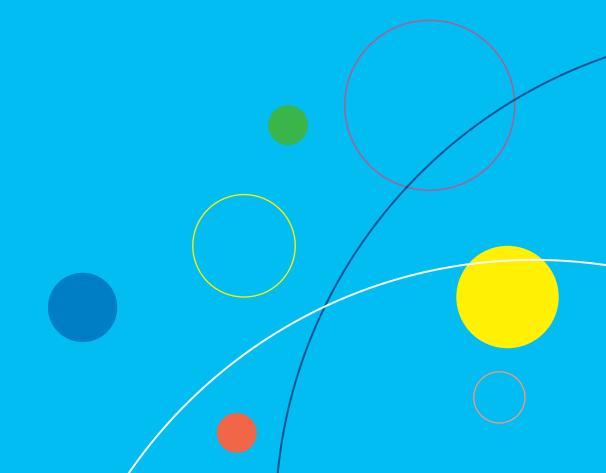
京都大学化学研究所共同利用•共同研究拠点

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24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 24 年度成果報告書

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きました。 本拠点では、化学関連コミュニティの研究者の皆様からの要請を踏まえつつ、化学研 究所の研究分野の広がりと深さ、そしてこれまでの様々な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も目指しています。特に、同コミュニティの研究者の皆様と化学 研究所の教員とが手を携えて、応募していただいた分野選択型、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展開するとともに、各種国際会 議、シンポジウム、研究会等を主催・共催することにより、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 3 年目の平成 24 年度には、化学研究所教員が総がかりと なって、77件の共同利用・共同研究を採択・遂行し、3件の国際シンポジウムと4件 の研究会・講演会を主/共催致しました。また、第一期拠点期間の折り返しに際して 拠点活動の自己点検評価も行ない(http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/kaken kyodo.html で 公開)、平成 25 年度に実施される文部科学省による拠点中間評価にも備えるかたちと なりました。今後も、本拠点の活動をさらに充実・発展させてゆく所存でございます ので、皆様にはさらなるご支援・ご協力のほどよろしくお願い申し上げます。

なお、本報告書は、平成 24 年度の本拠点における研究成果をとりまとめたものです。本報告書をご一読頂き、今後の本拠点の目指すべき方向や活動の推進方法などに関し、忌憚のないご意見・ご提案などお寄せいただければ幸甚に存じます。

化学研究所 所長 佐藤 直樹

平成24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

2012-1.	X 線構造解析によるレゾルシノールヒドロキシラーゼ		
2012.2	の反応機構研究 関西大学化学生命工学部	老川 典夫	1
2012-2.	多次元ドップラーレーザー冷却の効率化による極低温 ビームの追求 広島大学大学院先端物質科学研究科	岡本 宏己	3
2012-3.	アスパラギン酸ラセマーゼの環境温度適応に関する	岡平 仏し	3
2012-3.	X 線構造研究 関西大学先端科学技術推進機構	郷上 佳孝	5
2012-4.	レーザークラスター相互作用によるテラヘルツ発生	冲工 上于	3
	の物理 大阪大学レーザーエネルギー学研究センター	長島 健	7
2012-5.	電子冷却陽子ビームを用いた超短パルスビーム照射系	7 1, 7	
	の開発とその応用 放射線医学総合研究所	白井 敏之	9
2012-6.	真空内四光波混合の検知へ向けた測定手法の開発		
	広島大学大学院理学研究科	本間 謙輔	11
元素科学	分野		
2012-7.	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	13
2012-8.	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 岩手大学	是永 敏伸	15
2012-9.	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	17
2012-10.	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
2012-11.	動的四核金属反応場における可逆的炭素一炭素結合		
2012.12	生成反応の開発 弘前大学大学院理工学研究科	岡崎 雅明	21
2012-12.			22
2012 12	自然科学研究機構分子科学研究所 シクロパラフェニレンの包接機構の解明	鈴木 敏泰	23
2012-13.	広島大学大学院理学研究科	灰野 岳晴	25
2012-14	二次元配列固定化金ナノ粒子のキラル疎水界面を	八月 山明	23
2012 11.	利用した不斉触媒反応の開発物質・材料研究機構	三木 一司	27
2012-15.		, 1, 1	-,
	大阪府立大学大学院工学研究科	内藤 裕義	29
2012-16.	ペロブスカイト BiNiO3 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	31

2012-17.	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		2.2
2012 10	岡山理科大学工学部バイオ応用化学科	折田 明浩	33
2012-18.	溶液エックス線分光法を用いる鉄触媒炭素-炭素結合		
	生成反応の反応機構解析	3. 自 苯十	25
2012 10	九州大学先導物質化学研究所 ルテニウム錯体結合アミノ酸およびペプチドの合成	永島 英夫	35
2012-19.	と木質由来バイオマス類の酸化分解への応用		
	マ	渡辺 隆司	37
バノナ棒		仮2011年日	31
バイオ情			
2012-20.	ゲノム配列における頻出類似領域の発見	1	
2012.21	北海道大学大学院情報科学研究科	中村 篤祥	39
2012-21.	バイオインフォマティクスにおける構造データに	-t-/- \	
2012.22	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	41
2012-22.	確率的手法に基づくタンパク質相互作用ネットワーク	1 1	40
2012.22	解析 九州大学マス・フォア・インダストリ研究所	丸山 修	43
2012-23.	HLA class II 分子結合性ペプチドの特異性解析方法	<u> </u>	
2012.21	の開発高知大学医学部	宇高 恵子	45
2012-24.	— — — — — — — — — — — — — — — — — — —		
	同時クラスタ解析法の開発	<u> </u>	
2012.25	豊橋技術科学大学大学院工学研究科	志賀 元紀	47
2012-25.	ゲノム、メタゲノムに潜む潜在的機能ポテンシャル		40
	の評価方法の開発 海洋研究開発機構	髙見 英人	49
物質合成	分野		
2012-26.	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研究科	小泉 範子	51
2012-27.	バイオセンサーのための有機-無機ハイブリッド材料		
	の作製 九州大学産学連携センター	藤野 茂	53
2012-28.	膜透過ペプチドを介した細胞内遺伝子送達		
	京都薬科大学薬学部	小暮 健太朗	55
2012-29.	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		
	の解明と応用 大阪大学大学院工学研究科	大久保 敬	57
2012-30.	, - ,, , - , , , , , , , , , , , , , ,		
	その電子物性 大阪教育大学教育学部	谷 敬太	59
2012-31.	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	61
2012-32.			
	EO 効果測定 東北大学大学院工学研究科	井原 梨恵	63
現象解析	分野		
2012-33.	日本海における生体活性微量金属の鉛直断面図の作成		
	近畿大学理工学部	中口 籬	65

2012-34.	斜入射小角 X 線散乱法を用いた高分子ブレンド薄膜		
	における脱濡れ過程の解明		
	高輝度光科学研究センター	小川 紘樹	67
2012-35.	タイプA型高分子を含むBAB型トリブロック共重合体		
	AB 環状ジブロック共重合体を用いた熱可塑性エラスト	マー	
	の弾性率に対するループ/ブリッジ配置比の影響の検討		
	九州大学先導物質化学研究所	高橋 良彰	69
2012-36.	相溶性多成分高分子系のセグメントダイナミクス		
	大阪大学理学研究科	浦川 理	71
2012-37.	せん断流動印加「中」の構造形成プロセスと緩和過程		
	の相関の解明 山形大学大学院理工学研究科	松葉 豪	73
2012-38.	立体制御したアクリルアミド系高分子薄膜の水分子		
	およびタンパク質収着の解析		
	広島大学大学院理学研究科	勝本 之晶	75
2012-39.	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
2012-40.	F1 モータータンパク質の機能発現における水の役割		
	横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科	池口 満徳	79
2012-41.	有機結晶中の分子間ハロゲン原子・カルコゲン		
	原子接触の研究 産業技術総合研究所	都築 誠二	81
2012-42.	チアジアゾール環をもつポルフィラジン誘導体の		
	薄膜電子物性		
	名古屋大学物質科学国際研究センター	可波賀 邦夫	83
2012-43.	アルギニンペプチドによる細胞膜への曲率誘導		
	千葉科学大学薬学部	坂本 一民	85
課題提案型共	同研究		
2012-44.	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	87
2012-45.	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	89
2012-46.	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	91
2012-47.	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	93
2012-48.	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	95
2012-49.	植物ホルモン情報伝達系の高精度解析のための		
	ケミカルバイオロジー 岡山理科大学理学部	林 謙一郎	97
2012-50.	有機金属錯体触媒を用いた構造の明確な		
	ポリ(フェニレンエチレン)の合成とその性質		
	東京工業大学大学院理工学研究科	小西 玄一	99
2012-51.	微小な固体素子におけるスピン依存伝導の		
	ダイナミクス 大阪大学理学研究科	小林 研介	101

2012-52.	イルメナイト型新規鉄酸化物の電気的・磁気的性質		
	の解明 岡山大学大学院自然科学研究科	藤井 達生	103
2012-53.	カルパイン制御機構の解明を目指した		
	バイオインフォマティクス 東京都医学総合研究所	小野 弥子	105
2012-54.	新規ドナーポリマーと新規フラーレン誘導体から		
	構成されるバルクヘテロ接合有機太陽電池		
	大阪大学産業科学研究所	家 裕隆	107
2012-55.	ヒト皮膚細胞の抗酸化ストレス応答を引き起こす		
	化合物 GGsTop のケミカルバイオロジー		
	大阪市立大学大学院生活科学研究科	小島 明子	109
2012-56.	植物表皮細胞の分化における制御機構の研究		
	宮崎大学	冨永 るみ	111
2012-57.	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	113
2012-58.	膵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	粂 昭苑	115
2012-59.	原子層制御蒸着法で作製したホイスラー合金 Co2Mr	ıSn	
	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	田中 雅章	117
2012-60.	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
2012-61.	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	121
2012-62.	細菌の金属代謝に関与するタンパク質の同定と	A - >- 1.	
	機能解析 近畿大学農学部	倉田 淳志	123
2012-63.	ナノ粒子を用いた単電子トランジスタ回路の構築	+	10.7
2012 61	東京工業大学応用セラミックス研究所	真島 豊	125
2012-64.	金属錯体一金属ナノ粒子複合体のプログラム構築		105
2012 65	名古屋大学	田中 健太郎	127
2012-65.	D(ドナー)-A(アクセプター)-D型および A-D-A型		
	化合物からなる薄膜の調製、構造、及び電子物性		120
	富山大学大学院理工学研究部	林 直人	129
施設・機器利	用型共同研究		
2012-66.	Si 中のヘリウムバブルのナノ電子分光学的研究		
	島根大学	宮本 光貴	131
2012-67.	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	133
2012-68.	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 埼玉大学理工学研究科	斎藤 雅一	135
2012-69.	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	137

	2012-70.	有機典型元素保護金属ナノ粒子の合成と構造解明	
		近畿大学理工学部 藤原 尚	139
	2012-71.	色調可変有機テルロニウム塩の合成と構造	
		北里大学理学部 箕浦 真生	141
	2012-72.	芳香環が非共平面的に集積した分子の結晶構造の	
		特徴解析 東京農工大学大学院工学研究院 岡本 昭子	143
	2012-73.	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	145
	2012-74.	窒化炭素の NMR 分析	
		岡山理科大学理学部基礎理学科 財部 健一	147
	2012-75.		
		相関の解明 大阪府立大学大学院工学研究科 徳留 靖明	149
j	連携・融合の	是進型共同研究	
	2012-76.	放射光X線を使った遷移金属酸化物の電子状態・	
		局所構造および物性の解明	
		高輝度光科学研究センター 水牧 仁一朗	151
	2012-77.	東アジア圏の若手レオロジストのための第8回ワークショップ	
		九州大学先導物質化学研究所 高橋 良彰	154
2. [国際会議、シ	vンポジウム・研究会報告	
[国際会議		
	Kyoto Un	iversity-Durham University Joint International Symposium:	
	•	Collective Phenomena from Sciences to the Humanities	165
	2012 Sapp	poro Workshop on Machine Learning and Applications to Biology	
	(MLAB S	apporo 2012)	170
	The 10 th I	nternational Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-10)	175
-	シンポジウム	A・研究会	
	未来有機	化学を担う若手研究者交流会	182
		ロースシンポジウム 2013	188
	Short Cou	urse on Molecular Picture of Polymer Dynamics	191
	KUBIC-N	III Joint Seminar on Bioinformatics 2011	194
2	- - - - - - - - - - - - - - - - - - -	''	107
3.	成果発表論:		197
	(平成 25 年)	4月までに刊行された論文で平成22、23年度の成果報告書に掲載されていないもの)	

別刷り掲載は省略。

*Toward more accurate pan-specific MHC-peptide binding prediction: a review of currentmethods and tools, *Briefings in Bioinformatics*, vol.13, pp 350-364, 2011.

Calpain cleavage prediction using multiple kernel learning, *PLoS One*, vol. 6, e19035, 2011.

Relaxation of shish-kebab precursor in isotactic polystyrene after short-term shear flow, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, vol. 49, pp 214-221, 2011.

Melt memory effects on recrystallization of polyamide 6 revealed by depolarized light scattering and small-angle X-ray scattering, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 122, pp 1913-1920, 2011.

Selective and Random Syntheses of [n]Cycloparaphenylenes (n = 8–13) and Size-Dependence of Their Electronic Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp 8354-8361, 2011.

Size-Selective Encapsulation of C₆₀ by [10]Cycloparaphenylene. Formation of the Shortest Fullerene-Peapod, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, pp 8342-8344, 2011.

Novel Solid-state Polymer Electrolyte of Colloidal Crystal Decorated with Ionic-liquid Polymer Brush, *Adv. Mater.*, vol. 23, pp 4868-4872, 2011.

Current-Induced Domain Wall Motion in Perpendicularly Magnetized Co/Ni Nanowire under In-Plane Magnetic Fields, *Appl. Phys. Express*, vol. 5, 063001, 2012.

Temperature dependence of carrier spin polarization determined from current-induced domain wall motion in a Co/Ni nanowire, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, 202407, 2012.

Spin-motive force due to a gyrating magnetic vortex, *Nat. Commun.*, vol.3, 845, 2012.

Symmetry breaking in the formation of magnetic vortex states in a permalloy nanodisk, *Nat. Commun.*, vol. 3, 983, 2012.

Current-induced magnetic domain wall motion below intrinsic threshold triggered by Walker breakdown, *Natrue Nanotechnology*, vol. 7, pp 635-639, 2012.

Spin-orbit Induced Electronic Spin Separation in Semiconductor Nanostructures, *Nat. Commun.*, vol. 3, 1082, 2012.

Dielectric behavior of guest cis-polyisoprene confined in spherical microdomain of triblock copolymer, *Macromolecules*, vol.45, pp 2809–2819, 2012.

Rheo-Optical Study of Viscoelastic Relaxation Modes in Block Copolymer Micellar Lattice System, *Macromolecules*, vol.45, pp 6580–6586, 2012.

*CYP90A1/CPD, a Brassinosteroid Biosynthetic Cytochrome P450 of Arabidopsis, Catalyzes C-3 Oxidation, *Journal of Biological Chemistry*, vol. 287, pp 31551–31560, 2012.

Dielectric behavior of Styrene–Isoprene (SI) Diblock and SIIS Triblock Copolymers: Global Dynamics of I Blocks in Spherical and Cylindrical Domains Embedded in Glassy S Matrix, *Macromolecules*, vol. 45, pp 7050–7060, 2012.

Correlation between the Local OH Stretching Vibration Wavenumber and the Hydrogen Bonding Pattern of Water in a Condensed Phase: Quantum Chemical Approach to Analyze the Broad OH Band, *J. Mol. Struct.*, vol. 1029, pp 209-216, 2012.

Bio-inspired Mechanism for the Translocation of Peptide through the Cell-membrane, *Chem. Lett.*, vol. 41, pp. 1078-1080, 2012.

Resonance coupling induced enhancement of indirect transverse cooling in a laser-cooled ion beam, *Phys. Rev. ST-AB*, vol. 15, 110102, 2012.

Understanding the substrate specificity of conventional calpains, *Biological Chemistry*, vol. 393, pp 853-871, 2012.

In situ observations of the mesophase formation of isotactic polypropyleneF/A fast time-resolved X-ray diffraction, *Polymer J.*, vol. 44, pp 95-101, 2012.

Precursor of Shish-Kebab in Atactic Polystyrene/Isotactic Polystyrene Blend above Nominal Melting Temperature, *Macromolecules*, vol. 45, pp 4630–4637, 2012.

Efficient Exponential Time Algorithms for Edit Distance between Unordered Trees, *Lecture Notes in Computer Science*, no. 7354, pp 360-372, 2012.

A Clique-based Method Using Dynamic Programming for Computing Edit Distance between Unordered Trees, *Journal of Computational Biology*, vol.19, pp 1089-1104, 2012.

*Evaluation method for the potential functionome harbored in the genome and metagenome, *BMC Genomics*, Vol. 13, 699, 2012.

Characterization of Thiol-functionalized Oligo(phenylene-ethynylene)-Protected Au Nanoparticles by Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, 083115, 2012.

Robust Nanogap Electrodes by Self-terminating Electroless Gold Plating, *Nanoscale*, vol. 4, pp 7161-7167, 2012.

Ideal Descrete Energy Levels in Synthesized Au Nanoparticle for Chemically Assembled Single-Electron Transistors, *ACS Nano*, vol. 6, pp 9972-9977, 2012.

Site-selective Sequential Coupling Reactions Controlled by "Electrochemical Reaction Site Switching": a Straightforward Approach to 1,4-Bis(diaryl)buta-1,3-diynes, *Org. Biomol. Chem.*, vol. 10, pp 9562-9569, 2012.

Selective Synthesis and Crystal Structure of [10]Cycloparaphenylene", *Org. Lett.*, vol. 14, pp 3284-3287, 2012.

Suppression of Cell Adhesion on Well-defined Concentrated Polymer Brushes of Hydrophilic Polymers, *Chem. Lett.*, vol. 39, pp 142-143, 2010.

Current-Induced Magnetic Domain Wall Motion in a Co/Ni Nanowire with Structural Inversion Asymmetry, *Appl. Phys. Express*, vol. 6, 033001, 2013.

Real-time observation of electrical vortex core switching, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, 072405, 2013.

Efficiency Enhancement of Indirect Transverse Laser Cooling with Synchro-Betatron Resonant Coupling by Suppression of Beam Intensity, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 52, 030202, 2013.

*X-Ray Observation of a Helium Atom and Placing a Nitrogen Atom inside $He@C_{60}$ and $He@C_{70}$, *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 1554 (5 pages), 2013 (DOI: 10.1038/ncomms2574)

In Situ Small-angle X-ray and Neutron Scattering Measurements on a Blend of Deuterated and Hydrogenated Polyethylenes during Uniaxial Drawing, *Polymer J.*, vol. 45, pp 293-299, 2013.

*Uniaxial Extensional Behavior of (SIS)_p-type Multiblock Copolymer Systems: Structural Origin of High Extensibility, *Macromolecules*, vol. 46, pp 2681-2695, 2013.

4. 参考資料

4-1.平成24年度公募要領 4-2.平成24年度採択課題一覧 257

264

1. 共同研究成果報告

X線構造解析によるレゾルシノールヒドロキシラーゼの反応機構研究

老川 典夫・関西大学化学生命工学部

【研究目的】 微生物の生存に必要な炭素源である脂肪酸化合物や芳香族化合物の代謝系では複数の酵素が生体内で順序だって働いている。それら酵素の諸性質を正しく理解するには、同一微生物由来代謝酵素群の立体構造を決定し、構造活性相関について構造生物学的に研究する必要がある。本研究課題では、根粒菌 Rhizobium の炭素源獲得に重要な役割をするレゾルシノール代謝系酵素群 (GraA~GraD) のうちモノオキシゲナーゼ (GraA) とフラビンリダクターゼ (GraD) の二成分共存で代謝系の初段階で機能してレゾルシノールをヒドロキシキノールに変換するレゾルシノールヒドロキシラーゼを対象に、それらおよび基質や補酵素との複合体の立体構造をX線解析により原子レベルで決定し、構造と機能発現の関係について明らかにすることを目的に研究を行うことにした。本研究を成功させるためにX線結晶構造解析で実績のある化研の構造分子生物科学研究領域・畑研究室のグループと共同研究をすることを期待している。

本年度は、レゾルシノール代謝の初段階であるレゾルシノールからヒドロキシキノールへの反応を触媒する二成分酵素であ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第一目的とし、より精度の高い X線結晶解析による立体構造決定を行った。GraD 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。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、それらを 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。

本研究の第二目的として、レゾルシノールヒドロキシラーゼのオキシゲナーゼコンポーネントである GraA の X 線結晶構造解析を可能にするための良質結晶を得るべく、GraA の結晶化を試みた。GraA は、アミノ酸残基数 409、質量 43,305 の同じサブユニット 4 個からなる四量体酵素である。

GraA と GraC が共存して触媒する芳香環に対する直接かつ位置選択的な水酸基の導入は有機合成的手法では困難な課題のであり、レゾルシノールヒドロキシラーゼの構造一活性相関に関する構造情報は化学合成が困難な化合物合成への応用が期待される。

【実験方法】 GraA と GraD は大腸菌内で大量発現させて精製した。GraD の結晶化は, 13-14% (w/v) PEG2000 を沈殿剤溶液とし、200 μ M FAD 共存下でシッティングドロップ蒸気拡散法により 20 °C で行った。約 2 週間で GraD—FAD 複合体として正方両錐体形の良質結晶を得た。また,この結晶を 25 μ M の NADH を含む沈殿剤溶液中に浸漬して GraD—FAD—NADH 複合体結晶を調製した。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・放射光科学研究施設において行った. 100K の極低温で GraD—FAD 複合体結晶および GraD—FAD—NADH 複合体結晶の X 線回折強度データをそれぞれ 1.8 %分解能まで収集した。続いて、分子置換法により位相の決定を行い、モデルの修正と構造精密化を繰り返し,最終的に GraD—FAD 複合体については R=0.157 ($R_{\rm free}=0.191$) の、GraD—FAD—NADH 複合体結晶については R=0.180 ($R_{\rm free}=0.212$) の合理的構造を得た。

GraA については 10 mg/ml の GraA 溶液につい 20 Cのシッティングドロップ蒸気拡散 法で結晶化条件の検索を行ったところ、0.2 M リン酸水素二カリウムを含む 17 % (w/v) PEG3350 を沈殿剤溶液とする条件において約 6 日後に大きさ約 $0.17 \times 0.3 \times 0.025 \text{ mm}$ の正方両錐結晶が得られた。得られた結晶を用いて高エネルギー加速器研究機構・放射光科学研究施設において放射光回折実験を行い分解能 2.6 Åの回折強度データを得た。

【結果と考察】 GraD は FMN-binding split barrel fold をとって結晶内で二量体を形成しており、A 鎖、B 鎖の両方にそれぞれ 1 分子の FAD が結合していた。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、各サブユニット当たりそれぞれ一分子の 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。GraD-FAD-NADH 複合体では、B 鎖に結合した FAD 付近に N 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 N NADH 分子の結合を妨げているためと考えられる。

GraA では、得られた分解能 2.6 Åの回折強度データを用いて結晶構造解析を進めているところである。

【成果報告】 GraD に関する成果の一部は2012年3月22~26日に京都で開催された日本農芸化学会2012年度年会において、また2012年5月19日に京都で開催された第59回日本生化学会近畿支部例会においても口頭発表した。

多次元ドップラーレーザー冷却の効率化による 極低温ビームの追求

岡本 宏己・広島大学 大学院先端物質科学研究科

【研究背景と目的】

加速器が生み出す荷電粒子ビームは今日、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いる。ビームの性能は"エミッタンス(荷電粒子群が位相空間上で占有する体積)"によって決まり、その値が小さいビームほど「質が高い」と言える。しかしながら、加速器は一般に保存的な力学系であるためエミッタンスは不変で、ビームの高性能化を図るには何らかの人為的な散逸過程を導入しなければならない。エミッタンスを縮減するとビーム温度が実効的に低下することから、高性能化の過程は"冷却"と呼ばれている。現在、技術的に確立されているビーム冷却法はいくつかあるが、それらのうち"ドップラーレーザー冷却法"が最も強力である。レーザー冷却法による極低温イオンビームの生成実験は1990年代にドイツやデンマークの研究チームによって精力的に進められたものの、結局、当初期待されたほどの成果は上がらなかった。本研究の目的は、これら過去の実験に内在していた物理的困難を克服し、ビーム低温化(換言すれば、低エミッタンス化)の極限を追求することである。

【実験方法】

上述した欧州の実験には少なくとも二つの大きな問題があったことが、後の理論的 研究から判明している:

- 1. 使用した蓄積リングのラティス構造が極低温ビームの安定化に適していなかったこと
- 2. レーザー散逸力が本質的に1次元的であったこと

本研究で利用したイオンビーム冷却蓄積リング"S-LSR"には、これらの問題を軽減する設計上の工夫が施されている。S-LSR はレーザー冷却実験が可能な現在世界で唯一の加速器で、野田章教授らのグループにより宇治キャンパスに建設され、ビーム物理学上の先進的な基礎研究が行われている。

レーザー散逸力は原理的にフォトンの進行方向にのみ作用するため、直接冷却できるのは単一の自由度だけである。この1次元的なレーザー散逸力を多次元化するため、本研究代表者が提案している"共鳴結合冷却理論"を応用した。この理論によれば、適切な線形結合ポテンシャルを蓄積リングに導入し、ビーム収束力の強さ(チューン)を調整するだけで、レーザー散逸力の効率的な多次元化が実現できる。線形結合ポテンシャル源にはいくつかの候補が考えられるが、本実験では最も単純な高周波加速空胴を採用した。運動量分散が有限な場所に高周波空胴を設置すると、ビームの進行方向(すなわち、レーザー散逸力が存在する自由度)と水平方向との間に線形の相関が

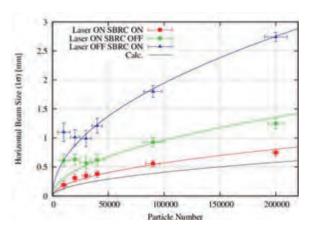
生まれる。この線形結合源を通じてレーザー冷却効果を進行方向から水平方向へと高 効率で拡張するには、以下の"差共鳴条件"が満たされていなければならない:

$$v_{r} - v_{s} = 整数$$

ここで、 v_x と v_s はそれぞれ水平方向および進行方向のチューンである。本実験では既存のレーザーシステムで冷却可能な 24 Mg $^+$ イオンのビームを用いた。ビームエネルギーは 40 keV、水平方向チューン v_x は 2.072 に固定して実験を行った。

【実験結果】

共鳴結合冷却理論に基づく多次元レーザー冷却の有効性自体は、昨年度実施した共同研究の中で既に確認されている。その際の実験データは、最終的に到達可能なビーム温度がクーロン散乱効果(IBS)により強く制限されることを示唆していた。よって本研究では蓄積粒子数を既存のビーム計測器で観測可能なぎりぎりのレ



ベルまで削減し、IBS を抑えた状況下でビーム冷却を試みた。上図は観測結果の一例で、レーザー冷却後の平衡状態における水平方向ビームサイズを蓄積イオン数の関数としてプロットしたものである。上の共鳴結合条件(SBRC)が満たされている場合(ON)とそうでない場合(OFF)のデータが示されている。参考のため、レーザーを切った場合のビームサイズもプロットしてある。黒の実線は絶対零度近傍まで冷却されたビームに対する理論的予想値であるが、SBRC が有効な時、実際に観測されたビーム径がこの理論値に近づいていることが分かる。また、蓄積粒子数の低下に伴って、横方向自由度の冷却速度が有意に増すことも確認した。10⁴個程度までイオン数を削った場合、現在の限られたレーザー出力でも横方向ビーム冷却時間は約1.2 秒まで短縮されている。これは昨年度10⁷個程のイオン数で行われた実験と比べ、1 桁短い値である。今後さらなるイオン数低減あるいはレーザー出力の向上により、世界初のビーム結晶化の実現が視野に入ってくるものと期待される。

成果報告

- [1] H. Souda et al., "Efficiency enhancement of indirect transverse laser cooling with synchro-betatron resonant coupling by suppression of beam intensity", Jpn. J. Appl. Phys., in press.
- [2] A. Noda et al., "Approach to the low temperature state oriented for crystalline beam", Invited talk at XXIII RuPAC (Saint-Petersburg, Russia, 2012) p. 48.
- [3] H. Souda et al., "Observation of 2-component bunched beam signal with laser cooling", Proc. 3rd International Particle Accelerator Conf. (New Orleans, USA, 2012) p. 397.

アスパラギン酸ラセマーゼの環境温度適応に関する X 線構造研究

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、北極や南極などの寒冷地には好冷微生物が、温泉や火山地などの高温地帯には好温微生物が生息し、それぞれの環境で生育するのに必要なタンパク質を産生して温度環境に適応している。これらのタンパク質はそれぞれの極限環境に適応するために特異な立体構造を採っていると考えられる。本研究では、乳酸菌 Lactobacillus sakei NBRC-15893 株由来常温~低温性アスパラギン酸ラセマーゼ (LsAspR) と超高熱性古細菌 Thermococcus litoralis DSM-5473 株由来超高熱性アスパラギン酸ラセマーゼ (T1AspR) の立体構造をX線結晶解析し、両構造を比較することにより酵素の環境温度適応戦略を明らかにすると共にこれらの酵素の工業利用への可能性を追求することを目的として研究を行った。また、研究発展のために他の酵素の例についても同様の研究を行い、研究例の蓄積に努めることとした。これらの目的を達成するために、タンパク質構造解析で実績のある京都大学化学研究所・構造分子生物科学研究領域・畑教授のグループと共同研究を行った。

今年度は、生酛に由来する乳酸菌 Lactobacillus sakei NBRC-15893 のアスパラギン酸ラセマーゼ (LsAspR) の X 線結晶解析による立体構造の決定を中心に研究を行った。アミノ酸ラセマーゼには活性発現に PLP 等の補因子を必要とするものとしないものが存在するが、LsAspR は活性発現に PLP 等の補因子を必要としない酵素で、ゲルろ過クロマトグラフィーの結果から二量体構造をとっていると推定される。サブユニットのアミノ酸残基数は 234、質量は約 26kDa である。

【実験方法】 20 mg/ml の A spR 溶液について 20 Cでのシッティングドロップ蒸気拡散 法で結晶化条件の検索を行なったところ、25% (v/v) PEG-MME550、5% (v/v) 2-propanol,0. 1M Na acetate pH4. 8 を沈殿剤溶液とする条件において約 3 日後に大きさ約 0. 4mm× 0. $15 \text{mm} \times 0$. 03 mm の結晶が得られた。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放射光回折実験を行ない、分解能 2. 54 Å までの約 21,000 個の回折強度データを得た。プロテインデータバンクに登録されている Pyrococcus horikoshii OT3 由来 A spR (相同性 31%) の構造座標(PDB ID = 1 JFL)から初期モデル構造を構築し、分子置換法による位相決定を行なった。コンピュータグラフィックス・ソフトを用いて電子密度図の作成および分子モデルの構築・修正と分子動力学法による精密化を繰り返し、2.54 Å 分解能で R 値が 18.7%、F ree- R 値が 25.5% の最終構造を得た。

【結果と考察】 LsAspR は 2 つの同一サブユニットからなる二量体分子である。LsAspR の現構造モデルでは全 468(234 x 2)残基のうちサブユニット A の 230 残基(No. 1–169, 173–233)とサブユニット B の 222 残基(No. 1–163, 175–233)の 452 残基がモデル化されており、残りの 16 残基は固定構造をとっていない。LsAspR 分子は 2 つのサブユニットが N 末端側へリックス部分(残基番号 Thr12~Arg26)同士を接近させて分子二回軸の周りに密に会合した二量体を形成している。サブユニットは、N 末端ドメインおよび C 末端ドメインの 2 つのドメインで形成されている。N 末端ドメイン(残基番号 Met1~His104、Ser216~Lys234)は中央にある 3 本の β 鎖からなる 1 枚の β – シートの周りを 5 本の α – ヘリックスが取り囲んでおり、C 末端ドメイン(残基番号 Met105~Asp215)は中央にある 4 本の β 鎖からなる 1 枚の β – シートの周りを 6 本の平行 α – ヘリックスが取り囲んでいる。この 2 つのドメイン間に基質である L-、D-Asp を結合させてラセミ化反応を促進させる活性サイトを含むと予想される間隙がある。

LsAspR の酵素反応機構を考察するうえで、超好熱性古細菌 *Pyrococcus horikoshii* OT3 由来アスパラギン酸ラセマーゼ(PhAspR)のクエン酸複合体の構造が参考になる。そこで、プロテインデータバンクに登録されている PhAspR とクエン酸との複合体の活性部位構造(PDB ID = 2DX7)を基に、LsAspR の活性部位での基質結合について推察を行なった。PhAspR とクエン酸の複合体構造ではクエン酸分子の L-Asp 相当部位の C α 原子のプロトン(α -プロトン)は Cys194 の方へ向いており、ラセミ化反応の第一段階における α -プロトンの引き抜き(脱プロトン化)は PhAspR の Cys194 によって行なわれると考えられる。D-Asp を基質とした場合は、Cys82 が D-Asp の脱プロトン化を行なうことになる。PhAspR のこれらの残基は LsAspR ではそれぞれ Cys196 と Cys84 に対応していることから、LsAspR に基質である L-、D-Asp が結合した場合はそれぞれ Cys196 と Cys84 が活性残基として働いて PhAspR による脱プロトン化と同様の反応機構で酵素反応がおこると考えられる。

【成果報告】 生酛に由来する乳酸菌 Lactobacillus sakei NBRC-15893 のアミノ酸ラセマーゼ (LsAspR) の遺伝子発現・物性・酵素化学的性質については、2012 年 12 月 16 日の日本生化学会大会(福岡)において発表した。また、LsAspR の立体構造については、2012 年 10 月 26 日の日本結晶学会年会(仙台)、12 月 3 日のアジア結晶学会議(アデレード、オーストラリア)、12 月 16 日の日本生化学会大会(福岡)において発表した。

Physics of THz generation through the interactions of laser with clusters

Takeshi Nagashima (Institute of Laser Engineering, Osaka University)

1. Introduction

THz radiation from plasmas produced by intense femtosecond laser pulses has been studied to explore the potential of future intense THz sources. Especially Gas plasmas are featured by convenience and replenishment [1]. A number of artificial schemes such as electric field biasing of the plasma and frequency-mixing methods have been employed to enhance the energy of THz radiation from gas plasmas. By using a frequency-mixing scheme, THz pulses with energy up to 570 nJ at frequencies below 5.5 THz has been reported [2]. Furthermore, Rodriguez, *et al.* [3] shows that, at laser energies higher than 4 mJ, stronger THz radiation is generated from argon gas than from air, neon, krypton, and xenon. Our preliminary study indicates that argon clusters are more suitable for generating strong THz radiation than gases because of higher absorption of the excitation optical pulses [4]. In this study clusters are irradiated with intense laser with various pulse durations. We have found that THz energy is enhanced by optimizing laser pulse duration.

2. Experiments

The laser used for the present experiments is a Ti:sapphire chirped-pulse amplification system operating with a central wavelength of 800 nm and pulse energy of 10 mJ. The laser pulse duration is controlled by changing the distance between a pair of gratings of the compressor. The laser pulses are focused by a spherical lens with a focal length of 200 mm onto argon clusters in a spot with diameter of 10 μ m. Argon clusters are generated in the center of a vacuum chamber by injecting argon gas with a backing pressure of 7 MPa . The chamber diameter and wall thickness are 100 mm and 5 mm, respectively. To measure angular distribution of THz emission, the chamber is made of fused silica glass with refractive index of 1.95 and transparency of 90 % at 0.5 THz. THz emission from argon cluster plasma is collected and collimated by a polyethylene lens with a focal length of 70 mm and directly image-relayed on the input window of a helium-cooled InSb bolometer. A polystyrene foam and a thin black polypropylene filter are installed in front of the bolometer window, to exclude the laser pulses and unwanted lights emitted or scattered from the plasma. To measure the horizontally and vertically polarized components, a wire grid with an extinction ratio of $\sim 10^{-5}$ at 0.5 THz is used. The angular distribution of THz waves is measured by rotating the detection setup about the center of the glass chamber.

3. Results and discussion

From the measurement of angular distribution and polarization of THz emission from cluster plasma, radially polarized THz radiation with conical angular distribution in forward and backward directions has been observed, accompanying by elliptically polarized THz radiation in forward on the laser direction [5]. In the laser propagation direction (solid angle of 0.016 sr), the emitted THz energy is measured with various laser pulse durations. Incident laser pulse duration is varied from 40 fs to 1300 fs by changing the distance between the compressor gratings. The laser duration dependence of THz energy is shown in Figure. The plus and minus signs on the horizontal axis

show pulse durations with positive and negative chirp, respectively. In this experiment, backing pressure is 7 MPa. By a measurement of cluster size at 7 MPa, a radius of cluster is estimated to be ~ 10 nm, which corresponds to a number of $\sim 10^4$ atoms from the Hagena parameter. In the figure, the energy of emitted THz radiation is maximised when the pulse duration is 300 fs (-300 fs). As pulse duration is shortened to 40 fs, the THz energy drastically decreases to 1/6 of the maximum. The experimental results show that the energy of THz pulse generating from cluster plasmas can be enhanced by optimizing laser pulse duration. Furthermore, there seemed to be little difference

between positive and negative chirp. As long as seeing the property that the THz radiation in the laser propagation direction has elliptical polarization, the THz can be considered to be generated by four-wave mixing. In this mechanism, it is expected that THz intensity is proportional to fourth power of incident laser intensity. However. experimental results do not show such laser intensity dependence. The THz energy is enhanced 6 times when pulse duration is changed from 40 fs to 300 fs. Detailed studies to clarify mechanism of THz generation from cluster plasma are needed.

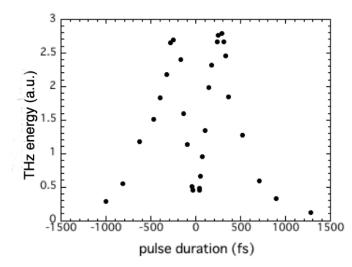


Fig. Pulse duration dependence of radiated THz energy (laser energy, 10~mJ; backing pressure, 7~MPa). The plus and minus on the abscissas axis means pulse duration with positive and negative chirp,

References

- [1] F. Jahangiri, M. Hashida, S. Tokita, T. Nagashima et al, "Appl. Phys. Lett. 99, 161505(2011).
- [2] T. J. Wang et al, Phys. Rev. A 83, 053801 (2011).
- [3] G. Rodriguez *et al*, Opt. Exp. **18**, 15130 (2010)
- [4] T. Nagashima et al, Opt. Exp. 17, 8807 (2009).
- [5] F. Jahangiri, M. Hashida, T. Nagashima, et. al Appl. Phys. Lett. 99, 261503 (2011).

Publications and presentations

- [s1] "Directional Terahertz emission from air plasma generated by linearly polarized intense femtosecond laser pulses", F. Jahangiri, M. Hashida, <u>T. Nagashima</u>, S. Tokita, M. Hangyo, and S. Sakabe, Appl. Phys. Express **5**, 026201 (2012).
- [s2]「高強度短パルスレーザー生成原子クラスタープラズマからの THz 放射」橋田 昌樹, Fazel Jahangiri, 長島 健, 時田 茂樹, 萩行 正憲, 阪部 周二、2012年4月12日、阪大レーザー研シンポジウム、大阪大学、銀杏会館
- [s3] "Intense THz emission from argon cluster interact with femtosecond laser pulses", M. Hashida, F. Jahangiri, T. Nagashima, S. Tokita, M. Hangyo, and S. Sakabe, The 1st Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS'12), Apr. 26 Apr. 27, 2012, Yokohama, Japan.
- [s4]「高強度短パルスレーザー生成プラズマからの THz 発生」森一晃、橋田昌樹、<u>長島健</u>、宮坂泰弘、清水雅弘、時田茂樹、萩行正憲、阪部周二、2012 年 8 月 1 日、電気学会研究会、大阪、梅田
- [s5] "Angular distribution of intense THz emission from argon clusters irradiated by femtosecond laser pulses", M. Hashida, K. Mori, <u>T. Nagashima</u>, S. Tokita, M. Hangyo, and S. Sakabe, International Symposium on Frontiers in THz Technology, 26-30 November 2012, Nara, Japan.
- [s6] 「高強度短パルスレーザー生成プラズマからの TH z 発生」森 一晃, 橋田昌樹, <u>長島</u>健, 井上峻介, 時田茂樹, 阪部周二 2013 年 1 月 28-30 日、第 33 回レーザー学会学術講演会、姫路商工会議所

電子冷却陽子ビームを用いた超短パルスビーム照射系の開発とその応用

放射線医学総合研究所 · 白井 敏之

研究目的

イオンビームは Bragg Peak の存在による物質内部での停止位置直前での大きなエネルギー付与の効果で、局所的な照射効果が期待でき、X線や中性子に比して優れた特徴を有している。更に重イオンでは Radio Biological Effectiveness (RBE)が大きいため、生物細胞の DNA の二重螺旋の同時切断が可能であり、がん治療等で格段の成果をおさめつつある。一方、従来は 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陽子ビームについても、極めて高い尖頭値のビーム強度をもつレーザー生成陽子ビームを用いた照射によるがん細胞の DNA 二重鎖切断の実現が報告されている[1]。本研究では、京大・化研のイオン・蓄積冷却リング S-LSR において、電子ビーム冷却された陽子ビームの時間幅が最短で ~ 3 ns、(ビーム強度:最高 1.4×10^8 個)まで圧縮可能である特性を活用し、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し、生物研究者が照射利用可能なビームラインの建設を追求してきた。

今年度の進捗状況

S-LSR では既に前述の電子ビーム冷却した長短パルスの 7MeV 陽子ビームを早い取出しによりリング外に取出すことに成功している[2]。さらに、生物細胞の照射のためには、細胞を培養液中に保持した状態での照射が望ましいとの指摘を受けて、リング下流に鉛直ビームラインの建設を進めてきた。しかしながら、平成 23 年末に 7 MeV 陽子ライナックのクライストロンに水漏れが発見され、リットン社のこのクライスト

ロンは既に製造が中止されており、他社の製品にも 同等の周波数帯域を有するものが存在しないため、 ビームラインの建設を一時中断していた[3]。

今年度は KEK の福田茂樹氏の「クライストロンの故障が水漏れだけなら自分で治せる。」との励ましを受け、図1に示すように当該クライストロンをオイルマウントから吊り上げ、自らで部品交換等の修理を行った結果、8月に復旧し、11月に7MeV陽子のライナックによる加速と S-LSR への入射及び電子ビーム冷却と取り出しに成功した。引き続き本年1月には90度垂直方向偏向電磁石の精密据付などビームラインの建設を実施し、ビーム照射が可能な状況となった(図2)[4]。

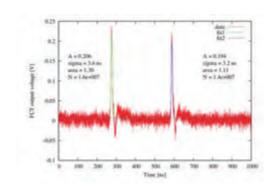


図 1 水漏れ修理のため吊り上げられた $433\,\mathrm{MHz}$ クライストロン



図2 S-LSR の速い取り出し ビームコースに設置された垂 直ビーム照射ライン

このビームラインに電子ビーム冷却した後に、早い取り出しによりリング外に取り出した 7 MeV 陽子ビームを導き、90 度跳ね上げた位置で、厚さが $10~\mu m$ の Havar foil を経て大気中に取り出した。Fast Current Transformer で観測したビーム波形と、取りだした陽子ビーム分布を CR39 で測定した顕微鏡写真を図 $3~\epsilon r$ にかったことが確認できた。CR39 の測定結果から照射線量は $5~\mu m$ 厚の細胞照射を仮定した場合 $0.03~\epsilon r$ 保度であり、設計強度($1~\epsilon r$ x108 個)で照射すれば、生物照射に必要な線量が $10~\epsilon r$ パルス程度で供給できることを示すことができた。



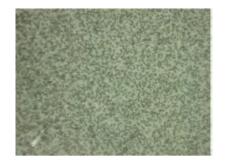


図 3 (左図) 垂直ビームラインに設置された Fast Current Transformer で観測したビーム信号(1回の取り出しで 2 パルスが照射される)。ビーム強度は 1 パルスあたり 1.5 x107個で、パルス幅は 3.4 ns (1σ) 。(右図) 陽子ビームを照射した CR39 のエッチング後の顕微鏡撮影画像。これから求めた照射密度は 26,200 proton/mm²。

今後の展望

完成した垂直ビームコースを用いた生物細胞照射のテストを早急に行い、今後の一般ユーザーの使用に向けての提供の可能性を探りたい。

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] 野田耕司、平成 23 年度京都大学化学研究所 共同研究(分野選択型—発展的研究)成果報告
- [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

真空内四光波混合の検知へ向けた測定手法の開発

本間謙輔・広島大学大学院理学研究科

背景と目的

物質とは、概念的に背後の真空から分離される何かである。しかし、量子的な効果を考慮すると、真 空自体もあたかも豊かな物質的様相を示すと期待される[2,4]。そのような真空の量子的側面を、真空 を伝播する電磁場に起る非線形現象と捉えることは原理的には可能である。物質は高次の感受率をもち、 光と顕著な非線形相互作用を示す。代表的な現象は4光波混合である。本研究は、真空を対象にこの現 象をとらえる事を最終目標に、測定手法の基盤を築くことを目指す。真空が持ち得る非線形効果の観測 が可能になると、軽い暗黒物質や暗黒エネルギーといった宇宙論的課題が、実験室でも議論し得る[1-3]。 この場合、物質中の原子の励起の役割を、軽い質量の未知場の共鳴状態が担うことになる。しかし、こ れら真空の量子的効果は極めて微弱であり、それを検証するには、極めて高強度のレーザー場が必要不 可欠となる[1,2]。さらに、地上で人工的に作り出せる真空状態には、必ず残余原子が含まれ、それら を介した混合過程もレーザー強度増大に伴い顕著となってくる。したがって、極少数原子の光混合過程 を定量的に理解し、それらを抑制した上で初めて、真空の非線形効果の議論が可能となる。本研究では、 高強度レーザー場を真空中で集光する際に生成される、残余ガスからの微弱な四光波混合による高調波 を検知し得るシステムを開発し、それらを最大限抑制する手法を開拓することを目的とする。本格的に 宇宙論的課題に達する感度を得るためには、さらに高強度のレーザー場が必須となることが予測される [1]。Ti:Sa ベースの 10PW クラスのレーザーシステムが欧州連合国内に完成予定であることを背景とし て、Ti:Sa ベースのレーザー場で行う本研究は、その世界初のパイロット実験と位置付けられる。ここ で開発される四光波混合の測定系および残余原子からのバックグランドの抑制手法の開拓は、この意味 で大きな意義を有する。

方法

レーザーのコヒーレント光は、同一運動量に縮退した状態の、異なった個数状態の線形結合として理解される。単一波長のレーザー光を集光すると、軽い未知場の生成かつ自発崩壊の確率は入射レーザー光強度の 2 乗に比例する。これは、コヒーレント状態から 2 光子を消滅させる際の自由度に起因する。一方、生成された未知場が 2 光子へ崩壊する際、別の運動量状態にあるコヒーレント光が背景に存在すると、その運動量状態へ崩壊が誘導される。この場合、崩壊確率がその誘導場の強度に比例することになる[1-4]。そこで、生成用に 1ωのレーザー光を用意し、崩壊用に uωの背景レーザー場を用意しておくと、エネルギー・運動量の保存則から 1ω+1ω→共鳴→uω+(2-u)ωという反応を介して、崩壊時に一方の光子は(2-u)ωというエネルギーを満たすことになる。つまり、あらかじめ 2 波長のレーザーを混在させておくことにより、真空下でパラメトリックに新たな光波を生成すること(真空内四光波混合)が可能になる。この場合、生成場と崩壊誘導場の強度を同程度とすると、未知場の生成かつ崩壊の確率は、それらレーザー強度の 3 乗に比例することになる。共同研究者らが運営する Ti:Sa レーザーシステムでは、ωとして 800±50nm を使用し、uωとして Ti:Sa 用の増幅用光源からの 1064nm を用いる。この場合、物理信号となる (2-u)ωの波長域は、640nm を中心として 580~709 nm となる。24 年度は、Ti:Sa

レーザーシステムに使用されるポンプ光 (1064nm) と増幅光 (800nm) の二色光を真空中で混合し、偏光状態を指定しつつ、波長シフトを観測する微弱光子検出器システムを構築し、信号光に対する非相互作用光の分離が可能かどうか検証することを、最重要課題と位置付けた。

実験と結果

0.8mJ/pulse 程度の 800nm 波長レーザーを用いて、(2-u) ωの信号光子を非相互作用光から分離後、単一光子感度で測定可能なことの検証するための予備試験を 3 回実施した。実際には、以下の要素研究を順に行った。 1) 広大大学院修士 1 年の長谷部、久米らと共に、単一光子感度を有する光電子増倍管を用いて、LED やレーザー光を減光し、単一光子信号の電荷出力およびデバイス単体の検出効率が実測できる測定系を広大内で構築した。 2) 開発した単一光子読み出しシステムがノイズ環境下でも動作することを、京大化研内で共同研究者らと確認した。 3) 繰り返しレートの高い 0.8mJ 出力の Ti:Sa レーザーを用いて光学系を構築し、ダイクロイックミラーとプリズム群による空間的分離とプリズム表面から出る散乱成分をさらにカットオフするためのダイクロイック波長フィルターを組みあわせて、非相互作用光の影響を、信号波長域に対して、1 光子未満に落とせることを、真空環境において検証した。

考察

0.8mJとはいえ、非相互作用光は 10¹⁴個/pulse オーダーの光子群であり、その中から波長の異なる単一光子を分離することは、容易ではない。ダイクロイック波長フィルターは、狙った波長については 95%以上透過し、その他の光子については、1枚で4~5桁程度減光できるため、京大化研内で最終的に利用できる1Jオーダーのレーザーパルスについても、波長フィルターの追加により、現段階の分離手法で、乗り切れる見通しがついた。

成果報告

姫路で開催されたレーザー学会において、本研究全体の構想については研究代表者が、上記検出器システムの構築および非相互作用光分離のための予備実験の詳細については、長谷部が代表して報告を行った。

参考文献

- [1] "Sensitivity to dark energy candidates by searching for four-wave mixing of high-intensity lasers in the vacuum"

 K. Homma, Prog. Theor. Exp. Phys. **2012**, 04D004, DOI: 10.1093/ptep/pts073
- [2] "Fundamental Physics Explored with High Intensity Laser."
 T. Tajima and K. Homma, Int. J. Mod. Phys. A vol. 27, No. 25, 1230027 (2012)
- [3] "An approach toward the laboratory search for the scalar field as a candidate of Dark Energy"

 Yasunori Fujii and Kensuke Homma, Progress of Theoretical Physics Vol. 126 No. 3 (2011) pp. 531-553
- [4] "Probing the semi-macroscopic vacuum by higher-harmonic generation under focused intense laser fields" K.Homma, D. Habs, and T. Tajima,

Applied Physics B Lasers and Optics Published online: 13 May 2011, DOI: 10.1007/s00340-011-4567-3

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 BiFeO₃(BFO)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、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いる。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。そこで本研究では、ポンプ・プローブ法による過渡吸収測定および時間分解光伝導分光法によって BFO 薄膜の光キャリアダイナミクスの解明を試みた。その結果、過渡吸収ダイナミクスには 4 つの特徴的な緩和過程が存在することを明らかにした。また、実験結果を基に BFO 薄膜における光キャリア緩和過程と巨大光起電力の関係についても検討を行った。

本研究では、 $SrTiO_3(STO)(100)$ 基板上に化学気相成長(CVD)法によりエピタキシャル成長させた、 $BiFeO_3(400 nm)$ 薄膜を用いた。過渡吸収測定においては、Yb:KGWベー

スの波長可変レーザーシステムからの光を励起光として用いた。図 1 は室温における BFO の吸収スペクトルである。吸収スペクトルは 2.3 eV 付近から急激に増大しており、これは先行研究と一致している。直接ギャップは 2.6-2.8 eV と報告されており、酸素の 2p 軌道 から鉄の 3d 軌道への遷移に対応していると考えられる。3.2 eV 以上に観測される強い吸収は基板の $STO(E_g=3.2$ eV)によるものである。

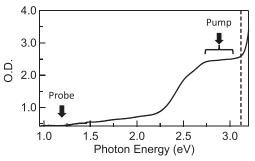


図 1 室温における BFO 薄膜の吸収スペクトル

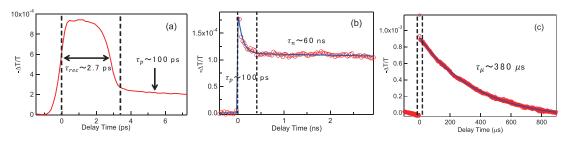


図 2 室温における、(a)ピコ秒領域、(b)ナノ秒領域、(c)マイクロ秒領域での過渡吸収 ダイナミクス。実線は 3 成分の指数関数によるフィッティング結果

次に、過渡吸収測定の結果を図 2(a)-(c)に示す。BFO には4つの特徴的な緩和過程が存在することが分かる。励起直後には数ピコ秒の幅を持つ矩形型のダイナミクスが現れる[図 2(a)]。また、4ps 以降では 3 つの減衰成分が観測された。指数関数によるフィッティングでそれぞれの緩和時間は τ_p ~100 ps、 τ_n ~60 ns、 τ_μ ~380 μs となった。

伝導キャリアとの対応を考えるために、光伝導ダイナミクスを測定した。図3に示すように、光伝導は時間分解能(5ns)以下で減衰しており、伝導キャリアの寿

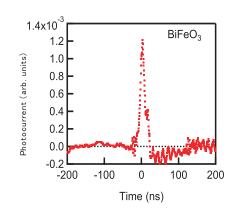


図 3 BFO 薄膜の光伝導ダイ ナミクス

命は 5ns 以下と結論できる。このことから過渡吸収におけるピコ秒緩和成分(τ_p~100 ps)は、伝導キャリアの再結合ダイナミクスを表していると考えられる。BFO 薄膜の発光効率が極めて小さいことから、伝導キャリアの寿命は欠陥や不純物などへのトラッピングに伴う無輻射緩和過程によって決定されていると考えられる。

 τ_n 、 τ_μ については、光伝導ダイナミクスに現れないことから、伝導には寄与しない電子(正孔)によるものである。このような緩和成分の起源として、結晶中の不純物/欠陥準位に捕えられた電子(正孔)、ドメインウォール(DW)に捕えられた電子(正孔)が考えられる。DW は 1-2 nm と非常に薄いため、DW 内には強い電場がかかっており、電子と正孔は電場に駆動される。空間的に分離された電子と正孔は、再結合確率が低くなるため、寿命が長くなると予想される。以上のことから、現時点では τ_n は欠陥に捕えられたキャリアの寿命、 τ_μ は DW でのキャリアの寿命にそれぞれ対応すると考えられる。BFO 薄膜の巨大光起電力効果は、光励起電子・正孔が DW の電場を遮蔽することが重要である。DW に捕えられた電子・正孔の寿命が長いために、DW の端にキャリアが蓄積されることで電場を遮蔽し、大きな光起電力を生み出している可能性がある。以上のように、本研究では過渡吸収および光伝導分光を用いて BFO 薄膜における光キャリアの緩和過程を明らかにした。伝導キャリアの寿命は短い一方で、DW にトラッ

学会発表:

1. 過渡吸収分光による強誘電体 BiFe_{1-x}Co_xO₃薄膜の光キャリアダイナミクス, 中村透,山田泰裕,安井伸太郎,舟窪浩,金光義彦,日本物理学会 2012 年秋季大会

プされた長寿命の電子(正孔)が光起電力に重要な役割を果たしていると考えられる。

- 2. 過渡吸収分光による強誘電体 BiFeO₃ の光キャリアダイナミクス, 中村透, 山田泰裕, 安井伸太郎, 舟窪浩, 金光義彦, 第 23 回光物性研究会
- 3. 白色ポンプ・プローブ法による BiFeO₃ 薄膜の過渡吸収ダイナミクス, 中村透,山田泰裕,安井伸太郎,舟窪浩,金光義彦,2013 年春季 第 60 回 応用物 理学関係連合講演会

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, 岩手大学工学部

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、特に配位挟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挟 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、 $^{\sim}$ プタフルオロトリル (4- $^{\circ}$ C₆F₄) 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⁾ そこで昨年度は、非常に電子 不足であるが嵩高くなく金属と配位しやすい 2,6-bis(trifluoromethyl)-4-pyridyl (BFPy) 基をリン上に有する新規のホスフィン配位子を開発した。本年度は、BFPy基を有する ホスフィン配位子を用いてシクロパラフェニレン類縁体である[4]シクロピレン (5) の合成を検討した。

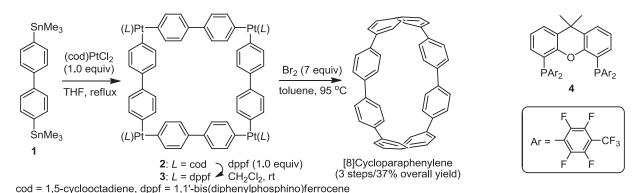


図 1. [8] シクロパラフェニレンの合成

図 2. 配位子 4

実験方法 BFPy 基を有するホスフィン配位子であれば、 $4-CF_3-C_6F_4$ 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。 また従来シクロパラフェニレンの合成における配位子として実績があるのは DPPF であったため、まず BFPy 基を有する DPPF 類縁体の合成から開始した。

実験結果 まず BFPy 基を有する DPPF 類縁体 (6) の合成を行い 60%の収率で 6 を得た (図 3)。

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array}$$

図3. BFPy 基を有する DPPF 類縁体の合成

次に配位子 6 を[4]シクロピレンの合成に適用した(図 4)。まずビス(トリメチルスタニル)テトラヒドロピレン (7) と $Pt(cod)Cl_2$ から白金錯体中間体 (8) を合成した。次に白金上の COD 配位子を過剰のホスフィンにより交換し還元的脱離を促進させることで、[4]シクロテトラヒドロピレン (9) の合成を行った。この際、ホスフィン配位子として BFPyホスフィン 5 を用いると 50%の収率で目的物 9 を得ることに成功した。この[4]シクロテトラヒドロピレン (9) は Pd/C で処理することにより、[4]シクロピレン (5) に誘導することができた。

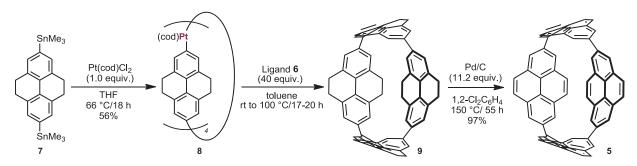


図 4. [4] シクロテトラヒドロピレンの合成

以上のように、BFPy ホスフィン 6 を使用することにより中程度の収率で[4]シクロテトラヒドロピレン (9) の合成、および[4]シクロピレン (5) への誘導に成功した。本手法では配位子 6 を 40 当量も用いているが、これはまだ最適化を行っていない結果である。配位子 6 は電子不足であるとはいえ、嵩高くなく、また二座配位子であるので、配位子の使用量を大きく減らしても十分効果があると考えられ、今後も引き続き検討を行う。さらに合成しやすい P(BFPy)3 を配位子として用いる検討も行う予定である。

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.

