京都大学化学研究所
共同利用・共同研究拠点

第 II 期

化学関連分野の深化・連携を基軸とする先端・学際研究拠点

平成 28 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

第 II 期

化学関連分野の深化・連携を基軸とする
先端・学際研究拠点

平成 28 年度
成果報告書

まえがき

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

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

第Ⅱ期拠点活動の初年度にあたる平成２８年度には、化学研究所教員が一丸となって、１３４件の応募の中から採択された１０２件の共同研究を遂行し、４件の国際シンポジウム・研究会を主催・共催致しました。また、平成２８年４月１４日に発生した熊本地震の後、６月に震災枠として課題提案型を追加募集し、応募された４件を追加採択し共同研究を進めました。平成２８年度より始まりました第二期拠点活動においても、国内外の研究交流の活性化と国際的視野を有する若手研究者の育成を柱として、一層大きな成果を挙げる所存でございます。皆様にはさらなるご支援・ご協力のほどよろしくお願い申し上げます。

本報告書は、平成２８年度の本拠点における研究成果をとりまとめたものです。本報告書をご一読頂き、今後の本拠点の目指すべき方向や活動の推進方法などに関する忌憚のないご意見・ご提案などをお聴かせ下されば幸甚に存じます。

化学研究所
所長 時任 宣博

平成28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

元素科学分野

2. 国際会議、シンポジウム・研究会報告

国際会議

シンポジウム

3. 成果発表論文 231

（平成 28 年 2 月までに刊行された論文で、平成 22－27 年度の成果報告書に掲載されていないもの）

紙数の都合により、*を付けた論文のみについて、別刷りを本報告書に記載する。

*Critical controllability in proteome-wide protein interaction network integrating transcriptome, *Sci. Rep*., 6, 23541(2016).

*Interfacial Charge-Carrier Trapping in $CH_3NH_3PbI_3$-Based Heterolayered Structures Revealed by Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy, *J. Phys. Chem. Lett*., 7, 1972−1977(2016).

*Characterization of Dye-sensitized Solar Cells Using Five Pure Anthocyanidin 3-O-Glucosides Possessing Different Chromophores, *J. Photochem. Photobiol. A*, 335, 230-238 (2017).

*Memory Operations in Au Nanoparticle Single-electron Transistors with Floating Gate Electrodes, *Appl. Phys. Lett*., 109, 223106 (1−5) (2016).

Highly Efficient Blue Electroluminescence Using Delayed-Fluorescence Emitters with Large Overlap Density between Luminescent and Ground states, *J. Phys. Chem. C*, 119, 26283−26289 (2015).

Remediation technology of cesium using a micro-bubble water containing sodium silicate, Radiological Issues for Fukushima's Revitalized Future, *Springer*, 79−87(2016).

Nuclear magnetic resonance study of Cs adsorption onto clay minerals, Radiological Issues for Fukushima's Revitalized Future, *Springer*, 3−11 (2016).

Tetracyclo(2,7-carbazole)s: Diatropicity and Paratropicity of Inner Regions of Nanohoops, *J. Org. Chem*., 81, 3356−3363 (2016).

Control of the Termination Mechanism in Radical Polymerization by Viscosity: Selective Disproportionation in Viscous Media, *Chem. Eur. J*., 23, 1299−1305 (2017).

Size Dependence of [n]Cycloparaphenylenes (n=5–12) in Electrochemical Oxidation, *Chem Asian J.*, 11, 1793−1797 (2016).

An automated system for evaluation of the potential functionome: MAPLE version 2.1.0, *DNA Res*., 23, 467−475 (2016).

Identification of enzyme genes using chemical structure alignments of substrate-product pairs, *J. Chem. Inf. Model*., 56, 510−516 (2016).

Vitamin D Metabolite, 25-Hydroxyvitamin D, Regulates Lipid Metabolism by Inducing Degradation of SREBP/SCAP, *Cell Chem. Biol.,* 24, 207−217 (2017).

Unsymmetrical PNP-Pincer Type Phosphaalkene Ligands Pro-tected by a Fused-Ring Bulky Eind Group: Synthesis and Ap-plications to Rh(I) and Ir(I) Complexes, *Organometallics*, 35, 1526−1533 (2016).

PNP-Pincer Type Phosphaalkene Complexes of Late Transition Metals, *Chem. Rec.*, 16, 2314−2323 (2016).

A Square Planar Complex of Platinum(0), *Angew. Chem. Int. Ed*., 55, 15347−15350 (2016).

Minimum dominating set-based methods for analyzing biological networks, *Methods,* 102, 57−63 (2016).

On the parameterized complexity of associative and commutative unification, *Theo. Comput. Sci.*, 660, 57−74 (2016).

Switching local magnetization by electric-field-induced domain wall motion, *Appl. Phys. Exp.,* 9, 063004 (2016).

Modulation of the magnetic domain size induced by an electric field, *Appl. Phys. Lett.,* 109, 022401 (2016).

Electrical control of superparamagnetism, *Appl. Phys. Exp.*, 10, 013004 (2017).

Predictions of Cleavability of Calpain Proteolysis by Quantitative Structure-Activity Relationship Analysis Using Newly Determined Cleavage Sites and Catalytic Efficiencies of an Oligopeptide Array, *Mol. Cell. Proteomics*, 15, 1262−1280 (2016).

Generalized Sparse Learning of Linear Models over the Complete Subgraph Feature Set, *IEEE Trans. Patt. Anal. Mac. Intell.*, 39, 617−624 (2017).

Free Carriers versus Excitons in $CH_3NH_3PbI_3$ Perovskite Thin Films at Low Temperatures: Charge Transfer from the Orthorhombic Phase to the Tetragonal Phase, *J. Phys. Chem. Lett.,* 7, 2316−2321 (2016).

On the use of continuous relaxation spectra to characterize model polymers, *J. Rheol*., 60, 1115−1120 (2016).

Experimental Test for Viscoelastic Relaxation of Polyisoprene undergoing Monofunctional Head-to-Head Association and Dissociation, *Macromolecules*, 49, 7088−7095 (2016).

Nonlinear Stress Relaxation of Miscible Polyisoprene/Poly(p-tert-butyl Styrene) Blends in Pseudo-monodisperse State, *Macromolecules,* 49, 4544−4556 (2016).

Viscoelastic and Orientational Relaxation of Linear and Ring Rouse Chains undergoing Reversible End-Association and Dissociation, *Macromolecules,* 49, 3593−3607 (2016).

Dielectric Relaxation and Ionic Conductivity of a Chitosan/Poly(ethylene oxide) Blend Doped with Potassium and Calcium Cations, *J. Soc. Rheol. Japan*, 44, 87−95 (2016).

Stress-Optical Relationship in Bead-Spring Simulations for Entangled Polymers under Start-up Shear Flows, *J. Soc. Rheol. Japan*, 44, 65−68 (2016).

Dynamics of polar aromatic molecules confined in a nanocavity of d-phase of syndiotactic polystyrene as studied by dielectric spectroscopy, *Chem. Phys*., 479, 122−128 (2016).

Vectorization of biomacromolecules into cells using extracellular vesicles with enhanced internalization induced by micropinocytosis,*Sci. Rep*., 6, :34937(2016).

Calmodulin EF-hand peptides as Ca(2+) -switchable recognition tags, *Biopolymers.*, 108, e22937 (2017).

Effect of amino acid substitution in the hydrophobic face of amphiphilic peptides on membrane curvature and perturbation: N-terminal helix derived from adenovirus internal protein VI as a model, *Biopolymers*, 106, 430−439 (2016).

Syndecan-4 Is a Receptor for Clathrin-Mediated Endocytosis of Arginine-Rich Cell-Penetrating Peptides*, Bioconjug. Chem*., 27, 1119−1130 (2016).

Receptor clustering and activation by multivalent interaction through recognition peptides presented on exosomes, *Chem. Commun*., 53, 317−320 (2017).

Facile Synthesis of 1,4-Bis(diaryl)-1,3-butadiynes Bearing Two Amino Moieties by Electrochemical Reaction Site Switching, and Their Solvatochromic Fluorescence, *Asian J. Org. Chem*., 5, 373−379 (2016).

Synthesis of a Distinct Water Dimer inside Fullerene C_{70}, *Nat. Chem*., 8, 435−441 (2016).

Unprecedented Photochemical Rearrangement of an Open-cage C_{60} Derivative, *Chem. Commun*., 53, 1712−1714 (2017).

Synthesis of 8-Aryl-O-methylcyanidins and Their Usage for Dye-sensitized Solar Cell Devices, *Int. J. Mol. Sci*., 18, 427 (2017).

Encapsulation and Dynamic Behavior of Methanol and For-maldehyde inside Open-cage C_{60} Derivatives, *Angew. Chem. Int. Ed*., 56, 2758−2762 (2017).

Dithieno-Fused Polycyclic Aromatic Hydrocarbon with a Pyracylene Moiety: Strong Antiaromatic Contribution to the Electronic Structure, *Org. Lett*., 19, 826−829 (2017).

Highly efficient solution-processed host-free organic light-emitting diodes showing an external quantum efficiency of nearly 18% with a thermally activated delayed fluorescence emitter, *Appl. Phys. Exp*., 9, [032102-1]−[032102-3] (2016).

Boehmite Nanofiber-Polymethylsilsesquioxane Core-Shell Porous Monoliths for a Thermal Insulator under Low Vacuum Conditions, *Chem. Mater*., 28, 3237−3240 (2016).

The Influence of Quasiplanar Structures of Partially Oxygen-Bridged Triphenylamine Dimers on the Properties of Their Bulk Films, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., 89, 726−732 (2016).

Organic Electroluminescent Materials Realizing Efficient Conversion from Electricity to Light, *J. Photopolym. Sci. Technol*., 29, 305−310 (2016).

Transparent, Highly Insulating Polyethyl- and Polyvinylsilsesquioxane Aerogels: Mechanical Improvements by Vulcanization for Ambient Pressure Drying, *Chem. Mater*., 28, 6860−6868 (2016).

Detailed Analysis of Charge Transport in Amorphous Organic Thin Layer by Multiscale Simulation without Any Adjustable Parameters, *Sci. Rep*., 6, 39128 (2016).

Transparent Ethylene-Bridged Polymethylsiloxane Aerogels and Xerogels with Improved Bending Flexibility, *Langmuir*, 32, 13427−13434 (2016).

The crystal structure of maleylacetate reductase from Rhizobium sp. strain MTP-10005 provides insights into the reaction mechanism of enzymes in its original family, *Proteins*: *Structure*, *Function, and Bioinformatics*, 84, 1029−1042 (2016).

ONO-pincer ruthenium complex-bound norvaline for efficient catalytic oxidation of methoxybenzenes with hydrogen peroxide, *Org. Biomol. Chem.,* 14, 7468 (2016). (Front cover)

Synthesis and Applications of (ONO Pincer)Ruthenium-Complex-Bound Norvalines, *Chem. Asian J*., 11, 1076 (2016). (Back cover)

Skeletal Rearrangements of Polycyclic Alpha-Ketols, *Org. Lett*., 19, 301−303 (2017).

Isolation and Ambident Reactivity of a Chlorogermylenoid,*Chem. Eur. J.*, 22, 13784−13788 (2016).

Reaction of a Stable Digermyne with Acetylenes: Synthesis of a 1,2-Digermabenzene and a 1,4-Digermabarrelene, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., 89, 1375−1384 (2016).

Activation of Dihydrogen by Masked Doubly Bonded Aluminum Species, *Angew. Chem. Int. Ed*., 55, 12877−12880 (2016).

Selenium-Substituted Phosphaalk-enes Obtained through 1,2-Elimination of Chlorosilanes from Selenen-ylchlorophosphines, *Eur. J. Inorg. Chem*., 2016 , 678−684 (2016).

Performance evaluation of a klystron beam focusing system with anisotropic ferrite magnet, *Prog. Theor. Exper. Phys.*, 2017, 023G01 (2017).

Scintillation properties of rare-earth doped $NaPO_3$-$Al(PO_3)_3$ glasses, *Opt. Mater.,* 62, 561−568 (2016).

Radiophotoluminescence and thermally-stimulated luminescence of Ag-doped Li_3PO_4-$Al(PO_3)_3$ glass, *Lumines.,* 179, 545−549 (2016).

X-ray induced effects in Sm^{3+}-doped ZnO-P_2O_5 glass for radiation measurements, *J. Ceram. Process Res*., 17, 148−151 (2016).

Photo- and Radioluminescence of Sn^{2+} Centers in Alkaline Earth-Substituted Zinc Phosphate Glass, *Sensor Mater*., 28, 871−879 (2016).

Correlation between Valence State of Tin and Elastic Modulus of Sn-doped Li_2O–B_2O_3–SiO_2 Glasses, *J. Appl. Phys*., 119, 185104 (2016).

Photoluminescence of Sn^{2+}-centre as probe of transient state of supercooled liquid, *Opt. Mater. Exp*., 6, 1827−1836 (2016).

Correlation between the emission properties of Sn^{2+} center and the chemical composition of ZnO-P_2O_5 glasses, *J. Ceram. Soc. Jpn.,* 124, 554−558 (2016).

Scintillation and Dosimeter Properties of Ce-doped Li_3PO_4-$Al(PO_3)_3$ Glasses, *J. Ceram. Soc. Jpn.,* 124, 550−553 (2016).

Synthesis and Radical Polymerization of Acrylamides Having One or Two 3-Carbazolylmethyl Moieties and Properties of the Formed Polymers, *Chem. Lett.*, 46, 85−87 (2017).

Search for sub-eV scalar and pseudoscalar resonances via four-wave mixing with a laser collider, *Prog. Theor*. *Exper. Phys*, 2015, 073C01 (2015).

Polarization-rotatable Terahertz wave source generated in argon cluster plasma produced by double pulse-laser beams, *CLEO*, JTh2A.40 (2016).

Ablation rate reduction of silicon interacted with double pulse beam of femtosecond lasers, *CLEO*, STh3J.3 (2016).

Coulomb Blockade and Coulomb Staircase Behavior at Room Temperature, *Mater. Res. Exp*., 4, 024004(1−5) (2016).

1. 共同研究成果報告

2016-1

レーザー駆動ピコ秒電磁パルスによる磁気・電気光学効果の研究

安原亮　核融合科学研究所

目的

テーブルトップで非破壊かつ材料を選ばずに用いることが可能なテスラ級ピコ秒パルス電磁場は、物質の過渡的な電気的・磁気的な性質を調べる手法として非常に重要である。京都大学化学研究所では、稼働中の T6 レーザーを用いることによってフェムト秒レーザーパルスと金属ワイヤーの相互作用によるピコ秒電磁パルスを発生させるができる [1]。本手法は、従来の大型の加速器を用いるテスラ級ピコ秒パルスの発生手法と比較し小型かつ材料に対して非破壊である。また近年数多くの研究成果が報告されているレーザーのヘリシティを利用した方法と比較しても磁気光学効果が小さな材料に対して電磁場印加が可能であるというメリットがある。

本研究では、発生させたピコ秒電磁パルスを結晶・セラミック・ガラスに照射することによって、物質の磁気光学効果、電気光学効果を測定し、電磁パルスの性質を定量的に明らかにすることを目標とする。本年度は、これまで測定に成功している電気光学効果に加え、磁気光学効果を用いた測定を行った。

実験方法

銅ワイヤーにフェムト秒レーザーを照射しパルス電磁場を発生させ、ワイヤーを伝わる電磁波の磁気光学（MO）効果を用いた観測を行った。図１にフェムト秒レーザーによる電磁パルスの発生と MO 測定系の概要を示す。

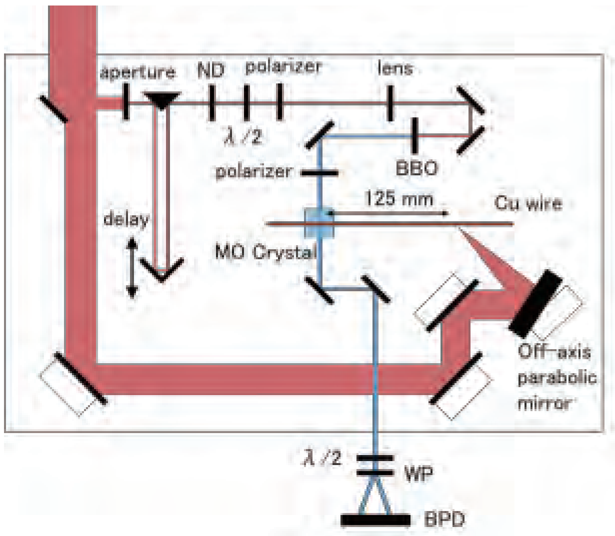


図１　フェムト秒レーザーによる電磁パルスの発生と MO 測定系の概要

T6 レーザーより出力されたフェムト秒レーザーパルスは、ピコ秒電磁波発生用のポンプ光と MO 測定用のプローブ光にミラーを用いて分離する。ポンプ光はミラーを経て

放物面鏡によって銅ワイヤーに集光・照射した。直径 0.3mm の銅ワイヤーを使用し、1 回レーザー照射するたびに駆動装置でワイヤーを移動し、照射位置を変更した。プローブ光にはポンプ光で発生する MO 効果の時間変化を測定するために遅延光路を設けた。遅延光路を経たプローブ光は、可視域での大きな磁気光学効果を利用するために 2 倍波に波長変換した。MO 素子には TGG セラミックスを用い、磁気光学効果の一つであるファラデー効果によって生じるプローブ光の偏光変化を Wollaston プリズムと Si-balance detector によって検出した。

実験結果

図２に、銅ワイヤー照射で発生したパルス電磁波を MO 測定によって検出した結果を示す。縦軸はファラデー回転角を示し、横軸はパルス電磁波の時間変化を示す。明確なファラデー回転の検出によって 20ps から 30ps のパルス電磁波の発生が確認された。さらに入射レーザーエネルギーを増大すると、100mJ 以上の領域で飽和傾向が見られるものの、ファラデー回転角が大きくなることがわかった。今回の測定からレーザー入射エネルギー53mJ の時に、1.5T 程度の磁場パルスが発生していることが見積もられた。

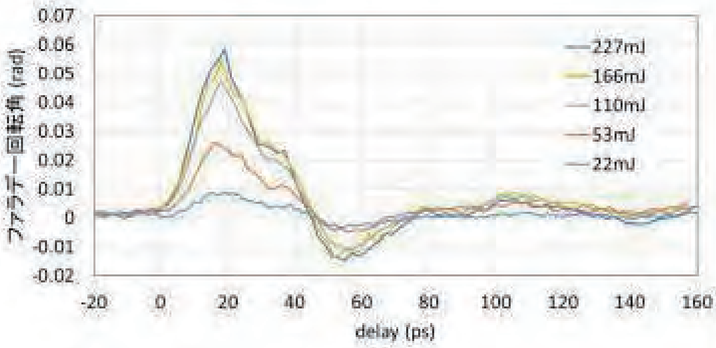


図２ MO 測定によるピコ秒電磁パルスの測定結果

まとめと今後の課題

テーブルトップテスラ級ピコ秒パルスの発生と電気・磁気光学効果による検出を目的として、T6 レーザー照射したタングステンワイヤーによるパルス電磁場の MO 検出を行った。その結果 TGG セラミックスを用いた MO 検出に成功し 1.5T 程度の磁場パルスが発生していることが見積もられた。今後は、TGG セラミックスの厚さに起因する時間分解能の不足を解消し、より正確な MO 検出を試みる予定である。

学会発表

[1]. 寺尾季倫，寺本研介，時田茂樹，井上峻介，安原亮，長島健，橋田昌樹，阪部周二, 河仲準二,“高強度レーザー誘起金属ワイヤー表面波の電場計測”， 09aV-5, 第 37 回レーザー学会学術講演会，2017 年 1 月 7 日～1 月 9 日　徳島大学
[2]. 寺本研介，井上峻介，時田茂樹，安原亮，寺尾季倫，長島健，橋田昌樹，阪部周二, 河仲準二，“高強度レーザー誘起金属ワイヤー表面波の磁場計測”, 09aV-6, 第 37 回レーザー学会学術講演会，2017 年 1 月 7 日～1 月 9 日　徳島大学

参考文献

1). S. Tokita et al. Scientific Reports. 5, 8268 (2015)

レーザー加速陽子を用いたリチウム電池の診断

加藤義章　光産業創成大学院大学

目的

2 次電池をエネルギー貯蔵システムとして利用するため、エネルギー密度と安全性を高めるための研究が続けられている。革新的材料の開発と電池構造の最適化のためには、電池の動作状態の計測・診断技術の開発が重要である。そのため我々は、電極活物質と電解質における電気化学界面反応や電荷担体の移動度等の“充放電時のその場計測”に関する研究開発を進めている。

本共同研究では、研究・開発現場で手軽に使用できる小型プロトンビーム分析（Ion Beam Analysis ， IBA）装置の実現を目指し、高強度レーザーにより生成されるプロトンビームを IBA イオン源として利用するための研究を行っている。レーザー生成プロトンをプローブとする IBA に関する報告は殆ど無く、プロトンビームの平均電流や最大エネルギーの向上、レーザープラズマから発生する放射線や電磁波ノイズ、デブリ対策等、取り組むべき課題が多くある。現在、レーザー生成プロトンビームを用いた IBA 実証の第一歩として、京都大学化学研究所の超短パルスレーザーにより発生させた陽子ビームをリチウムを含む物質に照射し、^{7}Li(p, α)^{4}He 反応で生成されるアルファ粒子の検出を試みている。

「その場計測」の準備

充放電時における２次電池電極中のリチウム分布をその場計測する事を目標とし、図１に示すテストセルをレーザー生成陽子ビームで照射する。陽子ビーム照射により発生するアルファ粒子のエネルギースペクトルを測定してアルファ粒子の試料内でのエネルギー損失を求め、リチウムの深さ分布を計測する。これより、ナノスケールの界面反応とマクロな電池動作を結びつけることを目指す。

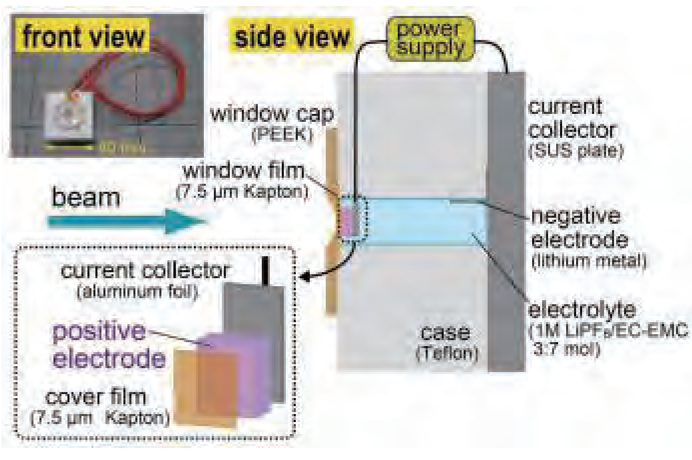


図１　イオンビーム照射サンプルの写真(左上)、サンプルの断面図(右)、正極と活物質と電解質界面の詳細図（左下）

レーザー加速陽子によるアルファ線生成

レーザー加速陽子によるアルファ線生成実験を、化学研究所井上駿介助教（阪部研）が中心となり実施した。実験配置を図2に示す。T^6レーザーを用い、10ミクロン厚ポリエチレン薄膜を強度$2x10^{19}W/cm^2$、パルス幅40fs、繰り返し5Hzのレーザー光で照射した。裏面にTNSA (Target Normal Sheath Acceleration)で生成される高エネルギー陽子をLiF結晶に照射し、生成粒子をCR-39トラック検出器で測定した。バックグランドを低減するためCR-39をアルミ薄膜で覆い、エネルギー1.2 MeV以下の陽子を除去した。

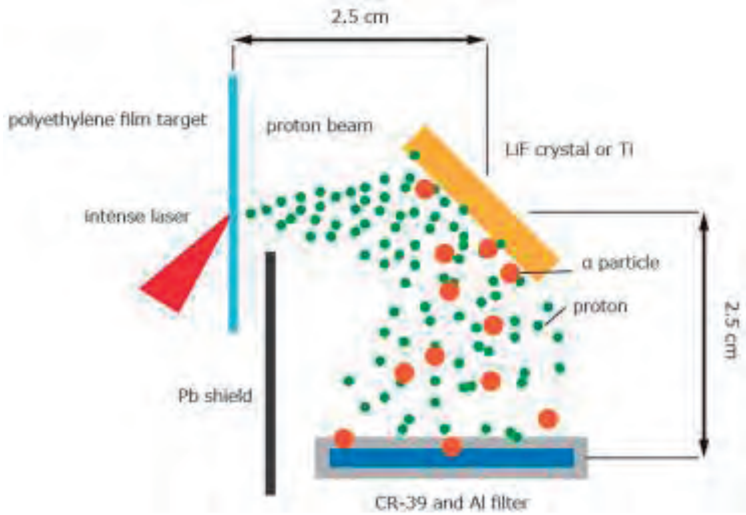


図２　レーザー加速陽子によるアルファ線生成の実験配置図

実験結果

TNSA 陽子線は、TOF スペクトル計測より最大約 2MV のエネルギーを持ち、CR-39 計測よりターゲット垂直に約 35 度の広がり（全幅）をもつ。図 2 の配置で記録された CR-39 エッチピットの顕微鏡写真を図 3 右に示す。500 パルス照射により、1cm 角の領域に 13 個のピットが記録された。比較のため、LiF より約 10 倍陽子線反射能が高い Ti を陽子で照射した場合のピット数は 2 個であった。従って、記録されたピットはアルファ線である可能性が高く、世界初のデータとなるが、磁場型エネルギー分析器等で検証する予定である。

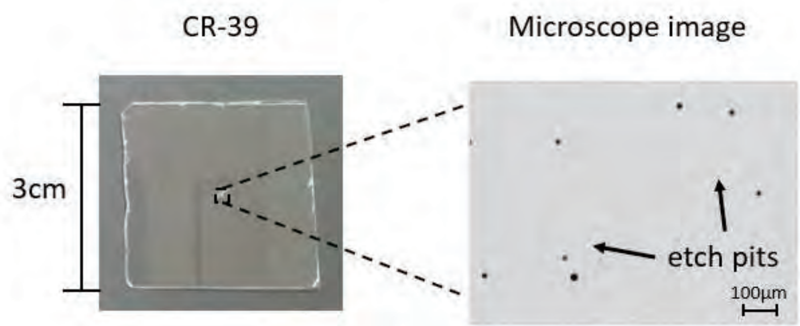


図３　CR-39 に記録されたエッチピットの全体写真（左）と顕微鏡写真（右）。

発表論文

S. Inoue, K. Maeda, S. Tokita, K. Mori, K. Teramoto, M. Hashida, and S. Sakabe, “Single plasma mirror providing 10^4 contrast enhancement and 70% reflectivity for intense femtosecond lasers”. *Appl. Opt.* **55**, 6435-6435 (2016).

A. Yamazaki, Y. Orikasa, K. Chen, Y. Uchimoto, T. Kamiya, M. Koka, T. Satoh, K. Mima, and Y. Kato, "In-situ measurement of the lithium distribution in Li-ion batteries using micro-IBA techniques", Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B, 371, 298-302 (2016).

レーザー吸収制御による金属の微細加工に関する基礎研究

草場光博　大阪産業大学

【はじめに】レーザー加工における物質との相互作用制御では、レーザー破壊閾値（ここではレーザーアブレーション閾値と呼ぶ）が重要な役割を果たしている。しかしながらレーザーアブレーション閾値フルーエンスの材料種依存性はほとんど調べられておらず、コヒーレント相互作用による非熱的レーザー加工技術基盤は構築されていない。
近年、近赤外域のフェムト秒パルスレーザーを用い種々の金属材料に対してアブレーション閾値測定実験に取り組まれ、材料とレーザーとのコヒーレント相互作用において非線形相互作用物理が重要な役割を果たしていることを見出されている。一方、レーザー加工の分野では、レーザーと絶縁材料とのコヒーレント相互作用を制御することでアブレーション閾値フルーエンスが１桁低減することが杉岡らにより報告され、加工効率の１桁向上への道が開かれている。特に波長の異なる２台のレーザーを用い固体内に束縛されている電子の中間準位を巧みに利用することが鍵となっている。更に、計測分野においては、波長の異なる２台のレーザーを使うことで、これまで不可能とされてきた回折限界を大きく越える$\lambda/20$（λ：レーザー波長）の空間分解能での観測に成功し、超解像顕微鏡技術が構築され、2014 年度ノーベル化学賞（E. Betzig, S. T. Hell, W. E. Moerner ら）を受賞している。これらの新しい知見は、共鳴吸収する準位をもつ材料について適用されるもので、金属には適用されていない。特に、金属において吸収に寄与する自由電子には準位という概念がなく２波長レーザー照射の効果については議論されてこなかった。また、アブレーション閾値を越えるフルーエンスのフェムト秒レーザーを照射された絶縁体や導体においても、表面に自由電子が作り出され一瞬、金属様の振る舞いをすると考えられる。本共同研究では、金属材料についてレーザー照射条件を破壊閾値近傍のダブルパルス（以下、二ビームレーザーと呼ぶことにする）を用い、金属材料の吸収を制御し、高効率加工、高精度加工（$\lambda/10$ 以下の加工サイズ）実現を目指した基礎研究に取り組んだので、その成果について報告する。本研究の成果は原理的に周期表にある全ての金属に適用できることから新しくフォトンコストを低減できる非熱的高効率超解像レーザー加工技術基盤となりうる。
【実験結果と考察】非熱的高効率超解像レーザー加工のためには二ビームレーザー照射を行う必要がある。本年度はニビームレーザー照射の最適条件を検討するうえで重要となる一ビーム照射による基礎データを収集した。特に一ビーム照射実験では加工特性（アブレーション率及び加工径のレーザーフルーエンス依存性）を調べた。実験では、T^6 レーザーシステムより供給された中心波長λ_L=800nm, パルス幅τ_L=40fs, 繰り返し周波数 10 Hz, 直線偏光のレーザーを f=100mm のレンズで金属 Ti 表面に集光照射し、パルスを複数回（N＝100 パルス）１つの空間に照射することで加工痕を形成した。照射パルス数 N

は機械シャッターを用いて制御し、照射フルーエンス F_L(J/cm^2)は照射スポットサイズを一定に保ったままレーザーエネルギーを調整することで制御した。固体表面に形成された加工痕はレーザー顕微鏡(キーエンス社製 VKX-250)を用いて 3 次元測定し、加工径と加工痕の深さを評価した。アブレーション率Lは１パルス毎に掘れる深さを示し、加工痕跡の深さを照射パルス数で割り求めた。なお､実験では照射パルス数を 100 としている。図１には、チタンに対するアブレーション率のレーザーフルーエンス依存性を示す。実験結果は、アブレーションの分野で一般的によく適用される式 $L=\alpha^{-1}\ln(F_L/F_{th})$と良い一致を示した。ここで、$\alpha^{-1}$ は光侵入長(cm)、 F_L は入射レーザーフルーエンス(J/cm^2)を示す。式より、アブレーション閾値 F_{th} は $L=0$ なるレーザーフルエンスから評価され、Ti の場合 74±13mJ/cm^2 であった。今回の測定値は、これまでに報告されてきた Ti の F_{th}＝37 mJ/cm^2, 50 mJ/cm^2, 81mJ/cm^2 の範囲内にあることが分かった。

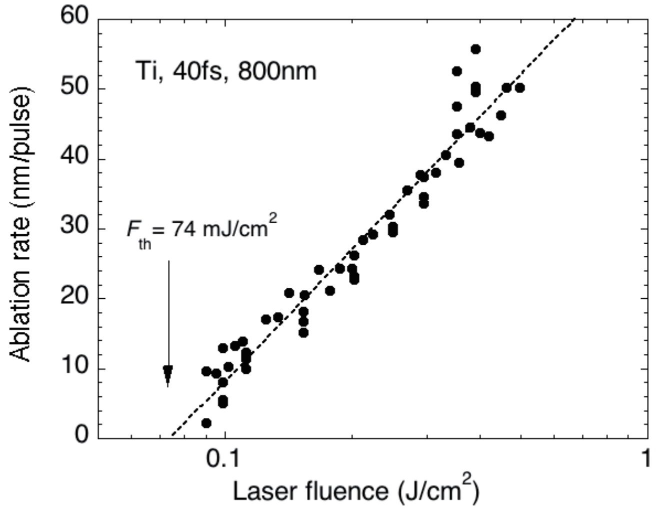


図１　アブレーション率のレーザーフルーエンス依存性

種々の金属に対してフェムト秒レーザーを照射しアブレーション閾値フルーエンスが調べられてきた。これまでに報告されている閾値フルーエンスについて編纂した。まとめるにあたり、レーザー波長が 800nm（1.55eV）付近であること、パルス幅は 120fs 以下であること、マルチパルス照射により得られるアブレーション閾値フルーエンスであることとした。アブレーション閾値フルーエンスを融点及び仕事関数に対してプロットし比較したところ、仕事関数に対して相関が見られる事が分かった。実験データのばらつきが大きいが、仕事関数が高くなると閾値フルーエンスが高くなる傾向が見られた。実験結果は、トンネル確率γ_2=0. 18〜0. 4 の範囲にあり２光子吸収と光電場による電子放出が寄与していると考えればアブレーション閾値が上手く説明されることが明らかになった。

成果報告

[1]「半導体の XeCl エキシマレーザ加工」, 三宅晴也、繁田佳孝、中島克明、仲田公平、橋田昌樹、阪部周二、草場光博、電気学会研究会、光応用・視覚研究会、LAV-16-18、2016 年 9 月 21 日、大阪産業大学梅田サテライトキャンパス

[2]「フェムト秒レーザーダブルパルス照射による固体材料のアブレーション抑制」橋田昌樹、升野振一郎、古川雄規、草場光博、井上峻介、阪部周二、塚本雅裕、レーザー学会第 499 回研究会、RTM-16-51、2016 年 12 月 2 日、鹿児島県工業技術センター

[3]「XeCl エキシマレーザー照射によるナノ構造形成」、三宅晴也、繁田佳孝、中島克明、仲田公平、橋田昌樹、阪部周二、草場光博、日本化学会第 97 春季年会 2017、1PA-134、2017 年 3 月 16 日、慶應義塾大学日吉キャンパス

[4] *“Ablation rate reduction of silicon interacted with double pulse beam of femtosecond lasers ",* M. Hashida, S. Masuno, Y. Furukawa, M. Kusaba, S. Inoue, S. Sakabe, H. Sakagami and M. Tsukamoto, 016 Conference on Laser and Electro-Optics (CLEO), May 14-19, 2017, San Jose, USA.

高輝度テラヘルツ放射による非線形相互作用物理の探索

長島健　摂南大学

【はじめに】テラヘルツ（THz）波は産業分野や科学分野の幅広い領域で応用が期待されている。これらの実用性を高めるために高パルスエネルギーTHz 波源が必要であり、近年盛んに研究されている。LN ($LiNbO_3$)、DSTMS(4-N, N-dimethylamino-4'-N'-methyl-stilbazolium2,4,6-trimethylbenzenesulfonate) 等の非線形結晶を用いて光整流を利用する方法では、高パルスエネルギーTHz 波の発生が報告されているが[1]、発生する THz 波のエネルギーは結晶の損傷閾値に制限される。レーザープラズマをテラヘルツ源とする手法ではそのような損傷制限が無いため、将来性のある THz 波源の一つである。固体標的（金属薄膜）や気体標的（希ガス、大気）に高強度レーザーを照射する手法が研究されてきたが[2]、我々は新たなレーザー標的として原子クラスターを提案し、クラスタープラズマが固体プラズマの THz 波発生効率の高さと気体プラズマの扱いやすさを兼ね備えたプラズマであることを報告した[3]。しかし、シングルパルスを標的物質（固体、気体、クラスター）に照射する手法では、ラディアル偏光の THz 波が円錐状に放射するため、THz 波の放射特性の改善が大きな課題となっている[4]。近年、2 色レーザーを照射する手法により、放射特性が大きく改善することが報告されている。この手法では基本光と二次光を用いるため、第二高調波発生結晶の損傷閾値が課題であり、パルスを空間的、時間的に正確に重ね合わせる必要もある。本実験ではクラスター標的に同色からなる 2 パルスを照射することで THz 波の放射特性が向上することが明らかとなったため、その成果について報告する。

【実 験】背圧 7MPa のアルゴンガスを高真空ガラスチャンバーに注入することでチャンバー中心に直径約 10nm 程度のアルゴンクラスターを生成する。そこへダブルパルスレーザー（Ti:sapphire CPA system、中心波長 810nm、パルス幅 40fs）を合成石英平凸レンズで集光照射した。パルス間遅延時間はリニアステージ（分解能 0.03 fs）で制御しており、0 – 500 ps の範囲で遅延を与えている。パルス間の相対的な集光位置はセカンドパルスのポインティングを操作することにより変化させた。発生した THz 波はポリスチレンレンズで平行ビームにした後、ヘリウム冷却 InSb ボロメータでエネルギーを測定した。空間分布については THz 源を中心にして観測装置全体を回転移動させることで測定した。入射光等から放射 THz 波を分離するため、ブラックポリプロピレンフィルムやポリスチレンフォームを適宜使用した。

【結果と考察】ファーストパルスの集光位置から光軸垂直方向に 40μm 程度ずらしてセカンドパルスを集光することにより、前方方向に THz 波が観測された。これはシングルパルス照射で発生する THz 波の放射角度分布とは大きく異なっていた。また、ダブルパルスの集光位置間隔の最適値はパルス間遅延時間に依存しており、パルス間遅延時間が長くなるにつれて、THz 発生に最適な集光位置間隔は大きくなる傾向にあった。パルス間遅延時間は 100 ps 程

度で THz 波が強く放射されていることから、4 光波混合の THz 波発生機構[5]とは異なる。得られた THz 波は直線偏光であり、偏光の向きはセカンドパルスの集光位置によって制御可能であった。クラスターと高強度短パルスレーザーの相互作用に関する先行研究によると、本実験でのファーストパルスレーザー強度～10^{16} W/cm^2 ではアルゴンクラスター表面のみがイオン化するため、ファーストパルス照射後は光軸対称のプラズマと直径~5nm のクラスターの混合標的と考えられる。放射 THz 波が直線偏光でその向きがセカンドパルス集光位置におけるファーストパルス生成プラズマの勾配方向と一致している。したがって、ファーストパルス生成プラズマにより、プラズマ密度の勾配が THz 波発生に強く寄与していると考えられる。入射レーザーをシングルパルスからダブルパルスにすることで、発生した THz 波は前方に放射指向性を持ち、その偏光は直線偏光であった。THz 波発生に最適なパルス間の時間遅延は 100ps 程度であり、2 色照射の手法とは大きく異なることが観測された。また、2 パルスの集光位置を同軸にするよりも、数十 μm 程度ずらした方が THz 波の強度が強くなることを観測した。パルス間遅延時間を大きくするにつれて、THz 波発生に最適な 2 パルスの集光位置間の距離は大きくなることが判明し、プラズマの膨張との関連が考えられる。

【まとめ】

本共同研究では、入射レーザーをシングルパルスからダブルパルスにすることにより、前方に指向性を持つ直線偏光テラヘルツ波の放射を観測した。前方に放射されるテラヘルツ波の強度は約1桁増強した。ダブルパルス照射によりテラヘルツ波の放射特性が大幅に改善されるメカニズについては、これまでに報告されているモデルでは説明がつかないことから新しい物理機構の提案が必要である。

参考文献

1) C. Vicario *et al.*, Opt. Lett. **39** (2014) 6632.
2) A. Gopal *et al.,* Opt. Lett. **38** (2013) 4705.
3) F. Jahangiri *et al*., Appl. Phys. Lett. **102** (2013) 191106.
4) K. Mori *et al*., Proc. CLEO (2016) JTh2A.40.
5) X. Xie *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 075005 (2006).

成果報告

[1]“クラスタープラズマ中でのレーザー駆動による方向可変直線偏光 THz 波発生”, 森一晃、橋田昌樹、長島 健、寺本研介、井上峻介、阪部周二、日本物理学会　2016 年秋季大会 、2016 年 9 月 13 日-16 日、金沢大学角間キャンパス

[2]“レーザー生成クラスタープラズマと短パルスレーザーとの相互作用によるテラヘルツ波発生”森一晃、橋田昌樹、長島 健、寺本研介、井上峻介、阪部周二、2017 年 1 月 7-9 日、第 37 回レーザー学会学術講演会、徳島大学、徳島

[3] “ *Terahertz wave generation from cluster plasma produced by double pulse-laser beams*”, K. Mori, M. Hashida, T. Nagashima, K. Teramoto, S. Inoue, and S. Sakabe, The 4th Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS’16), May 17 - May 20, 2016, Yokohama, Japan.

[4]“*Polarization-rotatable Terahertz wave source generated in argon cluster plasma produced by double pulse-laser beams",* K. Mori, M. Hashida, T. Nagashima, K. Teramoto, S. Inoue, and S. Sakabe, 2016 Conference on Laser and Electro-Optics (CLEO), June 5-10, 2016, Sanjose, USA, p. JTh2A.40

[5] “Directional linearly polarized terahertz emission from argon clusters irradiated by noncollinear double-pulse beams”, S. Tokita, S. Sakabe, T. Nagashima, D. Li, M. Hashida, K. Teramoto, Y. Nakamiya, S. Inoue, S. Sakabe, submitted to *Phys. Rev. Lett*.

レーザー駆動高繰り返し電子・イオン発生の物理と高効率化に向けた研究

有川安信　大阪大学レーザーエネルギー学研究センター

研究背景、目的

繰り返しレーザーによる中性子発生は従来の加速器中性子源よりもコンパクトで、短パルス性に優れるとして期待されており、著者らはレーザー駆動中性子源の実現に向けて研究を行っている。レーザー駆動中性子発生方法にはいくつか手法があるが、X 線−中性子発生の断面積が高く、レーザーから X 線のへのエネルギー効率の良いことから高効率化が望めるとして、レーザー駆動光核反応に着目した。光核反応断面積は、鉛などの高 Z 番号に対して 10MeV 以上の X 線に高い中性子発生断面積を持つため、10MeV 以上の X 線をいかに多く発生させる事が重要である。制動放射の X 線のエネルギーは電子エネルギー以下にしかならないため、平均電子エネルギーを 10MeV 以上まで加速させる必要がある。超高強度レーザーを金属ターゲットに撃ち込むだけでは平均エネルギー10MeV 以上の電子加速は困難であるが、臨界密度以下のプラズマ中に超高強度レーザーを撃ち込む事で、電子エネルギーを高エネルギーさせる事が出来る。

2016 年の実験成果

2016 年度は先端ビームナノ科学センターT6 レーザーに、ナノ秒レーザーを 1 台増設し、2 台のレーザーパルスをターゲットに同時に照射できる実験体系を構築した。ナノ秒レーザーでターゲット表面にプラズマを作り、適切な密度域のプラズマに T6 レーザーを集光した。プレプラズマはターゲット表面から膨張し、ターゲット表面からの距離に X に対してプラズマ密度は N(x)=exp(-x/a)で減少する。適切なプラズマ密度の領域に T6 レーザーを集光した際に電子エネルギーの高エネルギー化が起る事が示された。

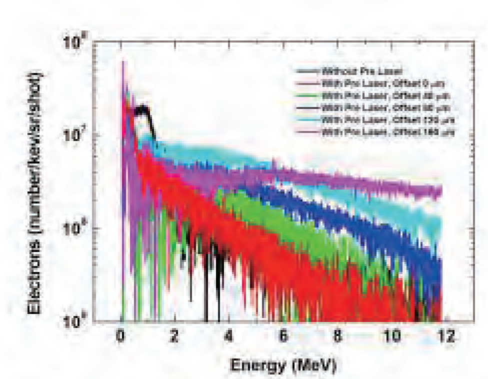


図 1 電子スペクトルの比較。Pre-Laser 有りで適切なプラズマ密度域に T6 レーザーを撃ち込んだ際に最も高エネルギースペクトルが得られた。

図１はターゲット表面からＴ6 レーザーの集光位置のズレ X をパラメーターとし、電子エネルギーが比較したものである。ナノ秒レーザーを加える事で電子スペクトルを大幅に高エネルギー化させる事ができた。中性子発生実験では、回転する円盤タングステン板に 2 つのレーザーを集光して電子･X 線を発生させた。タングステン板の背後に置いた鉛ブロックに X 線を入射させて中性子に変換した。中性子計測器としてバブル検出器を用いた。1000 ショット積分で中性子によるバブルの数を計数した。電子スペクトルでもっとも高エネルギー電子が発生した x＝80 μm の条件で中性子発生を観測した。0.5J の繰り返しレーザーで安定に 1000 発連続的に中性子を発生させる事に成功した。

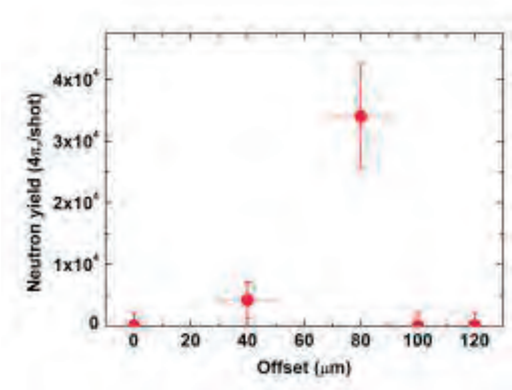


図２中性子発生数とレーザー集光点 x の関係。

実験結果のシミュレーション解析

実験環境を模したシミュレーション計算によると最大で 10 倍程度（5×10^5N/shot）の発生が予測された。実験配置を改善するだけで後 10 倍の改善が望める。また今回は鉛を選んだが、実際の X 線スペクトルから再度検討を行った結果、ベリリウムや重水素の方が高い中性子発生が望める事が分かった。

成果

国際学会 招待講演

1. Y.Arikawa et al., “10-ns time resolution fast-neutron imaging detector ”, 31-th International conference of high speed imaging and photonics, 2017.11.6. Hotel Hankyu Expo park.

国内学会

2. レーザー学会年次大会　口頭発表

有川安信、他、「繰り返しレーザー駆動中性子発生」、2017 年 1 月 9 日　徳島大学

重陽子ビームを用いた小型中性子源の構築の可能性

広田克也　名古屋大学理学研究科

名古屋大学においては現在、一般企業と連携をしながら小型中性子源を利用した中性子ビームの応用の研究を進めている。小型中性子源は低エネルギーで中性子を発生できる原子核反応を利用することにより、一次粒子の加速エネルギーを低くして高エネルギー放射線の発生を抑え、それにより遮蔽体を小さくすることで全体をコンパクトな装置にする。現在主に使用されている１次粒子ビームは電子と陽子であり、電子線ではおよそ 40MeV 程度、陽子線では 10MeV 程度以下の加速エネルギーで利用されることが多い。電子線加速器を利用した小型中性子源は、主にこれまで大学で電子線加速器を利用していた施設において既存の装置の置き換えとして対応するには比較的導入が容易であるが、新たに施設を新設する場合には遮蔽が大きくなることから陽子線を選択する場合が多い。また特に陽子線加速器において加速エネルギーを下げることで装置サイズは小さくなるが、中性子発生効率はエネルギーと共に低下してしまうため、これを補う手法が必要となる。一般に検討されている手法としては①ビーム強度をあげる、②利用する核反応を変える、の２通りが提案されている。①の手法に関して、現在の小型中性子源で利用する陽子平均電流強度はミリアンペアに達しようとしており、除熱の手法や利用する大量の水素ガスの取扱など新たな技術的解決すべき問題が発生している。また②の利用する反応を変えることに関してはこれまで ^{9}Be(p,n)反応が利用されてきたが、より中性子発生効率の大きな ^{7}Li(p,n)反応の利用が提案されている。この ^{7}Li(p,n)反応は中性子発生標的となる金属リチウムは化学的に非常に反応性が高いことと融点が180度で非常に低いため高熱負荷に対応することが難しい。また中性子発生時に中性子と同量生成される ^{7}Be が半減期約 50 日と長いために取扱が困難であり、多くの研究機関で開発が続けられているがまだ実用に足るような中性子発生 Li ターゲットは作られていない。

そこで新たな手法として③重陽子ビームを用いて中性子発生効率を向上させる手法が提案されている。これまで重陽子は、同じく重水素標的を用いた DD 反応による、いわゆる中性子管としての利用が進められてきた。この中性子管は比較的簡単に作製可能なために 10^{8}n/sec から 10^{9}n/sec 程度の低強度の中性子発生には利用されてきたが工業分野での利用が期待されるような 10^{12}n/sec から 10^{13}n/sec 程度の中性子発生は困難であること、重水素標的の密度をあげることが難しいために、減速材による中性子減速効率が上がらないことなどがあり、特に熱中性子や冷中性子ビームへの利用用途においては全くと言って良いほど使われてこなかった。本研究において期待するのは ^{9}Be(d,n)反応を用いた中性子発生である。この反応に関してはこれまで陽子ビームを利用した小型中性子源において実績のある Be ターゲットを利用可能であり、陽子ビー

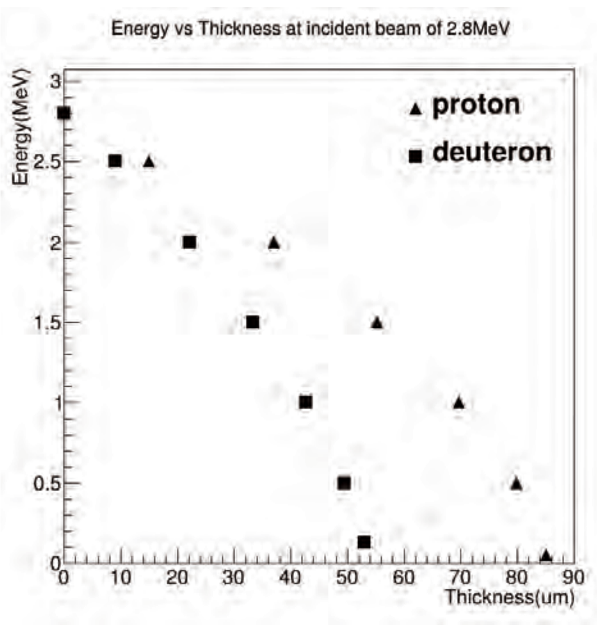
ムよりも低い加速エネルギーで同等以上の中性子発生量を確保でき加速器を小型化できるなどのメリットがある。また名古屋大学で利用しようとしている小型中性子源用加速器は静電加速器であり、イオン源の改造さえ出来れば重陽子ビームの加速は比較的容易であるため、将来における発展の可能性としては非常に魅力的である。

重陽子ビームとBeターゲットの組み合わせで小型中性子源を検討する際に検討すべきはBe ターゲットの厚みである。Be は水素注入においてブリスタリングが起きやすく容易に破壊される。これを防止するためには入射ビームが Be を貫通する程度に十分薄いターゲット厚にする必要がある。名古屋大学中性子源で想定している 2.8MeV の加速エネルギーにおいて SRIM コードを用いてこの厚みを計算したところ、陽子ビームを利用する際には 40 から 85 ミクロンのターゲット厚に対して、重陽子ビームにおいては 50 ミクロン以下のターゲット厚とすれば良いことが求められた。この際 Be(p,n)反応においては反応閾値によってターゲット厚の下限が設定されるのに対して、Be(d,n)反応は発熱反応のためターゲット厚の下限は設定されず上限値のみが存在する。現在名古屋大学においては 40 ミクロン厚の Be ターゲットを準備しており、このターゲットは陽子ビームだけでなく重陽子ビームにおいても利用可能であることが判明した。また加速器が重陽子ビームによって放射化する懸念があるため、この対処法に関しても検討を進めている。

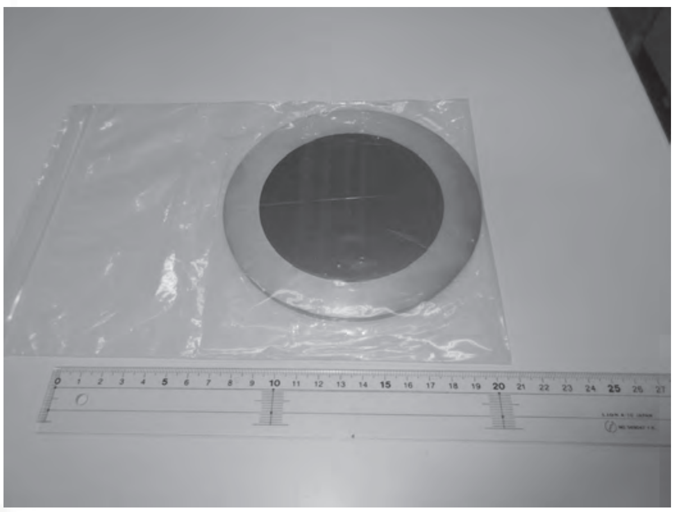
これらの研究成果に関しては、小型中性子源開発の現状として以下の国際会議において研究成果の一部に組み込んで報告をしている。

[1]Katsuya Hirota "Design of Nagoya University Accelerator driven Neutron Source (NUANS) 2nd beamline", UCANS-VI, 2016 年 10 月、中国西安交通大学

[2]Katsuya Hirota "Compact Accelerator-driven Neutron Source in Japan", AFAD2017, 2017 年 1 月, 中国蘭州市



Be 中性子発生標的



J-PARC/MLF BL06(VIN ROSE)のための中性子共鳴スピンフリッパー開発

日野正裕　京都大学原子炉実験所

はじめに

中性子スピンエコー法は，中性子スピン固有状態の位相差を利用することで，物性試料によって散乱された中性子の速度変化を標識し，試料の中間散乱関数を測定する分光法である．茨城県東海村のJ-PARC MLFの中性子ビームライン BL06 では，京大と KEK 連携の下，中性子共鳴スピンエコー分光器群 VIN ROSE（Village of neutron resonance spin echo spectrometers）のコミッショニングを進めている．VIN ROSE では NRSE と MIEZE と呼ばれる 2 種類のスピンエコー分光器を有し,中性子スピンの反転操作には共鳴スピンフリッパー(Resonance spin flipper; RSF）と呼ばれる機器が用いられる． RSF は静磁場とそれに垂直な RF 振動磁場から構成される．ここここで NRSE 分光器の高分解能化のために， 回転楕円形ミラーによって中性子を集光し，歳差空間における中性子ビームの経路長を一定に保つ位相補正法を目指している．大型の回転楕円体スーパーミラー開発は理化学研究所等と協力し，金属母材を用いて製作が進んでいる[1]． 次のキーデバイスとして，集光ビームに対応した RSF が重要となる．本研究課題では，大きな発散角をもった集光ビームに対応した磁場形状をもつ RSF の開発を目的として, 京大化研岩下グループと協力して磁場計算や 3 次元磁場計測，静磁場中で付加される位相差のシミュレーションを行った．

測定およびシミュレーション結果

既存の RSF の電磁石の磁場形状を把握するため，3 次元プローブによって磁場測定を行った．この測定では 3 次元空間の座標 1 点に対して，静磁場の 3 つのベクトル成分（Bx, By, Bz）が得られる．空間の刻み幅は 5 mm とした．ここで，ビーム進行方向が z，静磁場の方向（量子化軸）が y である．RF 磁場は x 軸方向に振動している図 2 に静磁場の y 成分（By）の各平面における分布形状を示す．ここから例えば y 軸方向では，|By| は上に凸の形状であるのに対し，x 軸方向では，|By| は下に凸の形状であることがわかった．これらの結果は磁場計算シミュレーションともほぼ一致した．この RSF の静磁場中をアップスピンとダウンスピン状態の重ね合わせにある中性子が飛行するとき蓄積される位相差がどのような分布になるか調べるため，まず初めに平行ビームが RSF の中心から 500mm 飛行した場合 (図 3(a)) の位相差のシミュレーションを行った．静磁場中での位相差は中性子の磁気回転比と磁場積分から計算

される．図 3(b) にビームに垂直な面での位相差の 2 次元分布を示す．この場合では中心部 5mm×5mm 程度の領域で位相の一様性は 0.2 回転以内になっており,計算コードとして有効に機能していることが確かめられた.

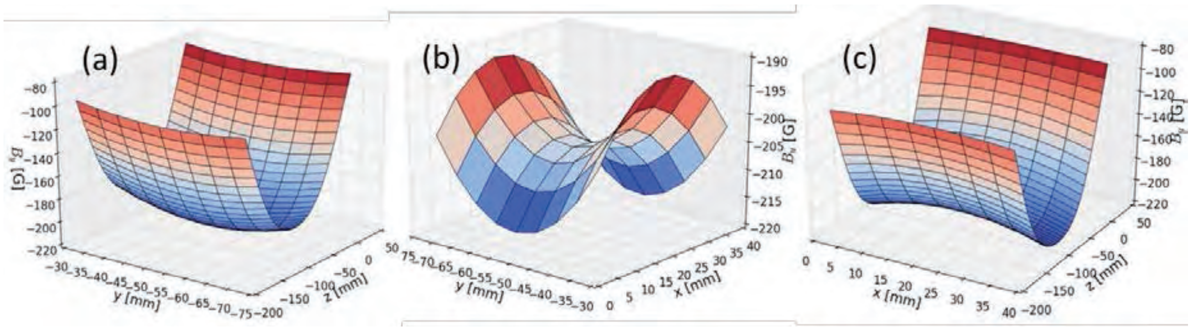


図 2. 量子化軸 (y) 方向の静磁場の強さ By の 2 次元分布を示した図
(a): y-z 平面, (b): x-y 平面, (c) x-z 平面.

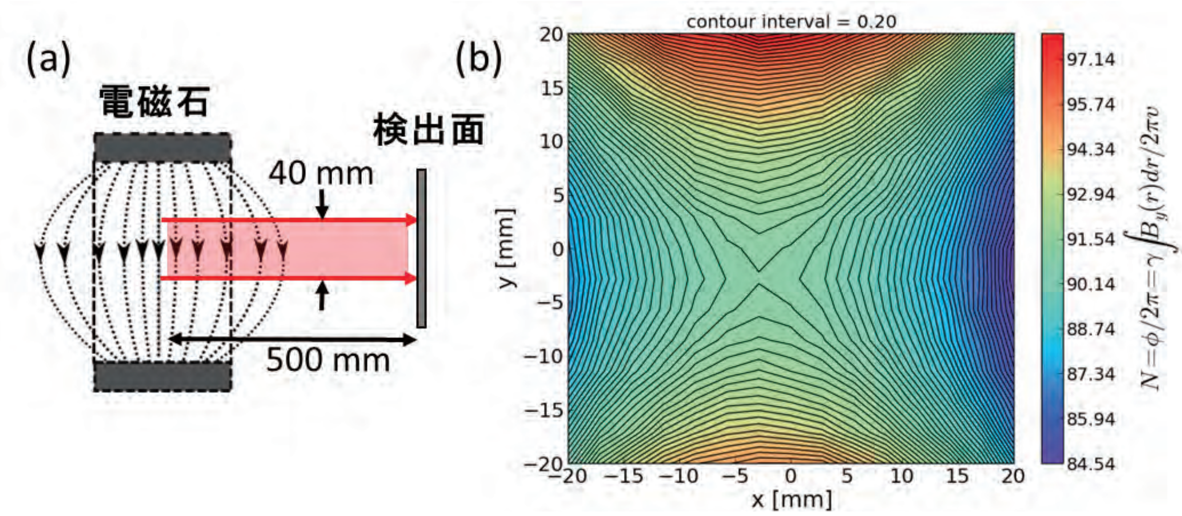


図 3. 幅 40mm の平行ビームが電磁石中心部から 500 mm 飛行した場合の位相差の 2 次元分布図．中性子波長は 1.0nm, 電磁石の電流は 10A とした．
等高線の間隔は 0.2×2π rad.

今後の課題

最近, 飛行時間法(TOF)を用いることで, 中性子スピンの経路分散の効果が実験的に正確に見積もれることを定式化した[2]. この知見と本研究を中心とした磁場シミュレーション検討により、現在の RSF 設計に大きな問題が無いであろうことが確認できた．ただし電磁石の最適化, 特にリターンヨークやポールピースの形状を変えた磁場計算に対したスピン位相シミュレーションやその検証実験はまだ未達である．今後, 実際の集光光学系での発散ビームに対応した実験を通じて最終的な RSF の実現に活用していく．なおこれらの成果は適宜, 国際学会等で発表していく予定である.

参考文献

[1] S.Takeda, et al., Optics Express, 24(2016) 12478.

[2] T.Oda, et al., Review of Scientific Instruments 87(2016) 105124.

ＩＬＣ推進に向けた将来加速器技術開発

早野仁司　高エネルギー加速器研究機構加速器研究施設

EBW 量産化技術に関しては、局所研磨器の研磨ヘッドの改良を行った。超伝導空胴の内面欠陥は高分解内面検査カメラによる非破壊内表面検査によって発見される。従来は空洞の全内面をエッチングしていたため除去量が限られていたが、局所研磨により効率的に修正できる。研磨ヘッドは極めて狭いスペースに挿入するため、小形である必要がある。ヘッド先端は単純回転だけでは回転中心部が研磨できないため、偏芯回転機構を有しているが、良好な研磨を行うためには微妙な調整が必要であった。今回偏芯回転機構の改良を行うことにより、安定な研磨が可能になった（図１参照）。

XTmap, s-Xmap に関しては、JLab(Jefferson Lab, 米国)に持ち込み、動作テストを行った（図２参照）。今回はもっぱら各セル間に入っている Stiffner Ring の下に差

図１　局所研磨機：　概略図（左）とヘッド実物（右）

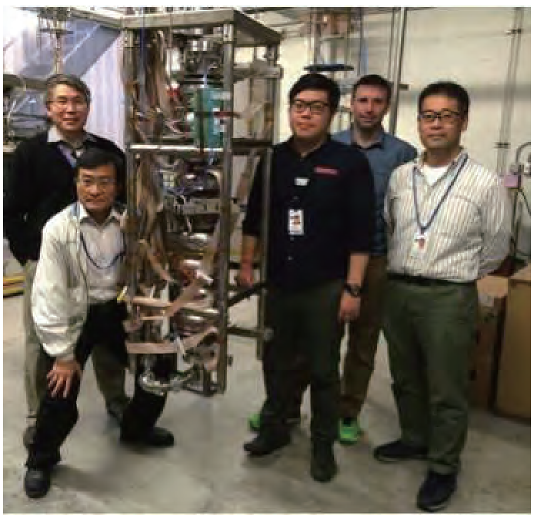


図２　JLab での参加メンバー

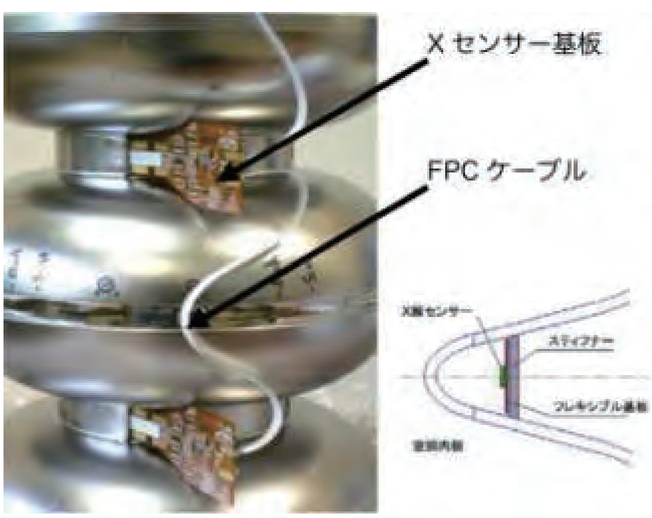


図３　sXmap

し込んで高感度X線検出器のテストを集中して行った（図３参照)。これは、超伝導空胴の中で高電界における電子の電界放出により放電が起こった際、電子が加速されて空胴内壁を叩くことにより発生するX線を観測するもので有り、発生源の場所などの特定に役立つ。今回の実験では電界放出が明確に現れ、電界強度に応じたX線パターンが検出された（図４参照)。今回、クライオスタットの外に設置してある大型の電離箱型の線量モニターよりも圧倒的に感度が高いことが確認された。

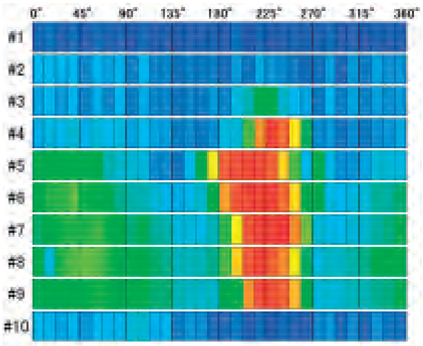
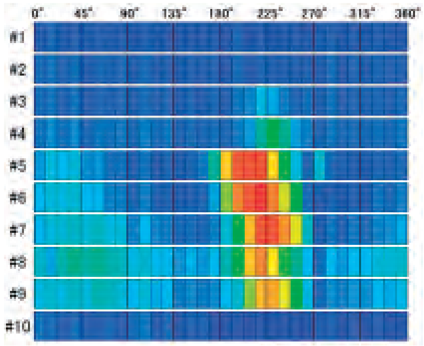
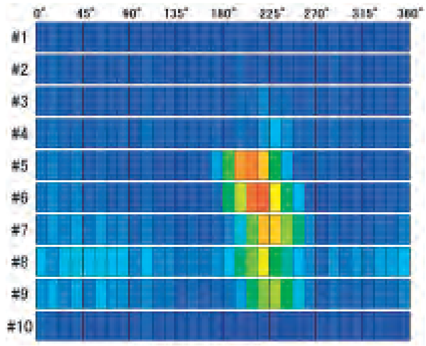
File 151940-220, grad.14 MV/m 168 msec/scan, output 0,2 _-1.8 V	File 152252-100, grad.13.5 MV/m 168 msec/scan, output 0,2 _-1.8 V	File 152343-200, grad.13 MV/m 168 msec/scan, output 0,2 _-1.8 V
		

図４　sXmap の出力。電界強度に応じて検出X線強度が変わっている。

図５は同時に持ちこんだＸＴｍａｐの実装状況である。こちらは実際の実装時に於ける電気的接続や信頼性などの検証が出来た。これらは、Tmap の感度の向上や、アンプドリフトの低減などの課題解決の指針になる。なお、これらの回路基板での半導体素子は X 線センサー以外は全て CMOS 型の素子を使っており、大半が極低温(2K)の環境で作動している。X 線センサーは安価な赤外線リモコン用の赤外フォトダイオードを使っている。

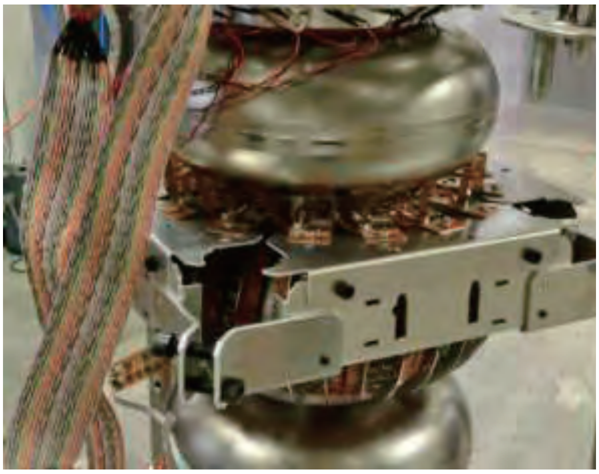


図５　ＸＴｍａｐの実装状況

高効率 Klystron の研究に関しては、一旦これまでの成果をまとめて以下に論文化し、今後の展開に向けて調査を開始した。

Y. Fuwa1 and Y. Iwashita: Performance evaluation of a klystron beam focusing system with anisotropic ferrite magnet, Prog. Theor. Exp. Phys. 2017, 023G01

多層膜技術による加速器の加速電界向上については、現在当施設内で極低温の実験が出来る様にクライオスタットなどの整備を進めている（図６参照）。整備完了後、薄膜の測定に移行する予定である。

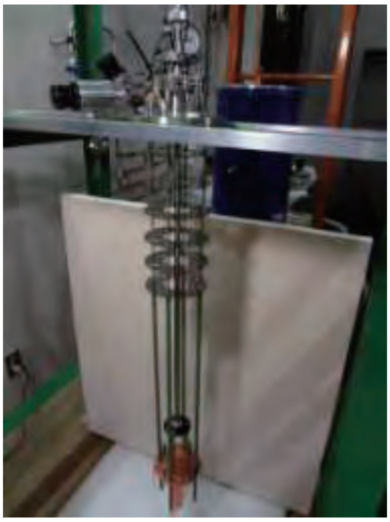


図６　極低温環境の整備

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

木野幸一　産業技術総合研究所

目的

我々は、実用リチウムイオン二次電池(LIB)の厚さ約 100μm の電極材料の厚さ方向での充放電をイメージングすることによって LIB の蓄電容量の劣化等の改善を目指している。このための計測技術として、パルス中性子ビーム透過法を用いて波長依存の透過率の２次元イメージングを行い、透過率スペクトルに現れる電極材料のブラッグエッジを分析する事により電極材内の充放電反応可視化を目指している。しかし一般にパルス中性子ビームに対応したカウンティングタイプの中性子２次元検出器の空間分解能は100μm程度であるため、イメージングするには不十分である。そこで化学研究所のもつ磁気レンズの技術および装置を用いて透過イメージを拡大することにより、これを克服する。平成２７年度には、パルス中性子ビームと六極磁場を用いた１倍のイメージを得る事に成功している。今年度はイメージ拡大の実証を行った。

実験方法

実験は北海道大学電子線形加速器施設にて行った。中性子源であるモデレータから発せられた 15Hz のパルス中性子ビームは 1.01m 下流のオブジェクトに照射される。オブジェクトはカドミウム板でできており、幅 9mm 高さ 3mm の長方形の孔が上下に２つ 3mm の隙間にて設けられている。このオブジェクトから 0.65m と 0.97m に長さ 0.30m の固定六極磁石が設置されている。この２つの磁石は、オブジェクトより 4.74m 下流に設置された変調六極磁石による中性子の集束を補助する。固定六極磁石と変調六極磁石の間にはガイド磁場を配してある。またこの間でスーパーミラーにより $2\theta=5.48^\circ$ にて中性子を反射させている。これは、実験室の空間的制限を避けるためやバックグラウンドを低減させるためである。オブジェクトの孔を通過した中性子は計３つの六極磁石の磁場によって集束され、10.11m 下流の中性子検出器の位置で 2.6 倍のオブジェクトのイメージを結ぶ。モデレータから中性子検出器までの距離は 15.85m である。変調六極磁石は同軸上に配置された二重リング状永久六極磁石の外輪の磁石を回転させることにより変調磁場を作る。平成２７年度の実験では回転を固定していたが、今回はパルス中性子に同期して回転させ変調磁場を発生させた。中性子検出器には中性子検出効率の高さを重要視して､抵抗分割型 PMT(RPMT)を用いた２次元検出器を用いた。中性子の検出位置とともに、検出時刻が計測され、飛行時間法により、個々の中性子の波長も得られる。測定時間は約 29 時間であった。

実験結果と考察

図１に、実験で得られた中性子２次元分布を示す。図１(a)はオブジェクトを中性子検出器の前面に貼り付けて得たイメージである。オブジェクトにある２つの孔が見えている。一方図１(b)は、六極磁石を通して得られた拡大イメージである。中性子の波長範囲は 0.8nm～1.5nm である。図１(a)の上下が反転した拡大イメージとなっている。このイメージの拡大率は 2.8 倍であった。予測値に近いがやや大きな値になっている。この違いとともに、拡大イメージのぼやけの程度についても今後、中性子検出器の空間分解能を考慮しながら分析、評価を行う予定である。

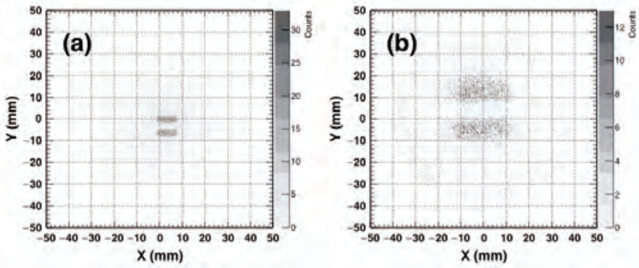


図１ (a)オブジェクトを検出器に貼り付けた時のイメージ。(b)拡大イメージ。

図１(b)の中性子の波長の下限は 0.8nm であるが、これは六極磁石の集束による制限ではなく、スーパーミラーにより反射された中性子の波長による制限である。図２に横軸に波長を縦軸に図１(b)の縦軸をとった２次元分布を示す。この図で重力による中性子の落下は補正されている。縦軸方向に、オブジェクトの２つの孔の拡大されたイメージが見えている。波長 0.8nm 以下では中性子は反射されていないためオブジェクトを通過した事象は無くなっている。スーパーミラーは 3.5Qc 以上であるが、3.5Qc の時の反射角は $2\theta=5.45°$ であり実験体系と矛盾は無い。下限の 0.8nm でも中性子は集束しているが、これより短波長でのデータは今回得られなかった。より短波長でも集束している可能性があり、今後実験体系を工夫するなどして調べる必要がある。

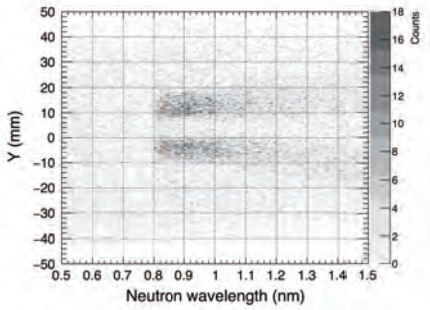


図２ 図１(b)拡大イメージ縦軸の中性子波長との相関。

まとめと今後の課題

世界で始めて、変調永久六極磁石レンズとパルス中性子源ビームを組み合わせた時間情報のある拡大イメージ生成に成功した。しかし、北大中性子源の減速材はメシチレンであったため本来の固体メタンの場合の中性子強度の 1/5 程度であった。今後、固体メタン減速材で高統計のデータを得たいと考えている。また、粉末結晶でできたオブジェクトを用いてブラックエッジを使った拡大イメージングの実証を行いたいと考えている。

成果報告（国際会議口頭発表）

[1] Y. Iwashita *et al.*, Imaging with Modulating Focusing Lens for Pulsed Neutrons, 6th International Meeting of Union for Compact Accelerator-Driven Neutron Sources (UCANS-VI) Xi'an Jaiotong University in Xi'an, China, October 25-28, 2016, FR22, Oct 28, 2016
[2] Y. Iwashita *et al.*, Neutron imaging with magnetic lens, 8th Asian Forum for Accelerators and Detectors (AFAD) 2017 Institute of Modern Physics, Lanzhou, China, 16-18 January, 2017, WG5 Jan. 17, 2017

冷却水フリーの加速器運転を目指した
永久磁石活用型小型中性子源のための基礎研究

大沼正人　北海道大学

北海道大学では小型電子加速器をベースとした中性子発生装置を有しており、この装置を用いてナノ構造を有する材料研究に特化した中性子小角散乱装置の開発研究を行ってきている。しかし、当施設の現状では発生可能な中性子ビーム強度に限界があるため、高い統計精度のデータを得るために要する測定時間は6時間以上必要になるものも有り、昼夜連続運転が欠かせない。このため、材料研究に活用していく上では、加速器および線源の最適化による中性子フラックスの向上とともに、監視の手薄な夜間にも安定・安全に運転可能な手法を探索する必要がある。特に、小さなトラブルが拡大し装置全体に大きなダメージを与えうる事象である冷却水漏れによる漏電もしくは冷却対象の加熱による発火の心配の無いことが望ましい。小型中性子源においては電磁石が最も漏水の原因となる恐れのある部品の一つであり、これを永久磁石に置き換えられれば、普及型装置として大きな前進となる。またこれにより、故障する可能性のある電源の数を減らすことが出来、これも装置全体の信頼性向上に寄与する。

この視点および省エネルギーの視点から京大化研ではクライストロンの集束電磁石を永久磁石に置き換える研究が進められている。この研究を発展させて、最新のフェライト磁石を用いたコスト低減や NdFeB 強力磁石の採用検討および磁気回路設計手法の再検討などにより、小型中性子源に最適化された永久磁石ビーム集束システムの検討を進めた。

これまでのクライストロンビームの挙動解析では、ソレノイド電磁石による軸対称な磁場中での運動を前提としていたため 2 次元体系での数値計算が基本であった。一方で、永久磁石集束システムの発生磁場には磁石形状精度や着磁誤差に起因するわずかな(軸方向成分と比較して 1 %程度の)横方向磁場成分の存在が磁場測定により明らかになっていた。そのため、数値計算体系を 3 次元に拡張して PIC (Particle-in-Cell)法を用いた解析を実施した。その解析の結果、磁場の横方向成分によるビームの中心位置変位やビームプロファイルの変化がクライストロンの出力電圧の低下の原因となるメカニズムが解明できた。数値計算結果においてもビームロスが生じない場合にクライストロンの出力電力の低下が確認された(図 1)。その際、クライストロン内部の中間空洞に誘起される電圧が電磁石を用いた場合と比較して大きいことが判明した。この現象は、磁場の横方向成分によるビームの中心位置変位やビームプロファイルの変化により空洞電圧とビーム電流の高周波成分の結合が大きくなることによるものと考えられる。この誘起電圧の上昇によりクライストロン内部でのビームのバンチング作用が増大する。これによりクライストロンの出力空洞位置の手前でバンチングの度合いが最大となり、より下流の出力空洞位置ではいわゆるオーバーバンチングにより

ビーム電流の高周波成分が減少する。この効果によりビームロスを伴わないクライストロン内部の電力変換効率の低下が説明でき、同時に電力変換効率の向上には横方向磁場の低減が有効であることが判った。

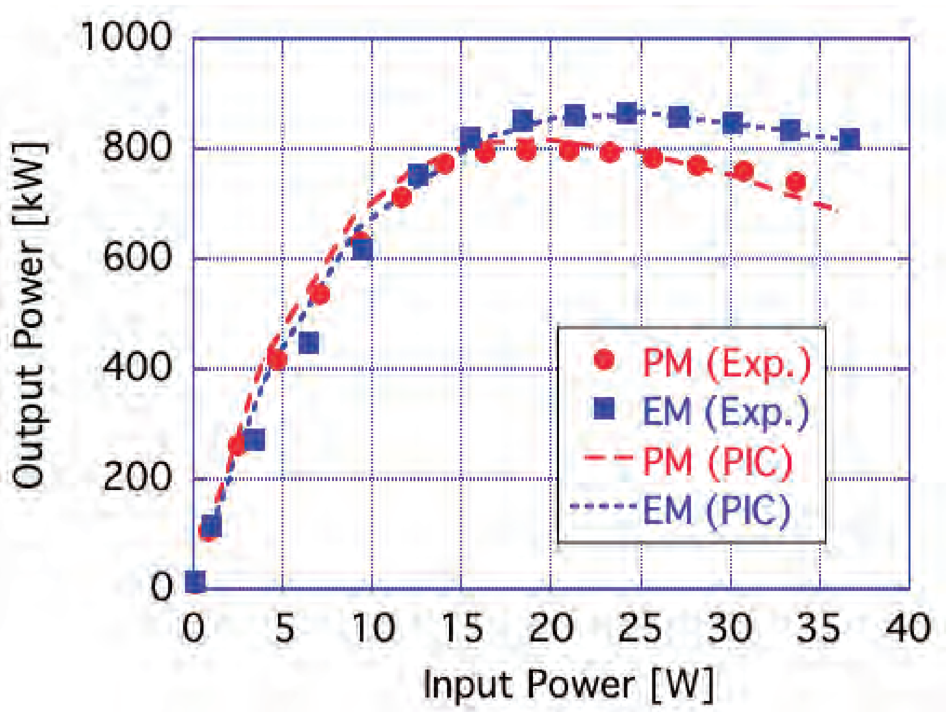


図１.クライストロンの入出力特性の数値計算結果と実験結果

この磁場の横方向成分はクライストロン本体に異方性磁気シールドを取り付けることにより低減することができる。具体的にはクライストロン管の外壁近傍に電磁鋼板を磁場の軸方向に一定間隔で並べることで、全体としてみた場合、軸と法線方向の平均透磁率を高く保ちながら、軸方向の平均透磁率を低く出来、磁場の軸方向成分への影響を最小限に保ちながら横方向成分を遮蔽できる。これにより、クライストロンや磁石自体には変更を伴うことなく横方向磁場成分が低減可能になる。

一方、永久磁石ビーム集束システムからの漏れ磁場は周囲に影響を与える可能性があり、特に、ビームラインが近傍にある場合は、地磁気などに加えてその影響が深刻になる場合がある。試作機では設計時にこの影響を考慮しなかったため、比較的大きな漏れ磁場が発生していた。これを低減させるための磁石形状の再検討を行い、北大システムでの利用に最適化した磁石形状の一例が得られた(図 2)。

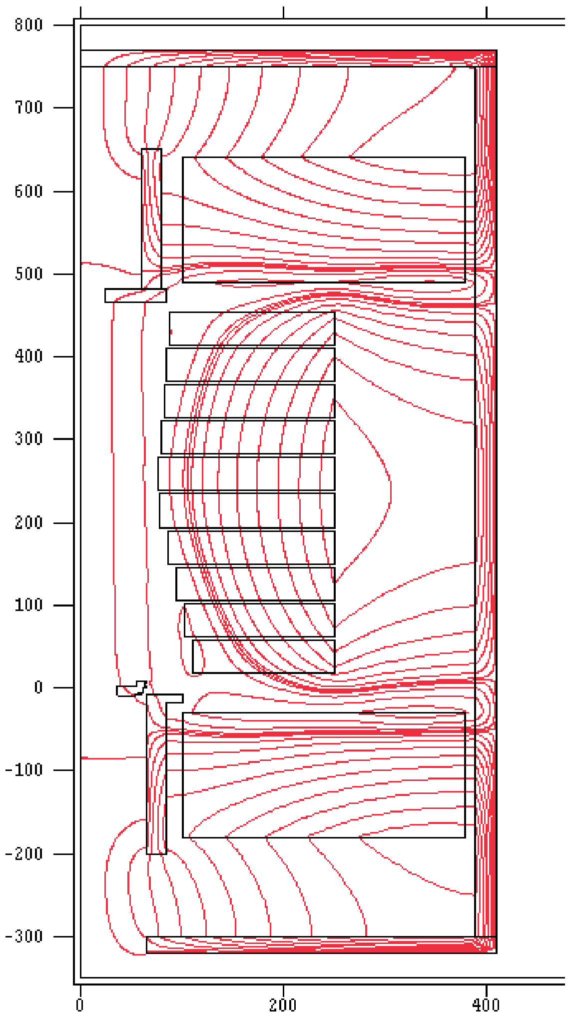


図 2. 最適化された磁石配置

レゾルシノール代謝に関わるフラビンレダクターゼの X 線構造生物学研究

老川典夫　関西大学化学生命工学部

【研究目的】　代謝は生物の生存に必須の生体内化学反応で、その過程で酵素が反応に関与する。代謝の代表ともいえる物質代謝は大きく異化と同化に区分され、異化では高分子などの比較的大きい有機分子が酵素で分解されて低分子化することで生存に必要なエネルギーが生産される。微生物の生体内で行われる脂肪酸化合物や芳香族化合物の代謝においても多くの酵素が働いている。ここで働く酵素の機能および反応機構を正確に理解するには、同一微生物の酵素群を対象としてそ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ことが重要である。そこで、根粒菌 *Rhizobium* のレゾルシノール代謝に関与する酵素群（GraA～GraD）を対象とし、各酵素および基質や補酵素との複合体の立体構造をX線結晶解析により原子レベルで決定し、構造に基づいたレゾルシノール代謝系酵素群の機能発現機構を解明することを目的として継続的な研究に取り組んでいる。

本年度は、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レダクターゼ(GraD)の機能発現機構解明のため、結晶構造の高分解能での精密解析を、京都大学化学研究所 構造分子生物科学研究領域 藤井知実助教との共同研究により行った。GraD は GraA の酵素反応で生成される酸化型フラビンを還元することで、GraA の酵素反応に利用可能な還元型フラビンを生成している。本酵素はアミノ酸残基数 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る。本酵素は、補酵素 NADH が酵素に結合して先に酵素に結合している補酵素 FMN あるいは FAD を還元し、還元された補酵素フラビンが NAD の解離後に酵素に結合した基質 FMN あるいは FAD を還元して GraA に供給する、いわゆるピンポンバイバイ機構で機能していると考えられている。反応過程で補酵素フラビンは酵素に結合したままである。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重要なだけでなく、このファミリー酵素の利用に関する研究にも寄与すると期待される。

【実験方法】　GraD の大腸菌内での大量発現および精製は確立された方法で行った。結晶化は、13 – 14 % (w/v) PEG2000, 6 – 9 % (v/v) 2-propanol, 10 mM DTT, 0.2 mM FAD, 0.1 M sodium citrate pH 5.6 を結晶化溶液とし、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 複合体結晶として X 線解析に供することのできる正方両錐体形の良質結晶を得た。つくばにある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クライオプロテクタントとしてParatone-Nを用い、

温度 100K の極低温で X 線回折強度データを収集した。本結晶の空間群は $P4_12_12$ であり、格子定数は $a = b = 77.78$ Å, $c = 124.1$ Å であった。分子置換法により位相決定を行い、モデルの修正と構造精密化を繰り返し、GraD–FAD 複合体について、分解能 1.6 Å で $R = 0.167$ ($R_{\mathrm{free}} = 0.195$) の精密構造を得た。得られた GraD–FAD 複合体の構造について、コンピュータグラフィックスを用いて全体構造および補酵素 FAD の結合サイト周辺の構造を詳細に検討した。

【結果と考察】　GraD は結晶中で二量体を形成しており、両サブユニット（A 鎖、B 鎖）には各 1 分子の FAD が結合していた。各サブユニットは、Greek-key topology で β 鎖が並んだ FMN-binding split β-barrel fold を α ヘリックスが蓋をする FMN 結合ドメインと末端領域の一部を含む付加ドメインで構成されている。

FAD のイソアロキサジン環の N5 原子は Thr50 の側鎖水酸基に、ピリミジン部分の O2 原子、O4 原子、N3 原子がポリペプチド鎖の主鎖に、水素結合している。一方、イソアロキサジン環のジメチルベンゼン部分は、類似酵素を通して高度に保存されている疎水性アミノ酸残基で形成される疎水性ポケット内に位置している。

A 鎖では N 末端 14 残基が FAD に外側から覆い被さるように相互作用していたが、B 鎖ではこの領域は明瞭な構造をとっておらず、FAD のイソアロキサジン環は溶媒領域に露出していた。A 鎖では Phe6 が補酵素 FAD のイソアロキサジン環と環間相互作用をしていた。これまでに報告されている類似の構造を持つ酵素では、B 鎖で見られるようにフラビンのイソアロキサジン環は溶媒に露出しており、A 鎖のように N 末端ドメインがフラビンを覆い隠しているような構造は報告されておらず、特殊な構造を採っていることが判明した。

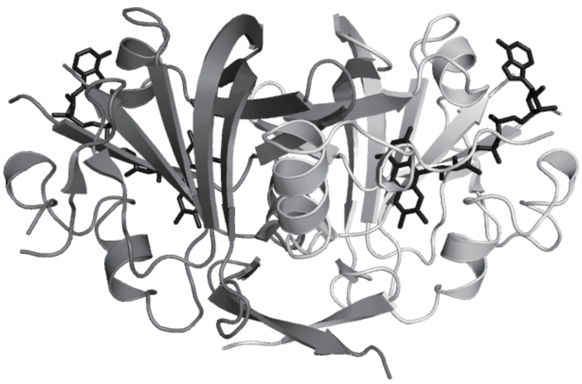


図　GraD の二量体分子構造

【成果報告】　本研究成果について投稿論文を現在作製中である。また、レゾルシノール代謝系酵素群のうち、GraC（マレイル酢酸レダクターゼ）についての X 線結晶構造解析の論文を公表した（Fujii, T., Sato, A., Okamoto, Y., Yamauchi, T., Kato, S., Yoshida, M., Oikawa, T., Hata, Y. *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics* **84**, 1029-1042 (2016)）。

X 線結晶解析による L-アスパラギナーゼの耐熱性及び基質特異性の研究

加藤志郎　香川大学国際希少糖研究教育機構

【研究目的】　アスパラギナーゼはアスパラギンからアスパラギン酸への加水分解を触媒する酵素で、抗腫瘍効果を発揮することから急性リンパ性白血病の治療薬として、また食品製造時に食品中のアスパラギンに由来する猛毒アクリルアミドの発生を抑える抑制剤として応用されている。本研究では、80℃以上で生育可能な超好熱性古細菌 *Thermococcus litoralis* DSM 5473 由来 L-アスパラギナーゼ相同体（TlASNase）を対象に、構造と機能の関係について構造—活性相関研究を行った。TlASNase はアミノ酸残基数 331、質量 36,801 Da のサブユニット 2 個からなる二量体タンパク質であり、L-Asn、D-Asn の両異性体に作用する特徴を持つ。その詳細な酵素化学的性質および立体構造は不明であり、本酵素の活性発現機構が解明されれば、本酵素を急性リンパ性白血病の治療薬として投与した際に起こり得る副作用のより少ない薬剤や副作用緩和剤の開発や、加熱処理工程におけるアクリルアミド低減剤の開発に役立つものと期待される。そこで、酵素自身および基質類似物や阻害剤との複合体の立体構造を X 線構造解析により原子レベルで決定し、構造情報に基づいて機能・物性発現機構を詳細に検討し解明することを目的に、京都大学化学研究所 構造分子生物科学研究領域 藤井知実助教との共同研究を行った。

【実験方法】　大腸菌により発現させた TlASNase は、菌体を超音波破砕後その菌体抽出液を熱処理し、陰イオンクロマトグラフィーにより精製した。結晶化条件のスクリーニング実験を行ったところ、20° C で 30% (v/v) 2-propanol, 0.25 M ammonium acetate, 0.1 M Tris-HCl pH 8.5 を結晶化溶液とするシッティングドロップ蒸気拡散法により結晶を得ることができた。30% (v/v) glycerol を含む結晶化溶液に浸漬した結晶を用い、つくばにある高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設において温度 100K の極低温で X 線回折強度データを収集した。本結晶は、空間群 $P6_122$、格子定数 a = b = 69.55 Å, c = 558.15 Å であった。初期モデルとして *Pyrococcus furiosus* 由来アスパラギナーゼの PDB 登録座標を使用して分子置換法により位相を決定した。モデルの修正と構造精密化を繰り返し、分解能 2.3 Å で R = 0.247（R_{free} = 0.313）の精密構造を得た。得られた TlAspR 構造について、コンピュータグラフィックスを用いて全体構造および活性部位周辺の構造を詳細に検討した。

また、基質および基質類似物との複合体結晶を得るため、L-Asn、D-Asn、L-Asp、D-Asp、コハク酸を用いて共結晶化による複合体結晶の調製を試みた。数種類の結晶化条件で結晶を得ることができた。得られた結晶について、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 X 線回折強度データを収集した。

【結果と考察】　TlASNaseは結晶中で同一のサブユニットからなる二量体を形成していた。各サブユニットは大きいN末端ドメインと小さいC末端ドメインの二つのα/βドメインに分かれ、これらがAsn185—Glu204の20アミノ酸残基からなるリンカーによって連結されていた。N末端ドメイン（184アミノ酸残基）は4本のαヘリックスと12本のβストランドで構成されており、8本のβストランドと4本のαヘリックスがドメインの基本骨格を形成し、フェレドキシン様にフォールディングしていた。C末端側ドメイン（127アミノ酸残基）は5本のαヘリックスと4本βストランドからなる平行βシートで構成されており、C末端の二本のαヘリックスがドメイン間に、残りのαヘリックスがシートを挟んで反対側に配置していた。

二量体を形成する二つのサブユニット間ではC末端ドメインβストランド同士が会合することで8本のβストランドからなる大きなシートが二量体間にまたがって形成され、主にC末端ドメインにおける相互作用によって二量体を形成していた。

類似酵素とのアミノ酸配列比較および構造比較により、基質を求核攻撃してアシル酵素中間体を形成する残基、および、水分子を活性化させてアシル酵素中間体を求核攻撃させる残基として、Thr12とThr86がそれぞれ対応することが推測された。これらの残基を含む活性部位クレフトについて類似酵素との構造比較を行うと、活性部位クレフトの一部を構成している2つのループ部分の構造が異なることが判明し、これらの部位が基質認識に関与している可能性があることが示唆された。

基質および基質類似物との共結晶化により得られた数種類の結晶について構造解析を行ったが、活性部位にリガンドの明瞭な電子密度を観察することはできなかった。適した結晶を得るため、結晶化条件のさらなる最適化および広範囲での結晶化スクリーニング実験について検討を行う必要がある。

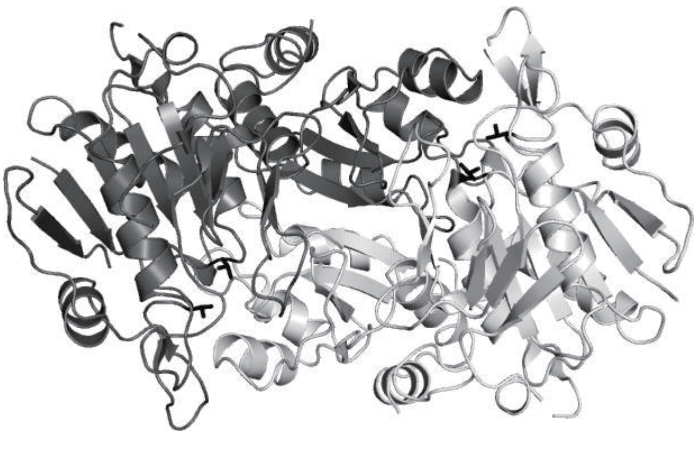


図　TlASNaseの二量体分子構造

【成果報告】　本研究に関して、2016年11月に開催された日本結晶学会平成28年度年会において、ポスター発表を行った。

ホスファアルケン多座配位子を有する遷移金属錯体の合成と触媒反応への応用

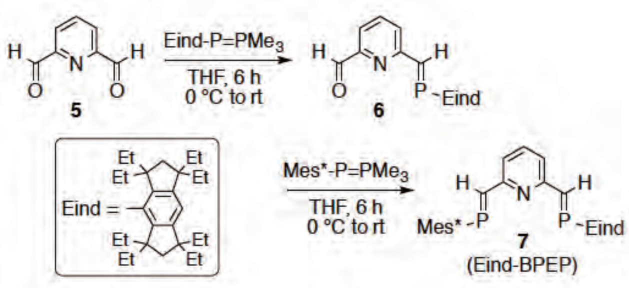
松尾司　近畿大学理工学部応用化学科

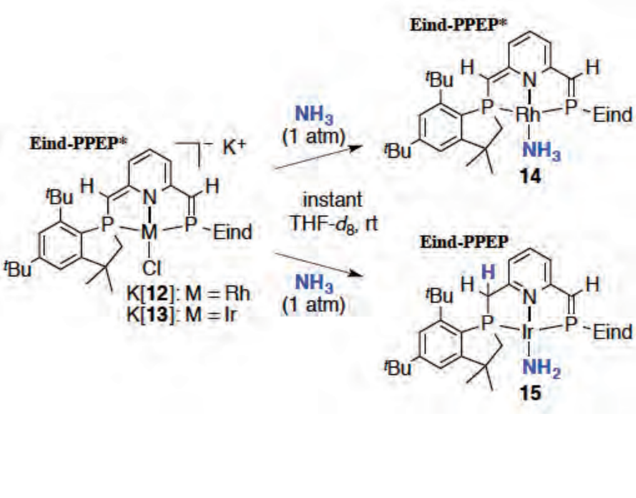
本研究では、京都大学化学研究所の小澤文幸教授、竹内勝彦助教との連携により『ホスファアルケン多座配位子を有する遷移金属錯体の合成と触媒反応への応用』に取り組み、元素科学分野における先端的な研究成果を格段に発展させることを目的とした。

リン－炭素二重結合化学種「ホスファアルケン」は、エネルギー準位の低いπ*軌道とリン孤立電子対を併せもつ。小澤教授らは、高活性な金属反応場を構築する上で、ホスファアルケンがσ供与とπ逆供与の相乗効果により優れた触媒配位子として機能することを明らかにしてきた。リン上にかさ高い 2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル基（Mes*基）が置換した PNP ピンサー型三座配位子を有するイリジウム錯体を用いて、アンモニアの N-H 結合の切断活性化に成功している（*JACS* 2013）。

研究代表者らは、かさ高い縮環型立体保護基「Rind 基」を用いて、「ホスファシレン」（*JACS* 2009）や「ジホスフェン」（*Heteroat. Chem.* 2014）などのリン不飽和化合物の研究を行ってきた。Rind 基は剛直な縮環構造に基づきオルト位の置換基が回転しないため、オルト位の *t*-ブチル基が回転する Mes*基よりも化学的安定性に優れている。

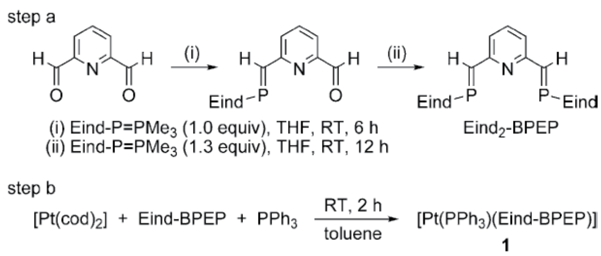
このような研究背景の下、２つの研究グループは、新奇なホスファアルケン配位子を有する遷移金属錯体に関する共同研究を展開している。前年度は、２つのリン上にかさ高い Mes*基と Eind 基を有する非対称 PNP ピンサー型ホスファアルケン配位子（Eind-BPEP）を開発した。Eind-BPEP を有するロジウム錯体やイリジウム錯体を合成し、これらを加熱することで Mes*基の C−H 結合のみがホスファアルケン部位に付加環化した錯体へと変換した。さらに、ベンジル位の水素を脱プロトン化し、ピリジン環が脱芳香族化した錯体を合成して、アンモニアとの反応性について調査した（*Organometallics* 2016）。



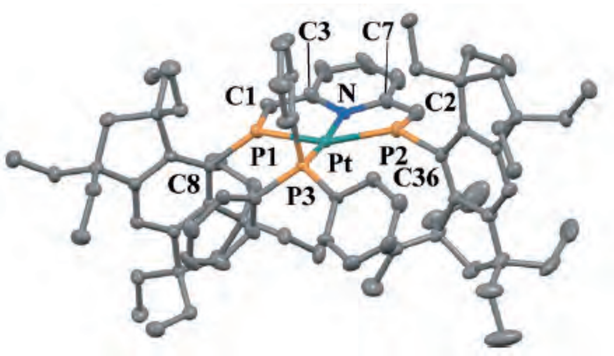


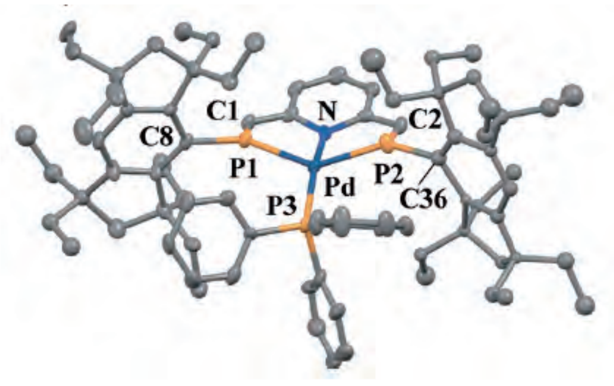
今年度（平成28年度）は、これまでの研究成果に基づいて、リン上にかさ高いRind基をもつ新奇なホスファアルケン多座配位子を開発し、学術的にも価値の高い「元素相乗系錯体」を創り出すことを目的とした。環境負荷の低減につながる高機能触媒を錯体分子レベルで精密に設計・構築することにより、先端的な元素科学研究を飛躍的に発展させることを目標にした。

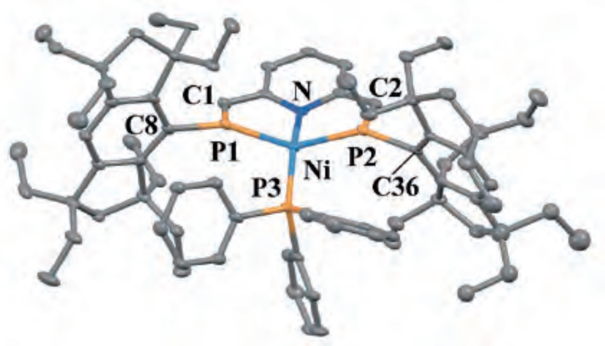
はじめに、リン上にかさ高いEind基が置換したPNPピンサー型ホスファアルケン配位子を開発した。2,6-ピリジンジカルボキシアルデヒドを出発原料としてPhospha-Wittig反応を順次行うことで、Eind基が置換したホスファアルケンユニットを有する$Eind_2$-BPEPを合成した（step a）。



次に、トルエン中、トリフェニルホスフィンの存在下、[Pt(COD)$_2$]錯体と$Eind_2$-BPEPを反応させることで、白金錯体(1)を合成した（step b）。同様に、金属前駆体として[Pd(η^5-C_5H_5)(η^3-C_3H_5)]および[Ni(cod)$_2$]を用いることで、$Eind_2$-BPEP配位子を有するパラジウム錯体(2)とニッケル錯体(3)を合成した。合成した錯体の分子構造を単結晶X線構造解析により決定した。







パラジウム錯体(2)とニッケル錯体(3)では、金属周りは歪んだ四面体構造であり、結合角の和は369.8°および369.6°であった。一方、白金錯体(1)では、d^{10}錯体としては非常に珍しい平面正方形構造であり、結合角の和は358.6°であった。

理論計算により、白金錯体(1)では、高周期元素の相対論効果に基づき、s軌道とd軌道が強く混成することで、特異な平面構造となることが示唆された。

（*Angew. Chem. Int. Ed. 2016*）

遷移金属上でホスファシレンおよびシランチオンの構築と機能

岡崎雅明　弘前大学大学院理工学研究科

１．　背景と目的

イミンのケイ素およびリン類縁体であるホスファシレン、ケトンのケイ素および硫黄類縁体であるシランチオンは、高周期典型元素間での p 軌道の重なりが不十分であることから反応活性であり、Bickelhaupt および時任らのグループにおいて、立体保護基を導入し速度論的に安定化することで、合成単離されてきた。これらの化合物群では高周期典型元素に特有な空間的に大きく広がり柔軟な原子価軌道を有することから、その機能には興味がもたれる。本研究ではホスファシレンおよびシランチオンが π 電子によりイリジウムに side-on 型で配位した錯体の合成と単結晶 X 線構造解析に成功した。また、C1 炭素資源として注目されている二酸化炭素およびその硫黄類縁体の二硫化炭素の捕捉活性化と生成物の構造解析に成功したので、以下報告する。

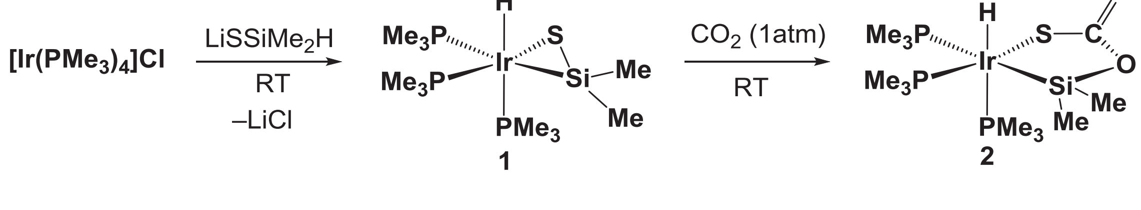
２．　実験方法

合成実験は、シカペントを通すことで乾燥した窒素雰囲気下、一般的な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行った。合成および測定に用いた溶媒および試薬は文献既知の方法で脱水精製した後、用いた。新規化合物のキャラクタリゼーションは、各種分光学的データ、元素分析値および単結晶 X 線構造解析の結果に基づき行った。

３．　結果と考察

陽イオン性イリジウム錯体[$Ir(PMe_3)_4$]Cl と $LiSSiMe_2H$ を室温にてトルエン中で反応させることで、[$IrH(PMe_3)_3(\eta^2\text{-}SSiMe_2)$] (**1**)が収率 64%で得られた（Scheme 1）。錯体 **1** の ORTEP 図を Figure 1 に示す。これはシランチオンが金属に side-on 型で配位することで安定化された初めての例である。シランチオン周りの構造を精査したところ、イリジウムからのシランチオンのπ*軌道へのπ逆供与により、メタラサイクルとしての寄与が大きいことが明らかとなった。また、**1** に二酸化炭素を反応させたところ、二酸化炭素がケイ素－硫黄間に挿入した錯体 **2** が得られた。**2** の ORTEP 図を図 1 に示す。また、**1** と二硫化炭素との反応においても、二硫化炭素がケイ素－硫黄間に挿入した錯体 **3** が得られた。挿入生成物 **3** の構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにし、二硫化

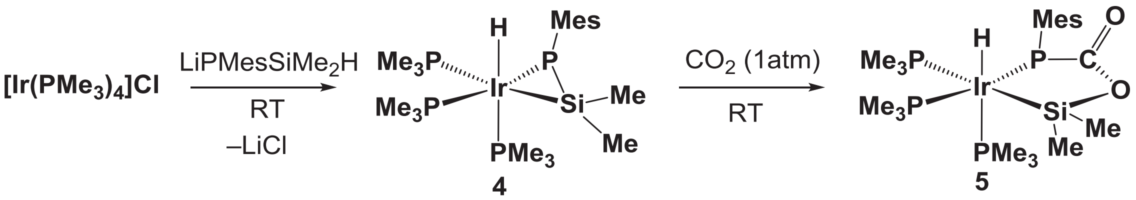
Scheme 1

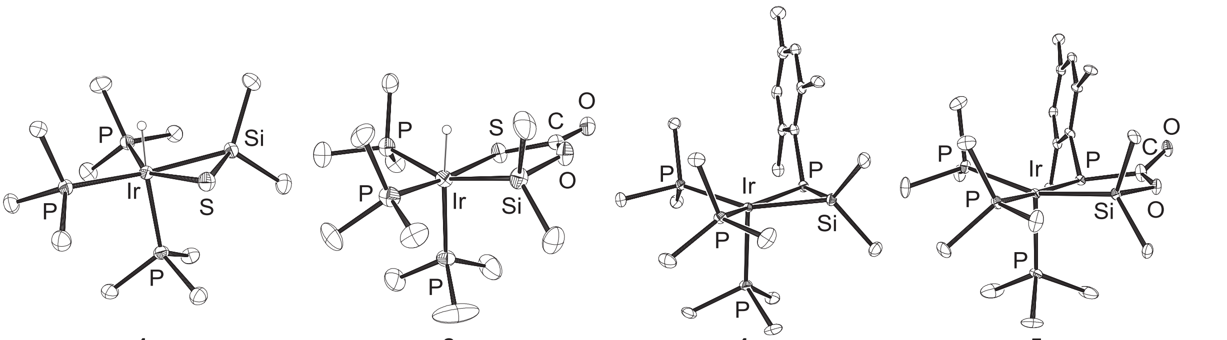


炭素の硫黄原子をケイ素に、炭素原子をシランチオン由来の硫黄に向けて挿入した構造が明らかとなった。

同様なイリジウム前駆体を用いて、$LiPMesSiMe_2H$ (Mes = 2,4,6-$C_6H_2Me_3$)との反応を検討したところ、脱塩を伴い、$[IrH(PMe_3)_3(\eta^2\text{-}PMesSiMe_2)]$ (**4**)が収率 42%で得られた（Scheme 2)。錯体 **3** の ORTEP 図を Figure 1 に示した。シランチオン配位錯体と同様に、**4** においても、ホスファシレンがイリジウムに side-on 型で配位し、電子豊富なイリジウム中心からのπ逆供与により、極限構造としてメタラサイクルの寄与が大きいことが明らかとなった。**4** と二酸化炭素を反応させたところ、速やか挿入生成物 **5** が得られた（Scheme 2, Figure 1)。さらに、**4** を $B(C_6F_5)_3$ および Et_3SiH とこの順番で反応させたところ、二酸化炭素が部分的に還元された錯体が得られた。現在、生成物の単結晶 X 線構造解析に向けて研究を進めているところである。錯体 **4** は二硫化炭素とも速やかに反応し、**5** の二硫化炭素類縁体を与え、その構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。

Scheme 2





1 2 4 5

Figure 1. ORTEP drawings of **1**, **2**, **4**, and **5**.

４． 成果報告

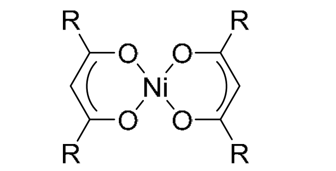
1) Synthesis, Structure, and Reactivity of an Iridium Complex Carrying a Side-On-Bound Phosphasilene Ligand, Yuya Terauchi, Tetsuaki Oguro, Shun Ohta, Masaaki Okazaki, 錯体化学会第６６回討論会、2016 年 9 月 10 日～12 日、福岡大学七隅キャンパス.
2) Syntheses and reactivities of group 4 transition-metal hydrosilylamido complexes possessing a pentamethylcyclopentadienyl ancillary ligand, Hiroki Hatanaka, Shun Ohta, Masaaki Okazaki, 日本化学会第９７春季年会、2017 年 3 月 16 日～19 日、慶應義塾大学日吉キャンパス.

金属－ヘテロ結合を基軸とする新規 3d 金属錯体触媒の開発

中島裕美子　産業技術総合研究所

目的　3d 金属錯体は多様な電子状態を取り、それを反映して様々な反応性を示すことから、新規反応開拓の鍵として注目を集めている。一方で、不安定で分析および取扱いが困難であることから、これまで 3d 金属錯体特有の反応性を活かした触媒反応開発が十分に成されてきたとは言い難い。

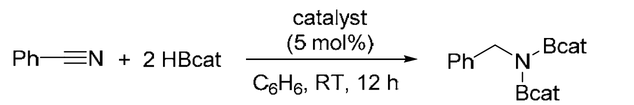
本研究では、3d 金属－ヘテロ原子結合を鍵とする新しい触媒反応を開発することを目的とする。我々はこれまでに、種々の 3d 金属錯体が金属－ヘテロ結合を活性点として、様々な触媒作用を示すことを見出している。例えば、安価で入手容易なニッケル(II)アセチルアセトナートが、ニッケル–水素結合を鍵とするヒドロシリル化触媒の良い前駆体として機能する。本研究では、ニッケル(II)アセチルアセトナート (**1**)およびその類縁体 **2**,**3** が、ニトリル類のヒドロホウ素化を触媒することを見出した。



R = Me (**1**), CF_3 (**2**), ^{t}Bu (**3**)

実験と考察　0.5 mol%の **1-3** 存在下、カテコールボランによるベンゾニトリルのヒドロホウ素化は室温で速やかに進行し、12 時間後にほぼ定量的に 1,1-ビス(ボリル)アミン $PhCH_2N(Bcat)_2$ が生成した(Table 1, entries 1-3)。同様の反応条件下、**1-3** の触媒量を 0.1 mol%まで減ずると、$PhCH_2N(Bcat)_2$ の収率はそれぞれ、49%、19%、60%であったことから、**3** が最も高い活性を示すことが示唆された。他の金属種を用いて触媒反応を検討すると、コバルト(II)アセチルアセトナートは、若干ヒドロホウ素化能を示したものの(Table 1, entry 4)、銅(II)、マンガン(II)およびパラジウム(II)アセチルアセトナートは、同様の反応条件下で触媒活性を全く示さなかった(Table 1, entries 5-7)。

Table 1. Hydroboration of PhCN with HBcat catalyzed by metal salts[a]



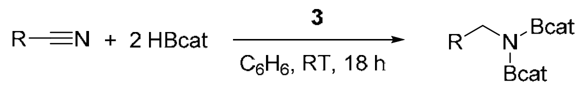
entry	catalyst (mol%)	solvent	Product yields[b] (%)
1	**1**	C_6H_6	>99 (49)[c]
2	**2**	C_6H_6	>99 (19)[c]
3	**3**	C_6H_6	>99 (60)[c]
4	$Co(acac)_2$	C_6H_6	37
5	$Cu(acac)_2$	C_6H_6	ND
6	$Mn(acac)_2$	C_6H_6	ND
7	$Pd(acac)_2$	C_6H_6	ND

[a] catalyst (0.01 mmol), $PhCH_2CN$ (0.20 mmol), HBcat (0.44 mmol) in C_6H_6 5 mL at room temperature for 12 h. [b] NMR yield based on an internal standard ($PhSiMe_3$). [c] The values in parenthesis represent the yields at a 1 mol% catalyst loading.

次に、最も高い触媒活性を示した **3** を用いて、種々のニトリル化合物のヒドロホウ素化を検討した(Table 2)。

ベンゾニトリルのヒドロホウ素化は、0.5 mol%の化合物 **3** 存在下で速やかに進行し、反応条件、室温 18 時間で定量的にヒドロホウ素化体が得られた(Table 2, entry 1)。*m*-トルニトリル、*p*-トルニトリルも同様に反応が進行し、ほぼ定量的に対応するヒドロシリル化体が生成した(Table 2, entries 3, 4)。一方、*o*-トルニトリルは、5 mol%の **3** 存在下において、ヒドロホウ素化体の収率は40%に留まった(Table 2, entry 2)。これは、*o*-トリル基の立体効果によるものと考えられる。さらに、OMe 基、CF_3 基、Cl 基など、種々の置換基を有するベンゾニトリルに加え、2-フリルニトリルのヒドロホウ素化においても、良好な収率で目的生成物を得ることが出来た(Table 2, entries 5-9)。一方で、配位能の高い 2-チエニルニトリルを基質とする場合、対応するヒドロホウ素化体の収率は 47%に留まった(Table 2, entry 10)。種々のアルキルニトリルのヒドロホウ素化は、触媒量を 3-5 mol%用いることで、ほぼ定量的にヒドロホウ素化が進行することを確認した(Table 2, entries 11-16)。

Table 2. Hydroboration of various nitriles with HBcat catalyzed by **3**[a]



entry	R	**3** (mol%)	Product yields%[b]
1	Ph	0.5	>99 (93)
2	*o*-$CH_3C_6H_4$	5	40 (36)
3	*m*-$CH_3C_6H_4$	0.5	>99 (92)
4	*p*-$CH_3C_6H_4$	0.5	>99 (92)
5	*p*-$MeOC_6H_4$	0.5	>99 (95)
6	*p*-$CF_3C_6H_4$	0.5	>99 (85)
7	*m*-ClC_6H_4	5	81 (64)
8	*p*-ClC_6H_4	5	78 (62)
9	2-furyl	5	>99 (95)
10	2-thienyl	5	47 (29)
11	$PhCH_2$	3	>99 (88)
12	Me	3	>99 (84)
13	Et	3	>99 (90)
14	*i*Pr	3	>99 (94)
15	*t*Bu	5	>99 (90)
16	Cy	5	>99 (90)

[a] Nitriles (0.20 mmol), HBcat (0.44 mmol) and catalyst (0.5-5 mol% vs nitriles) in C_6H_6 5 mL at room temperature for 18 h. [b] NMR yield (isolated yield).

ヒドロホウ素化反応は、これまでに有機ホウ素化合物合成手法としてこれまで多くの研究が成されてきたものの、ニトリル類のヒドロホウ素化反応はこれまでに数例が知られるのみである。[1] 本反応は、ニトリル還元によるアミン合成手法の一つとして注目されており、本研究において安価で入手容易なニッケル塩 **1-3** の触媒機能を明らかにした点は、学術的意義に加え工業的にも大きな意義を持つ結果と言える。

参考文献

1）A. Y. Khalimon, P. Farha, L. G. Kuzmina and G. I. Nikonov, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 455; A. Y. Khalimon, P. M. Farha and G. I. Nikonov, *Dalton. Trans.*, 2015, **44**, 18945. M. Arrowsmith, M. S. Hill, T. Hadlington, G. Kociok-Köhn and C. Weetman, *Organomettallics*, 2011, **30**, 5556; C. Weetman, M. D. Anker, M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, D. J. Liptrot and M. F. Mahon, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 628.

論文報告

"PNP-Pincer Type Phosphaalkene Complexes of Late-Transition Metals", Ozawa, F.; Nakajima, Y. *Chem. Rec.* (16) 2314-2323, **2016**.

光電変換半導体材料における誘電関数と動的遮蔽励起子効果

鈴浦秀勝　北海道大学

1.　本研究の目的

近年, 光電変換半導体材料としてペロブスカイト太陽電池が注目を集めている. 例えば, ヨウ化鉛メチルアンモニウムは，鉛原子とヨウ素原子から構成されるペロブスカイト型結晶格子の単位胞にメチルアンモニウムが内包された有機・無機ハイブリッド構造を持つ物質であり, その誘電応答は, ペロブスカイト格子の示す多様な格子分極による誘電分散と, 極性分子であるメチルアンモニウムの回転によるデバイ緩和に起因した周波数依存示性を示す．光励起により生成された電子と正孔の間に作用するクーロン引力は，光吸収を増強する反面，電荷中性束縛状態の形成を安定化させ電荷の取り込みを阻害することから，光電変換性能の議論には誘電性が電子・正孔間相互作用に及ぼす影響の評価が不可欠である. 本研究では，周波数依存した誘電関数による動的遮蔽励起子効果を理論的に調べることにより，光電変換半導体材料における電子・正孔間引力の光吸収に対する影響を議論する.

2.　研究方法

誘電関数の周波数依存性は実時間におけるクーロン相互作用の遅延効果と等価である. 本研究では，電子・正孔対が一組のみ存在する弱励起条件を課し，一方の電荷の相互作用がもう一方の電荷に到達する間に新たな相互作用が生じないという近似において, 以下の, 重心運動量がゼロの，電子・正孔対状態の満たすシュレディンガー方程式を導出した.

$$\hbar\omega_\alpha\psi_\alpha(\vec{k}) = [E_e(\vec{k}) + E_h(\vec{k})]\psi_\alpha(\vec{k}) + \sum_{\vec{q}} \tilde{V}(\vec{k},\vec{q},\omega_\alpha)\psi_\alpha(\vec{q}) \ .$$

ここで, $\psi_\alpha(\vec{k})$は電子・正孔対相対運動に対する固有状態の波動関数, $\hbar\omega_\alpha$は固有エネルギー, $E_e(\vec{k})$と$E_h(\vec{k})$は，それぞれ，電子と正孔の１粒子エネルギーを表す．動的遮蔽を取り入れた電子・正孔間有効相互作用$\tilde{V}(\vec{k},\vec{q},\omega_\alpha)$は，誘電関数$\varepsilon(\vec{q},\omega)$を用いて，次のように表される.

$$\tilde{V}(\vec{k},\vec{q},\omega_\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d(\hbar\omega')}{2\pi i}\left(\frac{1}{\hbar\omega' - \hbar\omega_\alpha + E_e(\vec{k}) + E_h(\vec{q}) - i0} - \frac{1}{\hbar\omega' + \hbar\omega_\alpha - E_e(\vec{q}) - E_h(\vec{k}) + i0}\right)\frac{V_0(\vec{k}-\vec{q})}{\varepsilon(\vec{k}-\vec{q},\omega')}.$$

ただし，$V_0(\vec{k}-\vec{q})$は遮蔽がない場合の電子・正孔間相互作用を表す．物質の誘電関数が与えられれば，この方程式から，電子・正孔対の固有状態が定まって，光学応答を計算できるが，通常のシュレディンガー方程式とは異なり，相互作用項が求めるべき固有エネルギーを含む，非線形固有値問題であることに注意が必要である.

