



21世紀COEプログラム
京都大学化学連携研究教育拠点

平成14年度実績報告



21世紀COEプログラム

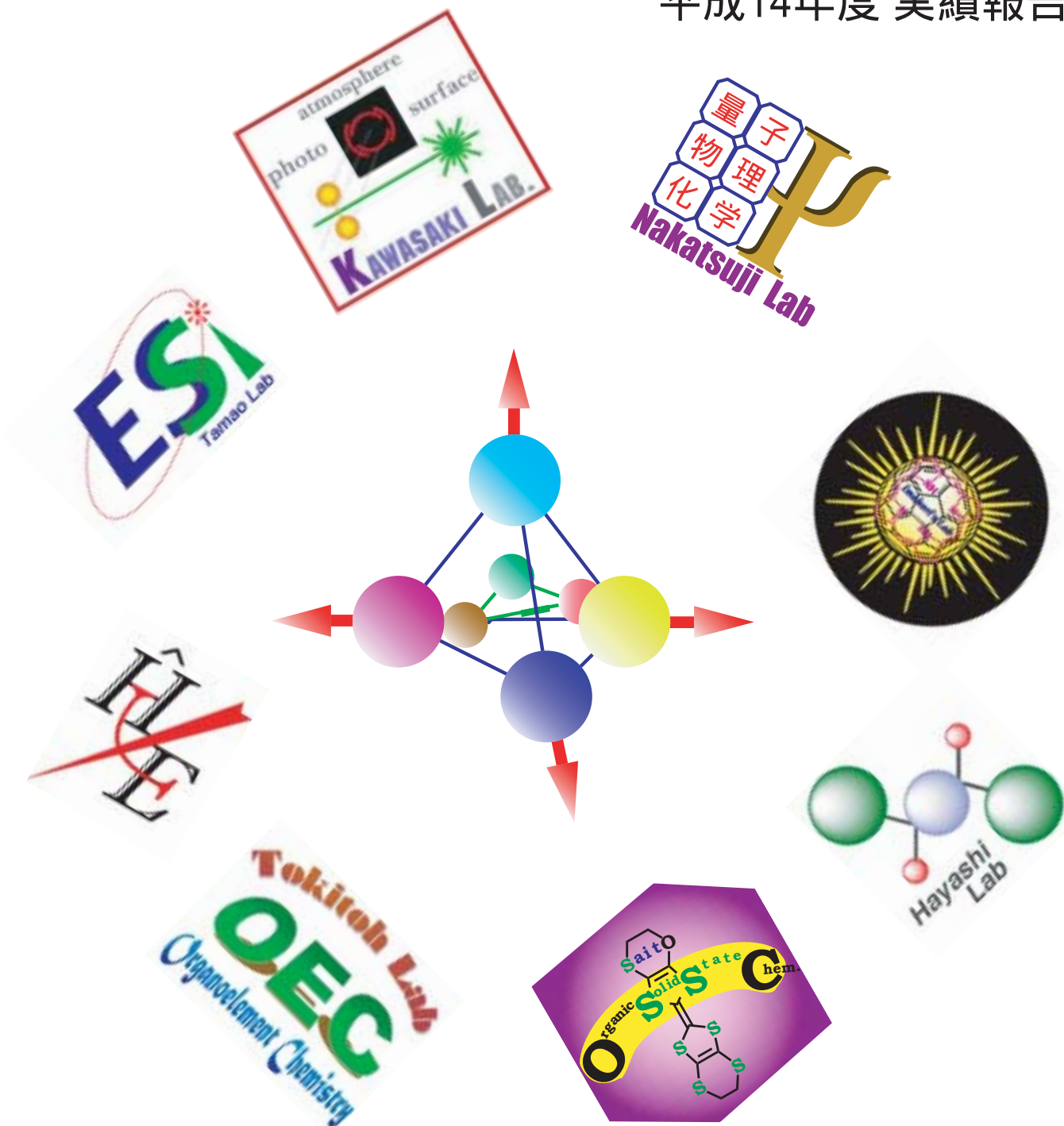
京都大学化学連携研究教育拠点

21st Century COE

Kyoto University Alliance for Chemistry

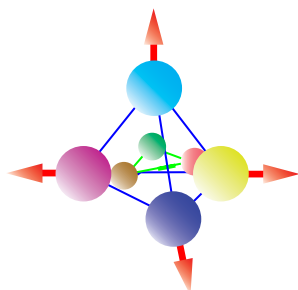
新しい物質変換化学の基盤構築と展開

平成14年度 実績報告



第二回全体会議
2003年12月4日(木)
福井謙一記念センター

京都大学化学連携研究教育拠点



拠点リーダー 斎藤 軍治

化学は、物質の「結合・反応・構造・物性」の4課題を研究し、それらを制御すること（以降「物質変換化学」）を通して、人類社会の繁栄、人類の幸福や精神の向上、生命の豊饒、さらには自然との調和を目的とする中核的学問体系です。

京都大学における化学系三部局（理学研究科化学専攻、工学研究科化学系、化学研究所）は、日本国内にとどまらず広く世界に影響を与える化学研究・教育の拠点として、ノーベル賞受賞者を含む多数の人材を輩出し、学問、教育行政さらには産業分野において重要な社会的使命を果たして来ました。20世紀の科学・技術のすべての分野で、原子・分子レベルでの物質変換の重要性が認知されてきました。その結果、物質変換化学は環境、エネルギー、IT、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーなどの主要な課題を含む広範な分野に基盤的情報を提供してきました。21世紀の現在も、物質変換の基礎における絶え間ない革新が続き、一個の分子を扱う超微細な系の化学や生命現象など高度に複雑な系への化学からのアプローチが要求されています。また、同時に、環境・エネルギーなど重要な社会的問題についての化学的処方箋が要請されています。

上記3部局は、21世紀の人類社会へ更なる貢献をするためには、このような複雑・高度化した要請に真摯に対応するシステムの構築が不可欠であるとの認識を共有し、従来の独立した体制の枠を越えた京都大学としての統一的機能体として本COEを組織しました。なかでも、高い科学倫理ならびに独創的な研究意欲をもった次代を担う大学院学生の育成は不可欠です。本プログラムでは、これまでの「個々に独自色の強い研究教育体制」を改変して部局間交流を堅密に図ることにより、京都大学としての独自性を持つ研究教育体制を組織し、研究内容および後継者育成教育のさらなる質的・量的充実を推進していく所存であります。

京都大学化学連携研究教育拠点

21st Century COE on Kyoto University Alliance for Chemistry

新しい物質変換化学の基盤構築と展開

目次

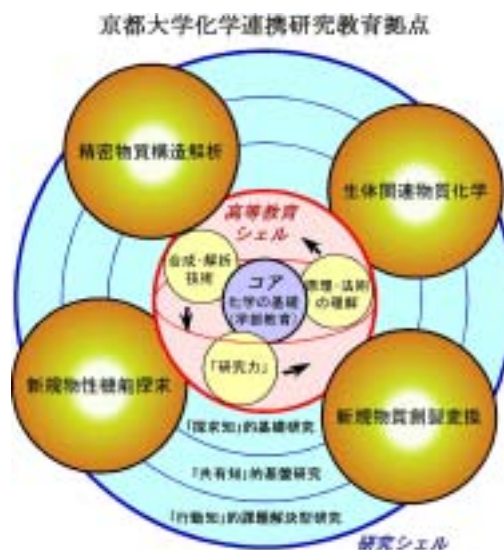
プログラムの背景	目的と特徴	1
組織図		2
事業担当推進者		3
プログラムの方針と概要	研究	4
プログラムの方針と概要	教育	5
実績紹介		
教育		
拠点内ネットワーク講義(京大化学連携講義)		6
海外大学院生との定期的セミナー交流		9
講演会・研究会開催記録		32
海外における研究活動(留学支援)		37
研究		
学術賞受賞等		43
RA/TA・リサーチフェロー(博士研究員)・招聘外国人研究員・非常勤講師		51
事業推進担当者実績報告		71
重点・ニプロジェクト 課題一覧と成果報告		176
新聞報道等		239
平成 14 年度 会計概要		247

プログラムの背景 目的と特徴

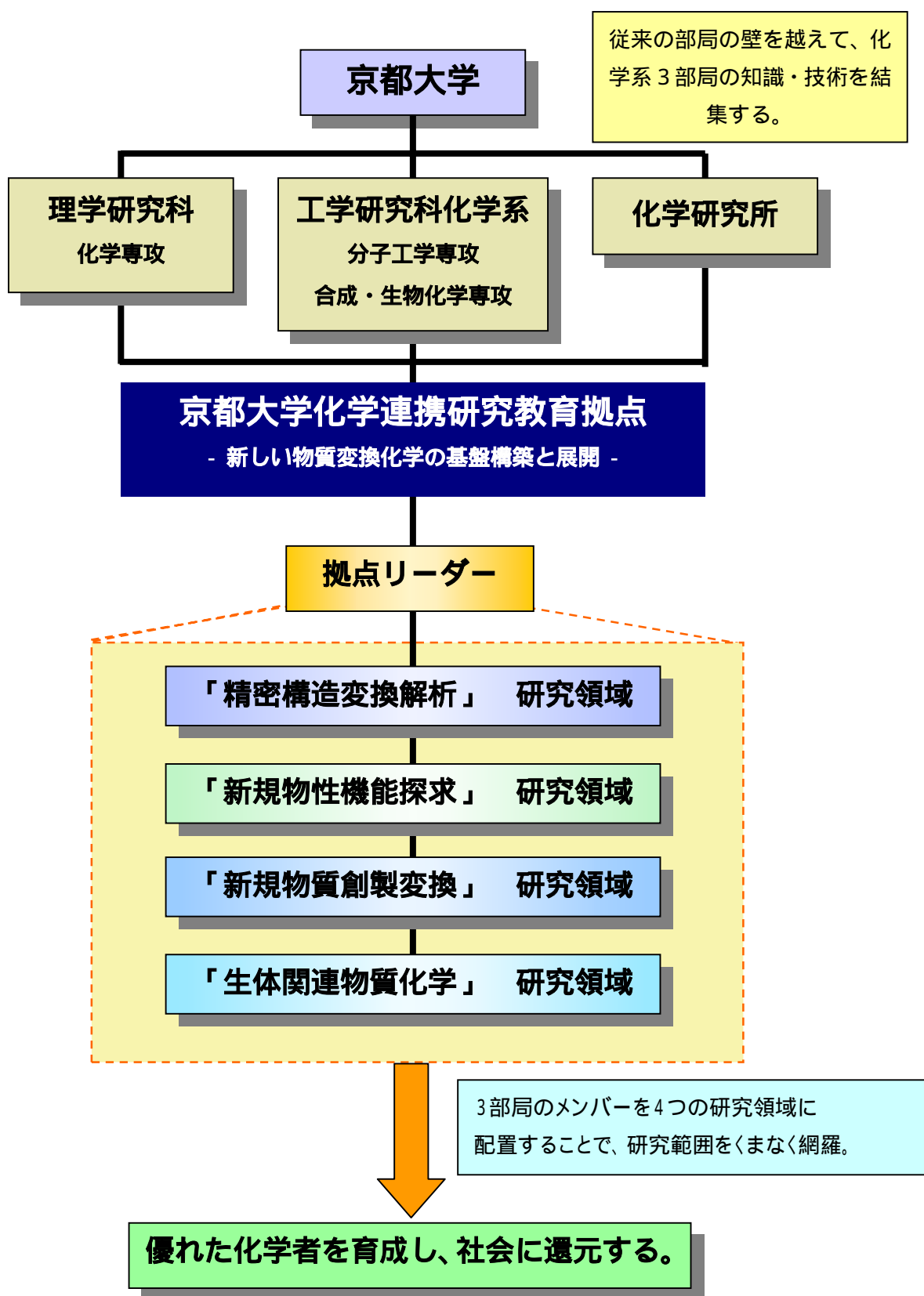
京都大学理学研究科化学専攻・工学研究科化学系・化学研究所は、日本および世界に影響を与える化学研究・教育の拠点として、福井謙一、利根川進、野依良治などのノーベル賞受賞者を含む多数の人材を輩出し、学問や教育行政において大きな社会的使命を果たしてきた。多様化する学問的・社会的要請に真摯に対応する研究教育システムが不可欠であるとの共通の認識のもとで、既存の部局の枠を越えた統一的機能体として、全学規模の化学系教官が緊密な協力関係のもとに「京都大学化学連携研究教育拠点」を形成する。これにより、質的にも規模的にも世界トップレベルの「物質変換化学」の拠点を形成し、将来の化学研究をリードする創造的な人材育成を進めることを目的とする。

本拠点形成構想では、研究と教育を一体化したシェル(殻)構造の構築を計画している(図参照)。学部における基礎的化学教育をコアとし、大学院レベルの研究遂行能力の教育を行う「高等教育シェル」があり、その外側に先端的研究を行う「研究シェル」を配置する。最先端分野の開拓から社会的問題への貢献までに対応するために、研究シェルは3つのサブシェルを有する階層構造とする。最内殻が「探求知」的基礎研究サブシェルであり、原理・法則を追求するとともに、未知の領域への化学的探索を展開する。中間殻が「共有知」的基盤研究サブシェルであり、原理・法則を普遍的な問題に広く応用し、異なる領域の知を融合させる。最外殻が「行動知」的課題解決型研究サブシェルであり、社会的要請に応えるために化学的知の体系を活用して重大な課題に取り組む。また、基礎研究・基盤研究領域で生まれ育まれた成果を、周辺科学領域や社会に還元する役割を持つ。

研究シェルは、化学の多様性を十分反映するように考慮して、図中の4つの重要研究領域に分類する。本拠点構成メンバーの専門分野はこの全領域をカバーしており、既に世界先端水準の研究が進められている。まず、同一研究領域内で、従来に比して飛躍的に密接な協力形態を形成することができる。さらに、異なる部局の構成員である各メンバーの多様な指向性を引継いだサブシェル構造を形成することができ、サブシェル間の活発な相互交流によって「探求・共有・行動」が密接に関連するシステムが構築される。



組織図



事業担当推進者

研究領域 所属 氏名 官職(年齢)

新規物性機能探求研究 理学研究科 化学専攻 齋藤 軍治 教授 (58) 吉村 一良 教授 (44) 工学研究科 分子工学専攻 田中 一義 教授 (53) 工学研究科 合成・生物化学専攻 北川 進 教授 (51) 化学研究所 高野 幹夫 教授 (59) 磯田 正二 教授 (56) 横尾 俊信 教授 (53)	新規物質創製変換研究 理学研究科 化学専攻 林 民生 教授 (55) 丸岡 啓二 教授 (49) 大須賀 篤弘 教授 (48) 工学研究科 分子工学専攻 今堀 博 教授 (41) 化学研究所 小松 紘一 教授 (60) 玉尾 皓平 教授 (60) 福田 猛 教授 (59) 時任 宣博 教授 (46)
精密構造変換解析研究 理学研究科 化学専攻 梶本 興亜 教授 (60) 加藤 重樹 教授 (54) 寺嶋 正秀 教授 (44) 百瀬 孝昌 助教授 (41) 工学研究科 分子工学専攻 川崎 昌博 教授 (56) 榊 茂好 教授 (56) 工学研究科 合成・生物化学専攻 中辻 博 教授 (59) 化学研究所 中原 勝 教授 (57)	生体関連物質化学研究 理学研究科 化学専攻 三木 邦夫 教授 (50) 工学研究科 分子工学専攻 森島 績 教授 (62) 工学研究科 合成・生物化学専攻 齋藤 烈 教授 (63) 今中 忠行 教授 (58) 青山 安宏 教授 (57) 化学研究所 杉浦 幸雄 教授 (61) 江崎 信芳 教授 (53)

拠点リーダー

評価対象者

プログラムの方針と概要 研究

本拠点では、京都大学における化学系 3 部局の個性豊かな研究環境を尊重しつつ、部局間の研究交流を積極的に推進することにより、国内外に誇る最高水準の化学研究拠点の構築を推進する。

具体的には、本拠点形成事業推進担当者の主な専門分野を指標として、3 部局の構成メンバーを以下の 4 研究領域（1・4）に混合配置する。

1. 「精密構造変換解析」研究領域
2. 「新規物性機能探求」研究領域
3. 「新規物質創製変換」研究領域
4. 「生体関連物質化学」研究領域

各研究領域は主な研究プロジェクトとして、下記の 4 課題（A・D）を担当する（**重点プロジェクト事業**）。構成メンバーには各専門分野を反映した形での自由な参加を求め、部局を越えたメンバーによる研究チームを組織する。また、4 課題について若手研究者が独立性の高い短期間プロジェクトを遂行するための資金・空間・人的援助を行なう（**ミニプロジェクト事業**）。この研究プロジェクトの遂行を通じて、拠点内の各構成メンバー間での実質的な研究交流、ならびに次世代の化学における重要課題の共通認識を行なう。

- A. 化学反応原理、物質物性法則の解明
- B. 高次配列の設計と新規物性・機能の開拓
- C. 新物質創製、新規物質変換法の確立
- D. 生体関連分子化学・生命科学の展開

研究領域内、プロジェクト内、さらには研究領域間での研究交流を目的とした合同研修会や研究発表会を、教官レベルおよび大学院学生レベルの両方で実施する。研究成果報告に際しては、当該研究分野の第一人者を国内外から招いて国際会議を開催し（**研究会実施事業**）、第一級研究拠点としての情報発信を定期的に行なう。また、学外評価グループからの評価・提言を受ける（**情報発信・出版・評価事業**）。

プログラムの方針と概要 教育

研究動向や社会的環境の変化に柔軟に対応でき、第一線の研究者・教育者として社会に貢献しうる人材を育成するためには、特定の研究分野・手法にとらわれずに問題解決ができる能力を修得させる総合的な教育が必要である。本拠点では、部局にまたがる教育プログラムを作成し、効率的な化学高等教育を実施する。このため、１）問題解決育成プログラム：原理・原則の理論的理解と物質合成や現象解析の技術習得、２）研究者育成プログラム：自立した研究者に必要な研究の立案・企画・実行・提言・討論などの能力育成ならびに研究者としての科学倫理教育、を基軸の方針とした教育を行う。

問題解決育成プログラムについて、以下の４項目を実施する。

教育現場が理学研究科（京大北部地区）、工学研究科（京大吉田地区および桂地区）、化学研究所（京大宇治地区）に分散していることの対応策として、**拠点内ネットワーク講義**を行なう

幅広いインフラ能力育成のため、**拠点内研究留学**を行なう

拠点内での正規の研究集会である国際会議および３・４ヶ月毎の全構成員を対象としたコロキウムへの出席とレポート作成を大学院授業の一環とする（**拠点内研究集会教育**）

研究の現状を幅広い視点から把握し、多角的な意義付けの能力を育成する**総説作成教育**

研究者育成プログラムについて、以下の４項目を実施する。

研究に対する主体的意識の先鋭化を目的とした**研究プロポーザルの作成**

研究の問題点を正確に把握し、その解決までの道筋を構成する能力を養うための**博士課程後期２年次の中間報告会**

国際感覚と国際競争力を養うための**海外大学院生との定期的セミナー交流**

//

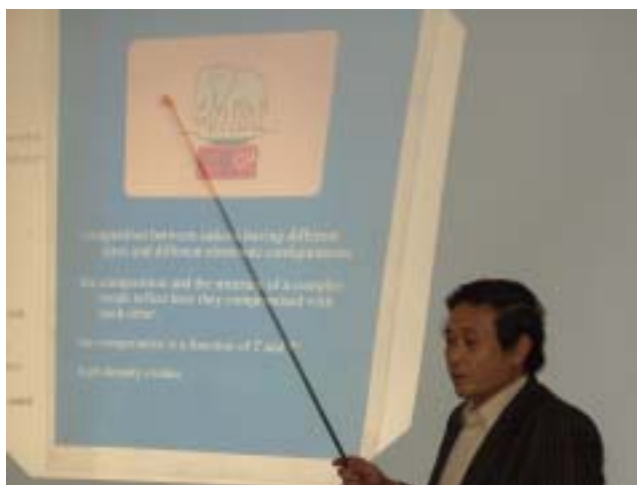
海外における研究活動

拠点内ネットワーク講義（京大化学連携講義）

プログラム推進担当の教官が講義を担当し、理学研究科・工学研究科に共通の大学院講義を開講している。それぞれ、拠点内の特定の部局で開講され、全部局の教官がリレー形式で講義を担当する。従って、受講生は、毎週同じ講義室に通うことによって、全部局の教官の講義を受けることが出来る。

2003 年度前期には、11 名の教官により、「21COE 化学講義 1（精密構造解析）」を、京大北部キャンパスにて開講した。精密構造解析に関係した 21 世紀 COE 拠点（化学）内教官が、最新の化学的視点に基づく化学反応の基本原則ならびに物質物性支配法則の解明へのアプローチについて、講義を行った。受講者は主として修士課程の学生であり、毎回 70 名以上が聴講した。受講者は皆熱心に聴講していたが、特に自らの所属以外の教官が担当するときに受講生達が、強く興味を示していたように感じられた。講義終了後、理学研究科 30 名、工学研究科 21 名、その他研究科 1 名の修士課程の学生に大学院授業の受講単位が与えられた。

2003 年度後期には、ふたつの講義を開講している。京大北部地区では、「21COE 化学講義 2（新規物性機能探求）」を開講し、新規物性機能探求に関係する 7 名の 21 世紀 COE 拠点（化学）内教官が、原子・分子の高次な配列・集合の精密設計と構造解析に基づく新規物性・機能の開拓へのアプローチについての教育を行っている。また、京大宇治地区では「21COE 化学講義 3（新物質の創製と変換）」を開講し、種々のヘテロ原子を含む低分子から高分子にわたる有機化合物の合成と機能性に関する講義を行っている。



21COE化学講義1 (精密構造解析) 開講通知

リレー形式による理学研究科・工学研究科共通の大学院講義を開講します。平成15年前期では精密構造解析に関係した21世紀COE拠点(化学)内教官が、最新の化学的視点に基づく化学反応の基本原則ならびに物質物性支配法則の解明へのアプローチについて、講義を行います。

講義時間：木曜日3限目(13:00 - 14:30)

講義場所：理学部6号館202号室

対象：主として大学院学生

単位：大学院 2単位(理学研究科から出されます。他研究科の学生は単位認定に必要な手続きをそれぞれの研究科を通して出してください。)

講義予定(計15回)

- 4/10 梶本興重(理学研究科化学専攻・教授)
「気相から凝縮相へー化学反応とエネルギー移動ー」
- 4/17 大島康裕(理学研究科化学専攻・助教授)
「先端分光学で迫る分子の精密構造と反応ダイナミクス」
- 4/24 江原正博(工学研究科合成・生物化学専攻・助教授)
「励起状態」
- 5/1 中辻博(工学研究科合成・生物化学専攻・教授)
「Schroedinger方程式を解く」
- 5/8 中原勝(化学研究所・教授)
「超臨界水の構造、ダイナミクス、反応 I」
- 5/15 中原勝(化学研究所・教授)
「超臨界水の構造、ダイナミクス、反応 II」
- 5/22 佐藤啓文(工学研究科分子工学専攻・講師)
「理論的アプローチによる水溶液中の化学反応」
- 5/29 川崎昌博(工学研究科分子工学専攻・教授)
「氷の上の表面光化学反応」
- 6/5 竹腰清乃理(理学研究科化学専攻・助教授)
「固体NMRによる分子構造研究ーAからμまでーI」
- 6/12 竹腰清乃理(理学研究科化学専攻・助教授)
「固体NMRによる分子構造研究ーAからμまでーII」
- 6/19 榊茂好(工学研究科分子工学専攻・教授)
「複合電子系の反応に関する理論的研究 I」
- 6/26 榊茂好(工学研究科分子工学専攻・教授)
「複合電子系の反応に関する理論的研究 II」
- 7/3 寺嶋正秀(理学研究科化学専攻・教授)
「非線形分光法とダイナミクス」
- 7/10 寺嶋正秀(理学研究科化学専攻・教授)
「蛋白質ダイナミクスの時間分解計測」
- 7/17 百瀬孝昌(理学研究科化学専攻・助教授)
「冷却した分子の分光」

連絡先：大学院理学研究科化学専攻 百瀬孝昌(内線4048)

21COE化学講義 2 (新規物性機能探求) 開講通知

リレー形式による理学研究科・工学研究科共通の大学院講義を開講します。平成15年後期では新規物性機能探求に関係した21世紀COE拠点(化学)内のプログラム推進担当教官が、原子・分子の高次な配列・集合の精密設計と構造解析に基づく新規物性・機能の開拓へのアプローチについて、講義を行います。


講義時間：火曜日5限目(16:30 - 18:00)

講義場所：理学部6号館202号室

対象：主として大学院学生

単位：大学院 2単位(理学研究科から出されます。他研究科の学生は単位認定に必要な手続きをそれぞれの研究科を通して出してください。)

講義予定(計14回)



10/7, 10/14	吉村一良(理学研究科化学専攻・教授) 「はじめに 遷移金属酸化物の磁性と超伝導」
10/21, 10/28	田中一義(工学研究科分子工学専攻・教授) 「分子ナノテクノロジーを目指した分子ナノパーツの物性制御」
11/4, 11/11	高野幹夫(化学研究所・教授) 「新しく面白い遷移金属酸化物をつくる」
11/18, 11/25	齋藤軍治(理学研究科化学専攻・教授) 「有機伝導体の化学」
12/2, 12/9	磯田正二(化学研究所・教授) 「分子ナノ構造体における物性評価と機能探求」
12/16, 1/13	北川進(工学研究科合成・生物化学専攻・教授) 「錯体化学—分子凝縮、ストレス、変換場の創成」
1/20, 1/27	横尾俊信(化学研究所・教授) 「非晶質化学」

連絡先：大学院理学研究科化学専攻 吉村一良(内線3989)

海外大学院生との定期的セミナー交流

「精密構造変換解析」領域

" Recent Progress of Advanced Molecular Science "

現代分子科学の進展

趣旨: 京都大学理学研究科化学専攻と韓国の KAIST (Korea Advanced Institute of Science and Technology) は KAIST の創始者である李泰圭教授が京都大学で学位を取得したことから、永い交流がある。学生を交えた交流セミナーは数年前から始まり、これまでに、京都大学の学生が KAIST を訪問して、討論会を行い大いに刺激を受けてきた。研究交流としてもまた学生達の意識の高揚という点からも大きな意義があった。今回は韓国側の学生と研究者を招いて、京都で討論研究会を開催する。

開催場所: 京都大学理学研究科6号館301号室

開催日程: 2003.2.17 ~ 19

参加内訳: 教官19名 学生46名

相手機関の名前: 韓国 KAIST (Korea Advanced Institute of Science and Technology)

内容: 京都大学大学院理学研究科において、平成15年2月17日(月)から19日(火)までの日程で、“Recent progress of advanced molecular science”が開催された。本研究会は21世紀COEプログラム「京都大学化学連携研究教育拠点」の交流事業プログラムの一環としておこなわれたものであり、韓国 KAIST (Korea Advanced Institute of Science



and Technology)と京都大学との教官・学生の交流を行い、国際社会において通用する研究者の育成、ならびに高度な学術交流をおこなうことを目的としている。日本側のコーディネーターは大学院理学研究科化学専攻の寺嶋正秀教授、斉藤軍治教授、梶本興亜教授らで、韓国側の代表は李億均教授らであった。韓国 KAIST との学術交流はすでに数年前から数度にわたっておこなっており、3年前には日本から KAIST へ教官と学生多数が学術交流



にたずねた実績がある。今回、この交流事業をCOEプログラムの一環としてとりこみ、多くの韓国の学生を招待することができたのはまことに喜ばしいことだと思う。韓国側からの参加者は、李億均教授を代表とする教授3名と、学生11名の計14名であった。日本からは、研究会における発表者は教官3名(理学研究科2名、化学研究所1名)および学生18名(理学研究科14

名、工学研究科4名)であり、研究会、交流会にはその他多くの教官、学生の参加があった。



さて研究会であるが、17日にKAISTからの参加者が午後4時ごろに大学院理学研究科化学専攻に到着し、おおまかに3つぐらいのグループに分かれて研究室訪問をおこなった。今回これらKAISTのメンバーは主に、表面ナノ構造、生体分子の構造解析、ならびに気相の分子分光を専門とするものが多く、ホストとなった研究室はそれぞれ対応する分野の研究グループである。その後簡単なレセプションがあり、早速、つたない韓国語や日本語をもちいた学生間の交流(もちろん英語での交流をふくめて)がおこなわれていた。



18日にまる一日費やして、研究講演会がおこなわれた。口頭発表は午前および昼食をはさんで午後、KAIST側から3名、日本側から3名の教官による30分程度の発表がおこなわれた。その後、午後3時ごろから2時間にわたる学生によるポスター発表がおこなわれた。口頭発表では多少遠慮がちであったが、ポスター発表においては、非常に活発に意見交換がおこなわれていたのが印象的であった。これはひとつには今回KAIST側からの発表内容と類似した、あるいは関連した分野が京大側からの参加者にも多かった

ことにもよるものと考えられる。さきにも述べたように、KAIST側からは(1)表面におけるナノ構造の制御に関する研究(Prof. Sehun Kim)、(2)生体分子の構造解析(Prof. Jie-Oh Lee)に代表されるような、ナノテク、バイオテクに関する研究発表が多く、また(3)環境科学などいままさに日本の文部科学省が推進する研究分野に対応する発表が数多く見受けられた。実際韓国側の事情を聞いてみると、日本と同様に、ナノテク、バイオテク、インフォメーションが主要な3つの柱としてKAISTでは進められているとのことである。私の関連する凝縮相のダイナミクスに関連するような基礎分野の研究発表は、理論化学(Prof. Eok Kyun Lee)関連のものがわずかにあっただけで、発表の多くはやはり何らかの実用化を指向するものであったように感じられた。





京大側の発表はCOEに参加する各研究室を代表するものであり、私としても各研究室の研究のひとつを知る非常によい機会となった。ポスターはみなそれぞれに工夫が凝らされており、日本側のプレゼンターの中にはハングルでポスターを製作し、またハングルでスピーチをおこなった学生もあり、今回のプログラムが単なる学术交流にとどまらず、日韓の文化交流の非常によい

きっかけを与えたものと確信した。そのあと開かれた懇親会にも数多くの京大側の教官、学生が参加し、日韓交流を積極的に進めていたように思う。最終日は、excursionののち、帰国の途につかれたと聞いている。

今回の交流プログラムは、KAIST側の参加者にとっては日程的に強行軍であったにもかかわらず、到着日の研究室訪問などの交流会、ならびに翌日の討論会など疲れたそぶりもそれほど見せず、積極的に参加していただいた。次回からの企画においては、もう少し日程的にゆとりがあると、研究交流の面においてもさらに活発な意見交換ができると思う。また、今回のプログラムは学生の教育という面では目に見えて非常によい成果をもたらしたものと思う。学术交流の面においても、多くの類似する研究を抱えるKAISTとの交流は今後多くの実りをもたらしていくものと期待される。今後もこのプログラムが継続されることを期待する。



(木村 佳文 記)

「新規物質創製変換」領域

"The First Trilateral Workshop on Organic Chemistry "

趣旨:野副鉄男博士が1937年より台北大学教授として教育と研究に携わり、多大な成果を挙げて以来(特にヒノキチオールの研究は世界的に有名)、有機化学分野での台湾と我が国との結び付きは強く、永い交流がある。学生交流においても既に台湾精華大学と東京工業大学が実績をもち、教育効果を挙げている。兼ねてより台湾 Academia Sinica の Luh 教授(国立台湾大学教授兼任)との間で、京都大学との学生交流の計画があたためられていた。今回の21世紀COEの採択を機に、交流ワークショップを開催することとなった。

開催場所:台北(台湾)中央研究院化学研究所

開催日程:2003. 1.17 ~ 19

参加内訳:教官26名 学生47名

相手機関の名称:台湾大学

内容:台北(台湾)の中央研究院化学研究所において平成15年1月17日(金)から19日(日)までの日程で“The First Trilateral Workshop on Organic Chemistry”が開催された。本workshopは21世紀COEプログラム「京都大学化学連携研究教育拠点・新しい物質変換化学の基盤構築と展開」の一環として行われたものであり、



京都大学、中央研究院化学研究所、国立台湾大学化学系の有機化学を専攻する学生間の交流を通じて国際社会に通用する研究者を育成することを目的としている。coordinators は工学部の村上正浩教授と中央研究院化学研究所の Tien-Yau Luh 教授、organizers は Ito Chao 副研究員と学生の Wei-Yu Lin 君、Jui-Chang Tseng 君、白川誠二君、Yangsoo Lee 君であった。参加者は、京都大学側からは理学部の林民生教授を代表者とする、教官13名



(理学部6名、工学部4名、化学研究所3名)と学生24名(理学部、工学部、化学研究所から各8名ずつ)の計37名、そして、台湾側からは Tien-Yau Luh 教授を代表者とする、教官13名(中央研究院化学研究所8名、国立台湾大学化学系5名)と学生23名の計36名であった。



中央研究院には、宿泊施設、レストラン、喫茶店などが整備されており、いずれも立派な施設であり、我々もその施設を利用させて頂いた。そして研究所にも拘わらず、プールやジム、体育館などの施設も充実していることには驚かされた。また、中央研究院内は広々とかつ整然としていたのが印象的であった。化学研究所内の実験室に関し

ては、全体的には日本と殆ど変わらないという印象であった。研究設備も、研究所での共同利用という形ではあるが、研究に必要なものは一通りそろっていた。実験室は日本と同様に一人当たりのスペースはさほど広くないようであったが、実験台と書き物机がガラスつきの仕切りで分けられており、研究者の安全への配慮の高さを感じられた。これは実験室と居室が一緒になっている日本の大学の多くの研究室と対照的であると感じられた。



さて、workshop であるが、17日の午後に中央研究院化学研究所に到着して、1時間のReceptionの後早速1日目の研究発表が行われた。研究発表は学生の自由な討論を促すために、教官のみの会場と、学生のみ会場に分かれて行われ、教官は一人当たり20分、学生は一人当たり12分の口頭発表を行なった。殆どの学生にとって今回が初めての英語



での口頭発表であり、良い経験になったようである。初日は1時間半の夕食をはさんで、午後9時過ぎまで発表が行われた。2日目は初日に引き続き、午前9時から12時まで研究発表が行われた後、午後は中正記念公園と故宮博物館へのexcursionの後、町の中心部のレストランで懇親会が行われた。懇親会では台湾料理を楽しみながら、お互いに親交を深めることが出来



た。特に学生は打ち解けるのが早いようで、時折歓声が上るなど常に賑やかな雰囲気では進行した。最終日は9時から12時までの研究発表の後閉会式を行い、台北空港へ移動して空港で解散となった。

研究発表での台湾側参加者の研究分野としては、下記の通り、有機物に関わる広い領域がカバーされていた。(1) 有機発光素子の開拓とその基礎研究 (K.-T. Wong, Y.-C. Lin, J. T. Lin, K.-L. Lu, C.-T. Chen) (2) 合成有機化学の基礎反応 (F.-T. Luo, L.-K. Liu) (3) 有機物理化学: 有機反応の選択性に関する計算化学(I. Chao), π -軌道を通した分子内相互作用 (T. J. Chow) (4) 機能性有機分子の開拓(M.-K. Leung, T.-I. Ho) (5) 生体関連物質(W.-S. Li, S.-C. Hung) 突出して多かったのは、(1)であり、実用材料指向が強く、その意味でレベルの高い研究成果が紹介された。また、基礎的な概念を導く試みも成されており (K.-L. Lu ら)、興味ある発表が多かった。残念ながら、京大側からは、この分野に精通した研究者が参加して居らず、十分な意見交換が行われたとは言い難い。ただし、(1)と(4)をひとまとめに、機能性材料化学と捕らえれば、基礎的な考え方は共通部分が多く、互いにアイデアを得る部分は多かったと思われる。(3)については、新しい方法論を提出する等の高いレベルにあるとは言い難いが、既存の手法を用い基礎的な知識を積み重ねようとする姿勢が見られた。(2)は今回最も多くの日本側の研究者が参加した分野であったが、台湾側は2名と比較的少人数であった。研究の質に関しては日本側の研究と比べるとやや劣るように感じられたが、発表の内容は興味深いものであった。(5)に関しては、私自身が最新の生体関連物質化学の知識を持っていないので、レベルを評価することは出来ないが、医薬品開発への応用までを考えた研究が行われている印象を受けた。

今回の workshop では、台湾側の教官や学生の方々に大変お世話になった。この場を借りてお礼を申し上げたい。また、workshop が金曜の午後から日曜の午前中までという週末に行われたにも関わらず、多くの台湾側の教官や学生の方々に参加していただき、非常に有意義な workshop であった。第2回の workshop は台湾側の教官および学生の方々を招いて京都で開催される予定である。

(武田 亘弘 記)

学生による参加報告

The report for The First Trilateral Workshop on Organic Chemistry

I participated in The First Trilateral Workshop on Organic Chemistry at Academia Sinica, Taipei. Though it was a short visit, I am so much interested in not only chemistry in Taiwan, but also their daily life, way of thinking and history. This visit must be a good experience for me as a chemist and as a person. I was very happy to visit Taiwan and sincerely thanked for help, effort and kindness of all the people who joined the workshop.

In this workshop there were the faculty members session and graduate students session and they were held at same time in different rooms. Graduate students session proceeded by ourselves and it was one of the most important purpose of this workshop.

The aim was achieved to some extent. One of the students from Taiwan set down at the nearest seat to speakers, and also asked many questions. But I am not satisfied completely, because we could make more discussions and preparations for our session. I was very sorry that I struggled only with the preparation for my own presentation.

In the graduate students session I thought that so many Japanese students tackle on development of methodologies for organic synthesis and students in Taiwan tackle on preparations and analysis of conjugated molecules. It may be difficult for Japanese and Taiwanese independently to diversify chemistry, because we live in small countries and their populations are not so much as other countries. It is very important for us to cooperate for the good of chemistry.

I noticed that I have to do so many things. I wrote on later one of the most important two things which are strongly needed. These are studied in this visit to Taiwan.

1. Study and work hard for excellent chemistry

I must study and work hard, because excellent and important chemistry is the only thing for me that could be paid everyone's attention and respect.

2. Improve my English

It is not important to speak fast and many words, but it is important for me to speak slowly with the mind of making myself understood.

In conclusion, I learned many things during the visit to Taiwan. I would like to thank again everyone who supported our visiting. I heartily hope that our friendship with chemists, students and people in Taiwan will continue.

Toshiki Nogami

Ph. D. Course student of professor Jun-ichi Yoshida
Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry
Graduate School of Engineering
Kyoto University



Subsequent Report for
The First Trilateral Workshop on Organic chemistry
Mifune Takeuchi
(Department of Chemistry, Graduate School of Science)

This program was the first trial of trilateral workshop between Japan and Taiwan, and the primary object has been focused on students, to have a communication with each student and perform self-made conference. These purposes seem to be mostly accomplished. We could have nice communication with Taiwanese students and still keep in touch with them. Concerning the conference some particular students put good questions, but the others have remained silent. I think it is because they feel a kind of difficulty to express what they think in English. They should have been more positive, as is the word professor Luh said in the beginning of the session. But it can be also said the schedule was so tight and we couldn't have enough time for discussion. Even when someone was trying to ask a question, the time has been up. The lack of time also influence on communication with Taiwanese. We have to make time at night to communicate and it made not only Japanese but also Taiwanese excessively tired. Sunday should not be included at least. Besides, for more effective communication with Taiwanese, we Japanese should have a meeting before the trip. We didn't know one another at first, so we also needed them to introduce ourselves to other Japanese. That's very inefficient.



The host Taiwanese have prepared very well, of course during the stay, and we could really have a nice trip in Taiwan. I'd like to thank them again. Next time we should make our invite really a nice one, and for its preparation I'll help out and do my best. Lastly, I could have a good experience and appreciate it. Thank you very much.

What I have felt from "the 1st Trilateral Workshop on Organic Chemistry"
Organic Materials Chemistry –Komatsu Lab.

Lee, Yangsoo

Before leaving for Taiwan, I felt it would be interesting to me because my situation was different from others. I participate in the workshop as a student of Kyoto University, counterpart to Taiwanese students, however I am also a foreigner to Japanese students. I hoped to see what my behavior was going to be like and to recognize the difference between Japanese and Taiwanese from a neutral view point.



To my disappointment, I couldn't find any general difference between Japanese and Taiwanese. But I rather found it among Japanese students or among Taiwanese. In a word, Diversity in those generations comes from their own natures rather than from their nationalities. So the one thing I can dare say after "Generally," is that "it is up to the person". This, I hopefully believe, is a step clear to globalization.

3 days in Taiwan passed just like a moment. When I look back on the days, it seems as old as a few months ago. As usual, now I am spending busy time doing something. But when I ask myself what "something" is, I can't promptly find the answer. Maybe it is just because I am lack of the depth of thought of my work or because I am doing something trivial and tiny. This is very shameful. When we were in Taiwan I could clearly find the difference in the studies between Taiwanese students and Japanese. In general, the students in Taiwan seem to devote themselves to more applicable works. This reveals the philosophy of Taiwanese academy and the economic situation in Taiwan. Those people may have to work on what is directly related with industry and eventually with money. This may be the strong driving force for the research and may be the purposes of researches. Though this can also evoke overheated competition however, member should know what the clear target is like. My opinion is that students at Kyoto University, it is very fortunate to have those chances. Partly, we seem to do something like hobbies. But I think we should realize how happy we are and think about our targets and roles more deeply.

To present in English in front of many people is very meaningful and will be a good experience in my life. And listening about the researches from various fields is also very interesting, but the shortness in time of conversation is very regretful. So I would propose an additional poster session. Since the sessions were done just by students, it was much easier to ask and answer freely. But the limit of time was a big barrier and this can be overcome by introducing a poster session.

Family I would like to thank all the staffs and those who arranged the workshop. The students in Taiwan were all warm-hearted and kindly guided us to the downtown at night. And I also appreciate Prof. Murakami and Prof. Kitagawa for giving us this meaningful chance. I hopefully believe this workshop will flourish as years pass by.

With the pleasure of the memories,

First Workshop on Organic Chemistry 2003

Seiji Shirakawa

*Department of Chemistry, Graduate School of Science,
Kyoto University, Sakyo, Kyoto 606-8502, Japan*

In this seminar, we had two important purposes. First purpose was spread of knowledge on chemistry via student session. And one more important purpose was to take communication with students of Academia Sinica and National Taiwan University, and to make friends in Taiwan.



My first purpose was easily achieved. We had made very exciting discussions in the session, and this session gave new knowledge of chemistry to me. In the session, our official language was English that is not native language for Japanese and Taiwanese both students. But, this thing was not barrier for our discussion. We did not hesitate to make the exciting discussions.

Next my purpose about make friends was also easily achieved. In the session, we made communication each other, and after the session we made more communications not only by talking about the chemistry, but also taking about many other things.

In the banquet of second day, I confirmed success of this seminar. Every Japanese and Taiwanese student had a good time, we ate delicious dinner and drink beer, and some of alcohols made further friendly mood.

After return to Japan, I am already started to make communication with students in Taiwan via e-mail. Next seminar will open in Kyoto. We believe that next seminar will be very exciting seminar.

Finally I appreciate to every students and staff of Academia Sinica and National Taiwan University for their kind and warm of support for this seminar.

「新規物性機能探求研究」領域

" Rennes-Japan Meeting: Functional Organic and Inorganic Materials with Electrical Conductivity, Superconductivity, Ferromagnetism and Other Functions"

日仏バイラテラルシンポジウム

趣旨: 京都大学における 21 世紀 COE プログラム「京都大学化学連携研究教育拠点」に参加する研究部局、およびフランス共和国レンヌ第一大学では、導電性、超伝導性、磁性などの機能を持つ有機・無機材料系の合成・構造・物性・電子状態などについて活発に研究が行われており、ともに国際的な牽引役を果たしているところである。

この利点を生かして、領域 2 では日仏バイラテラルシンポジウムを計画し、相互の大学院生の研究交流および国際性向上に寄与することを意図した。なお、2003 年には日本側がフランスに出向いたが、2005 年にはフランスから院生・教官を招いて、京都で第 2 回日仏バイラテラルシンポジウムを行う計画を立てている。

開催場所: フランス共和国レンヌ市 レンヌ第一大学のボーリュキャンパス

開催日程: 2003.9.26 ~ 28

参加内訳: 教官 22 名 学生 21 名

相手機関の名称: レンヌ第一大学

内容: フランス共和国レンヌ市にあるレンヌ第一大学のボーリュキャンパスにおいて平成 15 年 9 月 26 日(金)から 28 日(日)にかけて、“Rennes-Japan Meeting: Functional Organic and Inorganic Materials with Electrical Conductivity, Superconductivity, Ferromagnetism and Other Functions”が開催された。本バイラテラルシンポジウムは 21 世紀 COE プログラム「京都大学化学連携研究教育拠点 - 新しい物質変換化学の基盤構築と展開 -」の一環として行われたものであり、主に領域 2 の活動に関連する。内容は、京都大学およびレンヌ第一大学で、導電性、超伝導性、磁性などの機能を持つ有機・無機材料系の合成・構造・物性・電子状態などについて研究を行っている大学院生(M2 以上)に、英語で 20 分間のプレゼンテーションをしてもらい、同じくレンヌ大学の院生にも同様の趣旨で発表してもらうというバイラテラルシンポジウム形式にした。ここで自由に討論しながら、国際的な研究



交流を通じて国際社会において通用する研究者を育成することを目的としている。

Coordinators はフランス側がレンヌ大学固体・無機分子化学研究室の Lahcene Ouahab 教授、日本側は工学研究科の筆者である。またちょうど理



学研究科齋藤研究室から Ouahab 教授のもとに留学していた D1 院生の太田 明君が組織委員として両国の学生の上に立ち、当地での学生シンポジウムの準備に協力してくれた。さらにフランス側から S. Golhen 博士、院生の V. Moizan 君、M. Salaün 君、および K. Kirakci 君も組織委員として協力してくれた。

参加者は、京都大学側からは理学部の齋藤軍治教授を代表者とする、教官 7 名(理学研究科 5 名、工学研究科 2 名)と学生 8 名(理学研究科から 3 名、工学研究科から 3 名、化学研究所から 2 名)の計 15 名、そして、フランス側からは Ouahab 教授を代表者とする、教官 15 名と学生 13 名の計 28 名であった。



上記の学生によるバイラテラルシンポジウムは、教官が特にはアレンジしない学生による運営に任せたが、非常にうまく進行していた。日仏学生ともに英語を使うというハンディはあったものの、研究交流はかなりの程度成功したと考えている。また教官側も、学生シンポジウムに並行して別会場でシンポジウムを行い、一人 20 分間のプレゼンテーションを行った。特に、この時期に

レンヌの近隣地区で行われていた ISCOM '2003(The Fifth International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets)という国際会議帰りの他大学の研究者 8 名も教官シンポジウムに参加したので、これも活発な研究交流が可能となった。

日程的には、まず 26 日(金)の夕方にオープニングセレモニーとレセプションが理学部会館で催されたが、会館の外側ポールにはフランスと日本の国旗およびレンヌ大学の旗が掲げられていた。なおこのオープニングセレモニーは、当地の新聞にも写真入りで掲載された。学生および教官



の並行バイラテラルシンポジウムは27日(土)朝の8:00から開始され、学生シンポジウムは18:20まで(教官シンポジウムは18:40まで)質・量ともに十分な内容であった。このあと盛大なディナーが、この街で最も格式の高い、大統領も来るレストランで行われた。

翌28日(日)は教官シンポジウムだけが午前中行われ、すでに学生シンポジウム予定を終了した日仏の学生諸君も熱心に聞き入った。この日の午後は遠足が計画されており、バス1台を借り切って、有名なモンサンミッシェル寺院とサンマール口の海岸城壁を見学した。このおりにも両国の学生は、研究から離れた交流を満喫したようである。



今回のバイラテラルシンポジウムでは、フランス側の教官や学生の方々に大変お世話になった。この場を借りてお礼を申し上げたい。また、日程が金曜の夕方から日曜の午前中までという、完全な週末に行われたにも関わらず、多くのフランス側の教官や学生の方々に参加していただき、非常に有意義であった。第2回の日仏バイラテラルシンポジウムは、フランス側の教官および学生を招いて京都で2005年に開催される予定である。

(記 田中 一義)



学生による参加報告

*Ken Tokunaga**Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering,
Kyoto University*

Through the community with Rennes University, I could obtain many experiences and knowledge.

First point is that I could get valuable experience through “Rennes-Japan Meeting”. Though I was under extreme tension because it was my first time representation in English, I could accomplish easily than I had expected. I think one of this reason is that this meeting was divided into two sessions, “students’ session” and “seniors’ session”. But I had much difficulty in answering question in English at the time of question and answer, as expected. Thus, I think it is necessary to increase not only knowledge of my field but also the ability to communicate in English. By the way, it was a little pity that I couldn’t have a discussion with many people since my field of study is little different from the intention of this meeting.



Second point is that I could touch a culture of France. Fortunately, I had enough time to see a row of houses along the street and I could touch the history of Rennes. And, thanks to kindness of the staffs and students of Rennes University, we could see the historical buildings (Mont-Saint-Michel) and the picturesque landscapes (Saint-Malo). Especially, the landscape of the coastline of Saint-Malo was unforgettable.

Finally, I’m looking forward to seeing the staffs and students of Rennes University in Japan 2 years later.

My Impression through Rennes-Japan Meeting

Yoshiaki Nakano

Department of Molecular Engineering
Graduate School of Engineering, Kyoto University

I participated in Bilateral Symposium in Rennes, France. Beaulieu Campus of Rennes 1 University, we visited, was much more extensive than that of Kyoto University, in which buildings were clustered close together, and the plants in the campus were very beautiful.

The scientific program was divided in two sessions, seniors' session for stuffs and students' session for students, which were held at the same time in different rooms. In students' session, I made an oral presentation in English. Though I participated in the international conference in Spain last year, I was a little nervous at the beginning of my presentation because it was the first oral presentation in English for me. From the middle of my presentation, I became composed and managed to finish my oral presentation. After my presentation, I was asked several questions. I could answer their questions, however falteringly, but I was hit by only one question and at a loss how to deal with the question. The question came to the core and was so important for my research field that the audience would be disappointed at the situation, I think. Because such a question was expected, I regretted the insufficiency of preparation for questions. There is a good possibility that this situation will occur in Japan as well as in France, which is a precious lesson for me as a chemist. On the other hand, the other speakers talked about their studies and answered questions with making full use of their awkward English, too. Through this meeting, both French and Japanese were not good at their pronunciation of English, but French students had more tendencies to convey their idea to a listener somehow than Japanese. I felt I must learn their attitude toward communication and it was very important for me to tell my opinion to a listener even if I used halting English.



On September 28, we went on an excursion to *Mont St Michel* and *St Malo*. We played cards with a French student in the bus on the way to *Mont St Michel*. French card are a little longer than Japanese one, and there are twenty-one cards in France corresponding to thirteen cards from the ace to the king in Japan. Though the rules of cards were similar to *Daifugou* in Japan, it was different from the Japanese rules in respect that we couldn't bring about a revolution, *Kakumei* in the Japanese rules. I experienced the difference of culture through the cards, too. During the excursion, we enjoyed an old French church and fortress. Their experiences except for the scientific program was also beneficial for me

Since I visited France for the first time, I learned many things for the short trip, and it was an unforgettable experience for me. I deeply appreciate to all of the people concerned in this symposium and I am looking forward to meeting them again.

RENNES – JAPAN MEETING, STUDENTS' SESSION

Akira Ota

*Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University,
Kyoto 606-8502, Japan, and Laboratoire de Chimie du Solide et
Inorganique Moléculaire, UMR 6511, Institut de Chimie de Rennes,
Université de Rennes 1, France*

Email: ota@kuchem.kyoto-u.ac.jp

Both French and Japanese students had difficulty in communication.

After the 15 minutes oral presentation in English, the time was open to the discussion for 5 minutes. All the presentations and chairmanship were carried out by the French and Japanese students. Although we spoke and discussed in English, sometimes the speed was slowed down and insufficient understanding remained due to the lack of the proper expressions of our ideas in English.



Our interests in research varied from organic (super) conductors to glasses and ceramics. The differences in our research fields also made it difficult to understand each other in the session. For the students, the knowledge of the background in the research topic was not familiar, when the topic was far from their own research.

For the presentations, OHP and projector were available. Colour graphics, animation, movies helped us to understand in some presentations, on the other hand, I was surprised to see only words and sentences (even without formula) appeared in a presentation.

Although we faced a lot of difficulties in the session, I concentrated to understand the presentations and all the participants also did so, I think. We were able to keep our time and leave 5 minutes for discussion (it was great pleasure for me as an organizer and I thank all the students). A few ones in the near research field discussed with the speakers intensively, and other ones listened to and joined the discussion. I questioned almost all the speakers and they answered sincerely and seriously to deepen my comprehension.

As my concluding remarks, we managed to understand our scientific research each other in English. I think we have much to do in order to improve our research, presentation and communication. I thank the organizing committee for their efforts to hold this extraordinary frank and friendly meeting.

「生体関連物質化学研究」領域**" Japanese-German Biochemistry Meeting "****日独交流セミナー**

趣旨: 21世紀 COE の学生(院生)国際交流を生物化学の分野(領域4)で考えるにあたり、教育面重視の類似プログラムに取り組んでいる海外の研究組織を調べた。ドイツ Marburg 大学の Buckel 教授はドイツ研究財団(German research foundation)に支援された博士課程学生の教育プログラム「原子レベルでのタンパク機能」(a special training program for Ph. D. students "Protein function at the atomic level")を推進中であり、イギリス Newcastle 大学の Golding 教授はヨーロッパ共同体(EC)の類似プログラム(Marie Curie Actions, Human Resources and Mobility Activity Structuring the European Research Area)に申請中であることが判明した。我々の計画を話すと、目指すところが同じであることも分かり、また、共同で学生中心のセミナーを行うことの意義について共通の認識を持つことができた。両先生の業績は世界一流であり、また、我々とも学術交流を通じて旧知である。また、Marburg 大学にはマックスプランク(Max Planck)研究所が隣接しており、これも利点であった。このようなわけで、イギリスからも参加者を募り、日独交流を Marburg 大学で行うことが本来の趣旨に最大限適うと判断し、平成15年9月29～30日の両日にわたり日独生化学会議(Japanese-German Biochemistry Meeting)を開催した。

開催場所: ドイツ

開催日程: 2003.9.26～28

参加内訳: 教官名 学生名

相手機関の名前: Marburg 大学

内容: “Japanese-German Biochemistry Meeting” は、21 世紀 COE プログラム「京都大学化学連携研究教育拠点—新しい物質変換化学の基盤構築と展開—」の一環として、京都大学とドイツの Marburg 大学(正式名称: Philipps-Universität Marburg)の間で、2003 年 9 月 29、30 日の 2 日間、Marburg の Sorat ホテルにおいて実施された。コーディネーターは、工学部の青山安宏教授と化学研究所の江崎信芳教授、それに Marburg 大学の Wolfgang Buckel 教授で、Buckel 教授にはオーガナイザーとしてもお世話になった。京都大学からの参加者は、青山、江崎両教授の他、工学部の齋藤烈教授、理学部の三木邦夫教授および私の教官 5 名と、ポスドク 3 名を加えた大学院学生 14 名(工学部 7 名、理学部 1 名、化研 6 名)の計 19 名であった。これに対して Marburg 大学からは、Buckel 教授の他、Monika Löffler 教授と、ポスドク 2 名を加えた学生 11 名、さらに Max-Planck 研究所からも、Rudolf K. Thauer 教授、ならびにポスドク 2 名を含む学生 4 名が参加した。ドイツ側の学生の半数以上が留学生であり、また英国 Newcastle 大学から Bernard T. Golding 教授も加わって、国際色豊かなミーティングとなった。

本ミーティングは、21 世紀 COE プログラムのうち、生物化学系のプロジェクトの一環としておこなわれたが、参加者の研究分野は、生体触媒・酵素、蛋白質の構造解析から細胞生物学、さらに最先端バイオテクノロジーまで多岐に渡り、発表内容もそれに準じて多彩であった。そのため、専門外の発表では十分に内容を理解できたとは言い難い面もあったが、一方、普段余りなじみのない分野の話を聞くことができ、新たな研究の端緒ともなったのではないだろうか。特に、今回のミーティングは、大学院生教育プログラム的一端を担うものであり、学生にとっては、広い視野から、自分の研究を見つめ直す良い機会であったといえる。また、質疑応答を加えた 20 分間の口頭発表は、英語でのコミュニケーションが、研究者間の交流に欠かせないものであることを実感する良い経験であったと思う。

Marburg は Frankfurt の北、列車で約 1 時間のところに位置する小都市である。ミーティングのおこなわれた Sorat ホテルは、中世の面影を残す旧市街地に位置し、エクスカージョンでは Marburg 城を訪れ、それぞれが遥か昔に思いを馳せた。また、ミーティング終了後には、Buckel、Thauer 両教授の御好意で、Marburg 大学と Max-Planck 研究所のそれぞれの研究室を訪問することができ、これも学生にとって貴重な経験であった。中には、しっかりと留学の相談をしていた学生もあり、今後さらに両大学の共同研究が発展するものと思われる。今回の交流事業の成果は、色々な形で、将来実を結ぶことが期待され、来年度以降も、このような海外の学生との交流の場が設けられることを強く望むものである。

最後になりましたが、オーガナイザーをお引き受け下さった Buckel 教授ならびに秘書の Patricia Wagner さん、さらに御多忙にもかかわらず、本ミーティングに参加下さいました Thauer 教授をはじめとした教官の皆様に、この場を借りて深謝致します。また、Buckel 教授の御家族の皆様には、心暖かな Welcome party を御自宅で催していただき、厚く御礼申し上げます。

(田中 静吾 記)



学生による参加報告

Report on Japanese-German Biochemistry Meeting 2003**Takeshi Kanamori**Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry,
Graduate School of Engineering, Kyoto University

First of all, I'd like to express my sincere gratitude to all the organizers of the "Japanese-German Biochemistry Meeting 2003" and for giving me the opportunity to participate in this training program. I would also like to thank all participants for their hospitality and kindness in Germany.