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

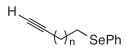
千木昌人·金沢大学理工研究域

【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。本研究課題ではPdやZr、Sn、Zn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している。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。昨年度はPhSe 基を有する末端アルキン類のヒドロジルコネーションを利用し、E-配置の1,3-ジエンや1,3,5-トリエン骨格への効率的な変換を達成した。今年度は末端三重結合のヒドロスタニル化及びシリルスタニル化を利用した多官能性分子の構築を検討した。

【実験・結果・考察】

本研究ではフェニルプロパルギルセレニド(1)及びフェニルホモプロパルギルセレニド(2)を出発原料に用いた。



1 (n=0): Phenyl Propargyl Selenide 2 (n=1): Phenyl Homopropargyl Selenide

触媒量の $Pd(PPh_3)_4$ 存在下、トルエン中 1 と Bu_3SnH とのヒドロスタニル化は位置選択的に進行し、 Bu_3Sn 基が内部に導入されたアリルセレニドを良好な収率で与えた。 引き続き、ジクロロメタン中過剰の過酸化水素を加え 1 時間酸化反応を行うと、対応するセレノキシドの[2,3]シグマトロピー転位が効率よく進行し、ビニルスズ骨格を有するアリルアルコールが高収率で得られた。さらに、得られたアリルアルコールの THF 溶液に 2 当量の BuLi を加え、Sn-Li 交換反応によりジアニオン種を生成後、種々のアルデヒドとの反応を行った結果、ジオール誘導体が得られた。引き続き、無水酢酸に

よるジアセトキシ化を行った後、シリカゲルのカラムクロマトにて良好な収率で単離精製した。本生成物は非対称のダブルアリルアルコール誘導体であり、さらなる分子変換に利用可能である。

次に、2のパラジウム触媒シリルスタニル化と引き続く酸化的脱セレン化を検討した。反応条件を種々検討した結果、配位子に $P(OEt)_3$ を用い $Pd(dba)_2$ 触媒存在下、2と $Bu_3SnSiMe_3$ との反応は位置及び立体選択的に進行し、内部に Bu_3Sn 基が導入されたZ-配置の生成物のみが得られた。この立体化学はビニルプロトンとスズとのカップリング定数が176Hzであったことより決定した。引き続き、得られたシリルスタニル化生成物を過剰の過酸化水素を用いて酸化すると、対応するセレノキシドのsyn 脱離が効率よく進行し、1-シリル-2-スタニル置換共役ジエンが高収率かつアルケンの幾何配置を保持したZ体の生成物として得られた。

さらに、得られた共役ジエン化合物に対し、 $Pd(PPh_3)_4$ 触媒存在下、ヨウ化アリールとの Stille カップリング反応では、立体的に嵩高いビニルスズ基に対するクロスカップリング反応において塩化リチウムとヨウ化銅(I)を添加剤として加えることで効率よく反応が進行し、1-シリル-2-アリール置換共役ジエンを中程度から良好な収率で与えることが明らかとなった。この Stille カップリング反応はアルケンの幾何配置を完全に保持した Z体の生成物であった。結果を Table 1 に示す $^{1)}$ 。アリール基としてフェニル基、ナフチル基、及び p 位に電子求引基が置換した場合は良好な収率で生成物を与えたのに対し、電子供与基(メチル基やメトキシ基)が置換した場合はやや収率の低下が見られた。また、アルケン部位の幾何配置はトリメチルシリル基のメチルプロトンとアリール基の p 位プロトンとの間に NOE が観測されたことより決定した。

16	SnBu ₃ Me ₃ Si	Arl (2 eq.), Pd(F LiCl (2 eq.),	Ar Me ₃ Si	
	1010301	DMF, 7		
	Ar	Yield (%) ^{a)}	Ar	Yield (%) ^{a)}
	C ₆ H ₅	70	1-naphthyl	82
	p -MeC $_6$ H $_4$	52	p-CIC ₆ H ₄	77
	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	54	p-O ₂ NC ₆ H ₄	84

a) Isolated yield.

また、シリルスタニル化生成物からの酸化的脱セレン化反応と Stille カップリング反応の順序を入れ替えた方法を行っても、順序に関係なく 1-シリル-2-アリール置換共役ジエンが得られることも明らかになった。

1) Sintaku, K.; Maeda, H.; Segi, M. Synthesis, 2013, 45, 341-346.

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

光学活性な環状二級アルコールは、天然にも存在し、様々な生理活性を示す。またそれらを組込んだ光学活性配位子の設計も広く行われている。そのためより高い鏡像体過剰率で、より簡便にそれらを導く方法の開発は、重要な課題の一つである。たとえば岩渕らは、ラセミ体である二級アルコールをラジカル条件下、触媒的酸化反応で、速度論的光学分割を行い、いくつかの系では高い鏡像体過剰率で、目的生成物を得ている」。それでも置換基によっては満足すべきレベルには到達していない。

そこで本研究では、より確実に光学異性体の一方のみを高い鏡像体過剰率で得ることを目的として、われわれの、ビナフチル基を有するセレノリン酸クロリド(BISEPCI)を鍵化合物とする光学分割法(式1)を基盤とし、光学活性環状2級アルコールならびに、遷移金属に対する光学活性配位子として利用できる亜リン酸エステルを導く新しい方法を開発した。

まず始めに(S_{ax})-BISEPCI とラセミ体アルコール 2 から式 1 に従ってセレノリン酸エステル 3 を合成した(式 2)。ただしこれまで式 1 の反応は THF 中で行い、二つのジアステレオマー3 と 3'をほぼ 1:1 の比で得ていた。このことはキラル二級アルコールの鏡像体過剰率の決定法として簡便に利用できていたが、今回は高いジアステレオ選択性でこの反応を達成することが必要であった。そこで反応溶媒と用いる塩基の探索を行った。その結果、塩化メチレンを溶媒として、塩基に 4-ジメチルアミノピリジン(2 equiv)を用いることで高ジアステレオ選択的な反応が達成できることを発見した(式 2)。

HO
$$\stackrel{\bullet}{\longrightarrow}$$
) n $\stackrel{\bullet}{\longrightarrow}$ $\stackrel{\bullet}{\longrightarrow}$

6-8 員環二級環状アルコールで 2 位にアリール基を組込んだ誘導体 2 と BISEPCI との 反応はいずれも良好に進行し、対応する 3 を、高収率でしかもジアステレオマー比 9:

91 以上で与えた。またこの反応は、アルコール 2 を二当量用いているため、理論上一当量のアルコールを回収することができる。必ずしもほぼ 100%の回収率ではなかったが、回収に成功したアルコールは、ある程度の鏡像体過剰率を示した。またエステル 3 はシリカゲルカラムクロマトグラフィーの精製の段階で、いくつかのフラクションを分けて回収することで、ジアステレオマー比 4:96 以上に光学純度を向上させることもできた。

次に光学分割したセレノリン酸エステル 3 の、高い光学純度を示す二級環状アルコール 2"への変換を行った(式 3)。これまでこの反応は BuLi を用いて行っていたが、Bu 基を有するリン化合物も回収されてしまい、アルコールとの分離が困難であった。

そこでヒドリド反応剤による P-O 結合の切断を検討したところ、THF 中で水素化アルミニウムリチウム(6 equiv)との反応で、アルコールへの変換を高効率で達成できることがわかった(式 3)。いずれもセレノリン酸エステル 3 (dr = 1:99)の還元反応は、対応する 2"を収率 71-96%、98%ee 以上で与えた。また、2"の旋光度や HPLC 測定によって、絶対配置を決定し、この還元反応で用いたセレノリン酸エステル 3 はすべて(S_{ax} , 1S, 2R)体であることもわかった。

最後に、光学分割したセレノリン酸エステル 3 から光学活性配位子として利用できる亜リン酸エステルへの変換も行った。反応はトリブチルホスフィン(1 equiv)を 3 に加えることで脱セレン化反応が速やかに進行し(式 4)、いずれも対応する化合物を高効率で与えた。

以上、今回 BISEPCI とラセミ体 2 級環状アルコールとの反応を基軸とするいくつかの異なるタイプの光学活性化合物を誘導する系を確立できた。今後 P-O 結合に加えて P-N, P-C 結合を導入した BISEP キラル分子ツールの適用範囲の拡大も行う。

なお今年度は、有機セレン化合物に関する一連の研究の中で C=Se 結合を有する化合物に関する成果を公表することもできた $^{2,3)}$ 。

- 1) Tomizawa, M.; Shibuya, M.; Iwabuchi, Y. Org. Lett. 2009, 11, 1829.
- 2) Murai, T.; Nonoyama, T. Tetrahedron 2012, 68, 10489.
- 3) Murai T.; Ezaka, T.; Kato, S. Synthesis 2012, 44 3197.

動的四核金属反応場における可逆的炭素--炭素結合生成反応の開発

岡崎雅明·弘前大学理工学研究科

1. 背景と目的

不均一系含金属触媒において、基質の捕捉、酸化還元およびカップリング反応は、flat surface ではなく、stepped surface で進行すると考えらえている。一方、遷移金属クラスターは、不均一系金属触媒における反応場のモデルとして、その合成、構造および反応性について検討がなされてきた。しかしながら、その多くは二核錯体および三核錯体であり、flat surface を模倣したものばかりであった。したがって、金属間協同効果が明確に発現し、高い触媒作用が発揮された系は皆無に等しいといえる。、電子の授受に応答して、四鉄骨格が Scheme 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、この四鉄反応場において、陽イオン性炭化水素種「エチニルカチオン」の発生に成功し、それをルイス酸として用いたアセトニトリルの活性化に取り組んだので、以下報告する。

Scheme 1



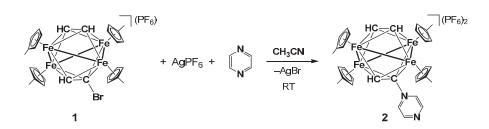
2. 実験方法

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。元素分析および質量分析は京都大学化学研究所の機器を用いて行なった。

3. 結果と考察

ブロモアセチレンが四鉄に架橋した錯体 1 をピラジン存在下、 $AgPF_6$ と反応させることで、ピラジンが[HCC]部位に配位した錯体 2 が収率 79%で得られた(Scheme 2)。

Scheme 2

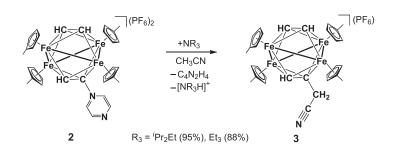


錯体 2 にピラジンあるいはピリダジンなどピラジンよりも塩基性が高い塩基を加え

ると、瞬時にピラジン部位が置換されることから、2 は四鉄に架橋配位したエチニルカチオンのよい発生源となることがわかった。実際、2 は水、メタノールおよび NaBPh₄と室温で速やかに反応して、対応する求核置換生成物を与えた。

2のエチニルカチオン部位の高いルイス酸性に着目し、アセトニトリルの脱プロトン化反応を検討した。2のアセトニトリル溶液に塩基として $N^i Pr_2 Et$ を室温で加えたところ、骨格内炭素にシアノメチル基が導入された錯体3が収率95%で得られた。また、塩基として NEt_3 を用いても、同条件下で3が88%で得られた。錯体3は単結晶X 線構造解析により、その構造を決定した。この反応では、ピラジンが解離することで生成するエチニルカチオンがルイス酸として作用し、そこにアセトニトリルが配位することで活性化され、温和な条件下で脱プロトン化されたと理解できる。これまでアセトニトリルの脱プロトン化を含む触媒反応では、塩基としてDBU が用いられ、三級アミンである $N^i Pr_2 Et$ あるいは NEt_3 を用いた例はなく、触媒反応への応用が期待される。

Scheme 3



4. 成果報告

論文

- 1. Synthesis and Structure of Cubane-Type Tetrairon Clusters Possessing m3-Isonitrile Ligands. Reductive Coupling of Two Isonitriles on Redox-Responsive Tetrairon Reaction Sites, Masaaki Okazaki, Kosei Suto, Naotsugu Kudo, Masato Takano, Fumiyuki Ozawa, *Organometallics*, **2012**, *31*, 4110-4113.
- 2. Lewis Acid Chemistry of a Cationic [CCH] Subunit in a Bisdisphenoidal Eight-Atom Tetrairon-Tetracarbon Cluster, Masaaki Okazaki, Wataru Taniwaki, Kazuki Miyagi, Masato Takano, Satoshi Kaneko, and Fumiyuki Ozawa, *Organometallics* in press. 学会
- 1. 四鉄への架橋配位により安定化された高活性化学種エチニルカチオンの発生と 反応性、谷脇旦、宮城一貴、小澤文幸、岡崎雅明、第2回 CSJ 化学フェスタ 2012、2012 年10月14日~17日、東京工業大学大岡山キャンパス.
- 2. 四鉄に架橋配位したハロアセチレンから誘導されるエチニルカチオンの反応性、 西谷允一、宮城一貴、小澤文幸、岡崎雅明第2回 CSJ 化学フェスタ 2012、2012 年 10 月 14 日~17 日、東京工業大学大岡山キャンパス.

環状π共役分子の合成と物性

鈴木 敏泰・自然科学研究機構・分子科学研究所

目的

歪んだ骨格を持つ環状 π 共役分子は、新しい有機半導体の基本骨格となることが期待される。特に、分子の軌道順位などの重要な物性を、環の歪みにより微細に調整できる可能性があることから大変興味深い。本研究では、環状 π 共役分子であるシクロパラフェニレンにヘテロ元素置換基を導入することで、環の歪みとともにヘテロ元素の効果によって、電荷移動材料の特性を変化させる可能性について検討する。また、材料の実際の物性は、分子構造とともに固体状態のバルク構造の制御も重要である。ヘテロ原子置換基導入により発生する双極子は、分子間 $\pi-\pi$ 相互作用を実現するのに有効な方法である。シクロパラフェニレンにヘテロ元素置換基を導入することにより分子間相互作用をコントロールし、有機半導体として機能するような固体構造を可能としたい。

実験方法

共同研究者である化学研究所の山子は、シクロパラフェニレンの有効な合成法を確立している。分子科学研究所の鈴木・阪元は、ヘテロ置換シクロパラフェニレンの設計および合成を担当する。生成物を化研・山子の協力の元に、GPC 装置による精製および X 線装置による構造解析を行った。

実験結果

<u>シクロパラフェニレン(CPP)の新しい合成法の開発</u>

これまで[8]および[12]CPP は四角形構造を持つ白金四核錯体を経ることで選択的に合成できたが、その他のサイズの CPP を選択的に得ることには成功していない。そこで、サイズ選択的な CPP の合成を目指し、異なる合成経路について検討した。その結果、4- ョード-4'-トリメチルスタニルビフェニルと $PdCl_2(cod)$ (cod = 1,4-cyclooctadiene)から定量的に得られるシスビアリール白金錯体 1 に対して、 $Pd(dba)_2$ (dba = dibenzylidene acetone)および $AgBF_4$ を順次作用させることで、[10]CPP が選択的に得られることを明らかにした(図 1)。さらに、生成物の単結晶 X 線構造解析に成功した(論文 2)。

図 1. (a) シスピアリール白金錯体 1 を経る選択的 [10] CPP 合成法と、(b) 単結晶 X 線構造解析により得られた [10] CPP の構造

ヘテロ元素置換シクロパラフェニレン

窒素置換のシクロパラフェニレンであるカルバゾール環状 4 量体の合成とキャラクタリゼーションを行った。このものは黄色の固体であり、蛍光色は青色に近く、対応する[8] CPP の緑色に比ベストークが小さいという特徴をもつ。酸化電位は、[8] CPP に比べ 0.19 V ほどマイナス側にシフトし、期待通りイオン化ポテンシャルが高くなっていることが分かった。これは、DFT 計算による HOMO の値が 0.22 eV 上昇することとよく一致している。

考察

現在、カルバゾール環状 4 量体の単結晶 X 線構造解析を行っている。分子間での π π π 相互作用が観察されれば、有機トランジスタを作製し、 π 型半導体としての可能性を探っていきたい。

成果報告

- (1) T. Iwamoto, Y. Watanabe, Y. Sakamoto, T. Suzuki, and S. Yamago, "Selective and Random Syntheses of [n]Cycloparaphenylenes (n = 8-13) and Size Dependence of Their Electronic Properties", J. Am. Chem. Soc. 133, 8354-8361 (2011).
- (2) E. Kayahara, Y. Sakamoto, T. Suzuki, and S. Yamago, "Selective Synthesis and Crystal Structure of [10]Cycloparaphenylene", *Org. Lett.* **14**, 3284-3287 (2012).

シクロパラフェニレンの包接機構の解明

灰野 岳晴・広島大学大学院 理学研究科

目的

シクロパラフェニレンはアームチェアカーボンナノチューブの最小構成単位であり、ベンゼン環に囲まれた空間がゲストを取り込むホストとして働くことが期待されている。実際、研究代表者の灰野と共同研究者の山子は、シクロパラフェニレン(CPP)のうち、ベンゼン環を 10 個持つ[10]CPP のみがサイズ選択的にが C_{60} を包接することを最近明らかにしている。本研究では、このようは凹凸構造を持つ π 共役分子間の相互作用とその起源をより詳細に明らかにすることを目的とし、 C_{70} と CPP 類との相互作用を明らかにすることを目的とした。等方的な構造を持つ C_{60} とは異なり、 C_{70} は異方性を持つことから、そのような異方性を持つゲストと等方的な CPP がどのようにして相互作用をするのかが興味持たれる。

実験方法

共同研究者である化学研究所の山子は、シクロパラフェニレンの有効な合成法を確立している。一方、研究代表者の灰野は、カリックスアレン等の環状ホストとフラーレン類とのホストゲスト作用の解明とそれを活かした超分子体構造の生成を行っていることから、適切に役割分担を行いながら研究を行った。

実験結果と考察

始めに、錯形成における CPP の環サイズ選択性を調べるために、[8]~[12]CPP の混合

物を CDCl₃ に溶解し、そこに過剰量の C_{70} を加え 1 H NMR を測定した(Figure 1)。その結果、[10]CPP のピークは高磁場側へ、[11]CPP のピークは低磁 場側へシフトした。一方、その他の CPP のシグナルは変化しなかった。さらに、単離した[10]及び [11]CPP を用いて同じ実験を行っても、同様のシフトが観測されたことから、[10]及び[11]CPP が選択的に C_{70} と相互作用していることが示唆された。さらに、紫外可視吸収スペクトルを用いた滴定実験により、[10]及び[11]CPP が C_{70} と 1:1 の錯形成をし、その会合定数はそれぞれ 8.35×10^4 M^{-1} 、

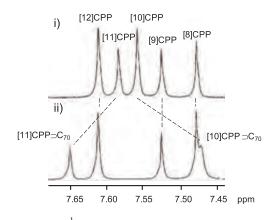


Figure 1. ¹H NMR spectra in CDCl₃ at room temperature of [8]~[12]CPPs i) before and ii) after the addition of C_{70} .

 $1.48 \times 10^{5} \,\mathrm{M}^{-1}$ であった。

次に、CPPと C_{70} との錯体の構造を見積もるために、基底関数として M06-2X/6-31G*を用い DFT 計算を行った。その結果、[10] 及び[11]CPP が C_{70} を包接することでそれぞれ 181 kJ/mol, 141 kJ/mol 安定化した。さらに、理論計算から得られた[10]CPP C_{70} 錯体の構造は、 C_{70} の長軸が CPP に対して平行な"Lying"の配向を取っていることが示唆された(Figure 2a, b)。 C_{70} の短径は C_{60} の直径と一致していることから、この相互作用様式は[10]CPP C_{60} のものと一致していると考えられる。一方で、[11]CPP C_{70} 錯体の構造は、 C_{70} の長軸が[11]CPP に対して、垂直な"Standing"の配向を取っていることが示唆された(Figure 2c, d)。この際、[11]CPP が

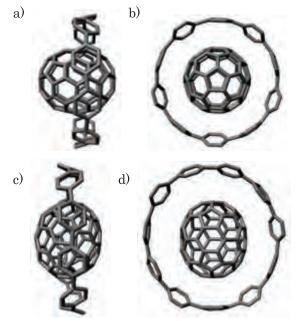


Figure 2. Optimized structure of a) [10]CPP \supset C₇₀, b) [10]CPP \supset C₇₀ (top view), c) [11]CPP \supset C₇₀ and d) [11]CPP \supset C₇₀ (top view) at the M06-2X/6-31G* level of theory.

 C_{70} を包接することで楕円形に歪むことが示唆された。錯形成後の[11]CPP の曲率は 0.92 となり、 C_{70} の曲率 0.89 に近づいていた。さらに、この変形に伴う不安定化は 9.5 kJ/mol のみであった。よって、このような歪みに対するエラスティックな性質が、 C_{70} のような異方性を持つゲスト分子との相互作用において、重要であることが示唆された。

さらに、 C_{70} ピーポッドでは、CNT の直径が 1.41 nm 以上では、"Standing"の配向、 1.41 nm 以下では"Lying"の配向を取ることが知られている。フリーの[10]及び[11]CPP の直径は、それぞれ 1.38 nm, 1.51 nm である。よって、 C_{70} の配向における環サイズ依存性は C_{70} ピーポッドのものと良い一致をしていることがしさされた明らかになった。この結果は、異方性条件下での凸凹状 π - π 相互作用を詳細に検討した初めての例であり、凸凹状 π - π 相互作用の理解を深める重要な知見となるものと期待している。

成果報告

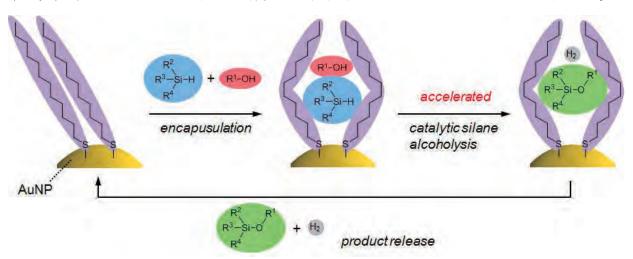
(1) "Size-Selective Encapsulation of C₆₀ by [10]Cycloparaphenylene. Formation of the Shortest Fullerene-Peapod", Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Sadahiro, T.; Haino, T.; Yamago, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8342-8344.

二次元配列固定化金ナノ粒子のキラル疎水界面を利用した 不斉触媒反応の開発

三木一司 · 物質 · 材料研究機構

【目的】

金ナノ粒子は貴金属の高い化学的安定性だけでなく、光特性や触媒活性を示すこと から広範な科学分野において近年非常に注目を集めているナノ材料である。特に、春 田らによる金ナノ粒子の触媒活性の報告以降盛んに研究が行われ、触媒的酸化・還元 反応を中心とする様々な反応における触媒活性が報告されてきた。また、自己組織化 単層膜(SAM)法により粒子表面の化学修飾が容易なことから、疎水性・親水性・両 親媒性の粒子としてドラッグデリバリーやセンサー材料としても研究されている。し かしながら、金ナノ粒子を高分子材料や多孔性無機材料の内部に担持して触媒活性や 選択制を制御する報告例はあるものの、SAM のような金属表面を覆うものは触媒毒と して触媒を失活させる原因として考えられてきたため、これまでに SAM を触媒の高活 性化・高選択性化のために用いた例は知られていない。これに対して我々は、SAM を 分子間相互作用により反応基質を触媒近傍に取り込むための分子認識反応場として捉 えることで、金ナノ粒子を用いた触媒反応に高活性・高選択性を提供するための方法 論の開発に取り組んでいる。すでに、我々は二次元配列固定化した金ナノ粒子表面の アルカンチオール SAM が疎水性反応場として機能し、基質を SAM 内部に取り込むこ とで金ナノ粒子触媒反応を加速する効果を見出している(Scheme 1)。(1)本共同研究で は、キラルチオールによって SAM を形成することで金ナノ粒子表面に不斉反応場を構 築し、光学選択的な金ナノ粒子触媒反応を開発することを目的として研究を行った。



Scheme 1. Schematic illustration of enhanced catalytic effect of AuNPs with alkanethiol-SAM.

【実験結果】

キラルチオールとして、(S)-BINOLから誘導したチオール 3 (Figure 1)を用いて直径 10 nmのキラルチオール SAM 被覆金ナノ粒子を合成し、分子内に不斉点を有する 2 級アルコールの触媒的脱水素シリル化反応における光学分割の検討を行った(Table 1)。生成物として得られたシリルエーテルをテトラブチルアンモニウムフルオライドにより定量的に脱シリル化することでアルコールへと再誘導し、キラルカラム(島津社製 Rt-γDEXsa)を用いたガスクロマトグラフ分析により光学収率を決定した。対象化合物としてドデカンチオール (1)、および(S)-BINAP (2) により表面修飾された金ナノ粒子を触媒として用いた場合、ラセミ体生成物

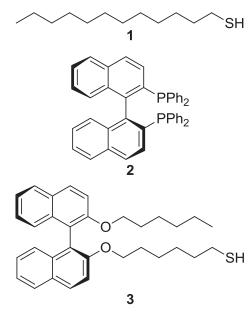


Figure 1. Molecular structure of surface functionaling agent of AuNP catalysts.

を与えた。一方で、チオール 3 で被覆された金ナノ粒子を触媒として用いた場合、1-フェニルエタノールで 3%、3-オクタノールで 4%の光学収率で R 体の光学活性体が過剰な生成物が得られることを見出した。

OH
$$R^{1}$$
 + DMPS-H $(Au: 1.0 \mu mol)$ O DMPS R^{1} R^{2} + H_{2}

Table 1. AuNP-catalyzed enantioselective silylation of secondary alcohols.^a

entry	R ¹	R^2	sruface molecule	time (h)	yield (%)	ee (%)
1	Ph	Me	1	17	24	0
2	Ph	Me	2	21	20	0
3	Ph	Me	3	19	20	3
4	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	Et	1	17	55	0
5	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	Et	2	17	40	0
6	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	Et	3	18	56	4

 $[^]a$ Reaction condition: alcohol (2.5 mmol), DMPSH (0.25 mmol), and AuNP (Au: 1.0 μ mol) were mixed and stirred at rt. DMPS: dimethylphenylsilyl.

【まとめ】

非常に小さな光学収率ではあるが、期待通りにキラルチオール SAM により金ナノ粒子触媒反応に光学選択制を付与できることを明らかにした。今後の課題として、より高い不斉誘起を実現するための反応場の設計が求められる。

【参考文献】

1. Taguchi, T. Isozaki, K.; Miki, K. Adv. Mater. 2012, 24, 6462–6467.

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

目的:有機薄膜太陽電池はドナー性およびアクセプタ性有機半導体を混合し基板上に塗布することで作製できる。製法が簡単でローコスト、フレキシブルといった特徴を持ち、次世代の太陽電池として注目を集めている[1]。その変換効率は年々向上しているが[2]、有機半導体のキャリア寿命を含めたキャリアの挙動に関しては不明な点が多々ある。太陽電池の変換効率にはキャリア寿命が大きく関わっており、キャリア寿命が長くなればより多くのキャリアを外部回路に取り出すことができる。従って効率の向上にはキャリア寿命を正確に評価することが必要となる。本研究では光誘導吸収(Photoinduced Absorption: PIA)法及び超短パルスレーザーによる時間分解光伝導測定法を用いて、実用的な有機薄膜太陽電池におけるキャリアダイナミクスの評価を行ったので、その結果を報告する。

実験方法:図1 に PIA 測定の実験系を示す。PIA 測定は変調分光法の一種であり、変調させたポンプ光によるプローブ光の変化量を検出する測定法である。マイクロ秒からミリ秒に至る比較的長い時間領域において高い感度を持ち、短絡回路条件でもキャリア寿命を測定することができる。変調分光のポンプ光には 405 nm の青色レーザーを用い、変調周波数を 100 Hz ~1 MHz の範囲で変化させた。また、プローブ光は ITO 側から入射させて A1電極で反射した成分を検出した。ポンプ光によるプローブ光の変化量はわずかなので、その検出にはロックインアンプを用いた。

フェムト秒パルスレーザーを用いた光伝導 **PHIPCBM** 測定系に関しては昨年度に構築した光学系を改良して用いた。今年度は、試料に磁場を印加することで、励起子分裂(Exciton fission)効率及び電荷分離効率の評価を試みた。

ドナー性有機半導体として poly(3-hekylthiophene)(P3HT)を、アクセプタ 性有機半導体として[6,6]-phenyl-C61-

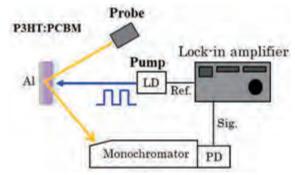


図1:PIAの実験系

butyric acid methyl ester (PCBM)をクロロベンゼン溶媒に重量比 1:0.8 で混合した溶液をスピンコートすることで ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/A1 構造の太陽電池を作製し、測定に用いた。P3HT:PCBM 半導体層の膜厚は 120 nm 程度で、光電変換効率は 2.3 %であった。

実験結果及び考察: 図 2 に PIA スペクトルを示す。1.24 eV と 1.9 eV にピークが存在し、 1.24 eV は P3HT の正のキャリアである Polaron (P)の、1.9 eV は結晶化した P3HT に非局 在化した正のキャリアである Delocalized Polaron (DP)の吸収である[3]。このように実

際の太陽電池において PIA スペクトルが S/N 比良く測定できることが分かる。キャリア輸送には P よりもドリフト移動度の高い DP が主に寄与しているので、以下では DP についてのみ述べる。図 3 は 1.82 eV における PIA 信号の変調周波数依存性である。ここではプローブ光の変化分のうちポンプ光の変調と同相の成分 (in phase: in) および位相が 90 度遅れた成分 (out of phase: out) を区別して示した。なお、この時のポンプ光の励起光強度は $100 \, \mathrm{mW/cm^2}$ である。図 3 中の記号は測定結果、実線は $\mathrm{Cole-Cole}$ 型の緩和関数の和によるフィッティング結果を表し、黒が開放状態 (Open)、赤が短絡状態 (Short) に対応している。開放状態から短絡状態にすることで信号強度が減少し、直交成分のピークが高周波数側に移動することが分かる。直交成分はキャリア寿命に対応する周波数にピークを持つため開放状態から短絡状態にすることでキャリア寿命が短くなっていることが分かる。また、キャリア寿命は開放状態で 4 $\, \mu \mathrm{s}$ 、短絡状態で 2 $\, \mu \mathrm{s}$ 程度であった。

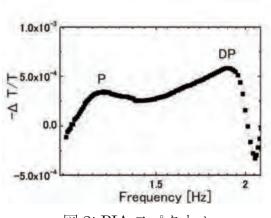


図 2: PIA スペクトル

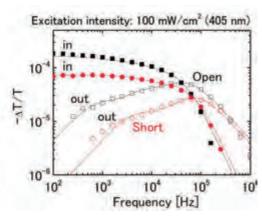


図 3: PIA 信号の変調周波数特性

また、磁場印加下における光伝導測定では、磁場依存性が観測されなかった。これは励起子分裂が今回の測定における時間分解能(µs 程度)よりも高速に起きていること、本試料においては電荷分離効率が高いことを示唆する。そこで、今回得られたキャリア寿命と相補的な関係なキャリア生成過程を明らかにするため、より短い時間分解能(ps 程度)の時間分解分光測定を行う必要がある。

成果報告: ●Y. Terada, T. Kobayashi, T. Nagase, H. Naito: 5th International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications, 1P-53 (June 2012, Nara, Japan). ●寺田、小林、永瀬、内藤:第73 回応用物理学会学術講演会 14a-H1-5 (2012). ●砂原、寺田、小林、永瀬、内藤:第23 回光物性研究会 IB-30 (2012).

参考文献:[1]C. Brabec, V. Dyakonov, and U. Scherf: Organic Photovoltaics (Wiley-VCH, Winheim 2008).

- [2] Y. Liang et al., Adv. Mater. 22, 1 (2010).
- [3] R. Österback et al., Science 287, 83 (2000).

ペロブスカイト BiNiO₃ 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

近年の高精度化した光通信機器や半導体などの生産現場では、熱膨張による位置ずれが致命的である。現状、この問題を解決するため高度空調が行われているが、使用される莫大なエネルギーが大きな問題となっている。そこで正の熱膨張の問題を補償するために、温度が上がれば体積が収縮する負の熱膨張を示す物質が注目を集めている。我々は過去の研究で、ペロブスカイト $BiNiO_3$ をベースとした系が巨大熱膨張を示す事を報告した[1]。母物質で $BiNiO_3$ は常圧で $Bi^{3+}_{0.5}Bi^{5+}_{0.5}Ni^{2+}O_3$ という特異な価数状態をとる[2]。高圧下では 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、 $Bi^{3+}Ni^{3+}O_3$ という価数状態に変化する[3]。この際、Ni の価数増大に伴い、大きな体積収縮ヶ観測される。Bi の一部を 3 価しかとらない La で置換し、(Bi/La) $^{3+}Ni^{3+}O_3$ の価数状態を安定化すると、温度誘起の電荷移動相転移が起こる[4]。歪みゲージを用いた熱膨張率の測定では、実際に $Bi_{0.95}La_{0.05}NiO_3$ が電荷移動相転移に伴い 320 K から380 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が観測される。このような相転移現象に由来する負の熱膨張現象は、組成によってチューニングできると期待される。そこで本研究では、La 以外のランタノイドイオン (Nd, Eu, Dy) で置換した系を合成し、負の熱膨張現象の組成依存性を詳細に調べた。

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 , Nd_2O_3 , Eu_2O_3 , Dy_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 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 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。 $Bi_{1-x}Ln_xNiO_3$ ($Ln: \neg \nu \not = 1$) の組成で x=0.05, 0.075, 0.10 の試料を合成した。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 線回折パターン温度変化を測定した。得られた回折パターンをリートベルト解析することにより、電荷移動相転移に格子体積変化を評価した。また、粉末試料を再焼結し、RIGAKU Thermo plus EVO II 熱機械分析装置 (TMA) を用いて熱膨張の直接測定を行った。

実験結果および考察

粉末 X 線回折実験より Bi を La, Nd, Eu, Dy で置換した全ての試料において、電荷移動相転移に伴う低温相の三斜晶構造から高温相の斜方晶構造への変化を確認した。また回折パターンのリートベルト解析を行った結果、相分率の重みをつけた平均格子体積の温度変化で体積の収縮を確認した。Figure 1に TMA で測定した試料片長さの温度変

化を示す。全試料において負の熱膨張が起っている事を直接的に確認し、また負の熱膨張に組成依存性があることを明らかにした。La, Nd で置換した試料は置換量が増えるにつれ負の熱膨張の大きさが小さくなったが、Eu, Dy で置換した試料はx=0.10まで巨大負の熱膨張を保持した。熱膨張の開始温度および温度履歴幅を組成ごとにまとめた図を Fig. 2 に示す。置換量の増加に対して、熱膨張の開始温度は線形に低下していった。また、置換量が増加すると温度履歴は大きくなる傾向を示した。さらに注目すべき点として、置換イオン種のイオン半径と負の熱膨張挙動の関係が挙げられる。置換イオン種のイオン半径が小さくなるにつれ、熱膨張の開始温度は高くなり、また温度履歴幅は小さくなる事がわかった。これらの組成と負の熱膨張挙動の関係は、Bi と Ln の局所的な秩序化を考えることで説明できる。La から Dy へとイオンが小さくなるにつれ、Bi と Ln のイオン半径の差は大きくなり、秩序化を起こしやすくなる。局所秩序はBi サイトの電荷不均化状態を安定化、結果として低温相がより高温まで安定となり電荷移動相転移が始まる温度が高温へとシフトし、またイオンの入り混じりによる相転移の乱れが抑制されるため、置換量を増やしてもシャープな転移が保持されると考えられる。

以上の研究成果より、ペロブスカイト $BiNiO_3$ をベースとした系の負の熱膨張現象は組成によりチューニング可能であることを明らかにした。

成果報告

本研究成果は Applied Physics Letters 誌に投稿予定。現在、論文原稿を準備中である。

[1] M. Azuma, et al., Nat. Commun. 2 (2011) 347. [2] S. Ishiwata et al., J. Mater. Chem., 12 (2002) 3733. [3] M. Azuma et al., J. Am. Chem. Soc., 129 (2007) 14433. [4] S. Ishiwata et al., Phys. Rev. B, 72 (2005) 045104; K. Oka et al., Phys. Rev. B, submitted.

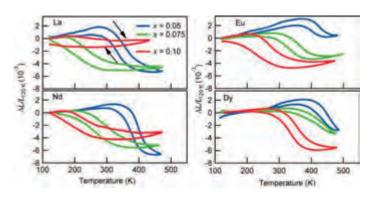


Fig.1 $Bi_{1-x}Ln_xNiO_3$ (Ln = La, Nd, Eu, Dy)の TMA 測定による試料片長さ温度変化。

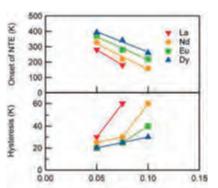


Fig.2 Bi_{1-x} Ln_x NiO₃ (Ln = La, Nd, Eu, Dy)の粉末 X 線回折より見積もった負の熱膨張開始温度と温度ヒステリシス幅の組成依存性。

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用い、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、その発光機能を探査することを目指す。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 C-アリルグリコシド合成手法、ならびにその保護・脱保護手法の開発も本研究課題の目標である。

これまでに、触媒として中村らが新規に開発した FeCl₂ (TMS-SciOPP) (Figure 1) を用いて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ブロモグルコースとの鉄触媒クロスカップリング反応を行ったところ、対応する C-グリコシド 3 が得られることを見出した(式 1)。 ところが、この反応では、目的生成物の収率は 20%と低く、生成物のアノマー位立体選択性

Figure 1.

も6:4に留まった。そこで、ブロモグルコース 1a、ブロモマンノース 1b およびブロモマルトース 1c の三種類のハロゲン化糖基質に対し、種々の芳香族亜鉛反応剤を用いた C-グリコシデーション反応を行い、化学収率および立体選択性の向上を目指して反応条件の再検討を行った。

まず、基質 1a とフェニル亜鉛反応剤の反応を検討した(式 2)。この反応では、目的化合物 4 を 96%の収率で与えたものの、ジアステレオ選択性は式1の反応と同様 7:3 程度と満足のいくものではなかった。一方、オルト位にメトキシ基を有する o-アニシル亜鉛反応剤を用いたカップリング反応は高収率、かつ高ジアステレオ選択性に進行し、生成物 5 をほぼ単一の生成物として与えた。この結果は、亜鉛反応剤 2a で、亜鉛のオルト位にメトキシ基を導入することにより、ジアステレオ選択性を大幅に改善できる可能性を示す。

1a +
$$\begin{pmatrix} R \\ Zn^*TMEDA \end{pmatrix}$$
 FeCl₂(TMS-SciOPP) (5 mol%) ACO OAC (2)
THF, 0 °C, 24 h, then Ac₂O 4: R = H, 96% (α: β = 73: 27) (1.5 equiv) 5: R = OMe, 94% (α: β = 3: 97)

次に、グルコースのジアステレオマーであるマンノース由来のブロモ糖 **1b** を用いて、クロスカップリング反応を試みたところフェニルエチニルフェニル基の導入が α 選択的に進行し、目的の C-アリールグリコシドが 28% の収率で得られた(式 3)。また、 α ブロモグルコースを反応部位として有するマルトースも α 選択的にフェニルエチニルフェニル化された化合物を与えることが明らかとなった(式 4)。

現時点では、立体選択性発現の機構は不明であるが、適切なハロゲン化糖と芳香族 亜鉛反応剤を選ぶことで、目的の C-アリールグリコシドを立体選択的に合成できるこ とが明らかとなった。本研究によって、様々な糖類にフェニレンエチニレン基を導入 した糖-発光分子複合体の合成が鉄触媒クロスカップリング反応を用いることで可能 であること、また、その立体異性体を高選択に合成することが可能であることが示さ れた。報告者らが開発したジスタノキサンおよびスズオキシド触媒を用いた糖部位の 脱保護の検討を並行して進めており、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。同化合物を用いたバイオイメージング機能の探索にも興味が持たれる。

溶液エックス線分光法を用いる鉄触媒炭素-炭素結合生成反応の反応機構解析

永島英夫・九州大学先導物質化学研究所

【目的】

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。

これまでの共同研究により、鉄触媒クロスカップリング反応⁽¹⁾において高スピン状態(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 1, 2) $^{(2)}$ 。この知見を基に、新規ビスホスフィン配位子(SciOPP)を

開発し、その塩化鉄錯体($FeCl_2(SciOPP)$)が種々のクロスカップリング反応において高い触媒能を示すことを見出した(式 3)。 今回、 $FeCl_2(SciOPP)$ を用いた反応における反応活性種を明ら

かとすべく, FeMes₂(SciOPP)錯体 の合成し,その構造 を単結晶 X 線構造解

$$X = CI, Br, I \qquad M = MgBr, ZnR, BPin$$

$$X = CI, Br, I \qquad M = MgBr, ZnR, BPin$$

$$FG \qquad FeCl_2(SciOPP) \qquad FG \qquad R$$

$$R \qquad CI \qquad CI \qquad R$$

析と溶液中での XAFS 測定により解析した。更に、 $FeMes_2(SciOPP)$ 錯体と臭素化デシルからクロスカップリング生成物が良好な収率で得られる事を見出した $^{(3)}$ 。また、一連の研究の中で $FeMes_2(tmeda)$ 錯体がエノンに対し共役付加することを見出した $^{(4)}$ 。

【実験結果】

まず、 Mes_4Fe_2 とSciOPPとをベンゼン中で撹拌することで $FeMes_2(SciOPP)$ 錯体を34%の収率で得た(式 4)。単結晶 X線構造解析によると本錯体は歪んだ平面四角形構造を有し

ており、密度汎関数法計算

(M06/6-31G*) によって得られた三重 項状態 (S=1) の構造と結合長や結合 角の一致度が高いことから, 固体中で は中間スピン状態を取っていると考え られる (Figure 1)。一方, Evans 法によ ると、THF溶液中では五重項状態(S =2) を取っていることが示唆された。 同錯体の THF 溶液に対して、放射光 X 線を用いたX線吸収スペクトルを測定

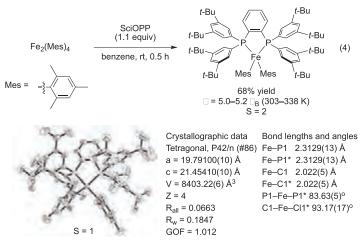


Figure 1. ORTEP drawing. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability; hydrogen atoms are omitted for clarity.

したところ, X線吸収端近傍構造の解析からは,鉄が二価の酸化状態であることが確認さ れた.しかしながら、上記の密度汎関数計算によって得られた三重項状態(S=1)および五 重項状態 (S=2) の分子構造を用いた, 広域 X 線吸収微細構造のフィッティングシュミレー ションはあまり良い一致を示さなかった。現在の所、溶液中では中間スピン状態と高スピ ン状態の平衡混合物として存在している可能性に加えて、SciOPP の解離や THF の鉄への 配位が考えられるが、その同定には至っていない。次いで、合成した FeMes₂(SciOPP)を用 い、臭化デシルとの反応を検討した結果、カップリング生成物が良好な収率で得られた。 この結果から、FeCl₂(SciOPP)を用いたクロスカップリング反応では、ジアリール鉄(II)中間

体が活性種であること が示唆される (式 5)。

一連の研究を進める 中で、FeMes2(tmeda)錯体 t-Bu t-Bu C₁₀H₂₁—Br THF, 40 °C, 4 h t-Bu Mes Mes 0.10 mmol 0.14 mmol

0.090 mmol

 $C_{10}H_{21}$ -Mes

 $C_{10}H_{21}$ —Br

(6)

がエノンに対し共役付加することを見出した(式6)。本反応は、求核剤とし てアリールホ ウ素化合物用いることで触媒反応へ ме Ме

の展開も可能であり、今後の更なる

発展が期待できる。

toluene rt then NH₄CI/H₂O Me Me (Mes)₂Fe(tmeda) (1.0 equiv) 83-98% yield 【参考論文】 (0.5 equiv)

(1) M. Nakamura, H. Nagashima, J. Am.

Chem. Soc., 131, 6078 (2004). (2) D. Noda, Y. Sunada, T. Hatakeyama, M. Nakamura, H. Nagashima, J. Am. Chem. Soc., 131, 6078 (2009). (3) (a) T. Hatakeyama, T. Hashimoto, Y. Kondo, Y. Fujiwara, H. Seike, H. Takaya, Y. Tamada, T. Ono, M. Nakamura, J. Am. Chem. Soc., 132, 10674 (2010). (b) T. Hatakeyama, Y. Fujiwara, Y. Okada, T. Itoh, T. Hashimoto, S. Kawamura, K. Ogata, H. Takaya, M. Nakamura. Chem. Lett., 40, 1030 (2011).

【発表論文】

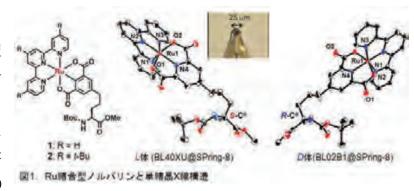
(4) D. Noda, Y. Sunada, T. Hatakeyama, M.; Nakamura, H. Nagashima, Chem. Commun. 2012, 48, 12231.

ルテニウム錯体結合アミノ酸およびペプチドの合成と 木質由来バイオマス類の酸化分解への応用

渡辺隆司 · 京都大学生存圈研究所

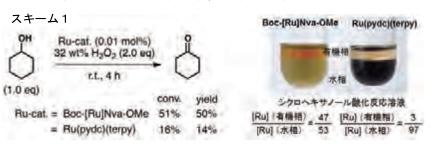
(目的) 再生可能なバイオマスとして注目を集めている木質リグニンはフェニルプロパノイド由来の不定形芳香族高分子であり、これらを現在の化学工業で利用可能な化学資源とするためには高効率で選択的な新しい分子変換手法の開発が必要となる。我々は触媒的かつ選択的なリグニン分解法を開発することによって、付加価値の芳香族化合物の高効率・高選択的生産手法の確立を目指して研究を行っている。木質リグニンは複雑な分岐構造中に多様な官能基を有する不定形高分子化合物であるため、反応条件や基質が限定された従来型の錯体触媒を用いる分子変換手法はあまり有効でない。筆者らは自然界でリグニンを分解する酵素が、リグニンとの多点相互作用に基づく複合的・協同的な触媒作用によって選択的かつ高効率なリグニン分解を行っていることに着目し、複数金属中心を持つ新規の超分子多金属触媒の開発に着手した。現在、化学研究所の中村・高谷・磯崎らの研究グループは、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。我々はこの触媒系がリグニン分解に有効な超分子多金属系触媒となりうると考え、本提案課題において新しいリグニン変換反応の開発のための共同研究を行った。

(結果と考察) 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巨大生体高分子であ り、化学的に一定の組成や構造を持たない不定型物質である.そのため構造や反応性に未知の 部分が多いことが研究遂行上の課題となる. 我々は直接分解によって, 組成や構造に共通性の 出てくる原料物質と同程度の分子量を有する小分子へと還元す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よって, 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を行う こととした. 具体的には, 1)酸化触媒活性を有する金属錯体の結合したアミノ酸を超分子多 金属触媒の基本単位としたメタル化アミノ酸を合成し、これを用いて2)木材から抽出した有 機溶媒に可溶なオルガノソルブリグニン(Organosolv Lignin)を用いる酸化/還元的分解の検 討を行い、同時に3)リグニンの主要構成単位であるリグニンダイマーをモデル基質とする重 合および酸化/還元分解の検討を行う. 本年度は主に1)および3)の項目について進捗が得 られたので以下概要を報告する. 優れた酸化触媒である Ru(pydc)(terpy)錯体を有するアミノ 酸1および2を合成し,SPring-8の放射光を用いる微小結晶解析によって分子構造を解析した. メタル化アミノ酸の X 線分子構造はこれまで数例しか報告されておらず, 光学異性体双方の構 造解析とその絶対配置の決定は本研究が初めての例となる. このデータからは1および2の錯 体部位の結合長・結合角はアミノ酸結合前の錯体と良い一致を示し、また、アミノ酸の立体化 学が保持されていることが明らかとなった. ルテニウム結合型 ノルバリン1はアルコール類に対して高い酸化触媒活性を示すことを見出した (スキーム1). 例えば, 触媒量の1 (0.01 mol%) の存在下, シクロヘキサノールを 2.0



当量の過酸化水素と反応させると、対応する酸化生成物としてシクロヘキサノン(50%)が得られた. 本系では Ru 錯体をアミノ酸に結合することによって酸化活性に 3.5 倍の収率向上が観察されたが、第二級アルコール類では最大 50 倍程度の活性の向上を確認している. この理由は、スキーム 1 中の写真に示す様にメタル化アミノ酸では有機層、水層の両層に触媒が均一に

分布していることがあげられる. これは SPring-8 (BL40B2) での 小角 X 線散乱実験から,溶液中 でミセル様のナノパーティクル を形成していることが示唆され た. この検討の過程で,1 が第



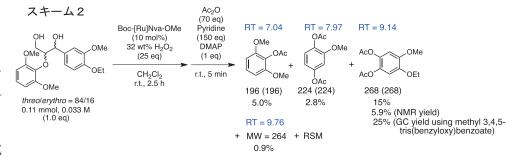
二級アルコールおよびベンジルアルコールに選択的な酸化活性を示すことを見出した.この触媒特性はリグニンの基本骨格であるリグニンダイマーモデル(GoS-Et)の選択的酸化に適した特性ある.そこで,スキーム2に示す様にGoS-Etの過酸化水素酸化を行った所,下記の様にguaiacyl 骨格および syringyl 骨格に由来する芳香族化生成物を優先的に得ることに成功した.

(まとめ) 2,6-ピリジンジカルボキシラト配位子を有するピンサー型ルテニウム錯体を側鎖に 導入したノルバリン誘導体 Boc-[Ru]Nva-OMe の合成と単結晶 X 線構造解析に成功した. ルテニウム結合型ノルバリンが第二級およびベンジルアルコール類の過酸化水素酸化に高い触媒活性を示すことを明らかにした. また,この新規触媒を用いたリグニンダイマーモデルの酸化反応が効率良く進行することを見出した.

(成果報告)

学会発表

「ピンサー型ルテニ ウム錯体結合型ノル バリン触媒を用いる 電子豊富な芳香族化



合

物の過酸化水素酸化反応」(京大化研,元素科学国際研究センター・京大生存研・JST-CREST) 〇吉田亮太・磯崎勝弘・横井友哉・吉岡康一・渡邊隆司・高谷 光・中村正治,日本化学会春 季年会(平成25年3月予定)

ゲノム配列における頻出類似領域の発見

中村篤祥 · 北海道大学大学院情報科学研究科

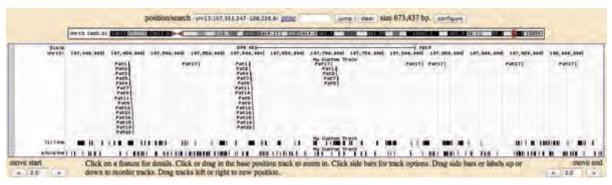
[研究目的] LINE (Long interspersed nuclear element) や SINE (Short interspersed nuclear element) など、ゲノム配列に散在する類似領域の特定は、ゲノムの構造や進化の仕組み等を理解する上で重要である。本研究では、境界を特定でき、類似領域の推定に適用可能な頻出文字列マイニングの高速な手法を開発し、それを適用することにより実際のゲノムの散在類似構造において新たな知見を得ることを目的とする。本年度は、(1) 提案方式により推定される領域の性質を明確にし、限界を見極めること、および、(2) ヒトゲノムに適用した結果を詳しく分析し、方式の有効性を検証することを主に行った。

[提案方式] 散在して繰り返し現れる類似部分文字列を、近似部分文字列パターンの出現領域とみなし、頻出パターンを列挙する。類似領域の境界の曖昧さのために生ずる同じ領域の重複カウントを避けるため、局所最適な出現のみをパターンの出現として扱い、頻出の判定に使われる出現カウントをより現実に合うものにする。パターン生成は、対象文字列の接尾辞木をなぞることにより効率的に行う。この問題を解く時間・空間計算量が $0(n^3)$ のアルゴリズムを開発した他、類似度計算のために行うアライメントのギャップの数の合計をk 個に制限した問題を解く、空間計算量を $0(n^2)$ に向上させたアルゴリズムも開発した(n は文字列長)。

[推定される領域の性質] アライメントに使う文字間のスコア関数を同じ文字なら 1、異なる文字または一方がギャップならば -h と定めると、ある領域がパターンと似 ている(全体のスコアが正)と判定されるためには、アライメントにおいて h/(h+1) より大きい割合でパターンと一致している必要がある。またこのスコア関数において、 局所最適な出現は両端のh+1文字がパターンと一致しなければならない。したがって、 コピーされた領域の各々の文字に対し確率 p で編集操作が行われると仮定すると、提 案方式でコピーされた領域が検出されるためには p<1/(h+1)でなければならない。また、 両端の h+1 が一致する確率は $(1-p)^{2(h+1)}$ であるから、すべてのコピー領域の内の (1-p)^{2(h+1)}の割合の領域しか検出できない。この考察が正しいか人工データで実験して みた。 4 文字からなる長さ 100 のパターンをランダムに生成し、長さ 20100 のランダ ム文字列の 101+i*200 文字目(i=0,1,…,99)からパターンを埋め込んだ。その後、201 文字目から各文字に対して、(他の文字の)挿入、削除、(他の文字への)置換または 無編集をそれぞれ確率 1/30, 1/30, 1/30, 9/10 で行った。このようにして作られた 10 の 文字列に対して、ギャップ制限のないアルゴリズム(スコア関数:h=4)を適用し20回以 上出現するパターンとその出現領域を求めた。まず、列挙されたパターンを(パター ン長)×(出現頻度)でランク付けしたところ、10本の文字列の内、8本の文字列

で $101\sim200$ 文字目(無編集の埋め込みパターン)が 1 位になった。つまり、80%の割合で埋め込んだパターンを当てることに成功した。また、 $101\sim200$ 文字目のパターンの出現として平均 35.0 個の正しい領域が抽出された。編集確率が p=0.1、h=4 であるから両端の 10 文字が一致する確率は $0.9^{10}=0.347$ となり、理論的には平均的に高々1+99*0.347=35.4 個の領域が正しく抽出されることになり、実験結果と一致した。

[ヒトゲノムに適用した結果の詳細分析] ヒトゲノムの $1\sim22$ 番、X及びY染色体の各々(1から4番は2等分した各々)から、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、アライメントのギャップの数を1に制限して列挙した(スコア関数: h=4)。他のより長いパターンの一部と類似しているものを除いた結果、25のパターン(PATO ~24)が抽出された。出現位置の分布を調べたところ、7つのパターン(PATO, 13, 14, 18, 20, 23, 24) は既知の局所型反復領域(タンデムリピート)であった。PAT17 は SINE の Alu ファミリーとほぼ同じであった。残りの 17のパターンは、散在反復領域であったが、LINE の 110の一部であった。実際、図のように複数のパターンがかたまって出現し、それが10の 111 領域に対応していた。



[結論と今後の課題] SINE の Alu ファミリーや、LINE の L1 であると知られている 多くの領域を見つけたことで、方式の有効性はある程度実証された。しかし、既存の 散在反復領域しか発見できておらず、新たな知見は得られていない。ギャップの制限 を緩めることにより、より長いパターンが発見可能になるが、メモリと計算時間が許容範囲を超えるため実行できない。アルゴリズムの改良や実装の工夫が必要である。

[成果報告]

- [1]A. Nakamura, I. Takigawa, H. Tosaka, M. Kudo, H. Mamistuka: "Frequent Pattern Mining for Families of Dispersed Repeats in DNA Sequences," in Abstracts of 2012 Sapporo Workshop on Machine Learning and Applications to Biology, No. 20.
- [2] A. Nakamura, H. Tosaka, M. Kudo: "Frequent Approximate Substring Pattern Mining Using Locally Optimal Occurrence Counting," in Proc. of IIAI International Conference on Advanced Applied Informatics (IIAI-AAI2012), pp. 54-59.
- [3]A. Nakamura, T. Saito, I. Takigawa, M. Kudo, H. Mamitsuka: "Fast algorithms for finding a minimum repetition representation of strings and trees," Discrete Applied Mathematics, to appear, DOI:10.1016/j.dam.2012.12.013.

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

木構造データはデータを計算機で扱うための基本的なデータ構造で、さまざまなデータの処理に用いられる。たとえば、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、生物情報に関する文書も XML 等のマークアップ言語用いて作成されることが多い。これらの文書に付与されるタグは、一般に木構造データを構成する。このように多くの生物情報は、木構造データとして表現されており、コンピュータを用いてその情報を活用する上で木構造データの処理は非常に重要な役割を果たす。木構造データの解析や検索には、データ間の類似度をなんらかの形で計算する必要があり、そのためには効率的かつ効果的な木構造データのパターンマッチングが必要になる。本共同研究は、大規模な木構造データを効率的かつ効果的に処理するためのアルゴリズムの開発を目的にしている。

木構造データのマッチングは一般に計算コストの高い処理を必要とする。本研究の第一の目的は、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木構造データのマッチングアルゴリズムを開発することにある。また、大規模な木構造データを扱うためには、データベース中のデータを事前に処理し、効率的な検索を可能にするインデキシングやハッシュ必要になる。本研究の第二の目的は、大規模木構造データの活用を可能にするデータ構造とアルゴリズムを開発することにある。木構造は基本的なデータ構造であり、対象データや目的に応じてマッチング方法を調整することが望まれる。本研究の第三の目的は木構造データの適応的なマッチングの方法を開発することにある。本年度は、無順序木の効率的なマッチングアルゴリズムの開発および順序木の適応的なマッチング法に取り組んだ。

無順序木の最大共通部分木計算

本研究では、木構造データの類似性をはかる方法として2つの木の編集距離をとりあげ、その効率的なアルゴリズムの開発を行ってきた。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。これまでの研究で、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や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、 $(1+\epsilon)$ "時間(ϵ は任意の正定数)で動作するアルゴリズム開発した。本年度は、2つの木の最大

共通部分木を計算する問題に取り組んだ。最大共通部分木も木の類似性をはかる上で有効な尺度となる。無順序木の最大共通部分木は、編集距離と同様に NP 困難なことが知られている。そこで、本研究では、共通部分木の次数が限られている場合の効率的なアルゴリズムについての検討を行い、木のサイズ n と最大次数 D に対して $O(n^D)$ の計算で無順序木の最大共通部分木を求めることができることを示した。

確率モデルを用いた順序木の類似度

木の編集距離は、木構造データの最も基本的な距離としてさまざまなデータに幅広 く用いられている。編集距離は一方の木を他方の木に変換する編集操作のコストの和 として定義されるが、対象データの特性や目的に応じて編集コストを調整することで、 より効果的に木の類似度をはかることが可能になる。本共同研究では、順序木を対象 として、編集操作のコストを目的に応じて調整する方法を検討してきた。これまでの 研究では、類似木ペアの集合が訓練データとして与えられたときに、その訓練データ に適した編集操作のコストを求める方法を提案してきた。この研究では類似木のペア を生成する確率モデルを使用した。このモデルは編集操作のコストをパラメタとして 用いており、訓練データからモデルパラメタを推定することによって編集操作のコス トを求めることができる。本年度は2つの点でこのモデルの改良を試みた。まず、類 似木のペアを生成するために木正則文法を導入した。正則文法は従来用いたモデルよ りも表現力が高いため、より詳細に類似木ペアを生成するプロセスを制御することが 可能になる。第二の改良点は、訓練データとして類似木のペアだけでなく、木のペア のどの部分が対応するか細かく指定できるようした。これにより、より正確な編集コ ストの推定が期待できる。残念ながら、本年度中に研究成果を論文にまとめ投稿する 段階には至らなかったが、今後、評価実験を行い来年度の早い段階に成果を発表した いと考えている。

成果報告

- [1] T. Akutsu, T. Tamura, D. Fukagaw and A. Takasu, Efficient Exponential Time Algorithms for Edit Distance between Unordered Trees, Proc. of the 23rd Annual Symposium on Combinatorial Pattern Matching (CPM 2012), 360 372, 2012.
- [2] T. Mori, T. Tamura, D. Fukagawa, A. Takasu, E. Tomita and T. Akutsu, A clique-based method using dynamic programming for computing edit distance between unordered trees, Journal of Computational Biology, 19, 1089-1104, 2012.