本研究では，誘電関数の周波数依存性のみを考える．物質の誘電関数が大きく変化する要因は，低周波数から順に，配向分極，イオン分極，電子分極による寄与に分類され，重要となる振動数のスケールが大きく異なっている. しかし, ひとつのモードに着目すれば, 共鳴型の誘電関数 $\frac{1}{\varepsilon(\omega)} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} + \left(\frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon_\infty}\right)\frac{\omega_0^2}{\omega_0^2-\omega^2}$ により記述可能で，共鳴周波数ω_0に適切な値を選

べば良く，配向分極によるデバイ緩和に対してはこの値を純虚数とする．

3.　結果と考察

ここでは，格子振動によるイオン分極を想定し，共鳴周波数は縦光学フォノンの振動数により$\hbar\omega_0 = E_{LO}$と表す．高周波極限の誘電率ε_∞で決まる励起子基底状態束縛エネルギーE_B^∞をエネルギーの単位とし，全て絶対零度における計算結果である．図 1 は励起子吸収スペクトルのE_{LO}依存性を表す．励起子吸収ピークは，E_{LO}の増加に伴い，高エネルギー側にシフトする．基底状態の 1s 励起子と比較して，励起状態の 2s・3s 励起子の方が小さなE_{LO}で束縛エネルギーの抑制が強まる．図 2 は基底状態励起子束縛エネルギーのE_{LO}依存性を表す．誘電率が負となる誘電関数の異常分散の効果は特に見られず，束縛エネルギーはE_{LO}に対して単調に減少する．一般に，誘電関数の共鳴エネルギー$\hbar\omega_0$がE_B^∞と比較して小さな値の場合，束縛エネルギーが線形に減少し，$\hbar\omega_0 \sim E_B^\infty$では，遮蔽効果が優勢となり，$\hbar\omega_0 \gg E_B^\infty$の極限で遮蔽が完全となる．

ヨウ化鉛メチルアンモニウムに対する実験結果によれば，励起子束縛エネルギーと光学フォノンのエネルギーは同程度の値である．本研究の結果を適用すれば，格子振動による動的遮蔽効果が励起子束縛を強く抑制していることになる．配向分極の影響は，低温では寄与しないが，室温において緩和が非常に速くなる影響を考慮する必要がある．

本成果は，2016 年 9 月 16 日，金沢大学で開催された日本物理学会秋季大会において，「励起子束縛エネルギーに対する周波数依存の背景誘電率の影響：西田寛太朗，鈴浦秀勝，秋山英文（16AC-1)」として公表された．

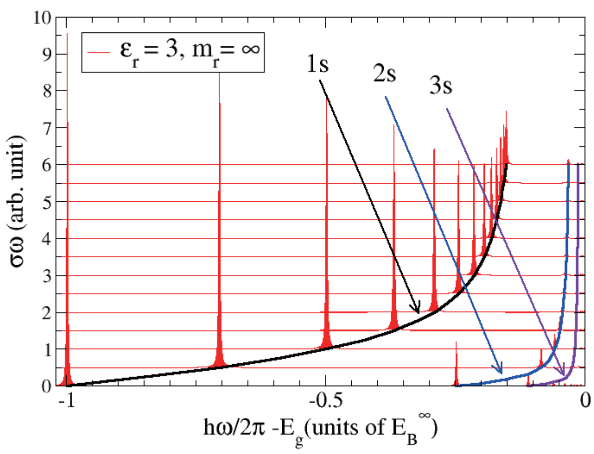


図 1：励起子吸収スペクトルのE_{LO}依存性．横軸は光子のエネルギーとエネルギーギャップE_gの差，縦軸は吸収強度を表し，E_{LO}/E_B^∞を 0 から 6 まで等間隔に変化させ，オフセットをつけて表示した．誘電率比を$\varepsilon_r = \varepsilon_0/\varepsilon_\infty = 3$，正孔と電子の有効質量比$m_r$を無限大とした．

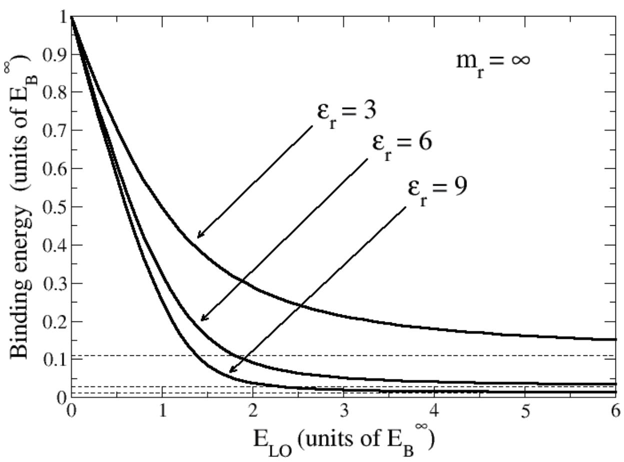


図 2：基底状態（1s）励起子束縛エネルギーのE_{LO}依存性．誘電率比が$\varepsilon_r = \varepsilon_0/\varepsilon_\infty = 3, 6, 9$の結果を示している．遮蔽の効かない値から，$E_{LO}$が増加すると，束縛エネルギーは単調に減少し，$E_{LO}$が大きい極限では，遮蔽が完全となり，静的誘電率で決まる値に漸近する．

顕微発光寿命測定を用いた自己組織化ペプチドと半導体２次元ナノ材料の相互作用評価

早水裕平　東京工業大学

＜研究の目的＞

申請者は、固体表面に吸着し、超分子構造を自己形成するペプチドの開発を行っており、近年、種々の 2 次元ナノ材料上でナノワイヤー構造を形成するペプチドの開発に世界で初めて成功した。その後、２次元ナノ材料とペプチドの相互作用に関する基礎的な理解を進めている。申請者の最近の研究から、半導体２次元ナノ材料として注目を集めている単一層二硫化モリブデン（MoS_2）にペプチドが吸着した際、自由励起子の発光が減少する一方、荷電励起子の発光はあまり変化しないという現象を室温・ペプチド水溶液中での発光スペクトルから観測した。単一ナノ粒子などの微小な発光を測定する技術を有する金光教授グループとの共同研究を通して、ペプチド・MoS_2 の顕微発光寿命測定を行うことによって、ペプチドによって MoS_2 内の準粒子発生がどのように変調されるか調査する。

＜研究の背景＞

申請者は、固体表面に吸着し、超分子構造を自己形成するペプチドの開発を行っており、近年、種々の２次元ナノ材料上でナノワイヤー構造を形成するペプチドの開発に世界で初めて成功した。その後、２次元ナノ材料とペプチドの相互作用に関する基礎的な理解を進めている。MoS_2 内の励起子・荷電励起子は、コロンビア大学の Tony Heintz のグループによって初めて観測され、電界によって MoS_2 内の電子濃度を変調すると、荷電励起子と自由励起子の発光が変化することを報告している。一方で、１次元ナノ材料を代表する半導体のカーボンナノチューブでは、表面に吸着物がついたときに、発光効率が減少するという報告もあり、発光の変化の原因は明らかにされていない。さらに、これまで MoS_2 の発光時間分解測定は、真空中もしくは大気中の乾燥した環境で行われており、液中での実験はなされていない。

＜実験方法＞

上記のペプチドによる MoS_2 の発光効率の変化の原因を理解するため、スーパーコンティニウム光源を利用した白色パルス光を光学フィルタによって特定の波長を選択したピコ秒パルスを使用してサンプルを励起し、検出にはアバランシェ・フォトダイオー

ドおよび Time-correlated single-photon counting boards (SPC-130EM; Becker & Hickl GmbH)を使用した顕微発光寿命測定を行った。試料は剥離法によってシリコン基板表面に作製した単層 MoS_2 ではなく、熱化学気相合成法（CVD）によってシリコン基板に直接合成した単結晶の単層 MoS_2 を、新たに開発した試料作製法を用いてポリスチレン支持膜によってカバーガラスに MoS_2 を転写した。これにより、油浸レンズを使用した顕微蛍光測定が可能となり、飛躍的に S/N 比を向上させることに成功した。測定はすべてリン酸緩衝液中で行った。測定に用いた試料は、乾燥環境、およびバッファー水溶液中で蛍光観測を行い、さらにペプチド水溶液を追加することにより、ペプチド自己組織化による MoS_2 蛍光寿命への影響を調査した。さらに、異なる pH 環境下でも測定を行った。

＜実験結果と考察＞

既報と同じように、単層の MoS_2 試料からは良好な発光が観測された。図１に単層 MoS_2 の発光減衰曲線を示す。赤い曲線が乾燥した環境下のサンプル、黄色い曲線は純粋を滴下したサンプル、そして緑色の曲線は自己組織化ペプチドを滴下して４５分経過した後のサンプルにおける発光減衰曲線である。すべての減衰曲線において 5 ナノ秒程度の長い緩和寿命と１ナノ秒以下の短い緩和寿命を観測した。MoS2 は純水を滴下することによって発光強度の低下が観測されたが、発光減衰曲線においては、長い緩和寿命成分の寄与が低下していることが観測された。さらに、ペプチドを MoS2 表面に自己組織化させることによって、長い緩和寿命成分の寄与がさらに低下することが観測された。

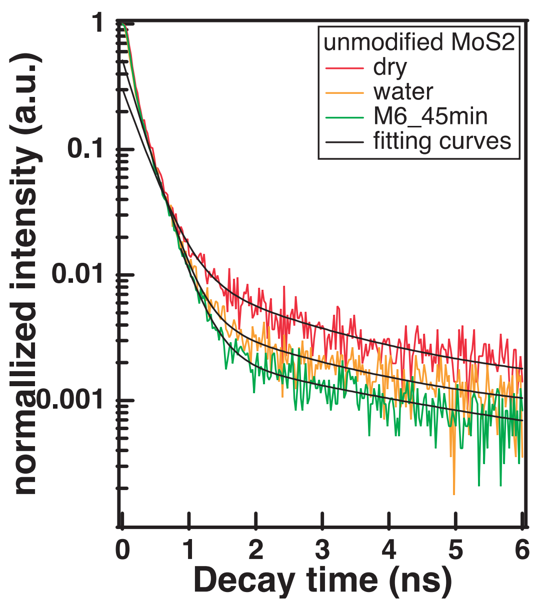


図 １：発光強度の時間依存測定結果、乾燥環境下（赤）、超純水環境下(黄)、とペプチドあり（緑）。

今回の測定系を用いたことで、昨年度ストリークカメラを用いた測定では観測されなかったナノ秒オーダーの長い発光緩和が初めて観測された。本研究において得られた重要な知見は、ポリスチレンなどの支持膜を使用しても発光寿命に大きな影響は与えないが、ペプチドなどの吸着生体分子には敏感に反応することである。

一方で、リン酸緩衝液を用いて、水溶液の pH を制御した場合に、緩和曲線に変化が見られるか観測したところ、大きな変化は見られなかった。発光スペクトルでは強度変化が観測されるサンプルもあることから、さらなる定量的な測定が必要である。

ハライド系ペロブスカイト半導体光デバイスにおける光キャリア特性の解明

山田泰裕　千葉大学理学研究科

ハライド系ペロブスカイト半導体$CH_3NH_3PbX_3$[X: Cl, Br, I]は、安価な作製コスト・高いフレキシビリティー・高変換効率を兼ね備えた次世代太陽電池材料として近年注目を集めている。ペロブスカイト太陽電池の効率向上を目指した熾烈な研究開発競争が世界中で行われており、その光電変換効率は20%を超えるまでに急激に改善されている。また最近では、ペロブスカイト半導体は発光・受光素子材料としても優れた性質が報告されている。このようなペロブスカイト半導体の優れた特性を活かした次世代デバイスの開発には、その基礎的な性質を完全に理解することが必要不可欠である。我々はこれまでに、ハライド系ペロブスカイト$CH_3NH_3PbI_3$薄膜において、レーザー分光の手法を駆使してその基礎的な光学特性や光キャリア再結合ダイナミクスを明らかにしてきた。しかし、太陽電池や光トランジスタなどのデバイス内部における光励起キャリアの電荷分離や光キャリア再結合過程の詳細については未だ十分な理解が得られていない。そこで本研究では、時間分解発光分光や過渡吸収分光により$CH_3NH_3PbI_3$を用いたヘテロ構造における励起状態ダイナミクスの研究を行った。

我々は、$CH_3NH_3PbI_3$薄膜および、$CH_3NH_3PbI_3$と電子輸送材料（TiO_2）または正孔輸送材料（Spiro-OMeTAD）とのヘテロ構造試料を作製し、その発光ダイナミクスを測定した。$CH_3NH_3PbI_3$薄膜では1 nJ/cm^{2}以下の極めて弱い励起強度で早い緩和成分を観測した。これは、試料中の少数の欠陥に由来するトラップ準位への緩和であると考えられる。このことを用いて、早い緩和寿命から試料中の相対的な欠陥密度を求めることができる。我々は高密度の欠陥準位が$CH_3NH_3PbI_3$/Spiro-OMeTAD界面に形成されていることを見出した。一方で、$CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$界面には$CH_3NH_3PbI_3$内部と同程度の欠陥密度であった。これらの成果は、ペロブスカイト半導体を用いた高効率太陽電池の作製に必要な欠陥の少ないヘテロ接合界面の作製に重要な知見を与えるものである。

また、pn接合デバイスの開発に必要なキャリアドーピング試料の作製ならびに電気・光学特性評価を行った。逆温度法によりドープ量の異なる$CH_3NH_3Pb_{1-x}Bi_xBr_3$単結晶を作製し、その電気的・光学的性質を研究した。Biドープにより電気伝導率は二桁程度向上し、このことは化学的キャリアドーピングに成功したことを意味している。Biドープ量にとともに、発光寿命は短くなり、発光ピークエネルギーは高エネルギー側にシフトした。一方で、反射スペクトルから見積もったバンドギャップエネルギーには変化がなかった。これらの結果は、ドープキャリア密度の増加による電子-正孔二体再結合レートの増大および強い光吸収に由来するフォトンリサイクリング効果を考慮

することで説明することができる。キャリアドープしたハロゲン化金属ペロブスカイト半導体の電気・光学特性の解明は太陽電池に留まらない今後のデバイス応用において重要な成果である。

研究成果：

[1] Y. Yamada, T. Yamada, A. Shimazaki, A. Wakamiya, and Y. Kanemitsu,

"Interfacial Charge-Carrier Trapping in $CH_3NH_3PbI_3$-Based Heterolayered Structures Revealed by Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy."

The Journal of Physical Chemistry Letters 7, 1972–1977 (2016).

[2] L. Q. Phuong, Y. Yamada, M. Nagai, N. Maruyama, A. Wakamiya, and Y. Kanemitsu,

"Free Carriers versus Excitons in $CH_3NH_3PbI_3$ Perovskite Thin Films at Low Temperatures: Charge Transfer from the Orthorhombic Phase to the Tetragonal Phase."

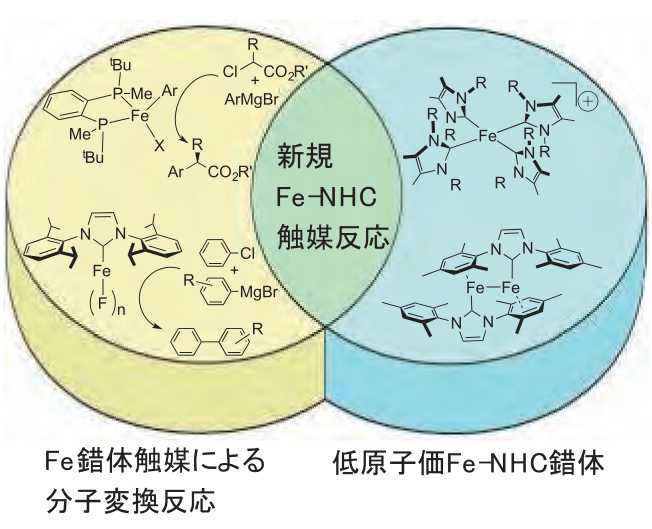
The Journal of Physical Chemistry Letters 7, 2316–2321 (2016).

N-ヘテロ環カルベンを補助配位子とする低原子価 Fe 錯体を用いる有機合成反応の開発

大木靖弘　名古屋大学大学院理学研究科

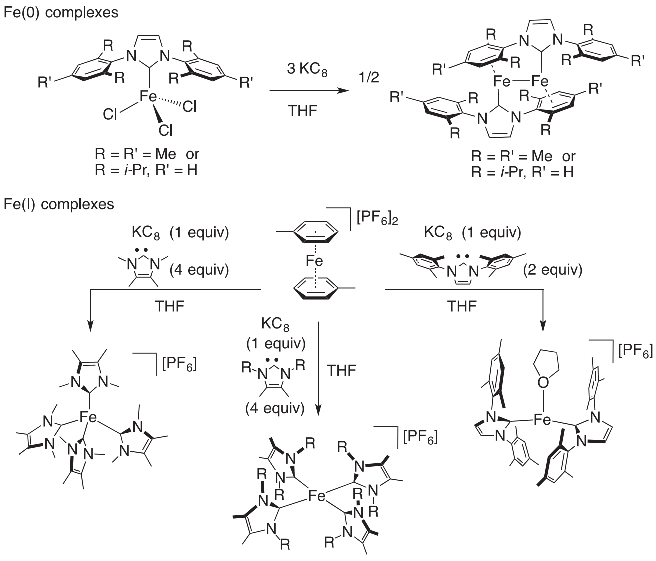
分子性の遷移金属化合物（遷移金属錯体）を触媒とする有機分子の変換反応は、特にファインケミカルの合成において、有用な手段として認知されている。それらの反応に使われる主な遷移金属元素は､汎用性が高いパラジウム, 白金, ルテニウム, ロジウム, イリジウム等の貴金属であるが、これらは高価であり、また重金属ゆえの毒性も認められる。一方で、最も豊富に存在する遷移金属元素は鉄であり、安価で毒性が低いこと、入手が比較的容易なことから、鉄錯体を触媒とする有機合成反応を実現すれば、環境負荷を抑えつつ触媒コストを低減し、資源確保のリスクを最小限に抑えることも可能になると考えられる。

有機分子の変換反応に従来用いられてきた低原子価の鉄錯体は、主に一酸化炭素(CO)あるいはホスフィン類を補助配位子とするものであった。その主な理由は、CO の π*軌道やホスフィン類の σ*(P-C)軌道が満たされた鉄の d 軌道と相互作用し、適度に電子密度を低減して還元状態の鉄を安定化することである。しかし本研究では、従来の鉄錯体より金属の電子密度を高めて反応性を向上させることに主眼を置き、CO やホスフィン類より強いドナー性配位子である N-ヘテロ環カルベン(NHC)を補助配位子として用い、さらに高い反応性が期待できる低原子価（ここでは主に鉄(0), 鉄(I)状態）の鉄錯体を触媒とする反応開発を目的とした。π 受容性が低い NHC 配位子は、低原子価の遷移金属と相性が良くないと考えられがちであったが、本研究の代表者らを含む幾つかの研究グループから、鉄(−I)〜鉄(V)までの幅広い酸化状態にある鉄−NHC 錯体が近年合成され、小分子活性化に利用可能であることが明らかにされている。また中村研（化研）は、鉄を触媒とする cross coupling 等の反応開発で世界の先頭を走る。従って、高反応性鉄−NHC 錯体の合成分野を先導する本研究の代表者らと中村研が協力すれば、鉄−NHC 錯体を用いる反応開発において、世界最強の研究チームを形成できると期待した。



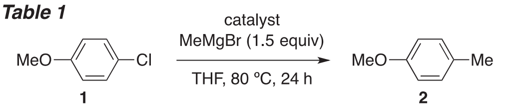
NHC のみを補助配位子とする鉄(0), 鉄(I)錯体の合成法を、一昨年度および今年度にそれぞれ確立した（Scheme 1）[1,2]。また、これらの低原子価鉄錯体と CO 等の小分子

の反応を検討し、二核鉄(0)錯体が単核鉄−NHC 種の前駆体として働くこと、鉄(I)錯体が容易に一電子酸化を受けることを明らかにした。反応性に関するこれらの基礎的知見、ならびに炭素−炭素結合形成反応の幾つかで鉄(I)状態を活性種として生じる可能性が近年提唱されていること[3]を踏まえ、これらの低原子価鉄錯体を触媒とするクロスカップリング反応を検討した。Table 1 に示すように、既報の芳香族塩化物のメチル化反応[4]における比較を行ったところ、フッ化鉄（III）/SIPr 触媒を用いる反応では目的のカップリング体 **2** が 92%の収率で得られたのに対し（entry 1）、鉄(I)錯体を用いた場合は原料回収、Fe(II)錯体を用いた場合は 2%収率となった（entries 2 and 3）。今回検討した低原子価鉄−NHC 錯体は配位子窒素上にイソプロピル基、あるいはメシチル基が置換している。一方、高活性を示した SIPr 配位子は窒素上に嵩高い 2,5-ジイソプロピルフェニル基を有している。配位子の嵩高さが増加するに従い活性向上が見られたことから、SIPr 配位子を有する低原子化鉄錯体の触媒活性に興味が持たれる。



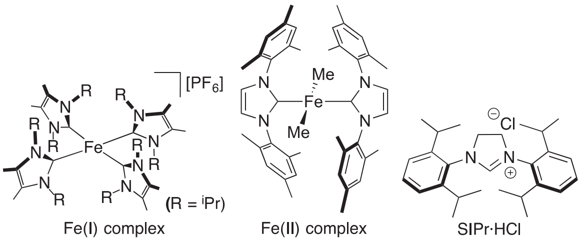
Scheme 1

Table 1



entry	catalyst	yield[a] (%)	Recovered **1**[b]
1	FeF_3 (5 mol %)/SIPr·HCl (15 mol %)	92	0
2	Fe (I) complex (5 mol %)	<1	92
3	Fe (II) complex (5 mol %)	2	86

[a]Determined by GC analysis using undecane as an internal standard.
[b]Recovery of starting material.



以上まとめると、合成法を確立した NHC を補助配位子とする鉄(0), 鉄(I)錯体を用いて CO 等の小分子との反応および芳香族塩化物のメチル化反応の検討を行った。その結果、単核鉄(0)-NHC 種が前駆体として働くことや、鉄(I)錯体が容易に一電子酸化を受けることが明らかになった。これらの錯体は芳香族塩化物を基質とするクロスカップリングに対する活性は示さなかったものの、低原子価鉄−NHC 錯体を触媒とするクロスカップリング反応開発の指針が得られた。

[1] T. Hashimoto, R. Hoshino, T. Hatanaka, Y. Ohki, K. Tatsumi, *Organometallics* **2014**, *33*, 921.

[2] Y. Ohki, R. Hoshino, K. Tatsumi, *Organometallics* **2016**, *35*, 1368.

[3] 例えば: M. Jin, L. Adak, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7128.

[4] R. Agata, T. Iwamoto, N. Nakagawa, K. Isozaki, T. Hatakeyama, H. Takaya, M. Nakamura, *Synthesis* **2015**, *47*, 1733.

Mechanistic Studies of C–H Bond Functionalization Reactions Using Iron and Related Base Metal Catalysts

Naohiko Yoshikai Nanyang Technological University

Introduction

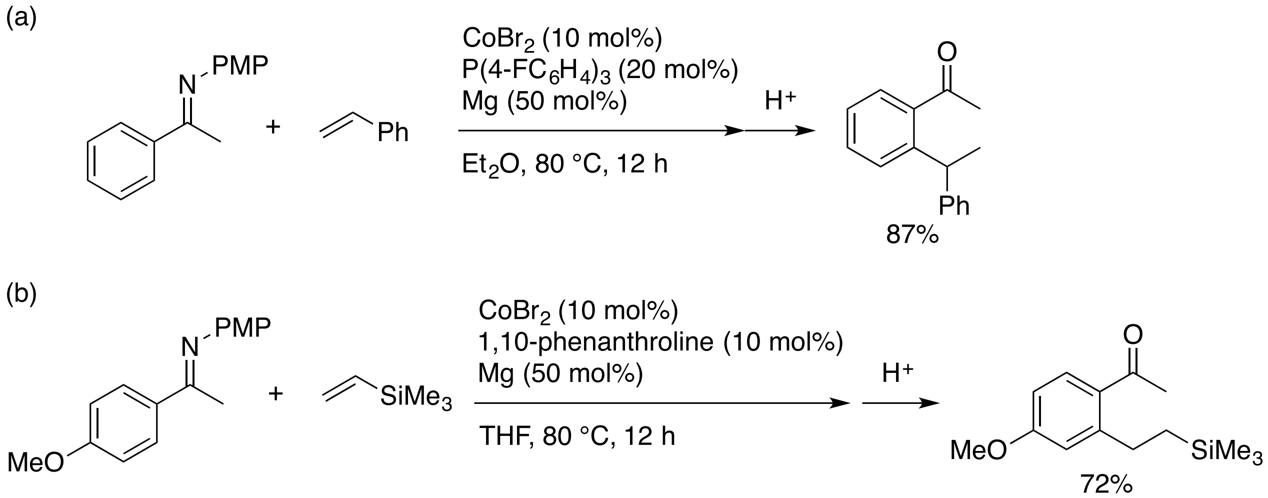
Homogeneous catalysis using first-row transition metal complexes has recently gained growing interest because of their potential as cost-effective and environmentally friendly alternatives to rare and precious transition metal catalysts. Recently, our group has developed a series of C–H bond functionalization reactions catalyzed by low-valent cobalt species, such as directing group-assisted hydroarylation reactions of alkynes and alkenes and C–H arylation/alkylation reactions with aryl/alkyl halides.[1] Regardless of the synthetic utility, the nature of the catalytically active species in these reactions has been unclear. Meanwhile, the Nakamura group at ICR, Kyoto University has recently established a method for the analysis of solution-phase organometallic catalysis based on synchrotron X-ray absorption spectroscopy, and successfully applied it to iron-catalyzed cross-coupling reactions.[2] Given these backgrounds, we intended to merge the expertise of both the research groups to gain mechanistic insight into the cobalt-catalyzed C–H functionalization reactions, and thus to develop improved catalytic systems.

Results and Discussion

Our mechanistic study was focused on a cobalt catalyst for imine-directed hydroarylation of alkynes, which is generated from $CoBr_2$, $P(3\text{-}ClC_6H_4)_3$, pyridine, and $t\text{-}BuCH_2MgBr$.[3] A series of qualitative experimental observations suggested that the cobalt(II) precatalyst is reduced by the Grignard reagent to generate a zero-valent cobalt species as a catalytically active species. To gain further insight, we conducted Co and Br K-edge XANES and EXAFS analysis of solutions prepared from $CoBr_2$ (1 equiv), $P(3\text{-}ClC_6H_4)_3$ (2 equiv), pyridine (4 equiv), and varying amounts (0, 1, 2, 4, or 10 equiv) of $t\text{-}BuCH_2MgBr$ in THF at BL14B2 beamline of SPring-8 synchrotron facility.

The above experiments suggested the following points: (1) The addition of the Grignard reagent causes change in the oxidation state of cobalt from +2 to a low-valent state. (2) The oxidation state of the cobalt species in the presence of excess Grignard reagent seems closer to Co(0) than Co(I), as judged from the comparison with Co(0) foil. (3) Br anion is not apparently coordinated to the low-valent cobalt species. In light of these experimental observations, we performed DFT calculations of a series of model cobalt complexes such as $[Co(PPh_3)_4]$, $[Co(PPh_3)_3]$, $[CoBr(PPh_3)_3]$, and $[Co(PPh_3)_4]^-$, and fitting simulation analysis of the Co K-edge EXAFS spectrum using the optimized structures. As a result, a zero-valent 17-electron complex $[Co(PPh_3)_4]$ was found to show the most reasonable agreement with the experimental data.

On the basis of the insight given by the mechanistic analysis, we reasoned that catalytically active cobalt species for the C–H functionalization could be generated using reductants other than the Grignard reagent, if the reductants were capable of reducing Co(II) to Co(0). Experiments along this hypothesis allowed us to identify magnesium metal as an alternative reductant for the cobalt-catalyzed C–H functionalization. Thus, with careful optimization of ligands, solvents, and other reaction parameters, cobalt/phosphine/Mg catalytic systems were found to promote imine-directed hydroarylation reactions of styrenes and vinylsilanes (Scheme 1). Compared to the Grignard-based catalytic systems, these new catalytic systems require higher reaction temperatures and show somewhat narrower substrate scope, which need to be addressed in future investigation.



Scheme 1. The use of Mg metal as a reductant for cobalt-catalyzed, imine-directed hydroarylation of styrene and vinylsilane.

Conclusion

In summary, we have gained insight into the process of reduction of the cobalt(II) precatalyst with a Grignard reagent and the nature of the resulting low-valent cobalt–phosphine species. The XANES and EXAFS data, computational results, and other pertinent mechanistic observations suggest that a neutral, zero-valent, tetracoordinated cobalt–phosphine complex is responsible as catalytically active species or its direct precursor for catalytic C–H functionalization reactions. Furthermore, this insight allowed us to develop new Grignard-free catalytic systems for a series of directed hydroarylation reactions.

References

(1) K. Gao, N. Yoshikai, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1208.

(2) H. Takaya, S. Nakajima, N. Nakagawa, K. Isozaki, T. Iwamoto, R. Imayoshi, N. J. Gower, L. Adak, T. Hatakeyama, T. Honma, M. Takagaki, Y. Sunada, H. Nagashima, D. Hashizume, O. Takahashi, M. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 410.

(3) P.-S. Lee, T. Fujita, N. Yoshikai, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17283.

2016-21

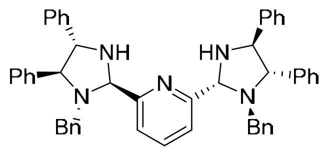
金属とプロトンの協調作用による光学活性ピンサー型鉄触媒の開発

荒井孝義　千葉大学大学院理学研究科

目的

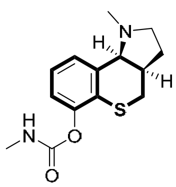
キラルな化合物を少量の不斉源から与える触媒的不斉合成の重要性は広く認識されているが、真に実用的な触媒反応は限られている。毒性が低く、安価な『鉄』は、環境調和型の次世代触媒化学を担う重要な元素である。しかしながら、鉄不斉触媒の成功例は限られている。これは、鉄の配位空間制御が困難なためである。鉄の触媒化学で世界をけん引する化学研究所 中村教授との本共同研究では、ピンサー型鉄触媒にプロトンの協調作用を取り入れた高機能不斉触媒化学の創製を目指した。

実験方法



Bis(imidazolidine)pyridine
(PyBidine)

研究代表者（荒井）の研究室で開発したビスイミダゾリジンピリジン(PyBidine)配位子[1)]と共同研究者（中村）の鉄錯体の化学と融合させ、ピンサー型鉄錯体を開発することとした。



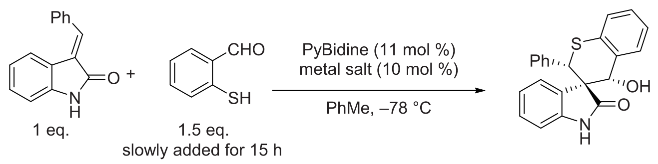
AChE inhibitor

開発目標とする反応には、電子不足オレフィンとチオサリチルアルデヒドの Michael/aldol 反応によるチオクロマン化合物の触媒的不斉合成を設定した。硫黄を含む環状化合物は、医薬品中などに見出される特徴的な化合物群であり、例えば、チオクロマン化合物には、AchE 阻害剤や抗 HIV 作用などの重要な生理活性を示すものが報告されている。

実験結果

PyBidine 配位子と種々の鉄塩を用いて錯体を調製し、その触媒活性をメチレンインドリノンとチオサリチルアルデヒドの Michael/aldol 反応による光学活性チオクロマニル-スピロオキシインドールの合成によって検証した（Table 1）。チオサリチルアルデヒドを slow addition する条件下−40℃にて $Fe(OAc)_2$ を用いて反応を行ったところ、低い値ながらも不斉の誘起が見られた(entry 1)。反応温度を−78℃まで低下させることで、不斉収率の向

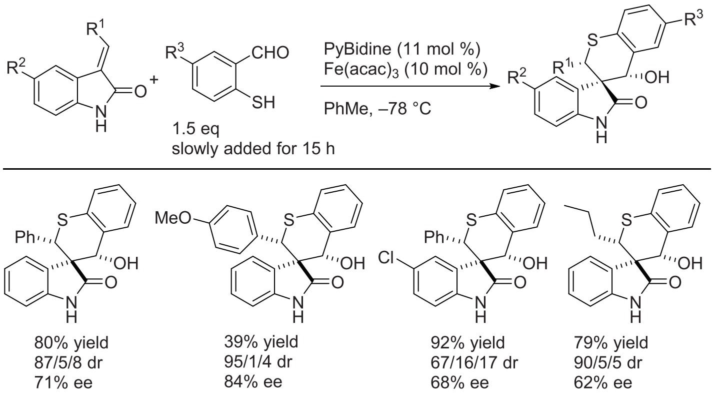
Table 1. Development of PyBidine-Fe catalyst for Michael/aldol reaction of methyleneindolinone and thiosalicylaldehyde



No.	metal salt[a]	yield	dr	ee
1[b]	$Fe(OAc)_2$	62%	76/8/16	20%
2	$Fe(OAc)_2$	51%	74/4/19	40%
3	$Fe(OTf)_2$	77%	58/6/36	41%
4	$FeCl_2$	34%	75/8/17	76%
5	$FeCl_3$	34%	73/7/20	43%
6	FeF_2	67%	93/4/3	3%
7	$FeBr_2$	38%	78/6/16	66%
8	$Fe(acac)_3$	80%	87/5/8	71%
9[c]	$Fe(acac)_3$	65%	81/11/8	65%
10[d]	$Fe(acac)_3$	63%	87/3/10	74%

[a]complexation condition : THF, 40 °C, 5 h. [b]at –40 °C. [c]added NEt_3
[d]complexation condition : PhMe, 40 °C, 5 h

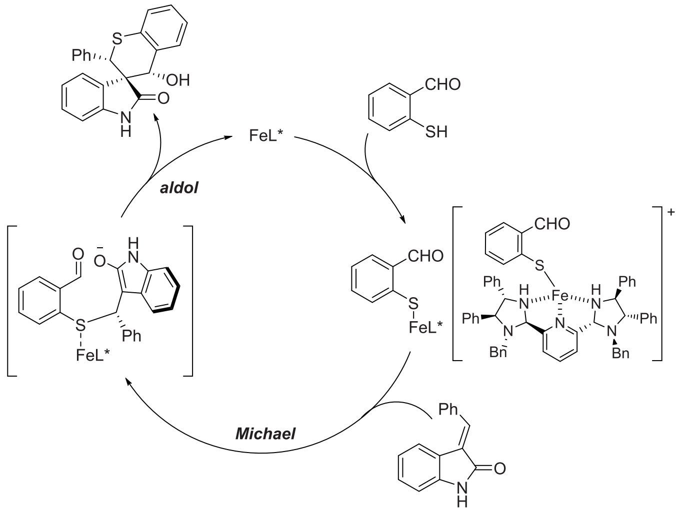
Table 2. PyBidine-Fe(acac)$_3$–catalyzed asymmetric synthesis of thiochromanyl-spirooxindoles



上が見られた(entry 2)。II 価の鉄塩を検討したところ、ルイス酸性の強い鉄錯体はジアステレオ選択性を低下させ、本反応には適していないことがわかった(entry 3)。中性錯体においてはエナンチオ選択性の向上は見られるものの収率の大幅な低下が見られた(entry 4–7)。一方、III 価の Fe(acac)$_3$ を用いた場合に、目的物が 80%収率で得られ、ジアステレオ比 87/5/8、71%ee に向上した(entry 8)。Table 2 には、本反応の一般性を示す。

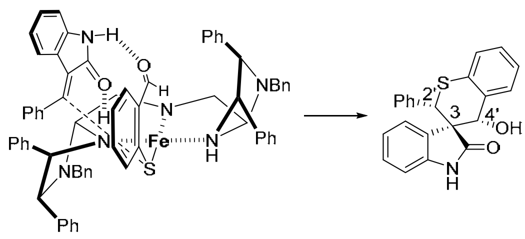
考察

PyBidine 配位子と Fe(acac)$_3$ から生成する錯体構造の詳細は不明であるが、Fe(acac)$_3$ から一分子のアセチルアセトンが乖離して PyBidine と 1:1 の錯体を形成していることが ESI-MS 解析で示されている。また、本錯体にチオサリチルアルデヒドを加えると、さらにもう一分子のアセチルアセトンが置き換わり、鉄チオラート錯体を生成することが ESI-MS により示された。これらのことをもとに、鉄チオラートを経由する Michael/aldol の反応機構を Scheme 1 のように考えている。



Scheme 1. Proposed catalytic cycle for PyBidine-Fe(acac)$_3$–catalyzed Michael/aldol reaction.

また、(*S*,*S*)-ジフェニルエチレンジアミンを用いて調製した PyBidine−鉄触媒によって、(2'*S*,3*S*,4'*R*)- チオクロマニル-スピロオキシインドールが得られる。この立体の発現は、Scheme 2 に示すように鉄チオラートが生成するとともに、イミダゾリジン配位子の NH を用いる水素結合によってメチレンインドリノンが活性される協調機能によって説明できる。



Scheme 2. Proposed TS.

以上、本共同研究の推進により、鉄錯体触媒を用いることで、生物活性天然物に広く見いだされるインドールとチオクロマンのハイブリッド分子の多様性指向型触媒的不斉合成が達成された。

1) Arai, T.; Miyazaki, T.; Ogawa, H.; Masu, H. *Org. Lett.* 2016, 1*8*, 5824.

NHC カルベンの配位制御に基づく金属錯体触媒の創製

山口佳隆　横浜国立大学大学院工学研究院

【目的】

含窒素環状カルベン（NHC）は高い電子供与能を有し金属と強固な結合を形成することができることから，近年，金属錯体触媒における重要な配位子の一つとして用いられている。さらに，NHC を有機触媒として用いた研究も活発に行われている。そこで本研究では，同一分子内に NHC の前駆体であるアゾリウム塩を有する金属錯体を構築し，NHC 部位への金属フラグメントの導入による異種複核金属錯体の合成と NHC 部位を有機触媒として利用する有機 - 金属錯体ハイブリッド型触媒の構築を目的とした。これらの目標を達成するため，① NHC の配位制御法を確立するため，NHC の保護基となるホウ素錯体の合成研究を行った。② 金属錯体部位での高い反応性を引き出すため, 3 座ピンサー型配位子を有する金属錯体の合成と触媒能に関する検討を行った。

【結果と考察】

① BEt_3-NHC 錯体の合成研究

NHC の更なる高機能化を目的として，NHC と他の配位部位を組み合わせたハイブリッド型配位子の開発とその金属錯体合成に高い注目が集められている。NHC はその前駆体であるアゾリウム塩を塩基で処理することにより合成することができるが，オクテット則を満たしていない 2 価炭素化学種であることから，湿気や酸素に対して高い反応性を示す。さらに，NHC の高い配位能は金属に対して優先的に配位することから，ハイブリッド型配位子を有する金属錯体の合成法は確立されているとは言い難い。

申請者らはすでに，イミダゾリウム塩と $LiBEt_3H$ との反応により，“BEt_3 で保護された”NHC の合成に成功し，NHC 錯体の合成に有用であることを報告した（*Chem. Commun.* **2004**, 2160.）。さらにアニオン性配位子と NHC のハイブリッド型配位子において，本手法を適用することにより，アニオン性配位子と NHC 配位子の段階的な配位が可能となり，キレート型単核錯体のみならず架橋型複核錯体の合成に成功した（*Dalton Trans*. **2011**, *40*, 1445.）。さらに，BEt_3-NHC 錯体と塩化銀との反応により，銀 NHC 錯体への変換に成功し，本手法を用いることにより前周期 - 後周期遷移金属からなる異種複核錯体の合成にも成功した（*Inorg. Chim. Acta* **2016**, *448*, 1.）。しかしながら，$LiBEt_3H$ を用いる BEt_3-NHC 錯体の合成は一部のイミダゾリウム塩に限定されていたことから，種々のアゾリウム塩に適応可能な BEt_3-NHC 錯体の合成方法を開発する必要があった。そこで，アゾリウム塩と酸化銀から合成される銀 NHC 錯体を用いた BEt_3-NHC 錯体の合成を検討することにした。銀 NHC 錯体は後周期遷移金属の NHC 錯体合成において，最も信頼できる方法の一つである。しかし，本錯体を用いた典型元素の NHC 錯体合成に適用した例は, 我々の知る限りでは報告されていない。そこで,

実際に反応を検討した結果，目的とする BEt_3-NHC 錯体が効率的に合成できることが明らかとなった（投稿論文準備中）。

② 3 座ピンサー型錯体の合成と触媒反応の検討

3 座ピンサー型配位子は熱的に高い安定性を保ちつつ基質活性化に効果的な反応場を提供できる金属錯体を構築することができることから，近年，様々な 3 座ピンサー型配位子の開発とその金属錯体触媒に関する研究が行われている。申請者らは，アセチルアセトンと配位部位を有する 1 級アミンから容易に合成が可能なモノアニオン性 3 座配位子を有する鉄錯体を合成し，原子移動型ラジカル重合（*高分子論文集*, **2011**, *68*, 484.および*高分子論文集*, **2015**, *72*, 306.）やクロスカップリング反応（*Chem. Lett.* **2011**, *40*, 983.）の触媒として機能することを明らかにしている。そこで，本配位子を有するニッケル錯体を合成し，ビアリールクロスカップリング反応の触媒能を検討した。その結果，3 座目の配位部位を窒素配位子からリン配位子にすることで，炭素－塩素結合の切断を伴う芳香族 Grignard 反応剤とのカップリング反応が効率的に進行することを見出した（投稿論文準備中）。本結果を受けて，化学研究所の中村正治教授と意見交換を行い，炭素－フッ素結合ならびに炭素－酸素結合の活性化を伴うカップリング反応を検討した。その結果，フルオロベンゼンと芳香族 Grignard 反応剤との反応において，目的とするビアリール体を良好な収率で与えることがわかった。さらに 2-メトキシナフタレンとの反応においても，クロスカップリング体が良好な収率で得られることがわかった。1-メトキシナフタレンを用いた場合，中程度の収率で目的生成物を与えた。しかし，アニソールを用いた場合には，生成物はほとんど得られなかった。現在，本触媒反応における反応機構の検討を行っているところである。

以上，本研究では，銀 NHC 錯体と BEt_3 との反応により BEt_3-NHC 錯体が効率的に合成できることを明らかにした。さらに 3 座ピンサー型ニッケル錯体を用いた芳香族 Grignard 反応剤と種々の芳香族求電子試薬との反応を検討した結果，炭素－塩素結合のみならず炭素－フッ素結合や炭素－酸素結合の切断を伴うカップリング反応が進行することを明らかにした。今後，3 座ピンサー型配位子に NHC（あるいはアゾリウム塩）部位を組込んだ配位子とその金属錯体を合成し，NHC 部位への金属フラグメントの導入による異種複核錯体の合成ならびに NHC 部位を有機触媒として利用した有機－金属錯体ハイブリッド型分子触媒の研究を行う予定である。

【成果報告】

[1] 大野，渡邉，橋本，山口，"NHC 銀錯体を用いた NHC ホウ素錯体の合成"，第 6 回 CSJ 化学フェスタ，P1-038，2016 年 11 月 14 日，東京.

[2] 浅野，橋本，山口，"ピンサー型ニッケル錯体触媒を用いた芳香族塩化物と芳香族 Grignard 試薬のクロスカップリング反応"，第 6 回 CSJ 化学フェスタ，P2-074，2016 年 11 月 14 日，東京.

2016-23

LC/MS を駆使した新規チオラート保護金属クラスターの精密分離と評価

根岸雄一　東京理科大学理学部応用化学科

【背景および目的】

粒径が 1 nm 程度のチオラート保護金クラスターは安定であり、発光特性、触媒活性、光学活性といったバルク金では見られない性質を示し、これらの特性はクラスターのサイズに依存して大きく異なることが明らかにされている。こうした理由から、このような金クラスターをそのサイズ毎に、精密に合成する技術を確立することはクラスター化学の発展において極めて重要であると考えられ、こうした技術の開発が切望されている。しかしながら、チオラート保護金クラスターの合成においては、ある限られた合成方法を除き、クラスターは混合物として得られてしまう。こうした問題に対して私たちは、様々なサイズの金クラスターの混合物に対して、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）を用いることにより、それらを化学組成ごとに、精密に分離する技術を開発している[1]。近年、疎水性配位子に保護された金属クラスターについては、そのような高分解能分離技術が発展してきているが、親水性配位子に保護された金属クラスターについては、疎水性クラスターの場合に比べ HPLC での分離の報告例が少ない。そこで本研究では、親水性クラスターに対し HPLC を用いた新規高分解能分離技術の開発に取り組んだ。更には、クロマトグラフ（LC）と質量分析装置（MS）を直接接続した LC/MS を新たに分析手法として導入し、分離したクラスターの組成を評価することに取り組んだ。

【実験方法】

グルタチオン（SGH）、*N*-アセチル-L-システイン（NALC）、*p*-メルカプト安息香酸（*p*-MBA）によって保護されたチオラート保護金クラスター（$Au_n(SR)_m$; SR = SG, NALC, *p*-MBA）は液相還元法によって調製した[2]。合成したクラスターについては、極性が高い試料の分離に有効な、親水性相互作用カラムを用いた HPLC で分離した。移動相にはアセトニトリル、酢酸アンモニウム水溶液を用い、分離成分の化学組成を LC/MS により評価した。

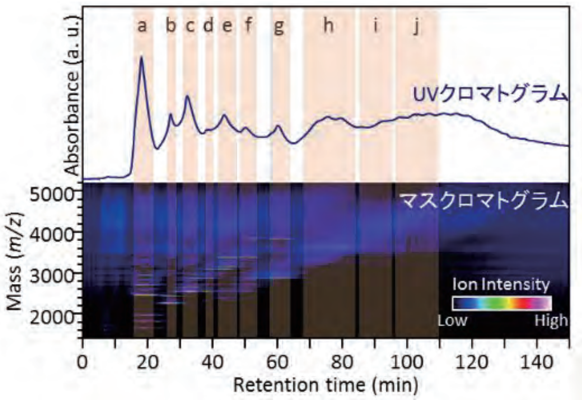


図 1. $Au_n(SG)_m$ の UV クロマトグラムとマスクロマトグラム.

【結果と考察】

一例として $Au_n(SG)_m$ の UV クロマトグラムとマスクロマトグラムを図 1 に示す。UV クロマトグラム中には複数のピークが観測され、マスクロマトグラム中には、各保持時間にて異なる質量数の成分が含まれている様子が確認された。図 2 には、クロマトグラム中の領域 a~j の質量スペクトルを示す。各質量スペクトル中には、異なる化学組成のクラスターが観測された。このことは本実験手法によってクラスターが、高分解能でサ

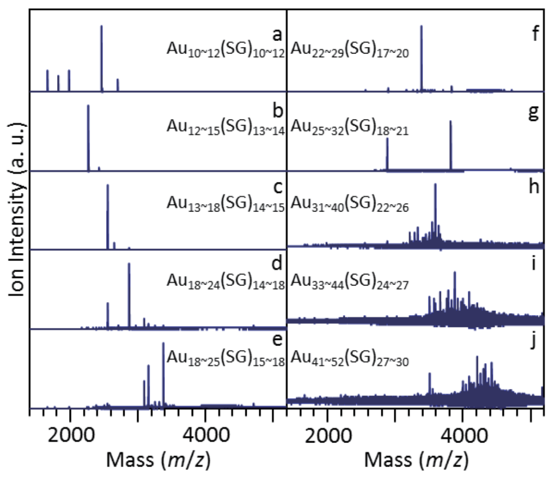


図 2. 各バンドの質量スペクトル.

イズ毎に分離されたことを示している。同様の方法を用いることで、$Au_n(NALC)_m$ および $Au_n(p\text{-MBA})_m$ についても、高分解能でサイズ毎に分離可能であることも分かった。続いて、本実験にて観測された各クラスターの組成分布を図 3 に示す。$Au_n(SG)_m$ については既報[2]の組成に加え、主に大きなサイズ領域で、新規クラスターを複数観測することができた。また $Au_n(NALC)_m$、$Au_n(p\text{-MBA})_m$ においても、新たな組成のクラスターを観測することに成功した。さらに、*p*-MBA を配位子に用いた場合には、他の配位子を用いた場合に比べ組成分布が少ないことも明らかになった。*p*-MBA は SG、NALC に比べ、かさ高い構造を有しているため、生成されるクラスターの組成が制限されたと考えられる。以上のように、LC/MS を駆使することで、様々な親水性チオラート保護金クラスターを精密に分離することに成功し、組成分布の配位子依存性を評価することに成功した。

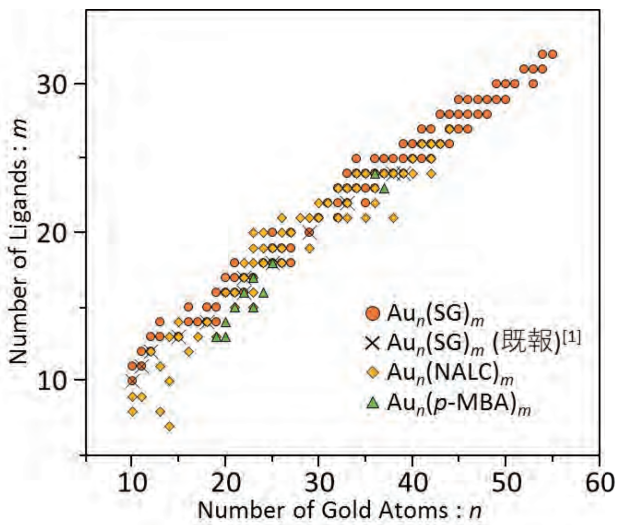


図 3. 観測された $Au_n(SR)_m$ の組成分布.

[1] Y. Niihori, Y. Negishi *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, **2016**, 4251-4265.
[2] Y. Negishi, T. Tsukuda *et al*., *J. Am. Chem. Soc.*, 127, **2005**, 5261-5270.

学会発表

1. 「LC-MS による親水性金クラスターの高分解能分離とその解析」
   菊地祥弘、島大佑、吉田佳奈、新堀佳紀、根岸雄一
   第 26 回　日本 MRS 年次大会　横浜市開港記念館　2016 年 12 月 19 日～12 月 22 日
2. 「親水性配位子に保護された金クラスターの高速液体クロマトグラフィーによる精密分離技術の開発」
   島大佑、菊地祥弘、新堀佳紀、根岸雄一
   第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016　タワーホール船堀　2016 年 11 月 15 日
3. 「LC/MS を利用した親水性金クラスターの高分解能分離技術の開発」
   島大佑、菊地祥弘、新堀佳紀、根岸雄一
   第 10 回分子科学討論会　神戸ファッションマート　2016 年 9 月 14 日
4. 「高速液体クロマトグラフィーによる親水性チオラート保護金クラスターの高分解能分離とその評価」
   島大佑、菊地祥弘、新堀佳紀、根岸雄一
   錯体化学討論会　福岡大学七隈キャンパス　2016 年 9 月 11 日
5. 「LC/MS の導入による親水性チオラート保護合金クラスターの高分解能サイズ分離と評価」
   島大佑、菊地祥弘、新堀佳紀、根岸雄一
   ナノ学会第 14 回大会　北九州国際会議場　2016 年 6 月 14 日

【謝辞】

本研究では、京都大学化学研究所の高谷光准教授、磯﨑勝弘助教、中村正治教授に大変お世話になりました。心からお礼申し上げます。

シクロパラフェニレンの電子構造の解明と物質創製

内山真伸　東京大学大学院薬学系研究科

【目的】

シクロパラフェニレンはアームチェア型カーボンナノチューブの最小構成単位であり、ベンゼン環に囲まれた空間によってゲストを取り込むホストとして働くなど様々な機能創発が期待されている。本研究ではシクロパラフェニレン（中性種、ラジカルカチオン、ジカチオン）の電子構造を分光学的手法・計算化学的手法を用いて明らかにし、機能性物質を開発するための指針を得ることを目的とした。昨年度までの共同研究によって、８つのベンゼン環から構成されるシクロパラフェニレンのジカチオン（[8]CPP^{2+}）が、30π 電子ナノリング構造に由来する芳香族性（面内芳香族性）を示すことや、カーボンナノチューブと同様に近赤外領域での蛍光を示すことなどを明らかにしてきた。今年度は環サイズの異なるジカチオン（[*n*]CPP^{2+}, $n = 5–9$）の磁気円二色性（MCD）スペクトルと蛍光スペクトルを測定し、面内芳香族性や光学特性の環サイズ依存性を調べた。

【実験方法】

環サイズの異なるシクロパラフェニレンジカチオンは共同研究者が開発した方法（S. Yamago, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 338.）を参考にして調製した。得られたジカチオンのジクロロメタン溶液の MCD および発光スペクトルは、電磁石を取り付けた円二色性分散計または分光蛍光光度計を用いてアルゴン雰囲気下で測定した。

【結果と考察】

（１）シクロパラフェニレンジカチオンの MCD スペクトル

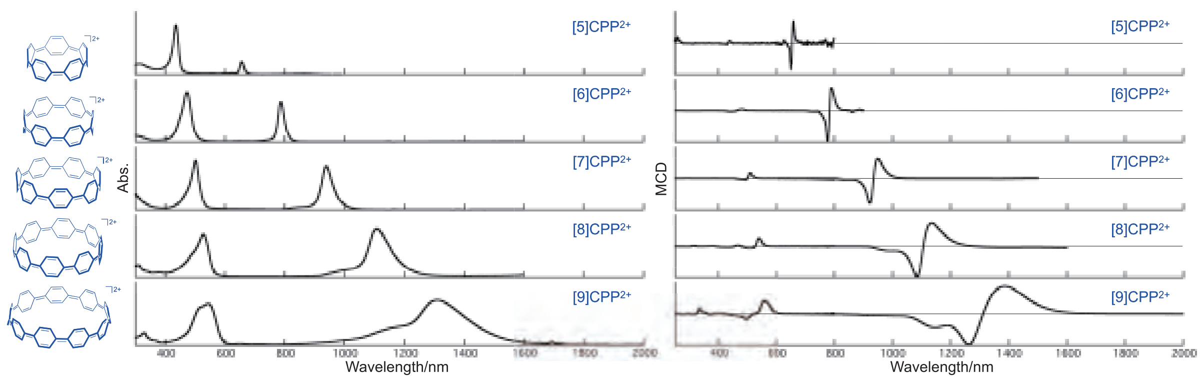


図１．[*n*]CPP^{2+} ($n = 5–9$) の電子吸収スペクトル（左）と MCD スペクトル（右）.

すべてのジカチオンは近赤外領域と可視領域に強い吸収帯をもち、近赤外領域の吸収帯に対して強度の強い微分型 MCD シグナルが観測された（図１）。MCD シグナルの形状とその強度の強さは、励起状態の縮退と軌道角運動量の大きさに対応し、芳香族化合物に特徴的な性質である。ジカチオンの環の大きさが小さくなればなるほど、近赤外領域の MCD シグナルが可視領域の MCD シグナルに比べて強くなることが明らかになり、環のサイズが小さいジカチオンの方がナノリング構造に由来する芳香族性（面内芳香族性）が強いことが示唆される。

（２）シクロパラフェニレンジカチオンの蛍光スペクトル

すべてのジカチオンは近赤外領域に蛍光が観測され、吸収波長の長波長シフトと同様に環サイズが大きくなるにつれて蛍光波長は長波長シフトした（図２左）。蛍光ピークのエネルギーと構成されるベンゼン環の数の逆数（1/*n*）をプロットしたところ、よい直線関係が得られた（図２右）。シクロパラフェニレン中性種では環サイズが小さくなるにつれてストークスシフトが大きくなることが報告されているが、ジカチオンでは環サイズが小さいほどストークスシフトが小さくなった。環のサイズが小さいジカチオンでは構造が励起状態での構造変化が小さいことが示唆され、環のサイズが小さいほど面内芳香族性による安定化が大きいことに由来すると考えられる。

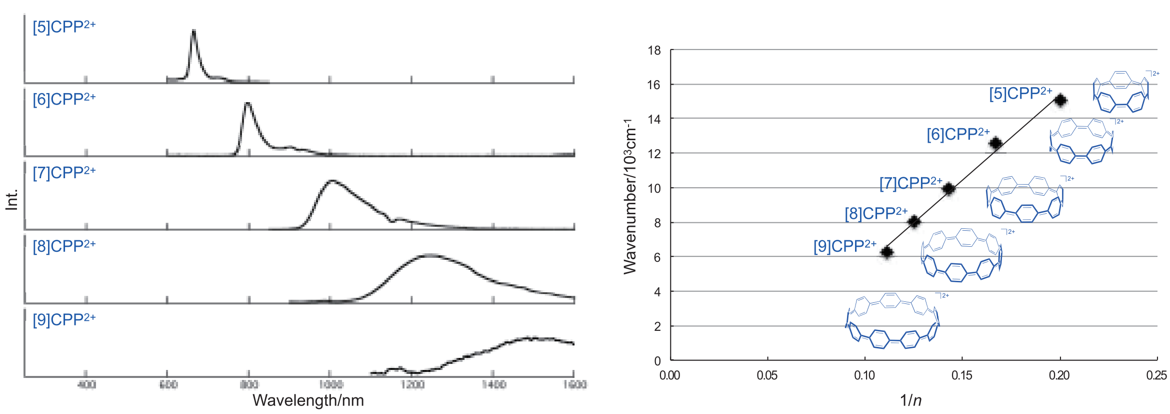


図２．[*n*]CPP^{2+} (n = 5–9) の蛍光スペクトル（左）と環サイズと蛍光波数の関係（右）.

【成果報告】

・学会発表

(1) “シクロパラフェニレンの面内芳香族性に関する分光学および理論的研究”，増本優衣，鳥海 尚之，茅原 栄一，山子 茂，村中 厚哉，内山 真伸，日本薬学会第１３７年会，２０１７年３月２４−２７日，仙台.

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π－π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

最近、アームチェアー型 CNT の最も短いセクションである[*n*]シクロパラフェニレン（CPP）の研究が進展しており、複数のグループにより[5]CPP から[18]CPP までが合成されている。我々も山子グループとの共同研究により、いくつかの興味深い CPP 類縁体（カーボンナノフープ）を合成した。次なる合成ターゲットとして、チューブ型の曲面グラフェン分子であるカーボンナノベルトが注目されている。1983 年の提案以来、多くの合成化学者が挑戦しているが、いまだに完成の報告はない。我々は DFT 計算により、比較的小さな歪みエネルギーとある程度大きな HOMO-LUMO ギャップをもった分子を設計し、初のナノベルトの完成を目指している。ナノフープはベンゼン環同士がねじれているため、固体での分子間 π－π 相互作用が生じにくい。一方、ナノベルトはナノフープより長く、CNT と同じく一枚の連続した表面をもつ。このため、2 次元的な分子間 π－π 相互作用を取りやすく、有機半導体などのユニークな固体物性が期待

できる。

最初に、Scholl 反応による環状フェニレンの酸化的脱水素反応を検討したが、目的とするナノベルト分子を得ることはできなった。これは分子間の脱水素反応によりオリゴマーが生じること、反応の位置選択性を制御できないこと、および塩化鉄により塩素置換体が生成するためである。次に、フッ素置換した環状フェニレンの活性アルミナによる脱フッ化水素反応を検討した。テトラフルオロシクロオクタフェニレンでは、250℃で反応が進行し、比較的歪みの大きなテトラベンゾ[8]サーキュレンを与えることが分かった。

考察

今後、さらに大きなフッ素化環状フェニレンを合成し、ナノベルト化の検討を行っていきたい。

成果報告

Y. Kuroda, Y. Sakamoto, T. Suzuki, E. Kayahara, S. Yamago, Tetracyclo(2,7-carbazole)s: Diatropicity and Paratropicity of Inner Regions of Nanohoops. *J. Org. Chem.* **81**, 3356-3363 (2016).

複雑二部ネットワークの解析と制御

ホセ ナチェル　東邦大学理学部情報科学科

研究目的

遺伝子制御ネットワーク、代謝ネットワーク、タンパク質相互作用ネットワークなどの生体ネットワークの多くはランダムネットワークとは異なり、次数分布のべき乗則（スケールフリー性）という性質を持つと報告されている。これらの中で代謝ネットワークは頂点が化合物と化学反応の２種類に分割され、辺はこの２種類の頂点間にのみ存在する、すなわち、二部グラフ構造を持つという特徴がある。また、非コードRNA-タンパク質相互作用ネットワーク、薬剤－疾患ネットワーク、薬剤－タンパク質ネットワークなども二部グラフ構造を持つ。これまで、代表研究者と共同研究者らは二部グラフ構造を持つネットワークを生成する数理モデルや二部グラフ構造を射影したネットワークにおける次数分布などについて共同で研究を行ってきた。また、近年重要性が増している複雑ネットワークの制御についても共同研究を行い、グラフ理論における支配集合を用いたモデル化とその理論解析、さらに、この支配集合を用いた非コードRNA-タンパク質相互作用ネットワークの解析などについて成果をあげてきた。本研究ではこれらを発展させ、二部グラフ構造を持つものも含め、複雑生体ネットワークの性質や制御について、理論解析、シミュレーション解析、データベース解析を行う。

検討内容

昨年度の共同研究において、最小支配集合（MDS）による解析手法をncRNA-タンパク質ネットワークという二部構造を持つネットワークの解析に適用し、その構造が二種類の、かつ、大きく構造が異なる部分ネットワークに分断されることを見出した。さらに、二部ネットワークに対するMDSに基づく必須頂点（critical node）と冗長頂点（redundant node）の計算手法を開発し、それを適用した結果、必須頂点となるncRNAは疾患と関連性が高く重要な役割を果たす場合が多いことを見出した。その研究を通じて、必須頂点および冗長頂点の検出のためには前処理を行うことが有用であることが認識された。そこで、以前より共同で研究していた無向グラフ構造を持つ複雑ネットワークの解析においても前処理が有用でないかというアイデアを持つに至り、前処理手法を開発した。開発した前処理手法は、以前より必須頂点の理論解析に用いていた性質と、新たに発見した性質に基づくものである。それを以前に開発した整数計画法を繰り返し適用することにより必須頂点および冗長頂点を検出する手法と組み合わせた。さらに、その計算手法をタンパク質相互作用ネットワークの解析に適用した[1]。

結果

新規に開発した計算手法の計算効率を検証するために、ランダムに生成した複雑ネットワーク・データを用いて、以前に開発した手法との比較を行った。その結果、最大で 180 倍の高速化が達成され、かつ、適用できるネットワークのサイズが 1000 頂点のものから 25000 頂点のものへと、25 倍の規模に拡大した。そこで、開発した手法をヒトを含めたいくつかの生物種のタンパク質相互作用ネットワークの解析に適用した。その結果、MDS における必須頂点に対応するタンパク質は、生存に必要とされているタンパク質である傾向が強いこと、および、疾患に関連したタンパク質である傾向が強いことが統計的に示された。さらに、ヒトの遺伝子発現データの共発現解析と組み合わせた結果、必須頂点に対応する遺伝子は他の多くの遺伝子の発現データと連動している傾向が強いという結果が得られ、ネットワークの制御に有用な役割を果たしている可能性が高いことが示唆された[1]。

また、昨年度の共同研究において、これまで共同研究を展開してきた MDS とその生体ネットワーク解析への応用についてまとめた総説論文を執筆したが、それが出版された[2]。

今後の課題

本共同研究により、無向グラフ構造を持つ複雑ネットワークに対し、必須頂点および冗長頂点を効率的に計算することが可能となった。その結果、ヒトを含めほとんどの生物種のタンパク質相互作用ネットワークの解析に適用することが可能となった。しかしながら、遺伝子制御ネットワークや代謝ネットワークにおいては辺が方向性を持つため、開発した手法を適用することができない。そこで、現在、辺が方向性を持つ複雑ネットワーク、すなはち、有向グラフ構造を持つ複雑ネットワークに対して高速に必須頂点および冗長頂点を計算する手法の開発を進めている。よって、その研究を完成させ、より多くの生体ネットワーク解析に適用することが課題として残されている。また、ネットワークは個体差もあるため、個体差も考慮した上で必須頂点などの検出・解析を行うことも重要であり、そのための検討を進めている。

発表論文

[1] M. Ishitsuka, T. Akutsu, and J. C. Nacher, Critical controllability in proteome-wide protein interaction network integrating transcriptome, Scientific Reports, 6, 23541, 2016.

[2] J. C. Nacher and T. Akutsu, Minimum dominating set-based methods for analyzing biological networks, Methods, 102, 57-63, 2016.

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柔軟かつ高速な検索アルゴリズム

高須淳宏　国立情報学研究所

研究目的

構造データの解析はデータベース分野はもとよりバイオインフォマティクスやケモインフォマティクスなどの応用分野においても重要性を増しつつある。実際、多くのデータベースが XML などの木構造データを用いて表現されるようになり、一方、バイオインフォマティクスで扱われる RNA 二次構造、糖鎖構造、血管網などの生物情報データは木構造を用いて表現できる。これらのデータに対して高速な検索を行うには、木構造データや木に類似した構造データに対するパターンマッチング処理を柔軟、かつ、高速に行う事が必要である。これまでにも様々な計算手法が開発されてきたが、その多くは性能や計算時間に理論的保証がないなどの問題があった。また、より柔軟なマッチングを行うには複数回現れる部分構造を変数を用いて表現することも必要である。そこで変数までも含めた柔軟なマッチングや検索について性能や計算時間に理論的保証を持ち、かつ、実際にも高速に動作するアルゴリズムを開発する。

検討内容

これまでの共同研究において、より柔軟な木構造のマッチングや検索を可能とするため、論理プログラミングにおけるユニフィケーションと木の編集距離を融合した木構造の類似性判定問題を定式化し理論解析を行ってきた。ユニフィケーションは木構造の類似性を図るために利用できるが、特徴的な点として、変数が（葉となる）頂点に現れ、変数が定数頂点や部分木構造とマッチできることがあげられる。このことにより、従来の木構造のマッチングでは表現できなかった、同一部分構造が複数箇所に出現するという制約を含めた柔軟なマッチングが可能となる。ユニフィケーションは 50 年以上の歴史を持つ重要な研究テーマであり、これまでの多くの研究が行われてきた。しかしながら、通常のユニフィケーションでは、交換則や結合則が考慮されておらず、適用範囲が論理プログラミングなどに限定されていた。化学構造、糖鎖、進化系統樹などの生命や化学に関するデータや、数式データなどを扱う際には、左右の子頂点を入れ替えを許す、すなはち、交換則を許した上で木構造のマッチングを計算すことが必要になる。交換則や結合則を許したユニフィケーションについてもいくつか研究は行われていたが、固定パラメータ容易性といった計算理論における現代的な視点からの研究は行われていなかった。そこで、これまで主に固定パラメータ容易性という観点から交換則や結合則を許したユニフィケーションについて共同研究を行ってきたが、本年度、その研究を完成させた[1]。

結果

交換則のみ許す場合、結合則のみ許す場合、両者を許す場合、同じ変数が複数回出現するのを許す場合やその組み合わせについて固定パラメータ容易性について解析を行い、以下の理論的結果などを得た。

・結合則を許した場合、両者を許した場合の困難性
・交換則のみを許した場合の（ある仮定のもとでの）容易性
・同一変数の複数回の出現を許さない場合の多項式時間アルゴリズム
・変数を導入した場合の文字列間の編集距離計算の困難性
・変数を導入した場合の木構造間の編集距離計算の困難性

これらの結果の示唆するところは、同一変数が複数回出現する場合については変数の個数が少なかったとしてもユニフィケーションの計算は困難であるが、それを許さない場合には、ユニフィケーションは効率的に計算可能であるということである。そこで、実用的な観点からは同一変数を異なる変数に置き換えた上でユニフィ―ケーションを行い、そこで検出されたペアについて改めて詳細な計算を行うということが考えられる。

今後の課題

本研究により、木構造に対する柔軟なマッチングの定式化の一つである、交換則、結合則を許したユニフィケーションについて計算理論的な基盤を確立することができた。この基盤の上に立ち、実用的なユニフィケーション・アルゴリズムを開発し、多様なデータの解析に応用していくことが今後の課題である。

一方、木構造データに対する柔軟なマッチングの別な定式化の一つである木包含についても、これまでの共同研究において拡張版の開発などを行ってきた。今年度は木包含アルゴリズムの高速化についても検討を行ったが、具体的なアルゴリズムの開発には至らなかった。よって、高速な木包含アルゴリズムの開発も今後の課題として残されている。

発表論文

[1] T. Akutsu, J. Jansson, A. Takasu, and T. Tamura, On the parameterized complexity of associative and commutative unification, Theoretical Computer Science, in press.

[2] T. Mori, A. Takasu, J. Jansson, J. Hwang, T. Tamura, and T. Akutsu, Similar Subtree Search Using Extended Tree Inclusion, Proc. 32nd International Conference on Data Engineering (ICDE2016), pp. 1558 – 1559, 2016 (Poster).

MiSeqによるメガウイルス科DNAポリメラーゼのアンプリコン解析

吉田天士　京都大学農学研究科

１．目的

Megaviridae科に属する大型ウイルスは、海洋環境において宿主である植物プランクトンを主とする真核微生物の生態と進化に大きな影響を及ぼすと考えられている。しかし、環境からのDNAサンプルを用いて、Megaviridae科ウイルスに対して特異的な遺伝子断片を増幅し、本ウイルスの多様性や地域分布を調べるためのツール（プライマー）は存在しない。本研究では、国際海洋メタゲノムプロジェクト *Tara Oceans* のショットガンメタゲノムデータを利用することにより、Megaviridae科のマーカー遺伝子（DNA polymerase, RNA polymerase）に特異的なPCRプライマー対を複数設計した。設計されたプライマーを用いて、日本沿岸で採取された微生物画分からの DNA を鋳型として、マーカー遺伝子断片を増幅し、当研究室が所有する次世代シークエンサー(Illumina, MiSeq)によりアンプリコン解析を行った。プライマーの設計および新規配列データの解析は共同研究者（緒方ら）と共同で行った。

２．実験方法

用いたプライマーは h27 年度の本事業において次のように設計した。Megaviridaeに由来するマーカー遺伝子(B-type DNA pol, PolB)を *Tara Oceans* メタゲノム配列データ（923配列）および17既知ゲノムから抽出し、塩基配列レベルでアライメントを行い、系統樹を作成して配列のグループ化を行った（共同研究者：緒方、研究協力者：三原)。系統樹のグルーピング（ボトムアップ法）に基づきプライマーを設計した（研究代表者：吉田、研究協力者：Hingamp、三原)。本プライマーを平成28年11月大阪湾で採取した海水をフィルターでろ過することにより微生物画分（3.0-0.2 μm）を調製した。本画分から抽出した DNA を鋳型として、作成したプライマーを用いて、マーカー遺伝子断片をPCR増幅した（研究代表者：吉田、研究協力者：綿井)。次に、得られた増幅産物を次世代型シーケンサーMiseqに供し、得られたリードをアセンブルした後、97%の相同性に基づき操作的系統単位（OTU：operational taxonomic unit）にクラスタリングし、OUTごとの注釈付けを行った（共同研究者：緒方、研究協力者：李)。

３．実験結果

昨年度までに *Tara Oceans* メタゲノムに含まれるMegaviridaePolB配列のうち、97.4%をカバーする計82のプライマーセットを設計した。また、初期鋳型DNA量を1 ng, PCRサイクル数を32サイクル、アニーリング温度を54℃に統一することで、いずれのプライマーセットを用いた場合でも、特異的の増幅産物が得られることが明らかとなっていた。そこで、本実験条件を用いて、平成28年8月の大阪湾の海水試料より採

取した微生物画分の DNA を鋳型として PCR 反応を行った。その結果、82 セットのうち 69 セットにおいて、可視的な PCR 増幅産物を確認した。そこで、このうち 62 サンプルの産物をシーケンス解析に供した。

得られた配列について PolB に注釈付けされる配列を抽出したところ、計 8,358,699 配列を得た。クラスタリングを行い一つの配列しか含まないクラスターを除去したところ、107,291OTU に分けられた。このうち、99,168OTU (92%) は、MegaviridaePolB に注釈付けされた。

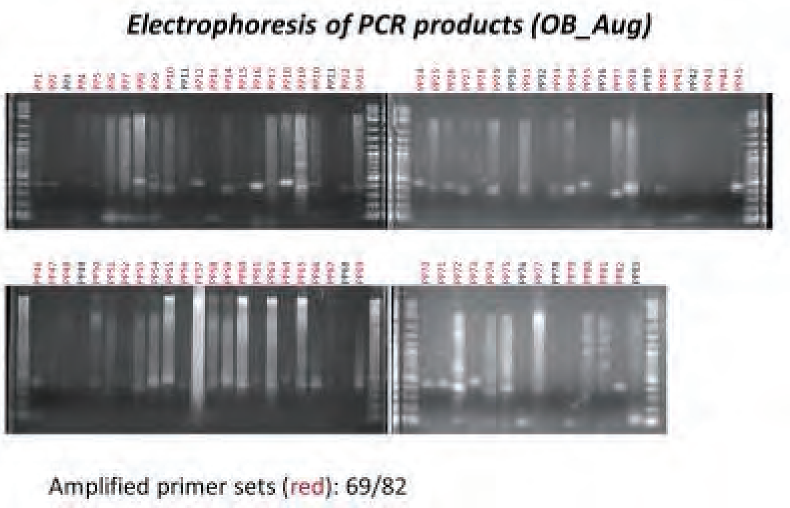


図 1. MegaviridaePolB を標的とした PCR 増幅産物 大阪湾より得た微生物画分より抽出した DNA を鋳型とした

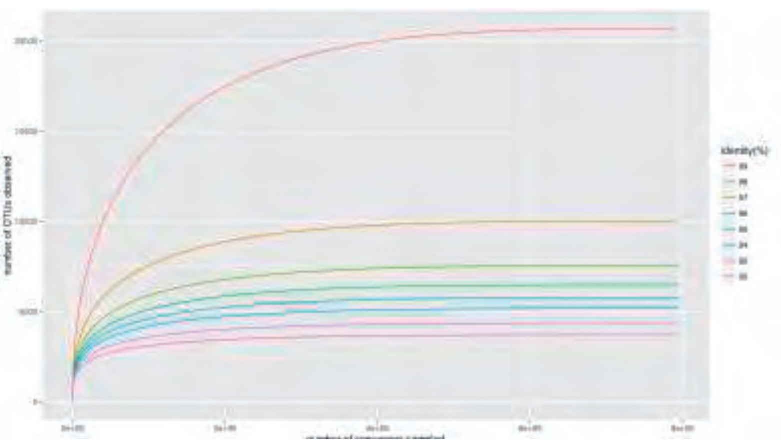


図 2. クラスタリング閾値ごとの OUT 数に対するレアファクションカーブ

４．考察

Tara Oceans プロジェクトにおけるサンプリングは、大西洋、地中海、インド洋などを中心に行われ太平洋西岸、特に日本近海の試料は含まれていない。しかし本研究において、他海域に由来するメタゲノムデータから設計したプライマーにより、大阪湾の微生物画分から MegaviridaePolB 配列を特異的に増幅する可ことが可能であることを示した。この結果は、本研究の 82 のプライマーセットが世界中の海洋で Megaviridae 科ウイルスの多様性や生態を網羅的に調べるためのツールとして応用可能であることを強く示唆している。しかも、一つの地点から、10 万を超える OUT を検出したことから、海洋の Megaviridae 科ウイルスはこれまで知られているどの生物群よりも高い多様性を有することを示唆している。

今後、実験条件をさらに改善して、様々な試料に適用し、最終的には世界初の包括的な Megaviridae 科ウイルスの網羅的な多様性解析を行う。このような研究努力を経て、海洋における本ウイルスの多様性や生態が解明され、海洋の物質循環過程への理解が進むものと期待される。

ヒト腸内細菌叢代謝経路データベースの構築と
そのメタゲノム解析への応用

山田拓司　東京工業大学

目的：

本共同研究の目的はヒト腸内環境の代謝反応経路データベースの構築及びその活用による検体からの特徴抽出である。ヒト腸内には多種多様な微生物が共生している。ヒト糞便から直接 DNA を抽出し、その配列を決定するメタゲノム解析の発展により、ヒト腸内環境中の新規微生物やその遺伝子配列が明らかになってきた。しかしながら、腸内細菌の遺伝子機能に関してはその多くが未解明である上に、既知の事実に関してもデータ化が十分になされていない。本共同研究においてこれまで、①文献情報からの既知の反応経路情報の抽出によるヒト腸内環境に特化した代謝機能データベースの構築、および、②遺伝子未解明な酵素反応に対する遺伝子配列アノテーションパイプラインの構築を行ってきた。本年度は公開されている各国由来のヒト腸内メタゲノムデータと実際の代謝反応経路データベースを対応付けることにより、各国の腸内環境の機能的差異や特徴を明らかにした。

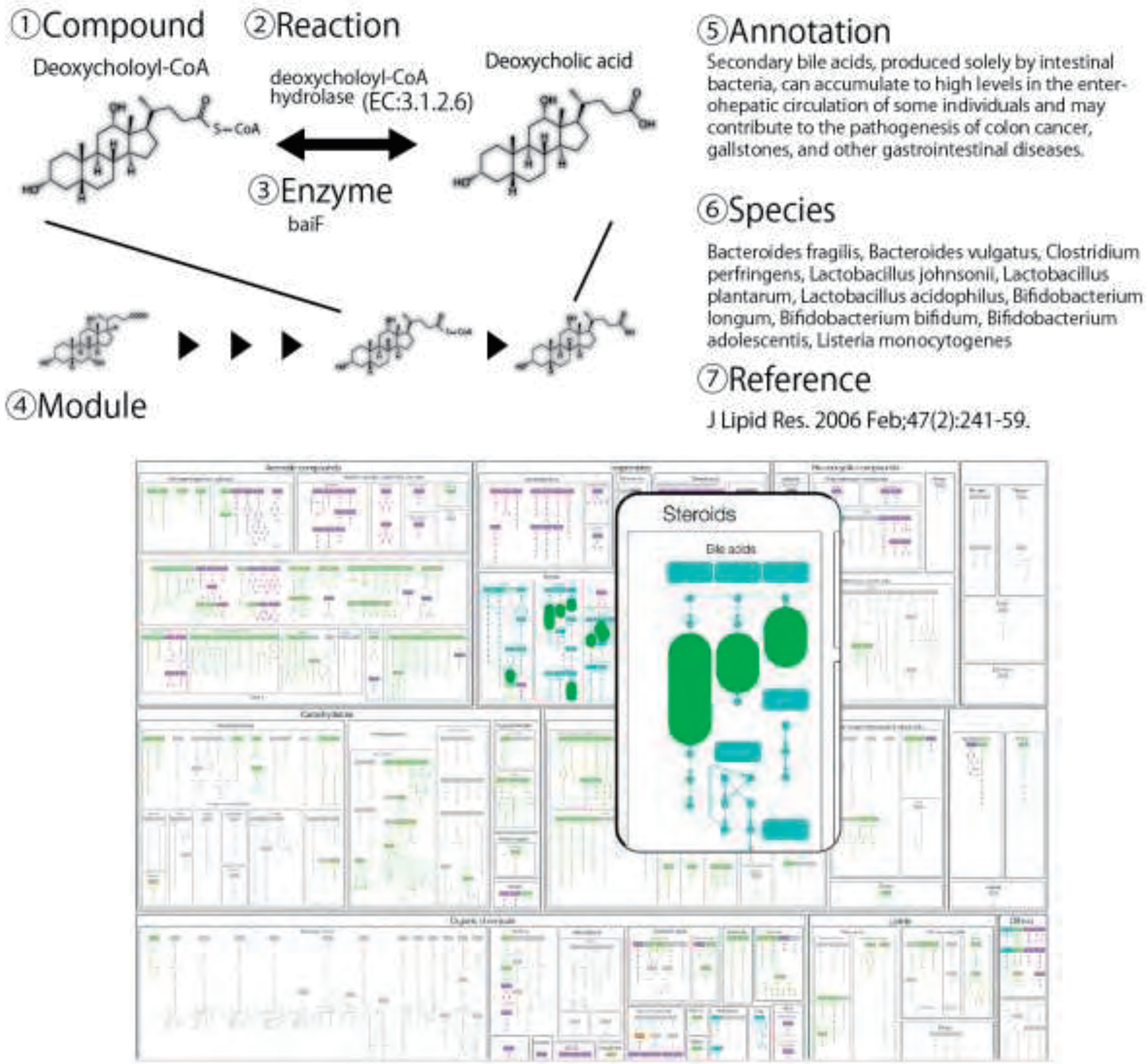
方法：

①文献からのデータ抽出: これまでに報告されているヒト腸内における細菌代謝経路のデータ化を継続して行い、腸内環境としての代謝経路のデータベースをした。

②データベースの構築：①の成果及び既存のデータベースを統合することにより網羅的な腸内環境代謝経路データベースを構築した。前年度に構築したウェブアクセス可能なデータベースシステムを継続して整備した。

③データマッピング：公開メタゲノムデータの機能アノテーション及び解析を行った。公開されている中国人およびデンマーク人の腸内メタゲノムデータを用い、それぞれ反応モジュールの相対量の比較を行った。

結果: 構築した菌叢代謝経路は 662 の代謝反応、545 の化合物、259 の反応経路モジュールで構成されている。KEGG データベースなどの既存のデータベースに蓄積されている反応経路情報を加え、3302 の代謝反応、2963 の化合物、476 の反応モジュールを格納しており、これらの経路を可視化したツールを作成、既存のメタゲノムデータをマップすることを可能にした。



図：構築したデータベースのエントリ例（上）、データマッピング例（下）。腸内細菌により代謝される化合物(compounds)、酵素反応(reactions)、及び連続した反応経路（modules）により構成される。

考察：

本年度の共同研究により、目的としたデータベース開発及び遺伝子予測パイプラインの構築および実データマッピングを行った。現在本データベースの論文報告を進めている。

発表論文：

なし

学会発表：

演題：大腸がんに関わる腸内細菌代謝経路の探索：第３９回日本分子生物学会年会：パシフィコ横浜、2016 年 11 月 30-12 月 2

パルマ藻の集団ゲノム比較解析

桑田晃　水産研究教育機構東北区水産研究所

目的

シリカの殻を持つ「珪藻類」は、海洋生態系における主要一次生産者として、熱帯雨林に匹敵する地球全体の光合成の 20%以上を担う。また、多様性も推定 10 万種以上と高く、現在最も繁栄している微細藻類である。その生態学的重要性から、珪藻の繁栄機構・進化過程の解明を目指した研究が近年世界的に盛んとなり、既に珪藻類数種の全ゲノムが解読されている。しかし、これらの研究は、珪藻グループ内での解析に留まっており、珪藻類がどのように出現し、進化し、現在の卓越に到ったのか？その過程は依然として不明である。一方、珪藻と同様のシリカの殻を持ちながら冷水域に限定的に生存するパルマ藻は、発見以来ずっと培養不可能で未知の藻類であったが、近年、我々はパルマ藻の培養系構築に世界で初めて成功し、この藻類が珪藻と共通祖先を持つきわめて近縁な生物グループであることを発見した。これは、パルマ藻が、珪藻の繁栄機構と進化過程を解明する上で格好の比較対象生物であることを意味し、現在我々は、両藻間の詳細なゲノム比較による珪藻の進化過程の解明をめざし、珪藻の進化のカギを握るパルマ藻のゲノム解析を、化学研究所化学生命科学（緒方研究室）の協力も得て進めている。特に平成 27 年度は、化学研究所の共同研究課題に採択され、KEGG システム等の活用により核ゲノムの遺伝子のアノテーション作業を加速して進めることができた。さらに一塩基多型（SNP）の解析を進め、その結果、極めて低頻度の SNP を持つ可能性が示唆された。本研究ではこの新知見に着目し、パルマ藻における SNP の詳細な解析を行う。さらに同種複数のパルマ藻株の配列解析（ショットガンシークエンシング）を行い、集団内における SNP の頻度を特定により、パルマ藻と珪藻グループの集団の遺伝学的構造の比較解析を行う。また、昨年に引き続きパルマ藻の核ゲノムの遺伝子のアノテーションを進めパルマ藻の主要代謝経路を検証した。

方法

まず、現存のパルマ藻*Triparma laevis*のゲノムデータをさらに詳細に解析を検証した。これまでに得られた*T. laevis*のゲノムのreference配列に、Illuminaのリード
をマッピングし一塩基多型（SNP）を検出した各多型のサイトを精査した後、各サイトでの核相レベルをチェックした。さらに並行して、パルマ藻集団内の多型解析を可能とするために、５月の親潮域数カ所において採取した試水より複数の培養株を単離し、培養後DNAを抽出し、Illumina HiSeqにより配列解析を進めた。さらに、パルマ藻のゲノムの比較対象として、既存のモデル生物の珪藻のゲノムに加え、パルマ藻が生育する海域で優占する珪藻野1種*Thlassiosira nordenskioeldii*に着目し、保有するパルマ藻の単離株と同様、親潮域で単離した株を培養し、DNAを抽出し、Illumina HiSeqによる配列解析を

進めた。また、昨年に引き続き、パルマ藻核ゲノムの機能遺伝子のアミノ酸配列を生命化学情報解析用スーパーコンピューターシステムのKEGGシステムのKAAS（KEGG Automatic Annotation Server）およびMAPLE（Metabolic And Physiological potentiaL Evaluator）等によりアノテーションを進め、パルマ藻の主要代謝経路を検証した。

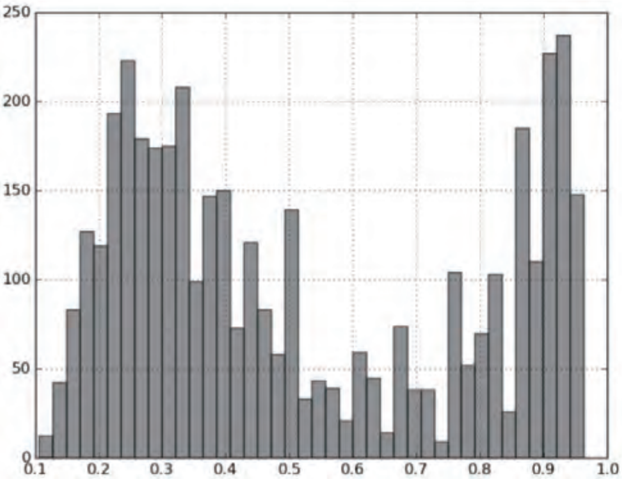
結果と考察

１）パルマ藻のSNP解析

一塩基多型（SNP）の解析の結果、*T. laevis*のゲノムのreference配列（約42Mb）中、約3500のSNPが検出され、パルマ藻のSNPは、0.01%の頻度であることが明らかとなった。近縁の珪藻のSNPの頻度は、0.1%の頻度で、珪藻に比べ極めて低頻度のSNPであることが 明らかとなった。さらに各SNPのサイトでの変異率を解析した結果（図）、パルマ藻が倍数体であると想定した場合に予想される50%の位置にピークはなく、30%と90%のところにピークが見られた。90 %のピークは、*T. laevis*のゲノムのreference配列のアセンブル上のエラーと考えられ、30%のピークは、パルマ藻が3倍体であるか、培養株が、複数のクローンを有している可能性を示唆した。現在同種の複数株のゲノムの配列データを取得中であり、複数株を対象に同様の解析を進め、得られた結果を更に検討する予定である。またパルマ藻の比較珪藻種として、新規にパルマ藻の生育海域での優占種 *T. nordenskioeldii*のゲノム解析を開始した。

２）パルマ藻の主要代謝経路

昨年に引き続き、核ゲノムの機能遺伝子のアノテーションを進めた結果、珪藻が藻類としては特異的に持つと考えられていた尿素回路をパルマ藻も完全な形で持つこと、シリカの殻形成に重要な役割を果たすシリカ輸送タンパク質を持つことが明らかとなった。



パルマ藻*T. laevis*のゲノム上の一塩基多型（SNP）のサイトにおける変異率の頻度分布

成果報告

桑田　晃「珪藻の進化・繁栄の謎を握る未知の藻類：パルマ藻の生物学」水圏微生物研究フォーラム2016　東京大学大気海洋研究所共同利用研究集会　2016年８月

Biological Molecular Interaction Data Analysis using Auxiliary Information

Motoki Shiga　Gifu University

Background

Recent development of DNA sequencing and measurement technologies on molecular biology such as protein structures and metabolites have enabled us to profile each cell or individual patient. Along with these measurement developments, a lot of biological and molecular information have been compiled into databases. A difficulty on biological measurement data analysis is due to biological noise. Against this problem, auxiliary information sources in biological databases is useful to improve data analysis performance. For example, to identify groups of cell lines or patients from gene expression datasets, auxiliary information of DNA sequence, SNPs and gene functional groups (Gene Ontology) are useful. Our collaborative work has developed a data analysis method for combining a lot of auxiliary information sources, e.g. combining gene expression datasets with gene networks or gene functional groups for clustering genes and predicting gene functions. Our project of this year focused on a multi-dimensional array (a tensor) dataset and developed tensor analysis methods for drug combination analysis and gene expression analysis.

Method and Result

Targeted and personalized treatments are important for cancer research because the innate of tumor or acquired resistance to a given therapy are essentially different for each patient. Thus, a given therapy for common patients is ineffective for a cancer treatment. Against this problem, cancer researchers have been actively investigating relationships between effectiveness of drugs and genomic profiles of tumor cells. Furthermore, considering the synergy effect of drug combinations is one of active researches because it has the potential to increase anti-tumor potency without increasing toxicity. In this case, a synergy effect prediction based on statistical machine learning is necessary because the exhaustive experiments are much more difficult than investigating single drugs. In this problem setting, a dataset is given by three-dimensional array (a three-mode tensor), in which each element is synergy the effect of a drug combination for a cell line but most values are unknown. Thus, the data structure is more general and complicated than a data matrix (a two-dimensional array). Our collaborative research developed a synergy effect prediction method from a data tensor and auxiliary information and analyzed real datasets provided AstraZeneca-Sanger Drug Combination Prediction DREAM Challenge [1].

Another example of a tensor dataset in bioinformatics is a time series of gene expression datasets for patients or cell lines, in which these axes of the tensor are genes, cell lines and observed time points. This problem setting is an extension of our developed model [2], in which a dataset is two-way array, i.e. a matrix. Our research has developed a tensor factorization method to identify essential low rank structure from a given tensor dataset with auxiliary information such as gene networks and gene functional groups. To use auxiliary information, our method used structured sparsity norm (group norm or overlapped group norm) and developed an efficient learning algorithm to optimize low-rank structures.

Conclusion

Our research result demonstrated the effectiveness of auxiliary information on tensor data analysis. Future work is to reduce the computational cost for analyzing huge datasets and more complicated auxiliary information such as networks. Our developed methods are versatile. Thus, their application is not limited to bioinformatics research area. Another future work is to apply and extend our developed methods for other applications such as hyper-spectrum datasets, scanning electron microscopic spectral imaging datasets.

Reference

[1] L. He, E. Leppaaho, M. Shiga, B. Yadav, J. Gillberg, S. Khan, Z. Rehman, D. Tamborero, P. Marttinen, M. Gonen, H. Mamitsuka, K. Wennerberg, S. Kaski, T. Aittokallio, J. Tang, "Target-based ensemble drug combination predictions for the DREAM10 challenge", *The 9th Annual RECOMB/ISCB Conference on Regulatory and Systems Genomics, with DREAM Challenges & Cytoscape Workshop*, Phoenix, AZ, November 6-9, 2016.

[2] M. Shiga and H. Mamitsuka, "Non-negative Matrix Factorization with Auxiliary Information on Overlapping Groups", *IEEE Trans. on Knowledge and Data Engineering*, 27(6), 1615-1628, 2015.

機械学習と統計学の融合手法による分子ネットワーク解析法

茅野光範　帯広畜産大学グローバルアグロメディシン研究センター

目的：　本研究では、機械学習と統計学を融合させた統計的機械学習の観点から、効率的な分子ネットワーク解析法を提案する。分子レベルとしては、主に、ゲノム・遺伝子・代謝レベル（特に、遺伝子レベル）からアプローチする。つまり、遺伝子ネットワークの推定や、実験条件（健常者と患者等）によるネットワーク構造が異なる遺伝子を効率的に検出するための解析方法を提案する。特に、遺伝子の相関ネットワークの case/control による差分解析に必要な機械学習・時計学的な方法を提案する。

方法：　まず、問題を明らかにする。図１は、５つの遺伝子 A-E の発現量のうち２つの遺伝子の散布図（図１左)、全ての５遺伝子の発現量のヒートマップである。図１において、Sample1-50（例えば、健常者）では、遺伝子群 A-E の任意の対は互いに相関している（図１左の×印）が、Sample 51-100（例えば、がん患者）では、遺伝子群は互いに相関が無く、ランダムに発現している（図１左の◆印)。いくつかの遺伝子が互いに相関している（Sample 1-50）ということは、これらの遺伝子が１つの機能を持って働いていたことを示唆する。Sample51-100 では、この相関構造が崩壊しており、すなわち、これらの遺伝子機能が、がんなどにより崩壊していることを意味する。本研究では、このような相関変化をもつ遺伝子群を効率的に検出するための機械学習・統計的な解析方法を提案する。

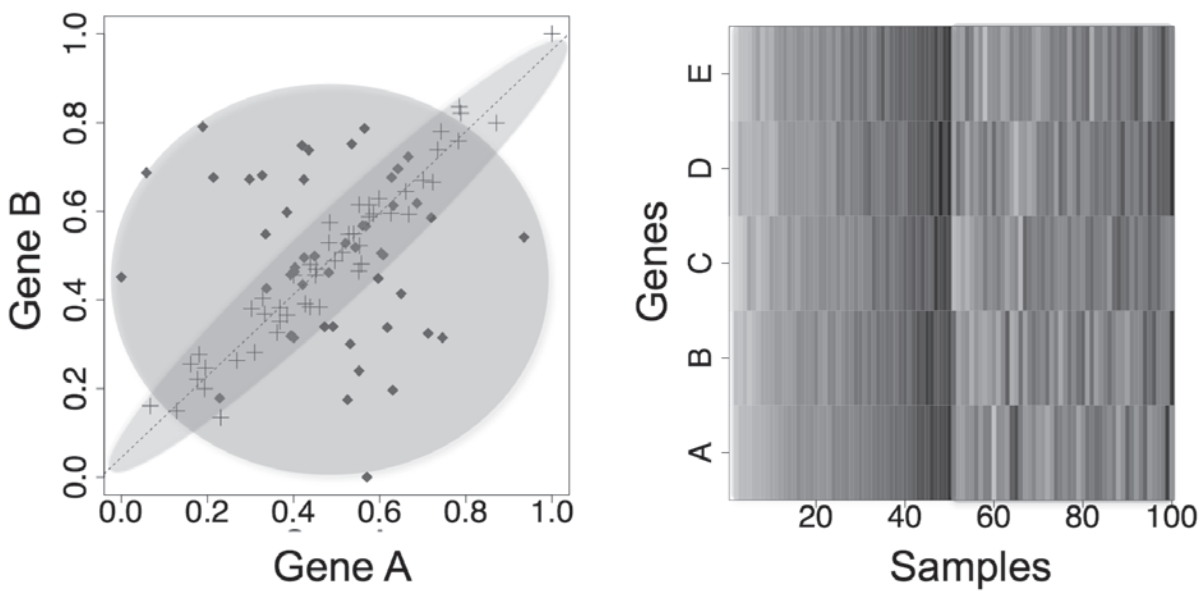


図１ case/control により相関構造が変化する遺伝子対 A, B（左）と、同様な相関構造変化を持つ遺伝子群 A-E のヒートマップ（右。濃いほど発現量が高い)。遺伝子 A-E の中から任意の対をとると左図のような相関構造の変化が見られる。[文献１より転載]

図 1 のように case/control により相関構造が変化する遺伝子群を効率的に検出するために、本研究では、図 1 右のヒートマップに着目した。このヒートマップにおいて、Sample1-50（遺伝子 A-E が互いに相関を持つ）では、サンプルごとに（縦に）見ると、発現量は一定の値を持ち、変動（分散）は小さい。サンプル間（1-50）で見ると、発現量が徐々に増えている（サンプル間の分散が大きい）。一方、Sample51-100 では、サンプル毎に見ると、発現量は定まらず、変動（分散）も大きい。また、サンプル間で見ると、発現量は安定している（サンプル間の分散は小さい）。遺伝子ネットワークの case/control 変化は、上記の sample 毎、サンプル間の発現量の安定性や変動の問題として、定式化出来る。我々は、機械学習と統計学を融合し、これを捉えるための統計的仮説検定を提案した。つまり、これにより、対象となる遺伝子群に p 値を付与し、遺伝子ネットワークの case/control 差の統計的な有意性を議論出来るようにした。

<u>結果</u>：　提案する仮説検定は、非常に高速で、かつ、目的の遺伝子群を効果的に検出出来ることを、人工データにより検証した。高速性については、提案する仮説検定は、遺伝子対の相関係数を全く計算する必要がなく、かつ、p 値を求めるための繰り返し計算（通常 10,000 回など）も必要としないことからも、少なくとも、繰り返し計算による方法よりも 10,000 倍高速であることが期待出来る。実際、既存手法と比較して、最大で約 1,000,000 倍の高速化を達成した。遺伝子群検出の効果については、提案手法と複数の既存手法の ROC 曲線を描き、AUC を求めると、提案手法の AUC がほぼ 1（完全に検出出来た）であった。既存手法のほとんどの AUC は 0.5（全く検出出来ない）であった。

<u>考察</u>：　今回は、遺伝子の相関ネットワークを対象に、遺伝子群の相関変化に着目して、数値実験によりその有効性を検証した。今後は、実データ（Gene Expression Omnibus などの公共データを想定している）に適用し、実際に、生物学的に意義のある遺伝子群が検出出来るかどうかを検証する。また、さらに広く、ゲノム・遺伝子・代謝レベルの統合ネットワーク解析を行うことが期待される。具体的には、グラフネットワーク理論（馬見塚教授、Nguyen 助教、山田助教）、計算機統計学（Wicker 教授）、アルゴリズムやマイニング理論（中村教授、瀧川准教授）を駆使した、機械学習・統計学的な分子ネットワーク解析法の提案が考えられる。

<u>成果</u>：　研究代表者と共同研究者との共著論文を執筆中。

<u>参考文献</u>

1. Kayano M., Shiga M. and Mamitsuka H., Detecting differentially coexpressed genes from labeled expression data: a brief review, IEEE/ACM Transactions on Computational Biology and Bioinformatics, 11(1): 154-167, 2014

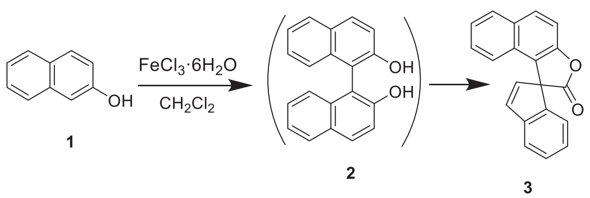
デンドロクリサネンの全合成

倉持幸司　東京理科大学理工学部

【背景】

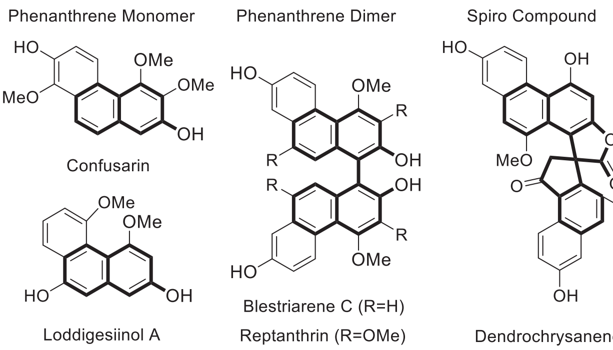
我々は、2-ナフトール (**1**) を塩化鉄六水和物で処理した際、通常の二量化体である 1,1′-ビ-2-ナフトール (**2**) を経由し、一方のナフタレン環が崩壊・縮環したスピロ化合物 **3** が得られる反応を見出している (Scheme 1)。

Scheme 1. Rearragement Reaction of 2-Naphthol.

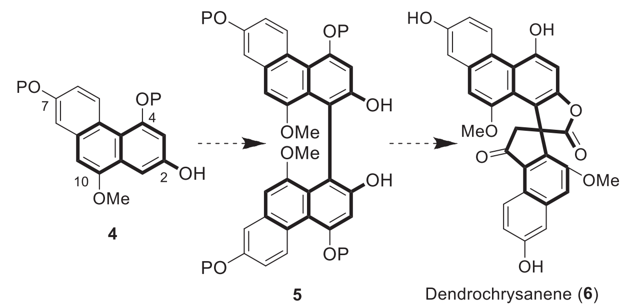


一方、天然物には、本反応で関連づけられる 2-ナフトール骨格、1,1′-ビ-2-ナフトール骨格、スピロ骨格を部分構造に持つ化合物群が単離されている (Figure 1)。これら三つの化合物群はラン科の植物から単離されているが、単量体群、二量体群の二群とスピロ体群は構造が大きく異なっており、これらを関連づける報告は今までにない。我々はこれら三群が見出した転位反応で結びつくと考えている (Scheme 2)。そこで、フェナントレン単量体 **4** から二量体 **5** を経由し、抗炎症活性を有するスピロ天然物デンドロクリサネン (**6**) の全合成に取り組んだ。

Figure 1. Natural Products Isolated from *Orchidaceae* sp.



Scheme 2. Proposed Biomimetic Process of Dendrochrysanene (**6**)

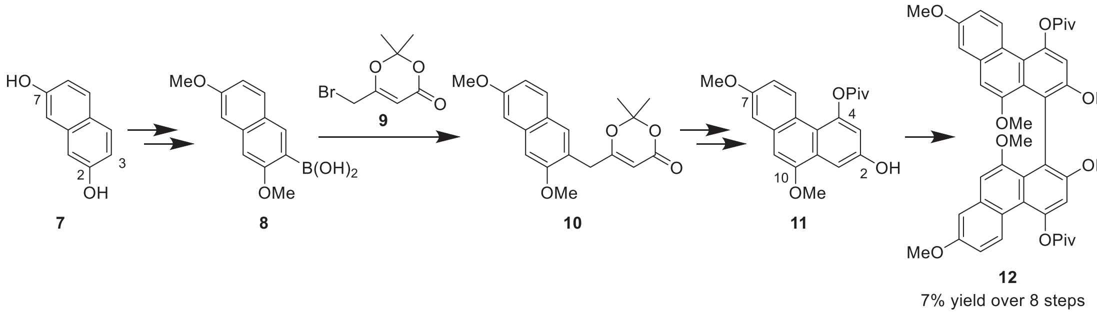


【デンドロクリサネンの全合成】

デンドロクリサネン (**6**) の全合成は仮説に従い、フェナントレン環の構築、二量化、鍵反応である転位反応を用いたスピロ骨格の構築の順に行った。フェナントレン **4** は Scheme 3 に示す経路で合成した。即ち、対称性を持つ 2,7-ジヒドロキシナフタレン (**7**) を原料として用い、３位の臭素化、２位７位水酸基のメチル基による保護の後、ホウ酸化合物 **8** へと導いた。次いで、別途合成した化合物 **9** との鈴木-宮浦反応により **10** を合成した。最後に酸によるアセトニド基の脱保護とフリーデル-クラフツ型の環化を一気

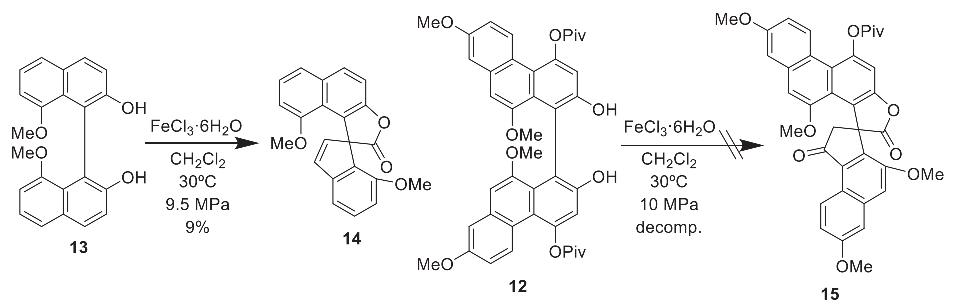
に行い、目的のフェナントレン **11** へと導いた。つづく１位同士での二量化反応は定量的に進行し、８段階、総収率 ７% でフェナントレン二量体 **12** を合成した。

Scheme 3. Synthesis of Phenanthrene Dimer **12**



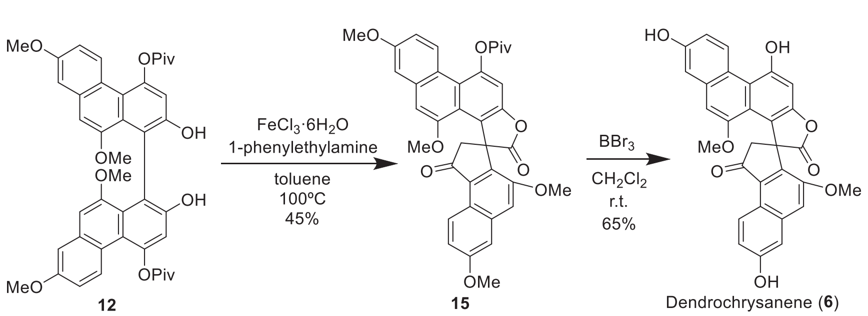
フェナントレン二量体 **12** を用いた鍵反応である転位反応の検討に先立ち、ペリ位にメトキシ基をもつ類似基質 **13** で予備検討を行った (Scheme 4)。高圧条件下でようやく転位反応は進行し、低収率ながら、所望のスピロ体 **14** が得られた。そこで同様の条件下で **12** を用いた検討を行ったが、基質が分解するのみであった。

Scheme 4. Attempt to Rearrangement Reaction of **12** and **13**



本基質での転位反応はペリ位のメトキシ基の立体障害のため、高圧または高温の過酷な反応条件が不可避である。反応基質の分解は系中に発生する酸と過酷な反応条件が原因と考え、中和のため 1-フェニルエチルアミンを加え再度、検討を行った (Scheme 5)。その結果、高温条件下でも基質が分解せず、所望の転位反応が進行しスピロ化合物 **15** を得ることに成功した。得られた **15** の四か所のメトキシ基のうち、外部に露出している二か所の脱保護を選択的に行いデンドロクリサネン **(6)** の初の全合成を達成した。

Scheme 5. Synthesis of Dendrochrysanene (**6**)



2016-34

マクロの界面現象と分子機能を繋ぐ高分子ナノアーキテクトニクス

中西和嘉　物質･材料研究機構

目的

分子機械は２０１６年ノーベル化学賞の受賞テーマとなり，今でも盛んに研究がされている分野である．しかし，本賞のプレスリリースに記されていたとおり，我々が実世界で使用する機械と比較すると，分子機械は未だネジの段階で，発展途上である．これまで多くの研究が溶液中で行われてきたが，真に機能を取り出すためにはバルク溶液中だけでなく，表面（界面）で機能する分子機械についても研究を進める必要がある．我々は，気水界面で力学刺激により構造やそれに伴う性質（光学的あるいは，分子認識等）を変化させる分子機械(分子ペンチ）を開発してきた．(図１）(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 8988)．本システムは，通常分子マシンを動かすのに使われる光や熱エネルギーと比較し桁違いに小さいため，簡便かつ省エネの新しいナノ技術となることが期待される．

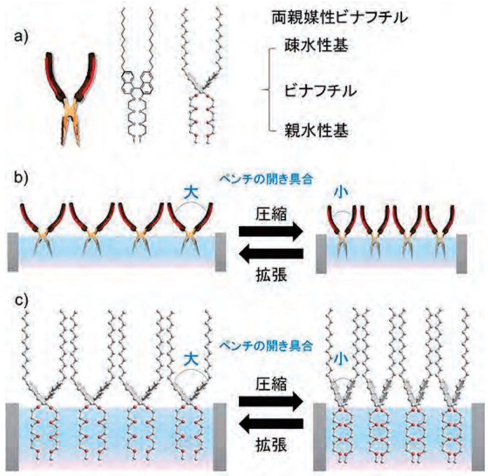


図１　気水界面での力学刺激による分子ペンチの開閉

また，申請者らは，蛍光物質を内包した糖脂質水面単分子膜の In situ 蛍光分析と表面圧-面積測定により，高感度に単糖のコンフォメーション変化を検出する手法を確立した（図２）．しかしながら，バルクの力（この場合は表面圧）と分子コンフォメーションの動的変化に関する物理化学的・計算化学的な研究はほとんど行われなかった．本研究では、これまでほとんど解明されていなかったマクロの界面現象と分子レベルのダイナミクスを，主に量子計算による分子論的側面から解明することを目的とする．

図２　気水界面での力学刺激による傾向の ON／OFF

方法

これまでの京都大学　榊原圭太らと共同研究により，1,3-ジアキシアル相互作用　ピレン担持単糖と脂質マトリクス（コレステロース）からなる糖脂質水面単分子膜を Langmuir トラフ上で圧縮し，In situ 蛍光分析によりピラノース環の C1 と 1C のコンフォメーション変化の直接観察に成功した．また，蛍光強度の転移点をコンフォメーション変化の閾値と

して,その表面圧における加えられた分子のエネルギーを実験的に算出した.本研究では,１．３－ジアキシャル１Cのジアキシャル反発により，C1が1Cよりにおける分子のエネルギー差を求める.また,MD計算により気水界面における分子挙動をシミュレーションする.

結果

一般的には，糖化合物は1C構造の1,3-ジアキシアル相互作用（立体反発）により，バルク溶液中において，C1がより安定であり，両者には1 kcal/mol程度のエネルギー差があるため，C1構造が優先的に存在することが知られている．また，１C―C1間には早い平衡が認められ，両者のエネルギー障壁は10 kcal／mol程度と小さい．この知見を利用し，本分子は気水界面上で力学エネルギーを与えられ,圧縮されたときのみよりコンパクトな1C構造となり，分子内エキシマー発光を発する分子デザインがなされている.

計算化学からの現象論の理解のため,まず単分子での解析を行った.単分子について真空中において,半経験的手法により配座解析を行ったところ,C1あるいは1C構造に相当するいくつかの配座異性体が得られた.安定構造について，1C，C1のそれぞれの分子占有面積を算出したところ，1C では 0.77 nm^2/molecule，C1 では 1.96 nm^2/molecule と,気水界面にて圧縮して分子占有面積を小さくすると,C1から1C構造に変化することをよく説明できる数値となった(図３).それぞれのエネルギー値を DFT 法(B3LYP/6-31G(d,p))により比較したところ，真空中では C1 が 0.4 kcal/mol，水中では 0.9 kcal/mol 安定であるという計算結果が得られ，実験結果と矛盾しないことを確認した.

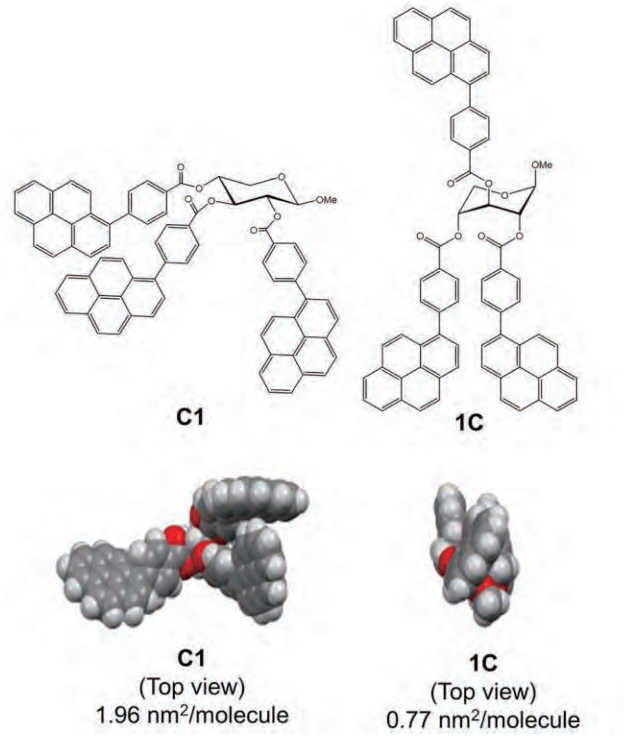


図３　分子構造と分子占有面積

気水界面での分子挙動をシミュレーションするため，まずモデル基質(ビナフチル分子ペンチ)において計算をスタートさせた．1辺50Å，高さ100Åの単位格子に20Åの水層を配置し，その上に分子を配置し，力場cvffを用いて分子動力学計算を行った．結果，力場や計算条件をさらに検討する必要があることがわかり，今後，力場をCOMPASS等へ変更して計算を行う.

成果報告

論文執筆中

ポリマーブラシを有する新規コロイド微粒子の合成とレーザーへの応用

古海誓一　東京理科大学理学部第一部応用化学科

【目的】

フォトニック結晶とは、光の波長程度の空間周期を持つと同時に屈折率（誘電率）が連続的に変調した構造体のことを指す。光がフォトニック結晶の中に進入すると、物質と光の相互作用が極めて大きくなることがある。これは、フォトニック結晶のフォトニックバンドギャップが起因している。最近では、微細加工技術のトップダウン的ではなく、自己組織化のボトムアップ的にフォトニック結晶を作製する研究が盛んである。コロイド微粒子が自発的に形成した 3 次元的規則配列構造、いわゆるコロイド結晶はフォトニック結晶の一種であり、特別な装置を必要とせず簡便に構造を作製することができるので、現在、注目を集めている。

本研究では、研究代表者・古海誓一がこれまで取組んできたコロイド結晶による光特性評価とレーザーへの応用に関する研究と共同研究パートナーである京都大学・大野工司准教授が推進されているポリマーブラシを有する新規コロイド微粒子と機能性を有するコロイド結晶集積化に関する研究を融合することにより、新しい光機能特性を発現するソフトなコロイド結晶システムを実現する。ここでは、大野准教授が作製したポリマーブラシを有するシリカ微粒子のコロイド結晶膜について顕微分光特性の評価を行った。

【実験方法】

粒径が約 130 nm のシリカ微粒子の周囲を PMMA のブラシ（$M_n = 3.3 \times 10^4$）で化学修飾した。この PMMA ブラシを有するシリカ微粒子を用いて、約 21 wt%イオン液体溶液を調製した[1]。イオン液体は 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imide を用い、レーザー発振への研究展開を考慮して、発光性色素である Rhodamine 640 を 1.0 mM でイオン液体に溶解し、大きさ約 1.0 cm^2、厚み約 100 µm のコロイド結晶膜を作製した。

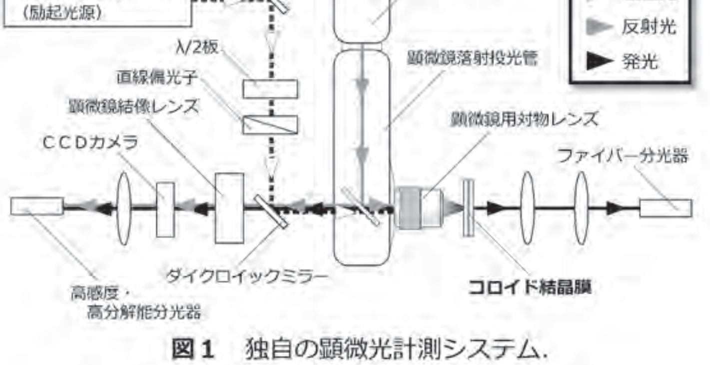


図１　独自の顕微光計測システム.

局所領域における反射スペクトル測定および反射像観察を行うために、独自の顕微光計測システムを構築した (図 1)。正立顕微鏡の落射投光管を真横に設置し、顕微鏡用対物レンズを通してコロイド結晶膜の顕微反射像を

CCDカメラで観察しながら、その場で顕微反射スペクトルを測定した。尚、将来的にレーザー発振特性も評価できるように、波長可変ナノ秒レーザーを落射投光管に導入し、発光スペクトルも測定できるようセットアップした[2]。

【実験結果・考察】

コロイド結晶膜の外観は多結晶状態であり、局所的に強いブラッグ反射を目視で確認することができた。そこで、独自の顕微光計測システムを用いて局所領域における反射特性の評価を行った。10 倍の対物レンズを用いると、数十μm 領域の顕微反射スペクトルを測定することを確認した。

たとえば、コロイド結晶膜の顕微反射像観察でドメインを確認することができない部分では、全反射ミラーをレファレンスとして顕微反射スペクトルを測定するとブラッグ反射のピーク波長は約 620 nm であり、その反射率は 7%程度であった（図 2A）。光散乱などのベースを考慮すると実質の反射率は数%であり、優位性のある反射特性は現れていなかった。

一方で、顕微反射像でドメインがある部分では、その大きさは数十μm であることを確認した（図 2B）。その場で顕微反射スペクトルを測定すると、前述と同様に、ブラッグ反射のピーク波長は約 620 nm であった。しかし、その反射率は 35%程度と比較的高い値であった。本研究で作製した PMMA ブラシを有するシリカ微粒子のコロイド結晶は多結晶構造であり、部分的なミクロ領域で高い反射率を持っているドメインから多結晶状態のコロイド結晶が成り立っていることを確認した。

コロイド結晶のブラッグ反射、すなわちフォトニックバンドギャップによるレーザー発振を誘起するためには、コロイド結晶の反射バンドと発光性色素の自然放出による発光バンドが完全に重なっていることが必要不可欠である。今後、コロイド結晶中の発光性色素の濃度を最適化し、顕微光計測システムを駆使することで、多結晶状態のコロイド結晶からのレーザー発振やレーザー発振波長の外場チューニングも試みる。

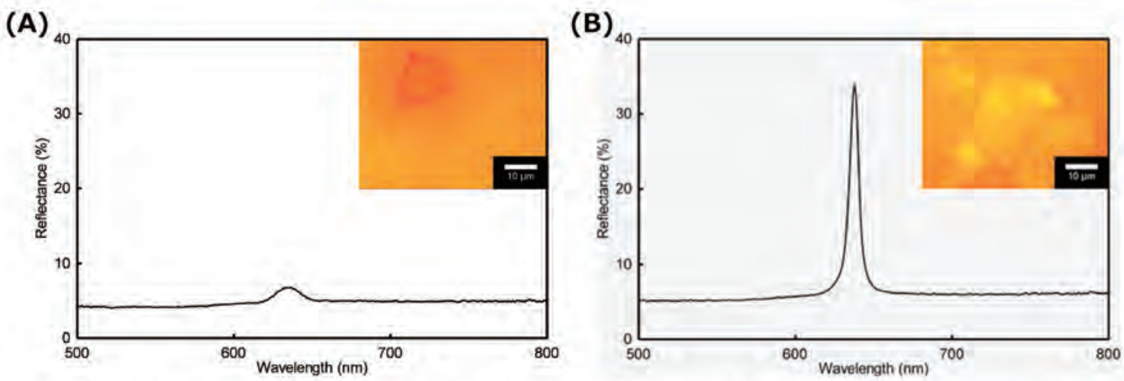


図 2　PMMAブラシを有するシリカ微粒子・コロイド結晶膜の顕微反射スペクトル．挿入図：顕微反射像．コロイド結晶膜は多結晶構造なので、局所領域によって反射特性が異なる。

【参考文献】

[1] K. Ohno, T. Morinaga, S. Takeno, Y. Tsujii, and T. Fukuda, *Macromolecules*, **39**, 1245 (2006).