This meeting gave us the opportunity to communicate in science using the English language, and from this point of view, the meeting was very successful. The meeting was well organized and all attendants were very friendly, and so, though it was my first oral presentation in English, I could speak and discuss without being too nervous. As the scientific background of the attendants covered a wide range of fields including chemistry, biochemistry, and molecular biology, I was able to collect meaningful information about my research from various aspects. I received many constructive comments through the discussions in the oral and poster sessions and I am actually performing some experiments that are based on these suggestions.



One point that I would like to note is that because of the strictly limited discussion time in the oral sessions, and due to our poor skill in English and lack of knowledge in other research fields, most Japanese students may have been hesitant to ask questions. Therefore, I think that an enlargement of the poster session that covers most oral topics would further enhance discussion and communication. It may be an interesting idea to hold a poster session with only student participants. This may lead to an increase in the communication between students.

I was also very fortunate to be able to visit Prof. Dr. Buckel's laboratory in Philipps University and Prof. Dr. Thauer's lab. in Max-Planck Institute. I was very impressed with the research environment and the quality of life surrounding both labs.

I deeply regret that we were able to stay in Germany only for 4 days. Although come-together and closing parties were held and some German researchers took us to "the night excursion", I wish we could have stayed there a little longer in order to deepen our relationships. Anyway, it was really an encouraging experience for me. I hope similar training programs will be held in the years to come.

Takuya Kanamori

Graduate School of Engineering, Dept. of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry

Final report on Japanese-German Biochemistry Meeting in Marburg

(29-30 September 2003)

Presentation

I set two goals in my oral presentation. The first one is simple and visual story making. The topic of mine is about hierarchical association of glyocluster amphiphiles, including three levels of molecular gathering with large amount of supporting data. I carefully distinguished the terms “association”, “complexation” and “aggregation” for each level of gathering, but it alone seemed not to be sufficient to avoid confusion. Illustrations really helped. The least data enough to construct the story line were carefully selected. I have learned from this process how to inform listeners about my study correctly in a very limited time (15 minutes) in English.



The second goal is speech. I usually practiced in a low voice, but it should have been done in a loud voice, because microphones are not equipped in meeting room. To my regret, practice itself was not sufficient yet. At the presentation, I was so upset that I skipped some phrases. Improvement of speech remains as future works.

In spite of my poor speech, many audiences looked interested and cast me questions. One question was about “virus evolution”—one of the biggest interests in my study. There hit upon many things to say at one time, I failed to organize these ideas. I have learned from this experience that “slow but steady” is fundamental, and that organizing ideas needs another skills than making conversation. The questioner and I discussed the topic later at coffee break and we established cordial relationship.

I had happily the second chance to deliver a presentation after dinner, although there were not so many people in poster room (probably others slept in their rooms). Thanks for that, however, I could enjoy discussions and talk with those “earnest” attendants, not concerning about the time limit. The discussion was full of scientific excitement, so that it was the best memory in this meeting.

Exchanges

The night of our arrival to Marburg, professor Buckel generously welcomed us to his house. I talked to professors, fellows and students of German-side there. I didn't recognize myself being in Germany until then, because I had traveled with Japanese fellows and rarely spoken English (or Germany) all the way to Marburg. Talks at first were really pleasant, but three hours were too long to keep talking with those who meet for the first time. It might be better if we had had some entertainment. On the second day in Marburg, some German guys took us to an ancient bar in the market place, downtown. The tastes of various German beers were excellent with an old and good atmosphere.

Travel Schedule

The travel schedule was too tight for me to adjust jet-lag and to keep myself in good physical conditions. Probably I have to get accustomed to global travels. I could take pleasure from sightseeing in Frankfurt, Marburg and Incheon, by utilizing margins of this tight travel schedule.

日独交流セミナー 参加報告

木村 哲就

(1) 全体としての感想

The Japanese-German Biochemistry Meeting at Marburg was meaningful for me, because of not only the scientific meeting about enzyme but also an interchange of personnel between the graduate students in Germany and us. Even if the ability of speaking English is poor, the presentation ability of the Japanese students was terrible (of course including me).



People attending the meeting were friendly and kind. They guided us the town and the beer bars and introduced the good shops and foods. So, staying in Marburg was very comfortable and exciting. It was my first trip to Europe and I found that a view of Marburg city was a European scene which I imagined itself. We could also come in touch with Germany cultures and discover new merits in Japanese cultures. A mass held in the Dome of Frankfurt was excellent and I felt interested in the history of the pipe organ. Furthermore, in Marburg, I heard that campaigns have been launched to save old rows of houses in the inside of the castle wall. I suppose that such campaigns are important in Japan. So, the meeting in Marburg was wonderful and the COE program gave me many experiences and lessons in the culture and science.

(2) 有意義 (無意義) であったと思われる点

It was, for me, the first time of the oral presentation in English, and it was so exciting. Although the poster presentation is the best for the discussion with the specialists, giving the chance of the oral presentation in English is important in the meeting where the scientists having different specialties come together. Furthermore, the relationship with the Germany students has grown closer over the days and they gave us nervous questions. The discussion with the excellent students and pos-docs serves as a stimulus.

(3) 改善すべき点

Even if the ability of speaking English is poor, the presentation ability of the Japanese students was terrible (of course including me). The purpose of the study was not clear and the monotonic read of a manuscript spoiled the significance of their work. I found that we should improve the way of the presentation.

(4) 今後このような活動に対しての要望

We afforded time to visit towns of Marburg and Frankfurt. Such time gave us an incentive to do study. The plan of this meeting was good! So, I want to keep the surplus time with good meanings.

Report on 'Japanese-German Biochemistry Meeting' September 29-30, 2003.

Tsuyoshi Nonaka

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University

I had an opportunity to visit Marburg, Germany to participate in 'Japanese-German Biochemistry Meeting' which was held as an educational program of Kyoto University. In this meeting I gave a talk on my recent research entitled “Crystal structures of alkaline α -amylase, AmyK38 and its complexes with oligosaccharides” which was my first time to make a presentation in English. Although I have been trained my English by English conversation classes which I have participated, I could not satisfactorily communicate in this meeting, which may be only about 20 to 30 percent what I want to say. By this opportunity I strongly felt that it is necessary for me to improve my English. This was my first visit to Germany. In addition, I have few experiences for overseas travels, and therefore it was also good experience for me to stay in a city of this European country.



This interchange program was very meaningful for students who need to improve their communication ability and know actual features of German scientists and students. However, I also felt that we know only little about our Japanese members such as professors and students in the other departments and faculties in Kyoto University and their sciences. Therefore, it might be good for us to have some interchange programs by the members of Kyoto University in the future.

A thought after attending the joint meeting of Japanese-German for biochemistry

Institute for Chemical Research
Young Ock Ahn

The first joint meeting of Japanese and German for biochemistry was held in Marburg, Germany on September 29-30, 2003. People were gathered in a small but beautiful city in which classical buildings and houses were arranged elegantly. Most of speakers were Ph. D. students and I, as a Ph. D. candidate, thought it was a good opportunity for giving an oral presentation in English at international meeting. This is the first time that I ever gave a talk in a meeting outside Japan. Although I was nervous until my turn to talk, all the lectures and scientific information made me easy and relax. Of course delicious food and beers helped too.



I had a great opportunity to see the research update for enzymology and metabolism, and especially the structural analysis by modeling which I really interested in. My talk went well and I got many advices and comments from a large attendance. During the meeting, I was able to make many friends with research topics and we shared the scientific information at many different aspect. I felt like a full of my research ideas and I finally realized why the participating an international meeting is so important to scientist. I hope I would keep in touch with new friends for a long time.

One thing I envied was the scientific community. People came from neighbor countries, such as Italia, France, Rumania, England etc. They were very close to each other like family. Professor and students communicated frankly and freely each other like friends. I guess this is a major difference between eastern and western culture.

As a budding scientist, what I felt most is that I need to build up English ability. To tell the truth, it is not easy for a student to give a talk at international conference. We need a lot of practice with a proper way of speaking in English. Answering questions or asking questions are difficult to handle. Thing is how we get trained to improve our English during student life. It would be very helpful if University allows an English program for graduate students to learn how to address their work in English at the international meeting. It would also help the discussion in the poster presentation between presenter and audience in detail. What I felt strongly is that a presentation skill is very important as same as getting good results. Therefore, attendance of international meeting abroad will not only learn new information but also improve our presentation skill in English.

Only one negative view on the meeting was too tight schedule. But I understood it was enough for the first participation. Finally, I would like to express my thank to COE program at Kyoto University for giving me an opportunity to present my research work at the meeting. I think this program is really helpful to students and hope this program could support young scientists continuously.

講演会と研究集会の記録 (2002.12.9-2003.10.20)

【講演会 27 回 研究集会 7 回】

2002.11.29「第一回全体会議」
福井記念センター

講演会 (27 回)

2002.12.9 講演会

講演者: Dr. Christopher Ramos
(Purdue University, 米国)

演題: Photochemistry of Diacetylene and Cyanoacetylene

2002.12.19 講演会

講演者: Prof. Joseph Francisco (Purdue University, 米国)

演題: Computational Approach to Understanding Oxidant Chemistry

2003.1.21 (Dr. M. Guldi 連続講演会 第1回)

講演者: Dr. rer. nat. habil. Dirk M. Guldi

(University of Notre Dame, Radiation Laboratory, 米国)

演題: Basic Principles and Contemporary Issues of Electron Transfer Research

2003.1.22 (Dr. M. Guldi 連続講演会 第2回)

演題: Natural Photosynthesis

2003.1.23 (Dr. M. Guldi 連続講演会 第3回)

演題: Artificial Photosynthetic Model Systems

2003.1.24 (Dr. M. Guldi 連続講演会 第4回)

演題: Charge-Separation in Carbon-Based Nanostructures

2003.2.20 講演会

講演者: Prof. Koop Lammertsma (Vrije University, Amsterdam, オランダ)

演題: Organophosphorus Reagents-design, Properties, and Applications

2003.2.20 講演会

講演者: Prof. Feliu Maseras

(Unitat de Química Física, Universitat Autònoma de Barcelona, スペイン)

演題: "A Computational Approach to Homogeneous Catalysis with QM/MM Methods"

2003.2.24 講演会

講演者: Dr. Stephen Klippenstein (Sandia National Lab., 米国)

演題: From Quantum Chemistry to Kinetic Phenomenology via the Master Equation



2003.2.25 講演会

講演者: Prof. Yong Hae Kim

(Korean Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), 韓国)

演題: "Asymmetric Synthesis by Dual Enantioselective Control"

2003.3.6 講演会

講演者: 水野 哲孝教授・井上 泰宣教授

演題: 分子から固体触媒へ分子から固体触媒へ, 共鳴振動効果による固体触媒作用の制御 — ス
マート機能をもつ触媒の設計 —

2003.3.7 講演会

講演者: Prof. Kevin K. Lehmann (Princeton University, 米国)

演題: Continuous Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy:

From the Laboratory to the Factory Floor

2003.3.12 講演会

講演者: Prof. Carsten Bolm (Aachen 大学, ドイツ),

Prof. Dalibor Sames (Columbia 大学, 米国)

演題: Sulfoximines as Ligands in Asymmetric Catalysis and Building Blocks in Pseudopeptides, C-H
Bond Functionalization in Complex Organic Synthesis

2003.3.12 講演会

講演者: Prof. Gernot Frenking (Philipps-Universität Marburg, ドイツ)

演題: The Nature of the Chemical Bond - Old Questions, New Answers

2003.3.17 講演会

講演者: Prof. Andrey F. Vilessov (University of Southern California, 米国)

演題: Superfluid Helium Droplets: a Unique Nano-Matrix for Molecules and Molecular Aggregates

2003.5.9 講演会

講演者: Prof. Maxwell J. Crossley (The University of Sydney, オーストラリア)

演題: Synthesis and Properties of Chemical Models for Aspects of Photosynthesis

2003.5.16 講演会

講演者: Prof. Krzysztof Matyjaszewski (Carnegie Mellon University, 米国)

演題: Mechanisms of Atom Transfer Radical Polymerization

2003.7.4 講演会

講演者: Prof. Nigel G. J. Richards (Department of Chemistry, University of Florida, 米国)

演題: Structure-Based Discovery of Inhibitors of Human Asparagine Synthetase

2003.7.17 講演会

講演者: Prof. Laszlo Nagy (University of Szeged, ハンガリー)

演題: From Photons to Protons in Photosynthetic Energy Conversion

2003.7.22 講演会

講演者: Prof. Prashant V. Kamat (Radiation Laboratory, University of Notre Dame, 米国)

演題: Nanostructures in Solar Photochemistry and Beyond

2003.9.17 講演会

講演者: Dr. Ayyappanpillai Ajayaghosh (Regional Research Laboratory (CSIR), インド)

演題: -Extended Squaraines as Intrinsic Conductors and Cation Sensors

2003.10.1 講演会

講演者: Prof. Michael M. Haley (University of Oregon, 米国)

演題: "Chemistry of Metallabenzenes and Valence Isomers: New Ligands, New Metals, New Insights."

2003.10.1 講演会

講演者: Prof. Yves Rubin (University of California, Los Angeles, 米国)

演題: "Chemistry of C_{60} and Approaches to Endohedral Metallofullerenes"

2003.10.16 講演会

講演者: Prof. Myong Euy Lee (Yonsei University, 韓国)

演題: "Disilanol: Syntheses, Structures and Reactivities"

2003.10.16 講演会

講演者: Prof. Jorge A. Cervantes (University of Guanajuato, メキシコ)

演題: "Alkoxysilanes: Synthesis and Applications to Architectural Conservation"

2003.10.17 講演会

講演者: Prof. Gautam R. Desiraju (School of Chemistry, University of Hyderabad, インド)

演題: Crystal Engineering: From Molecules to Crystals

2003.10.20 講演会

講演者: Prof. Hung-wen Liu (University of Texas, 米国)

演題: Study of the Biosynthesis of Fosfomycin



研究集会 (7 回)

2003.3.1 研究集会

集会名: 新しいサイエンスを産むナノ金属錯体の化学

世話役: 工学研究科 合成・生物化学専攻 北川 進

講演者: 北川 進 (合成・生物化学専攻・教授) 、

植村 卓史 (合成・生物化学専攻・助手) 、 Xian-He Bu (Nankai University, China) 北浦

良 (合成・生物化学専攻・博士課程 3 年) 北川 宏 (筑波大学化学系・助教授、 PRESTO) 、

伊藤彰浩 (分子工学専攻・助手) 、 小林達生 (大阪大学極限科学研究センター) 宮坂 等 (東

京都立大学・院理・助手、 PRESTO) 大場正昭 (九州大学・院理・助手、 PRESTO) 山下

正廣 (東京都立大学・院理・教授) 、 川田 知 (大阪大学・院理・助教授) 、 西原 寛 (東京大

学・院理・教授) 、 磯田正二 (化学研究所・教授)



2003.3.6 研究集会

集会名: One-day International Workshop Fabrication of New Materials (新規機能性物質の創製)

世話役: 理学研究科化学専攻 矢持 秀起, 斎藤 軍治

講演者 Adam H. Tracz (ポーランド科学アカデミー)、大貫 等 (東京商船大)、長谷川 達生 (産総研)、

伊東 裕 (名古屋大)、宮地 英紀 (京都大)、三谷 忠興 (北陸先端大)、田中 耕一郎 (京都大)

Lahcene Ouahab (仏 Rennes 第一大)、瀧宮 和男 (広島大)、 Olga Drozdova (分子研・京都大)

2003. 4.4-5 研究集会

集会名: 21st COE Bilateral Japan-Finland Symposium on Nanoscience and Nanotechnology

世話役: 工学研究科分子工学専攻 今堀 博

講演者: Gunzi Saito (Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University), Hiroshi Imahori (Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering), Kazuyoshi Tanaka (Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University), Helge Lemmetyinen (Institute of Materials Chemistry, Tampere University of Technology), Esko I. Kauppinen (VTT Processes & Helsinki University of Technology, Center for New Materials),

Susumu Kitagawa (Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University),

Shigeyoshi Sakaki (Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering), Markku Leskela (Laboratory of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, University of Helsinki), Koichi Komatsu (Institute for Chemical Research, Kyoto University), Markku Lamsa (Senior Technology Adviser),

Helge Lemmetyinen (Institute of Materials Chemistry, Tampere University of Technology), Isao Morishima (Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University), Jorma Virtanen (Department of Chemistry, University of Jyväskylä)

2003.6.21 研究集会

集会名: 有機合成プロセスのサイエンス

世話役:有機合成化学研究室 丸岡 啓二

講演者:丸岡 啓二(京大院理・教授)、野崎 京子(東大院工・教授)、

富岡 清(京大院薬・教授)、大寺 純蔵(岡山理大工・教授)、

小林 修(東大院薬・教授)、石井 康敬(関西大工・教授)、

金井 求(東大院薬・助教授)、林 民生(京大院理・教授)

2003.7.18 研究集会

集会名: Design and Control of New Functionality in Molecular Solids

分子性固体における新規機能性の設計と制御

世話役:理学研究科化学専攻 斉藤軍治・矢持秀起・前里光彦

講演者: Prof. Lahcene Ouahab (University of Rennes 1, France)

Prof. Hiroshi Kitagawa (Kyushu University)

Prof. Kizashi Yamaguchi (Osaka University)

Prof. Kazuyoshi Tanaka (Kyoto University)

Prof. Hideki Yamochi and Dr. Mitsuhiro Maesato (Kyoto University)

Prof. Shinya Koshihara (Tokyo Institute of Technology)

Dr. Olga Drozdova (Kyoto University, Institute of Molecular Science)

Prof. Masaki Takata (Nagoya University, Spring-8 / JASRI)

2003.8.11 研究集会

集会名: Symposium on Biological Inorganic and Related Chemistry

世話役:工学研究科分子工学専攻 船引 卓三

講演者: Yutaka Hitomi (Dept. of Mol. Eng., Kyoto Univ.)

Yuko Iwai (Grad. School of Biostudies, Kyoto Univ.)

Ivano Bertini (CERM, Univ. of Florence)

Keisuke Wakasugi (Dept. of Mol. Eng., Kyoto Univ.)

Koichiro Ishimori (Dept. of Mol. Eng., Kyoto Univ.)

Takashi Sera (Dept. of Syn. Chem. & Bio. Chem., Kyoto Univ.)

Shiroh Futaki (Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.)

2003.10.8~9 研究集会

集会名: Recent Progress in Metalloproteins: Frontier and Background

世話役:工学研究科分子工学 石森 浩一郎

講演者: Catherine L. Drennan (MIT, USA), Robert P. Hausinger (Michigan State Univ., USA)

Lind Thony-Meyer (ETH, Switzerland), C. S. Raman (Univ. of Texas, USA)

Elizabeth C. Theil (CHORI, USA)

海外における研究活動（留学支援）

学生に対する、海外における研究活動の支援制度利用実績

中道 真司（修士課程 2 回生）

所属：工学研究科 分子工学専攻（指導教官：川崎 昌博 教授）

渡航先：英国 ブリストル大学 化学科

渡航先指導教官：Mike Ashfold 教授

研究内容：キャビティーリングダウン分光法を用いた気体分子の吸収スペクトル測定

渡航期間：2002 年 10 月 1 日 10 月 31 日

江波 進一（修士課程 2 回生）

所属：工学研究科 分子工学専攻（指導教官：川崎 昌博 教授）

渡航先：英国 オックスフォード大学 化学科

渡航先指導教官：Gus Hancock 教授

研究内容：半導体レーザーを用いたキャビティーリングダウン分光法

渡航期間：2002 年 9 月 5 日 9 月 26 日

大原 大輔（博士課程 1 回生）

所属：理学研究科 化学専攻（指導教官：丸岡 啓二 教授）

渡航先：英国 ブリストル(Bristol)大学 化学科

渡航先指導教官：Varinder Aggarwal 教授

研究課題：光学活性イリド化合物を用いた実用的不斉合成反応の開発

渡航期間：2003 年 1 月 15 日 3 月 28 日

久間 晋（博士課程 1 回生）

所属：理学研究科 化学専攻（指導教官：百瀬 孝昌 助教授）

渡航先：アメリカ合衆国 南カリフォルニア大学 化学科

渡航先指導教官：Andrey Vilesov 教授

研究課題：量子性媒質中の分子の分光学に関する共同研究

渡航期間：2003 年 3 月 3 日 3 月 30 日

江波 進一（博士課程 1 回生）

所属：工学研究科 分子工学専攻（指導教官：川崎 昌博 教授）

受入機関: 英国 ブリストル大学 化学科

渡航先指導教官: Mike Ashfold 教授

研究内容: キャビティーリングダウン分光法を用いた気体分子の吸収線幅圧力広がり

渡航期間: 2003 年 9 月 29 日 11 月 28 日

橋川 裕一 (修士課程 2 回生)

所属: 工学研究科 分子工学専攻 (指導教官: 川崎 昌博 教授)

受入機関: 米国 フォード自動車研究所

渡航先指導教官: Timothy Wallington 上級研究員

研究内容: スモッグチャンバーを用いた過酸化水素ラジカルの大気反応

渡航期間: 2003 年 10 月 20 日 12 月 16 日

上田 純也 (修士課程 2 回生)

所属: 工学研究科 分子工学専攻 (指導教官: 川崎 昌博 教授)

受入機関: 英国 ブリストル大学 化学科

渡航先指導教官: Mike Ashfold 教授

研究内容: キャビティーリングダウン分光法を用いた気体分子の吸収線幅圧力広がり

渡航期間: 2003 年 11 月 3 日 12 月 20 日

海外で開催された国際学会への参加に支援を受けた者

加藤 正宏 (博士課程 1 回生)

所属: 化学研究所 (指導教官: 杉浦 幸雄 教授)

渡航先: オーストリア ヒルシェグ (平竹 潤 助教授 帯同)

渡航期間: 2003 年 3 月 8 日 3 月 18 日

国際会議名: International Winter School on Chemical Biology

清水 康弘 (博士課程 2 回生)

所属: 理学研究科 化学専攻 (指導教官: 斎藤 軍治 教授)

渡航先: フランス Port-Bourgenay

渡航期間: 2003 年 9 月 20 日 9 月 26 日

国際会議名: The Fifth International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets

Shinji Nakamichi (Dept. of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering)

Period 01 October 2003 - 31 October 2003

Place School of Chemistry, The University of Bristol, Bristol, UK



Research The use of continuous wave cavity ring-down spectroscopy (CRDS) with near infra-red diode lasers is demonstrated for quantitative detection of trace levels of unsaturated volatile organic compounds (VOCs) at wavelengths that avoid overlapping absorptions by more abundant atmospheric constituents such as H_2O and CO_2 . The current detection limit, with due allowance for pressure broadening by 1 atmosphere of air, is 6 parts per billion by volume (ppbv) for ethyne, and is sufficient for direct atmospheric detection in many urban environments. Detection limits for alkenes are inferior, and, without incorporating the consequences of pressure broadening, include 78 ppbv for ethene and 900 ppbv for 1,3-butadiene. While the CRDS detection method offers several advantages over established gas chromatographic techniques for monitoring of small VOCs such as ethyne, it appears to be less well suited to study of larger organic compounds. Methods are discussed for improving the instrument to reach the sensitivities required to monitor the various alkenes and other C–H containing molecules in the troposphere.

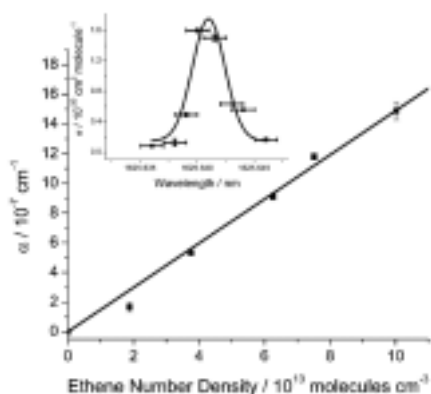


Figure 1. Variation of the measured absorption coefficient of ethene at a wavelength of 1625.640 nm with partial pressure

Publication "Trace detection of volatile organic compounds by diode laser cavity ring-down spectroscopy" by A.M. Parkes, B.L. Fawcett, R.E. Austin, S. Nakamichi, D.E. Shallcross, A.J. Orr-Ewing, *Analyst*, **128** (2003) 960-965, "Cavity ring-down study of the visible absorption spectrum of the phenyl radical and kinetics of its reactions with Cl, Br, Cl_2 , and O_2 ", K. Tonokura, Y. Norikane, M. Koshi, Y. Nakano, S. Nakamichi, M. Goto, S. Hashimoto, M. Kawasaki, M.P.S. Andersen, M.D. Hurley, T.J. Wallington, *J. Phys. Chem. A* **106** (24): 5908-5917 (2002)

Shinichi Enami (Dept. of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering)

Period 01 September 2002 - 31 September 2002

Place Physical and Theoretical Chemistry Laboratories,
Department of Chemistry, Oxford University, Oxford, UK



Research: Sensitive and accurate measurements for quantitative detection of trace species may serve to characterize global climate change due to anthropogenic and biogenic effects, monitor and control combustion and other industrial processes. Cavity ring-down spectroscopy (CRDS) is a new high sensitivity absorption technique, whose sensitivity has a performance comparable to photo-acoustic spectroscopy (PAS) and intra cavity laser absorption spectroscopy. One of the attractive features of CRDS is its conceptual and practical simplicity. CRDS is exploited in an increasing number of investigations for spectroscopic and kinetics these last few years. There are two types of CRDS by the differences of probing laser sources, pulsed- and continuous wave. This cw-CRDS is basically the same concept and system as pulsed-CRDS but has several advantages. One is the controllable and higher repetition rate compared to usually fixed and lower repetition rate with pulsed lasers. The other strong point is that the diode lasers could be used in place of other more bulky and expensive laser sources. This opens remote sensing and environment monitoring as possible fields of application for CRDS. The spectral regions accessible by commercially available diode lasers are expanding and the performance of each given diode is improving.

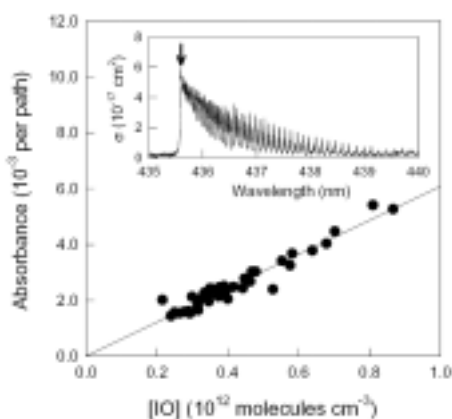


Figure 1. Absorbance of IO at the A-X (3,0) band head plotted against the concentration of IO.

Publications; "Temperature and pressure dependence study of the reaction of IO Radicals with Dimethyl Sulfide by Cavity Ring-Down Laser Spectroscopy", Y. Nakano, S. Enami, S. Nakamichi, S. Aloisio, S. Hashimoto, M. Kawasaki, *J. Phys. Chem. A* 107, 6381-6387 (2003); "Absorption Cross-Sections of Ozone in the Wulf-Chappuis Band and the Temperature Dependence", S. Enami, J. Ueda, Y. Nakano, S. Hashimoto, M. Kawasaki, *Geophys. Rev. Lett.* (in press)

海外における研究活動(留学)の報告

大原 大輔(おおはら だいすけ) 理学研究科化学専攻有機合成化学研究室

採用期間

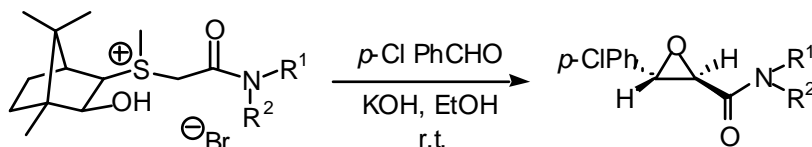
平成 15 年 1 月 15 日 ~ 平成 15 年 3 月 28 日

研究報告

既に Aggarwal 研究室にて開発・研究されているエナンチオ選択的なグリシドアミドの合成¹⁾においては、その後の官能基変換にてアミド部位の加水分解が困難であるために、各種天然物合成への適応に大きな障害であった。すなわち、より容易に加水分解可能なアミド基でも高い選択性を保つことができる系の開発が必要であった。以上を目的とし研究を行った結果、次のことが明らかとなった。

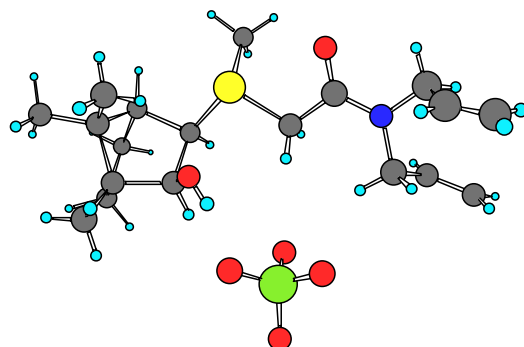


(1)加水分解容易なアミド基のうち、一級アミド基及び二級アミド基に関しては選択性の点から良い結果が得られなかったが、三級アミドに



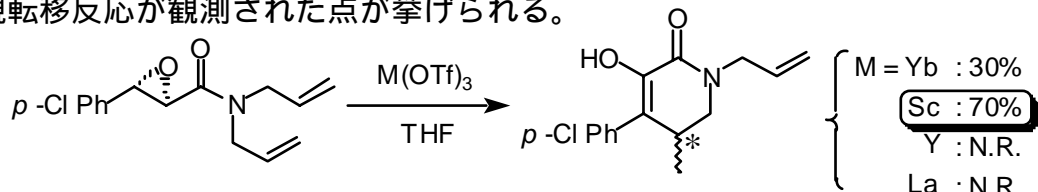
ついては、種々検討を行った結果、唯一ジアリルアミドを有するスルホニウム塩を用いることで高い選択性を実現することができた (100% y, 90% ee)。

(2)スルホニウム塩の対イオンの違いが選択性に影響するという報告がされていたので、同様の反応条件下においてその効果についても評価した。Br⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, BPh₄⁻, ClO₄⁻ について検討を行ったが逆反応による選択性の低下は観測されなかった。このうち ClO₄⁻ を対イオンとして有するスルホニウム塩は結晶性が良好で、Acetone/Hexane 中にて単結晶が得られ、光学活性スルホニウム塩としては初めて X 線結晶構造解析を行うことに成功した。



X-ray Structure of Chiral Sulfonium Salt

(3)以上のようにして得られた光学活性エポキシアミドの官能基変換を試みた。既に Aggarwal らは Yb(OTf)₃ 存在下、求核剤として PhSH を用いるとジアステレオ選択的にβ位からエポキシサイドが開環する反応の開発に成功しているので、その条件に従って反応を試みたところ、予想された開環した生成物が得られた。特筆すべき点は、反応条件を変えることにより、下に示したような新規転移反応が観測された点が挙げられる。



条件の最適化後、ルイス酸として当初用いていた Yb(OTf)₃ 存在下で行うよりも Sc(OTf)₃ を用いた系で収率が向上(up to 70% y)し、立体選択的な反応ではないが、この新規転移反応の有効性が証明された。

参考文献

1) V. K. Aggarwal; G. Hynd; W. Picoul; J. L. Vasse; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9964.

Susumu Kuma (Division of Chemistry, Graduate School of Science)**Period**

1 March 2003 - 29 March 2003

Place

Department of Chemistry, University of Southern California, U.S.A.
(Prof. A. Vilesov's group)

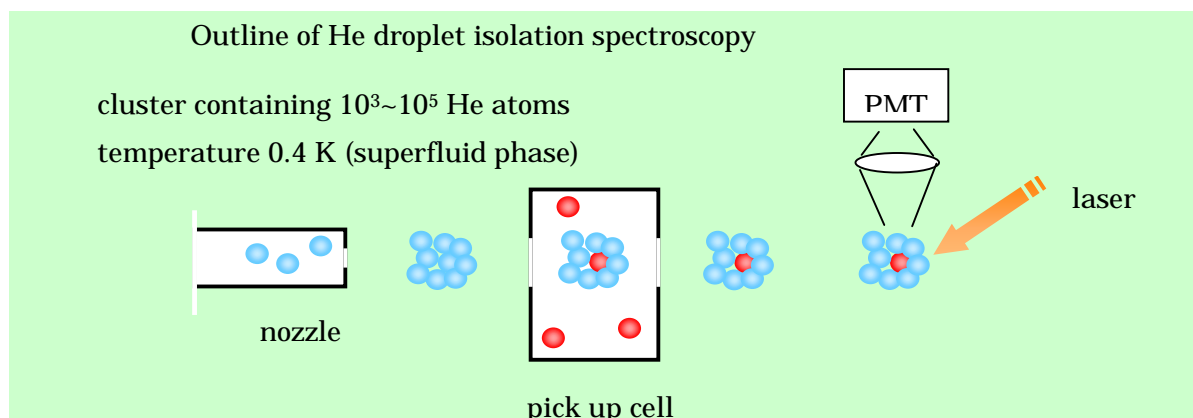
Research

(1) Development of pulsed helium droplet beams:

Helium droplets consisting of $10^3 - 10^5$ helium atoms can be produced by expanding cold helium gas from a small aperture. It has been shown that the droplets are in superfluid phase with the temperature of 0.4 K. Molecules in the helium droplets show free quantized rotational motion, whose transitions can be studied by high-resolution techniques. So far, all the experiments were done with CW nozzles. We have developed a new pulsed helium droplet beam which is suitable for spectroscopy with pulsed lasers. With the pulsed nozzle, we obtained more than 100 times better S/N for LIF measurements with pulsed lasers.

(2) Measurement of LIF spectra of phthalocyanine and its clusters

We have studied LIF spectra of phthalocyanine in a small cluster of Ar, Ne or H_2 embedded in helium nano-droplets. The experimental results clearly showed that clusters of the size of 10-20 atoms exhibit property of fluid phase at 0.4K. The melting point of the cluster must be lowered down to 0.4K or below due to the size effect of the cluster. We believe that superfluid helium nano-droplets enhance the effect of lowering the melting point.

**Publications**

"Intense Pulsed Helium Droplet Beams", Mikhail N. Slipchenko, Susumu Kuma, Takamasa Momose and Andrey F. Vilesov, Rev. Sci. Instrum. **73**(10), 3600 - 3605 (2002)

学術賞受賞等紹介

2002 年度市村学術賞

(新技術開発財団)

2002 年 4 月 26 日

理学研究科・化学専攻 丸岡 啓二 教授



キラル相間移動触媒を用いるアミノ酸の実用的合成プロセスの確立

市販の安価なキラル有機分子から独自の発想に基づいて次世代型キラル相間移動触媒を開発した。従来型触媒と比べ、触媒活性、選択性、および、工業的見地からみても理想に近い触媒として高く評価されている。生理活性アミノ酸を含む、天然型および非天然型の有用アミノ酸やペプチドの実用的な入手プロセスを確立し、実践的不斉合成にも新たな道を拓いた。

また、二点配位型ルイス酸の創製と精密有機合成への応用等、新しい概念に基づいたアプローチにより、多くの業績を得ている。

研究室ホームページ <http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/yugo/index.html>

2002 年度 Humboldt Research Award

(Alexander von Humboldt Foundation)

2002 年 11 月 11 日

化学研究所 小松 紘一 教授



シグマ-パイ共役および三次元パイ共役をもつ新規パイ電子系の創出

電子系の周囲に 骨格を強固に固定することによって生じる - 共役効果が、立体効果とともに、環状 共役系の物性を制御する手段として極めて有効であることを実証した。超安定性カルボカチオン、一連の縮合芳香環などのラジカルカチオンの合成、単離、構造解析や、ケイ素を組み込んだ初のパイ共役系七員環カチオンの観測などに初めて成功した。また、メカノケミカルな固体反応の手法を導入することによって、種々のフラレン二量体、三量体を初めて合成するなど、この分野に画期的な新展開をもたらした。

研究室ホームページ <http://hydrogen.kuicr.kyoto-u.ac.jp/KomatsuJ.html>

2002 年度日本 I B M 科学賞

(日本アイ・ビー・エム株式会社)

2002 年 11 月 25 日

理学研究科・化学専攻 寺嶋 正秀教授



新規時間分解熱力学量及び輸送現象分光法の開発と展開

従来、時間発展と言う観点で考えられたことのなかった物理量、特に熱力学量や拡散運動をナノ秒の時間から時間分解することを可能にする手法を開発し、長い科学の歴史上、初めて非平衡過程の熱力学量のダイナミクスを測定することに成功した。この手法により、従来は理論計算でしかできなかった、室温で実際に反応している最中に蛋白質がどのようなエネルギー曲面の上を動いているかという情報を明らかにした。こうした研究により、これまで独立であった熱力学と速度論の2つの分野の融合がはじめて実現された。

研究室ホームページ <http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/hikari/index.html>

2002 年度朝日賞

(朝日新聞社)

2003 年 1 月 31 日

化学研究所 玉尾 皓平教授



革新的有機金属化学反応の開発

従来、不可能とされていた新しい化学反応を次々と開発し、有機化学の発展や物質づくりの研究に大きく貢献した。中でも、ニッケル・ホスフィン錯体触媒クロスカップリング反応の発見は、新しい炭素・炭素結合形成反応として、今日の共役電子系機能性物質合成や医薬品合成への新しい道を拓いた。また、ケイ素-炭素結合の酸化的切断反応である「玉尾酸化」は、有機合成の標準法のひとつとなっている。さらに、ケイ素を含む環状化合物の新合成法の開発と、E L 発光素子への応用研究は新たな研究領域を開くものとして高く評価されている。

研究室ホームページ <http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~tamao/index.html>

2002 年度日本化学会賞

(日本化学会)

2003 年 3 月 20 日

理学研究科・化学専攻 林 民生 教授



遷移金属錯体触媒の精密設計と新規触媒的不斉合成反応の開発

遷移金属錯体化学に立脚し、触媒的不斉炭素 炭素結合形成反応を中心に新しい触媒反応の開発を行った。それらを用いた高効率・高立体選択的な不斉合成を行い、数多くの成功を収めた。代表的な業績として、1．新規不斉ホスフィン配位子の設計、2．触媒的不斉炭素 炭素結合形成反応、3．オレフィンの触媒的不斉官能基化反応、が挙げられる。

研究室ホームページ http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/orgchem/index_j.html

2002 年度日本化学会学術賞

(日本化学会)

2003 年 3 月 20 日

化学研究所 時任 宣博教授



速度論的安定化を利用した含高周期 14 族元素芳香族化学種の創製

独自に開発した立体保護基を用いることにより、種々の含高周期 14 族元素芳香族化合物を速度論的に安定化し、安定な結晶性の化合物として合成・単離することに成功した。その特異な分子構造を解明し、また、重い元素を含む芳香族化合物の反応性および芳香族性を系統的に検証した。本研究は、有機化学における重要な命題である「芳香族性」という概念を高周期元素の化学にまで拡張し、有機元素化学における新しい研究分野を開拓した。幅広い分野に対して大きな波及効果をもたらす研究として、国際的評価も極めて高い。

研究室ホームページ <http://boc.kuicr.kyoto-u.ac.jp/index-j.html>

2002 年度日本化学会学術賞

(日本化学会)

2003 年 3 月 20 日

理学研究科化学専攻 寺嶋 正秀教授



時間分解熱力学量および時間分解輸送現象測定手法の開発と化学反応への展開

独自に発見・開発した時間分解熱検出法を用いて、ピコ秒の時間分解能で平均 0.1 度以下の熱放出を検出することに成功した。また、温度をナノメートルの空間分解能でピコ秒の時間分解能をもって検出することを可能にした。これらの手法を用いて、光励起分子から溶媒へのエネルギー移動に関する新しい分子論的機構を提出した。更に、分子拡散係数という古くから研究されている基本的な物理量に関しても、時間分解法により、過渡分子についてこれまで想像もされなかった事実を発見した。

研究室ホームページ <http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/hikari/index.html>

米国微生物学アカデミー会員

2003 年 4 月

工学研究科合成・生物化学専攻 今中 忠行教授



石油分解・合成菌、低温菌、アルカリ性菌等の極限環境微生物を多数分離し、それらの諸特性を明らかにしてきた。また、80 種類以上の遺伝子産物の生化学的解析を行い、タンパク質の熱成熟機構などを発見した。超好熱始原菌の 1 種 *Thermococcus kodakaraensis* KOD1 株については、分離とゲノム解析に成功し、さらに、ターゲティングによる遺伝子破壊(交換)系を開発した。これらの業績により、生命科学分野において最も古い歴史と最大の規模を持つ学会である、米国微生物学会のアカデミー会員に選ばれた。日本人としては 30 人目の荣誉である。

研究室ホームページ <http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/imanaka-lab/index.html>

AAAS フェロー受賞

米国科学振興連盟 (AAAS)

2003 年 10 月 (速報)

工学研究科・合成・生物化学専攻 齋藤 烈 教授



この 10 月に米国科学振興連盟 (AAAS, American Association for the Advancement of Science) から AAAS Fellow に推挙されたとの連絡を受けた。同氏の生物有機化学および生物光化学分野での卓越した業績、とりわけ DNA に関する生物有機化学的研究が評価されたとのこと。AAAS は 1848 年に発足し、143,000 名以上の会員と 275 の関連学会をもつ最大の科学連盟で、学術誌 Science を発刊しており、物理、化学、生物、医学、薬学、農学、宇宙工学、政治経済学、教育、工業界など 25 分野からフェローを推挙する。これまでで AAAS Fellow に選ばれた日本人化学者は 5 名、内 3 名は米国の大学に所属する。2004 年 2 月 14 日にシアトルでの授賞式に招待される。

研究室ホームページ <http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/saito-lab/index.html>

若手奨励賞 論文賞 学会発表賞

第 83 回春季年会 学生講演賞 (日本化学会) 2002 年 3 月 21 日

μ_2 - η^2, η^2 -型ベンゾキノン配位子を有する新規銅 (I) 錯体群の合成と性質

工学研究科 合成・生物化学専攻 正岡 重行・

秋山 穰慈・堀毛 悟史・北川 進

第 83 回春季年会 学生講演賞 (日本化学会) 2002 年 3 月 21 日

多孔性構造を自動修復する新規配位高分子の構造と性質

工学研究科 合成・生物化学専攻 植村 一広・

堀毛 悟史・植村 卓史・北川 進

第 83 回春季年会 学生講演賞 (日本化学会) 2002 年 3 月 21 日

配位高分子結晶のミクロ孔中における酸素分子ラダーの形成と物性

工学研究科 合成・生物化学専攻 北浦 良・松田 亮太郎・

北川 進・小林 達生・久保田 佳基・高田 昌樹

Award for the Outstanding Paper (The Society of Polymer Science, Japan) 2002 年 3 月 30 日

Studies on Different Types of Hydrogen Bonds in Poly(vinyl alcohol) Films by ^1H CRAMPS and Solid-State Two-Dimensional ^1H - ^{13}C Heteronuclear Correlation Analyses

Institute for Chemical Research; Kenji MASUDA

Best Poster Presentation Award (20th Joint Symposium between The Japan Society for Analytical Chemistry, 69th Symposium on Organic Micro-analysis and The Society of Instrument and Control Engineers, 59th Symposium on The Amount Measurement of Dynamics) 2002 年 5 月 10 日

Analysis of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen Contents in Silicon-Containing Compounds Using a YANACO CHN-CORDER MT-5
The Association of Organic Micro-analysis

Institute for Chemical Research; Toshiko HIRANO

研究進歩賞 ((社)粉体粉末冶金協会) 2002 年 5 月 27 日

高压合成法を用いた新しい遷移金属酸化物の探索と単結晶育成

化学研究所 東 正樹

Best Poster Award (International Conference on Polymer Synthesis, Macro Group UK) 2002 年 8 月 1 日

Fabrication of Patterned High-Density Polymer Graft Surfaces by Surface-Initiated Living Radical Polymerization

Institute for Chemical Research; Muhammad EJAZ

ポスター賞 (第 49 回 有機金属化学討論会, 日本化学会 近畿化学協会有機金属部会 高分子学会 有機合成化学協会 共催) 2002 年 9 月 13 日

ジベンゾポロールを含む 電子系: 合成, 光物性, およびフッ化物イオンに対するセンシング能

化学研究所 山口 茂弘・白坂 敏明・秋山 誠治・玉尾 皓平

BCSJ 賞 (日本化学会) 2002 年 9 月 25 日

Syntheses, Structures and Properties of Kinetically Stabilized Distibenenes and Dibismuthenes, Novel Doubly Bonded Systems between Heavier Group 15 Elements

化学研究所 笹森 貴裕, 武田 亘弘, 時任 宣博

部会講演賞 (日本化学会 生体機能・バイオテック部会) 2003 年 10 月 12 日

塩基識別型蛍光性核酸塩基を含むフルオレセインラベルされた核酸プローブによる一塩基多型検出法

工学研究科 合成・生物化学専攻 岡本 晃充

ポスター賞受賞者 (第 16 回基礎有機化学連合討論会, 日本化学会 近畿化学協会 共催) 2002 年 10 月 5 日

含硫黄 13 員環の開口部をもつフラレン誘導体の構造と性質

化学研究所 村田 理尚・村田 靖次郎・小松 紘一

Asia A Prize (The 18th International Congress of Clinical Chemistry and Laboratory Medicine, The Organizing Committee of the 18th International Congress of Clinical Chemistry and Laboratory Medicine) 2002 年 10 月 23 日

Dinucleotide Repeats in Monoamine Oxidase A Gene Associated with Alzheimer's Disease and Lewy Body Variant

Institute for Chemical Research; Masanori TAKEHASHI

ポスター賞 (第 7 回ケイ素化学協会シンポジウム, ケイ素化学協会) 2002 年 11 月 25 日

速度論的に安定化された 1-シラナフタレンの合成と性質

化学研究所 篠原 朗大・武田 亘弘・ 時任 宣博

優秀研究発表賞 (有機合成若手セミナー, 日本薬学会近畿支部 有機合成化学協会関西支部 共催) 2002 年 12 月 10 日

Effective Synthesis of Chiral Origo-Naphthalene Derivatives

化学研究所 森川 浩至

進歩賞 (日本結晶学会) 2002 年 12 月 11 日

酵素タンパク質反応の分子機構に関する結晶学的研究

理学研究科 化学専攻 喜田 昭子

ポスターコンペティション優秀発表者 (第 6 回生体触媒化学シンポジウム, 生体触媒化学会) 2002 年 12 月 12 日

藍藻を利用したケトンの不斉還元的光によるコントロール

化学研究所 山中 理央・中村 薫

第 83 春季年会 学生講演賞 (日本化学会) 2003 年 3 月 21 日

Specific Interaction-induced Fluorescence Enhancement(SIFE)を利用した新規二本鎖 DNA 検出試薬の開発

工学研究科 合成・生物化学専攻 田中 一生

第 83 春季年会 学生講演賞 (日本化学会) 2003 年 3 月 21 日

効率的マイクロミキシングを利用した Friedel-Crafts モノアルキル化反応

工学研究科 合成・生物化学専攻 永木 愛一郎・菅 誠治・吉田 潤一

Best Poster Award (International Conference on Thermophiles 2003, The Organizing Committee of Thermophiles2003) 2003 年 9 月 18 日

Construction of a gene disruption system by homologous recombination in the hyperthermophilic archaeon *Thermococcus kodakaraensis* KOD1

Dept. Synth. Chem. & Biol. Chem., Grad. School of Eng.; Takaaki Sato,
Toshiaki Fukui, Haruyuki Atomi, Tadayuki Imanaka

Best Poster Award (International Conference on Thermophiles 2003, The Organizing Committee of Thermophiles2003) 2003 年 9 月 18 日

Characterization of an exo-beta-D-glucosaminidase involved in a novel chitinolytic pathway from the hyperthermophilic archaeon *Thermococcus kodakaraensis* KOD1

Dept. Synth. Chem. & Biol. Chem., Grad. School of Eng.; Takeshi Tanaka,
Toshiaki Fukui, Haruyuki Atomi, Shinsuke Fujiwara, Tadayuki Imanaka

第 53 回錯体化学討論会 ポスター賞 (錯体化学研究会 日本化学会 共催)
2003 年 9 月 26 日

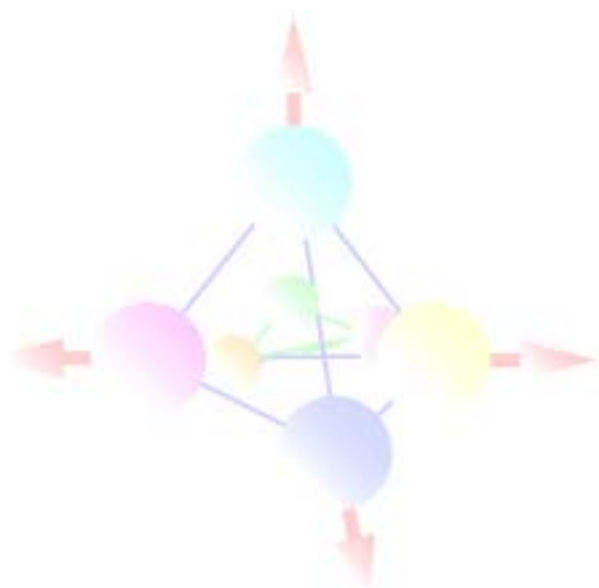
三次元配位高分子の求核置換反応を介した結晶成長

工学研究科 合成・生物化学専攻 正岡 重行

第 50 回有機金属化学討論会 ポスター賞 (近畿化学協会有機金属部門) 2003
年 11 月 10 日

Double Mizoroki-Heck 反応と Double Hiyama カップリングを用いた拡張
電子系の多様性指向型合成

工学研究科 合成・生物化学専攻 伊丹健一郎・
大橋洋一・野上敏材・光藤耕一・吉田潤一



TA/RA・リサーチフェロー(博士研究員)・招聘外国人研究員・非常勤講師

本事業においては、博士研究員を下記要領で募集している。

募集案内	
ポスドク募集	本研究教育拠点では、構成 4 部局の教官と協力して研究を行える方を募集しています。研究内容の詳細は下記各部局のHPを参照してください。
 ポスドク・フェロー・シップ	? 理学研究科化学専攻 http://kuchem.kyoto-u.ac.jp ? 工学研究科分子工学専攻 http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp ? 工学研究科合成・生物化学専攻 http://sbchem.kyoto-u.ac.jp ? 化学研究所 http://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/index_J.html 必ず、希望研究室の教官と直接コンタクトを取り、良くご相談の上でご応募ください。
募集人員	若干名
応募資格	博士号取得者または、採用時まで取得見込みの方
応募期間	随時受付中
提出書類	履歴書、業績リスト、これまでの研究概要（A4用紙1枚程度）、希望部局・研究室名、照会可能な方1名の氏名。以上を2部。
書類提出先	600-8502 京都市左京区北白川追分町 京都大学大学院理学研究科化学専攻 齊藤軍治 「21世紀COE博士研究員応募」と朱書きのこと 電話(075)753-4035
選考方法	書類審査及び面接により決定
採用期間	原則2年間、ただし各年度ごとに更新
採用実績	平成14年度（H14.12-15.3） 7名 平成15年度（H15.1 締切分 H15.4採用） 14名

これと並行して、研究・教育事業推進のために TA/RA を雇用し、また、外国人研究者を招聘した。平成14年度の実績と平成15年度の途中経過を下表にまとめた。

	RA	リサーチフェロー (括弧内は日本人)	招聘外国人研究員
平成14年度	26	7 (4)	12
平成15年度 (11月21日現在)	61	19 (13)	19

リサーチフェロー(博士研究員)報告書

中島 正和 (なかじま まさかず) 理学研究科化学専攻分子分光光学研究室

採用期間

平成 15 年 1 月 1 日～平成 15 年 3 月 31 日



研究報告

星間化学においてはイオン分子種が重要な役割を果たしていると考えられている。星間物質の化学進化の研究は、実験室で得られた分光データを基にして進められている。回転線まで分解したスペクトルからは分子に対して多くの知見を得ることができる。これらの観点から、実験室における新たなイオン分子種の検出と高分解能分光データは、分子分光学者だけではなく、天文学者にとっても非常に重要である。天文学的に興味のある新たなイオン分子種を探索するため、差周波レーザーを用いた放電プラズマ中での高分解能赤外分光を行った。

差周波レーザーシステムは FIG 1 に示してあるように、Ar イオンレーザー、Ar⁺レーザー励起リング色素レーザー、非線形媒質から成っている。このレーザーシステムと、イオン種を生成するためのホローカソード放電セルを改良するため、LiNO₃ 結晶を非線形媒質として用い、H₂ 放電中で H₃⁺の回転振動遷移を観測した。LiNO₃ 結晶を非線形媒質として用いる場合、位相整合条件を得るために温度チューニングを用いる。差周波を安定かつ効率的に発生させるためには、結晶全体の温度を均一かつ一定に保つ必要がある。結晶温度の安定性を向上させるために、結晶オープンの再調整を行った。さらにホローカソード放電セルに対しても幾つかの変更を施した。これらの調整・改善により、より S/N 比の高い H₃⁺の赤外スペクトルを得ることができた。このセットアップを用いて、天文学的に興味のあるイオン種の新たな赤外スペクトルが観測可能であると考えている。

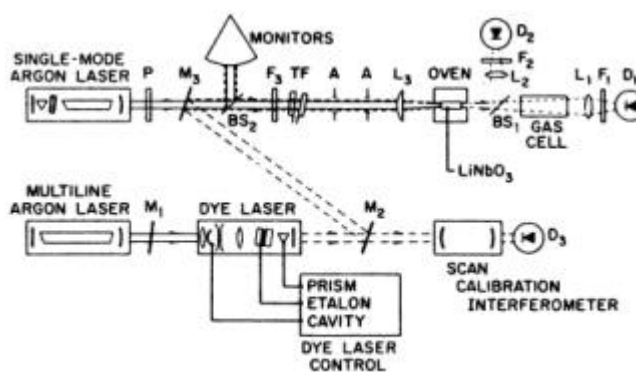


FIG. 1. Schematic of difference-frequency spectrometer.

A.S. Pine, *J. Opt. Soc. Am.* **64**, 1683 (1974).

