

# 京都大学化学研究所 国際共同利用・共同研究拠点

化学関連分野の深化・連携を基軸とする  
先端・学際グローバル研究拠点

平成30年度  
成果報告書

# 京都大学化学研究所 国際共同利用・共同研究拠点

化学関連分野の深化・連携を基軸とする  
先端・学際グローバル研究拠点

平成 30 年度  
成果報告書



## まえがき

京都大学化学研究所は、平成22年度から「化学関連分野の深化・連携を基軸とする先端・学際研究拠点」（平成28年度から第二期）として国内外の共同利用・共同研究を推し進め、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。特に本拠点では、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や深さに加えて、これまでの様々な連携実績を活かし、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。先端・学際的分野深耕にあたっては、関連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、多様性と先進性を担保し、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にも注力しています。また、拠点運営では、所外、学外の関連分野有識者と化学研究所の教員を委員とする共同研究委員会および運営評議会を核として、共同研究課題の公募・採択などを戦略的に遂行しております。

第二期拠点活動の三年目にあたる平成30年度には、化学研究所教員が一丸となって、155件の応募の中から採択された115件の共同研究を遂行し、5件の国際シンポジウム・研究会を主催・共催致しました。また、グローバルな化学研究の展開と人材育成のため、平成30年度の国際共同研究枠を平成29年度の11件から20件に増やしました。このようなグローバルな拠点活動が評価され、化学研究所は、平成30年11月13日文部科学大臣から国際共同利用・共同研究拠点に認定され、「化学関連分野の深化・連携を基軸とする先端・学際グローバル研究拠点」として活動を強化しています。今後とも、国際的ハブ機能を活用し、国際共同利用・共同研究の一層の促進、国際学術ネットワークの充実、国際的・先進的視野をもつ若手研究者の育成に取り組むことで、化学を中心とする研究分野の深化と国際的な境界学術分野の新規開拓を推進して参ります。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30年度の本拠点における研究成果をとりまとめたものです。本報告書をご一読頂き、今後の本拠点の目指すべき方向や活動の推進方法などに関する忌憚のないご意見・ご提案などをお聞かせ下されば幸甚に存じます。

化学研究所

所長 辻井 敬亘



## 平成30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

2018-1	キラルな金属ナノ結晶の作製とその光学特性の解明	東京理科大学	河合 武司	1
2018-2	Directional neutron generation via laser-driven-photonuclear reaction by using a spin polarized deuterium target	Osaka University	Yasunobu Arikawa	2
2018-3※	マルチピコ秒の相対論的放射圧で駆動される臨界面の超高速運動の観測	大阪大学	藤岡 慎介	3
2018-4	X-Ray Structural Studies on Reaction Mechanism of Maleylacetate Reductase	Kansai University	Tadao Oikawa	4
2018-5	X-ray Crystallographic Studies on Thermostability and Substrate Specificity of L-Asparaginase	Kagawa University	Shiro Kato	5
2018-6	レーザー吸収制御による半導体の微細加工に関する基礎研究	大阪産業大学	草場 光博	6
2018-7	高輝度テラヘルツ波による材料表面への新規機能性付与	摂南大学	長島 健	7
2018-8	レーザー駆動高強度テラヘルツ表面波の研究	大阪大学	時田 茂樹	8
2018-9	超高強度レーザー生成重陽子ビームの大強度化:リチウムイオン電池計測、小型中性子源開発を目指して	光産業創成大学院大学	藤田 和久	9
2018-10	加速器ビーム制御コンポーネントの永久磁石化の検討	高エネルギー加速器研究機構	照沼 信浩	10
2018-11	化学反応の量子制御を目指したCEP安定化自由電子レーザーのための省電力型超伝導加速空洞の製作方法の研究	量子科学技術研究開発機構	羽島 良一	11
2018-12	中性子速度濃縮法の開発	名古屋大学	北口 雅暁	12
2018-13	超伝導空洞の内面処理による高性能化とコスト削減の研究	高エネルギー加速器研究機構	佐伯 学行	13
2018-14	リチウムイオン二次電池の電極材内の充放電反応可視化を目的とした、六極磁石によるパルス中性子透過イメージ拡大の研究	産業技術総合研究所	木野 幸一	14

##### 元素科学分野

2018-15	Construction of metal-substituted carbenium ion and silyl cation and their applications for Lewis acid catalysts	Hirosaki University	Masaaki Okazaki	15
2018-16	Synthesis of Transition Metal Complexes Bearing a Low-coordinate Phosphorus Ligand and Their Application to Catalytic Reactions	Kindai University	Tsukasa Matsuo	16
2018-17	窒化炭素構造体の結晶構造決定のための基礎研究	物質・材料研究機構	坂牛 健	17
2018-18	ペロブスカイト半導体を用いた新規冷却デバイスの実現可能性検討	長岡技術科学大学	山田 昇	18

※ 国際共同利用・共同研究

2018-19	新規レーザー顕微分光技術を活用したナノ発光材料の量子物性の研究 情報通信研究機構 井原 章之	19
2018-20	Optical properties of Pb perovskite solar cells by heterodyne interference spectroscopy Joetsu University of Education Yoshihiro Ogawa	20
2018-21※	Discovery of novel functional transition-metal oxides with ultra-high-pressure condition 國立臺灣大學 陳 威廷	21
2018-22	Synthesis of Low-coordinated Heavier Group 14 Species bearing Stable Redox Behavior and Elucidation of Their Structures Nagoya City University Takahiro Sasamori	22
2018-23	Base Metal Catalysis for Creation of Functional Materials RIKEN Laurean Ilies	23
2018-24	Development of first-row late transition-metal complexes with constrained geometry using tridentate anionic ligands Yokohama National University Yoshitaka Yamaguchi	24
2018-25	シクロパラフェニレンにおける面内芳香族性の解明 理化学研究所 村中 厚哉	25
2018-26	Study of the reaction mechanisms of radical polymerization utilizing the reactivity of organotellurium compounds National Institute for Materials Science Yasuyuki Nakamura	26
バイオ情報学分野		
2018-27	次数相関のある複雑ネットワークの解析 九州工業大学 竹本 和広	27
2018-28※	Novel approaches to prediction of caspase cleavage sites Monash University Jiangning Song	28
2018-29	Control and Analysis of Complex Networks via Minimum Dominating Sets Toho University Jose C. Nacher	29
2018-30	Development of prediction method for growth conditions based on microbial genome information Research Organization of Information and Systems Susumu Goto	30
2018-31	赤潮発生後の生態遷移における巨大ウイルスの生態学的役割の解明 高知大学 長崎 慶三	31
2018-32	日本の水環境からの新規巨大ウイルスの単離とゲノム解析研究 東京理科大学 武村 政春	32
2018-33※	Machine Learning based Integration of Diverse Biological Data with Network Nagoya Institute of Technology Masayuki Karasuyama	33
2018-34	統計的機械学習による分子ネットワークの差分解析法 帯広畜産大学 茅野 光範	34
物質合成分野		
2018-35	ブレスピロールの全合成 京都府立大学 今吉 亜由美	35
2018-36	Studies on the reactivities between curved pi-conjugated molecules and transition metal complexes and their applications Osaka University Sensuke Ogoshi	36
2018-37	有機機能性材料を指向した新規非交互複素環化合物の創製 久留米工業高等専門学校 黒飛 敬	37
2018-38	新規な有機半導体材料で構成される有機太陽電池 大阪大学 家 裕隆	38
2018-39	非鉛ペロブスカイト太陽電池の電子準位と光電気物性 大阪大学 佐伯 昭紀	39

※ 国際共同利用・共同研究

2018-40	Development of small-molecule n-type organic semiconductors that can be processed via precursor approaches	Nara Institute of Science and Technology Mitsuharu Suzuki	40
2018-41	Synthesis and Thermoelectric Performance of $\pi$ -Conjugated Coordination Polymers	Osaka Institute of Technology Michihisa Murata	41
2018-42	付加脱離反応と縮環反応を駆使した新規チエノアセン分子の合成とその物性評価	岡山大学 菅 誠治	42
現象解析分野			
2018-43	Biogeochemical study of bioactive trace metals in the aerosols over northern North Pacific Ocean	Kindai University Yuzuru Nakaguchi	43
2018-44	In vivo detection of temperature change using optical spectroscopic characterization of metal nanoparticle	National Defense Medical College Miya Ishihara	44
2018-45	$\pi$ 共役系ユニット含有単分子膜集積体のpMAIRS法を用いた精密構造解析	東北大学 山本 俊介	45
2018-46※	Correlated molecular motion in polymeric liquids	Yamagata University Sathish K. Sukumaran	46
2018-47	Relationship between hydrogen bonding and rheological properties of polyurethanes having several chemical structures	Osaka University Osamu Urakawa	47
2018-48	Analysis of molecular condensation in temperature gradient field created through plasmonic heating	Japan Women's University Ryoko Shimada	48
2018-49	液膜輸送における金属イオンの輸送効率の向上に関する研究	京都教育大学 向井 浩	49
2018-50	The study on density fluctuations of polycarbonate by using time-resolved scattering method	Yamagata University Shotaro Nishitsuji	50
2018-51	Depth-resolved Structure Analysis of Organic Thin Films by Energy Dispersive GISAXS utilizing Tender X-rays	Nagoya Institute of Technology Katsuhiko Yamamoto	51
2018-52	形状制御されたPdナノ粒子の広温度領域における水素吸蔵特性の解明	九州大学 山内 美穂	52
2018-53	新規部分フッ素化リン脂質分子群の合成と膜物性・構造の解析	群馬大学 園山 正史	53
2018-54	フラボノイド系色素混合物を用いた色素増感太陽電池の作製と特性評価、並びに効率向上を目指した計算化学研究	名古屋大学 吉田 久美	54
課題提案型共同研究			
2018-55※	Regulatory Network of Gene Expression for Plant Cell Morphogenesis	Peking University QU, Li-Jia	55
2018-56	Dynamics of the transcription factor ARR1 on plant chromosomal DNA	RIKEN Jong-Myong Kim	56
2018-57	ビタミンDの新機能の調節	東京農工大学 長澤 和夫	57

※ 国際共同利用・共同研究

2018-58※	Discovery and Use of Bioactive Self-Assembling Molecules	Fudan University	Zhou Lu	58
2018-59	合成細胞接着分子を利用した移植細胞延命化による損傷治癒の促進	東京理科大学	西川 元也	59
2018-60	スピネルフェライト/非磁性重金属系における界面構造とスピン流現象の解明	北海道大学	長浜 太郎	60
2018-61	Observation of Current-Driven Domain Wall Motions in the Ni nanowire	Gifu University	Keisuke Yamada	61
2018-62	Study of spin-filtering effect of the magnetic insulator films with perpendicular magnetic anisotropy	Nagoya Institute of Technology	Masaaki Tanaka	62
2018-63	誘導磁気モーメントを有する系における磁壁移動速度に対する電界効果	東京大学	千葉 大地	63
2018-64※	Real time observation of topological Hall effect	Korea Advanced Institute of Science and Technology	KIM, Kab-Jin	64
2018-65	電界によるスカーミオンの高速移動	電気通信大学	仲谷 栄伸	65
2018-66	熱活性遅延蛍光分子のスピン動力学研究	新潟大学	生駒 忠昭	66
2018-67※	Mechanism study of heterogeneous catalysis on zeolites by DNP-NMR	Chinese Academy of Sciences	Jun Xu	67
2018-68※	Determination of high-order structure of organic device molecules using dynamic nuclear polarization solid-state NMR	U.S. Department of Energy, Ames National Laboratory	Takeshi Kobayashi	68
2018-69	Characteristics of membrane vesicles produced by intestinal bacteria and fermented food-derived bacteria and their biogenesis	Kindai University	Atsushi Kurata	69
2018-70	Functional study of metal-induced proteins in microbial metal respiration	Ritsumeikan University	Hisaaki Mihara	70
2018-71	合成ペプチドを用いた結合態D-アミノ酸の生成機構の解析	大阪工業大学	大森 勇門	71
2018-72	植物の多環性芳香族二次代謝産物の生合成に関与する環形成酵素の同定および機能解析	信州大学	高梨 功次郎	72
2018-73	植物におけるヒト型ステロイドホルモンの生合成および機能の解明	静岡大学	大西 利幸	73
2018-74	レアメタルに対して高選択的な認識・分離系の開発	奈良教育大学	山崎 祥子	74
2018-75	再生医療を指向した二次元配列された微粒子により誘導される間葉系幹細胞の分化挙動解析	東北大学	山本 雅哉	75
2018-76	Intramolecular photoinduced charge separation in D-A cycloparaphenylenes	ISIR, Osaka University	Mamoru Fujitsuka	76
2018-77※	Reptation Relaxation of Entangled Polymer Chains Undergoing Head-to-Head Association and Dissociation.	Sungkyunkwan University	Youngdon Kwon	77
2018-78	アンチセンス核酸によるグアニン四重鎖構造を介したRNA構造・機能制御	弘前大学	萩原 正規	78

※ 国際共同利用・共同研究

2018-79	新規 $\pi$ 共役系ポリマーの開発と有機薄膜太陽電池への応用	広島大学	尾坂 格	79
2018-80	4-ピロリジン-ピロリジン型分子触媒による化学選択的アシル化反応の理論的解析	立教大学	山中 正浩	80
2018-81	位置及び立体選択的酸化触媒の開発	岐阜薬科大学	伊藤 彰近	81
2018-82	Development of organocatalytic site-selective phosphorylation and sulfation reactions of carbohydrate and its application to drug delivery	Gifu Pharmaceutical University	Hideko Nagasawa	82
2018-83※	Search for four wave-mixing in the vacuum	Hiroshima University	Kensuke Homma	83
2018-84	電界誘起電気化学的エッチングを利用した遷移金属酸化物における機能開発	名古屋大学	畑野 敬史	84
2018-85	抽出剤含浸樹脂を用いた固相抽出における界面活性剤の協同効果	大阪府立大学工業高等専門学校	倉橋 健介	85
2018-86	高分子／アゾベンゼン混合液晶系における上限臨界溶液温度の異常な光応答に関する研究	産業技術総合研究所	山本 貴広	86
2018-87※	Interfacial structure control and photo-induced charge transfer dynamics of semiconductor nanocrystal based hybrid materials	RMIT University	Yasuhiro Tachibana	87
2018-88	Room temperature operation of Au <sub>25</sub> cluster single-electron transistor	Tokyo Institute of Technology	Yutaka Majima	88
2018-89	Vibrational spectroscopy study on ozonolysis of Kalanchoe pinnata leaf surface	Hokkaido University	Tetsuya Hama	89
2018-90	ダイヤモンド中のNV中心量子ビットの電氣的制御と電氣的検出	産業技術総合研究所	牧野 俊晴	90
2018-91	ダイヤモンド中のNV中心のスピンコヒーレンス時間の長時間化	金沢大学	徳田 規夫	91
2018-92	超高感度磁気センサのためのダイヤモンドNV中心の研究	東京工業大学	波多野 睦子	92
2018-93	超分子マルチブロック共重合体の合成と機能創製	広島大学	灰野 岳晴	93
2018-94	様々なブロック長を有する2成分多元ブロック共重合体のシーケンス長とセグメントサイズの関係	名古屋大学	高野 敦志	94
2018-95	トリフェニルアミンユニットを組み込んだ大環状分子を基盤とした有機機能性材料の創製	岡山理科大学	岩永 哲夫	95
連携・融合促進型共同研究				
2018-96※	次世代材料の創製に向けたジョイントセミナー	東京理科大学	藤本 憲次郎	96
2018-97※	Facile intracellular delivery by the structural alteration of oligoarginines	National Taiwan University	Richard Cheng	100
2018-98※	Novel drug-delivery system using albumin as a reservoir	CNRS	Sandrine Sagan	101
2018-99※	Functional design for drug delivery into brain	University of Barcelona	Ernest Giralt	102

※ 国際共同利用・共同研究

2018-100※	Modification of cell-penetrating peptides for the effective delivery of molecules into the cells	Eotvos L. University Ferenc Hudecz	103
2018-101※	The 14th International Workshop for East Asian Young Rheologists	Osaka University Tadashi Inoue	104
2018-102※	Study on emergent spin-orbit phenomena in artificial superlattices without structural inversion symmetry	University of Ulsan Sanghoon Kim	106
2018-103	第3回「固体化学フォーラム」研究会	東北大学 宮坂 等	108
施設・機器利用型共同研究			
2018-104	核融合プラズマ対向材中の水素・ヘリウム挙動に関する電子分光学的研究	島根大学 宮本 光貴	110
2018-105	単結晶X線構造解析を用いた、含フッ素共役分子の結晶構造におけるフルオラス相互作用の解明	茨城大学 吾郷 友宏	111
2018-106	トリプチシルメチル基を速度論的安定化に用いるに高反応性典型元素化学種の合成と構造	立教大学 箕浦 真生	112
2018-107	フラットで完璧な $\pi$ 共役二次元シート「シリセン」の理論設計とその物性探索	東北大学 高橋 まさえ	113
2018-108	電子エネルギー損失分光によるギャッププラズモンモードの分析	九州大学 斉藤 光	114
2018-109	Synthesis and Elucidation of Properties of Unsymmetrically-Substituted Disilyne and Related $\pi$ -Electron Systems	Tohoku University Takeaki Iwamoto	116
2018-110	Synthesis and Structural Characterization of Low-Coordinate Compounds of Group 14 Elements	Kindai University Tsukasa Matsuo	117
2018-111	Synthesis and structures of phosphorus-containing aromatics bearing an amine moiety	Fukuoka University Noriyoshi Nagahora	118
2018-112	超高感度FT-MSを活用したポルフィリンヘテロ多量体の観測—分子認識、高次化、及び、不斉誘起における動的挙動の精密解析	福井大学 徳永 雄次	119
2018-113	質量分析イメージング法を用いたステロイドホルモン産生機構の研究	奈良県立医科大学 秦野 修	120
2018-114	Determination of compositions of protected novel metal clusters with precise mass analysis	The University of Tokyo Kiichirou Koyasu	121
2018-115	親水性チオラート保護金属クラスターの合成とLC/MSによる精密分離及び評価	東京理科大学 根岸 雄一	122

## 2. 国際学会、シンポジウム・研究報告会

### 国際会議

- ・ 第 15 回無機環状化合物国際シンポジウム 123
- ・ 第 10 回国際ペプチドシンポジウム 125
- ・ 第 24 回ペプチドフォーラム 127

### シンポジウム・研究会

- ・ 第 3 回 pMAIRS ワークショップ 129

## 3. 成果発表論文 131

(平成 31 年 2 月までに刊行された論文で、平成 22–29 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。

\*Systematic Synthesis and Crystal Structures of Tetraaryltellurium Compounds  $\text{Ar}_4\text{Te}^{\text{IV}\#}$ , *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 92, 661–663 (2019).

\*Perpendicular magnetic anisotropy and tunneling conductivity of epitaxial cobalt-ferrite (001) films grown on nonmagnetic metal films, *J. Magn. Magn. Mater.*, 475, 721–726 (2019).

A  $\beta$ -Diketiminato-Based Pincer-Type Nickel(II) Complex: Synthesis and Catalytic Performance in the Cross-Coupling of Aryl Fluorides with Aryl Grignard Reagents, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 126–133 (2019).

Acetylacetonato-based pincer-type nickel(II) complexes: synthesis and catalysis in crosscouplings of aryl chlorides with aryl Grignard reagents, *Dalton Trans.*, 47, 8003–8012 (2018).

1,2-Dihalodigermenes bearing bulky Eind groups: synthesis, characterization, and conversion to halogermolenoids, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 47, 814–822 (2018).

Synthesis and Structure of Lewis Base-coordinated Phosphanylalumanes Bearing P–H and Al–Br Moieties, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, 1984–1987 (2018).

Chalcogenation Reaction of Cyclic Digermenes, *Chem. Lett.*, 47, 719–722 (2018).

Heavy Phenyllithium and -sodium: Synthesis and Characterization of Germanium Analogues of Phenyl Anion ("Germabenzenyl Anions"), *Chem. Lett.*, 47, 708–710 (2018).

Synthesis of a New Highly-fluorinated cis-1,2-Cyclopentane diol and Its Application for Fluorinated Oligoesters, *J. Fluor. Chem.*, 210, 78–82 (2018).

Ru-Complexes of an Anionic Germabenzenyl Ligand, *Chem. Commun.*, 54, 8044–8047 (2018).

Syntheses and Structures of d(10) Coinage Metal Complexes of Electron-accepting Phosphine Ligands Featuring a 3,3,4,4,5,5-Hexafluorocyclopentene Framework, *Inorg. Chem.*, 57, 9105–9114 (2018).

Facile Transformation of 2H,3H-Decafluoropentane (HFC-4310mee) into (Z)-2H-Nonafluoropent-2-ene and Its Application to the Synthesis of Polyfluorinated Homoallylic Ketones by Claisen Rearrangement, *J. Fluor. Chem.*, 213, 74–79 (2018).

2,5-Digermaselenophenes: Germanium Analogues of Selenophenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 140, 11206–11209 (2018).

Synthesis of Dodecaallylhexasilacyclohexane and Its Convertibility, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 644, 930–934 (2018).

The Selective Formation of a 1,2-Disilabenzene from the Reaction of a Disilyne with Phenylacetylene, *Dalton Trans.*, 47, 13318–13322 (2018).

Generation of Stannabenzenes and Their Monomer-dimer Equilibration, *Dalton Trans.*, 47, 14436–14444 (2018).

Stannabenzylpotassium: The First Isolable Tin-containing Benzene Derivative, *Chem. Eur. J.*, 24, 17039–17045 (2018).

A Straightforward Synthesis of Polyfluorinated Furan Derivatives and Their Property, *Asian J. Org. Chem.*, 7, 2484–2489 (2018).

Efficient Synthesis and Properties of [1]Benzothieno[3,2-b]thieno[2,3-d]furans and [1]Benzothieno[3,2-b]thieno[2,3-d]thiophenes, *Asian J. Org. Chem.*, 7, 1635–1641 (2018).

Construction of a Metal-Free Electron Spin System by Encapsulation of an NO Molecule inside an Open-Cage Fullerene C<sub>60</sub> Derivative, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57, 12804–12808 (2018).

USAXS Analysis of Concentration-Dependent Self-Assembling of Polymer-Brush-Modified Nanoparticles in Ionic Liquid: [I] Concentrated-Brush Regime, *J. Chem. Phys.*, 148, [124902-1]–[124902-9] (2018).

Flocculation of Cells by Cellulose Nanofibers Modified with Concentrated Polymer Brushes, *ACS Appl. Nano Mater.*, 1, 1450–1455 (2018).

Strain-Induced Double Carbon-Carbon Bond Activations of Cycloparaphenylenes (CPPs) by a Platinum Complex and Its Application for the Synthesis of Cyclic Diketones, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57, 11418–11421 (2018).

Synthesis and Inhibitory Activity of Mechanism-Based 4-Coumaroyl-CoA Ligase Inhibitors, *Bioorg. Med. Chem.*, 26, 2466–2474 (2018).

Generation of  $\alpha$ -Solanine-Free Hairy Roots of Potato by CRISPR/Cas9 Mediated Genome Editing of the St16DOX Gene, *Plant Physiol. Biochem.*, 131, 70–77 (2018).

Superflexible Multifunctional Polyvinylpolydimethylsiloxane-Based Aerogels as Efficient Absorbents, Thermal Superinsulators, and Strain Sensors, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57, 9722–9727 (2018).

Superheated Melting Kinetics of Metastable Chain-Folded Polymer Crystals, *Cryst. Growth Des.*, 18, 2602–2608 (2018).

Kinetics of "Melting" of Sucrose Crystals, *Cryst. Growth Des.*, 18, 3637–3643 (2018).

Versatile Double-Cross-Linking Approach to Transparent, Machinable, Supercompressible, Highly Bendable Aerogel Thermal Superinsulators, *Chem. Mater.*, 30, 2759–2770 (2018).

Adamantyl Substitution Strategy for Realizing Solution-Processable Thermally Stable Deep-Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials, *Adv. Mater.*, 30, [1705641-1]–[1705641-8] (2018).

Transparent, Superflexible Doubly Cross-Linked Polyvinylpolymethylsiloxane Aerogel Superinsulators via Ambient Pressure Drying, *ACS Nano*, 12, 521–532 (2018).

Iscoelastic and Dielectric Relaxation of Reptating Type-A Chains Affected by Reversible Head-to-Head Association and Dissociation, *Macromolecules*, 51, 6476–6496 (2018).

Synthesis and Properties of Dithieno-Fused 1,4-Azaborine Derivatives, *Org. Lett.*, 20, 7336–7340 (2018).

Half-cycle terahertz surface waves with MV/cm field strengths generated on metal wires, *Appl. Phys. Lett.*, 113, 51101 (2018).

Induction of subterahertz surface waves on a metal wire by intense laser interaction with a foil, *Phys. Rev. E.*, 97, 23204 (2018).

Robust Surface Plasmon Resonance Chips for Repetitive and Accurate Analysis of Lignin–Peptide Interactions, *ACS Omega*, 3, 7483–7493 (2018).

Synthesis of a 1,2-Dithienylethene-Containing Donor-Acceptor Polymer via Palladium-Catalyzed Direct Arylation Polymerization (DArP), *Molecules*, 23, 981 (2018).

Highly Efficient Catalysts for Direct Arylation Polymerization (DArP), *Asian J. Org. Chem.*, 7, 1206–1216 (2018).

Taxon richness of “Megaviridae” exceeds those of Bacteria and Archaea in the ocean, *Microbes Environ.*, 33, 162–171 (2018).

Locality and diel cycling of viral production revealed by a 24 h time course cross-omics analysis in a coastal region of Japan, *ISME J.*, 12, 1287–1295 (2018).

Analysis of critical and redundant vertices in controlling directed complex networks using feedback vertex sets, *J. Comput. Biol.*, 25, 1071–1090 (2018).

ncRNA-disease association prediction based on sequence information and tripartite network, *BMC Syst. Biol.*, 12(S1), [37-1]–[37-11] (2018).

Identifying a probabilistic Boolean threshold network from samples, *IEEE Trans. Neural Netw. Learn. Syst.*, 29, 869–881 (2018).

#### 4. 参考資料

4-1.平成30年度公募要領	141
4-2.平成30年度採択課題一覧	146



# 1. 共同研究成果報告



## キラルな金属ナノ結晶の作製とその光学特性の解明

河合武司 東京理科大学

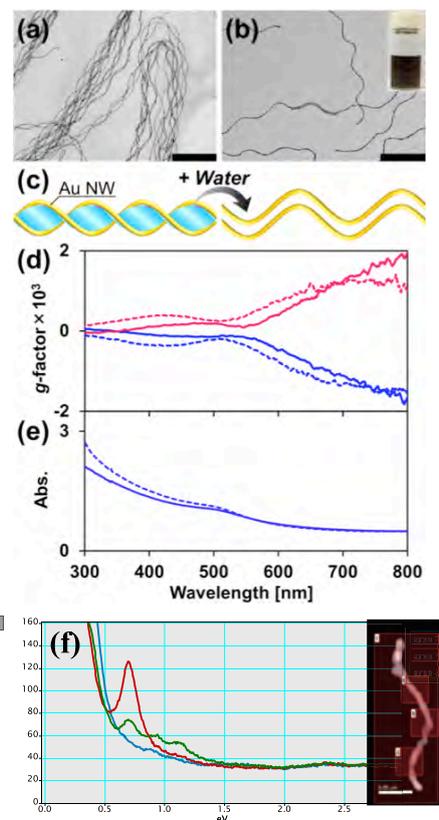
[目的] 最近、貴金属ナノワイヤーの合成に関する研究が数多く報告されるようになってきた。ポリペプチドや DAN もナノワイヤーの一つであるが、その特徴はらせん構造や $\alpha$ ヘリックスなど特異な二次構造を有していることである。貴金属ナノワイヤーの次のチャレンジングな課題は二次構造制御であり、特にらせん状金属ナノワイヤーは光メタマテリアルに代表される通常とは異なる特性を示すため、高い関心が集まっている。これまで金属ナノらせん構造の作製はトップダウン法で作製されているが、化学的なボトムアップ手法によるキラル形状のナノ構造体の合成は困難であった。本研究では、両親媒性化合物が形成する分子集合体のキラルティーを金ナノワイヤーに転写する方法を用いて、これまでに報告が無いらせん状極細金ナノワイヤーの合成・単離を目指した。また合成したらせん状金ナノワイヤーの光学特性についても明らかとした。

[実験] キラルな分子集合体を形成することが知られている D-12-ヒドロキシステアリン酸および金ナノ結晶の異方成長を促す長鎖アミドアミン誘導体 (C18AA) を組み合わせてらせん状のハイドロゲルを調製した。ハイドロゲルを鋳型に塩化金酸と還元剤を添加してらせん状金ナノワイヤーを合成した後、鋳型を洗浄・除去させて金ナノワイヤーを単離した。

[結果と考察] ハイドロゲル内で生成した金ナノ構造体を TEM 観察したところ、らせん状分子集合体のエッジに沿って二重らせん金ナノワイヤーが形成していることがわかった (右図 a)。単離した金ナノワイヤーは水および有機溶媒に容易に分散した。分散した金ナノワイヤーを乾燥させて TEM 像を観察したところ、らせん構造を保持していることが推察された (右図 b)。さらに分散溶液の円偏光二色性スペクトルおよび可視吸収スペクトルを測定した結果、鋳型を取り除く前と同様のスペクトルであった (右図 d, e)。すなわち、単離した金ナノワイヤーはらせん構造を保持していることが明らかとなった。そこで、金ナノワイヤーの EELS スペクトル (共同研究者の倉田教授担当; 右図 f) を測定を行った結果、 $\sim 0.7\text{eV}$  に強いピークが観測された。FDTD によって解析したところピークを再現することができた。 $\sim 1.0$  付近のピークは未解決であるが、 $0.7\text{eV}$  のピーク強度・位置はナノワイヤーの太さに大きく依存することがわかったが。

[成果報告] "Chirality-controlled syntheses of double-helical Au nanowires" M. Nakagawa and T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.*, **Vol.140**, 4991-4994 (2018)

" Tuning gel-sol transition behavior of hydrogel based on 12-hydroxystearic acid and a long-chain amidoamine derivative" M. Nakagawa and T. Kawai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **Vol. 92**, 435-440 (2019).



## **Directional neutron generation via laser-driven-photonuclear reaction by using a spin polarized deuterium target**

**Yasunobu Arikawa Institute of Laser Engineering, Osaka University**

Application of neutrons has a broad field such as neutron diffraction, biological applications, medical applications, and radiographs. The neutron flux is key issue for all the applications. The neutron angular spread of any conventional neutron generation method has been quite large the neutron flux at targets has been small compared to other quantum source. A theoretical study predicted a photonuclear reaction with spin-polarized deuterium would generate a highly directional (few degrees of spread angle) neutron beam. This scheme might be a breakthrough in the neutron science. In this project, we need to prepare the spin polarized deuterium target. Dynamic nuclear polarization using triplet excitation scheme [1] which can be done in room temperature has been utilized. In this scheme a yellow pulse laser is needed to excite the deuterium sample robe polarized.

In our first experiment to make a spin polarized deuterium a low polarization up to few-% was obtained using conventional flash lamp source. After our discussion we concluded a higher power yellow laser is needed to obtain higher polarization. We started to develop a compact yellow pulse laser system within the project. We newly designed a diode laser pumped liquid state laser system. A DPSS type laser oscillator with a wavelength of 593 nm and energy of up to 0.05 mJ with the pulse duration of 10  $\mu$ s was chosen as a seed light and designed to be amplified to 1 mJ. An europium 3+ contained organic liquid was chosen as an amplifier material and it is pumped with 405 nm diode laser. Figure 1 shows the photograph of the laser system developed in this year. The design was referred to Kyoto university T6 laser amplifier and a great support by Kyoto university group strongly promoted this development. So far, four times amplification was demonstrated in current setup and we need to increase to twenty. After the modification of the amplifier system, we expect to achieve the required energy (>1mJ) and we will start the experiment of polarization then we will go ahead to neutron generation within few months. In spite of the delay in schedule we achieved a new laser technology which can be widely applied. We are applying continuous-proposal in 2019s experiment with more sophisticated grouping.

[1] K. Tateishi, et al., Proceedings of the National Academy of Science, of the United States of America vol. 111 no. 21, 7527-7530, 2014

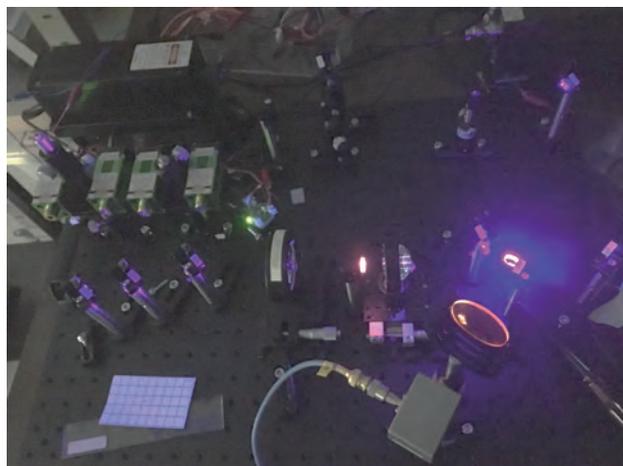


Figure 1 The developed yellow pulse laser system.

## マルチピコ秒の相対論的放射圧によって押される臨界面の 超高速運動の観測

藤岡慎介 大阪大学レーザー科学研究所

マルチ ps に及ぶ高強度レーザーとプラズマ相互作用ではレーザーにより加熱されたプラズマの圧力がレーザーの光圧を上回り、プラズマの運動がホールボーリングからプラズマ膨張へ遷移する現象が現れると予測されている。プラズマは膨張と付随して準静的な電磁場の急激な成長を引き起こし、レーザー電磁場との間の相乗効果により、相対論的電子加速の高効率な加速を引き起こす。このようにプラズマ膨張はマルチ ps 高強度レーザー・プラズマ相互作用で起きる特異な電子加速の発端となるため、観測およびその物理の理解は非常に重要である。

我々の研究ではこの相対論的臨界面密度面の高速運動を観測するために相対論的臨界面密度面からの反射光を FROG (Frequency-Resolved Optical Gating) 法により観測する方法を選択した。反射光は移動する相対論的臨界面密度面を光源として発生するため、その移動速度はドップラー効果により波長シフトとして現れる。本研究では偏光ゲートと呼ばれるタイプの FROG の観測時間領域をマルチ ps に拡大する設計を行い、その較正実験を京都大学化学研究所の T<sup>6</sup> レーザーを用いて行った(図 1)。偏光ゲート FROG は入射に角度をつけた 2 つのビームが非線形媒質中で起こす光カー効果を経験分解に利用する。これまでに非線形媒質として 500 μm 厚の SF-11 ガラスを用いて 121fs の時間分解能、600 本/mm の回折格子を用いた分光器を用いて波長分解能 0.5 nm を実現した。

マルチ ps 高強度レーザーの照射中に起きるプラズマの高速運動を観測する実験は大阪大学レーザー科学研究所の LFEX レーザーで行い、エネルギー：161 J、パルス幅：3.3 ps (FWHM)の LFEX レーザーパルスを実験ターゲットへ照射し反射光を FROG によって計測した(図 2)。観測されたドップラーシフトの時間発展から LFEX レーザーが相互作用したプラズマのスケール長及び電離度を推定した。今回の計測によりフットパルス・ペDESTALの寄与によりメインパルスの到着時点で発生するプリプラズマのスケール長が 4~5 μm と実験的に計測された。また電離度は 6 価に達し over-barrier-ionization を仮定した場合の集光強度 10<sup>18</sup> W/cm<sup>2</sup> に一致した。このことから電離はなく、フットパルス・ペDESTALではなく、強度の上昇したメインパルスの初期の数 100 fs で進行したものと結論付けた。

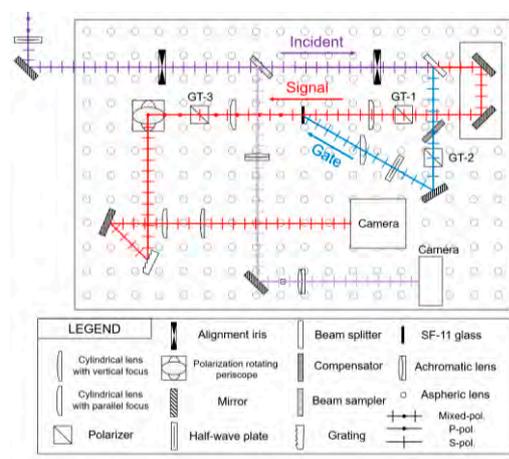


図 1 開発した偏光ゲート FROG の模式図

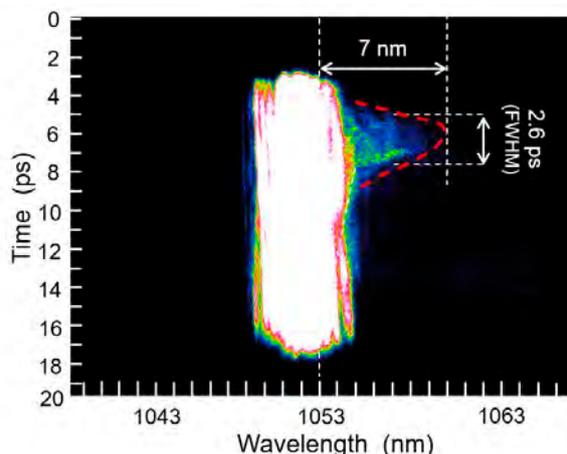


図 2 プラズマの高速運動に由来したドップラーシフト

## X-ray Structural Studies on Reaction Mechanism of Maleylacetate Reductase

Tadao Oikawa Kansai University

*Rhizobium* is a genus of tubercle-forming bacteria. It grows in the root of a plant in symbiosis with other bacteria to fix nitrogen from the air. Although considerable attention has been paid to *Rhizobium* genes and gene products, there is still little information available on the molecular structure, function, and detailed properties of the enzymes involved in its metabolic pathways. In the course of a screening experiment, *Rhizobium* sp. strain MTP-10005 was isolated from natural river water. Enzymological and genetic studies showed that products of the *graA*, *graB*, *graC*, and *graD* genes in the bacterium are involved in the degradation pathway of resorcinol. To reveal the structures and functions, we have been performing X-ray structural studies of the enzymes. In this study, we focused on maleylacetate reductase (GraC), which catalyzes NADH- or NADPH-dependent reduction of maleylacetate to 3-oxoadipate and tried to determine the GraC-cofactor complex structure.

N-terminal His-tagged GraC was overexpressed in *Escherichia coli* BL21 (DE3), purified, and used for crystallization. The protein solution consisted of 2.5 mg/ml GraC, 5 mM NADH, and 50 mM Tris-HCl pH 8.0. Initial crystallization experiments were performed by the sitting-drop vapor-diffusion method using several screening kits. Small crystals were obtained after several days with several conditions. Particularly, thin plate-shaped adequately sized crystals for X-ray diffraction experiments were obtained using a reservoir solution consisting of 20% (w/v) PEG1500 and 0.1 M Bis-Tris pH 6.5. Diffraction experiments were performed on beamline BL-5A, Photon Factory, KEK, Japan. A crystal was soaked in a cryoprotectant solution consisting of 30% (w/v) PEG1500, 5 mM NADH, and 0.1 M Bis-Tris pH 6.5. The crystal was mounted with a cryoloop and cooled with a cold stream of nitrogen. Diffraction data were collected up to 2.5 Å resolution. The crystal belonged to space group *P1*, with unit-cell parameters of  $a = 49.82$  Å,  $b = 56.96$  Å,  $c = 69.97$  Å,  $\alpha = 105.37^\circ$ ,  $\beta = 98.10^\circ$ , and  $\gamma = 113.03^\circ$ . The structure was determined by molecular replacement using an apo-type GraC crystal structure as a starting model and refined at 2.5 Å resolution.

In the present crystal, one homodimer GraC molecule exists in the unit cell and each subunit binds an NADH molecule. The subunit of GraC molecule consists of two domains: an N-terminal domain, residues 1–159, adopting an  $\alpha/\beta$  structure and a C-terminal  $\alpha$ -helical domain, residues 160–351. The active site is located in the cleft between the domains of the subunit. The NADH molecule is located in the active site cleft and mainly binds to the N-terminal domain. The subunit of the NADH binding GraC has a closed conformation that may be adopted on binding the cofactor. However, one subunit of apo-type GraC binds no other ligand except one sulfate anion. It has an open conformation, as is the case before the enzymatic reaction. Thus, the two types of GraC crystal structures reveal the structures of maleylacetate reductase both in the cofactor-binding state and in the ligand-free state, which suggests that the structure of GraC must change from the open conformation to the closed conformation in the course of enzymatic reaction.

## X-ray Crystallographic Studies on Thermostability and Substrate Specificity of L-Asparaginase

Shiro Kato Kagawa University

L-Asparaginase (E.C. 3.5.1.1) is an enzyme that catalyzes the hydrolysis of L-asparagine to L-aspartate and ammonia. It has been used as an effective antineoplastic agent for acute lymphoblastic leukemia. In the food industry, it is expected to be used as a food processing aid to reduce acrylamide levels in cooked food. *Thermococcus litoralis* DSM 5473, which was isolated from a hot spring of a shallow sea, is a hyperthermophilic archaeon and has the ability to grow optimally at 88°C. To study the industrial utilization of thermostable L-asparaginase, the gene encoding this enzyme from *T. litoralis* DSM 5473, *TIASNase*, was cloned and expressed in *Escherichia coli*. *TIASNase* has a distinctive substrate specificity; its enzymatic activity to D-asparagine is 70% of that to L-asparagine whereas other reported L-asparaginases have no or low activity to D-asparagine. To elucidate the structural basis for the catalytic mechanism, substrate recognition, and thermostability, we have been performing X-ray structural studies of *TIASNase*. In this study, we tried to determine the structures of the enzyme-substrate/product complexes.

*TIASNase* was overexpressed in *E. coli* and purified by heat treatment and ion exchange chromatography. The protein solution consisted of 6 mg/ml *TIASNase* and 50 mM Tris-HCl pH 8.0. The enzyme was crystallized at 20°C by the sitting-drop vapor-diffusion method using 15% (v/v) 2-propanol, 12.5% (v/v) *tert*-butanol, 0.125 M ammonium acetate, and 0.1 M Tris-HCl pH 8.0. Diffraction measurement was performed at beamline BL-5A, Photon Factory, KEK, Tsukuba, Japan. A crystal was soaked for about 1 minute in a cryoprotectant solution consisting of 47.5 mM D-asparagine, 40% (v/v) 2-methyl-2,4-pentanediol, 0.125 M ammonium acetate, and 0.1 M Tris-HCl pH 8.0. The crystal was mounted with a cryoloop and cooled with a cold stream of nitrogen. Diffraction data were collected at up to 2.34 Å resolution using a PILATUS3 S6M detector. The crystal belonged to space group  $P6_122$ , with unit-cell parameters of  $a = b = 69.78$ , and  $c = 557.56$  Å. The structure was determined using ligand-free *TIASNase* structure and refined at 2.34 Å resolution.

*TIASNase* is a homodimer, existing in the asymmetric unit of the crystal. The subunit has 331 amino acid residues and consists of two domains: the N-terminal domain, residues 1–185, adopting a large  $\alpha/\beta$ -structure and the C-terminal domain, residues 205–331, having a small  $\alpha/\beta$ -structure. The active site is located at the interface between the N-terminal domain of one subunit and the C-terminal domain of the other subunit. The amino-acid sequence alignment and structural comparison with related enzymes indicate that Thr12 and Thr86 in *TIASNase* are catalytic residues. In the present structural analysis, an additional electron density attached to the side chain of Thr12 was found at the active site. The additional electron density seems to be an acyl-intermediate formed after the acetylation step in the enzymatic reaction from a substrate D-asparagine to a product D-aspartic acid. The acyl-intermediate is encompassed with Thr86, Asp87, Asp54, and Ser55 and stabilized by interactions with these residues.

## レーザー吸収制御による半導体の微細加工に関する基礎研究

草場光博 大阪産業大学

本研究では、2波長のパルスレーザー光を組み合わせ、レーザーと固体との相互作用を精密に制御した高効率・超微細レーザー加工技術の基盤を構築することを目指している。特に2つのパルスからなる複合レーザーパルスを用い、第一パルスによる表面状態の変化によるアブレーション（飛散・剥離）する様子が第二パルスの照射時間に対してどのように変化するかを調べたので報告する。

実験では、Ti-sapphire パルス増幅システム (T<sup>6</sup>-laser, ICR, Kyoto University) で発振した中心波長 810nm, パルス幅 40fs, 周波数 10Hz のフェムト秒レーザーを用い、2つのパルスに分け、一方のビームを BBO 結晶により 405nm へ波長変換した後、光路差を  $\Delta t = -1000 - 1000$  ps の範囲で調整してから、再び同軸平行ビームにし、焦点距離 100 mm の石英レンズにより単結晶シリコン（厚さ 605-645  $\mu\text{m}$ , n 型、面方位(100)、抵抗率 1-100  $\Omega\text{cm}$ ) 表面へと集光照射した。正の遅延時間は2倍高調波パルスが先に照射され、負の遅延時間は基本波のパルスが先に照射されていることを示している。レーザー吸収制御のための2波長からなる複合レーザービームは基本波（波長 810nm, パルス幅 40fs）のパルスと2倍高調波（405nm, >40fs）のパルスから構成されている。基本波のフルエンス  $F_{810}$  はアブレーション閾値以下 ( $0.84F_{th}$ ) に、2倍高調波のフルエンス  $F_{405}$  はアブレーション閾値以上 ( $3.2F_{th}$ ) に設定した。得られた結果を図に示す。+600ps の遅延時間ではアブレーション率は  $0.0038 \mu\text{m}/\text{pair}$  であった。これは2倍高調波のみの照射により得られるアブレーション率  $0.01 \mu\text{m}/\text{pair}$  の約 1/3 でありアブレーションが抑制されたことを示している。

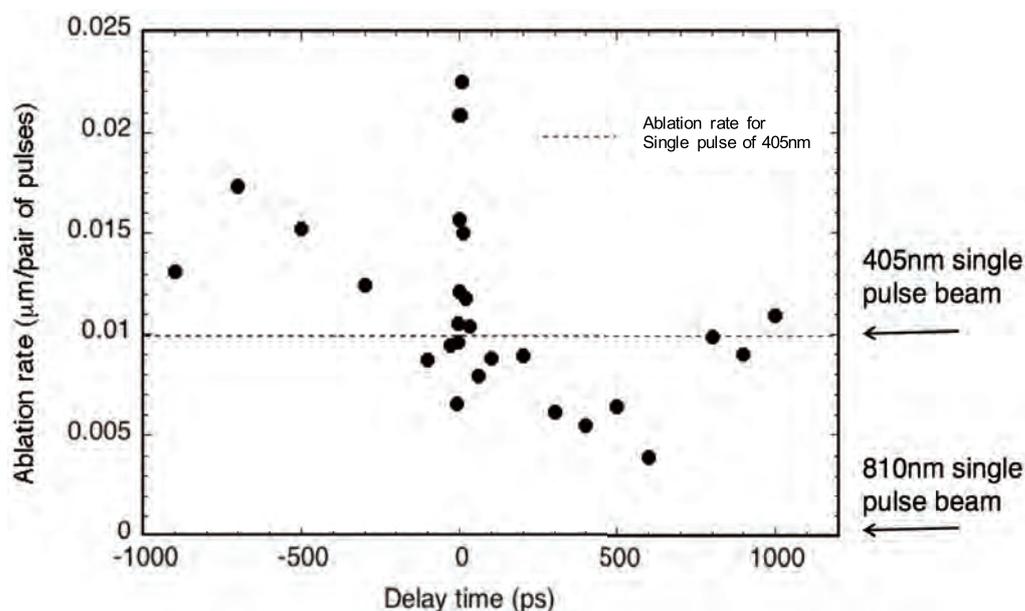


図 アブレーション率の遅延時間依存性

## 【成果報告】

[1] "Suppression of ablation by double-pulse femtosecond laser irradiation", Proc. SPIE 10522 (2018).

[2] "Extremely low ablation rate of metals using XeCl excimer laser", J. Micro/Nanoeng., 13 (2018) 17-20.

## 高輝度テラヘルツ波による材料表面への新規機能性付与

長島健 摂南大学理工学部

近年、波長が 100  $\mu\text{m}$  オーダーの高強度 THz 波パルス発生技術が急速に発展している。高強度 THz 波パルスは、強い光電場をピコ秒の時間スケールで物質に印加できるため、非熱的な光電場による物質加工、特に非晶質化が容易になることが期待される。加えて、本課題参画者らが THz 帯自由電子レーザー (THz-FEL) を用いて確認しているように、高強度 THz 波パルスによって特異な微細周期構造が生じることがわかっている<sup>1)</sup>。このように、高強度 THz 波パルス照射による新しい表面機能性付与加工の開拓が期待できる状況にある。そこで本研究では、

1. まず、現在利用できるマルチサイクル高強度 THz 波パルス光源である THz-FEL を用いた THz 波パルス加工による表面形態 (微細構造) 変化を明らかにした。
2. 微細周期構造生成機構解明のために、THz 波パルス照射部位での各種物性を高時間分解測定する必要がある。このために必要な、大型非線形結晶を用いたシングルサイクル高強度 THz 波パルス光源の開発を実施した。

### THz-FEL を用いた微細周期構造形成のその場観察

高抵抗シリコン基板に THz-FEL から照射されたマクロパルス 1 個を照射するたびに、光学顕微鏡で表面微細構造を観察した。マクロパルスの中心周波数は約 4.2 THz、フルエンスは 76 J/cm<sup>2</sup>であった。この結果、照射マクロパルス数  $N$  が 70 ~ 90 以下で波長の 23 分の 1 程度の高空間周波数周期構造 (HSFL) が形成されるが、 $N > 170$  では周期が波長程度の低空間周波数周期構造 (LSFL) が生成されることを明らかにした。HSFL の筋の方向は THz 波パルス電場と平行であるが、LSFL は電場に対し 60~90 度程度の角度であった。このことから、LSFL は、HSFL 構造へ THz 波パルスが照射されて誘起された表面プラズモンポラリトンによる電場増強によって生じる可能性を指摘した。

### シングルサイクル高強度 THz 波パルス光源の開発

大型 LiNbO<sub>3</sub> (LN) プリズムを用いたパルス面傾斜法によりシングルサイクル高強度 THz 波パルスを得るシステムを構築した。高強度化のために励起フェムト秒レーザーにはレーザー物質科学研究領域・阪部研究室の T<sup>6</sup> レーザーシステムを用いた。LN プリズムに照射した光パルスエネルギーは最大 40 mJ 程度であった。得られた THz 波パルスの中心周波数は 0.7 ~ 0.8 THz 程度であった。定比組成及び一致溶解組成 LN 結晶について、放射 THz 波パルスエネルギーの励起光パルスフルエンス依存性及びパルス幅依存性をそれぞれ測定し、THz 波パルスエネルギーを最大化する条件を明らかにした。結果として、最大 THz 波パルスエネルギー 0.2 mJ 程度が得られた。この時のピーク電場は 7.5 MV/cm 以上と見積もられ、世界的にもトップクラス<sup>2)</sup>のシングルサイクル高強度 THz 波パルス光源の開発に成功した。

### 成果報告 (論文, 学会発表等)

- [1] K. Mori, M. Hashida, T. Nagashima, D. Li, K. Teramoto, Y. Nakamiya, S. Inoue, and S. Sakabe, "Increased energy of THz waves from a cluster plasma by optimizing laser pulse duration," AIP Advances **9**(1), 015134 (2019).
- [2] T. Nagashima, A. Irizawa, M. Hashida, A. Higashiya, S. Suga, Shuji Sakabe, "In Situ Observation Of LIPSS Formation On Si Wafers Under THz-FEL Irradiation," The 43th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2018) (Nagoya, 9 Sept. 2018) paper No. Mo-P3-1b-1 (国際会議発表)
- [3] 細川誓, 橋田昌樹, 長島健, 井上峻介, 阪部周二 「テラヘルツ波誘起周期表面構造形成の高時間分解計測を目指した高強度テラヘルツ光源の開発」日本物理学会第 74 回年次大会 (九州大学, 2019 年 3 月 17 日) 講演番号 17aK207-1 (学会発表)

### 参考文献

- <sup>1)</sup> A. Irizawa *et al.*, Appl. Phys. Lett. **111**, 251602 (2017). <sup>2)</sup> X. Wu *et al.*, Optics Express **26**, 7107 (2018).

## レーザー駆動高強度テラヘルツ表面波の研究

時田茂樹 大阪大学レーザー科学研究所

テラヘルツフォトンクス分野では、従来、微弱なテラヘルツ波の発生・検出技術を利用した計測応用が主であったが、近年、テラヘルツ波源の高出力化が進んだことで、物質の非線形応答を発現したり、物質に非可逆的な変化を与えたりすることが可能になった。例えば、従来のポンプ・プローブ計測において、専らプローブパルスとして用いられてきたテラヘルツ波を、ポンプパルスとして利用できるようになった。昨今、テラヘルツ波源の高出力化に関する研究が盛んに行われている。

我々は集光強度がおよそ  $10^{18}$  W/cm<sup>2</sup> 以上の高強度フェムト秒レーザーを細い金属ワイヤーに照射することにより、非常に強いサブテラヘルツ表面波が高いエネルギー変換効率で発生できることを見出した。細い金属ワイヤーは低損失・低分散のテラヘルツ導波路であることが知られている。ワイヤーに導波されたテラヘルツ波（表面波）は、光ファイバー中に導波された光波のように柔軟に伝送できるだけでなく、テーパ形状の針先等を用いて容易に波長以下の空間に収束させることができる。この特徴は様々な応用に利用できると考えられる。しかしながら、本手法によるテラヘルツ発生法はまだ確立したものではない。今後の発展性を見極めるため、パワースケーリング、高効率化等の可能性を明らかにする必要がある。

京都大学の T<sup>6</sup> レーザー（パルス幅 40 fs、波長 810 nm）を用いて、電気光学サンプリング法により、テラヘルツ波電場強度のワイヤー直径依存性とレーザーパルスエネルギー依存性を定量的に測定した。このような詳細な依存性の測定には多数のデータポイントが必要になるため、長尺のワイヤーを長手方向に自動で送りながら真空中でレーザーを照射する装置を開発し、実験を実施した。Fig. 1 に示すように、テラヘルツ波の電場パルス波形はパルス幅 2 ps 程度の半周期の波形となっており、0.5 ps 以下の急峻な立ち上がりを有することがわかった。テラヘルツ波電場の空間分布は理論解（Hankel 関数）と一致し、観測したテラヘルツ波が表面波であることを確認した。直径 0.3～0.9 mm の銅ワイヤーを用いて同様の実験を行ったが、強い依存性は見られなかった。テラヘルツ波のピーク電場強度は、レーザー光のパルスエネルギーとともに増加し、約 0.67 乗に比例して大きくなることがわかった。

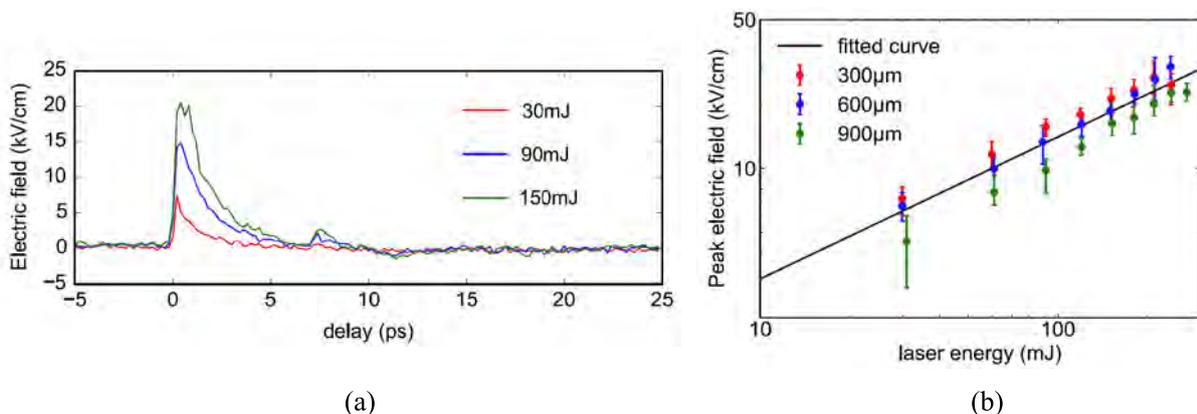


Fig.1 (a) Electric field waveforms of terahertz surface waves. (b) Peak electric field dependence on the laser energy.

## 超高強度レーザー生成重陽子ビームの大強度化 リチウムイオン電池計測、小型中性子源開発を目指して

藤田和久 光産業創成大学院大学

### 1. 目的

高強度レーザー利用の新分野開拓を目指し、イオンビーム分析と中性子発生技術に取り組んでいる。本共同研究では、レーザー生成重陽子ビームをリチウム電池材料に照射し、発生アルファ粒子のエネルギースペクトル等を測定し、リチウムイオン電池計測法開発の基礎データとする。また、D-Li 反応による中性子生成を指向し、生成量の向上の条件を探索する。

### 2. 実験方法

阪部研究室の超短パルス (40fs) , 超高強度 (10 TW) レーザーをプラズマチック薄膜ターゲットに照射し、TNSA (Target Normal Sheath Acceleration)により発生する MeV の陽子や重陽子ビームを、Li を含む材料に照射する。発生するアルファ粒子のエネルギー計測からリチウム存在量の大小の検出を試みる。今年度は特に、全固体リチウムイオン電池サンプルでリチウム含有量の異なる 2 水準各 2 個を対象とした。加えて、中性子発生については、レーザー中性子発生の前段の重水素ビーム発生におけるプリパルスの効果の検証として、メインパルスに対してプリパルスのタイミングを変化させ、荷電粒子発生の変化を観察した。

### 3. 実験結果

CR39 の飛跡を適当な溶液でエッチングし、アルファ粒子と陽子/重水素を区別した分析を行った。その結果、いずれのサンプルに対してもアルファ粒子とみられる痕跡は少数確認できたが、サンプル間でピットの数に明確な差異は見られなかった。プリパルス効果については、図のようにプリパルスタイミング依存性のある電子スペクトルが得られた。

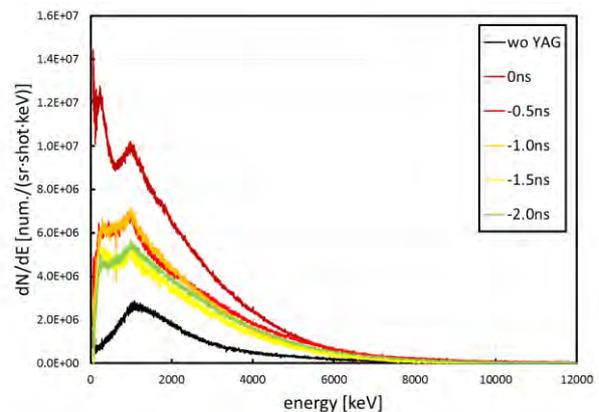


図 電子スペクトルのプリパルスタイミング依存性

### 4. 考察

Li イオン検出における CR39 による  $\alpha$  粒子観測においては、サンプルの大きさが小さく、対象とするリチウムイオンの絶対数が検出限界のレベルに近く、結果として検出が難しいレベルにあったことが推察される。本方式を適用するに当たってはより明るい源、もしくは時間をかけた観測が必要である。

中性子発生用の重水素ビーム発生実験においては、イオンスペクトル計測にはアラインメントの都合でデータ取得には至らなかったが、相関するであろう電子スペクトルの計測でプリパルスのタイミング変化による電子スペクトルの差異が明瞭に観測された。すなわち、プリパルスの大きさやタイミングに合わせたターゲット設計を行うことにより、中性子発生数を最大化することが可能な条件を見出せる可能性があることが示唆された。

### 5. 成果報告： なし

## 加速器ビーム制御コンポーネントの永久磁石化の検討

照沼信浩 高エネルギー加速器研究機構

国際リニアコライダー (ILC) 計画の技術設計報告書 (TDR) では、ダンピングリング (DR) 内の偏向磁石や補正磁石に電磁石を用いることが想定されている。そのため励磁のための電力費やその水冷システム、電源などの保守費用が必要になる。永久磁石を使えば、前述の電磁石の欠点を解消し、またコイルの冷却システムにおける漏水による事故の防止なども見込める。DR では、エミッタンスを小さくするため偏向磁場の大きさは比較的低い 0.13 T と設定することになっているため、永久磁石素材に比較的安価なフェライトが使用できる。補正磁石にも大きな磁場は要求されずフェライトが利用可能である。補正磁石 DR 内だけでなく後段のビーム輸送系の軌道補正にも適用可能であるため、開発の波及効果は大きい。一方、永久磁石では強度を可変にするために工夫が必要である。本研究では強度可変で ILC の DR に設置可能な偏向磁石と補正磁石の基本設計を行い、それらの性能を評価した [1,2]。

偏向磁石は製作・設置後のビーム試験や運転時に実際に発生する磁場を設計と合わせるため、磁場強度を微調整する必要がある。そこで、図 1 の様な C 型偏向磁石のヨーク部に挿入したローターを回転させることで磁束リターン部の磁気抵抗を変化させ、ビーム軌道上の磁場強度を変える方式を提案した。2D シミュレーションによりこの方式の効果を検証し、結果として 0.123~0.145 T と十分な可変範囲を持つことが確認された。一方、磁場分布の非線形成分を表す 6 極成分の抑制が要求されるが、これについては磁極 (pole) の端部の形状によって低減できるため、今後さらなる改良を行っていく。

補正磁石は偏向磁石と違い、両極性の磁場 (BL 積最大値 0.13 Tm) を発生させる必要がある。これは半径方向に磁化した円柱磁石 (図 2 のオレンジ色部分) の x 軸周りの回転により実現できる。この方式を採用した磁石の性能を調べるため RADIA4.31 を用いた 3D 磁場計算を実施し、基本となる磁気回路モデルの確認を行った (図 2)。さらに、発生する六極成分を抑制するために磁石中央部分の外径を外側よりも小さくする方法を提案し、改良したモデルを用いた計算によりその効果を検証した。

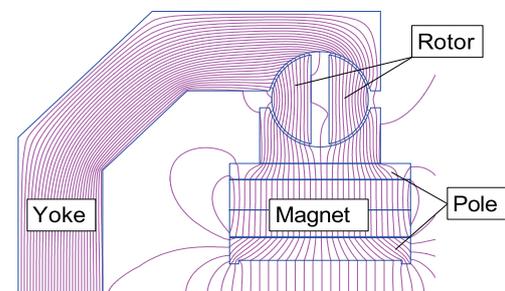


図 1 偏向磁石のモデル

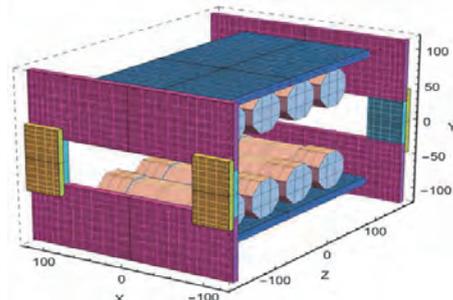


図 2 補正磁石のモデル

[1] Y. Iwashita, N. Terunuma, "Design Study of PM Dipole for ILC Damping Ring", IPAC2018, Vancouver, BC, Canada.

[2] Y. Iwashita et al., "Steering Magnets with Permanent Magnets", MOPO125, LINAC2018, Beijing, China.

# 化学反応の量子制御を目指した CEP 安定化自由電子レーザーのための省電力型超伝導加速空洞の製作方法の研究

羽島良一 量子科学技術研究開発機構

位相制御された自由電子レーザー（FEL）は化学反応の量子制御に有用な光源となるが、このような FEL の実現に必要な省電力型超伝導加速空洞の製造技術確立に向けて、以下の研究を進めた。

省電力型超伝導加速空洞として、4K で動作可能なスポーク型空洞の製造技術の確立を目指し、昨年度までに、空洞の主たる構成要素であるハーフスポークのプレス成型、トリム加工を行ってきた。プレス・トリム加工したハーフスポーク 2 個とビームパイプを用いてフルスポーク形状にするための電子ビーム溶接（EBW）の検討を行った。現在検討している電子ビーム溶接機は、水平面での垂直な 2 軸の直線移動、水平面内での回転移動、治具を作れば任意の傾斜角度になる回転軸の 4 軸駆動である。ただし、駆動制御の 1 ステップでは 1 軸しか動かすことができない。さらに電子ビームの焦点位置も 1 ステップ中では変更することができない。

フルスポークにするための溶接箇所はビームパイプ 2 ヶ所とスポーク側面 2 ヶ所である。ビームパイプ部分は斜め入射になるが、ビームパイプ軸を中心に回転させることで均一な条件で EBW することができる。しかしスポーク側面に関しては、形状が直線と円弧の組合せになっているため、単純な直線移動または回転移動だけでは均一な条件にならない。そこで 2.5 mm 厚のニオブ材を用いてハーフスポークを EBW するための条件出し試験を行った。電子ビーム電流や焦点位置、移動速度などのパラメータの最適条件を探るとともに、焦点位置、入射角度が変わったときの溶接仕上がりの違いを確認した。焦点位置の変化に対する違いはほとんどないが、入射角度に関しては、図 1 のように入射角度が大きくなると裏側の溶接ビードにうねりが現れるため、入射角度は 20 度程度以下に抑える必要がある。これらの結果をもとにフルスポークの EBW を行うための治具の設計、製作を行った（図 2）。

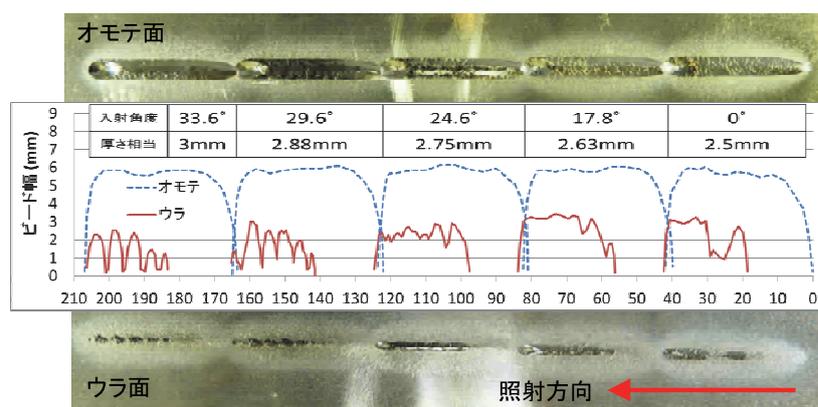


図 1：入射角度の違いによる溶接ビードの変化

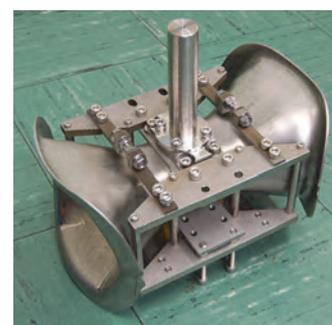


図 2：フルスポーク EBW 治具

## 発表論文

- [1] 沢村 勝, 羽島 良一, 佐伯 学行, 岩下 芳久, 頓宮 拓, 中村 哲朗, 渡邊 直久、「超伝導スポーク空洞製作の現状」、第 15 回日本加速器学会年会論文集, pp. 418-420 (2018)。

## 中性子速度濃縮法の開発

北口雅暁 名古屋大学現象解析研究センター

中性子は素粒子・基礎物理研究にとって良いプローブである。特に運動エネルギーが約 200neV 以下の超冷中性子は、容器に蓄積できるといったその顕著な性質を利用して様々な基礎物理実験が実行されてきた。速度 447 m/s の冷中性子は超流動ヘリウムのフォノンと散乱してエネルギーを落とし超冷中性子に変換される。入射する冷中性子の速度を 447 m/s にそろえてやることで、その変換効率を上げることができる。

「中性子速度濃縮法」は、この技術を冷中性子ビームに適用しその速度を 447 m/s にそろえるもので、基本原理を学会などで報告している。我々はすでに、1 T の勾配磁場と振動磁場を用いたスピン反転によって中性子の速度を制御することに成功している（参考文献 1）。

本研究課題ではこの中性子速度濃縮法の実証を目指し、設計検討を行った。実現可能な磁場（～7 T）を用いたスピン反転装置 1 つあたりの運動エネルギー制御はおおよそ  $1 \mu\text{eV}$  程度であるので、有効な利得を得るためには数十台装置を並べる必要がある。1 次元モンテカルロシミュレーションの結果、スピン反転装置 60 台、各スピン反転の効率が 90% で十分な濃縮効果が得られることがわかった（参考文献 2）。さらに、コイル端面の磁場の不均一性の影響を見積もるため、中性子の軌道を 3 次元的に追跡するシミュレーションを構築し、不均一な磁場領域を通過する中性子の割合や運動エネルギーの変化を調べた（図 1）。その結果、中性子の運動エネルギーをばらつかせるような影響はほぼ無視できることがわかった。

これらの計算を踏まえ、実証実験を行うセットアップを検討した。概念図を図 2 に示す。

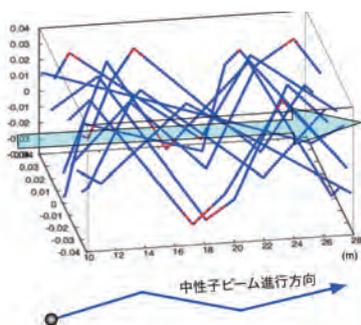


図 1：中性子輸送 3 次元計算の例：中性子はガイド管内壁で鏡面反射を繰り返して輸送される。各線は一つづつの中性子の軌道を示し、赤色は不均一磁場領域を通過したことを表している。

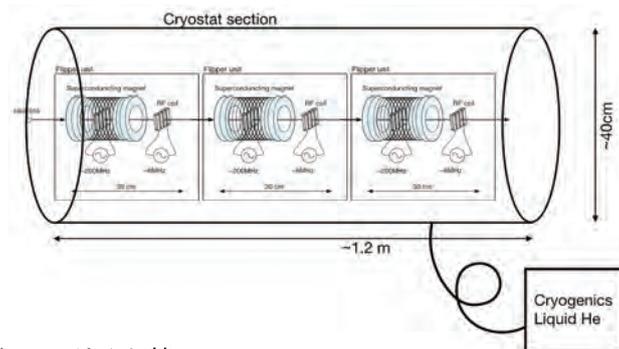


図 2：中性子速度濃縮のテストモジュールの概念図

### 参考文献

- [1] Y. Arimoto, et. al., Phys. Rev. A 86, 023843 (2012).
- [2] M. Kitaguchi, et., al., Prog. Theo. Exp. Phys. 2017.4 (2017): 043D01.

