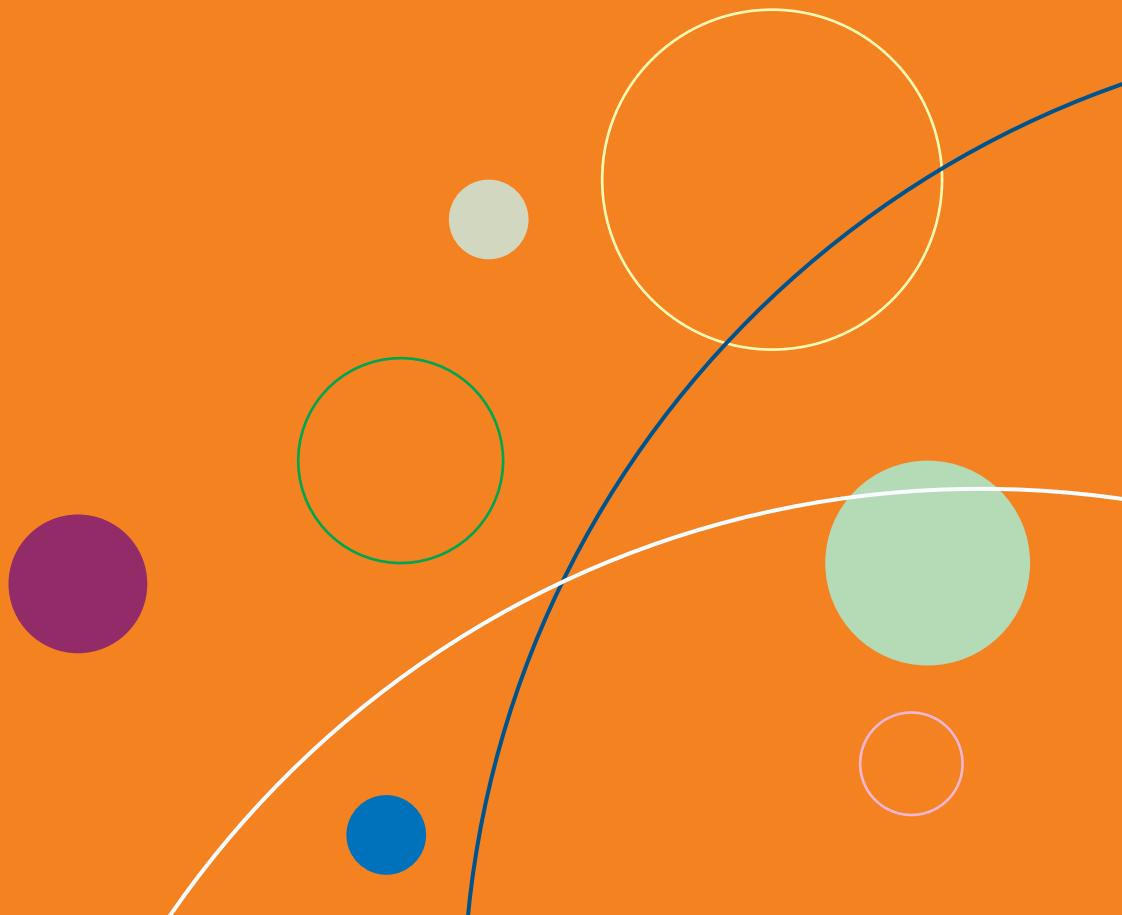


京都大学化学研究所 共同利用・共同研究拠点

**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23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 23 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、「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」としての共同利用・共同研究拠点の活動を行っています。本拠点では、化学関連分野の研究者の皆様からの要請を踏まえ、化学研究所の研究分野の広がりと深さ、そしてこれまでの連携実績を活かして先端・学際的共同利用・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の提供を目指しています。特に、化学関連分野の研究者の皆様と化学研究所の教員との間で、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を遂行するとともに、各種国際会議、シンポジウム、研究会等を主共催することで、多様でグローバルな化学研究を展開し、次代の化学関連分野を担う広い視野を持った若手研究者の輩出も図っています。また、所外、学外の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います。拠点活動 2 年目の平成 23 年度は、化学研究所教員が一丸となって、75 件（東日本大震災枠を含む）の共同利用・共同研究を採択・遂行し、2 件の国際会議と 4 件のシンポジウム、研究会を主共催致しました。今後も、本拠点の活動をさらに充実・活性化させて行く所存でございますので、皆様にはさらなるご支援・ご協力をよろしくお願い申し上げます。

本報告書は、上記の平成 23 年度拠点活動の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して忌憚のないご意見をお聞かせ頂ければ幸甚に存じます。

化学研究所
所長 時任 宣博

平成23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

2011-1.	X線構造解析による代謝酵素の反応機構解明 関西大学化学生命工学部 老川 典夫	1
2011-2.	低温菌由来タンパク質の環境適応に関するX線構造解析 関西大学化学生命工学部 郷上 佳孝	3
2011-3.	極低温イオンビームの実現に向けた多次元ドップラーレーザー 冷却法に関する研究 広島大学先端物質科学研究所 伊藤 清一	5
2011-4.	レーザーとナノ粒子との相互作用による高エネルギーイオン発生 大阪大学レーザーエネルギー学研究センター 中井 光男	7
2011-5.	冷却イオンビームを用いた時間分解細胞照射手法の開発と その応用に関する研究 放射線医学総合研究所物理工学部 野田 耕司	9

元素科学分野

2011-6.	ナノドメイン構造を有する強誘電体の光キャリアダイナミクス 東京工業大学大学院総合理工学研究科 舟窪 浩	11
2011-7.	還元的脱離反応を促進する金属配位子の設計・合成と そのシクロパラフェニレン合成への応用 岡山大学大学院自然科学研究科 是永 敏伸	13
2011-8.	動的四鉄骨格を用いた炭素資源の高効率変換 弘前大学大学院理工学研究科 岡崎 雅明	15
2011-9.	鉄触媒炭素—炭素結合生成反応の反応機構解析と 高活性鉄触媒の開発 九州大学先導物質化学研究所 永島 英夫	17
2011-10.	ビナフチルセレノリン酸系を基軸とするキラル分子識別法・ 合成法の開発 岐阜大学工学部 村井 利昭	19
2011-11.	遷移金属とヘテロ元素の協同作用を機軸とする効率的な 多官能性分子の構築 金沢大学理工研究域 千木 昌人	21
2011-12.	有機半導体混合薄膜の光電物性の研究 大阪府立大学大学院工学研究科 内藤 裕義	23
2011-13.	高機能性ポリカーボネート／遷移金属錯体ハイブリッド材料の合成 東京工業大学大学院理工学研究科 小西 玄一	25
2011-14.	鉄触媒カップリング反応による糖アセチレン化合物の 効率合成と刺激応答性発光機能の探索 岡山理科大学工学部 折田 明浩	27
2011-15.	ペロブスカイト BiNiO ₃ をベースとした負の熱膨張を持つ材料の開発 東京工業大学応用セラミックス研究所 東 正樹	29

2011-16.	新たな三次元構造拡張 π 電子系骨格を基盤とする電子材料の創製 岡山大学大学院自然科学研究科 菅 誠治	31
バイオ情報学分野		
2011-17.	ステロイドホルモン生合成および代謝に関与する シトクロムP450酵素の機能予測法の確立 静岡大学若手グローバル研究リーダー育成拠点 大西 利幸	33
2011-18.	統合型データマイニングを用いたカルパイン 基質認識機構の解明 財団法人東京都医学総合研究所 小野 弥子	35
2011-19.	HLA 結合性ペプチド予想プログラムを活用した Allele 特異的ペプチドレパートリーの解析 高知大学医学部免疫学 宇高 恵子	37
2011-20.	メタゲノムおよびメタトランスクリプトーム解析による 天然熱帯雨林と劣化林における土壤微生物の多様性と機能の解明 愛媛大学農学部生物資源学科 原田 光	39
2011-21.	文献データと代謝関連大規模データの統合解析技術の開発 ライフサイエンス統合データベースセンター 米澤 明憲	41
2011-22.	バイオインフォマティクスにおける構造データに対する 高速検索アルゴリズム 国立情報学研究所 高須 淳宏	43
2011-23.	確率的手法に基づくタンパク質相互作用ネットワーク解析 九州大学マス・フォア・インダストリ研究所 丸山 修	45
2011-24.	ゲノム配列における頻出類似領域の発見 北海道大学情報科学研究科 中村 篤祥	47
物質合成分野		
2011-25.	有機-無機ハイブリッド材料の製造プロセスに関する研究 九州大学大学院工学研究院 藤野 茂	49
2011-26.	小分子フィブロネクチンによる角膜再生 同志社大学生命医科学部医工学科 小泉 範子	51
2011-27.	金属内包フラーーゲンの可溶化技術の開発 大阪大谷大学薬学部 村上 正裕	53
2011-28.	グルコース認識を有する濃厚ポリマー-ブラン 物質・材料研究機構 吉川 千晶	55
2011-29.	リビングラジカル重合法による新規固体高分子形燃料電池用 電解質の開発 鶴岡工業高等専門学校 森永 隆志	57
2011-30.	アルギニンペプチドを介した皮膚透過 京都薬科大学薬学部 小暮 健太朗	59
2011-31.	Sol-gel 法を利用した光機能性結晶薄膜に関する研究 東北大学応用物理学専攻 井原 梨恵	61
現象解析分野		
2011-32.	斜入射小角X線散乱法を用いた高分子ブロック薄膜の時分割測定 高輝度光科学研究センター 小川 紘樹	63
2011-33.	ポリ乳酸の結晶構造と結晶化機構に関する研究 群馬大学大学院工学研究科 河井 貴彦	65

2011-34.	日本海における生体活性微量元素の鉛直断面図の作成	近畿大学理工学部	中口 譲	67
2011-35.	量子化学と統計力学の融合による 生体内化学過程の電子・分子レベル解析	東北大学大学院理学研究科	高橋 英明	69
2011-36.	相溶性多成分高分子系の動的不均一性に関する研究	大阪大学理学研究科	浦川 理	71
2011-37.	10族金属ジオノジオキシム錯体薄膜の構造—電子構造相関	室蘭工業大学大学院工学研究科	武田 圭生	73
2011-38.	フラストレート構造を持つ高分子結晶の 分子運動の温度依存性による構造変化	岡山大学 自然科学研究科	沖原 巧	75
2011-39.	新規多座配位子を用いた液液抽出系における 金属イオンの抽出挙動の調査	京都教育大学 理学科	向井 浩	77
2011-40.	立体制御された親水性高分子を用いた新たなソフト界面の構築	広島大学大学院理学研究科	勝本 之晶	79

課題提案型共同研究

2011-41.	哺乳動物における必須微量元素セレンの運搬と代謝に関する研究	立命館大学生命科学部	三原 久明	81
2011-42.	フェリ磁性スピネル超薄膜の逆位相境界の制御	北海道大学工学研究院	長浜 太郎	83
2011-43.	直接的アリール化反応を用いるπ共役系高分子の 高効率合成法の開発	筑波大学大学院数理物質科学研究科	神原 貴樹	85
2011-44.	植物におけるケージド化合物による誘導系の開発	岡山理科大学理学部	林 謙一郎	87
2011-45.	不斉4置換炭素含有複素環化合物ライブラリーの構築と 生理活性物質の検索	千葉大学大学院薬学研究院	石橋 正己	89
2011-46.	超分子からなる階層型2次元分子集合系に与える金の影響の 分光学的研究	千葉大学教育学部	山田 哲弘	91
2011-47.	会合型物理網目系のダイナミクス	大阪大学大学院理学研究科	四方 俊幸	93
2011-48.	鉄チタン複合酸化物のもつ多彩な原子価状態を利用した 新電子相材料の開拓	岡山大学大学院自然科学研究科	藤井 達生	95
2011-49.	シリコンフォトニック結晶の光機能特性についての研究	大阪府立大学 21世紀科学研究機構	高橋 和	97
2011-50.	FADH ₂ 依存性新規脱ハロゲン酵素の構造と機能	近畿大学農学部	倉田 淳志	99
2011-51.	含フラン縮合多環芳香族化合物薄膜の調製と構造・電子物性	富山大学大学院理工学研究部	林 直人	101

2011-52.	Physics of THz generation through the interactions of laser with clusters 大阪大学レーザーエネルギー学研究センター	長島 健	103
2011-53.	ポリエチレンゴリコールが形成する結晶ラメラ高次構造の 特異的温度変化に関する研究 京都工芸繊維大学大学院	櫻井 伸一	105
2011-54.	ナノカーボン科学と典型元素化学の協同作用による 有機太陽電池開発 岡山大学大学院環境学研究科	田嶋 智之	107
2011-55.	スピニ電流による磁壁発信器 電気通信大学大学院情報理工学研究科	仲谷 栄伸	109
2011-56.	原子層制御蒸着法で作製したホイスラー合金 Co ₂ MnSn を 強磁性電極とする磁気トンネル接合素子による トンネル磁気抵抗効果と局所磁性に関する研究 名古屋工業大学電気電子工学科	田中 雅章	111
2011-57.	臍β細胞への分化を促進する低分子化合物 熊本大学発生医学研究所	条 昭苑	113
2011-58.	植物表皮細胞の分化における制御機構の研究 宮崎大学IR推進機構	富永 るみ	115
2011-59.	シロイヌナズナを用いたミラクリンの大量発現 奈良女子大学生活環境学部	井上 裕康	117
2011-60.	多架橋型オリゴナフタレン類の合成と機能 京都府立大学大学院生命環境科学研究科	倉持 幸司	119
2011-61.	石炭改質混合物を用いる太陽電池デバイスの新規作成法の探索 中央大学理工学部	山下 誠	121
2011-62.	リグニン類の選択的分解のための超分子多金属触媒の開発 京都大学生存圏研究所	渡辺 隆司	123
2011-63.	アルギニンペプチドと生体膜との相互作用ダイナミクス 理化学研究所	小林 俊秀	125
施設・機器利用型共同研究			
2011-64.	STM 探針によるπ共役系高分子の操作 大阪大学大学院理学研究科	高城 大輔	127
2011-65.	ナノ電子分光法によるプラズマ診断用第一ミラー材の 光学特性劣化機構の研究 島根大学総合理工学部	宮本 光貴	129
2011-66.	窒化炭素のNMR 分析 岡山理科大学理学部	財部 健一	131
2011-67.	固体NMR による有機EL 材料の配向解析 九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター	安達 千波矢	133
2011-68.	固体NMR による有機低分子の発光特性 - 構造特性相関の解明 大阪府立大学大学院工学研究科	徳留 靖明	135
2011-69.	リン原子を含む多環式芳香族の系統的合成と性質の解明 福岡大学理学部	大熊 健太郎	137

2011-70. 新規三脚型四座配位子を用いた遷移金属錯体の合成とその構造の解明 群馬大学大学院工学研究科 海野 雅史	139
2011-71. ヘテロ元素を骨格に含む新しい芳香族化合物の 物理化学的性質の解明 埼玉大学大学院理工学研究科 斎藤 雅一	141
連携・融合促進型共同研究	
2011-72. GEOTRACES-JAPAN シンポジウム 東京大学大気海洋研究所 蒲生 俊敬	143
2011-73. 東アジア圏の若手レオロジストのための第7回ワークショップ 京都工芸繊維大学大学院 櫻井 伸一	147
2011-74. 異常高原子価イオンを含む遷移金属酸化物の電子状態の解明 日本大学量子科学研究所 川上 隆輝	151
課題提案型共同研究（震災枠）	
2011-75. 半導体中のスピノン及び核スピノンの電気的生成と制御 東北大学大学院工学研究科 新田 淳作	155
2. 國際會議、シンポジウム・研究会報告	
国際會議	
ICR Symposium to Celebrate the Bioinformatics Center's 10Year Anniversary and New Restructuring (Obaku Plaza,Uji,Kyoto,Japan)	159
1st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering (ポスター)	162
シンポジウム・研究会	
KUBIC-NII Joint Seminar on Bioinformatics 2011	166
International Workshop for Molecular Simulations for Polymers	168
第6回磁性分光研究会	172
第200回生存圏シンポジウム・第7回バイオ材料プロジェクト	175
3. 成果発表論文（平成24年3月までに刊行されたもの）	
HPでは別刷り掲載は省略	
A clique-based method for the edit distance between unordered trees and its application to analysis of glycan structures, <i>BMC Bioinformatics</i> , vol.12, S13, 2011.	
Algorithms for Finding a Minimum Repetition Representation of a String, <i>LNCS 6393 (Proc. of SPIRE 2010)</i> , pp 185-190, 2010.	
Enhanced absorption and fluorescence efficiency of silylethynyl-functionalized oligothiophenes and thieno [3,2- <i>b</i>]thiophene, <i>Journal of Organometallic Chemistry</i> , vol.696, pp 1266-1271, 2011.	
Entanglement Dynamics in Miscible Polyisoprene/Poly(<i>p</i> - <i>tert</i> -butylstyrene) Blends, <i>Macromolecules</i> , vol.44, pp 1570-1584, 2011.	
Exact algorithms for computing the tree edit distance between unordered trees, <i>Theoretical Computer Science</i> , vol.412, pp 352-364, 2011.	

- * Synthesis of Thiophene- and Bithiophene-Based Alternating Copolymers via Pd-Catalyzed Direct C–H Arylation, *ACS Macro Letters*, vol.1, pp 67-70, 2012.
- * Dielectric and Viscoelastic Investigation of Segmental Dynamics of Polystyrene above Glass Transition Temperature: Cooperative Sequence Length and Relaxation Mode Distribution, *Macromolecules*, vol.44, pp 4355-4365, 2011.
- * Directional Terahertz Emission from Air Plasma Generated by Linearly Polarized Intense Femtosecond Laser Pulses, *Applied Physics Express*, vol. 5, 026201, 2012.
- * Colossal negative thermal expansion in BiNiO₃ induced by intermetallic charge transfer, *Nature communications*, DOI: 10.1038/ncomms1361, 2011.
- * Preparation of Co₂FeSn Heusler alloy films and magnetoresistance of Fe/MgO/Co₂FeSn magnetic tunnel junctions, *Journal of Applied Physics*, vol.111, 053902, 2012.
- * Nanoparticles for ex vivo siRNA delivery to dendritic cells for cancer vaccines: Programmed endosomal escape and dissociation, *Journal of Controlled Release*, vol.143, pp 311-317, 2010.
- Dynamics in miscible blends of polyisoprene and poly(p-tert-butyl styrene): thermo-rheological behavior of components, *Polymer Journal*, vol.44, pp 102-114, 2012.
- Sign change of tunnel magnetoresistance ratio with temperature in epitaxial Fe/MgO/Co₂MnSn magnetic tunnel junctions, *Journal of Applied Physics*, vol.110, 073905, 2011.
- Reactions of Bromoacetylene with Primary Amine on a Butterfly-Type Tetrairon Core to Give Isonitrile and Methyne through Oxidation and Deprotonation, *Organometallics*, vol.30, pp 3487-3489, 2011.
- Efficient Intracellular Delivery of Nucleic Acid Pharmaceuticals Using Cell-Penetrating Peptides, *Accounts of Chemical Research*, DOI:10.1021/ar200256e, 2011.
- Directional elliptically polarized terahertz emission from air plasma produced by circularly polarized intense femtosecond laser pulses, *Applied Physics Letters*, vol.99, 161505, 2011.
- Intense terahertz emission from atomic cluster plasma produced by intense femtosecond laser pulses, *Applied Physics Letters*, vol.99, 261503, 2011.
- Application of a Fusiogenic Peptide GALA for Intracellular Delivery, in *Cell-Penetrating Peptides: Methods and Protocols, Methods in Molecular Biology*, vol.683, Chapter 37, Springer, 2011.
- Structure and Dynamics of Supramolecular Polymers Formed by Tris-3,7-dimethyloctyl-cis-1,3,5-cyclohexanetricarboxamide in n-decane via Hydrogen Bonding, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, vol.40, pp 41-47, 2012.

4. 参考資料

4-1.平成23年度公募要領	213
4-2.平成23年度採択課題一覧	220

1. 共同研究成果報告

X 線構造解析による代謝酵素の反応機構解明

老川 典夫・関西大学化学生命工学部

【研究目的】 本研究では、根粒菌の生存に関わる炭素源獲得に重要な役割をし、かつユニークな酵素群を形成している *Rhizobium* MTP10005 菌体内でレゾルシノールから 3-オキソアジピン酸への代謝に関するレゾルシノール代謝酵素群 (GraA～GraD) を対象として構造生物学的研究を行っている。それら酵素の諸性質を正しく理解するために、それらの立体構造を X 線解析により原子レベルで決定することを一つ目の目的としている。更に、構造と機能・物性発現機構の関係について決定した構造に基づく構造生物学的研究を行い、微生物代謝系酵素の働きについて、異なる微生物由来酵素を対象とした研究では得られない真理の究明を行うことを二つ目の目的としている。これらの目的を達成するために、本研究を京都大学化学研究所・構造分子生物科学研究所領域・畠教授のグループと共同研究を行ってきた。

本年度は、レゾルシノール代謝系の初発酸化反応であるレゾルシノールからヒドロキシノールへの反応を触媒するレゾルシノールヒドロキシラーゼの構成成分であるフラビンリダクターゼ(GraD)の機能発現機構解明を目的に、X 線結晶解析による立体構造解析を行った。リダクターゼコンポーネントは NADH を用いて酸化型フラビンを還元し、生成した還元型フラビンをオキシゲナーゼコンポーネント(GraA)に受け渡すことにより触媒サイクルが回っているとされている。レゾルシノールヒドロキシラーゼが触媒する芳香族化合物の水酸化反応は、芳香族化合物の細菌による好気的分解の一段階目の反応であることから、これらを触媒する酵素は PCB などといった難分解性芳香族化合物をターゲットとしたバイオレメディエーションにおける鍵酵素の一つとして着目されている。またこれらの触媒する、芳香環に対する直接かつ位置選択性的な水酸基の導入は有機合成的手法では困難な課題の一つであり、化学合成の困難な化合物の合成への応用が期待される。

GraD は、アミノ酸残基数 179、質量 19,400 Da のサブユニット 2 個からなる二量体タンパク質であり、NADH を補酵素として FMN、FAD を還元して GraA に供給する役割を持っている。GraD の立体構造の解明は、TC-FDM (Two-component diffusible flavin monooxygenase) ファミリーにおける還元型フラビンの授受機構の解明にも重要であり、TC-DFM ファミリーの利用に関する研究にも寄与すると期待されている。

【実験方法】 結晶化は、0.1 M sodium citrate pH 5.6, 6 - 9 % (v/v) 2-propanol, 13 - 14 % (w/v) PEG2000, 10 mM DTT, 200 μM FAD を沈殿剤溶液として 20 °C で行った。2.0 mg/ml のタンパク質溶液を用いてシッティングドロップ蒸気拡散法により、約 2 週間

で $0.08 \times 0.08 \times 0.15$ mm の正方両錐体形結晶を得た。また、この結晶を 25 mM の NADH を含む溶液中に 40 分間浸漬することで、GraD, FAD, NADH の三成分複合体結晶の調製を試み行った。X 線回折強度データの収集は高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光科学研究施設にて行った。クライオプロテクタントとして Paratone-N を用い、100K の極低温において GraD-FAD 複合体結晶の X 線回折強度データを 1.79\AA 分解能まで収集した。同様に三成分複合体結晶の X 線回折強度データを 1.77\AA 分解能まで収集した。続いて、アミノ酸配列の相同性から類似構造を持つと予想されたタンパク質 PheA2 の構造を用いて分子置換法により位相の決定を行った。モデルの修正と構造精密化を繰り返し、最終的に分解能 1.79\AA で統計値 $R = 0.1607$ ($R_{\text{free}} = 0.1920$) の合理的構造を得た。また、三成分複合体に関しては、GraD-FAD 複合体結晶の分子モデルを用いて分子置換法により位相の決定を行った。モデルの修正と構造精密化を繰り返し、最終的に 1.77\AA の合理的構造を決定した。

【結果と考察】 GraD は二量体である。現在の GraD-FAD 複合体の二量体分子モデルは、サブユニットを構成する全アミノ酸残基数 179 のうち、サブユニット A 鎖が残基範囲 2 ~ 109, 113 ~ 175 (合計 171 残基), B 鎖が残基範囲 15 ~ 38, 43 ~ 108, 113 ~ 175 (合計 153 残基), 更に FAD 2 分子, 2-propanol 2 分子, 水分子 375 個, を含んでいる。各サブユニットは 11 本の β ストランドと 3 本の α -ヘリックスから構成されており、基質結合サイトには、各サブユニットにそれぞれ一分子の FAD が結合していた。A 鎖では N 末端の 14 残基が、結合した FAD に外側から覆い被さるように相互作用していたが、B 鎖ではこのドメインの電子密度が不明瞭になっており、FAD のイソアロキサジン環は溶媒に暴露していた。これまでに報告されている類似の構造を持つ酵素では、B 鎖で見られるようにフラビンのイソアロキサジン環は溶媒に暴露しており、A 鎖のように N 末端ドメインがフラビンを覆い隠しているような構造は報告されていない。

NADH を含む溶液に浸漬した結晶では、B 鎖に結合した FAD 付近に NAD^+ 由来と考えられる新たな電子密度が確認され、三成分複合体結晶となっていることが確認されたが、A 鎖の FAD 付近には新たな電子密度は観察されなかった。これは B 鎖では FAD が溶媒に暴露しているのに対して、A 鎖では N 末端ドメインが FAD と相互作用して覆い隠してしまっているために NADH 分子の結合を妨げているためと考えられる。

【成果報告】 2011 年 8 月 22~29 日にスペインのマドリッドで開催された第 22 回国際結晶学会議において本報告書に記載した成果をポスター発表として報告した。また、2012 年 3 月 22~26 日に開催される日本農芸化学会 2012 年度年会においても同様の成果を口頭発表する。

低温菌由来タンパク質の環境適応に関する X 線構造解析

郷上 佳孝・関西大学先端科学技術推進機構

【研究目的】 深海、高山、北極や南極など常時 4 °C以下の寒冷地の土壤中や水中には沢山の好冷微生物が生息している。これらの微生物内で生合成されるタンパク質は低温環境下で活性を示す好冷性タンパク質で、常温タンパク質が活性を示す 30 °C位で失活することから超高熱菌、高熱菌や常温菌のタンパク質とは異なる特異な立体構造を採っていると考えられる。しかし、好冷タンパク質の活性・物性発現機構についての構造研究例は少ない。本研究では、南極海水中に生息する好冷菌 *Flavobacterium frigidimaris* KUC-1 由来の四量体リンゴ酸脱水素酵素 (Ff-MDH、アミノ酸残基数 311 のサブユニット 4 個からなる分子量 32kDa × 4) の立体構造を X 線結晶解析により決定し、決定した立体構造に基づいて好冷酵素の低温環境への適応戦略と活性発現機構の解明を目指す。これらの目的を達成するために、京都大学化学研究所・構造分子生物科学研究領域・畠教授のグループと共同研究を行ってきた。

今年度は、X 線解析で決定した好冷菌 *Flavobacterium frigidimaris* KUC-1 由来の四量体リンゴ酸脱水素酵素の立体構造の特徴について詳細な解析をし、その情報に基づいて部位特異的変異の導入と分子動力学計算により Ff-MDH の低温適応機構を解明する手掛かりを得るように努めた。

【実験方法】 沈殿剤として 1.4M 硫酸アンモニウムと 5% (v/v) 2-メチル-2,4-ペンタジオールを含む 50mM クエン酸緩衝液(pH 5.5)を用い、15°Cでのハンギングドロップ蒸気拡散法により Ff-MDH の結晶を得た。この結晶で高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光科学研究施設において分解能 1.8 Å のデータを収集した。プロティンデータバンクに登録されている中等度好熱菌由来MDH と常温菌由来MDH のハイブリッド MDH (相同性 46.6%) の構造座標から初期モデル構造を構築し、分子置換法により構造決定を行なった。構造精密化を繰り返し、1.8 Å 分解能で R 値が 14.6%、Free-R 値が 16.4% の最終構造を得た。本研究で得た Ft-MDH の結晶構造を参考にし、また、ホモロジー検索により Ff-MDH の好冷性、熱不安定性に関与するアミノ酸残基 (Val18, Tyr21, Gln47, Lys246) を推定し、これらに対応する他の MDH のアミノ酸残基に置換した変異酵素を調製した。また、本研究の X 線解析で得た Ft-MDH の結晶構造データを用いて AMBER8 の sander により 2,500 ps 間、310k (内、200 ps は昇温) で分子動力学計算を行った。これで得られた平衡構造に変異を導入し、再度、分子動力学計算 (400 ps) し、Ff-MDH の好冷適応機構を解析した。

【結果と考察】 X 線結晶構造解析によるこれまでのリンゴ酸脱水素酵素(MDH)の立体構造研究から MDH には四量体分子を形成するものと二量体分子を形成するものが存在することが知られている。本研究で対象とする好冷菌 *Flavobacterium frigidimarvis* KUC-1 由来 リンゴ酸脱水素酵素 (Ff-MDH) 分子は四量体であり、他のバクテリア由来 MDH の四量体構造と類似した構造を形成している。この四量体は、まず 2 個のサブユニットが密に相互作用して二量体を構成し、次にこの二量体 2 個が疎な相互作用により更なる二量体を形成することで出来ている。本酵素の結晶構造を他の常温菌・好熱菌由来四量体 MDH の立体構造と比較したところ、全体構造は類似しているものの、サブユニット間相互作用において違いが見られる。Ff-MDH では Val18/Tyr21 と Gln47 が密ダイマーを形成している AB サブユニット間に存在し、他の MDH に比べて弱い静電的相互作用を形成している。また、Lys246 が疎ダイマーを形成している AD サブユニット間に存在し、他の MDH ではこの場所で静電的相互作用を形成しているのに対して Ff-MDH ではこの相互作用を形成していない。そこで、V18R/Y21E-MDH、Q47E-MDH および K246R-MDH を調製し、野生型酵素と酵素化学的特性を比較した。V18R/Y21E-MDH および Q47E-MDH では反応の活性化エネルギーと耐熱性が低下することが明らかとなった。

X 線結晶解析の結果、MDH のサブユニットは補酵素である NAD(P)⁺を結合する部位を形成する β/α -構造を持つ N-末端ドメインと活性部位を構成しヘリックス構造を採る C-末端ドメインの二つのドメインで出来ている。分子動力学計算の結果、両ドメインの動きによる活性部位の Open-Close に関係するヒンジループ(残基番号 85-90)の B-factor は好熱菌 *Chloroflexus aurantiacus* (Ca-MDH) 由来 MDH よりも FT-MDH の方が低いが、サブユニット境界面では高いことが明らかとなった。また、分子動力学計算で得られた平衡構造の比較の結果、Ca-MDH で形成されている比較的多くのサブユニット間イオンペラーが Ff-MDH ではまったく観られないことが明らかとなった。更に、変異を導入した MDH の分子動力学計算も行ったので、現在、これらの結果についても詳細な検討を進めているところである。

【成果報告】 Ft-MDH の低温適応機構の動力学計算による解析については、第2回近畿地区ビタミン懇話会で発表(平成 23 年 11 月 26 日(土)、神戸)、要旨集を参照のこと。

課題名：極低温イオンビームの実現に向けた多次元ドップラーレーザー冷却法
に関する研究

代表者：伊藤 清一（広島大・先端物質科学研究所・助教）

共同研究者：野田 章（京大・化研）

【研究目的】

荷電粒子ビームは基礎科学から医療・産業まで様々な分野で積極的に活用されており、その結果、加速器の更なる高性能化が強く求められている。ビームの質は“エミッタンス（6次元位相空間上でビームが占有する体積）”によって決まり、その値が小さいビームほど利用価値が高い。エミッタンスを縮減するには加速器に何らかの人為的散逸力を導入し、ビームを冷却する必要がある。化学研究所が所有する蓄積リング“S-LSR”はレーザー冷却システムを完備しており、超低エミッタンスビームの生成実験に適した世界的にも極めて希有な加速器である。ただし、レーザー散逸力は原理的にビーム進行方向の自由度のみにしか直接作用しないため、ビーム軌道に直交する水平及び鉛直方向の冷却効率は非常に低いことがわかっている。この本質的問題の解決を目指し、本研究ではいわゆる“共鳴結合冷却理論”的適用による多次元レーザー冷却法の実証実験を昨年度より試みてきた。

【結果・考察】

シンクロベータトロン共鳴を人為的に誘起することにより、水平方向自由度の間接レーザー冷却を試みた。昨年度までの実験で、運動エネルギー40 keV の Mg^+ イオンビームに対し、有意な2次元(進行方向+水平方向)冷却効果が確認されている。今年度も引き続き、入射強度 3×10^7 個の $^{24}Mg^+$ イオンビームを使った実験を進め、同様の間接冷却効果を得ることに成功した。シンクロトロンチューン v_s を様々な値に設定し、入射後のビームサイズの時間変化を観測した結果が右図である。水平方向のベータトロンチューンを v_x とすると、シンクロベータトロン共鳴条件は「 $v_x - v_s \approx \text{整数}$ 」で与えられる。本実験では $v_x \approx 2.07$ なので、 v_s が 0.07 付近のとき

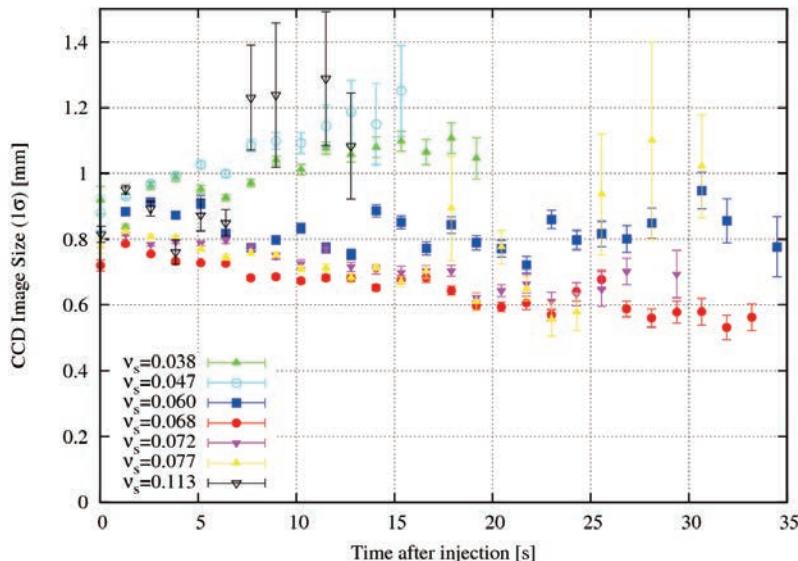


図 S-LSR における水平方向ビームサイズの時間変化

共鳴が発生し、水平方向の冷却効率が上昇するはずである。実際、前頁の図はこの理論的予想を裏付けている。しかしながら、ビームサイズの観測値から評価した水平方向のビーム温度は共鳴条件下でも 200 K（非共鳴冷却時の約 3 分の 1）程度あり、ドップラー限界に比べて遙かに高い値で平衡してしまうことが判った。その原因として以下の 3 点を挙げることができる：(1) 現有レーザーの出力不足 (10 mW 前後)、(2) ラティスパラメータ及びレーザーシステムの調整不足、(3) イオン間クーロン散乱(IBS)による加熱効果。実験と並行して行われた多粒子シミュレーションの結果も、レーザーの出力不足によって最終的な到達温度に厳しい限界が生じることを強く示唆している。また、現在の入射強度（初期蓄積イオン数 3×10^7 個）では IBS の効果が極めて顕著で、これ以上のビーム冷却は困難と予想される。

【今後の展望】

冷却前の水平方向ビーム温度は 1000 K のオーダーであり、上記 200 K という値の達成は一応の成果と言える。他方、S-LSR 全体（含 レーザー冷却システム）の更なる調整を経て、到達温度を改善できる可能性が依然残されている。レーザーの出力不足は如何ともし難いが、ラティス条件や光学系のセッティングについては改善の余地があると考えている。また、水平方向自由度を 1~10 K のオーダーまで冷却するためには、IBS 加熱の低減が必須である。この問題の解決策として昨年度、「電子冷却装置による初期ビームコンディショニング」と「ビーム周辺部を除去する制御スクレーピング」の可能性を提起していた。ところが前者については、現有装置を使う限り、必要な強度の電子ビームを供給するのは困難であることが判明した（冷却すべき $^{24}\text{Mg}^+$ ビームの速度が非常に遅いため）。現在、後者の手法に基づく多次元レーザー冷却の高効率化について検討を進めている。本研究のため独自に開発した多粒子シミュレーションコードを駆使し、実験に先立って、制御スクレーピングの妥当性を検証しているところである。限られたレーザー出力で最大限の冷却効果を得るために必要な光学パラメータ（レーザーのスポットサイズや周波数離調など）の評価も並行して行っている。この点に関しては、京都大学 GCOE の招聘で化学研究所に昨年末 3 ヶ月程滞在した中国清華大学の院生 He Zhengqi の協力を仰いでいる。その他の共同研究者らとも適宜テレビ会議等を通じて情報を交換しており、来年度以降の発展的実験を念頭に置いた準備が順調に進捗中である。

参考文献

- [1] A. Noda *et al.*, Proc. of IPAC'11 (San Sebastian, Spain, 2011) pp.3436–3438
- [2] A. Noda, invited talk at the international workshop on *beam cooling and related topics*, COOL'11 (Ukraine, September 2011), in press.
- [3] H. Okamoto, A. Noda, *et al.*, J. Plasma Fusion Res. **86**, No. 8, pp.451–480.

レーザーとナノ粒子との相互作用による高エネルギーイオン発生

中井 光男・大阪大学レーザーエネルギー学研究センター

中性子線は、物質に対する高い透過性を有し、X線と比べ軽元素や磁性体に対する識別性が著しく高いため、中性子散乱・回折、中性子ラジオグラフィー、中性子捕獲治療等への応用において顕著な有効性が示されつつある。しかしながら、現状の中性子源は原子炉または大型加速器によって実現されるため、利用可能な施設の数はごく少数に限られており、その応用は非常に限られた範囲にとどまっている。

一方で、レーザー駆動イオン加速器は小型・大電流イオンビーム源として将来的に現在の高周波加速器にかわる技術として期待されており、数 MeV (メガ電子ボルト) 以上のエネルギーが既に実現され、小型中性子源へも応用できると考えられる。MeV レベルのレーザー駆動イオン加速は“シース加速” [1,2] と “クーロン爆発” [3,4] の主に二つの方法で実現されている。シース加速は高強度レーザー光により加速された電子群の運動エネルギーの一部がイオンに移行することにより行われ、比較的複雑なプロセスが関与するのに対し、クーロン爆発はイオン同士のクーロン反発力により生じるシンプルなプロセスであるため、加速エネルギーと得られるイオン数を予測できスケーリングが可能である [5]。

本研究では、レーザー駆動イオン加速による小型中性子源の実現を念頭に、高強度レーザーとナノ粒子の相互作用により生じるクーロン爆発により高エネルギーイオンを効率よく発生することを目的として研究を行っている。MeV 以上の高エネルギーイオンを発生するためには直径およそ 100 nm 以上の粒子をクーロン爆発させる必要があり、これを行うためのクリーンパルスレーザー光源の開発が当面の課題である。昨年度はプラズマミラーを用いたクリーンパルス発生の実証実験を行い、基本技術を確立した。本年度は化学研究所の T⁶ レーザーシステムに組み込むためのプラズマミラー装置の詳細設計を行った。以下にその概要を報告する。

直径 100 nm のナノ粒子をクーロン爆発させるにはおよそ 10^{18} W/cm² 以上の集光強度が必要であるが、そのような高強度照射では極めてクリーンな時間波形をもつ超短パルスレーザーが要求される。すなわち、パルスの尖塔強度に達する前にそのパルスの裾野成分による低強度光によりターゲットがプラズマ化し、膨張により密度が低下する。これが生じると、クーロン爆発による高エネルギーイオン発生は望めない。これを防ぐには、半値全幅およそ 100 fs の超短パルスに対し、およそ数ピコ秒前における光強度をおよそ 10^{10} W/cm² 以下に抑える必要がある。このようなクリーンな高強度レーザーパルスの発生はプラズマミラーにより実現できる。プラズマミラーとは、固

体表面がレーザー光によりイオン化（プラズマ化）されることによりレーザー光を反射する現象を利用した、無反射から高反射への反射率の切り替えを瞬時に行うことのできる鏡である。裾野成分を含んだ高強度超短パルスレーザー光がガラス板へ入射すると強度の低いパルス先端部はガラス板を通過できるが、レーザー光がある強度に達した時点でガラス表面はプラズマとなり、それ以降のパルスを反射する。このようにして反射したパルスは先端の裾野成分のないクリーンパルスとなる。

昨年度の実験で、最適なプラズマミラーへのレーザー入射条件がわかつており、装置は次の条件を満たす必要がある。①レーザー入射角は 10° 以下であること。②プラズマミラー上でのレーザー強度は $10^{15} \sim 10^{16} \text{ W/cm}^2$ 程度 (@150 fs) であること。③繰り返し 10 Hz で照射が出来るようプラズマミラーガラス板は 1 cm/s 以上の速度で移動可能であること。④プラズマミラー装置の利用の有無の切替え（バイパス）が可能であること。⑤プラズマミラー通過後に取り外し可能な減衰装置を有すること。以上の条件を満たすべくプラズマミラー装置を設計した。T⁶ レーザーシステムからの出力ビームは複数の真空容器から成るプラズマミラー装置へ導入され、凹面鏡による集光、プラズマミラーによる反射、凹面鏡によるコリメートを経て、相互作用真空容器へ導かれる。この装置を用いて、クーロン爆発の実験が可能になる予定である。

レーザー照射されるターゲットは、真空中にレーザー波長程度の間隔で分散された直径 100 nm 程度のナノ粒子系が想定されている。従来の実験では、真空中へのガス噴霧によって形成されるクラスター ターゲットが利用されていたが、直径の大きな、粒子径の揃った系を実現することが困難であるため、本研究では、直径 100–200 nm のポリスチレン球を用いたターゲットシステムを開発している。ナノ粒子を揮発性の流体中とともに、真空中に噴霧する方法が簡単であるが、残留する背景ガスの影響や、粒子密度の制御性を考え、ナノ粒子を機械的に飛翔させる方法の開発を行なっている。基盤上に塗布された、ナノ粒子を、基盤背面にレーザーを照射することによって駆動される超音波によって飛翔させる。基盤の湾曲形状、照射レーザーのスポット形状によって、飛翔粒子の密度並びに分布形状が制御出来ると考えている。本年度は、コロイダルプローブ AFM 法[6]によって、ポリスチレン粒子の基盤への付着力を実験的にもとめ、実際のレーザー照射実験との比較を行なった。測定されたポリスチレンの銅基盤との付着力は、応力換算で 40 MPa 程度であった。PMMA 粒子を用いたレーザー照射実験では、期待通り、 $2 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ をさかいで、付着粒子が剥離することが解った。

REFERENCES

- [1] A. Yogo *et al*, Nucl. Phys. Plasmas **14**, 043104 (2007).
- [2] T. Zh. Esirkepov *et al*, Phys. Rev. Lett. **89**, 175003-1 (2002).
- [3] S. Sakabe *et al*, Phys. Rev. A **69**, 23203 (2004)
- [4] S. Sakabe *et al*, Phys. Rev. A **74**, 043205 (2006).
- [5] S. Sakabe *et al*, Plasma and Fusion Res. **4**, 041(2009).
- [6] M. Kapple *et al*, Part. Part. Syst. Charact **19**, 129 (2002).

課題名：冷却イオンビームを用いた時間分解細胞照射手法の開発とその応用に関する研究

代表者： 野田 耕司（独立行政法人 放射線医学総合研究所・物理工学部長）

共同研究者：野田 章（京大・化研）

研究目的

イオンビームは Bragg Peak の存在による停止直前での大きなエネルギー付与により、局所的な照射効果が期待できる点で、X線や中性子にはない特徴を有している。これに加えて、重イオンでは Radio Biological Effectiveness (RBE) が大きいため、生物細胞の二重螺旋の同時切断が可能であるため、がん治療等での格段の効果が期待される。従来、陽子ビームは RBE が 1.1 と小さく二重螺旋の同時切断は困難と考えられていたが、最近極めて高い尖頭値のビーム強度を有するレーザー生成陽子ビームの照射により、がん細胞の DNA 二重鎖切断の実現が報告されている(A. Yogo et al. Appl. Phys.

Lett. 94, (2009)

181502)。本研究では

1 昨年度以来、こうした短パルスで尖頭強度が極めて高い陽子ビームの生物効果を定量的に評価することの重要性に鑑み、京大・化研のイオン・蓄積冷却リングS-LSR で実現可能な電子ビーム冷却された陽子ビーム(時間幅: 最短~3 ns、ビーム強度: 最高 1.4×10^8 個)を用いることにより、上述のレーザー生成陽子ビーム(エネルギー拡がりによる飛行時間の差

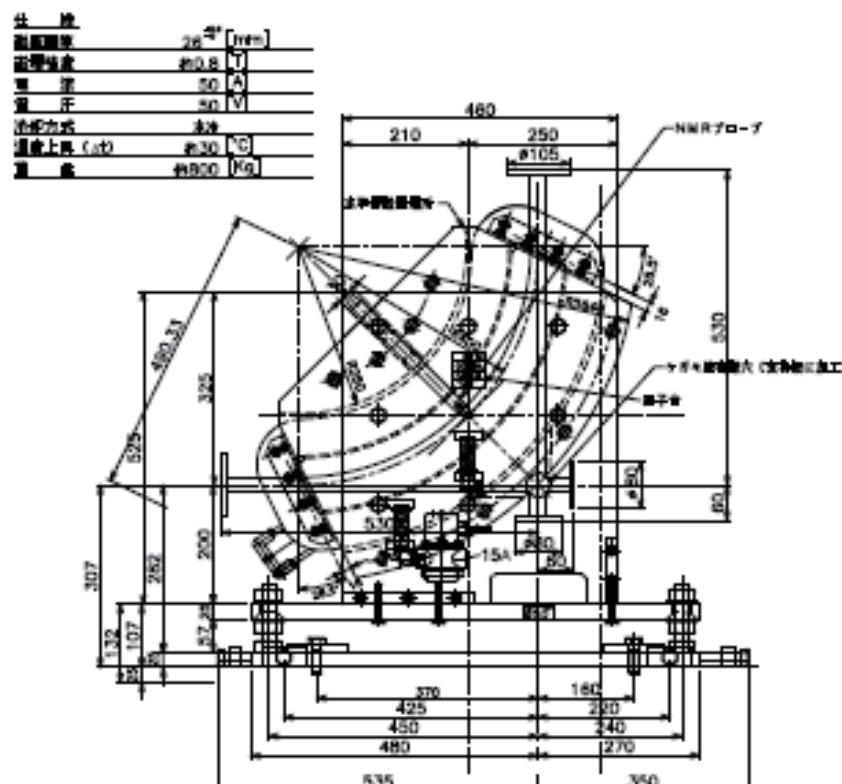


図 7 MeV 陽子ビーム 90 度跳ね上げ電磁石

により細胞照射点でのパルス幅は~15nsと推定されている)を凌駕する短パルスと強度の陽子ビームによる細胞照射が可能と考え、この可能性を追求してきた。

今年度の進歩状況

既に、昨年度にこうしたビーム強度の 7MeV 陽子を電子ビーム冷却し、早い取出しを行ってリング外に取り出すことに成功したことは昨年度に報告済みである。この過程で、生物担当の共同研究者から、大部分の細胞照射のためにはビームを鉛直に導くことが不可欠であるとの指摘を受け、こうしたビームラインの検討を進め、図に示したような 90 度ビームを跳ね上げる電磁石を用いたビームラインの建設を開始しようとしたが、その直前の昨年末に、S-LSR に 7 MeV 陽子ビームを入射する線形加速器の初段の RFQ に水漏れが発生し、7MeV 陽子ビームの供給条件の確認のため、こうしたビームラインの建設を一時中断し、待機中である。

今後の展望

現在、化研の共同研究者がクライストロンの冷却水の水漏れの修復の可能性を追求中であるので、その結果を待ち、電子ビーム冷却された短パルスの 7 MeV 陽子の供給が実現し次第、鉛直ビームラインの建設を再開し、来年度前半にその建設を完了し、細胞照射のモデル実験を開始し上述の 2 重螺旋の同時切断に関する定量的データの取得を遂行すると共に、化研の他の生物研究者にも供給可能な汎用性のあるビームコースとしても整備したいと考えている。

参考文献他

- [1] A. Yogo et al., "Application of laser-accelerated protons to the demonstration of DNA double-strand breaks in human cancer cells", Appl. Phys. Lett., Vol.94, 181502 (2009).
- [2] T. Fujimoto, S. Iwata, S. Shibuya, K. Noda, T. Shirai, H. Tongu and A. Noda, "Formation and Fast Extraction of a Very Short-bunched Proton Beam for the Investigation of Free Radicals", Nucl. Instr. Meth. A588, 330-335 (2008).
- [3] A. Noda et al. Proceedings of Linear Accelerator Conference, LINAC2010, Tsukuba, Japan (2010) pp196-198
- [4] 那須祐司他、「電子ビーム冷却された超短バンチ陽子ビームの垂直はね上げビーム照射系」、日本物理学会 第 67 回年次大会、於 関西学院大学、平成 24 年 3 月 24 日口頭発表予定。

ナノドメイン構造を有する強誘電体の光キャリアダイナミクス

舟窪浩・東京工業大学

強誘電体は分極方向の異なる相が混在したドメイン構造を取ることが知られている。最近、ペロブスカイト型酸化物強誘電体である BiFeO_3 においてナノスケールのドメイン構造を作製することで、これまでにない高い光起電力が得られることが報告されており、ドメイン境界での強力な内部電場との関連が指摘されている[S. Y. Yang et al., Nature Nanotech. 5, 143 (2010)]。このことは、ナノスケールの強誘電ドメイン構造を工夫することで、新たな光機能が発現することを示唆しており、全く新しい概念に基づく「強誘電体太陽電池」が実現できる可能性がある。このような光機能発現のメカニズムを理解することは基礎・応用両面から重要であり、そのためにはナノドメイン構造を有する強誘電体における光キャリアの再結合ダイナミクスやエネルギー・電子移動過程の理解が必須である。本研究では、強誘電体中の光キャリアの再結合ダイナミクスの解明を目的とし、基礎光学特性の評価、時間分解分光や光伝導測定による分光研究を行った。

本研究で用いた試料は CVD 法で作製した BiFeO_3 (BFO)、 $\text{BiFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ (BFCO)、 $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ (PZT) 薄膜である。これらの試料は室温で強誘電性を示し、そのドメイン構造は、巨大光起電力効果の発生に必要とされる非 180° ドメイン壁を有している。これらの試料の光吸收・発光スペクトルの評価を行った他、波長可変フェムト秒パルスレーザーを(パルス幅 200fs、繰り返し 200kHz)用い、発光・過渡吸収・光伝導ダイナミクスの測定による光キャリア再結合ダイナミクスの解明を試みた。

図 1 に、40–300K における(a)BFO および(b)BFCO の光吸收スペクトルを示す。BFO 薄膜の吸収スペクトルの温度依存性からバンドギャップエネルギーはおよそ 2.6 eV であることが分かる。一方 BFCO の場合、Co ドープによってもバンドギャップエネルギーはほとんど変わらないが、低エネルギー側にも吸収帯が現れる。BFO および BFCO 試料をバンドギャップエネルギー以上のエネルギーを持つレーザー光(フェムト秒波長可変レーザー、3.0–4.0 eV)で励起し、発光測定を試みたが、非常に微弱な発

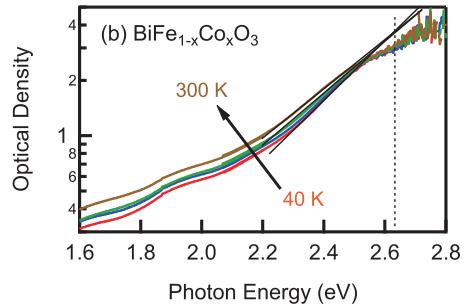
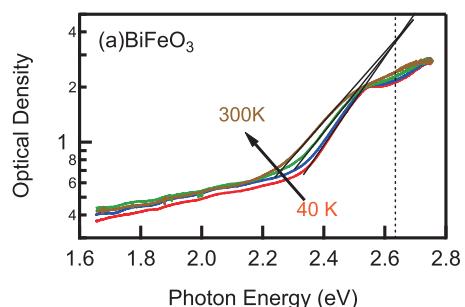


図 1 (a) BFO および(b) BFCO 薄膜試料の 16, 100, 200, 300K での光吸収スペクトル。

光しか観測できなかった。また、多くのワイドギャップ酸化物半導体では局在光キャリアによる赤外過渡吸収帯が現れることから、1.2eVの近赤外光をプローブ光として過渡吸収測定を試みたが、過渡吸収は観測できなかった。次に、我々は図2(b)挿入図に示すようにBFO、BFCO試料平面上にAu電極を蒸着し、光伝導測定を行った。励起光源にはHe-Cdレーザー(3.8 eV, 300mW/cm²)を用いた。図2(a)にBFOおよびBFCO薄膜の電流-電圧測定の結果を示す。これらの試料では、光照射前でも数Vの電圧印加で数nAのリーク電流が観測されるが、試料は本来絶縁体であり、不純物・欠陥などの意図しない混入によってキャリアが導入されたことによると考えられる。また、光励起下でもほとんどI-V特性に変化はなく、光電流は非常に小さいことが分かる。BFOはBFCOと比べてリーク電流・光電流ともに小さかった。図2(b)にBFCO試料の光伝導ダイナミクスを示す。励起光はフェムト秒パルスレーザー(3.5 eV, 0.5mJ/cm²)を用いた。BFCOでは光伝導の緩和は非常に早く、装置の時間分解能(5ns)以下であった。このことから、BFCOでは光励起キャリアは5ns以下という短寿命で局在状態へと速やかに緩和していると考えられる。このような速い緩和は非常に小さい発光効率とも整合している。

BFOおよびBFCOではこのようにキャリア寿命が短く光電流が小さいにも拘らず、高い光起電力が報告されている。このことは、BFOと同様の強誘電ドメイン構造を持ち、光電流特性の高い物質ではより高効率な光電変換が期待できることを示唆している。そこで本研究では、高い光電変換が期待できる強誘電体材料の探索を目的とし、代表的な強誘電体であるPbZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃(PZT)薄膜においても発光・過渡吸収による分光研究を行った。PZT薄膜は光吸収スペクトルから3eV程度のバンドギャップエネルギーを持っていることが分かった。また、紫外パルスレーザー(3.5eV)励起下で室温青色発光と赤外過渡吸収を観測した。これらのダイナミクス測定から、PZTは10nsを超えるキャリア寿命を持っていることが明らかになった。BiFeO₃と比べて長いキャリア寿命をもつPZTのような強誘電体ではより高い光電変換効率の実現が期待される。今後は、PZTの比較的長いキャリア寿命が光起電力にどのような影響を与えるのかを研究していく必要がある。

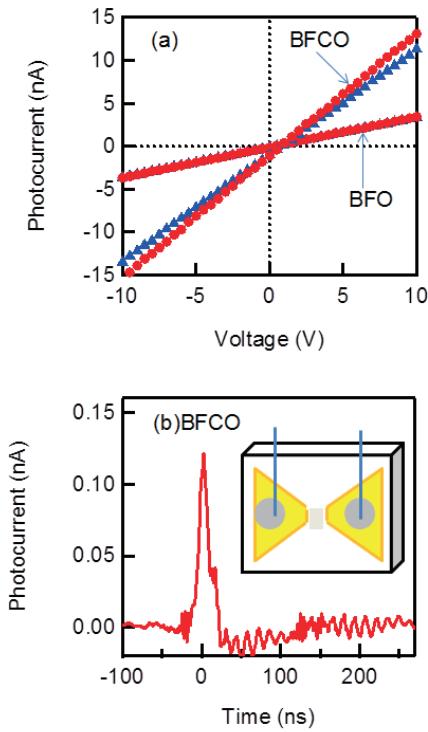


図2 (a)BFOおよびBFCOの紫外レーザー照射前(▲)および照射下(●)での電流-電圧特性。(b)BFCOの光伝導ダイナミクス。挿入図は電極配置図。

還元的脱離反応を促進する金属配位子の設計・合成と そのシクロパラフェニレン合成への応用

是永敏伸・岡山大学大学院自然科学研究科

目的 本研究の共同研究者である山子教授らは、環状 π 共役分子であるシクロパラフェニレンの新しい合成法を開発している（図 1）。¹⁾ その合成過程では、ジホスフィン配位子である dppf を配位子として持つシス置換ビアリール四核白金錯体 **3** からの多発的な還元的脱離が鍵反応となっている。しかしその収率は必ずしも満足するものではなかった。還元的脱離反応そのものは、中心金属の種類とそれに配位する支持配位子により影響され、特に配位挾角の大きい支持配位子による加速効果が広く知られている。それに対し研究代表者は支持配位子の電子的効果の観点から研究を行い、高度に電子不足なジホスフィン配位子を用いれば普通のジホスフィン配位子に比べ 1000 倍以上の反応加速が可能な事を見出している。²⁾ そこで平成 22 年度は電子不足で配位挾角の大きい Xantphos 類縁体 **4** を合成し（図 2）、dppf の代わりに **4** を有する錯体 **3** を合成する事で、効率的なシクロパラフェニレン合成を行おうと考えた（図 1）。しかし錯体 **2** と **4** の配位子交換は起こらず、**4** を有する錯体 **3** を得る事はできなかった。この原因は、ヘプタフルオロトリル ($4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{F}_4$) 基のオルト位のフッ素の立体的嵩高さが白金との配位を致命的に悪化させているためであった。³⁾ そこで今回、この立体的不利な要因を取り除き配位力を向上させた電子不足なホスフィン配位子の開発を行った。

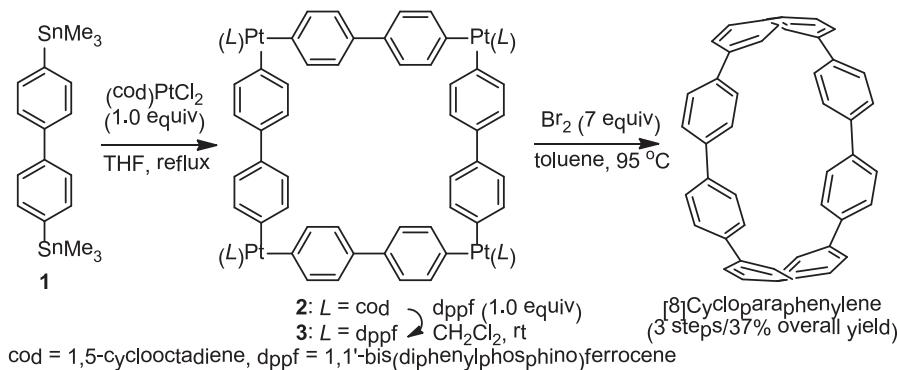


図 1. [8] シクロパラフェニレンの合成

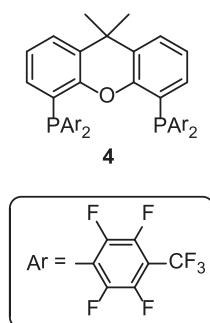


図 2. 配位子 **4**

実験方法 昨年度の結果を受け、 $4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{F}_4$ 基と同様に強い電子求引性を示し、フェニル基と同程度の嵩高さしか持たない 2,6-bis(trifluoromethyl)-4-pyridyl (BFPy) 基をリン上の置換基として選択した（図 3）。この BFPy 基を有するホスフィン配位子であれば、 $4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{F}_4$ 基を有する配位子 **4** と比べ金属と強い結合を生成し、中心金属を電子的にうまく制御できるのではないかと考えた。

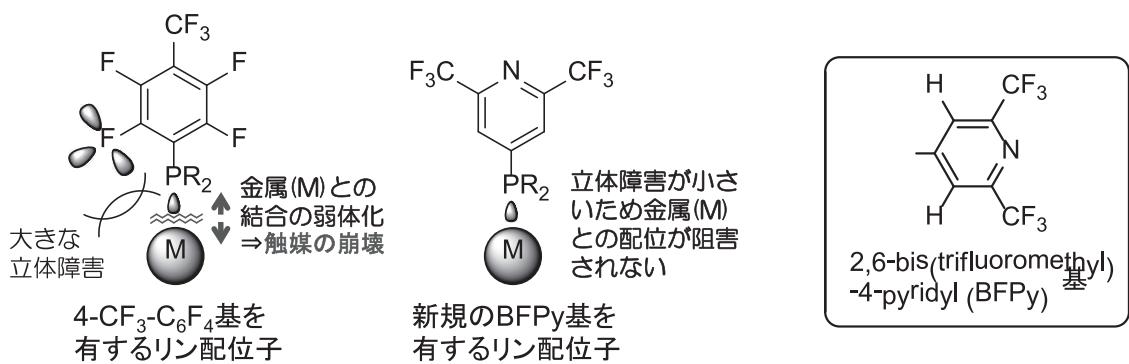


図 3. BFPy ホスフィン配位子の設計指針

実験結果 BFPy ホスフィンは過去に例をみないため、概念の有効性を検証する必要があった。そこでまず合成が容易な DPPE 類縁体 **5** を開発した。原料である Cl₂P(CH₂)₂PCl₂ に BFPyMgBr · LiCl を加える事で、中程度の収率で **5** を得る事ができた。次にこの **5** の電子的特性を調査した。**5** を有するモリブデンカルボニル錯体の CO 伸縮振動を測った所、**5** は 4-CF₃-C₆F₄ 基を有する **6** を超えるほど高度に電子不足であった（図 4）。

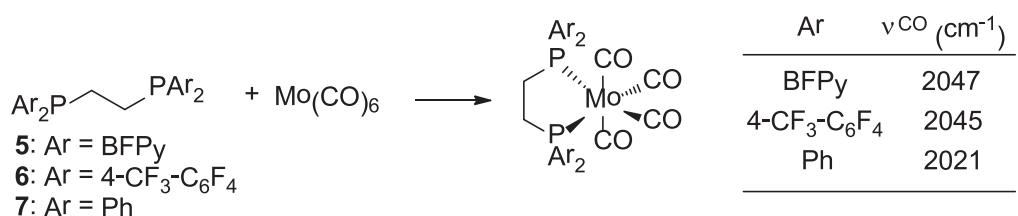
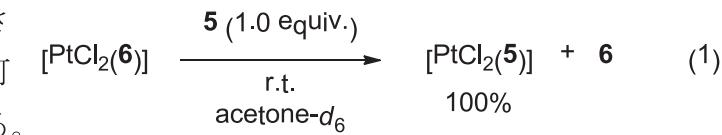


図 4. BFPy ホスフィン配位子の電子的特性

次に **5** の白金錯体への配位力を調査した。acetone-*d*₆ 中で **6** を有する白金錯体 [PtCl₂(**6**)] に対し **5** を 1 当量加えると、白金錯体中の **6** が **5** へ完全に置換された（式 1）。すなわち **5** は高度に電子不足であるが、立体的に嵩高くないため **6** を大幅に上回る金属との配位力を示した。以上の結果から、BFPy ホスフィンは設計通り極めて電子不足な特性を有しながら二価白金への高い配位力も同時に有している事がわかり、今後 BFPy 基を有する Xantphos 類縁体を開発できればそれを有する錯体 **3** の合成も可能になるのではないかと考えている。



リファレンス

- (1) Yamago, S.; Watanabe, Y.; Iwamoto, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 757.
- (2) Korenaga, T.; Abe, K.; Ko, A.; Maenishi, R.; Sakai, T. *Organometallics* **2010**, *29*, 4025.
- (3) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 337.

成果発表（密接に関連した論文）

Korenaga, T.; Ko, A.; Uotani, K.; Tanaka, Y.; Sakai, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10703.

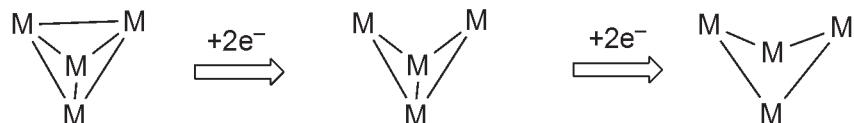
動的四鉄骨格を用いた炭素資源の高効率変換

岡崎 雅明・弘前大院理工

1. 背景と目的

遷移金属クラスターでは、3つ以上の金属が架橋配位子に応じて最適な配置をとり、金属一金属結合を形成する。4つの鉄と4つの硫黄がサイコロの頂点の位置を占めるキュバン型クラスターはニトログナーゼなどの酵素に含まれおり、多段階酸化還元能に起因する様々な機能を発現する。近年、我々は京都大学化学研究所の小澤文幸教授との共同研究により、電子の授受に応答して、四鉄骨格がスキーム1のとおり、相互変換することを明らかにしてきた。本研究では、この動的四鉄骨格を反応場として用いることで、ブロモアセチレンをイソニトリルへと誘導することに成功した。さらに、イソニトリルを還元的カップリングにより、無置換アセチレンへと変換することに初めて成功したので、その概要を紹介する。

Scheme 1



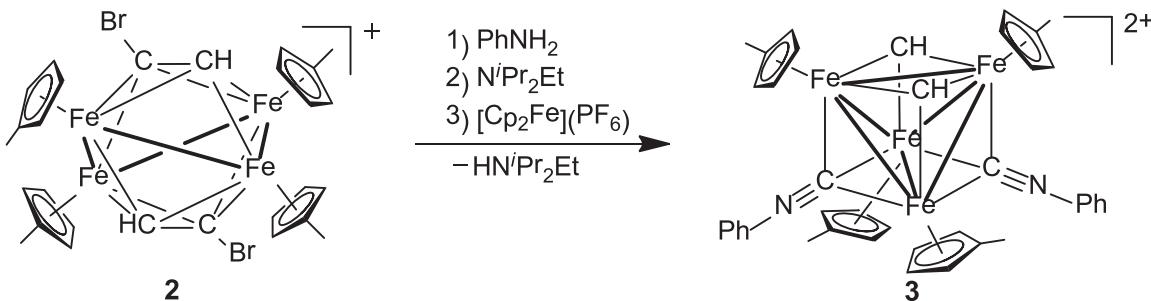
2. 実験方法

合成実験は、シカペント (P_2O_5) をとおすことで乾燥した窒素またはアルゴン雰囲気下、シュレンクテクニックにより行った。特に空気に不安定な化合物については、不活性ガス循環精製装置が付いたグローブボックスを用いて取り扱った。溶媒類は市販の無水溶媒を使用し、必要に応じて再蒸留して用いた。新規化合物のキャラクタリゼーションは、各種分光学的データ、元素分析値および単結晶 X 線構造解析の結果に基づき行った。

3. 結果と考察

$[(\eta^5-C_5H_4Me)_4Fe_4(HCCH)_2](PF_6)$ (**1**) と 2 当量の *N*-ブロモコハク酸イミドとの反応により得られる二臭素化体 **2** を過剰量のアニリンと反応させたのち、 N^iPr_2Et および $[Cp_2Fe](PF_6)$ を加えることで、2 分子のイソニトリルを架橋配位子としてもつ四鉄クラスター **3** が単離収率 61% で得られた。

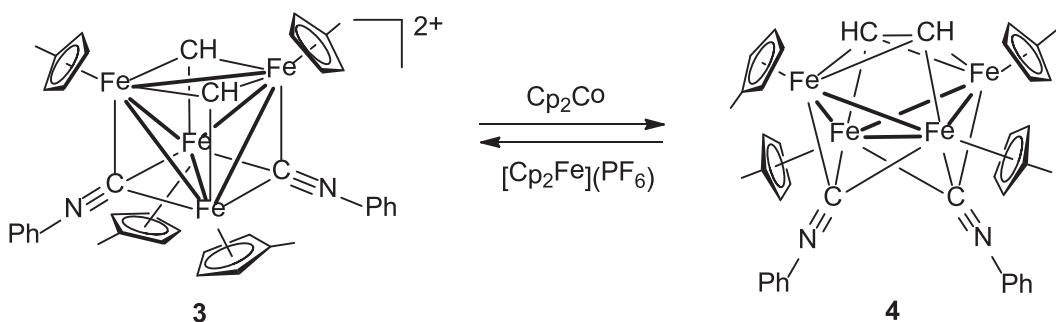
Scheme 2



3 の構造は最終的に単結晶 X 線構造解析により明らかにした。4つの鉄は四面体形構造をとり、2つのメチルと2つのイソニトリルが四鉄骨格へ架橋配位している。**3** はイソニトリルを架橋配位子としてもつ初めてのキュバン型クラスターである。

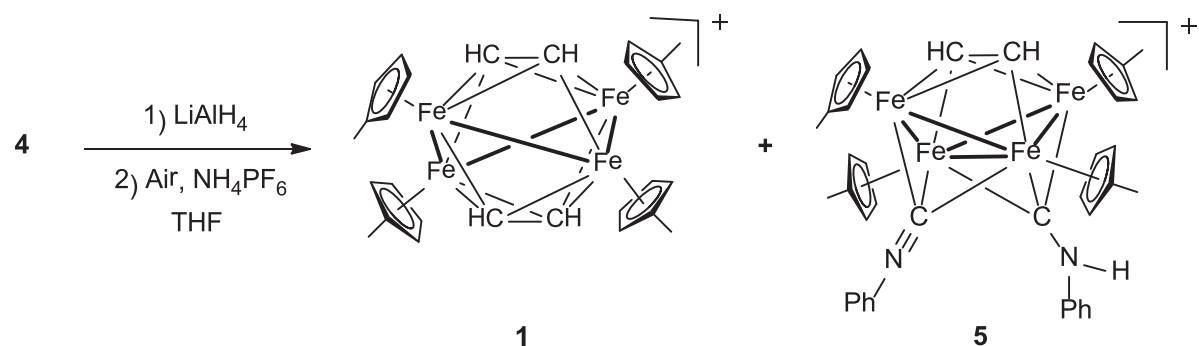
3 を $[\text{Cp}_2\text{Co}]$ により還元することで、中性体 **4** がほぼ定量的に生成し、さらに $[\text{Cp}_2\text{Fe}](\text{PF}_6)$ で酸化することで、**3** がほぼ定量的に再生した。この反応では、2電子の酸化還元により、四鉄骨格が四面体構造とバタフライ形構造の間で相互変換している。この構造変化を駆動力として、炭素—炭素結合の生成と切断が進行すると理解できる。

Scheme 3



4 と LiAlH_4 との反応を THF 中で行ったところ、イソニトリルの還元的カップリングにより、ビス(アセチレン)クラスター**1** が収率 29 %で得られ、主生成物としてはアミノメチルを架橋配位子としてもつクラスター**5** が収率 68 %で得られた。この実験結果から、ヒドリドによる水素化還元を受ける部位は、イソニトリルの炭素と窒素の二箇所であることが示唆された。また、嵩高いヒドリド試薬 $\text{NaAlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ を用いると、窒素原子のみが水素化を受けて、**5** が定量的に生成した。

Scheme 4



4. 成果報告

論文

Reactions of Bromoacetylene with Primary Amine on Butterfly-type Tetrariron Core to Give Isonitrile and Methyne through Oxidation and Deprotonation, Masaaki Okazaki, Takahiro Tsuchimoto, Yuki Nakazawa, Fumiayuki Ozawa, *Organometallics*, **2011**, *30*, 3487-3489.

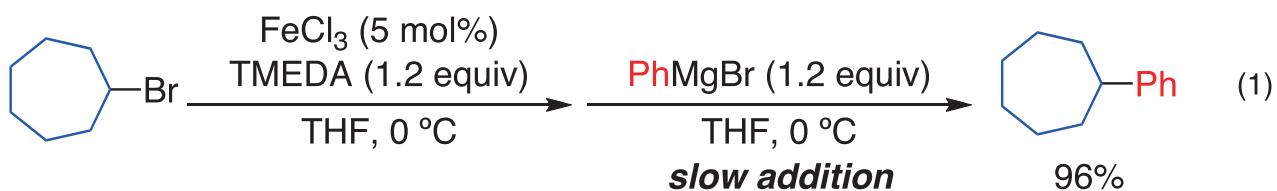
学会発表

四鉄に架橋配位した非平面形カルボカチオンによるアセトニトリルの活性化と生成物の構造
谷脇 旦、西谷允一、宮城一貴、小澤文幸、岡崎雅明、日本化学会第 92 春季年会 (2012).

鉄触媒炭素–炭素結合生成反応の反応機構解析と高活性鉄触媒の開発

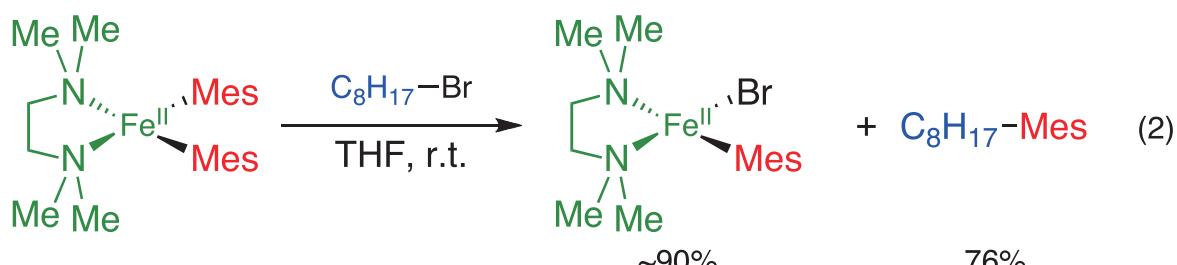
永島英夫・九州大学先導物質化学研究所

有機合成化学の本質は入手容易な小分子を出発に複雑な有用分子を合成することにあり、炭素–炭素結合生成反応はその根幹を成す。現在、数多くの炭素–炭素結合生成反応が工業プロセスに利用されているが、その多くが希少遷移金属を触媒として用いるため、環境調和性や将来的な供給に課題が残る。このような背景から、近年、地殻中最も大量に存在する遷移金属である鉄が代替触媒として注目されているが、鉄は多様な価数および配位数を取り得ること、有機鉄中間体が比較的不安定であることから、その反応機構の多くは未だ明らかではない。そこで本研究では、錯体化学的手法と計算化学的手法を用いて、これまでに開発した鉄触媒を用いたクロスカップリング反応(式1)の反応機構を明らかにし、その知見を基盤に新規鉄錯体を設計・合成し、経済性と環境調和性に優れた次世代型工業プロセスの基盤となる高効率変換反応の開発を目指す。



Nakamura, M.; Nakamura, E. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3686–3687.

これまでの共同研究により、鉄触媒クロスカップリングにおいて高スピニン状態($S = 2$)、四面体構造をとるジアリール鉄(II)TMEDA錯体Aが、反応活性種としてとなり得ることを錯体化学的に明らかにした(式2)⁽¹⁾。また、ブロモメチルシクロプロパンからシクロプロパン環の開環を伴ったカップリング生成物が得られることから、アルキルラジカル中間体を経由も示唆されている(式2)。



- 1) Tetrahedral Complex
- 2) Unsaturated
- 3) High Spin State

Nagashima, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6078–6079.

(1) D. Noda, Y. Sunada, T. Hatakeyama, M. Nakamura, H. Nagashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6078 (2009).