発表論文

無し

吉田 幸大(よしだ ゆきひろ) 理学研究科化学専攻有機物性化学研究室

採用期間

平成 14 年 12 月 1 日～平成 15 年 2 月 28 日

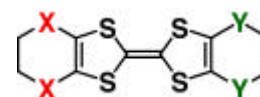
研究報告

(1) 低対称 EOET-TTF 分子(図 1)を用いて、反強磁性体 α' -(EOET-TTF)₂AuBr₂ および二本足スピン梯子 α' -(EOET-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br を作成した。分子間重なり積分の計算より、EOET-TTF 二量体($S = 1/2$ スピン)をユニットとして、AuBr₂ 塩は二次元正方格子を、Cu[N(CN)₂]Br 塩は一次元二本足梯子格子を構築していることがわかった(図 2)。同型構造をとる BEDT-TTF や BEDO-TTF 錯体ではこのような電子状態は確認されておらず、EOET-TTF が量子スピン系・ネール状態の物性研究に適した系であることを見出した。

(2) 1-Ethyl-3-methylimidazolium(EMI)陽イオンを用いて三種の新規室温溶融塩[EMI]X (X: C(CN)₃, FeCl₄, GaCl₄)を作成し、低粘性(13–25 cP)ならびに高イオン導電性($1.8\text{--}2.0 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)を示すことを明らかにした。

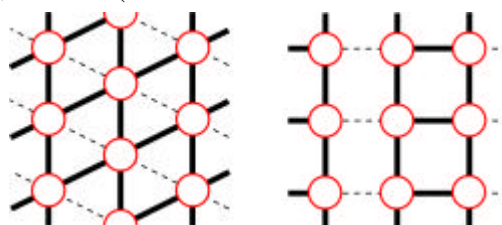
(3) フランス Rennes 大学の Ouahab グループとの共同研究の一環として、銅(II)イオンと TTF 系陽イオンが共有結合で結ばれた初めての有機金属錯体[Cu^{II}(hfac)₂(TTF-py)₂](PF₆)₂・2CH₂Cl₂(図 3)の伝導ならびに磁気的特性を調べた。TTF-py⁺由来の磁気モーメントは観測されず、室温伝導度も約 $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ と非常に小さいことがわかった。結晶構造から、隣接する分子内の TTF-py⁺同士が二量体を形成し、そのためにスピン重項状態が形成していると推測した。

(4) 1,2-C₆₀(CN)₂ と C₇₀ を用いて、bis(benzene)chromium (Bz₂Cr)とのイオン性錯体を作成した。Bz₂Cr-C₆₀ 錯体中の(C₆₀)₂²⁻二量体に比べ、[C₆₀(CN)₂]₂²⁻や(C₇₀)₂²⁻二量体はより高温まで安定であることを見出した。

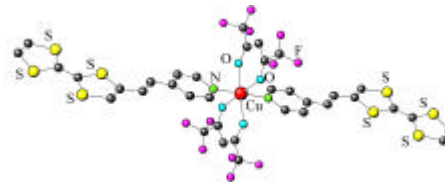


(図 1) TTF 系分子の構造

BEDT-TTF: X = Y = S
BEDO-TTF: X = Y =



(図 2) α' -(EOET-TTF)₂X 塩の模式的な二量体間相互作用。(左) X = AuBr₂, (右) X = Cu[N(CN)₂]Br。白丸は EOET-TTF 二量体を表す。



(図 3) Cu^{II}(hfac)₂(TTF-py)₂ の分子

論文発表

- “Optical and Magnetic Properties of Ionic Charge Transfer Complexes Based on 1,2-Dicyano [60]Fullerene” **Y. Yoshida**, A. Otsuka, O. O. Drozdova, K. Yakushi, G. Saito, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 252-257.
- “Magnetic Properties of [70]Fulleride Compounds” **Y. Yoshida**, A. Otsuka, D. V. Konarev, G. Saito, *Synth. Metals*, 2003, **133-134**, 703-705.
- “Crystal Structure and Physical Properties of α' -(EOET)₂AuBr₂” **Y. Yoshida**, T. Aoki, H. Yamochi, G. Saito, *Synth. Metals*, 2003, **137**, 1241-1242.
- “Crystal Structures and Physical Properties of Cation Radical Salts of Ethylenedioxyethylenedithio-tetrathiafulvalene (EDOEDT-TTF: EOET): α' -(EOET)₂AuBr₂ and β' -(EOET)₂AuBr₂” **Y. Yoshida**, T. Aoki, H. Sasaki, M. Shiinoki, H. Yamochi, G. Saito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2003, **394**, 105-118.
- “First Radical Cation Salt of Paramagnetic Transition Metal Complex Containing TTF as Ligand, [Cu^{II}(hfac)₂(TTF-py)₂](PF₆)₂・2CH₂Cl₂ (hfac = Hexafluoroacetylacetonate and TTF-py = 4-(2-Tetrathiafulvalenylethynyl)pyridine)” F. Setif, L. Ouahab, S. Golhen, **Y. Yoshida**, G. Saito, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 1791-1793.

その他共著論文：既掲載 1 報(*Synth. Metals*)、印刷中 3 報(*J. Am. Chem. Soc.*, *Chem. – A. Eur. J.*, *J. Cluster. Sci.*)

西村 一国(にしむら かずくに) 理学研究科化学専攻有機物性化学研究室

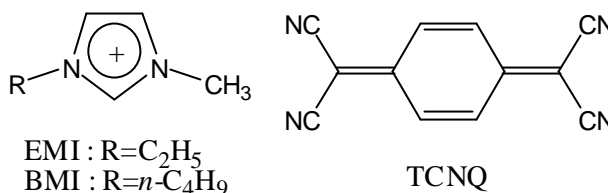
採用期間

平成 14 年 12 月 1 日～平成 15 年 3 月 31 日



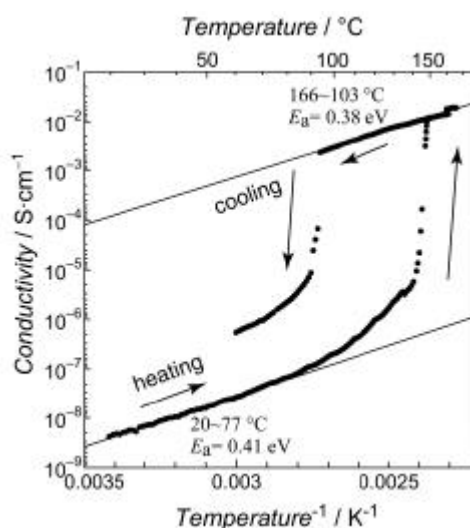
研究報告

1-エチル-3-メチルイミダゾリウム(EMI)および 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム(BMI)塩には低融点を示す傾向があり、イオン性液体を与えるものが多い。本研究では、低融点の電子およびイオン伝導体の開発を目的として、対アニオンとして TCNQ 系の陰イオンラジカルを用いた。複分解法により、EMI および BMI をカチオンとする、組成 1:1 と 1:2 の TCNQ 塩を得た。EMI および BMI の 1:1 塩の融点は、それぞれ 144、156 であり、融解して液体になっても安定であった。これに対し、EMI および BMI の 1:2 塩の融点は、230、197 と高く、融解とともに分解した。



(1) 融解に伴う物性変化

EMI の 1:1 塩に関して融解に伴う物性変化を調べた。140 での融解に伴い伝導度が 4 桁上昇し、凝固に伴い 3 桁減少した(図 1)。EPR 測定により室温では反磁性であったのが、融解に伴って常磁性($c=4 \times 10^{-4}$ emu/mol)へ変化するのを観測した。結晶中に存在していた TCNQ $^{\cdot-}$ 分子の二量体が融解により解離し、抵抗の減少に寄与していると考えられる。定電圧をかけ続けた状態での電気抵抗の時間変化より、液体状態での伝導には電子伝導とイオン伝導の両方が寄与していることを明らかにした。



(2) 結晶状態での物性

上記の 1:1 および 1:2 塩のいずれも、1次元の

TCNQ カラムを有し、半導体的な伝導挙動を示した。2種類の BMI 塩においては、磁化率の温度変化において、1次相転移に起因する温度履歴が観測されたが、EMI 塩では観測されなかった。

図 1 (EMI)(TCNQ)の伝導度の温度

論文発表

- “Charge transfer, proton transfer and clathrate compounds of dihydro-tetracyanodiphenodimethane (H_2TCNDQ) having highly acidic protons”, **K. Nishimura**, S.S. Khasanov and G. Saito, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 1693-1702.
- “Complex formation of strong electron donor : 1,3,6,8-tetrakis(dimethylamino)pyrene”, **K. Nishimura**, S. Hirate and G. Saito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2002, **376**, 213-218.
- “Variable band filling in organic conductor with proton donor/acceptor $H_nTNBP^{(2-n)-}$ (TNBP : 3,3',5,5'-tetranitrobiphenyldiolate)”, **K. Nishimura**, G. Saito, S. Takeda and O.O. Drozdova, *Synth. Met.*, 2003, **133-134**, 437-439.

その他：投稿準備中 1

オルガ ドロズドヴァ 理学研究科化学専攻有機物性化学研究室

採用期間

平成 14 年 12 月 1 日～平成 15 年 3 月 30 日

研究報告

(5) (EDO-TTF)₂X (X = 八面体、および、四面体陰イオン)は、特異な性質を示す導電性錯体である。これらの光学的性質を検討した(Fig. 1)。これらの塩の金属相においてドナー分子(D)は、ほぼ均一な分子間相互作用を持つ擬一次元的なカラム構造を形成している。金属-絶縁体転移に伴い導電性成分分子が際だった変形を起こす、AsF₆ および PF₆ 塩に関して、反射スペクトルの測定と、数値解析を含むスペクトルの解析を行った。その結果、絶縁相の電子状態は、これまでに見出されたことがない、2k_F 結合電荷密度波状態-II であることが判った。この状態において、ドナー分子は、カラム内で...D⁰D¹⁺D¹⁺D⁰...で近似される電荷分離状態(実際の荷電状態の差は 0.9 程度)となり、分子間相互作用にも大きな交替性が見られた。この状態では、陽電荷は中央の D¹⁺D¹⁺ペアに強く局在しており、電子スペクトルには強い電荷移動(CT)吸収帯 (CT₂: 主に |D⁰D¹⁺D¹⁺D⁰> → |D⁰D²⁺D⁰D⁰>に対応する遷移)が観測され、分子内 C=C 結合振動(ν_{α}^{+} および ν_{γ}^{+})と CT₂ の振電相互作用が強く現れた。互いに同形構造を持つ、ReO₄ 塩と GaCl₄ 塩についても赤外反射スペクトルの検討を行った。直流導電率の測定結果に対応して、125 K 付近で金属-絶縁体転移、即ち、バンドギャップの生成が観測された。これら四面体陰イオンの塩と、上述の八面体陰イオンの塩では、絶縁化の機構が異なっている。四面体陰イオンの場合、転移は連続的であり、二次転移であると帰属される。また、電荷分離は起きていない。

(6) 種々の形態の試料を対象とし、電荷移動錯体の基本的情報である、導電性成分分子上の電荷を、Raman 分光法を用いて決定した。単結晶試料としては、(ethylmethylimidazolium)(TCNQ)₂ 中のアクセプター分子に電荷分離があることを明らかにした。ナノサイズの導電性微結晶を高分子マトリクスに組み込んだ試料については、その実効的な濃度が低いにも関わらず、導電性成分分子である BEDO-TTF の荷電状態を明らかにした。更に、(BEDO-TTF)₂BF₄(H₂O)_x 中の陰イオンが、 $\sim 5 \times 10^{-7}$ Torr の真空下、錯体から脱離する事も明らかにした。

論文発表

- "Spectroscopic Study of the [0110] Ordering in (EDO-TTF)₂PF₆" O. Drozdova, K. Yakushi, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, *Synthetic Metals*, 2003, **133-134**, 277-279.

その他: "Novel Type of 2k_F Bond-Charge-Density Wave in Quasi-One Dimensional 3/4 Filled (EDO-TTF)₂X (X=PF₆ and AsF₆)" Olga Drozdova, Kyuya Yakushi, Kaoru Yamamoto, Akira Ota, Hideki Yamochi, Gunzi Saito, Hidenori Tashiro, David B. Tanner. *Phys. Rev. B* への投稿準備中。

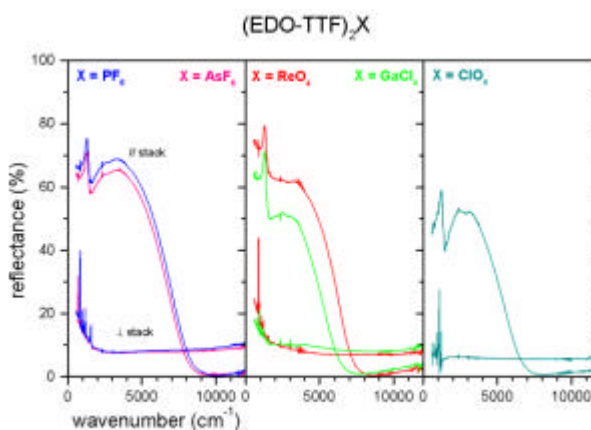


Fig. 1. 300 K での反射スペクトル。//は、入射光の偏光方向が、最も導電性の大きな方向に平行な時のスペクトルを示す。

クリストファー・ラモス (くりすとふぁー・らもす)

工学研究科分子工学専攻応用物性工学分野

採用期間

平成14年12月2日～平成15年2月28日

研究報告

H₂O および D₂O 分子の光吸収は、190 nm 以下であると数多くの研究から報告されている。最近、真空紫外域における水ダイマーから水ヘキシマーまでの水クラスターの理論的研究で、水ダイマーのみ光吸収が 190 nm より長波長側にシフトし、他のモノマーやクラスターは 190 nm より短波長であると報告されている。

重水ダイマー(D₂O)₂ 分子を 204.95 nm により光解離させ、生じた解離生成物 D 原子を同じ波長のレーザー光により(3+1) REMPI によりイオン化させ、画像分光法により観測した。光解離およびイオン化に用いた 204.95 nm は、波長可変色素レーザーより発生させた 610-630 nm のレーザー光の第3高調波を発生させることにより得た。図1に 205 nm における(D₂O)₂ ダイマーの光解離により生じた解離生成物 D 原子の画像を示した。また、その空間角度分布および並進エネルギー分布を図2に示した。異方性パラメータであるβ値は負であり、余剰エネルギーは約 10 kcal/molであることがわかった。

D₂O 分子の 205 nm における光解離の余剰エネルギーは 19.5 kcal/mol であり、また水素結合は約 4 kcal/mol であると考えられる。従って(D₂O)₂ ダイマーの 205 nm における光解離の余剰エネルギーは 14.5 kcal/mol であり、ほぼ図2に示した並進エネルギー分布に一致する。また異方性パラメータ値も水モノマーに近い値であった。

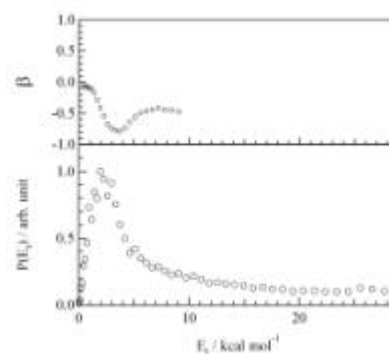
以上の結果より、水ダイマーが 205 nm の光を吸収し、解離することがわかった。すなわち水モノマーやダイマー以外のクラスターと異なり水ダイマーのみが 190 nm より長波長で光解離することが実験的に示せた。また水ダイマーの光解離過程の詳細な知見を得ることが出来た。

論文発表

C. Ramos, Paul R. Winter, Timothy S. Zwier, and Stephen T. Pratt, "Photoelectron Spectroscopy via the 1¹Δ_g state of Diacetylene", J. Chem. Phys. 116, 4011 (2002).



(図1) 205 nm における (D₂O)₂ ダイマーの光解離により生じた光解離生成物 D 原子の画像



(図2) 205 nm における(D₂O)₂ ダイマーの光解離により生じた光解離生成物 D 原子の角度分布および並進エネルギー分布

木村 智大 (きむら ともひろ) 化学研究所界面物性研究部門 I

採用期間

平成 14 年 12 月 1 日 ~ 平成 15 年 3 月 30 日

研究報告

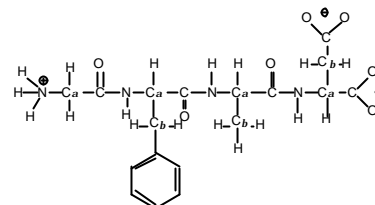
生理活性ペプチドのリン脂質二分子膜への結合は、生体内の諸器官で起こる基本的な物理現象の一つであるが、その分子機構については未解明の点が多い。本研究では、アフリカに棲息するカタツムリ *Achatina fulica* Férussac の神経節から単離された神経性ペプチドとして知られるアカチン-I (図 1) について、リン脂質二分子膜への結合機構を卵黄フォスファチジルコリン(EPC)の Large Unilamellar Vesicle (LUV: 粒子径 100 nm)を用いて調べた。アカチン-I の膜への結合に対して、フェニルアラニン (Phe) 残基による疎水性の寄与、イオン性のアミノ基やカルボキシル基による静電的寄与が化学構造からは考えられる。ここでは特に後者の寄与を確かめる目的で、結合量に及ぼすペプチドの電離状態の効果を調べた。さらに、膜環境を敏感に反映する脂質分子側の ^{13}C NMR 化学シフトから膜中の結合位置について評価し、結合に伴うペプチド周りの環境の変化についてもペプチド分子側の ^{13}C NMR 化学シフトから考察した。

結合量に及ぼすアカチン-I の電離状態の効果を図 2 に示す。水溶液の pD が中性から塩基性に変化し、ペプチド N 末端の $\alpha\text{-ND}_3^+$ が正電荷を失うと 結合性が著しく低下した。

従って、アカチン-I の $\alpha\text{-ND}_3^+$ と PC の PO_4^- との静電引力が結合に重要であると考えられる。また、PC の ^{13}C 化学シフトの解析から、アカチン-I は脂質のグリセロール基付近から、更にアシル鎖寄りのエステル結合付近にかけて結合することが分かった。

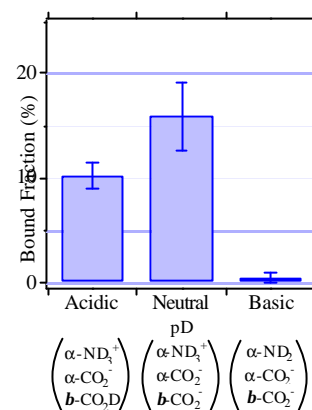
アカチン-I に含まれる炭素原子サイト全てについて、膜の添加に伴う ^{13}C 化学シフト変化を中性 pD 下で観測した結果を図 3 に示す。ほとんど全ての炭素原子について高磁場シフトが見られ、結合に伴い各サイトがバルク水中よりも疎水的な環境にあることを反映する。変化量はアスパラギン酸 (Asp) 残基について他の残基より格段に大きく、結合による水和の減少が静電的水和の強い Asp で著しいことが明らかになった。

論文発表

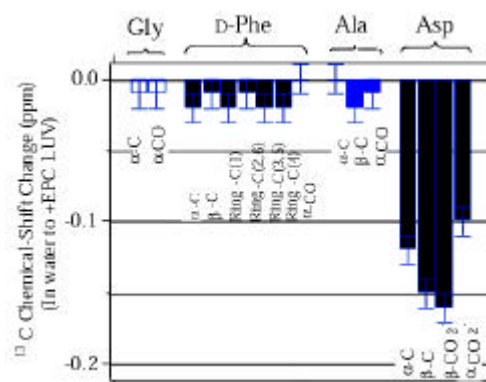
投稿中 1 報 (*Biophys. J.*)、投稿準備中 4 報

Gly -D-Phe -Ala - Asp

(図 1) アカチン-I の化学構



(図 2) アカチン-I の EPC LUV への結合率の pD 依存性

(図 3) 中性 pD 下で EPC LUV を添加したときに観測されたアカチン-I の ^{13}C 化学シフト変化

アレクセイ A. ベリク(化学研究所元素科学国際研究センター、無機先端機能化学研究領域)

採用期間

平成 14 年 12 月 1 日? 平成 16 年 3 月 31 日

研究報告

(1) 銅含有リン酸化物およびバナジウム酸化物の磁性について磁化および比熱測定により研究を行った。 $M_2Cu(PO_4)_2$ ($M = Sr$ and Ba) と $BaCuP_2O_7$ は超交換相互作用 J の値が 100–140 K で長距離磁気秩序温度が 1K 以下の優れた擬 1 次元系であることが明らかになった(Fig. 1)。 $MCuP_2O_7$ ($M = Ca, Sr$, and Pb) における Cu のフレームワークは NNN 相互作用を持つ 1 次元のジグザグ鎖として記述できる。一様な 1 次元鎖モデルから J および T_N は次のように求めることができた。 $M = Ca : J/k_B = 6.92$ 、 $T_N = 1.85$ K、 $M = Sr : J/k_B = 9.38$ 、 $T_N = 1.64$ K、 $M = Pb : J/k_B = 8.41$ 、 $T_N = 1.15$ K。新奇化合物 $MCu_2(PO_4)_2$ ($M = Sr, Pb$) の構造は放射光を用いた粉末 X 線回折により決定した。また、構造解析から得られた結果を磁性を解釈するのに用いた。 $MCu_2(PO_4)_2$ の磁性は 4 スピンモデルにより記述することが可能である。

$MCu_2(PO_4)_2$ はスピンギャップ的な振る舞いを示し、0.45K まで長距離磁気秩序は示さない。 $M_3Cu_3(PO_4)_4$ ($M = Ca, Sr, Pb, Sr_{0.5}Ba_{0.5}$) はその構造中に直線的な $Cu_2-Cu_1-Cu_2$ トライマーからなるクラスターを含んでいる。 $c^{-1}(T)$ 曲線は $C_{LT}/C_{HT} \approx 0.4$ (C は Curie 定数)である 50K 付近で傾きが変化している。2K で 5T 以上での磁化は飽和する傾向にありトライマーあたり $1.1 \mu_B$ となる。以上の結果はこれらの系の低温における $S_{trimer} = 1/2$ の性質と良く一致する。また、これらの系では 1K 付近で長距離的な磁気秩序が起こる。

(2) $Sr_9R(PO_4)_7$ ($R = Sc, Cr, Fe, Ga, In, Y, Gd-Lu$)、 $Sr_9NiLi(PO_4)_7$ 、 $Sr_9R(VO_4)_7$ ($R = In, Tm, Yb, Lu$) について合成を行い、構造および誘電性について研究した。これらの酸化物の高温相は同じ構造で空間群 $R\bar{3}m$ ($a \approx 11 \text{ \AA}$ 、 $c \approx 20 \text{ \AA}$) をとる。室温においてこれらの酸化物は異なる超構造および歪み構造を示す。 $Sr_9R(PO_4)_7$ は空間群 $I2/a$ ($a \approx 18.1$ 、 $b \approx 10.7$ 、 $c \approx 18.5 \text{ \AA}$ 、 $\beta \approx 133.0^\circ$)、 $Sr_9NiLi(PO_4)_7$ は空間群 $I2/m$ ($a = 17.894$ 、 $b = 10.602$ 、 $c = 18.342 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 132.90^\circ$)、 $Sr_9R(VO_4)_7$ は空間群 $R3c$ ($a \approx 11.2$ 、 $c \approx 39.8 \text{ \AA}$) に属する。また、これらの酸化物は異なる種類の相転移を示す。 $Sr_9R(VO_4)_7$ は一次の強誘電性-常誘電性転移を示し、 $Sr_9R(PO_4)_7$ は二次の反強誘電性-常誘電性転移を示す。一方、 $Sr_9NiLi(PO_4)_7$ は一次の反強誘電性-常誘電性転移を示す。

$SrFe_2(PO_4)_2$ について実験室系の X 線回折により構造解析を行った。この物質は零磁場において 6.8 K と 11.3 K で相転移を示す。6.8K 以下で見られるスピンのキャンティングによる弱強磁性は高磁場で抑制される。

論文発表

印刷中 1 報 (J. Magn. Magn. Mater.)、投稿中 2 報(J. Solid State Chem., Inorg. Chem.)、投稿準備中 2 報

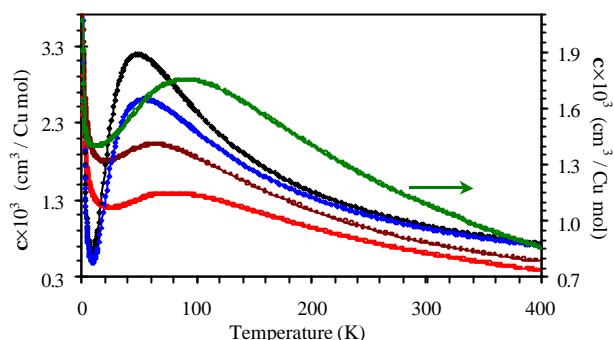


Fig. 1. Magnetic susceptibilities (χ) against temperature, $\chi(T)$, for $Sr_2Cu(PO_4)_2$, $Ba_2Cu(PO_4)_2$, $BaCuP_2O_7$, $SrCu_2(PO_4)_2$ ($\times 0.75$), and $PbCu_2(PO_4)_2$ ($\times 0.75$).

招聘外国人研究員・非常勤講師報告書

(Dr.) Adam Henry Tracz

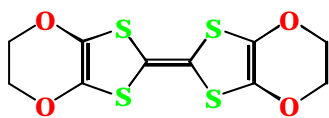
Senior Researcher in Center of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences, Poland

Staying Period: January 29, 2003 - March 31, 2003

Host: H. Yamochi and G. Saito (Div. Chem., Grad. Sch. Sci.)

The invited researcher brought the technique to produce reticulate doped polymer (RDP) films, which consist of conducting charge transfer complexes embedded in insulating polymer matrices, along with the knowledge of polymer physics. During his stay in our laboratory, Dr. Tracz performed two tasks.

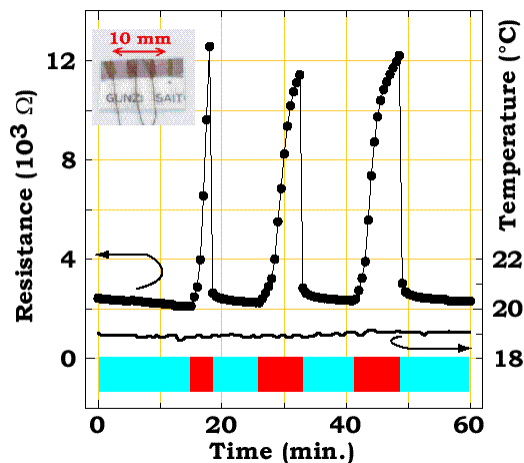
One is the common research to produce the new RDP films and examine the structural and



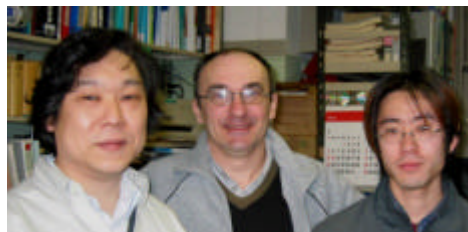
BEDO-TTF (BO)

physical properties of them. To perform the co-operative investigations, an undergraduate student of Mr. Haneda worked hardly with us. As a result, we found out RDP films based on BEDO-TTF (BO) complex and polycarbonate which show the

humidity sensitive electrical resistances. Figure shows a result



(Fig.) Humidity dependence of electrical resistance of a BO-Br doped polycarbonate film. The blue and red bands indicate the periods during the film was exposed to water saturated and dry argon gas, respectively. Inset shows the sample film with four spots of gold paint which connect the pale violet film and the copper wires to measure the resistance.



Executive members of the cooperative works. From left to right: the host (H.Y.), Dr. Tracz, Mr. Haneda.

of resistance measurement. It is noted that the sample temperature was maintained almost constant during the experiment, and hence the resistance change is definitely due to the humidity sensitive nature of the embedded BO complex. The reproducibility and the fast response of the resistance during the dry-wet cycles are also noted. The origin of this novel nature is tentatively assigned to the loss and regain (breathing) of water of the crystallization in the BO-Br complex. To understand the nature of these films and to develop new novel systems, the co-operative work will be continued.

The second task of Dr. Tracz was the instructive lecture in the One-day International Workshop of 'Fabrication of New Materials' sponsored by our 21st century COE project. His presentation was entitled as 'Crystallization in situ in Polymer Matrix - Towards Fabrication of Applicable Materials based on Organic Conductors and Superconductors', of which video is available at the internet site of

<http://chemistry.coe21.kyoto-u.ac.jp/coe/video/030306/index.html>.

(Dr.) Andrey F. Vilesov

Professor, Department of Chemistry, University of Southern California, U.S.A.

Staying Period: March 8, 2003 - March 20, 2003

Host: T. Momose (Div. Chem., Grad. Sch. Sci.)

The invited researcher is a pioneer of the spectroscopy of molecules in superfluid helium nano-droplets, which is now becoming a major field of spectroscopy of cold molecules. Helium nano-droplets consists of 10^3 - 10^5 helium atoms with the temperature of 0.4 K. The droplets are in superfluid phase, so that molecules embedded in helium droplets rotate almost freely as in the gas phase. It has been shown that the helium droplets are extremely useful for the study of properties of molecules at very low temperature as well as those of weakly bounded clusters.



Prof. Vilesov

During his visit, he mainly worked with students in Momose's lab. at the Department of Chemistry, Graduate School of Science to help them to build a new helium-droplet machine in Kyoto. The new machine in Kyoto is for the study of superfluidity of hydrogen molecules, which is a collaborative research with Professor Vilesov. As a test of the new machine we have measured LIF spectrum of phtalocyanine embedded in helium droplets.

He gave a lecture at the Department of Chemistry, Graduate School of Science on March 17th (Monday), 2003. The title of the lecture was "superfluid helium droplets: a unique nano-

matrix for molecules." In the talk he gave general introduction of the helium nano-droplets to the audience of more than 20 people. In addition he showed his new results on the study of metal clusters. He discussed that helium droplets is a useful technique for the production of any metal alloy.



Prof. Vilesov (left) and his host (T. Momose) at the lecture

(Dr. Professor) Feliu Maseras

Professor of Department of Chemistry, Universitat Autònoma de Barcelona, Spain

Staying Period: February 16, 2003 – February 22, 2003

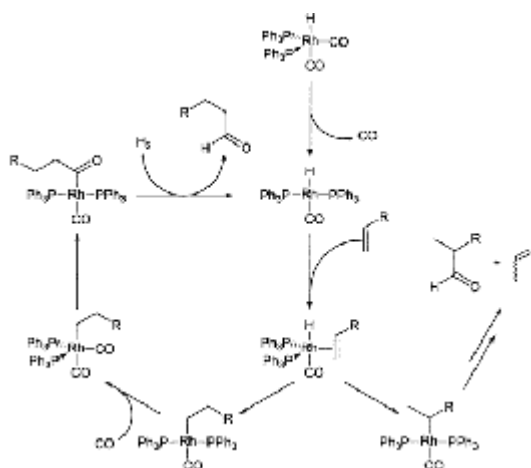
Host: S. Sakaki and H. Sato (Dept. Molecular Eng., Grad. Sch. Eng.)

The invited researcher is an excellent theoretical chemist working in theoretical studies of transition metal complexes and their catalytic reactions. He was staying in IMS, Okazaki, Japan previously, as a postdoctoral fellow of Professor Morokuma and he made a lot of contribution to ONIOM method which is very powerful method to investigate big molecular systems. His first task here is to show us what is the ONIOM method and how much useful it is in theoretical investigation. He and our group have common interests in the theoretical investigation of transition metal complexes and their catalyses. From the discussion with him, we could have various useful idea about theoretical calculation of big real systems.



Prof. Maseras (the right), His wife (center), Prof. Sakaki (the left).

His second task is to present his lecture to us. His lecture was held at the lecture room of department of molecular engineering in February 20 (from pm 4:00 to 6:00) and his title was “A computational approach to homogeneous catalysis with QM/MM methods”. He showed us the basic concept of the ONIOM and QM/MM methods and how he applied the method to the complicated catalytic reactions of transition metal complexes. We could understand his idea and his method, as well as, his excellent theoretical studies of transition metal catalytic reactions. The essence of his talk is presented in his recent papers; V. Natalia, M. Besora, L. M. Epstein, A. Lledos, F. Maseras, E. S. Shubina, J. Am. Chem. Soc., 125, in press. (2003).



The catalytic cycle of Hydroformylation theoretically investigated by Maseras

(Dr. Professor) Gernot Frenking

Professor of Department of Chemistry, Philipps-Universität Marburg, Germany

Staying Period: March 7, 2003 – March 16, 2003

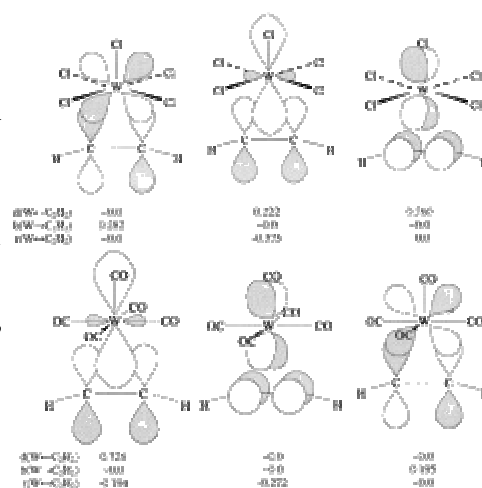
Host: S. Sakaki and H. Sato (Dept. Molecular Engineering, Grad. Sch. Eng.)

The invited researcher is one of world-famous theoretical chemists. He has deep understanding and detailed knowledge of the chemical bond and chemical reaction based on electronic structure. His first task here is to introduce us his method of energy decomposition analysis of chemical systems. Our group is also interested in the energy decomposition analysis and its application to investigation of solvation effects. His method is similar to the method proposed by Ziegler, but he showed clear explanation and deep insight about the chemical bonding from his energy decomposition analysis. His results and method provided us with new suggestion about our energy decomposition analysis. We could have good and new idea from the discussion with him.



Prof. Frenking (the second person from the right in the back row), Prof. Sakaki (the third person from the right in the front row), Dr. Sato (the second from the left in the back row), and our students.

His second task is to present lecture to us. His lecture was held at the lecture room of department of molecular engineering in March 12 (from pm 3:00 to 5:00) and his title was “The Nature of the Chemical Bond - Old Questions, New Answers”. He showed us very clear insight into chemical bond. Our students could have well and new understanding about chemical bond from his talk. The essence of his talk is presented in his review; G. Frenking and N. Frohlich, Chem. Rev., 100, 717 (2000).



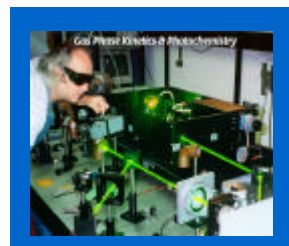
One of his results of analysis of bonding interaction of metal complexes.

(Prof.) Anthony J. Hynes

Associate Professor of Marine and Atmospheric Chemistry,
the University of Miami, U.S.A

Staying Period: November 3, 2002 – November 17, 2002

Host: M. Kawasaki (Department of Molecular Engineering,
Graduate School of Engineering)



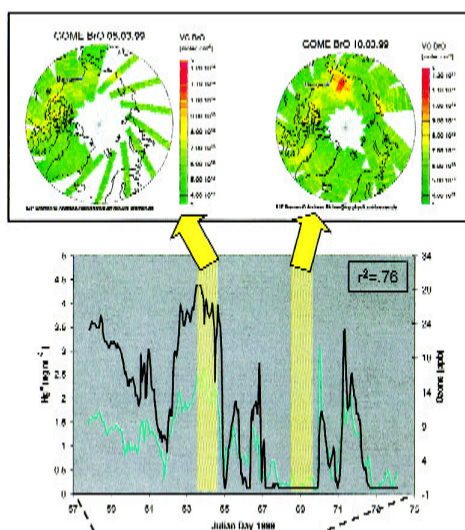
His research interests center on the development of laser diagnostics for the study of the kinetics and spectroscopy of fundamental processes in atmospheric chemistry. His work in atmospheric chemical kinetics uses laser photolysis coupled with techniques such as laser induced fluorescence (LIF) to detect reactive free radicals, e.g. OH radical that drives tropospheric chemistry. He directly observes the formation of weakly bound complexes of OH₂ with carbon disulfide and dimethylsulfide. These complexes play a critical role in the atmospheric sulfur cycle. We are also attempting to develop detection schemes for species which cannot be detected by LIF, for example HO₂, a reactive intermediate that is important in both atmospheric and combustion chemistry.

The titles of his five lectures for students of Kyoto University:

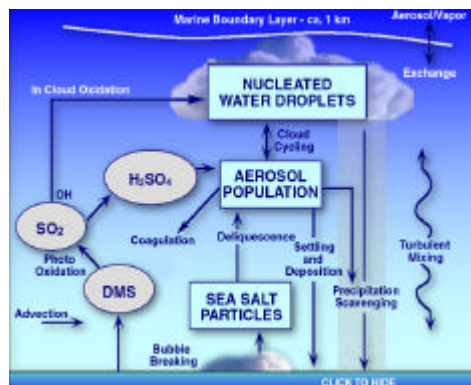
1. Atmospheric kinetics and photochemistry
2. Detection of elemental mercury at atmospheric background levels and kinetics of the reaction of Hg+OH.
3. Kinetic and mechanism of the reaction OH+NO_x products
4. Correlated photofragment product distributions in the photodissociation
5. Chemical characterization of single aerosol particles in the MBL via flame emission and LIF

Publication

Reaction Mechanisms in Atmospheric Chemistry: Detailed Kinetic and Mechanistic Studies of Hydroxyl Radical Reactions Under Atmospheric Conditions, in "Advances in Spectroscopy", Volume 24: Spectroscopy in Environmental Science, R.J.H. Clark and R.E. Hester eds., John Wiley and Sons Ltd., Chapter 7, pg 309-348.



A strong correlation of Hg with O₃ suggests that the Hg contamination in air mass is anthropogenic.



Aerosol formation from atmospheric reactions of dimethylsulfide with the OH radical

(Professor) Joseph S. Francisco

Professor of Chemistry and Earth & Atmospheric Science,
Purdue University

Staying Period: December 16, 2002 – December 22, 2002

Host: M. Kawasaki (Department of Molecular Engineering,
Graduate School of Engineering)



His research focuses on basic studies in spectroscopy, kinetics and photochemistry of novel transient species in the gas phase. These species play an important role in atmospheric, biochemical and combustion processes. Yet questions dealing with how structures correlate to reactivity and photochemical mechanisms have not been addressed for these systems. These problems are addressed by research efforts in our laboratory. Specific research areas of interest are: 1) Spectroscopic determinations of electronic and vibrational transitions in free radicals; 2) Measurement of the kinetics of individual gas-phase reaction steps involving free radicals in complex reaction mechanisms; and 3) Characteristics of primary photochemical processes that free radicals can undergo. One example of his calculation is shown in the figure.

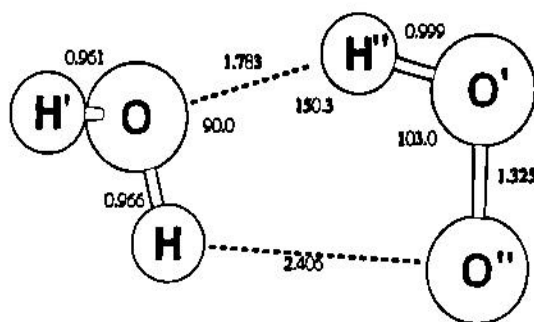
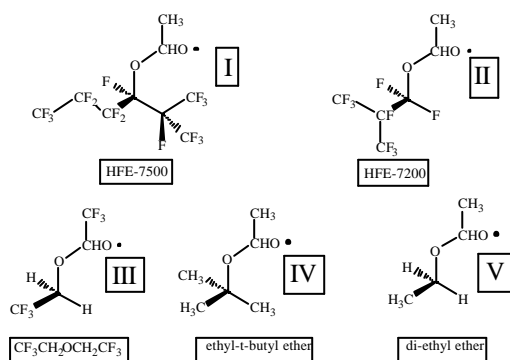
COE Lecture entitled " Role of water complex in radical reactions"

$\text{HOSO}_2\text{-H}_2\text{O}$ radical complex and its possible effects on the production of sulfuric acid in the atmosphere, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 1216 (2003).

Photodissociation of bromoform cation at 308, 355, and 610 nm by means of time-of-flight mass spectroscopy and ion velocity imaging, *J. Chem. Phys.*, **118**, 3083 (2003).

Molecular structure, vibrational frequencies, energetics, and excited states of the HOONO^+ ions, Watts JD, *J. Chem. Phys.*, **118**, 1721 (2003).

An *ab initio* study of the pathways for the reaction between CH_3O_2 and BrO radicals, *J. Chem. Phys.*, **118**, 1779 (2003) .

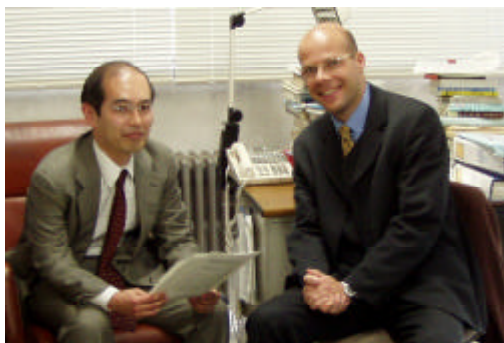


(Dr.) Dirk Michael Guldi

Senior Associate Professional Specialist, University of Notre Dame,
Radiation Laboratory, Notre Dame, USA
Staying Period: January 20, 2003 - January 26, 2003

Host: H. Imahori (Dept. Mol. Eng., Grad. Sch. Eng.)

The invited researcher came to my laboratory to discuss about the joint project relating the photodynamics of porphyrin-fullerene linked systems. We had a positive agreement to continue the collaborative work.



The second task of Dr. Guldi was a series of basic lectures for graduate students in Kyoto University. The contents of four lectures were as follows:

Basic Principles and Contemporary Issues of Electron Transfer Research; Electron transfer (ET) is a fundamental process in biology, occurring within and between protein molecules which serve as scaffolding for a variety of redox centers (metal ions, porphyrins, flavins, quinones, etc.). The control of electron transfer is a key element for the realization of artificial photo-synthetic systems and also molecular devices that utilize electron transfer. Basic concepts appearing in various electron transfer rate expressions are explained, and a selection of frequently encountered rate expressions is shown. Natural Photosynthesis; A brief introduction of the structure and function of bacterial photosynthetic reaction centers will be presented. We will elucidate how the antenna portion, after capturing light, transduces the resulting excitation energy, via singlet-singlet energy transfer, to the PRC. In the PRC charges are then separated with remarkable efficiency to yield a spatially and electronically well-isolated radical pair. Key to this success is, without any doubts, the overall small reorganization energy ($1 \sim 0.2$ eV) exhibited by the PRC and the well-balanced electronic coupling between each donor and acceptor. Artificial Photosynthetic Model Systems; Super- and supramolecular approaches towards mimicking photosynthetic processes, that is, devising molecular architectures ideally suited for devising integrated, multicomponent model systems to transmit and process solar energy will be presented. Systematically, examples will be discussed that disclose the most fundamental and most far-reaching impact on our understanding of charge-separation processes in artificial light harvesting antenna and reaction center mimics. Here the overriding principles can be summarized as gaining control over the (i) electronic coupling, (ii) geometrical overlap and (iii) nature of the intervening spacer in donor-acceptor ensembles. The key objective is to highlight parameters associated with the formation of energetic charge-separated states in synthetic reaction center models. Charge-Separation in Carbon-Based Nanostructures; Systematic photodynamical studies on donor-linked fullerenes and nanotubes were described. We believe that he inspired many graduate students and young scientists during his stay in Kyoto University.

(Dr.) Margaret B. Williams

Research associate, Division of Marine and Atmospheric Chemistry, Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science, University of Miami, Miami, Florida, USA
Staying period: Nov. 1, 2002 – Dec. 5, 2002

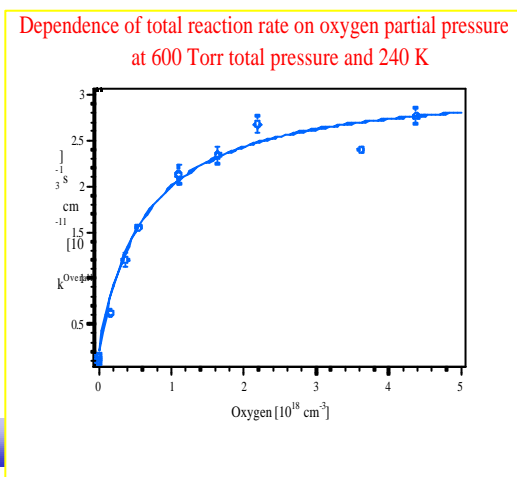
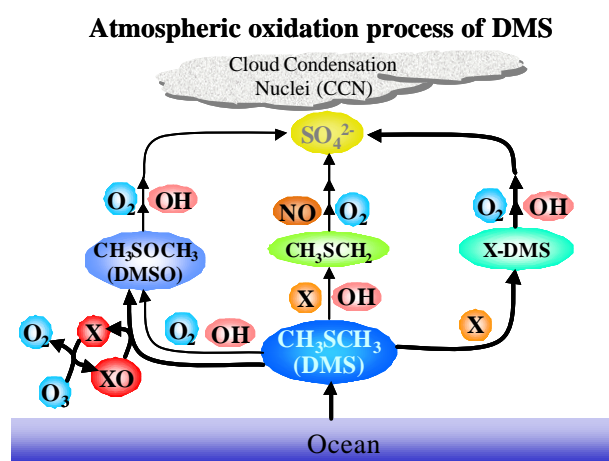
Host: M. Kawasaki ((Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering)

Her lecture for students of Kyoto University
Kinetics and mechanism of the reaction of OH radicals with dimethylsulfide



The pulsed laser photolysis-pulsed laser induced fluorescence (PLP-PLIF) technique has been used to study the reactions of OH with DMS and DMS-d₆. The effective rate coefficient for the reaction of OH with DMS-d₆ has been determined as a function of O₂ partial pressure at 600 Torr total pressure in N₂/O₂ mixtures at 298 and 261 K and for both DMS and DMS-d₆ at 240 K. Currently recommended rates are based on an empirical fit to a two-channel mechanism. This work shows that at low temperatures the currently recommended expression underestimates both the effective rate coefficient for reaction together with the branching ratio between addition and abstraction. Kinetic and mechanistic studies of the OH-initiated oxidation of dimethylsulfide at low temperature

Publication: “A reevaluation of the rate coefficient and branching ratio” in Chem. Phys. Lett. **344** , 61 (2001)



(Dr.) Xian-He Bu

Professor in the Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin
300071, PR China

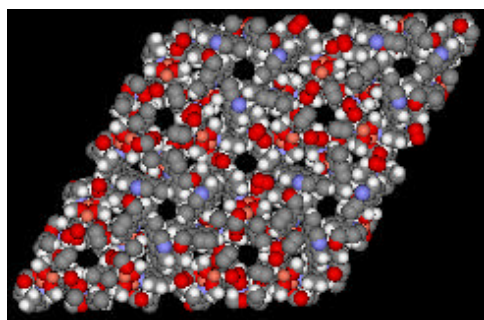
Staying Period: November 26, 2002 - March 31, 2003

Host: Prof. Kitagawa S (Dept. Biol. & Syn. Chem., Grad. Sch. Eng.)

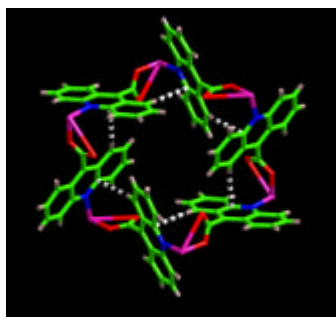
The invited researcher made a good contribution to developing many functional coordination polymers and polynuclear functional coordination architectures and further studied their properties such as gas adsorption in my lab. During his stay in our laboratory, Dr. Bu performed two main tasks.



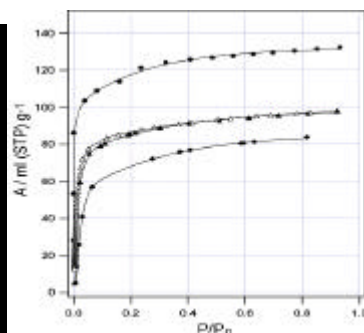
One is the research to investigate the coordination chemistry of several polydentate ligands and the rational design and construction of coordination polymers with porous properties. He succeeded to obtain some very interesting coordination polymers with unique structures and further studied



(a)



(b)



(c)

Figure. (a) The new three dimensional copper coordination polymer with one dimensional channel; (b) the C-H...p interaction in the network which stabilize the network; and (c) the adsorption isotherms of this coordination polymer

their absorption properties, magnetic interactions and crystal structures by X-ray diffraction method. Figures (a) and (b) show the structure of a three-dimensional coordination complex with one-dimensional channel and Figure (c) is the adsorption properties.

The second task of Dr. Bu was the instructive lectures to graduate students in group seminars and International Workshop of Metal complexes on a nanosized field' sponsored by our 21st century COE project. His presentation was entitled as 'Ligand design for construction of novel metal-assisted or metal-cluster architectures'

Picture, Left: Dr Bu is giving lecture on the COE symposium, and Right: Dr Bu in the Okazaki conference center to take part in an international symposium

(Ph. D) DALIBOR SAMES

Associate Professor

Department of Chemistry

Columbia University, USA

Staying period: March 10, 2003 – March 22, 2003

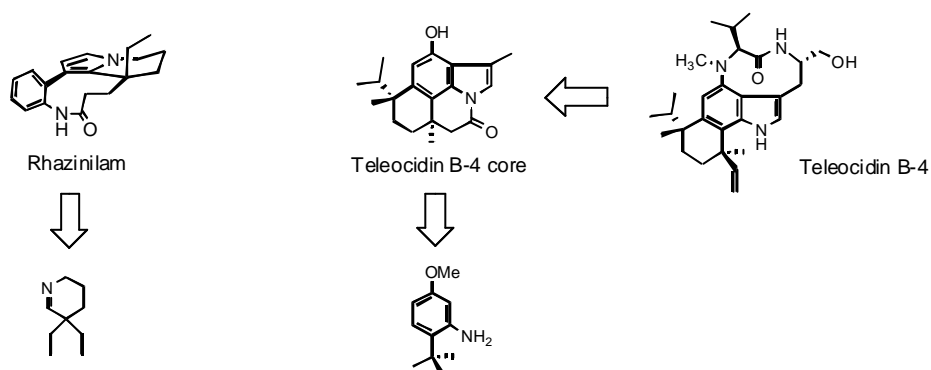


Hosts: Tamio Hayashi (Department of Chemistry, Graduate School of Science) and Masahiro Murakami (Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry, Graduate School of Engineering)



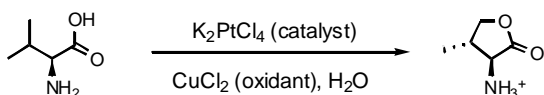
Professor Dalibor Sames has been working in the area of the C-H bond functionalization of organic compounds, and developed processes of broad synthetic utility.

These transformations are highly attractive to synthetic chemists as they reduce the number of required reactive groups in the functionalization or coupling process. The ability of transform ubiquitous but inert C-H bonds to other functional groups has far-reaching implications. On this subject, he had intensive and fruitful discussions with Japanese junior as well as senior organometallic chemists during his stay this time. He delivered a talk at Kyoto University on March 12, 2003 with the title of "C-H Bond Functionalization in Complex Organic Synthesis." There were around a hundred people as the audience at his lecture. In the presentation, he discussed the impact of C-H bond functionalization on both the strategy and practice of organic synthesis. Following a brief summary of the state of the art, an overview of the synthetic program of his group was presented with the main focus on recent advances in the area of natural product synthesis, likerhazinilam and teleocidin.

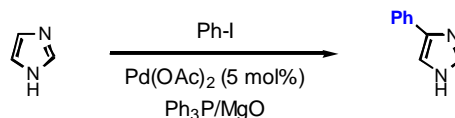


He also mentioned about recent results in the development of new catalytic processes.

Catalytic Hydroxylation of Amino Acids in Water



Catalytic Arylation of Free Azoles



(Dr.) Ingo Lieberwirth

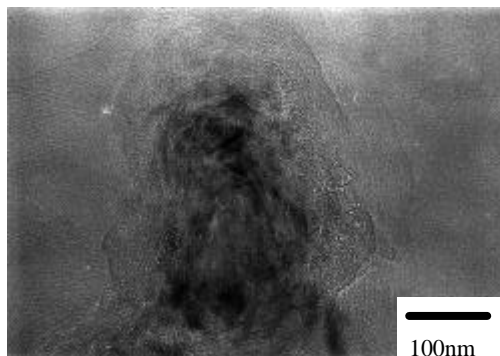
Group Leader in Max Planck Institute for Polymer Research, Germany

Staying Period: December 2, 2002 - December 20, 2002

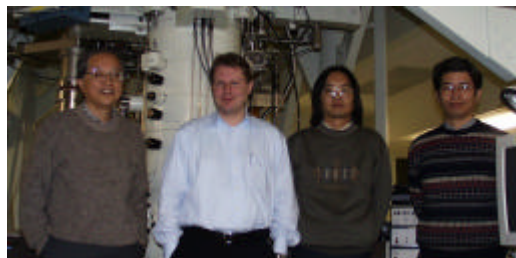
Host: Dr. T. Ogawa (Institute for Chemical Research)

During the stay at our laboratory, Dr. Lieberwirth aimed to observe the structure of self-assembled organic materials with cryo-TEM. Two experiments were conducted. One is the direct observation of self-assembly of dendrized poly-p-phenylene (PPP) in solution. The PPP molecules show a characteristic self-assembly when dissolved in water. From scattering methods it has been expected that this self-assembly results in the formation of cylindrical micellar structures. However, the direct imaging of these micells in their aqueous environment holds a great challenge to electron microscopy because nearly every preparation procedure for normal TEM requires a complete removal of the water. Thus, the target is to apply cryo-TEM to those aqueous solutions; i.e. vitrify a thin film of solution with subsequent observation in the TEM at Liq-He temperature. Although the thin frozen water films were easily identified in the TEM, the illustration of the supposed micellar PPP structures turned out to be difficult due to the low contrast difference of the PPP molecules within the water matrix.

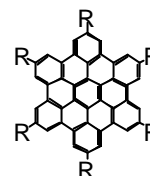
The other experiment was high-resolution structure observation of self-assembly of hexa-peri-hexabenzocoronene (HBC). HBC molecules assembled from a xylene solution composed of columns. The columns may be described as one-dimensional nanowires with great potential in organic electronics. Within this respect, high resolution electron microscopy could be the useful examination method in order to image the individual columns, their self-assembly and even the arrangement of the individual molecules. However, organic molecule is easy to be damaged by electron irradiation at room temperature so that the observation at high magnification is difficult in



TEM image of HBC prepared on a carbon substrate.



The second person from the left: Dr. Lieberwirth, the third person: the host (T.O.).



HBC

general. Cryogenic protection method using cryo-TEM is promising to prevent the damage and to observe the sample at higher magnification. Six different kinds of HBC molecules were examined. It was shown that these experiments have been quite promising since it was possible to observe the arrangement of the columnar structure of several different samples as shown in the left image. The further analysis of the images will be conducted.

(Dr.) Marek Jozef Banasik

Institute of Coal Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poland

Staying Period: February 15, 2003 - March 2, 2003

Host: K. Ueda and S. Tanaka (Lab. of Mol. Clin. Chem., Inst. for Chem. Res.)

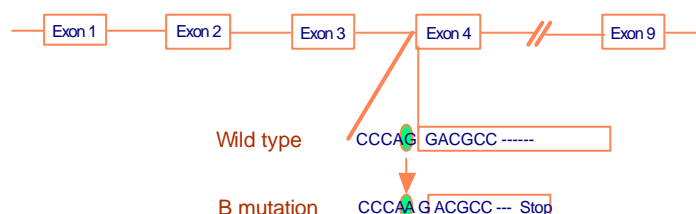
The invited researcher investigated polymorphism of *CYP2D6* and its relationship with the development of Parkinson's disease (PD) in Asian populations since this issue has been controversial. The distribution of the B-mutation of *CYP2D6*, a mutation that results in the absence



Executive members of the cooperative works.

From left to right: Dr. Banasik, the host (K. Ueda), and another individual.

of a functional protein, differs by ethnicity and accounts for less than 1% of the “poor metabolizer” phenotype in Asians. Thus, he conducted a meta-analysis to determine if polymorphism, other than the B-mutation, within the *CYP2D6* gene confers a greater susceptibility to PD outcome among Asian populations. Eleven studies were identified, two of which were excluded due to unavailability in the English language or availability of the same original data in more detail in another publication. None of the studies showed a statistically significant association between *CYP2D6* polymorphism and PD ($P < 0.05$). The overall odds ratio was 0.84 (95% confidence interval 0.66 – 1.08). The conclusion from this study is that among Asian populations, there is no convincing evidence of an association between *CYP2D6* polymorphism and the risk of developing PD. Then, he established



(Fig.) B mutation in *CYP2D6* gene

clonal pheochromocytoma cell lines overexpressing cytochrome P450 2D6 (*CYP2D6*). *CYP2D6* was localized in the endoplasmic reticulum, and its enzymatic activity in the microsomal fraction was confirmed by using high

performance liquid chromatography analysis with [*guanidine*-¹⁴C]debrisoquine as a substrate. Overexpression of *CYP2D6* protected both actively dividing and differentiated cells against the toxic effects of 1-methyl-4-phenylpyridinium ion at the concentration range of 20-40 μ M, as assessed by the 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide assay. The production of reactive oxygen species in the mitochondria was suppressed. The cytotoxicity of 1-methyl-4-phenyl-1,2,3,6-tetrahydropyridine was unchanged in both actively dividing and differentiated cells overexpressing *CYP2D6* versus mock-transfected controls at concentrations up to 500 μ M. These results suggest that the lowered enzyme activity of *CYP2D6* in individuals, termed “poor metabolizers” may represent a risk factor from exposure to select neurotoxicants.