### 成果報告

“中性子電気双極子モーメント探索実験のための中性子速度濃縮法の設計”，北口雅暁他，第 73 回日本物理学会年次大会，東京理科大学(千葉県)，2018 年 3 月。

## 超伝導空洞の内面処理による高性能化とコスト削減の研究

佐伯学行 高エネルギー加速器研究機構

高純度バルクニオブ(Bulk-Nb)試験片の上に、インシュレーターと窒化ニオブの薄膜層を生成し、その超伝導特性を 3 次高調波(THD) 観測により測定した。具体的には、NbN(200 nm)/SiO<sub>2</sub>(30 nm)/Bulk-Nb と NbN(50 nm)/SiO<sub>2</sub>(30 nm)/Bulk-Nb の試験片を製作し、その試験片の下部臨界磁場 (Hc1) を昨年度の共同研究で製作した 3 次高調波(THD)観測装置によって測定した。また、同時に、薄膜を生成しない高純度バルクニオブ(Bulk-Nb)試験片の下部臨界磁場 (Hc1) も測定し、薄膜生成による Hc1 の変化を調べた。その結果、NbN(200 nm)の薄膜試験片において、バルクニオブ (Bulk-Nb)試験片よりも 17%高い Hc1 を観測することに成功した。また、NbN(50 nm)の薄膜試験片において、バルクニオブ(Bulk-Nb)試験片とほぼ同等の Hc1 を観測した。この結果は、実験に先立って行った理論計算の結果とほぼ合致しており、薄膜生成 (膜厚) パラメーターと Hc1 の関係を与える理論計算がおおよそ正しいことを実証することに成功した。この実験結果は、超伝導空洞の内面に生成すべき薄膜の最適 (膜厚) パラメーターを決める上で大きな進展である。また、窒素ドーブや窒素インフュージョンといった薄膜生成に準じる内面処理においては、超伝導空洞の周波数を上げても消費電力が上がらないことが報告されているため、本研究においても、従来使用していた 1.3GHz 超伝導加速空洞に加えて、3GHz 超伝導加速空洞(6 台)を新たに製造した。これにより、この 3GHz 超伝導加速空洞の内面に、最適な薄膜 (膜厚) パラメーターで薄膜生成を行い、実際の加速空洞において高い加速電界を実証する実験に進む基礎が構築された。

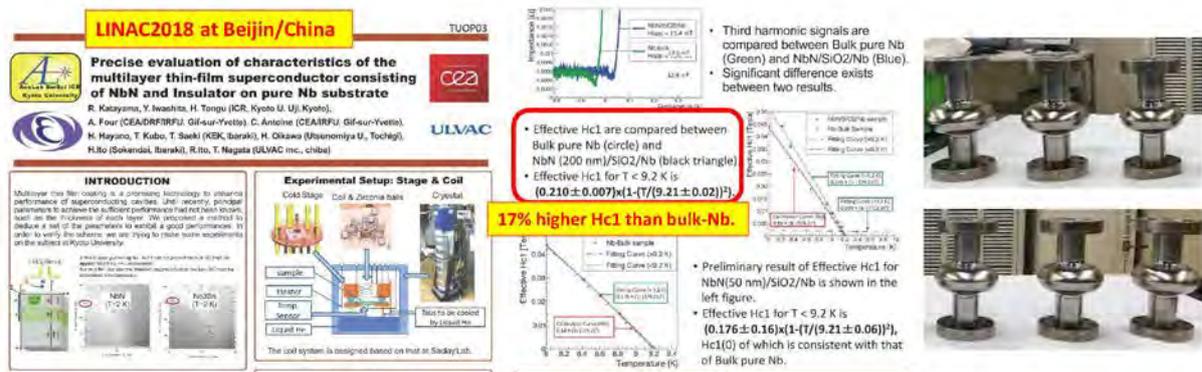


図 1 : NbN(200 nm)/SiO<sub>2</sub>(30 nm)/Bulk-Nb 試験片と NbN(50 nm)/SiO<sub>2</sub>(30 nm)/Bulk-Nb 試験片の下部臨界磁場(Hc1)の測定結果 (左、中) と、新たに製造した 3GHz 超伝導加速空洞 (6 台) の写真 (右)。

[1] 第三高調波電圧誘導法を用いた多層薄膜試料の超伝導特性の評価 / Evaluation of superconducting characteristics on the multilayer thin-film structure using the third harmonic voltage method, 片山 領, 岩下 芳久, 頓宮 拓 (京都化研), 佐伯 学行, 早野 仁司, 久保 毅幸 (高エネ研), 及川 大基 (宇都宮大学), 井藤 隼人 (総研大), 伊藤 亮平, 永田 智啓 (アルバック)、**年会賞を受賞**、15th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, August 7-10, 2018, Nagaoka, Japan.

[2] Precise Evaluation of Characteristic of the Multi-layer Thin-film Superconductor Consisting of NbN and Insulator on Pure Nb Substrate, R. Katayama (Kyoto ICR) et al., in proceedings of LINAC2018, Beijing, China (2018), p. 391, TUPO030, <http://accelconf.web.cern.ch/AccelConf/linac2018/papers/tupo030.pdf>.

## 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

これまで我々は、リチウムイオン二次電池(LIB)の電極内での充放電分布を非破壊で分析するための新規技術開発を行うことを目的として、実験研究を推進してきた。最終的に、パルス中性子ビームの LIB 試料透過イメージを磁気レンズにより拡大し、透過率の中性子波長スペクトルに中性子と電極材料との回折に起因して生じるブラッグエッジを分析することで、微細空間での充放電分布を非破壊で画像化する。昨年度まで、北海道大学加速器中性子源(HUNS)にて、化学研究所岩下芳久准教授の有するパルス中性子に対応した磁気レンズ(強度変調六極磁石)により、カドミウムマスクを通過した中性子イメージを拡大する実験を行ってきた。今年度は実際にブラッグエッジを測定するために、図1のLIB試料を模擬したマイカ粉末試料を準備したが、HUNSの更新作業により実験のためのマシンタイムを確保できず、同時に実験室の空間が狭く変更されたことを受けて、実験体系の再検討を行なった。

HUNS 実験室でこれまで、中性子ミラーを用いて中性子を浅く反射させることで、中性子源から最大 15m の距離を利用できた。しかし、今年度途中で実験室の遮蔽体の位置が変更され、最大 10m に限定された。また、中性子ミラーで反射させることも困難になった。そこで、強度変調六極磁石の内輪のボア径を小さくすることを考えた。

磁束密度はボア径の二乗に反比例するため、ボア径を小さくすることで磁場が強くなり焦点距離を短くすることができる。ボア径を小さくしたときに拡大像が得られるための光学設計は中性子の位置と角度を伝搬する行列を計算することで行なった。得られた中性子の飛跡を図2に示す。横軸は中性子源を原点として中性子の飛行する方向であり、縦軸は強度変調六極磁石の中心軸をゼロにとったときの中性子飛行方向に垂直の中性子位置である。Z=1.5m にオブジェクト、Z=4m に強度変調六極磁石を配置した。この時のボア径は直径 10mm である。オブジェクトが、Z=9m にて約 2 倍に拡大されていることがわかる。以上のように、今年度はブラッグエッジ模擬試料を製作するとともに、実験場所の制限に収まる新規実験体系を構築することができた。

論文発表： Iwashita, Y., Fuwa, Y., Ishida, T. and Kino, K. “Magnified Neutron Imaging with Modulating Permanent Magnet Sextupole Lens”, Proc. Int. Conf. Neutron Optics (NOP2017) 22 011008-1-7 (2018).

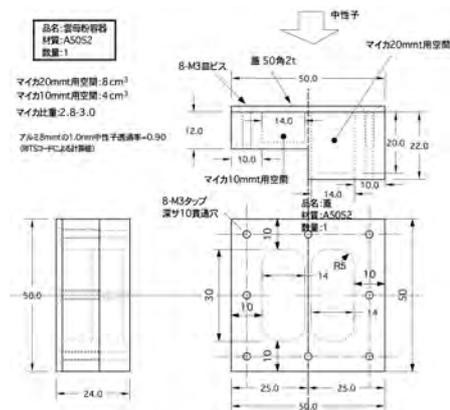


図1 製作したマイカ粉末試料容器の図面。

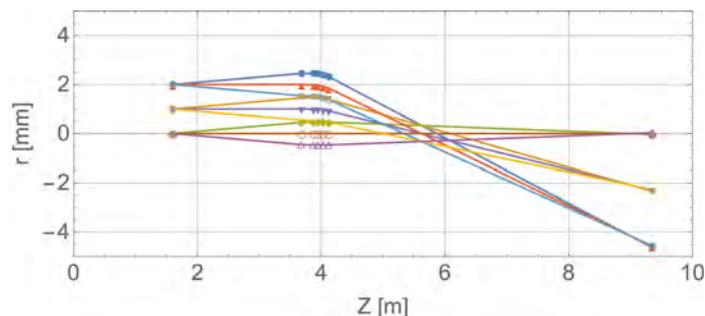


図2 計算した中性子の飛跡。

## Construction of metal-substituted carbenium ion and silyl cation and their applications for Lewis acid catalysts

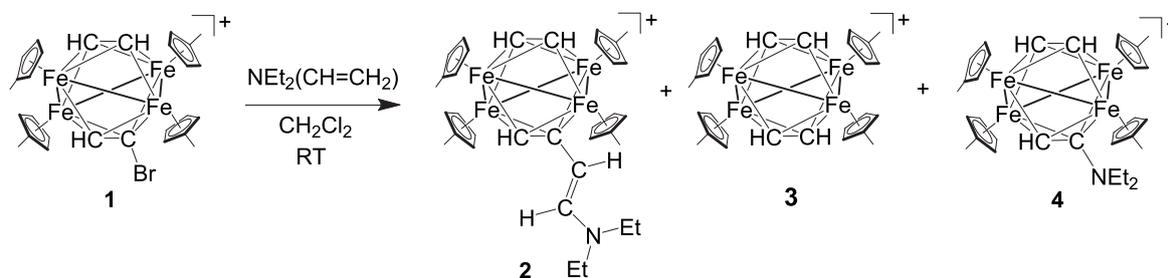
Masaaki Okazaki Hirosaki University

Carbenium ions are promising candidates as organic solvent-soluble strong Lewis acid catalysts. However, such trials have been limited for Mukaiyama aldol reactions, Sakurai allylations, and Michael additions by using triphenylmethyl cation as a Lewis acid catalyst. Recently, we reported the reaction between  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Fe}_4(\text{HCCH})(\text{HCC-Br})](\text{PF}_6)$  (**1**) and excess  $\text{NEt}_3$ , leading to the formation of  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Fe}_4(\text{HCCH})(\text{HCC-CH=CHNEt}_2)](\text{PF}_6)$  (**2**) and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Fe}_4(\text{HCCH})_2](\text{PF}_6)$  (**3**) in 26% and 49% isolated yields, respectively. A possible mechanism involving the generation of the free enamine has been postulated. In this work, the reaction mechanism was examined by the reactions of **1** with enamines under the similar reaction conditions.

The reaction of **1** with *N,N*-diethylvinylamine was performed in the presence of  $\text{N}^i\text{Pr}_2\text{Et}$  at room temperature for 30 min. After volatiles were removed, recrystallization of the residue from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /diethyl ether gave **2**, **3**, and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Fe}_4(\text{HCCH})(\text{HCC-NEt}_2)](\text{PF}_6)$  (**4**) in the molar ratio of 54:19:27 (scheme 1). Formation of **4** can be explained by considering the nucleophilic substitution reaction of **1** with  $\text{NEt}_2\text{H}$ , formed upon hydrolysis of enamine. When the reaction between **1** and diethylamino-1-cyclohexene was carried out, **3** was obtained in 78% isolated yield. Formation of the [4Fe-4C]-substituted enamine was not confirmed, probably due to the steric repulsion between the [4Fe-4C] moiety and the diethylamino group, which are mutually located at the cis position.

These experimental results indicate the generation of a cationic [CCH] subunit on the tetrairon core through the dissociation of the bromide anion. Coordination of  $\text{NEt}_3$  to the Lewis acidic carbon atom enhances elimination of  $\alpha$ -hydrogen atom by another  $\text{NEt}_3$  and intramolecular 1,4-hydrogen shift to form the enamine and **3**. Nucleophilic attack of the enamine to **1**, followed by deprotonation by  $\text{NEt}_3$ , gives **2**.

### Scheme 1



### Conference Presentation

Transformation of Tertiary Amines to Enamines at the Cationic [CCH] Subunit Bridged over Tetrairon Core. Ryo Funada, Masakazu Nishiya, Shun Ohta, and Masaaki Okazaki, 65th Symposium on Organometallic Chemistry (2018), Kyoto.

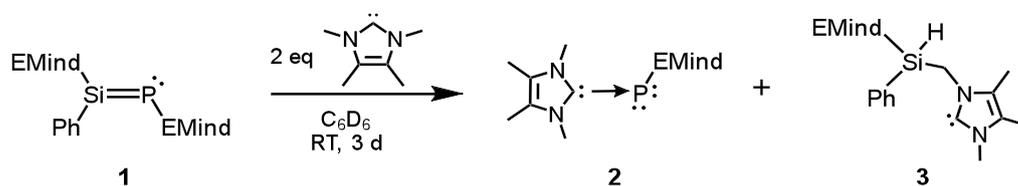
## Synthesis of Transition Metal Complexes Bearing a Low-coordinate Phosphorus Ligand and Their Application to Catalytic Reactions

Tsukasa Matsuo Kindai University

In this joint research, we have planned to investigate the development of low-coordinate phosphorus ligands and their coordination properties toward metal ions for the future application as catalysts. This year we have focused on a new P=Si bond breaking reaction of the phosphasilene with *N*-heterocyclic carbene (NHC).

We previously reported the reaction of the fused-ring bulky Rind-substituted diphosphenes, (Rind)P=P(Rind) (Rind = 1,1,3,3,5,5,7,7-octa-*R-s*-hydrindacen-4-yl), with NHC, giving the NHC-coordinated phosphinidene adducts, NHC→P(Rind).<sup>1)</sup> The experimental and computational studies indicate a stepwise P=P double bond-breaking via the formation and destruction of the intermediate NHC-diphosphene adducts with a highly polarized P–P bond.

The EMind-based phosphasilene, (EMind)P=SiPh(EMind) (**1**) (EMind = 1,1,7,7-tetraethyl-3,3,5,5-tetramethyl-*s*-hydrindacen-4-yl) gradually reacted with NHC at room temperature, resulting in a mixture of the NHC-bound phosphinidene, NHC→P(EMind) (**2**), and silicon(IV) compound (**3**), along with the cleavage of the P=Si double bond (Scheme 1). The products **2** and **3** have been characterized by spectroscopic methods. The molecular structure of the NHC-phosphinidene adduct **2** has been determined by X-ray crystallography. We are now investigating the reaction mechanism using DFT calculations.



**Scheme 1.** Reaction of **1** with NHC.

1) N. Hayakawa, K. Sadamori, S. Tsujimoto, M. Hatanaka, T. Wakabayashi, T. Matsuo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 5765–5769 (2017).

## 窒化炭素構造体の結晶構造決定のための基礎研究

坂牛健 物質・材料研究機構

## 目的：

窒化炭素構造体は、その長い研究の歴史に比較すると、その結晶構造があまり明確になっていない。そのため、半導体としての電子特性があることまでは確認されているが、その詳細については、結晶構造と同様に不明である。本研究の目的は、窒化炭素構造体において、実験的にも理論的にも固体物性を議論するための要素的な情報である結晶構造を決定することを目的としている。

## 結果、考察：

比較的高い結晶性が得られる窒化炭素構造体である poly(Heptazine imide)系構造体 PHI-1 を合成した。その粉末 X 線回折 (PXRD) のデータを見ると (図 1)、これまで多く合成・検討されてきた graphitic carbon nitride ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) と比較して結晶性がかなり高い物質が得られた。しかしながら、Rietveld 解析を試みたものの、十分に信頼できる結晶構造まで収束させるには、十分に高結晶でなかった。そのため、今後は NMR などを組み合わせて、局所的な構造を決定しながら、結晶構造全体を確定する必要があると、現状では考えている。

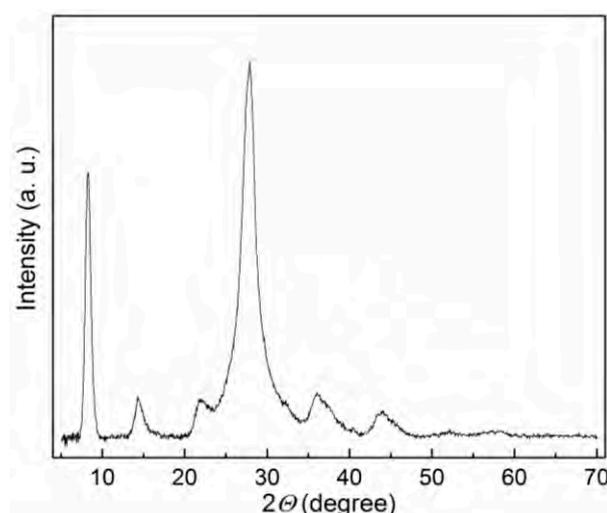


図 1. PHI-1 の PXRD パターン

## ペロブスカイト半導体を用いた新規冷却デバイスの実現可能性検討

山田昇 長岡技術科学大学

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

【実験方法】 図1にゼーベック係数測定の装置構成を示す。MAPbBr<sub>3</sub>、MAPbCl<sub>3</sub>（いずれも単結晶試料。MA = Methylammonium）の2種類の試料について測定を行った。電極作成および試料底面とヒーター間の接触抵抗低減を目的として試料上下面とセラミックヒーター（坂口電熱株式会社，MS-3）上面に金スパッタを施し、ヒーター上に試料を設置、試料底面を加熱した。このときの試料上下面の温度差と出力電圧の関係を、K型シーース熱電対（坂口電熱株式会社，T350251H）および電圧計（Keithley Instruments，6517B）を用いてそれぞれ測定した。測定試料は全て金光研究室において製作いただき、測定は長岡技術科学大学において実施した。

【実験結果】 図2に出力電圧の温度差依存を、表1に測定結果から見積もられた各種物性値をまとめる。熱伝導率は昨年度報告した値を示している。図2の近似直線の傾きをゼーベック係数とし、MAPbBr<sub>3</sub>は0.0765 V/K，MAPbCl<sub>3</sub>は0.0425 V/Kと見積もられた。この結果は、熱電材料として広く使われているBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>のゼーベック係数（0.0002 V/K）と比較して200倍以上高い値となった。一方で電気伝導率は10<sup>-7</sup>オーダーと低く絶縁体に近い値であった。結果としてZT値はBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>よりも低くなり、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>と同程度のZT値を得るためには電気伝導率の向上が必要であることがわかった。光励起状態での測定も実施しており、現在、結果を精査している。

以上のように、有機-無機複合層状ペロブスカイト化合物の熱電材料としての性能を議論できた。これらの特性を踏まえて、新規熱電デバイスの提案と高性能化への道筋を探っていく。

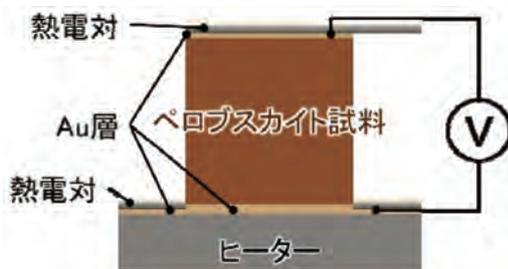


図1 ゼーベック係数測定装置構成

表1 熱電物性比較

	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	MAPbBr <sub>3</sub>	MAPbCl <sub>3</sub>
ゼーベック係数 S [V/K]	0.0002	0.0765	0.0425
熱伝導率 κ [W/m·K]	1.5	0.5	0.6
電気伝導率 σ [S/m]	80000	1.86 × 10 <sup>-7</sup>	8.19 × 10 <sup>-7</sup>
無次元性能指数			
ZT = $\frac{S^2 \times \sigma \times T}{\kappa}$ [-]	0.63	6.38 × 10 <sup>-7</sup>	7.23 × 10 <sup>-7</sup>

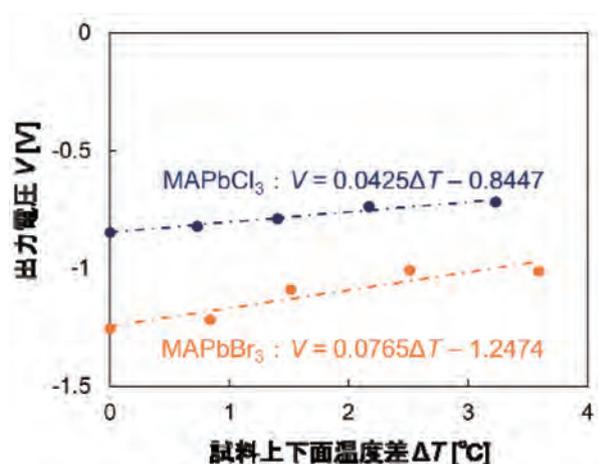


図2 出力電圧測定結果

## 新規レーザー顕微分光技術を活用したナノ発光材料の量子物性の研究

井原章之 情報通信研究機構

Colloidal quantum dots (CQDs), also known as semiconductor nanocrystals, are high-quality luminescent nanomaterial that exhibit high quantum yields at room temperature. They are used for various applications such as bio-imaging, color displays, LEDs, and lasers. They are also available for single-photon sources (SPSs), which can generate single photons efficiently [1]. The SPSs have been intensively studied as an important device for quantum technologies such as quantum communication, computation, and metrology. The SPSs composed of CQDs can be easily fabricated by drop-casting diluted CQDs on a glass substrate. By utilizing such convenient room-temperature SPSs, the development of further applications of quantum technologies will be accelerated.

In this work, we studied the properties of SPSs composed of CQDs by simultaneous measurements of photon correlation,  $g^{(2)}$ , and photoluminescence (PL) decay curves. We developed an advanced analysis technique that is available for the study of the sequential two-photon emission (STPE) of biexcitons in wide varieties of CQDs at room temperature. We improved the applicability of the analysis by considering a higher repetition rate of the laser pulse than the inverse of PL lifetime of the CQDs. We performed the analysis on the experimental data obtained for single CdSe/ZnS CQDs and compared the results with a theoretical calculation based on a model considering the STPE of biexcitons in single CQDs. We found that the analyzed experimental data, where a high-quality anti-bunching was observed on the  $g^{(2)}$  curves, agree well with the model calculation. We revealed that our advanced analysis technique, which facilitates determinations of the quantum yield of STPE and the absorption cross section of single CQDs, are available for various kinds of quantum dots and nanowires.

We also studied the characteristics of single photons emitted from CQDs using a low-noise detector known as a superconducting-nanowire single photon detector (SSPD). The SSPD was designed to have high detection efficiency in visible region and smaller dark counts than avalanche photodiode. We used a homemade confocal microscopic system and a time-correlated single-photon counting board to perform the time-gated  $g^{(2)}$  measurements, where a part of PL signal is removed by applying a temporal filter. We revealed that, for several numbers of single CdSe/ZnS CQDs, the value of  $g^{(2)}$  at time origin become 0.01-0.02. These values of single-photon purity are comparable to those reported for high-performance SPSs composed of various kinds of material, working in visible region at room temperature. The results provide a strong evidence that the time gate has a significant impact on the purity of single photons emitted from CQDs.

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

# Optical properties of lead perovskite solar cells by heterodyne interference spectroscopy

Yoshihiro OGAWA Joetsu University of Education

Lead perovskite solar cells are expected as new solar cell materials from their excellent energy conversion efficiency. To understand the electrical and optical properties of the lead perovskite solar cells, it is important to understand the photocarrier dynamics in the medium. In this study, the complex dielectric spectrum of the lead perovskite solar cells was measured by optical heterodyne spectroscopy using a mode-locked laser.

Supercontinuum light was used as a light source, and a heterodyne interferometer was made by inserting an acoustic optical modulator (AOM) in each arm of a Mach-Zehnder interferometer to apply frequency modulation. When frequency modulation of 40.000 MHz and 40.001 MHz is applied to two AOMs, a beat signal of 1 kHz appears. The amplitude and phase of this beat signal correspond to the amplitude and phase of the interference optical field. Therefore, by using a part of the light from the interferometer as a reference and using a two-phase lock-in amplifier, the amplitude and phase of the optical electric field can be directly measured by the two-phase lock-in amplifier. In this study, photocurrent that correspond to the population of the photocarrier is used as the signal of the lock-in amplifier. An interferogram of the photocurrent is obtained by scanning one arm of the Mach-Zehnder interferometer. Complex dielectric spectrum is obtained by Fourier transform of the interferogram. As a sample, a lead perovskite solar cell MAPbBr<sub>3</sub> single crystal was used, and the measurement was carried out at room temperature.

Figure 1 shows the interferogram of the photocurrent of the MAPbBr<sub>3</sub> single crystal. Real and imaginary parts of the photocurrent is obtained by heterodyne interference. Figure 2 is the complex dielectric spectrum of MAPbBr<sub>3</sub> single crystal obtained by the Fourier transform of Fig. 1. In the real part, the peak shape at the band edge (2.3 eV) is observed. In the imaginary part, absorption on the higher energy side than the band gap and a weak peak at 2.18 eV are observed.

We will henceforth clarify the photocarrier dynamics of the MAPbBr<sub>3</sub> single crystal using this method.

Conference Talks: Y. Ogawa, H. Tahara, Y. Kanemitsu, “Heterodyne interference spectroscopy of lead-halide perovskite solar cells,” 2018 Autumn Meeting, The Physical Society of Japan.

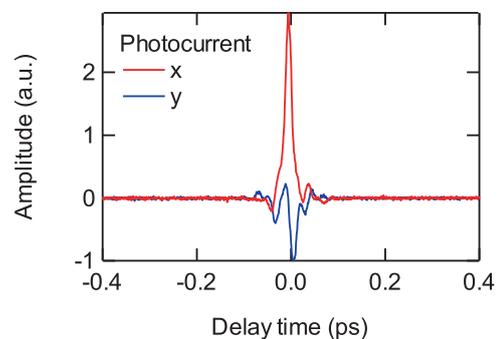


Fig. 1 Interferogram of photocurrent.

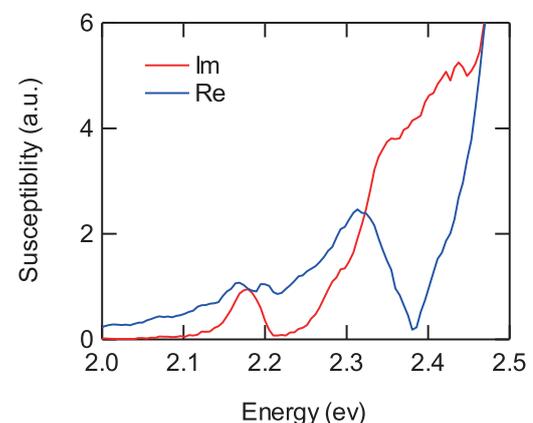


Fig. 2 Complex dielectric spectrum of MAPbBr<sub>3</sub> single crystal.

## Discovery of novel functional transition-metal oxides with ultra-high-pressure condition

Wei-tin Chen Center for Condensed Matter Sciences  
National Taiwan University

### Introduction

Recently there has been renewed interests in layered perovskite Ruddlesden-Popper  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  systems due to the improper ferroelectricity discovered in the  $n = 2$  family members. In the compound with such structure phase, the coupling of octahedral rotation and out-of-phase octahedral tilt modes drives polar distortions and leads to a ferroelectric ground state. A thermodynamically competition to the improper ferroelectric phase, however, occurs with a single out-of-phase rotation of the  $BO_6$  octahedra about the layering axis  $c$ . Such structure phase exhibits pronounced uniaxial negative thermal expansion (NTE). By studying the nature of the compliance matrix in the Ruddlesden-Popper series  $Ca_{n+1}Ge_nO_{3n+1}$  as a function of  $n$ , it is recently predicted that the magnitude of NTE should be maximized for  $n = 1$ . With this in mind, we have synthesized  $Ca_2GeO_4$  using high pressure techniques and show that it has the most pronounced NTE over the largest temperature range recorded to date in these systems.

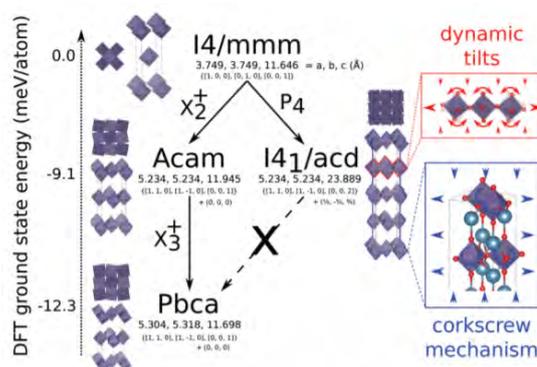
### Results and discussion

Olivine  $Ca_2GeO_4$  precursor was prepared with conventional solid state synthesis. The initial high pressure synthesis attempts for  $K_2MgF_4$  (Ruddlesden-Popper  $n = 1$ ) type structure using the olivine  $Ca_2GeO_4$  as precursor with 6 and 9.5 GPa conditions proved unsuccessful. The phase was successfully prepared under 15 GPa ultra-high pressure synthesis with a Kawai type 2-stage apparatus at Advanced Solid State Chemistry Laboratory in ICR. Further temperature dependent synchrotron x-ray diffraction analysis and density functional theory (DFT) first-principles calculations were conducted. The pronounced uniaxial NTE in  $Ca_2GeO_4$  over a large temperature range can be understood to be driven by low energy lattice vibrations related to a thermodynamically competing  $Pbca$  phase (shown in Fig. 1) in which these octahedral tilts condense, and the unusually compliant nature of the  $I41/acd$  structure. The unusually wide temperature range which these soft phonon modes persist may make them useful in controlling properties associated with thermal expansion, dielectric response and other phonon-mediated properties such as thermal transport, and the thermoelectric effect.

The results are published in *Chem. Comm.* 2019.<sup>1</sup>

### References

1. W.-T. Chen, C. Ablitt, N. C Bristowe, A. A Mostof, T. Saito, Y. Shimakawa and M. S Senn, *Chem. Comm.*, DOI: 10.1039/C8CC09614G, FEB 2019



**Figure 1** Different possible octahedral rotations and tilts of the  $Ca_2GeO_4$  structure.

## Synthesis of Low-coordinated Group 14 Element Species with Stable Redox Behavior

Takahiro Sasamori Nagoya City University

Partner Researcher: Prof. Norihiro Tokitoh ICR, Kyoto University

The principal research efforts of contemporary main group chemistry are focused on the development of advanced organic optoelectronic materials and materials that can be used for the activation of small kinetically inert molecules in the absence of transition metals. The development of advanced optoelectronic materials requires suitable building blocks, and these should exhibit the following physical properties: (i) a low LUMO level, (ii) a high HOMO level, and (iii) a correspondingly small HOMO-LUMO gap in order to promote the transfer of electrons. These very requirements should also be advantageous for functional main-group-element-containing molecules that aim at the activation of small inert molecules. Even though thiophenes have often been used as building blocks for organic optoelectronic materials, thiophene derivatives with a small HOMO-LUMO gap usually do not activate small inert molecules. Selenophenes, i.e., selenium analogues of thiophenes, are also excellent building blocks for organic optoelectronic materials. Specifically, they exhibit a smaller ionization energy relative to thiophenes, which is reflected in an effective electron-donating ability. Unfortunately, selenophenes are equally unable to activate small inert molecules. Moreover, the variety of available organic functional groups and molecular designs should be limited, given that the physical properties of thiophenes or selenophenes predominantly reflect the  $\pi$ -electron-properties of the butadiene moiety, which suggests that substitution with organic substituents and/or replacement of sulfur with selenium would not cause a significant improvement. The replacement of the carbon atoms in the butadiene moiety in thiophenes or selenophenes with heavier main-group elements has not yet been investigated in detail, mostly due to a lack of effective synthetic strategies or appropriate precursors. We have focused our attention on stable 1,2-digermacyclobutadienes as suitable precursors for 2,5-digermaselenophenes. We have succeeded in the synthesis of a stable 2,5-digermaselenophene and its reactivity in the activation of small kinetically inert molecules, which is predominantly governed by its small HOMO-LUMO gap.

- (1) 2,5-Digermaselenophenes: Germanium Analogues of Selenophenes, Sugahara, T.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *146*, 11206-11209 (doi: 10.1021/jacs.8b07588).
- (2) Reversible Isomerizations between 1,4-Digermabenzenes and 1,4-Digerma-Dewar-Benzenes: Air-stable Activators for Small Molecules, Sugahara, T.; Guo, J.-D.; Hashizume, D.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2263-2267 (doi: 10.1021/jacs.9b00129).

## Base Metal Catalysis for Creation of Functional Materials

Laurean Ilies RIKEN Center for Sustainable Resource Science

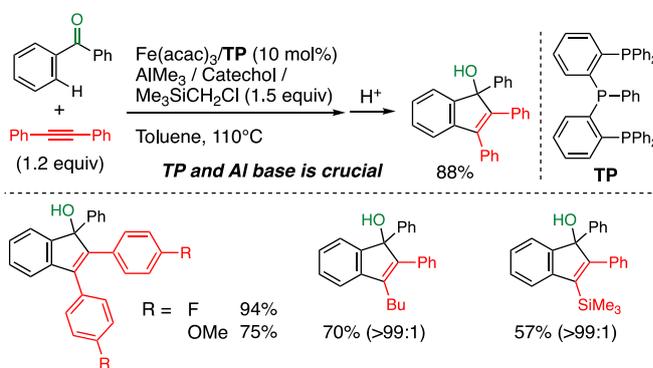
The most straightforward synthesis of functional organic molecules is the direct coupling of simple starting materials through C–H bond activation. While this strategy has received much attention recently, there are two major challenges remaining: 1) the starting materials often bear a complicated directing group, required for controlling reactivity and selectivity; 2) the catalysts are typically based on expensive and toxic transition metals, such as palladium, ruthenium, rhodium, etc. The purpose of this project is the development of catalysts based on inexpensive and non-toxic metals such as iron for the C–H bond functionalization of simple arene derivatives, and ultimately the utilization of the new methods for the creation of functional molecules.

During our investigations on iron-catalyzed C–H activation,<sup>1</sup> we have developed a triphosphine ligand (TP), which in combination with an iron salt could catalyze the C–H methylation of simple aromatic carbonyl compounds with trimethylaluminum.<sup>2</sup> However, these reactions were restricted to methylation. During last year, we developed a new aluminum reagent by mixing *in situ* trimethylaluminum, catechol, and (chloromethyl)trimethylsilane, and this reagent acted as a base for the iron/triphosphine-catalyzed direct coupling of aromatic ketones with internal alkynes to produce functionalized indenol derivatives (Scheme 1). Both the aluminum base and the triphosphine ligand were crucial for the success of this reaction.

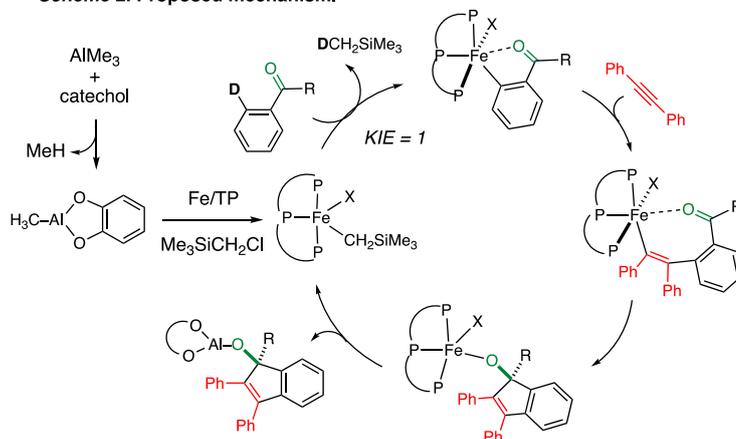
Notably, the reaction of unsymmetric alkynes proceeded regioselectively. A plausible reaction mechanism is shown in Scheme 2. The aluminum reagent transfers a trimethylsilyl group to an iron/triphosphine complex, which coordinates the ketone and readily cleaves the *ortho* C–H bond. The resulting ferracycle carbometalates an alkyne, following cyclization and transmetalation to give the indenol product and regenerate the iron catalyst.

This reaction is a rare example<sup>3</sup> of iron-catalyzed activation of an aromatic carbonyl compound, and the cyclative coupling with alkynes produces functional indenols, compounds of interest for medicinal chemistry. Future plans include the investigation of other electrophile coupling partner, and the synthesis of conjugated functional materials.

**Scheme 1. Iron-catalyzed C–H activation of ketones**



**Scheme 2. Proposed mechanism.**



- 1) (a) Shang R.; Ilies, L.; Nakamura, E. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9086. (b) Ilies, L. *Journal of Organic Synthetic Chemistry, Japan* **2017**, *75*, 802.
- 2) Shang R.; Ilies, L.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10132.
- 3) Kimura, N.; Kochi, T.; Kakiuchi, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14849.

## Development of first-row late transition-metal complexes with constrained geometry using tridentate anionic ligands

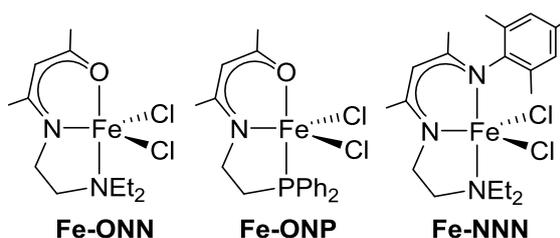
Yoshitaka Yamaguchi Yokohama National University

Tridentate pincer-type complexes have generated significant interest because the pincer-type ligand stabilizes the metal complex and its properties can be tuned to achieve optimal reactivity. We have focused on the development of first-row late transition metal complexes bearing tridentate pincer-type  $\beta$ -aminoketonato and  $\beta$ -diketiminato ligands. These ligands easily prepared by the condensation of acetylacetonone with a primary amine tethering a “third” donor unit. Therefore, we have demonstrated the systematic study on nickel complexes using these ligands and we revealed that both the conjugated framework ( $\beta$ -aminoketonato and  $\beta$ -diketiminato units) and the third phosphorus donor have significant influences on catalytic performance [1, 2]. In this research, we investigate the preparation of tridentate pincer-type iron(III) complexes and their application as a catalyst for the cross-coupling reaction.

We have already reported the synthesis of the tridentate  $\beta$ -aminoketonato iron(III) complex, **Fe-ONN**, and this complex acts as an effective catalyst for the cross-coupling reactions (*Chem. Lett.* **2011**, *40*, 983.). Thus, in order to improve

the catalytic performance of the iron complex, **Fe-ONP** and **Fe-NNN** were prepared. These complexes were isolated as purplish red and deep blue solids, respectively, whereas, **Fe-NNN** shows a highly unstable nature toward

air and moisture. Based on the study on a series of square planar nickel complexes, the NNN ligand brings about a sterically unfavorable situation around the metal center. The five-coordination geometry in **Fe-NNN** might cause the iron center further steric congestion. These complexes showed the catalytic activity for the cross-coupling reaction of bromocyclohexane with phenylmagnesium bromide, whereas complex **Fe-ONN**, which has already been reported, gave the best result. In iron complexes, the ONN-type ligand will be considered to make an effective situation around the iron center. The modification of the ligand systems and the preparation of their iron complexes are currently underway.



- [1] Asano, E.; Hatayama, Y.; Kurisu, N.; Kurihara, Y.; Ishihara, S.; Hashimoto, T.; Ueda, H.; Nagao, H.; Yamaguchi, Y. “Acetylacetonato-based pincer-type nickel(II) complexes: Synthesis and catalysis in cross-couplings of aryl chlorides with arylmagnesium bromides” *Dalton Transactions* **2018**, *47*, 8003–8012.
- [2] Kurisu, N.; Asano, E.; Hatayama, Y.; Kurihara, Y.; Hashimoto, T.; Funatsu, K.; Ueda, K.; Yamaguchi, Y. “A  $\beta$ -diketiminato-based pincer-type nickel(II) complex: Synthesis and catalytic performance in the cross-coupling reaction of aryl fluorides with aryl Grignard reagents” *European Journal of Inorganic Chemistry* **2019**, 126–133.

## シクロパラフェニレンにおける面内芳香族性の解明

村中厚哉 理化学研究所

【目的】シクロパラフェニレンはアームチェアカーボンナノチューブの最小構成単位であり、ナノスケールのリング構造に由来する特異な光学特性を示すことや、ベンゼン環に囲まれた空間がゲストを取り込むホストとして働くことなど、様々な機能創発が期待されている。これまでの研究により、シクロパラフェニレンのジカチオンは基底状態において  $(4N+2)$   $\pi$  電子系芳香族性、中性シクロパラフェニレンでは  $4N\pi$  電子系非芳香族性を示すことが明らかとなった。シクロパラフェニレンの芳香族性（面内芳香族性）は、通常の  $\pi$  電子系化合物の芳香族性とは異なり、環に対して平行な位置にある  $p$  軌道が相互作用することで発現する。面内芳香族性を示す分子はほとんど例がなく、面内芳香族性の詳細については未解明な部分が多い。そこで本研究では、シクロパラフェニレンの面内芳香族性について、理論計算と各種スペクトルを用いて明らかにすることを目的とした。今年度は、シクロパラフェニレンの最低励起三重項 ( $T_1$ ) 状態における面内芳香族性について解析した。また、シクロパラフェニレンを積み上げたような構造をもつナノチューブ部分構造の  $T_1$  状態についても理論計算を行った。

【実験方法】計算は Gaussian 09 または Gaussian 16 を用い、B3LYP を汎関数とする密度汎関数計算を行った。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。

【結果と考察】一般的な芳香族性分子では、基底一重項 ( $S_0$ ) 状態と  $T_1$  状態で芳香族性と反芳香族性が入れ替わることが知られている (Baird 則)。環サイズの異なるシクロパラフェニレンの中性種 ( $[n]$ CPP,  $n = 5-10$ ) とジカチオン ( $[n]$ CPP $^{2+}$ ,  $n = 5-10$ ) の  $T_1$  状態について密度汎関数計算を行ったところ、環の大きさにかかわらず中性種は  $T_1$  状態になると芳香族性を示し、ジカチオンは  $T_1$  状態で反芳香族性を示すことが明らかとなった。 $S_0$  状態と  $T_1$  状態で芳香族性が大きく変化することは、定常状態吸収スペクトルと過渡吸収スペクトルの形状が大きく変化することと対応した。シクロパラフェニレンを積み上げたような構造をもつナノチューブ部分構造について計算したところ、シクロパラフェニレンと同様に中性種は  $S_0$  状態で磁氣的に非芳香族性を示すのに対し、 $T_1$  状態になると磁氣的に芳香族性を示し、面内芳香族性分子においても一般的に Baird 則 が成り立つと考えられる。

【成果報告】 (1) Near-Infrared Fluorescence from In-Plane-Aromatic Cycloparaphenylene Dications, Y. Masumoto, N. Toriumi, A. Muranaka, E. Kayahara, S. Yamago, M. Uchiyama, *J. Phys. Chem. A* **122**, 5162-5167 (2018). (2) シクロパラフェニレンの面内芳香族性における Baird 則”, 増本 優衣, 鳥海尚之, 茅原 栄一, 山子 茂, 藤塚 守, 真嶋 哲朗, 村中 厚哉, 内山 真伸, 第 29 回基礎有機化学討論会, 2018年9月6-8日, 東京.

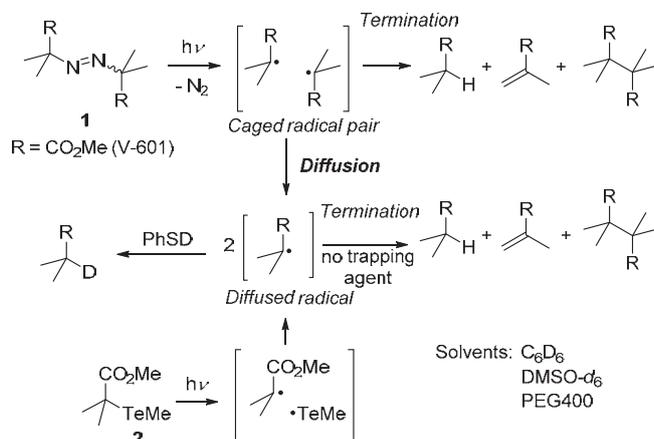
## Study of the reaction mechanisms of radical polymerization utilizing the reactivity of organotellurium compounds

Yasuyuki Nakamura National Institute for Materials Science

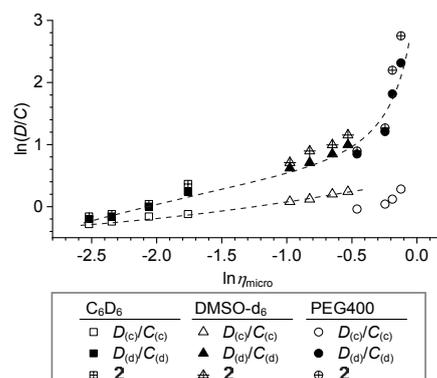
**Objective and Results of This Work.** The mechanism of termination reaction in the radical polymerization, i.e. the selectivity of a disproportionation and a combination, and the factors affecting them, has not been unclear and controversial. In this research with Prof. Shigeru Yamago supported by the Collaborative Research Program of the ICR, we carried out the model study of the termination reaction to clarify the effect of solvent viscosity, especially “microviscosity”, on the diffusion of radical and the termination mechanism focusing on the solvent cage effect.

Azo compound V-601 (**1**) and organotellurium compound (**2**) were used as the sources of radicals under photoirradiation at various temperature and solvents with different viscosity (Scheme 1). The diffusion efficiency ( $F_d$ ) of the generated radical from the initial solvent cage was determined by the reaction in the presence or absence of PhSD as a radical scavenger. The reactions revealed the  $F_d$  of radicals from **1** and the selectivity of a disproportionation and a combination ( $D/C$ ) of encountered diffused radicals ( $D_{(d)}/C_{(d)}$ ) are strongly affected by the solvent viscosity, and  $F_d$  and  $D_{(d)}/C_{(d)}$  showed respective good correlations with microviscosity ( $\eta_{\text{micro}}$ ) calculated from Einstein-Stokes equation and DOSY NMR measurements (Figure 1). In contrast, the selectivity of caged radical pair ( $D_{(c)}/C_{(c)}$ ) was rather insensitive. On the other hand, the photolysis of **2** showed the diffusion of all radical generated and the determined  $D/C$  was well matched with  $D_{(d)}/C_{(d)}$  of **1**. The difference in viscosity dependence between  $D_{(c)}/C_{(c)}$  and  $D_{(d)}/C_{(d)}$  is explained by the spin state of the radical pair inside and outside the cage and the spin state dependent configurational changes of the radical pair upon their collision. As the configurational change of the radicals associates the displacement and reorganization of solvents around the radicals, the termination outside the cage which requires larger change than that inside the cage is highly viscosity dependent.

**Publications.** 1) Li, X.; Ogihara, T.; Abe, M.; Nakamura, Y.; Yamago, S. *Manuscript Submitted*. 2) Li, X.; Nakamura, Y.; Yamago, S. 67<sup>th</sup> Symposium on Macromolecules (SPSJ), **2018**, 2B12.



**Scheme 1.** Generation of radicals from **1** or **2**, and the fate of the generated radicals in the presence or absence of PhSD.



**Figure 1.** Correlation of  $D/C$  with microviscosity in the termination of radicals from **1** or **2**.

## 次数相関のある複雑ネットワークの解析

竹本和広 九州工業大学大学院情報工学研究院

### 研究目的

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

### 検討内容

今年度も昨年度に引き続き次数相関を持つネットワークとネットワークのクラスターのサイズや個数の分布との関係性について検討を行った。しかしながら、具体的な成果が出るには至らず現在も検討中である。一方、研究目的とは少し離れるが、新たな研究トピックについて検討を行った。具体的には、Partial Least Square 法に基づく腫瘍細胞における遺伝子発現量及び薬物反応データの関係性の推定法の開発である。先行研究において、同一腫瘍の細胞株における遺伝子発現データ、薬物反応データ、および、遺伝子ネットワークデータが与えられた際に Partial Least Square 法によるスコアづけにより腫瘍と関連が深いと考えられる遺伝子セットと薬物の組み合わせをコモジュールとして同時に推定する手法が開発されていた。本研究において我々はこの先行研究の拡張を試みた。具体的には、上記3種類のデータに加え、薬物間の相互作用からなるネットワークデータも統合し解析する手法を開発した。さらに、Multi-Block Partial Least Square 法を応用することにより遺伝子のコピー数変異データも統合した解析手法を開発した。計算機シミュレーションにより、提案手法のいずれもが既存手法と比較してコモジュールをよりバランスよく、かつ、高精度に抽出することを示した。さらに、実データよりコモジュールを抽出し、そこに含まれる遺伝子や薬物が腫瘍と関連性を持つことを文献調査などにより確認した。Journal 論文を発表するには至っていないが、本成果について情報処理学会バイオ情報学研究会にて研究発表を行った。

## Novel Approaches to Prediction of Caspase Cleavage Sites

Jiangning Song   Monash University • Biomedicine Discovery Institute

**Research Purpose:** Caspases are key enzymes involved in cell apoptosis and play pivotal roles in regulating and determining the fate of cells. Thus it is of fundamental importance to understand the functions of various types of caspases and their target substrate proteins. To this end, computational prediction of substrate cleavage sites is highly desirable and extensive studies have been done. We have also been studying this problem and published some papers since 2010. In this project, we aim to develop next-generation methods for improved prediction of caspase target substrates and cleavage sites. For that purpose, we will perform an in-depth analysis of all existing tools and identify their advantages/disadvantages. Based on our benchmarking analysis, we will further develop novel accurate prediction methods. We may also study other related prediction problems in protein informatics and then further develop novel accurate prediction methods.

**Results:** We conducted a comprehensive review and survey of 19 computational methods for predicting protease-specific substrates and cleavage sites in the past two decades. We performed comprehensive independent tests to assess the performance of existing tools for predicting protease-specific cleavage sites across 10 different proteases. The results suggest that PROSPERous, which was previously developed by us, is the most accurate generic tool for predicting cleavage sites of multiple proteases [1]. We also conducted another comprehensive survey of 12 computational methods with a particular focus on assessing the prediction of cleavage sites for caspases and validation via biological experiments [2]. Furthermore, we have also developed iProt-Sub, which is a comprehensive package for accurately mapping and predicting protease-specific substrates and cleavage sites [3]. Supported by the ICR collaborative grant, we have recently developed a new deep learning-based method, MUscADEL, for predicting lysine post-translational modifications [4] based on a comprehensive survey on a large collection of 49 state-of-the-art approaches, and also developed a two-layer ensemble method for prediction of type III bacterial secreted effectors [5].

### Publications:

- [1] F. Li et al.: Twenty years of bioinformatics research for protease-specific substrate and cleavage site prediction: a comprehensive revisit and benchmarking of existing methods, *Brief Bioinform*, in press.
- [2] Y. Bao et al.: Toward more accurate prediction of caspase cleavage sites: a comprehensive review of current methods, tools and features, *Brief Bioinform*, doi: 10.1093/bib/bby041.
- [3] J. Song et al.: iProt-Sub: a comprehensive package for accurately mapping and predicting protease-specific substrates and cleavage sites, *Brief Bioinform*, doi: 10.1093/bib/bby028.
- [4] Z. Chen et al.: Large-scale comparative assessment of computational predictors for lysine post-translational modification sites, *Brief Bioinform*, doi: 10.1093/bib/bby089.
- [5] J. Wang et al.: Bastion3: a two-layer ensemble predictor of type III secreted effectors, *Bioinformatics*, doi: 10.1093/bioinformatics/bty914.

## Control and Analysis of Complex Networks via Minimum Dominating Sets

Jose C. Nacher Department of Information Science, Toho University

**Research Purpose:** Various biological information networks including metabolic networks, protein-protein interaction networks, and ncRNA-protein interaction networks have the scale-free property (i.e., power-law degree distribution), different from random networks. We have been developing theory and methods for analyzing these scale-free networks. In recent years, we have been focusing on controllability of scale-free networks and developing theory and methods based on the minimum dominating set (MDS), which is a well-known concept in graph theory. In this study, we extend our MDS-based framework to handle multi-layer networks. By the way, a new approach based on the feedback vertex set (FVS) has recently been proposed to control directed complex networks. However, multiple minimum FVS configurations may exist and thus the selection of vertices may depend on input data representations and algorithms. Therefore, we need to extend the FVS-based framework so that so that the set of driver nodes is uniquely determined.

**Results :** For multi-layer networks, we defined the multilayer control problem in terms of the minimum dominating set (MDS) controllability framework. Based on this definition, we mathematically demonstrated that simple formulas can be used to estimate the size of the minimum dominating set in multilayer (MDSM) complex networks. Furthermore, we developed a new algorithm that can efficiently identify the MDSM in up to 6 layers, with several thousand nodes in each layer network. We also revealed that the MDSM size for similar networks did not significantly differ from that required to control a single network. We applied our methods to 70 genome-wide metabolic networks across major plant lineages, which unveiled some relationships between controllability in multilayer networks and metabolic functions at the genome scale [1].

For the FVS-based framework, in order to address the ambiguity on the minimum FVS (MFVS), we adopted an existing approach that classifies vertices into three categories, which had been successfully applied to maximum matching-based and minimum dominating set-based controllability analysis frameworks. We developed an algorithm to compute the critical, intermittent, and redundant vertices under the MFVS-based framework, where these three categories include vertices belonging to all MFVSs, some (but not all) MFVSs, and none of the MFVSs, respectively. The results of computational experiments using artificially generated networks and real-world biological networks suggest that the proposed algorithm is useful for identifying these three kinds of vertices for relatively large-scale networks [2].

### Publication:

- [1] Jose C. Nacher, Masayuki Ishitsuka, Shuichi Miyazaki, Tatsuya Akutsu: Finding and analysing the minimum set of driver nodes required to control multilayer networks, *Scientific Reports*, 9, 576, 2019.
- [2] Yu Bao, Morihiro Hayashida, Pengyu Liu, Masayuki Ishitsuka, Jose C. Nacher, Tatsuya Akutsu: Analysis of critical and redundant vertices in controlling directed complex networks using feedback vertex sets, *Journal of Computational Biology*, 25, 1071-1090, 2018.

## **Development of prediction method for growth conditions based on microbial genome information**

Susumu Goto Research Organization of Information and Systems

**Objectives:** This research project aims at developing a prediction method for growth and culture conditions of microbes, especially those unculturable and not-yet-cultured. Recent advances in metagenomic analyses have provided a huge amount of DNA sequences of microbes that may lead to complete genome sequences of uncultured microbes. The genome information then can be used to infer physiological and metabolic potential. We use the association between this potential and culture conditions, such as growth media and physicochemical factors, for prediction of culture condition of a new microbe by its genome.

**Experimental methods:** We first selected 100 genomes (50 anaerobes and 50 aerobes) and calculated module completion ratio (MCR) patterns by using the MAPLE system developed by the collaborators (Dr. Takami and Prof. Ogata) and myself. The MCR pattern is an index for the physiological and metabolic potential computed from the genomic contents (gene sets) and we analyzed functional similarities of the 100 genomes by using principal component analysis (PCA) of their MCR patterns. Next, we extracted their culture conditions from the growth media data database being developed at the Database Center for Life Science and created entries if they are not registered in the database. The growth media were also grouped based on the components included in the media. We associated genome information with media and physicochemical information by the relationship between MCR clusters and media clusters.

**Experimental results and Discussion:** The PCA result of the MCR patterns showed separation between anaerobes and aerobes with a few exceptions, i.e. the first principal component was correlated with the oxygen requirement for growth. Mapping the clustering results of growth media to the PCA plot indicated that growth media similarity and MCR pattern similarity are correlated. As a next step, we have mapped the MCR pattern of a microbe that is difficult to culture in the known growth media and not in the original 100 genomes, and found that a possible growth media from the microbe that is not similar in the phylogenetic relationship but in the MCR pattern to the one we mapped. We are currently working on wet lab experiments whether the growth media can work for the microbe. We also developed a new tool to assign functions to a given gene set to improve metabolic potential calculation (Aramaki 2019).

**Publications:** Aramaki T, et al. BioRxiv. doi: <https://doi.org/10.1101/602110> (2019).

## 赤潮発生後の生態遷移における巨大ウイルスの生態学的役割の解明

長崎慶三 高知大学農林海洋科学部

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

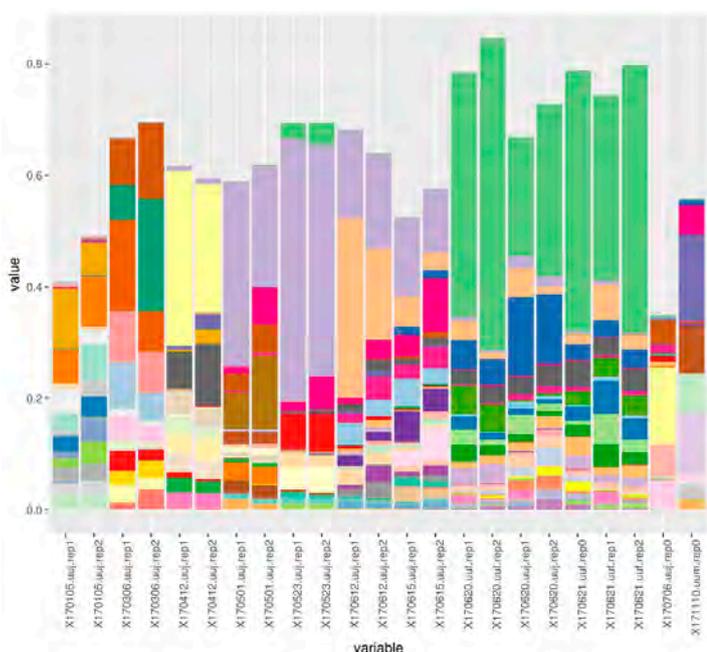
本年度は、研究代表者らが浦ノ内湾での定期的サンプリングを4月から9月にかけて16回実施し、巨大ウイルスを含む水柱サンプルを採取した。また平成

31年2月の時点で、平成29年度以降に採取した全てのサンプルについてDNAの抽出を完了した。現時点で、浦ノ内湾サンプルを利用した巨大ウイルスメタバーコーディングも一部進めており(図)、今後、全てのサンプルについて同技術を適用する予定である。また、PCRの回数を減らして実験作業を効率化するため、異なるプライマーを組み合わせる手法に関して検討を行い、実験の効率化に成功した。これら予備的解析に関する論文は現在執筆中である。今後の共同研究の継続により、未だ詳細が明らかにされていない赤潮とウイルスの関係性について新たな知見が得られ、新種の藻類感染性ウイルスが多数発見されるものと期待される。

なお、本課題に係る研究会議を平成30年8月に高知で行った。平成31年3月にも京都で2回目の研究会議を行う予定である。

発表論文（謝辞あり）

Li Y., Hingamp P., Watai H., Endo H., Yoshida T., Ogata H. Degenerate PCR primers to reveal the diversity of giant viruses in coastal waters. *Viruses*, 10, 496 (2018).



図：メガプライマー法により測定した、高知県浦ノ内湾におけるメガウイルス科ウイルスの季節変動。

## 日本の水環境からの新規巨大ウイルスの単離とゲノム解析研究

武村政春 東京理科大学

【目的】研究代表者は最近、北海道にある温泉の水から、アcantアメーバに感染する新規巨大ウイルス *Acanthamoeba castellanii medusavirus* (Medusavirus) の分離に成功した。平成 29 年度までの研究により、これまでに報告されている巨大ウイルスとは異なるウイルスであることが明らかとなってきた。そこで本研究では、①Medusavirus がもつ遺伝子に関する分子系統学的解析を、化学研究所・緒方博之教授を共同研究者、同大学院生・吉川元貴氏を研究協力者とした共同研究として行い、その分子系統学的帰属、ならびにその分子進化の過程を明らかにすることを目的とした。さらにこれに加え、②京都の水環境から新規巨大ウイルスを分離することを試みることにした。

【実験方法】①GeneMark により行った遺伝子予測をもとに、Medusavirus のいくつかの遺伝子について、バイオインフォマティクス解析、分子系統解析を行った。②京都府宇治市を流れる戦川から水のサンプリングを行い、アcantアメーバを宿主とした新規ウイルスのスクリーニングを行った。得られたウイルスの一部遺伝子の塩基配列解読を行い、その分子系統学的解析を行った。

【実験結果】①平成 29 年度の共同研究により、Medusavirus ゲノムは、全長が 381,277 bp (G + C = 61.7%) の直鎖状二本鎖 DNA ゲノムであり、B 型 DNA ポリメラーゼ、MCP (major capsid protein)、DNA packaging ATPase、そしてヒストン遺伝子など主要遺伝子の分子系統解析により、Medusavirus が他の NCLDV ファミリーと進化的に極めて遠いことが示唆されていた。本年度では、Medusavirus ゲノムに、細胞周期制御タンパク質の一種サイクリン B、プログラム細胞死と関わるメタカスパーゼ、タンパク質の細胞核移行に関わる Ran とそれぞれ homology の高い遺伝子が存在することが明らかとなった。②京都府宇治市の戦川の水サンプルから、マルセイユウイルス科と考えられるウイルスを分離することに成功した。解読した MCP 遺伝子の塩基配列より、このウイルスがマルセイユウイルス科系統 A に属する新規ウイルスであることがわかり、「Kyotovirus」と命名した。

【考察】①Medusavirus 遺伝子の分子系統解析などにより、Medusavirus がアcantアメーバを自然宿主とするウイルスであり、アcantアメーバとの間でこれまで多くの遺伝子の水平移動に関わってきたことが明らかとなった。また Medusavirus の機能と進化のしくみを明らかにすることにより、真核生物の進化の謎に迫っていけることが示唆された。今後は Medusavirus ヒストンの機能解析、粒子構造解析などを行い、真核生物との相互作用ならびにその分子進化のあらましを明らかにしていく予定である。②新しく分離した Kyotovirus は、同じくマルセイユウイルス科で東京の河川敷から分離された Tokyovirus とは系統が異なることが明らかとなり、日本国内のマルセイユウイルス科に多様性が見られることが示された。今後は Kyotovirus の全ゲノム解析、国内の他地点からのウイルスの分離とゲノム解析を行い、マルセイユウイルス科の多様性のあらましを明らかにしていく予定である。

### 【成果報告】

1. Yoshikawa G, Blanc-Mathieu R, Song C, Kayama Y, Mochizuki T, Murata K, Ogata H, Takemura M. (2019) Medusavirus, a novel large DNA virus discovered from hot spring water, Journal of Virology (in press).
2. ○青木啓太, 吉川元貴, Romain Blanc-Mathieu, 緒方博之, 武村政春. 真核生物と同じ 5 種類のヒストン遺伝子を持つ新規巨大ウイルス *Acanthamoeba castellanii medusavirus* の解析. 第 41 日本分子生物学会年会, 横浜, 2018.11.28.-30.

## Machine Learning based Integration of Diverse Biological Data with Network

Masayuki Karasuyama Nagoya Institute of Technology

A variety of biological data can be represented as a *network* such as protein–protein interaction (PPI) networks and metabolic networks. *Graph* is an established way to represent network data mathematically, in which a node represents an object and an edge connecting two nodes represents a relationship between the two nodes. For instance, PPI networks regard a protein as a node and an interaction as an edge in a graph. On the other hand, we often have numerical data as well, i. e., a set of feature vectors, and in particular we consider the case that each dimension of a feature vector corresponds to each node of the given graph. In PPI networks, a gene expression value corresponds to each protein (a node), and they are required to analyze simultaneously. For practical analysis, the primary importance is often in analyzing coordinated variations of the features on the graph to understand underlying mechanisms of how the graph is related to the observed numerical data.

Based on the motivation mentioned above, in this study, we consider the following problem setting: Identifying covariance structure generated from interactions on given graph nodes, and creating an interpretable representation of those interactions. When we consider the numerical input data only, principal component analysis (PCA) and factor analysis (FA) are effective basic tools to achieve this goal, which provide an interpretable data reduction using a linear latent variable model. Obviously, these well-known methods are not optimal for our purpose because they do not consider the graph at all.

For better interpretability, we employ a Gaussian based approach, in which the graph connectivity is interpreted as conditional dependency. Our method, called *graph FA*, first maps numerical data onto a graph using a Gaussian model having the graph connectivity as the conditional dependency, by which we extract covariance explained by the graph. From the estimated Gaussian, we construct a lower dimensional linear model by FA. The extracted lower dimensional representation is easy to interpret because of the Gaussian assumption, and summarizes coordinated variations explained by the graph connectivity, while naive application of classical methods (like PCA) can not deal with the graph structure. We emphasize that the procedure of graph FA is simple but has not been explored in depth so far.

An important contribution is to explore the connection between graph FA and a graph node clustering. We prove that graph FA is a continuous approximation of a graph node clustering based on a graph path-based kernel. This connection indicates that graph FA is effective not only on the conventional noise-reduction explanation of the observation by FA but also on identifying important subgraphs having strong interactions. In our experiments, we perform a clustering based empirical evaluation on synthetic datasets, and also show results on a significant subgraph identification problem in a biological network.

[1] M. Karasuyama, H. Mamitsuka, Factor Analysis on a Graph, *Proceedings of the 21th International Conference on Artificial Intelligence and Statistics (AISTATS 2018)*, vol. 84, pp. 1117–1126, 2018.