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

タンパク質分子の相互作用の解析は生命システムの理解のために重要である。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、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、ドメインに基づくタンパク質進化の確率モデルを構築し、さらに、タンパク質相互作用ネットワークとタンパク質ドメイン情報から整数計画法を用いて複合体を予測する方法を開発した。本研究では、この二つ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解析を行う方法を開発する。特に、タンパク質相互作用ネットワークにおける辺の重み情報や、これまでの経験を活かしてタンパク質のドメイン組成の情報を有効に活用した方法を開発する。タンパク質は複合体を形成することにより機能を発現するものも多いので、高精度の予測手法が開発できれば細胞内におけるタンパク質の機能の発現機構の解明に役立つことが期待できる。

検討内容

昨年度の共同研究における議論により、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、今年度は2個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んだ。

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、サポートベクターマシンと呼ばれる機械学習法を適用することにした。そのためにタンパク質相互作用ネットワークの辺の重みをもとに計算される5種類の特徴量を定義し、また、タンパク質のドメイン組成に基づく2種類の特徴量を定義した。さらに、タンパク質のドメイン組成に基づくカーネル関数(類似性の指標となる関数)を新たに定義した。そして、これらの特徴量やカーネル関数をサポートベクターマシンと組み合わせた学習・予測方式を開発した。

なお、予測手法の詳細設計や計算機実験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博士 課程学生の阮佩穎氏の多大な協力のもとに研究を進めた。

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、上記で述べた特徴量をどのように組み合わせるのが良いかを計算機実験を通じて調べた。その結果、上記であげた特徴量およびカーネル関数をすべて組み合わせた場合に最も良い予測精度が得られることが判明した。さらに、既存手法との比較を同様の計算機実験を通じて行った結果、既存手法より高い予測精度が得られるとの結果が得られた。提案手法は2個のタンパク質だけからなる複合体予測に特化しており、かつ、他の多くの手法が教師無し学習であるのに対し提案手法は教師有り学習であるので、一概に提案手法が優れているとはいえないが、少なくとも有効性があることは確認できた。

今後の課題

本研究により、2個のタンパク質からなる複合体予測について比較的高い予測率を持つ手法を開発することができた。この結果をまとめた論文は現在投稿中である。当初の予定より少し時間を要したが論文投稿に至ったということで共同研究は順調に進展したと評価できる。

今回の共同研究で最初の成果を得ることができたため、今後も共同研究を続ける予定である。具体的には、2個だけではなく、比較的少数のタンパク質からなる複合体の予測手法を開発する予定である。3個、もしくは、4~5個程度のタンパク質複合体予測は既存手法でも比較的高い予測精度が得られるため、それらを上回る予測精度を持つ手法の開発は簡単ではないと考えられるが、本共同研究で得られた知見をもとに、新たな技術やアイデアを取り入れ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。

HLA class II 分子結合性ペプチドの特異性解析方法の開発

宇高 恵子 · 高知大学医学部免疫学

[目的]

T細胞に抗原を提示する HLA 分子結合性ペプチドの特異性を解析する技術の開発は、がんや難治性ウイルス感染症に対する T細胞誘導型の免疫療法の開発や、自己免疫疾患やアレルギーにおける抗原の同定に必須である。我々はこれまでに、化研の馬見塚拓教授らと共同で、細胞傷害性 T細胞 (CTL) が認識する HLA class I 分子結合性ペプチドについて、自動予測法の開発を行い、現在でも世界トップレベルの予想的中率、回収率を維持している。

一方、ヘルパーT細胞(Th)はHLA class II 分子結合性ペプチドを認識するが、1. 抗原提示細胞が外から与えた抗原を分解し、HLA class II 分子にペプチドを提示するため、ペプチドまで同定する必要性が少ない、2. HLA class II 分子は両端が開いており、長いペプチドがはみ出して結合するため、既報のペプチドの、どの部分が結合するのかわからない、等の理由から我々は自動予測法の開発をしていなかった。しかし最近、Th を誘導するペプチドを同定する必要性が高まってきた。これまでに、他の研究者によるバイオインフォマティクスの技術を使った予想法が WEB 上で利用でき、85%以上の的中率と開発者らが主張するものもある。しかし、実際には的中率が十分でなく、また、ペプチドの結合活性を測定することも容易でない。そこで我々は、次のような手順で、解析技術の開発を進めることにした。

- 1. 生きた抗原提示細胞上の HLA class II 分子へのペプチドの結合活性を、定量評価できる実験系を開発する。
- 2. 新たに解析用アルゴリズムを作製し、さらに質問学習法を使って、結合性ペプチドの特性を解析する。そして、結合ペプチド予想プラットフォームを作製する。

[方法]

- 1. HLA class II 分子へのペプチドの結合活性測定法の開発 まず、生きた抗原提示細胞上の HLA class II 分子へのペプチドの結合を測定す
 - る方法として、biotin 標識ペプチドを指標とし、その結合をテストペプチドで競合阻害させる方法の開発を行った。なお、HLA class I 分子では、外から加えたペプチドが細胞表面の HLA 分子に直接結合するのに比べ、HLA class II 分子は、一度ペプチドが細胞内に取り込まれ、endosome で HLA 分子への結合が起こる。
- 2. HLA class II 分子に結合するペプチドの特性を解析する情報技術の開発 上記方法で結合活性を測定したペプチドの特性を抽出するための、新たなアル

ゴリズムの開発を行い、以前に HLA class I 分子の解析に使った隠れマルコフア

ルゴリズムとの比較を行う。

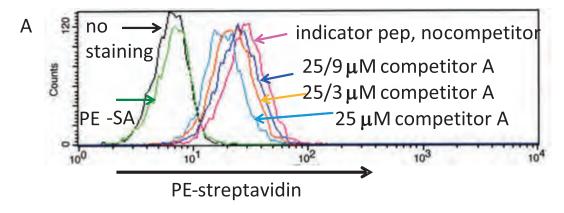
[結果と考察]

- 1. HLA class II 分子へのペプチドの結合活性測定方法の開発
- 1) HLA class II 分子発現細胞の作製

まず、日本人に最も多い遺伝子型の中で、関節リウマチや自己免疫性糖尿病との関連が知られている HLA-DRB1*04:05 分子を解析することにした。 α 鎖、 β 鎖をそれぞれ cDNA cloning し、レトロウイルスの発現 vector である pMX に IRES をはさんで挿入し、タンデム発現系を構築した。これをマウスの CH1 細胞に感染させ、発現細胞株を得た。

2) 結合実験用ペプチドのデザイン

従来、生きた抗原提示細胞へのペプチドの結合を競合実験で解析することは困難であった。その原因を究明していたところ原因が明らかとなった。その原因を解消するデザインをし、特許出願を行った。さらに既知のHLA class II 分子結合性ペプチドを使って、biotin 標識ペプチドが最大限結合する条件、競合実験による定量性が最もよい実験条件の至適化を行った。その結果を下図に示す。



2. 解析用アルゴリズムの開発

日本電気株式会社 (NEC) の北米研の研究者らと共同研究を開始した。HLA class II 分子結合性ペプチドの解析のために、新たに SK-SVM (String-Kernel Support Vector Machine)のアルゴリズムを試作し、質問学習法に組入れた。これと、前回 class I 分子結合性ペプチドの解析に使った HMM (Hidden Markov Models)とを比較しながら今後のデータ解析を行うこととした。

[成果報告]

特許出願

特願 2011-273922、PCT/JP2012/082573

パーソナライズド医療のための生物データ の同時クラスタ解析法の開発

志賀元紀‧豊橋技術科学大学

研究背景•目的

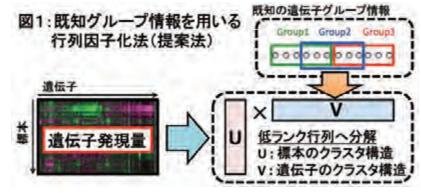
ゲノム配列やタンパク質構造や代謝産物など分子レベルの生物情報を網羅的かつ高速に計測できるようになってきたために、個々の患者の状態に基づき治療方針を決定するパーソナライズド医療の可能性が高まっている。その実現のためには、膨大な生物情報の高速なデータ解析が必要不可欠である。本研究は、多様な情報を効率的に統合することにより、膨大かつ網羅的な計測データから生物システムを高感度で同定するデータマイニング法の開発を目的としている。

研究方法・結果

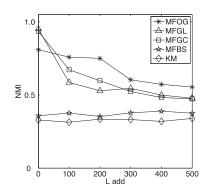
様々な状態の患者の細胞に対して、マイクロアレイの遺伝子発現量解析する場合、遺伝子発現量は2次元配列(データ行列)にまとめられる。本研究では、データ行列の行方向および列方向の両方に対して、低ランク構造を同定する方法(行列因子化)の研究に取り組んだ。行列因子化により同定される低ランク構造は、行方向ノード(マイクロアレイ標本)および列方向ノード(遺伝子)のクラスタと密接に関係するので、同定された低ランク構造を用いて同時クラスタ解析できる。本研究で開発した行列因子化の特徴は、行方向ノードや列方向ノードに対する既知グループ情報を利用できることである。ここでいうグループとは、既知の遺伝子グループ(例えば、代謝パスウェイのカテゴリなど)であり、通常グループ同士がオーバーラップする。既知グループ情報のような補助情報は、観測雑音に対する行列因子化の頑健性および性能の向上に寄与できる。(図1に提案法の概念図を示した。)

本研究では、低ランク構造の同定問題を、データ行列の近似誤差および構造ノルム 罰則項からなるコスト関数を最小化する問題として定義した。この構造ノルム罰則項 は、既知グループ情報を、学習後の低ランク構造に反映するためのものである。この 最適化問題を直接解くことは計算コストの観点から困難であるので、双対問題に変換

する工夫をして、高速な最適化アルゴリズムを導出した。開発法は、考えられうる他の最適化アルゴリズムより高速な最適化であり、さらに、グループ情報を反映した行列因子化を実現できる。



(a) データセット Reuter



(b) データセット 20NEWS

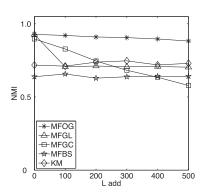


図2:ベンチマークデータによるクラスタ解析性能の比較。NMI:性能指標、 L_{add} :既知グループのオーバーラップの大きさ、MFOG:提案法、その他:従来法。

考察および課題

人工データおよびベンチマークデータを用いた数値実験を行い、開発法(MFOG)と従来法のクラスタ解析性能を NMI 指標(NMI 値が大きいほど優れた性能を示す)で比較した。図2に、2種類のベンチマークデータセットによる実験結果を示した。図2の横軸は既知グループ情報のオーバーラップの大きさであり、縦軸は性能指標 NMI である。開発法は、グループ情報を利用しない手法 (MFBS と KM) およびグループ情報を用いる従来法 (MFGL と MFGC) よりも優れた結果を示している。特に、開発法は既知グループのオーバーラップが大きい場合においても性能を維持することがわかる。これらの研究成果を、馬見塚教授と共著の国際会議論文にまとめて投稿した。現在、理論および数値実験を追加した研究結果をまとめ、学術雑誌論文に投稿する準備を進めている。

今年度の研究では手法の開発および性能検証に専念した。今後の研究では、当初の目的である実マイクロアレイデータ解析に本研究の手法を応用する予定である。また、既知グループ情報を補助情報として仮定する本年度の開発手法を拡張して、観測時系列情報や遺伝子ネットワーク情報などの多様な補助ゲノム情報を利用できるように発展させる予定である。

成果報告(論文、学会発表など)

本共同研究の成果は以下の通りである。

- 1. Motoki Shiga and Hiroshi Mamitsuka, "Efficient Semi-Supervised Learning on Multiple Graphs," 2012 Sapporo Workshop on Machine Learning and Applications to Biology, Sapporo, Japan, August 6-7 2012.
- 2. Motoki Shiga and Hiroshi Mamitsuka, "Nonnegative Matrix Factorization with Auxiliary Information on Overlapping Groups," submitted.

ゲノム、メタゲノムに潜む潜在的機能ポテンシャルの評価方法の開発

髙見英人・海洋研究開発機構

目的: 微生物ゲノム,メタゲノム解析の最も大きな目的の一つは、生物,あるいは生物群集が持つ機能をゲノム,メタゲノム配列情報から引き出し,環境適応能や生態系形成に及ぼす微生物の役割とそれを担う主な機能を理解することにある。それには、ゲノム、メタゲノム配列情報から、リファレンスゲノムとの比較解析を通してオーソログ関係を抽出し、オーソログの機能分類や由来生物情報などから潜在的機能ポテンシャルを把握する必要がある。しかしながら、これまでの COG の機能分類では、機能カテゴリーが僅かに 17 と非常にラフであり、個別微生物のゲノムや微生物群集のメタゲノムが有する潜在的機能の抽出や比較には限界があった。この問題解決には、単にオーソログ単位ではなく、代謝反応や輸送、情報伝達を担う複合体単位でゲノム、メタゲノムが持つ潜在的機能ポテンシャルを詳細に網羅的に評価する方法論の開発が必須である。そこで、バイオインフォマティクスセンターからリリースされている KEGG module を用いれば新たな方法論の開発が可能と考え、バイオインフォマティクスセンターの中心メンバーの一人である五斗准教授との共同研究を発案した。

方法: 現在バイオインフォマティクスセンターからリリースされている KEGG module は pathway, complex, functional set, signature module を合わせて約 550 module であるが, これまでゲノム解読が終了した微生物によるこれらの module の保持パターンについては調べられていない。そこでまず, KEGG に登録のある原核生物のゲノムのうち 768 ゲノム(1 生物種 1 ゲノム)を選択し、各 module のそれぞれのゲノムによる充足率(module completion ratio) を計算し、module ごとに生物種の保持パターンを整理した。これにより各 module の個性が特徴付けられるので、この結果を基に KEGG module の定義付けや module の生物学的分類などについてまとめ、module に関する情報のカタログ化を行った。一方、実際の環境メタゲノム配列中には未培養菌や未同定の新しい門に属する未分類菌由来のゲノム情報が含まれるため、KEGG Auto Annotation System (KAAS)を用いたオーソログ分類に及ぼすデータベース依存性を検討した。また、研究代表者らは、これまで極限環境 Bacillus の比較ゲノム解析や腸内細菌のメタゲノム解析を行っているので、極限環境 Bacillus や腸内細菌のメタゲノム解析を行っているので、極限環境 Bacillus や腸内細菌のメタゲノム解析を行っているので、極限環境 Bacillus や腸内細菌のメタゲノム解析を行っているので、極限環境 Bacillus や腸内細菌光が持つ潜在的機能ポテンシャルの評価を行った。

結果:768 生物種のゲノムに見いだされた遺伝子にアサインされた KEGG Orthology をもとに各モジュールの充足率パターンを整理したところ、大きく 4 つのパターンに分類されることが分かった。その内訳は、第 1 に、768 生物種の 70%以上が 100%の充足率を持つ普遍的(Universal)モジュール、第 2 は、その逆で 768 生物種の 30%未満しか 100%の充足率がなく、他の生物の充足率が極めて低い限定的(Restricted)モジュール、第 3 は、100%の充足率を持つ生物種が 30%以上 70%未満存在するが、充足率にばらつきが大きい多様化(Diversified) モジュール、最後は原核生物のいずれの種によっても 100%充足されない非原核生物(Non-prokaryotic)モジュールである。また、限定的モジュールの一部は、100%の充足率を持つ生物種が 768 生物種の 10%に充たない希有(Rare)モジュールであった。このように充足率に基づいてモジュールを分類することで、新規生物種の

代謝・輸送・環境応答等に関するポテンシャルの他の生物種との相対的比較が可能となり、モジュールに基づく生物機能ポテンシャルの評価が容易となった。また、モジュールを 100%充足する生物種の内訳を整理することによって、Bacteria-specific、Archaea-specific、Prokaryotic、*Proteobacteria*-specific などのように、各モジュールを 微生物分類学的に特徴付けることができた。

大腸菌 K12 株に由来するタンパク質のアミノ酸配列をランダムに断片化し、大腸菌とその近縁菌 Shigella、Salmonella、Yersinia を除く1239 種、Enterobacteriales を除く1200 種、Gammaproteobacteria を除く1,040 種、Proteobacteria を除く755 種を含むデータベースに対してKAAS を用いて各断片化された遺伝子にK番号をアサインし、本来アサインされていたK番号と同じK番号がアサインされた場合を100%として正答率を計算したところ、大腸菌の近縁種のみを欠くデータベースに対しては、50 アミノ酸までに切断された断片でも90%以上の正答率であったが、Proteobacteria 全体を欠くデータベースの場合は、100 アミノ酸以上の断片であれば正答率が70%を超え、オリジナルの長さの場合でも約80%の正答率であった。

モジュールの充足率に基づき環境適応能(中温・好アルカリ,中温・耐塩,好熱・中性,中温・中性)が異なる Bacillus 属及び類縁生物種の機能ポテンシャルを評価したところ,それぞれの生物種に特徴的な pathway, complex module が見出された。また,国内で解析された 13 人のヒト(大人男女,子供男女,乳児男女)腸内細菌 叢のメタゲノム配列を用いて同様に解析を行ったところ、ヒトと腸内細菌叢が共同で充足する pathway module やヒトにはない腸内細菌叢のみが有するビタミンやアミノ酸合成系などの機能モジュールの存在が明らかとなり,腸内細菌叢が持つ機能によって得られるヒトへの恩恵の一端を垣間見ることができた。

考察:本研究で KEGG module の充足率を計算することにより、ゲノム・メタゲノムの潜在的機能ポテンシャルの評価が可能となり、実際に異なる環境適応能を有する Bacillus 属関連種間において特徴的な module が存在すること、ヒト腸内細菌叢などのメタゲノムにおいてもヒト間で module の充足率に違いが見られることなどが分った。また、 query が属する phylum(門)レベルのゲノムを全て欠くデータベースに対しても 100 アミノ酸以上の断片配列があれば 70%程度の正答率で K 番号がアサインできるので、未知なる分類群のゲノムに対しても本法が適応可能と思われる。しかし、本法を環境メタゲノミクスにおけるスタンダード解析法とするためには、環境微生物において知られている多くの代謝反応などをモジュール化する必要があり、今後環境微生物学者等とのさらなる連携が急務である。

成果報告:

(原著論文)

1. H. Takami, T. Taniguchi, Y. Moriya, T. Kuwahara, M. Kanehisa, **S. Goto** (2012) Evaluation of potential functionome harbored in genome and metagenome. *BMC Genomics* **13**, 699

(学会発表)

- 1. 髙見英人、谷口丈晃、守屋勇樹、桑原智巳、金久實、五斗進 (2012) ゲノム,メタゲノムに潜む潜在的機能ポテンシャルの評価. 日本ゲノム微生物学会(立教大学)
- 2. H. Takami, T. Taniguchi, Y. Moriya, T. Kuwahara, M. Kanehisa, S. Goto (2012) Evaluation method for potential functionome harbored in the genome and metagenome. ISME 14 (Copenhagen, Denmark)

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研究科

角膜内皮細胞は角膜の最も内側にある単層細胞層で、バリア機能とポンプ機能を有することによって角膜実質の含水率を一定に保ち、角膜を透明に維持している。正常の角膜内皮細胞は、密度およそ 3000 個/mm² の六角形を主とする多角形細胞からなるが、ヒトやサルなどの霊長類の角膜内皮細胞は再生能力が乏しく、生体内ではほとんど増殖しない。そのため、外傷やジストロフィ、白内障などの眼内手術などによって角膜内皮細胞が障害されると、角膜内皮細胞密度が低下する。角膜内皮細胞密度がおよそ 500 個/mm² 以下になると、角膜を透明に保つことができなくなり水疱性角膜症による重症の視力障害を生じる。水疱性角膜症に対する唯一の治療法は角膜移植であるが、移植後の角膜内皮細胞減少や拒絶反応、ドナー不足など解決すべき問題が多い。我々は、角膜内皮障害に対する新しい治療法として、生体外で培養した角膜内皮細胞の前房内移植治療の開発を行なっている。本研究では、共同研究者である上杉教授が開発した細胞接着促進作用を持つ新規化合物(小分子フィブロネクチン)を用いた小分子フィブロネクチン併用培養角膜内皮細胞移植の有用性と安全性の評価をウサギ水疱性角膜症モデルを用いて検討した。

全身麻酔下でウサギの角膜内皮を機械的に剥離し、水疱性角膜症モデルを作成した。継代培養したウサギの培養角膜内皮細胞をトリプシン処理にて培養皿より回収して血清を含まない DMEM を用いて 5.0×10^5 個の細胞を含む懸濁液 200μ l を 25G の注射針にて前房内に投与した。なお、細胞は事前に DiI によりラベリングを行った。続いて、ウサギを 3 時間のうつむき姿勢とした。これらの処置は全身麻酔下で動物愛護的に行った。群構成としては細胞懸濁液のみを前房内に注入した「RCEC 群」、懸濁液に最終濃度 10μ M として小分子フィブロネクチンを添加した「RCEC+SM-FN 群」、コントロールとして角膜内皮の剥離のみを行って細胞注入を行わない「control 群」とした。各群 n=6 としてウサギに処置を行った。control 群では水疱性角膜症を生じ、角膜実質の著明な浮腫、混濁を生じた。RCEC 群では control 群と比べると角膜の透明性はやや高い傾向を認めるものの、角膜実質の浮腫、混濁を伴い水疱性角膜症を生じた。一方、RCEC+SM-FN 群においては、角膜は透明治癒し注入した培養角膜内皮細胞が生着して機能を発現していることが示唆された。

次に、小分子フィブロネクチンにより生体において注入した培養細胞の接着が促進されたかどうかを検討するために、各群1匹において細胞注入移植後3時間後に安楽死させ角膜を摘出して免疫組織学的染色により生体内での移植した角膜内皮の形態観察を行った。ファロイジン染色により細胞接着が促進され、3時間の時点で多角形の

細胞形態を示すことが明らかとなった。

残りのウサギにおいては、各群 n=5 で 1 週間の経過観察を行い、細隙灯顕微鏡による観察、眼圧測定を行った。細隙灯顕微鏡による前眼部観察において、 $Sotozono\ C$ ら (Sotozono C, et al. Opthalmology;114:1294-302,2007.) による角膜混濁の程度の grading を行ったところ、平均スコアは RCEC 群では 2.6 に対し、RCEC+SM-FN 群では 0.6 と有意に透明性の改善を認めた。

図 1. 角膜混濁の程度の grading

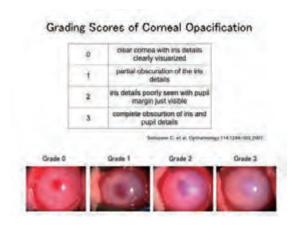
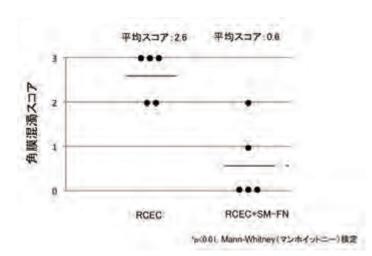


図 2. 培養角膜内皮注入移植後の角膜透明性



前房内に注入した細胞の隅角へ沈着による眼圧上昇の有無について、経時的な眼圧測定により検討したところ、観察中の眼圧上昇を認めなかった。処置後7日目にウサギを安楽死させ、角膜を摘出して免疫組織学的染色により生体内での移植した角膜内皮の形態観察を行った。角膜内皮のバリア機能に関連する ZO-1 およびポンプ機能に関連する Na+K+ATPase をマーカーとして検討したところ、RCEC 群では生着した細胞の一部にその発現を認める一方、RCEC+SM-FN 群ではすべての細胞に発現が認められた。また、これらの細胞はすべて注入前に事前にラベリングした DiI 陽性であった。これらのことから、RCEC+SM-FN 群においては注入した細胞により正常な機能を有する角膜内皮組織が生体内において再生されたことを示す。

以上の結果から、小分子フィブロネクチンを併用した培養角膜内皮細胞移植術は水疱性角膜内皮症の治療に有効であり、また眼圧上昇や炎症などの副作用を生じないことが示された。将来的な角膜内皮再生医療に小分子フィブロネクチンの応用が期待される。

本研究成果をもとに、下記特許出願を行った。

特願 2012-109596「移植細胞懸濁液用の添加剤および治療用組成物」

出願人:京都大学、京都府立医科大学、同志社大学

発明者:上杉志成、西川元也、木下茂、小泉範子、奥村直毅、

出願日: 平成24年5月11日

バイオセンサーのための有機 - 無機ハイブリッド材料の作製

藤野茂・九州大学産学連携センター

1. 序論

バイオセンシング技術とは、抗原抗体反応や酵素反応といった生体関連物質が有する特異的分子識別能を利用したセンシング技術である。有害タンパク質あるいは病気の目印となるバイオマーカー等の検出を主な目的としている。この技術を用いて実際に検出を行うデバイスがバイオデバイスであり、その例として生体関連物質を検出する目的で使用するバイオチップ、センシングに必要な一連のプロセスをチップ上で実現するマイクロ流路等がある。これらのデバイスに求められている特性として、システムの微細化、高感度化、そして安価な作製コストという機能が挙げられる。こうした背景から、デバイス構成材料に求められる機能として、高い加工性、高いタンパク質吸着能、そして簡便な作製法が挙げられると考えた。

バイオデバイス構成材料には、ガラスやシリコン、プラスチックスが用いられている。ガラスやシリコンは化学的耐性が高い、機械的安定性が高い、熱的安定性が高いという特徴がある。一方、プラスチックスの特徴は、加工性が高い、破損性が低い、射出成形により大量生産が可能であるということである。そこで、デバイス構成材料として有機材料と無機材料双方の長所を併せ持つ有機-無機ハイブリッド材料を使用し、タンパク質吸着性が高く、かつ加工性が高い材料を作製することとした。

原料として、アミノ基の静電引力によりタンパク質を吸着可能な 3-アミノプロピルトリメトキシシラン (APTMS)を選択した。APTMS は、ガラス基板の表面にアミノ基を導入する目的で使用されるシランカップ リング剤であり、基板表面のシラノールと結合し、単分子膜を形成する。また、耐水性を向上させるために、分子量を増加させることのできるテトラエトキシシラン(TEOS)を選択した。上記2成分を原料として、ゾルゲル法により、バイオデバイス構成材料を志向した有機-無機ハイブリッド材料を作製する。加工性に関しては、ゾルゲル法により作製するため、ゲル状態でのエッチングや、表面へのインプリントが可能となる。

本研究では、APTMS と TEOS を用いて有機-無機ハイブリッド材料を作製し、耐水性と熱処理に伴う構造変化、そしてタンパク質吸着特性を評価した。

2. 方法

APTMS と TEOS に共通溶媒としてエタノールを加えて、撹拌しながらアルコキシ基と等量の水を滴下し、前駆体溶液を得た。その後、前駆体溶液をガラス基板にスピンコートし、100 $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ 時間熱処理を行った後、引き続き熱処理を行なって薄膜試料を得た。また、耐水性や構造変化を評価するために、前駆体溶液を100 $^{\circ}$ $^{\circ}$ で熱処理した後、引き続き熱処理を行ない、粉砕して粉末試料を得た。作製した試料の組成比と熱処理条件を Table 1 に示す。

Table 1 Sample notations together with compositions of starting reagent and heat treatment conditions

notation	APTMS: TEOS	heat treatment temperature_time
8A2T_100°C_100h	8: 2	100°C_100h
8A2T_140°C_12h	8: 2	140°C_12h
8A2T_140°C_48h	8: 2	140℃_48h
5A5T_100℃_12h	5: 5	100℃_12h
5A5T_140°C_12h	5: 5	140°C_12h

以降はサンプル名として,APTMS と TEOS の比の後に,必要に応じて熱処理温度と,熱処理時間をそれぞれ示したものを用いる(例: xAyT_熱処理温度_熱処理時間)。また, タンパク質吸着能を評価するために酵素結合免疫吸着法(ELIZA)の手法を参考にし,薄膜試料表面にタンパク質を吸着させた。架橋剤としてグルタルアルデヒドを導入し,抗体(mouse IgG)を吸着させ,抗原抗体反応により蛍光標識された抗原(Anti-mouse IgG fragment-Cy3)を反応させた。これらの反応はすべて 36 $^{\circ}$ Cの条件下で行った。その後,蛍光スペクトル測定(日立社製 F-7000)を行い,抗体の吸着量は抗原の蛍光標識による蛍光強度に比例 APS coated slied パク質の吸着特性を評価した。

3.熱処理条件と構造変化

各サンプルの熱処理に伴う構造変化を FT-IR を用いて解析した結果を Fig. 1 に示す。8A2T の系では 140 $^{\circ}$ で 12 時間と 48 時間熱処理を行ったサンプルを比較して、メチレン鎖(2930 - 2850 cm $^{\circ}$ 1)とアミノ基(1650 - 1590 cm $^{\circ}$ 1, 3500 - 3300 cm $^{\circ}$ 1)に対応する吸収に大きな変化は無かった。しかし、48 時間熱処理を行う事で、アミドに対応する 1650cm $^{\circ}$ 1 の吸収が増加し、変性することがわかった。5A5T の系では、熱処理時間が短いため、アミノプロピル基がアミド基に変性する挙動は確認されなかった。

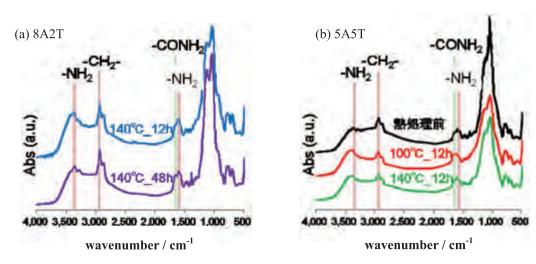


Fig. 1 FT-IR spectra of organic-inorganic hybrids (a)8A2T, (b)5A5T

4.薄膜試料のタンパク質吸着特性の評価

各薄膜試料の蛍光色素に由来するピーク面積を IgG の濃度に対してプロットしたものを Fig.2 に示す。ピーク面積は試料表面に吸着した蛍光色素で標識された抗体の量に比例するため、ピーク面積は抗原の吸着量に比例する。得られた結果から、今回作製した有機-無機ハイブリッド薄膜が、APTMS の単分子膜を有するAPSコートガラスよりもタンパク質吸着特性に優れていることが確認できた。単分子膜は、基板上に未反応点が残存することが知られている。そのため、単分子膜と比較すると、薄膜にすることで、基板表面のアミノ基密度が増加したと考えられる。

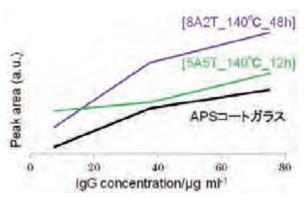


Fig. 2 Peak area of fluorochrome plotted against IgG concentration

膜透過ペプチドを介した細胞内遺伝子送達

小暮健太朗·京都薬科大学薬学部(薬品物理化学分野)

将来の遺伝子治療を念頭に置いた様々な遺伝子導入法が試みられている。ウイルスベク ターを用いての比較的効率のよい細胞内遺伝子導入が報告されているものの、ウイルス感 染や抗原性の問題が解決されているわけではなく、安全で高効率の非ウイルスベクターの 開発が強く求められている。一方、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 の方法を用いての細胞内への遺伝子導入に関しても大きな関心が集まっているものの、細 胞への遺伝子取り込み後のエンドソーム脱出のステップに関して十分な効率は得られてお らず、実用化のためにはこの効率を一層向上させる必要がある。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、これを活かした新しいペプチド修飾リポソーム (multi-functional envelope-type nano device (MEND))の調製法を確立している。化学研究所の 二木史朗教授は膜透過性ペプチドの物性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、優れた遺伝子導入ベクターの開発が期待できる。一方、スウェーデン・ ストックホルム大学の Langel 教授のグループは TP10 と呼ばれる膜透過ペプチドを開発し ているが、二木らが膜透過ペプチドオクタアルギニン(R8)のN末端をステアリル化する ことにより、その遺伝子導入活性が大きく上昇することからこの手法を応用し、PepFect6 (PF6)と呼ばれる N 末端をステアリル化したペプチドを発表した (図1)。このペプチドは TP10 を母骨格としており、分子中のリジン側鎖をクロロキン誘導体で修飾することにより

率化するよう設計されている。本研究では、PF6 修飾したリポソームの調製法を確立するとともに、その siRNAの細胞内導入効果に関してR8 修飾リポソームと比較しつつ、有用性を確認した。

エンドソーム脱出を効

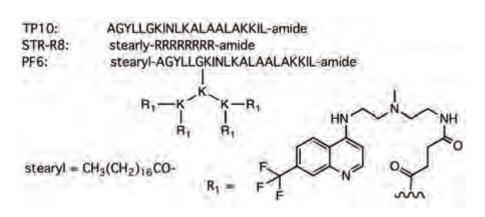


図 1. PF6 の構造

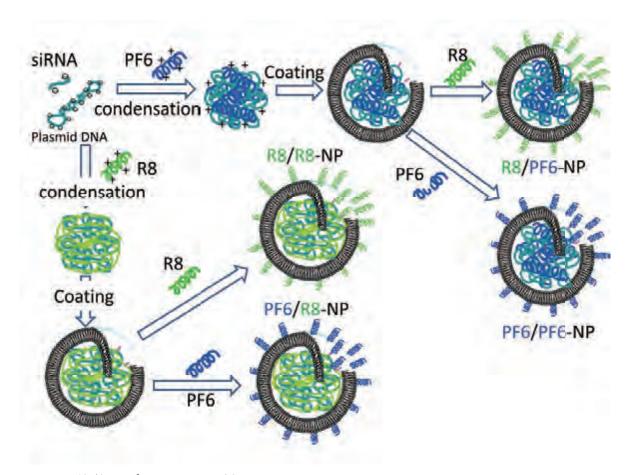


図2. PF6 修飾リポソームの調製

PF6 あるいは R8 と siRNA との複合体(それぞれ PF6-NP、R8-NP)を包含したリポソームを調製し、これらのリポソームを PF6 もしくは R8 で修飾した(図 2)。 PF6 を包含したリポソーム(特に外側も PF6 で修飾した PF6/PF6-NP)はルシフェラーゼを定常的に発現する B16-F1 細胞において、有意に高いルシフェラーゼ活性の抑制効果が見られた。このリポソームを用いたとき、細胞全体に拡散した siRNA が観察されたのに対し、R8 で修飾したリポソームを用いた場合は siRNA の核への集積が見られた。このように、リポソームの修飾の差に伴い、細胞内に導入された siRNA の局在や RANi 効果に差が出ることは興味あることである。これらの知見を発展させることにより、安全で効率の良い新規非ウイルスベクター(遺伝子導入系)の開発が期待されるとともに、遺伝子導入における新しい概念が得られることが期待される。

成果発表:英文論文投稿中

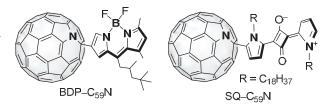
総説: Nakase, I., Akita, H., Kogure, K., Gräslund, A., Langel, Ü., Harashima, H., Futaki, S. Efficient intracellular delivery of nucleic acid pharmaceuticals using cell-penetrating peptides. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1132-1139.

有機色素直結型フラーレンの励起・緩和ダイナミクスの解明と応用

大阪大学大学院・工学研究科 大久保 敬

フラーレンは球状に広がる π 共役系に起因して,優れた電子受容体またはエネルギー受容体として働く.このフラーレンと有機色素を連結させた系は精力的に研究され,光誘起電子移動やエネルギー移動についての基礎的な知見から,光電変換素子などへの応用に至るまで数多くの検討がなされてきた 1 . 色素-フラーレン連結体は二つのユニット間の距離が短い場合,高速・高効率のエネルギー移動や,電子移動後に生成する長寿命の電荷分離状態など,興味深い物性を示す.極限まで色素部位を近接させた系として,化学研究所の構造有機化学領域では,有機色素骨格をアザフラーレン $C_{59}N$ 骨格に直接導入した分子 $BDP-C_{59}N$ と $SQ-C_{59}N$ を設計・合成し, $C_{59}N$ 骨格と色素

骨格との間に電子的な相互作用があることを示している。本研究では、 $BDP-C_{59}N$ の光励起状態からの緩和ダイナミクスについて検討した。



BDP- C_{59} N の溶液に対して、BODIPY 骨格での吸収に対応する 460 nm のレーザー光を照射し、フェムト秒過渡吸収スペクトル測定により励起状態の緩和過程を追跡したところ、光照射後 2 ps 後には 1010 nm に過渡種の吸収が観測された (Figure 1). この過渡種はピロール置換体 P_{y} - C_{59} N において 430 nm のレーザー光で C_{59} N 部位を選択的に励起したときに生じる過渡種とほぼ一致する吸収ピークを示し、その寿命も BDP- C_{59} N

で 0.84 ns, Py-C₅₉N で 1.00 ns と近いことから, BDP-C₅₉N では BODIPY 部位由来ではなく C₅₉N 骨格由来の過渡種が生成していると考えられる. またこの過渡種の生成過程について溶媒効果を検討した結果, 過渡種の寿命は無極性のトルエン溶液中で 0.84 ns, 極性溶媒であるベンゾニトリル溶液中でも 0.75 ns であり, 寿命に対する溶媒効果は小さいことがわかった. このことから, 分子内に大きな双極子モーメントが生成すると予想される光誘起電子移動ではなく光誘起エネルギー移動が起こり, C₅₉N 部位由来の一重項励起状態が生成していることが確認された.

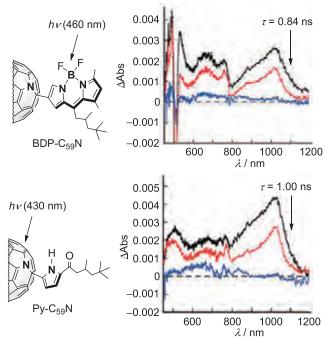
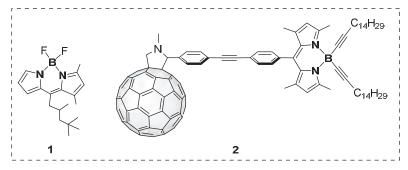


Figure 1. Transient differential absorption spectra in toluene recorded in 2, 400, and 3000 ps after pulsed excitation.

次に BDP-C₅₉N におけるエネルギー移動の速度を調べるために、BODIPY 部位由来の発光特性を測定した(Figure 2). BODIPY 色素 $\mathbf{1}$ の 蛍光量子収率は $\Phi = 0.58$ であ



るのに対し、BDP-C₅₉N ではほぼ完全に消光され、BDP-C₅₉N の蛍光寿命 (τ = 320 fs) は、1 (τ = 5.4 ns) に比べて著しく短く、BODIPY 部位が励起された後、C₅₉N 部位へのエネルギー移動が速やかに起こることが示唆された.この蛍光寿命は、これまでに報告されている C₆₀ と BODIPY の連結体 2 の蛍光寿命 (τ = 170 ps)² と比べても著しく短く、C₅₉N 骨格に色素骨格を直接導入することで、極めて速いエネルギー移動が起こることがわかった.

この結果について考察するため、モデル化合物の TD-DFT 計算を行ったところ、BDP- $C_{59}N$ で観測された可視光領域の強い吸収は HOMO-1 から LUMO+3 への遷移の寄与が大きいことが示された (Figure 3). これらの軌道は BODIPY 部位だけでなく $C_{59}N$ 骨格にまで広がっている. これは二つのユニット間で強い軌道間相互作用があることが示唆する計算結果であり、この相互作用が速いエネルギー移動の一つの要因であると考えられる.

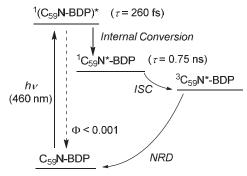


Figure 2. Outline of the relaxation processes following pulsed excitation of $C_{59}N$ -BDP in PhCN. *ISC* and *NRD* represent intersystem crossing and nonradiative decay, respectively.

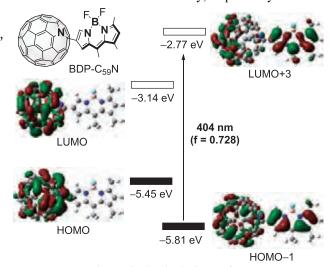


Figure 3. Theoretical calculations of BDP-C₅₉N (TD-CAM-B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G*).

以上、本研究では C_{59} N 骨格へ有機色素の π 共役骨格を直接導入した BODIPY 色素 $-C_{59}$ N 連結体について、BODIPY 部位から C_{59} N 部位へのきわめて速いエネルギー移動が起こることを実証した。今後この結果をもとに、有機薄膜太陽電池に向けた光捕集性アクセプター材料の開発をおこなっていく予定である。

参考文献

1) Guldi, D. M.; Illescas, B. M.; Atienza, C. M.; Wielopolski, M.; Martin, N. Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 1587. 2) Ziessel, R.; Allen, B. D.; Rewinska, D. B.; Harriman, A. Chem. Eur. J. 2009, 15, 7382.

カルバゾロファンを有するポリマー体の合成、構造とその電子物性

谷 敬太·大阪教育大学

【研究目的】カルバゾールは、そのポリマー体であるポリ(ルビニルカルバゾール)(PVCz)がホール輸送に優れていることから、機能性材料として注目を浴びてきた。PVCz 中ではエキシマーが生成することが知られており、我々はカルバゾールが二量体構造をとることによって生じる光および電子物性の解明にカルバゾロファンが最適なモデル化合物であることを報告した。また、カルバゾロファンのドナー性は対応するモノマー体よりも高いことを見出した。一方、PVCz 中のカルバゾールダイマー部位はモノマー部位よりも安定なカチオンラジカル二量体を生成するため、ホール移動のトラップサイトとして作用すると考えられている。以上のことから、カルバゾロファンをポリマー化すれば、トラップサイトが存在しないダイマー部位のみからなるポリマーとなるので、従来のPVCz よりも優れたホール輸送剤として機能できると予想した。この研究目的を達成するため、京大化研辻井教授との共同研究により、カルバゾール誘導体のポリマー化を検討した。

【実験方法・結果と考察】

図 1 に示した部分重なり型カルバゾロファンには面不斉(R_p 体と S_p 体)が存在するため、ラセミ体 **3** を用いてカルバゾロファンをポリマー化すると生成したポリマーは最大で 2^n 個の立体異性体が存在することになる。そこで、ポリマーの立体構造を知るモデル系として **4** を合成し、そのキラリティーが立体構造に及ぼす影響を検討した。

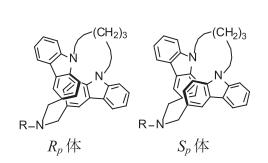
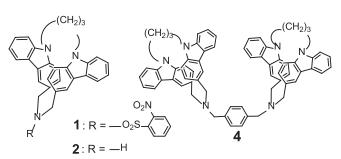


図1部分重なり型カルバゾロファン 誘導体の鏡像異性体の構造式



3: R = __CO-CH=CH₂

図2カルバゾロファン誘導体 4

スルホンアミド体 1 を脱保護してアミン体 2 とし、これを p- xylylene bromide と反応させてキラルな dl 体とアキラルなメソ体の混合物として 4 を得た。この 1 H NMR

スペクトルを図 3(上)に示す。 一方、光学分割した **1**(光 学純度 **90**%) から **2**を経由し て合成した **4**の ¹H NMR スペ クトルを、図 3(下) に示す。

図 3(上) のカルバゾール環プロトンは 2 種類存在する一方、1- R_p 体から合成した 4 [R_p , R_p]では、芳香族領域を拡大した H5 プロトンからわかるように一種類のダブレットになった。このことから、面不斉が立体構造に大きな影響を与える事が分かった。

次に、カルバゾロファン 3 のポリマー化を行うための予備実験として、アクリルアミド部位を持つ 5 をラジカル重合させた。開始剤の種類と濃

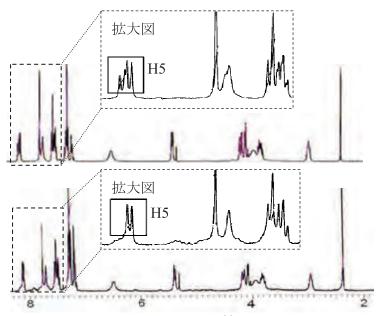


図 3 ¹H NMR スペクトルの比較 (上) ラセミ体 **1** から合成した **4**

(下) **1-** R_p (光学純度約 90%)から合成した **4** $[R_p, R_p]$)

度、反応温度や反応時間の検討を行った結果、1%モル濃度の AIBN を含むモノマー濃度が 20 重量%アニソール溶液を 80 %Cで 22 時間加熱することにより、数平均分子量約 5000、重量平均分子量約 9000 のオリゴマーが生成することがわかった。このオリゴマー中にカルバゾール発色団が存在することは、 13 C NMR と電子吸収スペクトルから確認することができた。分子量が数千程度にとどまった理由として重合する二重結合に対してカルバゾール部位の立体障害が大きいことが考えられる。今後、二重結合とアクリルアミドの間にスペーサーを導入することにより立体障害を緩和したモノマー体を合成し、より高分子量のポリマーへと導く予定である。

以上、今年度の共同研究によりカルバゾロファンのポリマー化の際、参考となる有意義な知見が数多く得られた。

【成果報告:学会発表】

- [1] 加藤·大神·堀·谷·榊原·辻井, 第23回基礎有機化学討論会, 3P021
- [2] 大神・加藤・久保埜・堀・谷・榊原・辻井, 第23回基礎有機化学討論会, 3P027
- [3] 加藤·大神·堀·久保埜·谷·榊原·辻井·武村,第 93 回日本化学会春季年会, 2PB-027

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

菅 誠治・岡山大学大学院自然科学研究科

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・ヘキサアルキニ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。前年度著者らは、これまでに合成報告の全くなかった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と誘導体を含む新規三次元構造分子群を世界で初めて合成することに成功した。本研究の目的はそれら新規拡張 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

これまでの共同研究にて六Bpin置換へキサフリルベンゼン1とヨウ化アリールとの鈴木一宮浦カップリングにより対応する π 拡張へキサフリルベンゼン誘導体3a-3gの合成を達成していたが、同法をその他のヨウ化アリール・ヨウ化へテロアリールに適

Scheme 1. 鈴木 - 宮浦カップリングによる π 拡張へキサフリルベンゼンの合成

用することで **3h-3r** を合成することに成功した (Scheme 1)。やや収率は低下するもののヘテロ芳香環も問題なく導入可能なことが明らかとなった。また、今回新たに **3a**, **3k** について結晶構造解析に成功した (Figure 1)。フリル基の配向がフェニル基を導入した際には結晶溶媒のヘキサンが、エステルを導入した時はエステル間の分子内相互作用

がフリル基の配向に影響を及 ぼすことが示唆された。

下にこれらのヘテロアリール基で π 拡張したヘキサフリルベンゼンの UV/Vis 吸収スペクトル及びFLスペクトルを示す (Figure 2)。いずれもヘテロ芳香環を導入することでアリール基を導入したときとは波長及び強度が変化しており、

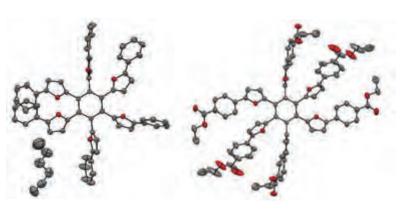
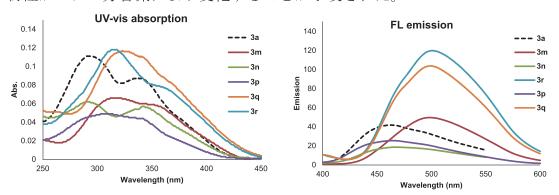


Figure 1. ORTEP drawings of **3a** and **3k** (50% probability ellipsoids; hydrogen atoms omitted for clarity)

光学物性がヘテロ芳香環により変化することが示唆された。



結言

Figure 2. UV-vis and fluorescence spectra of 3m-3q with 3a

多様なヘテロ芳香環で π 拡張したヘキサフリルベンゼン誘導体の合成法を確立し、 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、一連の新規ヘキサフリルベンゼン誘導体は従来のアリール基で π 拡張したヘキサフリルベンゼンとは異なり、より長波長の吸収波長と蛍光波長を示したことは興味深い。これらの分子を更にヘテロ芳香環で π 拡張することにより、吸収・発光特性を制御可能であると期待される。また、本手法はその他の多ヘテロ芳香環置換ベンゼン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するとともに機能性材料へと応用していきたい。

成果報告

- (1) Mitsudo, K.; Kamimoto, N.; Murakami, H.; Mandai, H.; Wakamiya, A.; Murata, Y.; Suga, S. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 9562–9569.
- (2) Mitsudo, K.; Harada, J.; Tanaka, Y.; Mandai, H.; Nishioka, C.; Tanaka, H.; Wakamiya, A.; Murata, Y.; Suga, S. *J. Org. Chem.* **2013** in press.

Sol-gel 法を利用した 高配向 Ba₂TiSi₂O₈薄膜の EO 効果測定

井原梨恵·東北大学大学院工学研究科

【目的】本研究では、光に対し受動的パッシブであるガラス素子を電気光学 (EO) 効果により駆動する能動的な光学素子へ変換することを目指し、sol-gel 法を用いて $Ba_2TiSi_2O_8$ 結晶が析出するガラス薄膜の作製および結晶薄膜からの EO 効果の発現を試みた.

光の位相・方向・波長を制御できる非線形光学現象の 1 つとして,外部電場に対して物質の屈折率が線形的に変化する EO 効果がある。 $LiNbO_3$ 結晶など,EO 効果を利用した単結晶光学素子は数多く存在するが,光通信に革命をもたらした光ファイバをはじめとするガラスをベースとした光学素子はその対称性から EO 効果を発現しない。EO 効果により駆動する能動的ガラス素子の作製することができれば,単結晶材料の作製/加工等の必要性が低下し,より安価かつ簡便に光スイッチ素子を作製できると考えられる。本研究では,素子表面へのコーティングが可能な EO を開いて,大きな二次非線形特性を示す EO 特性の評価を行った。

【実験方法】本研究では $Ba_2TiSi_2O_8$ を析出する $BaO-TiO_2-SiO_2$ 系ガラスに着目し、Sol-gel 法を用いて石英ガラス基板上に製膜を行い熱処理により結晶性薄膜を得た. 膜厚増加を目的に PVP 添加前駆体溶液の作製を行い、引上げ速度と結晶の配向性の関係を調査した. 薄膜の EO 効果の測定にはプリズムカップリング法($\lambda=633$ nm、 $\sim25V$)を用い、上部電極には Ni 膜付きのプリズムを、下部電極には石英ガラス基板にスパッタ法を用いて Au 膜を製膜した. EO 評価用薄膜試料の作製は $Au/a-SiO_2$ 基板上に製膜を行い熱処理を施した.

【結果および考察】種々の引き上げ速度 (0.6~3.0~cm/mim) で製膜を行い,薄膜試料を作製した.全ての PVP 添加試料から $Ba_2 TiSi_2O_8$ 結晶に起因すると考えられるピークのみが得られた.図 1 (左) に熱処理後の薄膜試料の XRD パターンを示す.引き上げ速度を 0.6~3.0~cm/min まで変化させた結果,引上げ速度の低下とともに (00I) 面の回折強度が増大し,高い c 軸配向性を示した.図 1 (右) に引上げ速度と Lotgering facter, F (00I) の変化を示す.SEM 観察から熱処理後の PVP 添加膜の表面/断面は多孔質化している様子が見られた.試料の c 軸配向性は引上げ速度に関係しており.厚膜化と多孔質化が結晶性の低下を招いたと考えられる.

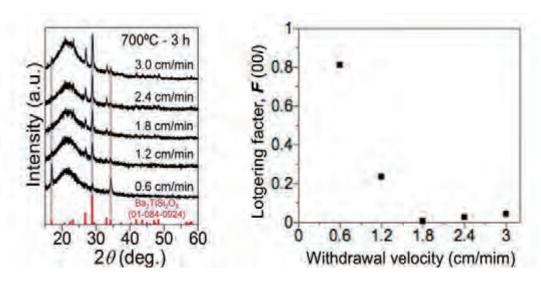


図1(左)熱処理後の薄膜試料のXRDパターン、(右)引上げ速度とc軸配向性の関係

EO 挙動の観察試料として、引き上げ速度 0.6 cm/min で製膜した PVP 添加膜を用いた。Au/a-SiO2 基板に製膜して熱処理を行なった場合でも、膜の結晶化挙動は下部電極となる Au の有無で大きな変化は見られなかった。図 2 に電圧を印加しながら屈折率の測定を行った結果を示す。横軸は入射レーザに対するプリズムの回転角度を表す。印加電圧が増加するにつれてモードの観測位置が低角度側へシフト、すなわち屈折率が変化していることが分かる。印加電圧が 25 V (電場換算:約 60 V/ μ m) のときのモード有効屈折率 $n_{\rm eff}$ の変化量 $\Delta n_{\rm eff}$ は 0.0035 であり, Ba_2 TiSi $_2$ O $_8$ 結晶化ガラスにおける変化量よりもおよそ 10 倍程度大きい値となった。バルク材料と薄膜材料で異なる EO 変化量の起源の解明には更なる調査が必要であるが,本研究によって液相法を用いた配向性 Ea_2 TiSi $_2$ O $_8$ 薄膜の作製とその EO 効果の発現を実証した。

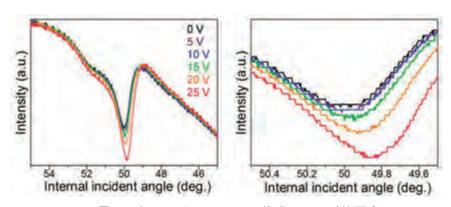


図2 電圧印加による Ba₂TiSi₂O₈ 薄膜のモード位置変化

【成果報告】本申請課題に関連する成果として、本年度は国際学会 2 件、国内学会 1 件の発表を行なった.

- 1. Fifth International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications. 1P-39. 2012 年 6 月
- 2. XIII International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids. S12-07. 2012 年 9 月
- 3. 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム. 2PC-03.2012年9月

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>申請研究においては日本海における生体活性微量金属の分析を実施してきたが、本年度は1998年日本海において採取された海水試料中の生体活性微量金属の分析を行い、2010年の分析結果と比較を行うことにより、12年間で濃度および分布の変動を調査した。また、日本海における生体活性微量金属の起源と考えられる大気からの寄与を考察するため、大気エアロゾル中のこれら元素の分析にも着手した。

< 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-98-3 次研究航海(平成 10 年 7 月 15 日~8 月 14 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。今回分析に使用した海水試料は CM-18 で採取したものを用いた。この採水点は 2010 年の研究航海の採水点 CR-47 とほぼ同じ緯度経度である。生体活性微量金属の分析:採取した海水試料は孔径 0.2 μm メクレオポ アフィルター(社製)にてろ過を行い、予

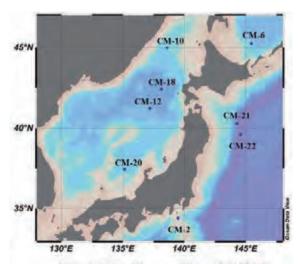


Fig.1 Sampling locations(KH-98-3)

め洗浄しておいて LDPE ボトル(500m1)に移し、超高純度塩酸 2m1 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 A1, 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>

CM18 (1998 年) および CR-47 (2010 年) の溶存態生体活性微量金属の鉛直分布を Fig. 2 に示した。水深別 [0-200m(n=6), 200-400m(n=3), 600-1500m (n=5), 2500m-Bottom (n=3)] の平均値について CM-18 と CR-47 の間で有意差を調べた結果、D-A1、D-Mn、D-Fe、D-Ni、D-Zn、D-Cd、D-Pb については、有意差は認められなかった。それに対し、D-Coの 600-1500m, 2500m-Bottom、D-Cuの 2500m-Bottom については有意差が認められた。鉛直分布の結果からは、D-Mn、D-Co、D-Pb、D-Fe は CM-18 に比べ CR-47 では濃度が減少しているように見える。外洋においては除掃型分布を示す Mn、Co、Pb の減少についてはこれらの起源と考えられる陸起源物質の供給が減少した結果と考えられる。しかし、陸起

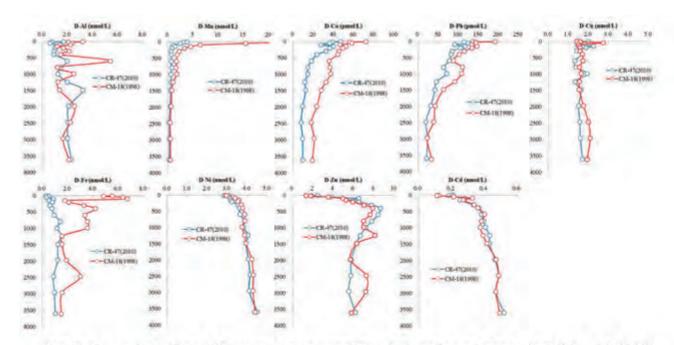


Fig.2 Vertical profiles of bioactive trace metals at the Sea of Japan in 1998 and 2010

源土壌物質の指標と考えられる A1 濃度に有意差が認められなかったことから、Mn, Co, Pb 濃度の減少に土壌物質が関与していないものと考えられる。一方、リサイクル型分布を示す D-Ni、D-Zn、D-Cd については、鉛直分布にほとんど変化が認められなかった。この結果は、閉鎖系である日本海においては、これら元素は大気や河川からあまり供給されず、生産者である植物プランクトンへの摂取、死滅沈降、そして分解による再生が繰り返し行われていることを示唆しているものと考えられる。また、微量元素の循環という点からみれば 12 年という期間は短いのかもしれない。

KH-10-2 次研究航海においては白鳳丸ブリッジ上で大気エアロゾルを採取した。エアロゾル中の SO_4^{2-} 濃度と Na イオン濃度から求めた非海塩性硫酸イオン濃度 $(nss-SO_4^{2-})$ からは日本海洋上にも中国などを起源とする人為起源エアロゾルが到達していることがわかった。

成果報告(学会発表)

- 1) 中口譲、坂本敦史、西内明、小玉隼士、南知晴、Vu Thi Dieu Huong、高野祥太朗、 宗林由樹、日本海における微量金属濃度分布の変遷、2012 年度日本海洋学会春季年会、 2012 年 4 月、つくば大学、(茨城、つくば)
- 2) 中口譲、坂本敦史、西内明、竹内誠、Vu Thi Dieu Huong、南知晴、宗林由樹、日本海における生体活性微量金属の分布と挙動一白鳳丸 KH-10-2 次航海と KH-98-3 次航海の分析結果—、シンポジウム「白鳳丸クリーン観測による微量元素・同位体研究の現状と展望(GEOTRACES 計画)」2012 年 3 月、東京大学海洋研究所(千葉、柏)

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脱濡れ過程の 解明

小川紘樹・高輝度光科学研究センター

[目的]

高分子/高分子混合系薄膜の多成分系においては膜の安定性は、単に膜の厚さと界面相互作用に依存する脱濡れ(dewetting)のみならず、成分間の相分離の影響を受けることになる。特に高分子ブレンドでは膜厚を減少させると、一相領域にある条件でも、高分子と基盤界面との相互作用がその安定性に大きな影響を与える。例えば、LCST の相図を有するポリスチレン(PS)/ポリビニルメチルエーテル(PVME)の2成分高分子系では、単一成分薄膜に比べ、比較的厚い膜厚(~1 μ m)から脱濡れ(dewetting)現象が起こることは報告されている[\Box]。我々は、このブレンド薄膜の相分離と脱濡れ現象の関係を明らかにするため、飛行時間型の中性子反射率測定を行い、脱濡れ発現過程を調べた。

[実験]

試料として、下部臨界共溶温度(LCST)型の相図を持つ重水素化したポリスチレン(PS) (M_w =30,400, M_w / M_n =1.06, $2R_g$ =16.6nm)とポリビニルメチルエーテル(PVME) (M_w =90,000, M_w / M_n =1.88, $2R_g$ =16.2nm)のブレンドを臨界組成(10/90)で混合したものを用いた。薄膜試料は石英ガラス基板上にスピンキャスト法で作製した。試料の膜厚は溶液濃度を調製することによりコントロールし、40nm の膜厚試料を作製した。これらの試料を一相領域の 90℃から二相領域の 110,℃にジャンプさせ、面内方向における構造の時間発展を off-specular、光散乱、光学顕微鏡を用いて in-situ 測定し、面間方向における時間発展を XR により in-situ 測定した。 off-specular 測定は、J-PARC MLF 実験施設における BL16 を用いて測定を行った。 また、XR 測定では、SPring-8 における BL03XU を用いて行った。 GISANS 及び中性子反射率(NR)測定では、パルス光源を用いているため、幅広い空間スケールを一度に測定可能である。一方で、XR 測定では測定時間を 1 分程度にするため、入射角/反射角走査の範囲を限定して走査を行なった。

[結果と考察]

膜厚38nmのPS/PVMEブレンド試料を1相領域から2相領域に温度ジャンプした後、BL03XUにおいて、鏡面X線反射率測定を行った。図1(a)に示すように、走査角度は0.5度から1.2度までを行った。図1(b)に、膜の表面粗さの時間発展を示す。この結果より、膜の表面粗さは25分から急激に大きくなることがわかった。同条件での光学顕微鏡結果では、脱濡れ構造が25分程度から発現することが観

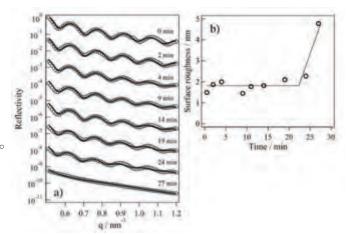


Fig.1 Time evolution of the XR (a) and the surface roughness (b) profiles of the 36nm thin films after temperature jump to 110° C.