事業推進担当者 平成 14 年度 報告書

報告書 課題目録

新規物性機能探求

- 齋藤 軍治 (拠点リーダー): -系機能性有機材料(導電体、超伝導体など)の開発
高野 幹夫: 新奇強磁性・強誘電性遷移金属酸化物の探索
磯田 正二: 局所分析に立脚したナノスケール構造体の構築と物性発現機構の解明
田中 一義: 高次配列の設計と新規物性・機能の開拓:有機導体における結晶構造・物性制御と超伝導化
横尾 俊信: 酸化物ガラスにおける光修飾による光導波回路の作製
北川 進: 多孔性配位高分子による動的構造とナノ実験場の開発
吉村 一良: エキゾチックな量子臨界状態にある新規遷移金属化合物の探索と評価

精密構造変換解析

- 梶本 興亜: 超臨海流体中の化学反応
中辻 博: 量子化学理論の再構築と精密理論分光
中原 勝: 広い熱力学条件下における溶液・膜・界面の研究
川崎 昌博: 化学反応量子制御と大気ラジカル化学反応
榊 茂好: 複合電子系の反応過程に関する理論的研究
寺嶋 正秀: 蛋白質反応の時間分解エネルギー・構造解析
百瀬 孝昌: 超低温分子分光

新規物質創製変換

- 小松 紘一: 新規機能開発を目指した特異 共役系の創製
玉尾 皓平: ケイ素・ケイ素 結合を含む多環式化合物の構造と電子状態
福田 猛: リビングラジカル重合による新しい機能材料の創製
林 民生: 遷移金属錯体を用いた新規触媒的不斉合成反応の開発
丸岡 啓二: 精密酸塩基触媒を用いる触媒的不斉合成反応の開発
大須賀 篤弘: 環拡張ポルフィリン金属錯体を基本骨格とする高機能性分子素材の設計と合成
時任 宣博: 新規含高周期典型元素化学種の創製
今堀 博: ナノ構造を制御した人工光合成系の構築

生体関連物質化学

- 齋藤 烈: 有機化学的な DNA の研究とドラッグの分子設計
森島 績: ヘム蛋白質の分子工学
杉浦 幸雄: 生体機能物質の創製と機能
青山 安宏: 遺伝子・タンパク質の検出・運搬システムの構築
江崎 信芳: カルコゲン機能素子の物性と構築
三木 邦夫: 生体分子間相互作用の構造生物学

新規物性機能探求

-系機能性有機材料(導電体、超伝導体など)の開発

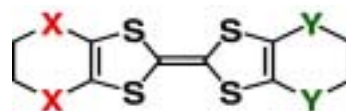
理学研究科 化学専攻 斉藤 軍治



斉藤 軍治(さいとうぐんじ)

昭和 20 年生。昭和 47 年北海道大学理学研究科博士課程修了, 昭和 48-53 年アメリカ、カナダで博士研究員, 昭和 54 年分子科学研究所助手及び昭和 59 年東京大学物性研究所助教授を経て, 平成元年京都大学理学部化学科教授, 平成 6 年より現職。井上学術賞・仁科記念賞・日本表面科学論文賞, 客員教授 Rennes I 大学(フランス)1998・2002・2003, ISSP-国際会議議長(平成元年), 第 4 回 ISCOM 国際会議議長(平成 13 年), 一貫してエキゾチックな機能を示す系分子性化合物の開発を展開している。

(1) スピン液体 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃: κ -(ET)₂X 塩は ET 二量体をユニット($S = 1/2$)として異方的なスピン三角格子を形成し、その異方性は物質によって異なることが知られている。本研究では、ほぼ等方的な三角格子構造を持つためにスピンのフラストレーションが非常に強く、わずかな加圧によって超伝導性を示す Mott 絶縁体 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ の常圧下での基底状態について検討した。静磁化率測定から、この塩は 1.9 K まで $S = 1/2$ ハイゼンベルグ型反強磁性三角格子モデル($J \sim 250$ K)に従うことがわかった。また、¹H NMR 測定でも 32 mK まで磁気秩序は観測されず(図 1)、量子スピン液体状態が超伝導相に隣接して実現していることを確認した。また、 κ -(ET)₂X 塩における構造異方性と電子物性の関係を調べるために、Cu₂(CN)₃ 塩の一軸性歪み下での伝導度測定を行なった。伝導面内の b 軸、 c 軸どちらの方向の一軸性歪みによっても超伝導が誘起され、低圧領域では超伝導転移温度(T_c)が上昇した。これらの結果は、スピンのフラストレーションの抑制と T_c の上昇に相関があることを示唆している。



TTF 系分子の構造

ET: X = Y = S

BO: X = Y = O

EOET: X = S, Y = O

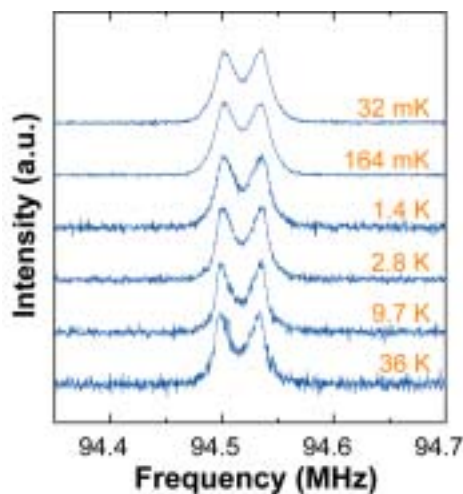


図 1 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ 塩の ¹H NMR スペクトルの温度変化

(2) 低対称ドナー分子 EOET:ET と BO のハイブリッド型ドナー分子 EDOET-TTF(以下 EOET)を用いて、36 種類のドナー(D)-アクセプター(A)型電荷移動(CT)錯体を作製した。CT 吸収エネルギーを、EOET とアクセプター分子の第一酸化還元電位の差に対してプロットすると、作製した DA 錯体を以下の 5 種類に分別することができた(図

2) : (A) 分離積層型構造をもつ部分 CT 錯体(17 種類)、(B) 交互積層型構造をもつ部分 CT 錯体(7 種類)、(C) クラスレート錯体(5 種類)、(D) 中性 CT 錯体(5 種類)、(E) 完全イオン性 CT 錯体(2 種類)。
BO 錯体と同様に、強い自己凝集能による錯体(A)の広範囲にわたる分布が確認され、ET 分子と同様に、多様な結晶構造を与えるドナー分子であることが明らかになった。また、9 K 以下で反強磁性秩序を示す陽イオンラジカル塩 α' -(EOET)₂AuBr₂ を得た。

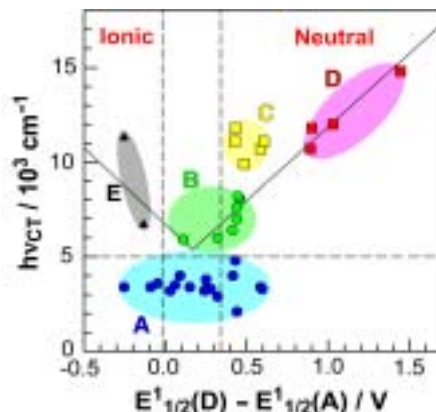


図2 DA型EOET錯体の第一酸化還元電位の差とCT吸収帯の関係図

(3) フラーレン二量体を含むイオン性錯体：フラーレン陰イオン C_{60}^- と C_{70}^- が二量体化したイオン性錯体 $Cp^*_2Cr \cdot C_{60} \cdot (PhCl_2)_2$ ならびに $CTV \cdot (Cs)_2 \cdot (C_{70})_2 \cdot (DMF)_7 \cdot (PhH)_{0.75}$ を作製した(Cp^*_2Cr ：デカメチルクロモセン、CTV：シクロトリヴェラトリレン)。結晶構造解析の結果から、 $(C_{60}^-)_2$ および $(C_{70}^-)_2$ はともに単結合を介した二量体であることがわかった(図3)。各二量体はそれぞれ約 200 K、約 360 K で単量体へと可逆的に転移し、転移温度は単結合距離の違い(それぞれ 1.597(7) Å、1.584(9) Å)を反映している。また、二量体から単量体への転移に伴い、反磁性から常磁性へと変化することを見出した。

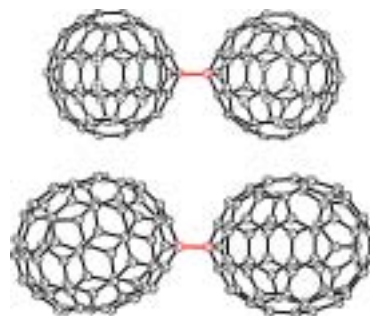


図3 $(C_{60}^-)_2$ および $(C_{70}^-)_2$ 二量体の分子構造

(4) インドリンと各種 TCNQ を用いた分子内電荷移動化合物：結合で結ばれた分子内電荷移動化合物は、非線形光学材料、整流素子、伝導体、磁性体等の分野において研究されている。我々は、インドリンと各種 TCNQ のストークエナミン反応により、一連のドナー(D) \cdot 共役系() \cdot アクセプター(A)分子内電荷移動化合物を得た(図4)。Dはインドリン部分、Aはトリシアノキノジメタン部分であり、TCNQ 誘導体 R-TCNQ (R= F₄, CF₃, F₂, F, H, Me, (MeO)₂, (EtO)₂) を用いることにより、 $D^{\delta+} - A^{\delta-}$ の分子内イオン化量は

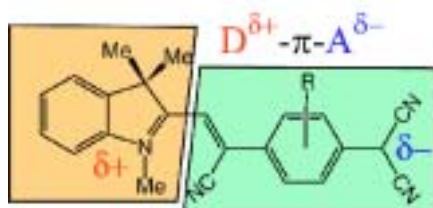


図4 $D^{\delta+} - A^{\delta-}$ 分子の化学構造式

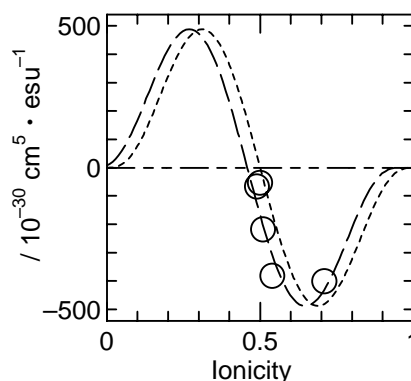


図5 イオン化量 と第一分子超分極率(β)の相関

置換基 R の電子吸引または供与性に応じて変化する。一般に分子内電荷移動化合物において ϵ を見積もるのは困難であるが、本研究ではソルバトクロミズム効果を用いて、 ϵ を定量的に見積もることができた。また、分子軌道計算により求めた第一分子超分極率(γ)が、 ϵ を用いた点電荷モデルにより予想される値とよく一致することを見出した(図 5)。TCNQ 側の置換基の違いによって γ が連続的に変化するの、化学的手法による光学的性質の制御につながる。

(5) **ピリミド環が縮合した TTF 系中性ベタインラジカル分子**：単成分高伝導体の設計指針の導出を目的としてベタインラジカル分子を研究している。TTF 誘導体にピリミド環が縮合した中性ベタインラジカル分子が Neilands らにより開発され(図 6)、分子 1 の室温伝導度は 10^{-1} Scm^{-1} に達している。本研究では、TTF 部分の片側にエチレンジオキシ基の付いた分子 2 を作製し、これらの導電性、磁性、光学スペクトルを比較した。分子 2 のテトラブチルアンモニウム(TBA)塩の結晶構造から、ピリミド環間の水素結合によるベタイン二量体の2次元状ネットワークが観測された。KBr ペレットを用いた UV-Vis-NIR 吸収スペクトルの比較により、ピリミド環のない同系分子と比べて、有効オンサイトクーロン反発 U_{eff} がおよそ半分に減少している。これにより、ベタイン構造が分子内分極を増大させ、 U_{eff} の減少と導電性の向上に効果的であることがわかった。分子 2 の室温伝導度は $5 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ と分子 1 に比べて低く、ベタインラジカルの二量体化がキャリアー消失の起因である。

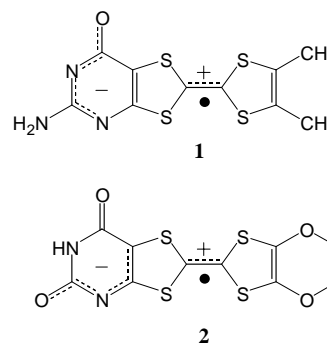


図 6 導電性ベタイン分子の化学構造式

(6) (EDO-TTF)₂PF₆ における新規な型の金属-絶縁体転移

(EDO-TTF)₂PF₆ は、室温では擬1次元的なフェルミ面を有する金属的錯体である。280K で絶縁体に転移し、伝導度が 10^{-5} の桁で減少した。この金属から絶縁体への転移に伴い、ヒステリシスを伴う常磁性から反磁性への転移、平面状から弓状への EDO-TTF 分子の変形、PF₆⁻ 分子の配向秩序化、[0, +1, +1, 0]型への電荷整列を同時に観測した(図 7)。この転移において、分子変形による結晶および電子構造の変化に伴い、パイエルス転移、電荷整列、アニオン秩序化が協奏的に起こるのを観測した。この転移は新しい型の金属-絶縁体転移である。分子構造の変化が、特異的な相転移を高温度で誘起していることは、このような相転移の探索に分子の柔軟性が設計指針となることを示す。

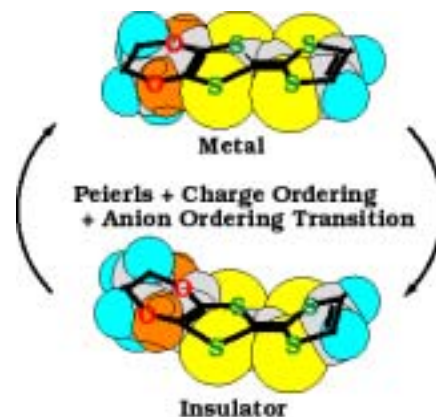


図 7 (EDO-TTF)₂PF₆ における転移に伴う EDO-TTF 分子の分子変形

主な研究成果外部報告

国際学会等

- (1) G. Saito, "Single component betainic conductor", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2002), 2002.6.29-7.5, Shanghai, China (Invited)
- (2) G. Saito, "Superconductivity, spin-liquid-state, two-leg spin-ladder and Mott insulator realized by the interplay between spin-frustration and electron-correlation effects in cation radical salts κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ and α' -(EOET)₂Cu[N(CN)₂]Br", NEDO, 2002.10.26-10.30, Rennes, France (Invited)
- (3) G. Saito, "Design of Organic (Super)conductors and Study of Their Physical Properties", The structures and physical properties of (EDO-TTF)2X", NATO Advanced Study Institute: Organic Conductors, Superconductors and Magnets: From Synthesis to Molecular Electronics, 2003.4.29-5.11, Corfu, Greece (Invited)
- (4) G. Saito, M. Shiinoki, C.-H Chong, K. Nishimura, K. Balodis, "Preparation and properties of mesoscopic zwitterionic intramolecular charge transfer compounds", The fifth international symposium on crystalline organic metals, superconductors and ferromagnets, 2003.9.21-26, Port-Bourgenay, France (Invited)

論文発表等

- (1) "Complex formation of ethylenedioxyetylenedithiotetrathiafulvalene (EDOEDT-TTF:EOET) and its self-assembling ability", G. Saito, H. Sakaki, T. Aoki, Y. Yoshida, A. Otsuka, H. Yamochi, O. O. Drozdova, K. Yakushi, H. Kitagawa, T. Mitani, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 1640-1649
- (2) "Magnetic field and temperature phase diagram of the pressurized organic superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br in the field parallel to the conducting plane", S. Kamiya, Y. Shimojo, M. A. Tanatar, T. Ishiguro, H. Yamochi, G. Saito, *Phys. Rev. B*, 2002, **65**, 134510-1 – 164510-6
- (3) "Synthesis and Crystal Structure of Ionic Multicomponent Complex: {[Cr^I(PhH)₂]⁺]₂[Co^{II}TTP(C₆₀(CN)₂)]⁻•3(*o*-C₆H₄C₁₂)⁻ Containing C₆₀(CN)₂⁻ Radical Anion and π -Bonded Diamagnetic Co^{II}TTP(C₆₀(CN)₂)⁻ Anion", D. V. Konarev, S. S. Khazanov, A. Otsuka, Y. Yoshida, G. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**(26), 7648-7649
- (4) "The Reversible Formation of a Single-Bonded (C₆₀)₂ Dimer in Ionic Charge Transfer Complex: Cp^{*}₂Cr/C₆₀(C₆H₄Cl₂)₂. The Molecular Structure of (C₆₀)₂", D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, G. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**(29), 8520-8521
- (5) "Tuning of Critical Temperature in an ET Organic Superconductor", G. Saito, K. Ookubo, O. Drozdova, K. Yakushi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2002, **380**, 23-27
- (6) "A Novel Metal-insulator Phase Transition Observed in (EDO-TTF)₂PF₆", A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**(9), 2600-2602
- (7) "First Radical Cation Salt of Paramagnetic Transition Metal Complex Containing TTF as Ligand, [Cu(hfac)₂(TTF-py)₂](PF₆) • 2CH₂Cl₂ (hfac=Hexafluoroacetylacetonate and TTF-py=4-(2-Tetrathiafulvalenyl-ethenyl)pyridine)", F. Setifi, L. Ouahab, S. Golhen, Y. Yoshida, G. Saito, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 1791-1793
- (8) "Ionicity of Intramolecular Charge-Transfer Molecule D⁺-A⁻ Based on 1,3,3-Trimethyl-2-methyleneindoline and 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane (TCNQ)", G. Saito, C.-H. Chong, M. Makihara, A. Otsuka, H. Yamochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(5), 1134-1135
- (9) "Formation of Single-bonded(C₆₀)₂ and (C₇₀)₂ Dimers in Crystalline Ionic Complexes of Fullerenes", D. V. Konarev, S. S. Khasanov, G. Saito, A. Otsuka, Y. Yoshida, R. N. Lyubovskaya, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(33), 10074-10083
- (10) "Spin Liquid State in an Organic Mott Insulator with a Triangular Lattice", Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, G. Saito, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**(10), 107001-1-107001-4
- (11) "有機導電体の化学", 斉藤軍治, 丸善 (2003)

新規物性機能探求 新奇強磁性・強誘電性遷移金属酸化物の探索

化学研究所 高野 幹夫



高野幹夫（たかのみきお）

昭和19年生まれ。昭和41年京都大学理学化学学科卒業、昭和47年理学博士（京都大学）。甲南大学助教授、京都大学化学研究所助教授を経て、平成5年京都大学化学研究所教授就任。ポルドー大学・グルノーブル大学招聘教授。平成14年度より京都大学化学研究所長。3d遷移金属酸化物の合成、構造解析、電気的・磁気的物性の測定に従事。平成8年～13年の間、戦略的基礎研究推進事業「反強磁性量子スピン梯子化合物の合成と新奇な物性」の研究代表者。

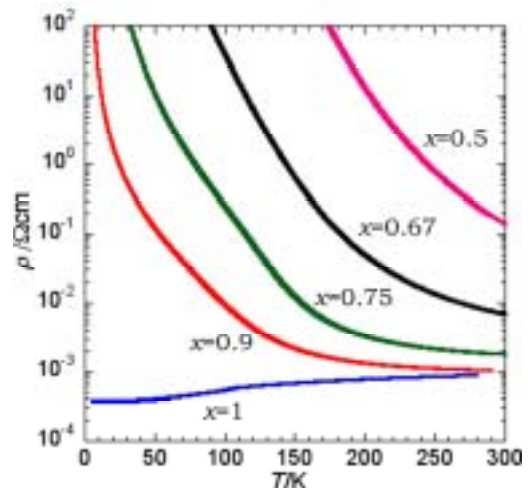
磁性と誘電性、特に強磁性と強誘電性を同時に持つ物質はその相関を利用したセンサーや、電場で磁化を反転させる超低消費電力の磁気メモリーなど、多くの応用が考えられる。しかし、現実には強磁性と強誘電性を併せ持つ物質は非常に少ない。これは磁性が部分占有された d 軌道の存在によっており、それと結合する結晶歪みは反転対称を有するのが普通であるのに、強誘電性は反転対称を持たない構造によるものだからである。一方、 $6s^2$ 孤立電子対を持つ Bi^{3+} や Pb^{2+} イオンを含む遷移金属酸化物では、反転対称のない局所的な歪みが生まれ、遷移金属による磁性と強誘電性が共存することが期待される。

今回、ビスマスを含む3d遷移金属ペロブスカイト型酸化物について高压合成法や薄膜法を用いて合成を行い、放射光X線回折による構造解析、電気・磁気・光学的性質の解明を行った。以下では、(1) BiFeO_3 、(2) BiCoO_3 、(3) BiNiO_3 に関する成果を報告する。

(1) BiFeO_3

BiFeO_3 はBi-3d遷移金属ペロブスカイトとしては唯一常圧下で合成できるものである。 CO_2 気流中でのフラックス法で、シングルドメインの単結晶試料を得ることに成功し、液体窒素温度でのP-E履歴の測定で強誘電性を確認することが出来た。得られた試料の磁化測定をしたところ、スピncyンティングによる弱強磁性を示すものの、基本的には反強磁性体であった。また、平行して、薄膜試料の作製を開始した。

レーザーアブレーション法により SrTiO_3 基板上に良好なエピタキシャル薄膜を形成することができた。この薄膜は高抵抗の絶縁体であり、今後、強誘電性、磁性について検討を行う。また、 Bi^{3+} を Sr^{2+} で置換してホールドーピングした $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 系についても薄膜の作製を行った。 $x=2/3$ 付近で $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 系で見られるのと同様な電荷の不均

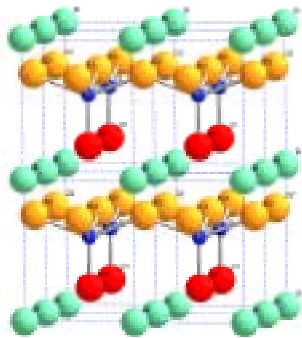


(図 1-1) $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ の電気抵抗温度依存性

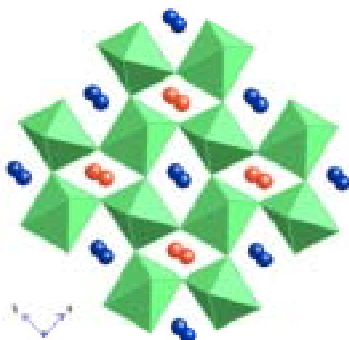
化による金属-絶縁体転移が観測された。

(2) BiCoO₃

これまで高压合成法により正方晶ペロブスカイト型の BiCoO₃ が合成されたとの報告があるが、詳細な構造データは示されておらず、信憑性は低い。本研究では Bi₂O₃



(図 2-1) 放射光 X 線回折のリートベルド解析で精密化した BiCoO₃ の結晶構造。代表的な強誘電体である PbTiO₃ と同じ構造である。



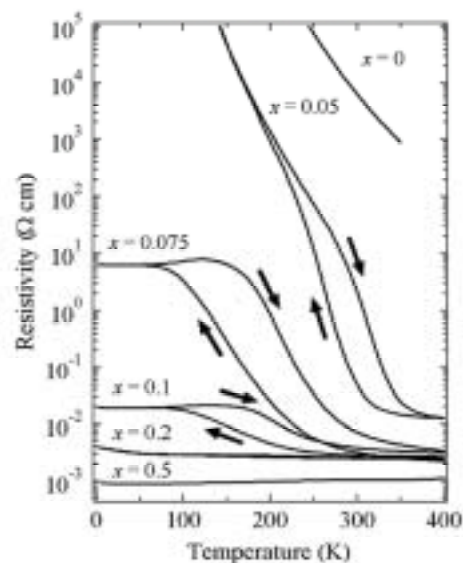
(図 3-1) BiNiO₃ の結晶構造。緑は NiO₆ 八面体。

以上、本研究においては、Bi-3d 遷移金属ペロブスカイトにおいて、高压合成法、レーザー蒸着法により新物質の探索、構造解析、物性の解明を行った。共に研究を推進してくれた学生・ポスドク諸君の研究能力も向上し、本研究は、教育的効果も大きかったと評価できよう。

と Co₃O₄ の混合物を原料に、KClO₄ を酸化剤として試料を合成した。放射光粉末回折実験を行い、直接法による初期構造の決定と Rietveld 法による精密化で構造解析を行った。空間群 *P4mm* の正方晶ペロブスカイトであるが、Co は酸素 6 配位の八面体位置と言うよりはむしろ酸素 5 配位のピラミッド位置にあると見る方が適当である。この構造は代表的な強誘電体である PbTiO₃ と同じで、磁性強誘電体の有力な候補物質が見つかったことになる。

(3) BiNiO₃

BiNiO₃ は高压下で合成され、Bi が 3 価と 5 価に不均化した $\text{Bi}^{3+}_{1/2}\text{Bi}^{5+}_{1/2}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ と表されるもので、Ni²⁺を反映したスピン 1 反強磁性絶縁体である。Bi を La³⁺で置換した Bi_{1-x}La_xNiO₃ が組成に依存した温度で絶縁体—金属転移を起こすことを見いだした。X 線構造解析によると金属相の構造は斜方晶の GdFeO₃ 型で、Bi のサイトは一種類しかない。すなわちこの絶縁体—金属転移は、Bi の電荷不均化が抑制されて 3 価をとるようになり、Ni が逆に 2 価から 3 価に価数が上がることによるものである。さらに、BiNiO₃ を加圧することでも、同様に構造転移を伴う絶縁体—金属転移を起こすことも明らかになった。



(図 3-2) Bi_{1-x}La_xNiO₃ の電気抵抗温度依存性

主な研究成果外部報告

・学会報告等

- (1) 齊藤高志, 東正樹, 西堀英治, 高田昌樹, 坂田誠, 中山則昭, 有馬孝尚, 木村剛, 浦野千春, 高野幹夫, “ RNiO_3 ($\text{R}=\text{Pr}, \text{Nd}$) の金属絶縁体転移における電荷不均化”, 日本物理学会 第 58 回年次大会, 2003.3.28-31, 東北大学川内キャンパス
- (2) 新高誠司, 山田幾也, 東正樹, 高野幹夫, “Bi を含んだペロブスカイト酸化物の高圧合成と物性”, 日本物理学会 第 58 回年次大会, 2003.3.28-31, 東北大学川内キャンパス
- (3) 石渡晋太郎, 東正樹, 高野幹夫, “ BiNiO_3 の A サイト置換による金属絶縁体転移”, 日本物理学会 第 58 回年次大会, 2003.3.28-31, 東北大学川内キャンパス
- (4) 山田幾也, 東正樹, 高野幹夫, 川本真也, 木村剛, 十倉好紀, “ BiMnO_3 の合成と構造解析”, 粉体粉末冶金協会 平成 15 年度春季大会, 2003.5.21-23, 早稲田大学国際会議場
- (5) S. Ishiwata, M. Azuma, K. Kato, E. Nishibori, M. Vacate, M. Skated, M. Takano, “High Pressure Synthesis and Crystal Structure of Perovskite BiNiO_3 , and Effects of A-Site Substitution”, Joint 19th AIRAPT-41st EHPRG, International Conference on High Pressure Science and Technology, 2003.7.7-11, Bordeaux, France
- (6) S. Niitaka, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, “High-pressure Synthesis and Physical Properties of Bi-Contained Transition Metal Oxides BiCrO_3 , and BiCoO_3 ”, Joint 19th AIRAPT-41st EHPRG, International Conference on High Pressure Science and Technology, 2003.7.7-11, Bordeaux, France
- (7) T. Saito, M. Azuma, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, N. Nakayama, T. Arima, T. Kimura, C. Urano, M. Takano, “Single Crustal Growth of PrNiO_3 Perovskite at 4.5 GPa and the Study of its Metal-Insulator Transition”, Joint 19th AIRAPT-41st EHPRG, International Conference on High Pressure Science and Technology, 2003.7.7-11, Bordeaux, France

・論文発表等

- (1) "High Pressure Synthesis, Crystal Structure and Physical Properties of a New Ni(II) Perovskite BiNiO_3 ", S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Kato, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**(12), 3733-3737.
- (2) "Magnetocapacitance Effect in Multiferroic BiMnO_3 ", T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, 2003, **67**(18), 180401(R)-1-180401(R)-4.
- (3) "Suppression of A Site Charge Disproportionation in $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ ", S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, *Physica B*, 2003, **329-333**(Part II), 813-814.
- (4) "Monoclinic Distortion in the Insulating Phase of PrNiO_3 ", T. Saito, M. Azuma, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, N. Nakayama, T. Arima, T. Kimura, C. Urano, M. Takano, *Physica B*, 2003, **329-333**(Part II), 866-867.
- (5) "Single Crystal Growth of Transition Metal Oxides at High Pressures of Several GPa", M. Azuma, T. Saito, S. Ishiwata, I. Yamada, Y. Kohsaka, H. Takagi, M. Takano, *Physica C*, 2003, in press.
- (6) "放射光 X 線回折を利用した高圧合成研究", 東正樹, 齊藤高志, 新高誠司, 石渡晋太郎, 神田浩周, 山田幾也, 高野幹夫, 内海渉, *固体物理*, 2003, **38**(2), 141-150.

新規物性機能探求 局所分析に立脚したナノスケール構造体の構築と 物性発現機構の解明

化学研究所 磯田 正二



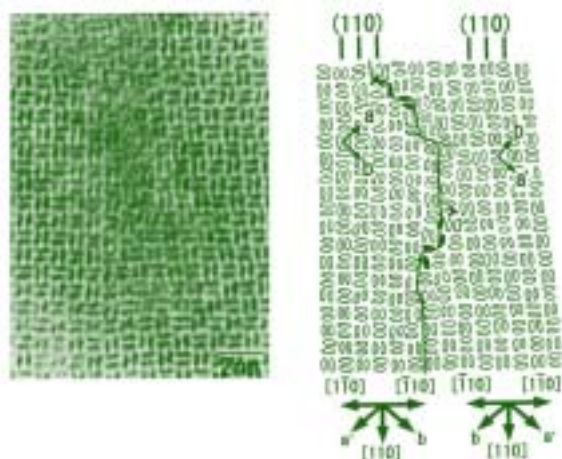
磯田 正二 (いそだ せいじ)

昭和 22 年熊本生まれ。昭和 44 年東北大学理学部物理学科卒業。昭和 49 年京都大学理学研究科物理学第一専攻博士課程退学。京大理博。京都大学化学研究所教務職員、助手、助教授を経て、平成 13 年より教授。この間、昭和 60 年に西独マックスプランク高分子研究所奨励研究員。顕微鏡学会、化学会、応用物理学会、高分子学会、結晶学会。顕微鏡分析、機能性有機超薄膜構造、有機薄膜反応、結晶成長、超微粒子。平成 14 年より 5 年間のナノテクノロジー総合支援プロジェクトを遂行。

マクロな試料の物性は構成する原子分子種およびこれらの配列状態に第一義的には決定されるが、試料の格子欠陥や不純物などにも大きく依存する。更に最近ではナノスケール構造体の特異な物性発現に向けた数多くの研究が進められている。いずれの場合にも、物性発現機構を理解するためには試料の局所状態解析が必須の要素となる。そこで、本プロジェクトでは局所構造状態の分析方法の開発を行い、ナノスケール構造体の構築とその諸物性との相関を明らかにすることを目指した。具体的には以下の項目について研究を行い、学生を研究に参加させることで研究能力の向上にも努めた。(1) 高分解能電子顕微鏡法の展開；結晶構造や格子欠陥構造の解析、及びナノスケール微粒子の形成過程などの極微構造解析法の開発を進めた。(2) 新規電子顕微鏡法の開拓；高分解能電子顕微鏡像の定量解析、電子エネルギー損失分光法による元素分析や結合状態・電子状態分析、電子線結晶学による極微結晶構造解析法の開発を行った。(3) 低次元分子膜の構築；基板表面に構築される超薄膜低次元構造体の構造化原理の解明とナノスケール構造の構築を試みた。以下に、各項目について達成された成果を紹介する。

(1) 高分解能電子顕微鏡法の展開(協力研究者：倉田博基、小川哲也、Ingo Lieberwirth)

格子欠陥は物性に大きな影響を与えるが、有機結晶については観察の困難さとともに物性的に興味のある対象でなかったこともあり、殆ど研究が進んでいなかった。しかし、最近になって有機デバイスへの関心が高まりをみせ、不整構造の解明が待たれ



(図1)真空蒸着法によりエピタキシャル成長した Quaterylene 薄膜結晶の c 軸入射に対応する高分解能電子顕微鏡像とそのモデル図。分子が井桁状に配列した結晶内に、格子欠陥が明瞭に観察される。高温の基板上で成長した膜では、a 軸入射の高分解能像が得られる。

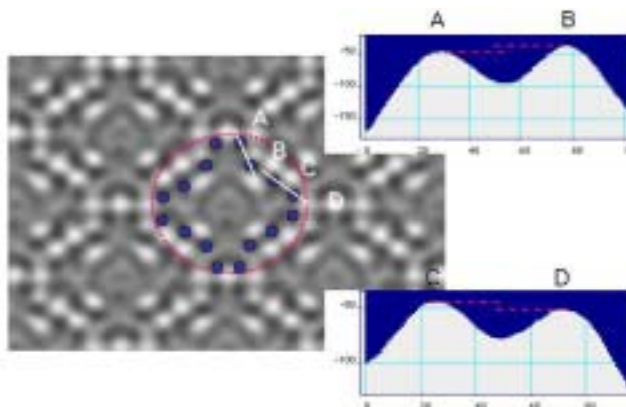
るところとなった。本研究では、有機素材としても関心の持たれる Quaterylene の薄膜結晶における格子欠陥の解析を行った。エピタキシャル成長を利用し、異なった結晶軸から高分解能電子顕微鏡法で観察することで、3次元的な欠陥構造を明らかにした。刃状転位・ツイン・小傾角粒界の存在が示され、欠陥近傍では分子の重心位置が乱れるだけでなくその配向も乱れることが明らかとなり分子性結晶特有の欠陥構造を明らかにできた(図1)。この結果は、有機結晶の局所構造解析法の新展開として評価できよう。

また、21世紀COE事業の招聘外国人研究員として来日した Dr. I. Lieberwirth との共同研究として溶液内構造の高分解能観察法の開発を行った。溶液内の有機分子集合体・ミネラリゼーション過程の研究などを実現するためには、溶液を急速凍結しそのまま液体ヘリウムステージを備えた極低温電子顕微鏡を用いて観察する方法が有効であることを明らかにした。この方法を応用し、溶液中に形成される金属微粒子や金属ナノロッドの形成過程の時系列直接観察解析、色素増感太陽電池における色素吸着状態の解析、チタニアナノロッドの形成過程の解析へと繋がった。液体内化学反応を電子顕微鏡により解析することが可能となり、ウエットな系で形成されるナノ構造体の研究に大きな進展をもたらすものといえる。

(2) 新規電子顕微鏡法(協力研究者: 倉田博基、小川哲也、森口作美)

電子顕微鏡像を定性的に解釈し構造を同定するだけでなく、像コントラストの定量的解析や電子回折強度を用いた局所結晶構造解析法としての電子線結晶学による定量構造解析は、電子顕微鏡像のシミュレーション法の発展と相まって、局所構造の解析に重要な手法となってきた。これらの方法を駆使することで、分子を構成する元素の同定が可能となりつつあり、化学物質への応用が期待されている。

臭素と塩素で置換した銅フタロシアニン(CuPc)分子において、ある置換位置における優先置換ハロゲン元素種の定量的分析を試みた。図2に示すように、マクロな元素分析では臭素と塩素の比が1:1である Octabromooctachloro- CuPc ($\text{Br}_8\text{Cl}_8\text{CuPc}$)分子内の元素まで解像された高分解能像が得られ、各置換位置での像コントラストを定量化できた。その結果、A-, D-位に比べ、B-, C-位において強いコントラストが見られ、B-, C-



(図2) $\text{Br}_8\text{Cl}_8\text{CuPc}$ の高分解能電子顕微鏡像。臭素または塩素により周辺の水素が置換されている。それらの像コントラストを比較したプロファイルが挿入図として示してある。置換位において差がみられるが、これは位置により臭素と塩素の置換割合が異なるためである。

位において臭素の存在比が高いことが予測された。別法により評価するために、電子線結晶学により存在比の定量化を行ったところ、B-, C-位における臭素の存在比としては52%の値が得られた。逆にこの結果から高分解能像のシミュレーションを行ったところ、実測の像コントラストをよく説明できた。このような置換の不均一性は、原子レベルでの置換反応の理解に繋がり、電子顕微鏡による定量分析への新しい扉を開いたものといえる。

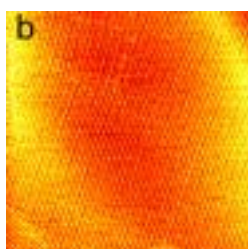
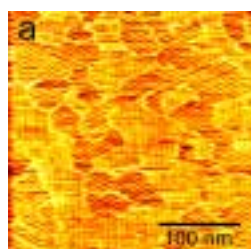
更に、有機結晶表面第一層の格子間隔の拡張の定量解析も行い、電子線結晶学における試料厚さの効果を定量的に評価することなどで、電子顕微鏡の定量解析への貢献が期待できるところとなった。また、非弾性散乱電子を用いた電子エネルギー損失分光法による元素定量分析、電子状態解析、化学結合状態解析などの局所情報の解析などの新規な電子顕微鏡法の開発も推進し、電荷移動の測定や局所構造同定への応用展開を行った。

(3) 低次元分子膜の構築（協力研究者：根本隆）

低次元有機構造体を構築するためには、分子自体に自己組織化機能を組み込む方法が数多く試みられている。しかし、分子独自の特性をそのまま活かすためには、化学的修飾が阻害因子となることもあり、有機分子からなるキャンバス膜を作成し人為的に構造を書き込む方法も有力である。キャンバスとして均一で大面積の有機膜を作製することができ、しかもその膜が対称性の低いものであれば、ナノサイズの構造体を特定の方位性をもって構築できる。薄膜を作製するためには真空蒸着法が一つの選択肢であるが、有機分子では熱分解が問題となる場合も多く、ウエットな系での薄膜作製が望まれる。しかし、一般にはウエットな系では分子配向性が悪いこと（擬コメンシュレートエピタキシャル成長）と単一方位をもつドメインサイズが小さいことが問題である。

上記の現状をふまえ、固液界面における分子膜の成長機構を精査することとした。長鎖状分子 17, 19-doteracontadiyne (DTDY) において、固液界面での膜成長を走査トンネル顕微鏡 (STM) で観察したところ、図3に示すように、DTDY 二分子層目成長時において大型サイズの単一方位膜が得られた。他の有機分子においても同様の現象が見られ、第二層膜成長での核生成制御による現象であることが判明した。均一な大型有機基板であり、かつ低対称性の基板であることから、この基板上への他種分子の成長や基板のナノファブリケーションによる低次元構造体の構築が可能となった。

以上、本プロジェクトにおいては、局所領域の状態解析に有用な顕微鏡法の新しい



（図3）固液界面に形成されたDTDY 単分子膜(a)と成長第二層膜(b)のSTM像。第一単分子膜は擬コメンシュレートエピタキシャル成長により配向に揺らぎのある小さなドメイン構造をとるが、第二層は核生成に制御された大きなドメインとなる。

展開を行い、特に定量解析に大きな進展があった。今後、ナノ構造体の構築とその局所構造や物性の測定に係わる学術的技術的な進展に努める。また、研究に協力してくれた学生の局所状態解析法に対する理解も深まり、本プロジェクトは教育的にも大きな成果があったと評価できよう。

主な研究成果外部報告

・学会報告等

- (1-1) S. Isoda; "Nanotechnology Support Project at Kyoto University", *The 24th ISTC Japan Workshop on Advanced Nanotechnologies in Russia/CIS, Kyoto, 8 of Nov., (2002).*
- (2-1) M.Koshino, H.Kurata and S.Isoda; "Fast Electron Energy-loss Spectroscopy on Metal Phthalocyanines", *2nd Intern. Conf. Porphyrines and Phthalocyanines, Kyoto, p.93 (2002).*
- (2-2) S.Isoda, K.Kuwamoto and T.Ogawa; "Experimental Estimation of Dynamical Scattering Effect on Electron Crystallography", *XIX Conference and General Assembly of the Intern. Union of Cryst., (2002).*
- (2-3) S. Isoda; "Inhomogeneous Substitution of Atoms in Polyhalogenated Cu-phthalocyanine", *Phthalocyanine - History and Prospect, Kao Intern. Sympo., Tokyo, 16-17 of Dec., (2002).*
- (3-1) D.Takajo, T.Nemoto, S.Isoda, H.Ozaki, O.Endo, Y.Mazaki and G.Yamamoto; "Organization of Copper-phthalocyanine Molecules on a Mono-molecular Organic Layer", *2nd Intern. Conf. Porphyrines and Phthalocyanines, Kyoto, p.275 (2002).*
- (3-2) T.Nemoto, D.Takajo and S.Isoda; "Structures of the Initial Adsorbed Layers of Stearic Acid at Liquid/solid Interface", *XIX Conference and General Assembly of the Intern. Union of Cryst., (2002).*
- (3-3) S.Isoda; "Organic epitaxy, from its basic features to some future applications", *Seminar International Max-Planck-Research-School, Mainz (2002).*
- (3-4) D.Takajo, T.Nemoto, H.Kurata and S.Isoda; "Replacement of molecules at liquid/solid interface", *Intern. Conf. Nano-molecular Electronics, Kobe, pp.185-186 (2002).*
- (3-5) T.Nemoto and S.Isoda; "Organic Epitaxy at Gas/Solid and Liquid/Solid Interfaces", *Molecular Bio-electronics, Tokyo, 5-7, March (2003).*

・論文発表等

- (1-1) "Epitaxial Growth and Defect Structure of Quaterylene Studied by High Resolution Electron Microscopy, T.Maeda, S.Isoda and T.Kobayashi; *physica status solidi*, 2002, **191**, 489-498.
- (1-2) "Formation Process of Ultrafine Platinum Particles in an Aqueous Solution with a Surfactant", S.Hahakura, S.Isoda, T.Ogawa, S.Moriguchi and T.Kobayashi; *J. Cryst. Growth*, 2002, **237/239**, 1942-1945.
- (1-3) "Physical Characteristics of Stable Silver Nanoparticles Formed Using a New Thermal-Decomposition Method", H.Nagasawa, M.Maruyama, T.Komatsu, S.Isoda and T.Kobayashi; *phys. stat. sol.,(a)*, 2002, **191**, 67-76.
- (1-4) "TEM observation of lattice plane expansion at the surface of a molecular crystal Br₈Cl₈-Cu-phthalocyanine", S. Moriguchi, S. Isoda and T. Kobayashi; *J. Electron Microsc.*, 2002, **51**, 303-310.
- (2-1) "Experimental Estimation of Dynamical Scattering Effect on Electron Crystallography", S.Isoda, K.Kuwamoto and T.Ogawa; *Acta Cryst. (Suppl)*, 2002, **A58**, C173 .
- (2-2) "Inhomogeneous substitution of polyhalogenated copper-phthalocyanine studied by high-resolution imaging and electron crystallography", Takashi Kobayashi, Tetsuya Ogawa, Sakumi Moriguchi, Takeo Suga, Kaname Yoshida, Hiroki Kurata and Seiji Isoda; *J. Electron Microsc.* 2003, **52**, 85-90.
- (3-1) "Monolayer and Bilayer Formation of 17,19-Dotetracontadiyne at a Liquid/solid Interface", D.Takajo, E.Fujiwara, S.Irie, T.Nemoto, S.Isoda, H.Ozaki, N.Toda, S.Tomii, T.Magara, Y. Mazaki and G. Yamamoto; *J. Cryst. Growth*, 2002, **237/239**, 2071-2075.
- (3-2) "Comparative Study on Surface Morphology by Photo- and Thermal-polymerization of a Diacetylene", T.Yaji, K.Izumi and S.Isoda; *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **188**, 519-523.
- (3-3) "Structures of the Initial Adsorbed Layers of Stearic Acid at Liquid/solid Interface", T.Nemoto, D.Takajo and S.Isoda; *Acta Cryst. (Suppl)*, 2002, **A58**, C361.
- (3-4) "Pseudo-commensurate Epitaxy of a Non-planar Molecule of Isoindoline Derivative at Liquid-solid Interface", T.Nemoto, Y. Adachi, E.Fujiwara and S.Isoda; *Mol.Cryst. & Liq.Cryst.* 2002, **389**, 97-104.

新規物性機能探求 高次配列の設計と新規物性・機能の開拓： 有機導体における結晶構造・物性制御と超伝導化

工学研究科 分子工学専攻 田中 一義



田中一義（たなかかずよし）

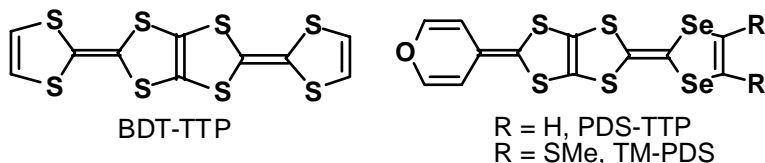
1950 年生。1973（昭和 48）年京都大学工学部石油化学科卒業、1978（昭和 53）年同大学大学院工学研究科博士課程修了。京都大学工学博士。

1978 年日本学術振興会奨励研究員を経て、1979 年米国 Energy Conversion Devices 社入社、非晶質シリコン太陽電池開発に従事。1981 年京都大学工学部助手、1998 年京都大学工学部助教授を経て、1996 年から京都大学工学研究科教授。工学研究科ナノ工学高等研究院教授。科学技術振興機構の戦略的創造研究推進事業（CREST）「精密分子設計に基づくナノ電子デバイス構造の構築」に関する研究代表者（2002-2007）。量子機能材料および分子ナノテクノロジー。著書（編集及び分担執筆）には、「光・電子機能有機材料ハンドブック」、朝倉書店（1995）。「The Science and Technology of Carbon Nanotubes」、Elsevier Science（1999）。「カーボンナノチューブ（化学フロンティア 2）」、化学同人（2001）。「白川英樹博士と導電性高分子（別冊化学）」、化学同人（2001）。「分子ナノテクノロジー（化学フロンティア 6）」、化学同人（2002）。などがある。

本プロジェクトは、二分子のテトラチアフルバレン(TTF)が融合した TTP の自己凝集能と金属状態の安定化能力に着目し、合成化学的手法を駆使して様々な化学修飾を総合的に行い、得られた新規伝導性材料の構造・物性を詳細に解析することにより、新規な分子性超伝導体の開拓を推進することを目的としている。本年度に得られた成果は以下のとおりである。

（１）PDS-TTP 系分子性金属の開拓

二分子の TTF が融合した BDT-TTP のラジカルカチオン塩は、対イオンの形状や大きさに関係なく、均一な積層構造を有する 類似型ドナー配列をとり、ほとんどの塩が低温まで金属的な伝導性を示すことが明らかとなっている。一方、ピラン環をもつ TTP 類縁体、TM-PDS はピラン環とテトラチアペンタレン部の”side-to-edge”相互作用により、三次元的な分子配列をとることが知られている。そこで、無置換体 PDS-TTP 塩の構造と伝導性について検討した。



(PDS-TTP)₂AsF₆ の結晶構造を図 1 に示す。PDS-TTP は ab 面内に二次元伝導層を形成し、伝導層間にはピラン環中の酸素と水素が関与した O-H 水素結合が存在する。アニオンは、この相互作用を邪魔しないように、8 個のドナー分子に囲まれた cavity 内に位置している。この塩は (BDT-TTP)₂AsF₆ と同様の 型ドナー配列をとっており（図 2b）、非対称な PDS-TTP 分子は head-to-tail 型に積層するため、この方向における重なり積分は BDT-TTP 塩よりもかなり小さくなると考えられる。置換基を持たない TTP 系ドナーが 電子骨格に関係なく二次元的な 型分子配列をとることは TTP 系分子の高い平面性と強い side-by-side 相互作用に由来する自己凝集能に由来すると考えら

れる。強結合近似法によるバンド計算を行ったところ、この塩は積層方向

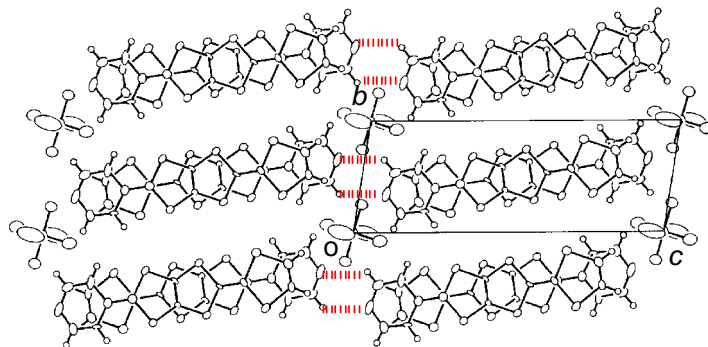
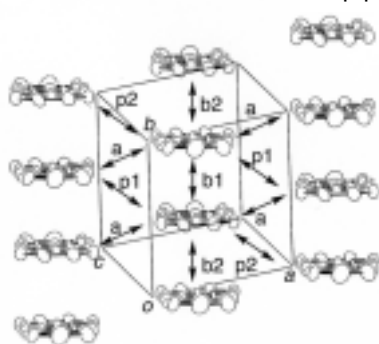


図 1. (PDS-TTP)₂AsF₆ の結晶構造

(a)



(b)

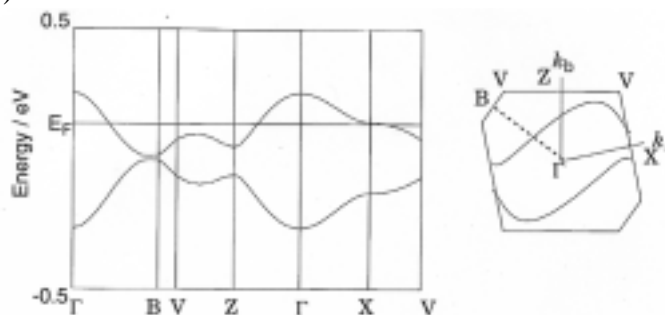
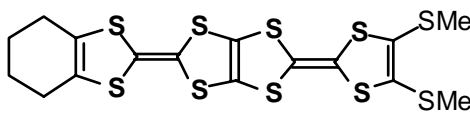


図 2. (a) (PDS-TTP)₂AsF₆ の分子配列、および(b)エネルギー分散図とフェルミ面。HOMO 同士の分子間重なり積分； $b_1 = 10.0$, $b_2 = 8.7$, $p_1 = 3.1$, $p_2 = 4.9$, $a = 1.2$ ($\times 10^{-3}$).

の相互作用が依然と強いいため擬一次元的なフェルミ面をもつことが示唆された。TM-PDS は分子短軸方向に張り出したメチルチオ基の立体障害のために side-by-side 相互作用が抑制されるのに対し、PDS-TTP では立体障害の源となる置換基がないため、 π - π stacking + side-by-side 相互作用により、BDT-TTP 塩と同様、型ドナー配列をとるものと考えられる。この塩は室温において 20 S cm^{-1} の伝導性を示し、クラックの形成に伴う低温部での抵抗増大が見られるものの、本質的に 4.2 K まで金属的であった。

(2) 新しいCHTM-TTP 導体の構造と物性

TTP 系ドナーの一種である CHTM-TTP は TCNQ や GaCl_4^- と金属的な錯体を形成することが知られている。一般に TTP 系ドナーは対イオンに関係なく同じ構造をとる強い自己凝集能を有しているものが多いが、これまで構造の分かっている CHTM-TTP 導体はいずれも異なる分子配列を有していた。本年度、 CHTM-TTP GaCl_4 塩 (CHTM-TTP) GaCl_4 (1), (CHTM-TTP) $\text{GaCl}_4(\text{PhCl})_x$ (2) および FeCl_4 塩を作製し、その構造と伝導性について検討した。

1 は二種類のスタックが風車型に配列するといった三次元的な分子配列を持つ。しかしながら、スタック間に電子的な相互作用はない一次元導体である。この塩はドナー分子が完全にイオン化されているにもかかわらず比較的良好な伝導性を示す半導体である ($\sigma_{rt} = 2.9 \text{ Scm}^{-1}$, $E_g = 0.04 \text{ eV}$)。一方、2 は二量化したドナー分子平面の真上に対イオンが存在するといった DDADDA 型の交互積層構造をとっている。また、分子長軸方向のずれが非常に大きいためにカラム間の相互作用も小さいと考えられる。この塩は室温で $2.0 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ の伝導性を示し、活性化エネルギー 0.11 eV の半導体であった。 FeCl_4 塩はほぼ平坦な伝導性 ($\sigma_{rt} = 1.9 \text{ Scm}^{-1}$) を示し、160 K 以下で抵抗の増大が見られた。これはアニオンの構造・サイズを考えると以前に報告した $(\text{CHTM-TTP})_2\text{GaCl}_4$ ($\sigma_{rt} = 40 \text{ Scm}^{-1}$, $T_{MI} = 200 \text{ K}$) に類似した分離積層型の構造を形成していることが予想される。

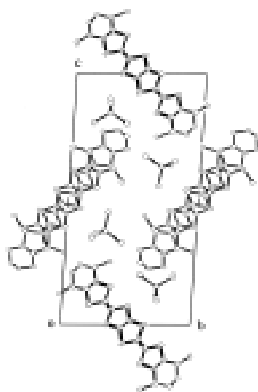


図 3. $(\text{CHTM-TTP})\text{GaCl}_4$ の結晶

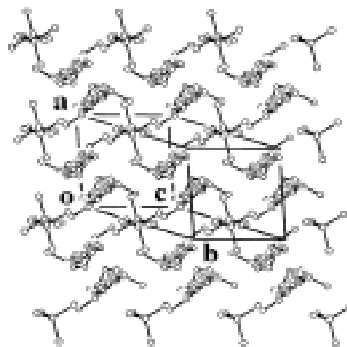


図 4. 分子長軸方向から眺めた $(\text{CHTM-TTP})\text{GaCl}_4(\text{PhCl})_x$ の分子配列構造

主な研究成果外部報告

・学会報告等

- (1) 山中 透, 前田雄輝, 笛野博之, 御崎洋二, 田中 一義, “拡張型 TTP ダイマーの合成と性質”, 第 29 回ヘテロ原子化学討論会, 2002.12.12-14, 広島県立産業技術交流センター, 広島市
- (2) 御崎 洋二, 前田 雄輝, 山中 透, 田中 一義, “拡張型 TTF から成る新規 TTP 系ドナーの合成と性質”, 第 29 回ヘテロ原子化学討論会, 2002.12.12-14, 広島県立産業技術交流センター, 広島市
- (3) 久保亜依子, 御崎洋二, 田中一義, “高次拡張型 TTP 分子系の合成”, 第 29 回ヘテロ原子化学討論会, 2002.12.12-14, 広島県立産業技術交流センター, 広島市
- (4) Shunsuke, Watanabe, Masashi Hayashi, Hiroyuki Fueno, Yohji Misaki, Kazuyoshi Tanaka, “Synthesis and Property of a New C_{60} -TTF Hybrid System”, 第 24 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2003.1.8-10, 岡崎国立共同研究機構コンファレンスセンター, 愛知県岡崎市
- (5) 林 正史, 渡辺俊介, 笛野博之, 御崎洋二, DT-TTF- C_{60} 複合システムの設計と合成, 日本化学会第 83 春季年会, 2003.3.18-21, 早稲田大学
- (6) 吉田真司・御崎洋二・田中一義, “CHTM-TTP 塩の構造と物性”, 日本化学会第 83 春季年会, 2003.3.18-21, 早稲田大学
- (7) 御崎洋二, 貝吹忠拓, 吉田真司, 笛野博之, 田中一義, 川本 正, 森 健彦, “ $(\text{PDS-TTP})_2\text{AsF}_6$ の構造と物性”, 日本化学会第 83 春季年会, 2003.3.18-21, 早稲田大学
- (8) 西田元哉, 御崎洋二, 田中一義, “STF セレノレート配位子を有する金属錯体の合成と性質”, 日本化学会第 83 春季年会, 2003.3.18-21, 早稲田大学

・ 論文発表等

- (1) Synthesis of Diazafluorene-functionalized TTF Donors, K. Sako, Y. Misaki, M. Fujiwara, T. Maitani, K. Tanaka, H. Tatemitsu, *Chem. Lett.*, 2002, 292-293.
- (2) Assignment of the In-Plane Molecular Vibrations of the Electron-Donor Molecule BDT-TTP Based on Polarized Raman and Infrared Spectra, in Which BDT-TTP is 2,5-Bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene, J. Ouyang, K. Yakushi, T. Kinoshita, N. Nanbu, M. Aoyagi, Y. Misaki, K. Tanaka, *Spectrochimica Acta A*, 2002, **58**, 1643-1656.
- (3) Preparation, Structure and Electronic Properties of Some Organic Donor Salts of Rare-Earth Complexed Anions: Novel 4f- π Composite Conductors, M. Tamura, T. Imakubo, K. Yamanaka, Y. Mori, Y. Nishio, K. Kajita, Y. Misaki, K. Tanaka, H. Mori, S. Tanaka, J.-i. Yamaura, R. Kato, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2002, **379**, 35-40.
- (4) Preparation and Properties of Metal Complexes with TTP-Dithiolate Ligands, Y. Misaki, Y. Tani, K. Takahashi, K. Tanaka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2002, **379**, 71-76.
- (5) Synthesis and Properties of TTP Analogue with a Cyclohexene Ring Inserted, Y. Misaki, T. Kaibuki, K. Takahashi, H. Tanioka, K. Tanaka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2002, **380**, 151-155.
- (6) Tetrathiapentalene-Based Organic Conductors with Magnetic Anions, M. Katsuhara, M. Aragaki, S. Kimura, T. Mori, Y. Misaki, K. Tanaka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2002, **380**, 157-161.
- (7) Structures and Properties of Ethylenedioxy Substituted CH-TTP, M. Taniguchi, T. Miura, Y. Misaki, K. Tanaka, T. Yamabe, T. Mori, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2002, **380**, 169-174.
- (8) Preparation and Characterization of Novel Aromatic-Inserted Tris-Fused Tetrathiafulvalenes, K. Takahashi, H. Tanioka, H. Fueno, Y. Misaki, K. Tanaka, *Chem. Lett.*, 2002, 1002-1003.
- (9) Microscopic Investigation of a New Two-Component Organic Conductor with Itinerant and Local Hybrid Spins: (CHTM-TTP)₂TCNQ, T. Nakamura, M. Taniguchi, Y. Misaki, K. Tanaka, Y. Nogami, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2002, **71**, 2208-2215.
- (10) Magnetic Semiconductor: Structural, Magnetic, and Electric Properties of the Salts of 6-Oxoverdazyl Radical Cation with M(dmit)₂ Anions (M = Ni, Zn, Pd and Pt, dmit = 1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate), K. Mukai, T. Hatanaka, N. Senba, M. Taniguchi, Y. Misaki, K. Tanaka, K. Ueda, T. Sugimoto, N. Azuma, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 5066-5074.
- (11) Optical Study of Two-dimensional Organic Metal (EO-TTP)₂AsF₆ (EO-TTP = 2-(4,5-ethylenedioxy-1,3-dithiol-2-ylidene)-5-(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene), O. Drozdova, K. Yakushi, Y. Misaki, K. Tanaka, *J. Solid State Chem.*, 2002, **168**, 497-502.
- (12) Structures and Transport Properties of New Molecular Conductors Based on TMEO-ST-TTP, Y. Misaki, M. Taniguchi, K. Tanaka, K. Takimiya, A. Morikami, T. Otsubo, T. Mori, *J. Solid State Chem.*, 2002, **168**, 608-615.
- (13) Metal to Insulator Transition of New Organic Conductor (DTEDT)₃Ag(CN)₂, T. Kawamoto, T. Mori, J. Yamaura, Y. Misaki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2002, **71**, 2975-2979.
- (14) Charge-ordering and Magnetic Phase Transition in θ -(BDT-TTP)₂Cu(NCS)₂, K. Yakushi, K. Yamamoto, M. Simonyan, J. Ouyang, C. Nakano, Y. Misaki, K. Tanaka, *Phys. Rev. B*, 2002, **66**, 235102-1-5.
- (15) Magnetic Investigation of Itinerant and Local Hybrid Spins System, (CHTM-TTP)₂TCNQ, T. Nakamura, M. Taniguchi, Y. Misaki, K. Tanaka, Y. Nogami, *Synth. Met.*, 2003, **134-135**, 441-442.
- (16) Charge Disproportionation in the Charge-Transfer Salts of TTP, K. Yakushi, R. Swietlik, K. Yamamoto, T. Kawamoto, T. Mori, Y. Misaki, K. Tanaka, *Synth. Met.*, 2003, **135-136**, 583-585.
- (17) Synthesis and Properties of Selenium Containing TTM-TTP Conductors, M. Ashizawa, H. Nii, T. Kawamoto, T. Mori, Y. Misaki, K. Tanaka, K. Takimiya, T. Otsubo, *Synth. Met.*, 2003, **135-136**, 627-628.
- (18) Synthesis and Properties of New Extended TTP Analogs, Y. Misaki, Y. Natsume, K. Takahashi, H. Fueno, K. Tanaka, *Synth. Met.*, 2003, **135-136**, 671-672.
- (19) Synthesis and Properties of SMEO-ST-TTP Salts, Y. Misaki, T. Nakayashiki, S. Yoshida, K. Tanaka and T. Mori, *Synth. Met.*, 2003, **135-136**, 669-670.
- (20) Synthesis and Properties of π -Extended Donors with Crown Ether Units, K. Sako, H. Oku, Y. Misaki, K. Tanaka, H. Tatemitsu, *Synth. Met.*, 2003, **137**, 901-902.
- (21) Synthesis and Properties of Dimeric BDT-TTP Derivatives, Y. Misaki, K. Takahashi, S. Watanabe, H. Fueno, K. Tanaka, *Synth. Met.*, 2003, **137**, 937-938.