## 統計的機械学習による分子ネットワークの差分解析法

茅野光範 帯広畜産大学グローバルアグロメディシン研究センター

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

まず、問題を明らかにする。図1は、5つの遺伝子 A-E の発現量のうち2つの遺伝子の散布図（図1左）、全ての5遺伝子の発現量のヒートマップである。図1において、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）。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。

前年度までは手法の提案、数値実験による提案手法の評価、公共の遺伝子発現データ（Gene Expression Omnibus ; GEO から入手した延べ約 100 万個の遺伝子群）に提案手法を適用し、生物学的に意義のある遺伝子群が検出出来ることを確認した。今年度は、先行研究で報告されている、相関ネットワークが変化する遺伝子群の具体例を集め始め、これらの成果を元に研究代表者と共同研究者との共著論文を執筆し、修正を重ねている。今後、グラフネットワーク理論（馬見塚教授、Nguyen 助教、山田助教）、計算機統計学（Wicker 教授）、アルゴリズムやマイニング理論（中村教授、瀧川准教授）を駆使した機械学習・統計的な分子ネットワーク解析法の提案が考えられ、また、これらの解析法の具体的な生命科学現象への応用（例えば農学への応用、大西准教授）が課題である。

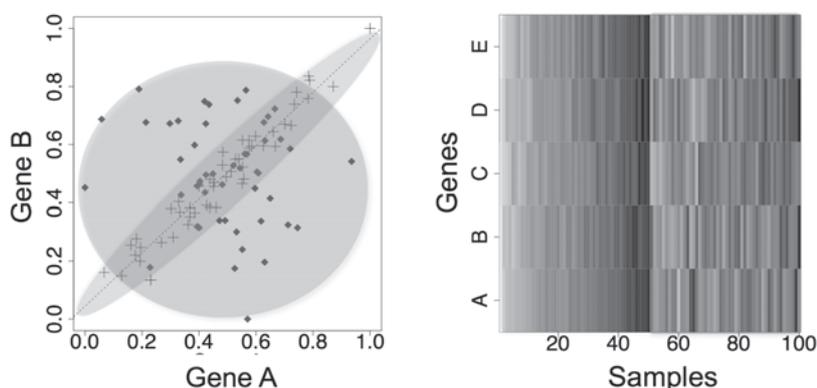


図1 case/control により相関構造が変化する遺伝子対 A, B（左）と、同様な相関構造変化を持つ遺伝子群 A-E のヒートマップ（右。濃いほど発現量が高い）。遺伝子 A-E の中から任意の対をとると左図のような相関構造の変化が見られる。[Kayano M., Shiga M. and Mamitsuka H., IEEE/ACM Trans.

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

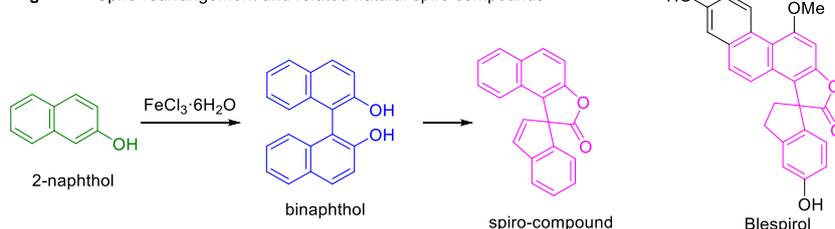
## ブレスピロールの全合成

今吉亜由美 京都府立大学

【目的・背景】我々は塩化鉄六水和物を用いた2-ナフトール類の酸化的二量化反応において、生成したビナフトールがさらに酸化され、スピロ四級炭素を含む転位体が得られる事を見出してきた (Figure 1)。興味深いことに、本転位反応で関連付けられるアリール骨格、ビアリール骨格、およびスピロ骨格を持つ天然物群は、ラン科の植物から単離されている。ビアリール骨格を持つ化合物とスピロ骨格を持つ化合物の関連は全く指摘されていないが、我々は両者が生合成経路において、本転位反応と密接に関連していると考えた。この仮説の下、1993年に単離と構造決定が報告されたものの、<sup>1</sup> 未だ合成例のないブレスピロール (Figure 1) の全合成研究に着手した。

【実験結果・考察】ブレスピロールの転位前駆体と想定されるフェナントレン環とナフタレン環を有する化合物 **1** を合成し、その転位反

Figure 1. Spiro-rearrangement and related natural spiro compounds



応を検討した (Scheme 1)。その結果、ナフタレン環の崩壊を伴う所望の転位反応ではなく、反対側のフェナントレン環の崩壊を伴う転位反応が進行し、スピロ環化体 **3** が高収率で得られた。これは、目的物を与える中間体 **A** よりも、フェナントレン環側にカチオンが生じる中間体 **B** の方が安定なことに起因すると考えた (Figure 2)。そこで中間体 **A** をより安定にするために、ナフタレン環側に電子供与基を導入した転位前駆体 **2** を合成し、転位反応を検討した。しかし本基質においても望まない中間体 **B** を経由する様式で転位反応が進行し、化合物 **4** が得られた。

Scheme 1. Attempt for synthesis of blespirol precursors.

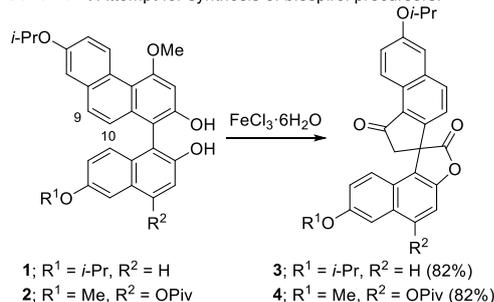


Figure 2. Key intermediates A and B.

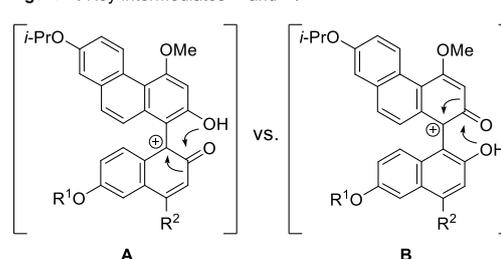
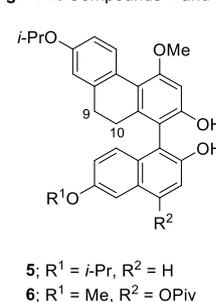


Figure 3. Compounds 5 and 6.



上記の結果を受け、化合物 **1**, **2** のフェナントレン環の 9, 10 位を還元した転位前駆体 **5**, **6** を合成した (Figure 3)。ナフタレン環とベンゼン環からなる転位前駆体 **5**, **6** では、ナフタレン環側が崩壊する方が、ベンゼン環側が崩壊するよりもエネルギー的に有利で、所望の転位反応が進行すると想定した。実際に反応を行ったところ、通常の転位条件では反応が進行しなかった。そこで昇温したものの、基質が分解すると共に、9, 10 位が酸化されて化合物 **1**, **2** が再生しそこから転位反応が進行したと考えられるスピロ環化体 **3**, **4** が痕跡量確認されるに留まった。そのため、現在はフェナントレン環側の末端のベンゼン環を還元したテトラヒドロフェナントレン環を有する化合物を合成し、転位反応を検討している。

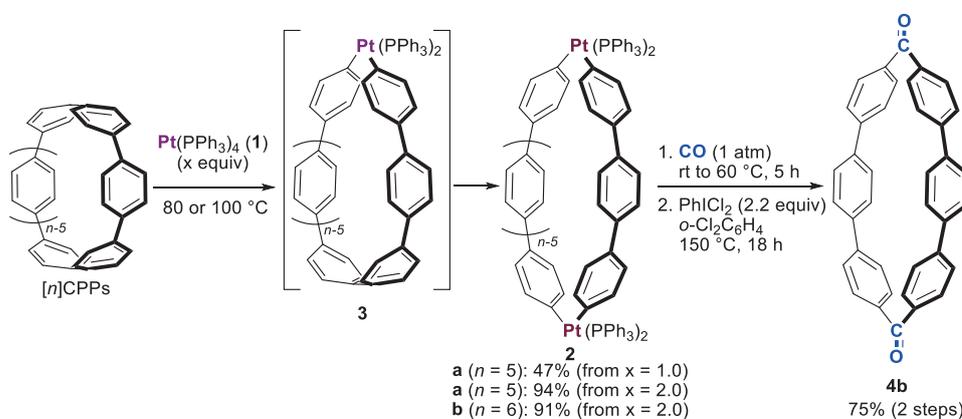
1) Yamaki, M.; Bai, L.; Kato, T.; Inoue, K.; Takagi, S.; Yamagata, Y.; Tomita, K. *Phytochemistry* **1993**, *33*, 1497-1498.

## Studies on the reactivities between curved pi-conjugated molecules and transition metal complexes and their applications

Sensuke Ogoshi Osaka University

Cycloparaphenylenes (CPPs) have attracted immense scientific interest because of their fascinating structure, physical properties, and potential applications in materials science originated from their nonplanar and conjugated structure. In particular, recent achievement in the large scale synthesis of CPPs opens a new possibility to study their reactivities and the synthesis of their derivatives by late-stage functionalization. As a part of our ongoing studies to elucidate the reactivity of CPP, we became interested in the reaction of CPP with a transition metal complex. Here we report the carbon-carbon (C-C) bond activation of CPPs by a transition metal complex.<sup>1</sup>

The C-C bond activation reaction of [n]CPPs was first examined by mixing [5]CPP and one equivalent of Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1) (Scheme 1). After heating at 80 °C for 6 h, analysis of the crude reaction mixture



**Scheme 1.** The C-C activation of [n]CPPs and subsequent transformation.

surprisingly indicated the formation of the cyclic dinuclear complex **2a** in 47% yield. While the reaction would take place a mononuclear platinum complex, such as **3**, no such product was observed. When 2.2 equivalents of **1** was used, **2a** was obtained in 94% yield. The scope of the C-C bond activation was next explored using other CPPs. The reaction of [6]CPP with **1** (2.2 equiv.) required higher temperature than that of [5]CPP but selectively afforded cyclic dinuclear complex **2b** in 91% yield.

The transformation of **2** into cyclic molecules was examined using **2b** as a substrate. When **2b** was exposed to CO (1 atm) at room temperature for 1 h, one phosphine ligand on the both platinum was quantitatively substituted by CO. Subsequent heating at 60 °C for 5 h followed by the addition of PhICl<sub>2</sub> (2.2 equiv.) at 150 °C for 18 h gave cyclic diketone **4b** in 75% yield from **2b**.

In summary, the C-C bond activation of CPPs was achieved for the first time by employing Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Successive C-C bond activations take place giving cyclic dinuclear platinum complexes, and this is a rare example of the cleavage of two C-C bonds in one molecule. Furthermore, a cyclic complex can be transformed into a cyclic diketone by CO insertion. Other unsaturated molecules would be inserted giving various cyclic molecules. Such possibilities are now under investigation.

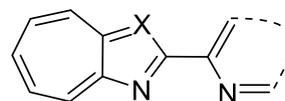
1. Kayahara, E.; Hayashi, T.; Takeuchi, K.; Ozawa, F.; Ashida, K.; Ogoshi, S.; Yamago, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11418-11421.

## 有機機能性材料を指向した新規非交互複素環化合物の創製

黒飛敬 久留米工業高等専門学校

### 【目的】

既存の含窒素複素環からなる交互系化合物は、電子材料のみならず、金属錯体配位子や生理活性物質など、多種多様な機能性を有する。一方、非交互系化合物であるアズレン類はその電子構造に由来する特異な酸化還元挙動を示すことから新たな機能性の発現に興味を持たれる。例えば、右図のようなアザアズレンの2位にヘテロ環を導入した化合物は、金属イオンと2座配位で結合し、可視光領域の蛍光を発するようになることが知られている。本研究は、ヘテロアズレンの機能化に焦点を当て、新たな機能性の発現への方法論の確立をテーマとしている。また、ヘテロアズレン誘導体は電子ドナーとなるため、フラーレン類と共に用いた有機太陽電池への応用を視野に入れている。具体的には1,3-ジアザアズレンの2位への新たな置換基導入法の確立を目指した。



### 【実験方法】

近年、アズレン類の反応性に関する研究が進み、電子構造と反応性及び物性の相関関係が明らかになりつつある。本研究では、まず、昨年度に続き、2-ヨード-1,3-ジアザアズレンとの反応において、種々のアニオン種を用いて、4位への求核付加反応と、2位でのハロゲン-メタル交換反応のどちらが優勢であるかを詳細に検討した。1,3-ジアザアズレンはアズレン類の中でも高極性物質であるため、2位の位置選択性を得るために、カチオン・温度・溶媒について種々検討を重ねた。また、嵩高い塩基による2位のプロトン引き抜き反応も試みた。更に、遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応による2-置換体の合成についても幾つか検討した。主に、C-C結合並びにC-N結合の生成に着目し、カップリング生成物の収率向上について考察した。

### 【結果と考察】

ハロゲン-メタル交換反応については、有機金属試薬に  $n\text{-BuLi}$ 、 $i\text{-PrMgBr}$ 、 $\text{Bu}_3\text{MgLi}$ 、 $\text{Et}_2\text{Zn}$  等を使用し、THF 中で反応を行った。 $-100^\circ\text{C}$  から室温までの間で条件検討した結果、未反応、または4位への求核付加反応が起こり、2位の金属化は進行しなかった。また、嵩高い塩基として LTMP または LHDMS を用いて1,3-ジアザアズレンの2位のプロトン引き抜き反応を試みたところ反応は進行せず、原料回収のみとなった。一方、2-ヨード-1,3-ジアザアズレンと種々の金属試薬を用いたクロスカップリング反応では、多くの場合、多量化反応が進行し不溶物のみが得られた。 $\text{PhSnMe}_3$  との反応で触媒に  $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{DPPF}$ 、溶媒に NMP を用いることで、収率 18%ながらカップリング生成物を得ることができた。アズレン分子内の窒素原子による触媒への被毒作用の影響が大きいことが低収率に繋がっていると考えられる。この結果を受けて、トリス(トリメチルシリル)アミンとの反応を Buchwald-Hartwig クロスカップリング(触媒:  $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{XPhos}$ 、溶媒: NMP、塩基: CsF) の条件で試みたところ、ビス[2-(1,3-ジアザアズレニル)]アミンが得られた。この化合物は金属イオンと強く配位結合し、結晶性が高く、可視光領域で発光を示す。今後、詳細な物性について調査する予定である。

### 【成果報告】

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

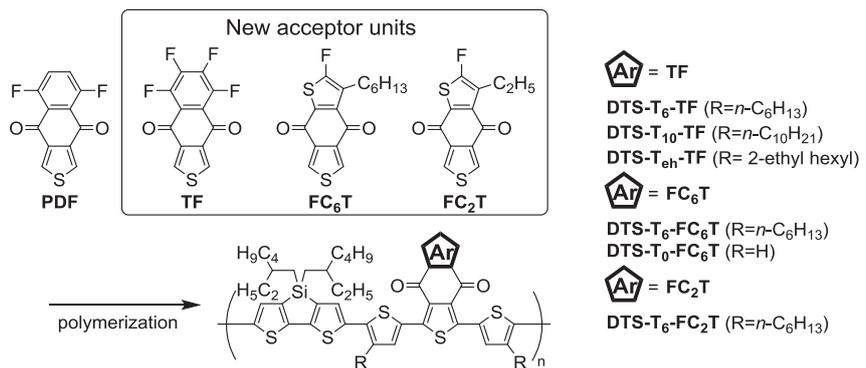
## 新規な有機半導体材料で構成される有機太陽電池

家裕隆 大阪大学産業科学研究所

**研究目的:** フレキシブル基板上に軽量かつ安価な有機材料で太陽電池を組むことができれば、これまでの無機材料では困難な曲面設置や大面積での利用が可能となり、結果として、化石エネルギーの代替としての利用が広がることが期待される。有機材料を用いた太陽電池は、分子の様々な構造変換が可能である点で、従来のシリコン系太陽電池と一線を画す機能付与の可能性を持っている。とりわけ、ドナー (p 型半導体) とアクセプター (n 型半導体) の有機半導体を活性層とする有機薄膜型太陽電池が注目を集めている。この太陽電池は電解質溶液を全く用いる必要がないため、色素増感型有機太陽電池よりも応用範囲が広いことが期待されているものの、その光電変換効率の更なる向上が必要である。そこで今年度は、研究代表者オリジナルの含フッ素ユニットを用いた p 型ポリマー、および、n 型低分子の開発を行った。

**実験結果:** p 型半導体においては、光捕集能の向上とこれに伴う高効率化が期待できることから、ドナー-アクセプター(D-A)型  $\pi$  共役コポリマー材料が注目されている。D-A ポリマーの構成ユニットに着目すると、多様なドナーユニットが見出されている一方で、アクセプターユニットに応用可能な  $\pi$  電子系分子は依然として限られている。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にフッ素原子を二つ導入したアクセプターユニット(PDF) とジチエノシロール(DTS)とを組み合わせた D-A 型コポリマー (DTS-T<sub>6</sub>-PDF) を開発し、p 型半導体材料として有効に機能することを見出している。アクセプターユニットの構造が物性と太陽電池特性に与える影響を明らかにするために、ベンゾジチオフェン-4,8-ジオン骨格にフッ素原子を導入した新規アクセプターユニット(TF, FC<sub>6</sub>T, FC<sub>2</sub>T)、およびこれをアクセプター部位とする新規 D-A 型  $\pi$  共役コポリマーを合成して、太陽電池特性を評価した。また、

新規な含フッ素アクセプターユニットとしてフッ素化ナフトビスチアジアゾール(FNTz)を開発し、これを含む n 型低分子半導体も得た。各コポリマーと PC<sub>71</sub>BM を組み合わせた太陽電池素子を作



製して、光電変換特性評価を行った。その結果、全てのコポリマーで光電変換特性が観測され、p 型半導体材料として機能することがわかった。各ポリマーの中でも、DTS-T<sub>6</sub>-TF は 13.11 mA cm<sup>-2</sup> の短絡電流密度を示し、最も高い 4.92% の光電変換効率が得られた。また、低分子 n 型半導体は P3HT との組み合わせた素子において、特性向上が観測されたことから、フッ素原子導入の効果が確認された。

**成果報告:** Y. Ie, Y. Kishimoto, K. Morikawa, Y. Aso, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **31** (2018) 145-150; S. Chatterjee, Y. Ie, T. Seo, T. Moriyama, G.-J. A. H. Wetzelaer, P. W. M. Blom, Y. Aso, *NPG Asia Mater.* **10** (2018) 1016-1028.

## 非鉛ペロブスカイト太陽電池の電子準位と光電気物性

佐伯昭紀 大阪大学大学院工学研究科

GHz の交流電場をプローブとする TRMC 法では、伝導度に実部と虚部が現れる。複素誘電率 ( $\epsilon = \epsilon_r + i \epsilon_i$ ) と複素伝導度 ( $\sigma = \sigma_r + i \sigma_i$ ) は等価であり、 $\sigma_r = \epsilon_0 \omega \epsilon_i$  と  $\sigma_i = -\epsilon_0 \omega \epsilon_r$  の関係がある ( $\epsilon_0$ : 真空の誘電率、 $\omega$ : 角周波数)。通常の半導体であれば、光照射で過渡的に注入された電荷キャリアは誘電損失 (複素誘電率の虚部増加) を引き起こし、伝導度実部が増加する。Sn/Pb 混合ペロブスカイト膜を作製し、同様に

実部・虚部の分離評価を行ったところ、パルスエンドでは電荷キャリアに帰属される通常の「正の実部と微小な負の虚部」が観測されるが、0.2–0.3  $\mu$ s 後に「負の実部と巨大な正の虚部」へと過渡的に変化する異常信号が観測された (図 1a) <sup>1</sup>。前者は誘電率の増加、後者は減少に対応し、符号が逆転した異常信号は鉛ハライドペロブスカイト

(LHP) や他の半導体 ( $\text{TiO}_2$  や有機材料) では観測されず<sup>2</sup>、特定の Pb/Sn-I/Br 混合比領域に現れ、光励起強度にも依存することが分かった。さらに A サイトカチオンを MA (双極子モーメント: 2.29 D) から FA (0.21 D) や Cs (0 D) に変えた Sn/Pb ペロブスカイトでは異常信号は観測されなかったことから、MA 双極子の存在が異常信号の必要条件である。LHP 中での MA は室温熱エネルギー以下の回転障壁であることが実験や計算からも示されており、LHP 中に生じた電荷キャリアは MA

ダイポールによるクーロン遮蔽を受けながら、Polaron-phonon 相互作用を伴い移動・拡散していると考えられている。しかし、Pb ペロブスカイトでは異常信号は観測されず、Sn を添加かつ Br が一定割合以上存在するときこの異常信号が現れたことから、電荷キャリアがトラップに捕捉され、MA ダイポールが固定化されることで実虚部共に元々の誘電率が減少し、逆符号の伝導度信号が現れたと考えられる (図 1b)。

伝導度実部の温度依存性を測定したところ、高品質な Pb ペロブスカイトではバンド伝導 (温度低下とともに伝導度増加) を示すのに対し、Sn/Pb ペロブスカイトの正常なパルスエンド信号はホッピング伝導 (温度低下とともに伝導度減少)、異常信号はキュリー・ワイス則 (特定の温度で消失) に従うことが分かった。これらの実験結果は、上記のキャリアトラップによる MA ダイポール固定化と誘電率の減少のモデルが妥当であることを示している (図 1c)。

Sn/Pb ペロブスカイトで初めて観測された異常誘電応答はキャリアトラップに起因するため、太陽電池やその他の素子性能にとってはネガティブな効果を与えるが、光照射で誘電率を制御できるという意味で誘電体素子への展開が可能かもしれない。有機無機ペロブスカイトは光電相互変換素子だけでなく、ハイブリッド材料としての特異な光電気・誘電物性が今後も明らかになることが期待できる。

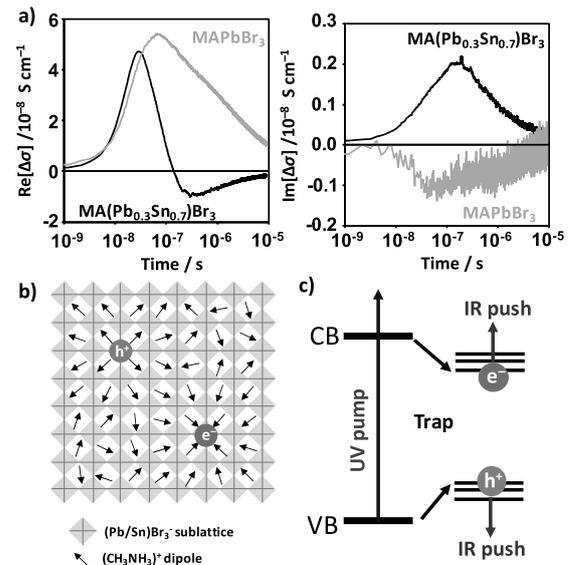


図 1. a) MAPbBr<sub>3</sub> および MA(Pb<sub>0.3</sub>Sn<sub>0.7</sub>)Br<sub>3</sub> 薄膜の TRMC 信号実部。b) MAPbBr<sub>3</sub> および MA(Pb<sub>0.3</sub>Sn<sub>0.7</sub>)Br<sub>3</sub> 薄膜の TRMC 信号虚部。c) MA を A サイトとする LHP 中の電荷キャリアに配向する MA 双極子概念図。d) Pump-push TRMC による捕捉キャリアの励起図

[1] K. Yamada, R. Nishikubo, H. Oga, Y. Ogomi, S. Hayase, S. Kanno, Y. Imamura, M. Hada, A. Saeki, *ACS Photonics* **2018**, *5*, 3189.

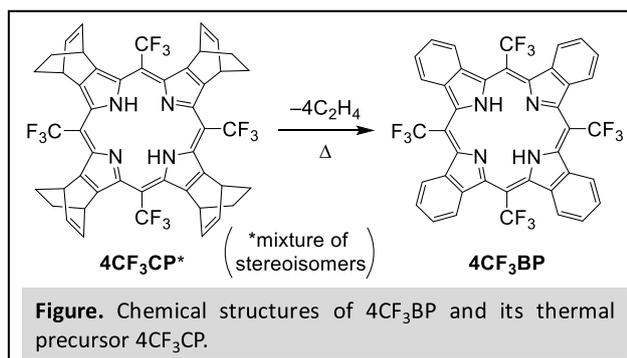
[2] R. Nishikubo, N. Ishida, Y. Katsuki, A. Wakamiya, A. Saeki, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 19650.

## Development of Small-Molecule n-Type Organic Semiconductors That Can Be Processed via Precursor Approaches

Mitsuharu Suzuki Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology

**Objective.** This project aims for the preparation of high-performance organic semiconducting thin films by taking advantage of precursor approaches, which provide unique opportunities in controlling thin-film structures. The work during this funding period has focused on the synthesis and preliminary evaluation of a new tetrabenzoporphyrin derivative 4CF<sub>3</sub>BP. This compound was designed for use as n-type material in organic solar cells (OSCs), and can be obtained via a thermally induced *retro*-Diels–Alder reaction of 4CF<sub>3</sub>CP (Figure).

**Experimental.** Thermal precursor 4CF<sub>3</sub>CP was synthesized through a slightly modified procedure from the reported protocol for the parent CP (Ono,



N. et al. *Heterocycles* **2000**, *52*, 399). Thin films of 4CF<sub>3</sub>BP were prepared by a thermal precursor approach; namely, by spin-coating of precursor 4CF<sub>3</sub>CP (5 mg mL<sup>-1</sup> in CHCl<sub>3</sub>, 800 rpm, 30 s) on glass/ITO substrates followed by heating (160 °C, 30 min) to effect the *retro*-Diels–Alder reaction in the solid state. The frontier-orbital energies were estimated from the ionization energy (*IE*) measured by photoelectron spectroscopy and the onset energy (*E*<sub>onset</sub>) in photoabsorption as HOMO = *IE* and LUMO = *IE* + *E*<sub>onset</sub>. (HOMO: highest occupied molecular orbital, LUMO: lowest unoccupied molecular orbital.)

**Results and Discussion.** The synthesis of 4CF<sub>3</sub>CP was accomplished through a “4 + 4”-type cyclization of the corresponding pyrrole and hemiacetal derivatives in the presence of an acid catalyst. The conversion of 4CF<sub>3</sub>CP to 4CF<sub>3</sub>BP was spectroscopically confirmed to proceed in the thin film state. The frontier-orbital energies of 4CF<sub>3</sub>BP thus deposited were determined as –5.5 eV for HOMO and –3.9 eV for LUMO. These values are significantly lower than those reported for many typical p-type materials used in OSCs. For example, one of the prototypical p-type polymer P3HT shows the HOMO and LUMO energies of –4.9 eV and –2.9 eV, respectively (Gupta, M. et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 5569). Therefore, it is expected that 4CF<sub>3</sub>BP deposited through the thermal precursor approach would serve as n-type material in OSCs with a wide variety of p-type compounds.

**Publications and Presentations.** (1) Eunjeong, J.; Takahashi, K.; Suzuki, M.; Nguyen, T.-Q.; Yamada, H. Modulation of orbital energy levels of tetrabenzoporphyrin toward increased open-circuit voltage and possibility as n-type material in organic solar cell. Poster presentation at the 79<sup>th</sup> JSAP Fall Meeting, Sept. 18–21 (2018), Nagoya Congress Center.

## Synthesis and Thermoelectric Performance of $\pi$ -Conjugated Coordination Polymers

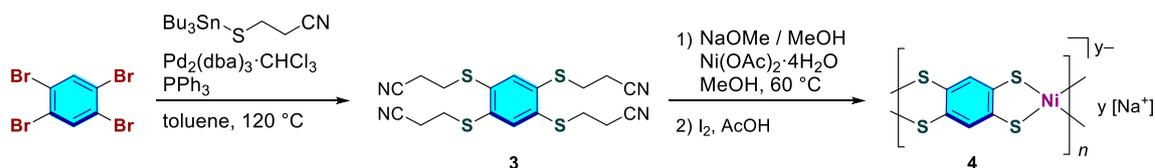
Michihisa Murata Faculty of Eng., Osaka Institute of Technology

One-dimensional (1D) polymers<sup>1-3</sup> that consist of  $\pi$ -conjugated metal-bis(dithiolene) units have received significant attention on account of their unique properties, which include high conductivity, and due to their potential use in organic thermoelectric materials.

Although a 1D metal-bis(dithiolene) polymer **2** prepared by the use of precursor **1** has shown high thermoelectric performance,<sup>4</sup> examples of such 1D conductive polymers remain limited, most likely due to a lack of versatile methods for the preparation of oxygen-sensitive tetrathio ligands.<sup>5</sup> In a different context, we have developed an improved method for the controlled synthesis of structurally well-defined multimetallic gold-bis(dithiolene) complexes, which led to the formation of 1D rod-shaped and 2D starburst structures as potential precursors for molecular conductors.<sup>6</sup>

We have previously reported an efficient synthesis of benzenetetrathiol derivative **3**, which contain cyanoethyl-protected thiol groups, by Pd-catalyzed cross coupling reaction as air-stable precursor (Scheme 1). In this work, precursor **3** was directly converted into metal-coordinating polymers in one pot. For example, nickel coordination oligomers/polymers with benzene-tetrathiolate ligands<sup>2,3</sup> were obtained by treating **3** with Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O in the presence of a base at 60 °C. A subsequent oxidation with iodine furnished black polymeric solids. The conductive film fabricated by using **4** and PVDF as an additive<sup>7</sup> was found to exhibit p-type thermoelectric properties, which stands in contrast to previously reported thermoelectric characteristics of n-type nickel-coordination polymer **2**.<sup>4</sup>

Scheme 1



- 1) H. Poleschner, W. John, F. Hoppe, E. Fanghänel, S. Roth, *J. Prakt. Chem.* **1983**, 325, 957.
- 2) C. W. Dirk, M. Bousseau, P. H. Barrett, F. Moraes, F. Wudl, A. J. Heeger, *Macromolecules* **1986**, 19, 266.
- 3) R. Matsuoka, R. Sakamoto, T. Kambe, K. Takada, T. Kusamoto, H. Nishihara, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 8137.
- 4) Y. Sun, L. Qiu, L. Tang, H. Geng, H. Wang, F. Zhang, D. Huang, W. Xu, P. Yue, Y.-s. Guan, F. Jiao, Y. Sun, D. Tang, C.-a. Di, Y. Yi, D. Zhu, *Adv. Mater.* **2016**, 28, 3351.
- 5) C. W. Dirk, S. D. Cox, D. E. Wellman, F. Wudl, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2395.
- 6) M. Murata, S. Kaji, H. Nishimura, A. Wakamiya, Y. Murata, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 3228.
- 7) A. K. Menon, R. M. W. Wolfe, S. R. Marder, J. R. Reynolds, S. K. Yee, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1801620.

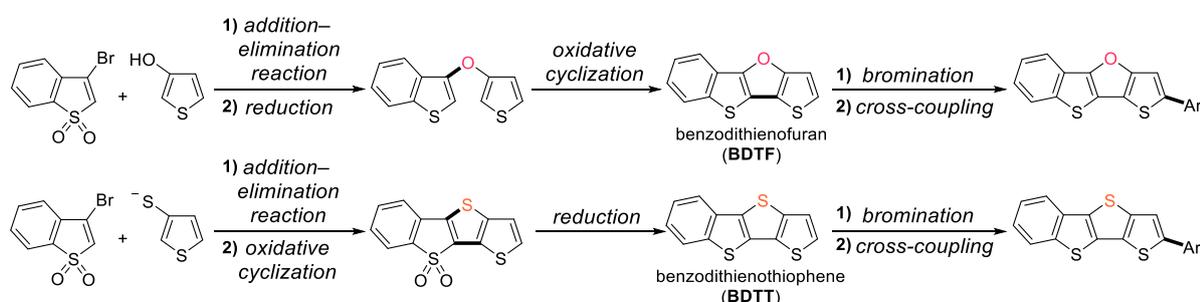
【成果報告】村田 理尚, 「フレキシブル熱電デバイスのための配位高分子の創製」, 第 67 回高分子討論会, 北海道大学, 2018 年 9 月.

# 付加脱離反応と縮環反応を駆使した新規チエノアセン分子の合成とその物性評価

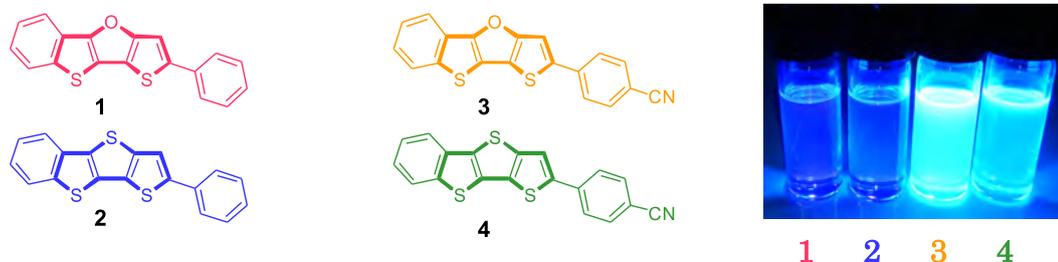
菅誠治 岡山大学大学院自然科学研究科

チオフェン環を組み込んだアセン系分子であるチエノアセン類は、優れた半導体特性を示す分子が数多く知られており、有機電界効果トランジスタ (OFET) や有機太陽電池 (OPV) の活物質として用いられている。最近では、チエノアセン系分子に更に異なるヘテロ原子を組み込んだヘテロチエノアセンについても、その効率的合成法の開発とその物性に関する研究が盛んに行われている。本研究では、新規チエノアセン系分子としてジチエノフランとその類縁体に注目した。ジチエノフラン誘導体は、類縁体であるジチエノチオフェン誘導体に比べ、重原子効果が弱くなるため、より優れた蛍光特性を発現することが期待される分子群である。しかし、ジチエノフラン誘導体の合成法は、これまで2報のみであり、より $\pi$ 拡張した誘導体の合成法は報告されていなかった。今回、我々は付加脱離反応およびPd触媒を用いた脱水素型縮環反応によって効率的にベンゾジチエノフラン (BDTF) を合成する手法を開発し、この戦略を応用することでベンゾジチエノチオフェン (BDTT) の効率的合成も達成した (Scheme 1)。また、より $\pi$ 拡張した誘導体の合成もカップリング反応により達成すると共にその中の分子の一つがp型半導体特性を示すことも見いだした。さらに、得られたBDTFとBDTTの物性調査および比較を行い、期待通りBDTFが優れた蛍光特性を示すことを見出した (Figure 1)。

**Scheme 1.** Syntheses of Benzodithienofurans and Benzodithienothiophenes



**Figure 1.** Comparison of physical properties of Benzodithienofurans and Benzodithienothiophenes



## 成果報告

(1) Kurimoto, Y.; Mitsudo, K.; Mandai, H.; Wakamiya, A.; Murata, Y.; Mori, H.; Nishihara, Y.; Suga, S. *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 1635. (Selected as a Cover Feature: *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 1427).

(2) Mitsudo, K.; Shigemori, K.; Mandai, H.; Wakamiya, A.; Suga, S. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7336.

## Biogeochemical study of bioactive trace metals in the aerosols over northern North Pacific Ocean

Yuzuru Nakaguchi School of Sci. & Engineer., Kindai University

Purpose)

The purpose of International GEOTRACES research plan is 1. Elucidation of the flux of trace elements and isotopes (TEIs) at the marine interface, 2. Elucidation of the TEI cycle in the ocean. In addition, It is aimed to know the role of micro nutrients in marine biogeochemical processes. The northern North Pacific has a large amount of nutrient which inflow from inflowing rivers, etc., and it is one of the sea areas where primary production is the highest. In the northern North Pacific, not only high concentrations of nutrients but also biologically active trace metals are expected to be high in areas with high biological production. The source of these elements to the sea area is not only the incoming river but also the process of transporting terrestrial origin by the air. In this study, atmospheric aerosol samples were collected in Hakuho Maru KH - 15 - 3 cruise (the East China Sea) in 2015 and KH - 17 - 3 cruise (the northern North Pacific) in 2017. From the analysis results of bioactive trace metals and ion components in this sample, we aimed to elucidate the biogeochemical circulation cycle of BATM in the East China Sea and northern North Pacific.

Method)

Atmospheric aerosol was conducted on the KH-15-3 cruise in the East China Sea (October 14 - November 2, 2015), and the North Pacific in the KH-17-3 cruise (June 23 - August 7, 2017). Sampling was carried out by the high volume air sampler (AS-9, Kimoto Electric Co., Ltd.) on the upper deck of Hakuho Maru. The aerosol sample was collected on the PTFE filter for the two particles size. (Coarse particle:  $>2.5 \mu\text{m}$  or more, fine particle :  $<2.5 \mu\text{m}$  ). After sampling, the PTFE filter was divided by two or four part, a part of the PTFE filter was used for ion analysis by using an ion chromatograph system. Another part was transferred to a closed type teflon decomposition vessel, and after decomposition with nitric acid, perchloric acid, hydrofluoric acid, BATM was analyzed using an inductively coupled plasma mass spectrometer.

Results and Discussion)

The average concentration of Total - Al was  $10.19 \text{ ng} / \text{m}^3$  in the North Pacific and  $123.11 \text{ ng} / \text{m}^3$  in the East China Sea. Observations in the East China Sea were not affected by yellow sand during the period when collection was carried out, but in the East China Sea near the Asian continent it is affected from the continent, and the particles transported are reduced by the distance from the source. The total-Al concentration in the East China Sea was higher than that in the North Pacific. The average concentration of Total - Pb was  $0.03 \text{ ng} / \text{m}^3$  in the North Pacific and  $1.97 \text{ ng} / \text{m}^3$  in the East China Sea, respectively. Total - Pb showed high concentrations in the Americas side and the Japanese archipelago side in the North Pacific Ocean, and, it showed high concentrations near the Asian continent in the East China Sea.

Achievement report) Tsuji N., Taniura R., Oku N., and Nakaguchi Y., Study on the bioactive trace metal in the marine aerosol over the northern North Pacific and the East China Sea, The 65th Annual Meeting of The Geochemical Society of Japan, Sep., 2018, Ryukyu university in Okinawa Prefecture.

## In vivo detection of temperature change using optical spectroscopic characterization of metal nanoparticle

Miya Ishihara National Defense Medical College

**Introduction:** The temperature inside the living body is one of the most important factors affecting various physiological functions such as metabolism and biological rhythm. Various temperature measurement methods have been developed. In recent years, the local temperature distribution inside and outside the cell can be visualized. As biological knowledge of temperature information increases, there is a high necessity for spatiotemporal temperature distribution information. Therefore, in this research, we aimed at fundamental research on photoacoustic measurement method aiming at imaging of temperature distribution in one individual.

**Principle of temperature measurement:** The principle that the temperature distribution in tissue can be visualized by the photoacoustic measurement method is as follows:

Gruneisen parameter related to photoacoustic signal generation efficiency is used. The Gruneisen parameter ( $\Gamma$ ) of water is temperature dependent (Burmistrova et al 1979, Sigrist 1986). These studies demonstrated the linear dependence of the photoacoustic pressure intensity on temperature in water including living body, thus, it can be expressed by an empirical equation:

$$\Gamma = A + B T \quad (1)$$

The photoacoustic signal intensity  $P(z)$  is as a function of the temperature  $T(z)$  (Eq. (2)), which is the temperature distribution in tissue shown in Eq. (3).  $\mu_a$  is absorption coefficient.  $\mu_{eff}$  is attenuation coefficient.

$$P(z) = (A + B T(z)) k \mu_a F_0 e^{(-\mu_{eff} z)} \quad (2)$$

$$T(z) = C + \frac{D \cdot P(z)}{P(z)_{T=T_0}}, \quad (3)$$

**Experiments:** In this study, we tried photoacoustic measurement of Gruneisen parameter. It was confirmed that there was no deformation of the metal nanoparticles synthesized by Teranishi Laboratory due to light irradiation at the time of measurement. Under the condition that the Gruneisen parameter of the solvent was varied from  $\Gamma = 0.094$  to  $0.62$  under the condition of constant absorbance, change in the photoacoustic signal intensity was measured with highly reproducible photoacoustic method with coaxially placed light source and ultrasound transducer. As a result, it was possible to measure  $\Gamma$  with an error of 5% or less.

**Discussion:** By clarifying the mechanism of the pain and temperature sensation directly related to temperature change in the body, it can contribute to drug discovery development research and nerve regeneration research of neurological diseases.

M. Ishihara, "Role of photoacoustic images in in vivo imaging technology" The 23th Kumamoto University Gene Technology Center workshop, Kumamoto (2019)

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

山本俊介 東北大学多元物質科学研究所

【緒言】有機半導体材料の特性を十分に引き出すには  $\pi$  共役系機能団の精密配列制御が重要である。我々は Langmuir-Blodgett(LB)法を用いて側鎖に carbazole [1]や bithiophene といった電子供与性  $\pi$  共役系を有する両親媒性高分子を poly(*N*-dodecylacrylamide) (pDDA)と共展開することで安定な単分子膜形成と基板への連続累積が可能であることを見出してきた。本研究では電子受容性  $\pi$  共役系である naphthalene diimide(NDI)部位を有する両親媒性 dendrimer-PAMAM-NDI4 (図 1) の単分子膜と累積膜作製について議論した。

【結果と考察】 PAMAM-NDI4 を pDDA とともに水面上に共展開し表面圧( $\pi$ )-面積(*A*)等温線を測定した。PAMAM-NDI4 分率が 80 mol%の系までは立ち上がり急峻な曲線が得られ、極限占有面積は分子の投影面積と同等であったことから、単分子膜形成が可能であることがわかった。次に共展開膜を石英基板上に 4 層から 20 層まで積層したところ、累積層数の増加に伴い吸光度が線形的に増加し単分子膜は固体基板上に定量的に累積可能であることが明らかになった。また Si 基板上の累積膜について X 線反射率(XRR)測定を行った結果、明確な Kiessig フリンジと Bragg ピークが見られた。Y 膜モデルを仮定してフィッティングを行うと測定結果をうまく説明することができ、単分子膜が明確な層構造を保持しながら固体基板上に累積されていることが明らかになった。さらに多角入射分解分光(MAIRS)法を用いて NDI 部位の平均配向を見積もった結果、NDI 部位は NDI ユニットの長軸短軸ともに基板法線方向から約 40° 傾いた配向を取ることが明らかになった (図 2)。また、20 から 80 mol%まで PAMAM-NDI4 の割合を変化させても、配向角、回転角に大きな変化は見られず、ほぼ同様の配向をとっていることが分かった。これは共展開したことで pDDA と PAMAM-NDI4 が明確な相分離構造を有しており、二成分同士が混ざり合わず、それぞれが独立した挙動を示すことに起因すると考えられる。以上のことから PAMAM-NDI4 : pDDA 累積膜は面外方向に秩序性を有するパッキングを取って安定に累積されることが示された。 [1] S.Yamamoto *et al.*, *Langmuir* **34**, 10491 (2018).

【学会発表】

[1] 第 66 回応用物理学会春季学術講演会(2019/3/9-12, 東京工業大学大岡山キャンパス)

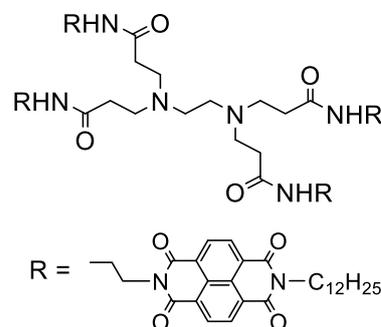


Fig. 1. Chemical structure of PAMAM-NDI4.

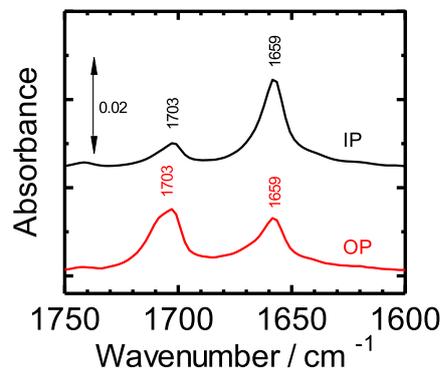


Fig. 2. IR MAIRS spectra of 14-layer PAMAM-NDI4 60 mol% LB films at the C=O stretching region. The black and red lines correspond to the IP and OP spectra, respectively.

## 高分子融液における分子運動の相関 Correlated molecular motion in polymeric liquids

Sathish K. Sukumaran Yamagata University

Multichain models for entangled polymer dynamics directly simulate an interacting many chain system. In contrast, single chain models model the motion of one chain while accounting for the effect of other chains on “average”. Single chain models have been justified by assuming that, even in a dense liquid, each polymer chain moves independently of the other chains. However, using molecular dynamics simulations, Cao and Likhtman [1] showed that there exist significant correlations between different chains which contribute to the time variation of the orientational relaxation. These correlations were attributed to the excluded volume interactions between the chains with the entanglements contributing little. However, there exist multichain sliplink models where the excluded volume interactions are weak and the coupling between chains arises mainly due to the entanglements. Therefore, we have been investigating the crosscorrelations between chains using a multichain sliplink model, the primitive chain network model.

For a direct comparison with the results of Cao and Likhtman [1], we calculated the orientational relaxation for the subchain vectors between sliplinks. The crosscorrelation contribution to the total relaxation function increases with time monotonically and saturates at a plateau value of approximately 40% near the terminal region. In the terminal region, the autocorrelation and the total correlation functions could be superimposed by rescaling. The relaxation function of the end-to-end vector of the chain, which corresponds to the dielectric relaxation of type-A chains, had negligible contribution from the crosscorrelations at all times. To understand the difference in the crosscorrelation contributions to the subchain relaxation and the end-to-end relaxation, we systematically coarsegrained the chains. At each level of coarsegraining, we found that the crosscorrelation contribution to the coarsegrained subchain relaxation decreased [2]. To better understand the high frequency region, we have developed a novel method to convert the stress relaxation modulus to the dynamical complex modulus [3]. This method can yield artifact-free conversion even at high frequencies where typical methods fail. We hope to use this new method to investigate the correlations in the high frequency region using multichain models that include excluded volume interactions between the monomers.

The above results may appear discouraging as they question the value of single chain models. However, as the crosscorrelation contribution to the macroscopic physical quantities strongly decreases with coarsegraining, single chain models for entangled polymer dynamics may still be useful at the appropriate level of coarsegraining. Much remains to be clarified in this area.

1. Cao J., Likhtman A. E., Phys. Rev. Lett., 104, 207801 (2010).
2. Sukumaran S. K., Nonaka R., Masubuchi Y., Watanabe H., Takimoto J., (*in preparation*).
3. M. Tassieri, J. Ramírez, N. C. Karayiannis, S. K. Sukumaran, Y. Masubuchi, Macromolecules 51, 5055 (2018).

## Relationship between hydrogen bonding and rheological properties of polyurethanes having several chemical structures

Osamu Urakawa Graduate School of Science, Osaka University

Intermolecular hydrogen bonding (H-bonding) interaction is well known to affect the structure and properties of polymer materials.<sup>1-4</sup> In this study, we attempted to elucidate the relationship between H-bonding structure and rheological properties using polyurethanes in which urethane groups can form hydrogen bonds.

Specifically, polycarbonate-polyurethane (PC-PU) whose chemical structure is shown in Fig.1 was used. By varying the molecular weights of polycarbonate (PC) moiety as 500, 1000, 2000, 3000, the molar fraction of the urethane group,  $f_u$ , with respect to the total C=O group in the PC-PU samples was changed. The glass transition temperature,  $T_g$ , increased with increasing  $f_u$ . Since this polymer has two kinds of C=O group (included in the carbonate (C) and the urethane (U) units), the NH group in the U unit can form H-bonds with those two C=O groups, denoted as U-U and U-C H-bonds. To determine these contents in addition to the non-H-bonded NH, we conducted peak decomposition analysis for the FT-IR absorption spectra corresponding to the C=O and N-H stretching bands. The results are compared at  $T = T_g + 100$  °C in Fig.2: the  $f_u$  dependence of the molar ratios of these three species. As the increase of  $f_u$ , the total H-bonding ratio of NH moiety slightly increases (free NH group decreases). Moreover, it can be seen that the U-C type H-bonds gradually switches to the U-U type H-bonds.

Fig.3 shows the frequency,  $\omega$ , dependence of the storage and loss modulus ( $G'$ ,  $G''$ ) for PC30-PU samples (in which the PC molecular weight is 3000 and  $f_u = 9.1$  mol%) with various total molecular weights (from 53k to 132k), larger than the entanglement molecular weight ( $M_e = 2.0$ k). The solid curves in the low  $\omega$  part in this figure were obtained by converting the relaxation modulus  $G(t)$  data. The reference temperature  $T_r$  was set to be  $T_g + 100$  °C to compare the data under iso-frictional condition. As the  $M_w$  of PC-PU increases, it is seen that the shapes of the  $G'$  and  $G''$  spectra broaden toward the lower frequency side becoming like a two-step relaxation. The terminal relaxation time  $\tau_w$  obtained from the low frequency data was found to be  $\tau_w \sim M_w^7$ , exhibiting stronger  $M_w$  dependence than the well-known 3.4 power law for ordinary entangled polymer systems. This means that as the molecular weight increases, the termination relaxation is significantly slowed down due to intermolecular hydrogen bonding.

References: 1. O. Urakawa *et al.* *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 46, 2256 (2008). 2. O. Urakawa *et al.* *Polym. J.* 49, 229 (2017). 3. Yasue, A. *et al.* *J Soc. Mat. Sci.* 64 (2015). 4. O. Urakawa *et al.* *Nihon Rheorogi Gakkaishi*, 46, 131 (2018).

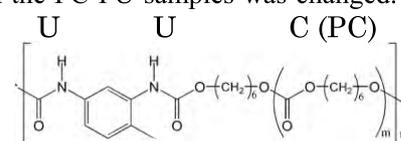


Fig.1 Chemical structure of PC-PU.

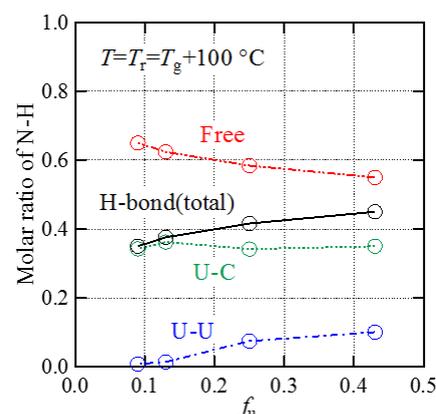


Fig.2  $f_u$  dependence of the molar ratios of NH group in PC-PU at  $T = T_g + 100$  K: hydrogen bonded HNs to the carbonate (U-C) or to the urethane (U-U), and non-hydrogen bonded one.

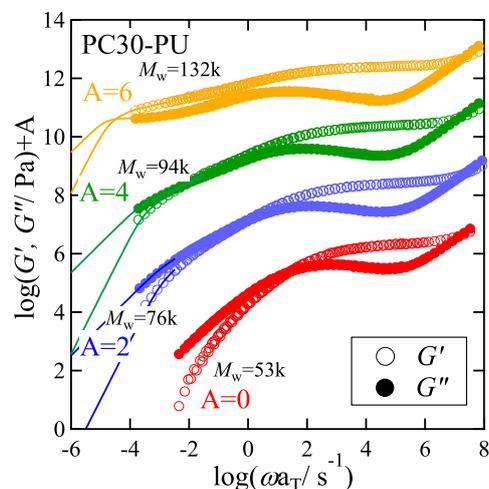


Fig.3 Storage and loss moduli of PC30-PU with several molecular weight at  $T = T_g + 100$  K.

## Analysis of molecular condensation in temperature gradient field created through plasmonic heating

Ryoko Shimada Japan Women's University

**【Introduction】** A temperature gradient can activate motion of some molecules (such as DNA) and allow those molecules to be concentrated in a place of their favorite temperature (a high temperature place for DNA). This effect of temperature  $T$ , referred to as the Soret effect, has been rationalized phenomenologically within the framework of statistical physics, but an underlying molecular mechanism has not been well understood. As a first step of elucidating this mechanism, this study conducted optical observation of motion and conformation of DNA to discuss the motion in relation to the conformation.

**【Experiment】** A periodic temperature field with a meso-scaled periodicity can be prepared through plasmonic heating from a meso-scaled lattice of metal domains. Thus, this study prepared a triangular lattice of silver domains on a quartz substrate with the Nanosphere Lithography method using polystyrene (PS) latex particles having a diameter of 50  $\mu\text{m}$ . The silver domains were formed through evaporation onto the substrate area at the gaps between PS particles (that were removed by solvent etching after the deposition was completed). Being irradiated with a light of the wavelength  $\lambda = 400\text{-}440\text{ nm}$ , those domains generated heat due to their plasmonic resonance. The periodic temperature field, created by the heat flow from all domains on the lattice, was calibrated with a thermo-sensitive liquid crystalline (TLC) placed on the substrate. After this calibration, TLC was washed out with tetrahydrofuran (THF), and an aqueous mixed solution of dilute DNA (T4 GT7 DNA), labeled with a fluorescent dye (SYBR Gold), and polyethylene glycol (PEG; molecular weight = 8000) was placed on the substrate and irradiated with the light of  $\lambda = 400\text{-}440\text{ nm}$ . In the periodic temperature field created by this irradiation, the spatial position and shape of DNA molecules were observed through fluorescence microscopy (detecting the fluorescent dye attached to the DNA backbone).

**【Results & Discussion】** Figures 1(a) and 1(b), respectively, show trajectories of a DNA molecule in the absence and presence of the periodic temperature field. The silver domains are observed as dark triangles in Fig.1(a). The amplitude of this field in Fig.1 (b) was 3 K, as noted from the calibration with TLC.

In the absence of this field, the DNA molecule exhibited ordinary diffusion without being trapped at a certain place, as noted in Fig. 1(a). In contrast, in the presence of the field, the DNA molecule drifted to the edge of the silver domain where a high temperature was attained due to the plasmonic heating (Fig. 1(b)). During this drift process, the DNA molecule took an elongated conformation (Fig. 1(c)), which suggests a force pulling the DNA toward the domain edge. Once the molecule arrived at the edge, it was trapped there and exhibited oscillatory stretch and shrink without escaping from the edge for a considerably long time ( $> 10\text{ s}$ ). These results suggest that the temperature gradient exerts a force to respective parts of the DNA backbone and the stretched conformation emerges when this force has a large distribution along the backbone. The conformation and position of the DNA molecule seem to be determined by a balance of an elastic energy (larger for higher stretch) and the "Soret energy" that drives all portions of the DNA backbone thereby stretching the molecule when the molecule spans two edges of the domains (two high-T sites).

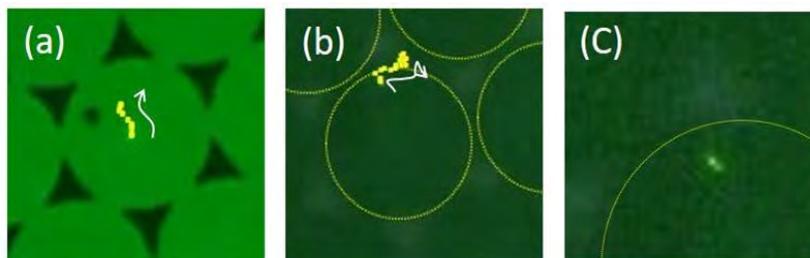


Fig. 1 Trajectory over 30 sec observed for a DNA molecule in (a) the absence and (b) presence of the periodic temperature field. Panel (c) shows a snapshot of DNA in the presence of this field on its approach to the edge of a silver domain.

### 【Presentations】

1. H. Sakai and R. Shimada, "DNA condensation induced by plasmonic heating from array of silver domains", APS March Meeting (Los Angeles, USA, 2018).
2. R. Shimada and H. Sakai, "Conformation of DNA in periodic temperature gradient created by plasmonic heating", APS March Meeting (Boston, USA, 2019).

## 液膜輸送における金属イオンの輸送効率の向上に関する研究

向井浩 京都教育大学理学科

**【目的】** 液液抽出を応用した液膜輸送は、有用または有害な金属元素、無機・有機化合物の分離・濃縮法の一つである。反応容器中に固定化された供給相（正抽出水相）、液膜（有機相）、受容相（逆抽出水相）それぞれを独立に条件制御することで、物質輸送に高い選択性を持たせることが期待できる。しかし、液膜からの媒質の漏出による液膜の不安定さ、輸送速度が小さく輸送に時間を要する点などの克服が課題である。本研究はイオン液体を液膜の媒質に用い、イオン液体の特性を生かした選択的輸送系の構築を目指している。イオン液体含浸膜の安定性、金属イオンの輸送率、及び、輸送速度を向上させるための基礎的検討を行った。

**【方法】** (1) イオン液体含浸膜の調製：キレート試薬である 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (BMPP) を  $0.005 \text{ mol kg}^{-1}$  含むイオン液体  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  または  $[\text{C}_4\text{C}_{12}\text{im}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (Fig. 1) に、疎水性の PVDF 製デュラポアメンブレンフィルタ (孔径  $0.45 \mu\text{m}$ ) を 24 時間浸漬させた。(2) PVC 膜の調製：内径 49 mm のガラス製シャーレに  $0.005 \text{ mol kg}^{-1}$  BMPP を含む  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  1.38 g、polyvinyl chloride (PVC) 0.1 g 及び tetrahydrofuran 5 g を加えて溶かし、12 時間以上放置して膜成形した。(3) 液膜輸送：(1) または (2) の膜を樹脂製 U 字形液膜輸送セルの中心に挟み込んで固定した。

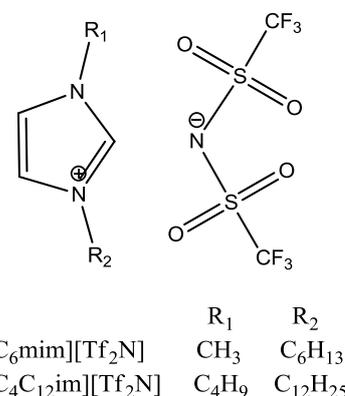


Figure 1. The structural formula of ionic liquids used.

HCl で pH を調節した供給相 ( $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ , pH 3.0) と受容相 ( $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0.01 \text{ M}$ , pH 0.1) それぞれ  $25 \text{ cm}^3$  または  $40 \text{ cm}^3$  を膜の両側の容器に入れた。両相を一定時間攪拌後、pH、体積、金属濃度を測定し、 $\text{Cu}^{2+}$  の物質質量と存在率を算出した。

**【結果と考察】** イオン液体含浸膜による  $\text{Cu}^{2+}$  の液膜輸送を、alkyl 鎖の長さが異なる 2 種類のイオン液体で比較した。 $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  を用いた場合には、供給相の pH の著しい低下が見られた。イオン液体の漏出による両相の物理的混合が原因と考えられる。 $[\text{C}_4\text{C}_{12}\text{im}][\text{Tf}_2\text{N}]$  では pH は一定に保たれ、48 h で 88% の輸送率が得られた。安定した液膜相による能動輸送が達成されたが、輸送速度は  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  に比べ小さかった。イオン液体の疎水性と粘性の高さが膜の安定性に寄与する一方で、膜中での  $\text{Cu}^{2+}$  のキレート錯体の拡散速度を低下させ、輸送速度を遅くしたと考えられる。

更なる膜の安定性の向上を目的として、高分子である PVC 中にイオン液体を包含して膜に成形することを検討した。輸送速度の速さを考慮し、 $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  を用いた。PVC 膜においても pH は一定に保たれ、48 h で 90% の輸送率が得られた。安定した液膜相による能動輸送が達成された。

本研究の成果として、長い alkyl 鎖を持つ疎水性の高いイオン液体、または、PVC による包含膜により、膜の安定性の向上と高い輸送率での能動輸送が達成された。今後の課題として、定量的な輸送の達成、及び、膜中での拡散の促進と輸送速度向上を意図した電圧印加の検討が挙げられる。

**【成果報告】**

1. 向井浩, 田中俊行, 堀泰悟, 宗林由樹, 第 37 回溶媒抽出討論会講演要旨集, 43 (2018).

## The study on density fluctuations of polycarbonate by using time-resolved scattering method

Shotaro Nishitsuji Yamagata University

**Objectives** Polycarbonate(PC) is an excellent thermoplastic with high impact strength, good transparency and so on. However, PC becomes brittle by annealing below the glass transition temperature. The mechanism of this phenomenon, which is so-called physical aging, is not clarified. To understand this phenomenon, we focus on density fluctuations of PC. By using a strong X-ray source of synchrotron, this density fluctuations can be detected under deformation. In this study, the change with density fluctuations of as-mold and annealed PC under deformation is investigated by using time-resolved small angle X-ray scattering.

**Experimental methods** PC sample used in this study is a commercial polymer (viscosity average molecular weight  $M_v=19,500$ ). The sample is annealed at 120 °C for 24 h. Time-resolved small angle X-ray scattering is carried out under a constant load at BL03XU, SPring-8, Japan.

**Results and discussion** Fig. 1 show 2-D images of as-mold PC for SAXS (a) before and (b) after applying a load, respectively. As shown in Fig. 1(a), the scattering pattern is isotropic. On the other hand, the scattering intensity is enhanced in the direction of parallel to load direction at figure 1(b). This means density fluctuations is enhanced by

deformation. Fig. 2 shows 2-D images of annealed PC for SAXS (a) before and (b) after applying a load, respectively. The scattering intensity is also enhanced by deformation. Comparing the scattering intensity, the degree of enhancement in annealed PC is larger than that in as-mold PC. This result indicates annealing affect the change of density fluctuations.

**Publications** S. Nishitsuji et al. (2018). “28<sup>th</sup> Annual Meeting of MRS-J” Oral.

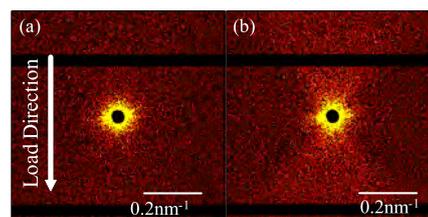


Fig. 1. 2-D images of as-mold PC for SAXS (a) before and (b) after applying a load

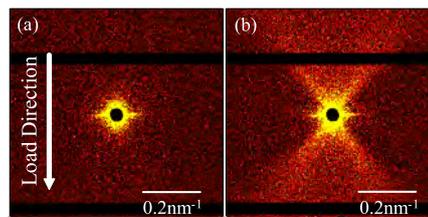
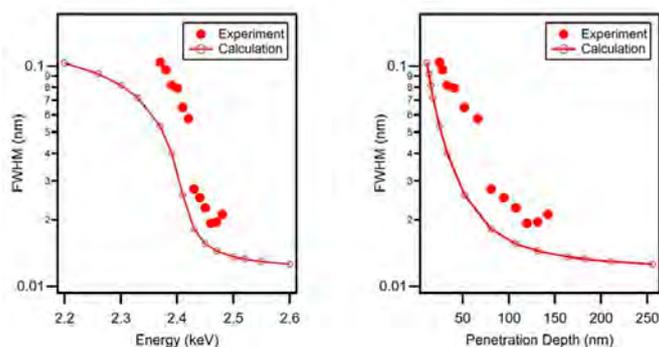


Fig. 2. 2-D images of annealed PC for SAXS (a) before and (b) after applying a load

## Depth-resolved Structure Analysis of Organic Thin Films by Energy Dispersive GISAXS utilizing Tender X-rays

Katsuhiro Yamamoto Nagoya Institute of Technology

In order to investigate depth-resolved structure of polymer thin films and distribution of sulfur atoms in a polymer matrix utilizing tender X-rays, we have newly installed a SAXS apparatus at the beam line BL15A2 in the Photon Factory of KEK. In addition, as for observing a chemical state (chemical bond etc.) of sulfur atoms, a fluorescent X-ray detector (silicon drift detector) has been also installed in the apparatus. We prepared the two types of samples; block copolymer thin film polystyrene-*b*-poly(2-vinylpyridine) (P2VP) (thickness 300 nm, spin coated on a silicon wafer) and poly(3-octadecyl thiophene) (P3ODT) thin film (spin coated on a silicon wafer). The P2VP thin film was used for GISAXS measurement (depth-resolved structure analysis) measurement and the P3DOT was used for anomalous small angle X-ray scattering (ASAXS). Both experiments were conducted with changing the X-ray energy. Figure show the energy dependence of the width of the diffraction peak from phase-separated P2VP (left). It was found that the width decreased with increasing X-ray energy, corresponding to increase in the X-ray penetration depth. When the X-ray penetration depth (analytical depth) increases, number of diffraction plane increases, leading to the narrowing of the width according to the Laue function. The experimental result enables the depth resolved analysis. As for ASAXS using adsorption edge of sulfur atom, the scattering intensity of the P3DOT thin film decreased with X-ray energy increased to adsorption edge of sulfur. Apparent contrast between main-chains (sulfur) and alkyl (octadecyl) side chains decreased with closing to the adsorption edge. A part of the study was summarized to present an annual conference of the Society of Polymer Science, Japan.



