

京都大学化学研究所
共同利用・共同研究拠点

化学関連分野の深化・連携を基軸とする
先端・学際研究拠点

平成22年度成果報告書

まえがき

京都大学化学研究所は、平成 22 年度から「化学関連分野の深化・連携を基軸とする先端・学際研究拠点」としての共同利用・共同研究拠点の活動を開始致しました。本拠点では、化学関連分野の研究者の皆様からの要請を踏まえ、化学研究所の研究分野の広がりと深さ、そしてこれまでの連携実績を活かして先端・学際的共同利用・共同研究を推進するとともに、国内外の研究機関の相互協力を担保するハブ環境の提供も目指しています。特に、化学関連分野の研究者の皆様と化学研究所の教員との間で、分野選択型、課題提案型、施設・機器利用型、連携・融合促進型等の多彩な共同研究を遂行するとともに、各種国際会議、シンポジウム、研究会等を主共催することで、多様でグローバルな化学研究を展開し、次代の化学関連分野を担う広い視野を持った若手研究者の輩出も図っています。また、所外、学外の有識者と化学研究所の教員を委員とする共同研究委員会および運営評議会を核として、共同研究課題の公募・採択などの拠点運営を円滑に遂行しています。拠点活動開始の初年度である平成 22 年度には、68 件の共同利用・共同研究を採択・遂行し、3 件の国際会議と 5 件のシンポジウム、研究会を主共催致しました。今後は、本拠点の活動をさらに充実・活性化させて行く所存でございますので、皆様にはさらなるご支援・ご協力をよろしくお願い申し上げます。

本報告書は、上記の平成 22 年度拠点活動の成果をとりまとめたものです。本報告書をご一読頂き、今後の本拠点の目指すべき方向や活動の推進方法などに関しまして忌憚のないご意見をお聞かせ頂ければ幸甚に存じます。

化学研究所
所長 時任 宣博

平成22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

2010-1.	X線構造解析による代謝酵素の反応機構解明	関西大学化学生命工学部	老川 典夫	1
2010-2.	極低温イオンビームの実現に向けた多次元ドップラーレーザー 冷却法に関する研究	広島大学先端物質科学研究所	伊藤 清一	3
2010-3.	低温菌由来タンパク質の環境適応に関するX線構造解析	関西大学化学生命工学部	郷上 佳孝	5
2010-4.	冷却イオンビームを用いた時間分解細胞照射手法の開発と その応用に関する研究	放射線医学総合研究所物理工学部	野田 耕司	7
2010-5.	コンプトン散乱CTによる電子密度分布測定法に関する研究	名古屋大学大学院工学研究科	山崎 淳	9
元素科学分野				
2010-6.	酸化還元活性な四鉄骨格に架橋配位した非平面形カルボカチオン の創製と機能	弘前大学大学院理工学研究科	岡崎 雅明	11
2010-7.	ワイドギャップ窒化物系混晶半導体における局在機構の解明と 光機能性	山口大学大学院理工学研究科	山田 陽一	13
2010-8.	還元的脱離反応を促進する金属配位子の設計・合成と そのシクロパラフェニレン合成への応用	岡山大学大学院自然科学研究科	是永 敏伸	15
2010-9.	高屈折率透明樹脂の開発を指向した含金属フェノール樹脂の合成	東京工業大学大学院理工学研究科	小西 玄一	17
2010-10.	フラストレート磁性体の基底状態と磁気励起	福井大学大学院工学研究科	菊池 彦光	19
2010-11.	鉄触媒炭素—炭素結合生成反応の反応機構解析と 高活性鉄触媒の開発	九州大学先導物質化学研究所	永島 英夫	21
2010-12.	新規多座配位子を用いた液液抽出系における金属イオンの 抽出挙動の調査	京都教育大学教育学部理学科	向井 浩	23
2010-13.	鉄触媒カップリング反応による糖アセチレン化合物の 効率合成と刺激応答性発光機能の探索	岡山理科大学工学部	折田 明浩	25

バイオ情報学分野

2010-14.	PNA-CPP コンジュゲートによる効率的な siRNA の細胞内運搬	岡山大学大学院自然科学研究科	北松 瑞生	27	
2010-15.	プロテオリシス制御機構解明への統合型データマイニング	東京都臨床医学総合研究所	反町 洋之	29	
2010-16.	ステロイドホルモン生合成および代謝に関する シトクロム P450 酵素の機能予測法の確立	静岡大学若手グローバル研究リーダー育成拠点	大西 利幸	31	
2010-17.	高精度イネアノテーション情報を用いたイネ代謝経路構築	農業生物資源研究所基盤研究領域	ゲノム情報研究ユニット	伊藤 剛	33
2010-18.	ゲノム情報に基づくアブラムシのパスウェイ再構築	基礎生物学研究所	重信 秀治	35	
2010-19.	バイオインフォマティクスにおける木構造データに対する 柔軟で高速なパターンマッチングアルゴリズム	国立情報学研究所	高須 淳宏	38	
2010-20.	ゲノム配列における大域的な指標に基づく繰返し構造分析	北海道大学大学院情報科学研究科	中村 篤祥	40	

物質合成分野

2010-21.	リビングラジカル重合法による新規固体高分子電解質膜の開発	鶴岡工業高等専門学校物質工学科	佐藤 貴哉	42
2010-22.	グルコース認識を有する濃厚ポリマークラシの合成と物性評価	物質・材料研究機構	吉川 千晶	44
2010-23.	バイオフォトニクスのためのホローファイバの構造設計と機能制御	九州大学先導物質化学研究所	塩田 淑仁	47
2010-24.	細胞接着促進化合物による角膜再生	同志社大学生命医科学研究科	小泉 範子	49
2010-25.	有機-無機ハイブリッド材料の製造プロセスに関する研究	九州大学大学院工学研究院	藤野 茂	51
2010-26.	新たなホウ素置換基の開発に基づく水溶性高発光 π 電子材料の創製	名古屋大学大学院理学研究科	深澤 愛子	53
2010-27.	アルギニンペプチドを介した皮膚透過	京都薬科大学薬学部	小暮 健太朗	55

現象解析分野

2010-28.	量子化学と統計力学の融合による生体内化学過程の 電子・分子レベル解析	東北大学大学院理学研究科	高橋 英明	57
2010-29.	フラストレート構造を持つ高分子結晶の極低温における固体構造	岡山大学大学院自然科学研究科	沖原 巧	59
2010-30.	相溶性高分子ブレンドの動的不均一性に関する研究	大阪大学大学院理学研究科	浦川 理	61
2010-31.	外場を用いることによる高分子の精密構造制御	山形大学大学院理工学研究科	伊藤 浩志	63

2010-32.	ポリ乳酸の結晶構造と結晶化機構に関する研究					
		群馬大学大学院工学研究科	河井 貴彦			65
2010-33.	ヘテロ接合におけるスピノ波分散変調	慶應義塾大学理工学部	山口 明啓			67
2010-34.	10族金属ジオンジオキシム錯体薄膜の構造－電子構造相関	室蘭工業大学工学部	武田 圭生			69

課題提案型共同研究

2010-35.	不斉4置換炭素含有複素環化合物ライブラリーの構築と 生理活性物質の検索	千葉大学大学院薬学研究院	石橋 正己			71
2010-36.	植物におけるケージド化合物による誘導系の開発	岡山理科大学理学部	野崎 浩			73
2010-37.	日本海の生体活性微量金属の鉛直断面図の作成	近畿大学理工学部	中口 譲			75
2010-38.	鉄チタン複合酸化物のもつ多彩な原子価状態を利用した 新電子相材料の開拓	岡山大学大学院自然科学研究科	藤井 達生			77
2010-39.	フラーレン骨格内部での化学反応による高活性化学種の発生	筑波大学先端学際領域研究センター	赤阪 健			79
2010-40.	金属還元細菌 <i>Geobacter sulfurreducens</i> が生産する 新規マルチヘムセレンタンパク質の機能解析	立命館大学生命科学部	三原 久明			81
2010-41.	高性能絹フィブロインナノファイバーの開発	群馬大学大学院工学研究科	河原 豊			83
2010-42.	ポリ(フェニレンビニレン)類の光化学的挙動	桐蔭横浜大学大学院工学研究科	池上 和志			85
2010-43.	原子層制御蒸着法で作製したホイスラー合金 Co ₂ MnSn を強磁性電極 とする磁気トンネル接合素子によるトンネル磁気抵抗効果と局所磁性 に関する研究	名古屋工業大学電気電子工学科	田中 雅章			87
2010-44.	臍β細胞への分化を促進する低分子化合物	熊本大学発生医学研究所	糸 昭苑			89
2010-45.	含フラン縮合多環芳香族化合物薄膜の調製と構造・電子物性	富山大学大学院理工学研究部	林 直人			91
2010-46.	レーザークラスター相互作用によるテラヘルツ発生の物理 (Physics of THz generation through the interactions of laser with clusters)	大阪大学レーザーエネルギー学研究センター	長島 健			93
2010-47.	リグニン類の選択的分解のための超分子多金属触媒の開発	京都大学生存圏研究所	渡辺 隆司			95
2010-48.	新規シリコン硫化物蛍光体材料を用いたシリコンフォトニクスの研究	電気通信大学電気通信学部	奥野 剛史			97
2010-49.	多架橋型オリゴナフタレン類の合成と機能	京都府立大学大学院生命環境科学研究科	倉持 幸司			99

2010-50.	ナノ磁性体を利用した半導体の電子状態制御による新規電子物性探索		
	東京工業大学大学院理工学研究科	橋坂 昌幸	101
2010-51.	シロイヌナズナを用いたミラクリンの大量発現		
	奈良女子大学生活環境学部	井上 裕康	103
2010-52.	バイオインフォマティクス／大規模分子シミュレーション／溶液理論 の階層型モデリングフローに基づくタンパク質複合体の構造解析		
	東京大学分子細胞生物学研究所	北尾 彰朗	105
2010-53.	FADH ₂ 依存性新規脱ハロゲン酵素の構造と機能		
	近畿大学農学部	倉田 淳志	107
2010-54.	レーザーとナノ粒子との相互作用による高エネルギーイオン発生		
	大阪大学レーザーエネルギー学研究センター	中井 光男	109
2010-55.	ナノカーボン科学と典型元素化学の協同作用による有機太陽電池開発		
	岡山大学大学院環境学研究科	田嶋 智之	111
2010-56.	高分子の伸張レオロジー		
	山形大学大学院理工学研究科	西岡 昭博	114
2010-57.	高等植物の表皮細胞における細胞分化制御機構の研究		
	岡山大学大学院自然科学研究科	高橋 卓	116
2010-58.	機能性多価イオンの水和ダイナミクス		
	東北大学大学院工学研究科	鈴木 誠	118
2010-59.	超分子系のダイナミクス		
	大阪大学大学院理学研究科	四方 俊幸	120

施設・機器利用型共同研究

2010-60.	溶媒効果を用いたジアセチレン分子膜の構造および反応性の制御		
	大阪大学大学院理学研究科	高城 大輔	122
2010-61.	ナノ電子分光法によるプラズマ診断用第一ミラー材の 光学特性劣化機構の研究		
	島根大学総合理工学部	小野 興太郎	124
2010-62.	固体NMRによる有機EL材料の配向解析		
	九州大学未来化学創造センター	八尋 正幸	126
2010-63.	WO ₃ 薄膜表面におけるアセトアルデヒドの光触媒分解: 固体NMRによる反応機構の解明		
	青山学院大学理工学部	重里 有三	128
2010-64.	窒化炭素のNMR分析		
	岡山理科大学理学部	財部 健一	130
2010-65.	新規三脚型四座配位子を用いた遷移金属錯体の合成とその構造の解明		
	群馬大学大学院工学研究科	海野 雅史	132
2010-66.	高周期14族元素を骨格に含む新しい芳香族化合物の 物理化学的性質の解明		
	埼玉大学大学院理工学研究科	斎藤 雅一	134

連携・融合促進型共同研究

2010-67.	放射光X線による遷移金属酸化物薄膜の電子状態と局所構造の解明		
	高輝度光科学研究センター利用研究促進部門	水牧 仁一朗	136

2010-68. 東アジア圏の若手レオロジストのための第6回ワークショップ
京都工芸繊維大学繊維科学センター 櫻井 伸一 140

2. 国際会議、シンポジウム・研究会報告

国際会議

The 1st International Particle Accelerator Conference (IPAC 10 / Kyoto, Japan)	145
ICR-International Workshop: Unsettled Issues in Rheology and Dynamics of Softmatters	149
The 10th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solid and Related Phenomena	152

シンポジウム・研究会

文法圧縮、パターン照合、カーネル法に関する研究会	156
KUBIC-NII Joint Seminar on Bioinformatics	158
The 10th Annual International Workshop on Bioinformatics and Systems Biology	160
第37回有機反応懇談会	163
第5回磁性分光研究会	166

3. 参考資料

- 4-1. 平成22年度公募要領
- 4-2. 平成22年度採択課題一覧
- 4-3. 成果発表論文

1. 共同研究成果報告

X 線構造解析による代謝酵素の反応機構解明

老川 典夫・関西大学化学生命工学部

【研究目的】 微生物の生存エネルギー源となる炭素源を造り出す代謝系酵素は生体内で複数のものが秩序だって相互作用しながら構造を変化させて機能している。それら酵素の諸性質を正しく理解するには、同一微生物由来酵素群の立体構造を決定し、構造一活性相関について構造生物学的な研究を遂行することが最も適切である。これまで同一微生物由来の一連の酵素群についてのこの種の組織的研究の例は殆どなく、固有の生体内で個性を有する酵素本来の機能・物性などの諸性質を正確に理解するには至っていない。本研究では、根粒菌の生存に関わる炭素源獲得に重要な役割をし、かつユニークな酵素群を形成している *Rhizobium* MTP10005 菌体内でレゾルシノールから 3-オキソアジピン酸への分解代謝に関与するレゾルシノール代謝酵素群 (GraA～Grad) を研究対象とし、それらの立体構造をX線解析により原子レベルのスケールで決定することを第一の目的とする。更に、構造と機能・物性発現機構の関係について決定した構造に基づく構造生物学的研究を行い、微生物本来の代謝系酵素の働きについて、異なる微生物由来酵素を対象とした研究では得られない真理の究明を行うことを第二の目的とする。これらの目的を達成するために、本研究を京都大学化学研究所・構造分子生物科学研究領域・畠教授のグループと共同研究を行った。

【実験方法】 根粒菌 *Rhizobium* MTP10005 由来レゾルシノール代謝酵素四種(GraA～Grad) のネイティヴ構造を決定するために結晶化を試みた結果、最初に GraC の解析可能な結晶を得た。

Crystal Screen Kit による結晶化初期条件検索で微結晶が得られた条件を最適化し、0.1M HEPES pH 7.5、0.1M NaCl、1.3M (NH₄)₂SO₄、2%ベンズアミジンを沈殿剤溶液として 20°Cで結晶化することにした。そして、8mg/ml のタンパク質溶液で蒸気拡散法により得た微結晶を細かく砕いて 6mg/ml のタンパク質溶液にミクロシーディングすることにより数日で 0.25×0.2×0.1mm の菱形良質結晶を再現性良く得ることができた。また、得られた母結晶を 0.0025mgEMTS 溶液に 20 時間浸漬させることで位相決定を可能にする水銀誘導体結晶を再現性よく調製することができた。次に、これら二種の結晶を用いて高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光科学研究施設において、Native 結晶の X 線回折強度データを収集し、更に多波長異常散乱 (MAD) 法による位相決定のために水銀の吸収端近傍 4 波長の X 線を用いて水銀誘導体結晶の X 線回折強度データを収集した。

続いて、収集した X 線回折強度データを用いて MAD 法による分解能 3 Å での位相決定を行った。この方法による位相決定の成功は高精度でのデータ収集が可能となつたことに因るものである。得られた位相角を用いて電子密度計算を行い、類似構造を参考にした電子密度の解釈により GraC 初期構造モデルを作製した。この後、電子密度計算、モデル修正と構造精密化を繰り返し、最終的に分解能 1.96 Å で統計値 $R = 0.1647$ ($R_{\text{free}} = 0.2158$) の合理的構造を決定することができた。

【結果と考察】 本解析での GraC は二量体分子である。最終構造モデルは、サブユニット全アミノ酸残基数 351 個のうち A鎖は残基番号 1～350（合計 350 残基）、B鎖は残基番号 2～132、134～324、327～350（合計 346 残基）からなり、 SO_4^{2-} イオン 3 個、グリセロール 1 分子、ベンズアミジン 1 分子、水分子 381 個を含んでいる。B鎖の残基番号 1、133、325、326 の 4 残基は電子密度図中に対応する電子密度の流れが不鮮明であるために最終構造モデルから削除してある。

GraC 二量体分子の各サブユニットは N末端ドメイン（残基番号 1～159）と C末端ドメイン（残基番号 160～351）の二つのドメインで形成されている。N末端ドメインはジヌクレオチド結合フォールドの特徴である α/β 構造を採っており、C末端ドメインはヘリックスが大部分の構造を採っている。ベンズアミジンとグリセロール各 1 分子は A鎖の N、C 両ドメイン間の隙間に結合している。活性部位はリガンドの結合状況からこの隙間にると考えられる。サブユニット間で両ドメインの構造はほぼ同じであるが相対配置が異なっている。ベンズアミジンやグリセロールを結合した A鎖は補酵素 NAD(H)を結合した状態と類似した Closed 構造を、これらの分子を結合していない B鎖は Open 構造を採っている。これは、基質や補酵素を結合した時の Open 構造から Closed 構造への構造変化を示唆している。活性部位にある His243、His253、His257 は SO_4^{2-} イオンと水素結合している。これらの残基は、基質であるマレイル酢酸へのプロトン供与や、基質のカルボキシル基やカルボニル基との相互作用による基質認識に関与すると考えられる。本研究の成果は GraC の反応および物性発現機構の解明のみならず、類縁酵素の構造生物学研究の進展に繋がる。

【成果報告】 2010 年 12 月 15～20 日に米国ハワイ州ホノルルで開催された Pacificchem2010 において本報告書に記載した成果をポスター発表として報告した。

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

伊藤 清一・広島大・先端物質科学研究所

1. これまでの経緯

荷電粒子ビームの質（換言すれば、エミッタنس）を人為的に改善するプロセスは“冷却”と呼ばれている。高品質化の過程でビーム温度が実質的に低下するからである。化学研究所が所有するイオン蓄積リング“S-LSR”はレーザー冷却システムを完備する、世界でも極めて希な加速器である。レーザー冷却技術は、既に確立されている冷却技術の中では圧倒的に強力で、絶対零度近くまでイオン群を冷却する事が可能である。我々は加速器とほぼ同種の力学系である線形ポールトラップに捕捉したイオン群をレーザー冷却することでイオン群を極低温化（クーロン結晶化）することに既に成功している[1]。本研究は、蓄積リング中を高速で周回するイオン群にレーザー冷却法を適用した場合に想定される物理的課題を詳細に検討し、究極の超高品质ビームの実現に一步近づくことを目的としている。S-LSR のラティスは超高品质ビームの安定性に配慮した設計になっており、本研究目的に適合する唯一の装置である[2]。

Mg^+ イオンビームの縦方向ドップラーレーザー冷却に関しては、S-LSR では既にコースティングビーム、バンチドビーム共に冷却に成功している[3, 4]。極低温ビームの実現のため、縦方向のレーザー冷却力を 3 次元に拡張することを目的として、共同研究者の岡本らによって提案されたシンクロベータトロン共鳴を用いた縦方向と水平方向の結合による多次元レーザー冷却[5]に実験的に取り組み、シンクロベータトロン結合共鳴に依る水平方向の能動的冷却を示唆するデータの取得に成功している（図 1 参照）。ビーム進行方向の冷却効果はショットキー・スキャンにより、ビームに直交する水平方向自由度の冷却効果はレーザー誘起蛍光を CCD カメラで捉えることにより評価できる[6]。縦方向の冷却平衡温度は横方向からの熱の流入により、 1×10^6 のビーム強度に対して、3.6 ケルvinに留まっており、数ミリケルvinと予想される理論値より遥かに高い値に留まっている。また、リングの電磁石、特に四極磁石の励磁が比較的低いため、ヒステリシスの効果を受けて実験の再現性が必ずしもよくないことが課題となっている。リングのラティスの動作点の設定に際して、電磁

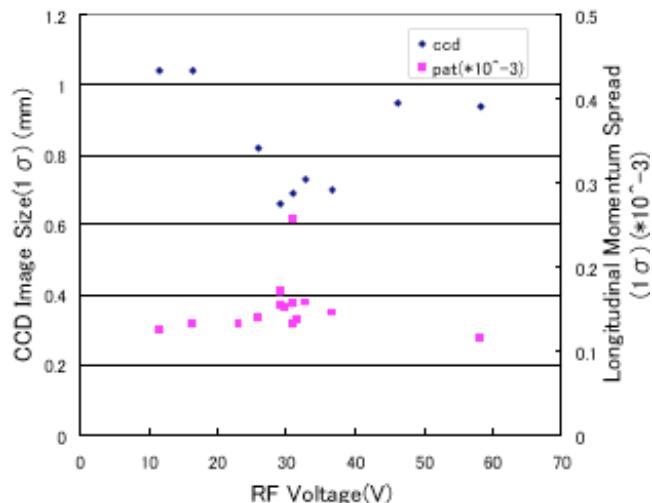


図 1. 水平方向レーザー冷却を示唆するデータ

石のヒステリシス効果を考慮に入れた精密な制御法の確立を目指してきた。

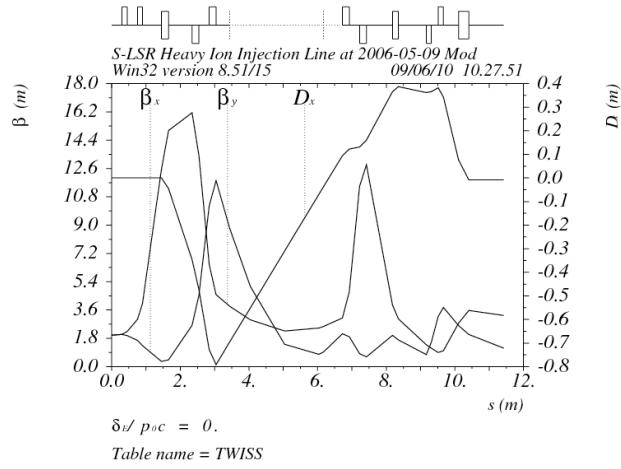
平衡ビーム温度の低減のため、ドイツハイデルベルグの Max-Planck Institut für Kernphysik の海外共同研究者の Dr. Manfred Grieser の TSR での経験に基づき、電子ビーム冷却によるプリクーリングにより、縦・横両方向のビーム温度を低減した後、レーザー冷却を行い、平衡温度をより低温化する可能性を追求すると共に、イオン源からのビーム入射に当たって、位相空間の中心部分の非線形成分の影響を含まない部分のみを抽出し、小さなエミッタансのビームのみに絞って入射を行うことにより、入射ビームの温度を限局する可能性を京大、清華大、MPI-K のグループとの共同研究によりビームシミュレーションを進めてきた。図 2 に検討を進めているイオン源から S-LSR にいたるビーム輸送系のビーム光学系を示す。更に今年度は、レーザー冷却力をより高めて平衡温度の更なる低温化を図るために、色素レーザーシステムの改善強化の可能性も追求してきた。

2. 今後の展開

平成 22 年度の成果を受けて、来年度も継続して申請を行い、本拠点の共同研究により、まず 3 次元ドップラーレーザー冷却を実証するため、ソレノイドの励磁による水平一垂直両方向の共鳴結合を実現し、今年度行った縦（進行方向）一横（水平方向）のシンクローベータトロン結合と併せた 3 次元の能動的レーザー冷却を実証したい。

その上で、今年度検討を開始した平衡温度のより低温化に向けて、入射ビームの低温化、電子ビーム冷却による平衡温度の更なる低温化に向けてのアプローチを鋭意進めて、極低温イオン

ビーム（結晶化ビーム）の実現 図 2. $^{24}\text{Mg}^+$ イオンのビーム輸送系（非線形効果を除去してエミッタансの小さいビームの入射を目指す）



[参考文献]

- [1] K. Izawa, K. Ito, H. Higaki, H. Okamoto, J. Phys. Soc. J. 79, 124502 (2010).
- [2] A. Noda, M. Ikegami and T. Shirai, Approach to ordered structure of the beam at S-LSR *New Journal of Physics* 8, 288-307 (2006).
- [3] M. Tanabe et al., Applied Physics Express 1, 028001 (2008).
- [4] M. Nakao, 京都大学理学研究科物理学・宇宙物理学専攻・修士論文
- [5] H. Okamoto, A.M. Sessler and D. Möhl, Phys. Rev. Lett. 72, 397 (1994).
- [6] H. Souda et al., Proc. of IPAC'10, Kyoto (2010), pp861-863.

低温菌由来タンパク質の環境適応に関する X 線構造解析

郷上 佳孝・関西大学化学生命工学部

【研究目的】 地球表面の四分の三は深海、高山、北極や南極など常時 4 °C以下の寒冷地であり、寒冷の土壤中や水中には極限環境に適応した沢山の好冷微生物が生息している。これらの微生物は低温環境で生育するのに必要なタンパク質を产生する。この種のタンパク質は低温環境下で活性を示すものの常温タンパク質が活性を示す 30 °C位で失活することから超高熱菌、高熱菌や常温菌が产生するタンパク質のものは異なる特異な立体構造を探っていると考えられる。超高熱菌、高熱菌や常温菌が产生するタンパク質の活性・物性発現機構についての構造研究例は比較的多くあるが、好冷タンパク質の構造研究例は少ない。本研究では、南極海水中に生息する好冷菌 *Flavobacterium frigidimaris* KUC-1 由来リンゴ酸脱水素酵素 (Ff-MDH) の立体構造を X 線結晶解析により決定し、他の温度環境下で活性を示す構造既知の同酵素との構造比較によりタンパク質の低温環境への適応方法を明らかにする。また、これによって好冷タンパク質の工業利用への可能性を追求する。本酵素は、アミノ酸残基数 311 のサブユニット 4 個からなる分子量 32kDa × 4 の 4 量体タンパク質である。補酵素として NAD(P)+を必要とし、L-リンゴ酸の酸化とオキザロ酢酸の還元を特異的に触媒する。本酵素の X 線結晶構造解析により立体構造を明らかにし、決定した立体構造に基づいて好冷酵素の低温環境への適応戦略と活性発現機構の解明を目指す。これらの目的を達成するために、本研究を京都大学化学研究所・構造分子生物科学研究領域・畠教授のグループと共同研究を行った。

【実験方法】 結晶化の初期条件検索を、ハンプトンリサーチ社の Crystal Screen を用いてハンギングドロップ蒸気拡散法により行った。結晶化温度は、当初、酵素の安定性を考慮して低温(4°C)に設定したが、X 線結晶解析に適した結晶が得られなかった。そこで、試料の安定性を考慮しながら段階的に結晶化温度を上げていった。また、沈殿剤として 1.4M 硫酸アンモニウムと 5% (v/v) 2-メチル-2,4-ペンタンジオールを含む 50mM クエン酸緩衝液(pH 5.5)を用い、15°Cでのハンギングドロップ蒸気拡散法により 2~3 日で解析に適する結晶が得られた。可能な限りの高分解能で解析を行うために、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光科学研究施設において極低温で X 線回折データ収集を行った。約 0.35×0.15×0.05mm の結晶を 25% (v/v) グリセロールを含む沈殿剤溶液に数十秒浸けてからフラッシュクールし 100K でデータ収集を行い、分解能 1.8 Å のほぼ完全なデータを得た。MDH の結晶構造は常温菌、高温菌、

超高熱菌、低温菌由来のものが既に決定されている。従って、分子置換法により構造決定を行なうこととした。プロテインデータバンクに登録されている MDH の構造のうち、本研究の対象としているものに構造が最も類似していると期待されるアミノ酸配列の相同性が高い中等度好熱菌由来 MDH と常温菌由来 MDH のハイブリッド MDH (相同性 46.6%) の構造座標から初期モデル構造を構築し、サブユニット 1 個を分子置換のサーチモデルとして用いることにより 4 つの解を、また四量体を分子置換のサーチモデルとして用いることにより先の 4 つの解と一致する 1 つの合理的な解を得た。得られた回転と並進のパラメータ操作を初期モデルに施し、剛体精密化を行って初期位相を決定した。この位相を用いて差フーリエ合成、モデル構造改良、構造精密化を行い、更に位相計算、差フーリエ合成、モデル構造改良、構造精密化のサイクルを精密化が収束するまで繰り返し、 1.8\AA 分解能における R 値が 14.6%、Free-R 値が 16.4% の最終構造を得た。また、本研究で得た MDH の結晶構造と好熱菌 *Chloroflexus aurantiacus* の MDH (*Ca-MDH*)を分子動力学計算によって比較し、好冷性、熱不安定性に関するアミノ酸残基を推定した。そして、その残基を *Ca-MDH* に保存されている残基に置換することにより、MDH の好冷適応機構を解析した。

【結果と考察】 これまでのリンゴ酸脱水素酵素(MDH)の立体構造研究から MDH には四量体分子を形成するものと二量体分子を形成するものが存在することが知られている。好冷菌由来 MDH として立体構造が決定されているものは *Aquaspirillum arcticum* 由来のもののみで、この MDH は二量体分子である。ところが、本研究で対象とする好冷菌 *Flavobacterium frigidimarvis* KUC-1 由来リンゴ酸脱水素酵素 (Ff-MDH) 分子は四量体であり、他のバクテリア由来 MDH の四量体構造と類似した構造を形成している。この四量体は、まず 2 個のサブユニットが密に相互作用して二量体を構成し、次にこの二量体 2 個が疎な相互作用により更なる二量体を形成することで出来ている。各サブユニットは補酵素である NAD(P)⁺を結合する部位を形成する β/α -構造を持つ N-末端ドメインと活性部位を構成しヘリックス構造を探る C-末端ドメインの二つのドメインで出来ている。本酵素の結晶構造においては、N-末端ドメインの補酵素結合部位に NAD⁺が結合し、C-末端ドメインの活性部位と思われる場所に硫酸イオンが結合している。本酵素の結晶構造を他の常温菌・好熱菌由来四量体 MDH の立体構造と比較したところ、全体構造は類似しているものの、サブユニット間相互作用において違いが見られる。現在、これらの MDH 間の構造の差異について詳細な検討を進めているところである。

【成果報告】 本 MDH の結晶化については *Acta Crystallogr. F63*, 983-986 (2007) に発表しており、構造に関する論文は作成中である。また、低温適応機構の動力学計算による解析については、RCCS (Research Center for Computational Science) センターレポート, No. 10, 52-53 (2010) に発表している。

冷却イオンビームを用いた時間分解細胞照射手法の開発と その応用に関する研究

野田 耕司・独立行政法人 放射線医学総合研究所・物理工学部長

1. これまでの経緯

イオンビームの生物照射効果に関しては、夙にブレッギングピークの存在による停止直前領域での効果増大が指摘されて久しいが、最近のレーザー生成陽子ビームによる細胞照射により、短パルス (15fs) 陽子ビーム照射による DNA の二重螺旋切断が世界で始めて示された[1]。これを受けて、本研究では電子ビーム冷却により 3.5ns 程度の時間幅に短縮された 7MeV 陽子ビームを用いた時間分解細胞照射を実施するスキームの開発を遂行し、レーザー生成陽子ビームの実験結果との比較により、生物照射効果 (RBE) の線量率依存性の有無、照射のピーク強度依存性を定量的に研究することを目的として平成 22 年度の共同研究を開始した。

放医研と京大・化研とはすでに過去何年かにわたって、イオンビーム照射手法に関する共同研究を推進してきたが、こうした蓄積により京大・化研イオン線形加速器実験棟内にイオン蓄積・冷却リング S-LSR を設置し、陽子ビームに電子ビーム冷却を適用し、運動量幅の縮減を行った上で、早い取り出しによりこのリングからビームを取り出すことによりビーム幅最短 3.5ns で陽子ビームを照射することの可能なビームラインを完成している[2]。本研究では、こうした加速器施設に関する予備知識を有しない、生物照射を希望する全てのユーザーにとって、このビームラインを活用した照射研究の遂行が可能となるビーム照射系の構築を目指した。

まず 4ns 程度まで電子ビーム冷却で短縮されたビームを常時供給可能なビームラインの整備に取り組み、こうしたビームラインの制御系をよりユーザーフレンドリーなものに改修することを行った。2007 年の電子ビーム冷却による 1 次元オーダリング現象の確認[3]

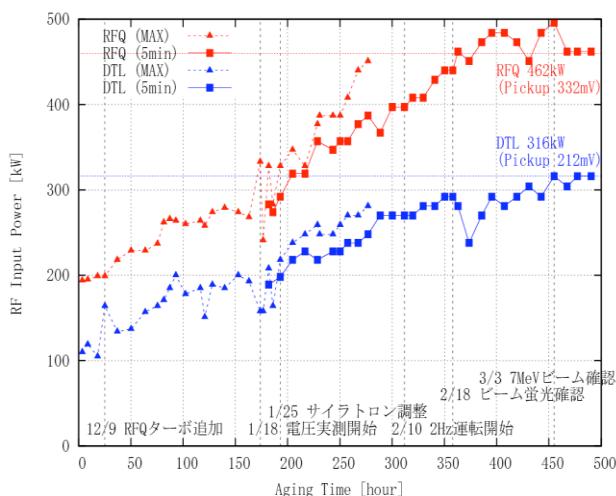


図 1. 7 MeV 陽子線形加速器のエージング

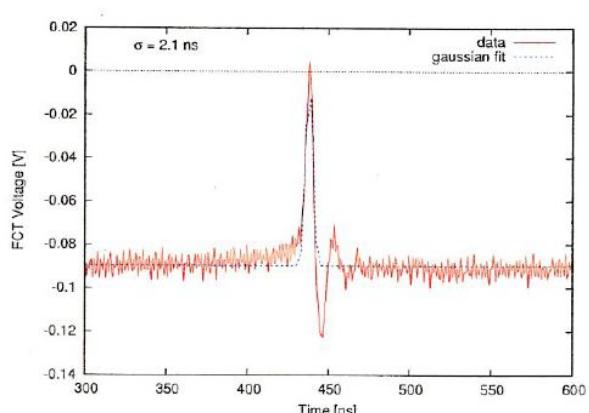


図 2. S-LSR の早い取り出しひームライン上で実現した電子ビーム冷却による短パルス ($1\sigma : 2.1 \text{ nsec.}$) ビーム

後、3年近く稼動していなかった7MeV陽子線形加速器は、エージングに多少の期間を要した（図1参照）が、イオン蓄積・冷却リングS-LSRの入射器として1Hzのオペレーションがフル稼働可能な状況に調整が進み、図2に示したような電子ビーム冷却後の短パルスビーム（(1σ :2.1 nsec.)をS-LSRからの早い取り出しのビームライン上で実現している。

今年度、こうしたビームを生物照射に活用する可能性を放医研の放射線生物研究者との協力で検討を進めてきた。その結果、生物細胞の照射に際しては、ビームを鉛直方向に偏向し、7MeV陽子ビームの通過が可能な薄膜を通して、大気中の培養液に浸した生物細胞への照射が大多数の場合に必要とされることが判明した。

2. 今後の展開

上記の平成22年度の検討結果に基づき、平成23年度も継続して共同利用・共同研究の申請を行い、以下に示したような7MeV陽子ビームを鉛直に跳ね上げて真空中から大気中へ取り出して生物照射の可能な照射系の完成を図る。このビームラインの四重極電磁石は化学研究所の手持ちのものを活用し、ビームを鉛直方向に曲げる90度偏向電磁石は放医研と化研の共同研究で新規に製作するべく現在鋭意設計・検討を進めている。

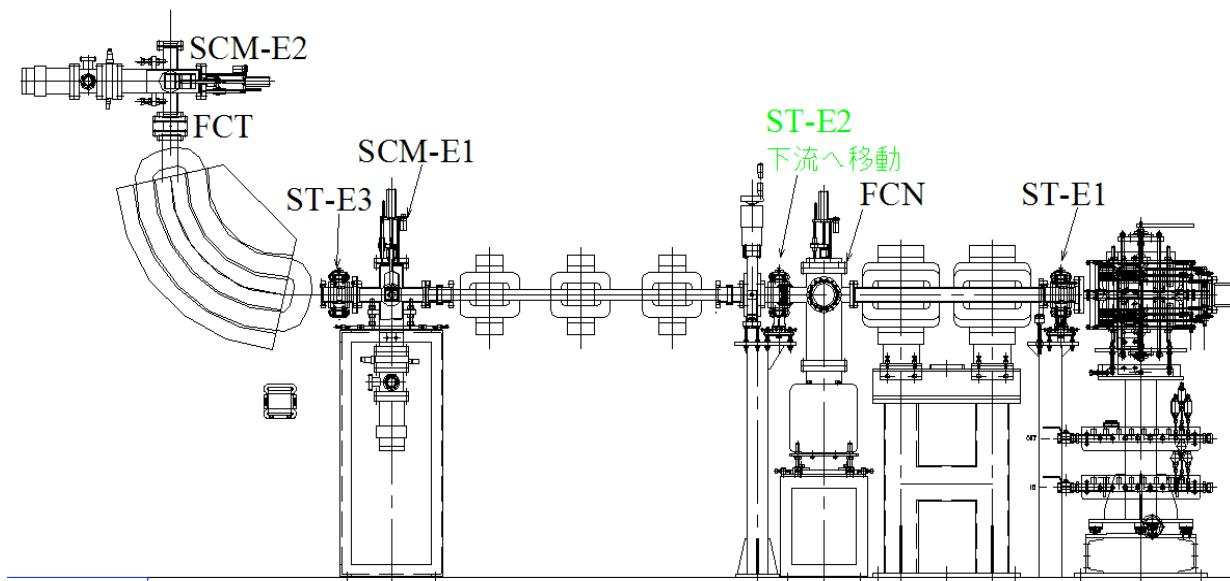


図3. 7 MeV陽子ビーム輸送系（既存の水平ビームコースの末端に鉛直偏向電磁石を追加し下方からの生物細胞照射を可能とする。）

[参考文献]

- [1] A. Yogo et al., “Application of laser-accelerated protons to the demonstration of DNA double-strand breaks in human cancer cells”, Appl. Phys. Lett., Vol.94, 181502 (2009).
- [2] A. Noda et al., “LINAC FOLLOWED BY AN ELECTRON COOLER TO PROVIDE A SHORT BUNCH PROTON BEAM”, Proc. of LINAC2010, Tsukuba, Japan, to be published (2010).
- [3] T. Shirai et al., “One-Dimensional Beam Ordering of Protons in a Storage Ring”, Phys. Rev. Lett. 98, 204801(2007).

コンプトン散乱 CT による電子密度分布測定法に関する研究

山崎 淳（名古屋大学大学院・工学研究科 マテリアル理工学専攻

1. はじめに

放射線によるがん治療法の中でも、粒子線治療はプラッグピークの形成という物理的特性を利用したがん病巣部への線量集中が可能という利点を有している。その線量集中性を生かした精度の高い治療計画を作成するには、重粒子線の飛跡が電子密度に依存することから、体内の電子密度をより正確に求めることが必要となる。そこで、我々はコンプトン散乱 CT による電子密度イメージングの開発を進めてきた。これまでのモンテカルロシミュレーションコード EGS5 を用いた計算により、コンプトン散乱線減弱係数とトータル・レイリ一散乱線減弱係数の比がデータベースによる値と良い一致を示すことがわかっている。この事から、原理的に物質識別が可能であることがわかる。また、複合 CT シミュレーション結果より、トータル線減弱係数分布およびコンプトン散乱線減弱係数分布の画像再構成像を得ることに成功し、画像再構成法として ML-EM 法の有用性を確認した。

本共同研究は、このコンプトン散乱 CT による電子密度イメージングの実験を行うことにより、本方式の原理実証と精度向上を目指す。本方式の原理検証実験では、X 線源として電子線形加速器の電子ビームを利用した制動 X 線を用い、さまざまな X 線エネルギーや強度での本方式の基礎データの取得を行う予定である。そこで、われわれは加速器を利用した実験の前に、X 線管を利用した実験を行い、システムの動作チェックを行った。ここにその実験結果について報告する。

2. 電子密度測定原理

Fig. 1 に第三世代 CSX-CT の概念図を示す。Fig. 1 に示したように、体系を回転させ被写体からのコンプトン散乱線を各角度方向について測定し、画像再構成を行うことで被写

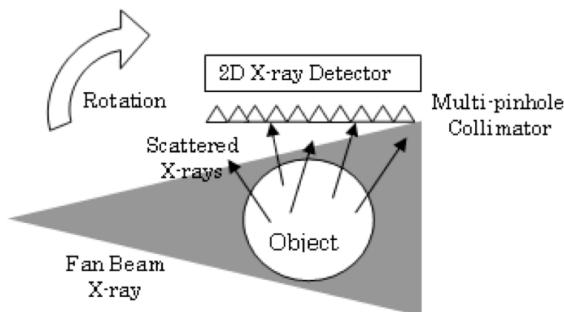


Fig. 1 第三世代 CSX-CT 概念図

体内コンプトン散乱断面積分布情報を取得することができ、コンプトン散乱断面積 Σ_{Comp} は下式のように表すことができる。

$$\Sigma_{Comp} = \sum_i N_i \sigma_{Comp,i} = \sum_i Z_i N_i \left\{ \frac{\sigma_{Comp,i}}{Z_i} \right\} \quad (1)$$

ここで、 Z_i 、 N_i 、 $\sigma_{Comp,i}$ はそれぞれ元素 i の原子番号、原子数密度、コンプトン散乱微視的断面積である。コンプトン散乱微視的断面積は原子番号に比例するため、 Σ_{Comp} は電子数密度 ($= \sum Z_i N_i$) の良い指標となる。

3. X線管を用いた原理検証実験

本研究で用いた実験体系及び実験条件をFig. 2に示す。X線管から発生したX線がファントムに照射される際に90度方向へ散乱されるコンプトン散乱X線をフラットパネルディテクタ (FPD)により2次元画像として取得する。このファントムをX線照射方向と垂直に回転させそれぞれの角度における2次元画像からCT画像を再構成によって取得する。

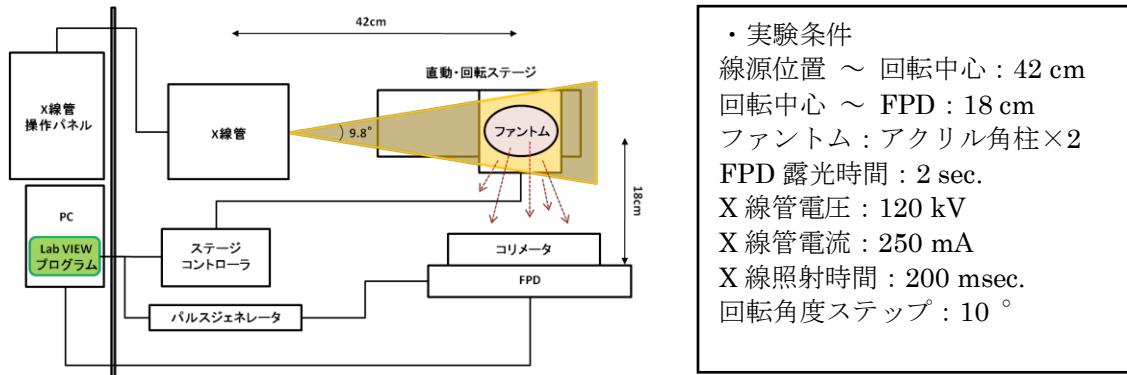


Fig.2 実験体系及び実験条件

本実験では1辺1cmのアクリル角柱をファントムとして用いた (Fig.3(a)(b)参照)。FPDにより取得した各回転角での散乱分布画像をFPD前面に設置したコリメータスリット方向に積算し、回転角度、検出器一についてまとめたサイノグラムをFig.3(c)に示す。また、ここで得られたサイノグラムに対しML-EM法による画像再構成を行った得られた画像をFig.3(d)に示す。これらの結果から、コンプトン散乱X線CTによる画像再構成が可能であることが確認された。

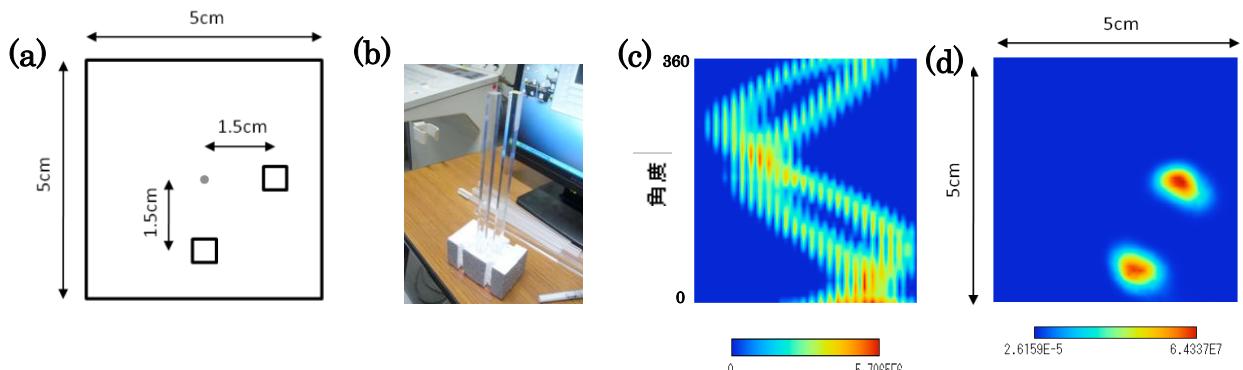


Fig.3 ファントム概略図及び測定結果 (a)ファントム概略図、(b)ファントム写真、(c) サイノグラム、(d) ML-EM 法による画像再構成結果

4. 結論

X線管を用いた実験により、コンプトン散乱X線CTの画像再構成に成功した。形状の再現性が不十分である等、改善の余地が見られるが、画像再構成の際の補正や、実験体系の設置精度を高める等により改良を図って行く予定である。

5. 来年度に向けての方針

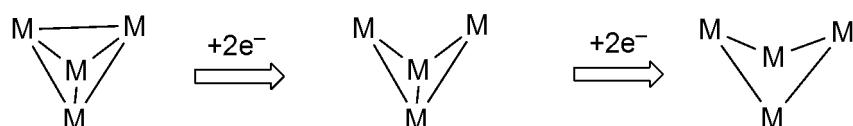
本年度化研の電子線形加速器からの電子ビームを用いた制動X線による実験を目指していたが、本年度行ったシミュレーション及びX線管を利用した実験により、上述のような成果が得られたので、当面この方向の努力を継続し、こうした追及が一段落した時点で必要があれば、化研の電子線形加速器からの電子ビームの利用を改めて申請させていただきたいと考えます。

酸化還元活性な四鉄骨格に架橋配位した非平面形カルボカチオンの 創製と機能

岡崎雅明・弘前大院理工

1. 背景と目的

遷移金属クラスターでは、3つ以上の金属が架橋配位子に応じて最適な配置をとり、金属–金属結合を形成する。例えば、四核クラスターは、Scheme 1 のとおり、主に3種類の幾何構造をとる。近年、我々のグループでは、四鉄系において、電子の授受に応答して、骨格の相互変換が起こることを報告している。本研究では、このような酸化還元活性な四鉄骨格上において、前例の無い構造あるいは結合様式をとる炭素種の化学を京大化研小澤教授との共同研究により行ったので、報告する。

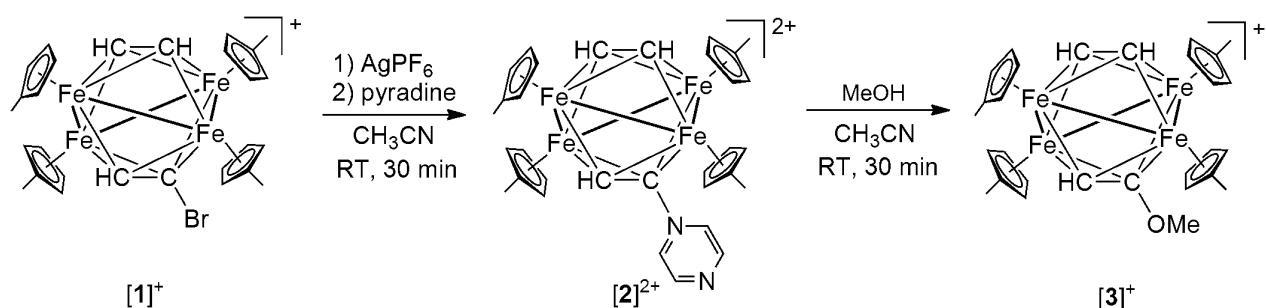
Scheme 1

2. 実験方法

通常の合成実験は、シカペント(P_2O_5)を通すことで乾燥した窒素またはアルゴンを用いて、標準的なシュレンクテクニックで行った。特に空気に不安定な化合物については、化学研究所小澤研究室現有のグローブボックスを用いて取り扱った。溶媒類は、使用直前に、文献に記載された適切な方法により脱水し用いた。

3. 結果と考察

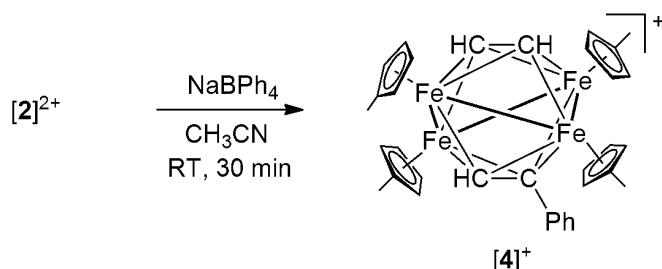
四鉄骨格にプロモアセチレンが架橋配位したクラスター[1](PF_6)のアセトニトリル溶液に、ピラジン存在下、銀塩を加えることで、ピラジン付加体[2](PF_6)₂が高収率で得られた (Scheme 2)。[2](PF_6)₂では、臭化物イオンが銀塩により引き抜かれており、非平面形カルボカチオンが生成し、ピラジンの配位により安定化されていると考えられる。実際、[2](PF_6)₂はメタノールなど求核試薬に対して高い反応性を示し、[3](PF_6)をほぼ定量的に与えた。以上の実験結果から、[2](PF_6)₂は非平面形カルボカチオンの合成等価体となりうることが明らかとなり、ルイス酸触媒への応用が期待できる。

Scheme 2

合成等価体としての取り扱いやすさを考慮して、塩基としてピリジンあるいはピリダジンを用いて同様な検討を行った。しかし、いずれもピラジンと比較して塩基性が高いため、非平面形カルボカチオンが過度に安定化され、求電子試薬に対して十分に高い反応性を示さないことがわかった。

$[2]^{2+}$ をルイス酸触媒として用いる場合、有機溶媒に対する溶解性が問題となる。 $[2]^{2+}$ はアセトニトリルによく溶けるが、ジクロロメタンあるいは低極性溶媒には難溶である。有機溶媒に対する溶解度を改善するために、対陰イオン交換を行った。 $[2]^{2+}$ のアセトニトリル溶液にカリボール NaBPh_4 を加えて、攪拌した。揮発成分を留去した後、ワークアップを試みたところ、テトラフェニルホウ酸イオンが求核試薬として働き、フェニル基が骨格内炭素に導入されたクラスター $[4]^+$ が得られた (Scheme 3)。この実験事実は、 $[2]^{2+}$ からピラジンが解離することで生成する非平面形カルボカチオンの高い求電子性を示唆している。今後は、より安定な対陰イオンとして、フェニル基のメタ位にトリフルオロメチル基を 2 つ導入した TFPB 対陰イオンを導入することで、有機溶媒に対する溶解度の向上を試み、ルイス酸触媒への応用を検討していく予定である。

Scheme 3



4. 成果報告

論文

1. 四鉄一四炭素相乗系錯体の化学、岡崎雅明、触媒、**52**, 236–242 (2010).
2. Synthesis and structures of platinum diphenylacetylene and dithiolate complexes bearing diposphinidene cyclobutene ligands (DPCB-Y), Yumiko Nakajima, Mitsuhiro Nakatani, Kyohei Hayashi, Yu Shiraishi, Ryo Takita, Masaaki Okazaki, and Fumiuki Ozawa, *New J. Chem.*, **34**, 1713–1722 (2010).
3. Reactions of Bromoacetylene with Primary Amine on Butterfly-type Tetrairon Core to Give Isonitrile and Methyne through Oxidation and Deprotonation, Masaaki Okazaki, Takahiro Tsuchimoto, Yuki Nakazawa, Masato Takano, and Fumiuki Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, submitted.

学会発表

1. レドックス応答型多金属骨格を基盤とする機能性分子の創製、岡崎雅明、特定領域研究「協奏機能触媒」第6回公開シンポジウム、2010年4月24日、東京都文京区
2. 酸化還元活性な四鉄一四炭素クラスターの化学（招待講演）、岡崎雅明、第27回無機分析コロキウム、2010年5月28日、宮城県大崎市

ワイドギャップ窒化物系混晶半導体における局在機構の解明と光機能性

山田陽一・山口大学大学院理工学研究科

ワイドギャップ半導体は大きな励起子結合エネルギーを持ち、安定な励起子を形成する。そのためワイドギャップ半導体は、励起子、励起子分子さらには高密度電子正孔対からの発光の研究を行うには最適な物質である。窒化物半導体においても AlN, GaN, InN をベースとした $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ や $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ などの良質の結晶が作製され、実用発光材料として使用されている。これら実用半導体材料である 3 元あるいは 4 元の混晶においては、混晶固有の空間的な組成揺らぎとそれに伴うポテンシャル揺らぎが存在する。この揺らぎにより、バンド端の低エネルギー側にバンドテイル状態と呼ばれる連続的な局在準位が形成される。励起子や励起子分子がバンドテイル状態に局在化すると、バンド端近傍の光学遷移の線幅の増大や吸収と発光スペクトルのエネルギー差、すなわちストークスシフトが生じるなど、単元素半導体や 2 元化合物半導体にはない複雑な光学応答を示すようになる。しかしながら、高密度の励起子や電子・正孔がバンドテイル状態へ局在化するダイナミクスは全く理解されていながら現状である。そこで、ワイドギャップ窒化物半導体混晶である $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ からの高密度励起子発光について、金光教授のグループと共同研究を推進し、混晶固有のポテンシャル揺らぎによるバンドテイル状態が励起子ポラリトン伝播や励起子分子の局在にどのような影響を及ぼすか議論した。特に今回研究の対象とした $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶は小さな励起子ボア半径を持つため、励起子の光学応答が混晶の揺らぎに非常に敏感となり、励起子や励起子分子の局在一非局在を研究するのに最適な物質の一つである。

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 結晶を低温で光励起すると、バンド端近傍に励起子の発光が現れる。光励起強度を増大させると、2 つの励起子が結合した励起子分子からの発光が励起子発光よりも低エネルギーに現れる。このとき時間積分発光スペクトルは、励起子と励起子分子の 2 つの発光成分に対してガウス分布関数を用いてフィッティング解析することができ、構造の揺らぎによる不均一性が発光スペクトル幅を決定していることが分かった。光励起直後に存在する自由励起子分子がバンドテイル準位へ局在化する過程を時間分解分光により測定した。励起直後では、線幅の広い発光が現れ、この発光スペクトルは逆マクスウェル-ボルツマン分布に従うことから、ホットな自由励起子分子が存在していることが分かった。また、励起後 10 ps 程度の時間で局在化が始まることも分かった。

さらに強励起を行うと、励起子分子発光よりも低エネルギーに新しい発光線が出現した。その発光減衰は非常に速く、10 ps 以内で発光は消失した。この高密度励起下で出現する新しい発光は、励起子が互いに非弾性散乱衝突を起こすことにより生じる P 線発光であることが分かった。この P 線発光は、励起子ポラリトンの励起子の内部構造を反映したエネル

ギーを示す。その発光強度は、励起子一励起子非弾性散乱を反映し、励起密度と共に非線形に増加した。さらに、ピコ秒の時間領域における発光スペクトルを解析することによって、P線発光の減衰時間は、励起子の輻射再結合時間よりも非常に短いことが明らかとなつた。P線発光の減衰時間を放出フォトンエネルギーの関数として測定した。フォトン的なポラリトン領域では、半導体中を励起子ポラリトンが伝搬してサンプル表面にたどり着く時間は励起子の輻射寿命よりも短い。よって、発光の減衰時間は励起子の輻射再結合時間ではなく、励起子ポラリトンの伝搬時間で決定される。このことにより、非常に速い発光減衰をP線発光は示す。弾道伝搬モデルにより計算したポラリトンの脱出速度は、P線発光の減衰時間の測定値より2桁ほど短いことがわかった。そこで、励起子ポラリトンの拡散伝搬のモデルを用いて減衰ダイナミクスを解析した。その結果、発光の減衰ダイナミクスは拡散伝播モデルの計算結果とよく一致することが分かつた[1]。

ポラリトンの拡散係数を様々な混晶で求めた。拡散係数は、Al濃度および放出フォトンエネルギーに依存した。発光エネルギーの低下にともない拡散係数は大きくなり、フォトン的な励起子ポラリトンへの散乱に対応しているものと考えられる。混晶半導体においては、混晶の揺らぎの増大と共にバンドテイル状態の状態密度とエネルギー幅は大きくなる。Al混晶濃度が増加するとともに、自由励起子エネルギー近くの拡散係数は小さくなる傾向がある。このことは、混晶の揺らぎが自由励起子エネルギー以下の低エネルギー領域での励起子ポラリトンの多重散乱の増大を意味している。混晶の励起子エネルギー近傍では、ポラリトンは拡散的に伝搬することが分かり、局在準位が光学応答に影響を及ぼすことが明らかとなった。

本研究により励起子や励起子分子のバンドテイル準位への局在化過程や励起子ポラリトン伝播におけるバンドテイル準位の役割を解明することができた。今後はこのような局在準位を上手く利用することにより、全く新しい光機能を生み出す方法の開拓が期待される。

[1] D. Hirano, T. Tayagaki, Y. Yamada, and Y. Kanemitsu, Phys. Rev. B **82**, 113202 (2010).

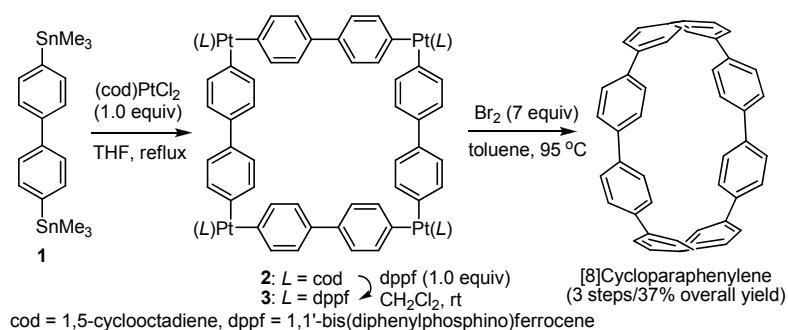
還元的脱離反応を促進する金属配位子の設計・合成と そのシクロパラフェニレン合成への応用

是永敏伸・岡山大学大学院自然科学研究科

目的

還元的脱離反応は、有機金属錯体の代表的な素反応の一つであり、特に触媒反応の最終過程で炭素—炭素結合形成に重要な役割を示す。その反応速度は、中心金属の種類とそれに配位する支持配位子により大きく影響され、特に支持配位子の立体効果による大きな加速効果が広く知られている。それに対し研究代表者は支持配位子の電子的効果の観点から研究を行い、高度に電子不足なジホスフィン配位子を用いれば普通のジホスフィン配位子に比べ1000倍以上の反応加速が可能な事を見出している。¹⁾一方、本研究の共同研究者である山子教授らは、環状 π 共役分子であるシクロパラフェニレンの新しい合成法を開発している(図1)。²⁾その合成過程では、ジホスフィン配位子であるdppfを配位子として持つシス置換ビアリール四核白金錯体から、多発的な還元的脱離が鍵反応となっている。しかし、その還元的脱離反応は臭素を加える酸化的条件下で行う必要があると共に、その収率も必ずしも満足するものではない。したがって、研究代表者の配位子開発技術を利用してことで、還元的脱離の効率化を目的とした検討を行った。

図1. [8]シクロパラフェニレンの合成

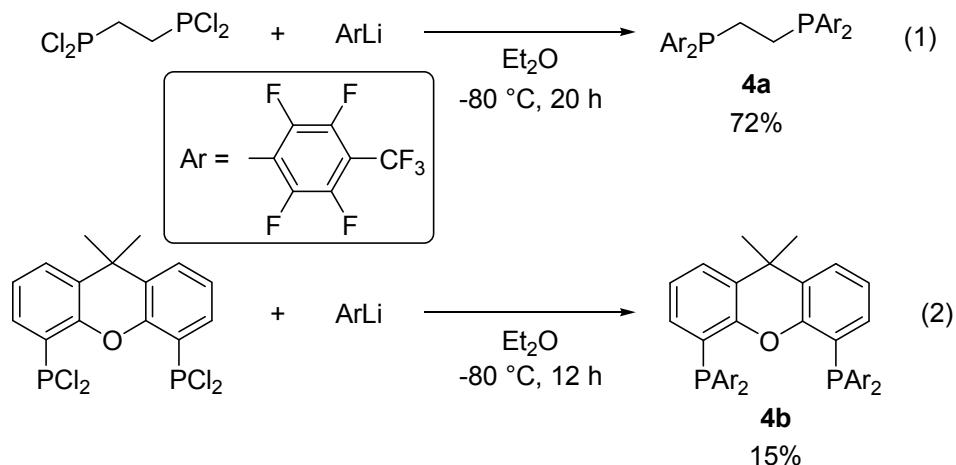


結果と考察

これまでの研究成果に基づき、シス置換ビアリール四核白金錯体の還元的脱離反応を加速するための配位子として、極めて強い電子求引性芳香環であるヘプタフルオロトリル基をリン上に有する高度に電子不足なジホスフィンを考えた。ジホスフィン配位子の骨格にはこれまでにさまざまな形のものが報告されているが、今回ジホスフィ

ン配位子として最も実績のある DPPE 類縁体 **4a** と Xantphos 類縁体 **4b** を合成した(図2)。それぞれ対応する既知のテトラクロロジホスフィンを原料として、過剰量の ArLi 試薬を加えジエチルエーテル中-80°Cで反応させる事により、**4a**, **4b**を得る事ができた。特に後者の **4b** は、金属に配位するとジホスフィン配位子中最上級の配位挾角を示すため、電子的・立体的の両面においてシス置換ビアリール四核白金錯体からの還元的脱離反応の加速が期待できた。

図2. 高度に電子不足なジホスフィン配位子 **4a**, **4b** の合成



次に、合成した **4a**, **4b** を用いて、cod 配位子を持つ白金四核錯体 **2** との配位子交換について検討を行った。種々の溶媒を用いて加熱条件下で検討を行ったが、配位子交換反応が進行する前に白金錯体の分解が起こり、望みの生成物は得られなかった。この理由は、高度に電子不足な **4b** のリン原子上のルイス塩基性は大きく低下しているためただでさえ配位子交換反応が不利である上に、ヘプタフルオロトリル基の2,6-位のフッ素の立体的嵩高さが白金との配位を致命的に悪化させているためと考えられた。³⁾ ただし予備検討において、cod 配位子を持つ白金ジクロロ錯体における **4a** の配位子交換はうまく進行しているため、反応条件の更なる検討や他の白金錯体前駆体の選択などの工夫によって、**4a** もしくは **4b** を有する白金四核錯体が合成できる可能性はあると考えている。

リファレンス

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

成果発表

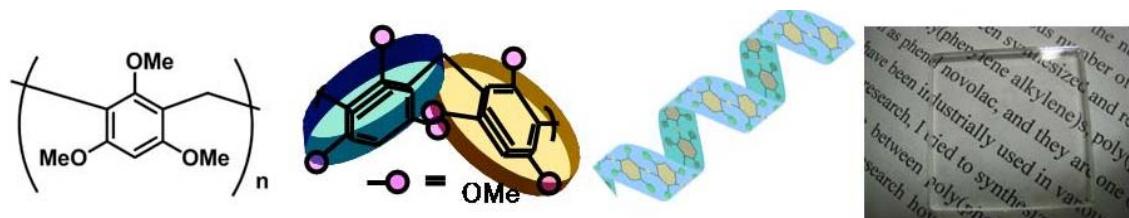
該当なし

高屈折率透明樹脂の開発を指向した含金属フェノール樹脂の合成

小西 玄一 東京工業大学

はじめに

フェノール樹脂は、高い耐熱性、機械強度、耐薬品性を持ち、自動車部品や積層板、建築資材、接着剤などの原料として有用性が広く知られている。しかし原料のフェノール類とホルムアルデヒドの反応性が極めて高く、得られる高分子が複雑な三次元網目構造になるため、ポリマーの精密構造設計やナノマテリアルへの展開が困難であった。そこで筆者らはフェノール樹脂の精密合成を指向して、反応性の高いフェノールを直接重合するのではなく、水酸基を保護したフェノール誘導体（デザイン型フェノール）を重合する方法を提唱しポリマーの構造（分岐度、結合位置）や分子量を制御する方法を確立した。その研究過程で、多置換フェノール誘導体（たとえば1,3,5-トリメトキシベンゼン）から得られる直鎖状フェノール樹脂が立体規則構造を示すことを明らかにし、さらにそのポリマーから世界初の無色透明なフェノール樹脂フィルムの作製に成功した。得られたフィルムはアモルファスで高耐熱性（分解温度 380°C以上）、高屈折率（1.59）、低複屈折、高アツベ数と、ポリカーボネート(PC)を凌駕する素材である。



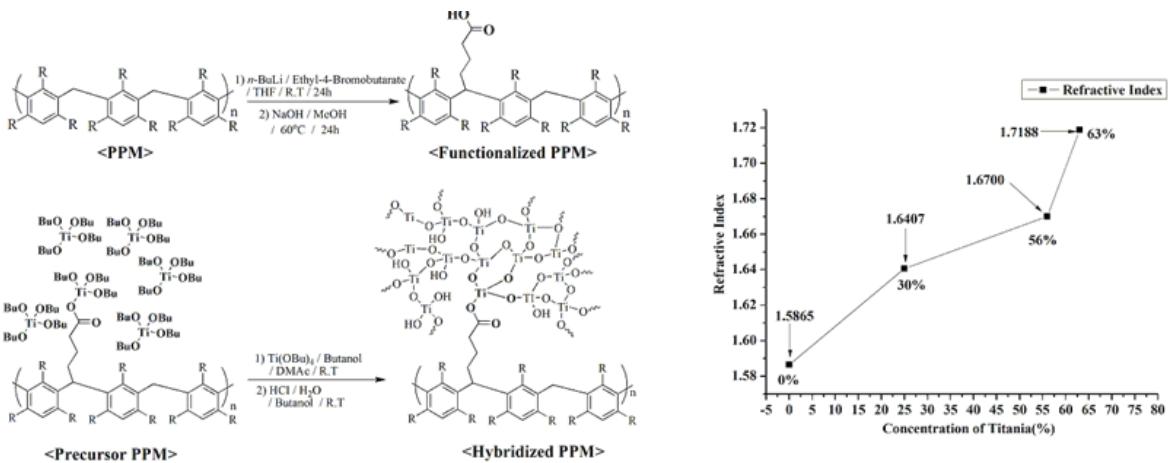
立体規則性フェノール樹脂(屈折率 1.58 複屈折 > 0.0001)

本研究では、小澤研究室（小澤教授、中島助教）と共同で、有機ポリマー単独ではなし得ない高屈折率材料を指向して、金属含有フェノール樹脂の合成と透明材料への応用、フェノール樹脂に導入することで屈折率向上に寄与する置換チオフェンおよびオリゴチオフェンの光物性について、実験と理論計算の両面から共同研究を行った。

結果と考察

フェノール樹脂／チタニアハイブリッド

透明樹脂である1,3,5-トリメトキシベンゼンポリマーにカルボキシリル基を導入し、チタンアルコキシドのゾル・ゲル反応中に共存させることにより、透明なハイブリッドフィルムを得た。この方法を使うと、チタニアの含有量を60%程度まで上げても透明なフィルムを得ることができ、かつ、屈折率は1.72と極めて高い値を示した（下図）。この方法は、界面活性剤なしで、金属ナノ微粒子をポリマーに均一に導入することができる。



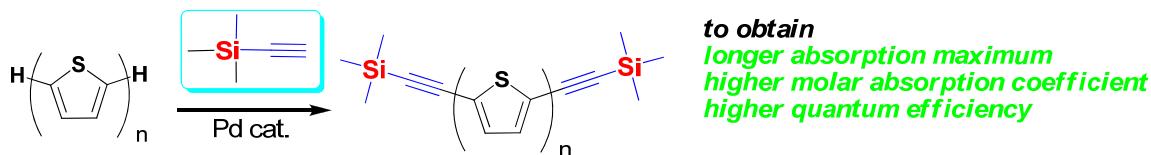
フェノール樹脂／希土類錯体ハイブリッド

中島（京大化研）らはカルボニル基やカーボネート基に配位することができ、無色のイットリウム（希土類）錯体をすでに報告している（Organometallics, 2008, 26, 1270）。イットリウムは原子屈折が大きく、着色もほとんどないため、ポリマーとハイブリッド化すれば高屈折率が期待できる。官能基を導入したフェノール樹脂を合成し、現在ハイブリッドを作製中である。

ケイ素置換チオフェンおよびオリゴチオフェン類の光学特性

高屈折率樹脂を設計する上で、原子屈折の大きい元素と共に役立つ重要な因子である。中でもチオフェンおよびオリゴチオフェンの有用性が知られている。本研究では、炭素、酸素、水素から成るフェノール系ポリマーに含硫黄成分を付与することで、その光学特性を向上させることを目標として、まずケイ素置換チオフェン類の合成とその光学特性を検討した。菌頭カップリングを用いてシリルエチニル基を導入したチオフェン誘導体は、吸収については、エチニル基を導入した化合物と λ_{\max} は大きく変化せず、有意な共役の拡張は見出せなかった。この結果は、理論計算とも一致している。しかし蛍光量子収率は約2倍となり、励起一重項を安定化するケイ素の効果が現れた。

Silylthiophene group: high-efficiency auxiliary for optical properties



また、ケイ素置換チオフェンを導入したポリマーにより、低複屈折かつ屈折率 1.68 を達成した。特に低複屈折の実現にケイ素官能基の立体障害が寄与していることがわかった。現在、工業的に利用されているフルオレン誘導体の屈折率 1.65 を超える良好な物性値であり、この手法の有用性が明らかとなった。

本年度の成果（受理済みの原著論文）

K. Asai, G. Konishi, Y. Nakajima, S. Kawauchi, F. Ozawa, K. Mizuno, *J. Organomet. Chem.*, 696, 1266-1271 (2011).

フラストレート磁性体の基底状態と磁気励起

菊池彦光・福井大学工学研究科物理工学専攻

1. はじめに

三角格子やかごめ格子に代表される幾何学的にフラストレートした磁性体は、基底状態が高度に縮退しているため、量子スピン液体状態などの新規な状態が実現する可能性があることから、現在活発に研究されている。特に、量子スピンが一次元的に配列したスピン鎖にフラストレートを誘発する相互作用が加わると量子効果とスピンフラストレーション効果との相乗作用によって、量子相転移に代表されるような新しい性質が生起する。一次元量子フラストレート磁性体としては、ジグザグ鎖 (J_1-J_2 モデル)、ダイヤモンド鎖、デルタ鎖等が以前より理論的には研究されている。デルタ鎖（図 1-a）はフラストレーション効果によるスピンギャップの生成やキンク-アンチキンク磁気励起など興味深い性質を示すことが期待されているものの、現実にデルタ鎖スピンモデルを具現化する物質がほとんど知られていないため、実験研究は進んでいないのが現状である。そこでデルタ鎖の現実物質を探索した結果、天然鉱物名ユーカロイトとして知られる $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶中の Cu^{2+} イオン ($S=1/2$) の配置がまさにデルタ鎖となっていることを見いだした（図 1-b）。この物質については結晶構造以外の物性は、磁性も含めて、ほとんど研究されていない。本研究の目的はユーカロイトの磁気的性質を量子スピン研究の観点から調べる事である。

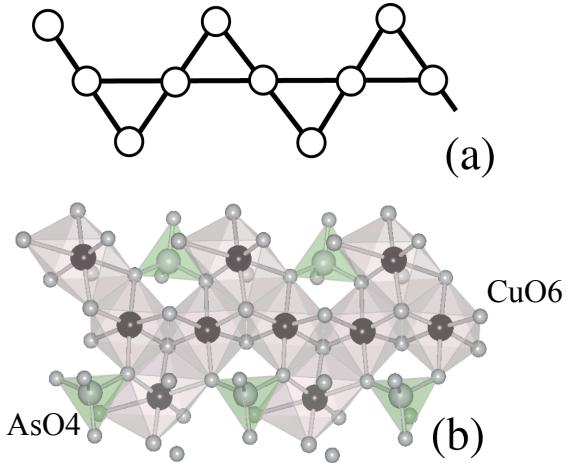


図 1.(a) デルタ鎖。白丸は $S=1/2$ 実線はスピン間相互作用を表す。(b) ユーカロアイトの結晶構造。

2. 実験方法

ユーカロイトを人工的に合成する方法は知られていないので、本研究ではユーカロアイトの天然鉱物試料を用いて磁性研究を行った。粉末 X 線回折測定を行ったところ不純物ピークは観測されず、良質の試料である事が確認された。磁化率は MPMS

(カンタムデザイン)、比熱を京大化学研究所のPPMS(カンタムデザイン)を用いて緩和法で測定した。パルス磁場を用いた強磁場磁化過程を物性研で測定した。

3. 実験結果と考察

図2にユークロアイトの磁化率測定結果を示す。約120Kに低次元磁性体の磁化率に特徴的な、短距離秩序を反映した幅の広いピークが見られる。更に低温では温度低下とともに急激な磁化率の低下が見られ、有限のスピングャップが存在している事

が分かる。比熱にも対応する温度域において幅の広いピークが見られ、短距離秩序の発展を示唆する結果となった。強磁場磁化過程測定においてもスピングャップの存在が確証された。これらの結果は、ユークロアイトがフラストレートしたデルタ鎖のモデル化合物であることを示すものである。

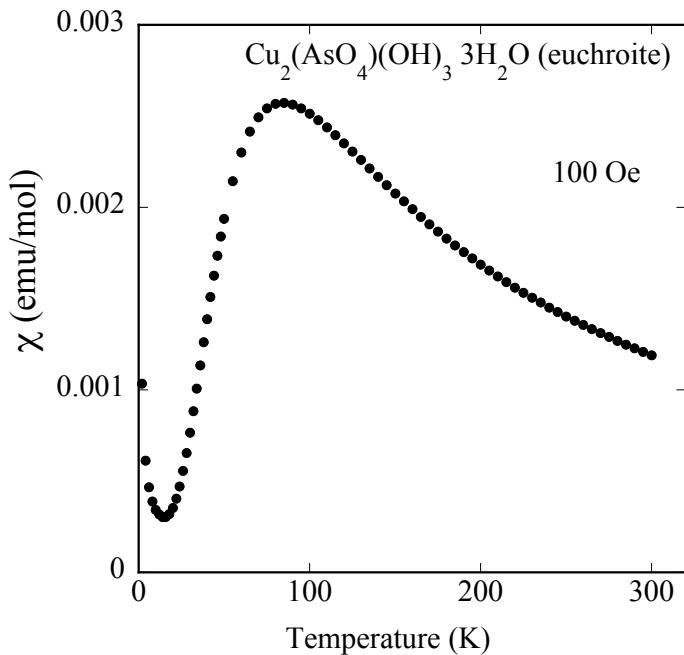


図2. ユークロアイト多結晶の磁化率の温度依存性。
低温部での磁化率の増加は微量不純物による。

成果報告

H. Kikuchi, Y. Fujii, D. Takahashi, M. Azuma, Y. Shimakawa, T. Taniguchi, A. Matsuo and K. Kindo,
“ Spin gapped behavior of a frustrated delta chain compound eukroite”,
to be published in J. Phys. Conf. Ser. (2011).