この知見に基づき、今回、中村らが開発したビスホスフィン配位子 SciOPP を有するジアリール鉄錯体の合成を試みた。文献既知の方法に基づきジメシチル鉄(II)二量体と SciOPP をベンゼン中室温で 2 時間混合攪拌したところ、暗褐色の結晶が得られた。SPring-8において微少結晶構造解析をおこなったところ、図 1 に示すような分子構造をもつジメシチル鉄 SciOPP 錯体が生成していることが明らかとなった。この錯体は、当初 TMEDA 錯体と同様に歪んだ四面体構造をとるものと予想していたが、その予想に反し、平面四配位に近い配位構造であることが明らかとなった。得られた構造を密度汎関数法計算 (B3LYP/6-31G* レベル) で $S=2$ の高スピン状態を仮定して求めた平衡構造と比較したところ、結合長、結合角ともに良い一致を示した。さらに化合物の磁気異方性を利用した EVANS 法に基づく ^1H NMR 測定によって、THF 溶液中同錯体は高スピン状態であることが明らかとなった。本錯体の反応性ならびに触媒活性についてさらなる検討を加え、反応機構の解明に繋げたい。尚、単結晶 X 線構造解析は SPring-8 ビームライン BL38B1 (課題番号 2011A1409) にて行った。

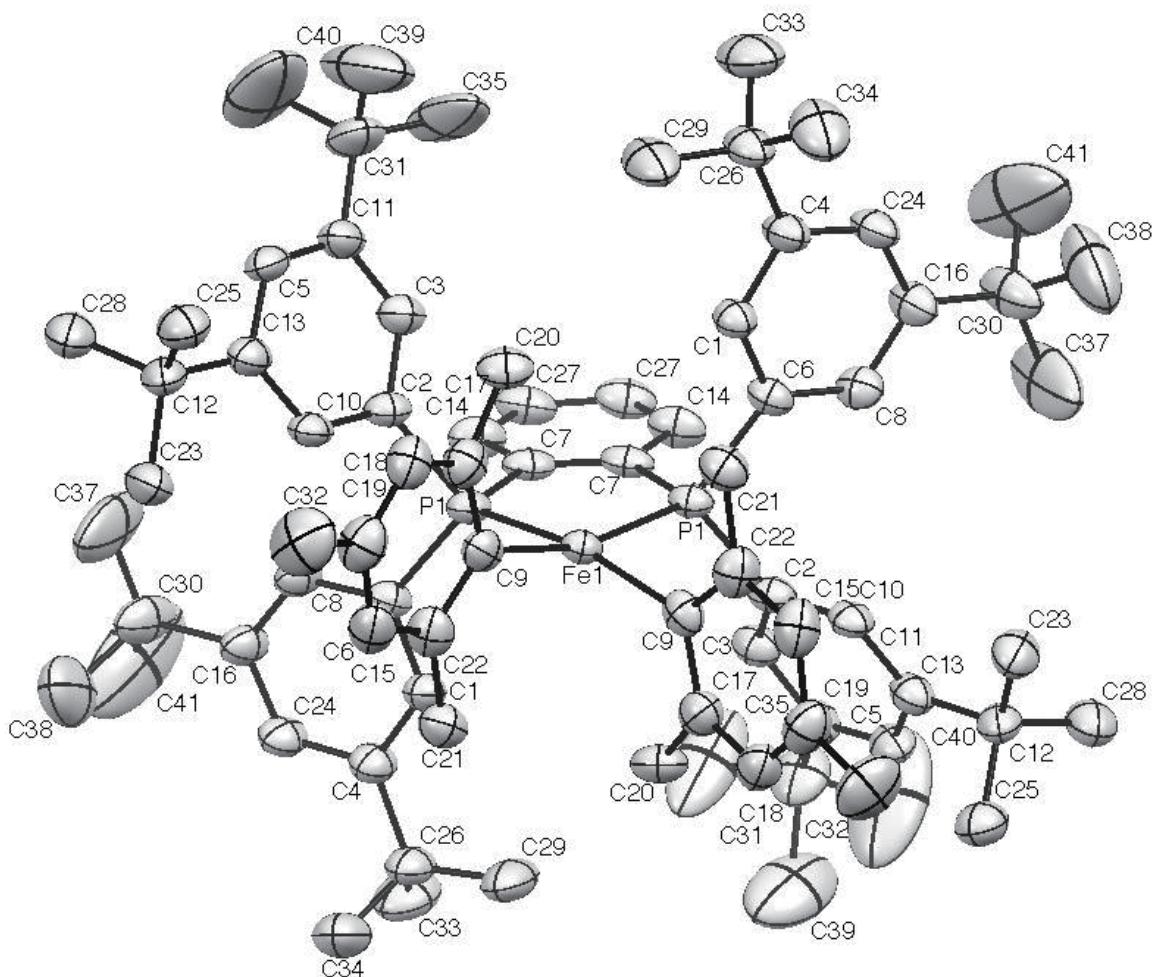


Figure 1. Molecular structure of $\text{Mes}_2\text{Fe}[3,5\text{-tBu}_2\text{-SciOPP}]$ with 50% probability ellipsoids. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (\AA) and angles (deg): Fe1-P1 2.313(2); Fe1-C1 2.017(7); P1-Fe1-P2 83.92(8); Cl1-Fe1-Cl2 118.1(5)

ビナフチルセレノリン酸系を基軸とするキラル分子識別法・合成法の開発

村井利昭・岐阜大学工学部

官能基を有しないキラルな炭化水素や遠隔位にキラリティを有する化合物は自然界にも広く存在する。その例として 5,9-ジメチルオクタデカンやラバンジュオール(図 1)を示すことができるが、これらを高い光学純度で合成するためには、多段階を要する。そこでこれらの、官能基を有しない化合物やその前駆体のラセミ体を分割できるキラル分子ツールの開発は重要な課題の一つである。その中で近年われわれは、ビナフチル基を有する光学活性なセレノリン酸クロリド(BISEPCL)を合成し、BISEPCLをキラル識別化剤として用いること、アルコールやアミンの光学分割について検討を行ってきた。その中、本研究では遠隔位キラリティを有するアルコールの NMR による識別および分割法の開発について検討した。

(S)-ビナフトールと遠隔位キラリティを有するラセミアルコール **2a-e** を Et_3N 存在下、塩化メチレン中で還流することで対応するセレノリン酸エステルのジアステレオマー混合物 **3aa-3ae** を中から高収率で得た(式 1、表 1)。また得られたエステルのジアステレオマーは **3ad** を除いて、

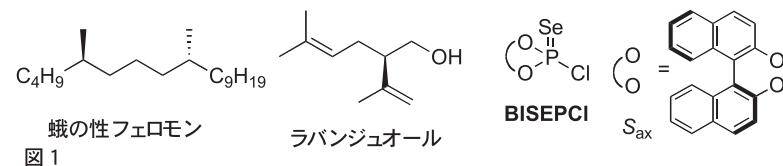


図 1

^{31}P または ^{77}Se NMR によって識別が可能であった。

3aa, 89%	3ab, 73%	3ac, 94%	3ad, 93%	3ae, 71%
^{31}P NMR (ppm): 79.7	^{31}P NMR (ppm): 79.5, 79.7	^{31}P NMR (ppm): 79.4, 79.5	^{31}P NMR (ppm): 79.4	^{31}P NMR (ppm): 78.5, 79.3
^{77}Se NMR (ppm): -326.4, -326.1	^{77}Se NMR (ppm): -326.0, -324.9	^{77}Se NMR (ppm): -327.9, -327.2	^{77}Se NMR (ppm): -324.9	^{77}Se NMR (ppm): -326.2, -322.6

表 1

得られたジアステレオマーの動的速度論分割および NMR による識別能の向上を期待してビナフチル基の 3,3' 位に種々の置換基を導入した BISEPCL **1b-e** (電子吸引性の臭素 **b**、芳香環 **c**、かさ高いトリイソプロピルシリル基 **d** やトリフェニルシリル基 **e**) とアルコール **2a-d** (3 当量) からセレノリン酸エステルを合成し、エステルのジアステレオマー過剰率 (*de*) および化学シフト値の差 ($\Delta\delta$) について比較した。

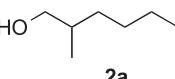
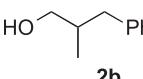
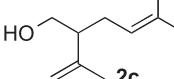
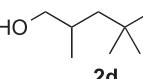
								
	^{31}P NMR $\Delta\delta = 0 \text{ ppm}$	^{77}Se NMR $\Delta\delta = 0.32 \text{ 8%de}$	^{31}P NMR $\Delta\delta = 0.18 \text{ 0%de}$	^{77}Se NMR $\Delta\delta = 1.04 \text{ 2%de}$	^{31}P NMR $\Delta\delta = 0.13 \text{ 14%de}$	^{77}Se NMR $\Delta\delta = 0.64 \text{ 16%de}$	^{31}P NMR $\Delta\delta = 0$	^{77}Se NMR $\Delta\delta = 0$
H 1a	$\Delta\delta = 0 \text{ ppm}$	$\Delta\delta = 0.32 \text{ 8%de}$	$\Delta\delta = 0.18 \text{ 0%de}$	$\Delta\delta = 1.04 \text{ 2%de}$	$\Delta\delta = 0.13 \text{ 14%de}$	$\Delta\delta = 0.64 \text{ 16%de}$	$\Delta\delta = 0$	$\Delta\delta = 0$
Br 1b	$\Delta\delta = 0.06 \text{ 2%de}$	$\Delta\delta = 0.28 \text{ 0%de}$	$\Delta\delta = 0$	$\Delta\delta = 0.40 \text{ 2%de}$	$\Delta\delta = 0.22 \text{ 14%de}$	$\Delta\delta = 0$	$\Delta\delta = 0$	$\Delta\delta = 0.40 \text{ 12%de}$
Ph 1c	$\Delta\delta = 0.18 \text{ 8%de}$	$\Delta\delta = 0.44 \text{ 10%de}$	$\Delta\delta = 0.09 \text{ 10%de}$	$\Delta\delta = 0$	$\Delta\delta = 0.07 \text{ 14%de}$	$\Delta\delta = 3.52 \text{ 10%de}$	$\Delta\delta = 0.29 \text{ 26%de}$	$\Delta\delta = 2.36 \text{ 22%de}$
Si <i>i</i> Pr ₃ 1d	$\Delta\delta = 0.33 \text{ 4%de}$	$\Delta\delta = 3.04 \text{ 10%de}$	$\Delta\delta = 0$	$\Delta\delta = 1.80 \text{ 10%de}$	$\Delta\delta = 0.51 \text{ 20%de}$	$\Delta\delta = 4.08 \text{ 16%de}$	$\Delta\delta = 1.03 \text{ 28%de}$	$\Delta\delta = 8.81 \text{ 24%de}$
SiPh ₃ 1e	$\Delta\delta = 0$	$\Delta\delta = 0.20 \text{ 22%de}$	$\Delta\delta = 0.20 \text{ 28%de}$	$\Delta\delta = 0.68 \text{ 28%de}$	$\Delta\delta = 0.05 \text{ 4%de}$	$\Delta\delta = 0.52 \text{ 0%de}$	$\Delta\delta = 0.38 \text{ 74%de}$	$\Delta\delta = 1.32 \text{ 74%de}$

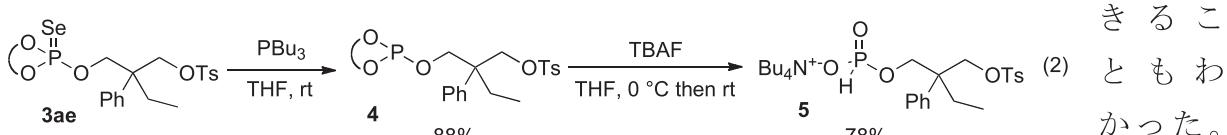
表2

臭素の導入（表の1bの列）は顕著な違いを示さなかつたが、フェニル基、トリイソプロピル基と、導入する置換基を

かさ高くするにつれ、一部を除いて識別能が向上した。ただし置換基と識別能が向上するアルコールとの一般的な傾向はみられなかった。また塩化物からエステルに至る段階での光学分割がアルコール **2d** を用いた系では、トリフェニルシリル基を導入することで比較的よい効率で達成された。

ついで合成したエステルの再結晶およびHPLCによるジアステレオマーの分割についても検討した。例えば **3dc** の二つのジアステレオマーを HPLC により分割し、84%de で得られたそれを過剰の BuLi と反応させることで S 体あるいは R 体が過剰のラバンジュオールを得ることができた。

またエステル **3** の変換反応を検討している際に **3** から亜リン酸塩を導くことができ



ばセレノリン酸エステル **3ae** に対して高い求核性を示す PBu_3 を反応させることで亜リン酸エステル **4** に変換することができる。ついで **4** とフッ化テトラブチルアンモニウム(TBAF)との反応から亜リン酸アンモニウム塩 **5** を導くこともできた。

以上ここでは BISEPCI を出発化合物に用いたセレノリン酸エステル合成と遠隔位キラリティ識別を検討してきたが、ビナフチル環の 3,3'位への置換基導入が識別能をある程度向上させることを明らかにすることはできたが、ジアステレオマー分割の効率、ジアステレオマーからのアルコールの切り出しの効率については、さらに改善する必要がある。

遷移金属とヘテロ元素の協同作用を機軸とする 効率的な多官能性分子の構築

千木昌人・金沢大学理工研究域

【目的】

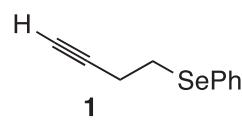
近年の有機合成分野では、周期表の様々な元素の利用が活発に行われ、その元素の特性を十分に引き出しうる選択的かつ効率的な官能基変換反応の開発が不可欠となっている。Pd や Zr などの遷移金属錯体は、その特異的な反応性を生かした新規炭素-炭素結合形成反応の開発により、精密有機合成を指向する上での有効な手段として活発に利用されている。一方、16 族第 4 周期のセレンは、セレノキシドのシン脱離が発見されて以来、天然物等の合成の素反応に有用であることが認識され、その特徴を生かした有用な反応例が多数報告されている。このような背景をもとに、本研究では Pd や Zr、Ti、Sn などの遷移金属および S、Se、Te などのカルコゲン元素の反応特性を各々生かした反応を複合的に組み合わせ、入手容易な出発原料から有用な多官能性分子へ選択的かつ効率よく変換する方法を開発することを目的とする。具体的には任意の位置に PhSe 基を有するアルキン類をヒドロメタレーションやクロスカップリング等によりアルケニル金属活性種に変換後、様々な求電子剤との反応による炭素-炭素結合形成を行う。さらに酸化的脱セレン化により合成上有用な分子骨格への変換を検討する。

【実験・結果・考察】

本研究では上記の目的を達成するために、フェニルホモプロパルギルセレンide (**1**) を出発原料に選んだ。その理由は官能基変換に重要な役割を果たしうる反応活性部位を複数有しているためである。

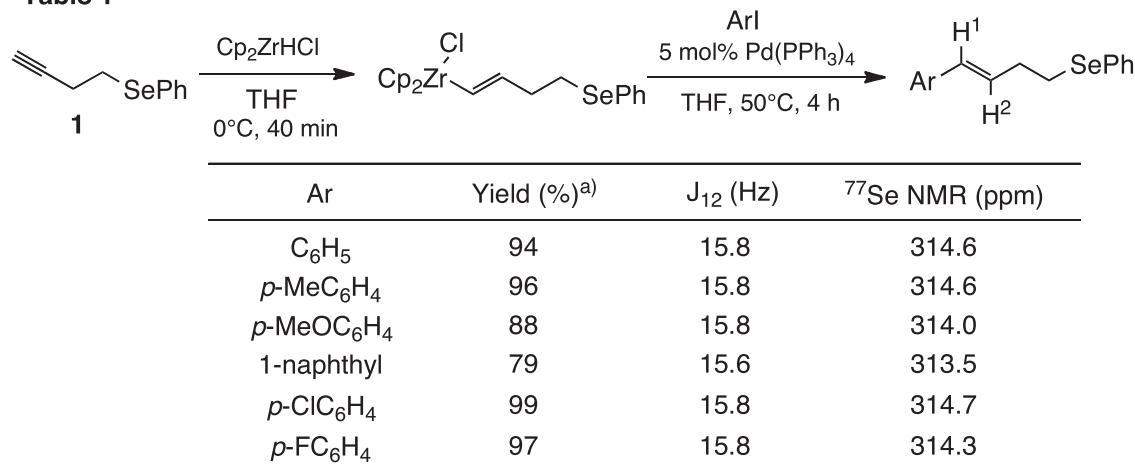
1 と Cp_2ZrHCl (Schwartz 試薬) とのヒドロジルコネーションを行い、末端ビニルジルコノセン中間体を系中で生成させた後、one-pot 条件下でテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムを触媒として用い、ヨードベンゼンとの Stille 型カップリング反応を行った。条件検討の結果、THF 中 50°C で 4 時間反応させた場合、94% の高収率でカップリング体が得られた。そこでこの条件を用いて種々のヨー化アリールとの Stille 型カップリング反応を行った。結果を **Table 1** に示す。

いずれも高収率でカップリング生成物が得られた。これらの化合物の ^1H NMR における H^1 と H^2 のカップリング定数はいずれもおよそ 15.8 Hz であり、トランス体であった。このことは最初のヒドロジルコネーションが位置及び立体選択的に極めて効率よく進行したことを見ている。また、 ^{77}Se NMR スペクトルでは 314 ppm 前後に 1 本のシグ



Phenyl Homopropargyl Selenide

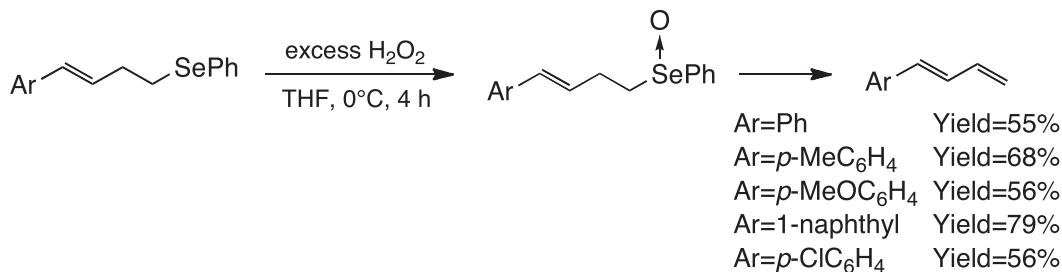
Table 1



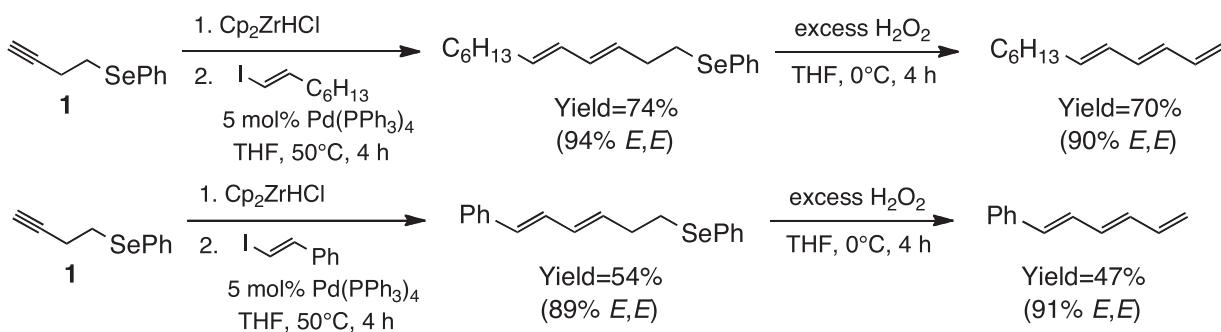
a) Isolated yield.

ナルを示した。

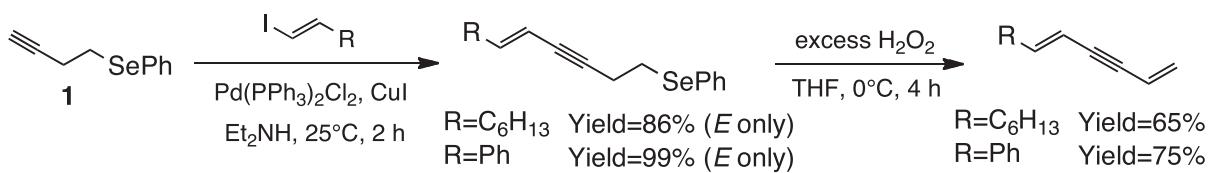
次に、得られたカップリング体に対し過酸化水素水を用いて酸化した結果、対応するセレノキシドのシン脱離が進行し、良好な収率で 1-アリール-1,3-ブタジエンが得られた。アルケンプロトンのカップリング定数は約 15Hz であり、純粋な E 体のジエンであった。



同様の反応をヨー化アリールの代わりに *E*-ヨードアルケンを用いて行った結果、*E, E*-配置のオレフィンを持つカップリング生成物が高純度で得られた。



次に、**1** と *E*-ヨードアルケンとの蘭頭カップリングを行った後、過酸化水素により酸化した結果、良好な収率で共役エンインエン化合物が *E* 体のみで得られた。



有機半導体混合薄膜の光電物性の研究

内藤 裕義・大阪府立大

1. 本研究の目的

有機物半導体材料を用いた太陽電池は、低コスト・軽量・フレキシブルなどの特徴を有しており、次世代太陽電池の有力な候補のひとつである。しかし、その光電変換効率はシリコン系太陽電池と比較して低く、変換効率の向上が大きな課題となっている。近年、n型とp型の有機半導体が互いに混じり合ったバルクヘテロ構造を採用することによって、変換効率が高められるということが明らかになってきた。しかし、この構造は電荷分離が生じるヘテロ接合の面積が飛躍的に増大するというメリットがある一方で、抵抗を小さくするためには層の厚みを数100 nm以上にすることができず、光が薄膜中で十分に吸収されないという問題がある。

そこで本研究では、有機半導体バルクヘテロ構造の光電物性を明らかにするとともに金属ナノ構造体によるプラズモン増強効果を利用して薄膜の光吸収効率を増大させる手段を開発することを目的とした。今年度はフェムト秒パルスレーザーを用いた光伝導測定を中心に行った。

2. 実験方法

内藤グループ（研究代表者グループ）が試料作製を担当し、金光グループ（共同研究者グループ）が光学測定を担当した。具体的には、内藤グループにおいて作製した典型的な有機薄膜太陽電池材料を、金光グループ所有の再生増幅フェムト秒レーザーシステムを用いた光伝導測定系によって測定し、光伝導ダイナミクスの励起波長依存性及び励起光強度依存性を調べた。

試料としては典型的なバルクヘテロ構造として用いられているP3HT:PCBMを薄膜層としたものを使用した。試料に電極を付けて配線を行い、光照射による電流の過渡的な変化を高速電流増幅器によって電圧に変換し、オシロスコープを用いてダイナミクス測定を行った。このような典型的な材料の測定を通じて、構築した光伝導測定系の評価を行った。

3. 実験結果及び考察

測定で得られた時間波形を積分することによって1パルス当たりに流れる電子数を求め、それを入射フォトン数で割ることによって量子収率を導出した。

得られた量子収率の励起波長依存性をまとめたものを表1に示す。320 nmで励起した際にはガラス基板の吸収があるため、その影響を考慮して値を算出した。この試料においては顕著な励起波長依存性は観測されなかった。他の研究結果においてもこの波長領域では励起波長依存性が露わには現れておらず、本測定結果はそれに矛盾を与えない結果である(Y. He *et al.*, J. AM. CHEM. SOC. **132**, 1377 (2010))。

次に、600 nmで励起した際の量子収率の励起光強度依存性を図1に示す。今回測定した試料においては、励起光強度が増加していくにつれて量子収率が徐々に下がっていく傾向が現れた。また、緩和ダイナミクスにおいては、励起光強度の増加とともに徐々に緩和時間が長くなっていく傾向が観測された。

励起光強度の増加にともなう量子収率減少の原因としては、(1)高密度にしたことによる非輻射再結合(オージェ再結合など)の影響の増大、(2)空間電荷効果による電流値の減少(空間電荷制限電流)、(3)インピーダンス不整合による測定上の問題、(4)光による試料の劣化の減少、の4つが考えられた。これらのうち、(4)に関しては強励起後に弱励起に戻した際にダイナミクスの変化が観測されなかつことから否定される。一方、(1)及び(2)に関しては(3)による影響を強く受けとと考えられるため、今回の実験だけでは原因を特定するにはいたらなかつた。

4. 結果と今後の課題

フェムト秒パルスレーザーを用いた光伝導測定系を構築し、典型的な有機半導体材料の測定を行つた。励起波長依存性から、正しく試料の評価が行えていることが示唆された。一方で、励起光強度依存性のメカニズムについては現状では未解明である。今後は測定系の精度を上げつつ、新たな試料に対して測定を行い、高効率な有機半導体太陽電池構造を提案することが今後の課題である。

表1. 量子収率の励起波長依存性

励起波長 [nm]	量子収率
320	0.29
400	0.21
450	0.34
530	0.25
550	0.13
580	0.29
600	0.21

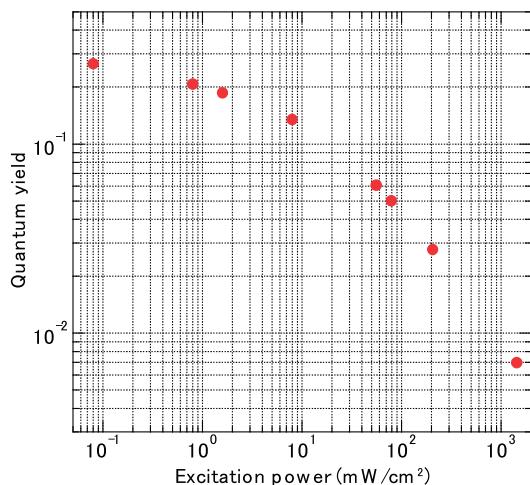


図1. 600 nm 励起した際の量子収率の励起強度依存性

高機能性ポリカーボネート／遷移金属錯体ハイブリッド材料の合成

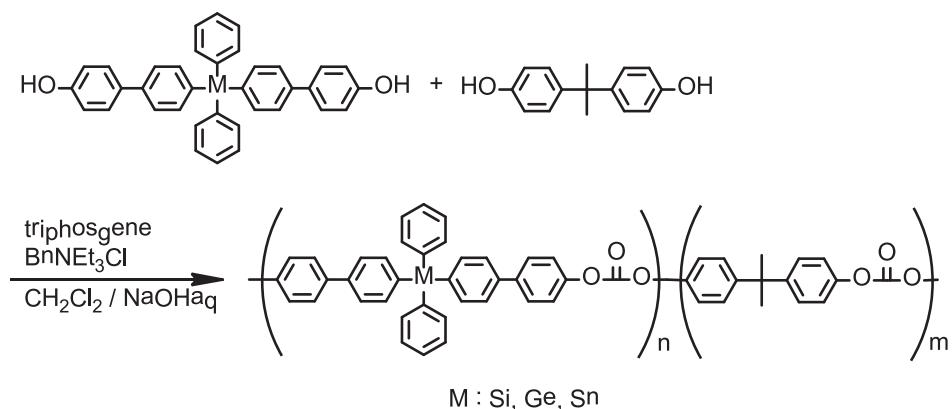
小西玄一・東京工業大学大学院理工学研究科

1. はじめに

ポリカーボネートは、CD や DVD の表面や新幹線 N700 系の窓にも利用されている代表的な透明樹脂である。その屈折率は 1.58 と有機高分子の中では比較的高い値を示す。しかしながら、ハイスペックのマイクロレンズ等のオプティクスおよびオプト・エレクトロニクス分野への利用には、さらなる屈折率の向上が必要であり、耐熱性や耐光性を考慮すると、無機成分の導入が必須とされている。そこで近年、金属酸化物と有機高分子のナノコンポジットが精力的に研究されるようになってきた。しかし、有機と無機の界面の制御が困難であり、接着成分として多量の界面活性剤を導入するため、透明材料としての均一性・分散性の維持および接着成分による屈折率低下などの問題を抱えている。そこで本研究では、分子レベルで均一なポリカーボネート／金属ハイブリッド材料を目指して、有機金属化合物を組み込んだポリマーの合成を行なった。本稿では、その一部を紹介する。

2. 金属含有ポリカーボネートの合成と光学特性

ポリカーボネート用のメタルモノマーとして、今回、フェノール性水酸基を有する 14 族元素のテトラアリールメタル化合物を合成した。そして、単独またはビスフェノール A とトリホスゲンとの反応によりポリカーボネートを合成した。得られたポリマーは、無色であり、クロロホルム、THF 等に可溶であった。



得られた高分子の分子量、熱物性を Table 1 に示す。分子量は中程度であるが、ホモポリマーは溶解性が低く、光学物性を評価するための透明フィルムが作製できなかった。

DSC 測定と TGA 測定をおこなった結果、Si、Ge、Sn のホモポリマーのガラス転移点 T_g はいずれも観測されなかつたが、5% 分解温度 T_{d5} はそれぞれ 428、447、352 °C となつた。一方、共重合体の T_g は Ge > Si ≈ Sn であった。 T_g に関しては、無機元素-芳

香環の結合に起因する特性ではなく、共重合体の分子量の違い等の別の因子が影響していると考えられる。

合成したコポリマーの光学特性については、スピンドルコーターを用いてシリコンウェハー上にキャストし、得られたフィルムをプリズムカップラーで測定した。(Table 2) 屈折率(アッベ数)は Si で 1.613(27.7)~1.638(21.8)、Ge で 1.616~1.643(18.2)、Sn で 1.623(27)~1.649(23.8)であり、ポリカーボネートの 1.58 より大きな値となった。また、いずれもメタルモノマーの含有量が多いほど高屈折率となった。さらに、屈折率の値は Sn > Ge > Si となり、高周期元素ほどベンゼン環との結合距離が大きくなり空間が増えるものの、元素そのものの原子屈折の大きさが反映された結果となった。

Table 1. Polymerization results.

	n / m	Y (%)	M_n^{*1}	M_w/M_n^{*1}	T_g	T_{d5}
Si	1:0	67	7000	1.94	-	428
	1:1	82	6100	1.98	184	422
	1:3	86	6600	2.08	159	433
Ge	1:0	53	4600	1.91	-	447
	1:1	87	25500	3.23	215	447
	1:3	90	28300	2.65	185	417
Sn	1:0	58	4900	1.69	-	352
	1:1	78	7100	2.03	183	343
	1:3	83	7600	2.01	156	355
PC	0:1	88	13000	1.76	150	-

Table 2. Optical properties of polymer films.

	n / m	n_D^{*1}	ν_D	Δn
Si	1:1	1.638	21.8	0.018
	1:3	1.613	27.7	0.017
Ge	1:1	1.643	18.2	0.023
	1:3	1.616	-	0.016
Sn	1:1	1.649	23.8	0.017
	1:3	1.623	27.0	0.009
PC	0:1	1.585	31	0.106

*¹ values of refractive index at λ_D (589 nm)

*² values of films formed by spin-coater.

これらの性能に加えて、スズを主鎖に有するポリカーボネートは、抗菌性や寄生虫等の禁忌性を有する材料としても期待できる。

ポリカーボネートのカーボネート基 (-O-(C=O)-O-) を配位子とする金属錯体とのハイブリッド化についても検討も行ったが、特許の関係があり、今回は割愛する。

3. おわりに

以上のように、有機金属化合物の優れた特性を兼ね備えた光学材料である新規なポリカーボネートを合成した。このように汎用的な材料に元素の特性を付与するハイブリッド化は、材料設計に有用であり、筆者は、これまでに化学研究所との共同研究としてケイ素置換基を含むオリゴチオフェン、チエノチオフェン類の高性能化などについても報告している[1]。

参考文献

- [1] K. Asai, G. Konishi, Y. Nakajima, S. Kawauchi, F. Ozawa, K. Mizuno, "Enhanced Absorption and Fluorescence Efficiency of Silylethynyl-Functionalized Oligothiophenes and Thieno[3,2-*b*]thiophene" *J. Organomet. Chem.*, **696**, 1266-1271 (2011).

鉄触媒カップリング反応による糖アセチレン化合物の効率合成と刺激応答性発光機能の探索

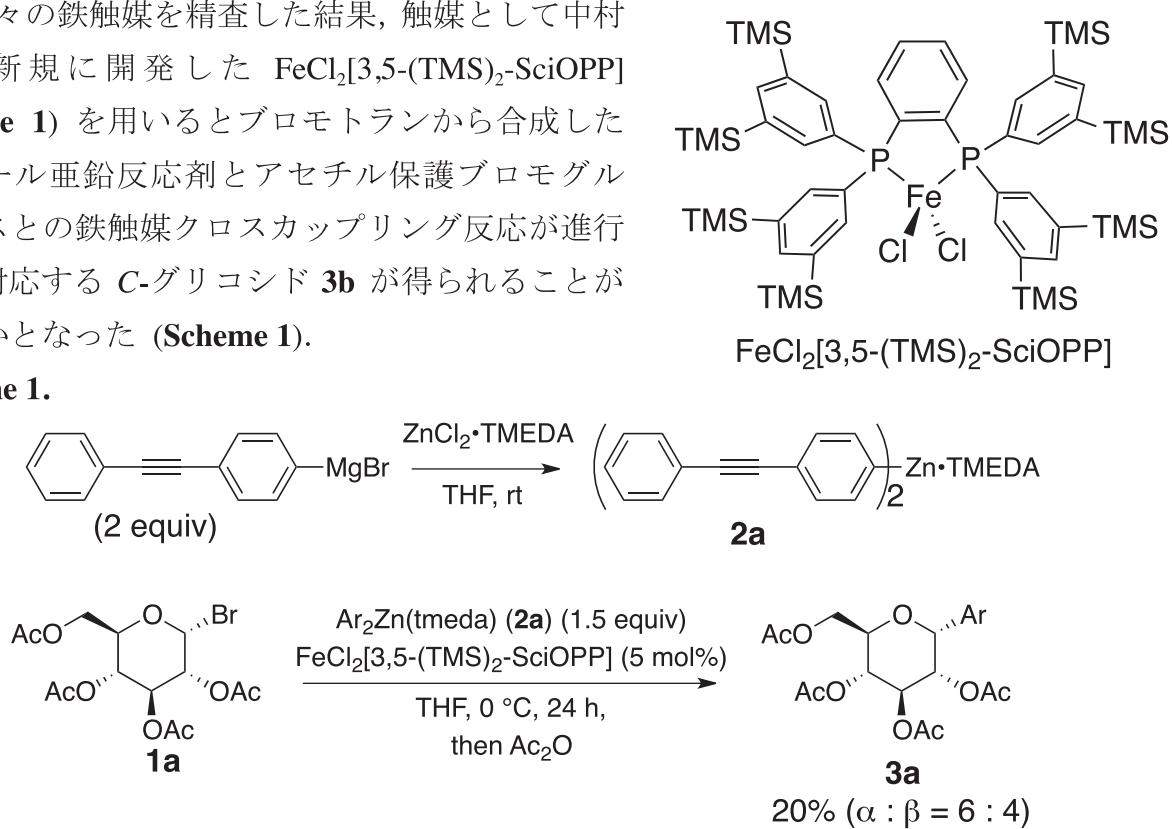
折田 明浩・岡山理科大学工学部

種々の糖—発光分子複合体は、タンパク質や酵素のバイオイメージングツールとして興味が持たれる化合物であり、これまでに発光部位としてシロール類や発光性金属錯体を有する糖デンドリマーなどが報告されている。本課題研究では、鉄を触媒とするハロゲン化糖と官能基化芳香族金属反応剤との選択的クロスカップリング反応を開発し、発光部位としてフェニレンエチニレンを有する糖—発光分子複合体の合成を行い、その発光機能を研究することを目指す。近年、鉄触媒は、ハロアルカンを求電子剤とするクロスカップリング反応において極めて高い活性を示すことが明らかになってきたが、多様な官能基を有する複雑な生理活性物質および機能性分子の合成への応用例は少ない。鉄触媒カップリング反応による、実用的な合成手法の確立も本研究課題に掲げる目標の一つである。

Figure 1.

種々の鉄触媒を精査した結果、触媒として中村らが新規に開発した $\text{FeCl}_2[3,5\text{-}(\text{TMS})_2\text{-SciOPP}]$ (**Figure 1**) を用いるとブロモトランから合成したアリール亜鉛反応剤とアセチル保護プロモグルコースとの鉄触媒クロスカップリング反応が進行し、対応する C-グリコシド **3b** が得られることが明らかとなった (**Scheme 1**)。

Scheme 1.



反応は 0°C という温和な条件で進行するものの、目的生成物の収率は 20% と低く、またアノマリー位の立体化学に関しても、満足のいくものではなかった。そこで **Scheme 2** および **Table 1** に示すように、種々のフェニル金属反応剤および鉄触媒前駆体を用い、プロモグルコース **1a** とクロロフラノース **1b** の C-グリコシデーション反応について検討を行った。基質 **1a** については、前述の条件が最適であることが確認されたが、やはり立体選択性に関しては 7 : 3 程度の選択性しか発現しないことが明らかとなった。一方フラノシリル基質 **1b** の反応では、5 mol % と若干触媒量が多くなるが、高収率、高ジアステレオ選択性的に β 体が得られることが明らかとなった。

Scheme 2.

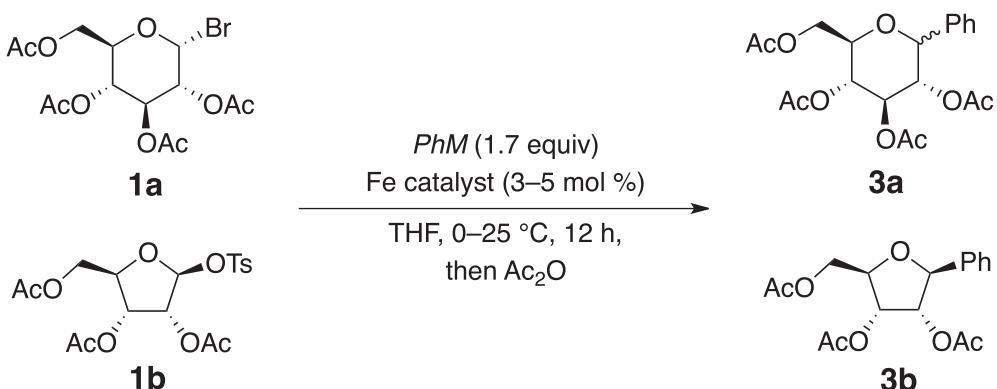


Table 1. Catalyst and ligand screening for C-glycosidation of **1a and **1b****

entry ^{a,b}	<i>PhM</i> (1.7 eq)	halo-sugar	Fe catalyst (mol%)	yield (%) ^c		recovery of 2 (%) ^c
				3 (α/β)	glycal	
1	$\text{Ph}_2\text{Zn}(\text{tmeda})$	1a	FeCl_3 (10)	60 (7/3)	3	37
2	$\text{Ph}_2\text{Zn}(\text{tmeda})$	1a	$\text{FeCl}_2(\text{dppbz})_2$ (10)	74 (6/4)	24	0
3	$\text{Ph}_2\text{Zn}(\text{tmeda})$	1a	FeCl_3 (3) + DPPP (3)	89 (7/3)	2	6
4	$\text{Ph}_2\text{Zn}(\text{tmeda})$	1a	$\text{FeCl}_2[3,5-(\text{TMS})_2]-\text{SciOPP}$ (3)	96 (7/3)	2	0
5	Ph_2Zn	1a	$\text{FeCl}_2[3,5-(\text{TMS})_2]-\text{SciOPP}$ (3)	18 (7/3)	26	51
6	$[\text{Ph}_3\text{Zn}(\text{tmeda})]^- \text{MgBr}^+$	1a	$\text{FeCl}_2[3,5-(\text{TMS})_2]-\text{SciOPP}$ (3)	82 (7/3)	13	0
7	$\text{PhMgBr} + \text{TMEDA}$ (1.7 eq)	1a	$\text{FeCl}_2[3,5-(\text{TMS})_2]-\text{SciOPP}$ (3)	0	0	94
8	$\text{PhB}(\text{pin}) + t\text{-BuLi}$	1a	$\text{FeCl}_2[3,5-(\text{TMS})_2]-\text{SciOPP}$ (3)	70 (8/2)	15	12
9	$\text{Ph}_3\text{Al} + \text{TMEDA}$ (5 eq)	1a	$\text{FeCl}_2[3,5-(\text{TMS})_2]-\text{SciOPP}$ (3)	80 (5/5)	2	10
10	$\text{Ph}_2\text{Zn}(\text{tmeda})$	1b	FeCl_3 (3) + DPPP (3)	21 (β only)	0	77
11	$\text{Ph}_2\text{Zn}(\text{tmeda})$	1b	$\text{FeCl}_2[3,5-(\text{TMS})_2]-\text{SciOPP}$ (3)	77 (β only)	0	20
12	$\text{Ph}_2\text{Zn}(\text{tmeda})$	1b	$\text{FeCl}_2[3,5-(\text{TMS})_2]-\text{SciOPP}$ (5)	90 (β only)	0	10

a Reactions were carried out on a 0.1 mmol scale. b The reaction conditions were 0°C , 12 h for all entries. c The yield was estimated from ^1H NMR analysis using pyrazine as an internal standard. d Reaction of Ph_2Zn e $\text{PhB}(\text{pin})$ was used with $t\text{-BuLi}$ in the presence of 20 mol% of MgBr_2 , and the reaction was carried out at 25°C .

本研究では、鉄触媒クロスカップリング反応による効率的な C-アリールグリコシドの合成に成功した。また、基質としてトランを用いた芳香族アセチレン部位の導入が、同手法を用いることで可能であることを明らかにした。プロモフラノースを基質とした場合、高立体選択性的に C-アリールグリコシドが得られることが判明した。さらに共役系を拡張したオリゴフェニレンエチニレン部位の糖鎖への導入、脱保護の検討を加え目的の機能性発光素子の合成を実現したい。

ペロブスカイト BiNiO_3 をベースとした負の熱膨張を持つ材料の開発

岡 研吾, 東 正樹・東工大応セラ研

目的

ペロブスカイト BiNiO_3 は常圧で $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ という特異な価数状態をとる[1]。高压下では Bi の電荷不均化が解けると同時に Bi と Ni の間で電荷移動が起こり、 $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ という価数状態に変化する[2]。この際、結晶構造は、大きな体積収縮を伴って三斜晶から斜方晶へと転移する。この構造相転移は、Bi の一部を La で置換し、 $(\text{Bi}, \text{La})^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ の価数状態を安定化することによっても起こすことができる[3]。La で 5%置換した試料 $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{NiO}_3$ は、室温では三斜晶相が主相であるが、温度を上げると電荷移動を起こす。この際、相転移は広い温度範囲で二相共存状態を経てなだらかに進むため、直線的な巨大な負の熱膨張が観測される。我々は、歪みゲージを用いた熱膨張率の測定で、実際に $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{NiO}_3$ が 300 K から 400 K の温度範囲で -82 ppm/K という従来材料の 3 倍もの巨大な負の熱膨張を示すことを報告した[4]。負の熱膨張の起源となる $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_{1-x}\text{NiO}_3$ の相転移は La 置換量に依存する。室温では、5%置換した試料は三斜晶相が主であるが、10%の置換量では三斜晶相と斜方晶相が共存した状態、20%の置換量では斜方晶が主相となる。しかしながら、X 線吸収分光による Ni 価数の分析では、La 置換による構造相転移は、不連続な電荷移動ではなく、Ni の価数は $\text{Bi}^{4+}_{1-x}\text{La}^{3+}_x\text{Ni}^{2+}_x\text{O}_3$ のホールドープに従って徐々に変化するとされていた[5]。また、過去に報告された La 置換試料の磁化率温度変化では、三斜晶相と斜方晶相の間で、 Ni^{2+} ($S = 1/2$) と Ni^{3+} ($S = 1$) の違いがあるはずにもかかわらず、磁気転移温度はどの組成でもほぼ 300 K で一定であった[3]。以上の実験結果は、電荷移動シナリオとは矛盾する。そこで、本研究では、電荷移動現象および磁気性質を明らかにするため、La 置換試料の粉末中性子回折実験を行った。

実験方法

試料原料には、目的の組成に金属比を合わせて Bi_2O_3 , La_2O_3 , Ni 粉末を混合し、硝酸に溶かした後、蒸発乾固させた沈殿を 750°C で熱処理したものを使用した。得られた原料に酸化剤を加え金カプセルに封入、6GPa, 1000°C の条件で 30 分間熱処理することにより目的の試料を得た。La 5%, 10%, 20%置換の試料の合成を行った。京都大学化学研究所島川研究室の RINT-2000 中低温オプションを使用し、得られた試料の粉末 X 線回折パターンを確認、フランス ILL D2B ビームラインにおいて粉末中性子回折パターンを、10K, 100K, 200K, 300K, 400K の温度で測定した。GSAS プログラムを用いて得られた粉末中性子回折パターンのリートベルト解析を行い、構造パラメーター及び相分率を精密化した。

実験結果・考察

母物質である三斜晶 BiNiO_3 は転移温度 300 K で G 型反強磁性長距離磁気秩序を示す [6]。La 置換試料においても同様の磁気秩序を仮定し、解析を行った。Fig. 1 に La 10% 置換試料の 10K における中性子回折パターンを示す。この組成・温度では、三斜晶相と斜方晶相はほぼ 1:1 の比で存在している。しかしながら、両者の磁気反射の強度を比較したとき、斜方晶 011 反射 ($2\theta = 20.79^\circ$) の成分は見られなかった。この結果は、三斜晶相のみが長距離時期秩序を持つことを示唆している。実際に磁気秩序を持つ三斜晶相と磁気秩序を持たない斜方晶相を仮定して行った解析の結果は良好であり、また La 20%置換試料でも三斜晶相が 15%存在していることがわかった。リートベルト解析結果から見積もった三斜晶相の Ni^{2+} の磁気モーメントは、低温から転移温度である 300K で 0 に向かうような振る舞いを示した。以上より、 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_{1-x}\text{NiO}_3$ の磁性は、三斜晶相のみが担っていることが明らかとなった。

精密化した構造パラメーターよりボンドバレンスサムを計算し、Ni の価数を見積もった。その結果を Table. 1 に示す。全ての温度・組成において三斜晶相は $(\text{Bi}, \text{La})^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ 、斜方晶相では $(\text{Bi}, \text{La})^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ の価数状態をとっており、両相の間で電荷移動が存在していることが明らかとなった。温度変化に対しては、電荷移動により相分率のみが変化する。La 置換量が増えるにつれ、相転移はより低温から始まるが、転移温度範囲も広くなり、結果として負の熱膨張の大きさは小さくなつた。置換量が 20%に達すると、10 K でも電荷移動は起こらず、相分率は温度に対してほぼ一定であり、負の熱膨張を示さなくなることがわかった。

[1] S. Ishiwata et al., J. Mater. Chem., 12 (2002) 3733. [2] M. Azuma et al., J. Am. Chem. Soc., 129 (2007) 14433. [3] S. Ishiwata et al., Phys. Rev. B, 72 (2005) 045104. [4] M. Azuma, et al., Nat. Commun. 2 (2011) 347. [5] H. Wadachi et al., Phys. Rev. B., 72 (2005) 155103. [6] S. Carlsson et al., J. Solid State Chem., 181 (2008) 611.

成果報告

日本物理学会第 67 回年次大会で本研究成果を発表予定。

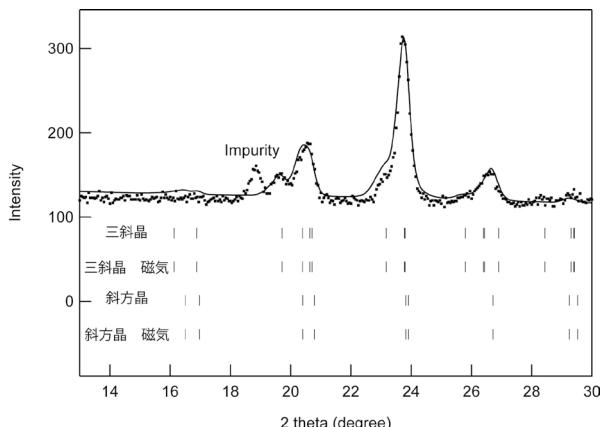


Fig.1 $\text{Bi}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{NiO}_3$ の粉末中性子回折パターン(10 K)

とリートベルト解析結果。

Table 1 各組成・温度におけるボンドバレンスサムの計算結果。

La 5%							三斜晶相		斜方晶相	
T (K)	Bi1	Bi2	Ni1	Ni2	Ni3	Ni4	Bi	Ni	Bi	Ni
10	3.21	4.67	1.91	1.92	1.84	2.14	3.05	3.21		
300	3.12	4.77	1.91	1.94	1.86	1.97	3.16	3.15		
400	2.61	4.52	1.76	1.96	2.03	2.13	3.01	3.20		
La 10%							三斜晶相		斜方晶相	
T (K)	Bi1	Bi2	Ni1	Ni2	Ni3	Ni4	Bi	Ni	Bi	Ni
10	3.15	4.81	1.91	1.92	1.84	2.14	3.27	3.31		
300	3.12	5.05	1.89	1.92	1.80	1.97	3.00	3.27		
400	2.97	5.40	1.70	2.12	1.74	1.92	3.00	3.23		
La 20%							三斜晶相		斜方晶相	
T (K)	Bi1	Bi2	Ni1	Ni2	Ni3	Ni4	Bi	Ni	Bi	Ni
10	3.10	5.81	1.98	1.66	1.90	1.77	2.95	3.35		
300	3.10	5.68	1.87	1.87	1.85	1.79	2.90	3.32		
400	3.12	4.75	1.84	1.90	2.06	2.04	2.87	3.31		

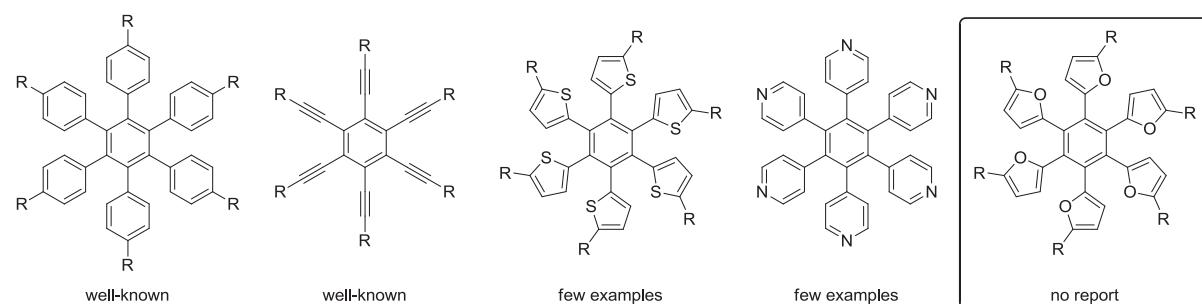
新たな三次元構造拡張 π 電子系骨格を基盤とする電子材料の創製

岡山大学大学院自然科学研究科

菅 誠治

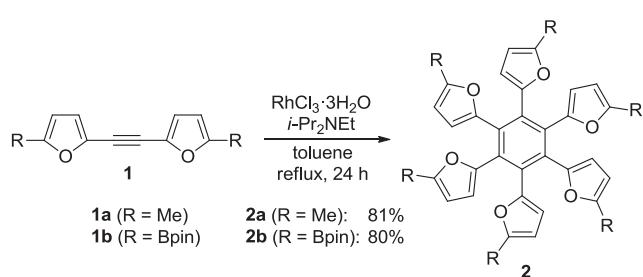
研究目的

ノーベル賞の受賞対象となったポリアセチレン、ポリフェニレンビニレンなどの有機系の π 共役系高分子の合成及びそれらの導電性の発現に由来する機能性材料への応用が古くから研究されている。近年ではヘテロ原子を主鎖に含む高分子の合成やその新規材料への応用も盛んに研究されている。これまでに報告された π 電子系高分子の大半の一次構造は直線構造である。それに対し、最近スターバースト型拡張 π 電子系に代表される三次元的な分子構造を有する分子群がその空間的な特殊性から示す特異な性質により注目を集め出している。種々のスターバースト型分子が報告されているが、その大半はヘテロ元素を含まないヘキサフェニルベンゼン・ヘキサアルキルベンゼンを主骨格とするものである。ヘテロ元素を共役系内に含んだスターバースト型拡張 π 電子系分子の報告はほとんど無い。今回、著者らはこれまでに合成報告の全くない含酸素スターバースト型拡張 π 電子系分子であるヘキサフリルベンゼンに着目した。その誘導体を含む新規三次元構造分子群を設計した。本研究の目的はこれら新規拡張 π 電子系分子群を合成し、三次元的挙動・導電特性・光特性を明らかにすることでこれら誘導体の機能性材料への応用をめざすことである。



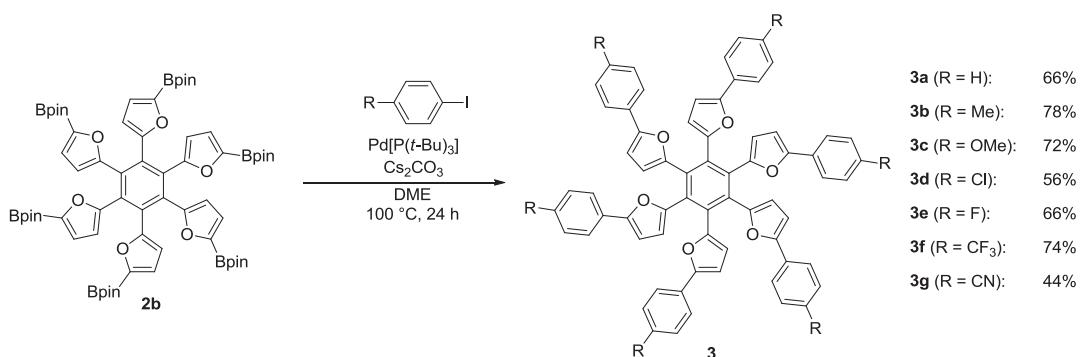
結果及び考察

まず、ジ(2-フリル)アセチレン誘導体の環化三量化反応によるヘキサフリルベンゼン誘導体の合成をおこなった。一般的によく用いられる $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 触媒を用いたが、複雑な混合物を与えた。種々検討した結果、我々の開発した $\text{RhCl}_3/i\text{-Pr}_2\text{NEt}$ 触媒系をジ(2-フリル)ア



Scheme 1. $\text{RhCl}_3/i\text{-Pr}_2\text{NEt}$ -Catalyzed Cyclotrimerization of 1

セチレン誘導体に適用すると、対応するヘキサフリルベンゼン誘導体が収率よく得られることを見いだした(Scheme 1)。六 Bpin 置換ヘキサフリルベンゼン **2b** もホウ素官能基を損なうことなく導入することが可能であった。**2b** は種々のヨウ化アリールとの鈴木-宮浦カップリングにより対応する π 拡張ヘキサフリルベンゼン誘導体 **3a**-**3g** へと変換することに成功した(Scheme 2)。これらは UV/Vis 吸収スペクトル、FL、蛍光量子収率を測定し、 $\Phi_F = 0.1$ 程度ではあるものの固体蛍光を示すことが分かった。また、**2a**, **2b**, **3f** については結晶構造解析に成功しており、そのフリル基の配向が置換基によって大きく異なることも判明している。



Scheme 2. Synthesis of 3 by Suzuki-Miyaura Coupling

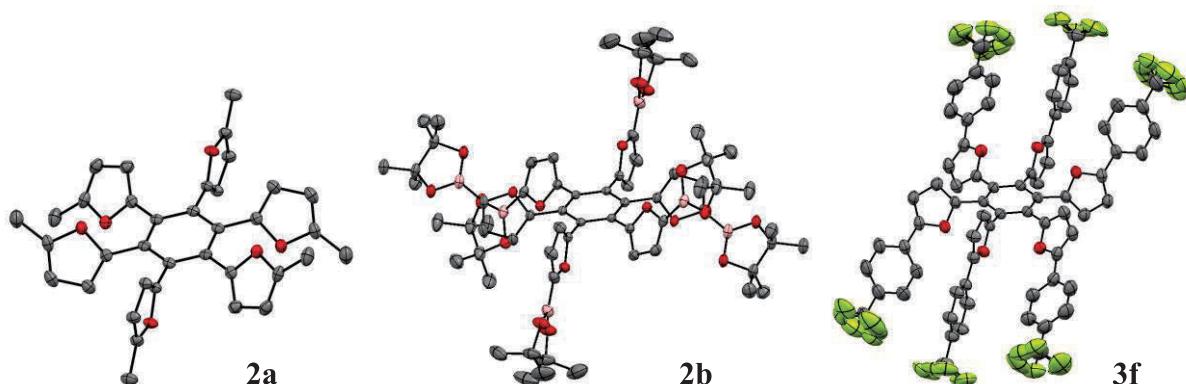


Figure 1. ORTEP drawings of **2a**, **2b**, and **3f** (50% probability ellipsoids; hydrogen atoms omitted for clarity)

結言

多様な置換基を有するヘキサフリルベンゼン誘導体を合成可能な汎用的な合成法を確立し、その結晶構造と光学的基本特性を明らかとした。蛍光量子収率はまだ満足のいくものではないが、一連の新規構造の物性及びその三次元的挙動の端緒を明らかにすることは科学的に意義深いと考えられる。また、本手法はその他のヘテロ芳香環にも応用可能であり、今後様々なヘテロ方向環を主骨格とするスターバースト型分子を合成し、その性質を明らかとともに機能性材料へと応用していきたい。

成果報告

日本化学会第 92 春季年会 RhCl₃/アミン触媒系を用いた環化三量化反応による Hexakis(5-Bpin-2-furyl)benzene の合成及び鈴木-宮浦カップリングへの適用（口頭発表：2L1-10）○原田淳司・光藤耕一・菅誠治・若宮淳志・村田靖次郎

ステロイドホルモン生合成および代謝に関する シトクロム P450 酵素の機能予測法の確立

大西利幸・静岡大学若手グローバル研究リーダー育成拠点

ステロイドは動物、昆虫、植物など生物に広く共通に存在し、細胞膜の構成や恒常性維持に重要な役割を担う生理活性物質である。ステロイド生合成は、アセチル-CoA を初発物質としてメバロン酸経路を経由してオキシドスクアレンが生合成され、次にオキシドスクアレン閉環酵素により動物ではラノステロール、植物ではシクロアルテノールが生成された後、ステロイド骨格やステロイド側鎖が水酸化や側鎖切断など様々な修飾を受ける。シトクロム P450 (P450) 酵素はステロイド生合成・代謝以外にも薬物代謝やホルモン生合成に重要な役割を担っている。多くの P450 酵素の立体構造は類似しているにも関わらず、その酵素反応は酸化、水酸化、N-脱メチル化、O-脱メチル化、スルホキシド化、NO 合成など多様な反応性を有する (Ohnishi et al, 2009)。この多様性は P450 酵素の基質認識部位に起因すると報告されているが、P450 酵素が膜結合酵素であるため、X 線構造解析による機能解明には膨大な労力と費用がかかる。本研究の目的は、生化学・有機生物学的手法とタンパク質モデリングを用いて、P450 酵素の基質認識部位と酵素機能の法則性を明らかにすることで新規機能予測法を確立することにある。プロゲステロン (黄体ホルモン) は女性ホルモンの一つである。動物においてプロゲステロンはコレステロール側鎖が P450 酵素の一つである CYP11A1 により側鎖 C-20, 22 位の炭素-炭素結合が切断されプログネノロンが生成され、 3β -hydroxy- Δ 5-steroid dehydrogenase, (3β -HSD) により C-3 位が酸化され生合成される。近年、植物においてもプロゲステロンが発見され、その生理学的意義や生合成経路について関心が高まっている。(図 1) (Iino et al., 2007)。しかし、植物には CYP11A1 と高い相動性を有する P450 酵素は存在せず、その生合成経路は未解明なままである。植物には側鎖 22 位のみを水酸化する P450 酵素 (CYP90B1, Fujita and Ohnishi et al, 2006) を有することから、側鎖 20 位と 22 位はそれぞれ異なる P450 酵素によって水酸化されるのではないかと推測した。そこで本研究課題では、プロゲステロン生合成に関与する P450 酵素に注目し、立体構造モデリング (*in silico* 解析) により基質認識部位を同定すること、異種発現酵素を用いて酵素学的解析 (*in vitro* 解析) を行うことで、植物における側鎖 20 位水酸化酵素の同定を試みた。

現在までに植物ステロイド側鎖水酸化酵素として、CYP90B (側鎖 C-22 位水酸化), CYP90C (側鎖 C-23 位水酸化), CYP90D (側鎖 C-23 位水酸化), CYP724B (側鎖 C-22 位水酸化) がすでに報告されている。そこで京都大学化学研究所バイオインフォマティクスセンター ゲノムネットデータベースリソースである Clustal W を用いて植物ステロイド側

鎖水酸化 (CYP90A1, B1, C1, D1) を触媒する 4 つの P450 酵素およびヒト由来 CYP11A1 のアライメント解析を行った。P450 酵素は 6 つの基質認識部位を保持しており、その相同意性が基質との結合を制御するといわれている。今回の解析では CYP11A1 と植物ステロイド側鎖水酸化 (CYP90A1, B1, C1, D1, 724B4) に明らかな相同性は確認できかった。また CYP11A1 と CYP90B1 のホモジーモデリングを比較した結果、SRS2, 3, 4 の領域が存在する B'-Helix, G-Helix, I-Helix の立体配置が大きく異なっていることが示唆された。しかし、6 つの基質認識部位を総合的に用いて基質認識をしていることが考えられる。そこで我々はシロイスナズナ由来 CYP90B1, CYP90D1, CYP90D1 全長 cDNA およびトマト由来 CYP724B4 全長 cDNA を取得し、組換え酵素を昆虫細胞-バキュロウイルス発現系により発現させた。

NADPH-P450 還元酵素との再構成系を構築し様々な BR 中間体を基質として酵素アッセイを行い、酵素反応生成物を GC-MS および LC-MS によって分析した。基質には、共同研究者である京都大学化学研究所渡辺文太助教が有機合成した 5 種類の側鎖 22 位水酸化ステロールと側鎖に水酸基を持たない植物ステロールを用いた。その結果、CYP90A1, B1, C1, D1, 724B4 は C-22 位水酸化ステロイドの側鎖 20 位の水酸化を触媒しないことが明らかになり、まだ機能解明がされていない P450 がプロゲステロン生合成に関与しているのではないかと考えられる。

(参考文献)

Ohnishi, T., Yokota, T., Mizutani, M. (2009) *Phytochemistry*, **70**,

1918-1929

Iino, M., Nomura, T., Tamaki, Y., Yamada, Y., Yoneyama, K., Takeuchi, Y., Mori, M., Asami, T., Nakano, T., Yokota, T. (2007) *Phytochemistry*, **68**, 1664-1673

Fujita, S., Ohnishi, T., Watanabe, B., Yokota, T., Takatsuto, S., Fujioka, S., Yoshida, S., Sakata, K., Mizutani, M. (2006) *The Plant Journal*, **45**, 765-74

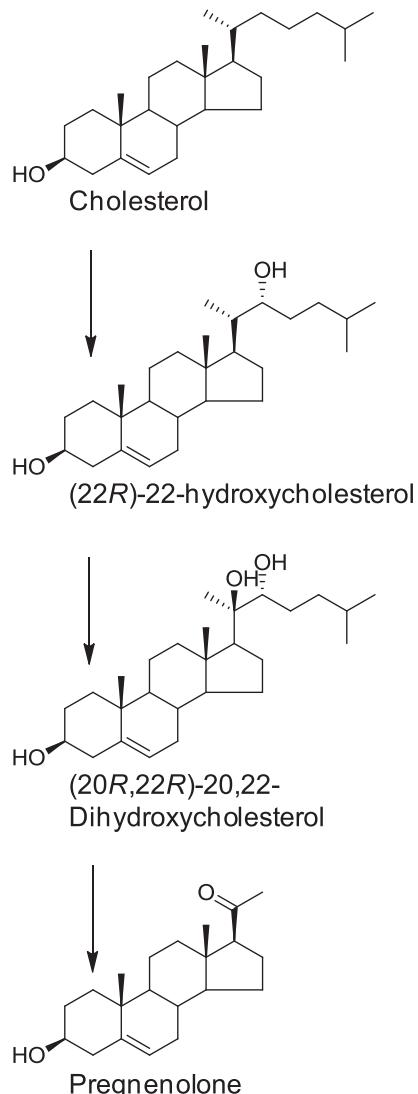


図 1. プロゲステロン生合成

統合型データマイニングを用いたカルパイン基質認識機構の解明

小野弥子・財団法人東京都医学総合研究所
生体分子先端研究分野カルパインプロジェクト

本研究では情報処理技術と生化学・分子生物学等の実験技術とを融合させることにより、情報伝達ネットワークの動的解明を目指した。具体的には、近年重要性が広く認識された細胞内タンパク質分解系（プロテオリシス）のひとつ、 Ca^{2+} 依存性プロテアーゼ「カルパイン」を対象とした。カルパインは、基質タンパク質の特異的な限定切断という精巧なメカニズムにより、基質の機能・構造等の変換を行い、様々な細胞内情報伝達ネットワークを制御する。そのため、カルパイン不全は胚性致死をはじめ筋ジストロフィーや胃潰瘍等を引き起すが、その作用機構の包括的理は難航している。本研究では、分子遺伝学+プロテオミクスによる分解経時変化の生物学と、プロテアーゼ及び基質の構造-機能関連の生化学の両者を化学研 馬見塚拓教授の専門分野である machine learning に基づくデータベース化からの知識発見という新規な視点から統合し、プロテオリシスに直結する動的生体分子システムとして具現化する。

まず、情報処理の観点から整理されているとは言い難い生化学的、遺伝学的なカルパインによるプロテオリシスデータを解析するための情報処理技術を開発・適用した。同時に実験技術をも開発・適用し、フィードバックすることで精度を高めた。さらに、全データを統合し知識発見を行うための情報処理技術を開発・適用しプロテオリシスの機構解明を行った。タンパク質分解の機構解明に対して machine learning を活用することはこれまで一切行なわれておらず全く新しい試みであった。具体的には下記の通りに研究を進めた。

- (I) カルパインの基質嗜好性の規則化(学習)：既存研究結果のデータベース化を行い、同時に生化学的 (iTRAQ™ を用いたプロテオーム) 解析とその結果の学習・予測器へのフィードバックを行った。
- (II) カルパインとその関連遺伝子間の経時変化における挙動（規則、パターン）の学習：カルパイン及び関連遺伝子の経時変化の公開（マイクロアレイ）データの収集・データベース化、さらにカルパイン及び関連遺伝子の挙動パターン解析によるプロテオリシス機構の解析を行った。同様に作出済みの各種カルパイン遺伝子改変マウスを用いた生化学的解析も行った。
- (III) カルパインのプロテオリシス動作機構を表現する動的なネットワークの構築：最終的に、上記の基質特異性に関するデータと経時変化に関するデータの両者を統合して、ネットワークを構築した。

本共同研究の知見の援助を受けて、以下の論文を発表することが出来た。

1. DuVerle, D. A., Ono, Y., Sorimachi, H., and Mamitsuka, H. (2011) Calpain cleavage prediction using multiple kernel learning. *PLoS One* **6**, e19035
2. Ojima, K., Ono, Y., Ottenheijm, C., Hata, S., Suzuki, H., Granzier, H., and Sorimachi, H. (2011) Non-proteolytic functions of calpain-3 in sarcoplasmic reticulum in skeletal muscles. *J. Mol. Biol.* **407**, 439-449
3. Saenz, A., Ono, Y., Sorimachi, H., Goicoechea, M., Leturcq, F., Blazquez, L., Garcia-Bragado, F., Marina, A., Poza, J. J., Azpitarte, M., Doi, N., Urtasun, M., Kaplan, J. C., and De Munain, A. L. (2011) Does the severity of the LGMD2A phenotype in compound heterozygotes depend on the combination of mutations? *Muscle Nerve* **44**, 710-714
4. Sorimachi, H., Hata, S., and Ono, Y. (2011) Calpain chronicle--an enzyme family under multidisciplinary characterization. *Proceedings of the Japan Academy. Series B, Physical and biological sciences* **87**, 287-327
5. Sorimachi, H., Hata, S., and Ono, Y. (2011) Impact of genetic insights into calpain biology. *J. Biochem.* **150**, 23-37
6. Ono, Y., and Sorimachi, H. (2012) Calpains - An elaborate proteolytic system. *Biochim. Biophys. Acta* **1824**, 224-236

カルパインプロテオリシスの動作機構の一つのモデルを、本研究により示した。

同時に、最終的なモデルの構築に至る過程で培った machine learning 技術は、データさえ豊富に存在すれば、全てのタンパク質分解過程の解明へ応用可能であることも明らかとなった。また、カルパインの「プロテオリシス」により制御される多くのタンパク質を中心とした情報伝達系の構築にも、本研究開発で培う技術が極めて有効であることも判明した。従って今後、論文による知的資産の公表はもちろん、汎用性がある技術に関しては特許取得も可能であると考えられる。また、本研究開発で構築するデータベースや学習手法は共著論文として発表することが出来た。さらにはデータからの学習により得られた規則を適用する予測システムを構築し、ユーザからの入力に対し、予測結果を出力する予測サーバも実装し公開することができた。これらは、タンパク質分解による機能制御の研究者の研究推進への大きな助けとなるであろう。

現在までに、哺乳類カルパイン遺伝子の中では、筋ジストロフィーの責任遺伝子 (*CAPN3*)、ストレス性胃潰瘍の責任遺伝子 (*CAPN8*、*CAPN9*)、そして 2 型糖尿病のリスク関連遺伝子 (*CAPN10*) 等について、疾患との直接関係が示されている。本研究開発の成果である、カルパインの「プロテオリシス」機構の動的ネットワーク理解は、これらの診断・予防・治療の方向性に大きな影響を与える可能性があり、医学薬学等の研究分野での貢献が期待できることから、社会的インパクトも極めて大きい。今後のますますの発展と応用を目指す所存である。

HLA 結合性ペプチド予想プログラムを活用した Allele 特異的ペプチドレパートリーの解析

宇高 恵子・高知大学医学部免疫学

[目的]

HLA (Human Leukocyte Antigen)には、徹底した対立遺伝子 (allele) 多型がみられ、ゲノム中で最も遺伝的多型に富む領域となっている。HLA は T 細胞に抗原ペプチドを提示する抗原提示分子であり、対立遺伝子型が違えば HLA 分子に結合するペプチドの種類が異なる。このため、HLA の型は、個人がもつ T 細胞の反応性に大きく影響する。T 細胞を任意の抗原に対して誘導するためには、抗原タンパク質が分解されてできるペプチドの中で、その個人がもつ HLA 分子の型に結合するものを標的として免疫誘導をする必要がある。HLA の遺伝子多型は、脊椎動物の進化の過程で、ペプチド結合特性を変えるような偶然の塩基置換が、選択的に集団に残されるよう集団遺伝学的な選択圧が働いてきたことが推定されている。

しかし、実際に HLA 分子の型ごとにペプチドのレパートリーを調べた研究はまれであり、調べられたペプチドにも偏りがある。我々はこれまでに、京大化研の馬見塚拓教授と共同で、隠れマルコフモデルを基盤アルゴリズムとした質問学習法の情報マイニング技術を使って、任意の HLA クラス I 分子について、ペプチド結合特性を探る方法を開発してきた。この過程で、それぞれの HLA クラス I 分子について、数百種類の結合特性の異なるペプチド群を合成してきた。今回は、これら偏りの少ないペプチド群を用いて異なる HLA クラス I 分子に対する結合能を測定し、1. 対立遺伝子型の間で結合ペプチドにどの程度オーバーラップがあるか、2. 進化の過程で、結合活性が変わる遺伝子変異を獲得した HLA 分子が、選択的に集団に残され易いという推定が正しければ、HLA の分子進化の過程で最近分かれた遺伝子型と、古くに分かれた遺伝子型との間で結合ペプチドのオーバーラップを比較すると、後者の方が、オーバーラップが少ないことが予想される、それを検証することを目的とした。

[方法]

1. まず、総合研究大学院大学の楳田葉子教授の協力を得て、HLA クラス I 分子のうち、HLA-A 遺伝子の対立遺伝子の進化系統樹を作製した。
2. HLA-A 遺伝子のうち、チンパンジーとヒトとの分岐以前に分かれた A*24:02 と A*02:01 あるいは A*02:06 の組み合わせ、ヒトに分岐した後で分かれたと推定される A*02:01 と A*02:06 の組み合わせで、結合性ペプチドのオーバーラップを比較した。使ったペプチドは、Udaka et al., J Immunol, 169, 5744, 2002 の方法で MHC class I 分子の解析に使ったペプチドで、大半がランダムなアミノ酸配列のペプチドから、MHC 結合特性に関する情報が乏しいペプチドとして選択された、まんべん

ないバラエティーのペプチドである。

3. 実験的に測定した結合活性について、比較する 2 つの HLA 型間で、2 次元の相関図を描き、結合性ペプチドのレパートリーを比較した。

[結果]

下図 1. に示すように、近縁の HLA-A*02:01 と A*02:06 間ではペプチド結合活性に相関が大きく、ヒトとチンパンジーの分岐以前に分かれた HLA-A*02:01 と A*24:02 の間ではまったく相関がないレパートリーを呈すことがわかった。また、ペプチド結合部位に、F→Y の 1 アミノ酸の違いしかない HLA-A*02:01 と A*02:06 の間であっても、A*02:06 に高結合であるにもかかわらず、HLA-A*02:01 にはまったく結合しないペプチドもあることがわかった。これは、単個の点突然変異によっても、結合ペプチドのレパートリーに大きな影響が出ることを示している。

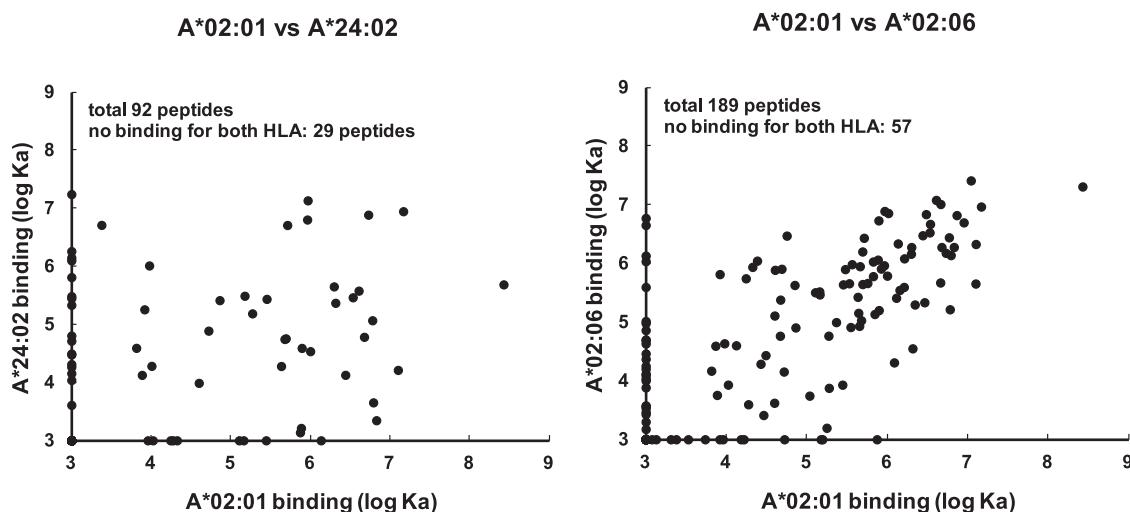
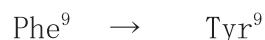


図 1. 近縁、遠縁の HLA-A アリル間での結合ペプチドのレパートリー比較

A*02 : 01 と A*02 : 06 のアミノ酸の違い :



[考察]

古くから推測されていたが、実験的に証明されていなかった、HLA 遺伝子の進化に対応したペプチドのレパートリーの解析ができた。HLA-A 遺伝子の多型は、結合するペプチドが異なる変異が選択的に集団に残ってきたことを支持する結果が得られた。

[成果報告]

1. Toward more accurate pan-specific MHC-peptide binding prediction: a review of current methods and tools. Zhang, L., Udaka, K., Mamitsuka, H., Zhu, S. Brief Bioinform. Sep. 22, 2011
2. Peptide-repertoire overlaps between different HLA class I allomorphs. K. Udaka, Y. Hirachi, Y. Yaukochi, Y. Satta, H. Mamitsuka, H. Tamamura, H. Yamagishi. manuscript in preparation,

メタゲノムおよびメタトランスクリプトーム解析による 天然熱帯雨林と劣化林における土壤微生物の多様性と機能の解明

原田 光・愛媛大学

目的：メタゲノムおよびメタトランスクリプトーム解析とは、ある環境に生息する微生物群集の混合ゲノム（DNA）あるいは混合転写物（RNA）の配列を解析することによって、微生物群集の組成や代謝機能を推定する方法である。本研究は、次世代シーケンサを用いて得られる大規模塩基配列データを解析の対象とし、天然熱帯林と劣化林における土壤微生物の多様性と機能を解明することを目的とする。