## 形状制御された Pd ナノ粒子の広温度領域における水素吸蔵特性の解明

山内美穂 九州大学

Pd は、最も古くから知られている水素吸蔵金属である。これまで、10 nm 以下の Pd ナノ粒子は、サイズに依存して特異な水素吸蔵特性を示すことが、我々の研究により明らかになっている。一般的に、fcc 構造をとる Pd の水素吸蔵サイトは、八面体サイトであると言われていたが、Pd ナノ粒子の表面近傍では、四面体サイトへの吸蔵がおこることが、最近報告され、Pd の水素吸蔵におけるサイズ効果に再び注目が集まっている。我々は、共同研究により、寺西研究室で作製された立方体あるいは正多面体 Pd ナノ粒子の水素吸蔵特性を詳細に調べて来た。その結果、固溶体-水素化物の二相共存領域における圧力履歴や水素吸蔵放出速度などが、形状に大きく依存することが明らかとなった。これらの現象は、粒子のサイトによって Pd と水素の結合状態が異なることに起因して起こると考えられる。金属-水素結合は、比較的強い化学結合であり ( $\sim 40 \text{ kJmol}^{-1}$ )、通常、室温以上で結合形成が進行するため、金属の水素吸蔵特性は、室温以上の高温領域で測定されることが一般的である。しかしながら、Pd の微粉末の室温における水素吸蔵を測定すると、水素暴露後の数秒で平衡状態が達成されるため、水素吸蔵についての速度論的な考察を行うことは困難である。したがって、Pd と水素の反応をより詳しく調べるには、室温よりも低温で水素吸蔵測定を行うことが望ましいと考えられる。本研究では、広い温度に渡って、形状制御された Pd ナノ粒子の水素吸蔵挙動を調べ、Pd ナノ粒子の水素化反応についての熱力学的パラメータのサイズ依存性についての知見を得ることを目的とする。

京大・寺西研究室で作製された、サイズの異なる 5 種類の立方体型 Pd ナノ粒子（平均の辺の長さは 10、12、15、20 および 40 nm のナノ粒子を Pd-10, Pd-12, Pd-15, Pd-20 および Pd-40 とする）の水素圧力組成等温 (PCT) 曲線を、293、303、333、363 K で測定した。363 K では、Pd-10 以外の試料はほぼ同様なプラトー圧力および圧力ヒステリシスが観測された。Pd-10 では、プラトー領域が減少し、水素放出側の圧力が他の試料よりも減少することが明らかとなった。温度の低下にしたがい、Pd-15、Pd-12 および Pd-10 では、プラトー領域が狭くなる様子が観測された。また、サイズが小さくなるほどプラトー部分が狭くなることが明らかとなった。一方、一辺が 20 nm 以上の立方体型 Pd ナノ粒子の PCT 曲線は、ほぼ同様であることがわかった。さらに、PCT 曲線から、水素化生成の熱力学的量を算出すると、Pd の水素吸蔵におけるサイズ効果は一片が 15 nm よりも小さい領域で観測されることがはじめて明らかとなった。

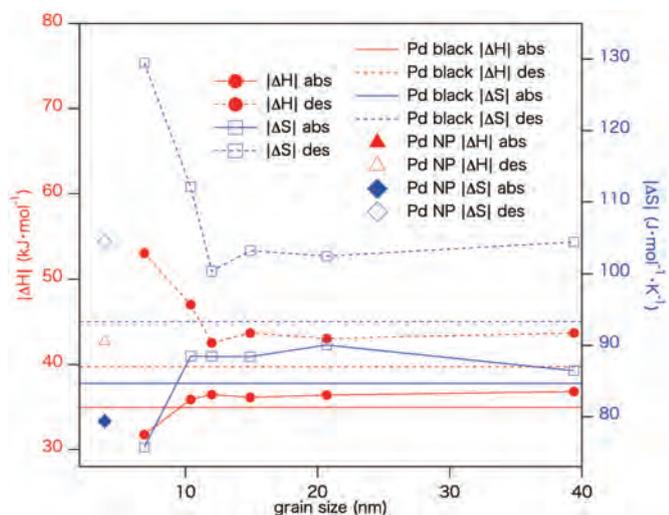


図1 立方体型 Pd の水素化物生成による熱力学的パラメータのサイズ依存性。

## 新規部分フッ素化リン脂質分子群の合成と膜物性・構造の解析

園山正史 群馬大学大学院理工学府

【目的】 私たちは近年、際だった表界面物性を示すパーフルオロアルキル (Rf) 基をアシル鎖末端に導入した部分フッ素化 Dimyristoylphosphatidylcholine 分子群 (Fn-DMPC) を開発し、二分子膜の構造や物性の興味深い Rf 鎖長依存性及び膜タンパク質研究における有用性を報告して来た。さらに一本鎖分子の部分フッ素化脂肪酸を用いた長谷川健教授との共同研究から、「多層双極子アレーモデル」が Rf 化合物特有の性質を合理的に説明できること等を明らかにした。本研究では、新規部分フッ素化 Dipalmitoylphosphatidylcholine 分子群 (Fn-DPPC) も含めた二本鎖の部分フッ素化リン脂質の膜物性・構造を解析し、その特異的な性質の起源を明らかにすることを目的とした。

【実験方法】高木らの方法により合成した部分フッ素化パルミチン酸に Glycerol phosphatidylcholine を DCC-DMAP エステル化することによって、部分フッ素化分子群 Fn-DPPC (n=4,6,8) を得た。脂質二分子膜の熱物性の解析には日立ハイテクサイエンス社製示差走査熱量計 DSC6100-Exstar6000 を用い、放射光 X 線回折測定は高エネルギー物理学研究機構 Photon Factory において行った。また Rf 基のらせん構造に基づくアトロプ異性を調べるため、部分フッ素化脂肪酸結晶のラマン光学活性 (ROA) を、Thermo Fischer Scientific 社製 DXRxi Raman イメージング顕微鏡により測定した。

【実験結果・考察】いずれの Fn-DPPC もグラムスケールで合成することに成功した。これらの Fn-DPPC 懸濁液の DSC 測定を行ったところ、吸熱ピークが 24.1 °C (n=4), 37.5 °C (n=6), 69.9 °C (n=8) にそれぞれ観測された。広角 X 線回折パターンの温度変化から、これらの吸熱ピークはアシル鎖の melting, したがって脂質二分子膜のゲル-液晶相転移に由来すると考えられる。非フッ素化リン脂質 DPPC の相転移温度  $T_m$  (41.6 °C) に比べて、n=4 では大きく低下するのに対し、n=6 では上昇に転じ、n=8 では DPPC を大きく上回る温度まで上昇した。ゲル相の広角 X 線回折パターンは Rf 鎖長に依存して大きく変化した。n=8 では  $S=2.06 \text{ nm}^{-1}$  に鋭いピークを示すことから、F8-DPPC は hexagonal packing からなる安定な二分子膜を形成していることが示唆された。今後単分子膜の表面圧-分子断面積等温曲線および赤外反射吸収の測定も行い、二本鎖分子における構造・物性の Rf 鎖長依存性を明らかにする予定である。また、部分フッ素化ミスチン酸結晶の ROA 測定から、らせんの巻きの異なるアトロプ異性を示す結晶が生成していることを明らかにした。

## 【成果報告】

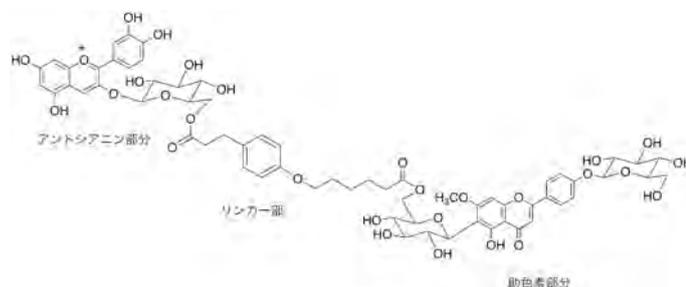
1. Shimoaka et al., Raman Optical Activity on Solid Sample: Identification of Atropisomers of Perfluoroalkyl Chains Having a Helical Conformation and No Chiral Center, *J. Phys. Chem. A*, in press.
2. Yanagi et al., Thermotropic Phase Transition Behavior and Structural Properties of Partially Fluorinated Dipalmitoylphosphatidylcholine Bilayer, Asian Biophysics Association (ABA) Symposium 2018, Melbourne, Dec. 3, 2018.
3. Yanagi et al., Structure and Thermotropic Phase Transition Behavior of Perfluoroalkyl-containing Dipalmitoylphosphatidylcholine Bilayer, The 6th International Symposium of Gunma University Initiative for Advanced Research (GIAR), Kiryu, Dec. 18, 2018. 他国内学会発表 2 件

# フラボノイド系色素混合物を用いた色素増感太陽電池の作製と特性評価、並びに効率向上を目指した計算化学研究

吉田久美 名古屋大学大学院情報学研究科

## 目的

色素増感太陽電池 (DSSC) は製造コストが低くカラフルなため、シリコンやペロブスカイト太陽電池と補完的な利用が期待される。申請者らはこれまで、単体のアントシアニンや、植物内で発色の安定化と青色化に寄与する助色素 (コピグメント) をアントシアニンと供給着させた DSSC を作成して発電特性を調べた。複数の増感色素を共吸着させると効率は単体の場合よりも下がるのが一般的であるが、ツユクサ青色花卉色素に含まれる助色素のフラボコンメリンは、各種のアントシアニン 3-グルコシドと供給着させると、相加効果以上の性能の向上が認められた。助色素効果は分子間よりも分子内でより強くなるのが期待できる。そこで、色素と助色素をリンカーを介して共有結合させたハイブリッド型色素を分子設計し、その化学合成と性能評価をめざした。

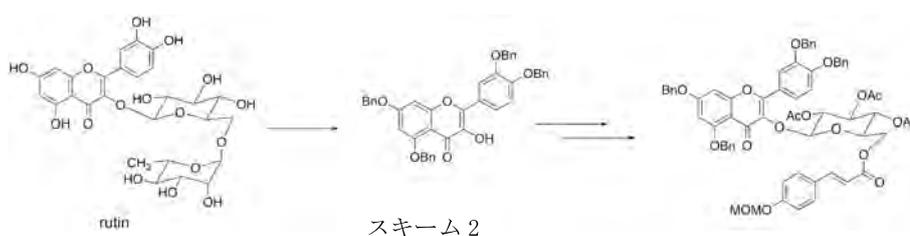


スキーム 1

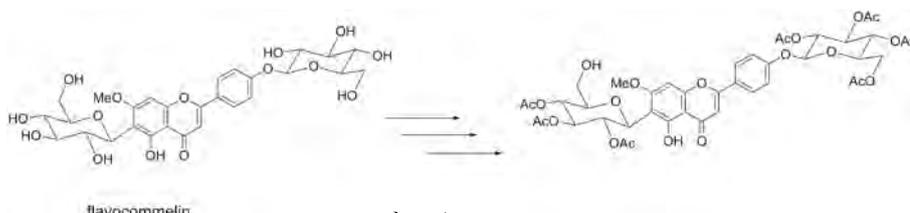
## 結果と考察

目的とするハイブリッド型色素の構造をスキーム 1 に示した。左上部のアントシアニン部分は比較的単体および助色素との供給着で性能の高かったシアニジン 3-グルコシドとし、右下部分はフラボコンメリン、両者のグルコースの 6 位にそれぞれリンカー部を結合させた構造を分子設計した。アントシアニン部分はルチンを原料に現在、芳香族有機酸リンカーの結合した化合物まで合成した (スキーム 2)。

フラボコンメリン部分は、リンカーを結合させる糖 6 位だけを遊離のヒドロキシ基とした化合物を合成した (スキーム 3)。今後、リンカー部との結合、次いで、ケルセチン部分の金属還元によるアントシアニンへの変換を実施し、性能評価を行う予定である。



スキーム 2



スキーム 3

## 成果報告

酒井勇輔, 尾山公一, 若宮淳志, 近藤忠雄, 吉田久美: アントシアニン-フラボン連結型色素の合成と色素増感太陽電池への応用研究: 日本化学会第 99 春季年会 2019 (神戸) 3.16-19, 2019.

## Regulatory Network of Gene Expression for Plant Cell Morphogenesis

Li-Jia Qu School of Life Sciences, Peking University

**Objectives:** The morphological differentiation and deposition patterns of cells are crucial determinants for functional plant structures. The root epidermis of *Arabidopsis thaliana* has been intensively studied as an excellent model system of the morphological differentiation and pattern formation of plant cells. In root epidermal cells, numerous transcription factor genes constitute a regulatory network, where the transcription factor gene *GL2* serves as a genetic switch that suppresses root hair development in non-root-hair cells. We have studied on the regulatory network, and identified various transcription factor genes, including *LRL1*, that *GL2* directly suppressed in non-root-hair cells. In this study, to understand the total regulatory system for root hair cell morphogenesis, we attempt to identify genes functioning downstream of *LRL1*.

**Experimental Methods:** To identify direct target genes of *LRL1*, we constructed a modified *LRL1* gene that expresses *LRL1*-fusion protein with the glucocorticoid receptor domain at the C-terminus (*LRL1*-GR) by the *LRL1* promoter, and introduced it into *Arabidopsis*. Using the transgenic plants, we attempt to perform DEX/CHX-induction analysis for *in vivo* evidence of the direct transcriptional regulation by *LRL1*. We also attempt to perform chromosome immunoprecipitation analysis for *in vivo* evidence of the physical interaction with *LRL1*, taking advantage of transgenic plants expressing *LRL1*-GFP.

**Results and Discussion:** We constructed the *LRL1* promoter-driven *LRL1*-GR gene, and established *Arabidopsis* lines containing it. Normal expression of the transgene was confirmed at the transcript level by real-time PCR analysis. *GL2* was found to directly suppress the transcription factor gene encoding *RHD6*, target genes of which have been already identified. Hence, we also constructed a transgene encoding *RHD6* promoter-driven *RHD6*-GR and introduced into *Arabidopsis* for a control experiment. Taking advantage of these transgenic plants, direct target genes of *LRL1* will be systematically determined, leading to the elucidation of the regulatory network for root hair morphogenesis.

## Dynamics of the Transcription Factor ARR1 on Plant Chromosomal DNA

Jong-Myong Kim Center for Sustainable resource Science, RIKEN\*

**Objectives:** Recent advance in fundamental technologies of DNA sequencing facilitates exhaustive expression analysis in both prokaryotes and eukaryotes. Also in the model plant *Arabidopsis thaliana*, genome-wide gene expression analyses are frequently performed under various genetic backgrounds and growth conditions. Although expression profiles of total genes are getting clear, regulatory mechanisms of gene expression have been analyzed mainly individually, and rarely in a genome-wide manner. In this study, we focus on the transcription factor ARR1, which regulates cytokinin-responsive gene expression in *Arabidopsis*, and attempt to clarify the chromosome-global regulatory mechanism for gene expression by investigating dynamic features of ARR1 binding to chromosomal DNA.

**Experimental Methods:** To analyze dynamic features of the ARR1 binding, an ARR1-YFP fusion gene driven by the *ARR1* promoter was introduced into *arr1-1*, a loss-of-function mutant of the *ARR1* gene. The chromatin fraction was prepared from the transgenic *Arabidopsis* roots treated without or with cytokinin, and processed according to the chromatin immunoprecipitation method. DNA fragments bound to ARR1-YFP and those bound to RNA polymerase II (PolIII) were precipitated using anti-YFP and anti-PolIII antibodies, respectively, and sequenced with a next-generation sequencer.

**Results and Discussion:** Chromosome-global binding was observed for both ARR1-YFP and PolIII. Increases in the PolIII binding activity under the cytokinin treatment were detected for most of the cytokinin-responsive genes reported so far, indicating that those genes respond to cytokinins mainly at the transcription level. The binding activity of ARR1-YFP was enhanced by the cytokinin treatment for almost all binding sites while the extent was varied among them. The ARR1-YFP binding was detected also closely to non-coding RNA genes to which the PolIII binding activity was increased under the cytokinin treatments, suggesting crucial involvement of non-coding RNAs in cytokinin responses.

\*Present affiliation: Ac-Planta Inc.

## ビタミンDの新機能の調節

長澤和夫 東京農工大学

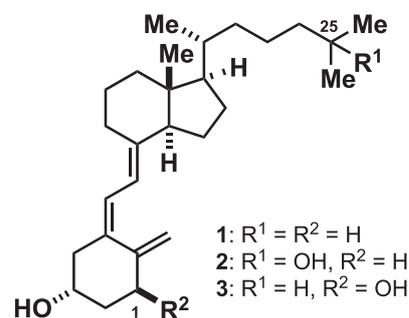
### 研究目的

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

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

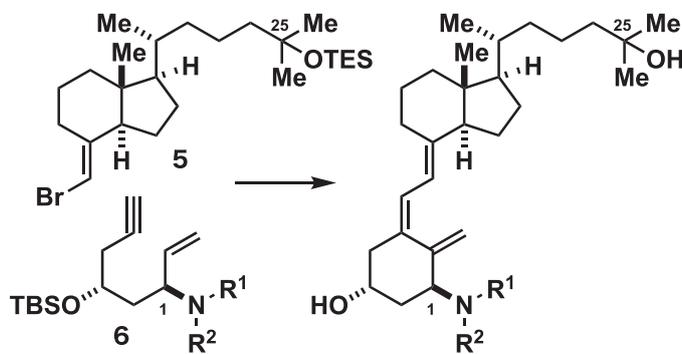
脂質関連内因性化合物は一般に、細胞内で複数の役割を果たしている。ビタミンDの場合、水酸化されたのちビタミンD受容体を介してカルシウム濃度恒常性維持、骨形成等の役割等がある。今回発見された SREBP を介した脂質代謝の役割は新規である<sup>1</sup>。

本共同研究では、SREBP 分解活性を有するが、腎臓で水酸化されずビタミンD受容体を活性化しない新規人工ビタミンDの創製を目的とする。新たに創製される人工ビタミンDは、非アルコール性脂肪性肝炎への有効な創薬リードになることが期待される。



### 実験方法

長澤研究室ではこれまでに、数多くのビタミンD誘導体合成を行ってきた。これらの合成実績を基に、1位に窒素官能基を有する新規人工ビタミンD**4**を系統的に行うことを計画した。また上杉研究室では、合成された新規人工ビタミンDの活性評価を実施した。



新規ビタミンD誘導体**4**の構造と合成

### 実験結果

化合物**4**の合成にあたり、CD環シントン**5**に対し、パラジウム触媒存在下1位に様々な窒素官能基を有するA環シントン(エンイン化合物)**6**を反応させトリエン構造を構築した。ついで水酸基のシリルエーテル基を脱保護することで、新規人工ビタミンD(**4**)を合成することができた。本手法を基盤として、**4**の類縁体を約30種合成した。これらについてSREBP阻害活性を評価したところ、N-sulfonamide系化合物群の中からSREBP選択的に阻害活性を示す新規化合物の取得に成功した。現在、取得した候補化合物について脂肪肝モデルマウスを用い、その効果を検証している。

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

## Discovery and Use of Bioactive Self-Assembling Molecules

Zhou Lu Fudan University, School of Pharmacy

### Purpose of the Research

Cancer immunotherapy is considered to be a focus of cancer therapy in coming years. However, potent adjuvants are required for overcoming immune-compromised and self-derived characteristics of cancer cells. In Uesugi Group in ICR, Kyoto University, they have already conducted a pilot screening of 8,000 unique molecules and found 116 self-assembling molecules. The focused library of this unique self-assembling molecules was further screened for a range of secondary screenings including IL6 production from macrophages and cytotoxicity of particular cell types. The group identified a self-assembling molecule that activates IL6 production, and its structural optimization led to the discovery of a self-assembling molecule that activates immune systems as much as lipopolysaccharide, a strong stimulator of innate or natural immunity. Such molecules may find their uses as adjuvants for cancer immunotherapy. In this proposed research, we collaborated with Uesugi Group in Kyoto to discover more self-assembling molecules from the chemical libraries that we have in China.

### Results

Out of 2,000,000 compound collection in Chinese National Compound Library, we selected 700 molecules whose molecular weights are larger than 600. These 700 molecules enriched in aromatic structures were screened with 8-anilino-1-naphthenesulfonic acid (ANS) and Nile Red (NR), environment-sensitive dyes whose fluorescence properties depend on hydrophobicity of surrounding environment. In aqueous solution, they are essentially non-fluorescent; in less polar solvent or upon binding to hydrophobic pockets, their fluorescence significantly increases. Self-assemblies tend to form nano- or macro- structures that possess multiple hydrophobic pockets. Therefore, the increase of fluorescence intensity of ANS (at 450 nm) and NR (at 610 nm) can be used to probe the presence of small molecule self-assemblies in aqueous solution. The screening yielded a total of 44 self-assembling compounds (fluorescence values are both two folds than negative control for ANS and Nile Red). We are currently conducting further screenings to discover self-assembling molecules that activates immune systems or small molecules that co-assemble with particular proteins in cells.

## 合成細胞接着分子を利用した移植細胞延命化による損傷治癒の促進

西川元也 東京理科大学薬学部

### 研究目的

化学研究所の上杉教授らはこれまでに、細胞の接着や増殖を促進する低分子化合物 *adhesamine* を開発しており、*adhesamine* を細胞移植用のために最適化した様々な類縁体を合成してきた。この中で最も細胞のアノキス阻害効果の高かったものは SFF ペプチドを有する *adhesamine*-SFF (*adh2.0*) であった。さらに、*adh2.0* を利用した新たな細胞機能化法の開発を目的に、Halo-Tag を介した細胞への化合物修飾を可能にするアルキルクロライド基を有する *adh3.0* (Adh-SFF-Cl) を開発した。そこで本研究では、Halo-tag 結合マトリックスメタロプロテアーゼ 2 (H-MMP2) を合成し、これを *adh3.0* に結合した MMP2-*adh3.0* を移植細胞に添加することで、マウスの皮下に移植した細胞の生存率および浸潤能が向上するか評価した。

### 実験結果

ホタルルシフェラーゼ (Luc) 遺伝子を安定発現するマウス線維芽細胞株 NIH3T3/Luc 細胞に対して 100  $\mu$ M *adh3.0* と 15  $\mu$ M H-MMP2 を順に添加することで、NIH3T3/Luc 細胞を H-MMP2 で修飾した。MMP2-*adh3.0* 修飾 NIH3T3/Luc 細胞をマウス背部皮下二か所に移植した。24 時間後、皮膚と筋肉をそれぞれ分けて回収し、上清中のルシフェラーゼ活性を測定することで、皮膚および筋肉における細胞残存率を算出した。その結果、MMP2-*adh3.0* 修飾群は、未処置群と比較して移植部位 (皮膚) で有意に高い細胞生存率を示した。また、*adh3.0* 修飾群と MMP2 修飾群も移植部位において生存率が高い傾向が認められた。さらに、皮膚と筋肉における細胞の残存率を算出したところ、MMP2-*adh3.0* 修飾群は未処置群と比較して筋肉で有意に高い残存率を示した。NIH3T3/Luc 細胞を *adh3.0* を介して MMP2 で修飾することで、移植部位から筋肉方向に NIH3T3/Luc 細胞が浸潤することが示唆された。

また、GFP 遺伝子を安定発現する NIH3T3/GFP 細胞を用いて、上記と同様の方法で MMP2-*adh3.0* 修飾 NIH3T3/GFP 細胞を調製した。MMP2-*adh3.0* 修飾 NIH3T3/GFP 細胞をマウス背部皮下に注射で移植した。24 時間後、投与部位付近の筋層を含む皮膚を摘出し、凍結切片を作製した。得られた組織切片における皮膚および筋肉での NIH3T3/GFP 細胞の局在を蛍光顕微鏡で観察した。その結果、未処置群と比較して、*adh3.0* 修飾群と MMP2-*adh3.0* 修飾群では細胞由来の GFP 蛍光が観察された。さらに、MMP2-*adh3.0* 修飾 NIH3T3/GFP 細胞は皮下から筋肉方向における蛍光が観察されたことから、NIH3T3/GFP 細胞を *adh3.0* を介して MMP2 で修飾することにより、移植部位から筋肉方向に細胞が浸潤することが示唆された。

Takashima, I., Kusamori, K., *et al.* Multi-functionalization of Cells with a Self-assembling Molecule to Enhance Cell Engraftment. *ACS Chem. Biol.*, in press.

## スピネルフェライト/非磁性重金属系における 界面構造とスピン流現象の解明

長浜太郎 北海道大学大学院工学研究院

**目的：**近年のスピン流研究では酸化物磁性体と Pt などの重金属の積層膜を用いた報告が多くなされている。このような磁性酸化物と金属のハイブリッド膜のスピン流特性は、その界面の構造や電子状態に大きく影響を受ける。界面におけるスピン角運動量移行やラシュバ・エーデルシュタイン効果・磁気近接効果に起因する磁気伝導現象は、界面構造や界面磁気特性を制御することによって理解を深められると期待される。本研究では酸化物・金属多層膜におけるスピン流現象を解明するため、MgO(001)単結晶基板上に  $\text{CoFe}_2\text{O}_4(60)/\text{Pt}(t_{\text{Pt}})$ 、 $\text{Pt}(t_{\text{Pt}})/\text{CoFe}_2\text{O}_4(60)$  および  $\text{CoFe}_2\text{O}_4(60)/\text{Pt}(t_{\text{Pt}})/\text{CoFe}_2\text{O}_4(60)$  (カッコ内は膜厚。単位は nm) 多層膜を作製し、スピンホール磁気抵抗効果(SMR)を測定することによって、界面スピン流特性を明らかにすることを目的とした。

**実験方法：**SMR の研究では強磁性絶縁体としてイットリウム鉄ガーネット(YIG)がよく用いられるが三層膜の作製が困難である。そこで強磁性絶縁体として  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、非磁性重金属層として Pt を用いた。製膜法は分子線エピタキシー法を用い、Pt を Wedge 形状とすることで Pt の膜厚依存性を調べた。得られた薄膜は一般的なフォトリソグラフィ法によりホールバー形状に加工した。角度分解磁気抵抗効果は 1 T の外部磁場中での抵抗の磁場方向依存性を測定した。

**結果と考察：**図に各多層膜の SMR の Pt 膜厚依存性を示す。それぞれ Pt が厚くなると SMR 比は減少する。SMR は界面のスピン蓄積に起因する現象であるため、Pt が厚くなるとシャント効果によって減少することを示している。また、Pt 膜厚が 4 から 2nm の SMR の振る舞いが、二層膜では減少するのに対して三層膜では増加した。この差異は以下のように理解できる。Pt 中ではスピンホール効果による界面スピン蓄積が起こるが、それは膜の両界面で生成される。Pt の膜厚が薄くなると両界面のスピン蓄積層が重なるようになり互いに干渉し始める。そのため、磁性絶縁体が片方の界面にしかない二層膜と両界面にある三層膜では Pt の薄い領域で異なる傾向を示す。

実験結果を Chen らによる式(PRB 87 144411 2013)と比較した。このフィッティングには 4 つのパラメータが必要であるが、そのうちのスピンホール角  $\theta_{\text{SH}}$  は Pt の一般的な値である 0.056、Pt の電気伝導度  $\sigma$  は本実験から求められた値を用いた。その結果、Pt のスピン拡散長として約 1 nm、スピンミキシングコンダクタンスとして  $10^{14} \sim 10^{15}$  程度の値を得た。

**成果報告：**国際学会発表 T. Yamamoto et al., BB-10, 2019 Joint MMM-Intermag conference, Washington D.C. 2019. 01. 14

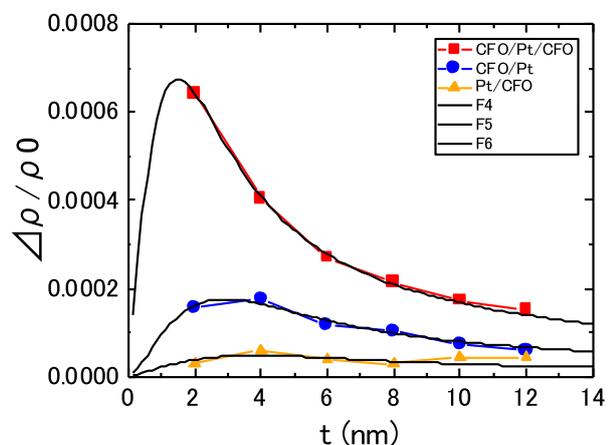


図 1 :  $\text{Pt}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Pt}$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Pt}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  の SMR 比の Pt 膜厚依存性。実線は Chen の式による Fitting 曲線。

# Observation of Current-Driven Domain Wall Motions in the Ni nanowire

Keisuke Yamada Faculty of Engineering, Gifu University

**【Introduction】** Cylindrical nanowires are expected to serve as future three-dimensional recording media [1,2]. To realize it, it is required to clarify the mechanism of their magnetization reversal and domain wall (DW) propagation applied by a current. This paper reports our latest experimental and computational findings on the magnetization reversal and DW dynamics in Ni cylindrical nanowires investigated as a function of aspect ratio for Ni wire structure.

**【Experimental Method】** Pulse electrodeposition and a polycarbonate pore template were used to grow Ni nanowires with diameter,  $d = 46 - 155$  nm, and length,  $L = 46 - 3000$  nm, in which the aspect ratio is varied by  $L/d = 0.5 - 30$ . Magnetic measurements of the samples were performed by a vibrating sample magnetometer and an alternating gradient magnetometer. Scanning electron microscopy was carried out to observe the microstructure of the nanowires.

**【Results and Discussion】** Figure 1 shows hysteresis loops for Ni nanowire with  $d = 100$  nm,  $L = 3000$  nm. The result indicates that the easy axis of magnetization is the direction parallel to the wires. The easy axis of magnetization changes from the direction parallel to perpendicular to the wires when the value of  $L$  becomes smaller than that of  $d$ . To evaluate the easy axis of magnetization for Ni wires, the saturation fields obtained from the hysteresis loops are used to calculate the effective anisotropy constant,  $K_{\text{eff}}$  (see Fig. 2) [2]. The values of  $K_{\text{eff}}$  are also calculated from the results of the micromagnetic simulation (Fig. 2). The computational results are fairly close to the experimental results where the  $K_{\text{eff}}$  value decreases as the aspect ratio  $L/d$  decreases. The difference in  $K_{\text{eff}}$  between experimental and calculated results caused by the structure of the wires, the value of  $M_s$ , the interaction between wires, and the changing of propagation of DWs.

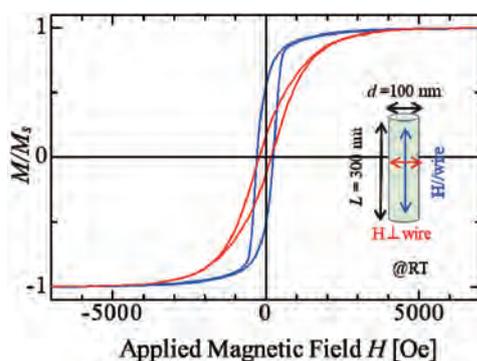


Fig. 1 Hysteresis loops for Ni nanowires with  $d = 100$  nm,  $L = 300$  nm.

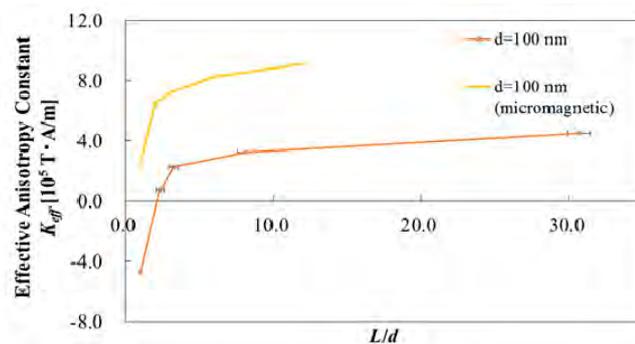


Fig. 2  $K_{\text{eff}}$  for fabricated wires and wires calculated by micromagnetic simulations.

[1] W.-S. Lin, et al., *J. Nanomaterials*, 237439 (2013). [2] L. V. Thiem, et al., *Sensors* **15**, 5687-5696 (2015).

**【Achievement report】** This research presented as master thesis at AY 2018, Gifu University, title of "Size and Aspect Ratio Dependence of Magnetic Anisotropy of Ni Nanowires", by Anissa Azizan.

## Study of spin-filtering effect using perpendicularly-magnetized ferromagnetic insulator films

Masaaki Tanaka Nagoya Institute of Technology

Spin-polarized electron injection into nonmagnetic metals and semiconductors is of interest because it enables us to create new spintronic devices. The spin-filtering effect where the spin current is generated using the electron tunneling through a ferromagnetic insulator is one of the candidates for the spin injection method. In this study, the perpendicularly-magnetized ferromagnetic insulator  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (CFO,  $0 < x < 1$ ) films, which has a high Curie temperature, were fabricated and the spin-filtering effect of CFO films was investigated.

CFO films of 20 nm in thickness were grown on nonmagnetic TiN films of 15 nm in thickness on MgO (001) substrates by a pulsed laser deposition (PLD) technique. The X-ray diffraction clarified that the CFO films are highly oriented along the [001] directions on the MgO (001) substrates and that the lattice constant of the CFO films decreases with the decrease of the Co composition. The in-plane tensile strain is induced in the CFO films grown on the TiN films by the lattice mismatch. The magnetization measurements clarified that square hysteresis curves were observed in out-of-plane magnetic fields for the CFO ( $x=0.3\sim 0.6$ ) films and that the CFO films have perpendicular magnetic anisotropy (PMA). The PMA is induced by the in-plane tensile strain. The Mössbauer spectroscopy clarified that the CFO films are in the intermediate structure between ferromagnetic insulator  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

TiN/CFO/MgO/ $\{\text{Tb/Co}\}_n$ /Cr films were prepared on MgO (001) substrates using the PLD and the electron beam deposition methods. The magnetic tunnel junctions (MTJ) were fabricated using the photolithography and dry etching by an ion-milling method. This microfabrication was carried out at ICR, Kyoto University. The electric properties of the MTJs were investigated using a four probe method.

The current-voltage measurements indicated that the CFO film shows good tunneling properties. The resistance increased dramatically with decreasing temperature, which indicates that the conductivity of the junction is governed by the tunneling current. So far, the tunnel magnetoresistance signal caused by the spin-filtering effect has not been observed. It is necessary to improve the reference  $\{\text{Tb/Co}\}_n$  layers.

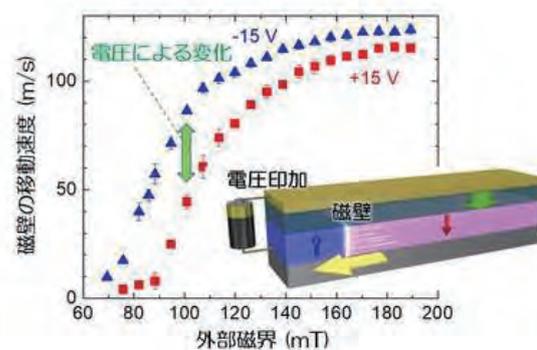
### Publication list

- K. Naruse, M. Tanaka, K. Nomura, T. Taniguchi, S. Honda, T. Ono, and K. Mibu, Perpendicular magnetic anisotropy and tunneling conductivity of epitaxial cobalt-ferrite (001) films grown on nonmagnetic metal films, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **475**, 721-726 (2019).

## 誘導磁気モーメントを有する系における磁壁移動速度に対する電界効果

千葉大地 東京大学大学院工学系研究科

一つ一つの磁区にデジタル情報を担わせ、それらをシフトさせることで情報の読み出しを行う「レーストラックメモリ (Race-Track Memory: RTM)」が近年注目されている。その特性向上のために、磁区シフト（すなわち磁壁移動）をより高速に行うことが不可欠である。本研究では、磁石であるコバルト (Co) 薄膜を白金 (Pt) およびパラジウム (Pd) という重金属と積層させた Pt/Co/Pd 磁石を材料として用い、絶縁体 (酸化ハフニウム)、金電極からなるキャパシタ構造を作製し磁壁の移動速度の観測を行った。Pd 層は、Co からの強磁性近接効果により誘導磁気モーメントを有しており、キャパシタ構造に電圧を加えることで、その表面の電子濃度が増減する。図は $\pm 15$  V の電圧印加下で測定された磁壁移動速度の磁界依存性を示している。 $+15$  V を加えている場合に比べ、 $-15$  V を加えている状態では同じ磁界に対して磁壁がより速く移動していることがわかる。また、 $100$  m/s を超える高速な磁壁移動が明確に制御することに成功した。これまで、 $1$  mm/s 以下の「遅い」磁壁移動を電圧で制御できることは知られていたが、本研究成果はその 10 万倍もの速度で運動する磁壁ですらも電圧制御可能であることを示した世界で初めての成果である。さらに詳細な測定を行った結果、系におけるジャロシンスキー・守谷相互作用 (DMI) のエネルギーの大きさが電圧により変化していることが、磁壁速度変化の起源であることを突き止めた。



成果論文：

T. Koyama, Y. Nakatani, J. Ieda, and D. Chiba,

“Electric field control of magnetic domain wall motion via modulation of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction”,

*Science Advances* **4**, eaav0265 (2018).

## Real time observation of topological Hall effect

Kab-Jin Kim Department of Physics, KAIST

### Objective:

We aim to provide a way to detect a real time topological Hall effect (THE).

### Experimental methods:

For this study, we use micromagnetic simulations which describes magnetization dynamics in the presence of spin-polarized electric currents as well as an external magnetic field  $H$ . We assume a typical Hall cross type ferromagnetic nanowire having a perpendicular magnetic anisotropy and Dzyaloshinskii–Moriya interaction (DMI).

### Experimental results:

We find that the emergent magnetic flux appears when the magnetic domain wall (DW) passes through the Hall cross regime (Fig. 1), implying the emergence of THE. The magnitude of the magnetic flux is modulated by DMI, providing an experimental test of the predicted THE by a voltage controlled DMI modulation.

### Discussion:

So far, it has been considered that the THE would be absent for the magnetic DW which has topologically trivial structure. However, here we find that the THE can be observed even in a magnetic DW when it is in non-equilibrium state. This work therefore suggests a new way to detect the dynamical topological spin structure.

### Publication:

This work has been done by collaborative research with prof. Mochizuki in Waseda university and prof. Teruo Ono in ICR of Kyoto university. The paper is now under review in *Applied Physics Express* as following.

Kab-Jin Kim, Masahito Mochizuki and Teruo Ono, Prediction of topological Hall effect in a driven magnetic domain wall, *Appl. Phys. Express*, under review

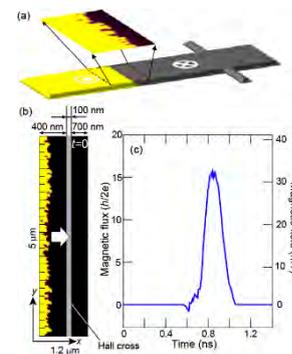


Figure 1. (a) schematic of sample considered for the micromagnetic simulation (b) snapshots of the DW (c) emergent magnetic flux at Hall cross area for the DW motion

## 電界によるスカーミオンの高速移動

仲谷栄伸 電気通信大学情報理工学研究科

## 研究目的

近年、磁壁よりもより微細な構造であり、その操作がより低電力で行えることが期待されている Skyrmion と呼ばれる磁気渦構造が注目されており、盛んに研究が行われている。さらに近年、電界による磁化操作に関する研究報告が行われており、スピン電流による磁化操作よりも大幅な電力の削減が期待されている。本研究では研究代表者によるシミュレーションと小野教授のグループによる共同研究により、電界による Skyrmion 移動の可能性を調査し、Skyrmion を用いたデバイスの省電力化の可能性について検討することを目的とした。昨年我々はマイクロマグネティックシミュレーションにより、DC 面内磁界と AC 面直電界の組み合わせにより Skyrmion の移動の可能性を示し、また移動速度は面内磁界に比例し、電界の自乗に比例することを示した。しかしながら得られた速度は 0.04m/s 程度と非常に遅いものであった。今年度はより高い電界を加え、Skyrmion の移動速度の変化を調査した。

## 実験結果

シミュレーションでは DC 面内磁界と AC 面直電界の組み合わせによる Skyrmion 移動速度の変化をマイクロマグネティックシミュレーションを用いて検討した。ここで電界により異方性定数が変化 ( $\Delta Ku$ ) するものとし、 $\Delta Ku$  を 1 及び 3Merg/cm<sup>3</sup> として計算した。図 1 に、電界周波数と面内磁界による Skyrmion 移動速度の変化を示す。図の細線は  $\Delta Ku=1\text{Merg/cm}^3$ 、太線は  $\Delta Ku=3\text{Merg/cm}^3$  の結果を示す。図より、電界が小さい場合は、Skyrmion の移動速度は面内磁界に比例して増加し、以前の 25 倍の速度で移動することが分かった。しかしながら、さらに大きな電界と強い面内磁界を加えた場合、移動速度がかえって減少することがわかった。図 2 に、移動中の Skyrmion の軌跡を示す。ここで電界の周波数は 6GHz とした。図より、Skyrmion の移動方向は電界によって変化すること、また電界が小さい場合、移動方向は面内磁界強度に寄らないが、電界が大きい場合は移動方向が磁界強度により変化することがわかる。このため強い電界の場合に移動速度が減少したものと考えられる。

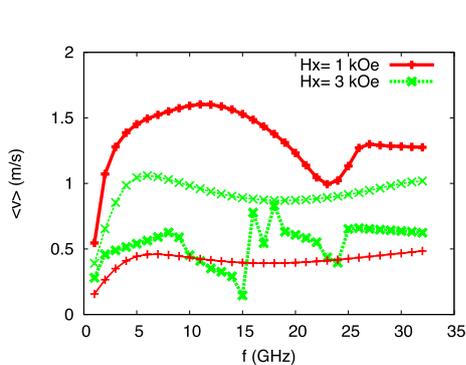


図 1 電界周波数と磁界強度による Skyrmion 移動速度の変化

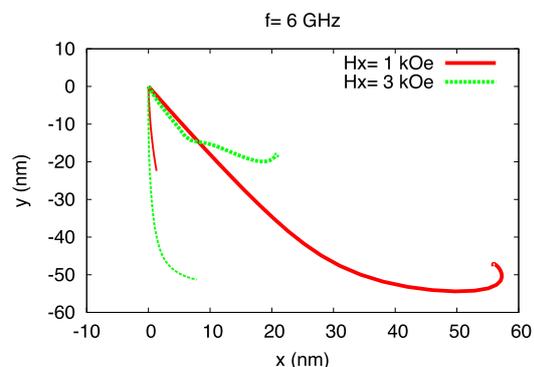


図 2 電界及び磁界強度による Skyrmion の移動軌跡の変化

## 熱活性遅延蛍光分子のスピンド力学

生駒忠昭 新潟大学大学院自然科学研究科

元素戦略に基づいたグリーンイノベーションを希求する社会的要請を背景に、有機材料を用いた次世代の光電エネルギー変換デバイスに対する期待が著しく高まっている。エネルギー変換デバイスの中でも有機電界発光ダイオード(OLED)は実用化が進みつつあるが、応用分野を広めるためには有機電子デバイスの超高効率化を実現する必要があり、三重項励起子の有効利用(三重項ハーベスト)が一つの大きな鍵を握っている。近年、三重項ハーベストとして熱活性遅延蛍光性(TADF)分子が注目されている。そこで本研究は、梶研究室で開発された新規なTADF分子(図1)の項間交差(ISC)機構を解明することを目的に、分光学的実験を行った。

TADF分子の濃度を $1.0 \times 10^{-5}$  Mに調整したトルエン溶液を用いて、吸収と発光スペクトルに対するArバブリング(10分間)の影響を調べた。また、項間交差の温度依存性を明らかにするために、温度可変型の時間分解電子スピン共鳴(ESR)装置を組み上げた。

室温トルエン溶媒中で観測された3ACR-TRZの吸収スペクトルと発光スペクトルを図2に示した。鏡像関係のブロードなスペクトルは最低励起励起一重項( $S_1$ )状態の電子構造が電荷移動状態であることを示している。Arバブリングを行うと、発光スペクトル強度が増加した。最低励起三重項( $T_1$ )状態からの逆項間交差に起因した遅延蛍光成分が溶媒中の溶存酸素によって消光されたと結論できる。他の化合物の発光スペクトルに関しても、同様なArバブリング効果が観測された。これらの実験結果より酸素分子による消光率を見積もったところ、3ACR-TRZの消光率(71%)がDACT-II(33%)やCCX-II(30%)に比べて著しく高いことが分かった。 $T_1$ 状態のISCダイナミクスが化合物によって異なることが示唆され、現在時間分解ESR実験を行っている。

1. Shoji, R.; Omori, T.; Wakikawa, Y.; Miura, T.; Ikoma, T.

Magnetoconductance Study on Nongeminate Recombination in Solar Cell using Poly(3-hexylthiophene) and [6,6]-Phenyl  $C_{61}$ -butyric Acid Methyl Ester. *Omega* **2018**, *3*, 9369-9377.

2. Omomo, S.; Fukuda, R.; Miura, T.; Murakami, T.; Ikoma, T.; Matano, Y. Effects of the Peripheral Substituents, Central Metal, and Solvent on the Photochemical and Photophysical Properties of 5,15-Diazaporphyrins. *ChemPlusChem* **2019**, *84*, DOI:10.1002/cplu.201900087, in press.

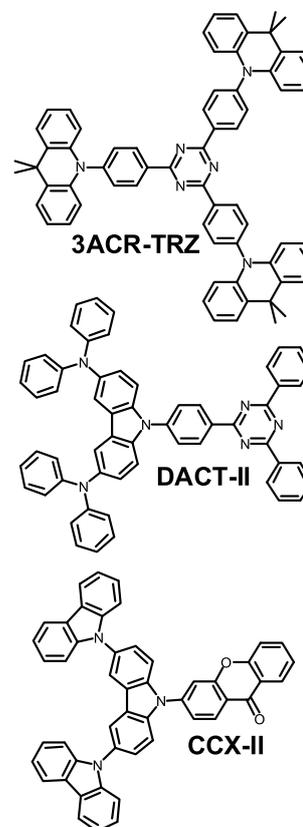


図1 TADF分子と略号。

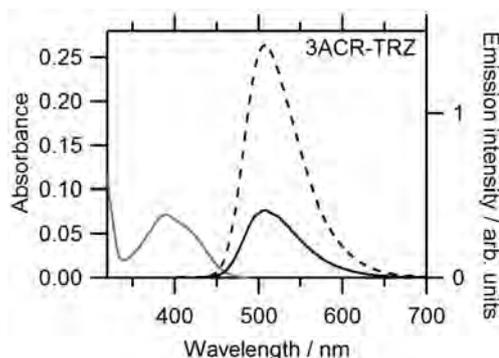


図2 実線：空気飽和したトルエン溶媒中で観測された3ACR-TRZの吸収(灰)と発光(黒)スペクトル。破線：Arバブリング後に観測した3ACR-TRZの発光スペクトル。

## Mechanism study of heterogeneous catalysis on zeolites by DNP-NMR

Qiang Wang, Jun Xu

National Center for Magnetic Resonance in Wuhan, State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences

### Introduction

Heterogeneous catalysts such as oxides and zeolites are widely used in the petrochemical industry for cracking, hydrocracking, and isomerization reactions. Characterization of active sites on catalysts is of fundamental importance for understanding of the structures and properties of catalysts. Solid-state (SS) NMR spectroscopy is a powerful tool in the study of heterogeneous catalysts and related catalytic reactions, while the low intrinsic sensitivity of NMR limits its application on low natural abundance and/or low gyromagnetic ratio ( $\gamma$ ) isotopes (e.g.  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{13}\text{C}$ ). Dynamic nuclear polarization (DNP) technique can boost 2~3 orders of the NMR sensitivity. We have conducted a corroborative work with **Prof. Hironori Kaji** and **Dr. Katsuaki Suzuki** using this DNP-NMR system. This research project aims at a better understanding of the Tin active sites on the surface of Pt-Sn/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst.

### Experimental section

0.1 wt. %Pt-1 wt. % Sn/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts were reacted with propane under oxidative dehydrogenation condition for 2h and 16 h (T-2h and T-16h, respectively). After the activity was declined by 15% (denoted as T-D), the catalyst was regenerated (T-R). 1D  $^1\text{H}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{13}\text{C}$  solid state MAS NMR spectra were collected at the 263 GHz-400 MHz DNP-NMR system with MAS speed of 8 kHz using cbTbK and 1,1,2,2-tetrachloroethane as polarizing agent and solvent, respectively.

### Results and discussion

$^1\text{H}$  MAS NMR spectra showed over 140 times signal enhancement of our sample by DNP, which benefits the study of  $^1\text{H} \rightarrow ^{119}\text{Sn}/^{13}\text{C}$  cross-polarization (CP) measurements. As displayed in Fig. 1, despite of the 8% abundance and 1 wt. % concentration Sn on the catalyst, we can obtain the  $^{119}\text{Sn}$  CP-MAS DNP-NMR spectra with good S/N after 400 scans, while no signal can be observed even after 4000 scans without DNP. The dramatic improvement of the sensitivity allows to differentiate three main Sn species (Sn-1, Sn-2 and Sn-3) on the samples. The relative intensity of Sn-1 for the T-D was obviously decreased compared with that for the T-2h and T-16h. The increased intensity for Sn-1 site on the T-R implies this Sn species should be related to active sites. Moreover, the  $^{13}\text{C}$  spectra of the samples at different reaction stages (Fig. 2) suggest the  $^{13}\text{C}$  species at ca. 130 ppm should be crucial to the catalyst deactivation. Nevertheless, it is the first experimental observation on the relations between surface Sn species and catalytic activity of Sn supported catalysts.

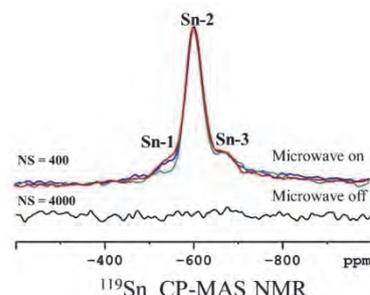


Figure 1.  $^{119}\text{Sn}$  CP-MAS DNP-NMR spectra of T-2h (blue), T-D (green) and T-R (red), and the  $^{119}\text{Sn}$  CP-MAS NMR spectrum of T-2h sample without DNP (black).

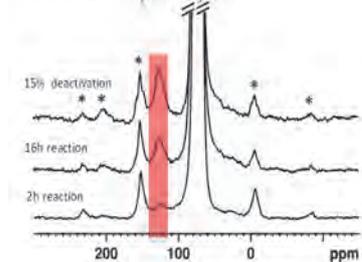


Figure 2.  $^{13}\text{C}$  CP-MAS DNP-NMR spectra of obtained from the catalysts at the different stages of the reactions.

## Determination of high-order structure of organic device molecules using dynamic nuclear polarization solid-state NMR

Takeshi Kobayashi U.S. Department of Energy, Ames Laboratory

Organic light-emission diodes (OLEDs) have attracted considerable interest due to the many advantages over the inorganic LEDs. The amorphous structure of the organic molecules is critical for the characteristics, the efficiency, and the life of OLEDs, yet still to be sufficiently understood. Solid-state (SS)NMR is very susceptible to the environment near the nucleus, and its inherent woe, i.e. low sensitivity, has been recently alleviated by dynamic nuclear polarization (DNP) which offers unprecedented sensitivity enhancement often exceeding two orders of magnitude. The DNP SSNMR is now a premier tool for scrutinizing the physical alignment of the organic molecules. In the proposed project, we aim elucidating the local structure of the materials which lies behind the properties of optical devices.

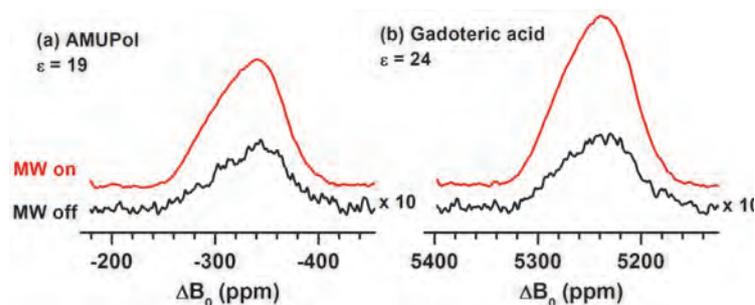
The modern DNP SSNMR requires the use of exogenous biradical polarizing agents which are specifically tailored for efficient polarization transfer via cross-effect (CE) under magic-angle spinning condition (MAS). MAS is commonly used in SSNMR for improving the sensitivity and the spectral resolution by eliminating various interactions; however, some of useful information, e.g. chemical shift anisotropy, can be obtained only under a static condition where the CE is not efficient. Thus, we conceived other polarization transfer mechanism, so-called solid-effect (SE), which does not rely on the MAS.

In the proposed project, we compared the DNP enhancement and the sensitivity in  $^{31}\text{P}$  NMR signal under MAS and static conditions between AMUPol (biradical) and gadolinium (gadoteric acid, monoradical). Note that for the SE polarization transfer, the magnetic field needs to be swept so that the EPR resonance of the monoradical coincides with the Larmor frequency of target nuclei. The DNP enhancement  $\epsilon$  by AMUPol significantly decreased under static condition ( $\epsilon = 223$  and  $19$  under MAS and static, respectively). Whereas, decrease of the DNP enhancement by Gd was very small ( $\epsilon = 33$  vs  $24$ ). More importantly, Gd showed higher signal intensity than AMUPol under static condition (Figure 1). This result leads to a better application of DNP SSNMR for a static sample and will invoke further exploration of other monoradicals which is suited for the static DNP experiments. For this purpose, we synthesized water soluble monoradicals as shown in Figure 2.

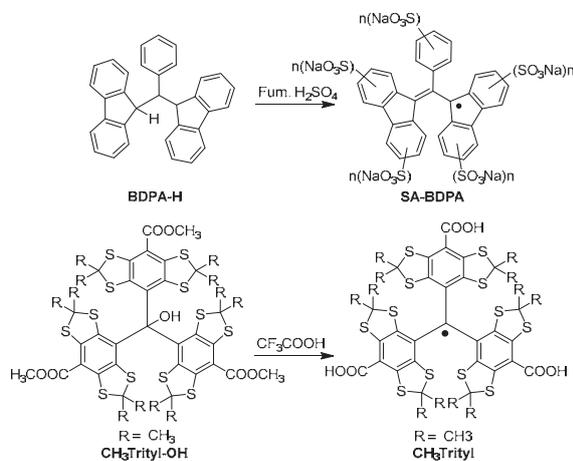
In briefly, SA-BDPA was synthesized by reacting

BDPA-H with fuming sulfuric acid and following treatment with 10% aqueous NaOH solution and  $\text{AgNO}_3$ , and then purified by column chromatography using C18 reverse phase silica gel.  $\text{CH}_3\text{Trityl}$  was synthesized by reacting  $\text{CH}_3\text{Trityl-OH}$  with trifluoroacetic acid and purified by column chromatography. As the next step, we will compare DNP enhancement of  $^{31}\text{P}$  NMR for these monoradicals.

BDPA-H with fuming sulfuric acid and following treatment with 10% aqueous NaOH solution and  $\text{AgNO}_3$ , and then purified by column chromatography using C18 reverse phase silica gel.  $\text{CH}_3\text{Trityl}$  was synthesized by reacting  $\text{CH}_3\text{Trityl-OH}$  with trifluoroacetic acid and purified by column chromatography. As the next step, we will compare DNP enhancement of  $^{31}\text{P}$  NMR for these monoradicals.



**Figure 1.** DNP-enhanced  $^{31}\text{P}$  direct polarization NMR spectra under static condition.



**Figure 2.** Synthetic scheme of SA-BDPA and  $\text{CH}_3\text{Trityl}$  monoradicals

## Characteristics of membrane vesicles produced by intestinal bacteria and fermented food-derived bacteria and their biogenesis

Atsushi Kurata Faculty of Agriculture, Kindai University

### Introduction:

The gastrointestinal tract is inhabited by a complex community of bacteria, the gut microbiota. The bacteria perform various functions involved in host energy metabolism and stimulations of host immune system. Generally, most bacteria release membrane vesicles (MVs) with the size ranging from 50 to 400 nm. The MVs contain specific proteins, DNA, or RNA from the bacteria. It has been assumed that the MVs released by intestinal bacteria play critical roles in the host-bacteria interactions. Thus, the first objective of this study is to explore MVs-producing bacteria using intestines and fermented foods as isolation sources. The second objective is to analyze production mechanisms of MVs from bacteria and physiological functions of MVs toward host organisms. The third objective is to develop novel expression systems for heterologous proteins using MVs-producing bacteria.

### Results:

#### 1. Properties of MVs produced by intestinal bacteria

We found that *Lactobacillus acidophilus* and *Bifidobacterium infantis* isolated from human intestines produce MVs with the size of 50-100 nm. MVs were prepared from culture supernatants from each strain by filtration and ultracentrifugation. MVs were detected with the fluorescent dye, FM 4-64, and visualized by TEM. Proteins from MVs of each strain were analyzed by LC-MS/MS. As the results, GroES, GroEL, EF-Tu and GAPDH were detected in MVs from *L. acidophilus*. GroEL, GroES family protein, and ESBP were detected in MVs from *B. infantis*. MVs from *Lactobacillus* sp. RD055328 and *B. infantis* stimulated Peyer's patch cells to produce IgA. IgA levels in the culture supernatants were measured by ELISA method. We plan to analyze action mechanisms of MVs to Peyer's patch cells and effect of the proteins from MVs on the cells.

#### 2. Mechanistic analysis of cargo transport to MVs

*Shewanella* sp. HM13 isolated from intestinal contents of a horse mackerel (*Trachurus japonicus*) produces MVs that contain a protein of about 49 kDa as a single major cargo protein. The gene coding for this protein, named P49, was found to be located in a gene cluster containing genes that code for homologs of the components of the type II protein secretion system (T2SS), GspD, GspE, GspF, and GspK. The genes coding for these homologs, named GspD2, GspE2, GspF2, and GspK2, respectively, were disrupted, and localization of P49 in these gene-disrupted mutants was analyzed. We found that P49 was accumulated in the mutant cells, not being delivered to MVs. The results suggest that a protein translocation machinery sharing structural similarity with T2SS is involved in the transport of P49 to MVs.

## Functional study of metal-induced proteins in microbial metal respiration

Hisaaki Mihara Ritsumeikan University

Bacteria that respire under anaerobic conditions utilize various chemicals other than molecular oxygen as the final electron acceptors in the respiratory chain. Those bacteria are present in diverse environments and play important roles in biogeochemical cycles. Many of them are expected to be useful for bioremediation of environment because of their ability to convert toxic pollutants, such as organic pollutants and metal pollutants, into less toxic compounds by respiration-linked reduction. Respiration-linked reduction of metal compounds is also useful for bacterial leaching and bacterial mining.

Bacteria of the *Shewanella* genus are well-known for their ability to use a large variety of chemicals as the electron acceptors. *Shewanella livingstonensis* Ac10 is a cold-adapted bacterium isolated from Antarctic seawater, and about 40 genes coding for cytochrome *c*, which is supposed to be involved in respiration, were found in its genome. This implies that this bacterium is capable of reducing various chemicals as the respiration substrates. We previously found that it grows under anaerobic condition in the presence of iron (III) citrate as the electron acceptor. By comparative proteomic analysis of the cells grown in the presence of iron (III) citrate and fumarate, we found that a homolog of PhoE, which functions as a phosphate-selective outer membrane porin in other bacteria, is inducibly produced in the presence of iron (III) citrate. Targeted disruption of the gene coding for this protein caused significant growth retardation and decrease in the formation of  $\text{Fe}^{2+}$  in the iron (III) citrate-containing medium suggesting that the PhoE homolog is required for uptake of ferric iron as the respiration substrate for dissimilatory iron reduction. In the present study, we aimed to find other proteins involved in utilization of iron (III) citrate as the electron acceptor to get more detailed insight into the mechanism of anaerobic respiration of this bacterium.

In the downstream region of *phoE*, genes coding for homologs of PhoB, PhoR, and PstS were found. PhoB and PhoR constitute a two-component regulatory system responsible for phosphate acquisition and assimilation. PstS is the substrate-binding component of the ABC-type transporter complex PstSACB in the inner membrane and involved in phosphate import. Considering that the PhoE homolog of *S. livingstonensis* Ac10 plays a role in the dissimilatory iron reduction, we hypothesized that the PhoB, PhoR, and PstS homologs are also involved in this process. To test this hypothesis, the PstS gene was disrupted by homologous recombination, and phenotypes of the mutant were studied. As the result, the growth of the *pstS*-disrupted mutant was significantly retarded in the medium that contains iron (III) citrate as the electron acceptor, whereas the growth retardation was not observed in the medium that contains fumarate instead of iron (III) citrate. We also found that formation of  $\text{Fe}^{2+}$  was significantly decreased in the mutant compared with the wild-type strain. Real-time RT-PCR analysis of the wild-type strain showed that the amount of *pstS* mRNA was 6.2-fold larger in the cells grown in the presence of iron (III) citrate than in the cells grown in the presence of fumarate. These results suggest that the PstS homolog cooperates with the PhoE homolog and plays a role in the dissimilatory iron reduction by *S. livingstonensis* Ac10.

## 合成ペプチドを用いた結合態 D-アミノ酸の生成機構の解析

大森勇門 大阪工業大学工学部生命工学科

## [目的]

近年、D-アミノ酸残基(結合態 D-アミノ酸)をもつタンパク質やペプチドが発見され、疾病との関連や様々な生理機能が報告されている。しかしながら、食品における結合態 D-アミノ酸の研究は未だ少なく、不分明な点が多い。研究代表者らはこれまでに加熱処理を行うことで結合態 D-アミノ酸の割合が高くなることを見出している。本申請課題では結合態 D-アミノ酸の生成機構を解明するための一環として、合成ペプチドをモデルとして用い、様々な pH 条件下での熱処理がアミノ酸残基の異性化に与える影響を解析することを目的としている。

## [方法]

Asp のジペプチドをモデルとして使用した。超純水(中性)、1 M HCl (酸性)、1M NaOH (アルカリ性)を用いてジペプチドを溶解し、100°C あるいはオートクレーブ(121°C)で 30 min 加熱処理した。処理後、4-fluoro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole (NBD-F)にて誘導体化を行い、ODS カラム (TSKgel ODS-80Ts、東ソー)を備えた HPLC に供することでジペプチドの分離分析を行った。移動相は超純水(0.1%ギ酸)と 50%アセトニトリル(0.1%ギ酸)とし、流速 1.0 ml/min、励起波長 470 nm、蛍光波長 530 nm にて実施した。また分取したジペプチドを Applied Biosystems 社のタンデム四重極型質量分析計(API-3000)に供して MS/MS 解析を行った。解析は negative ion mode にて行い、開裂により生じる product ion の帰属を行った。

## [結果]

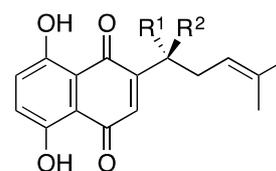
本実験で使用した HPLC の分析条件では、LL (DD)ペプチド、LD (DL)ペプチド、遊離 Asp を分離することが可能である。LL ジペプチドを 100°C で 30 min 処理した場合、中性と酸性条件下では LD (DL)ペプチドはほとんど検出されず、LL ペプチドと遊離 Asp のピークが検出された。一方、アルカリ性条件下では遊離 Asp のピーク高さは他 2 つの pH 条件よりも有意に低く、また LD (DL)ペプチドのピークが検出された。この傾向はオートクレーブ処理でより顕著に見られ、中性と酸性条件で処理したサンプルではジペプチドが加水分解し、ほとんどが遊離 Asp のピークとして検出されたのに対して、アルカリ性条件下では LD (DL)ペプチドのピークも検出された。以上の結果より、酸性や中性条件下でペプチドを熱処理するとペプチド中での異性化よりも加水分解が優先的に起こるのに対して、アルカリ性条件下ではペプチド中での異性化が起りやすいことが明らかになった。

次にジペプチドの MS/MS 解析を行った。重水素存在下で熱処理を行った場合、異性化が起こると  $\alpha$  水素が重水素に置換されるため、その分子量は 1 あるいは 2 増加するはずである。またこの時、MS/MS 解析により、N 末端と C 末端に由来する product ion の質量を解析することで、どちらの末端に重水素が付加されたか判別できるのではないかと考えた。本実験では LL ジペプチドの解析を行い、N 末端と C 末端に由来する product ion がそれぞれ  $m/z$  96 と 115 であることを帰属した。今後は重水素存在下で熱処理を行い、どちらの残基が異性化しているのか明らかにしたい。

## 植物の多環性芳香族二次代謝産物の生合成に関与する環形成酵素の同定 および機能解析

高梨功次郎 信州大学山岳科学研究所

シコニン (図) は、薬用植物ムラサキ (*Lithospermum erythrorhizon*) の根で生産される多環性芳香族二次代謝産物であり、ナフトキノン骨格を有する。シコニンは抗菌作用や抗炎症作用を示すため、その生合成経路に関する研究が盛んに行われている。これまでに、4-ヒドロキシ安息香酸とゲラニルニリン酸が縮合した後、二段階の酵素反応を受けて 3''-ヒドロキシゲラニルヒドロキノンが生成する段階までが明らかとなっている。しかし、ナフトキノン骨格を形成する環化段階、および、それ以降の経路については未解明のままである。そこで本研究では、シコニン生合成の全容の解明を目的として、トランスクリプトーム解析および比較プロテオーム解析を行った。現在のところ、ナフトキノン骨格形成を触媒する環形成酵素の同定には至っていないが、シコニン生産時に発現が上昇するタンパク質として、短鎖型脱水素酵素/還元酵素に属する LeSDR1、および、アシル基転移酵素 LeOAT1-5 を見出したため、これらの機能解析を行った。



R<sup>1</sup> = OH; R<sup>2</sup> = H: shikonin  
R<sup>1</sup> = H; R<sup>2</sup> = OH: alkannin

図.シコニンおよびアルカニンの構造。

LeSDR1 は His-Tag を付加し、大腸菌を用いて発現した。また、シコニン生合成中間体および類縁体を化学合成した。これらの化合物を精製した LeSDR1 と反応させ、生成物を HPLC で解析したところ、LeSDR1 は 3''-ヒドロキシゲラニルヒドロキノンの水酸基を NADP<sup>+</sup> 存在下でアルデヒドへと酸化し、生じたアルデヒドを NADPH 存在下でアルコールへと還元することが明らかとなった。また、LeSDR1 は、3''-ヒドロキシゲラニルヒドロキノンのアリルアルコール部分の二重結合が飽和された類縁体も基質として認識するが、アルデヒドがカルボン酸まで酸化された類縁体とは反応しないことが明らかとなった。3''-ヒドロキシゲラニルヒドロキノンはシコニンおよびエキノフラン生合成における共通の中間体であることから、LeSDR1 は両経路への化合物の流れを制御する酵素と考えられる。

LeOAT2 も His-Tag を付加し、大腸菌を用いて発現した。精製した LeOAT2 を用いて酵素活性を測定したところ、シコニンおよびアセチル CoA を基質とした際にアセチルシコニンが生成することが明らかとなった。また LeOAT2 は、アセチル CoA よりも嵩高いイソブチリル CoA およびイソバレリル CoA とも反応し、それぞれに対応するアシル化シコニンを与える一方で、シコニンとは側鎖水酸基の立体配置が異なるアルカニン (図) を基質として認識しないことが明らかとなった。LeOAT3 については、タバコを用いて機能解析を行った。LeOAT2 とは対照的に、LeOAT3 はアルカニンを基質として種々のアシル化アルカニンを生成する一方で、シコニンを基質として認識しないことが明らかとなった。

[成果報告] シコニンのアシル化に関与するムラサキのアシル基転移酵素 LeOAT の機能解析。押切春佳, 渡辺文太, 山本浩文, 矢崎一史, 高梨功次郎. 日本農芸化学会 2019 年度大会. 2019 年 3 月 26 日. 東京

## 植物におけるヒト型ステロイドホルモンの生合成および機能の解明

大西利幸 静岡大学大学院農学領域

プロゲステロンは、哺乳動物の性ホルモンとして機能するステロイド化合物である。近年、コケやシダなどの下等植物から高等植物に至る広範な植物にプロゲステロンが内生することが明らかになった (Iino et al., 2007)。またプロゲステロンは、植物の胚軸伸長などの生理活性を示すことも報告され、その作用機構にプロゲステロンと特異的に結合する膜結合型タンパク質が受容体として機能することが示唆された。以上より、プロゲステロンは動物だけでなく、植物においても生長を制御するステロイド化合物である可能性が高い。本研究では、プロゲステロンが植物ステロイドホルモンであると想起し、シロイヌナズナにおけるプロゲステロン生合成経路の解明を目的とし、プロゲステロン生合成経路の解明に取り組んだ。動物におけるプロゲステロンの生合成は、コレステロールを基質とし、シトクロム P450 酵素が側鎖切断反応を触媒してプレグネロンを生成し、次に短鎖型脱水素酵素/還元酵素 (SDR 酵素) が3位酸化/異性化反応を触媒し、プロゲステロンからプレグネロンを生成する。そこで、プロゲステロン生成酵素の同定を目指し、シロイヌナズナより複数の AtSDR 酵素を選抜し、大腸菌異種発現系を用いて AtSDR 組換え酵素を調製し、基質としてプレグネロン、補酵素として  $\text{NAD}^+$  を用いた酵素活性試験を行った結果、いずれの AtSDR 酵素反応液においても酵素代謝産物由来の新たなピークを検出し、プロゲステロン標品と保持時間およびマスフラグメントパターンが一致した。以上より、AtSDR 酵素がプレグネロンを基質として3位酸化/異性化反応を触媒しプロゲステロンを生成することを明らかにした。また、AtSDR 酵素の基質特異性の解明を目的に、酵素反応速度論解析を行った。その結果、AtSDR4 酵素がプロゲステロンに対して高い活性を示した。

シロイヌナズナにおける AtSDR 酵素の生理機能を確認するために、AtSDR 遺伝子の発現量を定量的リアルタイムPCRにより解析した結果、AtSDR4 遺伝子の発現が顕著に高く、またプロゲステロン含有培地で育成したシロイヌナズナにおいて AtSDR4 遺伝子の発現量が著しく低下した。以上よりプロゲステロンの生合成に負のフィードバック制御が働いていると考えられ、AtSDR4 が植物体においてプロゲステロン生成酵素として機能することを示唆した。

次に本研究では、植物がプレグネロンを生合成するステップに着目した。上述のように、動物ではプレグネロンはコレステロールから生合成されることから、植物においても類似の経路が機能している可能性がある。これを実証するためには、コレステロール、およびコレステロールがシトクロム P450 酵素によって水酸化されたオキシステロールの重水素標識体を植物に投与し、これらが酵素反応を受けてプレグネロンへと変換されることを明らかにする必要がある。そこで本研究では、プレグネロンを原料に、EtOD および  $\text{LiAlD}_4$  を重水素源として、複数の重水素をステロイド骨格および側鎖に有するオキシステロールの合成経路を開発した。また、合成の過程で副生する 20,23-ジヒドロキシコレステロールの 23 位水酸基の立体配置を決定するため、23 位水酸基を MTPA エステルとした後、Bruker AVANCEIII 600 NMR 装置 (化学研究所共同利用・共同研究拠点共通機器) を利用して各種二次元 NMR スペクトルを測定した。そして、全てのプロトンの帰属を行うことで、23 位水酸基の立体配置を *R* と決定した。

## レアメタルに対して高選択的な認識・分離系の開発

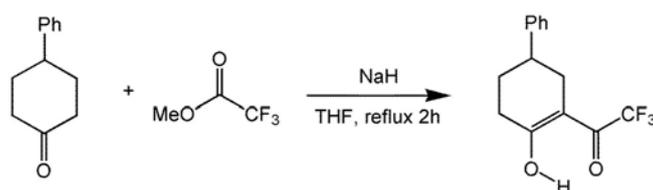
山崎祥子 奈良教育大学教育学部

## 1. 目的

レアメタルである Ga と In はボーキサイトや閃亜鉛鉱に微量に含まれるため、Al、Zn からの効率的な分離が求められている。溶媒抽出において、 $\beta$ -ジケトン型配位子の金属イオン選択性には配位酸素原子間距離（バイトサイズ）と配位子間接触（インターリガンドコンタクト）が大きな影響を及ぼす[1,2]。本研究では、これらの要因に着目し、2種類のトリフルオロアセチルシクロアルカノン類（**1**, **2**）を担持した XAD7 樹脂による 13 族金属イオンおよび亜鉛イオンの固相抽出を検討した。

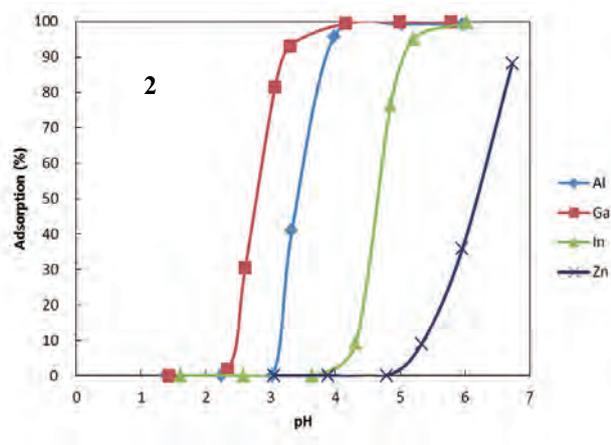
## 2. 実験

水酸化ナトリウム存在下でシクロヘキサノンとトリフルオロ酢酸メチルを THF 中で攪拌し、トリフルオロアセチルシクロアルカノン類を得た。XAD7 樹脂 10 g を 0.05 M の配位子を含むアセトン溶液 100 ml に一晩浸漬した後、乾燥させ、吸着剤を作成した。0.05 M 緩衝剤および 0.2 mM 金属イオンを含む水相 2.5 ml と吸着剤 0.1 g を振とう後、水相の pH、金属イオン濃度を測定し、吸着率を求めた。



## 3. 結果と考察

トリフルオロアセチルシクロアルカノン類（**1**, **2**）を担持した XAD7 樹脂による 13 族金属イオンおよび亜鉛イオンの固相抽出を検討した。Ga>Al>In>Zn の順に酸性より吸着された。配位子間接触の効果によりイオン半径が最も小さな Al より Ga がより酸性側で吸着された。また環構造により配位酸素間距離を規制されたため、In は Ga、Al よりアルカリ性側で吸着された。このような吸着の傾向は、配位子の高さ、配位酸素間距離をコントロールされたアシルピラズロン類において見られた傾向と一致した [1]。Zn は In よりもアルカリ性側で吸着され、13 族金属イオンとの分離は容易であった。

[1] S. Umetani, *Trans. Res. Inst. Oceanography*, 16, 52 (2003).[2] S. Umetani, Y. Sasaki, Y. Sohrin, H. Mukai and S. Yamazaki, *Bunseki Kagaku*, 66 (11), 817-824 (2017).