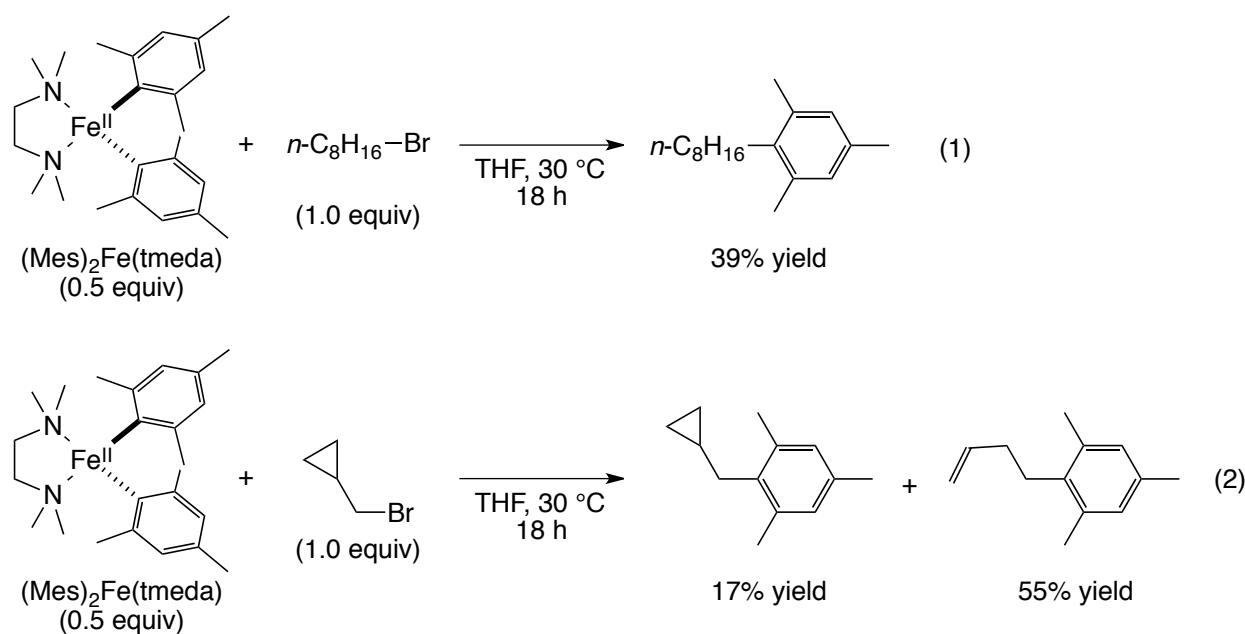
S. Okubo, H. Wada, H. Ohta, T. Tomita, M. Fujisawa, T. Sakurai, E. Ohmichi, and H. Kikuchi,
"Anomalous Spin Dynamics Observed by High-Frequency ESR in Honeycomb Lattice Antiferromagnet
 $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ ",
J. Phys. Soc. Jpn. 80, 023705 (4 pages) (2011).

鉄触媒炭素-炭素結合生成反応の反応機構解析と高活性鉄触媒の開発

永島英夫・九州大学先導物質化学研究所

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

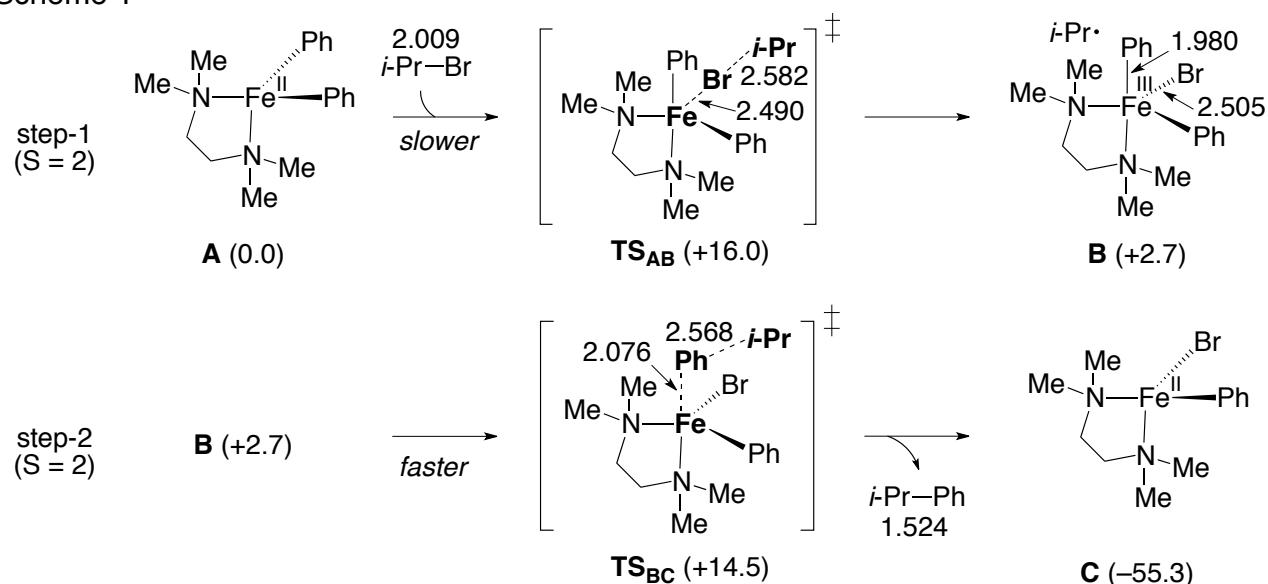
これまでの共同研究により、鉄触媒クロスカップリングにおいて高スピノン状態($S = 2$)、四面体構造をとるジアリール鉄(II)TMEDA 錯体 A が、反応活性種としてとなり得ることを錯体化学的に明らかにした（式1）⁽¹⁾。また、ブロモメチルシクロプロパンからシクロプロパン環の開環を伴ったカップリング生成物が得られることから、アルキルラジカル中間体を経由も示唆されている（式2）。



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

この知見に基づき、今回、計算モデルとしてジフェニル鉄(II)TMEDA 錯体 A と臭素化イソプロピルを選び、密度汎関数法計算⁽²⁾を用いた反応機構解析を行った。結果、錯体 A の高スピン状態 ($S = 2$) を活性種としたラジカル中間体を経由する反応経路を見出した。即ち、出発錯体 A が臭化イソプロピルの臭素原子を引き抜き炭素—臭素結合を均等開裂することでジアリール臭化鉄(III) 中間体 B とイソプロピルラジカルが生じる step-1 と、中間体 B のアリール基とイソプロピルラジカルとの間に炭素—炭素結合が生成し、アリール鉄ハライド中間体 C とカップリング生成物 ($i\text{-Pr}-\text{Ph}$) が生じる step-2 という二つの素反応過程からなる経路である (Scheme 1)⁽³⁾。step-1 の遷移状態 TS_{AB} は step-2 の遷移状態 TS_{BC} よりも +1.5 kcal/mol 不安定であることから、本反応の律速過程は step-1 であることが示唆される。また、その活性化エネルギーは、+16.0 kcal/mol でありカップリング反応が室温付近で進行するという実験結果と一致する。各々の中間体と遷移状態の構造から、 TS_{AB} は遅い遷移状態、 TS_{BC} は早い遷移状態であるといえる。同様の反応径路は、低スピン状態 ($S = 0$) の錯体 A からは見つからなかったことから、高スピン ($S = 2$) 出発錯体 A の不対電子が臭化イソプロピルの炭素—臭素結合の σ^* 軌道と相互作用することでその均等開裂を引き起こしていると考えられる。

Scheme 1



The relative energies are given in ΔE_{zero} (kcal/mol) at the UB3LYP/6-31G(d) level.
The selected bond lengths are given in angstrom.

(2) All calculations were performed with Gaussian 03 packages. The DFT method was employed using the B3LYP hybrid functional. Structures were optimized with the 6-31G(d) basis set. Each stationary point was adequately characterized by normal coordinate analysis using the same method as for the geometry optimization. Intrinsic reaction coordinate (IRC) analyses were carried out throughout the reaction pathways to confirm that all stationary points are smoothly connected to each other using the same method as for the geometry optimization.

(3) Manuscript under preparation.

新規多座配位子を用いた液液抽出系における 金属イオンの抽出挙動の調査

向井 浩・京都教育大学 理学科

目的

新規なキレート配位子 4,5-ビス(ジフェニルfosフィノイル)-1,2,3-トリアゾール(BDPPTA)は、酸解離定数の大きな一塩基酸型の多座配位子で、熱・酸化・加水分解に対して高い耐性を有する。こうした金属イオンの抽出・捕集試薬としての有利な性質から、その抽出挙動の調査が求められるが、広範には成されていない。現在までに、クロロホルムへの2価金属イオンの抽出挙動がいくつか調べられ、高い抽出性能が認められた。

さらに、より環境低負荷型液液抽出系とするため、有機溶媒をクロロホルムから非ハロゲン系溶媒である1-ブタノールに転換することを試みた。そして、1-ブタノール抽出系での2価金属イオンの抽出挙動を調べ、クロロホルム抽出系の場合と比較した、1-ブタノール抽出系の特徴について明らかにすることを目的とした。

実験方法

BDPPTAを 5.0×10^{-3} M含む有機溶液と、金属イオン(M^{2+}) 2.0×10^{-5} M、CH₃COONa 0.01 M、KClまたはNaClO₄ 0.1 Mとなるように調製した水溶液を、等体積(8 mL)で、25°C、1時間振とうし、 M^{2+} を正抽出した。振とう後の有機相を、等体積(6 mL)の0.1 M-HClと30分間振とうし、逆抽出した。抽出平衡(正抽出)での水相のpHを測定した後、原子吸光光度法により、水相と逆抽出塩酸相の金属濃度を求め、分配比Dを算出した。

実験結果

溶媒に難溶なBDPPTAに対し、クロロホルムと同様に高い溶解度を持つ非ハロゲン系有機溶媒1-ブタノールを用いて、2価金属イオンの液液抽出を試みた。しかし、1-ブタノールのみを溶媒とした場合には、1-ブタノールの微小液滴が水相に分散し、水と有機溶媒の2層の分離が明瞭でなかった。その結果として、金属イオンの回収率も悪く、信頼性の高い実験結果が得られなかつた。このため、層分離の改質剤の添加を検討した。溶解度、層分離の速さ、実験結果の信頼性を考慮し、体積比6:4の1-ブタノール/*n*-ヘキサン混合溶媒を抽出溶媒とした。また、水と振とうした後の溶液体積の変化についても検討した。互いに振り混ぜ相互溶解させた水、有機溶媒を用いるこ

とで、一定の体積が保たれることを確認し、これらの溶媒を実験に用いることとした。

一塩基酸である試薬 BDPPTA の、有機相－水相間での分配挙動を Fig.1 に示す。1-ブタノール混合溶媒－水間の BDPPTA の分配定数 $\log P_{HL}$ として 2.49 を得た。

1-ブタノール混合溶媒を用いた2価金属イオンの液液抽出結果を Fig. 2 に示す。銅、鉛イオンではクロロホルムに比べ半抽出 pH が大きくなり、抽出能は低下した。一方、コバルトイオンでは抽出能はクロロホルム系に類似し、銅、鉛イオンとは異なる抽出挙動を示した。

考察

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

一方で、1-ブタノール抽出系では試薬の分配定数は小さく、より有機相に分配されにくくなつた。このため、抽出錯体も同様に有機相に分配されにくく、抽出能の低下につながつたと推測される。しかし、分離能については、コバルト－鉛イオン間で改善が見られた。1-ブタノール抽出系でのコバルトイオンは、より疎水性の高い抽出錯体を生成することが示唆され、錯体組成に対する溶媒効果があることが期待される。

成果報告

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

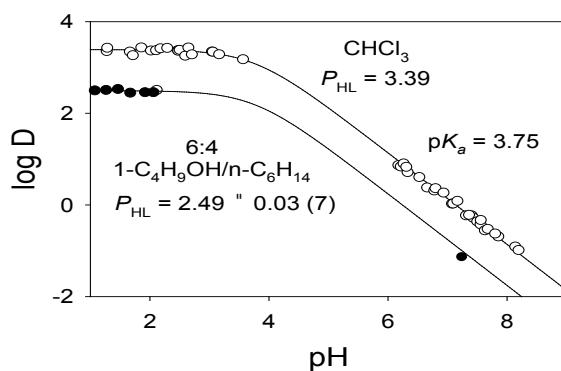


Fig. 1. The $\log D$ vs. pH plots for BDPPTA;
●: a 6:4 mixture of 1-butanol and n-hexane;
○: chloroform as an organic solvent.

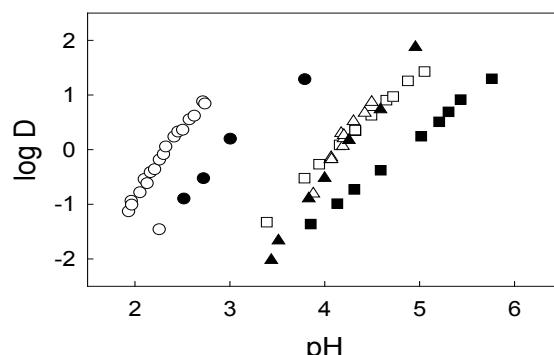


Fig. 2. The $\log D$ vs. pH plots for divalent metal ions; ●: Cu^{2+} ; ▲: Co^{2+} ; ■: Pb^{2+} into the mixture; ○: Cu^{2+} ; △: Co^{2+} ; □: Pb^{2+} into chloroform.

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

折田 明浩・岡山理科大学工学部

【目的】

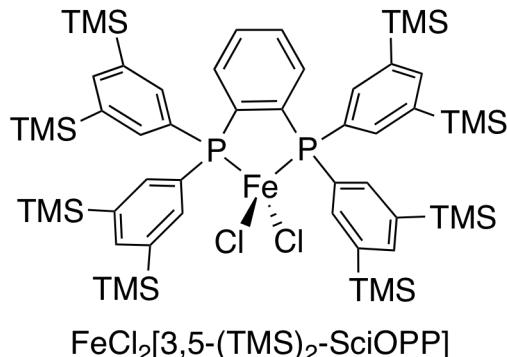
本研究では、鉄を触媒とするハロゲン化糖と官能基化芳香族金属反応剤とのクロスカップリング反応を開発し、種々の糖-フェニルアセチレン複合体の合成を行い、その発光機能を研究することを目指した。糖-フェニルアセチレン複合体は、溶液の pH や極性などの刺激・環境応答性の発光分子としてバイオイメージングや水圏環境測定の分野など幅広い応用が期待され、その効率的な合成法の確立が求められる。近年、鉄触媒は、ハロアルカンを求電子剤とするクロスカップリング反応において極めて高い活性を示すことが明らかになってきたが、多様な官能基を有する複雑な生理活性物質および機能性分子の合成への応用例は少ない。鉄触媒カップリング反応による、実用的な合成手法の確立も本研究課題の掲げる目標の一つである。

【実験結果】

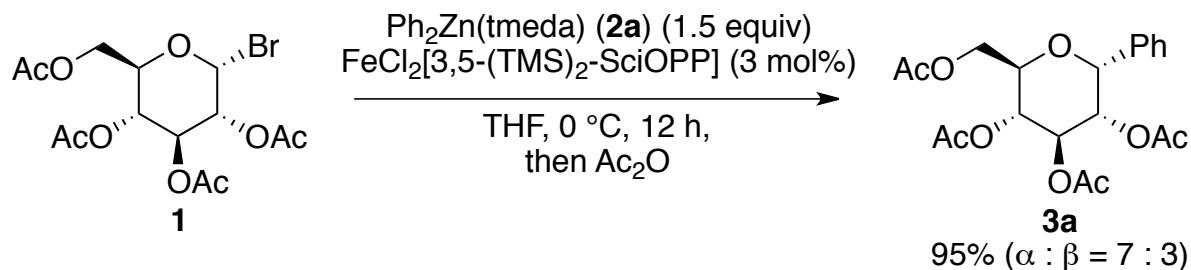
最初に鉄触媒クロスカップリング反応の C-グリコシド合成における反応条件の最適化を行った。塩化亜鉛-TMEDA 錯体と 2 当量のフェニルマグネシウム臭化物より調製したジフェニル亜鉛反応剤 (**2a**) を小過剰用い、触媒量の鉄触媒存在下、2,3,4,6-テトラ-O-アセチル- α -D-グルコシルブロミド (**1**) とのカップリング反応を行った。0 °C で 12 時間攪拌を行った後、無水酢酸を加え室温で 2 時間攪拌を行った。炭酸ナトリウム水溶液で反応を終了させた後、酢酸エチルにより分液抽出を行い、粗生成物をカラムクロマトグラフィーによって精製し目的生成物を得た。目的生成物は NMR 解析によって同定した。

種々の鉄触媒の精査を行った結果、触媒として中村らにより新規に開発された $\text{FeCl}_2[3,5-(\text{TMS})_2-\text{SciOPP}]$ (Figure 1) を用いることで最も高い収率で目的の C-グリコシドが得られることが明らかとなつた (Scheme 1)。

Figure 1.



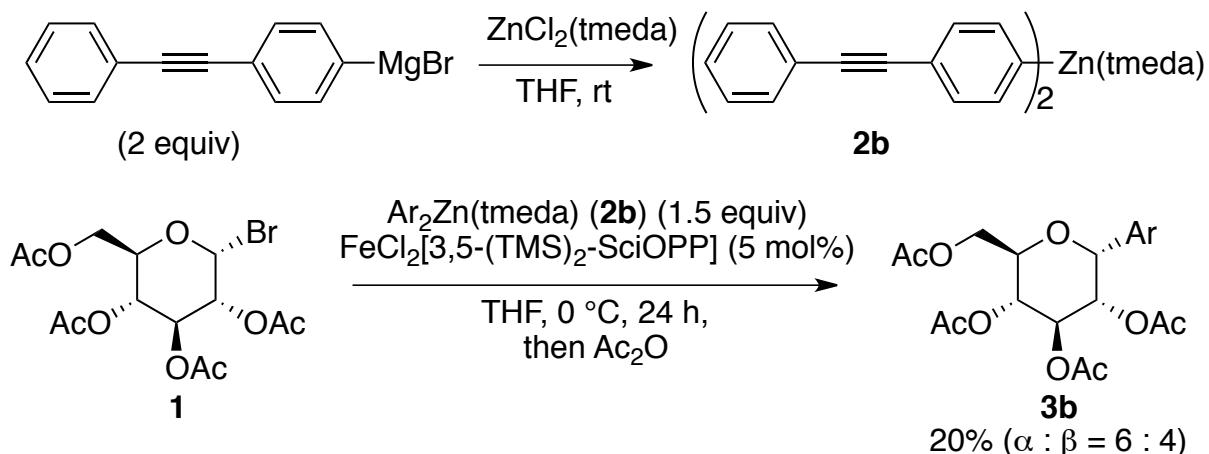
Scheme 1.



また、本反応はアセチル保護したクロロリボフラノースや二糖類のブロモマルトースを求電子剤として用いた場合も高収率で対応する *C*-グリコシドを与えることも明らかにしている。

次に、ジトラニル亜鉛反応剤 (**2b**)を求電子剤として用いて、グルコース-フェニルアセチレン複合体 (**3a**)の合成を試みた (Scheme 2)。

Scheme 2.



その結果、目的生成物が $\alpha : \beta = 6 : 4$ の立体選択性で 20% 得られた。

【まとめ】

鉄触媒クロスカップリング反応による効率的な *C*-アリールグリコシドの合成に成功した。また、基質としてトランを用いた芳香族アセチレン部位の導入が、同手法を用いることで可能であることを明らかにした。糖-フェニレンアセチレン複合体の合成への第一歩となる成果である。一方で、グルコース-フェニルアセチレン複合体 (**3a**) の合成においては大幅な収率の低下が見られた。フェニレンアセチレン部位の鉄触媒への配位による触媒活性の低下またはフェニレンアセチレン部位同士による副反応の進行がその原因と考えられる。これらの課題を克服することで、さらに共役系を拡張したオリゴフェニレンエチレン部位の糖鎖への導入を行い、目的の機能性発光素子の合成を実現したい。

PNA-CPP コンジュゲートによる効率的な siRNA の細胞内運搬

北松 瑞生(岡山大学大学院自然科学研究科)

近年、膜透過性の塩基性ペプチド(CPP)を用いた細胞内導入法が紹介され、タンパク質や核酸、様々なナノ粒子の細胞内送達例が報告されている¹⁾。研究代表者は、細胞膜透過ペプチドの一種である HIV-1 Tat ペプチドを用いて、siRNA へ細胞内導入能を与えるためのペプチド核酸-細胞内導入ペプチドコンジュゲート (PNA-CPP コンジュゲート) をすでに開発している²⁾。このコンジュゲートは siRNA と迅速かつ安定に PNA-RNA とハイブリッド化し、siRNA に細胞内導入能を与え、これにより siRNA を細胞内導入でき、さらに RNAi を発現できることがこれまでに明らかとなっている。しかし、この PNA-CPP コンジュゲートは細胞内に導入される際、エンドソームに取り込まれ、siRNA の標的となる mRNA が存在する細胞質内への効率的な siRNA の放出ができないため、RNAi 効果に乏しいことも明らかとなつた。この問題を克服するため、一層効率的に細胞質内に運搬できる CPP が必要である。このような CPP を PNA とコンジュゲートすることによって、siRNA による RNAi 効果が向上することが期待できる。本研究では、siRNA を細胞質内に放出可能な新たな PNA-CPP コンジュゲートを作製し、siRNA を細胞内に運搬した後、その RNAi 効果を評価し、その性能を向上させることを目標とした。

実際には、Tat の他、数種の CPP を用いて PNA-CPP コンジュゲートを合成し、細胞内への siRNA の導入を検討したが、Tat よりも効率的とされる CPP を用いたにもかかわらず、顕著な導入効率と RNAi 活性の向上は残念ながら見られなかつた。RNA は負に帯電した高分子である。一方、高い細胞内移行能を有するペプチドは一般により高い正電荷を有している。従つて、より高い細胞内移行能を有する CPP を用いても、RNA の負電荷により CPP の正電荷が打ち消されたり、より容易に RNA とのポリイオン複合体形成による凝集体を形成することで、期待した効果が得られなかつたと考えられる。現在、この問題を解決するために、適当なカチオン性両親媒性脂質などを併用し、PNA-CPP コンジュゲートの負電荷を打ち消すとともに、複合体の疎水性を高めることにより、PNA-CPP コンジュゲートを用いた siRNA の細胞内移行量の向上の検討を行つてゐる。

一方、上記の PNA-CPP コンジュゲートの PNA 部分に適当な蛍光団と消光団を導入し、細胞内での PNA 部分に相補的な RNA の結合により、蛍光団が遊離し、より強い蛍光を得ることが出来れば、新しいタイプの細胞内 RNA センサーとなり得る。ここでは、PNA ビーコンをモデルにこれを検証することとした(図 1)。まず、Tat ペプチドより高い細胞内移行活性を持つ CPP として期待されるオリゴアルギニン、および PNA ビーコンを、ペプチド固

相合成法によりそれぞれ調製した。CPP と PNA ビーコンとの連結に関しては、ジスルフィド架橋を用いることとし、化学研究所の共同研究者の二木らの助言に基づき調製を行った。CPP、PNA ビーコン部分、ならびに目的の CPP-PNA ビーコン架橋体が合成できたことを質量分析により確認した。

次に、調製したPNAビーコンが核酸と相補的にハイブリッドを形成することでより強い蛍光が得られるかを検討した。本来ならばRNAを用いてこれを検討すべきではあるが、ここでは予備的に、RNAよりも取扱の容易なDNAを用いて検討した。作製したPNAビーコンをこれと相補的なDNAと混合し、蛍光スペクトルを測定することにより評価したところ、作製したPNAビーコンを相補的なDNAと混合すると、非相補DNAと混合した時よりも、より強い蛍光が検出できることが確認され、このPNAビーコンにより相補的DNAを検出できることが示された。今後、CPP-PNAビーコン架橋体を用いて同様の実験を行い、CPP存在下で相補的な核酸(DNA、RNA)が検出できるかについて確認を行った後、実際にCPP-PNAビーコン架橋体の細胞内への導入を行い、細胞内におけるRNAのリアルタイム検出が可能であるかを検討する予定である。この「細胞内に侵入可能なPNAビーコン」を用いて、細胞内で直接的にncRNAを検出することが期待でき、将来的にはncRNAの細胞内機能解析などを通じて、医療・診断ツールとして利用できないかと考えている。

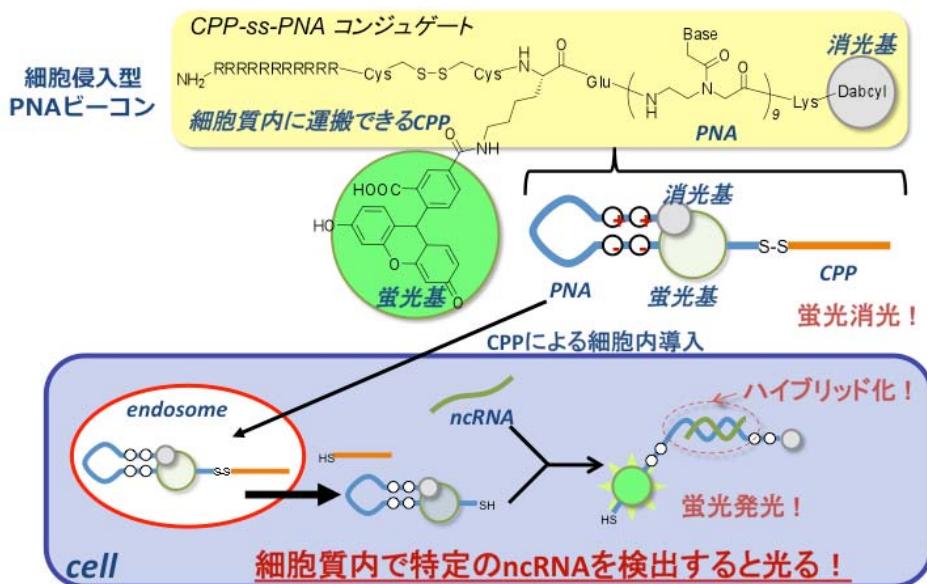


図 1. CPP-PNA コンジュゲートを用いた細胞内 ncRNA の検出

文献

1. Nakase I, Takeuchi T, Tanaka G, Futaki S. Adv. Drug Deliv. Rev. 60, 598–607 (2008)
2. Kitamatsu M, Kubo T, Matsuzaki R, Endoh T, Ohtsuki T, Sisido M. Bioorg. Med. Chem. Lett. 19, 3410–3413 (2009)

プロテオリシス制御機構解明への統合型データマイニング
**Comprehensive analysis of proteolytic modulation by the integrated
 data-mining method**

反町洋之・東京都臨床医学総合研究所

本研究では生化学・分子生物学等の実験技術に情報処理技術を組み合わせることにより、情報伝達ネットワークの動的解明を目指した。具体的には、近年重要性が広く認識されたタンパク質分解（proteolysis）系のひとつ、 Ca^{2+} 依存性プロテアーゼ「カルパイン」に着目する。カルパインは、基質タンパク質の特異的限定切断という精巧なメカニズムにより、基質の機能・構造等の変換を行い、様々な細胞内情報伝達ネットワークを制御する。そのため、カルパイン不全は胚性致死をはじめ糖尿病や筋ジストロフィー等を引き起こすが、広範なその機能の包括的理解は難航している。本研究では、プロテアーゼと基質の構造・機能相関の生化学と、分子遺伝学+プロテオミクスによる分解経時変化の生物学の両者を化学研究所馬見塚拓教授の専門分野である機械学習・データマイニングに基づく「データベース化→知識発見」という新規観点から統合し、proteolysis に直結する動的生体分子ネットワークとして具現化する。

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

[1] カルパインが持つ基質特異性の嗜好の規則化（学習）：既存研究結果のデータベース化を行い、同時に生化学的（iTRAQ™ を用いたプロテオーム）解析とその結果の学習・予測へのフィードバックを行った。

[2] カルパイン及び関連遺伝子間の経時変化における挙動（規則、パターン）の学習：カルパイン及び関連遺伝子の経時変化の公開（マイクロアレイ）データの収集・データベース化、さらにカルパイン及び関連遺伝子の挙動パターン解析によるプロテオリシス機構の解析を行った。同様にカルパイン遺伝子改変マウス（作出済み）を用いた生化学的解析も行った。

[3] カルパインのプロテオリシス動作機構を表現する動的なネットワークの構築：最終的に、上記の基質特異性に関するデータと経時変化に関するデータの両者を統合して、ネッ

トワークを構築した。

本共同研究の知見の援助を受けて、以下の論文を発表した。

- Tonami, K. *et al.* (2011) Calpain 6, a microtubule-stabilizing protein, regulates Rac1 activity and cell motility through interaction with GEF-H1. *J. Cell Sci.*, in press
- Ono, Y. *et al.* (2010) Redundant and non-redundant effects of Ca^{2+} and Na^+ on the activation of p94/calpain-3. *Neuromuscul. Disord.*, 20, 608-608.
- Ojima, K. *et al.* (2010) Skeletal muscle-specific calpain, p94/calpain-3, dynamically distributes in skeletal muscle cells to adapt to physical stress, defects of which cause muscular dystrophy. *Neuromuscul. Disord.*, 20, 598-599.
- Ojima, K. *et al.* (2010) Dynamic distribution of muscle-specific calpain in mice has a key role in physical-stress adaptation and is impaired in muscular dystrophy. *J. Clin. Invest.*, 120, 2672-2683.
- Hata, S. *et al.* (2010) Calpain 8/nCL-2 and Calpain 9/nCL-4 constitute an active protease complex, G-calpain, involved in gastric mucosal defense. *PLoS Genet.*, 6, e1001040.
- Fardeau, M. *et al.* (2010) Une contribution à l'histoire de la découverte des calpaïnopathies. (in French) *Les Cahiers de Myologie*, 2, 5-10.
- Ono, Y. *et al.* (2010) Skeletal muscle-specific calpain is an intracellular Na^+ -dependent protease. *J. Biol. Chem.*, 285, 22986-22998.
- Sorimachi, H. *et al.* (2010) Expanding members and roles of the calpain superfamily and their genetically modified animals. *Exp. Anim.*, 59, 549-566.
- Sorimachi, H. (2010) Calpain. in "Encyclopedia of Biological Chemistry 2nd Edition", (Elsevier, Oxford; eds., M.D. Lane and W.J. Lennarz), in press.

本研究によりカルパインプロテオリシスの動作機構の一つのモデルを示すことが出来た。同時に、最終的なモデルの構築に至る過程で培った学習／マイニング技術は、データの蓄積さえなされればカルパインよりも複雑性の低い他のタンパク質分解過程への応用は容易であることも明らかとなった。また、カルパインの「プロテオリシス」により制御される多くのタンパク質を中心とした情報伝達ネットワークの構築にも、本研究開発で培う技術が極めて有効であることも判明した。従って今後、論文による知的資産の公表はもちろん、汎用性がある技術に関しては特許取得も可能であると考えられる。また、本研究開発で構築するデータベースや学習手法等のソフトウェアは近日中に広く公開する予定である。さらにはデータからの学習により得られた規則を適用する予測システムを構築し、ユーザからの入力に対し、予測結果を出力する予測サーバも実装し公開することができた。これらは、タンパク質分解による機能制御の研究者の研究推進への大きな助けとなるであろう。

一方、哺乳類カルパイン遺伝子には肢帶型筋ジストロフィー2A型の責任遺伝子(*CAPN3*)、ストレス性胃潰瘍の責任遺伝子(*CAPN8*、*CAPN9*)、そして2型糖尿病のリスク決定遺伝子(*CAPN10*)等が存在し、疾患との直接関係が示されている。本研究開発の成果である、カルパインによる「プロテオリシス」機構の動的ネットワークにより、これらの診断・予防・治療の方向性に大きな影響を与えるのみならず、医学薬学等の分野での貢献は絶大なものが予想され、社会的インパクトも極めて大きい。今後のますますの発展と応用を目指す所存である。

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

大西利幸・静岡大学若手グローバル研究リーダー育成拠点

シトクロム P450 (P450) 酵素はステロイド生合成・代謝以外にも薬物代謝やホルモン生合成に重要な役割を担っている。多くの P450 酵素の立体構造は類似しているにも関わらず、その酵素反応は酸化、水酸化、*N*-脱メチル化、*O*-脱メチル化、スルホキシド化、NO 合成など多様な反応性を有する。この多様性は P450 酵素の基質認識部位に起因すると報告されているが、P450 酵素が膜結合酵素であるため、X 線構造解析による機能解明には膨大な労力と費用がかかる。本研究の目的は、生化学・有機生物学的手法とタンパク質モデリングを用いて、P450 酵素の基質認識部位と酵素機能の法則性を明らかにすることで新規機能予測法を確立することである。植物ステロイドホルモンであるブラシノステロイド (BR) は植物の生長や分化に重要な役割を担っている。現在までに BR 生合成と代謝に関与する 8 種類の P450 酵素が報告されている (図 1, Ohnishi *et al.*, 2010)。これら P450 酵素の立体構造はよく似ているにも関わらず、各 P450 酵素による側鎖およびステロイド骨格部分に対する酸素原子の導入は、厳密に制御されている。そこで本研究課題では、BR 代謝に関与する CYP734A1 と CYP72C1 の二つの P450 酵素に注目して、異種発現酵素を用いた酵素学的解析 (*in vitro* 解析) を行うこと、さらに立体構造モデリング (*in silico* 解析) により基質認識部位を同定することを試みた。

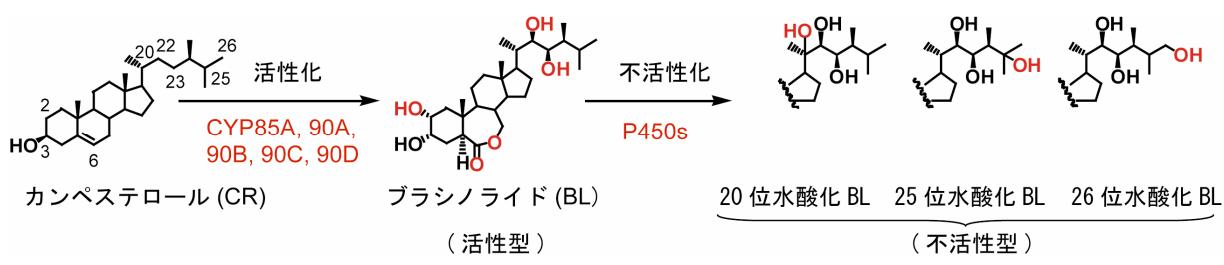


図 1. ブラシノステロイド生合成経路における P450 酵素

CYP72C1 と CYP734A1 のアミノ酸相同性は 35% であることから、二つの酵素は異なる酵素活性を有すると示唆されている。酵素学的解析により CYP734A が BR C-26 位水酸化酵素であることは明らかにされているが (Turk *et al.*, 2005; Ohnishi *et al.*, 2006)、CYP72C1 の酵素機能は明らかになっていない。そこでシロイヌナズナ由来 CYP72C1 全長 cDNA を取得し、CYP72C1 組換え酵素を昆虫細胞-バキュロウイルス発現系により発現させた。NADPH-P450 還元酵素との再構成系を構築し様々な BR 中間体を基質として酵素アッセイを行い、酵素反応生成物を GC-MS および LC-MS によって分析した。基質には、共同研究者である京都大学化学研究所渡辺文太助教が合成した 7 種類の BR 中間体を用いた。その

結果、CYP72C1 酵素反応代謝物は 26 位水酸化 BR ではないこと、また CYP72C1 が三段階酸化を触媒することを明らかにした (Ohnishi *et al.*, unpublished)。以上より、CYP72C1 と CYP734A1 は共に BR 不活性化酵素であるが、その酵素活性が異なることを酵素学的解析から実証した。次にこれら P450 酵素の酵素活性に起因する基質認識部位の探索を目的として立体構造ホモジーモデリングを行った。京都大学化学研究所バイオインフォマティクスセンター ゲノムネットデータベースリソースである Clustal W を用いて BR 生合成 (CYP90A1, B1, C1, D1, 85A1, A2) および代謝 (CYP72C1, 734A1) に関する 8 つの P450 酵素のアライメント解析を行い (図 2)、さらに Discovery Studio (京都大学化学研究所スーパーコンピューターラボラトリー所有タンパク質ホモジーモデリングソフトウェア) を用いて、ホモジーモデリング解析を行った。CYP72C1 と CYP734A1 のアミノ酸配列を比較した結果、シトクロム P450 酵素の 6 つの基質認識領域 (SRS1-6) のうち SRS4 のみに比較的長い共通配列を有することが明らかになった。基質認識に重要な保存領域とされている SRS2 と SRS4 の類似性が低いことは、*in vitro* 解析において両酵素が異なる酵素活性を示すことを支持している。また CYP734A1 と CYP72C1 のホモジーモデリングを比較した結果、SRS2, 3, 4 の領域が存在する B'-Helix, G-Helix, I-Helix の立体配置が大きく異なっていることが示唆された。この立体配置の違いが、基質である BR との酵素活性部位の結合様式を変化させ、結果として酵素活性の違いに反映されたと考える。以上のように、生化学・有機生物学的手法とタンパク質モデリングを融合し、BR 生合成・代謝に関わる P450 酵素の基質認識部位と酵素機能の法則性を明らかにする足掛かりを掴むことができた。今後は、ポイントミューテーション法などを用いて、BR 生合成・代謝に関わる P450 酵素の基質認識部位と酵素機能の法則性を実証していく予定である。

(参考文献)

- Ohnishi, T., Yokota, T., Mizutani, M. (2009) *Phytochemistry*, **70**, 1918-1929
 Ohnishi, T., Nomura, T., Watanabe, B., Ohta, D., Yokota, T., Miyagawa, H., Sakata, K., Mizutani, M. (2006) *Phytochemistry*, **67**, 1895-1906
 Turk, E.M., Fujioka, S., Seto, H., Shimada, Y., Takatsuto, S., Yoshida, S., Denzel, M.A., Torres, Q.I., Neff, M.M. (2003) *Plant Physiology*, **133**, 1643-1653.

課題名 高精度イネアノテーション情報を用いたイネ代謝経路構築

氏名・所属 伊藤 剛・農業生物資源研究所 基盤研究領域 ゲノム情報研究ユニット

我々は独自の自動アノテーションシステムを利用して、国際イネゲノム解読プロジェクト (IRGSP) が公開しているイネゲノム (ジャボニカ種、Build5) 上で遺伝子構造や機能の決定を行っているが (RAP アノテーション)、そのアノテーション情報の精度を上げるために、これまでに400遺伝子に関して文献情報に基づく遺伝子名の付与、遺伝子構造の決定を行い、140 件ほどについては遺伝子構造・機能情報を修正したデータを RAP-DB より公開した。また、Oryzabase に含まれる 600 件程度の遺伝子名をアノテーションデータに反映させた。これらのデータは京大化研の五斗准教授、時松特定助教に提供され、KEGG の自動アノテーションツール (KAAS) にてイネ遺伝子 (ORF) の機能予測及び代謝経路情報との対応付けを行い、KEGG DGENES データベースに取り込まれた (図 1A)。また、我々が開発したイネゲノムデータベースの各遺伝子の公開アノテーション情報と京大化研の KEGG DGENE データベース内に導入したデータとの間で完全リンクを行い、RAP-DB と KEGG 代謝経路情報との連携を可能にした (図 1B)。

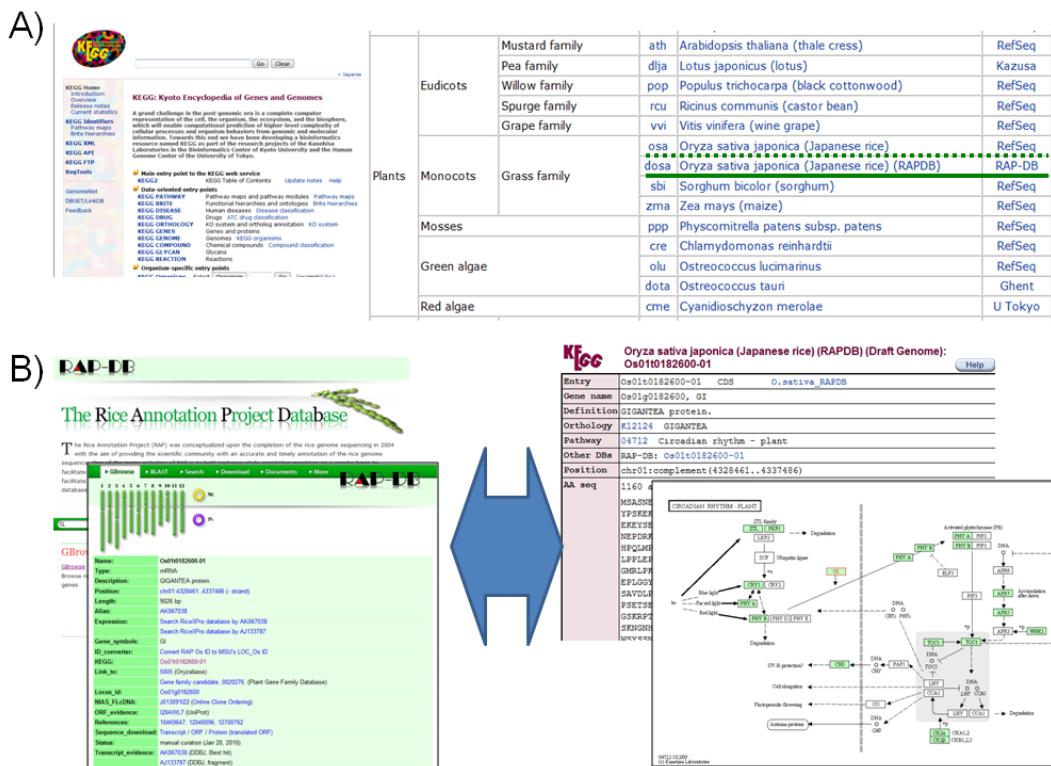


図 1 RAP-DB と KEGG データベース間の情報の共有

- KEGG における RAP アノテーションデータに準じたアノテーションデータ(実線)及び RefSeq データに準じたアノテーションデータ(破線)
- RAP-DB と KEGG 間でのデータ共有

一方、KEGG では KOALA というアノテーションツールを開発しており(図 2)、自動アノテーションにより付与された KO の精査を手動で行える。今年度は我々のデータを用い、イネゲノムにおける KOALA 自動アノテーションの精度について検討を行った。その結果、まず全 RAP アノテーション遺伝子に対して約 15%の遺伝子しか KO を自動付与できないことが分かった。この原因として、1) KEGG の植物ゲノム遺伝子の特にパラログ遺伝子についての KO アノテーションの付与率が十分でないこと、2) 自動アノテーションには近縁種の配列情報およびそのアノテーション情報が欠かせないが、KEGG では動物や微生物に比べて遙かに植物ゲノム情報や遺伝子情報が少なく、特に植物特異的な遺伝子ファミリーと同じ遺伝子ファミリーで植物と他の生物種グループで機能が異なる場合に適切な KO が予測できないことが分かった。イネに限ればソルガム・トウモロコシ等の穀類ゲノム情報が各配列決定グループから既に公開されており、またブラキポディウムといったムギ類ゲノムも利用可能である。これらのアノテーションデータを KEGG に加えることで KO 自動アノテーションは効率化し、手動による精査も負担が減ることが予想される。また、今回の検討により、KO 予測アルゴリズムについて、植物特異的な遺伝子群の KO 予測のために植物 KO 予測用のアルゴリズムが必要であることが示唆された。

Num	Gene ID	Definition	KO (KOALA)	KO (GENES)	Score	Score Info	Ann
17474	> Os05t0522500-01(507) A	Os05g0522500; Similar to Hexokinase 1 (EC 2.7.1.1...	K00844 *	K00844	21086	NA 2304	K
3010	> Os01t0742500-01(506) A	Os01g0742500; Similar to Hexokinase.	K00844 *	K00844	7574	NA 454	K
635	> Os01t0190400-01(458) A	Os01g0190400; Similar to Hexokinase.	K00844 *	K00844	9580		K
17533	> Os05t0532600-01(135) A	Os05g0532600; Similar to Hexokinase.	K00844 *	K00844	1170		K
15903	> Os05t0187100-01(374) A	Os05g0187100; Similar to Hexokinase.	K00844 *		11241	NA 3548	
16622	> Os05t0375100-00(504) A	Os05g0375100; Similar to Hexokinase-10.	K00844 *	K00844	4181	NA 391	K
21338	> Os07t0197100-01(218) A	Os07g0197100; Similar to Hexokinase-4, chloroplas...	K00844 *		2795	NA 371	
21842	> Os07t0446800-00(498) A	Os07g0446800, OsHXK1; Similar to Hexokinase.	K00844 *	K00844	8587		K
4363	> Os01t0940100-01(357) A	Os01g0940100; Similar to Hexokinase.	K00844 *		2590	NA 2333	
24972	> Os08t0478800-01(615) A	Os08g0478800; Phosphogluucose isomerase (PGI) fami...	K01810 *	K01810	11247		K
11783	> Os03t0776000-01(567) A	Os03g0776000, GPI-A,PHI-A,Pgi1,Pgi_1,Pgia; Glucos...	K01810 *	K01810	17195		K
26698	> Os09t0465600-01(625) A	Os09g0465600; Similar to Glucose-6-phosphate isom...	K01810 *	K01810	18831		K
19008	> Os06t0256500-01(567) A	Os06g0256500, GPI-B,PGI-B,PHI-B,Pgi2,Pgi_2,Pgib; ...	K01810 *	K01810	16754		K
28189	> Os10t0405600-01(524) A	Os10g0405600; Phosphofructokinase family protein.	K00850 *	K00850	16958	K00895 12641	K
26383	> Os09t0415800-01(527) A	Os09g0415800; Phosphofructokinase family protein.	K00850 *	K00850	12863	K00895 11254	K
9598	> Os03t0267300-01(406) A	Os03g0267300; Similar to Fructose-1,6-bisphosphat...	K03841 *	K03841	9139		K

図 2 RAP アノテーション情報を表示している KOALA アノテーションシステム

ゲノム情報に基づくアブラムシのパスウェイ再構築

氏名・所属 重信 秀治・基礎生物学研究所

目的

アブラムシ（昆虫綱半翅目）は重要な農業害虫であるとともに、昆虫＝植物間相互作用や共生など、基礎生物学的にも重要な新興モデル生物である。日米欧の研究者から成る国際チーム IAGC によりアブラムシゲノムのドラフトシークエンスが完了し (PLoS Biol 2010)、遺伝子の機能アノテーションが進められている。アブラムシゲノムの情報は IAGC が運営するデータベース AphidBase (<http://www.aphidbase.com>) に集約され、研究代表者もその開発に携わっている。一方、京都大学化学研究所で構築している KEGG データベースは、代謝系をはじめとするパスウェイ情報のリファレンスとなっており世界中から参照されている。しかしながら、KEGG のパスウェイ構築は主に NCBI RefSeq をベースにしており、真核生物に関しては各ゲノムプロジェクトで産出される最新の情報が必ずしも反映されておらず、パスウェイが不完全であるものが多い。アブラムシもそのような状況にある。そこで、本研究では研究者コミュニティの最新ゲノム情報を用いてアブラムシ全遺伝子の機能アノテーションとパスウェイ再構築を行う。これは、アブラムシだけではなく、様々な生物種の研究者コミュニティの最新情報を KEGG にとりこむシステムを開発するモデルケースでもある。

結果と考察

1 最新のAphidBaseゲノムデータに基づいたアブラムシ全遺伝子の自動アノテーション

国際アブラムシゲノミクスコンソーシアムが策定した遺伝子モデルセット (AphidBase) は公的データベース NCBI に含まれていない遺伝子も含み、現時点で最も網羅的なアブラムシ遺伝子セットであると考えられた。これを化学研究所の保有するコンピュータ設備を用いて自動アノテーションシステム KOALA によって解析した。

2 KEGG 内外の研究者が協力してアノテーションを行うウェブシステムの構築

化学研究所は、外部の研究者が KEGG ウェブ上でアノテーション情報を入力できるシステムの開発に成功した (図 1)。研究代表者は、このツールの利用を通してフィードバックを行った。

3 手作業アノテーションによるパスウェイ情報のブラッシュアップ

研究代表者は、1によって得られた自動アノテーション情報と再構築されたパスウェイ情報を参考にしながら、手作業による文献調査も行いながら、アノテーションを改良した。本研究期間には、2つの文献に基づき (Wilson et al. 2010 Insect Mol Bio; Shigenobu & Wilson 2011 Cell Mol) アミノ酸代謝関連遺伝子を全て精査した。

4 昆虫データベースの充実化

アブラムシだけでなく、他の昆虫や節足動物のコミュニティベースデータベースの選択やアップデート情報を化学研究所と代表研究者が共有し、KEGGにおける昆虫データベースの充実化を図った。内部共生が多数観察される昆虫において化学研究所が開発した KEGG organism group が有用であることも示した(図2)。これら昆虫ゲノム解析におけるKEGGの有用性は、学会発表等(以下参照)で研究者コミュニティにアピールした。将来的には、KEGG Insectのような独立したコンテンツへの発展が期待できる。

結論

本課題を通して、新規のアノテーションウェブシステムを開発し、さらにこれを用いてアブラムシのアミノ酸代謝パスウェイのマニュアルアノテーションを行い、このパイプラインの有効性を示した。アブラムシは重複遺伝子が多く、自動アノテーションだけではオーソログの判定が難しいケースが多かった。このような場合、本課題で開発したようなシステムと背景のバイオロジーを把握している専門家によるマニュアル作業が必須であり、本研究成果は同様の問題をかかえる他の生物種のゲノム解析にも応用されることが期待できる。

業績

国際学会発表

*Shigenobu, S.; Kanehisa, M.; Goto S. “KEGG Bioinformatics Resource for Arthropod Genomics”, 4th Annual Arthropod Genomics Symposium, June 2010, Kansas U.S.

図1 アノテーションウェブシステムの例

Edit Entry

Entry dapi0:ACYPI004243

Annotated by shige at Jan-11-2011 18:30:27

History all | shige | dapi0:ACYPI004243

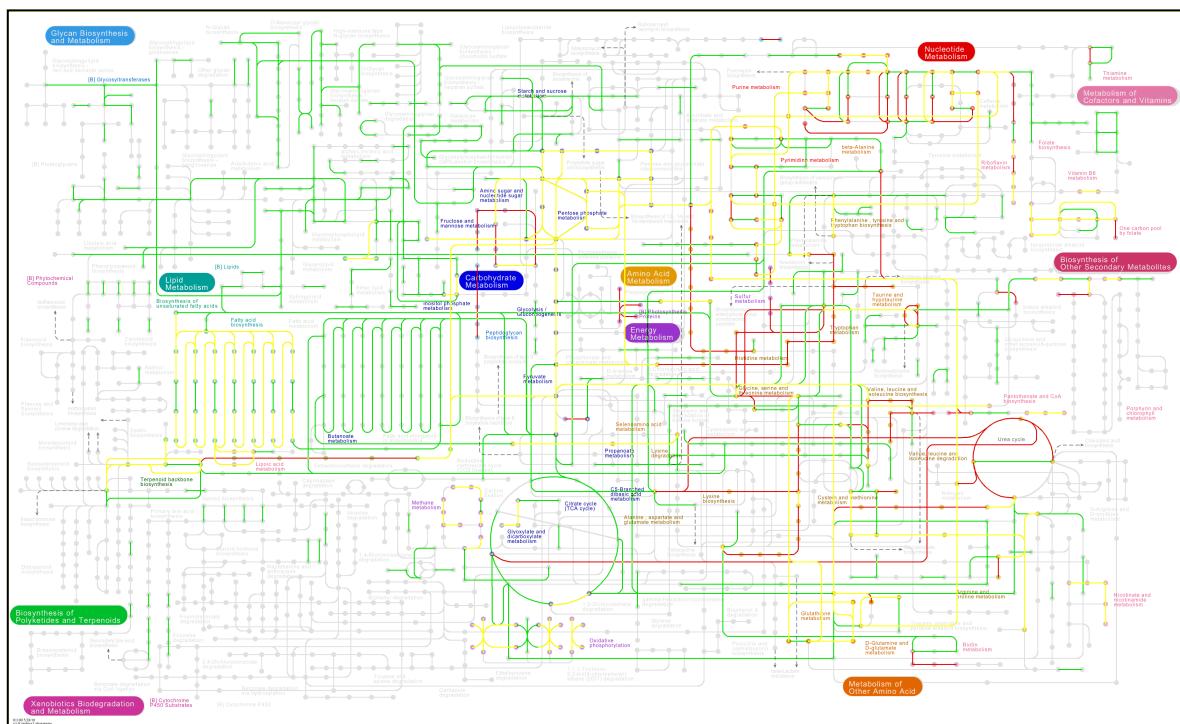
Definition LOC100163139; PREDICTED: similar to glutamic-oxaloacetic transaminase 1, soluble (aspartate aminotransferase 1)

K number K00813

K definition aspartate aminotransferase

Memo Reference: Shigenobu and Wilson 2011 CMLS: Fig3A

図2 KEGG で解析したアブラムシと共生バクテリアの統合的代謝マップ 緑がアブラムシ、赤が共生バクテリア、黄色が両方がもっているパスウェイ。宿主昆虫と共生バクテリアのパスウェイが相補的になっている部分がいくつか見られ、共生が遺伝子レパートリーレベルで規定されていることが分かる。



バイオインフォマティクスにおける木構造データに対する 柔軟で高速なパターンマッチングアルゴリズム

高須淳宏・国立情報学研究所

目的

RNA 二次構造、糖鎖構造、進化系統樹などの生物情報データは木構造を用いて表現できる。また、生物情報データを集めたデータベースの多くは近年では XML などの木構造データを用いて表現されるようになってきている。一方、これらのデータから知識を抽出するには、木構造データに対して類似構造検索や共通部分構造抽出などのパターンマッチング処理を柔軟、かつ、高速に行う事が必要である。もちろん、これまでにも様々なアルゴリズムが開発されてきたが、特に柔軟性、すなわち、弱い類似性を検出しようという面で不十分であった。そこで特に生物情報データやその XML 表現を対象に、高い柔軟性を持ち、かつ、高速なアルゴリズムを開発する

無順序木の編集距離計算

無順序木の編集距離計算に関して理論的側面および実用的側面の両者から研究を行った。以下、個別に方法および結果について示す。

(1) 固定パラメータ・アルゴリズム

無順序木の編集距離を用いることにより、順序木の編集距離を用いた場合と比較し、より柔軟なマッチングが行えることが期待できる。一方、順序木の編集距離は多項式時間で計算できるが、無順序木の編集距離計算問題は NP 困難であることが知られており、多項式時間アルゴリズムの存在は期待できない。そこで、この困難性に対処するために、固定パラメータ・アルゴリズムの概念を用いて、編集距離が定数 k 以下の場合であれば、動的計画法を用いて頂点数 n の木に対して、 $O(n^2)$ 領域を用いて多項式時間 ($O(2.62^k \cdot \text{poly}(n))$ 時間) で解けることを示した。実用的な観点からは類似した木のみを検出すれば十分な場合が多いため、無順序木の編集距離が実用的には多項式時間で解ける可能性を示した重要な成果であると考えられる。

(2) 最大クリークを用いた実用的手法

上記において無順序木の編集距離計算の理論的なアルゴリズムを開発したが、それを実際に実装するのは困難である。そこで、全く別のアプローチにより実装が容易で実用的な計算手法を開発した。この手法は、無順序木の編集距離の計算問題を最大重みクリーク問題というグラフ理論の問題に変換するというものである。グラフの最大ク

リーグ問題はこれまでにも多くの研究がなされており実用的なプログラムも開発されているため、本研究によって無順序木の編集距離もこれらのプログラムを使って計算することができるようになった。KEGG データベースより取得した糖鎖データを用いて処理速度に関する計算機実験を行ったところ、合計頂点数が 90 程度の木に対して編集距離が計算可能であることが示された。

順序木の確率的類似度モデル

子頂点間の順序を考慮する必要がある場合には順序木の編集距離を用いて木のマッチングを行うことが適切である。前述のように順序木の編集距離計算自体は多項式時間で効率よく行えることが知られているが、より正確なマッチングを行うためには編集操作のコストを適切に設定することが必要である。しかしながら、手作業で設定するのは困難である。そこで、研究代表者らは編集操作のコスト（パラメータ）を訓練データから求める確率モデルの研究を行ってきた。これまでの研究ではパラメータを最尤推定によって求めていたが、木のラベル数が多くなりにつれて、モデル・パラメータ数が多くなり、過学習に陥りやすくなるという問題があった。そこで、パラメータのベイズ推定法についての研究を行った。隠れマルコフモデルを用いた木の類似度モデルのパラメタは基本的に多項分布となるため、共役事前分布である Dirichlet 分布を用い、変分ベイズ法を用いてパラメータを推定する方法を開発した。人工データを用いた計算機実験により、当初の想定どおりベイズ推定をしたモデルの検索性能が優れていることを示すことができた。

成果報告

- [1] Tatsuya Akutsu, Daiji Fukagawa, Atsuhiro Takasu, Takeyuki Tamura: Exact Algorithms for Computing Tree Edit Distance between Unordered Trees, *Theoretical Computer Science*, Vol. 412, pp. 352–364, 2011.
- [2] Tatsuya Akutsu, Daiji Fukagawa, Atsuhiro Takasu: Approximate Tree Edit Distance through String Edit Distance, *Algorithmica*, Vol. 57, No. 2, pp. 325–348, 2010.
- [3] Atsuhiro Takasu, Daiji Fukagawa, Tatsuya Akutsu: A Variational Bayesian EM Algorithm for Tree Similarity, Proc. International Conference on Pattern Recognition (ICPR2010), pp. 1056–1059, 2010.
- [4] Daiji Fukagawa, Takeyuki Tamura, Atsuhiro Takasu, Etsuji Tomita, Tatsuya Akutsu: A Clique-based method for the Edit Distance between Unordered Trees and Its Application to Analysis of Glycan structures, *BMC Bioinformatics*, Vol. 12, Suppl. 1, S13, 2011.

ゲノム配列における大域的な指標に基づく繰返し構造分析

中村篤祥・北海道大学情報科学研究所

[研究目的] ゲノム配列には同じような連続部分列が繰返し現れることが知られている。特に、「タンデムリピート」と呼ばれる「隣接する繰返し領域」は、ゲノムの半分を占めるとも言われ、繰返し回数の個体差と疾患の関連が指摘される等、ゲノム解析において重要な項目の一つである。これまで、個々の繰返し領域の発見が散発的に行われてきたが、繰返し領域同士の関係は考慮されて来なかった。一方、繰返し領域には入れ子構造や重なりが存在し得る。そこで本研究では、大域的な指標を用いて繰返し領域同士の関係を考慮したタンデムリピート構造分析から新たな知見を得ることを目的とする。

[研究体制] アルゴリズムの設計：中村篤祥、工藤峰一（北海道大学情報科学研究所）

ゲノム配列への適用：馬見塚拓、瀧川一学（京都大学化学研究所）

[提案手法] 文字列 $abbcaabbca$ の中には 2 文字目、5 文字目および 7 文字目から始まる bb , aa , bb という 3 つの隣接する繰り返しがあり、また文字列全体も $abbca$ の繰り返しとなっている。このような繰り返しはタンデムリピートと呼ばれ 20 年以上前から効率的な検出法が盛んに研究してきた。同じ部分文字列 r の k 回の隣接する繰り返しを $(r)^k$ で表現すれば、 $a(b)^2c(a)^2(b)^2ca$ または $(a(b)^2ca)^2$ というように、文字列 $abbcaabbca$ の中の 3 つの繰り返しは同時に表現できるが、4 つの繰り返し全てを同時に表現することはできない。我々は、このような繰り返しを表す表記法 $(\cdot)^k$ を使った文字列表現を RRS (Repetition Representation String) と呼び、RRS で最もコンパクトな表現 MRRS (Minimum RRS) を求める問題を解く効率的なアルゴリズムを開発した。

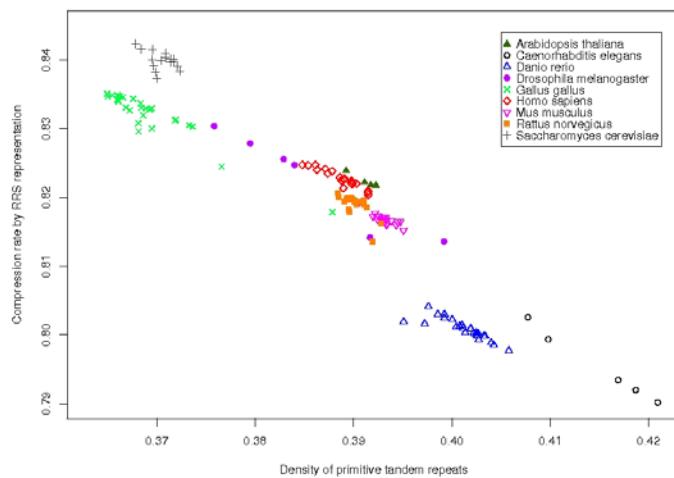
RRS のサイズは、構成部分の和で定義する。アルファベットのそれぞれの文字 a のサイズはアルファベット重み関数 $w_{\Sigma}(a)$ で定義され、繰り返し表記 $(\cdot)^k$ のサイズは繰り返し重み関数 $w_R(k)$ で定義されるものとする。例えば、 $w_{\Sigma} = w_R \equiv 1$ とすれば、 $a(b)^2c(a)^2(b)^2ca$ のサイズは 10、 $(a(b)^2ca)^2$ のサイズは 6 となり、コンパクト性という指標で $(a(b)^2ca)^2$ の表現の方が優れていることになる。実際、 $w_{\Sigma} = w_R \equiv 1$ に対し、 $(a(b)^2ca)^2$ は $abbcaabbca$ の MRRS であることが示せる。

ある文字列 s に対する RRS は、その文字列に含まれるすべてのタンデムリピートを表現できるとは限らないため、文字列 s の MRRS を求める問題は組合せ最適化問題となる。RRS サイズには、表現されるタンデムリピートの数のみでなく、各々の性質（繰り返し単位の長さ、繰り返し回数、繰り返しの入れ子の深さ）まで反映される。MRRS 表現は文字列の本質的な繰り返し構造をとらえていることが期待され、MRRS サイズの小さい文字列は、（隣接する）繰り返し構造という観点において、よく構造化されているということができる。

我々は、 w_R が一般的な非負関数の場合に適用可能なアルゴリズム CMR と w_R が定数関数の場合のみに適用可能なより高速なアルゴリズム CMR-C を開発した。

[結果] 理論的な分析を行い以下の結果を得た。

- 長さ n の文字列に対し、CMR は時間計算量 $O(n^3)$ 、空間計算量 $O(n^2)$ 、CMR-C は時間計算量 $O(n^2 \log n)$ 、空間計算量 $O(n \log n)$ のアルゴリズムである。
また、大規模人工データで以下のことを実証した。
- CMR の計算時間は、与えられた文字列含まれる（プリミティブ）タンデムリピートの数 m に依存せず n に関して 3 乗オーダーの計算時間が掛かるが、CMR-C は m が n に比べて小さければ、 n に関して線形に近い時間で計算可能である。



- タンデムリピート密度がほぼ同じでも、MRRS による圧縮率が異なる生物種が存在する。（例：酵母菌と鶏）

[考察と今後の課題] MRRS が生物種固有の値をとるのは、タンデムリピート密度が生物種固有の値をもつためである、とある程度説明できそうであるが、酵母菌と鶏の例のようにそれで説明できないものも存在する。酵母菌と鶏の MRRS による圧縮率の違いが、構成タンデムリピートのどのような違いから起こっているのか更に分析する必要がある。また、生物種に依存する「タンデムリピート密度」や「MRRS による圧縮率」の違いが、生物の進化とどのように関係しているのかという点は大変興味深い。現在の MRRS では、表現できるタンデムリピートは全く同じ文字列の繰り返しでなければならないが、近似文字列の繰り返しからなるようなタンデムリピートも表現できるよう拡張することにより、より頑健な分析が可能になると期待される。

[成果報告]

Atsuyoshi Nakamura, Tomoya Saito, Ichigaku Takigawa, Hiroshi Mamitsuka, Mineichi Kudo: Algorithms for Finding a Minimum Repetition Representation of a String. Proceedings of the 17th International Symposium on String Processing and Information Retrieval (SPIRE 2010), pp. 185–190.