実験方法：マレーシア天然熱帯林 3 か所と劣化林 2 か所（二次林、火災被害林）、日本の健全林 1 か所の合計 6 か所から土壤を採取し、土壤微生物 DNA/RNA の抽出を行った。これらの 6 サンプルについて、次世代シーケンサ Illumina GAIII を用い、混合ゲノム DNA あるいは RNA のランダムショットガン塩基配列を決定した。得られた塩基配列に対し、アセンブル、相同性検索、KEGG パスウェイへのマッピングを行い、由来する微生物や遺伝子を推定した。検出された微生物や遺伝子を 6 つのサンプル間で比較し、微生物多様性の評価や、普遍的あるいは環境特異的に存在する微生物および代謝機能の特定を行った。

結果と考察：メタゲノム解析では、各土壤サンプル約 8 百万～1 千 8 百万配列を解析した。そのうち、由来する分類群が推定できたものが 1.7～3.4%、KEGG にマッピングできたものが 1.3～2.5% と非常に少なかった。これはデータベースに登録されていない未知の配列が大量に含まれることを意味し、土壤には未知の微生物や遺伝子が多く存在することを示唆する。アセンブルされた配列は 0.8～4.8% と非常に少なかった。これは土壤に生息する微生物が極めて多様で、1 千万配列（500Mbp）程度ではこれらの多様なゲノムをほとんどカバーできていないことを示している。潜在的に存在している遺伝子機能の構成は、サンプル間でほとんど違いがなく、炭水化物、アミノ酸、エネルギーなどの代謝に関わるもののが多かった。

メタトランスクリプトーム解析では、各サンプル約 1 億配列が得られた。メタゲノム解析と同様、KEGG にマッピングできたものは非常に少なく（2.8～3.4%）、発現している遺伝子でも未知のものが多いことが明らかになった。発現している遺伝子機能の構成は、潜在的に存在している機能構成と大きく異なっており、細胞膜の生合成、運動性、感染に関わる遺伝子が多く発現していた。発現している遺伝子機能の構成は、潜在的な遺伝子機能ほどではないが、サンプル間で類似していた。

以上の結果から、地上の環境状態に関わらず、土壤微生物群集共通の遺伝子機能特性があることが分かった。しかし、分類群や遺伝子を推定することができなかつた配列が約 97% を占めており、これらの未知の配列の中に環境特異的な遺伝子が含まれる可能性が多いに期待される。今後、それらを検出する解析法を考える必要がある。

表1. メタゲノム解析 (DNA配列)

	ランビル尾根	ランビル谷	バカム	バカム	バカム	芦生	合計
	天然林	天然林	天然林	二次林	火災林	天然林	
解析配列数 (>= 30 bp)	16,844,663	10,557,922	16,521,532	13,688,132	17,917,035	8,096,382	83,625,666
解析配列長合計 (bp)	840,584,741	522,079,837	826,225,221	679,151,320	895,188,539	370,644,793	4,133,874,451
平均配列長 (bp)	49.90	49.45	50.01	49.62	49.96	45.78	49.43
分類群が推定された配列数	519,085	273,399	504,216	396,241	605,215	135,297	2,433,453
KEGG にマッピングされた配列数	(3.1%)	(2.6%)	(3.1%)	(2.9%)	(3.4%)	(1.7%)	(2.9%)
KEGG にマッピングされた配列数	417,533	203,522	388,394	305,854	442,112	107,404	1,864,819
検出された配列数	(2.5%)	(1.9%)	(2.4%)	(2.2%)	(2.5%)	(1.3%)	(2.2%)

表2. メタトランスク립トーム解析 (RNA配列)

	ランビル尾根	芦生	合計
	天然林	天然林	
解析配列数 (>= 90 bp)	104,954,712	105,757,523	210,712,235
解析配列長合計 (bp)	10,569,519,524	10,651,221,092	21,220,740,616
平均配列長 (bp)	100.71	100.71	100.71
KEGG マッピング結果 (300,000 配列, score >=35)			
リボソーム RNA 由来の配列数	103,763 (34.6%)	111,241 (37.1%)	215,004 (35.8%)
KEGG にマッピングされた配列数	10,333 (3.4%)	8,317 (2.8%)	18,650 (3.1%)
検出された KO 数	3,449	2,960	

成果報告

- 第 21 回日本熱帯生態学会年次大会、2011 年 5 月 27 日～29 日 (ポスター発表)
「メタゲノム解析によるマレーシア天然熱帯林および劣化林における土壌細菌・菌類の組成と多様性の解明」
岩永廣子、John Sabang、Bibian Michael Diway、Lucy Chong、宮下直彦
- 第 27 回日本微生物生態学会大会、2011 年 10 月 8 日～10 日 (ポスター発表)
「メタゲノム解析によるマレーシア天然熱帯林と劣化林における土壌細菌・菌類群集の空間的・時間的変動の解明」
岩永廣子、Bibian Diway、John Sabang、Lucy Chong、宮下直彦
- 環境省地球環境総合推進費公開シンポジウム「遺伝子から見た熱帯林」
(オーガナイザー：原田光)、2011 年 12 月 17 日 (招待講演)
「DNA から解き明かす熱帯林土壌微生物の多様性と機能」
岩永廣子、宮下直彦

文献データと代謝関連大規模データの統合解析技術の開発

米澤明憲、坊農秀雅・ライフサイエンス統合データベースセンター
高木利久・東京大学

研究目的

ライフサイエンス分野のデータベース統合化の一環として、論文などのテキストデータとメタゲノム・メタメタボロームなどの大規模な代謝経路関連データの統合利用環境構築ならびに関連要素技術の開発を目的とする。共同研究者の金久實教授ならびに五斗進准教授は長年にわたって代謝経路をはじめとするパスウェイのデータベース化に取り組んできており、メタゲノムとメタメタボロームからその代謝経路全体を推定し再構築した結果を文献データと共に統合的に利用するための環境を構築するには最適な共同研究先である。

研究方法と結果

文献データとメタゲノムやメタメタボロームデータを含む代謝経路関連大規模データの統合化を図るために、文献データとメタゲノムデータを対応付けるところから始めた。メタゲノムは、アーカイブされた DNA 配列データベース (SRA: Sequence Read Archive) の Study type の一つとなっており、2012 年 2 月現在、957 レコードが登録されている。本研究では、まず SRA にメタデータとして含まれている実験目的などの実験条件を整理し、各種 SRA の ID に関して調査を行った。次に、文献データ中に複数の形式で記述されている SRA の各種 ID を、正規表現を用いて探し当てることで、各 SRA エントリに対応する文献情報を付与した。その結果、SRA を通じて文献データとメタゲノムデータを結びつけることが可能となり、134 件の対応関係が得られた (<http://sra.ncbi.nlm.nih.gov/cig-bin/publication.cgi?type=Metagenomics>)。SRA に登録されているデータのすべてが論文発表されているわけではないことが、ここからも分かる。

今後、論文発表されるデータもあると考えられるが、ただ登録されているだけのデータもあり、それらのデータの品質は分からない。そこで、塩基配列の品質管理を測るプログラム FastQC を用いて予めすべてのデータに関して計算しておくことにした。大規模な計算が必要となるため、京都大学化学研究所の生命化学情報解析用スーパーコンピュータシステムを使うことで、研究効率の大幅な向上が得られた。

代謝関連データとの統合に関しては、京都大学でデータベース化を進めてきたパスウェイ情報をを利用して、メタゲノムとメタメタボロームデータの統合を検討した。上記の文献対応ができたメタゲノムデータのうち、アミノ酸配列レベルの情報まで登録されている腸内細菌叢と海洋細菌叢のデータに対して遺伝子の機能アノテーションを行った。そのデータを元に KEGG MGENES データベースを構築し、各メタゲノムサンプルに対するパスウェイ・機能分類を検索できるようにした。
(http://www.genome.jp/kegg/catalog/org_list3.html)。

メタメタボロームデータなどで得られる化合物の中には、合成経路や分解経路が未知のものも多く含まれる。そこで、そのような経路を予測して、ゲノム中の遺伝子と対応付けるためのツール PathPred (<http://www.genome.jp/tools/pathpred/>) を整備した。また、予測された経路と類似した経路が既にパスウェイ中で使われているかどうかを検索するためのツール PathSearch (<http://www.genome.jp/tools/pathsearch>) を新たに開発し、公開した。

考察

データを可視化し生物学的に解釈する手段、特に遺伝子発現に関連する要素技術の開発まで一年の短期間では到達できなかった。共同研究者のメタゲノムや化合物に関する経験に基づくメタボローム解析が補完的にはたらくことで、研究代表者がこれまでに行なってきたライフサイエンス分野のデータベースの統合化が更に加速することが期待される。その結果、文献データと代謝経路関連大規模データの統合が早期に実現され、関連する要素技術の開発が進むものと考えられる。

成果報告

- Takeru Nakazato, Tazro Ohta, Akinori Yonezawa, Hidemasa Bono SRAs: **The Survey of Read Archives.** Genome Informatics, Cold Spring Harbor Laboratory, NY, USA 2011.11.2-5
- Tazro Ohta, Hiromasa Ono, Yuki Naito, Takeru Nakazato, Akinori Yonezawa and Hidemasa Bono For the age of open-source biology: development of the tools for large-scale public databases. CBI/JSBi2011合同年会 神戸 2011.11.8-10
- Takeru Nakazato, Tazro Ohta, Akinori Yonezawa, Hidemasa Bono Functional interface for quick access to disease-relevant NGS data. 第34回日本分子生物学会年会 横浜 2011.12.13-16
- Tazro Ohta, Takeru Nakazato, Akinori Yonezawa, Hidemasa Bono Kusarinoko: developing the public next generation sequencing data search interface that works. 第34回日本分子生物学会年会 横浜 2011.12.13-16

バイオインフォマティクスにおける構造データに対する 高速検索アルゴリズム

高須淳宏・国立情報学研究所

目的

RNA 二次構造、糖鎖構造、進化系統樹などの生物情報データは木構造を用いて表現できる。また、生物情報データを集めたデータベースの多くは近年では XML などの木構造データを用いて表現されるようになってきている。一方、これらのデータに対して高速な検索を行うには、木構造データに対するパターンマッチング処理を柔軟、かつ、高速に行う事が必要であり、さらに、ハッシュやインデキシングなどの技術を開発することも必要である。これまでにも様々なアルゴリズムが開発されてきたが、性能や計算時間に理論的保証がない、もしくは、実用性に欠けるなどの問題があった。そこで特に生物情報データやその XML 表現を対象に、その性能や計算時間に理論的保証を持ち、かつ、実際にも高速に動作するアルゴリズムを開発する。

無順序木の編集距離計算

編集距離は木構造のパターンマッチングのための最も一般的な指標である。そこで無順序木の編集距離計算に関して理論的側面および実用的側面の両者から研究を行った。以下、個別に方法および結果について示す。なお、目的とは異なり理論的成果と実用的成果は個別に得られることになったが、両者とも同じ基本原理に基づいており、研究を両側面から同時に進めることにより両研究成果を得ることができたので、研究目的にかなった成果が得られたと考えることができる。

(1) 効率的な指標時間アルゴリズム

無順序木の編集距離を用いることにより、順序木の編集距離を用いた場合と比較し、より柔軟なマッチングが行えることが期待できる。一方、順序木の編集距離は多項式時間で計算できるが、無順序木の編集距離計算問題は NP 困難であることが知られており、多項式時間アルゴリズムの存在は期待できない。そこで、この困難性に対処するために、昨年度の共同研究において、編集距離が定数 k 以下の場合に対して多項式時間で動作する動的計画法アルゴリズムを開発した。しかしながら、このアルゴリズムは類似していない木の比較には適用できないという問題点があった。そこで、編集距離の大小に関わらず、単純なアルゴリズムと比較してはるかに効率的に動作するアルゴリズムを開発した。一般の木の場合について既存結果を改良するアルゴリズムを開発し、さらに、ラベルの個数および次数が定数以下の場合に対して、 $(1 + \varepsilon)^n$ 時間

(ε は任意の正定数) で動作するアルゴリズムを開発した。

(2) 最大クリークを用いた実用的アルゴリズム

上記アルゴリズムは理論的には優れているが実用的とはいえない。そこで、昨年度開発した最大重みクリークに基づく実用的アルゴリズムの改良を図った。昨年度のアルゴリズムではもとの問題を最大重みクリーク問題に一度に変換していたが、今年度は動的計画法と組み合わせて最大重みクリークを繰り返し解くアルゴリズムを開発した。このアルゴリズムでは解くべきクリーク問題の個数はずっと多くなるが、個々のクリーク問題における入力グラフが疎になるため、結果として高速になることが期待できる。さらに、このアルゴリズムでは無駄な計算を省くための様々なヒューリスティックスを導入することが可能になる。KEGG データベースより取得した糖鎖データを用いて処理速度に関する計算機実験を行ったところ、木のサイズが大きい場合には、昨年度開発したアルゴリズムよりはるかに高速で、データによっては 100 倍以上高速になることが確認できた。

構造データに対するインデキシング

二個の木構造の比較については上記のように理論および実用の両面から有用な成果を得ることができたが、これらの手法をデータベース検索に適用した場合には、データごとに個々に比較を行うことが必要になり効率的でない。そこで、個々に比較を行わないで済む手法について、既存の（木構造に限らない）一般的な手法のサーベイを行い、その木構造データへの適用法を検討した。また、これまで木構造を中心に共同研究を続けてきたが、これまでの結果や方法論をより一般的な構造データへ拡張すべく、既存研究のサーベイと行った。いずれについても最終的な結果を得るには至らなかつたが、今後も共同研究を継続することにより、有用な成果が得られるものと期待している。

成果報告

- [1] T. Akutsu, T. Mori, T. Tamura, D. Fukagawa, A. Takasu and E. Tomita, An improved clique-based method for computing edit distance between unordered trees and its application to comparison of glycan structures, The 4th International Workshop on Intelligent Informatics in Biology and Medicine (IIBM 2011), A Part of Proc. 5th International Conference on Complex, Intelligent and Software Intensive Systems, 536–540, 2011.

確率的手法に基づくタンパク質相互作用ネットワーク解析

丸山修・九州大学マス・フォア・インダストリ研究所

研究目的

タンパク質は生体内で重要な役割を果たしており、その相互作用解析は生命のシステムとしての理解のために重要である。タンパク質相互作用の予測や相互作用ネットワークからの情報抽出のためにこれまで多くの研究がなされてきた。研究代表者は最近、ランダムウォークに基づく確率的手法により相互作用ネットワークから効率的にクラスターを抽出して、タンパク質複合体を予測する手法を開発した。そして、この手法が既存手法と比較し優れた予測率を持つことを示した。一方、共同研究者らは、ドメインの重複、変異、融合に基づくタンパク質進化の確率的数理モデルを構築し、データベース解析によりそのモデルの妥当性を示し、また、ドメイン情報と整数計画法を組み合わせることによりタンパク質複合体を予測する手法を開発した。本研究では、これらの研究を融合することにより、より精緻に、タンパク質相互作用の予測や解析を行う方法を開発する。

検討内容

どのような問題に最初に取り組むべきかについて研究代表者と研究協力者で現状分析および検討を行った。特に研究代表者はランダムウォークに基づくモデルを中心に幅広く検討を行い、一方、研究協力者はタンパク質ドメインと整数計画法を組み合わせた方法について検討を行った。その結果、多数のタンパクからなる複合体の予測については数多くの研究があるものの少数のタンパク質からなる複合体予測については現状では十分になされていないことが判明した。そこで、2～3個程度のタンパク質からなる複合体をタンパク質相互作用ネットワークなどの情報から予測するという問題に取り組むことにした。

方法については、ランダムウォークを用いる方法、および、ドメイン情報を用いる方法などを含めて様々に検討した結果、まずはサポートベクターマシンと呼ばれる機械学習法を適用し、どのような特徴量を用いることが適切かを検討することにした。そして、それが一段落した時点で、その結果を踏まえ、少数タンパク質からなる複合体予測に有用なカーネル関数を新たに設計することにした。

なお、予測手法の詳細設計や計算機実験の全てを研究代表者と研究協力者のみで行うのは困難であるため、化学研究所数理生物情報研究領域の林田守広助教および大学院修士課程学生の阮佩穎氏に協力してもらい研究を進めることにした。

研究内容

研究代表者が CYC2008 や WI-PHI などのデータベースから抽出・整理したデータを用いて、共同でどのような特徴量が予測に有用かを計算機実験を通じて調べた。具体的には、タンパク質相互作用ネットワークの辺の重み、タンパク質のサイズ、ネットワーク上で隣接するタンパク質のサイズ、GO(Gene Ontology)データベースから抽出したデータをもとにした意味的類似性などの 14 種類にわたる特徴量を選び、サポートベクターマシンを用いた leave-one cross validation や 10-fold cross validation などの手法により、どの特徴量の組み合わせが良いかを評価した。その結果、14 種類すべてを使う必要はなく、2~4 種類の特徴量だけを利用することにより比較的良好な予測精度が得られることが判明した。

今後の課題

本研究により、少数のタンパク質からなる複合体予測について、ある程度の予測率を達成することができたが、負例データが多いために見かけの予測率はよくなってしまって実際の予測に有効に適用できるレベルには至っていないという問題点がある。そこで、負例データの適切な取扱いが今後の課題となっている。

複合体予測のためのカーネル関数についても検討を行い、ランダムウォークに基づく関数について設計、実装、計算機実験を行ってきたが十分な精度を得るには至っておらず、現在、改良を図るべく研究を進めている。

共同研究は順調に進展しているが開始してから 1 年未満しかたっていないため、今年度においては最終的な成果を得るには至らなかった。しかし、共同研究を継続することにより有用な成果を得ることができるものと強く期待している。なお、部分的な研究成果については大学院学生の阮佩穎氏の修士論文に掲載されている。

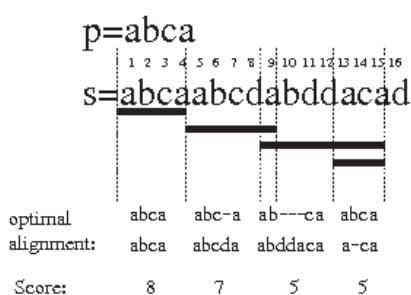
ゲノム配列における頻出類似領域の発見

中村篤祥・北海道大学情報科学研究所

[研究目的] ゲノム配列では、類似領域が繰り返し現れることが知られている。その中には LINE (Long interspersed nuclear element) や SINE (Short interspersed nuclear element) など、繰り返しが散在して現れるものも存在する。これらの領域の特定は、ゲノムの構造や進化の仕組み等を理解する上で重要である。文字列マイニングにおいて、このような類似領域は頻出近似部分文字列パターンの出現領域とみなせるが、境界を多少動かしても類似であることには変わらず、出現領域の推定に頻出マイニングの結果をそのまま使うことはできなかった。本研究では、境界を特定でき、類似領域の推定に適用可能な頻出文字列マイニングの高速な手法を開発し、それを適用することにより実際のゲノムの散在類似構造において新たな知見を得ることを目的とする。

[研究体制] アルゴリズムの設計：中村篤祥、工藤峰一（北海道大学情報科学研究所）
ゲノム配列への適用：馬見塚拓、瀧川一学（京都大学化学研究所）

[提案手法] 1本の文字列の中に散在して繰り返し現れる類似部分文字列を、頻出近似部分文字列パターンの出現領域とみなし、頻出マイニングの枠組みを用い、指定した回数以上に類似部分文字列が現れる部分文字列をパターンとして列挙する。類似であるか否かはアライメントスコアが正であるか否かで判断する。しかし、この類似基準を用いると、境界を多少の動かしてもアライメントスコアはあまり変化しないため、本質的に同じ部分が複数回カウントされてしまい、散在繰り返し配列の本当の出現回数をカウントすることができない。そこで、極小な「局所最適な出現」のみをカウントする。文字列 s の部分文字列 o がパターン p の局所最適な出現であるとは、 o が条件「 p と o の左端（右端）を固定して右端（左端）を動かしてもアライメントスコアが高



くならない」を満たすこととして定義される。この定義は、パターンの極小な局所最適な出現領域が重ならないことを保証するものではないが、重なる可能性はかなり低くなる。例えば、アライメントスコア関数として $w(x, y) = 2 (x=y), -2 (x \neq y, x, y \text{ はギャップでない}), -1 (x \neq y, x \text{ または } y \text{ はギャップ})$ を用いた場合、左図の文字列 abcaabcdabddacac におけるパターン abca の局所最適

出現は図に示された 4 領域であり、その内極小のものは 3 番目を除いた、重なりのない 3 領域である。残念ながら、局所最適性は逆単調性を満たさないため、頻出でなくなった時点より長いパターンの探索を打ち切ることはできないが、アライメントスコアが負になった部分の前後どちらかを加えた部分文字列は局所最適性を満たさないという事実を使って出現候補を絞ることができ、出現候補の数により探索の打ち切りを行うことが可能である。パターン生成は、対象文字列 s の接尾辞木をなぞることに

より無駄なく効率的に行う。このように開発されたアルゴリズム **EnumSubstrFL00** は、最悪ケースの時間計算量、空間計算量共に $O(n^3)$ のアルゴリズムである。このアルゴリズムを、実際のヒトゲノムに適用するとメモリー不足で実行できなかった。空間計算量が $O(n^3)$ であるのは以下の理由による。局所最適性のチェックを前向きと後ろ向きの両方において行わなければならないが、両方のチェックを同時に行うと時間計算量が増えてしまう。そこで前向きチェックをまとめて行った後、後ろ向きチェックを行っているが、前向きチェックに通った出現領域を記憶しておかなければならず、それに $O(n^3)$ の記憶領域を必要とするからである。この問題を解決するために、アライメントのギャップの数の合計を k 個に制限し、両方向のチェックを同時に行う空間計算量が $O(n^2)$ のアルゴリズム **ESFL00-kG** を開発した。更に高速化を図るために出現候補領域付近のアライメントスコアのみ計算するバージョン **ESFL00-kG.0** を開発した。

[結果] ヒトゲノムの 1 ~ 22 番、X 及び Y 染色体にギャップを 1 だけ許すアルゴリズム **ESFL00-1G.0** を適用し、長さが 100 以上で 5000 万文字あたり 100 回以上類似文字列が出現する近似パターンを列挙した。アライメントに使ったスコア関数は、同じ文字

no.	len.	position	#aggre.	most similar
1	1291	Y 22245776,22247066	3459	PB1D11(0.551), SVA (0.483)
2	1235	Y 4817426,4818660	379808	PB1D11(0.551), SVA (0.461)
3	1093	Y 24994265,24995357	92864	PB1D11(0.559), SVA (0.468)
4	1045	Y 4910347,4911391	70221	PB1D11(0.576), SVA (0.471)
5	1018	Y 7023997,7025014	85510	PB1D11(0.559), SVA (0.467)
6	951	Y 20118605,20119555	1525	PB1D11(0.559), SVA (0.470)
7	878	Y 27592090,27592967	21297	PB1D11(0.559), SVA (0.476)
8	816	Y 20355933,20356748	31245	PB1D11(0.551), AmnSINE1.LHS(0.475)
9	778	Y 7576159,7576336	19161	PB1D11(0.542), AmnSINE1.LHS(0.500)
10	687	Y 22153952,22154638	814	PB1D11(0.551), AmnSINE1.LHS(0.504)
11	673	Y 5477815,5478487	6614	PB1D11(0.551), AmnSINE1.LHS(0.510)
12	624	Y 5477677,5478300	1025	PB1D11(0.551), AmnSINE1.LHS(0.514)
13	502	Y 4913861,4914362	467	PB1D11(0.559), MER129 (0.508)
14	427	Y 13129228,13129654	31388	PB1D11(0.534), LmeSINE1c (0.534)
15	392	Y 13110142,13110533	6	PB1D11(0.551), LmeSINE1c (0.526)
16	344	Y 23173259,23173602	97	PB1D11(0.559), SVA (0.529)
17	324	Y 25409562,25409885	438	PB1D11(0.559), AluJb (0.534)
18	303	Y 1955698431,55698733	2612229	AluY (0.968), AluSc8 (0.950)
19	173	Y 2216512495,16512667	98	PB1D11(0.508), LmeSINE1c (0.549)
20	170	Y 16945415,16945684	5	PB1D11(0.559), SVA (0.559)
21	163	Y 13811068,13811230	168	PB1D11(0.492), SVA (0.534)
22	139	Y 14635545,14635683	87	PB1D11(0.542), AmnSINE1.LHS(0.561)
23	127	Y 14124149,14124275	48	PB1D11(0.517), DeuSINE (0.583)
24	102	Y 112949441,112949542	737	PB1D11(0.500), DeuSINE (0.578)
25	101	Y 112966064,112966164	143	PB1D11(0.483), MER129 (0.584)

len.: pattern length, position: chromosomes ID [from,to], #aggre.: the number of maximal patterns that are aggregated into the pattern, most similar: SINE1(similarity),SINE2(similarity), where SINE1 is the most similar known SINE to some substring of the pattern and SINE2 is the known SINE that has the most similar substring to the pattern.

列と比較してみたところ Alu ファミリーと似ているパターンが 1 本存在したが、他のパターンは既知のどの SINE にも似ているとはいえないことが判明した。

[考察と今後の計画] Alu ファミリーを抽出できたということは、この方式の有効性を示した結果といえる。ただし、他の既知の SINE と似たパターンを抽出できなかつたのは、ギャップを 1 しか許さないという制約が強すぎた可能性もあり、より多くのギャップを許す場合も現実的な時間で計算できるよう、更なる高速化を行い確かめる必要がある。また、実験で見つかった既知の SINE 配列に似ていない 24 のパターンについては、他の既知の散在繰り返し配列の一部でないかの検証を行うと同時に、そのパターンの出現について分析を行い、転移の仕組み等との関係を追及していきたい。

[成果報告]

中村篤祥, 瀧川一学, 戸坂央, 工藤峰一, 馬見塚拓:「DNA シーケンスからの近似頻出パターンの発見」, 人工知能基本問題研究会(第 85 回)資料, SIG-FPAI-B104, pp. 23-28.

であれば 1, 異なる文字であれば -4 の値をとるものとした。全部で 418 万以上のパターンが抽出されたが、列挙に用いたものと同じスコア関数を用い、他により長いパターンに類似文字列としてそのまま、または相補的に出現するものを除いた結果、左の表に示した 25 のパターンのみ残った。既知の SINE 配

有機一無機ハイブリッド材料の製造プロセスに関する研究

(九州大学) 藤野茂

1. 緒言

近年、蛍光標識やSPRなどの一分子・一細胞イメージングや量子ビーム、量子ドットを利用するバイオセンシング技術が急速に発展している。これらの技術は、ナノテクノロジーの進展により、その応用範囲を急速に広げており、生体分子計測のみならず細胞・組織計測、医療診断、創薬スクリーニングなどへの応用が進んでいる。

いずれのナノ計測技術においても、バイオチップやマイクロアレイなどのバイオ計測に関する良好なナノデバイスの作製が必要不可欠であるが、従来型のデバイス作製方法では、専用の加工装置やクリーンルームを用いるため、煩雑で高コストという欠点があった。

そこで本研究では材料そのものを見直し、機能性を付与させることを目的として Fig. 1 に示す 3-aminopropyltriethoxysilane(以下、APTMS)、diethoxydiphenylsilane(以下、DEDPS)、tetraethoxysilane(以下、TEOS)を原材料とする有機-無機ハイブリッド低融点ガラスの作製を行った。このガラスは、アミノ基を有する APTMS の効果によって生体親和性を、DEDPS の効果で低融点の性質を、TEOS の効果で化学的安定性を得られると予想できる。また、このガラスをコーティング材料として用いれば、表面加工によるアレイの構築が容易になり、細胞の培養などの応用も期待できる。

本研究では、作製したハイブリッドガラスの構造評価として FT-IR 測定および²⁹Si MAS NMR 測定を、耐水性評価として ICP 発光分析を行った。また、抗原抗体反応を利用した蛍光スペクトル測定により、ハイブリッドガラス上にタンパク質を固定化できるかどうかを確認した。最後にハイブリッドガラスの低融点性を利用し、実際に表面インプリントを行った。

2. 実験

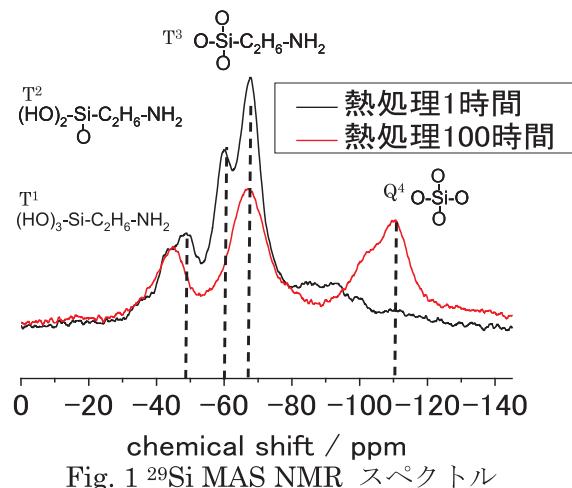
APTMS と DEDPS (diethoxydiphenylsilane) と TEOS (tetraethoxysilane) を出発原料とした。これらの混合物に水とエタノールを加え、25 °C、400 rpm の条件下で 24 時間攪拌した。攪拌終了後、100 °C で 1 時間乾燥させ、乾燥ゲルを得た。このゲルを 140 °C で 24 時間加熱し、室温で冷却した。得られたガラスについて²⁹Si MAS NMR 測定(Chemagnetics 社 CMX400, 標準試料 : TMS, 回転速度 : 2 kHz)により構造評価を、ICP 発光分析(島津製作所 ICPS-8000)により溶出 Si 量を測定し、耐水性評価を行なった。

また、攪拌終了後のゲルをシリコン基板上に 5000 rpm で 30 秒間スピンコーティングし、熱処理後、基板上に抗原(mouse IgG : ねずみ由來のタンパク質)を滴下し吸着させた。1 時間後、蛍光標識化した抗体(Cy3 : mouse IgG に対する抗体)を滴下し、抗原と抗体を 1 時間反応させ、蛍光スペクトルを測定してタンパク質が固定化されているかを確認した。

さらに、熱処理直後の基板にナノインプリント用モールドをスタンプし、表面を光学顕微鏡(ライカ DVM5000)で撮影した。

3. 結果と考察

Fig. 1 はサンプルの²⁹Si MAS NMR 測定結果である。Fig. 1 に示したスペクトルからハイブリッドガラスにおける各ピークの帰属を行う。 -43 ppm のピークは、APTMS(monomer)における半值半幅の狭いピークおよび APTMS(polymer)における -68 ppm のスピニングサイドバンドと重複している。しかし、サンプル 1 h における -43 ppm のピークはブロードであり、APTMS(monomer)由来であるとは考えにくい。また、当研究室の過去の研究結果から、D² 構造由来であるとも考えられる。したがって、 -43 ppm のピークを D² およびスピニングサイドバンド由来

Fig. 1 ²⁹Si MAS NMR スペクトル

であると帰属する。次に-110 ppm のピークは一般的によく知られているように Q⁴構造由来である。残りの-48、-60、-68 ppm のピークは、当該ハイブリッドガラス中に存在可能な構造単位の中で残っているのは三種類であることを考慮し、それぞれ T¹、T²、T³構造由来であると帰属する。

次に、Fig. 1 に基づいて熱処理による構造変化について考察する。サンプル 1 hにおいて、Q⁴の生成はほとんど確認できず、T¹、T²が残存している。これは熱処理 1 時間では重合が不十分であることを意味する。サンプル 24 hにおいて、Q⁴の生成が確認できるが、T¹、T²が残存しており、重合が完全に進行したとは言えない。サンプル 100 hにおいて、T¹、T²はほとんど存在せず、重合がほぼ完了したと考えられる。また、一部 T³が Q⁴に変化(無機化)していることから、熱処理を 100 時間施すことで化学的安定性が飛躍的に向上したと予想できる。耐水性評価実験において、熱処理 1 時間のサンプルで Si 溶出量が 40 %であったのに対し、熱処理 100 時間のサンプルでは 2 %でしかなかった。NMR の結果と合わせると、熱処理時間を長くすることで化学的安定性が増したと考えられる。

Fig. 2 に蛍光スペクトルの測定結果を示す。ピーク強度、ピーク面積共にハイブリッドガラスでコーティングした基板の方が APTMS でコーティングした基板より大きい。この結果から、従来型のアミノ基導入方法よりもハイブリッドガラスでコーティングした基板の方がタンパク質の固定化に優れていることがわかる。すなわち、ハイブリッドガラスでコーティングした基板の方がアミノ基の被覆率が高いということを意味する。

Fig. 3 は表面インプリント後の光学顕微鏡画像である。これより 2 μm オーダーの加工精度を達成できたことがわかる。熱処理後 4 時間では低融点の性質を保持しており、微細な表面加工が可能であることがわかった。将来的にはドット部分にタンパク質や細胞を固定化したようなセルチップなどのバイオデバイスへの応用が期待できる。

4.結言

生体親和性と加工性を有する有機-無機ハイブリッドガラスの作製を試み、構造評価、耐水性評価、タンパク質固定化、表面インプリントを行なった。実験の結果、熱分解に耐える 140 °C という比較的低い温度で 100 時間熱処理を施すことにより残存シラノールの脱水縮合がほぼ完了し、また一部無機化が進行し、耐久性の高いガラスが得られることがわかった。この方法で得たハイブリッドガラスをコーティング材料として用いれば、従来型のアミノ基導入方法よりもアミノ基被覆率の高い基板が得られることがわかった。さらに、D ユニット導入の効果による低融点の性質を持つため、微細加工が容易であることを確認した。

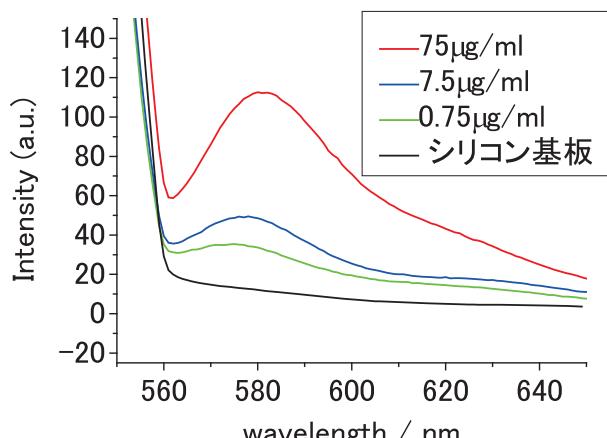


Fig. 2 蛍光スペクトル

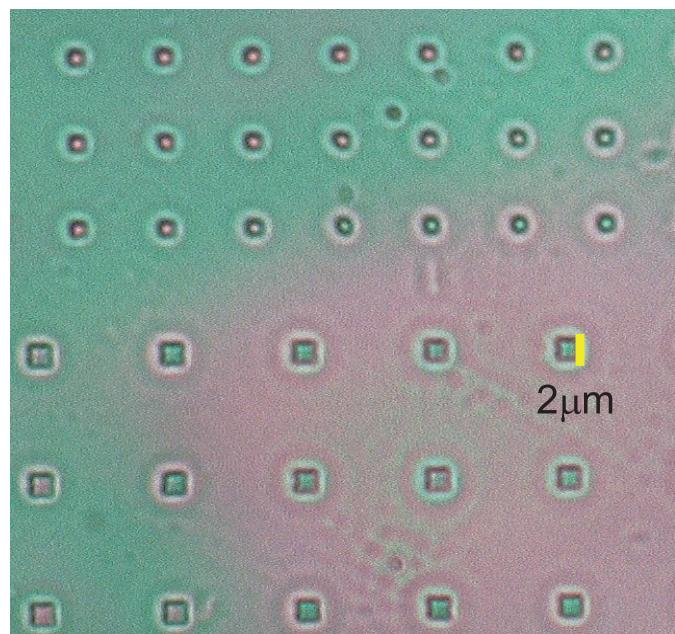


Fig. 3 加工後の光学顕微鏡画像

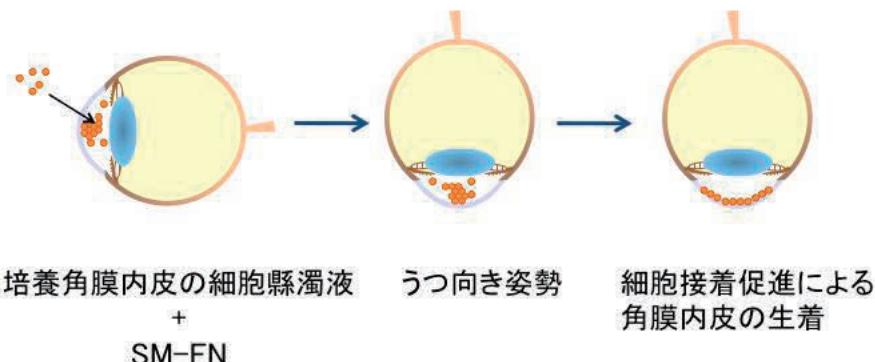
小分子フィブロネクチンによる角膜再生

小泉範子 同志社大学・生命医科学部医工学科

角膜は眼球の前方に位置する透明組織であり、光を眼球後方の神経組織である網膜に透過する「窓」の役割を果たす組織である。角膜内皮細胞は角膜の裏側に一層の細胞群として存在し、ポンプ機能とバリア機能を有し、角膜の透明性の維持に不可欠な細胞である。角膜内皮ジストロフィー、眼手術、外傷などにより角膜内皮障害が生じると、角膜が不可逆的に混濁し重症の視覚障害をきたす（水疱性角膜症）。水疱性角膜症は角膜による失明の主たる原因であり、現在唯一の治療法は角膜移植である。一方、角膜移植はドナー不足、拒絶反応、移植後の角膜内皮障害などの問題を有し、これらを克服するために生体外で培養した角膜内皮細胞を移植する再生医学的手法による治療法の開発が望まれている。

既に我々は、靈長類であるカニクイザルをモデルとしてI型コラーゲンシートをキャリアとして、培養したサル角膜内皮細胞シートを水疱性角膜症モデルに移植することで透明治癒が得られることを報告した。しかしながら、キャリアを用いた移植はキャリア自体による透明性の低下による視機能への影響、極めて薄いシートを移植する手技的困難さなどの問題を有する。

我々は今回これらの問題を解決するための研究を共同で行った。この共同研究では、細胞シートではなく、細胞の懸濁液を直接移植する。これまでの研究により、生体外で培養した角膜内皮細胞を懸濁液として角膜の後方に注入して培養角膜を移植できることが分かっている。しかしながら、その移植効率は比較的低い。今年度の共同研究では、上杉研究室で合成された小分子フィブロネクチン（SM-FN）を利用し、移植効率が向上することを示した。さらにある物質では、ウサギ水疱性角膜症モデルにおいて明らかな治療効果が



見られた。

培養した角膜内皮細胞の懸濁液の注入では、角膜の透明治癒が得られないことは既に報告されており、現在我々を含む複数の研究グループが培養角膜内皮シートを作成して移植

する、新規の治療法の開発に取り組んでいる。しかしながら、キャリアを用いない本手法は、キャリアの不透明性による視機能の低下、キャリアの生物学的適合性を満たすことは臨床応用上大きな問題点であること、非常に薄いシートを眼内に移植する手技的困難さなど、キャリアを用いたシート移植の問題を解決しうる画期的な手法であるといえる。また、キャリアを用いない細胞注入移植により、生理的な解剖学的特徴を有する角膜組織を再生できることは、特筆に値する。今後長期的な治療成績、安全性についての検討を行うことで、臨床応用可能な新規の培養角膜内皮移植の開発につながる可能性がある。さらには、化合物による細胞接着促進効果は角膜内皮細胞のみならず、培養した細胞移植による再生医療の推進に有用であると考えられる。

本技術は、同志社大学と京都大学の共同で特許申請中である。これらの成果は化学研究所の化学的な技術の共有により可能となった。今後も本技術の応用に向けて共同研究を進める予定である。

金属内包フラーレンの可溶化技術の開発

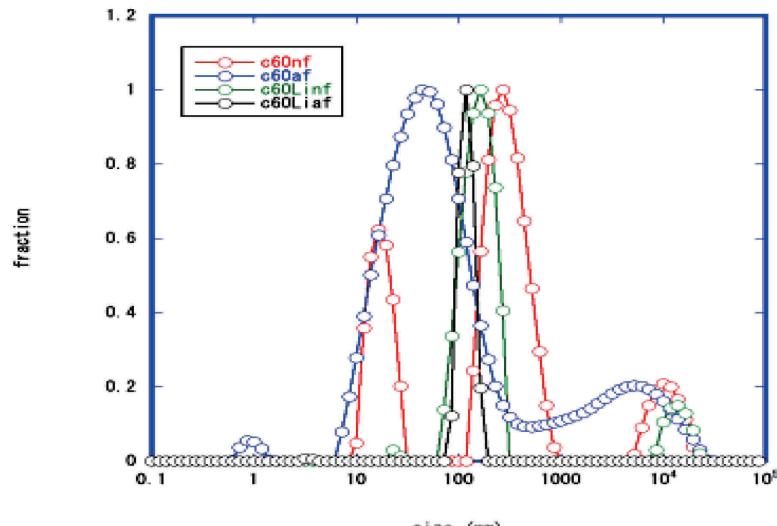
村上 正裕・大阪大谷大学薬学部

〔目的〕近年、イデアルスター社と東北大学のグループは世界に先駆けてリチウム内包フラーレン (Li@C_{60}) の量産化技術を開発し、構造解析に成功した (Nature Chem. 2011)。しかし、 Li@C_{60} は水不溶性であり、特殊な溶媒にしか溶解しない。その生理活性が注目されるが、生理活性の評価には水系への分散が不可欠である。京都大学化学研究所の村田らは C_{60} が γ -cyclodextrin (γ CD) との固層反応により可溶化することを報告[1]しており、 Li@C_{60} の水溶化に関する検討から γ CD の有用性を示唆する結果を得ている。本研究の目的は、 Li@C_{60} の水系溶媒への分散（液剤化）及び安定化の技術を同研究所と共同して開発することにある。

〔方法〕(1) 添加剤による可溶化の検討： Li@C_{60} と γ CD との物理混合物(重量比 1:7)をアルゴン置換下、ボールミルにより 10 分間混合することにより固層反応させた。窒素置換した精製水を加え、 $0.22\mu\text{m}$ のメンブランフィルターを用いて濾過し、得られたサンプルについて、動的光散乱法 (DLS) により水中粒子の粒子径を測定し、可溶化状態を評価した。(2) 化学修飾による液剤化の検討： Li@C_{60} が希少であるため、 C_{60} を用いて (i) アルキル化及び (ii) ポリエチレングリコール (PEG) 化体の合成のための予備的検討を試みた。

〔結果〕(1) 添加剤による可溶化の検討： C_{60} 又は Li@C_{60} と γ CD との固層反応物の $0.22\mu\text{m}$ フィルター通過品はいずれも澄明であり、前者は薄紫色、後者は薄赤色を呈した。DLS 測定したところ、 C_{60} において、ろ過前(nf)で、 10nm , 200nm , $10\mu\text{m}$ 付近の 3 つの分布、ろ過後(af)では、 1nm , $10\text{-}100\text{nm}$, $1\text{-}10\mu\text{m}$

の 3 つの分布が認められた。 Li@C_{60} において、nf で 100nm と $10\mu\text{m}$ 付近の 2 つの分布、af では 100nm の単一の分布が認められた。(金谷研、井上先生のご協力による。)(2) 化学合成による分子デザインの検討：(i) mPEG 修飾 C_{60} の合成：水溶性である mPEG アジド(分子量 5000) を使用し、PEG 化フラーレンを合成した。クロロベンゼン溶媒中、mPEG5000 アジドとフラーレンを 145°C 、還流下で作用させた



ところ、対応する mPEG フラーレンが 24.8% の収率で得られた。(ii) アルキル基導入型 C60 の合成 : DMSO 溶媒中、ドデシルブロミドと NaN₃ を常温で作用させたところ、対応するアジ化ドデシルを 91% の高収率で得た。さらにアジ化ドデシルにクロロベンゼン溶媒中、C60 を 145°C の還流条件下で作用させたところ、対応するフラーレンのアルキル誘導体が得られた。ドデシル化フラーレンでは、アジ化ドデシルで 2150

(K) 付近に観察される IR スペクトルの吸収シグナルが消失しており、H-NMR のデータと総合して、フラーレンとアルキル鎖との結合が示唆された。〔考察〕(1) 小松ら [1] は、C60 は γ CD との混合粉碎による固層反応により、水に可溶化できることを報告している。今回、該方法を用いて得られる γ CD 可溶化液中の C60 ならびに Li@C60 の存在状態を動的光散乱法により調べた。動的光散乱法によるサンプル調製において、複数回のろ過が必要とされるが、C60においては、1nm の分画が現れた一方で、ろ過を繰り返すと 200nm 以上の分画が増加した。これに対して、Li@C60 の場合は、100nm に单一ピークとなった。このことは、Li@C60 の固層反応物は、C60 の固層反応物と比べて、タンパク質などしばしば認められる物理的衝撃による凝集傾向が少ないことを示唆している。ナノオーダーの分画については、C60 の分子径が 0.71nm と計算されることから、C60 ならびに Li@C60 の γ CD 包接物も 1nm 付近に分布すると予測されたが、C60、Li@C60 とともに、100nm に粒子径分布が認められた。このことは、C60、Li@C60 ともに凝集物として可溶化していることを示唆している。粒子径は薬物の体内動態に影響を及ぼすことから、Li@C60 の体内動態の評価のためには、さらに検討が必要であり、單一でかつ安定な分散液の得られる条件を見出す必要があると考える。また、 γ CD 内包 Li@C60 の室温での安定性が比較的低いことが判明したため、化学修飾による可溶化あるいは化学修飾による安定化後に可溶化するなどの方策が必要であるものと思われる。(2) 製剤化技術上、PEG 化による薬物の可溶化、安定化が実用技術化されている。また、一方、疎水性化合物に対しては脂肪乳剤化による液剤化が可能である。このため、今年度はその基礎として、C60 について PEG 化及びアルキル誘導体化の検討を実施した。結果に示したように、各誘導体の生成を示唆する結果が得られた。PEG 修飾は、親水性高分子の結合による Li@C60 分子同士の凝集の防止、水溶化を目的とするが、極性溶媒中で比較的不安定な本分子の安定化につながるものと期待できる。安定性の点では、アシル化後に脂肪乳剤として脂質疎水領域に Li@C60 を保持して液剤化する方が安定化されると予測されるため優れている。乳化剤を用いない方法としては、アシル化体を α CD を用いて包接化して水溶化することも考えられる。以上、今年度の検討から、Li@C60 を γ CD と包接することによって短時間の生理活性評価に供する液剤の調製が可能であることが示された。また、C60 を用いた検討から、PEG 化、アルキル化の双方向の合成が可能であることが示唆され、Li@C60 の液剤化技術開発につながる有益な基礎的情報を得ることができた。修飾体に関してはさらに詳細な分析を行っており、今後 Li 体での検討を行う予定である。

[1] K.Komatsu, et al., J.Chem.Soc., Perkin Trans.1, 1999, 2963-2966.

グルコース認識を有する濃厚ポリマーブラシ

吉川 千晶 物質・材料研究機構

[目的]

本研究では、簡便で、煩雑な装置を必要としない簡易測定型の高感度血糖値アラートデバイスの開発を最終目標として、それを実現するための基礎研究を行った。具体的には、グルコースと可逆的に共有結合を形成するフェニルボロン酸基を“濃厚ポリマーブラシ”に導入し、グルコース濃度の変化に伴ってブラシ層が相転移を起すシステムの構築を試みた。濃厚ポリマーブラシは京大化研辻井教授らが世界に先駆けて開発した分子組織であり、ブラシ層の精密な構造制御や濃厚ブラシ効果の利用により、グルコース認識の高感度化や応答速度の向上が期待できる。

[実験方法]

(a) Poly(acrylamidophenylboronic acid) (PAAPBA) ブラシの合成：図 1 に示す EHT を固定化した酸化インジウムスズ(ITO)コートガラスを含む AAPBA/ECPMT/V70 のメタノール溶液を窒素雰囲気下、35°C で 1.5 時間加熱した。重合後、フリーポリマー中のボロン酸基をピナコールで保護し、GPC 測定により数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w) および分子量分布 (M_n/M_w) を決定した。重合率は NMR、グラフト膜厚はエリプソメーターにより決定した。

(b) P(AAPBA-*r*DMAAm) ブラシの合成：EHT 固定化基板を含む AAPBA/*N,N*-dimethylacrylamid (DMAAm)/ECPMT/V70 のメタノール溶液を窒素雰囲気下、35°C で 75 分加熱した。

[結果と考察]

上述のようにフェニルボロン酸基はグルコースと可逆的に共有結合を形成することが知られており、グルコース濃度の変化に応じて解離平衡がシフトする（スキーム 1）。

本研究では、このフェニルボロン酸基含有ポリマー PAAPBA を濃厚ポリマーブラシ層に導入し、グルコース濃度の変化に対するブラシ層の膨潤・脱膨潤挙動を電気化学的に評価した。まず、PAAPBA 濃厚ポリマーブラシを ITO 電極表面に作成した。フリーポリマーの理論分子量($M_{n,\text{theo}}$)は 61900, M_w/M_n は 1.2 であった。グラフト膜厚($d = 11 \text{ nm}$)

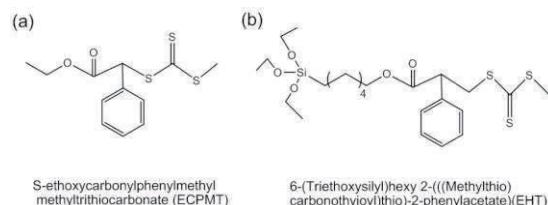
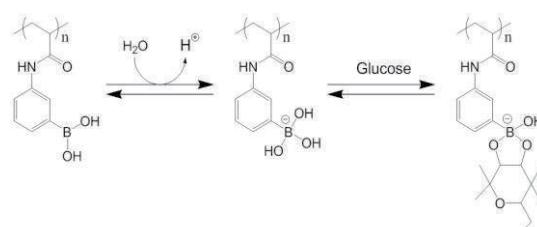


図 1. RAFT 剤の構造式: (a)フリーRAFT 剤および(b) 固定化 RAFT 剤。¹⁾



と $M_{n,\text{theo}}$ よりグラフト密度(ϕ)は 0.20 chains/nm² と算出された。この濃厚 PAAPBA ブラシ付与電極を用い、生理活性条件下(pH7.4)でサイクリックボルタメトリー(CV)測定を行った。PAAPBA ブラシは疎水性であるため水溶液中で非膨潤状態にあるが、糖と結合することで水に可溶(膨潤状態)となる(スキーム 2)。すなわち、非膨潤系ではメディエータ(酸化還元種)がブラシ層内に侵入できなかったために電子伝達の阻害が起こるが、膨潤状態では EHT 固定化電極と同程度の電子伝達が期待される。

しかし、PAAPBA ブラシにグルコースを添加しても電流値の変化は観察されなかった(図 3)。これは、PAAPBA の pKa が 8-9 と非常に高いため、生理活性条件下では殆ど糖と結合しないためだと考えられる。

次に、PAAPBA と PDMAAm の組成比 1 対 9 のランダム共重合体の濃厚ブラシを用いて同様に CV 測定を行った。その結果、糖による電流値変化はほとんど認められなかった(図 4)。そこで、PAAPBA の pKa を下げるため、すなわち応答感度を上げるために、トリエチルアミンを共重合体ブラシ内のボロン酸基に配位させて²⁾同様の測定を行った。その結果、EHT 固定化基板と同程度の電流値、すなわちブラシ層の膨潤が確認された(図 4 中、緑実線)。

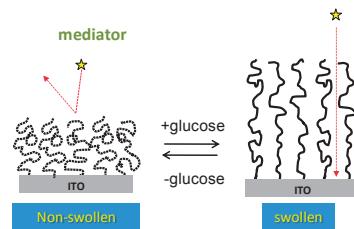
以上、濃厚ポリマーブラシ層の化学組成を工夫することで、生理活性条件下でも膨潤・脱膨潤転移を誘起できることがわかった。現在、水晶振動子装置を用い、応答速度の糖濃度依存性について検討している。

[参考文献]

- (1) K. Ohno et al., *Macromolecules* 2011, 44, 8944.
- (2) G. Wulff et al., *J. Chromatogr.* 1978, 167, 171.

[成果報告(論文、学会発表等)]

C. Huang, J. Suzuki, C. Yoshikawa, and H. Kobayashi “Synthesis and Properties of Concentrated Polymer Brushes with Glucose-Sensing Ability”, ICNANO-2011, 2011 年 12 月、ニューデリー



スキーム 2. PAAPBA 含有濃厚ポリマーブラシ層の糖による脱膨潤・膨潤

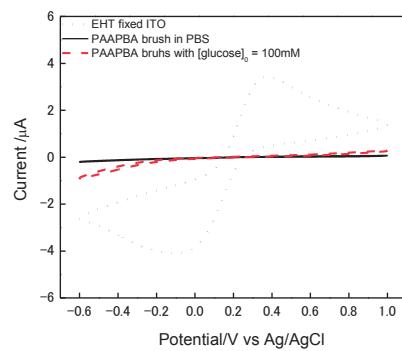


図 3. EHT 固定化 ITO 基板および濃厚 PAAPBA ブラシ付与 ITO 基板のボルタモグラム。[グルコース]₀ = 100 mM、pH = 7.4 (PBS)、掃引速度 = 0.1 V/s、酸化還元種 : K₃[Fe(CN)₆]、室温で測定。

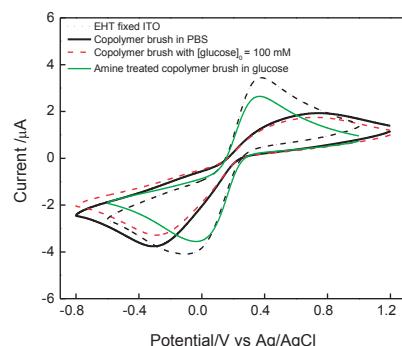


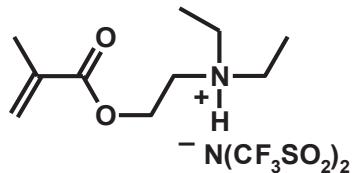
図 4. 組成比 1 対 9 の P(AAPBA-*r*-DAAm)濃厚ブラシのボルタモグラム: $M_{n,\text{theo}}=10000$ 、 $d=6 \text{ nm}$ 、 $\sigma=0.32 \text{ chains/nm}^2$ 。[グルコース]₀ = 100 mM、pH = 7.4 (PBS)、掃引速度 = 0.1 V/s、酸化還元種: K₃[Fe(CN)₆]、室温で測定。—：アミン処理ブラシ。

リビングラジカル重合法による 新規固体高分子形燃料電池用電解質の開発

森永 隆志・鶴岡工業高等専門学校

申請代表者らはこれまでに、京都大学化学研究所・辻井教授らとの共同研究により、イオン液体型ポリマーブラシ付与複合微粒子の精密合成に成功し、高イオン伝導性固体電解質膜の開発に成功している^[1]。本研究ではその創製コンセプトをもとに、固体高分子形燃料電池（PEFC）への応用が可能な新規プロトン伝導性固体電解質を開発する。具体的には、プロトン伝導に水を必要とせず、熱的・化学的安定性に優れる重合性イオン液体を新規に合成する。このモノマーをシリカ微粒子からの表面開始リビングラジカル重合（LRP）へと適用してプロトン伝導性高分子／シリカ複合微粒子を合成し、微粒子積層型電解質を作製する。この電解質を搭載した PEFC は無加湿状態かつ中温域（100°C 以上）での駆動が期待され、PEFC の応用範囲を大幅に拡大することが期待される。今年度の研究成果として、以下の 2 つの要素技術を確立するに至った。

Fig. 1 Chemical structure of DEMH-TFSI.



① プロトン伝導性イオン液体モノマーのリビングラジカル重合

プロトン伝導性イオン液体モノマー（DEMHTFSI, Fig. 1）は中和法により新規に合成した。DEMHTFSI の LRP は、これまでに本研究室で行ってきた原子移動ラジカル重合では制御が難しいため、酸化還元平衡が自律的に調整される Activators Re Generated Atom Transfer Radical Polymerization (ARGET ATRP)^[2]を用いて最適化を行い、シリカ微粒子表面からの表面開始 LRP を試みた。

ジメチルスルホキシドを重合溶媒として、DEMHTFSI、Ethyl-2-bromoisoctyrate、Me₆TREN、CuBr₂、0 倍の銅として銅線を混合し、アルゴン雰囲気下で重合を行った。分子量および分子量分布は GPC を用いて評価を行い、グラフト密度は NMR で測定したモノマーの変化率と、熱重量分析より算出した。Fig. 2 に示すように、数平均分子量は、重合率の増

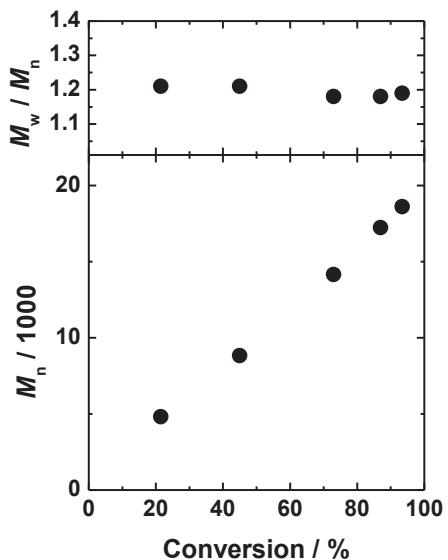


Fig. 2 Evolution of number-average molecular weight (M_n) and polydispersity index (M_w/M_n) of the free polymers as a function of monomer conversion for the solution polymerization of DEMH-TFSI in DMSO at 30 °C.

加に伴い大きくなり、分子量分布指数は 1.3 以下であった。この結果は、ARGET ATRP による DEMH-TFSI の規制重合が可能であり、構造の明確な poly(DEMH-TFSI)の合成が可能であることを意味している。本系に LRP 開始基修飾シリカ微粒子を添加した場合においても同様に良好な LRP 特性を確認した。poly(DEMH-TFSI)のグラフト密度は 1 nm^2 あたり 0.073 本であり、生成した複合微粒子表面には poly(DEMH-TFSI)が高密度にグラフトされていることが確認された。

② プロトン伝導性イオン液体を可塑剤とする微粒子積層型固体電解質の発電特性

上述の通り poly(DEMH-TFSI)グラフトシリカ微粒子の合成には成功したが、PEFC の試作に十分な量の試料を得る合成系とするには至らなかった。そこで、十分なサンプル量が確保できる四級アンモニウム塩型イオン液体ポリマーグラフトシリカ微粒子^[1]を基材とし、可塑剤としてプロトン伝導性イオン液体を添加することで作成した。

プロトン伝導性イオン液体として知られる DEMA-TFSI の合成は Watanabe らの報告^[3]を基に合成した。さらに、DEMA-TFSI を微粒子積層型固体電解質の可塑剤として添加することでプロトン伝導性固体電解質を作成した。続いて、この電解質を搭載した PEFC を試作し、発電特性の評価を行った。

無加湿環境下・80°Cにおける発電試験の結果を Fig. 3 に示す。駆動中に開回路電圧の低下は見られず、PEFC の電解質として使用可能であることが確認された。また、出力密度は 20 mW / cm^2 であった。この値は同様の構造のイオン液体を側鎖に有するポリマーを成型したフィルムを電解質として用いた場合 (0.08 mW / cm^2) と比較して大幅な性能向上であり、微粒積層型電解質の創製コンセプトが PEFC へと適用可能であることを意味している。

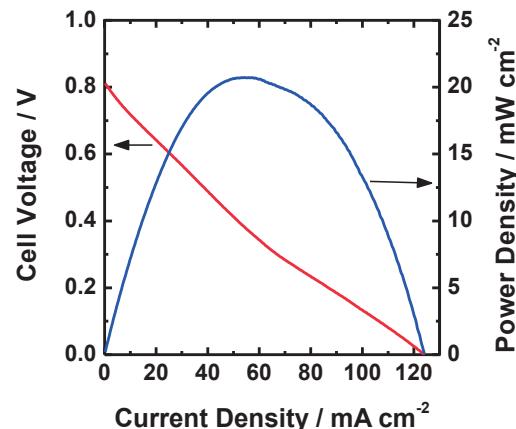


Fig. 3 Current-voltage and current-power curve of the single cell using solid electrolyte membrane under dry H_2 and O_2 flow at 80 °C.

参考文献

- [1] Sato, T.; Tsujii, Y. et.al. Advanced Materials 2011, 23, 4868
- [2] Kwak, Y. et al. Macromolecules 2011, 44, 811
- [3] Nakamoto, H. and Watanabe, M. Chem. Commun., 2007, 2539

学会発表

- [1] 平成 23 年度纖維学会年次大会, 1C07, P71, (2011/6/8 タワーホール船堀)
- [2] 第 60 回高分子討論会, 3Pa061, 3984, (2011/9/30 岡山大学)

アルギニンペプチドを介した皮膚透過

小暮健太朗・京都薬科大学薬学部（薬品物理化学分野）

近年、膜透過性のペプチドを用いた細胞内送達法が開発され、この方法を用いた様々な薬物や生理活性物質の細胞内導入が報告されている。この方法を用いて皮膚透過促進も可能であることが報告されており、免疫抑制剤であるシクロスボリンの経皮的投与を目指した第II相臨床試験も報告されている。一方、近年、オゾンホールの破壊による紫外線増強が危惧され、効果的な日焼け防止剤の開発が期待されるとともに、化粧品用途としての美白剤や抗酸化剤などの薬剤の需要も大きい。膜透過ペプチドを用いて、薬剤の皮膚透過を向上させる試みがなされている。しかしながら、膜透過ペプチドの皮膚透過様式やその機序、またペプチドの構造と透過性に関する相関に関する十分な知見は得られておらず、実用化のためにはこれらに関して詳細に検討する必要がある。研究代表者のバックグラウンドは膜に関する物理化学であり、近年、これを活かした新しい経皮吸収系の開発に取り組んでいる。膜透過ペプチドの中でもアルギニンペプチドは最も効率の良いものとして期待されているが、化学研究所の二木史朗教授はアルギニンペプチドの合成ならびに細胞透過機序に関して習熟しており、両者の連携により、アルギニンペプチドの膜透過様式や、ペプチドの構造と透過性との相関などが明らかとなり、優れた皮膚透過ベクターの開発が期待できる。

メラノーマは近年、欧米を中心として患者数が増大しており、日本でも近年注目されている。主な治療法は外科的切除であるが、根治は難しく、他の治療法が求められている。昨年度の研究において、我々はメラノーマの革新的治療法を開発するために膜透過性ペプチドであるオクタアルギニンのステアリン酸修飾体（stearyl-R8）に着目した。これまでにポリアルギニンは、高い細胞透過性を示すだけでなく、鼻腔上皮において組織浸透性も高いことが報告されている。また、高濃度ポリカチオン処理は細胞毒性を示すことから、stearyl-R8を塗布することにより、メラノーマの治療が可能ではないかと考えた。

具体的には、マウス背部皮下に悪性度の高い黒色腫用細胞メラノーマを移植し、その腫瘍成長に対するstearyl-R8塗布の効果を検討した。溶媒であるエタノールのみを塗布したコントロールにおいては、経日的な腫瘍の急激な成長が観察されたが、stearyl-R8を腫瘍移植皮膚表面に塗布したマウスにおいては、グラフに示すように著しい腫瘍成長の抑制が観察された。昨年はstearyl-R8によって腫瘍の縮小した形態が観察されたが、今回経日的

に腫瘍成長を追跡測定することで、その効果を定量的に評価することができた。さらに、stearyl-R8 が皮膚を透過して組織に作用したことを確認するために、二木教授が合成した蛍光標識化 stearyl-R8 溶液を腫瘍成長抑制実験と同様のマウス皮膚に塗布したところ、表面から皮膚内奥に $500\text{ }\mu\text{m}$ の位置に stearyl-R8 の存在が確認された。非常に深い部分に stearyl-R8 の存在が確認されたことから、効果のあった腫瘍部位において腫瘍辺縁部に stearyl-R8 が到達し、直接腫瘍細胞に殺細胞作用を示すことで高い腫瘍成長抑制効果を示したことが示唆された。

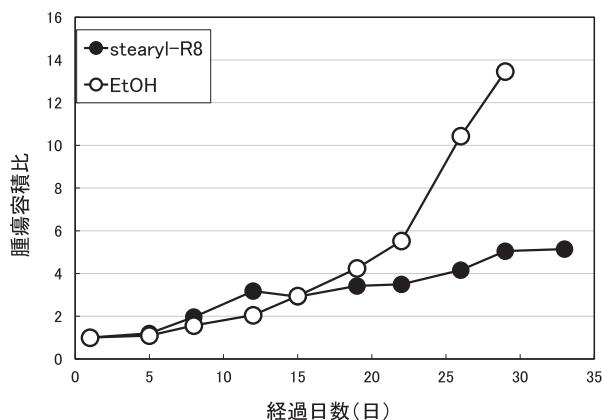


図1. マウス背部皮下に移植した腫瘍成長に対する stearyl-R8 塗布の効果

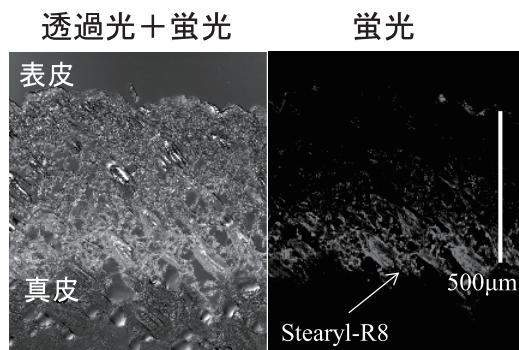


図2. マウス背部皮膚に塗布した蛍光標識化 stearyl-R8 の皮内動態

成果発表：英文論文準備中

Sol-gel 法を利用した光機能性結晶薄膜に関する研究

井原梨恵・東北大学応用物理学専攻

【はじめに】 一般にガラスは反転対称性を持つため、二次非線形光学特性を発現しない。しかし、ガラス中に非線形光学結晶を析出させることで本来ガラスには存在しない二次非線形光学特性を発現させることが可能である。BaO-TiO₂-SiO₂ 系ガラスは熱処理を施すことで非線形光学結晶である Fresnoite 型結晶 Ba₂TiSi₂O₈ (BTS) を析出する材料である。BTS 結晶化ガラスは高い *c* 軸配向性と大きな二次非線形光学特性を示すことで知られており、光通信分野への応用が期待されている^[1]。液相プロセスを用いてガラス素子表面の空間的なコーティング及び結晶化を施すことができれば、電気光学 (EO) 効果により駆動する新たな光波制御素子の開発が可能になる。それにより、パシップであるガラス素子に光を制御する事が可能なアクティブな光波制御機能を付与することが可能となる。これまでに液相法により *c* 軸配向した BTS 薄膜を作製したという報告はない^[2-4]。本研究では sol-gel 法を用いて BaO-TiO₂-SiO₂ 溶液をガラス基板上に製膜を行い、結晶化により自発的に分極配向する結晶薄膜の作製および構造解析を試みた。

【実験方法】 原料として Ba(OCH₃COO)₂, Ti((CH₃)₂CHO)₄ および Si(OC₂H₅)₄ を用い、酢酸およびエタノールを溶媒として Ba 溶液、Ti 溶液および Si 溶液をそれぞれ調整した。各溶液を析出結晶の化学両論組成である Ba : Ti : Si = 2 : 1 : 2 (モル比)となるように混合し、室温で 2 時間攪拌を行い前駆体溶液を調整した。得られた溶液を用いて石英ガラス基板に引き上げ速度 0.6~3.0 cm/min でディップコーティングを行い、湿潤ゲル膜を得た。その後、乾燥および熱処理 (500~800°C) を行い結晶性薄膜試料を得た。また、本研究では高分子ポリマーであるポリビニルピロリドン(PVP)を加え、PVP 添加が薄膜試料の結晶性に与える影響を評価した。結晶性膜の構造評価は XRD, FT-IR および顕微ラマン散乱分光を用いて行った。薄膜試料の表面形態は SEM を用いて行った。また、前駆体のゲル構造が膜の結晶性に与える影響を評価するため NMR によりゲルの構造評価を行った。

【結果および考察】 PVP を含まない系においては、引き上げ速度 3.0 cm/min で製膜・乾燥した試料において透明で均質なゲル膜を得た。Fig. 1 に製膜基板の熱処理後の XRD 測定結果を示す。700°Cで 1 時間以上の熱処理を施した薄膜試料から BTS 結晶の (00*n*) 面に対応 (JCPDS:01-084-0924) する 3 本の回折線のみが確認され、強く *c* 軸

配向した BTS 薄膜が得られた。Fig. 2 に 700°Cで 3 時間熱処理を行った薄膜試料表面の SEM 画像を示す。熱処理による割れや剥離は観察されず、平滑な膜が得られた。Fig. 3 に PVP 添加溶液を用いて引き上げ速度 0.6 cm/min で製膜を行った試料の熱処理後の XRD 測定結果を示す。700°Cで熱処理を行った全ての試料において (211) 面 ($2\theta = 28.9$) に対応するわずかなピーク確認した。また、2 時間以上の熱処理により *c* 軸配向を確認した。

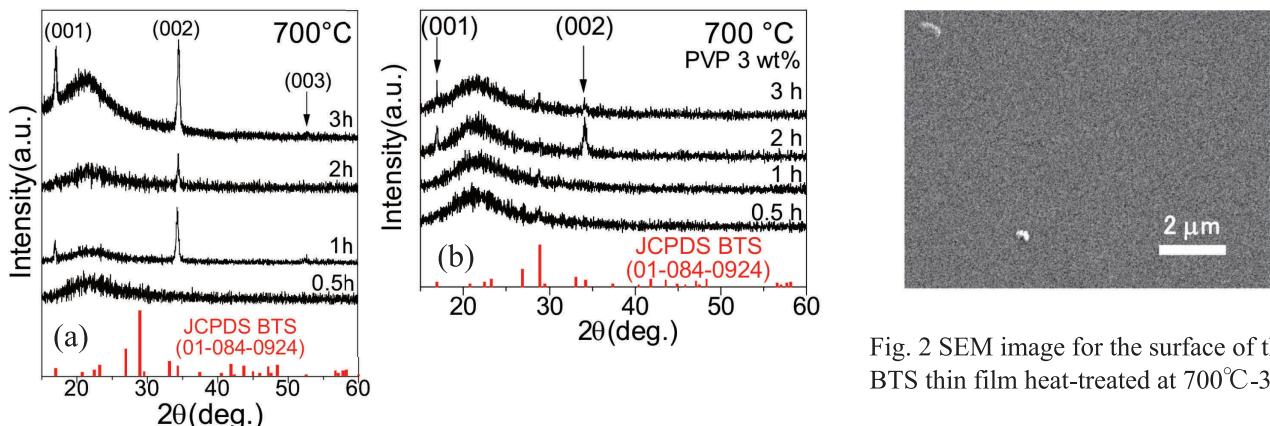


Fig. 2 SEM image for the surface of the BTS thin film heat-treated at 700°C-3h.

Fig. 1 XRD patterns of BTS thin films prepared from precursor solution
(a) without PVP and (b) with PVP 3 wt%.

PVP 添加試料では無添加薄膜と比較し、短時間の熱処理で結晶化が始まる一方で配向性の低下が見られた。熱処理後の PVP 添加試料表面の SEM 観察を行った結果、1 回の製膜により 10 μm の膜厚を超える製膜に成功したが、その表面に多くの細孔の存在を確認した。PVP 添加試料では、熱処理中に PVP の燃焼により膜の多孔質化が引き起こされた結果、膜中での核生成サイトが多くなり薄膜の配向性の低下を引き起こしたと考えられる。

【参考文献】

- [1] H. Masai, et al. Journal of the Ceramic Society of Japan **115**, (2007) 374-378.
- [2] W. Dai, et al. Materials Letters **58**, (2004) 2927-2931.
- [3] M. Zhu, et al. Journal of Crystal Growth **285**, (2005) 117-122.
- [4] J. Shen, et al. Journal of Electroceramics **21**, (2008) 565-568.

【成果発表：学会発表】

1. 佐藤恵斗ら, 日本ゾル-ゲル学会 第9回討論会 講演番号 54
「 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 薄膜の作製と結晶化挙動の評価」
2. 2011年秋季 第72回 応用物理学会学術講演会 講演番号 31p-ZH-14
「ゾル-ゲル法による $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ ガラス薄膜の作製とその結晶化」
3. 第66回応用物理学会東北支部学術講演会 講演番号 1aB11
「ゾル-ゲル法を用いた $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 薄膜の PVP 添加による結晶性への影響」

斜入射小角 X 線散乱法を用いた高分子ブロック薄膜の時分割測定

小川紘樹・高輝度光科学研究センター

[目的]

ブロックコポリマーは異なるポリマーが共有結合により一分子中に存在し、分子の大きさ程度の相分離構造を形成することは知られている。一方で、高分子を細孔や薄膜を用いてナノメートルスケールに拘束するとバルク状態とは非常に異なる物性を示すことはよく知られている。そのため、ブロックコポリマー薄膜はナノサイエンスとして高分子分野でも大きな注目を集め、多くの研究がなされて来ている。また、材料として利用を考える際に、その表面や界面の構造や状態は、物性に非常に大きな影響を与えるが、その際にもナノメートルの表面・界面が重要な役割を果たしている。

高分子薄膜構造の評価に関しては、様々な手法が存在するが、X 線及び中性子を用いた散乱、反射法はその代表的な手段の一つである。特に SPring-8 の様な高輝度・高指向性を持つ放射光 X 線では、薄膜測定上問題となる輝度の問題を解決することができるため、非常に早い時間スケール(ms オーダー)での測定も可能となる。フロンティアソフトマター開発産学連合体が管理・運営する BL03XU^[1]では、光源に標準型のアンジューレーターを用いており、第一ハッチでは主に回折計を用いた斜入射 X 線小角散乱(GISAXS)測定、第二ハッチでは小角・広角(SAXS・WAXS)測定を行うビームラインである。そこで、本実験では、ブロックコポリマー薄膜における自己組織的構造に注目し、ガラス転移温度上に加熱した時の構造変化を時分割 GISAXS で追跡することを目的とした。

[実験]

BL03XU の第一ハッチは、主に上流より薄膜回折計、真空パイプ、検出器の順番で設置されており、GISAXS 測定は波長 1Å で試料と検出器間(カメラ長)2m の条件で行った(図 1)。検出器はイメージインテンシファイアと CCD を用いた。試料として、ジブロックコポリマーであるポリスチレン-*b*-ポリ 2 ビニルビリジン(PS-*b*-P2VP, Mn=40,000-*b*-40,500)を用いた。ガラス転移温度は 102.7°C である。薄膜試料は、トルエン溶媒を用いた溶液をスピンドルコート法により作製し、60°C の真空オーブンで 1 日処理を行った。

[結果と考察]

図 2 に膜厚 100nm での GISAXS パターンを示す。図 2(a)の散乱パターンより、In-plane

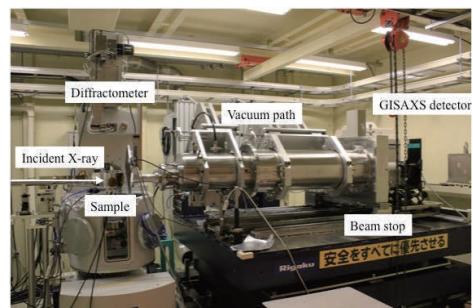


Fig.1 Photograph of the GISAXS measurement as seen from the side position. The camera length for GISAXS is 2018mm.

