科	小野 輝男	課題提案型		萌芽的	垂直磁化型の強磁性絶縁体薄膜によるトンネル型スピンドロクス構造に関する研究
2017-59	仲谷 栄伸	電気通信大学 情報理工学研究科	情報理工学研究科	小野 輝男	課題提案型		萌芽的	電界によるスカーミオンの移動
2017-60	福島 達也	神戸大学 大学院 工学研究科	工学研究科	梶 弘典	課題提案型		発展的	有機テラハイスにおける構造—機能相関に関する研究
2017-61	山中 正浩	立教大学 理学部化学科	理学部化学科	川端 猛夫	課題提案型		発展的	4-ピロリジン-ピリジン型分子触媒による化学選択的アンリ化反応の理論的解析
2017-62	伊藤 彰近	岐阜薬科大学 薬学部	薬学部	川端 猛夫	課題提案型		萌芽的	位置及び立体選択的酸化触媒の開発
2017-63	國崎 崇隆	金沢大学 大学院 薬学系	大学院 薬学系	川端 猛夫	課題提案型		萌芽的	機能性触媒を用いた膜局在性生体分子の選択的修飾
2017-64	倉田 淳志	近畿大学 農学部 応用生命化学科	応用生命化学科	栗原 達夫	課題提案型		萌芽的	腸内細菌が生産する膜小胞の特性と形成機構
2017-65	大森 勇門	大阪工業大学 工学部 生命工学科	工学部 生命工学科	栗原 達夫	課題提案型		発展的	食品タンパク質中の結合型D-アミノ酸の機能と生成機構の解析
2017-66	三原 久明	立命館大学 生命科学部 生物工学科	生命科学部 生物工学科	栗原 達夫	課題提案型		発展的	微生物の金属呼吸における金属誘導性膜タンパク質の機能解析
2017-67	本間 謙輔	広島大学 大学院理学科	大学院理学科	阪部 周二	課題提案型		発展的	国際 真空内四光波混合の探索
2017-68	畑野 敬史	名古屋大学 大学院工学研究科結晶材料工学専攻	工学研究科結晶材料工学専攻	菅 大介	課題提案型		発展的	電界効果による遷移金属酸化物の新機能特性の探索
2017-69	榎野 敦信	弘前大学 大学院理学科	大学院理学科	島川 祐一	課題提案型		発展的	高温高圧処理中のガラスの結晶化過程と物性変化

2017-70	正井 博和	産業技術総合研究所・材料・化学領域	齋藤 高志	課題提案型		萌芽的	国際	高圧合成によるアルカリケイ酸塩ガラスの構造制御と機能開発
2017-71	齋藤 健介	大阪府立大学工業高等専門学校 環境物質化学コース	赤林 由樹	課題提案型		萌芽的		13 風元素分離における界面活性剤の協同効果試験としての利用
2017-72	山崎 祥子	奈良教育大学・教育学部	梅谷 重夫	課題提案型		萌芽的		レアメタルに高選択的な抽出、吸着試験の開発
2017-73	山本 貴広	国立研究開発法人産業技術総合研究所・機能化学研究部門	大野 工司	課題提案型		発展的		ポリマーブラシ付与微粒子ノリ光応答性液晶複合ゲルにおけるゲル状態間転移の光制御に関する研究
2017-74	村瀬 浩貴	共立女子大学・家政学部被服学科	辻井 敬直	課題提案型		萌芽的		電子線・X線・中性子線を用いた高分子複合材料が有する階層構造の精密構造解析
2017-75	橋 泰宏	RMIT 工学研究科	寺西 利治	課題提案型		発展的		新規狭バンドギャップ半導体ナノ結晶の合成と物性評価
2017-76	真島 豊	東京工業大学・フロンティア材料研究所	寺西 利治	課題提案型		萌芽的		Au25 クラスタを用いた常温動作単電子トランジスタ
2017-77	望田(桑田)啓子	名古屋大学・トランスオーム・マテリアル生命分子研究所	二木 史朗	課題提案型		発展的		癌標的化を目指した膜透過ペプチドの相互作用タンパク質の同定
2017-78	牧野 俊晴	産業技術総合研究所・先進パワー・エレクトロニクス研究センター	水落 憲和	課題提案型		発展的		ダイヤモンド中のNV中心スピンの電気的制御と電気的検出
2017-79	徳田 規夫	金沢大学・理工研究域 電子情報学系	水落 憲和	課題提案型		発展的		ダイヤモンド表面付与におけるNV 中心のスピノコヒーレンス時間の長時間化
2017-80	渡多野 睦子	東京工業大学・大学院理工学研究科 電気電子系	水落 憲和	課題提案型		発展的		超高感度センサに向けたダイヤモンドNV中心の評価
2017-81	Youngdon Kwon	Sungkyunkwan University・School of Chemical Engineering	松宮 由実	課題提案型		萌芽的	国際	末端会合/解離平衡下の直鎖状A型Rouse 鎖の誘電緩和