さらに、主な 9 生物種の遺伝子配列の MRRS サイズの分析を行った。左図は、（プリミティブ）タンデムリピートの密度を横軸、MRRS による圧縮率（MRRS サイズ / 文字列長）を縦軸にとったグラフである。このグラフから以下のことがわかる。

- MRRS サイズは各々の生物種固有の値をもち、同種の遺伝子間ではあまり変わらない。

リビングラジカル重合法による新規固体高分子電解質膜の開発

佐藤貴哉（鶴岡高専）

1. 目的

現状のリチウムイオン電池は電解質に有機溶媒用いているために、液漏れによる発火などの危険性を完全には排除出来ていないことに加え、セル当たりの駆動電圧を高められるバイポーラ型電池の実用化を困難なものにしている（現在市場に流通しているリチウムイオン電池はモノポーラ構造）。このため、固体電解質の研究が活発に行われているが、ポリマー系では十分なイオン伝導性と機械特性の達成には至っていない。固体化と高伝導性を両立した高分子電解質膜は、安全性に加えて、ウェットプロセスによる薄膜積層型バイポーラ電池実現への可能性が開かれることとなる。申請代表者らはこれまでに、京都大学化学研究所・辻井教授らとの共同研究により、イオン液体型ポリマープラシ付与複合微粒子の精密合成に成功し、そのイオン液体分散液が3次元規則配列構造をとるとともに、ブラシ末端がナノ・ネットワークチャンネルを形成し、高イオン伝導場を与えることを見出した。さらには、イオン液体混合比率の最適化により、固体膜化に成功し、室温で0.17 mS/cmという固体膜では極めて高いイオン伝導度を達成した。成功の鍵は、複合微粒子の規則配列とブラシ特性の制御である。本研究では、イオン液体とリビングラジカル重合を活用して、新たな高次構造制御手法—①ブロック共重合体の自己組織化（ミセル形成と配列制御）および②重合誘起相分離の利用—を検討・確立した。得られた固体電解質膜の構造特性とリチウムイオン電池セパレータとしての初期特性を評価した。

2. 実験、結果と考察

①ブロック共重合体の自己組織化（ブロック共重合体/イオン液体混合系におけるミクロ相分離構造の制御）：本研究では、ミクロ相分離構造を効果的に構築し、電解質膜としての応用を目指して、イオン液体との複合化を計画し、イオン液体混合系におけるブロック共重合体のミクロ相分離挙動について検討を行った。開始剤（ethyl-2-bromo isobutyrate (EBIB)）、モノマー、銅触媒(Cu(I)/ligand)および溶媒を混合し、原子移動リビングラジカル重合(ATRP)法により PMMA-*b*-PS 共重合体を合成した。得られたブロック共重合体 (PMMA-*b*-PS) と DEME-TFSI (IL) の混合溶液を調製し、Si 基盤上にキャストした後、120 °C でアニール処理を行うことにより薄膜を作製し、原子間力顕微鏡 (AFM) により膜表面の観察を行った。イオン液体の含有率の変化に伴い、ミクロ相分離構造の変化が観測された（図参照）。今後は、AFM に加え、透過型顕微鏡 (TEM) による薄膜内部の構造を調べるとともに、電解質膜として有効な構造を形成しうるブロック共重合体組成ならびにイオン液体含有量の最適化を図る。

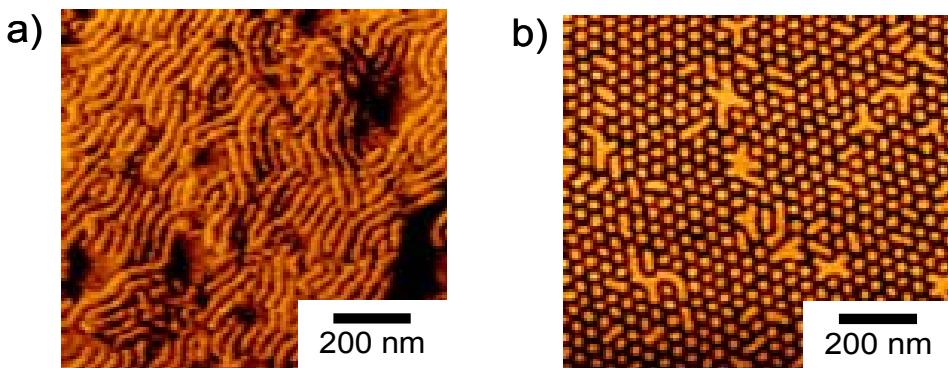
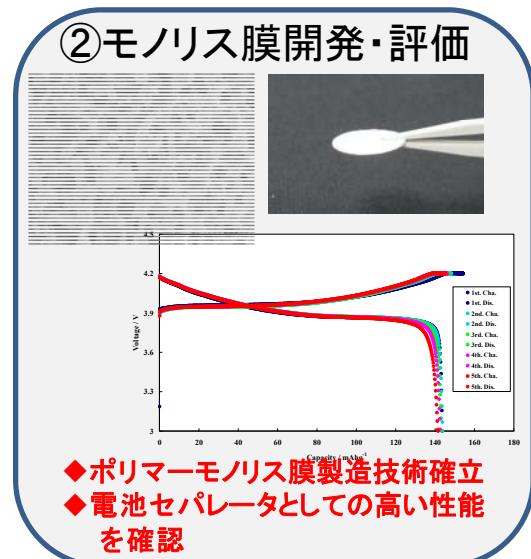


図. ブレンド薄膜の表面 AFM 観察結果：(a) PMMA-*b*-PS/IL = 7/3,
(b) PMMA-*b*-PS/IL = 3/2

②重合誘起相分離の利用：従来の有機ポリマー多孔体（ポリマーモノリス）は、通常のラジカル重合系において、核生成・成長による相分離経て形成されるので、ブロック状の不均一な粒子凝集型構造をもつ。本研究では、リビングラジカル重合あるいは熱硬化型重合反応を用い、スピノーダル分解に基づく相分離過程を経たテトラポッドが連続的に繋がったように非常に均一な共連続構造をもつ新規なポリマーモノリス合成に挑戦した。今年度は、熱硬化型エポキシ系ポリマーモノリスの反応条件と形成される構造の相関関係を明らかにした。得られたモノリス膜はリチウムイオン電池用セパレータとして利用可能であった。モノリス膜は、従来用いられているポリエチレン(PE)セパレータより 10 倍以上厚い膜であったが、PE 膜と同様の電池性能を示し、モノリス膜の低抵抗性を示唆する結果を得た。



3. 成果報告（論文、学会発表等）

1. A thin layer including a carbon material improves the rate capability of an electric double layer capacitor, Takaya Sato, Shoko Marukane, Takashi Morinaga, Taichi Uemura, Kunihiro Fukumoto, Satoshi Yamazaki, *Journal of Power Sources* **196**, 2835-2840 (2010).
2. イオン伝導性ハイパープランチポリマーの合成と特性解析, 石塚 竹生, 森永 隆志, 佐藤 貴哉, 大野 工司, 辻井 敬亘, 福田 猛, 第 59 回高分子討論会, 1Pf020, 2598 (2010/9/15 北海道大学・札幌)
3. 電池の高安全性と高電圧化を実現するための微粒子集積ポリマー電解質、佐藤貴哉、辻井敬亘、平成 22 年度化学系学協会東北大会・日本化学会東北支部 大会実行委員特別企画 -未来に資する新型電池- (依頼講演) 26A5 (2010/9/25 岩手大学 盛岡)
4. リビングラジカル重合によるイオン液体ポリマーの構造制御と高イオン伝導性固体電解質への応用、森永隆志, 石塚竹生, 五十嵐辰也, 丸金祥子, 佐藤貴哉, 大野工司, 辻井敬亘, 福田猛, 2B11 (2010/9/28 山形大学 米沢)

<謝辞> モノリス膜作製は(株)エマオス京都、代表取締役社長、石塚博士に多大なるご協力をいただきました。ここに記してお礼申し上げます。

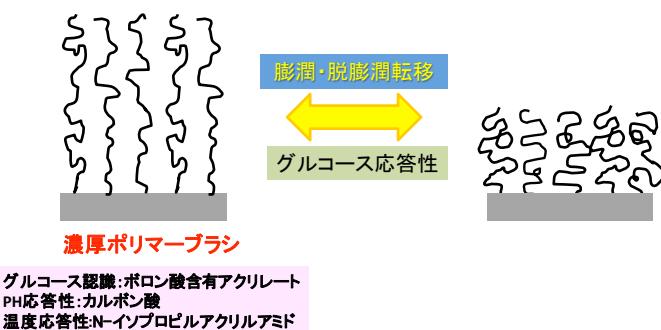
グルコース認識を有する濃厚ポリマーブラシの合成と物性評価

吉川 千晶

物質・材料研究機構

[目的]

本研究では、簡便で、煩雑な装置を必要としない簡易測定型の高感度血糖値アラートデバイスの開発を最終目標として、それを実現するための基礎研究を行う。具体的には、糖応答性を有する“濃厚ポリマーブラシ”、すなわち、グルコース濃度の変化に伴いブラシ層



の構造相転移を誘起するシステムの構築を試みる。リビングラジカル重合により作製される濃厚ポリマーブラシは京大化研の辻井教授らが世界に先駆けて開発した新しい分子組織であるが、これを利用するメリットとしては、ブラシ層の構造や膜厚を精密に制御可能、かつ、蛋白質といった生体の巨大分子との相互作用低減などがあり、グルコース認識の高感度化や応答速度の向上が期待できる。

[実験方法]

- (i) ボロン酸含有モノマー (AAPBA) の合成：文献 1 または 2 に従い、AAPBA を合成した（収率 15 or 60%）(図 1a)
- (ii) 可逆的不加開裂連鎖移動(RAFT)重合用キャッピング剤の合成：文献 1,3 に従いフリーな RAFT 剤 ECPMT(図 1b)、及び片末端にトリエトキシシリル基を有する固定化開始剤 EHT を合成した(図 1c)。

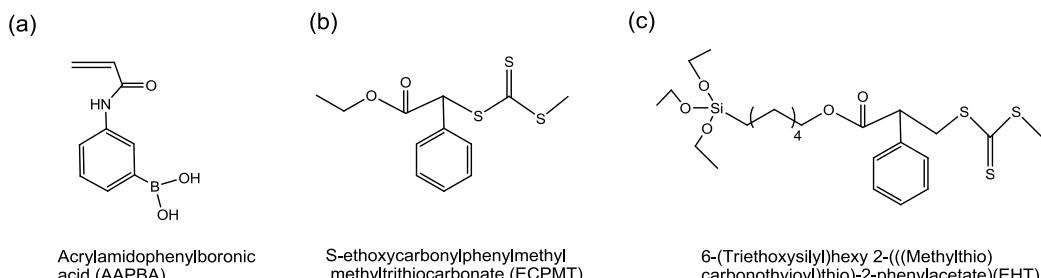


図 1. ボロン酸含有モノマーおよび RAFT 剤の構造式: (a) モノマー, (b) フリーRAFT 剤, and (c) 固定化RAFT 剤。

(iii) RAFT重合：仕込み比AAPBA/ECPMT/AIBN(ラジカル開始剤)=200/1/0.2のDMF/水=95/5 vol/vol%混合溶液(モノマー濃度.200mg/ml)をアルゴン雰囲気下、70°Cで所定時間加熱した。重合後、ポリマー中のボロン酸基をピナコールで保護し、GPC測定により数平均分子量(M_n)、重量平均分子量 (M_w) および分子量分布 (M_n/M_w) を決定した。モノマー転化率(重合率)はNMR測定により決定した。

(iv) 表面開始RAFT重合：EHT固定化シリコン基板を含むAAPBA/ECPMT/AIBNのDMF/水=95/5 vol/vol%溶液をアルゴン雰囲気下、70°Cで3、4、5時間加熱した。上述と同様に M_n 、 M_n/M_w はGPCにより決定した。グラフト膜厚はエリプソメーターにより決定した。

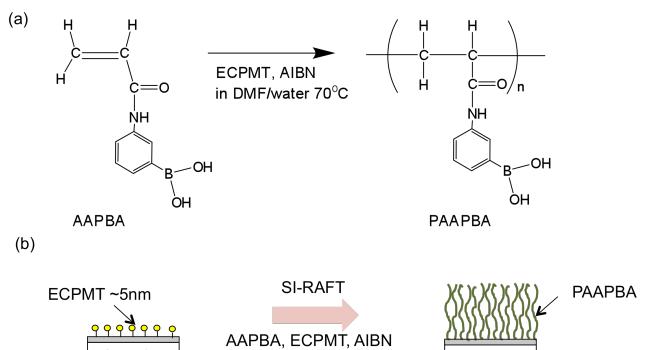
[結果と考察]

ボロン酸基はグルコースと可逆的に共有結合を形成することが知られており、グルコース濃度の変化に応じて、解離平衡がシフトする。本研究では、この性質を利用した糖応答性濃厚ポリマーブラシの構築を目指す。

まず、フェニルボロン酸含有モノマー(AAPBA)を文献1に従って合成した。純度の高いモノマーが得られたが、収量が15~20%と低かった。次に、文献2に従い、出発原料を変えて合成を行ったところ、収量は50~60%と改善された。更に、文献1と3に従って、重合に必要なフリーRAFT剤(ECPMT)、固定化RAFT剤(EHT)

を合成した。

得られたAAPBAおよびECPMTを用いてRAFT重合を行った(スキーム1a)。図2に重合速度、図3に重合率に対する M_n および M_n/M_w を示す。重合速度は重合後2時間から直線的に増大した。重合初期2時間は誘導期と見られ、大野らの報告(文献1)と一致する。 M_n は転化率とともに増大したが、理論値(実線)からは大きくかい離した。これはGPCで決定される分子量がポ



スキーム1. 重合スキーム：(a)RAFT重合および(b)表面開始RAFT重合

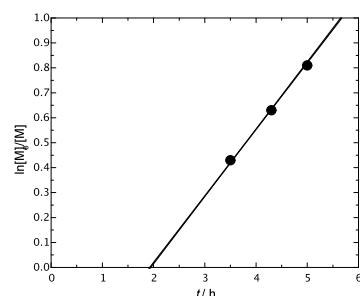


図2. 重合速度：重合条件：[ECPMT]/[AAPBA]/[AIBN]=1/200/0.2 at 70°C in 95% DMF-5 % water.

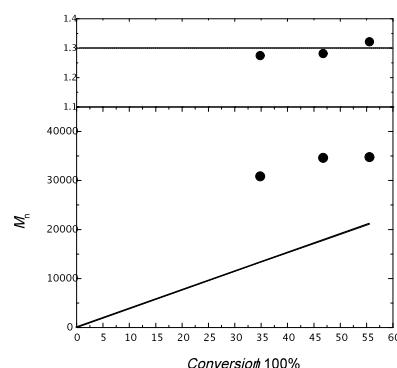


図3. M_n 及び M_w/M_n と重合率の関係。重合条件：[ECPMT]/[AAPBA]/[AIBN]=1/200/0.2 at 70°C in 95% DMF-5 % water. 実線は理論分子量。

リスチレン換算であるためである。 M_n/M_w は~1.3と比較的狭かった。

次に、EHTを固定化したシリコン基板を重合溶液に浸漬し、表面開始RAFT重合を行った（スキーム1b）。フリーなRAFT剤（ECPMT）はグラフト重合を制御する目的で添加されているが、フリー開始剤から生成するフリーポリマーは分子量および分子量分布においてグラフトポリマーの良い指標となることが知られている。グラフト膜厚は重合率から算出されたフリーポリマーの理論分子量に伴って、直線的に増大した。これは、重合初期からグラフト密度が一定であることを示唆する。直線の傾きからグラフト密度は約0.3 chains/nm²と高密度であった。

ボロン酸含有ポリマーだけではグルコース濃度を変えてもブラシ層は相転移しないが、PH応答性ポリマーをブラシ層内に導入すれば、グルコースの濃度変化、すなわちボロン酸基の平衡定数シフトに応じて相転移が誘起できると考えている。現在、PH応答性モノマーとAAPBAの共重合を検討している。

[今後の予定]

PH応答性ポリマーをブラシ層に導入し、組成比や糖濃度に対する相転移（膨潤-脱膨潤）挙動などを検討する。

[参考文献]

- (1) 大野工司、他. 高分子学会予稿集 2007, 56, P.219.
- (2) Debashish, R. et al. *Chem. Comm.* 2009, 2106-2108.
- (3) Perrier, S et al., *Macromolecules* 2004, 37, 2709-2717.

バイオフォトニクスのためのホローファイバの構造設計と機能制御

(九州大学) 塩田淑仁

1. 緒言

バイオセンシング技術は、環境分野、医療分野、食品分野など様々な分野で利用されており、その高感度化は生活の質を向上させるものである。例えば、抗原抗体反応の暴走は死に至る可能性があり(ハチ毒や食物アレルギーなど)、これを避ける唯一の方法は抗原の完全除去である。このような抗原の検出法の 1 つとして蛍光法が良く知られているが、その感度はまだ十分なものとはいえない。従来、種々の検出法が検討されてきたが、要求を満たすものが得られているとはいえない。材料科学の立場から検出デバイスを構成する材料そのものを見直すこととした。具体的には、有機部の生体親和性、加工の容易さという特長と無機部の化学的安定性、無機物質との生体親和性という特長を併せ持つ有機-無機ハイブリッド材料を用いることで、分子レベルでは生体親和性が高く、マクロレベルでは検出が容易となるような微細構造を有するデバイスを得ることを目的とした。

生体親和性を有するシランカップリング剤 APTMS (3-aminopropyltrimethoxy silane)を出発原料として有機-無機ハイブリッドホローファイバを作製することが可能となれば、表面局在波を利用した Whispering-gallery-mode などのセンシングに有用であると考え、本研究では、デバイスを構成する前段階として、APTMS によるスライドガラスの表面改質、抗原の固定化・蛍光標識された抗体の固定化、蛍光スペクトルによる検出可能な条件の検討と、APTMS を用いたホローファイバの作製を検討した。

2. 実験

① APTMS を用いたスライドガラス上でのタンパク質検出

スライドガラス基板をピラニア溶液(H_2O_2 と H_2SO_4 の混合溶液)に浸して洗浄した。純水で洗浄したのちコーティング液(APTMS : EtOH = 1 : 9 (vol))を基板上にスピンドルコート(2000 rpm, 20 s)し、100°C で 2 時間真空乾燥した。この基板を GA(glutaraldehyde : EtOH = 1 : 9 溶液)に 1 時間浸しタンパク質との結合を促進させた。その後純水洗浄し、基板上に mouse IgG を含む PBS 緩衝液(Na_2HPO_4 、 $NaCl$ 、 KCl の pH 7.2 の水溶液。以下、緩衝液)を滴下し、1 時間静置した。この基板上に Cy3 で標識された anti-mouse IgG(以下 Cy3)を含む緩衝液を滴下し、静置 1 時間の後に、緩衝液により洗浄した。得られた基板の IR スペクトルを ATR 法によって得た(avator360)。また、蛍光スペクトルを励起波長 528 nm、発光波長 550~700 nm の条件で得た(日立蛍光光度計 850)。

② APTMS を用いたホローファイバ作製

Si 基板は洗剤、アセトン、エタノールで洗浄したのち HF 処理、熱処理を行った。前駆体溶液として APTMS / GPTMS / EtOH / H_2O 混合溶液を開放系で 45 分攪拌、その後閉鎖系で 24 時間攪拌した。これをコーティング溶液として先の Si 基板にスピンドルコート(2000 rpm, 20 s)し、90°C で

30分熱処理した。その後純水に浸し、膜の変化を観察した。

3. 結果

1. IR 測定

APTMS により表面処理した基板の IR スペクトルを Fig. 1 に示す。NH₂ 基の変角振動 (1650 cm⁻¹) および、CH₂鎖の伸縮振動 (2900 cm⁻¹) の存在により、APTMS を用いた表面処理に固定化できたことがわかった。

2. 蛍光スペクトル測定

GA のタンパク質吸着効果を検討するため、GA を用いた場合と用いない場合の蛍光スペクトルを Fig. 2 に示した。IgG 濃度が 750 μg/ml, 75 μg/ml で測定したところ、どちらの濃度でも GA を用いたときの方が強い蛍光がみられた。このことから GA を用いることはタンパク質の固定化に有効であることが確認できた。

3. ホローファイバ作製

ホローファイバ作製を①APTMS のみ、②GPTMS のみ、③APTMS と GPTMS の混合系 (1:1) で試みた。

①の場合、水に浸すと膜は溶解した。これは膜と基板の接着強度が弱すぎるためと考えた。熱処理温度の上昇、熱処理時間の延長、コーティング液の攪拌時間の延長などの改善案が考えられる。②の場合、水に浸すとホローファイバが容易に形成することを見いだした。③の場合には、膜は密着し、ファイバ形成することはなかった。これは加水分解があまり進まなかつたためと考えて、水の量を増やして膜をつくることを試みた。しかし、水が加わると少量で固化することがわかった。以上より、APTMS/GPTMS の量をパラメータとして条件探索を行えば、ファイバの作製が可能になると考えた。

4.まとめ

タンパク吸着には GA の添加が有効であることを確認した。APTMS を用いた場合、ホローファイバは形成しなかつたが、GPTMS の系では容易だった。また、APTMS/GPTMS 混合溶液を用いると、ファイバが密着することがわかった。今後は、加水分解反応の制御を目指すとともに、APTMS 一成分系でファイバをつくる条件を探索していく必要がある。

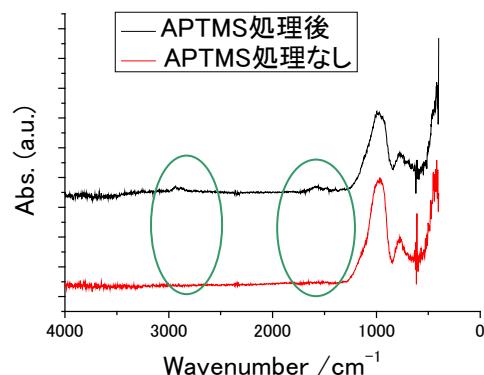


Fig. 1 APTMS 固定化前後の IR スペクトル

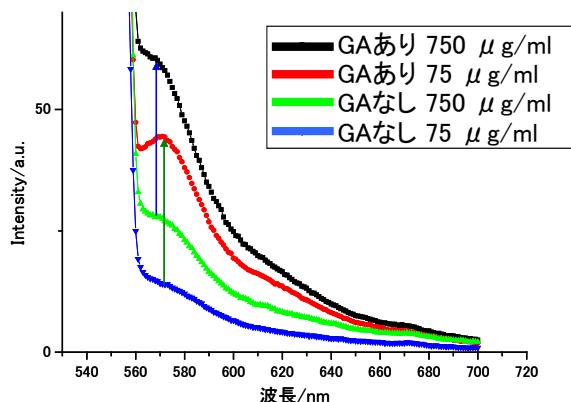


Fig. 2 GA 有/無の蛍光スペクトル

細胞接着促進化合物による角膜再生

氏名・所属 小泉範子・同志社大学生命医科学研究科

角膜は眼球の前方に位置する透明組織であり、光を眼球内に取り込む「窓」の役割を果たしている。

知財に関連する発明が含まれるため、内容の公開を差し控えます。
どうぞご了承下さい。

知財に関連する発明が含まれるため、内容の公開を差し控えます。
どうぞご了承下さい。

今後、追加実験を行って、論文等による成果発表を行う予定である。

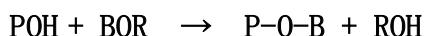
有機-無機ハイブリッド材料の製造プロセスに関する研究

(九州大学) 藤野茂

1. 序論

環境問題への関心の高まりから、様々な機能性材料の低環境負荷合成法の開発が活発に行われている。特にガラス材料は、その製造過程で 1000 °C 以上の溶融プロセスが不可欠であり、機能性ガラス材料の新しい低温合成法の確立は重要な研究課題の一つである。400 °C 以下の軟化温度を示すガラスは低融点ガラスとして知られ、ディスプレイパネルや半導体素子などエレクトロニクス製品の封着・被覆として広く利用され、また光機能性分子のホスト材料としての応用も期待されている。この用途に近年まで用いられてきた鉛ケイ酸塩ガラスは低温溶融性や誘電性を持つ。しかしながら、鉛は環境汚染物質であることから、鉛を含まない新規低融点ガラスの開発が望まれていた。このような背景の下、鉛を含まない低融点ガラスとしてビスマス系低融点ガラスが開発されているが、ビスマスの埋蔵量は希少であり、コスト面で今後大きな課題となりうる。さらに、ビスマスのような重金属で置換した低融点ガラスが環境負荷低減を達成しているとは必ずしもいえず、これらの問題を根本的に解決するような新規材料の開発が望まれている。

これらの課題を克服すべく、本研究では以下のようなアルコキシボランと有機基修飾された亜リン酸を無溶媒下で反応させることにより、有機修飾されたホウリン酸塩系ハイブリッドガラス材料を作製することを目指した。



2. 実験

有機-無機ハイブリッドホウリン酸塩系ガラスの作製方法

Fig. 1 にガラス作製の反応スキームを示す。PhH₂PO₃ (Wako Chemical, Japan) と B(OCH₂CH₂CH₃)₃ (n-propoxylborate, Wako Chemical, Japan) を出発材料として用いた。すべてのサンプルは窒素雰囲気下、140 °C で 1.5 h~3 h、300 °C で 4 h~24 h で加熱して合成した。反応後、ステンレス板上で冷却し試料を得た。B(OCH₂CH₂CH₃)₃ の mol 量を B、PhH₂PO₃ の mol 量を P と表記し、B/P=2/3 または 1/3 の組成のものを作製した。

物性評価法

得られた試料の熱機械分析 (Rigaku 社製 TMA8310、昇温速度 : 10 K/min, 加重 : 9.8 mN) によりガラスの軟化温度を評価した (軟化温度はピークトップから得た)。³¹P MAS NMR (Chemagnetics 社製 CMX400、標準試料 : 85 wt% H₃PO₄、回転速度 : 10 kHz) によりガラスの構造を評価した。

【3】 反応時間と軟化特性の関係

ガラス 2B3P_3 h_4 h とガラス 1B3P_3 h_4 h の軟化特性を TMA で測定した。その結果を Fig. 2 に示す。ホウ素アルコキシドの量を多く用いたガラス 2B3P_3 h_4 h の方が軟化温度が高く、140 °C であった。D² (BP) の割合が多くいため、軟化温度が向上したものと考えられる。

次に軟化温度が高かった B/P=2/3 の出発組成を用いて

140 °C、300 °C での反応時間を変化させて軟化特性の変化を調べた結果を Fig. 3 に示す。300 °C での保持時間を一定(4 h)に保ったまま 140 °C での保持時間を長くすると軟化温度は上昇し、3 h 保持した場合には 140 °C まで軟化温度が向上した。一方、140 °C での保持時間を一定に保って 300 °C での反応時間を長くしたところ、軟化温度に変化は見られなかった。ただし、反応時間を増加させることによって二段階的な軟化挙動を示すことがわかった。先行研究より軟化温度は分子の形状や分子量に依存して大きくなる傾向がわかっている。このことから、二段階的な軟化挙動は分子量分布が不均一になっている可能性がある。

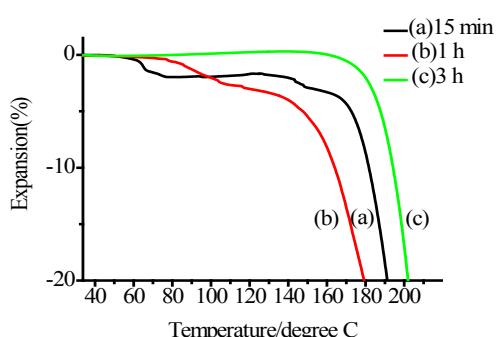


Fig. 2 TMA curves of organic-inorganic hybrid borophosphite (a) 2B3P_15 min_4 h (b) 2B3P_1 h_4 h. (c) 2B3P_3 h_4 h.

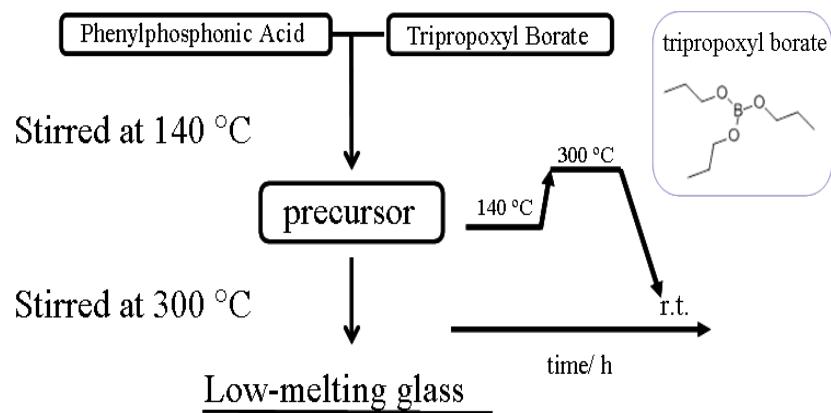


Fig. 1. Preparation scheme of organic-inorganic hybrid borophosphite glass

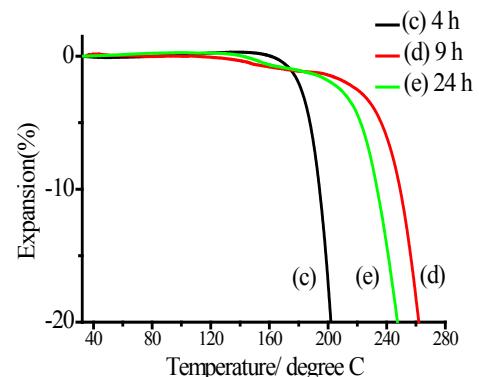


Fig. 3 TMA curves of organic-inorganic hybrid borophosphite (c) 2B3P_3h_4h (d) 2B3P_3h_9h (e) 2B3P_3h_24h.

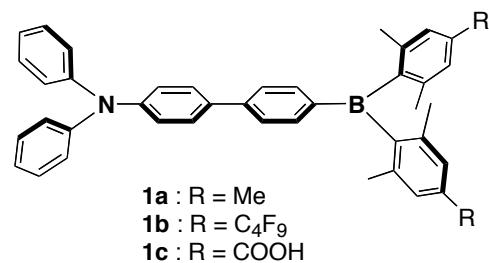
4. 結言

反応温度を調節することにより B-O-P 結合を有する有機—無機ハイブリッド材料を作製することが可能である。ただし、反応温度が高くなると、リン酸の縮合が優先的に起こることもわかった。得られた材料の軟化温度の最高のものは 140 °C だった。有機官能基の多彩な機能性を利用した今後の応用開拓が期待できる。

新たなホウ素置換基の開発に基づく水溶性高発光 π 電子材料の創製

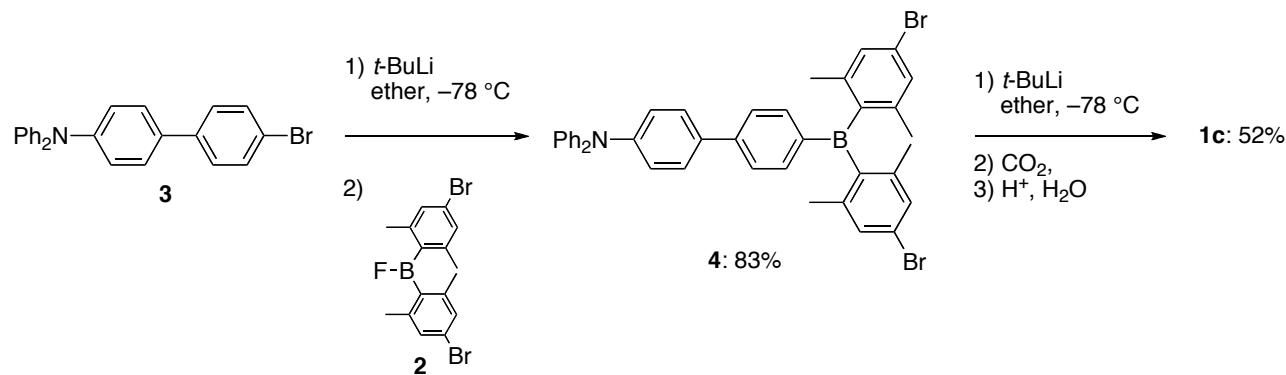
深澤 愛子・名古屋大学大学院理学研究科

π 電子受容性のホウ素置換基を電子供与性に富んだ π 共役骨格に導入することで、分子内電荷移動遷移に基づいた特異な蛍光特性が発現する。これまでに様々な発光性含ホウ素 π 共役系化合物が報告されているが、用いられているホウ素置換基を見てみると、その多くはジメチルボリル基 (Mes_2B 基)に限られていた^[1-7]。最近、我々は、よりルイス酸性に富んだホウ素置換基として、2,6-ジメチルフェニル基の4位にペルフルオロアルキル基を導入した($4-\text{C}_4\text{F}_9-2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{B}$ 基を開発し、これを電子供与性の(ジフェニルアミノ)ビフェニル骨格に導入した誘導体 **1b** が、 Mes_2B 基を導入した **1a** に比べて、著しく大きな蛍光の溶媒効果を示すことを見出している。本研究では、新たなホウ素置換基として、電子求引基でありかつ多様な変換が可能なカルボキシル基を導入した(*p*-HOOC-2,6-Me₂C₆H₂)₂B 基を設計し、カルボキシル基を足がかりに、水溶性の付加、自己集合体形成、高分子化等を達成することを考えた。本研究では、まずこの置換基を(ジフェニルアミノ)ビフェニル骨格に導入したモデル化合物 **1c** を合成し、カルボキシル基の光物性に及ぼす効果について検討した。



まず、2,6-ジメチルフェニル基の4位に臭素原子をもつフルオロジアリールボラン **2** を、5-ブロモ-2-ヨード-1,3-ジメチルベンゼンのリチオ化と続く 1.5 モル量の $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ との反応により収率 43%で合成した。次に、**2** を(ジフェニルアミノ)ビフェニルのリチオ化物 **3** と反応させることにより、ジブロモ体 **4** を収率 83%で得た。続いて、**4** を過剰量の *tert*-ブチルリチウムによりジリチオ化し、 CO_2 を反応させ、酸処理することにより、**1c** を黄緑色の固体として収率 52%で合成することに成功した。(Scheme 1)。

Scheme 1



1c の光物性を測定した結果、THF 溶液中では $\lambda_{\text{abs}} = 398 \text{ nm}$ に吸収極大を示し、大きなストークスシフト (6078 cm^{-1}) を伴って $\lambda_{\text{em}} = 525 \text{ nm}$ ($\Phi_F = 0.99$) に強い緑色の蛍光を示した (Table 1)。蛍光の溶媒効果について検討したところ、クロロホルム中では蛍光波長は $\lambda_{\text{em}} = 510 \text{ nm}$ (青緑), アセトン中では $\lambda_{\text{em}} = 568 \text{ nm}$ (黄色) と、蛍光極大は極性溶媒中で顕著な長波長シフトを示し、またストークスシフトも極性が高くなるにつれて大きくなることがわかった。**1c** の蛍光量子収率は、溶媒の極性が高くなるにつれて少し低下するものの、アセトン中でも 0.48 と高い値を保持した。また、Lippert-Mataga 式^[7-9]に基づいて、基底状態と励起状態の双極子モーメントの差 ($\mu_E - \mu_G$) を求めたところ、**1c** では 23.7 D となり、**1a** (21.4 D) と **1c** (28.5 D) と比較すると、これらの中間の値をもつことが分かった。

Table 1. Photophysical Properties of **1a**, **1b**, and **1c** in Various Solvents

	Solvent	λ_{abs} (nm)	$\log \epsilon$	λ_{FL} (nm)	Φ_F^{a}	Stokes Shift (cm $^{-1}$)	τ (ns)	k_r (10 8 s $^{-1}$)	k_{nr} (10 8 s $^{-1}$)
1a	CHCl ₃	378	4.53	475	0.90	5402	2.7	3.3	0.37
	THF	379	4.45	486	0.87	5809	3.2	2.7	0.41
	Acetone	376	4.40	520	0.99	7365	3.6	2.8	0.028
1b	CHCl ₃	403	4.45	513	0.97	5321	3.5	2.8	0.086
	THF	406	4.37	553	0.86	6547	4.8	1.8	0.29
	Acetone	399	4.39	598	0.64	8340	5.1	1.3	0.71
1c	CHCl ₃	402	4.12	510	0.90	5268	4.0	2.3	0.25
	THF	398	4.38	525	0.99	6078	4.7	2.1	0.021
	Acetone	396	4.39	568	0.43	7647	3.3	1.3	1.7

^aAbsolute quantum yield determined by calibrated integrating sphere system.

References

- [1] C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2927.
- [2] C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4575.
- [3] F. Jäkle, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1107.
- [4] C. -H. Zhao, A. Wakamiya, Y. Inukai, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15934.
- [5] A. Wakamiya, K. Mori, S. Yamaguchi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 4273.
- [6] C. -H. Zhao, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3898.
- [7] C. -H. Zhao, E. Sakuda, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10603.
- [8] (a) V. E. Z. Lippert, *Electrochim.* **1957**, *61*, 962. (b) N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29*, 465.
- [9] A. Job, A. Wakamiya, G. Kehr, G. Erker, S. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5470.

アルギニンペプチドを介した皮膚透過

小暮健太朗・京都薬科大学薬学部（薬品物理化学教室）

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

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

具体的には、マウスマラノーマ細胞 (B16-F1) を様々な濃度の stearyl-R8 で処理し、一定時間後にフローサイトメーターにより細胞傷害を評価した。また、担癌マウスに蛍光ラベル化 stearyl-R8 を様々な経皮吸収促進剤と組み合わせて塗布し、皮内・腫瘍内動態を共焦点レーザー顕微鏡により解析した。さらに、担癌マウスに対して stearyl-R8 を腫瘍内注射または塗布し、腫瘍体積を測定することにより、抗腫瘍効果を評価した。

B16-F1 細胞を高濃度 stearyl-R8 で処理することにより、細胞傷害が認められた。また担癌マウスに対して、stearyl-R8 のエタノール溶液を塗布した結果、皮内深部だけでなく腫瘍への到達も認められた。さらに、stearyl-R8 塗布により、腫瘍内投与と同様に腫瘍成長が抑制された。これらのことから、stearyl-R8 の塗布はメラノーマの新しい非侵襲的な治療法として有望であることが分かった。今後、stearyl-R8 溶液を塗布した場合の腫瘍内 stearyl-R8 移行量の定量、組織切片における細胞死検出(正常組織および腫瘍)、stearyl-R8 と R8 の皮内動態および抗腫瘍効果の比較、stearyl-R8 と stearyl-K8 の皮内動態および抗腫瘍効果の比較などを検討するとともに、種々の類縁ペプチドを合成し、活性発現機序ならびに活性の向上に関して検討する予定である。

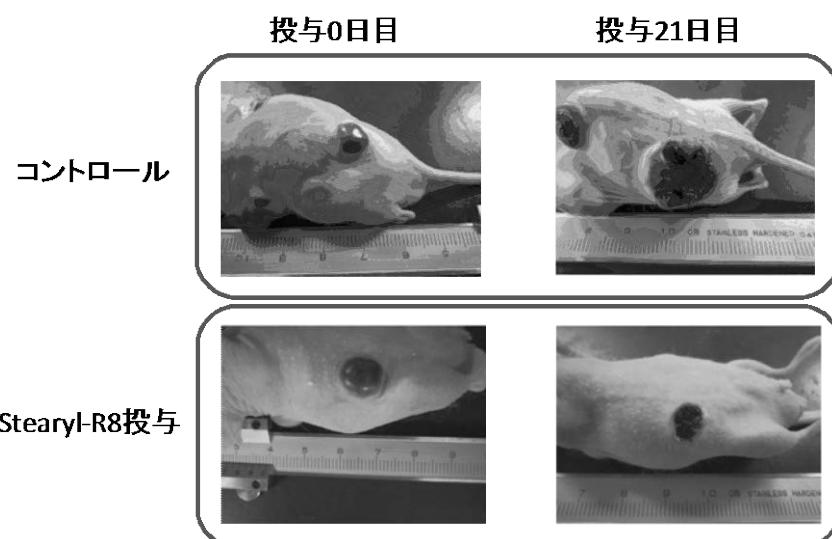


図 1. 皮内腫瘍モデルを用いた stearyl-R8 塗布による抗腫瘍効果
(stearyl-R8 のエタノール溶液の塗布により、ヘアレスマウスのメラノーマの成長抑制)

成果発表：

日本薬学会第 131 年会（静岡）ポスター発表（発表日：2011 年 3 月 29 日）

ステアリル化オクタアルギニンの塗布によるメラノーマ治療

岩根奈緒美、濱進、伊東真寛、中瀬生彦、土谷博之、二木史朗、小暮健太朗

量子化学と統計力学の融合による生体内化学過程の電子・分子レベル解析

高橋 英明・東北大学大学院理学研究科

イオン液体や水といった溶媒によって誘起される化学反応では、反応種（溶質）の電子状態が、溶媒によって変化する。溶液内の化学反応の解析には、溶媒に誘起される溶質の電子状態変化をあらわに取り扱う必要がある。これを可能とする現代計算化学の最先端手法が、QM/MM (quantum mechanics/molecular mechanics)法である。QM/MM法では、化学的に興味のある部分系を量子化学的に取り扱い、環境の部分を古典力学的に取り扱う。経験的に特定できない遷移状態や反応中間体の電子状態を、溶液の熱力学条件に関わらず第一原理的に決定することができる。通常の古典分子動力学計算では考慮できない電荷の広がりやその分極などの効果を論ずることができる。

溶液中の反応経路を予測する上で最も重要な量は、反応の活性化自由エネルギーである。反応経路に沿っての自由エネルギー変化を計算する方法には、自由エネルギー摂動法や熱力学積分法があるが、QM/MM 法や第一原理的な手法と併せて用いるには計算時間がかかりすぎて、現実的ではない。本研究の目的は、QM/MM 系での自由エネルギー解析である。溶液系の自由エネルギー理論として開発したエネルギー表示法と、実空間グリッドを用いた高精度かつ高い並列化効率をもつ QM/MM 法との結合 (QM/MM-ER 法) によって、これを達成する。エネルギー表示法では、内部自由度をもつ溶質系の自由エネルギー解析を自然な形で行うことができる。QM/MM 系は、量子化学的取り扱いを必要とする「溶質」部分が、電子的な内部自由度を持つものと見ることができるので、エネルギー表示法との結合によって自由エネルギー解析が可能となる。

本研究では、生体中で酸化還元に関わる補酵素 FAD (Flavin Adenine Dinucleotide) の活性部位（イソアロキサジン環）を対象とし、それが水中に存在する場合の 1 電子還元に伴う自由エネルギー変化を QM/MM-ER 法によって計算した。還元の自由エネルギーの計算において、イソアロキサジン環に付加する余剰電子 1 個を溶質とする新規な方法を採用した。酸化状態にあるイソアロキサジン環と水を混合溶媒とみなす視点を導入することで、還元電位=電位 1 個を付加する自由エネルギー変化を計算する。数値演算では、大きな数の引き算という操作が、多くの場合、誤差の原因となるが、ここで提案した自由エネルギー表式では、大きな数の引き算を回避できる。つまり、高精度かつ高速の計算が可能となる。また、余剰電子 1 個を溶質とみなす特別な場合には、自由エネルギー計算のために必要な QM/MM シミュレーションのコストを大幅に削減することが可能である。排除体積を考慮する必要がないので、エネルギー表示

の理論において自由エネルギーの汎関数を単純なものにすることが可能なためである。

酸化状態のイソアロキサジン環は、QM 分子として計算する。余剰電子とイソアロキサジン環との間の相互作用エネルギー v_{QM} を定義する必要がある。自由エネルギー汎関数を構成する密度関数の引数でもある v_{QM} を

$$v_{QM} = \langle \Psi_{N+1} | H_0^{QM} | \Psi_{N+1} \rangle - \langle \Psi_N | H_0^{QM} | \Psi_N \rangle$$

によって導入した。 Ψ_{N+1} と Ψ_N は、それぞれ、還元および酸化状態の電子固有関数であり、 H_0^{QM} は QM 系のハミルトニアンである。余剰電子と水分子間の相互作用 v_{MM} は、

$$v_{MM} = \sum_m q_m \int d\mathbf{r} \frac{n_{ex}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_m^i|}$$

と表される。ここで、 $n_{ex}(\mathbf{r})$ は余剰電子の電子密度であり、 q_m と \mathbf{r}_m^i は、それぞれ、水分子の m 番目の相互作用点の電荷と座標である。余剰電子が付加した状態（還元型）を溶液系、脱離した状態（酸化型）を参照溶媒系とし、これらの系について、相互作用エネルギーに対する分布関数を QM/MM シミュレーションによって構成し、得られた分布関数を汎関数に代入することで自由エネルギーを算出する。

QM/MM 法では、全エネルギーは QM 系のエネルギー、MM 系のエネルギー、及び QM 系と MM 系との相互作用エネルギーの和で構成される。QM 系の電子状態の計算には Kohn-Sham の密度汎関数法を用い、波動関数は実空間グリッドによって記述している。価電子が感じる有効コアポテンシャルは Kleinman-Bylander 型の擬ポテンシャルであり、電子の交換相関汎関数は BLYP とした。実空間グリッドの採用によって、80% 以上の高い並列化効率が達成されている。エネルギー表示の自由エネルギー汎関数として、HNC と PY を組み合わせたものを用いた。

気相中のイソアロキサジン環の 1 電子還元に伴うエネルギー変化は、UBLYP/aug-cc-pVDZ のレベルで、-45.7 kcal/mol と計算された。水溶液中の還元の自由エネルギーは、余剰電子 1 個を溶質と見なす方法では、-80.1 kcal/mol と得られた。QM 系及び MM 系への寄与は、それぞれ、-39.5 及び -40.6 kcal/mol である。水からの寄与は、イソアロキサジン環そのものの寄与と同程度である。また、方法論の妥当性を検証するため、QM 分子全体を溶質と見て、酸化体・還元体の両方の溶媒和自由エネルギー計算から還元電位を算出した。この計算は、はるかに時間がかかる。QM 分子全体を溶質と見る方法では、-81.0 kcal/mol と計算された。このように、2 つの異なる方法によって得られた値は良好に一致しており、余剰電子 1 個を溶質と見なす方法の妥当性が実証された。 v_{QM} の分布関数は、QM 系が孤立しておれば、デルタ関数である。溶媒（水）の存在によって、10 kcal/mol 程度の幅（ゆらぎ）をもつ。還元状態で、イソアロキサジン環と水との相互作用がより引力的になっている。これが、さらに、環の電子親和性をあげるという相乗性が見られる。

フラストレート構造を持つ高分子結晶の極低温における固体構造

沖原 巧・岡山大学自然科学研究科

目的 poly(2-vinylpyridine) は右に示す化学構造を持つ高分子で、isotactic な立体規則性の結晶性 poly(2-vinylpyridine) を合成することができる。その結晶構造は Puterman らによって明らかにされ、Fig. 1 のような $P3_1$ の空間群を採る単位格子内に、3 本の 3_1 らせんの分子鎖が充填する構造であることがわかっている¹⁾。この結晶構造内においては、単位格子内に分子鎖が 3 本しかなく、フラストレート構造とよばれる特異な結晶構造である。この結晶では、単結晶形成時の分子鎖の折りたたみ構造の問題や結晶内での分子の環境等の未解明な問題が存在する。フラストレート構造では、Fig. 2 において斜線で示したように、単位格子の頂点に位置するらせんとその周囲に充填しているらせんとの充填環境が全く異なっている。このため、同一の結晶内にありながら、エネルギー状態の異なる分子鎖が存在することになる。この結晶での分子鎖の折りたたみを含めた充填構造や分子運動に関する挙動には未解明な部分を解明するために、電子線回折の温度依存性を測定する。このフラストレート構造において、分子鎖ごとの運動状態が異なると仮定すると、低温になってくると、結晶構造因子の温度因子の部分が小さくなり、分子運動の違いの影響が小さくなると予想される。本研究では低温における電子線回折図を観察することにより、この温度因子の違いを捉えることにより、フラストレート構造に関する知見を得ることを目的とする。

実験 poly(2-vinylpyridine) は phenylmagnesium bromide を触媒としてアニオン重合したものを使用した。平均分子量は 30 万、tacticity は triad で 90% である。1-octanol と decahydronaphthalene の混合溶媒を用いて、poly(2-vinylpyridine) を低温で溶解させて、溶液を結晶化温度に保った恒温槽に漬けることによって

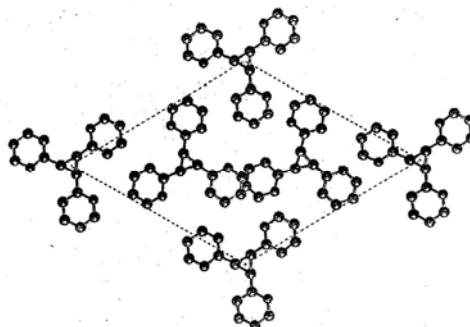
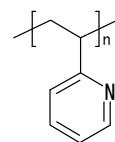


Fig.1 Crystal structure of isotactic Poly(2-vinyl pyridine)

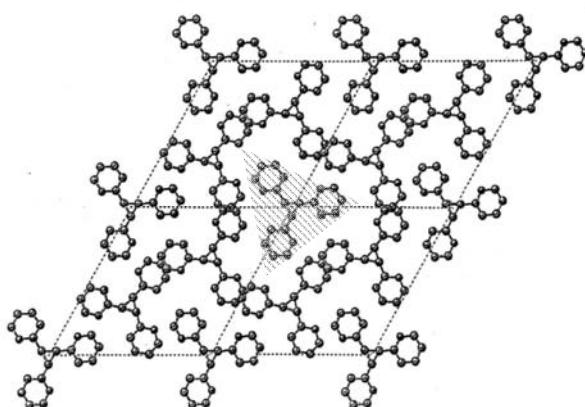


Fig.2 Illustration of packing model of frustrate structure of isotactic poly(2-vinylpyridine)

結晶化させた。この単結晶懸濁液に貧溶媒を加えることにより、再溶解を防いで結晶化試料を作製した。単結晶を試料として、低温ホルダーを用いて辻正樹准教授、登阪雅聰助教、小川哲也助教らの協力により日本電子製 JEM-2100F および JEM-2000EX を用いて電子線回折図を撮影した。

結果と考察 この高分子の単結晶形成においては LCST 系の相分離挙動を示すため、低温で溶液、高温で結晶化する。この結晶は 3 回対称の形態を示し、その電子線回折は Fig. 3 に示す通りである。この形態は、この結晶構造において、対称操作において鏡面も、2 回軸も存在しないため、結晶形態は分子鎖の 3_1 らせんの対称性のみを反映して 3 回対称となっているためである。また、 $P3_1$ の対称操作において、3 回対称軸にちょうど分子鎖が位置するため、回折図形には、消滅則などによる影響があまりなく、分子鎖構造に基づく構造因子とその互いの充填構造が反映しやすい。この結晶を用いて液体窒素温度で測定した回折図を Fig. 4 に示した。図に示すように、室温で得られた回折図形と、格子定数はほとんど同じながら、強度分布は全く異なるものになっている。110 反射の強度が弱くなり、300 反射に比べて 310 や 320 反射の強度が相対的に弱くなるなどの特徴がみられる。これらのこととは、フラストレート構造において、文献 1 の解析において、温度因子はすべての分子鎖において一定として解析を進めているが、室温では分子運動の違いがあったはずであり、これを考慮する必要があることを示している。低温で測定することにより、分子運動状態の違いが小さくなり、充填構造において相互の位置関係が変化した可能性もあり、これらの解析および室温において、分子鎖ごとに異なる温度因子を導入して解析することが今後必要になる。また、さらに液体ヘリウム温度で回折図を測定した場合、全く異なる斜方晶の回折図も得られており、詳細を今後検討してゆく必要がある。

参考文献

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

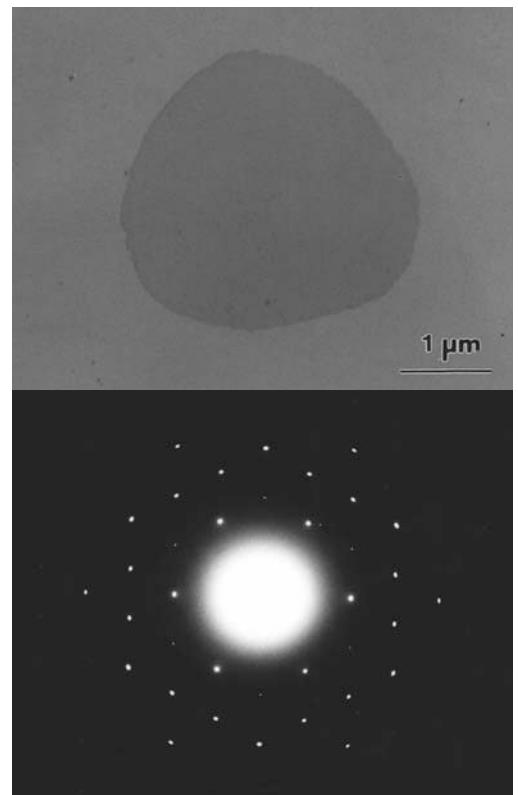


Fig.3 Transmission electron micrograph of isotactic poly(2-vinylpyridine) single crystal and corresponding electron diffraction pattern.



Fig.4 Electron diffraction pattern of P2VP single crystal at -197 degree.

相溶性高分子ブレンドの動的不均一性に関する研究

浦川 理・大阪大学理学研究科

1. 緒言：異種高分子の相溶性ブレンド系について、成分高分子濃度の動的不均一性がセグメント運動に与える効果はかなり詳細に調べられているが¹⁾ 鎮の広がり程度の大きなスケールに対する効果の検討は十分ではない。これは、大きなスケールでの各成分鎮の運動を分離・評価する方法論があまりないためである。化学研究所の松宮博士らと共同で遂行した本研究では、シス-ポリイソプレン (PI) とポリ(4-tert-ブチルスチレン) (PtBS) の相溶性ブレンド系に対して、両成分中で PI のみが長時間で誘電活性であることに着目し、誘電および粘弾性緩和データに基づいて各成分鎮の運動の分離・評価を行い、系の絡み合いに対する動的不均一性の効果を明らかにした。

2. 結果と考察：PI/PtBS 相溶性ブレンド系について、その粘弾性および誘電緩和挙動を調べた。一例として、分子量が $M_{\text{PI}} = 9.9$ 万, $M_{\text{PtBS}} = 34.8$ 万の PI, PtBS のブレンド系 (PI 含率 $w_{\text{PI}} = 50 \text{ wt\%}$) の貯蔵および損失剛性率 (G' , G'') および誘電損失 ϵ'' の角周波数 (ω) 依存性を Fig.1 に示す。²⁾ いずれの成分も純状態での絡み合い点間分子量 ($M_{e,\text{PI}} = 0.5$ 万, $M_{e,\text{PtBS}} = 3.8$ 万) より十分に大きな分子量を持ち、ブレンド中でも互いに絡み合った状態にある。PI は主鎖骨格に平行な A 型双極子を持つが、PtBS はこの双極子を持たないので、図中で観察される誘電緩和は PI 鎮の末端間ベクトルの揺らぎに帰属される。

Fig.1 で検討した全温度域において、ブレンド系の終端粘弾性緩和は誘電緩和より遅い。このことから、PtBS が系中の遅い成分、PI が速い成分であり、セグメント摩擦係数は PtBS の方が大きいことが結論される。²⁾ さらに、誘電緩和と同じ周波数域において観察される速い粘弾性緩和は、PI の終端緩和とそれが誘起する PtBS の部分緩和 (束縛解放緩和) に帰属される。

Fig.1 の誘電データは温度-時間換算則を満たし、バルク PI 系のデータに近いモード分布を示すことが確認された。²⁾ 一見、この結果は PI 鎮のダイナミクス (運動様式) が温度に依存しないことを意味するように思える。しかし、明らかに、粘弾性データは温度-時間換算則を満たさず、系中の成分鎮のダイナミクスが温度と共に変化していることが伺える。より詳細に Fig.1 のデータを検討すれば、高温では、PI 運動を反映する ϵ'' データが未緩和の高周波数域において G' が PI, PtBS の両方に起因する絡み合い平坦部 (PI/PI ブレンド系の高周波数平坦部と類似の平坦部) を示すのに対し、低温では、この平坦部が発現せず G' , G'' とともに Rouse 型のベキ乗緩和 ($G' = G'' \propto \omega^{1/2}$; 図中点線) を示すことがわかる。このことから判断して、PI 鎮のダイナミクスは温度と共に変化し、この変化も粘弾性データに対する換算則の破綻に寄与していると結論される。

ここで、高周波数域の絡み合い平坦部について考察する。高温ではこの平坦部が明瞭に観察されているので、絡み合い長 a (または絡み合い点間分子量 M_e) についての混合

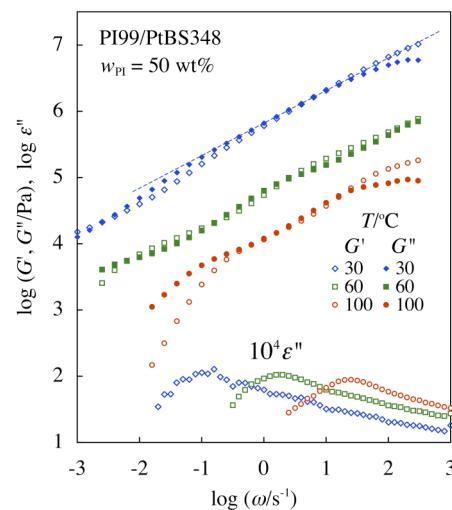


Fig.1 Viscoelastic and dielectric behavior of PI99/PtBS348 blend at temperatures as indicated.

則の検証が可能となる。 a を packing 長 p ($\approx a/20$) と対応付ける現在の分子描像³⁾に基づけば、ブレンド系における a は、系中の成分鎖の Kuhn セグメントの数分率 n_X ($X = \text{PI}, \text{PtBS}$) とバルク系の a_X を用いて

$$a = n_{\text{PI}}a_{\text{PI}} + n_{\text{PtBS}}a_{\text{PtBS}} \quad (1)$$

と表される。²⁾ 一方、文献では、式(1)とは異なり、成分鎖の体積分率 ϕ_X を用いた下記の混合則も提唱されている。

$$1/a = \phi_{\text{PI}}/a_{\text{PI}} + \phi_{\text{PtBS}}/a_{\text{PtBS}} \quad (2)^4)$$

$$1/M_e^{1/2} = \phi_{\text{PI}}/M_{e,\text{PI}}^{1/2} + \phi_{\text{PtBS}}/M_{e,\text{PtBS}}^{1/2} \quad (3)^5)$$

これらの混合則と複素剛成率 G^* ($= G' + iG''$) についてのブレンド則を組み合わせて PI, PtBS バルク系の G^* データから 50 wt% PI99/PtBS348 ブレンド系の G^* を予測し、これを G^* データと比較した。その結果を Fig.2 に示す。Figs.2a, 2c に実線で示す混合則 (2), (3) の予測値は、データ (○, ●) よりかなり小さい。一方、本研究で提唱した混合則 (1) の予測値 (Fig.2b の実線) はデータと良く一致する。また、他の組成、分子量を持つ PI/PtBS ブレンド系についても、混合則 (1) の妥当性が確認された。²⁾

Fig.1 が示すように、低温の PI/PtBS ブレンド系では高周波数域の絡み合い平坦部が発現せず、この平坦部が予想される周波数域で Rouse 型のベキ乗緩和 ($G' = G'' \propto \omega^{1/2}$) が観察された。この絡み合い平坦部の欠落は、遅い成分である PtBS 鎮が、速い成分である PI 鎮の絡み合い点間の Rouse 平衡化を著しく遅延し、そのため、PI 鎮の終端緩和が遅延 Rouse 平衡化の直後に起こることに由来すると考えられる。実際、遅延 Rouse 平衡化の特性時間 τ_a ($= 2.4 \text{ s}$) と誘電的に検出される PI 鎮の終端緩和時間 τ_{PI} ($= 10 \text{ s}$) に大差はなく、この考え方の妥当性が示唆された。²⁾ また、この考えに基づいて、遅延 Rouse 平衡化に引き続く PI 鎮の終端緩和、および、この緩和が誘起する束縛解放機構による PtBS 鎮に対する絡み合い網目の膨張を考慮して、ブレンド系の粘弾性緩和に対するモデルを定式化した。²⁾ Fig. 3 に示すように、このモデルの予言 (図中実線) はデータ (○, □) と良好な一致を示す。この結果からも、上記の考え方の妥当性が確認された。

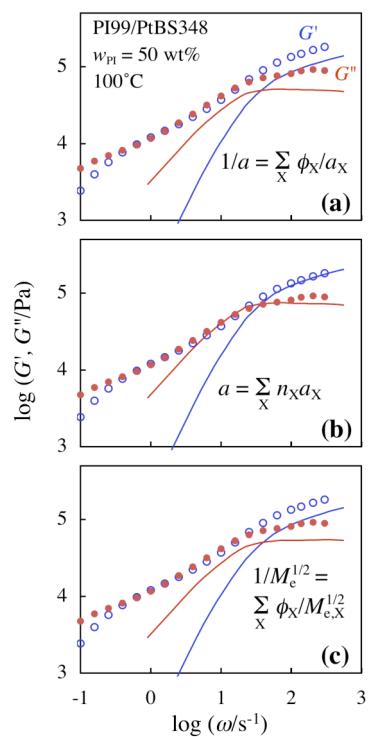


Fig.2 Test of eqs (1)-(3) for PI99/PtBS348 blend.

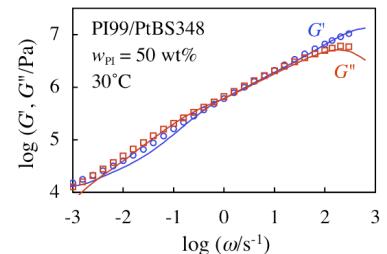


Fig.3 Comparison of model prediction and G^* data for PI99/PtBS348 blends at 30°C.

- 参考文献: 1) O. Urakawa, *J. Soc. Rheol. Japan*, 32, 265 (2004). 2) H. Watanabe, Q. Chen, Y. Kawasaki, Y. Matsumiya, T. Inoue, and O. Urakawa, *Macromolecules*, 44, 1570-1584 (2011). 3) L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten, and A. Zirkel, *Macromolecules*, 27, 4369 (1994). 4) J. A. Pathak, S. K. Kumar, and R. H. Colby, *Macromolecules*, 37, 6994 (2004). 5) J. C. Haley and T. P. Lodge, *J. Rheol.*, 49, 1227 (2005).

外場を用いることによる高分子の精密構造制御

伊藤浩志（山形大学大学院理工学研究科）

(目的) 現在、ナノスケールの成形加工プロセスの改良、改善を目的にナノインプリント成形やインジェクションプロセスの開発を行っている。ここで、ナノスケールの構造制御をさらに高機能化、高性能化を図るために分子スケールからマクロにいたる幅広い解析は必要不可欠であると考えている。そこで、高分子の流動結晶化の第一人者であり、放射光 X 線散乱測定、中性子散乱測定、光・顕微鏡測定などを専門とする京都大学金谷利治教授との共同研究を通して、ナノインプリント成形やインジェクションプロセス時における構造形成機構を明らかにすることを目的とする。具体的には成形加工時における高分子の構造形成過程を種々の測定手段により時分割測定から明らかにすることを試みた。

(実験内容) 本申請では、広い空間スケール間での構造形成の相関を明らかにするためその場観察による顕微鏡測定および X 線散乱測定を用いて、マイクロメートルからナノメートルスケールに至る構造発展を直接観察した。試料は、カーボンニュートラルな材料として注目されているポリ乳酸である。ポリ乳酸には L 体と D 体があり、混合させると「コンプレックス晶」と呼ばれる融点の高い結晶が得られる。このポリ乳酸 L 体・D 体のブレンド物に対して、せん断を印加させてその構造形成プロセス・モルホロジーを評価した。小角 X 線散乱は茨城県つくば市にある高エネルギー加速器研究機構で、カメラ長 2.2 m 波長 1.5 Å の放射光 X 線を用いた。広角 X 線散乱は兵庫県西播磨にある SPring-8 にてカメラ長 7.5 cm、波長 1.0 Å の条件で測定を行った。なお、いずれの測定においてもせん断条件、温度条件はリンカム社製せん断セル CSS-450 を用いて制御し、その場観察を行った。温度条件は融点より十分高い 240 °C で融解させた後、200 °C での結晶生成機構を観測した。なお、せん断は 200 °C に到達した時点で印加した。

(実験結果) 図 1 に顕微鏡観察の結果を示す。せん断方向は縦方向である。せん断によって静置場の場合より結晶核生成が促進され、また強いせん断印加条件下においては配向構造が若干観測された。しかし、非常にその量は少なく、ほとんどが等方的な構造で占められていた。さらに、結晶核生成の促進効果を評価するために結晶化誘導期の大きさを導出した(図 2)。強いせん断を印加するほど、結晶化誘導期が短くな

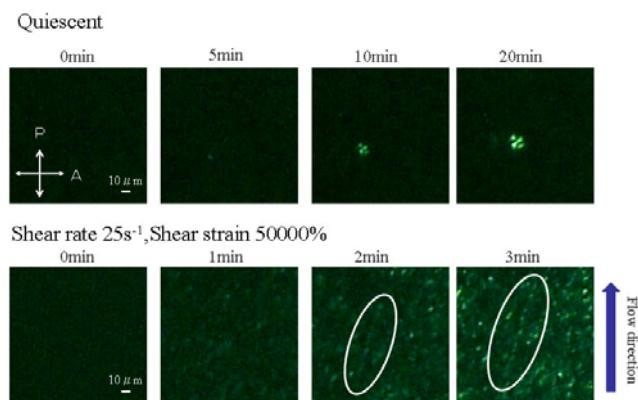


Figure 1 Optical micrographs of crystallization processes of quiescent state (upper) and under shear flow (lower) of poly(l-lactic acid)/poly(d-lactic acid) blends

ることがわかる。これは結晶核生成が促進されることを示している。さらに図3に示す広角X線散乱測定の結果からは、このせん断条件では、コンプレックス晶の結晶の反射に起因する(110)や(030)/(300)の反射は出現する一方、ポリ乳酸結晶に起因するピークは見られなかった。よってこの温度条件ではポリ乳酸コンプレックス晶のみが生成していることが分かった。

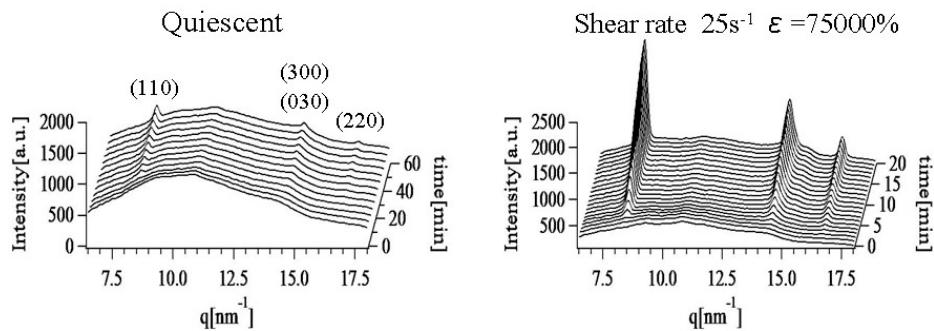


Figure 3 Time evolution of WAXD profiles on quiescent state and under shear flow.

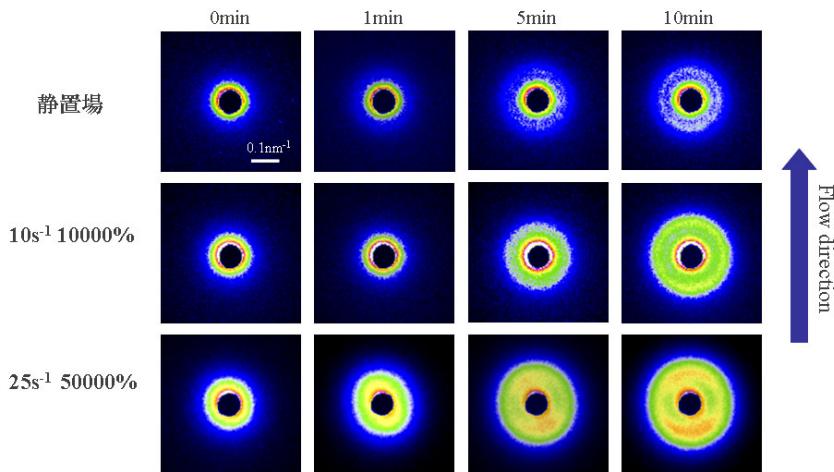


Figure 4 Time evolution of SAXS profiles on quiescent state and under shear flow in weak and strong shear flow.

さらに、図4に2次元小角X線散乱の時間発展を示す。弱いせん断条件では等方的な構造のみが観測されたが、非常に強いせん断を印加した場合、せん断方向に配向したラメラ構造が観測された。これはいわゆるケバブ構造であると考えられ、せん断によって配向が進む様子を観測することができた。

(結論) ポリ乳酸L/Dブレンドに着目して外場におけるせん断流動印加時における構造変化を評価した。せん断により明らかに結晶核生成が加速されていることを示した。さらに強いせん断を印加すると配向構造が出現することを示した。

(結果報告) 2010年高分子学会東北支部講演会発表、2011年高分子学会年次大会、2011年纖維学会年次大会などで発表（予定）

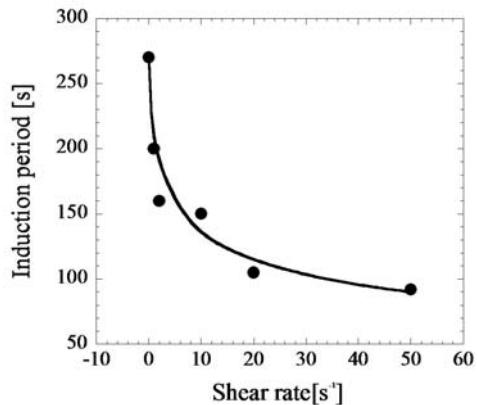
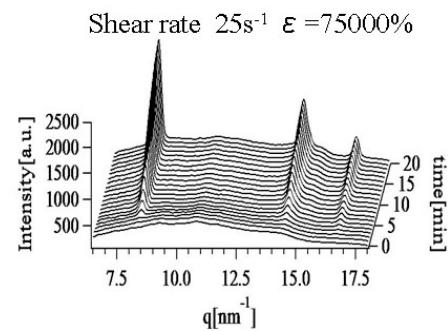


Figure 2 Induction period from optical micrograph dependence on shear rate.