方向に強い散乱ピークが測定されており、膜表面に対して垂直方向に配向していることが示唆された。同試料をガラス転移温度以上の 105°C に温度ジャンプした後の時分割測定を行った。測定条件は 200ms の露光時間、測定間隔は 1.0sec で行った。最終的な散乱パターン図 2(d)は、Qz 方向のみに散乱ピークが発現していることから、膜表面に対して平行方向に配向していることが示唆された。図 3 に、Qx 方向における一次元プロファイルを示す。散乱ピーク強度は初期(~30sec)に減衰するが、その後強くなり(~95.0sec)、再び減衰することがわかった。また、ピーク位置に関しては、高波数側にシフトした後、低波数側へとシフトすることがわかった。この様に、GISAXS 測定によってブロック薄膜内のラメラ構造が垂直配向から、水平配向へと変化する過程の追跡に世界で始めて成功した。今後は歪形波ボルン近似(Distorted Wave Born Approximation)を利用して詳細解析を行うことで、定量的な議論をおこなっていく。

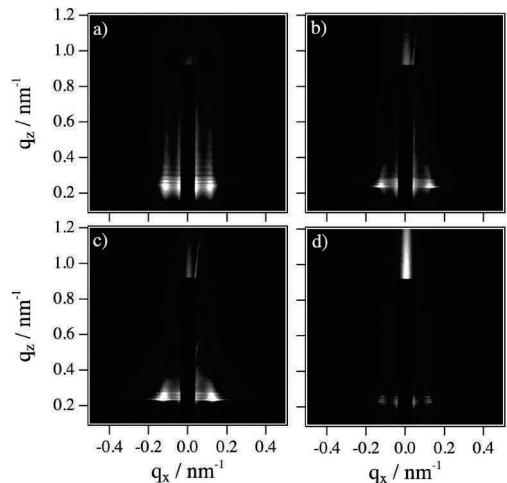


Fig.2 Time evolution of GISAXS patterns after temperature jump to 105 °C.
a) 0 sec, b) 41 sec, c) 71 sec, d) 240 sec.

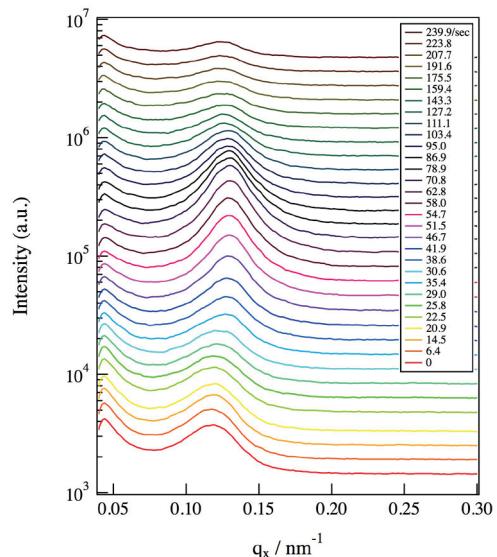


Fig.3 Time evolution of the in-plane profiles after temperature jump to 105 °C.

[1] Sakurai, K. Masunaga, H. et al. *Polymer Journal* **2011**, 43, 471

[成果報告]

国内学会発表

- ・ 第 60 回高分子討論会,
“GISANS/GISAXS を用いたい高分子薄膜における脱濡れ過程の測定”
小川紘樹、金谷利治、井上倫太郎、増永啓康、高田昌樹、口頭発表、2011.9.28~30
- ・ 九州大学先導物質化学研究所先端放射光講演会 2012
“BL03XU における高分子表面・界面計測システムの現状と今後”
小川紘樹、口頭発表、2012.1.12

ポリ乳酸の結晶構造と結晶化機構に関する研究

河井貴彦・群馬大学大学院工学研究科

1. 緒言 我々は代表的な非石油由来高分子であるポリ乳酸の工業利用を目指し、その最大の欠点である遅い結晶化を克服するべく、核剤や可塑剤を添加することによる結晶化挙動の変化についての研究を行ってきた。PLLAは結晶化条件により様々な結晶型(α , β , γ)を形成することが知られている。中でも α 晶は最も一般的な結晶型であり、10/3 helix構造を持つ分子鎖が斜方晶系の単位格子に二本パッキングされた構造を持つ。また、PLLA低温で結晶化させることによって α 晶のパッキングがわずかに乱れた構造を持つ α' 晶(10/3helix構造)が形成される。平成22年度共同利用において我々はPLLAにsuccinic acid-[bis 2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl] ester(SAE)を添加剤として加えることにより、従来報告のなかつたmeso相と呼ばれる中間秩序構造を形成することを見いたした。このようなmeso相は他の高分子材料においてもしばしば観察されており、特定のコンフォメーションを持ちながらルーズなパッキングを持つという特徴を有している。非晶状態より高密度でありながら、結晶とは明らかに異なるこの構造は工業的な重要性もさることながら、学術的にも高分子における無秩序-秩序転移の詳細を明らかにする上で非常に重要である。

平成23年度共同利用・共同研究課題では平成22年度に引き続き、この構造の詳細、及びその形成メカニズムを明らかにすることを目的とし、京都大学化学研究所金谷利治教授との共同研究により放射光共同利用および金谷研究室所有の各種測定装置を用いて研究を行った。

2. 実験 試料はPLLA($M_w=100,000\text{g/mol}$)、可塑剤としてsuccinic acid-[bis 2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl] ester(SAE)を用いた。調整したブレンド試料を200°Cで溶融させた後、所定の温度にて結晶化を行い、結晶化試料を作製した。昇温過程におけるWAXD測定は金谷利治教授との共同利用によりSPring-8のBL40B2にて行い、波長1.0Å、カメラ長76.3mmであった。また赤外分光測定は金谷研究室所有のFTIRを用いて分解能2cm⁻¹、積算32回にて行った。

3. 結果および考察 平成22年度の共同利用研究から、SAE添加PLLA(C=26wt%)を40°Cで結晶化させた試料においてmeso相が形成されることが明らかになっている。我々は放射光X線回折実験からmeso相が10/3 helixを有すること、分子鎖のパッキングは α 晶と比較してきわめてルーズであることを明らかにした。今回我々はコンフォメーションに着目し、meso相の構造についてFTIRを用いて検討した(Fig. 1)。1000~800cm⁻¹の領域IRのスペクトルは、C-C骨格の変角振動およびCH₃の面内横揺れ変角振動に由来する領域である。955, 920cm⁻¹に現れるバンドはそれぞれアモルファスバンドおよび10/3 helix構造に由来する結晶バンドである。meso相と結晶(α , α' 晶)ではアモルファスバンドに違いは観察されなかったが、10/3helixに由来する結晶バンドにおいてmeso相は916cm⁻¹にバンドが観察され、バンドが低波数シフトしていることが明らかになった。この領域では

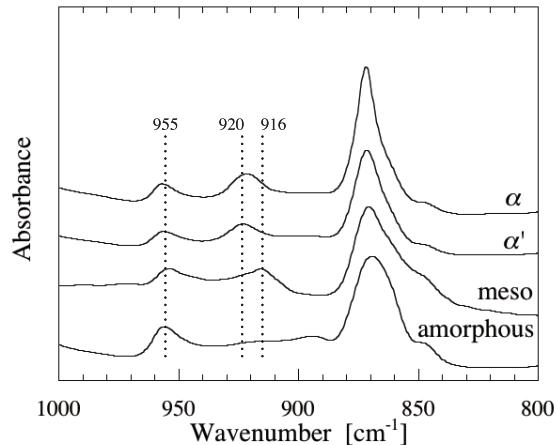


Figure 1 FTIR spectra in the 1000-800 cm⁻¹ region for the α form, α' form, mesophase and amorphous PLLA.

骨格に由来する振動($\nu(\text{C-C})$)と側鎖に由来する振動($\nu(\text{CH}_3)$)が重複している。したがって、meso 相特有の 916cm^{-1} のバンドは、分子鎖間距離の増加（ルーズなパッキング）に起因した分子鎖間相互作用の低下により低波数シフトしたものと考えている。

meso 相の昇温過程における構造変化について、放射光 X 線回折から得られたプロファイルの温度変化を fig.2 に示す。低温では meso 相特有のブロードなピークが存在するのみであるが、 80°C 付近で結晶に由来する回折が見られ、結晶型が変化したことが明らかである。転移後の結晶は面間隔から α 晶であることが確認され、準安定構造である meso 相から最安定である α 晶へ転移していること、転移に際して乱れた結晶である α' 晶を経由しないことが確かめられた。

Fig.3 は meso 相- α 晶転移前後の DSC 曲線および FT-IR における meso バンド (916cm^{-1})、結晶バンド (920cm^{-1}) のピーク面積変化を示している。DSC 曲線においては 60°C から弱い吸熱ピークが発現し、 80°C でシャープな発熱ピークが現れる。このことは meso 相の転移が昇温過程で生じることを示しており、FT-IR を用いて前述の helix バンドを追跡することにより meso 相-結晶転移の詳細を検討した。DSC 曲線における吸熱ピークの立ち上がり (60°C) と同時に、meso 相に由来する helix バンド (916cm^{-1}) の面積が低下することから、 60°C から meso 相の融解が開始する。DSC 曲線の鋭い発熱ピークの出現と対応して、結晶に由来する helix バンド (920cm^{-1}) が出現し、また meso バンドは消滅する。以上の結果から、fig.2 において観察された 80°C 付近の挙動は meso 相から α 晶への融解-再結晶化による転移であることが明らかになった。本共同利用研究の成果として高分子における中間秩序構造が熱的に不安定であること、また中間秩序 (meso 相) - 秩序構造 (結晶相) への転移は融解を伴うことを明らかにした。

4. 成果報告

- 河井貴彦・金谷利治ほか、第 60 回高分子学会年次大会, 5/25-27, 大阪
- 河井貴彦・金谷利治ほか、第 6 回次世代ポリオレフィン総合研究会, 8/4-5, 東京
- 河井貴彦・金谷利治ほか、第 47 回熱測定討論会, 10/21-23, 群馬

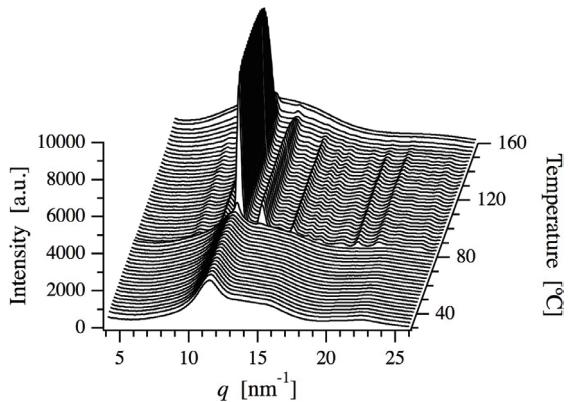


Figure 2 Change in WAXD profiles of mesophase during heating process (heating rate : $7.6^\circ\text{C}/\text{min}$).

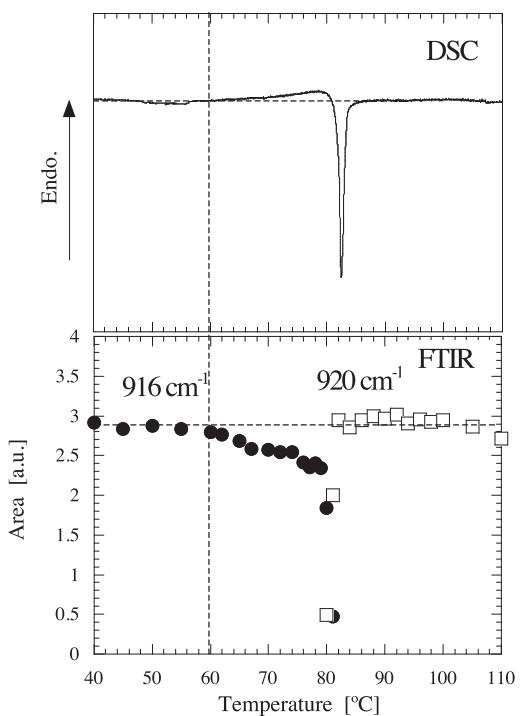


Figure 3 Comparison between the DSC heating curve (top) and the FTIR peak area of the meso band (916cm^{-1}) and crystal band (920cm^{-1}) (bottom) during the heating.

日本海における生体活性微量金属の鉛直断面図の作成

中口 譲・近畿大学理工学部

<目的>近年の人間活動、特に化石燃料の燃焼に伴う二酸化炭素濃度の急増は地球の平均気温を上昇させると同時に海水温も上昇させていると考えられている。日本海は閉鎖性海域であるため、温暖化の影響が顕著に表れつつある。本研究では2010年6月から7月にかけて実施された白鳳丸 KH-10-2次研究航海において日本海およびオホーツク海において採取した海水試料中の生体活性微量金属(Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb)の分析を行い、これら元素の鉛直断面図の作成を行った。

<実験方法>海水試料の採取：試料採取点をFig. 1に示したが、海水試料は海洋研究開発機構白鳳丸 KH-10-2次研究航海(平成22年6月11日～7月23日)において表層はポリエチレン製バケツにて、深度別試料はCTD-CMSに取り付けたNiskin-X型採水器にて採取した。生体活性微量金属の分析：採取した海水試料は孔径 $0.2\mu\text{m}$ AcroPak(ポーラライフサイエンス社製)にてろ過を行い、予め洗浄しておいてLDPEボトル(500ml)に移し、超高純度塩酸2mlを添加して研究室に持ち帰った。なお一連の操作は全て船内クリーンルーム内で行った。持ち帰った海水試料は閉鎖的濃縮システムを

用いたキレート樹脂固相抽出法により濃縮・溶離し、ICP-MSにより生体活性微量金属(^{27}Al , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{111}Cd , ^{206}Pb)の定量を行った。定量はICP-MSにて行った。

<結果と考察>

日本海およびオホーツク海における生体活性微量金属の鉛直分布をFig. 2に示した。CR34, CR47, CR58は表層域において水温・塩分が異なることから表層域では異なる海水が流入しているが、深層域においては水温 $0\sim1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、塩分が34.1のほぼ一様な水”日本海固有水”が確認された。また日本海とオホーツク海の境に位置するCR34では、水深395m以深の水塊が水温 $0\sim1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、塩分が34.1であったことから、水塊の沈み込みにより形成された日本海固有水が宗谷海峡付近まで流入していることが示唆される。これ

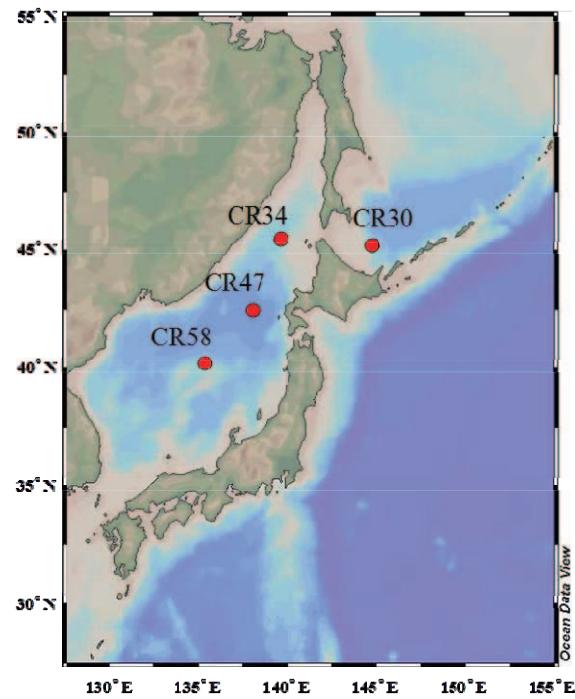


Fig.1 Location of sampling stations in the Japan sea and the sea of Okhotsk during R/V Hakuho-Maru KH-10-02 cruise.

までの研究から外洋域において D-Al は表層で濃度が高く、深層で濃度が低くなるスキヤベンジ型の分布傾向を示すことが報告されていた。本研究海域においては CR30 および CR34 においてスキヤベンジ型に類似した分布傾向を示した。しかし、日本海の CR47 および CR58 においては表層で濃度が低く、深層で濃度が高くなるリサイクル型に類似した分布傾向を示した。さらに栄養塩の濃度との間に有意な正の相関関係が認められた。この 2 つの測点では Al は植物プランクトンなどにより利用され、死滅分解後再生している可能性が示唆された。また D-Mn は CR47, CR58 においてスキヤベンジ型の分布傾向を示したが、CR30, CR34 では濃度の増加が認められた。これは海水中に存在する粒子や堆積物中に含まれているマンガン酸化物からの Mn の溶出によるものと考えられた。しかし、D-Mn と同様にスキヤベンジ型の分布傾向をとることが知られている D-Co に関しては急激な濃度増加は見られなかった。以上の結果から、スキヤベンジ型をとる元素であってもその除掃担体が異なることが示唆された。

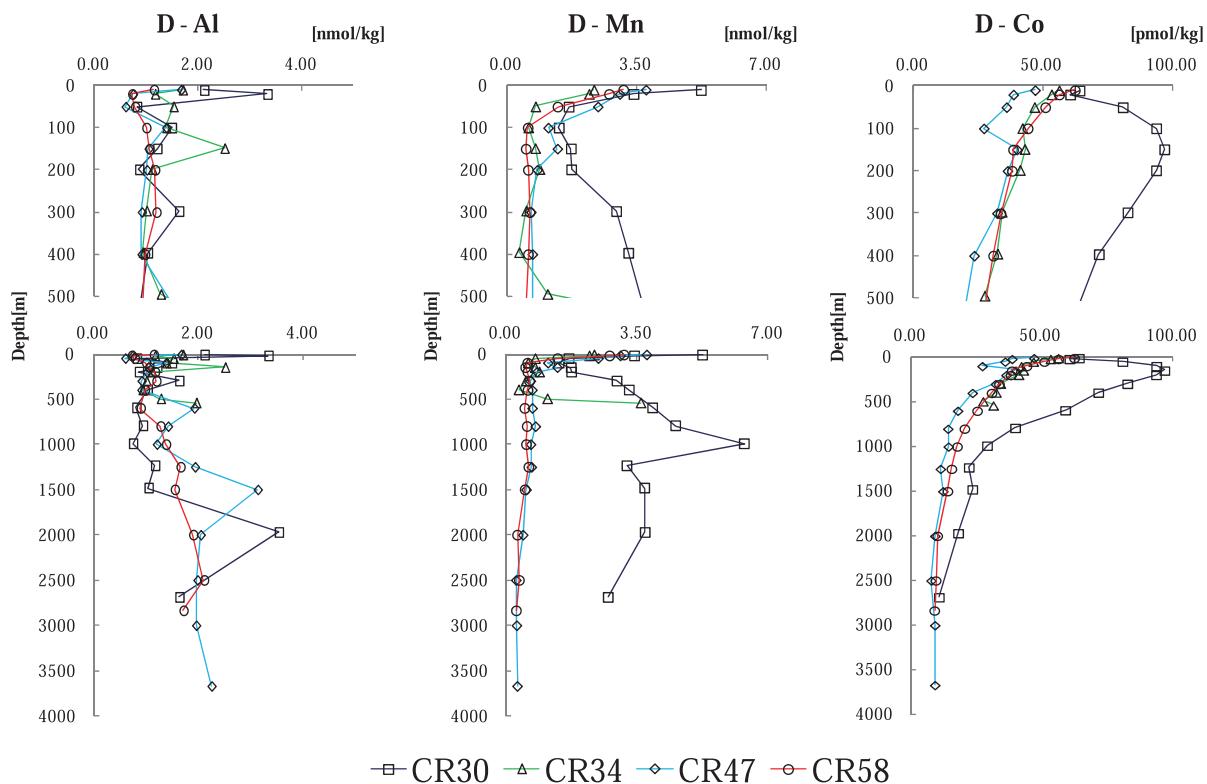


Fig.2 Concentration of dissolved Al, Mn and Co in the Japan sea and the sea of Okhotsk.

成果報告（学会発表）

- 1) Sakamoto, A., Nakaguchi, Y., Takeuchi, M., Sohrin, M., Huong, V. T. D. Takano, S., Distribution of Dissolved Bioactive Trace Metals in the Japan, IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011 (Kyoto, Japan) 2011年5月
- 2) 坂本敦史、中口譲、竹内誠、宗林由樹、Vu Thi Dieu Huong、高野祥太郎
日本海における生体活性微量元素の鉛直分布、2011年度日本地球化学会第58回年会（北海道大学）、2011年9月

量子化学と統計力学の融合による 生体内化学過程の電子・分子レベル解析

高橋 英明・東北大学大学院理学研究科

溶液や生体分子をはじめとする凝縮系の化学反応の経路を理論や計算によって予測することは、分子科学における最も重要な課題の 1 つである。これらの凝縮系では系の構造が熱運動によって著しく揺らぐので、反応経路の探索においては、その過程に伴う自由エネルギー変化が本質的に重要な役割を担う。化学過程を理論的に扱うには量子化学的な方法が必須であるが、その計算コストは系のサイズに対して飛躍的に増大する。また、分子論に立脚して自由エネルギー変化を計算することは、古典的な力場を用いたとしても困難であることが知られている。この問題を解決するために、我々は quantum-mechanical/molecular-mechanical (QM/MM) 法とエネルギー表示の溶液理論を結合することによって、極めて効率良く、且つ正確に QM 分子の溶媒和自由エネルギーを計算する方法を開発した。従来のエネルギー表示理論は相互作用が 2 体的であることを前提とする。ところが、QM-MM 相互作用は多体的であるので、全溶媒和自由エネルギーには、2 体的な相互作用による寄与に加えて、それ以外の多体の寄与 $\Delta\mu_{mb}$ がある。 $\Delta\mu_{mb}$ が、本研究のターゲットである。

多体の寄与 $\Delta\mu_{mb}$ は、QM 分子の電子密度が溶液中で、ある固定された分布の周りに揺らぐことによる自由エネルギー変化として定義される。これまでには、溶液中の電子状態の歪みのエネルギー E_{dist} の値で条件付けられた溶質の溶媒和自由エネルギーを近似的に算出し、これをある重みで平均することによって $\Delta\mu_{mb}$ の主要部を計算してきた。これに対して、本研究では歪みのエネルギー E_{dist} を含む多体の相互作用エネルギーの総和 η をエネルギー座標にとり、その分布関数 $Q(\eta)$ および $Q_0(\eta)$ を、それぞれ、溶液系および参照系において構築する。以下に示すように、分布関数 $Q(\eta)$ および $Q_0(\eta)$ によれば、近似的な汎関数を用いることなく、厳密に、多体の寄与 $\Delta\mu_{mb}$ を定式化できる。また、今回の手法は、表式が極めてシンプルであり、結果としてプログラムの実装も容易になる。新規な方法のベンチマークテストとして、QM 水分子の MM 水への溶媒和自由エネルギーを計算し、実際の数値計算における有効性を検証した。

QM/MM 法の枠組みでは

$$\exp(-\Delta\mu_{mb}/k_B T) = \frac{\int d\mathbf{X} \exp\left\{-[E_{dist} + E_{QM/MM}(n, \mathbf{X}) + E_{MM}(\mathbf{X})]/k_B T\right\}}{\int d\mathbf{X} \exp\left\{-[E_{QM/MM}(\pi, \mathbf{X}) + E_{MM}(\mathbf{X})]/k_B T\right\}} \quad (1)$$

と記述される。式(1)において \mathbf{X} は全溶媒分子の座標を集合的に表す記号であり、 $E_{QM/MM}$

と E_{MM} は、それぞれ、QM-MM 相互作用と MM 系のエネルギーを表す。また、 n は溶媒の座標が \mathbf{X} である時の QM 分子の瞬間的な電子密度であり、 \bar{n} は溶媒電場にダイナミカルに応答しない平均電子密度である。QM-MM 間の多体相互作用を担うエネルギー

$$\eta = E_{\text{dist}} + E_{\text{QM/MM}}(n, \mathbf{X}) - E_{\text{QM/MM}}(\bar{n}, \mathbf{X}) \quad (2)$$

をエネルギー座標として、 η の分布関数 $Q(\eta)$ および $Q_0(\eta)$ をそれぞれ、溶液系および参照系において構築する。これらの分布関数によれば、 $\Delta\mu_{\text{mb}}$ は厳密に

$$\Delta\mu_{\text{mb}} = \eta + k_B T \log \left(\frac{Q(\eta)}{Q_0(\eta)} \right) \quad (3)$$

と表されることが証明できる。式(3)右辺の第 1 項はエネルギー的な寄与を、第 2 項はエントロピー的な寄与を表している。

数値計算における式(3)の有効性を検証するために、MM 水中の QM 水分子を、ベンチマークとして検討した。QM 系の電子状態は実空間グリッドを基底とする Kohn-Sham の DFT によって決定した。BLYP 波関数を交換相関波関数として用いた。実空間グリッド法においては、運動エネルギー演算子を 4 次の差分で表示し、電子と核の引力はノルム保存型の擬ポテンシャルによって記述した。実空間セルの形状は立方体とし、グリッド幅を 0.152 Å として、各軸方向にいずれも 64 個のグリッドを配置した。MM 系として扱う水の溶媒は、非分極の SPC/E モデルの 499 個の水分子で構成した。溶媒のアンサンブルは分子動力学シミュレーションによって生成し、溶液の熱力学的条件は、300 K、および 1.0 g/cm³ に設定した。

右図に、 $Q(\eta)$ および $Q_0(\eta)$ を示す。式(3)によれば、原理的には自由エネルギー $\Delta\mu_{\text{mb}}$ は η によらず一定である。しかし、実際の数値計算では $Q(\eta)$ や $Q_0(\eta)$ の統計量が少なくなる領域で $\Delta\mu_{\text{mb}}$ の振る舞いが不安定になる。そこで、式(3)で、重み関数を用いて、数値的安定性を確保した。重み関数の決定には、誤差理論を援用し、誤差が最小化される重み関数を導出した。これにより、 $\Delta\mu_{\text{mb}}$ は +2.9 kcal/mol と計算される。2 体の寄りと合わせると、全溶媒和自由エネルギーは -6.5 kcal/mol と計算される。実験値 -6.3 kcal/mol と良く一致しており、新手法の有効性が示された。ベンチマーク計算の成功を受けて、現在、より複雑な系における、電子構造ゆらぎの多体効果を検討している。

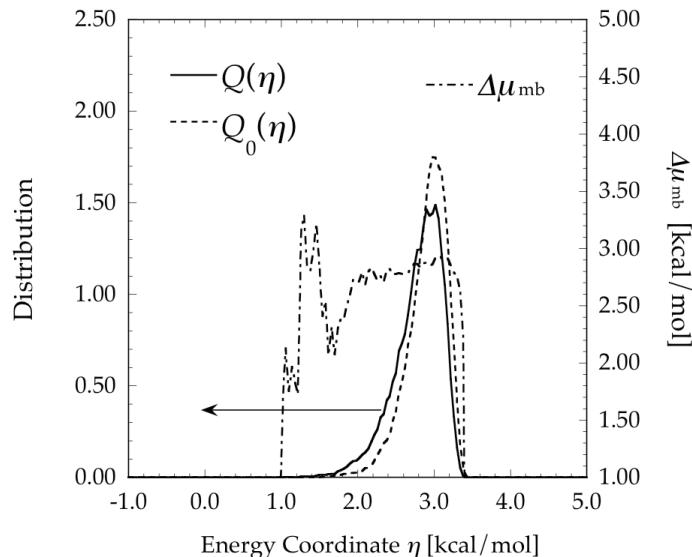


図. 分布関数 $Q(\eta)$ および $Q_0(\eta)$ と $\Delta\mu_{\text{mb}}$

相溶性多成分高分子系の動的不均一性に関する研究

浦川 理・大阪大学理学研究科

1. 緒言: 異種高分子の相溶性ブレンド中では、成分濃度の動的不均一性が自己濃縮効果や揺らぎの効果と相まってセグメント運動モードをブロードにすることが知られている¹⁾。また、より大きなスケールの絡み合い緩和も検討されており、特に、強い動的不均一性を示すシス-ポリイソプレン (PI) とポリ(4-tert ブチルスチレン) (PtBS) の相溶性ブレンド中では、遅い成分鎖 (PtBS) が速い成分鎖 (PI) の絡み合い点間の Rouse 平衡化を遅延し、そのため、低温においては、速い成分鎖の絡み合い緩和と Rouse 平衡化が同程度に遅くなつて絡み合い平坦部が消失することなどが見出されている²⁾。これらの結果を踏まえて化学研究所の松宮博士らと共同で遂行した本研究では、比較的低分子量の PI/PtBS 相溶性ブレンド系中の遅い PtBS 鎮の緩和挙動を詳細に検討し、この成分鎖が擬束縛解放機構で緩和することなどを見出した³⁾。また、ブレンド中のセグメント運動の理解の基盤となるホモポリマー系のセグメント運動の詳細についても検討した⁴⁾。

2. 結果と考察:

2-1. PI/PtBS 系の成分緩和:³⁾ 図 1 は $M_{\text{PI}} = 2.0$ 万の PI と $M_{\text{PtBS}} = 4.2$ 万の PtBS の相溶性ブレンド系 (PI 含率 $w_{\text{PI}} = 55.7 \text{ wt\%}$) の 20°C における複素剛性率 G_B^* ($= G_B' + iG_B''$; □), 誘電損失 ϵ'' (△) の角周波数 (ω) 依存性を示す。主鎖骨格に平行な A 型双極子を有する PI 鎮では、鎮の末端間距離にわたる大規模運動が誘電活性となる。一方、非 A 型の PtBS 鎮の大規模運動は誘電不活性である。このことから、図 1 の ϵ'' データは PI 鎮の大規模運動を検出していることが結論される。さらに、系の終端粘弾性緩和が誘電緩和より遅いことから、PI が速い成分、PtBS が遅い成分であることがわかる。

図 1 の点線は、PI バルク系の $\epsilon_{\text{bulk}}''(\omega)$ データの緩和時間、緩和強度を因子 ϕ, λ だけ調節した $\phi \epsilon_{\text{bulk}}''(\omega \lambda)$ を示す。ブレンド系の ϵ'' データは、系内に 2 種の PI が存在することを想定した和 $\phi_1 \epsilon_{\text{bulk}}''(\omega \lambda_1) + (1 - \phi_1) \epsilon_{\text{bulk}}''(\omega \lambda_2)$ ($\lambda_1 < \lambda_2$; 細い実線) と良く一致する。ここで、 $(1 - \phi_1) \epsilon_{\text{bulk}}''(\omega \lambda_2)$ 項は、少量ではあるが緩和は遅い PI 成分の誘電応答を表す。系内には動的不均一性によって PtBS 濃度のむらが過渡的に発生しているが、遅い PI 成分は、PtBS が過渡的に濃縮された領域に存在する少量の PI 鎮 (minority) に対応する。また、 $\phi_1 \epsilon_{\text{bulk}}''(\omega \lambda_1)$ 項は、PtBS 濃度が平均値に近い領域に存在する多量の PI 鎮 (majority) の誘電応答である。

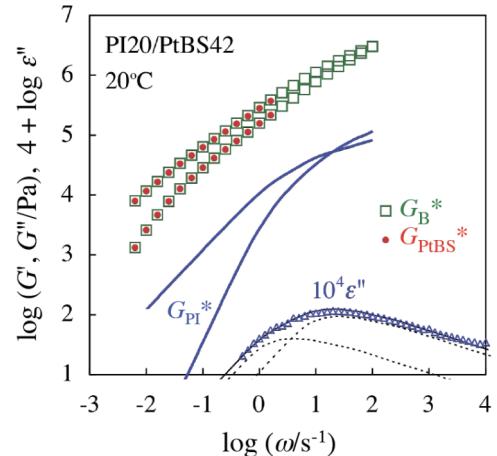


Fig.1 Viscoelastic and dielectric behavior of a PI/PtBS blend.

上記の $\phi_1 \varepsilon_{\text{bulk}}''(\omega \lambda_1)$, $(1 - \phi_1) \varepsilon_{\text{bulk}}''(\omega \lambda_2)$ 項から速い PI および遅い PI の緩和時間 τ_1 , τ_2 がわかるので、PI バルク系の G^* データから、ブレンド中の PI 鎮の複素剛性率 G_{PI}^* (図 1 中の太い実線) を評価できる²⁾。この G_{PI}^* をブレンド系の G_{B}^* から差し引くことで、系中の PtBS の複素剛性率 G_{PtBS}^* (図 1 の ●) を得た。

図 2 は、種々の温度 T において上記の方法で得た G_{PtBS}^* を重ね合わせた結果である。基準温度を $T_r = 293$ K として強度補正を行った $b_T^{-1} G_{\text{PtBS}}^*$ データ ($b_T = T/T_r$) は、 ω 軸方向のシフトのみで良好に重なり、温度-時間換算則を満たす。この結果は、検討温度域では常に PI の緩和が PtBS の緩和より十分に速いために、この温度域にわたって PtBS の緩和機構が同一となることを反映する。なお、PI については、速い PI と遅い PI の τ_1 , τ_2 の温度依存性が異なるため、換算則は破綻している³⁾。

図 2 の点線は、PtBS バルク系の G^* データをブレンドについての等摩擦状態に換算し、PtBS 含率の補正も行った結果を示す。ブレンド中の PtBS の緩和モード分布は Rouse 型に近いが、その緩和時間はバルク系の換算データより長い。この結果は、ブレンド中の PtBS の緩和が、PI 鎮の速い運動によって誘起されることを意味する。詳細な解析の結果、この緩和は、PI 鎮の運動の後の PtBS 鎮自体の運動を律速とする凝束縛解放機構によって起こっていることが示唆された³⁾。

2-2. PS のセグメント緩和:⁴⁾ 種々の分子量 (M) のポリスチレン (PS) に対して、誘電量に対するセグメント緩和時間 $\tau_s^{[\epsilon]}$ と粘弾性量に対する $\tau_s^{[G]}$ 、および、同一温度 (100°C) に換算した誘電緩和強度 $\Delta\epsilon$ を測定した。 $\tau_s^{[\epsilon]}/\tau_s^{[G]}$ 比と $\Delta\epsilon$ の M 依存性を図 3 に示す。 $M < M^*$ ($= 2000$) では、 M の増加と共に $\tau_s^{[\epsilon]}/\tau_s^{[G]}$ 比、 $\Delta\epsilon$ が減少する。これは、隣接鎖のセグメント間の運動相関を直接反

映する誘電量とこの相関を直接反映しない粘弾性量の差に由来する。すなわち、 $M < M^*$ ではセグメントの協同運動ドメインの大きさ ξ_c が鎖の末端間距離 r より大きく (図 3 参照)、 M の増加と共に隣接鎖セグメント間の運動相関が低下するため、相対的に誘電緩和が加速され、 $\tau_s^{[\epsilon]}/\tau_s^{[G]}$ 比が減少したものと考えられる。また、 $\Delta\epsilon$ の減少は、運動相関低下に伴う Kirkwood 因子の減少に由来すると思われる。一方、 $M > M^*$ では $\xi_c < r$ となり、 $\tau_s^{[\epsilon]}/\tau_s^{[G]}$ 比と $\Delta\epsilon$ が一定となる。これらの挙動の境界となる $M^* = 2000$ は、高分子量の PS 鎮に沿った協同運動単位 (= セグメント) の分子量であると見なすことができる。

Ref: 1) O. Urakawa, *J. Soc. Rheol. Japan*, 32, 265 (2004). 2) H. Watanabe et al., *Macromolecules*, 44, 1570 (2011).
3) Q. Chen et al., *Polymer J.*, 44, 102 (2012). 4) Y. Matsumiya et al., *Macromolecules*, 44, 4355 (2011).

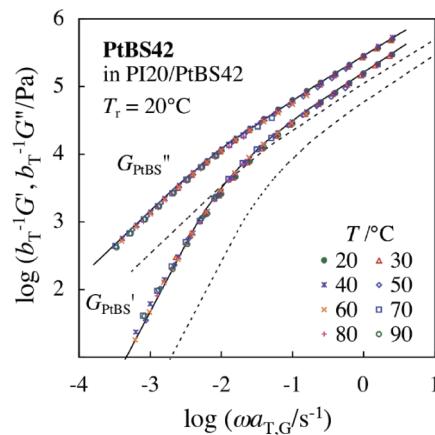


Fig.2 Test of time-temperature superposition for PtBS in a PI/PtBS blend.

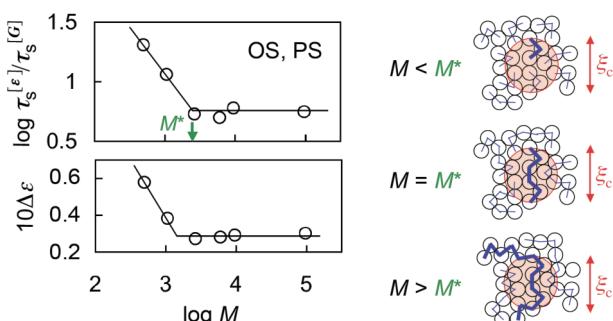


Fig.3 M dependence of segmental relaxation time ratio and dielectric intensity of polystyrene.

10族金属ジオンジオキシム錯体薄膜の構造－電子構造相関

武田 圭生・室蘭工業大学大学院工学研究科
尾崎 弘行・東京農工大学大学院工学研究院

白金やパラジウムなど10族金属にジメチルグリオキシムやベンゾキノンジオキシム等が二分子配位した1,2-ジオンジオキシム錯体は、*c*軸に沿って90°ずつ回転して分子面が積み重なり、金属イオンが鎖状配列した斜方晶系に属する一次元的な結晶構造を与え、この特徴に基づく電子構造から電気的・光学的に注目すべき物性を示す。特に加圧下ではそれらが顕著に変化することから、圧力センサーへの応用など基礎的な観点だけでなく広範な研究の対象として取り上げられている。これらの分子の薄膜では調製条件により多形も生じ、電子構造や電子物性もその構造に依存する。このことは、構造変調による薄膜の物性制御に導くものであり、機能性錯体の基礎・応用の両面から、広くその構造－電子構造の相間に注目することは有意義である。

本研究では、10族金属1,2-ジオンジオキシム錯体の高圧力下での光・電子物性研究を行っている研究代表者（武田）と、共同でその単分子膜の構造・価電子構造研究を進めている研究協力者（尾崎）が、有機薄膜の構造や空状態の電子構造研究に実績をもつ対応研究者らと共に、昨年度着手した白金-ベンゾキノンジオキシム錯体（Pt(bqd)₂）の薄膜の逆光電子分光法（IPS）による空状態の電子構造観測の結果を踏まえ、その構造－電子構造－電子物性の相関解明にさらに踏み込んだ。ただし、対応研究者の自作逆光電子分光装置が経年劣化等により年度途中で使用困難になり、早期復旧を目指すも再立ち上げが未了なこともあって、ジフェニルグリオキシムを配位子として中心金属の違いに着目した特に光物性に視点を置く関連研究も実施した。

昨年度は、測定条件の制約が少くないIPSを種々の試みを経て適用し、超高真空中で室温の多結晶金基板上に調製した厚さ10 nmのPt(bqd)₂蒸着薄膜について、図1に示す逆光電子スペクトルを得た。その解析のためGaussian 03で行った密度汎関数法による分子の構造最適化と空状態のエネルギー準位の計算に関し、クロスチェックも兼ねてGaussian 09によりa) 対称性の異なる複数の初期構造、

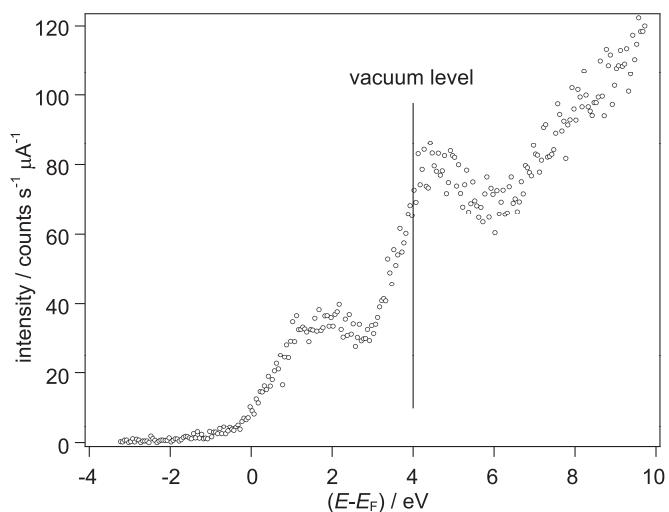


図1. Pt(bqd)₂薄膜の逆光電子スペクトル

b) 混成交換相関汎関数として B3PW91 の外 B3LYP、c) 基底関数として LANL2TZ(f) に加え SDD (Pt 原子については ECP) を用いて行った再計算の結果は以前と本質的に同じであった。分子平面 (x,y) に関して符号が逆転する z 状態と逆転しない x, y 状態とにエネルギー準位を分け、スペクトルへの分子配向の影響が議論できるように双方の相対的な寄与を変えたシミュレーションを行った。図 2 に青色で示す二つがその例であり、図 1 の実測スペクトルがバックグラウンドを含むことを考えて比べると、 z 状態の寄与が大きく、分子面が基板表面に直交する配向が主と思える。これを踏まえ、実験精度の向上に努めて、特に尾崎らの価電子状態の結果と比べるため基板等の条件もそろえた IPS 測定により詳細な検討を進めたい。

一方、高圧力下で吸収スペクトルのシフトを確認しているジフェニルグリオキシム錯体 $M(dpg)_2$ [$M=Ni,Pd,Pt$] について、圧力依存性の制御を目指し、中心金属の異なる二種類の真空蒸着により圧力発生装置のダイヤモンドアンビルセル用ダイヤモンドの表面に混合錯体薄膜を調製し、顕微測光装置で吸収スペクトルを測定した。大気圧下で Pd と Pt の錯体がそれぞれ $\lambda = 439$ nm, 548 nm に示す d-p 遷移が Pd/Pt (1/1) 混合錯体薄膜ではその中間に現れた（図 3a）。Ni と Pd 錯体の組合せでも同様の結果を得た。混合錯体薄膜を加圧すると d-p、M-L 遷移とも長波長側にシフトし（図 3b）、その量の圧力係数が混合比に依存することが分った。この結果は、圧力センサーへの応用に関して、より高精度な調整の可能性を開くものである。

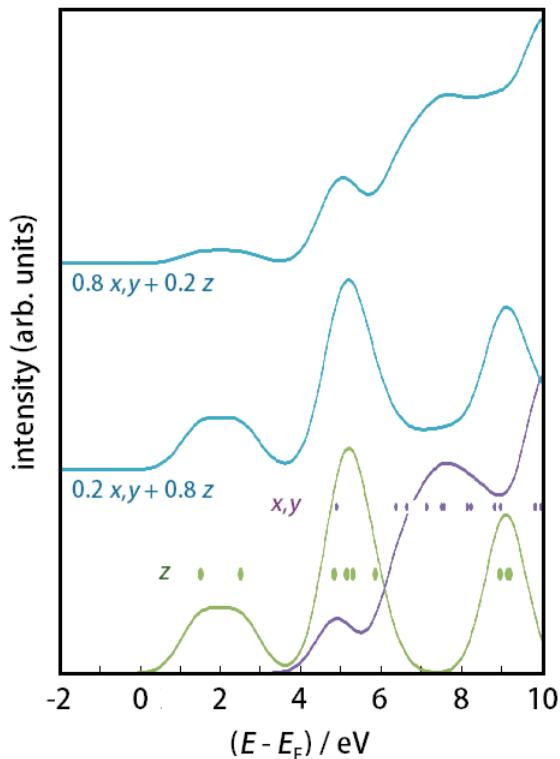


図 2. $Pt(bqd)_2$ の分子配向検討のための逆光電子スペクトルシミュレーション

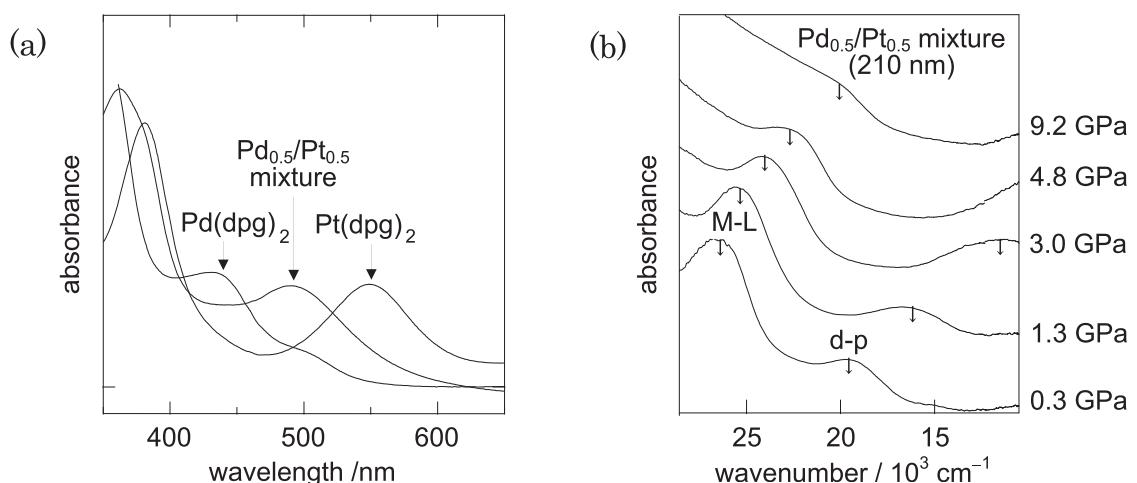


図 3. $M(dpg)_2$ [$M=Pd/Pt (1/1)$] の (a) 大気圧下と (b) 高圧力下の吸収スペクトル

フラストレート構造を持つ高分子結晶の 分子運動の温度依存性による構造変化

沖原 巧・岡山大学 自然科学研究科

【目的】

立体規則性の isotactic poly(2-vinylpyridine) (図 1) は結晶性高分子である。その結晶構造は $P3_1$ の空間群を採り、単位格子内に 3 本の 3_1 らせんの分子鎖が充填する (図 2) [1]。ここで図 2において斜線で示したらせんの分子鎖は単位格子の頂点に位置しているが、その周囲に充填しているらせんと比べて充填環境が全く異なっている事が分かる。そのため、同一の結晶内にありながら、エネルギー状態の異なる分子鎖が存在することになる。この種の構造はフラストレート構造と呼ばれ、特異な結晶構造である。高分子単結晶は一般に分子鎖が折り畳みながら結晶ラメラを形成するが、フラストレート構造の場合には結晶ラメラ形成時の分子鎖の折りたたみ様式について、通常とは異なる状況が生じる。また、結晶内での分子の環境の違いが、分子の熱運動にどの様な違いを及ぼすかも未解明である。この様な、分子鎖の折りたたみを含めた充填構造や分子運動に関する挙動について、未解明な部分を解明することが本研究の最終目標である。昨年度の検討で、液体窒素温度において、この結晶が室温と異なる電子線回折図を与えることがわかった。本年度はこの電子線回折図の比較と温度依存性および格子定数の変化から、温度因子の異なる分子鎖の熱振動の温度依存性が結晶の構造変化にどのように結び付くかを検討し、不明な部分の多いフラストレート構造における高分子鎖の充填構造に関する知見を得る。

【実験】

poly(2-vinylpyridine) は phenylmagnesium bromide を触媒として用い、アニオン重合により合成した。平均分子量は 30 万、立体基盤性については $mm = 0.9$ であった。

単結晶の作成には l-octanol と decahydronaphthalene の混合溶媒を用いた。低温において poly(2-vinylpyridine)を溶解させ、引き続き恒温槽で試料溶液を結晶化温度に保つこ

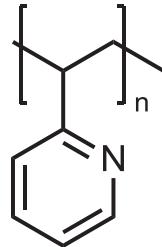


Fig. 1 Molecular structure of poly(2-vinylpyridine)

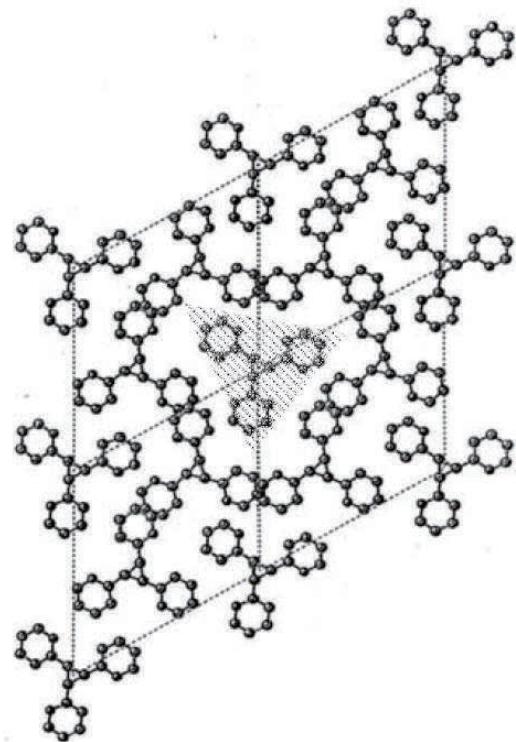


Fig. 2 Crystalline packing structure of isotactic poly(2-vinylpyridine).

とによって結晶化させた。得られた単結晶を含む懸濁液に貧溶媒を加えることにより、再溶解を防いで結晶化試料を作製した。カーボン膜を貼った透過型電子顕微鏡用グリッドにこの懸濁液を滴下し、溶媒を蒸発させた後、低温ホルダーを用いて辻正樹准教授、登阪雅聰助教らの協力により電子線回折図を撮影した。

【結果と考察】

この高分子は図 3b の様に、角の取れた三角形のラメラ状単結晶を形成する。この形態は、この結晶構造において、対称操作において鏡面も、2 回軸も存在しないため、結晶形態は分子鎖の 3_1 らせんの対称性のみを反映して 3 回対称となっているためである。また、電子線回折は図 3a に示す通りである。P 3_1 の対称操作において、3 回対称軸にちょうど分子鎖が位置するため、回折図形には、消滅則などによる影響があまりなく、分子鎖構造に基づく構造因子とその互いの充填構造が反映しやすい。この結晶を液体窒素温度に冷却すると、格子定数はほとんど同じながら、図 4 に示すとおり強度分布は全く異なるものになる。具体的には 110 反射の強度が弱くなり、また、300 反射に比べて 310 や 320 反射の強度が相対的に弱くなる。こうした変化は、低温において全体的に分子運動が低下する中で、格子点に位置する分子が比較的高い運動性を維持するため、電子密度分布に特徴的なコントラストが生じた結果であると説明することができる。また、芳香環に存在する窒素原子の方向についても、低温では熱運動による統計的揺らぎが抑制されるため、回折強度の変化に寄与すると考えられる。後者については現在検討中である。

【参考文献】

- [1] M. Puterman, et al., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **15**, 805 (1977).
- [2] T. Okihara, et al. *Polymer*, **40**, 1 (1999).

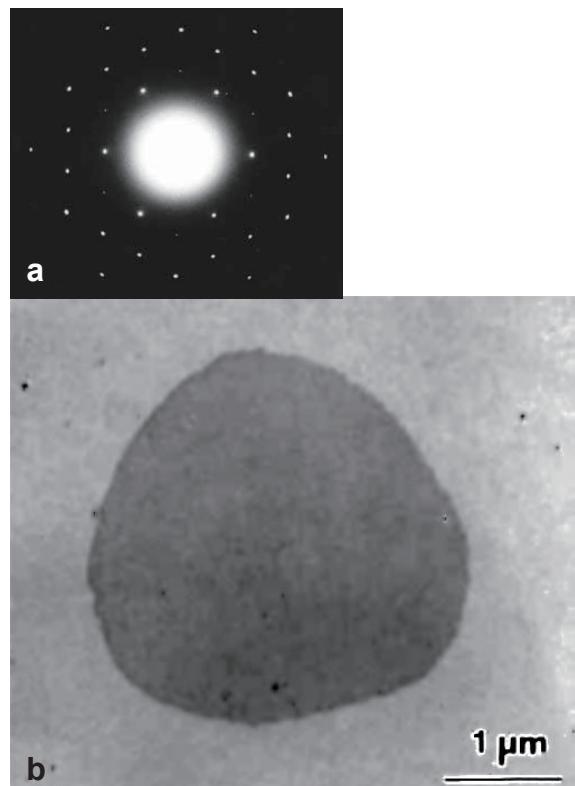


Fig. 3 Single crystal of poly(2-vinylpyridine). (a) Electron diffraction pattern. (b) crystal morphology.

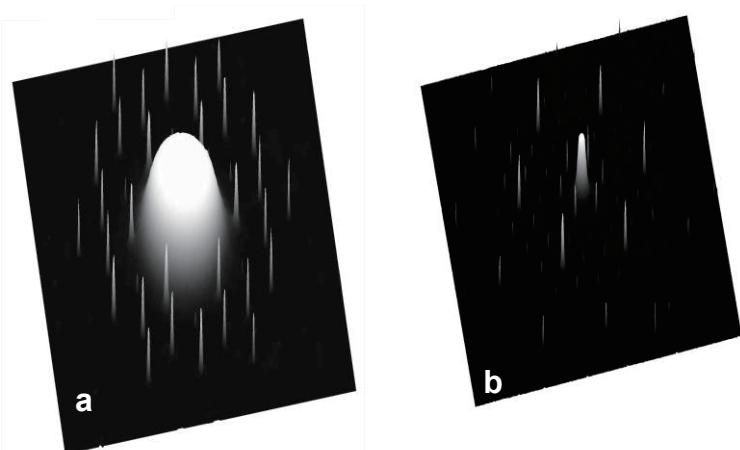


Fig. 4 3D surface plot of the electron diffraction patterns from the single crystal of poly(2-vinylpyridine). (a) At room temperature. (b) At -197 °C.

新規多座配位子を用いた液液抽出系における 金属イオンの抽出挙動の調査

向井 浩・京都教育大学 理学科

目的

本研究は、N, O を配位原子として有する 4,5-ビス(ジフェニルfosフィノイル)-1,2,3-トリアゾール (BDPPTA) 及び、アセチルアセトン (AA) 誘導体であるフェニルアセチルアセトン (PhAA) とフェニルベンゾイルアセトン (PhBA) を新規多座配位子として用い、金属イオンの液液抽出挙動を調べることを目的としている。これらの配位子は、その構造・特性の観点から金属イオンの抽出・捕集試薬として期待され、種々の金属イオンに対する抽出挙動の調査が求められるが、広範には成されていない。

BDPPTA は、熱・酸化・加水分解に対して高い耐性を有すると同時に、金属イオンに対して高い抽出性能が認められる配位子である。さらに、より環境低負荷型液液抽出系とするため、有機溶媒をクロロホルムから非ハロゲン系溶媒である 1-ブタノールに転換することを試みた。一方、PhAA と PhBA は、AA に導入したフェニル基による立体効果である、錯体内での配位子間接触により、金属イオンに対する高い選択性が期待される。しかし、金属イオンの抽出挙動については殆ど調べられておらず、2 値金属イオンの抽出挙動の解明と抽出反応の解析を試みた。

実験方法

金属イオン(M^{2+}) 2.0×10^{-5} M、CH₃COONa 0.01 M、KCl または NaClO₄ 0.1 M となるように調製した水溶液を、BDPPTA を 5.0×10^{-3} M 含む 1-ブタノール/n-ヘキサン (混合体積比 6:4) 溶液、または、アセチルアセトン誘導体 (AA、PhAA、または、PhBA) を 1.0×10^{-2} M 含むクロロホルム溶液と、等体積 (8 mL) で、25°C、1 時間振とうし、M²⁺ を正抽出した。振とう後の有機相を、等体積 (6 mL) の 0.1 M-HCl と 30 分間振とうし、逆抽出した。抽出平衡 (正抽出) での水相の pH を測定した後、原子吸光光度法により、水相と逆抽出塩酸相の金属濃度を求め、分配比 D を算出した。

実験結果

溶媒に難溶な BDPPTA に対し、クロロホルムと同様に高い溶解度を持つ非ハロゲン系有機溶媒 1-ブタノールを用いて、2 値のコバルト、銅、鉛イオンの液液抽出を試みた。体積比 6:4 の 1-ブタノール/n-ヘキサン混合溶媒を抽出溶媒とし、事前に水と振り混ぜ相互溶解させた溶媒を用いることで、クロロホルムと同様な、定量的かつ再現性の高い液液抽出実験が可能となった。

アセチルアセトン誘導体 (AA、PhAA、または、PhBA) を抽出試薬として用い、種々の 2 値金属イオン (Mn²⁺、Co²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺) の抽出挙動を調べた。PhAA と PhBA については、銅 (II) イオンのみがほぼ定量的に抽出されたが、その他の 2

価金属イオンは殆ど抽出されなかった。銅（II）イオンの液液抽出結果を Fig.1 に示す。半抽出 pH ($pH_{1/2}$) はそれぞれ、3.65 (AA) 、4.59 (PhAA) 、5.36 (PhBA) となつた。一方、抽出条件を変化させたスロープアナリシス法により、いずれの抽出錯体も金属イオン：配位子が 1:2 の組成を持つことが明らかとなつた。また、液液分配現象を詳細に解明するため、配位子の酸解離定数 $\log K_a$ と、水—クロロホルム間の分配定数 $\log P$ を求めた。AA では 8.86 と 1.41 が、PhAA では 8.50 と 4.09 の値がそれぞれ得られた。

考察

難溶な BDPPTA に対し、ブタノール/n-ヘキサン混合溶媒（体積比 6:4）を用いて 2 価金属イオンの液液抽出を行い、非ハロゲン系溶媒への転換が可能であることを実証した。抽出試薬としての実際的な利用を想定した場合、環境負荷の低い溶媒の選択は重要であり、実用性を高めたと思われる。

フェニル基を導入したアセチルアセトン誘導体を配位子として用いた液液抽出では、液液抽出挙動に対するフェニル基の大きな置換基効果が観察された。銅（II）イオンに対する抽出能を比較すると、AA > PhAA > PhBA となり、フェニル基の導入が抽出性能を著しく低下させる結果となつた。酸解離定数が大差ないこと、分配定数がフェニル基導入により著しく大きくなっていることを考慮すると、抽出能の大きな低下の原因は、錯生成定数の大きな減少と考えられる。この錯生成能の低下は、フェニル基導入による錯体内での配位子間接触に起因することが示唆され、予想されたフェニル基の立体効果が観察されたと推察する。調べた 5 種類の 2 価金属イオンの中で銅（II）イオンのみが抽出されたことも、フェニル基の立体効果に起因する選択性の向上と考えられ、金属イオンに対する高い選択性を持つ配位子であると期待される。

成果報告

1. 向井浩他, 第 71 回分析化学討論会講演要旨集, p. 138, 2010.
2. H. Mukai *et al.*, The 5th International Conference on Ion Exchange ICIE 2010 Programme and Abstracts, p.92, 2010.
3. H. Mukai *et al.*, *J. Ion Exch.*, 2010, 21, 227-230.
4. 小野聖太他, 日本分析化学会第五十九年会講演要旨集, p.266, 2010.
5. S. Ono *et al.*, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, ANYL358, 2010.
6. 向井浩他, 日本化学会第 91 春季年会 (2011) 講演予稿集 II, p.484, 2011.
7. H. Mukai *et al.*, IUPAC International Congress on Analytical Sciences ICAS 2011 Program and Abstracts, 25aK-03, 2011.

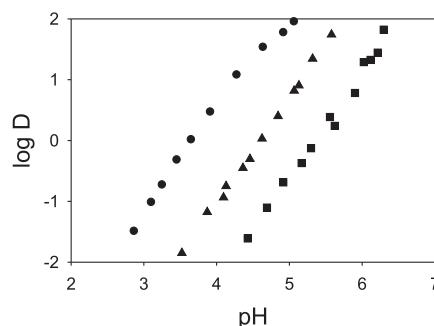


Fig. 1. The $\log D$ vs. pH plots for divalent copper ion; ●: AA; ▲: PhAA; ■: PhBA into chloroform.

立体制御された親水性高分子を用いた新たなソフト界面の構築

勝本之晶・広島大学大学院理学研究科

【はじめに】

分離・透析膜や医療用材料などの開発にとって水系ソフト界面を作成することは特に重要な課題であり、その材質改良には高分子の親水性制御が必要である。我々共同研究グループはこれまで、主鎖の立体規則性がビニル系高分子の親水性に与える影響を分子レベルで調べてきた。その結果、高分子の立体制御は、モノマーの化学構造を変えずに材料の親水性を変えることのできる技術として利用できることがわかつってきた。本研究では、立体制御された高分子によって水系ソフト界面を構築し、その構造や相互作用を調べることを目的とする。

題材とする高分子は、温度によって水和・脱水和の転移を引き起こすことが知られる poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNiPA) に立体制御を施したもの用いる。図 1 の概念図に示すように、主鎖のポリエチレン鎖にぶら下がる側鎖の配列を制御し、meso 型の割合を増やすと、相分離温度が下がり疎水的なる。すなわち、立体規則性の制御を通じて高分子鎖がもつ親水性を制御できる [1]。

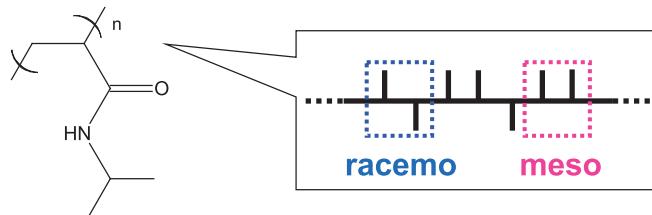


図 1 高分子の立体規則性の概念図

本研究では、これを固体基板上に自己凝集化膜 (SAM) の手法を用いて固定化し、基板の表面との相互作用を制御して SAM の構造制御に転用することを試みる。一方、水面上にオクタデシルアミン (ODA) の単分子膜 (L 膜) を作製し、分子密度や配向の制御を検討する。これら SAM および L 膜を Langmuir-Blodgett 法により貼り合わせてカルボキシル基とアミノ基の水面での反応についても検討することを目指した。

【実験結果】

水面上に作製した ODA の L 膜から検討を行った。pH 7.2 の下層水上に作製した L 膜の表面圧-面積 (π - A) 曲線から、極限断面積が $0.21 \text{ nm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ と一本鎖の両親媒性化合物に典型的な値が得られ、分子パッキングの良い膜ができていることが示唆された。また、屈曲部がおよそ 5 mN m^{-1} という低表面圧に現れたことから、同じ鎖長のステアリン酸に比べて膜分子の凝集力が強いことも示唆された。

このときの赤外スペクトルを、偏光変調赤外反射分光法（PM-IRRAS）で測定した。

その結果を図2に示す。図2aの高波数領域を見ると、CH₂対称および逆対称伸縮振動バンドがそれぞれ2850および2917 cm⁻¹に現れている。この波数位置は、炭化水素鎖がall-trans zigzagコンフォメーションを取ること

とを意味し、膜分子が2次元的な結晶として良好く詰まっていることを裏付けた。図2bの

指紋領域にはCH₂はさみ振動が強く表れており、外部反射光学系でのPM-IRRASの表面選択律から、ODA分子が水面に垂直に近い分子配向をもつことがわかる。また、25 mN m⁻¹まで圧縮すると1459 cm⁻¹に新たなバンドが出現し、結晶構造が斜方晶系に変わることが示唆され、高度な結晶化が達成できることがわかった。

ところが、同じL膜をpH調整していない純水（測定値はpH 5.6）上に作製すると、極限断面積が0.15 nm² molecule⁻¹と、膜が大きくつぶれているようすを示した。ODAとよく似た化学構造をもつヘプチルアミンのpKaが10.7であることを考慮すると、いずれのpHでもODA末端のアミノ基はプロトン化されているはずである。つまり、膜の安定性はpHによるものではなく、共存するアニオンに影響されていると考えられる。

他方、シランカップリング剤を用いてガラス基板上に立体制御したPNiPAを固定化する検討を進め、SAM膜の評価を行った。接触角測定からは、SAMの形成が進んでいることが期待されたが、赤外外部反射測定法により分子密度が極めて低いことがわかり、現在、金板へのSAM形成に切り替える検討を進めている。

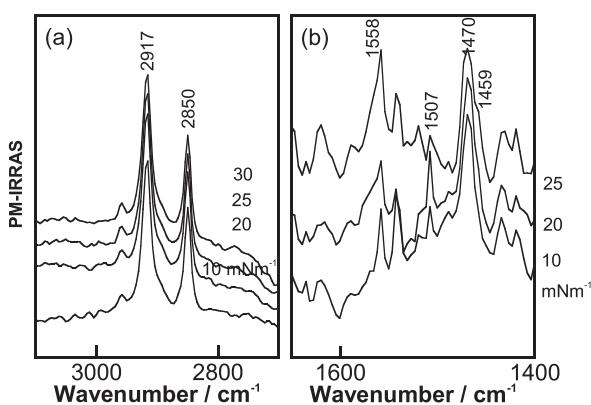


図2 ODAのL膜のPM-IRRASスペクトル(pH 7.2)

【文献】

1. Infrared Spectroscopic Study of Molecular Interaction of Tacticity-Controlled Poly(N-isopropylacrylamide) in a Cast Film Deposited on a Solid Substrate
Takeshi Hasegawa, Shuntaro Tatsuta and Yukiteru Katsumoto *Anal. Bioanal. Chem.* **397**, 2203 (2010).

哺乳動物における必須微量元素セレンの運搬と代謝に関する研究

三原 久明・立命館大学 生命科学部

【背景・目的】

セレンは高等動物から細菌に至るまで、様々な生物に利用されている。とりわけヒトにとってセレンは必須微量元素であり、セレノシステイン残基の形でセレンタンパク質中に存在し、体内の酸化還元反応に深く関わっている。セレンタンパク質の生合成にはセレノリン酸合成酵素の基質であるセレニド (Se^{2-}) が必要であり、環境中に広く存在する亜セレン酸 (SeO_3^{2-})、セレン酸 (SeO_4^{2-}) はその主たる供給源である。*in vitro* の実験結果から、亜セレン酸のセレニドへの還元はチオレドキシンレダクターゼ (TrxR) およびグルタチオン (GSH) によるものと提唱されてきた。しかしながら、細胞内の TrxR をノックダウンしてもセレンタンパク質生合成量に影響はみられず、亜セレン酸還元に TrxR 以外の経路が寄与していることが示唆された。そこで次に、GSH が細胞内の亜セレン酸代謝にどのように関わっているかを調べた。また、新たな亜セレン酸の酵素的還元経路の探索を試みた。

【方法・結果・考察】

マウスの肝細胞由来である Hepa1-6 細胞をサブコンフルエントになるまで培養し、GSH 合成酵素阻害剤である L-buthionine sulfoximine (BSO) を 1 mM となるように培地に添加後、48 時間インキュベーションした。さらに、GSH の枯渇を確認後、亜セレン酸を 1 μM となるよう添加し、48 時間後の細胞内セレンタンパク質濃度を測定した。その結果、GSH が枯渇しているにもかかわらず、細胞内のセレンタンパク質濃度が減少することではなく、わずかな濃度上昇がみられた。この現象をさらに詳しく分析するため、同様の条件で培地中のセレン化合物の経時的な組成変化を調べた。その結果、通常の細胞では亜セレン酸添加 24 時間後にはほぼ全ての亜セレン酸が消費されているにもかかわらず、そのほとんどが細胞内に留まっていることがわかった。一方、GSH 枯渇細胞では培地中のセレン濃度が有意に減少しており、細胞内にセレンがある程度留まっていることがわかった。これは、亜セレン酸由来のセレンが GSH 依存的に細胞外へ排出されていることを示しており、これまでセレンタンパク質生合成に必須と考えられていたセレノジグルタチオン (GSSeSG) の形成が、実際にはグルタチオン抱合による過剰セレン排出のために機能していることを示唆するものであった (Fig. 1)。

これらの結果から、GSH および TrxR 以外の新たな亜セレン酸還元経路が存在する可能性が考えられた。そこで、TrxR と配列類似性を有するグルタチオンレダクターゼ

(GR) の亜セレン酸還元活性を調べた。その結果 GR が亜セレン酸還元活性を有していることが明らかになった。また、生成物としてセレンタンパク質生合成に必須なセレニドを確認した。さらに、化学量論解析の結果から亜セレン酸 1 分子あたり 3 分子の NADPH を消費して 1 分子のセレニドが生成していることが示された ($\text{H}_2\text{SeO}_3 + 3\text{NADPH} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{Se} + 3\text{NADP}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$) (Fig. 1)。次に、細胞内におけるセレンタンパク質生合成への GR の寄与を評価するため、GR の非競合阻害剤であるメチレンブルー (MB) を Hepa1-6 細胞の培地に添加し、亜セレン酸をセレン源としたときの、セレンタンパク質生合成への影響を解析した。その結果、メチレンブルー存在下では非存在下に比べ、細胞内のセレンタンパク質濃度が低下していることが示された。これらの結果から、セレンタンパク質生合成に寄与しうる、GR に依存した亜セレン酸の還元経路が存在していることが示唆された (Fig. 1)。

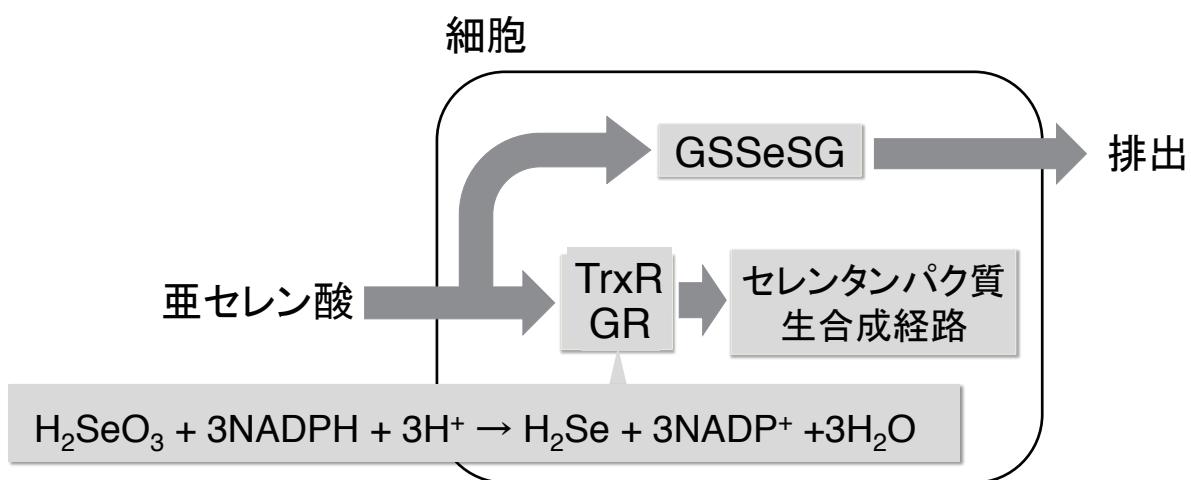


Fig. 1. Hepa1-6 細胞におけるセレン化合物の代謝と排出

フェリ磁性スピネル超薄膜の逆位相境界の制御

長浜太郎・北海道大学工学研究院

目的

進展を続けるスピントロニクスデバイスの研究開発の中で、最近強磁性（フェリ磁性）絶縁体が注目を集めている。これは、 спинフィルター接合としての利用やマグノンによる спин情報の伝達媒体としてのデバイス応用が期待されているためである。このような材料系としてスピネル構造のフェライトが有望視され研究が進められているが、デバイス構造へ組み込むためには薄膜化が不可欠である。しかし、これまでスピネルフェライト薄膜の研究においては、その磁気特性の制御が困難であることが指摘されてきた。これは逆位相界面（AntiPhaseBoundary : APB）と呼ばれる構造的な欠陥に起因すると提案されている[1]。スピネルフェライト膜の APB は、以下の 2 つの理由により生じる。すなわち、①基板である MgO の格子定数が 4.2 \AA とスピネル層の格子定数 8.4 \AA の $1/2$ であり、②スピネルの結晶構造が一辺 4.2 \AA の立方体ブロックの積層であるため、ユニットセルの $1/2$ ずれたドメインを構成する。この境界が APB である。APB では磁気的な相互作用が反強磁性的であると言われており、そのために磁化過程が外部磁場に対して緩慢である原因となっている。本研究ではこの APB の分布や膜厚に対する依存性、また異方性などを、磁気力顕微鏡（Magnetic Force Micrography:MFM）による磁区構造の観察によってしらべ、磁化過程メカニズムの大幅な改善を目指した。

実験方法

試料はスピネル構造を持つ Fe_3O_4 および CoFe_2O_4 の薄膜とした。製膜方法として分子線エピタキシー法（MBE 法）を用い、Fe および Co を電子銃で蒸着した。酸化源は Fe_3O_4 については酸素分子ガス、 CoFe_2O_4 については ECR ラジカル酸化源を用いた。反射高速電子線回折（RHEED）、原子間力顕微鏡（AFM）でエピタキシャル成長および表面形状を観察し、もっとも平坦な形状が得られる基板温度および熱処理条件で成膜を行った。 Fe_3O_4 はの膜厚は 60 nm 、 CoFe_2O_4 は $5, 10, 20\text{ nm}$ である。以上の成膜は北大工学研究院が所有する MBE 装置で行った。

その後、作製した膜について化研ナノスピントロニクス研究室所有の MFM を用いて磁区観察を行った。

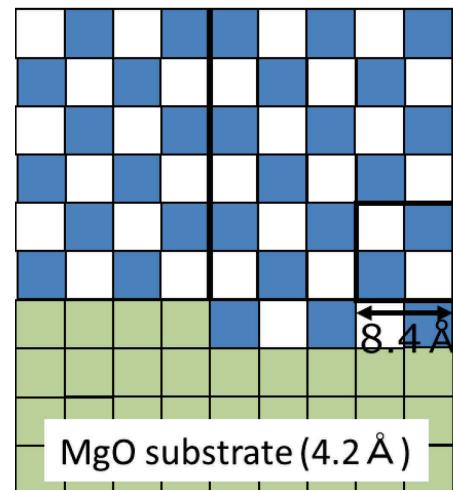


図 1：逆位相界面の模式図。MgO 基板の格子定数は 4.2 \AA 、スピネル部の格子定数は 8.4 \AA としている。MgO 基板のステップ位置（中央太線部）でスピネル側にユニットセルの $1/2$ のずれが生じている。

実験結果及び考察

図 2 に $\text{Al}_2\text{O}_3(111)/\text{Pt}(20\text{nm})/\text{CoFe}_2\text{O}_4(10\text{nm})$ の RHEED パターンと AFM 像を示す。製膜時の基板温度は 300°C 、その後 400°C で 30 分間熱処理をおこなった。RHEED は良好なストリークパターンを示しており、比較的平坦なエピタキシャル成長したことがわかった。さらに Pt バッファー層 ($a=3.92\text{\AA}$) の RHEED パターンと比較して 2 倍周期のストリークが観察されたことから、Pt 層の約 2 倍の格子定数を持つ CoFe₂O₄ スピネル層 ($a=8.38\text{\AA}$) が形成されていることが分かった。また AFM 観察では表面は粒状であり、平均面粗さは 2.6\AA 程度である。成膜温度は低いほど表面の平坦性が高いものが得られた。また、膜厚が数ナノメーターの超薄膜においては成

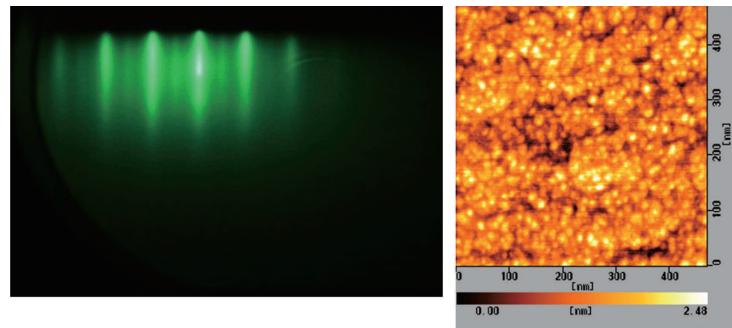


図 2 : $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Pt}(111)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(10\text{nm})$ の RHEED 像と AFM 像。

膜温度および熱処理温度が高すぎるとピンホールを生じてしまうことが分かった。この現象は結晶粒の成長と関係すると考えられるが、デバイス応用の観点からは好ましくない。

得られた薄膜の MFM 観察を化研にて行った。5 nm という超薄膜においても磁気パターンを得ることができた。磁区構造ははっきりしたものではなく磁区の形状もランダムなものであった。また、膜厚が増大すると APB 密度は減少するとの報告があるが[2]、今回の観察では膜厚に依存する磁気パターンの顕著な変化は観察されなかった。



図 3 : $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Pt}(111)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(t_{\text{CFO}})$ 超薄膜の MFM による磁気像。図中の数字は CoFe_2O_4 層の膜厚を示す。スケールは横幅が $3\mu\text{m}$ 。

なお、結晶方位を(100)と(110)に変化させた Fe_3O_4 膜 (60nm) について MFM 観察を行ったところ、(100)成長膜については明瞭な磁気パターンは得られなかつたが、(110)成長膜については明らかな磁気像を得た。この結果は、結晶方位による APB の制御あるいは結晶磁気異方性によるスピネルフェライトの磁化過程改善を示唆するものである。

References

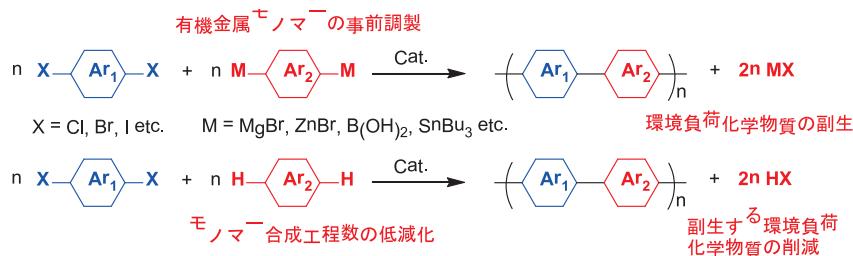
- [1] D. T. Margulies et al. Phys. Rev. B **53**, 9175 (1996).
- [2] J.-B. Moussy et al. Phys. Rev. B **70**, 174448 (2004).