[2] S. Furumi, T. Kanai, and T. Sawada, *Adv. Mater.*, **23**, 3815 (2011).

「前駆体法」を駆使した有機ヘテロ接合薄膜の精密構築

鈴木充朗　奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科

【目的】本研究は，有機ヘテロ接合層の構造を最適化するための方法論を確立し，高性能な有機エレクトロニクス素子の実現を目指すものである．特に本共同利用・共同研究では，研究代表者らが独自に開発してきた前駆体法による薄膜構造制御と，共同研究者らが開発してきた有機π共役系化合物を相乗的に活用し，これまでにない高いレベルでの薄膜構造制御を狙う．平成 28 年度は，有機太陽電池（OPV）における活性層分子の置換基構造, 分子パッキング, および素子の開放電圧（open-circuit voltage, V_{OC}）の相関について検討を行なった．

【実験方法】活性層の成膜には, α-ジケトン（DK）型アセン前駆体の光脱カルボニル化（図 1）を用いる「光前駆体法」を採用した．この反応は，DK ユニットの n–π*遷移に対応する 470 nm 程度の可視光を照射することにより, 多くのアセン誘導体で定量的に進行する．評価対象化合物には，異なる末端アルキル基を持つ 2,6-di(bithienyl)anthracene 誘導体 R-DBTA を選択した（図 2，右上）．通常，OPV 材料に用いられる低分子 p 型材料は，良好な成膜性を確保するために柔軟でかさ高いアルキル基を持ち，アモルファス性の薄膜を与える．一方，R-DBTA は溶解性の高い DK 型誘導体から光前駆体法によって成膜するため，導入するアルキル基は分子配列を制御する目的に特化した単純な構造とした．そのため，R-DBTA は結晶性が高く，単結晶構造と比較しながら薄膜構造の検討を行うことができる．

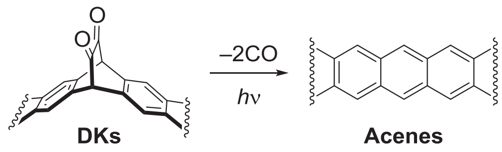
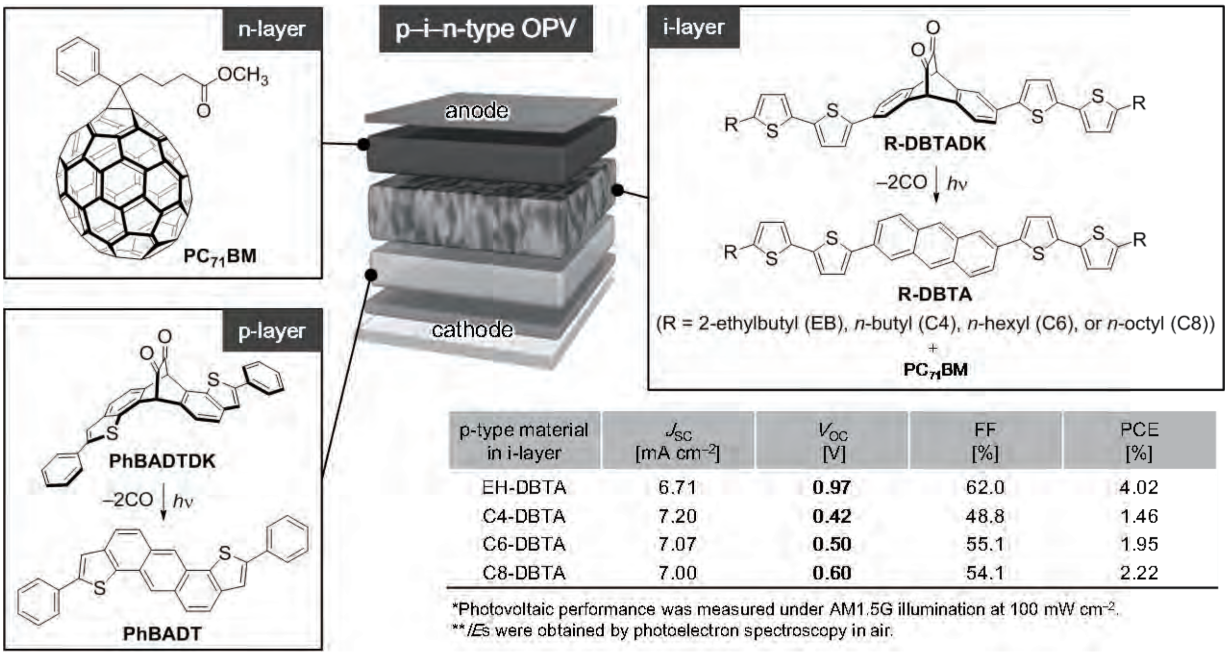


図 1. DK 型前駆体の光脱カルボニル化によるアセン化合物の合成.

OPV 特性は，p:n 混合層（i 層）を p 型材料と n 型材料で挟み込んだ p–i–n 型素子で評価した（図 2）．活性層の作製は，（1）光前駆体 PhBADTDK をスピンコート後に光照射して p 層となる PhBADT を成膜；（2）R-DBTADK（p 型）と $PC_{71}BM$（n 型）の混合溶液をスピンコートした後に光照射して，i 層となる R-DBTA:$PC_{71}BM$ 混合膜を成膜；（3）$PC_{71}BM$ をスピンコートして n 層を成膜という手順で行った．また，OPV の V_{OC} と相関があるとされる，p 型材料の薄膜状態でのイオン化エネルギー（*IE*）は，化学研究所の大気下光電子分光（PESA）装置（理研計器 AC-3）を用いて測定した．一方，溶液中での *IE* は微分パルスボルタンメトリー（DPV）により測定した．また，X 線構造解析（XRD）により，単結晶中と活性層中での分子配列を比較した．

【実験結果】OPV 素子評価の結果を図 2 中の表にまとめた．直鎖アルキルを持つ C4, C6, C8-DBTA を用いた場合（それぞれ 0.42，0.50，0.60 V）に比べ，分岐アルキル鎖をもつ EB-DBTA を用いた場合（0.97 V）は，V_{OC} が大幅に高い．また，PESA で測定した単成分膜の *IE* は，EB，C4, C6, C8 体でそれぞれ–5.39，–4.91，–5.00，–5.02 V となった．これに対して，溶液中で DPV により測定した *IE* は，いずれの誘導体で



p-type material in i-layer	J_{SC} [mA cm^{-2}]	V_{OC} [V]	FF [%]	PCE [%]
EH-DBTA	6.71	**0.97**	62.0	4.02
C4-DBTA	7.20	**0.42**	48.8	1.46
C6-DBTA	7.07	**0.50**	55.1	1.95
C8-DBTA	7.00	**0.60**	54.1	2.22

*Photovoltaic performance was measured under AM1.5G illumination at 100 mW cm^{-2}.
***IE*s were obtained by photoelectron spectroscopy in air.

図 2. 本研究で作製した p–i–n 型 OPV の模式図と，用いた有機半導体の構造，および素子性能.

も–5.24 から–5.22 V と実験誤差の範囲内で一致した.

単結晶 XRD では，EH，C4，C6 体はいずれも分子長軸方向にスリップしたパッキングを取ることが分かった.（C8 体については，単結晶 XRD に適した結晶の作製に成功していない.）一方，薄膜 XRD では，EB 体のみで分子長軸方向にスリップした構造に対応する回折ピークが観測された.

【考察】 OPV の V_{OC} と，単成分膜の PESA で測定した *IE* とに良い相関があり，観測された V_{OC} の差の大部分は，R-DBTA 単独でのパッキング構造の違いに起因すると推測される．薄膜 XRD では，EB 体のみで分子長軸方向にスリップした構造に対応する回折ピークが観測されたことから，このスリップスタック構造が高い V_{OC} を与える鍵になっていることが示唆された. これは, 分子軌道法計算による検討とも一致しており, アルキル基により π 骨格の重なりを制御することで, V_{OC} に大きな違いが生じることがわかった．今後は，分岐アルキル基が分子配列に与える効果についてさらに系統的に検討し，一般的な分子設計指針の確立につなげる.

【成果報告（予定を含む）】 (1) K. Terai, M. Suzuki, H. Yamada. Relationship between Molecular Packing, Ionization Energy, and Photovoltaic Performance: The Case of Alkylated Bis(bithiophenyl)anthracenes Deposited by a Photoprecursor Approach. KJF-ICOMEP 2016 (Sep. 2016, Fukuoka, Japan). (Poster Award). (2) 寺井健吾，鈴木充朗，山田容子．低分子有機太陽電池の開放電圧における置換基効果：光前駆体法により成膜可能な結晶性アントラセン誘導体を用いた検討．第 64 回応用物理学会春季学術講演会（2017 年 3 月，パシフィコ横浜）. (3) 川尻和己，大和雅樹，寺井健吾，鈴木充朗，中山健一，山田容子．溶液プロセスによる積層型有機光電変換層の構築に向けた光反応性フラーレン誘導体の開発. 日本化学会第 97 回春季年会（2017 年 3 月, 慶応義塾大学日吉キャンパス）.

新規な含フッ素ドナーポリマーとフラーレン誘導体から構成される有機太陽電池

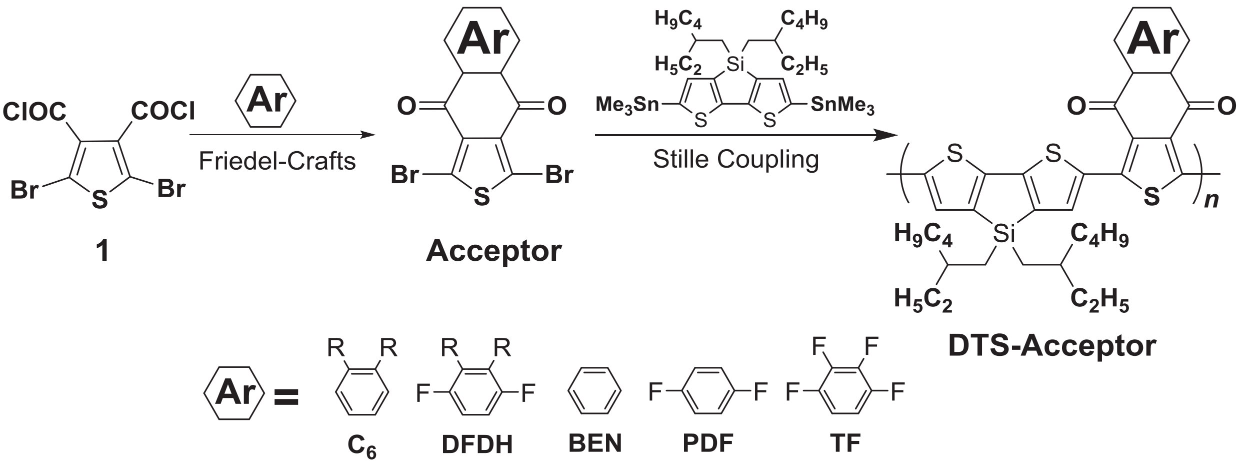
家裕隆　大阪大学産業科学研究所

研究背景と目的：現在、シリコンに代表される無機半導体デバイスが太陽電池の主流となっている。これに対して、次世代太陽電池の一つとして、有機半導体材料を半導体活性層に利用した有機薄膜型太陽電池が注目されている。有機化合物は分子構造に応じて基礎物性の調節を比較的容易に行なうことができる。また、塗布法への応用を指向して有機溶媒への可溶化基を導入する分子デザインも自在にできる。これらの特徴を活かした分子開発を行なうことができれば、例えば、フレキシブル基板上に軽量かつ安価な材料で太陽電池を作製することが可能となる。また、現状の無機半導体材料では困難な太陽電池の曲面設置や大面積での利用も可能となる。さらに、有機材料を用いた太陽電池は、有機化合物が本来持つ多様性を反映して、上述の分子の様々な構造制御が可能であることから、従来の無機系太陽電池の性能を凌駕する可能性も秘めている。

有機薄膜型太陽電池の活性層の構成成分として、p 型半導体材料（ドナー材料）と n 型半導体材料（アクセプター材料）の両方が不可欠である。これら 2 種類の材料を混合させて電荷分離状態を薄膜内で効果的に形成させる観点から、バルクヘテロ構造の利用が有望視されている。これまでに有機薄膜型太陽電池の典型的なドナー材料として、ポリ（3-ヘキシルチオフェン）（P3HT）が用いられている。しかし、最近では P3HT に代わる新たなドナー材料の開発が望まれており、この観点から主鎖にアクセプターユニットを導入したドナー－アクセプター（D-A）型ポリマーが国内外で盛んに開発が行なわれている。これは、アクセプターユニットの共役鎖への導入で最高被占軌道（HOMO）-最低空軌道（LUMO）エネルギーギャップが狭くなることに起因して、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 レベルの低下に起因してアクセプター材料とのエネルギーレベル調節の観点から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可能になることが期待されているためである。このような研究背景のもと、本研究では京都大学化学研究所の構造有機化学研究領域で開発したフラーレン誘導体のアクセプター材料との組合せにより、高効率な太陽電池作製を試みることを目的としている。この目的実現に向けて、我々が分子デザインした新規アクセプター部位を含む D-A 型ポリマーを開発し、基礎物性の評価を行った。さらに、この D-A 型ポリマーの太陽電池材料としての特性を明らかとするための予備検討として、市販のアクセプター材料（$PC_{71}BM$）と組みあわせた素子を作製し、その特性評価を行った。

実験方法：我々はこれまでにベンゾジオキソシクロアルケン縮環チオフェン (**C_6**) をア

クセプターユニットに用いた D-A 型π共役コポリマー (**DTS-C$_6$**) を合成し、7%を超える高い光電変換効率を達成している。アクセプターユニットの電子求引性をさらに向上させることで、コポリマーの HOMO、LUMO エネルギーバンドギャップの狭バンドギャップ化ができると考え、フッ素置換基を導入したアクセプターユニット (**DFDH**、**BEN**、**PDF**、**TF**) を設計し、これらとジチエノシロール（**DTS**）を組み合わせた **DTS-DFDH**、**DTS-BEN**、**DTS-PDF**、**DTS-TF** を標的とした。



実験結果と考察：各アクセプターユニットは、チオフェン誘導体 **1** と対応するベンゼン誘導体との Friedel-Crafts 反応で合成した。続く Stille Coupling 反応でポリマー化し、**DTS-DFDH**、**DTS-BEN**、**DTS-PDF**、**DTS-TF** を得た。それぞれのコポリマーにおいて、平均数分子量（M_n）は 30 ~ 40 kDa 程度まで伸長しており、クロロホルム、*o*-ジクロロベンゼン（*o*-DCB）等の有機溶媒に可溶であった。各コポリマーの光吸収特性を調べるために、紫外可視吸収(UV-Vis) スペクトル測定を行った。フッ素原子の導入による長波長シフトがみられ、HOMO-LUMO バンドギャップの減少が示唆された。また、大気中光電子分光 (PESA) 測定を行いコポリマー薄膜の HOMO を見積もった。その結果、フッ素原子を持たない **DTS-C$_6$** に比べ、フッ素原子を含むコポリマー（**DTS-DFDH**、**DTS-PDF**、**DTS-TF**）は、HOMO エネルギーの低下がみられ、その傾向はフッ素原子の数が増えるにつれて強く現れた。アクセプターユニットへのフッ素原子導入が 、エネルギーレベルの調節に有効であることがわかった。このポリマーと PC$_{71}$BM とのブレンド膜を活性層とする OPV 評価を行ったところ、すべてのコポリマーで光電変換特性が観測された。特にフッ素原子を二つ導入した **DTS-PDF** で **DTS-C$_6$** に匹敵する比較的高い光電変換特性が観測された。

Table 1. Molecular weight, spectroscopic and energy levels of the copolymers

copolymer	M_n (D_M) / kg mol^{-1}	λ^{film}_{onset} / nm	$E_{opt}{}^a$ / eV	HOMO / eV	LUMO^b / eV
DTS-C$_6$	34.4 (1.35)	738	1.68	−5.36	−3.68
DTS-DFDH	36.8 (1.29)	751	1.65	−5.37	−3.72
DTS-BEN	35.3 (1.49)	755	1.64	−5.37	−3.73
DTS-PDF	31.6 (1.62)	779	1.59	−5.44	−3.85
DTS-TF	36.6 (1.48)	816	1.51	−5.59	−4.07
DTS-HT-PDF	24.6 (1.68)	778	1.59	−5.29	−3.70

^{a} $E_{opt} = 1240/\lambda^{film}_{onset}$ (eV), ^{b} LUMO = HOMO + E_{opt} (eV)

2016-38

ペロブスカイト太陽電池層から有機層への電荷移動直接観測と新規材料開発への展開

佐伯昭紀　大阪大学大学院工学研究科

1. はじめに

ABX_3 構造から成るペロブスカイト材料は 1980 年代には高温超伝導体材料として、1990 年代以降には LED デバイスとして、さらに 2012 年以降には塗布型ペロブスカイト太陽電池材料として顕著な注目を集めている（**図 1**）。特に有機無機ハイブリッド･ペロブスカイト太陽電池研究の発展は著しく、2016 年には最高セル変換効率は無機化合物太陽電池と同程度の 22%まで上昇した。この有機無機ペロブスカイト太陽電池は A サイトとしてメチルアンモニウムカチオン（$CH_3NH_3^+$: MA）、B サイトとして鉛イオン（Pb^{2+}）、X サイトとしてヨウ素イオン（I^-）で構成され、色素増感太陽電池の優れた光電変換能を有しながら有機薄膜太陽電池のように全固体型であり、色素増感太陽電池の時にボトルネックであった開放電圧のロスが非常に小さい特徴を持つ。しかし、その光電気物性は未だ不明な点が多く、多種多様の評価法や計算科学による研究が活発に進められている。すでに実用化されているシリコンや化合物半導体（Cu-In-Ga-Se: CIGS 等）太陽電池は、変換効率（20～25%）と耐久性（>10 年）の点で非常に優れているが、高品質結晶を作成するための高温プロセスや真空プロセスを多用するため、価格とペイバックタイム（初期投資を回収するための時間）の点では化石燃料と比べて純粋な採算ベースに乗るとは言えない状況である。また、衝撃に脆いため強固な枠材に固定しなければならず、重量・設置コストがかさんでしまう。また、それに付随して、重量に耐えうる屋上・屋根や地面といった場所に設置が制限される。一方、ペロブスカイト太陽電池や有機薄膜太陽電池は低コスト・軽量化が可能であり、既存太陽電池とのタンデム化による高効率化や、従来にない用途への展開が期待できる。しかし、高効率化の課題と共に、Pb の毒性や高安定性を満たす優れた薄膜形成プロセスの開発と非鉛材料の探索が急務である。

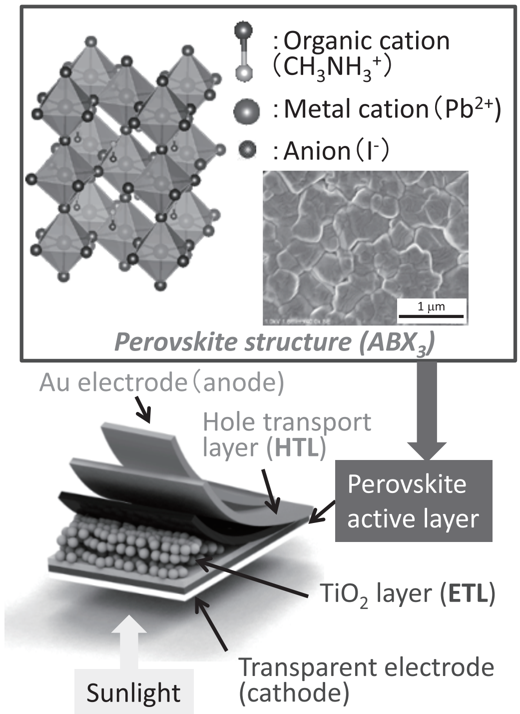


図 1. 有機無機ハイブリッド・ペロブスカイト太陽電池

2. ペロブスカイト層から有機ホール輸送層へのホール移動収率測定

太陽電池素子では光を吸収し、電荷を発生・輸送する活性層の他に、正負電荷を損失することなく電極へ輸送する電荷輸送層も重要な役割を担っている。2012 年のペロブスカイト太陽電池のブレークスルーは、ホール輸送層（Hole transport layer: HTL）として適切な有機半導体（ここではアモルファス性分子）を用いたことも要因の一つであった。その後、ポリトリアリールアミン（PTAA）や PEDOT:PSS といった高分子半導体も高効率 $MAPbI_3$

素子の作製に用いられている。一方、代表的な電子輸送層（Electron transport layer: ETL）としては、色素増感太陽電池でも用いられてきた酸化チタン（TiO_2）や有機薄膜太陽電池の n 型半導体として用いられてきたフラーレン誘導体が挙げられる。太陽電池素子の高効率化・高安定化には新規有機 HTL/ETL の開発が必要であり、特に非鉛ペロブスカイト材料の探索にあたっては、HTL/ETL の再設計も重要となってくるであろう [1]。2000 年代以降の有機薄膜太陽電池研究を通じて、数多くの低分子・高分子半導体が報告されていが、その中でペロブスカイト太陽電池の HTL/ETL に適した材料を選定・新規開発するには、効率的な材料スクリーニングが必要である。

本研究で HTL として用いた高分子の化学構造を**図 2a** に示す [2]。これらの高分子の最低非占有軌道（LUMO）準位は $MAPbI_3$ ペロブスカイトの最低伝導帯準位（CBM: -3.90 eV）よりも 0.4 eV 以上浅いため、電子ブロッキング層として機能すると考えられる。一方で、最高占有軌道（HOMO）準位は-5.59 eV から -4.92 eV の間にあり、$MAPbI_3$ の最高価電子帯準位（VBM: -5.50 eV）付近に存在するため、ホール移動効率に違いが出ることが予想される。

実際に、これらの高分子を HTL として用いたペロブスカイト太陽電池の電流（J）—電圧（V）曲線を**図 2b** に示す。高性能 HTL として知られる PTAA の PCE は、順・逆掃引の平均値で 17.1%を示し、高い J_{sc}（22.6 mA/cm^2）、開放電圧 V_{oc}（1.01 V）、曲線因子 FF（0.749）が得られた。しかし、HTL によっては 1.5% まで PCE が減少し、HTL の電子物性がデバイス性能を大きく左右することが分かった。TRMC 評価を行った結果、ホール移動効率と J_{sc} に高い相関が得られ、素子性能が異種界面での電荷移動によって支配されていることが分かった。

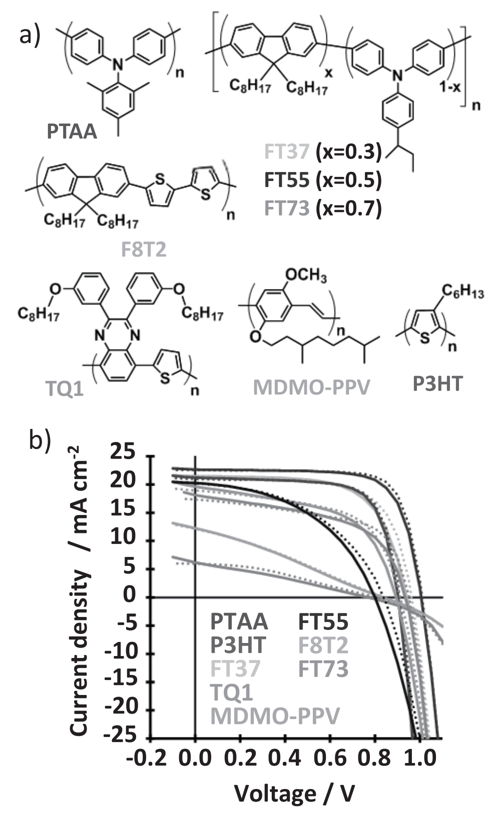


図 2. a) ホール輸送層として用いた高分子構造。b) 各高分子を HTL としたときのペロブスカイト太陽電池電流・電圧特性。

本研究では太陽電池素子を作製することなく、安定・高速に評価が可能なマイクロ波分光法（TRMC）を用いて有機無機ペロブスカイト太陽電池の HTL 材料評価を行った [2]。この結果に基づき、高性能 HTL 材料開発に向けた化学構造・HOMO 準位の設計に関する考察を行った。本手法は HTL 材料だけでなく、非鉛ペロブスカイト材料や光触媒材料の探索にも有効であり、また、実験的高速スクリーニングとデータ科学の融合が材料研究に有用であることも示した。

1) H. Nishimura, N. Ishida, A. Shimazaki, A. Wakamiya, A. Saeki, L. T. Scott, Y. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15656.
2) N. Ishida, A. Wakamiya, A. Saeki, *ACS Photonics* **2016**, *3*, 1678.

2016-39

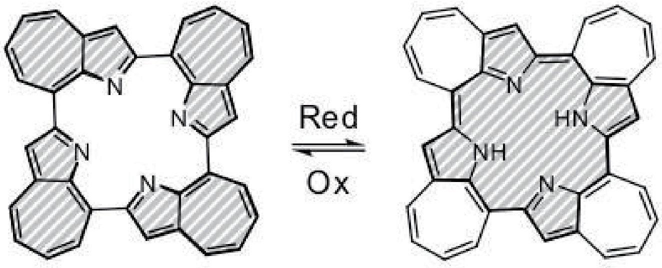
非交互共役系複素環を用いた新規機能性色素の創製

黒飛敬　久留米工業高等専門学校

＜目的＞

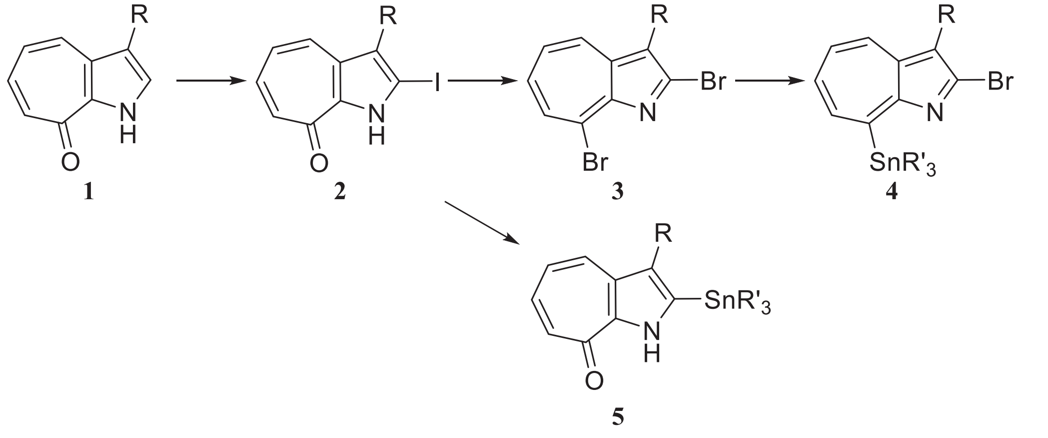
今日、液晶、コンデンサー、太陽電池などエレクトロニクスの多くの分野で機能性材料の研究が展開され、実用化されている。特に、光エネルギーの吸収・放出に優れた機能性色素は、最先端の機能性材料の一つとして研究・利用されている。

本研究では、多くの色素化合物群の中から、アズレン類を対象とした新規物質の合成を行う。周辺のπ共役から摂動を受けやすいアズレンの、1 位に窒素を導入した 1-アザアズレンの 2 位および 8 位で分子間 C-C 結合を形成すると、電子供与性を有する 5 員環部と電子受容性を有する 7 員環部の間で強い共役効果が期待できる。さらに、環状三量体、環状四量体などの環状化合物はアズレン特有の酸化還元能により複数の安定な電子状態を持つことが予測される。例えば、右図のように 1-アザアズレン四量体は、アズレン（10π）とポルフィリノイド（18π）の両方の性質が期待され、機能性色素として非常に興味深い。本研究では、これら環状多量体の合成法の確立と物性の解明を目的としている。



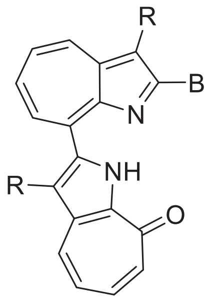
＜実験方法＞

前年度の研究で、トロポロンを出発原料に用いて縮環体 **1** を合成した後、2 位のヨウ素化反応および 8 位のブロモ化反応を行い 2, 8-ジブロモ体 3 を合成することに成功している。最初に本研究では **3** を鍵中間体として、1-アザアズレンの二量体合成を検討した。Pd 触媒を用いたクロスカップリング反応を種々検討したが、アズレン類の反応性を考慮して、Stille カップリングを中心に展開することとなった。その後、二量体 **6** の合成法を確立し、それを原料に用いて三量体ならびに四量体の合成を検討した。その他、合成した関連化合物の吸収スペクトルを測定した。

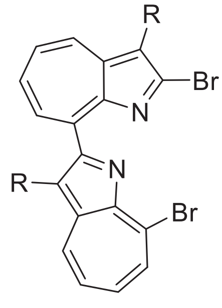


＜実験結果および考察＞

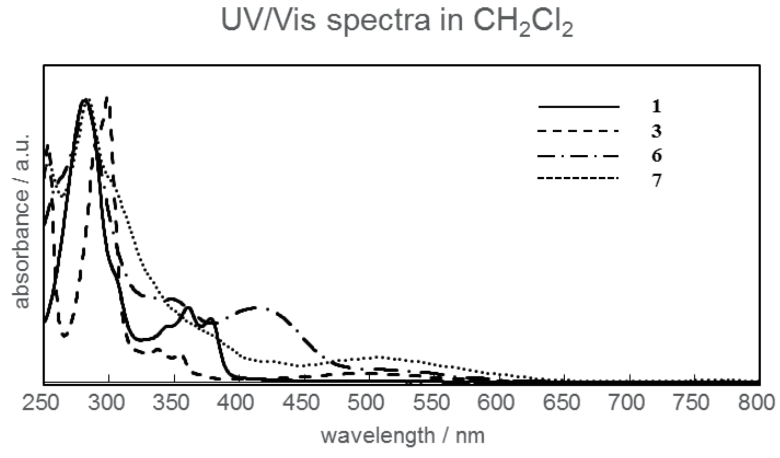
これまでに**1**をN-ヨードスクシンイミドを用いてヨウ素化することでヨード体**2**が得られ、続く$POBr_3$を用いた脱酸素臭素化反応によって2,8-ジブロモ-3-ヘキシル-1-アザアズレン**3**を比較的良い収率で得ることに成功している。本研究では、まずPd触媒を用いてトリアルキルスズの導入を検討したところ、より電子密度の低い8位のブロモ基が置換され、**4**が得られた。続いて、**4**を原料としてキシレン中で分子間Stilleカップリングを試みたが、原料回収が多く環状オリゴマーの単離には至らなかった。これは、電子密度の低い8位のスズ体では十分な反応性が得られないためであると推測された。そこで**2**を原料に2位へのトリアルキルスズ導入反応を検討した。反応条件は**4**の合成と同様であるが、ヘキサブチル二スズとは反応せず、ヘキサメチル二スズとの反応においてのみ、トリメチルスズ基の導入に成功した。得られた**5**と**3**を用いてStilleカップリングを試みたところ、収率68%で二量体**6**を得ることに成功した。次に**3**の合成と同様に$POBr_3$を用いて**6**の臭素化を試みたところ、定量的に**7**が得られた。**5**と**7**のStilleカップリングでは、新たなカップリング生成物は得られず**7**の分解が確認された。**7**へのトリメチルスズ基導入反応も検討したが、反応は進行せず、長時間の反応により分解物のみが得られた。**7**はキシレン中120℃で分解するが、Stilleカップリングの反応条件下では室温でも分解することがあるため、反応条件の精査が必要であることがわかった。今後、**7**の精製方法、およびカップリング反応の条件を検討し、環状化の方法を確立する予定である。また、右図に本研究で合成した化合物の吸収スペクトルを示した。二量化に伴い大幅な長波長シフトが観測され、この系においてもアズレンの高い共役効果を確認できた。



6



7



最後に、本研究では化合物の構造解析において化学研究所・構造有機化学領域の村田靖次郎教授、村田理尚助教のご助力のもと、多数のmassスペクトルの測定および解析を行った。最終的にX線結晶構造解析により構造を決定する予定である。

＜成果報告＞

［１］「アザアズレン誘導体を用いた新規機能性色素の合成研究」井上恵希・村田理尚・村田靖次郎・黒飛敬、日本化学会 第97春季年会（2017年3月16日）

環状フェニレン骨格内に導入した開殻系分子の化学

安倍学　広島大学大学院理学研究科

【目的】

分子の電子スピン状態は、化学反応から物性にわたる幅広い分野で重要な役割を果たしており、ポリラジカルのスピン整列は極めて重要な研究課題である。これまでに当研究室では局在化シクロペンタン-1,3-ジラジカルの最安定スピン多重度に関する研究が行われてきており、2 位の置換基により最安定スピン多重度が一重項と三重項間で制御可能であることを見出している[(1)]。

これら一連の研究を基礎として、テトララジカルのスピン制御へと展開するとともに、局面π電子系の効果について調査することを本研究の目的とした。

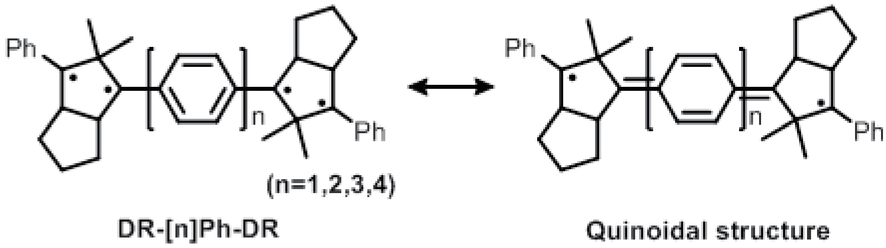


Figure 1

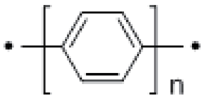
【実験方法】

本年度の研究では、2 つのジラジカルユニット(DR)を直鎖状のパラフェニレン骨格で繋げた DR-[n]Ph-DR (n=1,2,3,4) (**Figure 1**)分子に着目した。この分子を設計したポイントとしては次の 2 つが挙げられる。1 つ目は、分子内に 4 つの不対電子をもつテトララジカル種であるため、五重項、三重項、一重項のスピン多重度をとりうることができるという点である。2 つ目は、ジラジカルユニットがパラ位の関係にあるため、ジラジカル間の結合性相互作用により、キノイド型化学種の発生が期待できる分子であり、その相互作用はベンゼン環の数を増やしていくことで芳香族安定化が大きくなり、芳香族性を失う不安定化とテトララジカル種として存在する不安定化の競争により変化していくという点である。

【実験結果と考察】

Table 1 に示したようにベンゼン環が増加していくことでキノイド型相互作用の強さに違いが生じることが確認され、この違いを利用して、スピン多重度の制御が可能ではないかと考えた。そこで、今年度は、テトララジカル種発生の前駆体となる 2 つのアゾ(AZ)のユニットをもつ AZ-[n]Ph-AZ (n=1,2,3,4) (**Figure 2**)の合成に成功し、

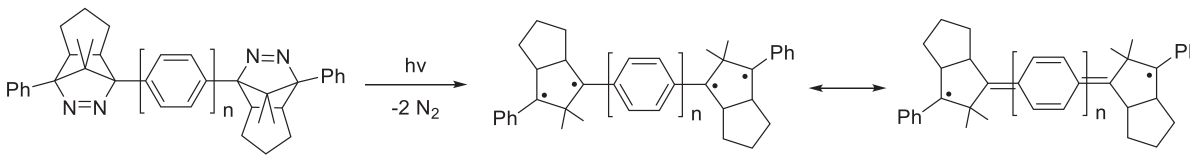
Table 1 Computed Energy difference in paraphenylene at the (U)B3LYP/6-31G(d)



n	$\langle S^2 \rangle$		ΔE_{T-S} (kcal mol^{-1})
	S	T	
1	0.00	2.00	31.13
2	0.52	2.05	6.98
3	1.04	2.06	1.16
4	1.07	2.07	0.19

低温 UV-vis 吸収スペクトル、低温 ESR、LFP 測定によってそのテトララジカル種としの性質を調査した。

ベンゼン環の数 n が３までは，キノイド構造に由来する三重項ジラジカルが吸収スペクトル及び EPR 測定により明らかになった。ベンゼン環の数が 4 の場合には，２つの三重項ジラジカルとして取り扱うことができる化学種の発生を確認した。



(n=1,2,3,4)

AZ-[n]Ph-AZ

Quinoidal Structure

Figure 2

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

成果報告

論文

Control of the termination mechanism in radical polymerization by viscosity: Selective disproportionation in viscous media, Yasuyuki Nakamura, Tasuku Ogihara, Sayaka Hatano, <u>Manabu Abe</u>, and <u>Shigeru Yamago</u>*

Chem. Eur. J. **2017**, *23*, 1299-1305 (Inside Cover).

2016-41

熱活性化遅延蛍光材料による有機発光ダイオードのロールオフ現象の解析

内藤裕義　大阪府立大学工学研究科

目的

有機発光ダイオードの発光材料として、熱活性化遅延蛍光（TADF）材料は低コストで高効率発光を示すことから注目されている[1]。従来の発光材料と同様に TADF 材料においても、デバイス応用において高輝度化が必要とされるため、高電流密度下の発光効率の低下（ロールオフ）が大きな問題となる。ロールオフの要因として、三重項-三重項対消滅（TTA）や一重項-三重項対消滅（STA）が知られている。一般に TTA および STA 速度は発光効率の励起光強度依存性から見積もられる。ただし TADF 材料の場合、一重項-三重項エネルギー差（ΔE_{ST}）が非常に小さいため、蛍光と燐光を分けて測定することが困難であり、そのため、TTA および STA 速度を正確に見積もることが困難である。加えて、我々の最近の研究から、TADF 材料の緩和過程において一重項励起状態と準位の近接する高次三重項励起状態が重要な役割を果たすことが分かっており[2]、TTA および STA 速度の見積もりは容易でない。

本研究では、ΔE_{ST} がほぼゼロに近い値を持つ高効率 TADF 材料（9-[4-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl]-N,N,N0,N0-tetraphenyl-9H-carbazole-3,6-diamine：DACT-II [1]）のロールオフ現象を明らかにする一環として励起子対消滅速度を求めることを目的とする。

実験方法

TADF 材料には DACT-II を用い、ホスト材料である 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl（CBP）中に 9wt%の濃度でドープした薄膜を真空蒸着によりサファイア基板上に製膜した（薄膜試料は京都大学梶研究室作製）。図 1 挿入図に DACT-II の化学構造式を示す。発光減衰測定にはフォトンカウンティングシステム（ORTEC, EASY-MCS）を用い、励起光源には Nd:YAG レーザーの三倍波（355 nm）を用いた。

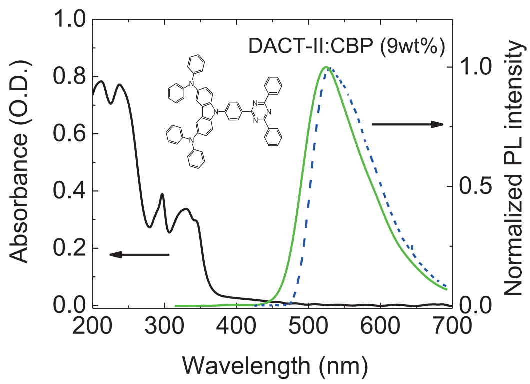


図 1　DACT-II:CBP ドープ膜の吸収スペクトル（黒実線）、蛍光スペクトル（緑実線）、燐光スペクトル（青破線）。
挿入図：DACT-II の化学構造式。

速度方程式

三重項励起状態密度に関する速度方程式は、

$$\frac{dn_T(t)}{dt} = g(t) - k\, n_T(t) - (1+\alpha)\gamma_{TT} n_T^2(t) \qquad (1)$$

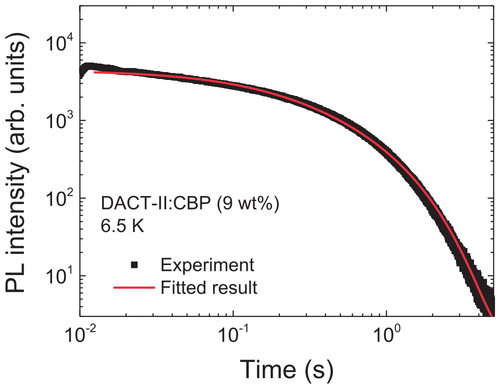
となる。$g(t)$:生成速度、k:燐光緩和速度、 γ_{TT}:TTA 速度、α:TTA による一重項励起子生成割合である。$n_T(0)=g_0$、$g(0)=0$ とすると、

$$n_T(t)=\frac{kg_0}{\exp\{(1+\alpha)\gamma_{TT}g_0+k\}-(1+\alpha)\gamma_{TT}g_0} \qquad (2)$$

となる。

実験結果・考察

図 1 に DACT-II 薄膜の蛍光・燐光スペクトルを示す。蛍光・燐光スペクトルの重なりが大きく、ΔE_{ST} が小さいことが示唆される。三重項励起状態に関する情報のみを得るために、光励起から 30 ms 後の発光減衰波形を測定した。結果を図 2 に示す。このように非常に遅い時間領域では発光はすべて燐光と考えられる。減衰は非指数関数的波形を示したため、TTA を考慮した速度方程式から導出した三重項密度の時間依存の解析解（式 2）を用いて減衰波形をフィッティングした。以上より、TTA 速度は $\gamma_{TT}=3\times10^{-16}(cm^{-3}s^{-1})$ と見積もられた。



9wt% DACT-II:CBP (6.5K)	
$k\ (s^{-1})$	1.36
$\gamma_{TT}\ (cm^{-3}s^{-1})$	3.0×10^{-16}
g_0	7.8×10^{15}
α	0.5

図 2　9wt%DACT-II:CBP ドープ膜の極低温における発光減衰波形および速度方程式から導出した解析解を用いたフィッティング結果。表はフィッティングに用いた各物理量を示す。

まとめ

緑色発光 TADF 材料 DACT-II の極低温における発光減衰波形を調べた。TTA を考慮した速度方程式から導出した三重項密度の時間依存の解析解を用いて、得られた発光減衰波形から TTA 速度を求めた。これによりロールオフ特性を定量的に議論する端緒となると考えられる。

参考文献

[1] H. Kaji, H. Suzuki, T. Fukushima, K. Shizu, K. Suzuki, S. Kubo, T. Komino, H. Oiwa, F. Suzuki, A. Wakamiya, Y. Murata, and C. Adachi, Nat. Commun. **6**, 8476 (2015).

[2] T. Kobayashi, A. Niwa, K. Takaki, S. Haseyama, T. Nagase, K. Goushi, C. Adachi, and H. Naito, Phys. Rev. Applied (2017).

2016-42

金属イオン間相互分離の高性能化を指向した金属イオンの液膜輸送に関する研究

向井浩　京都教育大学理学科

目的

微量成分分析の前処理や有価金属の回収等に必要とされる金属イオンの分離・濃縮の簡便・高効率な方法として，本研究では，液膜を介した 2 つの水相間での物質の移動現象を利用した液膜輸送に着目し，新しい分離・濃縮法を開発することを目的とした。

これまで，二重円管型液膜セルとイオン液体含浸膜型液膜セルを用いて、銅（Ⅱ）イオンとコバルト（Ⅱ）イオンの液膜輸送と分離について検討してきた。二重円管型液膜セルを用いた系では輸送と分離が十分達せられたが，イオン液体含浸膜型液膜セルを用いた系では，銅（Ⅱ）イオンの輸送率が最大で約 15%と低く，より高い輸送率を達成する実験系の開発が課題であった。

液膜相に，金属イオンと錯生成する多座配位子を加えることで，膜を介した金属イオンの輸送が達成されるが，これまで多座配位子として用いてきたアセチルアセトン（acac）に代わる配位子を検討し、高性能化を指向した。あわせて，膜とイオン液体の種類、及び、pH を変えて条件の最適化を行い、銅（Ⅱ）イオンとコバルト（Ⅱ）イオンの輸送と分離の高性能化について検討した。

実験方法

イオン液体含浸膜型液膜セルによる液膜輸送

0.005 mol kg^{-1} BMPP（1-フェニル-3-メチル-4-ベンゾイル-5-ピロゾロン）を含むイオン液体を 24 時間かけて浸漬させた直径 47 mm メンブレンフィルタ（イオン液体含浸膜）を、樹脂製装置（Fig. 1）の中央に挟みボルトで固定した。金属イオン M^{2+}（Cu^{2+}, Co^{2+}）を含む供給相の水溶液（$[M(NO_3)_2] = 2.0\times10^{-5}$ M, $[CH_3COONa] = 0.01$ M）と、金属イオンを含まない受容相の水溶液（$[CH_3COONa] = 0.01$ M）を、それぞれ 25 mL ずつ膜の両側の容器に入れた。両相の pH は含まれる塩酸の濃度で調節し、供給相側が高くなるように設定した。それぞれの水溶液底部に入れた磁気撹拌子により 24 時間撹拌後、供給相、受容相それぞれの水溶液の pH、体積、及び、金属濃度を測定し、各相中の金属の物質量と存在率を算出した。

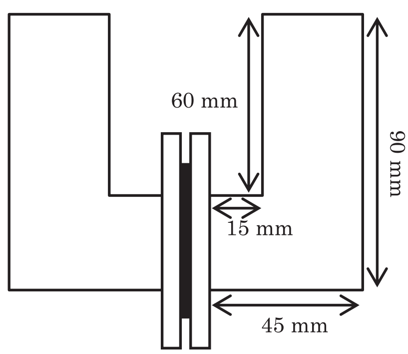


Fig. 1. Liquid membrane cell using ionic liquid.

実験結果

液膜相の検討

イオン液体中に溶解させる多座配位子を acac（0.855 mol kg^{-1}）に代えて BMPP（0.005 mol kg^{-1}）を用いた。常温で液体の acac に対し固体の BMPP は、使用時の濃度は低くなるものの、Cu^{2+} の輸送率は格段に向上した。メンブレンフィルタとして、孔径 0.45 μm 疎水性デュラポアメンブレンフィルタと孔径 5 μm 親水性アイソポアメンブレンフィルタを用い、比較検討した。孔径の小さい疎水性膜の方が Cu^{2+}の輸送率が高かった。イオン液体として、1-メチル-3-*n*-オクチルイミダゾリウム ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド [C_1C_8im][Tf_2N] と 1-ブチル-3-ドデシルイミダゾリウム ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド [C_4C_{12}im][Tf_2N] の 2 種類を用いて比較検討した。炭素鎖がより短く粘性の低い [C_1C_8im][Tf_2N] では、実験後の両水相の pH が同じになってしまい、膜に保持されずに孔から漏出してしまうことが示唆された。以上の結果を踏まえて、BMPP を溶解させた [C_4C_{12}im][Tf_2N] を孔径 0.45 μm 疎水性デュラポアメンブレンフィルタに含浸させた液膜相を採用した。

金属イオン種の分離

Cu^{2+} と Co^{2+} の液膜輸送の結果を、当初、供給相に加えた金属イオンの物質量に対する各水相中における物質量の割合で示す（Table 1）。Cu^{2+} の液膜輸送では、pH（供給相／受容相）を 3 / 0 に設定することで、輸送率 60%を達成した（No. 1）。Co^{2+} の液膜輸送では、pH の調節により、輸送の有無を制御できた（No. 2 と No. 3）。Cu^{2+} と Co^{2+} の混合溶液からの液膜輸送では、受容相に Cu^{2+} のみを輸送させることができた（No. 4）。

Table 1　Molar fractions of metal ions in aqueous phases and total recovery rates.

Experiment No.	Metal ion	Supplying phase	Receiving phase	Recovery rate	Final pH Supp. / Rec.
1	Cu^{2+}	0.26	0.60	0.86	2.7 / 0.1
2	Co^{2+}	1.04	0	1.04	2.7 / 0.1
3		0.07	0.58	0.65	5.0 / 1.0
4	Cu^{2+}	0.16	0.56	0.72	2.7 / 0.1
	Co^{2+}	1.08	0	1.08	2.7 / 0.1

考察

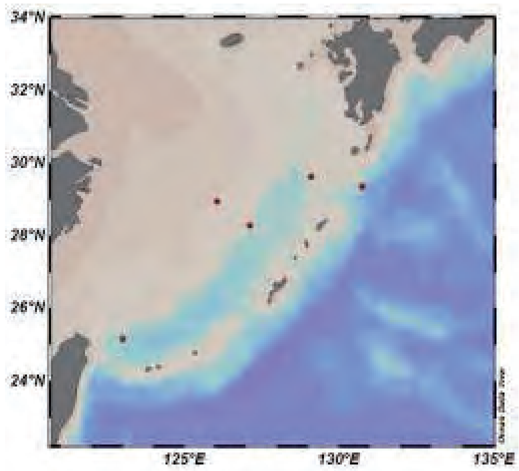
BMPP の酸解離指数 pK_a は 3.92 と小さく、金属イオンと錯生成する解離形のアニオン種の活量が酸性条件下で増大したため、Cu^{2+} の輸送率が acac より向上したと考えられる。錯生成定数が Cu^{2+} に比べて小さい Co^{2+} では、より高い pH では輸送されたが、低い pH では輸送されなかった。イオン液体含浸膜型液膜セルを用いた液膜輸送系においても、pH により輸送される金属イオン種を制御し、混合溶液からの特定金属イオン（Cu^{2+}）のみの輸送を達成した。今後の課題として、更なる輸送率と回収率の向上、及び、イオン液体の導電性を利用した電位勾配の設定が輸送と分離に及ぼす影響についての検討が挙げられる。

2016-43

東シナ海における生物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）国際 GEOTRACES 研究計画は世界中の約 35 か国に及ぶ国が関与しており、その目的には１．海洋境界面における微量元素および同位体（TEIs）のフラックスの解明、２．海洋内部における TEIs サイクルの解明があげられ、これらを解明することにより、海洋の生物地球化学的プロセスにおけるミクロ栄養塩の役割を知ることを目的としている。東シナ海およびその周辺海域は中国大陸と太平洋の緩衝的性質をもつ縁辺海として位置づけられている。この海域は中国大陸や朝鮮半島の河川、大気を通じ陸起源物質が、また太平洋外洋水の流入により海生物質が供給される複雑な海域であり、その構造と変動を化学的に把握することは重要である。本研究では、2015 年 10 月から 11 月にかけて実施された海洋研究開発機構白鳳丸 KH-15-3 次研究航海において海水試料を採取し、試料中に含まれる生物活性微量金属の分析を行い、東シナ海および周辺海域の生物活性微量元素と水塊構造および変動を生物地球化学的視点で解析することを目的とした。



方法）試料採水地点を Fig. 1 示した。分析に用いた海水試料は学術研究船白鳳丸 KH-15-03 次研究航海(2015/10/14～2015/11/2)において東シナ海および黒潮水域で採取した。採水にはクリーン洗浄された X 型ニスキン採水器を使用した。試料の一部は未ろ過のまま塩酸を添加した。海水試料は孔径 0.2 µm のフィルターにより洗浄でろ過し、塩酸を添加した。試料は、濃縮操作の直前に 3.6 mol/kg 酢酸アンモニウム緩衝液を酢酸イオンが 0.05 mol/kg になるように加え、さらに、試料の pH が 6.00±0.05 になるように、1 mol/kg 塩酸と 1 mol/kg アンモニア水を加えて調整した。これらの試料を用いて溶存態生物活性微量金属の濃度を求めた。微量元素の分析は NOBIAS Chelate-PA1(日立ハイテクノロジーズ) を用いた自動固相抽出装置(平沼産業 SPE-100)により分離濃縮を行い、高分解能 ICP 質量分析装置(Thermo Scientific 社製)にて検量線法で測定を行った。

結果）東シナ海における水塊構造は水温、塩分、密度、溶存酸素、Chl.a の鉛直分布から、中国大陸沿岸水の影響を強く受ける黄海を含む水深 200m 以浅の大陸棚上(AND26)と

南西部から沖縄トラフ上を北上して流れている黒潮周辺の黒潮水域上(AND06,22,31,34)の 2 つの水塊が存在する。黒潮水域上の海水は亜表層に塩分の極大があり、中層に塩分の極小がみられるという特徴を持ち、これらはそれぞれ黒潮および黒潮続流のすぐ南側の海域で生成される北太平洋亜熱帯モード水と低温、低塩分の親潮系の海水の影響を受けて生成されている北太平洋中層水の特徴に対応すると考えられた。東シナ海における溶存態 Al（d-Al）の鉛直断面図を Fig.2 に示したが、d-Al ， d-Mn， d-Pb については黒潮水域上、大陸棚上ともに表層で高く、深度が深くなるにつれて減少する、スキャベンジ型の鉛直分布を示した。また、大陸棚上の海水の方が黒潮水域より濃度が高いことから、アジア大陸からの大気塵や表面海流､大陸沿岸水による供給の影響が強いということを示唆しており､さらに、東シナ海の大陸棚上の海水は陸地が近く表層が浅いことから、黒潮水域よりこれらの影響をより大きく受けていると考えられる。d-Ni，d-Zn，d-Cd については表層で低く、深度とともに増加する栄養塩(リサイクル)型の傾向を示した。これらの元素は積極的に生物に取り込まれ、生物の遺骸や糞粒が沈降する際に再生されるに従い、高濃度になるためであると考えられる。また、これら金属は表層から深層にかけて潤沢に存在し、栄養塩であるケイ酸、リン酸とも強い相関を示した。これによって、溶存態金属が有機物、珪藻類の硬組織に取り込まれていることが示唆され、生物の制限因子となると考えられた。

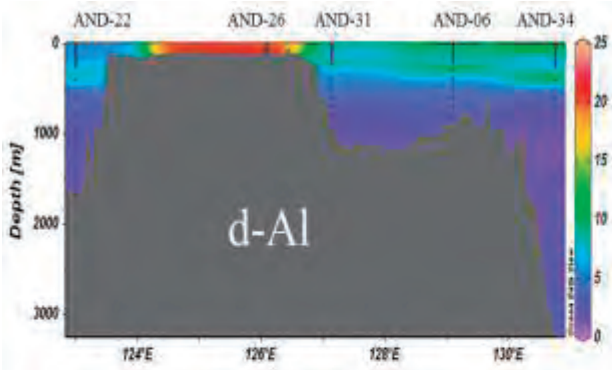


Fig.2 Cross-sectional distribution of dissolved aluminum in the east China Sea

成果報告（論文、学会発表等）

中口　譲、池田善紀、濱屋　心、朝倉知也（2016）天野川の塩基性化が微量金属の溶存状態に及ぼす影響、地球化学、50、227-241

中口　譲、廣田晶子(2016)インド洋および南極海における浮遊粒子状物質の化学組成に関する研究、Science and Technology、28、1-11

中口　譲、平佐多隆、辻　直樹、卜部遵平、白井亜由子、加川　尚（2016）天野川の塩基性化に関する研究(2)、2016 年度日本地球化学会第 63 回年会（大阪市立大学）、講演要旨集、１P15

南秀樹、笹尾貴大、坂田昴平、中口　譲、小畑元(2016)太平洋表層堆積物中の新生物元素および微量元素の分布、2016 年度日本地球化学会第 63 回年会（大阪市立大学）、講演要旨集、3B08

金ナノ粒子が発生する光音響信号のシミュレーション

大川晋平　防衛医科大学校医用工学講座

目的

光音響分光法の原理に基づき生体内分子の無輻射過程を画像化する光音響イメージングは新しいイメージング技術として国内外で盛んに研究されている。特に光音響イメージングプローブの必要性は以前から議論されているが実現されていない。金属ナノ粒子が持つ光学特性を利用し、金属ナノ粒子をプローブ基剤に用いる利点は広く知られているが、光音響信号を効率的に増強させることの出来る金属ナノ粒子の形状やサイズは明らかになっていない。金属ナノ粒子が発生する光音響信号のシミュレーションが可能であれば光音響イメージングプローブの基剤として有効な金属ナノ粒子の形状・サイズを効率的に網羅的設計・探索することができる。そこで光音響画像の画質を向上させることができる金属ナノ粒子の探索を目的に光音響信号のシミュレーション手法を開発した。また、シミュレーション結果と実際に測定したデータを比較し、シミュレーション結果の妥当性を評価した。

材料・方法

光音響のシミュレーション及び測定に使用した金ナノ粒子の形状は球（直径 10, 30, 50 nm, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO）及び、京大化研の寺西らが合成した一辺が 50 nm の正六面体、正八面体であった。

光音響信号は光を吸収した物質が熱膨張を起こすことで発生する。金ナノ粒子の光の吸収・散乱断面積を離散双極子近似法を用いて計算した。得られた吸収・散乱断面積から金ナノ粒子水溶液の吸収係数および散乱係数を算出し、円柱状の金ナノ水溶液ホルダー内の光伝播をシミュレーションした。金ナノ粒子水溶液や生体組織などの光を散乱・吸収する媒体中の光伝播は光輻射輸送方程式によって記述される。本研究ではモンテカルロ法によって金ナノ粒子水溶液とそれに光散乱体としてイントラリピッドを加えた水溶液中の光伝播を計算し、金ナノ粒子水溶液中で吸収される光エネルギーの分布を計算した。その後に、光音響波動方程式の理論解に基づいて光音響信号を計算した。

シミュレーションで得た光音響信号と比較するために実際の金ナノ粒子を用いて金ナノ粒子水溶液から発生する光音響信号を測定する実験を行った。この実験においては、一定濃度に調整した金ナノ水溶液および、散乱体としてイントラリピッドを混入した金ナノ水溶液に、Q-スイッチ Nd:YAG レーザー（Minilite II, Continuum, San Jose, CA）を用いて波長 532 nm のナノ秒パルス光を照射し、P(VDF-TrFE)膜圧電素子（Kureha Corp, Tokyo, Japan）を用いて光音響を測定した。

結果・考察

双極子離散近似法によって計算された吸収断面積および散乱断面積は金ナノ粒子の体積が大きくなるにつれて急激に増加した。例えば球（10 nm）では吸収断面積が 3.26×10^{-5} μm^2、散乱断面積が 5.20×10^{-8} μm^2 であったが、球（30 nm）では吸収断面積は 1.05×10^{-3} μm^2、散乱断面積は 4.30×10^{-5} μm^2、球(50 nm)では吸収断面積は 5.61×10^{-3} μm^2、散乱断面積は 1.08×10^{-3} μm^2 であった。また、正六面体の吸収断面積は 1.03×10^{-2} μm^2、散乱断面積は 2.00×10^{-3} μm^2 となり、対象とした金ナノ粒子の中で最大となった。

モンテカルロ法を用いた光伝播シミュレーションにおいては、金ナノ粒子の吸収・散乱断面積が大きくなったり、イントラリピッドによって水溶液中の散乱係数が大きくなったりすると吸収される光エネルギーが増加し、円柱状の金ナノ粒子水溶液ホルダー内で光は直進せずに散乱されて伝播する様子がみられた。このシミュレーション結果から計算された吸収光エネルギー分布から求めた光音響信号の振幅は、吸光度を同じにした各種金ナノ粒子水溶液間では大きな差が無く、散乱断面積が大きい方が若干振幅の低下が見られた。しかしながら、濃度から算出した単一の金ナノ粒子あたりの信号振幅は正六面体が最大値を示して、その値は球（10 nm）のおよそ 350 倍、球(50 nm)のおよそ2倍となり､信号発生効率は正六面体が優れていることが明らかになった。

金ナノ粒子水溶液にイントラリピッドを加えて散乱係数を大きくすることで光音響信号の振幅が大きくなることが分かった。また、光音響信号波形の特徴の一つである半値幅は散乱係数が大きくなるにつれて増加していくが、散乱係数が 140 mm^{-1} を超えたところで減少する様子がみられた。以上の振幅や半値幅の変化は散乱による吸収光エネルギー分布の変化と対応していることが明らかになった。散乱によって光の平均自由行程が短くなり、金ナノ粒子水溶液ホルダー内で多く吸収されることで振幅が増大する。また、同時に散乱によって吸収光エネルギー、すなわち光音響信号発生源が水溶液ホルダー内の広い範囲に分布することによって半値幅は大きくなるが、散乱が非常に大きい条件では吸収光エネルギー分布が光の入射点付近に局在することから半値幅が狭くなると考えられた。

数値シミュレーションと実験で得た光音響信号は良好に一致した。実験においてもシミュレーション結果と同様の吸収と散乱によって光音響信号振幅の増加、半値幅の変化が見られた。

結論

本研究課題で開発したシミュレーション法によって周囲の光学特性を考慮した上で様々な形状の金ナノ粒子が発生する光音響信号を定量的に評価できることが示された。このシミュレーション法を用いることで、光音響イメージングプローブの基剤として有効な金属ナノ粒子の形状・サイズを効率的に網羅的設計・探索することができる。本研究の成果は原著論文として投稿・発表される予定である。

有機分子配位子で保護された複合酸化物ナノ粒子の結晶構造と磁気特性の解明

原田雅史　奈良女子大学生活環境学部

【目的】磁性ナノ粒子は、次世代のデバイスに利用される磁気機能性材料として注目され盛んに研究が行われている。磁性粒子（マグネタイトやフェライトに代表される金属酸化物系の磁性体）がナノサイズ化すると、そのサイズや粒子の表面等の影響から磁気特性が変化すると考えられているからである。混合フェライトナノ粒子は混合する金属元素の組み合わせにより、多様な磁気特性が発現するとされており、その要因の一つにスピネル構造内での各金属イオンの配置の仕方の違いが考えられる。そこで本研究では、４種類の金属を用いて混合フェライトナノ粒子を合成し、構造解析を行うとともに磁化を測定して各混合フェライトナノ粒子の磁気特性を比較した。さらに各金属の混合フェライトナノ粒子のスピネル構造内のカチオンの分布の仕方（反転度）を定量的に調べ、結晶構造と磁気特性との関連について検討した。

【実験】オレイルアミン(OAm)、オレイン酸(OA)、トリオクチルホスフィンオキシド(TOPO)が溶解した 1-ドデカノール溶液に出発原料の金属錯体(アセチルアセトナート塩）を添加後、マイクロ波を 20 分間（あるいは 60 分間）照射して、溶媒の沸点近傍（250℃）で複合酸化物ナノ粒子(混合フェライトナノ粒子 MFe_2O_4, M = Mn, Co, Ni, Zn)を合成した。仕込みの金属組成比は M:Fe = 1:2 とした。マイクロ波照射は、出力 275W のシングルモードのマイクロ波合成装置を用いて行った。また、粉末 X 線回折(XRD)、高分解能透過型電子顕微鏡（HRTEM）観察、電子線回折（ED）、電子線エネルギー損失スペクトル(EELS)測定および EXAFS 測定による構造解析と、振動試料型磁力計（VSM）測定による磁性の評価を行った。なお、EXAFS 測定は、高エネ研 PF の BL-9C にて、M-K 吸収端(M = Mn, Co, Ni, Zn)と Fe-K 吸収端を室温、透過法で行った。

【結果と考察】HRTEM 観察（Fig. 1）から、合成して得られた $CoFe_2O_4$ ナノ粒子は平均粒径約 3.9 nm の均一な粒子であった。ED 測定と XRD 測定から、立方晶系（Fd-3m）のスピネル構造を有し、結晶子径を算出すると 3.2 nm 程度であった。$CoFe_2O_4$ ナノ粒子以外の混合フェライトナノ粒子の場合も粒子径は約 3～4 nm 程度で、スピネル構造を保持していた。Fig. 2 に合成して得られた混合フェライトナノ粒子の VSM 測定の結果を示す。$ZnFe_2O_4$ ナノ粒子の磁化曲線では、ほとんど磁化が現れなかったことから、反強磁性体であるか、または小さく現れた磁化から磁性をわずかに持っていることが考えられる。一方、$MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ ナノ粒子は強磁性体の磁化曲線のような s 字型のループを描くが、バルクでは現れるヒステリシスや残留磁化を持たないナノ粒子特有の磁化曲線である。これより、これら混合フェライトはバルクでは強磁性体であ

るが、ナノ粒子になると外部から磁場がかけられると磁化が現れ、磁場が取り除かれると磁化が失われる超常磁性を示すと考えられる。超常磁性は磁場の感受性が非常に優れているが、磁気モーメントは常磁性的に振る舞うため、±20kOe の印加磁場の範囲で行った VSM 測定からは磁化の飽和は観察されなかった。

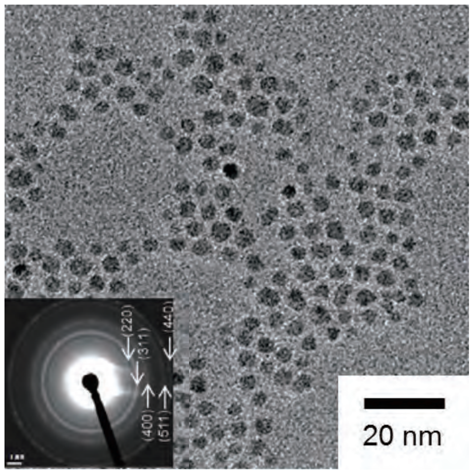


Fig.1. TEM image and electron diffraction pattern of $CoFe_2O_4$ nanoparticles prepared by single-mode MW irradiation.

次に、$CoFe_2O_4$ナノ粒子の Co-K ならびに Fe-K 吸収端でのフーリエ変換後のスペクトルを Fig. 3 に示す。Co-K 吸収端では、2.5Å周辺に大きなピークが、また 3.2Å周辺に肩ピークが現れた。これより Co^{2+}はＡサイト（四面体）とＢサイト（八面体）のどちらにも存在することが示唆された。また、Fe-K 吸収端においても、2.5Å周辺のピークと 3.2Å周辺のピークが観察されたことから、Fe^{3+}が A サイトと B サイトのどちらにも存在することが分かった。このことから、混合スピネルであると推測された。そこで、詳細な構造を決定するために、EXAFS のカーブフィッティング法を用いて解析を行い、構造パラメータ（配位数、結合距離等）を算出した。そこで得られた構造パラメータを用いて反転度ｘの値を推測したところ、Co-K 吸収端と Fe-K 吸収端ともにｘ＝0.6 となった。この結果は、バルクのコバルトフェライトについて報告された反転度とも一致した。同様に、他のフェライトナノ粒子の EXAFS スペクトルと磁化曲線の形状から、原子の配置の仕方（反転度）の異なる混合スピネル構造であることが明らかとなった。

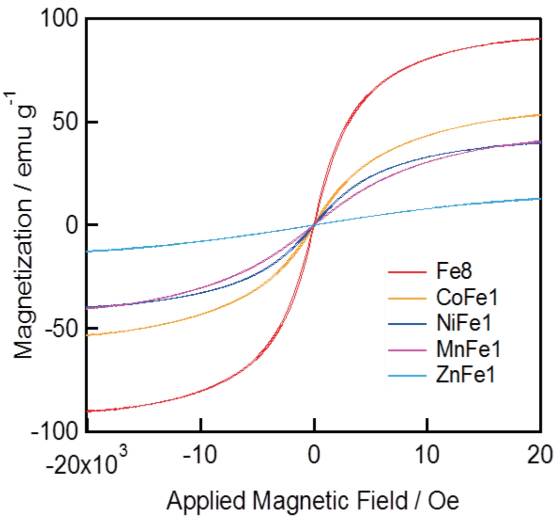


Fig.2. Magnetization curves at room temperature of MFe_2O_4 nanoparticles (M = Co, Ni, Mn, Zn, Fe).

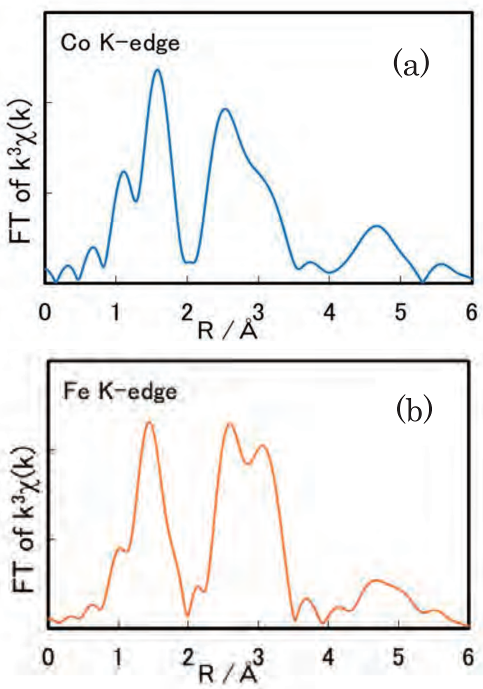


Fig.3. Fourier transforms of (a) Co K-edge and (b) Fe K-edge EXAFS spectra for $CoFe_2O_4$ nanoparticles.

【成果報告】

1) M. Kuwa et al. “Microwave-Assisted Synthesis of Transition-metal Oxide Nanoparticles.” 2nd Internanional Conference of Polyol Mediated Synthesis (IC-PMS2016), Hikone, July 11-13 (2016). 2) 今後予定している学会発表（口頭）は、コロイド・界面化学討論会　など。

形状制御された Pd ナノ粒子の水素吸蔵過程の速度論的解析

山内美穂　九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所

Pd は格子内部に水素を高密度に吸蔵する金属として古くから知られているが、そのナノ粒子の水素吸蔵機構には不明な点が多く、今も盛んに研究が行われている。近年、寺西教授（京大化研）らは立方体 Pd ナノ粒子のサイズ制御に成功し、我々との共同研究により、その水素吸蔵速度がバルク Pd と大きく異なることを、水素圧力組成等温線と水素雰囲気下時間分解粉末回折の測定で明らかにした。しかし、これまでの議論が格子定数や水素化物相比の時間変化など完全な結晶格子を前提としてきたこともあり、粒子形状やサイズの違いが水素吸蔵の挙動に影響を及ぼす要因を明らかにするに至っていない。本課題の目的は、放射光を用いた全散乱 Atomic Pair Distribution Function（PDF）解析から得られる Pd 間距離やその分布をもとに、水素吸蔵過程を速度論的に理解することである。

水素雰囲気下の全散乱実験は、SPring-8 の理研物質科学ビームライン BL44B2 で行った。検出器として、一光子計数型センサー（スイス DECTRIS 社製 MYTHEN）を子午線方向に隙間なく並べたマルチスケール構造解析用検出器システム（図 1 左）を利用した。この検出器と波長 0.52 Å の入射 X 線を組み合わせることで、Q<23 Å^{-1} の全散乱データが得られた。より波長の短い X 線を使えば高分解能の PDF が得られるが、Pd の K 吸収端が約 0.51 Å にあるため、蛍光 X 線によるデータの S/N 比の悪化を防ぐことを優先した。一般的な Rietveld 法による構造解析では、実験で得られたブラッグ回折パターンに最も合うように、ユニットセルをもとにした三次元構造モデルを精密化する。しかし、結晶対称性からのずれは考慮されないため、得られるのは長距離秩序の構造情報である。本研究では、水素吸蔵による Pd の乱れに着目するため、これまで主に長距離秩序がない非晶質に適用されてきた PDF 解析を Pd ナノ結晶に適用した。PDF は試料からのブラッグ回折と散漫散乱の両方の情報を含んだ全散乱パターンを規格化し、フーリエ変換することで得られる。ただし、全ての 2 原子相関が一次元情報として集約されるため、Rietveld 解析で得られる平均構造情報も考慮することがディスオーダーや格子欠陥といった構造ゆらぎを知る上で重要である。図 1 の右側に、粒子サイズの異なる Pd ナノ粒子の PDF を示している。長距離の PDF（図 1 右上）からはおおよそ

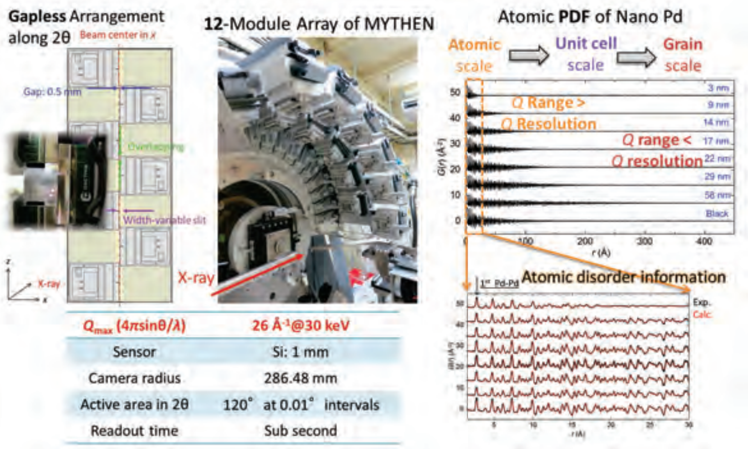


図 1　SPring-8 の BL44B2 の全散乱 PDF 解析用検出器システム（左）と Pd ナノ粒子の PDF（右）

の結晶子サイズが、短距離の PDF（図 1 右下）からは原子間距離やその分布が直感的に理解できる。水素吸蔵前の α 相と水素吸蔵後の β 相が共存する非平衡状態においては、Rietveld 法では 2 相共存で解析を行うことになるが、PDF 解析では相を区別することなく原子間距離の分布をありのまま知ることができる。また、電子数が最も少ない水素原子との相関を見ることは放射光でも困難であるため、本研究では水素吸蔵による Pd-Pd 間距離の変化に着目した。

ここでは、既に最終的な解析結果が得られているバルクの Pd（Pd Black）の結果のみを示す。図 2 に、110 方向の Pd-Pd 間距離（以後、110 距離）と、100 方向の Pd-Pd 間距離（100 距離）に相当する PDF ピークを、α 相と β 相で示した。FCC 構造では 110 距離と 100 距離との比は、1:√2 であり、実際、α 相では誤差の範囲でその比を保っている。一方、β 相では 1:1.412(1)となっており、FCC 構造の比と異なっていることがわかった。100 方向の Pd-Pd 間には水素が存在しているため、この立方格子からずれは Pd と水素との間に働く相互作用の結果とみなすことができる。次に、Pd の水素吸蔵によるディスオーダーの可能性を検討するために、110 距離に相当する PDF ピークと 100 距離に相当するピークの半値幅を比較した。α 相では 0.251(1) Å から 0.261(5) Å へ 4%程度、増加していた。一方、β 相では 0.266(1) Å から 0.330(7) Å へ約 24%も増加していることがわかった。この結果は、Pd が 110 方向よりも水素のある 100 方向にディスオーダーしていることを示している。水素が結晶学的サイトを占める割合はたかだか 60%であり、つまり Pd 格子には 40%以上の水素欠陥サイトがある。その水素占有サイトの不均一性により、Pd が 100 方向にディスオーダーしたものと考えられる。以上のことから、水素を吸蔵したバルク Pd の β 相では、Pd の平衡位置が FCC の格子点から 100 方向に約 0.2%変位し、さらにそこを起点に 100 方向に 110 方向よりも 24%大きくゆらいでいることが明らかになった。

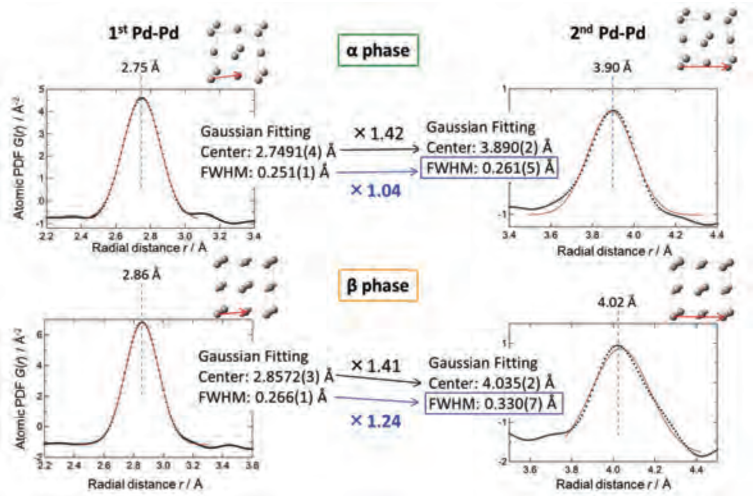


図 2　Pd Black の α 相（上）と β 相（下）の PDF。左側は 110 距離に相当するピーク、右側は 100 距離に相当するピーク。

本研究では、水素を吸蔵したバルク Pd で放射光を用いた全散乱 PDF 解析でどのような情報が得られるかを示した。今後、サイズ制御された立方体 Pd ナノ粒子にも全散乱 PDF 解析を適用し、Pd の 110 方向に対する 100 方向の時空間ゆらぎを粒子形状やサイズの関数として系統的に明らかにすることができれば、水素吸蔵機構に関する新たな知見が得られると考える。

光散乱分光法を用いた
リチウムケイ酸塩ガラスにおけるランダム性の評価

是枝聡肇　立命館大学

【背景】

ガラス材料における音波減衰などの音響特性は，試料の作製プロセスの違いやドーパントなどの化学特性の違いに対して敏感に変化する．そのため，ガラス材料における音響特性を精密に測定することにより, 逆に, 作製プロセスやドーパントの違いによって材料内部にどのような物理的・化学的な差異がもたらされているかを議論することが可能である．ガラス材料の音響特性については，従来は音速あるいは弾性定数の測定[1]が中心であったが，音波減衰についてはその減衰量が極めて小さいために精密な測定が難しく，音速や弾性定数に比べるとこれまでにあまり多くの報告はなされていない．音波減衰はフォノンの寿命に反比例して大きくなり，粘性またはガラス内部の局所的な構造の乱れを反映する．また，音速と組み合わせることによって，内部摩擦という物性指数を導くことができる．研究代表者は、これまで、国内で唯一である、音速と音波減衰を同時に精密測定することが可能な高分解能誘導ブリルアン散乱分光システム[2]を用いて、光散乱を用いた材料物性に関する研究に取り組んできた。本研究では、Li_2O-SiO_2 (LSO)ガラスにおける化学組成と構造との相関を調査する。LSO ガラスは、アルカリケイ酸塩系ガラスの中で最も組成ずれの少ないガラス系と考えられ[3,4]、作製条件と構造との関係を精査するために適していると考えられる。一方、構成元素の平均的な結合強度および充填密度に依存していると考えられる弾性率は、LSO ガラスにおいて単調に増加し[5]、その観点から、組成および溶融条件と材料の弾性率との相関を調査することに意義があると考えられる。本研究では、共同研究者である京大化研正井助教が作製した LSO ガラスに対して、非弾性光散乱（ラマン散乱、ブリルアン散乱）を用いて解析・議論をおこなった。

【実験】

出発原料として Li_2CO_3 および SiO_2 を選択し、白金坩堝を用いて大気中 1300°C にて溶融し、ステンレス板上に融液を急冷することにより LSO ガラスを作製した。得られたガラスを鏡面研磨することにより試料を作製し、光吸収測定、屈折率測定、ラマン散乱、ブリルアン散乱等をおこない、その構造・物性を評価した。

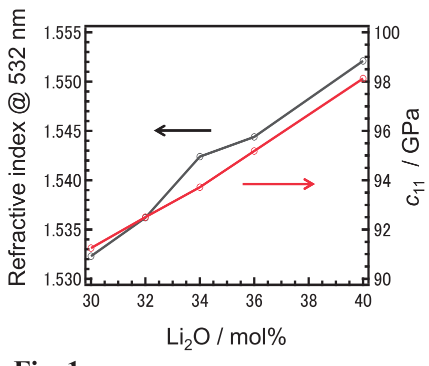


Fig. 1
Li_2O 量の異なる LSO ガラスにおける屈折率と縦弾性率 c_{11}.

【結果および考察】

Li$_2$O 量として、30 ～ 44 mol%の LSO ガラスを結晶化することなく、1300°C からの溶融急冷法により作製した。得られた LSO ガラスの屈折率、および、縦弾性率は、図 1 に示すように、Li$_2$O 量の増加と共に増加した。図 2 に Li$_2$O 量の異なる Li$_2$O-SiO$_2$ ガラスにおけるブリルアン散乱スペクトルを示す。得られたスペクトルをフィッティングして算出したブリルアンピーク幅を図 3 に示す。Li$_2$O 量の増加に伴い、ブリルアンピーク幅が系統的に減少していることが判る。ブリルアンピーク幅は、超音波吸収に比例し、構造の乱雑性を反映するため、高 Li$_2$O 濃度試料において構造の幅が狭いことが判る。また、高 Li$_2$O 試料において、ガラス融液の粘度が低いことが判った。つまり、ピーク幅は、組成および粘度に依存して変化することが示唆される。今後は、X 線、および中性子散乱結果を基に 3 次元ネットワーク構造を明らかにし、これらの結果と併せて議論をおこなう予定である。

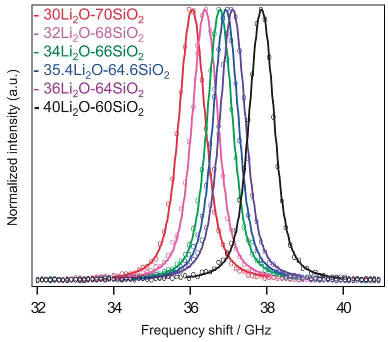


Fig. 2
Li$_2$O 量の異なる LSO ガラスにおけるブリルアン散乱ピーク.

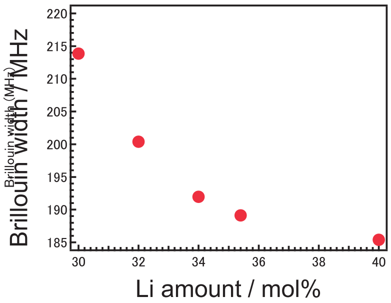


Fig. 3
LSO ガラスにおけるブリルアンピーク幅と Li$_2$O 量との相関

【参考文献】

[1] 櫛引淳一ほか, 電子情報通信学会技術研究報告 **110**, 23-28 (2010)

[2] T. Sonehara *et al*, *J. Opt. Soc. Am B*, **24**, 1193-1198 (2007).

[3] I. Barin, Thermochemical data of pure substances, 1989.

[4] D.R. Lide: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83rd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2002.

[5] A. Hushur *et al*. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44,** 6683 (2005).

【成果報告】

◆ 査読付き論文

1. H. Masai, S. Matsumoto, Y. Ueda, **A. Koreeda**, *J. Appl. Phys,* **119,** 185104 (2016).
2. H. Masai, **A. Koreeda**, Y. Fujii, T. Ohkubo, S. Kohara, *Opt. Mater. Express,* **6,** 1827-1836 (2016).
3. Y. Onodera, S. Kohara, H. Masai, **A. Koreeda**, S. Okumura, T. Ohkubo, *submitted.*

◆ 国際学会発表

1. H. Masai, **A. Koreeda**, Y. Fujii, The CerSJ-GOMD Joint Symposium on Glass Science and Technologies (Nov. 14, 2016, Kyoto, Japan) 他 2 件

◆ 国内学会発表

1. 「Brillouin 散乱を用いた Li$_2$O-SiO$_2$ ガラスの構造解析」 正井博和, **是枝聡肇**, 藤井康裕, 日本セラミックス協会 第 29 回秋季シンポジウム 他 3 件

2016-48

アントシアニン類を用いたカラフルな色素増感太陽電池の作成と性能評価、および発電効率向上を目指した計算化学研究

吉田久美　名古屋大学大学院情報科学研究科

目的

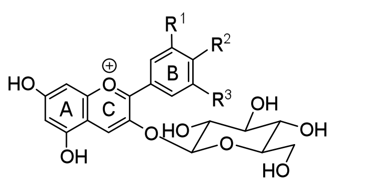
色素増感太陽電池（DSSC）はシリコン系太陽電池と比べ、製造コストが低く、カラフルでデザイン性の豊かな太陽電池である。発電効率と耐久性の面で課題が残っているものの、窓ガラスにステンドグラスのように貼り付けられるフィルム状の光透過型モジュールなどがすでに開発され一部実用化されている。さらに、薄暗い時間帯でも発電能力がさほど落ちない点に優位性を持つなど、高効率なシリコン系やペロブスカイト太陽電池に対して補完的な利用が期待される。申請者らは天然由来及び分子設計したアントシアニンやフラボノールを用いたカラフルで環境適合性を有する DSSC の研究を行ってきた。今年度は、酸化チタンと結合するアントシアニンの B 環の構造が異なる 5 種類の天然アントシアニンを用いた構造系統的な評価と作製条件の最適化と併せ、計算化学的手法を用いて、アントシアニジン色素の光吸収特性及び電子注入経路の解析を行った。さらに、分子設計して合成した化合物の性能評価を実施した。

方法および結果

DSSC の作製と性能評価

導電性のガラス基板（15 mm×20 mm×1.8 mmt）に酸化チタンペーストを 4 mm 角、膜厚約 10 µm となるよう塗布し、500 °C で焼成した後、四塩化チタン処理を行った。この TiO_2 電極を 0.5 mM の色素溶液に浸漬して色素を吸着させ太陽電池セルを組み立てた。分光計器社製 OTENTO-SUNⅢ ソーラシミュレータを用いて AM 1.5 G（100 mW/cm^2）を照射し、電流・電圧測定を行った。さらに、分光計器社製 SM-250 ハイパーモノライトシステムを用いて分光感度特性を測定した。

天然の食用豆種皮から単離した B 環構造が異なるアントシアニジン 3-グルコシド (**1-5**) を用いてセルを作製した (図 1)。それらのセルは橙色、青色、ピンク色といずれも美しい色を与え、**2-4** はアントシアニン分子が B 環部で酸化チタンと錯形成することによる色変化であると示唆された。最適化した条件で、**4** が最高の変換効率 1.42%を達成した。一方、**1** と **5** はこれらと比較すると変換効率は低く、B 環のカテコール部位でのチタンへの吸着が重要であると分かった。さらに、3 位の糖を加水分解して得たアントシアニジンの性能評価を実施したところ、いずれも 3 位グルコシド体の約半分の変換効率となった。3 位の糖の存在は分子会合を抑制し



Anthocyanin	R^1	R^2	R^3	η (%)
Pg3G (**1**)	H	OH	H	0.73
Cy3G (**2**)	OH	OH	H	1.25
Dp3G (**3**)	OH	OH	OH	1.22
Pt3G (**4**)	OCH_3	OH	OH	1.42
Mv3G (**5**)	OCH_3	OH	OCH_3	0.64

図 1. B 環構造が異なる 5 種類のアントシアニンとその変換効率.

て変換効率の上昇に貢献することが明らかになった。

DSSC におけるアントシアニンの光吸収と電子注入機構の解明を目的に、$(TiO_2)_{38}$ クラスターにアントシアニジンを吸着させ、時間依存密度汎関数法（TD-DFT）を用いた計算を行った（図 2)。アントシアニジンの LUMO 準位と酸化チタンの伝導帯下端の準位が非常に近い位置に存在することがわかった。LUMO 準位からの効率的な電子注入が望めないことが示唆され、これがアントシアニンを用いた DSSC の変換効率が低い要因の一つと推測された。さらに、色素の LUMO から酸化チタン伝導帯への電子注入（Type I)と色素の HOMO から酸化チタン伝導帯への電子注入（Type II)の両方の電子注入機構が存在することを示唆する結果を得た。

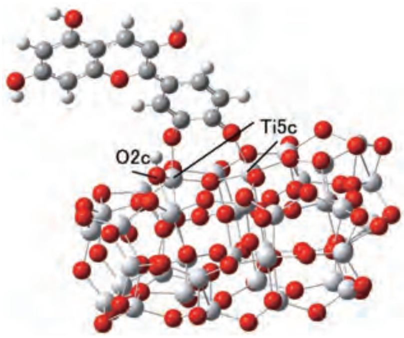


図 2. シアニジン/$(TiO_2)_{38}$ クラスターの最適化構造.

これらの解決を目指し、発色団の 8 位にアリール基を導入したメチル化フラボノールおよびメチル化アントシアニジンを分子設計して合成し、性能を評価した。糖を含む化合物に比べ効率が低かったものの、8 位にアリール基の導入により、変換効率が約 2 倍程度上がることを見いだした。

考察

B 環構造の系統的な評価から、アントシアニンは B 環のカテコール部位を介した電子注入により比較的高効率を示すことを明らかにできた。また、アントシアニジン/$(TiO_2)_{38}$ の TD-DFT 計算により、Type I と Type II の 2 つの電子注入機構の存在が示唆された。アントシアニンを用いた DSSC の発電効率の大幅な向上のためには、Type II ではなく、より高効率な Type I 経路での電子注入を可能にすることが 1 つの戦略として考えられる。今後は、量子化学計算を用いて、より効率的な電子注入ができる色素分子の電子密度分布を考慮した置換基の導入や HOMO-LUMO のエネルギー準位を制御できる予測に基づいた増感色素の設計を行い、発電効率の向上をはかる必要がある。

成果報告

Kimura, Y., Oyama, K-I., Kondo, T., Yoshida, K.: Synthesis of 8-aryl-3,5,7,3',4'-*penta-O*-methylcyanidins from the corresponding quercetin derivatives by reduction with $LiAlH_4$. *Tetrahedron Lett.*, **58**, 919-922 (2017).

Kimura, Y., Oyama, K-I., Murata, Y., Wakamiya, A., Yoshida, K.: Synthesis of 8-aryl-*O*-methylcyanidins and their usage for dye-sensitized solar cell devices. *Int. J. Mol. Sci.*, **18**, 427 (2017).

木村友紀、前田猛、井内哲、古賀伸明、村田靖次郎、若宮淳志、吉田久美、アントシアニンを用いた色素増感太陽電池の TiO_2 への吸着と発電効率、日本化学会第 97 回春季年会（神奈川）3.16-19, 2017.

高速せん断下での高分子液体の応力光学則

Stress-Optical Relationship for Entangled Polymers under Start-up Shear Flows

増渕雄一　名古屋大学
Yuichi Masubuchi・Nagoya University

The recent study by Lu et al [1] suggested a possible important inconsistency between the bead-spring simulation and experiments, in particular, for the stress-optical rule (SOR)[2]. The pioneering work by Kremer and Grest [3] has demonstrated that the simple bead-spring model reproduces the polymer dynamics in melts. Utilizing this model, Lu et al [1] conducted the simulations under fast shear. For a melt consisting bead-spring chains having 500 beads per chain, they applied start-up shear deformations at the flow rates higher than the terminal relaxation rate but lower than the reciprocal Rouse time ($1/\tau_R$). In their analysis, the subchain orientation does not exhibit any overshoot whereas the subchain stretch shows an overshoot that coincides with the stress growth. This result clearly reports the failure of SOR in their simulation. SOR is the experimentally established linear relationship between stress and optical anisotropy (birefringence), the latter detecting the orientation of the repeating unit. Expressing concern for the results of by Lu et al, Masubuchi and Watanabe [4] performed the coarse-grained multi-chain slip-link simulations to show that the simulation is fully consistent with the experiments10). This result demonstrates that the entanglement coupling in multi-chain system does not disturb the validity of SOR. Watanabe et al [5] also revisited SOR to report that the overshoot of subchain orientation is a nonlinearity of the order of $\dot{\gamma}^3$ and it emerges at lower $\dot{\gamma}$ compared to the subchain stretch that is a nonlinearity of the order of $\dot{\gamma}^4$. Although these studies have already exhibited the inconsistency of the results from Lu et al with the established fact, the detail of the problem has not revealed yet.

This study [6] re-examines the KG model under start up shear with respect to the subchain orientation and stretch. We conducted the simulation in which the melt consisted of 40 linear KG chains and each chain had 200 beads. After the equilibration shear flow was applied to the system via the Lees-Edwards periodic boundary condition and the SLLOD algorithm. The obtained data were ensemble averaged for the 8 independent runs, and time averaged in the time window of 1000τ (where tau is the unit time for Lennard-Jones liquids). It turned out that the

KG model is consistent with the tube picture; At the shear rates, lower than $1/\tau_R$, the stress and subchain orientation were found to be proportional to each other up to the subchain size comparable to the entanglement segment, indicating the validity of SOR in the KG simulation. For instance, Figure below shows the test of SOR at the start-up shear with $\dot{\gamma}\tau_R = 4$. The subchain orientation $\langle u_x u_y \rangle$ is essentially in proportion to the shear stress σ_{xy} even for the subchain size of 32. The inconsistency between this and Lu's studies raises a necessity for further investigation of SOR in the bead-spring simulation [7].

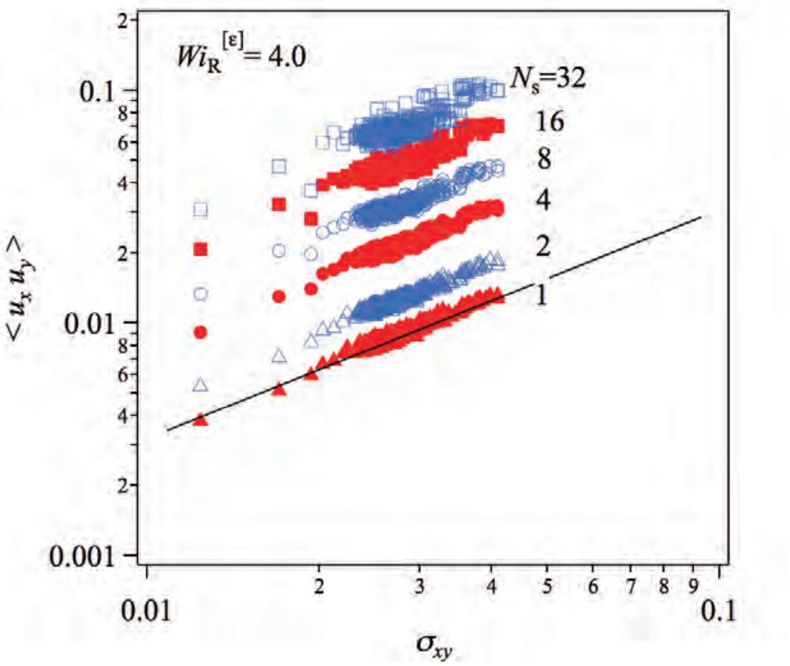


Figure 3 Test of SOR at $Wi_R^{[\varepsilon]}$=4.0 for various subchain size (N_s) at 1 (filled triangle), 2 (unfilled triangle), 4 (filled circle), 8 (unfilled circle), 16 (filled square) and 32 (unfilled square). Solid line indicates the slope of unity.

References

1. Lu Y, An L, Wang S-Q, Wang Z, *ACS Macro Lett.*, **3**, 569–573 (2014).
2. Janeschitz-Kriegl H, *Adv. Polym. Sci.*, **6**, 170–318 (1969).
3. Kremer K, Grest GS, *J. Chem. Phys.*, **92**, 5057-5086 (1990).
4. Masubuchi Y, Watanabe H, *ACS Macro Lett.,* **3**, 1183–1186 (2014).
5. Watanabe H, Matsumiya Y, Inoue T, *Nihon Reoroji Gakkaishi,* **43**, 105–112 (2015).
6. Masubuchi Y, Watanabe H, *Nihon Reoroji Gakkaishi,* **44**, 65-68 (2016).
7. Cao J, Likhtman AE, *ACS Macro Lett.,* **4**, 1376-1381 (2015).

2016-50

金属ドメイン周期格子のプラズモン発熱を利用した Soret 効果の検証

島田良子　日本女子大学理学部数物科学科

1. はじめに

Soret 効果は，温度勾配の交差効果として物質輸送が発現する効果である．この効果は，気体の同位元素分離などの技術として着目され始めているが，大きな濃度勾配を発生させるためには，大きな温度勾配が必要となる．多成分混合系の中に非接触的に温度勾配を形成する方法として，金属微粒子による表面プラズモン発熱が利用され，1-5 K 程度の温度上昇が実現されている.[1,2] しかし，これらの先行研究では，単一の金属微粒子を発熱点として用いているため，大きな Soret 効果を実現させるために必須の大きな温度勾配は実現されていない．

このような背景の下で，本研究は，金属ドメイン (微粒子) のメソスケール周期構造からのプラズモン発熱を利用して，大きな温度勾配とそれに伴う大きな Soret 効果の実現を目指す．本研究の鍵は，1K 程度の小さな温度差しかもたらさないプラズモン発熱であっても，発熱点が 1 mm 程度のメソスケールで配列されていれば，10^3 K/mm に達する大きな温度勾配の実現が期待できる点にある．

2. 結果と考察

2-1. 熱解析　まず，Fig. 1 に示す金属ドメインの周期構造に対して熱拡散方程式 (1) を解析し，金属ドメインのプラズモン発熱がどの程度の温度勾配をもたらし得るのかを推定した．

$$\frac{\partial T(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}=\frac{\kappa}{C}\frac{\partial^2 T(\boldsymbol{r},t)}{\partial \boldsymbol{r}^2}+\frac{1}{C}\Theta(\boldsymbol{r}) \qquad (1)$$

$$Q_{spot}(x,y)=\theta\exp\left\{-a^2\left(r/L\right)^2\right\} \qquad (2)$$

式 (1) に含まれる κ と C は熱伝導係数と単位体積あたりの熱容量であり，また，Q は金属ドメインからのプラズモン発熱を擬した熱源項である．この熱源項は，強さ Q のスポット熱源 (式 (2)) を周期 $2L$ で配列したものとして表現した．また，比較のため，式 (2) のスポット熱源を基板表面の $x=y=0$ の位置に置いた場合についても検討した．

セル厚み z_b–z_h を $1.005z_h$ (z_h は基板厚み) とし，基板底面 ($z=0$) およびセルの上面 ($z=z_b$) の温度を共に T_0 に保つという境界条件下で式 (1) を解

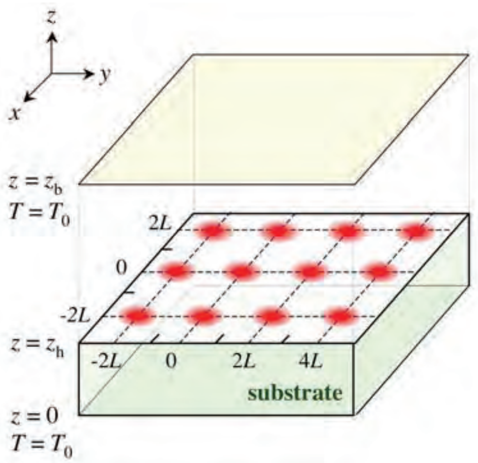


Fig.1 Geometry of plasmon-heating lattice.

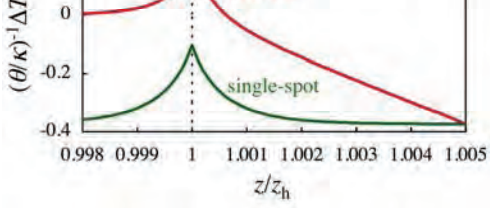


Fig.2 Temperature profile created by plasmon heating from metal domains.

析し, $x = y = 0$ の位置における温度上昇 $\Delta T = T - T_0$ の z 方向のプロフィールを算出した. その結果を Fig. 2 に示す. 明らかに周期熱源の方がスポット熱源より大きな温度勾配 $\partial\Delta T/\partial z$ を与えることがわかる. また, x, y 方向の温度勾配も周期熱源の方が大きく, かつ, 周期的であることも確認された. これらの結果は, 周期熱源を用いれば大きな温度勾配を実現できることを示唆する. また, セルサイズを現実的な値 ($L = 2$ μm, $z_h = 1$ mm, $z_b - z_h = 5$ μm) にした場合, 最大温度上昇は $\Delta T \sim 3$ K, 最大温度勾配は $\sim 10^3$ K/mm となることが確認された.

2-2. 実験　直径 3 μm のポリスチレン (PS) - ラテックスをマスクとして, Nanosphere Lithography (NSL) 法[3] により銀のナノドメイン周期構造を石英基板上に作成した. セルの上面はカバーガラスで覆い, 基盤とカバーガラスの間には直径 5 μm のガラスビーズを挿入して, セル厚を一定 (5mm) とした. 紫外波長域 λ = 400-440 nm の Hg ランプ (全出力 100 W) でこの周期構造を照射してプラズモン発熱を誘起し, この発熱に由来する定常的温度プロフィールを Fig. 3 に示す set-up を用いて観察した. 温度マーカーとしては, 30-40°C に感温域を持つ液晶を用いた. また, 基盤底面およびセル上面の温度は, 前述の熱解析と同様に同一温度 (25°C) とした.

Fig. 4 に示すように, 銀ドメイン (図中の黒いドメイン) の周辺部分で顕著な温度上昇が観察され, プラズモン発熱が確認された. x-y 面内での温度差は最大で 4K 程度であり, マスクとして用いた PS ラテックスの直径 (3 μm) から算出される温度勾配は ~ 10^3 K/mm となる. この結果は前述の熱解析の結果と整合する.

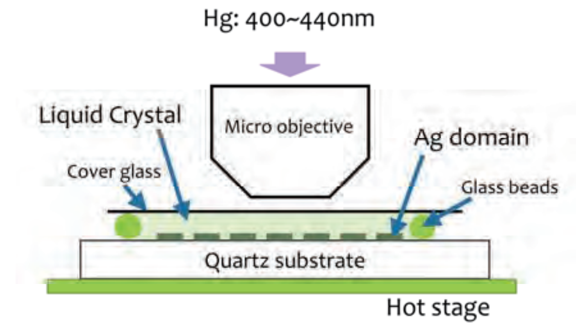


Fig. 3 Experimental set-up for observation of plasmon-heating.

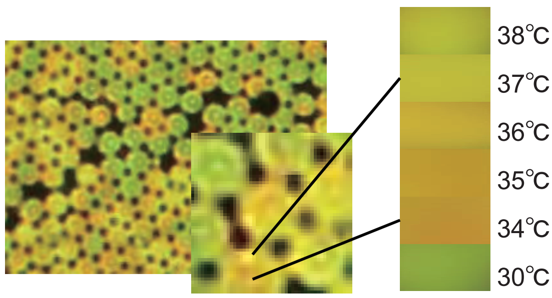
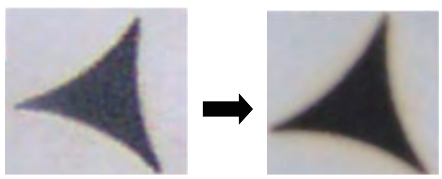


Fig. 4 Temperature increase due to plasmon heating from Ag domains (black domains).



before irradiation　　**after irradiation**

Fig. 5 Change of yellowish color profile (BTB concentration) before and after irradiation of UV light on meso-lattice of Ag domains.

さらに, 上記のセルから温度マーカーである液晶を取り除き, その代わりに黄色の色素 (BTB) のジブチルフタル酸溶液 (0.01 M) を封入して紫外線照射を行ったところ, Fig. 5 に示すように, 僅かではあるが銀ドメインの周辺への BTB の濃縮を示唆する色調変化が観察された. これが Soret 効果に由来するかどうかについて, 現在検証中である.

References　**1.** Bagley et al., *ACS Nano* **7**, 8089 (2013).　**2.** Viswanath et al., *Macromolecules* **46**, 8596 (2013).
3. Hulteen et al., *J. Phys. Chem. B* **103**, 3854 (1999).

コントラスト変調流動光学測定による高分子網目鎖間の絡み合いのダイナミクス

片島 拓弥　大阪大学大学院理学研究科

【緒言】

高分子ゲルは，医療等の分野でソフトな構造材料として応用が期待されている．構造材料設計において，粘弾性制御は重要な課題のひとつである．高分子ゲルの粘弾性を制御するには，網目中にダングリング鎖やゲスト鎖などの緩和成分を導入する方法がある．近年，合成技術の発達から固定網目中に一時網目を導入した相互貫入網目 (IPN) が開発され，研究がなされている．しかし，IPN の網目構造と粘弾性の関係については，ゲル固有の構造不均一性の影響から体系的な理解が未だなされていない．この課題を克服するために，不均一性を高いレベルで排除した Tetra-PEG ゲルを固定網目のモデル系として用いた IPN を作製し, その網目構造と粘弾性の関係性について明らかにすることを目的とした．

当初の申請書では Tetra-PEG ゲル中にスチレンスルホン酸塩とピリジン塩からなる一時網目を作製することを計画していたが，PEG との相溶性が悪く相分離をしてしまったため，本研究では一時網目のモデル系として両末端疎水化ウレタン (HEUR) を用いることとした．HEUR は水中で末端間の疎水性凝集による一時的な物理架橋を形成し，ほぼ単一 Maxwell 型の粘弾性挙動を示す. その力学特性の単純さから一時網目のモデルとして最適であると考えた．本報告書では，Tetra-PEG ゲルと HEUR からなる IPN の線形粘弾性について得られた知見を述べる．

【実験】

(1) 試料調製: Tetra-PEG ゲルの作成には，プレポリマーのモル質量が M_w=1.0×10^4–4.0×10^4 g/mol のものを用いた．作製時の Tetra-PEG の体積分率は 0.057 とした．HEUR (M_w=3.5×10^4 g/mol) は体積分率を 0.017 になるように調整し，固定網目の中で一時網目を形成させた．

(2) 粘弾性測定: 応力制御型レオメーターを用いて，動的粘弾性測定を行った．治具には 25 mm の平行平板を用い，角周波数 0.01-100 s^{-1} で，1.0% のひずみを印加した．測定に先んじて，印加ひずみが線形範囲であることを確認した．

【結果・考察】

Fig.1 に Tetra-PEG ゲル, HEUR, IPN の線形粘弾性の結果を示す. IPN は ω~0.4 rad s^{-1} 付近で緩和を示し，高周波数側と低周波数側に 2 つの G' の平坦部を示した．低周波数側の G' は Tetra-PEG ゲル単体の G' の値とよく一致し，緩和が固定網目中の一時網目由来であることが示唆された. 緩和時間は HEUR 単体と比較すると低周波数側にシフトし，固定網目と一時網目間の相互作用の存在を示唆している．線形粘弾性の温度依存性から活性化エネルギーを評価したところ，IPN と HEUR 単体の間に

変化はほとんどなく，IPN 化による会合点の凝集構造などの変化は起こっていないことが示唆される．この結果より，HEUR の緩和の遅延は固定網目と一時網目のからみ合いに起因すると考えられる．

Fig. 2 には固定網目の架橋点間モル質量 (M_P) を変化させたときの緩和強度 (ΔG) を示す．M_P の増加に伴い ΔG は減少した．緩和強度は高分子ブレンドのからみ合い数を予測するモデルの予測値 (図中黒丸) によく一致し，高分子網目系にもからみ合い高分子の理論の妥当性が示された．

一方で緩和時間は, Fig. 3 に示すように, M_P の増加に伴い増加した．通常のからみ合いでは緩和強度の増加に伴い緩和時間も増加するが，IPN の緩和挙動はこれと反対の傾向を示した．このことから，一時網目の緩和はレプテーション運動による異方性の消失が原因ではないことがわかる．緩和時間の M_P 依存性から IPN の緩和には固定網目鎖自体のゆらぎが影響していることが示唆された．そこで，我々は IPN 中において一時網目の会合点が拡散することで，異方性を消失しているとしたモデルを世界で初めて提案した．このモデルは，緩和時間の M_P 依存性のみならず，固定網目や一時網目の濃度依存性もおおよそ記述でき，その妥当性が確認された．

これらの結果は Macromolecules に投稿しており現在審査中である（成果報告 1）ほか，国際会議にて基調講演を行う（成果報告 2）など期待以上の成果があったと考えられる．

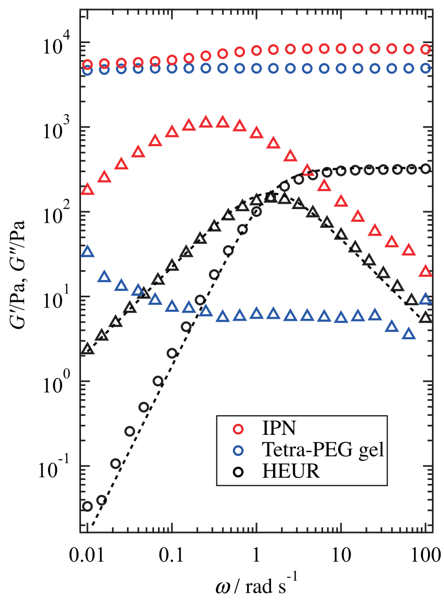


Fig. 1 Frequency dependence of *G′* and *G″*.

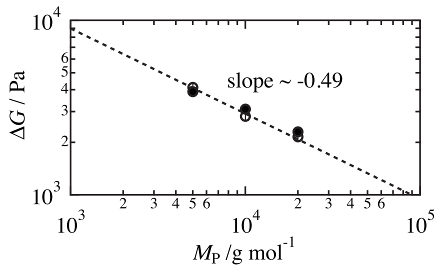


Fig. 2 Relaxation strength as a function of network strand length of permanent network.

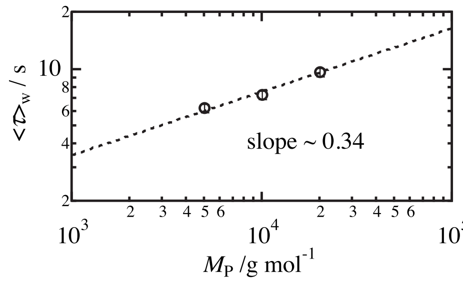


Fig. 3 Relaxation time as a function of network strand length of permanent network.

【成果報告】

1. T.Katashima et al. *Macromolecules*, submitted.
2. T.Katashima, “Rheological Properties of Associative Polymer Networks Trapped in Chemically Crosslinked Polymer Networks”, XVIIth International Congress on Rheology (ICR2016) (Kyoto), 2016/8/ 10 (Keynote Speaker)
3. その他国内学会発表 12 件

植物細胞の脂質分泌経路の研究

矢崎一史　京都大学生存圏研究所

［目的］

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

本共同研究により、植物細胞における脂質のバルク輸送に関する機構の一端が明らかになったことで、世界中で探索され続けているモノテルペン一般やホップの苦味酸などの分泌に関わる分子装置を解明する手掛かりが得られるものと期待される。また、ワックスやスベリンといった植物の発生にも必須な脂溶性物質の分泌機構研究に大きく貢献するものと期待される。

[実験と方法]

シコニンは、細胞内ではオイルボディーに似た膜ベシクルに局在するが、細胞外に分泌されると多数の赤色顆粒、あるいは赤色の油滴となって細胞表面に付着する。シコニンの赤色の自家蛍光を利用して、この分泌過程を共焦点顕微鏡で経時的に観察した。その際、ブレフェルジン A、あるいはサイトカラシン D などを与えて細胞内膜の動態を特定の過程で抑制することにより、輸送・分泌機構についての知見を得た。

[結果と考察]

ムラサキの毛状根培養をアクチン重合阻害剤のサイトカラシンDで処理したところ、根端においてシコニン誘導体の蓄積が起こった (Fig.1)。また、ARF/GEF阻害剤であるブレフェルジンAで処理したところ、シコニンの蓄積がBFAボディに類似した細胞内ドット

状構造への赤色蛍光として観察された(Fig. 1)。これらの結果は、シコニン誘導体の分泌にはアクチンフィラメントの形成が必要であり、少なくとも部分的に、AGF/GEF依存的な小胞輸送機構を利用されていることを示唆するものである。

今後、RNA-seq 解析やプロテオーム解析において、シコニンの産生誘導に伴って発現が協調的に上昇する遺伝子をリストアップし、その遺伝子産物の特徴や機能解析を介して、シコニン誘導体の分泌機構との関連性を調べる計画である。また、膜系を可視化する様々な蛍光色素を与え同時に観察することにより、どの様な植物細胞内膜系の動態がシコニンの輸送に関与するかについての知見が得られると考えられる。

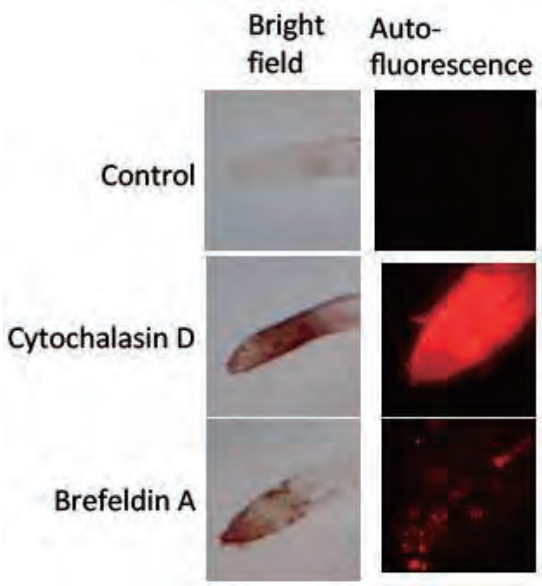


Fig. 1. 阻害剤処理によるムラサキ根端のシコニン蓄積

[関連発表]

Tatsumi, K., Yano, M., Kaminade, K., Sugiyama, A., Sato, M., Toyooka, K., Aoyama, T., Sato, F., and Yazaki, K., Characterization of shikonin derivative secretion in *Lithospermum erythrorhizon* hairy roots as a model of lipid-soluble metabolite secretion from plants. *Front. Plant Sci.* 7, Article 1066 (2016). doi: 10.3389/fpls.2016.01066.