ポリ乳酸の結晶構造と結晶化機構に関する研究

群馬大学大学院工学研究科 河井貴彦

[緒言] 近年の環境問題への関心から、非石油由来の高分子材料の工業的な展開が強く望まれている。我々は代表的な非石油由来高分子であるポリ乳酸の工業利用を目指し、その最大の欠点である遅い結晶化を克服するべく、核剤や可塑剤を添加することによる結晶化挙動の変化についての研究を行ってきた。一般的に高分子との高い相互作用から分子鎖の絡み合いを減少させ、分子運動性を向上させる可塑剤は結晶化促進効果よりむしろ物性制御の観点 (T_g の制御など) から重要視されてきたが、工業的に重要視される低温での結晶化においては、顕著な加速効果をもたらす。

我々はポリ乳酸の結晶化に及ぼす可塑剤添加効果について検討を行い、可塑剤添加量の増大に伴うガラス転移温度、平衡融点の低下により、(i)結晶化速度の大幅な向上 ($T_c=80^\circ\text{C}$)、(ii)乱れた結晶形である α' 晶の形成温度域が低温側にシフトすること、(iii)等温結晶化過程では結晶化の進行に伴い、メルトマトリクス中の可塑剤濃度の上昇が生じ、ラメラの厚化、結晶形の変化を引き起こすことを明らかにした。また興味深いことに可塑剤 14%以上添加した試料において、低温での結晶化によりこれまで報告例のない結晶とも非晶とも異なる特異な構造が形成されることを見いだした。平成 22 年度共同利用・共同研究課題ではこの構造の詳細、及びその形成メカニズムを明らかにすることを目的とし、京都大学化学研究所 金谷利治教授との共同研究により放射光共同利用および金谷研究室所有の各種測定装置を用いて、研究を行った。

[実験] 試料は PLLA($M_w=100,000 \text{ g/mol}$) および可塑剤 succinic acid-bis 2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy] ethyl ester(SAE)を用いた。PLLA および可塑剤添加試料は 200°C で溶融混練した後、ホットプレスで厚さ約 $500\mu\text{m}$ のフィルム状に成形された。等温結晶化過程の検討はフィルム試料を 200°C で 2 分間溶融した後、各結晶化温度 ($0^\circ\text{C} \leq T_c \leq 120^\circ\text{C}$) で等温保持を行い、その時間変化については京大化学研究所 金谷利治教授との共同実験により、SPring-8(兵庫県)の BL40B2 にて、放射光小角(SAXS)・広角 X 線散乱(WAXS)同時時分割測定より行った。また結晶化によって得られた試料の熱物性については金谷教授研究室の DSC (Perkin Elmer 社製 Pyris-1)を用いて検討した。

[結果・考察] Figure 1 は SAE26%添加 PLLA の 40°C で結晶化した際の、広角 X 線回折プロファイルを示している。これまでに報告した α 晶、 α' 晶[1]とは全く異なり、 $q=11.5\text{nm}^{-1}$ にブロードなピークが発現し、非晶とも結晶とも異なるプロファイルを示す。このような回折プロファイルは丸林ら（東京工業大学）によって報告された、超臨界 CO_2 下で結晶化された PLLA に観察されるものと同じであり、可塑化された

PLLA の結晶化において本質的に生じる構造であろう。我々はこの構造が結晶的な秩序を有さず、また非晶構造とも異なることから中間的な秩序を持つ構造（メゾ相）とよぶことにする。

Figure 2 は 40°C 及び 120°C で結晶化した SAE 26% 添加 PLLA の DSC 昇温曲線を示している。120°C での結晶化では α 晶が形成される。これまでの報告のように、晶は昇温過程で結晶転移は示さず融解する。一方 40°C での結晶化では前述のようにメゾ相を形成するが、その昇温過程で 80°C 付近においてシャープな発熱ピークが発現する。また結晶化ピーク直下の温度域で小さい吸熱ピークが観察されることから、メゾ相の融解-再結晶化が生じることが明らかになった。Figure 3 は昇温過程におけるメゾ相の回折ピークから計算される面間隔の変化を示したものである。図中に PLLA の等温結晶化で得られた α 晶、 α' 晶の面間隔の温度依存性を示している。メゾ相はその乱れた構造のため、 α' 晶より大きな面間隔を示すが、DSC 測定で観察された発熱ピーク以上の温度 ($T \geq 80^\circ\text{C}$) では面間隔が急激に減少し、 α 晶のそれとほぼ等しくなる。プロファイルからは転移温度において α 晶に帰属される(103)/(004)の回折ピークが発現しており、メゾ相が α 晶に転移することが明らかになった。

成果報告 (学会発表)

1. Takahiko Kawai, 11th LÄHNWITZSEMINAR, June 6-11, Rostock, Germany.
2. Takahiko Kawai, ICCT2010, August 1-6, Tsukuba, Japan.
3. 河井貴彦・金谷利治ほか, 第 59 回高分子学会年次会, 5/26-28, 横浜.
4. 河井貴彦・金谷利治ほか, 第 59 回高分子学会討論会, 9/15-17, 横浜.

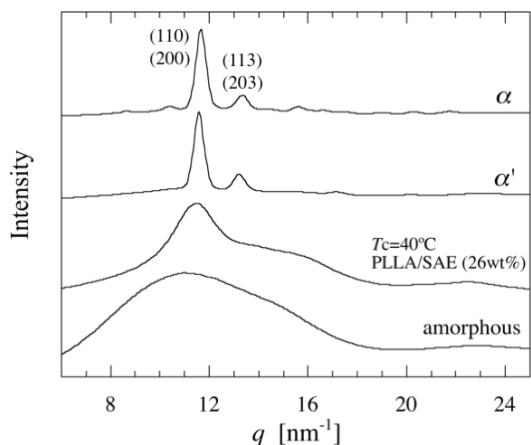


Figure 1. WAXD profiles of PLLA crystallized into various crystalline forms.

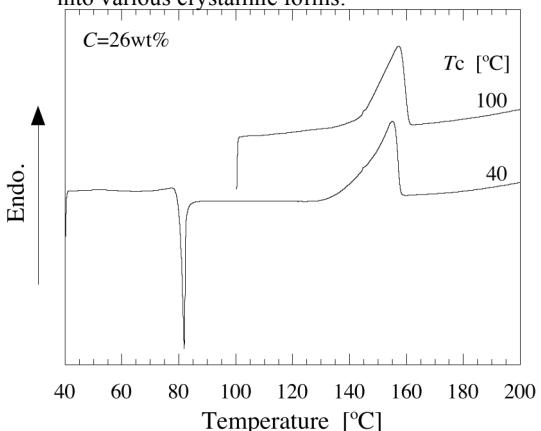


Figure 2. DSC heating thermograms of PLLA/SAE(26%) crystallized at different temperatures.

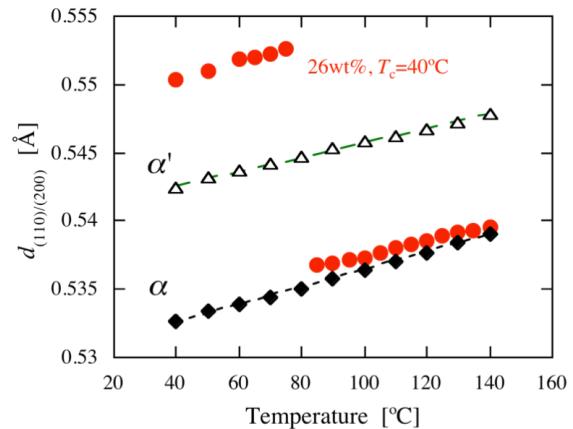


Figure 3. Change in (110) spacing of mesophase during heating.

ヘテロ接合における спин波分散変調

山口 明啓・慶應義塾大学 理工学部

【研究目的】

最近の磁性物理学において、大きな問題として、スピニン輸送がある。スピニン輸送は、伝導電子が担うスピニン偏極した電流によるスピニン輸送以外にもスピニン波という形態で伝送することが良く知られている。スピニン波は物質内部の相互作用の他、境界条件にも依存することが知られている。特に異種物質界面での境界条件は材料の組み合わせや界面接合の手法に多くの選択性があり、現象に与える効果も非常に大きいことから、異種物質接合によるスピニン波の分散特性の変調ならびに伝播を系統的に調べていくことは、スピニン輸送そのものの基礎物理・化学を明らかにするだけではなく、発見した現象などから応用へと発展することが期待される。

本研究では、強磁性体に異種物質を接合することによって、強磁性体中に励起されるスピニン波を変調することが可能であるか、どのような異種物質界面構造にすればスピニン波の境界条件を変調できるのかを強磁性共鳴測定を用いて測定を行うことで明らかにする。

【実験方法】

電子線ビームリソグラフィーによるパターニング技術と超高真空蒸着によるリフトオフ法を用いて、幅 5 μm 、長さ 150 μm 、厚さ 80 nm の Fe₁₉Ni₈₁ 細線を MgO 基板上に作製した。再び、電子線ビームリソグラフィーとリフトオフ法を用いて、Cr(5 nm)/Au(80nm)のコプレナー型電極構造を形成した。界面制御を行うために、電子線リソグラフィーによるパターニング技術によって Fe₁₉Ni₈₁ 細線の一部にマグネットロンスパッタを用いてイットリウム鉄ガーネット薄膜を積層し、異種物質接合界面を作製した試料を準備した。

作製した試料に高周波プローブを接続し、図 1 に示す測定回路概念図のようにコイルとコンデンサから構成されるバイアス T 素子へ接続し、細線に高周波電力を高周波信号発生器から入力する。その際、細線両端に発生する直流電圧信号をバイアス T 素子を通して直流電圧測定器で検出することによって、強磁性共鳴スペクトルを測定した。

外部磁場は、面内で細線長軸方向から角度 $\theta=20^\circ$ 傾けて印加し、入力する高周波電力の周

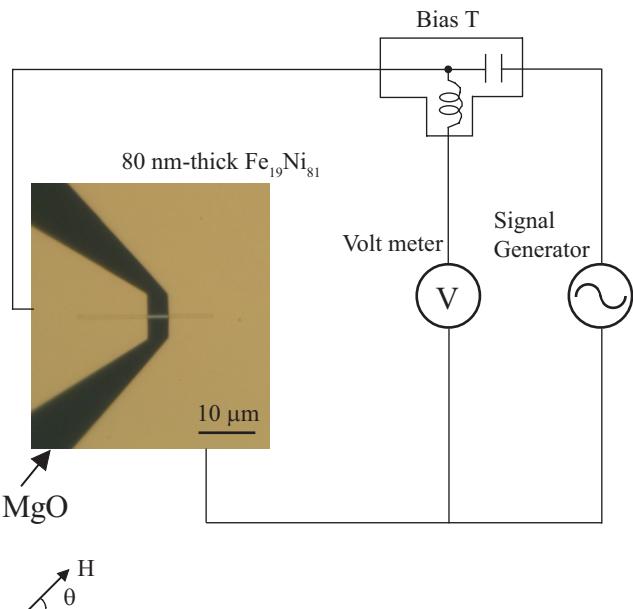


図 1 試料光学顕微鏡像と測定回路概念図。

波数を固定して磁場掃引を行い強磁性共鳴スペクトルを得た。入力する高周波電力の周波数は 3 GHz から 7 GHz に設定した。実験は室温大気中にて行った。

【実験結果ならびに考察】

測定した強磁性共鳴スペクトルの入力電力依存性ならびに入力周波数依存性を図 2 に示す。図 2(a)に示すように入力高周波周波数が 6 GHz のときには、400 Oe 付近の外部磁場において磁化が一様に歳差運動を行う一様モードに対応する強磁性共鳴スペクトル状態が観測され、その入力電力依存性は特に変化していないことがわかる。次に入力信号の周波数を 4.8 GHz に固定して、強磁性共鳴スペクトルを測定すると、図 2(b)に示されるように低磁場側では一様モードに対応する強磁性共鳴状態が観測される他、高磁場側で別の共鳴構造が出現する。この新しい共鳴構造は、入力電力を大きくすると、2 つに分裂して低磁場と高磁場側へとそれぞれ移動していくことがわかった。図 2(c)は、入力電力周波数を 4.0 GHz としたときの測定結果で、図 2(b)で観測された現象がより顕著に出現していることがわかる。これらの現象は、強磁性体単体では観測できなかった。

以上の測定結果を検出された共鳴周波数と外部磁場の関係として図 3 に示した。一様モードはキッテルの理論式でよく説明ができることがわかった。新しく検出したスピン波のモードは入力電力依存性から、磁化の非線形応答によるスピン波の不安定性によるモードであると考えられる。界面状態を変えることによって、強磁性体表面付近の磁化のピン止め効果が変化したために変調されたスピン波のモードが出現したものと考えられる。このように異種物質接合を形成することによって、強磁性体中のスピン波モードを変調できることがわかった。

面直方向のスピン波 (Perpendicular Standing Spin Wave:PSSW) についても接合界面を操作することによってモード変調ができることが別の実験でわかった。

以上の結果は、2010 年 11 月にアメリカ合衆国で開催された Magnetism and Magnetic Materials ならびに 2010 年 9 月の日本磁気学会にて発表を行い、注目を集めた。

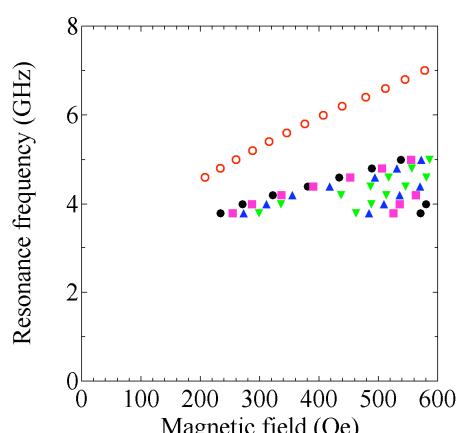


図 3 共鳴周波数の外部磁場依存性。

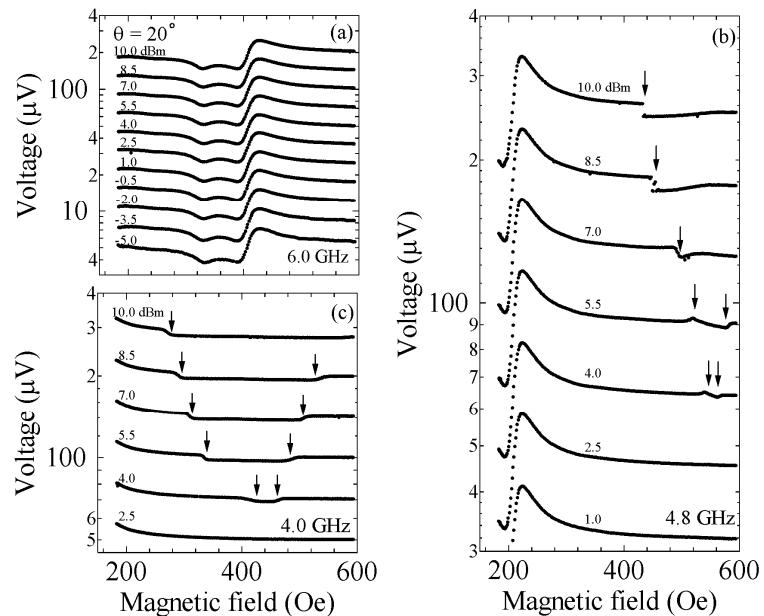


図 2 入力高周波周波数 (a) 6.0, (b) 4.8, (c) 4.0 GHz のときの測定結果。

10族金属ジオノンジオキシム錯体薄膜の構造－電子構造相関

武田圭生・室蘭工業大学
尾崎弘行・東京農工大学

Pt や Pd など 10 族金属とベンゾキノンジオキシムなど 1,2-ジオノンジオキシムの錯体は一次元性の強い結晶構造を与え、その特徴に基づく電子構造から注目すべき光・電子物性を示す。これらの薄膜は基板や調製条件により多形を与え、電子構造や電子物性もそれに依存するため、構造変調による薄膜の物性制御の可能性をもつ。ゆえに、これらの薄膜の構造－電子構造相関を明らかにすることは基礎・応用の両面から重要である。本研究は、種々の基板や蒸着条件の下で調製した 10 族金属 1,2-ジオノンジオキシム錯体の薄膜の、構造と電子構造の相関の追及を目的としている。

研究代表者は、これまで 10 族金属の 1,2-ジオノンジオキシム錯体の試料作製や高圧力下の光物性を主とする電子物性測定を行ってきた。たとえば、Pd のジフェニルグリオキシム錯体 $\text{Pd}(\text{dpg})_2$ の真空蒸着膜は、図 1 のような電子吸収スペクトルの圧力依存性を示す。放射光で測定した高圧下の X 線回折による格子定数から、圧縮率は Pd が一次元的に並ぶ *c* 軸が最大、以下 *a* 軸、*b* 軸の順と分かった。 Pd の 4d-5p 遷移に帰属され加圧により長波長側に大きくシフトする 420 nm 付近の吸収帶は、広い圧力範囲で圧力インジケーターとして利用できることを明らかにしている。

一方、研究協力者の尾崎は代表者らと共に、それらの錯体の極薄膜の構造精査と価電子構造観測を走査プローブ顕微鏡法、ペニングイオン化電子分光法 (PIES) や紫外光電子分光法 (UPS) を駆使して展開してきた。たとえば、90 K の黒鉛 (0001) 面に蒸着した Pt のベンゾキノンジオキシム錯体 $\text{Pt}(\text{bqd})_2$ は、図 2 に示すように PIES と UPS のスペクトルが各々異なる二種類の極薄膜 A, B を与えることを見いたした。A, B の PIES が、 π 軌道と Pt の 5d_{\perp} (d_{xz}, d_{yz}, d_z^2) 性軌道に基づくバンド、酸素の非結合性軌道に基づくバンドをそれぞれ強く観測していることから、A では分子が平らに寝ており、B では分子短軸が立っていると考えられる。UPS も A, B の対応はよくなく、A の UPS は冷却金属基板上に調製した非晶質薄膜の UPS と基本的に等しい。なお、どちらの膜

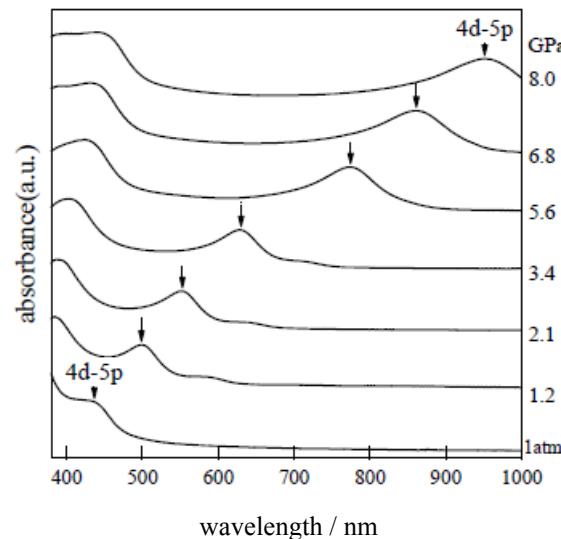


図 1. $\text{Pd}(\text{bqd})_2$ 薄膜 (厚さ 100 nm) の電子吸収スペクトルの圧力依存性

も室温までアニールすると、PIES、UPSとも変化して同じスペクトルとなる。

これらの研究の進捗に伴い、電子物性発現の鍵を握る空状態の電子構造も精確に捉える必要から、有機薄膜の構造と逆光電子分光(IPES)測定による空状態の電子構造との相関研究に実績をもつ化学研究所の対応研究者と共に、本研究に臨んだ。

PIES や UPS より IPES は測定条件の制約が多く、種々の試みを行った末に、超高真空中で室温の多結晶金基板上に 1.5 nm min⁻¹ の蒸着速度で厚さ 10 nm の Pt(bqd)₂ 膜を調製し、自作の BIS 型超高真空装置による IPES 測定を行った。励起電子電流 150 nA で 0.05 C m⁻² の照射電荷量となる測定から、表面帶電や放射線損傷の兆候のないスペクトルを得た。その解析には、密度汎関数法による分子の構造最適化と空状態のエネルギー準位の計算(混成交換相関汎関数は B3PW91/Pt 原子は内殻電子を Hay-Wadt 有効内殻ポテンシャルで置換、価電子は triple ζ の基底関数 LANL2TZ(f) を用い、他の原子では 6-31G(d)) の結果を利用した。特に、電子準位をガウス関数で広げ IPES の装置関数をたたみ込んで描いたシミュレーションスペクトルを図 3 に示すように実測スペクトルと比較し解析した。

その結果、この Pt(bqd)₂ 薄膜の空状態の電子構造の特徴やエネルギーパラメーターは得られたが、構造やその多形との相関把握までには至っていない。これは IPES 測定の上述の困難さが主因の一つだが、この結果を踏まえてさらに研究展開を図ることが可能であり、それを目指したい。

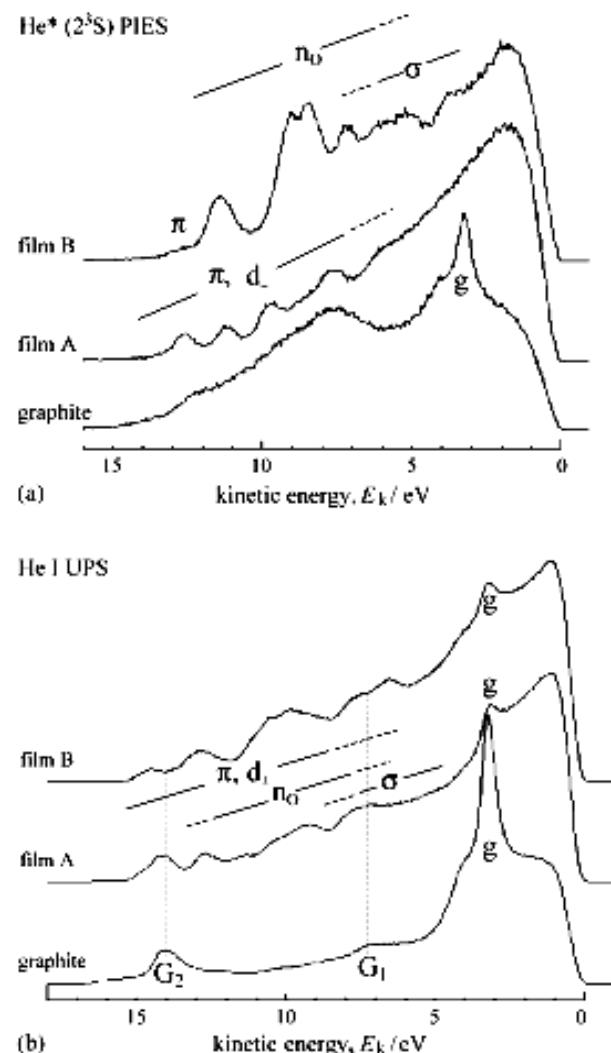


図 2. 90 K の黒鉛基板上に調製した 3 分子層相当の Pt(bqd)₂ 薄膜 (A と B) の (a) He* PIES スペクトルと (b) He I UPS スペクトル (後者に対し前者の横軸は励起エネルギー差の 1.40 eV だけシフトしてある)

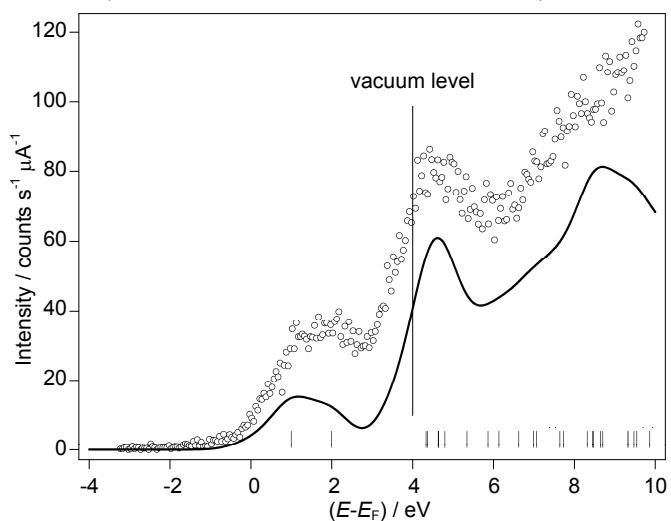


図 3. Pt(bqd)₂ 薄膜の IPES スペクトル (○) と分子軌道計算からのシミュレーションスペクトル (—) の比較

不斉4置換炭素含有複素環化合物ライブラリーの構築と生理活性物質の検索

石橋正己・千葉大学大学院薬学研究院

【目的】 我々は天然有機化合物を基盤とし、抗がん剤や神経再生医薬のリードとなる生理活性物質の探索・創製を行っている。具体的には Wnt シグナルの阻害剤や Hedgehog シグナル阻害剤、がんを選択的にアポトーシスに導くタンパク質リガンド (TRAIL) への耐性がんに対する耐性克服剤の探索・創製である。さらに神経幹細胞の分化を促進する化合物の開発にも独自のアプローチで取り組んでいる。活性天然物には共通する部分構造として芳香環や含窒素複素環が多く見られることから、空間的多様性を付加する不斉4置換炭素と含窒素複素環の融合は、新たな活性物質探索に有用と期待される。本研究では、京都大学化学研究所の川端グループとの共同研究により、不斉4置換炭素を持つ含窒素複素環化合物のライブラリー構築を行い、上述した活性を持つ新たな有機化合物の探索を行う事を目的とする。

【方法・結果】 TRAIL シグナルはがん細胞表面に発現しているデスレセプター (Death Receptor 5; DR5) と結合しがん細胞選択的にアポトーシスを引き起こすことから、近年がん治療の標的として注目されている (Fig. 1A)。しかしながら TRAIL 耐性がん細胞の存在が問題となっており、これらの TRAIL への感受性を高め TRAIL 耐性克服を促す低分子化合物の開発が重要である。川端グループで開発された安価に入手容易なアミノ酸から不斉4置換炭素を持つ含窒素複素環の簡便合成法により (JACS. 2006, 128, 15394; 2008, 130, 4153)、テトラヒドロキノリン骨格を有するミニライブラリーを構築した (共同研究者; Fig. 2 はその一部)。これら化合物群に対し我々が有する種々の生物活性試験を行ったところ、TRAIL 耐性ヒト胃がん細胞 (AGS cells) を用いた TRAIL 耐性克服作用において、光学活性テトラヒドロキノリン誘導体の中に中程度の克服作用を有するものが見いだされた。化合物単独の場合より、化合物と TRAIL を併用した場合にがん細胞の生存率が下がった場合を TRAIL 耐性克服作用とすることができる、その差が大きいほど強い活性である (Fig. 1B)。Fig. 3 に示すように、TRAIL 単独ではアポトーシスを起こさない耐性がん細胞に対し (コントロールである UT の白いバーが TRAIL 単独処理)、いくつかの化合物で TRAIL と併用することによりがん細胞の死滅が増強された (各化合物の黒のバーが化合物のみ、白のバーが化合物と TRAIL の併用)。さらに川端グループと共に検討を重ねたところ、活性化合物の基本骨格、置換基や窒素の保護基等における構造活性相関が認められた。現在さらに強力な TRAIL 耐性克服作用を有する化合物の開発を行っている。また、TRAIL 耐性メカニズムの詳細も現

在検討中である。がん細胞表面に存在する DR5 の顕著な遺伝子レベルでの発現誘導は起きなかつたことから、DR5 受容体の単純な量の増加による感受性増加ではないと予測している。TRAIL 存在下における下流のアポトーシス経路の活性化や、DR5 のクラスタリングの増強などが予測される。

【考察】 正常細胞にはほとんど発現していない DR5 と TRAIL によるアポトーシス経路を活性化するがん治療法は注目されており、TRAIL タンパク質や DR5 抗体ではがん治療薬として治験中のものもある。TRAIL 耐性克服作用を有する有効な化合物の報告例は非常に少なく、今回見いだした不斉 4 置換炭素を持つテトラヒドロキノリン誘導体は TRAIL 耐性がん医薬の治療薬シーズとなり得るだけでなく、TRAIL 耐性発生のメカニズムを探る新たな分子ツールとしての役割も期待できる。ライブラリーの構築、アッセイおよび作用機作の解明、さらに高活性化合物の探索の継続を検討している。

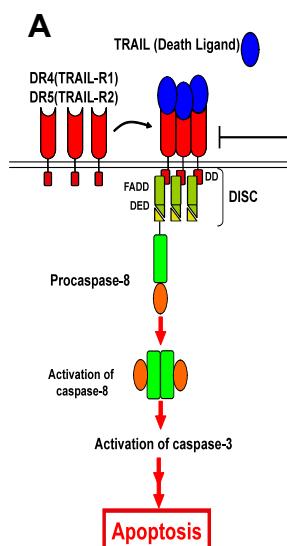


Fig. 1. TRAIL 経路と TRAIL 耐性克服作用

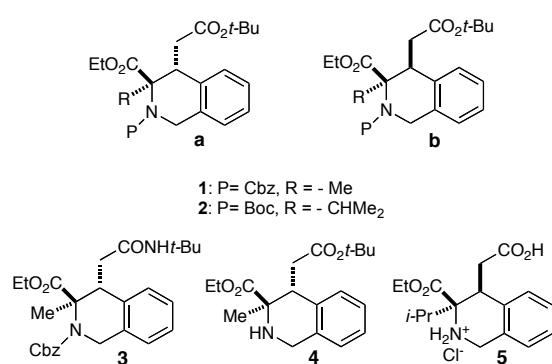
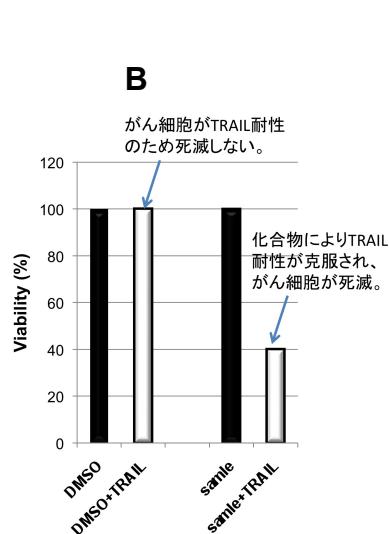


Fig. 2 光学活性テトラヒドロキノリン誘導体

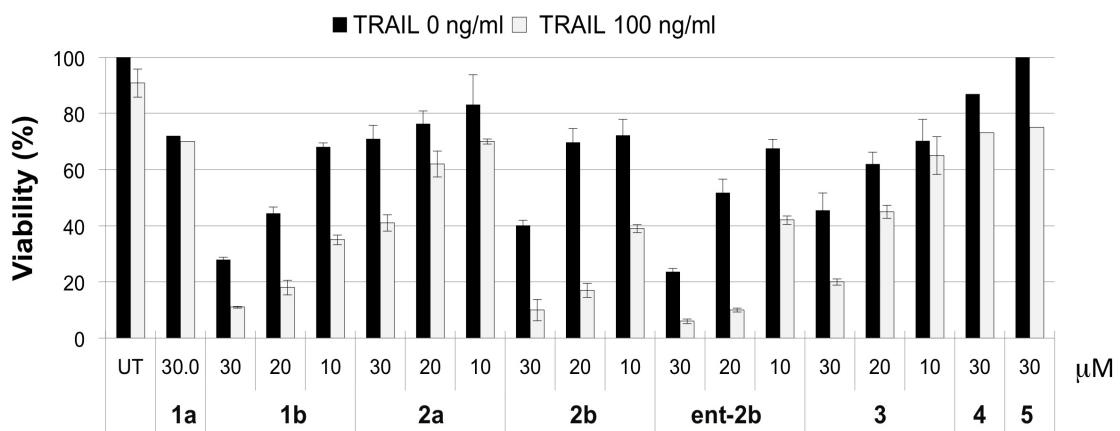


Fig. 3 Activities of **1a** (92%ee), **1b** (99%ee), **2a** (92%ee), **2b** (99%ee), **ent-2b** (98%ee), **3** (82%ee), **4** (92%ee), and **5** (99%ee) against TRAIL-resistant AGS cell line, alone (black square) and in combination (gray square). UT = untreatment, Bars represents the mean ($n = 3 \pm SD$).

植物におけるケージド化合物による誘導系の開発

野崎 浩・岡山理科大学理学部

目的：高等植物の実験系においては、ステロイドを利用したケミカル誘導系や熱ショック応答プロモーターを利用した誘導系などを用いることによって、遺伝子の転写やタンパク質機能の発現を時間的・空間的に制御することが可能である。それらの誘導系における誘導の効率は十分であるが、本来必要とされる時間的・空間的制御という観点に立てば、その精度は決して満足できるものではない。例えばケミカル誘導系の場合には、用いる化合物を任意の組織に与えることは難しく、また化合物の浸透時間に依存して組織間での誘導のタイミングに差異が生じる。熱ショック系の場合には、誘導は短時間しか持続せず、広範囲の誘導は植物組織にとって致死的な影響を及ぼす。そこで本研究では、ケージ化された様々な誘導化合物を植物に与えた後、光照射でアンケージすることによって時間的・空間的制御に優れた誘導を行う系を構築することを目的とする。

さらに本研究においては、人為的転写誘導系における誘導化合物のケージ化だけではなく、植物本来の細胞間シグナルであるサイトカイニンのケージド化合物についての開発を行い、サイトカイニンのシグナル伝達およびシグナル応答に関する研究のツールとして用いる。サイトカイニンシグナルは植物体内において組織・細胞レベルでの厳密な量的制御を受けており、その研究のためには時間的・空間的制御に優れたサイトカイニンシグナル誘導系を用いることが必要とされる。有効に働くケージドサイトカイニンを用いることにより、これまでにないデザインの実験系が構築できるものと期待される。

実験方法：植物の人為的転写誘導系における誘導ケミカルである β -エストラジオールの17位の水酸基およびデキサメサゾンの22位の水酸基にそれぞれ2-ニトロフェニル型のケージド基を導入し不活化したもの（ケージドERおよびケージドDEX）、およびサイトカイニンであるジヒドロゼアチンの水酸基およびN9位に2-ニトロフェニル型のケージド基を導入し不活化したもの（ケージドジヒドロゼアチンおよびN9-ケージドジヒドロゼアチン）を合成した。それぞれの化合物を植物個体に浸透させた後、紫外線照射によるアンケージング処理および無処理におけるそれぞれの化合物の生理活性を、レポーター遺伝子を介して評価した。

実験結果：ケージドサイトカイニンの実験においては、サイトカイニンシグナルレポーター遺伝子 *ARR5-GUS* を有する形質転換シロイヌナズナを用いて、ケージドジヒド

ロゼアチンおよび N9-ケージドジヒドロゼアチンの生理活性を評価した。その結果、ケージドジヒドロゼアチンは紫外線照射の有無に拘らずサイトカイニン活性を示した。一方、N9-ケージドジヒドロゼアチンについては、紫外線を照射しない条件ではサイトカイニン活性は確認されず、紫外線照射により速やかにサイトカイニンが現れた。これらの結果より、N9-ケージドジヒドロゼアチンがケージドサイトカイニンとして有効に働くものであることが明らかとなった。

考察： 本研究の結果、ケージドサイトカイニンを用いた時間的・空間的解像度の高いサイトカイニンシグナルの人為的誘導実験が可能となる。これまでの植物に対するサイトカイニン処理の実験においては、植物に外部からサイトカイニンを浸透させるという手法が用いられてきた。この方法では、表皮細胞は素早くサイトカイニンを吸収しシグナル応答を始めるのに対して、内層の細胞ではサイトカイニンの自然拡散による浸透を待ってシグナル応答が起こることから、植物個体全体および器官全体におけるサイトカイニンシグナルの同調を図ることは極めて難しい。しかもサイトカイニンシグナルには負のフィードバック制御が伴うため、応答が同調しない限り、その反応のダイナミクスを捉えることは不可能となる。今回開発されたケージドサイトカイニンを用いると紫外線照射によってシグナルを同調させることができとなり、より精度の高いサイトカイニンシグナル応答の経時的解析が行なえるものと期待される。

サイトカイニンシグナルの研究においては、サイトカイニン初発応答遺伝子の転写活性化を行なう転写因子 ARR1 の機能をグルココルチコイドにより人工的に活性化できる系 (ARR1 Δ DDK-GR 系) が京都大学化学研究所のグループにより開発されている。ケージド DEX はケージドグルココルチコイドとして有効に働くことが示されているので、ARR1 Δ DDK-GR 系と組み合わせて用いることにより、サイトカイニン初発応答遺伝子全体の発現を時間的・空間的に制御することが可能である。また、ケージド ER を用いた転写誘導系により個別のサイトカイニン応答遺伝子の発現誘導も時間的・空間的に制御することが可能である。このように、サイトカイニン応答に関しては、サイトカイニンシグナル、サイトカイニンシグナル下流の初発転写応答、個別のサイトカイニン応答遺伝子の発現といった多段階での時間的・空間的な人工的制御が可能である。これらの誘導系を組み合わせて用いることにより、より詳細なサイトカイニン応答現象の解析が行なえるものと期待できる。

成果報告：ケージドサイトカイニンの設計と生理活性、

安藤和紀、日下直之、青山 卓史、野崎浩、林謙一郎、

植物化学調節学会第 45 回大会 2010 年 11 月 5 日

日本海の生体活性微量元素の鉛直断面図の作成

中口 譲・近畿大学理学部

<目的>近年の人間活動、特に化石燃料の燃焼に伴う二酸化炭素濃度の急増は地球の平均気温を上昇させると同時に海水温も上昇させていると考えられている。日本海は閉鎖性海域であるため、温暖化の影響が顕著に表れつつある。海水に溶解する二酸化炭素は海水の水素イオン濃度に影響すると同時に、光合成活動にも影響すると考えられる。光合成は海洋表層の植物プランクトンの活動により行われるが、この活動には、生体内代謝を司る酵素の活性中心である“生体活性微量元素”の濃度や存在形態も大きく影響すると考えられる。しかしながら、温室効果气体の振る舞いと生体活性微量元素の関係については不明な点が多く、このことを解明するためには長期的に日本海の生体活性微量元素の広域鉛直断面観測を実施し、さらに、その起源の一つとして考えられる大気からの供給の可能性についても調査する必要がある。

そこで本研究においては、平成22年6月に実施された白鳳丸 KH-10-2 次研究航海において海水試料ならびに大気エアロゾル試料を採取し、これら試料中に含まれる生体活性微量元素を分析し、日本海におけるこれら元素の分布挙動ならびに起源の解明を目的とした。

<実験方法>海水試料の採取：試料採取点を Fig. 1 に示したが、海水試料は海洋研究開発機構白鳳丸 KH-10-2 次研究航海（平成22年6月11日～7月23日）において表層はポリエチレン製バケツにて、深度別試料は CTD-CMS に取り付けた Niskin-X型採水器にて採取した。

生体活性微量元素の分析：採取した海水試料は孔径 $0.2 \mu\text{m}$ AcroPak（ポーラライフサイエンス社製）にてろ過を行い、予め洗浄しておいて LDPE ボトル（500ml）に移し、超高純度塩酸 2ml を添加して研究室に持ち帰った。なお一連の操作は全て船内クリーンルーム内で行った。試料の脱塩および濃縮は共同研究者の宗林らが開発した閉鎖系キレート樹脂固相抽出法にて行い、定量は ICP-MS にて行った。

エアロゾル試料の採取：エアロゾルの採取はエアロゾルサンプラー（AS-9 級本電子工業製）を白鳳丸ブリッジ上部にセットしてテフロンフィルターを用いて行った。

<実験結果>水温と塩分の鉛直分布を Fig. 2 に示したが、今回の航海で最も南に位置す

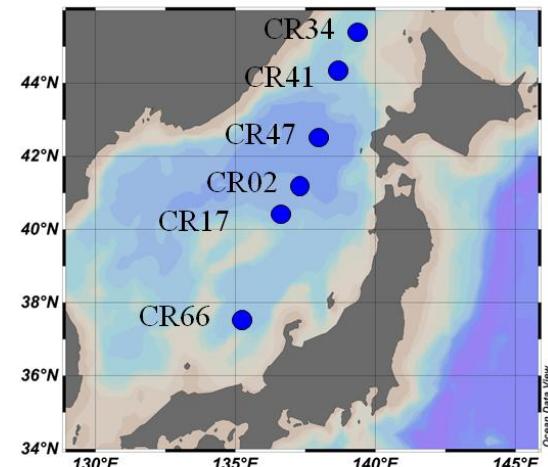


Fig. 1 Sampling locations

る、CR66 の表層の水温は高く、しかも塩分も高い値を示した。これは対馬暖流の流入によるものと考えられる。また、CR34、CR41 の表層では塩分濃度は低く、この表層水にはアムール川を起源とする淡水がリマン海流に乗りもたらされている可能性が示唆された。栄養塩であるリン酸の鉛直分布を Fig. 3 に示したが、リン酸は表層で枯渇しており、表層から 1000m まで徐々に濃度が増加し、1000m 以深はほぼ一定の値を示した。なお、CR17 および CR41 の 1000m 以深のリン酸濃度は CR02、CR47 よりも高い値を示した。これは、CR02 および CR47 にリン酸濃度の異なる深層水が流入している可能性を示唆した。生体活性微量元素の分析については、水試料の脱塩・濃縮操作を終了し、順次定量を行っている。定量がすべて終了した後、データ解析を実施して、2011 年 5 月に京都で開催される ICAS 2011 (IUPAC International congress on Analytical Sciences 2011) にて Distribution of Dissolved

Bioactive Trace Metals in the Japan Sea (A. Sakamoto, Y. Nakaguchi, Makoto Takeuchi, Yoshiki Sohrin, Vu Thi Dieu Huong, Shotaro Takano) を発表予定である。

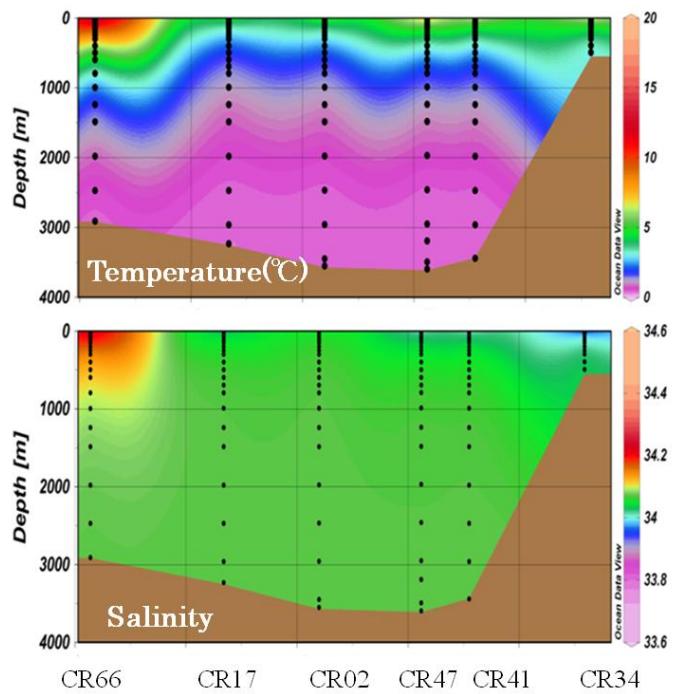


Fig. 2 Vertical profiles of temperature and salinity in the Sea of Japan

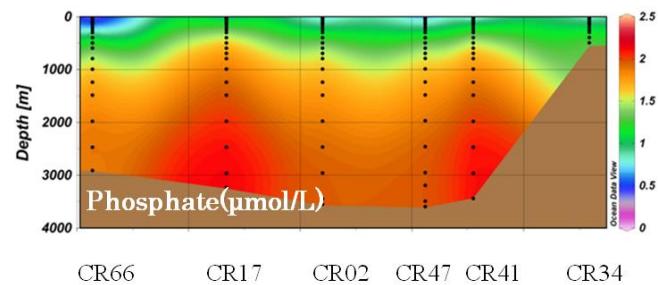


Fig. 3 Vertical profiles of phosphate in the Sea of Japan

鉄チタン複合酸化物のもつ多彩な原子価状態を利用した 新電子相材料の開拓

藤井 達生・岡山大学大学院自然科学研究科

【目的】 イルメナイト(FeTiO_3)-ヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)固溶体は、両端組成がそれぞれ反強磁性絶縁体であるにもかかわらず、中央組成近傍では強いフェリ磁性を示し、また Fe^{2+} と Fe^{3+} の混合原子価状態に由来する半導体的電気伝導性をもつことから、新規磁性半導体材料として期待されている。しかも、本固溶体は、地球上に豊富に存在し、生物に対して全く無害である酸化鉄と酸化チタンを構成原料としていることから、地球上に優しい材料であるとも言える。

ところで、 $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 固溶体がフェリ磁性を示すのは、結晶の c 軸方向に Fe イオンと Ti イオンが交互に規則的に配列した秩序相(空間群 $R\bar{3}$)となる場合のみである。その場合、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の混合原子価状態が c 面内で発現し、固溶体は面内で高い電気伝導性を示すはずである。そこで本研究では、まず、サファイア単結晶基板上に(110)配向するうち結晶の c 軸が膜面内に配向したエピタキシャル固溶体薄膜を作製し、薄膜の面内における磁気的、電気的異方性を評価するとともに、(110)配向膜が高いスピノン偏極伝導性を示す可能性を検討した。

【実験方法】 エピタキシャル $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 固溶体薄膜は、Fe と TiO の 2 基のターゲットを用い、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110)単結晶基板上で微量の O_2 ガスを導入しての反応性同時スパッタ法でを作製した。基板温度は 700 とし、成膜後は、膜の秩序化のためそのままの温度で 2 時間アニールした。その後、真空槽内で室温まで冷却し、XRD 構造解析、EDX 組成分析、膜厚測定を行うとともに、化学研究所において MPMS 磁気特性評価および PPMS 電気特性評価を行なった。

【実験結果】 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110)単結晶基板上に作製した $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 薄膜は、XRD 構造解析の結果、薄膜の成長方向および面内方向の方位関係が、基板単結晶のものと完全に一致しており、非常に結晶性に優れたエピタキシャル薄膜であった。また、EDX 組成分析の結果、この薄膜の組成は $x=0.61$ であり、室温でフェリ磁性を示すことも確認できた。次に、薄膜の秩序化率を求めるため、その飽和磁化値を MPMS により 4.5 K で測定した。図 1 に面内方向に磁化した場合の M-H 曲線を示す。その結果、非常に興味深いことに、薄膜は面内で [110] 方向が容易軸、[001] 方向が困難軸となる非常に大きな磁気異方性を示すことが明らかとなった。また、得られた飽和磁化値 220 emu/cm^3 は、Fe と Ti の配置が完全に規則化された場合の理論飽和磁化の 50% であり、同一組成のバルク固溶体の文献値とほぼ一致していた。

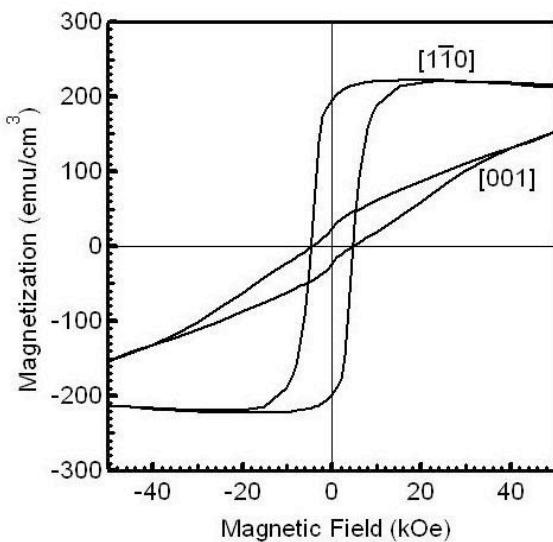


図 1 薄膜の面内 M-H 曲線 (4.5 K)

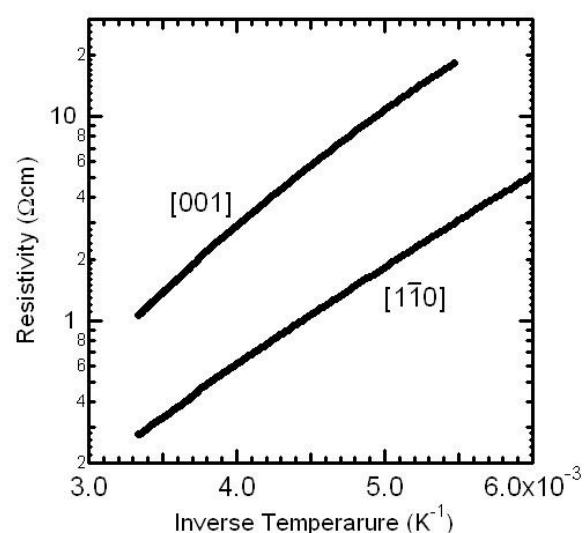


図 2 薄膜の面内 ρ - $1/T$ 曲線

同様に、面内の異なる 2 方向に電流を流した場合の PPMS 電気抵抗測定結果を図 2 に示す。同じ面内でも、結晶の[001]方向に電流を流した場合は比抵抗値が約 $1 \Omega\text{cm}$ となり、一方 c 面内となる[1-10]方向では約 $0.2 \Omega\text{cm}$ と一桁ほど小さな値を示した。これは、(110)配向膜は結晶構造を反映した異方的な電気伝導特性を有しており、 Fe^{2+} と Fe^{3+} が並ぶ[1-10]方向と、 Ti^{4+} と Fe^{3+} の絶縁層を挟む[001]方向では電気抵抗率が異なるという予測と一致している。また、その温度依存性を測定したところ、[1-10]方向では比較的単純なアレニウス型の伝導挙動を示したのに対し、[001]方向では $T^{-1/n}$ 則に従う変長ホッピング伝導の挙動を示した。

【結言】本研究の結果、(110)配向した $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ エピタキシャル固溶体薄膜は、膜面内で非常に大きな電気的、磁気的異方性を持つことを見出し、そこではスピノ偏極伝導が実現している可能性を示唆することができた。

【成果報告】学会発表

- 味野朋裕・金丸俊介・橋本英樹・藤井達生・中西真・高田潤、“ $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 固溶体薄膜の微細構造と磁気特性”、粉体粉末冶金協会平成 22 年度秋季大会 2-37B。
- 金丸俊介・味野朋裕・中西真・橋本英樹・藤井達生・高田潤、“イルメナイト-ヘマタイト固溶体薄膜の微細構造と磁気的・電気的性質”、第 49 回セラミックス基礎科学討論会 2D01。

フラーレン骨格内部での化学反応による高活性化学種の発生

赤阪 健・筑波大学先端学際領域研究センター

金属原子またはクラスターを内包したフラーレンは、その特異な構造だけでなく金属原子から炭素ケージへの電子移動によって非常に興味深い電子的特性を示し、材料や触媒作用、生物医学方面などへの利用が期待されている。これまでに、理論と実験の両方から構造や反応性、電子的特性について活発に研究されてきた。最近、我々のグループでは種々の金属内包フラーレンの単結晶X線構造解析を報告しており、炭素ケージの構造や内包原子の位置などを明らかにしてきた^[1,2]。

近年、スカンジウムカーバイドを内包したフラーレンが注目を集めている。それらは常に2個または3個のSc原子とともにC₂を内包していることで興味がもたれてい。しかし、スカンジウムカーバイド内包フラーレンの系統的な研究は未だなされていない。そこで本研究では、Sc₃C₂@C₈₀、Sc₂C₂@C₈₂、Sc₂C₂@C₈₀、Sc₂C₂@C₈₄の構造、電子的特性、および内包C₂の結合性について、密度汎関数法とX線構造解析をはじめとした種々の実験的方法を用いて検討した。

(1) 内包構造と電子構造

4種のScカーバイド内包フラーレンのDFT計算による最適化構造を図に示す。Sc₃C₂@C₈₀とSc₂C₂@C₈₄はScカーバイドが平面構造であるのに対し、Sc₂C₂@C₈₂とSc₂C₂@C₈₀では折れ曲がったベント構造であることがわかった。これは、ケージの内部空間が平面構造をとるには狭いためと考えられる。またSc原子はケージの歪みが大きい五員環付近に位置する時に安定となる傾向がみられた。

次に、各フラーレンの電子構造とScカーバイドの電荷密度(Mulliken charge)を表1に示す。電子構造は、分子軌道の解析によりScカーバイドから炭素ケージへの電子移動数を求め決定した。Sc原子の電荷密度は2.67から3.22であり、形式的には3価であると考えられる。一方C₂の電荷密度は-0.89から-0.31と、Sc原子から約1電子受け取っていることがわかる。

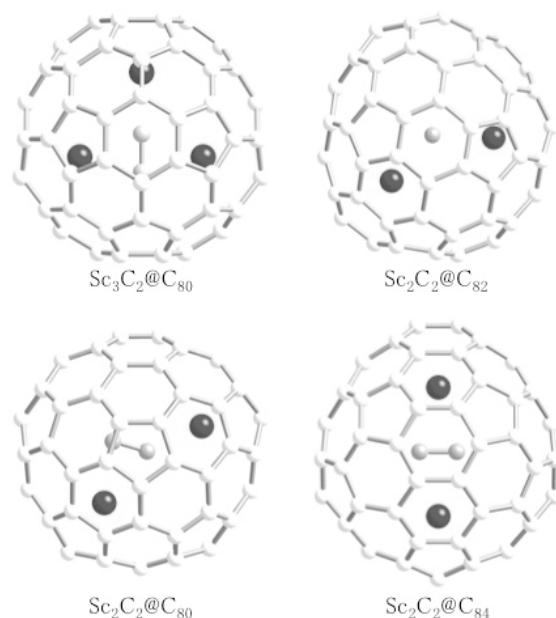


図 Scカーバイド内包フラーレンの最適化構造

表1 Sc カーバイド内包フラーレンの電子構造と電荷密度

	electronic structure	Mulliken charge	
		Sc _n (n = 2 or 3)	C ₂
Sc ₃ C ₂ @C ₈₀	(Sc ₃ C ₂) ⁶⁺ C ₈₀ ⁶⁻	3.22, 2.73, 2.73	-0.89, -0.53
Sc ₂ C ₂ @C ₈₂	(Sc ₂ C ₂) ⁴⁺ C ₈₂ ⁴⁻	2.77, 2.79	-0.41, -0.42
Sc ₂ C ₂ @C ₈₀	(Sc ₂ C ₂) ⁴⁺ C ₈₀ ⁴⁻	3.14, 2.67	-0.64, -0.31
Sc ₂ C ₂ @C ₈₄	(Sc ₂ C ₂) ⁴⁺ C ₈₄ ⁴⁻	2.80, 2.83	-0.47, -0.47

(2) 内包 C₂ の結合性

炭素ケージに内包された C₂ の結合性を調べるために、AIM (Atoms in Molecules) 理論^[3,4]を用いて解析した。二原子間の critical point r_b において、電子密度 $\rho(r_b)$ が大きくラプラスアン $\nabla^2 \rho(r_b)$ が負となる場合が共有結合、 $\rho(r_b)$ が小さく $\nabla^2 \rho(r_b)$ が正になる場合がイオン結合となる。Sc₃C₂@C₈₀ の解析結果を表 2 に示す。ケージ炭素は $\nabla^2 \rho(r_b)$ が -0.73 から -0.57 と共有結合性を示し、高い $\rho(r_b)$ をもつ。これはベンゼンの値 ($\rho(r_b) = 0.32$, $\nabla^2 \rho(r_b) = -0.89$) に匹敵している。それに対し、スカンジウムとケージ炭素および C₂ の間では、 $\rho(r_b)$ が非常に小さく $\nabla^2 \rho(r_b)$ が正の値を示すことから、イオン結合性であることがわかった。一方 C₂ は、ケージ炭素よりも大きい $\rho(r_b)$ とより小さい $\nabla^2 \rho(r_b)$ をもっており、C₂ はケージ炭素に比べより強い多重結合性を示すことが明らかとなつた。以上より、C₂ は強い共有結合を形成し 2 個の Sc 原子とは個別に炭素ケージ内を運動していることが示唆された。

表2 Sc₃C₂@C₈₀ の AIM 解析 (in a.u.)

	$\rho(r_b)$	$\nabla^2 \rho(r_b)$	bonding feature
cage carbons	0.26-0.29	-0.73-0.57	covalent
Sc-C (cage carbon)	0.05-0.07	0.20-0.23	ionic
Sc-C (in Sc ₃ C ₂)	0.07-0.09	0.25-0.26	ionic
C-C (in Sc ₃ C ₂)	0.38	-1.31	covalent
*C-C (benzen)	0.32	-0.89	covalent

References

- [1] Y. Iiduka, T. Wakahara, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, A. Sakuraba, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, T. Kato, M. T. H. Lu, N. Mizorogi, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12500.
- [2] Y. Iiduka, K. Nakajima, T. Wakahara, T. Tsuchita, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Waelchli, N. Mizorogi, S. Nagase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7905.
- [3] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford, 1990.
- [4] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.

金属還元細菌 *Geobacter sulfurreducens* が生産する 新規マルチヘムセレンタンパク質の機能解析

三原 久明・立命館大学 生命科学部

鉄還元性偏性嫌気性細菌である *Geobacter* 属細菌は、多様な金属化合物を電子受容体とする電子伝達系をもつ。本菌が関与する酸化還元反応によって種々の金属化合物の溶解度が変化し、環境中からの除去や回収が可能になるため、バイオレメディエーションやバイオリファイナリーの分野で大きな注目を集めている。本研究では、生物情報学的手法で見いだされた *Geobacter sulfurreducens* 由来新規セレンタンパク質の機能を解析した。セレノシステイン (Sec) 残基を含むセレンタンパク質は主に酸化還元反応に関与することが知られており、*Geobacter* 属細菌の特異な金属還元能力との関連に興味がもたれる。

セレンタンパク質の生合成では、通常、終止コドンとして機能する mRNA 上の UGA が Sec コドンとして解読され、リードスルーされる。Sec をコードする UGA の下流にはセレノシステイン挿入配列 (SECIS) と呼ばれるステムループ構造が存在し、終止コドンとして機能する UGA と区別される。*G. sulfurreducens* の新規セレンタンパク質を探索することを目的とし、本菌の全ゲノム配列情報に基づいて、UGA コドンを含む全遺伝子を抽出し、そのホモログが他の生物種に存在するか、相同性検索 (TBLASTN) を行った。進化的保存性の低い偽遺伝子は排除した。次に、*G. sulfurreducens* のゲノムで UGA を挟んで同じ読み枠で隣接する遺伝子について、他生物種のゲノムでは別の読み枠となっているものや、遺伝子間の距離が異なっているものを排除した。このようにして、少なくとも 2 つの生物種において保存されているリードスルー遺伝子候補をリストアップした。その結果、10 種類の既知セレンタンパク質をコードする遺伝子以外に、従来、別々の遺伝子とみなされていた *gsu2937* と *gsu2936* からなる新規なリードスルー遺伝子候補が見いだされた。上流側の *gsu2937* にコードされるタンパク質は 5 つのヘム結合モチーフを有していた (Fig. 1)。また、N 末端にはシグナルペプチドと考えられる 25 アミノ酸残基の配列が認められた。UGA の下流に存在する SECIS を一般的な SECIS 予測プログラムである bSECISearch で分析した結果、既知の SECIS とは異なる特徴をもつことが示された。一般的な SECIS では UGA と apical loop の間に 16-37 塩基が存在するが、今回見いだされた SECIS では 13 塩基しか存在しなかった。

つぎに、*gsu2937* の下流に存在する *gsu2936* を *E. coli* で発現させ、得られたタンパク質と特異的に反応する抗体を調製した。これを用いて、*G. sulfurreducens* 細胞抽出液のウェスタンプロット解析を行った結果、*gsu2937* と *gsu2936* がリードスルーされて

生成したと考えられる 47 kDa のタンパク質のバンドが検出された。本タンパク質を *G. sulfurreducens* から精製し、紫外可視吸収スペクトル分析と鉄定量を行った結果、タンパク質 1 分子あたり 5 分子のヘムの存在が確認され、また、質量分析とセレン定量によって Sec 残基の存在が確認された。以上の結果、*gsu2937* と *gsu2936* が新規なヘム含有セレンタンパク質をコードすることが明らかとなった。本タンパク質をその構成要素に基づいて、MHSEP (Multi-containing selenoprotein) と命名した。

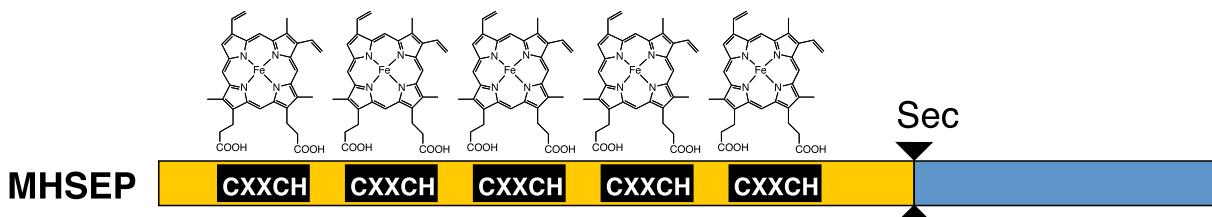


Figure 1. 新規セレンタンパク質 MHSEP の構造

G. sulfurreducens は種々の化合物に電子を供与する能力をもつ。本菌における MHSEP の機能に関する手がかりを得るために、種々の電子受容体を含む培地で本菌を培養し、MHSEP の発現量をウェスタンプロット法で調べた。可溶性のフマル酸ナトリウム、クエン酸鉄、硝酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウムを含む培地で生育した菌に比べて、不溶性の酸化鉄や硫黄を含む培地で生育した菌において顕著な誘導が見られ、MHSEP がこれらの不溶性の電子受容体への電子伝達に関与することが示唆された (Fig. 2)。

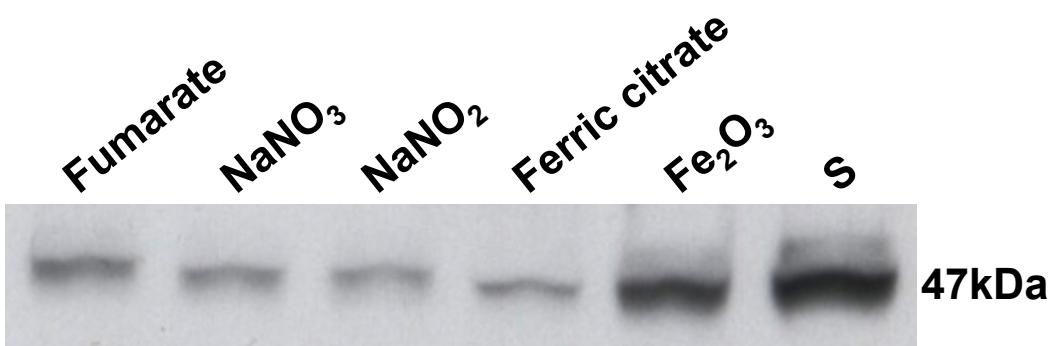


Figure 2. MESEP の誘導特性

成果発表

Discovery of a novel heme-containing selenoprotein from *Geobacter sulfurreducens*

Zhang W, Mihara H, Kurihara T, Esaki N. 9th International Symposium on Selenium in Biology and Medicine, June 1, 2010, Kyoto.

高性能絹フィブロインナノファイバーの開発

河原 豊・群馬大学大学院工学研究科

研究目的

絹フィブロインは医用素材の中でも、最も高強度な性能を発現する可能性を持っている。それは、絹フィブロインが超分子構造からなる特殊な構造タンパクであることに由来する。ところで、絹フィブロインに関する従来の再生利用技術は、超分子構造である点を考慮しないまま進められている。絹フィブロインの高次構造を精密に制御可能な成形方法を研究開発することは、高分子化学工学の面からもきわめて重要である。平成22年度は、絹フィブロインを主成分とする液状絹の基本的な加工性能を明らかにするため、エレクトロスピニングによるナノファイバーの製造を行い、成形条件と発現した高次構造との関連を透過型電子顕微鏡で解析することを試みた。なお、共同研究者の辻 正樹氏（京都大学 化学研究所）は、高分子材料の高次構造解析についての第一人者であり、本課題を遂行するために同氏の透過型電子顕微鏡を用いる構造解析技術は不可欠である。

実験方法

5齢期の家蚕カイコの体内から絹糸腺を摘出し、その中部腺区からゲル状の液状絹を取り出して超純水中に浸し、次に、ゲル表面に付着している絹糸腺細胞を剥離して、さらに、浸漬水の置換を繰り返してセリシンを分離し、超分子構造を維持した絹フィブロインを主成分とする水溶液を得た。

エレクトロスピニングは、風車形状の回転式銅板コレクターを試作し、これに対して、高電圧を印加したシリンジ針の先端から絹フィブロイン水溶液をマイクロポンプで吐出して行った。

ナノファイバーについて、透過型電子顕微鏡（日本電子（株）製 JEM-200CS；室温、加速電圧 200 kV）を用いて制限視野電子回折（SAED）測定を試みた。

研究成果の中間まとめ

液状絹フィブロイン水溶液に対して、様々な紡糸条件を組み合わせてエレクトロスピニングを試みたが、液状絹フィブロイン水溶液がシリンジ針内で凝固し易く、安定な紡糸条件を見つけることが出来なかった。しかしながら、極少量ではあるがサンプルを得ることが出来た。Fig.1 に、得られたフィブロインファイバーからの SAED パターンを示す。Fig.1(b)は、Fig.1(a)を画像処理してエッジ強調を行ったものである。SAED パターンに微結晶の存在を示唆する回折反射は認められず、非晶ハローの赤道へ

の集中も認められなかった。得られた纖維はアモルファスで無配向であることが分かった。

今後、紡糸方法だけでなく、溶液の調製方法も再検討して、試料の均一化、極細化を継続研究して、目的の達成に努力したい。

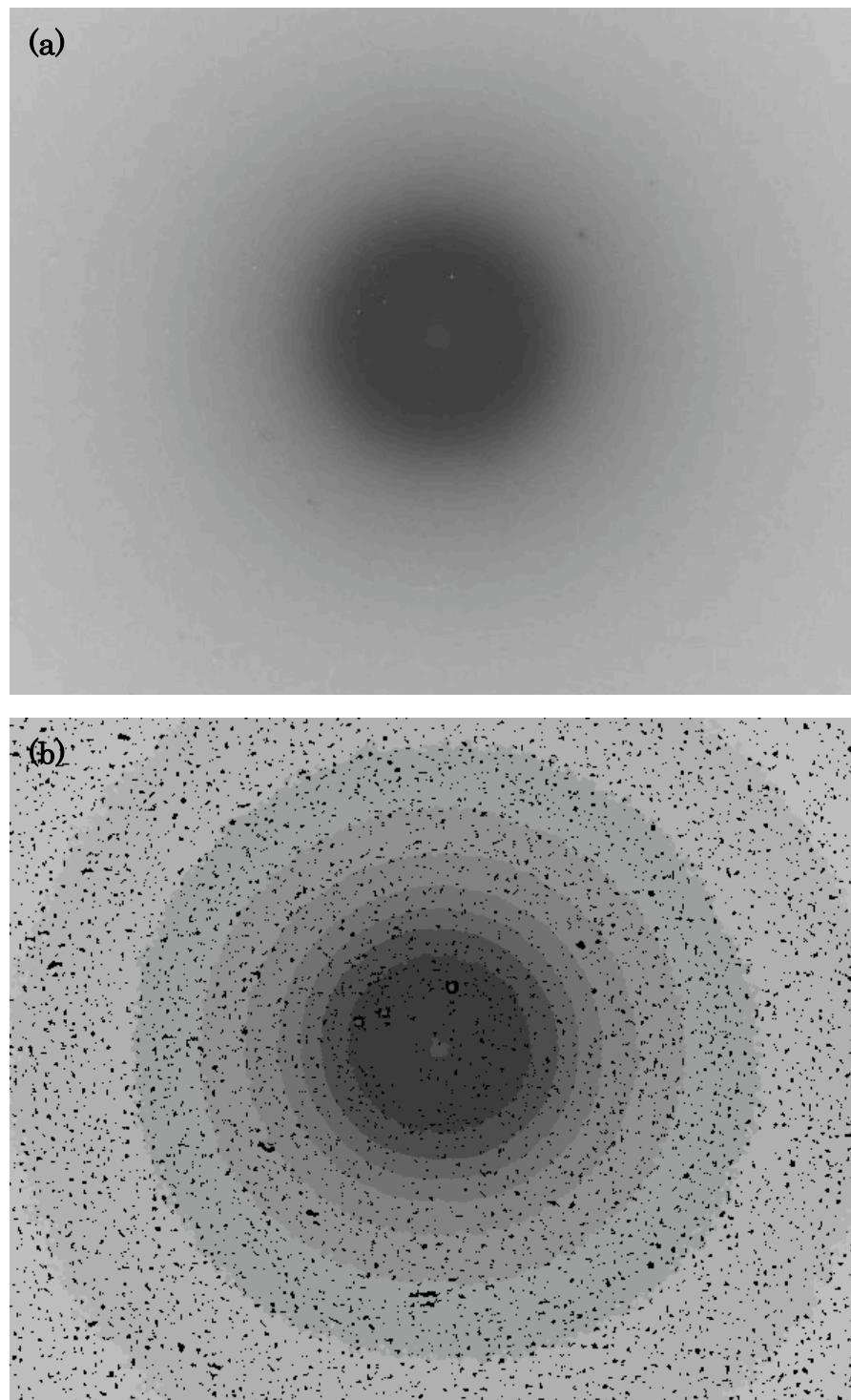


Fig.1 (a)絹フィブロインナノファイバーの SAED パターン、(b)エッジ強調処理を行った画像。

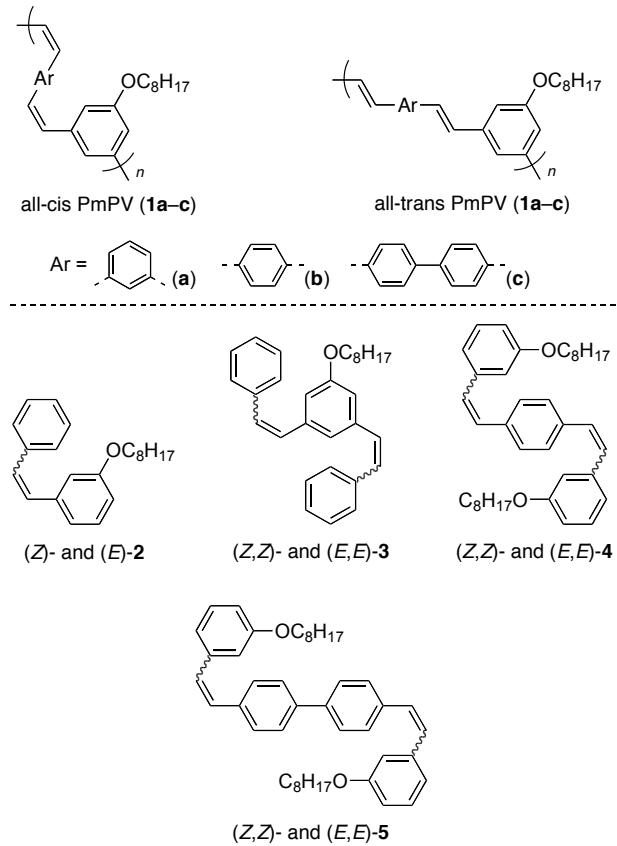
ポリ(フェニレンビニレン)類の光化学的挙動

池上 和志 (桐蔭横浜大学・大学院工学研究科)

1. 緒言

炭素-炭素二重結合のシス-/トランス光異性化反応は、生体分子や光機能性材料の機能発現の鍵となる重要な反応である。光異性化反応の機構は複雑であり、現在でもその解明を目指して多くの研究が行われている。しかし、それらの検討の多くは、最小モデルであるスチルベン誘導体を用いたものであり、より分子量の高い実在分子の光異性化機構に関する研究はほとんど報告されていない。例えば、光電子材料として注目されている π 共役系高分子であるポリ(フェニレンビニレン) (PPV) の主鎖骨格はスチルベンの連結構造と見なせるが、その光異性化反応の研究例はほとんどない。そこで本研究では、PPVの光異性化機構を明らかにすることを目的とし、 π 共役鎖長の異なるスチルベン誘導体を構成単位とするポリ(*m*-フェニレンビニレン) (PmPV; 1a–c) と、それらのモデル小分子 (2–5)について、光異性化挙動を比較検討した (Chart 1)。

Chart 1



2. 結果と考察

まず、遷移金属触媒クロスカップリング反応を用いて、all-cis および all-trans PmPV (1a–c) ($M_n = 3800\text{--}8300$, 立体選択性 > 99%) ならびにモデル小分子 (2–5) をそれぞれ立体選択的に合成した。

次に、得られた PmPV ならびにモデル化合物の光異性化挙動を調べた。光異性化は、窒素雰囲気下、各化合物のベンゼン溶液 (4 mg L^{-1}) に紫外光 (波長: $300\text{--}400 \text{ nm}$, 照度: 0.87 mW cm^{-2}) を照射して行い、その挙動を紫外可視吸収スペクトルにより追跡した (Table 1)。PmPV (1a–c) については、共役鎖長および初期の幾何構造に因らず双方向光異性化が起こり、光定常状態において、ビニレン基のシス/トランス比がほぼ 1:1 の PmPV が得られた。

一方、モデル化合物 (2–5) については、共役アルケンに一般的な傾向が認められ、共役鎖長の伸長に伴い光定常状態におけるトランス体の割合が大きくなつた ($2 < 3 < 4 < 5$)。以上の結果は、光励起状態のポテンシャル曲線が高分子効果により変化していることを示唆している。すなわち、モデル化合物では、共役鎖長の伸長に伴いトランス平面型構造が安定形になるのに対し、PmPV では、高分子鎖の立体的な影響を受けて、ねじれ型構造が安定になるものと考えられる。

次に、光励起状態における幾何構造についての直接的な情報を得ることを目的とし、発光スペクトルの測定を行つた (Table 2)。光励起状態において、ねじれ型構造が安定であれば、励起分子は双方向に異性化し、蛍光量子収率が小さくなることが予想される。一方、トランス平面型構造が安定であれば、励起分子は強い発光を示すことが予想される。All-trans PmPV の蛍光量子収率 ($\Phi = 0.2\text{--}0.5$) は、スチルベン誘導体 (*E*-2 ($\Phi = 0.27$) と同等の値であったが、(*E,E*)-3 および 5 ($\Phi \sim 0.8$) と比較して顕著に小さい値を示した。この結果からも、PmPV が光励起状態において、ねじれ型構造が安定であることが示唆され、その結果としてシス/トランスの混合物が得られると考えられる。ねじれ型構造が安定である原因としては、アルケン周りの立体障害が挙げられる。

3. 成果報告

- Wakioka, M.; Ikegami, M.; Ozawa, F. *Macromolecules* 2010, **43**, 6980–6985.