直接的アリール化反応を用いる π 共役系高分子の高効率合成法の開発

神原貴樹・筑波大学大学院数理物質科学研究科

目的： π 共役高分子は高分子半導体として機能することから光電子デバイスなどの応用が期待され、広範な研究が進められている。しかし、従来の π 共役高分子の合成の多くはトランスメタル化反応を経由するクロスカップリング反応によって合成されている。この合成法では、有機金属試薬をモノマーに用いる必要があることから、必然的に反応工程数が多くなる、化学量論量の副生成物の処理が必要となるなどの課題がある。一方、原料の C-H 結合を直接官能基化する直接的アリール化反応は、モノマーとなる有機金属試薬の事前調製を必要とせず、 π 共役高分子の新たな合成法として高い潜在能力を秘めている。

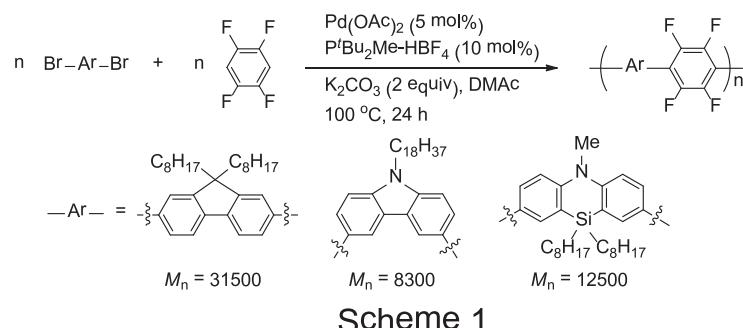
本研究では、この直接的アリール化反応に注目し、高効率な触媒設計について多くの研究実績をあげている京大化



研の小澤文幸教授との共同研究により、実用性に優れた π 共役高分子を効率よく合成する手法を開発することを目的とした。

結果と考察： 前年度の研究では、テトラフルオロベンゼンが直接的アリール化反応に対して高い反応性を有することに着目し、高分子量のポリマーを収率よく得る合成条件を明らかにした (*Macromolecules*, 2011, 44, 1252)。そこで、まずこのモノマーのカップリングパートナーの適用性を明らかにするために、種々のジハロゲン化モノ

マーを用いた重縮合を検討した。その結果、Scheme 1 に示すようなフルオレン類縁体をモノマーとして用いた場合でも重縮合反応は効率よく進行し、高分子量の π 共役ポリマーが得られることが明らかとなつた。

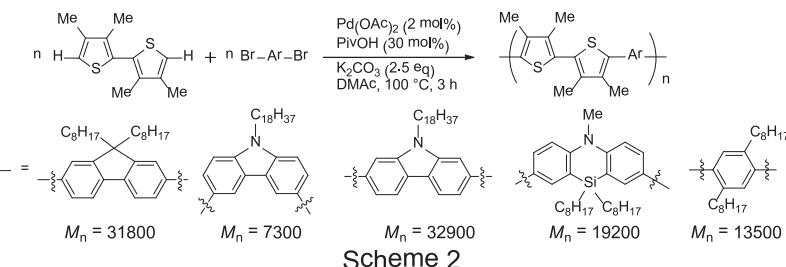


Scheme 1

紫外線光電子分光測定(UPS)から、得られるポリマーはいずれも比較的エネルギーバンドギャップが大きく、HOMO レベルが深いことがわかった。これは、これらのポリマーが嵩高く、電子受容性のテトラフルオロベンゼンから構成されることに起因する。大きなイオン化ポテンシャルを有する π 共役ポリマーは有機 EL 素子におけるホールブ

ロッキング層(HBL)として有用であり、実際、企業との共同研究により、上記ポリマーがHBLとして機能し、有機EL素子の発光効率が向上することが確認された。

次に、C-H結合を直接官能基化するモノマーとして、チオフェンに注目した。高効率なPd触媒を用いる直接的アリール化反応によるポリアルキルチオフェンの合成については、既に小澤グループにより明らかにされている (*J.Am.Chem.Soc.*, **2010**, *132*, 11420)。一方で、チオフェンユニットは π 共役ポリマーの最も重要な構成ユニットの一つであり、多くの共重合体の合成と物性評価が行われている。ここでは、前述のテトラフルオロベンゼンとの反応性の違いを明らかにするために、チオフェン類の共重合について検討を行った。その結果、チオフェンも直接的アリール化反応に対して高い反応性を示すことがわかった。一方で、チオフェンの場合、反応性に差はあるものの、 α 位だけでなく β 位も反応点となりうることが確認された。 β 位での反応は、結合位置選択性の高い π 共役ポリマーの合成において、望まない架橋構造や分岐構造の生成につながる。検討の結果、重合時に架橋反応を防ぎ、高分子量の π 共役高分子を合成するためには、① β 位を置換基で保護すること、②ビチオフェン骨格をモノマーとし、 α 位での反応を促進させること、が有効であった。



また、チオフェン類をモノマーとする重合では、ピバル酸の添加が有効であり、これが脱プロトン化反応を補助するカルボキシラート配位子として働くことで、リン配位子無添加の場合でも重合が効率よく進行することがわかった。リン配位子は副反応によって高分子骨格に取り込まれ、得られる高分子半導体に構造的欠陥を生じさせる問題がしばしば指摘されている。リン配位子無添加の重合反応は高純度な高分子半導体の製造に寄与できる可能性がある。

今後は、得られたポリマーの基礎物性評価を進めると共に、さらに反応効率と選択性(分子量・結合位置選択性など)の高い重合触媒・反応条件を検討することにより、光電子デバイス素材として高い機能を有する π 共役高分子半導体の製造プロセスへの貢献が期待される。

成果報告 :

Yohei Fujinami, Junpei Kuwabara, Wei Lu, Hideki Hayashi, and Takaki Kanbara, "Synthesis of thiophene- and bithiophene-based alternating copolymers via Pd-catalyzed direct C-H arylation", *ACS Macro Lett.*, **1**, 67-70 (2012).

藤波洋平、桑原純平、神原貴樹「ビチオフェンのC-H結合活性化を鍵とする新規重合法の開発」第60回高分子学会年次大会、大阪、2011年5月。

盧葦、桑原純平、神原貴樹「テトラフルオロベンゼンのC-H結合の直接アリール化反応を利用した π 共役高分子の合成」第60回高分子討論会、岡山、2011年9月。

植物におけるケージド化合物による誘導系の開発

林 謙一郎・岡山理科大学理学部

目的： 近年、植物の実験系では、ケミカル誘導系や熱ショック応答誘導系などによって、遺伝子の転写やタンパク質機能の発現を時間的・空間的に操作することができるようになった。それらの誘導系では十分な誘導効率が得られているが、本来必要とされる時間的・空間的制御という点では、その精度は決して満足できるものではない。例えばケミカル誘導系の場合には、用いる誘導ケミカルを任意の組織に同等に与えることは難しく、また化合物の浸透時間に依存して組織間での誘導のタイミングに差異が生じる。熱ショック応答誘導系の場合には、誘導は一過的であり、広範囲の誘導は組織に対して大きなダメージを及ぼす。そこで本研究では、ケージ化された様々な誘導ケミカルを植物に与えた後、光照射でアンケージすることによって時間的・空間的制御に優れた誘導を行う系を構築することを目的とする。

さらに本研究においては、植物ホルモンであるサイトカイニンの光応答性化合物についての開発を行い、サイトカイニンシグナル伝達およびシグナル応答に関する研究のツールとして用いる。植物ホルモンは植物体内において組織・細胞レベルでの厳密な輸送および代謝の制御を受けており、その研究のためには時間的・空間的制御に優れたサイトカイニンシグナル解析系を用いることが必要とされる。また、光応答性のサイトカイニンを用いることにより、これまで明らかにされていないサイトカイニン受容体内的サイトカイニン結合部位の決定を目指す。

実験方法： 植物の人為的転写誘導系における誘導ケミカルである β -エストラジオールの17位の水酸基およびデキサメサゾンの22位の水酸基にそれぞれ2-ニトロフェニル型のケージド基を導入し不活化したもの(ケージド ER およびケージド DEX)を用い、形質転換シロイスナズナにおける誘導実験を行う。またサイトカイニンに関しては、プリン環のアリル位に直接アジド基を導入したサイトカイニン誘導体を合成した。さらに、光標識後にクリック反応(Huisgen 反応)でタグを標識できるように、サイトカイニンのアルキル基にアジド基を導入したプローブを合成し、その評価をシロイスナズナおよび大腸菌を用いて行なった。

実験結果と考察： ケージド ER の実験において、蛍光タンパク質 GFP をレポーターに用いた紫外線照射による発現誘導を行なった結果、根の部分領域特異的な GFP の発現誘導が確認された。さらに、この実験条件を基に、リン脂質シグナル PI(4,5)P₂ の生成酵素の一つである PIP5K3 の根での紫外線照射特異的な発現誘導を行ったところ、

PIP5K3 機能発現の結果として根毛の伸長促進の誘導が確認された。今後紫外線照射において紫外線レーザーを用いることにより、誘導の空間的特異性を高める。これにより、PIP5K3 などの細胞内シグナル伝達に関わるタンパク質因子の細胞種特異的な発現誘導系の構築を目指す。

サイトカイニンシグナルの研究に関しては、光標識法を用いてサイトカイニン受容体の結合部位を同定するため、光標識プローブの分子設計・合成を行なった。まず、プリン環のアリル位に直接アジド基を導入したサイトカイニン誘導体を合成した。シロイヌナズナのサイトカイニン誘導性レポーター線 ARR5::GUS を用いて、このサイトカイニン誘導体を評価したところ、アジド誘導体はサイトカイニン活性を示した。そこで、光標識後にクリック反応でタグを標識できるように、サイトカイニンのアルキル基にアジド基を導入したプローブを合成した。同様に、これをレポーターアッセイで評価したところ、サイトカイニン活性を示した。さらに、AHK4 受容体を発現する大腸菌のレポーター株を用いて、合成した光標識サイトカイニンの活性の評価を行った結果、ベンジルアデニンと同様に、サイトカイニン活性が確認できた。今後、AHK4 の Chase ドメインを光標識し、サイトカイニン結合部位の同定を行なう予定である。

成果報告：

光標識によるサイトカイニン受容体の結合部位の同定

安藤和紀、青山卓史、山篠貴史、水野 猛、野崎 浩、林謙一郎、

植物化学調節学会第 46 回大会 2011 年 11 月 1 - 2 日

細胞内オーキシン分布の可視化に関する研究-IAA のリアルタイムイメージング

福永紫穂、青山卓史、野崎 浩、林 謙一郎

植物化学調節学会第 46 回大会 2011 年 11 月 1 - 2 日

不斉4置換炭素含有複素環化合物ライブラリーの構築と生理活性物質の検索

石橋正己・千葉大学大学院薬学研究院

【目的】我々は天然有機化合物を基盤とし、有用な生物活性物質の探索・創製を行っている。活性天然物には部分構造として芳香環や含窒素複素環が多く見られることから、空間的多様性を付加する不斎4置換炭素と含窒素複素環の融合は、新たな活性物質探索に有用と期待される。本研究では、当研究室で見いだした天然物の骨格を基盤とした、不斎4置換炭素を持つ含窒素複素環化合物のライブラリーを構築し、生物活性を有する新規有機化合物の探索を行う事を目的とする。

【方法・結果】当研究室にて変形菌 *Fuligo candida* より単離された Fuligocandin A (**1**)、B (**2**) は、cycloanthranilylproline 骨格を有する新規天然物である(Fig. 1)。その中でも Fuligocandin B (**2**)は、TRAIL 耐性 KOB 細胞(ヒト白血病細胞株)および TRAIL 耐性 AGS 細胞(ヒト胃がん細胞株)に対して TRAIL 耐性克服作用を示すを見いだしている。TRAIL (Tumor necrosis factor-Related Apoptosis-Inducing Ligand)とは、正常細胞に毒性を示さず、がん細胞選択性的に細胞膜レセプターに結合し、アポトーシス(細胞死)シグナルを伝達するタンパクリガンドであり、TRAIL シグナル伝達経路はがん治療の標的として近年注目されている。しかしながら、がん細胞には TRAIL 耐性のものが多く存在するため、TRAIL に対する感受性増強作用を有する低分子化合物の発見が望まれている。近年我々は、**1** および **2** の全合成を

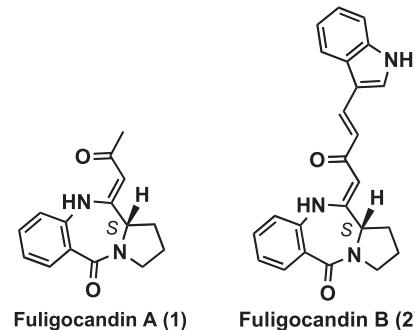


Fig. 1 Fuligocandin A (**1**)、B (**2**)の構造

達成し、未決定であった 11a 位の立体化学を *S* と決定した。さらなる活性増強を目指し、天然物 **2** を基盤とするライブラリー合成に取り組んでいる。多様性を付加する building block の一つとして、不斎4置換炭素を持つプロリン誘導体を設定した(Fig. 2)。本化合物は、川端グループで開発された不斎4置換炭素を持つ含窒素複素環の簡便合成法により合成することにした。固相ライブラリー合成にさきがけて、液相条件での合成法の確立を行った(Scheme 1)。化合物 **4** は川端らの方法により光学活性体として合

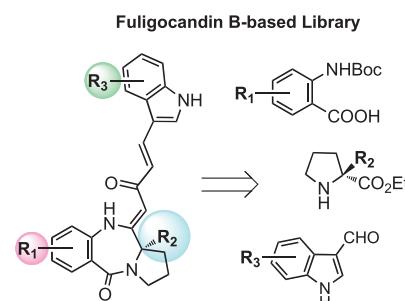


Fig. 2

成した。N-Boc アン
トラニル酸 (**3**) と
4をアミド縮合させ,
加水分解の後, さら
に分子内でアミド
縮合させることで
cycloanthranilylproli
ne の 3 環性構造を
有する **6** を合成し
た。続いて天然物 **2**
の合成で確立した

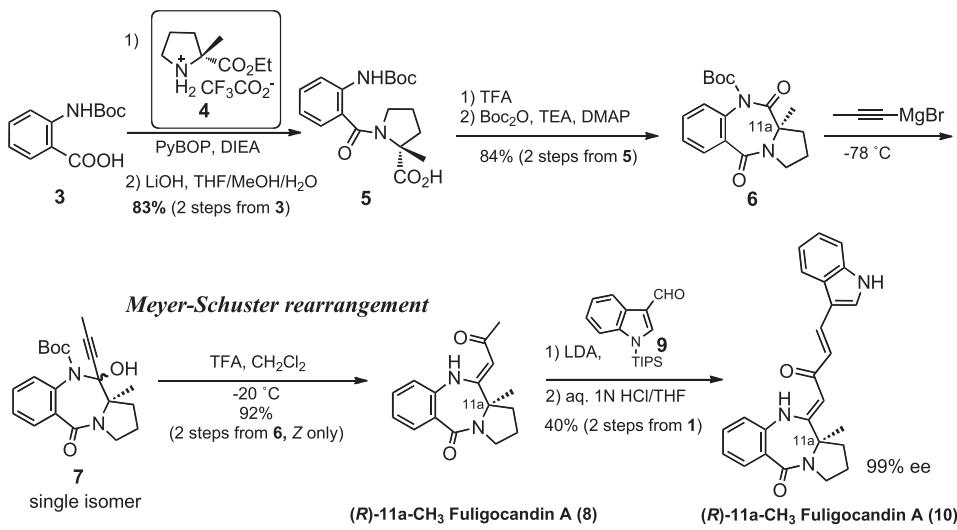
Meyer-Schuster 転位

により, (*R*)-11a-CH₃ Fuligocandin A (**8**)を合成した。得られた **8** と **9** をアルドール縮合させ, (*R*)-11a-CH₃ Fuligocandin B (**10**)も合成した。化合物 **10** は別途ラセミ体を合成し HPLC により 99% ee であることを確認している。

合成した化合物 **10** の TRAIL 耐性克服作用の評価は TRAIL 耐性ヒト胃がん細胞(AGS cells)を用い, TRAIL の添加無し (化合物のみの活性) と TRAIL の添加有り (化合物と TRAIL の併用での活性) での細胞毒性を評価した (Fig. 3)。この両実験の細胞毒性の差が大きかった場合, 化合物は TRAIL 耐性克服を有する。化合物 **10** は, 天然物 **2** の活性より劣るもの, TRAIL 耐性克服作用を示し (Fig. 3), Fuligocandin B(**2**)の 11a 位に置換基を導入しても生物活性を保持することが明らかとなった。がん細胞の TRAIL 耐性獲得の機構は未解明な点が多い。TRAIL への感受性を回復させる化合物は, 新規抗がん剤のリードのみならず, TRAIL 耐性獲得機構の解明のためのツールとしても期待できる。今後, 固相合成により Fuligocandin B 基盤ライブラリーを構築し, より高活性な天然物基盤化合物を見いだす。

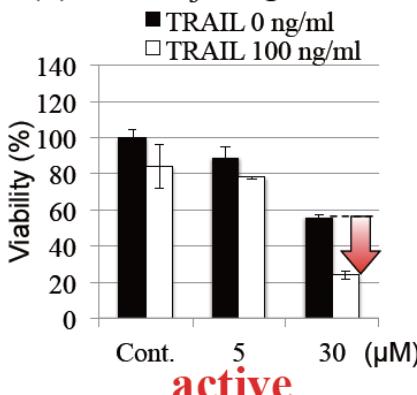
【成果】

学会発表 (1) 荒井緑, 内山健人, 小松崎一裕, 石橋正己, "TRAIL 耐性克服作用を有する天然物 Fuligocandin B のヨウ素含有誘導体合成", 第 14 回ヨウ素学会シンポジウム講演要旨集 98-99 (2011), (2) 荒井緑, 内山健人, 濱戸淳也, 皆川朋皓, 石橋正己, "TRAIL 耐性克服を目指した変形菌由来天然物 Fuligocandin B 誘導体の合成研究", 第 37 回反応と合成の進歩シンポジウム講演要旨集 230-231 (2011), (3) 荒井緑, 内山健人, 濱戸淳也, 皆川朋皓, 石橋正己, "TRAIL 耐性克服を目指した変形菌由来天然物 Fuligocandin B 誘導体の合成研究", 日本薬学会第 132 年会, (2012), (4) 荒井緑, 小松崎一裕, 内山健人, 皆川朋皓, 荒野泰, 石橋正己, "Fuligocandin B 誘導体の SPECT に向けた合成研究", 日本薬学会第 132 年会, (2012).



Scheme 1

(*R*)-11a-CH₃ Fuligocandin B



active

Fig. 3

超分子からなる階層型 2 次元分子集合系に与える 金の影響の分光学的研究

山田哲弘・千葉大学教育学部

【背景と研究の方針】

これまで、超分子を利用して階層型の分子集合系を作ると、共有結合なしにポリマーのような可塑性を示す材料が作れることを示してきた。共有結合が不要と言うことは、材料の回収を視野に入れたリサイクル型の材料開発に設計指針を与え、次世代型の材料と位置づけている。

以前の研究で、超分子の分子設計にロイシンファスナーと
いう新しい分子間相互作用の機構を導入することで、強い分子間相互作用をもつ分子集合系を形成できるこ
とを示した。

図 1 に、代表的な超分子の例として、ロイシン基を 3 つもつ Leu3 分子の例を示す。この分子の末端は親水性があり、水面や親水性基板表面で分子配向を起こして、図 2 のような 2 次元分子集合系を形成することを、

Langmuir-Blodgett (LB) 法と赤外 MAIR 分光法を利用した研究により明らかにしてきた。

本研究では、こうした Leu3 系の超分子の末端をチオール基としたものを合成し、金ナノ微粒子の表面修飾に利用することを目指とした研究を行う。その手始めとして、平滑な金基板表面に Leu3 単分子膜を吸着させた際に、2 次元分子集合系の構造がとる分子密度や分子集合構造について詳しく調べることを目標とした。

【実験】 図 3 に示すような手順で、Leu3 分子集合系の金基板への固定を行った。オゾンクリーニングにより金基板表面を清浄化させた後、保護基のついた Leu3 分子に

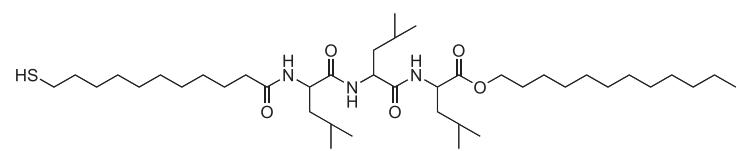


図 1 Leu3 分子の例

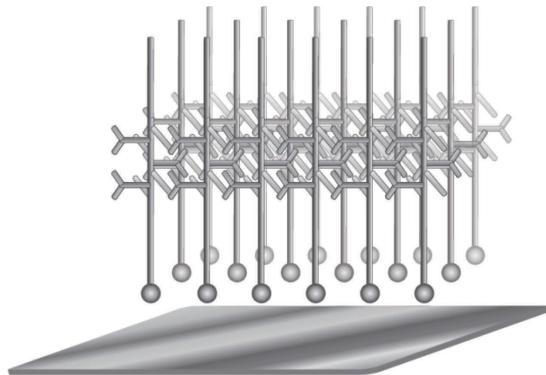


図 2 Leu3 分子からなる分子集合系の概念図

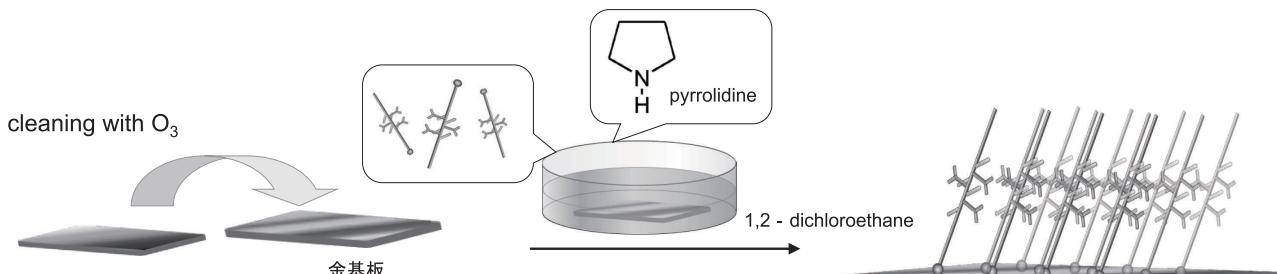


図 3 金基板への Leu3 分子集合系の固定の仕方

リロリジンを加えて保護基を外し、すぐに金表面と反応させることで、Leu3 分子の 2 量化や副反応を押さえることができた。

【結果と考察】

金基板上に自己凝集化薄膜 (SAM) がチオール基を解して反応・固定化していくようすを、反応時間ごとに測定した赤外反射吸収 (RA) スペクトル測定で解析した (図 4)。赤外 RA 法は、膜面に対して垂直な方向の遷移モーメントを選択的に観測することができる分光法である。高感度測定法としても知られ、単分子膜レベルの薄膜の測定に適した手法である。

反応時間とともにスペクトル全体のピーク強度が増し、反応が進んでいることがわかるが、12 時間程度でほぼ飽和に達し、金表面での固定化反応がほぼ終了したことがわかる。

C–H 伸縮振動領域を見ると、CH₂ 対称および逆対称伸縮振動バンドがそれぞれ 2858 および 2930 cm⁻¹ に現れており、いずれも通常あまり見かけないほどの高波数位置で、明らかに gauche コンフォメーションに対応することから、分子密度は低いことが予想される。

もう一点注目すべきは、低波数領域に現れたアミド I バンドである。1649 cm⁻¹ 付近を中心にブロードなバンドが現れている。Leu3 化合物は、ゲルマニウム基板上で平行 β シート構造を示すことがすでにわかっている。β シート構造の場合は、C=O 基が膜面に平行に配向するため RA スペクトルにはほとんどピークが見えないが、今回、ブロードなバンドが RA スペクトルに明瞭に観測されたことから、シート構造が部分的に破断して膜面に垂直な成分をもつようになったことがわかる。また、ブロードなアミド I バンドは、金基板上で整った水素結合ネットワークができないことを示していて、部分的な破断という議論と一致する。金は、バルクでは化学的反応性をほとんど示さないが、クラスター以下の小さなスケールになると触媒作用など反応に関わることが知られており、今回のケースも原子レベルでの金の拡散が水素結合性官能基に化学的な相互作用を与えていることを示唆する。

【成果発表】

1. ロイシン誘導体 SAM 膜の配向解析

(千葉大教育¹・京大化研²・産総研電子光³)○小笠原 梢¹・長谷川 健²・小山 愛美子³・阿澄 玲子³・山田 哲弘¹, 第 5 回バイオ関連化学シンポジウム (2011.9.13 つくば国際会議場「エポカルつくば」多目的ホール) 講演要旨集 2P-067

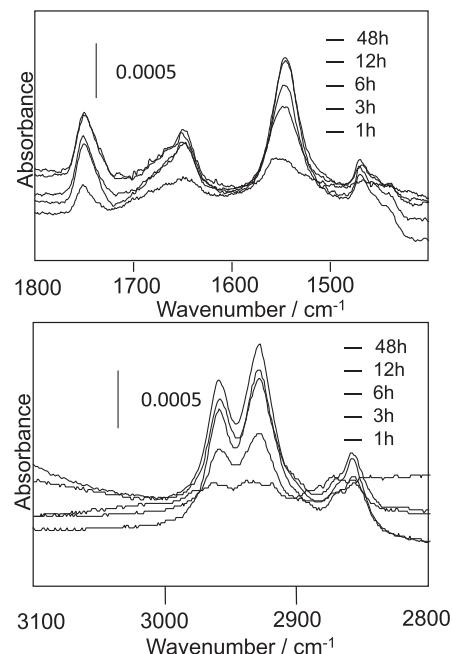


図 4 金板上の Leu3 SAM 膜の反応時間と関数とした赤外 RA スペクトルの変化

会合型物理網目系のダイナミクス

四方俊幸・阪大院理

【はじめに】 有機ゲル化剤と呼ばれる低分子化合物は、低粘度の有機溶媒中で水素結合などの分子間力を介して長くつながった超分子ポリマーを形成し、溶液を高粘度の液体や場合によっては流動性の低いゲル状の粘弹性物質に変える能力がある。超分子ポリマーを形成する典型的なゲル化剤分子の中でも、その単純な分子構造から超分子ポリマー構造を想像しやすいものとして、アミド基を介して三本のアルキル側鎖をベンゼン環に対して3回対称的に有する *N,N,N'*-tris(3,7-dimethyloctyl) benzene-1,3,5-tricarboxamide (DO₃B) がある。この分子は、*n*-decane (C₁₀)などの非極性有機溶媒中で三つのアミド基が同一方向に形成する三重螺旋状水素結合によって直鎖状超分子ポリマーを形成する (Fig. 1 a 参照)。その溶液 (DO₃B/C₁₀) は单一の Maxwell 要素型粘弹性挙動を呈することが知られている。

DO₃B と同様にベンゼン環を骨格に有するが、三本の側鎖の内一本だけが異なる構造を持ち、それを芳香環に結合するアミド基の方向も他の二本の側鎖とは逆である分子構造を有する 1-stearoylamino-3,5-bis(2-ethylhexyl-aminocarbonyl)benzene (SEH₂B) (Fig. 1b 参照) を C₁₀ 等の非極性有機溶媒に溶解した溶液も高粘度で顕著な粘弹性挙動を示すことが報告されている。従って、SEH₂B もアミド基間の水素結合によってつながり、DO₃B が形成するものと似た超分子ポリマーを形成することを示唆する。対称性が低く三重螺旋状水素結合を形成し難い SEH₂B がどのような超分子ポリマー構造を形成し、その溶液の粘弹性挙動が DO₃B/C₁₀ のもの類似するかを検討した。

【実験】 SEH₂B の C₁₀ 溶液 (SEH₂B/C₁₀) の動的粘弹性挙動、定常流動開始後の粘度成長関数の時間依存性を広い濃度および温度域で議論した。また、広い周波数範囲での誘電緩和測定も行った。

【結果と考察】 幾つかの濃度 *c* における SEH₂B/C₁₀ の 25 °C での *G'* と *G''* の ω 依存性を Fig. 2 に示す。それぞれの *c* における低周波数側での動的粘弹性挙動を单一の Maxwell 要素 (式 (1) 参照) で最も良く再現できる様に、 τ_m と *G_N* の値を決定した結果を実線で示す。

$$G' = \frac{G_N \omega^2 \tau_m^2}{1 + \omega^2 \tau_m^2}, \quad G'' = \frac{G_N \omega \tau_m}{1 + \omega^2 \tau_m^2} \quad (1)$$

得られた τ_m と *G_N* の値の濃度 *c* 依存性を、Fig. 3 に両対数プロットとして示す。*G_N* はほぼ *c*² に比例して増加するが、 τ_m はほとんど *c* に依存しない。*G_N ∝ c²* の関係は、からみ合いを有する高分子溶液や、紐状ミセルを形成する界面活性剤水溶液で観察

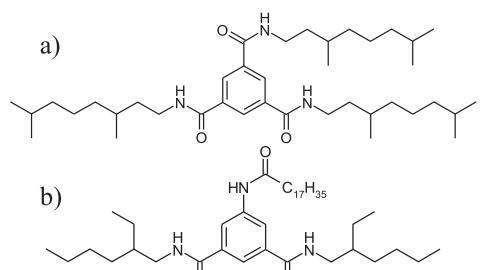


Fig. 1 Chemical structures of a) DO₃B and b) SEH₂B.

され、長い紐状構造物のからみ合いが原因で弾性を生じる系の特徴である。従って、 $\text{SEH}_2\text{B}/\text{C}_{10}$ 中には紐状の超分子ポリマーが生成してからみ合っている。からみ合い高分子系では最長緩和時間は高分子濃度増加に伴って長くなるが、 $\text{SEH}_2\text{B}/\text{C}_{10}$ では τ_m が c に依存せず、高分子系とは別のからみ合いの解消機構を有する。Fig. 3 は同じ温度で $\text{DO}_3\text{B}/\text{C}_{10}$ がもつ G_N と τ_m も示すが、両系のデータは良く一致する。この事実は、 $\text{SEH}_2\text{B}/\text{C}_{10}$ の超分子ポリマーの構造と物性が、 $\text{DO}_3\text{B}/\text{C}_{10}$ のものに類似することを示唆する。粘弾性挙動の温度依存性は、超分子ポリマーの構造やダイナミックスについての付加的な情報を与える。 $\text{SEH}_2\text{B}/\text{C}_{10}$ の緩和時間 τ_m の活性化エネルギー E^* は c に依らず、 $42 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ と見積もられ、 $\text{DO}_3\text{B}/\text{C}_{10}$ では $32 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった。 E^* の値が若干異なるものの、温度依存性が両系で類似することは、両系の超分子ポリマーの構造と物性が類似することを支持する。

DO_3B の超分子ポリマーは数個の DO_3B が三重螺旋状の水素結合によって連なった水素結合に欠陥の無いカラム状の超分子構造部分を形成し、それらを水素結合に欠陥をもった DO_3B 分子が連結した屈曲性超分子ポリマー構造を有すると考えられている。水素結合に欠陥をもつ DO_3B 分子は超分子ポリマーに屈曲性を与え、超分子ポリマー同士のからみ合いを解消する機会を与える。からみ合い点で接触する別の超分子ポリマーに含まれる水素結合に欠陥をもった DO_3B 分子の間で水素結合を交換して元の 2 本の或いは新たな 2 本の超分子ポリマーに組み替えられる。この様に 2 本の超分子ポリマーが幽霊の様に通り抜けてからみ合いを解消とした考え方、「幽霊通り抜けモデル」と呼ばれ、界面活性剤が水溶液中で形成する紐状ミセルのからみ合い解消のモデルとして提案された。現在、増渕は幽霊通り抜けのモデルの真偽を計算機実験によって検討している。 $\text{SEH}_2\text{B}/\text{C}_{10}$ の粘弾性挙動が温度依存性を含め、 $\text{DO}_3\text{B}/\text{C}_{10}$ のものに絶対値を比べても良く類似する事実は、両系で形成される超分子ポリマーの構造が類似しているだけでなく、からみ合いの解消機構が幽霊通り抜けに支配されると結論付けられた。得られた $\text{SEH}_2\text{B}/\text{C}_{10}$ の粘度成長関数の非線形性や、誘電緩和挙動も同じ結論を支持した。

SEH_2B 分子の対称性が、 DO_3B のものとまったく異なるにも関わらず、両分子の形成する超分子ポリマーの構造と物性が極めて類似するのは驚きである。

【成果報告】この研究の成果は以下の論文にまとめられている。

四方俊幸、来間祐一、英謙二、日本レオロジー学会誌、39、119-125 (2011)

四方俊幸、西田拓哉、英謙二、日本レオロジー学会誌、40、41-47 (2012)

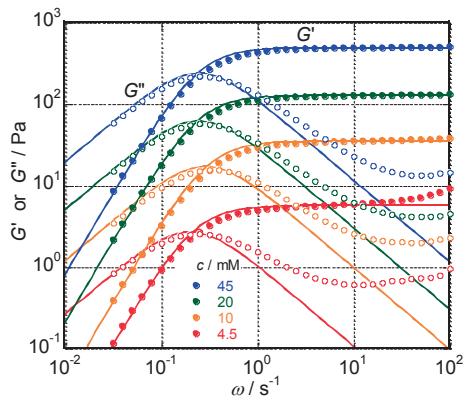


Fig. 2 Dynamic viscoelastic behavior of $\text{SEH}_2\text{B}/\text{C}_{10}$ for several concentrations from $c = 4.5$ to 45 mM at 25°C . Solid lines represent ω dependencies of the best fit Maxwell elements for each solution.

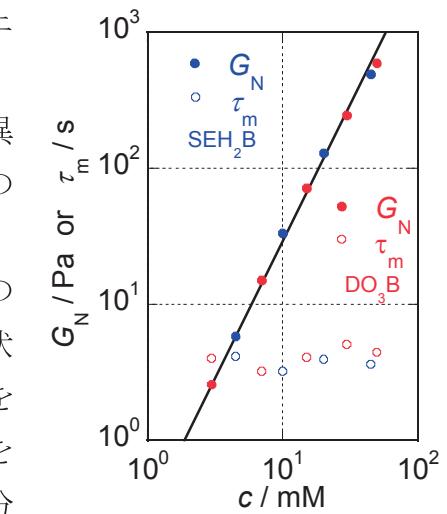


Fig. 3 Dependence of G_N and τ_m on c for $\text{SEH}_2\text{B}/\text{C}_{10}$. Data for $\text{DO}_3\text{B}/\text{C}_{10}$ are also plotted in the same figure.

鉄チタン複合酸化物のもつ多彩な原子価状態を利用した 新電子相材料の開拓

藤井 達生・岡山大学大学院自然科学研究科

【目的】 イルメナイト(FeTiO_3)-ヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)固溶体は、結晶の c 軸方向に Fe イオンと Ti イオンが交互に規則的に配列した秩序相(空間群 $R\bar{3}$)において大きなフェリ磁性を示し、しかも Fe^{2+} と Fe^{3+} の混合原子価状態が c 面内で発現するため、固溶体は面内で高い電気伝導性を示すことが知られている。そのため本固溶体は、磁性と電気伝導性が相互に関連した新規磁性半導体材料として期待されている。また、本固溶体は、地球上に豊富に存在し、生物に対して全く無害である酸化鉄と酸化チタンを構成原料としていることから、地球に優しい材料であるとも言える。

本研究では、まず、サファイア単結晶基板上に(110)配向すなわち結晶の c 軸が膜面内に配向したエピタキシャル固溶体薄膜を幅広い組成範囲で作製することを試み、次に、得られた(110)配向膜の磁気的、電気的性質が固溶体組成でどのように変化するのかについて検討した。

【実験方法】 エピタキシャル $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 固溶体薄膜は、Fe と TiO の 2 基のターゲットを用い、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110)単結晶基板上で、微量の O_2 ガスを導入する反応性同時スパッタ法で作製した。固溶体組成は、Fe 側と TiO 側のカソード出力比を変化させることで制御している。なお、成膜時の酸素分圧は $1.3 \times 10^{-3}\text{Pa}$ に固定し、基板温度を固溶体組成に応じて $650\sim750^\circ\text{C}$ の範囲で変化させた。得られた薄膜は、真空槽内で成膜時の基板温度のまま 2 時間アニールした後、室温まで冷却し、XRD 構造解析、EDX 組成分析、膜厚測定を行うとともに、化学研究所において MPMS 磁気特性評価および PPMS 電気特性評価を行なった。

【実験結果】 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110)単結晶基板上に作製した $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 薄膜は、EDX 組成分析の結果、 $x=0.5\sim0.9$ の幅広い組成範囲で組成制御が可能であった。また、いずれの組成範囲においても、XRD 構造解析の結果、薄膜の成長方向および面内方向の方位関係が、基板単結晶のものと完全に一致しており、非常に結晶性に優れたエピタキシャル薄膜であった。加えて、すべての固溶体薄膜は低温で大きなフェリ磁性を示すことが確認され、 $x \leq 0.7$ の組成範囲では室温でも磁化を示したことから、空間群 $R\bar{3}$ の秩序相が生成したと言える。しかも、組成 $x=0.5$ の薄膜において得られた飽和磁化値は、約 400 emu/cm^3 と同一組成のバルク固溶体と比較して 2 倍以上も大きく、Ti と Fe の配置が高い秩序性を持っていることが明らかとなった。また、固溶体薄膜は膜面内で $[1\bar{1}0]$ 方向が容易軸、 $[001]$ 方向が困難軸となる非常に大きな磁気異方性を示すことも確認できた。

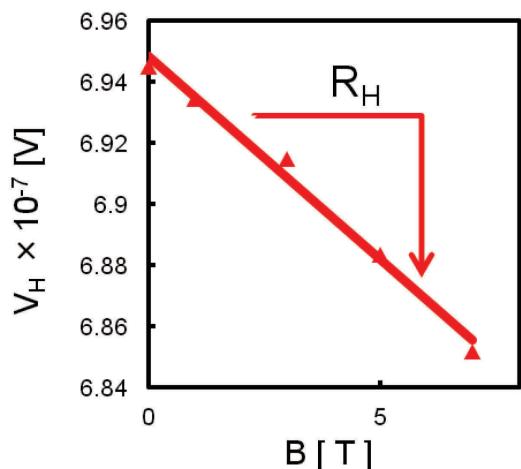


図 1 $\text{Fe}_{1.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 薄膜のホール測定結果

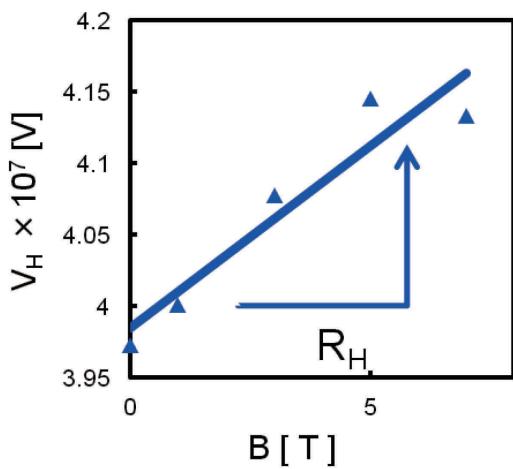


図 2 $\text{Fe}_{1.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ 薄膜のホール測定結果

次に得られた薄膜の電気伝導特性を評価するため、組成 $x=0.6$ と $x=0.9$ の薄膜について、電気抵抗測定ならびにファンデアポー法によるホール効果測定を行なった。その結果、組成 $x=0.6$ の薄膜は負のホール係数を持ち、キャリアは n 型であった(Fig. 1)。一方、 $x=0.9$ の薄膜は、正のホール係数を持ち、キャリアは p 型であった(Fig. 2)。またホール係数から求めたキャリア密度は、それぞれ $5.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ であり、ホール移動度は $0.0002 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $0.003 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であった。これらのホール移動度は、磁性半導体材料としてよく知られた(In, Mn)As の $80 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、(Ga, Mn)As の $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ と比べると非常に小さい値であり、結晶粒界等によるキャリアの散乱が大きいことが考えられる。よって今後は膜質の改善などを検討し、移動度を向上することが必要である。

【結言】本研究の結果、幅広い固溶体組成範囲において(110)配向した秩序相 $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ エピタキシャル固溶体薄膜が成長する成膜条件を見出し、組成に応じて n 型および p 型のキャリアタイプを持ち、かつ大きな磁化を示す磁性半導体薄膜を作製することに成功した。今後は成膜条件をより詳細に検討することで、さらなる膜質の改善をめざし、キャリア移動度の向上をはかりたい。

【成果報告】学会発表

1. 中塚大輔・橋本英樹・芳野極・中西真・高田潤・藤井達生、“イルメナイト型 FeGeO_3 の高压合成”、第 50 回セラミックス基礎科学討論会 1B25。
2. 金丸俊介・鈴木直樹・橋本英樹・市川和典・中西真・藤井達生・高田潤、“微細加工した $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 薄膜の構造と電気伝導特性”、第 50 回セラミックス基礎科学討論会 2B05。

シリコンフォトニック結晶の光機能特性についての研究

高橋 和・大阪府立大学 21世紀科学研究機構

目的

半導体を材料としたフォトニック結晶の光励起状態は、そのキャリア再結合過程がフォトニックバンドギャップや高 Q 値共振モード、表面状態に強く影響されるため、新奇光現象の発現が期待できる興味深い研究対象である。特にシリコン 2 次元フォトニック結晶は、発光効率や光取り出し効率を劇的に向上できる可能性を秘めており、発光レートが小さい間接遷移型の半導体であるシリコンの弱点を克服可能と期待されている。研究代表者はフォトニック結晶高 Q 値共振器を用いたシリコンラマンレーザの開発を行っており、これらの特性について高精度かつ定量的な評価を行う必要がある。そこで本研究では、シリコンフォトニック結晶においてバンドギャップや共振モードを用いた発光強度や発光寿命の変化を捉えるとともにその制御性の検証などを通して、シリコンフォトニック結晶の光放出機能を開拓することを目的として実験を行った。

実験方法

図 1 が本研究で用いたシリコンフォトニック結晶の SEM 像である。厚み 200 nm のシリコン薄板に直径 200 nm の空気孔を周期的に配列している。空気孔を 3 つ埋めた箇所が L3 型と呼ばれる高 Q 値ナノ共振器である。空気孔の格子定数は 330nm から 360nm まで 10 nm 間隔で変化させて作製して、そのバンドギャップや共振モードの周波数がシリコンの電子正孔液滴や励起子発光に近くなるように設計した。協力研究者と共同で行った光学測定では顕微発光分光測定法を用い、励起光は 405nm の連続発振/ピコ秒半導体パルスレーザーを用いて、CW の分光測定と時間分解分光測定の両方を行った。測定は室温および低温(10K)で行った。

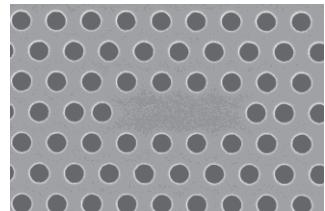


図 1：フォトニック結晶共振器サンプルの SEM 像。

実験結果

まず室温において測定した発光スペクトルにおいて、明確な共振モードのピークを観測し、その周波数が格子定数の値に応じて変化することを確認した。それらの周波数は FDTD 法で見積もった計算結果とほぼ一致しており、観測された共振モードの起源が同定できた。共振モードの存在により、発光ピークが 100 倍以上強くなることも確認した。図 2 は、低温(10K)に冷却して測定した発光スペクトルである。(a) はフォトニック結晶の影響のない領域で測定した発光スペクトルで、TO フォノンを介した励起子発光(TO)や、高密度において現れる電子正孔液滴(EHD)に起因する発光ピークが観測された。

(b)-(e) は、格子定数 a を変えたときのフォトニック結晶共振器の発光スペクトルで、共振モードに起因する発光ピーク（□印および○印）が観測された。 $a=340\text{nm}$ において、共振モードが EHD のエネルギーに近くなるあたりで、TO 励起子の発光が弱くなる特徴が観測された。また、フォトニック結晶の周期構造の全体サイズを小さくした際に、EHD のピークが顕著に現れる様子も観測された。さらに、低温で測定した時間分解スペクトルにおいて、フォトニック結晶の内側で測定した EHD 発光の緩和時間が、外側で測定した値よりも早くなる傾向が観測され、フォトニック結晶に強く期待されているパーセル効果の兆候を捉えた。

考察

今回観測されたフォトニック結晶の共振モードの周波数は理論計算で見積もった値とよく一致しており、試料が制御性よく作製されていることが確認できた。また、低温測定において TO 励起子や EHD 発光が、シリコンフォトニック結晶として初めて明瞭に観測され、不純物や欠陥の少ない高品質サンプルであることが判明した。更に、低温、室温における寿命測定から、バルクシリコンに比べてナノ共振器ではキャリアライフタイムが著しく短くなっていることが分かり、表面状態に大きく依存することが示唆された。これらの知見は、当初から本研究で明らかにすることを期待していた内容であり、シリコンラマンレーザ開発に特に重要となる。

シリコンラマンレーザとは直接関係ないが、今後重要なと思われる様々な現象が捉えられた。まず低温で現れる TO 励起子や EHD 発光が、共振モードの存在に影響される特徴が現れたことで、それらの発光強度や寿命がフォトニック結晶によって制御できる可能性が示唆された。特に、フォトニック結晶の周期構造の全体サイズを小さくした際に EHD のピークが顕著に現れる結果は予期しなかった現象であり、大変興味深い。また、フォトニック結晶の内部で EHD 発光の緩和が早くなる特徴については、表面再結合過程の関与が大きいと考えられるが、一方でパーセル効果の関与も期待される結果となつており、今後詳しく調べる価値があると考えている。

成果

日本物理学会第 67 回年次大会 27aBL-13

「シリコンフォトニック結晶における低温高密度励起状態の発光分光測定」
井原章之, 高橋和, 坂下健郎, 野田進, 金光義彦

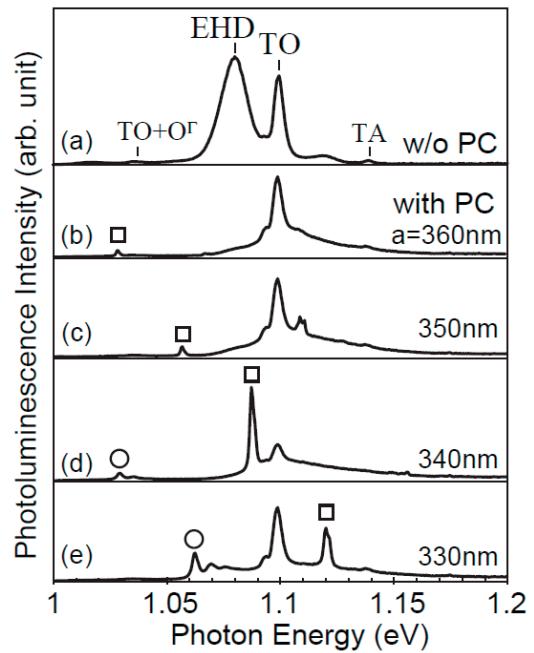


図 2: 低温において測定した、(a)フォトニック結晶の影響のない領域での発光スペクトルと、(b)-(e)フォトニック結晶共振器の格子定数 a を変えたときの発光スペクトル。

FADH₂ 依存性新規脱ハロゲン酵素の構造と機能

倉田 淳志・近畿大学 農学部

有機ハロゲン化合物の中には環境汚染の原因物質として問題視されるものがあり、その変換反応を触媒する酵素は環境工学の観点から重要である。一方、有機ハロゲン化合物の変換酵素は有機ハロゲン化合物を原料とする化学工業プロセス上も有用と考えられる。こうした観点から有機ハロゲン化合物に作用する種々の酵素が単離され機能解析されてきたが、その多くは飽和脂肪族有機ハロゲン化合物または芳香族有機ハロゲン化合物に作用するものであり、不飽和脂肪族有機ハロゲン化合物に作用する酵素についての知見は限定的である。本研究では、不飽和脂肪族有機ハロゲン化合物の一種である 2-クロロアクリル酸 (2-CAA) を資化する細菌 *Burkholderia* sp. WS における 2-CAA の代謝機構を解析した。特に、2-CAA を資化する際に誘導生産される二種類のタンパク質 CAA43 (2-ハロアクリル酸レダクターゼ) と CAA67 の機能を解析し、以下の成果を得た。

1. *Burkholderia* sp. WS における 2-CAA 代謝関連遺伝子クラスターの構造

caa67 および *caa43* 近傍の遺伝子構造を解析した。*caa67* は *caa43* の上流に隣接して存在し、周辺配列の特徴から両者がオペロンを形成しているものと考えられた。これらの遺伝子の上流には LysR 型転写調節因子の遺伝子、および α/β ヒドロラーゼフォールドをもつタンパク質の遺伝子が存在し、下流にはフェレドキシン NAD(P)⁺ レダクターゼおよび NAD(P)⁺ トランスヒドログナーゼの遺伝子が見いだされた。これらの遺伝子にコードされるタンパク質が、遺伝子の発現制御、補酵素の生成、2-CAA の代謝に関与するものと考えられた。

2. フラビンタンパク質 CAA67 の機能

Burkholderia sp. WS から CAA67 を精製するため、本タンパク質の生産条件を検討した。その結果、2-CAA と (S)-2-CPA を添加した培地でもっとも高い生産性が得られた。この培地で生育させた菌体から各種クロマトグラフィーによって CAA67 を精製し、諸性質を調べた。その結果、FADH₂ または FMNH₂ の存在下で 2-CAA をピルビン酸に変換する活性をもつことが示された。CAA67 が 2-CAA への水付加を触媒し、反応の結果生じる 2-クロロ-2-ヒドロキシプロピオン酸からの自発的脱塩化水素反応によってピルビン酸が生成するものと考えられた (Fig. 1)。本酵素を 2-ハロアクリル酸ヒドラターゼと命名した。同様の反応を触媒する酵素が、*Pseudomonas* sp. YL に見いだされているが、*Pseudomonas* sp. YL 由来の酵素は FMNH₂ を補酵素とせず、補酵

素要求性の点で互いに異なることが示された。また、*Pseudomonas* sp. YL 由来の酵素は NADH 依存的に FAD を還元する酵素活性をあわせもつが、CAA67 には同様の活性は認められなかった。

3. 2-CAA および (S)-2-クロロプロピオン酸の代謝における 2-ハロアクリル酸ヒドラターゼと 2-ハロアクリル酸レダクターゼの生理的役割

Burkholderia sp. WS には、2-CAA に作用する酵素として、上述の 2-ハロアクリル酸ヒドラターゼ (CAA67) のほかに、NADPH 依存的に 2-CAA の還元反応を触媒する 2-ハロアクリル酸レダクターゼ (CAA43) が存在する (Fig. 1)。この反応で生成する (S)-2-クロロプロピオン酸 ((S)-2-CPA) は L-2-ハロ酸デハロゲナーゼ (L-DEX) の作用で乳酸に変換される (Fig. 1)。CAA67 と CAA43 の 2-CAA 代謝への関与を調べるために、両酵素の遺伝子破壊を行った。その結果、*caa67* を破壊した変異株では 2-CAA 培地での生育速度が著しく低下したのに対し、*caa43* を破壊した変異株では、2-CAA 培地での生育速度が低下することなく、むしろ向上する傾向が見られた。一方、(S)-2-CPA 培地ではいずれの破壊株でも生育速度が低下した。これらの結果は、2-CAA の代謝には CAA67 が主要な役割を担っており、一方、(S)-2-CPA の代謝には CAA43 と CAA67 の両者が関与することを示している。この可能性を検討するため CAA43 の (S)-2-CPA への作用を調べたところ、CAA43 が (S)-2-CPA 依存的に NADP⁺ を NADPH に変換する活性をもつことが見いだされた。以上のことから、CAA43 の生理的意義は (S)-2-CPA の 2-CAA への変換反応にあるものと考えられた (Fig. 1)。

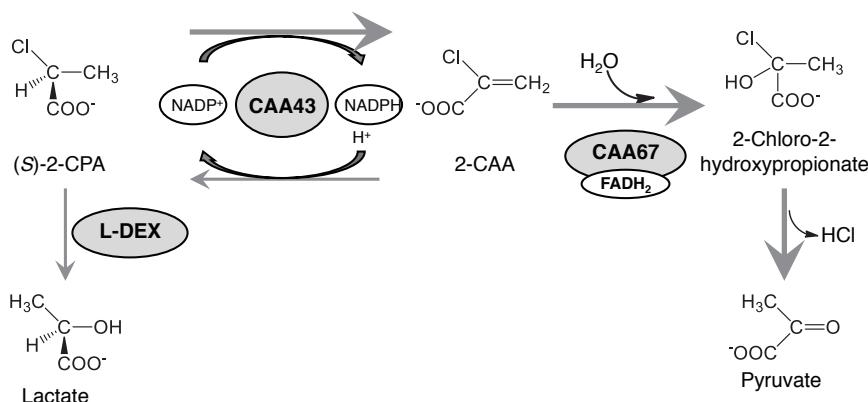


Fig. 1. *Burkholderia* sp. WS における 2-CAA と (S)-2-CPA の代謝

発表論文

Function of FADH₂-dependent 2-haloacrylate hydratase from a 2-chloroacrylate-utilizing bacterium, *Burkholderia* sp. WS.

Vasudevan A, Fujita M, Kurata A, Kawamoto J, Esaki N, Kurihara T. (2011) *Trace Nutrients Research* **28**, 58-64.

含フラン縮合多環芳香族化合物薄膜の調製と構造・電子物性

林 直人・富山大学大学院理工学研究部

有機半導体科学の分野では、これまでペンタセンなどの炭化水素化合物や含硫黄縮合多環芳香族化合物などいくつかの化合物群が主に研究されていたが、近年ではより高い機能と物性を求めて、多様な化合物へと研究対象が拡がってきている。最近注目されている化合物群の一つに、フラン環（図1左）を含む縮合多環芳香族化合物（以下、フラン化合物）がある。それらは炭化水素や含硫黄類縁体とは異なる基礎物性や結晶構造を示すほか、一般に蛍光量子収率が高いため、有機トランジスタ材料などへの応用だけでなく、発光素子としての応用が期待できる。こうした視点から我々は、フラン化合物の新規合成経路の開発や基礎物性と結晶構造の検討を行ってきた。中でもナフト[2,3-*b*;7,6-*b'*]ジフラン（NDF）は、電子供与性や蛍光量子収率などが高いことから、その応用性が期待されている。そこで我々は前年度の共同研究で、NDFのブチルおよびオクチル誘導体（NDF-4およびNDF-8：図1右）について、薄膜の調製と構造ならびに電子物性に関して検討を行った。両化合物は、これまでの研究で、似かよつた結晶構造をとっていることがわかっている。しかし両者の薄膜の原子間力顕微鏡（AFM）測定では、NDF-4で不定形な分子集合ドメインが見えたのに対し、NDF-8では針状結晶（子）が網目状に成長している様子を観測した。また赤外吸収スペクトル測定からも、NDF-4では分子配向がランダムであるのに対して、NDF-8では基板表面に対して分子長軸が立つような分子配向が認められるなど、顕著な違いを見出した。そこで本年度は、分子構造の違いが薄膜の構造やその結果として半導体特性に与える影響をより詳細に知る目的で、結晶構造がNDF-4やNDF-8に類似したNDF-6と、本質的に異なるNDF-10（図1右）について薄膜の調製を行うとともに、そのAFMとX線回折（XRD）の測定を行った。

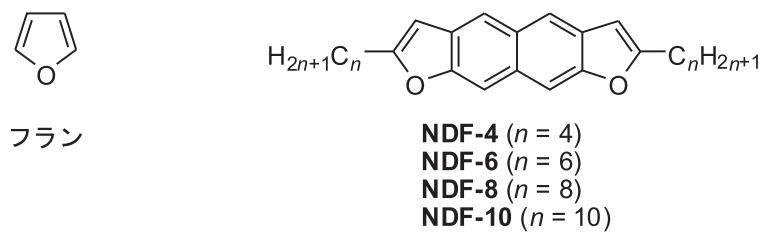


図1 フランと本研究での対象化合物の分子構造

分子集合解析研究領域の高真空蒸着装置（無負荷圧力 $<10^{-4}$ Pa）を用い、Si 基板の表面酸化層（厚さ 120 nm）上に蒸着速度 3 nm min^{-1} で NDF-6 の薄膜を調製した。図2 a に、得られた薄膜（膜厚 1.0 nm）の AFM 像を示す。以前作製した NDF-4 の薄膜と

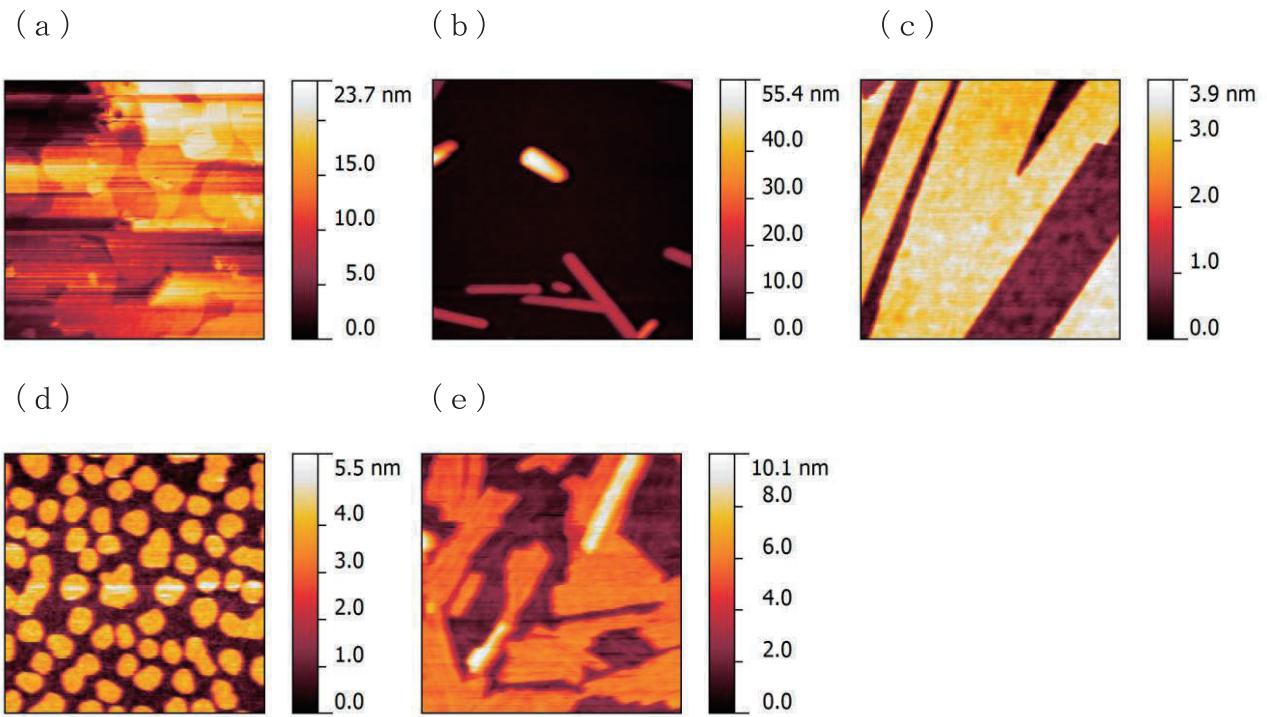


図2 NDF-6 (a – c) と NDF-10 (d – e) の AFM 画像。(a) 膜厚 1.0 nm、初回走査時、(b) 同、繰り返し走査後、(c) 膜厚 20 nm。(d) 膜厚 1.0 nm、(e) 同 20 nm。

同様、NDF-6 でも不定形な分子集合ドメインが見られた。ただし、NDF-4 と異なり、NDF-6 では繰り返し走査により NDF-8 に似た針状結晶（子）に構造変化するという注目すべき挙動を観測した（図2 b）。これは、AFM チップの物理的刺激により誘起された構造変化である。すなわち NDF-6 の薄膜は、NDF-4 から NDF-8 への過渡的ともいえる性質を示すことがわかった。一方、膜厚 20 nm の場合には、NDF-6 は NDF-8 と同様に、均質性の高い薄膜を与えた（図2 c）。Z 軸方向の段差は 2.5 ± 0.3 nm と NDF-6 分子の長軸方向の長さにほぼ等しく、NDF-8 と同様、薄膜中で基板表面に対して分子長軸が立つような分子配向となっていることを示唆している。このことはまた、膜厚 70 nm の薄膜を調製して行った XRD 測定の結果、 $(h00)$ ($h = 1\text{--}7$) の回折ピークを強く観測したことからも支持される。NDF-6 とは対照的に NDF-10 薄膜（膜厚 1.0 nm）では、NDF-4、NDF-6、NDF-8 薄膜のいずれとも異なる離散的な島状構造（図2 d）を観測した。ただし、膜厚 20 nm の薄膜では、NDF-6 や NDF-8 と似たようなほぼ均一な厚みの薄膜が形成されている様子を観測した（図2 e）。

以上のことから、ヘキシル基をもつナフトジフラン NDF-6 は、オクチル類縁体 NDF-8 と同様に、均質性と分子配向の両面からトランジスタ機能発現にも有利な薄膜構造をとることがわかった。NDF-4 薄膜がトランジスタ活性を示さないという結果を得ているが、 π 電子系の基本的な特徴やその部分の結晶内配列が一見共通に見えても、薄膜構造の違いが条件の向上を導く NDF-6 や NDF-8 では、高いトランジスタ機能の発現が期待される。そこで、さらにデバイスを作製して、その動作を検討中である。

Physics of THz generation through the interactions of laser with clusters

Takeshi Nagashima (*Institute of Laser Engineering, Osaka University*)

THz radiation from plasmas produced by intense femtosecond laser pulses has attracted attention and THz emissions from gas plasmas, which are convenient THz sources without debris, have been extensively studied. Stronger THz radiation is generated from argon gas than from air, neon, krypton, and xenon at laser energies higher than 4 mJ. Our preliminary study indicated that argon clusters with laser absorption much higher than that of gases are suitable for generating strong THz radiation [1]. To investigate the feasibility of argon clusters as sources of intense THz radiation, in this study we precisely measured the angular distribution of THz waves. Such measurements are important for considering the physical mechanism of THz wave generation and estimating the total energy of THz pulses.

Femtosecond laser pulses from a chirped-pulse amplified Ti:sapphire laser [2] with energy of 10 - 70 mJ, duration of 130 fs, and center wavelength of 800 nm were focused by a spherical lens with a focal length of 200 mm, onto argon clusters in a spot with diameter of 17 μm . Argon clusters were generated by injecting argon gas with a backing pressure up to 8 MPa into a vacuum chamber with diameter and wall thickness of 100 mm and 5 mm, respectively. Suitable for measurement of angular distribution, the chamber was made of fused silica glass with refractive index of 1.95 and transparency of 90% at 0.5 THz. THz emission from the argon clusters are collected and collimated by a polyethylene lens with a focal length of 150 mm and directly image-relayed on the input window of a helium-cooled InSb bolometer by a parabolic mirror with a focal length of 119.2 mm. Wire grid with an extinction ratio of $\sim 10^{-5}$ at 0.5 THz is used to measure the horizontally and vertically polarized components. Multiple layers of polystyrene foam and a thin black polyethylene filter are installed behind the lens and in front of the bolometer, respectively, to exclude the laser pulses and unwanted lights emitted or scattered from the plasma.

The spectrum and intensity interferogram of THz waves were measured with a Martin-Puplett interferometer and the bolometer, which has spectral sensitivity below 2 THz. The maximum observed frequency was ~ 1.0 THz with a peak at ~ 0.5 THz. The spectrum of THz waves did not strongly depend on laser pulse energy, and a nearly identical spectrum was observed in the forward and backward directions. The angular distribution of THz waves was measured with resolution of 4° by rotating the detection setup about the center of the glass chamber. Figure 1 shows a typical angular distribution measured at 7 MPa backing pressure. Each data point in this figure shows the average power of 150 pulses. The standard deviation of the data was $\sim 5\%$. The highest THz power was detected at $\pm 30^\circ$ and $\pm 140^\circ$ with respect to the laser propagation direction. In a symmetric pattern, the backward peaks are expected to be at $\pm 150^\circ$, but the setup configuration limited our measurement to an angle of $\pm 140^\circ$. Nonetheless, the peaks observed at $\pm 140^\circ$ appeared consistent with the expected symmetric pattern. In addition to the directions of strongest THz emission, considerable THz radiation was also observed in the forward direction (0°). The polarization analysis shows that the THz waves at $\pm 30^\circ$ and $\pm 140^\circ$ were radially polarized. However, the THz radiation observed in the forward direction (0°) was elliptically polarized. In Fig. 2, a comparison of the energy dependence of THz pulse radiation from argon clusters and argon gas, at the same atomic density of 10^{17} cm^{-3} , produced by linearly polarized laser pulses from 10 to 70 mJ, is shown.

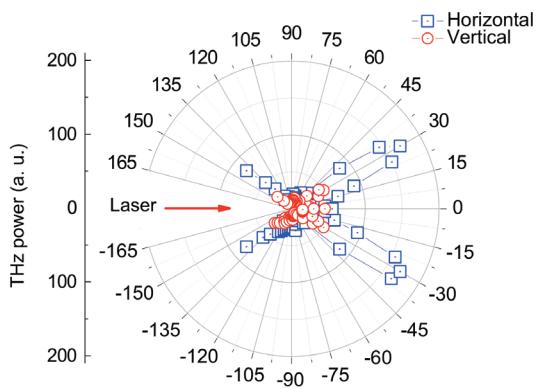


Fig. 1. Angular distribution of THz radiation for laser energy of 30 mJ and backing pressure of 7 MPa.

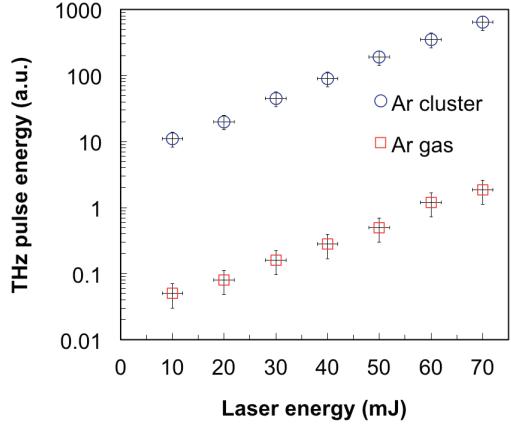


Fig. 2. Laser energy dependence of THz radiation from argon gas and argon clusters.

THz power at different angles with respect to the laser propagation direction was measured as a function of laser pulse energy. THz radiation from argon gas was generated and detected by the bolometer, after filling the chamber with argon gas. Considering the angular distribution, the total solid angle in which these average signals could be detected from argon gas and argon clusters, were ~ 0.2 sr and ~ 1.1 sr, respectively. Taking the all solid angles into account, a roughly 600-fold enhancement in total THz pulse energy was found. From the bolometer parameters, including the amplification factor of 100 and the optical responsivity of 1.6 V/mW, the total THz pulse energy for argon gas was roughly estimated as ~ 1 nJ/pulse, which is similar to the previously reported value for THz radiation from gas plasma produced by single-color laser at the same energy level.

References

- [1] T. Nagashima *et al*, Optics Express **17**, 8807 (2009).
- [2] S. Tokita *et. al.*, Optics Express **16**, 14875 (2008).

Publications and presentations

- [s1] “Directional Terahertz emission from air plasma generated by linearly polarized intense femtosecond laser pulses”, F. Jahangiri, M. Hashida, T. Nagashima, S. Tokita, M. Hangyo, and S. Sakabe, Appl. Phys. Express **5**, 026201 (2012).
- [s2] “Intense Terahertz emission from atomic cluster plasma produced by intense femtosecond laser pulses”, F. Jahangiri, M. Hashida, T. Nagashima, S. Tokita, M. Hangyo, and S. Sakabe, Appl. Phys. Lett. **99**, 261503 (2011).
- [s3] “Directional elliptically polarized THz emission from air plasma produced by circularly polarized intense femtosecond laser pulses”, F. Jahangiri, M. Hashida, S. Tokita, T. Nagashima, M. Hangyo, and S. Sakabe, Appl. Phys. Lett. **99**, 161505 (2011).
- [s4] “Directional circularly polarized THz beam emission from air plasma produced by an intense femtosecond laser pulse” F. Jahangiri, M. Hashida, T. Nagashima, S. Tokita, M. Hangyo, S. Sakabe, 3rd International Symposium Laser-Driven Relativistic Plasmas Applied to Science, Energy, Industry, and Medicine (LDRP 2011) 30 May-2 June 2011, Kyoto, Japan.
- [s5] “Directional TeraHertz beam emission from air plasma produced with intense femtosecond lasers” F. Jahangiri, M. Hashida, T. Nagashima, *et al.*, The Seventh Conference on Inertial Fusion Sciences and Applications(IFSA2011) 12-19 September 2011, Bordeaux, France.
- [s6] “Intense Terahertz emission from argon clusters irradiated by 60 mJ femtosecond laser pulses”, F. Jahangiri, M. Hashida, T. Nagashima, *et al.*, The International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves(IRMMW-THz 2011), 2-7 October 2011, Houston TX USA.

ポリエチレングリコールが形成する結晶ラメラ高次構造の特異的温度変化に関する研究

櫻井伸一・京都工芸繊維大学大学院

【目的】 ポリエチレングリコール(PEG)は、生分解性を有する結晶性高分子であり、その融点は 65°C 程度である。PEG はまた、バイオベースポリマーの代表格であるポリ乳酸(PLA)と相溶性があることでも知られ、PLA の力学的、熱的性質を補強する目的で、PLA にブレンドして用いられることがある。我々も、同様の目的で、PLA のブレンド材としても研究を行ってきたが、PEG、ならびに、PLA/PEG ブレンド中に形成される結晶高次構造が極めて特徴あるものであることが、シンクロトロンを用いた小角 X 線散乱(SAXS)実験によって明らかになった。即ち、溶媒蒸発法によって製膜した試料において、PEG の結晶ラメラは極めて高い規則性をもって積層し、また、これらの試料を融点直下まで昇温すると、積層が崩れ結晶ラメラが単独で散在する状態へ移行ことを示唆する結果が得られた。これらの結果は、これまでに全く報告例のない大変特異的なものである。しかしながら、あくまで SAXS 法による研究、すなわち逆空間観察による構造解析の成果である。そこで本研究では、実際の構造を直接観察する手法、すなわち、透過型電子顕微鏡(TEM)観察による構造の特定を試みた。それに加えて、高圧下で温度変化させた場合の構造変化を調べた。

【実験方法】 PLA 試料としては、結晶性のないラセミ体(DLPLA) を用いた。すなわち、ポリマー主鎖は D 体と L 体のランダム配列によって形成されている。DLPLA (Sigma-Aldrich) の分子量は 75,000 ~ 120,000 程度、PEG (和光純薬工業) の分子量は 20,000 程度である。これらのポリマーを所定量秤量して混合し、塩化メチレンに溶解させた。この溶液をシャーレに移し、室温で静置して溶媒をゆっくり完全に蒸発させた。ブレンド組成の異なる試料について SAXS 測定を行った。また、PEG および一部のブレンド試料についてルテニウム染色した超薄切片試料を作製し、TEM 観察を行った。

【実験結果】 図 1(a)にブレンド組成の異なる試料について室温、常圧で

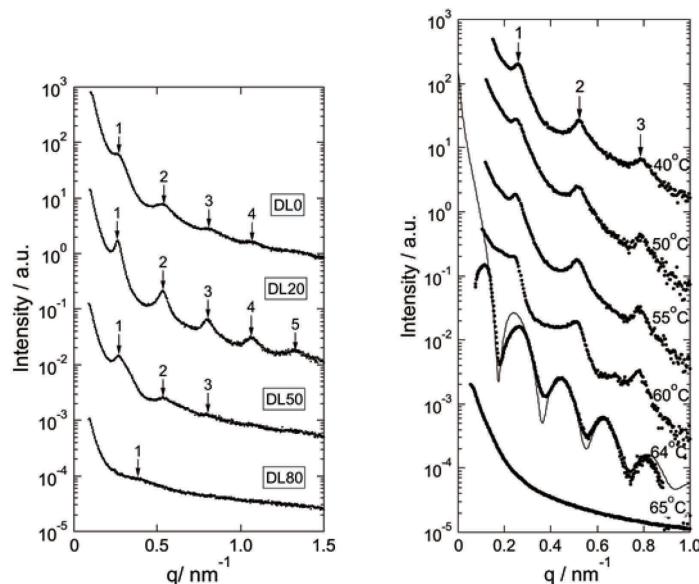


Fig. 1 Changes in the 1D-SAXS profiles for: (a) PEG homopolymer (DL0) and various DLPLA/PEG blend samples (DL20, DL50, DL80) with different composition. (b) DL20 blend sample with temperature.

測定した SAXS プロファイルを示す。PEG ホモポリマー(DL0)の結果には4次に至るピークが見られ、結晶ラメラの繰り返し構造が極めて規則正しいことが分かる。これに 20wt% の DLPLA をブレンドした試料 (DL20) では、さらに高次の5次ピーカーが確認でき、また 1~4 次ピーカーも PEG ホモポリマーのそれらよりも鋭くなつたことから、ラメラ繰り返し構造の規則性がさらに向上したことが分かる。さらに DLPLA のブレンド比率を上げた DL50 (DLPLA50wt%) および DL80 (DLPLA80wt%) ではピーカーがブロードになり、高次のピーカーが消失していった。最も規則正しい構造を呈した DL20 試料について、室温から昇温させた場合の SAXS 測定結果を図 1(b)に示す。65°C では融解してピーカーが消失したが、その 1°C 下の 64°C のプロフィールを見ると、ピーカー位置ならびにピーカーの形状が著しく変化している。この 64°C におけるピーカーは、結晶ラメラの形状に依存した形態散乱 (form factor) であると考えられる。実際、平板状の形態散乱を仮定して散乱曲線を計算した結果を実線の曲線で図 1(b)に示したが、これは 64.0°C のプロフィールにほどよく一致した。

これら試料におけるラメラ繰り返し構造を直接観察するため、登阪雅聰助教の協力により超薄切片試料を作製し TEM による観察を試みた。予備的な検討の結果、DLPLA が優先的にルテニウムによる染色を受ける事が分かった。しかしながら、試料の物理的性質が原因で超薄切片作製に困難な点が有り、未だ有意な TEM 観察結果を得るには至っていない。現在、収束イオンビーム装置による超薄切片試料作製について、検討を行っている段階である。

図 2 には高圧下での 1 次元 SAXS プロファイルの温度変化を示す。50MPa ではより先鋭な長周期ピーカーが高次に至るまで出現しており、高圧下の方が結晶ラメラの配列の規則性が優れていることを示している。さらに、50MPa の高圧下ではピーカーが全て消失する温度、すなわち融点がより高温側にシフトしているが、この事は Clausius-Clapeyron の式から予測される。しかしながら、図 2 の 5MPa の結果から融点が 64°C と見積もられる事には注意を要する。図 1(b)によれば常圧での融点が 65°C と見積もられるので、5MPa にまでわずかに加圧すると、融点が降下したことになる。このことは、DLPLA と PEG の相溶性が圧力とともに向上していることを示唆しており、今後、より詳細に検討を進める必要がある。

【参考文献】

- [1] N. D. Tien, et al., *J. Phys.: Conf. Ser.* **272** 012007 (2011).