## 再生医療を指向した二次元配列された微粒子により誘導される 間葉系幹細胞の分化挙動解析

山本雅哉 東北大学大学院工学研究科材料システム工学専攻

【目的】間葉系幹細胞（MSC）は患者の骨髄や脂肪組織から単離することができ、再生医療への臨床応用が既に進んでいる。一方、MSC から骨、軟骨、筋肉、脂肪、神経など、種々の細胞へ分化するため、目的細胞への高効率での分化誘導技術の開発が進められている。現状、分化誘導技術の多くは、生理活性物質の探求研究など、生物学研究である。一方、MSC の分化誘導には培養材料が必要であるため、材料科学研究が必須である。本研究では、MSC の培養材料として、二次元配列された微粒子を用いて、微粒子状での MSC の増殖や形態変化などの挙動について検討した。

【実験方法】直径 130 nm の単分散シリカナノ粒子に対して、分子量 52000 あるいは 247000 のポリメチルメタクリレート（PMMA）をグラフト化した。得られた PMMA グラフト化粒子をトルエンに分散させ、水面に滴下することによって、PMMA グラフト化微粒子からなるコロイド結晶薄膜を調製した。得られたコロイド結晶薄膜をガラス板に貼り付けた後、薄膜表面上にヒト MSC を 10000 cells/cm<sup>2</sup> 播種した。播種した MSC を 37 °C、5 % CO<sub>2</sub> 条件下で培養 1 週後、その接着挙動を光学顕微鏡ならびに走査型電子顕微鏡(SEM)により評価した。さらに、接着した MSC の伸展率ならびに増殖について、画像解析ならびに DNA 量の定量により、それぞれ評価した。

【実験結果】PMMA の分子量を変化させることによって、得られるコロイド結晶薄膜の粒子間距離（分子量 52000 : 190±15 nm、分子量 247000 : 312±22 nm）が変化した。コロイド結晶薄膜への MSC の接着（図 1）と増殖が確認できた。また、コロイド結晶薄膜表面上で培養した MSC は、ガラス板上で培養した場合と比較して、約 1.5 倍伸展していた。これは、凹凸により MSC の接着状態が変化していることを示唆している。一方、MSC により粒子が排除され、ガラス面が露出されている部分が観察された（データ省略）。

【考察】平滑なガラス基板にコーティングした PMMA 表面と比較して、凹凸を有する PMMA 表面では、細胞が伸展し、より骨の細胞に近い形態を示した。一方、MSC により、微粒子が排除されている部分も存在した。これは、PMMA が疎水性であるため、ガラス板との親和性の低さが原因と考えられた。ガラス基板表面へシランカップリング剤を用いて疎水基を導入したが、MSC の牽引力などにより、微粒子が排除される問題を解決することができなかった。また、ガラス基板に疎水基を導入後、コロイド結晶薄膜を形成した場合、培養 1 日後に MSC の形態が伸展状態から丸く変化した。この理由については、さらなる検討が必要である。

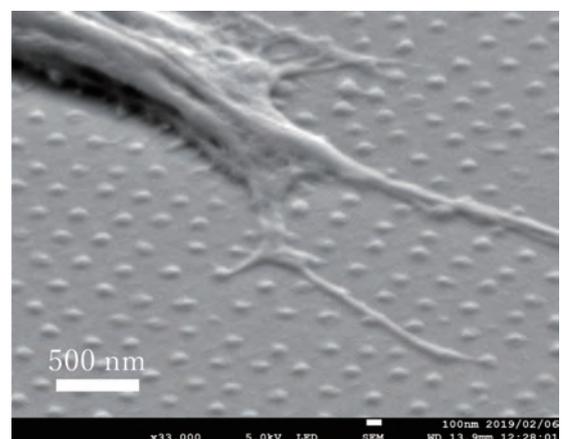


図 1 コロイド結晶薄膜上の MSC

## Intramolecular photoinduced charge separation in D-A cycloparaphenylenes

Mamoru Fujitsuka ISIR, Osaka University

[*n*]Cycloparaphenylenes ([*n*]CPPs, *n*: number of phenyl rings), one of the typical hoop-shaped conjugated macrocycles, have gained attention of numerous researchers because they exhibit interesting properties owing to their highly strained structure and radially oriented p-orbitals. To modify their properties, tremendous synthetic efforts have been devoted. From the viewpoint of application to the electric devices, introduction of an electron accepting group into CPP ring is effective to enhance their charge transfer (CT) character, which is intrinsically important to alter their electric and optical properties. Prof. Yamago and their collaborators have successfully synthesized a CPP including benzoquinone, one of a typical electron acceptor molecule, in the ring (BQ[10]CPP, Figure 1). In the present study, excited state properties of BQ[10]CPP were investigated by means of time-resolved spectroscopy during the laser flash photolysis. Especially, solvent polarity dependence was clarified.

In the present study, laser flash photolysis have been carried out using femtosecond laser systems. Transient absorption spectra were measured by the pump and probe method, while the fluorescence lifetimes were measured using a streak camera as a detector for the time-correlated single photon counting method. In all measurements, the samples were excited at 420 nm.

BQ[10]CPP exhibited a CT absorption band around 450 nm in toluene (dielectric constant ( $\epsilon$ ) = 2.38) and  $\text{CHCl}_3$  ( $\epsilon$  = 4.81), while it became obscure in DMF ( $\epsilon$  = 36.7). The peak position of a fluorescence band shifted to the shorter wavelength with an increase in solvent polarity, which is a trend contrary to well-known CT complexes. The fluorescence lifetime was evaluated to be 260, 67, and 69 ps in toluene,  $\text{CHCl}_3$ , and DMF, respectively. Transient absorption spectra of BQ[10]CPP in  $\text{CHCl}_3$  were indicated in Figure 2 as a representative case. Upon excitation with the femtosecond laser, a transient absorption band appeared around 650 nm with a broad band around 1400 nm. These absorption bands appeared immediately after the laser excitation indicating the fast CT or exciplex formation. Because the peak position largely depends on the solvent polarity and decay lifetime of the transient absorption band is similar to the emission lifetime, the observed transient species can be attributed to the exciplex state.

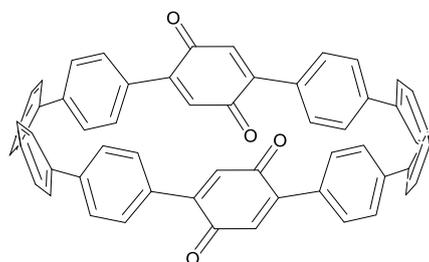


Figure 1. Molecular structure of BQ[10]CPP.

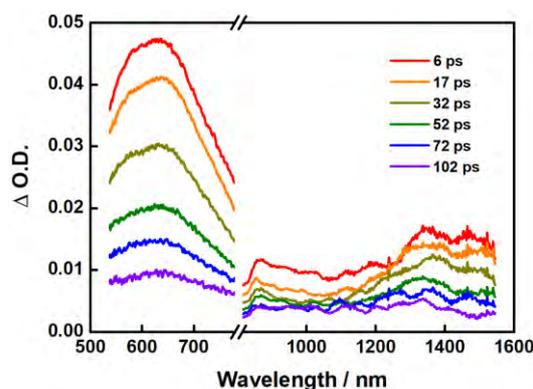


Figure 2. Transient absorption spectra of BQ[10]CPP in  $\text{CHCl}_3$  during the laser flash photolysis using 420 nm femtosecond laser.

## Reptation Relaxation of Entangled Polymer Chains Undergoing Head-to-Head Association and Dissociation

Youngdon Kwon Sungkyunkwan University

**[Introduction]** Relaxation of associative polymers has been extensively investigated. In most of studies, the relaxation is discussed on the basis of sticky chain models that assume the dissociation reaction being much slower than the intrinsic chain motion. This assumption is valid for strongly associative polymers (such as ionomers), but not for polymers having mildly associating groups that dissociate quickly. It is desired to analyze the relaxation of such polymers exhibiting fast association and dissociation reaction.

This study made this analysis for *head-to-head* associative entangled chains that obey the reptation dynamics but also exhibit the rapid reaction (cf. Fig. 1). The results<sup>1</sup> are summarized below.

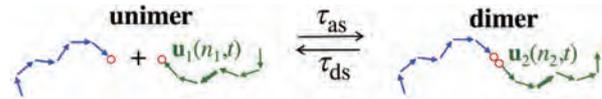


Figure 1. Head-to-head associative polymers.

**[Results and Discussion]** The orientational correlation tensor  $\mathbf{S}_j$ , a structural function underlying the viscoelastic relaxation, is defined in terms of the bond vectors  $\mathbf{u}_j(n_j, t)$  and  $\mathbf{u}_j(m_j, t)$  of  $n_j$ -th and  $m_j$ -th segments as  $\mathbf{S}_j(n_j, m_j; t) = \langle \mathbf{u}_j(n_j, t) \mathbf{u}_j(m_j, t) \rangle / \langle \mathbf{u}^2 \rangle_{\text{eq}}$ , where  $j$  is the chain index ( $j = 1$  and  $2$  for the unimer and dimer) and  $\langle \mathbf{u}^2 \rangle_{\text{eq}}$  denotes the mean-square segment size at equilibrium. The stress is given by an integral of  $\mathbf{S}_j(n_j, n_j; t)$  along the chain backbone. For the head-to-head associative polymers having type-A dipoles, the large-scale chain motion reflected in  $\mathbf{S}_j$  activates the dielectric relaxation, too.<sup>1,2</sup> The fundamental quantity underlying the dielectric relaxation is the averaged bond vector  $\mathbf{C}_j(n_j, t) = \langle \mathbf{u}_j(n_j, t) \rangle$ , and the polarization of the chain is given by an integral of  $\mathbf{C}_j(n_j, t)$  along the chain backbone.

At equilibrium, the unimer and dimer have  $t$ -independent concentrations  $[U]_{\text{eq}}$  and  $[D]_{\text{eq}}$  but mutually transfer their conformations (because a dimer becomes two unimers on dissociation to carry its conformation as the unimer conformation, and *vice versa*). In this situation,  $\mathbf{S}_j$  and  $\mathbf{C}_j$  relax according to the reptation dynamics but the conformational transfer results in very strong motional coupling between the unimer and dimer. Time-evolution equations of  $\mathbf{S}_j$  and  $\mathbf{C}_j$  can be formulated by considering the reptation dynamics and the conformational transfer, the latter giving the coupling terms between the unimer and dimer.<sup>1</sup> These equations were solved analytically (though after lengthy calculation) to calculate the normalized viscoelastic and dielectric losses as functions of the angular frequency  $\omega$ .

Typical results of the above calculation are shown in Fig. 2. The top and bottom lines of panels show the normalized viscoelastic and dielectric losses, and the left and right columns are devoted for the unimer and dimer. Clearly, the viscoelastic and dielectric relaxation of the dimer is commonly accelerated on a decrease of the dissociation time  $\tau_{\text{ds}}$  (being set identical to the association time  $\tau_{\text{as}}$  in the calculation), because of the conformational transfer between the unimer and dimer. Nevertheless,

the dimer relaxation does not approach the pure reptation relaxation of the unimer even in the limit of infinitely fast reaction ( $\tau_{\text{rept}}/\tau_{\text{ds}} \rightarrow \infty$ ). Correspondingly, the unimer relaxation is once retarded and then accelerated on the decrease of  $\tau_{\text{ds}}$ , but the pure reptation behavior is not recovered even for  $\tau_{\text{rept}}/\tau_{\text{ds}} \rightarrow \infty$ . These features reflect the coherence in the segmental motion (coherent sliding) incorporated in the reptation dynamics.<sup>1</sup> In addition, the difference between the viscoelastic and dielectric relaxation (weaker effect of reaction for the latter; see the right column of Fig. 2) is related to the tensorial and vectorial natures of the underlying functions,  $\mathbf{S}_j$  and  $\mathbf{C}_j$ .<sup>1,2</sup>

### References:

- 1) H. Watanabe, Y. Matsumiya, and Y. Kwon, *Macromolecules* **2018**, *51*, 6476-6496.
- 2) H. Watanabe, Y. Matsumiya, and Y. Kwon, *J. Rheol.* **2017**, *61*, 1151-1170.

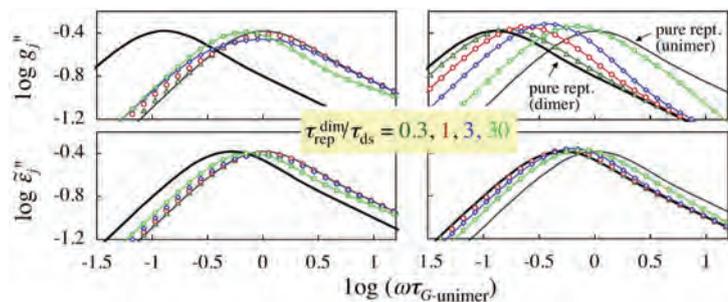


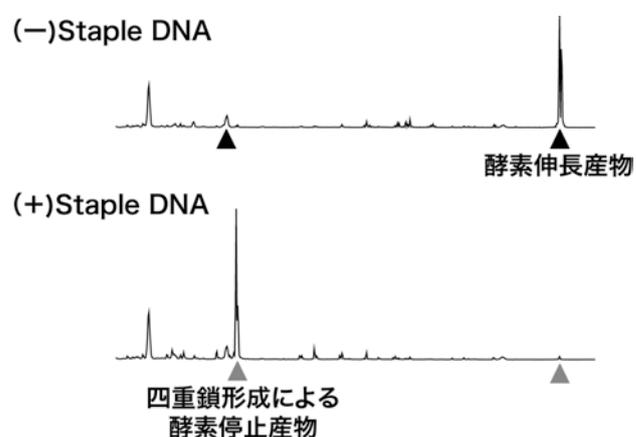
Figure 2. Viscoelastic and dielectric losses (top and bottom lines) of head-to-head associative polymers. Left and right columns show the behavior of the unimer and dimer. A ratio of the dimer reptation time  $\tau_{\text{rept}}$  to the dissociation time  $\tau_{\text{ds}}$  was increased from 0.3 to 30.

## アンチセンス核酸によるグアニン四重鎖構造を介した RNA 構造・機能制御

萩原正規 弘前大学大学院理工学研究科

DNA origami 法は、多数の staple 核酸と呼ばれる短鎖核酸分子との相補鎖形成を利用しながら長鎖 1 本鎖 DNA を 2 次元、3 次元の構造体へと折り畳む核酸高次構造制御法である。天然分子である DNA は生体親和性が高く免疫原性が低いため、核酸高次構造体を生体内での薬剤運搬カプセルに利用した、薬剤の運搬・放出の制御が試みられている。

本研究では、短鎖核酸を利用したグアニン四重鎖構造形成を介した新たな RNA 高次構造制御法を目指した。一般にグアニン連続配列 (GGG 配列) が一次構造上で「近接して 4 箇所存在する」と安定なグアニン四重鎖構造を形成することが知られている。そこで、『グアニン塩基に富む RNA 領域を DNA origami 技術を利用して人為的に近接させることができれば、二重鎖・四重鎖形成を協同的に利用した選択性の高い RNA 構造・機能制御が達成できるのではないか』という着想に至った。本年度、(GGGU)<sub>4</sub> 繰り返し配列を、60 あるいは 140 塩基の配列により 2 つに分割したモデル RNA 配列を設計し、40 塩基長の Staple DNA を利用した RNA 折り畳みを評価した。Staple DNA 存在下でのみ、グアニン四重鎖形成に不可欠なカリウムイオンに依存して RNA が折り畳まれることを電気泳動法により明らかにした。(下図) 今後は、グアニン四重鎖の形成様式による、遺伝子発現制御機構の差異についても注目し、Staple 核酸による遺伝子発現制御の全貌を明らかにしていきたい。



(図) 2 つのグアニンに富む領域を Origami 法で近接させることで、グアニン四重鎖構造を RNA 中に誘導できた (酵素伸長産物が減少し、停止産物が生成する)。

学会発表

勝田 陽介・嘉村 匠人・北村 裕介・萩原 正規・佐藤 慎一・井原 敏博 第 12 回バイオ関連化学シンポジウム 2018、大阪大学、2018 年 9 月

新規  $\pi$  共役系ポリマーの開発と有機薄膜太陽電池への応用

尾坂格 広島大学大学院工学研究科

## 【研究背景と目的】

半導体ポリマーは、有機エレクトロニクスにおいて重要な材料群である。イミドを有する  $\pi$  電子系骨格は、強い電子欠損性を持つため、特にドナーアクセプター型半導体ポリマーの有用なビルディングユニットである。最近我々は、新規イミド系骨格であるジチエニルチエノチオフェンビスイミド (TBI) を開発し (Figure 1a)、これを有するポリマーが、n 型あるいはアンビポーラー型半導体特性を示すことを報告した。今回、我々は、TBI の末端チオフェンをチアゾールに置換したジチアゾリルチエノチオフェンビスイミド (TzBI) を設計し、合成した (Figure 1a)。TzBI はチアゾール部位を有することで、TBI よりも強い電子欠損性を持つため、より優れた n 型半導体のビルディングユニットとして期待される。

## 【実験結果と考察】

Figure 1b に合成した TzBI を有するポリマー (P1, P2) の構造式を示す。サイクリックボルタメトリーにより各ポリマーの HOMO および LUMO 準位を評価した。チエノチオフェンを共重合ユニットとする P2 と、同じ共重合ユニットを有する TBI 系ポリマーを比べたところ、P2 の方が HOMO および LUMO 準位ともに 0.3~0.5 eV 低い値を示すことが分かった。この結果から、TzBI が TBI よりも強い電子欠損性骨格であることが確認された。さらに、p 型に PTB7-Th、n 型に P1 または P2 を用いた有機薄膜太陽電池に作製したところ、変換効率は P1 セルで 0.71%、P2 セルでは 3.30% を示した。これらの結果から、本研究で開発した新規骨格 TzBI は、その強力な電子欠損性から、n 型半導体を開発するに上で有望なビルディングユニットになりうることを示唆された。今後は、

本ポリマーの直接アリー化反応を用いた合成とともに、デバイス特性の最適化を検討する。

## 【成果報告】

## 国内学会

<口頭発表> 手島 慶和, 他「新規イミド系電子欠損性骨格を有する n 型半導体ポリマーの開発」, 第 66 回 応用物理学会春季学術講演会、東京、3・2019

<ポスター発表> 手島 慶和, 他, 「新規イミド系電子欠損性骨格を有する n 型半導体ポリマーの開発」, 第 64 回 高分子研究発表会 (兵庫、7・2018)、他 3 件

## 国際学会

<ポスター発表>

Yoshikazu Teshima, et al. “Development of n-type semiconducting polymers with a novel electron-deficient imide-based  $\pi$ -electron system”, IPC2018, Hiroshima, Japan, December・2018

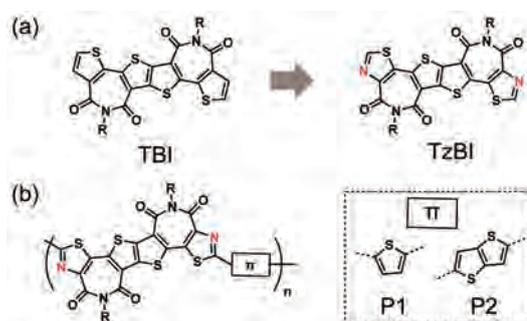


Figure 1, Chemical structure of TBI and TzBI (a) and TzBI-based polymers (b).

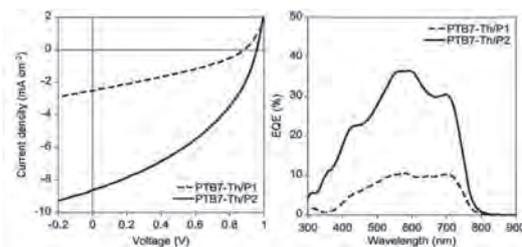


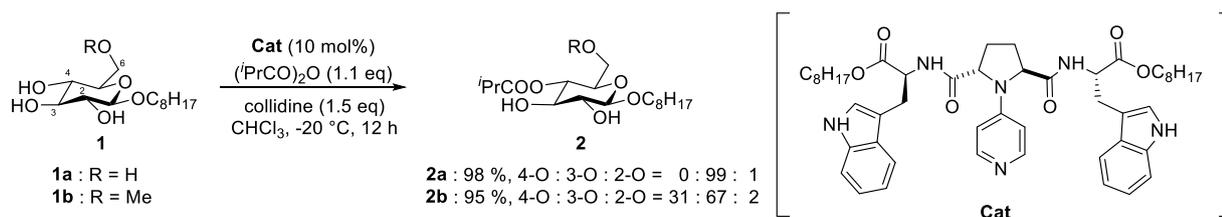
Figure 2,  $J$ - $V$  curves (left) and EQE spectra (right) of TzBI-based polymer solar cells.

## 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

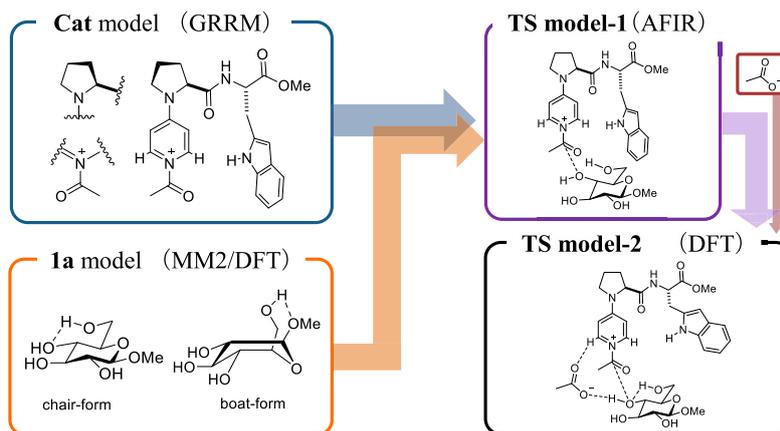
### 【目的】

川端らによって開発されたピロリジノピリジン触媒(**Cat**)は、 $\beta$ -L-グルコース誘導体に対する 4 位選択的モノアシル化反応を達成している。その位置選択性については、6 位水酸基の関与が示唆されているが、その詳細は明らかになっていない。そこで本研究では、GRRM/AFIR 法による遷移状態の網羅探索に続く DFT 計算によって、4 位選択性の要因について理論的検討を行った。

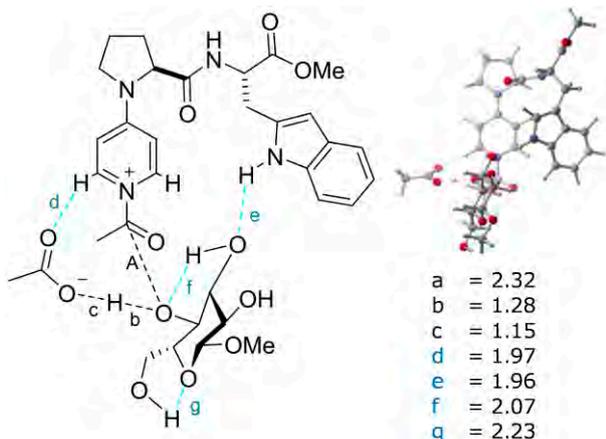


### 【結果・考察】

**Cat** の簡略化モデルについて、GRRM(Global Reaction Route Mapping)法を用いた網羅探索に続く DFT 計算によって安定な 4 種類の平衡構造(EQ)を求めた。さらに、配座探索に続く DFT 計算によって得られた **1a** モデルのイス形・舟形それぞれの安定構造 2



種と **Cat** の簡略化モデル 4 種と組み合わせて、AFIR(Artificial Force Induced Reaction)法によりモノアシル化反応における遷移状態モデル **TS model-1** を探索した。現在、得られた **TS model-1** に対して、カルボキシレートアニオンを導入し、より現実に近い **TS model-2** としたものを初期構造として DFT 計算を行い、遷移状態の特定を進めている(B3LYP/6-31G\*).



現在までに最も安定な遷移状態として左図の構造が得られているが、基質/触媒間よりもむしろ **1a** モデルの分子内で水素結合ネットワークを構築しており、6 位の水酸基をメチル化した **1b** を用いると 4 位選択性が低下するという実験結果に合致しないと考えられる。今後は、基質/触媒間の水素結合ネットワーク構造に注目しながら、他の安定構造を探索し、実在系モデルへと拡張していく予定である。

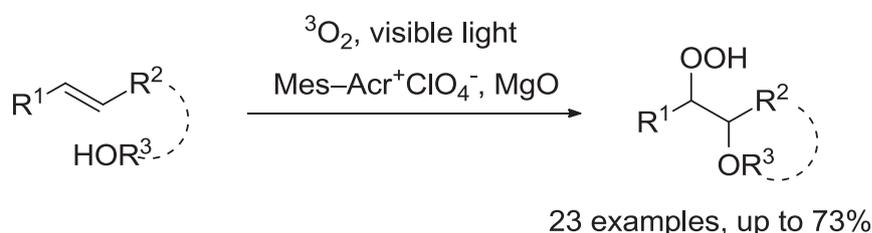
## 位置及び立体選択的酸化触媒の開発

伊藤彰近 岐阜薬大

【研究背景・目的】パーオキシド類は生体内のフリーラジカル反応の中間体と考えられると共に、ROS ドナーとしてシグナル伝達メカニズムの解明への寄与、及び未知であるその生理活性が大いに期待される化合物群である。しかしながら、パーオキシド類はその不安定性から積極的な合成手法の検討はほとんどされていない。特に、位置及び立体選択的パーオキシ化については、信頼できる一般的手法は皆無というのが実情である。例えば一般にヒドロパーオキシドは、反応条件下で容易に脱水してケトン、或いはパーオキシ結合が開裂してアルコールに変換されてしまう。そこで、申請者は昨年度より、ヒドロパーオキシドを位置及び立体選択的に生成することが出来る酸化触媒の開発を目指し検討を行って来た。そしてこれまでに、エチルベンゼンを試験基質として用いた検討において、*N*-ブロモスクシンイミド、過酸化水素尿素、及びビフェニルを加え、光源に 470 nm の LED を使用することで、ベンジル位選択的に対応するヒドロパーオキシドが得られることを明らかにした。

【研究内容】引き続き位置及び立体選択的パーオキシ化について検討を行った。本年度は NHPI や HOBt をアルコキシラジカル源として用いるアルケン類へのラジカル付加を経由するモノヒドロパーオキシド化反応に注目した。本反応はアルコキシラジカルの安定性に依存しており、その汎用性に改善の余地がある。そこで、フォトレドックス触媒である 9-mesityl-10-methylacridinium salt (Mes-Acr<sup>+</sup>)を用い、SET 機構によりラジカルカチオン種を生成させることによる求核剤と分子状酸素によるモノヒドロパーオキシド類の合成法の検討を行った。

【実験結果・考察】スチレンを調査基質とし、酸素雰囲気下、メタノールと酢酸エチルの混合溶媒中、Mes-Acr<sup>+</sup>と酸化マグネシウムを添加し、可視光を照射する条件で詳細な検討を行った。その結果、種々のアルケン類からβ-アルコキシモノヒドロパーオキシドを効率よく合成することに成功した(下式)。本反応は、遷移金属触媒フリーの温和な条件下進行し、メタノール以外の各種アルコールを溶媒にしても対応するアルコキシペルオキシドを得る事が出来る。さらに、分子内基質においても良好に反応することを明らかにした。



以上の結果は、本研究課題を達成するための重要な知見であり、今後、川端等が開発した4-ピロリジノピリジン型有機分子触媒の骨格を組み込むことにより、位置及び立体選択的パーオキシ化触媒開発への展開が期待される。

## Development of organocatalytic site-selective phosphorylation and sulfation reactions of carbohydrate

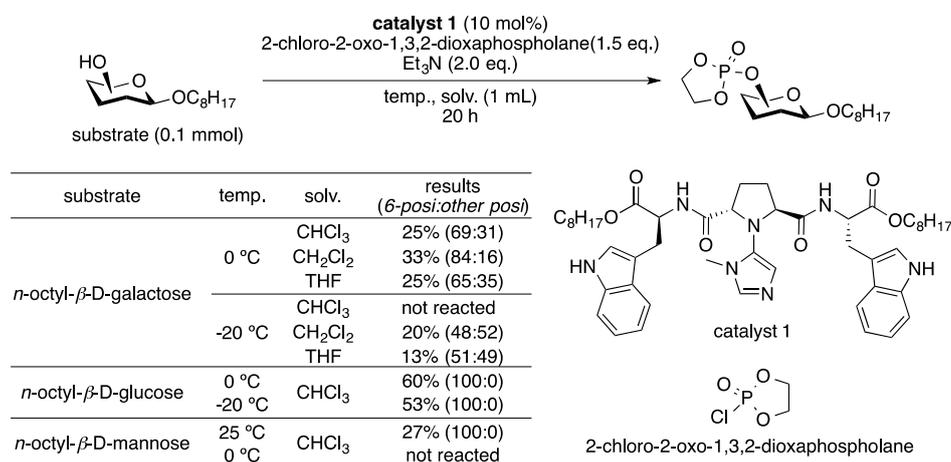
Hideko Nagasawa Gifu Pharmaceutical University

[Purpose] Carbohydrates are one of the important biopolymers along with nucleic acids and proteins, and they play an important role not only as a constituent of living things but also in cell-cell communication and signal transduction. Phosphorylated and sulfated sugar chains have been shown to be especially important for signal transduction and cellular communication in living cells. However, there are few examples of non-enzymatic regioselective phosphorylation and sulfation reactions without the protection of saccharides. Therefore, in this study, we examined the optimization of the catalyst structure and reaction conditions of regioselective phosphorylation of unprotected saccharides based on the organocatalytic method developed by Kawabata *et al.* (*JACS*, 2007, **129**, 12890).

[Methods] Catalyst **1**, which has 1-methyl-5-(pyrrolidin-1-yl)-1H-imidazole in active site instead of 4-pyrrolidinopyridine of Kawabata's catalyst, was designed and synthesized. Octyl  $\beta$ -D-glycopyranosides of glucose, mannose and galactose were prepared as reaction substrates. The phosphorylation of octyl  $\beta$ -D-glycopyranosides was investigated with 10 mol% of catalyst **1** and 1.5 mol equiv. of 2-chloro-2-oxo-1,3,2-dioxaphospholane in the presence of 1.5 mol equiv. of Et<sub>3</sub>N at various conditions of solvent and temperature. (Scheme 1)

[Results and Discussion] As shown in Table, dichloromethane, chloroform and tetrahydrofuran were examined as a solvent because of the solubility of substrates. Halogenated solvents have higher yields than THF, but the solvent effect was not observed significantly on regioselectivity. In the case of glucose and mannose derivatives, only 6-*O*-phosphorylate was obtained under any conditions. Although the galactose derivatives gave the phosphorylated products at other positions in addition to the 6-*O*-phosphorylate, the phosphorylated position has not been determined. Even at low temperatures, no improvement in regioselectivity was observed. As mentioned above, the catalyst **1** did not work well for the desired phosphorylation reaction. In summary, while catalyst **1** was found to catalyze a phosphorylation reaction of unprotected monosaccharides, both the yield and regioselectivity were insufficient. So, further improvement of catalyst structure is necessary.

[Collaborator: Mieko Tsuji, Gifu Pharmaceutical University]



Scheme 1

## Search for four wave-mixing in the vacuum

Kensuke Homma Graduate School of Science, Hiroshima University

### Purpose and Method

This study is dedicated for searching for Four-Wave-Mixing (FWM) phenomena in the vacuum toward understanding of the dark components in the Universe. Until now we have constructed a searching system including an ultra-high vacuum chamber in ICR. In the chamber, two-colored laser pulses are collinearly combined and focused into the vacuum by sharing the same optical axis. If photon-photon interactions take place even in the vacuum, it will cause wave mixing and generates intrinsic FWM photons via the stimulated interaction  $\omega + \omega \rightarrow (2-u)\omega + u\omega$  where  $\omega$  is the energy of the creation laser pulse and  $u\omega$  is the energy of the inducing laser pulse with  $0 < u < 1$ . The signal photon energy corresponds to  $(2-u)\omega$ .

### Progress and Achievements

We have succeeded to measure the background atomic FWM yield as a function of residual gas pressure in the vacuum chamber. However, at the same time, we also have observed FWM yield possibly from the surface of the optical elements before we focus the two-colored laser pulses. We are now under investigation on this phenomenon. We summarize relevant papers and talks as follows.

### Published papers and proceedings:

[1] 高強度レーザー場を用いた真空構造への多角的アプローチ

素粒子論研究・電子版 Vol 28 (2018) No. 1, 本間謙輔 他

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

Kensuke Homma\*, [10.23727/CERN-Proceedings-2018-001.263](https://arxiv.org/abs/10.23727/CERN-Proceedings-2018-001.263) (with acknowledgement to the ICR support)

### Invited talks in international conferences:

[1] Perspective of searching for dark components of the Universe with multi-high-intensity lasers,

Kensuke Homma, International Conference on Atomic & Nuclear Physics 2018, Osaka, Japan (2018.7.24)

[2] Testing vacuum birefringence under a high-intensity laser field with GeV photons,

Kensuke Homma, International Conference on Atomic & Nuclear Physics 2018, Osaka, Japan (2018.7.24)

[3] Probing Dark Components in the Universe in a Wide Mass Range from  $10^{-7}$  eV to  $10^4$  eV with Multi-Wavelength Lasers,

Kensuke Homma, 27th ANNUAL INTERNATIONAL LASER PHYSICS WORKSHOP, Nottingham, UK (2018.7.20)

### Invited seminar talks:

[1] Probing the quantum vacuum with high-intensity laser systems

Kensuke Homma, The 8th Asian Summer (Momiji) School & Symposium on Laser Plasma Acceleration and Radiation (ASSS-8) (2018.11.26)

[2] Search for weakly-coupling pseudo Nambu-Goldstone bosons by mixing multi-wavelength coherent lights

Kensuke Homma, KEK-CMB Cosmophysics Seminar (2018.10.3)

[3] レーザー場を用いた真空構造への多角的アプローチ - 宇宙暗黒成分の理解へ向けて -,

本間謙輔、京大物理第二教室談話会セミナー (2018.4.12)

## 電界誘起電気化学的エッチングを利用した 遷移金属酸化物における機能開発

畑野敬史 名古屋大学大学院工学研究科

### [目的]

本課題では、通常の固体絶縁体を利用した電界効果に比べて、約 100 倍のキャリア蓄積が可能であるイオン液体をゲート絶縁体とした電気二重層トランジスタ(EDLT)構造に着目した。EDLT においては、単に高密度のキャリアを注入するだけでなく、電界印加に伴ってチャネル層を電気化学的にエッチングすることも可能であり、チャネル層の次元性をも同時に制御できる。遷移金属酸化物の示す機能特性は次元性にも強く依存することから、イオン液体を用いた電気二重層トランジスタ構造を用いることで、単純なキャリア注入だけでは実現できない物質機能開発が可能となる。本研究では、金属伝導を示すペロフスカイト酸化物  $\text{LaNiO}_3$  について、電気化学エッチングによるチャネル層厚制御について調べた。

### [結果・考察]

パルスレーザー堆積法で LSAT 基板上に作製した  $\text{LaNiO}_3$  エピタキシャル薄膜 (膜厚 17 nm) を加工し、EDLT デバイスを作製した。これまでの研究で、負のゲート電圧 ( $V_G$ ) 印加に対してはホールキャリア注入に伴う電気抵抗の減少が生じ、正の  $V_G$  印加に対しては電気化学作用による薄膜の溶解が生じることが分かっている。今回はこれを利用し、正の  $V_G$  印加によってチャネル層厚を減らしつつ、電気抵抗の温度依存性を測定した。推定膜厚 2.3 nm および 3.5 nm 膜厚におけるシート抵抗の温度依存性を図中黒線で示す。薄膜化によりシート抵抗は系統的に大きくなっているが、いずれの膜厚においても金属的伝導を保つことが分かった。エッチング後の試料では 20 K 以下の低温領域において抵抗のわずかなアップターンが生じているが、これは低次元化による絶縁化の前駆現象である可能性が考えられる。また、各膜厚において負の  $V_G$  印加による静電的キャリア注入を試したところ、膜厚 17 nm 時には -3 V 印加に対して 1% 程度の抵抗変化しか見られなかったのに対し、膜厚 2.3 nm 時には 32% もの抵抗変化を誘起することができた。このような抵抗変化量の増大は、極薄膜化によりユニットセルあたりのキャリア蓄積量が増加したことによると思われる。

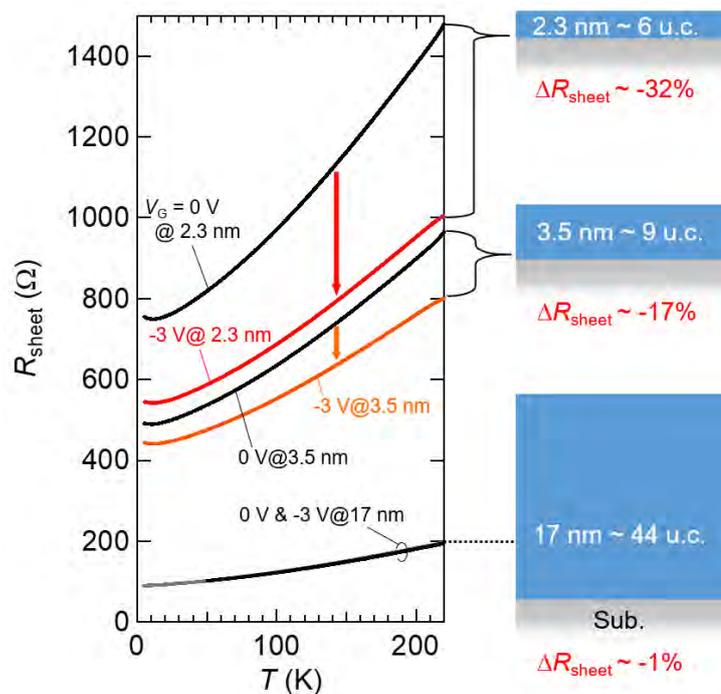


図: 様々なチャネル層厚の  $\text{LaNiO}_3$ -EDLT における、シート抵抗 ( $R_{\text{sheet}}$ ) の温度依存性

## 抽出剤含浸樹脂を用いた固相抽出における界面活性剤の協同効果

倉橋健介 大阪府立大学工業高等専門学校

### 1. 目的

希土類元素である Eu は赤色の蛍光体として工業的に利用されており需要が増大している一方で、主要な鉱山から採掘される絶対量が少ないことから、廃棄物からのリサイクルが注目されている。我々は先行研究において、人体や環境に有害な揮発性溶媒の暴露が少ない抽出剤含浸樹脂(SIR)による Eu の抽出分離を試みた。その結果、アクリル系の構造を持つ多孔性樹脂 XAD-7HP を母材として調製した SIR では、多孔性樹脂に抽出剤と同時に界面活性剤を含浸することで Eu の抽出率が向上することが明らかになった。そこで本研究では、SIR の母材となる多孔性樹脂をより極性の低いスチレン系樹脂2種に変更して SIR を調製し、母材構造の違いによる Eu 抽出能の変化を調べた。

### 2. 実験方法

母材とする多孔性樹脂としてオルガノ株式会社製の Amberlite XAD-1180N を用いた。SIR には抽出剤として 4-trifluoroacetyl-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazoninone (HPMTFP) を、陽イオン界面活性剤として dodecyltrimethylammonium bromide (C12TAB) を、陰イオン界面活性剤として sodium dodecyl sulfate (SDS) を使用した。エタノールで洗浄後、乾燥した樹脂 2.5 g に抽出剤と界面活性剤を 0.05 M 含むエタノール溶液 25 mL を加え、1 日含浸させた。ロータリーエバポレーターで溶媒を留去し、50°C で 1 日真空乾燥させ、目的の SIR を調製した。Eu を 0.2 mM 含む水溶液 2.5 mL を HCl と NaOH で任意の pH に調整した。この水相に SIR を 0.1 g 加え、2 時間振とうした。振とう後、遠心分離した後、水相を分取し、pH を測定した。分取した水相は Ni を内標準として、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES)を用いて Eu 濃度を測定した。

### 3. 結果と考察

XAD-1180N を母材として用いた SIR では、HPMTFP のみを含浸させた場合でも陽イオン性界面活性剤 C12TAB を同時に含浸させた場合でも、pH 3.0 以下で Eu は抽出されなかった。一方、陰イオン性界面活性剤である SDS を同時に含浸させた場合、Eu 抽出率は pH 0.5 以上から増大し、pH 2.5 以上で抽出率が 100% となった。また、先行研究で行った XAD-7HP を母材としたと比較すると、XAD-1180N を母材とすることで Eu 抽出率が低下することがわかった。XAD-1180N は XAD-7HP に比べ細孔が大きいいため抽出剤のみでは形成される Eu 錯体を吸着することができなかったが、SDS が存在することで、親水基の負電荷が水相中の Eu を樹脂表面に引き寄せ、抽出率が向上したと考えられる。

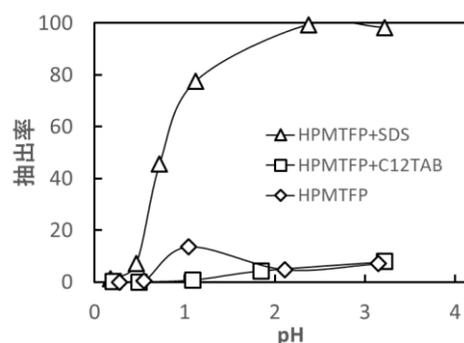


図. XAD-1180N を母材とした SIR による Eu 抽出率の pH 依存性

### 4. 成果報告

- 1) 金村英雄ら, 第 21 回化学工学会学生発表会 (京都大会), 京都大学 桂キャンパス, 2019.3.
- 2) 中谷亮ら, 日本化学会第 99 春季年会, 甲南大学 岡本キャンパス, 2019.3.

## 高分子／アゾベンゼン混合液晶系における上限臨界溶液温度の異常な光応答に関する研究

山本貴広 産業技術総合研究所

光による高分子溶液の上限臨界溶液温度 (UCST) の制御は, in-situ での高分子の相溶性変化を可能にし, ドラッグデリバリーシステムなどの医療技術への応用が期待できることから注目を集めている. UCST の光制御のためには, 高分子もしくは溶媒のどちらかに光応答性を付与することが必要であるが, これまでは, 光応答性部位を含む高分子を用いた系に焦点が当てられてきた. もし溶媒に光応答性を付与して十分な UCST 変化の光誘起が可能となれば, 材料選択の幅を大幅に広げることができる. そこで本研究では, 光応答性溶媒としてアゾベンゼン化合物を少量添加した低分子液晶を用いた高分子溶液において, アゾベンゼン化合物のトランス-シス光異性反応により誘起される液晶分子の集合状態の微小な変化に基づく上限臨界溶液温度の異常な光応答の詳細な検討を行った.

4-ペンチル-4'-シアノビフェニル (7CB) に約 5 wt% のアゾベンゼン化合物 (4-ブチル-4'-メトキシアゾベンゼン, BMAB) を添加した (アゾベンゼン混合 7CB). ポリメタクリル酸メチル (PMMA,  $M_w \cdot 102000$ ,  $M_w/M_n = 2.1$ ) とアゾベンゼン混合 7CB を混合し, PMMA/アゾベンゼン混合 7CB 溶液を作製した. 紫外光 (波長 = 365 nm) 照射前後における透過率測定および光学顕微鏡観察により, PMMA/アゾベンゼン混合 7CB 溶液の曇点を決定した. 光変化の機構を調べるため, アゾベンゼン混合 7CB の X 線回折を紫外光照射前後で測定した.

PMMA/アゾベンゼン混合 7CB 溶液の曇点を溶液組成に対してプロットした (図 1A). 溶液の UCST は紫外光照射に伴い約 20 °C 低温化し, 溶媒への光応答性付与により UCST を光で著しく変化させることに成功した. また, 一定温度 (75 °C) で紫外光を照射すると, UCST の低下に由来して溶液中の高分子が非相溶から相溶へと変化し, それに伴い溶液の透明性と微視的構造もまた等温的に変化した (図 1B). そして, この光変化の起源を明らかにするために行った溶媒の X 線回折測定と相図の Flory-Huggins 理論に基づく解析より, PMMA/アゾベンゼン混合 7CB 溶液の紫外光照射に伴う UCST の低下は, アゾベンゼン誘導体の光異性化によりアゾベンゼン混合 7CB の分子間距離が僅かに長くなり溶媒の分子間相互作用が弱まることに起因して, 高分子と溶媒の相溶性が向上するためであると示唆された.

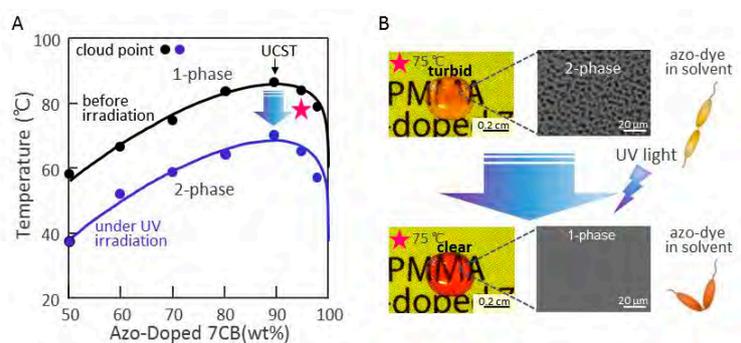


図 1. A) PMMA/アゾベンゼン混合 7CB 溶液における光による曇点 (UCST) 変化. B) 光による UCST 変化を利用した PMMA/アゾベンゼン混合 7CB 溶液の透明性制御

## Interfacial structure control and photo-induced charge transfer dynamics of semiconductor nanocrystal based hybrid materials

Yasuhiro Tachibana School of Engineering, RMIT University

### Introduction

Narrow bandgap semiconductor nanocrystal has received considerable interest to be employed in solar energy conversion devices. In particular, metal halide perovskite nanocrystals with their large extinction coefficients and a wide light absorption range over visible wavelengths can be effective light absorbers and charge conductors. Despite these attractive properties, development of lead free perovskite nanocrystals is still limited. In this project, we will develop novel tin bromide based perovskite nanocrystals. Also we will characterize charge transport and transfer dynamics with lead halide perovskite films to identify the parameters to select the most appropriate solar cell structure.

### Experimental

Nanocrystals were synthesized with the conventional injection method, but with low cost and less toxic precursors and ligands. Precursor and ligand concentrations, reaction temperature and reaction time are altered to control nanocrystal structure. Several spectroscopic techniques including steady state absorption, transient absorption and X-ray spectroscopies were employed to monitor charge transfer reactions and identify crystal structure.

### Results and Discussion

By controlling reaction parameters, size confined tin bromide perovskite nanocubes have successfully been synthesized. The time dependent crystal changes were observed [1].

We have established the method to select the best solar cell structure among planar, mesoporous based or sensitized cell structures by assessing charge carrier diffusion coefficients and charge transfer dynamics [2]. The best structure for MAPbI<sub>3</sub> perovskite was identified to be a mesoporous n-type semiconductor structure.

### Outcomes

[1] Manuscript in preparation.

[2] Tachibana et al., *ACS Appl. Energy Mater.* 1(8) 3722-3732 (2018).

### Invited lectures at international conferences

[3] Y. Tachibana, IRCCS symposium 2019, *Kyoto*, Japan, 25-26 January 2019.

[4] Y. Tachibana, International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN), *Newcastle*, Australia, 30 October - 2 November 2018.

[5] Y. Tachibana, 12<sup>th</sup> International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (CMCEE-12), *Singapore*, 22-27 July 2018.

## Room temperature operation of Au<sub>25</sub> cluster single-electron transistor

Yutaka Majima Tokyo Institute of Technology

Single-electron transistors (SETs) have been studied as candidates of the sub-3 nm scaled next-generation transistors, since SETs have strong advantages for low power consumption and multi-gated logic operation. However, it still needs to improve SET operation temperature. Here, we study the Au<sub>25</sub> cluster as Coulomb island for room temperature operable SETs. The Au<sub>25</sub> cluster consists of icosahedral Au<sub>13</sub> core as well as distinct bonding arrangement named “extend motif” (-S-Au-S-Au-S-) at the gold-thiolate interface. The Au<sub>25</sub> cluster has core diameter of around 1.2 nm and is comprised of distinctive structure originated from geometry effects and discrete energy level.

Ultrafine Pt-based nanogap electrodes were prepared by electron beam lithography (EBL) [1] and then were electroless gold plated (ELGP) to reduce the gap separation as small as 2 nm. Au<sub>25</sub> clusters with 18 ligand molecules of 16 phenylethanethiol (PET) and 2 acetylthio-bipheny-thiol were synthesized at Prof. Teranishi lab, ICR, and were introduced between ELGP Pt-based nanogap electrodes. Au<sub>25</sub> cluster SET showed clear gate voltage dependence of the  $I_d$ - $V_d$  and  $dI_d/dV_d$ - $V_d$  characteristics at 9K (Figure 1(a)). Experimental stability diagrams as function of  $V_d$  and  $V_g$  as the color map of  $dI_d/dV_d$  showed extremely stable Coulomb diamond (Figure 1(b)). Temperature dependence of the stability diagrams have been measured and showed clear Coulomb diamond up to 160 K.

Publication: 1. Yoon Young Choi, Toshiharu Teranishi, and Yutaka Majima, Robust Pt-based nanogap electrodes with 10 nm scale ultrafine linewidth, *Appl. Phys. Express* **12**, 025002 (2019).

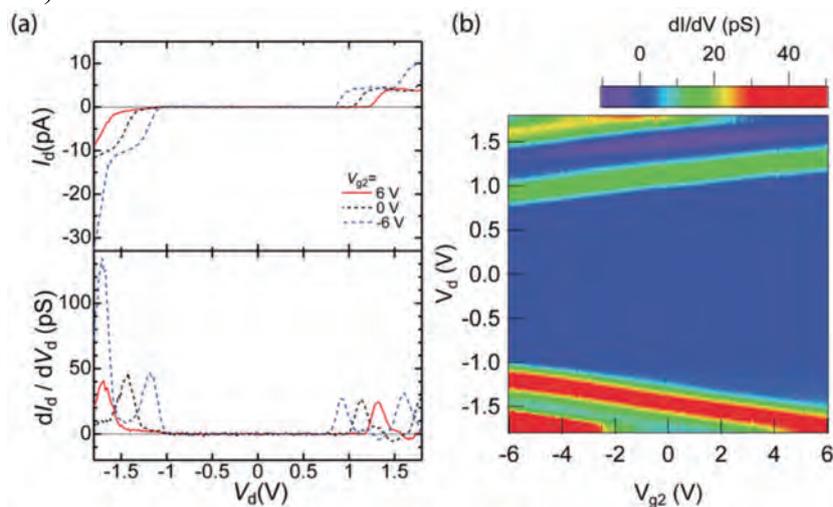


Figure 1. (a)  $I_d$ - $V_d$  and  $dI_d/dV_d$ - $V_d$  characteristics of Au<sub>25</sub> cluster SET, (b) Experimental stability diagrams as function of  $V_d$  and  $V_g$  with the color map of  $dI_d/dV_d$ . Both measurements are carried out at  $T = 9$ K.

## Vibrational spectroscopy study on ozonolysis of *Kalanchoe pinnata* leaf surface

Tetsuya Hama Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University

The surface of most aerial plant organs is covered with the cuticle, a membrane consisting of a variety of organic compounds, including waxes, cutin (a polyester), and polysaccharides. The cuticle plays a major role in protecting plants against environmental stress factors including air pollutant (e.g., ozone) exposure, and ultraviolet radiation. The development of a surface-sensitive spectroscopic technique is essential for understanding the molecular-level mechanism of the physics and chemistry of the leaf cuticle.

In this study, we report a new approach using a combination of polarization modulation-infrared reflection-absorption spectroscopy (PM-IRRAS), and attenuated total reflection-infrared (ATR-IR) spectroscopy for studying the surface chemistry of the leaf cuticle. *Kalanchoe pinnata* and *Brassica oleracea L.* were used as model plants. PM-IRRAS probes the outer cuticle region at a depth of less than 100–500 nm, and finds that the epicuticular wax, cutin, and hemicelluloses (xylan and xyloglucan) are present (Fig. 1A). This result is in sharp contrast to the prevailing idea that polysaccharides are absent from the outer region of the plant cuticle, and improve the current cuticle model.

PM-IRRAS can be also used to study the structural changes of the cuticle in response to external chemical stress. For example, the doublet peaks in the  $\delta(\text{CH}_2)$  band disappeared in the ratio spectra of a *B. oleracea L.* leaf after immersion in chloroform, indicating that the  $\delta(\text{CH}_2)$  band arises from the organic solvent-soluble epicuticular waxes (Fig. 1B). The PM-IRRAS method presented here will make in situ observation of surface reactions on the leaf surface, including the ozone exposure, possible in future studies.

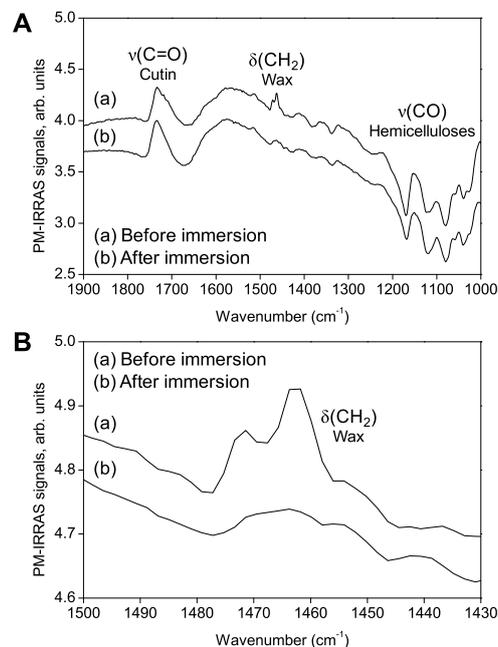


Fig. 1. (A) Ratio spectra of a *B. oleracea L.* leaf at 1900–1000  $\text{cm}^{-1}$  (a) before solvent treatment and (b) after immersion in chloroform. (B) Magnification of spectra in (A) in the range of 1500–1430  $\text{cm}^{-1}$ .

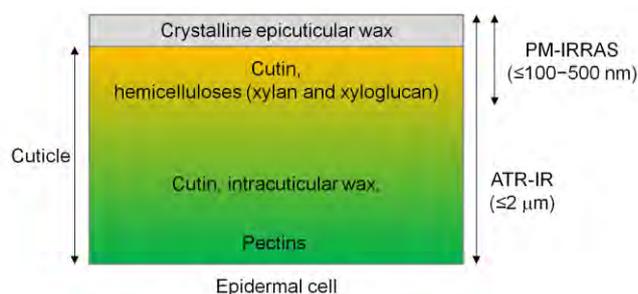


Fig. 2. Simplified model of the *B. oleracea L.* leaf cuticle. Thin films of the crystalline epicuticular wax cover the outermost cuticle surface. Combined analysis using ATR-IR spectra suggested that pectins are dominant in the inner cuticle region (depth of  $\leq 2 \mu\text{m}$ ).

## ダイヤモンド中の NV 中心量子ビットの電氣的制御と電氣的検出

牧野俊晴 産業技術総合研究所先進パワーエレクトロニクス研究センター

【緒言】ダイヤモンド中の NV 中心は、優れた特性から量子情報や磁気センサなどへの応用が期待されている。その NV 中心において電氣的なスピン検出法は、集積化等に向け、デバイス応用に重要な技術である。近年、NV 中心において電氣的なスピン検出が、電氣的磁気共鳴法 (EDMR) により、なされてきた。この電氣的な検出法の更なる発展ためには、更なる高感度化や核スピンの検出法等を行う必要がある。そこで本研究は、電極構造の工夫による高感度化や、核スピンの検出に向けて電氣的な電子・核二重共鳴検出に注目した。

【実験と結果】電氣的な電子・核二重共鳴検出では、 $^{14}\text{N}$  核スピンのラビ振動を図 (上) に示した Davies ENDOR パルスシーケンスを応用して測定した。その結果、図 (下) に示したように、室温下において核スピンのラビ振動の電氣的検出に初めて成功した[2]。図 (挿入図) に示したように、ラビ周波数は理論通り、照射した RF パワーの平方根に比例することも確かめられた。また、この試料における  $^{14}\text{N}$  核スピンの  $T_2$  測定を電氣的検出により行ない、核スピンの  $T_2$  が電子スピンのスピン - 格子緩和時間によって制限されていることが分かった。核スピンのラビ振動、及び  $T_2$  測定を室温で電氣的に観測した例は他材料における系を含めて初めてである。成果は論文投稿中である[2]。また電極構造の工夫による高感度化も実現し、S/N 比で 3 倍の向上を実現した[3]。

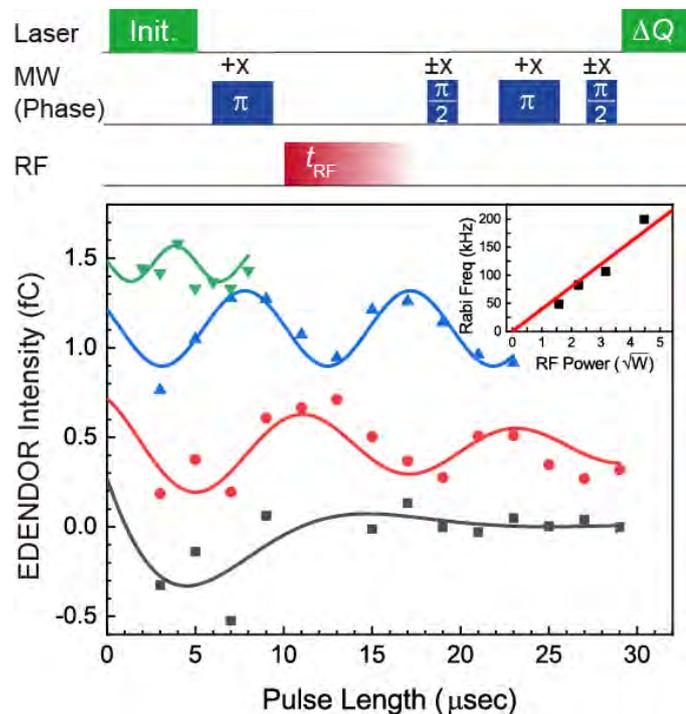


図 電氣的磁気共鳴法 (EDMR) でのパルスシーケンス (上) と核スピンのラビ振動 (下)。挿入図は照射した RF パワーの平方根に対するラビ振動数。

【成果報告】 [1] [招待講演] 2018. 8, 水落憲和, 「NV 中心を用いた高感度量子センサ」 第三回ダイヤモンド技術交流会, 千葉工業大学, 千葉

[2] H. Morishita, S. Kobayashi, M. Fujiwara, H. Kato, T. Makino, S. Yamasaki, N. Mizuochi, “Room Temperature Electrically Detected Nuclear Spin Coherence of NV centers in Diamond”, submitted. (arXiv: 1803.01161)

[3] 森下 弘樹, 小林 悟士, 山崎 聡, 水落 憲和、応用物理学会、2019 年 3 月 12 日、東京工業大学

## ダイヤモンド中の NV 中心のスピコヒーレンス時間の長時間化

徳田規夫 金沢大学ナノマテリアル研究所

【目的】ダイヤモンド中の NV 中心の特筆すべき点は、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ことが要求される。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。この原因の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が考えられる。本提案では、課題克服のため表面平坦化合成技術を用いることによる  $T_2$  長時間化を目指した。

不安定になることや、スピコヒーレンス時間 ( $T_2$ ) 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。この原因の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が考えられる。本提案では、課題克服のため表面平坦化合成技術を用いることによる  $T_2$  長時間化を目指した。

【実験と結果】ダイヤモンドにおいて、ある CVD 合成条件を満たすと、数十  $\mu\text{m}$  四方の面積において、原子レベルでフラットな表面を持つ試料を作成することができる[1]。図 1 にその例を示した。本研究では、このような高品質平坦表面試料による NV 中心の安定化を目指した試料の作成および評価の研究に取り組んだ。成膜プロセスの提案や合成条件における窒素濃度の制御の条件出しを、共焦点レーザー顕微鏡によって行った。これまで、表面から数ナノメートルの深さにあると考えられる NV 中心が観測された。また、電荷状態は  $NV^-$  であることが確認された。ダイヤモンドの平坦成長条件下でダイヤモンド膜内に作られた NV 中心について  $T_2$  を測定し、 $T_2$  が数十  $\mu\text{s}$  以上であることが分かった。精密な測定による表面からの深さ測定と  $T_2$  の長時間化に取り組んでおり、更なる長時間化に向けて取り組んでいく予定である。

[1] N. Tokuda, et. al., Appl. Phys. Exp. 2 (2009) 055001. (b) N. Mizuochi, N. Tokuda, et. al., Jpn. J. Appl. Phys., 51, 090106 (2012).

【成果報告】 [1] [invited] N. Mizuochi, "Quantum sensors using NV centers in diamond" 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures in conjunction with the 26th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ACSIN-14/ICSPM26) Sendai, Japan

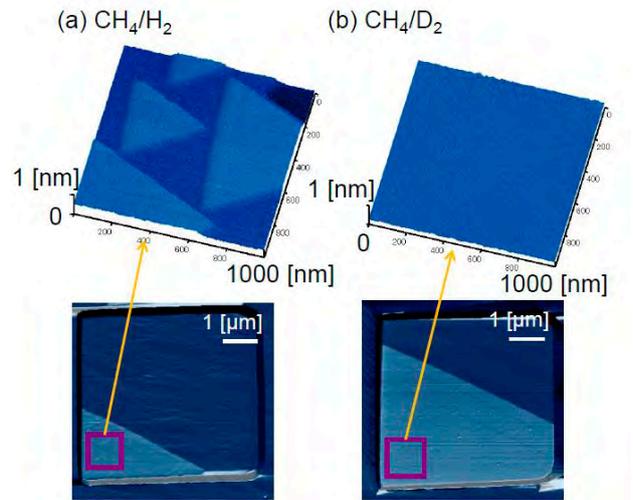


図 1 重水素合成を用いた原子レベルで平坦化された表面における AFM 像

## 超高感度磁気センサのためのダイヤモンド NV 中心の研究

波多野睦子 東京工業大学大学院理工学研究科工学院電気電子系

【序論】ダイヤモンド中の NV 中心は、優れた特性から量子情報や磁気センサなどへの応用が期待されている。その NV 中心は、光照射中に  $-1$  価に帯電した状態 ( $NV^-$ ) と中性状態 ( $NV^0$ ) の 2 つの電荷状態間を遷移することが知られている。光検出磁気共鳴法によりスピン状態を検出できるのは  $NV^-$  だけなので、NV 中心の特性向上には  $NV^-$  の安定化が課題であった。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重要である。我々

は図 1 に示したような 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、nin 構造を持つ試料を作製し、安定化について調べた。

【実験と結果】CVD で intrinsic ダイヤモンドを合成後、エッチングでメサ構造を作り、n-type ダイヤモンドを脇に選択成長させて nin 構造が作られている。532 nm 波長のレーザに加え 593 nm 波長のレーザを使用し、単一の NV 中心の電荷状態の割合を出すシングルショット測定を行った。そして電荷割合の intrinsic 層の幅  $d$  (図 1 (b)) による依存性と層の中心と端による依存性に注目して実験を行った。

電荷  $NV^-$  の割合は、図 2 に示したように、通常の intrinsic ダイヤモンドの割合を越える 80% 程度の値が得られた。また intrinsic 層  $d$  の幅による依存性も観測され、 $d$  が小さいほど  $NV^-$  の割合が得られ、バンド構造の考察による理論的な予測と一致した結果が得られた [1]。

【成果報告】(1) M. Shimizu, T. Makino, T. Iwasaki, K. Tahara, H. Kato, N. Mizuochi, S. Yamasaki, M. Hatano, *Applied Physics Express*, 11, 033004 (2018)

(2) T. Murai, T. Makino, H. Kato, M. Shimizu, D. E. Herbschleb, Y. Doi, H. Morishita, M. Fujiwara, M. Hatano, S. Yamasaki, N. Mizuochi, *Applied Physics Letters*, 112, 111903 (2018).

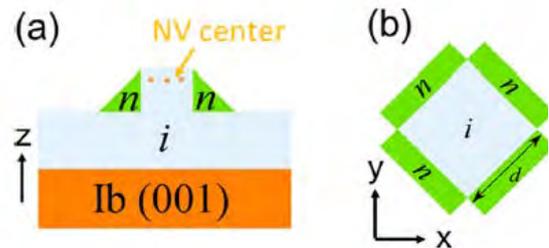


図 1 作製したダイヤモンド nin 構造. (a) 横から見た nin 構造図. (b) 上から見た nin 構造図.