新規物性機能探求 酸化物ガラスにおける光修飾による光導波回路の作製

化学研究所 横尾 俊信



横尾 俊信（よこおとしのぶ）

昭和24年生まれ、昭和47年東北大学工学部金属工学科卒業、昭和47年工学博士取得（東北大学）。米国レンセラー工科大学理学部化学科博士研究員、三重大学工学部助手、助教授、京都大学化学研究所助教授を経て、平成6年京都大学化学研究所教授。平成14年より日本セラミックス協会関西支部副支部長。ゾル・ゲル法による機能性無機材料の創製、ノンコンベンショナルガラスの開発と構造解析、光学物性評価などに関する研究を行ってきた。最近是有機無機ハイブリッド低温熔融ガラスの開発および新規光機能性材料としての応用に関して精力的に研究を展開している。

本研究では異なった光活性を示す $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ ガラス中の Ge^{2+} の蛍光励起二次元スペクトルの解析に基づいて紫外光誘起屈折率変化と Ge^{2+} の局所構造の関係について解明した。大きな屈折率変化を示すガラスにおいては、大きなストークスシフトを伴う S-S 遷移エネルギーの高エネルギー側への広幅化が観測された。この結果は大きな遷移エネルギーのサイト(局所構造)の Ge^{2+} ほどより活性が高いことを示している。また、OH 基や B の導入により Ge^{2+} の局所構造が修飾され、光活性がより大きくなることを見いだした。

$\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ ガラス中の光活性化過程はファイバブラッググレーティングの形成や二次非線形性の誘起に利用されてきた。これらのデバイスは光多重通信技術の実現に大きく貢献している。特に、ファイバの光誘起屈折率変化を利用したブラッググレーティングデバイスは波長フィルタとして広く利用されている。しかしながら、光ファイバのコア材料である $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ ガラスの紫外光誘起屈折率変化は $10^{-5}\sim 10^{-4}$ 程度と小さいため、光導波回路のレーザ直接描画に用いることはできない。実用的には増感操作が必要となり、高圧水素処理などの手法が知られている。また、B や Sn を添加することにより、光誘起屈折率変化が増大することが知られている。我々のグループも適当な条件下で形成した化学蒸着 $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ ガラス薄膜が 10^{-3} 以上の大きな屈折率変化を示すことを報告している。

これまでこのような光誘起屈折率変化の起源は、 $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ ガラス中の欠陥の光活性化過程にあると考えられてきた。Ge に関連した欠陥の光化学反応により構造変化が誘起され屈折率が変化すると考えられているが、その微視的な機構は未だ解明されていない。我々はガラス中に存在する Ge^{2+} の光活性と屈折率変化との間に密接な相関があること

Table I Properties of the samples used in the present study

Sample	Preparation method	Estimated composition (molar rate) by EPMA	Maximum photo-induced refractive index change (Δn_{max})
A	As-deposited CVD film	Ge:Si=43:57	2.0×10^{-3}
B	CVD film heated at 600 °C in air	Ge:Si=43:57	1.5×10^{-3}
C	As-deposited CVD film	Ge:B:Si=15:8:77	2.4×10^{-3}
D	Pristine VAD fiber preform	Ge:Si=10:90	$0.01\text{--}0.1 \times 10^{-3}$ (ref. 3)
E	OH flooded VAD fiber preform	Ge:Si=10:90	1.3×10^{-3} (ref. 5)

△△

を見だし、その光活性化過程の解明に取り組んでいる。以下では様々な光誘起屈折率変化を示す $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ ガラスを作製し、 Ge^{2+} の光活性化過程の解明および光誘起屈折率変化との関連について行った研究成果を報告する。

光学研磨したファイバプリフォーム (VAD 法 モル比 $\text{Ge/Si}=1/9$) と PE (Plasma Enhanced) CVD 薄膜 (流量比 $\text{Ge/Si}=3/7$ or $\text{Ge/B/Si}=1/2/7$ 、基板温度 400、膜厚 $\approx 5\mu\text{m}$) を試料として用いた。ファイバプリフォームについては OH flooding 処理を行った。10.5 MPa の水素雰囲気下に 10 日間曝した後に 1000°C の電気炉で空气中 10 秒間加熱を行った。光源 KrF エキシマーレーザを用い、CVD 薄膜に関して光誘起屈折率変化の測定は、屈折率、及び膜厚測定にはプリズムカプラを用いて測定した。解析は主に紫外、真空紫外光吸収測定、PL スペクトルマッピングを用いた。導波路の作製は $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ CVD 薄膜に Cr 膜をスパッタし、フォトリソグラフィによるパターンニングを行った。導波路の評価には、赤外波長可変光源を用いたファイバカップリング或いは、Ar レーザー (488 nm) を用い対物レンズによるカップリングを行い、スペクトルアナライザにより loss スペクトルを測定した。

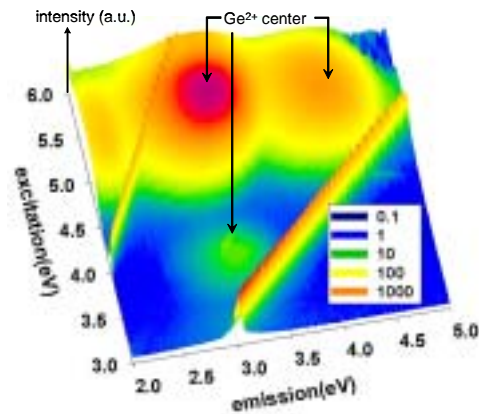


Figure 1 A bird's eye view of the PL spectrum mapping of the as-deposited $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ CVD film. The intensity axis is shown on a logarithm scale.

Fig. 1 に sample A の蛍光励起二次元スペクトルを示す。 Ge^{2+} による 3 つのピークが観測される。5.0 eV 励起による 4.3 eV 付近の蛍光は バンドといわれ $S_1\text{-}S_0$ 遷移に帰属されている。3.1 eV 付近のバンドは バンドと呼ばれ、 S_1 状態から T_1 状態に交差緩和した後に発光し基底状態に緩和することにより観測される。3.7 eV 励起で 3.1 eV 付近に観測される小さなバンドは $S_0\text{-}T_1$ 遷移によるものである。

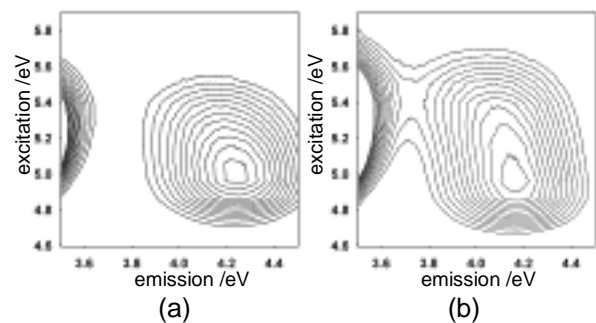


Figure 2 PL contour plots of fiber preforms: (a) pristine one (sample D), and (b) OH flooded one (sample E).

本研究では バンドに着目した。 バンドは高エネルギーで励起するほど蛍光の発光エネルギーが低下するという挙動を示す。また、光活性の高いガラスほどこの傾向が

顕著に観測されるということが分かった。

Fig.2 には、(a)光ファイバプリフォーム (sample D)と(b)OH-flooding 処理を行ったプリフォーム(sample E)の二次元蛍光励起スペクトルを示す。sample E は sample D の 50 倍の光誘起屈折率変化を示した (Table I)。光誘起屈折率変化の大きな sample E は sample D と比べて発光ピークが高励起エネルギー (低発光エネルギー) 側に分布が広がっている。この傾向は大きな光誘起屈折率変化を示すガラスほど顕著に観測された。Fig.3 にこれらの現象を配位座標モデルをもちいて示す。低エネルギー励起の場合(Fig.3(a))と高エネルギー励起(Fig.3(b))では励起準位である

S_1 レベルに分布があり、高エネルギー励起の場合の方がより励起エネルギーを格子に放出しやすい環境にあると考えられる。すなわち、caging 効果の小さなサイトに Ge^{2+} が存在するほど、大きなストークスシフトが観測される。このモデルは誘起構造の熱緩和実験によっても支持された。

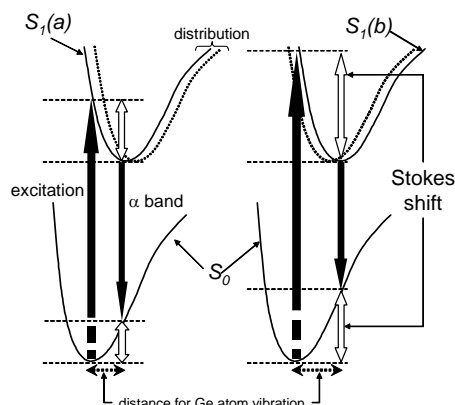


Figure 3 Schematic potential energy diagrams of the Ge^{2+} center under (a) lower energy excitation and (b) higher energy excitation.

本研究では紫外光誘起屈折率変化を示す $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ ガラス中の Ge^{2+} の光活性化過程と屈折率変化との関係を解明した。 Ge^{2+} のバンドにおけるストークスシフトと屈折率変化の間に明瞭な関係が観測され、ガラス材料固有の不均一幅に起因する構造分布のうち、高活性な成分の存在を見いだした。

主な研究成果外部報告

・ 学会報告等

- (1) Takahashi M, Ichii K, Yoko T, Nishii J, “Photorefractive effect and photoactivated processes in p-CVD deposited $\text{Ge}:\text{SiO}_2$ thin film”, Spring meeting, Jpn Soc. Appl. Phys. 29 March 2002.
- (2) Takahashi M, Yoko T, “A novel low-melting glasses aiming at photonics”, Indo-Japan Information Technology (IT) Discussion-Meeting, 15 March 2002 (Invited)
- (3) Takahashi M, Niida H, Tokuda Y, Yoko T, “Organic-inorganic hybrid phosphite low-melting glasses for photonics application”, XIIIth International symposium on non-oxide glasses and new optical glasses, 12 Sep 2002.
- (4) Takahashi M, Sako A, Ichii K, Tokuda Y, Yoko T, Nishii J, “Photosensitive $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ films for ultraviolet laser writing of channel waveguides and Bragg gratings”, The American Ceramics Society Glass & Optical Materials Division Fall Meeting, 15 Sep 2002.

- (5) Tokuda Y, Takahashi M, and Yoko T, “Na environment in silicate glasses by ^{23}Na MQMAS spectra and *ab initio* molecular orbital calculations” The American Ceramics Society Glass & Optical Materials Division Fall Meeting, 15 Sep 2002.
- (6) Yoko T, Niida H, Tokuda Y, Takahashi M, “Organic-inorganic hybrid phosphite low-melting glasses for photonics application” The American Ceramics Society Glass & Optical Materials Division Fall Meeting, 15 Sep 2002.
- (7) Masai H, Takahashi M, Tokuda Y, Shimada R, Yoko T, “Organic-inorganic hybrid low-melting glasses consisting of siloxane network”, Xth Physics of non-crystalline solids, 11, July 2003.
- (8) Takahashi M, Sako A, Ichii K, Tokuda Y, Yoko T, Nishii J, “Photochemical process of divalent germanium responsible for photorefractive index change in $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ glasses” 12, July 2003.

・ 論文発表等

- (1) Takahashi, M., Ichii, K., Tokuda, Y., Uchino, T., Nishii, J., Fujiwara, T. and Yoko, T., “Photochemical reaction of Ge^{2+} in germanosilicate glasses under intense near-UV laser excitation”, *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**, 3442-3446.
- (2) “Microscopic model of photoinduced and pressure-induced UV spectral changes in germanosilicate glass”, Uchino T, Takahashi M, Ichii K, Yoko T, *Phys Rev B* 2002, **65** (17), 722021-4.
- (3) “Correlation between macro- and micro-structural changes in Ge:SiO_2 and SiO_2 glasses under intense uv irradiations”, Takahashi, M., Uchino, T. and Yoko, T., *J. Am. Ceram. Soc.* 2002, **85**(5), 1089-92.
- (4) “Application of femtosecond laser pulses for microfabrication of transparent media”, Juodkazis S, Matsuo S, Misawa H, Mizeikis V, Marcinkevicius A, Sun HB, Tokuda Y, Takahashi M, Yoko T, Nishii J, *Applied Surface Science*, 2002, **197**, 705-709.
- (5) “Direct observation of second-harmonic generation from crystalline particles in Ge-doped SiO_2 glass films”, Fujiwara, T., Sawada, T., Benino, Y, Komatsu, T., Takahashi, M., Yoko, T, and Nishii, J., *Optics Express*, 2003, **11**, 1598-1606.
- (6) “Anelastic compression of nano-meter-sized silica particles under high pressure: a high-energy x-ray diffraction measurement”, Uchino, T., Sakoh, A., Azuma, M., Kohara, S., Takahashi, M., Takano, M., and Yoko, T., *Phys. Rev. B* 2003, **67**, 092202-1-4.
- (7) “Photosensitive $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ films for ultraviolet laser writing of channel waveguides and Bragg gratings”, Takahashi, M., Sakoh, A., Ichii, K., Tokuda, T., Yoko, T. and, Nishii, J., 2003, *Appl. Opt.*, 42(42), 4594-98.
- (8) “Photosensitive and athermal glasses for optical channel waveguides” Nishii, J., Kintaka, K., Nishiyama, H., and Takahashi, M., *J. Non-Cryst. Solids*, 2003 **326&327**, 464-471.
- (9) “Waveguide formation in niobium tellurite glasses by pico- and femtosecond laser pulses” Tokuda Y., Saito M., Takahashi M., Yamada K., Watanabe W., Itoh K. and Yoko T., *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, **326&327**, 472-475.
- (10) "Origin of intrinsic second-harmonic generation in crystallized $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ glass films" Fujiwara T., Sawada T., Honma T., Benino Y., Komatsu T., Takahashi M., Yoko T., and Nishii J., *Jpn. J. Appl. Phys.* (regular paper) in press.

新規物性機能探求 多孔性配位高分子による動的構造とナノ実験場の開発

工学研究科 合成・生物化学専攻 北川 進



北川 進 (きたがわ すすむ)

1951 年 7 月 4 日生。1974 年京都大学工学部石油化学科卒。1979 年同大学院工学研究科石油化学専攻 博士課程終了 工学博士。同年 近畿大学理工学部助手、講師を経て、1986～1987 年テキサス A&M 大学博士研究員。その後近畿大学理工学部助教授を経て、1992 年東京都立大学理学研究科無機化学第一講座教授、1998 年より現職。

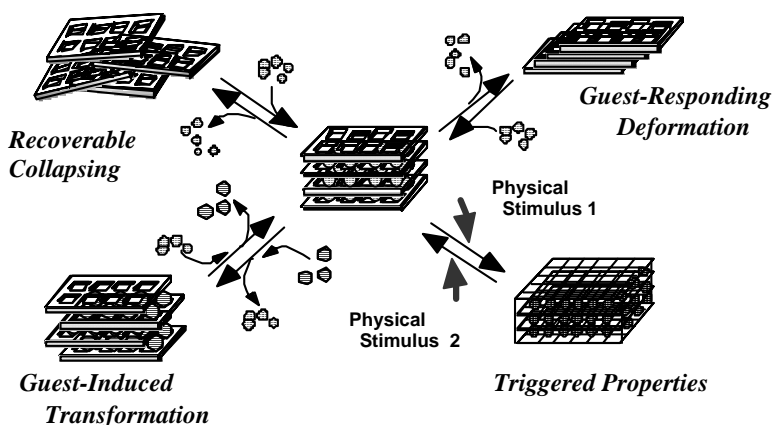
主要な役職：日本学術会議化学系連絡委員 16 期および 17 期(1995-2000)

日本錯体化学会理事長(2001-2002)

研究内容の概略：無機化合物と有機化合物の中間に位置する金属錯体は、無機化合物の元素の多様性と有機化合物の優れた分子性・設計性を持つために、これまでにない斬新な立体構造や電子構造の構築が可能になる。その結果、従来の常識を覆すような特異な化学・物理機能（磁性、伝導性、光物性、分子認識能、触媒能）の発現が期待できる。本研究室では周期表の元素をナノメートルレベルで自在に組み合わせることにより、新しい金属錯体の合成や分子集合系の精密設計を行っている。有機材料や無機材料単独では実現できない新しい機能を探究することで、画期的な次世代型物質の創成を行っている。1. ナノ空間を持つ金属錯体集積体の機能化学 2. レドックス活性配位子を用いた錯体集合体の機能化学 3. 金属錯体の集積様式をナノメートルレベルで次元性制御 4. 共役系配位子を用いた機能性超分子化学

その他（代表的著書）：集積型金属錯体・クリスタルエンジニアリングからフロンティアオービタルエンジニアリングへ（講談社、2001）。（受賞）日本化学会学術賞（2001 年）

遷移金属イオンの多面体構造と精密設計された有機配位子を用いて配位結合を制御し、各種のトポロジーをもつフレームワーク構造を構築する化学は、現在、錯体化学のなかでも発展著しい主要な領域となっている。この物質群は配位高分子（coordination polymer）とよばれており、非常に均一で、精密設計可能な空隙率の高い空間構造を与えることが最近明らかになってきた。この物質の特徴は分子レベルでの有機・無機ハイブリッド構造を与えることから、外部刺激（ゲスト分子の挿入、熱、圧力、電場、磁場など）に応答して骨格を変える興味深い性質を持つことである（図 1）。即ちゼオライトなどの無機物や炭素材料に加えて第 3 の新しい多孔性機能



材料の出現として大いに期待されている。さらに、0.1～0.2 mm サイズの単結晶が得られることから、マイクロチップのモジュールとして組み込むことが可能である。この物質の構造、合成、機能について本年度に本研究室で得られた成果を述べる。

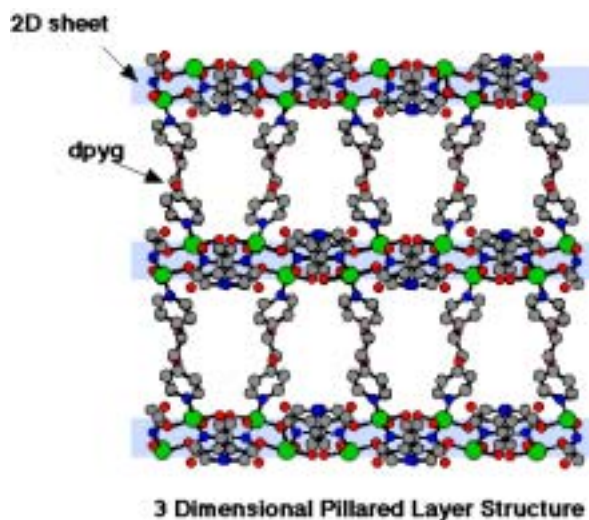
図 1 動的細孔を持つ錯体の分類

の分類

（1）柔軟で水素結合サイトを持つ配位子 1,2-di(4-pyridyl)glycol (dpyg)を用い、

新規多孔性配位高分子結晶を合成した。この結晶は水素結合能に由来する特異的な蒸気(MeOH , H_2O)吸着能を示し、しかも非常に興味あるゲスト応答による結晶相の直接変換現象が観測された。

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液に Sodium 2,3-pyrazinedicarboxylate(Na_2pzdc) および dpyg の $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ 溶液をゆっくり拡散させることにより青色結晶として得た。合成したサンプルは、ガス吸着実験の前に真空にし 110 で 5h 保持することによって、骨格中に取り込まれているゲスト分子(H_2O)を除去した。X線構造解析の結果、銅中心は歪んだ 5 配位をとっており、それらのユニットが集積することによって Cu と pzdc で形成される 2 次元シートが dpyg によって架橋された 3 次元のピラードレイヤー構造をとっていることが明らかとなった(図 2)。シート間には van der Waals 径を考慮して、 5×2 のチャンネルが形成されている。粉末 X 線回折の測定により、この錯体は乾燥して骨格中に含まれている水を取り除くと別の結晶構造へと変化するが、水およびメタノールの蒸気にさらすと元の結晶構造へと可逆的に構造変化を起こすことが明らかとなった。



この錯体の 298K におけるメタノールの吸脱着等温線は、一般的な IUPAC の I~VI の吸着等温線に当てはまらないユニークな形を示す。吸着等温線は、相対圧が 0.23 で急激な立ち上がりを示し、0.5 でほぼ飽和の $6.1 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ に達する。脱着枝は相対圧が 0.1 まではほぼ一定を保ち、0.1 で急激に脱着が起こる。このヒステリシスは、粉末 X 線の測定で明らかとなったように、メタノールの吸脱着に伴う構造変化に起因するものと考えられる。

図 2 $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{dpyg})]$ の多孔性構造

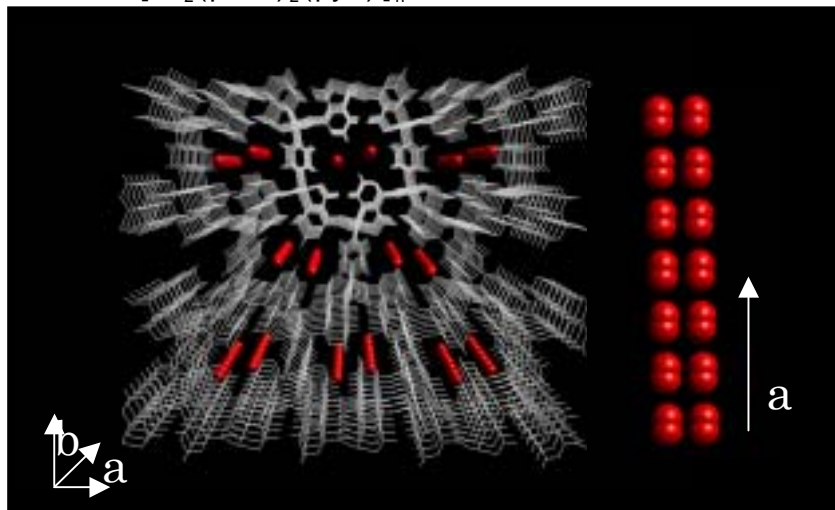
(2) 次にアミド結合を持つ非対称架橋配位子を用いて、この動的挙動を発現する多孔質固体の合成を進めた。得られたネットワーク骨格において、この配位子のアミド基はチャンネル内での効果的な水素結合サイトとして機能しうるだけでなく、多孔性構造を保持する重要な役割をしていることが明らかになった⁷⁾。チオシアン酸コバルト(II)と、3-ピリジルイソニコチンアミド(3-pia)または3-ピリジルニコチンアミド(3-pna)から、4種類の、 $\{[\text{Co}(\text{NCS})_2(3\text{-pia})_2] \cdot 2\text{EtOH} \cdot 11\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1a)、 $\{[\text{Co}(\text{NCS})_2(3\text{-pia})_2] \cdot 4\text{Me}_2\text{CO}\}_n$ (1d)、 $\{[\text{Co}(\text{NCS})_2(3\text{-pia})_2] \cdot 4\text{THF}\}_n$ (2a)、 $[\text{Co}(\text{NCS})_2(3\text{-pna})_2]_n$ (3)を合成した。4種類のネットワークすべてが、キャビティを有する 2 次元シート構造をとっていた。1a、1d、2a はキャビティ内でそれぞれ、エタノール(水)、アセトン、THF を 3-pia のアミド基との水素結合によりトラップされていた。一方、3 は構造内にゲスト分子を取込んでおらず、隣り合うシート間の 3-pna

のアミド基同士で水素結合を形成した、3次元構造であった。1a、1d、2aはゲスト分子の吸脱着により、構造が変化すること (Scheme1) を粉末X線により確認した。ゲスト分子脱着により 1a はアモルファス(1b)に、1d と 2a は新しい結晶質(2b)に変化した。興味深いことに、1b はアセトンと THF を取込み、それぞれ 1d と 2a へ構造を再構築することがわかった。さらに、2a (1d) → 2b はゲスト分子 (アセトンまたは THF) の吸脱着により、構造を可逆的に変化することが明らかとなった。ゲストフリーの 1b と 2b を水にさらす (浸す) とコバルト(II)に水分子が2つトランス配位した単核構造、 $[\text{Co}(\text{NCS})_2(3\text{-pia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1c)へと変化することがわかった。ゲストフリーの 1b と 2b は、取込むゲスト分子に選択性を持つことが明らかとなった。

配位高分子は有機配位子の構造、官能基等の優れた設計性を利用して、細孔機能を自在に創成しうる物質系である。図1に示した、ゲストによる化学的刺激応答性のみならず電場などの外場に応答する多孔性錯体の構築が、今後ますます進められるものと期待される。

(3) ナノサイズ領域の空間を持つ物質は極めて興味ある物理・化学現象を示す。最近、この空間を錯体集合体 (配位高分子) で構築する事が可能となってきた。配位高分子においては形状、サイズ、化学的性質の精密制御を行うことは容易であり、多様な機能性物質の創製が可能である (左スキーム)。例えば、細孔壁とゲスト分子の相互作用がファンデルワールス力のような弱い力でさえも、超臨界ガスであるメタン (室温では決して液化しない) が、大量に濃縮されることが本報告者により明らかにされている。本報告では、このナノサイズチャンネルを持つ多孔性配位高分子を用いて、酸素分子のような小分子を一次元に一気にボトムアップ構築できる成果を報告する。

各種チャンネルサイズを持つ多孔性金属錯体は、本報告者らが開発した、ピラードレイヤー合成法にもとづいて構築できる。ここでは銅(II)、2,3-pyridinedicarboxylate(pzdc)、pyrazine(pyz)を用いて 4×6 のチャンネル径を持つ、 $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})]_n$ を合成し、そのチャンネルを酸素分子集合体の構築場として採用した。



として採用した。

約 600 torr の酸素圧下においた試料を冷却しながら粉末X線パターンをモニターして酸素分子の導入をおこなった。通常、酸素分子は 54.4 K で初めて固体となるが、このチャンネル中では 140 K で既に 1 次元にオーダーし

た結晶構造が観測された。

1次元ラダ・構造を与える酸素分子のラマン振動数は 1561 cm^{-1} であり、これによれば 2 GPa の高圧下で一次元に整列した状態をあらわす。

図3 酸素分子が配列した構造

以上、本プロジェクトにおいて、チャンネル構造が極めて均一で、サイズ、形状を自在に返ることが可能な多孔性配位高分子を開発し、新しい吸着、分離材料のみならず、ナノサイエンスを展開する新しい実験場にもなりうる極めて優れた物質系を展開した。

主な研究成果外部報告

論文発表等

- (1) “Porous Coordination Polymer Crystals with Gated-Channels Specific for Supercritical Gases” R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, and S. Kitagawa *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **43**,428-431.
- (2) “A novel three-dimensional coordination polymer constructed with mixed-valence dimeric copper(I,II) units” M.-L. Tong, L.-J. Li, K. Mochizuki, H.-C. Chang, X.-M. Chen, Y. Li and S. Kitagawa *Chem. Commun.* 2003, 428-429.
- (3) “Novel Cu(I) Dinuclear Complexes containing $\mu_2\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-}$ Type Benzoquinone Ligand” S. Masaoka, G. Akiyama, S. Horike, S. Kitagawa, T. Ida, and K. Endo *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**,1152-115.
- (4) “Novel Flexible Frameworks of Porous Cobalt Coordination Polymers That Show Selective Guest Adsorption Based on the Switching of Hydrogen-Bond Pairs of Amide Group” K. Uemura, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Fukui, R. Kitaura, H.-C. Chang, and T. Mizutani *Chem. Eur. J.* 2003, **8**, 3586-3600.
- (5) “Synthesis and Ligand-Based Mixed Valency of *cis*- and *trans*- $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{X}_4\text{SQ})(\text{X}_4\text{Cat})(\text{L})_n$ ($\text{X} = \text{Cl}$ and Br , $n = 1$ or 2) Complexes: Effects of Solvent Media on Intramolecular Charge Distribution and Ligand Dissociation of $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{X}_4\text{SQ})_3$ ” H.-C. Chang, K. Mochizuki, and S. Kitagawa, *Inorg. Chem.* 2002, **41**,4444-4452.
- (6) “Pseudo-Polyrotaxane and π -Sheet Layer-Based Three-Dimensional Coordination Polymers Constructed with Silver Salts and Flexible Pyridyl-Type Ligands” M.-L. Tong, Y.-M. Wu, J. Ru., X.-M. Chen, H.C. Chang and S. Kitagawa *Inorg. Chem.* 2002, **41**,4846-4848.
- (7) “Formation of a one-dimensional array of oxygen in a microporous metal-organic solid” R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. Kobayashi, K. Kindo, Y. Mita, A. Matsuo, M. Kobayashi, H.-C. Chang, T. C. Ozawa, M. Suzuki, M. Sakata, and M. Takata, *Science*, 2002, **298**,2358-2361.

新規物性機能探求 エキゾチックな量子臨界状態にある

新規遷移金属化合物の探索と評価

理学研究科 化学専攻 吉村 一良



吉村 一良（よしむらかずよし）

昭和 33 年生まれ。昭和 56 年京都大学工学部金属工学科卒業、昭和 61 年京都大学工学研究科博士課程金属加工学専攻退学。昭和 62 年京都大学工学博士。福井大学助手、京都大学助手、助教授を経て平成 14 年より京都大学大学院理学研究科教授。この間マサチューセッツ工科大学客員研究員、東京大学物性研究所客員助教授、日本原子力研究所研究嘱託員など。日本化学会、日本物理学会、応用磁気学会、米国物理学会（APS）、遍歴電子磁性体、高温超伝導体など強い電子相関を示すエキゾチックな無機化合物の合成と NMR を中心とした微視的物性評価に従事。平成 14～15 年度特定領域研究「新しい多重自由度量子現象を示す遷移金属酸化物の探索・合成・化学的評価」の研究代表者。

銅酸化物における高温超伝導に代表されるような、強い電子相関（強相関）に由来する特異な現象が、様々な分野において注目されている。その中でも種々の相互作用が拮抗した状態にある、いわゆる量子臨界状態は、強相関物性の発現する舞台となっているものが数多く見られ、理論・実験両面から強い興味もたれている。特にそれら強相関物性を示す化合物の母体物質となるような低次元構造を有する磁性体では、超伝導、金属・絶縁体（MI）転移、あるいは構造的にフラストレートした系などにおける軌道秩序、スピン・重項など、様々な強相関物性が報告されている。本研究では、強相関物性の典型となるような物質をいくつか取り上げ、良質な試料合成および巨視的および微視的測定手段を駆使した物性化学的評価を行った。

(1) 2 次元 Co 酸化物におけるエキゾチックな異方的超伝導

最近 Takada らによって発見された超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.35, y=1.3$) は、Co 酸化物では初めての超伝導体であり、超伝導転移温度 (T_c) は 4.7 K である。この物質は、母体となる $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 酸化物に水分子をインターカレートして得られ、母体化合物と比べて結晶単位格子の c 軸長が 10.96 から 19.62 へと劇的に変化する。図 1 にそれらの結晶構造を示す。さらに CoO_2 面は 2 次元三角格子を形成している。したがってこの系における超伝導発現は、Na 量の減少による CoO_2 面へのキャリアー導入と同時に、三角格子状の CoO_2 面に由来するバンド構造、および水分子による化学圧力効果に深く関与していると考えられる。超伝導発現機構について有益な実験的知見を得るため、 ^{59}Co 核 NMR・NQR 測定を行った。NMR・NQR 測定は、超伝導ギャ

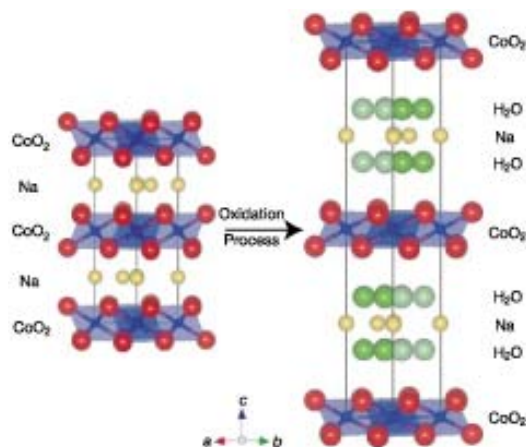


図 1 Na_xCoO_2 および $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造。

ップ関数の対称性やフェルミ面における状態密度に関する微視的な情報を得るのに非常に有効な手段である。まず、図 2 に Co サイトの NMR・NQR 測定において得られたスピン格子緩和率 ($1/T_1$) の温度変化を示す。この図に見られるように、NQR (ゼロ磁場) では T_c 直下で急激な減少を示し、その温度依存性はほぼ T^3 に従う。通常、Fermi 面上で等方的なギャップを持つ s 波のスピン-重項超伝導体では、ギャップ形成に伴って $1/T_1$ が増大するため T_c 直下でピークを形成し、それより低温はほぼ指数関数的に減少する。したがって、この NQR の $1/T_1$ の振る舞いは、Fermi 面上で等方的なギャップが形成されない、いわゆる異方的超伝導が実現していることを示している。また、NMR で見られる T_c よりやや低温側のピークは、磁場変化していることから vortex の運動を反映したものだと考えられる。また、ゼロ磁場での結果同様、 T_c 直下で急激な減少を示しており、7 T の磁場下でも超伝導が存在し、高い H_{c2} (約 60 T) のために、 T_c があまり変化していないことに対応している。

次に、磁場配向試料を用いて得られた、5 T 付近 (測定周波数 59.2 MHz) の磁場掃引スペクトルを図 3 に示す。点線は、ナイトシフトおよび電気四重極相互作用のパラメータを用いて計算されたスペクトルシミュレーションの結果である。これらのパラメータは、44.2 ~ 74.2 MHz の範囲の様々な周波数でスペクトルを測

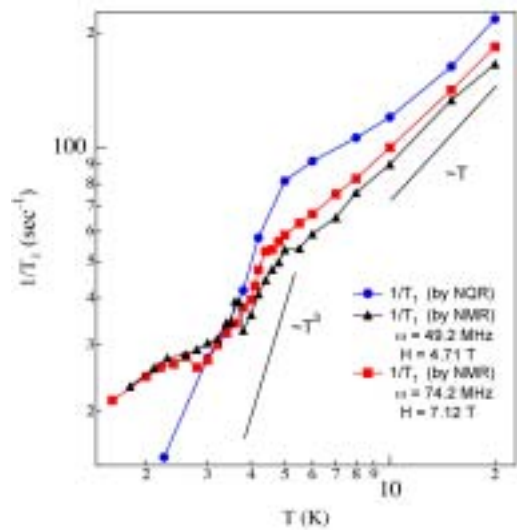


図 2. スピン格子緩和率の種々の磁場における温度依存性

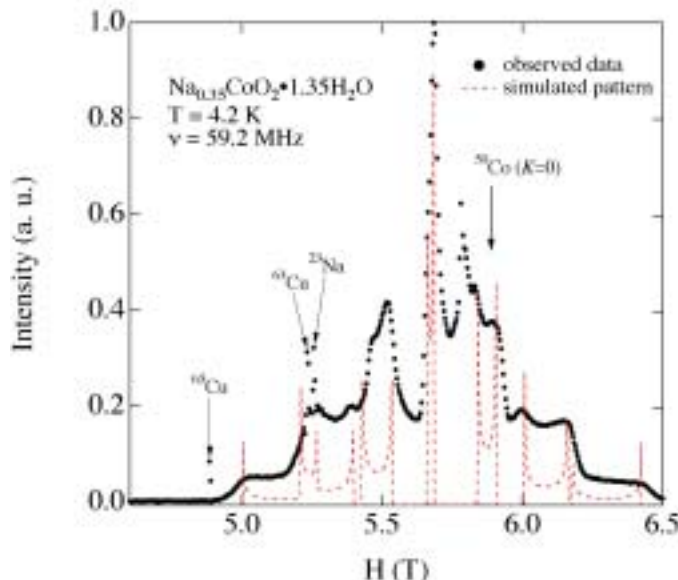


図 3. 4.2 K で測定された典型的な NMR スペクトル。図の赤い点線は、スペクトルの周波数依存性から求められたパラメータを用いて得られるシミュレーションパターン。

定し、 $1/2 \rightarrow -1/2$ の遷移に対応して観測されるスペクトルのピーク (H_1, H_2) が、電気四重極相互作用を 2 次摂動で取り扱ったときに得られる関係 $H_j = K_j + C_j / H_j^2$ ($j=1, 2$) に従うことを用いて決定されたものである。ただし、 H_j は形式的シフト磁場、 K_j は異方性ナイトシフト、 C_j は電気四重極相互作用で決まる定数である。シミュレーションが実測スペクトルのピーク位置などを良く再現していることがわかる。この方

法で決定された、面内方向の2つの Knight Shift の温度変化を図4に示す。一般的に Knight Shift の温度変化は Co サイトの微視的なスピン帯磁率の変化に対応する。実際、 T_c より高温において、シフトは温度とともに減少し、マクロな静磁化率の温度変化と一致する。 T_c 以上の $1/T_1$ の振る舞いも同様であり、これらの結果は高温での常伝導状態において、強磁性的なスピン揺らぎが系を特徴づけていることを示している。一方、通常の超伝導体では T_c 以下において、スピン帯磁率にともなってナイトシフトは指数関数的に減少する。しかし図4で明らかなように、 T_c より低

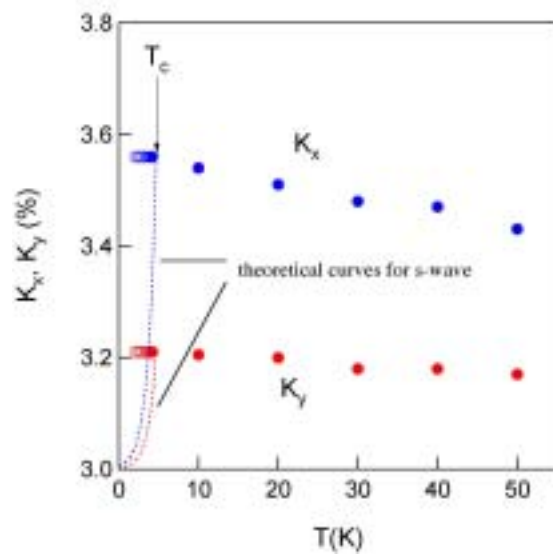


図4. ナイトシフトの温度変化。

温において、実験誤差範囲内で Knight Shift は一定である。このことは、 $1/T_1$ で見られたように超伝導のギャップ関数がこの化合物において異方的であると同時に、スピン三重項超伝導が形成されていること強く示唆している。現在のところこの異方性は、 Sr_2RuO_4 や UPt_3 のように、超伝導を担うクーパ対の対称性が p 波または f 波であることに起因すると考えられる。常伝導状態において示唆された強磁性的な揺らぎを考慮すると、 CoO_2 面において、RVB (Resonance Valence Bond) 状態 (Anderson によって、2次元三角格子上で予測された一種のスピン液体状態。) が成立しているという興味深い理論研究も報告されている。以上、Co 酸化物で初めての超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.35$, $y=1.3$) において、非常にエキゾチックな異方的スピン三重項超伝導が実現していることを NMR・NQR 測定により明らかにした。

(2) $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{InCu}_4$ の価数転移 ・ 高濃度近藤効果および価数揺動の量子臨界状態

YbInCu_4 は AuBe_5 型立方晶構造をもつ金属間化合物である。高温では Yb が 3 価の局在モーメント状態にあり、42 K にて平均価数 2.9 価の価数揺動状態に相転移する。この相転移は、Yb の 4f 電子が、局在性の強い状態から遍歴性の強い状態への転移であるとみなすことができ、Yb による近藤格子または価数揺動が量子臨界状態にあると言える。さらにこの転移は、低温において磁場や圧力によっても誘起されることが分かっている。我々は Yb サイトを置換した化合物 $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{InCu}_4$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Y}, \text{Lu}$) に注目し、その合成と物性測定を行なっている。 $\text{R}=\text{La}, \text{Ce}$ の系では、転移温度 (T_V) および転移磁場 (H_V) が置換量と共に上昇することを明らかにした。 $\text{R}=\text{Y}, \text{Lu}$ の系では、逆に T_V 、 H_V は下降し、Y 置換系は $x=0.3$ で、Lu 置換系は $x=0.15$ で価数揺動相が消失することを明らかにした。Fig.5 に $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{InCu}_4$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Y}, \text{Lu}$) 置換系の磁化率による測定した価数転移温度と化学圧力効果から計算した価数転移温度を示した。Yb を原子半径の大きな

LaとCeで置換すると格子が膨張し、負の化学圧力による体積効果によって、価数転移温度が増加していると考えられる。ところが、Y置換すると格子が膨張しLu置換すると格子が収縮するにも関わらず、どちらも転移温度が減少している。また、置換に伴って低温相の磁化率が上昇することが判明した。同様の現象は圧力を加えてもみられる。磁化率の解析から、低温相及び高温相における近藤温度(T_K)はそれぞれ500 K及び30 Kと見積もられている。同じ方法によって低温相における T_K を見積もったところ、原子置換及び加圧の実験から得られた T_V と H_V は T_K に比例することが明らかにされた。この結果は、近藤効果の増加によって価数揺動状態が安定化され Yb^{3+} 状態から $\text{Yb}^{2.9+}$ の価数揺動状態に転移することを示している。

また、価数転移のメカニズムを解明するために、局在した Yb^{3+} の基底状態の性質を調べることも非常に重要である。 YbInCu_4 の価数転移を消失させるためには2.5 GPa以上の圧力が必要で、我々の装置では到達不可能である。そこで、Y置換によって、 $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{InCu}_4$ は転移の鋭さや性質を保ちつつ、転移温度が低温側にシフトするため、臨界圧力を1.2 GPa以下に下げることが試みた。 $\text{Yb}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{InCu}_4$ の価数転移温度は圧力とともに直線に減少し、1.5 GPa 以上加圧すると全温度領域で Yb^{3+} 状態が安定に存在することがわかった。Fig.6に1.5 GPa における $\text{Yb}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{InCu}_4$ の圧力下の磁気曲線を示す。2.3 K以上では小さな傾きの直線であるが、温度が下がるとともにヒステリシスループが出現する。即ち、価数転移の消失に伴い、新しい強磁性相が見出した。1.5 GPaにおいて、1.8 Kの自発磁化 $M_s=0.02 \mu_B / \text{Yb}$ と見積もられる。価数転移はこの弱い強磁性とFermi液体との競合により起こっていると考えられ、この発現は価数転移機構の解明に重要な指針を与えるものである。

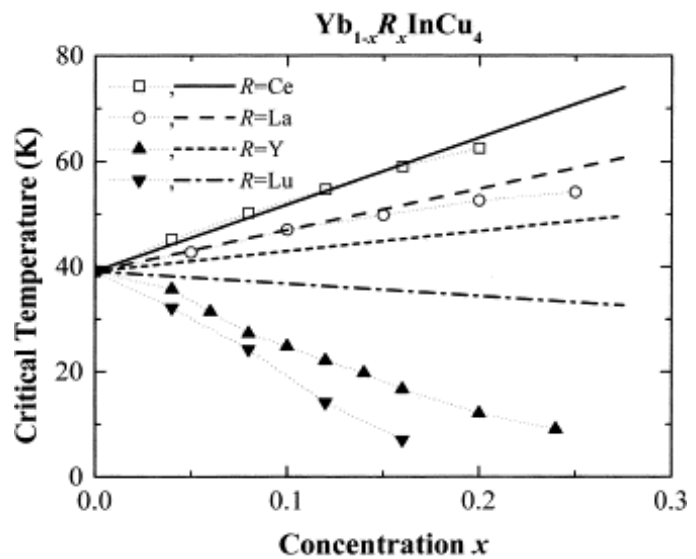


図5 $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{InCu}_4$ ($R = \text{Ce, La, Y, Lu}$)の置換量 x に伴う価数転移温度 T_V の変化。図中の線はそれぞれの元素置換による体積効果から予想される値を示す。

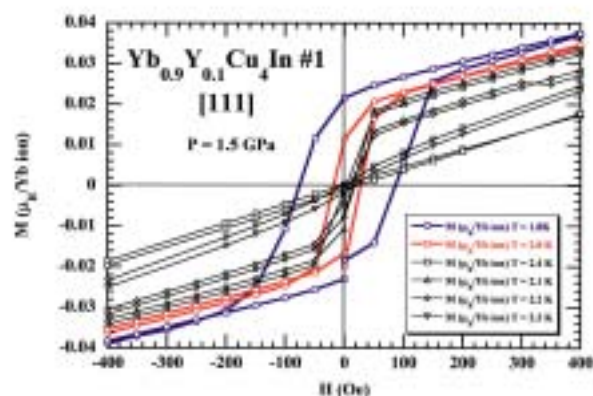


図6 1.5 GPa圧力下において測定された種々の温度における $\text{Yb}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{InCu}_4$ の磁化曲線。

主な研究成果外部報告

・学会報告等

- (1) K. Yoshimura, “Superconductivity in Pyrochlore-Type Frustrated Spin System, $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ ”, The 23rd International Conference on Low Temperature Physics (LT23), 2002.8.20-27, Hiroshima, Japan (Invited).
- (2) K. Yoshimura, “Superconductivity in the pyrochlore-type spin-frustrated system”, Tokyo Institute of Technology Materials and Structures Laboratory International Workshop: 8th International Workshop on Chemical Designing and Processing of High-Tc Superconductors and Related Materials (Chem-HTSC VIII), 2002.11.8-9, Yokohama, Japan (Invited).

・論文発表等

- (1) “Ti-NMR Study of Pyrochlore Oxide $\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$: Observation of Spin-Singlet Formation”, H. Sakai, M. Kato, K. Yoshimura and K. Kosuge, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2002, **71**, 422-424.
- (2) “Collapse of Superconductivity in the Y123/Y124 Superlattice System $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ ”, A. Irizawa, Y. Ito, T. Ohmura, T. Shibata, M. Kato, K. Yoshimura, K. Kosuge, H. Michor and G. Hilscher, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2002, **71**, 574-581.
- (3) “Effect of pressure and substitution for Yb on first-order valence transition in $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{InCu}_4$ ”, W. Zhang, N. Sato, K. Yoshimura, A. Mitsuda, T. Goto and K. Kosuge, *Phys. Rev. B*, 2002, **66**, 024112-1-8.
- (4) “Antiferromagnetic order in 2D-spin system $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ”, H. Sakurai, N. Tsuboi, M. Kato, K. Yoshimura, K. Kosuge, A. Mitsuda, H. Mitamura and T. Goto, *Phys. Rev. B*, 2002, **66**, 024428-1-6.
- (5) “Low-temperature structural change and magnetic anomaly in superconducting $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ ”, H. Sakai, H. Kato, S. Kambe, R. E. Walstedt, H. Ohno, M. Kato, K. Yoshimura and H. Matsuhata, *Phys. Rev. B*, 2002, **66**, 100509-1-4.
- (6) “Collapse of Valence transition in $\text{Yb}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{InCu}_4$ - Pressure-Induced Weak Ferromagnetism”, A. Mitsuda, T. Goto, K. Yoshimura, W. Zhang, N. Sato, K. Kosuge and H. Wada, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **88**, 137204-1-4.
- (7) “Magnetic anisotropy of pure and doped YbInCu_4 compounds at ambient and high pressures”, N. V. Mushnikov, T. Goto, E. V. Rozenfeld, K. Yoshimura, W. Zhang, M. Yamada and H. Kageyama, *J. Phys.: Condens. Mat.*, 2003, **15**, 2811-2823.
- (8) “ $^{99,101}\text{Ru}$ NMR study of $\text{EuSr}_2\text{RuCu}_2\text{O}_8$: Coexistence of ferromagnetism and superconductivity”, H. Sakai, N. Osawa, K. Yoshimura, M. Fang and K. Kosuge, *Phys. Rev. B*, 2003, **67**, 184409-1-6.
- (9) “Effect of pressure on first-order valence transition of $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{InCu}_4$ ”, W. Zhang, K. Yoshimura, A. Mitsuda and T. Goto, *Physica B*, 2003, **329-333**, 603-604.
- (10) “Physical properties of $\text{Ba}_{1.09}\text{V}_8\text{O}_{16}$ with hollandite structure”, T. Waki, Y. Morimoto, H. Kato, M. Kato and K. Yoshimura, *Physica B*, 2003, **329-333**, 938-939.
- (11) “Synthesis and physical properties of pyrochlore iridium oxides $\text{Pb}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ir}_2\text{O}_{7-y}$ ”, H. Sakai, H. Ohno, N. Oba, M. Kato, K. Yoshimura, *Physica B*, 2003, **329-333**, 1038-1039.
- (12) “Magnetic properties of V-jarosite $\text{AV}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (A=Na, K) with kagome lattice”, M. Kato, T. Hori, N. Ohba, K. Yoshimura and T. Goto, *Physica B*, 2003, **329-333**, 1042-1043.
- (13) “B-T phase diagram of pure and doped YbInCu_4 ”, N. V. Mushnikov, T. Goto, K. Yoshimura and W. Zhang, *Physica B*, 2003, **334**, 54-59.
- (14) “Superconductivity and high-field magnetization in $\text{EuSr}_2\text{RuCu}_2\text{O}_8$ ”, M. H. Fang, Z. A. Xu, Y. F. Lin, G. F. Zhang, K. Yoshimura, M. Kato, K. Kosuge, T. Goto, *Physica C*, 2003, **386**, 667-670.

精密構造変換解析 超臨界流体中の化学反応

理学研究科 化学専攻 梶本 興亜



梶本 興亜（かじもと おきつぐ）

昭和 17 年生まれ、昭和 40 年京都大学工学部合成化学科卒業、昭和 42 年同大学院合成化学専攻修士課程終了、昭和 47 年工学博士（大阪大学）。昭和 42 年大阪大学基礎工学部助手、昭和 56 年東京大学教養学部助教授を経て、平成 2 年京都大学大学院理学研究科教授、現在に至る。化学反応速度に対する媒体の影響を解明する立場から、超音速ジェット中のクラスターの反応や、超臨界流体中の化学反応やエネルギー移動速度の密度依存性を研究している。平成 2 年日本光化学協会・協会賞、平成 5 年日本化学会・学術賞受賞。平成 9 年より 14 年まで科学技術振興事業団戦略的基礎研究推進事業（CREST）「超臨界流体溶媒を用いた反応の制御と新反応の開拓」研究代表者としてプロジェクトを遂行。

本プロジェクトでは、超臨界流体中での反応を含む素過程を研究する。目標は、（１）臨界点近傍の揺らぎの大きい状況下で、反応素過程への揺らぎの影響を調べる、（２）超臨界水中の化学反応の基礎的系統的解析を行い、超臨界水技術に基礎を与えことである。如何に具体的な成果について述べる。

（１）超臨界流体中のエネルギー移動ダイナミクス

右図は、超臨界 CO_2 中に溶かした CH_2I_2 分子の特定の振動モードにエネルギーを与えて場合、そのエネルギーが分子内で他のモードに移っていく速度（IVR）と、分子から溶媒中に逃げていく速度（VET）を、流体密度の関数として測定した結果である。密度増加によって起こる CH_2I_2 分子と流体分子の衝突は、分子内過程には影響せず、分子外へのエネルギー散逸にのみ関わってることが見て取れる。このように、周囲との相互作用を変えつつ種々の物理現象を研究できることは超臨界流体の大きなメリットである。

しかし、最近行った超臨界 Xe を用いた実験によると図 2 のように、IVR でも外界密度への依存性が見られることが明らかになった。これがどのような機構で説明できるのか、現在学会でも議論的になっている。我々は、分子動力学（MD）計算と、Landau-Teller 型の解析を通じてその機構を明らかにしようとしている。

（２）超臨界水中の有機反応研究と装置開発

超臨界水中の化学反応に関しては、特異な反応が次々と報告され、花盛りの様相を呈しているが、実際にきちんと解析されている反応は非

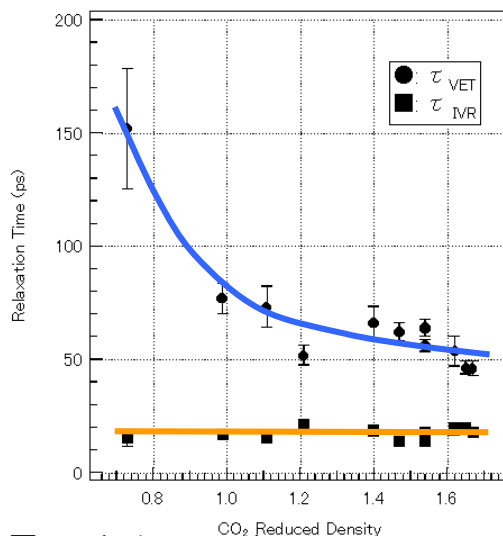


図 1 超臨界 CO_2 中においた CH_2I_2 の振動緩和時間。

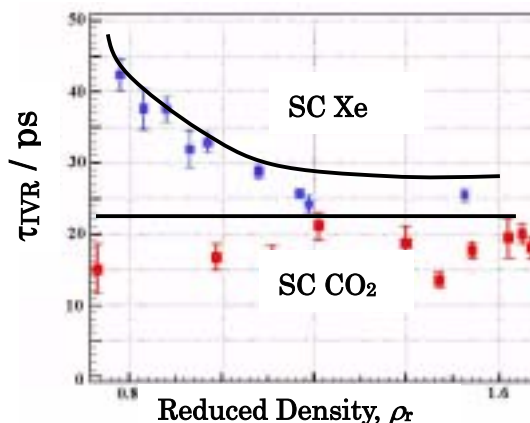


図 2 超臨界 Xe 中においた CH_2I_2 の分子内エネルギー再分配(IVR)時間。

常に少ない。このような状況は、科学としての超臨界水反応化学の発展を妨げる。本プロジェクトでは、超臨界水中での有機反応を物理化学的なきちんとした解析の下に研究することを大きな目標として掲げた。基本的な反応をきちんとするために、無触媒の超臨界水中で、酸素を主体とする不純物や、器壁の触媒作用の影響を完全に除いて種々の反応を研究している。また、これまで多くの反応が、バッチ方式で研究されているため、最終生成物のみから機構が推定されていることを改善するために、NMR を用いてその場観測を行うための装置を開発した。サンプル管は Si_3N_4 を用いており、500 、500 気圧に耐える。プローブ上部で加熱した超臨界水と試料溶液を混合することで、瞬時に一定温度で反応を開始させることが出来る。

開発の過程で、超臨界水生成用プレヒーター、サンプル管と流通管との接続方式について新しい方式を考案し、特許申請した。

395 、25MPa、流速 5ml/min の条件下で、水のプロトンピークとして、13Hz の半値巾を得ている。

以上本プロジェクトでは、超臨界流体中での基本的な動力学的研究を行うと共に、実用技術にもインパクトを与え得るような装置の開発を行った。本研究には多くの大学院学生が参加した。

主な研究成果外部報告

・学会報告等

(1-1) Kajimoto, O. "Solvation and its effects on chemical reactions in supercritical fluids" *International Society for the Advanced of Supercritical Fluids*, 2002.4.17 , Bordeaux, France.