Table 1. Photoisomerization of 1a–c and 2–5 in Benzene ^a

compound	λ_{\max} (nm)			time (s) ^c	cis/trans ^d
	all-cis	all-trans	pss ^b		
1a	273	311	307	90	54/46
1b	319	372	368	330	46/54
1c	328	366	350	150	53/47
2	280 ^e	310	— ^f	30	86/14
3	269 ^e	313	— ^f	30	31/69
4	318	362	362	150	4/96
5	328	356	356	150	< 1/99

^a A benzene solution of the compound (4.0 mg L⁻¹) was irradiated with a Xe lamp ($\lambda_{\max} = 365$ nm, 0.87 mW cm⁻²) in a quartz cell under a nitrogen atmosphere at room temperature, and examined by UV-vis spectroscopy. ^b pss = photostationary state. ^c The time to achieve the photostationary state starting from cis isomer. ^d The cis/trans ratio in the photostationary state. The value for 1a–c denotes the cis/trans ratio of vinylene groups in the polymer chain. ^e Measured in CH₂Cl₂. ^f The value was unidentified due to the overlap with the absorption of solvent benzene.

Table 2. Fluorescence Data for All-trans PmPVs and Model compounds

compound	λ_{\max} (nm)	Φ ^{a,b}
all-trans 1a	378, 397	0.21
all-trans 1b	406, 431	0.32
all-trans 1c	408, 433	0.47
(<i>E</i>)-2	363	0.27
(<i>E,E</i>)-3	397, 418	0.76
(<i>E,E</i>)-5	401, 425	0.83

^a Emission peaks and quantum yields were obtained with the excitation at 330 nm in benzene. ^b Quantum yields were determined relative to anthracene in EtOH ($\Phi = 0.27$).

(*E,E*)-3 および 5 ($\Phi \sim 0.8$) と比較して顕著に小さい値を示した。この結果からも、PmPV が光励起状態において、ねじれ型構造が安定であることが示唆され、その結果としてシス/トランスの混合物が得られると考えられる。ねじれ型構造が安定である原因としては、アルケン周りの立体障害が挙げられる。

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

田中雅章・名古屋工業大学

目的

本共同研究では、高スピニ分極率材料であるホイスラー合金 Co_2MnSn を強磁性電極に用いた磁気トンネル接合(MTJ)素子によるトンネル磁気抵抗(TMR)効果の評価を目的として研究を行った。

実験方法

MTJ 素子用の多層膜は名古屋工業大学の超高真空蒸着器を用いて $\text{MgO}(001)$ 単結晶基板上に $\text{MgO}/\text{Cr}/\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{MnSn}/\text{Cr}$ の順に成膜した。上部強磁性電極層の Co_2MnSn は Co を 1 原子層、Mn を半原子層、Sn を半原子層と交互に成膜する原子層交互蒸着法を用いて作製した。原子層交互蒸着法を用いることで、内部磁場が高くて一様な Co_2MnSn の成膜ができるることはメスバウア一分光法を用いて確認している。京大化研・小野研究室のフォトリソグラフィ装置、Ar イオンミリング装置、スパッタリング装置を使用して、用意した多層膜に対して数 μm 程度の MTJ 素子への加工を行った。作製した MTJ 素子は名古屋工業大学の物理特性測定装置(PPMS)を用いて 2 K から 300 K の温度範囲で磁気抵抗測定を行い、各温度、バイアス電圧での TMR 効果の評価を行った。

実験結果

図 1(a)にバイアス電圧を 10 mV 印加したときの磁気抵抗測定の結果を示す。20 K で +4 %、300 K で -3.5% 程度の TMR 効果が観測された。図 1(b)に 2 K と 300 K での TMR 比のバイアス電圧依存性を示す。測定温度を上げていくことで、低いバイアス電圧では負から正へ TMR 比の符号が変わることが確認された。

考察

$\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{MnSn}$ 構造の MTJ 素子では、バイアス電圧や温度を変えることで、TMR 効果の符号の反転が観測された。一定温度でバイアス電圧を変えた際に TMR 比の符号が反転する現象はいくつかの報告例があり、理論的な解釈が行われている。一方、バイアス電圧を一定にして温度を変化させることで TMR 効果の符号が反転する現象は、これまで報告例がなく、両方の強磁性電極のスピニ分極率のみを考慮した従来の Julliere モデルでは説明できない。この現象を説明するために、トンネルバリア層内に微量の磁性不純物が存在し、トンネル電子が磁性不純物と磁気的な相互作用をすると

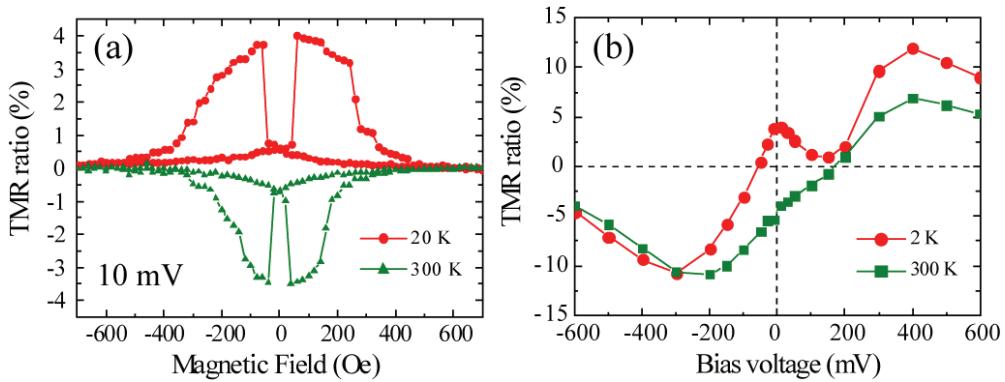


図 1 (a)20 K と 300 K での磁気抵抗効果. (b) 2 K と 300 K の TMR 比のバイアス電圧依存性

仮定した伝導モデルを立て、TMR 比の温度依存性の計算を行った。その結果、低温では正の TMR 効果を示すが、温度が上昇するとともに負の TMR 効果を示す結果が得られ、本実験結果を定性的に説明できることが明らかになった。

結論

以上のように本共同研究で Fe/MgO/Co₂MnSn 構造を持つ MTJ 素子の磁気抵抗効果を調べたところ、大きな TMR 効果は確認されなかったが、温度変化によって TMR 効果の符号が反転する現象が観測された。この現象はトンネルバリア層内の磁性不純物とトンネル電流との相互作用が原因であることがわかった。

成果報告

<論文>

- M. A. Tanaka, T. Hori, S. Hori, K. Kondou, S. Kasai, T. Ono, and K. Mibu, "Bias-voltage-dependence of magnetoresistance for epitaxial Fe/MgO/Co₂MnSn tunnel junctions", Journal of Physics: Conference Series, **266**, 012107 (2011).(Proc. of ISAMMA2010)

<学会発表>

- M. A. Tanaka, T. Hori, S. Hori, K. Kondou, S. Kasai, T. Ono, and K. Mibu, "Bias-voltage-dependence of magnetoresistance for epitaxial Fe/MgO/Co₂MnSn tunnel junctions"ISAMMA2010, Sendai, Japan.
- 堀井翔, 石川佳樹, 和田悠希, 堀紫織, 村田敦, 田中雅章, 壬生攻, 近藤浩太, 小野輝男, 葛西伸哉, 「原子層制御交互蒸着法で作製した Co 系ホイスラー合金薄膜の局所磁性および電気伝導特性の評価」 IEEE Magnetics Society 名古屋支部若手研究会 (名古屋大学)
- 田中雅章, 石川佳樹, 和田悠希, 堀紫織, 村田敦, 壬生攻, 近藤浩太, 葛西伸哉, 小野輝男, 「原子層制御交互蒸着法で作製した Co₂FeSn ホイスラー合金薄膜の局所磁性および電気伝導特性の評価」 日本物理学会第 66 回年次大会 (新潟大学)

膵 β 細胞への分化を促進する低分子化合物

条 昭苑 熊本大学・発生医学研究所
課題提案型研究

目的

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

実験方法

本研究では、化学研究所が所有する化合物ライブラリーを用いて膵前駆細胞から β 細胞への分化を促進する化合物を化合物ライブラリーのスクリーニングから見つけ出す。そのため、ES 細胞が膵前駆細胞に分化した時点で化合物を培地に添加する。

まず、作用メカニズムが解明されている医薬品など 1200 個の化合物からなるライブラリーを活用する。このライブラリーを利用してことで、低分子化合物が促進する分化過程の解明が容易になる。膵前駆細胞から β 細胞までのどの過程が促進されたのかについても調べる。マウス ES 細胞から膵前駆細胞への分化培養系を用いて細胞系譜解析を行う。 β 細胞増加の要因としては 2 つの分化過程の活性化が考えられる。

- β 細胞へ分化する割合は変化しないが膵前駆細胞の自己複製機能が促進される。
- 膵前駆細胞のうち β 細胞へ分化する細胞割合が上昇する。

この疑問を解明するため、膵前駆細胞マーカーの Pdx1 発現細胞を GFP で系譜追跡できる ES 細胞を用いる。低分子化合物を添加した際に、Pdx1 発現細胞において、細胞増殖が促進されたかどうかを検討する。また、その際に β 細胞などの内分泌細胞に分化した細胞数を比較すれば化合物が作用した分化過程がわかる。

実験結果

本研究において、化学研究所が所有する化合物ライブラリーで、作用メカニズムが解明されている医薬品など 1200 個の化合物からなるライブラリーをスクリーニングに用いた。

スクリーニングに Pdx1/GFP ES 細胞を用いるので GFP の蛍光観察により膵前駆細

胞への分化効率を確認できる。したがって、常にスクリーニング系の安定性を維持できる。この系を用いて、ES 細胞から安定に膵臓前駆細胞を経て、インスリン陽性細胞に分化することを確認でき、インスリン蛋白の発現により β 細胞への分化の評価を行なった。このライブラリーから、膵臓の細胞分化に影響を与える化合物が複数存在することを見出した。既知な化合物ライブラリーであるため、促進作用を示した化合物の作用機序を予想して、類似作用を示す化合物についても同様に ES 細胞に対して、 β 細胞への分化促進効果について評価を行った。その結果さらに複数の類似化合物が β 細胞分化誘導活性を持つことが分かった。これらの作用機序について解析した結果、その化合物は生体内タンパク質 X を標的としている。分子生物学的、細胞生物学的な研究の結果、タンパク質 X は膵前駆細胞から膵 β 細胞への分化に重要な働きをしていることが判明した。

考察

低分子化合物を駆使して、分化機構を解明するケミカルバイオロジー研究により、分化機構の解明、さらに効率の良い化学的手法が開拓できる。低分子化合物は高純度の標品が工業的に大量に合成できることから利用しやすいばかりでなく、培地さえ交換すれば速やかに取り除くことができる。上記の結果は、マウス ES 細胞を用いて研究をすすめてきた。培養条件をヒト ES や iPS 細胞に適応させれば本研究で得られる β 細胞分化に関する知見を応用することができるだろう。そして、ヒト細胞で β 細胞分化が促進されれば新薬開発につながる可能性がある。

学会発表

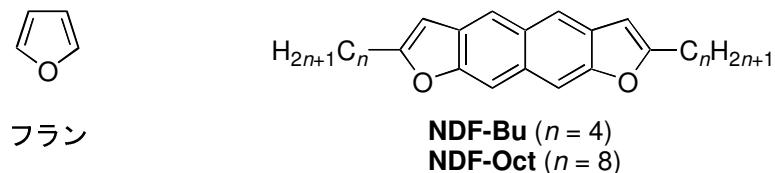
Sakano, D., Shiraki, N., Kataoka, M., Uesugi, M., Saya, H., Kume, K and Kume, S. "The establishment of a screening system for low molecular compounds for β cell inducing activity" 第 33 回日本分子生物学会 (Kobe) 2010 年 12 月 9 日

含フラン縮合多環芳香族化合物薄膜の調製と構造・電子物性

林 直人・富山大学大学院理工学研究部

近年、有機分子デバイスへの応用を指向した縮合多環芳香族化合物の研究が盛んに行われている。有機デバイスのなかでも有機電界効果トランジスタ（OFET）の研究が基礎応用両面から盛んであり、そのための有機半導体としてはこれまでペンタセンなど縮合多環芳香族炭化水素が中心であった。しかし、これに加えて最近はヘテロ環化合物が注目されており、その多くはチオフェン環など硫黄を含む化合物である。一方、我々は酸素原子を含むフラン環（図1左）が縮環した縮合多環芳香族化合物（フラン化合物）について、その新規合成経路の開発や基礎物性と結晶構造の検討を行ってきた。フラン化合物は拡がった平面 π 共役系をもち、他のヘテロ環芳香族化合物と同様に高い電子供与能と分散力以上の分子間相互作用の可能性を備え、一般に蛍光量子収率が高いため、顕著な電子的特性と光機能性を併せ持った材料としての応用が期待できる。本共同研究では、我々が最近合成に成功し、高い電子供与性と蛍光量子収率の共存を見いだしたナフト[2,3-*b*;7,6-*b'*]ジフランの、ブチルおよびオクチル誘導体（**NDF-Bu** および **NDF-Oct**：図1右）の薄膜の調製と、その構造ならびに電子物性について検討を行った。

図1



佐藤研究室の真空蒸着装置を用い、Si 基板の表面酸化層（厚さ 120 nm）上に真空蒸着法（真空槽内圧力<10⁻⁶ Torr、蒸着速度 3 nm min⁻¹）によって、**NDF-Bu** の薄膜を調製した。図2 a に、得られた薄膜（膜厚 1.0 nm）の原子間力顕微鏡（AFM）像を示す。図中央の黄色い部分は円錐状に試料が堆積していることを表している。後述の **NDF-Oct** 薄膜と比べると特定の形状は観測されず、不定形な分子の集合ドメインが認められた。また AFM 測定で探針の繰りかえしスキャンにより薄膜の一部が削れる様子が観測されたため、**NDF-Bu** では薄膜のドメイン間の凝集力や基板表面との相互作用は小さいと考えられる。一方、**NDF-Oct** 薄膜（膜厚 1.2 nm）の AFM 像は、針状結晶（子）が網目状に成長している様子を観測した（図2 b）。このことは、**NDF-Bu** 薄膜とは対照的に **NDF-Oct** では薄膜の構成成分は相互の凝集力や基板表面との相互作用

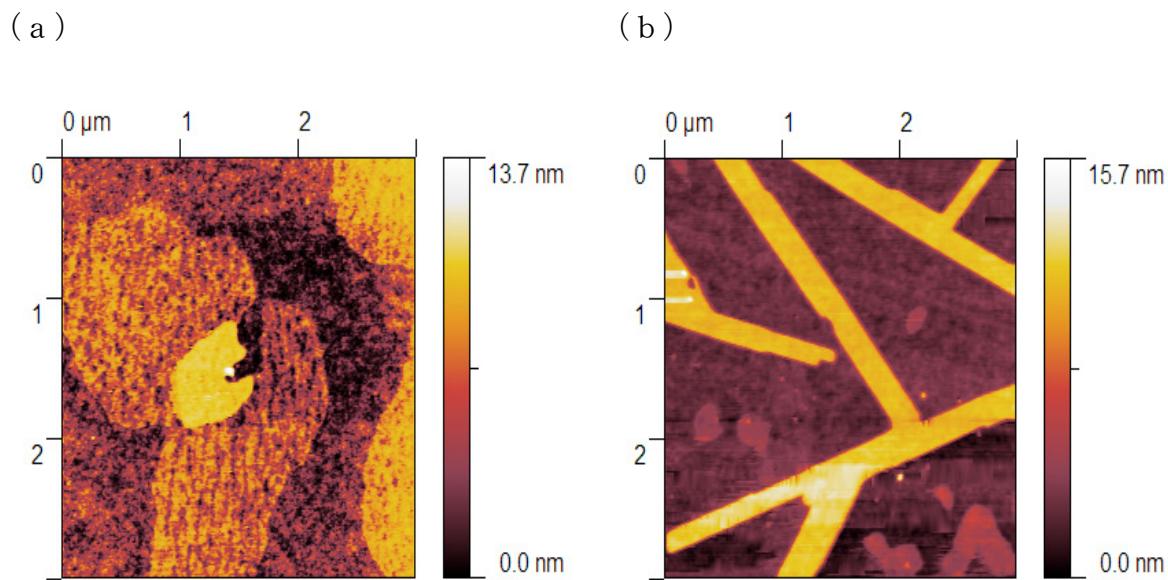


図2 NDF-Bu (a) と NDF-Oct (b) の薄膜の AFM 像。膜厚はそれぞれ 1.0 と 1.2 nm。

が大きいこと、その結果として結晶粒界でのキャリヤー移動が比較的容易となるため、OFET 機能発現に有利であることを示唆している。

次に薄膜中の分子配向を、赤外分光法により調べた。測定は、両面研磨の Si 基板上に真空蒸着(蒸着速度 3 nm min^{-1})した NDF-Bu と NDF-Oct の薄膜(ともに膜厚 20 nm)について行った。得られたスペクトルを粉末のスペクトルと比較したところ、NDF-Bu の薄膜では $1500\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$ の範囲で粉末試料に見られるすべての吸収ピークを観測した。このことは分子配向が基板表面に対してランダムであることを意味しており、薄膜の構成成分は相互の凝集力や基板表面との相互作用が小さいという AFM 観察からの推量を支持する。一方、NDF-Oct の薄膜では、粉末試料に見られるいくつかの吸収ピークが認められなかった。それらのピークの帰属を分子軌道計算に基づき行ったところ、すべて分子長軸方向の炭素–炭素結合伸縮振動に帰属できることがわかった。このことは、薄膜中で基板に対して分子長軸が立つような分子配向を示唆しており、高い OFET 特性発現のために有利な構造と考えられる。

以上のことから、オクチル基をもつナフトジフラン (NDF-Oct) は、ブチル類縁体 (NDF-Bu) に比べて、均質性と分子配向の両面から OFET 機能発現のために極めて有利な薄膜構造をとることがわかった。両者の違いは、ブチル基では認められない分子ファスナー効果がオクチル基ではたらくことにあると考えられる。予備的測定を行ったところ、NDF-Bu 薄膜はトランジスタ活性を示さなかった。しかしその理由は、先に述べた薄膜構造によるのではなく、デバイス作製や測定上の問題に起因する可能性も否定できない。今後は、引き続き NDF-Bu のデバイス動作を検討するとともに、薄膜構造からより高い OFET 機能発現が期待される NDF-Oct についてもデバイス動作を調べる予定である。

Physics of THz generation through the interactions of laser with clusters

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

We are studying the Terahertz emission from gas plasma as a useful diagnostics for the characteristics of laser-produced plasmas. Among the different emissions of plasma including electrons, x-rays and protons, THz radiation has recently attracted some interests. Studying the properties of such radiations deserve as a key for understanding the characteristics of gas plasma. Before studying the feasibility of argon gas clusters as a efficient high power THz source[1], we are going to obtain a deep understanding of physics inside a typical gas plasma, i. e. air plasma. This report gives a brief review of results for THz generation from air plasma produced by intense femtosecond laser pulses.

Intense femtosecond laser pulses with a center wavelength of 800 nm, pulse duration of 130 fs, pulse energy of <50 mJ with repetition rate of 10 Hz, and linear polarization from a chirped-pulse amplified Ti:sapphire laser with high energy stability [2] were focused into atmospheric air using a plano-convex lens (F-number of 4), producing a plasma. A wave plate is used to change the polarization. Although the laser pulse can be focused to a spot as small as 10 mm in diameter (FWHM) in vacuum or in atmosphere at low laser energies, the pulse induces air breakdown before reaching the focal point at higher energies. At the laser intensity of $\sim 10^{14}$ W/cm², a plasma is produced and the laser pulse is no longer focused to such a small spot. The length of the plasma reaches ~ 5 mm at energy of 50 mJ. A schematic diagram of the experimental setup is shown in Fig. 1. The angular distribution of THz wave emission was measured with this detector configuration by changing the direction of laser injection. In comparison with the considerable radiation in the direction of laser propagation (forward direction), only a negligible amount of THz radiation was emitted at 45° and 90° with respect to the forward direction. Therefore, the following measurements were performed for emissions in the forward direction. To measure the spectrum of the THz waves, an intensity interferogram was measured using a Michelson interferometer with the bolometer. The peak of the THz waves was observed at ~ 0.5 THz. The spectrum of THz does not strongly depend on laser pulse energy.

The spatial distribution was also measured with an accuracy of $\sim 4^\circ$ over an angle of around 25° . A pinhole of 3 mm in diameter was installed on the rear side of the Tsurupica lens. By moving the lens horizontally and vertically, the power transmission of the THz waves was measured. The measured spatial distribution of THz radiation shows that the THz is directed strongly forward. The divergence of the THz beam is only $\Delta\theta \approx 0.2$ rad.

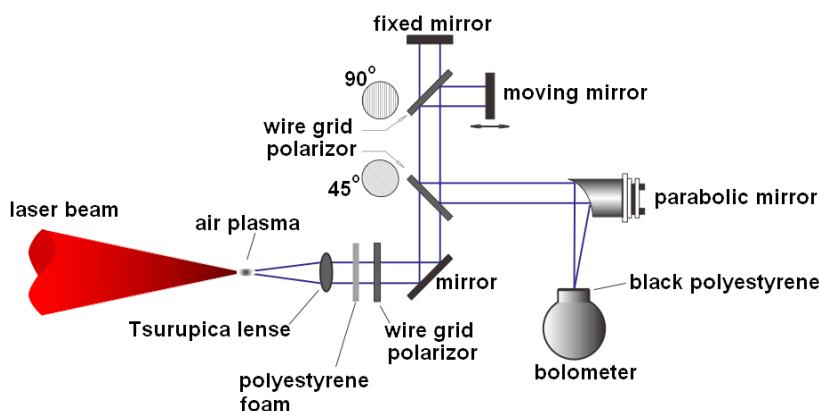


Fig. 1. Schematic of setup for THz generation and detection.

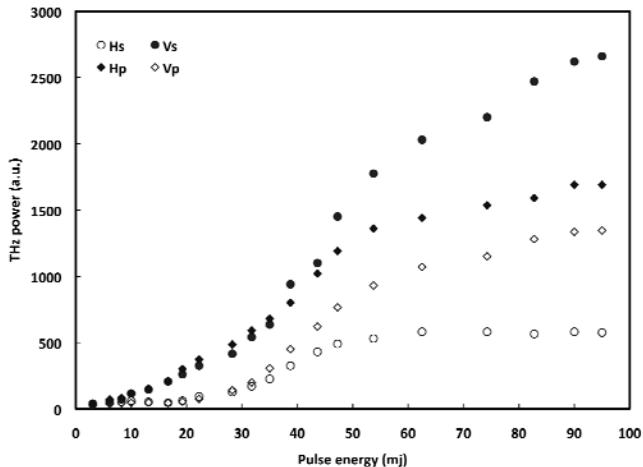


Fig. 2 THz power dependence on the laser energy for different laser and THz polarization.

The THz power dependence on the laser energy in this experiment was also measured for different laser polarization (S and P), and THz polarization horizontal (H) and vertical (V), as shown in the Fig. 2. In this figure, a square dependence on laser energy for the dominant components of THz pulse in laser energies in the range of 10 to 50 mJ is observed.

As one of our predictions, considering the directionality and polarization of THz waves, we found that the generation of the THz waves can be attributed to nonlinear decay of laser photons to THz photons in the presence of a magnetic field. The power of THz waves generated in this process leads to an estimate of the value of such magnetic field inside the plasma.

In summary, THz radiation generated through interactions of intense femtosecond laser pulses with air in the atmosphere has been studied. Strongly directional THz emission in the forward direction was detected. Considering the laser energy dependence of THz power and the polarization properties of the observed THz waves, we proposed parametric decay of laser light to R-waves in the presence of a spontaneously generated magnetic field inside the plasma as the mechanism of THz radiation.

REFERENCES

- [1] T. Nagashima *et al.*, Opt. Express **17**, 8807 (2009).
- [2] S. Tokita *et. al.*, Opt. Express **16**, 14875 (2008).
- [3] F. Jahangiri *et al.*, JPS conference, 2010.09.23, Osaka

成果報告

- [1] F. Jahangiri, M. Hashida, S. Tokita, T. Nagashima, K. Ohtani, M. Hangyo, and S. Sakabe "Directional circularly polarized THz beam emission from air plasma produced by an intense femtosecond laser pulse", submitted to Optics Express.
- [2] 「Polarization characteristics of THz waves emitted from Ar cluster irradiated by intense femtosecond laser pulse」F. Jahangiri, M. Hashida, T. Nagashima, S. Tokita, M. Hangyo, S. Sakabe, 2011年3月25日,日本物理学会 第66回年次大会(新潟大学・新潟市)
- [3] 「Anomalous THz emission from air plasma produced by an intense femtosecond laser pulse」、F. Jahangiri, M. Hashida, T. Nagashima, M. Hangyo, S. Tokita, S. Sakabe,日本物理学会 2010年9月23日、2010年秋季大会(大阪府立大学・堺市)
- [4] 「強度フェムト秒レーザー生成空気プラズマ中からの異常テラヘルツ放射」Jahangiri Fazel, 橋田昌樹, 長島健, 萩行正憲, 時田茂樹, 阪部周二, 2010年9月16日、第71回 応用物理学会学術講演会(長崎大学・長崎市)

リグニン類の選択的分解のための超分子多金属触媒の開発

渡辺隆司・京都大学生存圏研究所

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

(結果と考察) リグニンはフェニルプロパノイドがランダムに重合した不定型な巨大生体高分子であり、芳香族単位を多量に含有するバイオマスである。不定型高分子たるリグニンの直接分解を試みるトップダウン型研究と、リグニンの構成単位をモデル化したダイマー分子やオリゴマー分子を分解するボトムアップ型研究を並行推進することによって、構造や反応性に未知の部分が多いリグニンの触媒的分解反応に関する包括的かつ系統的研究を行うこととした。具体的には、1) 酸化触媒活性を有する金属錯体の結合したアミノ酸を超分子多金属触媒の基本単位とした合成し、これをもちいて2) 木材から抽出した有機溶媒に可溶なオルガノソルブリグニン (Organosolv Lignin) を用いる酸化／還元的分解の検討を行い、同時に3) リグニンの主要構成単位であるリグニンダイマーをモデル基質とする重合および酸化／還元分解の検討を行う。本年度は主に1)の項目について進捗が得られたので以下概要を報告する。

文献既知の手法に従ってピリジンジカルボキシラトルテニウム錯体の合成を行った。スキーム1に示す様に4-ブロモ-2,6-ピリジンジカルボン酸(2)を水-メタノール中でナトリウム塩とした後、これを

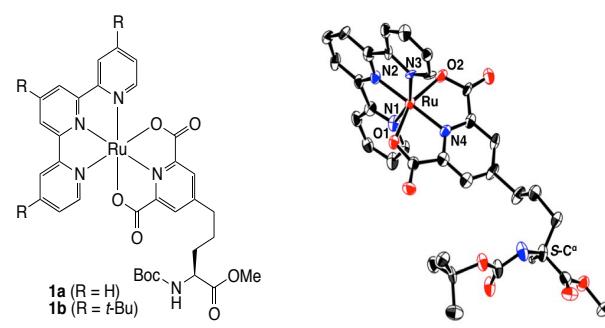
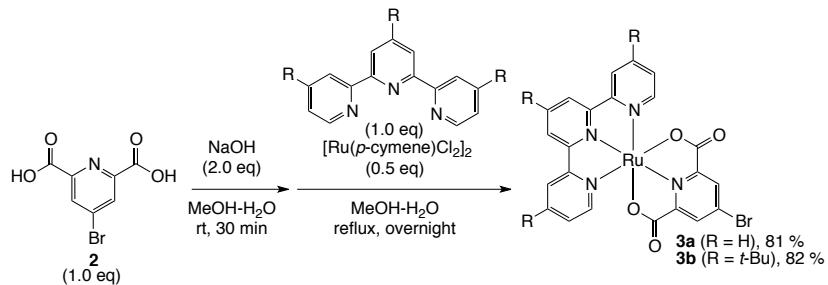


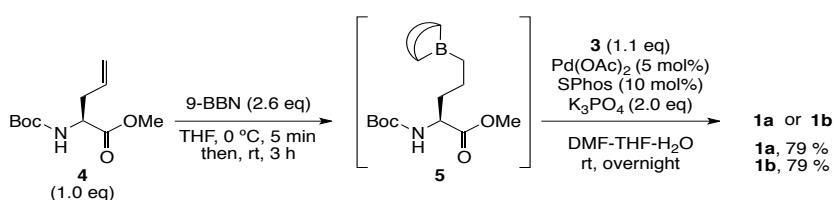
図 1. ルテニウム結合型ノルバリン1の分子構造

スキーム 1



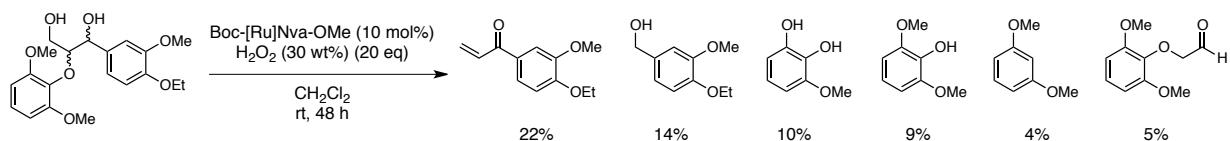
[$\text{Ru}(p\text{-cymene})\text{Cl}_2$] とテルピリジン配位子の水-メタノール混合溶液中に滴下混合し、加熱還流条件で攪拌することによって目的とするルテニウム錯体 **3a** および **3b** が収率 81% および 82% で得られた。

スキーム 2



続いてスキーム 2 に示す様にアリルグリシン **4** と 9-BBN から系中で調製したホウ素化ノルバリン **5** を用いて、パラジウム触媒存在下にルテニウム錯体 **3** と鈴木一宮浦カッピング反応を行うことによって目的とするルテニウム結合型ノルバリン **1a** および **1b** がそれぞれ 79% の収率で得られた。単結晶 X 線構造解析から、ルテニウム結合型ノルバリン **1a** の錯体部位の結合長および結合角は、錯体 **3a** と良い一致を示し、錯体部位の構造が保持されていることを明らかとしたルテニウム結合型ノルバリン **1a** は高い酸化触媒活性を示すことを見出した。例えば、触媒量の **1** (0.01 mol%) 存在下、ベンジルアルコールを 2.5 当量の過酸化水素と反応させると、対応する酸化生成物とベニズアルデヒド (28%), 安息香酸 (55%) が得られた。更にスキーム 3 に示すように、触媒 **1** を用いてリグニンダイマーモデルの過酸化水素酸化を行った所、XX の酸化生成物を優先的に得ることに成功した。

スキーム 3



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

(成果報告) 論文、学会発表無し

新規シリコン硫化物蛍光体材料を用いたシリコンフォトニクスの研究

奥野剛史・電気通信大学

高速かつ低消費電力の新規光電子融合デバイス開拓のために現在強く求められている材料のひとつとして、シリコン集積回路上の光機能物質があげられる。現在集積回路内では、情報の伝達や記憶、あるいは演算などを担っているものは電子である。そこに、発光したり光を増幅したりできる物質をシリコン上で直接成長させることができれば、集積回路内で光も情報の担い手となりうる。速度、電力、容量などの面で飛躍的な性能向上が期待できる。我々は、シリコン系硫化物材料に着目して研究を行っている。酸化物や窒化物などに比較して低温での成長が可能であり、様々な組成の材料を用いることにより青色領域から近赤外光領域に至る波長の光を出せる可能性がある一方、これまであまり研究がなされてきていない物質系である。そして最近、シリコン基板上に黄色発光するユウロピウムチオシリケート(Eu_2SiS_4)を直接形成することが可能であること（文献1）、そして、そこにエルビウムを導入することによって $1.5\mu\text{m}$ の発光がシリコン基板から得られること（文献2）などが我々の研究によりわかってきていている。本研究では、 Eu_2SiS_4 の構成元素の置換を試みることにより、現在まだ不十分である発光の効率を向上させ、かつ発光波長を制御することを目的とする。また、磁性イオンを導入することにより光磁気効果を発現させ、 спинの自由度をシリコンフォトニクスに導入することも検討する。金光義彦教授のグループと共同で実施している。

まず、磁性イオンであるマンガンを導入した Eu_2SiS_4 粉末の作製を試みた。試料作製は、Eu、Mn、および Si の硫化物を原料とした。目標物質となるように化学量論的に秤量し、アンプルに真空封入して熱処理した。Mn 濃度 5%までのものを準備した。粉末X線回折測定を行うと、この量の Mn の添加においてはいずれも Mn を含まない Eu_2SiS_4 （単斜晶系 $P2_1/m$ ）と同じ回折パターンを得ることができた。MnS 等の出発物質の回折はみられなかった。このことから、Mn を含んだ Eu_2SiS_4 を作製することができたと考えられる。Mn を導入することによる回折線のシフトは生じなかった。 Mn^{2+} のイオン半径は Eu^{2+} のものよりは 20%程度小さいが、Mn が導入されることによる格子定数の減少はみられなかった。硫化物では不可避的に硫黄欠陥が導入されていると考えられるが、Eu が Mn に置換されるとともに硫黄欠陥が減少することにより格子定数の変化が生じなかった可能性がある。発光スペクトルを測定すると、いずれも 560nm を中心とした黄色発光が生じた。発光の半値全幅は 60nm であった。これは Eu_2SiS_4 母体からの発光であり、 Eu^{2+} の $4f^65d$ から $4f^7$ 準位への遷移に対応する。Mn に起因する発光はみられなかった。560nm の発光の励起スペクトルを測定すると、300nm から 540nm にかけて幅の広い吸収がみられた。これも Eu^{2+} の吸収であり、Mn に起因する吸収は生じなかった。また、Mn

を導入することにより発光強度が 4 分の 1 程度に減少した。非輻射中心として働いていると考えられる。Mn の量をさらに 20%まで増やした試料を作製すると、回折線のシフトが観測された。格子定数が 0.5%減少し、Mn が導入されたことが確認できた。しかしここでも Mn による吸収や発光は生じず、 Eu_2SiS_4 母体と同様 Eu^{2+} の吸収と発光が観測された。さらに Mn の量を増やした試料や、83K 以下で反強磁性を示すと報告されている Mn_2SiS_4 (斜方晶 Pnma) の作製には現在のところ至っていない。

次に、バリウムを導入した Eu_2SiS_4 粉末の作製を試みた。作製方法は同様である。フラックスとして Si を少し多めに秤量しておくなどの工夫により、Eu 濃度を 0 から 100% まで変化させた $(\text{Ba}, \text{Eu})_2\text{SiS}_4$ を作製することに成功した。粉末 X 線回折の結果から、Eu 濃度が 100 から 70% の範囲では $\text{P}2_1/\text{m}$ 、60% から 0 の範囲では Pnma となっていることがわかった。それぞれの領域にて、Eu 濃度が減少するとともに格子定数は 3%程度減少した。発光波長は、Eu 濃度の減少とともに 560nm から 480nm までブルーシフトすることがわかった。これは、Eu に近接する硫黄イオンとの距離が小さくなるために、受ける結晶場が小さくなり発光遷移の上準位である $4f^65d$ に生じていた分裂幅が小さくなることとして理解できる。結果として下準位である $4f^7$ とのエネルギー差が大きくなつてブルーシフトしている。発光の効率を測定すると、Eu 濃度が 100 から 5% まで小さくなると 30 倍に増大した。発光の時間減衰曲線を測定すると、Eu 濃度が 5%以下の時には単一指数関数で表されていたが、Eu 濃度が大きくなると単一指数関数からは乖離していった。発光の減衰時間は非輻射遷移確率によって決まっていると考えられるが、Eu 濃度が 5% の時の非輻射遷移確率（減衰時間の逆数）は、Eu が 100% の時の 30 分の 1 程度となっていた。これらのことから、Eu 濃度が小さくなるとともに Eu の濃度消光が抑制されることによって発光が増大したと考えられる。

成果報告

○ 「 $(\text{Ba}, \text{Eu})_2\text{SiS}_4$ の結晶構造および発光特性」

"Crystal structure and photoluminescence of $(\text{Ba}, \text{Eu})_2\text{SiS}_4$ "

七井靖、佐々木千春、坂本侑、奥野剛史 (講演会予稿集 24p-BW-16)

応用物理学関係連合講演会 (2011 年 3 月) 神奈川工科大学

文献

(1) Jpn. J. Appl. Phys. vol48, 072301-1-4 (2009).

"Yellow Photoluminescence of Europium Thiosilicate on Silicon Substrate"

M. Nishimura, Y. Nanai, T. Bohda, T. Okuno,

(2) J. Phys. D: Appl. Phys. 44 (2011) 095404(5pp).

"Photoluminescence properties of erbium-doped europium thiosilicate"

M. Sugiyama, Y. Nanai, Y. Okada, T. Okuno

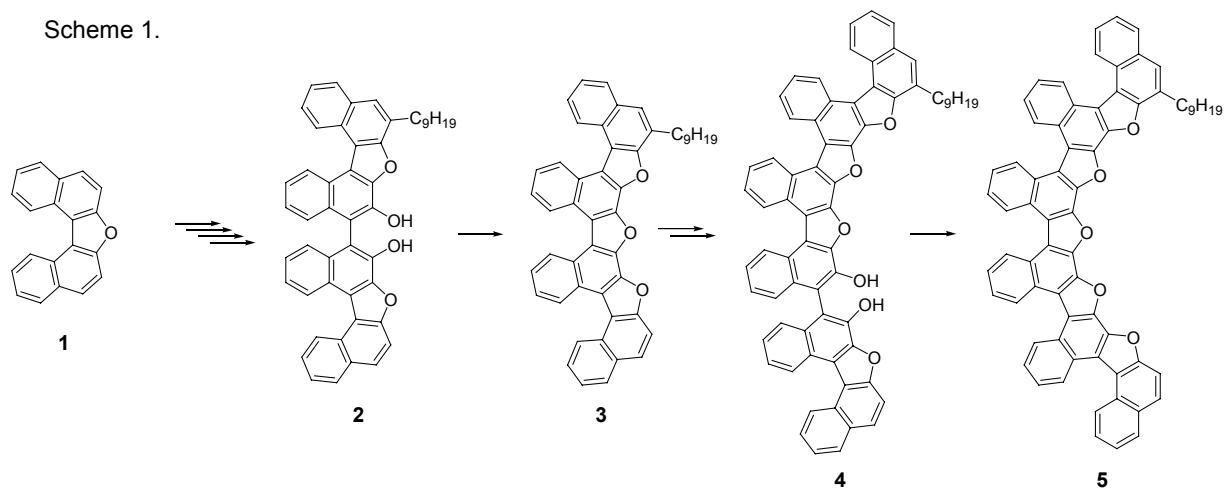
多架橋型オリゴナフタレン類の合成と機能

倉持 幸司・京都府立大学大学院生命環境科学研究科

【目的】 我々はナフタレン環がその 1,4-位で連なった一連のオリゴマーを構築し、その物性を評価してきた。本化合物群は上下に位置するナフタレン環がほぼ直交した配置を取り、その配置を反映したユニークな物性を示す。今回、オリゴナフタレン類の上下に位置するナフタレン環の 2,2'-位を環状構造に組み込み、直交 π 系化合物から、平面拡張 π 系化合物へと大きく構造を転換し、構造変化に伴う新たな機能を見出す事を目的に研究を進めた。

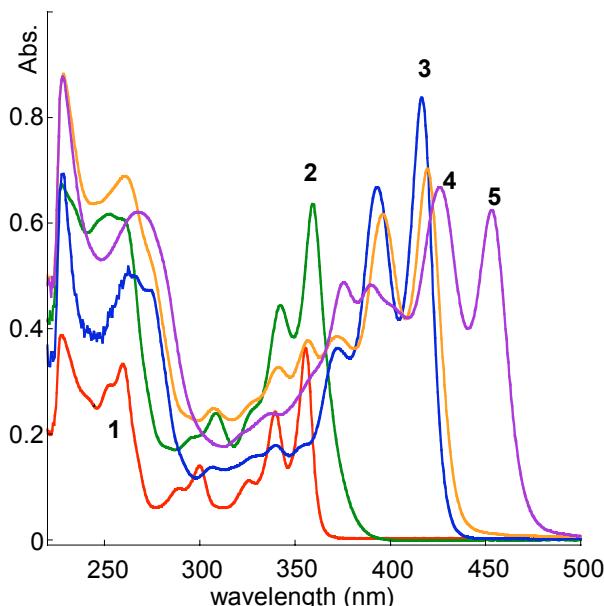
【結果と考察】 ビナフチルの 2,2'-位を酸素で連結しフラン環を組み込んだナフトフラン **1** をビルディングブロックとし、ボトムアップ法を用いて、最大で 6 ユニットのナフタレン環が連結したオリゴナフトフラン類 **2-5** を合成した (Scheme 1)。

Scheme 1.

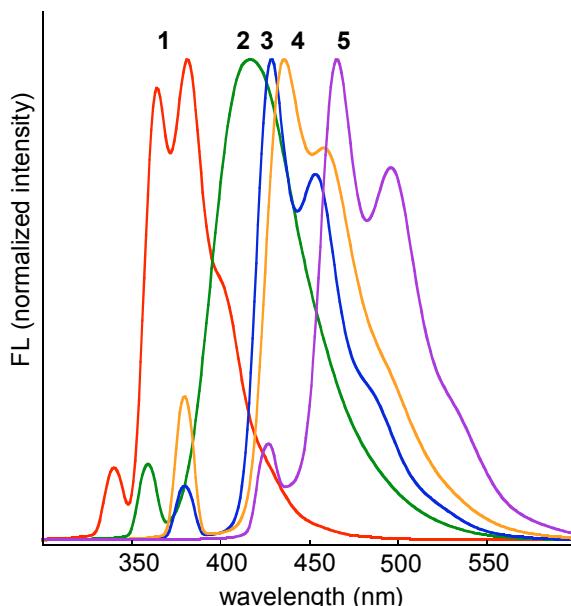


合成した **1-5** の UV スペクトル (Figure 1)、蛍光スペクトルを測定した (Figure 2)。それぞれの化合物の最も長波長側の最大吸収波長を比較すると、完全にフラン環が縮環した化合物 **1, 3, 5** ではそれぞれ、350, 417, 453 nm であり、 π 系が広がるにつれて顕著に長波長へシフトした。また途中でフラン環が形成されていない化合物 **2, 4** では、4 ユニットのナフタレン環を持つ化合物 **2** の場合は、同じ 4 ユニットのナフタレン環から成る **3** ほどは長波長シフトせず、むしろ 2 ユニットのナフタレン環からなる化合物 **1** の吸収強度が増加した形を示した。また 6 ユニットのナフタレン環を持つ化合物 **4** の場合も、4 ユニット成分である化合物 **3** と 2 ユニット成分である化合物 **1** の和と考えられる吸収スペクトルを示した。これらは、連結軸で分断されたそれぞれのナフトフラン環の性質が強く反映した結果と解釈している。

Figure 1. UV.-vis spectra of oligonaphthofuranes **1-5**. Figure 2. Fluorescence spectra of oligonaphthofuranes **1-5**.



Conditions : CH_2Cl_2 , 1.0×10^{-5} M, light path length = 1 cm, temp. = 20 °C



Conditions : CH_2Cl_2 , 5.0×10^{-7} M, light path length = 1.0 cm, **1** ($\lambda_{\text{ext}} = 340$ nm), **2** ($\lambda_{\text{ext}} = 360$ nm), **3**, **4** ($\lambda_{\text{ext}} = 380$ nm) and **5** ($\lambda_{\text{ext}} = 425$ nm).

またオリゴナフトフラン類の蛍光スペクトルにおいても、完全にフラン環が縮環した化合物 **1**, **3**, **5** では顕著に長波長シフトが見られた。化合物 **2** は UV 吸収スペクトルでは化合物 **1** が単に 2 倍の濃度になったと解釈されるスペクトルを与えたが、蛍光スペクトルでは化合物 **1** とは、大きく異なる形状のスペクトルを与えた。この現象は分子内でのエネルギー移動が起こっているためと考えている。またこれらオリゴナフトフラン類の蛍光量子収率は以下のとおりであった。化合物 **1** ($\Phi = 0.47$), 化合物 **2** ($\Phi = 0.31$), 化合物 **3** ($\Phi = 0.69$), 化合物 **4** ($\Phi = 0.41$), 化合物 **5** ($\Phi = 0.97$)。即ち π 系が大きく広がるにつれて蛍光量子収率も増加する事がわかった。特に化合物 **5** では 97 % と極めて高い蛍光量子収率を与えた。

【今後の方針】 今回合成したオリゴナフトフラン類はペリ位同士の水素反発のため、完全な平面を取れないことが判っている。計算結果からは、ナフタレン環が一方にねじれたコンフォメーションが最も不安定で、ナフタレン環がジグザグに配したコンフォメーションが最安定であることが示されている。オリゴナフトフランに不斉炭素を持つ側鎖を導入し、その不斉を利用してナフタレン環の配列を制御できるかどうか？この方面に研究を展開する予定である。

【成果報告】 「オリゴナフトフランの合成と機能」 第 7 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム（広島） 口頭発表予定（2011/05/28-29）

ナノ磁性体を利用した半導体の電子状態制御による新規電子物性探索

橋坂昌幸・東京工業大学理工学研究科物性物理学専攻

研究目的

本研究は、ナノサイズの磁性体から生じる局所磁場によって半導体中の電子構造を制御することで、新しい物質創製手法の開拓を目指すものである。微細加工技術を用いてナノ磁性体を半導体近傍に配置すると、半導体中の電子の運動は磁性体の漏れ磁場によって変調を受ける。さらに、2種類の半導体界面に生じる「2次元電子系」と呼ばれる非常にクリーンな伝導体に対してこの手法を適用すると、磁性体の作るベクトルポテンシャルによって電子の波動関数が変調を受けるため、ナノ磁性体の配置によって2次元電子系内の電子状態を自由に設計することができると期待できる。通常、2次元電子系における人工的な電子状態の制御技術はゲート電極を用いて静電的に行なうことが主流であるのに対し、本研究は磁性体を用いた制御技術に着目した点で独創的である。本研究では具体的な目標として、ナノ磁性体を周期的に配置することで2次元周期ベクトルポテンシャルを誘起し、2次元電子系内に結晶状態を作製することを目指した。

研究方法

本研究では右図1のように微細加工によってナノ磁性体を半導体伝導層上に形成し、2次元電子系に周期的磁場、周期的ベクトルポテンシャルを誘起することを目指した。本年度は実験に先立ち、磁性体、及び半導体の選定、ナノ磁性体中の磁区構造と漏れ磁場のシミュレーション、ナノ磁性体の配置の検討、実験に必要とされる実験環境の検討等を行った。また、磁性体による電子状態制御に先立ち、過去の静電ポテンシャルによる電子状態制御に関して、化学研究所におけるディスカッションを行った。

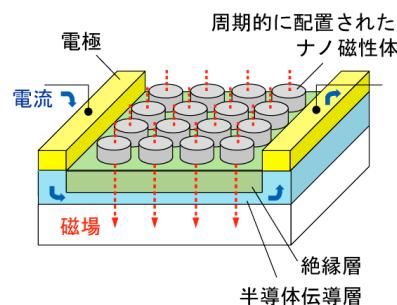


図1 試料の模式図

研究結果

ナノ磁性体の磁区構造、および漏れ磁場のシミュレーションにより、半導体2次元電子系とナノ磁性体を組み合わせる際に必要となる2次元電子系と磁性体間の距離やナノ磁性体のサイズ等、典型的なパラメータが明らかになった。具体的には、例えば深さ100 nm程度の2次元電子系を用いる場合、数十nm程度の厚みのナノ磁性体を作製することで有効な大きさの磁場を2次元電子系内に誘起できることが明らかになった。また、こ

のようなナノ磁性体を周期的に配置することにより、実際に2次元電子系に周期的な磁場を印加することが可能であることが分かった。

また、研究代表者（橋坂）と共同研究者（小林研介准教授、小野輝男教授）との化学研究所におけるディスカッションにより、半導体2次元電子系とナノ磁性体を組み合わせた新しい研究の提案も行われた。半導体2次元電子系に垂直な磁場を印加し系を量子ホール状態にすると、試料端ではエッジ状態と呼ばれるコヒーレントな1次元伝導チャネルが形成される。このエッジ状態にマイクロ波を印加すると、エッジマグネットプラズモンと呼ばれる電荷密度波がエッジ状態に沿って伝搬することが知られている。この伝搬モードは量子ホール状態における電子相関効果、電子波のコヒーレンスをよく反映するため、理論・実験の双方の観点から大きな注目を集めている。今回はこのエッジ状態にナノ磁性体による磁気変調を加えることにより、1次元プラズモン結晶の形成を目指す実験が提案された。この実験はマイクロ波帯域における電子の動的性質を磁気的に変調する可能性を検証しようという試みである。この提案は当初の研究の目的を超えたものであるが、量子ホール系の電子ダイナミクス研究に大いに貢献する可能性があるものであり、このような提案が生まれたことは本研究の非常に意義深い成果であった。

シロイヌナズナを用いたミラクリンの大量発現

井上裕康・奈良女子大学生活環境学部

目的： ミラクリンは西アフリカ原産の果実ミラクルフルーツに含まれる糖タンパク質で、靈長類において酸味を甘味に変換する味覚修飾活性を有する。この糖タンパク質の生理作用の分子機構を調べることは、ヒトの味覚受容体からのシグナル伝達機構の解明につながると考えられ、非常に興味深い研究対象である。しかしながら、ミラクリンの立体構造や味覚受容体との相互作用などは一切判っておらず、それらの解明のためには純度の高い標品を安定的に得る必要がある。

一方、ミラクリンはそのアミノ酸配列から Kunitz 型トリプシンヒビター(KTI)ファミリーに属するタンパク質と考えられるが、タンパク質としての性質や植物組織内における動態などはほとんど判っておらず、タンパク質の分子進化という観点からも興味深い。

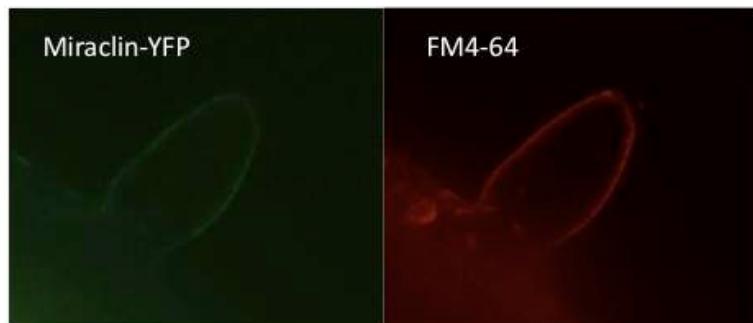
そこで本研究においては、モデル植物であるシロイヌナズナにおいてミラクリンを大量発現させる系を構築するとともに、改変ミラクリンや蛍光タンパク質融合ミラクリンを発現させることにより、ミラクリンのタンパク質としての性質や植物組織内の動態を明らかにしようと試みる。

実験方法： ミラクリンの C 末端側に YFP を融合したミラクリン-YFP 融合タンパク質を植物において発現するためのプラスミドを作製した。また、ミラクリンの N 末端に存在するシグナル配列を除去したもの、YFP を除去したものも同時に作製した。これらのプラスミドを用いて、アグロバクテリウム法によりシロイヌナズナの遺伝子組換え体を作成した。これらの植物系統を確立し、根やトライコームを共焦点レーザー顕微鏡により観察した。また、この組換え植物体を水耕栽培し、セルラーゼ処理後、ウエスタンブロットによりミラクリンの検出を行った。さらに、ミラクリンのトリプシン阻害活性の測定も行った。

実験結果と考察： 共焦点レーザー顕微鏡観察の結果、ミラクリン-YFP 融合タンパク質は細胞膜およびその周辺に局在することが判った（図 1）。それに対して、シグナル配列を除去した融合タンパク質は細胞質に局在した。また、高張液により原形質分離を起こさせた細胞では、ミラクリン-YFP 融合タンパク質は細胞膜および細胞膜と細胞壁の間の空間に存在した。このことから、ミラクリンは N 末端に存在するシグナル配列依存的に細胞外に分泌され、細胞膜周辺に局在することが明になった。KTI タンパク質は同様のシグナル配列をもっていること、および KTI タンパク質の幾つかのもの

は細胞外分泌タンパク質であることが判っていることなどから、KTI タンパク質の N 末のシグナル配列は細胞外分泌シグナルとして働くものと考えられていた。本研究ではそのことを初めて、ミラクリンを用いた実験的により証明した。

図 1.



ミラクリン-YFP 融合タンパク質を発現する形質転換シロイヌナズナの根毛における YFP の蛍光（左）、および膜を染める色素 FM4-64 の蛍光（右）を共焦点レーザー顕微鏡により観察した。両蛍光が根毛の細胞膜において重なることが判る。

ミラクリン-YFP 融合タンパク質が細胞壁の内側に留まって存在することは、水耕栽培したミラクリン発現シロイヌナズナにおいて、セルラーゼ処理後にのみ培地中にミラクリンが検出されることと符合する。ミラクリンが細胞壁の内側に留まる仕組みは明らかではない。しかし、ミラクリンの植物組織からの抽出方法として、セルラーゼを用いることが有効である可能性がある。

ミラクリンのトリプシン阻害活性の測定実験においては、ミラクリンは他の KTI タンパク質とは異なりトリプシン阻害活性を示さなかった。以上より、ミラクリンは、KTI タンパク質としての進化の過程で細胞外分泌シグナル配列を保持したが、味覚修飾活性を獲得し、トリプシンインヒビター活性を喪失したものと考えられる。

成果報告： 味覚修飾タンパク質ミラクリンは細胞外分泌シグナル配列を持つ、
高井綾子、佐藤麻紀子、中田理恵子、青山卓史、井上裕康
日本栄養・食糧学会第 65 回大会 2011 年 5 月 13-15 日

バイオインフォマティクス／大規模分子シミュレーション／溶液理論の 階層型モデリングフローに基づくタンパク質複合体の構造解析

北尾 彰朗・東京大学分子細胞生物学研究所

タンパク質間の相互作用は、生体内の鍵過程の1つであり、タンパク質複合体の構造解析は、理学・医薬学・生体工学の広い分野での急務となっている。タンパク質複合体の相互作用形態の予測には、現状で、天文学的な計算時間が必要とされ、理論計算分野での大きなチャレンジとなっている。タンパク質構造変化・水和／脱水和のような時空間スケールの異なる現象が複合的に生起するためである。本研究の目的は、階層的方法論によって、タンパク質複合体の新しいモデリング法を確立することである。我々は、これまでに、大規模分子シミュレーションと基準振動解析から、複合体結合様式を予測する統計手法を開発してきた。ドッキング・プログラムとの併用によって、複合体構造の絞込みが可能になっている。絞込みの最後段階では、水和効果を導入することが必須であるが、タンパク質複合体となると、水和効果の計算は、従来法では不可能である。そこで、化学研究所にて開発された溶液理論（エネルギー表示の理論）と組み合わせ、絞込み構造に対する水和効果の同定を行う。

ネットワークモデルによる結合部位予測を、複合体モデリングの基礎とする。このために、対象系の大規模シミュレーションを行い、構造ゆらぎの基準振動解析を行う。また、Z-Dockのようなドッキング・プログラムも併用する。これによって、タンパク質複合体の候補構造ができる。シミュレーションを、さらに長時間行い、構造候補を10個程度まで絞り込む。ここまでが、研究代表者の担当である。その後、絞込み構造に対する水和自由エネルギー計算を、化研内対応共同研究者が行う。候補構造の安定性ランギングは、東大グループの決定する複合体そのもののエネルギーと、化研内対応共同研究者の決定する水和自由エネルギーのバランスで決まる。さらに、複合体エネルギーと水和自由エネルギーを、水素結合・vdW相互作用・疎水効果などの寄与に分割し、結合の駆動力を明らかにする。

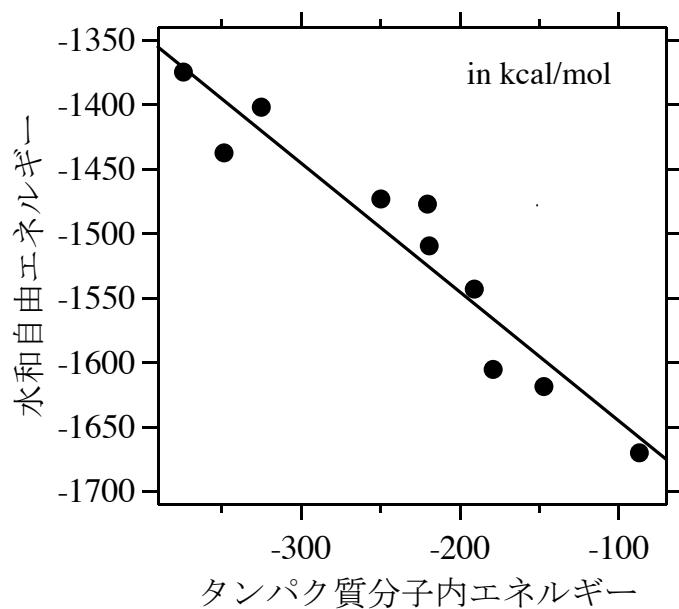
本年度は、候補構造を rigid model として、タンパク質分子の flexibility を無視した解析を行った。第一段階の解析である。このような条件では、残基数 245・原子数 3577までのサイズのタンパク質について、全原子モデルでの計算が可能であることが実証された。また、タンパク質分子の溶媒接触表面積に基づく議論との比較によって、親水表面の中のイオン性表面と中性極性表面の果たす役割の違いを明らかにした。

rigid model を用いた解析の妥当性を検討するために、cytochrome c 系の平衡ゆらぎを対象として、水和自由エネルギーの配座依存性を解析した。1 ns 程度の分子動力学シ

ミュレーションで、100 残基程度のタンパク質の水和自由エネルギーが 2~3 kcal/mol の精度で計算可能であることを見出した。次いで、タンパク質分子内エネルギーと水和自由エネルギーの関係を検討した。右図に示すように、タンパク質分子内エネルギーと水和自由エネルギーは補償関係を示し、水素結合数十個分のタンパク質分子内エネルギーのゆらぎが水和で誘起され、かつ、吸収（補償）されることを明らかにした。計算の立場からは、タンパク質の多くの配座の検討をせずして、その安定性を議論できることを意味する。rigid model を用いた解析が妥当であることを示すものであり、タンパク質複合体の全原子型構造解析の速度向上につながる。物理的には、水が、タンパク質構造ゆらぎの「エネルギー源」となっていることを意味する結果である。また、水和自由エネルギーと、その引力項・斥力項との相関を調べた。水和自由エネルギーと引力項は、線形応答型の強い相関を示し、これに対して、斥力項は事実上の定数であることが分った。つまり、平衡ゆらぎの範囲内では、水和効果は引力相互作用によって規定されていることを示した。

タンパク質複合体として、1PPE 系の解析を行った。まず、研究代表者が 1PPE 系の結合部位の候補を用意した。それらの候補について、化研内対応共同研究者が全原子型の自由エネルギー解析を行った。その上で、レセプターと基質の直接相互作用、および、基質－水相互作用を計算した。結合部位は、これら 2 つの相互作用の和によって決定される。通常、タンパク質構造予測の「正解」とされる rmsd 2.5 Å の範囲で、正しく結合部位を予測した。水からの寄与は、レセプターと基質の直接相互作用に匹敵し、水の効果を正しく取り入れることなしに、結合部位予測は難しいことも分った。水との相互作用が引力的に効く際は、親水基を水側に向けた配置になっており、レセプターとの相互作用が弱い。さらに、結合部位から水を追い出すことに相当する、排除体積効果も、引力相互作用に拮抗する。1 つの効果だけで、水の作用を測れない。全原子型の自由エネルギー解析の必要性を示す結果である。

本年度は、ハイブリッド・アプローチの基盤確立を行った。さらなる高速化によって、タンパク質複合体の相互作用形態が明らかになれば、タンパク質の相互作用ネットワークの理解はもちろんのこと、医療や創薬への応用の観点からも意義深い。本研究での計算では、1 つのタンパク質複合体について、数日～数週の計算時間が見込まれるので、タンパク質複合体解析における実験量の大幅削減が予想される。



FADH₂ 依存性新規脱ハロゲン酵素の構造と機能

倉田 淳志・近畿大学 農学部

有機ハロゲン化合物は化学工業における最終製品や合成原料として重要であり、その酵素的変換法の開発は環境調和型化学プロセス構築の観点から注目される。一方、有機ハロゲン化合物の中には環境汚染の原因物質として問題となるものが多く、その分解菌や代謝酵素は環境浄化に有用と考えられる。こうした観点から有機ハロゲン化合物に作用する種々の酵素が単離され機能解析されてきた。しかしながら、その大部分は飽和脂肪族有機ハロゲン化合物または芳香族有機ハロゲン化合物に作用するものであり、不飽和脂肪族有機ハロゲン化合物に作用する酵素に関する知見はきわめて限られている。本研究では不飽和脂肪族有機ハロゲン化合物の一種である 2-クロロアクリル酸 (2-CAA) を資化する細菌を対象とし、これらの細菌が生産する 2-CAA 代謝酵素の触媒特性の解明と反応機構の解析を行った。

2-CAA 資化性細菌である *Pseudomonas* sp. YL は 2-CAA を炭素源として生育する際、フラビンタンパク質 CAA67_YL を誘導生産する (Fig. 1)。本タンパク質を組換え大腸菌で高生産し、均一に精製して 2-CAA に対する作用を調べた結果、嫌気条件下 FADH₂ を添加した場合に 2-CAA をピルビン酸に変換する反応を触媒することが示された。本酵素反応は FADH₂ の消費を伴わずに進行した。FADH₂ の代わりに FMNH₂ を添加した場合や、アポ酵素を用いた場合には活性が見られなかつたことから、本酵素活性は FADH₂ に依存することが示された。 $H_2^{18}O$ 中の反応では [¹⁸O]ピルビン酸が生成したことから、本酵素は基質への水付加反応を触媒することが明らかとなつた。2-CAA の炭素-炭素二重結合への水付加によって 2-クロロ-2-ヒドロキシプロピオン酸が生成し、ここから塩化水素が脱離することでピルビン酸が生成するものと考えられた (Fig. 1)。2-ブロモアクリル酸に対して同様の活性を示す一方、アクリル酸やメタクリル酸には作用しなかつたことから、本酵素を 2-ハロアクリル酸ヒドラターゼと命名した。本酵素は FADH₂ な水付加反応を触媒する点でユニークなフラビン酵素である。

つぎに本酵素反応に要求される FADH₂ の生成機構を調べた。一次構造解析の結果、CAA67_YL の 205 番目から 211 番目のアミノ酸残基の配列が、NAD(P)H 結合モチーフと考えられる AXXGXXG であることが見いだされた。そこで、本酵素が NADH または NADPH による FAD の還元活性をもつか調べた。その結果、NADH の存在下、FAD の還元を触媒することが示された。一方、NADPH は本酵素の補酵素とはならなかつた。CAA67_YL は NADH 依存的な FAD 還元活性と、FADH₂ 依存的な 2-ハロアクリル酸への水付加活性をあわせもつ二機能性酵素であることが明らか

となった。

さらに本酵素の反応機構を解析した。反応液の紫外可視吸収スペクトル解析により、酵素と FADH₂ を含む反応液に 2-CAA を添加した際にフラボセミキノン生成を示すと考えられるスペクトル変化が生じることを見いだした。また、スピントラップ剤 3,5-ジブロモ-4-ニトロベンゼンスルホン酸 (DBNBS) を用いた ESR スペクトル解析により、本酵素反応中にラジカルが生成することを明らかにした。DBNBS 添加によって本酵素反応が阻害されることも見いだした。一方、FAD アナログを用いた反応解析を行った。二電子の授受はできるが一電子の授受ができない 5-デアザ FAD を用いた場合、2-CAA に対するヒドラターゼ活性は見られなかつたが、一電子授受が可能な 1-デアザ FAD を用いた場合、ヒドラターゼ活性が見られた。以上の結果、反応の過程において FADH₂ と基質の間で一電子の授受が行われ、これにより生成する基質由来ラジカルに水が付加するという機構で反応が進行することが示唆された。

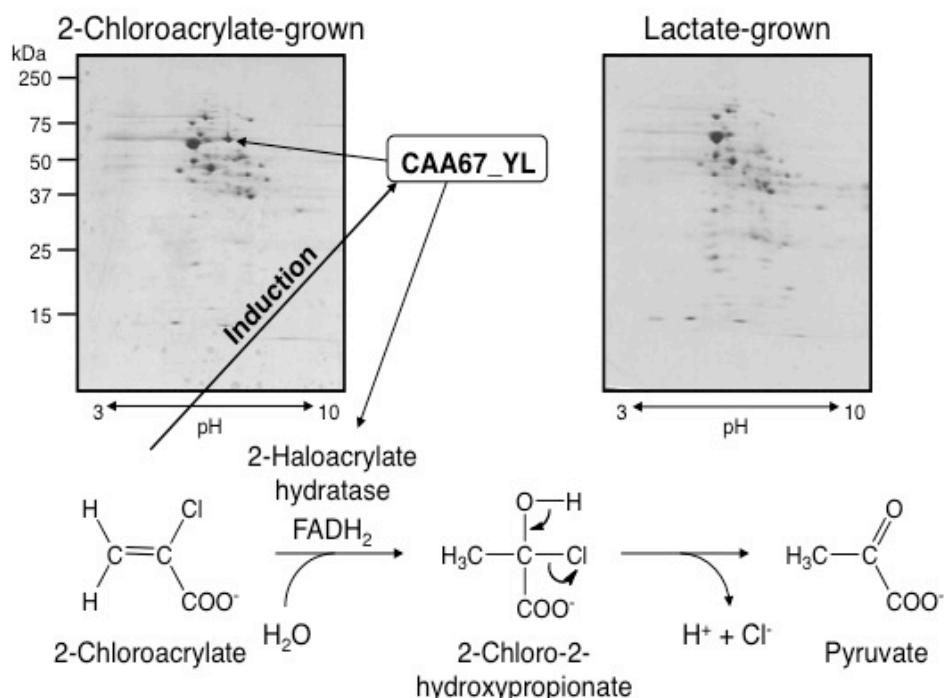


図 1. 2-ハロアクリル酸ヒドラターゼの同定と本酵素が触媒する反応

発表論文

2-Haloacrylate hydratase, a new class of flavoenzyme that catalyzes the addition of water to the substrate for dehalogenation.

Mowafy AM, Kurihara T, Kurata A, Uemura T, Esaki N. (2010) *Appl. Environ. Microbiol.* **76**, 6032-7.