察された(図 2)。以上の結果から、時間発展にともない、膜の表面粗さが大きくなることで脱濡れが発現することが示唆された。また、温度ジャンプ開始直後から、25分までは誘導期が存在することがわかった。そのため、誘導期中において膜の構造変化を調べるため、J-PARC の飛行時間型反射率計(SOFIA)と光散乱により時間分割測定で調べた。図 3(a)には、光散乱から得られた二次元プロファイルを円環平均した一次プロファイルにおけるピーク強度とピーク位置の時間発展結果を示す。ピーク強度とピーク位置は、誘導期後の 25分から強度が大きく増加し、60分後以降はピーク強度が一定になった。一方で、光散乱のピーク位置は、誘導期後の 25分から発現しているが、

時間発展にともなう位置は不変であった。60 分における散乱ピーク位置から導出した特性周期は、 $12.1\,\mu$ m 近傍である。この値は光学顕微鏡を FFT した結果と同値であったため、光散乱の結果は、脱濡れにおけるドロップレットの形成過程であることが示唆された。

Off-specular の解析は、qz 方向に 0.12 から 0.17nm⁻¹ の範囲で積分した強度を qx の関数としてプロットし、この一次元プロファイルのピーク強度とピーク位置の時間発展を図 3(a),(b)に示す。off-specular の結果から、二相領域では 10 分後から既に散乱ピークが発現しており、25 分まで増加した。その後 25 分後からは、ピーク強度とピーク位置は不変となった。 X 線反射率の表面粗さから導出した脱濡れ発現時間は 25 分であることから、off-specular の結果は膜内部での散乱コントラストが増加したことが要因である。この要因として濃度揺らぎが

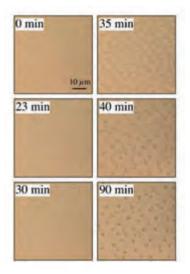


Fig.2 Time evolution of the optical micrograph of the 36nm thin films after temperature jump to 110 °C.

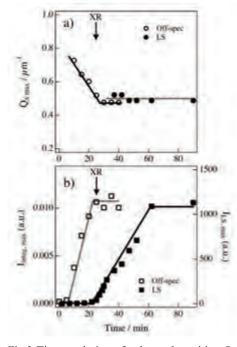


Fig.3 Time evolution of the peak position Q_x max (a) and peak intensity I_{max} (b) evaluated from the LS and Off-specular profiles of the 36 nm thin film after temperature jump to 110° C.

考えられるため、Off-specular のピークは、膜内部における濃度揺らぎの相関に対応しており、時間に対してこの濃度揺らぎが増加していることが示唆された。Off-specular の最終的なピーク位置と光散乱のピーク位置が一致していることから、濃度揺らぎによる特性周期と脱濡れによる特性周期が一致することがわかった。その結果、光学顕微鏡で観察された脱濡れは、膜内部に発現した濃度揺らぎによって誘発されることが示唆された。

[成果報告]

• BL16 Neutron Reflectometer Workshop 2012

"Phase separation and dewetting of deutrated polystyrene/poly vinyl methyl ether blend thin films by TOF-neutron specular and off-specular reflectivity measurements" Hiroki Ogawa タイプ A 型高分子を含む BAB 型トリブロック共重合体/AB 環状ジブロック共重合体を用いた熱可塑性エラストマーの弾性率に対するループ/ブリッジ配置比の影響の検討

高橋 良彰・九州大学先導物質化学研究所

1. 緒言: BAB型トリブロック共重合体がミクロ相分離すると、中央のAブロックは、その両端が異なる B ドメインにアンカーされたブリッジ型の形態あるいは両端が同一の B ドメインにアンカーされたループ型の形態をとる。ブリッジ型の A ブロックの割合 ϕ_{bridge} を実験的に決定することは高分子物理学の挑戦的課題であるが、これまで、双極子反転型のスチレン-イソプレン-スチレン (SIS) トリブロック共重合体の誘電緩和データの解析から ϕ_{bridge} を推定したという報告 $^{1)}$ があるに留まっている。本研究では、ループ型の形態しかとらない環状 SI ジブロック共重合体と SIS トリブロック共重合体のブレンド系のレオロジーデータから ϕ_{bridge} の推定を試みた。また、SIS を繰り返し単位とする (SIS)5 ウンデカブロック共重合体の伸長挙動を検討し、ループ型とブリッジ型の I ブロックがこの挙動に与える効果を考察した。

2. 結果と考察:

2-1. SIS 系のブリッジ含率: 分子量 M=14.7 万, I 含率 89% の直鎖状 SIS トリブロック 共重合体の両端をカップルして,分子量と I 含率は SIS と同一の環状 SI ジブロック共重 合体を合成し,両者のブレンド系の動的ヤング率 E' (周波数 $10~\rm{Hz}$) を測定した。図 $1~\rm{a}$ は,

70°C における E' データとブレンド中の環状 SI 含率 ϕ_{ring} の関係を示す。系内では球状 S ドメイン が I マトリクス中に分散されていることが電子顕 微鏡観察から確認されたが,上記の測定温度,測定 周波数ではガラス状のS ドメインに両端がアンカー された I ブロックのコンホメーションは平衡化され,結び目のないダングリング・ループ型のI ブロックは E' データに寄与していないと考えて良い。

図 1a のデータは下記の実験式で記述される。

 $E'/\text{MPa} = 12.2(1-\phi_{\text{ring}}) + 0.793$ (図中実線) (1) 系中では、直鎖 SIS の I ブロックのみがブリッジ型となるので、系内のブリッジ含率 ϕ_{bridge} は

$$\phi_{\text{bridge}} = x(1 - \phi_{\text{ring}})$$
 (2)
と表される。ここで、 x は SIS 鎖の中でブリッジ型 I
ブロックを持つ鎖の割合である。式 (1), (2) に基づ
いて E' データを ϕ_{bridge} と対応づけるため、スチレン-
イソプレン-2-ビニルピリジン (SIP) 三元トリブロッ

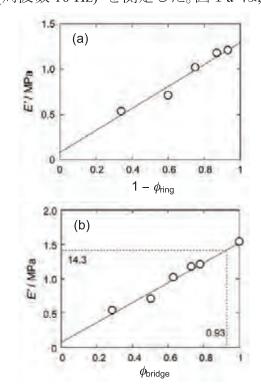


Fig.1 Modulus of ring SI/linear SIS blends plotted against (a) ring content and (b) bridge fraction.

2-2. (SIS) $_5$ 系の伸長挙動: M=1 万の $_5$ ブロックと M=4 万の $_5$ ブロックより成る SIS トリブロック共重合体を $_5$ 個連結した形の (SIS) $_5$ ウンデカブロック共重合体を合成し, $_5$ 選択性溶媒であるテトラデカン (C14) にこの共重合体を溶解した系 (濃度 30 wt%) について, $_5$ 20°C で伸長測定と小角 $_5$ X線散乱 (SAXS) 測定を行なった。その結果を図 $_5$ に示す。測定温度では球状 $_5$ ドメインが形成されていることが未伸長状態 (伸長比 $_5$ = 1) での SAXS データからわかる。この $_5$ ドメインのガラス転移温度は $_5$ = 38°C であること

が、別途行なった DSC 測定から明らかになっている。また、誘電測定から、ループ型 I ブロック含率が $\phi_{loop} \cong 0.6$ であることもわかっている。

絡み合い点間の I ブロック部分鎖の最大伸長比は $\lambda_{\text{full-ent}} = 14$ であるが、図2が示すように、系は $\lambda_{\text{full-ent}}$ 以上 に伸長しても破断しない。この高伸長性は、ループ型 I ブロックの浸透圧相互作用によるブリッジ型 I ブロック の自発的伸長に対応付けられる。しかし、系は、共重合体 鎖全体の最大伸長比 $\lambda_{\text{full-copolymer}} = 40$ 以上に伸長しても破 断せず, さらに, 伸長後の収縮の際に伸長応力 σ_E は大 きなヒステリシスを示すにもかかわらず, 残留歪みが殆 どない。また、高伸長時の SAXS データはλ に殆ど依存 しない。これらの結果から、高伸長下では、測定温度より やや高い T_g を持つ S ドメインから S ブロックが塑性 的に引き抜かれて他のドメインに移送され, S ドメイン 間の連結性が保持されるために (SIS)5/C14 系は非常に高 い伸長性を持つことが示唆される。また、初期の連結性が 伸長と直角方向には保持されているため、収縮時には、大 きなヒステリシスが現れるにもかかわらず,残留歪みが 殆ど発生しなかったと考えられる。

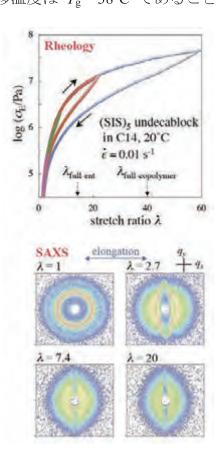


Fig.2 Elongational stress-strain relationship and 2D SAXS data of (SIS)₅/C14 system at 20°C.

Ref: 1) Watanabe et al, Macromolecules, 30, 5877 (1997). 2) Matsen and Schick, Macromolecules, 27, 187 (1994).

相溶性多成分高分子系のセグメントダイナミクス

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⁾。 化学研究所の松宮博士らと共同で遂行した本研究では,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検討した。

2. 結果と考察:

PBのセグメント緩和: 1,2-ポリブタジエン(PB)は、図1に示すように、主鎖に垂直な永久電気双極子を有し、その局所(セグメント)運動は誘電緩和を誘起する。また、高分子のセグメント運動は、(電気双極子の有無に関わらず)ガラス転移領域の粘弾性測定によっても検出される。誘電緩和と粘弾性緩和の比較から、高分子のセグメント運動に関する分子論的な知見を得るのが本研究の目的である。

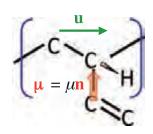


Figure 1 Schematic illustration of 1, 2-poly- butadiene (PB).

高分子の分極 $\mathbf{P}(t)$ は各モノマーの双極子の和 $\Sigma_{\alpha} \mu_{\alpha}(t) =$

 $\Sigma_{\alpha}\mu\mathbf{n}_{\alpha}(t)$ (α はモノマーのインデックス, μ は双極子の大きさ, \mathbf{n} は図 1 に示すモノマーの法線ベクトル) に等しく, 誘電緩和関数 $\varepsilon(t)$ は分極の自己相関関数 $<\mathbf{P}(t)$ • $\mathbf{P}(0)>_{eq}$ で与えられる ($<...>_{eq}$ は平衡状態における統計平均を表す). 従って, 規格化誘電緩和関数 $\Phi(t)$ (= 1 at t=0) と誘電緩和強度 $\Delta\varepsilon$ は次式のように表現される 2).

$$\Phi(t) = \frac{\left\langle \mathbf{P}(t) \bullet \mathbf{P}(0) \right\rangle_{\text{eq}}}{\left\langle \left\{ \mathbf{P}(0) \right\}^2 \right\rangle_{\text{eq}}} = \frac{\sum_{\alpha, \beta \text{ within } \xi} \left\langle \mathbf{n}_{\alpha}(t) \cdot \mathbf{n}_{\beta}(0) \right\rangle_{\text{eq}}}{\sum_{\alpha, \beta \text{ within } \xi} \left\langle \mathbf{n}_{\alpha}(0) \cdot \mathbf{n}_{\beta}(0) \right\rangle_{\text{eq}}}, \quad \Delta \varepsilon = \frac{vg\mu^2 F}{3k_{\text{B}}T}$$
 (i)

 $\Phi(t)$ の表式に含まれる和 Σ は,運動に相関が生じる CRR 体積 ξ^3 の中に含まれるモノマーについての総和である.また, $\Delta \varepsilon$ の表式に含まれる ν は系中のモノマーの数密度,F は内部電場の補正因子, k_B は Boltzmann 定数,T は絶対温度であり,g (\geq 1) はモノマーの運動相関の強度を表す Kirkwood 因子である.実測量である複素誘電率 $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i \varepsilon''(\omega)$ は、 $\varepsilon(t) = \Delta \varepsilon \Phi(t)$ のフーリエ変換で与えられる.

一方, ガラス転移領域で力学的に観察される粘弾性セグメント緩和は, 主鎖軸周りのモノマーのねじれ運動を反映することが, 伸張複屈折測定から明らかにされている $^{3)}$. セグメント緩和の時間域では主鎖軸方向の単位ボンドベクトル \mathbf{u}_{α} (図 1 参照) の運動は凍結されていることを考えれば, 上記のモノマーねじれに対応する粘弾性緩和関数 E(t) は

$$E(t) = Q \sum_{\alpha} \left\langle \mathbf{n}_{\alpha}(t) \mathbf{n}_{\alpha}(t) - \left\{ \mathbf{u}_{\alpha} \times \mathbf{n}_{\alpha}(t) \right\} \left\{ \mathbf{u}_{\alpha} \times \mathbf{n}_{\alpha}(t) \right\} \right\rangle_{zz}$$
 (ii)

と表される ²⁾. Q はセグメント緩和の初期弾性率, 和 Σ は単位体積中の全モノマーについての和を表す. また, $<...>_{zz}$ は歪み印加状態における歪み主軸方向 (z 方向) のテンソル成分の統計平均を示す. 実測量である複素剛性率 $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ は, E(t)/3 のフーリエ変換で与えられる.

式 (i), (ii) から明らかなように, 誘電緩和, 粘弾性緩和は, ともに, モノマーの単位ベクトル $\mathbf{n}_a(t)$ の運動を反映するが, 誘電緩和 (式 (i)) とは異なり粘弾性緩和 (式 (ii)) には, 異なるモノマー間の相関が陽には現れない. セグメント運動の相関長 ξ が一定の状況で試料の分子量Mを増加させることは, 相関体積度 δ 内のモノマーの分子間相関を, より弱い分子内相関で置き換えることに相当する (図 3 参照). この置き換えにより, 分子間相関を直接反映する誘電緩和は, 粘弾性緩和に対して相対的に加速され, また誘電緩和強度 δ は減少する δ が、 従って, この置き換えが飽和する臨界分子量 δ 以下の分子量域では, δ の増加とともに誘電セグメント緩和時間 δ 以下の分子量域では, δ 以下の分子量域では, δ の増加とともに誘電セグメント緩和時間 δ 以下の分子量域では, δ 以下の分子量域では, δ の増加とともに誘電セグメント緩和時間 δ 以下の分子量域では, δ の増加とともに誘電セグメント緩和時間 δ 以下の分子量域では、 δ に依存しなくなる.

上記の考察に基づき、種々の分子量 (M) の PB に対して、 $\tau_s^{[G]}$ 、 $\tau_s^{[\varepsilon]}$ 、および、誘電緩和強度 $\Delta \varepsilon$ を測定した。 $\tau_s^{[\varepsilon]}/\tau_s^{[G]}$ 比と $\Delta \varepsilon$ の M 依存性を図 2 に示す。 $M < M^*$ (= 1000) では、M の増加と共に $\tau_s^{[\varepsilon]}/\tau_s^{[G]}$ 比、 $\Delta \varepsilon$ 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

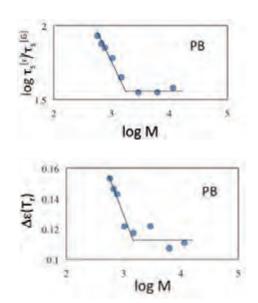


Figure 2 Molelcular weight dependence of segmental relaxation time ratio $\tau_s^{[\epsilon]}/\tau_s^{[G]}$ and dielectric relaxation intensity $\Delta\epsilon$ of polybutadiene.

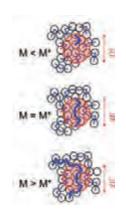


Figure 3 Schematic illustration of cooperative length ξ and molecular size. The circles indicate the monomers and the connected solid lines show the molecular backbones.

セグメントの協同運動ドメインの大きさ ξ 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、 $\Delta \varepsilon$ 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 $\xi < r$ となり、 $\tau_s^{[\epsilon]}/\tau_s^{[G]}$ 比 と $\Delta \varepsilon$ が一定となる。これらの挙動の境界となる $M^* = 1000$ は、高分子量の PB 鎖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。このとき、相関長は $\xi \cong 3 \text{nm}$ となり、ポリスチレン (PS) について同様の検討を行って得られた結果 ($M^* = 2000$ 、 $\xi = 3 \text{nm}$)²⁾ と同程度であることが明らかとなった。

Ref: 1) O. Urakawa, *J. Soc. Rheol. Japan*, 32, 265 (2004). 2) Y. Matsumiya et al., *Macromolecules*, 44, 4355 (2011) 3) Inoue and Osaki, Macromolecules, 29, 1595(1996).

せん断流動印加「中」の構造形成プロセスと緩和過程の相関の解明

松葉 豪・山形大学大学院理工学研究科

目的

高分子の成形加工時において、様々な流動やせん断などの力学的な変化や温度変化などを伴いながら固体となる。特に、結晶性高分子材料に対して、せん断などの外場中で結晶化させた場合、核成長速度の増加やモルホロジーの変化など多くの変化が観測される。しかし、実験結果の多くが、せん断流動を印加した後での構造を観測するものであることが多く、せん断流動中の構造形成プロセスを観察した例は少ない。「せん断流動中での構造変化」そのものを捉えることは、成形加工や構造制御に欠かすことができない知見である。そこで、本研究では、「せん断印加中の結晶化プロセス」および延伸中の構造形成プロセスをX線散乱・中性子散乱および顕微鏡観察、光散乱測定・粘弾性測定を用いてその場観察で追跡することを目的とする。特に、成形加工時にどのような構造形成がなされているかを明らかにする。

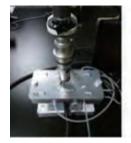
実験

試料としてプライムポリマー社製アイソタクチックポリプロピレン ($M_{\rm w}$ = 270,000) を利用した。融点(165 °C) 以上の 200 °C にて 5 分間溶融後、せん断印加温度 $T_{\rm shear}$ まで冷却し、せん断印加中の構造形成プロセスを評価した。せん断条件の制御には Linkam 社製 CSS-450 を用いた。せん断セルにキーエンス製マイクロスコープ VW-5000 を改良し、

高速度カメラを備えた新規顕微鏡を用いた。 実際の写真を Figure 1 に示す。また、放射光 X 線散乱測定は、茨城県つくば市にある高エネ ルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所 の放射光研究実験施設の BL6A に上記のせん 断セルを取り付けて行った。当該装置の設置 には京都大学金谷研究室の協力を得た。

結果 · 考察

Figure 2 に $T_{\text{shear}} = 148$ °C, せん断速度 80 s^{-1} の場合のミクロンスケールの構造の時間変化を示す。せん断印加後約 9 秒後からせん断方向 (縦) に並んだような配向構造が出現し始めた。これらの構造はせん断セル内の試料の回転に伴って、消えたり現れたりすることがわかる。この



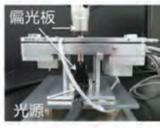


Figure 1. The photos of new type optical microscopy with shear cell.

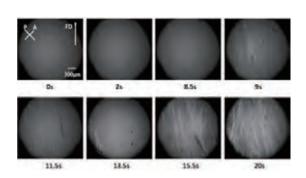


Figure 2. Time evolution of fibril structure during shear flow.

構造は幅が 20 um 程度、長さが数ミリにも及ぶいわゆる Fibril 状の構造である。このような前駆体的構造は他にアイソタクチックポリスチレンなどで観測されている。また、せん断温度を高くする、もしくはせん断速度を大きくするに従ってフィブリル状構造が徐々に長くなるが、幅については大きな変化は見られなかった。

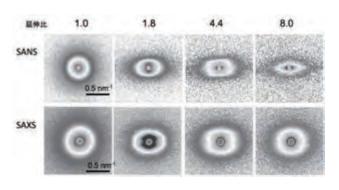


Figure 3. 2D SANS and SAXS profiles during drawing process of polyethylene.

特に金谷教授との共同研究として、延伸中のポリエチレン試料の小角 X 線散乱、および中性子散乱の解析を行った。Figure 3 に延伸プロセス中の中性子散乱像、X 線散乱像をそれぞれ示す。延伸前は等方的な散乱であったのが、延伸するに従い配向したラメラ構造が形成する。更なる延伸によって、ラメラ構造が崩壊して、強い延伸構造(シシ構造)になることが判明した。金谷教授との実験、議論により延伸中の構造形成プロセスを示すことが出来た。

成果報告(論文、学会発表等)

- G. Matsuba, C. Ito, Y. Zhao, R. Inoue, K. Nishida, and T. Kanaya, In Situ Small-angle X-ray and Neutron Scattering Measurements on a Blend of Deuterated and Hydrogenated Polyethylenes during Uniaxial Drawing, *Polymer J.*, in-press (2013).
- Y. Zhao, G. Matsuba, H. Ito, and W. Hu, "Flow-induced crystallization probed by experiments and simulations", PP2012 (Chengdu, China) 2012.6.6-8.
- Y. Zhao, G. Matsuba, H. Ito, W. Hu., and Y. Nie, "In-situ Obervation and Simulations for Flow-induced Precursors", Asian Workshop on Polymer Processing 2012 (KIT, Kyoto) 2012.8.29-31.
- 松葉豪、趙雲峰、伊藤浩志、"結晶性高分子のせん断流動中の構造形成過程"、第61回高分子討論会(名古屋工業大学)2012.9.19-21.
- Y. Zhao, K. Hayasaka, G. Matsuba, H. Ito, Y. Nie, and W. Hu, "In-Situ Observation of Flow-Induced Precursors during Shear Flow", 第60回レオロジー学会討論会(名古屋大学) 2012.9.26-28.
- Y. Zhao, Y. Nie, W. Hu, G. Matsuba, and H. Ito, "In-Situ Observations of Flow-Induced Precursors." ISPMS2012 and OUMS2012 (Osaka University) 2012.11.10-11.
- G. Matsuba, Y. Zhao, and H. Ito, "Structural Formation in Crystalline Polymers during Shear Flow", IPC2012 (Kobe Convention Center), 2012.12.11-14

立体制御したアクリルアミド系高分子薄膜の水分子およびタンパク質収 着の解析

勝本之晶・広島大学大学院理学研究科

【はじめに】

合成高分子を用いた生体適合性材料の開発において、合成高分子とタンパク質の相互作用を調べることは重要な課題である。これまで、様々な合成高分子に対するタンパク質の吸着量の研究が行われ、タンパク質吸着量と合成高分子の親水性には一定の相関があることがわかっている[1]. 本研究では、合成高分子の一次構造と水の吸着量および吸着様式との関係を、赤外分光法と水晶振動子マイクロバランス(QCM)法を用いて調べた.

【方法】使用した試料のサンプル名と立体規則性を Table 1 に示す. 気相中における薄膜への水分子収着の測定は以下のように行った. 立体規則性の異なる PNiPAm,

Polyacrylamide (PAm)をそれぞれアセトン,

水に溶かした. サンプル溶液を CaF_2 基板 および水晶振動子 $(9 \, \text{MHz})$ に滴下し,乾燥させることで薄膜を成形した. 真空チャンバー内に CaF_2 基板と振動子を設置し,溶媒の蒸気圧を徐々に上げながら,溶媒分子が薄膜に収着する様子を赤外分光法および OCM 測定を用いて観察した.

水溶液中における薄膜へのタンパク質収着の測定は、気相中の実験と同様の方法で水晶振動子(5 MHz)上に PNiPAm 薄膜を成形し、37 °C のリン酸緩衝溶液中に振動子を浸して測定を行った. 収着させるタンパク質にはウシ血清アルブミン(BSA)を使用した.

【結果と考察】Fig. 1 に、PNiPAm i-m46, i-m82 薄膜の真空状態 (Dry) および各蒸気 圧 (5, 10, 15, 20 hPa) 下における C=O 伸縮バンドを示す. Dry の C=O 伸縮バンドは複数の成分で構成されており、これは 水素結合状態の異なる C=O 基が複数種存 在していることを示している. Dry における i-m46 と i-m82 のスペクトルには大きな

Table 1. Diad tacticity of samples

Sample		m : r
PNiPAm	i-m46	46 : 54
	i-m82	82:18
	i-m84	84 : 16
PAm	a-m45	45 : 55
	a-m68	68:32

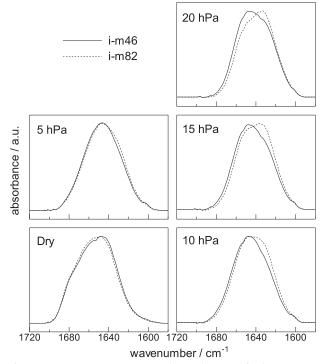


Figure 1. Vapor pressure dependence of the C=O stretching band for PNiPAms.

違いがないが、蒸気圧の上昇とともに i-m82 の方が i-m46 よりも低波数側のバンドの相対 強度が大きくなった.このことから、立体規則性がアミド基と水分子の水素結合様式に影響を及ぼすことが示唆された.

Fig. 2 は、PNiPAm の薄膜に対する D_2O 収着量の蒸気圧依存性を示している。どの蒸気圧においても、収着量は i-m82 の方が i-m46 よりも多かった。これは、立体規則性が薄膜の水分子の収着量にも影響を及ぼしていることを示している。また、ガラス転移点以上でアニー

リングを行った後に D₂O 収着量を測定 すると、アニーリング前に比べて i-m 82 と i-m46 のどちらも D₂O 収着量が減 少し、さらに立体規則性による差が見 られなくなった. これは、アニーリン グによって側鎖間の水素結合がより促 進されたためだと考えられる.特に meso 配置では、分子内水素結合が強い ことが過去の研究からわかっているた め, i-m82 の方がアニーリングの効果が 大きかったと推測される. 赤外スペク トル測定の結果や、アニーリングによ る収着量の減少から、PNiPAm 薄膜の 水分子収着サイトは, 分子内水素結合 をしていないアミド基であると考えら れる.

Fig. 3 は、水溶液中の PNiPAm i-m84 薄膜に対する BSA 収着量の時間変化を示している. BSA が徐々に薄膜に収着していく様子が観測された. また、ガラス転移温度以上で薄膜のアニーリングを行うと、タンパク質収着量は約半分に減少した. このことから、アニーリングによる薄膜の状態変化が、水中で

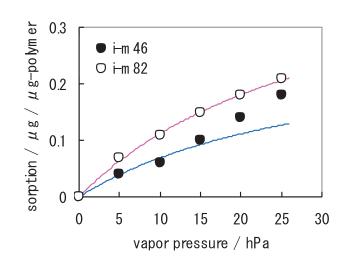


Figure 2. Vapor pressure dependence of the sorption of water to PNiPAm films.

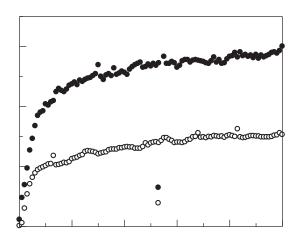


Figure 3. Sorption behavior of BSA on polymer surface.

の薄膜のタンパク質収着量に影響を与えることがわかった.

【参考文献】

[1] J. Kim, W. Qian, Z. Y. Al-Saigh, Surface Science 605, 419 (2011).

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

本研究では、金属イオンの液液抽出における新規多座配位子として、4,5-ビス(ジフェニルフォスフィノイル)・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)に着目し、これらの配位子を用いて2価金属イオンの液液抽出挙動を調べた。BDPPTAは金属イオンと五員環キレートを生成する一塩基酸で、熱・酸化・加水分解に対する高い耐性を特徴として有し、種々の金属イオンに対する高い抽出性能が認められた。一方、 β ・ジケトンに属するPhAAとPhBAは、金属イオンと六員環キレートを生成する一塩基酸で、フェニル基の立体効果により配位原子間距離が制御された特徴を有し、金属イオンに対する高い分離性能が認められた。

本年度は、これらの配位子の金属イオンに対する分離性能に着目し、分離性能とその要因を定量的に調べた。AA、PhAA、及び、ベンゾイルアセトン(BA)の AA 誘導体を対象に、金属イオン間の分離係数と、分子軌道法計算で推定した配位原子間距離とを相互に比較し、配位原子間距離が分離に及ぼす影響について考察した。

実験方法

<u>液液抽出</u> 金属イオン(M^{2+}) 2.0×10^{-5} M、pH 緩衝剤(CH_3COONa , MES, MOPS, TAPS, CAPS) 0.01 M、 $NaClO_4$ 0.1 M となるように調製した水溶液を、AA 誘導体(AA、PhAA、または、BA) を 1.0×10^{-1} 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、 M^{2+} を正抽出した。振とう後の有機相 6 mL を、等体積の 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それぞれ求め、その比から分配比 D を算出した。

分子軌道法計算 Gaussian 社製量子化学計算ソフトウェア Gaussian 09W で、密度 汎関数法 B3LYP/6-31G (d, p) により配位子の電子構造を求めた。配位原子間距離は、 酸解離したエノール形の β -ジケトン骨格を平面上に固定して求めた。

実験結果

PhAAを配位子として、0.10 M PhAAクロロホルム溶液への2価金属イオン (Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+})の抽出挙動を調べた。 Cu^{2+} は酸性領域で定量的に、 Zn^{2+} 、

 Mn^{2+} 、 Co^{2+} は弱塩基性領域で抽出された。一方、 Pb^{2+} は抽出されなかった。

AA、及び、AA の β 位にフェニル基を有する BA を配位子として、 Cu^{2+} と Co^{2+} の 抽出挙動を調べ、PhAA と比較した。その結果を Fig.1 に示す。一塩基酸型配位子 (HL) の AA 誘導体は抽出錯体 ML_2 を生成することから、 Cu^{2+} の抽出定数 $\log K_{ex}$ として、-2.96 (AA)、-3.41 (BA)、-4.79 (PhAA) を、 Co^{2+} の $\log K_{ex}$ として、-13.70 (BA)、-16.51 (PhAA) を得た。 Cu^{2+} と Co^{2+} の分離係数 $\log (K_{ex,Cu}/K_{ex,Co})$ は、BA で 10.29、PhAA

で 11.72 となった。錯体 ML_2 の錯生成定数 β_2 と分配定数 P_{ML2} の積である二相間安定度 定数 $\log (\beta_2 P_{ML2})$ として、 Cu^{2+} で、17.58 (AA)、 Ω 20.65 (BA)、 Ω 20.39 (PhAA) を、 Ω Ω Co²⁺ で、 Ω 10.36 (BA)、 Ω 8.67 (PhAA) を得た。

配位原子間距離 d(O-O-) は、AA が 310 pm で、AA を基準として、PhAA が 91.9%、BA が 98.1%、BDPPTA が 102%の比率となった。

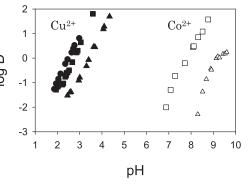


Fig. 1. The log D vs. pH plots for Cu²⁺ and Co²⁺ into chloroform; ●: Cu²⁺ with AA; ■: BA; ▲: PhAA; □: Co²⁺ with BA; △: PhAA.

考察

0.10~M~PhAA クロロホルム溶液への 2 価金属イオンの液液抽出では、 Cu^{2+} 以外にも Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} が抽出された。配位子濃度が 1/10 の 0.010~M では、 Cu^{2+} のみが抽出され、その他の金属イオンは抽出されなかった。水相中で配位子 L^- が十分に存在しなければ、 Mn^{2+} など錯生成定数が小さい金属イオンの抽出が難しいことを示唆する。逆に、 Cu^{2+} のみを選択的に抽出するためには、配位子濃度を抑えればよい。

AA 誘導体による Cu^{2+} と Co^{2+} の抽出挙動においては、 Cu^{2+} に対する抽出能は AA > BA > PhAA となり、 Co^{2+} に対しては BA > PhAA となった。AA は Co^{2+} を抽出しなかった。その理由として、配位子 AA の分配定数が小さいことから、AA の金属錯体の疎水性も小さく、AA 錯体が有機相へ分配されないためと考えられる。 β -ジケトンである AA の α 位にフェニル基を導入した PhAA と、 β 位に導入した BA とで抽出挙動を比較すると、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} いずれに対しても抽出能は BA の方が高かったが、分離能は PhAA の方が 27 倍高かった。配位子の酸解離定数、分配定数、共に大差ないことを考慮すると、PhAA での錯生成定数の減少が原因と考えられる。PhAA の配位原子間距離は他の配位子に比較して小さく、金属イオンにキレート配位する際に、小さな Cu^{2+} に対してより選択性が増すことが推察される。逆に、BDPPTA のように配位原子間距離が相対的に大きいと、分離に不利となることを示唆すると思われる。

成果報告

- 1. 向井浩他, 日本分析化学会第 61 年会講演要旨集, p.252, 2012.
- 2. 向井浩他, 第 31 回溶媒抽出討論会講演要旨集, p.37, 2012.

F1 モータータンパク質の機能発現における水の役割

池口 満徳・横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科

 F_1 モータータンパク質は、ATP(アデノシン 3 リン酸)の合成と加水分解を司る重 要な生体物質である。近年、その構造解析が精力的に行われているが、機能の理解と 制御のためには、タンパク質そのものだけではなく、周りにある水も含めた(自由) エネルギー解析が不可欠である。本研究の目的は、 F_1 タンパク質と溶媒水を、全原子 レベルで取り扱い、ATP 反応・タンパク質構造変化・水和効果の3者の協同性を、自 由エネルギー値に基づいて明らかにすることである。 F_1 モータータンパク質は、その 最小単位である*β*サブユニットでさえ数百残基からなる巨大系である。これまでに、大 規模高並列分子動力学シミュレーションによって、構造ゆらぎの相関解析などが行わ れてきたが、水をも含めた自由エネルギー論の定量的展開は困難な状況にある。本研 究では、水和効果の定量的解析を行うために、分子動力学シミュレーションを独自に 開発した溶液理論(エネルギー表示の理論)と組み合わせ、F₁タンパク質における ATP 加水分解反応と構造変化のカップリングに及ぼす水和の効果を、自由エネルギーのレ ベルで解析する。様々なエネルギー因子の補償関係を調べ、単独では起こり得ない各 因子の変化が、協同的な変化によって可能になることを示す。解析のポイントは、自 由エネルギー計算値の要素分割である。ATP 反応・タンパク質構造変化・水和効果の 3つの寄与の要素分解を行い、どの寄与が駆動因子/阻害因子になっているかを明らか にする。

 F_1 モータータンパク質は、いくつかのサブユニットから形成される。まず、ATP(アデノシン3リン酸)加水分解の触媒活性を担う β サブユニットのみの自由エネルギーの解析を行う。 β サブユニットは、ATP や ADP(アデノシン2リン酸)の結合していない構造、加水分解前のATP 結合構造、加水分解後のADP 結合構造の3種がある。分子動力学シミュレーションでは、3つの状態のそれぞれについて、水中での代表的ゆらぎ構造をサンプルし、構造ゆらぎの幅を確定する。その後、各構造に対する水和自由エネルギーの計算を、溶液理論を用いて行う。

水和自由エネルギーの計算は、一般に多大の計算資源が必要とされる。本研究の対象とする β サブユニットとなると、数百残基のタンパク質であり、通常の自由エネルギー計算手法では、水和自由エネルギーの計算は不可能である。そこで、本研究では、エネルギー表示溶液理論を用いて、水和自由エネルギーを求めた。エネルギー表示法では、水和自由エネルギー($\Delta\mu$)は溶質と溶媒のペア相互作用エネルギーの分布関数 ($\rho(\varepsilon)$) から、密度汎関数理論に基づいて計算される。アミノ酸残基アナログなどのテスト計算によると、力場導入による誤差を増幅しないことが明らかになっている。エネルギーが引数なので、タンパク質の複雑な構造や分子間相互作用を MD で採用する

レベルから粗視化せずに扱える。力場として charmm22、水のモデルとして TIP3P、MD は NAMD2 を用いて、周期境界下の MD から $\rho(\varepsilon)$ を求めた。 β サブユニットの単離構造を対象とし、アンサンブルは *NVT*、水の分子数は、密度が常温常圧での 1.0 g/cm³ となり、系のエネルギー論に artifact の入らないように、179820 分子とした。 $\Delta\mu$ は溶液系及び参照系の $\rho(\varepsilon)$ から計算される。参照系の $\rho(\varepsilon)$ はタンパク質をテスト粒子として純水中へ挿入して得た。溶液・参照系の $\rho(\varepsilon)$ の違いを考慮すると、 $\Delta\mu$ を引力・斥力・排除体積の寄与へと分割できる。

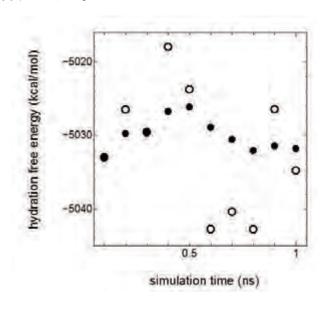


図 1. 水和自由エネルギー $(\Delta \mu)$ のシミュレーション時間依存性

平衡ゆらぎ中の MD で得られた F_1 構造から 30 ns の構造を用い、上に述べた 3 つの 単離状態で自由エネルギー(G)を求めた。G は構造エネルギー(分子内エネルギー、 E_{intra})と $\Delta\mu$ の和として求めた。構造エントロピーは、別途議論することとする。図 1 に ATP 結合構造における $\Delta\mu$ の収束性を示す。1 ns 程度の短時間の MD で、物理的議論が可能な精度が得られることが分る。数百残基からなる巨大分子の全原子計算であることに注意されたい。

3 つの単離構造の G を比較すると、主として引力相互作用の補償関係が成り立っていた。その結果、構造安定性の順序は、斥力相互作用の主要因子である排除体積効果の順序と一致した。マクロな物体については、排除体積効果が支配的になるが、この程度の大きさのタンパク質系でも同様の結果が得られたことになる。また、構造エネルギーと $\Delta\mu$ の相関関係を検討した。以前の研究から、タンパク質の平衡ゆらぎに沿って固定構造を取り、その構造の変化に伴う構造エネルギーと $\Delta\mu$ の相関プロットを取ると、反相関関係が成り立つことが示唆されている。ここで用いたタンパク質でも、同様に、反相関関係が見出された。水からの自由エネルギー供給によって、数百 kcal/molにおよぶタンパク質構造ゆらぎが誘起されることを示しており、そして、反相関は、引力的相互作用のゆらぎで決定される。

有機結晶中の分子間ハロゲン原子・カルコゲン原子接触の研究

都築誠二・産業技術総合研究所ナノシステム研究部門

[目的] カルコゲンの非結合相互作用は有機固体中の分子充填や諸物性、生体分子の分子認識に重要な影響を与える相互作用の一つであると言われている。しかし、カルコゲンの非結合相互作用の詳細(相互作用の強さ、引力の原因、方向性)は未だに明確でなく、混乱した状況も認められる。本研究では有機固体中の分子の配列制御におけるカルコゲンの役割を明らかにすることを目指し、化学研究所佐藤研究室との共同で1,2,5-カルコゲナジアゾール二量体におけるカルコゲンと窒素の非結合相互作用を解析した。Suzuki らは

HF/STO-3G レベルの電荷分布の計算から静 電力がカルコゲンと窒素の間の引力の原因 になっていることを指摘している [1]。一 方、Cozzolino らは DFT 計算に基づくエネ ルギー分割を行い、引力の大部分は軌道間の 相互作用が原因であると報告している [2]。 だが、STO-3G 基底関数系は電荷分布の正確 な評価には十分ではない。また、軌道に拘束 条件を付与するエネルギー分割法は軌道間 の相互作用による引力(電荷移動相互作用) を過大評価する [3]。 さらに、DFT 法では 分散力が正確に評価できない。本研究では高 精度の ab initio 分子軌道法計算を用い、分 散力や、静電力、誘起力の引力への寄与を解 析し、引力の原因について再検討した。また、 カルコゲンの非結合相互作用の方向性も解 析した。

[計算方法] 計算には Gaussian 03 プログラムを用い、MP2/cc-pVTZ レベルで二量体の相互作用エネルギーを計算した。 BSSE はcounterpoise 法で補正した。モノマーの電子状態から計算した distributed multipole の相互作用として静電エネルギーを計算した[4]。誘起エネルギーは distributed multipoleの作る電場と原子の分極率から計算した。

[結果と考察]計算した二量体の相互作用エ dispersion interactions

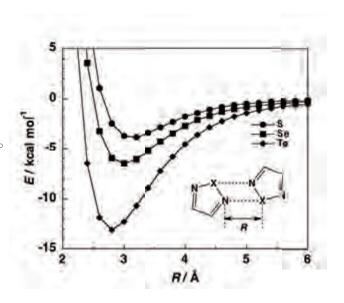


Fig. 1 Interaction energy potentials

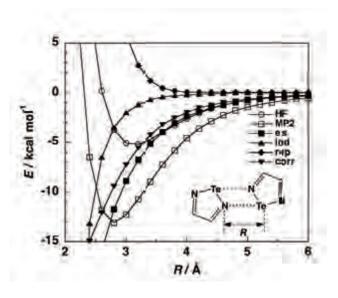


Fig. 2 Electrostatic, induction, repulsion and dispersion interactions

ネルギーポテンシャルを図1に示す。相互作用はS < Se < Teの順に強くなり、Te の場合には強い引力が働いている。図2にTe の場合の相互作用エネルギーの内訳を示す。静電力の引力への寄与 (E_{es}) は非常に大きい。電子相関の補正は相互作用の計算に大きな影響を与えMP2 法ではHF 法と比べてポテンシャルが深くなる。ほぼ分散力に相当する電子相関の寄与 (E_{corr}) はかなり大きい。また、誘起エネルギー (E_{ind}) も引力に若干寄与している。分子間力は、静電力、誘起力、分散力等の軌道の重なりがない遠距離でも

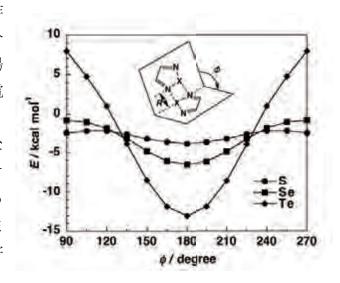


Fig. 3 Directionality of the interactions

働く長距離力と、交換反発力や電荷移動力等の軌道の重なり(軌道間の相互作用)により生じる短距離力に分けることができる。HF 法で計算される相互作用は大部分が短距離力と静電力、誘起力なので その全エネルギーから $E_{\rm es}$ と $E_{\rm ind}$ を差し引いた $E_{\rm rep}$ がほぼ短距離力の寄与となる。図2のように $E_{\rm rep}$ は斥力となっており、電荷移動力による引力が存在するとしても交換反発力より弱く、軌道間の相互作用が全体としては引力に寄与していないことを示す。さらに、図3のようにカルコゲナジアゾール環のなす角を変えて相互作用エネルギーを計算し、相互作用の方向性を検討した。いずれのカルコゲンの場合も窒素との非結合相互作用は方向性を持ち、Te の場合には特に強い方向性を持つことが分かった。また、非結合相互作用は遠距離でも方向性を持つことから方向性の主な原因は静電力と考えられる。

これまではカルコゲンと窒素の間の引力の原因は明確でなかったが、今回の研究により、引力の主な原因は静電力であり、軌道間の相互作用ではないことが明らかになった。また、分散力や誘起力も引力に寄与していることが分かった。さらに、静電力はカルコゲンと窒素の非結合相互作用の強い方向性の原因になっていることも明らかになった。これらの結果は、カルコゲンの非結合相互作用の理解を深めるとともに、カルコゲンの非結合相互作用を用いた有機機能材料や薬剤の設計にも寄与すると思われる。

[文献] [1] T. Suzuki, et al., J. Am. Chem. Soc., **1992**, 114, 3034. [2] A. F. Cozzolino, et al., J. Am. Chem. Soc., **2005**, 127, 3184. [3] Stone, A. J. Chem. Phys. Lett. **1993**, 211, 101. [4] A. J. Stone and M. Alderton, Mol. Phys., **1985**, 56, 1047.

[成果報告]「ab initio 分子軌道法によるカルコゲン…N 相互作用の解析:1,2,5-カルコゲナジアゾールの相互作用」、都築誠二、佐藤直樹、第21回有機結晶シンポジウム、2012,11,10、東京工業大学すずかけ台キャンパス。

"Origin of Attraction in Chalgogen-Nitrogen Interactions of 1,2,5-Chalcogenadiazole Dimers", Seiji Tsuzuki, Naoki Sato, in preparation.

チアジアゾール環をもつポルフィラジン誘導体の薄膜電子物性

阿波賀邦夫・名古屋大学物質科学国際研究センター

フタロシアニン類縁体は濃い青色を呈し、空気や熱に対して安定であることから、古くから顔料・染料として広く利用されてきた。現在では、色素としての利用にとどまらず、その優れた半導体物性に注目が集まり有機エレクトロニクス分野で盛んに研究されている。フタロシアニン類縁体は一般に高移動度のp型半導体として知られているが、我々は、1998年に Ercolani らによって合成が報告された tetrakis(1,2,5-thiadiazole)porphyrazine(TTDPz)が、電子吸引性のチアジアゾール環を有するため、n型半導体特性を示すことを見出している。さらに、TTDPzのオキソバナジウム錯体である VOTTDPz は、薄膜がアモルファス構造であるにも関わらず、 10^{-2} cm² V^{-1} s⁻¹ 台の高い移動度を示すこともこれまでの研究によって明らかになっている。

本研究では、類似の分子骨格を持ち、それぞれが n 型、p 型半導体として高い性能を示す VOTTDPz と VOPc を組み合わせて、二層膜と共蒸着膜を作製し、薄膜構造と、トランジスタ及び相補型インバータ特性の評価を行った。これらの薄膜はイオン液体に安定なため、絶縁層として通常の二酸化シリコンに加え、高濃度のキャリア注入が可能なイオン液体を用いた電気二重層トランジスタを作製し、性能の比較を行った。

二層膜は、 $VOPc \rightarrow VOTTDPz$ 及び $VOTTDPz \rightarrow VOPc$ の順で蒸着した 2 種類を作製し、 共蒸着膜は二つの物質の蒸着速度を一定に保ち、1:1 の比率で作製した。薄膜 XRD、紫外 可視吸収スペクトル及び原子間力顕微鏡(AFM)により、これらの薄膜の構造を調べた。 電気二重層トランジスタは、白金櫛形電極基板上に半導体層を 60 nm 蒸着した薄膜に、イ オン液体 N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (DEME-TFSI) を滴下し、ゲート電極として白金コイルを挿入して作製した。

薄膜 XRD の結果、二層膜では VOPc 由来のピークが確認されたが、共蒸着膜ではピークが確認されなかったため、配向性を有していないアモルファス構造を取ることが示唆された。また、二層膜、共蒸着膜のいずれも、紫外可視吸収スペクトルにおいて電荷移動と思

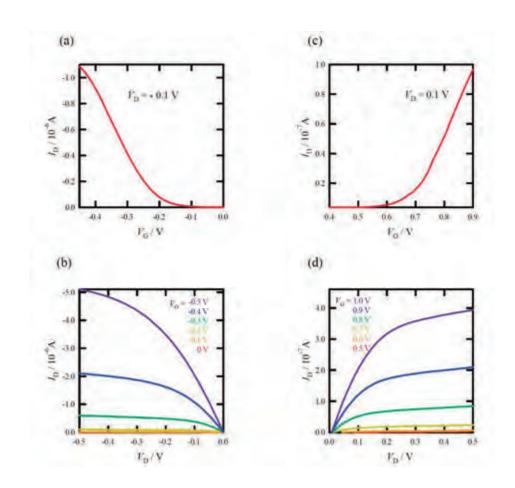


図1 VOPc と VOTTDPz 共蒸着膜からつくった電気二重層トランジスタの特性。

われる吸収は確認できず、共蒸着膜では幅の狭い Q 帯のピークが観測された。このことから、二層膜、共蒸着膜ともに VOPc 層と VOTTDPz 層の界面での電荷移動はなく、また共蒸着膜では分子間での強い相互作用はないと考えられる。AFM 像から、共蒸着膜は二層膜に比べてグレインが大きく、均一な薄膜であることが分かった。

二層膜、共蒸着膜は二酸化シリコン及び電気二重層トランジスタのいずれにおいても両極性特性を示した。共蒸着膜を用いた電気二重層トランジスタで最も良い特性が得られ、移動度はn型が 1.0×10^4 cm 2 V $^{-1}$ s $^{-1}$ 、p 型が 2.3×10^{-3} cm 2 V $^{-1}$ s $^{-1}$ であった(図 1)。n 型とp 型 半導体の混合物で両極性特性を示す報告は少なく、低分子量の化合物を用いた中では最大の移動度である。これは、VOPc と VOTTDPz それぞれの強い自己集積能によって、相分離構造をつくるためと考えられる。さらに、共蒸着膜の電気二重層トランジスタを用いて相補型インバータを作製したところ、両極性インバータの特徴である第一象限と第三象限の二つの領域での出力反転が確認され、インバータの性能を示す GAIN の値は 10 を超えた。

本研究は、佐藤直樹教授ならび MURDEY, Richard 博士との共同研究として実施した。上記の成果をさらに発展させるため、ポルフィラジン誘導体薄膜の超高真空中での蒸着による成膜と、電気的測定のその場観測を試みたが、試料調製に問題があり、この部分は今後の課題として残された。

アルギニンペプチドによる細胞膜への曲率誘導

坂本 一民・千葉科学大学・薬学部

生体膜は細胞の内外を分ける防御壁であり、細胞の形態や機能を保つのに重要な役割を果たしている。細胞膜が局所的にくびれたり、融合したりする場合、膜は大きく曲がった構造をとることになり、いつ、どのようなタイミングで、どのような曲率が細胞に誘起されるかは、細胞の恒常性の維持や増殖に非常に重要な役割を果たす。一方、近年、抗体をはじめとするタンパク質やsiRNAやアプタマーを含む核酸類が医薬品として注目を集めているが、これらの分子は親水性が高く、分子量も大きいために、細胞透過性は低く、細胞内の標的への適用の障壁となっている。

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む細胞膜透過性ペプチド(アルギニンペプチド)を細胞内導入ベクターとして用いて、膜不透過性の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。化学研究所の二木らは、アルギニンに富む塩基性ペプチド(アルギニンペプチド)を用いた効率的細胞膜透過系の開発に取り組んでいる。研究代表者は、これらのアルギニンペプチドも、曲率誘導能を有することを見いだしている。そこで、この機序を界面化学的に理解することにより、一層効率的な細胞膜透過系ならびにこれを用いた細胞内への薬物送達系の開発につなげることを目的として、共同研究を行った¹⁾。

アルギニンペプチドの膜透過を曲率の誘導という観点から捉えるとき、カチオン性のアルギニンペプチドがアニオン性脂質と相互作用すると正の曲率が膜に誘導され(図 1a)、

局所的、かつ一時的な膜の形態変化

(網目状構造)を誘起し(図 1b-c)、これにより生じる孔をペプチドが通過することにより細胞内に至る(図 1d)という作業仮説が成立する。この作業仮説が正しいならば、正曲率を有する膜に対して、アルギニンペプチドは曲率を有しない膜や負の曲率を有する膜に較べて容易に透過することが期待される。赤血球は中央部が凹んだ円盤形をしており、凹んだ部分は弱い負の曲率を有している。我々は、浸透圧を調節し、赤血球の曲率を変える

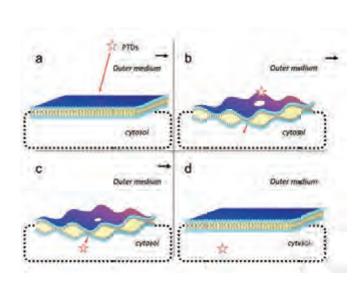


図1. 曲率誘導によるアルギニンペプチドの膜透過

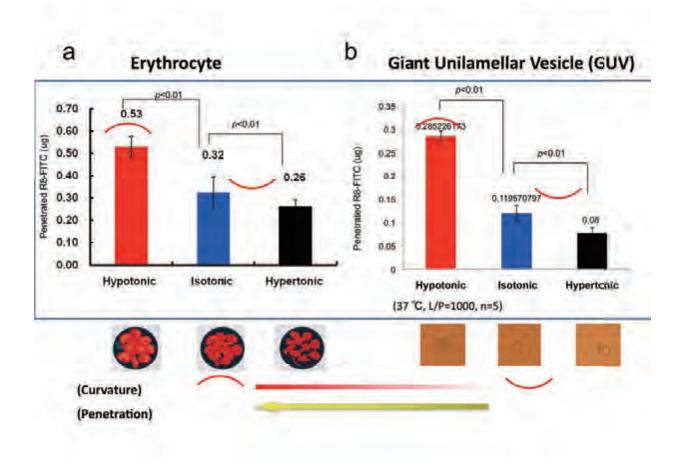


図2. アルギニンペプチドの赤血球膜(a)、巨大単層リポソーム膜(GUV)(b)の透過における曲率の影響(左から高張-正曲率、等張-負曲率、低張-より負の曲率)

ことにより、高張溶液中の負曲率を持つ赤血球に較べ低張溶液中の正曲率をもつ赤血球に、 典型的なアルギニンペプチドであるオクタアルギニン(R8)が移行しやすいことを見いだ した(図 2 a)。また、この内在化の際には、R8 による赤血球膜の顕著な損傷は見られなかっ た。また、同様の結果が巨大リポソーム(giant unilamellar vesicle, GUV)を用いても得られ た(図 2 b)。アルギニンペプチドの膜透過は様々な機序で起こりうるが、上記で示したよ うな、局所的かつ一時的な曲率誘導による小孔の誘導は、アルギニンペプチドが顕著な膜 損傷性を示さず効率的に細胞膜を透過することを説明する新しい説であると考えられ、こ れの可能性を更に追求することで、これまでにないユニークで効率的な細胞内送達系の開 発と薬物送達における新しい方法論の提供が期待できる。また、細胞膜の曲率誘導に関し ては未知の点が多く、本研究により得られる知見は、曲率の関与する細胞生物学の基礎的 局面にも資するところも大きいと期待される。

1) Sakamoto, K., Aburai, K., Morishita, T., Sakai, K., Sakai, H., Abe, M., Nakase, I., Futaki, S. Bioinspired mechanism for the translocation of peptide through the cell membrane. *Chem. Lett.*, **41**, 1078-1080 (2012)

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、近年、有機 EL 素子や有機薄膜太陽電池などの光電子デバイスへの応用が期待され、国内外で広範な研究が進められている。一般に、それらの多くはジハロゲン化芳香族化合物と有機金属芳香族化合物をモノマーとして用い、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。一方、近年、C-H結合を活性化して直接官能基とする反応が省資源・環境調和の観点から合成化学において大きな研究分野となっている。我々は、芳香族化合物の C-H 結合を直接官能基化してカップリング反応を進行させる直接的アリール化反応(Direct arylation)に注目して π 共役高分子を効率よく合成する手法の開発に取り組んでいる。この合成法では、モノマーとなる有機金属試薬の事前調製を必要としないことから、合成過程における原子効率の向上や環境負荷化学物質の削減、安全衛生面への配慮などの点で優位性を持ち、大きな可能性を秘めている。

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 トランスメタル化を経由するクロスカップリング反応

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: 昨年度までの研究では、テトラフルオロベンゼンやビチオフェンの C-H 結合が高い反応性を示すことに着目し、これらをモノマーとして用いて高分子量の π 共役高分子を収率良く得る合成条件を明らかにした(*Macromolecules* **2011**, *44*, 125; *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 67)。本年度は、この重合反応の適用性を拡張するために、ビチアゾール誘導体及びエチレンジオキシチオフェン(EDOT)を対象モノマーとする重縮合を検討した。Scheme 1 に示すように、これらのモノマーの C-H 官能基化は効率よく

進行し、フルオレン誘導体を カップリングパートナーとし て用いる重縮合反応によって 目的の構造の π 共役高分子が 高分子量で得られることを明 らかにした。

一方、高分子半導体を有機デバイスに実装する際、ポリマー末端に残存するハロゲン基や有機金属部位のデバイス特性への影響がしばしば懸念されている。そこで、直

接的アリール化反応を利用したポリマー末端の改質を試みた(図1)。重合終了時にさらに EDOT を添加することにより、末端の Br 基を効率よくエンドキャップできることを確認した。

次に、主鎖に機能性色素を導入した π 共役ポリマーの合成を行い、企業との共同研究により有機薄膜太陽電池に実装し、デバイス特性評価を行った(図 2)。その結果、これらのポリマーは太陽電池の活性層として機能することが確認された。現時点では、低い光電変換効率に留まったものの、本重合法により得られた高分子が有機デバイス材料として機能することを実証できたことから、今後さらに実用性に優れた π 共役高分子半導体の合成への展開が期待される。

研究成果:

W. Lu, J. Kuwabara, T. Iijima, H. Higashimura, H. Hayashi, T. Kanbara, "Synthesis of π -Conjugated Polymers Containing Fluorinated Arylene Units via Direct Arylation: Efficient Synthetic Method of Materials for OLEDs", *Macromolecules*, **45**, 4128-4133 (2012).

W. Lu, J. Kuwabara, T. Kanbara, "Synthesis of 4,4'-Dinonyl-2,2'-bithiazole-base Copolymers via Pd-Catalyzed Direct C-H Arylation", *Polym. Chem.*, **3**, 3217-3219 (2012).

K. Yamazaki, J. Kuwabara, T. Kanbara, "Detailed Optimization of Polycondensation Reaction via Direct C-H Arylation of Ethylenedioxythiophene", *Macromol. Rapid Commun.*, **34**, 69-73 (2013).

J. Kuwabara, Y. Nohara, S. J. Choi, Y. Fujinami, W. Lu, K. Yoshimura, J. Oguma, K. Suenobu, T. Kanbara, "Direct Arylation Polycondensation for Synthesis of Bithiophene-based Alternating Copolymers", *Polym. Chem.*, 4, 947-953 (2013).

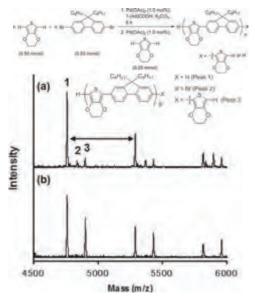
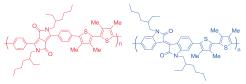
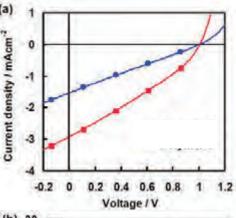


図 1 ポリマー末端処理前後の MALDI-TOF-MS スペクトル





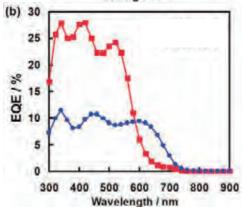


図 2 ポリマーを実装した有機太陽電池 特性: (a) J-V 及び(b) EQE 特性

神原貴樹, 第 61 回高分子学会年次大会, 1A19IL, 横浜 (2012).

T. Kanbara, International Symposium on Engineering Research & Education Collaboration (ISEREC), Philadelphia, USA (2012).