(1-2) Nakanara, K., Arita, T., Nagami, K., and Kajimoto, O. " Hydrogen Formation in Alcohol Oxidation by Supercritical Water " *8th Meeting on Supercritical Fluids*, 2002.4.16 ,Bordeaux, France.

(1-3) 関口健太郎, 下島淳彦, 梶本興亜, " 超臨界流体中における分子内および分子間振動エネルギー緩和速度の密度依存性, " 分子構造総合討論会, 2002.10.2-4, 神戸国際会議場.

(1-4) 有田稔彦, 梶本興亜, " 超臨界フルオロホルム中でのジアンリールメチルカチオン及びラジカルの拡散律速反応速度の流体密度依存性, " 分子構造総合討論会, 2002.10.2-4, 神戸国際会議場.

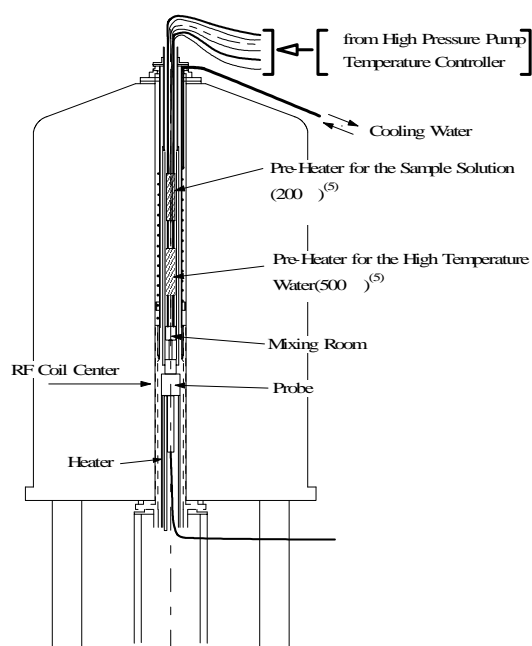


図3 超臨界水用流通型 NMR プローブをマグネットに装着した概念図。

(1-4) 藤原洋規, 下島敦彦, 梶本興亜 “ 超臨界中 SF_6 中での CH_2I_2 の振動エネルギー移動,” 第 19 回化学反応討論会, 2003. 6. 11-13, 仙台市戦災復興記念館.

(2-1) Amita, F. “Development of an NMR apparatus for supercritical water experiments.” *International Society for the Advanced of Supercritical Fluids*, 2002.4.17, Bordeaux, France.

(2-2) 向出政伸, 浦崎洋平, 網田富士嗣, 岡博之, 梶本興亜, 竹腰清乃理, 寺尾武彦 “ 超臨界水実験用の流通式高温高压 NMR の開発,” NMR 討論会 2002, 2002.11.7, こまばエミナース.

(2-3) 浦崎洋平, 網田富士嗣, 岡博之, 向出政伸, 梶本興亜, 竹腰清乃理, 寺尾武彦, “ 流通式 NMR 装置による高温高压水中でのアリルフェニルエーテルのクライゼン転位の観測,” 第 19 回化学反応討論会, 2003.6.11-13, 仙台市戦災復興記念館.

・論文発表等

(1-1) "Evidence for a hydroxide ion catalyzed pathway in ester hydrolysis in supercritical water." H. Oka, S. Yamago, J. Yoshida and O. Kajimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **414**, 623-625.

(1-2) "Intramolecular and intermolecular vibrational energy relaxation of CH_2I_2 dissolved in supercritical fluid." K. Sekiguchi, A. Shimojima and O. Kajimoto, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **356**, 84 -90.

(1-3) "Stereodynamics of O^1D and O^3P Reactions Studied via Doppler-Resolved Polarization Spectroscopy." Y. Fujimura, H. Tsurumaki, and O. Kajimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2002, **75(11)**, 2309-2336.

(1-4) "Hydrogen generation from ethanol in supercritical water without catalyst." T. Arita, K. Nakahara, K. Nagami, and O. Kajimoto, *Tetrahedron Letters*, 2003, **44**, 1083-1086.

(1-5) "Intramolecular vibrational redistribution of CH_2I_2 dissolved in supercritical Xe." K. Sekiguchi, A. Shimojima, and O. Kajimoto, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **370**, 303-308.

(1-6) "UV absorption solvatochromic shift of 4-nitroaniline in supercritical water." H. Oka, and O. Kajimoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **512**, 2535-2540.

(1-7) "Efficient and rapid C-Si bond cleavage in supercritical water." K. Itami, K. Terakawa, J. Yoshida, and O. Kajimoto, *JACS*, 2003, **125(20)**, 6058-6059.

(1-8) "Formation and decay of an aromatic vinyl cation in supercritical CF_3H ." T. Arita and O. Kajimoto, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107(11)**, 1170-1175.

(2-1) "Development of a high-temperature and high-pressure NMR probe for studies of chemical reactions in supercritical water" F. Amita, H. Oka, M. Muakide, Y. Urasaki, K. Takegoshi, T. Terao, and O. Kajimoto, *Rev. Sci. Inst.*, 2003, *In press*.

・特許出願等

(1) 梶本興亜・中原光一・永見憲三・小廣和哉 , “ 水素の製造方法 ”
(特願 2 0 0 2 - 1 1 1 1 7 6)

(2) 梶本興亜・中原光一・永見憲三・小廣和哉 , “ カルボニル化合物の新規な製造方法 ”
(特願 2 0 0 2 - 1 1 1 1 7 7)

精密構造変換解析 量子化学理論の再構築と精密理論分光

工学研究科 合成・生物化学専攻 中辻 博



中辻 博 (なかつじ ひろし)

昭和 18 年生まれ。昭和 41 年京都大学工学部合成化学科卒業。昭和 46 年京都大学工学博士。同助手(石油化学教室)、同助教授(分子工学専攻)を経て、平成 2 年同教授(合成化学教室)現在に至る(合成・生物化学教室)。平成 9 年基礎化学研究所理事、平成 14 年京都大学福井謙一記念研究センター副センター長。平成 4-5 年東京工業大学資源化学研究所客員教授、平成 8-10 年東京大学併任教授。平成 10-13 年、文部省科学研究費特別推進研究「理論化学の未来フィールドの構築と展開」、平成 14 年より、文部科学省科学研究費学術創成研究「量子的化学原理の深化とその実現」を展開。平成 5 年より Member of the International Academy of Quantum Molecular Sciences, 平成 6 年より Board of Director, International Society of Theoretical Chemical Physics. 平成 12 年より Editor of Journal of Computational Chemistry.

本年度は、正確な波動関数の構造に関する研究、SAC-CI 法の Gaussian プログラムへの導入とそれを用いた精密な理論スペクトルの研究、相対論的量子化学による重原子の NMR 化学シフトの理論的研究の成果を報告する。

(1) 正確な波動関数の構造に関する研究

シュレーディンガー方程式は化学の世界を律する方程式であり、これを実際的なコストで解くことの科学的かつ実用的な意義は大きい。ゆえに、シュレーディンガー方程式の解である正確な波動関数を求めることは、理論化学の中心となるテーマである。これまで、シュレーディンガー方程式を正確に解くための唯一の方法は、full-CI 法であった。この方法は、厳密解となる波動関数を、完全な配置関数の組で展開し、展開係数を変分原理により決定する方法であるが、この場合、計算次元がすぐに天文学的な数になってしまい、ごく小さな系について科学的な興味で解かれているにすぎない。しかし、最近の我々の研究により、正確な波動関数が、full-CI 法と比べてはるかに少ない次元の計算により求めることが可能であることが示された。

正確な波動関数は、シュレーディンガー方程式、 $H\psi = E\psi$ 、及びインバース(逆)シュレーディンガー方程式、 $H^{-1}\psi = E^{-1}\psi$ 、($HH^{-1} = H^{-1}H = 1$)の解であるが、 H あるいは H^{-1} に関する変分原理と、 H^2 (H-二乗)方程式は共にシュレーディンガー方程式と等価である。このことから、波動関数 ψ が正確な波動関数の構造を有する必要条件として、“ ψ に含まれる未知変数を変分原理により、最適化されており、得られた ψ が H-二乗方程式を満たすならば、その ψ は正確な波動関数の構造を有する”という定理が導かれる。これは、変分原理が最良の波動関数を与えることと、H-二乗方程式を満足するのは正確な波動関数のみであることによる。こうした要請から、我々は、正確な波動関数の構造をもつ iterative CI (ICI)波動関数と extended coupled-cluster (ECC)波動関数を提案した。ICI 波動関数は漸化式 $\psi_n = (1 + S_n)\psi_{n-1}$ として、ECC 波動関数は指数関数 $\psi = \exp(S)\psi_0$ で定義され、 $S = \sum_I \sum_D C_I H_D$ 、 C_I が変数である。ここで、我々は H を N_D の部分に分割している。分割の仕方は様々な場合が考えられるが、こ

ここでは、ハミルトニアンを全ての一電子及び二電子演算子(general singles and doubles (GSD))に分割し、ICI 波動関数に適用した ICI-GSD 法について、いくつかの分子に対する応用例を報告する。この場合、未知変数は一電子と二電子演算子の数である。表 1-1 に示すように、この計算は full-CI と比べはるかに小さい次元で済むにもかかわらず、ICI-GSD 波動関数は正確な波動関数であるから、full-CI 法と同じエネルギーを与える。また、ICI-GSD 波動関数は、収束性が良く、少ない繰り返し回数で、正確な解に速やかに収束する。

(表 1-1) full-CI と ICI-GSD のエネルギー及び計算次元(Dim.)の比較。

	full CI		ICI-GSD		
	Dim.	Energy (au)	Dim.	Iter.	Energy (au)
H ₂ O	37	-75.727911	37	2	-75.727911
BH	104	-25.059317	53	3	-25.059317
N ₂	396	-108.700217	119	4	-108.700217
HCN	4076	-92.741207	345	6	-92.741207
C ₂ H ₂	8152	-76.775867	289	6	-76.775867
C ₂ H ₄	107952	-77.991647	532	5	-77.991647
CH ₃ F	54692	-138.570669	993	5	-138.570669
HCHO	11148	-113.584518	494	8	-113.584518
CO ₂	30901	-187.065936	506	9	-187.065936
O ₃	12126	-223.679984	393	8	-223.679984

(2) SAC-CI on Gaussian 03：精密な理論スペクトル

SAC-CI 法が提案されたのは 1978 年であり、以来多くの理論的な開発や応用研究が我々の研究室で行われてきた。この数年間、我々の研究室では、SAC-CI プログラムと、理論化学の総合的なパッケージである Gaussian プログラムと統合を進めてきたが、SAC-CI 法が組み込まれた Gaussian プログラムが、この 2003 年春に Gaussian03(G03)としてリリースされた。

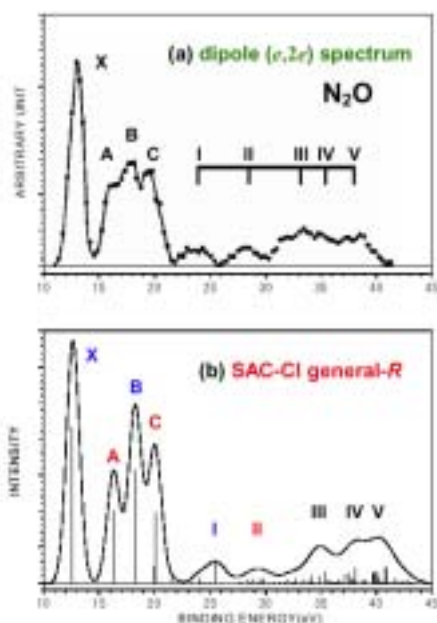
SAC-CI 法は、励起状態やイオン化状態、高スピン状態等、様々な電子状態を同じ精度で記述できる理論であり、また、基底状態からの一電子励起状態だけでなく、多電子励起状態の記述も可能である。SAC-CI G03 プログラムでは、多電子励起状態を含む全ての電子状態で、エネルギーの解析的微分法が可能であり、全ての状態に対して分子構造の最適化が可能となった。また、研究目的に応じて近似の精度を選ぶことにより、小分子の非常に精密な計算から、大規模分子の計算までが可能であり、幅広い系に対して、SAC-CI 法という同じ方法論での議論ができる。ここでは、SAC-CI G03 の応用として、精密な理論スペクトルの計算を報告する。

スペクトルの精密な研究では、主ピークだけでなく、多電子励起に起因するサテライトピークも精度良く記述できる理論が必要である。SAC-CI プログラムでは、general-R 法により、多電子励起を精度良く計算できる。図 2-1 に N₂O 分子のイオン化スペクトルを示す。強度の大きな主ピーク以外に、帰属の難しい連続的なピーク、I-V が観測されている。こうしたピークを含めて、SAC-CI general-R 法は観測され

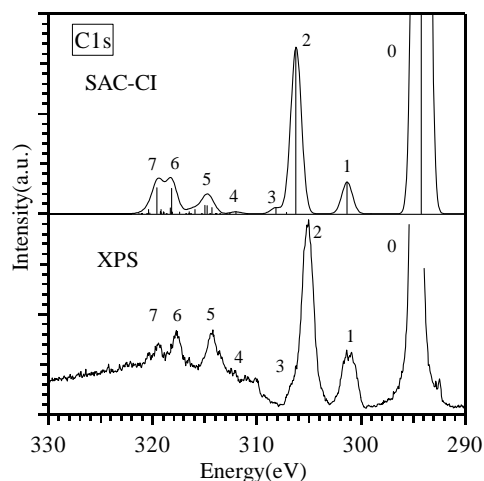
たスペクトルを非常に高精度に再現でき、サテライトピークの帰属を提案した。

近年の分光技術の発展により、高分解能の内殻イオン化スペクトルや内殻励起スペクトルの測定が可能になっている。我々は、SAC-CI general-*R*法を用いて、内殻イオン化スペクトルの高精度な理論研究を行った。まず、様々な分子の、炭素 1s、窒素 1s、及び酸素 1s 電子の内殻電子結合エネルギー(CEBEs)を求めた。CEBEs 化学シフトの SAC-CI 理論値は実験値をよく再現した。また、主ピークだけでなく、内殻サテライトスペクトルの計算も行った。例として H₂CO のサテライトスペクトルを図 2-2 に比較する。SAC-CI general-*R*法は観測されたスペクトルを非常に良く再現しており、スペクトルの詳細に至る議論が可能である。

SAC-CI G03 の応用範囲は、こうした小さな分子の精密な計算だけでなく、緑色蛍光タンパク質(GFP)の励起、蛍光エネルギーの研究のような大きな分子の信頼できる計算も可能である。詳細はミニプロジェクト“生体分子系の光・電子過程”に報告されている。



(図 2-1) N₂O 分子のイオン化スペクトル



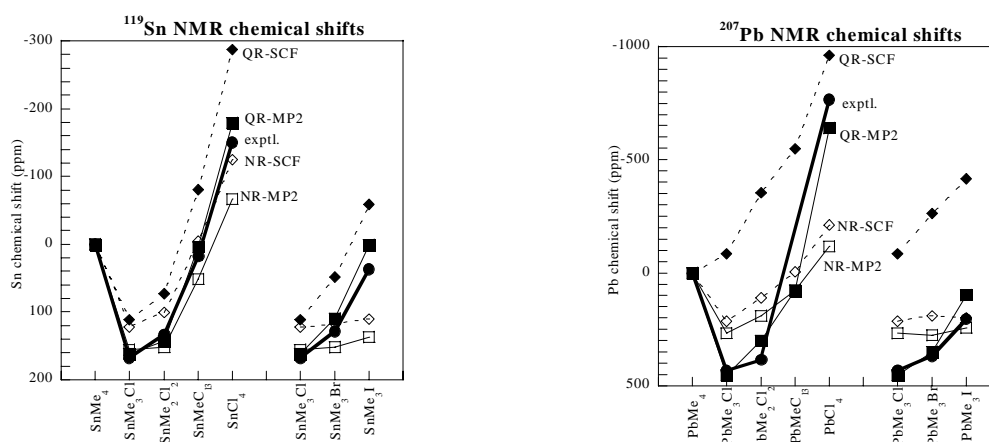
(図 2-2) H₂CO 分子の内殻イオン化サテライトスペクトル

(3) 相対論的量子化学による重原子の NMR 化学シフトの理論的研究

相対論的效果が重原子の磁気遮蔽定数に重要であり、我々の研究室では、二成分の擬相対論に基づいた理論により、重原子の磁気遮蔽定数を精度良く計算できる理論を提案している。また、様々な化合物の NMR 化学シフトを定量的に予測するためには、電子相関の効果も考慮することも必要になる。本研究では、重原子核 NMR 化学シフトを定量的に予測しそのメカニズムを明らかにするため、相対論と電子相関を共に考慮した GIAO-QR-GUHF-MP2 法を開発し、重原子核 NMR の理論研究を行った。特に ²⁰⁹Pb-NMR の化学シフトにおいて、相対論と電子相関の強いカップリング効果が見られた。

図 3-1 にスズ化合物の Sn-NMR 化学シフトと鉛化合物の Pb-NMR 化学シフトを示

す。太線で示した実験値(exptl)は、 $\text{YMe}_n\text{Cl}_{(n-4)}$ ($\text{Y}=\text{Sn}, \text{Pb}$, $n=0\sim 4$) 系で U 字型の依存性を示し、 YMe_3X ($\text{Y}=\text{Sn}, \text{Pb}$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 系で normal halogen dependence を示す。非相対論的(NR)及び相対論的(QR)SCF 法、及び MP2 法の計算結果を図 3-1 に示す。 SnMe_3Cl , SnMe_2Cl_2 における低磁場シフトは、ハロゲン置換による常磁性項の変化に起因し、相対論効果よりも電子相関の効果が重要である。しかし、 SnCl_4 において、非相対論での電子相関の効果は、実験値を外れる方向(低磁場シフト)に寄与する。QR-SCF の結果が示すように SnCl_4 の高磁場シフトの原因は相対論効果であり、相対論と電子相関を共に考慮した QR-MP2 により、U-shape が定量的に再現できた。一方 Pb-NMR では、 PbMe_3Cl , PbMe_2Cl_2 における低磁場シフトも、 PbCl_4 における高磁場シフトも、非相対論的では十分に再現できなかった。一方、相対論を考慮した QR-SCF では単調な高磁場シフトが求められ、U-shape が全く再現できなかった。相対論と電子相関を共に考慮した QR-MP2 により、初めて U-shape が正しく再現できた。相対論を考慮した場合の電子相関の効果は、非相対論的の場合の効果と比べ遥かに重要であり、相対論と電子相関の強いカップリング効果が見られた。



(図 3-1) ^{119}Sn 及び ^{207}Pb -NMR 化学シフト

以上、正確な波動関数を求めるための研究、SAC-CI on G03 プログラムと精密な理論スペクトルへの応用、相対論的量子化学による重原子の NMR 化学シフトの理論的研究を行った。

主な研究成果外部報告

・学会報告等

(1-1) “Structure of the exact wave function. ICIGSD applied to molecular system”、江原正博、中辻博、理論化学討論会、2003.5.13-15、分子科学研究所

(1-2) H. Nakatsuji, “Structure of the exact wave function: progress report”, XIth International Congress of Quantum Chemistry 2003, 7.20-26, Bonn Germany.

(2-1) “SAC-CI on Gaussian 03: from fine spectroscopy to molecular biology”, H. Nakatsuji, M.

Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, and M. J. Frisch, XIth International Congress of Quantum Chemistry 2003, 7.20-26, Bonn Germany.

(2-2) “Fine theoretical spectroscopy using SAC-CI method; inner shell ionization and photoabsorption spectra”, M. Ehara, K. Kuramoto, and H. Nakatsuji, XIth International Congress of Quantum Chemistry 2003, 7.20-26, Bonn Germany.

(3-1) “重原子核 NMR 化学シフトの理論的研究・相対論及び置換基の効果”、福田良一、中辻博、理論化学討論会、2003.5.13-15、分子科学研究所

(3-2) “Relativistic and electron correlation effects on the magnetic shielding constants of heavy elements: the quasi-relativistic GIAO-MP2 study”, R. Fukuda, M. Hada, and H. Nakatsuji, XIth International Congress of Quantum Chemistry 2003, 7.20-26, Bonn Germany.

論文発表等

(1-1) “Inverse Schrödinger equation and the exact wave function”, H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A*, 2002, **65**, 052122-1-15.

(1-2) “Structure of the exact wave function. V. Iterative configuration interaction method for molecular systems within finite basis”, H. Nakatsuji and M. Ehara, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 9-12.

(2-1) “Theoretical investigation on the valence ionization spectra of Cl₂O, ClOOCl, and F₂O by correlation-based configuration interaction methods”, P. Tomasello, M. Ehara, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* 2003, **118**, 5811-5820.

(2-2) “Fine Theoretical Spectroscopy Using SAC-CI General-R Method: Outer - and Inner-Valence Ionization Spectra of N₂O and HN₃”, M. Ehara, S. Yasuda and H. Nakatsuji, *Z. Phys. Chem.*, 2003, **217**, 161-176.

(2-3) “Singularity-free analytical energy gradients for the SAC/SAC-CI method: coupled perturbed minimum orbital-deformation(CPMOD) approach”, K. Toyota, M. Ishida, M. Ehara, M. J. Frisch, H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **367**, 730-736.

(2-4) “Energetics of the Electron Transfer from Bacteriopheophytin to Ubiquinone in the Photosynthetic Reaction Center of Rhodospirillum rubrum: Theoretical Study”, J. Hasegawa, M. Ishida, H. Nakatsuji, Z. Lu, H. Liu, W. Yang, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 838-847.

(2-5) “Electronic Excitations of the Green Fluorescent Protein Chromophore in its Protonation States: SAC/SAC-CI study”, A. K. Das, J. Hasegawa, T. Miyahara, M. Ehara, and H. Nakatsuji, *J. Comp. Chem.* 2003, in press.

(3-1) “Quasirelativistic theory for the magnetic shielding constant. II. Gauge-including atomic orbitals and applications to molecules”, R. Fukuda, M. Hada, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 1027-1035.

(3-2) “Quasirelativistic theory for the magnetic shielding constant. I. Formulation of Douglas-Kroll-Hess transformation for the magnetic field and its application to atomic systems”, R. Fukuda, M. Hada, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 1015-1026.

精密構造変換解析 広い熱力学条件下における溶液・膜・界面の研究

化学研究所 中原 勝



中原 勝(なかはら まさる)

1945年山口県生。1968年京都大学理学部卒業、1973年同大学院理学研究科博士課程修了。

1974年理学博士(京都大学)。1973年京都大学理学部助手、1986年同助教授を経て、1994年京都大学化学研究所教授、現在に至る。

この間、1977年～1978年に、カナダNational Research Council 研究員を務める。主としてNMRを用いた溶液の構造・ダイナミクス・反応の研究を手がけ、近年は、超臨界水の研究に重点を置いている。

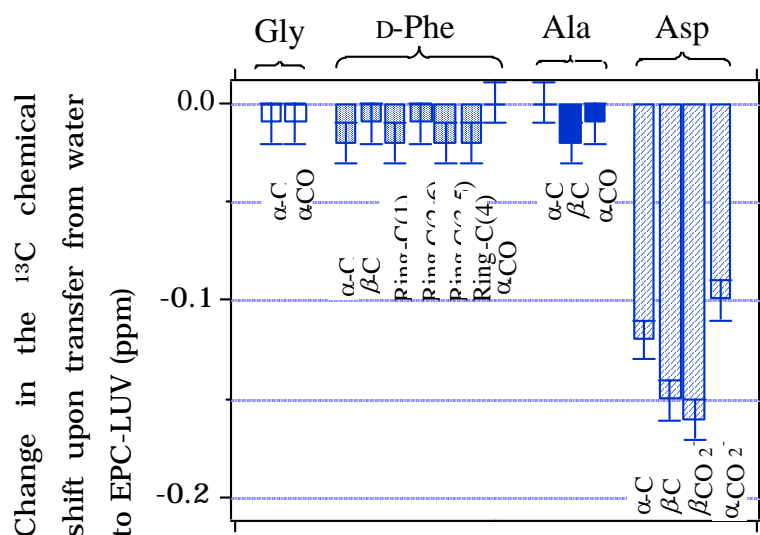
2000年には日本高圧学会会長を勤め、2004年から日本溶液化学研究会会長に就任する。

本研究は、膜やミセルといったソフトなナノ自己組織化構造体や高温高压極端条件にある超臨界流体を対象として、NMR 分光法を用いた微視的で精密な構造と化学過程の解析を行うものである。具体的な研究対象として、(1) ペプチドのリン脂質二分子膜への取り込み、(2) 高温高压水中での無触媒化学反応を取り上げた。以下では、これらの研究対象の成果を紹介する。

(1) ペプチドのリン脂質二分子膜への取り込み(協力研究者: 木村 智大)

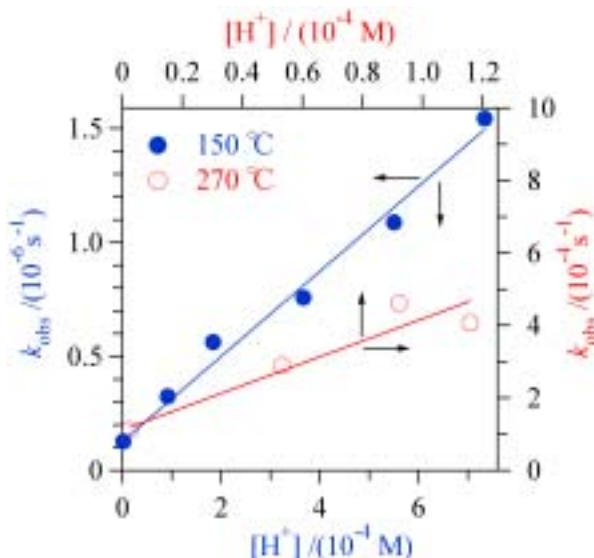
生理活性ペプチドのリン脂質二分子膜への結合は、生体内の諸器官で起こる基本的な物理現象の一つであるが、その分子機構については未解明の点が多い。本研究では、アフリカに棲息するカタツムリ *Achatina fulica* Férussac の神経節から単離された神経性ペプチドと

して知られるアカチン-I について、リン脂質二分子膜への結合機構を卵黄フォスファチジルコリン (EPC) の Large Unilamellar Vesicle (LUV: 粒子径 100 nm) を用いて調べた。PC の ^{13}C 化学シフトの解析から、アカチン-I は脂質のグリセロール基付近から、更にアシル鎖寄りのエステル結合付近にかけて結合することが分かった。さらに、アカチ



(図 1-1) 中性 pH 下で EPC LUV を添加したときに観測されたアカチン-I の ^{13}C 化学シフト変化

ン-I に含まれる炭素原子サイト全てについて、膜の添加に伴う ^{13}C 化学シフト変化を中性 pD 下で観測した。結果を図 1-1 に示す。ほとんど全ての炭素原子について高磁場シフトが見られ、結合に伴い各サイトがバルク水中よりも疎水的な環境にあることを見出した。変化量はアスパラギン酸 (Asp) 残基について他の残基よりも格段に大きく、結合による水和の減少が静電的水和の強い Asp で著しいことが明らかになった。



(図 2-1) 高温水中の 1,4-ブタンジオールからテトラヒドロフランへの脱水反応の速度定数の酸濃度依存性。酸濃度が 0 の極限でも速度定数が 0 にならないことが見て取れる。

(2) 高温高压水中での無触媒化学反応

本研究では、水を超臨界及び亜臨界条件にして温度・密度を大きく変えて、直鎖

ジオールからのエーテル生成反応の平衡定数と反応速度定数を決定した。特に、1,4-ブタンジオールからテトラヒドロフランへの脱水反応を詳細に検討し、常温常圧では、強い酸触媒が必要なこの反応が、水熱条件下では、無触媒で進行することを明らかにした。さらに、水媒質自身が反応を促進する機能の強さを定量的に確定していくために、酸を加えた高温水溶液中での速度測定を行った。温度・圧力を固定して、外から加えた酸の濃度の関数として、反応速度定数を測定した。結果を図 2-1 に例証する。反応速度定数の酸濃度依存性から、反応速度定数を酸触媒による部分と解離していない中性の水分子による部分に分割した。この結果、水熱条件下における反応促進の機能を担うものは、水分子の自己解離によって生じた水素イオンではなく、解離していない状態の中性的水分子であることが明らかになった。つまり、水和による遷移状態の安定化が反応の促進に寄与しているという描像が得られた。高温高压水の実効的な意味での酸機能および塩基機能に関わる同様の研究を、フェノールの H-D 交換反応や置換安息香酸の脱炭酸反応についても行った。以上、本研究においては、膜・高温高压といった環境における溶液系の精密な解析を分子レベルで行った。また、共に研究遂行に携わってくれた学生諸君の研究能力も徐々に向上し、本研究は、教育的効果も大きかったと評価できよう。

主な研究成果外部報告

・学会報告等

(1-1) 岡村恵美子, 中原 勝, “NMR による脂質二分子膜のダイナミクスと薬物の膜内輸送”, 第 55 回コロイドおよび界面化学討論会, 2002.9.12-14. 仙台

(1-2) 岡村恵美子, 中原 勝, “NMR による脂質二分子膜中におけるアルキルベンゼンの拡散過程の NMR 解析”, 第 25 回溶液化学シンポジウム, 2002.9.26-28. 大阪

- (1-3) 木村 智大, 松林 伸幸, 中原 勝, “ペプチドおよびアカチン-I におけるアスパラギン酸側鎖の配座平衡の熱力学量の成分分割・配列位置依存性・水和効果”, 第 25 回溶液化学シンポジウム, 2002.9.26-28. 大阪
- (1-4) 木村 智大, 松林 伸幸, 中原 勝, “ペプチド水溶液におけるアスパラギン酸側鎖の配座変化の自由エネルギー・エンタルピー・エントロピーの配列位置依存性”, 日本化学会第 83 春季年会, 2003.3.18-21. 東京
- (2-1) 中原 勝, 松林 伸幸, “超臨界水中の溶媒和構造とダイナミクスと反応”, 電気化学会第 69 回大会, 2002.4.1-3. 仙台
- (2-2) 永井 康晴, 松林 伸幸, 中原 勝, “高温高压エーテル加水分解反応の置換基効果に対する水和の影響”, 第 25 回溶液化学シンポジウム, 2002.9.26-28. 大阪
- (2-3) 若井 千尋, 三河 幸平, 松林 伸幸, 中原 勝, “高温電解質水溶液中の水の並進・回転ダイナミクス”, 第 25 回溶液化学シンポジウム, 2002.9.26-28. 大阪
- (2-4) 久保 正人, 松林 伸幸, 中原 勝, “水素結合性超臨界流体のラマン分光法による解析”, 第 25 回溶液化学シンポジウム, 第 25 回溶液化学シンポジウム, 2002.9.26-28. 大阪
- (2-5) 三河 幸平, 松林 伸幸, 中原 勝, “広い熱力学条件下における水中の環形成モデル反応の MD による自由エネルギー解析”, 第 25 回溶液化学シンポジウム, 2002.9.26-28. 大阪
- (2-6) 久保 正人, 松林 伸幸, 中原 勝, “水素結合性超臨界流体のラマン分光法による解析”, 第 43 回高圧討論会, 2002.11.27-20. 松山
- (2-7) 永井 康晴, 松林 伸幸, 中原 勝, “水熱条件下におけるエーテルの無触媒反応の置換基効果に対する水和の影響”, 第 43 回高圧討論会, 2002.11.27-20. 松山
- (2-8) 臼井 祐馬, 若井 千尋, 松林 伸幸, 中原 勝, “超臨界水中での安息香酸およびその誘導体の脱炭酸反応に対する水和効果”, 第 43 回高圧討論会, 2002.11.27-20. 松山
- (2-9) 若井 千尋, 三河 幸平, 松林 伸幸, 中原 勝, “高温高压下での硝酸塩水溶液の溶媒ダイナミクス”, 第 43 回高圧討論会, 2002.11.27-20. 松山
- (2-10) 松林 伸幸, 中原 勝, “溶質・溶媒エネルギー分布関数を用いた溶媒和自由エネルギーの解析, 第 16 回分子シミュレーション討論会”, 2002.12.16-18. 新潟
- (2-11) 久保 正人, 松林 伸幸, 中原 勝, “水素結合性超臨界流体のラマン分光法による解析”, 日本化学会第 83 春季年会, 2003.3.18-21. 東京
- (2-12) 永井 康晴, 若井 千尋, 松林 伸幸, 中原 勝, “水熱無触媒環境下におけるアセトアルデヒドの反応挙動”, 日本化学会第 83 春季年会, 2003.3.18-21. 東京
- (2-13) 松林 伸幸, 中原 勝, “配座が柔軟な溶質系の溶媒和自由エネルギー”, 日本化学会第 83 春季年会, 2003.3.18-21. 東京
- (2-14) 三河 幸平, 松林 伸幸, 中原 勝, “超臨界水中の環形成モデル反応の MD による自由エネルギー解析”, 日本化学会第 83 春季年会, 2003.3.18-21. 東京

・論文発表等

- (1-1) “Enthalpy and entropy decomposition of free-energy changes for side-chain conformations of aspartic acid and asparagine in acidic, neutral, and basic aqueous solutions”, T. Kimura, N. Matubayasi, H. Sato, F. Hirata, M. Nakahara, *J. Phys. Chem.*, 2002, **B106**, 12336-12343.
- (2-1) “Chloride ion hydration and diffusion in supercritical water using a polarizable water model”, M. Kubo, R. M. Levy, P. J. Rossky, N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Phys. Chem.* 2002, **B106**, 3979-3986.
- (2-2) “Reliability and limitations of the Hubbard-Onsager continuum dielectric friction theory for limiting ionic mobility in sub- and supercritical water”, K. Ibuki, M. Ueno, M. Nakahara, *J. Mol. Liq.*, 2002, **98-99**, 129-144.
- (2-3) “Study of Nonpolar Solvation Dynamics in Supercritical Lennard-Jones Fluids in Terms of the Solvent Dynamic Structure Factor”, T. Yamaguchi, Y. Kimura, M. Nakahara, *J. Phys. Chem.*, 2002, **B, 106**, 9126-9134.
- (2-4) “Theory of solutions in the energy representation. II. Functional for the chemical potential”, N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 3605-3616.
- (2-5) “Noncatalytic Cannizzaro-type Reaction of Acetaldehyde in Supercritical Water”, Y. Nagai, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara, *Chem. Lett.*, 2003, **32**, 310-311.

精密構造変換解析 化学反応量子制御と大気ラジカル化学反応

工学研究科 分子工学専攻 川崎 昌博



川崎昌博(かわさきまさひろ)

1947 年生まれ、京都大学工学部燃料化学科、三菱石油研究所、コロンビア大学化学科博士研究員、東京工業大学理学部助手、三重大学工学部助教授、北海道大学電子科学研究所教授をへて現職。日本学術会議化学研究連絡委員、分子科学研究所運営協議会委員などを勤める。主な研究内容、光解離ダイナミックスの実験的研究手法を開発し、Science や Phys. Rev. Lett.などに 200 報報告。日本光化学協会賞、井上学術賞を受賞。

(1) 化学反応の制御

図 1 に示すように Cs 原子の $6^2S_{1/2}$ - $7^2D_{5/2}$ エネルギーレベルと $6^2S_{1/2}$ - $7^2D_{3/2}$ エネルギーレベルは 21 cm^{-1} しか差がなく、スペクトル幅の広い fs パルスレーザーで選択的に励起を行う事は困難である。この研究ではチャープしたダブルパルスレーザー光を用い、Cs 原子と光の相互作用を制御して片方のエネルギーレベルへの選択的励起を試みた。具体的には、図 1 に示す 1st パルスと 2nd パルスであらわされるダブルパルスにおける、位相差と時間差を変化させることで図 2 のように $7^2D_{3/2}$ と $7^2D_{5/2}$ からの発光強度を独立に制御することができた。これは、これら 2 つの準位にある原子の生成を制御できていることを示す。

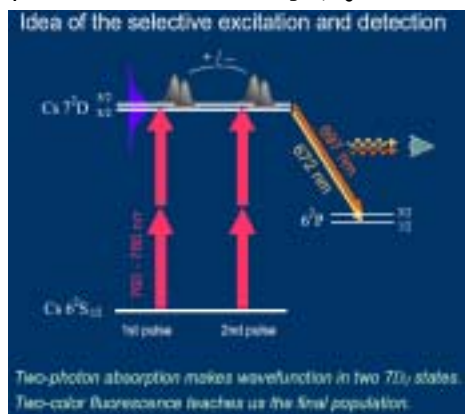


Fig. 1 Simultaneous Excitation

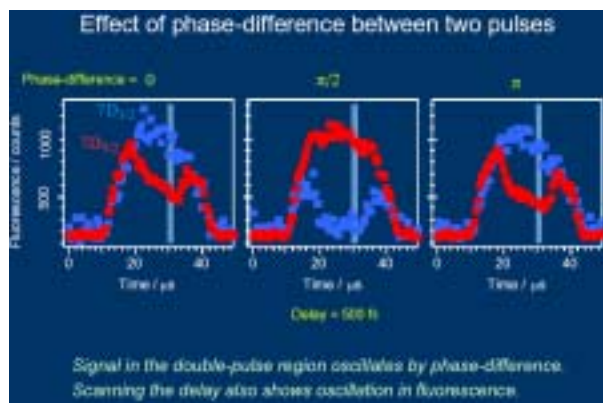


Fig. 2 Phase control of Excitation

(2) 氷の紫外光分解

図 3 に示すように、結晶氷の基本単位である $(\text{H}_2\text{O})_6$ モデルクラスターの構造を最適化し、このうちのひとつの水分子がもつ free OH 基にもう一つ別の H_2O を水素結合させた $(\text{H}_2\text{O})_{6+1}$ 構造における水分子の電子励起エネルギーを量子化学計算してみた。その結果、電子励起エネルギーは低い値となった。つまり、氷表面に水分子がつくと、バルク氷とは異なった光吸収スペクトルを持つ。その理由は、氷表面に吸着した水分子についている氷側の水分子がドナーとして働くため、180 - 210 nm に弱い連続的な

光吸収帯をもつ。

氷表面の 200 nm あたりの紫外光分解で水素原子の信号が得られる。氷の最表面にある水分子が光分解して生成した水素原子と、アモルファス氷に存在する空孔の中で生じ衝突緩和を起こしたのちに真空中に飛び出てきた成分の 2 成分がある。これらの実験結果にもとづき高度 80-85km 領域での氷粒子（夜光雲）の 190nm-230nm 光分解による水素原子の生成量見積をおこなった。氷粒の光分解では、水気体のライマン線光分解によるのとほぼ同じ量の H 原子が生成してくる。この量は中間圏上部におけるオゾン破壊に関する HO_x サイクルにおいて無視できない。従来の学説では、高度 80km あたりのオゾンを減少させる原因は、図 4 の水蒸気の濃度変化に示してあるように、水気体のライマン線光分解による H 原子生成のみであるとされてきた。しかし、氷の光分解も無視できないことがわかった。

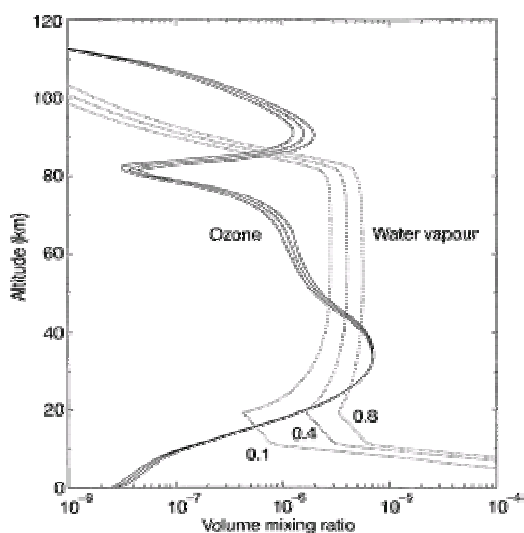


Fig. 3 Model global mean averaged ozone profiles for water-vapour profiles



Fig.4 Optimized structure of the (H₂O)₆₊₁ water cluster calculated at the HF/6-311++G(d,p) level. A water molecule is hydrogen-bonding to a model crystalline surface consisting of (H₂O)₆.

（３）キャビティーリングダウン（CRD）分光法による大気化学反応

レーザーを光源とした CRD 分光法を用いて、大気化学的に重要な化学反応速度の測定を行った。図 5 には、実際に 10 ns の半値幅を持つパルスレーザー光と 1 m のキャビティーを用いた際に、CRD 分光法で得られるシグナルを示した。実験としては、FCO、HCO、BrO などのラジカル反応速度を求め次のような結果を得ている。FCO の O₂ や NO との反応は圧力に依存する反応であることを発見し、これはこの反応が付加体を経て進むためであることを明らかにした。HCO の O₂、NO、

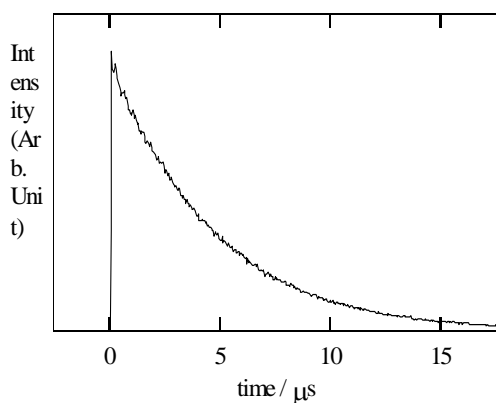


Fig. 5 Typical cavity ring-down decay

NO₂、Cl₂ との反応の速度定数を求めた。その結果 HCO + NO の反応の速度定数はこれまで報告されている値より大きいことがわかった。Br + O₃ の反応によって生成される BrO は振動励起しており、これはバッファーガスによって緩和されるが、その効率は N₂ と O₂ では異なっている。これは O₂ においては BrO-O₂ コンプレックスが形成され、より効率的に緩和が起こるためであることがわかった。また、ハロゲン原子(X)ならびに酸化ハロゲンラジカル(XO)とジメチルスルフィド(DMS)との反応の研究を行い、これら反応の平衡定数を求め理論計算結果と比較検討した。

主な研究成果外部報告

・ 学会報告等

(1-1) 超短パルスレーザーを用いた物質制御

横山啓一、横山淳、山川孝一、寺西慶哲、江潤卿、山田秀尚、川崎昌博

第4回光量子科学研究シンポジウム、京都府木津町、2002.11

(1-2) Selective excitation of cesium atoms by phase-related double pulses

山田秀尚、横山啓一、寺西慶哲、藪下彰哲、川崎昌博、横山淳、中村宏樹

化学反応討論会、仙台、2003.6.11-13

(2-1) Controlling the spin-orbit branching ratios in the UV photodissociation of Cl₂(招待)

A. Sugita, A. Yabushita, M. Kawasaki, Y. Matsumi,

XXV Informal Conf. Photochemistry, 2002.6, Florida, USA

(2-2) Dynamics of photodissociation relevant to atmospheric reaction kinetics (招待)

川崎 昌博、第18回化学反応討論会、新潟、2002.6

(3-1) Cavity Ring Down Spectroscopic Study of the Reactions of Halogen Atoms and Halogen Monoxide Radicals with Dimethylsulfide

Y. Nakano, S. Enami, S. Nakamichi, S. Hashimoto, M. Kawasaki, T. J. Wallington

17th Internat. Symp. Gas Kinetics (2002), Essen, 2002.8

(3-2) Applications of Cavity Ring Down Spectroscopy to Reaction Kinetics of Dimethylsulfide

S. Enami, Y. Nakano, S. Nakamichi, S. Hashimoto, M. Kawasaki

8th Internat. Confer. Atmos. Sci. Appl. Air Quality, 筑波、2003.3

(3-3) 連続光キャビティリングダウン分光法による CO リアルタイム測定

梅川豊文、中道真司、川口紀光、橋本訓、川崎昌博、黒川悟、安達雅浩

応用物理学会春季年会(横浜)2003.3

・ 論文発表等

(1-1) Photodissociation of Small Molecules in the Gas Phase (Account)

M. Kawasaki and R. Bersohn, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2002, **75** (9) 1885-1900

(1-2) Excited State Dynamics of Cl₂O in the near UV

R. Aures, K-H. Gericke, C. Maul, G. Trott-Kriegeskorte, M. Kawasaki, Y. Nakano

J. Chem. Phys., 2002, **117** (5): 2141-2150

(1-3) Dissociative ionization of ICl studied by ion imaging spectroscopy

Yamada H, Taniguchi N, Kawasaki M, Y. Matsumi, R.J. Gordon.

J. Chem. Phys., 2002, **117** (3): 1130-1138

(2-1) Mechanism of the Reaction of OH Radicals with Acetone and Acetaldehyde

G. S. Tyndall, J. J. Orlando, T. J. Wallington, M. D. Hurley, M. Goto, M. Kawasaki

- Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4** (11): 2189-2193
- (2-2) Photodissociation of chlorine molecules adsorbed on water ice films
A. Yabushita, Y. Inoue, T. Senga, M. Kawasaki, S. Sato
J. Phys. Chem., 2002, **B 106** (12): 3151-3159
- (2-3) Ultraviolet photodissociation dynamics of Cl₂ and CFCl₃ adsorbed on water ice surfaces
A. Yabushita, M. Kawasaki, S. Sato, *J. Phys. Chem.*, 2003, **A**, **107**, 1472-1477
- (2-4) Photolysis of Atmospheric Ozone in the Ultraviolet Region
Y. Matsumi and M. Kawasaki, *Chem. Rev.* (in press)
- (3-1) Cavity ring-down study of the visible absorption spectrum of the phenyl radical and kinetics of its reactions with Cl, Br, Cl₂, and O₂
K. Tonokura, M. Kawasaki, M.P.S. Andersen, M.D. Hurley, T.J. Wallington
J. Phys. Chem., 2002, **A 106** (24), 5908-5917
- (3-2) Isotope ¹⁸O/¹⁶O ratio measurements of water vapor by use of the third overtone band region with cavity ring-down and photoacoustic spectroscopy,
K. Samura, S. Hashimoto, M. Kawasaki, E. Kagi, T. Ishiwata, Y. Matsumi
Appl. Opt., 2002, **41**, 2349-2354
- (3-3) Kinetics and Mechanism of the Gas Phase Reaction of Cl Atoms and OH,
Y. Nakano, M. Kawasaki, D. A. Ponomarev, M. D. Hurley, T. J. Wallington
Chem. Phys. Lett., 2002, **353**, 77-83
- (3-4) Atmospheric chemistry of HFE-7500 : Reaction with OH radicals and Cl atoms and atmospheric fate of fluorinated radicals
M. Goto, Y. Inoue, M. Kawasaki, A.G. Gushin, L.T. Molina, M.J. Molina, J. Wallington,
Envir. Sci. Tech., 2002, **36** (11): 2395-2402
- (3-5) Quantum yields for production of O(¹D) in the ultraviolet photolysis of ozone:
Recommendation based on evaluation of laboratory data
Y. Matsumi, G. Hancock, M. Kawasaki and A. R. Ravishankara,
J. Geophys. Res., 2002, **107**(D3), 10.1029/2001JD000510.
- (3-6) Atmospheric Chemistry of CH₂FOCH₂F: Reaction with Cl Atoms and Atmospheric Fate of CH₂FOCHFO(•) Radicals.
M. Goto, M. Kawasaki, T. J. Wallington, M. D. Hurley and A. P. Sharratt
Internat. J. Chem. Kinet., 2002, **34** (3) 139-147
- (3-7) Temperature and pressure dependence study of the reaction of IO Radicals with Dimethyl Sulfide by Cavity Ring-Down Laser Spectroscopy
Y. Nakano, S. Aloisio, M. Kawasaki, *J. Phys. Chem.*, 2003, **A**, **107**, (33) 6381-6387

・ 特許出願等

光方向性結合器を用いた光ファイバループによるリングダウン分光法 (出願中)

精密構造変換解析 複合電子系の反応過程に関する理論的研究

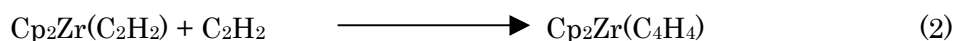
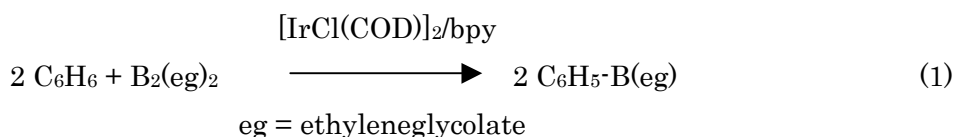
工学研究科 分子工学専攻 榊 茂好



榊 茂好（さかき しげよし）

昭和 21 年生まれ、昭和 44 年京都大学工学部燃料化学科卒業、昭和 49 年工学博士取得（京都大学）。熊本大学助手、助教授、教授、九州大学教授を経て、平成 14 年京都大学大学院工学学研究科教授就任。この間、1984 年から 1 年間 C N R S 客員研究員（リュパスツール大）、平成 2 年から 1 年間分子研客員教授。専門は理論化学。特に、遷移金属元素、典型金属元素、有機官能基を含む複合電子系に興味を持ち、その理論的研究により、構造、結合性、電子状態と反応過程を分子論的に明らかにして来た。実験分野、特に、遷移金属錯体化学、有機金属化学、触媒化学、ヘテロ元素化学分野との共同研究にも取り組んで来た。

【緒言】遷移金属、典型金属、ヘテロ元素、有機官能基が同時に関与する複合電子系の反応は触媒的有機合成化学、錯体触媒化学、生物無機化学などで重要な位置を占めている。これらの反応系では遷移金属の d 電子、ヘテロ元素の超原子価、典型金属のルイス酸性、有機官能基の s, p, σ, π 電子が同時に関与することから、理論的、分子科学的にも興味深い研究対象である。本研究では、複合電子系の理論研究に適した電子状態理論計算法を検討し、更に、具体的には (1) 今日的な興味のある C-H 結合活性化を含むベンゼンの直接的ボリル化反応 (1 式) 及び (2) Cp₂Zr によるアセチレンのカップリング反応 (2 式) の理論的研究を行い、分子論的詳細な描像を明らか



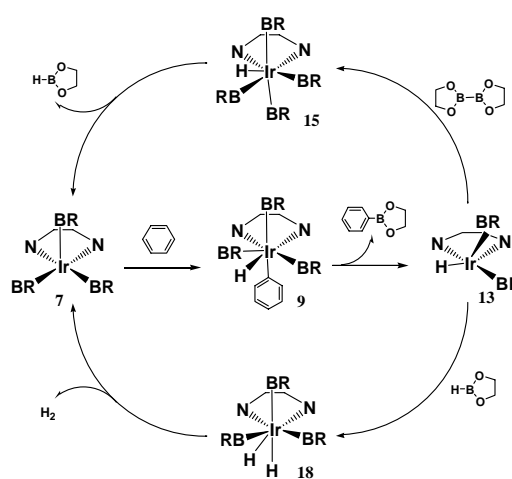
にした。以下、これまでの成果を報告する。

(1) **イリジウム錯体によるベンゼンの直接的ホウ素化反応**: 触媒のモデルとして Ir(I) 錯体, Ir(Beg)(bpy), および, Ir(III) 錯体, Ir(Beg)₃(bpy), の二種類を取り上げ、ベンゼンの C-H 結合活性化過程、ボリルとの還元的脱離過程、ジボロンの B-B 結合活性化過程などの理論的検討を行った。構造最適化は DFT 法で行い、エネルギー変化は更に良い基底関数を使用して DFT 法で求めた。以上の計算には Gaussian98 および Gammas プログラムを使用した。Ir(I) 錯体では、ベンゼンの C-H 結合活性化、ボリルとの還元脱離双方とも容易に進行するが、Ir(I) 錯体とジボロンとの反応は更に容易に進行し、Ir(III) 錯体に変化することが示された。Ir(III) 錯体によるベンゼンの C-H 結合活性化は酸化的付加で進行し、メタセシス的では無いことが示された。この後のボリルとの還元的脱離は容易に進行する。生成した Ir(III) 錯体, IrH(Beg)₂(bpy), はジボロンと反応し、ヒドロボランと共に活性種を再生する。ジボロンが消費されるとヒ

ドロボランと反応し、活性種を再生する。以上の結果、Scheme 1 に示す触媒サイクルで進行することが示された。重要な点は、 d^4 電子配置を取る Ir(V) 錯体が中間体として生成する点であり、ロジウムでは V 価状態の生成が困難なため、この反応の触媒になり得ないことが示された。

(2) Cp_2Zr および $Pt(PH_3)_2$ によるアセチレンのカップリング反応

$Pt(PH_3)_2$ によるアセチレンのカップリング反応は活性障壁、約 34 kcal/mol が必要とするが、 Cp_2Zr による反応ではほとんど活性障壁無しで進行することが示された。この反応系では MP4(SDQ) 計算が可能であるので、DFT 法との比較も行ったが、MP2 法から MP4(SDQ) 法になるに従い、活性障壁、反応熱は収束してゆくことから、単一参照関数で系が記述できること、また、DFT 法と同程度の活性障壁と反応熱が計算され、この種の酸化的カップリング反応には DFT 法は信頼置けることが示された。 Cp_2Zr 系では繊維状他構造が生成系と大きく異なったので、擬似 IRC 計算も行い、遷移状態の妥当性を確認した。反応過程ではアセチレン 2 分子の π^* 軌道と中心金属の被占 d 軌道との重なりが重要であること、 Cp_2Zr ではこの d 軌道の軌道エネルギーが高いためにカップリング反応が容易に進行することが示された。



Scheme 1

主な研究成果外部報告

・学会発表等

- (1) 隅本倫徳、福原真里、藤本斉、松崎進、杉本学、榊茂好、ロジウム(III)錯体によるエチレンのヒドロシリル化触媒サイクルに関する理論的研究」理論化学討論会、吹田 (2002.5).
- (2) 榊茂好「結合活性化と有機金属化学反応の理論的研究」第 35 回有機金属若手の会 夏の学校 招待講演、愛知県労働者研修センター (2002.7/29-31)
- (3) 山崎秀樹、田村仁志、杉本学、佐藤啓文、榊茂好、「イリジウム錯体によるベンゼンのホウ素化反応の理論的研究」第 49 回有機金属化学討論会(PA119)、神戸、2002.9
- (4) 岩根直樹、杉本学、榊茂好「パラジウム錯体によるベンゼンのボーレーション反応。トランスメタル化過程の理論的研究」第 49 回有機金属化学討論会(A208)、神戸、2002.9.
- (5) 高浜智彦、富田 宗、杉本学、榊茂好「ニッケル(II)-メチル結合へのエチレン挿入反応に関する理論的研究。ジイミン、2,2'-ビピリジン、キレートホスフィンの配位子効果」錯体化学討論会、東京、2002.9
- (6) 藤原雄介、佐藤啓文、榊茂好「ジルコノセン・アセチレン錯体の電子状態および触媒作用に関する理論的研究」分子構造総合討論会、(神戸；2002,10)
- (7) 田村仁志、山崎秀樹、杉本学、佐藤啓文、榊茂好「異常高原子価イリジウム(V)錯体の構造と結合に関する理論的研究」分子構造総合討論会、(神戸；2002,10)
- (8) 小野紘平、佐藤啓文、榊茂好「シスプラチン錯体の電子構造および結合性に関する溶媒効果」

分子構造総合討論会、(神戸; 2002,10)

- (9) 佐藤啓文、平田文男、榊茂好「水中の 2-pyridone の互変異性化反応と電子状態変化」分子構造総合討論会、(神戸; 2002,10)
- (10) 中島晋吾、佐藤啓文、榊茂好「シリル架橋遷移金属錯体の結合性に関する理論的研究」分子構造総合討論会、(神戸; 2002,10)
- (11) 隅本倫徳、榊茂好、松崎晋、藤本斉「金属フタロシアニンの分子構造と電子構造に関する理論的研究」分子構造総合討論会、(神戸; 2002,10)
- (12) 隅本倫徳、榊茂好、松崎晋、藤本斉「LiPc 結晶のモデルダイマーによる様々な物性の理論的解析」分子構造総合討論会、(神戸; 2002,10)
- (13) 佐藤啓文、榊茂好, "溶液内分子のエネルギー分配法", 理論化学討論会, 2003.5.13-5.15, 岡崎国立共同研究機構
- (14) 河本一平, 佐藤啓文, 榊茂好, "ルテニウム錯体の水和: 構造とエネルギーの理論的研究", 理論化学討論会, 2003.5.13-5.15, 岡崎国立共同研究機構
- (15) 中島晋吾, 佐藤啓文, 榊茂好, "シリルおよびゲルミル架橋錯体の構造と結合性の理論的研究", 理論化学討論会, 2003.5.13-5.15, 岡崎国立共同研究機構
- (16) S. Sakaki, T. Takayama, M. Sugimoto, H. Sato, "Unusual Reaction of $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)$ with SiH_4 and Its Participation to Catalytic Reaction Mechanism", XIth International Congress of Quantum Chemistry, 2003.7.20-26, Univ. of Bonn, Germany
- (17) H. Tamura, H. Yamazaki, H. Sato, S. Sakaki, "Unusual Ir(V) Complex and Its Participation to C-H σ -Bond Activation of Benzene", XIth International Congress of Quantum Chemistry, 2003.7.20-26, Univ. of Bonn, Germany
- (18) H. Sato, S. Sakaki, "Ab initio Theoretical Study of Chemical Reaction in Solution: RISM-SCF/MCSCF approach", XIth International Congress of Quantum Chemistry, 2003.7.20-26, Univ. of Bonn, Germany

・論文発表等

- (1) Synthesis of a new copper(I) complex, $[\text{Cu}(\text{tmdcbpy})_2]^+$ (tmdcbpy = 4,4',6,6'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid), and its application to solar cell, S. Sakaki, T. Kuroki, and T. Hamada, *Dalton Trans.*, 2002, (8), 840-842.
- (2) Theoretical Study of Rhodium(III)-Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide into Formic Acid. Significant Differences in Reactivity among Rhodium(III), Rhodium(I), and Ruthenium(II) Complexes, Y. Musashi, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124** (25), 7588-7603.
- (3) Why Does the Rhodium-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes Take Place Through a Modified Chalk-Harrod Mechanism? A Theoretical Study, S. Sakaki, M. Sumimoto, M. Fukuhara, M. Sugimoto, H. Fujimoto, and S. Matsuzaki, *Organometallics*, 2002, **21** (8), 3788-3802.
- (4) Why is the Nickel(II) diphenyldiimine Complex the Best Catalyst for Polymerization of Ethylene in Three Kinds of Cationic Nickel(II) Complexes, $[\text{Ni}(\text{CH}_3)\text{L}]^+$ (L = Diphenyldiimine, 2,2'-Bipyridine, or 1,2-Diphosphinoethane)? A Theoretical Study, T. Tomita, T. Takahama, M. Sugimoto, and S. Sakaki, *Organometallics*, 2002, **21** (18), 3788 - 3802.
- (5) Significant differences in electronic structure among X-, α - and β -forms of lithium Phthalocyanine, M. Sumimoto, S. Sakaki, S. Matsuzaki, and H. Fujimoto, *Dalton Trans.*, 2002, 31-33.
- (6) Kinetic study of the photo-induced electron transfer reaction between ruthenium(II) complexes of 2,2'-bipyridine derivatives and methyl viologen. Effects of bulky substituents introduced onto 2,2'-bipyridine, T. Hamada, S. Tanaka, H. Koga, Y. Sakai, and S. Sakaki, *Dalton Trans.*, 2002, 692-698.