レーザーとナノ粒子との相互作用による高エネルギーイオン発生

中井 光男（大阪大学 レーザーエネルギー学研究センター）

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

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

本研究では、レーザー駆動イオン加速による小型中性子源の実現を念頭に、高強度レーザーとナノ粒子の相互作用により生じるクーロン爆発により高エネルギーイオンを効率よく発生することを目的として研究を行っている。MeV 以上の高エネルギーイオンを発生するためには直径およそ 100 nm 以上の粒子をクーロン爆発させる必要があり、これを行うための①クリーンパルスレーザー光源の開発、②ターゲット粒子製作技術の開発、および③真空中における孤立したターゲット粒子へのレーザー光の照射方法の開発、が当面の課題である。本年度は①に取り組み、プラズマミラーによりクリーンパルスの発生に成功したので以下に実験結果を報告する。

直径 100 nm のナノ粒子をクーロン爆発させるにはおよそ 10^{18} W/cm^2 以上の集光強度が必要であるが、そのような高強度照射では極めてクリーンな時間波形をもつ超短パルスレーザーが要求される。すなわち、パルスの尖塔強度に達する前にそのパルスの裾野成分による低強度光によりターゲットがプラズマ化し、膨張により密度が低下する。これが生じると、クーロン爆発による高エネルギーイオン発生は望めない。これを防ぐには、半値全幅およそ 100 fs の超短パルスに対し、およそ数ピコ秒前における光強度をおよそ 10^{10} W/cm^2 以下に抑える必要がある。このようなクリーンな高強度レーザーパルスの発生はプラズマミラーにより実現できる。プラズマミラーとは、固体表面がレーザー光によりイオン化（プラズマ化）されることによりレーザー光を反射する現象を利用した、無反射から高反射への反射率の切り替えを瞬時に行うことの

できる鏡である。図1に示すように、裾野成分を含んだ高強度超短パルスレーザー光がガラス板へ入射すると強度の低いパルス先端部はガラス板を通過できるが、レーザー光がある強度に達した時点でガラス表面はプラズマとなり、それ以降のパルスを反射する。このようにして反射したパルスは先端の裾野成分のないクリーンパルスとなる。我々は化学研究所のT⁶レーザーシステムを利用し、プラズマミラーにおける最大反射率を得るための条件を実験的に導いた。プラズマミラーへのレーザービームの入射角およびミラー上でのレーザー強度を変化させ反射率を測定した結果を図2に示す。レーザー強度 10^{13} W/cm^2 の後半から強度の増加に伴って反射率は増加し始め、 $10^{15} \sim 10^{16} \text{ W/cm}^2$ 付近で最大となり 75%以上 の反射率が得られた。入射角が小さいほど高い反射率が得られることがわかる。

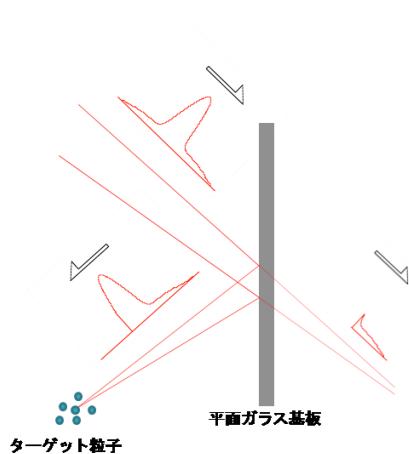


図1 プラズマミラーの原理

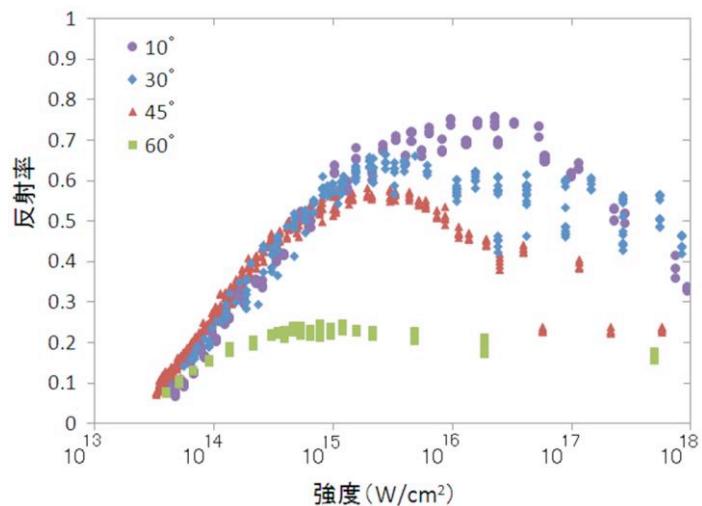


図2 反射率のレーザー強度依存性

REFERENCES

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

成果報告

- [1] S. Tokita, M. Hashida, K. Otani, K. Kowata, T. Norimatsu, M. Nakai, and S. Sakabe, “Issues for High-Energy Ion Generation by Intense Laser Interactions with Nano-Particles for Laser Neutron Source Study,” Annual Progress Report 2011 (Institute of Laser Engineering, Osaka University), in press (2011).

ナノカーボン科学と典型元素化学の協同作用による 有機太陽電池開発

田嶋 智之・岡山大学大学院環境学研究科

[序] 有機薄膜太陽電池は理論上現在実用化されているシリコン太陽電池と比較して遜色ないエネルギー変換効率が期待される上、軽量・柔軟なデバイスを低コストで生産可能であることから、次世代の太陽電池デバイスとして期待されている。特にバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池は、シンプルなデバイス構造とウェットプロセスを利用したデバイス作製が可能であるという利点から、連続塗布プロセスを利用した大量生産に最も適した系として注目されてきた。しかし、そのエネルギー変換効率は実用化する上で十分とは言いがたく、バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率の向上が緊急の課題となっている。現在の有機薄膜太陽電池の研究の主流は、フェニル C₆₁ 酪酸メチルエステル(PCBM)という有機化合物を用いて、いかに理想的なバルクヘテロ界面を構築するか?というデバイスの作成法に研究が集中しており、n型半導体分子の開発に関しては衰退している感がある。有機薄膜太陽電池の高効率化を図るには、開放端電圧(V_{oc})と短絡電流(J_{sc})の向上が課題となっている。 V_{oc} はドナー

分子の HOMO の準位とアクセプター分子の LUMO 準位との差により決定づけられるため、ドナー性の官能基を導入し高い LUMO レベルを有する C₆₀ 誘導体や、低い HOMO を持つドナー分子を開発し、 V_{oc} の向上を目指す研究がなされている。典型元素は C₆₀ の LUMO レベルを上げる方法として、ドナー性の高い典型元素を持つ置換基を C₆₀ に導入することを検討した。また、溶液プロセスでの試料の取り扱いを簡便にする目的で、樹木状多分岐高分子であるデンドロンを官能基として導入した。バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池に最適な有機半導体材料を開発することを目的とした。

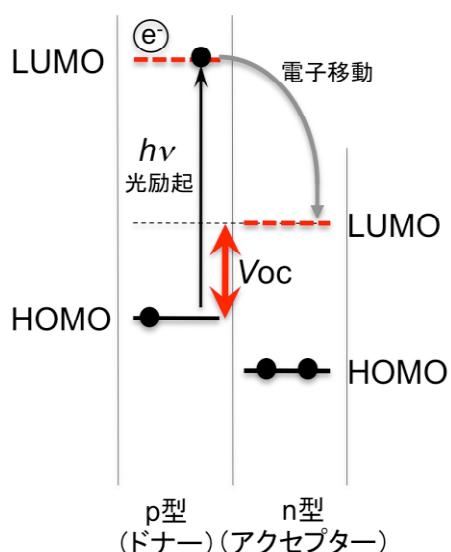


Figure 1.

[結果と考察] 分子は C_{60} と市販されている試薬を原料に合成ステップ数 2 段階、トータル収率 51% という生産性の高さで、ケイ素を含む置換基とデンドロン型置換基を C_{60} に導入した新規 n 型半導体を合成した。フラロデンドロンと

P3HT を組み合わせたバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池デバイス(Figure 2)を作製し、擬似太陽光である太陽光標準スペクトル(AM1.5)を用いて性能試験を行った。現在までの予備的実験の結果、短路電流密度 $J_{SC} = 4.79 \text{ mA/cm}^2$ 、開放電圧 $V_{OC} = 0.68 \text{ V}$ 、曲線因子 $FF = 0.23$ という値が得られ、0.75% の変換効率を示した(Figure 3)。作製したデバイス薄膜について、AFM や膜厚などの解析を行った。AFM 解析の結果、アニール温度やアニール時間を変化させると、構成するドメインサイズの大きさが変化し、太陽電池の性能も変化することが明らかとなった。

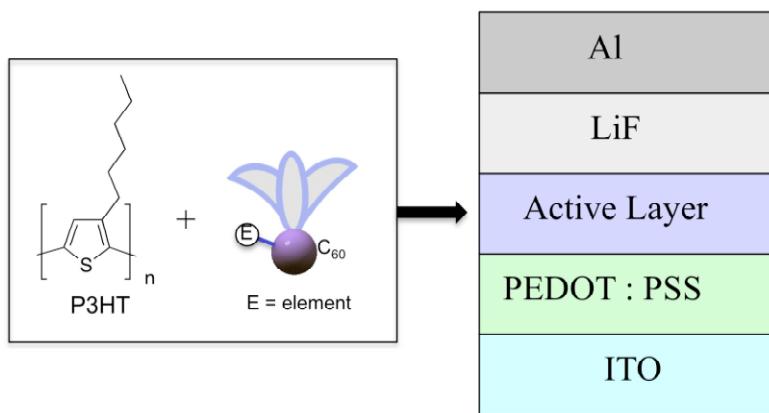


Figure 2.

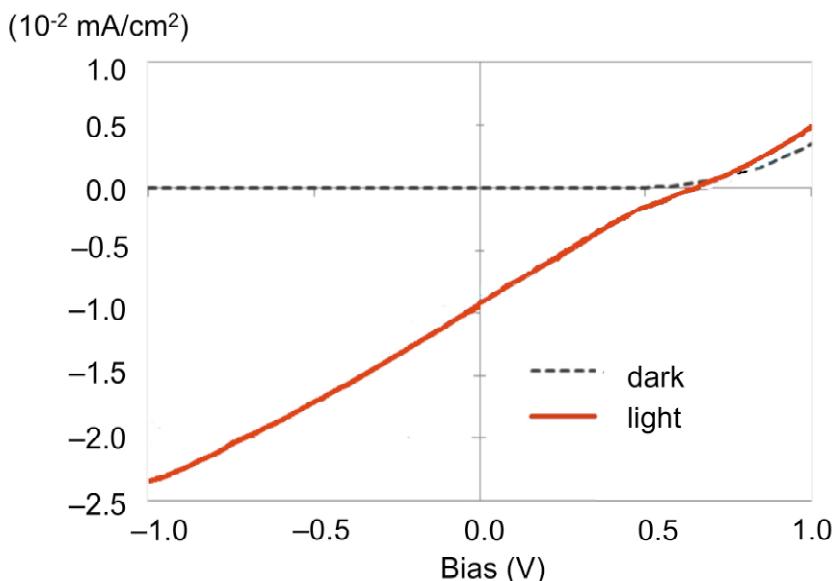


Figure 3.

[学会発表] 1) 「 フラロデンドロン/P3HT を用いた有機薄膜太陽電池の作製」 岡山大院環境 ○高橋宜大、福田圭太郎、藤井啓太、福留良平、田嶋智之、高口 豊、浜尾志乃、久保園芳博、第七回有機元素化学セミナー 2010 年 11 月 1 日 (京大化研)

[謝辞] 本共同研究を通じ、共同研究者である时任宣博教授と合成上の問題点や今後の課題等について議論を行った。また、申請者が化学研究所へ出張し、化学研究所の

機器を利用し、温度可変 NMR などの特殊測定を行った。このような研究機関の相互協力の場を通し、従来よりも円滑に研究を推進することができた。この場を借りてお礼を申し上げたい。

研究題目：高分子の伸張レオロジー (Elongational rheology of polymers)

研究代表者：西岡昭博（山形大学大学院理工学研究科）

【背景と目的】

本研究の目的は様々な伸張流動場における高分子のレオロジーを分子論的に明らかにすることにある。伸張流動は紡糸、フィルム成形、ブロー成形、押出成形などプラスチックの多様な成型法に深く関わる変形様式である。成形に用いられる大変形場における溶融プラスチックの挙動は非線形粘弹性と呼ばれ、個々の流れ場の様式や変形速度に複雑に依存する。またプラスチックを構成する高分子の分子形状によっても大きく変わる。この現象を理解し制御することは工学的に強く求められている。一般に成形加工時には溶融状態で樹脂は4種類の流動変形を経験する。具体的には、せん断流動、一軸伸長流動、二軸伸長流動、平面伸張流動である。特に二軸伸長及び平面伸長流動下での粘度特性はその測定の困難さから実験データを得ることは未だに難しい。伸長流動下での高分子鎖の挙動を分子論的に明らかにする上で、測定が困難な二軸及び平面伸長流動下での粘度測定を正確に測定することが鍵を握る。本報告では上記の目的に対する検討の結果として、均一系のポリマーに対する二軸、平面伸長測定結果を最初に報告する。さらに、検討行ったトリプロックコポリマーのレオロジー特性に関する結果を示す。トリプロックコポリマーの秩序-無秩序転移がレオロジーに及ぼす影響を実験的に明らかにすることは、分子論的観点からも非常に興味深い。

○均一系ポリマーの二軸・平面伸長粘度

1) 試料と実験方法

【試料】

本研究では分岐構造の違いが伸長流動に与える影響を調べるために、分岐状高分子である低密度ポリエチレン（以下 LDPE）と直鎖状低密度ポリエチレン（以下 L-LDPE）を試料として用いた。一軸伸長粘度測定における試料形状は長さ 20 mm × 幅 10 mm × 厚さ 1 mm の円柱状試料である。また二軸伸長粘度測定用の試料形状は直径 20 mm、高さ 10 mm の円柱状とした。いずれも圧縮成形により目的の形状の試料を得た。

【実験方法】

二軸伸長流動測定には岩本製作所製二軸伸長流動装置 BE100 型を用いた。この装置はエアバス内の二対の金属製プレートから構成されており、プレート温度はヒーターにより加熱された空気により制御している。また張力は上側のプレートの上部にある板バネにより検出している。また下側のプレートは固定されており、上部のプレートが駆動するようになっている。上下のプレートおよび試料には均一な試料の変形を達成するために潤滑剤としてシリコーンオイルを塗布した。平面伸長粘度測定には、測定部の治具を幅方向の変形を拘束するようにコの字形状の治具を作成し、測定に用いた。

2) 結果と考察

Fig.1 に LDPE 及び L-LDPE の一軸伸長粘度測定結果を示す。結果から明らかなように線形粘度はせん断粘度の 3 倍に良好に一致し、Trouton 則が良好に成立していた。さらに両試料ともに非線形域で強いひずみ硬化性が発現している。この強さは、長鎖分岐鎖を有する LDPE が L-LDPE よりも顕著であった。この結果は、従来の報告と良く対応する。一方、Fig.2 に両試料の二軸伸長粘度の測定結果を示す。線形領域ではせん断粘度の 6 倍に良好に一致し、一軸伸長粘度同様に Trouton 則が成立した。特に特筆すべき点は、両試料のひずみ硬化特性である。具体的には、Fig.1 で示した一軸伸長の場合は、両試料間には明確なひずみ硬化性の差が見られた。これに対し、今回得られた二軸伸長時のひずみ硬化には両者に差が殆ど差が見られなかった。この原因は、両試料の分岐構造の違いに起因しているものと推察できる。この点については、今後さらに検討の必要がある。

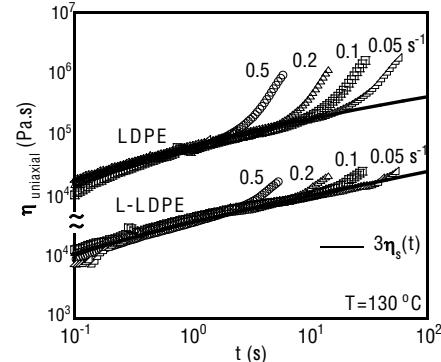


Fig.1 Uniaxial elongational viscosity for LDPE and L-LDPE and L-LDPE

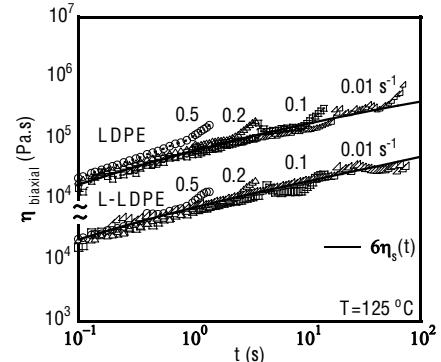


Fig.2 Biaxial elongational viscosity for LDPE and L-LDPE

○トリブロックコポリマー/パラフィンオイルブレンド系のレオロジー

1) 試料と実験方法

【試料】

本研究で用いた試料は、 polystyrene-block-poly(ethylene-co-(ethylene-propylene))-block-polystyrene (以下 SEEPS) およびパラフィン系オイルである。SEEPS はクラレ社製のセプトン 4033(Mw=84,000)、4044(Mw=148,000)、4055(Mw=288,000)、4077(Mw=381,000) の 3 種を用いた。また、パラフィン系オイルとして出光興産株製の PW380(Mw=749) を用いた。それら 2 種の材料を二軸押出機(テクノベル社製 ULT nano)にて溶融混練した。動的粘弾性測定における試料の形状は直径 25mm、厚さ 1.0mm のディスク状を用いた。

【実験方法】

動的粘弾性測定には、Anton Paar 社製 Physica MCR301 を用いた。実験条件は、周波数 $10^{-1} \sim 10^2 \text{ rad/s}$ 、ひずみ 0.7 及び 7%、測定温度 60~300°C で行った。測定治具は、直径 25mm のパラレルプレートを用いた。

2) 結果と考察

Fig.1 に 4033/PW380=25/75 の高温域における動的粘弾性測定の結果を示す。4033/PW380=25/75においては、150°Cまで G' が低周波数領域において、周波数にほとんど依存しない挙動が見られた。これに対し、160°Cでは G' が急激に低下し、終端緩和を示していることが分かる。このことから、本系において 150°C と 160°C の間に秩序-無秩序転移(Order-Disorder Transition 以下 ODT)が発現していることが示唆される。一方、Fig.2 に 4044/PW380=25/75 の高温域における動的粘弾性測定結果を示す。4044/PW380=25/75 では、240°C と 250°C の間で G' が急激に低下していることから、この系では 240°C と 250°C の間で ODT が発現していると言える。更に、本報告書には示さなかったが SEEPS の分子量が 4044/PW380=25/75 より大きい 4055/PW380 や 4077/PW380=25/75 の系では、300°C以上の温度域でも G' の低下は見られず、ODT の確認は出来なかった。

一連の実験結果は、SEEPS の分子量が高くなるに従い ODT 温度が高温側にシフトすることを意味している。これらの結果は、低分量 SEEPS と高分子量 SEEPS のハードセグメントドメインを形成する際、ポリスチレンの凝集力が強く、オイルが PS の凝集を打ち消せないことから、ドメインが崩れず ODT が発現しないのではないかと考えた。

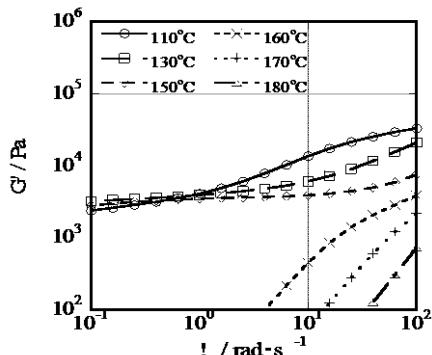


Fig. 1 Frequency dispersion curves of 4033/PW380=25/75 blends.

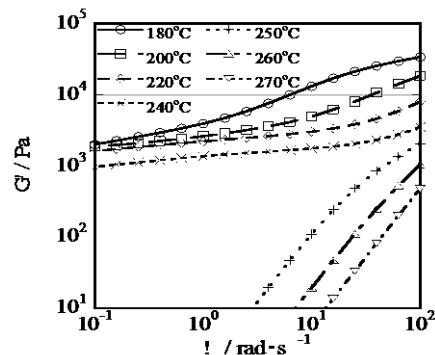


Fig. 2 Frequency dispersion curves of 4044/PW380=25/75 blends.

【学会発表】

1. 高橋遼平、鈴木誉也、石神明、青木雄二、西岡昭博、宮田剣、村澤剛、香田智則
日本レオロジー学会第 37 年会 (2010 年 5 月 東京) ポスター発表
2. H. Watanabe, International Symposium on Polymer Physics(PP'2010), Shandong Hotel, Ji'nan, China, June 7, 2010.(Invited)
3. Y. Masubuchi, MACRO2010 43rd IUPAC World Polymer Congress, July 15, 2010.
4. T. Yaoita, T. Isaki, Y. Masubuchi, H. Watanabe, F. Greco, G. Ianniruberto and G. Marrucci, 5th Pacific Rim Conference on Rheology, Sapporo, August 6, 2010.
5. 高橋遼平、鈴木誉也、石神明、青木雄二、西岡昭博、宮田剣、村澤剛、香田智則
日本レオロジー学会 第 58 回レオロジー討論会 (2010 年 10 月 仙台) 口頭発表

高等植物の表皮細胞における細胞分化制御機構の研究

高橋 順・岡山大学大学院自然科学研究科

目的： 植物の表皮細胞は外部環境との境界として、環境シグナルのセンシングや環境ストレスに対する防御において主要な働きをする。また、それらの形態は植物固体や諸器官の形態を決定する要素としても重要である。このようなことから、植物の表皮には形態においても、機能においても多種多様に分化した細胞が存在する。これらの細胞が分化する過程は基本的には遺伝子発現の調節を介して厳密に制御されていると考えられるが、その実態は殆どの場合明らかにされていない。本研究ではモデル植物シロイヌナズナの表皮細胞の分化における遺伝子発現調節の主役となる転写因子の一つ、GLABRA2(GL2)に焦点を当て、それが構築する遺伝子発現制御ネットワークを解明することにより植物表皮細胞における分化制御機構を明らかにすることを試みる。

GL2はホメオドメインとロイシンジッパーの構造を有する転写因子である。その遺伝子 GL2 における変異は、葉の表皮の毛状細胞であるトライコームの形成不全、根表皮における根毛形成パターンの変化、種子表皮における多糖質層の形成不全など様々な表皮細胞の分化における表現型を示す。このことから、GL2 は表皮細胞の細胞分化の制御に関わる転写因子であると考えられてきた。また、これまでの遺伝学的および分子生物学的解析の結果から、GL2 は他の多くの転写因子とともに転写制御ネットワークを形成し、表皮細胞の分化制御に関してはその情報伝達の最下流に位置すると考えられている。これまでに京都大学化学研究所の青山研究室のグループでは、構成的な転写活性化能を有する変異 GL2 (VP16-GL2 Δ N) を形質転換シロイヌナズナで発現させることにより、様々な器官の表皮から根毛様の細胞が発生することを見出している。また、VP16-GL2 Δ N をグルココルチコイド誘導的に発現する形質転換シロイヌナズナ (GVG-VP16-GL2 Δ N) を利用して、GL2 の直接標的遺伝子として脂質代謝遺伝子の一つ *PLD ζ 1* を同定している。シロイヌナズナでは根の表皮には根毛を発生する細胞列（根毛細胞列）と発生しない細胞列（非根毛細胞列）が存在し、GL2 は非根毛細胞列で発現し、根毛の発生を負に制御することが知られている。このことから、本来 *PLD ζ 1* は非根毛細胞列で GL2 により抑制されており、そのことによって根表皮における根毛細胞列特異的な根毛発生パターンが形成されると考えられた。実際に、*PLD ζ 1* プロモーターは野生型では根毛細胞列でより強い活性を示すが、*gl2* 突然変異体では全ての表皮細胞列で均一な活性を示す。一方、*PLD ζ 1* を誘導的に全表皮細胞で発現させた根では、非根毛細胞列において根毛発生の初期段階の形態であるバルジの形成が観察されたが、正常な根毛の形成には至らない。また、根以外の器官の表皮における *PLD ζ 1* の誘導的発現は、VP16-GL2 Δ N の誘導的発現とは異なり、根毛様の細胞を発生させることはない。このこ

とから、根毛の発生には *PLDζ1* の発現は必要であるが十分ではなく、他の GL2 の標的遺伝子の発現が必要とされると考えられた。そこで、誘導的に VP16-GL2ΔN を発現する形質転換シロイスナズナ GVG-VP16-GL2ΔN を利用したマイクロアレイ発現解析を行うことにより、GL2 の直接標的遺伝子の全容を解明しようと試みた。

実験結果と考察： 合成グルコルチコイド、デキサメサゾン (DEX) で処理した、または無処理の GVG-VP16-GL2ΔN の幼苗から RNA を精製し、それをシロイスナズナの転写産物解析用のマイクロアレイにより解析し、それぞれの RNA 試料における全遺伝子の転写産物の量を測定した。なお、マイクロアレイ解析は理化学研究植物科学センターの協力のもとに行なわれた。機能が推測できる遺伝子のうち、DEX 処理と無処理の幼苗間における転写産物の量比の大きいもの 10 個を下の表に示す。それらの中には pectinesterase family protein や ATEXPB4 など細胞形態形成において直接関与する酵素と考えられるものの遺伝子だけでなく、ユビキチンリガーゼや転写因子など制御因子をコードすると考えられるものが含まれる。また、*PLDζ1* 遺伝子の転写産物の量比は DEX+/DEX- = 1.72 であり、GL2 の直接の標的遺伝子であるというこれまでの結果と一致したが、量比は比較的小さいものであった。今後 DEX の処理条件を変化させながらマイクロアレイ解析を繰り返すことにより、GL2 の直接標的遺伝子の全容が明らかにされるものと考えられる。また、それらを根毛形成過程において発現する遺伝子群と比較することにより、根毛細胞分化において発現が必要かつ十分な遺伝子群の特定が可能になると期待される。

DEX+/DEX-* %	Gene Locus	Gene Name and Annotation
376.22	AT2G36700	pectinesterase family protein
362.00	AT2G45110	ATEXPB4 (<i>Arabidopsis thaliana</i> expansin B4)
229.00	AT1G36340	UBC31 (ubiquitin-conjugating enzyme 31)
198.63	AT2G31980	cystein proteinase inhibitor-related protein
141.88	AT2G02580	CYP71B9 (cytochrome P450 71B9)
134.65	AT5G07500	PEI1 (transcription factor)
116.83	AT5G60830	ATBZIP70 (<i>Arabidopsis thaliana</i> basic leucine zipper 70)
92.90	AT3G16895	defensin-like family protein
91.35	AT1G61810	BGLU45 (hydrolase hydrolyzing O-glycosyl compounds)
72.91	AT5G05530	C3HC4-type RING finger family protein

*DEX 処理ありと処理なしの幼苗における転写産物の量比に相当する。

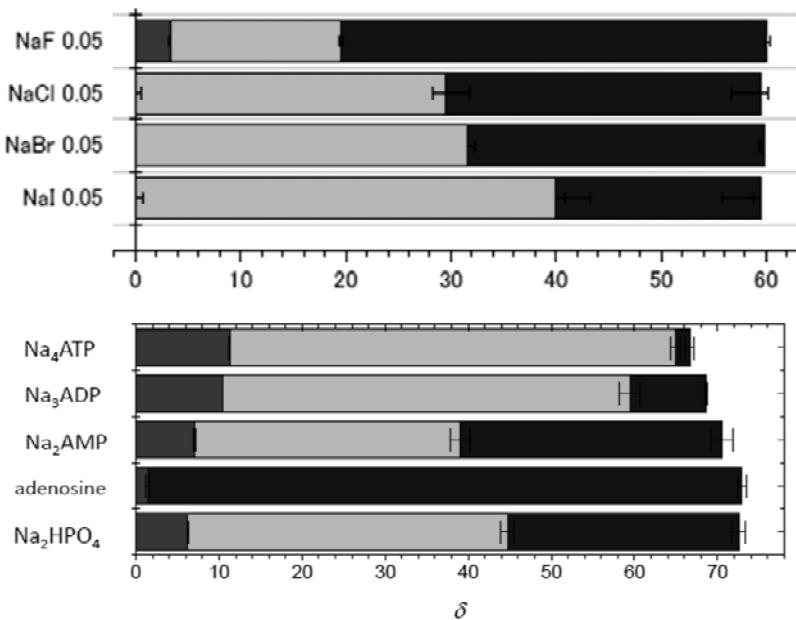
成果報告： なし

機能性多価イオンの水和ダイナミクス

鈴木 誠・東北大学大学院工学研究科

「エネルギー通貨」と呼ばれる ATP（アデノシン 3 リン酸）やカルシウムイオンをはじめ、様々な多価イオンが、生体過程で重要な役割を果たしている。多価イオンの一つの特徴は、溶媒である水との強い相互作用である。実際、2 値・3 値のイオンの水和自由エネルギーは、化学結合に匹敵・凌駕するほどの値である。このため、多価イオン、および、それに関わる水の役割が、近年、生物物理分野で注目を浴びている。しかし、通常の実験では、水は、単なる background であり、その役割を分子レベルで明らかにすることは難しい。本研究の目的は、多価イオンへの水和効果を、実験と理論の併用によって明らかにすることである。実験は、誘電分光を主とし、NMR 分光法を従とする。幅広い時間スケールの水和ダイナミクスを観測できる。しかし、実験のみでは、イオンに対して様々な相対配置にある水分子が、各時間スケールのダイナミクスに対して、どのような寄与をするかを明らかにすることは困難である。モデル依存の解析にならざるを得ない。そこで、化研内対応研究者が提出した、水和殻の統計力学表式を用いて、上記の問題を解析する。特に、これまで手が出なかった第 2 水和圏の寄与の詳細な解析を行う。誘電分光では、イオンの存在によって、バルクより遅く動く水分子と速く動く水分子の両方が捉えられている。これは、NMR・熱力学測定とは一見矛盾する結果である。誘電分光－理論計算－NMR の一体的運用によって、水と多価イオンの重層的な相互作用形態を明らかにする。

研究代表者は、高分解誘電緩和分光測定により、ATP 等の水和状態を系統的・定量的に測定し、右図に示すとおり、リン酸基の周囲の水に与える効



NaX とアデノシンヌクレオチドの水和特性の比較 棒グラフの左から、拘束水、ハイパー モバイル水、バルク水を表す。横軸は溶質を含む一定体積分率の誘電分散強度

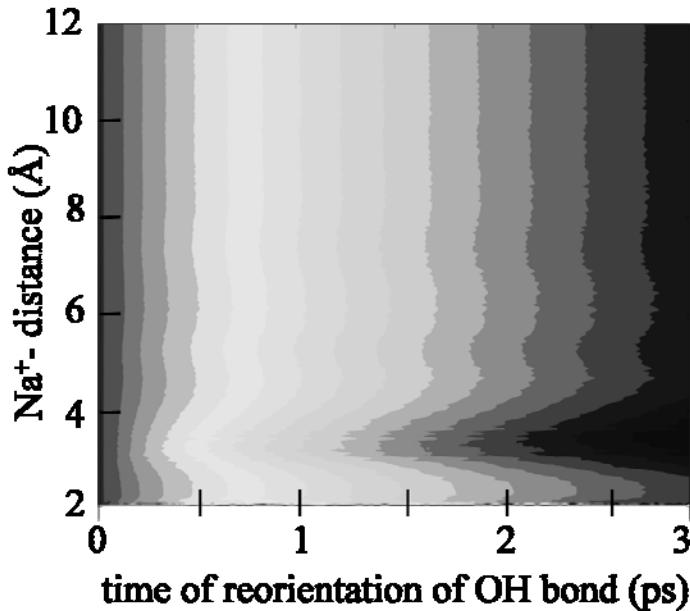
果が支配的であることを明らかにし、ハイパーモバイル水の概念を提唱して、「ATP エネルギー」の分子論を展開している。アクチンフィラメントに対する誘電緩和分光法（世界最高の分解能を誇る）による水和測定と、pulsed field gradient spin echo 法による NMR 測定も行った。アクチンのモノマー状態とポリマー状態では、後者において明らかな水の拡散係数の増大が検出された。誘電緩和分光法によるハイパーモバイル水観測結果と併せて考えると、アクチンフィラメント周りにおける水分子の運動性が回転と並進の両方において上昇していることも明らかにした。小分子からバイオ分子を統一的につなぐ結果である。

化研内対応研究者は、ハイパーモバイル水の起源を明らかにするために、溶質が水和ダイナミクスに及ぼす影響を記述する一般・厳密理論の構築を行った。水和への影響（誘電測定や NMR での観測量）を局所応答量の時空間積分で表現する水和殻表式を導出し、中・遠距離水和圏の寄与の定量的解析法を初めて定式化した。水和殻表式は、

$$\Delta Q(t) = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [q(\mathbf{r}, t) - q_0(t)]$$

と書かれる。ここで、 $\Delta Q(t)$ は、溶質の導入による溶媒の応答を表し、 \mathbf{r} が溶媒分子の溶質からの相対位置、 $q(\mathbf{r}, t)$ が位置 \mathbf{r} における溶媒分子の局所応答を表し、 $q_0(t)$ が溶質から遠く離れたバルクにおける $q(\mathbf{r}, t)$ の値である。数十 ns におよぶ長時間分子動力学シミュレーションによって、上に例示する空間分割型の水の回転相関関数 $q(\mathbf{r}, t)$ を得た。最近接のみならず、中距離でも、水運動は顕著な影響を受けていることが分る。「ハイパーモバイル水 = 中距離水和」との作業仮説が得られつつある。実験で得られるものは、上図のラプラス成分に対応する。

Hofmeister 系列に見られるように、生物物理分野におけるイオンの研究は古い。しかし、水・水和の効果に焦点を当てた分子論的研究は、分光・計算手法の発展によつて可能となり、近年、ルネサンスと呼ばれるほどの活況にある。本研究は、世界最高感度の誘電分光実験と、単なる計算でない、理解のための新規な数学的定式化を含む理論研究の組み合わせである。これまで手の出なかった水和圏やその局所性の課題が、明快な形で問題提起され、ルネサンスの名にふさわしい研究結果が得られつつある。



空間分割した水分子の回転相関関数

超分子系のダイナミクス

四方俊幸・大阪大学大学院理学研究科

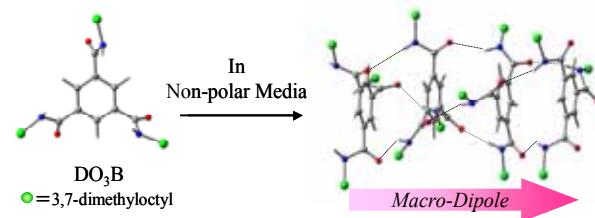
【はじめに】「有機ゲル化剤」と呼ばれる低分子化合物は有機溶媒中で水素結合や $\pi-\pi$ スタッキングなどの分子間力を介して、多数がつながった超分子ポリマーを形成し、それらが相互作用することで溶液全体を流動性が低い「有機ゲル」あるいは粘弾性物質に変える。ベンゼン環の1,3,5位にアミド基を介してアルキル側鎖が導入された *N,N,N'-tris(3,7-dimethyloctyl)-benzene-1,3,5-tricarboxamide* (DO₃B) は多くの無極性溶媒中で超分子ポリマーを形成し、粘弾性の強い溶液を生成する。Scheme 1はDO₃Bの化学構造と形成されると予想される超分子ポリマー構造の模式図を示す。

本研究では、DO₃Bを *n*-decane(C₁₀)に溶解させた有機ゲル DO₃B/C₁₀中に形成される超分子ポリマーの構造とダイナミックスを、本研究で新たに得られた動的電気複屈折挙動を既に決定されている粘弾性、動的流動複屈折、さらに誘電緩和挙動と比較することによってより詳細に議論する。

【実験】有機ゲル DO₃B/C₁₀を $c = 5 \sim 30\text{mM}$ の濃度範囲で調製し、25 °Cにおける試料の動的電気複屈折挙動を角周波数 $\omega = 10^{-2} \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$ の範囲で測定し、印加電場強度の振幅 (E_0) にできるだけ依存しない複素 Kerr 係数 ($K_{2\omega}^* = K_{2\omega} - iK_{2\omega}''$) と Kerr 係数の直流成分 (K_{dc}) を決定した。正弦電場 $E_0 \exp(i\omega t)$ が試料に与えられた際に、試料の示す電場方向とその垂直方向の複屈折が $\Delta n = \Delta n_{2\omega}^* \exp(i2\omega t) + \Delta n_{dc}$ なる応答を示すとして、 $K_{2\omega}^*$ と K_{dc} をそれぞれ $K_{2\omega}^* = 2\Delta n_{2\omega}^* E_0^{-2} \lambda^{-1}$ 、さらに $K_{dc} = 2\Delta n_{dc} E_0^{-2} \lambda^{-1}$ と定義した。 λ は複屈折の測定に用いたレーザーの波長 633 nm である。

【結果と考察】 DO₃B/C₁₀の $c = 13 \text{ mM}$ における $K_{2\omega}^*$ 、 $K_{2\omega}''$ さらに K_{dc} の ω 依存性を典型的な例として Fig. 1 に示す。DO₃B/C₁₀の Kerr 係数は、測定された全ての周波数域で負の値を示した。低周波側の $\omega = 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 付近に鋭く大きな電気複屈折緩和を有することが、 $K_{2\omega}^*$ と $K_{2\omega}''$ の周波数分散から明らかである。 $K_{2\omega}^*$ の極大周波数から評価される緩和時間は $\tau_{ebp} = 10 \text{ s}$ であった。また、 $1 < \omega < 10^3 \text{ s}^{-1}$ の周波数域でも比較的高い値の K_{dc} と微小な $K_{2\omega}^*$ 、 $K_{2\omega}''$ が観測されることから、低周波数域のものとは発現機構の異なる誘起双極子に由来する電気複屈折が存在することが分かる。しかし、この周波数域では複屈折 Δn の値が低かったため、低周波数域での測定よりも高振幅の電場強度を印加して得られた結果である。

Fig. 1 の $\omega = 0.5 \text{ s}^{-1}$ における Kerr 係数を与える $2\Delta n E_0^{-2} \lambda^{-1}$ の時間 t 依存性を Fig. 2 に示す。 $0 \leq t \leq 50 \text{ s}$ の範囲で正弦電場を印加し、定常的な複屈折の応答を得た後に電場を除いた場合の応答であ



Scheme 1 Chemical Structure of DO₃B and proposed supramolecular structure of DO₃B

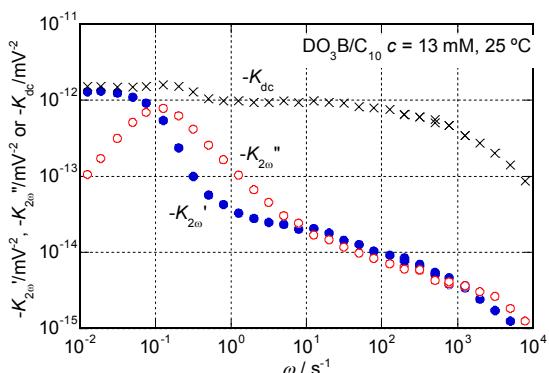


Fig. 1 Frequency, ω , dependence of $K_{2\omega}^*$, $K_{2\omega}''$ and K_{dc} for DO₃B/C₁₀ at 25 °C and $c = 13$

る。電場除去後の複屈折の緩和時間は $\tau_{\text{ebr}} \sim 2$ s であった。高周波数域での $2\Delta n E_0^{-2} \lambda^{-1}$ の t 依存には正弦振動的な応答がほとんど無くなり、 $2\Delta n E_0^{-2} \lambda^{-1}$ のほとんどの値は K_{dc} を反映した (Fig. 1 参照)。高周波数域で電場印加後に $2\Delta n E_0^{-2} \lambda^{-1}$ が定常値に至るまでの遅延時間と、電場除去後の緩和時間 τ_{ebr} は、低周波数域で得られた値 (~ 2 s) とよく一致した。

この $\text{DO}_3\text{B}/\text{C}_{10}$ の動的粘弾性挙動は、緩和時間が $\tau_m = 3$ s の Maxwell 模型に従う単純な複素弾性率 ($G^* = G + iG'$) を示す。さらに、流動複屈折測定の結果、 $\text{DO}_3\text{B}/\text{C}_{10}$ は粘弾性と同じ緩和時間 τ_m を持つほぼ単一緩和の複素ずりひずみ光学係数 ($S^* = S + iS'$) の ω 依存性を呈し、濃度 c に依らない負の応力・光学係数 ($C = S^* G^{*-1} \sim -6.0 \times 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$) をもつことが明らかになっている。一方、 $\text{DO}_3\text{B}/\text{C}_{10}$ の誘電緩和挙動は、緩和時間が $\tau_d = 9$ s ($\sim 3\tau_m$) の Debye 型緩和に従う単純な複素誘電率 ($\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$) を示す。粘弾性と誘電緩和の緩和時間の違いは、手法による観測可能再配向緩和時間のランクの違いを意味し、両緩和は形成された超分子ポリマーの同じダイナミックスを反映する。

Scheme 1 に示された超分子ポリマー構造はそれぞれのアミド基が三つ編み状の水素結合を形成し、アミド基の有する双極子モーメントは超分子ポリマーの長軸方向に（マクロ双極子）成分を残す。この構造を持ったカラムが、三つの水素結合の内の一ヶ所あるいは二ヶ所に欠陥を有する DO_3B （欠陥部分）によってマクロ双極子の向きを反転させること無く直鎖状に連結されていると考えると、欠陥部分は超分子ポリマーに屈曲性を与えるであろう。さらに、からみ合い点が水素結合の交換による超分子ポリマーの幽霊通り抜けや交換を起こすことによってからみ合いを解消すると考えれば、上で述べた実験事実の多くが以下のように合理的に説明される。

分極率の大きいベンゼン環が超分子ポリマーの長軸に対し垂直方向に固定されたカラム構造を取るため (**Scheme 1**)、 $\text{DO}_3\text{B}/\text{C}_{10}$ は負の応力・光学係数を持ち、粘弾性と同じ緩和時間 τ_m を持った複素ずりひずみ光学係数 S^* の ω 依存性が観測されると考えられる。今回得られた動的電気複屈折挙動に観られる低周波数域 ($\omega \sim 10^{-1} \text{ s}^{-1}$) の大きな緩和は、誘電緩和挙動で観られる Debye 型緩和と概ね同じ緩和時間をもつので ($\tau_{\text{ebp}} \sim \tau_d$)、永久電気双極子である超分子ポリマーが有するマクロ双極子のからみ合い解消による回転緩和を反映すると考えられる。また、その緩和の Kerr 係数の符号が負である事実は、 $\omega < \tau_{\text{ebp}}^{-1}$ の周波数域で超分子ポリマーの長軸が電場方向に配向することを意味する。

電気複屈折緩和の一般理論 [1] によると、分散粒子の誘電緩和を反映する分極関数と粒子の配向関数の積で Kerr 係数の ω 依存性が表される。上で述べた $\text{DO}_3\text{B}/\text{C}_{10}$ の低周波数域での誘電および電気複屈折緩和挙動は、単純な单分散棒状粒子の緩和挙動として合理的に表現することができる。しかし、高い屈曲性を有する DO_3B の超分子ポリマーが、如何なる機構でこのように単純な電気複屈折挙動を発現できるのかについては不明である。この点を理解するために、 DO_3B の超分子ポリマーが有する構造とそれらが示す力学、誘電、さらに電気複屈折緩和挙動の再現を、化学研究所の増渕准教授支援の下、計算機シミュレーションの手法を用いて進行中である。

【成果報告】第 59 回高分子討論会（北海道大学 2010 年 9 月 15 日）において口頭発表

参考文献 [1] Ookubo, N. et al. *Macromolecules* 1989, 22, 1359-1366.

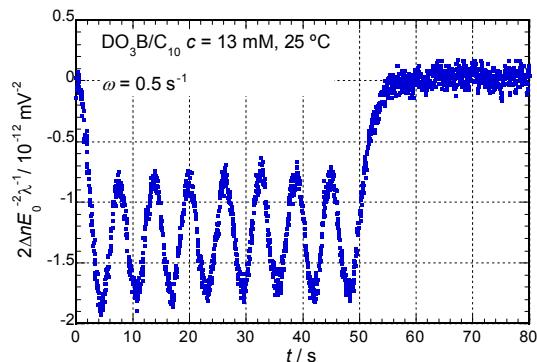


Fig. 2 Dependence of $2\Delta n E_0^{-2} \lambda^{-1}$ on time, t , for $\text{DO}_3\text{B}/\text{C}_{10}$ at $\omega = 0.5 \text{ s}^{-1}$, 25°C and $c = 13 \text{ mM}$.

溶媒効果を用いたジアセチレン分子膜の構造および反応性の制御

高城大輔・大阪大学大学院理学研究科構造熱科学研究センター

目的

化学式 $R-C\equiv C-C\equiv C-R'$ で示されるジアセチレン分子は固体状態において、適当な条件で重合することが知られている。生成したポリジアセチレンは一次元的に伸長した共役構造($=RC-C\equiv C-CR'=$)_nをもっており、分子デバイスの導線としての役割が期待されている。分子エレクトロニクス分野では、機能性有機超薄膜を得るのにラングミュアプロジェット法を用いるなどして、分子レベルでの高度な秩序構造を保ちながら分子配列を制御する試みが盛んに行われている。なかでも代表的な分子は両親媒性のジアセチレンモノカルボン酸で、その累積膜を保持したまま熱や光、放射線により容易に重合し、極めて安定性の重合膜が得られるという点で注目されている。場合によ

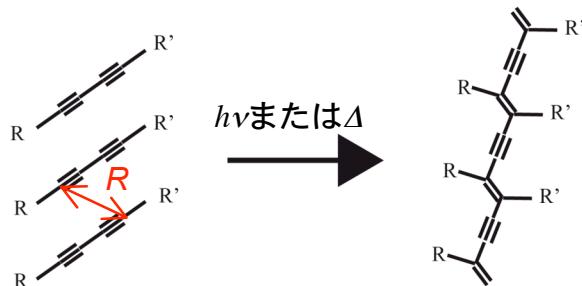


Fig. 1 ジアセチレンの 1,4 付加反応

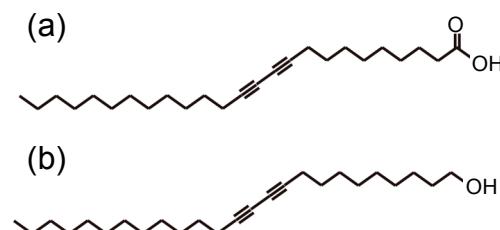


Fig. 2 (a) 25DYacid. (b) 25DYol.

よってはバルク固体でも紫外光照射などで重合反応が進行することが分かっており、この反応を 1,4 付加反応と呼んでいる。この反応では隣り合うジアセチレン基の相対位置が重要であり、1,4 位の炭素間距離 R が 0.34~0.40 nm のときに重合が効果的に進行するとされている (Fig. 1)。これらの現象は多くのジアセチレン化合物について確認されており、安定で秩序ある構造が前提とされている。一方、グラファイト基板に吸着したジアセチレンモノカルボン酸の場合でも、例えば、10,12-ペントカサジイン酸 (Fig. 2a, 以下 25DYacid) に紫外光を照射して二次元的に分子が重合したという研究例がある。また、局所的にパルス電圧を印加することで重合反応が進行することも報告されている。

われわれは 25DYacid と類似の分子構造をもつ 10,12-ペントカサジイン-1-オール (25DYacid の -COOH が -CH₂OH に置き換わった分子, Fig. 2b, 以下 25DYol) に注目し、その二次元構造の STM 観察を行った。その結果、二次元結晶の構造および反応性が吸着相の作成法に依存して変化するという興味深い現象を見出したので、本レポートで報告する。

実験方法

溶媒に pheylloctane, toluene, または heptanol を用いた 25DYol 溶液 (数 μ L) をグラファイト基板(001)表面上にキャストすることで、その自己集積分子膜を成長させた。その構造を大気中 Scanning Tunneling Microscopy (STM) により観察し、重合反応との関係について調べた。重合反応に関しては、紫外光(253.7 nm)の照射によるものと、パルス電圧(5 V)の印加によるものを検証した。

実験結果および考察

得られた像から格子定数を求めた結果、使用した溶媒によって分子膜の構造が異なることがわかった（右の表を参考）。

重合反応に関して、heptanol から得られた分子膜のみで、紫外光照射(Fig. 3)またはパルス電圧印加の操作からポリマーが生成したと認められる STM 像が得られた。反応部位であるジアセチレン部の 1,4 位の炭素間距離 R (Fig. 1) が、phenyloctane および toluene から得た分子膜では 0.6 nm であるが、heptanol から得た膜では接近して 0.39 nm であった。このことにより、heptanol から得た分子膜のみで重合反応が進行したものと考えられる。この結果は、溶媒効果を利用した機能性有機分子の二次元結晶構造およびその反応性のスイッチング技術の可能性を示唆するものである。

溶媒	格子定数			単位格子の面積 / nm ²
	a / nm	b / nm	γ / °	
phenyloctane	6.0	0.52	87	3.1
toluene	5.8	0.52	87	3.0
heptanol	6.5	0.48	87	3.1

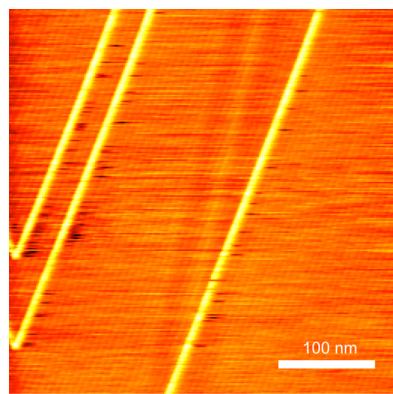


Fig. 3 紫外光照射により生成したポリジアセチレンワイヤー(明線)をとらえた STM 像

成果報告（論文、学会発表等）

1. "Different Level of Brightness on STM image: Self-Assembled Layers of 10,12-Pentacosadiyn-1-ol on Graphite" Keisuke Noda, Daisuke Takajo, Seiji Isoda, Akira Inaba; 20th Korea-Japan Joint Forum on Organic Materials for Electronics and Photonics, Chitose, Japan, October 23-25 (2008).
2. "Structuring of organic molecules on substrates" D. Takajo, T. Nemoto and S. Isoda; NSC Seminar in National Taiwan University, Taiwan, January 27 (2010).
3. "Epitaxial 1D-Polymerization on Substrates" D. Takajo, T. Nemoto and S. Isoda; The 3rd International Symposium on Polymer Morphology & Microscopy, Changchun, China, June 13-16 (2010).
4. "Epitaxial 1D-Polymerization on a Substrate" D. Takajo, T. Nemoto and S. Isoda; 1st Chiang Mai Kyoto Symposium, Chiang Mai University, Thailand, December 9-25 (2010).

ナノ電子分光法によるプラズマ診断用第一ミラー材の光学特性劣化機構の研究

氏名・所属 小野興太郎・島根大総合理工学部

緒言 核融合プラズマ診断用第一ミラー材は、重水素やヘリウムプラズマに曝されることから、その光学特性が劣化し、プラズマ診断に支障をきたすことが懸念されている。核融合炉実現のためには、耐照射特性の優れた耐熱金属ミラー材の開発が必須である。本申請者たちは、これまで広い波長範囲で反射率が比較的高い高融点金属である Moについて、反射率の劣化の様子を、反射率その場測定、電子顕微鏡観察、分光エリプソメトリー法などによって調べてきた。その結果、ミラー材の表面や表面下の照射損傷の増加によって光学特性の劣化が進行することが分かってきた。このような成果は、光の侵入電界と格子欠陥やその周囲の電子との相互作用が重要な物理的過程であることを示唆しており、このような相互作用の情報を得るには、ナノ領域の超精密な EELS 電子分光測定が有効と考えられる。

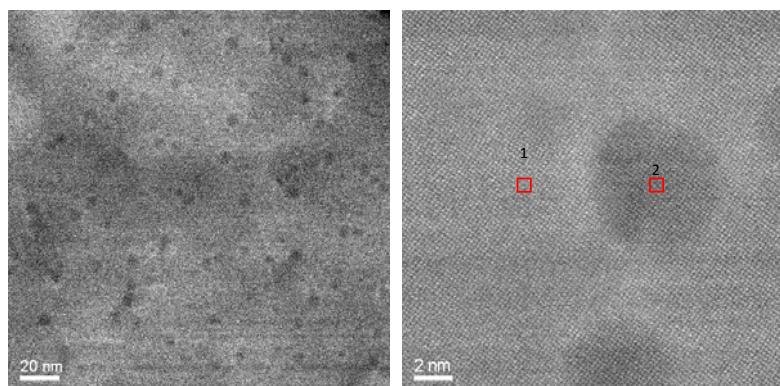
そこで、本研究では、プラズマ照射したミラー候補材の光学特性の劣化機構を電子分光学的立場から調べることを目的とする。金属中の格子欠陥と反射率との関係は、電子論的立場からの研究例が全く無い新しい物理領域である。

実験方法 試料は、ニラコ社製 99.95% 多結晶 Mo で、予備焼鈍の後、電子顕微鏡観察用に電解研磨した。イオン加速器付き電子顕微鏡内で、5 keV He⁺イオンを 1000°C 付近で 1×10^{20} ions/m² 程度照射し、直径 6nm 程度のバブルを導入した。その後短時間のイオン研磨を行い、京都大学での EELS 測定用試料とした。一方、島根大学においては、1 ~ 5 keV の He⁺イオンを 10^{23} ions/m² 程度まで照射し、反射率のその場測定や、電子顕微鏡による組織観察、分光エリプソメトリーの測定を行った。

結果と考察 図 1. に、化学研究所の装置で観察した Mo 中のヘリウムバブルの HAADF 像を示す。四角で囲った約 1nm の領域を走査しながらマトリックス領域とバブル(直径

図 1. Mo 中のヘリウム

バブルの HAADF (High
Angle Annular Dark
Field) 像



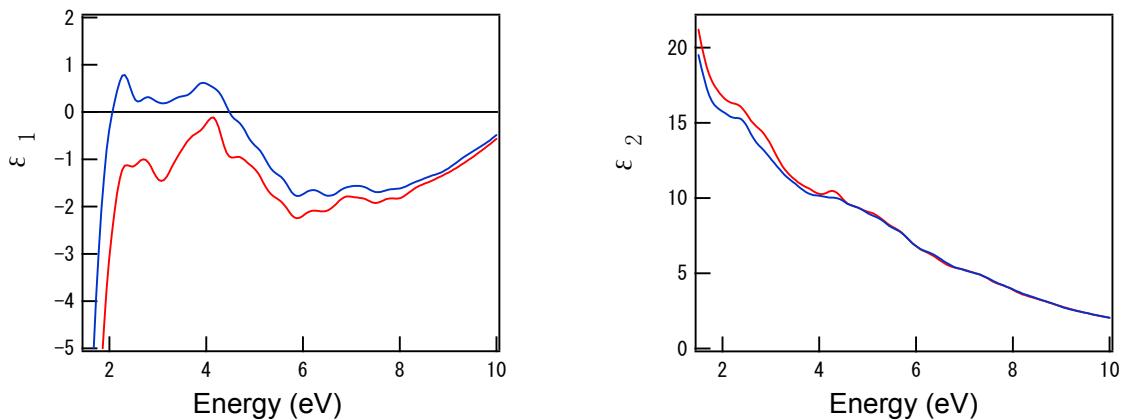


図2. 複素誘電率、マトリックス領域（赤）, バブル領域（青）

約6.6nm)領域のスペクトル計測を行った。試料の厚さは、約45nmと推定される。図2.に測定されたスペクトルのKramers-Kronig解析によって得られた低エネルギー領域での複素誘電率を示す。これから、バブル領域では、2~4.5eV領域において、誘電率の実部が負から正に変わり、さらに、虚部は、値が小さくなっていることが分かる。また、これらの結果から計算にされた消衰係数は減少し、屈折率は増加した。そして、このとき反射率は減少するということが分かった。バブル中には、高密度のヘリウムが含まれていると考えられているが、22eV付近にマトリックス領域と比較して、 ϵ_2 信号強度のわずかな増加が観測され、これがヘリウムによるものと思われる。これらの誘電率の振る舞いは、金属Mo層がバブルを含むことで絶縁体的になったことを示していると思われる。本結果によって、一個のバブルの存在によって反射率が減少することを直接示せたことは画期的な成果である。

一方で、高密度のバブルを含んだMoの分光エリプソメトリーの結果では、バブルを含むことで、誘電率の実部が負から正に転じ、虚部の値が低下することが分かっており¹⁾ 本EELSの測定結果は、よく似た傾向を示している。しかし、屈折率は、バブルを含むとエリプソメトリーでは減少するのに対して、EELSでは増加する結果になった。また、未照射Mo試料でも、2.5eV以下の誘電率の振る舞いに若干の違いが見られた。

高密度のバブルを含んだ試料では、表面の凹凸が観察される。このような表面状態の違いが光学定数の振る舞いに若干の違いを生じた可能性もある。今後はバブル密度の違いや、表面状態の違いの効果についてさらに検討を進める。反射率の劣化に対して、表面の凹凸による散漫散乱の効果を指摘する説もあるが、表面の凹凸をもたらすのは表面直下に形成されるバブルであり、このバブルの形成が反射率劣化の根本的原因であることが本研究によって直接立証されたことは意義深い成果である。

本研究は、京都大学化学研究所倉田博基准教授との共同研究によってなされた。

1) Effects of helium irradiation on degradation of optical properties of single and polycrystalline Mo mirrors for plasma diagnostics, K. Ono, M. Miyamoto, T. Nakano, H. Kurata, Y. Hiraoka, Phys. Scr. T138(2009)014065

固体 NMR による有機 EL 材料の配向解析

九州大学・未来化学創造センター 八尋 正幸

【本研究の背景と目的】有機エレクトロルミネッセンス(有機 EL)、有機トランジスタ、有機太陽電池や有機レーザーなどの有機半導体デバイスにおいて、有機固体材料の構造と光学的・電気的特性との相関を明らかにすることは、材料設計・機能発現に向けて重要な課題となっている。最近、低分子系有機非晶質膜中において、有機分子の配向と光学的・電気的特性との間に密接な相関があることが報告されつつあり、分子の配向を定量的に解析することが重要となってきた。しかしながら、非晶質試料や乱れを含むような結晶試料に関して、X 線回折測定などではその配向構造を十分に把握することが困難な場合が多い。固体 NMR では、このような非晶構造中の分子配向の解析が可能である。そのため、化学研究所との共同研究として、有機 EL 薄膜中における分子配向を解析することを目指す。

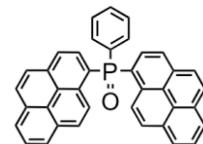


Fig. 1. Structure of POPy₂.

【実験方法】今回、試料には POPy₂ (Fig. 1, Tg: 140°C, Tc: 244°C, Tm: 368°C, Td: 400°C) を用い、基板上に 0.1 、 1.0 、 4.0 nm/s の三種の速度で蒸着した(分解温度を考慮し、 4.0 nm/s を上限とした)。蒸着源-基板間距離は 120 mm 、蒸着時の基板ホルダーの温度は 80°C 以下であることをサーモラベルにて確認している。キャリア輸送性は、トータル膜厚を 200 nm に固定し、

ITO / POPy₂ 50 nm (X nm/s) / POPy₂ 150 nm (Y nm/s) / LiF / Al

ITO / POPy₂ 150 nm (X nm/s) / POPy₂ 50 nm (Y nm/s) / LiF / Al

の膜厚比の異なる二種類の素子を作製し、その電流電圧(I-V)測定により評価した。ここで、 X nm/s 、 Y nm/s は、蒸着速度である。

【実験結果・考察】Fig. 2 に I-V 特性の測定結果を示す。蒸着速度 0.1 と 1.0 nm/s の比較を行ったところ(Fig. 2(a))、蒸着速度 1.0 nm/s の方が低電圧化しており、高移動度であることがわかる。また、Fig. 2(b)の蒸着速度 1.0 と 4.0 nm/s の比較でも同様の蒸着速度依存性が得られた。すなわち、蒸着速度の上昇に伴い、キャリアの移動度が高くなっていることが明らかとなった。

蒸着速度の異なる膜に関して、UV-vis および PL スペクトルを測定したところ、ほとんど違いが見られなかつた。一方、PL 量子収率に関しては、 0.1, 1.0, 4.0 nm/s と蒸着速度が上がるにつれて 58, 64, 67 % と向上した。

これらの現象を理解するため、固体 NMR による ³¹P 化学シフト異方性(CSA)の測定を行い、分子の配向解

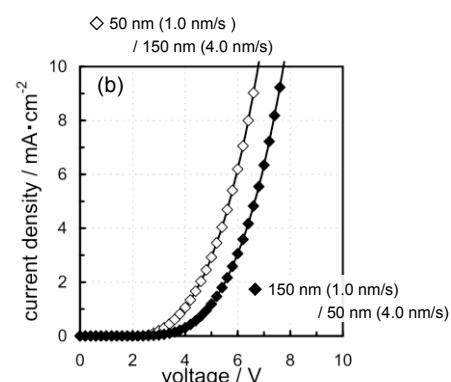
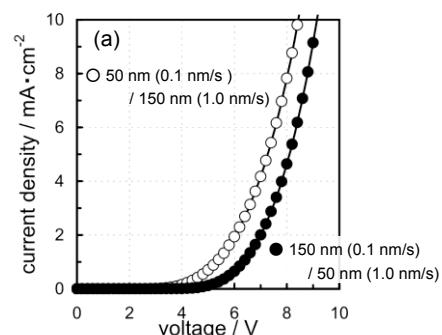


Fig. 2. Comparison of I-V characteristics between ITO / POPy₂ 50 nm (X nm/s) / POPy₂ 150 nm (Y nm/s) / LiF / Al and ITO / POPy₂ 150 nm (X nm/s) / POPy₂ 50 nm (Y nm/s) / LiF / Al.
(a) X = 0.1, Y = 1.0, (b) X = 1.0, Y = 4.0.

析を試みた。この測定では、 POPy_2 における $\text{P}=\text{O}$ 方向の、基板に対する配向を観測できる。 POPy_2 を上記三種の速度で 200 nm 蒸着したガラス基板(19.4 mm × 4 mm, 厚さ 30 μm)を 144 枚(POPy_2 : 約 1.8 mg)、基板ごと NMR コイルに挿入し、試料回転を行わず、静磁場 B_0 に対して基板を垂直に配置した状態で測定した。測定には Bruker AVANCE III 400MHzWB US Plus 分光計および 7.5mm 二重共鳴配向プローブを用いた。

Fig. 3 に ^{31}P CSA 測定結果を示す。黒線で示したランダム配向試料の CSA スペクトルに比べ、0.1 nm/s 蒸着膜では、-100 ppm 近傍のシグナル強度が大幅に大きくなっていることがわかる。このシグナルは、 $\text{P}=\text{O}$ が基板に対して垂直となる配向に対応しており、この結果から蒸着速度 0.1 nm/s においても分子は配向しており、 $\text{P}=\text{O}$ が基板に対して優先的に垂直になっていることがわかる。また、さらに蒸着速度が上がることにより、高配向となっていることがわかった。

【結論と今後の展開】 以上の結果から、有機 EL 素子中における分子の配向は、そのキャリア移動度や PL 量子収率に大きく影響していると考えられる。今後、分子間 P-P 距離測定や分子間配向相関測定により、さらに詳細な分子間凝集構造の解析を行う予定である。また、成膜速度のみならず、成膜時の基板温度依存性に関する検討を進めたい。

また、Fig. 4 に示した新規スピロフルオレン誘導体に関して、基板に対する分子の配向が Amplified Spontaneous Emission (ASE) 発振の閾値と密接に関係していることが明らかとなってきた。これらの分子に対して、固体 NMR による配向解析を行うためには ^{13}C 同位体ラベル試料の合成を行う必要があるため、本拠点経費の予算では困難であるが、他の予算を併用することにより進展させることができるものかもしれない。このような研究により、有機 EL のみならず、有機レーザーへの展開を行うことができればと考えている。

【成果報告】
日本化学会第
91 回春季年会
アドバンス

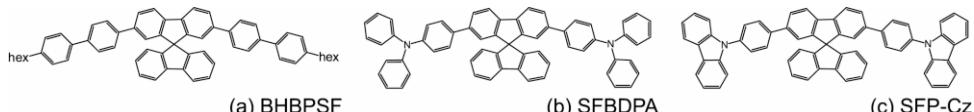


Fig. 4. Structures of (a) BHBPSF, (b) SFBDPA, (c) SFP-Cz.

ト・テクノロジー・プログラム(ATP) シンポジウム「ATP T2A-ディスプレイ材料の開発最前線(A. OLED)」招待講演 2011 年平成 22 年 3 月 28 日～29 日 (3 月 29 日発表)
日本化学会第 91 回春季年会会場内(神奈川大学横浜キャンパス)

「NMR による有機 EL 分子の配向および劣化解析」

(京大化研¹, 九大 OPERA², 日産化学工業(株)³) ○梶弘典¹, 福島達也¹, 福地将志¹, 山本順一¹, 藤村昂¹, 八尋正幸², 平田修造², ホヒョジョン², 平田修^{2,3}, 柴野佑紀³, 安達千波矢²

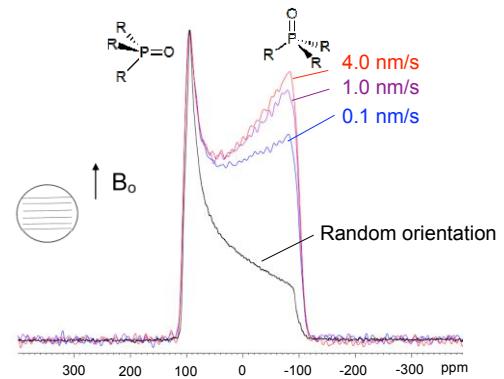


Fig. 3. ^{31}P CSA spectra of POPy_2 vacuum-deposited on glass substrates. The deposition rates are blue: 0.1 nm/s, purple: 1.0 nm/s, red: 4.0 nm/s. The spectrum for random orientation is also shown by black line.

WO₃薄膜表面におけるアセトアルデヒドの光触媒分解: 固体 NMR による反応機構の解明

青山学院大学理工学部 重里 有三

【本研究の背景と目的】 TiO₂ 光触媒は化学的安定性、安全性、低コストなどの理由から数多く存在する半導体光触媒の中で最も実用的に使用されている材料である。一方で、WO₃ 光触媒は太陽光や室内灯に多く含まれる可視光を吸収して光触媒活性を示す材料のひとつとして注目を集めている。これらの光触媒材料は多くの有害な有機物質を分解することができ、典型的な悪臭物質であるアセトアルデヒドの酸化分解については多数の報告例がある。しかし触媒表面でのアセトアルデヒドの反応メカニズムの解明を行った例はまだない。固体 NMR 法は原子レベルでの局所的解析が可能、非破壊観察が可能、比較的定量性に優れていることから、詳細な光触媒反応解析に用いられている⁽¹⁾。本研究では、アセトアルデヒドの光触媒反応機構の解明を行うことを目標とし、その第一歩として、光触媒表面へのアセトアルデヒドの吸着状態解析を行った。

【実験方法】 TiO₂ および WO₃ の粉末は 500°C で 3 時間真空焼成を行い、室温に戻してから表面に 1,2-¹³C-アセトアルデヒドを吸着させた。UV 照射せずに作製した試料を 5mm のガラス管に詰め、ガスバーナーで封緘したサンプルをローターに入れ、CP/MAS 法を用いて NMR 測定を行った。測定条件は磁場強度 9.4 T, MAS 回転速度 6 kHz, CP の接触時間 10 ms で行った。さらに昇温脱離ガス測定により室温から 400°C まで昇温した際の脱離分子の分析、IR 測定による光触媒表面吸着分子の解析も合わせて行った。

【実験結果・考察】 TiO₂ 粉末における結果を図 1 に示す。CP/MAS スペクトルから、TiO₂ 表面に吸着したアセトアルデヒド(30.0, 198.4 ppm)や分解した酢酸(23.2, 178.9 ppm)の存在が明らかとなった。それ以外にも、図 2 に示すような、2 分子のアセトアルデヒドがアルドール縮合した後、脱水したトランス-2-ブテナール(18.2, 134.9, 154.1, 194.0 ppm)および 3 分子のアセトアルデヒドが環化した 2,4,6-トリメチル-1,3,5-トリオキサン(20.2, 20.7, 98.2, 98.7 ppm)が生成していることがわかった。これらのアセトアルデヒドの多量体は昇温脱離ガス測定および IR 測定でも同様に生成していることを確認できた。光触媒上でアセトアルデヒドの多量体が生成したという報告例はなく、今後これらの物質が光触媒反応にどのような影響を与えているのかを調べる予定である。

(1) S. Pilkenton, S. Hwang, D. Raftery, J. Phys. Chem. B (1999), 103, 11152

【成果報告】

- 春季第 58 回応用物理学関連連合講演会 (2011 年 3 月 25 日 6.5 表面物理・真空)
25p-BC-13「固体 NMR 法による光触媒表面へのアセトアルデヒドの吸着状態解析」

青山学院大¹, 京都大² ○村田亜紀代¹, 塚本直樹¹, 岡 伸人¹, 福地将志², 福島達也², 梶 弘典², 重里有三¹

2. 7th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics
(March 14-16, 2011, Tokyo, Japan)

14p-P043 “Photocatalytic TiO₂ film deposited by rf reactive sputtering”

Kazuya Kanemoto⁽¹⁾, Akiyo Murata⁽¹⁾, Naoki Tsukamoto⁽¹⁾, Nobuto Oka⁽¹⁾, Masashi Fukuchi⁽²⁾, Tatsuya Fukushima⁽²⁾, Hironori Kaji⁽²⁾ and Yuzo Shigesato⁽¹⁾

(1) Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University, Japan

(2) Institute for Chemical Research, Kyoto University, Japan

【謝辞】 本研究は、京都大学化学研究所梶研究室との共同研究として行い、測定には同研究所の固体NMR装置を用いた。

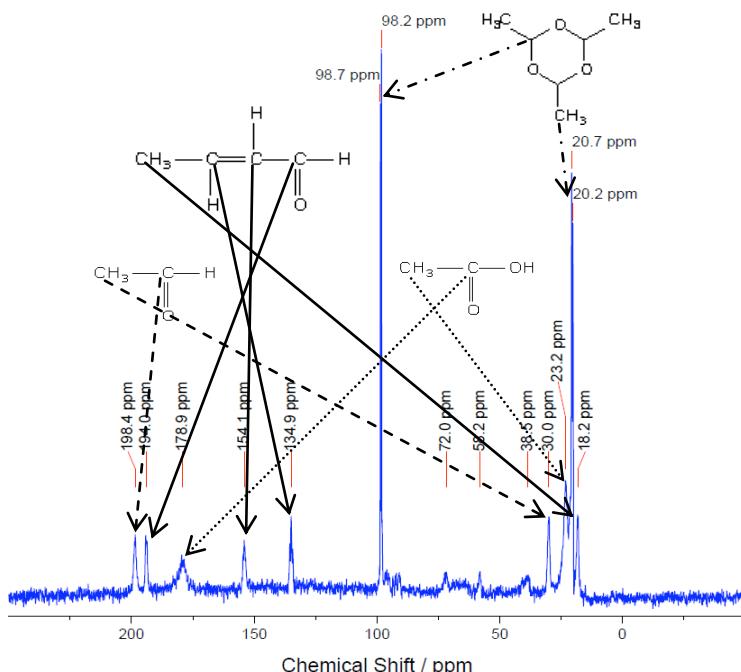


図1. TiO₂にアセトアルデヒドを吸着させた際のCP/MASスペクトル

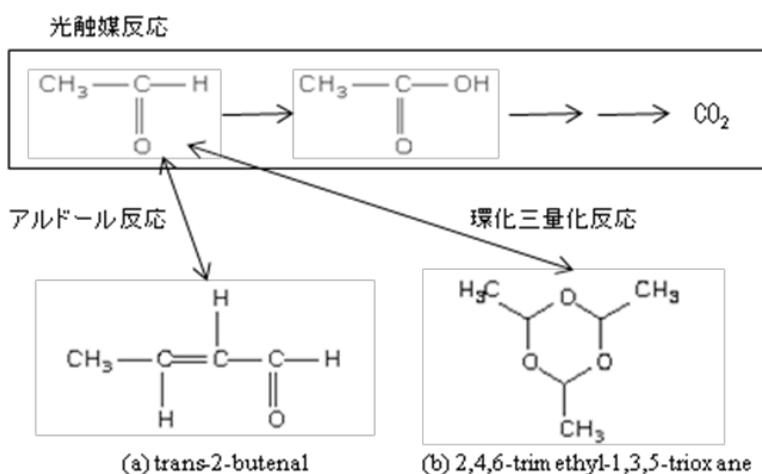


図2. 光触媒表面で生成した(a) trans-2-butenal および(b) 2,4,6-trimethyl-1,3,5-trioxane

窒化炭素の NMR 分析 NMR Study of Carbon Nitride

財部健一・岡山理科大学

目的 炭素と窒素からなる窒化炭素は組成比と結晶構造が変化に富んでおり、興味深い物性が期待されているものも少なくない。例えば、 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ や $c\text{-C}_3\text{N}_4$ はダイヤモンドかそれを上まわる体積弾性率が理論的に予測されているが確実な合成報告はない。あるいは層状の $g\text{-C}_3\text{N}_4$ は、光による水分解能が報告され興味がもたれている。本施設・機器利用型共同研究では、我々がプラズマを用いて合成しているアモルファス状の層状窒化炭素に対し、固体 NMR により構造解析を行い、その構造理解を深めることを目的とした。具体的には、最近、層状窒化炭素の層モデルとして triazine 単位からなるものと tri-s-triazine 単位からなるモデルが提唱されており(下図)、最終的には本試料がそれらの何れかであるか、あるいは何れでもないのかを NMR 研究も含めて明らかにすることを目指した。また、最近接の配位構造が同じではあるが、異なる層モデルによる NMR 理論計算もある。今回は試料合成が遅れたこともあり、課題を整理し予備的検討を行った。

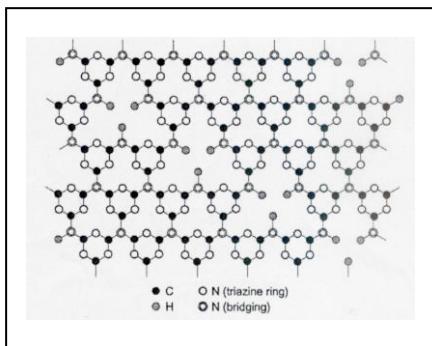


図 1 . Triazine 単位から成る $g\text{-C}_3\text{N}_4$ モデル。C の最近接構造は N 3 配位の 1 種類のみ。N は C 3 配位、C 2 配位、C 2 H 1 配位の 3 種類の最近接構造がある。D. Foy et al., *J. Solid State Chem.*, 182 165 (2009).