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

近年スピントロニクスデバイスの開発が盛んに行われており、MRAM など実際に生産されている製品も見られるようなった。これまでのスピントロニクス素子はFeCoB/Mg0/FeCoB の構造を代表とする強磁性金属電極を持ったトンネル磁気抵抗素子が主流である。一方で、酸化物などの材料を用いた素子に関する研究は金属系と比して必ずしも多くはない。酸化物磁性体は、大きなスピン分極率(完全スピン分極材料も含む)を持つ、強磁性絶縁体を作製できる、など金属系にはない有用な特性を持つ。しかし強磁性を示す酸化物は少なく、そのキュリー点が低いこと、保磁力などの磁気特性の制御法が確立されていないことや良質なエピタキシャル膜の作製が簡単ではないことから、これまでスピントロニクスデバイスに磁性酸化物が活用された例は少ない。最近、東北大の梶原らにより酸化物磁性絶縁体を介したスピン流伝搬の報告などもあるが、用いられたのはLiquid Phase Epitaxy 法により作製されたガーネット膜である。真空製膜が可能となれば、スピントロニクスデバイスへの大きな可能性が広がる。そこで、我々は典型的な磁性酸化物であるスピネルフェライトの高品質超薄膜の作製を行い、その磁気特性の制御を試みた。

実験方法

我々がスピネルフェライトを選択した理由は、磁性酸化物としては構造が比較的単純で、格子定数も 0.84nm $\ge Mg0$ 基板へのエピタキシャル成長に適していること、またキュリー点が 800K 程度と高く、室温でのデバイス動作が期待できることによる。成膜は反応性分子線エピタキシー法によって行った。基板温度は $300\sim600^{\circ}$ C、また必要に応じて熱処理を行った。基板は Mg0 (100) または(110) 基板、 $MgA1_2O_4$ 基板、 $A1_2O_3$ 基板などを用い、磁気特性等の結晶方位依存性について調べた。酸化物製膜中に酸素分子ガス、あるいは酸素ラジカルを 4×10^{-4} Pa 導入し、反応性蒸着とした。構造評価として、エピタキシャル成長の様子を高速反射電子線回折(RHEED)により確認し、表面形状を AFMにて観察した。また、磁気特性は振動試料型磁束計(VSM)および磁気光学カー効果にて評価した。

実験結果および考察

結晶方位の違いによって、エピタキシャル成長の様子に違いが現れた。図 1 に(110)方向と (111) 方向に成長した $CoFe_2O_4$ 薄膜の RHEED 像を示す。膜構造はそれぞれ、 $MgO(110)/Pt(20nm)/CoFe_2O_4(5nm)$ 、 $Al_2O_3(0001)/Pt(20nm)/CoFe_2O_4(4nm)$ である。両者ともエピタキシャル成長しているが、(110)方向のものはややスポッティなパターンな

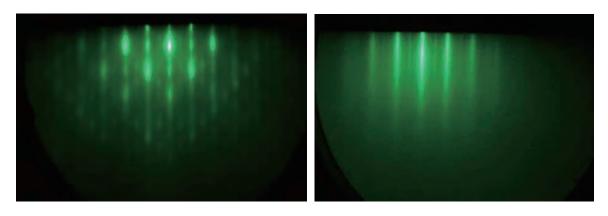


図 1 $CoFe_2O_4$ 薄 膜 \mathcal{O} RHEED 像 。 (a)MgO(110)/Pt(20nm)/CoFe₂O₄(5nm) (b)Al₂O₃(0001)/Pt(20nm)/CoFe₂O₄(4nm).

のに対して、(111) 方向のものは明瞭なストリークパターンを示した。格子歪みや表面エネルギーの面方位異存などが原因ではないかと思われる。また、AFMによる表面観察にでは、(111) では等方的な結晶粒構造が見られたが、(110)では明らかに細長い異方的な結晶粒の形状が観察された。これは(110) 基板の持つ結晶の異方性に起因するものであると考えられる。

また、図 2 に(110) (111) 方位の $CoFe_2O_4$ 膜の磁気ヒステリシス曲線を示す。曲線は磁気光学効果の測定によって室温で測定され

た。また、磁場を膜面に垂直に印加した。 (110)はヒステリシスが完全に閉じており面内磁化膜であることがわかった。一方 (111)膜は有限の保磁力と残留磁化を有しており、垂直磁化的な特性を持つことが示唆された。また、その磁化曲線は角型比が小さく飽和しづらいものとなっている。これはスピネル膜特有の逆位相界面 (APB) の形成に起因する可能性があり、磁気特性の改善には APB の抑制が重要であると考えられる。

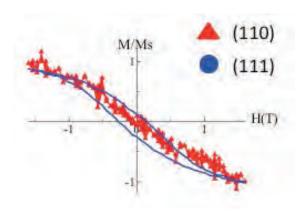


図 2 CoFe₂O₄(110) (111)膜の磁気ヒステリ シス曲線

成果報告

以上の成果は、国際会議 ICAUMS2012(奈良市)にて招待講演 3aE-5 "Fabrication of epitacial films of magnetic spinel materials by molecular beam epitaxy method"、ポスター講演 2pPS-72" Fbrication of $CoFe_2O_4$ epitaxial films by MBE method "として報告された。

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

<u>目的</u>

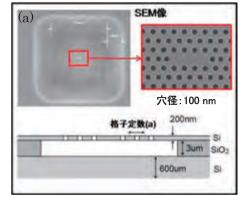
ナノ構造体を用いたシリコン光機能素子の開発は世界中で精力的に進められてきているが、近年、シリコンフォトニック結晶ナノ共振器において、発光強度増大が室温において報告された。しかし、低温における発光ダイナミクスは調べられておらず、発光強度増大の正確なメカニズムやフォトニック結晶において新奇光現象が発現するのかは不明なままである。研究者は、シリコンナノ共振器の世界最高 Q 値を達成しており、これらの光物性を調べるための最高品質試料を作製可能である。また、ナノ共振器を用いたシリコンラマンレーザーの開発を進めており、フォトニック結晶における高密度キャリアの時空間ダイナミクスを定量的に評価しておく必要がある。そこで、本研究では、フォトニック結晶における発光強度増強や非輻射再結合の制御、高密度励起キャリアの寿命制御などについて、金光教授、井原助教とともに低温顕微分光測定により調べた。

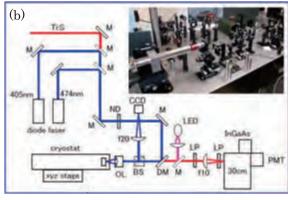
実験方法

図 1 (a)が本研究で用いたシリコンフォトニック結晶構造である. 厚み 200 nm のシリコン薄板に直径 200 nm の空気孔を 50 μ m 四方にわたり周期的に配列しており, 空気孔を 3 つ埋めた L3 型ナノ共振器が中央に作製してある. 空気孔の格子定数が 310nm から 350nm まで 1 nm 間隔で細かく変化した試料を作製して, 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ピーク付近で少しずつ変化するように考慮してある. 図 1 (b)が顕微発光分光測定系を示しており, 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. 測定を低温(10K)で行えるようにクライオスタットを使用し, さらに 100nm の精度を持つ電動ステージを組み合わせ, 大量の試料を自動測定できる顕微分光システムを開発した.

実験結果

図 2 が実験結果を示している. 図 2(b) の 5th 共振モードによる発光ピークを見ると明らかなように、一見すると発光起源となるピークが存在しない波長においても、ナノ共振器の共振モードによる強いピークが生じている. 特に電子正孔液滴 (EHD) の発光波長である $1145 \, \mathrm{nm}$ に近くなるあたりで、発光強度が強くなっている. これらの





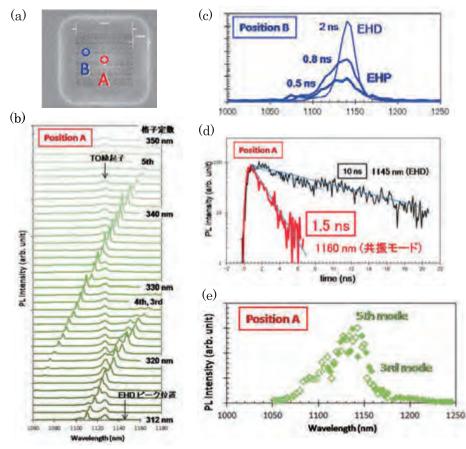


図 2. (a) 発光スペクトルを 測定した位置. ナノ共振器が ある A 点, フォトニック結 晶のみの B 点で測定を行っ た.(b) 格子定数を 1 nm 間 隔で 310 nm から 350 nm まで変えたナノ共振器の発 光スペクトル. 2 つの共振 モードピークが TO-exciton の発光ピークを横切ってい る. フォトニック結晶のない 位置で測定したスペクトル では、TA-exciton や電子正 孔液滴(EHD)のピークも現 れることを確認している. (c) B点で測定した時間分解 スペクトル. (d) A 点で測定 した発光寿命スペクトル. (e) 実験結果(b)における 3rdモードと5thモードの発 光ピーク強度を波長に対し てプロットした結果.

物理的原因を調べるために、図 2(c)、(d)の時間分解発光スペクトル測定を行った.図 2(c) より、パルス励起直後は高密度キャリアの温度が高いため、電子正孔プラズマ(EHP)が形成され、系が十分に冷えた 2 ナノ秒後には EHD からの発光が顕著になる様子が見てとれる。図 2(d)の寿命測定から、EHD の寿命は 10 ナノ秒であるが、共振モード発光の寿命は 1.5 ナノ秒と非常に速くなっていることが分かる。最後に図 2(e)より、共振モードピークの強度の波長依存性が、非常にブロードになっており、高密度励起状態が発光起源になっていることを示唆している。

考察

共振モードの発光起源としては、励起後の発光の立ち上がりを考慮すると、EHPではなく EHD であると考えられる。寿命が早くなった原因としてはパーセル効果が考えられるが、EHD の輻射再結合寿命が早くなることが直接的に観測されるとは考えにくい。今回用いた共振モードの Q 値は 1000 程度であるが、それでも顕著な寿命変化が起こっている。今後、より Q 値の高い共振モードによる測定 (100 万まで可能)、EHD 転移温度付近での温度依存性を調べることで、高強度の電界と高密度励起キャリアが結合した新しい多体状態からの発光が期待できる。そのような状態からの高効率発光が確認されれば、ラマンレーザの励起光源として利用することも可能と思われる。

成果

第 73 回応用物理学会学術講演会 14p-B1-5

「シリコンフォトニック結晶における高密度励起状態の発光ダイナミクス」 井原章之,高橋和,野田進,金光義彦

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. 空間的多様性を付加する不斉 4 置換炭素と含窒素複素環の天然物骨格との融合は、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発見した天然物の骨格を基盤とした、不斉 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創製を目的とする.

【方法・結果】TRAIL (Tumor necrosis factor-Related Apoptosis-Inducing Ligand) は、がん細胞選択的に細胞膜レセプターに結合しアポトーシス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注目されているが、がん細胞にはTRAIL 耐性のものが多く存在するためTRAIL への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. 当研究室にて変形菌 Fuligo candida より単離された新規天然物 Fuligocandin A (1), B (2)のうち 2 は、Fig. 1 に示すように、正常な末梢血単核球(PBMC)には毒性を示

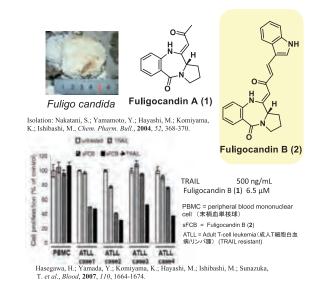
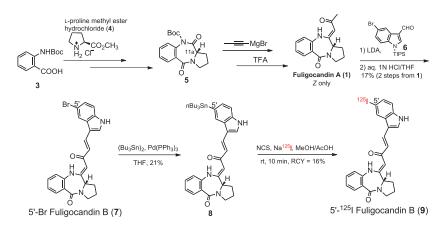


Fig. 1 Fuligocandin A (1), B (2)と TRAIL 耐性克服作用

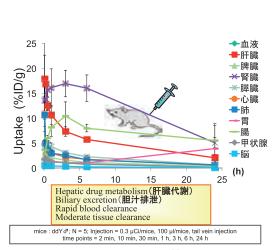
さず,患者由来の TRAIL 耐性成人 T 細胞白血病細胞/リンパ種細胞 (adult T cell leukemia・lymphoma; ATLL 細胞) に対して TRAIL 耐性克服作用を示すことを見いだし ている(Blood, 2007). また 2 やその誘導体は TRAIL 耐性ヒト胃がん細胞株 (AGS 細胞) にも活性を示す. 我々はさらに強い活性を有し, in vivo 実験に供与できる化合物創製 を目指し、天然物 2 を基盤とするライブラリー合成を目指している. 川端らの独自で 効率の良い方法により合成した不斉 4 置換炭素を持つ光学活性プロリン誘導体を多様 性導入のための building block として用いることが可能であり, TRAIL 耐性克服作用に 影響がないことを昨年までに報告している.本年度は、2の放射性ヨウ素 125I でラベル 化した誘導体を合成し in vivo 実験にてマウス体内動態の検討を行い、また固相合成で のライブラリー合成検討を行った. 近年我々が報告した2の合成法に従い, Scheme 1 に示すように N-Boc アントラニル酸(**3**)と L-プロリンメチルエステル(**4**)から 3 環 性構造を有する5を合成した.3級アミドに対しGrignard 試薬を反応させアルキニルア ルコール体を得,続いて Meyer-Schuster 転位を行い, Fuligocandin A (1)を高い光学純度 で合成した. 得られた $1 \ge 6$ をアルドール縮合させ 5'-Br-Fuligocandin B (7)を合成し, Pd 触媒によりスズ体 8 とした後, 放射性ヨウ素同位体を導入した 5'-125I-Fuligocandin B (9)の合成を達成した. HPLC にて精製した後,マウスでの体内動態を調べた. 化合物 9 を尾静脈注射により投与し、各タイムポイントにおいて各 5 匹のマウスを解剖し、各 臓器への化合物 9 の分布を放射活性として検出した(Fig. 2). 125I-Fuligocandin B (9)は肝 臓で代謝され胆汁排泄されることが明らかとなった.次に、TRAIL 耐性 AGS 細胞を腹 部に移植したヌードマウスを用い9の体内動態を調べたところ、多くの臓器において 3 時間後では 15-30%の化合物 9 の減少が見られたのに対し, がん組織での減少率は 6% であり、がん組織における滞留の可能性が見出された、現在がん組織への集積が報告 されているペプチドを有する誘導体を合成中である. TRAIL との併用により TRAIL 耐 性がん組織の縮小が期待される.

また、より TRAIL 耐性克服作用活性の強い誘導体を見いだすため、Fuligocandin B

誘導体の固相合成に よるライブラリー構 築を目標に検討を進 めており, 固相合成 において 7-OH Fuligocandin Aの合成 に成功している (Scheme 2). 今後, 光 学活性プロリン誘導 体を building blocks とした検討も行う.



Scheme 1 Synthesis of 5'-125 I Fuligocandin B (9)



(9) in mice

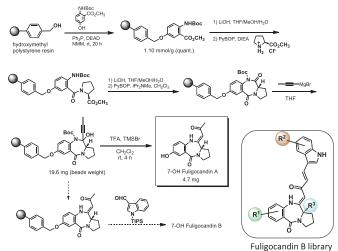


Fig. 2 Pharmacokinetics of ¹²⁵I-Fuligocandin B Scheme 2 Examination of solid phase synthesis of Fuligocandin B derivatives

【成果】

学会発表(1) 荒井緑,内山健人,瀬戸淳也,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) 札幌, (2) 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)札幌,(3)荒井緑,小松崎一裕,花岡宏史,荒野泰,石橋正己, "5'-I-Fuligocandin B の TRAIL 耐性克服作用および体内動態評価", 第 15 回ヨウ素学会シンポジウム講演 要旨集 106-107 (2012) 千葉, (4) 荒井緑,内山健人,皆川朋皓,石橋正己,"TRAIL によるがん選択的アポ トーシス増強を目指した天然物 Fuligocandin B の誘導体合成と活性評価", 第 31 回メディシナルケミスト リーシンポジウム要旨集 95 (2012) 東京.

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

必須微量元素セレンはセレノシステイン残基としてグルタチオンペルオキシダーゼなどのセレンタンパク質中に取り込まれ、細胞内で種々の酸化還元反応に関与する。 がんやエイズの発症を遅延させるほか、抗炎症作用をもつなど、多くの疾病との関わりが報告されており、セレンの体内での動態に関する詳細な理解が求められている。

セレンには -II、0、+II、+IV、+VI といった異なる酸化数が存在するが、とりわけ Se (-II) を含むセレノールやセレニドがセレンの生理機能の発現に重要である。セレンタンパク質中のセレノシステイン残基もセレノールである。近年、さまざまなタンパク質がシステイン残基のグルタチオン (GSH) 修飾によって機能制御を受けることが報告されており、強力な生体内還元剤であるセレノールやセレニドによるシステイン残基-GSH 間のジスルフィド結合の切断に注目が集まっている。例えば、亜セレン酸の形で投与されたセレンが特定のがんの発症を遅延させるほか、抗炎症作用や血管拡張作用をもつことなどが報告されてきたが、いずれも生体内でのセレノールやセレニドの形成が特定のタンパク質の GSH 修飾を阻害することに起因すると考えられている。また、セレニドはセレンタンパク質生合成経路に必須な化学形態である。そのため、生体内のセレノールおよびセレニドを検出・定量することはセレン化合物の機能や代謝、分布を理解するための重要な手がかりとなる。

しかし、これまでセレノールやセレニドを生体内で検出、定量するための有効な方法はなかった。セレンの化学的性質は同族元素の硫黄と類似しており、また、生体内の存在量は硫黄の $1/1000\sim1/10000$ 程度しかないため、両者を区別して検出することは難しい。セレンのトレーサー実験には一般的に放射性同位元素である 75 Se が用いられるが、この手法ではセレンの価数変化を捉えることができない。これまで、チオールとセレノールの pK_a の違いを利用して、酸性条件下でセレノールを優先的にアルキル化剤によって蛍光修飾する手法が報告されているが、生体内のように過剰なチオールが存在する条件下や中性条件下では用いることができず、生体内セレノールの検出には適用が困難であった。そのため、高感度で選択性の高いセレノールおよびセレニド検出法は現在も広く求められている。本研究では、生体内のセレノールおよびセレニドを定量する新たな手法の開発を行った。

本研究では、monochlorobimane (MCB) と呼ばれる化合物が、生体内セレノールおよびセレニドの検出・定量試薬として有用であることを見いだした。MCB は無色無蛍光の分子で、細胞へ添加すると大部分はチオールの一種である GSH によるアルキル化反応を受け、蛍光分子である bimane-GS 抱合体を細胞中で形成する。そのため、MCB は生細胞中の GSH 定量試薬として用いられてきた。チオールの bimane 誘導体化は、

生体内に存在するさまざまなチオールを対象とした HPLC 分析にも広く応用されてきた。MCB と代表的なセレノールであるセレノシステインおよびセレニドを反応させ、その生成物を分離、精製後 H-NMR や ESI-MS、HPLC 等で分析した結果、この場合の最終生成物はセレン含有 bimane 誘導体ではなく、*syn*-(methyl,methyl)bimane であることが明らかとなった (Fig. 1)。この蛍光分子は他の bimane 誘導体と比較して極性が低く、酢酸エチルを用いることで迅速かつ高い選択性をもって抽出が可能であることがわかった。また、セレノシステインを用いた実験により、本法の定量性と感度の高さ(検出限界:約 10 nM)が示された。

この方法を用いて前年度の研究で明らかになったグルタチオンレダクターゼ (GR) と亜セレン酸の反応において、セレニドが生成するか調べた。その結果、亜セレン酸 および GR 依存的に syn-(methyl,methyl)bimane の生成がみられ、GR の触媒反応によって亜セレン酸がセレニドに変換されることが実証された。また、マウス肝がん由来の Hepa1-6 培養細胞に亜セレン酸をあたえると、細胞内のセレノールあるいはセレニドの量が有意に上昇することを、本手法を用いることで初めて定量的に示すことができた。これらの結果は、MCB との反応産物を酢酸エチルで抽出する本手法がセレノールとセレニドの検出法として有用であることを示している。

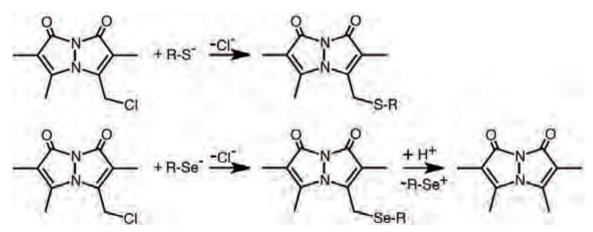


Fig. 1 MCB とチオールおよびセレノールの反応

植物ホルモン情報伝達系の高精度解析のためのケミカルバイオロジー

林 謙一郎·岡山理科大学理学部

目的: 植物ホルモン情報伝達系の研究は近年急速な発展を遂げた。その結果、それら情報伝達系の構成要素が同定され、植物細胞によるシグナル受容から応答反応へとつながる情報伝達経路が分子レベルで解明されている。その一方で、大本となるシグナルリガンドである植物ホルモンの動態については未だ不明な点が多い。これには、1)植物ホルモン産生の場が特定の組織や細胞に限定されていない、2)組織・細胞ごとに異なった様式で植物ホルモンの代謝が行なわれる、3)植物ホルモンによっては組織・細胞間を積極的に極性輸送される、4)植物ホルモンシグナルの間で相互の制御が行なわれているなど、他の生物のシグナル伝達物質では見られない植物ホルモン特有の複雑な現象が大きく関係している。

そこで本研究では、主要な植物ホルモンであるオーキシンとサイトカイニンのケージド化合物を合成し、植物体内でそれらホルモンの分布を時間的・空間的に改変できる系を構築する。また、蛍光オーキシンを合成し、植物組織・細胞内におけるオーキシンの動態を観察できる系を構築する。これらのケージド植物ホルモンや蛍光植物ホルモンを植物学基礎研究の実験で用いることにより、植物ホルモン情報伝達が関わる種々の現象を高精度で解析することを目指す。

実験方法: サイトカイニン受容体 AHK4 においては、これまでにリガンド結合ドメインのサイトカイニンリガンド結合状態での X 線結晶解析が行なわれており、サイトカイニンリガンド結合ポケットの立体構造が明らかになっている。この立体構造情報をもとに、複数のカーボネート-型ケージドサイトカイニンおよび N-ケージドサイトカイニンを合成した。そして、それらについて in vitro における紫外線照射によるアンケージング効率を調べるとともに、紫外線照射依存的なサイトカイニン活性をシロイヌナズナのサイトカイニンシグナルレポーター系などを用いて解析した。

これまでに、オーキシン受容体には認識されないが、オーキシン輸送担体には基質として認識および輸送される蛍光オーキシンアナログが開発されている。この蛍光オーキシンアナログを用いることにより、擬似的ではあるが、細胞内オーキシンの分布が可視化できると考えた。そこで、シロイヌナズナのオーキシン応答性レポーター系である DR5::nt-tdTomato と組み合わせることにより、細胞内オーキシン分布と細胞のオーキシン応答性を同時に可視化する系の構築を行なった。

実験結果と考察: カーボネート-型ケージドサイトカイニンについては、シロイヌナズナのサイトカイニンシグナルレポーターを用いた解析において、紫外線照射に依存

しないサイトカイニン活性が検出された。これはカーボネートリンカーが植物体内で加水分解され、活性型サイトカイニンが生じたためであると考えられた。一方が N-ケージドベンジルアデニンおよび N-ケージドジヒドロゼアチンに関しては、サイトカイニングナルレポーター解析において紫外線照射依存的なサイトカイニン活性が検出された。また、これらの N-ケージドサイトカイニンでは紫外線照射依存的に、サイトカイニンと同様の根に対する伸長阻害効果が見られた。これらの実験結果から、今回合成された N-ケージドサイトカイニンは植物体におけるサイトカイニンの組織および細胞特異的な生理活性を解析する上で強力な実験ツールとなると期待される。

蛍光オーキシンアナログに関しては、速やかに植物細胞内に取り込まれ、何らかの 局在性をもって存在することが示された。今後この局在性およびその動態と植物細胞 のオーキシン応答性との関係を解析する予定である。

成果報告:

Hayashi, K.; Kusaka, N.; Ando, K.; Mitsui, T.; Aoyama, T.; Nozaki, H.

Design and synthesis of photolabile caged cytokinin.

Bioorg Med Chem Lett. 2012, 22(17):5663-7.

蛍光オーキシンアナログを用いたオーキシン分布の可視化に関する研究 中村昌一、福永紫穂、青山卓史、古谷将彦、西村岳志、小柴共一、野崎 浩、 林 謙一郎

植物化学調節学会第 47 回年次大会 2012 年 10 月 27 日 鶴岡

有機金属錯体触媒を用いた構造の明確な ポリ(フェニレンエチレン)の合成とその性質

小西 玄一·東京工業大学大学院理工学研究科

パラキシレンの蒸着重合によって得られる不溶不融の固体であるパリレン (parylene) [ポリ (フェニレンエチレン) またはポリ (p-キシリレン)]は、高い耐水性、耐薬品性、ガス不透過性、電気絶縁性、耐熱性を有する工業材料である。しかしパリレンは有機溶媒に不溶なことや、実際の構造は明確ではなく、高分子の結晶構造が複雑なこともあるため、高分子の基礎物性については、未開拓であると言える。

<パリレンの一般的な合成法>

さてパリレンの性質を考察すると、その構造は非常に平面性の高い主鎖骨格を有しており分子間のパッキングが密であると予想できる。(その他の可能性として、熱硬化性樹脂のように緻密な三次元網目構造が考えられる。)そこで筆者らは、構造が明確で有機溶媒に可溶なパリレンを合成し、その溶液物性等を検討することにより、パリレンの構造を探求することにした。

まず、側鎖に長アルキル基(ここでは、2-エチルヘキシル基)を有する p-キシリレンジブロミドのウルツ型反応により溶解性ポリ(フェニレンエチレン)を合成したが、分子量が 1 万以下であり、高分子の物性研究には不十分であった。

<ウルツ型反応による溶解性ポリ (フェニレンエチレン) の合成>

そこで、ニッケル(0)を活性種とするキシリレンジブロミド誘導体の還元的カップリングによる合成法を検討した。まず、系中でニッケル(II)を還元する方法として $Ni(PPh_3)Br_2$ と金属亜鉛(Zn)を用いた反応を検討したところ、重量平均分子量 (M_w)

27000 の高分子量体が得られた。次に、最初から 0 価のニッケルを導入することで、反応効率を向上させるべく、Ni(0)COD 錯体を用いた方法を検討した。条件検討の結果、トリフェニルホスフィン(PPh₃)の添加が効果的であり、 $M_{\rm w}$ が 48000 の高分子が得られた。得られたポリマーは、クロロホルム、THF、トルエン等に可溶であり、フィルム形成能も有している。数平均分子量 $M_{\rm n}$ も 3 万を超えており、高分子の物性を検討するのに十分なサンプルが得られた。

$$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{OR} \\ \\ \text{Br} \quad \\ \\ \text{OR'} \quad \\ \text{R = Me, R = 2-ethylhexyl} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{OR'} \\ \\ \text{OR'} \end{array}$$

Cat.	$M_{\rm n}$	$M_{ m w}$	$M_{ m w}/M_{ m n}$	yield(%)
Ni(COD) ₂	33000	48000	1.44	77
Ni(PPh ₃)Br ₂	18000	27000	1.46	76

反応時間:24 h

<ニッケル錯体を利用する高分子量ポリ (フェニレンエチレンの合成) >

得られたポリマーの 5%分解温度は 377 $^{\circ}$ 、融点は 128 $^{\circ}$ であった。さらに、溶液物性を測定したところ、Mark-Houwink-Sakurada 式 $\eta = KM^{\alpha}$ の α 値は、THF 中で 1.17 であり、希薄溶液中で棒状に近い形態を示すことが示唆された。無秩序さ(disorder)を誘導する分岐状アルキル側鎖を導入しても剛直性を示すことは興味深い。

なお筆者らは、フェニレンエチレン骨格 (1,2-ジフェニルエタン) の特性を活かした 高分子として、下図のようなポリカーボネートの合成も行った。さらに本研究は、ベンゼン環の間に挟まれたメチレン基の数を系統的に変化させたポリ (フェニレンアルキレン) 類の構造と物性に関する研究に着手するきかっけとなった。

<フェニレンエチレン骨格を有するポリカーボネートの合成>

微小な固体素子におけるスピン依存伝導のダイナミクス

小林研介·大阪大学理学研究科

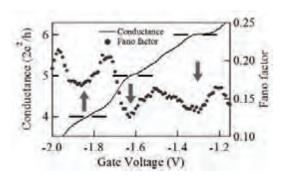
我々は、微少な固体素子における電流の「ゆらぎ」に注目した研究を行ってきた。 以下に、平成24年度における成果として「1.量子細線におけるコヒーレント伝導」 と「2.トンネル磁気抵抗素子におけるコヒーレント伝導」について報告する。

1. 量子細線におけるコヒーレント伝導 [1, 2]

近年、電子の持つ電荷の自由度に加え、スピンを積極的に利用するスピントロニクスが注目を集めている。スピンを(磁場ではなく)静電的に制御する手法の一つとして、ラシュバ効果が知られている。ラシュバ効果が強く働く系に InGaAs 二次元電子系があるが、これを母体材料とする固体素子の研究は、近年、始まったばかりである。

我々は、InGaAs 二次元電子系上に作製した量子細線において、伝導度の静電制御を行った。我々は、伝導度だけではなく非平衡電流ゆらぎ(雑音)にも着目して研究を行った。一般に、電流ゆらぎには通常の伝導度測定では得られない電子のダイナミクスに関する本質的な情報が内包される。

我々が測定した InGaAs 量子細線の伝導度の ゲート電圧依存性を右図に示す(実線)。データ点は規格化された雑音指数(ファノ因子)で ある。伝導度が 2e²/h の整数倍に一致するとこ ろで、量子化プラトーが生じること、および、 プラトーにおいてファノ因子が極小値をとる (矢印で示した)という結果が得られた。この



結果は、特定のゲート電圧において、量子細線内に量子化伝導チャネルが形成され、そのチャネルを電子がパウリの排他律に従って伝導していることの直接の帰結である。この結果は、InGaAs 量子細線における伝導がコヒーレントな伝導チャネルによることを初めて実証したものである[1]。またこの成果をベースとして、半導体素子におけるシュテルンーゲルラッハ実験を行った[2]。このような研究は、今後の InGaAs を用いた半導体スピントロニクス研究の出発点となる。

2. トンネル磁気抵抗素子におけるコヒーレント伝導の実証 [3]

トンネル磁気抵抗 (TMR) 素子も、スピントロニクス研究において注目を集める系である。TMR 素子とは、強磁性体/絶縁体/強磁性体接合からなる素子であり、素子の抵抗が強磁性体の相対的な磁化配向によって変化する(平行状態で低抵抗、反平行状態で高抵抗)。その原因はスピンに依存した電子散乱である。2004 年に Fe/Mg0/Fe 接合系に

おける巨大な TMR 効果が発見された。これらは電子の軌道の対称性とスピンの向きが保存するコヒーレントトンネルが起こるためとされている。また最近、Mg0 だけではなくスピネルをトンネル障壁として持つような $Fe/MgAl_2O_4/Fe$ 接合系においても巨大な TMR 効果が発見されている。これらの系は顕著なスピン依存伝導の舞台であり、その伝導メカニズムを知ることは応用面だけではなく基礎物理としても重要である。

我々は、理論的に予測されているコヒーレントンネルについて実験的に検証することを目的として研究を行った。試料は $Fe/MgAl_2O_4/Fe$ ベースの TMR 素子である。平行・反平行状態で電流ゆらぎ測定を行い、ファノ因子を高精度に見積もった。ファノ因子は平行で 0.979 ± 0.009 、反平行で 1.002 ± 0.010 であった。ここで与えたエラーバー (99.7%の信頼区間) は、データを統計学的に処理することによって得られたもので、電流ゆらぎ測定としては世界有数の高精度のものである。この実験から、平行配置でファノ因子は有意に 1 から減少していることが明らかとなった。

これまでに MgO 系 TMR 素子において、膜厚が小さくなったときに、平行状態におけるファノ因子が反平行のときの値に比べて小さくなることが実験・理論で知られている。これは平行において透過率の大きいコヒーレントなチャネルが存在するためである。我々の得た結果は MgO 系 TMR 素子の結果と一致しており、コヒーレントトンネルがスピネル系 TMR でも起きていることの直接的な証拠を与え、巨大な TMR 効果のメカニズム解明への重要な手掛かりを与える。

謝辞:本研究は、平成24年度化学研究所「課題提案型」共同利用・共同研究に採択された研究課題「微小な固体素子におけるスピン依存伝導のダイナミクス」(化学研究所内共同研究者:小野輝男教授)の助成を受けています。ここに感謝します。

成果報告

- [1] Y. Nishihara, S. Nakamura, K. Kobayashi, T. Ono, M. Kohda, and J. Nitta, "Shot noise suppression in InGaAs/InGaAsP quantum channels", *Appl. Phys. Lett.* **100**, 203111 (2012).
- [2] M. Kohda, S. Nakamura, Y. Nishihara, K. Kobayashi, T. Ono, J. Ohe, Y. Tokura, T. Mineno, and J. Nitta, "Spin-orbit induced electronic spin separation in semiconductor nanostructures", *Nature Communications* 3, 1082 (2012).
- [3] T. Tanaka, T. Arakawa, K. Chida, Y. Nishihara, D. Chiba, K. Kobayashi, T. Ono, H. Sukegawa, S. Kasai, and S. Mitani, "Signature of Coherent Transport in Epitaxial Spinel-Based Magnetic Tunnel Junctions Probed by Shot Noise Measurement", APEX 5, 053003 (2012).

イルメナイト型新規鉄酸化物の電気的・磁気的性質の解明

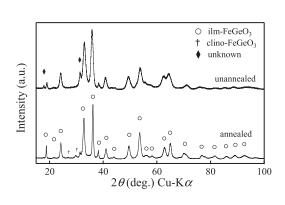
藤井 達生・岡山大学大学院自然科学研究科

【目的】 化学式 ABO_3 で表されるイルメナイト型酸化物には、強磁性や強誘電性、イオン伝導体などユニークな物性を示すものが多く存在する。なかでも地殻中で豊富に産出する $FeTiO_3$ は、 Fe_2O_3 とイルメナイト型固溶体を形成することで、高い磁性と伝導性を示すことから、鉱物学のみならず材料学的にも非常に興味が持たれている。ところで、 $FeTiO_3$ 固溶体の磁性や伝導性は、主として Fe サイトが担っているとされている。そこで本研究では、 $FeTiO_3$ の Ti サイトを他の元素で置換した新規なイルメナイト型鉄酸化物を合成することで、 $FeTiO_3$ の磁気構造や電子状態を変化させ、あらたな機能性材料を導き出すことを目指している。本年度は、Ti サイトを同じ第4周期に属し、かつ4 価のカチオン状態が安定な Ge で置換した $FeGeO_3$ の合成を試み、その結晶構造と磁性を評価した結果を報告する。

【実験方法】 $FeGeO_3$ の安定相は Ge イオンが 4 配位構造をとるクリノパイロキシン構造であり、すべてのカチオンが 6 配位構造となるイルメナイト構造は準安定相とされる。そのためイルメナイト型 $FeGeO_3$ の単相合成に成功した例は無い。そこで本研究では、まず、高圧合成と高圧合成後のアニール処理を組み合せることでイルメナイト型 $FeGeO_3$ の単相合成を試みた。具体的な合成手順は以下の通りである。出発物質として Fe、 Fe_2O_3 、 GeO_2 を混合・成型したものを石英管に真空封入し、 $1000^{\circ}C\cdot 96$ 時間の固相反応により常圧安定相のクリノパイロキシン型 $FeGeO_3$ の単相を得た。次に、得られたクリノパイロキシン型 $FeGeO_3$ を金カプセルに封入し、川合式マルチアンビルセルを用いて 23.5 GPa の高圧下、 $500^{\circ}C\cdot 96$ 時間のアニール処理を行ったものを分析した。

【実験結果】 図 1 にアニール処理前後における合成した試料の粉末 X 線回折(XRD) パターを示す。いずれの回折パターンも、ほぼイルメナイト型 $FeGeO_3$ として指数付することができる。しかし、高圧合成のみの場合は、回折線は非常にブロードであり、透過型電子顕微鏡(TEM)観察の結果、合成された試料は高密度に $\{001\}$ 双晶面の入った微結晶体であった。一方、アニール後の XRD パターンは非常に明瞭なものとなり、双晶密度が低下し、粒成長による結晶性の向上が達成できた。そこでアニール後の試料について、リードベルト解析により結晶構造最適化をはかったところ、イルメナイト型 $FeGeO_3$ の格子定数は、a=4.968 Å, c=14.134 Å であった。この値は、 $FeTiO_3$ と比較して、a 軸が 2.4%ほど減少しているのに対し、c 軸は逆に 0.3%ほど増加しており、C 下を CeO_3 は Ceta を Ceta

次に、SQUID を用いて測定した磁化率の温度依存性を図 2 に示す。 $FeGeO_3$ も $FeTiO_3$ と同様に低温では典型的な反強磁性体となることが判明したが、その磁気転移 温度(T_N)は 79 K であり、 $FeTiO_3$ の $T_N=55$ K と比較して高温側に大きくシフトしていることも明らかにした。この原因として、 $FeTiO_3$ 結晶中に働く磁気相互は、(001)面内の Fe-Fe 間で最も強く作用することが知られており、Ge 置換を行うことで(001)面内の Fe-Fe 結合距離が減少し、相互作用が強まったためと考えられる。また、(001)面内の Fe-Fe 相互作用は強磁性的であり、キュリー・ワイス則から求めた $FeGeO_3$ の漸近キュリー温度は、より正の方向へとシフトしたことからも確認できた。



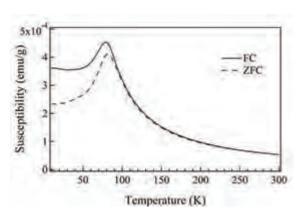


図 1 アニール処理前後における FeGeO₃ の XRD パターン

図 2 FeGeO3の磁化率の温度依存性

【結言】 自然界には存在しない新物質であるイルメナイト型 $FeGeO_3$ を、高圧合成とその後の真空アニールを組み合わせることで、ほぼ単相に近い状態で合成することに成功し、詳細な結晶構造パラメータを求めることに世界で初めて成功した。その結果、 $FeGeO_3$ では、 $FeTiO_3$ と比較してc面内の Fe-Fe結合距離が減少し、一方、c軸方向の結合距離は増加していることを明らかとした。イルメナイト型 $FeGeO_3$ の磁気転移温度 T_N は 79 K であり、 $FeTiO_3$ の 55 K と比較して非常に高い温度を示し、その理由としてイルメナイト型構造の磁気秩序は、c軸方向ではなく同じc面内の feイオン間の磁気相互作用に強く支配されていることを見出した。

【成果報告】学会発表

- 1. N. Suzuki, S. Kanamaru, H. Hashimoto, M. Nakanishi, T. Fujii, J. Takada, "Preparation and Electrical Conduction Properties of (110)-oriented Ordered Fe_{2-x}Ti_xO₃ Thin Films", IUMRS-ICEM 2012, Yokohama, B-5-P25-005_o
- 2. T. Fujii, T. Mino, S. Kanamaru, H. Hashimoto, M. Nakanishi, J. Takada, "High-Resolution TEM Observations on (110)-oriented Epitaxial Fe_{2-x}Ti_xO₃ Films", IUMRS-ICEM 2012, Yokohama, B-5-P25-006_°
- 3. D. Nakatsuka, H. Hashimoto, T. Yoshino, M. Nakanishi, J. Takada, T. Fujii, "Structural Properties of High-Pressure Synthesized Ilmenite-Type FeGeO₃", IUMRS-ICEM 2012, Yokohama, B-6-P24-005_°

カルパイン制御機構の解明を目指したバイオインフォマティクス

小野 弥子・公益財団法人東京都医学総合研究所・生体分子先端研究分野

本研究では、細胞内タンパク質分解酵素であるカルパインの制御機構という観点から、細胞間・細胞内における情報伝達ネットワークの動的解明を目指した。カルパイン研究においては、その基質特異性が多次元的であり、カルパインによる限定切断(プロテオリシス)を受けた基質タンパク質の変容様式も多彩である。そのため、活性化の生理的意義を一義的に推測することがほぼ不可能に近い状態である。申請者らは、各論的な実験結果を概観するだけでなく、機械学習のための情報として積極的に活用し、カルパインの基質特異性や制御機構に関わる知識を得る、というアプローチを目指しており、この点に本研究の新規性がある。そのため、申請者らがカルパインに関する生物学的知見、タンパク質化学的な知見を収集・整理し、化学研究所の馬見塚拓教授らがデータベース化した後、これらのデータを機械学習により活用して「人工」カルパインを構築した。そして、この結果の生物学的な意義について検討し、実験系の開発・改善と学習に関わるパラメータの調整によってフィードバックする、という研究体制を基本とした。本研究計画が扱う、この「人工」カルパインは、カルパインによるタンパク質分解様式の「予測機」でもある。

まず、カルパインによるプロテオリシスに関する様々な報告の内容(生化学的なものと遺伝学的なものとが混在している)を、研究目標に即した情報として整理する必要がある。これまでの取り組みの結果、独自に開発してきた情報処理技術により、作業効率は上昇してきている。これを受けて、より多量のカルパインによる基質分解現象を同定するため、以下の実験を行った。

- (1) ウェット・ドライ間でのフィードバック:予備的な実験により、カルパインの新規 基質であると示唆された様々なタンパク質について、予測機により提示される分解様 式と実際の実験が示すデータとの同一性・相違性を、どのようにフィードバックする かを検討した。これにより、従来、分解現象において情報として判断されていなかっ た(もしくは、過度に重みを加えられていた)タンパク質の性質などについて、今後 の取り扱いの改良を目指した。
- (2) 複雑なカルパインネットワークの評価基準:iTRAQTM と質量分析機の組み合わせは、現時点では、もっとも簡便かつ高感度で定量的にタンパク質の挙動を追跡できる手段である。これまでに、カルパインの基質分解動態の経時的測定などに活用してきたが、より複雑性を増す組織レベルでのカルパインと基質の挙動を追跡できるよう、操作法を再検討し、再現性を向上させた。これにより、以下に述べるように、組織普遍的なカルパイン分子種と組織特異的なカルパイン分子種が、観察している分解現象にそれぞれどの程度寄与しているのか、について情報化し、カルパインネットワーク

を評価する基準の一つを提案できたと考えている。

- (3) 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モデルの精緻化:これまでに構築したネットワークは、主に古典的カルパイン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構築されたものである。近年、カルパインはよく保存された分子的特徴を保持しながらも、分子種ごとに非常にユニークな活性化状態・酵素複合体を形成していることが明らかにされている。主に上述の(1)を考慮しながら、これまで文献がなかったカルパイン分子種による基質分解様式について、実験結果を情報として整備し、ネットワークモデルの精密化に寄与した。今回受けた補助により、共同研究を進めることができ、以下の論文・学会発表を行うことができた。
- 1. Sorimachi H, Mamitsuka H, Ono Y. (2012) Understanding the substrate specificity of conventional calpains. *Biol Chem* 393:853-871.
- 2. Sorimachi H, Ono Y. (2012) Regulation and physiological roles of the calpain system in muscular disorders. *Cardiovasc Res* 96:11-22.
- 3. Sorimachi H, duVerle D, Hata S, Tonami K, Ouchi F, Ojima K, Takigawa I, Mamitsuka H and Ono Y. Towards understanding the enigmatic substrate specificity of calpains. *XIIIth Symposium on Proteases, Inhibitors and Biological Control*, 2012.09.25, Portoroz, Slovenia.
- 4. Sorimachi H. Muscle-specific calpain modulates stress response in muscle cells. *The 3rd Japan-Korea Joint Symposium on Life Science*, 2012.2.16, Tokyo.
- 5. Sorimachi H. Calpain-3 and connectin/titin as physical stress sensor system for skeletal muscle. *4th Sensing Biology Symposium*, 2012.1.30, Tokyo.

本研究を行い、カルパインプロテオリシスの動作機構についてのモデルを構築する過程において、さまざまに応用可能な方法論を得ることができた。特に、生体分子の挙動について機械学習の技術を適用する、という視点は、データの豊富さが担保されればタンパク質分解に限らず全ての現象に応用可能である。現在、予測機を一般公開サーバーとして充実させるための作業を行っている。将来的には、使用されることが学習成果となり、予測精度の向上につながるような仕組みを付随させたい。現在、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)、新生血管炎症性硝子体網膜症の責任遺伝子(CAPN5)、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。本研究で目指しているカルパインネットワークの理解が、カルパインの機能不全が引き起こす疾病の発症メカニズムに光を当て、それに対する治療さらには診断・予防の基礎を支えられるべく今後の研究をすすめたい。

新規ドナーポリマーと新規フラーレン誘導体から構成される バルクヘテロ接合有機太陽電池

家 裕隆·大阪大学産業科学研究所

研究背景と目的:現在の太陽電池には、シリコンに代表される無機材料が用いられている。これに対して、次世代の太陽電池として、有機半導体材料を利用した有機薄膜型太陽電池が注目されている。有機化合物で素子を作製することができれば、フレキシブルな基板上に軽量かつ安価な材料で太陽電池を組むことができる。また、これまでの無機材料では困難な太陽電池の曲面設置や大面積での利用が可能となり、化石エネルギーの代替としての利用が広がることが期待されている。さらに、有機材料を用いた太陽電池は、有機物の多様性を反映して、分子の様々な構造制御が可能であることから、従来のシリコン系太陽電池の性能を凌駕する可能性をもっている。

有機薄膜型太陽電池の活性層には p 型半導体材料と n 型半導体材料の両方が不可欠であり、現状ではこれら 2 種類の材料を混合させて電荷分離層を薄膜内で形成させるバルクへテロ接合の利用が盛んに行われている。これまで有機薄膜型太陽電池の典型的な p 型半導体材料として、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)が用いられてきた。しかし、最近では P3HT に代わる新たな p 型半導体材料として、主鎖にアクセプターユニットを導入したドナーーアクセプター (D-A) 型ポリマーが注目されている。これは、アクセプターユニットの導入で HOMO-LUMO エネルギーギャップが狭くなるため、分子内の電荷移動吸収による長波長光吸収が可能となること、および、HOMOレベルの低下によって開放端電圧の向上が期待できること、等の効果で、光電変換効率の向上が期待できるためである。そこで本研究では、化学研究所の構造有機化学研究領域で開発した n 型半導体材料(フラーレン誘導体)との組合せにより、高効率な太陽電池作製を試みることを目的として、我々が見いだした新規 A 部位を含む D-A 型ポリマーを設計・開発し、基礎物性の評価を行った。さらにこのポリマーの有機太陽電池材料としての特性を明らかとするため、市販の n 型半導体材料と組みあわせた素子を作製し、その予備的な評価を行った。

実験方法: これまでに我々は電子受容能を増加させたアクセプター部位として、カルボニル基の縮環構造を含むチオフェン C を開発している。しかし、D-A 型ポリマーの A 部位として用いるためには、溶解度の付与が不可欠であった。そこで、本研究では新規なアクセプター部位 C1, C2 を設計し、ドナー部位としてジチエノシロールを組み合わせた共重合体 P1~P4 の開発を行った(図 1)。

図1 本研究で開発したポリマーの化学構造

実験結果と考察: ポリマーP1~P4 の合成は C1, C2 ユニットのジブロモ体とジチエノシロールのビススタニル体との Stille カップリング反応で行った。分析 GPC 測定から数平均分子量は P1: 12.6、P2: 14.2、P3: 21.2、P4: 22.4 kg/mol と見積もられた。これらポリマーの最高占有軌道(HOMO)エネルギーを明らかとするため、P1~P4 薄膜の X 線光電子分光(XPS)測定を行った。その結果、P1: 5.40、P2: 5.16、P3: 5.27、P4: 5.02 eVであり、いずれも P3HT の HOMO レベル(4.80 eV)より深い値であった(図 2)。P2、P4 の方が、P1、P3 より浅い HOMO エネルギーレベルとなっていることから、チオフェン環を導入することで D-A 性が減少していることが示唆された。また、P1 の方が P3 より深い HOMO レベルであったことから、C1 ユニットの方が C2 ユニットよりアクセプター性が高い事も示唆された。

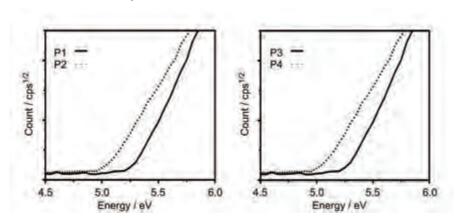


図 2 本研究で開発した D-A 型ポリマーの XPS スペクトル

これらの HOMO レベルと電子吸収スペクトルの吸収端から見積もった HOMO-LUMO ギャップはそれぞれ 1.63、1.69、1.56、1.58 eV であった。共重合体ポリマー $P1\sim P4$ と $PC_{61}BM$ を組み合わせた有機薄膜型太陽電池を作製し特性を評価したところ、いずれも 期待通り光電変換特性が発現し、なかでも P3 を用いた時に最も高い 2.7%の変換効率が 得られた。この結果を基に、今後、構造有機化学研究領域で開発した n 型半導体材料と組み合わせた素子作製へと展開を行っていく予定である。

ヒト皮膚細胞の抗酸化ストレス応答を引き起こす 化合物 GGsTop のケミカルバイオロジー

小島明子·大阪市立大学大学院生活科学研究科

皮膚の生物学的老化において、皮膚の真皮に存在するコラーゲンやエラスチンの変性や減少が最も関与しており、皮膚のたるみや皺の原因とされる。一方、皮膚の表皮を構成する角化細胞は表皮の基底層から角層へと移行し、約1ヶ月後に皮膚から脱落するが、この過程が遅延すると角質肥厚が起こり、しみやくすみなどの原因となることが知られている。

肝線維化および肝硬変は、肝臓にコラーゲンが過剰に産生されることによって発症する。 我々は、肝線維化および肝硬変発症の予防効果を有する成分とその作用メカニズムを解明 するために、疾患発症の直接的な原因となる肝星細胞を用いて研究をおこなってきた。そ の結果、肝星細胞のコラーゲン産生能亢進メカニズムには、酸化酵素である NADPH oxidase 活性の亢進による活性酸素種 (ROS) の急激な産生と、細胞内の酸化還元を調節するグルタ チオン (GSH) 量の一過性の減少が引き金となってコラーゲン産生能が亢進することを明 らかにした ^{1,2)}。

我々はすでに、 γ -グルタミルトランスペプチダーゼ (GGT) の特異的阻害剤 3 である 2-Amino-4-{[3-(carboxymethyl)phenyl](methyl)phosphono}butanoic Acid (GGsTop) を用いて、ヒト皮膚由来線維芽細胞におけるコラーゲンおよびエラスチン産生能の亢進効果、ヒト表皮角化細胞における遊走・増殖能の亢進効果を見出している 4 。

そこで本研究では、GGsTopの皮膚線由来維芽細胞および角化細胞におよぼす作用メカニズムについて検討した。

【方法】

ヒト正常皮膚由来線維芽細胞 (CCD-1059SK) およびヒト表皮角化細胞 (HaCaT 細胞) に GGsTop を添加して 0~24 時間培養した。細胞内 ROS 産生量は DCFH-DA 法を用いた。細胞内 GSH 量は HPLC を用いて測定した。TGF-β 産生量は ELISA 法を用いた。タンパク質 発現量は Western blotting 法を用いて測定した。また、HaCaT 細胞の遊走・増殖能は、Scratch 法によって検討した。

【結果】

GGsTop による皮膚由来線維芽細胞のコラーゲン産生能亢進のメカニズムとして、細胞内 ROS 産生量を測定したところ、コントロールに比べて顕著に増加した。そこで細胞内 GSH 量を測定したところ、細胞内 GSH 量は一過性に低下した。しかしながら、GSH の前駆体である N-acetyl cysteine (NAC)または glutathione ethyl ester を GGsTop と同時に添加すること

によって GSH を補給すると、線維芽細胞のコラーゲン産生能は低下した。また、コラーゲン合成に関与する転写因子である p-Smad3 量を測定したところ、GGsTop は p-Smad3 量を増加させた。

次に、HaCaT 細胞の遊走・増殖能を検討したところ、GGsTop による細胞遊走・増殖能はコントロールに比べて顕著に亢進した。このメカニズムを明らかにするために、細胞内ROS 産生量を測定したところ、Scratch 周辺部の細胞においてROS 産生が亢進していた。一方、NAC を添加すると、GGsTop によって亢進した細胞内ROS 産生量および遊走・増殖能はコントロールレベルにまで低下した。細胞の遊走に関与する細胞内 cofilin 量を測定したところ、GGsTop は cofilin 量を減少させたが、NAC を添加することによってコントロールレベルまで増加した。

【考察】

GGsTop による皮膚由来線維芽細胞のコラーゲン産生能亢進メカニズムとして、GGsTop は細胞内 ROS 産生量を増加させることによって、細胞内 GSH 量を一過性に減少させ、さらに TGF- β 産生を誘導し、TGF- β /Smad シグナル伝達経路を介することが示唆された。一方、GGsTop による HaCaT 細胞の遊走・増殖能の亢進には、細胞内 ROS 産生量の増加とそれに引き続く cofilin の脱リン酸化が関与することが示唆された。

これらのことから、GGsTop はプロオキシダント作用によって、細胞内の酸化還元電位を変化させることによって、皮膚由来線維芽細胞および角化細胞に影響をおよぼしていることが明らかとなった。

参考文献

- Kojima-Yuasa, A., Ohkita, T., Yukami, K., Ichikawa, H., Takami, N., Nakatani, T., Kennedy, D.
 O., Nishiguchi S., Matsui-Yuasa, I.: Involvement of intracellular glutathione in zinc deficiency-induced activation of hepatic stellate cells. *Chem. Biol. Interact.*, 146: 89-99, 2003.
- 2) Kojima-Yuasa, A., Umeda, K., Ohkita, T., Kennedy, D. O., Nishiguchi S., Matsui-Yuasa, I.: Role of reactive oxygen species in zinc deficiency-induced hepatic stellate cell activation. *Free Radic. Biol. Med.*, 39: 631-640, 2005.
- 3) Han, L., Hiratake, J., Kamiyama, A., Sakata, K.: Design, synthesis, and evaluation of gamma-phosphono diester analogues of glutamate as highly potent inhibitors and active site probes of gamma-glutamyl transpeptidase. *Biochemistry*, 46: 1432-1447, 2007.
- 4) 湯浅(小島) 明子、林 編子、平竹 潤、渡辺文太、韓 立友、湯浅 勲: γ-グルタミルトランスペプチダーゼ (GGT) 阻害剤によるコラーゲンおよびエラスチン産生能の亢進効果とそのメカニズム. 日本香粧品学会誌, 36: 93-100, 2012.

植物表皮細胞の分化における制御機構の研究

冨永 るみ・宮崎大学

[目的]

根毛やトライコームなどの植物の表皮細胞は、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与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やトライコーム形成に関わる R3 MYB 転写因子をコードする *CPC* 遺伝子ファミリー多重変異体を作出し、表現型を解析する。
- ・ シロイヌナズナの根毛やトライコーム形成に関わる R2R3 タイプの MYB 転写因子を コードする MYB23 遺伝子と WER 遺伝子の間でキメラ遺伝子を作り、どの領域が MYB23 特異的な機能を決めているか明らかにするために、融合遺伝子を導入した形 質転換体を作出する。
- ・ シロイヌナズナの表皮細胞分化制御遺伝子のホモログをトマトで探索し、機能を解析する。

[実験結果]

シロイヌナズナの CPCファミリー遺伝子多重変異体解析の結果、CPCファミリーは、トライコームの分化を制御するだけでなく、トライコームの分枝やクラスター形成にも関与していることを明らかにした(1)。MYB23遺伝子と WER 遺伝子のキメラ遺伝子形質転換体を解析した結果、MYB23 特異的なトライコーム形成促進機能には、この2つのホモログ遺伝子間で余り保存されていない中央付近の領域が重要であることがわかった(2)。シロイヌナズナの CPC および GL3 遺伝子(CPC と相互作用する bHLH 遺伝子)のオーソログがトマトに存在することを明らかにした。そこで、トマト(品種マイクロトム)の CPC および GL3 オーソログ遺伝子(それぞれ S1TRY と S1GL3 と名付ける)をクローニングし、表皮細胞特異的プロモーターの制御下でシロイヌナズナに形質転換した。形質転換体の表現型を解析した結果、シロイヌナズナの CPC とトマト

の SITRY は、根毛やトライコーム形成において、共通する機能を持つことが明らかになった(3)。

[考察]

CPC ファミリーは、トライコーム分化を制御するだけでなく、トライコームの分枝やクラスター形成も制御していることを明らかにした(1)。この成果を利用し、トライコームの数だけではなく分枝やクラスター形成といった形態も変化させ、環境や外的要因の変化に応じた植物の育種に役立てたい。

R2R3-MYB ホモログの WER 遺伝子と MYB23 遺伝子の研究(2)から、多様な機能を持つ MYB 遺伝子群は、共通の遺伝子から派生していることが示され、植物の進化の遺伝子機能 レベルでの理解に貢献することができた。

シロイヌナズナとトマトでは、根やトライコームの構造が大きく異なるにもかかわらず、 共通の転写制御遺伝子が存在することを明らかにできた(3)。今後、トマトにおけるこれ ら表皮細胞分化制御遺伝子の機能を更に詳細に解析し、モデル植物から育種への応用へ繋 げたい。

[成果報告]

1. Tominaga-Wada, R. and Nukumizu, Y.

The CAPRICE-LIKE MYB gene family cooperatively controls trichome branching and clustering in Arabidopsis. Plant Biotechnology 29 (2012) 407-410

2. Rumi Tominaga-Wada, Yuka Nukumizu, Shusei Sato, Tomohiko Kato, Satoshi Tabata, and Takuji Wada

Functional divergence of MYB-related genes, WEREWOLF and AtMYB23 in Arabidopsis Biosci. Biotechnol. Biochem. 76 (2012) 883-887

3. Tominaga-Wada, R., Nukumizu, Y., Sato, S. and Wada, T.

Control of plant trichome and root-hair development by a tomato (Solanum lycopericum) R3 MYB transcription factor. PLOS ONE (2013) 8(1) e54019

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、霊長類に対し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。ヒトの味覚修飾物質の中でも最も顕著な効果を示すものであり、味覚シグナル伝達系の解明のための手掛かりを与えるものとして非常に興味深い研究対象である。しかしながら、ミラクリンの立体構造や味覚受容体との相互作用などに関しては不明な点が多く、それらの解明のためには、正しい構造をもつ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。

そこで本申請研究では、モデル植物シロイヌナズナを用いてミラクリンの大量生産を行う。シロイヌナズナ系を用いることにより、植物特有の糖鎖が付加された正しい構造のミラクリンを得られるだけではなく、機能解析のために様々な変異を導入した多種のタンパク質を調製することも容易である。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での動態を明らかにしようとする。また、それらの知見を利用して、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・精製する方法を開発し、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]

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導入した遺伝子組換えシロイヌナズナを用いて、根やトライコームの共焦点レーザー顕微鏡観察を行った。また、水耕栽培した植物体の細胞壁を破壊した後、ウエスタンブロットにより組換えミラクリンの細胞内局在を検討した。さらに、ミラクリンのトリプシン阻害活性についても検討を行った。

「実験結果と考察〕

ミラクリンはシグナルペプチドの機能により、細胞外に分泌され、細胞間隙に局在することが明らかとなった。しかし、多くのトリプシンインヒビターファミリータンパク質とは異なり、トリプシン阻害活性を持たないトリプシン。以上の結果から、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する一方で、トリプシン阻害活性は喪失したと考えられた。

遺伝子組換えシロイヌナズナからのミラクリンの抽出実験において、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。このことから、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と考え、現在、効率的な抽出・精製方法を開発中である。

[成果報告]

ミラクリンの分子進化に関する考察:細胞内局在の視点から 高井綾子、佐藤麻紀、伊東茜、中田理恵子、青山卓史、井上裕康 2012年10月20日第51回日本栄養・食糧学会近畿支部大会 宝塚

膵β細胞への分化を促進する低分子化合物

粂 昭苑 熊本大学・発生医学研究所

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産生する膵 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、低分子化合物を利用して膵前駆細胞を膵 β 細胞に効率よく分化させる。完全な膵 β 細胞への分化には様々なステップが必要である。今年度は、完全な膵 β 細胞に至る様々なステップで化合物ライブラリーのスクリーニングも行った。

実験方法

これまでの研究において、化学研究所が所有する化合物ライブラリーを用いて膵前駆 細胞から β 細胞への分化を促進する化合物を化合物ライブラリーのスクリーニングから見つけ出した。今回はこの化合物の作用機序の解析を行い、さらに、膵 β 細胞への 分化に重要な別のステップを効率化する化合物をスクリーニングした。

その結果、膵前駆細胞から β 細胞への分化を促進する化合物をいくつか新たに見つけ出した。同様の研究を、完全な膵 β 細胞に至る様々なステップで行う。さらに、化合物によって分化促進した ES 細胞をマウスに移植し、その効果を検証した。

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。 Pdx1/GFPES 細胞以外にも、さらに Ngn3/GFP、あるいは、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。当初のスクリーニングの結果、化合物ライブラリーから、Pdx1/GFP 陽性細胞から Ngn3/GFP 陽性細胞への分化を促進する化合物を同定した。また、Ins/GFP 陽性細胞からさらに成熟した糖応答性インスリン分泌細胞への分化を促進する作用を示す化合物をも同定した。化合物の標的分子をノックダウンした ES 細胞株、あるいは、類似薬理作用を示す化合物の添加を行った。これらの両方とも予想の効果を得たことができた。この 2 つの化合物はインスリン転写物の発現に対する相乗作用を示した。さらに、糖尿病モデルマウスへの移植実験を行い、糖尿病に対する治療効果を調べた結果、治療効果が 6 週間程度続いたことが分かった。また、上記の化合物以外にも、Pdx1/GFP 陽性細胞への分化を促進する化合物を見出している。これらについては、Pdx1/GFP 陽性細胞への分化を促進する化合物を見出している。これらについては、

さらに作用機序を調べる必要がある。また、培養条件をヒト iPS 細胞に適応できる系を樹立した。今後このヒト iPS 細胞を用いた研究により、さらに有効性を調べていく予定である。

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。さらに動物への移植実験により、糖尿病モデルマウスに対する治療効果があることを明らかにした。今後はヒト ES や iPS 細胞を用いて、本研究で得られる β 細胞分化に関する知見を確認し、さらに新薬開発につながるように研究を進めていく予定である。

学会発表

- 条 昭苑 「膵β細胞の分化を制御するシグナル」日本薬理学会(平成25年3月21-23日)「幹細胞を制御する受容体と薬理学への応用」 シンポジウム 福岡
- 条 昭苑 「多能性幹細胞から膵β細胞への分化誘導」『臨床医にも分かる基礎研究』第7回糖尿病学 の進歩 (四日市市) 2013 年 2 月 15 日
- Sakano D, Nagura T., Choi S, Shiraki N, Kataoka M, Kikawa K, Endo F, M., Kume K, Uesugi, M. and <u>Kume S</u>. Small compounds promote differentiation from pancreatic progenitor to endocrine cells **MBSJ2012**, **Fukuoka**, Dec 2012 (oral)
- Sakano, D., Shiraki, N., Kataoka, Kikawa K., Endo F., M., Kume, K, Uesugi, M. and Kume, S. A high throughput screening for molecules promoting pancreatic β cell differentiation of ES cells. **2012 ISSCR**, Yokohama Jun 15, 2012.
- Sakano, D., Shiraki, N., Kataoka, Kikawa K., Endo F., M., Kume, K, Uesugi, M. and Kume, S. A high throughput screening for molecules promoting pancreatic β cell differentiation of ES cells. (Oral) **64**th **J S DB meeting**, May 31, 2012. (Kobe).
- 条 昭苑 「多能性幹細胞から膵β細胞への分化誘導研究」『ここまで来た iPS/ES 細胞研究 —実験動物からヒト臨床へ—』第59回日本実験動物学会(別府大会) 2012年5月25日
- Shoen Kume, "Signals guiding differentiation of pluripotent stem cells into pancreatic beta cells" 第 55 回日本糖尿病学会「再生医療による糖尿病治療の可能性」横浜パシフィコ 2012 年 5 月 17 日
- 粂 昭苑 「ES/iPS 細胞から β 細胞への分化誘導」『再生医療と内分泌疾患』日本内分泌学会総会(名 古屋) 2012 年 4 月 19-21 日
- 条 昭苑 「iPS 細胞を用いた糖尿病治療について」日本小児科学会 「iPS 細胞を利用した研究の展開」シンポジウム(福岡) 2012 年 4 月 20 日

原子層制御蒸着法で作製したホイスラー合金 Co₂MnSn 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、高いスピン分極率を有する 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)素子の界面磁性や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。本年度は理論的に Co_2MnSn よりもマイノリティースピンのバンドギャップが大きいホイスラー合金である Co_2FeGe 合金に注目し、その局所磁性と Co_2FeGe 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

MgO(001)基板上に基板温度 T_8 を 200℃から 500℃まで変えて Co を 1 原子層,Fe を 半原子層,Ge 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 Co_2 Fe Go 薄膜を 作製し,メスバウアー分光測定や Co_2 Fe Go 薄膜の成膜温度 Co と局所磁性や結晶構造との関係を調べた。 MgO(001)基板上に Co_2 Fe Co を基本 構造とする多層膜を作製し,京大化研・小野研究室のフォトリソグラフィー装置・アルゴンイオンミリング装置及びスパッタ装置などを用いて数マイクロメートル程度の 楕円形の Co MTJ 素子を作製し,PPMS を用いて Co 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

作製した Co_2FeGe 薄膜に対する X 線回折の結果, $T_8=200$ °C~500°Cにおいて[001]配向した Co_2FeGe がエピタキシャル成長しており,成膜温度が高くなると,結晶配向性が良くなることがわかった.また, $T_8=300$ °C以上では $L2_1$ 構造を有していることがわかった.図 1 に $T_8=400$ °C で作製した Co_2FeGe 薄膜の ^{57}Fe 原子核に対するメスバウアー分光測定の結果を示す.結果から,若干内部磁場の小さな成分があるものの,大きく一様な内部磁場を有することがわかる.この内部磁場の値はバルクの Co_2FeGe とほぼ同じである.また,メスバウアースペクトルで見られた内部磁場の小さな成分は,Fe と Co が置換したものであると考えられる.メスバウアースペクトルから, Co_2FeGe 薄膜の成膜温度が高くなると内部磁場が大きく一様になるが, $T_8=400$ °C以上になると Fe

と Co の置換が生じることがわかった. メスバウアー分光測定の結果から, 内部磁場の良い Co₂FeGe 薄膜の成膜温度は 300~400℃であることがわかった.