精密構造変換解析 蛋白質反応の時間分解エネルギー・構造解析

理学研究科 化学専攻 寺嶋 正秀



寺嶋 正秀 (てらじま まさひで)

1959 年生まれ。京都大学理学部卒。同大学大学院博士課程中退。京大理博。東北大理学部助手、京都大学理学部講師、同大学助教授を経て、平成 13 年より京都大学理学研究科教授。専門、分子科学。日本化学会会員、分光学会会員、光化学協会会員、日本蛋白質科学会会員、溶液化学研究会会員、アメリカ化学会会員。レーザーを用いた励起状態、化学反応機構の研究。特に最近は蛋白質反応研究を推進。1999 年光化学協会学会賞受賞、2002 年日本 IBM 科学賞受賞、2003 年日本化学会学術賞受賞、2003 年 B C S J 賞受賞

蛋白質が機能を発現するとき、まず高次構造変化をおこし、蛋白・蛋白相互作用を変え、機能発現に至る。こうした研究においては、過渡種ダイナミクスと反応中間体蛋白質の構造の揺らぎの相関を知ることは非常に重要である。ところが、こうした構造揺らぎに対しては古典的熱力学測定が非常に重要であるにも関わらず、短時間だけ存在する過渡種に対してはこの従来の手法は無効であった。本研究では、時間分解熱力学量測定の手法を発展させ、蛋白質反応に対して、その構造やエネルギー変化と機能との関連について明らかにした。

これまでに開発してきた時間分解熱力学量測定手法や新しく開発した手法を用いて、種々の蛋白質の関与する反応を以下のように研究している。例えば、蛋白質科学研究の代表的な蛋白質であるミオグロビンを光励起した後の蛋白質ダイナミクスについて詳細な研究を行った(図 1)。過渡回折格子(TG)法で観測した信号には、多くのダイナミクスが現われ、この信号成分を開発した手法で定量的に解析することで、エネルギーの放出と蛋白質構造変化のダイナミクスを明らかにした。また、観測されたエネルギーや体積変化の分子論

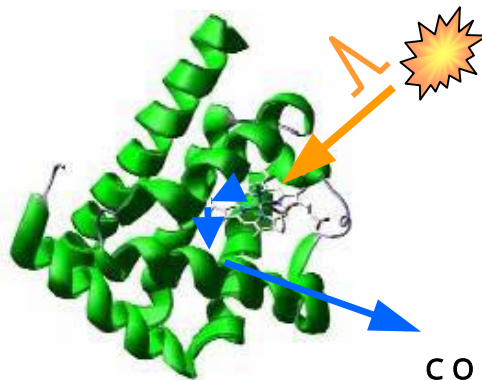


図 1 光励起により蛋白質反応を開始し、その後のエネルギーや構造ダイナミクスを研究する。

的解釈を行うため、1 アミノ酸残基置換ミュータントを作成し、体積変化をヘリックスの動きによる寄与、リガンドとの静電相互作用による寄与、蛋白内で水分子が動くことによる寄与に分割することができた。また、蛋白質の中の 1 つのアミノ酸残基がリガンドの動く先の場所まで決定していることを明らかにした。特にミュータントにおいては、リガンドがヘムから解離した後の蛋白質中でトラップされた中間状態における体積変化は、リガンドの部分モル分子容とほぼ同じであることが明らかとなった。このことより、解離したリガンドの存在する場所についての知見が得られた。更に、リガンドが蛋白質内でトラップされた状態においては構造が不安定になり、揺らぎが大きくなっていることを熱力学量から明らかにした。

更にこの TG 法を蛸のロドプシン反応（図 2）に適用し、エネルギーや分子体積の観点でそのダイナミクスを検討し直した。その結果、これまで過渡吸収で捉えられていた中間体以外に、光吸収による観測では変化が終わったあとの時間でもまだ信号が変化している過程が観測された。これは発色団周囲の変化が終わった後、引き続いて蛋白部分が変化していることが体積変化として検出されたことを示す。即ち、これまでアシドメ

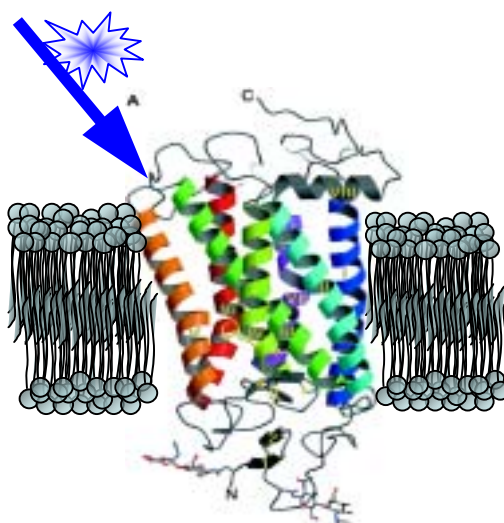
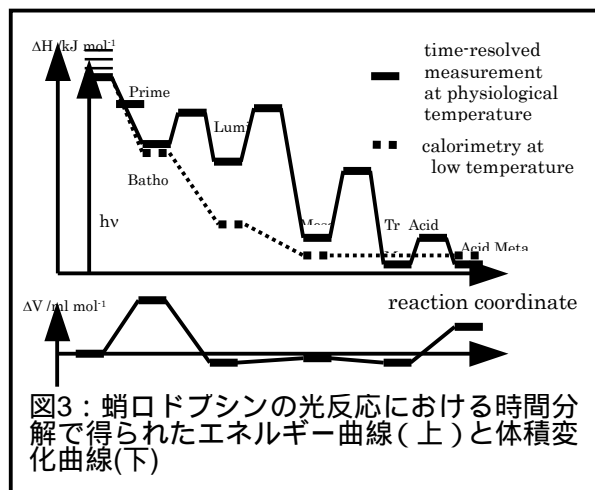


図 2 ロドプシンの構造

タと呼ばれていた部分は実は一つの間mediateではなく、まず発色団付近の変化が終わった後に段階的に別の部分が動いているのである。この新しい中間体をトランジエント（過渡）メタロドプシンと名づけた。他の研究結果と考え合わせることで、この新しい中間体こそが G 蛋白質と結合し、視覚信号の発生のキー中間体であると結論付けられた。TG 法を用いて各中間体のエンタルピー変化と体積変化を、反応が起こる条件下で時間分解測定することに成功した。この計測により求められたエンタルピー曲線と体積変化曲線を図 3 に示す。これは室温で実際に反応している最中に蛋白質がどのようなエネルギー曲面の上を動いているかを明らかにしたものである。

また Photoactive Yellow Protein (PYP) という光受容蛋白質の光反応に対して、蛋白のダイナミクス研究を行った。TG 法を適用し、その光サイクルの第一過程におけるエンタルピー変化・体積変化を測定することに成功した。興味深いことに、その体積変化の値が温度に依存することを見出した。このような非可逆反応で、体積変化の温度変化が見られたのは、我々の知る限り初めてであり、蛋白質の特性との関係を明らかにするために有効であると考えられる。ミュータントを作成し、本手法を適用した結果、数ナノ秒で生成する中間体における蛋白構造の「緩み」に対して新たな知見を得た。機能する上で中間体として揺らぎの大きなやわらかい構造をとる特徴を見出したといえる。



構造と拡散係数の関係に着目することで、新しいタイプのバイオセンサーができる

ことを見出した。従来、ライフサイエンス分野で物質間の相互反応を測定する場合には、多くの場合、放射性同位体で物質の修飾を行い、そのラベル物質を吸光・蛍光などで検出を行っていた。また、質量測定バイオセンサーや、表面プラズモン共鳴(SPR)バイオセンサーも開発され、特に後者は、多く用いられている。しかし、これは金属表面からの反射光が、表面プラズモンの吸収によってある角度のときだけ減少する効果を利用したものであるため、ターゲットとなる蛋白質を金属基盤に吸着させる必要があったり、精密な温度制御が不可欠であるなどの欠点があった。これに対して、蛋白質拡散を利用することで、種々の大きな利点を得られることが明らかとなった。

蛋白質からのエネルギー散逸過程を時間分解で観測するために、エネルギー放出を速い時間スケールで検出するための方法を開発し、この手法を用いて、溶媒や溶質の特性と熱化の速度との相関を調べた。その結果、溶質-溶媒間の水素結合がエネルギーを効率よく受け渡すために重要であることを示す結果を得た。更に、溶質効果を検討した結果、電荷をもつような分子では無電荷の分子に比べて熱化速度が速いことが判明した。一方で、そうした励起される分子が蛋白質内に含まれているとき、そのエネルギー変換過程は、溶液中と比べてどのようになるのであろうか。こうしたエネルギー移動の機構を、ピコ秒の TG 法を用いて調べた。対象としてはミオグロビンを用い、そのヘムを励起した後のピコ秒領域での体積の熱膨張過程を音響波として観測した。この結果、光励起された発色団から蛋白質を伝わって溶媒へ逃げていくエネルギーの流れが明らかとなった。

主要な研究成果外部報告

・学会報告等

- (1) 寺嶋正秀, "蛋白質の時間分解エネルギー・構造変化", 生理研研究会「生体分子ダイナミクス及びプリオン機構研究会」, 2002.2.6-8, 分子研 [招待講演]
- (2) M.Terazima, "Protein and Energy Dynamics of PYP Studied by Time-Resolved Laser Induced Transient Grating", Symposium of Advanced Spectroscopy on Photoactive Yellow Protein, 2002.3.15-16, Sendai, Japan. [招待講演]
- (3) 寺嶋正秀, "分子間相互作用と熱化過程および分子拡散", 公開シンポジウム「化学反応現象に特徴的な非平衡非定常性の解明—現代化学からみた統計理論の再考—」, 2002.3.8-10, 分子研, 岡崎
- (4) 寺嶋正秀, 帯刀洋, 水谷拓雄, 早川純平, 新井達郎, "スチルベンデンドリマーの光異性化反応に伴うエネルギーと構造変化", 日本化学会春季年会, 2002.3.26-29, 早稲田大学
- (5) 寺嶋正秀, "蛋白質の反応ダイナミクスと水分子", 分子研研究会「水と生体分子が織り成す生命現象の化学」, 2002.5.14-16, 分子研
- (6) 寺嶋正秀, "分子科学と生体分子科学", 分子科学研究会シンポジウム, 2002.5.17-18, 岡崎市葵丘会館
- (7) M.Terazima, "Photothermal processes on a fast time scale: small molecules and biological proteins", 12th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, 2002.6.24-27, Toronto, Canada. [招待講演]
- (8) Masahide Terazima, "Structural and energy changes of photo-reactive biological proteins studied by the time-resolved transient grating technique", Department seminar in

- University of Toronto, 2002.6.28, Toronto, Canada
- (9) M.Terazima, "Structural and Energy Dynamics of proteins Studied by Time-Resolved Thermodynamical Properties", First International Conference on Biomedical Spectroscopy: From Molecules to Men, 2002.7.7-10, Cardiff, Wales, United Kingdom. [招待講演]
- (10) M.Terazima, "Is the diffusion of transient radicals anomalous? ", Sixth Voevodsky Conference "Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes", 2002.7.21-25, Novosibirsk, Russia. [招待講演]
- (11) 寺嶋正秀, "光反応蛋白質ダイナミクスの新しい時間分解検出法とその応用", 横浜市立大セミナー, 2002.9.6, 横浜[招待講演]
- (12) 寺嶋正秀, 名田智一, "光誘起蛋白質構造変化ダイナミクスの新しい追跡法", 光化学討論会, 2002.9.11-14, 1A12, 京都
- (13) 寺嶋正秀, "新しい時間分解分光法で見る光受容蛋白ダイナミクス", 京阪奈光生物物理学セミナー, 2002.9.14, 京都
- (14) 寺嶋正秀, 名田智一, "時間依存拡散係数の観測: 蛋白質構造変化", 溶液化学シンポジウム, 2002.9, 3A07, 大阪
- (15) 寺嶋正秀, Choi Jungkwon, 廣田俊, 藤本ゆかり, 片桐徳子, 渡辺芳人, 高倍昭洋, "過渡回折格子法で見るアポプラスチシアニンの折り畳みダイナミクス", 日本生物物理学会年会, 2002.11.2-4, 名古屋
- (16) 寺嶋正秀, "拡散検出バイオセンサー", 「公開技術診断・特許技術ビジネスマッチングフォーラム」, 2002.10.29, 大阪
- (17) 寺嶋正秀, "新しい量で観る蛋白質ダイナミクス", 分子研研究会「複雑凝集系の分子科学」, 2002.11.8-10, 岡崎
- (18) M.Terazima, "New Time-resolved Detections on Energy and Protein Structures of Some Photoactive Proteins", Dynamical Structures and molecular design of metalloproteins, 2002.11.18-21, Okazaki, Japan.
- (19) M.Terazima, "New techniques to detect energy and conformational changes of proteins", The 10th Anniversary RIES-Hokudai International Symposium, 2002.12.9-11, Sapporo, Japan.
- (20) M. Terazima, "Protein dynamics studied by new time-resolved method", Indo - Japan symposium on Structure and Dynamics of Complex Molecular Systems: From a Molecule to a Living Cell, 2003.1.28-29, The University of Tokyo, Japan. [招待講演]
- (21) 寺嶋正秀, "新しい時間分解熱力学量計測による蛋白質反応ダイナミクス", 理工学研究所研究会, 2003.3.1, 立命館大学 [招待講演]
- (22) 寺嶋正秀, "実験と計算による時間分解蛋白質ダイナミクスの解明へ", スーパーコンピュータワークショップ, 2003.3.11-12, 分子研 [招待講演]
- (23) 寺嶋正秀, "時間分解熱力学量および時間分解輸送現象測定手法の開発と化学反応への展開", 日本化学会春季年会, 2003.3.18-21, 早稲田大学, [受賞講演]
- (24) 寺嶋正秀, "ロドプシンのエネルギーと構造ダイナミクス", 分子科学研究所研究会「ロドプシンの分子科学」, 2003.5.30-5.31, 岡崎コンファレンスセンター [招待講演]
- (25) M.Terazima, "A novel method to study structural and energy dynamics of proteins from a view point of time-resolved thermodynamics", Canadian Association of Physicists, 2003.6.8-11, Prince Edward Island, Canada. [招待講演]
- (26) M.Terazima, "Initial step of the photothermal effect in solution and in glass", 2003 Gordon Research Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, 2003.6.8-13, New London, U.S.A. [招待講演]
- (27) 寺嶋正秀, "生体蛋白質における振動エネルギー緩和", 分子研研究会「単純系から複雑系にわたる凝集系振動緩和ダイナミクス 研究の現状と将来」, 2003.6.24-26, 岡崎コンファレンスセンター [招待講演]
- (28) 寺嶋正秀, "蛋白質の水素結合をどのように検出するか", 分子研研究会「生体関連分子の水素結合とダイナミクスの新展開」, 2003.7.11-12, 岡崎コンファレンスセンター [招待講演]

- (29) Masahide Terazima, "Time-resolved studied of thermodynamical properties of photo-reactive proteins", International Conference on Photochemistry, 7.26-31, 2003, Nara, Japan. [招待講演]
- (30) M.Terazima, "A new type of a biosensor", Second International Conference on Biomedical Spectroscopy, 2003.7.5-8, London, UK. [招待講演]
- (31) M.Terazima, "Time-resolved studied of thermodynamical properties of photo-reactive proteins", International Conference on Photochemistry, 2003.7.26-31, Nara, Japan. [招待講演]

・論文発表等

- (1) "Thermodynamical and transport properties of intermediate states of photo-cyclic reaction of photoactive yellow protein", K.Takeshita, Y.Imamoto, M.Kataoka, F.Tokunaga, M.Terazima, *Biochemistry*, 2002, **41**, 3037-3048.
- (2) "Structural dynamics of distal histidine replaced mutants of myoglobin accompanied with the photodissociation reaction of the ligand", M.Sakakura, I.Morishima, M.Terazima, *Biochemistry*, 2002, **41**, 4837-4846.
- (3) "Energetics and Volume Changes of the Intermediates in the Photolysis of Octopus Rhodopsin at a physiological temperature", Y. Nishioku, M. Nakagawa, M. Tsuda, M.Terazima, *Biophys.J.*, 2002, **83**, 1136-1146.
- (4) "Structural change of site-directed mutants of PYP: New dynamics during pR state", K.Takeshita, Y.Imamoto, M.Kataoka, K. Mihara, F.Tokunaga, M.Terazima, *Biophys.J.*, 2002, **83**, 1567-1577.
- (5) "Denaturation of a protein monitored by diffusion coefficients: Myoglobin", J.Choi, M.Terazima, *J.Phys.Chem.B*, 2002, **106**, 6587-6593.
- (6) "蛋白反応における短寿命中間体の時間分解体積・エンタルピー変化測定", 寺嶋正秀, 生物物理, 2002, **42**, 87-90.
- (7) "The study on the femtosecond laser-induced refractive index change in a silicate glass by transient lens method", M.Sakakura, M.Terazima, *Rev.Sci.Instrum.*, 2002, **74**, 892-894.
- (8) "Molecular volume and enthalpy changes associated with irreversible photo-reactions", M. Terazima, *J.Photochem.Photobiol.C*, 2002, **24**, 1-28.
- (9) "Energy and Volume Changes Induced by Photo-initiated Proton Releasing Reaction with Apomyoglobin", J.Choi, M.Terazima, *Rev.Sci.Instrum.*, 2003, **74**, 319-321.
- (10) "Photothermal processes on a fast time scale: a small molecule and a biological protein", R.Miyata, M.Terazima, *Rev.Sci.Instrum.*, 2003, **74**, 884-888.
- (11) "蛋白質におけるエネルギー散逸過程", 寺嶋正秀, レーザー研究, 2003, **31**, 195-201.
- (12) "レーザーによる蛋白質機能解析の新技术", 寺嶋正秀, 医学のあゆみ, 2003, **204**, 751-752.
- (13) "Contribution of hydrogen bonding to the slow diffusion of transient radicals", K.Okamoto, Y.Nogami, T.Tominaga, M.Terazima, *Chem.Phys.Lett.*, 2003, **372**, 419-422.
- (14) "Diffusion of transient radicals in alcohols and cyclohexane from ambient to supercritical conditions studied by the transient grating method", T.Ohmori, Y.Kimura, N.Hirota, M.Terazima, *J.Phys.Chem.A*, 2003, **107**, 5958-5966.

精密構造変換解析 超低温分子分光学

理学研究科 化学専攻 百瀬 孝昌



百瀬孝昌（ももせたかまさ）

1962年1月10日生まれ

学歴

1984年 京都大学理学部卒業

1986年 京都大学大学院理学研究科修士課程（化学専攻）修了

1987年 同 博士後期課程退学

1991年 京都大学博士（理学）を取得

職歴

1987年 京都大学理学部助手

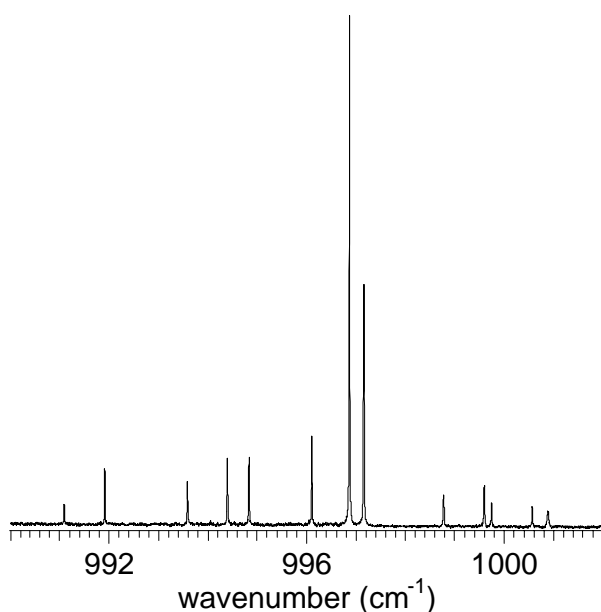
1991年 シカゴ大学博士研究員

1993年 京都大学理学部講師

1995年 京都大学大学院理学研究科助教授

できる限り極限まで冷却した分子の物理・化学的性質を調べることが目的として研究をしている。

本プロジェクトは、できる限り極限まで冷却した分子の物理・化学的性質を調べることが目的としている。そのため、我々はいわゆる「量子凝縮相」という極低温媒質に分子を埋め込み、その性質を高分解能分光の手法を用いて調べている。固体水素や超流動ヘリウム液滴などの「量子凝縮相」は、相互作用が弱いためにその中に埋め込んだ分子の回転状態が気相と同程度に量子化されるという特徴を持つ。そのため、「量子凝縮相」はほぼ自由な環境下の極低温の分子を生成するもっとも簡便な手法である。これまでの結果、低温固有の新しい現象がいくつか明らかになっている。以下に、今年度の研究の成果を紹介する。

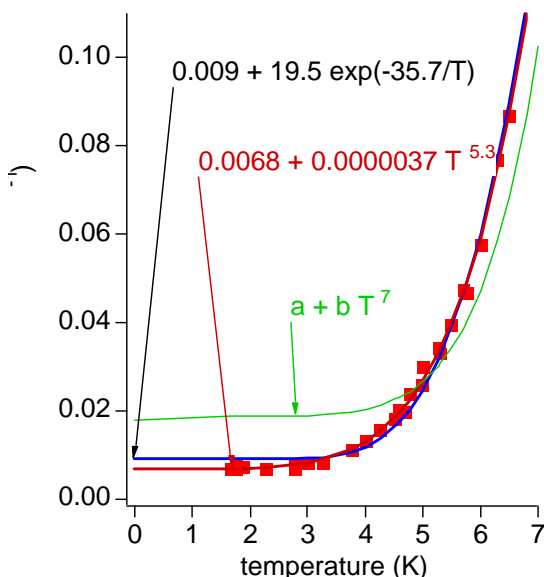


固体水素中の CD₄ の ν_4 スペクトル

(1) 固体水素中の分子の高分解能分光

固体水素中に捕捉した分子は水素分子同様その振動状態とともに回転状態が気相と同程度に量子化される。相互作用が弱いため、励起状態の寿命が長くなり、その結果高分解能分光が可能である。図は CD₄ の ν_4 スペクトルを示す。線幅は、わずか 0.01cm^{-1} 以下と通常の固体の線幅より2桁以上鋭い。各回転線が分裂し、さらに結晶場との相互作用によって回転角運動量の空間軸射影量子数 M がわずかに分裂している様

子が明瞭に観測されている。固体水素中では多くの分子の回転定数が気相の 80-90% の値をとっているが、これは分子の回転運動に際して生じる周りの水素の運動エネルギーが中心分子の慣性モーメントに繰り込まれているために起きていると我々は考察している。



CD₄ のν₄ 遷移の線幅の温度依存性

凝縮相内の振動緩和に関する研究はこれまで多く行われているが、一般の凝縮相では不均一幅が大きいために、実験データに曖昧さがのこる。固体水素はその量子性ゆえに不均一幅がほぼ消失するため、凝縮相内の振動緩和を調べるのに適している。振動位相緩和は媒質の温度に顕著な依存性を示す事が知られている。

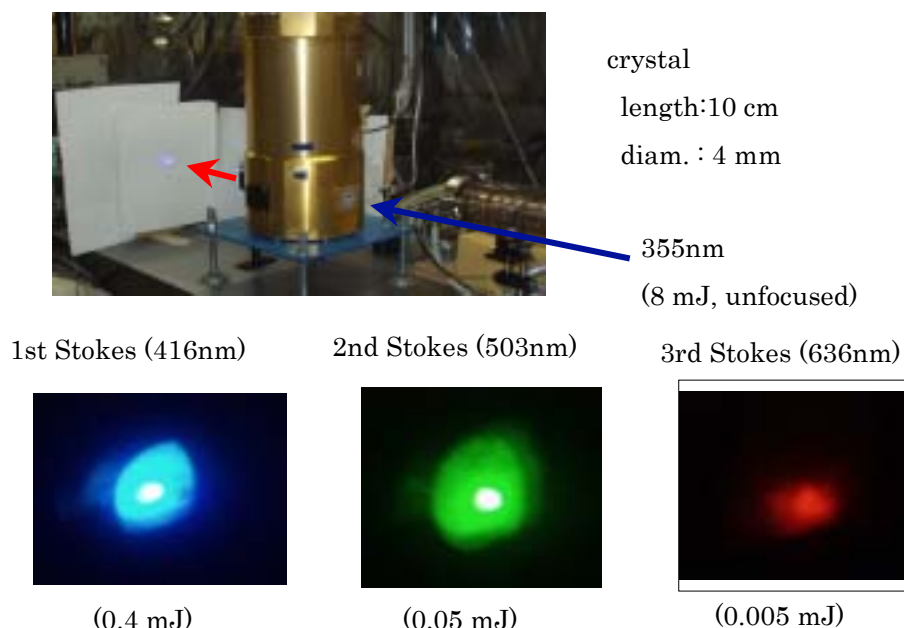
そこで、1K 以下の温度を達成できる ³He クライオスタット

を新たに製作し、振動回転線の線幅の温度依存性を調べた。図は CD₄ のν₄ 遷移（変角振動）の線幅の温度依存性を示す。実験データは温度に対して T^{5.2} の依存性を示した。これまでの理論予測は温度に対して exp 関数的か T⁷ の依存性を示すというものであった。したがって、実測と理論に明らかな違いがみられるが、これは、これまでの理論が極低温の媒質中の緩和に適用できないためであると考えている。今回の実験データを解析するためには、低温に適応できる新しい理論の導出が必要である。一方、今回の実験で 0K の極限で 0.0068cm⁻¹ の線幅を持つことが明らかになったが、これまでの理論予想はすべて 0K の極限で線幅が 0 になるというものであった。実測で得られた 0K の極限での線幅には、理論で考慮されていない格子の零点振動の揺らぎが影響していると考えられる。

(2) 固体水素のラマンシフターへの応用

固体水素は遠赤外から真空紫外まで透明な結晶である。その高い密度及び鋭い線幅は、固体水素が高効率のラマンシフターとなりうることを示唆している。そこで、我々は特に 10-5 μm の赤外光を効率よく発生させるラマンシフターとして固体水素を活用する事を検討した。テストとして Nd:YAG の 3 倍波の光を固体水素内に導入した時の結果を図に示す。3rd Stokes まで発生できていることが明瞭に確認できる。さらに、OPO の 1.6μm の出力を固体水素に入れることにより、3μm の光を効率よく

発生させることができ、この光を用いてメタンの振動回転線の観測を行うことができた。今後さらに効率の改善を図り、実用可能なラマンシフターを作る予定である。



(3) 超流動ヘリウム液滴中の分子の高分解能分光

ヘリウムガスを 10K 程度まで冷やしたノズルから真空下に噴出させると、ヘリウム原子が 10^3 - 10^5 個あつまった液滴ができる。この液滴の温度は約 0.4K であり、その内部状態は超流動の性質を示す。この液滴の中に取り込んだ分子はやはり回転状態が量子化され、その振動回転電子遷移の高分解能分光ができる。この液滴の中に Ar などの希ガスや水素分子のクラスターを捕捉すると、あるクラスターサイズ数以上では、0.4K の温度でもクラスターが液体状態の性質を示すことが、分光結果から明らかになった。クラスターは系をしめる粒子の大部分が表面に近いという点でバルクの状態とは異なり、そのため融点が低下する可能性がある。この性質が超流動ヘリウム液滴中では、顕著に顕れて観測されているのではないかと考えている。

主な研究成果外部報告

・ 学会報告等

(1-1) "Molecules in Quantum Matrices", Takamasa Momose, , 4th International Conference on Low Temperature Chemistry, August 3- 8, 2002, Jyväskylä, Finland (Invited lecture).

- (1-2) "High-Resolution Spectroscopy of Small Molecules in Solid Parahydrogen", Takamasa Momose, 17th International Conference on High-Resolution Molecular Spectroscopy, September 1-5, 2002, Prague, Czech Republic (Invited lecture).
- (1-3) "High-Resolution Laser Spectroscopy of Pure Vibrational Transitions of Solid Parahydrogen", Takamasa Momose, 4th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, October 17-31, 2002, Freising, Germany (Invited lecture).
- (1-4) "Quantum Property of Solid Parahydrogen as Revealed by High-resolution Laser Spectroscopy", Takamasa Momose, Chemistry in Quantum Condensed Phases, March 10-11, 2003, Kyoto, Japan (Invited lecture).
- (1-5) "量子固体の高分解能赤外分光", 百瀬孝昌、分子研研究会「複雑凝集系の分子科学」, 2002年11月8日～11日、岡崎（招待講演）
- (2-1) "赤外光源としての固体水素ラマンシフター" 百瀬孝昌、伏谷瑞穂、宮本祐樹、久間晋、香月浩之、若林知成、A. Vilesov、第2回分子分光研究会、2002年5月10日～11日、京都（口頭発表）
- (3-1) "パルスヘリウム液滴ビームの開発", 久間 晋, 百瀬 孝昌, ミハエル スリプチェンコ, アンドリ ビレソフ、分子構造総合討論会、2002年10月1日～4日、神戸（口頭発表）

・ 論文発表等

- (1-1) "SF₆ and its Clusters in Solid Parahydrogen Studied by Infrared Spectroscopy", Hiroyuki Katsuki, Takamasa Momose, and Tadamasa Shida, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**(19), 8411-8417.
- (1-2) "The 2P_{1/2}-2P_{3/2} Transition of the Iodine Atom Photoproduced from Alkyl Iodides in the Solid Parahydrogen: Detection of New Absorptions", Mizuho Fushitani, Takamasa Momose, and Tadamasa Shida *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **356** (3/4) 375-382.
- (1-3) "Observation of Discrete Energy States of Weakly Confined Vibron in Solid Parahydrogen", Hiroyuki Katsuki, Toshihiro Nakamura, and Takamasa Momose, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**(20), 8881-8892.
- (1-4) "Nuclear Spin Selection Rule in the Photochemical Reaction of CH₃ in Solid Parahydrogen", Mizuho Fushitani, and Takamasa Momose, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**(24), 10739-10743.
- (1-5) "A Remeasurement of the 2.4 μm Orthohydrogen Induced Spectrum in Solid Parahydrogen" C. Michael Lindsay, Takeshi Oka, and Takamasa Momose, *J. Mol. Spectrosc.*, 2003, **218**(1), 133-135.
- (1-6) "Quantum Property of Solid Hydrogen as Revealed by High-resolution Laser Spectroscopy", Hiroyuki Katsuki, Mizuho Fushitani, and Takamasa Momose, *Low Temp. Phys.* in press..
- (1-7) "A Study of Diffusion of H atoms in Solid Parahydrogen.", Mizuho Fushitani, and Takamasa Momose, *Low Temp. Phys.* in press..
- (2-1) "Generation of Infrared Radiation by Stimulated Raman Scattering in Para-Hydrogen Crystal at 5 K", Mizuho Fushitani, Susumu Kuma, Yuuki Miyamoto, Hiroyuki Katsuki, Tomonari Wakabayashi, Takamasa Momose, and Andrey F. Vilesov, *Opt. Lett.*, 2003, **28**(1), 37-39.
- (2-2) "Stimulated Stokes Downconversion in Liquid and Solid Parahydrogen", B. J. McCall, A. J. Huneycutt, R. J. Saykally, C. M. Lindsay, T. Oka, M. Fushitani, Y. Miyamoto, and T. Momose, *Appl. Phys. Lett.* 2003, **82**(9), 1360-1362.
- (3-1) "Intense Pulsed Helium Droplet Beams", Mikhail N. Slipchenko, Susumu Kuma, Takamasa Momose and Andrey F. Vilesov, *Rev. Sci. Instru.*, 2003, **73**(10), 3600 - 3605

新規物質創製変換 新規機能開発を目指した特異 共役系の創製

化学研究所 小松 紘一



小松 紘一(こまつ こういち)

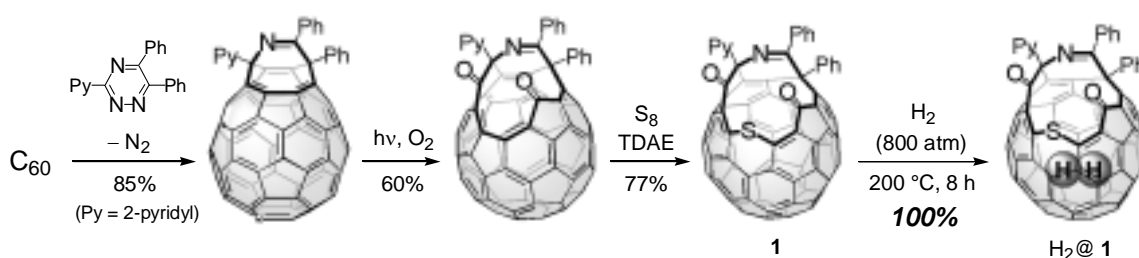
昭和 17 年生まれ。昭和 41 年京都大学工学部燃料化学科卒業(昭和 38 年米国 Davidson College 留学)。昭和 46 年同大学大学院博士課程修了。同大学助手、講師、助教授を経て、平成 7 年京都大学化学研究所教授、現在に至る。この間、昭和 51 ~ 52 年、米国ウイスコンシン大学博士研究員。その後一貫して、 σ - π 相互作用により安定化した炭素カチオン種の合成と物性開発ならびにフラーレンの有機化学に従事。

平成 10 年日本化学会学術賞、平成 14 年 A.v.Humboldt 賞を受賞。王立化学会フェロー。

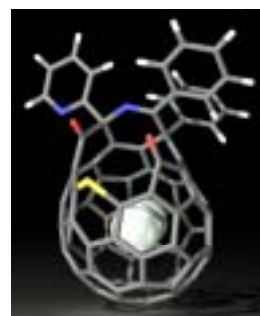
本研究では、新しい機能を有する有機材料の開発を目指して、特異な構造、物性をもつ 共役系有機化合物の設計と合成を行っている。具体的には、(1) 開口フラーレンの合成と水素分子導入、(2) アルキルフラーレンカチオン、(3) 飽和炭素骨格で被覆されたオリゴチオフェンについて検討した。以下に、それぞれの研究の成果を紹介する。

(1) 開口フラーレンの合成と内部への 100% 水素分子導入

フラーレン類の中で最も大量に得られる C_{60} の骨格上に穴を開け、そこから原子、イオンあるいは小分子を導入し、開口部を閉じることができれば、従来法では僅少量しか得られない内包フラーレンの全く新しい合成経路になる。このような観点から、我々は下記のスキームに示すように C_{60} を出発原料とした 3 段階の有機化学反応によってフラーレン骨格上に 13 員環の開口部をもつ誘導体 1 を合成し、X 線結晶構造解析によってその構造を明らかにした。



この誘導体 1 はこれまでで最も大きな開口部をもつことが、理論計算による He, Ne, H_2 の挿入過程における活性化エネルギーの値より示唆された。そこで、実際に誘導体 1 に 800 気圧の水素ガスを作用させることによって、骨格内部への水素分子の導入を試みたところ、これまでに例の無い 100% という最高の収率で水素分子が 1 の内部に導入されることが明らかとなった。また、内包された水素分

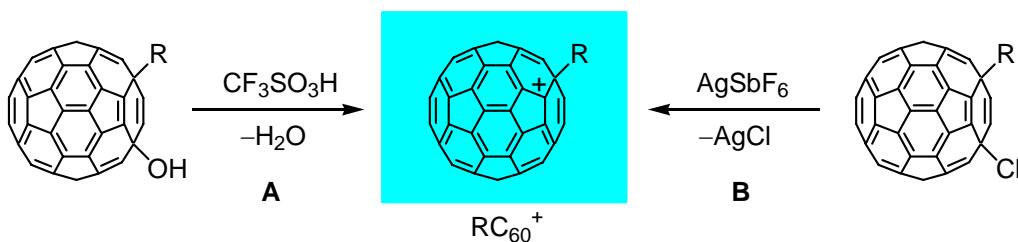


The structure of $H_2@1$ calculated at the B3LYP/3-21G level.

子は 160 °C 以上の加熱によって取り出すことが可能であり、1 が小分子のナノコンテナーとして利用できることが示された。

(2) アルキルフラレンカチオンの発生と性質

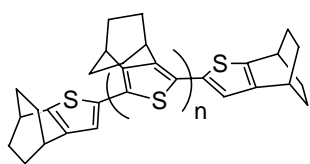
C₆₀ は、その特徴ある 3 次元 共役系の電子状態に基づき、強い電子受容能をもつことが知られている。このため、一般に C₆₀ 骨格を持つアニオン種が数多く知られているのに対し、カチオンを安定化学種として発生させることは困難であると考えられて来た。我々はモノアルキルフラレンカチオン RC₆₀⁺ を、フラレノールの強酸中におけるイオン化 (A)、あるいは塩化物からの Ag⁺ による Cl⁻ の引き抜き (B) により、安定カチオンとして発生させることに成功した。得られたイオンは室温でも長寿命であり、その NMR スペクトルにより正電荷が R の結合している炭素の隣接位に局在した構造をとることが示されたほか、イオン化反応 (A) の平衡定数の精密測定により RC₆₀⁺ が第 3 級アルキルカチオンに匹敵する熱力学的安定性を持つことが明らかとなった。さらに、(B) の方法で得られたカチオンを SbF₆⁻ 塩として単離することに成功した。カチオン RC₆₀⁺ は求核試薬との結合により種々の新規 C₆₀ 誘導体を与えるため、合成中間体として有用である。



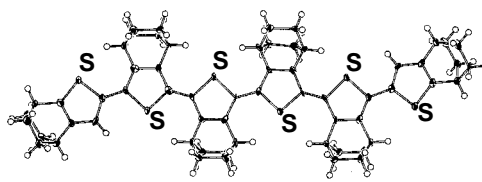
(3) 飽和炭素骨格で被覆されたオリゴチオフェンの合成と性質

オリゴチオフェンのラジカルカチオンやジカチオンは、導電性高分子のドーブ状態のモデルとして盛んに研究されているが、カチオン化された状態では分子間で相互作用し二量化してしまうため、電子状態が複雑化し、単一分子としてのカチオン種の性質の解明を困難にしてきた。このような性質の解明は、オリゴチオフェンカチオン種の単一分子素子への応用を考えた場合に重要となる。そこで、我々がこれまで独自に開発してきた構造修飾法であるビシクロ[2.2.2]オクテンを縮環させたオリゴチオフェン (2, 3, 4, 6 量体) を設計・合成した。さらに、化学的に酸化してラジカルカチオンおよびジカチオン塩を単離した。そのラジカルカチオン塩において、分子間の

- 相互作用が阻害されて 2 量体を形成しないという、これまでのオリゴチオフェンのカチオン種には無い性質を示すことを低温での UV-vis-NIR 測定により確認した。さらにその構造を X 線結晶解析により初めて系統的に明らかにし、中性ではねじれた構造をとるオリゴチオフェンが、正電荷を注入することによりキノイド構造の寄与を受けてチオフェン環が平面状に並ぶこと、およびチオフェン環 1 ユニットに対する電荷の注入量が大きくなるにつれてキノイド構造の寄与が強まることを明らかにした。



ビスクロ骨格で被覆されたオリゴチオフェン



6 量体ジカチオンの X 線構造の top view

主な研究成果外部報告

・学会報告等

(1-1) Koichi Komatsu, "The Solvent-Free Solid-State Reaction of Fullerenes to Give Novel Fullerene Dimers", The 5th International Symposium on Green Chemistry in China, May 23-26, 2002, Hefei, China (招待講演)

(1-2) 小松紘一, "発明・発見は如何になされたか --- フラーレンジマーの発見", 日本化学会関東支部群馬地区講演会, 2002.6.28, 群馬大学 (招待講演)

(1-3) 小松紘一, "フルーレンジマー: 合成と応用", 第 40 回茅コングファレンス, 2002.8.21-24, 八幡平 (招待講演)

(1-4) Koichi Komatsu, "Fullerene-Based Nanomaterials", The 12th International Symposium on Supramolecular Chemistry, 2002.10.6-11, Eilat, Israel (招待講演)

(1-5) 小松紘一, "固体反応を用いるフルーレンの官能基化と構造変換", 第 22 回フルーレン総合シンポジウム, 2002.1.9-11, 岡崎コングファレンスセンター (特別講演)

(1-6) Koichi Komatsu, Yasujiro Murata, Koichi Fujiwara, Mitsuharu Suzuki, Michihisa Murata, "Synthesis of New Fullerene Dimers and Open-Cage Fullerenes by Solid-State and Liquid-Phase Reactions of C₆₀ with N-Containing Aromatics and with Organosilicon Compounds", 201st Meeting of the Electrochemical Society, 2002.5.12-17, Philadelphia, USA (招待講演)

(1-7) 小松紘一, "フルーレンの官能基化---C₆₀ の有機化学的構造修飾", ナノカーボンシンポジウム, 2003.1.23, 三重大大学 (招待講演)

(1-8) Koichi Komatsu, "Novel Fullerene Derivatives: Dimers, Trimers, and Open-Cage Fullerenes", 21st COE Bilateral Japan-Finland Symposium on Nanoscience and Nanotechnology, 2003.4.4, Kyoto University (招待講演)

(1-9) Koichi Komatsu, Yasujiro Murata, Michihisa Murata, "Synthesis of Open-Cage Fullerene Derivatives and Encapsulation of Small Molecules", 203rd Meeting of The Electrochemical Society, 2003.4.27-5.2, Paris, France (招待講演)

(2-1) 井戸本祐一, 遠藤忠相, 岡崎隆男, 木下知己, 北川敏一, 小松紘一, 竹内賢一, "親水性および疎水性置換基を有する 1-ブromoアダマンタンのソルボリシス速度に対する特異的な溶媒効果", 日本化学会第 81 春季年会, 2002.3.26-29, 早稲田大学

(2-2) Yangsoo Lee, Toshikazu Kitagawa, Koichi Komatsu, "Generation and Characterization of Functionalized Fullerenyl Cations", The First Trilateral Workshop on Organic Chemistry, 2003.1.17-19, Academia Sinica, Taipei

(2-3) 井戸本祐一, 北川敏一, 保原大介, 垣内 隆, 岡崎隆男, 小松紘一, "アダマンタン骨格を有する三脚形トリチオール合成と金(111)面上への単分子膜の形成", 日本化学会第 83 春季年会, 2003.3.18-21, 早稲田大学

(2-4) Toshikazu Kitagawa, Yangsoo Lee, Yasujiro Murata, Fuyong Cheng, Koichi Komatsu, "Generation and Properties of Functionalized Fullerenyl Cations", 225th ACS National Meeting, 2003.3.23-27, New Orleans, U.S.A.

(3-1) 小松紘一, "ビスクロ骨格をもつ 共役系の合成---異常電子構造の安定化", 第 24 回有機化学仙台コロキウム, 2002.11.27-28, 仙台 (招待講演)

(3-2) Tohru Nishinaga, Atsushi Wakamiya, Daisuke Yamazaki, Koichi Komatsu, "Radical Cation and Dication of Sulfur-Containing π -Electron Systems Stabilized by Rigid σ -Frameworks", 5th International Symposium on Functional π -Electron Systems, 2002.5.30-6.4, Ulm, Germany.

(3-3) Tohru Nishinaga, Atsushi Wakamiya, Daisuke Yamazaki, and Koichi Komatsu,

"Radical Cations and Dications of Oligothiophene Annelated with Rigid σ -Frameworks", Gordon Research Conference on Physical Organic Chemistry, 2003.6.29-7.4, Plymouth, U.S.A.

・論文発表等

(1-1) "Structural Analysis of C₆₀ Trimers by Direct Observation with Scanning Tunneling Microscopy", M. Kunitake, S. Uemura, O. Ito, K. Fujiwara, Y. Murata, K. Komatsu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 969-972.

(1-2) "Synthesis and Properties of Novel Fullerene Derivatives Having Dendrimer Units and the Fullerenyl Anions Generated Therefrom", Y. Murata, M. Ito, K. Komatsu, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 2009-2020.

(1-3) "Photochemical and Photophysical Properties of C₆₀ Dendrimers Studied by Laser Flash Photolysis", R. Kunieda, M. Fujitsuka, O. Ito, M. Ito, Y. Murata, K. Komatsu, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 7193-7199.

(1-4) "Photophysical and Photochemical Properties of Decakis-Adduct of C₁₂₀ and Related Compounds", M. Fujitsuka, K. Fujiwara, Y. Murata, O. Ito, K. Komatsu, *Chem. Lett.*, 2002, 512-513.

(1-5) "A Kinetic Study on the Rate Retardation in Radical Polymerization of Styrene with Addition-Fragmentation Chain Transfer", Y. Kwak, A. Goto, Y. Tsujii, Y. Murata, K. Komatsu, T. Fukuda, *Macromolecules*, 2002, **35**, 3026-3029.

(1-6) "Synthesis, X-Ray Structure, and Properties of the Singly Bonded C₆₀ Dimer Having Diethoxyphosphorylmethyl Groups Utilizing the Chemistry of C₆₀²⁻", F. Cheng, Y. Murata, K. Komatsu, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 2541-2544.

(1-7) "Effective Energy Transfer Process in a Dyad Molecule of Pyrene and C₆₀", M. Fujitsuka, H. Luo, Y. Murata, N. Kato, O. Ito, K. Komatsu, *Chem. Lett.*, 2002, 968-969.

(1-8) "Adlayers of Fullerene Monomer and [2+2]-Type Dimer on Au(111) in Aqueous Solution Studied by In Situ STM", S. Yoshimoto, R. Narita, E. Tsutsumi, M. Matsumoto, K. Itaya, O. Ito, K. Fujiwara, Y. Murata, K. Komatsu, *Langmuir*, 2002, **18**, 8518-8522.

(1-9) "Synthesis of New Fullerene Dimers and Open-Cage Fullerenes by Solid-State and Liquid-Phase Reaction of C₆₀ with N-Containing Aromatics and with Organosilicon Compounds", K. Komatsu, Y. Murata, K. Fujiwara, M. Suzuki, M. Murata, *Fullerenes-2002*, 2002, **12**, 291-297.

(1-10) "A Supramolecular Oscillator Composed of Dumbbell-Shaped Carbon Nanocluster C₁₂₀ and a Rhodium(III) Porphyrin Cyclic Dimer", K. Tashiro, Y. Hirabayashi, T. Aida, K. Saigo, K. Fujiwara, Koichi Komatsu, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 12086-12087.

(1-11) "Direct Observation of Localized Excitation in the Lowest Excited Triplet State of Fullerene Dimers C₁₂₀ and C₁₂₀O by Means of Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance", S. Yamauchi, T. Funayama, Y. Ohba, P. Paul, C. A. Reed, K. Fujiwara, Koichi Komatsu, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **363**, 199-203.

(1-12) "Organic Chemistry of Fullerenes – Toward the Synthesis of Novel Materials with Nano-structure", K. Komatsu, *Petrotech*, 2002, **25**, 753-757.

(1-13) "Mechanochemical Synthesis of a Novel C₆₀ Dimer Connected by a Silicon Bridge and a Single Bond", K. Fujiwara and K. Komatsu, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 1039-1041.

(1-14) "Solvent-free Reactions of Fullerenes and N-alkylglycines with and without Aldehydes under High-speed Vibration Milling", G.-W. Wang, T.-H. Zhang, E.-H. Hao, Y. Murata, K. Komatsu, *Tetrahedron*, 2003, **59**, 55-60.

(1-15) "Synthesis, Structure, and Properties of Novel Open-Cage Fullerenes Having Heteroatom(s) on the Rim of the Orifice" Y. Murata, M. Murata, K. Komatsu, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 1600-1609.

(1-16) "100% Encapsulation of a Hydrogen Molecule into an Open-Cage Fullerene Derivative and Gas-Phase Generation of H₂@C₆₀", Y. Murata, M. Murata, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 7152-7153.

(1-17) "Novel Solvent-Free Reaction of C₆₀ with Active Methylene Compounds in the Presence of Na₂CO₃ under High-Speed Vibration Milling", G.-W. Wang, T.-H. Zhang,

- Y.-J. Li, P. Lu, H. Zhan, Y.-C. Liu, Y. Murata, K. Komatsu, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 4407-4409.
- (1-18) "Synthesis and Electropolymerization of Fullerene-Terthiophene Dyads", Y. Murata, M. Suzuki, K. Komatsu, *Org. Biomol. Chem.*, 2003, **1**, 2624-2625.
- (1-19) "Structure of the Hydration Product of the C₆₀-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazine Monoadduct", Y. Murata, M. Suzuki, Y. Rubin, K. Komatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2003, **76**, 1669-1672.
- (1-20) "Synthesis and Electrolytic Polymerization of Fullerene-Terthiophene Dyads", Y. Murata, M. Suzuki, T. Yamazaki, K. Komatsu, *Fullerenes-2003*, 2003, **13**, in press.
- (1-21) "Synthesis of Open-Cage Fullerene Derivatives and Encapsulation of Small Molecules", K. Komatsu, Y. Murata, M. Murata, *Fullerenes-2003*, 2003, **13**, in press.
- (2-1) "Nucleophilic Substitution of Alkylchlorodihydro[60]fullerenes: Thermodynamic Stabilities of Alkylated C₆₀ Cation Intermediates", Toshikazu Kitagawa, Yangsoo Lee, Masaaki Hanamura, Harumi Sakamoto, Hirofumi Konno, Ken'ichi Takeuchi and Koichi Komatsu, *Chem. Commun.*, 2002, 3062-3063.
- (2-2) "Acid-Catalyzed Conversion of 7-Ethynyl- and 7-Vinyl-cycloheptatrienes to Substituted Benzene Derivatives", Shinya Minegishi, Jun Kamada, Ken'ichi Takeuchi, Koichi Komatsu, and Toshikazu Kitagawa, *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, 3497-3504.
- (2-3) "Cyclopropenylum Cations, Cyclopropenes and Heteroanalogs - Recent Advances", Koichi Komatsu and Toshikazu Kitagawa, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 1371-1427
- (3-1) "Formation of a Novel Arenium Ion from the Radical cation of a Twisted Triphenylene Fully Annelated with Bicyclo[2.2.2]octene Units", Tohru Nishinaga, Ryota Inoue, Akira Matsuura, Koichi Komatsu, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 1435-1438.
- (3-2) "The Stable Radical Cation of Thiophene Annelated with Bicyclo[2.2.2]octene and Its Reaction with Triplet Oxygen to Give a Protonated Cation of 2-Butene-1,4-dione Derivative", Atsushi Wakamiya, Tohru Nishinaga, Koichi Komatsu, *Chem. Commun.*, 2002, 1192-1193.
- (3-3) "Dehydro[12]- and [18]annulenes Fused with Tetrafluorobenzene: Synthesis, Electronic Properties, Packing Structures, and Reactivity in the Solid State", Tohru Nishinaga, Nobutake Nodera, Yasuo Miyata, and Koichi Komatsu, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 6091-6096.
- (3-4) "Radical Cation and Dication of Fluorene Fully Annelated with Bicyclo[2.2.2]octene Units: Importance of the Quinoidal Resonance Structure in the Cationic Fluorene", Tohru Nishinaga, Ryota Inoue, Akira Matsuura, Koichi Komatsu, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 4117-4120.
- (3-5) "The 1,2-Dithiin Annelated with Bicyclo[2.2.2]octene Frameworks. One-Electron and Two-Electron Oxidations and Formation of a Novel 2,3,5,6-Tetrathiabicyclo-[2.2.2]oct-7-ene Radical Cation with Remarkable Stability Owing to a Strong Transannular Interaction", Atsushi Wakamiya, Tohru Nishinaga, Koichi Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 15038-15050.
- (3-6) "Polymorphism and Stacking Disorder in Tris(bicyclo[2.1.1]hexeno)benzene", H. Birkedal, H.-B. Bürgi, Koichi Komatsu, D. Schwarzenbach, *J. Mol. Struct.*, 2003, **647**, 233-242.
- (3-7) "Synthesis, Structure, and Dynamic Behavior of Cyclopentadienyl-lithium, -sodium, and -potassium Annelated with Bicyclo[2.2.2]octene Units: A Systematic Study on Site Exchange of Alkali Metals on a Cyclopentadienyl Ring in Tetrahydrofuran", Tohru Nishinaga, Daisuke Yamazaki, Helmut Stahr, Atsushi Wakamiya, Koichi Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 7324-7335.
- (3-8) "Synthesis and Properties of Novel Oligothiophenes Surrounded by Bicyclo[2.2.2]octene Frameworks", A. Wakamiya, D. Yamazaki, T. Nishinaga, T. Kitagawa, and K. Komatsu, *J. Org. Chem.* 2003, **68**, 8305-8314.