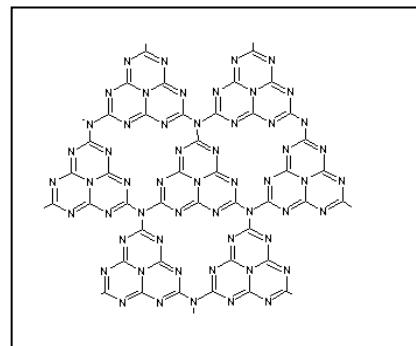


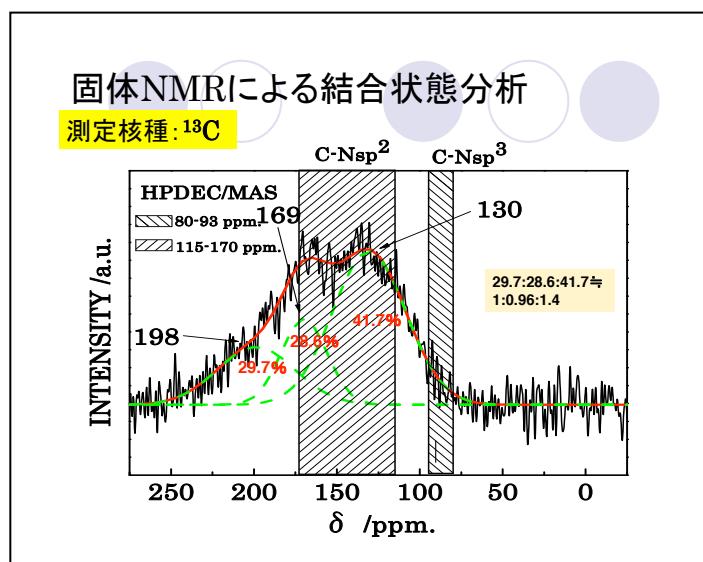
図 2 . Tri-s-triazine 単位から成る $g\text{-C}_3\text{N}_4$ モデル。C の最近接構造は N 3 配位の 1 種類のみ。N は C 3 配位、C 2 配位の 2 種類の最近接構造がある。M. J. Bojdys et al., *Chem. Eur. J.* 14, 8177 (2008).

実験方法

予備検討に用いた試料は次の通りである。試料合成は炭素と窒素プラズマを反応させて行った (Tabuchi et al., Jpn. J. Appl. Phys. 461596(2007))。合成条件は、マイクロ波電力 700W、原料窒素流量 10l/min、合成時間は 15min であった。試料形状は微粒子の集合体である。組成比は XPS 測定により C、N、O を定量し、H は経験則から推定している。また、FTIR 測定により NH₂、OH に基因する吸収を確認している。

実験結果と考察

下図に、我々が以前に測定した ¹³C NMR スペクトルを示す。この予備検討において、図中のハッチで示したところは理論計算 (Y. Yoon et al., Phys. Rev. Lett., 80, 3389 (1998)) による、C-N sp² 炭素（層状窒化炭素）、および、C-N sp³ 炭素（ダイヤモンド的 4 配位構造の炭素）の化学シフト領域である。測定結果はブロードなスペクトルとなっており、図中の破線で示した、三成分に分解できた。これら三成分のピークトップは、198, 169, 130 ppm であった。169 および 130 ppm の成分は、C-N sp² 炭素に帰属できるが、198 ppm の成分の帰属は現在のところ明確ではない。また、C-N sp³ 炭素に対応する成分は現状の S/N 比では観測されていない。



来年度、これらの明確になっていない点に加え、プラズマ合成したアモルファス状層状窒化炭素の構造に関する、さらなる理解を得たいと考えている。その目的のため、CP/MAS、DD/MAS 測定に加え、short-CP 測定、dipolar dephasing 測定、また、可能であれば RIDER 測定等を展開していきたい。さらに、化学シフト計算も併用できればと考えている。

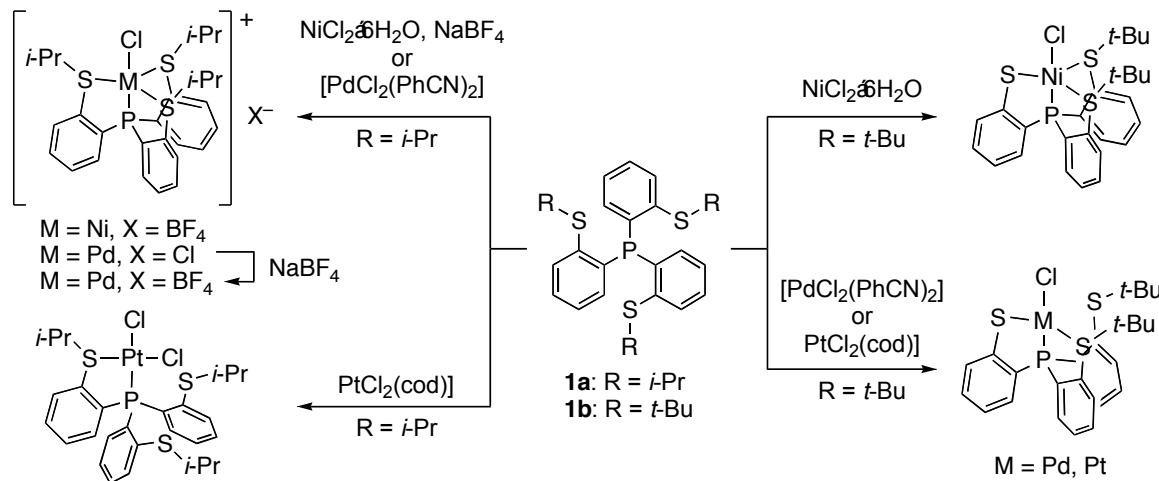
成果報告（論文、学会発表等） 現状ありません

新規三脚型四座配位子を用いた 遷移金属錯体の合成とその構造の解明

海野雅史・武田直弘（群馬大学大学院工学研究科）

【緒言】近年、三脚型四座配位子を有する遷移金属錯体が窒素などの小分子の活性化や不安定化学種の安定化等に有効であることが報告され、その化学が注目されている。しかしながら、1つのホスフィン部位と3つのチオまたはセレノエーテル部位を有する三脚型四座配位子に関する研究に関しては、 $(2\text{-MeEC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) 配位子を用いた6および10族金属の合成が報告されているのみであり、その構造の詳細や反応性についてはほとんど報告されていない。

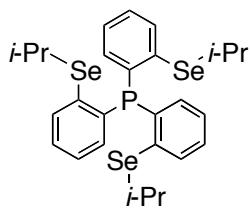
一方、既に我々は、三脚型四座配位子 **1a** が $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$, $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ と反応して Ni^{II} , Pd^{II} とは5配位錯体を、 Pt^{II} とは4配位錯体を形成することを明らかにしている (Scheme 1)。また、配位子 **1b** と10族金属錯体との反応では $t\text{-BuCl}$ の脱離反応が進行することを見いただしている。



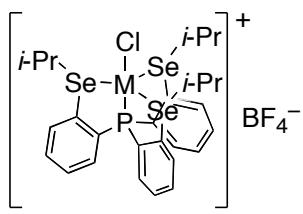
Scheme 1. Synthesis of group 10 metal complexes with ligand 1.

本研究では、三つのセレノエーテル部位と一つのホスフィン部位を持つトリス(2-イソプロピルセレノフェニル)ホスフィン配位子(**2**)を合成し、**2**を用いた10族金属錯体の合成とその性質について検討を行なった。

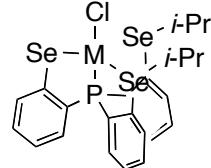
【結果・考察】配位子 **2** と $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の反応を NaBF_4 存在下室温で行ったところ、対応する五配位ニッケル錯体 **3** が生成した。一方、室温で配位子 **2** と $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ および $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ との反応を行ったところ、いずれの場合にも1つのイソプロピル基の脱離反応が進行し、4配位錯体 **4** および **5** が得られた。**2** の硫黄類縁体配位子 **1a** の10族金属錯体では、室温ではイソプロピル基の脱離反応は進行しないことがわかつて



2



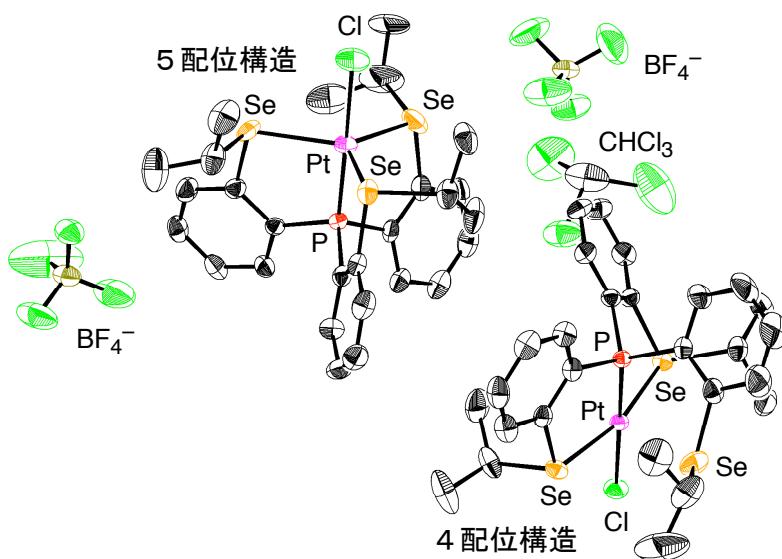
3: M = Ni; 6: M = Pd



4: M = Pd; 5: M = Pt

おり (Scheme 1), この結果は興味深い。また、これらの反応を NaBF_4 存在下 -40°C で行なったところ、いずれの場合にも脱離反応は進行せず、対応する Pd および Pt 錯体 6 および 7 が生成した。X 線結晶解析により、Pt 錯体 7においては、単結晶中に立体構造の異なる 2 つの分子が存在しており、一方が 4 配位構造を、もう一方が 5 配位構造を有していることが明らかになつた (Figure 1)。

Figure 1. X-ray crystal structure of Pt complex



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

成果報告（論文、学会発表）

論文

Synthesis and Structure of Group 10 Metal Complexes with New Tripodal Tetradentate Ligand Bearing One Phosphine and Three Thioether Moieties, N. Takeda, Y. Tanaka, F. Sakakibara and M. Unno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 83, 157-164 (2010).

Synthesis and Complexation of a New Tripodal Tetradentate Ligand, a Silyl Ligand Tethered with Three Thioether Moieties, N. Takeda, D. Watanabe, T. Nakamura, and M. Unno, *Organometallics*, 29, 2839-2841 (2010). 他 1 報

学会発表

3 つのチオエーテル部位を有する新規三脚型四座シリル配位子を用いた遷移金属錯体の合成とその性質、武田亘弘・渡邊大亮・上田岳志・富宇加剛広・海野雅史、第 57 回有機金属化学討論会、八王子、2010 年 9 月。

3 つのセレノエーテル部位とひとつのホスフィン部位を有する三脚型四座配位子を用いた 10 族金属錯体の合成、町井美香・金潤・武田亘弘・海野雅史、第 37 回有機典型元素化学討論会、室蘭、2010 年 11 月。他 14 件

高周期 14 族元素を骨格に含む新しい芳香族化合物の 物理化学的性質の解明

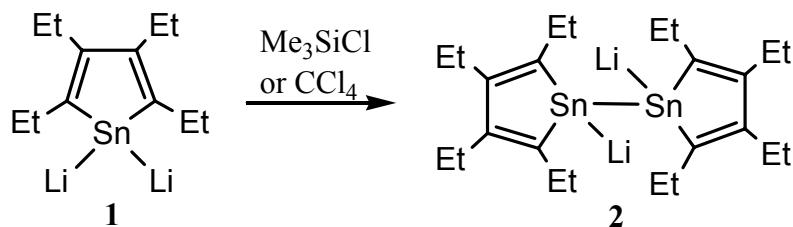
埼玉大学大学院理工学研究科物質科学部門・斎藤 雅一

1. 序論

芳香族性の概念は化学において重要な基礎概念の一つであるが、芳香族化合物の骨格を構成する元素は、一部の例外を除くとそのほとんどが第 2 周期の元素である。一方、最近、芳香族化合物の骨格を構成する炭素を同族で高周期の元素に置き換えると、その芳香族性がどのように変化するのかに興味が持たれている。このような研究は炭素をケイ素に置き換える研究に始まり、その後、ゲルマニウムやスズを導入した芳香族化合物が合成された⁽¹⁾。ごく最近、我々は最高周期の鉛を炭素 π 電子系骨格に組み込んでも芳香族性が発現することを見い出した⁽²⁾。しかし、このような研究は構造化学的な考察に留まっており、反応性や物理化学的な性質までが十分に解明されているとは言い難い。本研究では、我々が合成した高周期 14 族元素を骨格に含む新しい芳香族化合物の反応性や物理化学的な性質を明らかにすべく、今回はまず手始めに反応性を明らかにすることにした。

2. 結果と考察

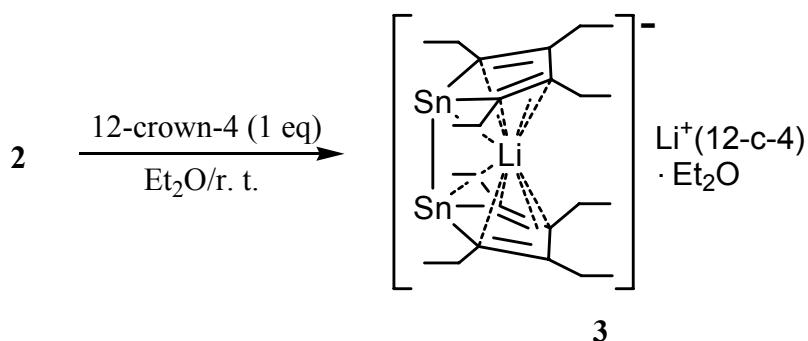
既に我々が合成しているテトラエチルジリチオスタンノール **1** は塩化 *t*-ブチルと反応し、1,2-ジリチオビスタンノール **2** を与える⁽³⁾。今回、**1** に塩化トリメチルシラン及び四塩化炭素を作用させても **2** が得られることがわかった(Scheme 1)。



Scheme 1 テトラエチルジリチオスタンノール **1** の新しい反応

続いて、1,2-ジリチオビスタンノール **2** に 12-クラウン-4 を作用させたところ、**2** と異なるオレンジ色の結晶を得たので、その X 線構造解析を行ったところ、予想外のリチウム原子が二つのスタンノール環に挟まれたサンドウィッチ型化合物 **3** であることが明らかになった(Scheme 2)。**3** の二つのスタンノール環には明確な炭素-炭素結合交替があったことから、この化合物には芳香族性がないと考えられた。しかし、この ^{7}Li

NMR を測定すると、 -7 ppm というかなりの高磁場領域にシグナルを観測した。この高磁場のシグナルはサンドウィッヂされたリチウム原子が芳香族反磁性環電流の影響を受けていると考へざるを得ない。従って、結晶中での構造と溶液中での NMR から判断される **3** の芳香族性には矛盾があることがわかった。



Scheme 2 リチウムサンドウィッヂ化合物 **3** の生成

そこで、サンドウィッヂ型化合物 **3** の芳香族性を検証するため、理論計算を行ったところ、スタンノール環にはかなりの芳香族性があることが示唆された。また、 ^7Li NMR の化学シフトを計算したところ、その計算値は実測値と近い値であったことから、溶液中でもサンドウィッヂ型構造を保持していることが示唆された。しかし、**3** が炭素—炭素結合交替がある芳香族化合物と結論付けられるかどうかを実験的に検証するためには、磁化率の異方性や磁気円二色性の測定が有効であると思われるが、現在までのところ、その考察には至っていない。

3. 今後の課題

サンドウィッヂ型化合物 **3** の磁化率の異方性や磁気円二色性を測定し、この芳香族性に関する実験的な検証を行う。

4. 参考文献

- (1) (a) M. Saito, R. Haga and M. Yoshioka, *Chem. Commun.*, 1002 (2002). (b) M. Saito, R. Haga, M. Yoshioka, K. Ishimura and S. Nagase, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 6553 (2005). (c) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Takeda, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1050 (2006).
- (2) M. Saito, M. Sakaguchi, T. Tajima, K. Ishimura, S. Nagase and M. Hada, *Science*, **328**, 339 (2010).
- (3) M. Saito, T. Kuwabara, C. Kambayashi, M. Yoshioka, K. Ishimura and S. Nagase, *Chem. Lett.*, **39**, 700 (2010).

放射光 X 線による遷移金属酸化物薄膜の電子状態と局所構造の解明

水牧仁一朗・(財)高輝度光科学的研究センター

本研究の目的

薄膜試料は格子定数のミスマッチを起源とする配向効果をはじめとして基板から様々な影響を受け結晶構造や磁性などの諸特性に変化を生じるが、試料体積が本質的にわずかであることにより実験的な研究の妨げになることが多い。遷移金属酸化物薄膜を酸化・還元したときに生じる酸素の整列および再配列に伴う構造と磁性の変化を研究する上で、高輝度・高感度の放射光 X 線回折は非常に強力な実験手法である。なぜならば、微量な試料に対してもその構造・化学結合・磁性を高感度に検出できる利点を持つからである。

LaNiO_2 は無限層構造を有する酸化物であり、 d 電子配置が銅酸化物高温超伝導体と同じ d^9 であると同時に平面四配位 NiO_2 面を有することから興味深い物性が期待される。合成には通常ペロブスカイト構造の LaNiO_3 を還元する方法が用いられるが、この場合異方性の大きい系であるにもかかわらず単結晶試料を得ることは非常に困難である。京都大学化学研究所の島川グループは薄膜試料から出発して水素化カルシウム CaH_2 を用いて鉄無限層構造酸化物 $A\text{FeO}_2$ ($A=\text{Sr}, \text{Ca}$) や LaNiO_2 の単結晶薄膜合成に成功している。そこでこの方法により得られた単結晶薄膜試料の配向と電子状態を SPring-8において詳細に解析した。また、本研究を補完する目的で研究集会も併せて開催した。

実験方法

前駆体ペロブスカイト酸化物 LaNiO_3 は京都大学化学研究所の島川祐一・市川能也がパルスレーザ蒸着法により SrTiO_3 (100) 単結晶基板上に作成した。典型的な膜厚は 100nm 程度である。グローブボックス内で CaH_2 と薄膜試料を pyrex 管にセットし真空封入した。その後 280°C において加熱することで還元反応を行った。前駆体 LaNiO_3 の形成および還元後の LaNiO_2 の大まかな配向については通常の X 線装置を用いて確認した。次に還元後の無限層酸化物に対して、JASRI 水牧仁一朗・木村滋・坂田修身により SPring-8 にて放射光 X 線を用いた詳細な逆格子マップ測定・X 線吸収スペクトル測定を行った。

実験結果・議論

前駆体 LaNiO_3 は擬立方晶の記法で(001)配向であった。280°C での還元の結果、反応開始 30 分後に中間相である $\text{LaNiO}_{2.5}$ が出現した後、2 時間後には(001)配向(c -配向・ NiO_2 面と薄膜表面が平行)の無限層 LaNiO_2 が得られた。さらに熱処理を進めると還元反応は起こらないものの、配向が(100)(a -配向・ NiO_2 面と薄膜表面が垂直)に変化し、3 時間

後には(100)配向が単相として得られた(図1)。無限層 LaNiO_2 は面内格子定数 d_{001} が 3.96\AA であるのに対して面間格子定数 d_{100} が 3.38\AA とこれら二つの格子定数の差が非常に大きいこと、一方 SrTiO_3 (100) 基板表面は正方格子であることから配向方向に関するより詳細な検討が必要と考え、SPring-8 BL13XU ビームラインを用いて高感度な逆格子マップ測定を行った。その結果、3時間還元の試料では図2に示すように薄膜面内に互いに直交した二つのドメインが存在することが判明した。

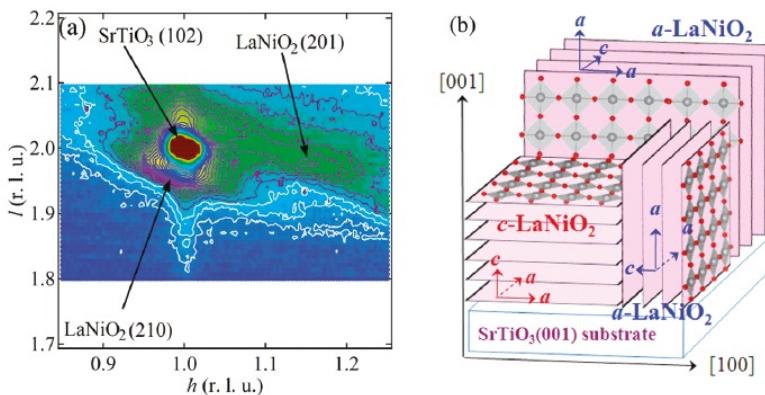


図2 : LaNiO_2 薄膜の逆格子マップおよびtwin domain。

BL39XUビームラインにて蛍光モードで水平直線偏光の放射光を使いX線吸収スペクトルを測定した。結果を図3に示す。無限層 LaNiO_2 のNi K吸収端は(001)配向・(100)配向ともに前駆体 LaNiO_3 のそれからシフトし、確かに Ni^{+} となっていることが確かめられた。(001)配向の薄膜試料では、薄膜面に垂直な偏光の入射光を用いた場合の方が面内偏光の入射光の場合よりも 8330eV から 8340eV の間のブリエッジの構造が増強されていた。これは NiO_2 面内と面間の大きな異方性を示すものである。一方、(100)配向の試料では図1(b)に示したような二つのtwin domainの存在により、面内のXASの方が面間のそれより増強されていた。これらの結果はさらに、両配向の試料ともNiの価数は同じであること、言い換えれば CaH_2 還元剤中の2時間処理((001)配向)と3時間処理((100)配向)の間でNiの価数が変わらないことを示唆している。

結論

還元剤として CaH_2 を用いた低温反応の結果として LaNiO_3 単結晶薄膜から無限層構造

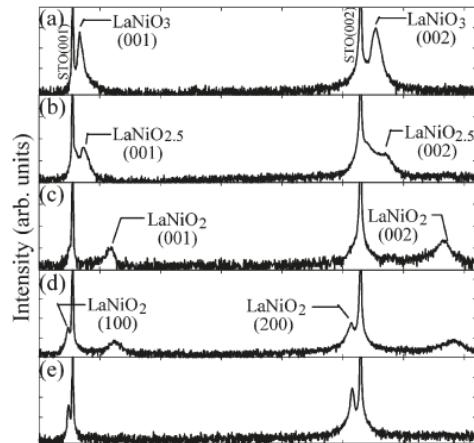


図1 : LaNiO_x 薄膜の $2\theta-\omega$ 測定結果。

還元時間により無限層構造 LaNiO_2 の配向が制御できることがわかったので、これら二つの配向の試料それぞれについて分光測定を行うことで NiO_2 面内の電子状態と NiO_2 面間の電子状態を実験的に明らかにできる。そこでSPring-8

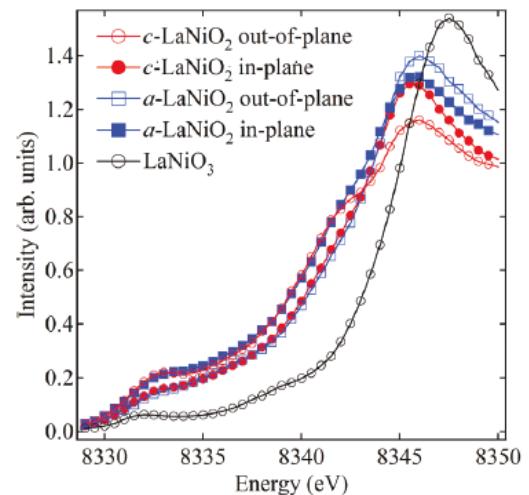


図3 : LaNiO_2 薄膜の XAS スペクトル。

LaNiO_2 を得た。 LaNiO_2 の配向はまず(001)配向となり、その後(100)配向になることが明らかとなった。(100) 配向試料には互いに直交する 2 つの twin domain があること、この配向変化の際 Ni の価数に変化がないことも示された。

成果報告

本研究の結果は M. Kawai, K. Matsumoto, N. Ichikawa, M. Mizumaki, O. Sakata, N. Kawamura, S. Kimura, and Y. Shimakawa, “Orientation Change of an Infinite-Layer Structure LaNiO_2 Epitaxial Thin Film by Annealing with CaH_2 ,” として Crystal Growth and Design, **10**, 2044 (2010)に発表された。

開催した研究集会

本共同利用研究の主眼である放射光 X 線を用いた遷移金属酸化物薄膜の電子状態に関する実験的研究を周知し、かつ放射光物質科学のより広い視点から本研究へのフィードバックとする目的で、SPring-8 利用者懇談会・磁性分光研究会と共に 2010 年 11 月 5 日と 6 日の 2 日間にわたり京都大学宇治キャンパス・おうばくプラザセミナー室において第 5 回磁性分光研究会を開催した。

内容

本研究会は後掲のプログラムに従って行われた。

11 月 5 日は X 線散乱の今日的な応用として様々な観測機構や観測対象物質についての発表および議論がなされた。具体的には、共鳴非弾性 X 線散乱による電子励起の実験的観測および理論的な考察について・ Pu 薄膜試料における 4f 準位が関与する光電子分光・Fe 錯体の back-bonding 効果・ Cu 2p の XPS における非局所効果・Yb 系準結晶の中間価数状態について、などの報告が行われた。また X 線磁気円二色性に関して、クラスレート化合物・鉄系超伝導体での実験結果が示され、極限下測定条件として高圧力下およびパルス強磁場下での観測結果が紹介された。

11 月 6 日は構造・物性と電子状態の詳細な研究の視点から、マルテンサイト合金の磁気構造解析における課題・ SmMnO_3 における Sm-Mn モーメント間の相間に起因する磁気誘電異常・銀鉛酸化物超伝導体 $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ の輸送特性・小さな電荷移動エネルギーを持つ遷移金属化合物の放射光分光に関して報告・議論が行われた。本研究会では無機物質を研究対象としたものが主であったが、有機金属を用いた触媒の局所構造と反応機構の研究に XAFS を応用した結果についても示され聴衆の耳目を集めた。最後に、我々のグループの研究結果である A サイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物の結晶構造・物性・電子状態の発表で本会議は締めくくられた。

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

第5回 磁性分光研究会

X線分光学による 物質科学へのアプローチ

日時: 2010年11月5日(金) - 6日(土)

会場: 京都大学・化学研究所・宇治おうばくプラザ・セミナー室4&5

プログラム

2010年11月5日(金)

- 13:05-13:35 「共鳴非弾性X線散乱による電子励起の観測」 石井賢司(JAEA)
13:35-14:05 「遷移金属化合物における共鳴非弾性X線散乱の理論」 野村拓司(JAEA)
14:05-14:35 「Pu薄膜の4f光電子分光」 田口宗孝(理研)
14:35-15:05 「鉄化合物の電子状態におけるback-bonding効果」 難波優輔(岡大)
15:15-15:45 「Cu-2pXPSの非局所効果」 水牧仁一朗(JASRI)
15:45-16:15 「Yb系準結晶の中間価数状態」 綿貫徹(JAEA)
16:15-16:45 「強磁性クラスレートEu₈Ga₁₆Ge₃₀ならびにSi置換系におけるXMCD」 鬼丸孝博(広大)
16:55-17:25 「Mn₃GaCのXMCDによる高圧下磁性研究」 河村直己(JASRI)
17:25-17:55 「鉄系超伝導体EuFe₂As₂における高圧下XMCD測定」 松林和幸(物性研)
17:55-18:25 「パルス強磁場XAS/XMCDでみる価数揺動現象」 松田康弘(物性研)

2010年11月6日(土)

- 9:05- 9:35 「マルテンサイト合金の磁気構造解析における課題」 松岡由貴(奈良女大)
9:35-10:05 「均一系有機金属触媒研究におけるXAFS利用:
反応中間体の局所構造解析と反応機構の解明」 高谷光(京大化研)
10:05-10:35 「SmMnO₃におけるSm-Mnモーメント間の相関に起因する磁気誘電異常」 木村剛(阪大)
10:45-11:15 「銀鉛酸化物超伝導体Ag₅Pb₂O₆の輸送特性
-希薄3次元電子ガス系としての側面から-」 米澤真吾(京大)
11:15-11:45 「小さな電荷移動エネルギーを持つ遷移金属化合物の放射光分光」 溝川貴司(東大)
11:45-12:15 「Aサイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物の結晶構造・物性・電子状態:
材料サイドからのX線分光学への期待」 島川祐一(京大化研)

発表者 [名前 (所属機関・部局)]

石井賢司(JAEA)

松林和幸(東京大学物性研究所)

野村拓司(JAEA)

松田康弘(東京大学物性研究所)

田口宗孝(理化学研究所)

松岡由貴(奈良女子大学)

難波優輔(岡山大学)

高谷光(京都大学化学研究所)

水牧仁一朗(JASRI)

木村剛(大阪大学)

綿貫徹(JAEA)

米澤真吾(京都大学)

鬼丸孝博(広島大学)

溝川貴司(東京大学大学院)

河村直己(JASRI)

島川祐一(京都大学化学研究所)

他、参加者を含め総計約 40 名

東アジア圏の若手レオロジストのための第6回ワークショップ

櫻井伸一・京都工芸繊維大学大学院

【研究集会の開催場所・日程】

化学研究所の渡辺宏教授とともに、山形大学の杉本昌隆准教授と連携し「東アジア圏の若手レオロジストのための第6回ワークショップ（IWEAYR-6）」を、山形県蔵王町にあるヒルズサンピア山形にて、2011年1月20-22日に開催した。

【研究集会の開催趣旨】

このワークショップの開催趣旨は、近い将来に（特にアジア圏における）物質科学およびレオロジー分野の研究の中核を担う大学院生および若手研究者の国際連携・交流を深め、研究の活性化を図ることである。また、研究発表の場を提供し、共同研究等のさらなる発展的交流を目指す場を提供することにある。

【研究集会の経緯】

このワークショップは、第1回の2006年ソウルを皮切りに、第2回は京都（会場：京都工芸繊維大学）、第3回は上海、第4回はタイのナコンラチャシマ、第5回はプサンにて、毎年1月に開催されてきた。

【研究集会の形式】

口頭発表は1会場のみで、英語で行われた。発表件数合計48件。会場が複数にわたる場合、聴衆が分散してしまい、参加者相互の交流を活発にするという開催趣旨に反するため、1会場という設定にした。司会は博士後期課程の学生、ポスドク、若手教員が行ったが、口頭発表後の質問やコメントは、博士前期課程学生からも活発になされた。

口頭発表のみならず、ポスターセッションも行った。なお、上述と同様の理由で、ポスターセッションを行っている間は、口頭発表は行わず、全ての参加者がポスターセッション会場に行けるようにした。発表件数合計16件。

【研究発表の内容】

高分子材料やソフトマターの単純流体、単純固体の基礎レオロジーの理論、シミュレーション、実験（ガラス状態、ガラス転移を含む）、新しい実験手法の開発に関する研究発表が多数あったが、そのような基礎的研究のみならず、ポリマーブレンドや高分子ブロック共重合体、ナノコロイドや超微粒子分散系、ナノコンポジット、ナノファイバー、ゲル、ラテックスなど、多岐に及ぶ材料の粘弾性的性質に関する研究発表が

あった。また、食品や生体関連材料のレオロジーなど、単に構造材料に留まることなく、広い応用分野からの研究発表がなされた。小角 X 線散乱法によるナノ構造解析や異色なところでは、温度勾配による対流発生に関するものや、構造制御、結晶化挙動の研究発表もあった。これらの発表と質疑応答を通じて、国を超えた若手研究者の間の交流・連携を活性化することができた。

【参加者】

今回は過去最多数である 105 名の参加者を集め、表記の開催趣旨を十二分に達成した。参加者の国別内訳は、日本 56、韓国 32、中国 14、タイ 3 であった。

【おもな参加者（教員）】

Ki-Won Song 韓国 プサン大学 教授

Youngdon Kwon 韓国 Sungkyunkwan 大学 教授

Kyung Hyun Ahn 韓国ソウル大学 教授

Kwang Soo Cho 韓国 Kyungpook 大学 准教授

In Chul Um 韓国 Kyungpook 大学 准教授

Wei Yu 中国 上海交通大学 教授

Kang Sun 中国 上海交通大学 教授

Zhengzhong Shao 中国 Fudan 大学 教授

Visit Vaosoongnern タイ スラナリー工科大学 准教授

小山清人 山形大学 教授・副学長

櫻井伸一 京都工芸繊維大学教授

渡辺宏 京都大学教授

井上正志 大阪大学 教授

滝本淳一 山形大学 教授

杉本昌隆 山形大学 准教授

西岡昭博 山形大学 准教授

高橋良彰 九州大学 准教授

谷口貴志 京都大学 准教授

岡本茂 名古屋工業大学 准教授

増渕雄一 京都大学 准教授

浦川理 大阪大学 講師

高田晃彦 九州大学 助教

松宮由実 京都大学 助教

畠山多加志 京都大学 助教

Sathish Sukumaran 山形大学 助教

【要旨集】 <http://rheology.jp/iweayr-6/index.php?Abstract>

【研究集会のプログラム】

Day1 (Jan 20)

	Chair	Title	Speaker
9:00 - 9:15	Shogo Nobukawa	LAOS Responses of Strain Input Composed with Several Frequencies	Mirin Lee
9:15 - 9:30		Boundary Widths of Shear Banding in a Curved Couette Cell	Changkwon Chung
9:30 - 9:45	Ju Min Kim	Orientation of Crystalline Lamellae in Poly(ethylene glycol) Crystallized Under a Horizontal Temperature Gradient	Go Kimura
9:45 - 10:00		Numerical Simulations of Viscoelastic Flows in Porous Media	Hai Long Liu
10:00 - 10:15		Viscoelasticity of Pullulan in Ionic Liquid BmimCl	Hao Hu
10:15 - 10:45		Break	
10:45 - 11:00	Yumi Matsumiya	Component Dynamics of PS / PVME Blend	Arisa Tanaka
11:00 - 11:15		Brownian Dynamics Simulation of Particle Suspensions under Large Amplitude Oscillatory Shear Flow	Chan Hyung Park
11:15 - 11:30		Replication Behavior of High Aspect Ratio Micro-Surface Features by Injection-Compression Molding	Hajime Suzuki
11:30 - 11:45	Fengyuan Yu	Rheology and Dynamics of Highly Branched Polymers	Hiroshi Iwawaki
11:45 - 12:00		Micro-rheological Behaviors of a Wormlike Polyelectrolyte Chain in Simple Flows by Single Molecule Imaging	Jeong Yong Lee
12:00 - 13:30		Lunch	
13:30 - 13:45	Jiyu Li	Anisotropic Nonlinear Optical Properties of Gold Nanorods introduced in Block Copolymers	Akihiro Iwata
13:45 - 14:00		Viscoelastic Properties of Silk Fibroin in Ionic Liquid	Hiroshi Ichikawa
14:00 - 14:15	Takashi Uneyama	Active Microrheology of a Colloidal Suspension by Brownian Dynamics Simulations	Jun Dong Park
14:15 - 14:30		Dielectric and Mechanical Relaxation of Miscible Poly (vinyl acetate) / Poly (methyl glycidyl ether) Blends	Azusa Shimizu
14:30 - 14:45		Structures and Dynamics of Bidisperse Polyethylene Nanocomposites	Adisak Takhulee
14:45 - 15:15		Break	
15:15 - 15:30	In Chul Um	A Study on Micro-Convections Induced in a Polystyrene / Diethyl Malonate Solution Thin Layer under a Temperature Gradient	Hui Liu
15:30 - 15:45		Effect of Rice Flours on Baking and Rheological Properties of Pure Rice Dough	Keiji Katsuno
15:45 - 16:00		Monte Carlo Simulations Investigating the Dynamics Property of Cyclic and Linear Poly(ethylene oxide) Blend in the Melt	Kesorn Merat
16:00 - 16:15	Wook Ryol Hwang	Dynamic Viscoelasticity Measurement at High Frequency Region Using Laser Particle Tracking (LPT)	Ken Morishima
16:15 - 16:30		The Effect of Diol on LAOS Behavior of Chitosan/β-glycerolphosphate Hydrogel	Shanling Lu
16:30 - 16:45	Tao Yang	Rheo-dielectric Measurements and PTV Analysis for Linear and Star Polyisoprene under Shear Flow	Kazushi Horio
16:45 - 17:00		Grain Growth Process of a Block Copolymer Studied by SAXS and Rheology	Akihumi Matsushita
17:00 - 19:00		Poster	
P01		Nonlinear Viscoelastic Behavior of Concentrated Xanthan Gum Systems in Large Amplitude Oscillatory Shear Flow Fields	Ji Seok Lee
P02		The Structural Characteristics and Rheological Properties of Polymers Produced by Micro Organism	Chang Hyun Bae
P03		The Relationship between the Rheological Properties and Wet Spinnability of Regenerated Silk Fibroin Solution with Various Molecular Weights and Concentrations	Da Eun Chung
P04		The Effect of Sample Handling Condition on the Rheological Measurement of Regenerated Silk Fibroin Formic Acid Solution	Hee Jung Cho
P05		Thermal and Rheological Properties of Amorphous Rice Flour/PLA Hybrid Material	Hisanobu Kogawa
P06		The Effect of Sericin Content on the Rheological Properties and Wet Spinnability of Regenerated Silk Fibroin Solution	Hyun Ju Kim
P08		Cell-Specific Cytotoxicity of Magnetite Nanoparticles	Jing Ding
P09		Phase Behavior of Miscible Polyisoprene/Poly(4-trimethylsilylstyrene) Blends	Koji Sumida
P10		Viscoelastic Properties of Symmetric Poly(styrene-b-2-vinylpyridine)	Long Fang
P11		Properties of Uniaxial Elongational Viscosity of ETFE with Long-Chain Branch	Satoru Imai
P12		Effect of Addition of Amorphous Rice Flour on the Rheological Properties and Baking Quality of Pure Rice Dough	Seigo Murakami
P13		Focusing and Deformability-based Separation of Red Blood Cells by Elasto-Inertial Particle Focusing	Seungyoung Yang
P14		Particle Migration in Shear-thinning Fluids Confined in a Rectangular Microfluidic Channel	Sung Won Ahn
P15		The Rheological Properties of Cellulose Ether Aqueous Solutions with Various Molecular Weights, Substitution Types, and Substitution Degrees	Young Jin Yoo
P16		Characterization of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride/Water/Organic Solvent Mixtures	Naru Kawahara
19:00 - 21:00		Dinner	
21:00 -		Free Discussion	

Day2 (Jan 21)

	Chair	Title	Speaker
9:00 - 9:15	Takashi Taniguchi Visit Vao-soongnern	Model Calculations for Strain-Frequency Superposition of Large Amplitude Oscillatory Shear	Jung-Eun Bae
9:15 - 9:30		Dynamics of Isoprene Block in Styrene-Isoprene Block Copolymer Forming Spherical Isoprene Domains	Keisuke Hiramoto
9:30 - 9:45		Polysaccharide-based Hybrid Microgels with Stable and Reversible Photoluminescence	Sheng Song
9:45 - 10:00		"Ordering" of Microphase-separated Structures Induced by Mechanical Stimuli in a Semidilute Solution of an Ultra-high-molecular-weight Block Copolymer	Takayuki Suzuki
10:00 - 10:15		Dynamics in Miscible Blends of Polyisoprene and Poly(p-tert-butyl styrene) : Thermo-Rheological Behavior of Components	Quan Chen
10:15 - 10:45		Break	
10:45 - 11:00	Sathish Sukumaran	Rheological Properties of Sodium Alginate-Gelatin Gels	Masashi Nakamura
11:00 - 11:15		Dynamics and Sensitivity of Newtonian Slot Coating Flows Using 1-D and 2-D Models	Si Hyung Lee
11:15 - 11:30	Changkwan Chung	Diffusion of Long and Short DNA in Particle Suspensions with Various Particle Size	Ryo Saito
11:30 - 11:45		Multiple Phase Transitions in Binary UHMWPE/Diluent System	Sijun Liu
11:45 - 12:00		Rheological Behavior of Tri-Block Copolymer (SEEPS)/Oil Blends Effect of Molecular Weight of Oil	Ryohei Takahashi
12:00 - 13:30		Lunch	
13:30 - 13:45	Hongbin Zhang Hyyn Wook Jung	Interfacial Slip between Polypropylene and Polystyrene Melts in Capillary Flow	Ryohei Komuro
13:45 - 14:00		Effect of Blending Poly (D,L-lactic acid) with Poly(ethylene glycol) on the Higher-Order Crystalline Structure of Poly(ethylene glycol) as Revealed by Small-Angle X-Ray Scattering	Tien Nguyen Dung
14:00 - 14:15		Effect of Particle Size on the Viscoelasticity of Latex Dispersions with Associating Polymers	Shinya Suzuki
14:15 - 14:30		Crystallization and Phase Separation in Poly(lactic acid) /Poly(ethylene glycol) Blends	Yafang Xu
14:30 - 14:45		Viscoelasticity of Silk Fibroin Fiber Reinforced Poly (ϵ -caprolactone) Biocomposite and Its Application as Tissue Engineering Scaffold	Wei Li
14:45 - 15:15		Break	
15:15 - 15:30	Akihiro Nishioka Kyu Hyun	Dynamics of PtBS-PI-PtBS Triblock Copolymer in Disordered State	Shiro Katakura
15:30 - 15:45		Effect of the Rheological Properties of PCL Melts on Scaffold Fabrication with Controlled Pore Structure by a New Melt Deposition System	Wenbo Jiang
15:45 - 16:00		Effect of Viscosity on Fabricated Hollow Silica Fiber by Electrospinning	Shun Noguchi
16:00 - 16:15		The Dynamics of Colloidal Particle Suspensions Studied by Stochastic Rotation Dynamics Simulation	Young Ki Lee
16:15 - 16:30		Multiscale Simulation of Polymer Melt	Takahiro Murashima
16:30 - 17:00		Break	
17:00 - 17:15	Osamu Urakawa Takahiro Murashima	Draw Characteristics of All Aromatic Copolyester Melts in Electrospinning	Takashi Eguchi
17:15 - 17:30		Shear-induced Crystallization and Rheological Behavior of Isotactic and Syndiotactic Polystyrene	Yunfeng Zhao
17:30 - 17:45		Mixing Rule for the Entanglement Length(a) and Local Dynamics of P I/PtBS Miscible Blend	Yohji Kawasaki
17:45 - 18:00		Crystallization Behavior of LCB PP/POE Blends	Zinan Zhang
18:00 - 18:15		Glass Transition of Polystyrene Derivatives in Solution	Yutaro Iwasa
18:15 - 18:30		Stress Overshoot Behavior of Concentrated Xanthan Gum Systems on Start-up of Steady Shear Flow	Ji Seok Lee
18:30 - 19:30		Break	
19:30 - 21:30		Dinner	
21:30 -		Free Discussion	

【写真】

(上) 集合写真 ① 山形蔵王町の遠景を背にして。(下) 集合写真 ② ヒルズサンビア山形玄関前にて。



2. 国際会議、シンポジウム・研究会報告

第1回世界加速器会議

(The 1st International Particle Accelerator Conference (IPAC 10/Kyoto, Japan: IPAC'10)
の開催

開催の経緯

平成22年5月23日（日）から28日（金）にわたって、京都宝ヶ池の国立京都国際会館を会場として、世界32か国から1244人（国外871人、国内373人）に及ぶ参加者を得て、第一回の世界加速器会議を開催した。従来、粒子加速器に関する国際会議は、北米、欧州及びアジアにおいて、(北米)加速器会議(Particle Accelerator Conference:PAC)、欧州加速器会議(European Particle Accelerator Conference : EPAC)及びアジア加速器会議(Asian Particle Accelerator Conference : APAC)という名称で、それぞれ独立に開催されてきた。しかし平成19年6月に米国で開かれた、国際加速器会議連合(International Association of Particle Accelerator Conferences : IAPAC)の会合において、これら3つの会議を世界加速器会議(International Particle Accelerator Conference : IPAC)としてひとつに纏め、これら3つの地域を3年周期で移動して、全世界で統一的に開催するという日本の主張が認められ、その第1回目を日本で開催することが決定された。

今年度から京都大学化学研究所（以下、化研と略す）は「化学関連分野の深化・連携を基軸とする先端・学際研究拠点」となり、共同利用・共同研究拠点として機能しているが、その活動の一環として、国内の高エネルギー加速器研究機構(KEK)等の関連機関との共催に準ずる形で、上記の国際会議の実質的な運営の中心的役割を果たして来た。会議内容などの概略を以下に説明する。

会議の運営

会議は日本学術会議、(社)日本物理学会、日本加速器学会、(社)日本原子力学会の主催で開催され、化研はKEKと共に、共催に準ずる形で運営に携わった。また、京都大学、放射線医学総合研究所、理化学研究所、日本原子力研究開発機構、大阪大学等の主要関連機関が後援を行った。この会議の開催に当たっては、KEKから国際組織委員長としての生出勝宣及び名誉議長黒川眞一を筆頭に多数の国内実行委員会メンバーが加わり、国際プログラム委員会委員長の化研の野田章及び化研から放射線医学総合研究所に転出した現地実行委員長、白井敏之を中心とする関西の実行委員会メンバーとの密接な協力のもとに会議を運営した。その際、ヨーロッパのCERNのChristine Petit-Jean-Genazが会議のConference Coordinatorとして参加・協力をを行い、Joint Accelerator Website (JACoW)議長のドイツ、GSIのVolker Schaaとの協力のもと、会議へのAbstractの受付に始まり、ProceedingsのPaperの受け付け等の会議報告書作成業務全般をOnline化して自動的に遂行するシステムを国内組織委員会の担当者との密接な連携の下にいち早く完成させ、会議終了後まもなくProceedingsの第1版が参加者に閲覧可能となった。

この会議のプログラムの作成に当たっては、IPAC'10 を名実共に全世界的なものにするため、国際組織委員会はもちろん、特にプログラム委員会の委員はアジアからの委員 50% と欧米からの委員 50% で組織され、アジアから 50 名、ヨーロッパ及び北米からそれぞれ 25 名で構成される Scientific Advisory Board からの推薦を元に招待講演及び口頭発表の選定を行った。決定されたプログラムでは招待講演がアジア、ヨーロッパ及び北米からそれぞれ 16, 18, 16 件（アジアは後述の千玄室家元の特別講演を加えると 17 件）、投稿論文から選定された口頭発表はアジア、ヨーロッパ及び北米からそれぞれ 18, 14, 13 件となり、プログラムの上からも地域に偏在することなくグローバルな会議として運営が行われたことを如実に示す結果となった。

平成 22 年 5 月 23 日から 8 日間にわたって開催された IPAC'10 のプログラムは http://ipac10.org/uploads/Main/IPAC10_Synoptic_30.pdf に掲載されているが、膨大なためここに再掲はしない。5 月 23 日の初日は夕刻から Student poster session があり、120 件余りの発表があったのを皮切りに、翌 24 日の開会式の後、ドイツ電子シンクロトロン研究所(DESY) の A. Wagner 氏による "International Collaboration with High Energy Accelerators" と題された招待講演があり、加速器分野の歴史から今日の国際プロジェクトへの取り組みまでが報告された。これを始めとして、最終日の 28 日までに約 100 件の口頭発表、約 1600 件のポスター発表があり、企業展示も 88 ブースと盛況であった。



口頭発表は京都国際会館のメインホールと 2 階の会議場 A の 2 会場で、一部を並列にして行われ、3000 平米を有するイベントホールでは、ポスター発表と企業展示が行われた。

5 日目の 5 月 27 日（木）の午後には会議の母体国際学術団体 IAPAC を代表して、アジア将来加速器委員会(Asian Committee for Future Accelerators : ACFA)から最近で最も重要なかつ独創的な研究を行ったとして、若手部門ではブルックヘブン国立研究所の Mei Bai 氏、全体部門では中国清華大学の Jie Wei 氏、この分野で特に際立った功績を挙げたとして、欧州合同原子核研究所(CERN) の Steve Myers 氏が表彰され、それぞれ講演を行った。これに引き続き会議の運営、プロシーディングスの編集に貢献した JACoW チームの表彰及び初日の Student Poster Session の審査に合格した 2 名に賞が授与された。引き続き、茶道裏千家の千玄室大宗匠による "The Spirit of Tea" と題する日本文化に関する含蓄の深い特別講演が行われ、聴衆に深い感銘を与えた。



会議開催の意義

粒子加速器は、素粒子・原子核物理学の実験において、中核をなす装置であり、それを学問的に研究する加速器・ビーム物理学は、さまざまな先端技術からビームの物理までを含んだ、非常に幅広い学問分野である。特に、最近は国際リニアコライダー計画や、高エネルギー加速器研究機構の B ファクトリー加速器のアップグレード (SuperKEKB)、欧州原子核研究機構 (CERN) の Large Hadron Collider (LHC) の運転開始と、加速器分野において今までよりも一層の世界的協力体制が必要となっている。この時期に全世界が一体となって、この分野の中心となる国際会議を開催した事は、今後の加速器科学のみならず、物理学にとっても、誠に時宜にかなったものであった。

会議開催の主要成果

我国及び世界の加速器の研究及びその応用の発展に大きく寄与することができた。素粒子・原子核を始めとする基礎物理学から蛋白質の構造解析、更に粒子線によるがん治療に至る加速器ビームの応用にいたるまで、様々な研究発表と活発な議論により、これまでより一層、研究者間の交流及び情報交換が行われ、共同研究が促進された。また、この第一回目の会議をアジアの日本で開催することで、我国のみならず広くアジア各国の粒子加速器に関する研究成果を、全世界にむけてアピールすることができ、また同時に日本のリーダーシップが確認された。

当会議では表 1 に示したように化研をはじめとする諸機関からの Fund を得て、95 名に及ぶ全世界の学生や若手研究者を招聘する事ができた。彼らの中

表 1. IPAC'10 の Student Grant

Region	Fund	Number (Person)	Amount (J¥)
EU	EPS-AG	35	5,911,500
	IPAC'10	11	2,087,000
North America	APS-DPB	8	1,336,400
	IPAC'10	4	701,515
Asia	HE. ACC., ICR, RNCP	14	1,862,777
	IPAC'10	9	1,368,665
Russia	IPAC'10	10	2,110,000
Young Researcher	IUPAP	4	828,000
Total		95	16,205,85

(Total Funds covered by IPAC'10: 6,267,180 J¥)

には外国の国際会議に初めて出席した者も多く、彼らにとって加速器科学の最前線で活躍する研究者の発表を目の当たりにし、また世界第一級の研究者と直に話す機会が与えられた事は非常に有意義であったと推察される。

市民公開講座の開催

この国際会議のテーマである加速器及びその応用研究に関して、広く一般市民の方々のご理解を深めるため、本会議終了後の5月28日（金）の午後4時から6時45分まで、国立京都国際会館の同じ会場で「加速器の果たす役割-基礎物理学からがん治療まで」と題した市民公開講座を開催し、元放射線医学総合研究所所長の平尾泰男氏、京都産業大学教授の益川敏英氏からそれぞれ「重粒子線がん治療、過去・現在そして未来」、「学問を進めてきたもの」とのタイトルで1時間強の講演を頂いた。約400名の参加があり、ノーベル物理学賞の受賞で脚光を浴びた益川氏の基礎物理学に関する一般市民に向けた丁寧な講演及び平尾氏の重粒子線がん治療の多数の実例を示した講演に聴衆は深く感銘を受けた様子であった。講演後は討論時間一杯まで活発な質疑応答がなされ、一般市民の基礎物理学や重粒子線がん治療に対する関心の大きさが感じられた。そして先端医療が加速器によって可能になる事を知った人も多く、一般にはあまり知られていない加速器科学の重要性を伝える好機となった。



(報告者 化学研究所・教授・野田 章)

ICR-International Workshop on “Unsettled Issues in Rheology and Dynamics of Softmatters” の開催

開催の経緯：

化学研究所（以下、化研と略す）は、平成 22 年度より、「化学関連分野の深化・連携を基軸とする先端・学際研究拠点」としての共同利用・共同研究拠点の活動を開始している。化研では、この活動の一貫として、活性の高い分野に関する国際シンポジウムや研究会も企画してきた。

液晶や高分子に代表されるソフトマターは電場や流動場のような外的刺激に対して非破壊的かつ大きな応答を示すが、その応答機構については、理解されたとしながら実際には不明な点が多く残され、現在も活発な研究が行われている。このようなソフトマター分野について、物理化学および材料科学の立場からのシンポジウムを企画していた所、ソフトマターの動的性質についても活発な議論が行われる第 5 回環太平洋レオロジー会議 (PRCR-5) が、平成 22 年 8 月 1 日-6 日の期間に、北海道大学にて開催される運びとなった。そこで、この機会を捉え、「ソフトマターのレオロジーとダイナミクスについての未解決問題」と題するシンポジウム（ICR-International Workshop on “Unsettled Issues in Rheology and Dynamics of Softmatters”）を、上記の化研拠点主催の国際シンポジウムとして、平成 22 年 8 月 8 日-10 日の期間、宇治キャンパス・おうばくプラザにおいて開催した。講演者として PRCR-5 の参加者の中で著名な研究者を招聘し、国内外に参加を呼びかけた所、国内から 23 名、海外（中国、韓国、米国、カナダ、ブラジル、インド）から 15 名が参加し、インフォーマルな雰囲気の中で、何が真にわかっているのか（何が未解決なのか）という点に力点を置いた実りある議論を行うことができた。以下にシンポジウムの内容の概略を記載する。

内容：

シンポジウムは次頁に記載のプログラムに沿って進行した。8 月 8 日は、高分子メルトの絡み合いと流動・変形の不安定性、温度場による物質流動という交叉効果、流動がもたらす特異な物質合成経路、バイオマテリアルとしての高分子という話題について講演と活発な議論が行われた。特に、絡み合いの分子論的記述は長年のテーマであり、絡み合いを高分子鎖の運動に対する空間的拘束と捉える管モデルやスリップリンクモデルの精密化が行われてきたが、今回のシンポジウムにおける議論を通じ、現在のモデルでは高分子鎖の運動がもたらす緩和現象全般を記述できること、ある現象だけに着目してモデルの是非を検討しても意味をなさないことについて共通の認識が得られた。また、巨視的な流動がもたらす結晶化や物質合成、および、バイオマテリアルとしての表面機能に対する流動の効果を理解する上でも、高分子鎖の運動に対する分子論的理が重要であることについても共通の認識が得られた。さらに、ソフト

Program

Aug. 8

Welcome address	
9:30-9:40	
9:40-10:25	<i>So-called established but actually unsettled issues in polymer entanglement</i>
10:25-11:15	<i>Wake stabilization in viscoelastic flow past a cylinder: Do we understand elastic effects on transition in internal flows?</i>
11:15-12:00	<i>Conformational relaxation cannot be reproduced by tube/sliplink models</i>
13:00-13:50	<i>Selected issues in rheology (1. purely elastic instability, 2. reptation)</i>
13:50-14:35	<i>Rheology of intermolecular hydrogen-bonding polymers in melts: Is the mean field approximation valid?</i>
14:35-15:25	<i>Ideas on identification of chain architecture of nonlinear polymers from rheology: Application of large amplitude oscillatory shear</i>
15:45-16:30	<i>Precursor in flow-induced crystallization</i>
16:30-17:15	<i>Let's play with temperature gradients!</i>
17:15-18:05	<i>Microfluidics enhanced materials synthesis</i>
18:05-18:55	<i>Relationship between molecular motivation and structure of biomaterials</i>

Aug. 9

9:35-10:20	<i>Biaxial strain testing of extremely soft gels</i>	K. Urayama (Dept. Mat. Chem., Kyoto Univ., Japan)
10:20-11:10	<i>Some aspects in rheology of complex fluids with yield stress</i>	W. Yu (Dept. Polym. Sci. & Eng., Shanghai Jiao Tong Univ., China)
11:10-12:00	<i>Unsolved issues in rheology</i>	K. H. Ahn (Grad. School of Chem. & Bio Eng., Seoul National Univ., Korea.)
12:40-13:30	<i>On the mechanism in the synthesis of polymeric microparticles and microbubbles</i>	K. Tao (Grad. School of Mat. Sci. & Eng., Shnaghai Jiao Tong Univ., China)
13:30-14:20	<i>The dynamics and rheology of vesicle suspensions</i>	E. Shaqfeh (Dept. Chem. Eng., Stanford Univ., USA)
14:20-15:10	<i>Dynamical equation for the contact line of an evaporating sessile drop</i>	E. Fried (Dept. Mech. Eng., McGill Univ., Canada)
15:30-16:15	<i>Seems to be established but actually unsolved/unsettled issues in solution properties of polymers</i>	Y. Takahashi (Inst. Mat. Chem. & Eng., Kyushu Univ., Japan)
16:15-17:00	<i>Modelling entangled polymer dynamics: 1) Can we get rid of the "other" chains? 2) What are they doing anyway?</i>	S. K. Sukumaran (Dept. Polym. Sci. & Eng., Yamagata Univ., Japan)
17:00-17:45	<i>Unsettled issues in rheology and dynamics of soft matters</i>	J. Takimoto (Dept. Polym. Sci. & Eng., Yamagata Univ., Japan)
Poster session		
17:45-19:15	<i>Dynamic birefringence and viscoelasticity of polymacromonomer</i>	H. Iwawaki (Dept. Macromol. Sci., Osaka Univ., Japan)
	<i>Size effect on molecular orientational correlation in polymer/low-mass compound blends</i>	S. Nobukawa (Dept. Macromol. Sci., Osaka Univ., Japan)
	<i>Rheo-dielectric and velocity field analysis of an entangled polyisoprene solution under uniform shear flow</i>	K. Horio (Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., Japan)
	<i>Analysis of the adsorption of HEUR on latex particles under shear flow</i>	S. Suzuki (Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., Japan)
	<i>Numerical simulation on shear banding phenomena using diffusive Rolie-Poly model</i>	C. Chung (Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., Japan)
	<i>An apparatus for dynamic viscoelasticity measurement using laser particle tracking</i>	K. Morishima (Dept. Macromol. Sci., Osaka Univ., Japan)
	<i>Dynamics of polyisoprene-poly(<i>p</i>-tert-butyl styrene) diblock copolymer In disordered state</i>	Q. Chen (Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., Japan)
	<i>Electric birefringence behavior of supramolecular polymers formed by hydrogen bonds in apolar solvents</i>	N. Kitamura (Dept. Macromol. Sci., Osaka Univ., Japan)

Aug. 10

whole day	Free discussion
-----------	------------------------

マターは、刺激と応答が共役物理量となっていない交叉効果を示すことが一つの特徴となっているが、温度場がもたらす高分子系の交叉効果についても、参加者から現象論と分子論の関連などについて活発な質問があった。

8月9日は、ゲル、固体粒子分散系、エマルションなどのソフトマターについてそれぞれの特徴を浮き出させる講演と活発な討論が行われた。ゲルについては、これまで用いられてきたモデルが多軸変形挙動を記述できないことなどを題材として、ゲルの

挙動の真の理解に到達するためには多角的解析が必要であることについて共通の認識が得られた。固体粒子分散系、エマルジョン系については、流動・変形の不均一性が系の動的挙動を決める鍵となることや、この不均一性が流動・変形の不安定性に直結する効果をもつことなどが活発に議論され、現在の不均一性の記述に関する問題点が指摘された。細孔流動を用いたナノ粒子分散系の形成についても、粒子形成の駆動力となる表面張力由来の不安定性について活発な議論が行われた。また、濃度場、温度場に由来する物質移動である乾燥過程についても精密な議論が行われ、現在広く用いられている基礎方程式の不備についての指摘があった。さらに、高分子系についても、大変形測定によるキャラクタリゼーションの可能性が論じられ、高分子溶液も含めた系の絡み合いについての理解がいかに不十分であるかについて、前日に引き続いて熱い議論が行われた。これらの講演と議論の後に大学院生によるポスター発表が行われ、参加者から激励も含めた多くのコメントがあった。

下掲の写真のように、以上の議論は、インフォーマルで和やかな雰囲気の中で真剣に行われ、現在の未解決課題についての認識を高めると同時に参加者間の人的交流を深めるものであった。最終日である8月10日は、この認識に基づいた参加者間の自由な議論にあてられ、夕刻には宇治川花火見物（あいにくの雨模様であったが）を行って散会となつた。前記のように、今回のシンポジウムでは、ソフトマター系について何が真にわかっているのか（何が未解決なのか）という点に力点をおいた議論が中心となつたが、これに基づいた今後の展開が大いに期待される。

（報告者 化学研究所・教授・渡辺 宏）



第 10 回日中合同シンポジウム「有機固体の伝導・光伝導とその関連現象」 (The 10th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solid and Related Phenomena) の開催

1. シンポジウムの趣旨・目的・意義

本シンポジウムは、有機固体の電子物性を中心とした研究分野の日中交流を促進するため、井口洋夫博士（当時、分子科学研究所教授）と故錢人元博士（当時、中国科学院化学研究所長）とのそれまでの協議から、1983年に北京で第1回が開かれた。両国の組織委員会の合意により以来 3 年ごとの二国交互開催となり、日本での偶数回（1986, 1992, 1998, 2004 年）は総て愛知県岡崎市（分子科学研究所）で、一方、1989, 1995, 2001, 2007 年の奇数回は合肥、杭州、広州、北京で開催されてきた。

当初は両国の研究分野などに明瞭な差があり、日本側が学術情報や教示的話題を提供する機会との印象が強かったが、その後の中国側の発展は目覚ましく、中国の当該学術分野を牽引する研究者がこの間の本シンポジウム参加者から輩出したこともあり、前回 2007 年には学術的に対等な立場での会合となったとの印象があった。

今後の世界とりわけアジアを担う両国の研究者が、人類存続を念頭に置いた地球規模の科学技術推進にも有機エレクトロニクスへの寄与から貢献しうる研究分野で、最新の知的情報の交換と人的交流を深めることを目指し、今回、このシンポジウムを開催した。日本では岡崎のみで開催してきた本シンポジウムが、第 10 回を迎えた今回、初めて他の地とくに京都で開催されたことも特記事項の一つである。

日本での有機半導体発見に始まり、化学を中心として物理から生物にわたり基礎を重視しつつ応用にも目を向けた学際性の高い当該分野で、中国側の研究レベルの飛躍的な向上が伴った研究情報交換と相互の連携を、特に若手研究者の参入を奨励しつつ促進することが今回のシンポジウムの大きな目的であった。

2. 開催状況

- ①開催期間 平成 22 年 10 月 17 日（日）から 20 日（水）
- ②開催場所 コープイン京都（京都市中京区）
- ③開催責任者 佐藤直樹（京都大学化学研究所・教授）
- ④参加者数 126 名（中国側 48 名、日本側 78 名）
- ⑤開催次第

17 日：午後までに参加者の多くが到着・参加登録、夕刻からミキサー

18 日：開会式（開会宣言、本学副学長歓迎スピーチ、両国組織委員会のスピーチ、廣田榮治・貴基金運営委員長スピーチ、故関一彦教授追悼スピーチ）
午前・午後；1会場形式での講演

夜；ポスターセッション、両国組織委員会の合同会議

19 日：午前・午後；1会場形式での講演、昼に集合写真撮影
夜；バンケット（登録者のみ）

20 日：午前・午後、1会場形式での講演、閉会式

タ；エクスカーション（登録者のみ）

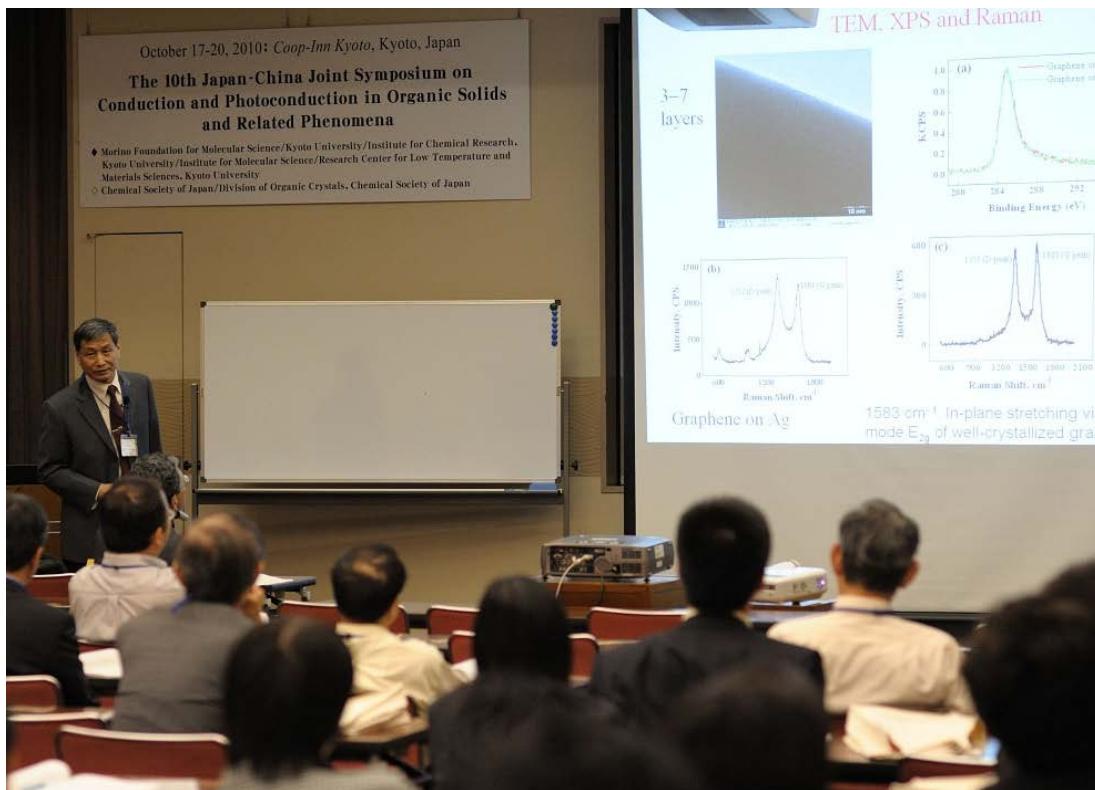
⑥集会の概要

中国側参加者の年齢層は、70以上5名と60代4名の外は、18名ずつの40代と30代に加えて3名の20代と、若手が中心だった。日本側は20代の大学院生から70以上まで概ね均等な分布だったため、相対的には中国側の方がやや若い感じを受けた。

会期中56件（中国側30件、日本側26件）の口頭発表と42件（中国側18件、日本側24件）のポスター発表が行われた。有機半導体・分子性導体の構造・物性・合成化学を中心としながら物性物理から生物関連科学にわたる学際性の高さと、基礎に重点を置きつつ応用にまで至る広範な視点が、実際の発表内容から十二分に窺えた。また、実験研究の報告が多くを占めたが、理論研究についても重要な成果が述べられた。今回の発表内容を大きく三つに分類すれば