巽奏、岡咲洋三、斉藤和希、青山卓史、杉山暁史、矢崎一史、「薬用植物ムラサキを用いたシコニン分泌機構の解析」第 11 回トランスポーター研究会年会　2016 年 7 月 2-3 日京都大学（宇治）

矢崎一史、巽奏、上撫健太、中川友喜美、杉山暁史、高梨功治郎、豊岡公徳、佐藤繭子、青山卓史、「ムラサキの脂溶性色素シコニンの分泌機構の解析」第 29 回植物脂質シンポジウム　2016 年 11 月 25-26 日大阪大学（豊中）

Tatsumi K., Kaminade K., Takahashi K., Aoyama T., Sato M., Toyooka K., Yazaki K. Biochemical analysis of shikonin transport machinery using hairy roots of *Lithospermum erythrorhizon*. Asia Research Node Symposium on Humanosphere Science, February 20-21 2017. (Penang Malaysia)

巽奏、上撫健太、高梨功治郎、佐藤繭子、豊岡公徳、青山卓史、矢崎一史、「ムラサキ毛状根の表皮細胞におけるシコニン分泌機構の解析」第 58 回日本植物生理学会年会 2017 年 3 月 16-18 日鹿児島大学（鹿児島）

植物表皮細胞の分化における制御機構の研究

冨永るみ　広島大学

［目的］

植物の形態形成研究において、シロイヌナズナの根毛やトライコームといった表皮細胞は、観察の容易さやそれらに関する突然変異体の多さから研究対象として集中的に用いられてきた。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となっている。一方、個々の遺伝子機能がどの様に相互作用し、全体の制御機構として働くのかを理解するには、遺伝子転写制御ネットワークを中心とした、より詳細な分子生物学的な解析が必要である。本研究では、遺伝子発現調節の主役となる転写因子が細胞形態形成に関わる様々な遺伝子群の発現をどのように制御するのかを明らかにすることにより、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を解明することを試みている。

［研究計画］

シロイヌナズナの根表皮および葉表皮の細胞分化パターン形成に関わる転写因子群の遺伝学的な相互作用解析を行う（研究代表者：冨永るみ)。その結果をもとに、それら転写因子が細胞形態形成に関わる遺伝子群の発現をどのように制御しているのかを、逆遺伝学的手法を用いて解析する（共同研究者：青山卓史)。作製された形質転換シロイヌナズナ株、およびそれらと変異体との掛け合わせ株を適宜双方の大学で観察することにより遺伝学的解析を進める（研究代表者：冨永るみ、共同研究者：青山卓史)。さらに、得られた結果が他の植物の表皮細胞における転写制御系に当てはめることができるか、トマトなどの有用植物種を用いた発現解析により検討する（研究代表者：冨永るみ)。

［実験方法］

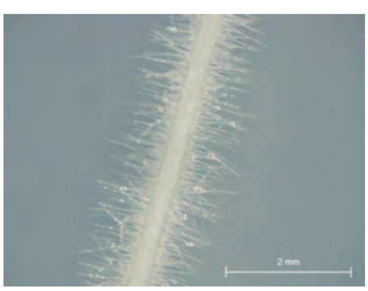


図１トマトの根毛

シロイヌナズナとトマトは、異なる根毛形成パターンを示す。シロイヌナズナの根の表皮には､根毛細胞列と非根毛細胞列が交互に形成され､縦に縞模様を作るように配置している。一方トマトは、根の全ての表皮細胞が根毛を形成しうる（図１)。シロイヌナズナの *GLABRA3*（*GL3*）遺伝子は、根毛形成を抑制する bHLH 型転写因子をコードしていおり、根毛細胞で転写・翻訳された GL3 タンパク質が根毛細胞から隣の細胞に移行して非根毛細胞を形成する。我々は、根毛細胞特異的な発現を誘導する *GL3* プロモーターが、トマトにおいてどのような発現パターンを示すのか調べるために、*GL3promoter::GFP* コンストラクト

を作成し、トマト（マイクロトム）に形質転換した。また、シロイヌナズナの *GL3* 遺伝子が、トマトの中でも元の機能を維持し、根毛形成を抑制するかどうかを *GL3promoter::GL3:GFP* トマト形質転換体を作出し、解析した。さらに、シロイヌナズナの *CAPRICE*（*CPC*）および *GL3* のトマト相同遺伝子、*SlTRY* および *SlGL3* をシロイヌナズナに導入し、その機能を解析した。

［実験結果・考察］

シロイヌナズナ *GL3* 遺伝子をトマトに導入したところ、顕著な表現型の変化は見られなかった。シロイヌナズナで *GL3* を過剰発現すると、根毛が減りトライコームが増える劇的な表現型の変化を示すが、そのような変化はトマトでは観察されなかった。このことから、シロイヌナズナとトマトでは異なる根毛形成制御機構があることが示唆された。

トマト *SlTRY* 遺伝子を *GFP* と融合した *CPC::SlTRY:GFP* コンストラクトをシロイヌナズナの野生型と *cpc-2* 突然変異体に導入したところ、根毛数が増加し、SlTRY:GFP が細胞間移行したことから、SlTRY は CPC と同様の機能を維持していることが示唆された（図２）。

一方、トマト *SlGL3* 遺伝子を *GFP* と融合した *GL3::SlGL3:GFP* コンストラクトをシロイヌナズナの野生型と *gl3-7454* 突然変異体に導入したところ、SlGL3:GFP 局在は根毛細胞の先端のみ細胞間移行するもの、タンパク質が発現しないものなどラインにより不安定であった（図２）。形質転換体の表現型に変化が無かったことからも、SlGL3 は根毛形成においてGL3 のような機能を持たないことが示唆された。トマトの SlGL3 とシロイヌナズナの GL3 のアミノ酸配列は、45%という高いホモロジーを示すが、その機能は異なることが明らかになった。

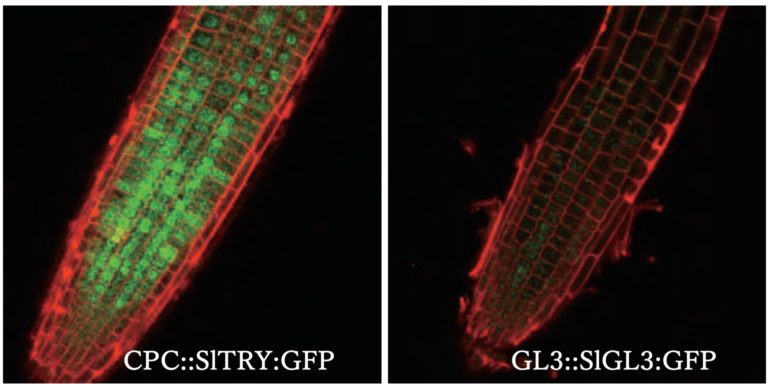


図２ CPC::SlTRY:GFP, GL3::SlGL3:GFP の蛍光観察

植物細胞形態形成における PIP5K と ROP-GTPase の役割の研究

草野博彰　東京理科大学基礎工学部

［目的］

植物細胞の形態は個々の細胞機能を構造面から支えるだけでなく、組織や器官の形態を決定するための重要な因子となる。細胞壁で囲まれた植物細胞の形態形成過程は不可逆的に進行することから、常に厳密な制御が必要とされる。中でも細胞極性の確立は植物細胞の複雑かつ精緻な形態を生み出すために欠かせない過程であり、その機構を解明することは真核細胞全般の形作りを理解する上でも有用である。本研究では、ホスファチジルイノシトール 4,5-ビスリン酸[PI(4,5)P_2]などのリン脂質シグナルを細胞内位置情報のためのシグナル分子であると捉え、それらリン脂質シグナルの生成酵素の一つであるホスファチジルイノシトール4-リン酸5-キナーゼ(PIP5K) の根毛形成過程における制御的役割を、細胞極性の確立・維持という観点から解析する。特に、根毛細胞の形態形成過程に起こる平面内極性の確立という現象に焦点を当て、細胞膜上で PI(4,5)P_2、PIP5K、および植物の Rho-type 低分子 GTP 結合タンパク質である ROP などで構成される平面内極性の確立機構のモデルの構築およびその検証を試みる。

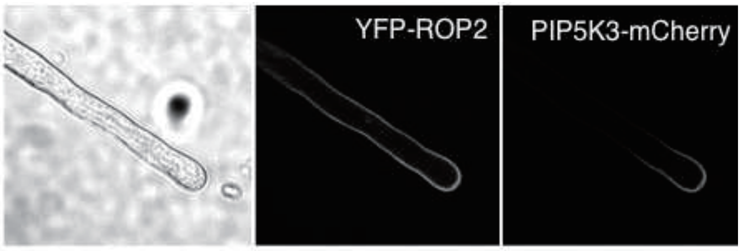
本研究においてリン脂質シグナルと Rho-type 低分子 GTP 結合タンパク質と相互作用が明らかになることにより、植物細胞形態形成制御の一般的な分子基盤としてのシグナル伝達経路が解明されるものと期待される。また、リン脂質シグナルは植物の環境ストレス応答においても重要な働きをする。このようなことから、当研究は高等植物の形態形成の研究分野に大きく貢献するのみならず、農作物など有用植物の開発につながると期待される。

[実験と方法]

PIP5K3-mCherry および YFP-ROP2 などを発現する形質転換シロイヌナズナを用いて PIP5K3 および ROP2 の根毛形態形成過程における分子動態を観察するとともに、その実験結果をもとに ROP2 の各種変異体タンパク質の YFP 融合タンパク質を設計し、それらを発現する形質転換シロイヌナズナを作成する。これまでに入手したシロイヌナズナ PIP5K 遺伝子の T-DNA 挿入変異体、およびこれまでに作成した各種シロイヌナズナ形質転換体を用いて根毛形態形成における PI(4,5)P_2 の役割の解析を進める。これまでの生化学的解析から得られた PIP5K3 と ROP2 間の物理的相互作用の結果をもとに、根毛細胞膜上における平面内極性確立におけるモデルを作成し、*in silico* でシミュレーションを行い、そのモデルの検証を行う。

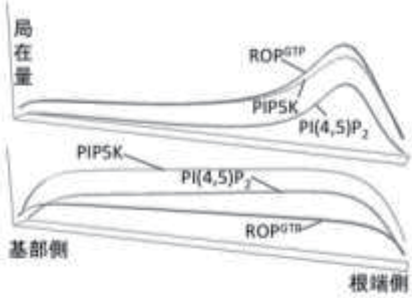
[結果と考察]

これまでに作成されたROP2のYFP融合タンパク質(YFP-ROP2)およびPIP5K3のmCherryの融合タンパク質(PIP5K3-mCherry)をそれぞれ本来の遺伝子プロモーターにより発現する形質転換株を掛け合わせ、それぞれの融合タンパク質の伸長中の根毛における動態を同時に観察した。その結果、それらはほぼ同様に根毛先端の細胞膜上に局在したがYFP-ROP2の方がやや広範囲に存在する傾向が観られた（右図)。ROP-GTPaseにはGTP結合型（活性型）とGDP結合型（不活性型）が存在するので、それらの区別も含めた動態の観察が今後望まれる。今後、構成的活性型ROP2(caROP2)およびドミナントネガティブ型ROP2(dnROP2)のYFP融合タンパク質とPIP5K3-mCherryを根毛細胞で共発現させ、それらの動態を詳細に観察する予定である。



シロイヌナズナは*PIP5K1*から*PIP5K9*まで9つのtype-B PIP5K遺伝子をコードしており、その中で*PIP5K2*、*PIP5K3*、*PIP5K4*の機能欠損変異体において根毛伸長の抑制が観察されている。また、*pip5k2pip5k3*二重変異体および*pip5k3pip5k4*二重変異体ではそれぞれの単一遺伝子の変異体よりも激しい根毛伸長抑制が観られることから、これら3つの遺伝子は根毛伸長に対して重複した機能をもつものと考えられる。しかし、*pip5k2pip5k4*二重変異体がこれまで得ることができなかったため、*pip5k2pip5k3pip5k4*三重変異体も得られないものとされていた。今回*pip5k2*変異体の染色体構造の特殊性に配慮して改めて探索を行った結果、*pip5k2pip5k4*二重変異体を得ることができた。今後*pip5k2pip5k3pip5k4*三重変異体を作成し、それを用いてPIP5K非存在下で根毛発生がどのようになるかについては解析を進める。

PIP5K3とROP2間の物理的相互作用、PI(4,5)P_2によるROPの活性化、初期値としての何らかの緩やかなシグナル勾配などを想定した根毛細胞膜上における平面内極性確立におけるモデルを作成し、*in silico*でシミュレーションを行った。その結果、このモデルで極性の確立が可能であること（右図上)、およびROP-GDIによるGDP結合型ROPの離脱がないと極性が確立されないこと（右図下）が検証された。



[関連発表]

亘真智子、和田悠貴香、柘植知彦、加藤真理子、青山卓史、「配偶子形成と胚発生における *PIP5K2* と *PIP5K4* の機能解析」第 58 回日本植物生理学会年会　2017 年 3 月 16-18 日　鹿児島大学（鹿児島）

2016-55

SREBP 阻害剤による NASH 発癌予防と進展抑止

中川勇人　東京大学医学部附属病院

目的

近年肝炎ウイルスの関与のない肝癌が増加しており、背景には肥満人口の増加に伴う非アルコール性脂肪肝炎(NASH)の罹患率上昇がある。一方癌細胞では正常細胞とは異なった固有の代謝経路の存在が示唆され、治療標的として注目を集めている。最近NASH・肥満肝癌によくみられる組織型として Steatohepatitic HCC(SH-HCC)という概念が提唱されているが、その機序や意義は不明である。本研究では、化学研究所の上杉研究室で開発してきた脂質合成阻害剤と申請者が考案した新規マウスモデルを組み合わせて、NASH 進展・発癌および SH-HCC 発症における脂質代謝経路の役割を解析し、治療標的としての可能性を探る。

実験方法

NASH 進展・発癌にはインスリン抵抗性や酸化ストレスなど様々な因子の関与が示唆されているが、そのメカニズムは未だ不明な点が多く、このような複雑な病態を解析するには動物モデルの存在が欠かせない。最近申請者らは、NASH 発癌の病態を様々な角度から解析することができるユニークなマウスモデルを考案した。NASH 進展・発癌における脂質代謝経路の役割を調べるため、まずは本マウスで活性化しているSREBP 経路の阻害剤を投与し、病態への影響を調べる。上杉研究室ではこれまでに脂質合成を阻害する化合物を発見し、それらの化合物が SREBP の活性化を阻害剤するメカニズムを解明してきた。上杉研究室はこれらの化合物を合成し、提供する。研究代表者は新規マウスモデルで化合物を試験する。

実験結果

細胞株を用いた実験において、SREBP 阻害効果が高くかつビタミン D 受容体への作用が低い結果が得られた化合物 2 剤について、in vivo での有効性を検討した。ただ発癌モデルでは結果が得られるまでに 1 年近くの期間を要するため、まずはレプチンの点突然変異によって過食症と脂肪肝を呈する Ob/Ob マウスを用いて脂肪肝に対する薬効評価試験を行った。まず最大投与可能量として 10mg/kg 週 5 回投与を 4 週間継続するするプロトコールで開始したが、両化合物ともに著明な高カルシウム血症により 1 週間程度で衰弱死してしまい、これらの化合物は高濃度ではビタミン D 受容体に作用してしまうことがわかった。そこで徐々に投与量を下げて至適投与量を検討した結果、0.1mg/kg まで下げると、軽度の高カルシウム血症を呈するものの tolerable であるこ

とがわかった。一方、同量の 25-ヒドロキシビタミン D 投与では著明な高カルシウム血症と衰弱を示したことから、これらの化合物はビタミン D 受容体への作用が弱いことが確認された。しかしながら、0.1mg/kg では脂肪肝の抑制効果は軽度であり、SREBP 阻害効果が不十分であった。

考察

これらの実験結果から、薬剤コンセプトが正しいことが動物モデルでも確認された一方で、より高容量で投与可能な、ビタミン D 受容体への作用が少ない化合物の開発が必要であると考えられた。今後も Ob/Ob マウスを用いた化合物スクリーニングを継続し、肝病態を改善させる化合物が同定された際には、発癌モデルを用いた解析を行う予定としている。本研究によって得られる知見は、代謝疾患やがんの治療薬の開発に重要なコンセプトを提供すると考えられる。

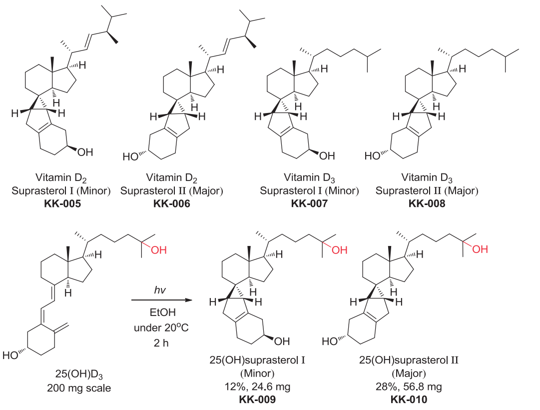
ビタミンＤ天然誘導体のケミカルバイオロジー

橘高敦史　帝京大学薬学部医薬化学講座

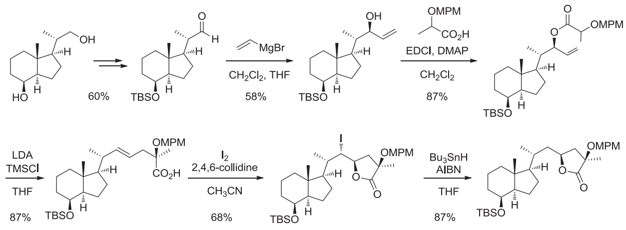
【目的】活性型ビタミン D_3（1α,25-dihydroxyvitamin D_3）は、核内受容体の一つであるビタミンＤ受容体（VDR）と特異的に結合し、標的遺伝子の転写を制御することで血中カルシウム濃度調節や骨の育成をつかさどる脂溶性シグナル分子である。前駆体である7-デヒドロコレステロールが皮膚での光反応によりプレビタミンＤに変換され、次いで体温による[1,7]シグマトロピー転位でビタミン D_3 が生成する。この過程は酵素が全く関与しない化学変換であり、生体内反応であるにもかかわらず、純粋な光反応により数種類の副生成物を体内にもたらす。これらの複数の生成物は、それぞれ異なる生体内酸化を受け、さらに複雑な生成物を与える。本研究課題では、光反応や代謝反応によるこれらビタミンＤ誘導体を効率よく化学合成し、上杉研究室のケミカルバイオロジー技術を使って生理活性を探り、そのメカニズムを理解する。

【実験方法等】皮膚における光反応副生成物の一つとして、スプラステロールⅠおよびⅡがある。これらはビタミン D_3 に対する過剰の光照射により生成するが、詳細な生理活性が不明な内因性物質である。一方、ビタミン D_2 および25-ヒドロキシビタミン D_3 に対するスプラステロールは、ヒト内因性物質として想定はできないが、関連誘導体の生物活性探索のため、併せて合成した。すなわち、報文（*J. Nutr. Sci. Vitaminol.* **1977**, *23*, 291）を参考に、ビタミン D_3 等を200～300 mgスケールでエタノール10 mL中氷冷しつつ、中圧水銀ランプで1-2時間照射することにより、Scheme 1に示すスプラステロール（KK-006～KK010）を得ることができた。

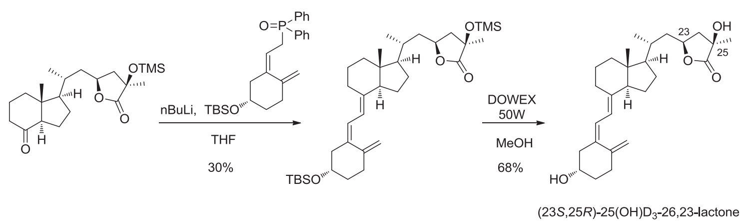
また、ビタミン D_3、25-ヒドロキシビタミン D_3、1α,25-ジヒドロキシビタミン D_3 いずれもCYP24A1によりカルシトロン酸および側鎖ラクトン体へと代謝されるが、カルシトロン酸は胆汁酸排泄経路で排泄されることが知られる一方で、側鎖ラクトン体の生理活性あるいはその後の代謝排泄過程については不明である。そこで、畑山らの報告（*J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1229）に改善を加え、Scheme 2に示す合成法で側鎖ラクトンCD環を合成した。A環前駆体とカップリングし、25-ヒドロキシビタミン D_3 のCYP24A1代謝産物を合成した（Scheme 3）。



Scheme 1　スプラステロールⅠとⅡおよび類縁体の合成



Scheme 2　CD 環側鎖ラクトン部分の合成



Scheme 3　CYP24A1 によるビタミン D_3 ラクトン代謝物の合成

【実験結果】Scheme 1-3 に示す化学収率で、生物活性探索に十分供給可能な量を確保できた。スプラステロール合成では、水銀ランプ照射時に希薄溶液ではうまく進行せず、また 2 時間を超える光照射も収量を下げることが分かった。

【考察】ビタミン D は超高齢社会における長寿ホルモンとして注目を集めている。伝統的には骨形成と骨質改善が効能とされている。一方で、疫学調査ではがんや代謝疾患の予防に効果があるとされているが、その活性の本体やメカニズムは分かっていない。光反応や代謝反応によるこれらビタミン D 誘導体を効率よく化学合成し、上杉研究室のケミカルバイオロジー技術を使って生理活性を探ることで、そのメカニズムの理解に一歩近づいた。がんや代謝疾患の治療法の開発に役立つと考えられる。

【成果報告】（論文、学会発表等）

第 68 回日本ビタミン学会大会（富山国際会議場）

「25-ヒドロキシビタミン D_3 ラクトン代謝物と異性体の合成研究」

樋口恵理香[1]、杉山亨[1]、高野真史[1]、上杉志成[2]、橘高敦史[1]

[1]帝京大・薬、[2]京大物質 - 細胞統合システム拠点

フェリ磁性スピネル酸化物超薄膜を用いた 新規スピントロニクス材料の開発

長浜太郎　北海道大学大学院工学研究院

目的：スピントロニクス分野は近年発展が著しく、STT-RAM などのデバイスの実用化に向けた開発が行われている。その中でも次世代スピントロニクスデバイスとして期待されているのが、スピン FET と呼ばれるスピン機能を組み込んだ能動素子である。スピン FET にはスピン偏極電流を伝導する半導体が不可欠であり、これまで多くの研究がなされてきた。すなわち既存の半導体へのスピン注入や磁性元素を含有させた GaMnAs などの新規磁性半導体の開発である。しかしこれらの研究は十分なスピン信号が得られないことや、磁気転移温度が室温以下であることなどの解決すべき点をかかえている。本研究では、元来フェリ磁性体であるスピネルフェライトの電気伝導性を制御することによって新規磁性半導体を実現することを目的とした。とくに 5s 軌道を持つ Sn を添加することによって伝導性を制御し、良好な半導体特性を得ることを目指した。

実験方法:開発対象としたのは高スピン偏極源である Fe_3O_4 に Sn をドープした $Fe_{3-x}Sn_xO_4$ である。これまで、2, 3 報の報告しかなく詳しい物性は分かっていない。本研究では酸素ラジカルを用いた反応性分子線エピタキシー法で $Fe_{3-x}Sn_xO_4$ エピタキシャル薄膜の作製を行った。基板は Fe_3O_4 が良好なエピタキシャル成長を示す MgO(001)を用いた。製膜中の酸素ラジカル分圧は 4×10^{-4}Pa、基板温度は 300℃である。*in-situ* RHEED でエピタキシャル成長を確認し、XRD で格子定数などの結晶構造評価を行った。電気伝導測定は 4 端子法、磁化測定は磁気光学カー効果を用いた。

実験結果：MgO(001)上の $Fe_{3-x}Sn_xO_4$ は、$x\leqq0.6$ においてはエピタキシャル成長を、$x\geqq0.8$ においてはアモルファス構造をもった成長を示した。図 1 に RHEED 像を示す。x=0 すなわち Fe_3O_4 ではストリークパターンであり平坦な表面を有しているが、Sn の添加量が増大するにつれてスポッティなパターンに移行する、すなわち島状成長していることが分かった。

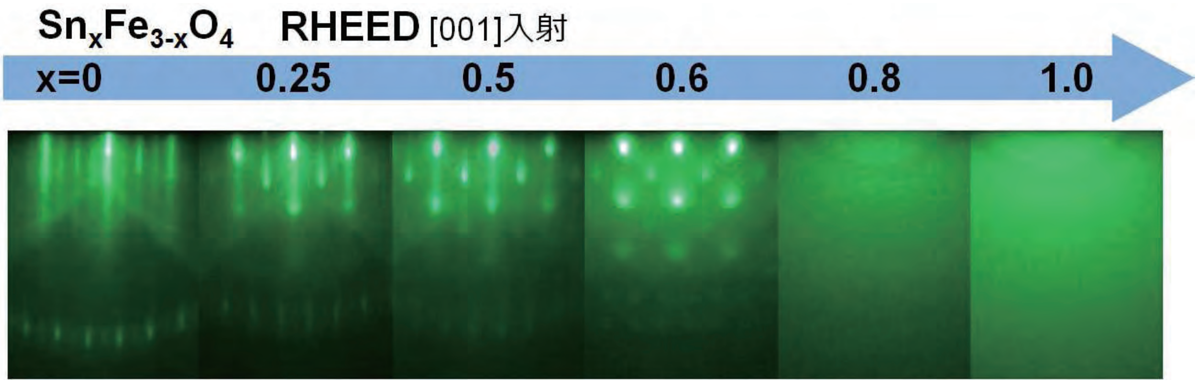


図 1　$Fe_{3-x}Sn_xO_4$ 薄膜の RHEED 像

また、XRD測定から格子定数は$x=0$のとき0.836nm、$x=0.25$のとき0.840nmであり、Snのイオン半径を反映して変化していることが示唆された。

電気伝導度の測定では、Snの添加量が増大するにつれて電気抵抗の増大が観測された（図２）。Fe_3O_4の電気伝導はスピネル構造の八面体サイトを占めるFe^{2+}とFe^{3+}間のダウンスピン電子のホッピングによると理解されている。２価あるいは４価のSnが添加されることにより、Fe^{2+}, Fe^{3+}の数的バランスが変化し、キャリア濃度の低下あるいはホッピングレートの低下が起こっているものと考えられる。さらに電気伝導度の温度依存性を調べることによって、電気伝導メカニズムについて検討した。Fe_3O_4同様$Fe_{3-x}Sn_xO_4$においても温度の低下と共に、電気抵抗は指数関数的に増大したが、Fe_3O_4で120Kで観測されるフェルベ転移は消失した。この電気抵抗の温度依存性について、いくつかの電気伝導モデルでフィッティングを行い、メカニズムの解明を試みた。Fe_3O_4についてはすでに報告されているとおり、室温から200Kまではスモールポーラロンモデル、200Kからフェルベ点まではアレニウス型でフィッティングでき、活性化エネルギーは25meVであった。一方、Snの添加量が$x=0.25$および$x=0.6$のものについて同様のフィッティングを行った。その結果、全温度領域でアレニウス型の電気伝導がもっともよく再現できることがわかった。また活性化エネルギーは26meV($x=0.25$)、27meV($x=0.6$)であり、Fe_3O_4のアレニウス型温度領域での活性化エネルギーと非常に近い値であることがわかった。このことは、$Fe_{3-x}Sn_xO_4$の電気伝導メカニズムがFe_3O_4と同様の八面体サイト間の電子のホッピングによるものであることを示唆している。

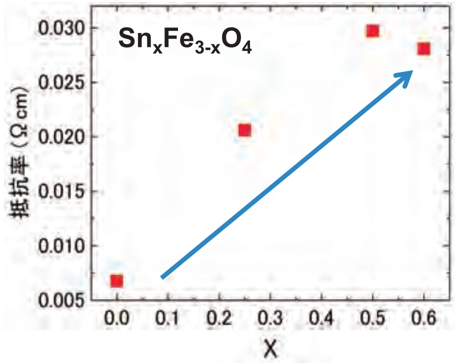


図２　電気抵抗率のSn組成依存性

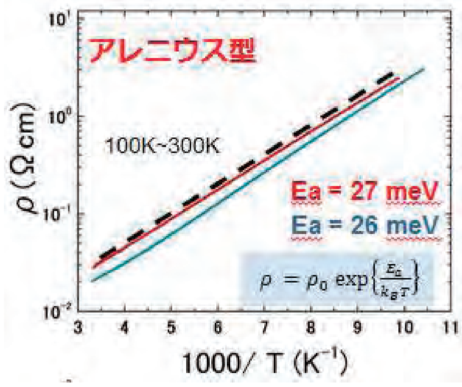


図３　電気抵抗率の温度依存性

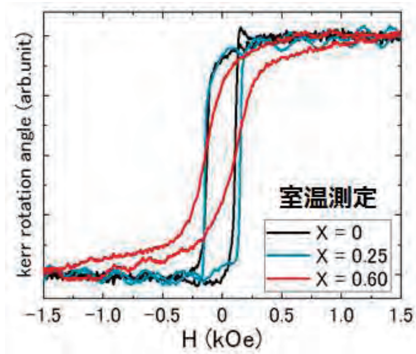


図４　面内磁場での磁気光学効果測定

最後に磁気特性について述べる。膜面内に外部磁界を印加して行った磁気光学カー効果の測定結果を図４に示す。X=0.25,0.6とも明瞭なヒステリシス曲線を示した。とくに$x=0.25$についてはFe_3O_4をほぼ同一のヒステリシス曲線を示し、この添加量では磁気特性には影響はなく、$x=0.6$程度の添加量であれば若干の角形性の低下は見られるものの、保磁力に関してはFe_3O_4と同等の値が得られることが分かった。

成果報告：荒木真人，梶田博樹，柳瀬隆，島田敏宏，長浜太郎　第52回応用物理学会北海道支部学術講演会　A-6　1/9-10　北見市

磁壁移動における Dyaloshinskii-Moriya 相互作用の効果

仲谷栄伸　電気通信大学

研究目的

これまでにスピン電流による磁化操作についての研究が盛んに行われてきた。特に細線中の磁壁に対するスピン電流による磁化操作は、実験･シミュレーション解析･理論解析との比較より、そのメカニズムの解明がすすんでおり、本現象を利用したメモリデバイス等も提案されてきた。しかしながら近年、膜の上下方向に非対称性を持つ細線を用いた実験結果では、これまでの理論では説明できない磁壁の高速移動や移動方向の変化等が報告されており、さらなる解析が必要となっている。特に境界面に現れる Dzyaloshinskii-Moriya 効果（以下 DMI 効果）や隣接層からのスピンホール効果等がこれらの現象の可能性として指摘されているが、まだ詳細な検討は行われていない。

研究代表者と共同研究者はこれまでに共同で DMI 効果にのみ対象をしぼり、本効果による磁壁移動速度の変化について調査を行い、実験とシミュレーションの比較より DMI 値の推測を行い、学会や論文発表を行ってきた。また DMI 効果による磁壁移動メカニズムの変化についての調査も行い、DMI 効果によって強い磁場領域でも磁壁移動速度が減少しないことを実験とシミュレーションにより確認し、そのメカニズムを明らかにし、学会や論文発表を行ってきた。

本研究では、研究代表者によるシミュレーションと共同研究者による実験との共同作業により、DMI を有する細線での磁壁移動における細線横方向の磁界効果の解析を行った。

実験結果

実験は CoNi 磁性層の上下を Pt で挟んだ対称的な構造を持つ細線（DMI～0）と、CoNi 磁性層の下面は Pt 層、上面は MgO 及び Pt 層で挟んだ非対称な構造を持つ細線(DMI>0)を用いて行った。これらの細線中に磁壁を配置し、細線面直方向の磁界(Hz: 150 mT)及び細線横方向の磁界(Hy: -250 to +250 mT)を加え、これらの磁界による磁壁移動速度の変化を調べた。

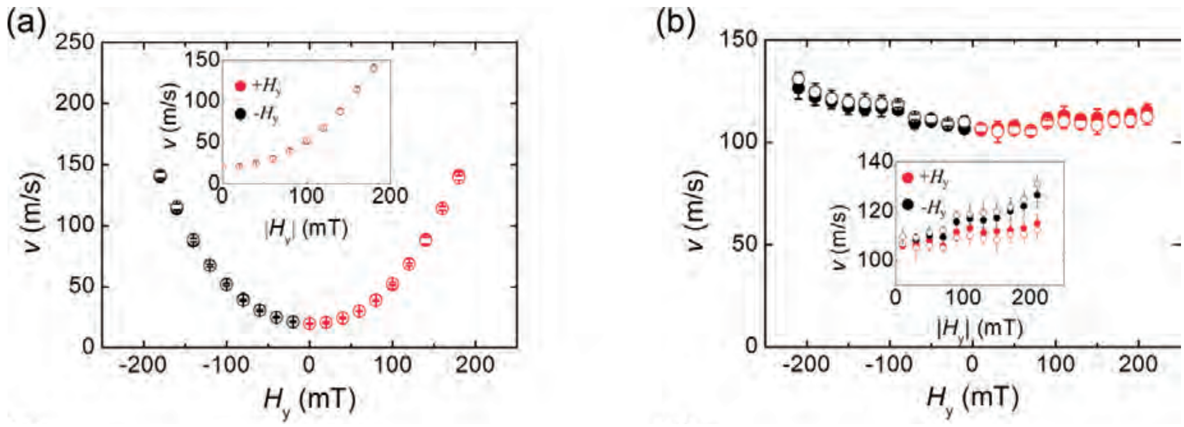


図 1　細線横方向の磁界による磁壁移動速度の変化（実験結果）(a)対称細線(b)非対称細線

図１(a)は対称細線、図１(b)は非対称細線での、Hy による磁壁移動速度の変化を示す。対称細線では、Hy により移動速度が急激に増加するが、移動速度は Hy の符号にはよらず、Hy の絶対値のみで決まることがわかる。一方非対称細線では、Hy による移動速度の変化量は小さく、また速度の増減は磁界の向きで変化することがわかる。ここで移動速度は、-Hy で増加し、+Hy で減少する。またこの現象は磁壁内の磁気モーメントの向きによらないことも確認した。これらの原因を調べるために、実験と同様の条件でシミュレーションを行い、磁壁中心部での磁気モーメントの平均角度の時間変化を調べたところ、実験と同様の速度の変化を再現することができた。

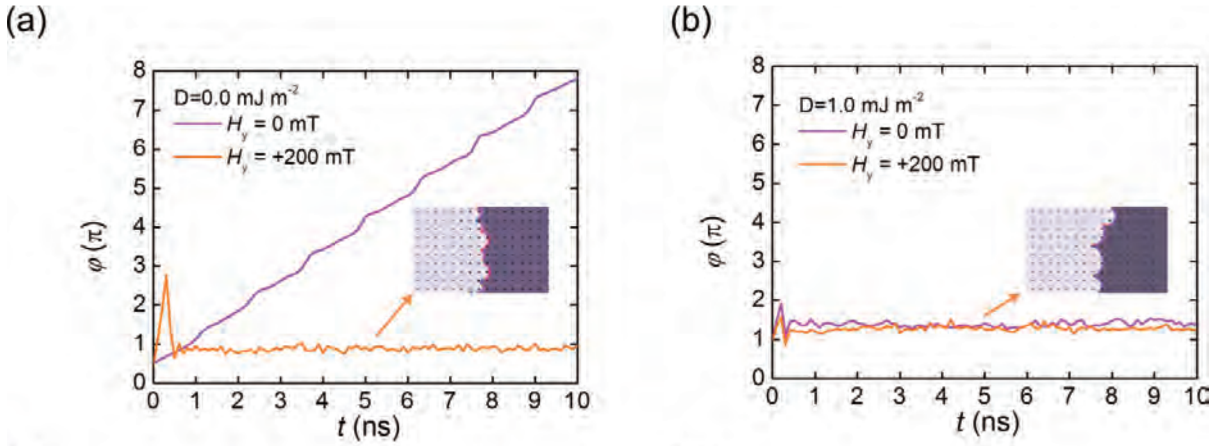


図２　磁壁移動中の磁気モーメントの平均角度の時間変化（シミュレーション）(a)対称細線(b)非対称細線

本現象の原因を調べるために、磁壁内の磁気モーメントの平均角度の時間変化を調べた。図２(a)の対称細線の結果では、Hy=0 の場合、磁気モーメントの平均角度が時間とともに増加しており、Breakdown によって磁壁内の磁気モーメントが歳差運動を起こしている事を示しているが、Hy=±200 mT の場合は、磁気モーメントの平均角度がほぼ一定であり、Hy によって磁壁内の磁気モーメントの歳差運動が抑制されていることがわかる。この歳差運動の抑制効果は DMI の効果と同様であり、Hy による移動速度の増加は、昨年報告した DMI による速度の増加と同様の効果であることを示す。一方、図２(b)の非対称細線の結果では、Hy の値によらずにいずれ場合も磁気モーメントの平均角度がほぼ一定である。これは DMI によって磁壁内の磁気モーメントの歳差運動が既に抑制されているために、Hy の影響がほとんどないことを示している。図中に示すように、シミュレーションで得られた運動中の磁壁の構造は非常に複雑であるが、これらの結果は、磁壁の運動は磁壁の平均角度のみに依存することを示していて、一次元のソリトンモデルで説明可能であることを示す。

成果報告

K.-J. Kim, Y. Yoshimura, T. Okuno, T. Moriyama, S.-W. Lee, K.-J. Lee, Y. Nakatani, and T.Ono, “Observation of asymmetry in domain wall velocity under transverse magnetic field”, APL Materials 4, 032504 (2016).

電界誘起磁壁移動

千葉大地　東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻

<u>**目的・概要**</u>：電流による磁壁駆動を利用したメモリは、大容量かつ高速動作可能な磁気記録デバイスとして期待されている。しかし、磁壁を駆動させるには高密度の電流を流さねばならず、ジュール損失が大きいという欠点がある。一方で、磁性体に絶縁層を介して電界を加え、その磁性を制御する手法は、電荷の充放電程度のエネルギーでの動作が期待され、圧倒的な消費電力削減が見込まれる。本研究では、電界を用いた磁壁駆動の試みと、磁性の電界効果に関する重要な知見を報告する。

<u>**実験方法**</u>：数原子層の強磁性 Co を半導体基板上に数 nm の Pt 下地層を介してスパッタ製膜し、大気暴露による酸化を防ぐために 2 nm 程度の MgO でキャップした。試料をフォトリソグラフィーと Ar イオンミリングでホールバーなどのメサ構造に加工したのち、数十 nm 程度の HfO_2 絶縁層を原子層体積装置で製膜し、ゲート絶縁膜とした。その後、ゲート電極でゲート絶縁膜をカバーすることで、キャパシタ構造を形成した(**図** 1 左)。Co 層とゲート電極間に電圧を印可することで、ゲート絶縁層に電界が加わり、Co 層の電子濃度の増減を介してその保磁力や磁気異方性が変化することが確認された。電圧印可時の磁区構造を直接観察するために、可視光を透過するゲート電極を用い、極 Kerr 顕微鏡で磁区像の電界による変化を観測した(**図** 1 右)。

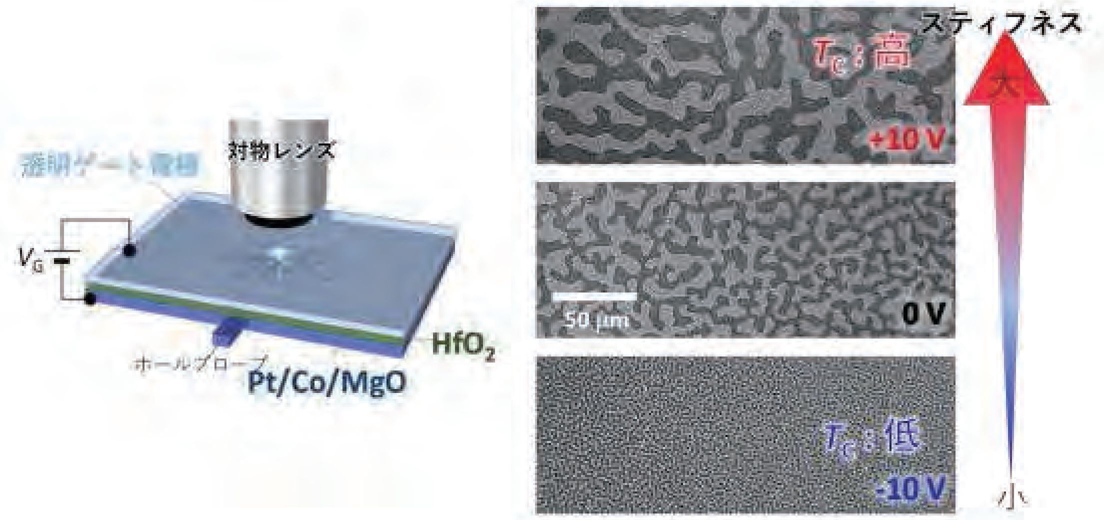


図 1: 試料構造と測定セットアップ(左)。極 Kerr 顕微鏡で観察した磁区像(右)。数値はゲート電圧 V_G の値である。V_G が正の方向に大きくなるほど、系のキュリー温度は上昇し、磁区幅も大きくなる。これは、交換スティフネスが増大していることを示唆している。

考察：図 1 は、高温で故意に多磁区構造を形成し、320 K で観測した磁区像である。色の濃い部分と薄い部分はそれぞれ、紙面に垂直上向きと下向きの磁化領域に対応する。結果として、磁区幅がゲート電圧 V_G によって大きく変化していることが分かる[1]。理論的には磁気異方性エネルギーや磁化の大きさ、交換スティフネスによって決まる。前者の二つのゲート電圧による変化を実験的に決定し考察した結果、この磁区幅の変化はそれだけでは説明できないことが明らかとなった。つまり、交換スティフネスの変化、すなわち交換相互作用が電界により変化していることが実験的に初めて明らかとなった。また、その変化の方向はキュリー温度の増減方向と一致し、また理論予測とも一致するものである。

磁区幅が変化するということは、局所的な磁化反転が電界のみで誘起できていることを意味する。それだけでは人為的な「制御」という感はないが、我々は、ゲート電圧を正負に繰り返し掃引することで、磁区の核生成と消滅を誘起することにも成功した(図 2)[2]。現在、傾斜電界を作り出すことにより、人為的な磁壁エネルギーの勾配を形成し、勾配方向への磁壁の前進や後退を引き起こすことにチャレンジしているところである。

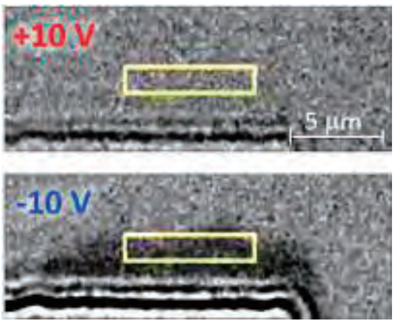


図 2: ゲート電圧による磁区の核生成。

成果報告(学術論文)：

[1] F. Ando, H. Kakizakai, T. Koyama, K. Yamada, M. Kawaguchi, S. Kim, K-J. Kim, T. Moriyama, D. Chiba, and T. Ono, “Modulation of the magnetic domain size induced by an electric field”, *Applied Physics Letters* **109**, 022401 (2016).

[2] H. Kakizakai, F. Ando, T. Koyama, K. Yamada, M. Kawaguchi, S. Kim, K.-J. Kim, T. Moriyama, D. Chiba, and T. Ono, “Switching local magnetization by electric-field-induced domain wall motion”, *Applied Physics Express* **9**, 063004 (2016).

その他、国際・国内講演(招待・口頭)10 件程度で成果の報告を行った。

高スピン偏極電流源の開発を目指した垂直磁化型の強磁性絶縁体薄膜によるトンネル磁気抵抗効果に関する研究

田中雅章　名古屋工業大学

背景・目的

電子がもつスピン自由度を電子デバイスに利用するスピントロニクス分野では，効率的なスピン偏極電子の注入方法の開発が重要である．これまでに実用化されているスピン偏極電流の注入材料は強磁性金属のみであり，半導体デバイスが持つ特長とスピントロニクス技術が融合した新しい半導体スピントロニクスデバイスには，現在のスピン偏極電流の注入技術を利用できない．半導体への効率的なスピン注入技術として，強磁性絶縁体薄膜を用いたトンネル型スピンフィルター効果が提案されている．強磁性絶縁体薄膜のバリア高さは電子が持つスピン自由度により異なるので，強磁性絶縁体薄膜を透過するトンネル電子のスピン自由度は偏極する．磁性体デバイスの高集積化には垂直磁化型が好ましいが，これまでに垂直磁化型のトンネル型スピンフィルター効果を系統的に調べた例はない．

本研究では強磁性絶縁体のコバルトフェライト薄膜を用いて金属や半導体に効率的にスピン偏極電流を注入する垂直磁化型のトンネル型スピンフィルター効果の実現を目指している．キュリー温度が高い逆スピネル型構造の強磁性絶縁体であるコバルトフェライトの(0001)方向にエピタキシャル成長した薄膜は，面内方向に引き延ばすことで磁歪の逆の効果により垂直磁気異方性を有することが知られている[1)]．本研究ではトンネル型スピンフィルター効果の評価をおこなうために，非磁性金属上での垂直異方性を持つコバルトフェライト薄膜の格子歪みと垂直磁気異方性の関係を調べた．

実験方法

YAG 2 倍波レーザーを用いたパルスレーザー堆積法を用いて MgO(001)単結晶基板上に非磁性金属の窒化チタンと膜厚 20nm 程度コバルトフェライトの製膜を行った．トンネル型スピンフィルター効果を示すには表面平坦性が良好な強磁性絶縁体の成膜が必要なので，未分解の材料によるドロップレットの付着を防ぐために立体型シャドウマスクを用いた．試料に対して X 線回折法による結晶性・格子定数の評価，および SQUID 磁束計による磁化測定からコバルトフェライト薄膜の垂直磁気異方性エネルギーの評価を行った．また，コバルトフェライト層の絶縁性とスピンフィルター効率を評価するために，京大化研の微細加工装置を用いて強磁性金属 $L1_0$ FePd 層を参照層とする $TiN/CoFe_2O_4/MgO/L1_0$ FePd 構造の，磁気トンネル接合(MTJ)素子を作製し，トンネルバリア特性およびトンネル磁気抵抗効果の評価を行った．

実験結果・考察

図 1 に基板温度を 200℃～400℃，酸素圧 6 Pa で製膜した窒化チタン/コバルトフェライト多層膜試料の面直方向の格子歪みと垂直磁気異方性エネルギーの関係を示す．ここで格子歪み ε は面内・垂直方向の格子定数 $a_{//}$, $a_{\perp}$ とバルク材料の格子定数 a を用いて $\varepsilon=(a_{//}-a_{\perp})/a$ と定義している．図 1 から面内に伸びると垂直磁気異方性が大きくなる傾向が見られ，MgO 基板上のコバルトフェライト薄膜と同じ傾向を示すことがわかる．コバルトフェライトのトンネルバリア特性やスピンフィルター特性を評価するために MTJ 素子の電気伝導特性評価を行った．図 2 に示す I-V 特性から，設計膜厚よりもバリア幅が低下するものの比較的良い絶縁性は得られていることがわかる．しかしながら今回作製した MTJ 素子の磁気抵抗測定からは磁化状態の変化による明確な抵抗変化は見られなかった．

1) M. A. Tanaka *et al*., J. Appl. Phys., **115**, 17C101 (2014).

成果報告

<学会発表>

- 成瀬 克芳，來多 佑亮，佐藤 公泰，田中 雅章，谷口 卓也，小野 輝男，壬生 攻
  垂直磁化方式のトンネル型スピンフィルター素子実現に向けた非磁性電極上の $CoFe_2O_4$ 垂直磁化膜の作製と評価，
  2016 IEEE Magnetics Society 名古屋支部若手研究会，豊田工業大学，2017 年 1 月 27 日．

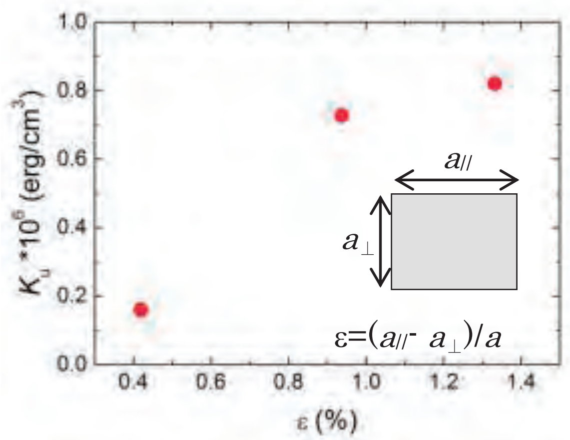
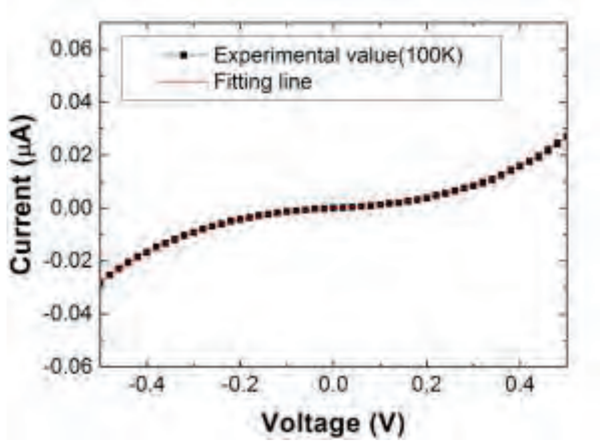


Fig 1. Lattice strain dependence of perpendicular magnetic anisotropy.



I-V curve of $MgO(001)/TiN/CoFe_2O_4$ /MgO/FePd MTJ.

2016-61

非晶材料中における分子運動性と三重項励起子の寿命に関する研究

平田修造　東京工業大学物質理工学院

目的

ガラス転移温度(T_g)以下での分子の超微小な拡散特性は, 固体状態での化学反応性や気体透過性に関係していると考えられているが，それらの不均一性を局所的に計測した例はない．過去の研究でT_gの高い分子マトリックス中にドープされた分子のりん光を計測したところ，マトリックスのβ緩和とドーパントの三重項励起状態(T_1)の寿命の長さとの間に相関性があることが報告されている[1)]．それゆえ，マトリックス中にドープされた分子のT_1の情報を一分子レベルで計測することができれば，分子マトリックスの微小緩和モードを超解像で計測できる技術に繋がる可能性がある．しかし，一分子からのりん光は単位時間あたりに分子から放射される光子数が少ないため，一般的には計測することができない[2)].

本研究では分子マトリックス中の局所的な微小緩和状態の観測を視野に入れ，単一分子分光法により間接的にT_1を観測することのできる新規発光プローブの作成と評価を行った.

実験方法

Figure 1(a)に示す構造の色素を新規に合成した．Figure 2にはその色素を用いて一分子レベルでT_1を可視化するメカニズムを示す．波長488 nmの励起光で色素内のBODIPYユニット(B)を励起し続け，Bが発する530 nmの蛍光の時間変化を観察する．その観察中に波長360 nmの紫外光を一定時間同時に照射すると, 照射中のみPyreneユニット(P)が励起されT_1が形成される．Pの三重項三重項(T_1T_n)吸収の波長はBの蛍光波長と重なるため, Bの最低励起一重項状態(S_1)からPのT_1T_nへの蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)が生じ一時的にBが消光する．このBの蛍光が消光される様子を計測することで，間接的にPのT_1の寿命を一分子レベルで計測することが可能になる.

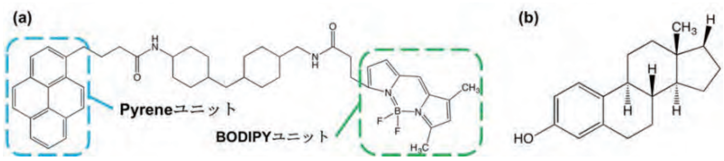


Fig.　1 (a)ゲスト色素と(b)ホスト分子の構造

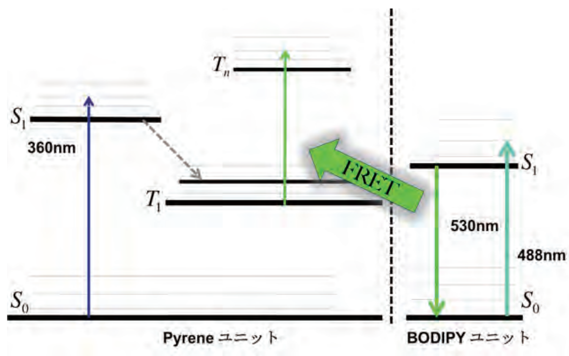


Fig. 2 新規色素一分子から T_1 状態を可視化するメカニズムを説明する Jablonsky diagram

色素(Figure 1(a))がFigure 1(b)に酸素バリア機能に優れたホストであるβ-エストラジオールにそれぞれ1×10^{-4} M(試料1)もしくは1×10^{-9} M(試料2)でドープされた薄膜を作成し，これら2つの試料に対して，488 nmの励起光を照射した際のB由来の510-540 nmの発光強度変化を計測した. その計測の過程で360 nmの光を瞬間的に照射し，照射前，照射中，そして照射後における510-540 nmの緑色領域の発光強度変化を計測した.

結果および考察

Figure 3に試料1の結果を示す．測定開始4秒後に360 nmの励起光を照射すると一度発光強度が上昇する(①)．これはPが一部蛍光を放射し，その一部が510-540 nmの波長域に存在するためである．しかしその後，緑色の発光強度は減少する(②)．これは360 nmの光によりPにT_1が形成されるとBのS_1からPのT_1T_nへのFRETが生じ，B由来の緑色の発光強度が減少するからである．実際，360 nmの紫外光の照射停止直後の緑色の発光強度(③)は，PのT_1の寿命である200 ms程度の間減少した後再び初期の値に戻る．この③に示す発光強度の減少分は②に示す発光強度の減少分と同等であることからも，②における発光強度の減少はPに一時的にT_1が形成されたことに由来している．②の部分で十分にBの蛍光強度が減少しないのは，Pの長い寿命のT_1状態は全ての色素分子で維持されるわけではなく，これはβ-エストラジオールに多くの非剛直な部位が存在していることにも起因していると考えられる．

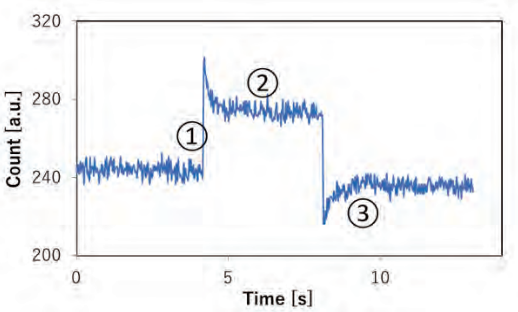


Fig. 3 試料 1 の発光時間変化

Figure 4(a)は試料2からの510-540 nmの発光強度を超解像顕微鏡で観察した結果である．一分子に由来する光点が確認され，光点における発光スペクトルの形状がバルク溶液のBのそれと同様の形状をしていることから，色素一分子からの発光であることが確認された．Figure 4(b)は試料2の色素一分子の結果である．最初の2秒間の360 nmの紫外線照射前にはB由来の蛍光はブリンキングせず比較的安定に発光している．一方で測定開始約2秒後に紫外線を照射した際には1100カウントまで一時的に増加する．これは色素一分子以外のホストや不純物が360 nmの励起光下で発光し，これが色素一分子中のBの蛍光カウントに足されるためである．しかし紫外線照射時間中に，一時的に100 ms程度の800以下のカウントにまで発光強度が減少する時間域が存在する．これはその時間域のみPでT_1が形成され，100 ms程度瞬間的にBのS_1からPのT_1T_nへのFRETによる消光が生じたことに由来していると考えられる．

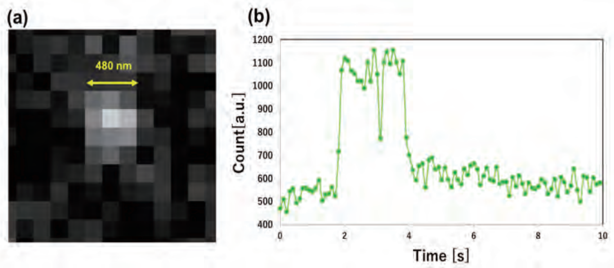


Fig. 4 試料 2 の一分子発光イメージ(a)および発光点の強度の時間変化(b)

今後は，360 nm照射下で一時的にBの蛍光がPのT_1が発生することに由来して減少する時間のヒストグラムを作成し，PのT_1寿命と比較をすることで，その減少がBのS_1からPのT_1T_nへのFRETに由来して生じていることを明確にして学術論文化を進める．その後このプローブ分子をさまざまな非晶マトリックスにドープし，その薄膜中の個々のプローブ分子の360 nm照射下でのブリンキングを計測することで，非晶マトリックス内での局所的な微小緩和モードおよびその不均一性の2次元イメージングを行う予定である．

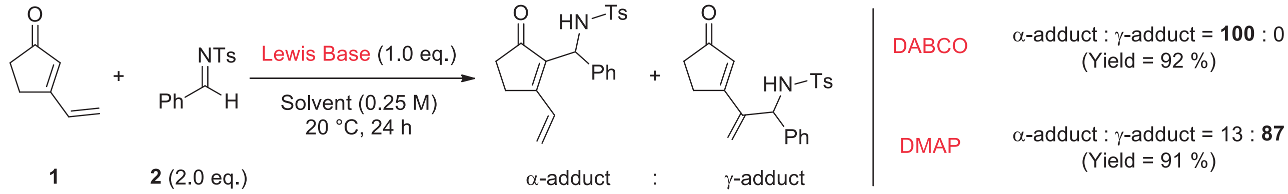
参考文献

1) K. Horie *et al*, *Chem. Phys. Lett.*, 93, 61 (1982). 2) W. E. Moerner *et al*, *Rev. Sci. Instrum.*, 74, 8 (2003).

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

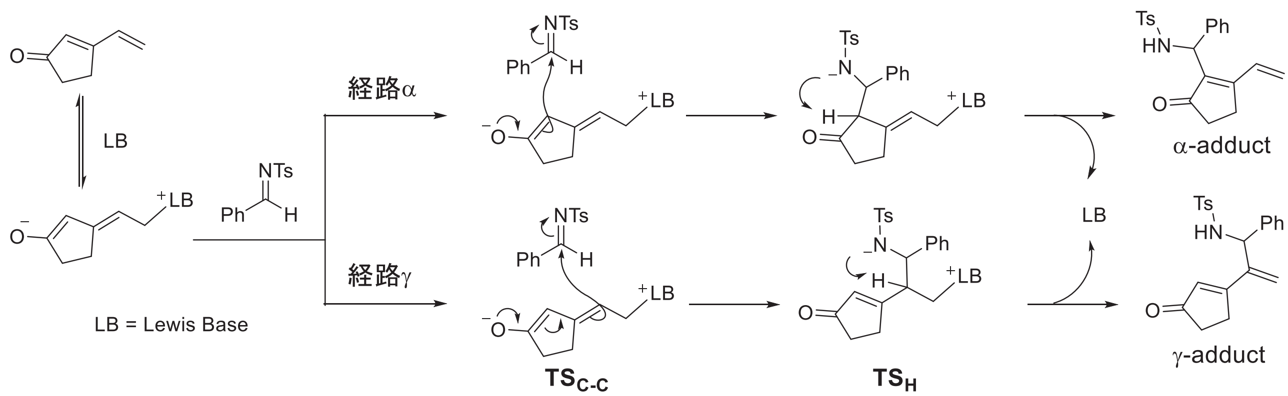
山中正浩　立教大学理学部

aza-Morita-Baylis-Hillman (aza-MBH) 反応は、Lewis 塩基存在下に不飽和カルボニル化合物とイミンが炭素-炭素結合を形成し、対応するアリルアミンを与える有用な骨格構築反応である。α, β, γ, δ-不飽和ケトン（**1**）とイミン（**2**）における aza-MBH 反応において、塩基触媒として DABCO と DMAP を用いた場合に、反応溶媒に依らず α-付加体と γ-付加体をそれぞれ位置選択的に与えることが、共同研究者である川端によって報告されている（Scheme 1）。そこで本年度は本課題研究の関連研究として、塩基触媒制御による位置選択性の要因を解明するため、DFT 計算による理論的解明を行った。



Scheme 1. α, β, γ, δ-不飽和ケトンを用いた位置選択的 aza-MBH 反応

まず、α-付加体のみが位置選択的に得られる DABCO を用いた場合について、実験により想定される反応機構に基づき理論的検討を行った（Scheme 2, B3LYP/6-31G*）。化学モデルとして、基質の面選択性・ジエノラートの *s-cis*,*s-trans* 配座・結合回転による Ts 基や DABCO の配向を考慮した。63 種類の反応中間体の安定性を元に、C-C 結合形成における TS（TS_{C-C}）として 19 種類、プロトン移動における TS（TS_H）として 9 種類の TS を比較検討した。α-付加体を与える反応経路（経路 α）と γ-付加体を与える反応経路（経路 γ）のいずれも、鍵となる反応中間体や TS において、**2** のスルホニル基上の酸素が **1** や DABCO と水素結合ネットワークを構築することで、安定性に影響を与えることが分かった。



Scheme 2. 実験により想定される反応機構

一方、DABCO を用いた経路 α において実験的に律速段階とされている TS_{C-C} と比較し

て、TS$_{H}$が 20.3 kcal mol^{-1} 不安定となり、実験結果と合致しない結果となった。これは TS$_{H}$ において、TsN アニオンが α 位のプロトンを引き抜く際に歪んだ四員環状 TS を形成して不安定化するためと考えられる。そこで、もう１分子の DABCO がプロトンを引き抜くことで、TS$_{H}$ を安定化する反応機構および最適な計算方法の検討を行った。その結果、もう１分子の DABCO によるプロトン引き抜きの TS（TS$_{H\text{-}DABCO}$）と TS$_{C\text{-}C}$ とのエネルギー差は僅か 0.04 kcal mol^{-1} まで縮まった（wB97XD/6-31+G**）。さらに、TS$_{C\text{-}C}$ と TS$_{H\text{-}DABCO}$ におけるエネルギー差は、経路 α が経路 γ よりもそれぞれ 1.4 kcal mol^{-1}、15.1 kcal mol^{-1} 安定となり、実験的に得られている位置選択性と良い一致を示した。これは、経路 α においては TS$_{H\text{-}DABCO}$ で TsN アニオンと DABCO が、新たな水素結合ネットワークを構築することで大きく安定化する一方、経路 γ ではもう基質と DABCO との立体障害が大きくなり、不安定化するためであることがわかった。即ち、本反応は 2 分子の DABCO が関与することで反応を促進していることを見出した。今後は、TS$_{H\text{-}DABCO}$ のさらなる構造探索によって律速段階の定量的考察を行うとともに DMAP 条件下での位置選択性の解明を進めたい。得られた成果については、学会にて公表する予定である。

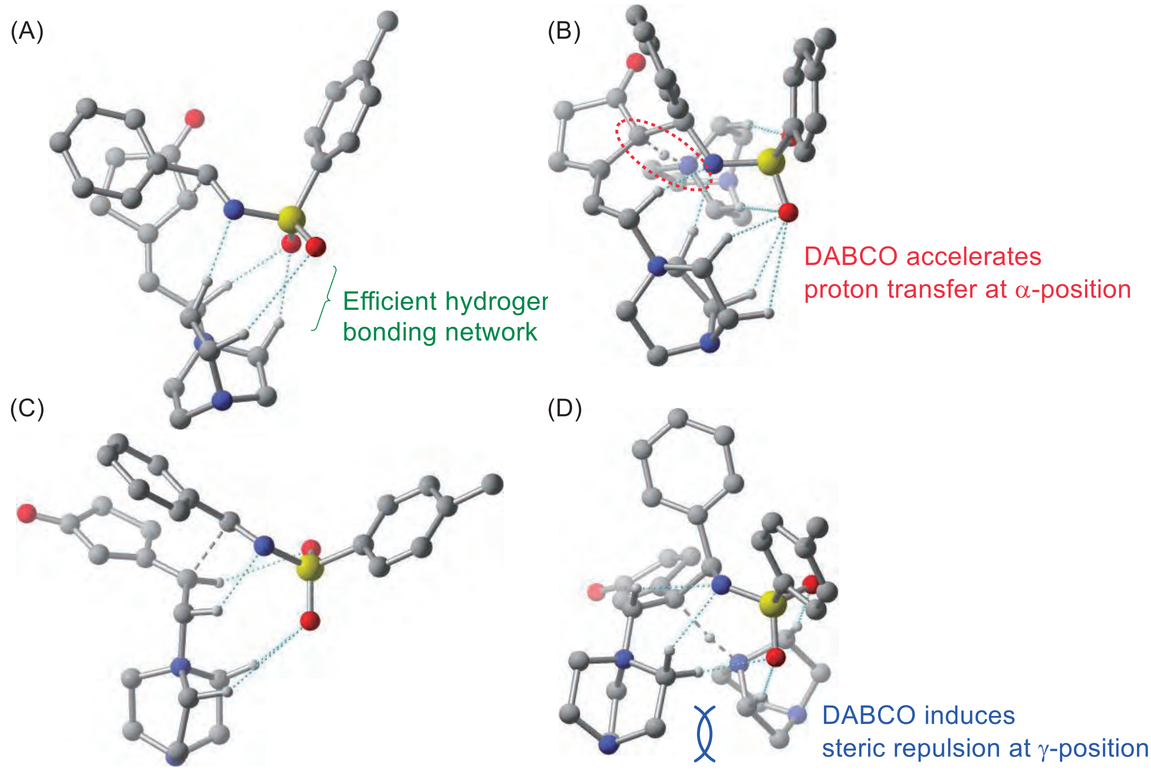


Figure 1.(A) 経路 α の炭素－炭素結合（TS$_{C\text{-}C}$）, (B) 経路 α の DABCO によるプロトン引き抜き（TS$_{H\text{-}DABCO}$）, (C) 経路 γ の TS$_{C\text{-}C}$, (D) 経路 γ の TS$_{H\text{-}DABCO}$ におけるそれぞれの最安定 TS 最適化構造

成果報告

1. α, β, γ, δ -不飽和ケトンを用いた位置選択的 aza-Morita-Baylis-Hillman 反応に関する理論的研究; 中野克洋・権藤匠洋・百武龍一・川端猛夫・山中正浩 2017 年 3 月(予定), 慶應義塾大学　日吉キャンパス(神奈川)

機能性触媒を用いた膜局在性生体分子の選択的化学修飾

国嶋崇隆　金沢大学大学院薬学系

【研究目的】

膜局在性タンパク質は、生体膜内においてのみ、その機能発現に必須の高次構造を保つものと考えられる。従って、その構造解析や機能解析は、それらを膜中に留めたままで行わなければならず、X 線結晶回折や NMR などを用いた直接的な方法による構造解析は困難である。そこで、化学的な手法を用いた官能基変換技術や、プローブ分子などを導入するバイオコンジュゲーション技術等が必要となる。とりわけ、高精度の解析を行うには、機能に影響しない特定の官能基に対して選択的に化学変換を行うことが望まれる。一方で、膜は構成成分となる脂質分子が水中で会合・分散したものであり、膜に局在するタンパク質などの生体分子は、水、脂質二分子膜内の疎水性領域、油水界面のいずれかの環境下にあり、化学変換はこれらの特殊な反応場で行わなければならない。本共同研究課題では、この目的に資する様々な技術の開発を目指す。その際、生体分子中に存在しない官能基を標的とする生体直交反応ではなく、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、アミド基、エステル基など、生体分子中に多数存在する官能基を対象とする戦略をとることにより、生体分子の自在な化学変換を可能とする点が特長である。また、それによって得られる誘導体はいずれも生分解性のある天然型の官能基を有することから、生体への様々な応用も可能となる。鍵となる反応は「選択的アシル化」であり、研究代表者である我々（国嶋・北村ら）は主に脱水縮合によるアミド合成を、また、共同研究者である川端・古田らは、水酸基のアシル化によるエステル合成を中心に研究を実施している。双方の研究成果を単にあわせるだけでも、目的とする技術開発が達成されるが、相互の方法論を融合することができれば、より高度で応用性の高い分子変換技術の開発が可能であると期待され、昨年度に引き続き共同研究を実施した。

【研究内容】

我々は、π電子欠乏性 1,3,5-トリアジンを基本骨格に有する、脱水縮合剤 DMT-MM（4-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methylmorpholinium chloride）を開発するとともに、この反応剤を用いるとカルボン酸とアミンの脱水縮合反応が水中で進行することを明らかにしている（*Tetrahedron* **2001**, *57*, 1551–1558）。また、この反応剤を構成する３級アミンが触媒として機能することを見出すとともに、分子認識を伴う触媒的脱水縮合反応を開発し（*J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10760–10761）、更にタンパク質や脂質の特異的官能基変換に成功している（*Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7254–7257; *Chem. Commun.* **2009**, 5597–5599）。しかし何れの反応においてもカルボン酸の活性エステル中間体は共通する 4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl 基を有するもので、基本的にその反応性は同じである。そこで今回、この活性エステルの反応性を高めるためにトリアジン

上の置換基効果について検討し、新しいトリアジン型脱水縮合剤の開発を行った。また、タンパク質や脂質の重要な基本構成単位であるアミド基は、化学的安定性に優れているため、非酵素的開裂には強酸や強塩基を用いた長時間の加熱を必要とする。そこで、アミド結合形成より更に難しい技術である温和なアミド開裂反応の開発を行った。

一方、川端らは，独自に開発したアシル化分子触媒を活用して、同一分子内に複数の水酸基を有する化合物において、特定の水酸基だけを位置選択的にアシル化する反応を開発した。

【実験結果及び考察】

新規高活性脱水縮合剤の開発 : DMT-MM におけるトリアジン上の置換基であるメトキシ基をより電子求引性の置換基に変換することにより、トリアジン環の π 電子欠乏性を増大させれば活性エステルの反応性を上げることができると考え、Hammett の置換基定数を指標に種々検討した結果、アミド基が有効であることを見出した。なかでもベンズアミド基をもつ縮合剤が、吸湿性もなく DMT-MM より高い反応性を示すことを明らかにした [1)]。アミド基上の置換基は様々に変換できることから、本縮合剤は、生体分子の官能基変換において、従来にない新たな機能を付与することが可能と期待される。

温和なアミド結合開裂反応：既に開発済みのトリアジン型の中性ベンジル化剤 4-(4,6-diphenoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-benzylmorpholinium trifluoromethanesulfonate (DPT-BM) (*Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12274–12278) を用いると、アミド基のカルボニル酸素への選択的な *O*-ベンジル化が進行し、室温、数時間でアミド基が開裂できることを明らかにした [2)]。同様の反応が進行する Meerwein 試薬と比べて、DPT-BM は室温下空気中で取り扱いができる安定な固体であることから、実用面、応用面で優れた方法と言える。

一方、川端らは、独自に開発したアシル化分子触媒を用いた、水酸基の位置選択アシル化反応として、アルカンジオールの選択的モノアシル化反応（*Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 1337–1344）や、タキソール誘導体の 10 位水酸基に対する位置選択的アシル化反応（*Chem. Pharm. Bull.* **2016**, *64*, 907–912）などを達成した。水酸基の保護を必要としない位置選択的なアシル化反応は糖をはじめとする生体分子の化学修飾のみならず医薬品類の単工程・多様性合成を可能にする優れた技術である。

以上の研究成果は、いずれも本研究課題を達成するための重要な技術である。特に、昨年度から今年度にかけては、疎水性場である膜内での選択的アシル化反応の展開に加えて、様々な官能基変換やバイオコンジュゲーション技術へと大きな広がりを見せつつあり、今後の更なる応用・発展が期待される。

【研究成果】

1) Kunishima, M.; Kato, D.; Kimura, N.; Kitamura, M.; Yamada, K.; Hioki, K. *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 1897–1903.

2) Yamada, K.; Karuo, Y.; Tsukada, Y.; Kunishima M. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14042–14047.

2016-64

腸内細菌が生産する膜小胞の特性と形成機構

倉田淳志　近畿大学農学部

【背景・目的】

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

近年、多くの細菌が細胞外に直径 100 nm 程度の膜小胞を分泌することが明らかにされてきているが、その生理的意義や形成機構に関する知見は乏しい。本研究により、腸内細菌が生産する膜小胞の生理的意義の一端が明らかになるとともに、その形成機構に関する知見が得られるものと期待される。腸内細菌には、宿主がそのままでは利用できない食物成分の利用可能な形への変換、各種ビタミンや生理活性物質の生産、病原菌の増殖抑制など、さまざまな機能があり、宿主の健康状態に大きな影響を及ぼすことが広く認識されている。本研究は、そのような腸内細菌の機能発現機構の一端が明らかになる点で、医化学的観点から意義深い。また、本研究では、膜小胞を利用した新しい異種タンパク質高生産系の構築も目指しており、生物工学的観点からも意義深い。

【方法・結果・考察】

1. 哺乳動物の腸内細菌が生産する膜小胞の特性

Wistar rat の盲腸を単離源として嫌気的に培養を行い、多数の腸内細菌を単離した。MALDI-MS による微生物迅速同定法によって、それぞれの単離株は *Lactobacillus* sp.、*Streptococcus* sp.、*Bifidobacterium* sp.、*Enterococcus* sp.、*Escherichia* sp.、*Veillonella* sp.、*Bacteroides* sp. と同定できた。脱脂粉乳を含む培地で *Lactobacillus* sp. と *Streptococcus* sp. を 2 日間培養したところ、培養液上清中に膜小胞（10-50 nm）が見いだされた。

2. 魚類腸内細菌が生産する膜小胞の特性

特定のタンパク質を菌体外に高生産する性質をもった魚類腸内細菌のスクリーニングを行い、アジの腸内から *Shewanella* sp. HM13 を単離した。本菌は 4℃で良好に生育する低温菌であり、LB 培地で培養した際、約 49 kDa のタンパク質 (P49) を菌体

外に分泌高生産していた。その培養液中の濃度は、約 150 mg/L に達した。N 末端アミノ酸配列解析の結果、本タンパク質が膜タンパク質であることが推定され、膜小胞を介した菌体外への分泌が想定された。そこで本菌の菌体外画分を電子顕微鏡で観察した結果、図 1 に示すような膜小胞の存在が確認された。形態的特徴から、本菌の外膜に由来する膜で囲まれた外膜小胞が大部分を占めるものと考えられた。動的光散乱法による解析では、直径 100 nm 程度の小胞が多く含まれることが示された。ショ糖密度勾配超遠心分離などによって膜小胞を単離した結果、P49 が膜小胞画分に回収されることが確認された。P49 の一次構造と膜小胞への移行機構を明らかにすることを目的として、*Shewanella* sp. HM13 の全ゲノム解析を行った結果、P49 は 473 アミノ酸残基からなる前駆体として合成され、451 アミノ酸残基からなる成熟体として膜小胞に存在していることが推定された。成熟化の過程で切断される N 末端 22 残基は、本タンパク質の膜への移行を担うシグナルとして機能していることが考えられる。

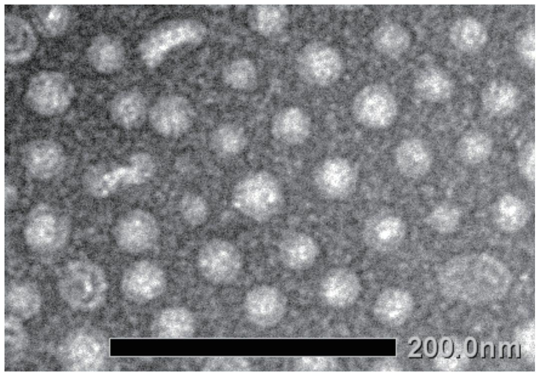


図 1. *Shewanella* sp. HM13 の膜小胞

3. *Shewanella livingstonensis* Ac10 が生産する膜小胞の特性

上述の *Shewanella* sp. HM13 の近縁株である海洋性細菌 *Shewanella livingstonensis* Ac10 の膜小胞の特性解析を行った。本菌の菌体外画分を電子顕微鏡で観察した結果、膜小胞の存在が認められた。膜小胞に局在するタンパク質として、膜タンパク質である OmpC176 や LysR が同定された。本菌は 0℃付近の低温で生育する低温菌であり、その低温での生育に、高度不飽和脂肪酸の一種であるエイコサペンタエン酸 (EPA) が関与することが示されている。本菌において EPA はリン脂質のアシル鎖成分として細胞膜に存在し、細胞分裂や膜タンパク質の生合成などに関与する。EPA 含有リン脂質の膜小胞形成への関与を調べるため、EPA 生合成酵素の遺伝子を破壊することで得られた EPA 欠損株の膜小胞形成能を調べた。その結果、EPA 欠損株では、野生株に比べて膜小胞の生産性が向上することが認められた。培養上清の膜脂質量を定量すること膜小胞の生産性を評価した結果、EPA 欠損株は野生株の約 5 倍の膜小胞生産性をもつことが示された。EPA 欠損によって引き起こされる膜ストレスによって、膜小胞の生産が亢進した可能性が考えられた。膜リン脂質組成の改変による膜小胞生産性の向上は、膜小胞を利用した異種タンパク質高生産系の構築において、膜小胞の生産性を高めるための手法として利用価値があるものと考えられる。

食品タンパク質中の結合態D-アミノ酸の機能解析

大森勇門　大阪工業大学工学部生命工学科

［目的］

ヒトを含む高等動物の生体内にも遊離D-アミノ酸が存在し、生理的に重要な機能を有していることが明らかになって久しい。遊離D-アミノ酸に関する研究が多数報告されている一方で、結合態D-アミノ酸(ペプチドやタンパク質中に存在するD-アミノ酸)を対象とした研究は未だ少ない。そして、現状における結合態D-アミノ酸研究の多くは、疾病と関連する分野(例えば、白内障患者の水晶体には結合態D-Aspを有するα-クリスタリンが存在[1])であり、食品分野における研究はあまり行われていない。食品に含まれるタンパク質は、その加工過程において、熱、極端なpH、圧力、電磁波といった様々な条件に晒される。そのため食品タンパク質は、生体内に存在するタンパク質以上に異性化を受けやすい環境におかれていると考えられ、我々は日頃から多量の結合態D-アミノ酸を摂取しているのではないかと本研究代表者は予想している。そこで食品中にどのような結合態D-アミノ酸が存在するのか、加工処理によって結合態D-アミノ酸がどのような動態を示すのか、また結合態D-アミノ酸を摂取することでどのような影響があるのかを明らかにしていきたいと考えている。

これまでに本研究代表者は主にHPLCを使用して、結合態D-アミノ酸の分析を行ってきた。しかしながら、近年HPLCによる分析のみでは結合態D-アミノ酸を正確に分析することは困難であることが示され、LC/MSを使用した分析法[2]が提案されている。そこで本共同研究課題では、環境物質化学研究系分子微生物科学領域が所有するトリプル四重極LC/MS/MSシステムを使用させて頂き、結合態D-アミノ酸の分析法を検討すると共に、食品タンパク質を対象としたLC/MS分析を行うことにした。

［実験方法］

○酸加水分解：分析するタンパク質は、Waters社のPico-Tagを使用して6 M塩酸気相中、110°Cで6、12、18、24時間処理することで酸加水分解した。

○アミノ酸の誘導体化：酸加水分解物、あるいは標準品のアミノ酸についてはHPLCに供する前に、4-fluoro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole (NBD-F)と60°Cで5分間反応させることで誘導体化した。

○LC/MSによるD-アミノ酸の検出：LC/MS分析には、SHIMADZU社製のHPLCシステムとApplied Biosystems社のタンデム四重極型質量分析計(API-3000)を使用した。NBD化したアミノ酸のDL分割には、SUMICHIRAL OA-3200 (4.6×250 mm、住化分析センター)を使用した。移動相は10 mM酢酸アンモニウムを含むメタノールとし、流速1.0 ml/min、カラム温度35°C、検出波長472 nmにて実施した。またMS分析はNegative ion modeとし、検出は*m/z* 260-290の範囲で行った。

[実験結果と考察]

予備検討として HPLC を用いた従来法により、ある食品タンパク質を分析したところ、結合態 D-Val が 15～20%という非常に高い D/D+L 比で存在することが示された(図 1)。これまでに結合態 D-アミノ酸として Asp と Ser を含むタンパク質は報告されているものの、このように高濃度の結合態 D-Val を含むタンパク質の報告は全くない。さらに最もD化しやすいと言われるAspがほとんど検出されていないという点も非常に興味深い。そこで、このタンパク質の酸加水分解物を、本申請課題にて LC/MS で分析する対象とした。

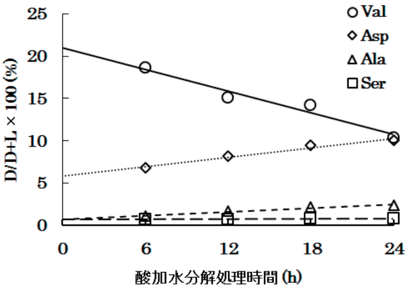


図 1 酸加水分解処理時間に対する食品タンパク質由来各アミノ酸の D/D+L 比

当初の計画では、まず ODS カラムなどでアミノ酸毎に分離し、分析したいアミノ酸のみを含むフラクションを回収、その後キラルカラムを備えた LC/MS で分析することを想定していた。しかしながら、LC/MS で検出可能な濃度のサンプルを HPLC で分取して調製することが困難であったため、NBD 化した酸加水分解物を直接キラルカラムに供して分析することにした。キラルカラムでは、複数の D-アミノ酸が一つのピークとして検出されることが予想されたが、検出には MS を使用するため、例え複数のアミノ酸が同時に溶出してくるとしても、Val のみを検出することが可能であると考えた。

NBD 化した Val (分子量 280.2)を MS で分析したところ、Negative ion mode において *m/z* 279.1 のピークとして検出された。続いて、食品タンパク質の酸加水分解物を LC/MS にて解析したところ、11.97 min において *m/z* 279.1 のピークが特異的に検出された(図 2)。また NBD-D-Val とのコクロマトグラフィーにより、NBD-D-Val が 11.97 min に溶出されることを確認しており、酸加水分解物中に D-Val が存在することを LC/MS を用いた分析でも示すことができた。重塩酸・重水中で酸加水分解を行うと、処理中の異性化により生じる D-アミノ酸には重水素が入るため、元々存在する D-アミノ酸と区別することができる。さらなる条件検討が必要であるものの、食品タンパク質を重塩酸・重水中で酸加水分解して分析した場合でも、*m/z* 279.1 のピークが検出されたことから、結合態 D-Val が存在する可能性が強く示唆された。

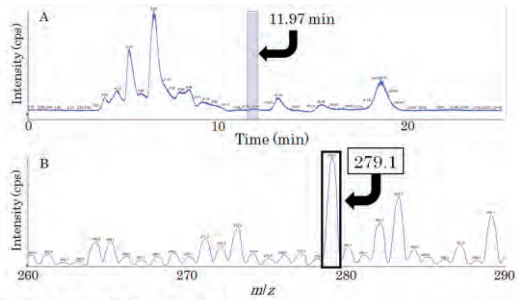


図2 酸加水分解物のLC/MS分析
A: クロマトグラム、B: 11.97 minにおける*m/z* 260-290のスペクトル

今後は重塩酸・重水中での酸加水分解を用いた分析法についてさらに検討を行うと共に、この結合態 D-Val を含む食品タンパク質を足掛かりとして、食品における結合態 D-アミノ酸の動態について明らかにしていきたい。

[参考文献]

1. Fujii *et al.* *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 265(3), 746-751, 1999

2. Miyamoto *et al.* *Chem. Biodivers.* 7(6), 1644-1650, 2010

微生物による金属呼吸に関与する膜タンパク質の機能解析

三原久明　立命館大学生命科学部

[背景と目的] 嫌気的な環境で生息する微生物の中には、多様な金属酸化物を最終電子受容体としてエネルギーを獲得している微生物群が存在し、このようなプロセスは金属呼吸と呼ばれている。金属呼吸により、鉄やマンガン、クロン、セレン、テルルなど多様な金属鉱物が還元されることで、これらの金属イオンの溶存状態が変化する。例えば、鉄呼吸においては不溶性の三価鉄が還元され、生物利用が可能な水溶性の二価鉄が環境中に供給される。微生物の金属呼吸プロセスによる難溶性金属酸化物の溶出は、金属鉱物の生物利用に重要なプロセスであり、バクテリアリーチングを呼ばれている。近年、バクテリアリーチングは、カドミウムやヒ素、放射性金属といった汚染金属の除去や、希少金属の回収に応用可能な基盤技術として注目されており、一部実用化されている。このように微生物の金属呼吸プロセスは、産業面での応用が期待される微生物機能であるが、その分子基盤の詳細は明らかにされておらず、特に金属イオンの選択的な輸送、還元メカニズムに関する知見は限定的である。

これまでに、金属還元能に秀でたモデル微生物として常温性の *Shewanella oneidensis* や *Geobacter sulfurreducens* が研究されており、菌体表層に発達した電子伝達関連タンパク質複合体を形成していることが報告されている。一方で、地球環境の 80% が深海や極地、高山といった低温環境で占められている。地球上の広大な低温環境における金属鉱物の生物利用には、低温環境に適応した低温菌・好冷菌による金属呼吸が重要な役割を担っていると予想される。本研究では、南極海水より単離された低温菌 *Shewanella livingstonensis* Ac10 をモデル生物とし、低温環境での微生物の金属呼吸メカニズムの解明に取り組んだ。本菌は、クエン酸鉄(III) を最終電子受容体として嫌気培養したとき、リン酸選択的チャネルタンパク質 PhoE の相同タンパク質を誘導生産する。大腸菌において PhoE はリン酸欠乏時に誘導生産される膜透過タンパク質であり、正電荷をもつアミノ酸残基で構成される親水的なチャンネルドメインを形成することで、リン酸イオンを積極的に取り込むと考えられている。一方で、微生物の金属呼吸と PhoE の関連は報告例がない。本研究では、*S. livingstonensis* Ac10 の *phoE* 遺伝子破壊株（Δ*phoE*）を作製し、鉄呼吸能への影響を解析した。

[方法と結果、考察] Δ*phoE* をクエン酸鉄(III)、もしくはフマル酸を含む培地で嫌気培養したとき、フマル酸含有培地では Δ*phoE* は野生株と同様に生育したのに対して、Δ*phoE* は顕著に生育速度が低下することがわかった。フェナントロリン法により菌体の生育に伴う二価鉄の生成量を経時的に定量した結果、Δ*phoE* は二価鉄生成能が顕著に低下していた（Fig. 1A-C）。Δ*phoE* に、*phoE* のプロモーター領域の制御下で *phoE*

を発現する発現ベクターを導入することで *phoE* 相補株を作製し、鉄呼吸能を解析したとき、相補用ベクターの導入により *phoE* の欠損による鉄呼吸能の低下が相補されたことから、Δ*phoE* の欠損が本菌の鉄呼吸を低下させることがあきらかとなった。

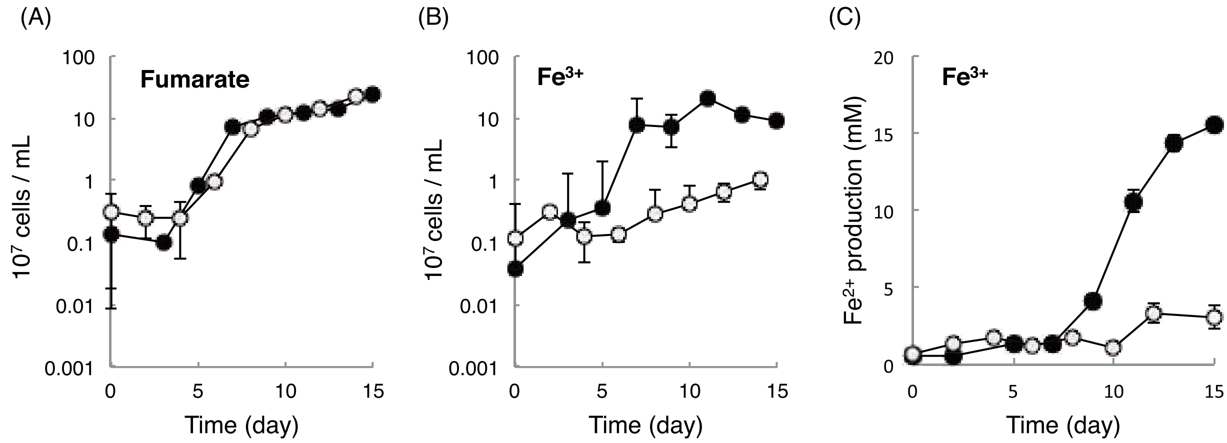


Fig. 1 *S. livingstonensis* Ac10 の PhoE 欠損株の生育特性
S. livingstonensis Ac10 （●）と Δ*phoE*（○）をフマル酸（A）もしくはクエン酸鉄(III)(B) 含有培地で嫌気培養したときの増殖曲線、およびクエン酸鉄(III) 含有培地での二価鉄生成量（C)。

PhoE はリン酸イオンを選択的に輸送するチャネルタンパク質として同定されている。本実験において嫌気培養中に不溶性のリン酸鉄が生成し、生体利用可能なリン酸が枯渇したことで、PhoE が誘導生産された可能性が考えられた。過剰量のリン酸を添加したクエン酸鉄(III) 含有培地を用いて、Δ*phoE* を嫌気的に培養したとき、Δ*phoE* の生育速度の遅延は相補されなかったことから、本菌の鉄呼吸においては、PhoE が大腸菌の PhoE とは異なる生理機能を担い、特に金属呼吸基質としてクエン酸鉄(III) のような有機金属錯体を輸送する外膜チャネルタンパク質として機能する可能性が示された。近縁の *S. oneidensis* MR-1 は発達した外膜電子伝達系を有しており、菌体表層で多様な金属イオンを還元することが知られているが、本菌の鉄呼吸においては、外膜を介した呼吸基質の輸送が律速段階であり、金属イオンの還元は本菌のペリプラズム領域、もしくは細胞内で進行することが予想された。

ポリウレアの Brill 転移挙動の精密観察

松葉 豪　山形大学大学院理工学研究科

【序論】高分子は衣服、容器、医療部品にのみならず、自動車などの分野にも使用され、いろいろなところに活躍の場を広げている。その中で石油を使わない環境に優しい高分子の使用が進められている。なかでもバイオ由来ジアミンと二酸化炭素から合成される環境由来高分子であるポリウレアは、優れた耐熱性、電気特性、優れた機械物性を持つ熱可塑性樹脂である。しかしながら、結晶構造・結晶相転移挙動については不明な点も多い。そこで本研究においては、ナイロンのようなポリアミドで見られるブリル転移に着目した。ナイロンは水素結合により高い分子間力を有する高分子で、ガラス状態から昇温させると、ある温度にてブリル転移を起こすことで知られている。そこで本研究においては、ポリ尿素のブリル転移挙動について詳細に調べることを目的とした。

【実験方法】試料としてメチレン基の数が 10 の PUA10（ユニチカ製）$[(CH_2)_{10}NHCONH]_n$ を使用した。Fig.1 に PUA10 の化学構造を示す。粉末状の試料を融点（ 227℃ ）より十分高い温度である 270°C で 3 分間真空熱プレス機を用いてメルトプレスし、素早く氷水にてクエンチした。その後室温にて真空乾燥させた。なお、クエンチ試料は広角 X 線散乱測定によりすべてアモルファスであることを確認している。以下、クエンチ試料をガラスサンプルと呼ぶ。作成したガラスサンプルを 80°C ~ 160°C において、それぞれ 12 時間結晶化させた、真空乾燥させた試料を結晶化サンプルとして用いた。これらの試料を 10°C /min で室温から 240℃まで昇温させた際の構造の変化を、時分割小角 X 線散乱（SAXS）、広角 X 線散乱（WAXS）測定を用いて測定した。装置は、茨城県つくば市の高エネルギー加速器研究機構にある放射光実験施設（Photon Factory）の BL10C に温度調節装置の 10033 型を用いた。さらに、示差走査熱量測定（DSC）を同じ条件で測定し、構造の変化を解析した。測定装置として、TA 社製の Q-200 を用いた。

【結果】結晶化サンプルの DSC 結果より、ガラス転移温度(T_g=50℃)と融点(T_m =227℃)の間の温度で、新たな吸熱ピークが観測された。例えば, 100°C で 12 時間結晶化させたサンプルでは 113°C で吸熱ピークが見られる。この吸熱ピークは結晶化温度を高くすると、高温に移動する傾向が見られた。この吸熱ピークが観測された温度を転移温度(T_x)と定義した。転移温度および融点と、結晶化温度との関係を Fig.1 に示す。転移温度は結晶化温度の上昇に伴って徐々に増大しているが、融点はほとんど変化が見られない。これ

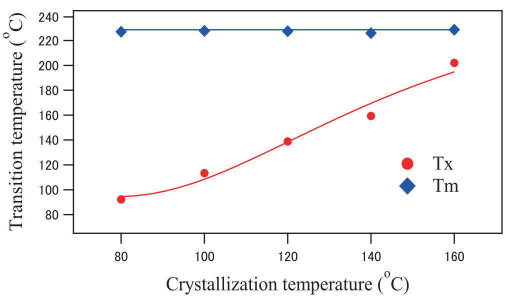


Fig.1 The PUA crystallization temperature dependence of transition temperature and melting point

は､昇温に伴って成長した結晶の大きさに結晶化温度の依存性がないことを表している。

さらに、Brill 転移温度について詳細に調べるため、広角 X 線散乱（WAXS）測定を用いて結晶格子の温度変化を直接観察した。WAXS の結果をもとに温度変化による結晶格子の変化を解析するためにフィッティングを行い、その変化量を求めた。一例として、Fig.2 に 120℃でのフィルムの昇温時におけるピーク位置から導出した結晶の面間隔を示す。二つの α 晶由来ピーク（q=14.2 nm^{-1} と q=15.2 nm^{-1}）が得られた。この二つのピークは温度が高くなるにつれてそれぞれ 1 つのピークに収束するようシフトし Brill 転移が観測された。また、Brill 転移温度は DSC の結果の転移温度にて一つに収束した。また、さらに昇温させると結晶化度の増大が観測された。一方、結晶化温度が 140℃以上においては、ブリル転移温度が 130℃付近であり、転移温度と一致しないことがわかった。これまでの研究より、ポリ尿素では 120℃付近で構造の転移が起こり、低温側で観測される房状ミセル構造から高温側のラメラ構造になることを示した[1]。120℃付近において観測される構造転移を精密に観測することによって、結晶の高次構造とブリル転移挙動の相関について議論を行っている。

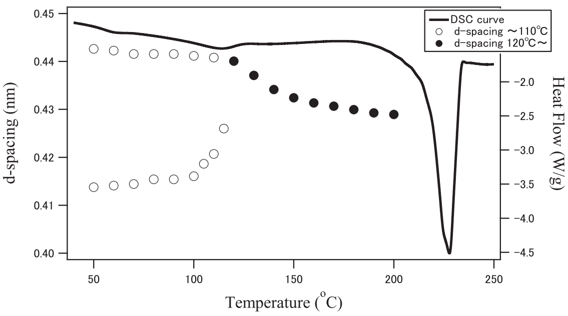


Fig.2 DSC profile and the d-spacing during heating of the sample crystallized at 100℃.

【謝辞】本研究を遂行するにあたりまして、京都大学化学研究所の西田幸次先生とのご議論、ご協力に感謝いたします。

【成果報告】

2016.5.25-27　第 65 回高分子学会年次大会（兵庫県神戸市）「ポリ尿素におけるブリル転移の解明」（小林、松葉）

2016/10/11-12　第 91 回高分子材料セミナー　（第 176 回高分子材料部門委員会（公開））（京都市）「ポリ尿素におけるブリル転移構造の解明」（小林、松葉）

2016/12/14-16　IPC2016（Fukuoka, Japan）　Brill transition of polyurea crystals with synchrotron X-ray scattering measurements (Kobayashi, Matsuba)

2016 年度　小林敬幸「異なる結晶化温度におけるポリ尿素の構造解析」山形大学大学院理工学研究科機能高分子工学専攻　修士論文

論文：Matsuba, G., Kobayashi, T., Chonan Y., Detailed Analysis of Aliphatic Polyurea Crystals, *J. Fiber Sci. and Tech.*, Accepted (2017).

真空内四光波混合の探索

本間謙輔　広島大学大学院理学研究科

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。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可能である。結晶などの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。代表的な現象は四光波混合である。真空内でこの効果が起こる場合、素粒子物理学の観点では、光に結合する軽い質量の未知粒子の交換が、原子の分極がもたらす非線形現象と酷似した効果を生み出すと考えられる。この未知粒子は、その質量によっては暗黒物質の候補ともなり得る。これまでの萌芽的研究期間により開拓した背景光抑制手法により、比較的弱いレーザー場を用いた真空内四光波混合の探索を実施した経験を踏まえ、本研究では、化学研究所内で利用できる最大強度のレーザーとして、10TW レーザーシステムを用いた探索へ向けた基礎的な研究を実施することを目的とした。

進捗

本研究では 2 色のレーザー光を用いた四光波混合光の生成量を真空容器内で計測する。そのため、Ti:Sa レーザーシステム内で利用できる二色光を利用する。代表者らは、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部分をこれまでに開発した。それを共同研究者らが運営する Ti:Sa レーザーシステムに適用し、これまでに比較的弱いレーザー場を用いた真空内四光波混合の探索を推進してきた。２８年度は、最終形態である 10TW レーザーによる探索へと駒を進めるべく、第一に必要となる実験スペースを確保する作業を進めた。同時に、より高強度のレーザー光を用いた探索に耐えうる真空差動排気系の設計および、誘導放出を促す極短パルスレーザーを Opitical Parametric Amplification (OPA)により増幅して得るための設計および準備研究に従事した。並行して、多波長光を用いた探索へと拡張するために、より短波長の光・光散乱、および、短波長光と高強度レーザー場を組み合わせる研究も推進した。これらの活動に関連する総説、査読論文、国際会議発表を、以下に成果報告として記す。

成果報告

総説:

[1]　超高強度レーザー場を用いた宇宙暗黒場の探索

本間謙輔 月刊 OPTRONICS 2016 年 7 月号

査読論文：

[1] Combined Laser Gamma Experiments at ELI-NP

K. Homma, O. Tesileanu, L. D'Alessi, T. Hasebe, A. Ilderton, T. Moritaka, Y. Nakamiya, K. Seto, H. Utsunomiya, Y. Xu

Romanian Reports in Physics, Vol. 68, Supplement, P. S233–S274, 2016

[2] Testing helicity-dependent $\gamma\gamma \to \gamma\gamma$ scattering in the region of MeV

Kensuke Homma, Kayo Matsuura, Kazuhisa Nakajima

Prog. Thoer. Exp. Phys. 2016 (2016) 1, 013C01

国際会議講演：

[1] Probing pseudo Nambu-Goldstone bosons via multi-wavelengths four-wave mixing

K. Homma with SAPPHIRES collaboration, Axion Dark Matter 2016, Stockholm, Sweden (2016.12.07)

[2] Potential to search for Dark Matter with multi-wavelengths light sources

K. Homma, Extreme Light Scientific and Socio-Economic Outlook, Paris, France (招待講演 2016.11.30)

[3] Extracting Phase retardation of GeV Photons to Probe Vacuum Birefringence in High-Intensity Laser Fields

K. Homma and Y. Nakamiya**,**

25th ANNUAL INTERNATIONAL LASER PHYSICS WORKSHOP, Yerevan, Armenia (招待講演 2016.07.13)

[4] Search for dark components in the Universe with high-intensity lasers

K. Homma, Energy, Material & Nanotechnology meeting on Laser Matter Interactions, Singapore(招待講演 2016.05.12)

2016-69

高温高圧下で結晶化させたガラスの物性と構造

増野敦信　弘前大学大学院理工学研究科

[はじめに]

近年高圧下でガラスを結晶化させると，常圧の場合とは異なる結晶相や結晶組織が得られることが報告されている．これまでに極めて破壊靭性の大きなシリカや，高屈折率，高効率発光などを示すアルミネートが作製されており，ガラスと高温高圧の組み合わせが新材料創出の場として注目されている(1-3．一方で我々は，試料を浮遊させた状態でレーザーにより溶融，凝固させる無容器法を用いることで，数多くの新しい組成のガラスを生み出してきた．得られたガラスは，それ自体が高屈折率，高弾性率，高破壊抵抗などの優れた特性を示していたため，これまでの研究はガラスを対象としたものが主であり，結晶化に関する研究はほとんど行われていない．そこで本研究では，無容器法で合成したガラスを高温高圧下で結晶化させることで，新規機能性材料の開発に繋げることを目的とした．

[実験方法]

本研究で行う実験の中で，無容器法によるガラス合成は，弘前大学に設置されたガス浮遊炉を用いて行った．無容器法では容器壁面からの不均一核生成が抑制されるため，従来ガラス化しないと思われていた組成の物質でもガラス化させることが可能となる．今年度の研究で対象としたのは，これまで高屈折率ガラスとして研究されてきた $La_4Ti_9O_{24}$ である．La_2O_3 と TiO_2 を原料粉末として定比で混合し，空気中 1000℃12 時間で焼結体を得た．図 1 にガス浮遊炉の模式図を示す．ノズル上にセットした焼結体を酸素ガスで浮遊させつつ CO_2 レーザーで溶融した．レーザーパワーをカットすることで室温まで冷却した．溶融温度は約 2000℃，溶融時間は約 10 秒である．

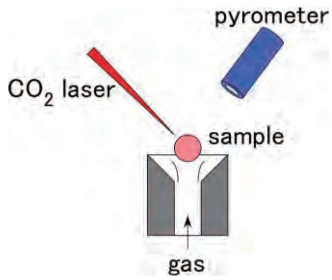


図 1　ガス浮遊炉

バルクガラスを高温高圧処理したこれまでの研究から，高圧状態ではガラス転移温度や結晶化温度が上昇するとされている．SiO_2 ガラスの場合，7.7GPa の圧力下では 1200℃で熱処理しても結晶化しない．常圧のガラスとは異なるこうした結晶化挙動は，SiO_2 ガラスが隙間の多い構造をしており，圧力印加によって高密度化が促進されることによると説明されている．それに対して無容器法で合成した $La_4Ti_9O_{24}$ ガラスの構造は SiO_2 ガラスとは全く異なり，その充填密度は極めて高いため，高圧処理による高密度化の余地は少ないと思われる．しかしながらそもそも高温高圧環境がバルクガラスの結晶化に及ぼす影響は明らかではない．今年度の研究では，$La_4Ti_9O_{24}$ ガラスの常圧での結晶化温度 874℃よりも少しだけ高い 900℃で熱処理することにした．高温高圧処理は化学研究所島川研究室所有のプレス装置 infinite を用いて行った．無容器法で合成

した直径約 2mm のバルクガラスをそのまま Pt セルに封入した．このとき Pt セルの隙間には NaCl 粉末を詰めた．まず常圧から 7.7GPa まで上げた後，温度を 900℃まで上げ，30 分間高温高圧処理した．その後室温まで急冷し，常圧に戻した．回収試料については，外観を確認後，粉砕し Rigaku Rint-2500 で粉末 X 線回折を測定した．

[結果と考察]

図 2 挿入図は, バルクガラスと高温高圧処理後に回収した試料の写真である. 無色透明なガラスが, 処理後に不透明黒色化していることがわかる. これは酸化剤を用いなかったため，セル内が還元雰囲気になり，一部の Ti^{4+} が Ti^{3+} に還元されたためと考えられる. 回収試料を粉砕してみると, 中心部まで黒色化が進んでいた. ただしわずかでも Ti^{3+} が存在すると黒色になるので，還元された Ti 量の定量化は難しい.

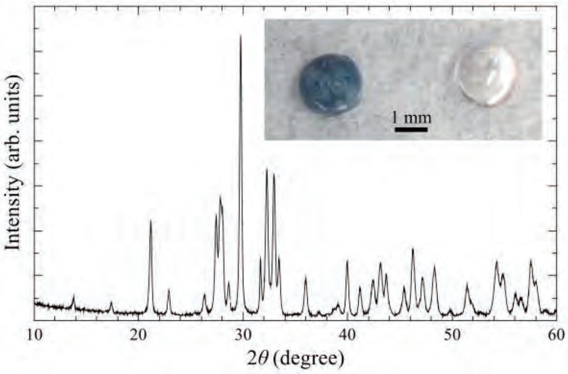


図 2　回収試料の粉末 X 線回折プロファイル（挿入図）$La_4Ti_9O_{24}$ の回収試料と原料ガラス

図 2 の粉末 X 線回折プロファイルからわかるとおり，常圧での結晶化温度の直上で加熱したところ，完全に結晶化していた．この結果は SiO_2 ガラスとは大きく異なっている．現時点でガラスの充填密度，高密度化の余地，そして結晶化挙動についての相関は不明であるが，少なくともガラスの組成が変われば，高温高圧処理の影響も異なることがわかった．今後はこれらの観点からさらなる研究が求められる．XRD のピークはブロードなので，ガラスから結晶化した相は，ナノサイズであると予想される．また，高温高圧下で結晶化した相は，常圧固相反応で得られる $La_4Ti_9O_{24}$ や常圧でガラスを結晶化して得られるものとは異なっていた．高圧下で熱処理することにより，常圧とは異なる経路で結晶化が進んだ可能性がある．

[まとめ]

無容器法で合成したニューガラスの多くは充填密度が高く，その密度は同組成の結晶に近い．これら特異なガラスに存在する局所構造の多様性が，高温高圧下でどのような経路を通って結晶に収束するかは興味深い．本研究の結果から，数 GPa，数百度程度の条件下で，常圧とは異なる結晶化経路が現れることが示唆された．今後はこの経路を制御することで，様々な新規機能性材料を生み出すことが期待される．

参考文献

1. N. Nishiyama *et al.*, Scripta Materialia **67**, 955 (2012).
2. M. Allix *et al.*, Advanced Materials **24**, 5570 (2012).
3. A. Masuno *et al.*, RSC Advances **6**, 19144 (2016).

イオン液体ゲーティングを利用した遷移金属酸化物の新機能特性の探求

畑野敬史　名古屋大学大学院工学研究科

［目的］

固体中のキャリア濃度は、機能特性を決定する要因であり、キャリア濃度の変調は機能特性の制御に有効である。遷移金属酸化物においても、高温超電導や巨大磁気抵抗効果などデバイス構築に有用な機能特性の発現にはキャリア濃度が重要な役割を果たしている。つまり、酸化物へキャリア蓄積を行うことで、さらなる機能特性の発現が期待できる。しかしながら、酸化物の機能特性の発現に必要なキャリア濃度は 10^{20} から $10^{21}cm^{-3}$ 程度と非常に高く、通常の固体絶縁体を利用した電界効果ではこのような高密度キャリアの蓄積は困難である。そこで本課題では、近年開発されたイオン液体をゲート絶縁体とした電気二重層トランジスタを利用して、高濃度キャリアを酸化物へ蓄積することで新機能を探求することを目的とした。電気二重層トランジスタでは、通常の固体とゲート絶縁体としたトランジスタに比べて、約 100 倍のキャリアが蓄積可能であることが知られている。本課題では、無限層構造を有する鉄酸化物 $SrFeO_2$(図１左)をチャネルとした電気二重層トランジスタに着目した。無限層構造は高温超伝導を示す銅酸化物が有する結晶構造と同一であることから、元来絶縁体である $SrFeO_2$ にキャリア蓄積を行うことで超伝導などの機能特性の発現が期待できる。

［実験方法］

電気二重層トランジスタのチャネルとなる無限層構造を有する $SrFeO_2$ は、パルスレーザー堆積法でエピタキシャル成長させた酸素欠損型ペロブスカイト（ブラウンミレライト構造）$SrFeO_{2.5}$ 薄膜を CaH_2 低温還元処理することで作製した。X 線回折構造評価から、(001)配向の $SrFeO_2$ エピタキシャル薄膜が得られたことを確認した。真空蒸着法で $SrFeO_2$ 薄膜上に Au 電極(厚さ 50 nm)を作製し、ソース及びドレイン電極を形成した。その後、チャネル領域にイオン液体(DEME-TFSI*)を滴下しゲート絶縁体を形成することで、電気二重層トランジスタを作製した(図１右)。イオン液体に Pt プレートを接触させることでゲート絶縁体への電圧印加を行った。

*N,N-ジエチル-N-メチル-N-N-(2-メトキシエチル)アンモニウム―ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド

［実験結果および考察］

図2に300 Kにおけるドレイン電流 I_D 及びゲート電流 I_G のゲート電圧 V_G 依存性を示す。ここで正および負の V_G は、それぞれ電子および正孔をチャネル層へ蓄積することに対応している。V_G を印加した際の I_G の振る舞いは、イオン液体中のイオンの動きに由来した経時変化を示しており、V_G の大きさに応じてチャネル表層に電気二重層が形成していることを確認した。しかしながら、イオン液体とチャネルとが電気化学反応を示さない最大の電圧である±3 V の V_G を印加した場合においても、ドレイン電流には明瞭な増加は観測できなかった。負の V_G の領域では僅かに I_D の増加が見られるが、I_G も負の V_G 印加によって増大しており、観測された I_D の増加はゲート絶縁層を流れるリーク電流に由来していると考えられる。

ゲート電圧の印加で I_D 増幅が観測されなかった主な原因としては（1）ドレインおよびソース電極とチャネルとの間の接触抵抗が大きすぎるために、チャネルにキャリアが蓄積されたことによる伝導度の変化が検出できなかった、または（2）チャネルとイオン液体界面において欠陥準位が多く存在するために、ゲート電圧印加によってチャネルに誘起された電子および正孔が欠陥準位にトラップされてしまい、チャネルの伝導変化が抑制されたことが挙げられる。これらの点を改善するにはチャネル層である $SrFeO_2$ 薄膜の結晶性の改善が必要不可欠であると考えられる。現在 CaH_2 低温還元処理条件の最適化ならびに電気二重層トランジスタ構造の作製プロセスの改善を行うことで、トランジスタ特性の改善に取り組んでいる。

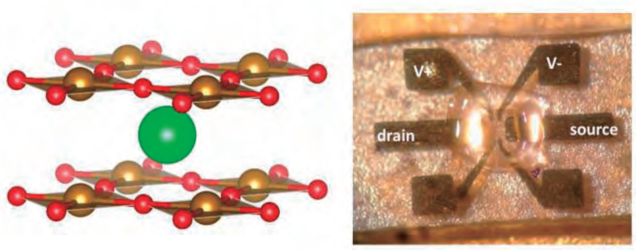


図1(左)無限層構造を持つ $SrFeO_2$ の結晶構造．緑丸、茶丸および赤丸はそれぞれストロンチウム、鉄および酸素を表している（右）測定を行ったデバイス試料の写真．

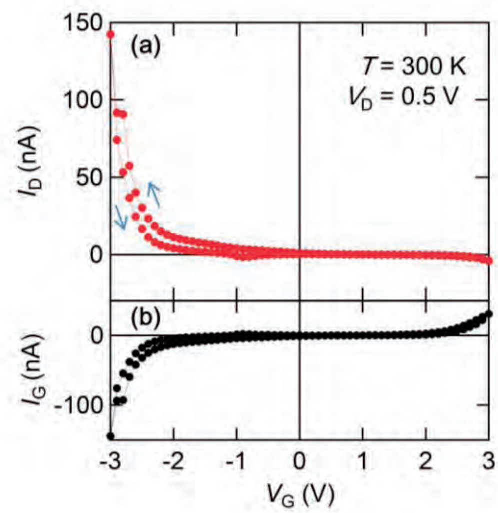


図2　$SrFeO_2$ ベース電気二重層トランジスタに対する（a）ドレイン電流 I_D ーゲート電圧 V_G 依存性および、（b）ゲート電流 I_G ー V_G 依存性。ドレイン電圧 V_D = 0.5 V にて測定。

鉄系複合酸化物薄膜の物性解明及び機能探索

藤井達生　岡山大学

【目的】　酸化鉄中の鉄イオンは、多彩な原子価状態を取ることが知られており、強磁性や強誘電性などユニークな物性を示すものが多い。例えば、希土類鉄酸化物のRFe_2O_4では､Fe^{2+}とFe^{3+}の電荷秩序化に伴う強いフラストレーションと光応答性から、新規かつ高効率な太陽電池への利用が提案されている。近年、我々はスパッタ法を用いてほぼ単相のエピタキシャル $YbFe_2O_4$ 薄膜の作製に成功した。しかし、得られた薄膜は、粒界が多く表面凹凸の激しいものであった。よって粒界が少ない平滑性に優れた薄膜を得る目的で、成膜速度の影響を検討した。また、その過程において、薄膜/基板界面に Fe_3O_4 バッファ層が自発的に形成されることを見出し、バッファ層の存在が薄膜の構造や物性に及ぼす影響を検討した。

【実験方法】　$YbFe_2O_4$の成膜は Fe，Yb_2O_3 の 2 種類のターゲットを備えた RF マグネトロンスパッタ装置により行った。基板はサファイア単結晶 c 面であり、1.0×10^{-5} Pa 以下の圧力になるまで排気した後、真空中でアニールすることで清浄表面を得たものを使用した。成膜中は、酸化物を得るため基板近傍に微量の高純度 O_2 ガスを導入し、O_2 分圧を質量分析計により制御しながら成膜した。得られた薄膜の膜厚は、$YbFe_2O_4$ について約 100nm であった。また、基板上にまず Fe_3O_4 層を成膜し、その上に $YbFe_2O_4$ を成膜した二層膜の作製も実施した。得られた薄膜は、構造、物性評価として、X 線回折（XRD)、透過型電子顕微鏡（TEM）観察、蛍光 X 線分析（XRF)、メスバウアー分光分析(CEMS)、磁化測定(SQUID－VSM)、および直流電気抵抗測定を実施した。

【実験結果】 図 1 に成膜速度 3.3 及び 0.91nm/min で作製した $YbFe_2O_4$ 薄膜の断面 TEM 観察結果を示す。成膜速度を低下させることにより、薄膜の平滑性が大幅に向上し、異常な粒成長も抑制することができた。ところで、α-Al_2O_3(001)基板上には c 軸配向した $YbFe_2O_4$ がエピタキシャル成長する。面内の方位関係を確認するため、XRD により基板および薄膜の(104)回折線のφスキャンパターンを測定したものが図 2(a)である。α-Al_2O_3 は 3 回対称軸を持っており､$YbFe_2O_4$ も同様に 3 回対称軸を持つので、φスキャンパターンは 120°間隔のピークを持つはずであるが、薄膜はその 2 倍の 60°間隔でピークを示した。このことは、薄膜が面内で方位が 60°異なる 2 種類のドメイン構造を持って成長していること意味している。また基板ピークのφ値より、$YbFe_2O_4$ は α-Al_2O_3 単位格子に対して面内で 30°回転して配向していることが分かった。
一方、基板上にバッファ層として約 100 nm の Fe_3O_4 層を成膜し、その上に $YbFe_2O_4$ 層を成長させた場合のφスキャンパターンが図 2(b)である。$YbFe_2O_4$ 層が位相の異なる 2 種類のドメイン構造を持ってエピタキシャルに成長するのはバッファ層が無い場合と

同様であるが、興味深いことに $YbFe_2O_4$ は α-Al_2O_3 単位格子に対して回転せず、そのままの方位関係を保っていた。このことは、$YbFe_2O_4$ が α-Al_2O_3 上にエピタキシャル成長する際、直接成長する場合は界面での酸素イオン格子の整合性を優先して成長するのに対し、Fe_3O_4 バッファ層が存在する場合は Fe_3O_4 / $YbFe_2O_4$ 界面で鉄イオン格子の整合性が優先され配向したと考えると説明可能である。

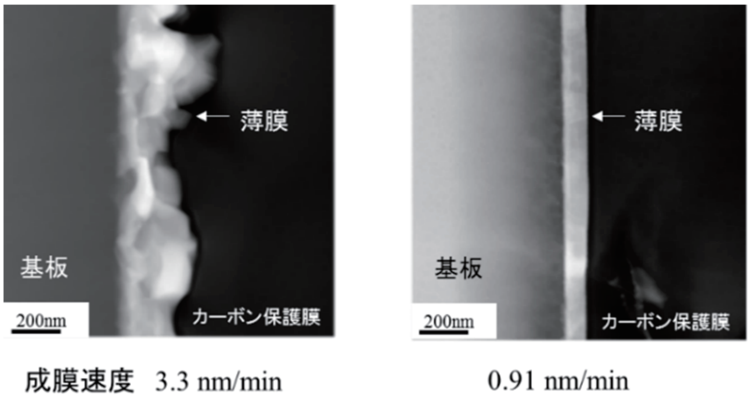


図 1. 異なる成膜速度で作製した $YbFe_2O_4$ 薄膜の断面 TEM 観察結果

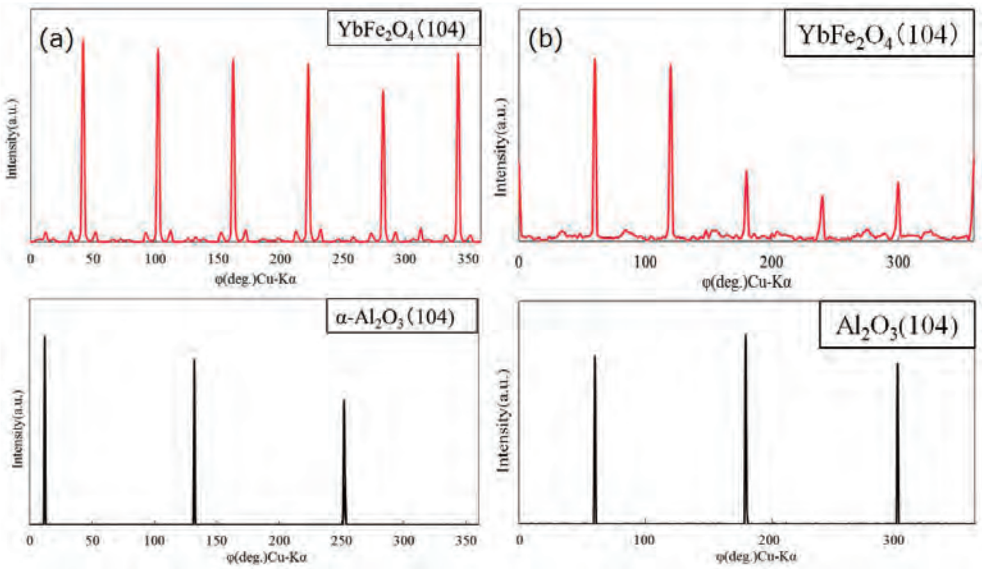


図 2. α-Al_2O_3(001)基板上に成膜した (a) $YbFe_2O_4$ 単層膜と(b) $YbFe_2O_4$/Fe_3O_4 二層膜における $YbFe_2O_4$(104)回折線の XRD ϕ スキャンパターンの比較

【成果報告】学会発表

1. 希土類鉄酸化物 $YbFe_2O_4$ への Ca,Zr 置換効果、戸取和大, 中西 真, 藤井達生, 池田 直, 狩野 旬、粉体粉末冶金協会平成 28 年度春季大会（2016）
2. 反応性スパッタ法によるエピタキシャル $YbFe_2O_4$ 薄膜の作製、沼田知也, 中畑大輝, 池田 直, 藤井達生、第 26 回日本 MRS 年次大会（2016）【招待講演】
3. Yb サイトへの非等量 Ca,Zr 置換による $YbFe_2O_4$ の原子価制御、戸取和大, 中西 真, 狩野 旬, 池田 直, 藤井達生、第 26 回日本 MRS 年次大会（2016）
4. スパッタ法によるエピタキシャル $YbFe_2O_4$ 薄膜の作製と評価、河井一成, 中畑大輝, 中西 真, 狩野 旬, 池田 直, 藤井達生、第 55 回セラミックス基礎科学討論会（2017）

界面活性剤の協同効果を利用した金属イオンの溶媒抽出

倉橋健介　大阪府立大学工業高等専門学校

1. 目的

都市から廃棄される家電製品などからの希少資源元素の回収、いわゆる都市鉱山の活用がレアメタルの供給不安などから注目されており、そのためには効率的な金属元素分離法が必要となる。湿式の分離法である溶媒抽出法は、水と有機溶媒のような互いに混じり合わない複数の溶媒に対する溶解度の違いを利用した分離法であり、安価かつ簡便に金属イオンを分離することができることから広汎な分離で利用されている。

溶媒抽出法においては、金属イオンに錯体を形成させるなどして抽出相への溶解度を上げることで抽出が行われる。このとき抽出相に界面活性剤を添加すると、抽出相−水相間の界面状態の変化や界面活性剤が抽出相で逆ミセルなどの会合体を形成することで、分離能の増大や選択性の変化など、協同効果を発揮することが期待される。これまでの研究から、Pd, Pt といった白金族元素を溶媒抽出法によって分離する際に、界面活性剤を抽出相に添加することで抽出率の増大が得られることを見出した。また、界面活性剤の親水基を変えた場合、親水基が陽イオン性の界面活性剤が最もよく抽出率を増大させることを見出した。これは、Pd, Pt が水溶液中で陰イオンであるため、親水基の持つ陽イオンにより金属イオンが効率的に界面に引き寄せられたためと考えられる。界面活性剤は種類が豊富で入手が容易であるため、本手法は既存の手法の効率改善に大きく寄与すると考えられる。そこで本年度においては、界面活性剤の疎水基が協同効果に及ぼす影響を観察するとともに、水溶液中で陽イオンとして存在する希土類金属イオンの抽出に対しても同様の手法が適用できるかについて検討を行った。

2. 実験方法

Pt の抽出では、有機相は 90 vol%の Tributyl phosphate (TBP)と 10 vol%の 2-ethylhexanol になるように調製し、そこに界面活性剤を任意の濃度となるよう添加した。界面活性剤は n-Decyltrimethyl ammonium bromide (C_{10}TAB), Dodecyltrimethyl ammonium bromide (C_{12}TAB), Tetradecyltrimethyl ammonium bromide (C_{14}TAB), Stearyltrimethyl ammonium bromide (C_{18}TAB)を用いた。水相は HCl 濃度 0.5 mol/L、Pt 濃度 100 ppm になるように調製した。

Lu の抽出では、有機相は溶媒を 2-ethylhexanol と hexane の 1:9 混合液を用い、0.01 M Bis(2-ethylhexyl) Hydrogen Phosphate (DEHPA)と任意の濃度の界面活性剤を加えた。界面活性剤は親水基が陰イオン性の Aerosol OT (AOT)と陽イオン性の

Benzyldimethyltetradecylammonium Chloride (C_{14}BAC)を用いた。水相はLuを0.2 mM、緩衝剤として酢酸を0.01 M加え、HClとNaOH水溶液を用いて任意のpHに調製した。

水相0.5 mLを同体積の有機相と混合し、3時間振とうした。振とう後、6000 rpmで5分間遠心分離し、水相を分離した。Niを内標準として金属イオン濃度をICP-AESで測定し、抽出前後の濃度変化を全て有機相への抽出によるものとして抽出率を求めた。

3. 結果と考察

親水基が同じで疎水基の長さを変えた界面活性剤を添加して、Ptの抽出率の変化を観察した。結果を図1に示す。図より、炭素数の違いによって協同効果の度合いが変化することが分かった。疎水基の炭素数が10のC_{10}TABの場合は抽出率の顕著な向上が見られなかったが、より長い炭素鎖を持つ界面活性剤の場合抽出率が向上した。また、炭素鎖が12の界面活性剤は14以上の界面活性剤に比べると向上率が少し低い結果となった。C_{10}TABは他の界面活性剤に比べ疎水基が短いことから親水性が高く、一部が有機相から水相に分配することで有機相中での界面活性剤濃度が低下し、それによって協同効果も低下したと考えられる。より長い炭素鎖を持つ界面活性剤は親水性が低く、比較的水相に分散することなく有機相に留まったことで抽出率が顕著に向上したと考えられる。

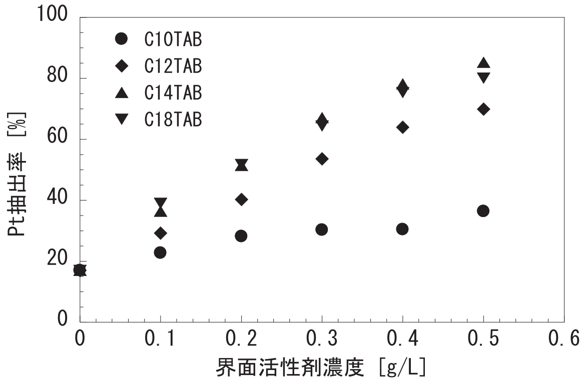


図1 TBPによるPt抽出に対する協同効果
水相：[Pt] = 100 ppm, [HCl] = 0.5 M
有機相：90% TBP-10% hexanol

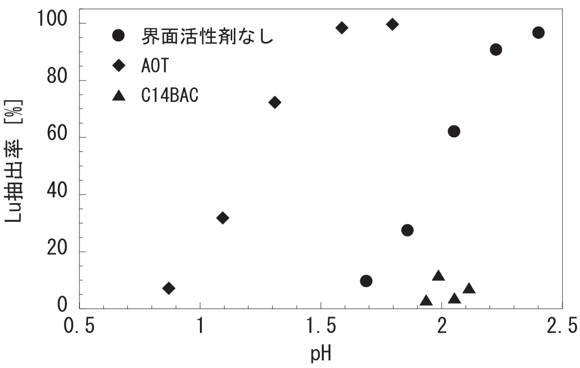


図2 DEHPAによるLu抽出に対する協同効果
水相：[Lu] = 0.2 mM, [CH_3COOH] = 0.01 M
有機相：[DEHPA] = [surfactant] = 0.01 M

希土類金属元素であるLuの抽出に対して界面活性剤を加えた場合の抽出率の変化を図2に示す。親水基が陰イオン性のAOTを加えた場合、抽出率が向上した。これは、Luが水相で陽イオンであるため、陰イオン性のAOTと互いに引き合うためと考えられる。一方、親水基が陽イオン性のC_{14}BACでは、界面活性剤を加えない場合に比べ抽出率が大きく低下することが分かった。このとき、水相では抽出前後で大きなpHの減少が見られた。これは、陽イオン性の界面活性剤であるC_{14}BACが配位子のDEHPAと結合することで水素イオンを放出したことを示唆しており、これによって中性のDEHPAの濃度が不足し、Lu抽出率の低下に繋がったと考えられる。

4. 成果報告

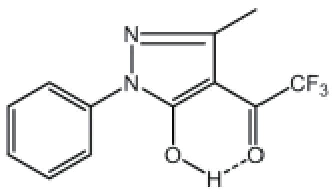
1) 坂本龍哉，宮本大海，倉橋健介，梅谷重夫，宗林由樹，第19回化学工学会学生発表会，阪大，2017.3.