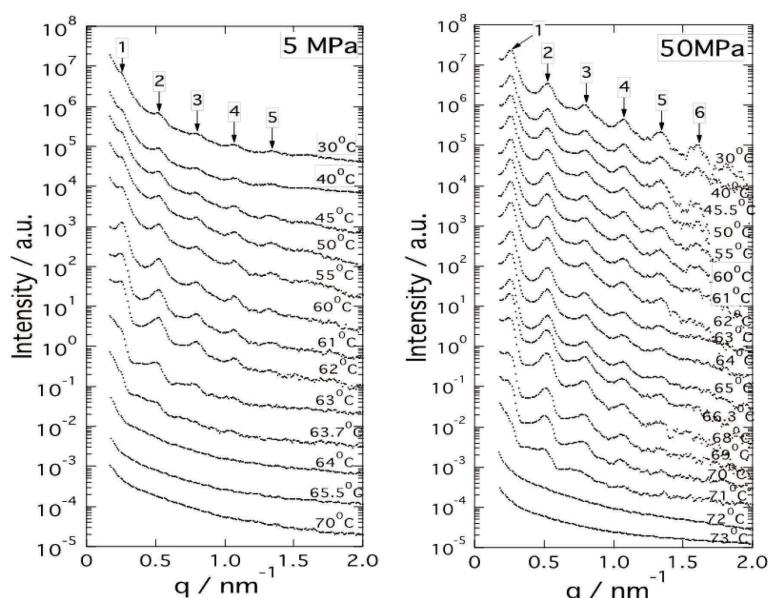
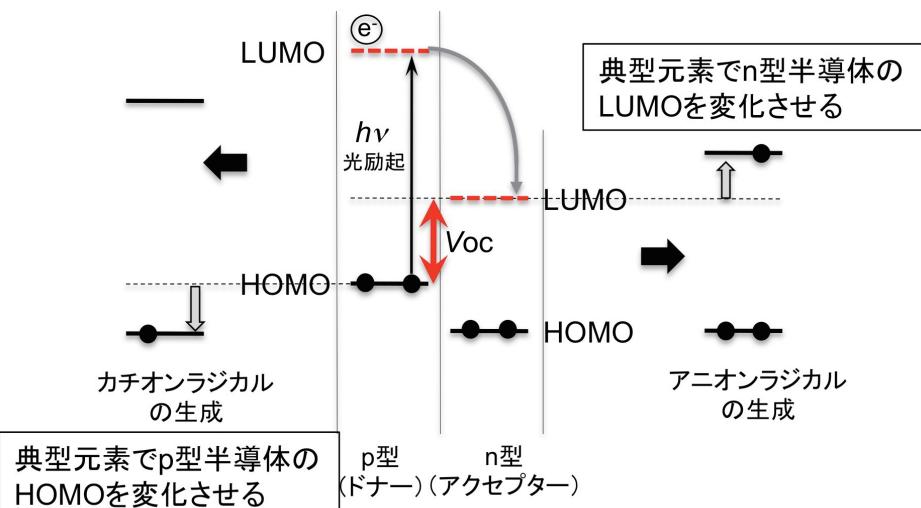


Fig. 2 Changes in the 1d-SAXS profiles with temperature under high pressure for the DL20 blend sample. (a) at 5 MPa and (b) at 50 MPa.

ナノカーボン科学と典型元素化学の協同作用による 有機太陽電池開発

田嶋 智之・岡山大学大学院環境学研究科

[序] バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池は、シンプルなデバイス構造とウェットプロセスを利用したデバイス作製が可能であるという利点から、連続塗布プロセスを利用した大量生産に最も適した系として注目されてきた。しかし、そのエネルギー変換効率は実用化する上で十分とは言いがたく、バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率の向上が緊急の課題となっている。現在の有機薄膜太陽電池の研究の主流は、フェニル C₆₀ 酪酸メチルエステル (PCBM) という有機化合物を用いて、いかに理想的なバルクヘテロ界面を構築するか? というデバイスの作成法に研究が集中しており、n 型半導体分子の開発に関しては衰退している感がある。有機薄膜太陽電池の高効率化を図るには、開放端電圧 (V_{oc}) と短絡電流 (J_{sc}) の向上が課題となっている。 V_{oc} はドナー分子の HOMO の準位とアクセプター分子の LUMO 準位との差により決定づけられるため、ドナー性の官能基を導入し、深い LUMO レベルを有する C₆₀ 誘導体や、深い HOMO を持つドナー分子を開発し、 V_{oc} の向上を目指す研究がなされている。C₆₀ の LUMO レベルを上げる方法として、ドナー性の高い典型元素を持つ置換基としてセレンを C₆₀ に導入することを検討した。また、フラーレンは、他の有機材料との混和性の低いため、フラーレン同士で有機薄膜太陽電池を作製することを目的に、p 型半導体としての特性が発現することを期待し、ホウ素を導入した C₆₀ 誘導体を合成した。さらに有機薄膜太陽電池に用いる n 型半導体の物性や太陽電池特性の評価を行ったので併せて報告する。



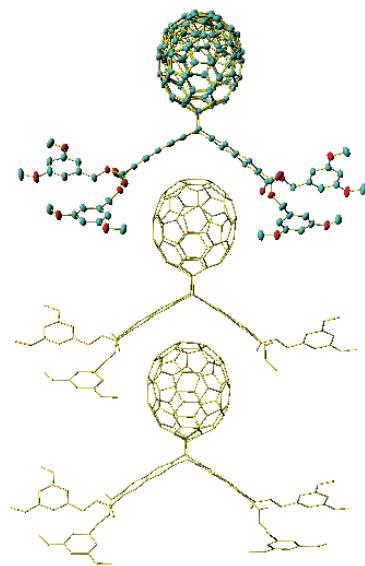
[結果と考察]

① C₆₀へのフェニルセレノ基およびボロニル基の導入

セレンやホウ素元素がC₆₀に直接結合した分子を合成するにあたり、その合成法や精製法など、典型元素を含んだ化合物の取り扱いについて、共同研究者と議論しながら研究をおこない、従来に比べ、研究が格段に進んだ。その結果、C₆₀と市販されている試薬を原料に合成ステップ数2段階で、フェニルセレノ基およびボロニル基がC₆₀に直接結合した新規なフラーレン誘導体をそれぞれ合成することに成功した。

② 結晶中の半導体分子の分子配列

バルクヘテロ型の太陽電池特性は、2つの半導体材料を混ぜ、結晶化の過程や層分離によって形成した半導体同士の界面構造に大きく依存する。そのためバルクヘテロ接合ではなく、有機薄膜太陽電池の界面を狙って制御するための分子技術が注目されており、C₆₀誘導体の分子配列に関する研究例は多い。しかし、C₆₀誘導体に比べ、浅いLUMOを持つC₇₀誘導体は、高いV_{OC}が期待されるにも関わらず、その分子配列に関する研究例はない。今回、独自に合成したC₇₀誘導体が、結晶中で、一次元に並んだカラム構造をとることを明らかとした。



最後に、本研究とは少々関係ないが、京都大学化学研究所に設置されている単結晶X線構造解析装置が、今年度、岡山大学に導入され、私がその監守者の一人に任命された。全国でもいち早く同じ装置を導入した共同研究者には、特殊な測定方法やメンテナンス、装置のトラブル対処法などに関し、貴重なご意見を頂いた。この制度をきっかけに、現在までに、岡山大学の全学共同の単結晶X線構造解析装置を円滑に運用することができており、この制度には大変感謝をしている。この様な事例は、直接、論文数や学会発表数という具体的な数字には現れないが、化学研究所内に全国にさきがけて導入されている装置類が、今後、様々な大学・研究機関に導入されていくケースは多いと考えられる。この制度が研究成果以外の面でも各大学・研究機関に大きく貢献したという事実を付け加えて報告しておきたい。

スピノン電流による磁壁発信器

仲谷栄伸・電気通信大学大学院情報理工学研究科

研究目的

近年スピノン電流による磁化操作に関する研究が盛んに行われており、この原理を応用したメモリ等が提案されている。しかしながら、スピノン電流が磁化に与える作用であるスピントルクについては、まだ議論が行われているところであり、詳細な実験やその解析が必要となっている。研究代表者と共同研究者はこれまでに共同で、スピントルクにより磁性細線中に現れる磁壁を回転させることができることを可能であり、これを用いた発振器が作成できることをシミュレーションにより予測し論文発表を行った。ここで磁壁の回転速度は加える電流密度、分極率、さらにスピントルクの補正項に依存する。精度のよい実験を行い、その結果をシミュレーション解析することにより、これまで不明であったスピントルクの補正項を求めることができる。しかしながら以前のシミュレーションで用いた Permalloy 材では、実験での実証が困難であり、より実験に適した材料や素子形状の探索が必要となっている。

本研究では、研究代表者によるシミュレーションと共同研究者による実験との共同作業により、スピノン電流による磁壁発振器の実証と、スピントルクの補正項の実証を目的とする。

実験結果

垂直磁化膜では Neel および Bloch の磁壁構造をとりうる。磁壁が回転する際にはこの 2 つの構造を交互に取り、周期的变化として現れる。これまで京都大学小野研究室のグループと共同し、 $Ta/Pt/[Co(0.2nm)/Ni(0.6nm)]_{N=4.5}/Pt/Ta/Si\text{ sub.}$ 多層膜を、ノッチ構造を有する細線に加工しノッチ幅を変化させること

で、安定な磁壁構造が Bloch 磁壁から Neel 磁壁に変化することをシミュレーションで予測し、実験による検証を行ってきた。本研究では観測可能な信号強度を得るために素子形状として、フリー層に $[Co(0.2\text{ nm})/Ni(0.6\text{ nm})]_{N=4.5}$ を含む GMR, TMR 多層膜を用いて図 1 に示すセットアップ形状を提案し、シミュレーションで確認し、実験的に測定を試みた。ここで、ノッチ構造によるピン止め効果及び電流による磁化構造の変化を測定するために、固定層の磁化方向は垂直方向 (p-GMR) 及び面内方向 (ip-GMR) の

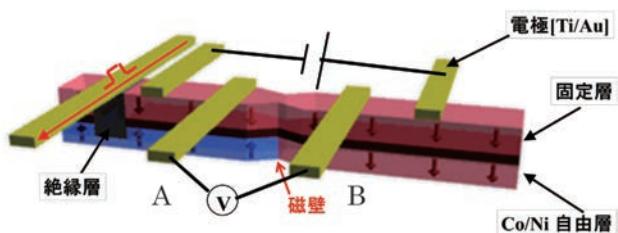
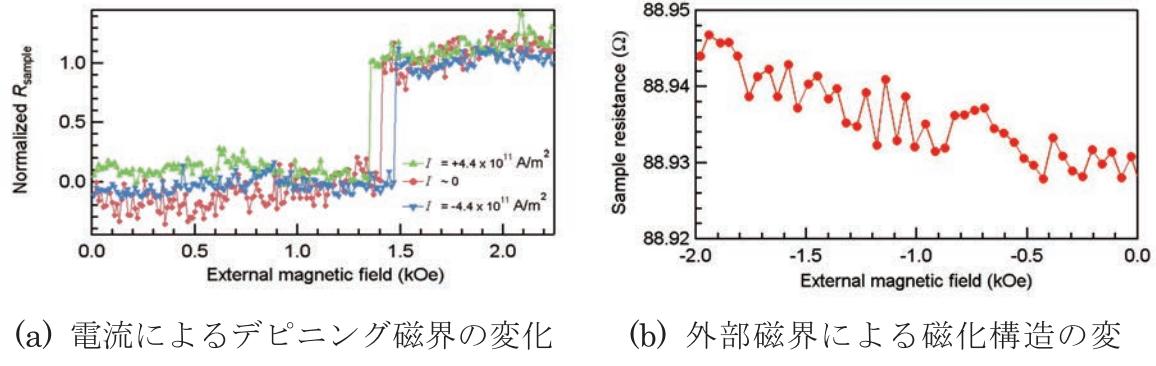


図 1 磁壁回転測定構造とマイクロ波検出回路

二通りとして実験を行った。実験手順は以下のとおりである。

- ① +2 kOe の外部磁場を印加し、Co/Ni 層を单磁区化
- ② パルス電流による局所磁場により單一磁壁を生成
- ③ 直流電流を印加した状態で外部磁場を掃引しながら電極 A, B 間の抵抗を測定
外部磁界による抵抗値(p-GMR 及び ip-GMR)の変化を図 2 に示す。



(a) 電流によるデピニング磁界の変化
(p-GMR)

(b) 外部磁界による磁化構造の変化(ip-GMR)

図 2. 外部磁界による磁性細線抵抗の変化

図 2(a)では、1.5kOe 程度の外部磁界により抵抗値が大きく変化していることから、ここで作成したノッチ構造により 1.5kOe 程度のピニング磁界が実現されていることがわかる。また電流によりこのデピニング磁界が変化しており、スピントランスマーケット効果の β 項の寄与も考えられる。この構造ではノッチによる磁壁のピニングが検出できたが、磁化構造の変化を検出することができなかった。そこで ip-GMR 構造を用いて、ピニング及び磁化構造の変化を測定したが、磁壁のピニング効果は検出されず、またシグナルが小さすぎるために磁化構造の変化も検出できなかった。今後は磁壁のピニング条件の最適化及びスペクトルアナライザによる周波数領域の測定を行う予定である。

成果報告

平松亮, 近藤浩太, 小山知弘, 千葉大地, 深見俊輔, 石綿延行, 仲谷栄伸, 小野輝男, Co/Ni 細線における磁壁内の磁化回転検出の試み, 日本物理学会年次大会概要集, 21aPS-31(2011).

平松亮^A, 近藤浩太^B, 小山知弘^A, 千葉大地^{A, C}, 深見俊輔^D, 石綿延行^D, 仲谷栄伸^E, 小野輝男, Co/Ni 細線における磁壁内の磁化回転検出の試み II, 日本物理学会年次大会概要集, 24aPS-28(2012).

原子層制御蒸着法で作製したホイスラー合金 Co_2MnSn を
強磁性電極とする磁気トンネル接合素子による
トンネル磁気抵抗効果と局所磁性に関する研究

田中雅章・名古屋工業大学

目的

本共同研究は、伝導電子のスピノン分極率が高い Co 系ホイスラー合金を強磁性電極層に用いた磁気トンネル接合(MTJ)素子の局所磁性とトンネル磁気抵抗(TMR)効果との関係を明らかにして、高い TMR 比を有する Co 系ホイスラー合金型の MTJ 素子の作製法を確立することを目的としている。本年度は熱的に非平衡物質のために作製が困難なホイスラー合金である Co_2FeSn 合金に注目し、その局所磁性と Co_2FeSn 合金を強磁性電極層にした MTJ 素子の TMR 効果を調べた。

実験方法

Co_2FeSn 薄膜を $\text{MgO}(001)$ 基板上に基板温度 T_s を 200°C から 550°C まで変えて、Co を 1 原子層、Fe を半原子層、Sn を半原子層と交互に成膜する原子層交互蒸着法を用いて作製し、メスバウア一分光測定や X 線回折測定を用いて Co_2FeSn 薄膜の成膜温度 T_s と局所磁性や結晶構造との関係を調べた。 $\text{MgO}(001)$ 基板上に $\text{MgO}/\text{Cr}/\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{FeSn}/\text{Cr}$ の順に成膜した多層膜を成膜し、京大化研・小野研究室のフォトリソグラ

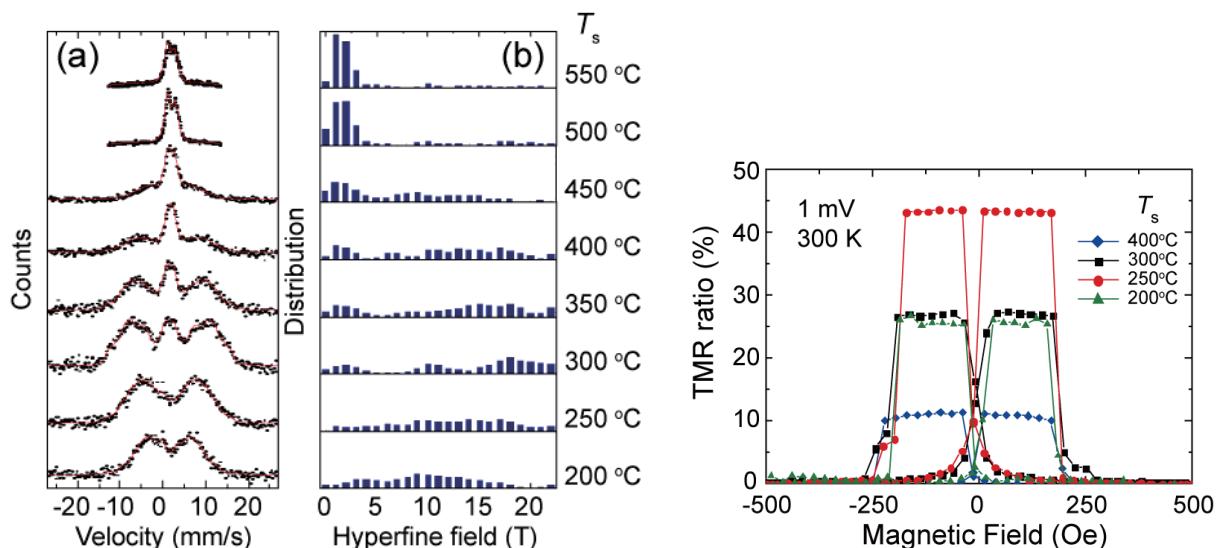


図 1 (a) Co_2FeSn 単層膜の ^{119}Sn メスバウアースペクトル (b) Co_2FeSn 単層膜の内部磁場分布

図 2 $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{FeSn}$ 磁気トンネル接合素子の磁気抵抗効果

フラー装置や Ar イオンミリング装置などを使用して数 μm 程度の MTJ 素子への微細加工を行った。MTJ 素子は Co_2FeSn 層の作製時の基板温度 T_S を変えた複数個作製した。MTJ 素子は PPMS を用いて 2 K から 300 K の温度範囲で直流 4 端子測定により磁気抵抗測定を行い、TMR 効果の評価を行った。

実験結果、考察

図 1 に Co_2FeSn 薄膜に対する ^{119}Sn メスバウア一分光測定の結果と、メスバウアースペクトルの解析で得られた内部磁場分布を示す。メスバウア一分光測定から、 $T_S=250^\circ\text{C}$ の試料は内部磁場が最も大きく、成膜温度 T_S の上昇とともに 2 T 程度の小さな内部磁場を有する第 2 成分が生成され、 $T_S=450^\circ\text{C}$ 以上では内部磁場の小さな成分のみになっていることがわかる。内部磁場の小さな成分は B2 型の CoSn 合金のメスバウアースペクトルと一致することから、 $T_S=250^\circ\text{C}$ 以下では非平衡な Co_2FeSn 薄膜が作製できるが、基板温度が高くなるとより安定な CoSn 相と CoFe 相へ分離することが明らかになった。

図 2 に MTJ 素子に対する室温での磁気抵抗測定の結果を示す。 Co_2FeSn 単層膜の内部磁場が最も高い $T_S=250^\circ\text{C}$ の MTJ 素子で TMR 比が 44% と最も高く、成膜温度 T_S が上昇すると共に TMR 比が減少している。これは、 $T_S=300^\circ\text{C}$ 以上では B2 型の CoSn 相と CoFe 相への相分離が生じ、結晶構造が大きく崩れているためと考えられる。

以上のように、本研究では強磁性電極に非平衡な Co_2FeSn 合金を用いた MTJ 素子において TMR 効果の観測に成功した。また、強磁性電極層の内部磁場と TMR 効果との間に相関関係があることを明らかにした。

成果報告

<論文>

- M. A. Tanaka, T. Hori, K. Mibu, K. Kondou, T. Ono, S. Kasai, T. Asaka, and J. Inoue, "Sign change of TMR ratio with temperature in epitaxial Fe/MgO/ Co_2MnSn magnetic tunnel junctions", Journal of Applied Physics, **110**, 073905 (2011).

- M. A. Tanaka, Y. Ishikawa, Y. Wada, S. Hori, A. Murata, S. Horii, Y. Yamanishi, K. Mibu, K. Kondou, T. Ono, S. Kasai, "Preparation of Co_2FeSn Heusler alloy films and magnetoresistance of Fe/MgO/ Co_2FeSn magnetic tunnel junctions", Journal of Applied Physics (印刷中).

<学会発表>

- M. A. Tanaka, Y. Ishikawa, Y. Wada, S. Hori, A. Murata, K. Mibu, K. Kondou, S. Kasai, T. Ono, "Local magnetism and electron transport properties of magnetic tunnel junctions using non-equilibrium Co_2FeSn Heusler alloy prepared by atomically controlled alternated deposition", 56th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Scottsdale, USA (2011 年 11 月 2 日)。(他、国際会議 1 件、国内会議 2 件)

膵 β 細胞への分化を促進する低分子化合物

条 昭苑 熊本大学・発生医学研究所
課題提案型研究

目的

1型糖尿病は血糖値を下げるために必要なホルモンであるインスリンを產生する膵 β 細胞が破壊されることが原因である。治療には膵臓や膵島の移植治療が効果的だが、ドナー不足が妨げとなっている。胚性幹(ES)細胞から膵 β 細胞への分化機構が明らかになれば、移植治療および再生医療に貢献できる。しかし、ES 細胞から膵前駆細胞への分化機構が解明されてきたのに対して、膵前駆細胞がいかに膵 β 細胞へ分化するのかは不明なままである。本研究では、 β 細胞分化を促す低分子化合物を探査し、分化の効率化と分化機構の解明をめざす。

実験方法

本研究は、化学研究所上杉志成教授が所有する化合物ライブラリーのうち、作用メカニズムが解明されている化合物 1200 個からなるライブラリーを用いるものである。そこから膵前駆細胞から β 細胞への分化を促進する化合物をスクリーニングから見つけ出すこととしている。そのため、ES 細胞が膵前駆細胞に分化した時点で化合物を培地に添加する。

リアルタイムで細胞の分化を可視化するため、膵前駆細胞マーカーの Pdx1 発現細胞を GFP で系譜追跡できる ES 細胞を用いる。得られた分化促進化合物は、作用機序がすでに解明されているため、ターゲットを予想できる。このスクリーニングにおいて予想されているターゲットが確かに標的分子かどうかを同定するため、ターゲット分子の shRNA を ES 細胞に導入した安定導入株を得る。ターゲット分子の発現が ES 細胞株でノックダウンされる ES 細胞株を用いて分化誘導を行い、分化誘導における化合物の標的分子の同定、その作用機序の解明を行なう。

実験結果

本研究において、スクリーニングに Pdx1/GFP ES 細胞を用いるので GFP の蛍光観察により膵前駆細胞への分化効率を確認できる。さらにインスリン蛋白の発現により β 細胞への分化の評価を行なった。スクリーニングの結果、化合物ライブラリーから、膵臓の細胞分化に影響を与える化合物が複数存在することを見出した。既知な化合物ライブラリーであるため、効果を示した化合物の作用機序から、その標的分子を予想して、化合物の標的分子をノックダウンした ES 細胞株を作成した。標的分子ノック

ダウン ES 細胞株を用いた場合では、対照 ES 細胞株よりもインスリン産生細胞への分化効率が向上した。この結果は、化合物が膵臓前駆細胞において、標的分子を抑制することで膵前駆細胞から膵 β 細胞への分化が促進された、と考えられた。また、さらにインスリン分泌を亢進させる化合物も見出した。上記の 2 つの化合物を併用することにより、より成熟度の高い膵臓 β 細胞を ES 細胞から分化誘導できた。膵前駆細胞から β 細胞までの分化過程あるいは複製過程が促進されたのかについても調べた結果、膵前駆細胞、あるいはインスリン産生細胞の自己複製がほぼ変わらないことが分かった。このため、これらの化合物は、膵前駆細胞からインスリン陽性 β 細胞への分化を促進する作用を持つものであることが明らかとなった。

考察

低分子化合物を駆使して、分化機構を解明するケミカルバイオロジー研究により、分化機構の解明、さらに効率の良い化学的手法が開拓できる。低分子化合物は高純度の標品が工業的に大量に合成できることから利用しやすいばかりでなく、培地さえ交換すれば速やかに取り除くことができる。今回は 2 つの化合物が相乗作用を持ち、両者を併用することで、ES 細胞から膵 β 細胞への分化誘導を促進することが出来ることを見出した。今後はこのような手法で次々に促進作用を示す化合物を同定することで、成熟度の高い膵 β 細胞を ES 細胞から得ることが出来るだろう。上記の結果は、マウス ES 細胞を用いて研究をすすめてきた。培養条件をヒト ES や iPS 細胞に適応させれば本研究で得られる β 細胞分化に関する知見を応用することができるだろう。そして、ヒト細胞で β 細胞分化が促進されれば新薬開発につながる可能性がある。

学会発表

Shoen Kume “Can we turn ES cells into pancreatic beta cells?” 12 月 5-6 日 11th iCeMS international Symposium 京都

植物表皮細胞の分化における制御機構の研究

富永 るみ・宮崎大学

[目的]

植物の表皮細胞は、その形態の多様さや観察の容易さから細胞分化や細胞形態形成の研究対象として広く用いられてきた。その結果、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基づき厳密に制御されていることが明らかになっている。その一方、それぞれの遺伝子機能がどのように相互作用し、全体の制御機構として働くのかを分子レベルで理解するには、より詳細な分子生物学的な解析が必要と考えられる。そこで本申請研究では、遺伝子発現調節の主役となる転写因子および細胞内シグナル伝達に関する脂質代謝酵素に焦点を当て、それらが構築するシグナルネットワークを解明することにより植物表皮細胞における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に関わる bHLH 型転写因子をコードする *GRABLA3 (GL3)* 遺伝子と配列の似た 1 1 の候補遺伝子について、プロモーターGUS や GFP 融合タンパク質のコンストラクトを作成し、シロイヌナズナの形質転換系に導入した。

根毛やトライコーム形成に影響するトウモロコシの bHLH 型転写因子である *R* 遺伝子を、N 末端側と C 末端側に分けたコンストラクトを作成し、シロイヌナズナの形質転換系に導入した。作出した形質転換体の観察により、転写制御の分子機構の解析を行った。

シロイヌナズナの根毛形成を正に制御する R3 タイプの MYB 遺伝子 *CAPRICE (CPC)* と根毛形成を負に制御する R2R3 タイプの MYB 遺伝子 *WEREWOLF (WER)* のアミノ酸置換により、根毛形成において重要な機能を持つアミノ酸の特定を目指した。

[実験結果]

シロイヌナズナの bHLH 型転写因子のプロモーターGUS および GFP 融合タンパク質による発現解析の結果、4 つの bHLH 遺伝子 (AtbHLH006, AtbHLH013, AtbHLH017, AtbHLH020) が根で発現しており、そのうち 2 つの bHLH 遺伝子 (AtbHLH006, AtbHLH020) が非根毛細胞特異的に発現していることを明らかにした(1)。トウモロコシの *R* 遺伝子の解析の結果、酸性領域を含む N 末端側の配列が根毛やトライコーム分化制御に重要であることを明らかにした。一方、アントシアニン合成の促進には、C 末端側の bHLH 領域を含む *R* の全長が必要であることを示唆するデータを得た (2)。*WER* 遺伝子がシ

ロイヌナズナ *cpc* 突然変異体の根毛の少ない表現型をレスキューしないのに対し、2 アミノ酸を入れ換えた *WER-CPC* キメラ遺伝子は *cpc* 突然変異体をレスキューすることを明らかにした（3）。

[考察]

シロイヌナズナの表皮細胞分化は、*CPC*や*WER*がコードする MYB タンパク質と、*GL3* 遺伝子がコードする bHLH タンパク質等が相互作用し、転写因子複合体を形成することで制御されている。シロイヌナズナの根で特異的に発現する bHLH として 2 つの遺伝子 (*AtbHLH006*, *AtbHLH020*) を特定したが、これらの遺伝子に表皮細胞分化成制御機能は認められなかった。これは、*AtbHLH006* や *AtbHLH020* が、根の表皮細胞において、根毛形成制とは別の機能を獲得したことを示唆している。R を用いた bHLH の解析については、*g13* 突然変異体バックグラウンド等でのさらなる機能解析が必要であると考える。

[成果報告]

1. Rumi Tominaga-Wada, Mineko Iwata, Yuka Nukumizu, Takuji Wada
Analysis of IIId, IIIe and IVa group basic-helix-loop-helix proteins expressed in *Arabidopsis* root epidermis. *Plant Science* 2011(181) 471-478
2. R. Tominaga-Wada, M. Iwata, Y. Nukumizu, R. Sano, T. Wada
A full-length R-like basic-helix-loop-helix transcription factor is required for anthocyanin upregulation whereas the N-terminal region regulates epidermal hair formation. *Plant Science* 2012(183) 115-122
3. R. Tominaga-Wada, Nukumizu, T. Wada
Amino acid substitution converts WEREWOLF function from an activator to a repressor of *Arabidopsis* non-hair cell development
Plant Science 2012(183) 37-42

シロイヌナズナを用いたミラクリンの大量発現

井上裕康・奈良女子大学生活環境学部

[目的]

ミラクリンは、靈長類の味覚において酸味を甘味に変換する味覚修飾活性を有する糖タンパク質であり、西アフリカ原産の果実ミラクルフルーツに含まれる。このミラクリンの生理作用の分子機構を調べることは、ヒトの味覚受容体からのシグナル伝達機構の解明につながると考えられ、非常に興味深い研究対象と考えられる。しかし、これまでにミラクリンの立体構造および味覚受容体との相互作用などに関しては不明な点が多い。それらを解明するためには、純度の高いミラクリンタンパク質標品を安定的に得ることが前提となる。一方、ミラクリンはそのアミノ酸配列から Kunitz 型トリプシンインヒビター(KTI)ファミリーに属するタンパク質と考えられていることから、タンパク質の分子進化という観点からその構造と機能の相関を明らかにすることは意義深い。

そこで本研究においては、モデル植物であるシロイヌナズナにおいてミラクリンを大量発現させる系を構築するとともに、改変ミラクリンや蛍光タンパク質融合ミラクリンを発現させることにより、ミラクリンのタンパク質としての性質や植物組織内の動態を明らかにしようとする。また、形質転換シロイヌナズナから効率的にミラクリンを抽出・精製する方法を検討し、純度の高いミラクリンタンパク質標品を安定的に得ることを目指す。

[実験方法]

ミラクリンの C 末端側に YFP を付加したミラクリン-YFP 融合タンパク質の発現プラスミドを作製した。コントロールとして、シグナル配列を除去したもの、YFP を付加しないものも同時に作製した。これらのプラスミドを用いて、アグロバクテリウムを介した減圧浸潤法により形質転換シロイヌナズナを作成し、根やトライコームに対して共焦点レーザー顕微鏡を用いた蛍光観察を行った。また、ミラクルフルーツの果肉をセルラーゼ処理後、遠心分離し、ウエスタンプロットによりミラクリンの検出を行った。さらに、ミラクリンのトリプシン阻害活性の測定も行った。

[実験結果と考察]

共焦点レーザー顕微鏡を用いた蛍光観察においてミラクリン-YFP は細胞膜と細胞壁の間隙に局在した。しかしシグナル配列を除去した場合、細胞質に局在が変化した。また、ミラクルフルーツにおいては、ミラクリンはセルラーゼ処理後にのみ上清中に

検出された。これらのことから、シグナルペプチドの機能によりミラクリンは細胞外に分泌されることが明らかとなった。さらにミラクリンが pH 依存的に抽出されたことから、細胞膜と細胞壁の間隙の pH 条件がそこへの局在に関係していることが示唆された。一方、多くの KTI とは異なり、ミラクリンはトリプシン阻害活性を持たなかつた。以上より、ミラクリンは、進化の過程で細胞外分泌シグナル配列を保持したが、ダイマー形成による味覚修飾活性を獲得し、トリプシンインヒビター活性を喪失したと考えられる。また、形質転換シロイヌナズナからのミラクリンの抽出・精製において pH 条件の適正化が有効であることが示唆された。

[成果報告]

細胞外分泌シグナル配列を持つ味覚修飾タンパク質ミラクリン

高井綾子、佐藤麻紀、中田理恵子、青山卓史、井上裕康

2011年5月15日 第65回日本栄養・食糧学会大会

お茶の水女子大

味覚修飾タンパク質ミラクリンの細胞内局在検討

高井綾子、佐藤麻紀子、越地聰美、中田理恵子、青山卓史、井上裕康

2011年9月23日 第84回日本生化学会大会

京都国際会館

多架橋型オリゴナフタレン類の合成と機能

倉持 幸司・京都府立大学大学院生命環境科学研究科

【目的】 我々は1,4-位連結オリゴナフタレン類の合成研究および機能化に取り組んでいる。最近はナフタレン環の連結軸を五員環および七員環に組み込む事で、二面角を精密に制御し、そこから見出される新たな機能について研究を行っている。本研究では従来のものとは縮環様式が異なった新規ビナフトフラン類の合成法の開発と、拡張 π 系化合物への展開および機能化を目的として研究を行った。

【背景】 2,3-ジヒドロキシナフタレン (**1**) を酸性条件下加熱攪拌した際に、蛍光を放つ二種類の物質を見出した。X線構造解析および2次元NMRで構造を確認したところ、化合物**1**が脱水縮合した二量体**2**と三量体**3**であった(Figure 1)。これらの化合物は我々が研究を行ってきた扇形オリゴナフトフラン類**A**(Figure 2)と縮環様式が異なる。また**A**はペリ位の水素により、二枚のナフタレン環は約20度の二面角でねじれているのに対し、化合物**2, 3**は完全平面のユニークな構造を持つことが予想された。

【結果と考察】 化合物**2**をシントンとし、ナフトール水酸基のo位での酸化的二量化、続くナフトール水酸基の変換、可溶性側鎖の導入などを行い π 系の広がった化合物**4-6**を合成した。またナフタレン4量体については、分子軌道計算(B3LYP/6-31G(d) level)によりその二面角を計算した(Figure 3)。

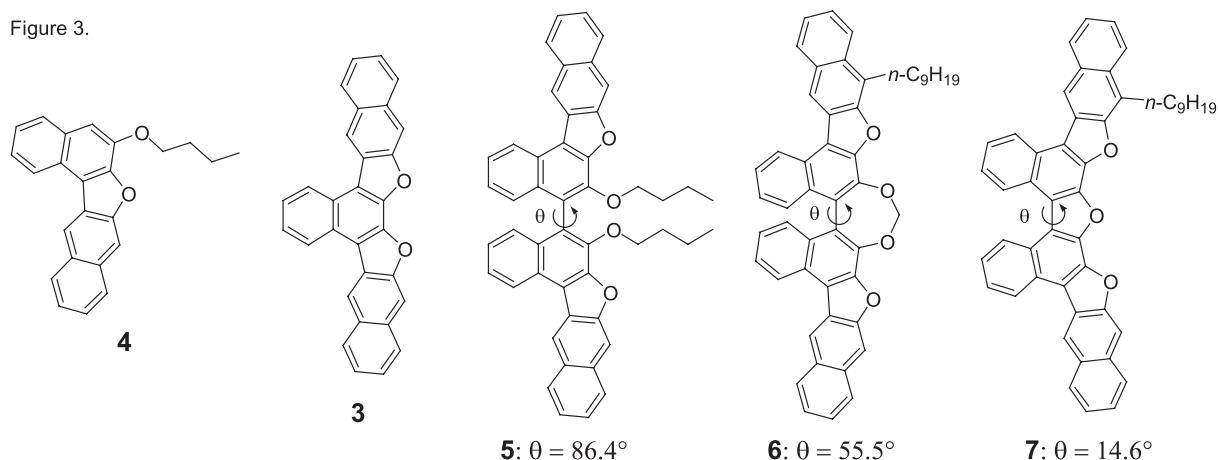
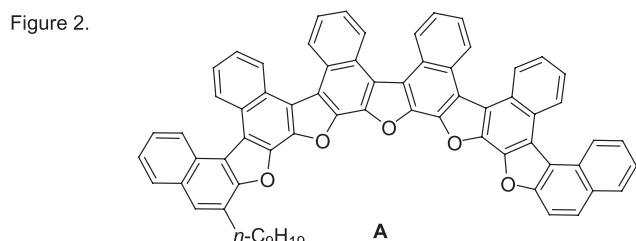
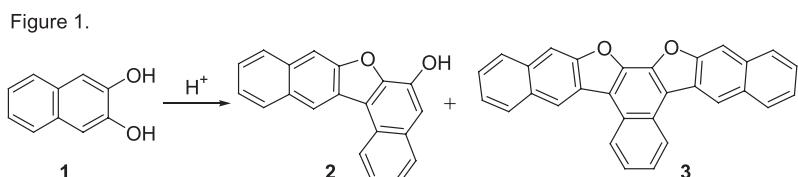


Figure 4

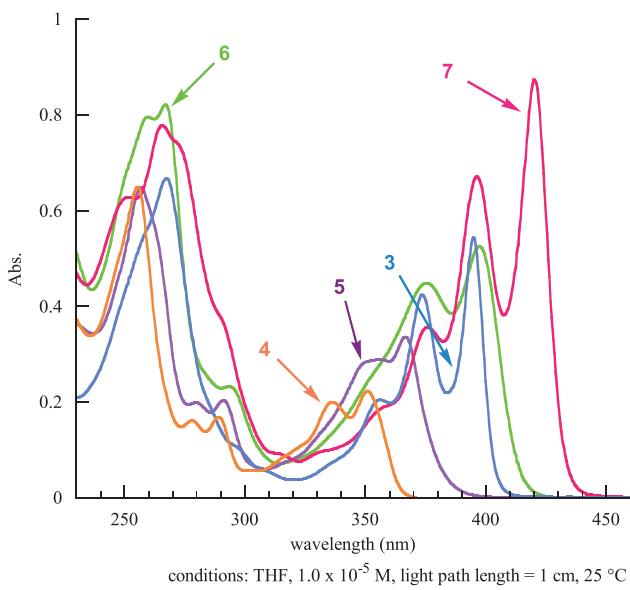
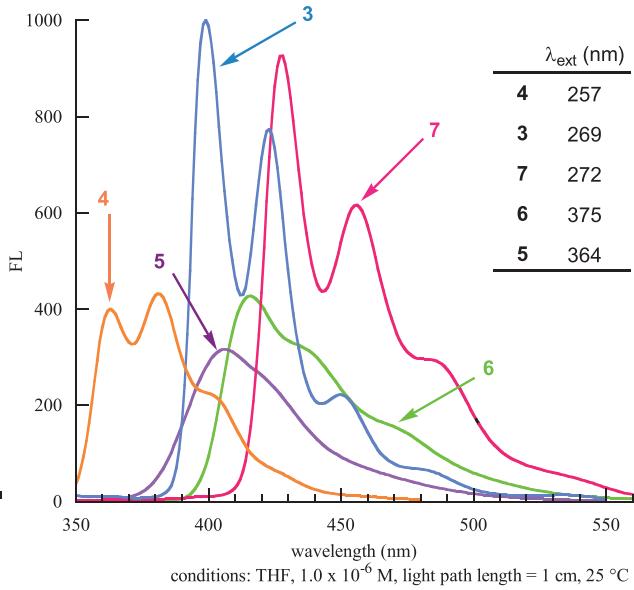


Figure 5



合成した化合物 **3-7** の UV スペクトルと蛍光スペクトルを示す (Figure 4, 5)。UV スペクトルに関して、ナフタレン 2 ユニットからなる **4** の長波長側の最大吸収波長は 351 nm であり、ナフタレン 3 ユニットの **3** は 395 nm、ナフタレン 4 ユニットの **7** は 420 nm であり、ナフタレン環のユニット数が多いほど、長波長側にシフトし強度は大きくなつた。また、同じナフタレン 4 ユニットからなる化合物 **5, 6, 7** を比較すると、最大吸収波長はそれぞれ 366 nm, 397 nm, 420 nm であり、平面性が増すにつれ、長波長側にシフトしつつ強度は大きくなつた。本挙動については、ポリエン類における共役度と吸収波長との関係などを参考にしつつ、分子軌道計算等を用いて更に検討する予定である。また今回合成した化合物の蛍光スペクトルの形状は、対応する UV スペクトルの長波長側の吸収の形状と鏡像の関係になっており、通常の励起一発光の関係が成立している。この中で化合物 **6** の蛍光スペクトルの形状がやや乱れていた。これは可溶化側鎖を導入したことで分子の対象性が崩れ、分子内でエネルギー移動などの過程を含んだためと考察している。また揺らぎの少ない硬直な構造を持つ化合物 **3, 7** のストークスシフト値がそれぞれ、4 nm, 8 nm と極めて小さい値を示した。またそれぞれの蛍光量子収率は **4** (0.63), **3** (0.79), **5** (0.75), **6** (0.70), **7** (0.75) と高い値を示した。また今回合成した化合物群は固体状態で化合物 **4, 5** が青色に、**3, 6** が黄緑に、**7** が黄色に鮮やかに発光することも見出している。

【今後の方針】ナフタレンユニットを連結する軸の二面角に着目し、外部刺激を用いて二面角を制御し、光学応答を変化させる分子システムの構築を目指す。

【成果報告】(1) 第 22 回基礎有機化学討論会 口頭発表 2011/09/22 (2) 第 31 回有機合成若手セミナー ポスター発表 2011/11/16

石炭改質混合物を用いる太陽電池デバイスの新規作成法の探索

山下 誠・中央大学理工学部

人類の抱えるエネルギー問題において、無機太陽電池に比べて製造や軽量化が容易な有機太陽電池にかかる期待は大きいが、光電変換効率という観点から更なる性能向上が求められている。一方で、同様の有機化合物を用いる発光デバイスである有機EL、特に白色発光有機ELは、その形状の自由度や使用電力の小ささから、次世代照明としての役割を担うと期待されており、発光効率や低コスト化に対して広く研究が行われてきている。どちらの有機デバイスにおいてもその効率は使用するπ電子系有機化合物の特性により大きく影響される。そのため、世界中でいろいろなπ電子系化合物が精密に設計・合成され、高純度化することでこれら有機デバイスの性能向上が図られてきた。

一方、19世紀初頭から勃興してきた石油化学により、最近では石炭は既に古い材料と見なされている。現代社会における石炭の最も大きな需要は鉄鋼製造に使用するコークスとしての利用である。コークスは石炭を強熱して軟化点が100~数百°Cの液体成分を取り除くことで高純度炭素として鉄鋼製造に使用される。ここで取り除かれる液体成分が固化したもののは石炭ピッチと呼ばれ、非常に多種多様な縮合多環式芳香族分子の集合体であり、上述した有機デバイスの材料として有望なものが含まれている可能性がある。そこで、石炭ピッチを有機デバイスの材料として使用することで、破格のコストダウンへつなげることができるのでないかという発想へ至った。

今年度初頭に本研究に着手した際は、石炭ピッチを用いた有機太陽電池開発を志向していたが、研究開始後に化学研究所にて村田靖次郎教授および若宮淳志准教授のもとで、石炭ピッチ溶液の光物性測定を行った所、溶液の蛍光スペクトルにおいて比較的長波長側に発光を示したことから、太陽電池よりも有機ELデバイスを作成する方が良いかもしれないとの知見を得て、以下、石炭ピッチの有機ELデバイスとしての応用へ向けた検討結果を記す。

(1) 石炭ピッチのTHF溶液を用いたOLEDデバイス作成と評価

Figure 1. 素子構造

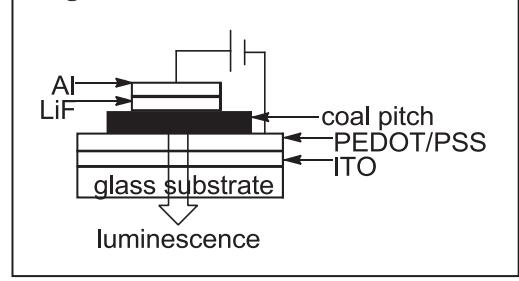
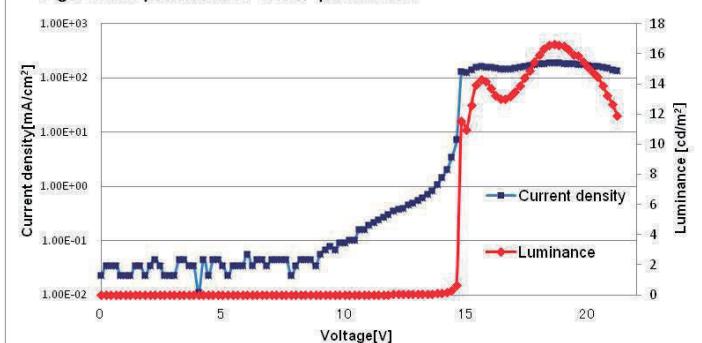


Figure 2. EL performance of THF-pitch device



ガラスに ITO (indium tin oxide)をコートした基盤に対して、PEDOT/PSS をスピンドルコート(2000 rpm, 90 秒)・140 °C にて 10 分間熱処理した後に、石炭ピッチの THF 溶液をスピンドルコート(2000 rpm, 90 秒)にて成膜し、電極を蒸着した後にデバイス性能の評価を行った (Figure 1)。電圧 18.4 V の印加時に輝度 16.65 cd/m² にてオレンジ色の発光を観測した (Figure 2)。

(2) 有機溶媒への溶解度の差による石炭ピッチ成分の発光特性の差

ソックスレー抽出器を用いて石炭ピッチを THF に溶解させ(100 °C/160 h)、残渣をさらにクロロベンゼンで抽出して(160 °C/216 h) 2 種類の溶液を作成し、それぞれの溶液を 410 nm で励起した EL スペクトルを測定したものを(a) THF-Pitch, (b) s-CB-i-THF-pitch として Figure 3 に示す。(a),(b)の二つのスペクトルを比較すると、(a)では、420~500nm 付近に複数のピークを観測したのに対し、(b)では、それらが消失して 550~580 nm 付近に発光がシフトした。これにより、抽出する溶媒を変えることで、異なる発光成分を石炭ピッチから抽出可能であることを明らかにした。

(3) シリカゲルクロマトグラフィーを用いた石炭ピッチの分離による OLED デバイス発光特性のチューニング

石炭ピッチの THF 溶液をシリカゲル分取 TLC プレート(ヘキサン : エーテル=4 : 1)を用いて、Rf 値が 0-0.25, 0.25-0.50, 0.50-0.75, 0.75-1.0 の 4 成分に分離して、XXX により抽出を行った。それぞれの成分を用いて(1)と同様に OLED デバイスを作成、性能の評価を行った。電圧 13.5 V 印加時に、176 cd/m² で緑色発光を観測した。(1)で作成した OLED と比較して、駆動電圧の低下、輝度の大幅向上、発光色の変化を観測した。この結果は、有機化学における一般的な分離手法を用いることで、石炭ピッチの発光特性を制御できるという観点で興味深い。

石炭ピッチを用いて有機 EL デバイスを作成可能であるという本研究成果は、精密有機合成化学によって発光層に適する有機分子を合成するという、これまでに主流のアプローチとは一線を画しており、有機 EL デバイスの低コスト化に大きな貢献ができるであろう。

【発表状況】

「石炭ピッチを発光層に用いた有機 EL 素子の作製及び評価」木村翔・山岡美貴・福田武司・本多善太郎・鎌田憲彦・浅見俊介・山下誠：第 59 回応用物理学関係連合講演会

「石炭ピッチを用いた有機 EL 素子の作成と性能評価」浅見俊介・山下誠・山岡美貴・木村翔・福田武司：日本化学会第 92 春季年会

特願「有機 E L 素子およびその製造方法」山下 誠・福田 武司

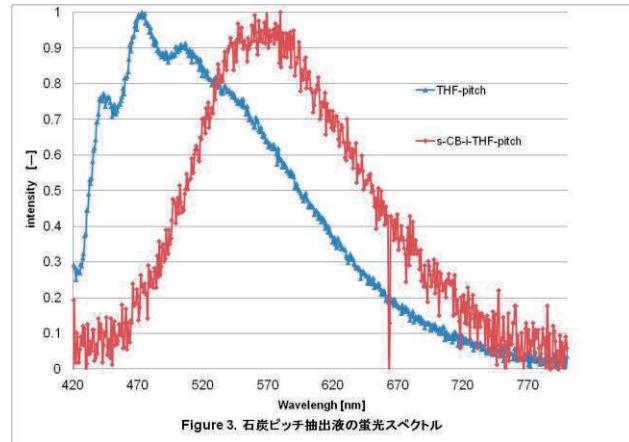


Figure 3. 石炭ピッチ抽出液の蛍光スペクトル

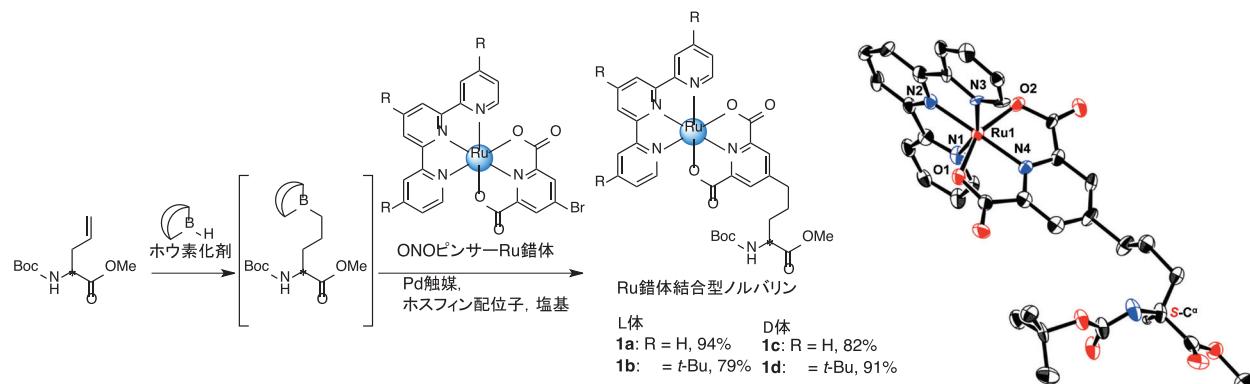
リグニン類の選択的分解のための超分子多金属触媒の開発

渡辺隆司・京都大学生存圈研究所

本提案課題ではフェニルプロパノイド由来の不定形芳香族高分子であるリグニンの触媒的かつ選択的な分解法を開拓し、それによって付加価値の高い芳香族化合物の高効率・高選択的生産を可能とする新しい分子変換技術の確立を目指している。リグニン類は複雑な分子骨格に多様な官能基を有する不定形高分子化合物であるため、錯体触媒をもちいる従前の有機合成手法が有効ではない。筆者らは複数金属中心を持つ新規の多機能触媒の開発がこのような局面に新たな手法を提供すると考え、超分子多金属触媒の開発に着手した。化学研究所の中村・高谷の研究グループは、種々の金属錯体を導入したメタル化アミノ酸、およびそれらの縮合によるポリメタル化ペプチドの開発に成功しており、金属元素の多元相互作用の研究を行っている。これを基盤技術として上記リグニン変換反応の開発に挑む。

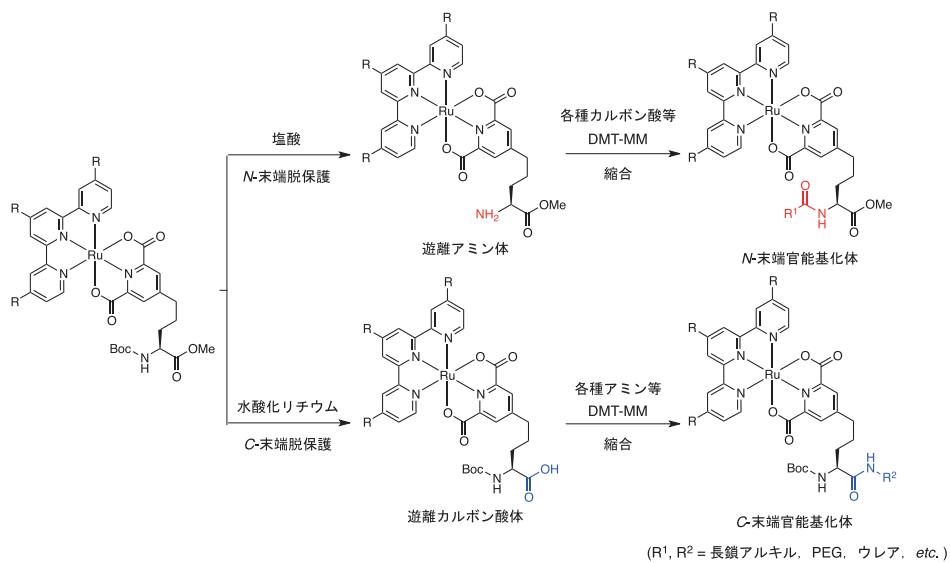
リグニンはフェニルプロパノイドがランダムに重合した不定型な巨大生体高分子であり、芳香族単位を多量に含有するバイオマスである。不定型高分子たるリグニンの直接分解を試みるトップダウン型研究と、リグニンの構成単位をモデル化したダイマー分子やオリゴマー分子を分解するボトムアップ型研究を並行推進することによって、構造や反応性に未知の部分が多いリグニンの触媒的分解反応に関する包括的かつ系統的研究を行うこととした。まずは超分子触媒の合成について述べる。ONOピンサーRu錯体は、優れた触媒能を示すだけではなく、中心金属のRuが二つの3座配位子によって安定化された構造を持つため、酸や塩基、熱条件下でも金属脱離等の分解反応を起こさないという利点がある。そこで、このピンサーRu錯体をアミノ酸へ導入するターゲットとし、アミノ酸とRu錯体との鈴木-宮浦カップリング反応を行なった。その結果、

Scheme 1. ONO ピンサー-Ru 錯体結合型ノルバリンの合成と **1a** の単結晶 X 線構造



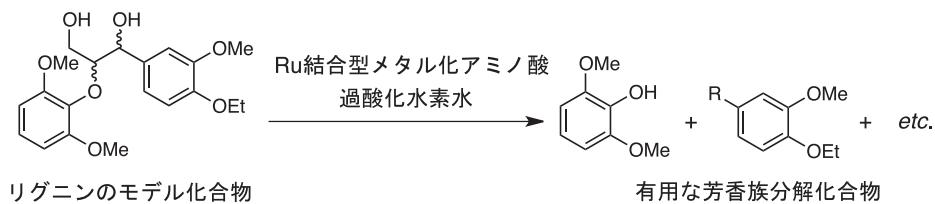
ルテニウムがアミノ酸へ組込まれた ONO ピンサー Ru 錯体結合型メタル化アミノ酸 **1** を高収率で得ることに成功した (Scheme 1). SPring-8において **1a** の微小結晶 X 線結晶構造解析を行なったところ、合成したメタル化アミノ酸 **1a** の分子構造を精密に決定する事に成功した (Scheme 1 中右図). メタル化アミノ酸 **1** の *N*-/*C*-末端は各種官能基変換反応を行なう事が可能であった. メタル化アミノ酸 **1** の *N*-/*C*-末端保護基は酸または塩基性条件において脱保護でき、得られた遊離アミン体もしくは遊離カルボン酸体に対してカルボン酸およびアミンを DMT-MM 縮合剤として縮合反応させたところ、*N*-/*C*-末端に長鎖アルキル基、PEG 基、ウレア基など様々な官能基を導入したメタル化アミノ酸の合成に成功した (Scheme 2).

Scheme 2. *N*-/*C*-末端の脱保護および官能基化反応



さらに、Ru 結合型メタル化アミノ酸 **1a** の酸化触媒活性に関して、過酸化水素を酸化剤とする第一級及び第二級アルコール類の酸化反応について検討を行ったところ、Ru 結合型メタル化アミノ酸 **1a** が酸化反応に対して高い触媒活性を示す事が明らかとなった. 例えば触媒量の **1a** 存在下、ベンズヒドロールと過酸化水素を反応させると、酸化反応が速やかに進行しベンゾフェノンが 72%の収率で得られた. 同条件を用いて木質リグニンのモデル化合物の酸化分解反応を行ったところ優れた触媒活性を示すことが判明した. 現在、酸化分解生成物の同定を行っている (Scheme 3). 本共同研究は、H23 年度に報告者が開始した CREST プロジェクト「電磁波応答性触媒反応を介した植物からのリグニン系機能性ポリマーの創成」の一部として更なる展開、推進を行う.

Scheme 3. 木質リグニンのモデル化合物の酸化分解反応



アルギニンペプチドと生体膜との相互作用ダイナミクス

小林 俊秀・理化学研究所

近年、HIV-1 Tat ペプチドやオリゴアルギニン等のアルギニン残基を豊富に含み細胞膜透過性を有するペプチド（アルギニンペプチド）を細胞内導入キャリアとして用いて、タンパク質や核酸といった生理活性物質を細胞内へ送達する技術が注目を集めている。これまでに膜透過性を有する数多くのアルギニンペプチドが報告され、それらの移行機序の検討および効率的細胞内導入に向けた応用が数多くなされてきた。しかしながら、アルギニンペプチドの膜透過機序には不明の点が多く、これらの解明に基づく一層合理的で効果的な細胞内送達系の樹立が待たれている。共同研究者の二木らはアルギニンペプチドと細胞膜（形質膜）との相互作用により、細胞膜におけるプロテオグリカンやシアル酸のクラスタリングや細胞膜脂質の反転が誘起される可能性を指摘している。これらの現象を詳細に解析することにより、アルギニンペプチドと細胞膜との相互作用様式が明らかとなり、より効率的な細胞内送達系の開発が期待できる。また、類似のアルギニンに富む配列は、ウイルスのコートタンパク質にもしばしば見られ、得られる知見はウイルスの感染機序の解明にも有用である。研究代表者は長年生体膜脂質のダイナミクスの解明に取り組んできており、申請者のもつ知識や実験技法などを二木の系に応用することで、アルギニンペプチドと生体膜との相互作用様式を明らかにすることを目的とした。

12 個のアルギニンを連ねた R12 ペプチドを Alexa488 で蛍光標識し (R12-Alexa488)、その細胞内移行を共焦点顕微鏡により経時的に観察すると、投与後 2~3 分後にペプチドの局所的なサイトゾルへの流入が観察された。また、流入開始とほぼ同時に、細胞表面に粒状の特異構造物が形成されることが微分干渉像により観察された。アルギニンペプチドの直接膜透過様式を明らかとすることをねらい、この粒状構造物形成を詳細に検討した。

まず粒状構造物の形成条件を検討したところ、ペプチドにある程度疎水性を持たせることで粒状構造物形成を伴う直接膜透過をより効率的に促進できることが示唆された。また、粒状構造物形成およびペプチド流入は、マクロピノサイトーシス阻害剤存在下および 4 °C でも阻害されず、膜電位に強く依存することが明らかとなった。さらに、共焦点顕微鏡観察により、通常細胞膜内膜に存在するホスファチジルセリンが粒状構造物外膜にも存在すること、ラフトに多く含まれるスフィンゴミエリンが集積していること、および電子顕微鏡観察により粒状構造物が多重膜構造となっていることが明らかとなった。以上のことから粒状構造物は、膜電位に伴うアルギニンペプチドの細胞への流入とほぼ同時に形成され、膜の反転を含むダイナミックな変化を伴って多重膜構造を形成し、ラフト様の特殊な領域を形成することが示唆された。

次に粒状構造物の膜の流動性に関して検討を行った。膜の流動性を可視化するために、リン脂質の相状態によってその蛍光スペクトルが変化する環境感受性色素 Laurdan を用いた検討の結果、粒状構造物領域は流動性が低い状態になっていることが示唆された。細胞膜において流動性の低い領域として考えられているものとして、脂質ラフトが挙げられる。脂質ラフトにはコレステロールやスフィンゴミエリンが豊富に含まれることが知られている。そこで、粒状構造物形成にスフィンゴミエリンが集積しているかどうかを検討するために、スフィンゴミエリン特異的プローブとして研究代表者らが見いだしたライセニン[1]を用いて免疫染色を行った。脂質ラフト構造が粒状構造物形成に関与するかどうか検討するために、コレステロールを除去して脂質ラフト構造を破壊した場合についてもあわせて検討した。

R12-Alexa488 を投与後、細胞を固定し、ライセニンを用いてスフィンゴミエリンの局在を観察したところ、スフィンゴミエリンが粒状構造物に集積していることが分かった。しかし、4 °C において R12-Alexa488 を投与した時の粒状構造物には、スフィンゴミエリンの集積は見られなかった。コレステロールを除去するためにメチル-β-シクロデキストリン ($M\beta CD$) で処理した細胞においても、粒状構造物は形成され、スフィンゴミエリンの集積が観察された。さらに、 $M\beta CD$ 以外でもコレステロール除去の影響を検討するために filipin を用い、filipin で処理した細胞においても同様に、R12-Alexa488 の流入および粒状構造物形成が起こることを確かめた。

以上の結果から、粒状構造物が形成されるとき、37 °C においてはスフィンゴミエリンが集積し、ラフト様の領域が形成され、流動性が低くなることが示唆された。しかし、4 °C においては粒状構造物にスフィンゴミエリンの集積が見られなかったこと、およびコレステロールを除去して脂質ラフトを破壊しても粒状構造物形成が起きたことは、粒状構造物形成に脂質ラフトは必須ではないことを示している。さらに、37 °C と 4 °C での粒状構造物の膜組成は異なると考えられ、両者の形成機序の違いを明らかにするためにはさらなる検討が必要であるが、おそらく温度による膜流動性の違いから生じるものであると推察される。つまり、粒状構造物形成自体にスフィンゴミエリンは必須ではないが、37 °C では粒状構造物形成後に何らかの機序によりスフィンゴミエリンがそこに集積することで、結果として流動性が低い領域を形成することが考えられた。リポソームを用いた実験において、流動性の低い領域が形成されると物質が透過しやすくなるという報告もあることから、スフィンゴミエリンが集積することでアルギニンペプチドの流入がより促進される可能性も考えられる。

[1] Yamaji, A., Sekizawa, Y., Emoto, K., Sakuraba, H., Inoue, K., Kobayashi, H., and Umeda, M. (1998). Lysenin, a novel sphingomyelin-specific binding protein. J. Biol. Chem. 273, 5300-5306.

STM 探針による π 共役系高分子の操作

高城大輔・大阪大学大学院理学研究科構造熱科学研究センター

目的

本研究課題では、基板上にあらかじめ、緩衝層として鎖状低分子 *n*-tetratriacontane (*n*-TC; 図 1) の分子層を形成し、その上に合成した π 共役系高分子 poly(3-hexylthiophene) (P3HT; 図 2) を吸着させる。これにより、P3HT ワイヤーに適度な吸着安定性を与えた上で、走査トンネル顕微鏡 (STM) 探針を用いた伸張及び方位の制御を試みる。この方法によれば、段階的に緩衝層を形成し高分子ワイヤーを吸着させるため、単分子デバイス集積回路の実現に向けた配線技術としての高分子ワイヤーの操作を着実に行うことができると期待される。

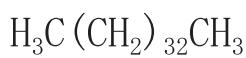


図 1 Molecular formula of *n*-TC.

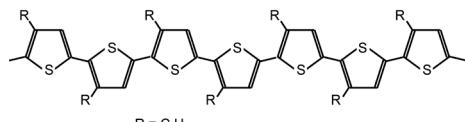


図 2 Molecular structure of P3HT.

実験方法

溶媒にクロロホルムを用いた P3HT と *n*-TC 混合溶液 (濃度 $2.5 \mu\text{g mL}^{-1}$) 数 μL をグラファイト基板(001)表面上にキャストした。その構造を大気中 STM により観察し、図 3 のように STM チップのスキャンにより P3HT の吸着位置を制御した。

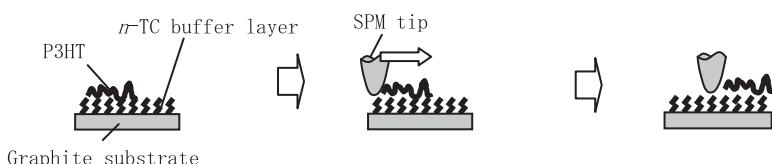


図 3 Scheme of manipulation of the P3HT on the *n*-TC buffer

layer.

実験結果および考察

図 4 に、混合溶液をグラファイト基板上に滴下して得られた、*n*-TC 層 (dark contrast) 上に形成した P3HT 膜 (bright contrast) の典型的な STM 像を示した。*n*-TC 分子は、グラファイト基板上で 4.6 nm 幅のカラム構造を形成することがすでに知られている。本実験でも、図 4 の黒い矢印で示したように、このカラム構造が観察された。また、*n*-TC 緩衝層により、単一 P3HT ワイヤーは安定化され、STM チップのスキャンにより駆動される P3HT ワイヤーのしなやかな動きをとらえることに成功した (図 5)。さらに、図 6(a) (b) に示したように、同じ領域を 25 回スキャンすることにより、中央に横たわっていた P3HT を左右に移動させることができた。その結果、(a) (b) の領域を中央に含む広域像 (c) では、P3HT 膜内に 25 回のスキャンによって生じたホールが観察された。このことは、緩衝層を用いることで、P3HT ワイヤーのナノレベルでの位置制御が STM チッ

プにより可能であることを示し、この方法を用いた単分子デバイス集積回路構築への応用が期待される。

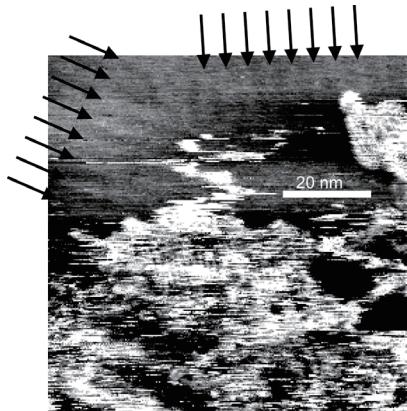


図4 A typical STM image of the P3HT film (bright contrast) on the *n*-TC layers (dark contrast). The *n*-TC columns (~ 4.6 nm width) are indicated by the arrows. $I_{set} = 10$ pA, $V_{bias} = -800$ mV.

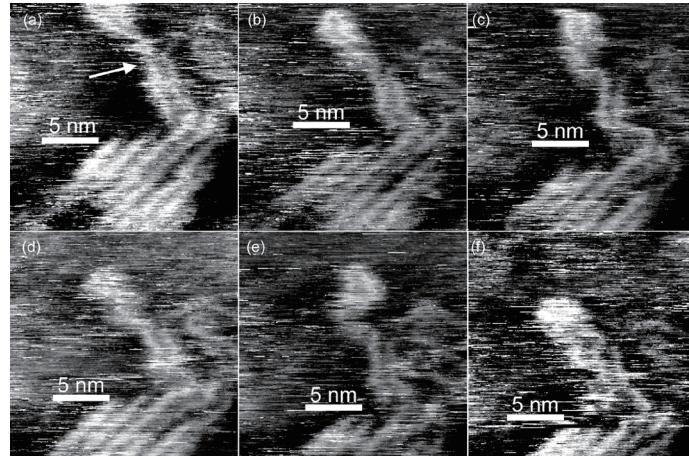


図5 (a-f) Successive STM images showing a motion of a single PHT molecule (suggested by a white arrow) on the *n*-TC layer. The P3HT molecules forming the regular alignment are stable in the bottom parts of the images. $I_{set} = 10$ pA, $V_{bias} = -800$ mV.

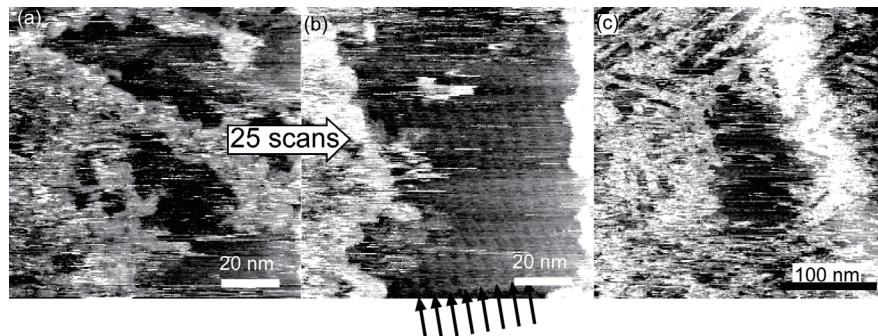


図6 (a) The STM image of the P3HT disordered domain on the *n*-TC layer extending across the scanned area. (b) After the horizontal 25 scans, the P3HT molecules were swept with the STM tip so that the underlying *n*-TC columns (indicated by the arrows) appeared. (c) The image including the swept area (a) and (b) in the center. The cavity in the P3HT films was formed by a lateral “pushing” action of an STM tip. $I_{set} = 10$ pA, $V_{bias} = -800$ mV.

成果報告（論文、学会発表等）

1. 「走査型プローブ顕微鏡を用いた導電性高分子の構造制御」

高城大輔; 第56回高分子夏季大学、福井、2011年7月13日

- “Modification of regioregular poly(3-hexylthiophene) films by a scanning tunneling microscope tip” D. Takajo, A. Inaba, H. Kurata; 2nd Nanotoday Conference, Hawaii, USA, December 11-15 (2011).

ナノ電子分光法によるプラズマ診断用第一ミラー材の光学特性劣化機構の研究

宮本光貴・島根大学総合理工学部

【緒言】核融合プラズマ診断用第一ミラー材は、重水素やヘリウムプラズマに直接曝されることから、その光学特性が劣化し、プラズマ診断に支障をきたすことが懸念されている。そこで、本申請者たちは、耐照射特性の優れた耐熱金属ミラー材の開発に資する目的で、反射率その場測定、電子顕微鏡による組織観察、分光エリプソメトリー法などの手法を用いて光学特性劣化機構の研究を進めてきた。本研究は、このような研究に加えて、電子分光の立場から劣化機構を明らかにすることを目指す。

これまでの共同研究で、強照射した Mo 試料の EELS スペクトルの測定を行い、損失関数から誘電率や反射率を求めたところ、高密度のバブルの存在によって反射率が低下することが明らかになった^{1)、2)}。しかし、強照射した試料では、SEM 観察からも表面の凹凸などの損傷が見られることから、光学特性の劣化が表面形状の変化に起因するものか、内部の電子構造などの変化によるものか詳細に検討する必要がある。

そこで、本研究では、表面形状の変化が無い極少数のバブルを含んだ Mo 試料について、ナノ領域の超精密な EELS 電子分光測定を行い、光学特性の変化を測定した。

【実験方法】試料は、ニラコ社製 99.95% 多結晶 Mo で、予備焼鈍の後、電子顕微鏡観察用に電解研磨した。イオン加速器付き電子顕微鏡内で、5 keV He⁺イオンを 1000°C付近で 1×10^{20} ions/m² 程度照射し、直径 6nm 程度のバブルを少数導入した。その後短時間のイオン研磨を行い、京都大学での EELS 測定用試料とした。一方、島根大学においては、He⁺イオンを照射した試料の電子顕微鏡観察、分光エリプソメトリーやフォトスペクトロメターによる光学定数の測定を行い、EELS 測定の結果と比較検討した。

【結果と考察】図 1 は、四角で囲った約 1nm 領域を走査しながら EELS スペクトルの測定を行い、その結果を Kramers-Kronig 解析することによって得られた、バブル（直径約

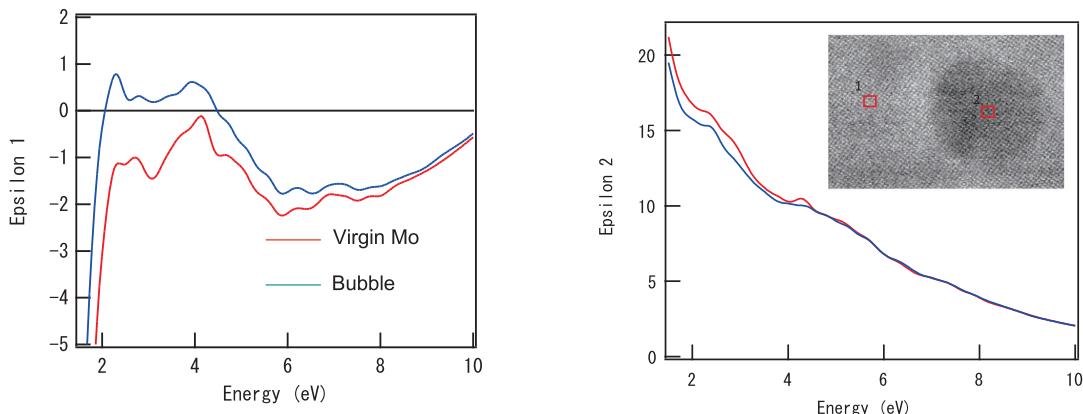


図 1 バブル領域及び結晶領域から求めた誘電関数

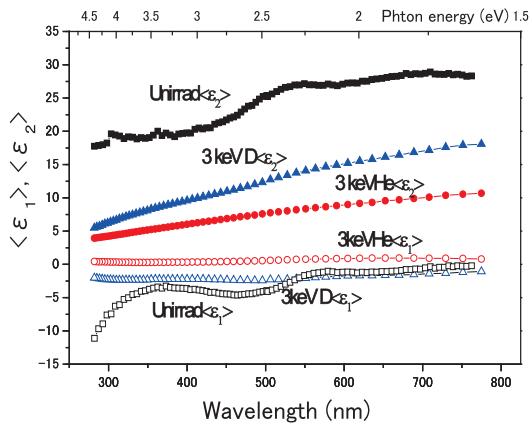


図 2

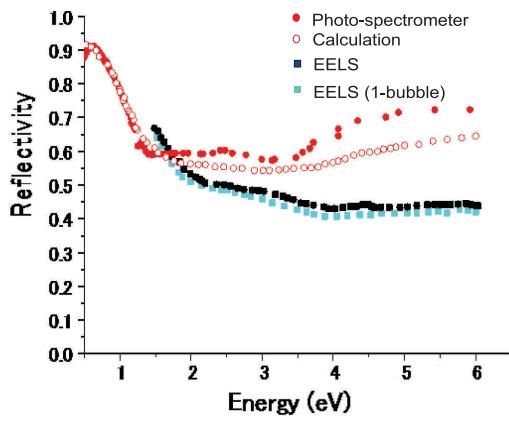


図 3

6. 6nm) 領域と結晶領域の低エネルギー部分の複素誘電率を示す。2eV 以下の領域は、バンド内遷移、2~4eV の領域ではバンド間遷移の影響が考えられる。結晶領域の実部 ϵ_1 は、全体的に負であったものが、バブル部分では、2~4eV にかけて若干正に転じていることが特徴的である。虚部 ϵ_2 は、大きい値を持ち大局的な誘電関数を支配していると考えられるが、一個のバブルの存在によって全体的に値が減少することが分かる。比較の為に、分光エリプソメトリーから得られた実効的な（光学モデル計算をしない）誘電率を図 2 に示す。未照射 Mo の $\langle \epsilon_1 \rangle$ は、図 1 に示した結果と ~2eV 以下の範囲を除いて良く一致している。この差異は、使用したエリプソメーターの測定可能な低エネルギー端に近いことが原因かもしれない。照射（この場合は、 $\sim 10^{23} \text{ ions/m}^2$ の強照射、D よりも He の方がバブル密度が高い）によって、 $\langle \epsilon_1 \rangle$ は負から正に転じること、 $\langle \epsilon_2 \rangle$ の値がバブルを多く含むほど減少する傾向は良く一致している。 $\langle \epsilon_2 \rangle$ の値が単調なエネルギー依存を示すのは、強照射によってバンド構造がより乱れたことを示唆しているものと思われる。

図 3 は、フォトスペクトロメーターによる実測、EELS、第 1 原理バンド構造計算 (Wien 2K コードを使用) から得られた未照射 Mo の反射率及び、1 個のバブルを含む領域の EELS スペクトルから見積もられた反射率を比較して示す。未照射 Mo の反射率のエネルギー依存の全体的な傾向は良く一致しているが、EELS では 4~6eV の範囲で若干低めに現れた。にもかかわらず特筆すべき成果は、EELS スペクトルの測定によって一個のバブルを含むことで反射率が低下することが明らかになったことである。

以上の結果は、金属層 Mo 中にバブルを含むことで絶縁体的になったことが主たる反射率劣化の要因であることを示している。

本研究は、京都大学化学研究所倉田博基准教授との共同研究によって行われた。

- 1) 平成 18 年度 京大ナノ支援実績報告書 H18-041、小野興太郎、宮本光貴、倉田博基
- 2) Effects of helium irradiation on degradation of optical properties of single and polycrystalline Mo mirrors for plasma diagnostics, K. Ono, M. Miyamoto, T. Nakano, H. Kurata, Y. Hiraoka, Phys. Scr. T138(2009)014065

窒化炭素の NMR 分析 NMR Study of Carbon Nitride

財部健一・岡山理科大学

目的 炭素と窒素からなる窒化炭素は組成比と結晶構造が変化に富んでおり、興味深い物性が期待されているものも少なくない。例えば、実験的な報告例はないが、 $\beta-C_3N_4$ や $c-C_3N_4$ はダイヤモンドかそれを上まわる体積弾性率が理論的に予測されている(A.Y. Liu and M. L. Cohen, *Science*, 245, 841 (1989))。また、層状の $g-C_3N_4$ は、光による水分解能が報告され、興味がもたれている。本施設・機器利用型共同研究では、我々がプラズマを用いて合成しているアモルファス状の層状窒化炭素に対し、固体 NMR 測定により構造解析を行い、その構造に関する理解を深めることを目的とした。具体的には、最近、層状窒化炭素の層モデルとして triazine 単位からなるもの（図 1）と heptazine 単位からなるモデル（図 2）が提唱されており、本試料がそれらの何れかであるか、あるいは何れでもないのかを明らかにすることを目指した。

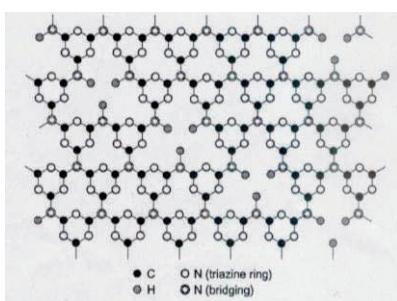


図 1. triazine 単位からなる $g-C_3N_4$ モデル。
C サイトは、最近接のみ考えると N 3 配位の 1 種類だが、第 2 近接まで考えると NC と NH の 2 種類となる。N サイトは C 3 配位、C 2 配位、C 2 H 1 配位の 3 種類がある。H がないとき、N の 2 配位と 3 配位のサイト数の比は、3 : 1。
D. Foy et al., *J. Solid State Chem.*, 182 165 (2009).