- (1) 新規分子システムの構築：分子性導体、磁性伝導体、有機磁性体、有機超伝導体、有機ナノ構造体、合成分子機械、超分子構造体、高分子制御合成、高分子半導体、二次元高分子
- (2) 分子集合系の構造物性：物性理論、相転移、光誘起物性、有機磁性、高圧力物性、電子構造観測による電荷挙動精査、グラフェン、フラーレン、高秩序有機薄膜、金属錯体の分子認識
- (3) 有機分子素子：有機電界発光素子、有機太陽電池、有機電界効果トランジスタ、化学センサー、有機蓄電池、生物機能疑似素子

のような分野／項目にわたる口頭・ポスター発表が行われ、口頭発表についてはこれらを3日間11のセッション（座長各1名）に適宜配置して実施した。



口頭発表風景(講演者は LIU, Yunqi(刘 云圻)教授(中国科学院化学研究所))

なお、口頭発表の内容について上記項目にわたる分布を比較すると、中国側と日本側には若干の差異が認められた。たとえば有機エレクトロニクスについては、中国側は太陽電池に関する研究発表が多くを占めたのに対し、日本側は電界効果トランジスタについての研究発表の方が比較的多かった。また、日本側は分子性導体の合成・物性研究の報告が少なくなかったが中国側は少なく、一方、高分子半導体の合成研究についてはその逆だった。高分子半導体についての違いは伝統的とも言えるかも知れないが、目に留った相違は必ずしも本質的なものではなく、双方の参加者の分野分布が今回はそのようであったためとも思われる。

ポスターセッションでは、日本側の半数以上が大学院生の発表であったのに対し、中国側は全員が博士研究員以上ながら年齢的には若手が多く、そのためもあってか双方の発表者同士が情報交換や討論を活発に行う風景があちこちで認められました。それにシニアの研究者も加わって、口頭発表とは異なる差し向かいでの交流が展開され、今後の相互関係の種がさらに広くまかれたとの印象を受けた。

筆者は、ほぼ総ての口頭発表を聴き、その多くが有意義でレベルの高い研究の成果であることを確認した。これは、両国ともそれぞれの組織委員会が発表内容と発表者を予め十分に選び、その上でプログラム編成に臨む従来からの方式が奏功しているためでもあると思われる。しかし何より、基本的に（特に中国側の）研究の質の向上が顕著であることが、大きく後押ししているように感じた。両国とも、いくつかの発表は極めて優れたものと判断したが、それらの具体的な内容については割愛する。

日本側の発表の数件は日本国内でスタッフ、博士研究員、大学院生として活躍している中国人によるものであった。中国側の発表にも日本での研究によるものがあった。本シンポジウムが契機となって導いた相互交流の具体例に他ならない。



The 10th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena
October 17-20, 2010 (Co-op Inn Kyoto, Kyoto, Japan)

会期中、二日目の昼に撮影した集合写真

3. 所感

本シンポジウムの開催準備を進めていた9月上旬、尖閣諸島付近での中国漁船と日本の巡視船との衝突問題が起こった。その対応をめぐっての一連の状況は、一時険悪な雰囲気も広がったため、本シンポジウムの開催についても少なからず懸念された。しかしその際も、中国側の組織委員会は極めて冷静で終始前向きの対応に努め、当方と緊密な連絡を保った。

昨春の時点では、本シンポジウムへの参加の意思を中国側のあと数名（その多くは大学の学長クラス）が表明していたが、問題が起こった後に不参加を伝えてきた。しかし、この問題とは別の個々に異なる理由を付してその連絡が届いたことから、この微妙な問題がシンポジウム開催に影響を及ぼしたとは思っていない。

なお、日本側の参加者がもっと多いことを想定していたが、比較的近い分野での複数の国際会議が国内外で夏以降、そして直前にも（北京で）開催されたため、本シンポジウムへの参加を断念した者も少なくなかった模様である。さりながら、概ね予定していた規模のシンポジウムとして開催でき、会期中の両国の参加者の活発な議論や親しい交流の様子は十分に確認でき、終了後は多くの参加者から会の成功に言及した連絡を受けたことから密かに安堵した次第である。

最後に、本シンポジウムは、京都大学化学研究所の共同利用・共同研究拠点経費の外、分子科学研究奨励森野基金、京都大学平成22年度全学経費（特別協力経費）、岡崎国立共同研究機構分子科学研究所、科学研究費補助金（新学術領域研究）「分子自由度が拓く新物質科学」の支援を受けるとともに、日本化学会、同有機結晶部会の協賛を受けて開催することができた。ここに記して、謝意を表したい。

（報告者 化学研究所・教授・佐藤 直樹）

「文法圧縮、パターン照合、カーネル法に関する研究会」の開催

開催の経緯：

化学研究所（以下、化研と略）は、平成 22 年度より、「化学関連分野の深化・連携を基軸とする先端・学際研究拠点」としての共同利用・共同研究拠点の活動を開始している。その附属センターであるバイオインフォマティクスセンター（KUBIC）ではバイオインフォマティクス研究に関する情報交換や交流を促進するため、国内外の研究者と国際ワークショップや研究会を開催してきた。この研究会はその一環として化研が主催して開催した研究会である。

KUBIC の阿久津らは人工知能学会の人工知能基礎問題研究会での発表や参加を通じて国内のカーネル法やパターン照合などの研究者と交流を行ってきた。平成 22 年 3 月に開催された同研究会において、より深い議論を行うためにインフォーマルな研究会を開催するのが良いということになり、阿久津が世話人となり化研で開催することになった。そこで、「文法圧縮、パターン照合、カーネル法に関する研究会」と称する研究会を化研主催で平成 22 年 4 月 27 日、28 日の二日間にわたって化研にて開催した。

内容：

会議のテーマは文法圧縮、パターン照合、カーネル法であるが、これらはいずれもバイオインフォマティクスに応用をもつ情報科学における重要なトピックであり、また、これらの 3 種類のトピックは相互に関連があり、その関連についても議論することも研究会の目的の一つである。発表者はこれらについて第一線で研究を行っている国内の研究者 9 名であり、他に化研の大学院生 6 名と他大学の大学院生 2 名が参加し、合計で 17 名となった。発表の内容は、文法圧縮と情報検索への応用、パターン照合に適した圧縮手法、系列データと木構造データに対するパターン照合アルゴリズム、木構造に対するカーネルの設計法、木構造に対する文法圧縮、局所文字列距離による木の編集距離の近似、反応ダイアグラムのグラフ描画、木構造の編集距離の近似アルゴリズムに関するものであり、文字通り研究会名称のトピックをカバーするものとなっている。さらに通常の研究会とは異なる企画として、既存の重要な論文の詳細について紹介する論文紹介セッションも設けられ、説明がなされた。小規模な研究会ではあるが、逆に密度の濃い議論を行うことができ、それぞれの研究の進展に有用なフィードバックを得ることができた。なお、1 日目の夕方には懇親会を開催し、参加者間の交流をより深めることができた。

（報告者 化学研究所・教授・阿久津 達也）

Program

4月27日

14:00-14:45	文法圧縮と情報検索への応用	坂本比呂志（九州工業大学）
14:45-15:30	STVF 符号：パターン照合に適した効率良い圧縮手法	喜田拓也（北海道大学）
15:50-16:35	系列データと木データに対するビット並列パターン照合 アルゴリズム	○有村博紀, 金田悠作（北海道大学）
16:35-17:35	論文紹介「Low Distortion Embeddings for Edit Distance」	阿久津達也（京都大学）

4月28日

10:30-11:15	木カーネルの設計と計算	申吉浩（兵庫県立大学）
11:15-12:00	木の文法圧縮を行う分割型アルゴリズム	阿久津達也（京都大学）
13:30-14:15	局所文字列距離による木の編集距離の近似	平田耕一（九州工業大学）
14:15-14:45	反応ダイアグラムのためのグラフ描画	下薙真一（九州工業大学）
15:20-16:15	論文紹介「XML Stream Processing Using Tree-Edit Distance Embeddings」	平田耕一（九州工業大学）
16:15-16:50	高さの制限された木に対する編集距離の高速近似について	深川大路（同志社大学）

KUBIC-NII Joint Seminar on Bioinformatics の開催

開催の経緯：

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

KUBICの阿久津は以前より国立情報学研究所の井上教授と交流を持ち、研究会や国際ワークショップなどを通じ情報交換を行ってきた。井上教授の研究グループは人工知能や論理プログラミングにおいて国際的に非常に高いレベルの研究を行っているが、そのバイオインフォマティクスへの応用についても研究を進めている。そこでお互いに研究成果を報告しあい、また、議論を行うことにより、それぞれの研究の発展にフィードバックすることができると考え、KUBIC-NII Joint Seminar on Bioinformaticsという名称の研究会を、化研と国立情報学研究所の共催で平成22年5月28日に化研にて開催した。

内容：

会議のテーマはバイオインフォマティクスであるが、特に論理プログラミングやアルゴリズムを主要な方法論とするバイオインフォマティクス研究を中心テーマとした。参加者は国立情報学研究所の井上教授の研究グループと関連研究者、および、KUBICの生物情報ネットワーク研究領域の教員および学生であるが、井上教授のグループには外国人研究者が多いため、研究会はすべて英語を用いて行った。参加者は発表者9名および生物情報ネットワーク研究領域の学生5名程度であった。発表者のうち3名はフランス（現在は国立情報学研究所博士研究員）、チェコ、カナダの研究者であり、小規模ながらも国際色豊かなものとなった。

発表の内容は、木構造（糖鎖などを表現できる）の文法圧縮アルゴリズム、ヒトの個人差に関わる遺伝子の検出法、グラフ圧縮を用いたタンパク質および代謝ネットワークの比較法、人工知能分野で広く利用されているSATソルバーを用いて重要な代謝部分ネットワークを同定する方法、整数計画法を用いたRNA相互作用の高速予測法、遺伝子発現データを用いた分類問題に対する機械学習手法の改良、整数計画法を用いたネットワーク補完法とその大腸癌関連ネットワーク解析への応用、アブダクションと呼ばれる推論法を用いたネットワーク解析法とそのP53シグナル伝達ネットワーク解析への応用、という多岐にわたるものであった。また、KUBICと国立情報学研究所の研究グループは、似た問題を別のアプローチで研究していることがわかり、今後の研究の進展のために有用な情報を得ることができた。なお、研究会の後は懇親会を開

催し、なごやかな雰囲気の中で懇親を深めることができた。

以下に研究会のプログラムを示す。なお、平成 22 年度の研究会が成功を収めたため、平成 23 年度も化研において同様の研究会を開催することを予定しており現在、準備を進めている。

(報告者 化学研究所・教授・阿久津 達也)

Program

May. 28

10:00-10:40	"A Bisection-Type Algorithm for Grammar-Based Compression of Ordered and Unordered Trees"	Tatsuya Akutsu
10:40-11:20	"Understanding the Causes of Genetic Difference in Humans"	James Ray Wagner
(100 minutes Break)		
13:00-13:40	"Measuring the Similarity of Protein Structures and Biological Networks using Compression Algorithms"	Morihiro Hayashida
13:40-14:20	"Identifying Necessary Reactions in Metabolic Pathways by Minimal Model Generation"	Takehide Soh
(20 minutes Break)		
14:40-15:20	"RactIP: Fast and Accurate Prediction of RNA-RNA Interaction using Integer Programming"	Yuki Kato
15:20-16:00	"On Improving the Classification Accuracy of Machine Learning Methods on Gene Expression Data"	Matej Holec
(20 minutes Break)		
16:20-17:00	"Integer Programming-based Method for Completing Signaling Pathways and its Application to Analysis of Colorectal Cancer"	Takeyuki Tamura
17:00-17:40	"Reasoning about Signaling Networks by Meta-level Abduction"	Katsumi Inoue

“The Tenth Annual International Workshop on Bioinformatics and Systems Biology” の開催

開催の経緯：

化学研究所（以下、化研と略す）は、平成 22 年度より、「化学関連分野の深化・連携を基軸とする先端・学際研究拠点」としての共同利用・共同研究拠点の活動を開始している。その附属センターであるバイオインフォマティクスセンター（以下、KUBIC と略す）では、東京大学医科学研究所ヒトゲノム解析センター（以下、東大 HGC と略す）とも一部協力して、米国ボストン大学、ドイツ・ベルリンのフンボルト大学、ベルリン自由大学などと学生の相互派遣などの交流を行ってきた。さらに、例年持ち回りで大学院生や若手研究による発表を中心とした国際ワークショップ“International Workshop on Bioinformatics and Systems Biology”（バイオインフォマティクスとシステム生物学に関する国際ワークショップ、以下、IBSB と略）を開催してきた。平成 22 年度は KUBIC が開催を担当する順番であったため、第 10 回目の IBSB（IBSB 2010）を宇治キャンパス黄檗プラザにて平成 22 年 7 月 26 日から 28 日まで開催した（なお、25 日にもレセプションパーティを開催した）。なお、IBSB2010 の主催は、日本学術振興会の若手研究者インターナショナル・トレーニング・プログラム(ITP)のサポートの下、KUBIC が 2009 年 4 月より行っている「バイオインフォマティクスとシステムズバイオロジーの国際連携教育プログラム」であり、化研は協賛という立場でこの会議の開催に関わった。

内容：

IBSB の目的は大学院生や若手研究者に国際的な場で発表を行う機会を提供し国際的な活躍のための訓練の場とともに、教員も含めた国際交流を深めることである。IBSB はもともとは米国ボストン大学とドイツ・ベルリンの研究グループ間で開催されていたが、2003 年より KUBIC および東大 HGC も加わり 3 か国持ち回りとなって開催されるようになった。

IBSB2010 のプログラムは別ページに示すが、この会議は招待講演、口頭発表、ポスター発表から構成され、その概要は以下のとおりであった。

招待講演者 7 名（米国 3 名、イギリス 1 名、ドイツ 1 名、フランス 1 名）

招待講演者以外の参加者

米国（ボストン大学など）	21名
ドイツ（フンボルト大学、ベルリン自由大学など）	21名
スペイン	1名

東京大学医科学研究所	4名
京都大学化学研究所	47名
京都大学（化研以外）	2名
その他	2名
口頭発表	26件
ポスター発表	36件

招待講演はバイオインフォマティクスおよび関連領域の一流の研究者によるものであり、機械学習や統計的手法に基づく最先端のバイオインフォマティクス関連データ解析手法などに関する発表が行われた。口頭発表は、査読を経て採択された論文についての発表と、各機関より推薦を受けたものの両者の発表が行われた。いずれも大学院生や若手研究者が中心となって行われた研究であり、荒削りではあるものの新しいアイデアにあふれた新規性の高い内容の発表が数多く行われた。なお、査読を経て採択された論文は Imperial College Press 社より発行されている Genome Informatics 誌の Vol. 24 にまとめて掲載されている。ポスター発表は進行中の研究に関するものも含め、最新の研究成果の発表が大学院生や若手研究者らにより行われた。ポスターの前では、発表者間、および、発表者と参加者間で熱心な議論が行われた。

なお、学生や若手研究者の国際交流を深めることが会議の重要な目的の一つであるので、研究発表以外にも、レセプションパーティ、京都市内観光、バンケット、クロージングディナーといったイベントが開催され、国別に固まることなく盛んに交流が行われた。このように IBSB 2010 はバイオインフォマティクス研究に携わる大学院生や若手研究者の国際交流を促進するのに貢献したが、平成 23 年度以降も各国持ち回りで引き続き開催される予定であり、大学院生や若手研究者の国際化に引き続き貢献していくことが大いに期待できる。

(報告者 化学研究所・教授・阿久津 達也)

Program

July. 25

17:30-19:30	Reception at Hybrid space in Obaku plaza
-------------	--

July. 26

9:00-10:00	Genome Biology and Chromatin Structure	David Landsman (National Institutes of Health, USA)
10:00-11:00	Developing Data Mining Methods and Systems for Predictive Toxicology and Metabolic Prediction	Stefan Kramer (Technical University of Munich, Germany)
11:20-12:00	Phylogenetic Analysis of Lipid Mediator GPCRs	S. Mizutani, M. Tanaka, C. E. Wheelock, M. Kanehisa and S. Goto
	Characterizing Common Substructures of Ligands for GPCR Protein Subfamilies	B. Ergunler, M. Hattori, S. Goto and M. Kanehisa
12:00-14:00	Lunch and Poster (Odd Numbers)	
14:00-15:00	Including Prior Knowledge in Machine Learning for Genomic Data	Jean-Philippe Vert (Mines ParisTech, France)
15:00-16:00	G1 and G2 Arrests in Response to Osmotic Shock Are Robust Properties of the Budding Yeast Cell Cycle	C. Waltermann, M. Floettmann and E. Klipp
	Robust Gene Network Analysis Reveals Alteration of the STAT5a Network as a Hallmark of Prostate Cancer	A. Reddy, C. C. Huang, H. Liu, C. DeLisi, M. T. Nevalainen, S. Szalma and G. Bhanot
	Integer Programming-based Method for Completing Signaling Pathways and its Application to Analysis of Colorectal Cancer	T. Tamura, Y. Yamanishi, M. Tanabe, S. Goto, M. Kanehisa, K. Horimoto and T. Akutsu

16:20-18:00	Comparison of Gene Expression Profiles Produced by Cage, Illumina Microarray and Real Time RT-PCR	A. Fujita, M. Nagasaki, S. Imoto, A. Saito, E. Ikeda, T. Shimamura, R. Yamaguchi, Y. Hayashizaki and S. Miyano
	openSESAME: A New Tool for Discovering Biologically Relevant Connections in Public Gene Expression Data	*Adam Gower
	Discovering Causal Signaling Pathways through Gene Expression Patterns Using SPEED	*Jignesh Parikh
	Latent Pathway Identification Analysis: A Computational Method for Predicting Sources of Transcriptional Dysregulation	*Lisa Pham
	Collocation-based Sparse Estimation For Constructing Dynamic Gene Networks	T. Shimamura, S. Imoto, M. Nagasaki, M. Yamauchi, R. Yamaguchi, A. Fujita, Y. Tamada, N. Gotoh and S. Miyano

July. 27

9:00-10:00	Between Systems and Data-driven Modeling for Computational Biology: Target Identification with Gaussian Processes	Neil Lawrence (University of Manchester, UK)
10:00-11:00	Using Networks to Elucidate Disease and Drugs	Roded Sharan (Tel-Aviv University, Israel)
11:20-12:00	FluxViz - Cytoscape Plug-In for Visualization of Flux Distributions in Networks	M. König and H.-G. Holzüter
	A Dynamic Programming Algorithm to Predict Synthesis Processes of Tree-structured Compounds with Graph Grammar	Y. Zhao, T. Tamura, M. Hayashida and T. Akutsu
12:00-14:00	Lunch and Poster (Even Numbers)	
14:00-15:00	On the Performance of Methods for Finding a Switching Mechanism in Gene Expression	M. Kayano, I. Takigawa, M. Shiga, K. Tsuda and H. Mamitsuka
	Gene Regulatory Network Clustering for Graph Layout Based on Microarray Gene Expression Data	K. Kojima, S. Imoto, M. Nagasaki and S. Miyano
	Analyzing Gene Coexpression Data by an Evolutionary Model	M. Schütte, M. Mutwil, S. Persson and O. Ebenhöh
15:30-18:30	Excursion to Kiyomizu Temple	
18:30-20:30	Banquet at Caffe Ristorante OBLIO	

July. 28

9:00-10:00	Leveraging Linkage Disequilibrium Structure in Genome-wide Association Studies	Eleazar Eskin (University of California, Los Angeles, USA)
10:00-11:00	Genome-Phenome Association Analysis of Complex Diseases - a Structured Sparse Regression Approach	Eric P. Xing (Carnegie Mellon University, USA)
11:20-12:00	A Systems Biology Approach: Modelling of Aquaporin-2 Trafficking	M. Fröhlich, P. M. T. Deen and E. Klipp
	Induced Pluripotent Stem Cells: Qualitative Modeling of Direct Reprogramming	*Max Flottmann
12:00-14:00	Lunch and Poster (All)	
14:00-15:20	Predicting Protein Complex Geometries with Linear Scoring Functions	O. Demir-Kavuk, F. Krull, M.-H. Chae and E.-W. Knapp
	Kinetic Modelling of DNA Replication Initiation in Budding Yeast	M. Barberis, T. W. Spiessner and E. Klipp
	Comprehensive Genomic Analysis of Sulfur-relay Pathway Genes	M. Kotera, T. Kobayashi, M. Hattori, T. Tokimatsu, S. Goto, H. Mihara and M. Kanehisa
	Comparison and Modeling of Gene Regulation Using FACS-data	*Manuela Benary
15:40-17:20	Next Generation Sequencing of MicroRNA in the Human Airway Epithelium for Discovery of Novel Biomarkers of Tobacco-smoke Exposure and Lung Cancer	*Joseph Gerrein
	Genome-wide Analysis of Plant UGT Family Based on Sequence and Substrate Information	Y. Nishimura, T. Tokimatsu, M. Kotera, S. Goto and M. Kanehisa
	Different Groups of Metabolic Genes Cluster around Early and Late Firing Origins of Replication in Budding Yeast	T. W. Spiessner and E. Klipp
	The Role of Promoter Methylation in Regulating the Expression of Genes Associated with COPD Progression	*John Brothers
	Integrated Assessment of Genomic Correlates of Protein Evolutionary Rate	*Eric Franzosa
18:00-20:00	Closing Dinner at COOP	

IBSB での招待講演およびポスター発表の様子



第 37 回有機反応懇談会の開催

開催の経緯 :

有機反応に対する深い理解、またそれを基盤とした新たな有機反応開発およびその適用は、基礎化学的に重要であるばかりでなく、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への応用において不可欠であり、国内外で活発な研究が行われている。このような背景のもと、有機反応を基軸とし、幅広い研究領域における最新の研究結果を議論する場を設けることが、本懇談会の主たる目的である。

本懇談会は、有機反応懇談会の主催のもと、有機合成化学協会関西支部およびグローバル COE の共催により開催された。また、化学研究所では、「化学関連分野の深化・連携を基軸とする先端・学際研究拠点」としての共同利用・共同研究拠点（平成 22 年度～）の活動の一貫として、活性の高い化学関連分野に関する国際シンポジウムや研究会を企画・開催してきており、本懇談会に対しても協賛を行っている。

有機反応懇談会は、1974 年 8 月に京都で第 1 回が発足し、毎年 1 度夏休み前に 1 日で開催され、京大、阪大、阪市大、阪府大などが中心となり、関西の有機反応化学分野の研究者によって 35 年間途切れることなく運営されている。同分野の学生・院生への研究の動機付けや研究者交流の場として関西圏では重視されており、上記の大学以外にも神大、関大、同志社、関学、京都薬大なども適宜開催幹事校を務めている。

内容 :

本懇談会は次頁に記載のプログラムに沿って進行した。今年の懇談会では化学の第一線で活躍する 6 人の研究者を講師として招待し、有機反応化学的な視点から、有機合成化学、ヘテロ原子化学、高分子合成化学、材料化学、構造化学など様々な分野の最新の研究成果についてご講演頂いた。いずれの講師の先生も、上記分野の一つだけに留まらず多岐にわたる分野において広範な視点から研究を進められており、異領域融合という観点で見ても非常に有意義であったと思われる。会場には 157 名（うち学生 105 名）と多くの参加者が集い、活発に討論が行われた。

午前中には三つの発表があった。まず、関西学院大学准教授・羽村先生が、高歪み化合物のもつ高い反応性の精密制御とそれを活用した新規 π 共役系分子の合成について発表された。これまで反応制御が難しいとされてきたベンザインやシクロブタベンゼン等の高歪み化合物の反応を高度に制御し、従来合成困難であった π 共役系分子の合成を達成したものである。また大阪大学講師・鳶巣先生からは、これまで実現困難と考えられてきた炭素と炭素、酸素、およびケイ素との結合を遷移金属触媒によって切断する新たな反応についての発表があり、素反応開発だけでなく有機エレクトロニクス材料として注目されているシロール類の合成への展開などについても言及された。大阪府立大学教授・小川先生は、硫黄、セレン、テルル等の高周期 16 族元素およびリン等を含むヘテロ元素官能基を高い原子効率で、高効率・高選択性に炭素骨格に

プログラム

9:55-10:00	開会挨拶：時任 宣博（京大化研）
10:00-10:45	羽村 季之（関西学院大理工） 「高反応性分子を駆使した新規 π 共役系分子の創製」
10:45-11:30	鳶巣 守（阪大院工） 「炭素-酸素、炭素-炭素、炭素-ケイ素結合の切断を経る触媒反応」
11:30-12:15	小川 昭弥（阪府大院工） 「ヘテロ官能基の高選択的導入を目指した複合反応系の開発」
13:20-14:20	ポスターセッション：A
14:20-15:20	ポスターセッション：B
15:25-16:10	椿 一典（京府大院生命環境科学） 「キラルオリゴナフタレンの合成と機能」
16:10-16:55	安蘇 芳雄（阪大産研） 「オリゴチオフェンの機能化設計とエレクトロニクス応用」
17:00-17:45	大須賀 篤弘（京大院理） 「メビウス芳香族環拡張ポルフィリン」
18:00-19:30	ミキサー（黄檗プラザ・ハイブリッドスペース）

導入する新規手法についてご講演頂いた。

昼食後には、二時間のポスターセッションが行われ、学生を中心として参加各研究室から 61 件の発表があった。前述のように多様な分野から参加があったことから、通常の学会とは異なる視点からの質問・提案を受けることができ、発表者にとって非常に良い刺激になったと好評であった。

午後のセッションでも 3 つの発表が行われた。京都府立大学教授・椿先生のご講演は、軸性不齊を完全に制御したオリゴナフタレン類の合成についてのもので、32 量体という極めて長鎖の誘導体の合成成功に加え、それらの機能性材料に向けた応用展開についてもお話し頂いた。大阪大学教授・安蘇先生は、オリゴチオフェン類の電子状態をフッ素置換基の導入など精緻な分子設計によって多様に変化させる手法について話され、構造-機能相関の解明に基づく高機能分子材料開発について詳細なご講演を頂いた。最後の京都大学教授・大須賀先生のご講演では、これまで理論化学でのみ議論されてきた「メビウス芳香族性」という概念を、環拡張ポルフィリンを基本骨格に用いることで世界で初めて実験的に実現したという非常に興味深い研究成果をご披露頂いた。これは、多様な反応を用いた構造制御が新たな電子系の理解に繋がる好例であ

る。

懇談会後に講師を囲んで行われたミキサーをはじめ、休憩時間等においても、招待講演者を含め多くの参加者たちの間で有意義な議論と意見交換が行なわれ、新たな研究展開の糸口を見出すと共に、お互いの懇親を大いに深めることができた。このようなセミナーは、次世代を担う若手研究者および学生にとって、幅広い見識と高い専門性の両立および独創的な研究展開の先行例を身近に学ぶ絶好の機会であり、今後も継続して開催する予定であり、次回は大阪府立大学を幹事校としての開催が決定している。

(報告者 化学研究所・助教・水畠吉行)

講演会場



ポスター発表



ミキサー



「磁性分光研究会」の開催

概要

磁性分光研究会は磁性研究と X 線分光をキーワードに、SPring-8 を中心に実験を行う研究者と理論計算を行う研究者が情報交換・研究協力を促進するため定期的に開催している研究会である。主なテーマは(1) 磁気円二色性、線二色性に関する吸収過程およびそれに伴う二次光学過程の研究、(2) 極限環境(強磁場、高圧、極低温等)および特殊環境下での相転移現象等の研究、(3) 新磁性物質の開発および新磁性現象の研究、(4) 磁気分光に関連した新手法・新技術の開発、である。我々のグループは今まで SPring-8 のいくつかのグループと定常的に協力して酸化物バルク試料の局所構造・価数変化に代表される化学的環境を解明し、薄膜試料の結晶配向・構成イオンの価数変化などの研究を遂行してきており、過去の磁性分光研究会においても発表を行ってきた。そこで第 5 回を数える今回は化学研究所共同利用・共同研究拠点の活動における連携・融合促進型研究の理念に適合する研究会であると考え、SPring-8 利用者懇談会との共催で研究会を開催することにした。「X 線分光学による物質科学へのアプローチ」と題して、無機物から有機物まで様々な研究対象物質について、また実験手法についても通常の回折実験から X 線磁気円二色性・X 線光電子分光・X 線共鳴非弾性散乱など多岐にわたって総合的に議論をすべく、2010 年 11 月 5 日と 6 日の 2 日間にわたり京都大学宇治キャンパス・おうばくプラザセミナー室において研究会を実施した。

内容

本研究会は次ページのプログラムに従って行われた。

11 月 5 日は X 線散乱の今日的な応用として様々な観測機構や観測対象物質についての発表および議論がなされた。具体的には、共鳴非弾性 X 線散乱による電子励起の実験的観測および理論的な考察について・Pu 薄膜試料における 4f 準位が関与する光電子分光・Fe 鉄錯体の back-bonding 効果・Cu 2p の XPS における非局所効果・Yb 系準結晶の中間価数状態について、などの報告が行われた。また X 線磁気円二色性に関して、クラスレート化合物・鉄系超伝導体での実験結果が示され、極限下測定条件として高圧力下およびパルス強磁場下での観測結果が紹介された。

11 月 6 日は構造・物性と電子状態の詳細な研究の視点から、マルテンサイト合金の磁気構造解析における課題・SmMnO₃ における Sm-Mn モーメント間の相間に起因する磁気誘電異常・銀鉛酸化物超伝導体 Ag₅Pb₂O₆ の輸送特性・小さな電荷移動エネルギーを持つ遷移金属化合物の放射光分光に関して報告・議論が行われた。本研究会では無機物質を研究対象としたものが主であったが、有機金属を用いた触媒の局所構造と反応機構の研究に XAFS を応用した結果についても示され聴衆の耳目を集めた。

最後に、我々のグループの研究結果である A サイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物の結晶構造・物性・電子状態の発表で本会議は締めくくられた。

研究会の様子を伝えるべく、末尾に写真を示す。広い範囲の研究対象・研究手法を有する参加者から構成されていたことで、日々の研究活動とはひと味違う新鮮な話題が興味深く感じられた。結果として非常に活発な議論が交わされ、参加者一同にとって有意義な機会となった。

(報告者：島川祐一・附属元素科学国際研究センター 無機先端機能化学・教授)

プログラム

第5回 磁性分光研究会

X線分光学による 物質科学へのアプローチ

日時：2010年11月5日(金) – 6日(土)

会場：京都大学・化学研究所・宇治おうばくプラザ・セミナー室4&5

プログラム

2010年11月5日(金)

- 13:05-13:35 「共鳴非弾性X線散乱による電子励起の観測」 石井賢司(JAEA)
13:35-14:05 「遷移金属化合物における共鳴非弾性X線散乱の理論」 野村拓司(JAEA)
14:05-14:35 「Pu薄膜の4f光電子分光」 田口宗孝(理研)
14:35-15:05 「鉄化合物の電子状態におけるback-bonding効果」 難波優輔(岡大)
15:15-15:45 「Cu-2pXPSの非局所効果」 水牧仁一朗(JASRI)
15:45-16:15 「Yb系準結晶の中間価数状態」 綿貫徹(JAEA)
16:15-16:45 「強磁性クラスレートEu₈Ga₁₆Ge₃₀ならびにSi置換系におけるXMCD」 鬼丸孝博(広大)
16:55-17:25 「Mn₃GaCのXMCDによる高圧下磁性研究」 河村直己(JASRI)
17:25-17:55 「鉄系超伝導体EuFe₂As₂における高圧下XMCD測定」 松林和幸(物性研)
17:55-18:25 「パルス強磁場XAS/XMCDでみる価数揺動現象」 松田康弘(物性研)

2010年11月6日(土)

- 9:05- 9:35 「マルテンサイト合金の磁気構造解析における課題」 松岡由貴(奈良女大)
9:35-10:05 「均一系有機金属触媒研究におけるXAFS利用：
反応中間体の局所構造解析と反応機構の解明」 高谷光(京大化研)
10:05-10:35 「SmMnO₃におけるSm-Mnモーメント間の相関に起因する磁気誘電異常」 木村剛(阪大)
10:45-11:15 「銀鉛酸化物超伝導体Ag₅Pb₂O₆の輸送特性
-希薄3次元電子ガス系としての側面から-」 米澤真吾(京大)
11:15-11:45 「小さな電荷移動エネルギーを持つ遷移金属化合物の放射光分光」 溝川貴司(東大)
11:45-12:15 「Aサイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物の結晶構造・物性・電子状態：
材料サイドからのX線分光学への期待」 島川祐一(京大化研)

写真



研究会での講演風景と
発表を傾聴する参加者

3. 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22年度共同利用・共同研究公募要領

京都大学化学研究所は、「化学に関する特殊事項の学理及び応用の研究を掌る」ために、化学を中心とする分野で基礎研究に重点を置いた先駆的・先端的研究に邁進してまいりました。平成22年度からは、「化学関連分野の深化・連携を基軸とする先端・学際研究拠点」を目指して国内外の共同利用・共同研究をこれまで以上に押し進め、それを新たな糧としてより多様でグローバルな化学研究の展開を図ろうとしています。このような化学研究所が、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、共同利用・共同研究の公募をいたします。この公募に当たっては、分野選択型（計画研究型）、課題提案型、連携・融合促進型および施設・機器利用型の四つに分けて研究課題を募集いたします。これらの課題の実施に際しては当研究所の専任教員または客員教員との共同研究を基調としますが、いずれの課題でも後述の共通設備・機器・資料等のご利用が可能です。この点も是非ご勘案いただき、本公募要領の詳細について十分ご確認の上、期日（平成22年2月1日）までにご申請下さるようお願いいたします。

1. 研究期間

1年間（平成22年4月1日から平成23年3月31日まで）。ただし、研究内容によっては、次年度への継続申請にも配慮いたします。

2. 研究課題分類

下記のような分類（型）ごとに研究課題を募集いたします。いずれの課題についても、分類ないし分野の担当者もしくは当研究所で対応する共同研究者にご一報の上、ご申請下さい。また、研究経費に関しては、次頁の表をご覧下さい。

2-1. 分野選択型（計画研究型）研究課題

分野選択型（計画研究型）研究課題は、あらかじめ設定された分野に関して化学研究所内の研究者と共同で遂行する課題です。本年度は下記の5分野について課題を公募いたします。5分野を合わせて、萌芽的な課題と発展的な課題をそれぞれ14件程度、採択の予定です。

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

基本テーマ：先進量子ビームによる解析手法とその応用

趣旨：レーザー、X線、電子線、イオンビームなどの高度に制御された量子ビームを複合的に用いて、单一の手法では検出不能な超高速化学過程や極微細領域での物理化学的变化などの詳細を明らかにします。また、より高度な量子ビームの開発・制御技術の確立も目指します。

元素科学分野（担当者：中村 正治；masaharu@scl.kyoto-u.ac.jp）

基本テーマ：元素科学に基づく物質創製・機能探索

趣旨：元素（特に遷移元素）の特性を見直し、それに基づいて、高い機能を有する新物質の創製を推進します。さらに、物質の機能が構成元素の特性を反映して発現することに着目し、この発現機構を理解して、望みの機能を得るために要する新物質創製の方法論の確立を目指します。

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

基本テーマ：バイオ情報と化学情報の融合解析

趣旨：KEGG データベース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命化学現象の発現に関わっているかを明らかにし、生命化学についての理解の深化を図ります。さらに、その成果を応用して、ゲノム創薬や遺伝子治療などへの展開も目指します。

物質合成分野（担当者：横尾 俊信；yokot@vidrio.kuicr.kyoto-u.ac.jp）

基本テーマ：複合機能材料の戦略的創製

趣旨：異種材料のハイブリッド化・複合化ならびにナノサイズ化に重点を置き、新規な機能をもつ新世代材料の創製を目指すとともに、生体の認識、応答、反応などの諸機能を例えれば生体膜という特異な場における複合化学過程と捉え、機能物質と生命現象の化学的相関の解明も目指します。

現象解析分野（担当者：金谷 利治；kanaya@scl.kyoto-u.ac.jp）

基本テーマ：複合測定に基づく物質解析

趣旨：化学を基盤とする多種の分光学的手法・解析的手法を複合的に駆使して、天然および人工物質の性質を分子レベルから巨視的レベルまで階層的に理解・記述することを目指し、一方、その結果を還元することによって新たな物質科学の枠組みを構築する取組みも目指します。

2-2. 課題提案型研究課題（担当者：佐藤 直樹；naokis@e.kuicr.kyoto-u.ac.jp）

課題提案型研究課題は、前項1で設定した一つの分野に留まらない分野、あるいはそれ以外の分野について、化学関連分野の研究者から自由にご提案いただく課題です。萌芽的な課題と発展的な課題を、それぞれ14件程度、採択の予定です。新分野の開拓につながるような課題を特に歓迎いたします。なお、緊急性・重要性が極めて高いと判断した課題については、前記の応募期日にかかわらず、直ちに採択することもあります。

2-3. 連携・融合促進型研究課題（担当者：渡辺 宏；hiroshi@scl.kyoto-u.ac.jp）

連携・融合促進型研究課題は、化学関連分野における国内外の研究連携の強化を主目的とする共同研究課題です。国外も念頭に置く場合は、化学研究所の部局間国際学術交流締結先（<http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/kokusai.html> 参照）との共同研究を開始する場を求めていただくことも可能です。また、この目的に沿った研究集会の開催も本課題として応募いただけます。4件程度を採択する予定です。

2-4. 施設・機器利用型研究課題（担当者：阪部 周二；sakabe@laser.kuicr.kyoto-u.ac.jp）

施設・機器利用型研究課題は、後述（項目6）の共通設備・機器・資料等の利用を主とする共同研究課題です。10件程度を採択する予定です。

平成22年度共同利用・共同研究経費概算値

	研究費上限／件 [*] （千円）	旅費上限／件 [*] （千円）
分野選択型萌芽的研究	500	100
分野選択型発展的研究	1,000	200
課題提案型萌芽的研究	500	100
課題提案型発展的研究	1,000	200
連携・融合促進型研究	200	400
施設・機器利用型研究	500	100

*表中の金額は見込み額であり、次年度予算の状況によっては大幅な減額も考えられます。この点、ご了解下さい。

3. 共同研究応募方法

3-1. 申請資格

国公私立大学、国公私立研究機関、独立行政法人等の専任研究者、または、これに準ずる者。

3-2. 申請書記入要領

申請に当たっては、該当する募集分類・分野の担当者もしくは当研究所で対応する共同研究者と、事前に研究課題、研究内容、ことに研究経費に関しては予算費目、予算配分等についても、必ずご協議下さい。対応する共同研究者は、当研究所の教員（http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/kaken_person.html）からお

選び下さい。また、対応する共同研究者がお決めになれない場合は、各分類・分野の担当者に、まず、ご相談ください。

申請は、本要領に添付の平成22年度京都大学化学研究所分野選択型共同利用・共同研究申請書（様式1）、平成22年度京都大学化学研究所課題提案型共同利用・共同研究申請書（様式2）、平成22年度京都大学化学研究所連携・融合促進型共同利用・共同研究申請書（様式3）、平成22年度京都大学化学研究所施設・機器利用型共同利用・共同研究申請書（様式4）に必要事項を記入し、下記の要領で、化学研究所共同研究推進室にご提出下さい。

〈記入上の注意事項〉

1. ※を付した事項は当研究所で記入します。
2. 当研究所で対応する共同研究者は必ずご記入下さい。
3. 申請者（研究代表者）と共同研究者の役割分担を明記して下さい。事前に共同研究者の承諾を得ていただくことが必要です。

3-3. 提出期限および提出先

応募に当たっては、前記の申請書にご記入の上、平成22年2月1日（月）までに、下記宛に電子メール添付書類（Word書類）としてお送り下さい。

書類提出先および問い合わせ先

京都大学化学研究所共同研究推進室 共同利用・共同研究係

E-mail: icr-hub@scl.kyoto-u.ac.jp, 電話: (0774) 38-3134

4. 課題選考と採択通知

応募課題の採否は、当研究所の共同研究委員会で審査し、運営評議会の承認を経て決定されます。審査に際しては、共同研究の申請内容だけでなく、予算枠や、共通設備・機器・資料の使用時間等も考慮いたします。採否の結果（内定）については、平成22年3月中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、研究経費および旅費が支給されます。また、研究協力者にも予算の範囲内で旅費が支給されます。共同研究の実施に当たっては、まず対応する共同研究者にご連絡下さい。なお、当研究所には共同研究者のための宿泊施設がありません。

研究協力者について、学生の場合は原則として大学院生といたします。なお、傷害保険等に加入していることが必要です。

5-2. 研究成果報告

採択された研究課題については、研究成果報告書を次に記す作成要領に従って記載・提出していただきます。その報告書は、まとめて当研究所の共同利用・共同研究報告書集として公開させていただく予定です。また、その内容を研究成果報告会でご報告いただくことがあります。なお、報告会についての詳細は、採択課題の研究代表者に後日お知らせいたします。

5-3. 研究成果報告書の作成要領

分野選択型研究、課題提案型研究、施設・機器利用型研究については2頁、連携・融合促進型研究については4頁の報告書を（様式5）を用いて作成下さい。A4版の用紙には1頁あたり2,000字程度が記載できます。図表などカラーを用いて構いませんが、報告書集刊行の際はモノクロ印刷になることもありますので、その点をお含み置き下さい。

1頁の1行目の中央に研究課題名、3行目に右詰めで研究代表者の氏名と所属、5行目から本文を記載して下さい。なお、当研究所で対応した共同研究者は報告書の共著者とはせず、必要に応じて本文中に明記して下さい。

5-4. 報告書の内容

形式は自由ですが、例えば、実験的研究では、目的、実験方法、実験結果、考察、成果報告（論文、学会発表等）をお書き下さい。なお、連携・融合促進型研究で研究集会を開催した場合には、研究集会のプログラム、参加者名簿（所属機関・部局・職名を明記）、および、作成された場合は要旨集またはプロシーディングスを添付して下さい。

5-5. 報告書の提出

提出締切日は、平成23年2月末日とします。電子ファイル（PDFファイル）を、下記へ電子メール添付書類としてお送り下さい。なお、添付ファイル名は「課題番号+代表者名（姓）」として下さい。

報告書提出先

京都大学化学研究所共同研究推進室 共同利用・共同研究係

E-mail: icr-hub@scl.kyoto-u.ac.jp, 電話: (0774) 38-3134

5-6. 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).

6. 共通設備・機器・資料の概要

機器（施設）名	管理研究領域 (担当教員)	特徴・性能・仕様等	掲載 WEB ページ
生命化学情報解析用 スーパーコンピューターシステム	生命知識システム (金久實)	KEGG データベースを中心としたゲノムネットサービス (http://www.genome.jp/) に一部が提供されているスーパーコンピューターシステムを内部利用することができる。分子生物学・化学・創薬科学関連のデータベースと様々な応用ソフトウェアが整備された SGI Altix4700 (総 CPU コア数 768) を中心としたシステムである。	http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/
高機能電子顕微鏡群	複合ナノ解析化学 (磯田正二)	透過型電子顕微鏡と走査型透過電子顕微鏡群、加速電圧 120-1000 kV、原子分解能観察や電子エネルギー損失分光法による状態分析、エネルギー・フィルタ像観察、液体窒素温度や液体ヘリウム温度での観察が可能、集束イオンビーム加工装置、クライオミクロトーム、イオンミリング装置などの試料作成支援装置群も利用可。	http://eels.kuicr.kyoto-u.ac.jp:8080/Root/Souchi/
多目的超高磁場 NMR	分子材料化学 (梶 弘典)	800MHz NMR、溶液および固体測定が可能。5mmφ 1H/109Ag ~ 31P 多核種プローブ、5mmφ 1H/13C, 15N トリプルインバースプローブ、10mmφ 1H/109Ag ~ 31P 多核種プローブ、3重共鳴 CP/MAS プローブ、高速回転型 CP/MAS プローブが利用可能。温度可変可能。	http://molmat.kuicr.kyoto-u.ac.jp/
生物用 X 線回折装置	構造分子生物科学 (畠安雄)	モノクロメータ集光系および全反射ミラー集光系と IP 型二次元検出器を有する二台の装置で構成されるタンパク質単結晶 X 線回折装置で結晶の質や格子定数などによって使い分けることが出来る。いずれも窒素吹付け低温装置を有しているので、100K での極低温回折実験が可能である。	http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~hata/index.html
電子線形加速器	粒子ビーム科学 (野田章)	最高電流 100mA、パルス幅 40ns~100ns、繰り返し最大 20Hz の 60~100 MeV の電子ビームが供給可能。T2K のニュートリノ実験の検出器の較正等に使用されている。	http://wwwal.kuicr.kyoto-u.ac.jp/www/index.html
電子蓄積リング KSR	粒子ビーム科学 (野田章)	電子線形加速器の出力ビーム (60~100 MeV) を入射・蓄積し、共鳴を用いた遅い取り出しにより、ビームのデューティー ファクター(単位時間中にビームが供給される時間の割合)を数十パーセントにまで増大させたビームが供給可能。また、このビームを 300 MeV に加速し、放射光の放出も可能。リング内に内部標的を設置し、この標的と電子ビームの散乱によりこの標的の解析を行うことも可能である。リング中に設置したイオントラップに捕獲された原子核の構造を周囲電子ビームとの散乱の解析により実施した実績を有する。	http://wwwal.kuicr.kyoto-u.ac.jp/www/index.html
イオン蓄積・冷却リング S-LSR	粒子ビーム科学 (野田章)	陽子線形加速器からの 7 MeV 陽子ビームを電子ビーム冷却し、早い取出しによりリング外に取り出して、最短で 3.5 ns の幅のビームの供給が可能。また、電子ビーム冷却、レーザー冷却 (24Mg+イオンに限定される) により、低温 (数ケルビン) に冷却したビームと物質との相互作用の研究が可能となる。	http://wwwal.kuicr.kyoto-u.ac.jp/www/index.html
超高強度極短パルス レーザー装置 (T6-レーザー)	レーザー物質科学 (阪部周二)	パルス幅 100fs、波長 800nm、エネルギー < 1J、繰り返し単発 ~ 10Hz のパルス光を発することができる。集光照射系 (真空中) も有しており、各種物質への照射実験が可能。また、レーザー装置を構成している、短パルスモード同期発振器や励起用 Q スイッチ Nd:YAG レーザーを独立に利用することも可能。	http://laser.kuicr.kyoto-u.ac.jp/facility1.html
レーザー照射可能透過 形電子顕微鏡	レーザー物質科学 (阪部周二)	短パルスレーザー光を電子顕微鏡内の試料に照射することができる。レーザーの性能はパルス幅 100fs、波長 800nm、エネルギー < 1mJ、繰り返し単発 ~ 10Hz。電子顕微鏡は日本電子製 100kV 透過型電子顕微鏡	http://laser.kuicr.kyoto-u.ac.jp/facility2.html
極微小結晶用 X 線単結晶構造解析装置 VariMax	有機元素化学 (時任宣博)	X 線単結晶構造解析装置は、単結晶に X 線を照射し、その解説データを集積・解析することにより、結晶中の原子配置・分子構造を決定するための装置である。本装置は、通常では弱い反射データしか得られないような極微小の単結晶サンプルに対し、特殊な X 線反射装置を用いることによりデータ集積可能としたものであり、極微小な単結晶しか得られない化合物に対しても十分な解析データが得られる装置である。	http://boc.kuicr.kyoto-u.ac.jp/www/inst.html
単結晶 X 線回折装置	構造有機化学 (村田靖次郎)	主に有機化合物・有機金属化合物の構造決定に使用する。CCD 検出器を備えており、測定時間は約 6-24 時間。-173°C の低温あるいは室温で測定を行う。装置は、Bruker 社 SMART APEX。	http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~kouzou/carbon/main.html
単結晶 X 線回折装置	典型元素機能化学	強力な Mo 線源 (50mV, 100mA) と大口径の CCD 検出器	http://es.kuicr.kyoto-u.ac.jp/

	(中村正治)	(72mm) を有する単結晶 X 線回折装置. 付属の回折・構造解析ソフト CrystalClear および CrystaStructure により 0.1~0.3mm 角の単結晶から分子構造を決定することができる. (Rigaku 社製 AFC10R + Satrun)	. ac. jp/top.html
MCD：磁気円二色性測定装置	有機元素化学 (時任宣博)	MCD とは、磁場中で CD スペクトルを測定する手法である。従来の方法では見えない、もしくは見えにくい電子遷移スペクトルの測定や、遷移の帰属、環状 π 共役システムの研究などに用いられる。MCD スペクトルは、波長および波数に対してモル減水係数の差、または磁場中でのモル橋円率をプロットしたものである。	http://boc.kuicr.kyoto-u.ac.jp/www/inst.html
マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間形質量分析計	生体機能設計化学 (二木史朗)	ブルカーダルトニクス社 microflex Reflectron 蛋白質などの生体高分子の他、合成高分子や有機化合物などの質量を高分解能で容易に測定できる。数万ダルトン以上の化合物の質量測定も可能。NMR などによる構造決定が困難な高分子の構造確認に威力を発揮する	http://chem-eqnet.ims.ac.jp/index.html 本品の使用にあたりましては、化学系研究施設有効活用ネットワークの使用規則・料金が適用されます。
超電導磁石型フーリエ変換質量分析装置	典型元素機能化学 (中村正治)	7.2T の超電導イオンサイクロトロン検出器によって 100amol レベルの感度で質量範囲 100~10,000 (m/z) までの超精密質量分析 (100 万 FWHM) が可能な質量分析計。イオン化方法は大気圧 MALDI および ESI イオン化に対応。CID, ECD, ETD 法による MSMSMS 分析が行える。	http://es.kuicr.kyoto-u.ac.jp/
二重収束型高分解能 ICP 質量分析計	水圈環境解析化学 (宗林由樹)	Finnigan ELEMENT2, Thermo Fisher 世界でもっとも高感度かつ高精度な微量元素分析システム。目的元素をアルゴンプラズマでイオン化、二重収束型質量分析計 (分解能 300~10,000) で妨害イオンと分離し、測定する。70 種以上の元素について、ppq (10-15) レベルまでの多元素同時定量が可能である。	http://inter3.kuicr.kyoto-u.ac.jp/scope_J.html
四重極型 ICP 質量分析計	水圈環境解析化学 (宗林由樹)	ELAN DRC II, Perkin Elmer ダイナミックリアクションセル (DRC) を持つ四重極型 ICP-MS。DRC はイオンレンズと四重極質量分離部の間に設置されている。イオンレンズを通過したイオンのうち、分子イオンは反応ガス (NH3) と低振幅高周波四重極により除去される。一方、目的原子イオンは、反応ガスによる影響を受けずに四重極質量分離部に入り、質量対電荷比 (m/z) で分離され、検出部に到達する。そのため、分子イオン干渉を受ける Fe, Ca などの検出限界が劇的に低くなる。約 70 種の元素について、ppt (10-12) レベルまでの多元素同時定量が可能。	http://inter3.kuicr.kyoto-u.ac.jp/instruments/instruments_J.html
ICP 発光分光分析計	水圈環境解析化学 (宗林由樹)	Optima 2000 DV, Perkin Elmer 溶液試料を高温のアルゴンプラズマ中に噴霧し、目的元素を中性の原子やイオンとし、さらに励起する。励起された原子やイオンは、低いエネルギー準位に戻るときに発光する。その波長から元素を同定し、その強度から元素の含有量を求める。本装置は半導体検出器で発光線スペクトル全体を観測できる。ppb (10-9) レベルまでの濃度において、多元素同時定量を高精度で行うことができる。	http://inter3.kuicr.kyoto-u.ac.jp/instruments/instruments_J.html
汎用多岐固体 NMR	分子材料化学 (梶 弘典)	600MHz NMR, 5mm φ 1H/109Ag~31P-19F 多核種プローブ、1.7mm φ 1H/13C, 15N トリプルインバースプローブが利用可能。温度可変可能。	http://molmat.kuicr.kyoto-u.ac.jp/
汎用多岐固体 NMR	分子材料化学 (梶 弘典)	400MHz NMR, 4mm 径 CP/MAS プローブ、7.5mm 径 CP/MAS プローブ、配向プローブが利用可能。温度可変可能。パルス幅は、4 μs あるいはそれ以下。	http://molmat.kuicr.kyoto-u.ac.jp/
二重収束質量分析装置 MStation JMS-700	精密有機合成化学 (川端猛夫)	イオン光学系が、磁場・電場から構成される逆配置二重収束型質量分析計で、イオン化法として、FAB および EI を用いることができる。最大分解能は 60,000 で、高分解能測定により組成式も明らかにできる。2,400 ダルトン以上の質量範囲を持つ。イオン源および各種パラメーターのオートチューニング機能を搭載している。	http://fos.kuicr.kyoto-u.ac.jp/
遺伝子導入装置 Biostatic Particle Delivery System, Model PDS-1000/He	生体分子情報 (青山卓史)	ヘリウムガスの圧力により金やタンゲステンの微小粒子を加速し、それら粒子上にコートされた DNA を細胞内に導入する。植物組織、動物培養細胞、植物培養細胞などを標的とすることができる。	http://molbio.kuicr.kyoto-u.ac.jp/mbl/index.html
トリプル四重極 LC/MS/MS システム (Applied Biosystems API 3000 LC/MS/MS システム)	分子微生物科学 (栗原達夫)	マスレンジ:m/z 30~3000。タンパク質など高分子化合物の質量分析、各種化合物の定量分析、タンデム四重極によるフラグメントイオン解析などに適している。MS/MS 解析では、プロダクトイオンスキャンのほか、ブレーカーサーイオンスキャン、ニュートラルロススキャンが可能。HPLC と接続しており、LC/MS, LC/MS/MS も可能。ノーマルイオンスプレーのほか、ターボイオ	http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~mmsicr/mmstojp/Research.html

		ンスプレーの使用が可能.	
精密有機構造解析システム-角度分解紫外・X線光電子分光装置(有機固体用)	分子集合解析 (佐藤直樹)	有機固体を主な対象として、超高真空中でその価電子構造や内殻電子準位を、それぞれ真空紫外線(He共鳴線)、X線(MgK α 線)を光源とし電場偏向型電子エネルギー分析器を備えた光電子分光法により観測する装置。試料調製室で真空蒸着した薄膜のその場測定や、紫外光電子分光法についてはエネルギー分析器を動かしての角度分解測定も可能。	http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/labos/is2/scope_J.html
精密有機合成装置群	構造有機化学 (村田靖次郎)	有機溶媒の蒸留やガラス製フラスコを用いた合成反応が可能。生成物の単離精製のためのカラムクロマトグラフィーが可能。溶媒留去用ロータリーエバポレーターと試薬乾燥用のポンプを常設。	http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~kouzou/carbon/main.html
超高温高分解能磁気共鳴装置	分子環境解析化学 (松林伸幸)	エネルギー・環境問題に重要な有機化合物の超臨界水による有用物質化・無毒化反応を、分子レベルで直接観察するために開発された 500 MHz 機。400°Cまでの構造・ダイナミクス・反応の研究が可能となっている。日本電子株式会社製 ECA500W。	http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~yoeki/
液体用磁気共鳴装置	分子環境解析化学 (松林伸幸)	1H 核から 14N 核までに世界最高感度で対応し、多種の特殊測定を行うことができる 600 MHz 機。生体模倣膜などのナノスケール構造体の拡散ダイナミクス測定が可能である。日本電子株式会社製 ECA600。	http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~yoeki/
高分解能 2 結晶蛍光 X 線分析装置	構造分子生物科学 (伊藤嘉昭)	高分解能 2 結晶蛍光 X 線分析法は、測定は通常の蛍光 X 線分析法と何ら変わらないが、XPS とほぼ同等の分析を行うことができる。分光系が 2 結晶分光器という通常の蛍光 X 線分析では用いられないタイプではあるが、超高真空系や高真空系などは不用である。蛍光 X 線分析法を用いると絶縁体や溶液試料でも容易に非破壊測定を行うことが可能であるので、汎用状態分析装置である。仕様:負荷 3 KW, W と Rh のターゲット、絶縁体、溶液試料などの状態分析可。真空、大気圧での測定可、分析エネルギー : Na ~ U まで	http://www.spring8.or.jp/ext/ja/iuss/htm/text_06file/safety_security_anal_eval-1/ito_kyoto.pdf
電子スピン共鳴(ESR) +レーザーフラッシュ フォトリシス装置	高分子材料設計化 学 (辻井敬亘)	ナノ秒パルス YAG レーザー(波長 1064 nm, 532 nm, 355 nm, 出力 450mJ/pulse(1064 nm), パルス幅 20 nsec, 繰返し周期<10 Hz) +ナノ秒パルスエキシマーレーザー(波長 308 nm, 出力 200 mJ/pulse, パルス幅 20 nsec, 繰返し周期<100Hz) +電子スピン共鳴(ESR)(Bruker 社製 E500, Xバンド, 温調 100~700K, 時間分解測定可) +分光測光装置(浜松ホトニクス製 PMA-50/BT-CCD システム 感度波長範囲 200~1100 nm, 時間分解測定可)の組み合わせが可能。それぞれ独立に使用することも可能。	http://www.cpm.kuicr.kyoto-u.ac.jp/

課題番号	研究代表者	研究代表者所属	化研での 共同研究者	型 別	選択分 野	課題名
2010-1	老川 典夫	関西大学化学生命工学部	烟 安雄	分野選択型発展的	1	X線構造解析による代謝酵素の反応機構解明
2010-2	伊藤 清一	広島大学先端物質科学研究所	野田 章	分野選択型発展的	1	極低温イオンビームの実現に向けた多次元ドップラーレーザー冷却法に関する研究
2010-3	郷上 佳孝	関西大学化学生命工学部	烟 安雄	分野選択型萌芽的	1	低溫酵由来タンパク質の環境適応に関するX線構造解析
2010-4	野田 耕司	放射線医学総合研究所理工学部	野田 章	分野選択型萌芽的	1	冷却ドライビームを用いた時間分解細胞照射手法の開発とその応用に関する研究
2010-5	山崎 淳	名古屋大学院理工学研究科	野田 章	分野選択型萌芽的	1	コントロールした電子密度分布測定法に関する研究
2010-6	岡崎 雅明	弘前大学大学院理工学研究科	小澤 文幸	分野選択型発展的	1	酸化還元活性な四鉄骨格に架橋配位した非平面形カルボカチオンの創製と機能
2010-7	山田 陽一	山口大学大学院工学研究科	金光 義彦	分野選択型萌芽的	2	ワイヤギャップ室圧物系混晶半導体における局在機構の解明と合成への応用
2010-8	是永 敏伸	岡山大学大学院自然科学研究科	山子 茂	分野選択型発展的	2	還元的脱離反応を促進する金属配位子の設計・合成とそのシクロバラフェニレン合成への応用
2010-9	小西 玄一	東京工業大学大学院理工学研究科	小澤 文幸	分野選択型萌芽的	2	高屈折率透明樹脂の開発を目指した含金属フェノール樹脂の合成
2010-10	菊池 彦光	福井大学大学院工学研究科	東 正樹/島川 純一	分野選択型萌芽的	2	ラストレート磁性体の基礎状態と磁気動起
2010-11	永島 英夫	九州大学先導物質化学研究所	中村 正治	分野選択型萌芽的	2	銅錯媒炭素一炭素結合生成反応の反応機構解析と高活性銅錯媒の開発
2010-12	向井 浩	京都教育大学教育学部理学科	宗林 由樹	分野選択型萌芽的	2	新規多座配位子を用いた液体抽出系における金属イオンの抽出挙動の調査
2010-13	折田 明浩	岡山理科大学工学部	中村 正治	分野選択型萌芽的	2	銅錯媒カツツリング反応による糖アセチレン化合物の効率合成と刺激応答性発光機能の探索
2010-14	北松 濠生	岡山大学大学院自然科学研究科	二木 史明	分野選択型発展的	3	RNA-CPPコンジュートによる効率的なsiRNAの細胞内運搬
2010-15	反町 洋之	東京都臨床医学総合研究所	馬見塚 拓	分野選択型発展的	3	プロテオリソス制御機構解明への統合型データマイニング
2010-16	大西 利幸	静岡大学若手グローバル研究リーダー育成拠点	渡辺 文太	分野選択型発展的	3	ステロイドホルモン合成および代謝に関するシトクロムP450酵素の機能予測法の確立
2010-17	伊藤 剛	農業生物資源研究所基礎研究領域ノム情報研究ユニット	五斗 進	分野選択型萌芽的	3	高精度イネアナレーション情報を利用したイネ代謝経路構築
2010-18	重信 秀治	基礎生物学研究所	金久 實	分野選択型萌芽的	3	ゲノム情報に基づくアラームのハスウェイ再構築
2010-19	高須 淳宏	国立情報研究所	阿久津 達也	分野選択型萌芽的	3	バイオインフォマティクスにおける柔軟なハターンマッピングアルゴリズム
2010-20	中村 蘭祥	北海道大学大学院情報科学研究所	馬見塚 拓	分野選択型萌芽的	3	ゲノム配列における大域的な指標に基づく縦断構造分析
2010-21	佐藤 貴哉	鶴岡工業高等専門学校物質工学科	辻井 敬亘	分野選択型発展的	4	リビングラジカル重合法による新規固体高分子電解質膜の開発
2010-22	吉川 千晶	物質・材料研究機構	辻井 敬亘	分野選択型発展的	4	グルコース認識を有する濃厚ポリマークリーンの合成と物性評価
2010-23	塩田 埼仁	九州大学先導物質化学研究所	徳田 陽明	分野選択型ノムのためのホローフィルバの構造設計と機能制御	4	ハイオフオクトニクスのためのホローフィルバの構造設計と機能制御
2010-24	小泉 篓子	同志社大学生命医科学研究所	上杉 志成	分野選択型萌芽的	4	細胞接着促進化合物による角膜再生
2010-25	藤野 茂	九州大学大学院工学研究院	横尾 後信	分野選択型萌芽的	4	有機-無機ハイブリッド材料の製造プロセスに関する研究
2010-26	深澤 愛子	名古屋大学大学院理学研究科	村田 墓次郎	分野選択型萌芽的	4	新たなるホウ素置換基の開発に基づく水溶性高発光PE電子材料の創製
2010-27	小暮 駿太朗	京都薬科大学薬学部	二木 支朗	分野選択型萌芽的	4	アルギニンペプチドを介した皮膚透通
2010-28	高橋 英明	東北大大学院理学研究科	松林 伸幸	分野選択型発展的	5	量子化学と統計力学の融合による生体内化学過程の電子・分子レベル解析
2010-29	沖原 巧	岡山大学大学院自然科学研究科	辻 正樹	分野選択型発展的	5	フラストレート構造を持つ高分子結晶の極低温における固体構造
2010-30	浦川 理	大阪大学大学院理学研究科	松宮 由実	分野選択型発展的	5	相溶性高分子フレンドの動的不均一性に関する研究
2010-31	伊藤 浩志	山形大学大学院理工学研究科	金谷 利治	分野選択型発展的	5	外場を用いることによる高分子の精密構造制御
2010-32	河井 貴彦	群馬大学大学院工学研究科	金谷 利治	分野選択型発展的	5	ボリ乳酸の結晶構造と結晶化機構に関する研究
2010-33	山口 明啓	慶應義塾大学理工学部	小野 輝男	分野選択型萌芽的	5	ヘテロ接合におけるスピ-ン波分散変調
2010-34	武田 圭生	宇都宮工業大学工学部	佐藤 直樹	分野選択型萌芽的	5	10族金属ジオキサン錯体薄膜の構造-電子構造相關

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

課題番号	研究代表者	研究代表者所属	化研での 共同研究者	型	課題名
2010-35	石橋 正己	千葉大学学院薬学研究院	川端 順夫	課題提案型発展的	不斉4置換炭素含有複素環化合物ライブライマーの構築と生理活性物質の検索
2010-36	野崎 浩	岡山理科大学理学部	青山 卓史	課題提案型発展的	植物におけるケージド化合物による誘導系の開発
2010-37	中口 譲	近畿大学理工学部	宗林 由樹	課題提案型発展的	日本海の生体活性微量元素の鉛直断面図の作成
2010-38	藤井 遼生	岡山大学院自然科学研究所	鳥川 ゆ一	課題提案型発展的	鉄チタン複合化物のもつ多彩な原子価状態を利用した新電子相材料の開拓
2010-39	赤坂 健	筑波大学先端学際領域研究センター	村田 靖次郎	課題提案型発展的	フラー・レン・骨格内部での化学反応による高活性化學種の発生
2010-40	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	金属還元細菌 <i>Geobacter sulfurreducens</i> が生産する新規マルチヘムセレンタンパク質の機能解析
2010-41	河原 豊	群馬大学院工学研究所	辻 正樹	課題提案型発展的	高性能網状プロイナ／ファイバーの開発
2010-42	池上 和志	桐蔭横浜大学大学院工学研究所	小澤 文幸	課題提案型発展的	水(フェニレンビレン)環の光化学的挙動
2010-43	田中 雅章	名古屋工業大学電気電子工学科	小野 煙男	課題提案型萌芽的	原子層制御蒸着法で作製したホイスラー合金Co ₉ Mn ₂ Snを強磁性電極とする磁気トンネル接合素子によるトルマニス磁気抵抗効果と局所磁性に関する研究
2010-44	絹 昭苑	熊本大学発生医学研究所	上杉 志成	課題提案型萌芽的	脛 β細胞への分化を促進する低分子化合物
2010-45	林 直人	富山大学医院理工学研究所	佐藤 直樹	課題提案型萌芽的	合フラン結合 多環芳香族化合物薄膜の調製と焼造・電子物性
2010-46	長島 健	大阪大学レーザーエネルギー学研究センター	阪部 周二	課題提案型萌芽的	レーザークラスター相互作用によるテラヘルツ発生の物理
2010-47	渡辺 隆司	京都大学生圈研究所	中村 正治	課題提案型萌芽的	リグニン類の選択的分解のための超分子多金属触媒の開発
2010-48	奥野 刚史	電気通信大学電気通信学部	金光 義彦	課題提案型萌芽的	新規リコシン硫化物蛍光体材料を用いたシリコンオーネクスの研究
2010-49	倉持 幸司	京都府立大学学院生命環境科学研究科	川端 淳夫	課題提案型萌芽的	多架橋型オゴナフラン類の合成と機能
2010-50	橋坂 昌幸	東京工業大学学院理工学研究所	小林 研介	課題提案型萌芽的	ナノ磁性体を利用した半導体の電子状態制御による新規電子物性探索
2010-51	井上 裕康	奈良女子大学生活環境学部	青山 卓史	課題提案型萌芽的	シリオナズナを用いたミラクリルの大量発現
2010-52	北尾 彰朗	東京大学分子細胞生物学研究所	松林 伸幸	課題提案型萌芽的	バイオインフォマティクス／大規模分子シミュレーション／溶液理論の階層型モデルングフローに基づくタンパク質複合体の構造解析
2010-53	倉田 淳志	近畿大学農学部	栗原 達夫	課題提案型萌芽的	FADH ₂ 依存性新規脱ロボゲン酵素の構造と機能
2010-54	中井 光男	大阪大学レーザーエネルギー学研究センター	阪部 周二	課題提案型萌芽的	レーザーヒーナ粒子との相互作用による高エネルギー発生
2010-55	田嶋 智之	岡山大学院環境学研究科	时任 宣博	課題提案型萌芽的	ナノカーボン科学と典型元素化学の協同作用による有機太陽電池開発
2010-56	西岡 昭博	山形大学学院理工学研究科	渡辺 宏	課題提案型萌芽的	高分子の伸張レオロジー
2010-57	高橋 韶	岡山大学学院自然科学研究科	青山 卓史	課題提案型萌芽的	高等植物の表面細胞における細胞分化制御機構の研究
2010-58	鈴木 誠	東北大学院工学研究科	松林 伸幸	課題提案型萌芽的	機能性多価イオンの水和ダイナミクス
2010-59	四方 俊幸	大阪大学大学院理学研究科	増瀬 雄一	課題提案型萌芽的	超分子系のダイナミクス
2010-60	高城 大輔	大阪大学大学院構造熱力学研究センター	倉田 博基	施設・機器利用型	溶媒効果を用いたジアセチレン分子膜の構造および反応性の制御
2010-61	小野興太郎	島根大学総合理工学部	倉田 博基	施設・機器利用型	ナノ電子分光法によるプラズマ診断用第一ミラーカーの光学特性劣化機構の研究
2010-62	八尋 正幸	九州大学未来創造型センター	梶 弘典	施設・機器利用型	固体NMRによる有機EL材料の配向解析
2010-63	重里 有三	青山学院大学理工学部	梶 弘典	施設・機器利用型	WC ₃ 薄膜表面におけるアセトアルデヒドの光触媒分解 固体NMRによる反応機構の解明
2010-64	財部 健一	岡山理科大学理学部	梶 弘典	施設・機器利用型	塗化炭素のNMR分析
2010-65	海野 雅史	群馬大学学院工学研究科	时任 宣博	施設・機器利用型	新規三脚型四座配位子を用いた遷移金属錯体の合成とその構造の解明
2010-66	斎藤 雅一	埼玉大学大学院理工学研究科	时任 宣博	施設・機器利用型	高周期14族元素を骨格に含む新しい芳香族化合物の物理化学的性質の解明
2010-67	水牧仁一郎	高輝度光科学研究センター利用研究促進部門	鳥川 祐一	連携・融合促進型	放射光X線による遷移金属酸化物薄膜の電子状態と局所構造の解明
2010-68	櫻井 伸一	京都工芸専門大学織維科学センター	渡辺 宏	連携・融合促進型	東アジア圏の若手オロジストのための第6回ワーキングショップ

成果発表論文（平成23年5月1日までに刊行されたもの）

D. Fukagawa, T. Tamura, A. Takasu, E. Tomita, and T. Akutsu,
A clique-based method for the edit distance between unordered trees and its application to analysis of glycan structures, BMC Bioinformatics, vol.12, S13, 2011.

A. Nakamura, T. Saito, I. Takigawa, H. Mamitsuka, and M. Kudo,
Algorithms for finding a minimum repetition representation of a string, LNCS 6393 (Proc. of SPIRE 2010), pp.185-190, 2010.

K. Asai, G. Konishi, Y. Nakajima, S. Kawauchi, F. Ozawa, and K. Mizuno,
*Enhanced adsorption and fluorescence efficiency of silylthynyl-functionalized oligothiophenes and thieno[3,2-*b*]thiophene, Journal of Organometallic Chemistry*, vol.696, pp.1266-1271, 2011.

H. Watanabe, Q. Chen, Y. Kawasaki, Y. Matsumiya, T. Inoue and O. Urakawa,
*Entanglement dynamics in miscible polyisoprene/poly(*p*-tert-butylstyrene) blends, Macromolecules*, vol.44, pp.1570-1584, 2011.

T. Akutsu, D. Fukagawa, A. Takasu, and T. Tamura,
Exact algorithms for computing the tree edit distance between unordered trees, Theoretical Computer Science, vol.412, pp.352-364, 2011.

copyright の制限のため、ホームページ上に論文を再掲できません。
この点、どうぞご了承下さい。