レアメタルに高選択的な分離機能性材料の開発

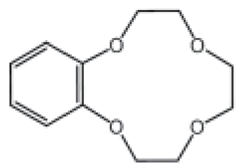
山崎祥子　奈良教育大学教育学部

1. 目的

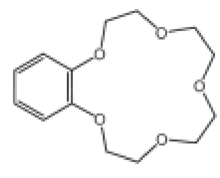
アルカリ金属元素の中で Li は電池材料として重要である．また，近年では放射性Cs を廃棄物や環境から，効果的に除去する技術の確立が求められている．いずれも環境に普遍的に存在するアルカリ金属であるNaからの分離が重要である．クラウンエーテル類はそのリングサイズにフィットするカチオンと安定な錯体を形成することが知られている[1]．また，Li，Na は強酸性β-ジケトンであるアシルピラゾロン類とトリオクチルホスフィンオキサイドによる協同抽出により，有機相への抽出が可能である[2]．本研究では，(1) Cs の選択的抽出を目的として強酸性β-ジケトンである HPMTFP (1-フェニル-3-メチル-4-トリフルオロアセチル-5-ピラゾロン)と各種ベンゾクラウンエーテル類によるアルカリ金属イオンのクロロホルム，ニトロベンゼンへの溶媒抽出と，(2) Li の選択的抽出を目的として HPMTFP または HPMBP (1-フェニル-3-メチル-4-ベンゾイル-5-ピラゾロン)と，トリオクチルホスフィンオキサイド (TOPO) をアクリル系樹脂に含浸した固相抽出剤を作製し，アルカリ金属イオンの固相抽出も検討した．



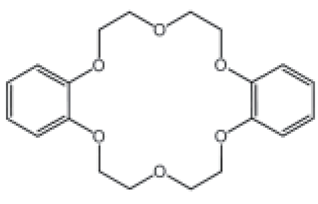
HPMTFP
(1-フェニル-3-メチル-4-トリフルオロアセチル-5-ピラゾロン)
pK_a = 2.56



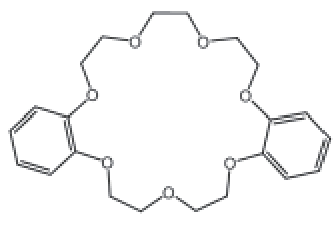
B12C4



B15C5



DB18C6



DB21C7

DB24C8

2. 実験方法

(1) 0.2 mM アルカリ金属イオンと 0.05 M 緩衝剤を含む水相の pH を水酸化テトラメチルアンモニウムで調整した．有機相は，0.05 M HPMTFP，0.02 M ベンゾクラウンエーテルを含むクロロホルムまたはニトロベンゼンである．水相と有機相それぞれ 5 ml をテフロン容器にとり，平衡に達するまで振とうした。両相を遠心分離後，水相を取り出して pH を測定し，それを抽出 pH とした．逆抽出は有機相 4 mL に 1 M HCl 3 mL を加えて振とうした．(2) XAD7HP 樹脂 5 g をエタノール 20 mL で 2 回洗浄し，真空下で乾燥させた.0.05 M キレート配位子，0.05-0.15 M TOPO ヘキサン溶液 50 mL に XAD7HP 5 g を 1 晩浸漬し，真空下で溶媒を除去して乾燥させ固相抽出剤を作成した.固相抽出剤 0.4 g と水相 5 ml をテフロン容器に入れて 2 時間振とうした．その後水相を 3 ml 取って pH を測定した．溶離は水相を取り去った後に 1 M HCl 溶液 3 ml を加えて 2 時間振とうした．測定は，Li，Na，K は ICP-AES，Rb，Cs は ICP-MS を使用した．

3. 結果と考察

(1) 溶媒にクロロホルムを用いた場合，HPMTFP/ジベンゾ-21-クラウン-7 (DB21C7) によって水相の pH 6.0 付近で Cs が 53 %，Na が 6 %抽出された．溶媒にニトロベンゼンを用いた場合，pH 6.0 付近で Cs が 96 %が抽出され，Na は抽出されなかった．選択性，抽出性ともにニトロベンゼンが有利であった．(2) HPMTFP/TOPO の場合，水相の pH 6.0 付近で，Li が 92 %，Na が 21 %，K が 10 %吸着され，キレート生成定数の違いにより選択性が見られた．HPMBP/TOPO の場合は，pH 7.0 付近で，Li が 85 %，Na が 12 %吸着され，試薬の pK_a の相違により，アルカリ性側で吸着が見られた．抽出性は HPMTFP が，選択性は HPMBP が優れていた．

[1] Yury A. Zolotov: “Macrocyclic Compounds IN Analytical Chemistry”, vol. 143 (1997).
[2] S. Umetani, K. Maeda, S. Kihara and M. Matsui, Talanta, 9, 779 (1987).

2016-74

金ナノ粒子保護基とアンカーとして四座Sb-ポルフィリン及び三座フェノールと逆の構造を用いた単電子トランジスタ

真島豊　東京工業大学フロンティア材料研究所

［目的］

本研究では、ナノ粒子とナノギャップ電極を用いたナノ粒子単電子トランジスタにおいて、ナノ粒子の吸着条件の違いに伴う電気特性の変化から、単電子トランジスタとして最適なナノ粒子の吸着条件を見出すことを目的とする。我々はこれまでに、無電解金メッキによりギャップ長 3 nm のナノギャップ電極を作製する技術を確立し、ナノギャップ電極間に、寺西研究室で合成したさまざまなナノ粒子を化学吸着により導入することで、極めて安定に動作する単電子トランジスタを実現してきた。本研究では、ナノ粒子の周囲を覆う保護基と、ナノギャップ電極上に成膜する自己組織化単分子膜を形成する分子との配位結合によりナノ粒子をナノギャップ電極間に化学吸着した単電子トランジスタを作製する。具体的には、Sb-ポルフィリン保護金ナノ粒子とナノギャップ電極をつなぐアンカー分子として、強固な吸着が期待される三座フェノール分子による自己組織化単分子膜を導入し、単電子トランジスタ作製する。併せて、ナノ粒子の保護基として三座フェノール分子を用い、Sb-ポルフィリン自己組織化単分子膜を用いた逆の構造による単電子トランジスタを作製し、それらの電気特性の違いからより良いナノ粒子の吸着条件を見出す。

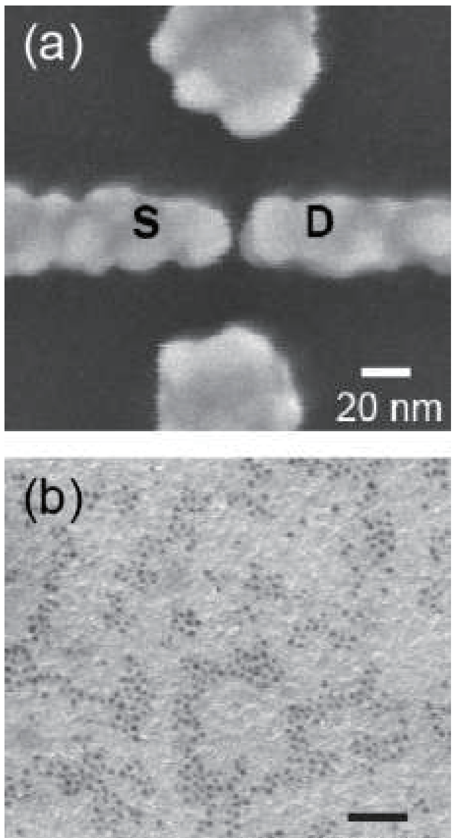


図１ (a)無電解金メッキナノギャップ電極の SEM 像と(b) Sn-ポルフィリン保護金ナノ粒子の STEM 像

[実験方法]

電子線描画によりサイドゲート付きギャップ電極を作製し、無電解メッキの自己停止反応を用いて、図１(a)に示すようなギャップ長 3 nm 以下のナノギャップ電極を作製した。このナノギャップ電極表面に三座フェノール分子の自己組織化単分子膜を成膜し、Sb-ポルフィリン分子を配位子とした平均粒径 1.4 nm の金ナノ粒子(図１(b))をギャップ間に化学吸着することで、単電子トランジスタ(SET)を作製し、その電気的特性について検討した。

[実験結果及び考察]

　作製した SET の室温における電流-電圧特性を図２に示す。クーロンブロッケード特性、ならびにクーロンステアケース特性が明瞭かつ再現性よく観察されている。実験結果は、理論解析結果と良い一致を示している。図２から、Sb-ポルフィリン保護金ナノ粒子の帯電エネルギーは 235 meV と見積もられる。この値は量子ドットの同心球モデルから見積もられる理論的な帯電エネルギーの値と一致している。この帯電エネルギーは、室温における熱ゆらぎ 26 meV と比較して 9 倍の値であり、この大きな帯電エネルギーが、室温におけるクーロンステアケースの観察を可能としている。

　上記とは別の SET における T=9 K での電流-電圧特性を測定した結果を図３に示す。クーロンブロッケード特性が明瞭に観察されている。この電流-電圧特性を数値微分した微分コンダクタンス(dI/dV)特性を図３に示す。複数の dI/dV ピークが確認できる。今回用いた Sn-ポルフィリン保護金ナノ粒子のコア粒径は平均 1.4 nm±10 %であり、その粒径から予測される金のコアにおける孤立した励起準位の間隔は 65-125 meV となる。図３で dI/dV ピークが観測されている電圧間隔に相当するエネルギーは、予測される励起準位間隔と近い値である。したがってこれらの dI/dV ピークは、Sn-ポルフィリン保護金ナノ粒子の孤立した励起準位を介したトンネル確率が向上することを示唆している。

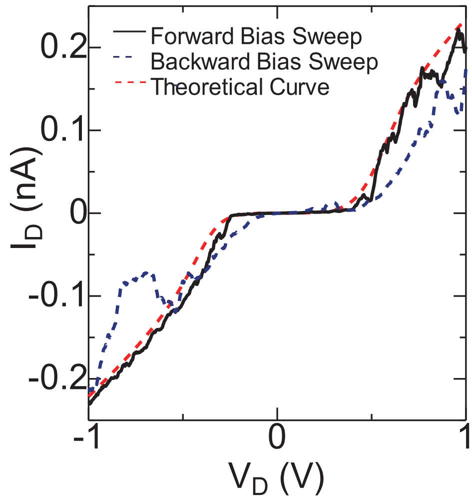


図２　Sn-ポルフィリン保護金ナノ粒子を用いた SET における電流-電圧特性（室温）

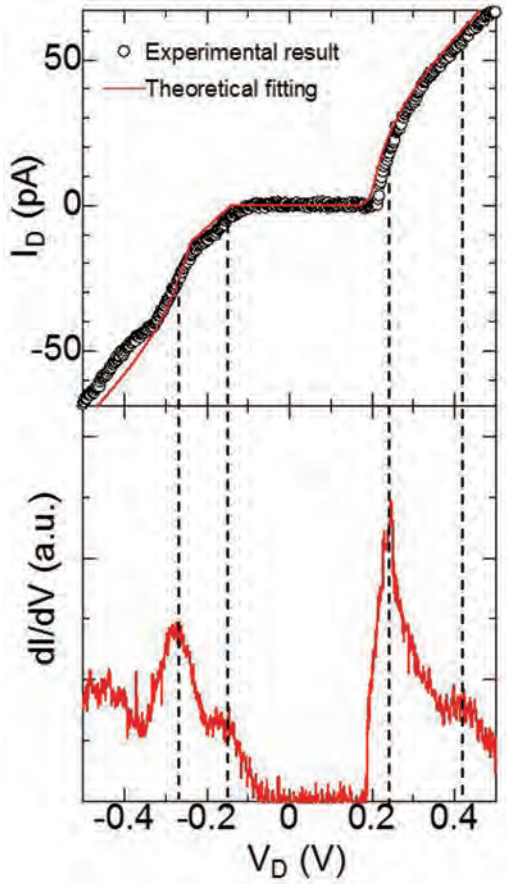


図３　(上段) Sn-ポルフィリン保護金ナノ粒子を用いた SET における 9 K での電流-電圧特性、(下段)微分コンダクタンス(dI/dV)特性

[成果報告]

1. P. U. Vivitasari, Y. Azuma, M. Sakamoto, T. Teranishi, Y. Majima, *Mater. Res. Express*, **4**, 024004 (2017).
2. Y. Azuma, M. Sakamoto, T. Teranishi, Y. Majima, *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 223106 (2016).

ケモメトリクス手法を用いた分光測定による分子構造解析

島田透　弘前大学教育学部

目的

ブロモチモールブルー（BTB）は代表的な酸塩基指示薬であり、水溶液の液性を調べるために頻繁に用いられている。BTB 溶液が酸性、中性、アルカリ性において、それぞれ黄色、緑色、青色を示す（図 1）。このような液性と色との関係は良く知られているが、液性に応じた色（黄色、緑色、青色）とその分子構造との関係には混乱がみられ、いまだ明確にはなっていない。そこで、本研究では、それぞれの色に対する BTB 分子構造を決定することを目的に研究を行った。


図 1　BTB 溶液の色（左から酸性、中性、アルカリ性）。

実験方法

種々のイオン強度に対し、水素イオン指数（pH）をさまざまに変えた BTB 溶液を作製し、可視吸収分光測定を行い、得られたスペクトル群に対しケモメトリクス手法用いた解析および量子化学計算により、BTB 分子構造の決定を行った。

可視吸収分光測定は、pH が 4.5 から 11.0 の範囲を 0.5 刻みで調整した BTB 溶液に対して行った。測定に用いた BTB 溶液の濃度は 1.6×10^{-5} mol/L である。pH の調整にはリン酸緩衝液を用い、それぞれの pH に対し、イオン強度の異なる 5 種類の BTB 溶液を調整した（イオン強度：0.025、0.05、0.1、0.15、0.2）。イオン強度を一定にした緩衝液の設計は、Acid-Base-Program: ActpH[1]を使用して行った。溶液の調整には、和光純薬工業から購入した試薬を用いた。pH の測定には堀場 LAQUAtwinB-712 pH メーターを、可視吸収分光測定には日本分光紫外可視近赤外分光光度計 V-670 を用いた。また、多変量解析には MATLAB 2009a により自作したプログラムを用い、量子化学計算には Gaussian 03 を用いた。

実験結果と考察

BTB 溶液が酸性から塩基性に変化する際に関与する独立な分子種の数を明らかにするため、BTB 溶液が黄色から緑色を経由し青色に変化する際の可視吸収スペクトルに対し、主成分分析（PCA）を行った。その結果、関与する独立な BTB 分子種が 2 つであることが明らかとなった。スペクトルの吸収波長や化学的な考察から、BTB 溶液に存在する 2 種類の分子種は黄色と青色を示す分子種に対応し、緑色に対応した分子種は存在しないことを明らかにした。すなわち、緑色を示す溶液は黄色と青色の分子種の混合物である。この情報を基に、ノイズ成分を減らした可視吸収スペクトルに対し、alternative least-squares（ALS）回帰計算を行った。その結果、独立な化学種それ

ぞれのスペクトル（純成分スペクトル）（図 2 左）と pH に依存した混合比率の変化を得た。黄色成分と青色成分が同量存在するときの pH から、実用酸塩基解離定数 pK_a' の決定を行った。さらに、pK_a' のイオン強度依存性から、BTB 溶液が黄色から青色に変化する際、BTB 分子は-1 価から-2 価に変化していることを突き止めた。BTB 分子の-1 価の黄色構造として、少なくとも 3 つの異なった分子構造が考えられ、Gaussain 03 により構造最適化およびエネルギー計算を行ったところ、黄色を示す BTB 分子は純粋なキノイド型となっていることが明らかとなった。この構造を基に、-2 価の青色構造がキノイドーフェノール型となっていることも明らかにした（図 2 右）。決定したこれらの構造に対し、Gaussian 03 を用いた時間依存密度汎関数法（TD-DFT）計算により、可視吸収スペクトルのシミュレーションを行った。その結果、実験結果を定性的に再現するシミュレーション結果が得られた。本研究は、これまでの BTB の色と構造の関係の混乱に終止符を打つことに成功した。

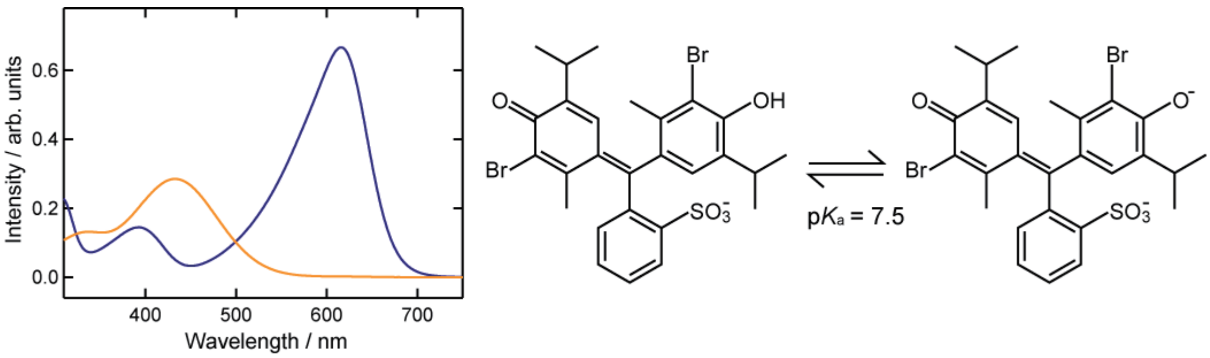


図 2（左）ALS 回帰により得た BTB 分子の純成分スペクトル。酸性分子種（黄線）、アルカリ性分子種（青線）。（右）決定した BTB 分子構造。

参考文献

[1] S. Johansson, pH Calculation, http://www.phcalculation.se/start.html.

成果報告

[1] T. Shimada, T. Hasegawa, Determination of equilibrium structures of bromothymol blue revealed by using quantum chemistry with an aid of multivariate analysis of electronic absorption spectra, *Spectrochim. Acta A*, submitted.

[2] 島田　透、長谷川健、溶液の色に応じたブロモチモールブルーの分子構造、日本理科教育学会　第 55 回東北支部大会、2016 年 11 月 5 日、弘前大学（青森）

[3] 島田　透、長谷川健、pH に応じたブロモチモールブルー（BTB）の分子構造決定、平成 28 年度化学系学協会東北大会　化学教育研究協議会東北大会、2016 年 9 月 10 日、いわき明星大学（福島）

偏光変調赤外反射吸収分光法を用いた界面化学反応のその場観測への挑戦

羽馬 哲也　北海道大学低温科学研究所

目的

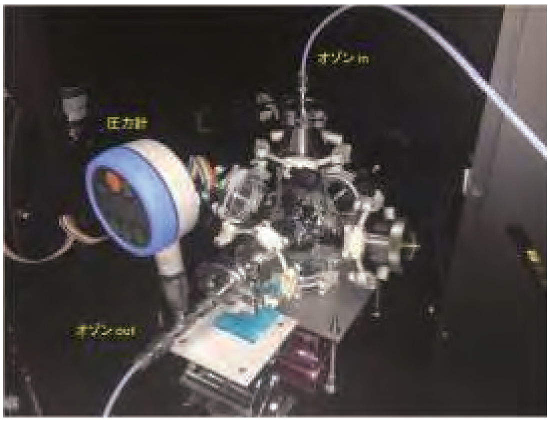


図 1: 本研究で作製した PM-IRRAS による界面反応のその場分析のためのガラス反応容器.

固体の界面でおきる反応を理解することは，幅広い化学の分野において本質的な課題である．しかし表面科学などの分野でおこなわれている超高真空を用いた手法では，水を多く含む固体（生体試料など）について研究することは，その重要性にもかかわらず困難である．

例えば，大気圧下の固体や液体の界面における化学反応を赤外分光法で調べる場合，気相の反応物（H_2O, CO_2, O_3 など）や，液体から蒸発するガスによる光吸収がスペクトルの分析を著しく困難にする．そこで本研究では，大気圧下での研究を行うための実験装置の開発をおこなった．偏光変調赤外反射吸収分光法(Polarization Modulation InfraRed Reflection Absorption Spectroscopy, PM-IRRAS)を用いて気相のガスの吸収を除去し，生体試料を含む固体や液体界面における化学反応をその場で高感度に非破壊で分析する手法の確立に挑戦する．

実験方法・結果

PM-IRRAS を用いて界面での化学反応実験をおこなうためには，反応容器内に赤外光を導入する際に偏光が崩れないようにする必要がある．そこで，PM-IRRAS について優れた研究実績をもつ共同研究者（長谷川，下赤．敬称略）らと，化学反応のその場観測に適した「偏光が崩れない反応容器」の設計を行った．反応容器は，気密性の良さと耐薬品性からスイス EVAC 社のホウケイ酸ガラス製 NW 規格真空配管部品をもとに設計し，特注品を製作した．この際，赤外光の入射角については共同研究者の文献をもとに PM-IRRAS に最も適した 76° で設計した．赤外窓については化学的に安定な ZnSe を使用し，NW50 接続用の覗き窓（ヒートテック社製）にはめ込み作製した．図 1 に作製した反応容器を示す．

ガラス反応容器を作製後，京大化研にて共同研究者が所有している PM-IRRAS 装置を用いて性能試験をおこなった．反応容器内に設置した金基板に吸着した有機物についてスペクトル測定をおこなったところ，反応容器内に s/p 偏光した赤外光を導入しても偏光は崩れず，高い信号雑音比で PM-IRRAS 測定を行うことに成功した．

その後，生体試料として取り扱いやすい植物の葉（セイロンベンケイソウ）について実験をおこなったところ，植物の葉の最表面のクチクラ層（疎水性の炭化水素とポリエステル系ポリマーの一種であるクチンでできたワックス層）のスペクトルが，特別な前処理なく測定できることが明らかになった（図 2）．さらに作製したガラス反応容器とオゾン発生器を用いてクチクラ層の酸化実験をおこなったところ，大気より 20000 倍高い濃度(600 ppm)で一時間曝露したにもかかわらず，クチクラ層は全く酸化されないことが明らかになった．

考察

先行研究では，溶媒や酵素反応によってクチクラ層を葉から分離して測定（破壊分析）しており，クチクラ層を構成する分子の結晶性や配向に関する情報は失われていた．しかし．PM-IRRAS で得られたスペクトルには「外部反射測定における表面選択則」から，分子の構造や配向に関する情報を引き出すことができる（図 2）．例えば，CH_2 変角振動由来のピークが二重構造になっており(1472, 1461 cm^{-1})，クチクラ層の炭化水素分子は直方晶系の結晶構造をとっていることがわかる．また CH_2 伸縮振動の波数が低いことから(2914, 2846 cm^{-1})，炭素鎖は all-trans zigzag 構造をとっている．さらに炭化水素由来のピークが上向き，エステル結合の CO 伸縮振動のピークが下向きであることから，炭素鎖が葉の表面に対して垂直方向に立っていることが定性的に示唆される．このように，その場で非破壊で測定でき，分子構造まで議論できる PM-IRRAS の有用性は，生物学や地球化学において特に高いと考えられる．

さらにクチクラ層がオゾンと反応しなかったことは，葉の表面の酸化反応には，より反応性の高い OH ラジカルと一重項酸素原子(O([1]D)が必要であることを示している．今後，これらの成果と生物学，地球化学における意義を踏まえ論文を投稿する予定である．

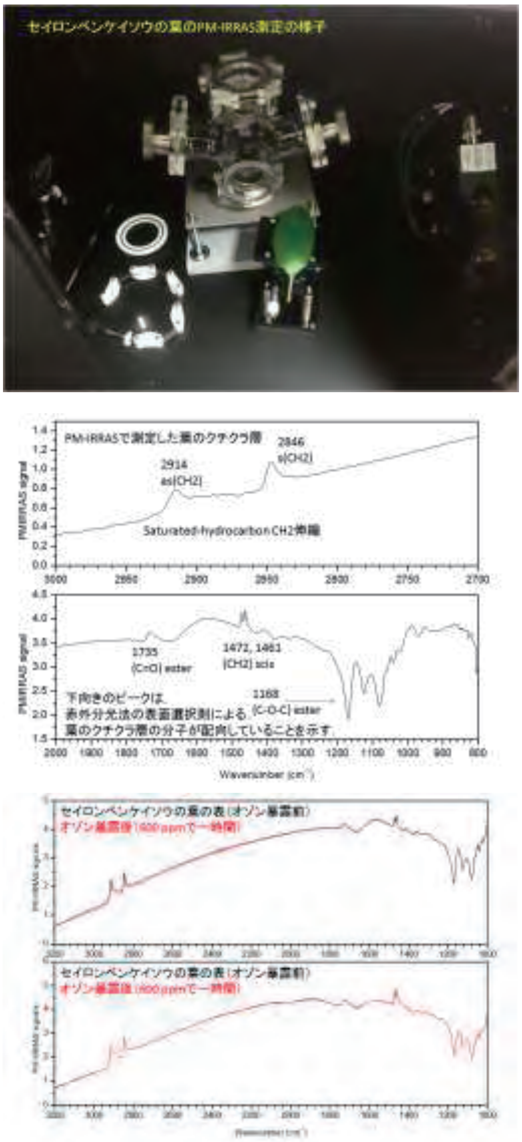


図 2: (上図) PM-IRRAS による葉のクチクラ層の赤外スペクトル測定の様子. 非接触測定であることを示すためにガラス容器は外してある. (中図) PM-IRRAS による葉のクチクラ層の赤外スペクトル. 飽和炭化水素とエステル結合でできたワックスによる吸収が観測され, 先行研究のクチクラ層の化学組成と良く一致している. (下図) 赤色のスペクトルはオゾンを曝露した後のスペクトル. 暴露前（黒線）のスペクトルと変化がないことがわかる.

2016-77

パーフルオロアルキル鎖型両親媒性分子の双極子アレイによる発色団配向制御（継続）

山田哲弘　千葉大学大学院教育学研究科

【目的】　本研究は，長谷川（化学研究所内の共同研究者）が提唱した双極子アレイモデル［１］の分光学的検証を目的として，パーフルオロアルキル鎖（Rf 鎖）にアゾベンゼン発色団を結合した両親媒性分子を合成し，Rf 鎖長によって変化する分子のパッキング構造をアゾベンゼン基の可視･紫外吸収スペクトルの変化と対応させようとした。研究は 2015 年度に着手し，Rf 鎖長によってλmax が変化する予備的知見を得ていたが，継続課題となった本年度（2016 年度），このλmax の変化が不純物に起因していたこと，さらに合成した化合物が水中では微結晶を生じやすく，可視･紫外スペクトルの測定に不向きであることがわかった。しかし，この微結晶の光学顕微鏡観察を行った結果，微結晶はらせん形態を有することが明らかとなり，Rf 鎖のねじれ配座を直接的に証明することができた。また，合成した分子間に形成される水素結合と Rf 鎖のパッキングを赤外スペクトルから検討した結果，気水界面単分子膜においては水素結合が支配要因になって Rf 鎖のパッキングは阻害されるが，キャストフィルムの作製過程では Rf 鎖のパッキングが支配的になって水素結合強度は単分子膜の場合よりも弱められることがわかり，Rf 鎖間の相互作用は想像以上に大きいことなどが明らかになった。

【実験と結果】

疎水基の Rf 鎖に $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2OH$ と $CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2OH$ を用い，グリシン（Gly）もしくはロイシン(Leu)を介してアゾベンゼン基と結合したアンモニウム塩，およびこれらと対応する長さのハイドロカーボン型アンモニウム塩を合成した（図１）。これらの化合物のうち，グリシン残基を有するものは、水中で微結晶を生じやすく，可視･紫外スペクトルの測定や水溶液からのキャストフィルムの作製に不向きであった。

しかし，Rf 鎖がねじれ配座を有することを踏まえれば，微結晶もらせん構造（ヘリックス）を形成すると推測された。微結晶のヘリックス形成には構成分子の不斉構造が不可欠であると考えられており，今回用いた不斉構造を持たないアキラル分子がヘリックスを形成するならば，Rf 鎖が右回りと左回りのねじれ配座を形成して軸不斉を生じたこ

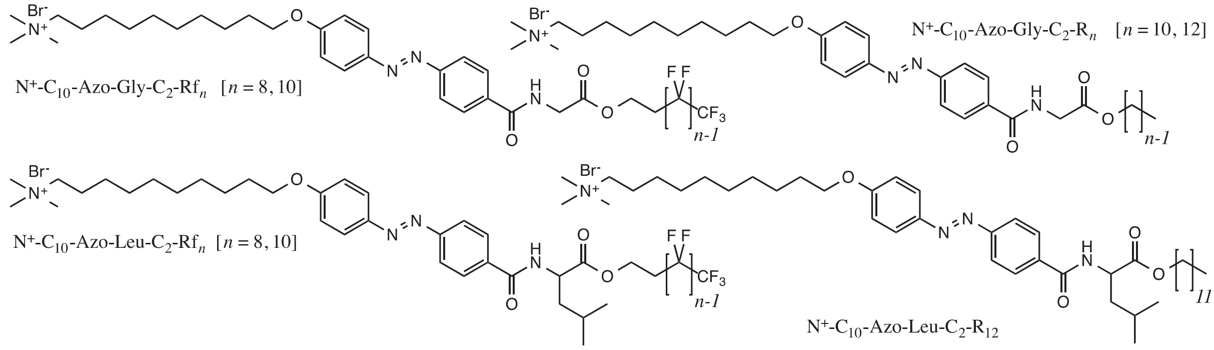


図１　パーフルオロアルキル鎖あるいはハイドロカーボン鎖を有するアゾベンゼン型両親媒性分子（パーフルオロアルキル鎖とハイドロカーボン鎖の鎖長は Rf_8 が R_{10}, Rf_{10} が R_{12} とほぼ等しい）．

とが証明できると考えられる。そこで約 0.2 mg の $\mathbf{N^{+}C_{10}Azo\text{-}GlyOC_{2}Rf_{\mathit{n}}}$；（$\mathbf{\mathit{n} = 8, 10}$）を純水 5 mL に溶かし，プローブ型ソニケーターを用いて水溶液を調製した。この水溶液を 8 日間室温に放置し，生じた微結晶をピペットで取り微分干渉顕微鏡で観察した。図 2 に $\mathbf{\mathit{n} = 10}$ から形成されたヘリックスの写真を示した。図にはピッチの異なる種々のヘリックスがみられる。同様のヘリックスは $\mathbf{\mathit{n} = 8}$ の場合にも観察できた［下記成果報告１］。

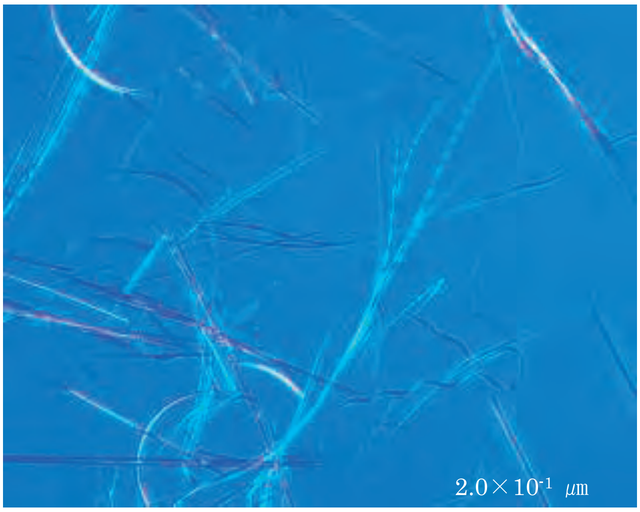


図２　$\mathbf{N^{+}C_{10}Azo\text{-}GlyC_{2}C^{F}_{10}}$ の水溶液に生じたらせん状微結晶の微分干渉顕微鏡写真

また，大きな側鎖を有する Leu は Rf 鎖のパッキングを阻害する可能性があり，側鎖のない Gly 型分子と比較すれば両親媒性分子の会合におよぼす各種の分子間相互作用の大小関係を検討することが可能であると考えた。気水界面単分子膜の解析を行ったところ，Leu を含む分子では Rf 鎖が密なパッキングを形成できず，アミド基間の水素結合形成が分子凝集に支配的であることがわかった。一方，水溶液からのキャストフィルム中では，Rf 鎖が入れ子構造になることで密な二次元凝集を達成し，van der Waals 力の一種である配向効果が，アミド基間の水素結合を凌ぐ凝集支配因子となることを見出した［下記成果報告３］。

【考察】

双極子アレイに基づく Rf 鎖のパッキング構造を可視･紫外スペクトルから識別する試みについては今のところ成功していない。しかし，アキラル分子によるキラルな微結晶形成を見出したことで，Rf 鎖のねじれ配座をはじめて実証することができた。同時にこの成果をもとに，軸不斉によってアキラルな分子から不斉場が形成される現象が一般化できるなら，現在解明されていない不斉の発生を説明できる可能性もある。

【参考文献】

［1］T. Hasegawa *et al.*, *ChemPlusChem*, **79**, 1421(2014).

【成果報告（論文、学会発表等)】

1. 栗嶋香奈　野田卓夢　竹井耕太郎　下赤卓史　長谷川健　山田哲弘，第 39 回フッ素化学討論会，アバンセ（佐賀県佐賀市天神三丁目２－１１（どんどんどんの森）），2016. 9.
2. 奈村大志・野田卓夢・守安啓人・下赤卓史・長谷川健・山田哲弘，第 39 回フッ素化学討論会，アバンセ（佐賀県佐賀市天神三丁目２－１１（どんどんどんの森）），2016. 9.
3. 鵜飼裕紀，下赤卓史，山田哲弘，長谷川健，日本化学会第 97 春季年会（慶應義塾大学　日吉キャンパス），2017. 3.

膜透過ペプチドを利用した新規抗がん剤「PARP 阻害剤」の抗癌効果予測法の開発

奥田明子　新潟大学医学部保健学科

【目的】

ポリ（ADP-リボシル）化は、PARP によって NAD^+を基質としてタンパク質に ADP-リボースを付加する反応であり、DNA 修復、細胞死および分化制御などに関与している。PARP 阻害剤は、*BRCA* 変異を有するがん細胞に対して選択的かつ強力な増殖抑制効果を示す。PARP 阻害剤による増殖抑制効果は、*BRCA* 変異がなくとも相同組み換え欠損変異を有していれば有効であると言われている。PARP 阻害剤感受性を示すがん細胞の特徴としては、恒常的な PARP の活性化によるポリ（ADP-リボシル）化量の増加が見られる [1)]。しかし、現時点では PARP 阻害剤の抗がん効果を予測するような指標は定まっておらず、抗がん効果のメカニズムもよく分かっていない。

一方、我々のこれまでの研究から、PARP 阻害剤はヒト子宮頸部癌細胞（HeLa）やマウス胎児線維芽細胞（MEF）に対しては細胞増殖阻害や細胞死を起こさないが、マウス胎児由来神経幹細胞（NSC）では、細胞増殖の停止と細胞死を引き起こすことが分かっている。本研究では、NSC における PARP 阻害剤による細胞死誘導メカニズムの解析を行い、細胞死誘導におけるポリ（ADP-リボシル）化の重要性について検討を行った。

【方法】

マウス胎児線維芽細胞（MEF）とマウス胎児神経幹細胞（NSC）を使用した。それぞれの細胞に PARP 阻害剤である *N*-(6-oxo-5,6-dihydro-phenanthridin-2-yl)-*N,N*-dimethylacetamide（PJ34）を添加し、24 時間培養後にウェスタンブロッティングおよび免疫沈降を行った。免疫沈降には Af1521 Macrodomain ポリ（ADP-リボース）親和性レジン（Tulip Biolabs）および μMACS protein G MicroBeads（Miltenyi Biotec）を使用した。また、細胞内への分子導入には膜透過ペプチドとして、オリゴアルギニン（r12）と膜透過促進配列 Pas[2)]を改変した Pas2 からなる dPas2-r12 を用いた。

【結果および考察】

PARP 阻害剤である PJ34 による細胞死を引き起こすメカニズムを知る為に、これまでにマイクロアレイ解析を進めてきた。PJ34 の添加により、細胞周期停止に関わる p21 やアポトーシス誘導に関わる Fas、PIDD、DR5、Noxa、PUMA、PERP が増加しており、リアルタイム PCR でこれらの転写量の増加を確認している（図 1）。一方、PJ34 は MEF に対しては細胞増殖阻害やアポトーシスを起こさない。そこで、MEF と NSC におけるポリ（ADP-リボシル）化量の比較解析を行った。PJ34 を添加していない細胞群（control）において、MEF ではポリ（ADP-リボシル）化されたタンパク質はほとんど検出されなかったのに対して、NSC で

はポリ（ADP-リボシル）化されたタンパク質量が増加していた（図 2）。これは、NSCにおいてもPARP阻害剤感受性がん細胞同じように、ポリ（ADP-リボシル）化量の増加が恒常的に起こっている事を示している。また、PJ34の添加によってMEFのp53量に変化は見られないが、NSCではp53量の増加とSer18のリン酸化量が増加していた（図 2）。Ser18がリン酸化されるとp53は核へ移行し、p53シグナル経路を活性化させて細胞周期の停止やアポトーシスを誘導する。これらの結果は、先に述べたマイクロアレイおよびリアルタイムPCRの結果を示唆している。また、p53のリン酸化はATMあるいはATRなどのDNA損傷応答の制御に関わるキナーゼにより行われる。実際に、ATMとATRがNSCでポリ（ADP-リボシル）化されていることを免疫沈降法により確認した（図 3）。以上の結果から、PJ34によりATMとATRのポリ（ADP-リボシル）化が抑制されるとp53のリン酸化によりp53シグナル経路が活性化され、細胞周期の停止やアポトーシスが誘導される可能性が示された。今後、神経幹細胞における恒常的なポリ（ADP-リボシル）化が担う役割については更なる検証が必要であるが、これらがPARP阻害剤により抑制されると細胞周期の停止やアポトーシスが誘導されることが分かった。

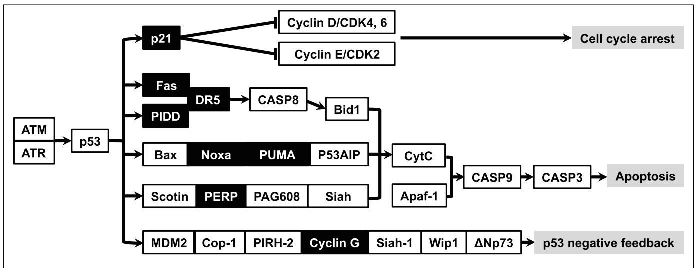


図1　PJ34により転写量が増加する遺伝子
p53シグナル経路においてcontrolとPJ34添加した細胞を比較して転写量が増加した遺伝子を黒抜きで示した。マイクロアレイデータから変化がみられた遺伝子についてリアルタイムPCRにより確定した。

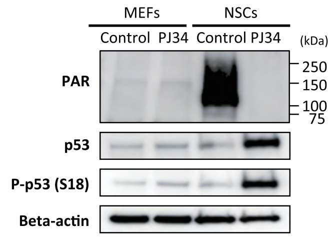


図2　MEFとNSCにおけるポリ（ADP-リボシル）化（PAR）量の比較

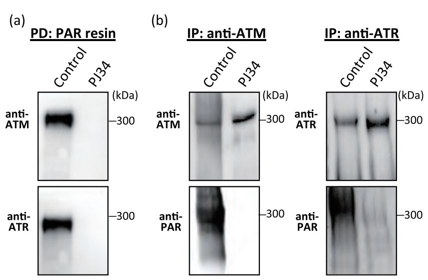


図3 ATMとATRのポリ（ADP-リボシル）化
(a)　ポリ（ADP-リボース）親和性レジンへ結合したATMとATRの検出
（b）ATMまたはATR抗体による免疫沈降法によるATMおよびATRのポリ（ADP-リボシル）化の検出

PARP感受性がん細胞やNSCのように、ポリ（ADP-リボシル）化量がPARP阻害剤による細胞死誘導の指標となるのであれば、PARP阻害剤やその他の抗がん剤の併用効果を予測できるシステムを構築できるかもしれない。実際にIgG抗体を導入し、細胞内におけるポリ（ADP-リボシル）化量の検出を試みたが、ポリ（ADP-リボシル）化が起きている核への導入が難しいことから、検出分子の低分子化を試みている。また、検出分子を導入する為に膜透過ペプチドであるdPas2-r12を用い、モデル導入分子(EGFP)の核内移行条件について検討を行った。細胞質だけでなく核へと拡散する様子が観察され、導入効率は30～40%程度であった（図 4）。今後、検出分子の選定について検討を重ね、ポリ（ADP-リボシル）化量を評価できるような系の構築を目指す。

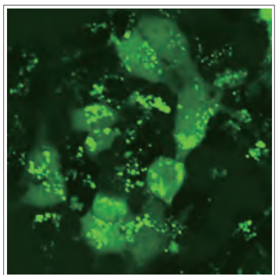


図4 dPas2-r12による細胞内へのEGFPの導入
HEK293細胞へとdPas2-r12/EGFPを添加すると細胞全体へと拡散している様子が観察された。

［ 参考文献 ］1）Fong P.C. *et al.* N. Engl. J. Med. 361, 123-34（2009）
2）Takayama K. *et.al.* J. Control Release 138,128-133（2009）

血中滞留性能を付与した改変型膜透過ペプチドの創成

望田(桑田)啓子　名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所

目的

化学研究所二木研究室では、膜透過ペプチド（オクタアルギニン、以下 R8 と略）を発見後、R8 と細胞膜との相互作用を生物物理化学的、細胞生物学的解析を行ってきた。その結果 R8 は血清中では細胞移行性が低下することが明らかとなった。理由として血清中のタンパク質が R8 と結合することにより R8 の有効血中濃度を低下させていることが予想された。そのタンパク質は血中存在量からアルブミンであることが予想されているが詳しい研究は現在までなされていない。一方では、オリゴアルギニンをはじめとする膜透過性ペプチドは生理活性物質を細胞内へ送達する有力なツールであり、in vivo における薬物送達への応用にも興味が持たれている。二木研究室では、以前に鎖長の異なるオリゴアルギニン（Rn: n=4, 8, 12）の担癌マウスへの投与を行い、R8 が他に較べて有意な腫瘍集積性を持つことを確認している (I. Nakase *et al. J. Control. Release,* **2012**, *159*, 181)。さらに、D アミノ酸からなるオクタアルギニン(r8)は、L アミノ酸から構成される R8 に較べて更に高い腫瘍集積性を示すことを見出している。一般に、血中ではペプチドは速やかに分解あるいは排泄されることが知られていることから、r8 は血中タンパク質に保持される形で血中を循環し、腫瘍組織周辺の硫酸化多糖等との相互作用により腫瘍への集積性を獲得すると想定されている。しかし、r8 が具体的にどのような血中タンパク質と相互作用しうるのかに関しては、詳細には分かっていない。そこで本共同研究では、血中滞留性能を付与した改変型膜透過ペプチドの創成を念頭に、1) r8 と結合する血中タンパク質の同定、ならびに、2) その親和性の検討をすすめた。さらに、3) R8 あるいは r8 と相互作用し、高効率の細胞内取り込みを達成する細胞表面分子に関しても情報を得ることを目指し、光架橋反応を用いての R8 の細胞内取り込み受容体の同定を行った。

実験方法・結果

1) に関しては、血清含有培地中でインキュベートした蛍光標識 r8 を Native-PAGE に処し、蛍光を発するバンド（r8 と相互作用するタンパク質を含む）をプロテアーゼ処理した後、質量分析を行った。プロテオーム用データベース(MASCOT)による解析の結果、アルブミンをはじめとするいくつかの血清タンパク質が候補として挙げられた。現在これらに関して詳細な検討を行っている。

2) に関しては、等温滴定型カロリメトリー(ITC)を用いて、アルブミンと r8 ならびに関連ペプチドの K_d を検討したところ概ね 50 μM 程度であった。

3) に関しては、光架橋産物の単離に用いられるストレプトアビジンビーズに対する非特異的なタンパク質吸着による高いバックグラウンドが同定の障害になっていたことから､非特異的な検出を軽減するためにビオチンと R8 の間に切断リンカーとしてジアゾベンゼンを､N 末端にジアジリンを導入した光反応性 PhotoR8CL を設計､合成した。細胞を PhotoR8CL で処理し、光架橋後、膜画分を分画後、ストレプトアビジンビーズにより単離を行った。さらに、還元処理によりリンカー選択的に溶出し、PhotoR8CL 処理細胞に特異的なタンパク質を同定した。siRNA によるノックダウンにより、これらのタンパク質の R8 の細胞内移行への寄与を評価したところ､syndecan-4 をノックダウンした細胞において、R8 の細胞内移行量が減少した。よって、syndecan-4 が R8 の取り込みに関与していることが示唆された。また、各種エンドサイトーシス阻害剤を用いて R8 の細胞内移行経路について検討を行ったところ、syndecan-4 は主に R8 のクラスリン依存性エンドサイトーシスによる取り込みに関与することが示唆された。また、同様の結果が、CreR8 コンジュゲートによる loxP 配列の組み替え効率の評価により得られた。以上の結果から、R8 や、そのタンパク質とのコンジュゲートのクラスリン依存性エンドサイトーシスによる細胞内取り込みには、syndecan-4 が受容体として関与することが示唆された。

成果報告

1. 論文

Kawaguchi, Y., Takeuchi, T., Kuwata, K., Chiba, J., Hatanaka, Y., Nakase, I., Futaki, S.
Syndecan-4 is a receptor for clathrin-mediated endocytosis of arginine-rich cell-penetrating peptides.
Bioconjug. Chem. **2016**, *27*, 1119-1130

2. 学会発表

野村佳世、川口祥正、桑田啓子、河野健一、二木史朗
オクタアルギニンと相互作用する血清タンパク質の同定
日本薬学会第 137 年会（仙台）2017 年 3 月 27 日

2016-80

大腸がん幹細胞の効率的除去を目指したがん幹細胞標的化修飾膜透過ペプチド創出への挑戦

大橋若奈　富山大学大学院医学薬学研究部

【目的】

腫瘍組織を構成するがん細胞の性質は均質ではなく、化学療法や放射線療法に感受性のがん細胞とともに、抵抗性のがん幹細胞と呼ばれる集団が存在する。化学療法剤による治療を生き残ったがん幹細胞は、がん細胞を生み出し、腫瘍組織を再び形成する能力を持ち、これは化学療法及び放射線治療後の再発及び転移をもたらす要因と考えられている。従って、がん幹細胞をいかに効果的に除去するかは、化学療法及び放射線治療においての重要な課題といえる。この課題を解決するためのアプローチの一つとして、がん幹細胞に対して選択的に薬剤を送達し、がん幹細胞を制御するような介入を行うことが挙げられる。効果的に細胞内へ透過する膜透過ペプチドは、種々の様式での修飾が可能であり、目的細胞への標的化をもたらす有望性を秘めている。本研究では、膜透過ペプチドによるがん幹細胞への物質輸送の可能性について検討を行った。がん組織中のがん幹細胞へ効率的かつ選択的な物質の送達が可能となれば、がん幹細胞を標的とするがん治療法の開発へとつながることが期待される。

【方法】

ヒト大腸がん由来 HT29 細胞を Coring 社製 Ultralow attachment プレートを用いて EGF, bFGF, B-27, GlutaMax を添加した DMEM/F12 培地にて、37 度 5% CO_2 条件下で 15 日間培養し、がん幹細胞スフィアを得た。得たがん幹細胞スフィアへ FITC-GABA-R8-amide (FITC-R8)ペプチドを添加し、一定時間培養した。PBS での洗浄の後、ホルマリンによる固定を行った。Hoechst33342 及び Phalloidin-Rhodamine による染色の後、共焦点レーザー顕微鏡観察によって膜透過ペプチドの取り込みの評価を行った。C57BL/6J マウスより小腸を採取し、EDTA 処理により腸陰窩を得た。得た腸陰窩を Corning 社製マトリゲルマトリックス中に懸濁し、EGF, R-spondin1, Noggin を添加した Advanced-DMEM/F12 培地にて培養した。FITC-R8 ペプチドを加えて一定時間培養した後、ホルマリン固定、Hoechst33342 及び Phalloidin-Rhodamine による染色を行った。

【結果と考察】

がん組織内部は低酸素、低栄養状態にあり、この様な組織内部においてもがん幹細胞の存在が示唆されるため、がん幹細胞へ物質を輸送するには、がん組織内部へ効果

的に到達することが必要である。大腸がんスフィアとは、大腸がん細胞を非接着性条件下で培養することにより、培養液中にて浮遊した状態で細胞同士が接着して形成される 3 次元の球状の凝集塊であり、その内部はがん組織と類似した低酸素環境を有する。血清非存在下、定法の成長因子の添加により誘導した大腸がんスフィアは、がん幹細胞に特徴的な遺伝子の発現や、高い腫瘍形成能を示すことが報告され、がん幹細胞スフィアとして種々の検討に用いられている。そこで、大腸がん幹細胞スフィアを誘導し、得られたがん幹細胞スフィアに対する膜透過ペプチドの透過及び分布について検証した。

がん幹細胞スフィアへ FITC-R8 ペプチドを投与し、1 時間後及び 6 時間後の取り込みを共焦点レーザー顕微鏡で観察した様子を図 1 に示す。投与後 1 時間においては、スフィアへの FITC-R8 ペプチドの取り込みは観察されなかったが、6 時間においては、Phalloidin により赤く染色されたスフィアの辺縁の内側に緑の FITC-R8 ペプチドが移行している様子が観察された(図 1B)。辺縁部に加えて、中心部に FITC-R8 ペプチドが到達していた。FITC-R8 ペプチドはスフィア内へ容易に導入され、その中心部まで到達可能であることを示している。Z 軸方向の連続撮影と 3 次元画像再構成を行い、スフィア全体への FITC-R8 ペプチドの分布を観察した。その結果、FITC-R8 ペプチドのスフィア内部への移行、及び中心部への到達が認められた。FITC-R8 ペプチドがスフィアに取り込まれ全体に分布することを示している。

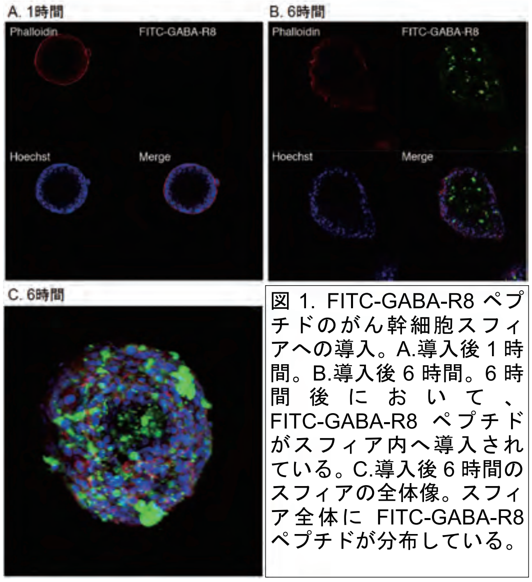


図 1. FITC-GABA-R8 ペプチドのがん幹細胞スフィアへの導入。A.導入後 1 時間。B.導入後 6 時間。6 時間後において、FITC-GABA-R8 ペプチドがスフィア内へ導入されている。C.導入後 6 時間のスフィアの全体像。スフィア全体に FITC-GABA-R8 ペプチドが分布している。

がん幹細胞への効率的な物質輸送と共に、通常の幹細胞へは送達されない選択性の付与も重要な課題である。そこで、マウスより採取した腸上皮幹細胞を含む腸組織への FITC-R8 ペプチドの取り込みを評価した。その結果、FITC-R8 ペプチドは腸組織に到達しているものの内部への移行は認めなかった（図 2）。

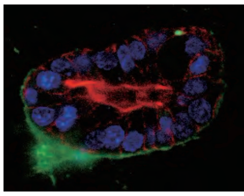


図 2. FITC-GABA-R8 ペプチドの通常腸組織への到達。FITC-GABA-R8 ペプチドは、腸組織周囲に到達しているものの内部へは移行は認めなかった。

再発、転移を促す要因となるがん幹細胞へ選択的に物質を導入し、その機能を制御する手法の必要性は高い。本検討により、FITC-R8 ペプチドは、通常腸組織へはほとんど取り込まれない一方で、がん幹細胞を含むがん組織へは効果的に取り込まれる可能性が示唆された。浸潤能を獲得したがん細胞はタイトジャンクション構造が変化し、間葉系細胞様性質を獲得している。この様な通常腸上皮細胞との細胞表面構造の違いの利用を検討することで、がん組織中のがん幹細胞への物質輸送法についての新しい展開となり得ることが期待される。

ダイヤモンド高品質化によるNV中心のスピンコヒーレンス時間の長時間化

徳田規夫　金沢大学理工研究域電子情報学系

【目的】

ダイヤモンド中の単一窒素 - 空孔複合体(NV)中心（図１）は優れたスピン特性及び光学特性を有する。特筆すべき点は、単一スピンを室温において光検出・操作できる点である。その単一スピンをプローブとし、単一NV中心を用いた磁気センサ、電場センサ、温度センサに関して、近年、優れた実証研究がなされてきた。ダイヤモンド中のNV中心のセンサ応用において、NV中心は感度向上のため数ナノレベルの浅い領域に存在している必要がある。しかし、ナノレベルでの表面付近のNV中心では､センサとして使える電荷状態が-1価に荷電したNV^-の電荷状態が不安定になることや､スピンコヒーレンス時間（T_2）の短時間化によりセンサ感度が著しく低下するなど、重要な克服すべき課題がある。この原因は、有力な候補の一つとして表面付近の常磁性欠陥や不純物の存在によるものと考えられる。この克服のため、本提案では、リンドープによるn型膜を用いた電荷の安定化や、表面平坦化合成技術を用いることによるスピンコヒーレンス時間の長時間化を目指す。

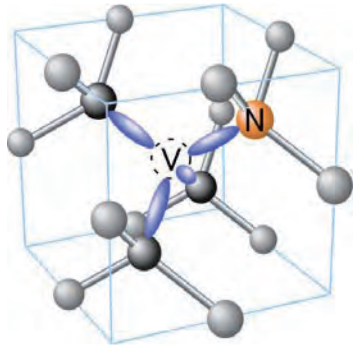


図１　ダイヤモンド中のＮＶ中心：Ｎは窒素原子、Ｖは炭素原子が抜けた空孔（Ｖ）.

【実験結果】

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

それらの課題解決方法の一つとしてドナー不純物ドープによるNV中心への電子供給が考えられ、我々のグループではリンドープによるn型ダイヤモンド中の単一NV中心では、NV^-とNV^0の比率がほぼ10：0になることを示した[1]。その研究では比較的低いリン濃度 10^{15}～10^{16} cm^{-3}の試料を用いており、レーザによる初期化後のNV^0からNV^-へ回復する時間が10ms程度であった[1]。また、そのような低リン濃度下では、高品質ノンドープ試料で観測される数百 μsのT_2が期待されたが、T_2が50 μs程度と短かった。本研究ではCVD法により合成した更なる高濃度[P] ~ 10^{17} cm^{-3} のn型ダイヤモンド試料を研究した｡シングルショット電荷状態測定では観測した単一NV

中心のすべてにおいて、既報[1]と同様にNV^-とNV^0の比率がほぼ10：0であった。電荷状態の安定性について調べ、NV^0からNV^-へ回復する時間が2 ms 未満と、期待通り従来の報告より短い結果を得た[1]。また図２に示したように150 μs 程度のT_2を持つものを観測し、リンドープ下でも高品質ノンドープ試料の長いT_2に近づけられる可能性を示した。

更に比較としてドーピングの容易な窒素をドープしたダイヤモンド試料において、電荷測定を行った。これまで表面付近の NV 中心等でも窒素ドープによりNV^-の電荷状態が安定化したとする報告例もあったが、シングルショット電荷状態測定では、ノンドープ試料と同程度のNV^-とNV^0の比率が約７：３であり、NV^-の安定化の効果が十分には得られなかった。これはダイヤモンドのフェルミ位置に関する重要な知見と考えられる。

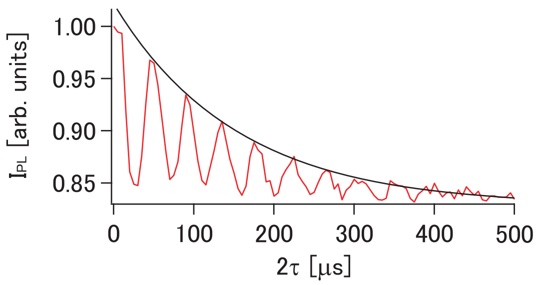


図２　リンドープ試料中の単一 NV 中心のハーンエコー、fitting function = $\exp(2\tau/T_2)$、T_2 = 154 us

ダイヤモンドにおいて、ある CVD 合成条件を満たすと、数十 μm 四方の面積において、原子レベルでフラットな表面を持つ試料を作成することができる[2]。そのような高品質平坦表面試料による NV 中心の安定化を目指した試料の作成および評価の研究に取り組んだ。成膜プロセスの提案や合成条件における窒素濃度の制御の条件出しを、共焦点レーザ顕微鏡によって行った。表面から数十から数百ナノメートルの深さにある NV 中心が観測された。今回、電荷状態が－1価に荷電したNV^-ではなく、中性や正に荷電した電荷状態になっていることも懸念されたが、NV^-であることが確認された。ダイヤモンドの平坦成長条件下でダイヤモンド膜内に作られた NV 中心についてコヒーレンス時間を測定したところ、T_2が最長で170 μs と分かった。今後、浅い NV 中心の作製とT_2の長時間化に取り組んでいく予定である。

[1] Y. Doi, T. Fukui, H. Kato, T. Makino, S. Yamasaki, T. Tashima, H. Morishita, S. Miwa, F. Jelezko, Y. Suzuki, N. Mizuochi, Physical Review B, 93, 081203 (R), 2016.

[2] N. Tokuda, (a) H. Umezawa, H. Kato, M. Ogura, S. Gonda, K. Yamabe, H. Okushi, S. Yamasaki, Appl. Phys. Exp. 2 (2009) 055001. (b) N. Mizuochi, N. Tokuda, M. Ogura, S. Yamasaki, Jpn. J. Appl. Phys., 51, 090106 (2012).

【成果報告】

（口頭発表）丸山 祐一、加藤 宙光、徳田 規夫、牧野 俊晴、山崎 聡、下岡 孝明、森下 弘樹、藤原 正規、水落 憲和「リンドープダイヤモンドにおける NV 中心の電荷安定性とスピン特性」、第64回応用物理学会春季学術講演会、2017年3月14日～17日、パシフィコ横浜

ダイヤモンド中のNV中心スピンの電気的制御

山崎聡　　産業技術総合研究所先進パワーエレクトロニクス研究センター

1. 緒言

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

2. 実験

試料の構造を図 1 に示す。CVD で intrinsic ダイヤモンドを合成後、エッチングでメサ構造を作り、n-type ダイヤモンドを脇に選択成長させて nin 構造が作られている。実験装置を図 2 に示す。532 nm 波長のレーザーに加え 593 nm 波長のレーザーを使用することにより、単一の NV 中心の電荷状態の割合を出すシングルショット測定を行った。そして電荷割合の intrinsic 層の幅 d による依存性と層の中心と端による依存性に注目して実験を行った。

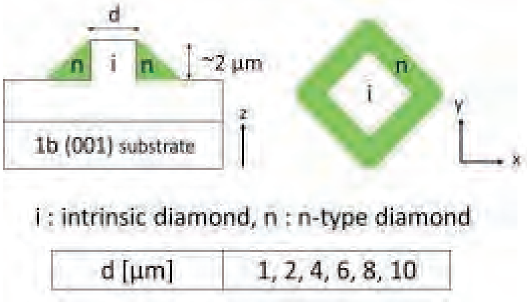


図 1 nin 構造

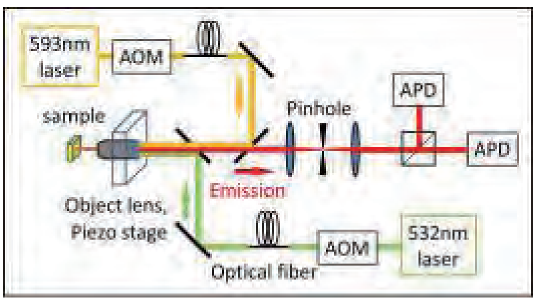


図２　共焦点レーザー顕微鏡装置

3. 結果

メサ構造内の NV 中心の Scan Image を図３に示す。発光が強い正方形の部分が n-type

層であり、内側の intrinsic 層の単一の発光源が単一の NV 中心である。この NV 中心のシングルショット電荷測定の結果を図４に示す。また図３は電荷 NV^{-}の割合は 80%に近い値をとっており、これは通常の intrinsic ダイヤモンドの割合を越えるものである。また intrinsic 層 d の幅による依存性も観測され、d が小さいほど NV^{-}の割合が得られ、理論的な予測と一致した結果が得られた。今回の成果は学術誌として投稿する予定である。

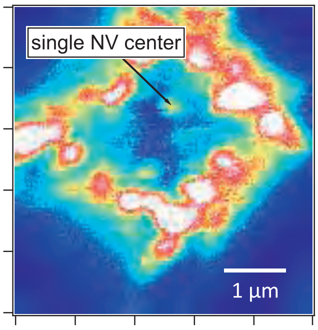


図３　NV 中心の Scan Image

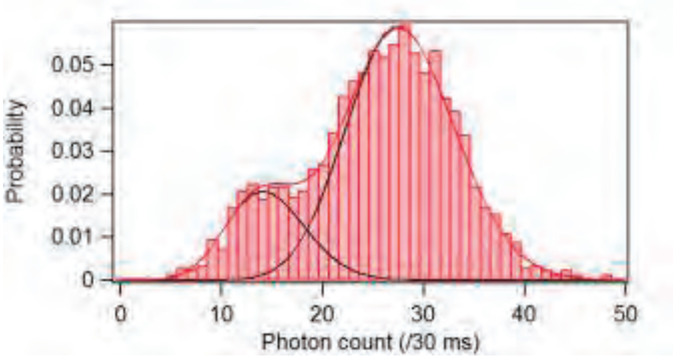


図４　シングルショット電荷測定

[1] N. Aslam, G. Waldherr, P. Neumann, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, New J. Phys. 15, 013064 (2013)

[2] Y. Doi, T. Fukui, H. Kato, T. Makino, S. Yamasaki, S. Miwa, F. Jelezko, Y. Suzuki, N. Mizuochi, Physical Review B, 93, 081203 (R), 2016. (Rapid communication)

【成果報告】

(1) T. Murai, T. Makino, H. Kato, Y. Doi, Y. Suzuki, M. Hatano, S. Yamasaki, M. Shimizu, H. Morishita, M. Fujiwara, N. Mizuochi, “Control of charge states of NV center by nin diamond junction” 2016 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA

(2) T. Murai, T. Makino, H. Kato, Y. Doi, Y. Suzuki, M. Hatano, S. Yamazaki, M. Shimizu, H. Morishita, M. Fujiwara, N. Mizuochi “Control of charge states of NV center in diamond by nin junction” 9th International Conference on Physics and Applications of Spin-Related Phenomena in Solids, August 8 (Mon) to 11 (Thu), 2016, Kobe International Conference Center, Kobe City, Japan

(3)　村井拓哉，牧野俊晴，加藤宙光，土井悠生，鈴木義茂，波多野睦子，山崎 聡，清水麻希，森下弘樹，藤原正規，水落憲和、“nin 接合によるダイヤモンド NV 中心の電荷状態制御”、第３０回ダイヤモンドシンポジウム、東京大学　駒場リサーチキャンパス、２０１６年１１月１６日（水）～１８日（金）

2016-83

ラジオフォトルミネッセンス応用に向けた Sm ドープアモルファス材料の開発

岡田豪　奈良先端科学技術大学院大学

【目的】

近年、新しい放射線誘起蛍光材料として、透明性と高い成型加工性（賦形性）を併せ持つ非晶質材料が注目を集めてきている。一般に用いられる放射線用ガラスバッジに代表されるように放射線検出材料は必要不可欠なものとなりつつあり、新規材料開発に対する期待は大きい。本研究では、申請者がこれまで取り組んできたラジオフォトルミネッセンス(RPL)材料の創製を、ガラス材料に関する業績を残している京大化研の正井助教と共同研究を行うことにより、より推進していくことを目的とする。この RPL とは、放射線が照射された後に、その照射線量を蛍光として取り出すことにより、線量の定量化を行うものであり、現在では、例えば、ガラスバッジに代表されるように、一旦照射量を蓄積するシステムと読みだすシステムが材料内に併せ持つ必要がある。このようなガラス材料は、非所に稀であるが、1 つの候補として $Sm^{3+} \rightarrow Sm^{2+}$の価数変化を用いた検出材料が挙げられる。将来的な薄膜型の材料創製を念頭におき、液相法を用いた非晶質材料の創製を試みた。

【実験方法】

薄膜型材料への展開に向けて、本年度は、バルク型材料を共同研究者が作製し、その物性評価を研究代表者が実施した。試料作製は、梶原らによって報告されている無共溶媒ゾルーゲル法[1]を用いておこなった。

【実験結果及び考察】

①Sm ドープ SiO_2ガラスの作製と発光特性

SiO_2 および Sm_2O_3 の出発原料として $Si(OC_2H_5)_4$, $SmCl_3{\cdot}(H_2O)_6$を用いた。既報[1]に従い、ゲル化後 1300°C で加熱することにより対応する Sm ドープ SiO_2ガラスを得た。得られた試料に対して X 線を照射し照射前後のスペクトルから X 線照射による価数変化を評価した。**Fig. 1** は、1 mol% Sm をドープした SiO_2ガラスにおける発光スペクトルである。10 Gy 以上の照射によって Sm^{2+}に帰属されるブロードな発光が確認された。また、X 線照射量と発光ピークの強度は明瞭な発光が確認された 10 ~ 30 Gy の領域において、線形性を有しており検出材料として

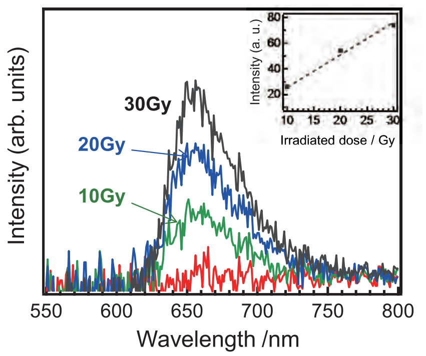


Fig. 1 X-ray induced RPL spectra of the $Sm{:}SiO_2$ glass with different irradiated doses. Inset shows the correlation between emission intensity and the irradiated dose.

のポテンシャルを有していることが判る。

一方で、既存の材料と比較して、発光強度は非常に弱くホスト材料の改良が必要であるという結論に達した。

②Sm ドープ Al_2O_3–SiO_2 ガラスの作製と発光特性

前章の結果を受け、発光特性の向上のため、SiO_2 の一部を Al_2O_3 で置換した $90SiO_2$-$10Al_2O_3$ ガラスを同様の手法で作製した。得られた試料における発光スペクトルを **Fig. 2** に示す。SiO_2 系とは異なり、Sm^{3+}の *f-f* 遷移に由来する発光が確認された。また、X 線照射量 1 Gy から 30 Gy に渡って明瞭なスペクトルを有しており、SiO_2 系に比べてより優れたホスト材料であることが明らかになった。Sm と同じ 3 価の価数を有する Al を添加することにより、Sm が均一に分散したことが原因の 1 つとして考えられる。今後、ホスト材料の更なる検討と、実際の薄膜化を検討する予定である。

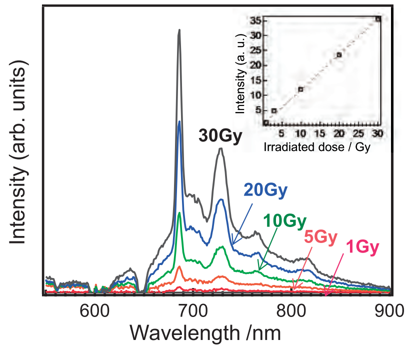


Fig. 2 X-ray induced RPLspectra of the Sm:SiO_2-Al_2O_3 glass with different irradiated doses. Inset shows the correlation between emission intensity and the irradiated dose.

References

[1] K. Kajihara, M. Hirano, H. Hosono, *Chem. Commun*, 2580-2582 (2009).

【成果報告】

◆ 査読付き論文

1. A. Torimoto, H. Masai, **G. Okada**, T. Yanagida, *Rad. Meas.*, accepted (2017).
2. T. Kuro, **G. Okada**, N. Kawaguchi, Y. Fujimoto, H. Masai, T. Yanagida, *Opt. Mater.*, **62**, 561-568 (2016).
3. H. Tatsumi, **G. Okada**, T. Yanagida, H. Masai, *J. Lumin.*, 179, 545-549 (2016).
4. **G. Okada**, H. Masai, A. Torimoto, S. Kasap, T. Yanagida, *J. Ceram. Processing Res.*, **17,** 148-151 (2016).
5. H. Masai, Y. Ueda, T. Yanagida, **G. Okada**, Y. Tokuda, *Sensor. Mater*. **28,** 871-879 (2016).
6. A. Torimoto, H. Masai, Y. Tokuda, T. Yanagida, **G. Okada**, K. Mibu, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **124**, 554-558 (2016).
7. H. Tatsumi, **G. Okada**, T. Yanagida, H. Masai, *J. Ceram. Soc. Jpn*. **124,** 550-553 (2016).
8. H. Tatsumi, **G. Okada**, T. Yanagida, H. Masai., *Chem. Lett.*, **45,** 280-282 (2016).

◆ 国際学会発表

1. Valence Change of Sm for Radiation Measurements and Current Understandings **G. Okada,** J. Ueda, Y. Fujimoto, H. Tanaka, K. Shinozaki, T. Nakanishi, T. Matsui, H. Masai, F. Chicilo, N. Kawaguchi, T. Yanagida, S. Tanabe, T. Komatsu, A. Edgar, S. Kasap, The 57th Meeting on Glass and Photonic Materials & The 12th Symposium of Glass Industry Conferences of Japan 13-15 Nov. Kyoto (2016).　他 11 件

◆ 国内学会発表

1. 銀添加 Li_3PO_4-BPO_4 ガラスの RPL 特性 辰巳浩規, **岡田 豪**, 河口範明, 正井博和, 柳田健之, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 *放射線分科会 学生ポスター賞*　　他 8 件

2016-84

含窒素大環状化合物を基盤とした有機機能性材料の創製

岩永 哲夫　岡山理科大学理学部

【目的】

効率の高い光電変換素子の開発は, 21 世紀の重要課題の一つである光エネルギー(太陽エネルギー)の有効利用と関連して，化石燃料使用による温暖化など，地球規模の環境問題に立ち向かう科学からの取り組みとして，極めて重要な研究課題である．代表的な光電変換デバイスである有機薄膜太陽電池は，低コストかつ低環境負荷の次世代太陽電池として幅広い応用が期待されているが，これまでに達成されている光電変換効率は 7～12 %程度であり，新規材料の提案や方法論の開発が進められている．

本研究では，汎用元素のひとつである窒素をπ共役ユニットに組み込んだ新しい機能性分子を合成し，機能効率の高い材料を開発することを目的とする．今回，これらの目的を達成するために含窒素芳香族ユニットを組み込んだ大環状化合物を設計し，合成に取り組むこととした．これら分子の合成法を確立し，電子スペクトルなどの分光学的データを収集し，太陽電池材料として利用できる分子を選択することとした．得られたデータにもとづいて構造と物性の相関を精査し，分子設計へフィードバックすることで高効率な有機太陽電池材料の開発を目指した．

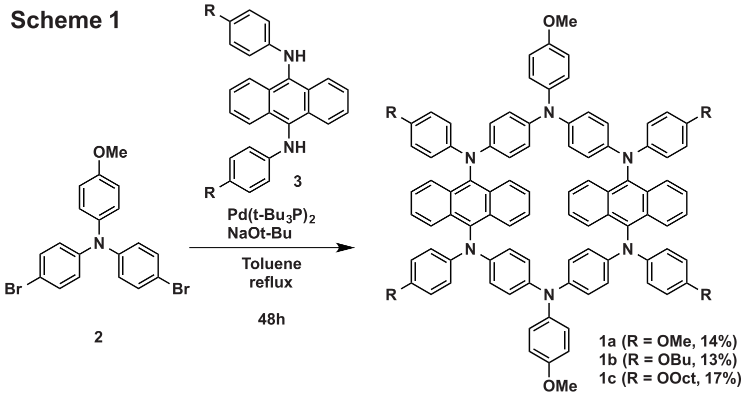
【実験方法】

前年度までにアントラセン骨格を導入した含窒素大環状化合物 **1a** の合成と電子スペクトル測定などを行い，物性を明らかにした．化合物 **1a** を基板上へスピンコートで塗布する際に，化合物の溶解度が問題となることがわかった．このため複数のアルコキシ鎖を導入した化合物 **1b** と **1c** を設計・合成し，デバイスへの有用性を確認することとした．合成した分子の分光学的性質と電子構造の相関を調査するために，DFT 計算の結果を利用した．また太陽電池材料として利用できるか判断するために，イオン化ポテンシャル測定を京都大学化学研究所にて行った．

【結果と考察】

化合物 **1b** と **1c** は 4,4’-dibromo-triphenylamine 誘導体 **2** と 9,10-bis(phenylamino)anthracene 誘導体 **3** を用いて，Buchwald-Hartwig カップリングによりそれぞれ赤紫色固体（収率 **1b**: 13%, **1c**: 17%）として得られた（Scheme 1）．化合物 **1b** と **1c** は，^{1}H NMR と ^{13}C NMR スペクトルおよび FAB マススペクトルにより同定し，**1a** と比べて溶解度が大幅に向上したことを確認した．

Scheme 1



化合物 **1** の酸化還元電位を調べるためにジクロロメタン中でサイクリックボルタンメトリーを測定した(Figure 1). 化合物 **1c** では4対の可逆な4電子酸化波が観測され（**1c**: $E^{1/2}$ = −0.20, −0.08, +0.26, +0.35 V vs Fc/Fc^{+}），化合物 **1a** と比べてもアルコキシ鎖の種類が大きく影響しないことがわかった（**1a**: $E^{1/2}$ = −0.19, −0.08, +0.27, +0.36 V vs Fc/Fc^{+}）. 化合物 **1** の段階的な酸化波の観測は，トリフェニルアミン部に局在化したラジカルカチオン種と中性ユニットの相互作用によるものと考えられる．化合物 **1b** と **1c** の吸収スペクトルをジクロロメタン中で測定したところ，化合物 **1a** と同様に 450〜600 nm に幅広い吸収が観測された．DFT 計算により HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップが −2.58eV と見積もられ, 化合物 **1** の最大吸収波長に係る分子軌道の電子遷移を帰属することができた.

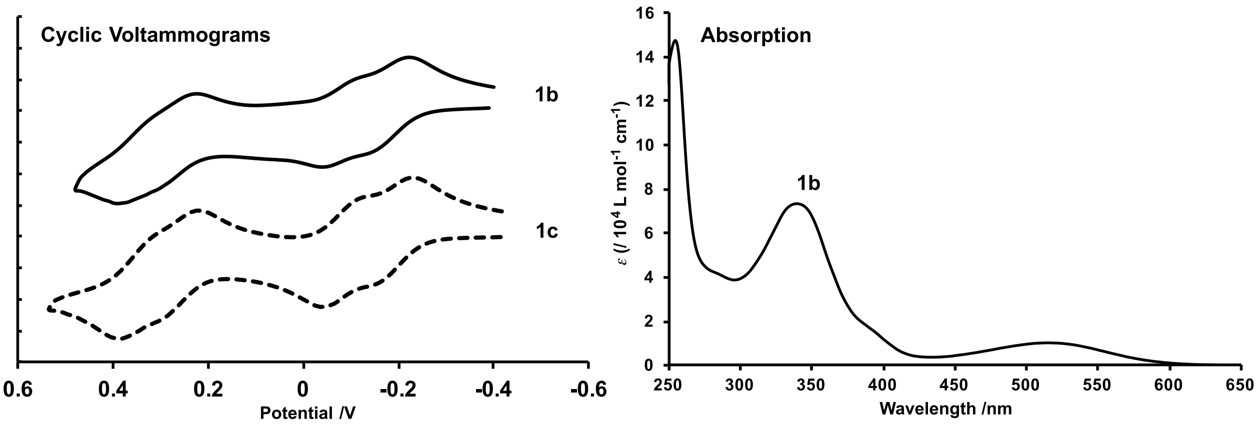


Figure 1. Cyclic voltammograms (CH_2Cl_2 in 0.1 M n-Bu_4NPF_6) and absorption spectra (CH_2Cl_2) of **1**.

化合物 **1b** と **1c** のイオン化ポテンシャル（IP）を測定したところ，−5.01eV および −5.10eV と見積もられ，**1a** よりも IP が上昇した（IP ＝ −5.26eV）．しかしながら，ペロブスカイト型太陽電池で正孔輸送材料として利用されている Spiro-OMeTAD（IP ＝ −5.12eV）と比べても，十分に利用できることが確認できた.

【まとめ】

溶解度向上を図るために長鎖アルコキシを導入した含窒素大環状化合物を新たに合成し，その分光学的性質を明らかにした．サイクリックボルタンメトリーにおいて，アントラセン骨格の導入により分子内に局在化した酸化種同士で相互作用があることが示唆された．今後，酸化状態での分光測定や熱分析を行い，その安定性を明らかにしていく予定である．また合成した化合物 **1b** と **1c** を基板へ塗布し，ペロブスカイト型太陽電池の材料として利用できるよう，様々な条件で測定を進めていく予定である.

Viscoelastic Relaxation of Linear and Ring Rouse Chains at Association/Dissociation Equilibrium

Youngdon Kwon Sungkyunkwan University

1. Introduction. Polymer systems undergoing reversible association/dissociation reaction, such as solutions of telechelic chains having associative groups at the chain ends,[1] have been attracting extensive research interest because of their novel scientific aspect. As a follow-up of those studies, we recently focused on the simplest model system, linear Rouse chains (unimers) undergoing mono-functional end-association and dissociation reaction to formulate its viscoelastic relaxation function $g(t)$:[2] The motional coupling between the unimer and dimer, occurring through the reaction, yields new series of relaxation modes not involved in the pure Rouse dynamics, and those new modes govern the terminal relaxation of both unimer and dimer.

The reaction rate in the above unimer/dimer system is not explicitly correlated with the conformation of respective chains. The reaction can be (and was) assumed to occur at the same rate irrespective of the end-to-end distance of a focused unimer, because the reaction is governed by the distance between the reacting ends of *two* unimers. The situation is quite different for a dilute telechelic linear chain that becomes a ring chain through the end-association. The ring chain is formed only when two ends of the linear chain come into close proximity, indicating that the reaction rate is strongly correlated with the linear chain conformation. This study focuses on this condition for the ring formation and formulates the viscoelastic relaxation function of the linear/ring system.[3]

2. Results and Discussion. We focus on a telechelic linear Rouse chain composed of N subchains (or segments). This chain is converted into a ring chain through the end association, and the ring chain becomes a linear chain on dissociation. The bond vector of n-th subchain, $\mathbf{u}^{[c]}(n,t)$ with c = L and R for the linear and ring chains, can be expanded with respect to the Rouse eigenfunctions as

$$\mathbf{u}^{[\mathrm{L}]}(n,t) = \sum_{p=1}^{N} \Xi_p(t)\sin\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \quad \text{(for linear chain)} \tag{1}$$

$$\mathbf{u}^{[\mathrm{R}]}(n,t) = \sum_{\alpha=1}^{N/2}\mathbf{\Psi}_\alpha(t)\sin\left(\frac{2\alpha\pi n}{N}\right) + \sum_{\alpha=1}^{N/2}\mathbf{A}_\alpha(t)\cos\left(\frac{2\alpha\pi n}{N}\right) \quad \text{(for ring chain)} \tag{2}$$

The time evolution of $\mathbf{u}^{[c]}(n,t)$, being described by the Rouse equation of motion combined with the association/dissociation reaction kinetics, can be cast in equations for the expansion coefficients Ξ_p, $\mathbf{\Psi}_\alpha$, and $\mathbf{A}_\alpha$ appearing in eqs 1 and 2:[3]

$$p = \text{odd integer:} \quad \dot{\Xi}_p(t) = -\left(\frac{p^2}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_{\mathrm{as}}}\right)\Xi_p(t) + \frac{1}{\tau_{\mathrm{as}}}\sum_{\beta=1}^{N/2} \eta_{p\beta}\mathbf{A}_\beta(t) \tag{3}$$

$$p = \text{even integer:} \quad \dot{\Xi}_p(t) = -\left(\frac{p^2}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_{as}}\right)\Xi_p(t) + \frac{1}{\tau_{as}}\Psi_{p/2}(t) \tag{4}$$

$$\alpha = \text{integer } (\geq 1): \quad \dot{\Psi}_\alpha(t) = -\left(\frac{4\alpha^2}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_{ds}}\right)\Psi_\alpha(t) + \frac{1}{\tau_{ds}}\Xi_{2\alpha}(t) \tag{5}$$

$$\alpha = \text{integer } (\geq 1): \quad \dot{\mathbf{A}}_\alpha(t) = -\left(\frac{4\alpha^2}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_{ds}}\right)\mathbf{A}_\alpha(t) + \frac{1}{\tau_{ds}}\sum_{q=\text{odd}}^{N} \eta_{q\alpha}\Xi_q(t) \tag{6}$$

$$\text{with} \quad \eta_{p\alpha} = \frac{2}{N}\int_0^N \mathrm{d}n \sin\left(\frac{p\pi n}{N}\right)\cos\left(\frac{2\alpha\pi n}{N}\right) = \frac{4}{\pi}\frac{p}{p^2 - 4\alpha^2} \quad (p = \text{odd}) \tag{7}$$

Here, τ_1 indicates the longest Rouse relaxation time (end-to-end fluctuation time) of the linear chain, and τ_{as} and τ_{ds}, respectively, denote the characteristic times for the association and dissociation reaction. The reaction terms in eqs 3-6 involving τ_{as} and τ_{ds} lead to the coupled time evolution of Ξ_p (for the linear chain) and Ψ_α and/or $\mathbf{A}_\alpha$ (for the ring chain). In addition, the ring chain is formed only when the ends of the linear chain come into close proximity. This condition is expressed as a conformational constraint,

$$\sum_{p=\text{odd}}^{N} \frac{\Xi_p(t)}{p} = \mathbf{0} \quad \text{for ring formation} \tag{8}$$

Despite the coupling and the condition necessary for the ring formation explained above, eqs 3-6 were analytically solved with the aid of the double-expansion method (re-expansion of the series of odd sine modes of the linear chain with respect to the cosine eigenfunctions of the ring chain).[3] The coefficients thus obtained from eqs 3-6 were utilized to calculate the viscoelastic relaxation function, $g^{[c]}(t) = \int_0^N b^{-2}\langle u_x(n,t)u_y(n,t)\rangle \,\mathrm{d}n$ with b being the average step length of the subchain. Figure 1 shows an example of $g^{[c]}(t)$ for several values of r_d (= τ_1/τ_{ds}) and the equilibrium constant K = [ring]$_{eq}$/[linear]$_{eq}$ = 0.1. we note that the ring relaxation is broadened and retarded by the reaction-induced coupling with the linear chain. (For K = 0.1, the linear chain is the major component in the system and subjected to just a minor coupling effect.) Detailed analysis demonstrated that the coupling also results in break down of the ring symmetry (equivalence of all subchains in the ring backbone).

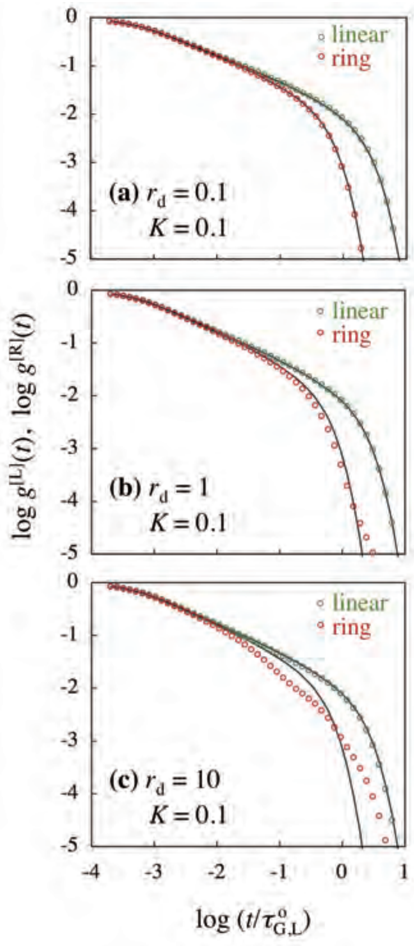


Fig.1 Viscoelastic relaxation function $g(t)$ of linear and ring chains undergoing association and dissociation reaction. Solid curves show $g(t)$ in the absence of reaction.

References **1.** S. Suzuki et al., *Macromolecules* **2012**, *45*, 888-898. **2.** H. Watanabe et al., *Macromolecules* **2015**, *48*, 3014-3030. **3.** Y. Kwon et al., *Macromolecules* **2016**, *49*, 3593-3607.

2016-86

非共有結合性ソフトエラストマーの調製と力学特性

野呂篤史　名古屋大学大学院工学研究科

はじめに

常温で柔軟性・伸縮性を示す高分子ソフト材料として、エラストマーがある。このようなエラストマーは、異種高分子を共有結合で繋いだブロック共重合体からでも調製できる。例えばガラス転移温度（Tg）が高く常温でガラス状の高分子鎖 A と、Tg が低く常温で溶融状の高分子鎖 B とを結合させた ABA トリブロック共重合体は、ガラス状 A 鎖が凝集してドメインを形成し溶融状 B 鎖が橋架け鎖として振舞うため、熱可塑性エラストマー（TPE）として利用でき、そのヤング率は数 MPa 程度である。ABA トリブロック共重合体 TPE を低ヤング率のソフト材料として利用するためには溶媒を添加すればよいが、溶媒添加により伸長能低下を招きやすく、また通常多くの溶媒は蒸発するため、溶媒蒸発により試料変性も生じてしまう。そこで本研究では難揮発性可塑剤としてプロトン性液体（pL）を添加する手法を提案する（Figure 1）。B 鎖のみを選択溶解させ、かつ B 鎖と水素結合を形成する難揮発性の pL を用いることで、溶媒蒸発による試料変性がなく、低ヤング率（1MPa 以下）でありながらかつ高い伸長能・靭性を実現する材料、すなわちゲルのような柔らかさとエラストマーのような伸縮性の両方の特性を合わせ持つ「ソフトエラストマー」を調製する。

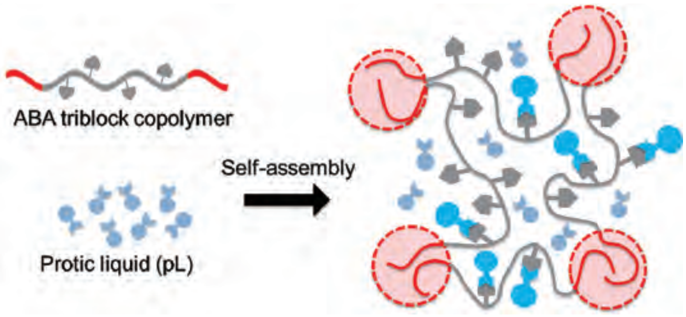


Figure 1. Schematic of a soft elastomer via self-assembly of an ABA triblock copolymer/pL.

実験方法

二官能性の可逆的付加開裂連鎖移動（RAFT）剤とスチレンとを混合し、加熱することでポリスチレン（数平均分子量 M_n= 20k）を合成した。このポリスチレンはポリマー鎖中央に RAFT 剤残基を有しているので、このポリスチレンをマクロ RAFT 剤として 4-ビニルピリジンモノマーを重合し、ポリスチレン-b-ポリ（4-ビニルピリジン）-b-ポリスチレントリブロック共重合体（SPS）を合成した。ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）、プロトン核磁気共鳴法（^{1}H-NMR）により分子特性を評価したところ、M_n が 84k、S 組成 φ_S は 0.25 であった（試料名:SPS-S）。また P 鎖の分子量が大きい SPS も合成した。GPC、^{1}H-NMR による分子特性評価結果は M_n=370k、φ_S=0.06 であった（試料名：SPS-L）。難揮発性の pL として、水素結合能を有しかつ P 鎖のみを溶解させる 1-エチルイミダゾリウム ビス（トリフルオロメタンスルフォニル）イミダイドを用いた。

pL と SPS を溶媒ピリジンに溶解し、ブレンド、さらに 40℃で 3 日間かけて溶媒キャスト、1 日間常温で真空乾燥を施すことでソフトエラストマー膜を調製した。また対照実験用に水素結合能を有さない非プロトン性液体の 1-エチル-3-メチルピリジニウムビス（トリフルオロメタンスルフォニル）イミダイド（aL）も用意し、pL と同様に SPS とブレンドすることでソフトエラストマーを調製し、両者の力学特性の違いも調査した。ちなみに pL、aL ともに S は溶解せず、P を溶解する P の選択溶媒である

実験結果・考察

SPS のピリジル基と pL または aL のイミダゾール基の比が 1：1 になるようにブレンドし、試料を調製した。紙面の都合上データは示さないが、pL を添加していない SPS-S ではフリーのピリジル基に由来する吸収（1600cm^{-1}）が見られた。一方、添加後の SPS-S/pL では高波数側（1610cm^{-1}付近）に吸収が見られた。pL のイミダゾール環の NH 基と SPS のピリジル基間で水素結合を生じていることを示唆している。aL を添加した場合では吸収位置のシフトは見られず、水素結合を生じていなことが分かった。

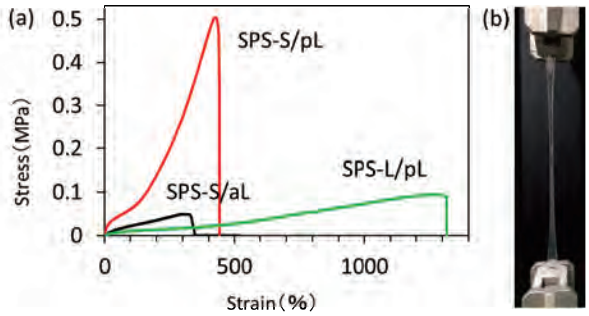


Figure 2. (a) Stress-strain curves of SPS-S/pL, SPS-S/aL and SPS-L/pL..(b) Photo of an SPS-L/pL during elongation.

次に室温で引張試験を行った。測定条件は試料の治具間距離が約 4mm、伸長速度が 0.5mm/s であった。Fig 2a に応力-歪み曲線を示す。SPS-S/pL と SPS-S/aL を比べると、水素結合を形成している SPS-S/pL の方が高破断伸び（430%）、高靭性（0.89MJ/m^3、靭性は応力ーひずみ曲線の内面積より見積り）を示した。さらに中央 P 鎖の分子量が異なる SPS-S/pL と SPS-L/pL を比べると、SPS-L/pL の方が 0.03MPa と低ヤング率でありながらも、大きな破断伸び（1300%）を示し（Fig 2b）、靭性も SPS-S/pL に劣らない値を示した（0.60MJ/m^3）。SPS-S よりも SPS-L の方が伸びしろ部分である中央 P 鎖が長いためと考えられる。以上より、水素結合能を有する pL を SPS と混合することで低ヤング率かつ高破断伸びを示すソフトエラストマーを調製することができた。

成果（論文）

1. "Design and Properties of Supramolecular Elastomers", Kajita, Takato; Noro, Atsushi; Matsushita, Yushu, Polymer in press (DOI: 10.1016/j.polymer.2017.03.010).

成果（学会発表）

1. 「ABA トリブロック共重合体/プロトン性イオン液体からなる水素結合性ソフトエラストマーの調製」、安田歩生・野呂篤史・松下裕秀、第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2016 年 11 月 6 日、豊橋（豊橋技術科学大学）。
2. 「ブロック共重合体の自己組織化を基盤としたソフトエラストマーの調製」、野呂篤史・安田歩生・松下裕秀、第 66 回高分子学会年次大会、2017 年 5 月 29 日、千葉（幕張メッセ）。

酸化物エレクトロニクスの新機軸に向けた学際融合

一杉太郎　東京工業大学物質理工学院

［目的］

遷移金属酸化物は、通常の半導体には見られない多彩な機能特性を示すことから、次世代のエレクトロニクス材料として期待されている。近年、原子レベルでの酸化物作製技術が急速に発展したことで、急峻な界面を有する薄膜やヘテロ構造の作製が可能になり、新しい物性・機能が見出されている。このような酸化物薄膜やヘテロ構造が示す機能特性の探求・解明は、酸化物機能素子の開発に向けた研究開発「酸化物エレクトロニクス」の根幹となる重要な研究課題であり、酸化物エレクトロニクスの更なる発展には、試料作製だけでなく特性評価やデバイス構築などに関わる広範な研究展開そして研究成果の融合が必須である。そこで本課題では、「酸化物研究の新機軸に向けた学際討論会」を開催し、多彩な研究背景をもつ研究者が互いの最先端の研究成果を共有そして融合することで、今後の酸化物エレクトロニクスを下支えするパラダイムを構築し、更なる発展を目指した。

［学際討論会について］

「酸化物研究の新機軸に向けた学際討論会」は 2016 年 8 月 5 日と 6 日の 2 日間にわたって京都大学宇治キャンパスおうばくプラザセミナー室 4・5 で開催した。当日のプログラムは 3 ページ目に示すとおりである。今回の討論会では、実験家だけでなく理論家を含む計 12 人の先生方からの講演があった。それらの内容は、ナノメートルスケールでの酸化物や関連物質の作製に関するものから、ナノ酸化物の電子物性や電気化学的特性に関する最近のトピックスなど、非常に幅広いものとなり学際討論会としてふさわしいものであった。

プログラムに沿ってその講演内容を振り返ると、大口先生（東北大）はパルスレーザー堆積法を利用した高品質エピタキシャル水素化物薄膜の作製および作製した薄膜の特性に関する最新の研究成果を紹介された。小林先生（分子科学研究所）は、酸化物を骨格格子とするヒドリド伝導体 La-Sr-Li 系酸水素化物の合成とその伝導特性について講演され、ヒドリド伝導という酸化物の新しい側面を示された。増田先生（NIMS）からは、ケルビンプローブフォース顕微鏡観察で明らかになった全固体型リチウム電池中の内部電位の空間分布に関する研究成果について紹介があった。岡先生（東北大）からは、エピタキシャル薄膜作製技術を利用した酸化物中のアニオン配列制御とそれを利用した新規強誘電体の開発に関する講演があった。金子先生（京大）による講演では、ナノ酸化物の新しい作製技術としてミスト CVD が紹介されるとともに、ミスト CVD で作製した酸化物薄膜の機能特性についての報告がなされた。ミスト CVD では、パルスレーザー堆積法やスパッタリン

グと比較して真空排気装置を必要としないことが特徴であることが紹介された。服部先生（阪大）からは、ナノ構造化した酸化物から発現する新しい電子相物性に関する研究成果が報告された。物質自体のサイズと電子相のドメインスケールと近づけることが新規物性開拓に重要であるとの議論がなされた。酒井先生（阪大）からは特殊なアニオン構造を持つニクタイド系磁性体が示す磁気輸送特性が報告され、強相関ディラック電子が機能特性に関要な役割を果たしていることが紹介された。

2 日目の討論会では、まず高橋先生（理研）からガスソース MBE が酸化物の高品質化に有用であることが紹介され、この手法で作製された酸化物薄膜からはバルク試料を凌駕するような非常に高い移動度が得られることが報告された。清水先生（東工大）からはペロブスカイト型 Mn 酸化物においてその表面における電子状態は薄膜内部のそれとは大きく異なることが報告された。またその原因として最表面を含む表面領域における酸素八面体の回転及び歪みが考えられることが議論された。堀場先生（KEK）からは KEK において新しく建設・整備されたビームライン BL-2 MUSASHI についてその特徴が紹介され、そのビームラインを使用して得られた最新の研究成果が紹介された。Mn 酸化物薄膜の準粒子バンド構造などこれまで観測が難しかった電子状態が観測可能になったことが示された。柳瀬先生（京大）は、酸化物ヘテロ界面においてスピン軌道相互作用によって発現する新奇超電導現象について理論的視点から考察するとともに、理論的予測に基づいて新奇超伝導をしめす酸化物ヘテロ界面の設計指針が提案された。吉松先生（東工大）からは、前周期遷移金属酸化物においては、薄膜化することでバルクには見られない特異な物性が観測されること、さらには超伝導薄膜試料に対してインターカレーションを適用することで超伝導特性が制御可能なことが紹介された。

本学際討論会では、通常の研究会とは異なり、討論の時間を長め（講演時間が 20 分に対して、15 分間程度の質疑応答）に設定したこともあり、どの講演でも活発な議論がなされた。ほぼ全ての講演で活発な議論がなされ、議論が予定時間に収まりきらないこともしばしばであった。このような活発な議論は多様な最新の研究成果の根底にある研究理念を理解する上で非常に重要であった。このような議論の機会を提供することが学際討論会開催の目的の一つであり、その目的は十分に達せられたと考えている。今回の学際討論会での議論やそこで得られた知見を基礎として、今後の「酸化物エレクトロニクス」の発展を下支えするパラダイムの構築につながっていくことを願っている。またこのような学際討論会を継続することで、「酸化物エレクトロニクス」のさらなる発展に貢献できると期待している。最後に学際討論会の様子を伝えるべく、末尾に討論会参加者の集合写真を示した。

/////プログラム/////

第4回・酸化物研究の新機軸に向けた学際討論会

「ナノ酸化物で見える化学と物理：新展開と異分野融合」

日時：2016 年 8 月 5日（金）－6日（土）

場所：京都大学　宇治キャンパス　化学研究所 おうばくプラザセミナー室４・５

■8 月 5 日（金）

12:30 – 13:00 自己紹介、討論会趣旨説明

13:00 – 13:35（20+15）

「水素化物エレクトロニクス創成へ向けた高品質薄膜成長および評価手法開発」

大口　裕之（東北大）

13:35 – 14:10（20+15）

「La-Sr-Li 系酸水素化物の合成と H-導電特性」

小林　玄器（分子科学研究所）

14:25 – 15:00（20+15）

「ケルビンプローブフォース顕微鏡を用いた全固体型 LIB の内部電位計測」

増田　秀樹（NIMS）

15:00 – 15:35（20+15）

「アニオン配列に注目した酸窒化物薄膜の電子物性探索」

岡　大地（東北大）

15:35 – 16:10（20+15）

「ミスト CVD を利用した機能性酸化物の作製」

金子　健太郎　（京大工）

16:25 – 17:00（20+15）

「金属酸化物のナノ電子相物性の評価と制御」

服部　梓　（阪大産研）

17:00 – 17:35（20+15）

「特殊なアニオン構造を持つニクタイド系磁性体における強相関ディラック電子状態」

酒井　英明　（阪大理）

■8 月 6 日（土）

9:30 – 10:05（20+15）

「ガスソース MBE で作製した高品質遷移金属酸化物人工格子の新物性」

高橋　圭　（理研）

10:05 – 10:40 (20+15)

「表面酸素八面体の回転・歪みに起因した
ペロブスカイト型Mn酸化物表面のデッドレイヤー形成」

清水　亮太　（東工大物質理工）

10:40 – 11:15 (20+15)

「角度分解光電子分光で見た$La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$薄膜の準粒子バンド構造」

堀場　弘司　（KEK）

11:30 – 12:05 (20+15)

「酸化物界面においてスピン軌道相互作用が誘起する新奇超伝導」

柳瀬　陽一　（京大理）

12:05 – 12:40 (20+15)

「前周期遷移金属酸化物超伝導体の薄膜合成と制御」

吉松　公平　（東工大物質理工）

効果的な細胞内分子送達を目指した細胞透過ペプチドの改変
Modification of cell-penetrating peptides for the effective delivery of molecules into the cells

Zoltán Bánóczi Department of Organic Chemistry, Eötvös L. University, Hungary

Introduction

Cell-penetrating peptides (CPP's) may be a useful tool to deliver different bioactive molecules - for example intracellular enzyme inhibitors, antitumor drugs - into cells and thus improve their penetration, alter their activity [1]. Octaarginine, a well-studied CPP, can penetrate very effectively and can deliver a wide range of cargos into cells, but the shorter oligoarginines have very poor cell-penetrating ability [2]. The position and steric structure of the interacting residues may be important. This hypothesis is supported with data of the increased cellular-uptake of RGRRGRRGRR [3]. Furthermore, some proline-rich cell-penetrating peptides were described in which the presence of proline influenced the internalisation ($(VXLPPP)_n$, where X=His, Arg or Lys and n=1–3) [4]. Our earlier results showed that the presence of 4-((4-(dimethylamino)phenyl)azo)benzoyl (Dabcyl) group increased the internalization of octaarginine conjugate [5]. In this study our aim was to design and synthesise new oligopeptides with four Arg residues which contain glycine or proline in the sequence.

Results and Discussion

Seven compounds were prepared by solid phase peptide synthesis with Fmoc/^{t}Bu strategy using side chain protected N^α-Fmoc-amino acid derivatives, diisopropyl-carbodiimide (DIC) and 1-hydroxybenztriazole (HOBt) in dimethyl-formamide (DMF). The fluorescent dye was attached to the ε-amino group of lysine residue built into at the *C*-terminal. For studying the effect of the position of fluorescent dye, RPRPRPRK and RGRGRGRK peptides were labelled at the N^ε- amino group of C-terminal Lys residue (compounds **1**, **2** and **5**, **8**) (Table).

The cellular-uptake of peptides was studied on HL-60 (human promyelocytic leukaemia) cells. Cells were incubated with the compounds dissolved in the corresponding serum-free media at 1, 5 and 10 μM concentrations for 90 min. Cells treated with serum-free media was used as control. After the incubation, cells were treated with trypsin for 10 min. The fluorescence intensity of cells was measured by flow cytometry and was given as the percentage of the fluorescence intensity of cells treated by tetraarginine derivative (Table 1).

The internalisation of the four arginine containing peptides were higher than the tetraarginine with C-terminal Lys (compound **1**), but lower than that of the hexaarginine derivative (compound **2**). Tetraarginine with two proline residues between the arginine moieties (compound **3**) internalised more efficiently than derivative with only one proline residue between two arginines (compound **4**). But the effect of insertion Gly between the arginines was opposite (compounds **6** and **7**). The position of the fluorescent dye (Cf) (e.g. compounds **7** and **8**) influenced on the cellular-uptake (Table).

Table: The chemical characterisation and cellular uptake of the synthesised derivatives

*(*Relative fluoresce= (Fluorescence of tested compound / Fluorescence intensity of compound 1.)x100*)*.

Compounds		Relative fluorescence intensity $F_{rel.}= (F_x / F_{AcR_4K(Cf)})x100$			Rt_{min}[a]	ESI-MS[b]	
		1 µM	5 µM	10 µM		$M_{calc.}$	$M_{meas.}$
1.	***Ac*-RRRRK(*Cf*)**	100	100	100	12.8	1170.4	1170.5
2.	***Ac*-RRRRRRK(*Cf*)**	207	315	295	11.9	1482.2	1482.7
3.	***Cf-RPPRPPRPPR-NH₂***	144	264	259	13.3	1581.4	1581.8
4.	***Cf*-RPRPRPR-*NH₂***	112	117	130	12.2	1290.1	1290.1
5.	***Ac*-RPRPRPRK(*Cf*)-*NH₂***	105	108	100	12.3	1462.2	1461.5
6.	***Cf-RGGRGGRGGR-NH₂***	102	155	151	12.2	1341.1	1341.7
7.	***Cf*-RGRGRGR-*NH₂***	123	228	227	12.2	1169.8	1170.7
8.	***Ac*-RGRGRGRK(*Cf*)-*NH₂***	103	120	109	12.1	1341.5	1341.9
9.	***Dabcyl*-RRRRK(*Cf*)-*NH₂***	147	519	830	15.6	1379.2	1379.7
10.	***Dabcyl*-RGRGRGRK(*Cf*)-*NH₂***	316	474	8276	14.9	1550.1	1550.3

[a]*Column: Agilent Zorbax SB-C18 4.6mm x150mm, 100Å; Gradient: 0 min-0% B, 2 min-0% B, 22 min-90% B; Eluents: 0.1% TFA/H_2O (A), 0.1% TFA/80% acetonitrile/20% H_2O (B); Flow rate:1ml/min; λ_{det}=220 nm.* [b] *ESI-MS: Bruker Esquire 3000 plus (Germany). The sample was dissolved in acetonitrile-water (50:50, v/v), 0.1% acetic acid*

Derivatives bearing the Cf-group at the *N*-terminal of the oligopeptide (compounds **4** and **7**) have a slightly higher cell-penetrating ability than compounds **5** and **8** containing Cfgroup on the side-chain of lysine at the *C*-terminal. The presence of the Dabcyl-group resulted in increased internalisation of tetraarginine with C-terminal Lys (compound **9**). The effect of Dabcyl group was more pronounced in case of compound **10** (Table). At high concentration (10 µM) the internalisation of this compound was the highest among peptides studied.

In conclusion, we observed, that the insertion of glycine or proline did not increased significantly the internalisation of oligopeptides with four arginines. We found that the commonly used chromophore, Dabcyl group can enhance remarkably the internalisation of oligopeptides with four arginines but its effect was more significant in case of glycine modified derivative, as compared with those having glycine residues.

References

1) P. A. Wender, et. al. ***PNAS*** (2000) **97**, , 13003-13008; 2) S. Futaki, et.al. ***J. BIOL. CHEM.*** (2001) **276**, 5836-5840; 3)J. B. Rothard, et.al. ***J. MED. CHEM.*** (2002) **45**, 3612-3618; 4)S. Pujals, et.al. ***ADV. DRUG DELIV. REW.*** (2008) **60**, 473-484; 5) Z. Bánóczi et.al. From cell-penetrating peptides to Nanoparticles for Cellular delivery, July 1-3, 2015, Paris, France. Abstract book: p2.

成果発表

S. Ise, L. E. Dókus, I. Szabó, S. Bősze, F. Hudecz, S. Futaki, Z. Bánóczi, “Effect of Dabcyl group on the internalisation of oligoarginines” 第53回ペプチド討論会, 2016年10月26日～10月28日, 京都（ポスター発表）

東アジア圏の若手レオロジストのための第12回ワークショップ

井上正志　大阪大学大学院理学研究科

【目的】
本経費は，東アジア圏内のレオロジー分野，高分子科学，成形加工，および材料科学の研究活動のさらなる活性化や融合を目的として，各国の研究者と連携して若手研究者・大学院生の国際交流を促進するワークショップの支援に充てられた．IWEAYR-12 (12th International Workshop for East-Asia Young Rheologists)は，自由な雰囲気の下での研究発表と議論の場を参加者に提供するものであり，将来の共同研究の基盤となる交流・連携を深めることを目的としている．今回は，タイ国で開催されたが，今後のさらなる連携強化へ寄与する使命を果たすためには，日本からも多くの若手研究者・大学院生の参加が望まれ，化学研究所の渡辺宏教授らとともに，可能な限り多数の日本からの参加を奨励する支援活動を行った．

【研究集会の開催場所・日程】
IWEAYR-12は，Prof. Somchit Palakasを実行委員長として，タイ国パッタヤで2017年2月8日－2月11日に開催された．

【研究集会の開催趣旨」
このワークショップの開催趣旨は，近い将来に東アジア圏におけるレオロジーおよび物質科学の中枢を担う若手研究者や大学院生の国際交流・連携を深めるため，研究発表と議論の場を提供し，研究の活性化を図ることである．また，各研究グループ間の共同研究等の活動をさらに発展させるために，人的交流の場を提供することにある．

【研究集会の経緯」
このワークショップは，第1回のソウル（2006年2月）以降，毎年開催されており，京都（2007年1月），上海（2008年1月），Nakhon Ratchasima（2009年1月），釜山（2010年1月），山形（2011年1月），北京（2012年2月），プーケット（2013年1-2月），ソウル（2014年2月），福岡（2015年2月），深圳（2016年1月）と，韓国，日本，中国，タイの４ヶ国の持ち回りで開催されてきた経緯がある．毎回，お国柄を反映して，若干の開催形式の変更はあるものの，若手研究者や大学院生の国際交流・連携の場としての地位を確立している．

【参加者】今回の参加者は118名で，ここ数年の平均的レベルであった．参加者の内訳は，教員53名，学生65名であった．国別の参加者数は，バングラデッシュ1名，

中国 18 名，日本 40 名，韓国４１名，マレーシア 3 名，タイ 15 名であった．バングラデッシュとマレーシアは今回初参加であった.所属機関数は,バングラデッシュ 1,中国 4，日本 7，マレーシア 1，韓国 10，タイ 8 であった.
以下に，主な参加者を下にあげる.

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

【研究集会の形式】

このワークショップ開催の趣旨に鑑みて，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，参加者全員が常に同じ会場に居るように，発表会場は 1 会場で行われた.

発表申込件数多数のため，基調講演 1 件，口頭発表 18 件，そして 56 件のポスター発表を，1 会場で行った．ポスター発表は，発表者全員が 5 分間の口頭のショートプレゼンテーションを講演会場で行った後に，会場隣のスペースで実施した．ショートプレゼンテーションでは，短い発表時間内に内容が良く伝わる発表を行っていた．ポスター会場においても，教員を交えて活発な討論が行なわれた．なお，教員の交流においても，若手とベテランの隔てなく，研究に関する議論はもとより，共同研究や学生の留学に関する意見・情報交換が活発に行われた.

【研究発表の内容】

最初に，二軸伸長を用いたポリ乳酸類のタフニングに関する基調講演が行われた．続いて，ナノ構造での高分子の相分離，ナノコンポジットの大変形レオロジー，ポリ乳酸中でのグラフェンのネットワーク解析，自己修復性材料，成形加工に関するもの，流動誘起構造に関するものなど，新規高分子材料やレオロジーに関する研究発表が行われた．

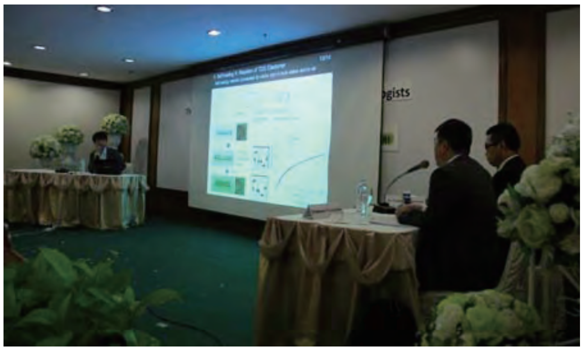
ポスター発表では，ソフトマターのレオロジーの理論・シミュレーション・実験，流動制御といった基礎研究や，ナノコンポジット，粒子分散系などの複雑な系の階層構造の解析など，さまざまな物性とレオロジーに関する研究発表が行われた．

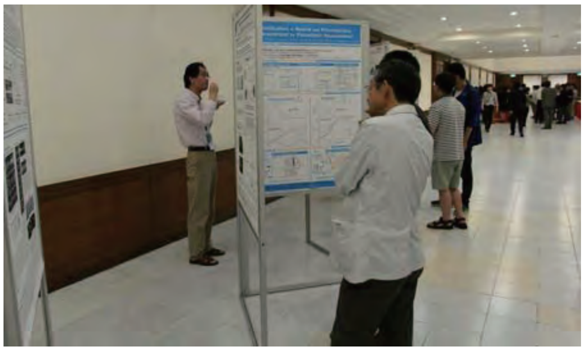
【総括】

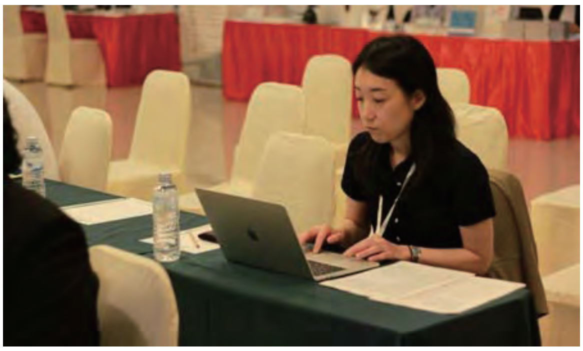
このワークショップは，今回の開催で１２回目になった．開催国は，韓国，日本，中国，タイの４ヵ国で，それぞれ３回ずつ開催したことになる．ある意味で，節目の会議であった．今後の運営方針についても議論されたが，引き続き開催していくことになった．第一回から考えれば，規模も大きくなり，なりよりも喜ばしい成果として，若い研究者が育ちつつある．アジア共通の文化である「干支」では，12 回はちょうど一回りしたことになる．この意味でも，感慨深いものであった．干支の 12 番目は「亥」に当たるが，草木の生命力が種の中に閉じ込められた状態を表しているとされる．我々の世代の後に，次く 12 回で若手によってより多くの成果が花開くことを予見させる会議でもあった．

【会議の写真】

参加者集合写真








12th IWEAYR
12th International Workshop for East Asian Young Rheologists

2016-90

Clarification of the relationship between layered oxide structure and its magnetic property

Furitsu Suzuki
School of Chemical Sciences, the University of Auckland, Auckland, New Zealand

1. Introduction

Layered oxide structures have been widely studied for their potential use in applications ranging from ferroelectricity to giant magnetoresistance in the field of semiconductor materials. Revealing the structure-property relationship of these materials is thus strongly desired for both fundamental science and practical applications. Amongst these materials, interesting magnetic properties can be observed from $CuSb_2O_6$ and $CoSb_2O_6$. $CuSb_2O_6$ crystallizes in a monoclinically distorted trirutile structure ($P2_1/n$) at room temperature (RT) from a tetragonal trirutile structure, induced by the Jahn-Teller distortion of Cu^{2+} (d^9 configuration) [1]. 9 electrons are in the 3d orbital shell where the one unpaired electron can be located in either e_g or t_{2g} for octahedrally coordinated Cu^{2+}. Nakua *et al.* [2] shows that a long-range order is observed under 9 K and the quasi-Heisenberg linear chain model is more appropriate fitting model than quasi-Heisenberg square lattice model for $CuSb_2O_6$. The Curie-Weiss fitting for the magnetic susceptibility pattern of $CuSb_2O_6$ shows $\mu_{eff} = 1.758\ \mu_B$, close to the spin only magnetic moment of Cu^{2+} ($\mu_s = \sqrt{3} = 1.73$) [2]. This magnetic behavior can be understood as a quasi 1D Heisenberg antiferromagnet (HAF) above 20 K by fitting the Bonner-Fisher model [3-4]. This least square fitting provides the exchange parameter $J = -48.0(2)$ K [4] and $J = 48.2$ K [5]. Kato *et al.* [5] suggests to consider three magnetic interactions (J_1 for the nearest-neighbour of Cu spins, J_2 for the next nearest-neighbour of Cu spins along the Cu-O-O-Cu super exchange pathways and J'_2 for the next nearest-neighbour of Cu spins along the other diagonal in $S = ½$ square lattice model) with one of these interactions has a dominant role for 1D magnet. There is a sudden decrease of magnetic susceptibilities at 8.6 K which indicates antiferromagnetic long range ordering due to the inter-chain interaction [1, 3-4]. It has been reported that this magnetic transition is a crossover from quasi 1D HAF to 3D HAF [6]. Also, the ground state 3D HAF was revealed at 4.2 K by NMR studies by the splitting of ^{121}Sb and ^{123}Sb peaks which proves the existence of hyperfine magnetic field at Sb positions [5]. $CoSb_2O_6$ crystallizes in a tetragonal trirutile structure ($P4_2/mnm$) [7-8] at RT.

$CoSb_2O_6$ exhibits a 2D HAF with a magnetic phase transition 13.0(2) K. Co^{2+} (d^7 configuration) is in a high spin state (t_{2g}^5 e_g^2) with a magnetic moment (4.62(1) μ_B) achieved by Curie-Weiss fitting on the magnetic susceptibility pattern [7]. Recently, it is reported that $CoSb_2O_6$ exhibits quasi 1D HAF below the Néel temperature as the magnetic ordering can be influenced anisotropically by the magnetic field which leads a magnetocaloric effect [8].

The magnetic measurement of $Co_{1-x}Cu_xSb_2O_6$ (x = 0 to 1) solid solution aims to study how the magnetic behavior crosses over from 2D HAF to a quasi 1D HAF which is not clearly investigated from the previous studies.