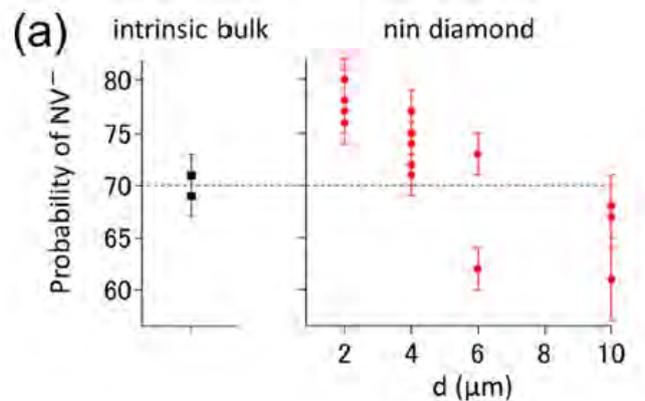


図 2 電荷割合の intrinsic 層の幅  $d$  (図 1 (b)) による依存性

## 超分子マルチブロック共重合体の合成と機能創製

灰野岳晴 広島大学大学院理学研究科

特異な分子認識により構造制御された超分子三元共重合体について報告する。我々は、カリックス[5]アレーンとフラーレン、ビスポルフィリンとトリニトロフルオレノン(TNF)が選択的に包接錯体を形成することを見出している(図1)。一方、ハミルトン型ビスピリジンジアミドはバルビツール酸誘導体を包接することが知られている(図1)。この三組のホスト-ゲスト錯体の会合を駆動する分子間相互作用は性質が異なるため、高い相補性と特異性を有している。これらのお互いに相補的でないホスト部位とゲスト部位を分子構造に組み込んだ三種類のモノマー分子 **1**, **2**, **3** は、Self-Sorting により配列制御された超分子三元周期共重合体 $[1\cdot2\cdot3]_n$ を形成すると考えた(図1)。

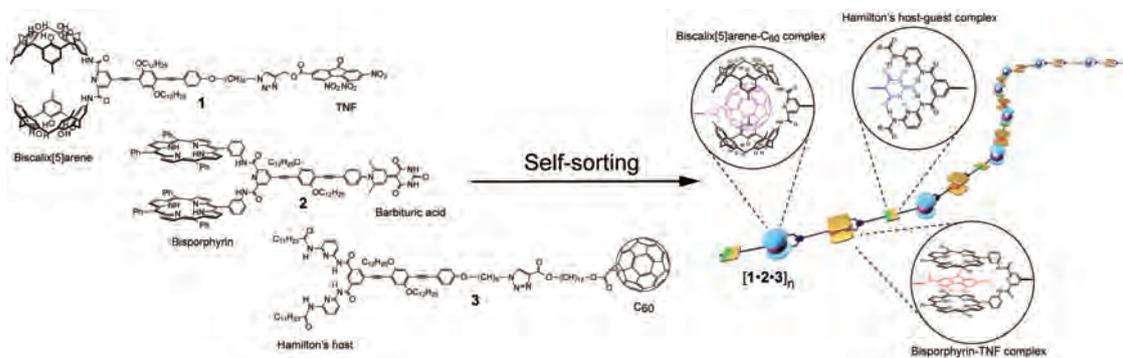


図1. Self-Sorting による配列制御された超分子三元共重合体

吸収スペクトルを用いた会合実験の結果、包接錯体 **1-2**, **2-3**, **3-1** の会合は強いことがわかった ( $K_a$ :  $31 \times 10^3$ ,  $750 \times 10^3$ ,  $15 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$ )。次に、**1**, **2**, **3** およびそれらの混合の溶液の粘度を測定したところ、**1**, **2**, **3** を混合した時にのみ粘度の顕著な上昇が見られた(図2)。また、これらの混

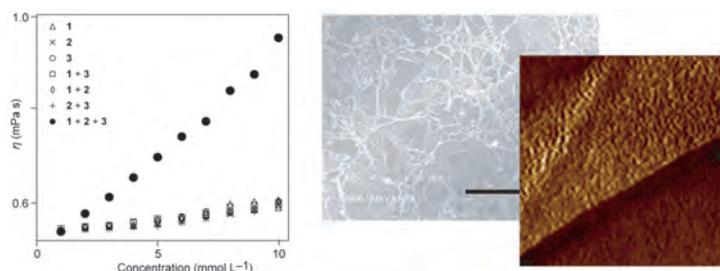


図2. (左) **1**, **2**, **3** およびそれらの混合物の粘度, (中央) **1**, **2**, **3** の混合物の SEM, (右) **1**, **2**, **3** の混合物の AFM

合溶液から調製された薄膜を電子顕微鏡および原子間力顕微鏡により観察したところ、ポリマーの形成に由来するファイバーが観測された(図2)。これらの事実から、**1**, **2**, **3** のホスト-ゲスト相互作用により重合した超分子三元周期共重合体 $[1\cdot2\cdot3]_n$ が形成していることを確認した。

発表論文

- 1) Nadamoto, K.; Maruyama, K.; Fujii, N.; Ikeda, T.; Kihara, S.-i.; Haino, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7028 - 7033.
- 2) Nitta, N.; Takatsuka, M.; Kihara, S.-i.; Sekiya, R.; Haino, T. *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 1308-1311.
- 3) Uemura, Y.; Yamato, K.; Sekiya, R.; Haino, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4960-4964.
- 4) Yamasaki, Y.; Shio, H.; Amimoto, T.; Sekiya, R.; Haino, T. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 8558-8568.
- 5) Haino, T. *Polym. J.* **2019**, *51*, 303-318.

## 様々なブロック長を有する2成分多元ブロック共重合体の シーケンス長とセグメントサイズの関係

高野敦志 名古屋大学大学院工学研究科

【緒言】共重合体の代表例としては、ブロック共重合体とランダム共重合体がある。バルク構造を比較すると、ブロック共重合体ではマイクロ相分離するのに対し、ランダム共重合体では相溶する。表面構造を比較すると、ブロック共重合体は一成分が選択的に表面偏析するのに対して、ランダム共重合体は平均的性質が現れる。このように共重合体における構成成分の連続結合数（シーケンス）の違いにより、バルクおよび表面の性質は異なる。ブロック共重合体のブロック数を増してマルチブロック化していくとランダム共重合体に近づいていくと考えられるが、これまでその境界となるシーケンスについての研究はなされていない。そこで本研究では、様々なシーケンスを持つ一連の2成分マルチブロック共重合体とランダム共重合体を精密合成し、バルク構造と表面構造を比較することにより、両者の境界条件を議論した。

【実験】アニオン重合法を用い、ポリスチレン(S)、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)(H)からなり、分子量、ブロック数の異なる一連のSH系マルチブロック共重合体およびランダム共重合体を8種類合成した (Table 1)。最小 SH ブロックあたりの重合度を「シーケンス長 (Ls)」と定義し、Table 1 中に示す。バルク構造評価には(1)透過型電子顕微鏡(TEM)、(2)小角 X 線散乱(SAXS)、(3)示差走査熱量分析(DSC)を利用し、表面構造評価には(4)X 線

光電子分光法(XPS)と(5)接触角測定を用いた。

【結果と考察】得られた試料はいずれも分子量分布が狭く、Ls の異なるものが合成された。TEM 観察と SAXS 測定より Ls が 250~100 の試料では明確にマイクロ相分離するのに対し、60 以下の試料とランダム共重合体(S-r-H)では相分離しないことが確認された。Figure 1 に温度変調モードを利用した DSC 測定の結果を示す。Ls=250~100 の試料では明確に分離した 2 本のピークが現れ、Ls =60~46 の試料では 2 本ピークは隣接し、Ls ≤15 ではシャープな 1 本のピークが現れることが確認された。すなわち、Ls=250~100 では明確なマイクロ相分離、Ls=60~46 では相溶性ホモポリマーブレンドと同様にセグメントレベルでは非相溶状態、一方、Ls ≤15 はランダム共重合体と同様にセグメントレベルでも均一状態となっていることが示唆された。この結果は TEM、SAXS 測定結果を支持している。以上の知見は、ブロック共重合体のシーケンスを短くすることで(1)マイクロ相分離から、(2)セグメントレベルでの非相溶状態、さらには(3)ランダム共重合体のようにセグメントレベルでの相溶状態へと、相溶状態が転移していく様子が確認された。

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

Table 1 Molecular characteristics of SH copolymers

Polymer	$10^{-3} M_w^{(1)}$	$M_w/M_n^{(2)}$
SH	27	1.02
(SH) <sub>2</sub>	27	1.02
(SH) <sub>3</sub>	32	1.04
(SH) <sub>4-1</sub>	25	1.02
(SH) <sub>4-2</sub>	20	1.03
(SH) <sub>4-3</sub>	6.4	1.03
(SH) <sub>4-4</sub>	3.8	1.03
(SH) <sub>n</sub>	24	1.02
S-r-H	33	1.10

1) Determined by MALS 2) Determined by GPC

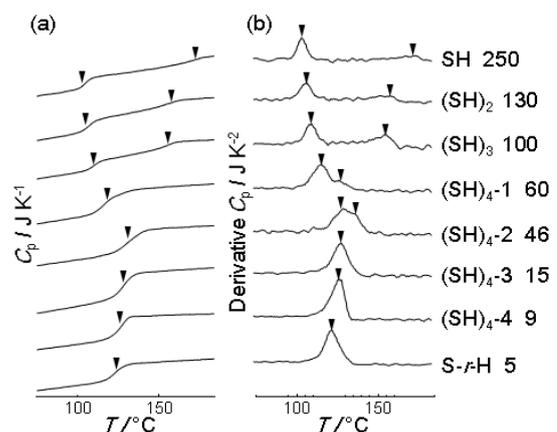


Figure 1 (a) DSC curves and (b) derivative DSC curves of a series of SH copolymers.

## トリフェニルアミンユニットを組み込んだ大環状分子を基盤とした有機機能性材料の創製

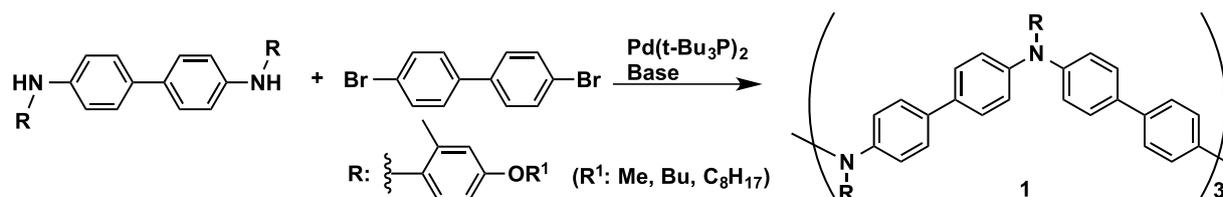
岩永哲夫 岡山理科大学理学部

【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。本研究では、トリフェニルアミン骨格を組み込んだ新しい大環状分子を合成し、有機機能性材料として利用することを目的とした。環状化することでパイ共役ユニットを適切に分子内に配置し、それら分子を効率よく集積化することで高い正孔輸送性特性を発現することが期待できる。また大環状分子の適切な位置にアルコキシ基を導入することで、溶解度とドナー性の安定性向上を図る。これら分子の効率的合成法を確立し、電子スペクトルなどの分光学的データを収集し、機能性材料として特に太陽電池の正孔輸送材料として利用できる分子を探索することとした。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、高効率な光電変換能を有する太陽電池材料の設計指針の確立を目指した。

【実験方法】 トリフェニルアミン骨格を直接連結した含窒素大環状化合物 **1** の合成法の確立と電子スペクトル測定を行い、その物性を明らかにする。これら分子がペロブスカイト型太陽電池の正孔輸送材料として利用できるか、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 **1** を合成するために、対応する 4,4'-ジアミノビフェニル誘導体と 4,4'-ジブロモビフェニルとの Buchwald-Hartwig カップリングを行った。精製はクロマトグラフィと再結晶を行い、目的とする環状体を一段階で効率良く得ることができた。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ところ、化合物 **1**(Me) では 4 対の可逆な 4 電子酸化波が観測された ( $E^{1/2} = +0.15, +0.29, +0.42, +0.54$  V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>)。異なるアルコキシ鎖を有する化合物 **1**(Bu, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>) と比較したところ、酸化電位に大きな影響はなかった。化合物 **1** の段階的な酸化波の観測は、トリフェニルアミン部に局在化したラジカルカチオン種と中性ユニットの相互作用によるものと考えられる。化合物 **1** のイオン化ポテンシャルを PESA 測定にて見積もったところ、 $-5.24 \sim -5.23$  eV となり、ペロブスカイト層から正孔輸送するのに適した HOMO 準位を有していることが明らかになった。

【まとめ】 トリフェニルアミン骨格を導入した含窒素大環状分子 **1** の合成を行い、それらの物性を明らかにした。またイオン化ポテンシャル測定により、ペロブスカイト型太陽電池の正孔輸送材料として適切な HOMO 準位を有していることを見出した。



【成果報告】 学会発表：「トリフェニルアミン基盤大環状化合物の合成とペロブスカイト型太陽電池における正孔輸送材料としての応用」小森隆史，嶋崎愛，若宮淳志，岩永哲夫，第 29 回基礎有機化学討論会，2018 年 9 月，東京工業大学（口頭発表）。

## 次世代材料の創製に向けたジョイントセミナー

藤本憲次郎 東京理科大学工学部

## [目的]

酸化物などの無機材料の物質開発には、古くから固相合成法が主に用いられてきた。一方で無機物質合成法の進歩とともに様々な物質探索が行われており、通常の固相反応で合成可能と予測可能な物質のほとんどはすでに合成しつくされた感が否めない。実のところ単純な固相反応で得られる新物質は皆無であり、新物質の合成には、ソフト化学手法、超高压合成やトポケミカル合成などの新手法や、薄膜作製技術などの原子レベルでのボトムアップ的な物質合成技術が取り入れられるようになってきている。これらの新しい物質合成方法は日進月歩で進化しており、非常に専門性の高い合成技術になりつつある。また近年の計算技術の急速な発展によって、理論計算科学や機械学習を積極的に利用した物質開発も盛んに行われるようになってきている。このように近年の物質合成には、幅広い分野にまたがって高度な専門知識そして豊富な経験が必須となっており、異分野の科学者間での連携の重要性が増してきている。そこで本課題では、「次世代材料の創製に向けたジョイントセミナー」を開催し、実験的そして計算科学的アプローチを含めた様々な手法で物質合成に取り組んでいる国内外の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、新材料の合成を目的としたパラダイムを構築し、次世代材料の創製を目指す。

## [ジョイントセミナーに関して]

「次世代材料の創製に向けたジョイントセミナー」は2018年7月5日に京都大学化学研究所の共同研究棟1Fセミナー室において開催された。当日のプログラムは3ページ目以降に示す通りである。今回のセミナーでは、無機固体物質の研究開発に携わる国内外の12名の研究者からの講演があった。その内容は、原子レベルでの物質設計に基づく材料合成から、計算科学による材料スクリーニングを用いた物質機能開発など、次世代材料創製に関する多彩な話題を含んだものであり、「次世代材料の創製に向けたジョイントセミナー」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内容を振り返ると、鈴木先生 (NIMS) は、磁性材料である FePt のグラニューラー薄膜のスパッタ法による作製ならびに薄膜中の微細組織の制御さらには微細組織が薄膜の磁気特性に与える影響に関して講演された。丸山先生 (東北大) は、パルスレーザー堆積法 (PLD) を用いた酸化物薄膜合成に関して研究成果を紹介された。特にガルバノミラーを用いてパルスレーザーを打ち分ける技術を用いて作製したエピタキシャル薄膜に関する研究成果を紹介された。安井先生 (東工大) は、薄膜成長技術を用いて非平衡相である  $k\text{-Al}_2\text{O}_3$  構造を有する酸化物が安定化できること、さらにはその非平衡物質が示す強誘電性や磁気特性について講演された。岩崎氏 (NEC) からは、計算科学手法である木探索型ベイズ最適化を第一原理計算に融合させた物質スクリーニングが材料開発に有用であることが紹介された。実際に機械学習を用いて同定したスピントロニクス関連物質が既存の物質よりも優れた特性を示すことも報告された。大口先生 (東北大) からは「錯イオン転写法」という水素化物作製の新技术が紹介された。この新技术を用いることでこれまで作製できなかった  $\text{LiBH}_4 + x\text{LiI}$  エピ

タキシャル薄膜が作製可能であることを紹介された。齊藤先生（京大）からは、高圧力を用いた新物質開発に関する研究成果が紹介された。常圧下における固相反応では作製できない物質であっても高温高圧下では作製可能であること、さらには高温高圧下で合成された新物質が示す新奇な磁性に関して研究成果を紹介された。リップマー先生（東大）は3次元ナノ構造を組み込んだ水分解光電極の作製およびその特性に関して研究成果を紹介した。高橋先生（東大）は、酸化物エピタキシャル薄膜にフレキシブル特性を付与するための新しいプロセス技術開発について講演された。新しく開発したプロセス過程がエピタキシャル薄膜のフレキシブル特性に与える影響について紹介された。伊高先生（弘前大）はエピタキシャル薄膜成長技術に単結晶育成技術であるフラックス法を融合させたフラックスエピタキシー法について研究成果を報告された。フラックスエピタキシー法を用いた場合には、通常のエピタキシャル成長技術に比べて、結晶性の向上が期待されることを紹介された。藤本先生（東京理科大）は、結晶構造解析の高速化に向けた取り組みを紹介された。リードベルト解析など構造解析手法における初期値設定に計算科学の手法を組み入れることで、構造解析の最適解をより高速に決定できることを紹介された。藤野氏（サンディスク株式会社）からは、メモリ素子の課題と今後の展望について、企業の研究者の立場から講演された。より高性能なメモリ素子を実現するために今後は三次元構造化が重要な技術となることを紹介された。Ichiro Takeuchi 先生（University of Maryland）からはコンビナトリアル技術を用いた量子物性材料開発について講演された。コンビナトリアル技術を用いた材料物性チューニングで最適化された物質を利用して、量子物性デバイスを設計しその動作原理検証にまでわたる研究成果を紹介された。材料特性チューニングが量子デバイスの特性を向上させるために必須であることを強調された講演であった。鯉沼先生（NIMS）からは、大学の研究経過をいかにして事業化へと展開するかについて自身の経験さらには今後の展望に関して講演された。

どの講演に対しても、活発な議論がなされた。セミナーには国内外の大学の研究者だけでなく、企業における研究開発に携わる研究者も参加されていたこともあり、通常の学会では想定できないような多岐にわたる研究視点で活発な意見交換がなされた。時間の制約から、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。このような多彩な研究視点に基づいた議論は、セミナーを開催する目的の一つでもあり、その目的は十分に達成することができたと考えている。またセミナー後の懇親会においても、活発な議論は続き、改めて材料開発およびそれに関連した技術開発の重要性を再認識する機会となった。今後も、ジョイントセミナーを継続して開催し、材料開発に関する活発な議論の継続が、今後の次世代材料の開発につながることを期待している。最後に、今回開催したジョイントセミナーの様子を伝えるべく、末尾に参加者の集合写真を掲載した。

/////プログラム/////

次世代材料の創製に向けたジョイントセミナー

(Joint seminar 2018 on next generation materials)

日時：2018年7月5日(木)

場所：京都大学 宇治キャンパス 化学研究所「共同研究棟」1Fセミナー室

12:30-12:40

「セミナー趣旨説明」

菅 大介 (京大化研)

12:40 - 13:00 (15+5)

「FePt グラニューラー薄膜の微細組織制御」

鈴木 一平 (NIMS)

13:00 - 13:20 (15+5)

「ガルバノミラー走査型 PLD の開発と複合酸化物薄膜の作製」

丸山 伸伍 (東北大)

13:20 - 13:40 (15+5)

「k-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型強誘電・フェリ磁性体の合成とその特性」

安井 伸太郎 (東工大)

13:50 - 14:10 (15+5)

「マテリアルズ・インフォマティクス ～木探索型ベイズ最適化による材料探索～」

岩崎 悠真 (NEC)

14:10 - 14:30 (15+5)

「“錯イオン転写法” と LiBH<sub>4</sub>+xLiI エピタキシャル薄膜成長；錯体水素化物分野の飛躍を  
指して」

大口 裕之 (東北大)

14:30 - 14:50 (15+5)

「高圧力を利用した新物質探索」

齊藤 高志 (京大化研)

15:00 - 15:20 (15+5)

「水分解光電極の3次元ナノ構造」

ミック・リップマー (東大)

15:20 - 15:40 (15+5)

「酸化物薄膜のフレキシブル化」

高橋 竜太 (東大)

15:40 - 16:00 (15+5)

「BaTiO<sub>3</sub>-Bi(MgNb)O<sub>3</sub> のフラックスエピタキシー成長」

伊高 健治 (弘前大学)

16:10 - 16:30 (15+5)

「バルク試料の放射光測定治具開発と構造精密化の高速化に向けて」

藤本 憲次郎 (東京理科大)・相見晃久 (東京理科大)・丸山伸伍 (東北大)

16:30 - 16:50 (15+5)

「Memory shift from 2D to 3D」

藤野 繁大 (サンディスク株式会社)

16:50 - 17:35 (40+5)

「Combinatorial materials science and relativistic quantum mechanics」

Ichiro Takeuchi (University of Maryland)

17:35 -

「Closing Remarks」

鯉沼 秀臣 (NIMS)



## Facile intracellular delivery by the structural alteration of oligoarginines

Richard Cheng National Taiwan University

Intracellular delivery of physiologically active proteins is a very important technique in the field of chemical biology. Our research group has developed a method to conveniently synthesize various arginine derivatives. By synthesizing peptides incorporating arginine derivatives developed by our group, it is possible to elucidate the membrane permeation mechanism of oligoarginine. This should also give very useful information for more effective intracellular delivery peptides. Professor Futaki proposed recently a hypothesis about the contribution of side chain methylene groups in membrane permeation of oligoarginine (Murayama et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017). In this study, we aim to obtain information on whether uptake efficiency improves by changing the methylene number and structure of the side chain of arginine using R8, which is a typical oligoarginine peptide as a starting material. Synthetic know-how is required for the synthesis of arginine derivatives, and it is expected that this objective will be easily achieved by collaborative research with the research group of Professor Futaki. I was invited as a distinguished speaker at Institute for Chemical Research International Symposium (ICRIS) held in March 2016. At that time, Professor Futaki proposed joint research with our group. Through this collaboration research, following things are expected: (i) a fundamental understanding of the interaction between membrane and peptide, and the development into a drug transport system by a new concept; (ii) reinforcement of cooperation with the National Taiwan University Department of Chemistry which is one of the MOU conclusion parties of Institute for Chemical Research (ICR), Kyoto University.

We are very pleased to obtain this collaboration research grant of ICR. Using this, I have visited ICR in December, 2018 and made detailed discussions with Professor Futaki about the project. Based on the discussion, we have prepared peptides bearing arginine analogues of hopefully high internalization ability. Evaluation of the peptides is now ongoing in both Futaki and our laboratory. I was also invited and made lectures at the 10<sup>th</sup> International Peptide Symposium and the International Mini-Symposium on Peptide-Membrane Interaction and Intracellular Delivery held in Kyoto on December 3-7, and December 8, 2019, respectively, both of which symposiums have been supported by Institute for Chemical Research (ICR) – Joint Usage/Research Center (JURC). Finally, I express heartfelt gratitude for ICR– JURC to allow me to give me a chance to visit ICR, Kyoto University to pursue collaboration.



## Novel drug-delivery system using albumin as a reservoir

Sandrine SAGAN CNRS/ Sorbonne Université

Recently, a method of delivering drugs and physiologically active substances into cells using a basic cell penetrating peptides (CPPs) has been developed. Professor Futaki of the Institute of Chemical Research has published numerous research results in elucidating the membrane permeation mechanism of HIV-1 derived Tat peptide and oligoarginine, which is a typical CPP. Although intracellular delivery using CPPs is generally thought to be less selective for cells and to be effective in any cell, Professor Futaki and colleagues reported that D-forms of octaarginine (r8) injected into the tail vein shows high tumor accumulation (J. Control. Release 2012). As this mechanism, (1) r8 circulates through the body in a form that is adsorbed and retained on blood plasma proteins such as albumin in the blood, (2) leads to a cancer tissue where blood vessels are leaky and binds to the sulfated sugar chain (glycosaminoglycan, GAG) of the cancer cell showing a stronger affinity, and (3) accumulates in cancer cells due to the cell permeability of r8. The purpose of this research is to verify the practicality of the cancer targeting method with membrane permeating peptide using plasma protein as a carrier for holding by collaborative research utilizing the field of specialty of Japanese and French research team. Our research group evaluated the affinity of CPPs to proteins and GAGs using isothermal titration calorimetry (ITC) and quantifying CPPs using mass spectrometry. On the other hand, the group of Professor Futaki made functional design and intracellular translocation mechanism analysis of CPPs. It was confirmed that the r8 analog peptide had a significantly higher affinity for GAG than the plasma protein. Further investigation is on going to the interaction mode of the serum proteins and CPPs. Development of a new quantitative evaluation method using mass spectrometry with respect to intracellular transfer efficiency such as r8 leads to the establishment of a cancer target system. Dr. F. Burlina and I from our group visited Kyoto to attend the International Mini-Symposium on Peptide-Membrane Interaction and Intracellular Delivery held in Kyoto on December 8, 2018, which symposiums have been supported by Institute for Chemical Research (ICR) – Joint Usage/Research Center (JURC).



Sandrine Sagan



Fabienne Burlina

## Functional design for drug delivery into brain

Ernest Giralt University of Barcelona/IRB Barcelona

In recent years, central nervous system (CNS) diseases such as Alzheimer's disease have become major problems, and various therapeutic methods have also been studied. On the other hand, drug delivery to the brain is generally extremely difficult due to the action of the so-called blood-brain barrier (BBB), which is one of the major obstacles impeding the progress of drug therapy. We have developed an evaluation system of BBB penetration of drugs so far and developed peptides that are permeable to BBB. However, from the viewpoint of delivery efficiency, there is still a considerable room for investigation. Meanwhile, the research group of Professor Futaki of Kyoto University recently developed a peptide L17E which can effectively destabilize the endosomal membrane and transfer the high molecular weight protein into the cell by modifying the spider poison (Akishiba et al., *Nature Chem.* **2017**, *9*, 751-761). In this research, we aim to improve the activity of BBB penetrating peptide by designing and developing a peptide having both characteristics of both peptides. The Barcelona Institute for Biomedicine Research (IRB Barcelona) is one of the leading biopharmaceutical laboratories in Spain, and it is expected to further strengthen research collaboration.

To make the collaboration more fruitful, I visited to Institute for Chemical Research (ICR), Kyoto University in December 2018 and discussed about the processes of joint research. Dr. Meritxell Teixidó also visited ICR from our research group to join the discussion. We became an understanding as follows: we will first examine the effect of combining our BBB penetrating peptide with L17E. We then construct a hybrid of BBB penetrating peptide and L17E and work on the development of a delivery peptide in a form that is more favorable for actual drug delivery. Through the collaboration, knowledge on the development of a new drug delivery system for the CNS and on the combined effect of both peptides will be obtained. Since our group has two collaboration paper with Futaki group already (Takayama et al., *Bioconjug. Chem.* **2009**, *20*, 249; Kobayashi et al., *Bioconjug. Chem.* **2009**, *20*, 953), easy set-up and start of the collaboration will be expected. The above studies are now underway in both laboratory. Additionally, Meritxell Teixidó also attended at the “International Mini-Symposium on Peptide-Membrane Interaction and Intracellular Delivery” which was held at ICR and supported by ICR- Joint Usage/Research Center (JURC) on December 8, 2019 and had a talk as an invited speaker.



Dr. Meritxell Teixidó

## **Modification of cell-penetrating peptides for the effective delivery of molecules into the cells**

Ferenc HUDECZ Eötvös L. University

In recent years, a technique for introducing a physiologically active substance such as a protein into a cell has been developed utilizing the cell membrane permeability of a basic peptide. It has been shown that it is efficiently incorporated into cells by merely linking such a peptide to a substance to be introduced into a cell and attracts attention as a new intracellular delivery method for physiologically active proteins and nucleic acid derivatives. In our laboratory, various novel cell-penetrating peptides (CPPs) containing six arginines in the molecule were designed, and some of them were significantly more efficient than octaarginine, which is a typical CPP. Meanwhile, Futaki Laboratory, Kyoto University Institute for Chemistry Research has been involved in the development and activity evaluation of CPPs of basic peptides such as octaarginine for many years. In this research, we develop highly active CPPs, by comparing the membrane translocation mechanisms of peptides developed in the Futaki laboratory and our group, aiming to explore chemical structural requirements important for intracellular migration of peptides. Using confocal microscopy of cultured cells and quantification by flow cytometry, the intracellular migration and translocation mechanism of peptides designed and synthesized by our group were studied. Requirements for improving translocation ability was also discussed. It is my great honor to be invited to the “International Mini-Symposium on Peptide-Membrane Interaction and Intracellular Delivery” held in Kyoto on December 8, 2018 and to have the chance to visit Kyoto University again. Professor Futaki and I once conducted a collaborative research between the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) and Hungarian Academy of Sciences (HAS) in 2004-2006. We are very happy to make collaboration again to more deepen our friendship.



## The 14th International Workshop for East Asian Young Rheologists

Tadashi Inoue Graduate School of Science, Osaka University

**【Purpose of project】** The budget from ICR has been expended to support the workshop promoting international exchange of young faculties and graduate students in collaboration with researchers from various countries within the East Asian region in several research fields such as polymer science and material science. The 14th International Workshop for East Asian Young Rheologists (IWEAYR-14) provides participants with opportunities to present their research results and to discuss and exchange the research ideas in a very friendly atmosphere. This collaborative exchange of the ideas forms the foundation of future cooperation aiming to deepen our research work. This year, IWEAYR-14 was held in Nagoya. In order to fulfill its mission of contributing to further strengthen collaboration in the future, many young faculties and graduate students were expected to participate from Japan. Thus, the budget was efficiently used to support the participation of as many Japanese researchers as possible.

**【Place and schedule of workshop】** IWEAYR-14 was held from January 23 to January 26, 2019, at Nagoya Institute of Technology and KKR Nagoya, chaired by Prof. Shigeru Okamoto of Nagoya Institute of Technology.

**【Purpose of the workshop】** From the beginning, the purpose of this workshop (IWEAYR) is to promote international exchange and collaboration among young faculties and graduate students who will be the main researchers in the field of rheology and material science in the near future, and therefore, to provide them with a place for research presentation and discussion, and to revitalize related fields. At the same time, in order to further develop joint research activities among several research groups, it is to provide a place for people exchange.

**【Background of workshop】** This workshop has been held annually since the first IWEAYR in Seoul (February 2006). After that, it has been organized in Kyoto (January 2007), Shanghai (January 2008), Nakhon Ratchasima (January 2009), Busan (January 2010), Yamagata (January 2011), Beijing (February 2012), Phuket (January-February 2013), Seoul (February 2014), Fukuoka (February 2015), Shenzhen (January 2016), Pattaya (February 2017), and Jeju Island (January 2018) (in a circulating order of Korea, Japan, China, and Thailand). There have been some changes in the organization of the workshop due to various circumstances in the hosting countries, but every IWEAYR has served as a place for young faculties and graduate students to engage in international exchange and collaboration.

**【Participants】** The number of participants in this IWEAYR-14 was 119 including 76 students, which was in the average level in recent years. Breakdown by country was Japan 48, Korea 46, China 16, and Thailand 9. The main participants were:

Seung Jong Lee, Professor,	Seoul National University,	Korea,
Kyung Hyun Ahn, Professor,	Seoul National University,	Korea,
Youngdon Kwon, Professor,	Sungkyunkwan University,	Korea,
Wei Yu, Professor,	Shanghai Jiaotong University,	China,
Kang Sun, Professor,	Shanghai Jiaotong University,	China
Jun Zhang, Professor,	Chinese Academy of Science,	China

Visit Vao-Soongnern, Asso. Prof.,	Suranaree University of Technology,	Thailand
Hiroshi Watanabe, Professor,	Kyoto University,	Japan
Yuichi Masubuchi, Professor,	Nagoya University,	Japan
Takashi Taniguchi, Asso. Prof.,	Kyoto University,	Japan
Oamu Urakawa, Asso. Prof.,	Osaka University,	Japan
Hiroshi Suzuki, Professor,	Kobe University,	Japan
Ruri Hidema, Asso. Prof.,	Kobe University,	Japan
Yoshiaki Takahashi, Asso. Prof.,	Kyushu University,	Japan
Shigeru Okamoto, Asso. Prof.,	Nagoya Institute of Technology,	Japan



Photo of all participants

**【Overview of IWEAYR-14】** Total number of submitted papers was 79. On the first day, short oral presentations were given by 69 students, and 58 posters were presented. On the second day, 3 short oral presentations and 11 long oral presentations were given by students and young faculties. After the presentation, an excursion (to Inuyama Castle and downtown Nagoya for faculties and students, respectively) was organized. The best presentation award was chosen by the participant's vote. Fortunately, my Chinese student, Mr. Li won the award.

The presentations were mostly focusing on new polymeric materials such as nanocomposites and self-healing materials as well as on basic research that included theory, simulation, experiment, and flow control of soft matter. Specifically, progress in the basic research was found for various physical/rheological properties and analysis of hierarchical structure of complex systems such as particle dispersions.

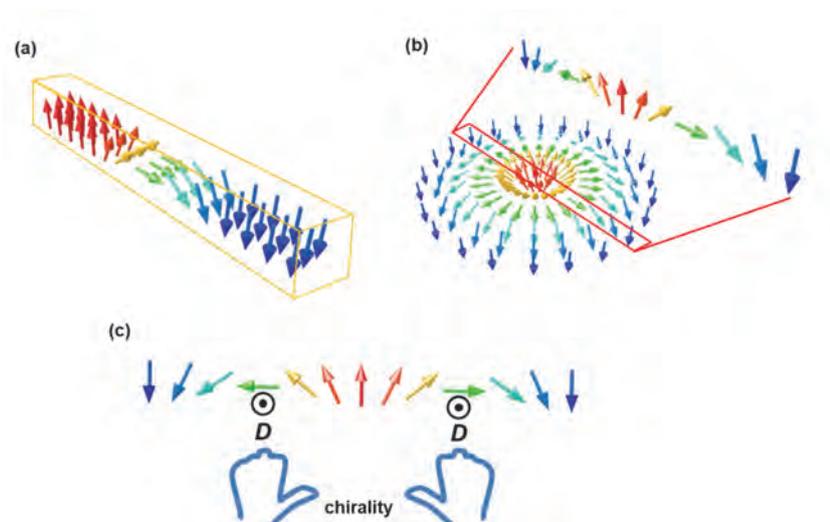
I have been participating all IWEAYRs from the first one in 2006, and I felt that the rheological reserach by young faculties and students in the participating countries has been impressively polished up. I welcome this situation, and I hope that young faculties and students in Japan further deepen the research so that Japan can remain as the world-leader in the field of rheology.

**【Summary】** I asked some students about their feeling for the significance of the workshop. They replied that they all enjoyed it and this experience will help maintain a network of young rheologists in East Asia. Thus, IWEAYR-14 successfully achieved its purpose. Finally, it was decided to organize the next IWEAYR-15 in Changchun, China, in January or February, 2020.

## Study on emergent spin-orbit phenomena in artificial superlattices without structural inversion symmetry

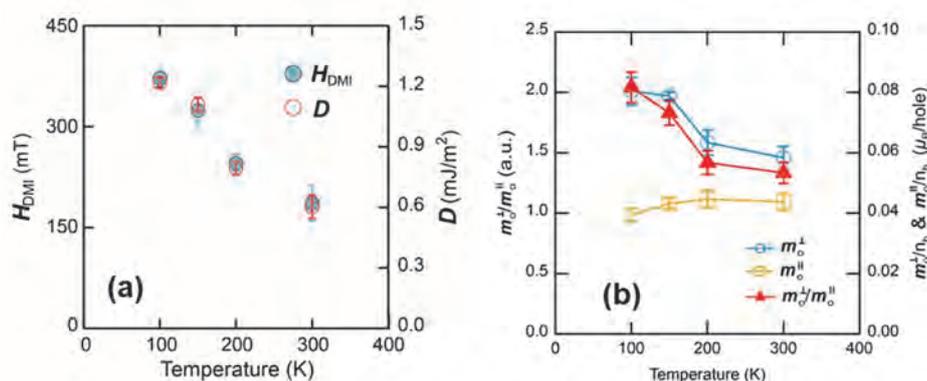
Sanghoon Kim University of Ulsan

Due to the disadvantage of the hard-disk drive which is highly energy-consuming and slow, scientists are recently focusing on the racetrack type magnetic storage technique. The racetrack type memory uses an electrode as the memory itself. When the thin-film electrode is made from magnetic material, we can make the magnetic object such as a magnetic domain wall or Skyrmions as shown in Fig. 1 (a) and (b), then, move the magnetic object flowing current into the electrode. To control the magnetic object efficiently, the electrode should have a special energy term, which is called Dzyaloshinskii-Moriya interaction (DMI). Once an electrode has DMI, successive change of magnetization direction shows chirality as shown in Fig 1(c), thereby magnetic objects can be topologically stable even with only a few-nanometer scale. These chiral objects find the potential for applications in ultra-high density, low-energy, and high-speed memory devices because they are stable due to topological protection and easy to move with high efficiency. However, clear microscopic origin of DMI has not been reported yet while there are, currently, so many element-by-element case studies.



**Figure 1. (a) Magnetic domain wall in a ferromagnetic nanostrip. (b) A skyrmion. (c) 1 dimensional chiral spin structure.  $D$  is the DMI energy vector. The spin alignment shows chirality (mirror symmetry).**

This research is the first demonstration of correlation between electron distribution and DMI, which can be microscopically proved only. Since there have been some theoretical predictions only, this experimental study is of great importance for future studies about not only DMI but also interfacial magnetism. This collaborative work firstly found the strong temperature dependence of DMI with the Co/Pt bilayer as shown in Fig. 2(a). Both the Co (FM) and Pt (HM) layers are ultra-thin  $\sim 0.6$  nm and 2.0 nm, respectively. The microscopic characteristics of the Co/Pt bilayer were observed using the magnetic circular dichroism (XMCD) with synchrotron source at Spring-8 accelerator laboratory. It was clearly proved that the orbital-related parameters show anisotropy which is temperature-dependent as shown in Fig. 2(b). This indicates that DMI and the electron orbital structure are correlated with each other. This result was reproduced by the 1<sup>st</sup> principle calculation and tight binding model calculation, and those calculations showed that such non-uniform distribution originates from hybridization between Co and Pt orbitals.



**Figure 2. Temperature dependence of (a) DMI, and (b) orbital moments.  $m_o^{\perp}$  and  $m_o^{\parallel}$  are orbital moments parallel to perpendicular-to-the plane and in-plane directions, respectively.**

This result has meaning as the first experimental demonstration of the microscopic origin of the interfacial DMI, which has been one of the difficult topics in the solid state physics. Since electron orbital structure in a system strongly influences various device characteristics such as optical, electrical, magnetic properties, this result will be of great interest to scientists not only for DMI but for various device physics.

✧ This study has been reported in Nature communications: <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04017-x> (Editor's choice)

## 第3回 「固体化学フォーラム」研究会

宮坂等 東北大学金属材料研究所

### 「研究会の開催目的」

「固体化学フォーラム」研究会の開催目的は、固体化学、無機化学、錯体化学、材料科学の各分野の研究者が意見交換や情報共有をする場を提供すると共に、物性物理、理論化学、物理、計算化学、さらには放射光や中性子などの大型評価施設や産業応用などの分野との接点を作ることにより、将来に向けて新たな固体物質・材料研究の潮流を生み出していくことである。また、若手研究者に異分野の研究に接しながら各々の研究分野の知識・問題点を共有する場を提供することで、新たな研究領域への展開につながる機会を作ることも大きな目的の一つである。

### 「研究会の開催日程・場所」

第3回「固体化学フォーラム」研究会は、島川祐一を実行委員長として、2018年6月12日と13日の二日間にわたり、大学化学研究所共同研究棟1階の大セミナー室において開催された。

### 「研究会の経緯」

2015年秋に、日本における固体物質・材料研究の推進とコミュニティ形成を目的として「固体化学フォーラム」が結成された。これを受け、2016年6月に東京大学物性研究所において第1回、2017年6月に東北大学金属研究所において第2回の「固体化学フォーラム」研究会が開催されてきた。固体化学という共通の学問を通して、様々な分野の研究者が一堂に会して議論することに大きな意義のあることが強く認識された。この流れをさらに実りあるものとするために、第3回「固体化学フォーラム」研究会が開催された。

### 「研究会の参加者」

今回の研究会の参加者は約85名であり、学生の参加者はその内の約40名であった。

### 「研究会の形式・内容」

今回の研究会では、14件の招待講演を含む合計19件の口頭発表、及び36件のポスター発表が行われた。特に、若手研究者の成果アピールや研究交流を積極的に促すことを目的に、口頭発表では5件の若手研究者の枠が、ポスター発表では口頭での各発表者3分間のショートプレゼンテーションの枠が設けられた。口頭講演では、バルク、薄膜、ナノ粒子形状での導電特性、磁気特性、熱電特性、電池特性、触媒特性等から鉱物に関する事まで、多岐にわたる最先端の研究が発表された。いずれの講演についても活発な議論が行われ、議論が予定時間内に収まらないことも多々あった。ポスター発表においては、超伝導やマルチフェロイック等の様々な興味深い化学的・物理的現象を示す物質についての合成、物性評価、及び理論研究についての発表が行われ、発表内容に関する議論はもちろんのこと、共同研究等に関する意見・情報交換も活発に行われた。



## 核融合プラズマ対向材中の水素・ヘリウム挙動に関する電子分光学的研究

宮本光貴 島根大学総合理工学研究科

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

実験方法：薄膜化加工したベリリウム試料に、島根大学のイオン照射装置直結型電子顕微鏡を用いて室温で  $3\text{keV-D}_2^+$ 、および  $3\text{keV-He}^+$  をそれぞれ  $3 \times 10^{21}$  ions/m<sup>2</sup> 照射した。その後、照射により形成したキャビティを成長させる目的で、重水素、およびヘリウム照射した試料をそれぞれ 750 K、および 900 K で焼鈍した。これらの試料について、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 には、室温で  $3\text{keV-D}_2^+$  を  $3 \times 10^{21}$  ions/m<sup>2</sup> 照射後、750 K で焼鈍したベリリウム試料の高角度散乱円環暗視野（HAADF）像を一例として示す。10～100 nm 程度の大小さまざまなキャビティが形成していることが分かる。本研究では、これらのキャビティについて、電子エネルギー損失分光測定を行い、キャビティ内部における重水素およびヘリウムの有無、サイズ依存性、および形状依存性等の調査を行った。図 2 は、重水素照射したベリリウムにおけるベリリウム母相とサイズの異なるいくつかのキャビティ中心部から得られた EELS スペクトルを示す。キャビティ中心部から得られた EELS スペクトルには、13 eV 付近に水素原子の K-edge に起因する電子線損失エネルギーピークが観察されることから、キャビティ中に重水素が存在していることが確認できる。ただし、キャビティ中の重水素には、明瞭なサイズ依存性が確認できず、一部のキャビティについては、焼鈍中に重水素がキャビティから放出したことが考えられた。一方、ヘリウム照射したベリリウム試料については、概ねサイズの大きなバブル程、ヘリウム原子の K-edge に起因する大きな電子線損失エネルギーピーク (21～22 eV 付近) が確認され、ヘリウムが安定にキャビティ中に捕捉されていることが考えられた(図 3)。

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

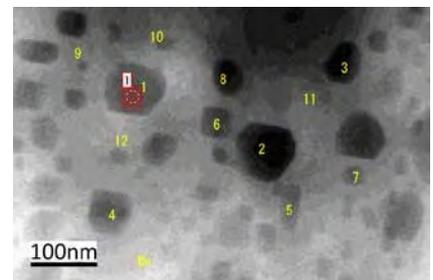


図 1 重水素照射したベリリウム試料の HAADF 像。

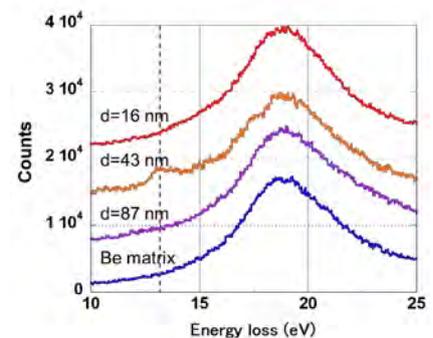


図 2 重水素照射したベリリウム試料の EELS スペクトル。

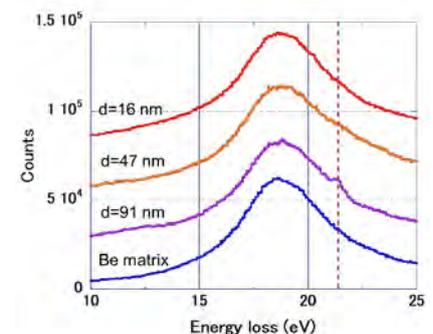


図 3 ヘリウム照射したベリリウム試料の EELS スペクトル。

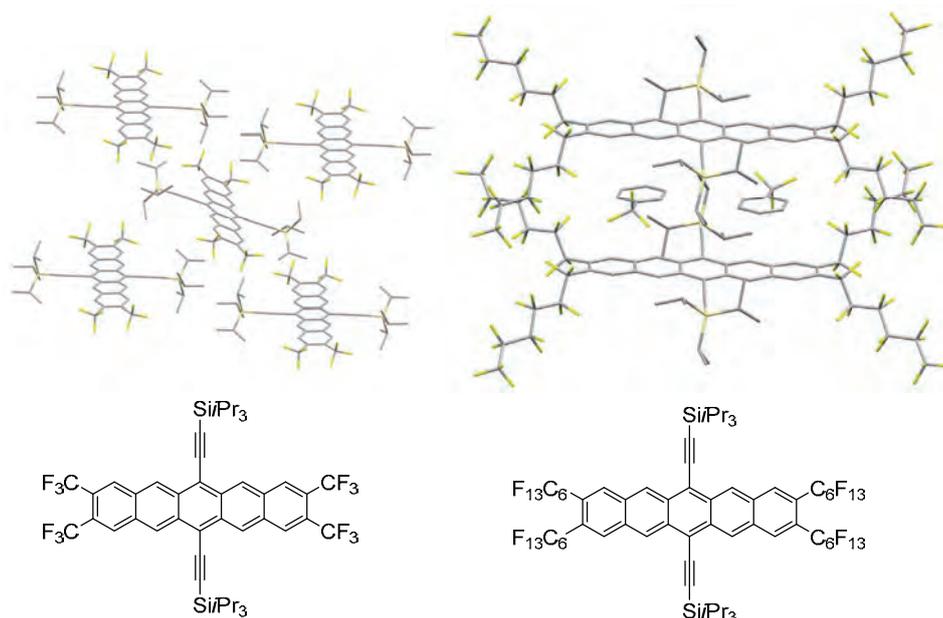
## 単結晶 X 線構造解析を用いた、含フッ素共役分子の結晶構造におけるフルオラス相互作用の解明

吾郷友宏 茨城大学工学部物質科学工学科

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

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

本年度の研究では、下図に示す  $C_6F_{13}$  基または  $CF_3$  基を導入した TIPS ペンタセン誘導体について、VariMax を用いた微小単結晶の X 線構造解析を行った。本化合物は微小な薄片または針状結晶を形成する傾向にあり、研究代表者所有の小型 X 線解析装置では良好な反射が観測できなかったが、VariMax を用いることで構造解析に必要な X 線回折データを取得できた。 $CF_3$  基を導入したペンタセン誘導体では顕著な分子間相互作用は観測されなかった。一方、 $C_6F_{13}$  基を導入したペンタセンは、 $C_6F_{13}$  基間の F-F 相互作用によって結晶中で二量体を形成しており、二量体の間にはベンゾトリフルオリドが包摂されていた。また、 $C_6F_{13}$  基とベンゾトリフルオリドとの間には分子間接触は確認されず、ベンゾトリフルオリドはペンタセン骨格との  $\pi$ - $\pi$  相互作用によって取り込まれているものと考えられる。



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

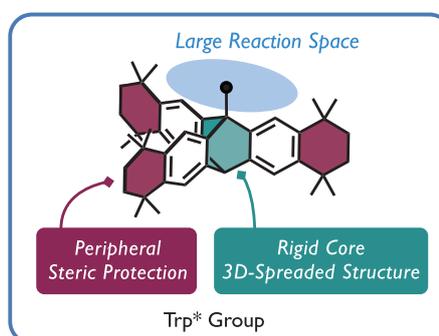
箕浦真生 立教大学理学部化学科

### 1. はじめに

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

### 2. トリプチシル基を活用した嵩高い周縁立体保護基の開発

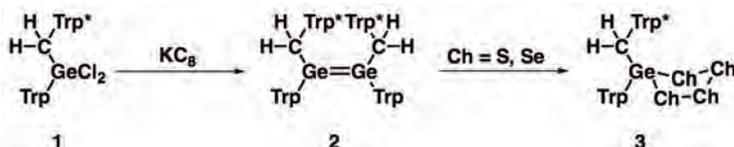
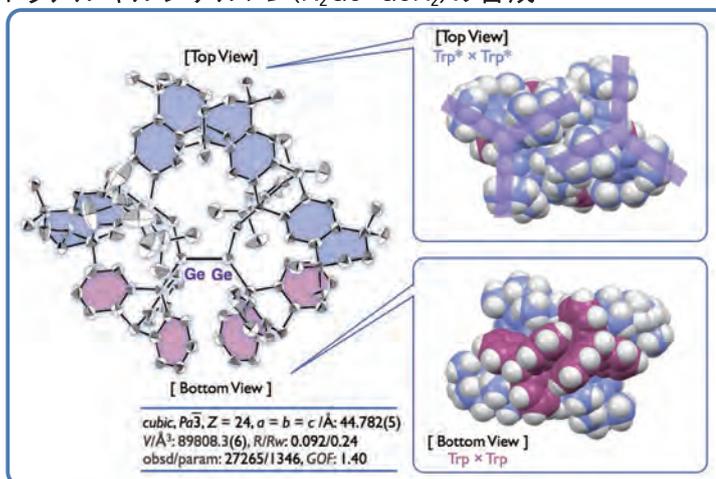
トリプチセンは剛直で三次元に広がった構造を有することから、これまでも立体保護基として活用され、種々の高反応性化学種の速度論的安定化へ応用されてきた。トリプチセン骨格にさらなる立体保護効果を付与することができれば、より汎用的に用いることが可能になると考えられる。そこで、3つの1,2,3,4-テトラヒドロ-1,1,4,4-テトラメチルナフタレンからなる縮環型アルキル基を導入した立体保護基(Trp\*基)を新たに設計・合成した。



### 3. Trp\*CH<sub>2</sub>骨格により立体的に保護されたテトラアルキルジゲルメン(R<sub>2</sub>Ge=GeR<sub>2</sub>)の合成

嵩高く柔軟性のある置換基として開発したトリプチシル\*メチル(Trp\*CH<sub>2</sub>)基とトリプチシル基をゲルマニウム原子上に導入したジクロロゲルマン **1** を設計、合成しジゲルメンの合成に用いた。

ジクロロゲルマン **1** を、カリウムグラファイト(KC<sub>8</sub>)を用いて還元すると、対応するジゲルメン **2** が高収率で得られた。X線結晶構造解析によってその構造を決定した。また、選択的にシス体のみが得られていることがわかった。ゲルマニウム間結合長は2.375(9) Åであり、既知のゲルマニウム二重結合長の範囲内(2.20~2.41 Å)であった。さらに、それぞれのトリプチシル骨格は歯車のように噛み合っており、この噛み合いによりCH<sub>2</sub>-Ge=Ge-CH<sub>2</sub>部分が効果的に保護されていることが明らかになった。



溶液中においても、**2**は単一成分で観測され、トランス体への異性化反応は全く観測されなかった。ジゲルメン **2**は加熱しても分解せず、熱的に非常に安定であるが、単体硫黄・セレンとの加熱条件下での反応により、ゲルミレンへと解離したと考えられるテトラカルコゲナゲルモランを与えることがわかった。

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

フラットで完璧な  $\pi$  共役二次元シート「シリセン」の理論設計とその物性探索

高橋まさえ 東北大学大学院農学研究科

【目的】 フラットなグラフェンと異なり、グラフェンのケイ素版シリセンはジグザグ構造をとり不安定であることが知られています。これは、グラフェンの構成単位ベンゼンがフラットであるのに対し、シリセンの構成単位ヘキサシラベンゼンが椅子型であることに起因しています。フラット構造のヘキサシラベンゼンの実現は長い間ケイ素化学分野の課題でした。安定でフラットなシリセン実現には、まずフラットな構成単位の構築が鍵となります。研究代表者は、昨年度 9 月、ジグザグ構造をとるケイ素二次元シート『シリセン』を、グラフェンと同じようにフラットにできる構成単位の第一原理計算による構築に成功し、論文発表しました[M. Takahashi *Sci. Rep.* **2017**, 7, 10855.]. 本研究では、京都大学化学研究所のスーパーコンピュータを利用し、研究代表者が設計したフラットな構成単位をベースに二次元に拡張したフラットなシリセンを第一原理計算により構築し、その物性を探索することを目的としています。

【方法】 分子の第一原理計算には、Gaussian シリーズの汎用ソフトが広く使われていますが、周期的に配列したシート状シリセンの計算には適していません。また、第一原理計算による物質設計では、最適構造を求めたのちに、その構造がポテンシャル曲面上で極小点にある安定な構造であることを確認する必要があります。そのためには振動解析を行う必要があります。周期系の構造の決定において格子定数も含めた構造最適化と振動解析の可能なアプリケーションは限られています。京都大学化学研究所のスーパーコンピュータにはこの目的にかなったアプリケーション (Materials Studio) が公開されており、これを用いて研究代表者が設計したフラットな構成単位をベースに二次元に拡張したフラットなシリセンの第一原理計算により構築とその物性を探索を行います。

【結果と考察】 今年度は、まず、この Materials Studio を利用し、昨年度 Gaussian を用いて設計した分子がこの計算方法においても安定構造として得られるか、また、通常いわれているシリセンが確かに平面構造では安定ではなく虚の振動数を有するかなどを通常の方法でレベルを上げて確認しました。周期系の第一原理計算ソフトを用いて分子を計算した場合、いくつかのクリアすべき条件があります。Gaussian の結果と Materials Studio の結果のすりあわせを行ったのちに二次元シートについての計算を行うことが得られた結果の信頼性にとって極めて大切です。Materials Studio は使い慣れておりましたが、システムが異なることや、バージョンが上がったため、以前可能であった計算がうまく走らないというトラブルに見舞われ難航しました。まだ期待する計算が完全に走るシステムにたどりついていません。今後、いくつかの方法で、基本分子の確認に加え、あらたな二次元シートの設計に挑戦する予定です。6 月に、グラフェンでノーベル賞を受賞したアンドレ・ガイムが基調講演を行う 10th ICMAT 2019 での招待講演を依頼されており、それまでには、フラットで完璧な  $\pi$  共役二次元シート「シリセン」の構築にたどりつきたいと考えています。

## 【成果報告】

M. Takahashi (Invited Talk)

“Flat building blocks for flat silicene and the extension to 2D sheet”

10<sup>th</sup> International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT)

June 23–28, 2019, Marina Bay Sands, Singapore (発表確定).

## 電子エネルギー損失分光によるギャッププラズモンモードの分析

齊藤光 九州大学大学院総合理工学研究院

表面プラズモンは金属表面電子の集団振動であり、金属表面近傍の電磁場の増強を伴う。この近接場は金属表面近傍に配置された物質の光吸収や蛍光の高効率化や高速化に利用できる。励起される表面プラズモンの共鳴条件や近接場分布が金属表面形態に依存して変化するためそれぞれの用途に適した金属表面構造の設計が重要である。物質の蛍光増強または高速蛍光緩和を目的としたプラズモン共振器として最近注目されている構造が金属ナノギャップである。金属基板上に蛍光薄膜を配置し、その蛍光薄膜をスペーサーとして基板と反対側に金属ナノ構造体を配置した構造では、金属表面に挟まれた蛍光薄膜に著しい近接場集中が生じる。その結果、Purcell 効果による蛍光緩和の高速化が実証されている[K. J. Russell et al., *Nature Photon.* 6, 459 (2012).]。本研究では、Purcell 効果の詳細をナノメートル空間分解能で調査することを目的として透過電子顕微鏡(TEM)による分析が可能な金属ナノ粒子/蛍光薄膜/金属薄膜構造を作製し、励起されるギャッププラズモンモードを電子エネルギー損失分光(EELS)によって分析した。

市販の 20 nm 膜厚  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜付 TEM 観察用グリッド(EM Japan 社製)上にスパッタリング法及びアニーリング処理によって 20 nm 膜厚  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  蛍光薄膜を作製し、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  層側から Al を 50 nm 真空蒸着し、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4(20 \text{ nm})/\text{Si}_3\text{N}_4(20 \text{ nm})/\text{Al}(50 \text{ nm})$  三層膜とした。 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  層側に液相合成した Ag 微粒子を滴下し、金属ナノギャップ構造とした。カソードルミネセンスにより取得した  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  の発光スペクトルには 2.38 eV のピークが観測されており、作製した  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  薄膜が  $\alpha$  相であることが確認されている[Y. Jiang et al., *Mat. Chem. Phys.* 120, 313 (2010)]。Purcell 効果を起こすために、2.38 eV に共鳴ピークをもつギャッププラズモンモードが必要となるため、様々な粒径の Ag 微粒子上で EELS 測定を行い、その共鳴ピークの粒径依存性を調査した。

Fig. 1a の上から 2 つの EELS スペクトルは Al 層がない構造(Ag 微粒子/ $\text{Zn}_2\text{SiO}_4(20 \text{ nm})/\text{Si}_3\text{N}_4(20 \text{ nm})$ )について測定したものであり、Ag 微粒子上全域に渡って平均化されている。観測された(i)から(iii)の 3 つのピークのうち、3.8 eV のピーク(iii)は Ag の体積プラズモンピークとして良く知られており、電磁波によって励起されない EELS 特有のピークである。ピーク(i)と(ii)は表面プラズモンに由来するものであり、ピーク(i)は最低次の双極子 Mie モード、ピーク(ii)は四極子以上の高次モードに由来すると考えられる。それぞれのピークの粒径依存性は過去に 10 nm 膜厚の炭素支持膜上の Ag 微粒子について調べられており[N. Yamamoto et al., *Nano Lett.* 11, 91 (2011).]、70 nm から 80 nm の直径のピーク(i)は 3.3 eV に観測されているが、本実験では 2.7 eV まで赤方シフトしており、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4(20 \text{ nm})/\text{Si}_3\text{N}_4(20 \text{ nm})$  基板の誘電体効果が顕著に現れている。Fig. 1a の下から 6 つの EELS スペクトルは Al 層があるものについて取得されたものであり、Al 層がない場合と比較してピーク(i)と(ii)は低エネルギー側にシフトしており、特にピーク(i)については粒径が大きくなるにつれて単調に低エネルギー側へシフトする様子が観測された。この Al 層の存在による Ag 微粒子 Mie モードの変調がどのように生じているかを調べるため、Ag 微粒

子上の各部から EELS スペクトルを抽出した結果の一部を Fig. 1b に示す。2つのスペクトルの抽出箇所は Fig. 1c に示されている。Ag 微粒子直上から取得した赤のスペクトルではピーク(i)がほとんど観測されないのに対し、Ag 微粒子サイドから取得された青のスペクトルではピーク(i)が明瞭に観測されている。励起される表面プラズモンの電子線励起確率が、電場分布のうち電子線透過方向成分(本実験では多層膜表面垂直方向)を反映することから、ピーク(i)は多層膜表面に平行な双極子モーメントをもつ Mie モードに由来し、Al 表面に誘起した鏡像電荷によって金属ギャップ領域に強い近接場集中を起こしていると推測される(Fig. 1d)。これまでの研究では表面垂直方向の双極子モーメントをもつギャップモードも赤外領域に観測されているが[N. Yamamoto et al., Nano Lett. 11, 91 (2011).]、本研究では観測されなかった。Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の 2.38 eV と一致するギャップモードは Ag 微粒子粒径が 70 nm から 90 nm の場合に励起されることが本実験で明らかとなり、この知見を基にカソードルミネセンスを用いた局所 Purcell 効果観測に取り組む予定である。

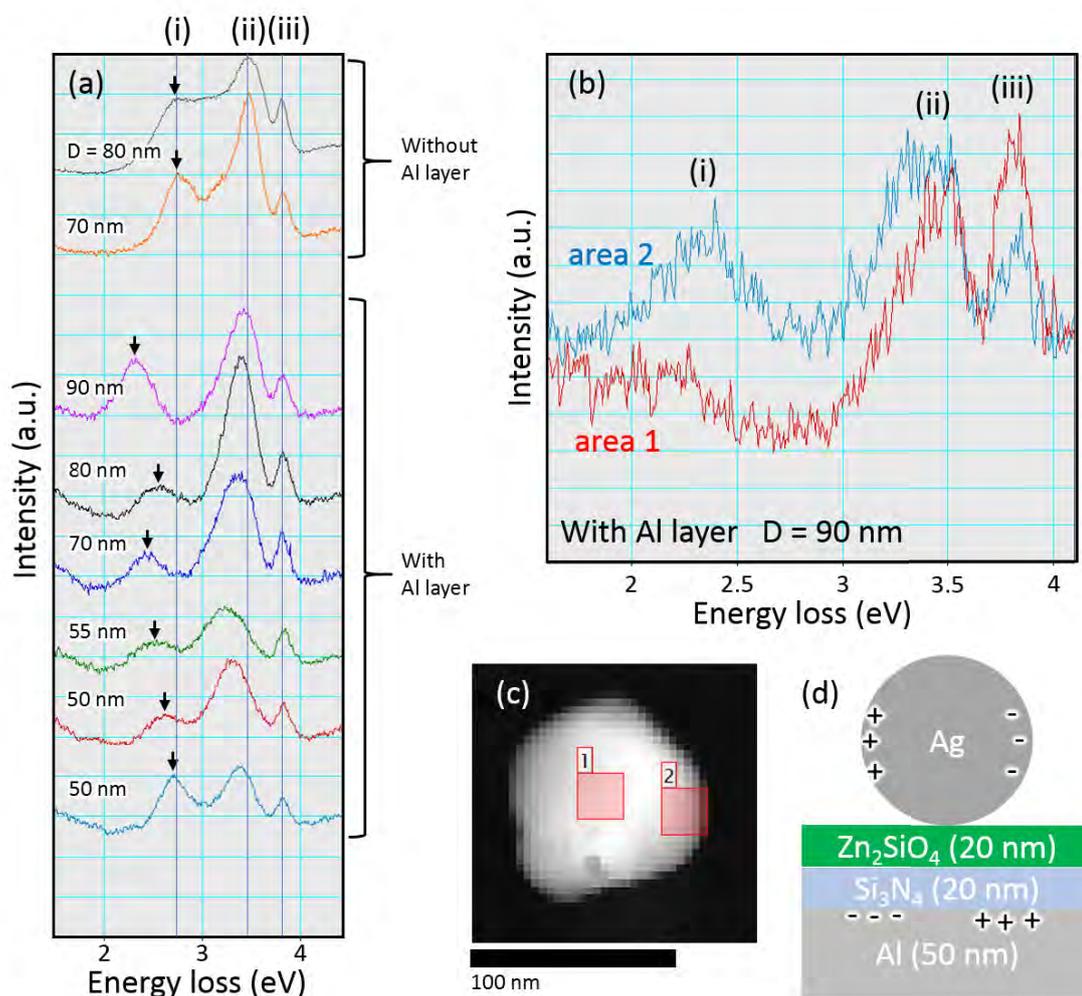


Fig. 1 (a) EELS スペクトルの Ag 粒子粒径(D)依存性。上から2つのスペクトルは Al 層がない試料、下から6つのスペクトルは Al 層がある試料から取得された。(b) Al 層がある試料において直径 90 nm の Ag 微粒子の各所から取得された2つのスペクトル。(c) (b)の2つのスペクトルの抽出箇所。(d) ピーク(i)のギャッププラズモンモードの表面電荷分布の模式図。

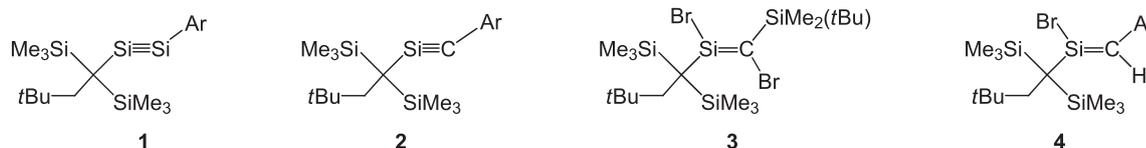
## Synthesis and Elucidation of Properties of Unsymmetrically-Substituted Disilyne and Related $\pi$ -Electron Systems

Takeaki Iwamoto Graduate School of Science, Tohoku University

### Objective :

As silicon-containing triply bonded species such as disilynes and silynes adopt trans-bent structures that contain non-degenerated two  $\pi$ -bonds in contrast to alkynes, their properties have received substantial attentions. In this project, we aim to synthesize asymmetrically substituted alkyl(aryl)disilyne **1** and silyne **2** (Chart) to reveal the detailed substituent effects to their structures and properties as a joint research with Tokitoh group. Previously, we have synthesized 1,2-dibromosilene **3** containing bulky alkyl and silyl groups. Although **3** was a promising precursor of alkyl(silyl)silyne, **3** thermally decomposed via 1,2-bromine shift from carbon to silicon even at low temperature. Thus, we designed bromosilene **4** as a new precursor of silyne **2**. As migratory aptitude of hydrogen is relatively lower than that of bromine, **4** is anticipated to have high thermal stability.

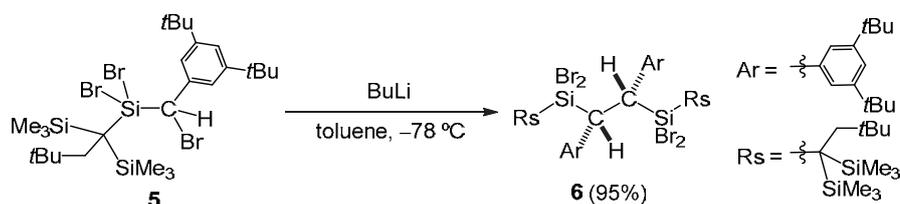
### Chart



### Results and Discussion :

We employed 3,5-di(*tert*-butyl)phenyl group as a sterically protecting group on the carbon atom and synthesized compound **5** as a precursor of bromosilene **4** (Scheme). When we treated **5** with butyllithium in toluene solution at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , we obtained **6** almost quantitative yield. These results suggest that bromine-lithium exchange on the carbon atom of **5** and the subsequent facile reaction of the generated benzylolithium and **5** occurred rapidly. Molecular structure of **6** was confirmed by a combination of NMR spectroscopy, MS spectrometry, and preliminary single crystal X-ray diffraction study. We are optimizing the synthetic condition of **4** to synthesize silyne **2** by using **4** as a precursor.