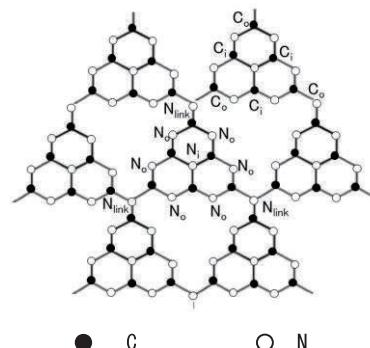


図 2. heptazine 単位からなる $g-C_3N_4$ モデル。
C サイトは、いずれも 3 配位の C_i と C_o の 2 種類。N サイトは、3 配位の N_i と N_{link} 、2 配位の N_o の 3 種類。2 配位と 3 配位のサイト数の比は、3 : 1。

M. J. Bojdys et al., *Chem. Eur. J.* 14, 8177 (2008).

実験方法

用いた試料は次の通りである。試料合成は炭素と窒素プラズマを反応させて行った (Tabuchi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 461596 (2007))。試料形状は微粒子の集合体である。この試料と、この試料を熱処理したもの（窒素雰囲気中で温度を $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. で上昇し、 $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 5h 一定にし、 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. で下降）とに対して測定を行った。熱処理した試料の原子組成比（ $950\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ の炉内で燃焼分解させ定量分析により決定した）は、 $C_3N_{4.1}H_{2}O_{0.4}$ となった。また、XPS 測定の N の 1S の測定により、2 配位と 3 配位の N の比は、ほぼ 3 : 1 であることが明らかとなっている。また、FTIR 測定により NH_2 、 OH に起因する吸収を確認している。

今回、この試料にて、京都大学化学研究所の Bruker 社 AVANCE III 分光計を用い、18.8 T の静磁場下で固体高分解能 NMR 測定を行った。

実験結果と考察

熱処理した試料の ^{13}C NMR 測定は、繰り返し時間を T_1 に対し十分長い時間 (2000 s) に設定し、MAS 15kHz、hpdec (high power decoupling) の条件下で行なった。その結果、ほぼ同じ強度の 2 本の共鳴線を 164 ppm と 157 ppm に観測した。g-C₃N₄ の triazine モデル (図 1) では、この 2 本の共鳴線が同じ強度であることを説明できない。また、 ^{15}N NMR の測定をコンタクトタイム 6 msec で CP(cross polarization)/MAS 15 kHz 下で行ったところ、図 2 の N_i 、 N_o 、 N_{link} に対応すると考えられる 3 本の共鳴線が観測できた (図 3)。

N_i と N_o の信号強度が小さいのは、H から離れているので cp 効率が悪いためである。 ^{13}C と ^{15}N の NMR Chemical Shift の計算 (J. Sehnert et al., J. Phys. Chem. B. 111, 10671(2007)) から、heptazine モデルに対する計算値が、我々の実験結果とよく一致していることが明らかとなった。これらの結果は、この試料が heptazine モデルで説明できることを支持している。

図 3 は、 NH_2 からの信号が熱処理により大きく減少することを示している。 NH_2 信号は、試料中に含まれる NH_2 基を有するメラミン ($\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$) 等の不純物、図 3 のモデル図に示す外側の一部の N_{link} の H が結合していることに由来すると考えられる。この N_{link} が 2 つの H と結合し NH_2 基を作ると、heptazine の結合はそこで切れる。熱処理による NH_2 信号の減少は、不純物の減少の他に、 N_{link} に結合している H の減少による heptazine の結合が広がることが予想できる。図 3 では、熱処理により ^{15}N の信号が低磁場側にシフトすることも分かる。 ^{15}N の NMR Chemical Shift は、Sehnert 等の計算によれば、H と結合していない場合の方が低磁場側にシフトする。以上の結果は、熱処理条件の最適化により heptazine の結合が広がった g-C₃N₄ を合成できる可能性を示している。

^{15}N の測定に関し、これまでには、天然存在比がごく僅かなため信号を得ることが困難であったが、18.8 T の強磁場下で固体高分解能 NMR 測定により、上記の通り、十分な信号強度を得ることができたことは、本施設・機器利用型共同利用・共同研究の大きな成果である。

本年度の研究より、本試料が heptazine モデルで説明できることが明らかとなったが、来年度は、さらに純粋な試料の作製も試み、プラズマ合成したアモルファス状層状窒化炭素の構造に関する、さらなる理解を得たいと考えている。また、本試料において、 H_2O の脱離が明らかとなっている。 H_2O の脱離が及ぼす層構造への影響を NMR にて評価したい。その目的のため、 ^{13}C NMR の CP/MAS、DD/MAS 測定に加え、また、可能であれば、 ^1H の温度変化や CRAMPS 測定、そして、 ^{15}N を enrich した試料の合成を工夫し高分解能 ^{15}N NMR 測定を行い、二次元 ^{13}C - ^{15}N HETCOR 実験なども展開することにより、さらに詳細な構造や物性を解明していきたい。

成果報告 (論文、学会発表等) 本年度の共同研究成果を次の様に公表予定である。

2012 年春季 第 59 回 応用物理学関係連合講演会 (ポスター発表) (平成 24 年 3 月 17 日)

「窒化炭素の固体高分解能 NMR」

岡山理科大学¹, 京都大学化学研究所², 近畿大学³
河村幸代¹, 福地将志², 松井英雄³, 梶弘典², 財部健一¹
論文作成予定
“High-Resolution Solid-State NMR Approach for Nano Carbon Nitride”
Okayama Univ. of Science¹, Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.², Kinki Univ.³
Yukiyo Kawamura¹, Masashi Fukuchi², Hideo Matsui³, Hironori Kaji², Kenichi Takarabe¹

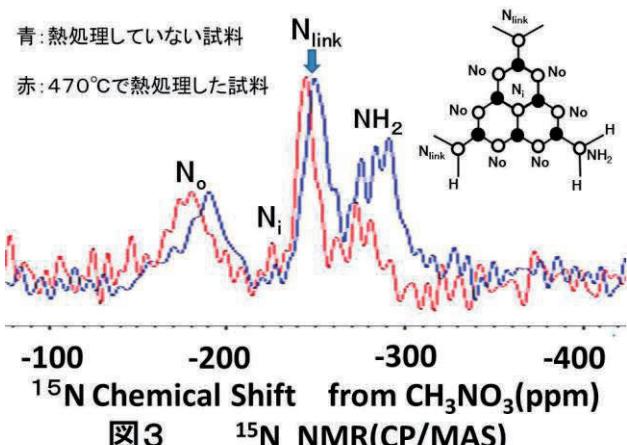


図 3 ^{15}N NMR (CP/MAS)

固体 NMR による有機 EL 材料の配向解析

九州大学・最先端有機光エレクトロニクス研究センター 安達千波矢

【本研究の背景と目的】 過去約 60 年に及ぶ有機半導体の研究は、近年、電界発光 (EL) 素子の商品化をはじめ結実の兆しが見えつつある。無機固体と比較した場合、分子集合体の特徴は、構成単位が分子であることであり、この特徴を最大限に生かすことが、今後のさらなる有機 EL 素子研究の加速に不可欠となる。この観点から我々のグループでは、分子がもつ電気的・分光学的異方性を有機 EL における素子特性の向上に応用するための研究を進めている。特に注力している課題が、分子配向の制御である。今回我々は、蒸着速度の上昇に伴い電子移動度が向上する材料 POPy_2 (図 1) に着目した。キャリア移動度は、分子の電子構造と凝集状態を反映するため、 POPy_2 分子は配向と蒸着速度に相関をもつ可能性がある。固体 NMR は、特定の結合の方位分布調査に有用であるため、本研究では、化学研究所梶研究室の保有する固体 NMR 測定装置と既存の分光学的手法を組み合わせて、 POPy_2 の分子配向を詳しく調査する研究を行った。

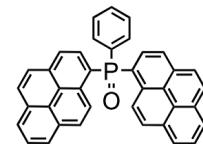


図 1 POPy_2 の分子構造。

【実験方法】 POPy_2 を石英基板上に 0.1, 1.0, 4.0 nm/s の三種の速度で蒸着し、固体 NMR による ^{31}P 化学シフト異方性の測定を行うことで P=O 方向の基板に対する配向を調べた。 POPy_2 を上記三種の速度で 200 nm 蒸着した基板(19.4 mm × 4 mm, 厚さ 30 μm)を 144 枚(POPy_2 : 約 1.8 mg) 基板ごと NMR コイルに挿入し、試料回転を行わず、静磁場 \mathbf{B}_0 に対して基板を垂直に配置した状態で測定した。また、 π 共役系の配向を調べるために、上記三種の速度で 50 nm 蒸着した薄膜の分光エリプソメトリーの測定を行い、得られた結果について 1 軸配向を仮定して解析を行った。

【実験結果・考察】 ^{31}P NMR 測定の結果から、蒸着速度 0.1 nm/s の素子においてすでに分子が配向しており、P=O が基板に対して垂直になっていることが明らかとなつた。さらに、蒸着速度が 1.0、4.0 nm/s と上昇することにより、配向性が向上することを見出した。

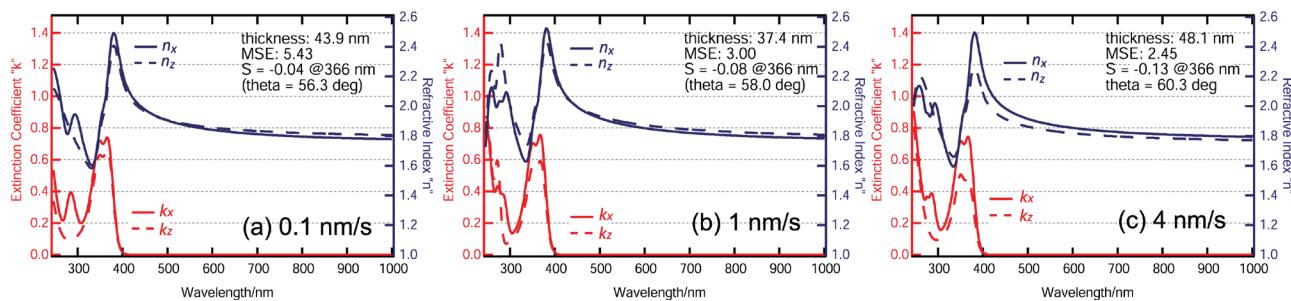


図 2 (a) 0.1 nm/s, (b) 1 nm/s, 4 nm/s で製膜した POPy_2 薄膜における消衰係数と屈折率のスペクトル。

図 2 に分光エリプソメトリー解析結果 (屈折率 n と消衰係数 K) を示す。ここに、下

付きの x と z は、それぞれ基板に対して平行および垂直方向を表す。図 2 に示すように、すべての蒸着速度で製膜した POPy_2 薄膜は光学異方性を示し、蒸着速度の上昇に伴ってその異方性が増大することが明らかになった。これらの光学異方性は $\pi-\pi^*$ 遷移の遷移双極子の配向を反映する。そこで、分子配向を定量的に評価するために、関係式 $\theta = \cos^{-1}[2/3(k_z - k_x)/(k_z + 2k_x) + 1/2]^{1/2}$ を用いて、 k_z および k_x の値から分子配向角 θ を計算した。ここに、 θ は基板法線と $\pi-\pi^*$ 遷移の遷移双極子がなす平均の角度である。この計算から、0.1, 1.0, 4.0 nm/s の蒸着速度で製膜した薄膜における θ の値は、それぞれ 56.3° , 58.0° , 60.3° となり、蒸着速度を上げることで π 共役系は基板に対して水平に配向することが分かった。

蒸着速度の上昇に伴い、配向性が向上することは、 ^{31}P NMR の結果と一致するが、 ^{31}P NMR の結果が、0.1 nm/s の製膜速度の薄膜における $\text{P}=\text{O}$ 結合の異方的な配向性を示唆したのに対して、 π 共役系の配向は、角度にして $\theta \sim 56^\circ$ 程度であり、等方的な配向状態に対応する特異的な角度（マジックアングル、 $\theta \sim 55^\circ$ ）とほぼ等しい。これは、 $\text{P}=\text{O}$ 結合と π 共役系の配向性が薄膜内で異なることを示唆する。 $\text{P}-\text{C}$ 結合は、比較的柔軟であるため、薄膜中におけるピレン骨格の配向性が、 $\text{P}=\text{O}$ 結合の配向性と必ずしも一致する必要はない。この結果から、遅い蒸着速度でも $\text{P}=\text{O}$ 結合は十分に基板に対して垂直に配向するが、 π 共役系の配向はほぼランダムであり、蒸着速度の上昇に伴い $\text{P}=\text{O}$ 結合と π 共役系の配向性が相関をもって向上することが明らかになった（図 3）。

以上の結果から、蒸着速度の上昇に伴う電荷輸送性の向上は、分子の配向状態の変化によるものであると考えられる。また、 POPy_2 は、電荷輸送特性の向上と素子作製の生産性（蒸着速度）の向上が双反しないという、実用上、重要な知見が得られた。今後は、IR エリプソメトリーを用いることにより、 $\text{P}=\text{O}$ 以外の結合における配向状態を調査し、分子配向を決定する支配因子の抽出を進める。さらに、分子配向と凝集状態の関係およびそれらがキャリア輸送特性に与える影響について計算化学的手法を用いて考察し、配向性を有する有機 EL 材料の分子設計指針の確立を目指す。

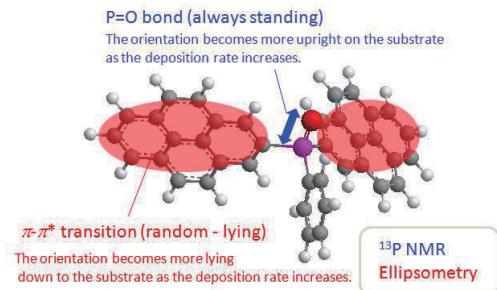


図 3 POPy_2 の分子配向のモデル。

【成果報告】

- [依頼講演] 梶 弘典¹, 福島 達也¹, 福地 将志¹, 安達 千波矢² (京大化研¹, 九大 OPERA²) “有機 EL 素子特性の作製条件依存性—その起源を探る”, 2011 年秋季 第 72 回応用物理学会学術講演会 (山形大学, 2011/8/29-2011/9/2).
- [依頼講演] 梶 弘典¹, 福島 達也¹, 福地 将志¹, 小簗 剛², 安達 千波矢² (京大化研¹, 九大 OPERA²) “有機 EL における非晶凝集状態とデバイス特性”, 日本化学会第 92 春季年会(2012) (慶應義塾大学, 2012/3/25-28).

固体 NMR による有機低分子の発光特性 - 構造特性相関の解明

徳留 靖明・大阪府立大学大学院工学研究科

【目的】

発光性有機分子である tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum(III) (Alq_3)は、有機 EL の発光材料および電子輸送材料として広く用いられている。 Alq_3 には発光波長・量子収率の異なる 2 種類の異性体構造が知られており、特に、高い量子収率・青色発光を示す facial 型 Alq_3 の合成および解析は大きな注目を集めてきた^[1,2]。一方で、 Alq_3 を希薄濃度で分散させた固体膜を作製すると、 Alq_3 由来の蛍光は分子の分散濃度の低下に伴い黄緑色から青色へと変化することが報告されている^[3-5]。この蛍光波長変化の起源としては、1) 分散濃度に伴う異性体構造の変化 (meridional 体から facial 体への変化)、2) 分散濃度に伴う分子間相互作用の消失、が提唱されている。しかしながら、これまでの研究は、発光波長の変化を観測したのみであり、上記の異性体状態や分子間相互作用を実験的に調べ、蛍光波長変化の起源を明らかにした報告は皆無である。

上記蛍光波長変化の起源を解明することは、 Alq_3 分子に関する基礎科学的な知見を得るのみならず、固体膜中を反応場とした新規青色蛍光体分子の創製に繋がると期待される。そこで、本申請では固体 NMR 法を用いて、発光波長変化の起源を解明することを目的とした。

【実験方法】

エタノール、0.1 M HNO_3 、テトラメトキシシラン(TMOS)を氷冷下混合し、 $\alpha\text{-Alq}_3$ を溶解させたクロロホルムを添加した。攪拌後、シャーレに移し 150 °C で減圧乾燥することで粉体試料を得た。得られた試料に対して、蛍光測定（分光器：PMA-11, Hamamatsu Photonics）をおこない Alq_3 分散濃度に伴う蛍光波長の変化を調べた。測定は室温で行ない、励起光源には $\lambda = 325 \text{ nm}$ の He-Cd レーザーを用いた (IK5651R-G, KIMMON koha Co. Ltd.)。また、多目的高磁場 NMR (分光計: Bruker AVANCEIII 800、プローブ: Bruker 4.0 mm ϕ 二重共鳴 MAS プローブ、MAS: 15 kHz) を用いて ^{27}Al MAS NMR および ^{13}C MAS NMR 測定をおこない、シリカ中の Alq_3 分子の構造を解析した。

【実験結果と考察】

種々の濃度で Alq_3 を含有した試料の蛍光スペクトルを Fig.1 に示す。添加する Alq_3 分子濃度の低下に伴い、蛍光波長は短波長シフトした。meridional 型 Alq_3 分子により構成される $\alpha\text{-Alq}_3$ は 508 nm に蛍光ピークを有する一方で、 $\text{Alq}_3/(\text{Alq}_3+\text{TEOS}) = 0.001$ の濃度で Alq_3 を含有する試料は 459 nm に蛍光ピークを示した。また、紫外可視吸光度測定より、吸収端波長は Alq_3 分散濃度の低下に伴い短波長シフトすることが明らかになった。これら Alq_3 含有試料の蛍光波長は、シリカマトリクス自身の蛍光波長 (410 nm) とは異なっている。また、系から Al を取り除き、TMOS と 8-キノリノールから

$q_3/(q_3+TEOS) = 0.001$ の組成で作製した試料は、シリカマトリクス以外に帰属される蛍光を示さなかつた。上記のことから、Alq₃含有試料の示す蛍光および蛍光波長変化は、添加 Alq₃ 分子の構造変化もしくは分散状態変化に由来するものであると考えられる。

試料に対する ²⁷Al MAS NMR 測定の結果を Fig. 2 に示す。Alq₃ 分子中の Al は 6 配位環境である一方で、作製した試料中の Al は 4 配位環境であった。これは、短波長シフトの起源として提唱されてきた、1) マトリクス中における meridional 型 Alq₃ 分子の facial 型への異性化反応、2) 分子間相互作用の分散濃度に伴う変化、の両者を明確に否定するものである。次に、¹³C MAS NMR 測定の結果を Fig. 3 に示す。得られた試料は Alq₃ に由来する ¹³C 化学シフトとは異なる位置にシグナルを示した。以上より、Alq₃ 分子濃度の減少に伴う蛍光の短波長シフトは 4 配位の Al を含む化合物形成に由来すると結論付けられる。GIAO 法を用いた ¹³C NMR 化学シフト計算結果および HOMO-LUMO ギャップ計算結果より、一部の配位子が脱離した Al 錯体の形成が示唆されており、今後、さらなる解析により形成される分子の同定を目指す。

今回得られた結果は、制限空間である固体マトリクス内部においては、溶液反応場とは異なる化合物形成が達成可能であることを示唆している。従来研究においては薄膜中において蛍光波長の短波長シフトが報告してきたが、本手法ではバルク量の粉体として試料が作製可能である。今後、短波長シフトの起源解明を進め学術誌上での報告をおこなうとともに、併せて、新規蛍光分子の合成へと展開する。

【参考文献】

- [1] Cölle, M.; Gmeiner, J.; Milius, W.; Hillebrecht, H.; Brütting, W. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 108.
- [2] Kaji, H.; Kusaka, Y.; Onoyama, G.; Horii, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4292.
- [3] Baldacchini, G.; Chiacchiaretta, P.; Reisfeld, R.; Zigansky, E. *J. Lumin.* **2009**, *129*, 1849.
- [4] Tagawa, M.; Ogawa, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6849.
- [5] Levichkova, M. M.; Assa, J. J.; Fröb, H.; Leo, K. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 201912

【謝辞】本研究には、京都大学化学研究所共同研究・共同利用拠点の機器である NMR 装置を利用した。

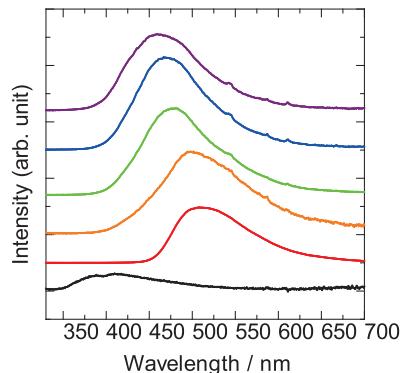


Figure 1. Photoluminescence spectra of Alq₃ dispersed in silica matrix with different molar concentrations; from the bottom, Alq₃/(Alq₃+TEOS) = 0, 1, 0.01, 0.005, 0.003, 0.001.

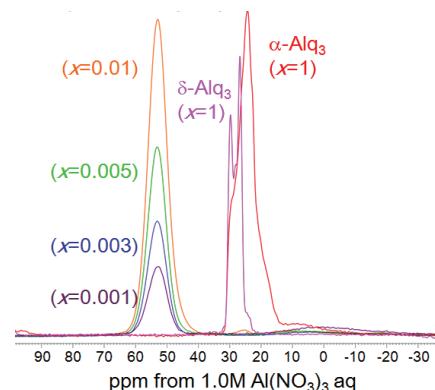


Figure 2. ²⁷Al MAS NMR spectra of Alq₃ dispersed in silica matrix with different molar concentrations.
 $x = \text{Alq}_3/(\text{Alq}_3+\text{TEOS})$.

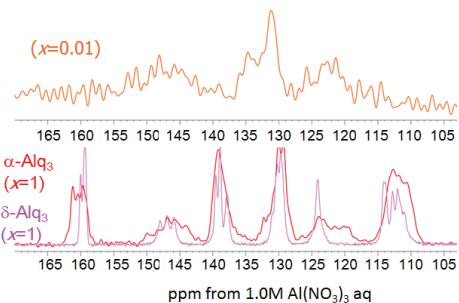


Figure 3. ¹³C MAS NMR spectra of Alq₃ dispersed in silica matrix with different molar concentrations.

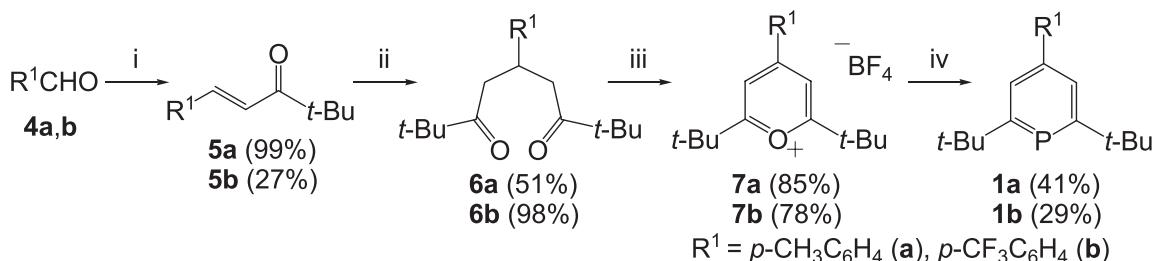
リン原子を含む多環式芳香族の系統的合成と性質の解明

大熊健太郎・福岡大学理学部

キノリンやイソキノリンなどの窒素原子を含む多環式芳香族化合物は、それらの生理活性作用などから有機合成化学の分野などで広く研究されている。一方、窒素原子と同族のリン原子を含む多環式芳香族化合物の報告例は非常に少なく、それらの構造や性質は明らかになっていない。リン原子を含む多環式芳香族化合物の理論的な考察によると、非共有電子対の配位能が高いこと、最低非占有分子軌道レベルが低く良い電子受容体であること、さらにバンドギャップが小さく有機導電性材料の候補となり得ることが報告されており、非常に興味深い性質を有している化合物である。このような背景の下、本研究課題ではリン原子を含む多環式芳香族化合物の系統的合成法の開拓とそれらの性質の解明を目的とした。

ホスフィニン誘導体の合成と性質の解明

アルデヒド **4a,b** とケトンとのアルドール縮合により α,β -不飽和ケトン **5a,b** を合成し、マイケル付加反応により 1,5-ジケトン **6a,b** を得た。次に、トリフェニルメタノール存在下、ホウフッ化水素酸と反応させることでピリリウム塩 **7a,b** を黄色粉末として合成した。ピリリウム塩 **7b** の分子構造は、単結晶 X 線結晶構造解析にて決定した(Fig. 1a)。次に、ベンゼン・アセトニトリル混合溶媒中、ピリウム塩 **7a,b** とトリス(トリメチルシリル)ホスフィンを反応させホスフィニン **1a** および **1b** をそれぞれ収率 41% および 29% で単離することに成功した。ホスフィニン類の電子構造を明らかにするため紫外可視吸収および発光スペクトル測定を行った。ヘキサンに溶解させ測定を行ったところ、吸収極大が 292 (**1a**) および 289 nm (**1b**) に発光極大が 322 (**1a**) および 318 nm (**1b**) に観測された。この吸収極大波長はホスフィニン類の許容遷移である $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に由来する吸収帶と帰属可能であり、理論計算の結果とも良い一致が見られた。



Scheme 1. Reagents and conditions: (i) 3,3-dimethyl-2-butanone, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, EtOH , 70°C , 17 h; (ii) 3,3-dimethyl-2-butanone, NaNH_2 , toluene, 90°C , 12 h; (iii) HBF_4 , Ph_3COH , acetic anhydride, 70°C , 16 h; (iv) $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$, CH_3CN , C_6H_6 , 60°C , 11 h.

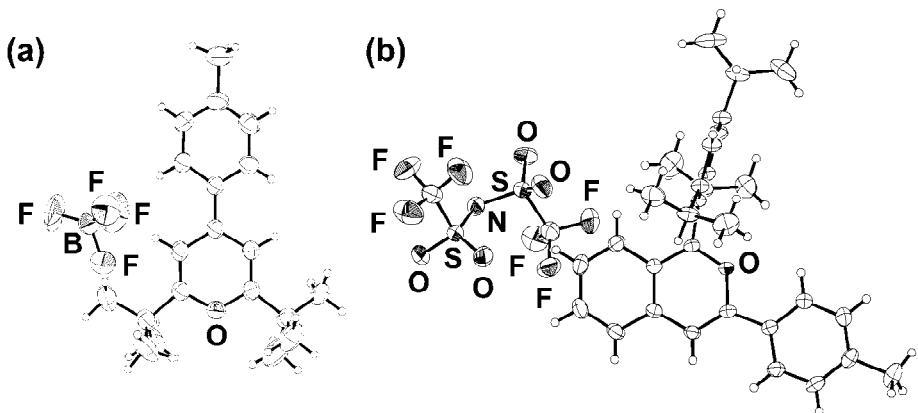
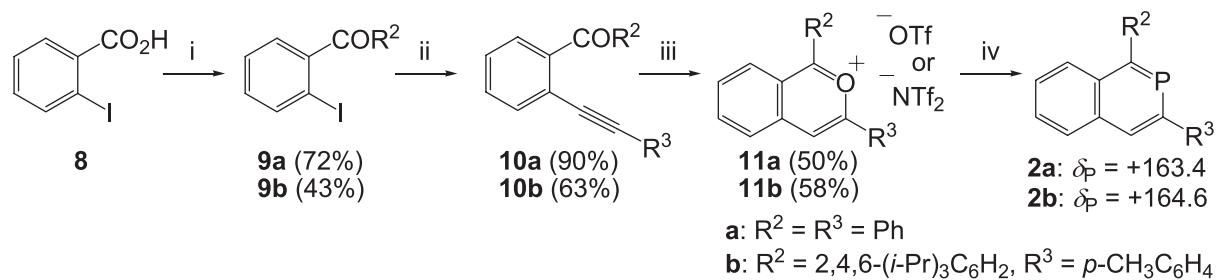


Figure 1. Molecular structures of (a) 7a and (b) 11b with thermal ellipsoid plot (30% probability).

2-ホスファナフタレン類の合成経路の検討

2-ヨード安息香酸を出発物質として、塩化チオニルを作用させた後、Friedel-Crafts反応により2-ヨードベンゾフェノン^{9a,b}を合成した。菌頭カップリング反応を行うことで2-エチニルベンゾフェノン^{10a,b}を得て、ブレンステッド酸を用いた分子内環化反応によりベンゾピリリウム塩^{11a,b}を合成した。得られたベンゾピリリウム塩^{11b}の粉末をベンゼンとアセトニトリル混合溶媒から結晶化させ、単結晶の育成に成功した。^{11b}の分子構造は単結晶X線結晶構造解析で決定した(Fig. 1b)。次に、ベンゾピリリウム塩から2-ホスファナフタレン^{2a,b}の合成を試みた。ベンゾピリリウム塩^{11a,b}にトリス(トリメチルシリル)ホスフィンを作用させ加熱を行ったところ、リン原子を含む芳香族化合物に特徴的な低磁場領域にシグナルが観測され、2-ホスファナフタレン類の発生が確認できた。しかし反応は複雑であり多くの副生成物が確認されたため、反応条件と精製法の検討が今後の課題である。



Scheme 2. Reagents: (i) (a) SOCl₂, (b) C₆H₆ (for 9a), 1,3,5-(i-Pr)₃C₆H₃ (for 9b), AlCl₃, CH₃CN; (ii) phenylacetylene (for 10a), p-tolylacetylene (for 10b), PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, i-Pr₂NH, THF; (iii) TfOH (for 11a), Tf₂NH (for 11b), CH₂Cl₂; (iv) P(SiMe₃)₃, CH₃CN, C₆H₆.

なお、単結晶X線結晶構造解析の構造精密化は京都大学化学研究所、笹森貴裕准教授に行って頂いた。

学会発表

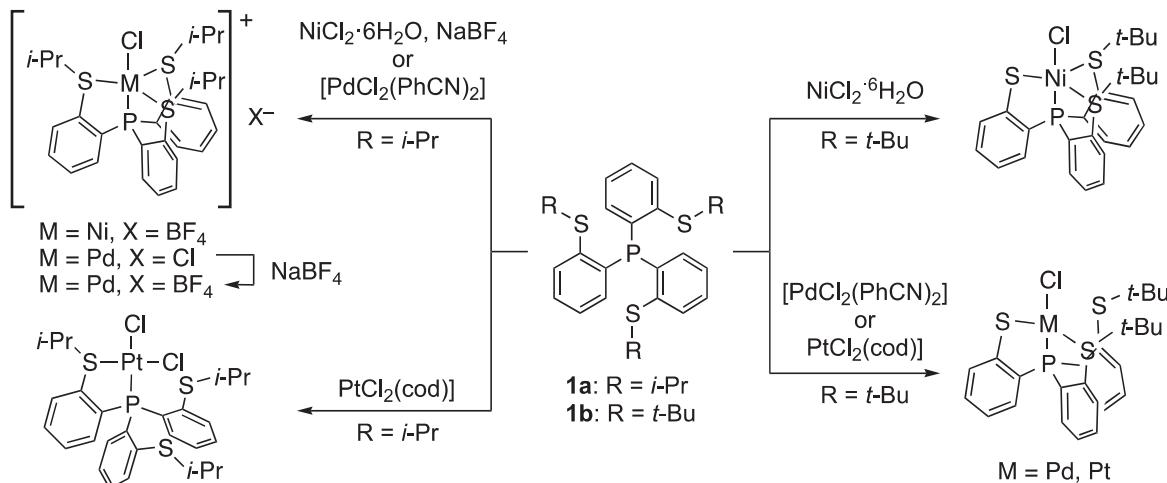
窒素またはリン原子を含む新規複素環化合物の合成、長洞記嘉・和佐野達也・塩路幸生・大熊健太郎、第38回有機典型元素化学討論会、2011年12月、金沢市

新規三脚型四座配位子を用いた 遷移金属錯体の合成とその構造の解明

海野雅史・武田亘弘（群馬大学大学院工学研究科）

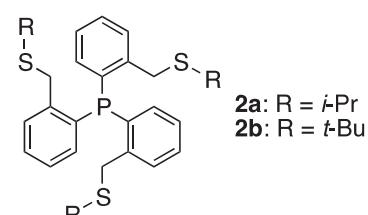
【緒言】近年、三脚型四座配位子を有する遷移金属錯体が窒素などの小分子の活性化や不安定化学種の安定化等に有効であることが報告され、その化学が注目されている。しかしながら、1つのホスフィン部位と3つのチオエーテル部位を有する三脚型四座配位子に関する研究に関しては、トリス(2-メチルチオフェニル)ホスフィンを用いた6および10族金属の合成が報告されているのみであり¹⁾、その構造の詳細や反応性についてほとんど報告されていない。

一方、既に我々は、三脚型四座配位子 **1a** が $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$, $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ と反応して Ni^{II} , Pd^{II} とは5配位錯体を、 Pt^{II} とは4配位錯体を形成することを明らかにしている (Scheme 1)²⁾。また、配位子 **1b** と10族金属錯体との反応では $t\text{-BuCl}$ の脱離反応が進行することを見いだしている。

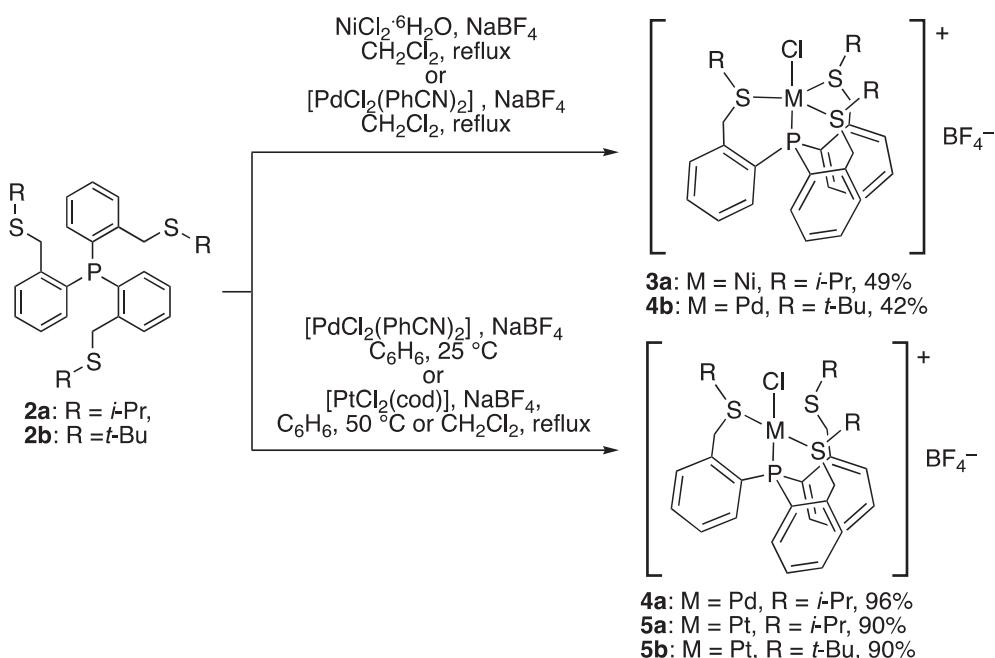


Scheme 1. Synthesis of Group 10 Metal Complexes with Ligand **1**

本研究では、配位子 **1** の $\text{RS}-$ 部位を RSCH_2- 部位に置き換えた配位子 **2** と10族金属錯体との反応を行い、配位子 **1** との相違について検討を行った。



【結果・考察】配位子 **2** と $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$, $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ との反応を NaBF_4 存在下で行ったところ、いずれの場合にも対応する 10 族金属錯体が得られた (Scheme 2)。配位子 **2b** とこれらの 10 族金属錯体との反応において、配位子 **1b** の場合とは異なり、*t*-Bu 基の脱離反応が進行しなかったことは興味深い。この結果はアリールチオアニオンとアリールメチルチオアニオンの安定性の違いに起因すると考えられる。X 線結晶構造解析により、結晶中では、ニッケル錯体 **3a** およびパラジウム錯体 **4b** ($\text{R} = t\text{-Bu}$) は五配位錯体であり、パラジウム錯体 **4a** ($\text{R} = i\text{-Pr}$) および白金錯体 **5a,b** は平面四配位錯体であることが明らかになった。しかしながら、 ^1H NMR スペクトルにおいては、いずれの場合にもメチレンプロトンが AB スピン系のスペクトルとして観測され、溶液中、錯体 **3-5** が五配位錯体として存在していることが示唆された。



Scheme 2. Synthesis of Group 10 Metal Complexes with Ligand 2.

なお、本研究は京都大学化学研究所時任宣博教授と 笹森貴裕准教授との共同研究である。

【参考文献】

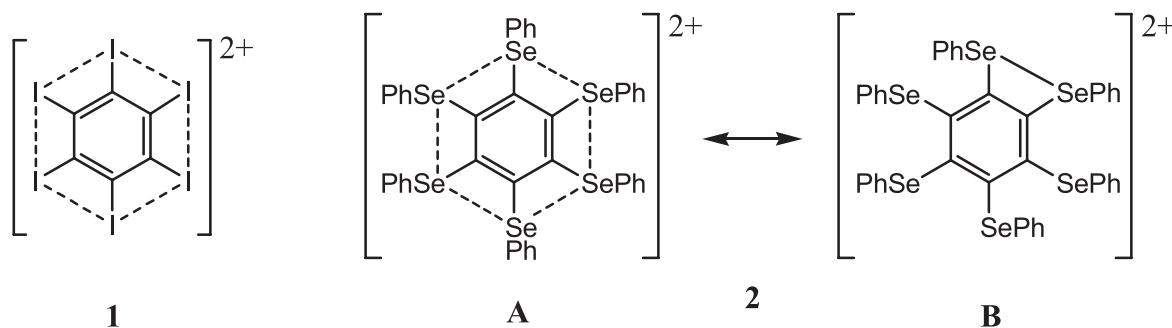
- G. Dyer, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1398. L. P. Haugen, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1072. G. Dyer, M. O. Workman, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1404. E. W. Abel, J. C. Dormer, D. Ellis, K. G. Orrell, V. Sik, M. B. Hursthouse, M. A. Mazid, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1073. W. S. Tsang, D. W. Meek, A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1263.
- N. Takeda, Y. Tanaka, F. Sakakibara, M. Unno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 157.

ヘテロ元素を骨格に含む新しい芳香族化合物の物理化学的性質の解明

埼玉大学大学院理工学研究科 斎藤 雅一

1. 序論

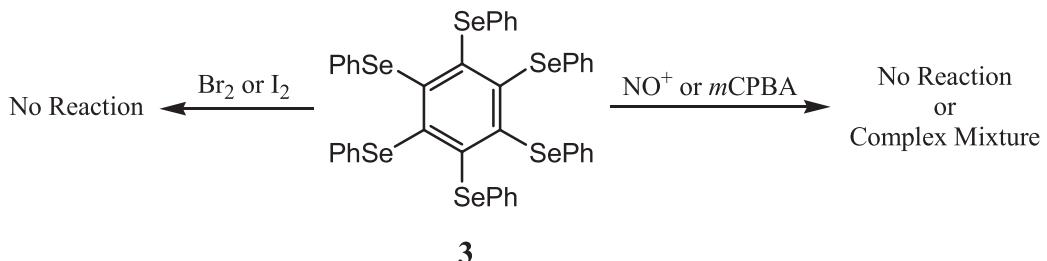
芳香族性の概念は化学において重要な基礎概念の一つであるが、芳香族化合物の骨格を構成する元素は、一部の例外を除くとそのほとんどが第2周期の元素である。一方、最近、芳香族化合物の骨格を構成する炭素を同族で高周期の元素に置き換えると、その芳香族性がどのように変化するのかに興味が持たれている。このような研究は炭素をケイ素に置き換える研究に始まり、その後、ゲルマニウムやスズを導入した芳香族化合物が合成された⁽¹⁾。ごく最近、我々は最高周期の鉛を炭素 π 電子系骨格に組み込んでも芳香族性が発現することを見い出した⁽²⁾。このような芳香族性において主役となる電子は π 電子であり、従ってこのような芳香族性を π 芳香族性という。一方、最近、 σ 電子が分子全体に非局在化して発現する σ 芳香族性に注目が集まっている。しかし、このような化学種への興味は専ら理論的な面からであり、凝縮相で安定な σ 芳香族化合物としては、我々の知る限りヘキサヨードベンゼンジカチオンの一例のみにとどまっている⁽³⁾。本研究では、ヘキサヨードベンゼンジカチオン **1** と類似構造をもつヘキサキス（フェニルセレノベンゼン）ジカチオン **2** を標的化合物に設定し、これの σ 芳香族性を調べることを目指した。この化合物には、六つのセレン原子に陽電荷が非局在化した σ 芳香族型の構造 **A** と、隣接した二つのセレン原子上に陽電荷が局在化する構造 **B** が考えられ、またこれらの二つが共鳴混成体になっている可能性もある。



2. ヘキサキス（フェニルセレノベンゼン）**3** の酸化反応

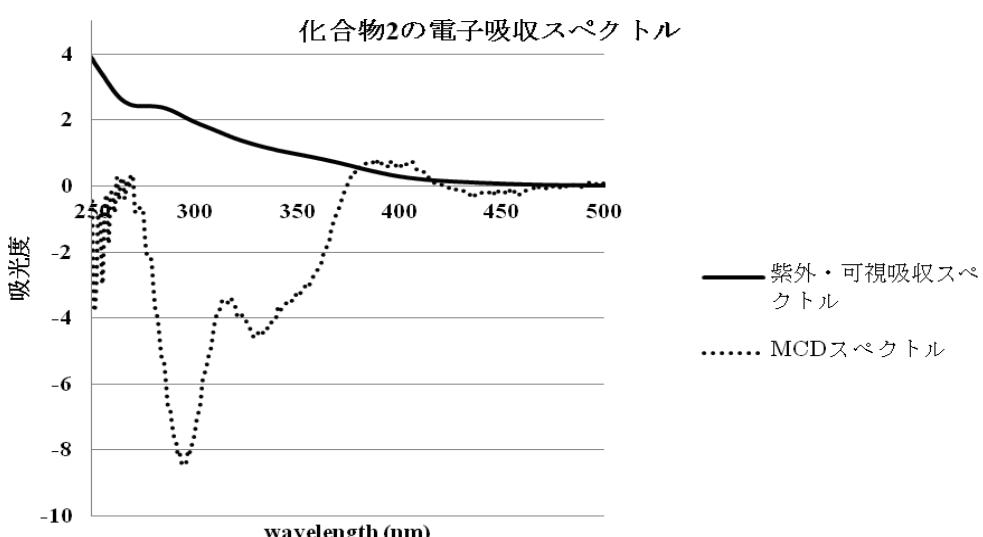
まず、ヘキサキス（フェニルセレノベンゼン）**3**⁽⁴⁾の直接的酸化反応によるジカチオン **2** の合成を検討した。酸化剤として、強い一電子酸化剤として働く NO^+ や、セレン原子上を酸化するときに一般的に用いられる *m*-クロロ過安息香酸 (*m*CPBA) を用いたが、反応は複雑になるか、未反応かのいずれかであり、 ^{77}Se NMRにおいて、いくつかの低磁場領域のシグナルを観測はしたもの、ジカチオン **3** の発生を決定づけることはできなかった。また、**3** のセレン原子上に一旦臭素やヨウ素を導入してから、酸化的脱ハロゲン化によりジカチオン **3** を合成しようと考え、**3** の臭素化及びヨウ素化を検討

したが、いずれも未反応であった。



3. ヘキサキス(フェニルセレノベンゼン) 3 の性質の解明

そこで次に、ヘキサキス(フェニルセレノベンゼン) 3 そのものの分光化学的性質を明らかにすることにした。ジカチオン 2 とは異なり、3 には σ 反芳香族性が発現している可能性があると考え、その紫外・可視吸収スペクトル及び磁気円二色性スペクトルを測定したところ、3 の電子遷移はかなり複雑で、350 nm 以上の長波長領域に微弱な吸収をもつことがわかった。今後、理論計算を用いて、これらの吸収の起源を探り、軌道の縮退について調べていく予定である。



磁気円二色性スペクトルの測定にあたり、京都大学化学研究所金光研究室の田口氏に多大なご指導を頂いた。ここに深く感謝する。

4. 参考文献

- (1) (a) M. Saito, R. Haga, M. Yoshioka, *Chem. Commun.*, 1002 (2002). (b) M. Saito, R. Haga, M. Yoshioka, K. Ishimura, S. Nagase, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 6553 (2005). (c) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Takeda, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1050 (2006).
- (2) M. Saito, M. Sakaguchi, T. Tajima, K. Ishimura, S. Nagase, M. Hada, *Science*, **328**, 339 (2010).
- (3) D. J. Sagl, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 5827 (1988).
- (4) M. Saito, Y. Kanatomi, *J. Sulfur Chem.*, **30**, 469 (2009).

GEOTRACES-JAPAN シンポジウム

蒲生俊敬・東京大学大気海洋研究所

低炭素社会の実現に向け、海洋における元素の動き、特に炭素循環メカニズムを詳細に理解することは、海洋の化学研究者にとって喫緊の研究課題である。海水中の鉄・亜鉛・コバルトなどの微量金属元素は、植物プランクトンの一次生産（生物ポンプ）にミクロ栄養塩として作用し、海洋の炭素循環の変動（地球温暖化や海洋酸性化の要因となる）に大きく関わっていると言われている。しかし、海洋におけるこれらの微量元素群の挙動を知るための実測データは、まだ非常に少ない。上記の微量元素は、海水 1kg 中に nmol から pmol オーダーという、きわめて低い濃度でしか存在しない。このため、試料採取や分析操作に伴う周囲からの汚染を如何に防ぐか、超高感度の微量分析技術をどのように開発・応用するか、など多くの技術的難題をまず解決しなければならず、そのことが、海洋の微量元素研究の進展を大きく阻んできた。

ところが最近 10 年ほどの間に、研究船によるクリーン観測技術と、船上・陸上研究施設での極微量化学分析手法が飛躍的な進歩を遂げ、ようやく上記の懸案事項をほぼクリヤできる段階に到達した (Sohrin and Bruland, 2011)。そこで世界各国から海洋の微量元素研究の気運が急激に高まり、SCOR（海洋研究科学委員会）の中の大型国際共同研究として GEOTRACES（海洋の微量元素・同位体による生物地球化学的研究）計画が 2006 年に始動した。この計画に、我が国も立案段階から深く関与しており、日本学術会議地球惑星科学委員会 SCOR 分科会の下には GEOTRACES 小委員会が設置され、国内対応組織として機能している。

本シンポジウムは、GEOTRACES 計画に関わる活動の一環として、GEOTRACES JAPAN の主要メンバーと国外の有力研究者が一堂に会し、海洋の微量元素研究に関する様々な最新情報を交換し、国際共同研究計画の進め方や新たな立案等について議論を深めることを目的とする。直前の 2011 年 5 月 22 日～26 日に、IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011 (ICAS2011) が京都国際会議場にて開催された。5 月 25, 26 日の両日の Geochemical Analysis セッションでは、さまざまな研究分野にわたって最新の分析化学的手法による地球化学的研究成果が発表され、活発な討論や意見交換がなされた。この好機を捉え、本シンポジウムは ICAS2011 の post conference として企画したもので、上記 Geochemical Analysis セッションの共同議長を務めた宗林由樹教授（京都大学化学研究所）との共同で、京都大学宇治おうばくプラザ「きはだホール」にて 5 月 27 日に開催された。講演のタイトルと発表者名は 3 頁目のプログラムに示すおりである。シンポジウム出席者は 7 カ国にわたる 33 名（国外 8 名、国内 25 名）

であった。出席者リストを4ページ目に示す。

日本、とくに西日本において、微量元素の海洋化学を主題とする国際シンポジウムが開催されたのは久しぶりで、終始、活発な討議や意見交換が続き、本研究分野の発展を促すたいへん貴重な機会となった。また、昼食後の時間を利用して化学研究所・宗林研究室ツアーが行われ、実験操作や分析機器の詳細な説明は、参加者にとってたいへん有意義であった。さらにシンポジウム終了後の懇親会（Dinner party）では、くつろいだ雰囲気の中で、大いに親交を深めることができた。

なお、本シンポジウムに参加した Vance と宗林は、海水中溶存モリブデン安定同位体組成に関する共同研究を行い、その成果が *Geochemical Journal* 誌に最近受理された (Nakagawa et al., 2012)ことは、本シンポジウムの間接的な成果のひとつにあげができる。今後、同様な共同研究が数多く萌芽し推進され、最先端の研究成果として結実していくことが大いに期待される。

参考論文

- Nakagawa Y., Takano S., Firdaus M. L., Norisuye K., Hirata T., Vance D. and Sohrin Y. (2012)
The molybdenum isotopic composition of the modern ocean. *Geochem. J.*, in press.
Sohrin Y. and Bruland K. W. (2011) Global status of trace elements in the ocean. *Trends Anal. Chem.*, 30, 1291-1307.



GEOTRACES-Japan ICAS2011 Post Symposium					
Date: May 27, 2011					
Place: Obaku Plaza, Uji Campus, Kyoto University					
Program					
Start Time	End Time	Period	Title	Authors	Affiliations
10:00	10:30	0:30	Temporally dynamic sources of dissolved elements to the oceans caused by Quaternary climate change	Derek Vance	School of Earth Sciences, University of Bristol, UK
10:30	11:00	0:30	Provenance of Pb in Yellow Sea sediments using stable Pb isotopes.	Man-sik Choi, Yun-ho Song	Department of marine environmental sciences & Graduate School of analytical science and technology, Chungnam National University, Korea
11:00	11:30	0:30	The annual cycle of surface iron and the source of iron supporting the spring diatom bloom in the Oyashio region, western subarctic Pacific	Jun Nishioka ¹ , Tsuneo Ono ² , Hiroaki Saito ³ , Keiichiro Sakaoka ⁴ , Takeshi Yoshimura ⁵	1. Pan-Okhotsk Research Center, Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Japan; 2. Hokkaido National Fisheries Research Institute, Japan; 3. Touhoku National Fisheries Research Institute, Japan; 4. Faculty of Fisheries Science, Hokkaido University, Japan; 5. Central Research Institute of Electric Power Industry, Japan
11:30	13:00	1:30	Lunch and laboratory tour		
13:00	13:30	0:30	The role of iron as a micronutrient in the eastern boundary of the North Pacific	Ken Bruland	Department of Ocean Sciences and Institute of Marine Sciences, University of California at Santa Cruz, USA
13:30	14:00	0:30	Cd isotope fractionation in some phytoplankton: a novel proxy for Fe limiting status in the oceans	Tung-Yuan Ho ¹ , Shun-Chung Yang ^{1,2,3} , and Der-Chuen Lee ²	1. Research Center for Environmental Changes, Academia Sinica, Taipei, Taiwan; 2. Institute of Earth Sciences, Academia Sinica, Taipei, Taiwan; 3. Department of Geosciences, National Taiwan University, Taipei, Taiwan
14:00	14:30	0:30	Fluxes of matter at the continent/ocean interface: insights from isotopic tracers	Francois Lacan and Catherine Jeandel	LEGOS-CNRS-Toulouse
14:30	15:00	0:30	Coffee break and group photo		
15:00	15:30	0:30	Oceanography in Indonesia: Present Status and Future Potential	M. Lutfi Firdaus and Kancono	Department of Chemistry, Bengkulu University, Indonesia
15:30	16:00	0:30	Potentiometric open-cell titration of seawater for Alkalinity measurement using hydrochloric acid without addition of sodium chloride and direct calculation by non-linear least squares method	Kei Okamura ¹ , Hideshi Kimoto ² , Mayumi Hatta ¹ , Takuro Noguchi ¹ , Atsuko Nakaoka ² , Takahiko Suzue ² , Takashi Kimoto ²	1. Center for Advanced Marine Core Research, Kochi University, 2. Kimoto Electric Co. LTD.
16:00	16:30	0:30	Geochemical Fluxes of Hydrothermal Fluid Circulation within Oceanic Crust and its Influence on Mass Balance of Seawater	Jun-ichiro Ishibashi	Dept. Earth & Planetary Sci., Kyushu University, Japan
16:30	16:50	0:20	GEOTRACES in Japan: Status Report	Jing Zhang ¹ and Toshitaka Gamo ²	1. Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, 2. AORI, The University of Tokyo
17:00	19:00	2:00	Dinner party		

参加者名簿(2011.5.27)

	氏名	所属機関・部局	職名
1	Derek Vance	University of Bristol,U.K.	Professor
2	Man-sik Choi	Chungnam National University, Korea	Professor
3	西岡 純	北海道大学低温科学研究所	准教授
4	Kenneth W. Bruland	University of California at Santa Cruz, U.S.A.	Professor
5	Tung-Yuan Ho	Academia Sinica,Tiwan	Assistant Research Fellow
6	Francois LACAN	CNRS Researcher at LEGOS, France	Head of the Geochemistry Group
7	M. Lutfi Firdaus	Bengkulu University, Associate Professor, Indonesia	Associate Professor
8	岡村 廉	高知大学海洋コア総合研究センター	准教授
9	石橋純一郎	九州大学大学院理学研究院	准教授
10	張 効	富山大学理学部	教授
11	蒲生 俊敬	東京大学大気海洋研究所	教授
12	田口 二三生	Applied Bioscience	Trainee
13	小畠 元	東京大学大気海洋研究所	准教授
14	谷水 雅治	(独)海洋研究開発機構	サブリーター
15	坂本 敦史	近畿大学理工学部	学生
16	西内 明	近畿大学理工学部	学生
17	天川 裕史	東京大学大気海洋研究所	特任研究員
18	一色 健司	高知県立大学生活科学部	教授
19	田副 博文	弘前大学被ばく医療総合研究所	助教
20	柏原 輝彦	(独)海洋研究開発機構	ポスドク研究員
21	Jung Sun Chae	Chungnam National University	Student
22	JU Hye Cho	Chungnam National University	Student
23	宗林 由樹	京都大学化学研究所	教授
24	則末 和宏	京都大学化学研究所	助教
25	南 知晴	京都大学化学研究所	技術職員
26	Abigail Parcasio Cid	京都大学化学研究所	Student
27	Vu Thi Dieu Huong	京都大学化学研究所	Student
28	佐々木 ゆかり	京都大学化学研究所	Student
29	高野 祥太朗	京都大学化学研究所	Student
30	山本 純	京都大学化学研究所	Student
31	藤坂 浩章	京都大学化学研究所	Student
32	市脇 翔平	京都大学化学研究所	Student
33	舛田 知里	京都大学化学研究所	事務補佐
Sum	33		33

東アジア圏の若手レオロジストのための第7回ワークショップ

櫻井伸一・京都工芸繊維大学大学院

【目的】

本経費は、東アジア圏内の諸外国の研究者と連携し、若手レオロジストの研究活動を積極的に融合させることを目的とした、国境を越えた交流を促進する活動に充てられた。標記のワークショップはそのための、いわば顔合わせの場を提供するものであり、これを契機として今後のさらなる連携の強化へと発展させる使命を帯びている。したがって、多くの若手レオロジストの日本からの参加が望まれ、化学研究所の渡辺宏教授とともに、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。

【研究集会の開催場所・日程】

標記のワークショップは、上海交通大学の Wei YU 教授を組織委員長、中国科学院化学研究所の Chen-Yang LIU 教授を現地実行委員長として、中国北京市内の北京友誼賓館 (Beijing Friendship Hotel) にて、2012年2月2-4日に開催された。

Website: <http://www.x-rheology.cn/iweayr-2012/>

【研究集会の開催趣旨】

このワークショップの開催趣旨は、近い将来に（特にアジア圏における）物質科学およびレオロジー分野の研究の中核を担う大学院生および若手研究者の国際連携・交流を深め、研究の活性化を図ることである。また、研究発表の場を提供し、共同研究等のさらなる発展的交流を目指す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2006年ソウルを皮切りに、第2回は京都（会場：京都工芸繊維大学）、第3回は上海、第4回はタイのナコンラチャシマ、第5回はプサン、第6回は山形にて、毎年1月に開催されてきた。

【研究集会の形式】

口頭発表は1会場のみで、英語で行われた。発表件数合計51件で前回を超えて過去最高件数であった。会場が複数にわたる場合、聴衆が分散してしまい、参加者相互の交流を活発にするという開催趣旨に反するため、1会場という設定であった。

口頭発表のみならず、ポスターセッションも行った。なお、上述と同様の理由で、ポスターセッションを行っている間は、口頭発表は行わず、全ての参加者がポスター

セッション会場に行けるようになっていた。発表件数合計 16 件で、ほぼ前回なみであった。

【研究発表の内容】

高分子材料やソフトマターの単純流体、単純固体の基礎レオロジーの理論、シミュレーション、実験（ガラス状態、ガラス転移を含む）、新しい実験手法の開発に関する研究発表が多数あったが、そのような基礎的研究のみならず、ポリマーブレンドや高分子ブロック共重合体、ナノコロイドや超微粒子分散系、ナノコンポジット、ゲル、ラテックスなど、多岐に及ぶ材料の粘弾性的性質や結晶化に関する研究発表があった。また、生体由来材料やバイオベース材料の研究など、広い応用分野からの研究発表がなされた。小角 X 線散乱法によるナノ構造解析に関する研究発表もあった。

【参加者】

今回の参加者は 119 名を数え、前回を上回り過去最高であった。参加者の国別内訳は、中国 48 名（8 大学）、日本 37 名（7 大学）、韓国 28 名（5 大学）、タイ 6 名（2 大学）であった。

【おもな参加者（教員）】

Wei Yu 中国 上海交通大学 教授

Chen-Yang Liu 中国科学院化学研究所 教授

Charles C. Han 中国科学院化学研究所 教授

Kyung Hyun Ahn 韓国 ソウル大学 教授

Hyoung Jin Choi 韓国 Inha 大学 教授

Kwang Soo Cho 韓国 Kyungpook 大学 准教授

Kang Sun 中国 上海交通大学 教授

Tao Ke 中国 上海交通大学 准教授

Visit Vaosoongnern タイ・スラナリー工科大学 准教授

Natthida Rakkapao タイ Prince of Songkla 大学 准教授

井上正志 大阪大学 教授

杉本昌隆 山形大学 准教授

西岡昭博 山形大学 准教授

高橋良彰 九州大学 准教授

谷口貴志 京都大学 准教授

岡本茂 名古屋工業大学 准教授

増渕雄一 京都大学化学研究所 准教授

浦川理 大阪大学 講師

松宮由実 京都大学化学研究所 助教
畠山多加志 京都大学化学研究所 助教

【要旨集】

添付の通り。

【研究集会のプログラム】下記 web に掲載。

<http://www.x-rheology.cn/iweayr-2012/IWEAYR7-Program-2012.1.11.pdf>

【写真①】集合写真。会場玄関前にて。



【写真②】会場玄関。北京友誼賓館 (Beijing Friendship Hotel)



【写真③】 Nuntawut CHANTANAKORN 君 (スラナリー工科大学) の講演風景。



【写真④】会場内風景（九州大学 高橋良彰先生が質問されておられる）。



異常高原子価イオンを含む遷移金属酸化物の電子状態の解明 ～磁性分光研究会の開催～

川上 隆輝・日本大学量子科学研究所

概要

無機磁性材料の物性研究を行う上で、分光学的なアプローチは非常に重要であり、SPring-8などの大型放射光施設が大きな役割を果たしている。磁性分光研究会は磁性研究とX線分光をキーワードに、SPring-8等での大型実験施設を利用した実験を行う研究者と理論計算を行う研究者が情報交換及び研究協力を促進するために定期的に開催している研究会である。主なテーマは、(1)磁気円二色性、線二色性に関する吸収過程及びそれに伴う二次光学過程の研究、(2)極限環境（強磁場、高圧、極低温等）及び特殊環境下での相転移現象等の研究、(3)新磁性物質の開発及び新磁性現象の研究、(4)磁気分光に関連した新手法・新技術の開発、である。これまでにこの研究会を通して物質探索、物性測定、理論研究などそれぞれの専門分野の研究者が磁気分光をキーワードとして情報交換や研究協力を進めてきた。

第6回を数える今回は、「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」としての化学研究所共同研究・共同研究拠点の活動の一環として主催され、SPring-8利用者懇談会及びCREST「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」から共催の協力を得て開かれた。「X線分光学による物質科学へのアプローチ」と題して、異常高原子価イオンを含む遷移金属酸化物をはじめ、希土類物質、トポロジカル絶縁体やナノ物質等などの様々な研究対象物質について、また実験手法についても、物質合成からX線回折、X線二色性・X線光電子分光・X線共鳴非弾性散乱、メスバウア一分光、多岐にわたって総合的に議論をすべく、平成23年12月2日と3日の2日間にわたり京都大学宇治キャンパス・おうばくプラザセミナー室において研究会を実施した。

内容

本研究会は、次ページのプログラムに従って行われた。今回は異常高原子価イオンを含む遷移金属酸化物にかかるテーマを中心に、物質探索、分光測定、理論計算の専門家計14人による講演が行われ、異なる領域の融合という観点から非常に有意義であった。12月2日は異常高原子価イオンを含むペロブスカイト関連酸化物の合成や物性測定にかかる発表があり、異常高原子価イオンにかかる様々な合成例、物性、観測手法について議論がなされた。また希土類物質に関する分光学的な研究例についても発表された。具体的には、 Ni^{3+} を含む BiNiO_3 における巨大負の熱膨張や金属-絶縁体転移や $\text{Fe}^{4+}/\text{Cu}^{3+}$ を含む $(\text{Ca},\text{La})\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ における電荷移動・電荷不均化の観察、X線

磁気分光による Co 酸化物や Fe⁴⁺ペロブスカイの分光測定などについてである。また充填スクッテルダイトにおける特異な重い電子状態や電子・格子相互作用に関する発表もあった。12月3日はクラスレート化合物における特異な強磁性の振る舞いや、希土類水素化物の水素吸蔵などに関する発表の他、トポロジカル絶縁体の理論的取扱いや測定実験予測などに関わる発表があった。本研究会ではバルクまたは薄膜試料を研究対象としたものが主であったが、最後にナノ金属粒子の合成・水素吸蔵・構造変態などに関する研究について二件発表があり、聴衆の耳目を集めた。

本研究会では、広い範囲の研究対象・研究手法を有する参加者から構成されていたことで、日々の研究活動とは一味違う新鮮な話題が興味深く感じられた。さらに専門の異なる研究者同士が情報交換し、議論を深めることで各自の研究の幅が広がり、新たな研究展開の糸口を見つける契機になった点で非常に有意義であった。このような研究会は次世代を担う若手研究者及び学生にとって、幅広い分野の独創的な研究展開を目にする絶好の機会であった。

プログラム

1日目

- 12:55-13:00 開会挨拶：水牧仁一朗（JASRI）
《異常原子価を含むペロブスカイト関連酸化物の物性》
- 13:00-13:30 東 正樹（東工大・応セ）
「ペロブスカイト BiNiO₃ の圧力誘起サイト間電荷移動と巨大負の熱膨張」
- 13:30-14:00 綿貫 徹（JAEA 量子ビーム）
「BiNiO₃ における MI 転移について エントロピーの観点から」
- 14:00-14:30 Wei tin Chen（京大化研）
「Charge transfer and charge disproportionation behaviors of the A-site ordered double perovskite solid solution Ca_{1-x}La_xCu₃Fe₄O₁₂ (0 < x < 1)」
《分光学でみた異常原子価を含むペロブスカイト関連酸化物》
- 14:45-15:15 岡田 耕三（岡大理）
「A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物における元素選択性モット転移」
- 15:15-15:45 川上 隆輝（日大理工）
「Fe 系ペロブスカイトの高圧下メスバウアーフィルム」
- 15:45-16:15 斎藤 智彦（東理大理）
「電子分光を用いた Co 酸化物の磁性状態研究」
《希土類物質》
- 16:30-17:00 筒井 智嗣（JASRI）
「充填スクッテルダイトにおける電子・格子相互作用」
- 17:00-17:30 青木 勇二（首都大）
「充填スクッテルダイトにおける磁場の影響を受けない重い電子状態」
- 17:30-17:40 水牧仁一朗（JASRI）「今後の磁性分光研究会活動について」

2日目

- 9:00-9:05 挨拶：水牧仁一朗（JASRI）
- 9:05-9:35 鬼丸 孝博（広大院先端）
「クラスレート Eu₈Ga₁₆Ge₃₀ の特異な強磁性に対する Si 置換とキャリア制御の効果」
- 9:35-10:05 松岡 岳洋（阪大極限）

「高い水素圧力が誘起する EuH_x の価数と磁性及び結晶構造の変化」

《トポロジカル絶縁体》

10:15-10:45 小口 多美夫（阪大産科）

「スピン軌道相互作用：ラシュバ効果とトポロジカル絶縁体」

10:45-11:15 木村 昭夫（広大理）

「放射光 ARPES および STM でとらえる 3 次元トポロジカル絶縁体の Dirac Fermion」

《ナノ物質》

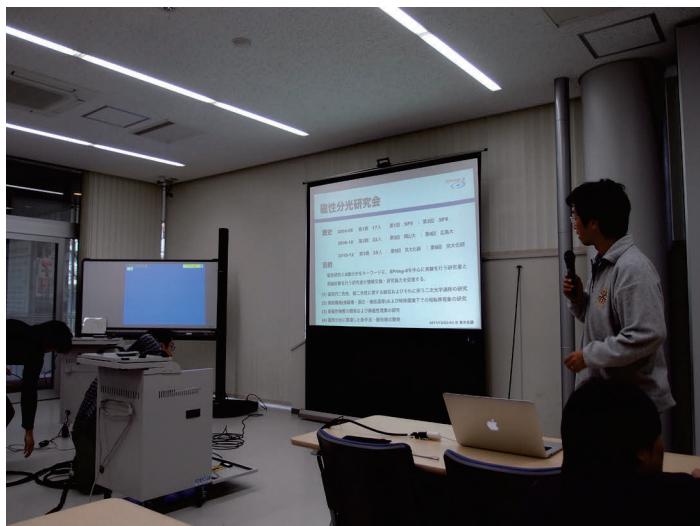
11:15-11:45 小林 浩和（京大 iCeMS）

「ナノ金属の水素吸蔵」

11:45-12:15 寺西 利治（京大化研）

「無機ナノ粒子の構造変態と物性」

(報告者：島川祐一・附属元素科学国際研究センター 無機先端機能化学・教授)



第6回 磁性分光研究会 参加者名簿

講演者

青木 勇二 (首都大 教授)
東 正樹 (東工大・応七 教授)
Wei tin Chen (京大化研 博士研究員)
岡田 耕三 (岡大理 准教授)
小口 多美夫 (阪大産科 教授)
鬼丸 孝博 (広大院先端 准教授)
川上 隆輝 (日大理工 講師)
木村 昭夫 (広大理 准教授)
小林 浩和 (京大 iCeMS 助教)
齋藤 智彦 (東理大理 教授)
筒井 智嗣 (JASRI 副主幹研究員)
寺西 利治 (京大化研 教授)
松岡 岳洋 (阪大極限 助教)
水牧仁一朗 (JASRI 副主幹研究員)
綿貫 徹 (JAEA 量子ビーム 研究副主幹)

その他

安居院 あかね (JAEA 主任研究員)
島川 祐一 (京大化研 教授)
菅 大介 (京大化研 助教)
齊藤 高志 (京大化研 助教)
市川 能也 (京大化研 助教)
張 守宝 (京大化研 博士研究員)
遠山 武範 (京大化研 D2)
松本 和也 (京大化研 D2)
青山 千尋 (京大化研 M2)
関 隼人 (京大化研 M2)
平井 慧 (京大化研 M2)
清水 卓也 (京大化研 M1)
西 仁実 (京大化研 M1)
山田 まりな (京大化研 M1)

半導体中のスピン及び核スピンの電気的生成と制御

新田淳作・東北大学

半導体中核スピンは電子スピンに比べ、そのコヒーレンスを長時間保持できるため、量子ビットとしてはたらくことが期待できる¹。微小固体素子中で核スピンを初期化、制御するためには強磁場を必要としない核スピンの偏極、さらには電気的手法による核スピンの偏極、制御、検出を確立する必要がある。これまで、半導体中核スピン偏極は量子ホール効果²⁻⁴や光学的ポンピング⁵によって生成した電子スピンが核スピンと超微細相互作用することにより、動的に核スピン偏極が可能であるという実験結果が報告されており、それに引き続いて、パルスNMR磁場による核スピンの方向制御も達成された⁶⁻⁸。しかしながら、量子ホール状態はランダウ準位を利用するため、強磁場を必要とし、一方の光学的ポンピングは偏光源を必要とするため、微細加工した素子での利用は応用上向いていない。そこで本研究では強磁性半導体/非磁性半導体ヘテロ界面を電子スピン偏極源とし、強磁性体から非磁性半導体チャネルにスピン偏極電子を電気的に注入し、動的核スピン偏極を観測することに成功した。

半絶縁性GaAs基板上に n -GaAs(1 μm) / $n \rightarrow n^+$ -GaAs(15 nm) / n^+ -GaAs(8 nm) / AlGaAs(2.2 nm) / (Ga,Mn)As(50 nm) のヘテロ構造を低温分子線エピタキシー法で成長し、電子ビームリソグラフィー及び反応性イオンエッチング等の微細加工技術を用いて図1に示すような横型スピン注入素子を作製した。注入電極2と検出電極3, 4, 5との距離はそれぞれ5 μm, 20 μm, 25 μmである。ここで、Siドープ濃度は $n = 2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 及び $n^+ = 6.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ である。強磁性半導体(Ga,Mn)Asは p 型の半導体であり、GaAs基板上にエピタキシャル成長可能である⁹。これを高ドープの n 型GaAs上に成長すると、高品位の $p^+ - n^+$ ヘテロ界面を形成し、接合面のスピンエサキダイオードにおけるバンド間トンネルにより、スピン偏極電流注入が可能となる¹⁰⁻¹²。始めに、非局所スピンバルブ法(NLSV)を用いて非磁性チャネル n -GaAs中にスピン偏極電流が生成できていることを確認した。これはスピン偏極電子が蓄積することで非局所回路中にスピン依存電

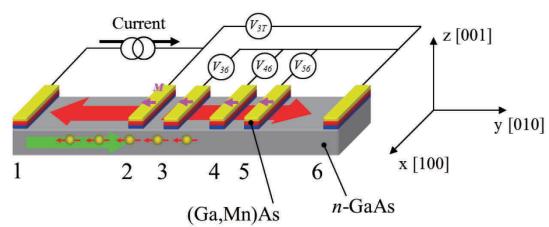


図1. 横型スピン注入デバイスの模式図。

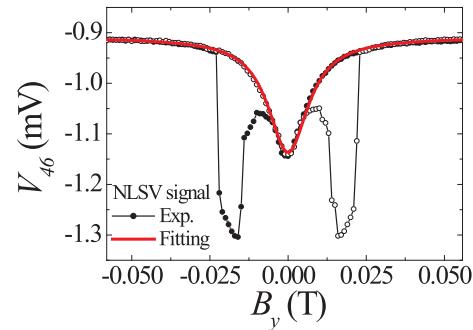


図2. 非局所電圧の面内磁場依存性

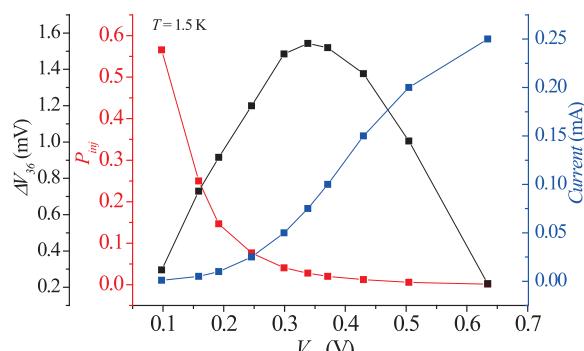


図3. ΔV_{36} , P_{inj} およびスピン注入電流のバイアス依存性

気化学ポテンシャル分布が形成し、これを強磁性検出電極で測定するものである。スピン注入・検出電極の磁化方向の平行・反平行配置で異なったスピン信号が観測できる。この手法は非磁性チャネル中の純スピン流を確認するために広く利用されている¹³⁻¹⁶。図2に示すのが非局所電圧 V_{46} の面内磁場 B_y 依存性である。下に述べるが、核スピンの影響を見るために面直方向に $B_z = 3$ mTの静磁場を印加している。 $B_y = 13$ mT及び21 mTにおいて強磁性電極の磁化反転に応答したNLSV信号が観測できた。図3にNLSV信号及び信号強度から計算したスピン注入率 P_{inj} の印加バイアス V_{3T} 依存性を示す。電子スピン注入率は強くバイアスに依存し、低バイアス付近では50 %超のスピン注入率が得られた。これは金属/半導体複合構造で作製されたスピン注入デバイス¹⁵に比べ、はるかに大きい値である。

図2の非局所電圧の B_y 依存性において、ゼロ磁場付近に非局所電圧の降下が観測できた。これは超微細相互作用によりスピン偏極した核スピンが面直磁場 $B_z = 3$ mTを感じて垂直方向に向き、注入電子スピンが垂直方向の核磁場を感じることで歳差運動し、スピン分極率が低下するためであり、核スピンが偏極している有力な証拠となる。

最後に、核磁気共鳴の実験により偏極した核スピンの核種を同定した。図1において、 y - z 面内、 y 軸から15度向けた傾斜静磁場 B_{yz} を印加、 x 方向に交流磁場を印加し、その交流磁場周波数を変調した。図4(a)に非局所電圧 V_{36} の交流磁場周波数依存性を示す。共鳴時には核スピンが交流磁場強度に従って再配列することにより、電子が感じる歳差運動軸に不均一性が生じる。このため電子スピンが緩和するので、非局所電圧でNMR信号の検出が可能となる。共鳴周波数の傾斜磁場 B_{yz} 強度依存性から、⁷⁵As, ⁶⁹Ga, ⁷¹Gaが偏極していることを明らかにした(図4(b))。

本研究は東日本大震災の影響により、東北大大学当研究室が甚大な被害を受け、研究継続が困難になったため、平成23年度京都大学化学研究所共同利用・共同研究課題提案型研究(震災枠)を利用して実験を行ったものである。素子作製は共同研究先であるドイツ・レーゲンスブルグ大学、測定は京都大学化学研究所小野研究室で行った。以上の共同利用・共同研究で挙げ

た成果は本年度の国際学会1件、国内学会1件で発表した。

参考文献

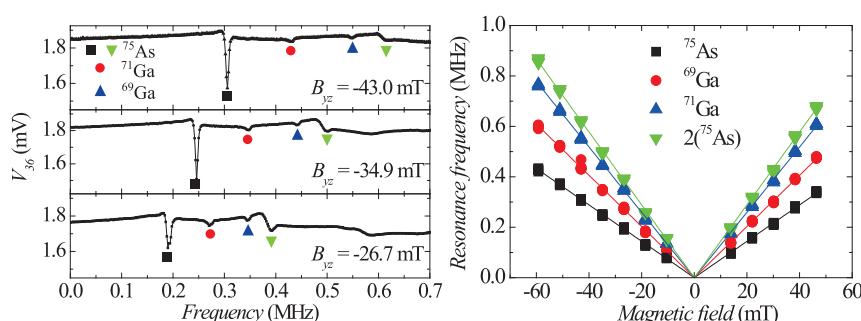


図4. (a)異なる傾斜磁場で行った非局所検出NMRと(b)共鳴周波数の磁場強度依存性。

- ¹M. A. Nielsen and I. L. Chang, Quantum Computation and Quantum Information (Cambridge University Press, New York 2000). ²D. C. Dixon, et al., Phys. Rev. B **56**, 4743 (1997). ³B. E. Kane, et al., Phys. Rev. B **46**, 7264 (1992). ⁴K. R. Wald, et al., Phys. Rev. Lett. **73**, 1011 (1994). ⁵For example, D. Paget, et al., Phys. Rev. B **25**, 5780 (1977). ⁶H. Takahashi, et al., Appl. Phys. Lett. **91**, 092120 (2007). ⁷T. Machida, et al., Appl. Phys. Lett. **82**, 409 (2003). ⁸H. Sanada, et al., Phys. Rev. Lett. **96**, 067602 (2006). ⁹H. Ohno, et al., Appl. Phys. Lett. **69**, 363 (1996). ¹⁰M. Kohda, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L1274 (2001). ¹¹E. Johnston-Halperin, et al., Phys. Rev. B **65**, 041306 (2002). ¹²P. Van Dorpe, et al., Appl. Phys. Lett. **84**, 3495 (2004). ¹³M. Johnson and R. H. Silsbee, Phys. Rev. Lett. **55**, 1790 (1985). ¹⁴S. O. Valenzuela and M. Tinkham, Appl. Phys. Lett. **85**, 5914 (2004). ¹⁵X. Lou, et al., Nat. Phys. **3**, 197 (2007). ¹⁶M. Ciorga, et al., Phys. Rev. B **79**, 165321 (2009).