次に $Fe/MgO/Co_2FeGe$ 構造のMTJ素子に対する磁気抵抗測定の結果を示す. T_S =400 $^{\circ}$ で Co_2FeGe 層を作製した MTJ素子で 5 K で 180%程度の TMR 比が得られた. Fe のスピン分極率を 0.56 とすると, 単純計算して Co_2FeGe 層のスピン分極率は 0.85 程度となる.

以上のように本研究では原子層交互蒸着法を用いて比較的内部磁場が一様な Co_2FeGe 薄膜を作製することができた. また, ほぼ一様な内部磁場が得られる $T_S=400$ で Co_2FeGe 合金を用いた $Fe/MgO/Co_2FeGe$ 構造の MTJ素子において 5 K で 180%の TMR 効果の観測に成功した.

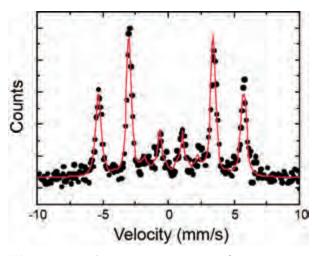


Fig. 1 Mossbauer spectrum of a Co_2FeGe Heusler alloy film prepared by atomically controlled alternate deposition at the substrate temperature of $400^{\circ}C$

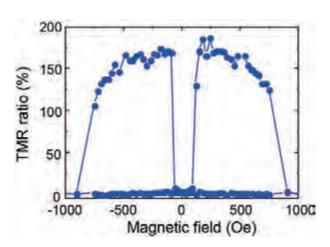


Fig. 2 Magnetoresistance curve at 5 K of the Fe/MgO/Co₂FeGe MTJ prepared by atomically controlled alternate deposition at the substrate temperature of 400°C.

成果報告

<学会発表>

- <u>M. A. Tanaka</u>, K. Mibu, K. Kondou, S. Kasai, T. Ono, J. Inoue, "Temperature-dependent sign-change of tunnel magnetoresistance in epitaxial Fe/MgO/Co₂MnSn magnetic tunnel junctions", IUMRS-International Conference on Electronic Materials, Yokohama, Japan, 2012 年 9 月 23 日
- ◆ 前﨑大輔,村田敦,石井友章,<u>田中雅章</u>,平松亮,小野輝男,壬生攻「原子層制御交 互蒸着法で作製した Co₂FeGe ホイスラー合金薄膜の局所磁性評価とトンネル磁気抵抗 効果の測定」日本物理学会第 68 回年次大会,広島大学 2013 年 3 月 26 日

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

【背景】 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み、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。ナフタレン連結軸をフラン環に組み込んだ扇状オリゴナフトフランについては、ナフトフラン 1 をビルディングブロックとしたボトムアップ法にて、これまでに最大で6 ユニットのナフタレン環が連結したオリゴナフトフラン類 2-5 の合成を達成している (Scheme 1)。しかしながら、ナフタレン環が8ユニットの化合物6 については、ナフトフラン4量体の二量化反応で化合物7 は得られるものの、続くフラン環構築が達成できずにいた。今回、化合物8 からの脱水縮環で所望の化合物6 の合成に成功した (Scheme 2)。

【結果と考察】化合物 4 から 5 への環化が進行するのに対し、化合物 7 から 6 への閉環が進行しないのは、4+4型の分子中央での環化の際には分子全体のひずみが一気に増大するためと考えた。量子化学計算を用いて4+4型の化合物と7+1型の化合物を比較すると4+4型が約 3.4 kcal/mol 安定と見積もられた。そこで6+2型の縮環であれば閉環段階でのひずみの増大が軽減され所望の化合物 6 が構築可能ではない

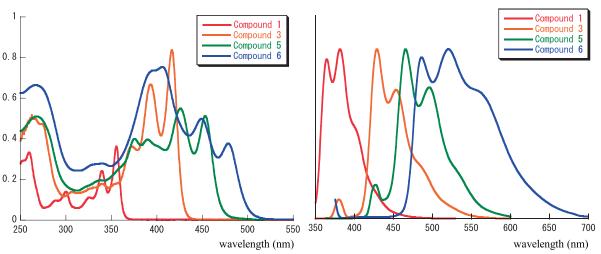
かと考えた。

実際の合成は中間体の合成の容易さから化合物 8 を選び検討した。また先行実験から反応条件下では環化に先立ち、側鎖のブチルエーテルの開裂が進行することを見出していた。キシレン還流下、トリフルオロメタンスルホン酸を酸触媒として反応を行った。側鎖のランダムな開裂、軸のランダムな異性化により、TLC 的には極めて複雑は様相を呈しながら、徐々に黄色の蛍光を放つスポットの増加が認められた。 2 週間後に反応を止め、黄色の蛍光を頼りにシリカゲルカラム、ゲルろ過、コスモシルBuckyprepを用いた分取を組み合わせ純度を高めた。 さらにトルエンにいったん溶かした溶液から、6 の凝集体が析出することが判り、遠心分離を用いてこれらを集めることで、収率 2% で高純度の 6 の単離・精製に成功した。化合物 6 の同定は NMR におけるブチルエーテル側鎖とフェノール性水酸基の消失、およびナフタレンユニットの少ない類縁体との比較、さらに高分解能質量分析の同位体存在比から確定した。さらに反応時間を30日に延ばしたところ、収率は 16% にまで上昇した。

合成を達成した化合物 6 を含む、オリゴナフトフラン類の UV-vis. および蛍光スペクトルを測定した (Figure 1)。UV-vis. スペクトルにおいては、2 量体 1 から4 量体 3 へは、長波長シフトと吸光係数の増加が認められたが、6 量体 5 と8 量体 6 では、長波長シフトは認められるもののスペクトルの形状が大きく変化した。また蛍光スペクトルも6 量体までは、似た形状を示したが、8 量体では形状が異なっていた。この現象はオリゴナフタレンのユニット数が増加しても、 π 系が単純に拡張していないことを示している。または溶液中で高次の凝集体を形成しているためとも考えられ、今後、さらなる精査が必要である。

Figure 1-a. UV-vis spectra of oligonaphthofuranes.

Figure 1-b. FL spectra of oligonaphthofuranes.



Conditions: UV-Vis; CH_2CI_2 , $1.0x10^{-5}$ M, light path length = 1.0 cm, temp. = 20° C. FL; CH_2CI_2 , $5.0x10^{-7}$ M, light path length = 1.0 cm, temp. = 20° C. The fluorescence quantum yields were determined using a solution of quinine sulfate in 1 N H_2SO_4 as a reference standard (Φ = 0.546).

【成果報告】(1) 第9回ホスト・ゲスト化学シンポジウム ポスター発表 2012/5/26. (2) 第23回基礎有機化学討論会 ポスター発表 2012/9/20. (3) 第42回複素環化学討論会 ポスター発表 2012/10/12. (4) 第62回日本薬学会近畿支部総会 口頭発表 2012/10/20.(5) 第32回有機合成若手セミナー ポスター発表 2012/11/2.

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、中性子捕捉 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"シース場加速"[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。シース場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、比較的複雑な過程が関与するのに 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過程であ 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とナノ粒子ターゲットシ ステムの開発が当面の課題である。一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。昨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。本年度は設計した プラズマミラー装置の製作と立ち上げを行い、T⁶レーザーシステムの付帯装置として 要求に応じて即座にクリーンパルスを供給できるシステムを構築した。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10¹⁸ 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 10¹⁰ 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。

一昨年度の実験で、最適なプラズマミラーへのレーザー入射条件がわかっており、 装置は次の要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フルーエンスは $100\sim1000 \text{ J/cm}^2$ 程度であること。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。以上の要件 を満たすべくプラズマミラー装置を設計した。図1にプラズマミラー装置の概略図を 示す。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。反射防止膜を施したガラス板をプ ラズマミラー基板として用いる。回転駆動機構により繰り返し 10 Hz での連続照射が 可能であり、一回のガラス板交換で数千ショット(パルスエネルギーに依存)のクリー ンパルス供給が可能である。プラズマミラー反射後のパルス波形を3次オートコリレー ターを用いて測定した結果、パルスコントラストはメインパルスの 2 ps 前で 10^9 、500 ps 前で 10^{10} 、2 ns 前で 10^{13} であった。したがって、 10^{19} W/cm² のピーク強度においてもピ コ秒プリパルス強度を 10^{10} W/cm²に抑えることができ、サブミクロン粒子クーロン爆 発実験が可能であると期待される。

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).

細菌の金属代謝に関与するタンパク質の同定と機能解析

倉田 淳志・近畿大学 農学部

【背景・目的】

嫌気環境に生息する微生物の中には、鉄、マンガン、クロム、ウランなど種々の金属化合物を電子受容体として呼吸するものがある。これらの微生物は、それぞれ特定の金属化合物を還元することで溶解度を変化させ、水溶性金属化合物の沈殿や、固体金属化合物の溶解を可能にするため、環境中からの有害金属の除去や希少金属の回収に有用であると期待されている。しかし、個々の金属化合物への電子伝達機構の詳細は不明であり、また、常温・常圧以外の特殊環境において活発な金属代謝を行う微生物に関する研究はほとんど行われていないのが現状である。本研究では、特殊環境下で優れた金属代謝能をもつ微生物を対象とし、その金属代謝機構の詳細を明らかにするとともに、環境浄化と有用資源確保に資する微生物の開発を目指す。特に、0℃付近の低温環境に生息し、多様な金属代謝能をもつ Shewanella livingstonensis Ac10 および新たに種々の特殊環境から分離する金属代謝細菌を主な研究対象とし、これらの金属代謝能の解析、種々の金属化合物の細胞内への取り込みに関与するタンパク質の分析、個々の金属化合物への電子伝達に関与するタンパク質の同定と構造・機能解析、特定金属の除去・回収に有用な微生物の開発を行う。

【方法・結果・考察】

1. S. livingstonensis Ac10 の三価鉄誘導タンパク質群発現機構の解析

地球上の多様な環境から採取される Shewanella 属細菌は、鉄、マンガン、ウラン、クロムなど様々な金属酸化物を還元し、最終電子受容体として利用する金属代謝微生物群である。南極海水より単離された S. livingstonensis Ac10 は、4~25°C の比較的低温域で良好に生育し、鉄やマンガン、クロム、コバルトといった種々の金属酸化物を最終電子受容体とする嫌気的金属呼吸能を有していることから、低温環境での汚染金属の除去、および回収に有用な微生物と期待される。本菌の嫌気条件下での金属代謝機構を解明するために、三価鉄(クエン酸鉄)の還元に関与するタンパク質をプロテオーム解析により網羅的に解析・同定した。クエン酸鉄存在下で培養した菌体から不溶性の膜(結合)タンパク質を調製し、二次元電気泳動に供した結果、三価鉄依存的に生産量が増加するタンパク質が 8 種同定された。これら三価鉄誘導タンパク質の発現機構を解明するために、リアルタイム RT-PCR 法によって三価鉄誘導タンパク質群の転写量の変化を解析した。クエン酸鉄およびフマル酸存在下で、嫌気的に培養した菌体から全 RNA を抽出し、リアルタイム RT-PCR に供した結果、ホスホエノールピルビン酸生合成関連酵素である PpsE と、二種の外膜タンパク質(TolC、PhoE)の転

写レベルが、クエン酸鉄存在下で約二倍まで増加していることがわかった (Fig. 1)。以 上の結果から、三価鉄存在下における PpsE、TolC、PhoE の発現は転写レベルで制御 されていることが示された。TolC と PhoE は本菌の外膜を介した物質輸送に関与して いることが予想される。TolC は種々の可溶性分子の排出に関与していることが報告さ れていることから、本菌は培地中の三価鉄を積極的に取り込むために、シデロフォア に代表される可溶性のキレート分子を菌体外に排出していることが予想された。また、 PhoE はリン酸選択的チャンネルタンパク質として知られており、貧栄養状態で発現量 が増加する膜タンパク質である。本菌において PhoE は三価鉄存在下で誘導生産され ていたことから、本菌の酸化鉄代謝機構において本タンパク質を介した鉄の取り込み 経路の存在が示唆された。PhoE の遺伝子破壊株は、フマル酸存在下では野生株と同様 に生育するのに対して、三価鉄存在下では生育できないことから、本菌の嫌気条件下 での鉄呼吸には PhoE を介した物質輸送が重要であるものと考えられた。PhoE タン パク質は膜貫通ドメインに正電荷を有するアミノ酸残基を多く配置することで、負電 荷をもつ基質を積極的に細胞内に取り込むことが知られている。本菌の金属呼吸にお いて、細胞外の金属酸化物は負電荷をもつ可溶性分子との結合を介して、PhoE によっ て取り込まれる可能性が示唆された。

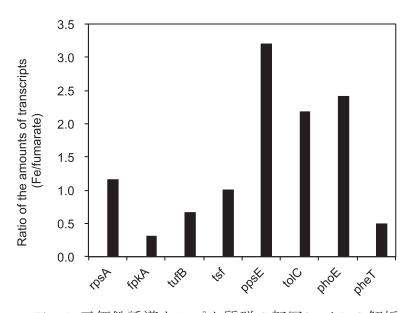


Fig. 1 三価鉄誘導タンパク質群の転写レベルの解析

ナノ粒子を用いた単電子トランジスタ回路の構築

真島 豊・東京工業大学応用セラミックス研究所

[目的]

本研究では、精密に合成されたナノ粒子をクーロン島として用いた単電子トランジスタを作製する技術を確立し、単電子トランジスタ論理回路を構築することを目的とする。寺西研究室では、サイズ、形状、配位子を精密に制御したナノ粒子を合成している。化学的に合成したナノ粒子をクーロン島として用いた単電子トランジスタは、Si や化合物半導体等を用いてトップダウン手法により作製した単電子トランジスタよりも素子特性のばらつきが少なく安定して動作することを最近我々は見出している。本研究では、寺西研究室で合成されたナノ粒子を用い、単電子トランジスタを歩留まり良く作製する技術を確立し、多段論理回路を構築することを目指している。

[実験方法]

電子ビーム露光(EBL)を用いて作製した初期電極構造(ギャップ長 25 nm)を作成し、無電解金メッキを施し、無電解金メッキの自己停止反応を用いることでドレイン-ソース電極間のギャップ長が 5 nm でかつサイドゲート電極を有するナノギャップ電極を作製した。この電極に対して、オクタンチオール/デカンジチオールの混合自己組織化単分子膜 (SAM)を形成する。この試料を寺西研究室にて合成されたデカンチオール保護 Au ナノ粒子(平均粒径 6.2 nm)溶液に浸漬させることで、SAM 中のデカンジチオール分子をアンカー分子として、ナノギャップ電極間に吸着させた。作製した SET の電気特性を T=9 K において測定した。

[実験結果及び考察]

図 1(a)及び(b)に Au ナノ粒子の吸着前後におけるナノギャップ電極の走査電子顕微

鏡像(SEM像)を示す。ドレイン-ソース電極間にAuナノ粒子に起因した輝点が存在していることが確認でき、Auナノ粒子がデカンジチオール分子を介して化学的に吸着している。

この SET の電気特性を測定した結果を 図 2(a)及び(b)に示す。図 2(a)ではゲート 2 電圧 $V_{g2}=0$ V の条件において、ドレイン電

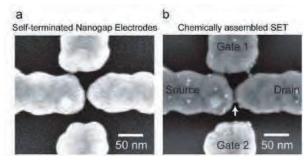


図 1 ナノギャップ電極の SEM 像。(a)Au ナノ粒子導入前、(b)Au ナノ粒子導入後

 \to V_d が-0.12< V_d <0.12 V の範囲においてドレイン電流 I_d =0 となるクーロンブロッケード現象が観察されており、それ以外の V_d の領域においてもクーロンステアケースと呼

ばれる階段状の I_d - V_d 特性が観測されている。またこの SET にゲート 2 電圧 V_{g2} を印加すると、ゲート変調効果により、 I_d - V_d 特性が変化していることが分かる。図 2(b)は I_d の微分コンダクタンス(dI_d/dV_d)を V_d 及び V_{g2} の 2 次元平面にプロットした、いわゆるスタビリティーダイアグラムであり、SET におけるクーロンダイアモンド特性が得られていることが確認されている。これらの実験結果は、二重トンネル接合におけるオーソドックス理論による理論解析結果とよい一致を示している。以上より化学合成された A_U ナノ粒子と無電解金メッキによって作製されたナノギャップ電極を用いた SET は、極めて安定に動作することを明らかにした。

[まとめ]

化学合成によって作製した Au ナノ粒子と無電解金メッキ法によって作製したナノギャップ電極を組み合わせることで SET の作製を行った。作製された SET は単電子現象に起因した電流-電圧特性及びクーロンダイアモンド特性を示し、その結果は理論解析結果ともよい一致を示している。

今回使用したナノギャップ電極は無電解金メッキ法によって作製されているため、 一度に複数個のギャップ長を制御した電極を作製することができる。さらに化学合成 によって作製される Au ナノ粒子は、サイズ分散が 10%以内のものを合成することが

できる。したがって、これらの手法を組み合わせることで、一度に複数個の、安定して動作する SET を作製することが可能となる。このようにして作製した複数個の SET を組み合わせることで、ナノ粒子を用いた SET 回路を実現できる。

[成果報告]

- 1. S. Kano, Y. Azuma, K. Maeda, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, L. W. Smith, C. G. Smith, and Y. Majima, *ACS Nano*, **6**, (2012) 9972-9977.
- 2. V. M. Serdio V., Y. Azuma, S. Takeshita, T. Muraki, T. Teranishi, and Y. Majima, *Nanoscale*, **4**, (2012) 7161-7167.
- 3. H. Koo, S. Kano, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, G. Cho, and Y. Majima, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, (2012) 083115-1-5.
- 4. S. Hattori, S. Kano, Y. Azuma, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, Y. Majima, *Nanotechnology*, **23**, (2012) 185704-1-9.

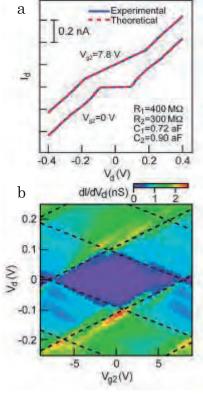


図 2 (a) SET における I_d - V_d 特性とその理論解析 結果。(b)SET のクーロン ダイヤモンド特性

金属錯体-金属ナノ粒子複合体のプログラム構築

田中健太郎・名古屋大学

ポルフィリンやフタロシアニンなどの複数の金属錯体からなる、単一化学種としての分子組織を構築し、分子間コミュニケーションによって生じる、電子移動、スピン間相互作用、光物性、反応性などに関わる新しい機能組織の構築を目指している。最近、申請者らは、4重ロタキサン構造により連結したポルフィリン-フタロシアニンのスタッキングアレイを構築し、外部刺激によりポルフィリンとフタロシアニン間の電子的相互作用スイッチが可能であることを見出した。共同研究者である化学研究所精密無機合成化学研究領域の寺西グループでは、ポルフィリンで保護された金ナノ粒子がクーロンブロッケード型の単分子素子として機能することを明らかとしてきた。本研究では、これらの金属錯体と金ナノ粒子の複合化を図ることにより、外部刺激応答型の新しい物理的および化学的分子素子を構築することを目的とした。

まず、種々のポルフィリン―フ タロシアニンのスタッキングアレ イについて、その形成を検討した。 ポルフィリンやフタロシアニンは、 金属錯形成や官能基修飾により電 子構造をチューニングすることが できるため、精密に分子組織化す ることで、様々な電子素子、反応 素子としての分子デバイスへの展 開が期待できる。そのためには、 ヘテロな分子コンポーネントを、 配列および空間配置において精密 に制御して分子組織を構築するた めの方法論を見出す必要がある。 本稿では、四重ロタキサン形成に よるポルフィリン―フタロシアニ ンスタッキングアレイの構築と電 子的コミュニケーション制御につ いて述べる。4 つのクラウンエー テルを持つフタロシアニン 1 と、 4本のアルキルアンモニウム鎖を

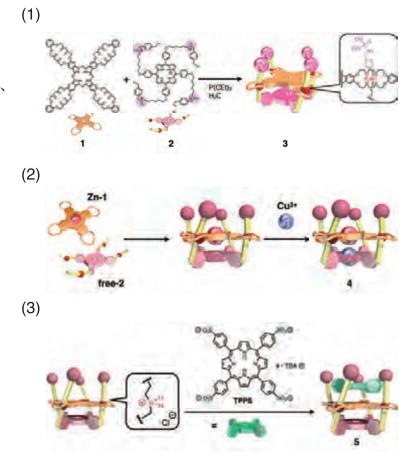


図 1 四重ロタキサン形成によるポルフィリン—フタロシ アニンスタッキングアレイの構築

導入したポルフィリン 2 とのあいだで生成した四重ロタキサン 3 をもとに (図 I(1))、異種 金属錯体のプログラム組織化を行った。あらかじめ Zn^{2+} 錯体とした Zn-1 とフリーポルフィリン 2 とのあいだで四重ロタキサンを形成した後、ポルフィリンに Cu^{2+} イオンを挿入することで、異核種二核錯体 4 を合成した(図 I(2))。4 の中で、Zn-1 と Cu-2 は近接してスタッキングしており、両者の酸化電位は、ロタキサンを形成していない場合に比べ、有意に負側へシフトした。これは近接する電荷の影響では説明できないため、Zn-1 と Cu-2 の間に、明らかな電子的なコミュニケーションが生じていると考えられる。

一方、 $\mathbf 3$ がアンモニウム基に由来して $\mathbf 4$ 価のカチオン種であることに着目し、広い π -平面と $\mathbf 4$ つのアニオンを合わせ持つ TPPS をゲスト分子として、分子会合を検討した。 $\mathbf 3$ と TPPS は $\mathbf 2$ μ M の低濃度でも定量的に安定な会合体 $\mathbf 5$ を形成した(図 $\mathbf 1$ (3))。 $\mathbf 5$ の結晶構造解析から、TPPS はフタロシアニンの上に $\mathbf 3$.6 Å の面間隔でスタッキングしていることが明らかとなった。それを反映して、 $\mathbf 5$ の TPPS とフタロシアニンにそれぞれ $\mathbf C\mathbf u^2$ +イオンを挿入した二核錯体では、 $\mathbf C\mathbf u^2$ +イオン間に反強磁性的なカップリングが観測された。

以上のように、四重ロタキサン形成によるポルフィリン―フタロシアニンスタッキング アレイの構築をもとに、異種金属錯体をプログラム配列化できること、スタッキングした 金属錯体間に電子的相互作用が新たに生じることが明らかとなった。我々は、金ナノ粒子 との接続が可能な官能基であるチオール基を導入した種々のポルフィリンも合成しており、 現在、ポルフィリン―フタロシアニンスタッキングアレイと金ナノ粒子の複合体形成につ いての検討を行っている。

本研究の一部は、京都大学化学研究所共同利用・共同研究拠点 平成 24 年度共同研究 課題研究の支援のもとに行われました。ここに御礼申し上げます。

D(ドナー)-A(アクセプター)-D型およびA-D-A型化合物からなる 薄膜の調製、構造、及び電子物性

林 直人・富山大学大学院理工学研究部

拡張 π 共役系の縮合多環芳香族化合物が示す半導体特性に関する研究は、最近の化 学材料分野での主要なトピックスのひとつである。電界効果トランジスタ (OFET) や 発光ダイオード(OLED)、太陽電池など、その応用研究は多岐に及ぶ。我々はこれま で、D-A-D 型および A-D-A 型新規化合物 (D、A はそれぞれ電子ドナー、電子アク セプターの意)の合成、構造、および基礎物性に関する研究を行ってきた。従来研究 されてきた拡張 π 共役化合物の多くは、電子ドナー性もしくはアクセプター性のいず れか一方を強く示す。こうした化合物の固体では、ホールか電子のいずれか一方のみ がキャリヤ(電荷担体)として振る舞う。一方 D-A-D 型や A-D-A 型化合物ではホー ルと電子の両方がキャリヤになりうることから、両者が同時に有効なキャリヤである ことが求められるデバイス、たとえば両極性有機発光トランジスタ (OLET) 開発にとっ て重要な化合物群と考えられる。ただし D-A-D 型や A-D-A 型化合物の設計は、さほ ど容易ではない。デバイス性能発現のためには一般に高い電子ドナー性やアクセプ ター性が必要だが、双方とも高すぎると分子内電荷移動のために期待どおりの物性を 損なう可能性があるためである。従って、適度な電子ドナー性とアクセプター性を組 み合わせた分子の開発が重要な課題となるが、そのための一般的な設計指針はまだな 11

本研究では、それぞれ中程度の電子ドナー性とアクセプター性をもつ二つの部位を組み合わせた D-A-D 型化合物 1 と A-D-A 化合物 2 に注目した(図 1)。1 は、電子受容性のピリジン環を電子供与性のフラン環で挟んで縮環した骨格を特徴とする。フラン環をフェニル基で置換して、 π 共役系の拡張を企図している。また 2 は、電子供与性のチオフェン環の両端を電子受容性のキノン環で置換している。両端の tert-ブチル基は、化合物の安定性と溶解性の向上に寄与する。いずれも我々がすでに合成し、いくつかの基礎物性を明らかにしている化合物だが、ここでは 1 についての成果を報告

図1 本研究の対象化合物の分子構造

する。1 は、分子軌道計算から、最安定配座として平面構造をとり、すべてのp 軌道で分子全体に拡がった π 共役系が構成されるとの結果を得ている。単結晶 X 線解析からは、1 が結晶中で平面配座をとって edge-to-face 型に配列しており、分子間で大きな重なり積分が期待できる分子配置であることが判明している。これらの知見は、1 の結晶性薄膜に十分な半導体特性の発現を期待させるものである。

分子集合解析研究領域所属の装置を用い、化合物 1 の薄膜 (膜厚 10 nm) を調製し、その伝導性と光伝導性を測定した。基板として単結晶サファイヤを用い、蒸着速度は 0.8 nm min⁻¹ とした。金電極を用い、得られた薄膜の伝導度を二端子法により測定した。しかし、有意な値は観測できなかった。伝導度が著しく低かった理由を知るために原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて調べたところ、図 2 に示すように 1 の薄膜の構造均質性がきわめて低いことがわかった。薄膜内で特徴的な結晶子が孤立した構造となっていることが低い伝導度の原因と考え、次に同様の条件でより厚い膜厚 200 nm の薄膜を調製して再度測定を行ったが、伝導度の増加は見られなかった。かくて、1 の薄膜は、結晶構造による予想に反して本質的に伝導性が低いもようである。なお、膜厚 10 nm の薄膜にキセノンランプを用いて 400 nm の光を照射しながら伝導度を測定したところ、わずかながら伝導度の増大を観測した。

まとめると、AFM 像に現れた構造均質性の低さから示唆されるように1の薄膜の伝導性は低かったものの、光照射下では意外なことに伝導性の向上が見られた。このことは、1の分子構造や結晶構造が光スイッチング素子や光半導体に適したものである可能性を示唆しているようである。ただし1そのものでは薄膜構造や基礎物性が低いことから、今後は1に類似した分子構造のD-A-D型化合物、とくに基礎物性や集合構造における向上が期待できる大きな π 共役系を有する化合物の設計と合成を行い、当該挙動についてさらなる知見を得る予定である。またそれと平行して、昨年度までの共同研究で得られた知見を基に分子構造にアルキル基を導入することで結晶構造や薄膜構造のさらなる向上を図り、新しいタイプの有機半導体材料の開発へとつなげていきたいと考えている。

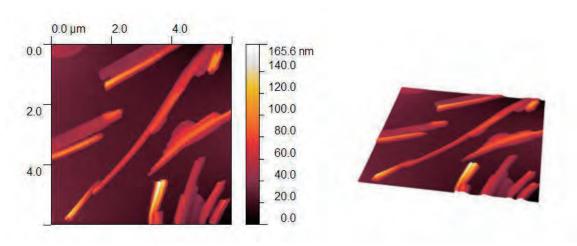


図2 化合物1のAFM像(右は三次元像)。基板:単結晶サファイヤ、膜厚:10 nm。

Si 中のヘリウムバブルのナノ電子分光学的研究

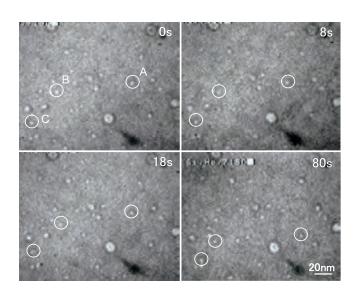
宮本光貴・島根大学

緒 言 高密度化する半導体デバイス用 Si は、一層の高純度化や微細加工技術の開発が求められている。ヘリウム照射は、このような半導体微細加工技術として有力な選択肢であるが、同時に、照射によって形成されたバブルを微量金属不純物元素のゲッターリングサイトとして有効利用できることが示され、Si 中のヘリウム照射損傷の発達とヘリウムの挙動、とりわけバブルの挙動とその物性解明に注目が集まっている。

本研究では、ヘリウムイオン照射によって形成された FZ-Si 中のヘリウムバブルについて、ナノ電子分光測定、電子顕微鏡組織観察、四重極質量分析計を用いた放出ヘリウムガスの測定等により、バブル中のヘリウムの存在状態やその温度依存、分光電子との相互作用等についての知見を得ることを目的とする。

実験方法 試料は、TDY 社製の高純度(0 1 1)FZ-Si 単結晶で、ディンプリングと 化学研磨により電子顕微鏡試料を作成した。この試料に電子顕微鏡直結型イオン加速器を用いて 5 keV の He+イオンを 3 0 0 K から 7 0 0 K の温度範囲で照射した。照射後昇温し、バブルの密度やサイズ、動的挙動等を観察した。同様にイオン照射した一部の試料は、化学研究所において EELS 測定を行なった。さらに、同様に化学処理や熱処理を行い、イオン照射した試料からのヘリウムガスの昇温離脱特性(TDS)を四重極質量分析計を用いて測定した。

結果と考察 図1.は、大きいバブルを形成するために673Kで2×10²⁰ions/m² 照射後、473Kで5×10¹⁹ions/m² 照射した試料を988Kで等温焼鈍したときのバブルの挙動を示すビデオ画像である。丸で囲んだ比較的小さいサイズのバブルは良く動いており、ランダムなブラウン運動をしていると思われる。(右図参照)



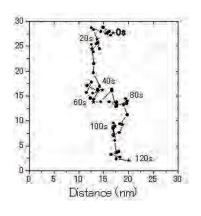
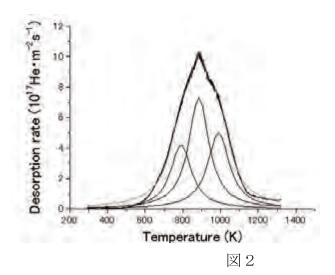


図1 Si 中のバブルの動的挙動を示すビデオ画像と、バブルBの軌跡

このように Si 中のバブルのブラウン 運動が観察され定量的に示されたのは 本研究が初めてである。詳細はさらに研 究していく必要があるが、第一に明らか にすべき課題は、金属のようにバブルの 中に He が高温まで含まれているのか否 かである。J. H. Evans は、2002年の 論文で、バブルから He は800K でも抜 け出ており、バブルというよりもボイド を想定したモデルを報告している。



そこで、同様に He 照射した Si からの He ガスの昇温離脱特性を四重極質量分析計を 用いて測定したところ、図 2 のような放出特性が得られた。放出ピークを解析したと ころ 3 個のサブピークからなっていることが分かった。これらのサブピークとどのよ うな組織変化が対応しているのかについてさらに研究を進めていく必要がある。

Si 中のバブル内に He が存在しているか否かを直接的に示す有力な手法として、ナノEELS 分光の測定を行った。図 3 は、6 7 3 K で照射後、9 5 0 K で焼鈍した Si 中のバブル様の ADF 像であり、直径 2nm 程度のものがややファセットをもって観察された。図 5 は、EELS の測定結果で、Si マトリックス(緑)、バブル中心部(青)、及びバブル界面(赤)からの各スペクトル強度である。これを見ると、1 2 eV 付近でバブルあるいはボイドの界面によると思われる強度のふくらみが少し見られるが、2 2 eV 付近のHe の存在を示すような強度の増加は見出し難い。このことは、He がすでにバブルから抜け出ていることを示すものなのか、存在していても量的に検出限界なのか等、さらに検討する必要がある。今後は、試料の照射条件や焼鈍条件をかえて導入したバブルについて EELS の測定を行うことで、バブル中の He の存在や抜け出る条件等を検討したい。なお、この研究は、倉田博基教授との共同研究により行われたことを付記する。

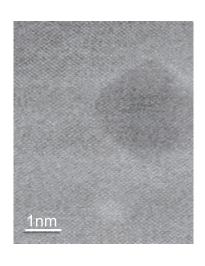
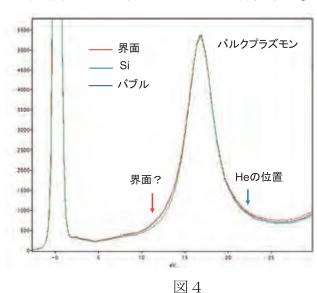


図3



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

含窒素芳香族化合物であるピリジンは有機塩基や遷移金属の有用な配位子として用いられ、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。

シクロペンタン縮環型ホスフィニン類の合成検討

ベンズアルデヒド1と2',3',5',6'-テトラメチルアセトフェノンとのアルドール縮合反応により α , β -不飽和ケトン2を80%の収率で合成した。次に塩基存在下、1-インデノンもしくは1-アセトナフテノンとのマイケル付加反応により1,5-ジケトン3a および3b を高収率で得た。さらに無水酢酸を溶媒とし、ホウフッ化水素酸と反応させることでピリリウム塩4a および4b を黄色粉末としてそれぞれ単離収率51%および5%で合成した。ピリリウム塩4a の単結晶の育成に成功し、その分子構造を単結晶X線結晶構造解析で決定した(Fig. 1a)。ピリリウム塩4a および4b 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、31P NMRではリン原子を含む芳香族化合物に特徴的な低磁場領域である+176.1 および+178.8 ppm にシグナルが観測され、対応するホスフィニン類の発生が確認できた。今後は反応条件と精製法の検討を行う必要がある。

CF₃ CF₃ CF₃ BF₄
$$\stackrel{!}{\downarrow}$$
 $\stackrel{!}{\downarrow}$ $\stackrel{!}{\downarrow}$

Scheme 1. Reagents and conditions: (i) 2',3',5',6'-tetramethylacetophenone, Ba(OH)₂, *i*-PrOH, 60 °C, 23 h; (ii) 1-indenone (for **3a**), 1-acenaphthenone (for **3b**), NaH, THF, rt, 4 h; (iii) HBF₄, Ph₃COH, Ac₂O, rt, 24 h; (iv) P(SiMe₃)₃, CH₃CN, C₆H₆, rt, 2 h.

ビス(ホスフィニン)誘導体の合成と性質の解明

塩基性条件でテレフタルアルデヒドとアセトフェノンとのアルドール縮合反応を行い、ビスエノン 7 を合成および単離した。引き続き化合物 7 にアセトフェノンとナトリウムアミドを作用させマイケル付加反応によりテオラオン 8 を収率 48%で合成した。次にトリフェニルメタノール存在下、ほうフッ化水素酸と反応させることでビスピリリウム塩 9 を収率 76%で得た。合成した化合物 9 の黄色粉末をアセトニトリルに溶解させ、濃縮することで単結晶を得ることができ、分子構造を決定することに成功した(Fig. 1b)。最後に、化合物 9 にリン試薬を作用させ、目的のビス(ホスフィニン)誘導体10 を合成することができた。この化合物の紫外可視吸収および発光スペクトルを測定すると 327 nm に吸収極大が、465 nm に発光極大が観測され、2,4,6-トリフェニルホスフィニンのそれらと比較すると顕著な深色シフトが見られた。

Scheme 2. Reagents and conditions: (i) acetophenone, Ba(OH)₂·8H₂O, toluene, reflux, 4.5 h; (ii) acetophenone, NaNH₂, toluene, rt, 18 h; (iii) HBF₄, Ph₃COH, Ac₂O, rt, 20 h; (iv) P(SiMe₃)₃, CH₃CN, benzene, 60 °C, 5 h.

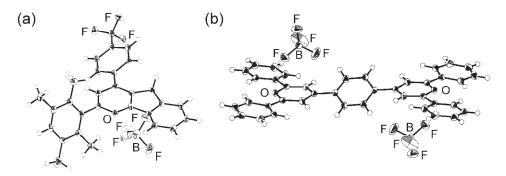


Figure 1. Molecular structures of (a) **4a** and (b) **9** with thermal ellipsoid plot (50% probability). The fragment of solvated acetonitriles was omitted for clarity.

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

新規な含リン芳香族化合物の合成と性質の解明,長洞記嘉・西嶋修平・小川環樹・塩路幸生・大熊健太郎,第39回有機典型元素化学討論会,2012年12月,盛岡市

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

斎藤 雅一・埼玉大院理工

<序>近年、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ても芳香族性が発現するかどうかに興味が持たれている(1)。申請者は遷移金属の配位子として古くから用いられているシクロペンタジエニルアニオンのスズ類縁体であるジリチオスタンノールを新規に合成し、これが芳香族性を有していることを明らかしている(2)。この分野の次なる興味は、このような高周期元素を骨格に含むアニオン性配位子を有する遷移金属錯体の合成とその物性の解明へと移っていくと考えられる。既にいくつかのケイ素やゲルマニウムを骨格に有するアニオン性配位子を有する遷移金属錯体が合成されてはいるが(1d)、その物性に関する報告はほとんどない。また、ごく最近 π 芳香族性とは異なる芳香族性の概念である、σ 電子が非局在化することによって発現する σ 芳香族性に注目が集まっている(3)。しかし、凝縮相で安定な σ 芳香族化合物は知られていない。本研究では、スタンノールが π配位した遷移金属錯体を初めて合成し、その物性測定としてサイクリックボルタンメトリーを測定した。また、安定な σ 芳香族化合物の候補として 6 つのセレン官能基を有するベンゼンのジカチオンを設計し、その予備研究として、オルト位に二つのセレン官能基を有するベンゼンのサイクリックボルタンメトリーを測定した。

<結果と考察>1. ジリチオスタンノールがπ配位した初めての金属錯体の合成

スタンノール環の α 炭素上にトリメチルシリル基を有するジリチオスタンノール **1** を新たに合成し、これと[Cp*RuCl]₄ の反応を検討したところ、初めてスタンノールが π 配位した、しかも高周期 14 族メタロールを含む初めてのトリプルデッカー型錯体と なるルテノセン類縁体 **2** の合成に成功した。

2. トリプルデッカー型ルテノセン類縁体2のサイクリックボルタンメトリー

ルテノセン類縁体 2 は空気中で不安定なので、そのサイクリックボルタンメトリー測定には特別な装置が必要となる。そこで、化学研究所時任研究室が有している特別なガラス器具を用いて、アルゴン下で錯体 2 の塩化メチレン中でのサイクリックボルタンメトリーを測定した(Figure 1)。可逆な 1 電子酸化に由来する波が E° =+0.331 V に観測された。また、同条件下でのフェロセンの酸化電位は E° =+0.761 V であった。一

般にルテノセンはフェロセンと比べると酸化されにくい。一方、2の酸化電位はフェロセンのそれと比べ、0.4 V以上も低電位側に観測された。このことはスタンノール配位子がシクロペンタジエニル配位子と比べ、電子豊富な置換基であり、そのため、錯体2のHOMOが大きく上昇していることを示している。今後はこの新たな電子豊富な配位子に由来する特異な反応性の開発に興味が持たれる。

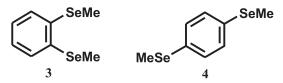


Figure 1. Cyclic voltammogram of 1.1 mM 2 in CH₂Cl₂/0.1M [NBu₄]⁺[TPFPB]⁻.

3. セレン置換ベンゼンのサイクリックボルタンメトリー

同じ特殊ガラス器具を用いて、アルゴン下でo-ビス(メチルセレノ)ベンゼン3のサイクリックボルタンメトリーを-40 °C で測定を行ったところ、二段階の不可逆な酸化波を観測した(1段階目: 0.49 V; 2 段階目: 1.09 V)。酸化された化合物がアルゴン下でさえも不安定であるために分解し、対応する還元波が観測されなかったと考えられる。

オルト位に配置する二つのセレン官能基の効果を調べるために、p-ビス(メチルセレノ) ベンゼン 4 の CV を測定した。室温、アルゴン下で測定を行ったところ、掃引範囲を $-1.35\sim1.65$ V にして測定したとき、約 0.61 V に酸化波、約-0.5 V に還元波を観測した。しかし、掃引範囲を $-1\sim0.85$ V にして測定すると、-0.5 V 付近の還元波は観測されなかった。したがって、-0.5 V 付近の還元波は、副反応によって生成した化学種に由来するものであると考えられる。3 と 4 の酸化電位を比較すると、3 の方が 4 よりも 0.12 V 低電位側に酸化波が観測された。そのことから、3 では隣接するメチルセレノ基が相互作用し、HOMOが上昇したと考えられる。



<参考文献>

- (1) For example of reviews, see: (a) N. Tokitoh, *Acc. Chem. Res.* 37, 86 (2004). (b) N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 77, 429 (2004). (c) J. Dubac, C. Guérin, P. Meunier, P. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Z. Rappoport, Y. Apeloig; Eds.; John Wiley and Sons, Chichester, 1961 (1998). (d) M. Saito, M. Yoshioka, *Coord. Chem. Rev.* 249, 765 (2005).
- (2) (a) M. Saito, R. Haga, M. Yoshioka, K. Ishimura, S. Nagase, *Angew. Chem., Int. Ed.* 44, 6553 (2005). (b) M. Saito, T. Kuwabara, C. Kambayashi, M. Yoshioka, K. Ishimura, S. Nagase, *Chem. Lett.* 39, 700 (2010).
- (3) X. Li, A. E. Kuznetsov, H-F. Zhang, A. I. Boldyrev, L-S. Wang, *Science* **291**, 859 (2001).

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はほとんど報告されていない。

一方,既に我々は,新規な PS_3 型三脚型四座配位子1を合成し,配位子1が $NiCl_2·6H_2O$, $[PdCl_2(PhCN)_2]$, $[PtCl_2(cod)]$ と反応して,ニッケル(II), パラジウム(II)とは5配位錯体を,白金(II)とは平面4配位錯体を形成することを明らかにしている (Scheme $1)^{2}$)。

$$\begin{bmatrix} i - Pr \\ i - Pr \\$$

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

本研究では、配位子1を用いた銀(I)錯体の合成とその構造について検討を行った。

【結果・考察】配位子 1 と $AgOSO_2CF_3$ とをジクロロメタン中 25 °C で 12 時間反応させたところ,銀(I)錯体 2 が無色結晶として収率 89%で得られた(Scheme 2)。X 線結晶構造解析により,銀(I)錯体 2 は結晶中で 銀(I)イオン:配位子 1a=2:2 の二核錯体を形成していることが明らかになった(Figure 1)。Ag1 には 2 つのホスフィン部位が,Ag2 イオンには2 つのチオエーテル部位と 1 つのトリフラートアニオンが配位していることがわかった。また,もう一つのトリフラートアニオンと銀との相互作用はなく,さらに,Ag1 とチオエーテルの硫黄原子との距離は 2.880-3.517 Å といずれもファンデルワールス半径の和 (3.52 Å) より小さく,全ての Ag1-S 間に相互作用が存在することが示唆された。

Scheme 1. Synthesis of Silver(I) Complex 2

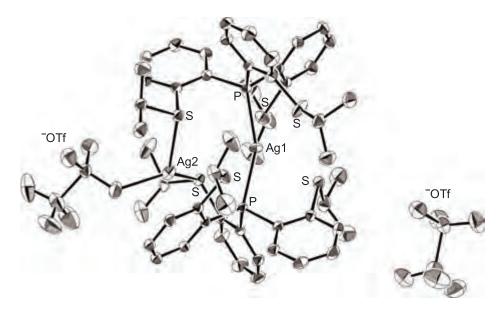


Figure 1. ORTEP Drawing of Silver(I) Complex 2

また、銀(I)錯体 2 の CDCl₃ 中における 31 P NMR においては、-36.8 ppm に 1 本のピークが観測され、 1 H NMR においては、イソプロピル基のメチンとメチルに由来するピークがそれぞれ 3.45 ppm と 1.31 ppm に 1 組ずつ観測され、イソプロピル基が全て等価であることが明らかになった。このことから CDCl₃ 溶液中での構造は結晶中での構造とは異なることが示唆された。

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.
- 2) N. Takeda, Y. Tanaka, F. Sakakibara, M. Unno, Bull. Chem. Soc. Jpn. 2010, 83, 157.

有機典型元素保護金属ナノ粒子の合成と構造解明

藤原 尚、仲程 司・近畿大学理工学部

【序】金属ナノ粒子とは金属原子が数個から数百個集まった微粒子であり、量子サイズ効果などにより、バルクの状態とは異なる性質を示し、そのサイズにより性質が劇的に変化することが知られている。また、有機分子で金属ナノ粒子界面を保護・安定化することで凝集を防ぎ、粒子径分布幅をコントロールすることが可能である。さらに、保護基である有機分子に機能性官能基を導入することにより金属ナノ粒子界面の機能化も可能となる。我々は金属ナノ粒子の機能化に関する研究を行っており、光学活性な 2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'- binaphthyl (BINAP) を保護基とするパラジウムナノ粒子を初めて合成し、単核金属錯体を用いた触媒反応との差異について明確にした。本研究では、15 族典型元素であるリン原子を配位子とする BINAP を有するキラルホスフィンキャビタンドを合成した。キャビタンドはおわん型の構造を形成しているため、金属ナノ粒子を合成する際、金属ナノ粒子の構造制御が可能であると考えられ、これにより粒子を合成する際、金属ナノ粒子の構造解明に繋がると考えられる。そこで、これを保護基としたキラルホスフィンキャビタンド保護金属ナノ粒子を合成し、その特性について検討した。

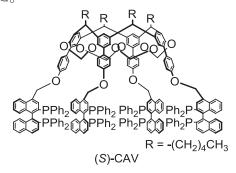


Fig. 1 Chiral phosphine cavitand.

【結果・考察】キラルホスフィンキャビタンドを保護基とする金属ナノ粒子は、キラルホスフィンキャビタンド存在下、金属イオンを還元することにより合成した。その一例として、ジクロロメタン溶液のキラルホスフィンキャビタンド [(S)-CAV: Fig. 1] 存在下、金イオンを NaBH4 で還元することにより、キラルキャビタンド保護金ナノ粒子 [(S)-CAV-Au] を合成した。合成した各金属ナノ粒子の粒子径を透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察したところ、(S)-CAV-Au (1.03 ± 0.14 nm)、(S)-CAV-Pd (1.14 ± 0.13 nm)、(S)-CAV-Ag (1.76 ± 0.31 nm)、(S)-CAV-Ru (1.26 ± 0.11 nm)、(S)-CAV-Rh (1.93 ± 0.24 nm)、(S)-CAV-Pt (2.31 ± 0.44 nm) であり、粒子径は非常に小さく、また分散性に優れていることが分かった (Fig. 2)。

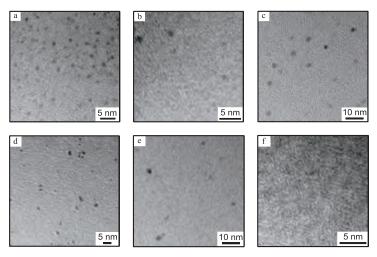


Fig. 2 TEM images of (a) (*S*)-CAV-Au, (b) (*S*)-CAV-Pd, (c) (*S*)-CAV-Ag, (d) (*S*)-CAV-Ru, (e) (*S*)-CAV-Rh, and (f) (*S*)-CAV-Pt.

これら合成した金属ナノ粒子の構成元素を調べる目的で、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) を行ったところ、炭素、酸素、リンおよび各金属の含有を確認した。また UV-vis スペクトル測定を行ったところ、どの金属ナノ粒子も粒子径が非常に小さいため金属の表面プラズモン共鳴に基づく吸収がほとんど見られなかった。さらに、CD スペクトル測定では、R 体、S 体共にコットン効果が観測され、金およびパラジウムナノ粒子においてはナノ粒子にしか見られない特徴的なコットン効果をはっきりと確認することができ、これにより金属ナノ粒子界面にキラリティーが付与されていることを明らかにした (Fig. 3)。

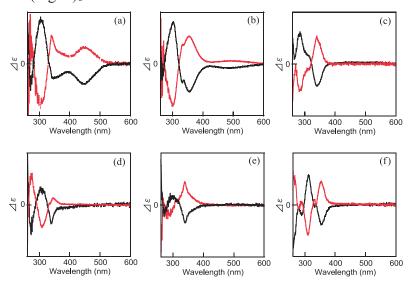


Fig. 3 CD spectra of (a) CAV-Au, (b) CAV-Pd, (c) CAV-Ag, (d) CAV-Ru, (e) CAV-Rh, and (f) CAV-Pt.