### Scheme

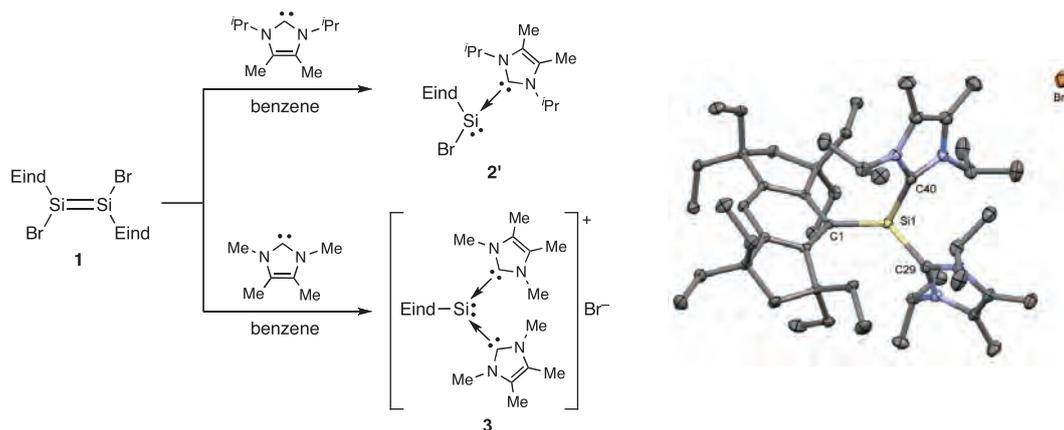


## Synthesis and Structural Characterization of Low-Coordinate Compounds of Group 14 Elements

Tsukasa Matsuo Kindai University

In this joint research, we have planned to investigate the synthesis and molecular structures of low-coordinate compounds of the heavier group 14 elements by virtue of the coordination of ligands (Lewis bases) in addition to the steric protection with fused-ring bulky Eind group (Eind = 1,1,3,3,5,5,7,7-octaethyl-*s*-hydrindacen-4-yl).

We have examined the reactions of the Eind-based 1,2-dibromodisilene (**1**) with *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) (Im-Me<sub>4</sub> = 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene and Im-<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> = 1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene).<sup>1)</sup> As shown in Figure 1, while the reaction of **1** with the sterically more demanding Im-<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> led to the formation of the mono-NHC adduct of bromosilylene (**2'**), a similar reaction using the less bulky Im-Me<sub>4</sub> afforded the bis-NHC adduct of silyliumylidene cation (**3**). The NHC adducts **2'** and **3** can also be obtained by the dehydrobromination of the Eind-based dibromohydrosilane, (Eind)SiHBr<sub>2</sub> (**4**), with NHCs. The resulting NHC-coordinated silicon compounds have been characterized by spectroscopic methods. The molecular structure of the bis-NHC adduct (**3'**) has been determined by X-ray crystallography.



**Figure 1.** Reactions of **1** with NHCs and molecular structure of **3'**.

1) N. Hayakawa, K. Sadamori, S. Mizutani, T. Agou, T. Sugahara, T. Sasamori, N. Tokitoh, D. Hahsizume, T. Matsuo, *Inorganics* **6**, 30 (2018).

## Synthesis and structures of phosphorus-containing aromatics bearing an amine moiety

Noriyoshi Nagahora Fukuoka University

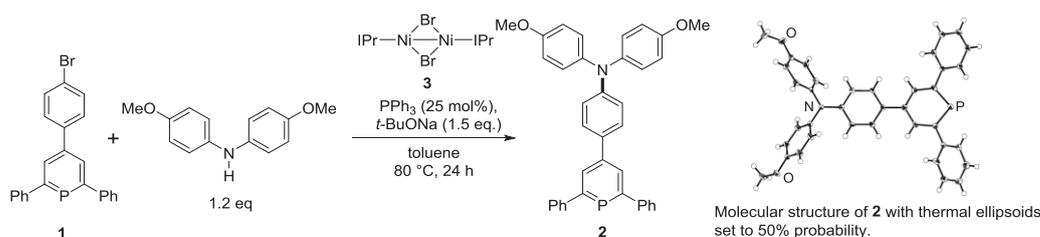
### Introduction

Aromatic compounds that contain a low-coordinate phosphorus atom have recently gained noticeable attention owing to their peculiar electronic and steric properties, which differ from those of classic trivalent phosphines. To date, many phosphinines have been discovered and their unique properties have been reported, such as their low-lying LUMO level compared to that of the corresponding pyridine derivatives. In contrast to the variety of synthetic investigations on phosphinines based on conventional organic synthesis, the exploration of coupling reactions involving transition-metal complexes is still in its infancy. We describe the Buchwald–Hartwig amination of a phosphinine that bears a bromophenyl group, and the photophysical properties of the resulting derivatives, including electron transitions and emission behavior.

### Results and Discussion

The amination of 4-bromophenylphosphinine **1** with 4,4'-dimethoxydiphenylamine was initially investigated in the presence of several palladium and nickel complexes. Given the dinuclear Ni-complex  $[\text{Ni}_2(\text{IPr})_2(\mu\text{-Br})_2]$  (IPr = *N,N*-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene), which bears sterically hindered carbene ligands, exhibited reactivity toward Buchwald–Hartwig aminations, when Ni-catalyst **3** was used in the presence of  $\text{PPh}_3$ , phosphinine **2** bearing a diarylamine moiety was obtained in 12% yield. A survey of additives and bases determined that  $\text{PPh}_3$  and *t*-BuONa afford the best results for this coupling reaction (**2** in 33% yield) in the presence of catalyst **3** in toluene at 80 °C for 24 h. Slow evaporation of the solvent from a saturated solution of phosphinine **2** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  afforded single crystals suitable for X-ray diffraction analysis. The C–P bond lengths of **2** fall in the range of 1.746(4)–1.757(4) Å, which is slightly shorter than those of typical C=P double bonds (1.61–1.71 Å), and comparable to those of previously reported phosphinines (1.728–1.758 Å).

Therefore, we demonstrated that the dinuclear Ni-complex **3** is a suitable catalyst for the Buchwald–Hartwig amination of bromophosphinine **1**. This new and broad coupling reaction thus not only extends the scope of Buchwald–Hartwig amination reactions but also that of the chemistry of low coordinate phosphorus compounds.



### Outcome

Nagahora, N.; Goto, S.; Inatomi, T.; Tokumaru, H.; Matsubara, K.; Shioji, K.; Okuma, K. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 6373–6381.

## 超高感度 FT-MS を活用したポルフィリンヘテロ多量体の観測—分子認識、高次化、及び、不斉誘起における動的挙動の精密解析

徳永雄次 福井大学学術研究院工学系部門

**目的**：分子間相互作用の利用は、大きな分子（集合体）を簡便に合成（形成）できること、また、外的環境に対応しその集合形式を変化させ得ることが利点となる。これらの特性を生かし、複数の分子間力を適切に用いることで、可逆性を持つ均一な芳香族多積層構造を構築する。

**実験方法**：まず、アミジン-カルボン酸間に働く水素結合を用いポルフィリンヘテロ 2 量体を構築し、その内部に  $\pi$ - $\pi$  スタッキングを用いて芳香族ゲストを包接させ、芳香族 3 層構造体を形成する。また、本 2 量体のヘテロである特性、並びに水素結合部位となるアミジノ基とカルキシ基の個数を目的に合わせて調整することで、ヘテロ 3 量体へと拡張する。続いて、ヘテロ 2 量体と同様に芳香族ゲストを内包させることで、芳香族 5 層構造体の構築を実施する。

**実験結果と考察**：まず、メソ位にアミジノ基を 2 個持つポルフィリン誘導体、並びにメソ位にカルボキシ基を 2 個持つポルフィリン誘導体の合成を行った。これら 2 種を 1 対 1 で非極性溶媒中混合すると、定量的にポルフィリンヘテロ 2 量体が形成された。さらに、得られた 2 量体の内部へのゲスト認識を行ったところ、電子不足な芳香族が認識されることを確認し、最大で結合定数が約 50000 に達するゲストも見られた。これら 3 種で構成された集合体は芳香族 3 層をなしていることから、目的の構造体が高比率で構築されたことになる。さらに、本集合体について、温度変化に対する結合・解離速度に関する検討も実施し、熱力学的安定性と速度論的安定性に相関が見られることも見出した。続いて、アミジノ基とカルボキシ基を 4 個持つポルフィリン誘導体の合成をそれぞれ行った。認識部を 4 個持つポルフィリンと認識部を 2 個持つポルフィリンを 1 対 2 で混合したところ、ヘテロ 3 量体が定量的に得られることを確認した。形成されるポルフィリン 3 層間に芳香族ゲストに包接させることで、芳香族 5 層構造体を構築することに成功した。これら全ての集合体は、ESI-FT-ICR、NMR、及び吸収スペクトル測定より、その構造を確認している。

### 成果報告（論文のみ）

(1) M. Kimura, J. Miyashita, S. Miyagawa, T. Kawasaki, H. Takaya, Y. Tokunaga, 'Recognition behavior of a porphyrin hetero-dimer self-assembled through an amidinium-carboxylate salt bridge', *Asian J. Org. Chem.*, 2018, **7**, 2087-2093.

(2) ポルフィリンヘテロ 3 量体に関する論文は作成中。

その他の論文：Y. Okuma, T. Tsukamoto, T. Inagaki, S. Miyagawa, M. Kimura, M. Naito, H. Takaya, T. Kawasaki, Y. Tokunaga, 'Rotational isomerism of the amide units in rotaxanes based on a cyclic tetraamide and secondary ammonium ions' *Org. Chem. Front.*, 2019, DOI: 10.1039/C9Q000096H.

## 質量分析イメージング法を用いたステロイドホルモン産生機構の研究

秦野修 奈良県立医科大学

**目的:** 哺乳動物のステロイドホルモンは、主に副腎皮質、精巣、卵巣で、CYPs (水酸化酵素) や HSDs (脱水素酵素) の連携によって合成・分泌され、糖質 / 鉱質コルチコイドや、男性 / 女性ホルモンとして機能する。これらのステロイドホルモンは、組織切片上で従来の免疫組織化学法などで検出できないために、各々のステロイドホルモン産生部位 (細胞) については、それらの最終合成酵素の発現部位を検出することによって、間接的に推定されていた。本研究ではステロイドホルモン産生機構の解明を目的として、質量分析イメージング法を用いて、組織切片上のステロイドホルモンを、高感度で直接、検出する実験系の開発を行った。又、この際に用いる誘導体化法は、カルボニル化合物を誘導体化するが、化学研究所の受け入れ教室である中村研究室で行っている木材リグニン分解産物からの有用化合物合成研究において、分解産物がカルボニル化合物を多数、生成するため、この研究にも応用する目的で、スギ木幹部の組織切片を用いたリグニン分解過程に関する、顕微細胞化学的な側面からの解析への適用も行っている。これらの過程で、より簡便、かつ高感度で、再現性の高い手法の開発を行っている。

**実験方法、結果、考察:**

副腎凍結切片上のステロイドホルモンは、GirT 試薬によるケトン基の on-tissue 誘導体化により、強いイオン化シグナルが得られ、化学研究所の超高質量分解能 (R:100 万) の FT-ICR MS を用いることによって、 $m/z$  値 0.001 程度の正確さで、誘導体化された Corticosterone, 11-DHC など、5 種の代表的なステロイドホルモンの質量分析イメージング像が、副腎皮質の各層に得られた。うち、鉱質コルチコイドのアルドステロンについては、含有量が少なく、通常状態のウサギ、ラットでは、明瞭に検出されなかったが、カリウム食飼育を行い、アルドステロン合成酵素の発現を誘導したラットの副腎皮質球状層において、GirT 誘導体化されたアルドステロンが検出された。又、化学研究所の FT-ICR MS 装置は、質量分解能 100 万の超高質量分解能を有するため、未知の  $m/z$  ピークを含めた各検出成分の化学組成式が推定された。

一方、受け入れ教室である化学研究所・中村研究室において、木材リグニンの分解産物から有用化合物合成を行う研究が行われている。このリグニン関連化合物の研究に、これまで行ってきた本研究の分子形態学的手法を適用するために、スギ木幹部の光学顕微鏡切片を、無蒸着・低真空 SEM 観察することによって、切片の厚さを立体で電顕レベルの高分解能観察をする実験系を構築している。この手法は、無蒸着であるため、同一切片部位の反応過程を、SEM 観察後も経時的に追跡することが可能である。更に、木材リグニン分解産物に含まれるカルボニル化合物 (ケトン基、アルデヒド基) への誘導体化質量分析イメージング手法の開発へと進めていきたい。

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

**成果報告:** 「ステロイドホルモンの質量分析イメージング解析とラット副腎皮質の再生」

秦野 修、磯崎勝弘、竹森 洋、西村裕志、竹田浩之、岩崎哲史、大西 健。

第 1 回再生学異分野融合研究会、2018 年 8 月 30 日～31 日、基礎生物学研究所 (岡崎市)

## Determination of compositions of protected novel metal clusters with precise mass analysis

Kiichirou Koyasu The University of Tokyo

Highly stable protected Au clusters (e.g.  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ ) are accepted as superatoms with 8 valence electrons. On the other hand, prolate 6e  $\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8$  has also been obtained as an opened shell superatom, and their reactions with hydride ( $\text{H}^-$ ) leading to 8e superatoms followed by growth reaction are reported.<sup>1</sup> In the similar manner, 6e  $[\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^0$  (**PtAu24**) are theoretically predicted to form 8e superatom,  $[\text{HPtAu}_{24}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$  (**HPtAu24<sup>-</sup>**).<sup>2</sup> In this study, reaction products of **PtAu24** with  $\text{H}^-$  are investigated by using high resolution FT-ICR Mass spectrometry as well as other characterization methods.

**PtAu24** was synthesized according to a reported method with some modifications.<sup>3</sup> Then, 1 mol equiv. of  $\text{NaBH}_4$  (or  $\text{NaBD}_4$ ) as EtOH solutions were added to THF solution of **PtAu24**, and the reaction products of the metathesis with a tetraoctylammonium cation were obtained as black needle crystals. The products were characterized by ESI FT-ICR mass spectrometry with Solarix, as well as UV-Vis absorption,  $^1\text{H-NMR}$ , and single crystal XRD measurements.

The UV-Vis spectrum of the product showed that decrease of peak A characteristic for the neutral **PtAu24** by the  $\text{NaBH}_4$  addition (Fig. 1). The two reaction products with  $\text{NaBH}_4$  and  $\text{NaBD}_4$  showed almost same mass distributions (Fig. 2). The experimental results including  $^1\text{H-NMR}$  spectra and single crystal structure analysis suggested that the product was not theoretically predicted 8e superatom, **HPtAu24<sup>-</sup>** but 7e superatom,  $[\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$  (**PtAu24<sup>-</sup>**), indicating that there was a possibility that the formed **HPtAu24** was too unstable because of the full protection by ligands and it easily released the hydride.

**References** [1] S. Takano *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8380; *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12314. [2] G. Hu *et al.*, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 4840. [3] K. Kwak *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10833.

### Presentation

[1] M. Suyama, S. Takano, K. Koyasu and T. Tsukuda The 99<sup>th</sup> CSJ Annual Meeting, Konan University, Kobe, 2019 March.

### Acknowledgements

The authors thank to Prof. M. Nakamura, Prof. H. Takaya, and Dr. K. Isozaki.

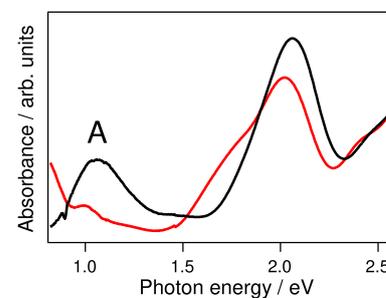


Fig. 1 UV-Vis spectra of **PtAu24** (black) and the product (red).

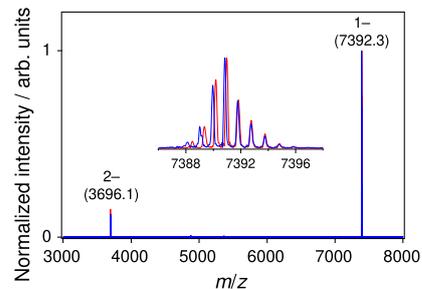


Fig. 2 ESI-MS spectra of the products reacted with  $\text{NaBH}_4$  (red) and  $\text{NaBD}_4$  (blue).

## 親水性チオラート保護金属クラスターの合成と LC/MS による精密分離及び評価

根岸雄一 東京理科大学

[目的] チオラートに保護された金属クラスターは新規ナノ物質として注目を集めている。そのため盛んに研究が行われており、溶液中で金属クラスターが触媒反応や励起性発光などを示すことが明らかとなっている。金属クラスターが溶液中で示す物性に関して、固体状態だけではなく、それらの溶液中での動的挙動を考慮に入れる必要がある。しかし、溶液中での金属クラスターの動的挙動に関しては、殆ど情報が得られていない。本実験では、逆相高速液体クロマトグラフィー (RP-HPLC) とエレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS) を連結させた LC/MS を用いて解明に取り組んだ。

[実験方法] 試料として、ブタンチオラート保護金銀合金 38 原子クラスター ( $[\text{Au}_{38-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}]^0$ ) を用いた。クラスターの合成には、ブタンチオラート保護金 38 原子クラスター ( $[\text{Au}_{38}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}]^0$ ) に  $[\text{Ag}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}]$  錯体を加え、金原子と銀原子を交換する方法を用いた。得られた合金クラスターの混合物を、LC/MS を用いて評価した。また、得られた  $[\text{Au}_{38-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}]^0$  を 6 日間トルエン中で放置し、合金クラスターの溶液中での動的挙動の解明に取り組んだ。

[実験結果と考察] 図 1 にそれぞれの放置時間 (0h, 6days) における  $[\text{Au}_{38-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}]^0$  の ESI 質量スペクトルを示す。いずれの化学組成分布は類似しており、このことから  $[\text{Au}_{38-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}]^0$  は合成直後には既に、その化学組成分布がほぼ平衡に達していることを示している。図 2 にはそれぞれの時間における  $[\text{Au}_{38-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}]^0$  のクロマトグラムを示す。クロマトグラムの形状は連続的に変化した。このことは、化学組成分布が平衡に達した後でも、溶液中にて変化し続けていることを示している。こうしたクロマトグラムの変化の起源を明らかにするために、各ピークに含まれているクラスターの化学組成を LC/MS により評価した。図 3 に 0 h のピーク I~IV の質量スペクトルを示す。時間とともに、各ピークが明瞭に現れた。これらの結果から、合成直後には、クラスター間金属交換が頻繁に生じ、長時間放置されるとクラスター間金属交換の頻度が低下することが分かった。本研究では、RP-HPLC と ESI-MS を組み合わせることで、 $[\text{Au}_{38-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}]^0$  の溶液中での動的挙動を観測することに成功した。

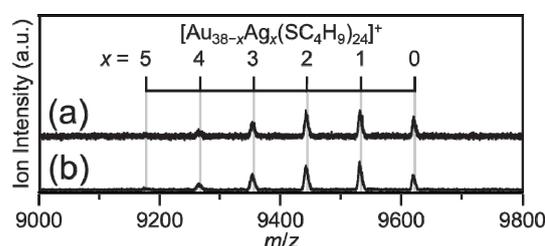


図.1 試料の質量スペクトル  
(a) 0 h (b) 6 days

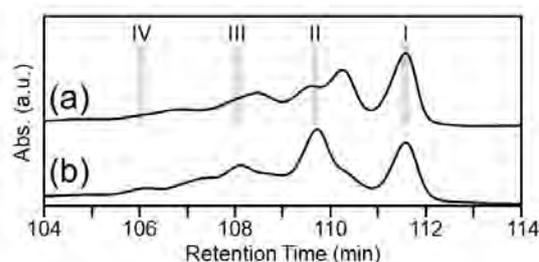


図.2 試料のクロマトグラム  
(a) 0 h (b) 6 days

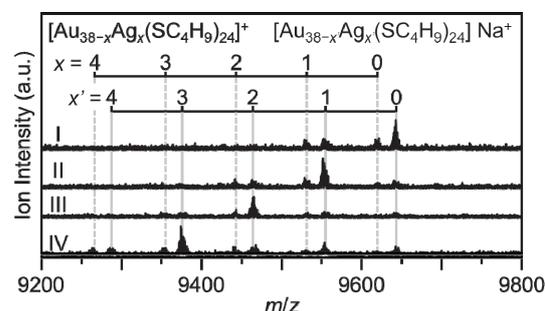


図.3 図 2(a) の各ピークの質量スペクトル

## 2. 国際会議、シンポジウム・研究会報告



## 第15回無機環状化合物国際シンポジウム 実施報告書

会期: 平成30年6月24日(日)～平成30年6月29日(金)

会場: 京都大学宇治キャンパス 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)  
および総合研究実験1号棟

京都大学化学研究所 教授・時任宣博

### ■シンポジウムの目的・意義・概要・成果

ケイ素・リン・硫黄などの高周期典型元素や各種遷移金属元素を環構成元素として含む「無機環状化合物」の化学は、医薬・農薬・高分子・エレクトロニクス等、多種多様な有機工業化学の対象化合物や合成触媒の基本骨格として重要であり、古くから活発に研究が行われてきた。さらに、近年の遷移金属触媒を活用した精密有機合成化学やクラスター化合物、有機・無機ハイブリッド化合物などの高機能性物質開発研究の発展は、本国際シンポジウムの主題である「無機環状化合物」を基軸とした研究対象とも密接に関連している。本国際シンポジウムでの討論を通して、「無機環状化合物」の化学の国際的研究を進展させると同時に、我が国の「典型元素化学」研究発展に繋げ、広く社会に成果を還元することを目的とした。

会議の運営は第15回無機環状化合物国際シンポジウム組織委員会(国際委員12名、名誉国際委員5名、国内委員41名)を中心に、日本化学会、有機合成化学協会、近畿化学協会、ケイ素化学協会、国立大学共同利用・共同研究拠点「化学関連分野の深化・連携を基軸とする先端・学際研究拠点」、および京都大学化学研究所の共催の下で行った。

シンポジウム受け付けでは、プログラム(学内マップなどを含む)、講演プログラム、講演要旨ファイルを入れたUSBメモリ、ランチチケット(大学生協食堂で使用可、6/25~29分)、ネームカードケース、企業広告、日本化学会論文誌パンフレット(BCSJ誌およびCL誌)、ノート、ペン、観光地図(京都市、宇治市)、観光ガイドブック、外国人観光者向けフリーマガジン、おふき(京都限定 絹の眼鏡拭き)を詰めたカンファレンスバッグを配布した。受付業務、エクスカージョンにおけるバスおよび見学地の手配、宿泊施設(新都ホテル、京都第一ホテル、グリーンリッチホテル、ダイワロイネットホテル、エルイン京都など)の予約などは近畿日本ツーリストに依頼した。各ホテルから学会会場までは電車で移動し、エクスカージョンおよびバンケット時のみ貸し切りバスを手配した。

会議は、基調講演(Plenary Lecture, 各40分)5件、招待講演(Invited Lecture, 各30分)15件、Special Keynote Lecture(名誉国際組織委員 Robert West教授, 40分)、口頭発表(Oral Presentation, 各20分)51件、ポスター発表(Poster Presentation)82件で構成され、これらに加えて6月24日(日)にミキサー、27日(水)午後にエクスカージョン(宇治、京都観光)、28日(木)にIRIS国際組織委員会、バンケット(新都ホテル)を行った。基調講演は、Manfred Scheer教授(University of Regensburg, ドイツ)、Cameron Jones教授(Monash University, オーストラリア)、David Scheschkewitz教授(Saarland University, ドイツ)、Axel Schulz教授(Universität Rostock, ドイツ)、久新荘一郎教授(群馬大学)により行われた。また、厳正な審査を行い、評価の高かった学生による発表には、口頭発表賞2件(BCSJ Award、Chemical Science Award各1件)、ポスター発表賞5件(Chemistry Letters Young Award 2件、Chemical Science Award 1件、Dalton Transactions Award 2件)を授与した。会期中、新規な無機環状化合物の合成・構造、無機環状化合物に関する理論化学および反応機構、

無機環状化合物の特性を活かした合成化学、典型元素配位子を利用した新規な触媒反応、無機環状化合物を基盤とした新規機能性物質の開発などに関し、全ての講演において活発な討議ができ、各国の国際組織委員および国内外の参加者からも高い評価を受けた。本国際シンポジウムでの質疑討論を通して、「無機環状化合物」の化学の国際的研究を進展させると同時に、我が国の「典型元素化学」研究発展に繋げ、広く社会に成果を還元する貴重な機会を提供することができた。今回の本国際シンポジウム開催は、欧州・北米以外ではインドに次いで二ヶ国目、我が国では初の開催ということで、非常に意義深いものであった。国内外から多くの参加者を得て、「無機環状化合物」に関する高レベルの国際シンポジウムを成功させることができた。

#### ■参加人数

国内 107 名、国外 98 名、計 205 名(計 14 ヶ国)

国外内訳: オーストラリア(1 名), オーストリア(6 名), カナダ(11 名), 中国(6 名),  
チェコ(3 名), ドイツ(46 名), ハンガリー(1 名), インド(3 名), ロシア(3 名),  
シンガポール(6 名), スウェーデン(4 名), 英国(6 名), 米国(2 名)

#### ■会議の写真



## 第 10 回国際ペプチドシンポジウム開催報告

二木史朗 京都大学化学研究所

2018 年 12 月 3 日（月）～7 日（金）の会期で、ロームシアター京都（口頭発表）・京都市勧業館「みやこめっせ」（ポスター発表・機器展示）を会場として、The 10th International Peptide Symposium (IPS)（第 10 回国際ペプチドシンポジウム）を開催しました（主催：日本ペプチド学会；共催：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・学際グローバル研究拠点」ほか；組織委員長：二木史朗（京都大学化学研究所）、松崎勝巳（京都大学大学院薬学研究科））。IPS は欧州、北米、アジア・オセアニアの持ち回りで毎年開催され、直近では第 8 回がドイツ・ライプチヒ、第 9 回がカナダ・ウィスラーで開催されています。日本での IPS の開催は第 1 回（1997 年、35 ヶ国、550 名）および第 5 回（2010 年、33 ヶ国、750 名）に続き、今回が 3 度目です（開催地はいずれも京都）。

会期中はやや天候が不順でしたが、例年より暖かく、また、名残の紅葉も楽しむことが出来ました。参加者数は 794（うち学生 296、海外からの参加者 286）で、まさに国際シンポジウムにふさわしい盛会となりました。参加国・地域は日本を含め 31 に及び、その内訳は、日本 508、韓国 63、中国 40、米国 37、オーストラリア 27、台湾 19、ドイツ 17、インド 10、フランス 9、フィリピン 9、ポーランド 6、ブラジル 5、英国 4、スイス 4、スペイン 4、タイ 4、カメルーン 4、カナダ 3、デンマーク 3、香港 3、シンガポール 3、イタリア 2、チェコ 2、オーストリア 1、ベルギー 1、ハンガリー 1、オランダ 1、アイルランド 1、イスラエル 1、バングラディシュ 1、チリ 1 です。演題数は、Plenary Lecture 2 題、受賞講演 3 題、口頭発表 112 題、ポスター発表 400 題でした。

開催初日は、組織委員長からの Opening Remarks に続き、The Scripps Research Institute の Dale L. Boger 教授による Plenary Lecture 1 で幕を開けました。その後、Session 1 – Novel Synthetic Methodology へと続き、19 時から「みやこめっせ」で Welcome Reception を開催し、550 人近くの参加者が親睦を深めました。

第 2 日は、口頭発表は 2 会場に分かれ、メインホールでは、Session 2 – Advances in Protein Synthesis、Session 3 – Chemical Biology and Bioimaging、サウスホールでは Session 4 – Peptides in Diseases、Session 5 – Peptide Interaction with Membranes について討論しました。

第 3 日は、メインホールでは、Session 6 – Structurally Constrained Peptides、サウスホールでは Session 7 – Peptide Materials について発表討論しました。午後には日本ペプチド学会総会と表彰式（Akabori Memorial Award 2018 ドイ



シンポジウムポスター



会場風景

ツ Max-Planck-Institute of Biochemistry・Luis Moroder 教授、奨励賞 東京薬科大学・高山健太郎博士、三重大学・増田裕一博士) が執り行われました。午後はフリータイムとしましたが、この時間を利用して、市民フォーラムが大石真也博士 (京都大学大学院薬学研究科)、矢野義明博士 (京都大学大学院薬学研究科)、河野健一博士 (京都大学化学研究所) のオーガナイズにより、～自然に息づく万能素材「アミノ酸・ペプチド」～と題して開催され、野水基義先生 (東京薬科大学)、大日向耕作先生 (京都大学)、堤浩子先生 (月桂冠株式会社) にお話しを頂きました。約 90 人の参加を得、盛会となりました。

第 4 日は、メインホールでは、Session 8 – Peptides in Biosignaling、Akabori Memorial Award 受賞講演、Session 9 – Therapeutic Design、サウスホールでは増田博士による受賞講演、Session 10 – Cell-Penetrating Peptides and Drug Discovery、Session 11 – Peptide Biophysics and Analytical Methods が行われました。

最終日は、午前中はメインホールで、Session 12 – Frontiers of Industrial Applications、サウスホールで、高山博士による受賞講演、Session 13 – Peptides in the Brain and CNS を行いました。午後は、メインホール 1 会場となり、Session 14 – Peptides: Today and the Future の後、University of California San Francisco の William DeGrado 教授による Plenary Lecture 2 で締めくくりました。

これらに加え、第 2 日～第 4 日の昼食後の時間帯にはポスター発表の時間が設けられ、活発な議論が展開されました。

本シンポジウムでは、世界の一線のペプチド研究者が一堂に会し、ペプチド・タンパク質合成や相互作用解析の最新手法や、医薬品・生体材料開発等に関する研究成果に関して討論・情報交換することで、(i)関連分野の学問的発展、(ii)国際共同研究ネットワークの構築、(iii)次世代を担う若手ペプチド研究者・学生の育成を行うことを目的としました。この達成のため、国際プログラム委員会による演者の選定、若手招聘のためのトラベルアワード、口頭ならびにポスターの優秀発表者に対する表彰 (Peptide Science 誌、ならびに Angewandte Chemie/ChemiBioChem 誌の協賛を得ての優秀発表賞を含む)、若手の一層の交流を狙った Young Scientists Mixer (すき焼きパーティー：ただし有料・参加者 90 名) などを企画しました。また、優秀な外国人若手研究者・大学院生の本シンポジウムへの参加を促進し、日本人若手研究者との研究討論を行うことにより相互刺激を与えるとともに、日本ならびに日本の研究者に親しみを持って貰うことを願い、若手招聘のためのトラベルアワードを設けました。47 件の応募者の中から、申請書、履歴書、論文リスト、国際ペプチド学会での発表要旨、指導者等からの推薦状、将来への抱負をもとに、日本ペプチド学会の学会賞等選考委員会により選考を行い、最終的に 28 名の若手研究者・大学院生にトラベルアワードを授与しました。国別内訳としては、日本 5 (北海道 2、沖縄 2、九州 1: 各 1.5 万円)、中国 1、韓国 1、台湾 1 (各 2.5 万円)、オーストラリア 8、シンガポール 1、インド 1、タイ 1、カナダ 1、アメリカ 2、スイス 1、ポーランド 2、フランス 1、ドイツ 1、デンマーク 1 (各 4.5 万円) です。

5 日間に渡ったシンポジウムは、参加者のご協力もあり、時間通り円滑に進行し、活発な討論が繰り広げられました。多くの参加者からすばらしい会であったとお褒めの言葉を頂き、組織委員長としてもほっとしております。このように本シンポジウムが成功裏に終了できましたのも、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・学際グローバル研究拠点」からのご援助があってのものであり、ここに心よりお礼申し上げます。

## 第 24 回ペプチドフォーラム「International Mini-Symposium on Peptide-Membrane Interaction and Intracellular Delivery」 開催報告

二木史朗 京都大学化学研究所

第 10 回国際ペプチドシンポジウム/第 55 回ペプチド討論会の関連シンポジウムとして 2018 年 12 月 8 日(土)に京都大学化学研究所で、第 24 回ペプチドフォーラム「International Mini-Symposium on Peptide-Membrane Interaction and Intracellular Delivery」を開催しました(世話人:二木史朗(京都大学)、Jaehoon Yu(ソウル国立大学)、中瀬 生彦(大阪府立大学); 主催:日本ペプチド学会; 共催: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・学際グローバル研究拠点」; 協賛:日本薬学会、日本化学会、高分子学会)。近年、中分子医薬品の開発研究が活発に行われていますが、ペプチドは一翼を担うものとして大きな関心を集めています。中分子医薬品が細胞内の標的と相互作用するためには、これらが細胞内に効率よく送達される必要があります。第 10 回国際ペプチドシンポジウム/第 55 回ペプチド討論会でも、ペプチドを基盤とする生理活性中分子の創出やこの送達に関わる多数の発表がなされましたが、本ペプチドフォーラムは、ペプチドの膜との相互作用と細胞内送達に焦点を当て、更に深く掘り下げつつ議論することを目的として企画されました。第 10 回国際ペプチドシンポジウム/第 55 回ペプチド討論会での発表者に加え、新潟大学医歯学総合研究科の近藤英作先生を演者に加え、第 10 回国際ペプチドシンポジウム/第 55 回ペプチド討論会の終了後の若干リラックスした雰囲気の中、突っ込んだ発表と討論がなされました。11 件の招待講演に加え、18 件のポスター発表を受け付けました。土曜日にもかかわらず、一般参加者 35 名(海外からの参加者 13 名、企業からの参加者 12 名を含む)、学生 27 名(海外からの参加者 3 名)、計 62 名の参加者があり、この分野への関心の高さが窺われました。招待講演者の名前と演題は下記の通りです。最後に、このシンポジウム開催にあたり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・学際グローバル研究拠点」からご支援をいただいたことに深く感謝します。また、このシンポジウムを契機とした化学研究所と海外研究期間とのネットワークや共同研究の一層の深化を祈念します。

### **Hyun-Suk Lim (POSTECH)**

Cyclic Peptoid Molecular Transporters

### **Fabienne Burlina (CNRS/Sorbonne Université)**

Cyclisation of Cell-Penetrating Peptides: Impact on Direct Translocation and Glycosaminoglycan-Dependent Endocytosis

### **Soonsil Hyun (Seoul National University)**

Oligomerization of Amphipathic Peptides and their Cell Penetration

**Dehua Pei (Ohio State University)**

How Do Cell-Penetrating Peptides Work?

**Joel P. Schneider (National Cancer Institute)**

How Cells Gain Resistance to the Action of Lytic Peptides-A Sweet Story

**Sandrine Sagan (CNRS/Sorbonne Université)**

Towards Cell-Specificity of Cell-Penetrating Peptides?

**Richard Cheng (National Taiwan University)**

Effect of Arginine Modification on Structure and Function

**Eisaku Kondo (Niigata University)**

Tumor-Homing Peptides for Tumor-Targeting Medicine

**Meritxell Teixidó (IRB Barcelona)**

Branched BBB-Shuttle Peptides. Chemoselective Modification of Proteins to Enhance Blood-Brain Barrier Transport

**Ferenc Hudecz (Hungary Academy of Science)**

How Structural Properties Influence Cellular Uptake of Branched Chain Polymeric Polypeptide Attached Entities?

**Ikuhiko Nakase (Osaka Prefecture University)**

Biofunctional Peptide-Modified Exosomes for Intracellular Delivery



招待講演者とポスター発表者

### 第3回 pMAIRS ワークショップ

主催：(公社) 日本分光学会・赤外ラマン研究部会  
共催：京都大学化学研究所共同利用・共同研究拠点  
協賛：日本化学会，日本分析化学会，分子科学会  
日時：2018年12月14日(金) 13時～17時  
場所：京都大学化学研究所・共同研究棟 大セミナー室

日本分光学会の赤外ラマン研究部会の企画として、3回目のpMAIRSワークショップを昨年に引き続き京大化研で開催した。参加者は昨年をさらに上回り66名の参加者があり、うち学生の参加者は20名であった。学生の数は昨年比で倍増である。

pMAIRSは、分子環境解析化学研究領域の長谷川が2007年に公開した薄膜構造解析法で、FT-IRと組み合わせると官能基ごとの配向を定量的に明らかにすることができる。最近では、光学フリッジや水蒸気ピークの影響を大きく回避できる新技術“MAIRS2”が塩谷助教を中心に開発され、新しいソフトウェアも発売企業2社(サーモフィッシャーサイエンティフィックおよび日本分光)から紹介された。

今回の講演会は“pMAIRS法の化研での広がり”を意識してプログラムを組み、特に実際に手を動かして実験している気鋭の若手研究者に直接お話しいただくコンセプトで実施した。

国内では3回目となる本ワークショップは、化研の共同利用・共同研究拠点の支援に加えて、日本化学会、日本分析化学会、分子科学会の協賛を得て、7名の講師を招いて以下のプログラムで開催した。

1. 「低分子非晶質有機半導体薄膜の分子配向とその形成機構」(横山大輔・山形大院)
2. 「水素結合ネットワークを利用したn型有機半導体の分子配向制御」(中村智也・京大化研)
3. 「配向制御した有機半導体薄膜のpMAIRS評価」(永井さえ・SONY)

4. 「可視pMAIRS法によるペンタセンの新たなface-on配向薄膜構造の発見」(塩谷暢貴・京大化研)
5. 「pMAIRS法による半導体ポリマーの配向/無配向分析」(北陸先端大・酒井平祐)
6. 「1,2-ジチエニルエテン含有DAポリマーの構造制御合成と異性化挙動」(京大・脇岡正幸)
7. 「pMAIRS法による濃厚ポリマーブラシの末端反応追跡と分子構造解析」(京大・榊原圭太)



基調講演の横山先生のご講演は、見事に全体像を俯瞰し、これに続く講演の呼び水となるものであった。総じて、参加者にとってよりpMAIRSが身近なものに感じられる内容となった。

前回に引き続きMAIRS2の技術も詳しく紹介したため、次回からはpMAIRSとMAIRS2を合わせて“MAIRSワークショップ”としてさらに利用の輪を拡大している予定である。

長谷川健(分子環境解析化学研究領域)



### 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。



## Systematic Synthesis and Crystal Structures of Tetraaryltellurium Compounds $\text{Ar}_4\text{Te}^{\text{IV}}$

Sho Kobayashi, Koh Sugamata,  
and Mao Minoura\*



M. Minoura

Department of Chemistry, College of Science,  
Rikkyo University, 3-34-1 Nishi-Ikebukuro,  
Toshima-ku, Tokyo 171-8501, Japan

E-mail: minoura@rikkyo.ac.jp

Received: December 4, 2018; Accepted: December 8, 2018;

Web Released: December 15, 2018

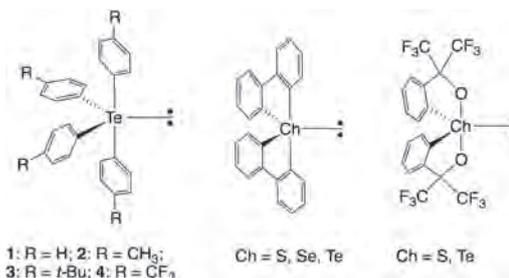
### Abstract

Hypervalent tetraaryltellurium(IV) compounds of the type  $\text{Ar}_4\text{Te}^{\text{IV}}$  (**1**:  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ; **2**:  $\text{Ar} = p\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$ ; **3**:  $\text{Ar} = p\text{-}t\text{-BuC}_6\text{H}_4$ ; **4**:  $\text{Ar} = p\text{-F}_3\text{CC}_6\text{H}_4$ ) were prepared *via* a convenient one-pot reaction between the isolated corresponding  $\text{ArLi}$  reagent and  $\text{TeCl}_4$ . X-ray crystallographic analyses of **1–4** revealed distorted *pseudo*-trigonal-bipyramidal (TBP) structures for  $\text{Ar}_4\text{Te}$  and the TBP character was analyzed by the dihedral angle method.

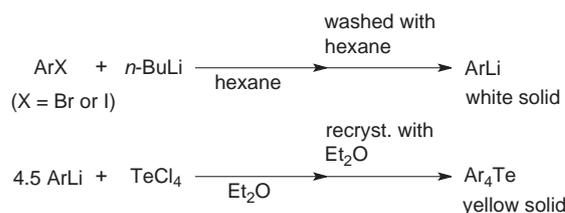
**Keywords:** Hypervalent | Tellurium | Berry pseudorotation

### 1. Introduction

Organotellurium compounds have attracted interest as potential precursors for organic synthesis<sup>1</sup> and tellurium-containing nanomaterials.<sup>2</sup> Moreover, the structural chemistry of organotellurium compounds has also received substantial attention due to the variable oxidation states of tellurium.<sup>3</sup> Given that divalent organotellurium compounds have been characterized extensively by X-ray crystallography (>1000 examples), it is rather surprising that only four examples of structurally defined tetraorganotellurium(IV) compounds have been reported,<sup>4</sup> especially considering that significant attention has been focused on the structural properties of the so-called hypervalent bonds in chalcogen(IV) compounds.<sup>5</sup> In 1982, Ziolo et al. reported a distorted *pseudo*-trigonal-bipyramidal (TBP) crystal structure for  $\text{Ph}_4\text{Te}$  with long apical and short equatorial C–Te bonds.<sup>4a</sup> It should be noted that this first characterization of the solid-state structure of such a tetraorganotellurium(IV) compound was only achieved 30 years after the first isolation of  $\text{Ph}_4\text{Te}$  by Wittig in 1952.<sup>6</sup> The lack of systematic structural studies to examine hypervalent bonds in detail is mainly due to the instability of tetraorganotellurium(IV) compounds.<sup>4,5</sup> For example,  $\text{Ph}_4\text{Te}$  easily decomposes in the presence of atmospheric moisture and/or oxygen, halogen-containing solvents, and upon heating.<sup>7</sup> As for the isolation of  $\text{Ph}_4\text{Te}$ , the only method suitable for its purification is recrystallization.<sup>4–7</sup> Hellwinkel et al. have developed a stabilization method that is based on the formation of five-membered rings containing a chalcogen(IV) atom, using a biphenylene ligand instead of two phenyl groups.<sup>8</sup> Another



**Figure 1.** **1–4** and related organochalcogen(IV) compounds.



**Scheme 1.** Synthesis of **1–4**.

effective and powerful stabilization method for hypervalent compounds has been established by Martin et al.; the bidentate Martin ligand can stabilize hypervalent chalcogen(IV) molecules by the construction of five-membered rings containing the hypervalent atom and the strong electron-withdrawing properties of the ligand, although oxygen atom(s) are bound to the chalcogen(IV) atom in the ring system (Figure 1).<sup>9</sup> The paucity of bonding parameters on hypervalent tetraorganotellurium(IV) compounds in which the tellurium atom is bound to carbon substituents stimulated us to synthesize tetraaryltellurium compounds of the type  $\text{Ar}_4\text{Te}^{\text{IV}}$  (**1**:  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ; **2**:  $\text{Ar} = p\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$ ; **3**:  $\text{Ar} = p\text{-}t\text{-BuC}_6\text{H}_4$ ; **4**:  $\text{Ar} = p\text{-F}_3\text{CC}_6\text{H}_4$ ) in order to elucidate their crystal structures and examine their hypervalent bonds.

### 2. Results and Discussion

During the course of our study of hypervalent compounds, we have found that impurities such as alkyl halides or excess Li reagent accelerate the deterioration of  $\text{Ar}_4\text{Te}^{\text{IV}}$ ; therefore, we used the isolated  $\text{ArLi}$  reagent instead of the *in-situ*-generated  $\text{ArLi}$  reagent for the isolation of **1–4**.<sup>10</sup> The  $\text{ArLi}$  reagents were prepared by treatment of the corresponding  $\text{ArX}$  ( $\text{X} = \text{Br}$  or  $\text{I}$ ) with *n*-BuLi in hexane for 1 h at 0 °C. The thus obtained white  $\text{ArLi}$  reagents were collected by filtration and subsequently extracted into  $\text{Et}_2\text{O}$ . Then,  $\text{LiX}$  was removed by filtration to afford  $\text{ArLi}$  as white solids after the removal of the solvent *in vacuo*. **1–4** were obtained from the reaction of  $\text{TeCl}_4$  with the corresponding  $\text{ArLi}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  at  $-78$  °C. This one-pot reaction afforded **1–4** in moderate yield as pale yellow crystalline solids after recrystallization from  $\text{Et}_2\text{O}$  (Scheme 1).

The  $^{125}\text{Te}$  NMR resonances of **1–4** were observed at 512, 500, 515, and 504 ppm, respectively. In the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  spectra of **1–4** (and the  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum of **4**), only one set of aryl groups was observed at room temperature in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (Figure 2), suggesting rapid Berry pseudorotation (BPR)<sup>11</sup> in solution between TBP structures *via* square pyramidal (SP) transition structures (Figure 3), which is common for pentaorgano-element compounds.<sup>12</sup> In this sense, each of the spectra reflects an averaged structure in the BPR and the dynamic nature of such tetraorganotellurium(IV) compounds.

The unambiguous identification of **1–4** was accomplished by X-ray crystallographic analysis (Figure 4).<sup>13</sup> For **1–4**, *pseudo*-TBP structures with elongated  $C_{\text{apical}}\text{--Te}$  bonds and  $C_{\text{equatorial}}\text{--Te}$  bonds were observed (*vide infra*). Although the previously reported crystal structure of  $\text{Ph}_4\text{Te}\cdot 1/8\text{C}_6\text{H}_6$  revealed four independent molecules per *P*-1 unit cell with half a molecule of benzene, crystals of **1** contain only one independent molecule of  $\text{Ph}_4\text{Te}$  in a lattice of higher symmetry ( $P2_1/n$ ), even when the single crystals were obtained from a benzene solution.

In the unit cells of **1–4**, the tellurium centers exhibit weak intermolecular contacts in the crystalline state, evident from the

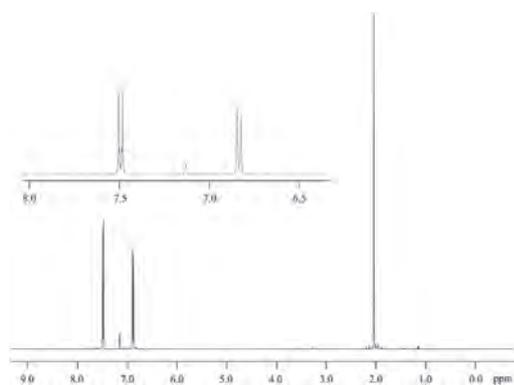


Figure 2.  $^1\text{H}$ NMR spectrum of **2**.

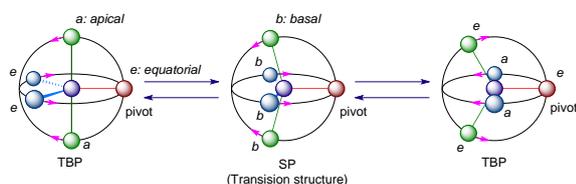


Figure 3. Schematic view of the Berry pseudorotation interconversion between two trigonal bipyramidal (TBP) structures via a square pyramidal (SP) transition structure.

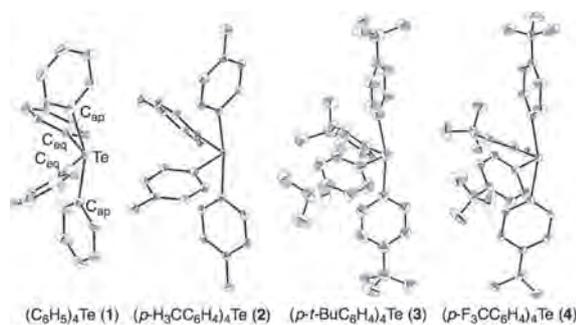


Figure 4. ORTEP drawings of **1–4** with thermal ellipsoids at 50% probability.

Table 1. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **1–4** and  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Te}\cdot 1/8\text{C}_6\text{H}_6$

Compound	$C_{1\text{ap}}\text{--Te}$	$C_{2\text{ap}}\text{--Te}$	$C_{3\text{eq}}\text{--Te}$	$C_{4\text{eq}}\text{--Te}$	$C_{1\text{ap}}\text{--Te--}C_{2\text{ap}}$	$C_{3\text{eq}}\text{--Te--}C_{4\text{eq}}$	<i>R</i> -factor	Space Gp.	<i>Z</i>	<i>Z'</i>
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Te}$ ( <b>1</b> )	2.245(3)	2.239(3)	2.162(3)	2.161(3)	157.3(1)	129.3(2)	2.22	$P2_1/n$	4	1
$(p\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4)_4\text{Te}$ ( <b>2</b> )	2.279(2)	2.303(2)	2.123(3)	2.132(3)	172.26(8)	104.85(9)	3.07	$P\bar{1}$	2	1
$(p\text{-}t\text{-BuC}_6\text{H}_4)_4\text{Te}$ ( <b>3</b> )	2.281(2)	2.296(2)	2.134(2)	2.130(2)	166.10(8)	110.96(9)	2.94	$P\bar{1}$	4	2
$(p\text{-F}_3\text{CC}_6\text{H}_4)_4\text{Te}$ ( <b>4</b> )	2.271(2)	2.291(2)	2.135(2)	2.143(2)	161.78(8)	114.41(8)	2.38	$P\bar{1}$	2	1
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Te}\cdot 1/8\text{C}_6\text{H}_6$ <sup>4a</sup>	2.27(1)	2.30(1)	2.13(1)	2.16(1)	168.3(4)	110.0(4)	6.5	$P\bar{1}$	8	4

shortest Te–Te and Te–element distances (**1**: 4.181 Å (Te), 3.202 (H); **2**: 4.639 (Te), 3.231 (H); **3**: 5.735 (Te), 3.858 (H); **4**: 9.081 (Te), 3.633 (F)). The corresponding sums of the van der Waals radii (Å) are 4.12 (Te...Te), 3.26 (Te...H), and 3.53 (Te...F).<sup>14</sup> All  $C_{\text{apical}}\text{--Te}$  bonds in **1–4** are significantly longer than the  $C_{\text{equatorial}}\text{--Te}$  bonds and the substituents at the *para*-positions of the aryl rings induce only small differences among **1–4** and a clear trend in the C–Te bond lengths was not observed. In an ideal TBP structure, the  $C_{\text{apical}}\text{--Te--}C_{\text{apical}}$  bond angle should be 180°; yet, narrower bond angles were observed around the Te atom in **1–4** due to repulsion between the C–Te bonding electrons and the corresponding lone pair of electrons (Table 1).

The TBP character (%) of **1–4** and that of previously reported  $\text{Ph}_4\text{Te}\cdot 1/8\text{C}_6\text{H}_6$  were calculated by the dihedral angle method<sup>15</sup> based on the observed bond angles around the Te atoms.

It is noteworthy that the tellurium environment of **1** showed low TBP character (55%), while those in **2** (84%), **3** (93%), **4** (87%), and  $\text{Ph}_4\text{Te}\cdot 1/8\text{C}_6\text{H}_6$  (93%) exhibit high TBP character. This may be rationalized considering the differences in the packing lattice energy of the crystalline state of  $\text{Ph}_4\text{Te}$  ( $P2_1/n$  vs. *P*-1).<sup>16</sup>

### 3. Conclusions

We have developed a convenient one-pot route to hypervalent tetraorganotellurium compounds **1–4**. The results of NMR spectroscopy measurements and X-ray crystallographic analyses indicate that **1–4** exhibit a dynamic behavior and Berry pseudorotation in solution. Different trigonal bipyramidal character values were calculated for **1–4** in the solid state and attributed to different packing arrangements.

We are currently carrying out further structural characterizations of these reactive hypervalent molecules and the corresponding results will be reported elsewhere in due course.

### 4. Experimental

**Preparation of  $\text{Ph}_4\text{Te}$  (**1**).** A solution of PhI (10.0 g, 5.46 mL, 49.0 mmol) in hexane (100 mL) was treated with *n*-BuLi (31.2 mL, 49.0 mmol, 1.57 M) at 0 °C. After the mixture was stirred for 30 min at 0 °C and 1 h at room temperature, the reaction mixture was filtered and extracted with  $\text{Et}_2\text{O}$ . After removal of all volatiles, the residue was washed with hexane and filtered to give PhLi as a white solid. A solution of PhLi (3.34 g, 37.0 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (40 mL) was added to a solution of  $\text{TeCl}_4$  (2.38 g, 8.82 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (100 mL) at  $-78$  °C. After stirring for 2 h at room temperature, the mixture was filtered and recrystallized from  $\text{Et}_2\text{O}$  at  $-35$  °C to give  $\text{Ph}_4\text{Te}$  (2.21 g, 5.0 mmol, 57.5%) as a pale yellow solid: mp 118 °C;  $^1\text{H}$ NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K)  $\delta$  6.97–7.01(m, 12H), 7.42–7.47 (m, 8H);  $^{13}\text{C}$ NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K)  $\delta$  128.8, 133.5, 149.8; signals for the *para*-carbon atom could not be identified due to overlap with solvent signals;  $^{13}\text{C}$ NMR (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K)  $\delta$  128.6, 129.4, 133.7, 150.6;  $^{125}\text{Te}$ NMR (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K)  $\delta$  512.3.

**X-ray Crystal Structure Analysis.** Pale yellow single crystals of **1–4** suitable for X-ray diffraction measurements were obtained

from recrystallization from benzene or Et<sub>2</sub>O. Diffraction data were collected at -173 °C using a Bruker APEX II diffractometer equipped with an APEX II CCD detector with MoK $\alpha$  radiation. A wavelength of  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$  and single crystals of  $0.10 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$  were selected in order to reduce absorption. Data reduction was performed using Bruker SAINT. Structures were solved by direct methods (SHELXT-2014)<sup>17a</sup> and refined against  $F^2$  by weighted full-matrix least-squares (SHELXL-2014).<sup>17b</sup>

The crystal data, data correction, and refinement details are summarized in Table S1.

This work was supported by the Japanese Ministry of Education, Culture, Sports, Science, and Technology (MEXT) via a Grant-in-Aid for Science Research on Innovative Areas (15H00962; Stimuli-Responsive Chemical Species), by the MEXT-supported Program for the Strategic Research Foundation at Private Universities (2013–2017), the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) via KAKENHI grants JP24550063 and JP15K05439, and by the Collaborative Research Program of the Institute for Chemical Research, Kyoto University (grants 2017-102 and 2018-106). M. M. is grateful for financial support from the Rikkyo University Special Fund for Research.

### Supporting Information

General experimental procedures and materials, as well as X-ray crystallographic and spectroscopic data (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, and <sup>125</sup>Te NMR spectra) are available in the Supporting Information. This material is available on <https://doi.org/10.1246/bcsj.20180380>.

### References

# This paper is dedicated to Emeritus Professor Naomichi Furukawa on the occasion of his 82nd birthday.

1 N. Petragani, *Tellurium in Organic Synthesis*, 2nd ed., Academic Press, New York, **2007**. doi:10.1016/B978-0-08-045310-1.X5000-X; R. A. Zingaro, K. Irgolic, in *Tellurium*, ed. by W. C. Cooper, Von Nostrand Reinhold, New York, **1971**, pp. 184–279; K. Y. Irgolic, in *Houben-Weyl, Methods of Organic Chemistry*, ed. by D. Klamann, Georg Thieme, Stuttgart, **1990**, Vol. E 12b; F. S. Guziec, Jr., L. J. Guziec, in *Comprehensive Organic Functional Group Transformations*, ed. by R. A. Katritzky, O. Meth-Cohn, C. W. Rees, G. Pattenden, Pergamon, Oxford, **1995**, Vol. 3, pp. 381–401. doi:10.1016/b0-08-044705-8/00253-3.

2 A. Redaelli, in *Phase Change Memory: Device Physics, Reliability and Application*, 1st ed., Springer, **2018**. doi:10.1007/978-3-319-69053-7; A. V. Kolobov, J. Tominaga, *Chalcogenides: Meta-stability and Phase Change Phenomena*, in *Springer Series in Materials Science*, **2012**. doi:10.1007/978-3-642-28705-3.

3 W. Nakanishi, S. Hayashi, M. Hashimoto, M. Arca, M. C. Aragoni, V. Lippolis, in *Organic Selenium and Tellurium Compounds*, in *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*, ed. by Z. Rappoport, Wiley, **2014**, Vol. 4, Part 2, pp. 885–972. doi:10.1002/9780470682531.pat0701.

4 Compounds containing C–Te bonds were analyzed in Cambridge Structural Database (CSD); Ver. 5.39, May, 2018.

a) Ph<sub>4</sub>Te·0.125C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: C. S. Smith, J. S. Lee, D. D. Titus, R. F. Ziolo, *Organometallics* **1982**, *1*, 350. b) Bis(2,2'-Biphenylene)Te: S. Sato, N. Kondo, N. Furukawa, *Organometallics* **1994**, *13*, 3393. c) Me<sub>4</sub>Te: A. J. Blake, C. R. Pulham, T. M. Greene, A. J. Downs, A. Haaland, H. P. Verne, H. V. Volden, C. J. Marsden, B. A. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6043. d) (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Te: D. Naumann, W. Tyrna, H. T. M. Fischer, S. Kremer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 527.

5 *Chemistry of Hypervalent Compounds*, ed. by K.-y. Akiba, Wiley-VCH, **1999**; J. I. Musher, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1972**, *192*, 52; D. Hellwinkel, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1972**, *192*, 158; L. Lunazzi, J. C. Martin, in *Organic Sulfur Chemistry*, ed. by F. Bernardi, I. G. Csizmadia, A. Mangini, Elsevier, Amsterdam, **1985**, pp. 408–483; J. Bergman, L. Engman, L. Sidén, in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, ed. by S. Patai, Z. Rappoport, John Wiley & Sons, New York, **1986**, Vol. 1, pp. 517–558. doi:10.1002/9780470771761.ch14; M. R. Detty, M. B. O'Regan, in *Tellurium-Containing Heterocycles*, ed. by E. C. Taylor, John Wiley and Sons, New York, **1994**, pp. 425–490.

6 G. Wittig, H. Fritz, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1952**, *577*, 39. 7 D. H. R. Barton, S. A. Glover, S. V. Ley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 266; S. A. Glover, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 1338.

8 D. Hellwinkel, G. Fahrbach, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *6*, 1823; D. Hellwinkel, G. Fahrbach, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 574; D. Hellwinkel, G. Fahrbach, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1968**, *715*, 68; S. Ogawa, Y. Matsunaga, S. Sato, I. Iida, N. Furukawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1141; S. Ogawa, S. Sato, T. Erata, N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1915.

9 E. F. Perozzi, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1591; R. S. Michalak, S. R. Wilson, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7529.

10 All manipulations were carried out in an argon-filled glovebox with heavy-walled Schlenk flasks. CAUTION: Solid ArLi compounds may be explosive, especially those that contain fluorine.

11 R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 933.

12 P. Gillespie, P. Hoffman, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsois, I. Ugi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 687; M. Minoura, T. Mukuda, T. Sagami, K.-y. Akiba, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10852; M. Saito, S. Imaizumi, T. Tajima, K. Ishimura, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10974.

13 Crystallographic data for **1–4** have been deposited at The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) under reference numbers CCDC 1881325–1881328. These can be obtained free of charge from the CCDC via [www.ccdc.cam.ac.uk/structures](http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures).

14 A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.

15 R. Hoffmann, J. M. Howell, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3047; R. R. Holmes, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, *32*, 119.

16 To gain further insight into the molecular structure of Ph<sub>4</sub>Te (**1**), DFT calculations were performed using Gaussian 09 program. The geometry of **1** was fully optimized at the M062X level using the LANL2DZ for Te and 6-31G\* for the others.

The optimized structure of **1** (NIMAG = 0, SCF = verytight, Grid = ultrafine) is a TBP structure: C<sub>1ap</sub>-Te: 2.2450; C<sub>2ap</sub>-Te: 2.2568; C<sub>3eq</sub>-Te: 2.1358; C<sub>4eq</sub>-Te: 2.1358 Å; C<sub>1ap</sub>-Te-C<sub>2ap</sub>: 168.4; C<sub>3eq</sub>-Te-C<sub>4eq</sub>: 108.4 (°). The atom coordinates were shown in Table S2.

17 a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2015**, *71*, 3.

b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2015**, *71*, 3.



Contents lists available at ScienceDirect

# Journal of Magnetism and Magnetic Materials

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jmmm](http://www.elsevier.com/locate/jmmm)



## Research articles

### Perpendicular magnetic anisotropy and tunneling conductivity of epitaxial cobalt-ferrite (001) films grown on nonmagnetic metal films



Katsuyoshi Naruse<sup>a</sup>, Masaaki Tanaka<sup>a,\*</sup>, Kosuke Nomura<sup>a</sup>, Takuya Taniguchi<sup>b,c</sup>, Syuta Honda<sup>d,e</sup>, Teruo Ono<sup>b,e</sup>, Ko Mibu<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya, Aichi 466-8555, Japan

<sup>b</sup> Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan

<sup>c</sup> Department of Physics, Technical University of Munich, Garching 85749, Germany

<sup>d</sup> Department of Pure and Applied Physics, Kansai University, Suita, Osaka 564-8680, Japan

<sup>e</sup> Center for Spintronics Research Network, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan

#### ARTICLE INFO

##### Keywords:

Spintronics  
Cobalt ferrite  
Perpendicular magnetic anisotropy

#### ABSTRACT

We successfully fabricated perpendicularly magnetized cobalt-ferrite  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  (001) films on nonmagnetic metal TiN (001) films. We found that the in-plane lattice constant of the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  (001) films was larger than the out-of-plane lattice constant. This lattice strain induced perpendicular magnetic anisotropy, and square hysteresis curves were observed in out-of-plane magnetic fields for the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x = 0.4 \sim 0.6$ ) films. With the decrease of the Co composition from  $x = 1$  to  $x = 0$ , the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films approached not to conductive  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  but to insulating  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  accompanying cation vacancies in the cubic spinel structure. The good tunneling conductivity character was observed for the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  tunnel junctions. The results open up a possibility that insulating  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films can be applied to elements of perpendicularly magnetized spintronics devices.

## 1. Introduction

Cobalt-ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) has an inverse spinel  $\text{AB}_2\text{O}_4$  structure in which  $\text{Fe}^{3+}$  ions occupy the tetragonal site (A-site) and a half of the octagonal site (B-site) and  $\text{Co}^{2+}$  ions occupy the rest of the B site. The cobalt-ferrite exhibits good insulating character, high magnetocrystalline anisotropy [1], and large magneto-elastic constants [2]. Its film forms also show high magnetic anisotropy and high coercivity [3–7]. Such magnetic insulator films can be used for the application to the spin-current source via the tunneling spin filter effect [8–11] and to the current-less spintronics devices using spin waves [12].

It has been reported that cobalt-ferrite (001) films grown epitaxially on MgO (001) substrates show especially large perpendicular magnetic anisotropy (PMA) [5–7]. Because the lattice constant of cubic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (8.38 Å) is slightly smaller than twice the lattice constant of cubic MgO (4.21 Å), in-plane tensile strain is induced to the epitaxial  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (001) films. The PMA of the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (001) films is thought to originate from the lattice-strain-induced magneto-elastic effect [13,14]. Niizeki et al. have reported that the squareness of out-of-plane hysteresis curves of the cobalt-ferrite films can be improved by tuning the Co-Fe composition [15,16]. However, there have been no reports of perpendicularly magnetized cobalt-ferrite films prepared on conductive

underlayers. If perpendicularly magnetized cobalt-ferrite films with high squareness in the perpendicular hysteresis curves can be grown on conductive underlayers, they would be applicable to perpendicularly magnetized spintronics devices.

In this paper, we report successful growth of perpendicularly magnetized cobalt-ferrite ( $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  ( $0 < x < 1$ )) (001) films on nonmagnetic cubic metal TiN (001), whose lattice constant is 4.24 Å. Here, the possibility of cation vacancies in the spinel structure is expressed with the correction coefficient of excess oxygen  $\delta$ . The crystal structure of  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films was investigated to evaluate the lattice distortion. The valency of Fe ions in the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films was examined to estimate the cation vacancies. First principles calculation was performed to confirm insulating character for the off-stoichiometric  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$ . The tunneling conductivity of the  $\text{Co}_{0.54}\text{Fe}_{2.46}\text{O}_{4+\delta}$  thin films was examined to see the applicability to perpendicularly magnetized spintronics devices.

## 2. Experimental

$\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x = 1.00, 0.90, 0.75, 0.60, 0.54, 0.34, 0.24, 0.12$ , and 0.00) films of 20 nm in thickness were grown on TiN films of 15 nm in thickness on MgO (001) substrates by a pulsed laser deposition

\* Corresponding author.

E-mail address: [mtanaka@nitech.ac.jp](mailto:mtanaka@nitech.ac.jp) (M. Tanaka).

<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.12.025>

Received 28 September 2018; Received in revised form 2 December 2018; Accepted 7 December 2018

Available online 08 December 2018

0304-8853/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

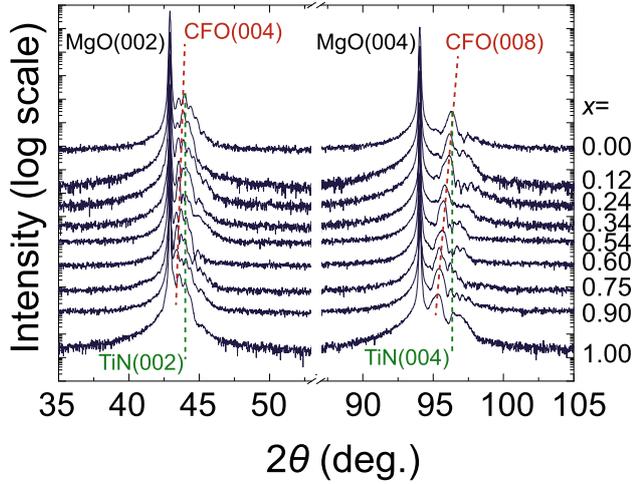


Fig. 1.  $\theta$ - $2\theta$  XRD patterns for the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x = 1.00, 0.90, 0.75, 0.60, 0.54, 0.34, 0.24, 0.12,$  and  $0.00$ ) films grown on TiN films.

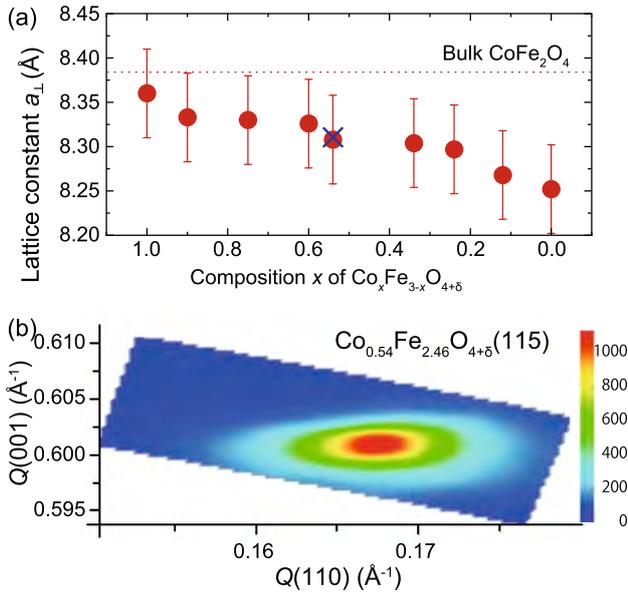


Fig. 2. (a) Vertical lattice constants  $a_{\perp}$  of the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films as a function of the Co composition. The blue cross is  $a_{\perp}$  of the  $\text{Co}_{0.54}\text{Fe}_{2.46}\text{O}_{4+\delta}$  (60 nm) film. (b) Reciprocal space map around the (115) peak in the horizontal  $Q(110)$  and vertical  $Q(001)$  directions for the  $\text{Co}_{0.54}\text{Fe}_{2.46}\text{O}_{4+\delta}$  (60 nm) film.

(PLD) technique. The TiN films were grown at the substrate temperature of 500 °C under the background nitrogen pressure of 5.0 Pa using commercial TiN targets (Kojundo Chemical Laboratory Co. Ltd.). The  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films were grown at the substrate temperature of 300 °C under the background oxygen pressure of 6.0 Pa using homemade  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  targets, which were prepared from powder mixtures of CoO and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  by a conventional ceramic fabrication technique. A neodymium-doped yttrium-aluminum-garnet laser at the double frequency ( $\lambda = 532$  nm) with the pulse width of 6 ns and the repetition rate of 30 Hz was used. The energy density of the laser beam was controlled to 1 J/cm<sup>2</sup> by an optical lens. The eclipse PLD method, where

a shadow mask was placed between the target material and the substrates, was used in order to reduce the formation of droplets and particulates [17]. The typical deposition rate was 0.03 nm/s.