2017-82	高野 敬志	名古屋大学・大学院工学研究科	渡辺 宏	課題提案型		萌芽的		2成分多元ブロック共重合体のシエンス制御とバルおよび表面性質
2017-83	水谷 正治	神戸大学・大学院農学研究科	渡辺 文太	課題提案型		発展的		ナス科植物のステロイドグリコアルカロイド生成機構の解明
2017-84	中川 好秋	京都大学・大学院農学研究科	渡辺 文太	課題提案型		萌芽的		ベンゾイルフェニルウレア系殺虫剤の分子レベルにおける作用機構解明
2017-85	岩永 哲夫	岡山理科大学・理学部化学科	村田 靖文郎	課題提案型		萌芽的		トリフェニルアルミニウム骨格を組み込んだ大環状化合物の合成とその応用
2017-86	島田 透	弘前大学・教育学部	長谷川 健	課題提案型		萌芽的		多角入射分解分光法を用いた表面増強赤外吸収(SEIRA)
2017-87	羽鳥 哲也	北海道大学低温科学研究所 雪氷新領域宇宙物質科学	長谷川 健	課題提案型		萌芽的		水素面に吸着したジカルボン酸の構造における陽荷電とその地球大気化学における意義
2017-88	陳 威廷	國立臺灣大學 凝態科學研究中心	島川 祐一	連携・融合促進型			国際	Exploring for novel functional transition-metal oxides by high-pressure synthesis
2017-89	Ho, Tung-Yuan	Academia Sinica・Research Center for Environmental Changes	高野 祥太郎	連携・融合促進型			国際	安定同位体比分析に基づく海洋における溶存態 粒子態微量金属の循環解明
2017-90	後藤 淳	南洋理工大學・理学部・物理数学科学科/化学生物化学科	辻井 敬直	連携・融合促進型			国際	有機触媒リビングラジカル重合を用いた光機能性ポリマーの精密合成
2017-91	Sandrine SAGAN	フランス国立科学センター(CNRS)/パリ第6大学(UPMC)	二木 史朗	連携・融合促進型			国際	アルミニウムを血中保持剤に用いた薬物送達
2017-92	井上 正志	大阪大学理学研究科	渡辺 宏	連携・融合促進型			国際	東アジア圏の若手レオロジストのための第13回ワークショップ
2017-93	犬飼 宗弘	徳島大学大学院・理工学研究部	梶 弘典	施設・機器利用型				配位高分子における結晶-非結晶相転移の機構解明
2017-94	宮本 光貴	島根大学・大学院総合理工学研究科	倉田 博基	施設・機器利用型				核融合プラズマ対向材中の水素・ヘリウム挙動に関する電子分光学的研究
2017-95	河合 武司	東京理科大学・工学部	倉田 博基	施設・機器利用型				キラル型メタマテリアルを目標としたらせん状極細金ナノワイヤの合成
2017-96	齊藤 光	九州大学・大学院総合理工学研究科 融合創理工学部門	倉田 博基	施設・機器利用型				電子エネルギー損失分光によるNd-Fe-B磁石の局所磁気モーメント分析
2017-97	香根 友宏	茨城大学・工学部 生体分子機能工学科	時任 宣博	施設・機器利用型				単結晶X線構造解析を用いた、含フッ素共役分子の結晶構造におけるフルオラス相互作用の解明
2017-98	岩本 武明	東北大学・大学院理学研究科	時任 宣博	施設・機器利用型				非対称型ジニリンおよび関連π電子系の合成と物性解明
2017-99	松尾 司	近畿大学・理工学部	時任 宣博	施設・機器利用型				ケルマニウム不飽和化合物の合成と分子構造の解明
2017-100	橋爪 大輔	国立研究開発法人理化学研究所・創造物性科学センター	時任 宣博	施設・機器利用型				有機ケイ素化合物の実験的電子密度分布解析
2017-101	長河 記嘉	福岡大学・理学部化学科	時任 宣博	施設・機器利用型				含リン芳香族化合物の合成と発光特性の解明
2017-102	箕浦 真生	立教大学・理学部	時任 宣博	施設・機器利用型				複数の9-トリブチルチンチル基を速度論的安定化に用いるに高反応性典型元素化学種の合成と構造
2017-103	森野 修	奈良県立医科大学・医学部	磯崎 勝弘	施設・機器利用型				質量分析イメージングと標的プロトナミクスによるステロイドホルモン産生機構の研究
2017-104	相岸 雄一	東京理科大学・理学部 第一応用化学科	磯崎 勝弘	施設・機器利用型				配位子交換反応中に生成する中間体クラスタの単離とその質量分析

\* 選択分野: 1. ビーム科学分野、2. 元素科学分野、3. バイオ情報科学分野、4. 物質合成分野、5. 現象解析分野