本研究を行うにあたり、実験・測定でご指導いただきました京都大学化学研究所・ 物質創製化学研究系 有機元素化学研究領域の時任宣博先生および笹森貴裕先生に厚 く御礼申し上げます。

色調可変有機テルロニウム塩の合成と構造

箕浦 真生・北里大学理学部

【序】 カチオン性トリアリールメタン系化合物は Crystal Violet などの有機色素として古くから知られている。トリアリールメチルカチオンの中心元素の炭素を高周期典型元素で置き換えたものは、14 族元素では高反応性であり、他の元素においても不安定または無色であるのが一般的である。また 16 族元素オニウム塩は安定ではあるものの一般に無色または淡黄色であることが知られている。

一方で、我々はこれまでに、炭素配位子のみからなる超原子価有機テルル化合物に着目し、中性のヘキサフェニルテルル(Ph_{ϵ} Te)、中心テルル上に 5 つの芳香族置換基を有する超原子価オニウム種 Ph_{ϵ} Te $^{+}$ 、およびアニオン種 Ph_{ϵ} Te $^{-}$ について研究を行ってきた。また

一般に不安定とされている電子供与性置換基を芳香族環上 に有する中性のテトラアリールテルル化合物についても合 成単離を行いそれらの性質を明らかにしてきた。

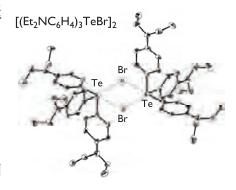
これらの研究の過程で、4-アミノフェニル系置換基をテルル上に導入したトリアリールテルロニウム塩が、カウンターアニオンを選ぶことで、緑色から青色を呈することを見出した。

$$E^+$$
 NMe_2
 $X^ E = C: Crystal Violet$
 $E = Te$
 $X = CI, etc.$

【結果・考察】 トリアリールテルロニウム塩 $[(p-R_2N-C_6H_4)_3$ TeCl, R=Me, Et]の合成は、四塩化テルルに4等量の対応するアリールリチウム試剤を-78 °Cで反応させ、クロロホルムにより反応停止することで行った。この反応は系中で生成した高反応性であるテトラアリールテルルのクロロホルムによる加溶媒分解過程を含み、合成段階で酸の使用や発生を回避できるため、置換基上のアンモニウム塩の生成を防ぐことが出来る。単離したテルロニウムの塩化物塩から臭化物塩へアニオン交換を行い、いずれも黄色の固体として単離した。

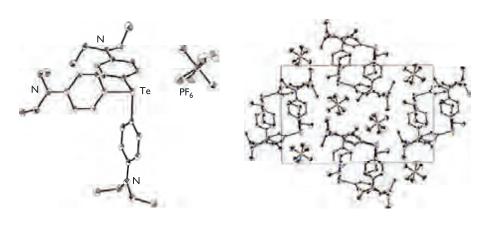
溶液中、¹H, ¹³C NMR ではいずれも一種類の芳香族環のみが観測され、¹²⁵Te NMR では標準的なテルロニウム領域にシグナルを与えた。

黄色のトリアリールテルロニウム塩、 $(p-Et_2N-C_6H_4)_3$ TeBrのX線単結晶構造解析では、固体中において、カチオン性テルル中心と対アニオンとの間で強い相互作用が認められ、二量体構造を形成していることが明らかとなった。これは、通常のハロゲン化物アニオンを有する16族オニウム塩での一般的な構造である。



単離したトリアリールテルロニウム塩の対アニオン交換反応により、BPh4, BF4, PF6, OTf塩にそれぞれ変換したところ、青色から緑色を呈するトリアリールテルロニウム塩が得られた。紫外可視吸収スペクトルでは、塩化物や臭化物では全く認められなかった600 nm付近にいずれも吸収を有しており、固体および溶液中共に強い呈色を示した。

固体中の構造は、X線単結晶構造解析の結果、 $(p-R_2N-C_6H_4)_3$ $Te^+X^-(R=Me,X=BPh_4,OTf,PF_6;R=Et,X=OTf)$ の4種類のテルロニウム塩はカチオン—アニオン間での強い相互作用は認められなかった。炭素を中心とするトリアリールメチルカチオン系が平面構造をとるのに対し、テルロニウム塩ではテルルを中心とする3本の結合が互いにほぼ直交しており、カゴ型で二量体を形成していることが明らかとなった。



 $(p\text{-Et}_2\text{N-C}_6\text{H}_4)_3\text{Te}^+\text{PF}_6^-$ の分子構造とそのパッキング図

通常は無色である16族有機オニウム塩が青緑色となる因子を考察するために、今後は関連化合物の合成および溶液、固体中の構造の検討を行なう予定である。

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

芳香環が非共平面的に集積した分子の結晶構造の特徴解析

岡本 昭子・東京農工大学大学院工学研究院

申請者が見いだした peri-アロイルナフタレン化合物は, 結晶中でナフタレン環とベンゼン環が密集して配置した分子構造をとっており, その結晶中では芳香環が非共平面的に並んだ集合構造となっている (Figure 1)。

本研究は、この分子に種々の置換基を導入し、集合構造の変化を系統的に調査することを通して、C-H...Ο相互作用や π-π スタッキング等の微弱な相互作用など分子の「構造安定化」や「集積」要因といった材料化にとって極めて重要な基礎的知見を収集・整理することを目指している。

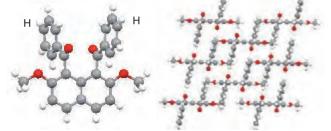


Figure 1 *peri***-アロイルナフタレンの結晶構造:** 1,8-ジベンゾイル-2,7-ジメトキシナフタレンとその分子パッキング

【本研究開始以前の状況】

本研究開始以前、申請者の研究グループでは、「アロイル基上」にハロゲン基、アルキル基、アルコキシ基やアリールオキシ基を導入したいくつかの peri-アロイルナフタレン同族体を合成、単結晶を作製し、X線結晶構造解析による構造的特徴の整理を行ってきた。そして、peri-位に導入されたアロイル基がベンゾイル基であるナフタレン化合物、の結晶構造との系統的な比較を行い、peri-アロイルナフタレン骨格に共通した主要な分子間相互作用とそれらの分子パッキングへの安定化の寄与を大まかに把握しつつある状態にあった。

次の段階として、申請者らは結晶中、peri-アロイルナフタレン骨格の空間構造を大きく変える要素の探索を行うことにした。具体的には、1) アロイル基上に相互作用性の置換基を導入、2) アロイルナフタレン 2 単位を他骨格で結合、3) 2,7-位の置換基を変更、という三つのコンセプトで分子を設計した。対応するいくつかの化合物に関して、合成を行うことができた。しかし、多くは結晶化が非常に困難であった。詳細な結晶化検討を重ね、微小ながら結晶の得られた化合物について、京都大学化学研究所 教授 中村 正治先生の研究室で X 線結晶構造解析を試みることにした。

【結果】

Figure 2 は先述の三つの指針に基づき設計し、微小結晶が作製できた化合物をまとめたものである。このうち、本研究により構造決定まで至った化合物の構造式が黒実線で描かれている。本項では、特に重要な結果を与えた二つの化合物に焦点を当て、結果を論じる。

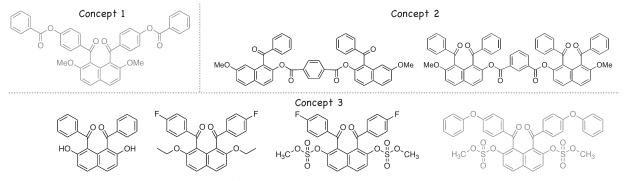


Figure 2 本研究の対象化合物 (実際に構造決定に至った化合物は黒実線で描いてある)

i) 1-モノアロイルナフタレン骨格 2 単位をテレフタロイル部位でつないだ分子の結晶構造

標記分子はテレフタロイル部位のベンゼン環の中心に対称心をもっている。ベンゾイル基とテレフタロイル部位のベンゼン環はナフタレン環とそれぞれ67.05 (7)°と57.57 (7)°の二面角を成している。ケトンカルボニル酸素とナフタレン環の8-位の水素原子,テレフタロイル部位のエーテル酸素とベンゼン環の水素原子の間に分子内 C-H...O 水素結合が見られる。結晶中では、ベンゾイル基の、ケトンカルボニル酸素とベンゼン環の水素の間の分子間 C-H...O 相互作用 (2.55 Å)と弱い van der Waals 相互作用で分子が結ばれ、bc-平面に沿って層が形成されている。

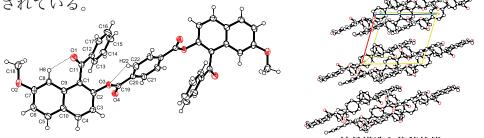
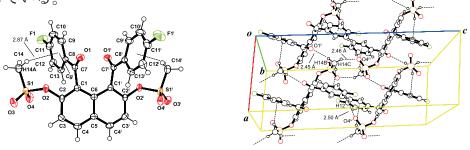


Figure 3 Bis(1-benzoyl-7-methoxynaphthyl) terephthalate の結晶構造と集積状態

ii) 2,7-位にメシル基をもつ peri-アロイルナフタレンの結晶構造

標記分子はナフタレン環の C5-C6 が二回軸上に載っている。4-フルオロベンゾイル基のベンゼン環とナフタレン環は 78.93(12)°の二面角を成している。メシル基の三つのメチル基がそれぞれ、4-フルオロベンゾイル基との分子内 C-H... π 相互作用(2.87 Å)、ケトンカルボニル酸素やスルホニル基の酸素との分子間 C-H...O 相互作用[2.45 Å (carbonyl), 2.46 Å (sulfonyl)]を形成している。



【結論】

Figure 4 1,8-Bis(4-fluorobenzoyl)naphthalen-2,7-diyl dimethanesulfonate の結晶構造と集積状態

結晶内で層状の集積構造が見られるなど peri-アロイルナフタレン化合物の置換基が分子内で有効に相互作用して、分子/集積構造を安定化する事例が発見された。

【今後の課題】

今期,構造決定に至らなかった化合物の結晶の多くは,鬆,微結晶のはり付き等が見られるものであった。これは,結晶化溶媒の急激な蒸散や濾集時の結晶の破損が原因と考えている。今後は,本共同研究で習得した結晶取り扱い技術の一つ,単結晶を溶媒中で保管し,選定後は速やかにマトリックスに浸漬する等,結晶の良好な状態を保持する測定工夫を行う。

【成果報告】

共同研究者 [京都大学化学研究所(中村 正治研究室) 特定助教 磯崎 勝弘先生]と共著の論文4報にまとめる。うち,2報(【結果】i,ii)の化合物)は投稿済みである。

【謝辞】

本研究遂行にあたり, 的確で温かいご助言, ご指導を賜った京都大学化学研究所 特定助教 磯崎 勝弘先生, 准教授 高谷 光先生, 教授 中村 正治先生に心から感謝いたします。

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】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。これまでの共同研究では、有機 EL に用いられる電子輸送材料 POPy2 (図 1、挿入図)の薄膜において、分子配向と電子移動度の関係を明らかにした。そこで今回我々は、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、その他のホスフィンオキシド (図 1、挿入図)についても詳しい分子配向の調査を行った。

【実験方法】試料薄膜を石英基板上に 0.1-0.4 nm/s の速度で蒸着し,固体 NMR による 31 P 化学シフト異方性 (CSA) 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.上記の速度で 200 nm 蒸着した基板を 100-130 枚基板ごと NMR コイルに挿入し,静磁場 B_0 に対して基板を平行または垂直に配置した状態で測定を行った.また, π 共役系および P=O 方向の配向を調べるために,固体 NMR 測定に使用したものと同じ薄膜の多角入射分光エリプソメトリー (VASE [紫外・可視], IR VASE [赤外]) 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 測定の結果を図 1 に示す。POPy₂ および Tp4PyPhO 薄膜の CSA において明らかな印加磁場方向依存性を見出した。この結果は、これらの化合物の P=O 結合が基板に対して垂直に配向していることを示唆する。他方、Tp3PyPhO および Tm4PyPhO では、P=O 結合が薄膜の中で等方的に存在していることが明らかになった。

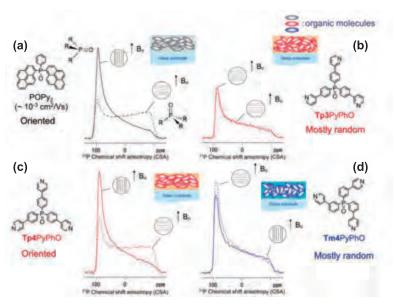


図 1 (a) POPy₂, (b) Tp3PyPhO, (c) Tp4PyPhO, (d) TmPhPhO 薄膜における ³¹P CSA のスペクトル.

CSA スペクトルから得られた POPy₂ および Tp4PyPhO の分子配向を深く検証するために、これらの試料薄膜の IR VASE 測定を行った。得られた屈折率 n と消衰係数 k のスペクトルを図 2 に示す。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。どちらの試料薄膜においても 1280 cm⁻¹ 付近の k のピークに強い異方性 $(k_z > k_x)$ が現れた。このピークは、P=O の伸縮振動に対応し、P=O 結合が基板に垂直方向に配向していることを示唆する。この結果は、CSA スペクトル測定結果に矛盾しない。P=O 結合の配向が基板垂直方向の周りにガウス型で分布していると仮定すると、その分散は、POPy₂で 5.3° 、Tp4PyPhO で 5.8° であり、POPy₂の方がわずかに高い秩序性を有していることが明らかになった。

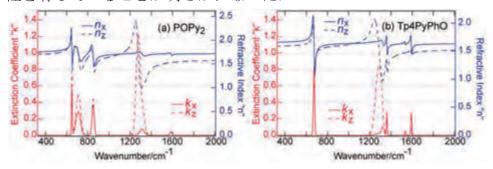


図 2 (a) POPy₂, (b) Tp3PyPhO 薄膜における IR VASE 測定結果.

他方、電気伝導に与る π 共役系の配向秩序は、VASE 測定により評価を行った.図 3 に結果を示す.わずかに水平配向性が認められるが、POPy₂ および TP4PhO どちらの薄膜においても π 共役系はほぼ等方的に分布していることが分かる.分子を剛体と仮定した場合,この結果は、CSA スペクトルおよび IR VASE 測定結果からの類推が困難であるが、P-Ph 結合は、P=O 結合に比して柔軟であり、薄膜内では P=O よりも秩序性が低いことが考えられる.また、小さいながらも π 共役系に配向秩序が認められたことは、キャリア輸送特性との関連性から興味深い.今後、P=O の高い配向秩序が π 共役系の配向に及ぼす影響を明らかにすることで、P=O の配向秩序と電気伝導の関係の解明が期待される.

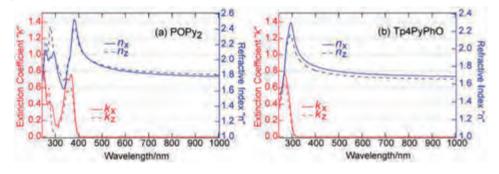


図 3 (a) POPy₂, (b) Tp3PyPhO 薄膜における VASE 測定結果. 但し, (a) POPy₂の膜厚は 40 nm.

【成果報告】

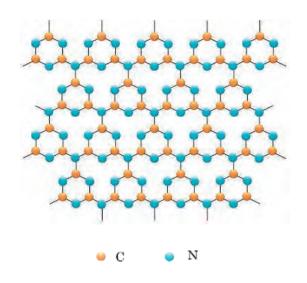
- 1. Kaji, H.; Fukushima, T.; Fukuchi, M.; Komino, T.; Adachi, C. Proc. SPIE 2012, 8476, 84760F.
- 2. Investigation of aggregated structures in organic light-emitting diodes: approach from solid-state NMR, Kaji, H.; Fukushima, T.; Fukuchi, M.; Komino, T.; Adachi, C., SPIE, San Diego, California, USA, August 12, 2012

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、結晶構造が変化に富んでおり興味深い物性を示す。例えば、 β - 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予測されており (A.Y. Liu and M. L. Cohen, Science, 245, 841 (1989))あるいは層状の g- C_3N_4 では可視光よる水分解能が報告されている(Yong Wang, Xinchen Wang, and Markus Antonietti, Angew. Chem. Int. Ed., 51, 68(2012))。層状窒化炭素 g- C_3N_4 の層モデルとして triazine 単位(図 1)あるいは heptazine 単位(図 2)からなるモデルが提唱されている。

我々はプラズマを用いてアモルファス状層状窒化炭素を合成している。昨年度、本施設・機器利用型共同研究にて固体 13 C/ 15 N NMR 測定を実施し、その結果を基に合成試料の構造を考察した。その結果、本試料は図 2 Cに示す heptazine 単位からなる層状窒化炭素であると理解できた。例えば、 13 C NMR は図 2 の 2 種類の 2 C サイト (2 C $^{$



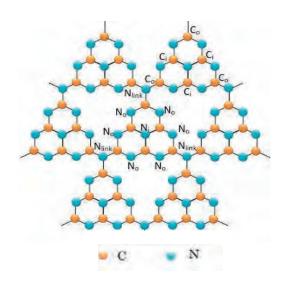


図 2. heptazine 単位からなる g- C_3N_4 モデル。 C サイトは、いずれも 3 配位の C_i と C_o の 2 種類。 N サイトは、 3 配位の N_i と N_{link} 、 2 配位の N_o の 3 種類。 2 配位と 3 配位のサイト数の比は、 3 : 1 。

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

では識別不能である。 2 サイトの ¹³C NMR スペクトル例を図 3 に示す。

次に、本年度は強くアニールしたアモルファス状層状窒化炭素の NMR 測定を実施する予定であったが試料準備の関係で XPS 測定までに留まった。強くアニールしたアモルファス状層状窒化炭素では含有窒素量が減ずるがそれに伴って酸素還元能を発現する。

実験方法

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))。合成試料を窒素雰囲気下 600℃で熱処理した。次に、アニール試料の XPS 測定、回転電

極 CV (サイクリックボルタンメトリー) 測定を行い、酸素還元能を調べた。

実験結果と考察

酸素還元能を示すアニール試料の C1s,N1s XPS 分析結果を表 1 に示す。 C1s XPS スペクトルの同定は、

- 1) sp²結合 C、
- 2) 測定装置エネルギー分解能 (0.7eV) を考慮し、

少なくとも 4 成分として解析した。また、 sp^2 結合 C の局所構造の 4 種類は、 CI:C-CnNm(I=1~4, n+m=3, 0 \leq n,m \leq 3): (C1:C-C3, C2:C-C2N,C3: C-CN2,

C4:C-N3)、と記す。その局所構造から、

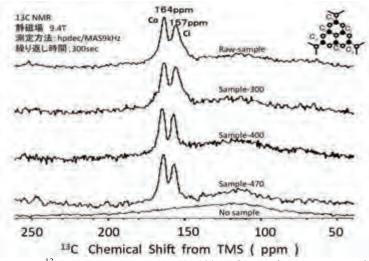


図3. 13 C NMR。 $_{\rm C_i}$ と $_{\rm C_o}$ の2種類の信号が観測できる。試料 sample-X の X は熱処理温度。最高温度は 470 度である。この温度域では窒素抜けは顕著ではない。

表1 試料 CN、600CN はアニール前、600 度アニールを示す。CI, NI は本文参照。は酸素が幾分含まれる。

Sample	[N]/[C]	C1	C2	СЗ	C4	N1	N2	0
CN	1. 13	0.07	0.00	0.00	0. 38	0. 37	0. 14	0.04
600CN	0.68	0. 19	0. 10	0. 20	0. 10	0. 27	0. 13	0.02
B. E. (eV)		284. 3	285. 3	286. 4	287. 6	398. 1±2	399±1	531. 2±3

C1 はグラファイト型、C4 は窒化炭素型炭素と呼ぶことができる。一方、N1sXPS スペクトルは、N1:N-C2 (ピリジン型),N2:N-C3(窒化炭素型)の 2 種類では解析できた。

強く熱処理を行うと次の変化が生じることが分かった。

- 1) 試料量は減少。
- 2) [N]/[C]比が減少。
- 4) C4 が減じて C1,C2,C3 が増加。
- 4) [N2]/([C]+[N])比は変化せず。[N1]/([C]+[N])比は減少。

以上の強いアニール実験(試料減少、窒素抜け)は heptazine 単位からなる窒化炭素のフラグメント化過程を反映している。アニール前試料には水素で終端された NH x も存在する。この点も考慮してアニール実験事実を理解する必要がある。また、酸素還元能の発現との関連でエッジが触媒点との理論がある。その実験的同定は挑戦的課題である。現在、構造変化、触媒機能の発現について考察を進めているところである。

成果報告(論文、学会発表等)

第 39 回炭素材料学会(ポスター発表) (平成 24 年 11 月 28 日) 「ナノ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

論文作成中

"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

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】

Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum(III) (Alq₃)は高い量子収率・優れた電子輸送性を示す蛍光性分子であり、有機 EL を始めとした有機半導体デバイスで広く用いられてきた。Alq₃ 分子を固体膜中に希薄濃度で分散した場合、Alq₃ 由来の蛍光波長は分子分散濃度の低下に伴いブルーシフトすることが知られている。この現象の起源として諸説が提案されてきたが、実験結果に基づいた明確な結論はこれまでに得られていない^[1-3]。申請者らは、平成 23 年度化学研究所 施設・機器利用型 共同利用・共同研究において、上述の蛍光波長変化の起源が従来提唱されてきたものとは全く異なるも可能性を報告した。本研究では、平成 23 年度に得られた研究成果に基づき更なる構造解析を進め、ブルーシフトの起源の解明を試みるとともに新規蛍光性材料開発に繋がる知見を得ることを目的とする。固体 NMR 法を用いて、種々の核種を解析することで実験的・多角的に分子構造を解析することで発光波長変化の起源を調査した。

【実験方法】

エタノール、 $0.1\,\mathrm{M}\,\mathrm{HNO}_3$ 、テトラメトキシシラン(TMOS)を氷冷下混合し、 α -Alq $_3$ を溶解させたクロロホルムを添加した。撹拌後、シャーレに移し $150\,^\circ\mathrm{C}$ で減圧乾燥することで粉体試料を得た。マトリクス中の Alq $_3$ の濃度は Alq $_3$ /(Alq $_3$ +TMOS) = x (モル比)と表記する。得られた試料に対して、蛍光測定(分光器:PMA-11,Hamamastu 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 $\lambda=325\,\mathrm{nm}$ 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: $15\,\mathrm{kHz}$)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 を含有した試料の紫外ランプ照射下での写真を FIG. 1 に示す。添加する Alq_3 分子濃度の低下に伴い蛍光のブルーシフトが確認され、x=0.001 の試料は 459 nm



FIG. 1. Photographs of silica sol-gel films containing Alq_3 at varied x values. The photographs were taken under light illumination with a wavelength of 365 nm.

に蛍光ピークを示した。試料に対する 27 Al MAS NMR 測定の結果より、Alq₃ 分子中の Al は 6 配位環境である一方で、シリカマトリクス中の Al は 4 配位環境であることが明らかになった。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 Alq_3 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。 シリカマトリクス中のキノリノール分子が、 Alq_3 中の配位分子および遊離キノリノールの いずれとも異なる(FIG. 2)ことと併せて考え ると、 Alq_3 からの脱キレート化がブルーシフト の起源であると結論付けられる。GIAO 法を用 いた ^{13}C NMR 化学シフト計算により、 Alq_2 分 子の形成が強く示唆される。

Alq3 分子の配位子脱離反応は、含水・酸性条件下で起こることが報告されている。本研究では、部分的に配位子が脱離した分子がゾルーゲル過程によりマトリクス内に保持されることで青色蛍光を呈したと考えられる。FIG.3に示すように、成膜時の溶媒乾燥速度が遅い場合には得られる試料が蛍光を示さないのに対して、乾燥速度が充分に早い場合には青色蛍光を示す。これは、長時間の溶媒への含水・酸性条件への暴露が過剰な配位子の脱離を引き起こすためであると考えられる。

本実験結果は、マトリクス中に含有された Alq₃ のブルーシフトが従来とは異なるメカニズムで発現していることを明らかにしたのみならず、ゾルーゲルシリカが脱キレート化反応を経て形成する新奇分子を安定に保持するマトリックスとなりうることを示唆している。

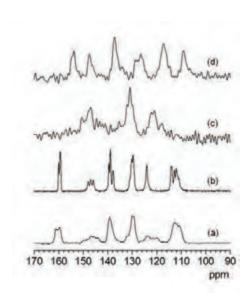


FIG. 2. 13 C CP/MAS NMR spectra of (a) α -Alq₃ (meridional-Alq₃), (b) δ -Alq₃ (facial-Alq₃), (c) Alq₃ dispersed at x = 0.01 in the silica matrix, (d) 8-quinolinol.

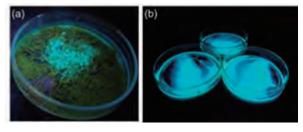


FIG. 3. Photographs of samples (x = 0.001) dried (a) at 100 °C under ambient pressure and (b) at 150 °C in vacuo. The photographs were taken under illumination of UV light ($\lambda = 365$ nm). The evaporation of the solvent on a petri dish is faster at the center compared to outer parts. As a result, blue fluorescence can be observed only at the center part (a). Increased rate of solvent evaporation can produce samples showing blue fluorescence entirely on the petri dishes (b). No fluorescence is observed for the sample dried at 40 °C under ambient pressure.

【参考文献】[1] Baldacchini, G.; Chiacchiaretta, P.; Reisfeld, R.; Zigansky, E. *J. Lumin.* **2009**, *129*, 1849. [2] Tagawa, M.; Ogawa, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6849. [3] Levichkova, M. M.; Assa, J. J.; Fröb, H.; Leo, K. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 201912.

【論文・学会発表等】Y. Tokudome, M. Fukuchi, F. Suzuki, M. Takahashi, H. Kaji, "Blue-shifted Luminescence from Alq₃ Isolated in Silica Matrix: Analysis by Solid-state NMR", 9th International Conference on Electroluminescence & Organic Optoelectronics (ICEL2012), 3-7, September, 2012, Fukuoka, Japan

【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。

「物性分光研究会」の開催

水牧仁一朗・財団法人高輝度光科学研究センター

概要

物性分光研究会は物性研究と 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) 物性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 研究を遂行してきた。そこで 6 回を数えた磁性分光研究会を改め、今回は化学研究所 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基づき新しい 研究会を物性分光研究会として、研究会を開催することにした。「薄膜作製とその物 性およびその評価」と題して、無機物から有機物まで様々な研究対象物質について、 また実験手法についても透過電子顕微鏡の新しく開発された手法から X 線磁気円二色 性・X線光電子分光・軟 X線共鳴散乱など多岐にわたって総合的に議論をすべく、2013 年 1 月 7 日に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。

X線散乱の今日的な応用として様々な観測機構や観測対象物質についての発表および議論がなされた。具体的には、今日のエネルギー問題に資する $LiCoO_2$ 電池に関する研究や、今後の垂直磁気記録媒体への元素戦略的な観点からの研究などの応用面を強く意識したものから、共鳴弾性 X線散乱による軌道・磁気秩序についての実験的考察や、遷移金属酸化物エピタキシャル薄膜の作製と物性についての研究およびそれらの薄膜の歪み解析を最近開発された新しい解析方法にて行った研究や、今後の応用が期待されるグラフェンの形成過程に関する研究などの基礎科学的な研究まで幅広い観点からの研究結果が紹介された。

折笠氏は、LiCoO2 の電極最表面における充放電中の Co イオンの価数変化の X 線吸収法による in-situ 観察を紹介された。この in-situ 観察により、充放電中の化学反応が明らかにされ、今後の電池性能の高度化への指針が示された。

小川氏は、近年精力的に研究されているグラフェンについて、グラフェン形成反応というもっとも基礎的かつ重要な反応について光電子分光を用いて、グラフェン形成

には最適な温度があることをリアルタイム観察により明らかにした。

菅氏は、基板との格子不整合を用いることで、遷移金属酸化物薄膜の物性を制御することが出来ることを紹介された。特に、遷移金属を中心にもつ酸素八面体の結晶軸に対する回転という従来の単なる圧縮伸張歪みとは異なる新しい制御方法を紹介された。また麻生氏は遷移金属ペロブスカイト薄膜の八面体回転は、膜厚が増加するにつれて緩和することを、透過電子顕微鏡の新しい解析手法を用いて明らかにされた。

新関氏は、今日利用されている垂直磁気記録媒体の材料である CoPt などの Pt に代表される希少元素で構成されていない材料である $CoFe_2O_4$ で垂直磁化膜の作製が可能であることを紹介された。

和達氏は、近年、軌道・磁気秩序を観測するに重要な手法となっている共鳴軟 X 線散 乱について紹介された。特に 3d 遷移金属元素では、非常に大きな共鳴信号の増大が観 測され、中性子散乱では捉えにくい軌道秩序の観測も磁気散乱と同時観測できるという利点があることも紹介された。

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。

物性分光研究会 ~薄膜作成とその物性およびその評価~ 2013 年 1 月 7 日(月)

京都大学・化学研究所・宇治黄檗プラザ・セミナー室 4&5

2013.1.7(月)11:00- 座長:菅 大介

11:00-11:05 水牧仁一朗 開会の言葉

11:05-11:40 折笠 有基

「LiCoO2薄膜電極最表面の挙動の in-situ 観察」

11:40-12:15 小川 修二

「グラフェン加熱形成過程のリアルタイム光電子分光観察」

13:30- 座長:安居院 あかね

13:30-14:05 菅 大介

「遷移金属酸化物エピタキシャル薄膜におけるストレイン効果」

14:05-14:40 麻生 亮太郎

「透過電子顕微鏡による遷移金属酸化物薄膜の局所構造・歪み解析」

2013.1.7(月)14:50- 座長:水牧 仁一朗

14:50-15:25 新関 智彦

「スピネル型フェライト $Co_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ 薄膜の垂直磁気異方性」

15:25-15:55 和達 大樹

「共鳴軟 X 線散乱によるペロブスカイト薄膜の磁気・軌道秩序の観測」 15:55-16:00 島川 祐一 閉会の言葉 敬称略

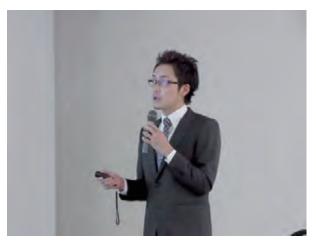
写真

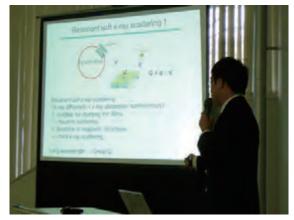












東アジア圏の若手レオロジストのための第8回ワークショップ

高橋 良彰・九州大学先導物質科学研究所

【目的】

本経費は、東アジア圏内の各国の研究者と連携し、物質科学およびレオロジー分野の若手研究者や大学院生の研究活動のさらなる活性化や融合を目的とした、国際交流を促進する活動に充てられた。表記ワークショップは、参加者に自由な雰囲気の下での研究発表と議論などを通じて、将来の共同研究の基盤となる交流・連携を深める場を提供するものであり、今後のさらなる連携強化へ寄与する使命を帯びている。したがって、日本からも多くの若手研究者・大学院生の参加が望まれ、化学研究所の渡辺宏教授らとともに、可能な限り多数の日本からの参加を奨励する支援活動を行なった。

【研究集会の開催場所・日程】

表記のワークショップは、タイ王国 Prince of Songkla 大学の副学長 Charoen Nakason 准教授を組織委員長、同大学の Natthida Rakkapao 講師を現地実行委員長として、タイ王国プーケット市内のメトロポールホテルにて、2013年1月31日-2月2日に開催された。なお、今回は特別企画のプレワークショップとして1月29,30日に3名の講演者による学生向けの高分子とレオロジーの講演会を行なった。

Website: http://sac.surat.psu.ac.th/iwyear8/index.php

【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(特に東アジア圏における)物質科学およびレオロジー分野の中枢を担う若手研究者や大学院生の国際交流・連携を深め、研究の活性化を測ることである。また、研究発表と議論の場を提供し、各研究グループ間の共同研究等の活動をさらに発展させるための交流の場を提供することにある。

【研究集会の経緯】

このワークショップは、第1回のソウル(2006 年 2 月)を皮切りに、第2回は京都 (2007 年 1 月)、第3回は上海(2008 年 1 月)、第4回は Nakhon Ratchasima(2009 年 1 月)、第5回は釜山(2010 年 1 月)、第6回は山形(2011 年 1 月)、第7回は北京(2012 年 2 月)にて開催されてきた。

【研究集会の形式】

このワークショップ開催の趣旨に鑑み、聴衆が分散して参加者相互の交流を低下させないために、口頭発表、ポスター発表とも1会場で、英語で行なった。なお同じ趣

旨でポスターセッションを行なっている間は、口頭発表は行なわず、参加者全員が常に同じ会場に居るようにプログラムされた。口頭発表は35件、ポスター発表は26件で、総発表件数は61件とおおよそ例年と同じであった。

【研究発表の内容】

今回は特別企画として、冒頭に土井正男前東京大学教授の基調講演が行なわれた。 高分子材料をはじめとするソフトマタ―のレオロジーの理論、シミュレーション、 実験、新しい実験方法の開発に関する研究、化学工学的な観点からの流動制御・計測 といった基礎的な研究発表が多数あった。またポリマーブレンドやブロック共重合体、 ナノコンポジット、粒子分散系などの複雑な系の研究発表では、種々の実験方法を組 み合わせ、それらの階層構造とレオロジーを含めた様々な物性の関係の研究も多く、 物質科学的な広がりを見せている。さらにバイオベース材料や、医療・香粧用機能材 料などをターゲットにした材料開発に関する研究発表もあり、これまでのワーク ショップに比べ発表内容が一段と広がってきた。

【参加者】

今回の参加者は 110 名であった。国別の所属大学・研究機関数は日本と中国がそれぞれ 5、韓国が 8、タイが 2 であった。各大学とも国際化が進み、さらに一連のワークショップを通じた学生の留学や共同研究による発表も増えており、単純な大学別、あるいは国籍別の人数把握は困難になってきた。今回目を引いたのはドイツ人教員とイラン人留学生の参加で有った。

【主な参加者】

Charoen Nakason タイ王国 Prince of Songkla 大学 准教授 Natthida Rakkapao タイ王国 Prince of Songkla 大学 講師 Kyung Hyun Ahn 韓国 ソウル大学 教授 Youngdon Kwon 韓国 SungKyunKwan 大学 教授 Kwang Soo Cho 韓国 Kyungpook 大学 准教授 Wei Yu 中国 上海交通大学 教授 Chen-Yang Liu 中国 中国科学院化学研究所 教授 櫻井 伸一 京都工芸繊維大学 教授 井上 正志 大阪大学 教授 杉本 昌隆 山形大学 複授 杉本 昌隆 山形大学 准教授 間本 茂 名古屋工業大学 准教授 増渕雄一 京都大学化学研究所 地教授 松宮由実 京都大学化学研究所 助教

【プログラム】

添付の通り。

【要旨集】

添付の通り。

【会議の写真】



会場のメトロポールホテル全景



オープニングセレモニー



基調講演中の土井正男先生



基調講演終了後に感謝を表明する組織委員長





口頭発表の風景





集合写真



The 8th International Workeshop for East Asian Young Rheologists (IWEARY-8)

Program/Table of Contents

The presenters are asked to copy your ppt file to the meeting laptop before each session. Your own PC is not allowed because of the tight schedule.

January 30th, 2013 (Wednesday)

08:00	Check In Time	
13:00 - 17:00	Registration and Payment	
17:30 – 21:30	Free Discussions : Phuket Fantasea (with dinner)	
	January 31 th , 2013 (Thursday)	
08:00 - 08:40	Registration and Payment	
08:40 - 09:00	Opening	
09:00 - 09:40	Keynote Speaker (Prof.Masao Doi)	
09:40 - 10:00	Coffee Break	
Chairman : Pr	of.Dr.Kyung Hyun Ahn (Seoul National University)	Page
Chairman: Pr 10:00 – 10:20	of.Dr.Kyung Hyun Ahn (Seoul National University) Molecular Weight of Threadlike Micelles Composed of Nonionic Surfactants; Estimation by Viscoelastic Measurement. Ken Morishima, Osaka University	Page
	Molecular Weight of Threadlike Micelles Composed of Nonionic Surfactants; Estimation by Viscoelastic Measurement.	S
10:00 – 10:20	Molecular Weight of Threadlike Micelles Composed of Nonionic Surfactants; Estimation by Viscoelastic Measurement. Ken Morishima, Osaka University Evolution of BCC Structure from Disordered Micelles to Large Grain Studied by SAXS and Rheology	1



		Page
11:20 – 11:40	Electrospinning of poly(vinyl alcohol)/water solutions with suspended zinc oxide nanoparticles Tongsai Jamnongkan, Yamagata University	5
11:40 - 13:00	Lunch	
Chairman : As	ssoc.Prof.Dr. Shigeru Okamoto (Nagoya Institute of Technology)	
13:00 – 13:20	Brownian dynamics simulation of nearly hard sphere particle suspensions under large amplitude oscillatory shear flow Chan Hyung Park, Seoul National University	6
13:20 – 13:40	Brownian dynamics simulation of weakly aggregating colloidal gels with surface bonding model under simple shear flow Jun Dong Park, Seoul National University	7
13:40 – 14:00	Rouse Segment Size of Polysaccharides in Ionic Liquid Ayaka Maeda, Osaka University	8
14:00 – 14:20	Detailed Analysis of Viscoelastic Behavior of Polymerized Ionic Liquids (PILs) with Rheo-Optical Measurements Atsushi Matsumoto, Osaka University	9
14:20 – 14:40	Direct Numerical Simulation of Electrophoresis of Charge Colloids in AC field ChunYu Shih, Kyoto University	10
14:40 – 15:00	Comparison of viscoelasticity of a few natural polymers in ionic liquid Hao Hu, Kyushu University	11
15:00 – 15:20	Coffee Break	
Chairman : Pr	of.Dr.Zhengzhong Shao (Fudan University)	
15:20 – 15:40	Viscoelastic Properties of Poly(styrene-b-2-vinylpyridine)s with Different Ordered Structures Long Fang, Kyushu University	12
15:40 – 16:00	Shear-induced nonisothermal and isothermal crystallization kinetics of poly(lactic acid) studied by rheometry and in-situ POM Feng Jiang, University of Science and Technology of China	13
16:00 – 16:20	Visualization of colloidal suspensions under extensional flow Joo Yong Moon, Seoul National University	14
16:20 – 16:40	Quiescent and Shear Induced Crystallization of Olefin Block Copolymers Peng He, Shanghai Jiao Tong University	15

		Page
16:40 – 17:00	Effect of stripe shim geometry on dynamics and operability window in Slot coating flow Won-Gi Ahn, Sungkyunkwan University	16
17:00 -17:20	Effect of channel geometry and elasticity on the vortex dynamics of polymer solutions in micro-contraction channel flow Youngseok Kim, Seoul National University	17
17:20 – 17:30	Photograph Taken	
17:30 – 18:30	Poster Session	
19:00	Banquet (Metropole Hotel, Phuket)	
	February 1 st , 2013 (Friday)	
Chairman : As	soc.Prof.Dr.Ke Tao (Shanghai Jiao Tong University)	
08:30 - 08:50	Rheological Characterization of a Model Dumbbell Polymer Concentrated Solution Florian J. Stadler, Université catholique de Louvain	18
08:50 - 09:10	LAOS Behavior and Mechanism of Thixotropicity of Blend Hydrogels Comprising Regenerated Silk Fibroin and Hydroxypropylcellulose Han Cao, Fudan University	19
09:10 - 09:30	A Solvent-Evaporation Approach for Fabricating Quantum Dots Encoded Microspheres Yuankui Leng, Shanghai Jiao Tong University	20
09:30 - 09:50	Rheology behavior of <i>Bombyx mori</i> Silk Fibroin hydrogel containing Silver Nanoparticles Zhoujun Wang, Fudan University	21
09:50 - 10:10	Coffee Break	
Chairman : As	soc.Prof.Dr.Yoshiaki Takahashi (Kyoto University)	
10:10 – 10:30	Effects of mixing time, sequence and clay concentration on linear and nonlinear rheological properties of PP/PS/Clay blends under dynamic oscillatory shear flow Reza Salehiyan, Pusan National University	22
10:30 – 10:50	Nonlinear Rheological Properties of Telechelic Associative Polymer Aqueous Solutions	23

Shinya Suzuki, Kyoto University and Lintec Corporation



		Page
10:50 – 11:10	Structural characteristics and rheological behaviors of silk nanofibers prepared with new method Chang Hyun Bae, Kyungpook National University	24
11:10 – 11:30	Preparation, Structural Characteristics, and Rheological Properties of Silk Fibroins and Sericins from Various Silkworm Species Da Eun Chung, Kyungpook National University	25
11:30 - 13:00	Lunch	
Chairman: Ass	soc.Prof.Dr.Takashi Taniguchi (Kyoto University)	
13:00 – 13:20	Entanglement Networks of Miscible Blend High- $M_{\rm w}$ Polyisoprene/poly (p -tert-butylstyrene) Zhi-Chao Yan, Chinese Academy of Science	26
13:20 – 13:40	Compatibilization Effect of olefin block copolymer (OBC) in Polypropylene/Ethylene-Propylene-Diene Monomer (PP/EPDM) blends Zinan Zhang, Shanghai Jiao Tong University	27
13:40 – 14:00	Dynamics of spherical and non-spherical microparticles under confined environments and magnetic fields Kyo Won Kang, Ajou University	28
14:00 – 14:20	Dynamics of Concentrated Polymer Solutions Revisited: Isomonomeric-friction Adjustment and Its Application Zhi-Chao Yan, Chinese Academy of Science	29
14:20 – 14:40	Dielectric Relaxation Behavior of Polar Guest Moleculesin Clathrate Structure of Syndiotactic Polystyrene Hideo Kobayashi, Osaka University	30
14:40 - 15:00	Coffee Break	
Chairman : Pro	of. Hyun Wook Jung (Korea University)	
15:00 – 15:20	A Study on Curing Behavior of Epoxy Resins Ji Sun Choi, Kyungpook National University	31
15:20 – 15:40	Liquid-liquid phase separation in the strong interaction system Sijun Liu, Shanghai Jiao Tong University	32
15:40 – 16:00	Effect of Chain End Structure of Branches on Bottlebrush-like Polymacromonomer Hiroshi Iwawaki, Osaka University	33
16:00 – 16:20	Rheology of supramolecular gel from a lipid-peptide gelator Hideaki Tamate, Yamagata University	34



	Page		
16:20 – 16:40	Rheological behavior of DNA hydrogel Yohji Kawasaki, Kyoto University 35		
16:40 – 17:00	Determination of dynamic compliance using creep-recovery test Min Kyung Kim, Kyungpook National University 36		
17:00	Free Discussions : Aphrodite Cabaret Show (with dinner)		
	Poster Presentation		
P1	Flow distribution of static mixer array using equivalent pipe length method Bo-Kyung Kim, Hannam University		
P2	Solvent-free Colloidal Fluids with Rheological, Fluorescent and Magnetic Properties Donghee Kim, Sungkyunkwan University		
Р3	Chemorheological Characterization of Matrix Resin and Properties of Carbon Fiber-Reinforced Polymer Composites Hyo Yeol Na, The University of Suwon		
P4	Polystyrene/Carbon Nanotube Nanocomposites Having Enhanced Dispersion by Utilizing Colloidal Particle and Surfactant: Rheology and Electrical Conductivity Hyo Yeol Yeom,The University of Suwon		
P5	Rapid Crack Propagation in pressure pipe: Static Approach Hyunmin Bae, Hannam University		
P6	A study of the effects of ingredients to the mechanical properties of natural fiber composites (NFC) Jaeheun Park, Hannam University		
P7	Enhancement of butt fusion joints integrity against slow crack growth Jacheun Park, Hannam University		
P8	Rapid crack propagation in Fusible PVC pipe Jung-gyu Lim, Hannam University		
Р9	Investigation of morphology and mechanical property during uniaxial stretching of PET film Yoonsang Kim, Hannam University		
P10	Determination of Equivalent Melt Index using the Screw Rheometer Jungmu Kim, Hannam University		
P11	Rheological Characteristics of Deasphalted Oil Produced from a Solvent Deasphlating Process Ki Bong Lee, Korea University		



P12	Electrorheology of Urchin-like Polyaniline Microspheres Fabricated from Self-assembly of Polyaniline Nanowires Minji Kim, Inha University
P13	Dielectric Relaxation of Monodisperse Linear PI: Contribution of Constraint Release Masahiro Nagao, Kyoto University
P14	Preparation and Characterization of Chitosan — Based Edible Films Incorporated with Difference Types of Essential Oils Extracted from Thai Herbals Natthida Rakkapao, Prince of Songkla University
P15	Fabrication of Cross-linked Poly(glycidyl methacrylate) Coated Carbonyl Iron Microbeads and Their Magnetorheology Soyeong Kim, Inha University
P16	Shear viscosity measurement of the high filler loaded polymer using the screw rheometer Seokjin Yang, Hannam University
P17	Rheological Aspect and Determination of Compressible Bulk Density Seokjin Yang, Hannam University
P18	Structural characteristics and Rheological properties of silk sericin solutions and films Yoon Nam Jo, Kyungpook National University
P19	Rheological properties of cellulose/ionic liquid/dimethylsulfoxide(DMSO) solutions Jun Zhang, Chinese Academy of Science, Beijing
P20	Foaming of long-chain branched polylactide with enhanced shear melt strength Huagao Fang, University of Science and Technology of China
P21	Thermal annealing induced enhancements of electrical conductivities and mechanism for multiwalled carbon nanotubes filled poly(ethylene-co-hexene) composites Zhongkai Wang, University of Science and Technology of China
P22	Detection on the crosslinking interface of PP/mSEBS and PP/EPDM blends by rheometry Hongjun Xu, University of Science and Technology of China
P23	Shear-induced nucleation density enhancements in isotactic polypropylene/carbon nanotubes composites determined using rheometry Jingjing Yang, University of Science and Technology of China
P24	Miscibility between ultra high molecular weight polyethylene and isotactic polypropylene in blends determined by rheometry and critical content of UHMWPE to induce the highest nucleation rate of iPP in the blends Yaqiong Zhang, University of Science and Technology of China
P25	Rheology behavior in dissolution of microcrystalline cellulose with ionic liquids Jing Peng, Peking University



February 2nd, 2013 (Saturday)

07:30-17:00 Free Discussions

17:30 Farewell Dinner (Chalong Bay, Phuket)

February 3rd, 2013 (Sunday)

12:00 Check Out Time

2. 国際会議、シンポジウム・研究会報告

Kyoto University-Durham University Joint International Symposium 2012:

Emergence and Feedback in Physical and Social Systems

の開催

京都大学と英国 Durham 大学の間の標記ジョイント国際シンポジウムが,2012年11月27日~29日の期間に,京都大学宇治キャンパスにある化学研究所共同研究棟大セミナーホールで開催された。本シンポジウムの開催経緯と成果の概要を以下に述べる。

これまで、物理学、化学、環境工学、情報学、経済学、言語文化学などの多様な分野において、京都大学と Durham 大学の教員は個人レベルの共同研究を活発に行なってきた。また、京都大学化学研究所と Durham 大学 Faculty of Science は、部局間交流協定 (Memorandum of Understanding; MOU) を締結して、教員・大学院生の相互訪問を含む共同研究を推進してきた。このような背景の下で、Durham 大学の Pro Vice Chancellor (副学長相当) である Tom McLeish 教授、Seth Kunin教授と化学研究所共同研究ステーション長である渡辺が、さらなる共同研究と連携の活性化をめざす議論を行なった。その結果、上記の多様な分野で研究を行なっている両大学の研究者が一堂に集い、特定の分野に特化・限定することなく、創発性とフィードバックという視点から情報と意見の交換を行なって異種の現象の根底にある類似性や普遍性について検討することが有意義であるとの結論に至り、本シンポジウムが企画された。

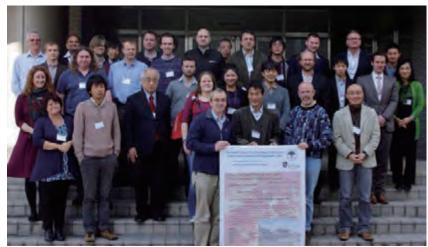
このような経緯で、本学の化学研究所、統合複雑系科学国際研究ユニット、経済研究所、基礎物理学研究所と Durham 大学の Department of Physics, Department of Mathematical Sciences, Department of Theology and Religion, Department of Economics, International Office が共同で本シンポジウムを開催した。参加者は日本側が 28 名(うち京都大学、山形大学、京都産業大学からの参加者はそれぞれ 26 名、1 名、1 名)、英国側が 21 名(全員 Durham 大学からの参加者; 上記の 2 名の Pro Vice Chancellor を含む)であった。

後添のプログラムに示すように、本シンポジウムでは、分野をおおまかに分類した 6 つのセッションで 23 件の口頭発表が行なわれ、また全分野をカバーするポスターセッションでは 17 件の発表があった。これらのセッションでは、高次生命機構の発現、宇宙における元素創成、ソフトマターの流動などの自然界での現象から、社会における創発性と還元性、文化の進化、経済学理論の非線形性などの人間社会における現象まで、非常に多様な動的現象についての研究の成果が発表された。このような多様性に基づきながら、創発性とフィードバックという視点から異種現象の類似性・普遍性について検討するというシンポジウムの趣旨に則り、特に、口頭発表セッションでは、詳細にはこだわらず各々の現象を俯瞰するような発表が行われた。各セッションの座長は当該分野を専門としない研究者が担当したため、この類似性・普遍性に関する素朴な疑問が多数問いかけられ、それを受けて密度の高い議論が行なわれた。化学研究所からは、馬見塚教授が Mining metabolic pathways through gene expression と題するバイオインフォマティクス分野の口頭発表を行なって、おおいに議論が盛り上がった。

これらの議論を通じて、たとえば、「人間社会では構成員の間の相互作用と歴史に強く影響された創発性(社会機能の発現と個々の社会の識別化など)が認められるが、自然界における突発的現象(たとえば地滑り)にも同様の創発性があるか」という問題が提起された。また、自然界に限定する場合でも、たとえば、「高分子の分子運動と太陽フレアのダイナミクスのように異なる現象が類似の基礎方程式で記述されれば、その現象の根源にある機構には類似性があると考えてよいか」どうかという問題が提起された。参加者全員が、それぞれの研究分野の視点を保ちながらこれらの問題に対する議論を楽しみ、

各人の専門分野への還元性も模索した点、および、各参加者がその専門分野以外の分野で知己を得て融合的研究と交流の糸口をつかんだことが、本シンポジウムの最大の成果として特筆される。この成果に基づいて、第二回の京都-Durham ジョイント国際シンポジウムが 3 年後に英国 (Durham) にて開催される予定である。

(報告者:渡辺 宏・複合基盤化学研究系 分子レオロジー研究領域 教授)



集合写真



発表風景1



発表風景2



参加者による議論の風景

Kyoto University-Durham University Joint International Symposium 2012 Program

Nov.27

09:00-09:15 Opening Remarks

Tom McLeish, Seth Kunin (Durham University) Hiroshi Watanabe (Kyoto University)

Session I (Chair: Tom McLeish, Durham University)

09:15-10:05 **01.** *Nonlinear dynamics in economic theory*

Kazuo Nishimura (Institute of Economic Research, Kyoto University)

10:05-10:55 **02.** Assessing the impact of Islamic finance: Between the aspirations of Islamic moral economy and the realities of financial markets

Mehmet Asutay (School of Government and International Affairs, Durham University)

10:55-11:20 03. Multiple equilibria in a dynamic two country model

Kazumichi Iwasa (Institute of Economic Research, Kyoto University)

11:20-12:00 Free Discussion (Leader: Kazuo Nishimura, Kyoto University)

Session II (Chair: Seth Kunin, Durham University)

13:00-13:50 **04.** Adiabatic quantum pump

Hisao Hayakawa (Yukawa Institute for Theoretical Physics, Kyoto University)

13:50-14:40 **05.** The emergence of the chemical bond

Stewart Clark (Department of Physics, Durham University)

14:40-15:05 **06.** Toward unveiling the explosion mechanism of gamma-ray bursts

Shigehiro Nagataki (Yukawa Institute for Theoretical Physics,

Kyoto University)

15:05-15:30 **07.** Quantum physics from emergence: Materials, experiments and calculations

Tom Lancaster (Department of Physics, Durham University)

15:30-16:00 Free Discussion (Leader: Hisao Hayakawa, Kyoto University)

Session III

16:00-17:45 Poster Presentation (P-01 – P-17) and Collaborative Breakout Discussions

P-01. The emergence of "Tipping Points" games in climate change debates: Scientific versus public discoursess

Pojanath Bhatanacharoen (Durham Business School, Durham University)

P-02. Beauty as protection against environmental instability

James Woodward (Department of Philosophy, Durham University)

P-03. Emergence of conceptual foundation blocks of chemistry from fundamental quantum mechanics

Paul Tulip (Department of Physics, Durham University)

P-04. Direct numerical simulation of electrophoresis of charge colloids in AC field ChunYu Shih (Department of Chemical Engineering, Kyoto University)

P-05. Hydrodynamic interactions in a compressible fluid

Rei Tatsumi (Department of Chemical Engineering, Kyoto University)

P-06. Direct numerical simulations of sedimentation using a smooth profile method Adnan Hamid (Department of Chemical Engineering, Kyoto University)

P-07. Molecular simulations of polymers under elongational deformations

Yuichi Masubuchi (Institute for Chemical Research, Kyoto University)

P-08. Thoughts on modelling emergent phenomena

Sathish Sukumaran (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University) P-09. Sparse multiple graph integration for label propagation

Masayuki Karasuyama (Institute for Chemical Research, Kyoto University)

P-10. Integer programming method for completing ortholog-based gene-protein-reaction network by gene essentiality

Takeyuki Tamura (Institute for Chemical Research, Kyoto University)

P-11. Latent feature models for biological networks

Canh Hao Nguyen (Institute for Chemical Research, Kyoto University)

P-12. *Identifying neighborhoods of coordinated gene expression and metabolite profiles*

Timothy Hancock (Institute for Chemical Research, Kyoto University)

P-13. Cationic state distributions over Chlorophyll pairs in photosystem I and II

Keisuke Saito (Career-Path Promotion Unit for Young Life Scientists,

Kyoto University)

P-14. Protein folding gone wrong, feedback and Parkinson's disease

Max Brown (School of Biological and Biomedical Sciences,

Durham University)

P-15. The subjectivity involved in objectively reporting themes and topics in the media

Laurens de Rooij (Department of Theology & Religion, Durham University)

P-16. Emerging from the cell: The role of the cytoskeleton in determining cell architecture

David Mentlak (School of Biological and Biomedical Sciences, Durham University)

P-17. The emerging patterns and problems of climate change:

What can we learn from arctic plants?

Rachael Oakenfull (School of Biological and Biomedical Sciences, Durham University)

Nov.28

Session IV (Chair: Hiroshi Mamitsuka, Kyoto University)

09:00-09:50 **08.** Physicists behaving badly Or: (Why) does physics play a natural role in interdisciplinary studies of emergence?

Tom McLeish (Department of Physics, Durham University)

09:50-10:40 **09.** Softmatter physics: Multiscale simulations for polymer melt flow

Takashi Taniguchi (Department of Chemical Engineering,

Kyoto University)

10:40-11:30 10. Tipping points and emergence in the behaviour of landslides

David Petley (Department of Geography, Durham University)

11:30-11:55 **11.** Landslides induced by typhoon Talas 2011 and long-term landscape development

Masahiro Chigira (Disaster Prevention Research Institute,

Kyoto University)

11:55-12:25 Free Discussion (Leader: Hiroshi Watanabe, Kyoto University)

Session V (Chair: Hiroshi Watanabe, Kyoto University)

13:30-14:20 **12.** Literature and/as tipping point. Reflections on literary form, consciousness and emergence in the eco-literature of the Swiss writer Franz Hohler

Nicholas Saul (School of Modern Language and Cultures,

Durham University)

14:20-15:10 13. Emergence and reduction: Where is the evidence?

Robin Hendry (Department of Philosophy, Durham University)

15:10-15:35 14. The dynamics of culture change: Gradual or punctuated

Seth Kunin (Department of Theology and Religion, Durham University)

15:35-16:30 Free Discussion/Collaborative breakout discussion

(Leader: Seth Kunin, Durham University)

Nov.29

Session VI (Chair: Takashi Taniguchi, Kyoto University)

09:00-09:50 15. Mining metabolic pathways through gene expression

Hiroshi Mamitsuka (Institute for Chemical Research, Kyoto University)

09:50-10:40 **16.** How shape and function of cells and tissues is determined by intermediate filaments and their associated protein chaperones

Roy Quinlan (School of Biological and Biomedical Sciences,

Durham University)

10:40-11:05 17. Chemistry of low-barrier hydrogen bonds in protein active sites

Hiroshi Ishikita (Career-Path Promotion Unit for Young Life Scientists,

Kyoto University)

11:05-11:30 18. Disulfide bond formation networks and chaperone interactions that are subject to feedback regulation

Adam Benham (School of Biological and Biomedical Sciences,

Durham University)

11:30-12:00 Free Discussion (Leader: Hiroshi Mamitsuka, Kyoto University)

Session VII (Chair: Nicholas Saul, Durham University)

13:00-13:25 19. Regulation of redox homeostasis and proteostasis in the ER

Kazuhiro Nagata (Department of Molecular and Cellular Biology,

Kyoto Sangyo University)

13:25-13:50 **20.** Application of quantum mechanical formulation to classical stochastic processes Jun Ohkubo (Graduate School of Informatics, Kyoto University)

13:50-14:15 21. Emergent relations: meanings and materiality in human-environmental interaction

Veronica Strang (Institute of Advanced Study, Durham University)

14:15-14:40 **22.** Agent-based simulation of emergence in populations of financial organizations Philip Garnett (Centre for Coevolution for Biology and Culture,

Durham University)

14:40-15:05 **23.** *Qatar and Japan: A marriage of convenience?*

David Roberts (School of Government and International Affairs, Durham University)

Session VIII

15:30-16:30 Overview Discussion (Leader: Tom McLeish, Durham University)

16:30-16:40 Closing Remarks (Seth Kunin, Durham University)

2012 Sapporo Workshop on

Machine Learning and Application to Biology (MLAB)

の開催

機械学習の生命科学応用に関するシンポジウムが、2012年8月6日~7日の二日間に渡り、北海道大学創成研究機構において開催された。本シンポジウムの開催経緯と成果の概要を以下に述べる。

機械学習あるいはデータマイニングは 1980 年代に登場した比較的新しい、しかし計算機 科学の最大分野であり、与えられたデータから規則や仮説を自動的かつ効率的に抽出する ことにより、様々な応用領域における計算機の自動化に貢献することを特徴としている。 また、データマイニングとは、よりビジネス応用に頻用されるが、機械学習とほぼ同義語 として計算機科学では用いられている。機械学習およびデータマイニングは、ロボティク ス、音声、言語等を中心とした IT 領域での応用が分野発足当時より非常に盛んであるが、 ここ20年ほどの間に、生命科学データへの応用も盛んに行われるようになってきた。こ の背景には、ゲノム計画等の国家レベルでのプロジェクトの進展、さらにハイスループッ ト呼ばれる、大量の生体分子の状況を一度に観察・解析できる実験技術の進展で、人手で 解析することは到底不可能な大量のデータが蓄積されつつあり、これらのデータから規則 や仮説を自動的に抽出することが待たれている現状がある。特に、ここ10年ほどは、他 の応用領域と同様、生命科学データの構造や特徴と密接に結びついた独自の機械学習手法 が構築されるようになってきており、生命科学データへの応用を主眼とした機械学習技術 の研究開発が、一つの研究分野として確立しつつある。化学研究所バイオインフォマティ クスセンター生命知識工学領域(領域代表者:馬見塚)は、このような新しい分野の中核 的な研究室の一つである。しかしながら、これまで、特に日本国内では、この分野の研究 者が一堂に会するようなシンポジウムは特に開かれてこなかった。そこで、同領域の助教 であった瀧川一学博士が平成24年1月に北海道大学に赴任したことを契機に、北海道大 学創成研究機構と京都大学化学研究所の協力により、この新しい分野を俯瞰するようなシ ンポジウムを、瀧川博士と馬見塚がともに企画するに至った。

このような背景の元、生命科学データへの応用を主眼とした機械学習技術の構築とその実際の応用に関する研究を行っている、国内外の著名な研究者 20 名を講演者として迎え、2日間のシンポジウムを開催した。講演者の国籍は日本、フランス、オーストラリア、ベトナム、中国に及んでいる。聴講者を含めた参加者は約60名であり、日本国内のみならずスウェーデンからの参加者も見られた。

後添のプログラムに示すように、会議全体は6つのセッションに分けられており、手法 の進展に重点をおいた講演、あるいはよりデータ解析・応用へ重点をおいた講演という観 点からセッションはまとめられた。より手法に重点をおいたセッションでは、近年の生命 科学データの特徴であるグラフ・ネットワーク上の半教師あり学習、ラベル伝搬、リンク 予測、またより一般的な特徴選択や頻出パタンマイニングの新しい手法が提示された。一方、解析に重点をおいた講演では、次世代シークエンサーからの遺伝子発現データ、癌等の疾病の予後データ、薬剤と標的ターゲットのデータ等からの知識発見が報告された。両観点にとり互いに大きな刺激となり、近年のこの分野の展開を俯瞰するとともに中身の濃い研究交流を行うという本シンポジウムの目的を十分に果たしたと考えている。また、予想以上に多くの参加者があり、この分野への多方面からの高い注目を実感した。この成果に基づいて、同様のシンポジウムを来年も北海道大学で同時期に開催する予定である。

(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 生命知識工学研究領域 教授)



集合写真



会場での講演・議論およびバンケットの様子

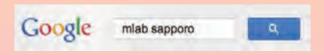
MLAB Sapporo 2 0 1 2

2012 Sapporo Workshop on

Machine Learning and Applications to Biology

August 6 - 7, 2012 Creative Research Institution, Hokkaido University

Register NOW. It's open to all for no charge. All researchers and students who are interested in the talks below are welcome.



http://www.cris.hokudai.ac.jp/takigawa/mlab2012/

— 20 inspiring talks —

Masashi Sugiyama (Tokyo Institute of Technology)

Recent Advances in Divergence Estimation: Theory, Algorithm, and Application

Shanfeng Zhu (Fudan University)

Efficient Semi-Supervised MEDLINE Document Clustering

Masayuki Karasuyama (Kyoto University)

Label Propagation through Graph-based Feature Reconstruction

Timothy Hancock (Kyoto University)

Imposing Network Structures on Feature Selection on Experimental Data

Hisashi Kashima (The University of Tokyo)

Link Prediction Methods for Bioinformatics

Canh Hao Nguyen (Kyoto University)

Latent Feature Kernels for Link Prediction

Motoki Shiga (Toyohashi University of Technology)

Efficient Semi-Supervised Learning on Multiple Graphs

Jean-Philippe Vert (Mines ParisTech)

Structured Feature Selection for Genomic Data

Ichigaku Takigawa (Hokkaido University)

Learning Sparse Linear Models over Subgraph Indicators

Yasuo Tabei (JST ERATO)

Space-Efficient Multibit Tree for Large-Scale Chemical Fingerprint Searches

Jun Sese (Tokyo Institute of Technology)

Gene Expression Analysis in Polyploid Species using Next-Generation Sequencer

Yuichi Shiraishi (The University of Tokyo)

An Empirical Bayesian Framework for Mutation Detection from Cancer Genome Sequencing Data

Hiroto Saigo (Kyushu Institute of Technology)

Learning from Treatment History to Predict Response to Anti-HIV therapy

Yoshihiro Yamanishi (Kyushu University)

Machine Learning Methods to Analyze and Infer Drug-Target Interaction Networks

Satoshi Morinaga (NEC)

Factorized Asymptotic Bayesian Inference for Learning Latent Variable Models

Marco Cuturi (Kyoto University)

Distances and Kernels on Discrete Structures

Hiroki Arimura (Hokkaido University)

Efficient Enumeration of Bounded-Size Subtrees in a Tree and Its Application to Tree Mining with Proximity Constraint

Koji Tsuda (AIST)

Fast Similarity Search with Succinct Trees

Kengo Sato (Keio University)

Simultaneous Aligning and Folding of RNA Sequences via Dual Decomposition

Atsuyoshi Nakamura (Hokkaido University)

Frequent Pattern Mining for Families of Dispersed Repeats in DNA Sequences





Organizers: Hiroshi Mamitsuka (Kyoto University)
Ichigaku Takigawa (Hokkaido University)

Program Schedule: DAY 1

August 6 (Monday)

Each talk will be 35min long

9:00am - 11:20am	Session 1	
	01: Masashi Sugiyama (Tokyo Institute of Technology) Recent Advances in Divergence Estimation: Theory, Algorithm, and Application	
	02: Shanfeng Zhu (Fudan University) Efficient Semi-Supervised MEDLINE Document Clustering	
	03: Masayuki Karasuyama (Kyoto University) Label Propagation through Graph-based Feature Reconstruction	
	04: Timothy Hancock (Kyoto University) Imposing Network Structures on Feature Selection on Experimental Data	
11:20am - 2:00pm	Lunch Break	
2:00pm - 3:45pm	Session 2	
	05: Hisashi Kashima (The University of Tokyo) Link Prediction Methods for Bioinformatics	
	06: Canh Hao Nguyen (Kyoto University) Latent Feature Kernels for Link Prediction	
	07: Motoki Shiga (Toyohashi University of Technology) Efficient Semi-Supervised Learning on Multiple Graphs	
3:45pm - 4:00pm	Break	
4:00pm - 5:45pm	Session 3	
	08: Jean-Philippe Vert (Mines ParisTech) Structured Feature Selection for Genomic Data	
	09: Ichigaku Takigawa (Hokkaido University) Learning Sparse Linear Models over Subgraph Indicators	
	10: Yasuo Tabei (JST ERATO) Space-Efficient Multibit Tree for Large-Scale Chemical Fingerprint Searches	
5:45pm -	Group Photo	
6:30pm -	Banquet	

Program Schedule: DAY 2

August 7 (Tuesday)

Each talk will be 35min long

9:00am - 11:20am	Session 1
	11: Jun Sese (Tokyo Institute of Technology) Gene Expression Analysis in Polyploid Species using Next-Generation Sequencer
	12: Yuichi Shiraishi (The University of Tokyo) An Empirical Bayesian Framework for Mutation Detection from Cancer Genome Sequencing Data
	13: Hiroto Saigo (Kyushu Institute of Technology) Learning from Treatment History to Predict Response to Anti-HIV Therapy
	14: Yoshihiro Yamanishi (Kyushu University) Machine Learning Methods to Analyze and Infer Drug-Target Interaction Networks
11:20am - 2:00pm	Lunch Break
2:00pm - 3:45pm	Session 2
	15: Satoshi Morinaga (NEC) Factorized Asymptotic Bayesian Inference for Learning Latent Variable Models
	16: Marco Cuturi (Kyoto University) Distances and Kernels on Discrete Structures
	17: Hiroki Arimura (Hokkaido University) Efficient Enumeration of Bounded-Size Subtrees in a Tree and Its Application to Tree Mining with Proximity Constraint
3:45pm - 4:00pm	Break
4:00pm - 5:45pm	Session 3
	18: Koji Tsuda (AIST) Fast Similarity Search with Succinct Trees
	19: Kengo Sato (Keio University) Simultaneous Aligning and Folding of RNA Sequences via Dual Decomposition
	20: Atsuyoshi Nakamura (Hokkaido University) Frequent Pattern Mining for Families of Dispersed Repeats in DNA Sequences
5:45pm -	Closing

The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry の開催

第10回国際へテロ原子化学会議が、2012年5月20日~25日の期間に、京都大学宇治キャンパスにある宇治おうばくプラザ・きはだホールを主会場として開催された。 本シンポジウムの開催経緯と成果の概要を以下に述べる。

本シンポジウムは第1回が1987年に日本(神戸)で開催され、以来2年または3年ごとに欧州各国で開かれてきた。有機へテロ原子化学の研究者は日本に次いで欧州に多く、組織的な交流が古くから行われており、現在では我が国から国際組織委員として時任宣博教授(化学研究所所属、本国際会議主催者)および赤阪健教授(筑波大学所属)が参画している。毎回、本シンポジウムへの我が国からの参加者数は主催国からの参加者数に次ぐほどとなり、同時に我が国の研究成果は各国のもっとも注目するところとなった。その結果、2009年夏にスペインのオビエドで開催された本国際会議における国際組織委員会の要請により、記念すべき第10回を迎える今回、再び日本で本国際会議を開催する運びとなった。

このような経緯で、第10回国際へテロ原子化学会議組織委員会の運営のもと、化学研究所、日本化学会、有機合成化学協会、近畿化学協会、ケイ素化学協会、京都大学グローバル COE「物質科学の新基盤構築と次世代育成国際拠点」、International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)の共催にて本シンポジウムを開催した。参加者は371名(うち海外から92名)と盛会であった。

本シンポジウムでは、今日の基礎化学から機能・物性化学、生命化学など様々な研究分野の中で重要な役割を担っているヘテロ原子化学の様々な分野に関連する最新の研究成果発表と議論が行われた。その主要テーマはヘテロ原子化合物の合成、構造および反応性(触媒を含む)、理論的検証、機能性材料への応用と多岐にわたる。今回の会議では、後添のプログラムに示すように7件の基調講演、3件の特別記念講演(後述)、17件の招待講演、43件の一般口頭発表および154件のポスター発表が行われた。基調講演は、Wolf-Walther du Mont 教授(Technische Universität Braunschweig,ドイツ)、Vladimir Gevorgyan 教授(University of Illinois at Chicago,米国)、Kimoon Kim 教授(Pohang University of Science and Technology,韓国)、永瀬茂教授(分子科学研究所)、Philip P. Power 教授(University of California Davis,米国)、Zuowei Xie 教授(The Chinese University of Hong Kong,中国)、山本陽介教授(広島大学)によって行われた。

いずれの発表も、最新の成果をまとめた非常に重要なものばかりであり、活発に討論が行われた。また前述したテーマの一つだけに留まらず多岐にわたる分野において広範な視点から研究を進められている発表が多く、異領域融合という観点で見ても非常に有意義であったと思われる。学会の雰囲気は非常にオープンなものであり、予定された質疑応答時間以外にも、休憩時間等において招待講演者を含め多くの参加者たちの間で有意義な議論と意見交換が行なわれ、新たな研究展開の糸口を見出すと共に、お互いの懇親を大いに深めることができた。また学生発表のポスター発表に関しては、

組織委員会による厳正な審査を行い、優れた9件の発表をポスター賞"ICHAC-10 Poster Award"に選出した。内上位3件を"IUPAC Poster Prize"としても表彰した。

記念すべき第 10 回を迎える今回、再び日本で本国際会議を開催する運びとなったことから、通常の基調講演と招待講演に加えて、それを記念した特別なセッションを設けた (5 月 22 日)。このセッションでは、川島隆幸教授 (学習院大学)、Marian Mikołajczyk教授 (Polish Academy of Sciences, ポーランド)、Albert Padwa 教授 (Emory University, 米国) の講演がなされ、各講演者はそれぞれの研究成果とともに、本シンポジウムのこれまでの総括とこれからの本シンポジウムそしてヘテロ原子化学のあり方についての指針を示して頂いた。

講演の他に、公式イベントとして歓迎レセプション (5月20日)、エクスカーション (5月23日)、バンケット (5月24日) が行われた。エクスカーションは、奈良、嵐山 (保津川下りを含む)、東映太秦映画村、伊勢神宮の四つのコースから選択可能であり、関西圏の歴史・文化についてふれる貴重な機会となったと考えている。またシンポジウム会場にはお茶席も設けられ、参加者は日本茶を楽しむだけでなくその作法についても学ぶことができ、国外参加者だけでなく、国内参加者からも好評の声を頂いた。

また、会期中に開催した ICHAC 国際組織委員会において、次回の ICHAC-11 を Annie-Claude Gaumont 教授を組織委員長として 2014 年 6 月にフランス(カーン大学)にて開催することが決定された。

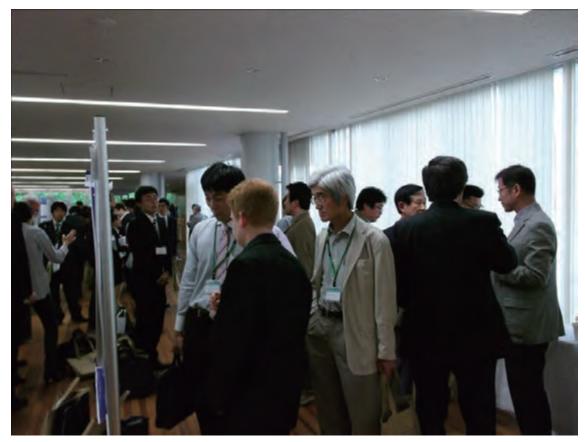
(報告者 化学研究所•助教•水畑吉行)



組織委員メンバーと招待講演者



メイン会場の様子



ポスター発表の様子

The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry ${\it Program}$

May 21" (Mon.)