2. Magnetic measurements of $Co_{1-x}Cu_xSb_2O_6$ (x = 0 to 1)

Dr. Hyung-Been Kang, Prof. Tilo Söhnel, and myself (the University of Auckland) planned the project in collaboration with Prof. Hironori Kaji and Prof. Yuichi Shimakawa (Institute for Chemical Research). The magnetic susceptibilities of $Co_{1-x}Cu_xSb_2O_6$ (x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1) were measured by physical property measurement system (PPMS) with the magnetic field at 1000 Oe (Fig. 1). It is able to confirm that the entire solid solutions exhibit antiferromagnetic ordering behavior. The magnetic susceptibilities show an interesting behavior as the magnetization of increases with the reduced Co^{2+} magnetic moment from x = 0 to 0.3. It seems like $Co_{0.9}Cu_{0.1}Sb_2O_6$ exhibits 2D HAF, because the magnetic susceptibility pattern is close to $CoSb_2O_6$ and the Néel temperature difference between $Co_{0.9}Cu_{0.1}Sb_2O_6$ (T_N = 31.5 K) and $CoSb_2O_6$ (T_N = 32.3 K) is around 0.8 K. It is possible to regard that $Co_{0.7}Cu_{0.3}Sb_2O_6$ is an intermediate phase between quasi 1D HAF and 2D HAF. According to Fig. 1, the magnetic susceptibility pattern of $Co_{0.7}Cu_{0.3}Sb_2O_6$ does not seems to be similar to either quasi 1D HAF

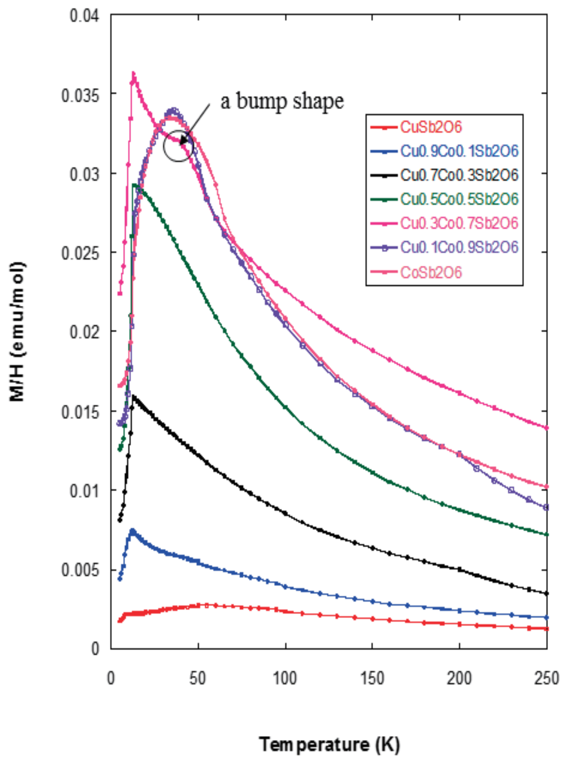


Fig. 1. Magnetic susceptibility patterns of $Co_{1-x}Cu_xSb_2O_6$ (x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1)

or 2D HAF with a bump shape pattern, indicated by the arrow. The Néel temperature suddenly decreases from x = 0.1 (T_N = 31.5 K) to 0.3 (T_N = 13.5 K) and it keeps decreasing from x = 0.3 (T_N = 13.5 K) to 1 (T_N = 8.6 K). From x = 0.5, the reduced Co^{2+} magnetic moment leads to a quasi 1D HAF dominant behavior for the remaining compounds before x = 1. Based on the previous study, the reported magnetic moment of Cu^{2+} is 0.51(2) μ_B [9] which is known as anomalous magnetic moment as the reported magnetic moment of Cu^{2+} is within the range of 1.7 and 2.3 μ_B. Thus, the increase of Cu^{2+} induces to the increase of low dimensionality of $CoSb_2O_6$ and the crossover from 2D HAF to quasi 1D HAF is related to the substantial quantum fluctuation.

3. Current progress and future perspectives

We are working on Raman and soft X-ray measurements to investigate the 3d orbital states and vibration modes of $Co_{1-x}Cu_xSb_2O_6$ solid solution to have a better understanding for the magnetic susceptibility patterns. There is an interesting behavior observed from the soft X-ray measurements. $L_{2/3}$ edges of $Co_{1-x}Cu_xSb_2O_6$ solid solution were measured at RT to investigate the electronic structure. Co 2p spectra (Fig. 2, left) of $Co_{1-x}Cu_xSb_2O_6$ (x = 0, 0.3, 0.5, 0.7) indicate CoO (Co^{2+}) type behavior where the binding energy (Co $2p_{3/2}$) could be observed around 778.1 eV [10]. A slight peak shifting indicates a transition of the Co local symmetry, induced by Cu doping. Cu 2p spectra (Fig. 2, right) of $Co_{1-x}Cu_xSb_2O_6$ (x = 1, 0.7, 0.5, 0.3) show an interesting behavior as the compounds (x = 1, 0.7, 0.5) indicate CuO (Cu^{2+}) type behavior where the binding energy (Cu $2p_{3/2}$) could be observed around 932.7 eV [10] even though there is a clear peak shifting. Because, a shifting of the peak under 1 eV is likely to occur from the differences of the local symmetry around the Cu rather than the change of the valence state. Thus, $Co_{0.7}Cu_{0.3}Sb_2O_6$ is noticeable as the approximate binding energy position of this compound is 931.5 eV. Theoretically, it needs to be considered as d^8 configuration of Cu. However, it does not seem to be acceptable as the study of $Co_{1-x}Cu_xSb_2O_6$ was designed to investigate the influence of Cu (II) doping on the position of Co(II)Sb_2O_6. A possible hypothesis for this behavior could be considered in this way. $L_{2/3}$ edges of cobalt indicate very stable d^7 configuration. By comparing with it, $L_{2/3}$ edges of copper is relatively unstable in d^9 configuration as the peak shifting is more clearly observed than cobalt $L_{2/3}$ edges. Thus, it could be assumed that d^8 configuration of Cu of $Co_{0.7}Cu_{0.3}Sb_2O_6$ is enforced by 70 % of Co. It is quite important that it could be relevant to the bump shape of

$Co_{0.7}Cu_{0.3}Sb_2O_6$ magnetic susceptibility pattern. If the bump shape is from the d^8 configuration of Cu, it would be required to measure the magnetic susceptibilities of $Co_{1-x}Cu_xSb_2O_6$ solid solution below 1000 Oe as the magnetic behavior could be more significant at the low field such as 100 Oe. In order to figure out this unusual behavior, the calculation of vibration modes of $Co_{1-x}Cu_xSb_2O_6$ Raman spectra by ab initio calculations such as CASTEP is promising. Vibration modes of Raman spectra will provide more details for the structural transition and 3d orbital states of $Co_{1-x}Cu_xSb_2O_6$ solid solution. It could become a good complementary data for the soft XAS data analysis.

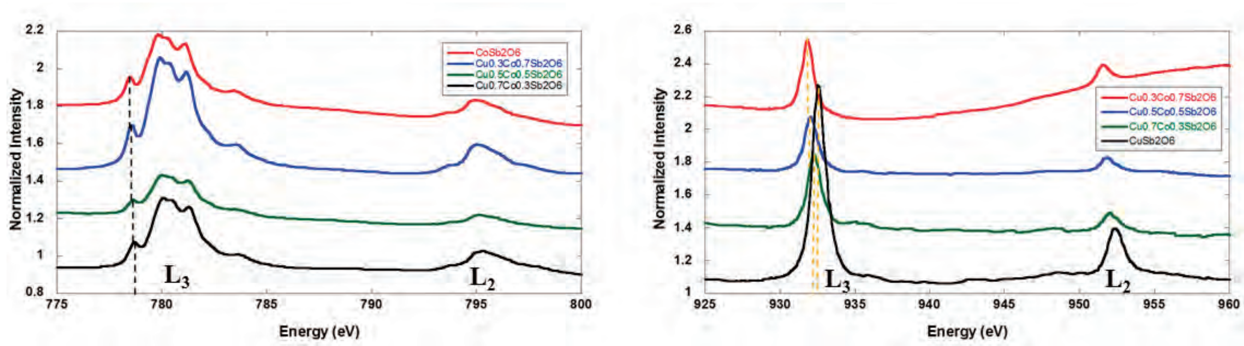


Fig. 2. Co $L_{2,3}$ X-ray absorption spectroscopy of $Co_{1-x}Cu_xSb_2O_6$ (x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7) (left) and Cu $L_{2,3}$ X-ray absorption spectroscopy of $Co_{1-x}Cu_xSb_2O_6$ (x = 0.7, 0.5, 0.3, 1) (right)

Research outcome in the Collaborative Research Program

Huang S., Huang Z., Cao P., Zujovic Z., Price J. R., Avdeev M., Que M., Suzuki F., Kido T., Ouyang X., Kaji H., Fang M., Liu Y., Gao W., Söhnel T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, Accepted (10 Feb 2017).

References

[1] Prokofiev A. V., Ritter F., Assmus W., Gibson B. J. and Kremer R. K. *J. Cryst. Growth.* **2003**, 247, 457.

[2] Nakua A., Yun H., Reimers J. N., Greedan J. E. and Stager C. V. *J. Solid State Chem.* **1991**, 91, 105.

[3] Bonner J. C., and Fisher M. E. *Phys. Rev.* **1964**, 135, A640.

[4] Gibson B. J., Kremer R. K., Prokofiev A. V., Assmus W. and Ouladdiaf B. *J. Mag. Mag. Mat.* **2004**, 272, 927.

[5] Kato M., Kajimoto K., Yoshimura K., Kosuge K., Nishi M. and Kakurai K. *J. Phys. Soc. Jpn*. **2002**, 71, 187.

[6] Rebello A., Smith M. G., Neumeier J. J., White B. D. and Yu Y. (–K.) *Phys. Rev. B.* **2013**, 87, 224427.

[7] Reimers J. N., Greedan J. E., Stager C. V. and Kremer R. *J. Solid State Chem.* **1989**, 83, 20.

[8] Christian A. B., Masunaga S. H., Schye A. T., Rebello A., Neumeier J. J., and Yu Y. (-K.) *Phys. Rev. B*. **2014**, 90, 224423.

[9] Rushbrooke G. S. and Wood P. J., *Mol. Phys.* **1958**, 1, 257.

[10] X-ray Data Booklet (LBNL/PUB-490 Rev. 3) (Link: http://xdb.lbl.gov/xdb-new.pdf).

2016-91

リチウム塩濃度に依存したイオン液体ゲル電解質の融点と結晶構造との関係解明

大坂昇　岡山理科大学

【目的】

現在用いられているリチウムイオンポリマー二次電池の電解液の優れた代替材料として、難燃性かつ難揮発性を有するイオン液体の利用が試みられている。その性能の向上を目指して、新規イオン液体の開発や電気化学的反応の解明などが積極的に行われているが、ゲル電解質に用いられる高分子の構造制御に着目した物性向上に関する研究例はほとんどない。また、近年高リチウム塩濃度下における有機電解液の電気化学的安定性の向上などが報告されており、幅広いリチウム塩濃度に依存した高分子の構造–物性相関への理解の重要性が増していると考えられる。

我々は、高分子としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）、イオン液体として[C_2mim][TFSA]、リチウム塩としてLiTFSA を用いたゲル電解質において、LiTFSA 濃度（C_{LiTFSA}）に依存した DSC 測定を行った。その結果、C_{LiTFSA} の増加に伴い、融解ピークの温度が大きく上昇した（図 1）。高分子結晶の融点は結晶相やその厚み、折りたたみ面での界面エネルギーに依存することから、この融点上昇の機構を理解する上で広角·小角 X 線散乱測定を行い、数 Å オーダーの微細な結晶構造と数十 nm オーダーの結晶ラメラの構造評価を行った。

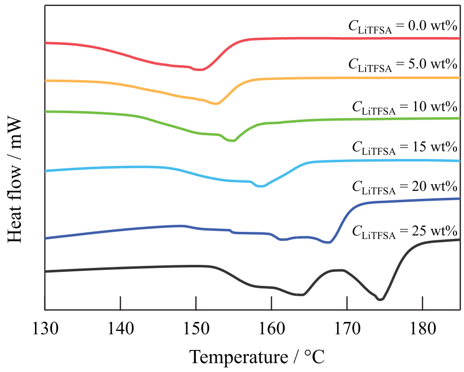


図 1：C_{LiTFSA} に依存した PVDF/[C_2mim][TFSA]/LiTFSA の DSC 曲線

【実験方法】

PVDF にはクレハ製の PVDF850（$M_{\mathrm{w}} = 2.2\times10^5$）を、[$C_2$mim][TFSA]には Merck 製の純度 99%のものを、LiTFSA には Aldrich 製の純度 99%のものを用い、PVDF 濃度を 30 wt%で固定した。広角·小角 X 線散乱測定は京都大学化学研究所所有のナノスケール動的構造評価 X 線システム（リガク製）を用いて常温で行った。液体用ホルダに混合した試料を封入後、ホットステージ上にて 195 °C で溶解させ、その後 110 °C に設定したホットステージ内にて結晶化させることで試料を作成した。

【結果·考察】

C_{LiTFSA} の異なる PVDF/[C_2mim][TFSA]/LiTFSA の広角 X 線散乱（WAXS）結果を図 2 に示す。C_{LiTFSA} が 15wt%以下では、PVDF のβ相が出現しており、濃度による違いは見られない。一方、C_{LiTFSA} が 20wt%以上になるとα相に特徴的な産卵ピークが観測され、β相に由来する回折ピークは消失していった。しかし、β相のみが出現する濃

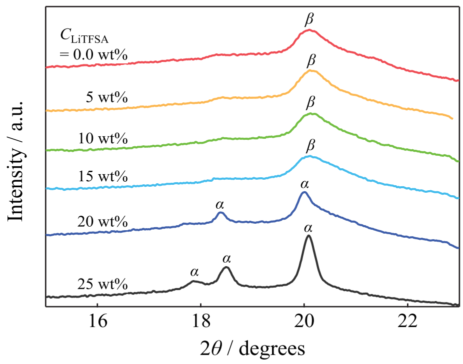


図 2：WAXS 結果

度においても融点は上昇していること、また、α相とβ相では融点にほとんど違いがないことから[1]、C_{LiTFSA}の増加による融点の上昇は PVDF の結晶相の違いに由来していないと考えられる。

C_{LiTFSA}の異なる PVDF/[C_2mim][TFSA]/ LiTFSA の小角 X 線散乱（SAXS）結果を図 3 に示す。0.4 $\mathrm{nm^{-1}}$ 近傍に、ラメラ構造の長周期に由来する散乱ピークの存在が示唆される。しかし、この散乱ピークはC_{LiTFSA}が増加するにつれて不明瞭になり、C_{LiTFSA}が 25wt%で再び顕著になる。結晶相の厚みと非晶相の厚みを評価するために、SAXS 曲線をフーリエ変換し、相関関数を求めた結果を図 4 に示す。C_{LiTFSA}が 15wt%のものを除いて、ラメラ構造の長周期に由来するピークが 10 数 nm の位置に観測された。これらの相関関数を Strobl らの方法[2]により解析することでラメラ結晶の厚みと非晶相の厚みを評価した。ピークが観測されなかったC_{LiTFSA}が 15wt%の SAXS 曲線には、form factor としてランダム配向した単分散の直方体[3]を、structure factor として fractal aggregation を仮定した式によりフィッティングを行い、結晶相の厚みを評価した。図 5 に SAXS 曲線の解析から得られた結晶相の厚み（L_c）と非晶相の厚み（L_a）のC_{LiTFSA}依存性を示す。興味深いことに、融点が上昇しているにも関わらず、結晶相の厚みと非晶相の厚みは共に減少する傾向を示した。

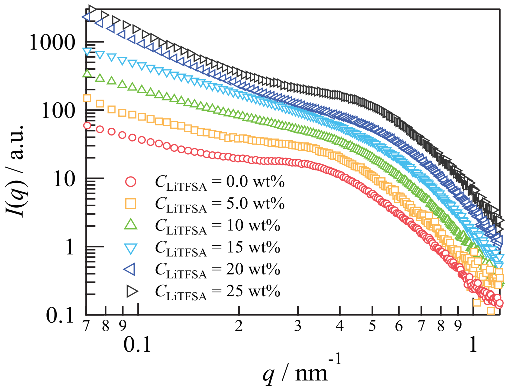


図 3：SAXS 結果

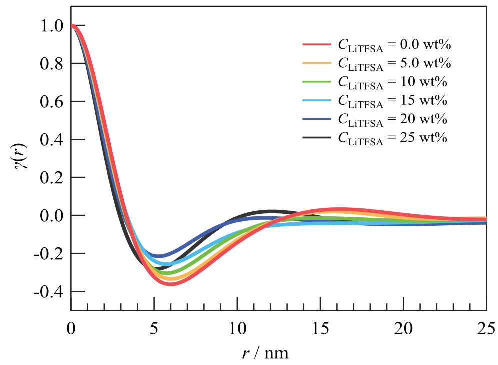


図 4：SAXS 曲線から得られた相関関数

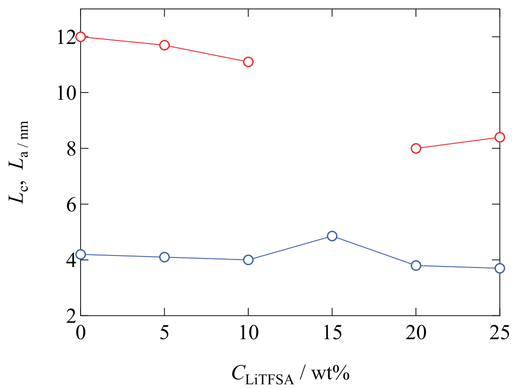


図 5：相関関数とフィッテイングから得られた結晶相の厚みと非晶相の厚みの C_{LiTFSA} 依存性

Gibbs-Thomson 式に従うと、融点の上昇は結晶相の厚化や界面エネルギーの減少、または単位体積あたりの結晶の融解エンタルピーの増加に起因する。しかし、本研究の結果から、結晶相の厚化や融解エンタルピーの増加は起きていないことが示唆された。現在、界面エネルギーの減少やイオン液体の構造形成による混合のエントロピーの変化[4]などの観点から検討を行っている。

広角·小角 X 線散乱測定を遂行するにあたり、京都大学化学研究所の登阪雅聡准教授には懇切丁寧な指導を行って頂きました。深く感謝致します。

【参考文献】

[1] P. Martins, et al., *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 683, 2014.

[2] G. R. Strobl and M. Schneider, *J. Polym. Sci., Part B*, **18**, 1343, 1980.

[3] R. Nayuk and K. Huber, *Z. Phys. Chem.*, **226**, 837, 2012.

[4] K. Kodama, et al., *Polym. J.*, **43**, 242, 2011.

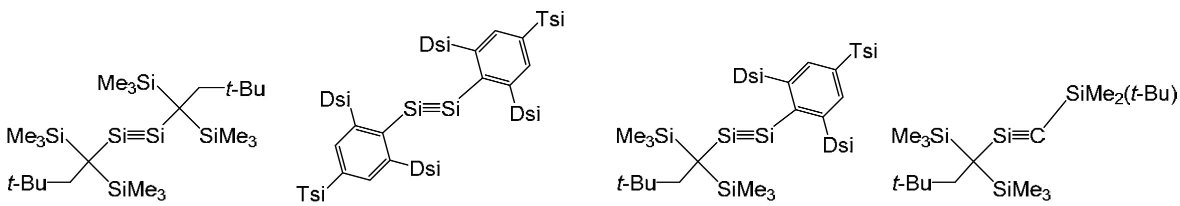
非対称型ジシリンおよび関連π電子系の合成と物性解明

岩本武明　東北大学大学院理学研究科

目的：

ケイ素－ケイ素三重結合種であるジシリンは炭素の三重結合（アルキン）と異なり、トランス折れ曲がり構造をとり、縮退していない二種類の π 結合を持つという特徴がある。そしてそれに由来する狭いバンドギャップおよび紫外可視領域に複数の吸収帯を持つ。また、ケイ素－炭素三重結合種であるシリンは、上記の特徴に加え、ケイ素と炭素の電気陰性度の違いに由来する分極した電子状態を持つと予想される。

我々は嵩高いアルキル基を持つジアルキルジシリン **1** の合成に成功している。また、化学研究所有機元素化学領域・時任研究室はジアリールジシリン **2** の合成に代表される、高周期典型元素化合物の高度な合成技術を有し、微小結晶の取り扱い方やX線結晶構造解析装置 Varimax の使用に習熟している。



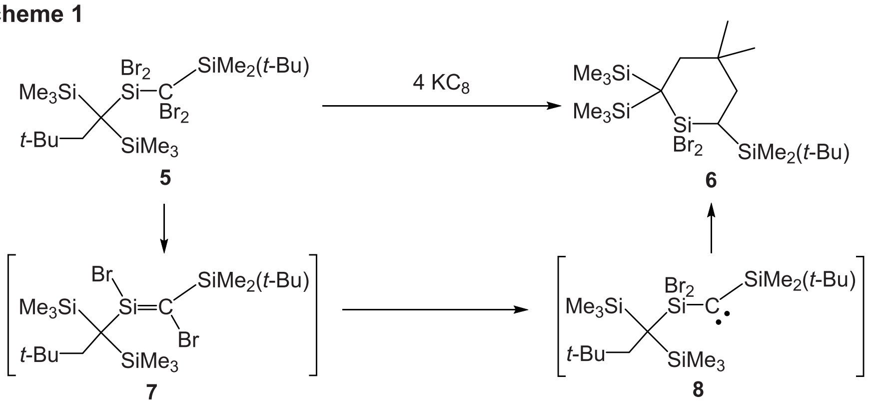
Tsi = C(SiMe$_3$)$_3$, Dsi = CH(SiMe$_3$)$_2$

本課題では、時任研究室との共同研究によってアルキル（アリール）型の非対称ジシリンおよびシリンの合成を行い、置換基および構成元素に由来する非対称性が、これらの含ケイ素三重結合種の構造や電子状態に与える影響を解明することを目的に研究を行った。具体的には、非対称ジシリン **3** や、塩基配位のないシリン **4** を合成目標にした。これらの目的化合物はその低い対称性のため良質の大型結晶を得にくい可能性が高いが、時任研究室との共同研究によりこの問題も解決できる。

実験方法：

今年度はシリン **4** に注力して研究を進めた。昨年度シリン **4** の合成を目指し、テトラブロモ体 **5** の還元を行ったところ、目的物 **4** ではなく、環状ジブロモシラン **6** が主生成物として得られた(Scheme 1)。この反応では、1,2-ジブロモシレン **7** が発生し、続く臭素原子の 1,2-転位によるカルベン **8** への異性化と、その分子内 CH 挿入反応により **6** が得られたと推定される。化合物 **7** はこれまでに例のない置換様式のシレンであり、シリン **4** の有望な前駆体であるのみならず、求核剤との反応により置換基を導入し新しいシレンへ誘導できる可能性がある魅力的な化合物である。そのため、**5** の還元条件を精査し、効率よく **7** が得られる条件の最適化とその直接観察を行うことにした。

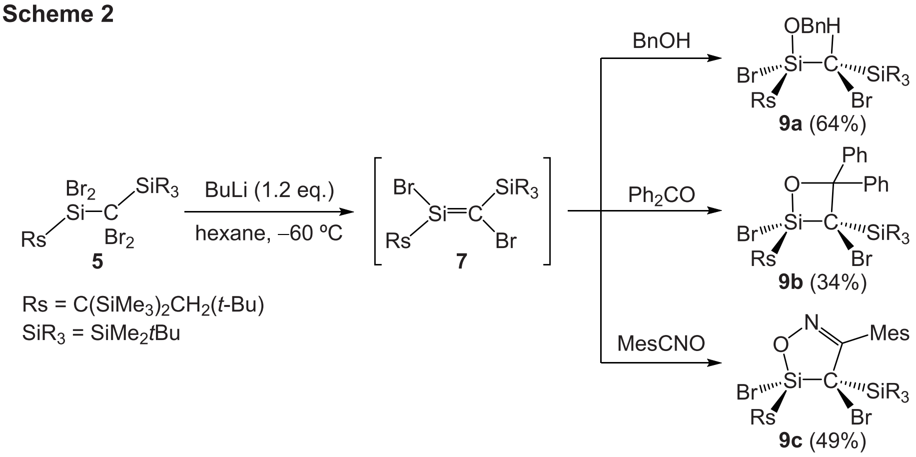
Scheme 1



実験結果と考察：

様々な条件を検討した結果、**5** にブチルリチウムと作用させると、比較的効率よく1,2-ジブロモシレン **7** が生成することが、捕捉反応から明らかになった(Scheme 2)。すなわち、**5** とブチルリチウムをヘキサンあるいはトルエン中 −60 °C で反応させ、ここにベンジルアルコール、ベンゾフェノン、ニトリルオキシドと加えると、対応する付加体 **9a-9c** が得られた。これらの結果は、発生した 1,2-ジブロモシレン **7** が低温で寿命を持って生成していることを示している。得られた化合物 **9a-9c** の構造から、**7** は *E* 体であると推定した。

Scheme 2



NMR を用いて **7** を直接観測するために、NMR 管中でトルエン-d_8 を用いてこの反応を行った。その結果、^{13}C{^{1}H} NMR および ^{29}Si{^{1}H} NMR において、化合物 **7** のシレン部位に対応するシグナルがそれぞれ 84.2 ppm および 92.6 ppm に観測された。これは1,2-ジブロモシレンを分光学的に直接観測した初めての例である。観測されたこれらのシグナルは昇温とともに消失し、新たに **6** のシグナルが観測された。これは Scheme 1 に示した推定反応機構と矛盾しない結果である。

今後、**5** に対して過剰量の還元剤を用いて速やかに反応を進行させることで、**7** の異性化を抑え、シリン **4** の合成が達成できるものと考えている。また、本結果を参考にして、引き続き非対称ジシリン **3** の合成を進める。

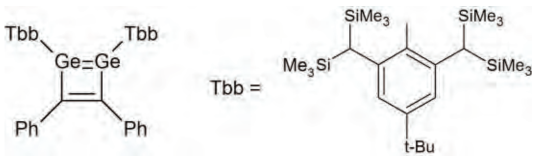
有機ゲルマニウム化合物の実験的電子密度分布解析

橋爪大輔　理化学研究所創発物性科学研究センター

目的: 含高周期典型元素化合物は第二周期元素のみからなる化合物に比べ、その結合状態が複雑である。特に多重結合においては、にわかに信じられないような特異な電子分布が計算化学から予想されている。一般に結合状態の研究には計算化学的手法が用いられる。しかし計算化学的手法では、嵩高い置換基を有することの多い高周期典型元素化合物においては、分子のエネルギー評価において、安定化に寄与する置換基同士の相互作用を見逃すことが少なくない。実験的手法は研究者が意図することなく、全ての相互作用が得られるところに特徴がある。本研究は、ゲルマニウム間に多重結合を有する分子をターゲットとして、実験的にあるがままの電子密度分布を、結合の本質である価電子も含め観測し、これをもとに結合状態を明らかにすることを目的に行った。

試料

前年度、観測した 1,2-ジゲルマベンゼンとの比較のため、形式的にゲルマノン間共役二重結合を有する 1,2-ジゲルマシクロブタ-1,3-ジエンの結合様式および、π 電子雲の分布、各原子の電荷を、X 線回折法による電子密度分布解析を行った。



Scheme 1

実験方法

・試料のハンドリング

グローブボックスやシュレンク管中に乾燥アルゴン雰囲気下で保存された単結晶試料を、グローブボックス内で乾燥させたパーフルオロエーテル中に素早く移し、その後キャピラリーに接着し、X 線回折装置上で 90 K の窒素気流中に置いて回折データを収集した。

・回折データ測定と解析

測定は始め実験室系装置で行なった。共焦点ミラーで集光および単色化した、Mo*K*α線を用いた。測定は $2\theta < 120°$ ($d > 0.41$ Å)まで行ったが、高分解能領域で回折斑点の強度が著しく減少した。また、Ge 原子による X 線の吸収が大きいため、予備的な解析に留まった。そこで、高輝度の X 線が得られ、吸収をさけるため短波長を使うことができるシンクロトロン放射光施設(SPring-8)にて測定を行った。

・シンクロトロン放射光実験

試料は実験室にてシュレンク管に封入して SPring-8 に持ち込み、グローブボックスを用

いて実験室で行った方法によりハンドリングした。測定はBL02B1ビームラインのIPカメラを用いて、波長0.321886 Å, 90 Kにて行った。解析には$d > 0.50$ Åのデータを用いた。解析は全データを用いた通常の構造解析を行った後、$d < 0.83$ Åのデータを用いて高角解析を行い、原子位置を精密に決定した。次にここで決定した原子座標と温度因子を初期値として、多極子展開法による電子密度分布解析を行った。

結果

現在のところ、ブラッグ点の積分やスケーリングの最適条件を検討しているところである。予備的な解析の結果、Fig. 1に示すように各原子の熱振動楕円体が小さな球状である構造が得られた。差電子密度を計算したところ、ゲルマニウム原子周りに4員環垂直方向に伸びた電子密度分布が得られた(Fig. 2)。この結果は、本化合物では、ゲルマニウム間に通常の二重結合が形成していることを示しており、ゲルミレン生成に由来する非共有電子対が現れた、ジゲルマベンゼンの場合と大きく異なる。データ処理条件の最適化が済み次第、多極子展開法による解析を行う。

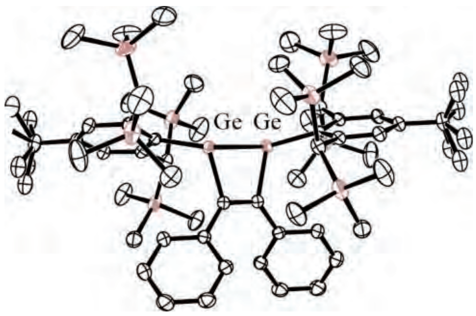


Fig. 1 1,2-ジゲルマシクロブタ-1,3-ジエンの分子構造

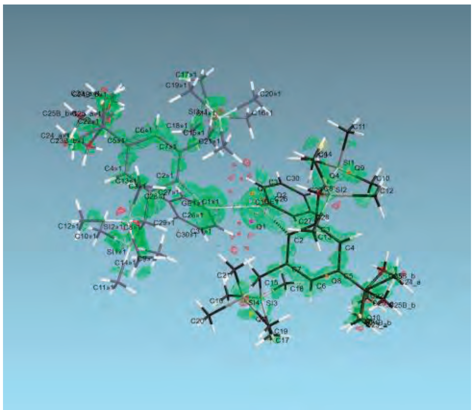


Fig. 2 1,2-ジゲルマシクロブタ-1,3-ジエンの三次元差電子密度

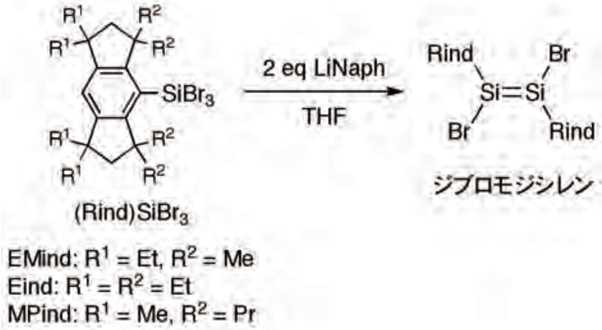
14 族元素不飽和化合物の合成と分子構造の解明

松尾司　近畿大学理工学部応用化学科

本研究では、京都大学化学研究所の時任宣博教授、笹森貴裕准教授との連携により『14 族元素不飽和化合物の合成と分子構造の解明』に取り組み、有機元素化学に関する先駆的な研究成果を格段に発展させることを目的とした。

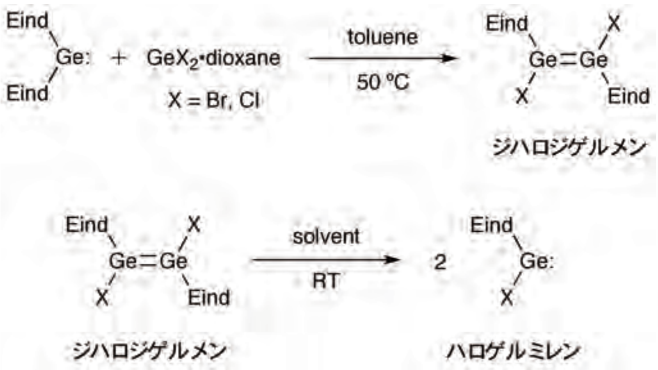
14 族元素上にハロゲンを有する二価化学種「ハロテトリレン」は極めて不安定であり、多くの化学者が物性や反応性に興味をもちながらも、安定な化合物として取り扱うことは困難であった。2008 年に時任教授、笹森准教授らは、かさ高い立体保護基である「Bbt 基」をケイ素上に導入することで、「ジブロモジシレン」を初めて安定に合成した（*J. Am. Chem. Soc.* 2008)。また、「ジブロモジシレン」と *t*-BuLi との反応により、ケイ素−ケイ素三重結合化学種「ジシリン」の合成に成功した（*Pure Appl. Chem.* 2010)。研究代表者らは、五員環と六員環が縮環したヒドロインダセン骨格をもつかさ高い縮環型立体保護基「Rind 基」を有する「ジブロモジシレン」を合成し、溶液中における「ブロモシリレン」への熱解離や「ブロモシリレン・4-ピロリジノピリジン付加体」の生成と分子構造について報告した（*J. Am. Chem. Soc.* 2011)。

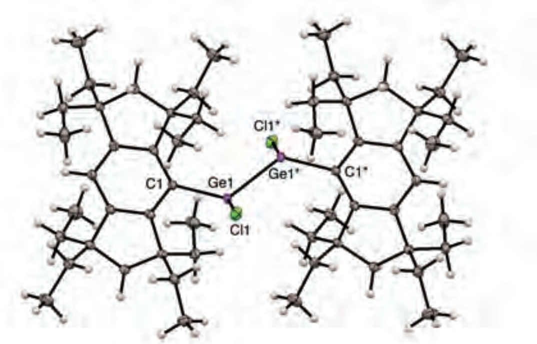
このような研究背景の下、時任教授、笹森准教授らと研究代表者らは、「ブロモシリレン」に関する共同研究を展開しており、かさ高い立体保護基（Bbt, EMind, Tbb）の「速度論的安定化」と強いルイス塩基である *N*-ヘテロ環状カルベン（NHC）の配位による「熱力学的安定化」を巧みに組み合わせることで、「ブロモシリレン・NHC モノ付加体」および「カチオン性シリレン・NHC ビス付加体」を安定に合成・単離することに成功し、分子構造を単結晶 X 線構造解析により決定した（*Chem. Eur. J.* 2014)。前年度は、「EMind 基」や「Eind 基」よりもかさ高い「MPind 基」をケイ素上に導入することで、新しい「ジブロモジシレン」を合成し、分子構造を解明するとともに、反応性に関する調査を行った。



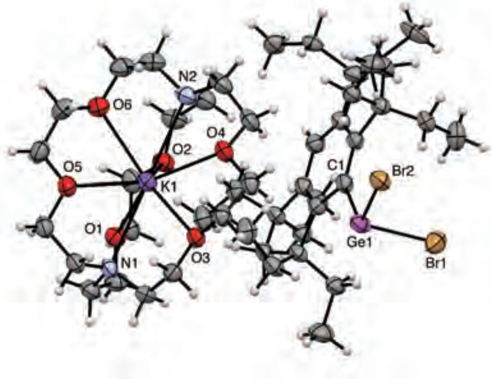
今年度（平成28年度）は、これまでの研究成果に基づいて、学術的にも価値の高い「14族元素不飽和化合物」を創り出し、それらの分子構造を化学研究所所有の共通機器「極微結晶用X線単結晶構造解析装置VariMax」を駆使して解明することで、有機元素化学を飛躍的に発展させることを目標とした。

はじめに、ゲルマニウム上にかさ高い「Eind基」を２つ有する「ジアリールゲルミレン」とジハロゲルミレン・ジオキサン錯体との反応による「ジハロジゲルメン」の生成について調査した。生成した「ジハロジゲルメン」を単離し、単結晶X線構造解析により分子構造を決定した。また、分光学的手法により「ジハロジゲルメン」が溶液中において「ハロゲルミレン」へと解離することを明らかにした。

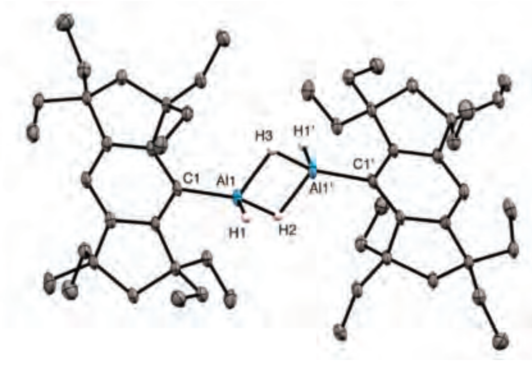




次に、時任教授、笹森准教授らの「ハロゲルミレノイド」に関する最新の研究成果（*Chem. Eur. J.* 2016）に基づき、「Eind基」を有する「ジブロモジゲルメン」とKBrとの反応について調査した。クリプタンドを加えることで、「ブロモゲルミレノイド」の合成・単離に成功し、分子構造を単結晶X線構造解析により決定した。「Bbt基」を有する「ブロモゲルミレノイド」の合成にも成功した。



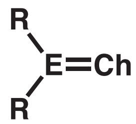
さらに今年度は、13族元素であるアルミニウムの水素化物に関する共同研究を実施した。溶液中において、かさ高い立体保護基（Bbp, Tbb, Eind）を有する「ジアルマン(6)」が、モノアルマンとの平衡状態であることをクロスオーバー実験により解明した（*Angew. Chem. Int. Ed.* 2016）。「Eind基」を有する「ジアルマン(6)」の分子構造を単結晶X線構造解析により決定した（*Organometallics* 2016）。



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

箕浦真生　立教大学理学部

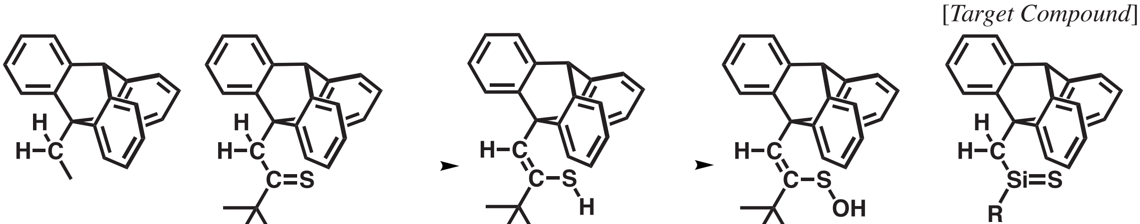
【序】高周期ケトン同族体(R_2C=Ch, Ch; S, Se, Te)は、一般に高反応性であるため、かさ高い置換基をカルボニル炭素上に導入し速度論的安定化を行うことで合成単離され、その性質の解明が行われてきた。一方で、α-水素を有するものについては、α-水素の存在により立体保護効果が減少するため、また、互変異性化を経由し分解するため、研究例は限られている。また、重いケトン類(カルボニル炭素を 14 族高周期元素; Si、Ge 等で置き換えた化学種、右図)は、さらに高反応性であるため、より有効な速度論的安定化が必要とされている。特に、α-水素を有する構造のものは、合成検討すら行われておらず、重いケトン類の互変異性化反応等の有無に関しては未踏化学領域である。



重いケトン類
E ; Si, Ge, Sn, Pb
Ch ; O, S, Se, Te

我々はこれまでに、α-水素を導入可能かつ嵩高く立体保護基としても優れた置換基であるトリプチシルメチル($TrpCH_2$-)基を設計、合成し、さらに、トリプチシルメチル基を導入したチオケトンを原料とすることで、高反応性中間体と考えられてきたエンスルフェン酸の合成単離に初めて成功した。そこで、トリプチシル基の立体保護効果を利用することで、α-水素を有するシランチオン(R_2Si=S)の合成とその互変異性化反応の検討が可能になると考え、その合成に必要と考えられるジヒドロシラン(R_2SiH_2)、ジブロモシラン(R_2SiBr_2)の合成と反応条件の最適化およびジブロモシランから発生させたシリレンの捕捉反応を行った。

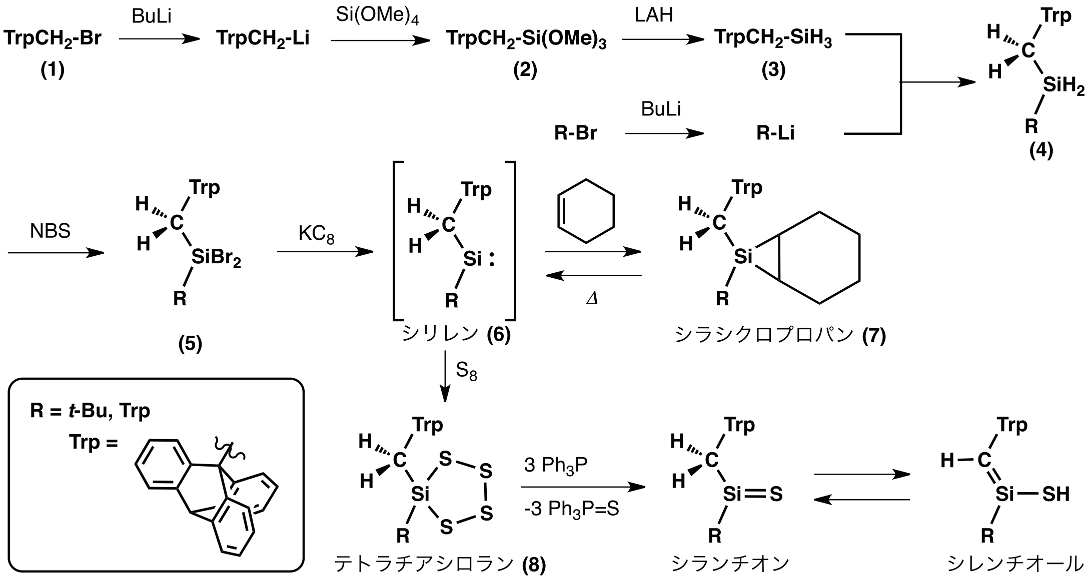
[*Target Compound*]



トリプチシルメチル基 ($TrpCH_2$-)　チオケトン **1**　エンチオール　エンスルフェン酸 **2**　シランチオン

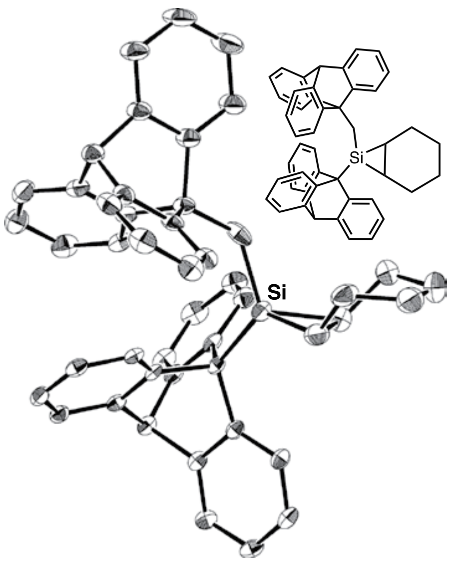
【結果・考察】ブロモメチルトリプチセン(1)と *t*-BuLi より調整したトリプチシルメチルリチウムにオルトケイ酸テトラメチルを加えることでトリメトキシシラン(2)を収率 50%で得、その後の LAH 還元によりトリヒドロシラン(3)を定量的に得た。

合成したトリヒドロシラン(3)と *t*-BuLiまたは、トリプチシルリチウムとの反応からジヒドロシラン(4)が良好な収率で得られた。また、ジヒドロシラン(4)とブロモ化剤との反応からジブロモシラン(5)を良好な収率で安定な無色固体として得た(Scheme 1.)。



Scheme 1.

ジブロモシラン(5)のシクロヘキセン存在下、カリウムグラファイト KC_8 との反応では、シリレン(6)の捕捉体と考えられるシラシクロプロパン(7)が収率26%で得られた。



シラシクロプロパン(7)は、X線結晶構造解析により構造を決定した。結晶構造を右に示す。

シラシクロプロパン(7)が得られたことでシリレン(6)の発生が示唆された。さらに、(7)を重トルエン中で加熱すると、シクロヘキセンの脱離がNMRによって確認された。現在、硫黄存在下でのシクロプロパン(7)の加熱反応から、テトラチアシロラン(8)の合成検討を行っている。

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戴きました。深く感謝致します

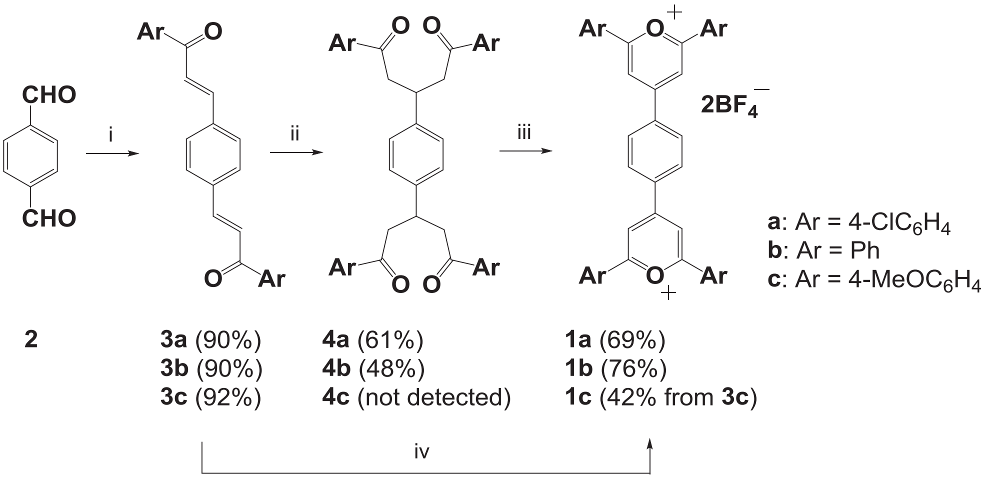
ピリリウム塩化合物の発光特性と構造相関に関する研究

長洞記嘉　福岡大学理学部

アニジンやペオニジンなどの酸素原子を含む芳香族化合物は、それらの生理活性作用や機能性色素などの観点から有機合成化学の分野で広く研究されている。それらの骨格に含まれるカチオン性芳香族類であるピリリウム塩に関する報告例は少なく、それらの構造や性質は明らかになっていない。本研究課題ではピリリウム塩を含む新規芳香族化合物の効率的合成法の開拓とそれらの発光特性の解明を目的とした。

パラフェニレン架橋ビピリウム塩類の合成と性質の解明

パラフェニレンを架橋部位として用いビピリリウム塩誘導体の合成を検討した。ピリウム環の 2,6 位にパラクロロ、フェニルもしくはパラメトキシフェニルをもつ誘導体 **1a–c** を合成した。まず、テレフタルアルデヒド **2** とアセトフェノン類とのアルドール縮合により不飽和ケトン **3a–c** を良い収率で合成した。次に、塩基性条件でのマイケル付加を検討したところ、パラクロロおよびフェニル誘導体では反応が進行し、テトラオン **4a, 4b** が中程度の収率で得られた。しかしこの条件では、パラメトキシフェニル体 **4c** の生成は確認されなかった。テトラオン **4a, 4b** の脱ヒドリドおよび脱水反応を行ったところ、目的のビピリリウムテトラフルオロほう酸塩 **1a, 1b** が単離収率 69%, 76%で得られた。パラメトキシフェニル誘導体は **3c** からの one-pot 合成を検討し、ビピリリウム塩 **1c** を収率 42%で得ることに成功した。



Scheme 1. Reagents and conditions: (i) $ArCOCH_3$, $Ba(OH)_2{\cdot}8H_2O$, 2-PrOH, reflux; (ii) $ArCOCH_3$, $NaNH_2$, toluene, rt; (iii) HBF_4, Ph_3COH, Ac_2O, rt; (iv) $ArCOCH_3$, *trans*-chalcone, HBF_4, CH_2Cl_2, rt, 18 h.

本合成工程で得られたすべての物質は粉末であり、いずれの工程でも有機溶媒や水で洗浄、濾別することで純度の高い化合物を得ることに成功した。合成したピピリリウム塩 **1a–c** はそれぞれ黄色、橙色および赤橙色粉末であり、いずれも高融点を有していた。さらに、空気中で取り扱っても吸湿することはなく、汎用の有機溶媒に可溶であった。

化合物 **1b** はジクロロメタン溶液で単結晶の育成が可能であり、単結晶 X 線結晶構造解析で分子構造の決定を行った（Figure 1)。ピリリウム環は平面構造であり、架橋フェニレン部位と約 27 度の二面角を成していることが明らかになった。

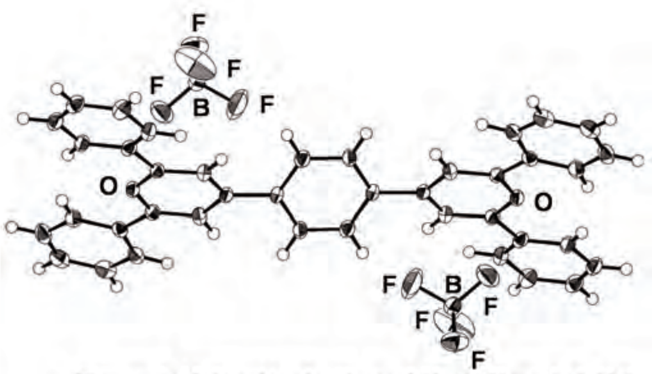


Figure 1. Molecular structure of **1b** (50% probability).

これらの紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、ジクロロメタン溶液で **1a–c** はそれぞれ 404, 425 および 516 nm に吸収極大が観測された。発光スペクトルでは **1a–c** はそれぞれ 485, 510, および 624 nm に発光極大が見られた。Hammet の置換基定数と吸収および発光波数をプロットすると良い直線関係が見られ（Figure 2)、吸収および発光特性が導入した芳香族置換基に影響を受けていることが明らかになった。

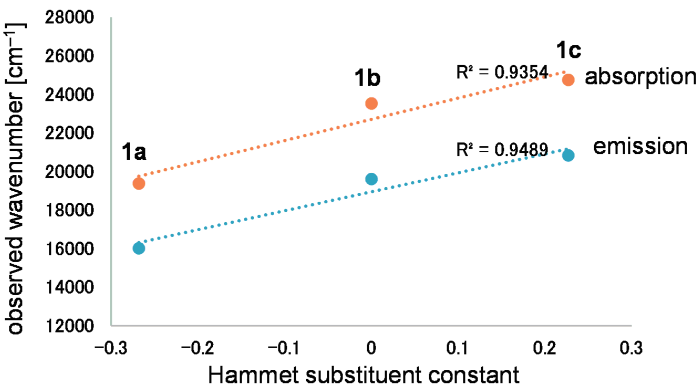


Figure 2. Plot of Hammet substituent constants against the observed absorption and emission wavenumbers of **1a–c**.

学会発表

1. ピリリウム塩を用いた含リン芳香族化合物の合成と性質解明、第 53 回化学関連支部合同九州大会、花田拓也・小川環樹・長洞記嘉・塩路幸生・大熊健太郎、平成２８年７月
2. 硫黄もしくはセレンを含む複素環類の合成と性質解明、第 46 回複素環化学討論会、長洞記嘉・竹本郁恵・花田拓也・後藤笙子・塩路幸生・大熊健太郎、平成２８年９月
3. ホスフィニン類の Buchwald-Hartwig アミノ化反応、第 43 回有機典型元素化学討論会、長洞記嘉・後藤笙子・花田拓也・塩路幸生・大熊健太郎、平成２８年１２月
4. ベンゾチオおよびベンゾセレノフェニウム塩の合成と性質、第 43 回有機典型元素化学討論会、竹本郁恵・長洞記嘉・塩路幸生・大熊健太郎、平成２８年１２月

プラズモニックフルバンドギャップ及びキャビティモードの STEM-EELS 測定

波多聡　九州大学大学院総合理工学研究院

背景・目的　金属ナノロッドに励起される表面プラズモン共鳴は、金属ナノロッド周囲に光エネルギーを集め、近傍で生じる吸収及び発光の効率を高めるのに役立つ。金属基板上をナノメートル厚さの絶縁体薄膜でコートし、その上に金属ナノロッドを配置した構造では、絶縁体薄膜と金属ナノロッドとが成す接線近傍に著しく局在した“ギャップモード”が励起されると予想される。このギャップモードにより、ナノメートル厚さの絶縁体薄膜への高効率な光閉じ込めが実現され、Alq_3 蛍光体を絶縁体薄膜層とした場合に 1000 倍の蛍光緩和高速化が観測された例も報告されている[1]。これまで、金属基板上に球状の金属ナノ粒子を配置した場合に励起されるギャップモードは、金属基板表面に垂直に励起された双極子振動であることが発光の角度分布から明らかにされてきた[2]。しかしながら、ギャップモードの空間分布に関する情報はこれまでのところ実験的には得られていないため、本研究では走査型透過電子顕微鏡(STEM)-電子エネルギー損失分光(EELS)による顕微分光分析で明らかにすることを試みた。

実験方法　市販の SiN_x 膜(膜厚 5 nm)付透過電子顕微鏡グリッド(EN Japan 社)の片面に、真空蒸着法により Al 膜を 50 nm 程度製膜し、電子線透過可能な絶縁体薄膜付金属基板とした。Polyol 法によって合成した Ag ナノロッド[3]を含むエタノール分散液を SiN_x 膜側から滴下することにより、Ag ナノロッド/SiN_x (5 nm)/Al (50 nm)構造とした。STEM-EELS 測定はモノクロメータを搭載した STEM(JEM-ARM200F)を加速電圧 200 kV で用いて行った。ゼロロスピークから測定されたエネルギー分解能は 0.065 eV である。

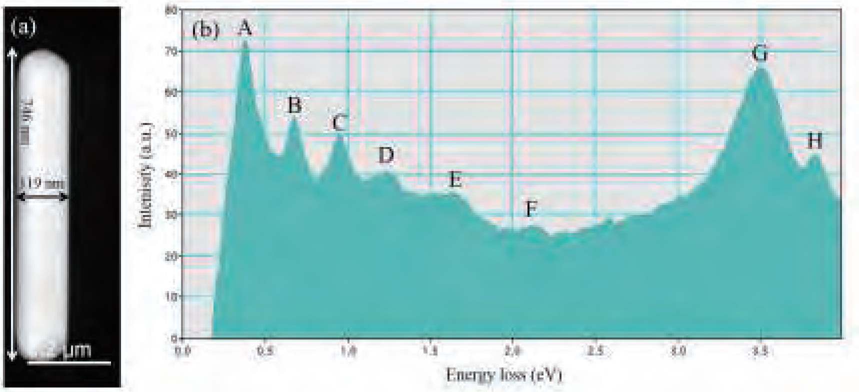


Fig. 1 (a)Ag ナノロッドの環状暗視野 STEM 像. (b)EELS スペクトル.

実験結果・考察　作製された Ag ナノロッド/SiN_x (5 nm)/Al (50 nm)構造中に直径 119 nm、長さ 746 nm の Ag ナノロッドが観察された(Fig. 1a)。Fig. 1a の視野における平均 EELS スペクトルからゼロロスピークを差し引いたものが Fig. 1b である。A から H のラベルが付された複数のピークが観測された。このうち、3.8 eV に観測されているピーク H は

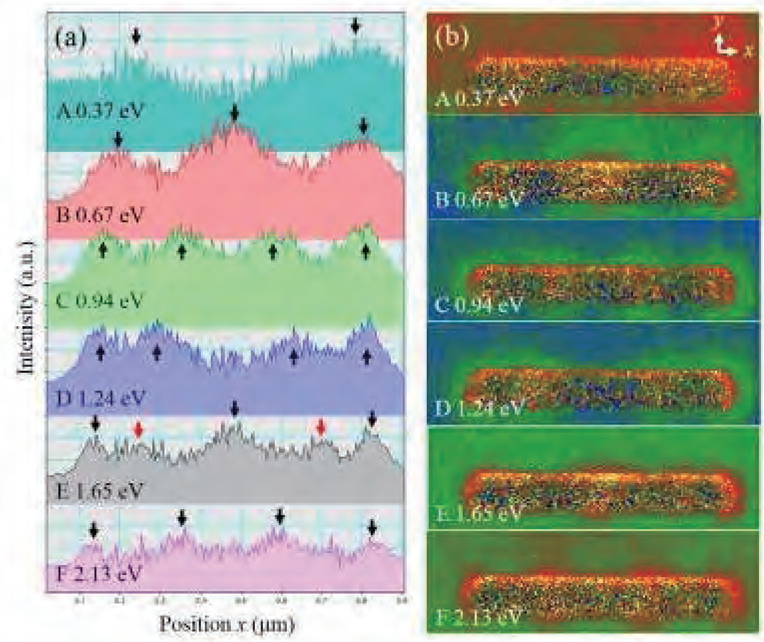


Fig. 2 A から F のモードの(a) x 軸に平行な強度プロファイルと(b)EELS マップ.

Ag の体積プラズモンのピークであり、ピーク G は Ag ナノロッドの表面プラズモンの短波長極限に現れるピークである。赤外から可視域にかけて観測された A から F までの 6 つのピークは Ag ナノロッド長軸方向に振動する表面プラズモン共鳴であり、各ピークのモードを同定するために EELS マップを取得した(Fig. 2)。Fig. 2a の強度プロファイルは Fig. 2b の EELS マップの x 軸に平行に抽出しており、y 軸方向に積分している。Fig. 2b の EELS マップはゼロロスピークで規格化しており、近似的に励起確率マップとみなせるものである。シグナルノイズ比は悪いものの、100 nm より厚い Ag ナノロッドと重なる領域においても表面プラズモン共鳴の腹と節が観察されている。Fig. 2a から明らかなように、ピーク A から C まではエネルギーに比例して腹の数が増えており、それぞれ、1 次から 3 次の共鳴モードであることがわかる。ピーク D では、腹と腹の間隔がさらに狭くなり、4 次の共鳴モードであると考えられるが、ナノロッドの長軸中央にあるべき腹が明瞭には観察されていない。これはエネルギーが高くなるにつれて表面プラズモンの伝播距離が短くなり、長軸中央で励起された表面プラズモンが端に到達して再び戻ってくるまでに大きく減衰してしまったためであると考えられる。以上の A から D までのピークを分散として Fig. 3 にプロットした(赤)。基板のない円筒を伝播するモード(黒)に比べ 2 倍以上傾きの小さな分散曲線に従うことがわかる。これはギャップモードの特徴であり、A から D は SiN_x にエネルギーが集中した共鳴モードであると判断される。一方、ピーク E と F にも 2 次と 3 次の共鳴モードが観測されている。これはギャップモードとは別のモードであり、分散プロット(青)から円筒モードに近いものであることが確認された(Fig. 3)。

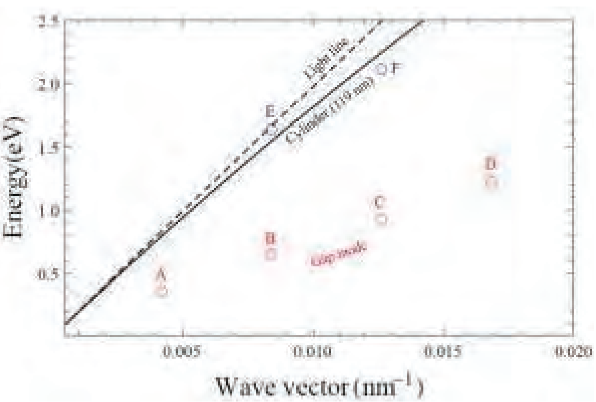


Fig. 3 分散プロット.

[1] K. J. Russell et al., *Nat. Photon.* **6**, 459 (2012). [2] N. Yamamoto et al., *Nano Lett.* **11**, 91 (2011). [3] Y. G. Sun and Y. N. Xia, *Adv. Mater.* **14**, 833 (2002).

2016-98

核融合炉ダイバータ材中の水素・ヘリウム挙動に関する電子分光学的研究

宮本光貴　島根大学総合理工学研究科

はじめに：核融合発電の実現には，高性能プラズマの安定維持に加え，それを取りか囲む材料との相互作用を正確に把握しておく事が必要である．特に熱・粒子負荷の大きいダイバータ領域では高融点のタングステンの利用が予定されており，タングステン中の燃料水素同位体や反応生成物のヘリウムの挙動は，プラズマの密度制御や炉の安全性維持に関わる重要な問題として認識されている．現象の解明には，ナノレベルでの微細組織観察が有効であると考えられるが，材料中の動的な水素同位体およびヘリウム挙動を微細組織変化と直接関連付ける決定的な知見は依然として得られていない．本研究では，複合イオン照射したタングステン中の水素およびヘリウムの保持特性を，昇温脱離実験法により定量的に評価した．さらに，昨年度に引き続き，モノクロメータ搭載低加速原子分解能分析電子顕微鏡を用いて，材料中の水素とヘリウムの存在状態（密度，捕捉位置，およびそれらの温度依存性）を評価する事を目指した．

実験方法：粉末焼結タングステン（㈱ニラコ社製）を応力除去のため 1173K，30min の真空焼鈍を施したものを試料とした．島根大学の複合イオン照射装置により，3keV-He^+，および 3keV-D_2^+を用いた単独および逐次イオン照射を行った．その後，昇温脱離ガス分析(TDS)実験により，試料中の水素およびヘリウムの保持・放出挙動を定量的に評価した．さらに，一部の試料はジェット研磨により薄膜加工を施し，イオン照射後に京都大学化学研究所のモノクロメータ搭載低加速原子分解能分析電子顕微鏡により電子エネルギー損失分光測定を行った．

実験結果：図 1 は，ヘリウム予照射量の異なるタングステン試料に，重水素イオンを $1x10^{21}$ D/m^2 照射後の重水素の昇温脱離スペクトルを示す．ヘリウム予照射を行っていない試料からの脱離スペクトルと比較すると，ヘリウム予照射量の増加に伴い，重水素の放出ピークは著しく増加するが，$1x10^{23}$ He/m^2 の予照射では逆に放出ピークが減少している様子が分かる．このようなヘリウム照射による重水素保持量の著しい減少は D+He 混合プラズマに曝したタングステン試料についても観察されており，ヘリウムに起因した欠陥の影響が指摘されている．図 2 には，タングステン中の He 基本的な保持挙動を把握するために行った，照射量の異なる単独のヘリウムイオン照射後の昇温脱離スペクトルを示す．照射量が $1x10^{21}$ He/m^2 程度までの試料では，

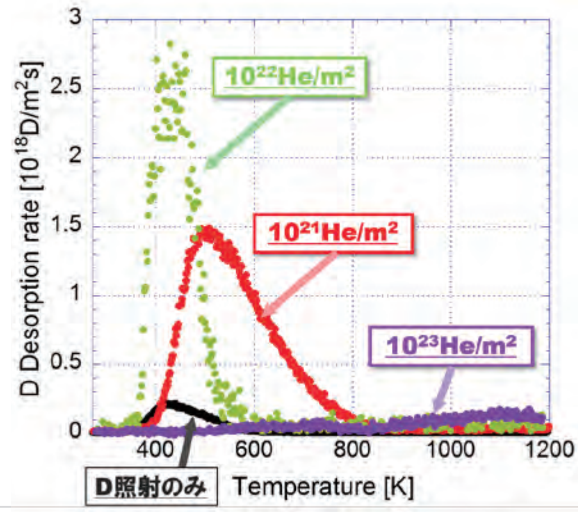


図 1　3keV-D_2^+照射したタングステンの重水素昇温脱離スペクトルに与える 3keV-He^+予照射の影響．

主要な放出ピークは1200 K以上の高温域で生じている．一方，$1\mathrm{x}10^{21}$ He/m^2 を超える高照射試料では, 低温側からブロードで大きい放出ピークが観察されている．TEM による微細組織変化の照射下その場観察では，照射量が $1\mathrm{x}10^{20}$ He/m^2 程度からヘリウムバブルの形成が観察され, 照射量の増加に伴い, 密度の増加と隣接したバブル間の合体成長が確認された. 試料中の照射されたヘリウムは，低照射域では，バブル内に安定に捕捉され高温まで放出されないが，照射量の増加に，バブル密度の増加とバブル間の結合により，ポーラスな構造が形成し，低温域から容易に放出できるようになったものと考えられる．また，図 1 に見られる追照射した重水素に対しても，高 He 予照射した試料では連結したバブルが表面に到達することで重水素の脱離パスとして機能し，重水素保持が減少したと考えられる.

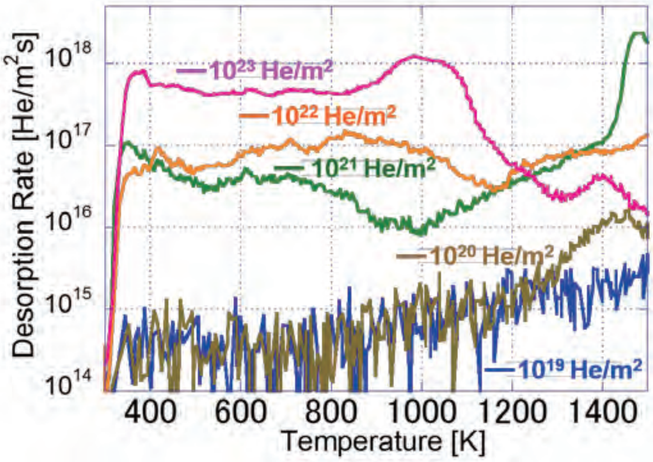


図 2　3keV-He$^+$を照射したタングステンからのヘリウム昇温脱離スペクトル.

本研究では，こうしたバブル中のヘリウムや重水素の存在状態を評価するためにモノクロメータ搭載低加速原子分解能分析電子顕微鏡を用いた電子エネルギー損失分光の測定を行った．図 3 は，1273 K で 3 keV-He$^+$を $1\mathrm{x}10^{21}$ He/m^2 予照射後，さらに室温で 3 keV-D$_2^+$を $1\mathrm{x}10^{21}$ D/m^2 照射したタングステン薄膜試料を STEM-EELS 電子顕微鏡で撮影した(a)高角度散乱円環暗視野（HAADF）像，および(b)バブルの中心部やマトリックス部分から得られた EELS スペクトルをそれぞれ示している．ヘリウムバブルから得られた EELS スペクトルにおいてのみヘリウム内殻電子励起による有意なピークを確認する事が出来た．これは，タングステン試料中のヘリウムの局所捕獲状態を直接的手法により調べられた初めての例であり，今後，マッピング解析やヘリウム密度の算出，温度依存性等を調べることで極めて有効なデータが得られることが期待される．一方，重水素に起因するピークは本試料を含め，照射条件の異なるいくつかの試料においても確認できなかったため，試料作成や照射条件，測定手法に関して検討する必要がある.

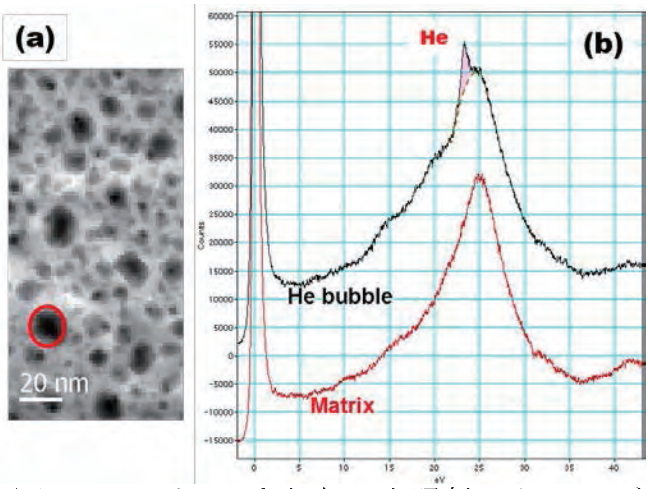


図 3　ヘリウム/重水素逐次照射したタングステン薄膜の(a)HAADF 像，および(b)バブルの中心部やマトリックス部から得られた EELS スペクトル.

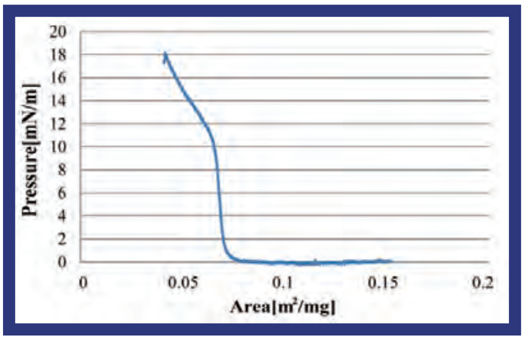
なお，本研究は小野興太郎名誉教授（島根大学)，倉田博基教授，治田充貴助教（京都大学化研）らとの共同研究として実施されたものである.

金属ナノワイヤーとナノメッシュの合成とその触媒能

河合武司　東京理科大学工学部

［目的］現在、持続可能な社会の実現に向けて光エネルギー利用の高効率化、特に受光・変換素子におけるエネルギー変換効率の更なる向上が求められている。そのためには、可視から紫外の幅広い波長領域の光を利用することが必要であるが、250 nm~800 nm の領域で高透過率かつ低抵抗率を示す電極材料はあまりない。紫外･可視領域透明電極の一つの可能性として極限まで薄い金属薄膜が挙げられる。そこで本研究では、水面上の金属単粒子膜に UV 光を照射するという簡便な方法で自立金属ナノシートが作製できるかについて検討した。

［実験方法］ドデカンチオールで修飾した金属ナノ粒子(約 4.5 nm)は Brust の二相法により作製し、エタノールとアセトンで洗浄して精製した。そのクロロホルム分散溶液を水面上に滴下して金属ナノ粒子の Langmuir 膜を作製した後、表面圧 10 mN/m まで粒子膜を圧縮して UV 光を照射して自立金属ナノシートを得た（右図上)。



［結果および考察］水面上の金ナノ粒子膜に UV 光を照射すると Fig.1 に示すように、まず数個の粒子が融合し、照射時間 10 min 程度でナノシートが得られた。UV 光をさらに照射すると網目状へと変化した。この形態変化にともなって、粒子膜の色は青色から薄黄色（ナノシート)、さらには薄紫（網目状）へと変化した。さらに紫外線を照射しても、網目状形態は保持した。

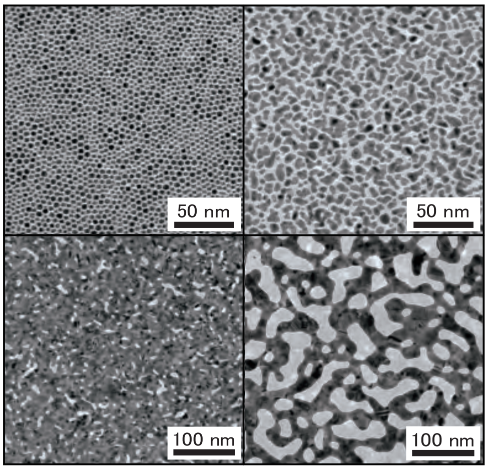
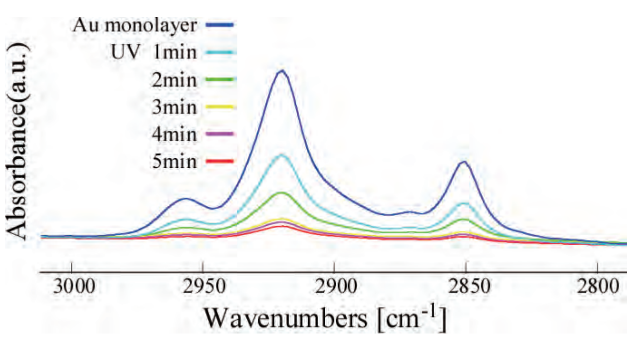


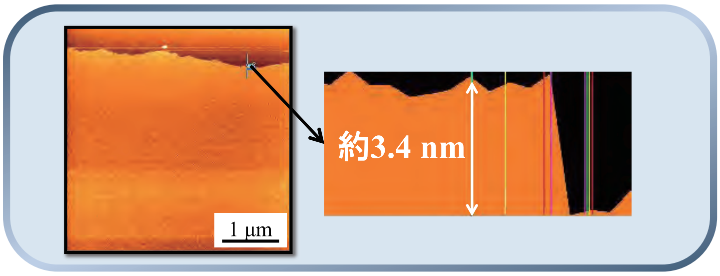
Fig.1 TEM images of UV irradiation onto Langmuir monolayer for (a) 0 min (b) 5 min (c) 10 min (d) 20 min

IR 測定（下図）の結果から、ドデカンチオールの炭化水素鎖が 5 分程度の短時間で光分解していること及びその分解にともなってカルボキシル基が生成することが明らかとなった。さらに XPS 測定からチオール基も光酸化されることがわかった。したがって、金薄膜が生成するのは、金粒子の被覆分子が紫外線照射により酸化分解され、ナノ粒子同士が融合するためと考えられる。また、薄膜から網目状への形態変化の詳細は不明であるが、薄膜を加熱するだけで網目状に変化することから紫外線照

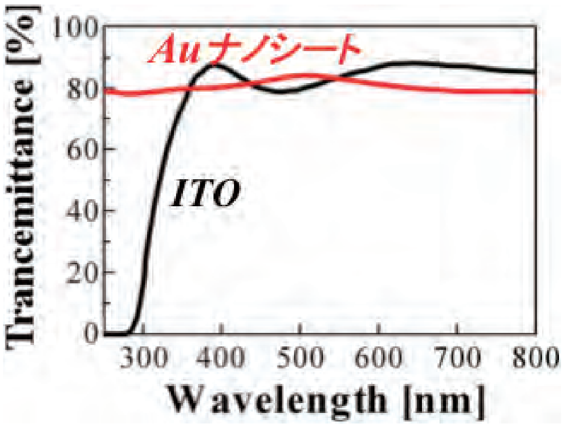


射による熱が原因と思われる。粒子の形態変化が光酸化分解反応によるのであれば、空気中の酸素が必須と考えられる。このことを確かめるために、アルゴン雰囲気下で照射を行った結果、粒子の形態変化はほとんど起きなかった。また被覆分子の分解には水中のヒドロキシルラジカルも大きく関与していることも判明した。

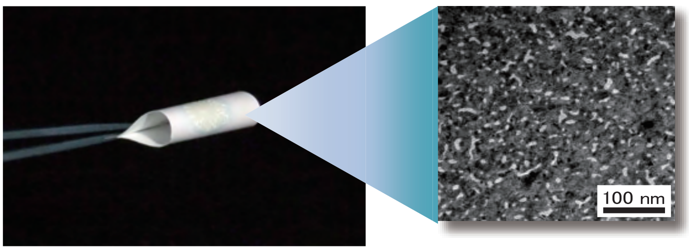
金薄膜の厚みを調べるために、AFM 観察を行った。右図のようにナノシートの厚みは 3~4nm の超薄膜であることがわかった。このことは、用いた金ナノ粒子の直径が約 4.5nm であることとよく対応した。



また、薄膜表面のラフネスは小さく、かなりフラットであった。すなわち、粒子が比較的均一に融合し薄膜化することを示している。次に、薄膜の光学特性を調べるために、紫外可視領域の透過スペクトルを測定した（右図中央)。得られた薄膜や網目状薄膜の透過率は 250-800 nm の領域で 75%以上であり、金ナノ粒子特有のプラズモン吸収（500~600 nm）はほとんど観測されなかった。また図からも明らかなように、ITO 膜よりも優れた光学特性を有していた。



電気伝導率は、均一な薄膜と網目状薄膜のどちらも大きな差はなく約 5×10^3 S/cm であり、ITO の約 2.5×10^3 S/cm より優れていることが明らかとなった。さらに、ITO は柔軟性が低いが、本薄膜は簡単にろ紙などの基板に転写することができ、高い柔軟性を持っていた。この際、電気伝導率は曲率半径 0.6 mm で曲げても維持できることや、折り曲げ回数 100 回でもその低下が見られないこともわかった。



なお、本薄膜の構造解析は倉田教授による TEM 観察支援による。

[成果報告報告書]

(1) Transparent conductive thin films with high flexibility prepared by UV light irradiation on Langmuir monolayer of metal NPs, 16th International conference on organized molecular films, T. Kawai, T. Nishimura, M. Nakagawa, Y. Imura

(2) パラジウムナノワイヤーの作製と再構築および触媒特性への影響, 2016 年度色材研究発表会, 片岡拓樹, 伊村芳郎, 河合武司

2016-100

高分解能質量分析による新規超分子集合体の構造解析

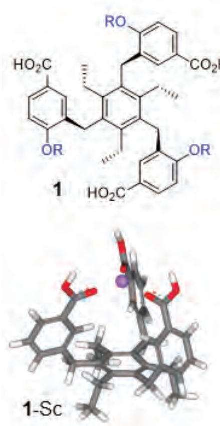
山中正道　静岡大学

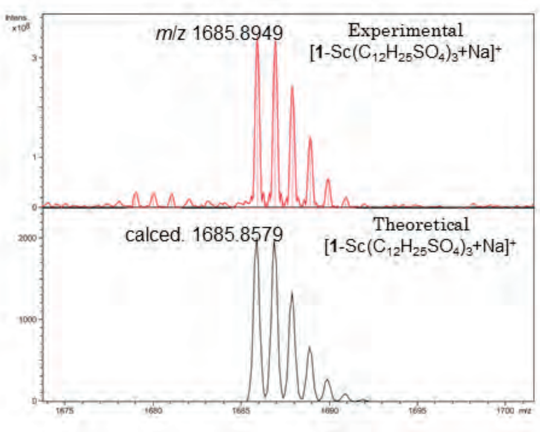
研究目的

分子の自発的な集合（自己集合）により形成する超分子は、分子単独では発現し得ない機能を発現する魅力的な物質であり、医薬、材料など様々な分野での応用展開が期待される。こうした超分子の開発研究を推進するためには、形成した超分子の詳細な構造解析による構造の理解が不可欠である。本研究では、有機化合物の水素結合などの弱い結合を駆動力に形成する超分子の構造を、京都大学化学研究所の高分解質量分析装置を用いて解析することを目的とする。ESI 法や MALDI 法などのイオン化法が開発され、弱い結合を保持したままでの質量分析を可能になった。水素結合をはじめとする弱い結合は、一般にジクロロメタンやクロロホルムといった非極性溶媒で効率的に形成され、メタノールやジメチルスルホキシドといった極性溶媒中ではその保持が難しい。一方で、ESI 法によるイオン化においては、非極性溶媒よりも極性溶媒を用いることが好ましいことが、超分子の質量分析を難しくする原因となっている。化学研究所の所有する FT-ICR-MS 装置は、フェムトモルレベルの超低濃度のイオンを感度よく高分解能で検出することができる。そのため、ジクロロメタンやクロロホルムといった非極性溶媒中で低濃度ながら発生する超分子の構造解析には最適な装置である。今回、トリカルボン酸二量体がスカンジウムイオンを認識したホスト-ゲスト集合体、ヘキサキスアミド分子が硝酸イオンを認識したホスト-ゲスト集合体、ヘキサキスウレア分子が塩化物イオンを認識したホスト-ゲスト集合体の、質量分析による構造解析を達成した。

研究成果-1

我々は、三回対称構造を有するトリカルボン酸分子が、クロロホルム中で分子間水素結合により二量体を形成すること、さらにアルカリ金属の中でリチウムイオンを選択的に認識することを見出している。その後、この二量体の様々な金属塩の認識について検討を行った。二量体の重クロロホルム溶液に金属塩を添加し、NMR によりスペクトルの変化を確認した。その中で、三価のスカンジウム塩を添加した際、スペクトルに大きな変化が生じることを見出した。二次元 NMR スペクトルや DOSY スペクトルの

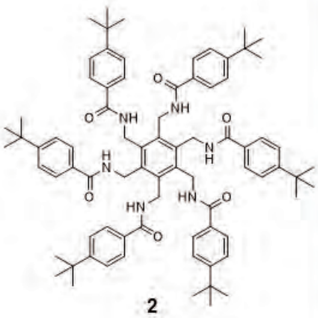




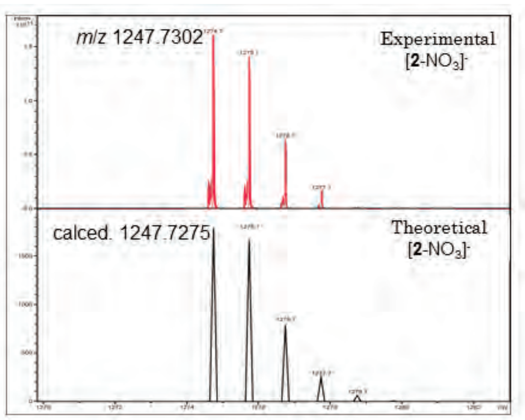
解析から、二量体が解離した単量体が、スカンジウムイオンを認識した 1:1 錯体の形成が予測されたが、構造を確定するには至らなかった。そこで、FT-ICR-MS 測定を実施した。その結果、期待した通りトリカルボン酸一分子とスカンジウム塩一分子からなる錯体の分子イオンピークを観測することができた。

研究成果-2

我々は、新規なホスト分子として機能することが期待できる、六個のアミド基が高密度に集積したヘキサキスアミドを合成した。ヘキサキスアミドは、分子内水素結合を形成するため、クロロホルムなどの低極性溶媒に高い溶解性を示した。このヘキサキスアミドのアニオンレセプターとしての機能評価を目的に、様々なアニオン種を添加した混合物の NMR スペクトルを測定した。多くのアニオンは、分子内水素結合を解離させる強い会合力を持たず、認識は観測されなかった。その中で、硝酸イオンの添加は、NMR スペクトルに変化をもたらした。そこでこのサンプルの、FT-ICR-MS 測定を実施した。その結果、ヘキサキスアミドと硝酸イオンが 1:1 で会合した集合体の、分子イオンピークを観測した。

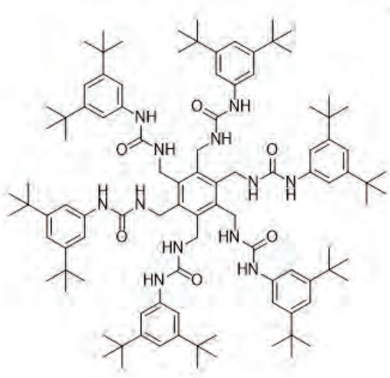


2

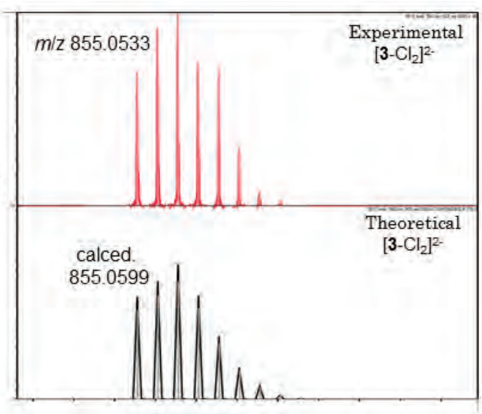


研究成果-3

ヘキサキスアミドと同じ中心骨格からなる、六個のウレイド基が高密度に集積したヘキサキスウレアを合成した。ヘキサキスウレアもヘキサキスアミドと同様に、分子内水素結合を形成するため、クロロホルムなどの低極性溶媒に高い溶解性を示した。このヘキサキスウレアのアニオンレセプターとしての機能評価を行ったところ、塩化物イオンの添加により、NMR スペクトルに変化が観測された。このサンプルの、FT-ICR-MS 測定では、ヘキサキスウレアと塩化物イオンが 1:2 で会合した集合体のシグナルを観測した。



3



有機配位子保護金属クラスターの新規合成と組成決定

小安喜一郎　東京大学大学院理学系研究科化学専攻

［背景および目的］

数個から数 100 個の原子からなる金属クラスターは，バルクと異なる対称性の幾何構造や電子構造を示す。この性質は構成原子数（サイズ）に依存して大きく変化する。そのため，金属クラスターを触媒や光学デバイスへと応用展開するには，クラスターのサイズを正確に特定して性質との相関を明らかにする必要がある。

金属クラスターは，チオラートやホスフィンなどの有機配位子で表面を被覆し，凝集から保護して合成するのが一般的である。これらに加えて最近では，アルキン分子を保護配位子として用いることにより，金属クラスター表面で金属－カルベン結合（M=C）や金属－アセチリド結合（M–C≡）が形成され，従来と異なる金属－配位子界面構造が得られる。アルキン保護金属クラスターでは，チオラート保護クラスターとは対照的に電荷が配位子まで非局在化できるため，新たな光学・電子特性の発現が期待されている。本研究では，CO_2 の固定化，水素化，空気酸化反応などの触媒活性が報告されているイリジウムクラスター（Ir_n）をフェニルアセチレン（PA）で保護して合成し，$Ir_n(PA)_m$ の構造や組成を評価した。

［実験方法］

$Ir_n(PA)_m$ は，エチレングリコール（EG）で安定化された Ir:EG クラスターから PA への配位子交換反応を用いて合成した。K_2IrCl_6 を NaOH を含む EG に溶解させ，Ar 雰囲気下 160 ºC で 1 時間反応させ，Ir:EG クラスターを得た。得られた Ir:EG 分散液は，さらに EG で希釈した後，20–140 当量の PA を含むクロロホルム溶液を加えて二層系とし，大気中 60 ºC で 1–5 時間混合した。その結果，上層の褐色の Ir:EG が下層（クロロホルム層）へと移動したことから，EG から PA への配位子交換反応が進行し，Ir:PA が得られたことが示唆された。得られたクロロホルム層を乾固した後，メタノールとヘキサンで洗浄して Ir:PA の固体を得た。

得られた Ir:PA に対して，UV-vis，FTIR，X 線吸収などの分光法，TEM 測定，MALDI-TOF，ESI-FT-ICR 質量分析法を適用して，サイズと組成を評価した。

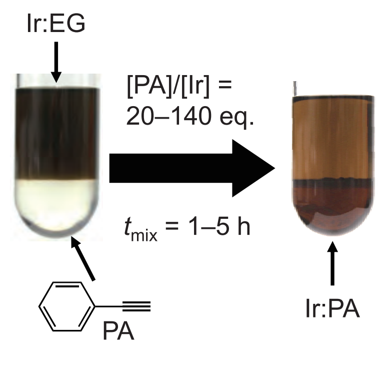


図 1　Ir:EG から Ir:PA への配位子交換

［結果および考察］

合成した Ir:PA の TEM 像と粒径分布（図 2）から，平均粒径 1.3 ± 0.2 nm で狭い粒径分布をもつことがわかった。さらに高分解能 TEM 測定から，格子間隔は d = 0.22 nm であり，fcc 型 Ir ナノ粒子の(111)面間隔に対応することがわかった。この結果は，EXAFS 測定の結果と矛盾しなかった。

次に MALDI 質量スペクトルを測定したところ，12.1 kDa の主ピーク，および 15.5 kDa に小さいピークが観測された（図 3a）。さらに，$Ir_n(PA)_m$ の組成を決定するために，高分解能 ESI-FT-ICR 質量スペクトルを測定したところ，主系列として 6070 Da，3030 Da，2020 Da 付近にピークが観測された。これらはそれぞれ，12.1 kDa に観測されたピークの–2，–4，–6 価体に対応していた。また 6070 Da 付近を拡大すると，図 3b に示すように複数のピークが含まれていることがわかった。既知の Au:PA クラスターの組成を参考にして，含まれるクラスターは図 3b に示す組成($Ir_n(PA)_m = (n,m)$)であると決定した。

得られた組成ごとの PA 分子数を Ir 原子数に対してプロットすると，図 3c に示す分布が得られた。これを，PA が頂点に配位した $Ir_{13}(PA)_{12}$ と $Ir_{55}(PA)_{42}$ モデルを結ぶ直線（図 3c 青実線）および，架橋型で配位した $Ir_{13}(PA)_6$ と $Ir_{55}(PA)_{21}$ モデルを結ぶ直線(図 3c 緑実線)と比較すると，今回得られた $Ir_n(PA)_m$ では，Ir クラスターのサイズに応じて，PA は配位するサイトを変化させて安定化していると考えられる。

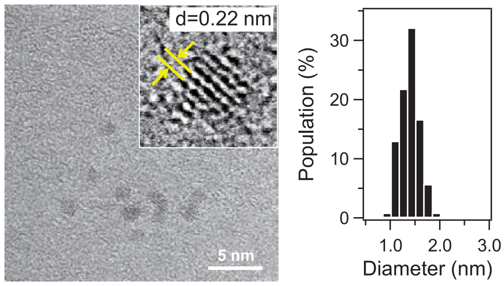


図 2　Ir:PA の TEM 像と粒径分布

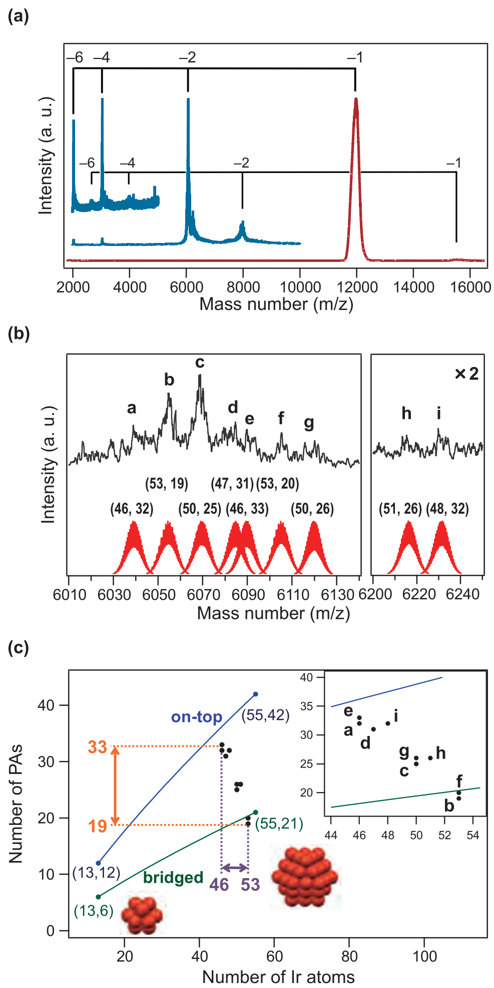


図 3　Ir:PA の MALDI-MS，ESI-FT-ICR，$Ir_n(PA)_m$ の組成のプロット

［成果報告］

[1] H. Yamamoto, P. Maity, R. Takahata, S. Yamazoe, K. Koyasu, W. Kurashige, Y. Negishi, and T. Tsukuda, submitted to *J. Phys. Chem. C*.

［謝辞］

本研究では，京都大学化学研究所の高谷光准教授，磯崎勝弘助教，中村正治教授に大変お世話になりました。心からお礼申し上げます。

質量分析イメージングによるステロイドホルモンの直接可視化法の開発

秦野修　奈良県立医科大学

目的

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

実験方法

ラット、ウサギ等の副腎の凍結組織切片(10 μm 厚)を作成し、スライドグラス上に貼付した切片を、0.1%TFA を含む Girard-T 試薬を噴霧器でスプレーし、引き続き CHCA マトリックスを噴霧して、化学研究所の超高質量分解能の FT-ICR 質量分析機を用いて、MALDI 法によるスキャンニングを行った。この際、あらかじめ、切片上で試し打ちを行い、切片上で内在性の Girard-T 標識ステロイドホルモンのピークが観察されることを確認した後に、スキャンニングを行った。

実験結果

ステロイドホルモンは、MALDI 法で通常用いられる代表的有機化合物マトリックス（CHCA や DHB 等）では、イオン化効率が悪く、ピーク強度が低いが、Girard-T 試薬を用いて、On-Tissue 誘導体化することにより（図１）、強いイオン化シグナルが得られた。化学研究所の保有する超高質量分解能（質量分解能 100 万）の SolariX 機（FT-ICR MS）を用いることによって、予想される *m/z* 値の ± 0.001 以内の正確さで、Corticosterone-Girard-T, 11-DHC-Girard-T 等の誘導体化されたステロイドホルモンの *m/z* 値の質量分析イメージング像が、副腎皮質の束状層と網状層に得られた。（図２）

考察

ステロイドホルモンは、CHCA や DHB などの有機化合物マトリックスを用いると、目的領域を含む低 *m/z* 領域にマトリックス由来の多数のバックグランドピークが検出される。本研究では、ステロイドホルモンを誘導体化してイオン化効率を高めることにより、これらの有機マトリックスを用いても、マトリックス由来ピークをはるかに超える強い誘導体化ステロイドホルモンのピークが得られたことによって、質量分析イメー

ジング法による目的 *m/z* ピークの組織切片上における 2 次元分布の検出が可能となった。又、化学研究所の超高質量分解能の FT-ICR MS 機は、誘導体化ステロイドホルモン(*m/z*: 400-500 程度）などの低分子領域の解析に特に有用であり、質量誤差 1 mDa 未満の正確さで、ステロイドホルモンが検出できた。今後、これらの実験条件の更なる改良によって、より高空間分解能、高感度でのステロイドホルモン類を検出する条件を検討すると共に、ステロイド合成酵素群の発現との関連等について解析していきたい。

謝辞

本研究の、化学研究所の共同研究者の磯崎勝弘先生、研究協力者の高谷光先生、中村正治先生に感謝致します。

成果報告

1.　ステロイドホルモンのイオン化法の改良と質量分析イメージングへの応用

秦野修, 磯崎勝弘, 竹森洋, 大西健, 五百崎太輔, 森本翔大, 一柳優子, 川崎英也, 片桐昌直, 荒川隆一, 車谷典男

第 64 回質量分析総合討論会 2016 年 5 月(大阪)

2.　Improvement of Ionization Methods of Steroid Hormones and Application to Imaging Mass Spectrometry.

Hatano O, Isozaki K, Takemori H, Ohnishi K, Katagiri M, Kawasaki H, Ichiyanagi Y, Arakawa R, Kurumatani N.

Intl. Symp. of Biological Mass Spectrometry Oct.14-15th, Tokyo (2016) (国際シンポジウム発表)

図１

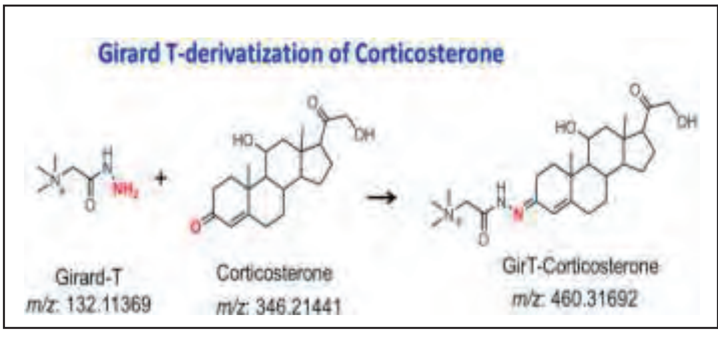


図２

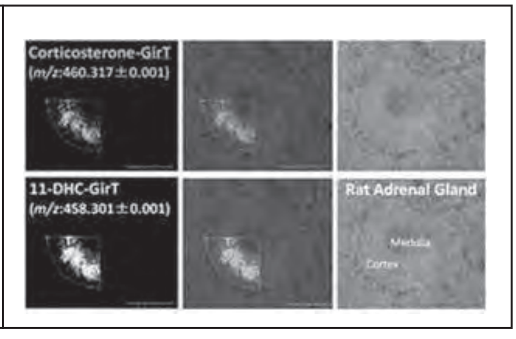


図１.　Girard-T (GirT) 試薬による Steroid Hormone（Corticosterone）の誘導体化: GirT 試薬と Corticosterone のケトン基が脱水縮合し、プラスチャージが導入される。

図２.　Imaging mass spectrometry of Girard-T derivatized steroid hormones of rat adrenal gland (1/4 portion): GirT 試薬によって誘導体化されたステロイドホルモン（Corticosterone-GirT, 11-DHC-GirT 等）の *m/z* ピークが±0.001Da 以内の正確さで、ラット副腎皮質の束状層と網状層に観察された。

磁性金属錯体/両親媒性ポリペプチド複合体におけるナノ構造体の創成と磁性プローブへの展開

黒岩敬太　崇城大学工学部ナノサイエンス学科

【目的】

金属錯体を非共有結合の弱い相互作用を用いて配列し、金属錯体の分子団として機能する材料を開発することは、個々の金属錯体の性質を協同的に発現させるだけでなく、単独では見出されない準安定構造を形成するうえで重要である。特に、合成高分子や合成ポリペプチドと金属錯体との精密なハイブリッド化は、単独では発現しえない特異的な電子・光・磁気機能をもたらすと期待される。

そこで本研究では、両親媒性ブロックポリペプチドと磁性金属錯体との複合化において、単独の両親媒性ジブロックコポリペプチドが本来有しない下限臨界共溶温度（LCST）型相転移を獲得するだけでなく、金属錯体が水溶液中でスピンクロスオーバー現象を発現し、それらの相乗効果について評価したので報告する。本共同研究においては、ナノ構造体の創成を行う申請者と、特殊な原子価状態にある種々の元素の化合物について構造解析の実績のある化学研究所の笹森貴裕准教授との共同研究に発展させている。

【実験方法】

既報により両親媒性ジブロックコポリペプチド($(Glu)_m$-*block*-$(Leu)_n$)並びに、$[Fe^{II}(ppi)_2(NCS)_2]$ (ppi = 2-pyridinalphenylimine)を合成した。さらに、種々の$(Glu)_m$-*block*-$(Leu)_n$水溶液に$[Fe^{II}(ppi)_2(NCS)_2]$を懸濁させて撹拌することによって溶解させ、ポリペプチド-金属錯体複合体を調製した。この試料について、透過型電気顕微鏡(TEM)観察、エネルギー分散型X線分析(EDX)分析、動的光散乱測定、紫外可視分光測定、元素分析を行うことによって、その物性の評価を行った。

【実験結果および考察】

$[Fe^{II}(ppi)_2(NCS)_2]$と$(Glu)_{254}$-*block*-$(Leu)_7$ をH_2Oで複合化し、H_2O 溶液中で0℃～60℃に加温したところ、400－600 nm付近の金属配位子電荷移動吸収(Fe→ppi;低スピン)由来の吸収が減少した。さらに、60℃で下限臨界溶液温度（LCST）の発現が示唆された。一方、D_2O中ではスピン状態の変化も小さく、LCSTは観察されなかった。これらのことから、水和-脱水和や水素結合の解離-再構築に関連する分子間相互作用が、スピン転移とLCSTを誘起しているものと考えられる。このように、スピンクロスオーバー現象の温度変化やLCST型相転移現象象の有無は、両親媒性ブロックポリペプチドと金属錯体の複合体からもたらされるナノ構造の相違が起因していることが示唆される。さらにそれらの構造変化は、両親媒性ポリペプチドの親水性・疎水性のバランス、そ

れらからもたらされる水和状態の変化がファクターとして考えられる。よって、両親媒性ポリペプチドの組成やそれらから形成されるナノ構造体、並びにそれらの集積状態を制御することにより、金属錯体の電子状態とマクロな溶液物性を制御できることが期待される。

以上のことから、アモルファス性やキラリティが及ぼす磁性状態の詳細が評価されることによって、より特色のある磁性プローブとしての創出を提言でき、高分子化学、錯体化学、分子組織化学などへの境界領域への波及効果が期待される。

【成果報告】

原著論文

1) A. Tsubasa, S. Otsuka, T. Maekawa, R. Takano, S. Sakurai, T. J. Deming, K. Kuroiwa, *Polymer* **2017**, accepted. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.12.079

2) K. Kuroiwa, Y. Koga, Y. Ishimaru, T. Nakashima, H. Hachisako, S. Sakurai, *Polymer J.* **2016**, *48* (6), 729-739.

著書

1) K. Kuroiwa, Stimuli-Responsive Interfaces Fabrication and Application (T. Kawai, M. Hashizume (eds)), Springer **2017**, Chapter 9 , 147-177.

招待講演

1) 黒岩敬太, 高分子学会九州支部フォーラム（熊本大学）, 2017.1.20.

2) 黒岩敬太, 2016年日本化学会中国四国支部大会 （香川大学）, 2016.11.6.

3) 黒岩敬太, 崇城大学　特別講演会（KKRホテル熊本）, 2016.10.21.

一般講演

1) 大塚創一, 有江翼, 黒岩敬太, 第53回化学関連支部合同九州大会（北九州国際会議場）2016.7

2) 黒木香澄, 山下純也, 高野良太, 黒岩敬太, 第53回化学関連支部合同九州大会（北九州国際会議場）2016.7.2

3) 嶋木信仁, 吉澤舞, 上田直子, 黒岩敬太, 第53回化学関連支部合同九州大会（北九州国際会議場）2016.7.2

4) 塚本大貴, 松島弥咲, 黒岩敬太, 第53回化学関連支部合同九州大会（北九州国際会議場）2016.7.2

5) 遠原颯太, 田中泰彬, 石丸裕也, 池田剛, 黒岩敬太, 第53回化学関連支部合同九州大会（北九州国際会議場）2016.7.2

6) 黒岩敬太, 大塚創一, 有江翼, 池田剛, 第65回高分子討論会（神奈川大学）2016.9.16

7) A. Tsubasa, S. Otsuka, T. J. Deming, S. Sakurai, K. Kuroiwa, The 2nd International Symposium on Polymeric Materials Based on Element-Blocks (Kyoto Institute of Technology), 2017.1.18.

不斉多座カルボン酸配位子を有する金属錯体の合成と触媒反応への利用

杉浦正晴　熊本大学大学院生命科学研究部（薬）

【目的】

金属酵素では、非ヘム鉄オキシゲナーゼに見られるように、活性中心金属にグルタミン酸やアスパラギン酸残基のカルボキシ基が配位した構造を持つものも多く、カルボキシ基は重要な配位子である。一方、筆者はモノアシル酒石酸をはじめとする不斉ヒドロキシカルボン酸がホウ素化合物の不斉共役付加反応に有効な不斉有機触媒となることを見出しており [1]、触媒作用に及ぼすカルボン酸の役割に興味を持っている。

本研究では、不斉多座カルボン酸配位子を有する金属触媒の開拓を目指し、図１に示すような金属錯体の合成とそれらの触媒反応への適用を検討した。

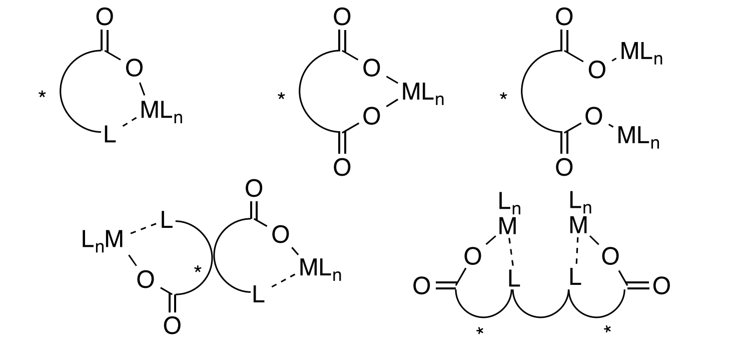


図１. 不斉多座カルボン酸配位子を有する金属触媒

【実験方法】

酒石酸（**T**）、モノ（3, 5-*tert*-ブチルベンゾイル）酒石酸 **L1** もしくはジ（3, 5-*tert*-ブチルベンゾイル）酒石酸 **L2** を配位子として、種々の第４周期遷移金属の酢酸塩もしくはアセチルアセトナート塩と共にメタノール中に溶解した後、溶媒留去、乾燥することで、ジカルボン酸配位子を導入した金属塩を調製した（図１）。得られた金属塩について、エポキシドの不斉開環反応および芳香環ヒドロキシ化反応における触媒活性を評価した。

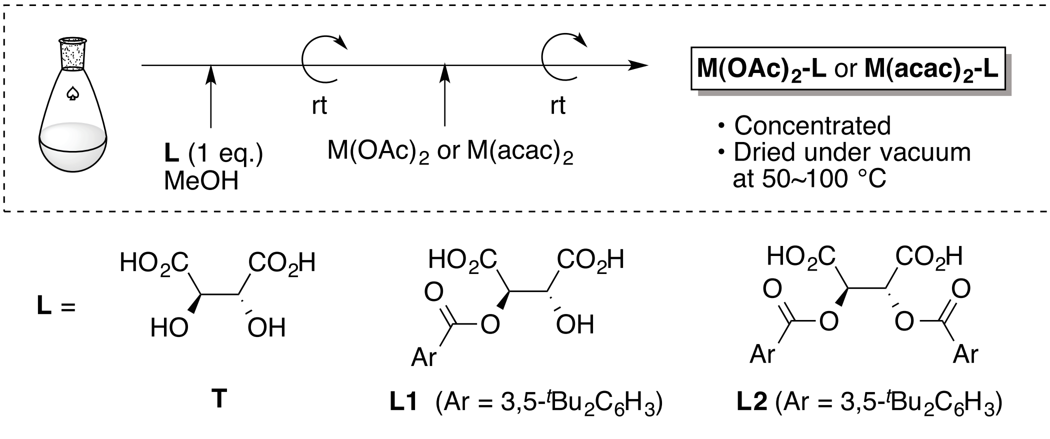
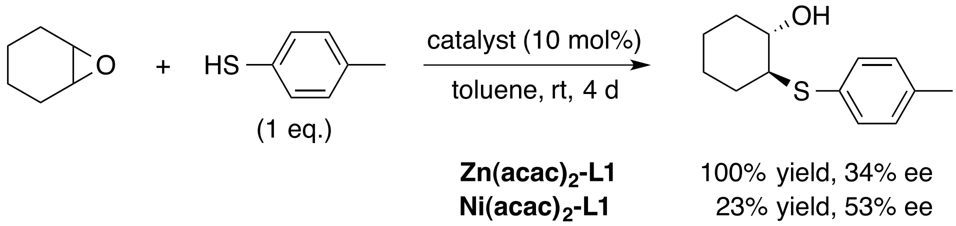


図２. 触媒合成

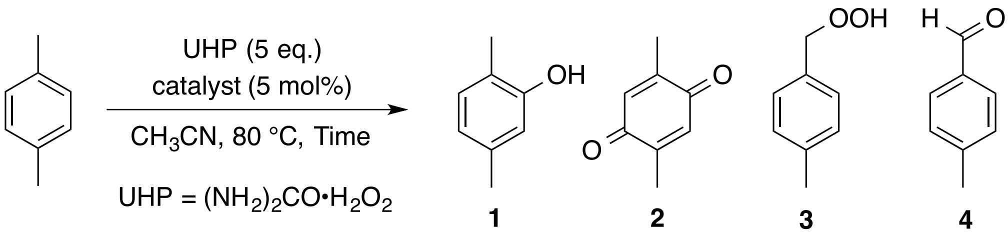
【実験結果】

合成した金属塩の Lewis 酸触媒能および不斉誘起能を探るために、まずトルエンチオールによるシクロヘキセンオキシドの不斉開環反応を検討した。種々の金属塩を検討したところ、配位子 **L1** と $Zn(acac)_2$ から調製した金属塩が最も良い活性を示し、**L1** と $Ni(acac)_2$ から調製した金属塩は低収率ながら最も良い選択性を与えた（式１）。



(1)

次に、鉄塩を用いて過酸化水素・尿素錯体を酸化剤とする *p*-キシレンの芳香環ヒドロキシ化反応を検討した（表１）。この反応は不斉反応ではないが、配位子のキラル骨格が触媒構造を規定することで触媒活性が発現することを期待した。市販の酢酸鉄では、ほとんど触媒活性が見られなかったものの（entry 1）、酒石酸やその誘導体を配位子として導入したものでは、触媒活性が向上することが分かった（entries 2–5）。中でも、アシル基を二つ導入した配位子 **L2** を持つ鉄塩が最も良い結果を与えた。



entry	catalyst	Time	**1** (%)	**2** (%)	**3** (%)	**4** (%)
1	**$Fe(OAc)_2$**	4 h	0.01	0.01	0.02	0.04
2	**$Fe(OAc)_2$-T**	4 h	3.7	0.4	3.0	1.4
3	**$Fe(OAc)_2$-T**	20 min	0.2	0	0.3	0
4	**$Fe(OAc)_2$-L1**	20 min	2.8	0.3	2.7	1.3
5	**$Fe(OAc)_2$-L2**	20 min	3.8	1.0	4.5	2.0

表１. 鉄塩による *p*-キシレンの酸化

【考察】

酒石酸配位子に導入したアシル基は、電子求引性基としてのみならず、不斉環境の構築や脂溶性の付与において重要な役割を果たしていると考えられる。今後、配位性官能基を持つアシル基の導入や酒石酸以外の多座カルボン酸の利用により触媒活性を改善することを検討する。

【参考文献】

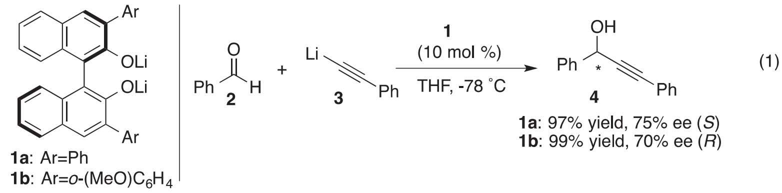
(1) (a) Sugiura, M.; Tokudomi, M.; Nakajima, M. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7799-7800. (b) Sugiura, M.; Kinoshita, R.; Nakajima, M. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5172-5175. (c) Sugiura, M.; Ishikawa, W.; Kuboyama, Y.; Nakajima, M. *Synthesis* **2015**, *47*, 2265-2269.

キラルなリチウムビナフトラート錯体の構造解析と新規触媒の創製

中島誠　熊本大学大学院生命科学研究部薬学系

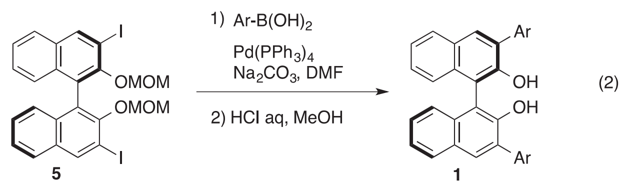
＜研究の背景・目的＞

光学活性なビナフチル骨格は典型的な C_2 対称不斉素子であり、多くの不斉配位子・触媒の基本骨格となっている。しかし、意外にも、本骨格を有する化合物の代表であるビナフトールのリチウム塩を触媒とする反応の成功例は限られている。われわれはすでに、キラルなリチウムビナフトラート **1a** がリチウムアセチリド **3** によるカルボニル化合物 **2** の不斉アルキニル化反応の触媒として有用なことを見出している[1]。ごく最近われわれは、**1a** の Ph 基のオルト位にメトキシ基を導入した **1b** が **1a** とは逆のエナンチオマーを優先して生成することを見出した（式 1）。本反応では、リチウムビナフトラートがリチウム試薬とキラルな錯体を形成することにより反応を加速している。従って、リチウムの配位環境を制御することで、反応性や立体選択性が大きく変わることが期待される。そこで、同じ骨格をもつ一連の誘導体を設計・合成し、その選択性逆転の要因を探るべく、本研究に着手した。



＜実験結果・考察＞

京都大学化学研究所の川端猛夫先生とのディスカッションを通して触媒 **1c**–**h** のデザインを行った。各種触媒前駆体は、MOM 保護した 3,3-ジョードビナフトール **5** と対応するボロン酸を鈴木カップリングし、脱保護して合成した（式 2）。反応操作は以下のように行なった。すなわち、アルゴン雰囲気下、-78℃にて触媒前駆体であるビナフトール誘導体とアセチレン誘導体の THF 溶液に n-ブチルリチウムを加えて触媒であるビナフトラートとアルキニル化剤であるアセチリドを同時に調製した。同温度でそこにアルデヒドを 10 分かけて滴下し、さらに 20 分撹拌した。後処理の後、単離したプロパルギルアルコールの光学純度は、光学活性カラムを用いた液体クロマトグラフィーにて算出した。



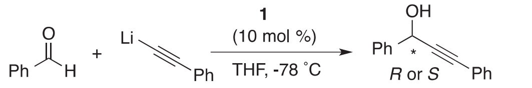
触媒のベンゼン環のメタ位またはパラ位のメトキシ基を導入したもの（**1c**,**d**）は、無置換誘導体 **1a** と同じく *S* 配置の生成物を優先して与えた。オルト位に２つメトキシ基を導入する（**1e**）と、１つ導入したものより若干選択性が向上した。また、メトキシ基ではなくエトキシ基を導入すると選択性は大きく低下した（**1f**）。エーテル側鎖を 6 員環で固定したベンゾピラン誘導体（**1g**）では選択性は低下したが、5 員環で固

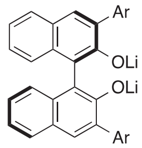
定したベンゾフラン誘導体（**1h**）では若干向上した。そこでフラン環を２つ縮合させたベンゾジフラン誘導体（**1i**）を合成し触媒とすると、これまでで最も高い選択性で対応するプロパルギルアルコールが得られた。

最適の触媒が得られたので、再度細かい条件検討を行なった後、各種アルデヒドの不斉アルキニル化反応を行なった。非共役アルデヒド（**2d**）や電子求引基をもつベンズアルデヒド誘導体（**2e**）では大きく選択性が下がったものの、いずれも *R* 配置の生成物を優先して与え、電子供与基であるメトキシ基をもつベンズアルデヒド（**2g**）およびトリメトキシベンズアルデヒド（**2h**）では、その選択性は 93% に達した。

ビナフトールという同一の骨格を持ちながら、従来と逆配置のプロパルギルアルコールを高いエナンチオ選択性で与える新たな触媒を創製するができた。現在、触媒 **1a** と **1i** の構造の差異について情報を得るためにそれらの X 線結晶解析を試みるべく、サンプルを調製中である。あわせて、計算化学による解析も進行中である。

Table 1. Asymmetric alkynylation with various catalysts





1

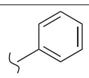
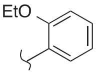
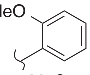
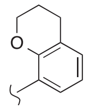
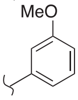
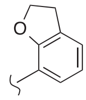
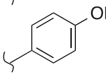
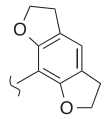
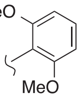
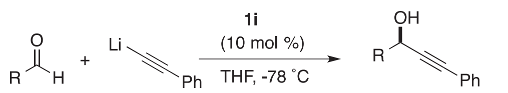
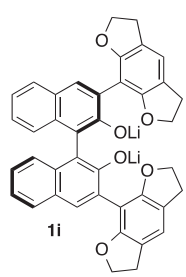
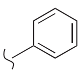
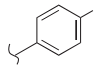
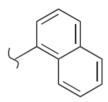
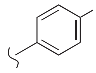
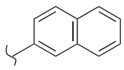
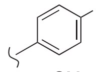
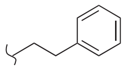
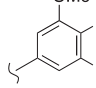
1	Ar	yield, %	ee, % (conf.)	1	Ar	yield, %	ee, % (conf.)
1a		97	75 (*S*)	**1f**	 EtO	94	7 (*S*)
1b	 MeO	99	70 (*R*)	**1g**		92	57 (*R*)
1c	 MeO	90	50 (*S*)	**1h**		75	75 (*R*)
1d	 OMe	91	70 (*S*)	**1i**		99	85 (*R*)
1e	 MeO, MeO	95	73 (*R*)				

Table 2. Asymmetric alkynylation of various aldehydes





1i

aldehyde	R	yield, %	ee, % (conf.)	aldehyde	R	yield, %	ee, % (conf.)
2a		99	87 (*R*)	**2e**	 Cl	94	63 (*R*)
2b		99	76 (*R*)	**2f**	 NMe_2	84	84 (*R*)
2c		94	86 (*R*)	**2g**	 OMe	97	93 (*R*)
2d		72	27 (*R*)	**2h**	 OMe, OMe, OMe	97	93 (*R*)

＜研究成果発表＞

本結果は、本年 7 月に北九州で行われる第 54 回化学関連合同九州大会にて担当学生により発表予定である。また、半年後をめどに学術誌に論文を投稿準備中である。

＜引用文献＞

Kotani, S.; Kukita, K.; Tanaka, K.; Ichibakase, T.; Nakajima, M. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 4809-4816

最後に、熊本地震で被災した当研究室に研究経費を支援くださった京都大学化学研究所に重ね重ね感謝する。

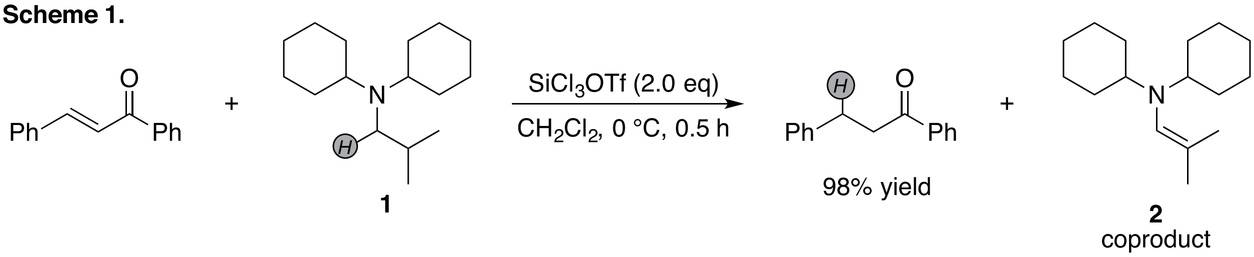
脂肪族アミンの水素供与機構の解明と反応への応用

小谷俊介　熊本大学大学院先導機構

【目的】

水素は、環境負荷の少ないエネルギー資源として様々な領域での利用が期待されている一方、常温常圧下気体であることから、その安全な貯蔵ならびに運搬法などに課題を残している。水素貯蔵の手段としては、超高圧タンクや水素貯貯蔵合金などに加えて、化学的に安定なデカリンなどの有機分子から変換する手法などが利用されてきた。当研究室では、脂肪族第三級アミンがα,β-不飽和カルボニル化合物の共役還元反応において効果的な水素源となることを明らかにしている（スキーム 1）[1]。本反応では、脂肪族アミンの窒素原子近傍の歪みが駆動力となり、α,β-不飽和カルボニル化合物へ水素を効果的に供与していると考えている。その際、エナミン **2** が共生成物として生成していることから、脂肪族アミン **1** の水素貯蔵分子として利用が期待されたが、これまで、その詳細な反応機構は明らかとなっていなかった。

Scheme 1.



【実験方法】

脂肪族アミンの水素供与機構を明らかにするために、新たに様々な脂肪族アミンを設計および合成し、これらの水素供与能を評価した。さらに、設計したアミン分子の水素供与能を活用し、1,6-選択的還元反応の検討を実施した。

【実験結果・考察】

既存の合成法に従い、様々な脂肪族第三級アミンを合成した（図 1）。ジイソプロピルアミンに種々の酸塩化物または酸無水物を作用させることで得られたアミドを水素化アルミニウムリチウムにて還元することで、アミン **3**-**6** をそれぞれ良好な収率で合成した。

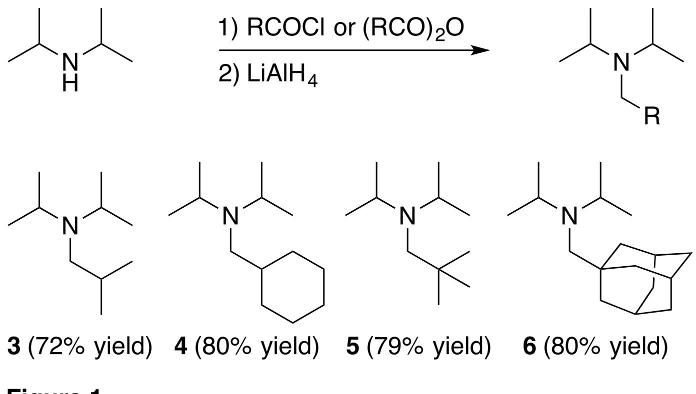
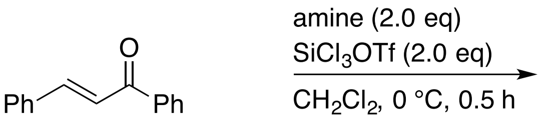


Figure 1.