The compositional ratio of Co and Fe of the prepared  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films was calibrated using an electron probe micro analyzer. The film thickness was measured using a small angle X-ray reflection technique. The crystal structures and out-of-plane lattice constants of the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films were characterized by an X-ray diffraction (XRD) technique with Cu  $K\alpha$  radiation. In order to investigate the in-plane and out-of-plane strains, the reciprocal space map of X-ray diffraction intensity was obtained for the  $\text{Co}_{0.54}\text{Fe}_{2.46}\text{O}_{4+\delta}$  (60 nm) film. Magnetic hysteresis loops were measured using a superconducting quantum interference device magnetometer at 300 K. To examine the valency of Fe ions in the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films,  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy was performed by means of conversion electron Mössbauer spectroscopy at 300 K.

In order to investigate the tunneling conductivity of the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films, Au (100 nm)/Cr (2 nm)/ $\text{Co}_{0.54}\text{Fe}_{2.46}\text{O}_{4+\delta}$  (3 nm)/TiN (20 nm) layered structures were prepared on MgO (001) substrates, and fabricated into tunnel junctions comprising circle-shaped pillars with the in-plane size of several  $\mu\text{m}$  using photolithography and Ar ion etching. The current-voltage measurements were carried out using a standard dc four-probe method.

### 3. Results

Fig. 1 shows the  $\theta$ - $2\theta$  XRD patterns of the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$ /TiN films. The XRD patterns exhibit clear  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  (004) and  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  (008) diffraction peaks with satellite peaks. No peaks related to the other planes of  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  were detected, which means that the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films are highly oriented along the [001] directions on the MgO (001) substrates. The satellite peaks observed in the XRD patterns indicate that the atomic layers of the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films are highly oriented and the interfaces are flat. The  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  (004) and  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  (008) diffraction peaks shift to higher angles with decreasing the Co composition.

Fig. 2(a) shows the Co composition dependence of the out-of-plane lattice constants  $a_{\perp}$  of the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films estimated from the  $\theta$ - $2\theta$  XRD patterns. It was shown that the lattice constant of the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films decreases with the decrease of the Co composition. Fig. 2(b) shows the reciprocal space map around the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  (115) peak in the horizontal  $Q(110)$  and vertical  $Q(001)$  directions for the  $\text{Co}_{0.54}\text{Fe}_{2.46}\text{O}_{4+\delta}$  (60 nm)/TiN film. The in-plane  $a_{\parallel}$  and out-of-plane  $a_{\perp}$  lattice constants are estimated to be 8.42 Å and 8.31 Å, respectively. This means that the in-plane tensile strain is induced in the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  film by the lattice mismatch. The unit cell volume of  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  decreases with decreasing the Co composition. This implies that the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  approaches not to conductive  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (8.39 Å) but to insulating  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (8.33 Å) as  $x$  decreases. These results are consistent with a previous report on  $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$  films grown on Pt (111) films [18].

Fig. 3 shows the typical magnetic hysteresis loops at 300 K with the out-of-plane and in-plane directions for the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x = 1.00, 0.54, 0.34,$  and  $0.12$ ) films. The hysteresis loops clearly show that the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films have PMA and sharp switching of the magnetization is realized in the out-of-plane hysteresis of the  $x = 0.54, 0.34,$  and  $0.12$  films. Fig. 4(a) shows the Co composition dependence of the squareness ratio, the ratio of remanence magnetization  $M_r$  with respect to the saturation magnetization  $M_s$ , of out-of-plane hysteresis loops. The squareness ratio increases with the decrease of the Co composition and high squareness ratios of more than 0.8 are realized for the

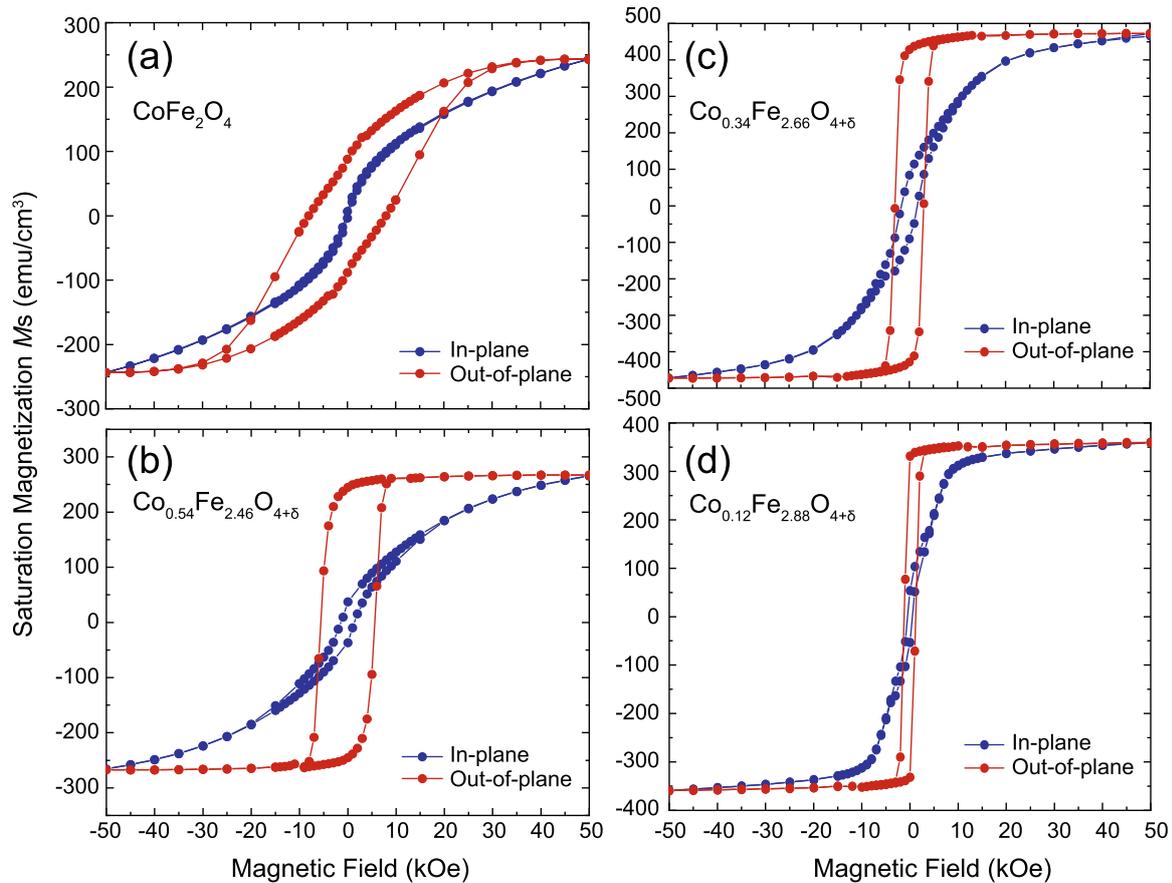


Fig. 3. In-plane and out-of-plane hysteresis loops of the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films at 300 K. (a)  $x = 1.00$ , (b)  $x = 0.54$ , (c)  $x = 0.34$ , and (d)  $x = 0.12$ .

$\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x = 0.1 \sim 0.6$ ) films. A similar tendency is also observed for  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films on MgO (001) substrates [15,16]. The squareness ratio dramatically decreases for the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $x = 0.00$ ) film. Fig. 4(b) shows the saturation magnetization  $M_s$  as a function of the Co composition. The red and green dashed lines are the saturation magnetization of bulk  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (370  $\text{emu}/\text{cm}^3$ ) and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (430  $\text{emu}/\text{cm}^3$ ), respectively. The saturation magnetization of the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films varied unsystematically with respect to the Co composition. Fig. 4(c) shows the coercive field  $H_c$  as a function of Co composition. The coercive field  $H_c$  decreases with the decrease of the Co composition. Fig. 4(d) shows the PMA energy density  $K_u$  of the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films estimated from the out-of-plane and in-plane hysteresis loops as a function of the Co composition. The PMA energy density of about  $4 \times 10^6 \text{ erg}/\text{cm}^3$  is obtained for the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x = 0.4 \sim 0.9$ ) films.

Fig. 5 shows the  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectrum of the  $\text{Co}_{0.54}\text{Fe}_{2.46}\text{O}_{4+\delta}$  film together with the spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  films [19]. The spectrum shows a magnetically split sextet pattern. The second and fifth lines are very weak, indicating that the alignment of the magnetic moments in this sample is perpendicular to the film plane, that is, the  $\text{Co}_{0.54}\text{Fe}_{2.46}\text{O}_{4+\delta}$  film has PMA [20]. The red solid line is a fitting line. Unlike the spectrum for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , which is composed of two sextet, one from  $\text{Fe}^{3+}$  at the A-site, the other from  $\text{Fe}^{2.5+}$  at the B-site, the spectrum for  $\text{Co}_{0.54}\text{Fe}_{2.46}\text{O}_{4+\delta}$  has a symmetric feature as the spectrum for  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Fig. 6(a) shows the current–voltage curves of the Au/Cr/

$\text{Co}_{0.54}\text{Fe}_{2.46}\text{O}_{4+\delta}/\text{TiN}$  tunnel junction with a junction diameter of 12  $\mu\text{m}$  at 40 K and 300 K. A nonlinear tunnel-like  $I$ - $V$  curve was obtained. Fig. 6(b) shows the temperature dependence of the resistance of the tunnel junction at 500 mV bias voltage. The resistance increased dramatically with decreasing temperature, which indicates that the conductivity of the junction is governed by the tunneling current.

#### 4. Discussion

It is evident from the XRD patterns that the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films are grown epitaxially on the TiN (001) films and tetragonally distorted. The in-plane and out-of-plane lattice strain for the  $\text{Co}_{0.54}\text{Fe}_{2.46}\text{O}_{4+\delta}$  film are estimated to be  $\epsilon_{\parallel} (= (a_{\parallel} - a_0)/a_0) = 0.60\%$  and  $\epsilon_{\perp} (= (a_{\perp} - a_0)/a_0) = -0.72\%$ , respectively. Here,  $a_0$  (8.36 Å) is the bulk lattice constant of  $\text{Co}_{0.54}\text{Fe}_{2.46}\text{O}_{4+\delta}$  obtained from Vegard's law on bulk end-materials. Poisson ratio  $\nu$  of the  $\text{Co}_{0.54}\text{Fe}_{2.46}\text{O}_{4+\delta}$  film is estimated as 0.29 from the equation  $\epsilon_{\parallel}/\epsilon_{\perp} = 2\nu/(\nu - 1)$  [5]. In comparison with the lattice strain for the  $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_{4+\delta}/\text{MgO}$  film which was grown by a magnetron sputtering method ( $\epsilon_{\parallel} = 0.405\%$ ,  $\epsilon_{\perp} = -1.108\%$ ) [15], the in-plane lattice strain of the  $\text{Co}_{0.54}\text{Fe}_{2.46}\text{O}_{4+\delta}/\text{TiN}$  film is larger.

As in the case of the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgO}$  films [13,14], the PMA of the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}/\text{TiN}$  films is thought to originate from the lattice-strain-induced magneto-elastic effect. The squareness ratio of our  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}/\text{TiN}$  films is higher than that of the  $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_{4+\delta}/\text{MgO}$  film [15]. Nevertheless, the estimated PMA energy density of our

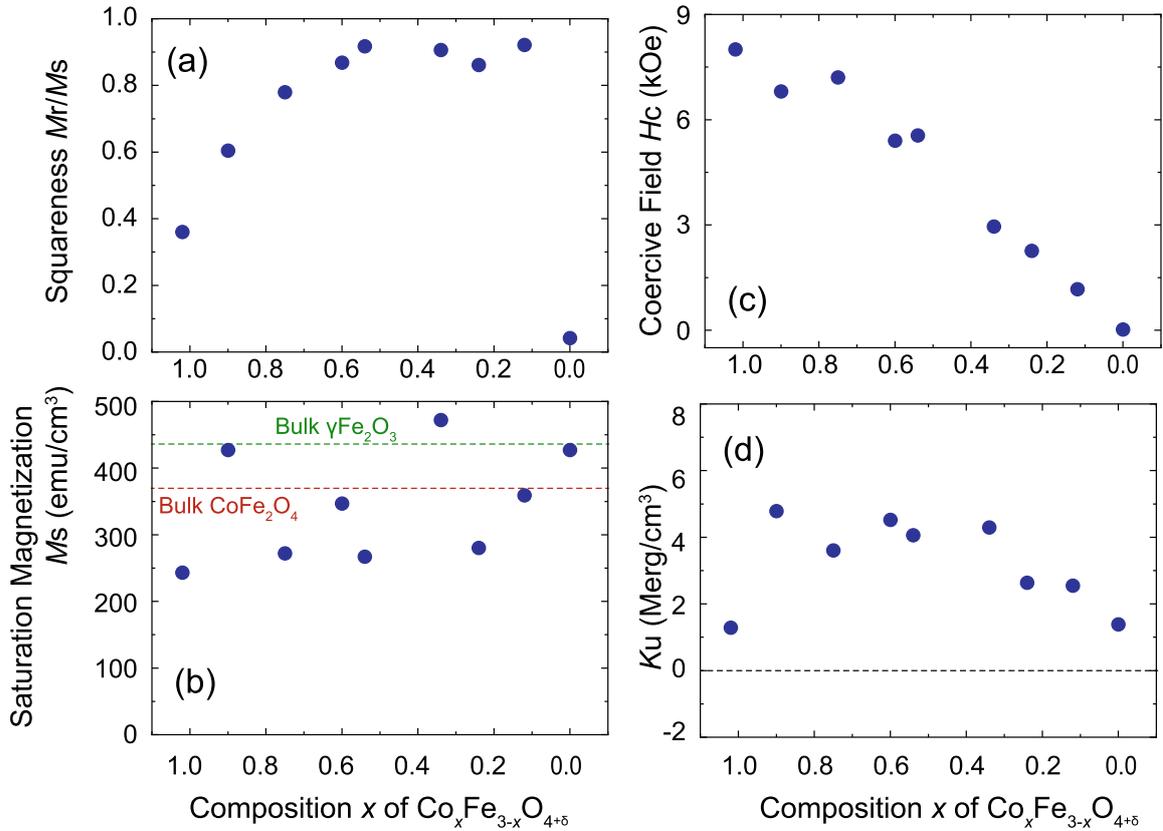


Fig. 4. Composition  $x$  of  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  dependence of (a) squareness  $M_r/M_s$ , (b) saturation magnetization  $M_s$ , (c) coercive field  $H_c$ , and (d) perpendicular magnetic anisotropy energy density  $K_u$ .

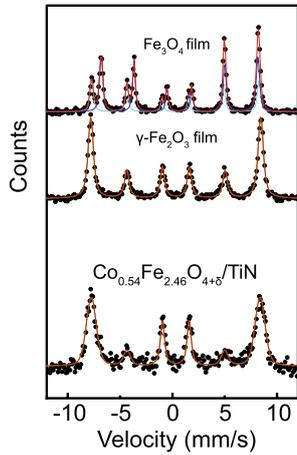


Fig. 5. Mössbauer spectra at 300 K for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Co}_{0.54}\text{Fe}_{2.46}\text{O}_{4+\delta}$  films. The spectra for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  films are cited from Ref. 19.

$\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}/\text{TiN}$  films is smaller than that of the  $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_{4+\delta}/\text{MgO}$  film. This is because the magnetization  $M_s$  of our  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films is lower than that of the  $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_{4+\delta}/\text{MgO}$  films. The squareness ratio of the pure iron oxide ( $x = 0.00$ ) film on the TiN (001) film is almost

zero. Because the large PMA of the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films is attributed to the large magneto-elastic constants of  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  [14], the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  film, which has no  $\text{Co}^{2+}$  at the B-site and whose magneto-elastic effect is small, cannot have large PMA.

The saturation magnetization  $M_s$  of the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films varied unsystematically with respect to the Co composition. In previous researches about the cobalt ferrite film grown on the MgO substrates, the decrease of  $M_s$  was attributed to the antiphase boundaries [21] and the cation vacancies [15]. It is speculated that unsystematic change in the existence of antiphase boundaries and cation vacancies occurs in the present samples.

Because the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films have the spinel structure which is stabilized by the oxygen ions, oxygen (anion) vacancies would not be predominant. The  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectrum in Fig. 5 indicates that  $\text{Fe}^{2+}$  ions, which cause B-site electron hopping conductivity [22], do not exist in the present  $\text{Co}_{0.54}\text{Fe}_{2.46}\text{O}_{4+\delta}$  film, and that the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films become closer to ferromagnetic insulator  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}_3, \square_{1/3}]\text{O}_4)$  not to conductive  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]\text{O}_4)$  as the Co composition decreases from  $x = 1$ . Thus, there must be vacancies at the cation site in order to preserve the electrical neutrality. This situation would make the sample structure deviated from ideal inverse spinel structure, causing the unsystematic change in  $M_s$  with respect to the Co composition.

In order to investigate the tunneling properties of off-stoichiometric

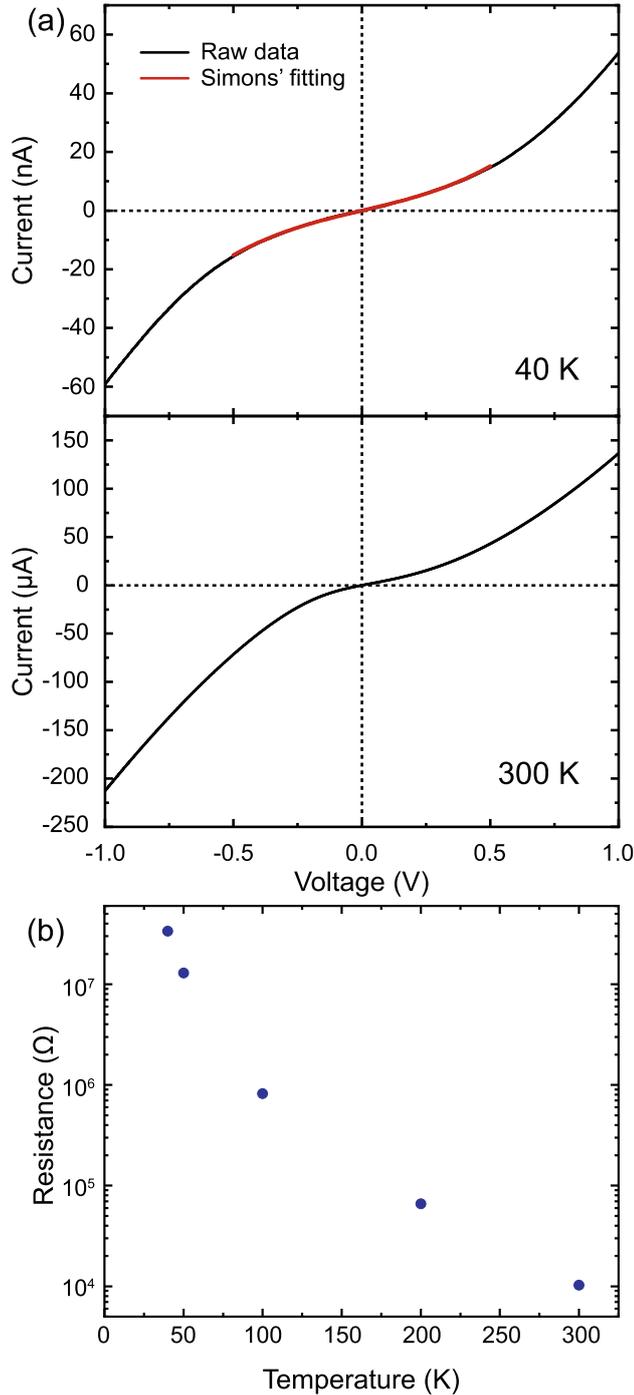


Fig. 6. (a) Current-voltage curve of the Au (100 nm)/ Cr (2 nm)/ $\text{Co}_{0.54}\text{Fe}_{2.46}\text{O}_{4+\delta}$  (3.0 nm)/TiN (20 nm) tunnel junction at 40 K. Red line is a Simons's fitting line. (b) Temperature dependence of resistance of the tunnel junction at 500 mV bias voltage.

$\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films, we calculate the electronic structure for an optimized  $\text{Co}_{12}\text{Fe}_{56}\text{O}_{96}$  super-cell structure shown in Fig. 7(a), which corresponds to  $\text{Co}_{0.53}\text{Fe}_{2.47}\text{O}_{4.24}$ . The lattice structure is based on the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  structure of previous study [23]. A- and B-sites have 24 and 48 cations, respectively. There are 24  $\text{Fe}^{3+}$  ions at the A-site, and 32  $\text{Fe}^{3+}$  ions, 12  $\text{Co}^{2+}$  ions, and 4 vacancies at the B-site. The calculation is performed using the VASP code with the PAW potentials [24] in the GGA-PBE [25,26]. A correction of the Coulomb interaction  $U$  [27] of 4.5 eV is assumed for the Fe and Co ions [23]. The 400 eV cutoff energy and the  $k$  sampling mesh of  $(k_x, k_y, k_z) = (9, 9, 3)$  were set. The calculated  $M_s$  is 403  $\text{emu}/\text{cm}^3$  and the optimized lattice parameter  $a$  is 8.35 Å. The calculated  $M_s$  is larger than the experimental value of 280  $\text{emu}/\text{cm}^3$ . The lattice parameter  $a$  is similar than the values estimated by Vegard's law. Fig. 7(b) shows the calculated spin-dependent density of state for  $\text{Co}_{12}\text{Fe}_{56}\text{O}_{96}$ . The band gaps of 2.06 eV and 1.87 eV are open for spin-up state (majority spin state) and spin-down state (minority spin state), respectively. Hence, a spin-filtering effect is expected to occur when the electrons pass through this  $\text{Co}_{0.53}\text{Fe}_{2.47}\text{O}_{4.24}$  film.

The  $I$ - $V$  curves at 40 K were fitted using the Simons' equation [28] assuming a single tunnel barrier with the width of  $d$  and the height of  $\phi$ . In this equation, the tunneling current  $J$  is described by

$$J = A \left[ V + \left( 0.0115 \frac{d^2}{\phi} - 0.03155 \frac{d}{\phi^{3/2}} \right) V^3 \right], \quad (1)$$

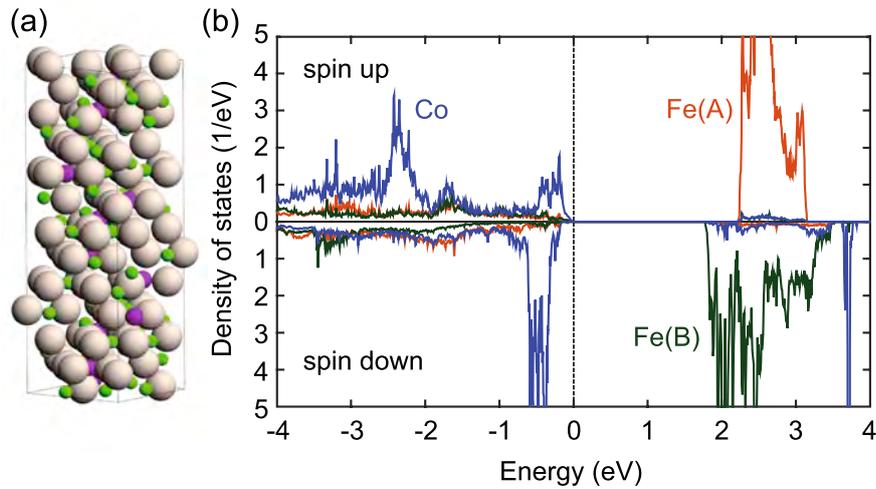
where  $V$  is the applied bias and  $A$  is an adjustable parameter. This equation leaves the barrier width  $d$  and the barrier height  $\phi$  as free parameters. The red line in Fig. 6(a) is a fitting curve. When the barrier height  $\phi$  is assumed to be 0.94 eV, the value of  $d$  is estimated to be 1.4 nm. The estimated barrier width is smaller than the designed barrier width because the barrier width in the junctions is governed by regions where the barrier is thinner. Nevertheless, the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  film shows good tunneling properties.

## 5. Conclusion

We have succeeded in fabricating perpendicularly magnetized  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films on nonmagnetic metal TiN films. The  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films grown on the TiN (001) films were tetragonally distorted and showed the lattice strain induced PMA. The  $\text{Co}^{2+}$  ions were replaced by  $\text{Fe}^{3+}$  ions and vacancies and the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films were in the intermediate structure between ferromagnetic insulator  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . First principles calculation predicted that the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films have a good insulating character and the different barrier height depending on the spin direction of tunneling electrons. The good tunneling conductivity was observed for the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  junctions. Additionally, the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  is not expensive and has high Curie temperature. It is expected that the  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$  films can be applied to the spin filtering of perpendicularly magnetized spintronics devices.

## Acknowledgements

This work was supported by JSPS KAKENHI (Grant No: 25287086) and by the Kazuchika Okura Memorial Foundation and Toukai Foundation for Technology. The work was also supported by the Collaborative Research Program of Institute for Chemical Research, Kyoto University (grant Nos: 2016-60, 2017-58, and 2018-62).



**Fig. 7.** (a) Crystal structure of the  $\text{Co}_{12}\text{Fe}_{56}\text{O}_{96}$  used in first principals calculation. The white, green, and purple spheres are O, Fe, and Co atoms, respectively. (b) The local density of  $\text{Co}_{12}\text{Fe}_{56}\text{O}_{96}$  of spin up and spin down states as a function of energy  $E$ . The orange, green, and blue lines are the local density at the Fe(A), Fe(B), and Co sites, respectively. Fermi energy  $E_F$  is located at  $E = 0$ .

## References

- [1] H. Shenker, Magnetic anisotropy of cobalt ferrite ( $\text{Co}_{1.01}\text{Fe}_{2.00}\text{O}_{3.62}$ ) and nickel cobalt ferrite ( $\text{Ni}_{0.72}\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.08}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), *Phys. Rev.* 107 (1957) 1246–1249.
- [2] R.M. Bozorth, E.F. Tilden, A.J. Williams, Anisotropy and magnetostriction of some ferrites, *Phys. Rev.* 99 (1955) 1788–1798.
- [3] J.-G. Lee, J.Y. Park, Y.-J. Oh, C.S. Kim, Magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  thin films prepared by a sol-gel method, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 2801–2804.
- [4] Y. Suzuki, G. Hu, R.B. van Dover, R.J. Cava, Magnetic anisotropy of epitaxial cobalt ferrite thin films, *J. Magn. Magn. Mater.* 191 (1999) 1–8.
- [5] A. Lisfi, C.M. Williams, L.T. Nguyen, J.C. Lodder, A. Coleman, H. Corcoran, A. Johnson, P. Chang, A. Kumar, W. Morgan, Reorientation of magnetic anisotropy in epitaxial cobalt ferrite thin films, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 054405.
- [6] H. Yanagihara, K. Uwabo, M. Minagawa, E. Kita, N. Hirota, Perpendicular magnetic anisotropy in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$  films epitaxially grown on  $\text{MgO}(001)$ , *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 07C122.
- [7] M.A. Tanaka, K. Harada, M. Takemura, K. Mibu, J. Inoue, Nonlinear strain dependence of magnetic anisotropy in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  films on  $\text{MgO}(001)$  substrates, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 17C101.
- [8] J.S. Moodera, X. Hao, G.A. Gibson, R. Meservy, Electron-spin polarization in tunnel junctions in zero applied field with ferromagnetic EuS barriers, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 637–640.
- [9] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthelmy, A. Fert, Tunnel junctions with multiferroic barriers, *Nat. Mater.* 6 (2007) 296–302.
- [10] M.G. Chapline, S.X. Wang, Room-temperature spin filtering in a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic tunnel barrier, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 014418.
- [11] Y.K. Takahashi, S. Kasai, T. Furubayashi, S. Mitani, K. Inomata, K. Hono, High spin-filter efficiency in a Co ferrite fabricated by a thermal oxidation, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 072512.
- [12] Y. Kajiwara, K. Harii, S. Takahashi, J. Ohe, K. Uchida, M. Mizuguchi, H. Umezawa, H. Kawai, K. Ando, K. Takanashi, S. Maekawa, E. Saitoh, Transmission of electrical signals by spin-wave interconversion in a magnetic insulator, *Nature* 464 (2010) 262–266.
- [13] J. Slonczewski, Origin of Magnetic anisotropy in cobalt-substituted magnetite, *Phys. Rev.* 110 (1958) 1341–1348.
- [14] J. Inoue, H. Itoh, M.A. Tanaka, K. Mibu, T. Niizeki, H. Yanagihara, E. Kita, Study of perpendicular magnetic anisotropy and magneto-elastic coupling in the first principles and phenomenology, *IEEE Trans. Magn.* 49 (2013) 3269–3272.
- [15] T. Niizeki, Y. Utsumi, R. Aoyama, H. Yanagihara, J. Inoue, Y. Yamasaki, H. Nakao, K. Koike, E. Kita, Extraordinarily large perpendicular magnetic anisotropy in epitaxially strained cobalt-ferrite  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4(001)$  ( $x = 0.75, 1.0$ ) thin films, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 162407.
- [16] H. Yanagihara, S. Sharmin, T. Niizeki, E. Kita, Magnetic properties of spinel ferrite thin films grown by reactive sputtering, *Mater. Trans.* 57 (2016) 777–780.
- [17] M. Tachiki, T. Hosomi, T. Kobayashi, Room-temperature heteroepitaxial growth of  $\text{NiO}$  thin films using pulsed laser deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 1817–1820.
- [18] M. Khodaei, S.A.S. Ebrahimi, Y.J. Park, S.H. Choi, C.-G. Kim, J. Son, S. Baik, Thickness dependent magnetic properties of (111)-oriented  $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$  thin film grown by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films* 571 (2014) 62–68.
- [19] H. Yanagihara, M. Myoka, D. Isaka, T. Niizeki, K. Mibu, E. Kita, Selective growth of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  films with reactive magnetron sputtering, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 175004.
- [20] T. Shinjo, K. Mibu, Y. Yoshida, G. Langouche (Eds.), *Mössbauer Spectroscopy Tutorial Book*, Springer Science & Business Media, 2012, pp. 243–265.
- [21] J.A. Moyer, C.A.F. Vaz, D.A. Arena, D. Kumah, E. Negusse, V.E. Henrich, Magnetic structure of Fe-doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  probed by x-ray magnetic spectroscopies, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 054447.
- [22] D.H. Lee, H.S. Kim, J.Y. Lee, C.H. Yo, K.H. Kim, Characterization of the magnetic properties and transport mechanisms of  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  spinel, *Solid State Commun.* 96 (1995) 445–449.
- [23] J. Inoue, S. Honda, H. Itoh, K. Mibu, H. Yanagihara, E. Kita, Effects of impurity states on exchange coupling in Fe/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  junctions, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 184431.
- [24] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558–561.
- [25] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758–1775.
- [26] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [27] L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: an LSDA+U study, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 1505–1509.
- [28] J.G. Simmons, Low-voltage current-voltage relationship of tunnel junctions, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 238–239.



## 4. 參考資料



京都大学化学研究所  
化学関連分野の深化・連携を基軸とする先端・学際研究拠点  
平成30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、文部科学大臣から国立大学共同利用・共同研究拠点としての認定を受け、化学研究所の活性を基盤とする「化学関連分野の深化・連携を基軸とする先端・学際研究拠点」として国内外の化学関連分野の研究者との共同利用・共同研究を推し進めてまいりました。この第一期拠点活動の成果に対して、有り難いことに平成27年度の文部科学省拠点期末評価ではS評価を頂きました。これを受けて、平成28年度からの第二期拠点活動においては、多様でグローバルな化学分野の共同研究を一層強力に推進すべく、さらなる事業展開を図っております。

つきましては、化学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30年度の拠点共同利用・共同研究の課題公募をさせて頂きたく存じます。

この公募に当たりましては、分野選択型（計画研究型）、課題提案型、連携・融合促進型および施設・機器利用型の四つに分けて研究課題を募集いたします。これらの課題の実施に際しては当研究所の専任教員または客員教員との共同研究を基調といたしますが、いずれの課題でも後述の共通設備・機器・資料等のご利用が可能です。なお、各課題とも、海外研究者を研究協力者に含めての国際共同研究も実施可能です。これらの点も勘案いただき、本公募要領の詳細について十分ご確認の上、期日（平成30年1月22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30年4月1日から平成31年3月31日まで）。

## 2. 研究課題分類

下記のような分類（型）ごとに研究課題を募集いたします。いずれの課題についても、分類ないし分野の担当者もしくは当研究所で対応する共同研究者にご一報の上、ご申請下さい。また、研究経費に関しては、p.3の表をご覧ください。

### 2-1. 分野選択型（計画研究型）研究課題

分野選択型（計画研究型）研究課題は、あらかじめ設定された分野に関して化学研究所内の研究者と共同で遂行する課題です。平成30年度は下記の5分野について課題を公募いたします。5分野を合わせて、萌芽的な課題と発展的な課題をそれぞれ20件程度、採択の予定です。

ビーム科学分野（担当者：阪部 周二；sakabe@laser.kuicr.kyoto-u.ac.jp）

基本テーマ：先進量子ビームの応用とその複合も含む新たな分析手法の創出

趣旨：レーザー、X線、電子線、イオンビームなどの量子ビームを高度に制御し、先端的研究手段として確立すると共にこれらを複合的に用いて、単一の手法では検出不能な超高速化学過程や極微細領域での物理化学的变化などの詳細を明らかにすることを目指します。また、超短パルス等により高度な量子ビームの開発・制御技術の確立とこれを用いた新たな分析手法の創出も目指します。

元素科学分野（担当者：中村 正治；masaharu@scl.kyoto-u.ac.jp）

基本テーマ：元素科学に基づく物質創製・機能探索

趣旨：元素の性質を精査・理解し新たな特性を引き出し、この特性をもとに優れた機能を有する新物

質の創製を推進します。元素と社会の関わりを俯瞰した元素活用の戦略的方法論も開拓します。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/sites/international\\_exchange/agreement/](http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/sites/international_exchange/agreement/) 参照）との共同研究を開始する場を求めていることも可能です。また、この目的に沿った研究集会の開催も本課題として応募いただけます。4件程度を採択する予定です。

## 2-4. 施設・機器利用型研究課題（担当者：倉田 博基；kurata@eels.kuicr.kyoto-u.ac.jp）

施設・機器利用型研究課題は、[http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/sites/research\\_activities/joint\\_research/kaken\\_kyodo\\_instr/](http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/sites/research_activities/joint_research/kaken_kyodo_instr/)（拠点ホームページ）に記載の共通設備・機器・資料等の利用を主とする共同研究課題です。16件程度を採択する予定です。

平成30年度共同利用・共同研究経費概算値

	経費上限/件* (千円)
分野選択型萌芽的研究	500
分野選択型発展的研究	1,000
課題提案型萌芽的研究	500
課題提案型発展的研究	1,000
連携・融合促進型研究	500
施設・機器利用型研究	500

\*表中の金額は目安です。予算の状況に応じた減額もありえますことをご了解下さい。  
経費内での備品費、消耗品費、旅費の配分は、申請者と化学研究所の共同研究者が協議して決定下さい。特に、旅費については、地域性を勘案してご決定下さい。

### 3. 共同研究応募方法

#### 3-1. 申請資格

国公立大学、国公立研究機関、独立行政法人等の専任研究者、または、これに準ずる者。

#### 3-2. 申請書記入要領

申請に当たっては、該当する募集分類・分野の担当者もしくは当研究所で対応する共同研究者と、事前に研究課題、研究内容、研究経費に関して、必ずご協議下さい。対応する共同研究者は、当研究所の専任教員または平成30年度客員教員からお選び下さい。なお、教員のリストは下記の化学研究所ホームページをご参照下さい。

教員リスト [http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/sites/research\\_activities/chemist/](http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/sites/research_activities/chemist/)

また、対応する共同研究者をお決めになれない場合は、各分類・分野の担当者に、まず、ご相談ください。上記の表の経費上限は目安です。特に、経費内での備品費、消耗品費、旅費の配分については、当研究所で対応する共同研究者と十分にご協議の上で申請下さい。特に、旅費については、地域性を勘案してご申請下さい。

課題申請は、本要領に添付の分野選択型共同利用・共同研究申請書（様式1）、課題提案型共同利用・共同研究申請書（様式2）、連携・融合促進型共同利用・共同研究申請書（様式3）、施設・機器利用型共同利用・共同研究申請書（様式4）に必要事項を記入し、下記の要領で、化学研究所共同研究推進室にご提出下さい。

なお、各課題とも、海外研究者を研究協力者に含めての国際共同研究も実施可能です。この場合、様式1～4の左肩の欄にチェックを入れて、ご申請下さい。

<記入上の注意事項>

1. ※を付した事項は当研究所で記入します。
2. 当研究所で対応する共同研究者は必ずご記入下さい。
3. 申請者（研究代表者）と共同研究者の役割分担を明記して下さい。事前に共同研究者の承諾を得ていただくことが必要です。

#### 3-3. 提出期限および提出先

応募に当たっては、前記の申請書にご記入の上、平成30年1月22日（月）までに、下記宛に電子メール添付書類（Word書類）としてお送り下さい。

書類提出先および問い合わせ先

京都大学化学研究所共同研究推進室 共同利用・共同研究係

E-mail: [icr-hub@scl.kyoto-u.ac.jp](mailto:icr-hub@scl.kyoto-u.ac.jp), 電話: (0774) 38-3121

#### 4. 課題選考と採択通知

応募課題の採否は、当研究所の共同研究委員会で審査し、運営評議会の承認を経て決定されます。審査に際しては、共同研究の申請内容だけでなく、予算枠や、共通設備・機器・資料の使用時間等も考慮いたします。採否の結果（内定）については、平成30年3月に当研究所の所長から研究代表者に通知いたします。

#### 5. 研究の実施および研究成果報告

##### 5-1. 研究経費等

研究代表者と当研究所で対応する共同研究者には、予算の範囲内で、研究経費（備品費および消耗品費）と旅費が支給されます。また、研究協力者（学生も含めることが可能です\*）にも予算の範囲内で旅費が支給されます。共同研究の実施に当たっては、まず対応する共同研究者にご連絡下さい。なお、当研究所には、共同研究者のための宿泊施設はありません。

\* 研究協力者について、学生の場合は原則として大学院生といたします。なお、傷害保険等に加入していることが必要です。

##### 5-2. 研究成果報告

採択された研究課題については、研究成果報告書を次に記す作成要領に従って記載・提出していただきます。その報告書は、まとめて当研究所の共同利用・共同研究報告書集として公開させていただきます。また、その内容を研究成果報告会でご報告いただくことがあります。なお、報告会についての詳細は、採択課題の研究代表者に後日お知らせいたします。

##### 5-3. 研究成果報告書の作成要領

分野選択型研究、課題提案型研究、施設・機器利用型研究については1頁、連携・融合促進型研究については2頁の報告書を（様式5）を用いて作成下さい。A4版の用紙には1頁あたり1,200字程度が記載できます。図表などカラーを用いても構いませんが、報告書集刊行の際はモノクロ印刷になることもありますので、その点をお含み置き下さい。

1頁の1行目の中央に研究課題名、3行目に右詰めで研究代表者の氏名と所属、5行目から本文を記載して下さい。なお、当研究所で対応した共同研究者は報告書の共著者とはせず、必要に応じて本文中に明記して下さい。また、国際共同研究の場合、報告書はできるだけ英文でご作成ください。

##### 5-4. 報告書の内容

形式は自由ですが、例えば、実験的研究では、目的、実験方法、実験結果、考察、成果報告（論文、学会発表等）をお書き下さい。なお、連携・融合促進型研究で研究集会を開催した場合には、研究集会のプログラム、参加者名簿（所属機関・部局・職名を明記）、および、作成された場合は要旨集または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31年2月末日とします。電子ファイル（フォントの埋め込みを行ったWordファイルと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。（例 2018-1 田中.doc、2018-1 田中.pdf）

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・H30年度採択課題(応募155件・採択115件)

課題番号	研究代表者	研究代表者所属	国内 研究協力者	型	選択 分野	実施 状況	国際	課題名(和文・英文)
2018-1	河合 武司	東京理科大学工学部	倉田 博基	分野選択型	1 萌芽的			キラルな金属ナノ結晶の作製とその光学特性の解明 Fabrication of chiral metal nanocrystals and clarification of their optical property
2018-2	有川 安信	大阪大学レーザー科学研究所	井上 峻介	分野選択型	1 発展的			スピン偏極重水素ターゲットのレーザー駆動光核反応による高指向性中性子発生 Directional neutron generation via laser-driven-photonuclear reaction by using a spin polarized deuterium target
2018-3	藤岡 慎介	大阪大学レーザー科学研究所	井上 峻介	分野選択型	1 萌芽的	国際		マルチピコ秒の相対論的放射圧で駆動される臨界面の超高速運動の観測 Probing ultrafast motion of critical surface pushed by multi-pico-second relativistic radiation pressure
2018-4	老川 典夫	関西大学化学生命工学部	藤井 知実	分野選択型	1 発展的			X線構造解析によるマレイル群糖還元酵素の反応機構研究 X-Ray Structural Studies on Reaction Mechanism of Maleylacetate Reductase
2018-5	加藤 志郎	香川大学国際希少種研究教育機構	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 X-ray Crystallographic Studies on Thermostability and Substrate Specificity of L-Asparaginase
2018-6	草場 光博	大阪産業大学工学部電子情報通信工学科	橋田 昌樹	分野選択型	1 発展的			レーザー吸収制御による半導体の微細加工に関する基礎研究 Fundamental study on micro-fabrication of metal with controlling laser absorption
2018-7	長島 健	摂南大学基礎理工学機構	橋田 昌樹	分野選択型	1 発展的			高輝度テラヘルツ波による材料表面への新規機能性付与 Advanced functionality on materials induced by Intense THz interaction
2018-8	時田 茂樹	大阪大学レーザーエネルギー学研究所センター	阪部 周二	分野選択型	1 発展的			レーザー駆動高強度テラヘルツ表面波の研究 A study of laser driven high-intensity terahertz surface wave
2018-9	藤田 和久	光産業創成大学院大学	阪部 周二	分野選択型	1 発展的			超高強度レーザー生成重陽子ビームの大強度化・リチウムイオン電池計測、小型中性子源開発を目指して Intense deuteron beam generation by ultra-intense laser irradiation for development of Li-battery diagnostics and laser-driven compact neutron source
2018-10	照沼 信浩	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			加速器ビーム制御コンポーネントの永久磁石化の検討 Investigation of accelerator beam component using permanent magnets
2018-11	羽島 良一	量子科学技術研究開発機構	岩下 芳久	分野選択型	1 発展的			化学反応の量子制御を目指したOEP安定化自由電子レーザーのための省電力型超伝導加速空洞の製作方法の研究 Fabrication Process of a Superconducting Electron Accelerating Cavity Operated by Small Electricity Power for a CEP-stabilized Free-Electron Laser
2018-12	北口 雅暎	名古屋大学現象解析研究センター	岩下 芳久	分野選択型	1 萌芽的			中性子速度濃縮法の開発 Development of neutron velocity concentrator
2018-13	佐伯 学行	高エネルギー加速器研究機構加速器研究施設	岩下 芳久	分野選択型	1 発展的			超伝導空洞の内面処理による高性能化とコスト削減の研究 Research on the high-performance superconducting cavity and the cost reduction by noble inner-surface processes
2018-14	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、六極磁石によるバルス中性子透過イメージ拡大の研究 Study on magnification of the pulsed-neutron transmission image using the sextupole magnet, aimed at visualization of charge and discharge in the electrode materials of Li-ion batteries
2018-15	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			金属換カルベニウムイオンおよびシリルカチオンの創製とルイス酸触媒への応用 Construction of metal-substituted carbenium ion and silyl cation and their applications for Lewis acid catalysts
2018-16	松尾 司	近畿大学理工学部	小澤 文幸	分野選択型	2 萌芽的			低配位リン化合物を配位子とする遷移金属錯体の合成と触媒反応への応用 Synthesis of Transition Metal Complexes Bearing a Low-coordinate Phosphorus Ligand and Their Application to Catalytic Reactions

2018-17	坂牛 健	物質・材料研究機構	梶 弘典	分野選択型	2	発展的	窒化炭素構造体の結晶構造決定のための基礎研究 Basic Study for Unveiling Crystal Structure of Carbon-, Nitrogen-based Frameworks
2018-18	山田 昇	長岡技術科学大学	金光 義彦	分野選択型	2	萌芽的	ペロブスカイト半導体を用いた新規冷却デバイスの実現可能性検討 Feasibility study of novel cooling devices with perovskite semiconductors
2018-19	井原 章之	情報通信研究機構本業(CT)研究所	金光 義彦	分野選択型	2	発展的	新規レーザー顕微分光技術を活用したナノ発光材料の量子物性の研究 Investigation on quantum properties of luminescent nanomaterials using novel techniques of laser microscopic spectroscopy
2018-20	小川 佳宏	上越教育大学学校教育研究科	金光 義彦	分野選択型	2	萌芽的	ヘテロダイナミクス分光法を用いた鉛ペロブスカイト太陽電池の光物性の研究 Optical properties of Pb perovskite solar cells by heterodyne interference spectroscopy
2018-21	陳 威廷	國立臺灣大學	島川 祐一	分野選択型	2	発展的	Discovery of novel functional transition-metal oxides with ultra-high-pressure condition
2018-22	笹森 貴裕	名古屋市立大学大学院システム自然科学研究科	時任 宣博	分野選択型	2	発展的	安定な酸化還元特性を示す高周期14族元素低配位化合物の合成と分子構造の解明 Synthesis of Low-coordinated Heavier Group 14 Species bearing Stable Redox Behavior and Elucidation of Their Structures
2018-23	ILIES Laurean	理化学研究所環境資源科学センター	中村 正治	分野選択型	2	発展的	機能性分子の創製を指向した普通金属触媒反応の開発 Base Metal Catalysis for Creation of Functional Materials
2018-24	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	3座アニオン性配位子を用いた幾何拘束型第一列後周期遷移金属錯体の開発 Development of first-row late transition-metal complexes with constrained geometry using tridentate anionic ligands
2018-25	村中 厚哉	理化学研究所	山子 茂	分野選択型	2	発展的	シクロパラフェニレンにおける面内芳香族性の解明 Unraveling in-plane aromaticity in cycloparaphenylenes
2018-26	中村 泰之	物質・材料研究機構構造材料拠点	山子 茂	分野選択型	2	発展的	有機テラルル化合物の反応性を利用したラジカル重合反応の機構解析 Study of the reaction mechanisms of radical polymerization utilizing the reactivity of organotellurium compounds
2018-27	竹本 和広	九州工業大学大学院情報工学研究院	阿久津 達也	分野選択型	3	萌芽的	次数相関のある複雑ネットワークの解析 Analysis of Complex Networks with Degree Correlations
2018-28	Jiangning Song	Monash University	阿久津 達也	分野選択型	3	萌芽的	Caspase酵素による切断部位予測のための新手法の開発 Novel approaches to prediction of caspase cleavage sites
2018-29	ホセ ナチエル	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	最小支配集合による複雑ネットワークの制御と解析 Control and Analysis of Complex Networks via Minimum Dominating Sets
2018-30	五斗 進	情報・システム研究機構	緒方 博之	分野選択型	3	萌芽的	既知微生物ゲノム情報に基づく培養条件の予測法開発 Development of prediction method for growth conditions based on microbial genome information
2018-31	長崎 慶三	高知大学農林海洋科学部	緒方 博之	分野選択型	3	萌芽的	赤潮発生後の生態遷移における巨大ウイルスの生態学的役割の解明 Ecological roles of giant viruses during the succession after red tide blooms
2018-32	武村 政春	東京理科大学理学部	緒方 博之	分野選択型	3	萌芽的	日本の水環境からの新規巨大ウイルスの単離とゲノム解析研究 Isolation and genome analysis of new giant viruses from Japanese aquatic environments
2018-33	高山 昌幸	名古屋工業大学	馬見塚 拓	分野選択型	3	萌芽的	多様な生物データとネットワークの統合的解析のための機械学習基盤技術開発 Machine Learning based Integration of Diverse Biological Data with Network
2018-34	茅野 光範	帯広畜産大学	馬見塚 拓	分野選択型	3	発展的	統計的機械学習による分子ネットワークの差分解析法 Differential molecular network analysis through statistical machine learning

2018-35	今吉 亜由美	京都府立大学	川端 猛夫	分野選択型	4 萌芽的	プレスピロールの全合成 Total Synthesis of Blespirol
2018-36	生越 専介	大阪大学大学院工学研究科	山子 茂	分野選択型	4 発展的	曲面ハイ共役分子と遷移金属錯体との反応性の解明とその応用 Studies on the reactivities between curved pi-conjugated molecules and transition metal complexes and their applications
2018-37	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	有機機能性材料を指向した新規非交互複素環化合物の創製 Synthesis of Novel Non-alternant Heterocycles toward Organic Functional Material
2018-38	冢 裕隆	大阪大学産業科学研究所	若宮 淳志	分野選択型	4 発展的	新規な有機半導体材料で構成される有機太陽電池 Organic Photovoltaic Devices Composed of Novel Organic Semiconductors
2018-39	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	非鉛ペロブスカイト太陽電池の電子準位と光電気物性 Electronic landscape and optoelectronics of non-lead perovskite solar cell transfer layer
2018-40	鈴木 充朗	奈良先端科学技術大学院大学	村田 靖次郎	分野選択型	4 萌芽的	熱前駆体法により成膜可能な低分子n型有機半導体の創製 Development of small-molecule n-type organic semiconductors that can be processed via precursor approaches
2018-41	村田 理尚	大阪工業大学工学部応用化学科	村田 靖次郎	分野選択型	4 萌芽的	$\pi$ 共役配位高分子の合成と熱電変換特性 Synthesis and Thermoelectric Performance of $\pi$ -Conjugated Coordination Polymers
2018-42	菅 誠治	岡山大学大学院	村田 靖次郎	分野選択型	4 萌芽的	付加脱離反応と縮環反応を駆使した新婦チエノアセン分子の合成とその物性評価 Synthesis and Properties of Novel Tehinoacenes Synthesized by Addition-Elimination Reaction and Following Cyclization
2018-43	中口 謙	近畿大学理工学部	宗林 由樹	分野選択型	5 発展的	北部北太平洋上大気エアロゾル中の生体活性微量金属の生物地球化学的研究 Biogeochemical study of bioactive trace metals in the aerosols over northern North Pacific Ocean
2018-44	石原 美弥	防衛医科大学校	寺西 利治	分野選択型	5 萌芽的	金属ナノ粒子の分光特性を利用する生体内温度変化の検出 In vivo detection of temperature change using optical spectroscopic characterization of metal nanoparticle
2018-45	山本 俊介	東北大学多元物質科学研究所	長谷川 健	分野選択型	5 萌芽的	$\pi$ 共役系ユニット含有単分子膜集積体のpMAIRS法を用いた精密構造解析 Structure Analysis of Monolayer Assembly with $\pi$ -Conjugated Units Studied by pMAIRS
2018-46	Sathish K. Sukumaran	山形大学大学院有機材料システム研究科	渡辺 宏	分野選択型	5 発展的 国際	高分子融液における分子運動の相関 Correlated molecular motion in polymeric liquids
2018-47	浦川 理	大阪大学大学院理学研究科	松宮 由実	分野選択型	5 萌芽的	様々な化学構造を持つポリウレタンの水素結合とシオロン—特性の関係 Relationship between hydrogen bonding and rheological properties of polyurethanes having several chemical structures
2018-48	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	プラズモン発熱による温度勾配形成を利用した分子凝縮の解析 Analysis of molecular condensation in temperature gradient field created through plasmonic heating
2018-49	向井 浩	京都教育大学教育学部理学科	宗林 由樹	分野選択型	5 萌芽的	液膜輸送における金属イオンの輸送効率の向上に関する研究 Study on improvement of transportation efficiency of metal ions through a liquid membrane
2018-50	西辻 祥太郎	山形大学大学院有機材料システム研究科	竹中 幹人	分野選択型	5 発展的	時分割散乱法を用いたポリカーボネートの密度揺らぎに関する研究 The study on density fluctuations of polycarbonate by using time-resolved scattering method
2018-51	山本 勝宏	名古屋工業大学大学院工学研究科	竹中 幹人	分野選択型	5 発展的	テNDER-X線領域のエネルギー—分散斜入射小角X線散乱法による有機薄膜構造解析 Depth-resolved Structure Analysis of Organic Thin Films by Energy Dispersive GISAXS utilizing TENDER X-rays
2018-52	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ナノ粒子の広温度領域における水素吸蔵特性の解明 Hydrogen absorption properties for shape controlled Pd nanoparticles in wide temperature region

2018-53	園山 正史	群馬大学大学院理工学府	長谷川 健	分野選択型	5	発展的	新規部分フッ素化リン脂質分子群の合成と膜物性・構造の解析 Analysis of physical properties and structure of partially fluorinated phospholipid bilayer
2018-54	吉田 久美	名古屋大学大学院情報科学研究科	若宮 淳志	分野選択型	5	萌芽的	フラボノイド系色素混合物を用いた色素増感太陽電池の作製と特性評価、並びに効率向上を目指した計算化学研究 Fabrication and evaluation of dye-sensitized solar cells using mixture of flavonoid compounds, and their theoretical studies toward improvement of the efficiency
2018-55	Qiu Li-Jia	北京大学生命科学院	青山 卓史	課題提案型		発展的	植物細胞形態形成における遺伝子発現制御ネットワーク Regulatory Network of Gene Expression for Plant Cell Morphogenesis
2018-56	Jong-Myong Kim	理化学研究所環境資源科学センター	青山 卓史	課題提案型		萌芽的	転写因子 ARR1の植物染色体DNA上における動態の研究 Dynamics of the transcription factor ARR1 on plant chromosomal DNA
2018-57	長澤 和夫	東京農工大学工学部生命工学科	上杉 志成	課題提案型		発展的	ビタミンDの新機能の調節 Modulation of New Cellular Functions of Vitamin D
2018-58	Zhou Lu	Fudan University	上杉 志成	課題提案型		萌芽的	生理活性自己集合性化合物の発見と利用 Discovery and Use of Bioactive Self-Assembling Molecules
2018-59	西川 元也	東京理科大学薬学部	上杉 志成	課題提案型		萌芽的	合成細胞接着分子を利用した移植細胞延命化による損傷治癒の促進 Promotion of wound healing by a synthetic cell-adhesion molecule
2018-60	長浜 太郎	北海道大学工学研究院	小野 輝男	課題提案型		発展的	スピネルフェライト/非磁性重金属系における界面構造とスピンの流現象の解明 Interface structure and spin current phenomena of spinel ferrite/heavy metal systems.
2018-61	山田 啓介	岐阜大学工学部	小野 輝男	課題提案型		発展的	単一Niナノワイヤーにおける磁壁電流駆動の観測 Observation of Current-Driven Domain Wall Motions in the Ni nanowire
2018-62	田中 雅章	名古屋大学物理学工学科	小野 輝男	課題提案型		萌芽的	強磁性絶縁体垂直磁化膜によるトンネル型スピントラニクス効果に関する研究 Study of spin-filtering effect of the magnetic insulator films with perpendicular magnetic anisotropy
2018-63	千葉 大地	東京大学大学院工学系研究科	小野 輝男	課題提案型		発展的	誘導磁気モーメントを有する系における磁壁移動速度に対する電界効果 Electric field effect on magnetic domain wall velocity in a system with an induced magnetic moment
2018-64	KIM, Kab-Jin	Korea Advanced Institute of Science and Technology	小野 輝男	課題提案型		萌芽的	トポロジカルホール効果の実時間観測 Real time observation of topological Hall effect
2018-65	仲谷 栄伸	電気通信大学情報理工学研究科	小野 輝男	課題提案型		萌芽的	電界によるスカーミオンの高速移動 Electric field induced Skyrmion motion
2018-66	生駒 忠昭	新潟大学大学院	榎 弘典	課題提案型		萌芽的	熱活性遅延蛍光分子のスピンの動力学研究 Studies on Spin Dynamics of TADF Molecules
2018-67	Jun Xu	Chinese Academy of Sciences	榎 弘典	課題提案型		発展的	Mechanism study of heterogeneous catalysis on zeolites by DNP-NMR
2018-68	小林 武史	U.S. Department of Energy, Ames National Laboratory	榎 弘典	課題提案型		発展的	動的核分極固体NMRによる有機テラバイス分子の局所構造解析 Determination of high-order structure of organic device molecules using dynamic nuclear polarization solid-state NMR
2018-69	倉田 敦志	近畿大学農学部	栗原 達夫	課題提案型		萌芽的	腸内細菌および発酵食品由来細菌が生産する膜小胞の特性と形成機構 Characteristics of membrane vesicles produced by intestinal bacteria and fermented food-derived bacteria and their biogenesis
2018-70	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	微生物の金属呼吸における金属誘導性タンパク質の機能解析 Functional study of metal-induced proteins in microbial metal respiration

2018-71	大森 勇門	大阪工業大学工学部	栗原 達夫	課題提案型	発展的	合成ペプチドを用いた結合態D-アミノ酸の生成機構の解析 Studies on the formation mechanism of the bound D-amino acids using the synthetic peptides
2018-72	高梨 功次郎	信州大学山岳科学研究所	渡辺 文太	課題提案型	萌芽的	植物の多環性芳香族二次代謝産物の生成に関与する環形成酵素の同定および機能解析 Determination and functional analyses of cyclization enzymes in the biosynthesis of plant polycyclic aromatic compounds
2018-73	大西 利幸	静岡大学大学院農学領域	渡辺 文太	課題提案型	発展的	植物におけるヒト型ステロイドホルモンの生成および機能の解明 Studies on the biosynthesis and physiological functions of human steroidal hormones in plant.
2018-74	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	レアメタルに対して高選択的な認識・分離系の開発 Development of recognition and separation system highly selective for rare metals
2018-75	山本 雅哉	東北大学大学院工学研究科	大野 工司	課題提案型	発展的	再生医療を指向した二次元配列された微粒子により誘導される間葉系幹細胞の分化挙動解析 Studies on mesenchymal stem cells differentiation induced by two-dimensional ordered arrays of monodisperse microparticles with a polymer brush for regenerative medicine
2018-76	藤塚 守	大阪大学産業科学研究所	山子 茂	課題提案型	発展的	D-ベンゾグロハラフェニル内光誘起電荷分離過程 Intramolecular photoinduced charge separation in D-A cycloparaphenylenes
2018-77	Youngdon Kwon	Sungkyunkwan University	松宮 由実	課題提案型	萌芽的 国際	末端会合/解離平衡下における絡み合い鎖のreptation緩和 Reptation Relaxation of Entangled Polymer Chains Undergoing Head-to-Head Association and Dissociation.
2018-78	萩原 正規	弘前大学大学院理工学研究科	佐藤 慎一	課題提案型	萌芽的	アンチセンス核糖によるグアニン四重鎖構造を介したRNA構造・機能制御 Antisense-Induced Guanine Quadruplex Formation in mRNAs
2018-79	尾坂 格	広島大学大学院工学研究科	脇岡 正幸	課題提案型	発展的	新規π共役系ポリマーの開発と有機薄膜太陽電池への応用 Development of novel π-conjugated polymers and their application to organic photovoltaics
2018-80	山中 正浩	立教大学理学部化学科	川端 猛夫	課題提案型	発展的	4-ピロリジン-ピリジン型分子触媒による化学選択的アシル化反応の理論的解析 Theoretical Study on Chemoselective Acylation Catalyzed by 4-Pyrroldinopyridine Derivatives
2018-81	伊藤 彰近	岐阜薬科大学薬学部	川端 猛夫	課題提案型	萌芽的	位置及び立体選択的酸化触媒の開発 Development of Catalysts for Regio- and Stereoselective Oxidation
2018-82	永澤 秀子	岐阜薬科大学薬学部	川端 猛夫	課題提案型	萌芽的	有機触媒による無保護糖類の位置選択的リン酸化、硫酸化法の開発と薬物送達への応用 Development of organocatalytic site-selective phosphorylation and sulfation reactions of carbohydrate and its application to drug delivery
2018-83	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 国際	真空内四光波混合の探索 Search for four wave-mixing in the vacuum
2018-84	畑野 敬史	名古屋大学大学院工学研究科物質科学専攻	菅 大介	課題提案型	発展的	電界誘起電気化学的エッチングを利用した遷移金属酸化物物における機能開発 Exploring functional properties transition metal oxides by electric-field-induced electrochemical etching
2018-85	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	抽出剤含浸樹脂を用いた固相抽出における界面活性剤の協同効果 Synergistic effect of surfactant for solid phase extraction using solvent impregnated resin
2018-86	山本 貴広	産業技術総合研究所機能化学研究部門	大野 工司	課題提案型	発展的	高分子/アゾベンゼン混合液晶系における上限臨界溶液温度の異常な光応答に関する研究 Study on unusual photoresponses of upper critical solution temperature of polymer solutions using an azobenzene-doped liquid-crystalline solvent/photosensitive liquid crystals
2018-87	橋 泰宏	RMIT 工学研究科	寺西 利治	課題提案型	発展的 国際	半導体ナノ結晶複合材料の界面構造制御と光誘起電荷移動ダイナミクスの評価 Interfacial structure control and photo-induced charge transfer dynamics of semiconductor nanocrystal based hybrid materials
2018-88	真島 豊	東京工業大学フロンティア材料研究所	寺西 利治	課題提案型	萌芽的	Au25クラスター常温動作単電子トランジスタ Room temperature operation of Au25 cluster single-electron transistor

2018-89	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	国際	振動分光法を用いたセイロベンケイの葉の表面のオゾン酸化過程の解明 Vibrational spectroscopy study on ozonolysis of Kalanchoe pinnata leaf surface
2018-90	牧野 俊晴	産業技術総合研究所 先進パワーエレクトロニクス研究センター	水落 憲和	課題提案型	発展的	国際	ダイヤモンド中のNV中心量子ビットの電気的制御と電気的検出 Electrical control and detection of qubit of NV center
2018-91	徳田 翔夫	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	国際	ダイヤモンド中のNV中心のスピニコヒーレンス時間の長時間化 Toward long spin coherence time of NV center in diamond
2018-92	波多野 陸子	東京工業大学大学院理工学研究科工学院電気電子系	水落 憲和	課題提案型	発展的	国際	超高感度磁気センサのためのダイヤモンドNV中心の研究 Research toward ultra-high sensitivity sensor by using diamond
2018-93	灰野 岳晴	広島大学大学院理学研究科	山子 茂	課題提案型	発展的	国際	超分子マルチブロック共重合体の合成と機能創製 Development of Functional Supramolecular Multiblock Copolymer
2018-94	高野 敏志	名古屋大学大学院工学研究科	渡辺 宏	課題提案型	発展的	国際	様々なブロック長を有する2成分多元ブロック共重合体のシークエンス長とセグメントサイズの関係 Investigation of relationship between sequence length and segment size of various kinds of two-component multiblock copolymers
2018-95	岩永 哲夫	岡山理科大学理学部化学科	若宮 淳志	課題提案型	萌芽的	国際	トリフェニルアミンユニットを組み込んだ大環状分子を基盤とした有機機能性材料の創製 Creation of Organic Functional Materials Based on Macrocycles Incorporating Triphenylamine Units
2018-96	藤本 憲次郎	東京理科大学理工学部先端化学科	菅 大介	連携・融合促進型		国際	次世代材料の創製に向けたジョイントセミナー Joint seminar 2018 on next generation materials
2018-97	Richard Cheng	国立台湾大学化学系	二木 史朗	連携・融合促進型		国際	アルギニンベンゼンブナドの構造変化と細胞内移送能の向上 Facile intracellular delivery by the structural alteration of oligoarginines
2018-98	Sandrine SAGAN	フランス国立科学研究所	二木 史朗	連携・融合促進型		国際	アルブミンを血中保持剤に用いた薬物送達 Novel drug-delivery system using albumin as a reservoir
2018-99	Ernest Graitl	ハルゼン大学ハルゼンナノ生物医学研究所	二木 史朗	連携・融合促進型		国際	癌への薬物送達を目指した機能設計 Functional design for drug delivery into brain
2018-100	Ferenc HUDECZ	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 Modification of cell-penetrating peptides for the effective delivery of molecules into the cells
2018-101	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14回ワークショップ The 14th International Workshop for East Asian Young Rheologists
2018-102	Sanghoon Kim	University of Ulsan	小野 輝男	連携・融合促進型		国際	Study on emergent spin-orbit phenomena in artificial superlattices without structural inversion symmetry
2018-103	宮坂 等	東北大学金属材料研究所	島川 祐一	連携・融合促進型			第3回「固体化学フォーラム」研究会 3rd Solid-State Chemistry Forum
2018-104	宮本 光貴	鳥栖大学大学院総合理工学研究科	倉田 博基	施設・機器利用型			核融合プラズマ対向材中の水素・ヘリウム挙動に関する電子分光学的研究 Nano-electron spectroscopic study on hydrogen and helium behavior in plasma facing materials for nuclear fusion devices
2018-105	菅郷 友宏	茨城大学工学部生体分子機能工学科	時任 宣博	施設・機器利用型			単結晶X線構造解析を用いた、含フッ素共役分子の結晶構造におけるフルオラス相互作用の解明 Elucidation of the fluorous interactions in the crystal structures of fluorine-containing conjugated molecules by the single-crystal X-ray structural analysis
2018-106	箕浦 真生	立教大学理学部	時任 宣博	施設・機器利用型			トリプチルメチル基を速度論的安定化に用いるに高反応性典型元素化学種の合成と構造 Synthesis and Structure of Kinetically Stabilized Main Group Element Compounds using Triptycylmethyl Groups

2018-107	高橋 まさえ	東北大学大学院農学研究科	時任 宣博	施設・機器利用型	フラットで完璧な $\pi$ 共役二次元シートシリセンの理論設計とその物性探索 Theoretical design of flat and perfect two-dimensional $\pi$ -conjugated "silicene" and the search of their solid-state properties
2018-108	斉藤 光	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	電子エネルギー損失分光によるギャッププラズモンモードの分析 Analysis of gap plasmon modes by electron energy-loss spectroscopy
2018-109	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	非対称型シリコンおよび関連 $\pi$ 電子系の合成と物性解明 Synthesis and Elucidation of Properties of Unsymmetrically-Substituted Disilyne and Related $\pi$ -Electron Systems
2018-110	松尾 司	近畿大学理工学部	時任 宣博	施設・機器利用型	14族元素低配位化合物の合成と分子構造の解明 Synthesis and Structural Characterization of Low-Coordinate Compounds of Group 14 Elements
2018-111	長洞 記嘉	福岡大学理学部化学科	時任 宣博	施設・機器利用型	アミノ基を有する含リン芳香族化合物の合成と構造解析 Synthesis and structures of phosphorus-containing aromatics bearing an amine moiety
2018-112	徳永 雄次	福井大学術研究院工学系部門	中村 正治	施設・機器利用型	超高感度FT-MSを活用したポルフィリンヘテロ多量体の観測—分子認識、高次化、及び、不斉誘起における動的挙動の精密解析 Studies of porphyrin hetero-dimer formation by using high-resolution FT-MS spectroscopic monitoring. Precise analysis of its molecular recognition, oligomerization, and dynamic chirality
2018-113	桑野 修	奈良県立医科大学医学部	磯崎 勝弘	施設・機器利用型	質量分析イメージング法を用いたステロイドホルモン産生機構の研究 Study of the mechanism of steroid hormone production using imaging mass spectrometry
2018-114	小安 善一郎	東京大学大学院理学系研究科化学専攻	磯崎 勝弘	施設・機器利用型	精密質量分析を用いる新規配位子保護金属クラスターの組成決定 Determination of compositions of protected novel metal clusters with precise mass analysis
2018-115	根岸 雄一	東京理科大学理学部応用化学科	磯崎 勝弘	施設・機器利用型	親水性オレート保護金属クラスターの合成とLC/MSIによる精密分離及び評価 Synthesis of Metal Clusters Protected by Hydrophilic Thiolate, and Precise Separation and Evaluation by LC/MS