	Hall A	Hall B	Hall C
	Kihada Hall Uji Obaku Plaza	Seminar Room Joint Research Lab.	Seminar Room #4-5 Uji Obaku Plaza
9:30-10:00	Opening Ceremony		
	Chair: Takeshi Akasaka	I	
10:00-11:00	PL-1 P. P. Power The Interaction of Main Group Compounds with Small Molecules		
11:00-11:20	Coffee Break		77 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12
17000	Chair Yohsuke Yamamoto	Chair Jose Manuel Gonzales	Chair K. Michal Pivirusiewicz
11:20-11:40	A-01 S. Yamaguchi Chemistry of a-Conjugated Planarized Triarylburanes	B-01 Z. Chua Activation of Azoles: A Benzotriazole Perspective	C-01 Y. Nakamura Development of Organotellurium- Mediated Radical Coupling Reaction for Polymer Synthesis
11:40-12:00	A-02 T. Iwamoto Synthesis and Structure of Persilastaffanes	B-02 Y. Takano Establishment of lintramulecular Electron Accepting and Donating System Based on Endohedral Metallofullerenes	C-02 N. Takeda Synthesis and Properties of Group 10. Metal Complexes with New PSe3-type Tripodal Tetradentate Ligand
12:00-14:00	Lunch		
	Chair: Eric Rivard	Chair: Toshiaki Murai	Chair: Mao Mineura
14:00-14:20	A-03 V. Y. Lee Schrock-type Titanium Silylene und Germylene Complexes	B-03 H. Yorimitsu Efficient Access to Multiurylated Tetrathiafulvalenes by Palladium- Catalyzed C-H Direct Arylation and Their Photophysical and Electrochomical Properties	C-03 S. A. Hasoon Study of Vibrational Modes of Polypyrrole and Polyaniline by Raman Spectroelectrochemistry
14:20-14:40	A-04 M. Saito Synthesis, Structures and Reactions of Aromatic and Antiaromatic Lead- containing Compounds	B-04 A. Kamimura Preparation of Optically Active Aza- Morita-Baylis-Hillman Adducts and Their Synthetic Application	C-04 S. A. Gangurde New Synthesis and Reactions of Ethyl 5-amino-4-cyano-1-phenyl-1H-pyrazole 3-carboxylate
14:40-15:20	IL-A1 J. D. Protasiewicz Phosphorus as a Carbon-Copy and as a Photo-Copy: Rise of New Conjugated Materials Featuring Multiply Bonded Phosphorus	IL-B1 D. P. Gates Phosphaalkenes in Palymer Science and Catalysis	IL-C1 T. Nabeshima Cooperative Functions on the Basis of Synergistic Unique Interactions in Multi metal Molecular Systems
15:20-15:40	Coffee Break		
	Chair: Shigehiro Yamaguchi	Chair: Kei Goto	Chair: Yong-Gui Zhou
15:40-16:00	A-05 S. Kyushin Anionic Rearrangement of Silicon Skeletons of Organosilicon Clusters	B-05 Y. Matano Synthesis and Properties of Phosphole- Containing z-Conjugated Oligomers and Polymers	C-05 K. Toyota Syntheses of 4.7-Benzo[h]thlophenedlyl Derivatives and Application to Artificial Molecular Architecture
16:00-16:20	A-06 T. Matsuo Tetrasilacyclobutadiene	B-06 C. Lescop Coordination and Supramolecular Chemistry of Phosphole Based Multitopic Ligands for New Molecular Materials	C-06 H. Shimizu Synthesis, Photochromism and Inclusion Properties of Macrocyclic Oligothiophene 8-Mers
	Chair: Akira Sekiguchi	117	
16:20-17:20	PL-2 S. Nagase Interesting Bonds Formed by Main Group Elements and Transition Metals		
		brid Space in the Uji Obaku Plaza	

May 22nd (Tue.)

	Hall A	Hall B	Hall C
	Kihada Hall Uji Obaku Plaza	Seminar Room Joint Research Lab.	Seminar Room #4-5 Uji Obaku Plaza
	Chair: Takayuki Kawashima		
9:30-10:30	PL-3 WW. du Mont Nitrogen- and Oxygen-bridged Bidentate Phosphaalkene Ligands		
10:30-10:50	Coffee Break		
	Chair: Rainer Streubel	Chair: Akiya Ogawa	Chair: Jozef Drabowicz
10:50-11:10	A-07 H. Nakazawa Selective Synthesis of Cyclic and Linear Germoxanes Catalyzed by an Iron Complex	B-07 Makoto Yamashita Bora-Brook Rearrangement: Migration of Boryl Group from Carbon to Anionic Oxygen Atom	C-07 K. Okuma Synthesis of Benzothiazines, Quinolines, and Dibenzonaphthyridines from 2-Alkynyl- or 2-Alkenylnitrobenzenes
11:10-11:30	A-08 M. H. Vilhelmsen Heterocycles in Gold Chemistry – Catalytic Use, Stoichiometric Gain	B-08 K. Hirabayashi Tin(IV) Chloride-Promoted [3+2] Cycloaddition Reactions of Allyl Chalcogenides	C-08 T. Yoshimura General Acid-Base Catalitic Mechanism of the Self- Condensation of 2-Methyl-2- propanesulfenic Acid
11:30-11:50	A-09 R. S. Glass Electrocatalysis of H2 Production from Weak Acids by (mu-pyrazine-2,3- dithiolato)diironhexacarbonyl	B-09 F. Zhang Synthesis, Characterization and Photovoltaic Applications of Dithienogermole-containing Polymers	C-09 Mitsuji Yamashita Studies on the Synthesis, Evaluation, and Mechanism of Novel Phospha Sugar Multiple Type Molecular Targeted Antitumor Agents
11:50-14:00	Lunch		-
	Chair: Binne Zwanenburg		
14:00-15:00	PL-4 Z. Xie Supercarboranes: Polyhedral Expansion and Contraction		
15:00-15:20	Coffee Break		
	Chair: Renji Okazaki		
15:20-16:00	MS-1 T. Kawashima Heteroatom Chemistry in Asia: Past, Present, and Future		
16:00-16:40	MS-2 M. Mikołajczyk Organic Phosphorus and Sulfur Compounds: A Way from Simple Reactions to Total Syntheses of Bioactive and Natural Products		
16:40-17:20	MS-3 A. Padwa The Use of Sulfur Fragments for the Synthesis of Nitrogen Heterocycles		
17:20-19:20	Poster Session PB01-77 at the Hy	brid Space in the Uji Obaku Plaza	a

May 23rd (Wed.)

	Hall A	Hall B	Hall C
	Kihada Hall Uji Obaku Plaza	Seminar Room Joint Research Lab.	Seminar Room #4-5 Uji Obaku Plaza
	Chair: Annie-Claude Gaumont	Chair: Derek P. Gates	Chair: John D. Protosiewicz
9:30- 9:50	A-10 C. Bertarelli Heterophenoquinones as a Third Component in Organic Photovoltaic Cells	B-10 M. Unno Synthesis and Properties of Silyl- substituted Azulenes	C-10 T. Tajima Synthesis of Poly(amidoamine) Dendrimer with a Diphenyl Diselenide Core
9:50-10:10	A-11 T. Kitamura Convenient Fluorination and Chlorination Reactions Using Iodosylbenzene	B-11 A. Kawachi Formation, Structures, and Reactions of Dibenzoxilaborins	C-11 K. Arai Chemical Reactivity of a Water- Soluble Selenoxide Reagent to Polythial Substrates in Aqueous Medium
10:10-10:50	IL-A2 R. Streubel Current Chemistry of Oxophosphirane Complexes. Perspectives in Material Sciences?	IL-B2 F. Rutjes Chemoenzymatic Synthesis of Bioactive Heterocyclic Ring Systems and Natural Products	IL-C2 S. Ogawa Synthesis and Redox Properties of Organic-organometallic Hybrid Molecules Containing Thiophene and Ferrocene Fragments
11:00-	Excursion		

May 24th (Thu.)

	Hall A	Hall B	Hall C
	Chair: Richard S. Glass		
9:30-10:30	PL-5 V. Gevorgyan Transition Menal-Catalyzed Symbolics of Hoterocycles Proceeding with Migration of Heteroatom Groups		
10:30-10:50	Coffee Break		
	Chair: Hiroshi Nakazawa	Chair: Hee-Yout Lee	Chair: Tashikazu Tukata
10:50-11:10	A-12 N. T. Burdzhiev Synthesis and Transformations of Polisubstituted Diastercomeru 5-Oxomorpholin-2-carboxylic Acids	B-12 A. Orthaber C-Acetylenic Phosphaalkens A New Class of Ligands for Gold Nanoparticles	C-12 S. Sato Synthesis and Structure of Hypercoordinated Tellurium Compound Having 3,3'-Disubstitutedbiphenylylene Ligands
11:10-11:30	A-13 R. D. Nikolova Synthesis and Chemical Transformations of Phosphor Containing Commarin Derivatives	B-13 Y. Takaguchi Preparation and Photosonsitizing Property of a Novel Cd10S16 Cluster Dendrimer	C-13 G. Mugesh Regioselective Detadination of Thyroid Hormones by Detadinase Mimics
11:30-11:50	A-14 E. Rivard Intercepting Low-oxidation State Main Group Hydrides with a General Donor- acceptor Approach	B-14 HC. Wu Peptide-mediated Liposomal Dissorthicin Enhances Drug Delivery Efficiency and Therapeutic Efficiety in Animal Models	C-14 W. Nakanishi Formation, Stability, Reactivity, and Nature of Extended Hypervalent 4c-6e Interactions
11:50-14:00	Lunch		
	Chair: Hisashi Fujihara	Chair: Akihiko Ishii	Chair: Shinro Yaşıı
14:00-14:40	IL-A3 V. Gouverneur New Approaches to C-F bond Formation	IL-B3 J. M. Gonzalez Electrophilic Activation of Unsubtrated Systems: Applications to Selective Organic Synthesis	IL-C3 A. Ogawa Novel Cyclization of u-Alkynylaryl Isocyanides with Highly Selective Introduction of Heteroatom Groups
14:40-15:20	IL-A4 T, Takata Role of Dynamic Sulfur Bond in Roticiane-based Supramolecular Architectures	IL-B4 K. Muñiz Oxidative Diamination of Alkenes: Metal Catalysis and Beyond	IL-C4 K. M. Pietrusiewicz Phosphine Ligands in Asymmetric Hydrogenation: a Compromise in Ligand-Substrate Interplay
15:20-15:40	Coffee Break		
	Chair: José Barluenga	1	
15:40-16:40	PL-6 K. Kim Functional Supramolecular Systems Based on Cucurbinarils		
19:00-	Banquet at the RIHGA Royal Hot	tel Kyoto	

May 25th (Fri.)

	Hall A	Hall B	Hall C
	Kihada Hall Uji Obaku Plaza	Seminar Room Joint Research Lab.	Seminar Room #4-5 Uji Obaku Plaza
	Chair: Yong Hae Kim	Chair: Yoshihiro Matano	Chair: Véronique Gouverneur
9:30-9:50	A-15 J. Drabowicz t-Butylphenylphosphinoamidate: Optical Resolution of Racemate. Some Reactions and Crystallographic and Chiroptical Spectroscopic Determination of the Absolute Configuration and Conformations	B-15 H. Tsuji Fused Furans as High-performance Semiconducting Materials	C-15 M. Nakamoto Synthesis and Reactions of Stable Tetrahedrames, and Its Valence Isomerization to Cyclobutadiene Derivatives
9:50-10:30	IL-A5 YG. Zhou Asymmetric Hydrogenation of Heteroaromatics	IL-B5 K. Goto Elucidation of the Reactivity of Biologically-relevant Reactive Sulfur Species by Utilizing Molecular Cavities	IL-C5 M. Minoura Synthesis and Characterization of Reactive Tellurium Compounds for Phase Change Memory Materials
10:30-11:10	IL-A6 AC. Gaumont Phosphine Borane Derivatives: Ditopic Reagents and Substrates for Copper Catalyzed Reactions	IL-B6 HY. Lee Olefin and Enyme Metathesix in the Synthesis of Heterocycles: Total Synthesis of Dystherhaine	
	Chair: Marian Mikolajezyk		
11:20-12:20	PL-7 Y. Yamamoto The Chemistry of Hypervalent Second Row Main Group Element Compounds and Recent Developments		
12:20-12:40	Closing Remarks		

「未来有機化学を担う若手研究者交流会」の開催

概要

全国共同利用共同研究拠点事業の支援の下,京都大学および名古屋大学の「卓越した大学院拠点形成支援プログラム」の合同企画である「未来有機化学を担う若手研究者交流会」と、それに引き続く名古屋大学 IGER プログラム・リトリート研究所見学会が開催された。同会では、名古屋大学理学研究科および工学研究科から選抜された博士課程を中心とする 10 名の学生が、同大学大学院理学研究科の山口茂弘教授の引率の下、化学研究所を訪れ、同研究所の物質創製化学系、材料機能化学研究系、環境物質化学研究系および附属元素科学国際研究センターの6研究室から選抜された学生10 名と一堂に会し、お互いに最新の研究成果を発表し、議論を行った。発表会終了後は、材料機能化学研究系高分子制御合成研究領域などの実験設備の見学を行った後、宇治生協食堂において懇親会を開催、渡辺宏共同利用共同研究ステーション長にも出席頂き両大学間の交流を深めた。

内容

本会は次頁以降のプログラムの通り3月14日に執り行われた。午後13時に名古屋大学の山口茂弘先生による開会の挨拶,次いで化学研究所構造有機化学研究領域の若宮淳志先生によるイントロダクトリートーク「次世代を担う研究者に求められるもの」で,会場の熱気が高まったのち,各大学の大学院学生による講演会が交互に行われた。座長も大学院生が交替で担当し、7分の発表じかんと3分の質疑応答の時間では、おさまりきらないほどの活発な研究報告とディスカンションが行われた。

研究報告の内容は、材料科学から構造有機化学、錯体化学、触媒科学、有機合成化学と他分野に渡るものの、いずれの分野の講演からも、両大学において大学院学生が主体的に最先端研究を進めていることが明確に伝わり、次世代の研究者の順調な育成が進んで居ることが感じられた。また、このような大学間での交流を大学院生レベルで深めることが、化学研究所の共同研究拠点としての将来的なハブ機能の強化に繋がるものであることを確信させる会となった。末尾に研究会の様子を写真にて示す。

(報告者:中村正治・附属元素科学国際研究センター 典型元素機能化学・教授)

卓越した大学院拠点形成支援プログラム京大・名大合同企画 「未来有機化学を担う若手研究者交流会」 &名大IGERプログラム・リトリート研究所見学会

日時:3月14日(木)

集合場所:京都大学化学研究所黄檗プラザセミナー室

13:00 開会の挨拶

13:05-13:20 イントロダクトリートーク 若宮淳志

「次世代を担う研究者に求められるもの」

13:20-15:00 Session 1:10件の発表

15:00-15:30 休憩

15:30-17:10 Session 2:10件の発表

17:10-18:20 化学研究所見学

18:30 懇親会

Program

Session 1 13:20-15:00

Chair: 浅井健吾(名大山口研)

準平面構造を鍵骨格にもつ電荷輸送性材料の開発: 固体状態での分子配向制御 (京大化研・JST-PRESTO) ○西村秀隆・福島達也・若宮淳志・村田靖次郎・梶 弘典

N,N-ジメチルホルムアミド ジアルキルアセタールの両性を利用した二酸化炭素のジアルキルカーボネートへの変換(名大院理・名大高等研究院) \circ 高田雄貴・松岡亜季・Du,Y.・中寛史・野依良治・斎藤進

種々の炭素架橋鎖を持つシクロパラフェニレン誘導体の合成 (京大化研・JST-CREST) ○岩本貴寛・児島満・茅原栄一・山子茂

C-H アリール化を用いた非平面多環性芳香族炭化水素の合成 (名大院理・名大 WPI-ITbM) ○藤川鷹王・川澄克光・望田憲嗣・瀬川泰知・伊丹健一郎

Chair: 平田 篤志 (京大川端研)

チオフェン縮環へプタレンおよびジアニオンの合成と構造 (名大院理・名大物質国際研・名大 WPI-ITbM) ○大島寛也、深澤愛子、山口茂弘

かさ高いアリール基を活用したアルミニウム間二重結合化学種(R-Al=Al-R)の合成研究 (京大化研)○長田浩一・吾郷友宏・時任宣博

高位置・高立体選択的な 1,6-および 1,8-付加反応の開発 (名大院工・名大 WPI-ITbM) ○吉岡 謙・浦口大輔・大井貴史

Chair: 武藤慶(名大伊丹研)

ノンイノセント PNP ピンサー型ホスファアルケン配位子を有するイリジウム(I)錯体の合成と 反応(京大化研)○張 永宏・中島裕美子・小澤文幸

ラセミ体の 2,2-二置換アジリジンの開環反応による触媒的二連続不斉四級炭素構築 (名大院工・名大 WPI-ITbM) ○安藤祐一郎,大松亨介,大井貴史

有機太陽電池におけるポリチオフェン・フラーレン混合膜の固体 NMR 解析 (京大化研) o藤村 昴・福島達也・福地将志・梶 弘典

Coffee Break

Session 2 15:30-17:10

Chair: 藤田健弘 (京大山子研)

3 位で π 拡張したホスホールオキシドの蛍光特性と励起状態ダイナミクス (名大院理・名大物質国際研・名大 WPI-ITbM・ミュンスター大) ο山口恵理子・深澤愛子・FELDMANN Andreas・小坂洋平・臼井孝介・横川大輔・IRLE Stephan・ERKER Gerhard・山口 茂弘

基質認識型触媒を用いる遠隔位不斉誘導 (京大化研)○繁田尭・吉田圭佑・古田巧・川端猛夫

触媒前駆体Ru 錯体の水素化で開始されるカルボン酸アミドの触媒的水素化反応の開発 (名大院理・名大高研院)○三浦隆志・鳴戸真之・HELD, I.・大石俊輔・野依良治・斎藤 進

新規熱活性化型遅延蛍光材料の合成と有機 EL 素子への応用

(京大化研・九大 FIRST) ○大岩元・福島達也・鈴木不律・鈴木創・志津功將・安達千波矢・ 村田靖次郎・若宮淳志・梶弘典 Chair: 大島寛也(名大山口研)

b-脱離に競合するキラルエノラートの不斉共役付加 (京大化研) o 百武龍一・多久和正訓・楊 畔・吉村智之・川端猛夫

ペリレンビスイミドの直接ホウ素化を利用したπ拡張フルオルビンの合成 (名大院工) ο伊藤 覚・廣戸 聡・忍久保 洋

鉄触媒による芳香族アミン類のオルト位 C-H アミノ化反応 (京大化研¹・京大 ESICB²) ○今吉隆治¹・畠山琢次 ^{1,2}・中村正治¹

Chair: 下河広幸(京大村田研)

非平面環状オリゴチオフェンの合成と構造 (名大院理・名大 WPI-ITbM) ○浅井健吾,深澤愛子,山口茂弘

アリール鉄中間体の構造解析と鉄触媒クロスカップリング反応の反応機構研究 (京大化研¹・九大先導研²) ○仲嶋 翔¹・橋本 徹²・中川尚久¹・今吉隆治¹・GOWER N. J.¹・砂田祐輔²・永島英夫²・磯崎勝弘¹・畠山琢次¹・高谷 光¹・中村正治¹

ニッケル触媒を用いたヘテロ芳香環の直接アリール化反応 (名大院理・名大 WPI-ITbM) ○武藤慶・山口潤一郎・伊丹健一郎 ・山口先生による開会の挨拶



・若宮先生によるイントロダクトリートーク



・活発な質疑応答



·研究室見学(山子研究室)



- 懇親会での一コマ



• 懇親会記念撮影



ナノセルロースシンポジウム 2013

「生物が創り出すナノ繊維~セルロースナノファイバー 広がる用途開発~」 (第9回バイオ材料プロジェクト・第220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

セルロースナノファイバー (CNF) は生物が創り出すナノ繊維である。動物(ホヤ)やバクテリア(酢酸菌)が産出するものもあるが、もっとも代表的なのは圧倒的な資源量を誇る「植物細胞」の基本骨格物質としての CNF である。軽量、高強度、低熱膨張といった優れた特性を示し、次世代の大型産業資材やグリーンナノ素材として、製造と利活用に関する研究が世界で活発化している。近年では様々な産業用途開発とともに国際標準化(ISO)に向けた議論も進んでいる。このような状況の中、我が国が世界をリードするためには、川上の製紙産業から、川中の化学産業、川下の自動者・家電・建材・包装・資材産業等が共同した異分野垂直連携の研究開発体制とそれによるナノセルロース基盤技術の整備が不可欠である。本シンポジウムは、関連する最新情報を広く発信することにより、当該分野の更なる発展を促進することを目的に企図された。

2. 内容

シンポジウムの詳細は次項に記す。基調講演では、京都大学生存圏研究所の中坪文明氏から「ナノセルロースの化学変性戦略」と題して、CNFにセルロースナノクリスタルを含めた「ナノセルロース」の概説に続き、その化学変性の意義とポイント、実例として、CNFポリマー系ナノコンポジットの調製と物性、および、その展望について、総括的かつ示唆に富む内容が発表された。続き、関連する研究発表が行われた。第一部では、様々な分野で進むCNFの用途開発に関する最新成果が報告され、また、第二部では、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)から「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」事業の一環として委託を受け実施した研究開発の成果が報告され、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の製造や利用に直接関わる分野のみならず、幅広い分野の産業界を含めて、458名という多数の参加者があった。セルロースナノファイバーをはじめとする植物ナノファイバーが、次世代資源材料として高い感心を集めていることが実感された。

3. 開催状況

- ①日 程 平成25年2月27日(月) 13時00分~18時00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 京都大学生存圈研究所、京都市産業技術研究所、(財)京都高度技術研究所、京都大学化学研究所 共同利用・共同研究拠点
- ⑤参加者数 458 名 (学外 403 名、うち、企業関係 311 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>13:05-13:45

1.「ナノセルロースの化学変性戦略」

京都大学 生存圈研究所 中坪文明 氏

<第1部 研究成果発表(1)>13:45-15:35

2. 「プリンテッド・エレクトロニクス」

大阪大学産業科学研究所 能木雅也 氏

3.「環境・人体調和型のナノファイバー BiNFi-s」

(株) スギノマシン新規事業開発本部 小倉孝太 氏

4.「高強度ナノファイバーゲル」

京都大学生存圈研究所 阿部賢太郎 氏

5.「セルロースナノファイバー技術を利用したソフトクリームの開発」

日世(株) プレスト生産部 大西有香 氏

6.「ガスバリアフィルムへの応用」

花王(株) 加工・プロセス開発研究所 向井健太 氏

<第2部 研究成果発表 (2) > 15:50-17:50

7.「研究プロジェクト紹介」

京都大学生存圈研究所 矢野浩之 氏

8.「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補強(1)」

王子ホールディングス(株) 研究開発本部 五十嵐優子 氏

9.「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補強(2)」

星光 PMC (株) 新規開発本部 片岡弘匡 氏

10.「ポリオレフィン補強用高分子分散剤」

京都大学化学研究所 榊原圭太 氏

11.「変性セルロースナノファイバーによるポリアセタールの補強」

三菱エンジニアリングプラスチックス(株) 第3事業本部 永井雅之 氏

12.「変性セルロースナノファイバー強化樹脂材料の発泡成形」

京都市産業技術研究所 伊藤彰浩 氏

13.「変性セルロースナノファイバー強化樹脂の微細構造」

三菱化学(株) 開発技術研究所 佐野博成 氏









写真:(左上)矢野教授挨拶、(右上)中坪氏基調講演、(左下)企業展示の様子、(右下)会場風景

英国レディング大学数学科教授である Alexei Likhtman 氏を講師として、標記の集中講義が 2012 年 6 月 7 日と 8 日の二日間、京都大学宇治キャンパス化学研究所本館にて開催された。本集中講義の開催経緯と成果を以下に報告する.

Alexei Likhtman 教授は高分子ダイナミクスの理論的記述において世界的第一人者である. Likhtman 教授はモスクワ州立大学にて Khokhlov 教授の門下生として 96 年に学位を取得され、その後モスクワ州立大学、リーズ大学を経て 07 年より現職にある. 若年ながらもすでに多数の重要な仕事で知られ、有名な論文として「Quantitative theory for linear dynamics of linear entangled polymers」(TCB McLeish 教授との共著) Macromolecules, 35, 6332 (2002)、「Microscopic theory of linear, entangled polymer chains under rapid deformation including chain stretch and convective constraint release」(RS Graham 博士, TCB McLeish 教授との共著) Journal of Rheology, 47, 1171 (2003) がある. Likhtman 教授は化学研究所分子レオロジー研究領域の渡辺教授を始めとする研究者とは国際会議等で旧知の関係にあるが、さらなる研究協力を行うために2012 年 3 月から 3 ヶ月間、化学研究所に客員教授として在任された(在任中のインタビュー記事が化学研究所広報誌「黄檗」 3 7 号に掲載されている).

Likhtman 教授が化研に滞在された機会を利用し、本学の学生を主な対象として標記の集中講義が企画された。また、得がたい機会であることから、所外一般からも聴講者を募るため、日本レオロジー学会関西レオロジー研究会の協力を得て(化学研究所との)共催行事とした。講義は2日間、それぞれ3時間ずつ行われた。参加者は20名強で、主に所内および学内の大学院生であったが、外部民間企業からの聴講者が2名あった。講義はすべて英語で行われた。

初日は「理論とモデルとの違い」、「モデルの建て方」といった含蓄のある、普遍性の高い内容から始まり、その後高分子のダイナミクスを記述するモデルの解説が行われた。まず高分子ダイナミクスを表す最も基礎的なモデルである Rouse モデルが説明され、モデルの成り立ちや各種観測量の定式化が行われた。次第に現実の高分子に近いモデルへと話が展開され、そこでは Rouse モデルで置き換える近似の妥当性が議論された。

二日目は高分子特有の「からみあい」を扱うためのモデルが説明された.これらのモデルにおいては、 さらに様々な近似を施して求められた理論的な解析解が報告されている事が多い.しかしモデルのもと もとの前提にたって数値計算を行うと、解析解とは異なる結果を示す場合があることが示された.

総計6時間の長丁場であったが、当初予定された話題がこなせないほど充実した議論が行われ、初学者から相当に経験を積んだ研究者までがそれぞれ楽しめる内容であった。「高分子ダイナミクスの分子描像」について最新の知見を参加者が得られただけでなく、講義を通して Likhtman 教授の研究に対するアプローチを一部とはいえトレースできたことが参加者にとって大きな成果であったと言える.

Likhtman 教授と化研との協力関係は継続発展しており、分子レオロジー研究領域を中心として共同研究が実施されている。また昨年 8 月には増渕准教授がレディング大学に招聘され Likhtman 教授の指導学生の博士論文審査において external reviewer を務めるなど、人的な交流が行われている。

(報告者:増渕雄一・複合基盤化学研究系 分子レオロジー研究領域 准教授)

Short Course on Molecular Picture of Polymer Dynamics

organized by

Joint Usage/Research Center, Institute for Chemical Research, Kyoto University, and Kansai Regional Rheology Group (KAN-RE-KEN), Society of Rheology, Japan





Scope

Dynamical properties of materials such as viscosity are determined on a molecular scale. Specifically, for polymeric materials viscoelasticity and dynamics are important to industry because in processing conditions polymers are always out of equilibrium state due to their very long relaxation time. Attempts and progress have been made to elucidate molecular dynamics of polymers and remarkable success has been achieved to develop molecular theories. In this short course, the picture to understand molecular dynamics of polymers is presented by Prof. Alexei Likhtman who is the world-leading researcher in this field.



Date

June 7 and 8, 2012, 14:00-17:00

Venue

Institute for Chemical Research, Kyoto University, Room N531C Gokasho, Uji, 611-0011. Japan http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/icr_access.html

Speaker

Prof. Alexei Likhtman (Univ. Reading, UK)



Registration

Attendees are requested to visit the conference webpage (http://rheology.jp/kansai/) and make the registration in advance.

Contact

http://rheology.jp/kansai/ Prof. Yuichi Masubuchi Institute for Chemical Research, Kyoto University E-mail: mas@scl.kyoto-u.ac.jp



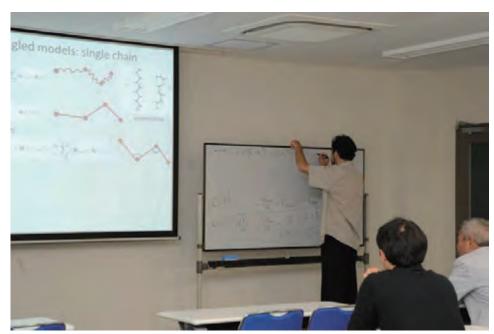


図 実施風景(化学研究所広報室のご厚意により掲載)

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催で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、および、平成23年に引き続き、化研と国立情報学研究所の共催で平成24年4月26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5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11名および数理生物情報研究領域の学生など10名程度であった。発表者のうち2名はフランス、1名はベトナムからの研究者であり、また、他の発表者や参加学生にも外国籍の研究者や留学生が多く、小規模ながらも国際色豊かなものとなった。

発表内容は、論理プログラミング、各種推論手法、制約充足可能性問題の効率的計算法、マルチエージェントシステム、木構造の比較アルゴリズム、生体システムのモデリング、タンパク質複合体予測、配列比較の統計的基礎などに多岐に渡るものであった。ただし、これらの中には一見違うように見えても関連の深いものがある。特に生体システムの離散モデルであるブーリアンネットワーク(BN)は論理プログラミングと関係が深く、例えば、制約充足可能性問題の効率的計算法は BN の定常状態計算に利用することができ、論理プログラミングにおける推論手法である Answer Set Programming は BN の制御に応用できる可能性がある。また、細胞内ネットワークはマルチエージェントシステムとして理解することもでき、その解析に人工知能における手法を適用できる可能性がある。一方、BN に関する研究成果は論理プログラミング

の研究にも影響を与えている。

このように井上教授のグループは主に論理プログラミングの立場から研究を行い、数理生物情報研究領域は生物情報ネットワークの立場から研究を行っているが、それらの数理的基盤や情報解析技術には共通する要素が多いことが再認識され、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。その結果、小規模ながらも多岐にわたるトピックを含みつつ密接な議論がかわされた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。また、これまでの成功を受けて、この研究会は平成25年度も開催することが予定されており、現在、開催に向けた準備を進めている。

(報告者 化学研究所·教授·阿久津 達也)

Program

April. 26, 2012

10:00-10:30	Oscillating Behavior of Logic Programs	Katsumi Inoue and Chiaki Sakama	
10:30-11:00	Modeling and Analysis of Gene Regulatory Network	Takeyuki Tamura	
11:00-11:30	Inferring Thomas' Modeling Interaction Graph and Parametrization from Process Hitting Framework using ASP	Maxime Folschette, Katsumi Inoue, Olivier Roux, Morgan Magnin, and Loic Pauleve	
	(90 minutes Break)		
13:00-13:30	Theoretical and Practical Algorithms for Edit Distance between Unordered Trees	Tatsuya Akutsu	
13:30-14:00	Lost in Translation: Language Independence in Propositional Logic - Application to Belief Revision and Belief Merging	Pierre Marquis and Nicolas Schwind	
14:00-14:30	Fast Algorithms for Computing a Consensus of MUL-Trees	Jesper Jansson	
	(20 minutes Break)		
14:50-15:20	Azucar: A SAT-based CSP Solver using Compact Order Encoding	Tomoya Tanjo, Naoyuki Tamura, Mutsunori Banbara, and Katsumi Inoue	
15:20-15:50	Protein Complex Prediction via Improved Verification Methods using Constrained Domain-Domain Matching	Morihiro Hayashida	
	(20 minutes Break)		
16:10-16:40	Representing Causality using Graphs and Identifying the Causal Effects	Hei Chan	
16:40-17:10	Probability Theory on a Monoid of Strings and its Application to Molecular Evolution	Hitoshi Koyano	
17:10-17:40	A Multi-Agent Reasoning Framework using Answer Set Programming in Dynamic Environnement	. Tony Ribeiro	

4. 参考資料

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24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24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24年2月15日)までにご申請下さるようお願いいたします。

1. 研究期間

1年間(平成24年4月1日から平成25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24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:畑 安雄; hata@scl.kyoto-u.ac.jp)

基本テーマ:先進量子ビームの応用とその複合も含む新たな分析手法の創出

趣旨:レーザー、X線、電子線、イオンビームなどの量子ビームを高度に制御し、先端的研究手段として確立すると共にこれらを複合的に用いて、単一の手法では検出不能な超高速化学過程や極微細領域での物理化学的変化などの詳細を明らかにすることを目指します。また、超短パルス等のより高度な量子ビームの開発・制御技術の確立とこれを用いた新たな分析手法の創出も目指します。

元素科学分野(担当者:中村 正治; masaharu@scl.kyoto-u.ac.jp)

基本テーマ:元素科学に基づく物質創製・機能探索

趣旨:元素(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:馬見塚 拓; mami@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担う例えば生体膜等も複合 機能材料と捉え、機能物質と生命現象の化学的相関の解明も目指します。

現象解析分野(担当者: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構造・性質を分子レベルから巨視的レベルまで階層的に理解・記述することを目指し、一方、その結果を還元することによって新たな物質科学の枠組みを構築する取組みも目指します。

2-2. 課題提案型研究課題(担当者:島川 祐一; shimak@scl.kyoto-u.ac.jp)

課題提案型研究課題は、前項1で設定した一つの分野に留まらない分野、あるいはそれ以外の分野について、化学関連分野の研究者から自由にご提案いただく課題です。萌芽的な課題と発展的な課題を、それぞれ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。

	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

平成24年度共同利用,共同研究経費概算值

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、当研究所の専任教員(http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/kaken_person.html)または平成24年度客員教員(本公募要領末尾の7項の表)からお選び下さい。また、対応する共同研究者をお決めになれない場合は、各分類・分野

^{*}表中の金額は目安です。予算の状況に応じた減額もありえますことをご了解下さい。 経費内での備品費、消耗品費、旅費の配分は、申請者と化学研究所の共同研究者 が協議して決定下さい。

の担当者に、まず、ご相談ください。<u>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</u>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24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24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24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24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24年2月15日(水)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24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ることが必要です。

5-2. 研究成果報告

採択された研究課題については、研究成果報告書を次に記す作成要領に従って記載・提出していただきます。その報告書は、まとめて当研究所の共同利用・共同研究報告書集として公開させていただく予定です。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25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	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 (馬見塚 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 UV1000 (総 CPU コア数 3,072) 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 120-200 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.集東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.j p: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 (畑 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、ビームのヂューティー 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 (H24 年度は、補修のため、7MeV 陽子ビームの運転休止も予想されます)	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℃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 CrsytalStructure により 0.1~0.3mm 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楕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	生体機能設計化学	ブルカーダルトニクス社 microflex Reflectron	http://chem-eqnet.ims.ac.jp/in

レーザー脱離イオン化 飛行時間形質量分析計	(二木 史朗)	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.)	dex. 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 100amol 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 MSMSMS 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	水圏環境解析化学 (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	水圏環境解析化学 (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 (NH3) 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	水圏環境解析化学 (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. 5mmφ1H/109Ag~31P-19F 多核種プローブ, 1.7mmφ 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, 4μs 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	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 (10%谷) で、高分解能測定により組成式も明らかにできる。最大加速時に質量範囲として 2,400 ダルトンまで測定可能。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 Biolistic 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グ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
温度可変粉末 X 線回折装 置	精密無機合成化学 (寺西利治)	粉末試料、微量試料、大型バルク試料、薄膜材料まで、多種多様な試料・結晶状態にて高感度 XRD 分析。同定、定量、配向、ストレス、微小部、温度可変、高分解測定まであらゆるアプリケーションに対応。	http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~ teranisi/apparatus.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℃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/~ yoeki/
液体用磁気共鳴装置	分子環境解析化学	¹H核から¹⁴N核までに世界最高感度で対応し、多種の特殊測定を行	http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~

	(松林 伸幸)	うことができる600MHz機. 生体模倣膜などのナノスケール構	yoeki/
	(444年)	うことがぐさるもりりmmを機・生体候板膜などのディスケール構 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	your!/
		ECA600.	
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、 X P S 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 3 KW、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/j a/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 1064 nm, 532 nm, 355 nm, 出力 450mJ/pulse (1064 nm), パルス幅 20 nsec, 繰返し周期<10 Hz) + ナノ秒パルスエキシマーレーザー (波長 308 nm, 出力 200 mJ/pulse, パルス幅 20 nsec, 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 200-1100 nm, 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.a c.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ニングができる.	http://www.cpm.kuicr.kyoto-u.a c.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

7. 平成24年度化学研究所客員教員

客員教授 氏名(本務先)	客員准教授 氏名(本務先)
新田 淳作(東北大学大学院工学研究科)	古部 昭広 (産業技術総合研究所)
大澤 雅俊 (北海道大学触媒化学研究センター)	佐藤 守俊 (東京大学大学院総合文化研究科)
野田 耕司 (放射線医学総合研究所重粒子医科学センター)	高野 敦志 (名古屋大学大学院工学研究科)
冨田 勝 (慶応義塾大学環境情報学部)	大木 靖弘 (名古屋大学大学院理学研究科)

化学研究所共同利用·共同研究拠点 H24年度採択研究課題 (応募97件中77件採股)

	研究代表者所属 関西大学化学生命工学部 広島大学大学院先端物質科学研究科 医國西大学先端科学技術推進機構 大阪大学レーザーエネルギー学研究センター 放射線医学総合研究所 な馬大学大学院程学研究科 東京大学院自然科学研究科 全沢大学理工研究科 金沢大学理工研究科 自然科学研究域 企設大学院理学研究科 1.1 自然科学研究科 1.2 前大学大学院理学研究科 2.3 前大学大学院理学研究科 2.4 前大学大学院理学研究科 1.5 位息大学大学院理学研究科 2.5 位表大学大学院理学研究科 1.6 位島大学大学院理学研究科 1.7 位島大学大学院理学研究科 1.6 点点大学大学院理学研究科 2.5 位表大学大学院理学研究科 2.5 元素大学大学院工学研究科 2.5 元素大学大学院工学研究科 2.5 元素大学大学院工学研究科 2.5 元素大学た居七ラミックス研究所 2.5 元素大学工学店用七ラミックス研究所 2.5 元素大学工学店用七ラミッグ表表表表表表表表表表表表表表表表表表表表表表表表表表表表表表表表表表表表	共同研究者 예安雄 衛田章 橋田 目標 橋田 目標 橋田 目標 日本 野田章 橋田 目標 橋田 目標 板田 目標 板田 目標 板田 目標 板田 目標 板田 目標 板田 目標 板田 日本		
1 表 &	\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	種 二 柳 崧	-	
2	\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \	種 川 柳 籾		
10 10 10 10 10 10 10 10	\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	種 二 物 牧		
6	\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \	村 三 巻 茂	分野選択型発展的	1 アスパラギン酸ラセマーゼの環境温度適応に関するX線構造研究
6 本間 議職 8 是永 衛伸 1 由確 浩 10 村井 利昭 11 國嶋 雅明 11 歐小 大 一司 11 原本 東泰 13 灰野 岳晴 14 三木 一司 15 内泰 裕義 16 東 正樹 16 東 正樹 17 折田明浩 18 永島 英夫 18 永島 英夫 19 凝辺 隆司 10 凝辺 隆司 20 中村 第祥 20 中村 第祥 21 高須 海安 22 市		三 多 弦	分野選択型萌芽的	1 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
5 4 4 4 4 4 4 4 4 4		間懲拨	分野選択型萌芽的	1 電子冷却陽子ビームを用いた超短パルスピーム照射系の開発とその応用
17 舟窪 浩 10 村井 利昭 11 同崎 雅明 12 鈴木 號泰 13 灰野 岳晴 14 三木 司 15 内藤 裕義 16 東 正樹 17 折田明浩 18 永島 英夫 19 渡辺 隆司 20 中村 篤祥 21 高須 洋宏 22 本山 修 23 寺高 惠子 23 寺高 東寺 25 小山 修 26 小県 総計 27 本島 茂宗 28 小県 総計 29 小県 総計 20 小県 総計 21 高級財 22 小県 総計 23 小島 健康 24 小島 徳景 茂永島 25 小島 徳景 茂永島 26 小島 健島 茂島		題 赵	分野選択型萌芽的	1 真空内四光波混合の検知へ向けた測定手法の開発
8 是永 敬伸 10 付井 利昭 11		斑	分野選択型発展的	2 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
11 同時 雅明 11 同時 雅明 11 同時 雅明 12 鈴木 紫泰 13 灰野 岳晴 14 三木一司 15 東西 英元 15 京島 英大 16 東西 英大 18 永島 英大 18 永島 英大 19 6 19 19 19 19 19 19			分野選択型発展的	2 還元的脫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
10		年光 昭夫	分野選択型発展的	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
11		年光 昭夫	分野選択型発展的	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
13		小編 文幸	分野選択型発展的	2 動的四核金属反応場における可逆的炭素―炭素結合生成反応の開発
13		山子 茂	分野選択型発展的	2 環状π共役分子の合成と物性
15 D森 裕義 15 D森 裕義 16 東 正樹 17 折田明浩 18 永島 英夫 19 禄辺 隆司 20 九山 修 22 九山 修 22 5 高児 英人 25 高児 英人 25 6 0 0 0 0 0 0 0 0 0		山子 茂	分野選択型発展的	2 シクロパラフェニレンの包接機構の解明
16 内藤 裕義 正樹 17 折田明浩 18 永島 英夫 19 孫辺 隆司 19 孫辺 隆司 20 中村 篤祥 21 高須 淳宏 22 九山 修 22 寺高 東子 23 寺高 東子 25 南県 英人 25 南県 英人 25 南県 英人 26 小果 範子 26 小果 範子 27 藤野 茂 28 小暮 健太朗 28 小暮 健太朗	研究所 化学科	中村正治	分野選択型萌芽的	2 二次元配列固定化金ナノ粒子のキラル疎水界面を利用した不斉触媒反応の開発
16 東 正樹 17 折田明浩 18 永島 英夫 19 凝辺 隆司 20 中村 篤祥 21 高須 淳宏 22 丸山 修 23 宇高 恵子 24 志賀 元紀 25 南県 英人 26 小泉 範子 26 小泉 範子 27 藤野 茂 28 小寨 範子 28 小寨 範子 29 小寨 範子 20 小寨 範子		金光義彦	分野選択型萌芽的	2 有機半導体混合薄膜の光電物性の研究
11 折田明浩		島川祐一	分野選択型萌芽的	2 ロブスカイトBiNiOsをベースとした負の熱膨張を持つ材料の開発
18 永島 英夫 20 中村 縣祥 21 高須 淳宏 21 高須 淳宏 22 丸山 修 23 宇高 恵子 24 志賀 元紀 25 高見 英人 26 小泉 範子 27 藤野 茂 28 小暮 健太朗		中村正治	分野選択型萌芽的	2 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
20 中村 施拉 隆司 21 高須 漳宏 22 中村 斯拉 22 九山 修 22 九山 修 23 宇高 惠子 24 志賀 元紀 25 高見 英人 25 高見 英人 26 小泉 範子 25 小棗 離野 茂 28 小暮 健太朗 38 小暮 健太朗	九州大学先導物質化学研究所	中村正治	分野選択型萌芽的	2 溶液エックス線分光法を用いる鉄触媒炭素・炭素結合生成反応の反応機構解析
21 高須 海安 22 九山 停 23 中高 惠子 24 市賀 元紀 25 高見 英人 26 小泉 範子 26 小泉 範子 27 藤野 茂 28 小暮 健太朗	京都大学生存圈研究所	中村正治	分野選択型萌芽的	2 ルテニウム錯体結合アミノ酸およびペプチドの合成と木質由来パイオマス類の酸化分解への応用
22 丸山 修 23 宇高 惠子 24 市寶 元紀 25 高見 英人 25 高見 英人 26 小泉 範子 27 藤野 茂 28 小暮 健太朗	北海道大学大学院情報科学研究科	馬見塚 拓	分野選択型萌芽的	3 ゲノム配列における頻出類似領域の発見
23 字高 惠子 24 志賀 元紀 25 高見 英人 26 小泉 範子 27 藤野 茂 29 小暮 健太朗	国立情報学研究所コンテンツ科学研究系	阿久津達也	分野選択型萌芽的	3 パ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
23 宇高 恵子 24 志賀 元紀 25 高見 英人 26 小泉 範子 27 藤野 茂 28 小暮 健太朗	九州大学マス・フォア・インダストリ研究所	阿久津達也	分野選択型萌芽的	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
24 志賀 元紀 25 高見 英人 26 小泉 範子 27 藤野 茂 28 小春 健太朗	高知大学医学部	馬見塚拓	分野選択型萌芽的	3 HLA class 11分子結合性ペプチドの特異性解析方法の開発
25 高見 英人 26 小泉 範子 27 藤野 茂 28 小暮 健太朗	豊橋技術科学大学大学院工学研究科情報・知能工学系	馬見塚 拓	分野選択型萌芽的	3 パーソナライズド医療のための生物データの同時クラスタ解析法の開発
26 小泉 範子 27 藤野 茂 28 小暮 健太朗	海洋研究開発機構海洋・極限環境生物圏領域	五斗 進	分野選択型萌芽的	3 ゲノム、メタゲノムに潜む潜在的機能ポテンシャルの評価方法の開発
27 藤野 茂 28 小暮 健太朗	同志社大学生命医科学部医工学科	上杉志成	分野選択型発展的	4 小分子フィブロネクチンによる角膜再生
28 小暮 健太朗	九州大学大学院工学研究院化学工学部門	横尾 俊信	分野選択型発展的	4 バイオセンサーのための有機 一無機 ハイブリッド材料の作製
	京都薬科大学薬学部	二木 史朗	分野選択型発展的	4 膜透過ペプチドを介した細胞内遺伝子送達
2012- 29 大久保 敬 大阪大	大阪大学大学院工学研究科	村田靖次郎	分野選択型発展的	4 有機色素直結型フラーレンの励起・緩和ダイナミクスの解明と応用
2012- 30 谷 敬太 大阪教	大阪教育大学教育学部	让井 敬亘	分野選択型発展的	4 カルバゾロファンを有するポリマー体の合成、構造とその電子物性
2012- 31 菅 誠治 岡山大	岡山大学大学院自然科学研究科	村田靖次郎	分野選択型萌芽的	4 新たな三次元構造拡張 7 電子系骨格を基盤とする電子材料の創製
2012-32 井原 梨恵 東北大	東北大学大学院工学研究科	正井 博和	分野選択型萌芽的	4 Sol-gel法を利用した高配向BazīiSiz0s薄膜のEO効果測定
2012-33 中口 譲 近畿大	近畿大学理工学部	宗林由樹	分野選択型発展的	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
2012- 34 小川 紘樹 高輝度	高輝度光科学研究センター利用研究促進部門	金谷利治	分野選択型発展的	5 解入財小角X線散乱法を用いた高分子ブレンド薄膜における脱湍北過程の解明
2012- 35 高橋 良彰 九州大	九州大学先導物質化学研究所	渡辺宏	分野選択型発展的	5 タイプA型高分子を含むBAB型トリブロック共重合体/AB環状ジブロック共重合体を用いた熱可塑性エラストマーの弾性率に対するループ/ブリッジ配置比の影響の検討
2012- 36 浦川 理 大阪大	大阪大学大学院理学研究科	松宮 由実	分野選択型発展的	5 相溶性多成分高分子系のセグメントダイナミクス
2012- 37 松葉 豪 山形大	山形大学大学院理工学研究科	金谷利治	分野選択型発展的	5 せん断流動印加「中」の構造形成プロセスと緩和過程の相関の解明
2012-38 勝本 之晶 広島大学	広島大学大学院理学研究科	長谷川健	分野選択型発展的	5 立体制御したアクリルアミド系高分子薄膜の水分子およびタンパク質収着の解析
2012- 39 向井 浩 京都教司	京都教育大学教育学部理学科	宗林由樹	分野選択型萌芽的	5 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
2012- 40 池口 満徳 横浜市	横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科	松林 伸幸	分野選択型萌芽的	5 ド1モータータンパク質の機能発現における水の役割
2012- 41 都築 誠二 産業技	産業技術総合研究所ナノシステム研究部門	佐藤直樹	分野選択型萌芽的	5 有機結晶中の分子間ハロゲン原子・カルコゲン原子を接触の研究
2012- 42 阿波賀 邦夫 名古屋	名古屋大学物質科学国際研究センター	佐藤直樹	分野選択型萌芽的	5 チアジアゾール環をもつポルフィラジン誘導体の薄膜電子物性
2012- 43 坂本 一民 千葉科	千葉科学大学薬学部	二木史朗	分野選択型萌芽的	5 アルギニンペプチドによる細胞膜への曲率誘導

2012- 44 神原 青樹		小澤文幸	課題提案型発展的	直接的アリール化反応を用いる工共役系高分子の高効率合成法の開発
2012- 45 長浜 太郎	北海道大学工学研究院物質化学部門	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
2012- 46 高橋 和	大阪府立大学21世紀科学研究機構	金光義彦	課題提案型発展的	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
2012- 47 石橋 正己	千葉大学薬学研究院	川端 猫夫	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ブラリーの構築と生理活性物質の検索
2012- 48 三原 久明	立命館大学生命科学都生物工学科	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
2012- 49 林 謙一郎	岡山理科大学理学部生物化学科	青山卓史	課題提案型発展的	植物ホルモン情報伝達系の高精度解析のためのケミカルバイオロジー
2012- 50 小西 玄一	東京工業大学大学院理工学研究科	中島裕美子	課題提案型発展的	有機金属錯体触媒を用いた構造の明確なポリ (フェニレンエチレン) の合成とその性質
2012- 51 小林 研介	大阪大学理学研究科	小野輝男	課題提案型発展的	微小な固体素子におけるスピン依存伝導のダイナミクス
2012- 52 藤井達生	岡山大学工学部	齊藤 高志	課題提案型発展的	イルメナイト型新規鉄酸化物の電気的・磁気的性質の解明
2012- 53 小野 弥子	東京都医学総合研究所生体分子先端研究分野	馬見塚 拓	課題提案型発展的	カルパイン制御機構の解明を目指したパイオインフォマティクス
2012- 54 家 裕隆	大阪大学産業科学研究所産業科学ナノテクノロジーセンター	村田靖次郎	課題提案型発展的	新規ドナーポリマーと新規フラーレン誘導体から構成されるバルクヘテロ接合有機太陽電池
2012- 55 小島 明子	大阪市立大学大学院生活科学研究科	平竹 潤	課題提案型発展的	ヒト皮膚細胞の抗酸化ストレス応答を引き起こす化合物GG5Topのケミカルバイオロジー
2012- 56 冨永 るみ	宮崎大学IR 推進機構	青山卓史	課題提案型萌芽的	植物製皮細胞の分化における制御機構の研究
2012- 57 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
2012- 58 粂 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	
2012- 59 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合金OoM-Dn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域抗効果と局所磁性に関する研究
2012- 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
2012- 61 中井 光男	大阪大学レーザーエネルギー学研究センター	阪部 周二	課題提案型萌芽的	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
2012- 62 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	細菌の金属代謝に関与するタンパク質の同定と機能解析
2012- 63 真島 豊	東京工業大学応用セラミックス研究所	寺西利治	課題提案型萌芽的	ナノ粒子を用いた単電子トランジスタ回路の構築
2012- 64 田中健太郎	名古屋大学大学院理学研究科	寺西利治	課題提案型萌芽的	金属舗体一金属ナノ粒子複合体のプログラム構築
2012- 65 林 直人	富山大学大学院理工学研究部	佐藤直樹	課題提案型萌芽的	D(ドナー)-A(アクセプター)-D型およびA-D-A型化合物からなる薄膜の調製、構造、及び電子物性
2012- 66 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	Si中のヘリウムパブルのナノ電子分光学的研究
2012- 67 大熊 健太郎	福岡大学理学部化学科	笹森 貴裕	施設・機器利用型	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
2012- 68 斎藤 雅一	埼玉大学理工学研究科	時任宣博	施設・機器利用型	ヘテロ元素を骨格に含む新しい汚香族化合物の物理化学的性質の解明
2012- 69 海野 雅史	群馬大学大学院工学研究科	時任宣博	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
2012- 70 藤原 尚	近畿大学理工学部応用化学科	時任宣博	施設・機器利用型	有機典型元素保護金属ナノ粒子の合成と構造解明
2012- 71 箕浦 真生	北里大学理学部	時任宣博	施設・機器利用型	色調可変有機テルロニウム塩の合成と構造
2012- 72 岡本 昭子	東京農工大学大学院工学研究院	中村正治	施設・機器利用型	芳香環が非共平面的に集積した分子の結晶構造の特徴解析
2012- 73 安達 千波矢	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WNRによる有機Lt材料の配向解析
2012- 74 財部 健一	岡山理科大学理学部基礎理学科	梶 弘典	施設・機器利用型	窒化炭素のNIR分析
2012- 75 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MNRによる有機低分子の発光特性一構造特性相関の解明
2012- 76 水牧 仁一朗	高輝度光科学研究センター利用研究促進部門	市川能也	連携・融合促進型	放射光X線を使った遷移金属酸化物の電子状態・局所構造および物性の解明
2012- 77 高橋 良彰	九州大学先導物質化学研究所	渡辺宏	連携・融合促進型	東アジア圏の若手レオロジストのための第8回ワークショップ

*選択分野: 1.ビーム科学分野, 2.元素科学分野, 3.バイオ情報学分野, 4.物質合成分野, 5.現象解析分野