合成したアミンをカルコンの共役還元反応に適用し、水素供与能をそれぞれ確認したところ、いずれも速やかに還元体を与え、高い水素供与能を有することが明らかとなっ

た（表 1）。トリエチルアミン(**7**)は目的物を全く与えなかったことから、水素供与能は合成した嵩高いアミンに特有であることが明確となった。特に、アミン窒素のβ位に水素原子を持たないアミン **5**, **6** においても還元反応が進行したことは、これらのアミンがプロトン性水素を放出しないヒドリド供与性アミンとして利用できることを示唆している。

Table 1.



amine	yield, %
1	98
3	92
4	96
5	95
6	93
7	0

次に、アミンの分子構造と還元能の関係を考察すべく、分子計算によりアミン **1** の安定構造を算出した（図 2）。興味深いことに、アミン窒素上の 3 つの置換基は、ほぼ同一平面上にあることに加えて、これらの置換基に対して垂直に位置する非共有電子対は水素原子とアンチペリプラナーの位置関係にあることが明らかとなった。以上のような特有の分子構造が、アミンの高い水素供与性に関係していると考えられる。

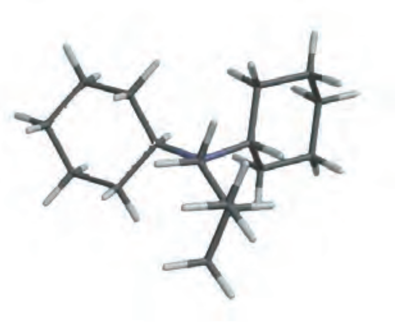
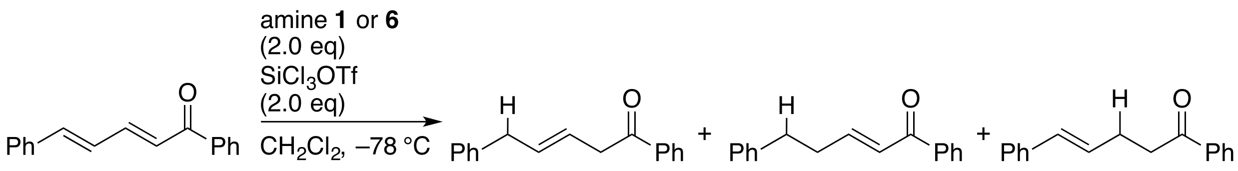


Figure 2.

開発したアミンの立体効果をより有効に活用することを目指し、ジエノン **8** の還元反応にアミンを適用した（スキーム 2）。アミン **1** を用いた場合、1,6-還元体が優先して生成したものの、その位置選択性は約 3:1 (**9**:**10**)であった。興味深いことに、アダマンチル基を有するアミン **6** を用いた時、その選択性が 11:1 まで向上することがわかった。現在、さらなる選択性の向上に向け、分子構造の修飾を行っている。

Scheme 2.



8 **9a** **9b** **10**

amine **1**: 71% yield, **9** (**9a**+**9b**) / **10** = 3 / 1
amine **6**: 33% yield, **9** (**9a**+**9b**) / **10** = 11 / 1

今後は、以上の実験結果を基盤として、より詳細な反応機構の解明に向けた分子設計、ならびに反応開発を実施していく予定である。

【参考文献】

1) Kotani, S.; Osakama, K.; Sugiura, M.; Nakajima, M. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3968.

2. 国際会議、シンポジウム・研究会報告

The XVIIth International Congress on Rheology (ICR2016) の開催

ICR2016 会場入り口の看板

第 17 回国際レオロジー会議 (The XVIIth International Congress on Rheology; **ICR2016**) が，日本レオロジー学会，日本バイオレオロジー学会，プラスチック成形加工学会の共同主催，京都大学化学研究所および化学研究所共同利用・共同研究拠点，大阪大学大学院理学研究科，山形大学大学院理工学研究科の共催にて，2016 年 8 月 8~13 日の期間に京都テルサにおいて開催された. ICR はレオロジー分野における世界最大の国際会議であり，4 年に 1 度づつ，アメリカ、ヨーロッパ、アジアの 3 ブロックを順番に巡って開催されてきた．日本では, 1968 年 10 月に第 5 回会議が京都にて開催されて以来, 48 年振りの開催となった.

今回の ICR2016 では，42 ヶ国から 807 名の参加者 (うち full delegate 521 名, student 226 名, accompanying person 60 名) が集い，8 月の京都の暑気をものともせず，様々なレオロジー現象についての講演・発表を楽しんだ (http://icr2016.com/). 京都テルサの 13 室を会場として，6 件の基調講演，496 件の一般口頭発表 (うち 52 件は keynote), 196 件のポスター発表が行われたが，いずれの部屋も盛況であり，質疑応答で持ち時間が overflow する場面も度々見られた．特に，Jan Vermant 先生 (ETH Zurich, Switzerland), 田中敬二先生 (九州大学), John Brady 先生 (CalTech, USA), Daniel Read 先生 (University Leeds, UK), Kyung Hyun Ahn 先生 (Seoul National University, Korea), Jay Pathak 先生 (NIH, USA) という世界を代表するレオロジー研究者による基調講演では，食品や塗料から分散系，高分子にいたる多様な物質についての最新の研究結果が説明され，質問も活発であった.

固体界面における高分子の緩和についての田中敬二先生による基調講演

また，講演・発表が終了した後の夜間には，暑気をやわらげて京都を満喫できるような event (social activity) が多数準備され, ICR2016 に興を添えた．特に, 8 月 9 日の夜に太秦映画村を借り切って開催されたビールパーティーでは，ICR2016 の実行委員会メンバーに加えて海外の著名研究者でセッションオーガナイザーをお務め下さった先生方が将軍，お姫様，忍者などに扮装して映画村内を練り歩き，パーティーのホスト・ホステスとして一般参加者に飲物・食物を薦めたり，求めに応じて一緒に記念撮影に応じたりした．この企画は，参加者に非常に好評であったと同時に，扮装して下さった先生方にとっても大変楽しいものであったと伺った．

土井正男先生が扮する水戸黄門様と増渕雄一先生，谷口貴志先生が扮する助さん，格さん

将軍様ファミリーとお庭番; 左から Jan Vermant 先生, Julie Kornfield 先生, Mats Stading 先生, Evelyne van Ruymbeke 先生

参加者と談笑する Peter Fischer 先生（中央）と Gareth McKinley 先生 (右)

以上のように，ICR2016 は，学術においても social activity においても参加者に満足頂ける国際集会として盛会裡に閉幕した．文頭に記したように, ICR は世界の 3 つのブロックを順番に巡って 4 年に 1 度づつ開催される国際会議であるので，当分の間，日本では開催されない．このように日本にとっては貴重な機会であった ICR2016 の参加者は, 2020 年の ICR2020 (Rio de Janeiro) での再会を期して京都を後にした．

(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)

分散系および界面物性研究会セミナーの開催
Oral Sensation and Processing of Foods: Relation to Rheological Properties

概要

全国共同利用共同研究拠点事業の支援の下、超高齢社会において益々需要の高まっている、咀嚼・嚥下困難者用の食品の開発に必要な基礎的知見として、食品の口腔内での知覚、咀嚼挙動に関する講演が行われた。講師は、英国、中国、日本の大学や研究機関に所属する研究者であり、いずれもレオロジー的手法を基礎に置きながら、生理学、界面科学、さらには咀嚼に伴うフレーバーリリースなどの手法を組合せ、顕著な業績をあげている。講演は後述のプログラムに従って 9 月 12 日の午後に行われたが、参加人数は 40 人にのぼった。参加者は大学の教員や学生、企業の研究開発者など多岐に渡った。講演は全て英語で行われたが、綺麗な写真や分かりやすい概念図が多く用いられるなど、ビジュアル面でも多くの工夫が施されていたほか、ゆっくりと丁寧な説明が行われたために、学生達にとっても「理解しやすい」と好評であった。食品の口腔内での知覚、プロセッシングについては、その重要性は認識されつつあるものの、今回のように複数の第一線の研究者によって最新の知見が報告される事例は国内では少なく、当該関連分野での研究および開発に従事する参加者にとって意義深いセミナーとなった。

内容

本セミナーは次ページのプログラムの通り、9 月 12 日の午後に開催された。講演は全部で 4 題であり、具体的には「口腔内でのテクスチャーとフレーバーリリース」「口腔内でのテクスチャーの知覚：レオロジーとトライボロジー」「食品乳化物のレオロジーと口腔知覚に及ぼす乳化剤の影響」「力学的・生理学的観点からみた食品の咀嚼挙動」の 4 題の講演であった。どの講演も、まず背景が分かりやすく説明され、手法についての理論的・基礎的解説の後、最新の成果が紹介された。参加者は熱心にメモを取りながら聴講し、講演後には活発な質疑応答が行われた。講演終了後も、会場が閉鎖されるまで、講師を囲んで参加者が熱心に話合いをする光景が見られ、非常に有意義なセミナーとなった。

（報告者：松村康生・宇治地区農学研究科教授、渡辺　宏・化学研究所教授）

分散系および界面物性研究会セミナー

Oral Sensation and Processing of Foods: Relation to Rheological Properties

主催：一般社団法人日本レオロジー学会・分散系および界面物性研究会
共催：京都大学化学研究所共同利用・共同研究拠点
協賛：公益社団法人日本食品科学工学会・関西支部

会場：京都大学化学研究所大セミナー室
日時：９月１２日（月）１３時〜１７時

プログラム

13:00 Opening remarks

Yasuki Matsumura (Kyoto University, Japan)

13:05 Rheology, texture, and flavour release in food

Katsuyoshi Nishinari (Hubei University of Technology, China)

13:55 Food texture sensations: rheological and "oral" tribological approaches and interpretations

Jianshe Chen (Zhejiang Gongshang University, China)

14:45 Intermission

15:10 The influence of emulsifier type on the rheology and sensory perception of food emulsions

Peter Wilde (Institute of Food Research, Norwich, UK)

16:00 Mechanical and physiological properties of food during oral processing

Kaoru Kohyama (Food Research Institute, NARO, Japan)

16:50 Closing remarks

国際会議報告

会議名

"The 8th Asian Conference on Organic Electronics (A-COE 2016)"

第 8 回 有機エレクトロニクスアジア会議 (A-COE 2016)

会場　京都大学 宇治おうばくプラザ

期日　2016 年 12 月 5 日(月)〜7 日(水)

主催　A-COE

共催・協賛・協力

化学研究所

化学研究所共同利用・共同研究拠点

高分子学会有機エレクトロニクス研究会

英国王立化学会

京都府および公益財団法人京都文化交流コンベンションビューロー

・Institute for Chemical Research (ICR), Kyoto University

・Joint Usage/Research Center (JURC), ICR, Kyoto University

・Research Group on Electrical and Electronic Properties of Polymer and Organics, The Society of Polymer Science, Japan

・Royal Society of Chemistry (RSC)

・Kyoto Prefecture and Kyoto Convention Bureau

参加者数

154 名

有機エレクトロニクスに関する研究は、現在ますます盛んになり、新たなコンセプト、新たな材料、新たなデバイスに関する研究・開発が進められつつある。今回、2016 年 12 月 5 日(月)〜7 日(水)の 3 日間にわたり、京都大学 宇治おうばくプラザ きはだホール、ハイブリッドスペース、セミナー室において、8 回目となる Asian Conference on Organic Electronics (A-COE 2016)が開催された。今、最もホットな話題の一つである熱活性化型遅延蛍光(TADF)材料を用いた有機 EL に始まり、りん光系有機 EL、寿命・劣化解析、分子

配向、デバイスプロセス、ペロブスカイト系デバイス、有機太陽電池、白色有機 EL、イメージング、デバイス解析、デバイス構造と、広範囲にわたる招待講演が 32 件(日本 7 件、海外 25 件)、また、ポスターセッションでは 70 件の発表があった。154 名の参加者が宇治キャンパスに集まり、連日、活発な議論が展開された。Conference chairs、vice chairs および invited speakers の投票により、すべてのポスター発表から 3 件のベストポスターが選ばれた。今回は、Royal Society of Chemistry (RSC)の協力により、Chemical Science Award、Materials Horizons Award、Journal of Materials Chemistry C Award の 3 賞を設定し、それぞれ、Ting-An Lin (National Taiwan University)、Sheng-Yi Hsiao (National Tsing Hua University)、Luis K. Ono (Okinawa Institute of Science and Technology Graduate University)と、学生および若手研究者が受賞された。

また、初日の夜には宇治おうばくプラザ ハイブリッドスペースにおいてレセプションが、二日目には The Sodoh Higashiyama Kyoto において懇親会が執り行われ、懇親を深めるとともに、ここでも活発な議論が展開されていた。最終日には、招待講演者にフォーカスを当てた夕食会が開催され、次回の A-COE を来年、韓国 テジョンで開催することを約束し、閉会となった。今回、アジアを中心とするメンバーで議論を深めることを目的としたが、各所で共同研究の話も持ち上がり、有意義なイベントとなった。なお、京都府および公益財団法人京都文化交流コンベンションビューローから助成金を頂いたことに感謝する。

A-COE 2016 全体のプログラムは次の通りである。

A-COE 2016
— Oral Presentations —

December 5 (Mon)

17:30-20:00			Registration & Welcome Reception

December 6 (Tue)

8:30-9:35			Registration
9:35-9:40			Welcome Speech
			Chair : Junji Kido
9:40-10:00	I-01	*TADF Materials*	**Chihaya Adachi**, Kyushu University, Japan Highly stable TADF-OLEDs and clarification of degradation mechanism
10:00-10:20	I-02	*TADF Materials*	**Chung-Chih Wu**, National Taiwan University, Taiwan Efficient TADF-based OLEDs
10:20-10:40	I-03	*TADF Materials*	**Hironori Kaji**, Kyoto University, Japan *In silico* material discovery toward highly efficient dry and wet processed OLEDs
			Chair : Chihaya Adachi
10:40-11:00	I-04	*Phosphorescent Materials*	**Yun Chi**, National Tsing Hua University, Taiwan New design of transition-metal based OLED phosphors
11:00-11:20	I-05	*Phosphorescent Materials*	**Juan Qiao**, Tsinghua University, China Near-infrared Organic and Hybrid Light-emitting Materials and Devices
11:20-11:40	I-06	*Lifetime, Degradation*	**Jun Yeob Lee**, Sungkyunkwan University, Korea Molecular design approaches for improved lifetime in blue organic light-emitting diodes
11:40-12:00	I-07	*Lifetime, Degradation*	**Hideyuki Murata**, JAIST, Japan Degradation analysis of organic light emitting diodes by steady-state and time-resolved photoluminescence spectroscopy
12:00-13:30			Group photograph / Lunch
			Chair : Hironori Kaji
13:30-13:50	I-08	*Molecular Orientation*	**Kilwon Cho**, Pohang University of Science and Technology, Korea Enhanced Photon Harvesting and Exciton Dissociation in Organic Solar Cells with Orientation-Controlled Photoactive Layer
13:50-14:10	I-09	*Molecular Orientation*	**Jang-Joo Kim**, Seoul National University, Korea Quantitative analysis of the efficiency of OLEDs
14:10-14:30	I-10	*Process*	**Dechun Zou**, Peking University, China Efficient Fiber-shaped Devices for Energy Conversion and Storage
14:30-14:50	I-11	*Process*	**Chih-I Wu**, National Taiwan University and ITRI, Taiwan R2R production of Organic Light Emitting Diodes
14:50-15:10	I-12	*Perovskite Devices*	**Hao-Wu Lin**, National Tsing Hua University, Taiwan All Vacuum Deposited Perovskite Solar Cells
15:10-15:30	I-13	*Perovskite Devices*	**Tae-Woo Lee**, Seoul National University, Korea Next Generation LEDs: Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Light-Emitting Diodes
15:30-17:00			Poster Presentation
18:30-20:30			Banquet

December 7 (Wed)

8:30-9:00			Registration
			Chair : Ken-Tsung Wong
9:00-9:20	I-14	*Perovskite Devices*	**Nam-Gyu Park**, Sungkyunkwan University, Korea Non-stoichiometric Adduct Approach for Hysteresis-less, Stable, High Efficient Perovskite Solar Cell

December 7 (Wed)			
9:20-9:40	I-15	*Perovskite Devices*	**Bin Hu**, University of Tennessee, USA Effects of Spin States in Perovskite Solar Cells and Light-Emitting Devices
9:40-10:00	I-16		**Yabing Qi**, Okinawa Institute of Science and Technology, Japan A Surface Science Approach to Perovskite Solar Cell Research
10:00-10:20	I-17		**Hyun Suk Jung**, Sungkyunkwan University, Korea Interfacial Engineering for Enhancing Perovskite Solar Cell Performance
10:20-10:40			Coffee Break
			Chair : Jang-Joo Kim
10:40-11:00	I-18		**Tzung-Fang Guo**, National Cheng Kung University, Taiwan Lighting up hybrid perovskite-based light-emitting diodes
11:00-11:20	I-19	*Organic Solar Cells*	**Chih Wei Chu**, Research Center for Applied Science, Academia Sinica, Taiwan Toward Environmentally Compatible Molecular Solar Cells Processed from Halogen-Free Solvents
11:20-11:40	I-20		**Ken-Tsung Wong**, National Taiwan University, Taiwan Small Molecule based Organic Solar Cells
11:40-12:00	I-21		**Jung-Yong Lee**, KAIST, Korea Highly efficient organic solar cells formed on an aqueous substrate
12:00-13:00			Lunch
			Chair : Tatsuo Mori
13:00-13:20	I-22	*White OLEDs*	**Junji Kido**, Yamagata University, Japan TBD
13:20-13:40	I-23		**Wen-Yi Hung**, National Taiwan Ocean University, Taiwan Exciplex-based white light organic light-emitting diode (WOLED)
			Chair : Hiroyoshi Naito
13:40-14:00	I-24	*Imaging*	**Shun-Wei Liu**, Ming Chi University of Technology, Taiwan Near Infrared organic upconversion devices for imaging applications
14:00-14:20	I-25		**Chun-Sing Lee**, City University of Hong Kong, Hong Kong Biomedical applications of OLED and OPV molecules
14:20-14:40	I-26		**Tsuyoshi Sekitani**, Osaka University, Japan Soft Gel Electrodes and organic amplification circuits for bio-signal monitoring systems
14:40-15:00			Coffee Break
			Chair : Seunghyup Yoo
15:00-15:20	I-27	*Analysis*	**Chien-Lung Wang**, National Chiao Tung University, Taiwan Influences of polymorphism and low-angle grain boundary on OFET performances
15:20-15:40	I-28		**Furong Zhu**, Hong Kong Baptist University, Hong Kong An insight on oxide interlayer in organic solar cells: From light harvesting, charge recombination and collection perspectives
15:40-16:00	I-29		**Hiroyoshi Naito**, Osaka Prefecture University, Japan Impedance spectroscopy for characterization of transport properties in organic devices
			Chair : Dechun Zou
16:00-16:20	I-30	*Device Structure*	**Cheolmin Park**, Yonsei University, Korea Non-volatile Polymer Electroluminescence Programmable with Ferroelectric Field-induced Charge Injection Gate
16:20-16:40	I-31		**Tatsuo Mori**, Aichi Institute of Technology, Japan Electrical Conduction of Devices Using Fluorinated Self-Assembled Monolayer and Application to Electron Current in Organic Light-Emitting Diodes
16:40-17:00	I-32		**Seunghyup Yoo**, KAIST, Korea Efficient flexible OLEDs based on graphene coupled with high- and low-index layers
17:00-17:10			Closing Remarks

文責：梶　弘典(世話人代表)

第１１回　有機元素化学セミナー

時任宣博　京都大学化学研究所

【概要】
近年高周期典型元素や遷移金属元素を有機化合物に組み込むことにより、様々な機能を持つ化合物が合成されている。今後も元素の特性を生かすことにより、新規機能性物質の創製、新規反応の開発などが行われることが期待される。今回本セミナーにおいて、中堅・若手の研究者に加え海外からの研究者も特別講演として招待し、英語での研究集会を開催した。本研究集会を通じて、当該研究分野における最新の研究成果について議論・意見交換を行うとともに、新たな共同研究の開始、および参加する研究者・学生の国際的な交流を深めることを目的とした。

【内容】
本セミナーは 2016 年 6 月 3 日~4 日の二日間にわたり、共同利用・共同研究拠点の主催にて、京都大学宇治キャンパス共同研究棟大セミナー室において開催された。下記プログラムに従い、東京大学名誉教授の岡崎廉治先生、および東北大学の名誉教授である吉良満夫先生に基調講演をお願いし、ごく最近改訂されたＩＵＰＡＣ化合物命名法に関する詳細な解説と、ケイ素化学の歴史と今後の展望に関してご講演いただきました。国内で活躍する１２人の中堅・若手研究者として植村卓史先生（京大）・鈴木克規先生（中央大）・竹内勝彦先生（京大）・田嶋智之先生（岡山大）・西村貴洋先生（京大）・波多野さやか先生（広島大）・廣戸聡先生（名古屋大）・松本剛先生（中央大）・箕浦真生先生（立教大）・三宅秀明先生（山口大）・村上慧先生（名古屋大）を招待し、元素化学的な視点から様々な分野における最新の研究成果についてご講演いただいた。また、名古屋大学技術職員の夏目秀子先生にお越しいただき、化学実験におけるガラス器具の重要性について、実例を含めてお話しいただいた。会場には約 130 名の参加者が集い、大学院生も含め英語での活発に討論が行われた。３日の夕方には大学院生および博士研究員によるポスターセッションを開催し、約４０件のポスター発表を行った。ポスターセッション中は勿論のこと、休憩時間や本会終了後のミキサーにおいても、掲示されているポスターの前に集まり、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た。

第十一回　有機元素化学セミナー　プログラム

（敬称略）

平成28年6月3日（金）

13:30-13:40　　開会挨拶　　時任宣博　（京大化研）

座長　水畑吉行　（京大化研）

13:40-14:10　招待講演１　竹内勝彦（京大化研）　7
ノンイノセントPNP ピンサー型ホスファアルケン錯体を触媒とした CO_2 のヒドロシリル化反応

14:10-14:40　招待講演２　村上慧（名大院理）　9
「本当に」ほしいものを作る反応方法論の開発

座長　岩本貴寛（京大化研）

14:40-15:10　招待講演３　箕浦真生（立教大理）　11
トリプチシル基を活用した高反応性典型元素化学種の速度論的安定化

15:10-15:40　招待講演４　松本剛（中央大理工）　13
電子・プロトン移動活性な典型元素骨格を有する金属錯体が駆動する化学エネルギー変換反応の開拓

15:40-17:00　**ポスターセッションI**
ライトコート　にて

座長　笹森貴裕（京大化研）

17:00-17:30　招待講演５　夏目秀子（名大院理）　15
ガラスと化学実験

17:30-18:30　特別講演：岡崎廉治（東大名誉教授）　17
有機元素化合物の新しい命名法—IUPAC 勧告 2013 と優先名

18:50-　**ミキサー・ポスターセッションII**

ライトコート　にて

平成28年6月4日（土）

座長　古田巧（京大化研）

10:00-10:30　招待講演６　西村貴洋（京大院理）　19
高い原子効率を実現する反応の開発

10:30-11:00　招待講演７　鈴木克則（中央大理工）　21
高周期13族元素を含むベンゼンの合成、構造およびその遷移金属錯体

11:00-11:30　招待講演８　波多野さや佳（広大院理）　23
合理的分子設計に基づく逆フォトクロミック分子の創製

11:30-13:10　昼食

座長　若宮淳志（京大化研）

13:10-13:40　招待講演９　植村卓史（京大院工）　25
錯体ナノ空間で高分子を制御する

13:40-14:10　招待講演１０　廣戸聡（名大院工）　27
ヘテロ元素を含む π 曲面分子の合成および機能性の創出

14:10-14:30　休憩

座長　高谷光（京大化研）

14:30-15:00　招待講演１１　三宅秀明（山口大院理工）　29
チオカルボニル色素内包カーボンナノチューブの開発
－水素製造光触媒の可視光応答性向上を目指して－

15:00-15:30　招待講演１２　田嶋智之（岡山大院環境生命）　31
円筒状マクロ孔配列を持つ酸化スズの合成と融合マテリアルへの展開

15:30-16:00　休憩

座長　時任宣博（京大化研）

16:00-17:00　特別講演：吉良満夫（杭州師範大学、東北大名誉教授）　33
安定ジアルキルテトリレンの反応挙動—最近の研究から-

17:00-　閉会挨拶　笹森貴裕　（京大化研）

3. 成果発表論文

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

www.nature.com/scientificreports

SCIENTIFIC REPORTS

OPEN

Critical controllability in proteome-wide protein interaction network integrating transcriptome

Received: 11 September 2015
Accepted: 29 February 2016
Published: 04 April 2016

Masayuki Ishitsuka[1], Tatsuya Akutsu[2] & Jose C. Nacher[1]

Recently, the number of essential gene entries has considerably increased. However, little is known about the relationships between essential genes and their functional roles in critical network control at both the structural (protein interaction network) and dynamic (transcriptional) levels, in part because the large size of the network prevents extensive computational analysis. Here, we present an algorithm that identifies the critical control set of nodes by reducing the computational time by 180 times and by expanding the computable network size up to 25 times, from 1,000 to 25,000 nodes. The developed algorithm allows a critical controllability analysis of large integrated systems composed of a transcriptome- and proteome-wide protein interaction network for the first time. The data-driven analysis captures a direct triad association of the structural controllability of genes, lethality and dynamic synchronization of co-expression. We believe that the identified optimized critical network control subsets may be of interest as drug targets; thus, they may be useful for drug design and development.

Identifying a set of genes that are essential for sustaining life is of paramount importance for understanding the minimal genomic requirements of living cells[1,2]. Mutation of the essential genes, called the "*minimal gene-set*" by Koonin, can lead to a wide variety of lethal phenotypes that prevent cell survival or reproduction[3]. Because mutation of essential genes often leads to lethal phenotypes, these genes are often prioritized as drug targets and are therefore considered in drug design and development[4]. Recently, the number of essential gene entries has considerably increased. However, little is known about the relationships between essential genes and their functional roles in critical network control at both the structural (protein interaction network) and dynamic (transcriptional) levels. To address this knowledge gap, our data-driven analysis uses the latest datasets consisting of human orthologues of mouse essential genes, which are associated with 46 phenotypic categories with prenatal, perinatal and postnatal lethality[5].

Analyses of biological networks have shown a strong correlation between the number of interactions a protein has and its lethality[6]. This protein centrality-lethality rule was recently examined from the perspective of controllability by computing the minimum dominating set (MDS) of the protein network using the method proposed in[7] by Nacher and Akutsu. This MDS represents an identified subset of proteins, from which each remaining protein can be reached by one interaction. Therefore, members of the optimized subset of proteins act as *controllers* or *drivers*[8] to control the remaining non-MDS proteins. The results indicated that the MDS is enriched with essential genes[9].

Recently, research on controllability emerged as one of important topics in complex networks[8]. If a set of nodes called "driver nodes" can bring a network from any initial state to any desired state in finite time, the network is called *controllable.* Moreover if for any non-zero values of the parameters in the controllability matrices, the system is controllable, such system has structural controllability. Liu *et al.* showed in linear systems described by undirected networks that instead of computing the Kalman's controllability condition, it is enough to compute the maximum matching in the network, and select the unmatched nodes as driver nodes. Yuan *et al.* extended these ideas by considering algebraic multiplicity and geometric multiplicity of eigenvalues that can be applied in weighted and unweighted networks, and whose predictions for driver nodes agree with those from the maximum matching algorithm[10]. On the other hand, Nacher and Akutsu showed a relationship between the Minimum Dominating Set (MDS) and structural controllability[7], which has some resemblances with that of the edge dynamics model proposed by Nepusz and Vicsek[11]. The Nacher and Akutsu MDS-based approach was adopted

[1]Department of Information Science, Faculty of Science, Toho University, Funabashi, 274-8510, Japan. [2]Bioinformatics Center, Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji 611-0011, Japan. Correspondence and requests for materials should be addressed to J.C.N. (email: nacher@is.sci.toho-u.ac.jp)

by Wuchty to investigate biological aspects of the controllability in protein interaction networks[9]. If each edge in a network is bi-directional and each node in an MDS can control all of its outgoing edges individually, then the network is structurally controllable by selecting the nodes in an MDS as driver nodes. As shown in Ref. 7, there is no mathematical contradiction between Liu approach and MDS method.

In spite of the important results on protein controllability shown by Wuchty[9], computational barriers and problems still prevented us from identifying a reliable and significant correlation between a network controller set of nodes and genomic indispensability features. First, we should note that the MDS calculation is non-trivial and represents an NP-complete decision problem in computational complexity theory[12,13]. Therefore, it is believed that there is no theoretically efficient algorithm that finds a dominating set of minimum cardinality for a given graph. However, Nacher and Akutsu showed that integer linear programming (ILP) can provide the exact and optimal solution for scale-free networks with more than 10,000 nodes[7]. Second, and more importantly, the solution of an MDS is not necessarily unique. There are multiple MDS configurations that can control the entire network. Each configuration denotes a different set of nodes. However, in the analysis performed by Wuchty the results consider only one of the existing multiple solutions[9]. This means that the optimized set of proteins reported in[9] can potentially be different from that of another research group using the same dataset. Indeed, proteins can be classified into three control categories[14,15]. A critical set denotes those proteins that belong to every MDS configuration. A redundant set is not engaged in network control therefore, none of these proteins belongs to an MDS. An intermittent set is defined by proteins that appear in some but not in all MDSs. This feature of the MDS problem has not been investigated when associating essential roles with the optimized subset of proteins derived from the straightforward MDS computation. More importantly, according to a previous study by Nacher and Akutsu, the MDS and critical set show very different topological features, necessitating careful examination when analysing complex biological functions of proteins[15]. Recently, several computational and biological analyses were performed using MDS related techniques. However, the critical control question was left unresolved[16–21]. Third, the algorithm for computing the critical and redundant sets of nodes presented by Nacher and Akutsu using ILP provides an exact and optimal solution[15]. However, the algorithm needs to solve the MDS model n times, where n is the number of nodes. Therefore, compared with computing an MDS, the critical algorithmic method requires much more CPU time so the network size was limited to 1,000 nodes for most network configurations. Here, we present a new method for computing the critical set of nodes that uses the scale-freeness property of the network to elegantly circumvent the high complexity of the problem. A scale-free network is characterized by a power-law $k^{-\gamma}$ for the distribution of the node degree k. Using a new algorithmic strategy, we could determine the critical set of proteins in protein interaction networks composed of more than 8,000 proteins (nodes) and 25,000 interactions (edges) within a few minutes, which is a remarkable computational improvement. Similarly, this algorithmic strategy was also applied to compute the redundant set of proteins in large networks. The fraction of nodes remaining after assigning critical and redundant categories can be easily classified as proteins intermittently engaged in network control. Experiments on artificially constructed scale-free networks more vividly illustrated the extent of the impact of the algorithmic improvement. As shown below, for some networks with a scale-free structure, we could analyse the MDS and the critical set with up to 25,000 nodes, and exact results could be achieved up to 180 times faster than with previously existing algorithms, an impressive improvement for obtaining exact results in an NP-hard algorithm such as an MDS-graph based problem.

The uncovered algorithmic procedure developed here allows us to analyse both the MDS and the critical control set in proteome-wide protein interaction networks for the first time. This extensive data-driven controllability analysis performed at an unprecedented scale with eight organisms provides evidence for a triad association of lethality, critical network control and biological functionality. The gene expression data also allowed us to capture a direct link between structural critical controllability of genes, gene lethality and dynamic synchronization of co-expression for the first time.

Results

Efficient computation of optimized critical and redundant subsets in scale-free networks. The novel algorithm for determining optimized sets of nodes with critical and redundant control roles has striking advantages compared with existing methods. These advances are based on two mathematical propositions that can be applied to real-world scale-free networks (see Methods for details). The network structure plays a key role in determining the control categories of the nodes. Random networks, for example, exhibit a controllability pattern that is drastically different from that of the scale-free networks (see Fig. 1(a,b)). The following two main features are essential for decreasing the complexity of the MDS and the critical set computation in scale-free networks. (1) Using algorithmic procedures developed in[15] for determining the critical and redundant nodes in a network of size $|V| = n$, it is necessary to solve ILPs n times, in addition to the original computation for the MDS of size $|M|$, in the original network. By contrast, using the novel propositions that automatically pre-determine a subset of critical and redundant nodes, we had to solve the ILPs with a much reduced number. (2) In addition, the ILPs solved with the newly proposed method have a significantly smaller number of constraints (equations), in addition to the trivial constraints (compare Eq. 1 with Eqs 2–5 in Supplementary Information (SI)). These two features are crucial for decreasing the computational time and for identifying critical and redundant sets in large networks. Figure 2(a–f) shows an example of the new algorithm computation. For a detailed explanation, see methods section and SI. Fig. 2(i) shows the results of the computational experiments on scale-free networks with degree exponent $\gamma = 2$ and average degree $<k> = 2$. The result shows that the algorithm not only is able to efficiently determine the critical and redundant nodes in large networks of up to 10,000 nodes but also 180 times faster than existing algorithmic procedures. In order to examine the efficiency in more detail, we fitted the relation between the number of nodes and CPU time t in terms of $t = a \cdot b^n$ for each of the algorithms by using Mathematica's FindFit function after taking $\log_{10} t$ because the original problem is NP-hard and thus it is expected that CPU time grows exponentially with the number of nodes, and Fig. 2(i) also suggests such a dependency. The results were $a = 41399.0$, $b = 1.00116$ for the previous algorithm, and $a = 4800.43$, $b = 1.00038$ for the proposed

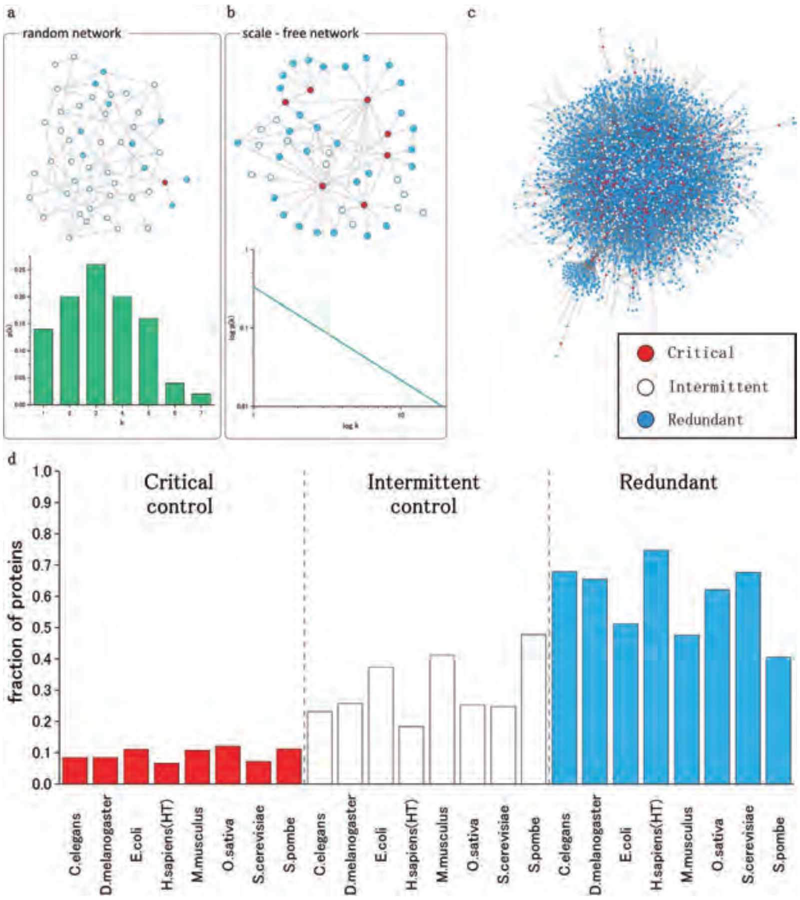


Figure 1. A random network (**a**) and a scale-free network (**b**) and their corresponding degree distribution. The example shows that the network structure strongly affects the controllability roles of the nodes. Whereas in random networks the critical nodes are almost absent, in scale-free networks, they have a noticeable representation impacting the controllability of the network. Random networks, by contrast, are more flexible because they depend on intermittent control nodes. The proposed algorithmic procedure relies on the structure of the scale-free networks and on the existence of highly connected nodes to pre-determine a large number of critical and redundant nodes without using ILP. (**c**) The results of the algorithm computed on the human protein interaction network. (**d**) The fraction of proteins for each control category in all analysed PPI networks. The set of proteins involved in critical control is very small (less than 10% in almost all cases). The smallest critical control set is found in the *H. sapiens* and represents 6% of all proteins.

algorithm, which also suggests that the proposed algorithm is much faster than the previous one. Note that difference between $b = 1.00116$ and $b = 1.00038$ is far from small because they are bases of exponential functions. Further computational experiments using scale-networks constructed with average degree $<k> = 3$ and different values for the degree exponent γ also confirm this improvement (see Fig. S8, in SI). In particular, in the case of scale-free networks with $\gamma = 2.5$ and average degree $<k> = 3$, the algorithm could compute the MDS and critical and redundant sets simultaneously for a network size of up to 25,000 nodes (see Table S3 in SI). Provided that the graph problem is NP-hard, these achievements are remarkable. The relationships with network structures from Propositions 1 and 2.2 (see Ref. 15) (see methods section) suggest that scale-free networks have the ideal structure in which the proposed algorithm can work most efficiently, as explained in the Methods section. Because most real-world networks follow a scale-free topology, in particular the analysed protein networks in this work (see Fig. S9 and Table S4), the proposed algorithm may potentially lead to multiple applications in various fields.

The optimized subset of proteins involved in critical control is enriched with the most highly connected proteins and largely depleted of the less connected ones. Using the newly discovered critical set algorithm, we first evaluated the extent to which the set of critical proteins is enriched with highly connected proteins. The analysis was performed using protein interaction networks corresponding to eight organisms as shown in Fig. 3. The data used to build the networks were obtained from the High-quality INTeractomes (HINT) database V2.0[22] for all organisms, except for *E. coli*, as the data for this bacterium were collected from

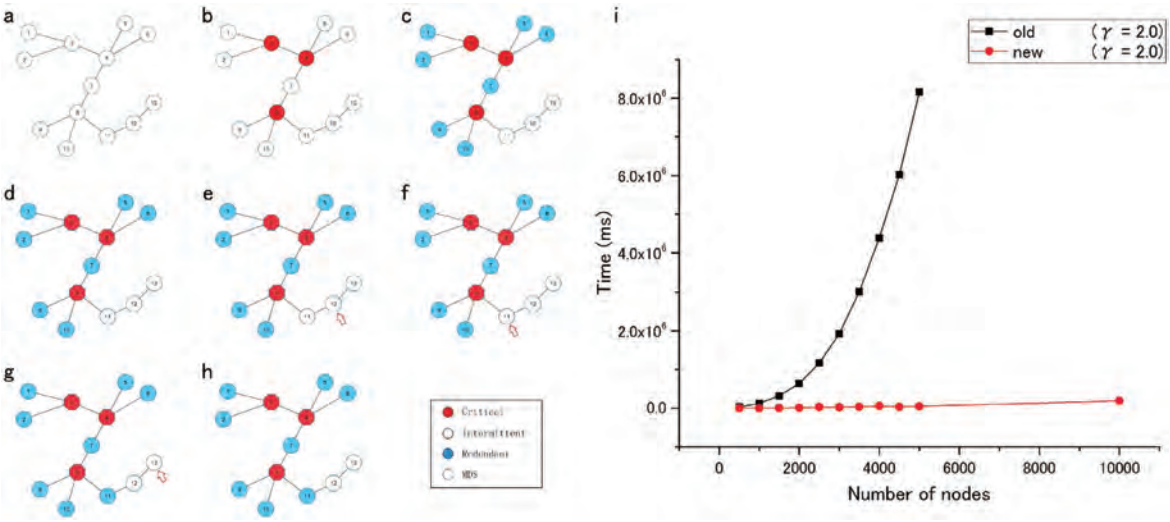


Figure 2. Illustration of the computation of critical, redundant and intermittent sets using the proposed algorithmic procedure. Details of the calculations, including the exact equations to be solved by ILP are shown in SI. (**a**) The initial network. Next, we apply the novel pre-processing step for determining critical nodes (**b**) and redundant nodes (**c**). (**d**) The MDS is computed for the entire network (hexagonal nodes). (**e**) Among the MDS, only node 12 is not pre-determined as a critical node. The critical set procedure is applied and node 12 (see red arrow) is determined to be intermittent. (**f–h**) The remaining nodes do not belong to the MDS; therefore, the redundant set procedure is applied sequentially to nodes 11 and 13 (see red arrow) (i) The experimental results for computational time (milliseconds (ms)) versus network size on scale-free networks with $\gamma = 2$ and average degree $<k> = 2$. The new algorithmic method, which pre-processes critical and redundant nodes using scale-free network features, not only clearly outperforms the computational time of previous algorithm by obtaining the exact result faster but also expands the computable network size. See also Fig. S8 in SI for the results of computational experiments results with different parameters for the constructed scale-free networks.

ref. 23. The number of proteins and interactions in each organism are summarized in Table S1 (see the Methods section for details). The critical set is systematically enriched for higher-degree nodes. By contrast, the analysis of the set of redundant nodes reveals a depletion of nodes with high degrees and a small enrichment in nodes for low degrees. The remaining nodes are classified as intermittent and accordingly are sometimes engaged in network control. The computational analysis shows that in almost all cases, this set is also moderately enriched when the degree of nodes increases. However, the degree of enrichment is in most cases several times lower than that of the maximum degree observed for critical nodes. The case of the human protein network clearly illustrates the observed general tendency in all organisms. Taken together, high-degree nodes tend to be critical, medium-degree nodes may tend to engage in network control intermittently and low-degree nodes are more associated with redundant and occasionally with intermittent network control roles.

Proteins engaged in critical network control are also enriched in essential gene products. The finding that the most highly connected proteins in the cell are associated with critical network control poses the question of whether these proteins are also directly required to sustain life. To answer this question, we collected essential genes from the Database of Essential Genes (DEG)[3]. To assess humans, we also compiled data from the Online Gene Essentiality Database (OGEE)[24]. The numbers of essential genes compiled for each organism and the databases from which they were extracted are summarized in Table S2 (see SI). For each organism, we then mapped a gene product for each essential gene to the protein interaction network. To precisely map the gene product onto the proteins, we used the UniProt (Swiss) and UniProt (Swiss & TrEMBL) database annotations. Using the resulting data, we defined a contingency table and evaluated the statistical significance of the association between critical proteins and essential genes by applying Fisher's exact test. The two-tailed exact p-values, presented in Table 1, showed that optimized proteins engaged in critical control were statistically significantly enriched with essential genes for all analysed networks ($P < 0.05$) except for that of *S. pombe*, which is not surprising given the few statistics available for this organism, as shown in Fig. S9 and Table S1. The enrichment factors for all the analysed organisms are shown in Fig. S10. In consistency with the p-value analysis, all organisms except for the *S. pombe* exhibit high enrichment factors.

As shown above, one of the main findings of this work is the high association between the critical control node set and the essential gene set. Another is the high association between the critical control genes and the high degree genes. These results raise question of to what extent the critical control accounts for the association with the essentiality, when hubness (degree) is controlled. To address this question, we defined and computed an enrichment factor that captures this dependency. The results for all analyzed organisms are shown in Fig. S11. It is clear from the figure that critical nodes are enriched in essential genes for most degree intervals except very low

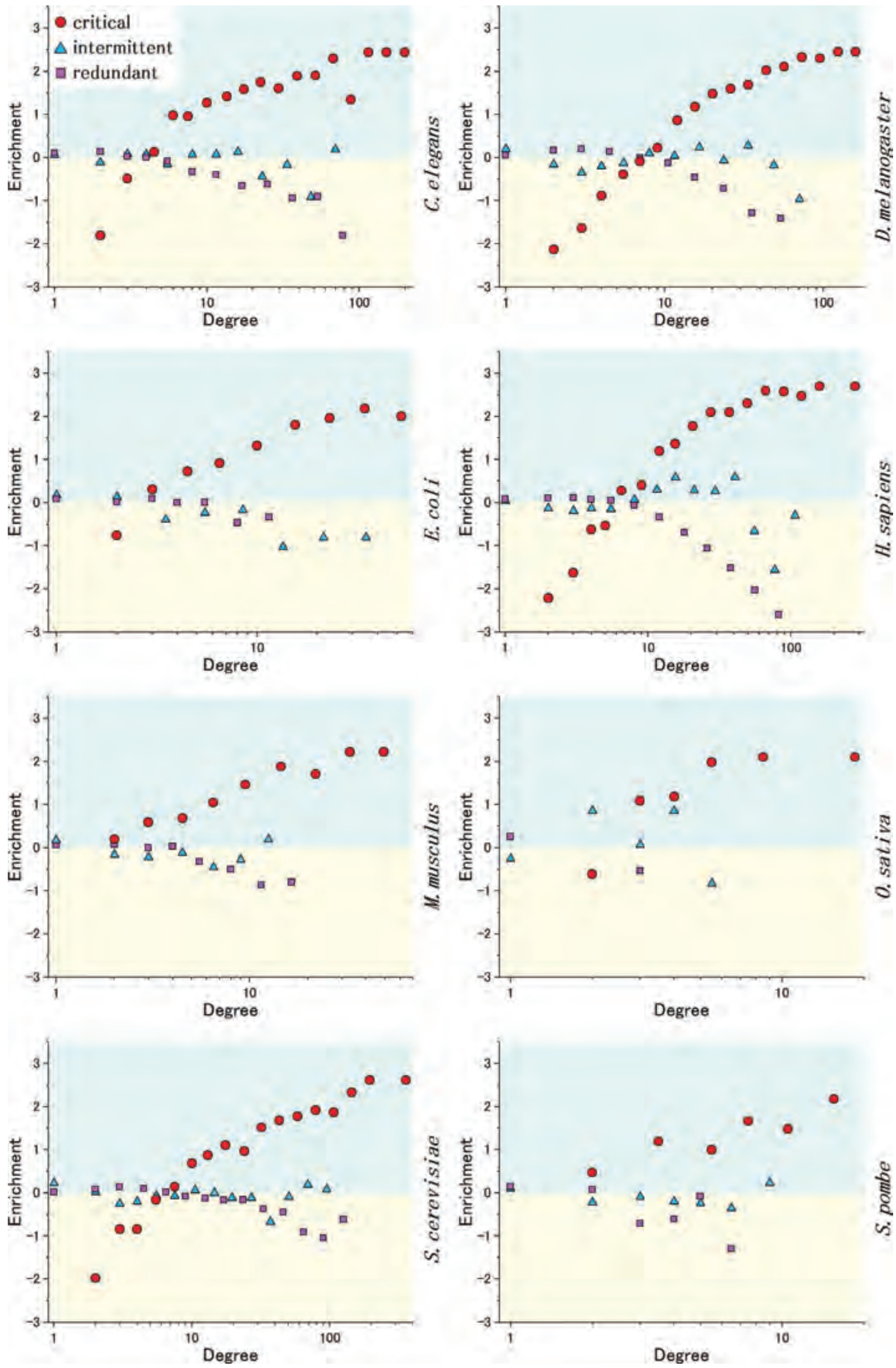


Figure 3. The enrichment of critical, intermittent and redundant nodes versus node degree for each organism. To measure the statistical proportion of proteins engaged in a given control set S (critical, intermittent and redundant) according to their degrees, we performed the following enrichment computation, which was also used by Wuchty[9]. First, proteins were classified according to their degree in logarithmic bins of increasing size. For each bin class i, we computed the frequency of proteins with degree k as $f_{k,i} = N_{k,i}/\sum_i N_{k,i}$. Next, we calculated the fraction of proteins with degree k that also appeared in a given set S as $f_{k,i}^S = N_{k,i}^S/\sum_i N_{k,i}^S$. Then, the enrichment of proteins with degree k that appear in the control set S (critical, intermittent and redundant) in bin i was computed as $E_{k,i}^S = \ln(f_{k,i}^S/f_{k,i})$. Positive values of this function indicate the enrichment of degree k for the critical, intermittent and redundant set, respectively. Negative values indicate depletion of degree k.

Organism	P-value (Swiss)	P-value (Swiss & TrEMBL)
C. elegans	2.51E-01	1.55E-02
D. melanogaster	5.67E-03	3.12E-03
H. sapiens 1	1.87E-02	1.86E-02
H. sapiens 2	1.93E-02	1.92E-02
H. sapiens OGEE	1.96E-03	1.94E-03
M. musculus	7.83E-03	7.10E-03
S. cerevisiae	3.01E-07	3.01E-07
S. pombe	8.63E-01	8.63E-01
E. coli 1	1.41E-04	1.41E-04
E. coli 2	9.20E-03	9.20E-03
E. coli 3	4.25E-04	4.25E-04

Table 1. The two-tailed p-values for the Fisher's exact test show that optimized proteins engaged in critical control are statistically significantly enriched with essential genes for all analysed networks ($P < 0.05$) except for that of *S. pombe*, which is not surprising because of the few collected statistics for this organism, as shown in Fig. S9 and Table S1. The *C. elegans* results show statistical significance ($P < 0.05$) for the Swiss & TrEMBL dataset. For *E.coli* MG1655, we also compiled several datasets. *E. coli* 1 and 2 refer to data from Gerdes *et al.*[30] and Baba *et al.*[31], respectively. Both datasets were available in the DEG. *E. coli* 3 refers to the combined data from *E. coli* 1 and *E. coli* 2. For *H. sapiens* datasets see details in methods section.

degree and high degree nodes. It is to be noted that most of high degree nodes are also critical nodes and thus the enrichment factor would be 0 or very close to 0. It should also be noted that the number of essential nodes is small for low degree nodes and thus the enrichment factor is sensitive to small perturbations.

It is also important to note that the analysis of biological data, such as the protein interaction network has always suffered from some research induced by the fact that important gene (such as possibly essential genes) are studied better so they may have more interactions identified than those of less important genes. Therefore, this fact should also be taken into account when interpreting the results. Our study uses data from eight organisms, including *H. sapiens*. In particular, we compiled three different datasets for essential genes in humans to minimize this statistical issue.

Essential proteins engaged in critical control are also enriched in each Gene Ontology annotation category. To further understand the biological associations and implications of the proteins engaged in network control, we compiled all the Gene Ontology (GO) annotations (biological process BP, molecular function MF and cellular component CC) using the UniProt database. Each protein was then associated with its annotated GO terms. Each protein was also classified into one of five categories based on whether it is engaged in critical, intermittent, or redundant network control; represents an essential gene product; or is an essential gene product and simultaneously involved in critical control. The categories for the critical, intermittent and redundant are mutually exclusive. The category for the essential genes can contain genes from any control category. Finally, essential genes that are classified as critical are also examined in a separate category. The enrichment of each category was then calculated as shown in the Methods section. The essential proteins engaged in critical control (orange) also show the highest enrichment in biological process, molecular function and cellular component annotations (see Fig. 4). However, it is unclear which is the second best, essential proteins (green) or proteins engaged in critical control (red), because it largely depends on organisms. In particular, the second best differs even within *E. coli* essential genes datasets. The above mentioned observations suggest that the currently available PPI network data combined with essential genes datasets are useful to derive strong or general tendencies but are not enough to derive detailed or weak signals. The observed enrichment decreases when the network control engagement decreases from critical, intermittent and redundant, the latter showing the lowest values and even depletion scores (Fig. 4). This tendency is universal to all the analysed organisms and suggests evidence of a triad association of lethality, network control and biological functionality.

To further analyse the biological functions associated to the critical control in more detail, we examine each annotated term and functional class inside each GO category. The compiled results are available as supplementary files (see Excel files). We have selected the top-five functional classes for each category BP, MF and CC ordered by the number of critical and essential critical genes. The associated enrichment factors and the two-tailed p-values for the Fisher's exact test are also displayed. The results are shown in Table 2, which corresponds to the *H. sapiens 1* dataset for essential genes. For the *H. sapiens 2* and *H. sapiens OGEE* datasets see SI (Tables S6 and S7).

On the other hand, we have examined data corresponding to functional and evolutionary patterns for the eukaryotic orthologous groups or KOGs[25,26]. The results are shown in Fig. S12 and indicate that the essential genes involved in critical control are quite localized and mainly enriched for transcription (K) ($P = 4.37 \times 10^{-4}$), signal transduction mechanisms (T) ($P = 5.28 \times 10^{-5}$) and replication (L) ($P = 6.68 \times 10^{-2}$) functional classes. A similar analysis was done only for MDS in Khuri & Wuchty in Fig. 5 [19], although they did not investigate critical control and only examined the category of MDS and MDS with essential genes. Interestingly, a similar set of highly enriched functional classes (K,L,T) were identified in their analysis for the MDS enriched with essential genes. For statistical details related to Fig. S12 see also Supplementary Excel file.

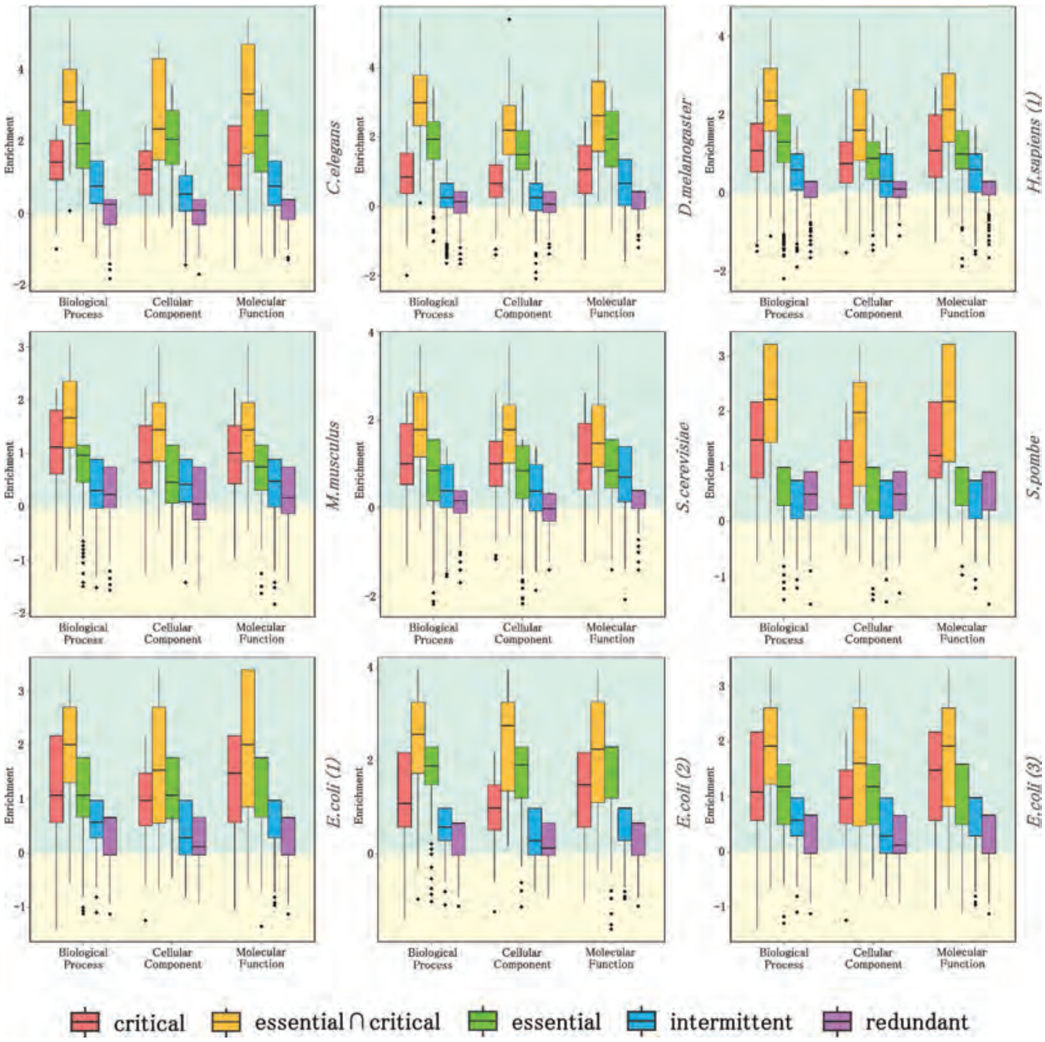


Figure 4. The box-and-whisker plot of the proteins enriched for each Gene Ontology annotations: biological process, molecular function, and cellular component. Each protein was classified into five categories based on whether it is engaged in critical (red), intermittent (blue) or redundant (purple) network control and also on whether it plays an essential (green) or an essential and critical control role simultaneously (orange). The calculation of the enrichment of each category was then calculated as shown in the Methods section. The results show that those essential proteins engaged in critical control (orange) also show the highest enrichment in biological process, molecular function and cellular component annotations. The strongest signal for their associations with GO categories corresponds to *H. sapiens, S. cerevisiae, C. elegans, D. melanogaster and E. coli* organisms. Each organism is indicated in the figure. *E. coli* organisms show results for three different essential gene datasets, respectively. The results for *H. sapiens (1)* are shown in figure. For the rest of datasets for *H. sapiens* we obtained very similar results. The statistics and data sources for the essential genes are shown in Table S2. Additional statistical data is shown in Table 2 in main text and Tables S6 and S7 in SI. See also Supplementary Excel files for additional data.

Dominance of critical co-expressed genes across human tissues. Using the available microarray data from samples of 36 different healthy human tissues[27], we investigated whether the fraction of co-expressed genes involved in critical control is homogeneously enriched across human tissues. The results shown in Fig. 5 indicate that, although subject to noticeable variations, co-expressed critical genes are enriched in all 36 healthy tissue samples. Moreover, the subset of co-expressed critical genes that are also annotated as essential genes exhibits the highest enrichment across human tissues. By contrast, fractions of redundant co-expressed genes exhibit depletion in almost all human tissues.

The ubiquitous feature of the critical and essential critical nodes can be observed in Fig. 6(a–d). This figure shows the fraction of genes in a particular subset S among those whose transcripts are expressed in t tissues, from 1 to 36. The fraction of critical and essential critical proteins increases when the number of tissues in which they

GO category	Go term	Number of		Enrichment		p-Value	
		critical	essential critical	critical	essential critical	critical	essential critical
Biological Process	transcription, DNA-templated	67	15	0.29	0.53	1.27E-02	4.40E-02
Biological Process	gene expression	52	13	0.42	0.78	1.59E-03	7.52E-03
Biological Process	positive regulation of transcription from RNA polymerase II promoter	51	21	0.59	1.45	2.71E-05	6.78E-09
Biological Process	innate immune response	43	14	0.72	1.34	3.81E-06	1.17E-05
Biological Process	viral process	41	9	0.58	0.81	2.06E-04	1.76E-02
Cellular Component	cytoplasm	208	45	0.35	0.56	2.62E-10	6.19E-06
Cellular Component	nucleus	198	47	0.24	0.54	1.91E-05	4.69E-06
Cellular Component	cytosol	155	37	0.41	0.72	7.75E-09	1.90E-06
Cellular Component	nucleoplasm	128	36	0.26	0.74	6.77E-04	2.28E-06
Cellular Component	plasma membrane	87	20	0.24	0.52	1.14E-02	1.60E-02
Molecular Function	ATP binding	63	16	0.38	0.76	1.46E-03	2.89E-03
Molecular Function	identical protein binding	39	10	0.89	1.27	1.83E-07	4.38E-04
Molecular Function	sequence-specific DNA binding transcription factor activity	39	13	0.36	1.01	1.78E-02	7.24E-04
Molecular Function	ubiquitin protein ligase binding	33	9	1.26	1.70	8.77E-11	3.27E-05
Molecular Function	ligase activity	33	5	0.83	0.69	5.06E-06	1.06E-01

Table 2. The top-five Gene Ontology (GO) terms for the three GO categories ordered by the number of critical and essential critical genes. The associated enrichment factors and the two-tailed p-values for the Fisher's exact test are also displayed. The result corresponds to the *H. sapiens 1* dataset. For the *H. sapiens 2* and *H. sapiens OGEE* datasets see Supplementary Information.

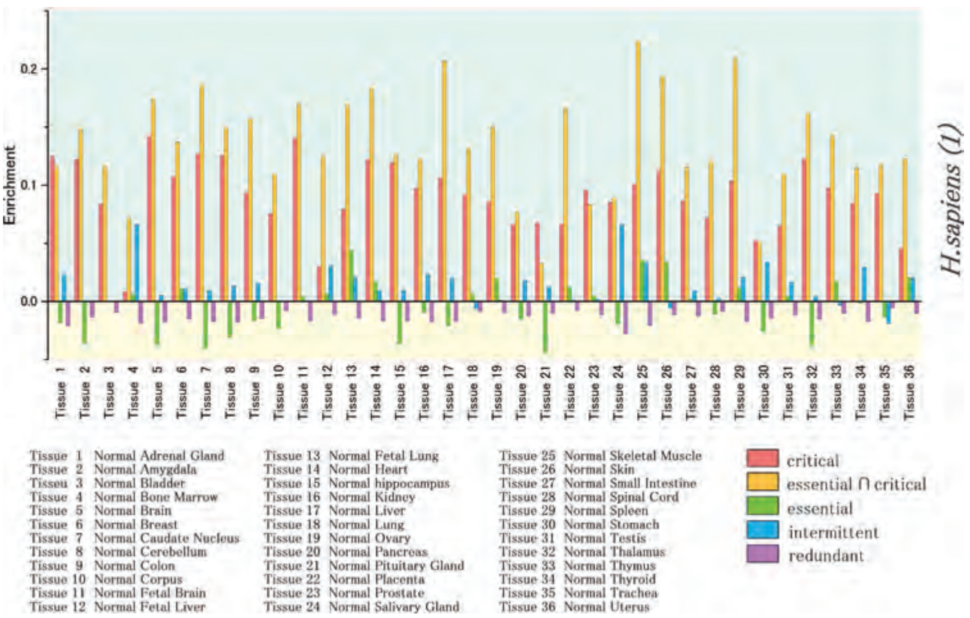


Figure 5. Enrichment of co-expressed genes for each category: critical (red), intermittent (blue), redundant (purple), essential (green) and simultaneously essential and critical control roles (orange) across 36 different healthy human tissues. The subset of co-expressed critical genes that are also annotated as essential genes exhibit the highest enrichment in almost all tissues. The analysis is performed for three different datasets of essential genes as shown in Table S2. The results for *H. sapiens (1)* dataset are shown in figure. The results for the rest of datasets for *H. sapiens* are shown in Fig. S20 in SI.

are expressed also increases. This tendency shows that network control roles also require an optimized subset of housekeeping genes that are present in the majority of tissues. When the fraction of intermittent and redundant genes is examined, the correlation is reverted progressively, indicating that they are not ubiquitous in all tissues.

Although the analysis shown in Fig. 6 indicates that network control roles require a set of genes that are always present (co-expressed) in the majority of tissues, it does not answer the question on the specific evolutionary

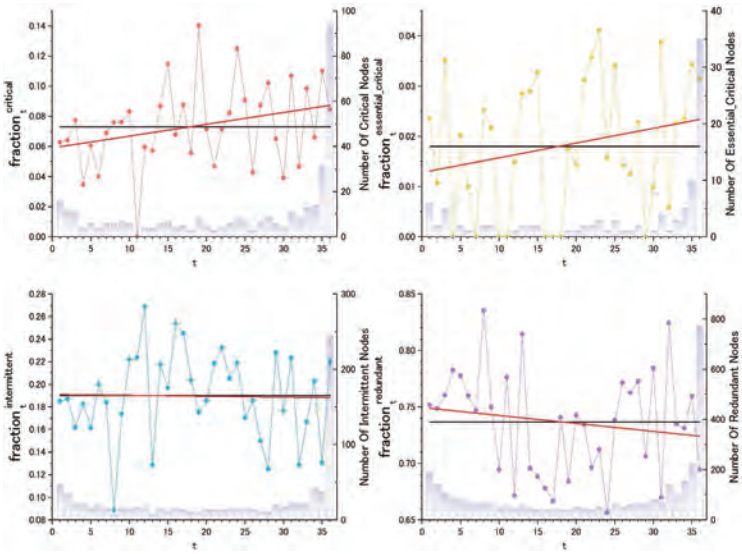


Figure 6. The fraction of genes in a particular set of critical (**a**), essential and critical (**b**), essential (**c**), intermittent (**d**) or redundant (**e**) genes among genes whose transcripts are expressed in *t* tissues, from 1 to 36. For each figure (**a–d**), the scale for the grey bars is marked on the right axis and indicates the number of proteins found in each tissue. The fraction of critical and essential critical proteins increases when the number of tissues in which they are expressed also increases. The essential gene dataset corresponds to *H. sapiens (1)*. The results from two other human essential gene datasets are shown in SI.

conserved biological functions associated to each of these genes. To address this question we proceed as follows: First, we have selected all genes associated to critical control (which also includes essential critical genes). We then only extracted from this set, those genes that are expressed in 35 or more different tissues simultaneously (all samples include 36 different healthy tissues). Then, we then mapped the KOG biological functions on the resulting set of genes. Genes present in the KOG set but absent in the compiled PPI network were discarded in the analysis. The gene names as well as the KOG functions are displayed in Table 3 for the *H. sapiens 1* dataset. See SI in Tables S8 and S9 for the rest of datasets. Moreover, the number of critical co-expressed genes in each functional class is visualized using a bar plot in Figs S13 and S14. The Information processing and storage (red) and cellular processes and signalling (blue) are the KOG categories with the highest number of critical genes simultaneously co-expressed in most tissues.

Linking structural controllability with dynamic co-expression synchronization. To perform complex functions, genes associated with control roles must coordinate the activity of numerous other genes in a synchronized fashion. Essential genes, for example, have been reported to show an expression pattern that is synchronized with a large number of other genes[28]. Here, we find that the average co-expression coefficient of the optimized set of essential genes involved in critical network control shows the greatest synchronization with all other genes in the cell (see Fig. 7(b,f)). The intermittent and redundant nodes show a lower average correlation with other genes, consistent with what we would expect for a less specialized functional role in cellular control (Fig. 7(f)). This result is important because it captures a direct link between the structural controllability of genes and dynamic transcriptional synchronization features for the first time.

Discussion

In this work, we have presented an efficient computation of optimized critical control and redundant control subsets in scale-free networks that drastically surpasses existing algorithms; the computational time is reduced by as much as 180 times, and the network size for application is expanded by as much as 25 times, from 1,000 to 25,000 nodes in the best cases. Because most real-world networks follow a scale-free topology, in particularly the protein networks discussed in this work, the proposed algorithm may potentially lead to multiple applications in various fields.

The developed algorithmic procedure allowed a detailed examination of the control categories of proteins and their relationships with human orthologues of mouse essential genes in proteome-wide protein interaction networks for eight organisms. The optimized subset of proteins involved in critical control was found to be enriched for the most highly connected proteins and largely depleted of less connected ones. Proteins engaged in critical network control were also enriched in essential gene products. The optimized subset of essential proteins engaged in critical control was also enriched in each Gene Ontology annotation category. This observed tendency is universal to all the analysed organisms and suggests evidence of a triad association of lethality, network control and biological functionality. The analysis of transcriptome-wide gene expression profiling corresponding to 36

KOG Functional class	Function	Number of critical genes	Gene name
A	RNA processing and modification	5	DDX24, DDX39B, U2AF2, SF3B3, UPF3A
B	Chromatin structure and dynamics	1	TLE1
C	Energy production and conversion	1	ATP6AP1
D	Cell cycle control, cell division, chromosome partitioning	2	MOB4, PEA15
E	Amino acid transport and metabolism	1	GOT2
F	Nucleotide transport and metabolism	0	
G	Carbohydrate transport and metabolism	1	GAPDH
H	Coenzyme transport and metabolism	1	ALAS1
I	Lipid transport and metabolism	1	FDFT1
J	Translation, ribosomal structure and biogenesis	4	EEF1A1, RPLP1, RPL8, RPS3A
K	Transcription	9	XBP1, CTBP1, MAX, TCF4, ZNHIT3, TCF12, SKP1, MED23, TCEB1
L	Replication, recombination and repair	1	XRCC6
M	Cell wall/membrane/envelope biogenesis	0	
N	Cell motility	0	
O	Posttranslational modification, protein turnover, chaperones	14	UBE2I, UBE2D3, UBE2D2, UBE2D4, RNF11, UBE2E1, UBE2E3, UBE2N, UBE2K, YWHAE, UBE3A, UBE2L6, DNAJA1, CDC34
P	Inorganic ion transport and metabolism	1	SAT1
Q	Secondary metabolites biosynthesis, transport and catabolism	0	
R	General function prediction only	8	EWSR1, CDC42, PLEKHF2, RAC1, LMO4, RAP2A, KLF10, PPFIA1
S	Function unknown	1	WBP11
T	Signal transduction mechanisms	13	NCK1, FYN, CRK, PIK3R1, ACVR1, MAPK14, NUDT3, ARHGDIA, PSEN1, MPP3, PRKAR1A, MAPK10, PPP2CA
U	Intracellular trafficking, secretion, and vesicular transport	1	SEC23B
V	Defense mechanisms	0	
W	Extracellular structures	0	
Y	Nuclear structure	1	NSFL1C
Z	Cytoskeleton	7	MAP1LC3B, NDEL1, TUBGCP4, PFN2, GABARAPL2, ARPC3, DYNLL1

Table 3. The list of critical genes that are co-expressed in 35 or more human tissues classified according to the KOG functional class for the *H. sapiens 1* dataset. See SI for the rest of datasets.

types of normal human tissues also produced a novel observation correlating structural controllability properties and dynamic transcription features. The fraction of genes associated with critical roles and their overlap with essential genes increased when the number of tissues in which they are expressed also increased. This tendency showed that control roles also require the presence of an optimized subset of housekeeping genes in the majority of tissues. Moreover, our findings revealed that the average co-expression coefficient of the optimized subset of essential genes associated with critical control showed the highest synchronization with all other genes in the cell, capturing a direct link between structural controllability of genes, the gene's lethality and the synchronization of dynamic co-expression for the first time. We believe that the identified optimized critical network control subsets may be of interest as drug targets; thus, they may be useful in drug design and development.

Methods

Protein Interaction Database. The data corresponding to protein-protein interactions for the organisms shown in Table 1 were compiled from the High-quality INTeractomes (HINT) database[22] using binary interactomes for all organisms. The protein interactions for *H. sapiens* correspond to the high-throughput interactome. In addition, the interactions corresponding to *E. coli* were collected from a separate data source[23].

Databases of Essential Genes. The essential genes for the analysed organisms were compiled from the Database of Essential Genes (DEG) database[3]. For humans, we considered three datasets in our study. Two of them are accessible from the DEG: the results from Liao and Zhang in[29], with 118 genes, and the results from Georgi *et al.* in[5], with 2,452 genes. The latter dataset is referred to in the results as *H. sapiens 1*, and the two datasets together form *H. sapiens 2.* These genes represent human orthologues of mouse essential genes, which are associated with 46 phenotypic categories with prenatal, perinatal and postnatal lethality. An additional dataset from OGEE (Online Gene Essentiality Database) was also included in the analysis[24], and it is referred to as *H. sapiens* (*OGEE*). The numbers of essential genes compiled for each organism are summarized in Table S2.

UniProt (Swiss and Swiss & TrEMBL) Database. The annotations for the proteins were retrieved from the UniProt database. We used both the Swiss and Swiss-TrEMBL repositories for the mapping of essential genes on proteins. These are used to compute the two-tailed P-values using Fisher's exact test (see Table 1). The Gene Ontology annotations for biological processes, molecular function and cellular component were also compiled from the UniProt database.

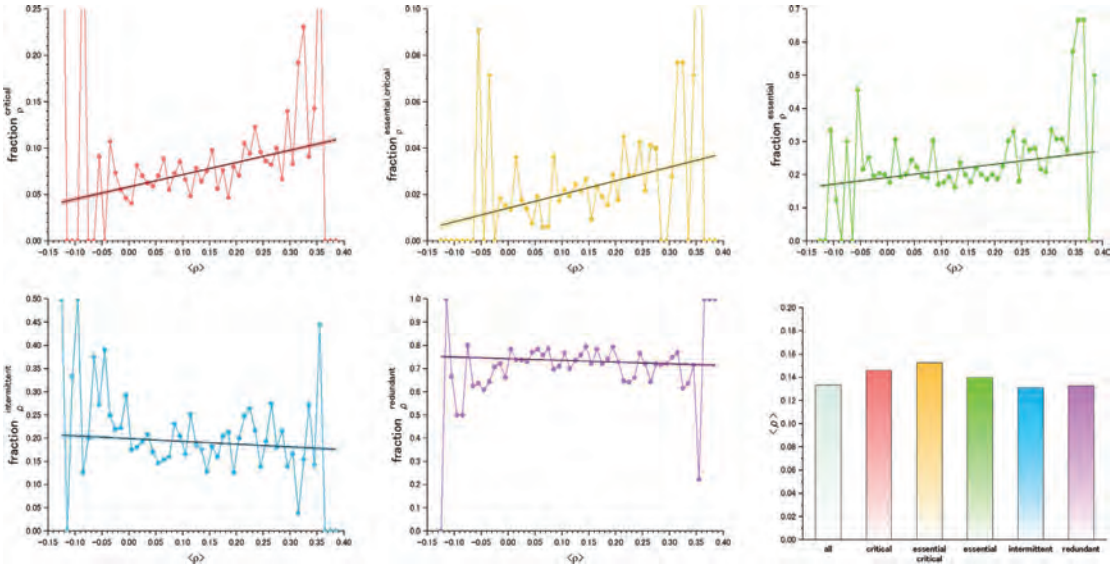


Figure 7. The fraction of genes for each category (critical (**a**), critical and essential (**b**), essential (**c**), intermittent (**d**) and redundant (**e**)) among those whose average Pearson Correlation Coefficient (PCC) with all other genes in the cell is $<\rho>$. See the Methods section for details. (**f**) The PCC averaged for all genes included in each category. The essential gene dataset corresponds to *H. sapiens (1)*. The results for two other human essential gene datasets are shown in SI. The linear fit to the data (black line) also shows the 95% confidence band in the same colour as the data points. When it is too small, it may not be visible. The exact p-values for the analysis of statistical significance analysis are shown in SI, Table S5.

Enrichment calculation for each Gene Ontology annotation: Biological process, molecular function, and cellular component. The enriched proteins in a given Gene Ontology (GO) annotation that also appear in the critical set were determined as follows. First, we calculated the fraction of the number of proteins associated with a GO term i ($N_{GO(i)}$) in the entire network of size N as $f_{GO(i)} = N_{GO(i)}/N$. Next, the fraction of the number of proteins associated with a term $GO(i)$ that appeared in the critical set ($N^C_{GO(i)}$) of size N^C was calculated as $f^C_{GO(i)} = N^C_{GO(i)}/N^C$. Then, the enrichment of proteins in a $GO(i)$ for the critical set C was computed as $E^C_{GO(i)} = \ln(f^C_{GO(i)}/f_{GO(i)})$. Next, each value for enrichment was classified into one of three groups according to whether its GO term was related to biological process, molecular function or cellular component. Finally, for all the enrichment values $E^C_{GO(i)}$ corresponding to the GO terms in each annotation class, a box-and-whisker plot was constructed. In each box, the bottom and top indicate the first q_1 and third q_3 quartiles (the 25th and 75th percentiles, also called hinges), and the bold blue band inside the box represents the second quartile (the median). The upper (lower) whisker extends from the hinge to the highest (lowest) value that is within 1.5 *x* IQR of the hinge, where IQR is the inter-quantile range or distance between q_1 and q_3. Data not included between the upper and lower whiskers are plotted with dots (also called outliers). The separations between the different parts of the box-plot denote the degree of dispersion (spread) in the data set.

Gene expression data and analysis. In our analysis, we used data from genome-wide expression profiling corresponding to 36 types of normal human tissues[27]. The number of genes in a particular subset S (essential, critical, critical and essential, intermittent and redundant) with an average gene co-expression coefficient $<\rho>$ is denoted as N^S_ρ. The total number of genes with an average gene co-expression coefficient $<\rho>$ is N_ρ. Then, the fraction of genes in a particular subset S, among those whose average gene co-expression coefficient with other genes is $<\rho>$, reads as $f^S_\rho = \frac{N^S_\rho}{N_\rho}$. This measure is used in Fig. 7 (vertical axis). The average gene co-expression coefficient of gene i with respect to all other genes j reads as $<\rho>_i = \sum_j \rho_{ij}/(N-1)$, where ρ_{ij} is the Pearson Correlation Coefficient (PCC) between genes i and j. $<\rho>_i$ is presented in Fig. 7 (horizontal axis), where index i is dropped for readability purposes.

Two key procedures are performed to process the data, which correspond to the analogous protocol used in[28].

(1) Microarray Data Normalization: The raw gene expression data for 36 tissues[27] were first normalized to mean-centre for different tissues. The normalization factor was obtained for each tissue by summing up the data for the probes that are "*present*" (significant p-value) in all 36 tissues. The term present refers to genes with an expression level that has sufficient statistical significance (P-value < 0.01).
(2) Handling multi-probe genes: Some genes are tagged by multiple probes in the data from Ge *et al.*[27]. To assign a single value of gene expression correlation, we took the best (largest) Pearson correlation coefficient among

possible pairs of two gene probes to capture the best possible coordinated activities of the two genes among different tissues. The PCC was calculated with the log (normalized data). The probes that are "*absent*" (no significant p-value) in all 36 tissues were discarded from the analysis. For a few cases of probes mapped to multiple gene annotations, we simply prioritized the annotation for the largest expression value observed (the more reliable observation) and its role category, for example, essential and critical.

An algorithmic procedure for efficiently computing optimized critical and redundant subsets in scale-free networks. Nacher and Akutsu presented an algorithm to compute the optimal critical and redundant sets of nodes[15]. The algorithm, although providing the optimal and exact solution using ILP, needs to solve the MDS problem *n* times, where *n* is the number of nodes (see Supplementary Information (SI) for details). Therefore, if compared with the computation of a single MDS, the method requires much more CPU time, and the feasible size of networks is limited to approximately 1,000 nodes. This severe limitation is problematic in the analysis of critical network control features in many real-world networks, including cellular networks. To by-pass the strong computational requirements of the problem, we designed an algorithm that exploits the scale-freeness property observed in most of the real-world networks. First, the mathematical analysis presented by Nacher and Akutsu[15] derived an important proposition related to the nodes engaged in critical control:

Proposition 2.2 (Critical proposition). If node v has two or more neighbouring nodes with degree $k = 1$, v is a *critical node*[15].

Here, we present a new proposition to identify nodes engaged in a redundant control role.

Proposition 1 (Redundant proposition). If all neighbours of a node v are critical nodes, v is a *redundant node*.

Using the above two propositions and taking advantage of the heterogeneous degree distribution observed in scale-free networks, we can substantially enlarge the computable size of networks. The degree distribution $P(k)$ of a scale-free network for nodes of degree k follows a power law with $k^{-\gamma}$ functional form, where γ indicates the degree exponent of the network. This means that most of the nodes have a low degree; many of them are degree $k = 1$, and only a small fraction of nodes are highly connected. Therefore, using proposition 2.2[15], (1) we can efficiently pre-compute an optimal subset of critical nodes. This allows us to substantially reduce the number of times we need to solve ILPs. In addition, (2) because the number of constraints, in addition to the trivial ones, is significantly smaller, the ILP can solve each ILP faster and therefore provide optimal and exact solutions for larger networks (see SI for details).

The algorithm for computing the optimized set of redundant nodes benefits from Proposition 1. Because highly connected nodes tend to be critical nodes, there are many low-degree nodes connected only to critical nodes. Therefore, (1) by direct application of proposition 1, a large number of redundant nodes can be pre-determined before computing the ILPs. As in the critical set case, (2) the number of constraints to be solved in the model for each ILP is drastically reduced, which allows faster computations in larger networks.

Taken together, our results show that a simple procedure surprisingly pre-determines a large number of critical (c) and redundant (r) nodes $m = c + r$ in a network of size n. Then, the role of the remaining unassigned nodes (n-m) can be determined using the algorithm proposed by Nacher and Akutsu[15], which only requires (n-m) ILP computations with lower constraint complexity.

Algorithm description. Here, we summarize the new algorithmic procedure which uses a novel pre-processing step for significant speed-up computation. A detailed example of the computation is shown in SI.

1. We apply the **Critical proposition** for each node, which states that if node v has two or more neighboring nodes with degree $k = 1$, v is a critical node.
2. We apply the **Redundant proposition** for each remaining node, which states that if all neighbors of a node v are critical nodes, v is a redundant node. Note that from 1 and 2 pre-processing steps, a preliminary set of critical and redundant nodes are identified together a lower bound $|M_L|$ of the MDS, without any ILP computation.
3. We apply the algorithmic procedure proposed by Nacher and Akutsu in[15] to determine the control category of the remaining nodes.

   3.1. We first solve the simplified MDS problem for the network after adding information obtained from 1 and 2 steps into the ILP.
   3.2. Apply the critical algorithmic procedure[15] to each node that belongs to MDS, and is not already identified as critical, to determine its critical role.
   3.3. Apply the redundant algorithmic procedure[15] to each node that does not belong to the MDS to determine its redundant role.

References

1. Koonin, E. V. How many genes can make a cell: the minimal-gene-set concept. *Annu. Rev. Genomics Human Genet*. **1,** 99–116 (2000).
2. Koonin, E. V. Comparative genomics, minimal gene-sets and the last universal common ancestor. *Nat. Rev. Microbiol.* **1,** 127–136 (2003).
3. Luo, H., Lin, Y., Feng, G., Zhang, C. T. & Zhang, R. DEG 10, an update of the database of essential genes that includes both protein-coding genes and noncoding genomic elements. *Nucleic Acids Research* **42,** D574–D580 (2014).

4. Galperin, M. Y. & Koonin, E. V. Searching for drug targets in microbial genomes. *Curr. Opin. Biotechnol.* **10,** 571–578 (1999).
5. Georgi, B., Voight, B. F. & Bucan, M. From Mouse to Human: Evolutionary Genomics Analysis of Human Orthologs of Essential Genes. *PLoS Genetics* **9,** e1003484 (2013).
6. Jeong, H., Mason, S. P., Barabási, A.-L. & Oltvai, Z. N. Lethality and centrality in protein networks. *Nature* **411,** 41–42 (2001).
7. Nacher, J. C. & Akutsu, T. Dominating scale-free networks with variable scaling exponent: heterogeneous networks are not difficult to control. *New Journal of Physics* **14,** 073005 (2012).
8. Liu, Y.-Y., Slotine, J.-J. & Barabási, A.-L. Controllability of complex networks. *Nature* **473,** 167–173 (2011).
9. Wuchty, S. Controllability in protein interaction networks. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111,** 7156–7160 (2014).
10. Yuan, Z., Zhao, C., Di, Z., Wang, W.-X. & Lai, Y.-C. Exact controllability of complex networks. *Nat. Comms.* **4,** 2447 (2013).
11. Nepusz, T. & Vicsek, T. Controlling edge dynamics in complex networks. *Nature Physics* **8,** 568–573 (2012).
12. Johnson, D. S. Approximation algorithms for combinatorial problems. *Journal of Computer and System Sciences* **9,** 256–278 (1974).
13. Haynes, T. W., Hedetniemi, S. T. & Slater, P. J. *Fundamentals of Domination in graphs* (Chapman and Hall/CRC Pure Applied Mathematics, New York, 1998).
14. Jia, T., Liu, Y.-Y., Csokam, E., Posfai, M., Slotine, J.-J. & Barabasi, A.-L. Emergence of bimodality in controlling complex networks. Nature *Communications* **4,** 2002 (2013).
15. Nacher, J. C. & Akutsu, T. Analysis of critical and redundant nodes in controlling directed and undirected complex networks using dominating sets. *Journal of Complex Networks* **2,** 394–412 (2014).
16. Molnár, F., Sreenivasan, S., Szymanski, B. K. & Korniss, G. Minimum dominating sets in scale-free network ensembles. *Scientific Reports* **3,** 1736 (2013).
17. Vázquez, A. Optimal drug combinations and minimal hitting sets. *BMC Systems Biology* **3,** 81 (2009).
18. Milenkovic, T., Memisevic, V., Bonato, A. & Przulj, N. Dominating biological networks. *PLoS One* **6(8),** e23016 (2011).
19. Khuri, S. & Wuchty, S. Essentiality and centrality in protein interaction networks. *BMC Bioinformatics* **16,** 109 (2015).
20. Zhang, X.-F., Ou-Yang, L., Zhu, Y., Wu, M.-Y. & Dai, D.-Q. Determining minimum set of driver nodes in protein-protein interaction networks. *BMC Bioinformatics* **16,** 146 (2015).
21. Sun, P. G. Controllability and modularity of complex networks. *Information Sciences* **325,** 20–32 (2015).
22. Das, Y. & Tu, H. HINT: High-quality protein interactomes and their application in understanding human disease. *BMC. Syst. Biol.* **6,** 92 (2012) [HINT Database Version 2.0. Last accessed on 15 July 2015].
23. Rajagopala, S. V. *et al.* The binary protein-protein interaction landscape of Escherichia coli. *Nature Biotechnology* **32,** 285–290 (2014).
24. Chen, W. H., Minguez, P., Lercher, M. J. & Bork, P. OGEE: an online gene essentiality database. *Nucleic Acids Research* **40,** 901–906 (2011).
25. Koonin, E. V. *et al.* A comprehensive evolutionary classification of proteins encoded in complete eukaryotic genomes. *Genome Biology* **5,** R7 (2004).
26. Koonin E. V. *et al.* Phylogenetic classification of proteins encoded in complete genomes (2004) http://www.ncbi.nlm.nih.gov/COG/ [Date of access: 20/11/2015].
27. Ge, X. *et al.* Interpreting expression profiles of cancers by genome-wide survey of breadth of expression in normal tissues. *Genomics* **86,** 127–141 (2005).
28. Goh, K. I. *et al.* The human disease network. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104,** 8685–8680 (2007).
29. Liao, B. Y. & Zhang, J. Null mutations in human and mouse orthologs frequently result in different phenotypes. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105,** 6987–92 (2008).
30. Gerdes, S. Y. *et al.* Experimental determination and system level analysis of essential genes in Escherichia coli MG1655. *J. Bacteriol.* **185,** 5673–84 (2003).
31. Baba, T. *et al.* Construction of Escherichia coli K-12 in-frame, single-gene knockout mutants: the Keio collection. *Mol. Syst. Biol.* **2,** 2006 (2006).

Acknowledgements
We thank Dr. Kwang-Il Goh for his kind assistance and valuable feedback on this work. J.C.N. and T.A. were partially supported by MEXT, Japan (Grant-in-Aid 25330351) and (Grant-in-Aid 26540125), respectively. This work was also supported in part by research collaboration projects of the Institute for Chemical Research, Kyoto University.

Author Contributions
M.I. and J.C.N. conducted the principal research. M.I. analysed the empirical data, implemented the algorithms and prepared the figures. J.C.N. designed the research and prepared the manuscript. T.A. contributed to the theoretical discussion and data analysis interpretation. M.I., T.A. and J.C.N. reviewed the manuscript.

Additional Information
Supplementary information accompanies this paper at http://www.nature.com/srep

Competing financial interests: The authors declare no competing financial interests.

How to cite this article: Ishitsuka, M. *et al.* Critical controllability in proteome-wide protein interaction network integrating transcriptome. *Sci. Rep.* **6**, 23541; doi: 10.1038/srep23541 (2016).

THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY Letters
Letter
pubs.acs.org/JPCL

Interfacial Charge-Carrier Trapping in $CH_3NH_3PbI_3$-Based Heterolayered Structures Revealed by Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy

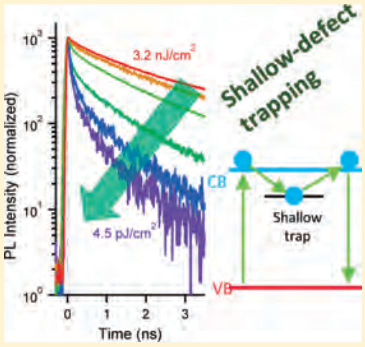
Yasuhiro Yamada,[†] Takumi Yamada,[‡] Ai Shimazaki,[‡] Atsushi Wakamiya,[‡] and Yoshihiko Kanemitsu[*,‡]

[†]Department of Physics, Chiba University, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

[‡]Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan

Supporting Information

ABSTRACT: The fast-decaying component of photoluminescence (PL) under very weak pulse photoexcitation is dominated by the rapid relaxation of the photoexcited carriers into a small number of carrier-trapping defect states. Here, we report the subnanosecond decay of the PL under excitation weaker than 1 nJ/cm^2 both in $CH_3NH_3PbI_3$-based heterostructures and bare thin films. The trap-site density at the interface was evaluated on the basis of the fluence-dependent PL decay profiles. It was found that high-density defects determining the PL decay dynamics are formed near the interface between $CH_3NH_3PbI_3$ and the hole-transporting Spiro-OMeTAD but not at the $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$ interface and the interior regions of $CH_3NH_3PbI_3$ films. This finding can aid the fabrication of high-quality heterointerfaces, which are required improving the photoconversion efficiency of perovskite-based solar cells.



Lead halide perovskite semiconductors, $CH_3NH_3PbX_3$ (X = Cl, Br, and I), are attracting a lot of attention in the field of solar devices because of their high photoconversion efficiency, which already exceeds 22%, and because they allow for the easy and low-cost fabrication of perovskite-based solar devices.[1−5] Although the bandgap energy of $CH_3NH_3PbI_3$ (1.61 eV) is suitable for producing efficient single-junction solar devices,[7,8] ion-exchanged perovskite semiconductors ($APbX_3$) are expected to be ideal top-cell materials for developing tandem solar cells in combination with Si and CIGS [$Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$][9,10] because of the wide tunability of their bandgap energy.[11,12] In addition, it has recently been reported that perovskite semiconductors exhibit considerable potential for use in other optoelectronic devices, such as light emitters and sensors.[13−15]

For the further development of perovskite-based devices, however, it is essential to elucidate the physical mechanism responsible for the high photoconversion efficiency of these solar cells as well as other perovskite-based optoelectronic devices. Ambipolar carrier conduction and a long photocarrier diffusion length have been reported as being the characteristic features of perovskite semiconductors.[16−19] Thus, extensive optical spectroscopy studies have been performed to clarify the nature of the photoexcited states of $CH_3NH_3PbX_3$ semiconductor thin films and bulk crystals.[7,20−27] It has been revealed that the photoexcited electrons and holes behave as free carriers rather than as excitons at room temperature because of the small exciton binding energy, which has been estimated to be of the order of several millielectron volts in the case of $CH_3NH_3PbI_3$.[28,29]

It was reported that the photocarrier recombination dynamics can be explained by considering both electron−hole radiative recombination and nonradiative single-carrier trapping.[20−23] The nonradiative single-carrier trapping rate in $CH_3NH_3PbI_3$ is quite low (typically < ~0.01 ns^{-1}), owing to the low density of energetically deep defect states, according to theoretical studies.[30] Previous time-resolved laser spectroscopy studies have shown that, for an excitation fluence greater than 1 nJ/cm^2 and corresponding to a photocarrier density of ~10^{15} cm^{-3},[20−23] the extrinsic optical processes attributable to small-number defects and impurities are saturated and the intrinsic band-to-band transition is dominant. Therefore, in order to evaluate the small-number shallow defects, extremely weak photoexcitation is required. Further, a better understanding of the defect states formed at the interface (surface) is important for controlling the current−voltage hysteresis and, hence, the stability of the device performance.[31−33]

Here, we studied photocarrier relaxation in shallow traps by means of time-resolved photoluminescence (PL) spectroscopy under very weak excitation. A fast-decaying PL component appeared as the excitation fluence was decreased to less than 1 nJ/cm^2. This PL behavior could be explained if one considered rapid localization in the carrier-trapping centers. By combining experimental results and numerical calculations, we estimated the relative density of the carrier-trapping defects in $CH_3NH_3PbI_3$ thin films, at the $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$ interface,

Received: March 23, 2016
Accepted: May 9, 2016
Published: May 9, 2016

DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b00653
J. Phys. Chem. Lett. 2016, 7, 1972−1977

and at the Spiro-OMeTAD/$CH_3NH_3PbI_3$ interface. We found that the relative carrier-trapping defect density is enhanced at the Spiro-OMeTAD/$CH_3NH_3PbI_3$ interface. On the other hand, the density at the $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$ interface is almost the same as that in the interior regions of the $CH_3NH_3PbI_3$ thin films. Our findings suggest that reducing the defect density at the Spiro-OMeTAD/$CH_3NH_3PbI_3$ interface is the key for further improving the performance of $CH_3NH_3PbI_3$-based photovoltaic devices.

In the case of $CH_3NH_3PbI_3$ thin films deposited on silica glass substrates ($CH_3NH_3PbI_3/SiO_2$), intense PL was observed at approximately 1.60 eV (see Figure 1a), whose origin was

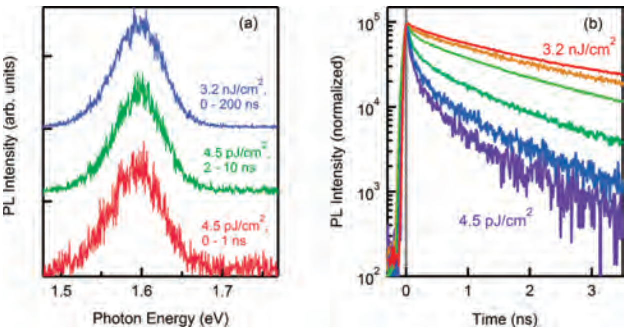


Figure 1. (a) Time-gated PL spectra of a $CH_3NH_3PbI_3$ thin film under different excitation fluences (3.2 nJ/cm^2 and 4.5 pJ/cm^2) with different gate periods. (b) PL decay profiles of the $CH_3NH_3PbI_3$ thin film under excitation fluences of 3.2 nJ/cm^2−4.5 pJ/cm^2.

band-to-band electron−hole radiative recombination.[20] We confirmed that the PL spectra of such films were time independent and thus integrated over the entire PL spectral range (1.5−1.7 eV) when determining the PL decay dynamics.

As mentioned above, in this study, we measured the PL decay under extremely weak excitation fluences (3.2 pJ/cm^2−4.5 nJ/cm^2) The corresponding initial photocarrier density was 5×10^{12} cm^{-3} to 7×10^{15} cm^{-3}; these are comparable to the steady-state photocarrier density in perovskite-based solar cells under working conditions. For instance, AM 1.5 solar illumination contains 1.3×10^{17} photons/(cm^2 s) with an energy greater than 1.6 eV corresponding to the bandgap energy of $CH_3NH_3PbI_3$. If we assume that the carrier lifetime in perovskite-based solar cells is 1 ns, then the steady-state photocarrier density is $\sim 10^{12}$ cm^{-3}. Therefore, the low-fluence PL measurements performed in this study should reflect the photocarrier relaxation processes in actual perovskite solar cells.

Figure 1b shows the PL decay profiles of $CH_3NH_3PbI_3$ thin films deposited directly on silica glass substrates ($CH_3NH_3PbI_3/SiO_2$) for periods between −0.2 and 3.4 ns under different excitation fluences. Under an excitation fluence greater than 1 nJ/cm^2, the PL dynamics exhibit nearly monoexponential decay, with the decay time being 5 ns. With a decrease in the excitation fluence, a fast-decaying PL component appears, and the PL lifetime becomes shorter. The lifetime of the slow-decay component is almost independent of the excitation fluence. Note that the shape of the PL spectrum is independent of the excitation fluence as well as the elapsed time (see Figure 1a), meaning that the PL mechanisms of the fast and slow components remain unchanged during the PL decay process: PL is caused by band-to-band radiative recombination, whereas PL decay is determined by non-radiative processes.

The PL lifetime is shown as a function of the excitation fluence in Figure 2. Here, we defined the PL lifetime τ as $I_{PL}(t = 0)/e = I_{PL}(t = \tau)$.

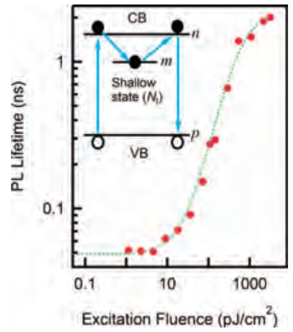


Figure 2. PL lifetime as a function of the excitation fluence. The broken curve is a visual guide. The inset shows a schematic illustration of the photocarrier trapping, detrapping, and recombination processes.

In the case of PL lifetimes smaller than 0.1 ns, we fitted the PL dynamics around the time origin using a single exponential function convoluted with a Gaussian function (the response time of the PL detection system) to obtain the accurate PL lifetime. The estimated PL lifetime under weak excitation (<10 pJ/cm^2) was of the order of a few tens of picoseconds. With an increase in the excitation fluence, the PL lifetime increases monotonically and saturates at 2 ns for fluences greater than 1 nJ/cm^2.

It has been reported that the PL dynamics of $CH_3NH_3PbI_3$ thin films can be reproduced accurately by a simple rate equation while assuming single-carrier trapping and electron−hole radiative recombination.[20] On the basis of these two processes, the PL lifetime shortens with an increase in the excitation intensity, owing to electron−hole radiative recombination under strong photoexcitation, whereas the single-carrier trapping process dominates the PL process and the lifetime remains constant under weak excitation. However, the trend observed in this study was opposite to the previously reported experimental observations mentioned above. It should be emphasized that the range of excitation fluences used in this study was much smaller than that used in the previous reports.[20−23] This suggests that a new relaxation path appears under very weak excitation.

We assumed that the fact that the number of shallow trapping centers is small is the most plausible origin for the fast-decaying PL component appearing under weak excitation, as shown schematically in Figure 2. A similar model was introduced by Stranks et al. to explain the slow response of the PL intensity under continuous-wave excitation.[34] In this model, photoexcited electrons (or holes) are captured immediately by the trapping centers, leading to rapid PL decay. The trapping time is determined by the density of the unoccupied trapped centers. The fast PL decay time is dependent on the excitation fluence used. The trapped carriers are thermally excited to the band state, which causes the slow decay of the PL signal. Thus, the decay times of the fast and slow PL components correspond to the carrier-trapping time and the recombination time, respectively. Note that the fast PL lifetime observed in this study was independent of the time elapsed after device fabrication.

We simulated the photocarrier recombination dynamics based on the model described above. Although we did not determine whether the electrons or holes are trapped, for

DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b00653
J. Phys. Chem. Lett. 2016, 7, 1972−1977

simplicity, we assumed that only the photoexcited electrons are trapped.[35,36] The photoexcited electron density can be determined using the following rate equations

$$\frac{dn}{dt} = -A_n n - Bn(N_t - m) + A_m m$$
$$\frac{dm}{dt} = Bn(N_t - m) - A_m m \tag{1}$$

where n, m, and N_t are the densities of the free photoexcited electrons, electrons trapped at the shallow localized sites, and trap sites, respectively. A_n is the relaxation rate of the free electrons, and the trapped electrons are thermally reexcited to the conduction band at the rate of A_m. The second term in eq 1 represents the carrier-trapping process; the trapping probability is given by the product of the free-carrier density and the density of the unoccupied trapping centers. For simplicity, we did not consider hole trapping and assumed that the free-hole density, $p(t)$, exhibits single-exponential decay, that is, $p(t) = p_0 \exp(-A_h t)$, where p_0 is the initial hole density just after photoexcitation ($n_0 = p_0$) and A_h is the hole-trapping rate. The PL intensity is given by the product of the densities of the free electrons and free holes.

Figure 3a shows the calculated curves for the PL dynamics of the film for N_t = 10^{14} cm^{-3} under different excitation laser

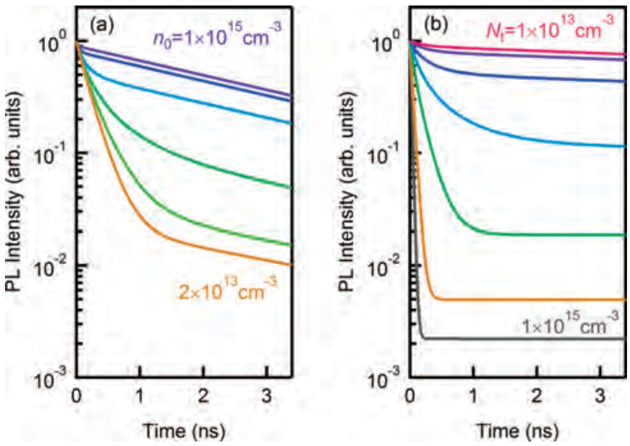


Figure 3. Calculated PL decay curves for the film (trap density N_t = 10^{14} cm^{-3}) for (a) different excitation fluences (initial photoexcited carrier density, n_0, = 1 × 10^{15}, 5 × 10^{14}, 2 × 10^{14}, 1 × 10^{14}, 5 × 10^{13}, and 2 × 10^{13} cm^{-3}) and (b) different trap densities (N_t = 1 × 10^{15}, 5 × 10^{14}, 2 × 10^{14}, 1 × 10^{14}, 5 × 10^{13}, 2 × 10^{13}, and 1 × 10^{13} cm^{-3}) under a certain photocarrier density, n_0 (= 10^{14} cm^{-3}).

fluences corresponding to an initial photocarrier density, $n(0)$. Here, we set A_n = 0.05 ns^{-1}, A_m = 0.1 ns^{-1}, A_h = 0.25 ns^{-1}, and B = 5 × 10^{-14} ns^{-1} cm^3. Under weak excitation, a fast decay corresponding to carrier trapping appears. With an increase in the excitation fluence, however, the fast PL component decreases, and only the slow component is observed; this is because the most shallow defect states are occupied under strong excitation and photocarrier recombination dominates the PL process instead of carrier trapping. The fast-decaying component was confirmed under weak excitation. The calculated PL decay behaviors agree well with the experimental results shown in Figure 1b. The fast PL lifetime is determined predominantly by the electron-trapping rate, which depends on the trap density. As shown in Figure 3b, for an initial photocarrier density n_0, of 10^{14} cm^{-3}, the relative intensity of the fast-decay PL component is larger. Further, the PL lifetime decreases with an increase in the trap density, N_t, where A_n = 0.05 ns^{-1}, A_m = 0.1 ns^{-1}, A_h = 0.25 ns^{-1}, and B = 5 × 10^{-14} ns^{-1} cm^3.

These results suggest that the PL dynamics under various excitation fluences can allow one to estimate the trap density, N_t. A fast PL lifetime under weak excitation corresponds to a low trap density. According to the above findings, one can estimate the electron trap density of $CH_3NH_3PbI_3$ as well as that of an interface between $CH_3NH_3PbI_3$ and an electron-transporting or hole-transporting layer. Figure 4 shows the PL

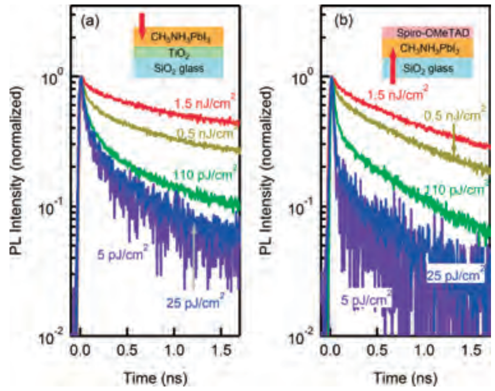


Figure 4. PL decay dynamics of $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$ and Spiro-OMeTAD/$CH_3NH_3PbI_3$ under different excitation fluences. The excitation geometries are shown in the insets.

dynamics under different excitation fluences for (a) $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2/SiO_2$, and (b) Spiro-OMeTAD/$CH_3NH_3PbI_3/SiO_2$. The photoexcitation geometries are shown schematically in the insets.

In these samples, both the excitation-fluence-dependent fast-decaying PL component and the excitation-fluence-independent slow-decay component were observed. Apparently, the PL lifetime of the Spiro-OMeTAD/$CH_3NH_3PbI_3$ structure under weak excitation is shorter than that of $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$. In heterolayer structures, PL dynamics are determined by carrier injection into TiO_2 and Spiro-OMeTAD as well as carrier recombination and trapping processes. However, reported carrier injection time in perovskite-based device is typically longer than 400 ps.[16,17,37−39] Therefore, we consider that carrier injection makes an impact solely on the slow decay component and that the difference of fast PL decay in heterolayer structures originates from the interface trap density under very weak photoexcitation.

The PL lifetimes are shown in Figure 5. The PL lifetime of $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2/SiO_2$ is approximately 50 ps under weak excitation and the excitation fluence dependence is almost the same as that of the $CH_3NH_3PbI_3$ thin film, indicating that trapping sites are not formed readily at the $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$ interface. On the other hand, the PL lifetime is the shorter in Spiro-OMeTAD/$CH_3NH_3PbI_3/SiO_2$, indicating that the carrier-trap density is enhanced at the Spiro-OMeTAD/$CH_3NH_3PbI_3$ interface.

Finally, we comment on the origin of the Spiro-OMeTAD/$CH_3NH_3PbI_3$ interfacial traps. Hole transporting layers usually contain additives such as Li and Co ions to enhance conductivity as well as Spiro-OMeTAD and they are spin-coated using chlorobenzene as a solvent together with 4-*tert*-

DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b00653
J. Phys. Chem. Lett. 2016, 7, 1972−1977

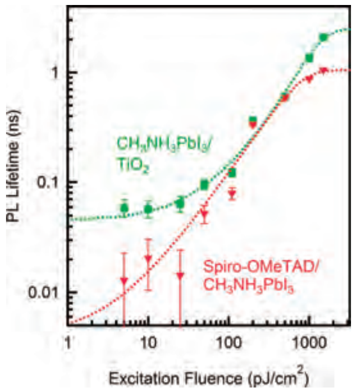


Figure 5. PL lifetimes of $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$ and Spiro-OMeTAD/$CH_3NH_3PbI_3$ as functions of the excitation fluence. The broken curves are visual guides.

butylpyridine (TBP). TBP slightly dissolves the $CH_3NH_3PbI_3$ and modifies the surface morphology (see Supporting Information for more detail). The importance of the surface morphology has been discussed in terms of the photocarrier recombination process and device performance.[40−43]

We compared the PL dynamics of Spiro-OMeTAD/$CH_3NH_3PbI_3$ heterolayer structures with and without additives. In addition, the impact of different solvent was also examined. Isopropanol (ISP), which does not change the surface morphology, was employed instead of TBP. Experimental results are summarized in the Supporting Information. The PL lifetimes of Spiro-OMeTAD/$CH_3NH_3PbI_3$ heterolayer structures are independent of additives and solvents, and shorter than those of $CH_3NH_3PbI_3$ thin films and $TiO_2/CH_3NH_3PbI_3$ heterolayers. Although the interface defect formation processes are complicated,[40,43] our observation suggests that Spiro-OMeTAD itself is the origin of the interfacial defect formation, showing significance of searching for new hole-transporting materials other than Spiro-OMeTAD.[44,45]

In conclusion, we studied the excitation-fluent dependence of the PL dynamics in $CH_3NH_3PbI_3$-based heterostructures and thin films. We observed a fast-decaying PL component, which appeared under very weak excitation, and a slow-decaying component, which was almost independent of the excitation fluence. We assigned the fast-decaying PL component to the rapid relaxation of the photocarriers in the trapping states. On the basis of numerical simulations, we found that the fast PL lifetime is determined by the trap density. Utilizing this phenomenon, we estimated the trap density at the $CH_3NH_3PbI_3$/Spiro-OMeTAD and $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$ interfaces. The experimental results suggested that the $CH_3NH_3PbI_3$/Spiro-OMeTAD interface has a higher density of traps than does the $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$ interface. This finding highlights the importance of improving the interface condition and choosing the appropriate hole-transporting material, if one wishes to further increase the photoconversion efficiency of perovskite-based solar cells.

■ EXPERIMENTAL METHODS

We fabricated three types of $CH_3NH_3PbI_3$-based structures, namely, $CH_3NH_3PbI_3/SiO_2$, $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2/SiO_2$, and Spiro-OMeTAD/$CH_3NH_3PbI_3/SiO_2$, by the solution method. TiO_2 and Spiro-OMeTAD are commonly used electron and hole transporting materials in perovskite-based solar cells, respectively.[2−6] Sample fabrication procedures are described in Supporting Information. Our samples have passed more than a few days after fabrication, and no aging and degradation effects in PL dynamics were observed during the experiment.[46] The time-resolved PL measurements were performed using a monochromator and a streak camera. The time resolution for the PL measurements was 20 ps. We used a picosecond pulsed laser diode (repetition rate, 200 kHz; photon energy, 1.80 eV) as the excitation light source. All the experiments were conducted at room temperature in air. No degradation effect was observed during the experiments.

■ ASSOCIATED CONTENT

Ⓢ Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b00653.

Sample preparation. Surface morphology change after 4-*tert*-butylpyridine vapor exposure. Comparison of PL dynamics in different Spiro-OMeTAD/$CH_3NH_3PbI_3$ heterolayer structures. (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: kanemitu@scl.kyoto-u.ac.jp.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

Part of this work was supported by the Collaborative Research Program of Institute for Chemical Research, Kyoto University (grant # 2015-98, 2016-18), JST-PRESTO (to A.W.), and JST-CREST (to Y.K.).

■ REFERENCES

(1) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050−6051.

(2) Kim, H. S.; Lee, C. R.; Im, J. H.; Lee, K. B.; Moehl, T.; Marchioro, A.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Yum, J. H.; Moser, J. E.; et al. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 591.

(3) Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science* **2012**, *338*, 643−647.

(4) Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Sequential Deposition as a Route to High-Performance Perovskite-Sensitized Solar Cells. *Nature* **2013**, *499*, 316−319.

(5) Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Kim, Y. C.; Yang, W. S.; Ryu, S.; Seok, S. I. Solvent Engineering for High-Performance Inorganic-Organic Hybrid Perovskite Solar Cells. *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 897−903.

(6) Yang, W. S.; Noh, J. H.; Jeon, N. J.; Kim, Y. C.; Ryu, S.; Seo, J.; Seok, S. I. High-Performance Photovoltaic Perovskite Layers Fabricated through Intramolecular Exchange. *Science* **2015**, *348*, 1234−1237.

(7) Yamada, Y.; Nakamura, T.; Endo, M.; Wakamiya, A.; Kanemitsu, Y. Near-band-edge Optical Responses of Solution-processed Organic−inorganic Hybrid Perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ on Mesoporous TiO_2 Electrodes. *Appl. Phys. Express* **2014**, *7*, 032302.

(8) Galkowski, K.; Mitioglu, A.; Miyata, A.; Plochocka, P.; Portugall, O.; Eperon, G. E.; Wang, J. T.-W.; Stergiopoulos, T.; Stranks, S. D.; Snaith, H. J.; et al. Determination of the Exciton Binding Energy and Effective Masses for Methylammonium and Formamidinium Lead Tri-halide Perovskite Semiconductors. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 962−970.

(9) Löper, P.; Niesen, B.; Moon, S.-J.; de Nicolas, S. M.; Holovsky, J.; Remes, Z.; Ledinsky, M.; Haug, F.-J.; Yum, J.-H.; De Wolf, S.; et al. Organic–Inorganic Halide Perovskites: Perspectives for Silicon-Based Tandem Solar Cells. *IEEE J. Photovolt.* **2014**, *4*, 1545–1551.
(10) Bailie, C. D.; Christoforo, M. G.; Mailoa, J. P.; Bowring, A. R.; Unger, E. L.; Nguyen, W. H.; Burschka, J.; Pellet, N.; Lee, J. Z.; Grätzel, M.; et al. Semi-transparent Perovskite Solar Cells for Tandems with Silicon and CIGS. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 956.
(11) Sadhanala, A.; Deschler, F.; Thomas, T. H.; Dutton, S. E.; Goedel, K. C.; Hanusch, F. C.; Lai, M. L.; Steiner, U.; Bein, T.; Docampo, P.; et al. Preparation of Single-Phase Films of $CH_3NH_3Pb(I_{1-x}Br_x)_3$ with Sharp Optical Band Edges. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2501–2505.
(12) Hoke, E. T.; Slotcavage, D. J.; Dohner, E. R.; Bowring, A. R.; Karunadasa, H. I.; McGehee, M. D. Reversible Photo-induced Trap Formation in Mixed-halide Hybrid Perovskites for Photovoltaics. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 613–617.
(13) Xia, H.-R.; Li, J.; Sun, W.-T.; Peng, L.-M. Organohalide Lead Perovskite Based Photodetectors with Much Enhanced Performance. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13695–13697.
(14) Sutherland, B. R.; Johnston, A. K.; Ip, A. H.; Xu, J.; Adinolfi, V.; Kanjanaboos, P.; Sargent, E. H. Sensitive, Fast, and Stable Perovskite Photodetectors Exploiting Interface Engineering. *ACS Photonics* **2015**, *2*, 1117–1123.
(15) Li, F.; Ma, C.; Wang, H.; Hu, W.; Yu, W.; Sheikh, A. D.; Wu, T. Ambipolar Solution-Processed Hybrid Perovskite Phototransistors. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8238.
(16) Stranks, S. D.; Eperon, G. E.; Grancini, G.; Menelaou, C.; Alcocer, M. J. P.; Leijtens, T.; Herz, L. M.; Petrozza, A.; Snaith, H. J. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science* **2013**, *342*, 341–344.
(17) Xing, G.; Mathews, N.; Sun, S.; Lim, S. S.; Lam, Y. M.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S.; Sum, T. C. Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic $CH_3NH_3PbI_3$. *Science* **2013**, *342*, 344–347.
(18) Giorgi, G.; Fujisawa, J.-I.; Segawa, H.; Yamashita, K. Small Photocarrier Effective Masses Featuring Ambipolar Transport in Methylammonium Lead Iodide Perovskite: A Density Functional Analysis. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 4213–4216.
(19) Dong, Q.; Fang, Y.; Shao, Y.; Mulligan, P.; Qiu, J.; Cao, L.; Huang, J. Electron-hole Diffusion Lengths> 175 μm in Solution-grown $CH_3NH_3PbI_3$ Single Crystals. *Science* **2015**, *347*, 967–970.
(20) Yamada, Y.; Nakamura, T.; Endo, M.; Wakamiya, A.; Kanemitsu, Y. Photocarrier Recombination Dynamics in Perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ for Solar Cell Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11610–11613.
(21) Wehrenfennig, C.; Liu, M.; Snaith, H. J.; Johnston, M. B.; Herz, L. M. Charge-carrier Dynamics in Vapour-deposited Films of the Organolead Halide Perovskite $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2269–2275.
(22) D'Innocenzo, V.; Kandada, A. R. S.; De Bastiani, M.; Gandini, M.; Petrozza, A. Tuning the Light Emission Properties by Band Gap Engineering in Hybrid Lead Halide Perovskite. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17730–17733.
(23) Yamada, Y.; Yamada, T.; Phuong, L. Q.; Maruyama, N.; Nishimura, H.; Wakamiya, A.; Murata, Y.; Kanemitsu, Y. Dynamic Optical Properties of $CH_3NH_3PbI_3$ Single Crystals As Revealed by One- and Two-Photon Excited Photoluminescence Measurements. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10456–10459.
(24) Wu, X.; Trinh, M. T.; Niesner, D.; Zhu, H.; Norman, Z.; Owen, J. S.; Yaffe, O.; Kudisch, B. J.; Zhu, X. Y. Trap States in Lead Iodide Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2089–2096.
(25) Okano, M.; Endo, M.; Wakamiya, A.; Yoshita, M.; Akiyama, H.; Kanemitsu, Y. Degradation Mechanism of Perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ Diode Devices Studied by Electroluminescence and Photoluminescence Imaging Spectroscopy. *Appl. Phys. Express* **2015**, *8*, 102302.
(26) Lin, Q.; Armin, A.; Nagiri, R. C. R.; Burn, P. L.; Meredith, P. Electro-optics of Perovskite Solar Cells. *Nat. Photonics* **2014**, *9*, 106–112.
(27) Yamada, T.; Yamada, Y.; Nishimura, H.; Nakaike, Y.; Wakamiya, A.; Murata, Y.; Kanemitsu, Y. Fast Free- Carrier Diffusion in $CH_3NH_3PbBr_3$ Single Crystals Revealed by Time-Resolved One- and Two-Photon Excitation Photoluminescence Spectroscopy. *Adv. Erectron. Mater.* **2016**, *2*, 1500290.
(28) Yamada, Y.; Nakamura, T.; Endo, M.; Wakamiya, A.; Kanemitsu, Y. Photoelectronic Responses in Solution-Processed Perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ Solar Cells Studied by Photoluminescence and Photoabsorption Spectroscopy. *IEEE J. Photovolt.* **2015**, *5*, 401–405.
(29) Miyata, A.; Mitioglu, A.; Plochocka, P.; Portugall, O.; Wang, J. T. W.; Stranks, S. D.; Snaith, H. J.; Nicholas, R. J. Direct Measurement of the Exciton Binding Energy and Effective Masses for Charge Carriers in Organic-inorganic Tri-halide Perovskites. *Nat. Phys.* **2015**, *11*, 582–587.
(30) Yin, W. J.; Shi, T.; Yan, Y. Unusual Defect Physics in $CH_3NH_3PbI_3$ Perovskite Solar Cell Absorber. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 063903.
(31) Tress, W.; Marinova, N.; Moehl, T.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Understanding the Rate-dependent J–V Hysteresis, Slow Time Component, and Aging in $CH_3NH_3PbI_3$ Perovskite Solar Cells: the Role of a Compensated Electric Field. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 995–1004.
(32) Shao, Y.; Xiao, Z.; Bi, C.; Yuan, Y.; Huang, J. Origin and Elimination of Photocurrent Hysteresis by Fullerene Passivation in $CH_3NH_3PbI_3$ Planar Heterojunction Solar Cells. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5784.
(33) van Reenen, S.; Kemerink, M.; Snaith, H. J. Modeling Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3808–3814.
(34) Stranks, S. D.; Burlakov, V. M.; Leijtens, T.; Ball, J. M.; Goriely, A.; Snaith, H. J. Recombination Kinetics in Organic-inorganic Perovskites: Excitons, Free Charge, and Subgap States. *Phys. Rev. Appl.* **2014**, *2*, 034007.
(35) Wetzelaer, G. J. A.; Scheepers, M.; Sempere, A. M.; Momblona, C.; Ávila, J.; Bolink, H. J. Trap-Assisted Non-Radiative Recombination in Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1837–1841.
(36) Ponseca, C. S., Jr; Hutter, E. M.; Piatkowski, P.; Cohen, B.; Pascher, T.; Douhal, A.; Yartsev, A.; Sundström, V.; Savenije, T. J. Mechanism of Charge Transfer and Recombination Dynamics in Organo Metal Halide Perovskites and Organic Electrodes, PCBM, and Spiro-OMeTAD: Role of Dark Carriers. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 16043–16048.
(37) Shen, Q.; Ogomi, Y.; Chang, J.; Tsukamoto, S.; Kukihara, K.; Oshima, T.; Osada, N.; Yoshino, K.; Katayama, K.; Toyoda, T.; et al. S. Charge Transfer and Recombination at the Metal Oxide/$CH_3NH_3PbClI_2$/spiro-OMeTAD Interfaces: Uncovering the Detailed Mechanism Behind High Efficiency Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 19984–19992.
(38) Brauer, J. C.; Lee, Y. H.; Nazeeruddin, M. K.; Banerji, N. Charge Transfer Dynamics from Organometal Halide Perovskite to Polymeric Hole Transport Materials in Hybrid Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3675–3681.
(39) Makuta, S.; Liu, M.; Endo, M.; Nishimura, H.; Wakamiya, A.; Tachibana, Y. Photo-excitation Intensity Dependent Electron and Hole Injections from Lead Iodide Perovskite to Nanocrystalline TiO_2 and Spiro-OMeTAD. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 673–676.
(40) de Quilettes, D. W.; Vorpahl, S. M.; Stranks, S. D.; Nagaoka, H.; Eperon, G. E.; Ziffer, M. E.; Snaith, H. J.; Ginger, D. S. Impact of Microstructure on Local Carrier Lifetime in Perovskite Solar Cells. *Science* **2015**, *348*, 683–686.
(41) Zhou, H.; Chen, Q.; Li, G.; Luo, S.; Song, T. B.; Duan, H. S.; Hong, Z.; You, J.; Liu, Y.; Yang, Y. Interface Engineering of Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Science* **2014**, *345*, 542–546.

DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b00653
J. Phys. Chem. Lett. 2016, 7, 1972–1977

(42) Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Yang, W. S.; Kim, Y. C.; Ryu, S.; Seo, J.; Seok, S. I. Compositional Engineering of Perovskite Materials for High-Performance Solar Cells. *Nature* **2015**, *517*, 476−480.
(43) Liu, J.; Gao, C.; He, X.; Ye, Q.; Ouyang, L.; Zhuang, D.; Liao, C.; Mei, J.; Lau, W. Improved Crystallization of Perovskite Films by Optimized Solvent Annealing for High Efficiency Solar Cell. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 24008−24015.
(44) Nishimura, H.; Ishida, N.; Shimazaki, A.; Wakamiya, A.; Saeki, A.; Scott, L. T.; Murata, Y. Hole-Transporting Materials with a Two-Dimensionally Expanded π-System around an Azulene Core for Efficient Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15656−15659.
(45) Huang, C.; Fu, W.; Li, C. Z.; Zhang, Z.; Qiu, W.; Shi, M.; Heremans, P.; Jen, A. K.-Y.; Chen, H. Dopant-Free Hole-Transporting Material with a C_{3h} Symmetrical Truxene Core for Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2528−2531.
(46) Yamada, Y.; Endo, M.; Wakamiya, A.; Kanemitsu, Y. Spontaneous Defect Annihilation in $CH_3NH_3PbI_3$ Thin Films at Room Temperature Revealed by Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 482−486.

DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b00653
J. Phys. Chem. Lett. 2016, 7, 1972−1977

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 335 (2017) 230–238

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jphotochem

Invited paper

Characterization of dye-sensitized solar cells using five pure anthocyanidin 3-*O*-glucosides possessing different chromophores

Yuki Kimura[a], Takeshi Maeda[a], Satoru Iuchi[a], Nobuaki Koga[a], Yasujiro Murata[b], Atsushi Wakamiya[b], Kumi Yoshida[a,*]

[a] *Graduate School of Information Science, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8601, Japan*
[b] *Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan*

ARTICLE INFO

Article history:
Received 17 October 2016
Received in revised form 19 November 2016
Accepted 5 December 2016
Available online 15 December 2016

Keywords:
Anthocyanin
Dye-sensitized solar cell
Natural pigment
Petunidin 3-*O*-glucoside
TD-DFT calculation
$(TiO_2)_{38}$ cluster

ABSTRACT

Five anthocyanins, namely, pelargonidin, cyanidin, delphinidin, petunidin and malvidin 3-*O*-glucosides, possessing different substitution patterns in the B-ring of the anthocyanidin chromophore were isolated from various plant materials. Dye-sensitized solar cells (DSSCs) were fabricated using the pure pigments, and then their cell colors and conversion efficiencies (η%) were compared. After optimization of the fabrication conditions, all the cells showed 0.6–1.4% conversion efficiency under AM 1.5. Among them, petunidin 3-*O*-glucoside provided the highest efficiency of 1.42% following the addition of deoxycholic acid (DCA) as an additive; however, removal of the glucosyl unit decreased the efficiency. The cell colors of cyanidin, delphinidin, and petunidin 3-*O*-glucosides appeared bluer with relatively high η% (>1%) values compared with those of pelargonidin and malvidin 3-*O*-glucosides. These phenomena may indicate that the former three pigments may attach to TiO_2 through the catechol moiety of the B-ring of the chromophores. Time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculations were performed on model systems consisting of anthocyanidin dyes on a $(TiO_2)_{38}$ cluster to characterize the photo-absorption properties of DSSCs.

1. Introduction

Following the breakthrough of dye-sensitized solar cells (DSSCs) by Grätzel using an organic dye of a ruthenium-complex on TiO_2 particles [1,2], DSSCs are expected to be potent candidates among potential next-generation photovoltaic cells. However, the conversion efficiency (η%) of DSSCs was demonstrated to be approximately 15% in the laboratory [3] and approximately 12% in practical usage [4,5], still lower than those of inorganic semiconductor solar cells: 27% with multi-junction cells [6] and 20% with perovskite cells [7,8]. However, DSSCs have several advantages compared with silicon-based and perovskite solar cells because DSSCs are cheaper; lighter; flexible; not black but rather colorful, from red, orange and blue with transparency; and free from toxic metals, such as the Pb contained in perovskite [9,10]. When rare-metal-free DSSCs are placed into practical use, they could be environmentally compatible solar cells. For this purpose, natural pigments, such as flavonoids, anthocyanins, and betalains, are promising due to their easy isolation from plants sources [9–20]. In addition, they can show beautiful colors.

Anthocyanins are flavonoid pigments found in flowers, fruits, leaves and roots [21–25]. One of the most interesting chemical characteristics of anthocyanins is that these pigments are under equilibrium in aqueous solutions and exhibit pH-dependent color changes; in strong acidic solutions, anthocyanin appears red; in neutral solutions, it appears purple; and in alkaline solutions, it appears blue. This result indicates that the structure of anthocyanin changes depending on the pH, manifested as the red flavylium, the purple quinonoidal base and the blue quinonoidal base anion forms [21,23–26]. In addition, even under neutral conditions, anthocyanin presents a blue color upon complexation by metal ions such as Mg^{2+}, Fe^{3+} and Al^{3+} [21,23–25,27–29]. These properties of anthocyanins are presumed to be suitable for DSSCs; therefore, following the first study on the flower pigment of Anthurium [11], many investigations have been reported [10,12–18,20]. However, in previous studies, the η% value was less than 1.0%. Recently, an η% value of 2.9% was observed using red cabbage pigment [16], and a value of 2.2% was observed using synthetic anthocyanidin [30]. The

* Corresponding author.
E-mail address: yoshidak@is.nagoya-u.ac.jp (K. Yoshida).

http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.12.005
1010-6030/

source of anthocyanins is still dependent on naturally occurring plants, and most studies were conducted using mixtures of several anthocyanins with varying structures. This may hinder further investigations of DSSCs in terms of basic chemical and systematic studies.

We have been investigating the structure and color development of anthocyanins, and we have already clarified that colored beans are proper sources of simple anthocyanins; a large amount of anthocyanidin 3-*O*-glucosides possessing various chromophores are contained in kidney beans (*Phaseolus vulgaris* cv. Taishokintoki), such as pelargonidin 3-*O*-glucoside (**1**); in black soybeans (*Glycine max* cv. Hikariguro), such as cyanidin 3-*O*-glucoside (**2**); and in black turtle beans (*Phaseolus vulgaris*), such as delphinidin 3-*O*-glucoside (**3**), petunidin 3-*O*-glucoside (**4**) and malvidin 3-*O*-glucoside (**5**). Moreover, we have already established the purification procedure [31]. In this study, we prepared DSSCs using the aforementioned pure anthocyanins (**1**–**5**) to compare the color and η% of the cells depending on the chromophore structure and the numbers of hydroxy and methoxy substitutions. In addition, to obtain a better understanding of the properties of the present DSSC systems, density functional theory (DFT) calculations were performed on model systems consisting of anthocyanidin dyes on a $(TiO_2)_{38}$ cluster (dye/$(TiO_2)_{38}$). For dyes, the aglycones of the five anthocyanins (**1**–**5**) were considered to be a suitable simplification, as was employed in previous reports [32,33]. The $(TiO_2)_{38}$ cluster model has frequently been used to calculate the properties of DSSC systems [34].

2. Materials and methods

2.1. General

Ultraviolet-visible (UV–vis) absorption spectra was recorded on a JASCO V-560 spectrophotometer (cell length: 10 mm). The diffuse reflectance UV–vis spectra of the solid samples was obtained using an integrating sphere. For coating TiO_2 pastes (Solaronix Ti-Nanoxide) on FTO glass plates (Astellatech Co., Ltd., 75 mm × 25 mm × 1.8 mm thick), screen-printing equipment (WHT3, Mino International, Ltd. and HP-320, Newlong Seimitsu Kogyo Co., Ltd.) was used. Calcination of the TiO_2-coated FTO glass was performed using a furnace (FT-101W, Full-Tech Co., Ltd.). N719 (Aldrich, 95%) was used as the standard dye.

2.2. Purification and preparation of anthocyanins

Five anthocyanins, namely, pelargonidin 3-*O*-glucoside (**1**, Pg3G), cyanidin 3-*O*-glucoside (**2**, Cy3G), delphinidin 3-*O*-glucoside (**3**, Dp3G), petunidin 3-*O*-glucoside (**4**, Pt3G) and malvidin 3-*O*-glucoside (**5**, Mv3G), were extracted using an acidic methanol solution from the colored seed coats of kidney beans (*Phaseolus vulgaris* cv. Kintoki), black soybeans, (*Glycine max* cv. Hikariguro) and black turtle beans (*Phaseolus vulgaris*) and purified using XAD-7 column chromatography followed by preparative ODS-HPLC according to our previously reported procedure [31].

Two anthocyanidins, cyanidin (**6**, Cy) and petunidin (**7**, Pt), were prepared by acidic hydrolysis from **2** and **4**, respectively. Approximately 10 mg of **2** and **4** was dissolved in 10 mL of 6 M HCl aq. and heated at 60 °C for 20 h. After the reaction was completed, the obtained anthocyanidins were precipitated into a flask. Filtration followed by washing with water and drying *in vacuo* provided dark red solids of **6** (11 mg, 48%) and **7** (9.4 mg, 79%) as HCl salts.

2.3. Determination of the molar absorptivity

The molar absorptivities (ε) of all the anthocyanins and anthocyanidins were calculated by measuring UV–vis spectra in 0.1% HCl-MeOH according to the equation $A = \varepsilon \times c \times l$, where A is the absorbance at λ_{max}, c is the concentration of dye (mol/L), and l is the path length (cm).

2.4. Preparation of DSSCs

We prepared the DSSCs in accordance with the method reported by Liu et al. with slight modifications [35]. TiO_2 films as photoanodes were prepared by screen-printing TiO_2 pastes with different particle diameters (11–400 nm) onto F-doped SnO_2 glass. After treating the glass with a $TiCl_4$ solution, the films were calcined using the following temperature program: heat from room temperature (rt) to 200 °C for 15 min, from 200 °C to 500 °C for 15 min, hold at 500 °C for 30 min, then cool to rt. The TiO_2 electrodes were immersed in water, methanol or 1-propanol solutions containing 0.5 mM sensitizers with/without 40, 80, or 120 mM deoxycholic acid (DCA); then, they were maintained at room temperature (rt) for 18 h. After dye loading, the films were removed and rinsed with acetonitrile. In the case of surface washing, dye-loaded TiO_2 electrodes were immersed in 1% HCl-MeOH at rt for 30 min. The dye-loaded TiO_2 electrodes were sandwiched between commercially available Pt counter electrodes (Geomatec Co., Ltd.) with electrolyte filling the gap separated by a spacer (HIMILAN: DuPont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.). The active area of the cells was 0.16 cm^2. Two types of electrolytes, iodide (I^-/I_3^-) and cobalt (Co^{2+}/Co^{3+}), were used, as they are commonly used electrolytes [35,36]. 4-*tert*-Butylpyridine (TBP) and deoxycholic acid (DCA) were occasionally added. The thicknesses of the TiO_2 films on the FTO glasses were measured following the performance evaluation using a SURFCOM 130A (ACCRETECH Co., Ltd.). The average thickness was approximately 10 ± 1 μm.

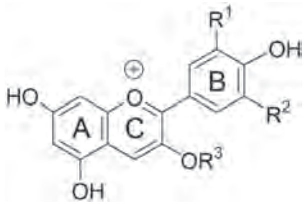
2.5. Measurement of the cell properties

The measurement of the cell properties was performed according to a previous report [35]. The current–voltage (J-V) characteristics of the cells were measured using an AM 1.5 solar simulator (OTENTO-SUN III, Bunkoukeiki Co., Ltd.). Data were collected by a source meter (Keithley 2400), and the light-to-electricity conversion efficiency (η) was obtained according to the equation $\eta = (J_{sc} \times V_{oc} \times FF)/P_{in}$, where $_{Jsc}$ is the short-circuit photocurrent density, V_{oc} is the open-circuit voltage, *FF* is the fill factor, and P_{in} is the incident radiation power. The incident monochromatic photon-to-current conversion efficiency (IPCE) spectra was measured using an IPCE measurement system (SM-250 hyper mono light system, Bunkoukeiki Co., Ltd.). The IPCE values were obtained by comparing the current ratio and the IPCE value of the reference cell at each wavelength. The light intensity of the illumination source was adjusted using standard silicon photodiodes: BS520 for *J-V* characteristics and SiPD S1337-1010BQ for EQE (external quantum efficiency) measurements (Bunkoukeiki Co., Ltd.).

2.6. Computational details

The geometries of the isolated anthocyanidin dyes and dye/$(TiO_2)_{38}$ systems in the ground state were fully optimized by DFT calculations with the B3LYP functional [37–39]. The 6-31G basis set was used with the polarization functions for C and O

Table 1
Structures of anthocyanins and anthocyanidins studied for DSSCs.



	R^1	R^2	R^3	anthocyanin	aglycone
Pg3G (**1**)	H	H	Glc	pelargonin	pelargonidin
Cy3G (**2**)	OH	H	Glc	cyanin	cyanidin
Dp3G (**3**)	OH	OH	Glc	delphin	delphinidin
Pt3G (**4**)	OCH_3	OH	Glc	petunin	petunidin
Mv3G (**5**)	OCH_3	OCH_3	Glc	malvin	malvidin
Cy (**6**)	OH	H	H	–	cyanidin
Pt (**7**)	OH	H	H	–	petunidin
Pg (**8**)	H	H	H	–	pelargonidin

atoms [40–42]. Using the optimized structures, time-dependent DFT (TD-DFT) calculations were performed to compute the absorption properties. During the TD-DFT calculations, the solvent effects were included using the conductor-like polarizable continuum model (C-PCM) [43] with the dielectric constant of methanol. All of the calculations were performed using Gaussian 09 [44].

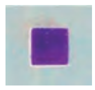
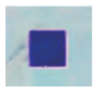
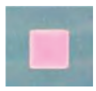
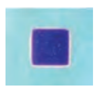
3. Results and discussion

3.1. Optical characteristics of anthocyanins adsorbed on TiO_2

Nearly one thousand anthocyanins have currently been reported, and their structural variation is categorized into two parts: one is the structure of the chromophore, and the other is substitutions by sugars and organic acids, which vary by number and position. We reported that the colored seed coat of legumes contains simple anthocyanins that possess only one or two sugars at the 3-position of the chromophore. It may be better to simplify the structural variation to only the difference in the chromophore to compare the characteristics of the DSSCs using anthocyanins; thus, we chose 3-*O*-glucosides with five different chromophores, which are popular in nature. As shown in Table 1, five anthocyanins (**1–5**) in which the structural differences are only the substitution pattern of the B-ring was isolated as trifluoroacetic acid salts (TFA salts) from colored beans according to our previously reported procedure [31].

To prepare the DSSCs, all of the dyes were dissolved in MeOH (0.5 mM), and the TiO_2 electrodes were immersed in the dissolved

Table 2
Optical properties of the dyes (**1–7**) and photographs of the dye-adsorbed TiO_2 electrodes. (For interpretation of the references to colour in this table, the reader is referred to the web version of this article.)

Dye	UV–vis[a] λ_{max}/nm (ε M^{-1} cm^{-1})	Reflectance[b] λ_{max}/nm (shift value)	Dye-adsorbed TiO_2 electrodes
Pg3G (**1**)	510 (15,700)	547 (37)	
Cy3G (**2**)	530 (19,600)	573 (43)	
Dp3G (**3**)	541 (23,800)	576 (35)	
Pt3G (**4**)	540 (24,300)	580 (40)	
Mv3G (**5**)	539 (12,400)	571 (32)	
Cy (**6**)	541 (20,800)	562 (21)	
Pt (**7**)	547 (22,600)	572 (25)	

[a] TFA-salts of dyes were dissolved in MeOH (0.5 mM), and UV–vis spectra (path length: 10 mm) were recorded.
[b] Reflection spectra of dye-adsorbed TiO_2 electrodes were recorded using an integrating sphere.

dyes to load the pigment. Since the anthocyanins were purified as TFA salts, all of the pigments in the MeOH solutions took the flavylium cation form and presented a red color with a relatively high molecular absorptivity (ε) of approximately 20,000 (Table 2, Fig. S1). However, the color of the dye-loaded TiO_2 electrodes was different (Table 2, Fig. S2). The λ_{max} values of all the dyes absorbed onto TiO_2 shifted toward longer wavelengths compared with those in 0.1% HCl-MeOH (Table 2). Pelargonidin 3-*O*-glucoside (**1**) with one OH group at the B-ring showed an orange color (λ_{max}: 547 nm in the reflection spectrum), cyanidin 3-*O*-glucoside (**2**) with two OHs at the B-ring showed a purple color (λ_{max}: 573 nm), delphinidin 3-*O*-glucoside (**3**) with three OHs showed a purplish blue color (λ_{max}: 576 nm), petunidin 3-*O*-glucoside (**4**) with two OHs and one OMe showed a blue color (λ_{max}: 580 nm), and malvidin 3-*O*-glucoside (**5**) with one OH and two OMes showed a pastel pink color (λ_{max}: 571 nm). The intensities of the cells of **2**, **3** and **4** in the reflection spectra were higher than those of **1** and **5** (Fig. S2). These results indicated that anthocyanins with two or more oxygen atoms at the B-ring show deep purple (**2**), purplish blue (**3**) and blue (**4**) colors in DSSCs. This result might be due to the formation of a bond between the catechol-type B-ring and the Ti atoms in TiO_2. Upon adsorption of dyes onto TiO_2, the quinonoidal base anion form of anthocyanins might be stabilized, as was found in metal-complex anthocyanins in blue dayflower, cornflower and hydrangea [21,23–25,27–29]. Similar phenomena were reported in spectra of Pg3G (**1**), Cy3G (**2**) and Dp3G (**3**) on TiO_2 layers; specifically, they were shifted toward longer wavelengths by 10–40 nm compared to the respective ethanol solutions [45]. These results indicate that the adsorption of anthocyanin onto TiO_2 might occur at the dihydroxy group of the B-ring, not —OH at the A and C rings.

3.2. Effect of TBP on the photovoltaic properties of DSSCs using anthocyanins

With the five anthocyanin-loaded TiO_2 electrodes in hand, we fabricated DSSCs and measured their photovoltaic properties (Table 3). N719 was used as the standard dye. Since 4-*tert*-butylpyridine (TBP) was generally added to the electrolyte to increase V_{oc} [35,46,47], we first fabricated DSSCs with TBA (0.5 mM) in the electrolyte. At the same time, we compared the solvent for pigment loading. The performance of DSSCs with AM 1.5 irradiation is shown in Table 3. With TBP, the efficiencies (η%) of the DSSCs of anthocyanins were low, ranging from 0.18 to 0.41%. However, without TBP, the increases in η% were double or more (0.56–1.11%) with the increase in J_{sc}. The addition of TBP resulted in an increase of approximately 10–20% in V_{oc}, but a decrease was observed in J_{sc} to approximately 1/4 to 1/5 compared with the absence of TBP. Combining these conflicting effects, TBP did not increase η% in the DSSCs of anthocyanins (Table 3, Fig. S3). It has been reported that TBP on the surface of TiO_2 decreases J_{sc} by elevating the energy level of the lower end of the conduction band of TiO_2 [46,47]. In other words, TBP causes a trade-off phenomenon between J_{sc} and V_{oc}. Our calculation results indicated that the LUMO level of anthocyanidin is near the same level of the conduction band of TiO_2; therefore, the addition of TBP might decrease the electron injection efficiency to a large extent followed by their low efficiency. The different solvents (MeOH, PrOH and acetone) during pigment loading did not produce any remarkable differences in η%; however, among them, MeOH provided the best results, except for with Pg3G (**1**). Recently, a Co^{2+}/Co^{3+} electrolyte showed good performance in DSSCs of porphyrins [36]; therefore, we attempted to use a Co^{2+}/Co^{3+} electrolyte rather than an I^-/I_3^- electrolyte. One of the reasons was that the orange color of the Co^{2+}/Co^{3+} electrolyte was lighter than that of the I^-/I_3^- electrolyte; thus, the cell color appeared more clear and beautiful. However, TBP is essential for using a Co^{2+}/Co^{3+} electrolyte; otherwise, the performance was very low, less than 0.05% (Table S1).

Table 3
Photovoltaic properties of the DSSCs sensitized with anthocyanins (**1–5**) in terms of the difference in immersing solvent and existence of TBP.[a]

Dye	Solvent[b]	TBP[c] (0.5 mM)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	*FF*	*η* (%)
Pg3G (**1**)	MeOH	(+)	0.63	440	0.64	0.18
		(−)	2.68	377	0.56	0.56
	PrOH	(−)	3.55	343	0.60	0.73
Cy3G (**2**)	MeOH	(+)	1.29	434	0.69	0.39
		(−)	4.93	355	0.61	1.06
	PrOH	(−)	4.56	327	0.59	0.88
	Acetone	(−)	5.86	322	0.51	0.97
Dp3G (**3**)	MeOH	(+)	0.85	407	0.66	0.23
		(−)	5.22	354	0.59	1.08
	PrOH	(−)	4.02	337	0.57	0.77
	Acetone	(−)	5.52	328	0.51	0.92
Pt3G (**4**)	MeOH	(+)	1.37	420	0.71	0.41
		(−)	4.93	385	0.58	1.11
	PrOH	(−)	4.37	339	0.6	0.89
	Acetone	(−)	5.44	331	0.54	0.97
Mv3G (**5**)	MeOH	(+)	0.88	468	0.70	0.29
		(−)	3.25	343	0.58	0.64
	PrOH	(−)	2.79	332	0.62	0.58
N719	Acetonitrile/tert-butanol =1:1	(+)	15.7	717	0.64	7.3

[a] For measurement of photovoltaic properties, I^-/I_3^- was used as an electrolyte.
[b] Dyes were dissolved in each solvent with a concentration of 0.5 mM and immersed at rt for 18 h.
[c] TBP was added to the electrolyte.

3.3. Effect of DCA on the photovoltaic properties of DSSCs using anthocyanins

The chromophores of anthocyanins are well known to stack with each other [21,23–25,48]. This phenomenon is very important in stabilizing the color through inhibiting a hydration reaction [21,23–25,27]; however, this characteristic of anthocyanins might be associated with a decrease in performance. To inhibit the association of the pigments themselves, the addition of cholic acid derivatives as the coadsorbed molecule is generally utilized [49]. The addition of DCA was reported to be effective for inhibiting the self-association of anthocyanins on TiO_2 [15]. Therefore, we tested DCA with the pigment solution and fabricated DSSCs according to previous reports [35]. To the MeOH solution of each anthocyanin (0.5 mM), DCA was added with a concentration of 40 to 120 mM, and the TiO_2 electrode was immersed in the solution for 18 h at rt. After fabrication, the performance was recorded (Table 4). The η% of DSSCs with Cy3G (**2**), Dp3G (**3**) and Pt3G (**4**) increased following the addition of DCA. The optimum concentration of DCA differed for each anthocyanin: 40 mM for both Cy3G (**2**) and Dp3G (**3**) and 80 mM for Pt3G (**4**) with η% values of 1.09%, 1.22% and 1.42%, respectively (Table 4, Figs. 1 and 2). In contrast, Pg3G (**1**) and Mv3G (**5**) did not show such an increase in η%, with values of 0.51% and 0.56%, respectively. In general, the effect of DCA is thought to decrease the molecular association of dyes that causes intermolecular energy quenching [49]. Regarding Cy3G (**2**), Dp3G (**3**) and Pt3G (**4**), the amounts of absorbed dye might be higher than those of Pg3G and Mv3G (indicated by the color density, Table 2); therefore, the addition of DCA may effectively decrease the molecular stacking and then provide an increase in efficiency [49]. The J_{sc} values of the former

Table 4
Effect of DCA on the photovoltaic properties of the DSSCs sensitized with anthocyanins (**1–5**).[a]

Dye[b]	DCA (mM)	Surface washing[c]	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	*FF*	η (%)
Pg3G (**1**)	80	(−)	2.57	375	0.53	0.51
Cy3G (**2**)	40	(−)	5.15	352	0.60	1.09
	40	(+)	6.59	347	0.55	1.25
	80	(−)	5.07	359	0.59	1.08
	120	(−)	5.80	348	0.53	1.06
Dp3G (**3**)	40	(−)	5.96	348	0.59	1.22
	80	(−)	5.86	358	0.55	1.15
	120	(−)	7.28	319	0.49	1.14
Pt3G (**4**)	40	(−)	6.59	348	0.59	1.36
	80	(−)	6.32	360	0.62	1.42
	120	(−)	6.72	338	0.52	1.18
Mv3G (**5**)	80	(−)	2.70	326	0.63	0.56

[a] For measurement of photovoltaic properties, I^-/I_3^- was used as an electrolyte.
[b] Dyes were dissolved in MeOH with a concentration of 0.5 mM and immersed at rt for 18 h.
[c] Surface washing was performed with 1% HCl-MeOH at rt for 30 min.

three anthocyanins (**2-4**) were approximately 6 mA/cm^2, and those of the latter two (**1** and **5**) were less than 3 mA/cm^2. The V_{oc} values of these were approximately 350 mV without any significant differences; therefore, the good efficiencies of **2–4** should be due to the increase in the J_{sc} values (Fig. 1). The IPCE spectra of the DSSCs of the anthocyanins are shown in Fig. 2. Compared with the spectra of high-performance dyes such as N719 and black dye, the IPCE spectra of anthocyanins is low, below 50% from 400 to 800 nm. Among them, Cy3G (**2**) showed relatively high peaks at approximately 600 nm. The IPCE spectra of the DSSCs (Fig. 2) showed shapes similar to those observed in the reflection spectra (Fig. S2). This phenomenon is observed when direct electron transfer occurs [50]; therefore, the observed characteristics indicate that direct electron transfer might occur to some extent in the electron injection mechanisms of DSSCs fabricated with anthocyanins.

Since the addition of DCA provided a good result in DSSCs of anthocyanins, the property of anthocyanins being easy to stack with each other might produce a negative effect on efficiency. Compared with metal complex dyes such as N719 and black dye, the adsorption of anthocyanins on TiO_2 appeared to be faster because the usual loading period of N719 is 18 h, but that of anthocyanin of 3 h and 18 h did not result in significant differences. Finally, we tested the effect of surface washing of the dye-loaded electrode with 1% HCl-MeOH for 30 min. As shown in Table 4, the

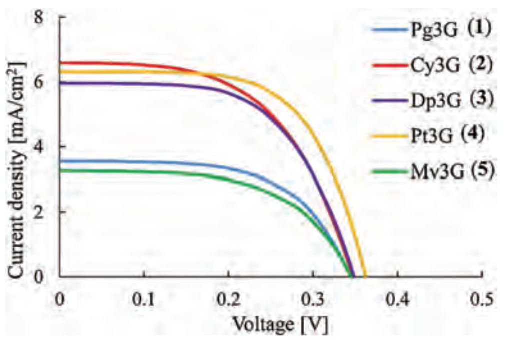


Fig. 1. Current-voltage curves of the DSSCs sensitized with anthocyanins (**1–5**) under the optimized conditions.

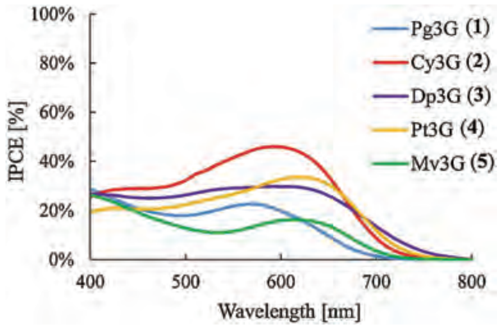


Fig. 2. IPCE spectra of the DSSCs sensitized with anthocyanins (**1–5**) under the optimized conditions.

effect was observed only in the DSSCs of Cy3G, with an increase in the η% from 1.09% to 1.25% (Table 4). The other anthocyanins did not show such an increase in η% as a result of washing.

3.4. Effect of the glucoside of anthocyanins on their photovoltaic properties

In nature, all anthocyanins are found as glycosylated compounds, and the existence of a chiral sugar exhibits a large effect on the molecular stacking structure of anthocyanins [51]. Therefore, to clarify the effect of the sugar, the aglycone of anthocyanin, anthocyanidin, was prepared by acid hydrolysis and used in the fabricated DSSCs. We attempted to use cyanidin (**6**) and petunidin (**7**) because of the high performance of Cy3G (**2**) and Pt3G (**4**). The efficiencies of these without TBP and DCA were 0.55% and 0.69%, respectively, and the addition of DCA (40 mM) increased the η% to 0.94% and 0.79% (Table 5). However, the values of the aglycones were lower than those of glucosides, indicating that the presence of the sugar at the 3-position should positively influence the performance of DSSCs. The effect of 3-*O*-glycosilation might be due to the inhibition of the self-association of chromophores; the chemical mechanism of this should be resolved in the future.

3.5. DFT and TD-DFT calculations for anthocyanidin dyes and dye/(TiO_2)$_{38}$ systems

We started the theoretical calculations by determining the geometries of the anthocyanidin dyes and the dye/(TiO_2)$_{38}$ systems. For the isolated dyes, the flavylium ion form was considered for comparison with the observed absorptions. The dyes have nearly planar structures, and their geometry optimizations are easy. Those for the dye/(TiO_2)$_{38}$ systems, however, are not easy because many local minima are expected for these systems. Thus, their geometry optimizations were conducted with a few assumptions, as follows. By considering that a bridging bidentate structure in the quinonoidal form was computed to be stable in the

Table 5
Photovoltaic properties of the DSSCs sensitized with anthocyanidins (**6**, **7**).[a]

Dye[b]	DCA (mM)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	*FF*	η (%)
Cy (**6**)	(−)	3.17	352	0.49	0.55
	40	4.30	360	0.61	0.94
Pt (**7**)	(−)	3.95	304	0.57	0.69
	40	4.61	310	0.56	0.79

[a] For measurement of photovoltaic properties, I^-/I_3^- was used as an electrolyte.
[b] Dyes were dissolved in MeOH with a concentration of 0.5 mM and immersed at rt for 18 h.

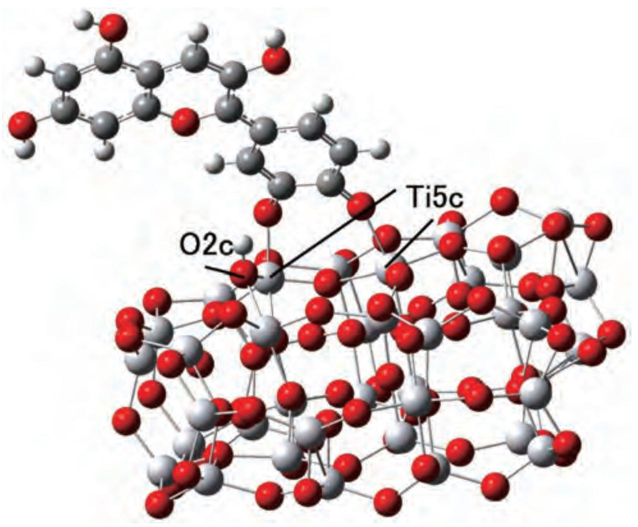


Fig. 3. Optimized structure of the cyanidin/$(TiO_2)_{38}$ system. Two O atoms in the B-ring bond to the five-coordinated Ti (Ti5c). The proton dissociated from the B-ring is adsorbed onto the two-coordinated O (O2c) in the semiconductor.

cyanidin-TiO_2 nanowire system [32,33], the cyanidin/$(TiO_2)_{38}$ system was optimized from such a structure. The obtained optimized structure is shown in Fig. 3, where two O atoms and one H atom in the B-ring bond to the five-coordinated Ti and two-coordinated O atoms in the semiconductor, respectively. Note that the experimental results shown above also imply that the adsorption occurs through the B-ring, with the dyes being in the quinonoidal base anion form. Starting from the structure derived from the optimized cyanidin/$(TiO_2)_{38}$ structure by introducing substituents, the geometry optimizations were conducted for delphinidin/$(TiO_2)_{38}$ and petunidin/$(TiO_2)_{38}$. Because malvidin and pelargonidin have only one hydroxy group in the B-ring, the monodentate structures were assumed for malvidin/$(TiO_2)_{38}$ and pelargonidin/$(TiO_2)_{38}$, where the quinonoidal form was again considered for the anthocyanidins. Note that examining various adsorption structures is beyond the scope of this study.

Table 6 summarizes the excitation energies and their assignments for cyanidin (**6**), pelargonidin (**8**), and their dye/$(TiO_2)_{38}$ systems calculated at the determined structures. As shown in Table 6, the first peak maxima correspond to the transitions from the highest occupied molecular orbital (HOMO) to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and is located at 490 and 478 nm for cyanidin and pelargonidin, respectively. These values reasonably agree with the experimental results of 530 and 510 nm shown in Table 2. By contrast, for the dye/$(TiO_2)_{38}$ systems, the absorption peaks with non-negligible oscillator strengths appear at longer wavelength regions, ~514–566 nm and ~505–518 nm for cyanidin and pelargonidin, respectively. These results are qualitatively consistent with the experimental observations as argued above and support the present model systems. Note that similar arguments hold for other three dye systems, as shown in Table S2.

The optical properties can be clarified by examining the characteristics of the Kohn-Sham orbitals and the excited states for the dye/$(TiO_2)_{38}$ clusters. Table 7 summarizes some orbital energies and the weights of the dye atomic orbitals for cyanidin/$(TiO_2)_{38}$ and pelargonidin/$(TiO_2)_{38}$. The results for the other three dye systems are summarized in Table S3. As shown in Table 7, the HOMOs for these cluster systems are dominated by the dye atomic orbitals and assigned to the dye HOMOs, whereas the contributions of the semiconductor atomic orbitals are large for the low-lying unoccupied orbitals. For example, the orbitals from LUMO + 2 to LUMO + 6 for cyanidin/$(TiO_2)_{38}$ are mainly composed of the semiconductor atomic orbitals, as shown in Table 7. Consistently, the second, fourth, and fifth excited states, which are mainly assigned to the transitions from the HOMO to these orbitals, have very small oscillator strengths, as shown in Table 6. By contrast, the LUMO and the LUMO + 1 are delocalized between the cyanidin and semiconductor: 40% and 37% of these orbitals originate from the cyanidin atomic orbitals (Table 7). Because the first and third excited states are mainly assigned to the transitions to these orbitals, the relatively large oscillator strengths of 0.2819 and 0.3903, respectively, are rationalized. In addition, the delocalized nature of these orbitals indicates that the computed absorptions at 566 and 547 nm for cyanidin/$(TiO_2)_{38}$ have characteristics of direct charge transfer excitation to some extent, which is consistent with the above experimental argument. Although the sixth excited state is mainly assigned to the transition to the semiconductor orbital (LUMO + 4), its oscillator strength of 0.1738 is not negligible. However, this can be explained on the basis of the natural

Table 6
Absorption energies (eV), oscillator strengths *f*, and transition characteristic of the singlet excited states of the cyanidin, pelargonidin and dye/$(TiO_2)_{38}$ systems.

State	Energy[a]	*f*	Assignment[b]
cyanidin (**6**)			
1	2.53 (490)	0.5972	H → L (93%)
cyanidin/$(TiO_2)_{38}$			
1	2.19 (566)	0.2819	H → L (70%)
2	2.22 (557)	0.0525	H → L + 2 (87%)
3	2.27 (547)	0.3903	H → L + 1 (80%)
4	2.32 (535)	0.0176	H → L + 3 (57%)
5	2.36 (525)	0.0620	H → L + 5 (31%), H → L + 6 (21%)
6	2.41 (514)	0.1738	H → L + 4 (61%)
pelargonidin (**8**)			
1	2.59 (478)	0.5404	H → L (90%)
pelargonidin/$(TiO_2)_{38}$			
1	2.39 (518)	0.2646	H → L (86%)
2	2.46 (505)	0.8510	H → L + 1 (42%), H → L + 2 (51%)
3	2.51 (493)	0.0024	H → L + 1 (50%), H → L + 2 (35%)

[a] Values in nm are given in parentheses.
[b] Contributions above 20% are presented. H and L represent HOMO and LUMO, respectively.

Table 7
Orbital energies ε (eV) and contributions (%) of the dye atomic orbitals for cyanidin/$(TiO_2)_{38}$ and pelargonidin/$(TiO_2)_{38}$ with C-PCM.

Orbital	ε (eV)	Weight (%)[a]
cyanidin/$(TiO_2)_{38}$		
LUMO + 6	−2.86	1
LUMO + 5	−2.90	3
LUMO + 4	−2.91	6
LUMO + 3	−2.95	1
LUMO + 2	−3.04	0
LUMO + 1	−3.10	37
LUMO	−3.12	40
HOMO	−5.64	95
pelargonidin/$(TiO_2)_{38}$		
LUMO + 6	−2.86	0
LUMO + 5	−2.91	0
LUMO + 4	−2.91	1
LUMO + 3	−2.99	2
LUMO + 2	−3.08	27
LUMO + 1	−3.10	43
LUMO	−3.14	18
HOMO	−5.83	98

[a] Calculated using GaussSum program [54].

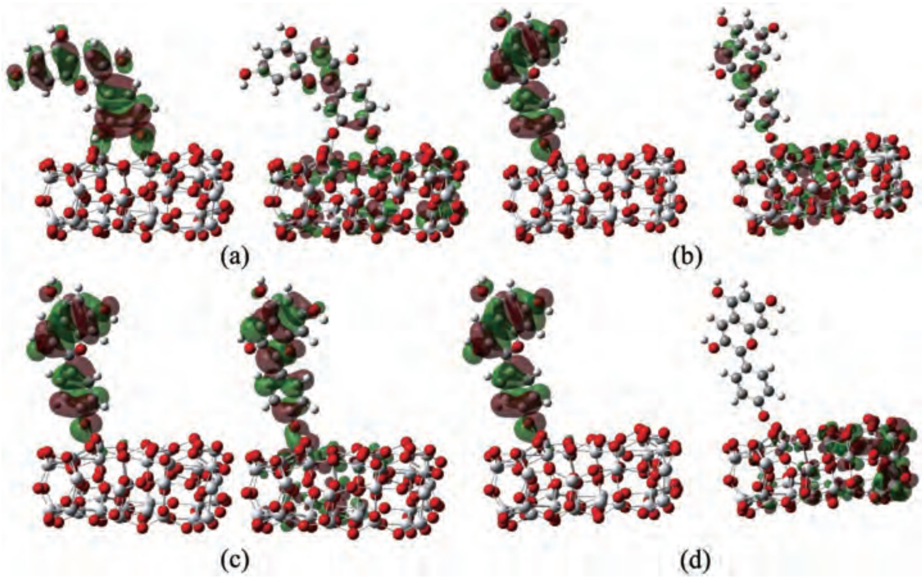


Fig. 4. Natural transition orbitals for (a) the sixth excited state of cyanidin/$(TiO_2)_{38}$, and (b) the first, (c) second, and (d) third excited states of pelargonidin/$(TiO_2)_{38}$. The hole (left) and particle (right) are shown, where the eigenvalues of these pairs are larger than 0.98, and thus, the transitions are characterized by one single pair.

transition orbital (NTO) pairs [52]. As shown in Fig. 4(a), the non-negligible oscillator strength for the sixth excited state is attributed to the delocalization between the dye and the semiconductor in the particle. It was found that the same argument holds for the low-lying excited states for delphinidin/$(TiO_2)_{38}$ and petunidin/$(TiO_2)_{38}$.

For pelargonidin/$(TiO_2)_{38}$, although both the second and third excited states are assigned to the transitions involving LUMO + 1 and LUMO + 2, the oscillator strengths of 0.8510 and 0.0024 for these two states are completely different. This difference can again be explained on the basis of the NTOs shown in Fig. 4(c) and (d). The second excited state is largely characterized by the transition within the dye (Fig. 4(c)); hence, the large oscillator strength is rationalized. The nearly zero oscillator strength of the third excited state is attributed to the completely different character of the particle (Fig. 4(d)). The relatively large oscillator strength of 0.2646 for the first excited state is attributed to the delocalization between the dye and semiconductor in the particle (Fig. 4(b)). These results imply that both the direct (Type II) and indirect (Type I) charge transfer mechanisms might co-exist for pelargonidin/$(TiO_2)_{38}$. It was also found that the same argument holds for malvidin/$(TiO_2)_{38}$.

Finally, note that the transition within the dye observed for pelargonidin/$(TiO_2)_{38}$ and malvidin/$(TiO_2)_{38}$ might be attributed to the monodentate adsorption because only single bonding between Ti and O in the B-ring implies a weaker coupling. However, care must be taken because all possible adsorption structures, including monodentate ones, were not investigated for the cyanidin, delphinidin, and petunidin model systems in this study. In addition, the energy relationship between the dye LUMO and the conduction band might be changed by details of the environment, such as adsorption structures and solvent effects, which might modify the transition mechanism, even qualitatively. In fact, in the calculations without solvent effects for all five of the dye/$(TiO_2)_{38}$ clusters, it was found that the LUMOs are characterized by the dyes and lower in energy than the conduction band. Note that the cyanidin LUMO was found to be slightly lower in energy than the conduction band minimum in the previous first-principles calculations for the TiO_2 nanowire system [32,33,53]. In these respects, more elaborate investigations including various adsorption structures would be valuable for obtaining deeper insights into anthocyanin DSSC systems.

4. Conclusion

In conclusion, we prepared DSSCs using five pure anthocyanidin 3-*O*-glucosides and two anthocyanidins and then analyzed their photovoltaic properties. The color of the DSSC of Pg3G (**1**) was orange, that of Mv3G (**5**) was purple, and those of Cy3G (**2**), Dp3G (**3**) and Pt3G (**4**) were blue. To immerse TiO_2, MeOH provided the best result as a solvent in almost all of the anthocyanins except Pg3G; PrOH resulted in the best η%. The addition of TBP (0.5 mM) deceased the η% value for all of the anthocyanins. In contrast, the addition of DCA (40–80 mM) increased the η% of the DSSCs of Cy3G (**2**), Dp3G (**3**) and Pt3G (**4**). The J_{sc} values of the DSSCs of Cy3G (**2**), Dp3G (**3**) and Pt3G (**4**) were approximately 5 mA/cm^2, and the V_{oc} values were approximately 350 mV. The conversion efficiency (η%) of these under the optimized conditions were approximately 0.6–1.4%. The highest η% value was obtained from the DSSC of Pt3G at 1.42% (Table 4). The TD-DFT calculations for the anthocyanidin dye model cluster systems, dye/$(TiO_2)_{38}$, revealed that both indirect (Type-I) and direct (Type-II) electron injection mechanisms might co-exist.

Acknowledgements

We are grateful to Prof. Segawa and Prof. Uchida of The University of Tokyo and Prof. Kondo and Prof. Kajiwara of Nagoya University for their suggestions and fruitful discussions. This work was supported by a JSPS KAKENHI, Grant-in-Aid for Exploratory Research (No. 24651091) and the Collaborative Research Program of Institute for Chemical Research, Kyoto University (grant #2013-37, #2014-40, #2015-53 and #2016-48). The computations were primarily performed using facilities of the Information Technology Center, Nagoya University.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.12.005.

References

[1] B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films, Nature 353 (1991) 737–740.
[2] M.K. Nazeerddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulas, M. Grätzel, Conversion of light to electricity by cis-X_2Bis(2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers ($X = C1^-$, Br^-, I^-, CN^-, and SCN^-) on nanocrystalline TiO_2 electrodes, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 6382–6390.
[3] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J. Fujisawa, M. Hanaya, Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes, Chem. Commun. 51 (2015) 15894–15897.
[4] T. Toyoda, T. Sano, J. Nakajima, S. Doi, S. Fukumoto, A. Ito, T. Yohyama, M. Yoshida, T. Kanagawa, T. Motohiro, T. Shiga, K. Higuchi, H. Tanaka, Y. Takeda, T. Fukano, N. Katoh, A. Takeichi, K. Takechi, M. Shiozawa, Outdoor performance of large scale DSC modules, J. Photochem. Photobiol. A 164 (2004) 203–207.
[5] J.B. Baxter, Commercialization of dye sensitized solar cells: present status and future research needs to improve efficiency, stability, and manufacturing, J. Vac. Sci. Technol. A 30 (2012) 020801-1-19.
[6] S. Essig, S. Ward, M.A. Steiner, D.J. Friedman, J.F. Geisz, P. Stradins, D.L. Young, Progress towards a 30% efficient GaInP/Si tandem solar cell, Energy Proced. 77 (2015) 464–469.
[7] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 6050–6051.
[8] W.S. Yang, J.H. Noh, N.J. Jeon, Y.C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S.I. Seok, High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange, Science 348 (2015) 1234–1237.
[9] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Kloo, H. Pettersson, Dye-sensitized solar cells, Chem. Rev. 110 (2010) 6595–6663.
[10] G. Calogero, A. Bartolotta, G.D. Marco, A.D. Carlo, F. Bonaccorso, Vegetable-based dye-sensitized solar cells, Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 3244–3294.
[11] K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, A.R. Kumarasighe, K.G.U. Wijayantha, P.M. Sirimanne, A dye-sensitized nano-porous I solid-state photovoltaic cell, Semicond. Sci. Technol. 10 (1995) 1689–1693.
[12] N.J. Cherepy, G.P. Smestad, M. Grätzel, J.Z. Zhang, Ultrafast electron injection: implications for a photoelectrochemical cell utilizing an anthocyanin dye-sensitized TiO_2 nanocrystalline electrode, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 9342–9351.
[13] W.H. Lai, Y.H. Su, L.G. Teoh, M.H. Hon, Commercial and natural dyes as photosensitizers for a water-based dye-sensitized solar cell loaded with gold nanoparticles, J. Photochem. Photobiol. A 195 (2008) 307–313.
[14] G. Calogero, J.-H. Yum, A. Sinopoli, G.D. Marco, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, Anthocyanins and betalains as light-harvesting pigments for dye-sensitized solar cells, Sol. Energy 86 (2012) 1563–1575.
[15] C.-Y. Chien, B.-D. Hsu, Optimization of the dye-sensitized solar cell with anthocyanin as photosensitizer, Sol. Energy 98 (2013) 203–211.
[16] Y. Li, S.-H. Ku, S.-M. Chen, M.A. Ali, F.A.M. AlHemaid, Photoelectrochemistry for red cabbage extract as natural dye to develop a dye-sensitized solar cells, Int. J. Electrochem. Sci. 8 (2013) 1237–1245.
[17] S. Shalini, R.B. Prabhu, S. Prasanna, T.K. Mallick, S. Senthilarasu, Review on natural dye sensitized solar cells: operation, materials and methods, Renew. Sustain. Energy Rev. 51 (2015) 1306–1325.
[18] F. Teoli, S. Lucioli, P. Nota, A. Frattarelli, F. Matteocci, A.D. Carlo, E. Caboni, C. Forni, Role of pH and pigment concentration for natural dye-sensitized solar cells treated with anthocyanin extracts of common fruits, J. Photochem. Photobiol. A 316 (2016) 24–30.
[19] N.A. Treat, F.J. Knorr, J.L. McHale, Templated assembly of betanin chromophore on TiO_2: aggregation-enhanced light-harvesting and efficient electron injection in a natural dye-sensitized solar cell, J. Phys. Chem. C 120 (2016) 9122–9131.
[20] P. Chaiamornnugool, S. Tontapha, R. Phatchana, N. Ratchapolthavisin, S. Kanokmedhakul, W. Sang-aroon, V. Amornkitbamrung, Performance and stability of low-cost dye-sensitized solar cell based crude and pre-concentrated anthocyanins: combined experimental and DFT/TDDFT study, J. Mol. Struct. 1127 (2017) 145–155.
[21] T. Goto, T. Kondo, Structure and molecular stacking of anthocyanins flower color variation, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30 (1991) 17–33.
[22] D. Strack, V. Wray, The anthocyanins, in: J.B. Harborne (Ed.), The Flavonoids Advances in Research Science 1986, Chapman & Hall, London, 1994, pp. 1–19.
[23] R. Brouillard, O. Dangles, Flavonoids and flower colour, in: J.B. Harborne (Ed.), The Flavonoids Advances in Research Science 1986, Chapman & Hall, London, 1994, pp. 569–586.
[24] O.M. Andersen, M. Jordheim, The anthocyanins, in: O.M. Andersen, K.R. Markham (Eds.), Flavonoids, Chemistry, Biochemistry and Applications, CPC Press, Boca Raton, 2006, pp. 471–551.
[25] K. Yoshida, M. Mori, T. Kondo, Blue flower color development by anthocyanins: from chemical structure to cell physiology, Nat. Prod. Rep. 26 (2009) 884–915.
[26] R. Brouillard, B. Delaporte, Chemistry of anthocyanin pigments. 2. kinetic and thermodynamic study of proton transfer hydration, and tautomeric reactions of malvidin 3-glucoside, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 8461–8468.
[27] T. Kondo, K. Yoshida, A. Nakagawa, T. Kawai, H. Tamura, T. Goto, Structural basis of blue-colour development in flower petals: structure determination of commelinin from *Commelina communis*, Nature 358 (1992) 515–518.
[28] T. Kondo, M. Ueda, H. Tamura, K. Yoshida, M. Isobe, T. Goto, Composition of protocyanin, a self-assembled supramolecular pigment fromthe blue cornflower *Centaurea cyanus*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33 (1994) 978–979.
[29] K.-I. Oyama, T. Yamada, D. Ito, T. Kondo, K. Yoshida, Metal-complex pigment involved in the blue sepal color development of hydrangea, J. Agric. Food Chem. 63 (2015) 7630–7635.
[30] G. Calogero, A. Sinopoli, I. Citro, C.D. Marco, V. Petrov, A.M. Diniz, A.J. Parola, F. Pina, Synthetic analogues of anthocyanins as sensitizers for dye-sensitized solar cells, Photochem. Photobiol. Sci. 148 (2013) 883–894.
[31] K. Yoshida, Y. Sato, R. Okuno, K. Kameda, M. Isobe, T. Kondo, Structural analysis and measurement of anthocyanins from colored seed coats of *Vigna phaseolus*, and *Glycine* legumes, Biosci. Biotechnol. Biochem. 60 (1996) 589–593.
[32] S. Meng, J. Ren, E. Kaxiras, Natural dyes adsorbed on TiO_2 nanowire for photovoltaic applications: enhanced light absorption and ultrafast electron injection, Nano Lett. 8 (2008) 3266–3272.
[33] Y. Jiao, Z. Ding, S. Meng, Atomistic mechanism of charge separation upon photoexcitation at the dye-semiconductor interface for photovoltaic applications, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 13196–13201.
[34] S. Agrawal, M. Pastore, G. Marotta, M.A. Reddy, M. Chandrasekharam, F. De Angelis, Optical properties and aggregation of phenothiazine-based dye-sensitizers for solar cells applications: a combined experimental and computational investigation, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 9613–9622.
[35] Y. Liu, H. Lin, K. Tamaki, J. Nakazaki, C. Nishiyama, S. Uchida, H. Segawa, J. Li, Kinetics versus energetics in dye-sensitized solar cells based on an ethynyl-linked porphyrin heterodimer, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 1426–1435.
[36] A. Yella, H.-W. Lee, H.N. Tsao, C. Yi, A.K. Chandiran, M. Nazeeruddin, E.W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)–based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency, Science 334 (2011) 629–634.
[37] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Phys. Rev. B 37 (1988) 785–789.
[38] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr, Chem. Phys. Lett. 157 (1989) 200–206.
[39] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648–5652.
[40] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XII. further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules, J. Chem. Phys. 56 (1972) 2257–2261.
[41] P.C. Hariharan, J.A. Pople, The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies, Theoret. Chim. Acta 28 (1973) 213–222.
[42] V.A. Rassolov, J.A. Pople, M.A. Ratner, T.L. Windus, 6-31G* basis set for atoms K through Zn, J. Chem. Phys. 109 (1998) 1223–1229.
[43] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, Energies structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model, J. Comp. Chem. 24 (2003) 669–681.
[44] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, E.01 Revision, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
[45] Q. Dai, J. Rabani, Photosensitization of nanocrystalline TiO_2 films by anthocyanin dyes, J Photochem. Photobiol. A 148 (2002) 17–24.
[46] S.Y. Huang, G. Schlichthörl, A.J. Nozik, M. Grätzel, A.J. Frank, Charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 2576–2582.
[47] K. Zhang, S. Zhang, K. Sodeyama, X. Yang, H. Chen, M. Yanagida, Y. Tateyama, L. A. Han, A new factor affecting the performance of dye-sensitized solar cells in the presence of 4-*tert*-butylpyridine, Appl. Phys. Expr. 5 (2012) 1–3.
[48] Y. Leydet, R. Gavara, V. Petrov, A.M. Diniz, A.J. Parola, J.C. Lima, F. Pina, The effect of self-aggregation on the determination of the kinetic and thermodynamic constants of the network of chemical reactions in 3-glucoside anthocyanins, Phytochemistry 83 (2012) 125–135.
[49] A. Kay, M. Grätzel, Artificial photosynthesis. 1. Photosensitization of TiO_2 solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins, J. Phys. Chem. 97 (1993) 6272–6277.
[50] M. Tae, S.H. Lee, J.K. Lee, S.S. Yoo, E.J. Kang, K.B. Yoon, A strategy to increase the efficiency of the dye-sensitized TiO_2 solar cells operated by photoexcitation of dye-to-TiO_2 charge-transfer bands, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 22513–22522.

[51] T. Kondo, K.-I. Oyama, K. Yoshida, Chiral molecular recognition on formation of a metalloanthocyanin: a supramolecular metal complex pigment from blue flowers of salvia patens, Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001) 894–897.
[52] R.L. Martin, Natural transition orbitals, J. Chem. Phys. 118 (2003) 4775–4777.
[53] H. Ünal, D. Gunceler, O. Gülseren, Ş. Ellialt(oğlu, E. Mete, Anatase TiO_2 nanowires functionalized by organic sensitizers for solar cells: a screened coulomb hybrid density functional study, J. Appl. Phys. 118 (2015) 194301-1-10.
[54] N.M. O'Boyle, A.L. Tenderholt, K.M. Langner, Cclib. A library for package-independent computational chemistry algorithms, J. Comp. Chem. 29 (2008) 839–845.

APPLIED PHYSICS LETTERS **109**, 223106 (2016)

Memory operations in Au nanoparticle single-electron transistors with floating gate electrodes

Yasuo Azuma,[1] Masanori Sakamoto,[2] Toshiharu Teranishi,[2] and Yutaka Majima[1,a)]
[1]*Laboratory for Materials and Structures, Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-8503, Japan*
[2]*Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan*

(Received 4 August 2016; accepted 17 November 2016; published online 1 December 2016)

Floating gate memory operations are demonstrated in a single-electron transistor (SET) fabricated by a chemical assembly using the Au nanogap electrodes and the chemisorbed Au nanoparticles. By applying pulse voltages to the control gate, phase shifts were clearly and stably observed both in the Coulomb oscillations and in the Coulomb diamonds. Writing and erasing operations on the floating gate memory were reproducibly observed, and the charges on the floating gate electrodes were maintained for at least 12 h. By considering the capacitance of the floating gate electrode, the number of electrons in the floating gate electrode was estimated as 260. Owing to the stability of the fabricated SET, these writing and erasing operations on the floating gate memory can be applied to reconfigurable SET circuits fabricated by a chemically assembled technique. *Published by AIP Publishing*. [http://dx.doi.org/10.1063/1.4971190]

Single-electron transistors (SETs) have been studied extensively because of their potential low power consumption and high charge sensitivity.[1–7] An SET consists of source, drain, and gate electrodes and a quantum dot that operates as a Coulomb island isolated by two tunneling junctions from the source and drain electrodes. One of the proposed applications includes the usage of SETs as switching transistors, similar to the usage in metal-oxide-semiconductor (MOS) transistors; in contrast, the other application is based on the fundamental differences between the SET and MOS transistors. One of the fundamental differences is the oscillatory nature of the drain current-gate voltage ($I_D - V_G$) characteristics that considerably varies from the $I_D - V_G$ characteristics of the MOS transistors, where I_D increases monotonically with V_G. By using this fundamental difference, multigate logic operations have been demonstrated in the Si based SETs.[8–14]

These fundamental differences between the SETs and the MOS transistors enable the implementation of normally-on or normally-off operations using the same basic SET design, by biasing the SET at different gate voltages, without using different types of doping. Uchida *et al.* proposed a programmable logic architecture for the SETs, wherein an Si-based SET integrated with a charge storage node was used to implement the normally-on or normally-off devices.[15] In these devices, the charge states of the storage node are electrically floating and capacitively coupled not only with the Coulomb island but also with the control gate (CG) electrode; therefore, the charge storage node behaves as a floating gate (FG) and the presence of charge on the storage node results in a phase shift in the $I_D - V_G$ characteristics. The introduction of a charge storage node neighbor to the Coulomb islands in the SET results in memory operations.[16–23] It is to be noted that these reports demonstrate the phase shift of the $I_D - V_G$ characteristics (Coulomb oscillations) but do not demonstrate that of the Coulomb diamonds.

a)Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: majima@msl.titech.ac.jp

The bottom-up constructions of nanoscale electronic devices and their assemblies based on the chemical interactions are a promising approach for realizing future electronics.[24–34] We have demonstrated chemically assembled SETs consisting of electroless-gold plated nanogap electrodes,[35–37] having self-assembled monolayers (SAMs),[38–41] with synthesized Au nanoparticles[42–44] positioned between the electrodes. These are assembled by a combination of bottom-up and top-down processes. The chemically assembled SETs exhibit the ideal rhombic Coulomb diamonds.[45–50] Stability operations of chemically assembled SETs enable to detect fractional charge shift in the Coulomb diamond measurements.[51] We have also fabricated chemically assembled SETs with double-gate electrodes and demonstrated all the two-input logic operations[52] in par with the Si-based SETs.

In this study, we demonstrate the memory operations in Au nanoparticle SETs fabricated by a chemical assembly using nanogap electrodes and chemisorbed Au nanoparticles. For memory operations, a floating gate electrode is introduced into the device structure. By applying a pulse voltage to the control gate electrode, the charge states of the floating gate electrode can be controlled. The presence of charge on the floating gate electrode is confirmed by the phase shift in both the $I_D - V_G$ characteristics and the Coulomb diamonds. Reproducible memory operations are demonstrated by applying sequential writing and erasing pulse voltages. The number of electrons injected into the floating gate electrodes is also discussed.

Figure 1(a) shows a scanning electron microscopy (SEM) image of the fabricated SET with the floating gate electrode. We used electron beam lithography (EBL) and a lift-off process for fabricating the Ti (3 nm)/Au (20 nm) electrode patterns of the source (S), the drain (D), the side gate (SG), the control gate (CG) and the floating gate (FG) electrodes on an SiO_2 (50 nm)/Si substrate. The S, D, SG, and CG electrodes were connected to the contact pads with an area, 150×150 μm^2. The formation of octanethiol [$CH_3(CH_2)_7SH$, C8S] and decanedithiol [$HS(CH_2)_{10}SH$, C10S2] mixed SAMs and Au nanoparticle introduction were

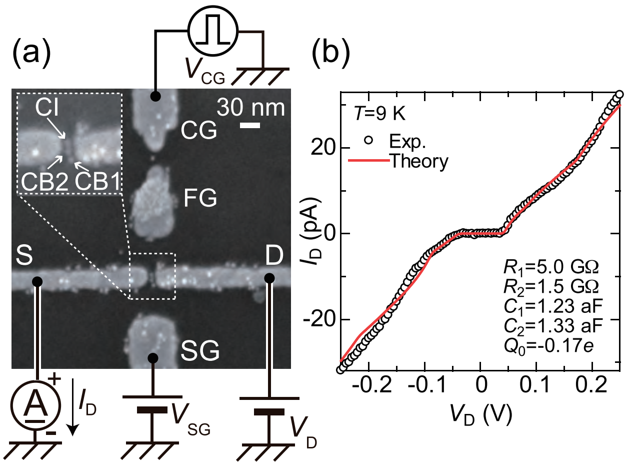


FIG. 1. (a) SEM image of the fabricated SET with the schematic of the measurement circuit. (b) Experimental I_D–V_D characteristics at 9 K. V_{CG} and V_{SG} are zero. The theoretical curve is also shown.

carried out by the same method reported in our previous paper (shown in supplementary material).[39,47,52] In this study, the decanethiol [$CH_3(CH_2)_9SH$, C10S] protected Au nanoparticles with the core diameters of 6.2 ± 0.8 nm were used as Coulomb islands. From Fig. 1(a), three Au nanoparticles with 6 nm-diameters were confirmed between the drain and source electrodes. The electron transport properties of the SETs were measured using a mechanical refrigerator-type prober (Nagase, GRAIL10-LOGOS01S) and a semiconductor device analyzer (Agilent B1500). The leakage current levels at the SG and CG and the Si substrate, observed by the semiconductor device analyzer, were less than 100 fA under an application of ≤ 20 V. For the control of the gate electrodes by the application of the pulse voltage, we used a function synthesizer (NF, WF1946B) and a power amplifier (NF, 4005). All the measurements were carried out at 9 K in a vacuum condition (10^{-6} Pa).

The experimental $I_D - V_D$ characteristics at 9 K are shown in Fig. 1(b). Here, the SG and CG voltages, (V_{SG} and V_{CG}), were 0. According to the full orthodox theory, for a two-junction system with a single Coulomb island, the tunneling processes across the junctions can be derived from a basic golden rule calculation; therefore, the theoretical $I_D - V_D$ curve can be calculated by assuming the following parameters: the tunneling resistance between the S electrode and the Au core is R_1 and that between the Au core and the D electrode is R_2, the capacitance between the S electrode and the Au core is C_1 and that between the Au core and the D electrode is C_2, and the fractional residual charge is Q_0.[38,53] Figure 1(b) also shows the theoretical curves (red line) using the following parameters: $R_1 = 5.0$ GΩ, $R_2 = 1.5$ GΩ, $C_1 = 1.2$ aF, $C_D = 1.3$ aF, and $Q_0 = -0.17e$. The theoretical curve is almost in good agreement with the experimental $I_D - V_D$ characteristics. In the case of our SETs consisting of C10S-protected Au nanoparticles and electroless-Au-plated nanogap electrodes, the C10S-protected Au nanoparticles were chemisorbed using a C10S2 anchor molecule in a C10S2/C8S mixed SAM on the surfaces of the electroless-Au-plated nanogap electrodes.[47] Here, the typical resistance of the chemisorbed nanoparticles between the Au core and the Au electrode was measured as 1.2 GΩ. Moreover, from the scanning tunneling spectroscopy measurements in a double-barrier tunneling junction consisting of PtIr tip/vacuum/C8S protecting molecule/Au core/C10S2 molecule/Au(111) substrate, the C10S2 tunneling resistance was evaluated as 2 GΩ or less.[39] $R_2 = 1.5$ GΩ was comparable to these C10S2 tunneling resistances; in contrast, $R_1 = 5.0$ GΩ was larger. Therefore, the Au nanoparticle contributing to the $I_D - V_D$ characteristics was chemisorbed onto the D electrode via the C10S2 molecules and physisorbed onto the S electrode. As explained in the fabrication processes, the Au nanoparticles were chemisorbed by the C10S2 anchor molecules onto at least either S or D electrodes, since physisorbed Au nanoparticles were removed by the toluene rinse. The physisorbed and chemisorbed junctions are discriminated from the tunneling resistance, since the tunneling resistance of chemisorbed junction is smaller than that of physisorbed junction.[54] It is to be noted that sometimes Au nanoparticles are anchored at the both ends to the S/D nanogap electrodes.[50] In the SET, the Coulomb island is thought to be chemisorbed to the drain electrode due to the smaller tunneling resistance of R_2.

Figure 2(a) shows the stability diagrams obtained by plotting a color map of dI_D/dV_D for the fabricated SET, as a function of V_D and V_{SG}. Here, $V_{CG} = 0$. The stability diagram shows clear and stable Coulomb diamonds. In Fig. 2(a), several conductance peak lines with right-upward slopes are observed. The three Au nanoparticles located in parallel between the S and D electrodes are shown in Fig. 1(a). Among the three Au nanoparticles, the distance between the S electrode and the Au nanoparticle closest to the SG electrode (denoted as CB1) was larger than that between the S electrode and the other Au nanoparticles. This result indicates that the CB1 does not contribute to the electron transport between the S and D electrodes but behaves as a charge storage box (the Coulomb box). The contribution of the CB1 was observed as the conductance peak lines indicated by the pairs of arrows in Fig. S1 of supplementary material.[51] Most of the conductance peak lines were periodic, as depicted by the pairs of block arrows in Fig. S1 of supplementary material; in contrast, some of them had a different periodicity, as indicated by the pairs of red arrows. The latter conductance peak lines imply that the second Au nanoparticle (denoted as CB2) closest to the SG electrode also behaves as a Coulomb box; therefore, CB1 and CB2 contribute to the conductance peak lines with two different

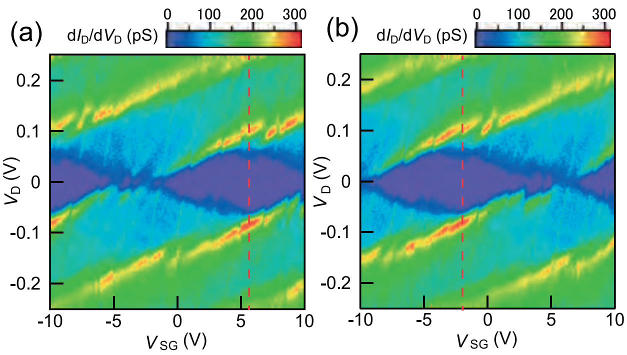


FIG. 2. Experimental stability diagrams obtained by plotting a color map of dI_D/dV_D for the fabricated SET, as a function of V_D and V_{SG}. (a) Before the V_{CG} pulse application. (b) After the $V_{CG} = 20$ V pulse application.

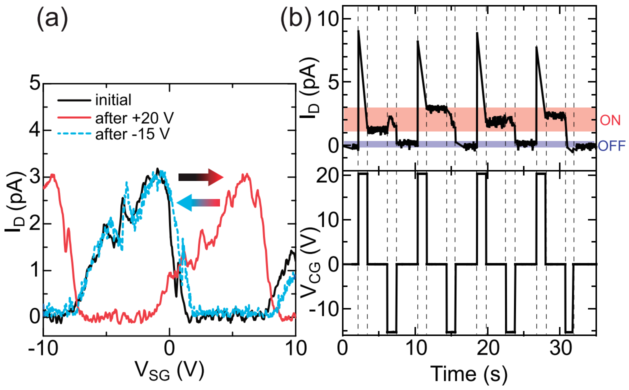


FIG. 3. (a) Coulomb oscillation as a function of V_{SG} at $V_D = 40$ mV. The black line is before the V_{CG} pulse application. The red line is after the $V_{CG} = 20$ V pulse application. The blue line is after the $V_{CG} = -15$ V pulse application. (b) Time dependence of I_D when sequential V_{CG} pulse voltages are applied.

periodicities. Hence, the most probable Au nanoparticle that contributed to the electron transport between the S and D electrodes (Coulomb island) was the Au nanoparticle closest to the FG electrode (denoted as CI). The periodicities of the conductance peak lines derived from CB1 and CB2 and that of the Coulomb diamonds were 2.2, 12.5, and 15 V, respectively. From these periodicities, the capacitances between SG and CB1, $C_{SG\text{–}CB1}$, SG and CB2, $C_{SG\text{–}CB2}$, and SG and CI, $C_{SG\text{–}CI}$, were 0.073, 0.013, and 0.011 aF, respectively. The relationship amongst $C_{SG\text{–}CB1}$, $C_{SG\text{–}CB2}$, and $C_{SG\text{–}CI}$ corresponds to the distances between the SG electrode and the Au nanoparticles (CB1, CB2, and CI): i.e., the lesser the distance from the SG electrode, the larger the capacitance.

Three Au nanoparticles of Coulomb island and two Coulomb boxes were introduced between the S and D nanogap electrodes, as shown in Fig. 1(a). We fabricated 8 devices at the same time, and the number of Au nanoparticles introduced between the S and D nanogap electrodes was between 5 and 8 in the rest of 7 devices due to the larger nanogap separation of about 15 nm. In these cases, the Au nanoparticles were located between the S and D nanogap electrodes not only in parallel but also in series configuration. In the case of larger gap separation than the size of Au nanoparticles in series, we have reported the experimental results of stable Coulomb diamonds on the series double-dot SETs and analyzed the shape of the Coulomb diamonds using the orthodox model considering offset charge.[55] For the demonstration of memory operation of SETs, the $I_D - V_D$ characteristics derived from single Coulomb island were preferable to that from the plural nanoparticles in series. In order to improve the possibility of introducing single Au nanoparticle between the S and D nanogap electrodes, a reduction of gap separation down to almost 3 nm is effective, as we have reported the chemically assembled SETs with single Coulomb island.[45,47,48,50,52]

A memory operation has been demonstrated by applying a pulse voltage to the CG electrode. The black line in Fig. 3(a) shows the $I_D - V_{SG}$ characteristics, when a $V_D =$ 40 mV is applied before the application of the pulse voltage to the CG electrode. A Coulomb oscillation was confirmed. Then, the positive pulse voltages (pulse widths of 0.5 s) were applied to the CG electrode under the condition that the other electrodes are grounded. In the cases of 5, 10 and 15 V pulses, the applications to the CG electrode, Coulomb oscillation shift was not observed. In contrast, a discrete change was observed after the application of a 20 V pulse, as shown by the red line in Fig. 3(a). A Coulomb oscillation phase shift was observed. This phase shift was owing to the charge storage on the FG electrode. Next, the negative pulse voltages (pulse widths of 0.5 s) were applied to the CG electrode under the condition that the other electrodes are grounded. When a -15 V pulse voltage is applied, the $I_D - V_{SG}$ characteristic changes, as depicted by the blue line in Fig. 3(a). It is to be noted that the blue line is almost the same as the black line (initial state); therefore, this floating gate memory has two discrete states. These discrete states can be confirmed from both the Coulomb oscillations and the Coulomb diamonds. Figure 2(b) shows the stability diagram after the application of a $V_{CG} = 20$ V pulse. A -7.5 V shift of the Coulomb diamond along the V_{SG} axis was observed. Our measurement system required 12 h to measure the stability diagram shown in Fig. 2(b). During this measurement, a Coulomb diamond phase shift was not observed; therefore, the stored charges on the FG electrode were maintained for over 12 h.

The reproducibility of the memory operation was also demonstrated by sequential writing and erasing, by voltage applications to the CG electrode. Figure 3(b) shows the time dependence of I_D, when sequential V_{CG} pulse voltages are applied. Here, the writing and erasing voltages were 20 and -15 V, respectively (waveform is shown in the bottom part of Fig. 3(b); $V_D = 40$ mV and $V_{SG} = 6.5$ V). After the application of a $V_{CG} = 20$ V pulse, I_D was approximately 2 pA; in contrast, I_D was maintained as less than 0.1 pA, after the application of a $V_{CG} = -15$ V pulse. Considering the abrupt injection under 20 V pulse, the floating gate island should be charged by the Fowler-Nordheim tunneling between CG and FG electrodes. As shown in Fig. 3(b), charge injection to FG electrode was slow and was not completed during the pulse duration of 0.5 s. Despite the incompletion of charge injection, the stored charge at the FG electrode was stable and a reproducible memory operation was achieved.

All measurements shown in Figs. 2 and 3 were carried out at 9 K. Based on our previous temperature dependence of SET operations in the chemically assembled SETs,[47,56] the Coulomb diamonds have been clearly observed at $T = 80$ K, which corresponds to liquid nitrogen temperature. Since the SET in this paper was based on the structure of the previous SETs with an additional FG electrode, the memory operation is strongly expected at $T = 80$ K.

Next, we consider the charges injected into the FG electrode. For this, we used the finite element method (FEM, HiPhi 3.1, Field Precision). Based on the electrode structure shown in Fig. 1(a), we constructed the electrode structure depicted in Figs. S2 and S3 of supplementary material for the FEM calculation. From these electrode structures, the capacitances were calculated as follows: the capacitance between the CG and FG electrodes, $C_{CG\text{–}FG}$, was 0.89 aF; between the FG electrode and Si substrate, the capacitance, $C_{FG\text{–}sub}$, was 7.5 aF; the capacitance between the FG electrode and the Coulomb island, $C_{FG\text{–}CI}$, was 0.018 aF; and the capacitance between the SG electrode and the Coulomb island, C_{SG-CI}, was 0.011 aF. Note that the CB1 and CB2 nanoparticles were not considered in the FEM calculations.

As denoted in the previous paragraph, charge injection was not observed up to a $V_{CG} = 15$ V pulse voltage. In contrast, when a $V_{CG} = 20$ V pulse voltage was applied, a current between the CG and FG electrodes started to flow and charge injection occurred. In this condition, the resistance between the CG and FG electrodes at $V_{CG} = 20$ V became lower than that at $V_{CG} = 15$ V. Despite reducing the resistance, we have assumed that the voltage difference was calculated by the series capacitances, C_{CG-FG} and C_{FG-sub}, for the estimation of the maximum electric field for charge injection. Under this assumption and with a 30 nm distance between the CG and FG electrodes, as shown in Fig. 1(a), the maximum voltage difference and the electric field between the CG and FG electrodes were calculated as 17.9 V and 6.0 MV/cm, respectively.

A $V_{CG} = 20$ V made the charge injection possible; in contrast, $V_{CG} = 15$ V did not. Here, we have assumed that a voltage of 15 V stopped the injection from the CG to the FG electrode and a voltage difference of $20 - 15 = 5$ V contributed to the injected charges. It is to be noted that 5 V was the maximum voltage that contributed to the injected charges. The pulse voltage, V_{CG}, generated a high electric field between the CG and FG electrodes and reduced the resistance between them. When the charges, Q_i, were injected, the voltage at the FG electrode changed by $\Delta V_{FG} = Q_i/(C_{CG-FG} + C_{FG-sub})$. If we assume $\Delta V_{FG} = 5$ V and $Q_i = 4.2 \times 10^{-17}$ C, it approximately corresponds to 260 electrons. After the charge injection, the voltage difference between the CG and FG electrodes reduced to $17.9 - 5 = 12.9$ V and the electric field between them reduced to 4.3 MV/cm.

A $V_{CG} = 20$ V pulse was applied for the electron injection. In contrast, electrons were extracted by a $V_{CG} = -15$ V pulse. The asymmetry of the writing voltage of 20 V and the erasing voltage of -15 V can be understood by the injected charge on the FG electrode. As described above, the injected charge contributes to a potential voltage, $\Delta V_{FG} = 5$ V. The voltage difference between the CG and FG electrodes owing to a $V_{CG} = -15$ V was calculated as -13.4 V. Therefore, the total voltage difference between the CG and FG electrodes was $-13.4 - 5 = -18.4$ V and the electric field was 6.2 MV/cm; this was larger than the electric field for the charge injection. The voltage superimposed by injected charges resulted in the asymmetry of the writing and erasing V_{CG}. The electron injection resulted in a potential voltage at the FG electrode, ΔV_{FG}. This voltage resulted in a half period shift of the Coulomb diamonds, as shown in Fig. 2. This half period shift corresponds to a fractional charge shift, $\Delta Q_0 = 0.5e$; therefore, the capacitance between the FG electrode and the CI was evaluated as $\Delta Q_0/\Delta V_{FG} = 0.016$ aF that was in agreement with the FEM calculated C_{FG-CI}.

Considering the electrode structure and the capacitance values calculated above, another possible route exists for the charge injection to the FG electrode, i.e., from the Si substrate through the SiO_2 layer, owing to the largest capacitive coupling to the FG electrode. In order to consider this route, we assumed that a $V_{CG} = 20$ V was applied without a voltage drop. In this condition, the current between the FG electrode and the Si substrate, I_{FG-sub}, is described as $I_{FG-sub} = S_{FG} I_{CG}/(S_{CG} + S_{FG})$, where S_{FG} and S_{CG} are the areas of the FG and CG electrodes, respectively, and I_{CG} is the leakage current at the CG electrode. The number of electrons injected from the Si substrate with I_{FG-sub} is described as $I_{FG-sub}\Delta t/e$, where $\Delta t = 0.5$ s is the V_{CG} pulse width, as shown in Fig. 3(b). From Fig. 1(a), S_{FG} is evaluated as 1.2×10^{-14} m^2. The main contribution of the S_{CG} is derived from the electrode pad with an area of $150 \times 150\ \mu m^2 = 2.3 \times 10^{-8}\ m^2$. We have assumed that $I_{CG} = 100$ fA at most because the leakage current level was less than 100 fA, as described above. From these values, when we consider that the charges were injected from the Si substrate, the number of injected charges by the V_{CG} pulse with Δt was calculated as at most 0.33 electrons. This value was considerably smaller than the number of injected electrons, i.e., 260 electrons. Thus, the electrons were injected not from the Si substrate but from the CG electrode.

In Fig. 2, the charge injection onto the FG electrode resulted in a $\Delta V = -7.5$ V Coulomb diamond shift along the V_{SG} axis. This shift almost corresponds to a half period of the Coulomb diamond, i.e., a fractional charge shift, $\Delta Q_0 = 0.5e$. Therefore, the capacitance between the SG electrode and the closest Au nanoparticle was evaluated as $\Delta Q_0/\Delta V = 0.011$ aF that also was in agreement with the FEM calculated C_{SG-CI}.

There are several reports about floating gate memory operations based on the semiconductor based SETs[20,21] and all-metallic SETs.[57,58] Compared with the semiconductor based SETs, the operations of all-metallic SETs can be described by full-orthodox model and the ideal Coulomb diamonds have been reported.[59] However, since the electrode patterns of all-metallic SETs were fabricated by EBL, the size of Coulomb islands was more than 200 nm. The floating gate memory devices based on all-metallic SETs were demonstrated at 0.05 and 3 K;[57,58] in contrast, our floating gate memory devices based on chemically assembled SETs were operating at 9 K. Moreover, there is a possibility to operate at higher temperature such as 80 K. Consequently, we think that the floating gate memory devices based on chemically assembled SETs are superior to all-metallic SETs at a viewpoint of operation temperature.

It is well-known that the SET operations are affected by background charge drift, which result in a Coulomb diamond fluctuation. The advantages of the chemically assembled SETs circuit are no offset charge fluctuation on Coulomb island and the uniform charging energy.[47] All the surfaces of electrodes and Au nanoparticle (Coulomb island) are covered by alkanethiol/alkanedithiol mixed SAMs. These SAM molecules resulted in no offset charge fluctuation on the Coulomb island due to trapped charges. Uniform charging energy is also available because of the size-controlled chemically synthesized Au nanoparticles.[42] It was noted that after the measurement for 12 h, a Coulomb diamond never shifted. Moreover, the repeated electric-field pulses of significant amplitude applied in relative vicinity of the SET islands had never caused the phase shifts of the stability diagram. These advantages enabled to demonstrate stable floating gate memory operations in chemically assembled SETs.

In summary, the floating gate memory operations were demonstrated in a single-electron transistor fabricated by chemical assembly using the Au nanogap electrodes and the chemisorbed Au nanoparticles. This SET showed clear and reproducible Coulomb diamonds. By applying a pulse voltage of 20 V to the CG electrode, phase shifts were observed both in the Coulomb oscillations and in the Coulomb diamonds. The writing and erasing operations on the floating gate memory were reproducibly observed, and the charges on the floating gate electrodes were maintained for at least 12 h. Considering the capacitance of the floating gate electrode calculated by FEM, the number of electrons on the floating gate electrode was estimated as 260. The advantages of no offset charge fluctuation on Coulomb island and the uniform charging energy in chemically assembled SETs enabled to demonstrate the stable floating gate memory operations. We have demonstrated all the two-input logic operations;[52] therefore, by combining the memory operations reported in this paper, the reconfigurable SET circuits using chemically assembled techniques can be realized.

See supplementary material for fabrication processes of the octanethiol and decanedithiol mixed SAMs and the chemisorption of Au nanoparticle between the nanogap electrodes, periodic satellite lines in Coulomb diamonds, and finite element method by HiPhi 3.1.

We thank Ms. M. Miyakawa for the technical support regarding the SEM. This study was partially supported by MEXT Elements Strategy Initiative to Form Core Research Center from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science, and Technology (MEXT), Japan; JSPS KAKENHI Grant No. JP16H06520 (Coordination Asymmetry) (T.T.) and 15K17483 (Y.A.); the Collaborative Research Project of Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology; the Collaborative Research Project of the Institute of Chemical Research, Kyoto University (Grant No. 2016-74); and the BK Plus program, Basic Science Research program (NRF-2014R1A6A1030419).

[1]Z. A. K. Durrani, *Single-Electron Devices and Circuits in Silicon* (Imperial College London, London, 2009).
[2]K. Nakazato, R. J. Blaikie, and H. Ahmed, J. Appl. Phys. **75**, 5123 (1994).
[3]K. K. Likharev, Proc. IEEE **87**, 606 (1999).
[4]K. Yano, T. Sano, T. Mine, F. Murai, T. Hashimoto, T. Kobayashi, T. Kure, and K. Seki, Proc. IEEE **87**, 633 (1999).
[5]Y. Ono, A. Fujisawa, K. Nishiguchi, H. Inokawa, and Y. Takahashi, J. Appl. Phys. **97**, 031101 (2005).
[6]K. Ishibashi, S. Moriyama, D. Tsuya, T. Fuse, and M. Suzuki, J. Vac. Sci. Technol. **24**, 1349 (2006).
[7]R. J. Schoelkopf, P. Wahlgren, A. A. Kozhevnikov, P. Delsing, and D. E. Prober, Science **280**, 1238 (1998).
[8]Y. Takahashi, A. Fujiwara, K. Yamazaki, H. Namatsu, K. Kurihara, and K. Murase, Appl. Phys. Lett. **76**, 637 (2000).
[9]Y. Ono, H. Inokawa, and Y. Takahashi, IEEE Trans. Nanotechnol. **99**, 93 (2002).
[10]D. H. Kim, S.-K. Sung, K. R. Kim, J. D. Lee, B.-G. Park, B. H. Choi, S. W. Hwang, and D. Ahn, IEEE Trans. Electron Devices **49**, 627 (2002).
[11]T. Kitade, K. Ohkura, and A. Nakajima, Appl. Phys. Lett. **86**, 123118 (2005).
[12]S. Mahapatra and A. M. Ionescu, IEEE Trans. Nanotechnol. **4**, 705 (2005).
[13]C. K. lee, S. J. Kim, S. J. Shin, J. B. Choi, and Y. Takahashi, Appl. Phys. Lett. **92**, 093101 (2008).
[14]S.-J. Kim, C.-K. Lee, R.-S. Chung, E.-S. Park, S.-J. Shin, J.-B. Choi, and Y.-S. Yu, IEEE Trans. Electron Devices **56**, 1048 (2009).
[15]K. Uchida, J. Koga, R. Ohba, and A. Toriumi, IEEE Trans. Electron Devices **50**, 1623 (2003).
[16]K. Yano, T. Ishii, T. Hashimoto, T. Kobayashi, F. Murai, and K. Seki, IEEE Trans. Electron Devices **41**, 1628 (1994).
[17]L. Guo, E. Leobandung, and S. Y. Chou, Science **275**, 649 (1997).
[18]A. Nakajima, T. Futatsugi, K. Kosemura, T. Fukano, and N. Yokoyama, Appl. Phys. Lett. **70**, 1742 (1997).
[19]N. J. Stone and H. Ahmed, Appl. Phys. Lett. **73**, 2134 (1998).
[20]Z. A. K. Durrani, A. C. Irvine, H. Ahmed, and K. Nakazato, Appl. Phys. Lett. **74**, 1293 (1999).
[21]N. Takahashi, H. Ishikuro, and T. Hiramoto, Appl. Phys. Lett. **76**, 209 (2000).
[22]K. Matsumoto, Y. Gotoh, T. Maeda, J. A. Dagata, and J. S. Harris, Appl. Phys. Lett. **76**, 239 (2000).
[23]H. Inokawa, A. Fujiwara, and Y. Takahashi, IEEE Trans. Electron Devices **50**, 462 (2003).
[24]D. L. Feldheim and C. D. Keating, Chem. Soc. Rev. **27**, 1 (1998).
[25]D. I. Gittins, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. J. Nichols, Nature **408**, 67 (2000).
[26]Y. Cui and C. M. Lieber, Science **291**, 851 (2001).
[27]G. M. Whitesides and B. Grzybowski, Science **295**, 2418 (2002).
[28]C. S. Wu, C. D. Chen, S. M. Shih, and W. F. Su, Appl. Phys. Lett. **81**, 4595 (2002).
[29]S.-W. Chung, D. S. Ginger, M. W. Morales, Z. Zhang, V. Chandrasekhar, M. A. Ratner, and C. A. Mirkin, Small **1**, 64 (2005).
[30]W. Lu and C. M. Lieber, Nat. Mater. **6**, 841 (2007).
[31]K. Ariga, J. P. Hill, and Q. Ji, Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 2319 (2007).
[32]L. Zhi and K. Müllen, J. Mater. Chem. **18**, 1472 (2008).
[33]Y. Noguchi, M. Yamamoto, H. Ishii, R. Ueda, T. Terui, K. Imazu, K. Tamada, T. Sakano, and K. Matsuda, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **52**, 110102 (2013).
[34]Y. Majima, D. Ogawa, M. Iwamoto, Y. Azuma, E. Tsurumaki, and A. Osuka, J. Am. Chem. Soc. **135**, 14159 (2013).
[35]Y. Yasutake, K. Kono, M. Kanehara, T. Teranishi, M. R. Buitelaar, C. G. Smith, and Y. Majima, Appl. Phys. Lett. **91**, 203107 (2007).
[36]V. M. Serdio, Y. Azuma, S. Takeshita, T. Muraki, T. Teranishi, and Y. Majima, Nanoscale **4**, 7161 (2012).
[37]V. M. Serdio, T. Muraki, S. Takeshita, D. E. Hurtado, S. Kano, T. Teranishi, and Y. Majima, RSC Adv. **5**, 22160 (2015).
[38]H. Zhang, Y. Yasutake, Y. Shichibu, T. Teranishi, and Y. Majima, Phys. Rev. B **72**, 205441 (2005).
[39]X. Li, Y. Yasutake, K. Kono, M. Kanehara, T. Teranishi, and Y. Majima, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **48**, 04C180 (2009).
[40]S. Kano, Y. Azuma, M. Kanehara, T. Teranishi, and Y. Majima, Appl. Phys. Express **3**, 105003 (2010).
[41]H. Koo, S. Kano, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, and Y. Majima, Appl. Phys. Lett. **101**, 083115 (2012).
[42]T. Teranishi, S. Hasegawa, T. Shimizu, and M. Miyake, Adv. Mater. **13**, 1699 (2001).
[43]T. Shimizu, T. Teranishi, S. Hasegawa, and M. Miyake, J. Phys. Chem. B **107**, 2719 (2003).
[44]M. Kanehara, J. Sakurai, H. Sugmura, and T. Teranishi, J. Am. Chem. Soc. **131**, 1630 (2009).
[45]Y. Azuma, Y. Yasutake, K. Kono, M. Kanehara, T. Teranishi, and Y. Majima, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **49**, 090206 (2010).
[46]Y. Azuma, S. Suzuki, K. Maeda, N. Okabayashi, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, M. R. Buitelaar, C. G. Smith, and Y. Majima, Appl. Phys. Lett. **99**, 073109 (2011).
[47]N. Okabayashi, K. Maeda, T. Muraki, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, and Y. Majima, Appl. Phys. Lett. **100**, 033101 (2012).
[48]G. Hackenberger, Y. Azuma, S. Kano, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Matsumoto, and Y. Majima, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **52**, 110101 (2013).
[49]S. Kano, Y. Azuma, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, L. W. Smith, C. G. Smith, and Y. Majima, J. Appl. Phys. **114**, 223717 (2013).
[50]Y. Azuma, Y. Onuma, M. Sakamoto, T. Teranishi, and Y. Majima, Nanoscale **8**, 4720 (2016).
[51]S. Kano, Y. Azuma, K. Maeda, D. Tanaka, M. Tanaka, T. Teranishi, L. Smith, C. G. Smith, and Y. Majima, ACS Nano **6**, 9972 (2012).
[52]K. Maeda, N. Okabayashi, S. Kano, S. Takeshita, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, and Y. Majima, ACS Nano **6**, 2798 (2012).
[53]A. E. Hanna and M. Tinkham, Phys. Rev. B **44**, 5919 (1991).
[54]V. B. Engelkes, J. M. Beebe, and D. Frisbie, J. Am. Chem. Soc. **126**, 14287 (2004).
[55]S. Kano, K. Maeda, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, and Y. Majima, J. Appl. Phys. **118**, 134304 (2015).
[56]S. Kano, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, and Y. Majima, Nanotechnology **26**, 045702 (2015).
[57]C. D. Chen, Y. Nakamura, and J. S. Tsai, Appl. Phys. Lett. **71**, 2038 (1997).
[58]K. K. Yadavalli, A. O. Oriov, G. L. Snider, and A. N. Korotkov, J. Vac. Sci. Technol. B **21**, 2860 (2003).
[59]Y. Nakamura, D. L. Klein, and J. S. Tsai, Appl. Phys. Lett. **68**, 275 (1996).

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２８年度共同利用・共同研究公募要領

京都大学化学研究所は、「化学に関する特殊事項の学理及び応用の研究を掌る」ために、化学を中心とする分野で基礎研究に重点を置いた先端研究に邁進してまいりました。平成２２～２７年度の期間には、化学研究所の活性を基盤とする「化学関連分野の深化・連携を基軸とする先端・学際研究拠点」として国内外の共同利用・共同研究を押し進めて参りました。この活動に対して、平成２７年度の文部科学省拠点期末評価では S 評価を頂き、平成２８年度から平成３３年度にわたって拠点活動を継続することになりました。これまでの成果を活かし、多様でグローバルな化学分野の共同研究をさらに展開できるように、拠点活動を一層強力に推進する所存です。

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、下記の要領で平成２８年度の拠点共同利用・共同研究の公募をさせて頂きたく存じます。

この公募に当たりましては、分野選択型（計画研究型）、課題提案型、連携・融合促進型および施設・機器利用型の四つに分けて研究課題を募集いたします。これらの課題の実施に際しては当研究所の専任教員または客員教員との共同研究を基調としますが、いずれの課題でも後述の共通設備・機器・資料等のご利用が可能です。なお、各課題とも、海外研究者を研究協力者に含めての国際共同研究も実施可能です。これらの点も勘案いただき、本公募要領の詳細について十分ご確認の上、期日（平成２８年１月１８日）までにご申請下さいますようお願いいたします。

京都大学化学研究所
所長　時任宣博
共同研究ステーション長　寺西利治

1. 研究期間

１年間（平成２８年４月１日から平成２９年３月３１日まで）。

2. 研究課題分類

下記のような分類（型）ごとに研究課題を募集いたします。いずれの課題についても、分類ないし分野の担当者もしくは当研究所で対応する共同研究者にご一報の上、ご申請下さい。また、研究経費に関しては、p.3 の表をご覧下さい。

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２８年度は下記の５分野について課題を公募いたします。５分野を合わせて、萌芽的な課題と発展的な課題をそれぞれ２０件程度、採択の予定です。

<u>ビーム科学分野</u>（担当者：阪部周二; sakabe@laser.kuicr.kyoto-u.ac.jp）

基本テーマ：先進量子ビームの応用とその複合も含む新たな分析手法の創出

趣旨：レーザー、X線、電子線、イオンビームなどの量子ビームを高度に制御し、先端的研究手段として確立すると共にこれらを複合的に用いて、単一の手法では検出不能な超高速化学過程や極微細領域での物理化学的変化などの詳細を明らかにすることを目指します 。また、超短パルス等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。

<u>元素科学分野</u>（担当者：中村 正治; masaharu@scl.kyoto-u.ac.jp）

基本テーマ：元素科学に基づく物質創製・機能探索

趣旨：元素の性質を精査・理解し新たな特性を引き出し、この特性をもとに優れた機能を有する新物質の創製を推進します。物質の機能が構成元素の特性を相乗的に反映して発現することに着目し、この発現機構を明らかとし、望みの機能を合目的的に得るための分子・元素科学的方法論の確立も目指します。

バイオ情報学分野（担当者：緒方 博之; ogata@kuicr.kyoto-u.ac.jp）

基本テーマ：バイオ情報を含む複合情報の融合解析

趣旨：ゲノムやメタゲノムに代表される最新バイオ情報に立脚して、バイオ情報がいかに生体内や自然環境における化学現象と関わっているかを明らかにし、生命システムについての化学的理解の深化を図ります。さらに、その成果を応用して、ゲノム創薬やパーソナライズド医療などへの展開も目指します。

物質合成分野（担当者：村田 靖次郎; yasujiro@scl.kyoto-u.ac.jp）

基本テーマ：複合機能材料の戦略的創製

趣旨：異種材料のハイブリッド化・複合化ならびにナノサイズ化に重点を置き、新規な機能をもつ新世代材料の創製を目指すとともに、生体の認識、応答、反応などの諸機能を担う例えば生体膜等も複合機能材料と捉え、機能物質と生命現象の化学的相関の解明も目指します。

現象解析分野（担当者：寺西利治; teranisi@scl.kyoto-u.ac.jp）

基本テーマ：複合測定に基づく物質解析

趣旨：化学を基盤とする多種の分光学的手法・解析的手法を複合的に駆使して、天然および人工物質の構造・性質を分子レベルから巨視的レベルまで階層的に理解・記述することを目指し、一方、その結果を還元することによって新たな物質科学の枠組みを構築する取組みも目指します。

2-2. 課題提案型研究課題（担当者：梶 弘典; kaji@scl.kyoto-u.ac.jp）

課題提案型研究課題は、前項１で設定した一つの分野に留まらない分野、あるいはそれ以外の分野について、化学関連分野の研究者から自由にご提案いただく課題です。萌芽的な課題と発展的な課題を、それぞれ２０件程度、採択の予定です。新分野の開拓につながるような課題を特に歓迎いたします。なお、緊急性・重要性が極めて高いと判断した課題については、前記の応募期日にかかわらず、直ちに採択することもあります。

2-3. 連携・融合促進型研究課題（担当者：渡辺 宏; hiroshi@scl.kyoto-u.ac.jp）

連携・融合促進型研究課題は、化学関連分野における国内外の研究連携の強化を主目的とする共同研究課題です。国外も念頭に置く場合は、化学研究所の部局間国際学術交流締結先（http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/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：倉田 博基; kurata@eels.kuicr.kyoto-u.ac.jp）

施設・機器利用型研究課題は、http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/kaken_kyodo_instr.html（拠点ホームページ）に記載の共通設備・機器・資料等の利用を主とする共同研究課題です。１６件程度を採択する予定です。

平成２８年度共同利用・共同研究経費概算値

	経費上限／件*（千円）
分野選択型萌芽的研究	500
分野選択型発展的研究	1,000
課題提案型萌芽的研究	500
課題提案型発展的研究	1,000
連携・融合促進型研究	500
施設・機器利用型研究	500

*表中の金額は目安です。予算の状況に応じた減額もありえますことをご了解下さい。
経費内での備品費、消耗品費、旅費の配分は、申請者と化学研究所の共同研究者が協議して決定下さい。特に、旅費については、地域性を勘案してご決定下さい。

3. 共同研究応募方法

3-1. 申請資格

国公私立大学、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または平成２８年度客員教員からお選び下さい。なお、教員のリストは下記の化学研究所ホームページをご参照下さい。

教員リスト　http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/kaken_person.html

また、対応する共同研究者をお決めになれない場合は、各分類・分野の担当者に、まず、ご相談ください。上記の表の経費上限は目安です。特に、経費内での備品費、消耗品費、旅費の配分については、当研究所で対応する共同研究者と十分にご協議の上で申請下さい。特に、旅費については、地域性を勘案してご申請下さい。

課題申請は、本要領に添付の分野選択型共同利用・共同研究申請書（様式１）、課題提案型共同利用・共同研究申請書（様式２）、連携・融合促進型共同利用・共同研究申請書（様式３）、施設・機器利用型共同利用・共同研究申請書（様式４）に必要事項を記入し、下記の要領で、化学研究所共同研究推進室にご提出下さい。

なお、各課題とも、海外研究者を研究協力者に含めての国際共同研究も実施可能です。この場合、様式１～４の左肩の欄にチェックを入れて、ご申請下さい。

〈記入上の注意事項〉

1. ※を付した事項は当研究所で記入します。
2. 当研究所で対応する共同研究者は必ずご記入下さい。
3. 申請者（研究代表者）と共同研究者の役割分担を明記して下さい。事前に共同研究者の承諾を得ていただくことが必要です。

3-3. 提出期限および提出先

応募に当たっては、前記の申請書にご記入の上、平成２８年１月１８日（月）までに、下記宛に電子メール添付書類（Word 書類）としてお送り下さい。

書類提出先および問い合わせ先
京都大学化学研究所共同研究推進室　共同利用・共同研究係
E-mail: icr-hub@scl.kyoto-u.ac.jp, 電話: (0774)38-3121

4. 課題選考と採択通知

応募課題の採否は、当研究所の共同研究委員会で審査し、運営評議会の承認を経て決定されます。審査に際しては、共同研究の申請内容だけでなく、予算枠や、共通設備・機器・資料の使用時間等も考慮いたします。採否の結果（内定）については、平成２８年３月に当研究所の所長から研究代表者に通知いたします。

5. 研究の実施および研究成果報告

5-1. 研究経費等

研究代表者と当研究所で対応する共同研究者には、予算の範囲内で、研究経費（備品費および消耗品費）と旅費が支給されます。また、研究協力者（学生も含めることが可能です*）にも予算の範囲内で旅費が支給されます。共同研究の実施に当たっては、まず対応する共同研究者にご連絡下さい。なお、当研究所には、共同研究者のための宿泊施設はありません。

＊研究協力者について、学生の場合は原則として大学院生といたします。なお、傷害保険等に加入していることが必要です。

5-2. 研究成果報告

採択された研究課題については、研究成果報告書を次に記す作成要領に従って記載・提出していただきます。その報告書は、まとめて当研究所の共同利用・共同研究報告書集として公開させていただく予定です。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。また、国際共同研究の場合、報告書はできるだけ英文でご作成ください。

5-4. 報告書の内容

形式は自由ですが、例えば、実験的研究では、目的、実験方法、実験結果、考察、成果報告（論文、学会発表等）をお書き下さい。なお、連携・融合促進型研究で研究集会を開催した場合には、研究集会のプログラム、参加者名簿（所属機関・部局・職名を明記）、および、作成された場合は要旨集またはプロシーディングスを添付して下さい。

5-5. 報告書の提出

提出締切日は、平成２９年２月末日とします。電子ファイル（PDFファイル）を、下記へ電子メール添付書類としてお送り下さい。なお、添付ファイル名は「課題番号＋代表者名（姓）」として下さい。

報告書提出先
京都大学化学研究所共同研究推進室　共同利用・共同研究係
E-mail: icr-hub@scl.kyoto-u.ac.jp, 電話: (0774)38-3121

5-6. 研究成果の公開

学術論文などによる研究成果の公開に際しては、京都大学化学研究所の共同利用・共同研究として行われたことを明記して下さい。英文での謝辞例を次に示します。

謝辞例: This work was supported by the Collaborative Research Program of Institute for Chemical Research, Kyoto University (grant # XXXX).
日本語での謝辞は、この英文表記に準ずるものとして下さい。

化学研究所共同利用・共同研究拠点 H28年度採択課題（応募138件、採択106件）

課題番号	研究代表者	研究代表者所属	化研内共同研究者	型	選択分野	研究種別	国際	課題名
2016-1	安原 亮	核融合科学研究所	阪部周二	分野選択型	1	萌芽的		レーザー駆動ピコ秒電磁パルスによる磁気・電気光学効果の研究
2016-2	加藤 義章	光産業創成大学院大学	阪部周二	分野選択型	1	萌芽的		レーザー加速陽子を用いたリチウム電池の診断
2016-3	草場 光博	大阪産業大学	橋田昌樹	分野選択型	1	萌芽的		レーザー吸収制御による金属の微細加工に関する基礎研究
2016-4	長島 健	摂南大学	橋田昌樹	分野選択型	1	発展的		高輝度テラヘルツ波放射による非線形相互作用物理の探索
2016-5	有川 安信	大阪大学レーザーエネルギー学研究センター	井上峻介	分野選択型	1	発展的		レーザー駆動高繰り返し電子・イオン発生の物理と高効率化に向けた研究
2016-6	広田 克也	名古屋大学 理学研究科	岩下芳久	分野選択型	1	萌芽的		重陽子ビームを用いた小型中性子源の構築の可能性
2016-7	日野 正裕	京都大学原子炉実験所	岩下芳久	分野選択型	1	萌芽的		J-PARC/MLF BL06(VIN ROSE)のための中性子共鳴スピンフリッパー開発
2016-8	早野 仁司	高エネルギー加速器研究機構 加速器研究施設	岩下芳久	分野選択型	1	発展的		ILC推進に向けた将来加速器技術開発
2016-9	木野 幸一	産業技術総合研究所	岩下芳久	分野選択型	1	発展的		リチウムイオン二次電池の電極材内の充放電反応可視化を目的とした、六極磁石によるパルス中性子透過イメージ拡大の研究
2016-10	大沼 正人	北海道大学	岩下芳久	分野選択型	1	萌芽的		冷却水フリーの加速器運転を目指した永久磁石活用型小型中性子源のための基礎研究
2016-11	老川 典夫	関西大学化学生命工学部	藤井知実	分野選択型	1	発展的		レゾルシノール代謝に関わるフラビンレダクターゼのX 線構造生物学研究
2016-12	加藤 志郎	香川大学国際希少糖研究教育機構	藤井知実	分野選択型	1	発展的		X 線結晶解析によるL-アスパラギナーゼの耐熱性及び基質特異性の研究
2016-13	松尾 司	近畿大学理工学部応用化学科	竹内勝彦	分野選択型	2	萌芽的		ホスファアルケン多座配位子を有する遷移金属錯体の合成と触媒反応への応用
2016-14	岡崎 雅明	弘前大学大学院理工学研究科	小澤文幸	分野選択型	2	発展的		遷移金属上でのホスファシレンおよびシランチオンの構築と機能
2016-15	中島 裕美子	産業技術総合研究所	小澤文幸	分野選択型	2	萌芽的		金属－ヘテロ結合を基軸とする新規3d 金属錯体触媒の開発
2016-16	鈴浦 秀勝	北海道大学	金光義彦	分野選択型	2	萌芽的		光電変換半導体材料における誘電関数と動的遮蔽励起子効果
2016-17	早水 裕平	東京工業大学	金光義彦	分野選択型	2	萌芽的		顕微発光寿命測定を用いた自己組織化ペプチドと半導体2 次元ナノ材料の相互作用評価
2016-18	山田 泰裕	千葉大学理学研究科	金光義彦	分野選択型	2	萌芽的		ハライド系ペロブスカイト半導体光デバイスにおける光キャリア特性の解明
2016-19	大木 靖弘	名古屋大学大学院理学研究科	中村正治	分野選択型	2	萌芽的		N-ヘテロ環カルベンを補助配位子とする低原子価Fe 錯体を用いる有機合成反応の開発
2016-20	吉戒 直彦	Nanyang Technological University	中村正治	分野選択型	2	発展的	国際	鉄系触媒によるC-H 結合官能基化反応の反応機構研究
2016-21	荒井 孝義	千葉大学大学院理学研究科	中村正治	分野選択型	2	発展的		金属とプロトンの協調作用による光学活性ピンサー型鉄触媒の開発
2016-22	山口 佳隆	横浜国立大学大学院工学研究院	中村正治	分野選択型	2	萌芽的		NHC カルベンの配位制御に基づく金属錯体触媒の創製
2016-23	根岸 雄一	東京理科大学理学部応用化学科	高谷光	分野選択型	2	萌芽的		LC/MSを駆使した新規チオラート保護金属クラスターの精密分離と評価
2016-24	内山 真伸	東京大学大学院薬学系研究科	山子茂	分野選択型	2	発展的		シクロパラフェニレンの電子構造の解明と物質創製
2016-25	鈴木 敏泰	自然科学研究機構分子科学研究所	山子茂	分野選択型	2	発展的		環状 π 共役分子の合成と物性
2016-26	ホセ ナチェル	東邦大学理学部情報科学科	阿久津達也	分野選択型	3	萌芽的		複雑二部ネットワークの解析と制御
2016-27	高須 淳宏	国立情報学研究所	阿久津達也	分野選択型	3	萌芽的		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柔軟かつ高速な検索アルゴリズム
2016-28	吉田 天士	京都大学農学研究科	緒方博之	分野選択型	3	発展的		MiSeq によるメガウイルス科DNA ポリメラーゼのアンプリコン解析
2016-29	山田 拓司	東京工業大学	五斗進	分野選択型	3	萌芽的		ヒト腸内細菌叢代謝経路データベースの構築とそのメタゲノム解析への応用
2016-30	桑田 晃	水産研究教育機構東北区水産研究所	緒方博之	分野選択型	3	発展的		パルマ藻の集団ゲノム比較解析
2016-31	志賀 元紀	岐阜大学	馬見塚拓	分野選択型	3	萌芽的	国際	多様な補助情報を用いた生体分子間相互作用の解析
2016-32	茅野 光範	帯広畜産大学グローバルアグロメディシン研究センター	馬見塚拓	分野選択型	3	発展的		機械学習と統計学の融合手法による分子ネットワーク解析法
2016-33	倉持 幸司	東京理科大学理工学部	川端 猛夫	分野選択型	4	萌芽的		デンドロクリサネンの全合成
2016-34	中西 和嘉	物質・材料研究機構(NIMS)	榊原圭太	分野選択型	4	萌芽的		マクロの界面現象と分子機能を繋ぐ高分子ナノアーキテクトニクス
2016-35	古海 誓一	東京理科大学理学部第一部応用化学科	大野工司	分野選択型	4	発展的		ポリマーブラシを有する新規コロイド微粒子の合成とレーザーへの応用

2016-36	鈴木 充朗	奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科	村田靖次郎	分野選択型	4	萌芽的		「前駆体法」を駆使した有機ヘテロ接合薄膜の精密構築
2016-37	家 裕隆	大阪大学産業科学研究所	村田靖次郎	分野選択型	4	発展的		新規な含フッ素ドナーポリマーとフラーレン誘導体から構成される有機太陽電池
2016-38	佐伯 昭紀	大阪大学大学院工学研究科	若宮淳志	分野選択型	4	発展的		ペロブスカイト太陽電池層から有機層への電荷移動直接観測と新規材料開発への展開
2016-39	黒飛 敬	久留米工業高等専門学校	村田靖次郎	分野選択型	4	萌芽的		非交互共役系複素環を用いた新規機能性色素の創製
2016-40	安倍 学	広島大学大学院理学研究科	山子茂	分野選択型	4	発展的		環状フェニレン骨格内に導入した開殻系分子の研究
2016-41	内藤 裕義	大阪府立大学工学研究科	梶弘典	分野選択型	5	発展的		熱活性化遅延蛍光材料による有機発光ダイオードのロールオフ現象の解析
2016-42	向井 浩	京都教育大学理学科	宗林由樹	分野選択型	5	萌芽的		金属イオン間相互分離の高性能化を指向した金属イオンの液膜輸送に関する研究
2016-43	中口 譲	近畿大学理工学部	宗林由樹	分野選択型	5	発展的		東シナ海における生物活性微量金属の鉛直断面図の作成
2016-44	大川　晋平	防衛医科大学校医用工学講座	寺西利治	分野選択型	5	萌芽的		金ナノ粒子が発生する光音響信号のシミュレーション
2016-45	原田 雅史	奈良女子大学生活環境学部	寺西利治	分野選択型	5	発展的		有機分子配位子で保護された複合酸化物ナノ粒子の結晶構造と磁気特性の解明
2016-46	山内 美穂	九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所	寺西利治	分野選択型	5	萌芽的		形状制御されたPd ナノ粒子の水素吸蔵過程の速度論的解析
2016-47	是枝 聡肇	立命館大学	正井博和	分野選択型	5	発展的		光散乱分光法を用いたリチウムケイ酸塩ガラスにおけるランダム性の評価
2016-48	吉田 久美	名古屋大学大学院情報科学研究科	村田靖次郎、若宮淳志	分野選択型	5	萌芽的		アントシアニン類を用いたカラフルな色素増感太陽電池の作成と性能評価、および発電効率向上を目指した計算化学研究
2016-49	増渕　雄一	名古屋大学	渡辺宏	分野選択型	5	発展的	国際	高速せん断下での高分子液体の応力光学則
2016-50	島田 良子	日本女子大学理学部数物科学科	渡辺宏	分野選択型	5	萌芽的		金属ドメイン周期格子のプラズモン発熱を利用した Soret 効果の検証
2016-51	片島 拓弥	大阪大学大学院理学研究科	松宮由実	分野選択型	5	発展的		コントラスト変調流動光学測定による高分子網目鎖間の絡み合いのダイナミクス
2016-52	矢崎 一史	京都大学生存圏研究所	青山卓史	課題提案型		萌芽的		植物細胞の脂質分泌経路の研究
2016-53	冨永 るみ	広島大学	青山卓史	課題提案型		萌芽的		植物表皮細胞の分化における制御機構の研究
2016-54	草野 博彰	東京理科大学基礎工学部	青山卓史	課題提案型		萌芽的		植物細胞形態形成におけるPIP5K とROP-GTPase の役割の研究
2016-55	中川 勇人	東京大学医学部付属病院	上杉志成	課題提案型		発展的		SREBP 阻害剤によるNASH 発癌予防と進展抑止
2016-56	橘高 敦史	帝京大学薬学部医薬化学講座	上杉志成	課題提案型		萌芽的		ビタミンD天然誘導体のケミカルバイオロジー
2016-57	長浜 太郎	北海道大学大学院工学研究院	小野輝男	課題提案型		発展的		フェリ磁性スピネル酸化物超薄膜を用いた新規スピントロニクス材料の開発
2016-58	仲谷 栄伸	電気通信大学	小野輝男	課題提案型		萌芽的		磁壁移動におけるDzyaloshinskii-Moriya 相互作用の効果
2016-59	千葉 大地	東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻	小野輝男	課題提案型		発展的		電界誘起磁壁移動
2016-60	田中 雅章	名古屋工業大学	小野輝男	課題提案型		萌芽的		高スピン偏極電流源の開発を目指した垂直磁化型の強磁性絶縁体薄膜によるトンネル磁気抵抗効果に関する研究
2016-61	平田 修造	東京工業大学物質理工学院	梶弘典	課題提案型		発展的		非晶材料中における分子運動性と三重項励起子の寿命の関係に関する研究
2016-62	山中 正浩	立教大学理学部	川端 猛夫	課題提案型		発展的		4-ピロリジン-ピリジン型分子触媒による化学選択的アシル化反応の理論的解析
2016-63	国嶋 崇隆	金沢大学大学院薬学系	川端 猛夫	課題提案型		萌芽的		機能性触媒を用いた膜局在性生体分子の選択的化学修飾
2016-64	倉田 淳志	近畿大学農学部	栗原達夫	課題提案型		萌芽的		腸内細菌が生産する膜小胞の特性と形成機構
2016-65	大森 勇門	大阪工業大学工学部生命工学科	栗原達夫	課題提案型		発展的		食品タンパク質中の結合態D-アミノ酸の機能解析
2016-66	三原 久明	立命館大学生命科学部	栗原達夫	課題提案型		発展的		微生物による金属呼吸に関与する膜タンパク質の機能解析
2016-67	松葉 豪	山形大学大学院理工学研究科	西田幸次	課題提案型		萌芽的		ポリウレアのBrill転移挙動の精密観察
2016-68	本間 謙輔	広島大学大学院理学研究科	阪部周二	課題提案型		発展的		真空内四光波混合の探索
2016-69	増野 敦信	弘前大学大学院理工学研究科	島川祐一	課題提案型		萌芽的		高温高圧下で結晶化させたガラスの物性と構造
2016-70	畑野 敬史	名古屋大学大学院工学研究科	菅大介	課題提案型		発展的		イオン液体ゲーティングを利用した遷移金属酸化物の新機能特性の探求
2016-71	藤井 達生	岡山大学	齊藤高志	課題提案型		発展的		鉄系複合酸化物薄膜の物性解明及び機能探索
2016-72	倉橋 健介	大阪府立大学工業高等専門学校	宗林由樹	課題提案型		萌芽的		界面活性剤の協同効果を利用した金属イオンの溶媒抽出

2016-73	山崎 祥子	奈良教育大学教育学部	梅谷重夫	課題提案型		萌芽的		レアメタルに高選択的な分離機能性材料の開発
2016-74	真島 豊	東京工業大学フロンティア材料研究所	寺西利治	課題提案型		萌芽的		金ナノ粒子保護基とアンカーとして四座Sb-ポルフィリン及び三座フェノールと逆の構造を用いた単電子トランジスタ
2016-75	島田 透	弘前大学教育学部	長谷川健	課題提案型		萌芽的		ケモメトリクス手法を用いた分光測定による分子構造解析
2016-76	羽馬 哲也	北海道大学低温科学研究所	長谷川健	課題提案型		萌芽的		光変調赤外反射吸収分光法を用いた界面化学反応のその場観測への挑戦
2016-77	山田 哲弘	千葉大学大学院教育学研究科	長谷川健	課題提案型		発展的		パーフルオロアルキル鎖型両親媒性分子の双極子アレイによる発色団配向制御
2016-78	奥田 明子	新潟大学医学部保健学科	二木史朗	課題提案型		萌芽的		膜透過ペプチドを利用した新規抗がん剤「PARP 阻害剤」の抗癌効果予測法の開発
2016-79	望田(桑田)啓子	名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所	二木史朗	課題提案型		萌芽的		血中滞留性能を付与した改変型膜透過ペプチドの創成
2016-80	大橋 若奈	富山大学大学院医学薬学研究部	二木史朗	課題提案型		萌芽的		大腸がん幹細胞の効率的除去を目指したがん幹細胞標的化修飾膜透過ペプチド創出への挑戦
2016-81	徳田 規夫	金沢大学理工研究域電子情報学系	水落憲和	課題提案型		発展的		ダイヤモンド高品質化によるNV 中心のスピンコヒーレンス時間の長時間化
2016-82	山崎 聡	産業技術総合研究所先進パワーエレクトロニクス研究センター	水落憲和	課題提案型		発展的		ダイヤモンド中のNV 中心スピンの電気的制御
2016-83	岡田 豪	奈良先端科学技術大学院大学	正井博和	課題提案型		萌芽的		ラジオフォトルミネッセンス応用に向けたSm ドープアモルファス材料の開発
2016-84	岩永 哲夫	岡山理科大学理学部	村田靖次郎	課題提案型		萌芽的		含窒素大環状化合物を基盤とした有機機能性材料の創製
2016-85	Youngdon Kwon	Sungkyunkwan University	松宮由実	課題提案型		萌芽的	国際	会合/解離平衡下の直鎖状および環状 Rouse 鎖の粘弾性緩和
2016-86	野呂 篤史	名古屋大学大学院工学研究科	渡辺宏	課題提案型		萌芽的		非共有結合性ソフトエラストマーの調製と力学特性
2016-87	一杉 太郎	東京工業大学物質理工学院	菅大介	連携・融合促進型				酸化物エレクトロニクスの新機軸に向けた学際融合
2016-88	Zoltán BÁNÓCZI	ハンガリー科学アカデミー	二木史朗	連携・融合促進型			国際	効果的な細胞内分子送達を目指した細胞透過ペプチドの改変
2016-89	井上 正志	大阪大学大学院理学研究科	渡辺宏	連携・融合促進型			国際	東アジア圏の若手レオロジストのための第12回ワークショップ
2016-90	鈴木 不律	The University of Auckland (New Zealand)	梶弘典	連携・融合促進型			国際	層状酸化物の構造特性-磁気特性相関の解明
2016-91	大坂 昇	岡山理科大学	登阪雅聡	施設・機器利用型				リチウム塩濃度に依存したイオン液体ゲル電解質の融点と結晶構造との関係解明
2016-92	岩本 武明	東北大学大学院理学研究科	時任宣博	施設・機器利用型				非対称型ジシリンの物性解明
2016-93	橋爪 大輔	理化学研究所創発物性科学研究センター	時任宣博	施設・機器利用型				有機ゲルマニウム化合物の実験的電子密度分布解析
2016-94	松尾 司	近畿大学理工学部応用化学科	時任宣博	施設・機器利用型				14族元素不飽和化合物の合成と分子構造の解明
2016-95	箕浦 真生	立教大学理学部	時任宣博	施設・機器利用型				複数の9−トリプチシル基を速度論的安定化に用いるに高反応性典型元素化学種の合成と構造
2016-96	長洞 記嘉	福岡大学理学部	笹森貴裕	施設・機器利用型				ビリリウム塩化合物の発光特性と構造相関に関する研究
2016-97	波多 聰	九州大学大学院総合理工学研究院	倉田博基	施設・機器利用型				プラズモニックフルバンドギャップ及びキャビティモードのSTEM-EELS 測定
2016-98	宮本 光貴	島根大学総合理工学研究科	倉田博基	施設・機器利用型				核融合炉ダイバータ材中の水素・ヘリウム挙動に関する電子分光学的研究
2016-99	河合 武司	東京理科大学工学部	倉田博基	施設・機器利用型				金属ナノワイヤーとナノメッシュの合成とその触媒能
2016-100	山中 正道	静岡大学	高谷光	施設・機器利用型				高分解能質量分析による新規超分子集合体の構造解析
2016-101	小安 喜一郎	東京大学大学院理学系研究科化学専攻	高谷光	施設・機器利用型				有機配位子保護金属クラスターの新規合成と組成決定
2016-102	秦野 修	奈良県立医科大学	磯崎勝弘	施設・機器利用型				質量分析イメージングによるステロイドホルモンの直接可視化法の開発
2016-103	黒岩 敬太	崇城大学工学部ナノサイエンス学科	笹森貴裕	課題提案型		発展的		磁性金属錯体/両親媒性ポリペプチド複合体におけるナノ構造体の創成と磁性プローブへの展開
2016-104	杉浦 正晴	熊本大学大学院生命科学研究部薬学系	中村正治	課題提案型		萌芽的		不斉多座カルボン酸配位子を有する金属錯体の合成と触媒反応への利用
2016-105	中島 誠	熊本大学大学院生命科学研究部薬学系	川端 猛夫	課題提案型		発展的		キラルなリチウムビナフトラート錯体の構造解析と新規触媒の創製
2016-106	小谷 俊介	熊本大学大学院先導機構	古田 巧	課題提案型		発展的		脂肪族アミンの水素供与機構の解明と反応への応用

*選択分野：1. ビーム化学分野、2.元素分析分野、3.バイオ情報学分野、4.物質合成分野、5..現象解析分野