参考文献

- 1 M. A. Nielsen and I. L. Chang, Quantum Computation and Quantum Information (Cambridge University Press, New York 2000).
- 2 D. C. Dixon, K. R. Wald, P. L. McEuen, and M. R. Melloch, Phys. Rev. B **56**, 4743 (1997).
- 3 B. E. Kane, L. N. Pfeiffer, and K. W. West, Phys. Rev. B **46**, 7264 (1992)
- 4 K. R. Wald, L. P. Kouwenhoven, P. L. McEuen, N. C. van der Vaart, and C. T. Foxon, Phys. Rev. Lett. **73**, 1011 (1994).
- 4 For example, D. Paget, G. Lampel, and B. Sapoval Phys. Rev. B **25**, 5780 (1977)
- 5 H. Takahashi, M. Kawamura, S. Masubuchi, K. Hamaya, T. Machida, Y. Hashimoto, and S. Katsumoto, Appl. Phys. Lett. **91**, 092120 (2007).
- 6 T. Machida, T. Yamazaki, K. Ikushima, and S. Komiyama, Appl. Phys. Lett. **82**, 409 (2003)
- 7 H. Sanada, Y. Kondo, S. Matsuzaka, K. Morita, C. Y. Hu, Y. Ohno, and H. Ohno, Phys. Rev. Lett. **96**, 067602 (2006).
- 8 H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, Appl. Phys. Lett. **69**, 363 (1996)
- 9 M. Kohda, Y. Ohno, K. Takamura, F. Matsukura, and H. Ohno, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L1274 (2001).
- 10 E. Johnston-Halperin D. Lofgreen, R. K. Kawakami, D. K. Young, L. Coldren, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, Phys. Rev. B **65**, 041306 (2002).
- 11 P. Van Dorpe, Z. Liu, W. Van Roy, V. F. Motsnyi, M. Sawicki, G. Borghs, and J. De Boeck, Appl. Phys. Lett. **84**, 3495 (2004).
- 12 M. Johnson, R. H. Silsbee, Phys. Rev. Lett. **55**, 1790 (1985)
- 13 S. O. Valenzuela, M. Tinkham, Appl. Phys. Lett. **85**, 5914 (2004)
- 14 X. Lou, C. Adelmann, S. A. Crooker, E. S. Garlid, J. Zhang, K. S. Madhukar Reddy, S. D. Flexner, C. J. Palmstrøm, and P. A. Crowell, Nat. Phys. **3**, 197 (2007).
- 15 M. Ciorga, A. Einwanger, U. Wurstbauer, D. Schuh, W. Wegscheider, and D. Weiss, Phys. Rev. B **79**, 165321 (2009).

2. 国際会議、シンポジウム・研究会報告

ICR Symposium to
Celebrate the Bioinformatics Center's 10 Year Anniversary and New Restructuring
の開催

開催の経緯：

化学研究所附属バイオインフォマティクスセンターは平成13年4月に設立され、平成23年4月に10年を迎えた。この10年間で、センターの3つの研究領域は、それぞれ、生命科学のためのデータ解析、アルゴリズム構築、データマイニング手法確立といった研究課題で顕著な研究成果を挙げてきた。これにより、京都大学化学研究所附属バイオインフォマティクスセンターはバイオインフォマティクス（生命情報科学）の分野で世界的に著名な研究機関と認識されるに至っている。また、大型プロジェクトとして、科学技術振興調整費・新興分野人材養成「ゲノム情報科学研究教育機構」（平成14－18年度）、21世紀COEプログラム「ゲノム科学の知的情報基盤・研究拠点形成」（平成15－19年度）等を運営し、バイオインフォマティクス分野の教育・人材育成にも大きく貢献してきた。さらに、10年の経過を機に、近年の生命科学研究の進展に対応し生命科学及び化学との接点をより深める方向へ研究を展開するため、平成23年4月に改組を行った。従って、平成23年4月1日現在、バイオインフォマティクスセンターには、化学生命科学、数理生物情報、生命知識工学の3研究領域がある。このようにセンターが推進してきた10年間の研究・教育の成果、さらに10年の節目で行った改組を記念し、平成23年8月29日にシンポジウムを開催した。本シンポジウムは、日本バイオインフォマティクス学会会長を含む、国内外で活躍する9名（センターの卒業生3名および客員教授経験者3名を含む）の招待講演者と、30件を超えるポスター発表で構成された。1日のみのシンポジウムではあったが、バイオインフォマティクスセンターの10年の研究の進展・歩みを振り返るとともに、今後の方向性をも議論する非常に活気あふれる集まりとなった。

内容：

シンポジウムは次頁に記載のプログラム通りに進められた。まず、最初のセッションは、この10年間、センター長を務めた金久教授による挨拶を皮切りに、産業技術総合研究所生命情報工学センターの浅井センター長（平成23年度、客員教授）および日本バイオインフォマティクス学会会長・大阪大学松田教授によるセンターへのメッセージであった。続いて7件の招待講演があり、ゲノム配列構造、タンパク質立体構造、タンパク質相互作用等の解析といったやや古典的なバイオインフォマティクスの研究課題から、システム生物学といった、生命現象をより直接的に解析するための課題、さらにはシステムがんや創薬のためのゲノム情報解析といった医薬学への貢献を行う課題等、講演内容は多岐に渡った。いずれの講演もセンターとの関わりを詳述しつつ、研究課題の本質を丁寧に説明する、非常に興味深い講演ばかりであった。各講演には多様な質問が寄せられ、センターを中心

PROGRAM

August 29, 2011 (Uji Obaku Plaza)

10:00 a.m. - 10:05 a.m.	5min	<i>Opening Remark</i> Hiroshi Mamitsuka
10:05 a.m. - 10:25 a.m.	20min	<i>Address from Bioinformatics Center</i> Needs and Seeds: Changing Roles of Bioinformatics Minoru Kanehisa
10:25 a.m. - 10:45 a.m.	20min	<i>Address from CBRC</i> Power of Continuation Kiyoshi Asai
10:45 a.m. - 11:05 a.m.	20min	<i>Address from JSBi</i> Greeting from JSBi Hideo Matsuda
11:05 a.m. - 11:20 a.m.	15min	<i>Break</i>
11:20 a.m. - 11:55 a.m.	35min	<i>Invited talk (1)</i> Unified Molecular Representation for Protein Shape Comparison and Interaction Daisuke Kihara
11:55 a.m. - 12:30 p.m.	35min	<i>Invited talk (2)</i> Mitochondria Paul Horton
12:30 p.m. - 2:00 p.m.	90min	<i>Lunch Break & Poster Session</i>
2:00 p.m. - 2:35 p.m.	35min	<i>Invited talk (3)</i> Co-Evolutionary Analysis of Protein-Protein Interaction Hiroyuki Toh
2:35 p.m. - 3:10 p.m.	35min	<i>Invited talk (4)</i> Sticking to the Analyses of Genome Sequence Data Kenta Nakai
3:10 p.m. - 3:45 p.m.	35min	<i>Invited talk (5)</i> Can We Hack Cancer Systems by Supercomputer? Satoru Miyano
3:45 p.m. - 4:15 p.m.	30min	<i>Break</i>
4:15 p.m. - 4:50 p.m.	35min	<i>Invited talk (6)</i> Genetic Interaction Network in E. coli Hirotada Mori
4:50 p.m. - 5:25 p.m.	35min	<i>Invited talk (7)</i> Drug Discovery Based on Genome Information Gozoh Tsujimoto
5:25 p.m. - 5:30 p.m.	5min	<i>Closing Remark</i> Tatsuya Akutsu
6:00 p.m. -		<i>Banquet</i> (Café Restaurant Kihada, Uji Obaku Plaza, Kyoto University)

とした参加者による活発な議論が行われた。また、昼食を兼ねてポスターセッションが開催され、展示された30件を超えるポスターを前にした参加者による議論によって活況を呈した。招待講演終了後は、集合写真撮影の後にバンケットが催され、センター関係を中心としたバイオインフォマティクス研究者の交流の場を提供した。今回のシンポジウムを機に、新たな研究交流・共同研究が育まれて、共同利用・共同研究拠点としての化学研究所の発展に大きく貢献していくことを大いに期待したい。

(報告者：馬見塚 拓・附属バイオインフォマティクスセンター 生命知識工学 教授)



集合写真



会場およびポスター会場での講演・議論の様子

第1回アジア・オセアニア中性子散乱国際会議

1st ASIA-Oceania Conference on Neutron Scattering (1st AOCNS)

の開催

開催の経緯と運営

科学技術の発展は、技術立国を標榜する我が国において不可欠な要素であり、その大きな一步として、文科省が1500億円余りの費用を投じ建設を進めてきた世界最大級の大型陽子加速器(J-PARC)が完成し、物質生命科学実験施設(MLF)において平成20年5月に中性子発生に成功し、新たな中性子散乱研究の幕が上がった。世界的に見ても、アメリカのオークリッジ国立研究所の核破碎中性子源(SNS)、イギリスラザフォード・アップルトン研究所の第2ターゲットステーションが稼働し、さらには欧州連合のESS計画、中国上海の計画など新たな中性子研究が世界各地で始まろうとしており、欧州、北アメリカ、アジア・オセアニア地区が中性子散乱研究の3極を形成する状況を迎つつある。この盛況は、中性子散乱研究が将来の科学技術と産業の発展になくてはならないものと世界各国が認識していることの現れである。その中にあり、日本はアジア・オセアニア地区を牽引する立場にあり、2008年にはアジア・オセアニア中性子散乱協会(Asia-Oceania Neutron Scattering Association; AONSA)を立ち上げ、第1回アジア・オセアニア中性子散乱国際会議の開催を決定した。本会議がアジア・オセアニア地区の中性子散乱研究の発展、また世界の科学技術と産業の発展に重要な役割を果たすことは疑いがない。

本会議は、日本中性子学会会員（JSNS）とアジア・オセアニア中性子散乱協会（AONSA）および多くの大学と研究機関の共同主催により、2011年11月20日～24日の期間、つくば国際会議場（エポカルつくば）にて開催された。主催機関は、京都大学化学研究所、京都大学原子炉実験所、東京大学物性研究所、東北大学金属材料研究所、東北大学多元物質研究所、高エネルギー加速器研究機構物質構造研究所、原子力研究開発機構、J-PARCセンター、総合科学研究所、茨城県中性子利用促進研究会、中性子産業利用推進協議会、日本中性子学会およびアジア・オセアニア中性子散乱協会（AONSA）である。アジア・オセアニア地域の中性子散乱研究者が一同に会する初の会議であり、まさに歴史的なイベントであった。

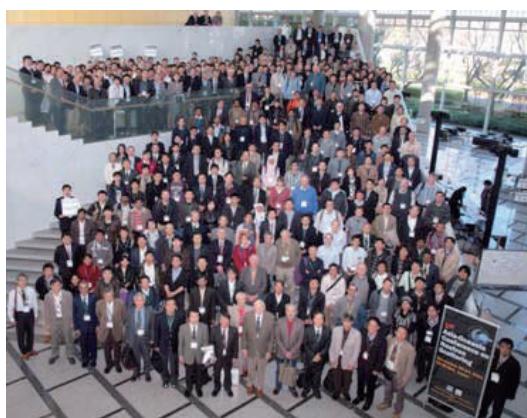
準備を進めるなかで、2011年3月11日の東日本大震災と津波被害により多くの命と生活基盤が失われた。また、福島第1原子力発電所は深刻な事故に見舞われた。このよ

うな状況下、委員会では会議の延期あるいは中止を検討した。しかしながら、全世界の中性子研究者から数多くの励ましのメッセージが寄せられ、また海外の中性子施設から様々な支援の申し出があった。これらの支援に後押しされ、組織委員会では当初予定どおり会議を開催することを決断した。

会議の内容と成果

会議では、基礎物理、ハードマター、ソフトマター、化学、物質科学、生命科学、産業応用、多様な手法の相補利用等のサイエンスのセッションが計 24、アジア-オセアニア地域の施設報告が 8 件、国際協力セッション I & II、AONSA 賞授賞式と受賞講演などがあった。また、若手学生を対象としたポスター賞が創設された。サイエンスのセッションでは、4 件のプレナリー講演、24 件の基調講演、35 件の招待講演、41 件の一般口頭発表、386 件のポスター発表がなされた。また、会期中に 3 種の同伴者行事、バンケット、J-PARC/JRR-3 サイトツアーも執り行われ、同伴者の方も楽しめるものとなった。

会議の全参加者数は 586 名であり、その内訳は日本 375 名、韓国 69 名、オーストラリアとニュージーランド計 53 名、台湾 30 名、インド 12 名、中国 12 名、インドネシア 10 名、マレーシア 3 名、ヨーロッパ 14 名、北南米 8 名であった。この参加者数は当初見込みを大幅に上回るものであり、会議は大成功であったと言える。組織委員会として、全会議参加者に深く感謝したい。



参加者全員によるグループ写真



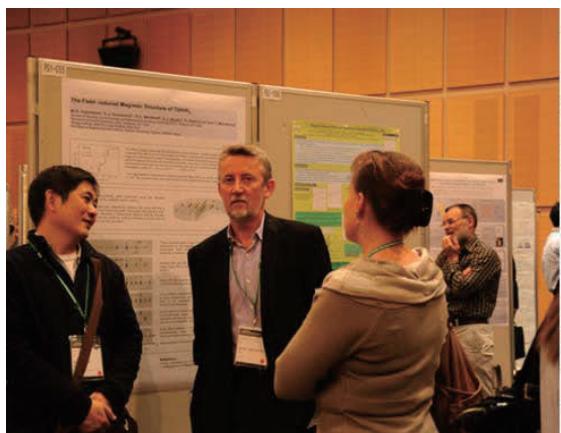
オープニングセッション

オープニングセッションでは、金谷組織委員長（京大、教授）、John White AONSA 会長（Australian National Univ.、教授）の挨拶の後、鈴木 KEK 機構長（代理 高崎理事）、永宮 J-PARC センター長、原文科省量研室長、橋本茨城県知事（代理 益子理事）からの来賓挨拶をいただいた。サイエンスセッションに加え、本会議では、国際協力セ

ッション I&II を設けた。これは、AONSA が重視するアジア・オセアニア地区を越えた同種の組織との国際的な連携、および中性子と運命共同体ともいるべき放射光コミュニティとの連携を図ることを目的として企画された。前者では欧米の中性子散乱ユーザーコミュニティを代表するヨーロッパ中性子散乱協会(ENSA)会長である Michael Steiner 教授(Helmholtz-Zentrum Berlin、ドイツ)とアメリカ中性子散乱学会(NSSA)の会長 Bruce Gaulin 教授(McMaster Univ.、カナダ)を、後者ではアジア・オセアニア地区における放射光コミュニティである アジア・オセアニア放射光研究フォーラム(AOFSRR)会長の Moonhor Ree 教授(POSTEC、韓国)を招待して講演をいただき、AONSA との今後の連携強化が強調された。さらに、AONSA の秘書を務める Sung-Min Choi 教授(KAIST、韓国)がその活動状況を説明し、主催学会(日本中性子科学会)の国内コミュニティの過去・現在・将来について、遠藤康夫氏(第2代会長、東北大名誉教授)が講演した。会議のもう一つのハイライトは、渡辺昇先生(J-PARC 顧問、KEK 名誉教授)に与えられた第1回 AONSA Prize の授賞式と受賞講演であった。



会議の一幕



ポスターセッション



AONSA Prize 受賞した渡辺先生を囲む友人達
(バンケット会場で)

会議の初日には、装置責任者会議(Instrument Scientist Workshops, ISWs)が開催された。この会議は、2011年5月20日にインドネシア・バンドンで開かれたアジア・オセアニア地区の中性子施設代表者会議の提言により実現したものである。この地区にある

中性子散乱施設の各装置責任者が装置を主題として集まり、装置の性能や利用状況、相互利用、高度化などに関する意見交換をし、各国の中性子実験装置の現状と将来の方向性についてまとめられた。また AONSA 理事会では、第 2 回 AOCNS を 2015 年にオーストラリアのシドニーにて開催することが決定された。会議のクロージングセッションでは、第 2 回 AOCNS の責任者である Chris Lin 教授（シドニー大学、オーストラリ）へのバトンタッチが行なわれた。



装置責任者会議（上）
J-PARC ツアー（下）

次回 AOCNS（2015 年、シドニー）
の責任者へのバトンタッチ

（報告者 化学研究所・教授・金谷利治）

KUBIC-NII Joint Seminar on Bioinformatics の開催

開催の経緯：

化学研究所（以下、化研と略）は、平成 22 年度より、「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」としての共同利用・共同研究拠点の活動を開始している。その附属センターであるバイオインフォマティクスセンター（KUBIC）ではバイオインフォマティクス研究に関する情報交換や交流を促進するため、国内外の研究者と国際ワークショップや研究会を開催してきた。このセミナーはこの活動の一環として化研が国立情報学研究所と共に開催した研究会である。

KUBIC の阿久津は以前より国立情報学研究所の井上教授と交流を持ち、研究会や国際ワークショップなどを通じ情報交換を行ってきた。井上教授の研究グループは人工知能や論理プログラミングにおいて国際的に非常に高いレベルの研究を行っているが、そのバイオインフォマティクスへの応用についても精力的に研究を進めている。そこでお互いに研究成果を報告しあい、また、議論を行うことにより、それぞれの研究の発展にフィードバックすることができると考え、KUBIC-NII Joint Seminar on Bioinformatics という名称の研究会を、平成 22 年に引き続き、化研と国立情報学研究所の共催で平成 23 年 4 月 27 日に化研にて開催した。

内容：

会議のテーマはバイオインフォマティクスであるが、特に論理プログラミングやアルゴリズムを主要な方法論とするバイオインフォマティクス研究が中心テーマとなっている。参加者は国立情報学研究所の井上教授の研究グループと関連研究者、および、KUBIC の数理生物情報研究領域の教員および学生であるが、外国人研究者による発表も 3 件含まれるため、研究会はすべて英語を用いて行った。参加者は発表者 10 名および数理生物情報研究領域の学生 3 名程度であった。発表者のうち 3 名はイスラエル、オーストリア、フランス（参加時は国立情報学研究所博士研究員）であり、また、数理生物情報研究領域からの参加学生も留学生が主であり、小規模ながらも国際色豊かなものとなった。

発表には、遺伝子ネットワークの離散数理モデルであるブーリアンネットワーク（BN）に関するものが 3 件あり、その内容は BN の制御手法とその計算量の解析、BN と論理プログラムの関係の理論的解析、BN の定常状態検出アルゴリズムに関するものであった。また、代謝ネットワークに関する発表も多く、その頑健性の解析アルゴリズムや解析結果についてのものが 2 件、および、論理プログラミングを用いた代謝ネットワークの補完手法に関するものが 1 件あった。これらの研究については両研究グループから発表がなされており、共通の興味を持っていることが再認識され、今後の研究を進めるにあたり相互に有用な情報を得ることができた。この他にもタンパク相互作用予測に関する研究、人工知能における手法を用いた生物情報ネットワークの情

報解析手法、さらに、生物学者によるマウスのゲノム解析に関する研究発表もあり、小規模ながらも多岐にわたるトピックを含む充実した研究会となった。なお、研究会の後は懇親会を開催し、なごやかな雰囲気の中で懇親を深めることができた。

(報告者 化学研究所・教授・阿久津 達也)

Program

April. 27,
2011

10:00-10:40	"Control of Deterministic and Probabilistic Boolean Networks"	Tatsuya Akutsu
10:40-11:20	"Relating Boolean Networks to Logic Programming"	Katsumi Inoue
11:20-12:00	"SAT and Singleton ATractors of Boolean Networks"	Avraham Melkman
(60 minutes Break)		
13:00-13:30	"Functional Genomics of Energy Metabolism Powered by Mouse Inter-subspecific Genome Diversity"	Toyoyuki Takada
13:30-14:10	"Conditional Random Field Approach to Prediction of Protein-Protein Interactions Using Domain Information"	Morihiro Hayashida
14:10-14:40	"Towards Pathway Completion on Glucose Repression by Logical Modeling"	Yoshitaka Yamamoto
(20 minutes Break)		
15:00-15:30	"Predicting Gene Knockout Effects via Enumeration of Minimal Pathways"	Takehide Soh, Katsumi Inoue, Tomoya Baba, and Toyoyuki Takada
15:30-16:10	"Reaction Cut and Impact Degree of Metabolic Network on Boolean Model"	Takeyuki Tamura
(20 minutes Break)		
16:30-17:00	"Partition-based Consequence Finding in Biological Networks"	Gauvain Bourgne and Katsumi Inoue
17:00-17:30	"Answer-Set Programming as a New Approach to Event-Sequence Testing"	Esra Erdem, Katsumi Inoue, Johannes Oetsch, Jörg Pührer, Hans Tompits, and Cemal Yilmaz

ICR-International Workshop on “International Workshop for Molecular Simulations for Polymers” の開催

開催の経緯：

高分子はプラスチックに代表されるように材料として身近であり、その性質を分子論的に理解し予測することは科学の重要な課題と位置づけられている。様々な物性解析手法の中で計算機シミュレーションを用いた方法論は、計算機と計算技術の発展を背景として、近年長足の進歩を見せており、しかし高分子は分子自体が巨大であるため、考慮されなければならない空間および時間的なスケールが何桁にも及び、他の系で一般的に用いられている手法をそのまま適用することは難しい。このため純粋な計算技術の発展とは別に、高分子特有の計算を行う理論モデルの開発が進められてきている。

高分子の物性予測を行うシミュレーション手法を開発するため、化学研究所は平成 18 年度から平成 22 年度にかけて科学技術振興機構（JST）からの受託研究を実施してきた。この受託研究は JST の戦略的創造研究助成事業 CREST 内研究領域「マルチスケール・マルチフィジックス現象の統合シミュレーション」研究課題名「ソフトマターの多階層／相互接続シミュレーション」における主要拠点の 1 つとして実施された。

当該受託研究の一環として、高分子の分子シミュレーションの分野において世界的に著名なアテネ工科大学教授 Doros Theodorou 氏に 2011 年 9 月に来所いただき、Theodorou 教授による講演を一般に公開するとともに、当該受託研究の研究成果の公表も目論んで表記の国際ワークショップを行なった。また CREST 研究「ソフトマターの多階層／相互接続シミュレーション」全体としても、成果の公表を目的として、2011 年 9 月 10 日から 12 日まで国際会議「The 2nd international symposium on "Multi-scale Simulations of Biological and Soft Materials" (MSBSM 2011)」を京都で開催しており、本ワークショップは MSBSM2011 のサテライトイベントとして、高分子に特化した議論を行う場としても位置づけられた。あわせて日本レオロジー学会関西レオロジー研究会にも共催行事として協力いただいた。

内容:

- 1) 開催期日 2011 年 9 月 9 日
- 2) 開催場所 京都大学宇治キャンパス内黄檗プラザ第一第二会議室
- 3) 開催責任者 増渕雄一（京都大学化学研究所・准教授）
- 4) 参加者数 20 名
- 5) プログラム

Time	Title	Speaker
13:00-13:30	Hierarchical understanding of polymer dynamics: From many chains to single chain	Sathish K Sukumaran (Yamagata Univ, Japan)
13:30-14:00	Dissolution process simulation of the resist film	Hiroshi Morita (AIST, Japan)
14:00-14:30	Multi-scale simulation of polymeric liquids confined between oscillating parallel plates	Shugo Yasuda (Univ Hyogo, Japan)
14:30-15:00	Hybrid Simulations for Polymer/Membrane Systems	Toshihiro Kawakatsu (Tohoku Univ, Japan)
15:00-15:15	Break	
15:15-16:15	Plenary lecture: Molecular simulations of polyolefins: melts, networks, crystals	Doros Theodorou (Tech. Univ. Athens, Greek)
16:15-16:35	Molecular dynamics scheme for precisely estimating electrostatic interaction by zero-dipole method	Ikuo Fukuda (RIKEN, Japan)
16:35-16:55	Fluctuating colloidal hydrodynamics using smoothed profile method: equi-partition law	Yasuya Nakayama (Kyusyu Univ., Japan)
16:55-17:10	Break	
17:10-17:40	Acceleration of rheology simulations for entangled polymers by coarse-graining and GPU	Takashi Uneyama (Kyoto Univ, Japan)
17:40-18:10	Multiscale Simulation for Entangled Polymer Melts	Takahiro Murashima (Kyoto Univ, Japan)
18:30-20:30	Banquet	

6) 実施状況

限定された話題であるため参加者数は20名と多くはなかったが、参加者には民間企業から3名、海外から3名、大学院生1名を含んでおり、幅広い層が集まった。講演はすべて依頼講演のみで構成したが、本分野で活躍する若手を中心とした研究者に東北から九州まで幅広く講演いただいた。講演者にはJSTからの受託研究費により京都大学で雇用している特定助教2名を含んでおり、前述したように当該受託研究の成果発表を兼ねている。

まず山形大学のSukumaran助教により、高分子特有の階層モデル化（特定の時空間域の挙動に特化したモデル群を作るアプローチ）に関して紹介があった。階層モデル化は本分野を特徴づけるキーワードであり、本研究会の各講演の位置づけを明確にする全体像が示された。あわせてSukumaran助教が取り組まれている、長時間域のダイナミクスを表す2つの階層モデル間を接続する技術について発表がなされた。

続いて産総研の森田博士により、高分子の溶媒への溶解過程のシミュレーションに関する発表がなされた。高分子のシミュレーションは均一系に対する議論が多いが、一方で工学的あるいは実用的には界面を含む系や界面の形成過程に対する要請が多い。そのようなニーズに答える技術開発を目論む発表がなされた。

兵庫県立大の安田准教授からは、薄膜に挟まれて高速変形される高分子液体の力学応答を、複数の異なる計算手法を組み合わせて解析する手法について発表がなされた。ミクロな自由度がマクロな性質に及ぼす影響を計算するため、分子レベルの計算により得られる結果を連続体レベルの計算に逐次的にフィードバックする手法であり、一定の制限はあるものの従来の計算では原理的に不可能な計算を可能としていた。対象とした系は例えばハ

ードディスクの潤滑に関連するもので、工学的にも意味のある内容であった。

東北大の川勝教授からも複数の異なる計算手法の組合せに関するものであった。こちらは分子レベルの計算について、個々の原子の自由度を計算するモデルと、幾つかの原子をまとめて自由度を落としたモデル（粗視化モデル）を連携させるものである。計算コストの削減をおこなえるため、原子の自由度を直接計算するモデルでは計算不可能な大規模長時間現象の計算を行うことが可能となる。汎用性が高い手法であり、今後の応用と展開が期待される内容であった。

休憩を挟んで Theodorou 教授による講演があった。ポリオレフィンとよばれる汎用高分子群に関して、これまでの研究内容を総括するものであった。ポリオレフィンにはポリエチレンやポリプロピレンといった工学的に重要な材料が多く含まれており、その物性予測は強く求められている。しかしこれらの物質は結晶化するために、ポリスチレンなどのような非晶性の材料に対して取り扱いが極めて難しい。Theodorou 教授は原子レベルの自由度の計算を精密に行うため、計算コストを縮減するいくつかの画期的な計算手法について発表された。しかしポリオレフィンの結晶を、ダイナミクスを含めて総合的に扱うには研究開発の余地が大きいこともあわせて示された。

理研の福田博士からはクーロン相互作用を効率的に扱うための手法が発表された。クーロン相互作用はいわゆる長距離力であるため、計算にかかるコストが一般に非常に大きく、タンパク質などの生体高分子を対象とする場合には特に問題となる。福田博士が提案した方法は新たな近似解法で、計算コストを大幅に縮減しつつ、正確な計算との誤差を小さくするものであった。

九大の名嘉山助教からは流体力学的相互作用を近似なしに効率的に解く方法が発表された。流体相互作用もクーロン相互作用と同じく長距離力であり一般に計算コストがかかるが、京大の山本教授が開発した方法により近似なしに計算コストを縮減することが可能であることが示された。

京大の村特定助教からは高分子の分子レベルのシミュレーションと連続体レベルの流体計算を組み合わせた計算手法について発表があった。先の安田氏による研究と同様のアプローチであるが、安田氏のものより計算コストが高いものの、より複雑な問題に対しても拡張可能な一般性の高い手法であった。

京大の畠山特定助教からは、村島氏の計算を念頭において、高分子の分子レベルの計算における計算コストを縮減するための新しいモデルと、その計算をハードウェア的に加速する方法について発表があった。

なお京大の村島特定助教と畠山助教はいずれも JST からの受託研究により雇用されており、当該受託研究の成果についての発表された。



Theodorou 教授（左奥）の講演における議論の様子

いずれの発表に対しても時間を超過して質疑応答が行われ、休憩時間はキャンセルされたものもあった。また終了後はバンケットにおいても和やかではあるが活発な議論が行われた。今後の共同研究に関する打ち合わせも行われるなど、十分にみのりのある会であった。

本会の企画段階で震災と原発事故があり、外国人参加者のキャンセルが発生するなど、一時は開催自体が危ぶまれる状況があった。しかし Theodorou 教授は一貫して来日に意欲を示され、本会の開催を強く後押し下さった。また被災地である東北および北関東地区からご参加いただいた方々にも多大なるご尽力をいただいた。この場をお借りして謝意を表するものである。

(報告者 化学研究所・准教授・増渕雄一)

「磁性分光研究会」の開催

概要

磁性分光研究会は磁性研究と X 線分光をキーワードに、SPring-8 を中心に実験を行う研究者と理論計算を行う研究者が情報交換・研究協力を促進するため定期的に開催している研究会である。主なテーマは(1) 磁気円二色性、線二色性に関する吸収過程およびそれに伴う二次光学過程の研究、(2) 極限環境(強磁場、高圧、極低温等)および特殊環境下での相転移現象等の研究、(3) 新磁性物質の開発および新磁性現象の研究、(4) 磁気分光に関連した新手法・新技術の開発、である。我々のグループは今まで SPring-8 のいくつかのグループと定常的に協力して酸化物バルク試料の局所構造・価数変化に代表される化学的環境を解明し、薄膜試料の結晶配向・構成イオンの価数変化などの研究を遂行してきており、過去の磁性分光研究会においても発表を行ってきた。そこで第 6 回を数える今回は昨年度に引き続き化学研究所共同利用・共同研究拠点の活動における連携・融合促進型研究の理念に適合する研究会として、SPring-8 利用者懇談会との共催で研究会を開催することにした。「X 線分光学による物質科学へのアプローチ」と題して、酸化物からトポロジカル絶縁体まで様々な研究対象物質について現在精力的に研究が行われているトピックスを総合的に議論をすべく、2011 年 12 月 2 日と 3 日の 2 日間にわたり京都大学宇治キャンパス・おうばくプラザセミナー室において研究会を実施した。

内容

本研究会は次ページのプログラムに従って行われた。

12 月 2 日は異常原子価を含むペロブスカイトおよびその関連酸化物の物性とその分光学による知見、および希土類物質の物性に関して発表があった。電荷移動により巨大な負の熱膨張効果を示す BiNiO_3 の圧力効果・金属一絶縁体転移の議論や、A サイト秩序型ダブルペロブスカイト $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の La サイト置換効果が報告された。また充填スクッテルダイトにおける電子系と格子系の相互作用のもたらす効果および重い電子状態の実験結果が紹介された。

12 月 3 日は引き続き希土類物質の物性研究の進展としてクラスレート化合物 $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ の強磁性の元素置換効果・キャリア制御効果や EuH_x 系における高水素圧力によってもたらされる諸性質の変化が報告された。さらに現在注目されているトポロジカル絶縁体について理論および実験からの最新成果が紹介された。締めくくりのテーマは機能性ナノ物質の進展についての報告であり、巨視的な物質を研究対象としている参加者には非常に興味深く感じられたようである。

研究会の様子を伝えるべく、末尾に写真を示す。広い範囲の研究対象・研究手法を

有する参加者から構成されていたことで、日々の研究活動とはひと味違う新鮮な話題が興味深く感じられた。結果として非常に活発な議論が交わされ、参加者一同にとって有意義な機会となった。

(報告者：島川祐一・附属元素科学国際研究センター 無機先端機能化学・教授)

プログラム

第6回 磁性分光研究会

X線分光学による 物質科学へのアプローチ

日時：2011年12月2日(金) - 3日(土)

会場：京都大学・化学研究所・宇治おうばくプラザ・セミナー室4&5

プログラム

2011年12月2日(金)

《異常原子価を含むペロブスカイト関連酸化物の物性》

13:00-13:30 「ペロブスカイト BiNiO_3 の圧力誘起サイト間電荷移動と巨大負の熱膨張」 東 正樹 (東工大応セ)

13:30-14:00 「 BiNiO_3 におけるMI転移について エントロピーの観点から」 綿貫 徹 (JAEA量子ビーム)

14:00-14:30 「Charge transfer and charge disproportionation behaviors of the A-site ordered double perovskite solid solution $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1$)」 Wei tin Chen (京大化研)

《分光学でみた異常原子価を含むペロブスカイト関連酸化物》

14:45-15:15 「Aサイト秩序型ペロブスカイト酸化物における元素選択的モット転移」 岡田 耕三 (岡大理)

15:15-15:45 「Fe系ペロブスカイトの高圧下メスバウアーフィルム」 川上 隆輝 (日大理工)

15:45-16:15 「電子分光を用いたCo酸化物の磁性状態研究」 斎藤 智彦 (東理大理)

《希土類物質》

16:30-17:00 「充填スクッテルダイトにおける電子・格子相互作用」 简井 智嗣 (JASRI)

17:00-17:30 「充填スクッテルダイトにおける磁場の影響を受けない重い電子状態」 青木 勇二 (首都大)

2011年12月3日(土)

9:05- 9:35 「クラスレート $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ の特異な強磁性に対するSi置換とキャリア制御の効果」 鬼丸 孝博 (広島大)

9:35-10:05 「高い水素圧力が誘起する EuH_x の値数と磁性及び結晶構造の変化」 松岡 岳洋(阪大極限)

《トポロジカル絶縁体》

10:15-10:45 「スピントラクタードラフト効果とトポロジカル絶縁体」 小口 多美夫(阪大産科)

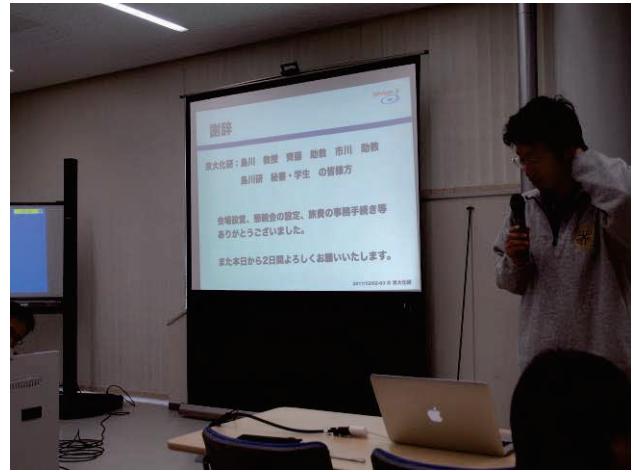
10:45-11:15 「放射光ARPESおよびSTMでとらえる3次元トポロジカル絶縁体のDirac Fermion」 木村 昭夫 (広島大)

《ナノ物質》

11:15-11:45 「ナノ金属の水素吸蔵」 小林 浩和 (京大)

11:45-12:15 「無機ナノ粒子の構造変態と物性」 寺西 利治 (京大化研)

写真



研究会での講演風景

第7回バイオ材料プロジェクト「未来の自動車は“植物”で創る—セルロースナノファイバーを用いた高機能でGreenな材料開発—」(第200回生存圏シンポジウム) の開催

1. シンポジウムの趣旨・目的・意義

原油価格の高止まりが続くなか、一部のプラスチック材料では植物由来素材への転換が始まっている。材料特性が部品の性能を決め、製品価値を左右することから、植物由来素材の高機能化は、多くの産業に係る喫緊の課題であり、軽量・高強度のセルロースナノファイバーについて、京都大学生存圏研究所を中心となり、その製造・機能化・構造化に関する基盤技術と実用化技術に関する共同研究が推進されている。その一つに、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発」事業の委託を受けた研究開発(研究代表：生存圏研究所 矢野浩之)がある。

本シンポジウムは、当該プロジェクトの平成23年度成果を発表するとともに、バイオプラスチックやバイオマスの総合的利用に関する現状および展望についての基調講演をいただき、異分野・垂直連携の下での当該分野の更なる発展を企図したものである。なお、化学研究所は、研究分担者を配して、上記プロジェクトに参画している。

2. 内容

シンポジウムの詳細は次項に記す。基調講演では、(一財)バイオインダストリー協会・大島一史氏からバイオプラスチックに関する現状および展望について、また、京都大学・梅澤俊明氏からセルロースに次ぐ化学品用バイオマス資源として注目を浴びるリグニン総合的利用について、総括的かつ示唆に富む講演をいただいた。続き、当該プロジェクトの成果報告では、軽量・高強度・低熱膨張という特徴を持つ「セルロースナノファイバー(すべての植物の基本骨格となる物質)」を用いた自動車用部材の基盤技術について最新の研究成果が報告され、限られた時間の中、活発な質疑が行われた。

今回、セルロースナノファイバー等のバイオ系ナノファイバーの製造や利用に関する最新の技術、事業化に向けた取り組みに興味を持つ幅広い分野からの参加者があつた。特筆すべきことは484名の参加者があつたこと、その内、465名は学外から

の参加者であったことである。さらに、参加者の76%は産業界からであり、製紙産業、化学産業、木材・木質材料産業、繊維産業、エレクトロニクス産業、自動車産業、家電産業、住宅産業、高分子成形加工業、食品産業、等々、多岐にわたっている。セルロースナノファイバー材料が生存圏の持続的発展を支える大型資源材料として、様々な分野から注目されていることが実感された。

3. 開催状況

- ①日 程 平成24年3月12日（月） 13時00分～17時20分
- ②場 所 京都テルサ テルサホール
(京都市南区東九条下殿田町 京都府民総合交流プラザ内)
- ③開催責任者 矢野浩之（生存圏研究所・教授）
- ④主催者 京都大学生存圏研究所、京都市、京都大学化学研究所 共同利用・共同研究拠点、(財)京都高度技術研究所、京都バイオ産業技術フォーラム、京都バイオ産業創出支援プロジェクト
- ⑤参加者数 484名（うち、学生14名、企業関係450名）
- ⑥関連分野 構造材料、製紙科学、セルロース科学、エレクトロニクスデバイス、バイオマス資源、高分子科学、ナノ材料

プログラム

<基調講演>13:05-14:25

1. 「バイオプラスチックの現状と展望」

一般財団法人バイオインダストリー協会 先端技術開発部 部長 大島一史 氏

2. 「植物バイオマスの総合的利用に向けたリグニン代謝工学」

京都大学 生存圏研究所 教授 梅澤俊明 氏

<NEDOプロジェクト研究成果発表>14:25-17:10

3. 「セルロースナノファイバー強化による自動車用高機能化グリーン部材の開発概要」

京都大学 生存圏研究所 矢野浩之 氏

4. 「変性セルロースナノファイバーによるポリオレフィン樹脂の強化①」

星光PMC(株) 吉村知章 氏

5. 「変性セルロースナノファイバーによるポリオレフィン樹脂の強化②」

王子製紙(株) 五十嵐優子 氏

6. 「変性セルロースナノファイバー強化樹脂材料の微細発泡」

京都市産業技術研究所 伊藤彰浩 氏

7. 「バイオポリアミドとの複合化」

京都市産業技術研究所 仙波 健 氏

8. 「変性セルロースナノファイバー強化エポキシ樹脂」

DIC(株) 濱田健一 氏

9. 「セルロースナノファイバー染色技術および染色セルロースナノファイバー／熱可塑性樹脂複合材料」

京都市産業技術研究所 上坂貴宏 氏

10. 「自動車へのセルロースナノファイバー材料利用」

スズキ(株) 宮崎 浩 氏

(株) デンソー 後藤伸哉 氏



写真：（左上）矢野教授挨拶、（右上）大島氏基調講演、（左下）ポスター・企業展示の様子、（右下）会場風景

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23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駆的・先端的研究に邁進してまいりました。平成22年度からは、「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押し進め、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を図っています。

つきましては、化学が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、平成23年度の共同利用・共同研究の公募をさせて頂きたく存じます。

この公募に当たっては、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。この点も是非ご勘案いただき、本公募要領の詳細について十分ご確認の上、期日（平成23年2月25日）までにご申請下さるようお願ひいたします。

1. 研究期間

1年間（平成23年4月1日から平成24年3月31日まで）。ただし、研究内容によっては、次年度への継続申請にも配慮いたします。予め継続申請が必要と思われる場合には、その旨を理由とともに申請書にご記載下さい。

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、次頁の表をご覧下さい。

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23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14件程度、採択の予定です。

ビーム科学分野（担当者：野田 章； noda@kyticr.kuicr.kyoto-u.ac.jp）

基本テーマ：先進量子ビームの応用と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高度に制御された量子ビームを複合的に用いて、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变化などの詳細を明らかにします。また、より高度な量子ビームの開発・制御技術の確立と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（特に遷移元素）の特性を見直し、それに基づいて、高い機能を有する新物質の創製を推進します。さらに、物質の機能が構成元素の特性を反映して発現することに着目し、この発現機構を理解して、望みの機能を得るために要する新物質創製の方法論の確立を目指します。

バイオ情報学分野（担当者：金久 實； kanehisa@kuicr.kyoto-u.ac.jp）

基本テーマ：バイオ情報と化学情報の融合解析

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化学現象に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：横尾 俊信；yokot@vidrio.kuicr.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例えれば生体膜という特異な場における複合化学過程と捉え、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：金谷 利治；kanaya@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：佐藤 直樹；naokis@e.kuicr.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14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/kokusai.html> 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：阪部 周二；sakabe@laser.kuicr.kyoto-u.ac.jp）

施設・機器利用型研究課題は、後述（項目6）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。10件程度を採択する予定です。

平成23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	600
分野選択型発展的研究	1,200
課題提案型萌芽的研究	600
課題提案型発展的研究	1,200
連携・融合促進型研究	600
施設・機器利用型研究	600

*表中の金額は目安です。予算の状況に応じた減額もあり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。

3. 共同研究応募方法

3-1. 申請資格

国公私立大学、国公私立研究機関、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、当研究所の教員（http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/kaken_person.html）からお選び下さい。また、対応する共同研究者が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。

申請は、本要領に添付の平成23年度京都大学化学研究所分野選択型共同利用・共同研究申請書（**様式1**）、平成23年度京都大学化学研究所課題提案型共同利用・共同研究申請書（**様式2**）、平成23年度京都大学化学研究所連携・融合促進型共同利用・共同研究申請書（**様式3**）、平成23年度京都大学化学研究所施設・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。

〈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23年2月25日（金）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, 電話: (0774) 38-3134

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23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くことが必要です。

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く予定です。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2頁、連携・融合促進型研究については4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2,000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。

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プロシーディングスを添付して下さい。

5-4. 報告書の提出

提出締切日は、平成23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) 38-3134

5-5. 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。

6. 共通設備・機器・資料の概要 (http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/kaken_kyodo_instr.html)

機器（施設）名	管理研究領域 (担当教員)	特徴・性能・仕様等	掲載 WEB ページ
生命化学情報解析用 スーパーコンピュー ター システム	生命知識工学 (馬見塙 拓)	KEGG データベースを中心としたゲノムネットサービス (http://www.genome.jp/) に一部が提供されているスーパーコンピューターシステムを内部利用することができる。分子生物学・化学・創薬科学関連のデータベースと様々な応用ソフトウェアが整備された SGI Altix4700 (総 CPU コア数 768) を中心としたシステムである。	http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/
高機能電子顕微鏡群	複合ナノ解析化学 (倉田 博基)	透過型電子顕微鏡と走査型透過電子顕微鏡群、加速電圧 120–1000 kV、原子分解能観察や電子エネルギー損失分光法による状態分析、エネルギーーフィルタ像観察、液体窒素温度や液体ヘリウム温度での観察が可能。集束イオンビーム加工装置、クライオミクロトーム、イオンミリング装置などの試料作成支援装置群も利用可。	http://eels.kuicr.kyoto-u.ac.jp:8080/Root/Souchi/
多目的超高磁場 NMR	分子材料化学 (梶 弘典)	800MHz NMR、溶液および固体測定が可能。5mm φ 1H/109Ag~31P 多核種プローブ、5mm φ 1H/13C, 15N トリプルインバースプローブ、10mm φ 1H/109Ag~31P 多核種プローブ、3 重共鳴 CP/MAS プローブ、高速回転型 CP/MAS プローブが利用可能。温度可変可能	http://molmat.kuicr.kyoto-u.ac.jp/
生物用 X 線回折装置	構造分子生物科学 (畠 安雄)	モノクロメータ集光系および全反射ミラー集光系と IP 型二次元検出器を有する二台の装置で構成されるタンパク質単結晶 X 線回折装置で結晶の質や格子定数などによって使い分けることが出来る。いずれも窒素吹付け低温装置を有しているので、100K での極低温回折実験が可能である。	http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~hata/index.html
電子線形加速器	粒子ビーム科学 (野田 章)	最高電流 100mA、パルス幅 40ns~100ns、繰り返し最大 20Hz の 60 ~100 MeV の電子ビームが供給可能。T2K のニュートリノ実験の検出器の較正等に使用されている。	http://wwwal.kuicr.kyoto-u.ac.jp/www/index.htmlx
電子蓄積リング KSR	粒子ビーム科学 (野田 章)	電子線形加速器の出力ビーム (60~100 MeV) を入射・蓄積し、共鳴を用いた遅い取り出しにより、ビームのデューティー ファクター (単位時間中にビームが供給される時間の割合) を数十パーセントにまで増大させたビームが供給可能。また、このビームを 300 MeV に加速し、放射光の放出も可能。リング内に内部標的を設置し、この標的と電子ビームの散乱によりこの標的の解析を行うことも可能である。リング中に設置したイオントラップに捕獲された原子核の構造を周回電子ビームとの散乱の解析により実施した実績を有する。	http://wwwal.kuicr.kyoto-u.ac.jp/www/index.htmlx
イオン蓄積・冷却リング S-LSR	粒子ビーム科学 (野田 章)	陽子線形加速器からの 7 MeV 陽子ビームを電子ビーム冷却し、早い取出しによりリング外に取り出して、最短で 3.5 ns の幅のビームの供給が可能。また、電子ビーム冷却、レーザー冷却 (24Mg+イオンに限定される) により、低温 (数ケルビン) に冷却したビームと物質との相互作用の研究が可能となる。	http://wwwal.kuicr.kyoto-u.ac.jp/www/index.htmlx
超高強度極短パルス レーザー装置 (T6-レーザー)	レーザー物質科学 (阪部 周二)	パルス幅 100fs、波長 800nm、エネルギー<1J、繰り返し単発~10Hz のパルス光を発することができる。集光照射系 (真空内) も有しており、各種物質への照射実験が可能。また、レーザー装置を構成している、短パルスモード同期発振器や励起用 Q スイッチ Nd:YAG レーザーを独立に利用することも可能。	http://laser.kuicr.kyoto-u.ac.jp/facility1.html
レーザー照射可能 透過形電子顕微鏡	レーザー物質科学 (阪部 周二)	短パルスレーザー光を電子顕微鏡内の試料に照射することができる。レーザーの性能はパルス幅 100fs、波長 800nm、エネルギー<1mJ、繰り返し単発~10Hz。電子顕微鏡は日本電子製 100kV 透過型電子顕微鏡。	http://laser.kuicr.kyoto-u.ac.jp/facility2.html
極微小結晶用 X 線単結晶構造解析装置 VariMax	有機元素化学 (時任 宣博)	X 線単結晶構造解析装置は、単結晶に X 線を照射し、その解説データを集積・解析することにより、結晶中の原子配置・分子構造を決定するための装置である。本装置は、通常では弱い反射データしか得られないような極微小の単結晶サンプルに対し、特殊な X 線反射装置を用いることによりデータ集積可能としたものであり、極微小な単結晶しか得られない化合物に対しても十分な解析データが得られる装置である。	http://boc.kuicr.kyoto-u.ac.jp/www/inst.html
単結晶 X 線回折装置	構造有機化学 (村田 靖次郎)	主に有機化合物・有機金属化合物の構造決定に使用する。CCD 検出器を備えており、測定時間は約 6 ~ 24 時間。-173°C の低温あるいは室温で測定を行う。装置は、Bruker 社 SMART APEX。	http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~kouzou/carbon/main.html
単結晶 X 線回折装置	典型元素機能化学 (中村 正治)	強力な Mo 線源 (50mV, 100mA) と大口径の CCD 検出器 (72mm) を有する単結晶 X 線回折装置。付属の回折・構造解析ソフト CrystalClear および CrysytalStructure により 0.1 ~ 0.3nm 角の単結晶から分子構造を決定することができる。(Rigaku 社製 AFC10R + Satrun)	http://es.kuicr.kyoto-u.ac.jp/top.html
MCD 磁気円二色性測定装置	有機元素化学 (時任 宣博)	MCD とは、磁場中で CD スペクトルを測定する手法である。従来の方法では見えない、もしくは見えにくい電子遷移スペクトルの測定や、遷移の帰属、環状π共役システムの研究などに用いられる。MCD スペクトルは、波長および波数に対してモル減水係数の差、または磁場中でのモル極円率をプロットしたものである。	http://boc.kuicr.kyoto-u.ac.jp/www/inst.html

マトリックス支援 レーザー脱離イオン化 飛行時間形質量分析計	生体機能設計化学 (二木 史朗)	ブルカーダルトニクス社 microflex Reflectron 蛋白質などの生体高分子の他、合成高分子や有機化合物などの質量を高分解能で容易に測定できる。数万ダルトン以上の化合物の質量測定も可能。NMRなどによる構造決定が困難な高分子の構造確認に威力を発揮する。（*本品の使用にあたりましては、化学系研究施設有効活用ネットワークの使用規則・料金が適用されます。）	http://chem-eqnet.ims.ac.jp/index.html
超電導磁石型フーリエ 変換質量分析装置	典型元素機能化学 (中村 正治)	7.2T の超電導イオンサイクロトロン検出器によって 100 amol レベルの感度で質量範囲 100~10,000 (m/z) までの超精密質量分析 (100 万 FWHM) が可能な質量分析計。イオン化方法は大気圧 MALDI および ESI イオン化に対応、CID, ECD, ETD 法による MS/MS 分析が行える。	http://es.kuicr.kyoto-u.ac.jp/
二重収束型 高分解能 ICP 質量分析計	水圈環境解析化学 (宗林 由樹)	Finnigan ELEMENT2, Thermo Fisher 世界でもっとも高感度かつ高精度な微量元素分析システム。目的元素をアルゴンプラズマでイオン化、二重収束型質量分析計（分解能 300~10,000）で妨害イオンと分離し、測定する。70 種以上の元素について、ppq (10^{-15}) レベルまでの多元素同時定量が可能である。	http://inter3.kuicr.kyoto-u.ac.jp/scope_J.html
四重極型 ICP 質量分析計	水圈環境解析化学 (宗林 由樹)	ELAN DRC II, Perkin Elmer ダイナミックリアクションセル(DRC)を持つ四重極型 ICP-MS。DRC はイオンレンズと四重極質量分離部の間に設置されている。イオンレンズを通過したイオンのうち、分子イオンは反応ガス (NH ₃) と低振幅高周波四重極により除去される。一方、目的原子イオンは、反応ガスによる影響を受けずに四重極質量分離部に入り、質量対電荷比 (m/z) で分離され、検出部に到達する。そのため、分子イオン干渉を受ける Fe, Ca などの検出限界が劇的に低くなる。約 70 種の元素について、ppt (10^{-12}) レベルまでの多元素同時定量が可能。	http://inter3.kuicr.kyoto-u.ac.jp/instruments/instruments_J.html
ICP 発光分光分析計	水圈環境解析化学 (宗林 由樹)	Optima 2000 DV, Perkin Elmer 溶液試料を高温のアルゴンプラズマ中に噴霧し、目的元素を中性の原子やイオンとし、さらに励起する。励起された原子やイオンは、低いエネルギー準位に戻るときに発光する。その波長から元素を同定し、その強度から元素の含有量を求める。本装置は半導体検出器で発光線スペクトル全体を観測できる。ppb (10^{-9}) レベルまでの濃度において、多元素同時定量を高精度で行うことができる。	http://inter3.kuicr.kyoto-u.ac.jp/instruments/instruments_J.html
汎用溶液 NMR	分子材料化学 (梶 弘典)	600MHz NMR, 5mm φ 1H/109Ag~31P-19F 多核種プローブ, 1.7mm φ 1H/13C, 15N トリプルインバースプローブが利用可能。温度可変可能。	http://molmat.kuicr.kyoto-u.ac.jp/
汎用多岐固体 NMR	分子材料化学 (梶 弘典)	400MHz NMR, 4mm 径 CP/MAS プローブ, 7.5mm 径 CP/MAS プローブ, 配向プローブが利用可能。温度可変可能。パルス幅は、4 μs あるいはそれ以下。	http://molmat.kuicr.kyoto-u.ac.jp/
二重収束質量分析装置 MStation JMS-700	精密有機合成化学 (川端 猛夫)	イオン光学系が、磁場・電場から構成される逆配置二重収束型質量分析計で、イオン化法として、FAB および EI を用いることができる。最大分解能は 60,000 で、高分解能測定により組成式も明らかにできる。2,400 ダルトン以上の質量範囲を持つ。イオン源および各種パラメーターのオートチューニング機能を搭載している。	http://fos.kuicr.kyoto-u.ac.jp/
遺伝子導入装置 Biostatic Particle Delivery System, Model PDS-1000/He	生体分子情報 (青山 卓史)	ヘリウムガスの圧力により金やタンゲステンの微小粒子を加速し、それら粒子上にコートされた DNA を細胞内に導入する。植物組織、動物培養細胞、植物培養細胞などを標的とすることができる。	http://molbio.kuicr.kyoto-u.ac.jp/mbl/index.html
トリプル四重極 LC/MS/MS システム (Applied Biosystems API 3000 LC/MS/MS シス テム)	分子微生物科学 (栗原 達夫)	マスレンジ : m/z 30~3000. タンパク質など高分子化合物の質量分析、各種化合物の定量分析、タンデム四重極によるフラグメントイオン解析などに適している。 MS/MS 解析では、プロダクトイオンスキャンのほか、プレカーサーイオンスキャン、ニュートラルロススキャンが可能。HPLC と接続しており、LC/MS, LC/MS/MS も可能。ノーマルイオンスプレーのほか、ターボイオンスプレーの使用が可能。	http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~mmsicr/mmstojp/Research.html
精密有機構造解析 システム 角度分解紫外・X線 光電子分光装置 (有機固体用)	分子集合解析 (佐藤 直樹)	有機固体を主な対象として、超高真空下でその価電子構造や内殻電子準位を、それぞれ真空紫外線 (He 共鳴線), X 線 (Mg αK 線) を光源とし電場偏向型電子エネルギー分析器を備えた光電子分光法により観測する装置。試料調製室で真空蒸着した薄膜のその場測定や、紫外光電子分光法についてはエネルギー分析器を動かしての角度分解測定も可能。	http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/labos/is2/scope_J.html
精密有機合成装置群	構造有機化学 (村田 靖次郎)	有機溶媒の蒸留やガラス製フラスコを用いた合成反応が可能。生成物の単離精製のためのカラムクロマトグラフィーが可能。溶媒留去用ロータリーエバポレーターと試薬乾燥用のポンプを常設。	http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~kouzou/carbon/main.html
超高温高分解能 磁気共鳴装置	分子環境解析化学 (松林 伸幸)	エネルギー・環境問題に重要な有機化合物の超臨界水による有用物質化・無毒化反応を、分子レベルで直接観察するために開発された 500MHz 機。400°Cまでの構造・ダイナミクス・反応の研究が可能となっている。日本電子株式会社製 ECA500W。	http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~yoeiki/

液体用磁気共鳴装置	分子環境解析化学 (松林 伸幸)	¹ H核から ¹⁵ N核までに世界最高感度で対応し、多種の特殊測定を行うことができる600MHz機。生体模倣膜などのナノスケール構造体の拡散ダイナミクス測定が可能である。日本電子株式会社製ECA600。	http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~yoeki/
高分解能2結晶 蛍光X線分析装置	構造分子生物科学 (伊藤嘉昭)	高分解能2結晶蛍光X線分光法は、測定は通常の蛍光X線分析法と何ら変わらないが、XPSとほぼ同等の分析を行うことができる。分光系が2結晶分光器という通常の蛍光X線分析では用いられないタイプではあるが、超高真空系や高真空系などは不用である。蛍光X線分光法を用いると絶縁体や溶液試料でも容易に非破壊測定を行うことが可能であるので、汎用状態分析装置である。仕様：負荷3KW、WとRhのターゲット、絶縁体、溶液試料などの状態分析可。真空、大気圧での測定可、分析エネルギー：Na～Uまで	http://www.spring8.or.jp/ext/ja/iuss/htm/text/06file/safety_security_anal_eval-1/ito_kyoto.pdf
電子スピン共鳴(ESR) +レーザーフラッシュ フォトリシス装置	高分子材料 設計化学 (辻井敬亘)	ナノ秒パルスYAGレーザー(波長1064nm, 532nm, 355nm, 出力450mJ/pulse(1064nm), パルス幅20nsec, 繰返し周期<10Hz) +ナノ秒パルスエキシマーレーザー(波長308nm, 出力200mJ/pulse, パルス幅20nsec, 繰返し周期<100Hz) +電子スピン共鳴(ESR)(Bruker社製E500,Xバンド,温調100-700K,時間分解測定可) +分光測光装置(浜松ホトニクス製PMA-50/BT-CCDシステム 感度波長範囲200-1100nm,時間分解測定可)の組み合わせが可能。それぞれ独立に使用することも可能。	http://www.cpm.kuicr.kyoto-u.ac.jp/
電子ビーム露光装置	ナノスピントロニクス (小野 輝男)	電子ビーム露光装置を使うことにより、レジストを塗布した試料に電子ビームで描画することで、ナノメータースケールのパターンングができる。	http://www.cpm.kuicr.kyoto-u.ac.jp/
高圧合成装置	無機先端機能化学 (島川 祐一)	5万気圧、2000°C以上まで到達可能な大型高圧発生装置(試料容積約1cc)。他に15万気圧まで到達可能な装置(試料容積約0.04cc)もあり、極限条件での新規物質開拓を行っている。	http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~shimakgr/index.html
レーザー蒸着装置	無機先端機能化学 (島川 祐一)	KrFエキシマーレーザー(λ:248nm)をパルス状に照射することにより原料を蒸発させ薄膜を作製する。薄膜の成長中に反射高速電子回折(RHEED)を観察することで単位格子レベルでの成長制御が可能。	http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~shimakgr/index.html

平成23年度採択課題一覧

課題番号	研究代表者	研究代表者所属	化研での共同研究者	研究課題の型	分野	課題名
2011-1	老川 典夫	関西大学化学生命工学部	畠 安雄	分野選択型発展	1	X線構造解析による代謝酵素の反応機構解明
2011-2	郷上 佳孝	関西大学化学生命工学部	畠 安雄	分野選択型発展	1	低温圧由来タンパク質の環境適応に向けた多次元X線構造研究
2011-3	伊藤 清一	広島大学先端物質科学研究所	野田 章	分野選択型発展	1	極低温イオンビームの実現に向けた多次元ドップラーレーザー冷却法に関する研究
2011-4	中井 光男	大阪大学レーザー工学研究センター	時田 茂樹	分野選択型萌芽	1	レーザーとナノ粒子との相互作用による高エネルギーイオン発生
2011-5	野田 耕司	放射線医学大学院総合研究所物理工学部	野田 章	分野選択型萌芽	1	冷却イオンビームを用いた時間分解細胞照射手法の開発とその応用に関する研究
2011-6	舟塙 浩	東京工業大学院理工学研究科	金光 義彦	分野選択型発展	2	ナノドメイン構造を有する強誘電体の光キャリアイナミクス
2011-7	是永 敏伸	岡山大学学院自然科学研究所	山子 広	分野選択型発展	2	還元的脱離反応を促進する金属配位子の設計・合成とそのシクロバラフェニレン合成への応用
2011-8	岡崎 雅明	弘前大学院理工学研究科	小澤 文幸	分野選択型発展	2	動的四鉄骨格を用いた炭素資源の効率的変換反応
2011-9	永島 英夫	九州大学先端物質化学研究所	中村 正治	分野選択型発展	2	鉄触媒炭素-炭素結合生成反応の反応機構解析と高活性鉄触媒の開発
2011-10	村井 利昭	岐阜大学工学部	年光 昭夫	分野選択型発展	2	ビナフチルセレノリン酸系を基軸とするキラル分子識別法・合成法の開発
2011-11	千木 昌人	金沢大学理工研究域	年光 昭夫	分野選択型発展	2	遷移金属とヘテロ元素の協同作用を機軸とする効率的な多官能性分子の構築
2011-12	内藤 裕義	大阪府立大学院理工学研究科	金光 義彦	分野選択型萌芽	2	有機半導体混合薄膜の光電物性の研究
2011-13	小西 玄一	東京工業大学院理工学研究科	小澤 文幸	分野選択型萌芽	2	高機能性ポリカーボネート/遷移金属錯体ハイブリッド材料の合成
2011-14	折田 明浩	岡山理科大学工学部バイオ応用化学科	中村 正治	分野選択型萌芽	2	鉄触媒カツキング反応による糖アセチレン化合物の効率合成と刺激応答性発光機能の開発
2011-15	東 正樹	東京工業大学応用セラミックス研究所	島川 祐一	ペロブスカイトBiN _{0.03} をベースとした負の熱膨張を持つ材料の開発	2	
2011-16	菅 誠治	岡山大学学院自然科学研究所	村田 靖次郎	分野選択型萌芽	2	新た三次元構造抵抗アモルファス電子系骨格を基盤とする電子材料の創製
2011-17	大西 利幸	静岡大学若手グローバル研究リーダー育成拠点	渡辺 文太	分野選択型発展	3	HLA結合性ペプチド予想プログラムを用いたHLA-I型認識機構の解明
2011-18	小野 弥子	東京都医学研究機構東京都臨床医学総合研究	馬見塚 拓	分野選択型発展	3	統合型データマイニングを用いたペプチドレバーテリーの解明
2011-19	宇高 恵子	高知大学医学部	馬見塚 拓	分野選択型発展	3	メタゲノムおよびメタトランスクリプトーム解析による天然熱帯雨林と劣化林における土壌微生物の多様性と機能の解明
2011-20	原田 光	愛媛大学農学部生物資源学科	五斗 進	分野選択型萌芽	3	
2011-21	米澤 明憲	情報・システム研究機構ライフサイエンス統合データベースセンター	金久 實	分野選択型萌芽	3	文献データと代謝経路開拓大規模データの統合解析技術の開発
2011-22	高須淳宏	国立情報学研究所コンテンツ科学研究系	阿久津 達也	分野選択型萌芽	3	バイオインフォマティクスにおける構造データに対する高速検索アルゴリズム
2011-23	丸山 修	九州大学マス・ファオ・インダストリ研究所	阿久津 達也	分野選択型萌芽	3	確率的手法に基づくタンパク質相互作用ネットワーク解析
2011-24	中村篤祥	北海道大学院情報科学研究科	馬見塚 拓	分野選択型萌芽	3	ゲノム配列における頻出類似領域の発見
2011-25	藤野 茂	九州大学大学院工学研究院化学生工学部門	横尾 後信	分野選択型発展	4	有機-無機ハイブリッド材料の製造プロセスに関する研究
2011-26	小泉 範子	同志社大学生命医科学研究科	上杉 志成	分野選択型発展	4	小分子フィロネクチンによる角膜再生
2011-27	村上 正裕	大阪大学薬学部	村田 靖次郎	分野選択型発展	4	金属内包フラー-レンの可溶化技術の開発
2011-28	吉川 千晶	物質・材料研究機構国際ナノアーティクルニアーティクルベース研究拠点	辻井 敬亘	分野選択型発展	4	グルコース認識を有する濃厚ポリマー-ラシ
2011-29	森永 隆志	鶴岡工業高等専門学校物質工学科	辻井 敬亘	分野選択型発展	4	リビングラジカル重合法による新規固体高分子形燃料電池用電解質の開発
2011-30	小暮 健太	京都薬科大学薬学部	二木 史朗	分野選択型発展	4	ソ-ge法を利用した光機能性結晶薄膜に関する研究
2011-31	井原 梨恵	東北大学大学院工学研究科	正井 博和	分野選択型萌芽	4	斜入射小角X線散乱法を用いた高分子ブレンド薄膜における不均一性に関する研究
2011-32	小川 繼樹	高輝度光科学研究センター利用研究促進部門	金谷 利治	分野選択型発展	5	分子乳酸の結晶構造と結晶化機構に関する研究
2011-33	河井 貴彦	群馬大学大学院工学研究科	金谷 利治	分野選択型発展	5	ボリマーフィルムの分子運動の温度依存性による構造変化
2011-34	中口 譲	近畿大学理工学部	宗林 由樹	分野選択型発展	5	日本海における生体活性微量金属の鉛直断面図の作成
2011-35	高橋 英明	東北大学大学院理学研究科	松林 伸幸	分野選択型萌芽	5	量子化学と統計力学による生体内化学過程の電子・分子レベル解析
2011-36	浦川 理	大阪大学大学院理学研究科	松宮 由実	分野選択型発展	5	相溶性多成分高分子系の動的X線散乱法における脱漏過程の解明
2011-37	武田 圭生	室蘭工业大学工学院工学研究科	佐藤 直樹	分野選択型萌芽	5	10族金属ジオキシム錯体薄膜の構造-電子構造-相関
2011-38	沖原 巧	岡山大学自然科学研究科	登坂 雅聰	分野選択型萌芽	5	フラストレート構造を持つ高分子結晶の分子運動の調査
2011-39	向井 浩	京都教育大学教育理工学部理学科	宗林 由樹	分野選択型萌芽	5	新規多座配位子を用いた液滴抽出系における金属イオンの抽出挙動の調査
2011-40	勝本 之晶	広島大学大学院理学研究科	長谷川 健	分野選択型萌芽	5	立体制御された親水性高分子を用いた新たなソフト界面の構築

* 選択分野番号：ビーム科学分野、2：元素科学分野、3：バイオ情報学分野、4：物質合成分野、5：現象解析分野

課題番号	研究代表者	研究代表者所属	化研での共同研究者	研究課題の型	課題名
2011-41	三原 久明	立命館大学生命科学部生物工学科 産業技術総合研究所ナノスピントロニクス研究センター	栗原 達夫	課題提案型発展的	哺乳動物における必須微量元素セレンの運搬と代謝に関する研究
2011-42	長浜 太郎	筑波大学院数理物質科学研究所ナノスピントロニクス研究センター	小野 輝男	課題提案型発展的	フェリ磁性スピネル超薄膜の逆位相境界の制御
2011-43	神原 寛樹	岡山理科大学理学部生物化学科	小澤 文幸	課題提案型発展的	直角的アリール化反応を用いるπ共役系高分子の高効率合成法の開発
2011-44	林 謙一郎	千葉大学薬学研究院	青山 卓史	課題提案型発展的	植物におけるケージド化合物による誘導系の開発
2011-45	石橋 正己	千葉大学大学院教育学研究科	川端 猛夫	課題提案型発展的	不斉4置換炭素含有複素環化合物ライラリーの構築と生理活性物質の検索
2011-46	山田 哲弘	大阪府立大学院理学研究科	長谷川 健	課題提案型発展的	超分子からなる階層型2次元分子集合系に与える金の影響の分光学的研究
2011-47	四方 俊幸	大阪府立大学工学部	増渕 雄一	課題提案型発展的	会合型物理組目系のダイナミクス
2011-48	藤井 達生	岡山大学工学部	齊藤 高志	課題提案型発展的	鉄チタン複合酸化物のもつ多彩な原子価状態を利用した新電子相材料の開拓
2011-49	高橋 和	大阪府立大学21世紀科学研究機構ナノ科学・材料研究センター	金光 義彦	課題提案型萌芽的	シリコンフォトニック結晶の光機能特性についての研究
2011-50	倉田 淳志	近畿大学農学部応用生命化学科	栗原 達夫	課題提案型萌芽的	FADH2依存性新規脱ハロゲン酵素の構造と機能
2011-51	林 直人	富山大学理工学研究部	佐藤 直樹	課題提案型萌芽的	含フラン縮合多環芳香族化合物薄膜の調製と構造・電子物性
2011-52	長島 健	大阪大学レーザーエネルギー学研究センター	橋田 昌樹	課題提案型萌芽的	レーザークラスター相互作用によるテラヘルツ発生の物理
2011-53	櫻井 伸一	京都芸術大学繊維科学センター	登坂 雅絵	課題提案型萌芽的	ポリエチレングリコールが形成する結晶ラメラ高次構造の特異的温度変化に関する研究
2011-54	田嶋 智之	岡山大学院環境学研究科	时任 宣博	課題提案型萌芽的	ナノカーボン科学と典型元素化学の協同作用による有機太陽電池開発
2011-55	仲谷 栄伸	電気通信大学情報理工学部	小野 輝男	課題提案型萌芽的	スピシン電流による磁壁発振器
2011-56	田中 雅章	名古屋工業大学電気電子工学科	小野 輝男	課題提案型萌芽的	原子層制御蒸着法で作製したホイスラーコンペニンSnを強磁性電極とする磁気トンネル接合素子によるトンネル磁気抵抗効果と局所磁性に関する研究
2011-57	桑 昭苑	熊本大学発生医学研究所	上杉 志成	課題提案型萌芽的	β細胞への分化を促進する低分子化合物
2011-58	富永 るみ	宮崎大学IR推進機構	青山 卓史	課題提案型萌芽的	植物表皮細胞の分化における制御機構の研究
2011-59	井上 裕康	奈良女子大学生活環境学部	青山 卓史	課題提案型萌芽的	シロイヌナズナを用いたミラクリンの大量発現
2011-60	倉持 幸司	京都府立大学大学院生命環境科学研究科	川端 猛夫	課題提案型萌芽的	多架橋型オリゴナフタレン類の合成と機能
2011-61	山下 誠	東京大学理工学系研究科	村田 靖次郎	課題提案型萌芽的	石炭改質混合物を用いる太陽電池デバイスの新規作成法の探索
2011-62	渡辺 隆司	京都大学生存圈研究所	中村 正治	課題提案型萌芽的	リグニン類の選択的分解のための超分子多金属触媒の開発
2011-63	小林 後秀	理化学研究所基幹研究所	二木 史朗	課題提案型萌芽的	アルギニンペプチドと生体膜との相互作用ダイナミクス
2011-64	高城 大輔	大阪大学大学院理学研究科	倉田 博基	施設・機器利用型	STM探針によるπ共役系高分子の操作
2011-65	宮本 光貴	島根大学総合理工学部	倉田 博基	施設・機器利用型	ナノ電子分光法によるプラズマ診断用第一ミラー材の光学特性劣化機構の研究
2011-66	財部 健一	岡山理科大学理学部	梶 弘典	施設・機器利用型	窒化炭素のNMR分析
2011-67	安達 千波	九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター	梶 弘典	施設・機器利用型	固体NMRによる有機EL材料の配向解析
2011-68	徳留 靖明	大阪府立大学大学院工学研究科	梶 弘典	施設・機器利用型	固体NMRによる有機分子の光学特性相関の解明
2011-69	大熊 健太	福岡大学理学部化学科	笠森 貴裕	施設・機器利用型	リノ原子を含む多環式芳香族の系統的合成と性質の解明
2011-70	海野 雅史	群馬大学工学研究科	时任 宣博	施設・機器利用型	新規三脚型四座配位子を用いた遷移金属錯体の合成とその構造の解明
2011-71	斎藤 雅一	埼玉大学理工学研究科	时任 宣博	施設・機器利用型	ヘテロ元素を骨格に含む新しい芳香族化合物の物理化学的性質の解明
2011-72	蒲生 俊敬	東京大学大気海洋研究所	宗林 由樹	連携・融合促進型	GEOIRACES JAPANシンポジウム
2011-73	櫻井 伸一	京都芸術大学繊維科学センター	渡辺 宏	連携・融合促進型	東アジア圏の若手レオリストのための第7回ワークショップ
2011-74	川上 隆輝	日本大学量子科学研究所	島川 祐一	連携・融合促進型	異常高原子価イオンを含む遷移金属酸化物の電子状態の解明
2011-75	新田 淳作	東北大学大学院工学研究科	小林 研介	課題提案型発展的 (震災枠)	半導体中のスピinnおよび核スピinnの電気的生成と制御