・特許出願等

- (1-1) 村田靖次郎, 小松紘一, 山崎鉄也, 藤田静雄, "導電性重合体及びその製造方法並びにそれをもちいた有機太陽電池", 特願 2003-054336

新規物質創製変換 ケイ素-ケイ素 結合を含む多環式化合物の構造と電子状態

化学研究所 玉尾 皓平



玉尾 皓平 (たまお こうへい)

1942年香川県生。1965年京都大学工学部合成化学科卒業。1970年同大学大学院工学研究科博士課程合成化学専攻を修了後、同年京都大学工学部助手、1971年博士号取得。1986年京都大学工学部助教授、1993年京都大学化学研究所教授となり、現在に至る。2000年から2年間、化学研究所所長。2003年4月より化学研究所附属元素科学国際研究センター長。1997年から2000年文部省研究補助金特定領域研究(A)「インターエレメント結合の化学」領域代表、2000年から2004年文部省中核的研究拠点(COE)形成プログラム「京都大学元素科学研究拠点」研究リーダー。有機合成から物質科学までの広範な有機金属化学研究に従事。1977年日本化学会進歩賞、1999年日本化学会賞、2002年東レ科学技術賞、米化学会F.S. キッピング賞、2003年朝日賞、向井賞受賞。

ケイ素-ケイ素 結合は炭素-炭素 結合とエネルギー的に近く、類似の反応性や物性を示すことが知られている。このような現象は、共役に準えて「共役」と呼ばれる電子の非局在化効果によって説明されている。含ケイ素 電子系の示す電子状態はケイ素鎖の立体構造、特に立体配座に依存することが理論から示唆されていた。これに対し、本研究室では環構造を利用したケイ素 電子系の三次元構造制御を確立し、共役ケイ素化合物における電子状態の立体配座依存性を実験的に検証してきた。今回、新たな多環構造を有する含ケイ素化合物の諸物性を測定し、構造と電子状態および光物性の関係に関する重要な知見を得たので報告する。

(1) 三環式ジシランであるジシラプロペランの構造と電子状態

ジシランはケイ素-ケイ素 結合を有する最小単位の化合物であり、ケイ素 電子系が示す物性を研究する上で基礎的かつ重要な化合物である。ところが、構造と物性との関係に関する研究は意外にもほとんどなされていない。そこで本研究では三環式ジシランであるジシラプロペラン 4、5 をはじめとする、様々なアルキル置換ジシランにおける構造と電子構造や光物性の関係について以下に示す新たな知見を得た。

本研究に用いたジシラン 1-5 と UV、MCD (磁気円二色性) スペクトルを Figure 1 に示す。ケイ素-ケイ素結合長が 2.3-2.4

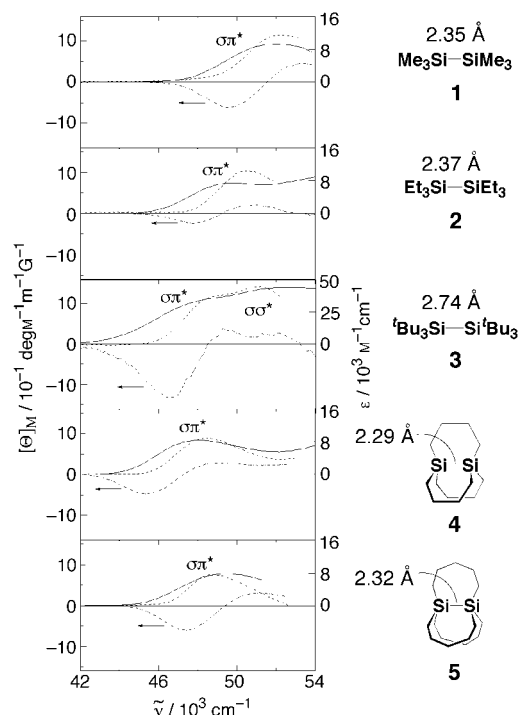


Figure 1. UV and MCD spectra of disilanes 1-5.
(—: UV at rt; ---: UV at 77 K; -.-: MCD at rt)

Å 程度のジシランは $48,000\text{--}50,000\text{ cm}^{-1}$ に吸光係数 $10,000$ 程度の吸収極大を示し、対応する MCD は正の A 項を示すことから、本遷移は縮重のない基底状態から二重縮重励起状態への遷移、すなわちケイ素・ケイ素結合性軌道から、ケイ素・炭素反結合性軌道の線形結合によって生ずる 対称の二重縮重軌道への励起に由来すると帰属された（ $\sigma\sigma^*$ 遷移）。

これに対して、ケイ素・ケイ素結合長が 2.74 Å のヘキサ *tert*-ブチルジシラン 3 の UV 吸収スペクトルでは、 $49,000\text{ cm}^{-1}$ 付近に肩状吸収と、 $51,000\text{ cm}^{-1}$ に吸光係数 $45,000$ という他のジシランのものに比べてきわめて強い吸収が観測された。MCD から、前者は前述の $\sigma\pi^*$ 遷移、後者はケイ素・ケイ素反結合性 $\sigma\sigma^*$ 軌道への励起、すなわち $\sigma\sigma^*$ 遷移であると帰属された。

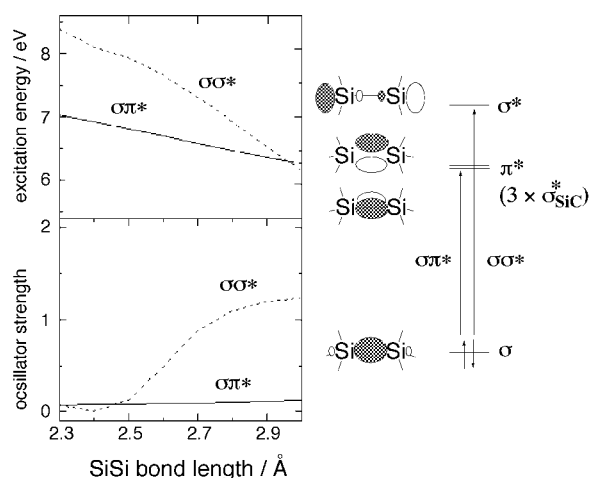


Figure 2. Excitation energy and oscillator strength of $\sigma\sigma^*$ and $\sigma\pi^*$ transitions in disilane as a function of SiSi bond length.

理論計算によると、ケイ素・ケイ素結合長が通常 (2.35 Å) 程度であれば、UV 吸収で $\sigma\pi^*$ 遷移が観測されるが、結合が長くなると $\sigma\sigma^*$ 遷移も観測されるようになるということが明らかになった (Figure 2)。

このように本研究では、ジシランの最低励起状態への遷移に関与する空軌道がケイ素・炭素反結合性 $\sigma\sigma^*$ 軌道によって形成される $\sigma\sigma^*$ 型軌道であることを理論・実験の双方から確認した。

(2) 双環式ジシランを構成単位とするオリゴシランの立体配座と光物性制御

本研究室では以前に、二本のペンタメチレン鎖を有するジシランを構成単位とすることにより、テトラシラン、ヘキサシランにおけるケイ素主鎖の立体配座制御に成功した。また、これら立体配座が制御されたオリゴシランの光電子スペクトルや光物性の測定から、オリゴシランの 共役と立体配座の関係説明をおこなった。今回、二本のテトラメチレン鎖を有するジシランを構成単位とするオリゴマー (テトラシラン 6 ~ デカシラン 9) を合成し、それらの UV 吸収スペクトルから、ケイ素主鎖の立体配座と光物性の関係について新たな知見を得た。

合成したオリゴシランの構造は、*cisoid,anti* 交互配座であることがヘキサシラン 7

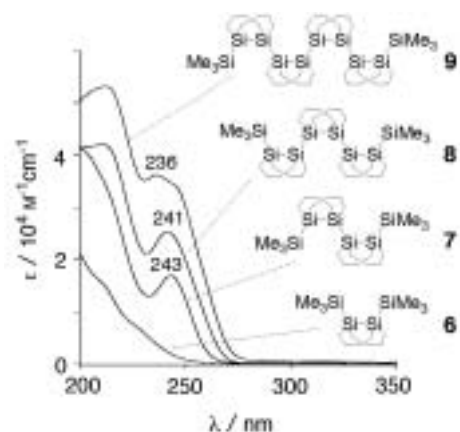


Figure 3. UV spectra of *cisoid,anti*-alternating oligosilanes 6-9.

のX線結晶構造解析等から示唆されている。これらオリゴシランのUV吸収スペクトルを Figure 3 に示す。テトラシランは $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 遷移に基づく吸収を 210 nm 付近に示すのに対し、ヘキサシラン以上では $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 遷移に基づく吸収がケイ素主鎖の鎖長に関係なく約 240 nm と、ほぼ一定であった。一般に、アルキル置換オリゴシランの極大吸収波長は、ケイ素鎖が長くなると、長波長シフトすることが知られている。ところが、本研究で用いたオリゴシラン 7-9 の吸収波長はテトラシランの $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 遷移由来の吸収に過ぎない。この結果は、励起が各 *anti* 配座部分に局在化していることを示唆するものであり、共役は *cisoid* ターンによって分断されることを示している。このような共役オリゴシランにおける *anti cisoid* 配座による共役の延伸阻害はそれぞれ、

共役化合物の代表例であるポリフェニレンの *para*, *meta* リンクの役割に相当する。つまり、共役系における位置異性による光物性変化が、共役系では配座異性によって発現するという、興味深い対応が成り立つことが明らかとなり、ケイ素主鎖の立体配座制御によるオリゴシラン 共役長制御という、新たな物性制御法が開発されたといえる。

主な研究成果外部報告

・学会報告等

- (1-1) 玉尾皓平、辻勇人、藤村宏和、Martins Katkevics、久保田真理、小林常利、年光昭夫、Josef Michl, “環ひずみによるジシラプロペラン類の特異な光物性”、日本化学会第 82 秋年会、2002.9.25-28、大阪大
- (2-1) 辻勇人、寺田匡慶、年光昭夫、玉尾皓平、“オリゴシランの光物性と立体配座との相関”、第 16 回基礎有機化学連合討論会、2002.10.3-5、東京大
- (2-2) H. Tsuji, M. Terada, A. Toshimitsu, K. Tamao, “Synthesis and UV Absorption Spectra of *anti,cisoid*-Oligosilanes”, The 2nd International Symposium on the Kyoto COE Project: Elements Science, 2003.1.10-11, Kyoto
- (2-3) H. Tsuji, K. Tamao, “Conformation Control of Oligosilanes Based on Bicyclic Disilane Unit”, The First Trilateral Workwhop on Organic Chemistry, 2003.1.17-19, Taipei, Taiwan
- (2-4) H. Tsuji, A. Toshimitsu, K. Tamao, “Conformation Control of Oligosilanes Based on Bicyclic Disilane Unit”, A Half-Century of Polysilane Chemistry, 2003.5.28, Madison, USA
- (2-5) H. Tsuji, A. Toshimitsu, K. Tamao, “Conformation Control of Oligosilanes Based on Bicyclic Disilane Unit”, 36th Organosilicon Symposium, 2003.5.29-31, Akron, USA
- (2-6) 辻勇人, “ケイ素シグマ共役系の立体配座と光物性”、ミニシンポジウム、2003.6.19、京大化研

・論文発表等

- (1-1) “The Disilane Chromophore: Photoelectron and Electronic Spectra of Hexaalkyldisilanes and 1,(n+2)-Disila[n.n.n]propellanes”, D. L. Casher, H. Tsuji, A. Sano, M. Katkevics, A. Toshimitsu, K. Tamao, M. Kubota, T. Kobayashi, H. Ottosson, J. Michl, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 3559-3566.
- (2-1) “ $\sigma\sigma^*$ Transition in *anti,cisoid* Alternating Oligosilanes: Clear-Cut Evidence for Suppression of Conjugation Effect by a *cisoid* Turn”, H. Tsuji, M. Terada, A. Toshimitsu, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 7486-7487.
- (2-2) “Recent Experimental and Theoretical Aspects of the Conformational Dependence of UV Absorption of Short Chain Peralkylated Oligosilanes”, H. Tsuji, J. Michl, K. Tamao, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **685**, 4.
- (2-3) “UV Absorption and Mass Spectra of *n*-Alkylsilyl End-Capped *anti,cisoid*-Alternating Oligosilanes”, H. Mallesha, H. Tsuji, K. Tamao, to be submitted for publication.

新規物質創製変換 リビングラジカル重合による新しい機能材料の創製

化学研究所 福田 猛



福田 猛 (ふくだ たけし)

1943年生まれ。昭和42年京都大学工学部高分子化学科卒業。同大学大学院工学研究科高分子化学専攻修士課程および博士課程修了。京大工博。京都大学化学研究所教務職員、同助手、同助教授を経て現在、京都大学化学研究所教授。専門は高分子化学、特にラジカル重合の反応速度論と高分子材料の物理化学的研究。

1. リビングラジカル重合過程の精密解析

リビングラジカル重合(LRP)の主要な2分野をなすニトロキシル重合(NMP)と原子移動重合(ATRP)に関する反応速度理論を実験的に検証した。結果の1例を図1に示す。図は、PS-DEPNを開始種とするNMPの重合速度(図1a)と分子量分布指標(図1b)の理論(実線)と実験の比較を表す。両者の一致は良好である。理論曲線を計算するのに必要な全てのパラメータは独立な実験で決定されており、その意味で、この結果はLRP理論の基礎をなす諸仮定が絶対的な尺度で成立することを示す最初の実験例である。

この結果は、また、ベンゾイルペルオキシド(BPO)のような通常のラジカル重合開始剤の添加が、重合速度を増加させるのみならず、分子量分布指数(x_w/x_n 比)を減少させることを実証している。同様な結果はATRPについても得られた。

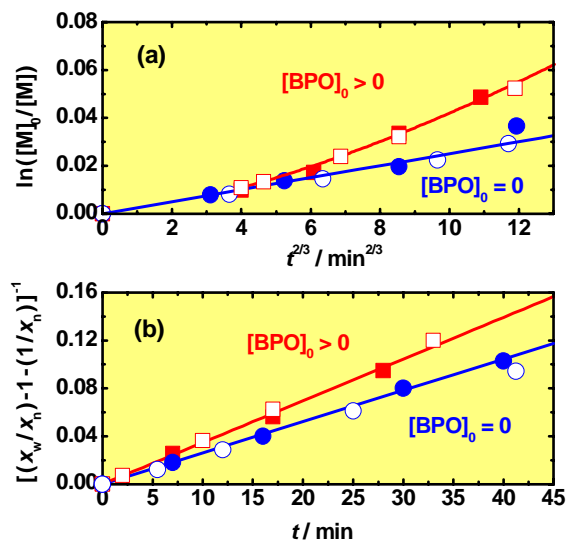


Figure 1. (cf., Yoshikawa, C.; Goto, A.; Fukuda, T. *Macromolecules*, 2002, **35**, 5801-5807 & 2003, **36**, 908-912).

2. リビングラジカル重合の利用による新材料合成

固体表面に高密度でグラフトされた高分子鎖は互いの立体障害のため、表面に垂直な方向へ伸びた形態をとり、いわゆる高分子ブラシ層を形成する。我々は ATRP 法の利用により分子量分布の狭い高分子を従来にない高密度(約 0.7 本/nm²)で固体表面にグラフト重合することに最初に成功し、このようなブラシ層が良溶媒中で伸び切り

鎖に匹敵するほど高度に伸長していることを世界に先駆けて発見した。本研究では、高密度 PMMA ブラシ乾燥膜のガラス転移温度(T_g)をエルブソメトリーで測定し、分子特性的にも膜厚的にも等価なスピンキャスト膜の T_g と比較した。図 2 に結果を示す。図中、膜厚 L_d は分子量に比例するが、図が示す通り、グラフト膜はキャスト膜より高い T_g を有し、分子量が無限に大きい極限においても両者の T_g に明確な差異が存在することが示唆される。(Yamamoto, S.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules*, 2002, **35**, 6077-6079).

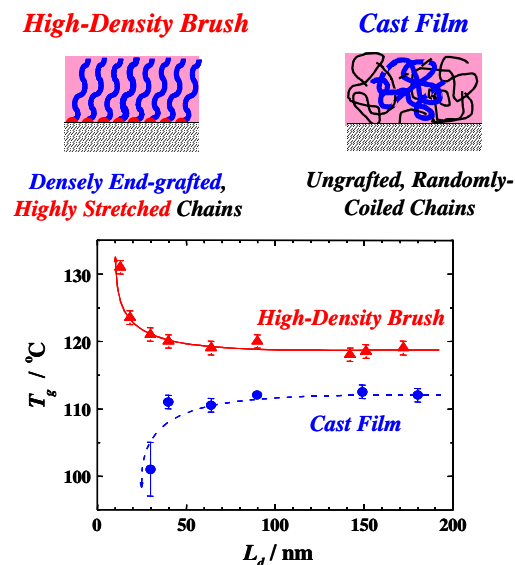


Figure 2

主な研究成果外部報告

・学会報告等

- (1) 福田 猛, “リビングラジカル重合の基礎と応用 (Fundamentals and Application of Living Radical Polymerization)”, 三井化学学術講演会, 2002.4.1, 千葉 (招待講演)
- (2) 福田 猛, “高分子を自在に造る: リビングラジカル重合とナノ構造機能材料 (Living Radical Polymerization and Nano-sized Functional Materials)”, 京都大学化学研究所公開講演会, 2002.6.22, 京都大学化学研究所
- (3) Takeshi Fukuda, “Designing New Surfaces by Living Radical Polymerization” Macro Group UK, International Conference on Polymer Synthesis, 2002.7.29-8.1, University of Warwick, UK (招待講演)
- (4) Takeshi Fukuda, “Mechanisms and Kinetics of Living Radical Polymerization: Absolute Comparison of Theory and Experiment” 224th ACS National Meeting, 2002.8.18-8.22, Boston, USA (招待講演)
- (5) 福田 猛, “リビングラジカル重合で表面を自在に改質する (Surface Modifications by Living Radical Polymerization)”, 新規事業夏期セミナー, 2002.8.29-30, 東京工業大学 (招待講演)
- (6) 福田 猛, “ナノテクの宝庫: 高分子化学 (Nanotechnology and Polymer Chemistry)”, 宇治市民講座, 2002.9.28, 京都大学化学研究所
- (7) 福田 猛, “リビングラジカル重合をどう使うか (How to Utilize Living Radical Polymerization)”, 高分子学会北陸支部研究発表会, 2002.11.16, 富山大学 (招待講演)
- (8) Takeshi Fukuda, “Structure and Properties of High-density Polymer Brushes”, The 2nd NIST-KIPS Symposium on Polymer Science, 2003.3.20-21, NIST Campus, Gaithersburg, USA (招待講演)
- (9) 福田 猛, “リビングラジカル重合の新展開: 基礎と応用”, 学術講演会, 2003.3.13, (株) カネカ総合研究所 (招待講演)

・論文発表等

- (1) “Penultimate Unit Effects in Free Radical Copolymerization”: T. Fukuda, A. Goto, Y. Kwak, Y.-D. Ma, *Macromol. Symp.*, 2002, **182**, 53-64.
- (2) “Fabrication of Patterned High-Density Polymer Graft Surfaces. 1. Amplification of Phase-Separated Morphology of Organosilane Blend Monolayer by Surface-Initiated Atom Transfer Radical

- Polymerization”: M. Ejaz, S. Yamamoto, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules*, 2002, **35**, 1412-1418 .
- (3) “Fabrication of Patterned High-Density Polymer Graft Surfaces. II. Amplification of EB-Patterned Initiator Monolayer by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization”: Y. Tsujii, M. Ejaz, S. Yamamoto, T. Fukuda, K. Shigeto, K. Mibu, T. Shinjo, *Polymer*, 2002, **43**, 3837-3841.
- (4) “A Kinetic Study on the Rate Retardation in Radical Polymerization of Styrene with Addition-Fragmentation Chain Transfer”: Y. Kwak, A. Goto, Y. Tsujii, Y. Murata, K. Komatsu, T. Fukuda, *Macromolecules*, 2002, **35**, 3026-3029.
- (5) “Comparative Study on Decomposition Rate Constants for Some Alkoxyamines”: A. Goto, Y. Kwak, C. Yoshikawa, Y. Tsujii, Y. Sugiura, T. Fukuda, *Macromolecules*, 2002, **35**, 3520-3525.
- (6) “Reactions of Polystyryl Radicals in A Monomer-Free Atom Transfer Radical Polymerization System”: C. Yoshikawa, A. Goto, T. Fukuda, *e-Polymers*, 2002, **13**, 1-12; <http://www.e-polymers.org>
- (7) “Quantitative Comparison of Theory and Experiment on Living Radical Polymerization Kinetics. 1. Nitroxide-Mediated Polymerization”: C. Yoshikawa, A. Goto, T. Fukuda, *Macromolecules*, 2002, **35**, 5801-5807.
- (8) “Glass Transition Temperatures of High-Density Poly(methyl methacrylate) Brushes”: S. Yamamoto, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules*, 2002, **35**, 6077-6079.
- (9) “Elastic Properties of Well-Defined, High-Density Poly(methyl methacrylate) Brushes Studied by Electromechanical Interferometry”: K. Urayama, S. Yamamoto, Y. Tsujii, T. Fukuda, D. Neher, *Macromolecules*, 2002, **35**, 9459-9465.
- (10) “Synthesis of Gold Nanoparticles Coated with Well-Defined, High-Density Polymer Brushes by Surface-Initiated Living Radical Polymerization”: K. Ohno, K. Koh, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules*, 2002, **35**, 8989-8993.
- (11) “Kinetics of Living Radical Polymerization”: T. Fukuda, A. Goto, Y. Tsujii, *In Handbook of Radical Polymerization*, K. Matyjaszewski, T. P. Davis, Ed., John Wiley & Sons, New York Chapter, 2002, 9, 407-462
- (12) “Quantitative Comparison of Kinetic Theory and Experiment on Living Radical Polymerizations”: A. Goto, C. Yoshikawa, T. Fukuda, *Proceedings of The Sixth International Symposium Organized by Institute for Chemical Research (ICR), Kyoto University*, 2002, 135-138
- (13) “Living Polymerization of Photofunctional Carbazole Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization Technique”: M. Ohoka, J. Kuno, K. Yamashita, H. Ohkita, S. Ito, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Kobunshi Ronbunshu*, 2002, **59**, 421-426
- (14) “Copolymerization I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate” (F. R. Mayo, F. M. Lewis, 1944) : T. Fukuda, *Kobunshi*, 2002, **51**, 720
- (15) “Fabrication of Ordered Arrays of Gold Nanoparticles Coated with High-Density Polymer Brushes”: K. Ohno, K. Koh, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Angew. Chem., Intern. Ed.*, 2003, **42**, 2751-2754.
- (16) “Mechanisms and Kinetics of Living Radical Polymerization: Absolute Comparison of Theory and Experiment”: T. Fukuda, C. Yoshikawa, Y. Kwak, A. Goto, Y. Tsujii, *ACS Symp. Ser.*, 2003, **854**, 24-40 .

・特許出願等

- (1) 辻井敬亘、福田 猛、石戸谷昌洋、押部義弘、中嶋洋平, “高分子鎖修飾表面固体およびその製造法”, 特願 2002-132377
- (2) 佐藤貴哉、増田 現、橋場俊文、塚本奈巳、大野工司、福田 猛, “重合反応用溶媒および重合体製造法”, 特願 2002-047415

新規物質創製変換 遷移金属錯体を用いた新規触媒的不斉合成反応の開発

理学研究科 化学専攻 林 民生



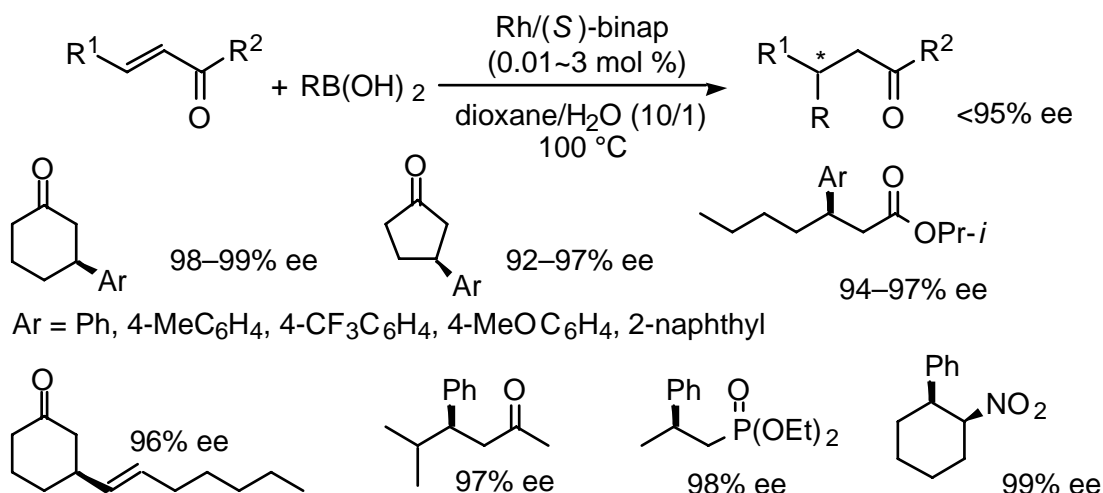
林 民生 (はやし たみお)

1948年生まれ。1975年工学博士(京都大学)。京都大学工学部助手、北海道大学触媒化学研究センター教授を経て、1994年京都大学大学院理学研究科教授就任。この間、1976・1977年コロラド州立大学化学科博士研究員。遷移金属錯体触媒反応、とくに触媒的不斉合成反応の開発に従事。1983年有機合成化学奨励賞、1991年日本IBM科学賞、2003年日本化学会賞受賞。

新規不斉配位子の開発と新規触媒的不斉合成反応の開発に重点を置き、触媒的不斉合成の研究に取り組んだ。どちらの開発においても良好な成果を得た。例えばロジウム錯体触媒を用いた有機ボロン酸の不斉1,4-付加反応の触媒サイクルを明らかにし、この反応機構の研究の中で得られた知見を基に有機チタン試薬を用いた不斉反応などこれまでに例のない様々な新しい不斉炭素-炭素結合形成反応を見出してきた。また新規軸不斉単座ホスフィン配位子や面不斉フェロセニルホスフィンの設計・合成を行い、そのパラジウム触媒を用いて様々なアルケンの不斉ヒドロシリル化反応で高効率触媒的不斉合成を実現した。

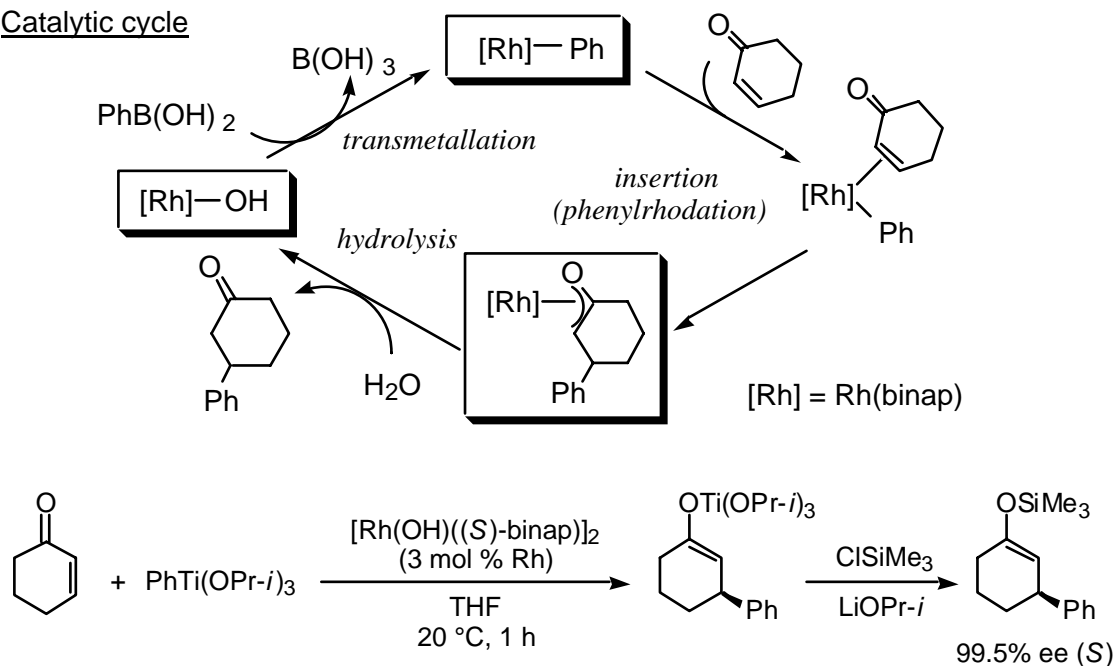
(1) ロジウム錯体触媒を用いた有機有機金属試薬の不斉付加反応

binap を不斉配位子とするロジウム錯体触媒を用いた有機ボロン化合物などの不斉1,4-付加反応は、不飽和ケトンやエステル、アミドなどのカルボニル化合物に限らずアルケニルホスホン酸エステルやニトロアルケンなど広範な電子不足オレフィンにも適用できる。いずれの基質との反応においてもエナンチオ選択性は極めて高く、95% ee を越える高い鏡像異性体過剰率の1,4-付加生成物を得ることができた。



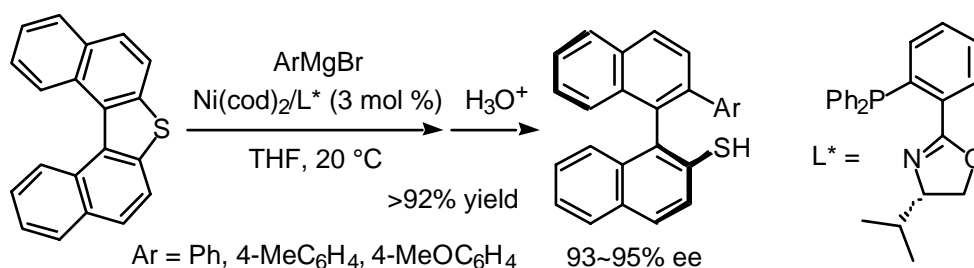
この反応の触媒サイクルはトランスメタリゼーションによって発生させたロジウム・炭素結合を含む中間体を経由して進む．不飽和ケトンがロジウム・炭素結合に挿入してオキサ・アリルロジウム中間体となり，これが加水分解を受けてヒドロキシロジウムとなり，さらにトランスメタリゼーションによりロジウム・炭素結合が再生される触媒サイクルである．無水溶媒中で有機チタン試薬を用いると，1,4-付加反応は20℃で速やかに進行し，チタンエノラートとして1,4-付加生成物が得られる．反応温度が低いためエナンチオ選択性は99% eeを超える．このエノラートは親電子剤との反応により様々な光学活性化合物へと誘導することができる．またシリルエーテルとして単離することもできる．

Catalytic cycle



(2) ニッケル触媒不斉グリニャールクロスカップリング反応

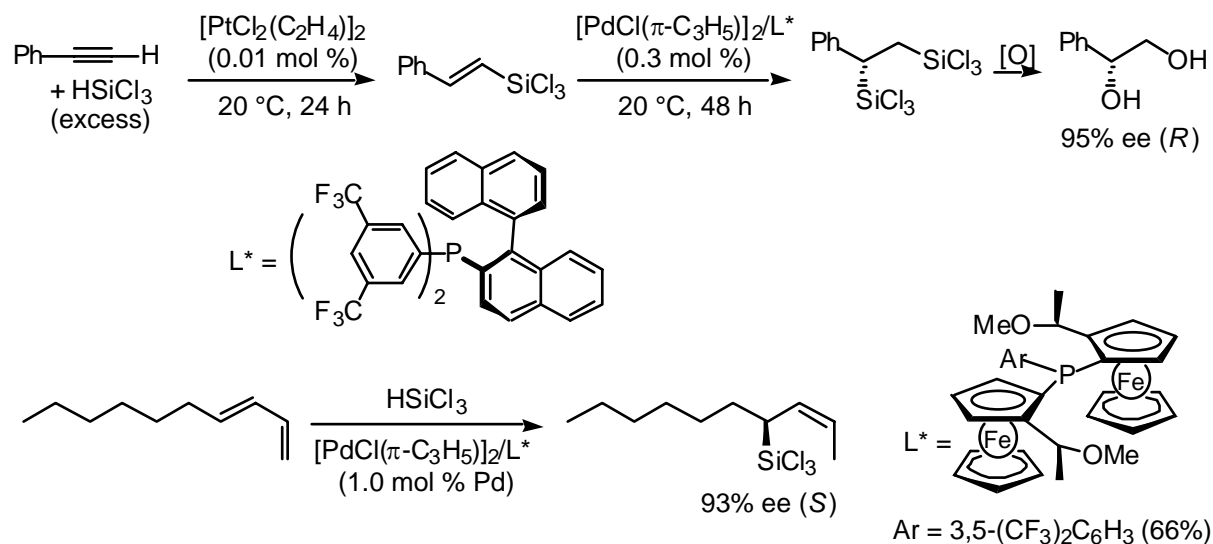
ジナフトチオフェンのニッケル触媒不斉グリニャールクロスカップリング・開環反応による軸不斉ビアリール類の新しい触媒的不斉合成法の開発に成功した．



(3) パラジウム触媒不斉ヒドロシリル化反応

軸不斉単座ホスフィン配位子MOPを精密設計することによりスチレン誘導体の

パラジウム触媒不斉ヒドロシリル化で高いエナンチオ選択性を実現した。この不斉ヒドロシリル化はアセチレンから光学活性ジオールの新しい触媒的不斉合成に応用された。また1,3-ジエンの不斉ヒドロシリル化を目的として面不斉フェロセンを二つ含む新しい単座ホスフィンを合成し,アリルシランの高立体選択的な不斉合成に成功した。



主な研究成果外部報告

・学会報告等

- (1-1) Tamio Hayashi, "Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition", 223rd National Meeting of the American Chemical Society, Orlando, USA, 2002. 4. 7-11 (招待講演)
- (1-2) Tamio Hayashi, "Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions", Gordon Research Conference, Bristol, USA, 2002. 7. 21-26 (招待講演)
- (1-3) Tamio Hayashi, "New Catalytic Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions", The Second Japanese-German Symposium on Metal-Catalyzed and Metal-Mediated Transformations for Efficient Organic Synthesis, Kyoto, Japan, 2002. 10. 13-15 (招待講演)
- (1-4) Tamio Hayashi, "Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition", The First Trilateral Workshop on Organic Chemistry, Taipei, Taiwan, China, 2003. 1. 17-19 (招待講演)
- (1-5) Tamio Hayashi, "Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions", The Second Annual Merck/Caltech Symposium on Organic Synthesis, Pasadena, California, USA, 2003. 2. 8 (招待講演)
- (1-6) Tamio Hayashi, "Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions", The ACS ProSpectives Catalysis Conference: Catalysis in Modern Organic Synthesis, Pasadena, California, USA, 2003. 3. 2-5 (招待講演)
- (1-7) Tamio Hayashi, "Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions", The Memorial International Symposium \times Modern Trends in Organometallic Chemistry and Catalysis ξ dedicated to the 80th anniversary of Academician M. E. Volpin, Moscow, Russia, 2003. 5. 18-23 (招待講演)
- (1-8) Tamio Hayashi, "Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions", \times Portuguese-Japanese Day ξ at Biannual Meeting of Organic Chemistry Division, Portuguese Chemical Society, Aveiro, Portugal, 2003. 7. 4 (招待講演)

- (1-9) Tamio Hayashi, "Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions", The 12th International Symposium on Organometallic Chemistry directed towards Organic Synthesis (OMCOS-12), Toronto, Canada, 2003. 7. 6-10 (招待講演)
- (1-10) Tamio Hayashi, "Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions", Oppolzer Lectures 2003, Geneva, Switzerland, 2003. 10. 3 (招待講演)
- (1-11) Tamio Hayashi, "Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions", The Annual Meeting of the GDCh: Asian-German Symposium in Organic Chemistry on New Synthetic Methods, Munich, Germany, 2003. 10. 7-10 (招待講演)
- (2-1) 嶋田豊司, 趙庸桓, 林民生, "ジナフトチオフェンのニッケル錯体触媒不斉グリニャールクロスカップリングによる軸不斉ピナフチル類の不斉合成", 第 49 回有機金属化学討論会, 神戸大学, 神戸, 2002. 9. 12-13

・論文発表等

- (1-1) "Catalytic Cycle of Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Organoboronic Acids. Arylrhodium, Oxa- π -allylrhodium, and Hydroxorhodium Intermediates", T. Hayashi, M. Takahashi, Y. Takaya, M. Ogasawara, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 5052-5058.
- (1-2) "A New Type of Catalytic Tandem 1,4-Addition-Aldol Reaction Which Proceeds through an (Oxa- π -allyl)rhodium Intermediate", K. Yoshida, M. Ogasawara, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 10984-10985.
- (1-3) "Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Aryltitanium Reagents Generating Chiral Titanium Enolates. Isolation as Silyl Enol Ethers", T. Hayashi, N. Tokunaga, K. Yoshida, J. W. Han, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 12102-12103.
- (1-4) "Generation of Chiral Boron Enolates by Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of 9-Aryl-9-borabicyclo[3.3.1]nonanes (*B*-Ar-9BBN) to α,β -Unsaturated Ketones", K. Yoshida, M. Ogasawara, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* 2003, **68**, 1901-1905.
- (1-5) "A New *cine*-Substitution of Alkenyl Sulfones with Aryltitanium Reagents Catalyzed by Rhodium: Mechanistic Studies and Catalytic Asymmetric Synthesis of Allylarenes", K. Yoshida, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 2872-2873.
- (1-6) "A Chiral Chelating Diene as a New Type of Chiral Ligand for Transition Metal Catalysts. Its Preparation and Use for the Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition", T. Hayashi, K. Ueyama, N. Tokunaga, K. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 11508-11509.
- (2-1) "Nickel-Catalyzed Asymmetric Grignard Cross-Coupling of Dinaphthothiophene Giving Axially Chiral 1,1'-Binaphthyls", T. Shimada, Y.-H. Cho, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 13396-13397.
- (3-1) "Catalytic Asymmetric Synthesis of 1-Aryl-1,2-ethanediols from Arylacetylenes by Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation", T. Shimada, K. Mukaide, A. Shinohara, J. W. Han, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 1584-1585.
- (3-2) "Enhanced Catalytic Activity in Asymmetric Hydrosilylation of 1,3-Dienes with a Soluble Palladium Catalyst.", J. W. Han, T. Hayashi, *Tetrahedron Asymmetry* 2002, **13**, 325-331.
- (3-3) "Preparation of New Ferrocenylmonophosphine Ligands Containing Two Planar Chiral Ferrocenyl Moieties and Their Use for Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of 1,3-Dienes", J. W. Han, N. Tokunaga, T. Hayashi, *Helv. Chim. Acta* 2002, **85**, 3848-3854.

・特許出願等

- (1-1) 林 民生, "置換不飽和化合物の製造法", 出願番号 2002-055450, 出願日 20020301, 公開番号 2003252803, 公開日 20030910.
- (1-2) 林 民生, "エノラート化合物の製造法", 出願番号 2002-263698, 出願日 20020910.

新規物質創製変換 精密酸塩基触媒を用いる触媒的不斉合成反応の開発

理学研究科 化学専攻 丸岡 啓二



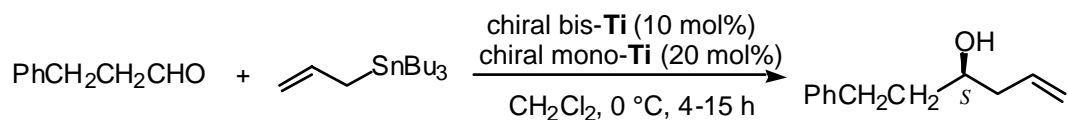
丸岡 啓二（まるおか けいじ）

1953年三重県生。1976年京都大学工学部工業化学科卒業。1980年ハワイ大学大学院化学科終了、Ph. D.。1980年名古屋大学工学部助手。1985年、同講師、1990年、同助教授。1995年、北海道大学大学院理学研究科教授。2000年、京都大学大学院理学研究科教授、現在に至る。新しい概念に基づく新規有機合成反応の開発に従事。1985年日本化学会進歩賞、2000年井上學術賞、2002年市村學術賞、2003年有機合成化学協会賞受賞。

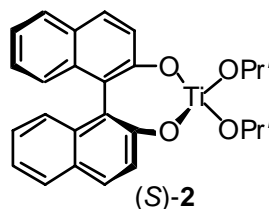
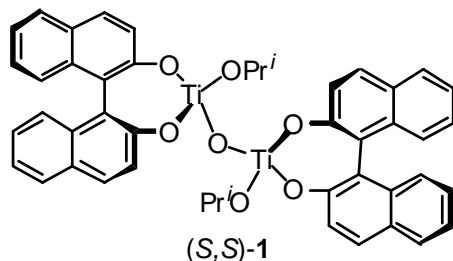
近年、地球規模で広がる環境への負荷をできるだけ軽減し、いわゆる環境に優しい化学合成、環境に優しい分子・反応の設計を目指してより良い環境を作るための取り組みが進んでいる。必要な物を望むだけ作ることを主に目指してきた有機合成化学の分野でも、21世紀になると、資源を無駄遣いし環境汚染を広げてきた20世紀の化学から質の転換が求められている。こういった観点から、[1]概念的に新しい二点配位型キラルルイス酸触媒の合理的なデザインと；[2]金属を使わない環境調和型の不斉有機分子触媒としてキラル相間移動触媒の開発に取り組んでおり、それらの実用的不斉合成への応用に関する最近の成果を報告する。

二点配位型キラルルイス酸触媒のデザイン

既に本研究室では有機アルミニウムの化学で、MAO 並びにビス（ジメチルアルミノキサン）の共通項である Al-O-Al ユニットの重要性を認識しており、¹⁾この知見をもとに Ti-O-Ti ユニットの有する μ -オキソ構造が実際に高い反応性を示すのかどうかについて検討した。そこで、塩化チタントリイソプロポキシドと酸化銀を混ぜることによって、所望のビス（トリイソプロポキシチタン）オキシドをほぼ純粋に調製することができた。続いて光学活性ビナフトールを加えることにより配位子交換が円滑に起こり、 μ -オキソチタン構造を有する光学活性ビス（チタン）オキシド 1 を合成できた。このように調製した光学活性ビス（チタン）オキシド(*S,S*)-1 を触媒としてヒドロ桂皮アルデヒドの不斉アリル化反応を行うと、極めて高い選択性が得られた。²⁾ところが、触媒(*S,S*)-1 の半分の構造を持つと考えられる、一点配位型の光学活性ビナフトキシチタンジイソプロポキシド(*S*)-2 を同様の条件下で不斉アリル化反応に用いると、非常に低収率となり選択性も低下してしまった。光学活性ビス（チタン）オキシド(*S,S*)-1 は、アルデヒドカルボニル基に二点配位するため、アルデヒドのアルキル基の種類に全く依存せず、直鎖の飽和アルキル、枝分かれの飽和アルキル、不飽和アルキル、芳香族系のアルデヒドいずれを用いても均質に高いエナンチオ選択性が獲得できた。

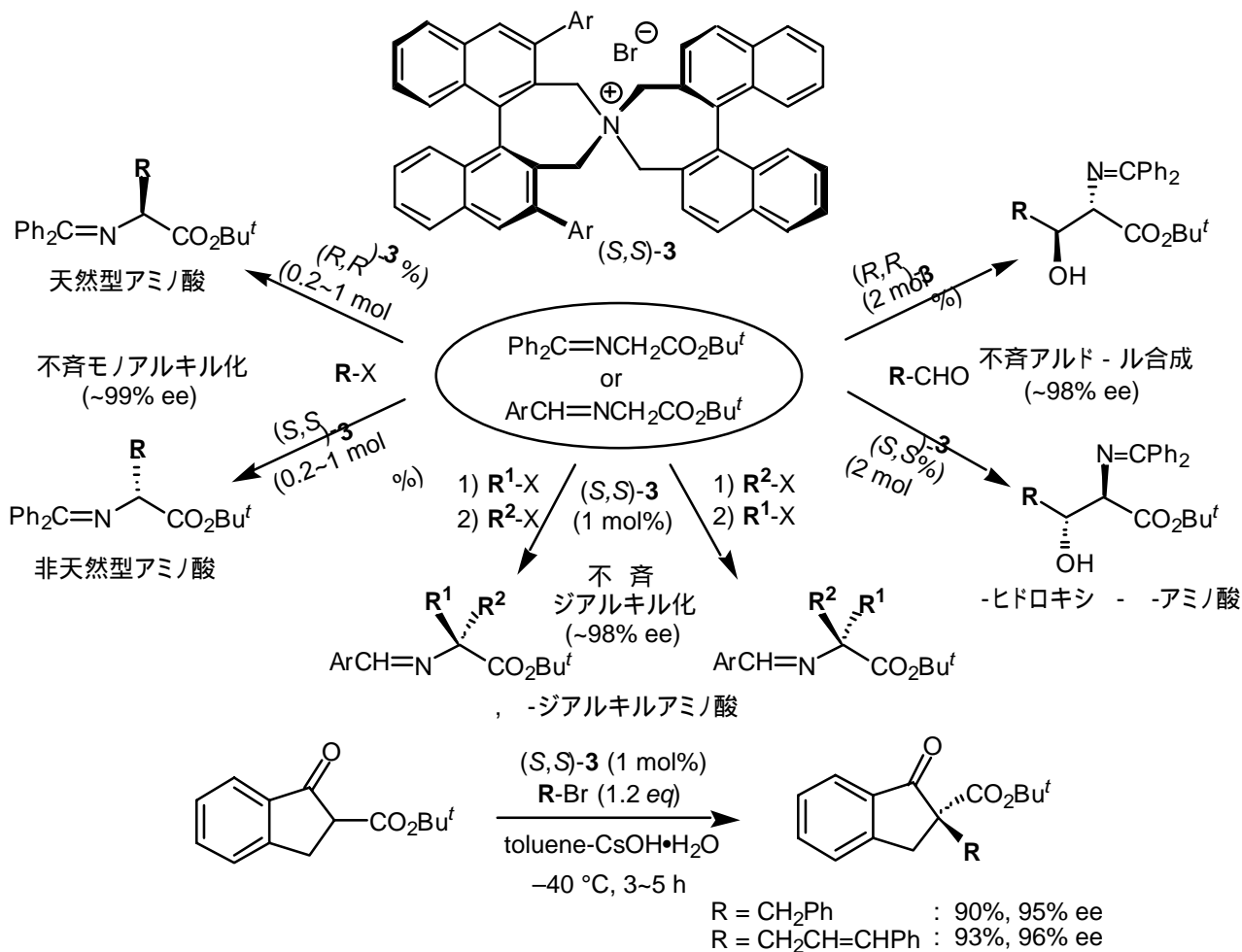


10% (72% ee) with mono-Ti (S)-2
 84% (99% ee) with bis-Ti (S,S)-1
 81% (98% ee) with bis-Ti (S,S)-1



環境調和型キラル相間移動触媒のデザイン

相間移動反応は、水溶液中、常温、常圧、開放系で行なえるため、極めて工業化しやすい反応システムである。しかも、金属を使わないテトラアルキルアンモニウム塩 ($\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$) を触媒として用いるため、地球環境にやさしい無公害型反応プロセスとなる。しかしながら、従来、不斉合成のための効率良いキラル相間移動触媒の調製は容易で



はなかった。唯一の成功例がシンコナルカロイド由来のキラル相間移動触媒であった。ところが、これらは常に触媒設計における制限や触媒自体がホフマン脱離による分解などの欠点を有していた。こういった問題の抜本的な解決を計るため、本研究室では次世代のキラル相間移動触媒 3 の創製に取り組んだ。すなわち、市販の安価なキラル有機分子としての光学活性ピナフトールから独自の発想に基づいて第四級スピロアンモニウム型キラル相間移動触媒 3 のデザインを行うことにより、各種アミノ酸合成をはじめとする実用的不斉合成に適用することができた。³⁻¹⁰⁾

主要な研究成果外部報告

・論文発表等

- (1) (a) T. Ooi, M. Takahashi, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 11307.
(b) H. Hanawa, N. Abe, and K. Maruoka, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 5365 .
- (2) H. Hanawa, T. Hashimoto, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1708.
- (3) T. Ooi, M. Takahashi, K. Doda, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 7640.
- (4) T. Ooi, Y. Uematsu, M. Kameda, and K. Maruoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 1621.
- (5) T. Ooi, M. Taniguchi, M. Kameda, and K. Maruoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 4542.
- (6) T. Ooi, E. Tayama, and K. Maruoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 579.
- (7) T. Ooi, K. Doda, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 2054.
- (8) T. Ooi, A. Saito, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3220.
- (9) T. Ooi, M. Kameda, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 5139 .
- (10) T. Ooi, K. Doda, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 9022.

新規物質創製変換 環拡張ポルフィリン金属錯体を基本骨格とする 高機能性分子素材の設計と合成

理学研究科 化学専攻 大須賀 篤弘



大須賀 篤弘（おおすか あつひろ）

1954年愛知生。1977年京都大学理学部化学卒業、1979年同大学院理学研究科修士課程修了。1982年理学博士（京都大学）。1979年愛媛大学理学部助手、1984年京都大学理学部助手、1987年同助教授を経て、1996年京都大学理学研究科教授、現在に至る。2001年より科学技術振興財団。戦略的基礎研究（CREST）の研究代表者。ポルフィリン関連化合物の新規開発。新しいポルフィリン多量体の合成。光合成モデルの開発と研究など。

ポルフィリンは4個のピロールと4個のメチン炭素からなる[18 π]芳香族化合物であるが、「環拡張ポルフィリン」とは、5個以上のピロールとメチン炭素が交互に結合した環状共役化合物であり、真のポルフィリンホモログの化合物群である。これまでは、「環拡張ポルフィリンが安定に存在するのかどうか？」さえ、明らかでなく、その関連化学は全く未開拓であった。最近、我々は、ピロールとペンタフルオロベンズアルデヒドからポルフィリン合成(Rothemund-Lindsey 反応)を行う際に、通常の10倍の濃度条件で行うと、様々なサイズの環拡張ポルフィリンの一群が得られることを見いだした(*J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7190 (2001))。ペンタフィリンは、一つのピロールが反転してフューズした構造を取ることも明らかにした(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 619 (2001))。

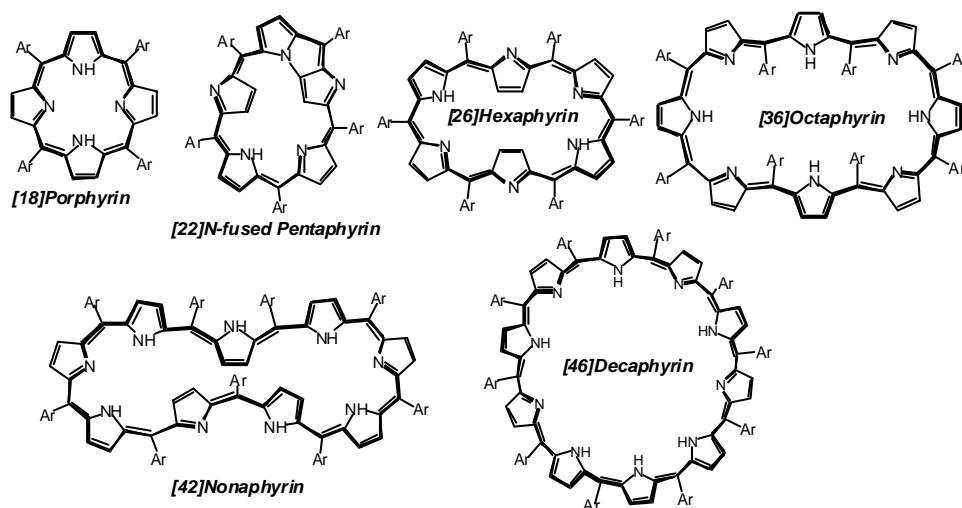
酸化触媒への利用も考慮し、パーフルオロ置換環拡張ポルフィリンの合成に成功した。これらパーフルオロ環拡張ポルフィリンは、通常の環拡張ポルフィリンと異なったコンフォメーションを取ることを単結晶構造解析で明らかにした。たとえば、ヘキサフィリンの8の字型の構造や、オクタフィリンの樽型構造を明らかにした。

また、ヘキサフィリンに銅イオンを作用させると2個の銅イオンを取り込んだ錯体が生成することも発見した。現在、銅イオン間のスピンスピン相互作用を検討中である。ニッケル、亜鉛などもよく似た構造を持つ金属2核錯体を与えることがわかった。

ペンタフルオロフェニル基を持つヘキサフィリンの4位のフッ素を選択的にアルコキシドで求核置換できることを見出し、ヘキサンに溶解するヘキサフィリンや水に溶けるヘキサフィリンを合成した。

ピロールと pentafluorobenzaldehyde の反応では、いろいろな環拡張ポルフィリンが生成し、分離などが非常に大変であった。これを改善すべく、dipyrrromethane と pentafluorobenzaldehyde の反応をメタンスルホン酸でおこな

ったところ、偶数個のピロールを持つ環拡張ポルフィリンを環サイズ選択的合成に成功した。同様に、tripyrane からは、ヘキサフィリン、ノナフィリンを選択的に合成することがわかった。また、これまでは、環拡張ポルフィリンの合成にあたっては、ホルミル基の両オルト位に電子不足の置換基がついた芳香族アルデヒドしか用いることができなかったが、dipyrromethane を前駆体として用いることにより、いろいろな芳香族置換基をメゾに導入できることがわかった。



主要な研究成果外部報告

論文発表等

- (1) S. Shimizu, J.-Y. Shin, H. Furuta, R. Ismael, and A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42** 78-82.
- (2) R. Taniguchi, S. Shimizu, M. Suzuki, J. Shin, H. Furuta, and A. Osuka, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 2505-2507.
- (3) M. Suzuki, S. Shimizu, J.-Y. Shin, and A. Osuka, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 4597-4601.

新規物質創製変換 新規含高周期典型元素化学種の創製

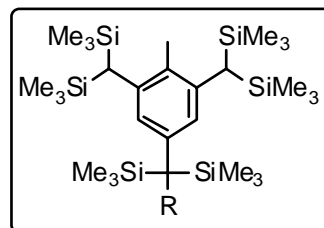
化学研究所 時任 宣博



時任 宣博（ときとうのりひろ）

1957年生まれ。1979年東京大学理学部化学科卒業。1985年同大学院博士課程修了。理学博士（東京大学）。筑波大学化学系助手、東京大学理学部助手、同大学院理学系研究科助教授、九州大学有機化学基礎研究センター教授などを経て、2000年京都大学化学研究所教授、現在に至る。この間、2001年4月より2年間分子科学研究所客員教授を併任。Associate Editor of "the Journal of Physical Organic Chemistry", Editorial Board of "Sulfur Letters" and "Sulfur Reports"。専門：有機元素化学。速度論的安定化を利用することにより、新規な結合様式を有する化合物を創製し、その構造・性質の解明を行っている。1992年度有機合成化学奨励賞、1998年第12回日本IBM科学賞、2003年日本化学会第20回学術賞などを受賞。

新規な結合様式を有する化学種を創製し、その性質を解明することは、新規反応や新規機能性物質の開発に繋がる極めて重要な研究である。我々は、かさ高い置換基を導入して高反応性の部分を保護すること（立体保護）により高反応性化学種を安定な化合物として合成・単離し、その構造・反応性等の性質を明らかにすることを目的として研究を行なっている。これまでに我々は、立体保護基として独自に2,4,6-トリス[ビス(トリメチルシリル)メチル]フェニル基(Tbt基)および2,6-ビス[ビス(トリメチルシリル)メチル]-4-[トリス(トリメチルシリル)メチル]フェニル基(Bbt基)を開発し、これらの置換基を用いることにより様々な新規含高周期典型元素化学種を合成することに成功している。本年度は、Tbt基およびBbt基を利用することにより、含高周期14族元素芳香族化学種である1-シラナフタレンとゲルマベンゼン、および新規な三員環構造を有する白金・ジカルコゲニド錯体の合成に成功し、これらの性質を明らかにしたので、以下報告する。



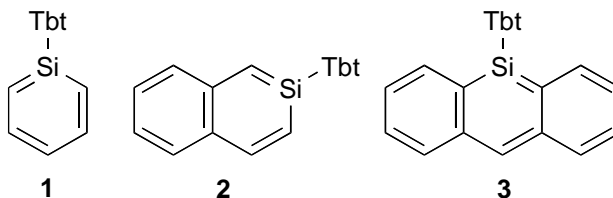
Tbt: R = H; Bbt: R = SiMe₃

(1)初めての1-シラナフタレンの合成とその性質

芳香族化合物は、有機化学において非常に重要な位置を占めており、幅広い分野で活発な研究が行われている化合物である。一方、その構成元素を炭素と同じ14族の高周期元素(Si, Ge, Sn, Pb)で置き換えた含高周期14族元素芳香族化合物は、非常に高反応性であり安定な化合物として合成・単離された例は殆どなく、その基本的な性質は未だ十分には解明されていない。

特に中性の含高周期14族元素芳香族化合物の単離例は我々が研究を開始するまで全く報告されていなかった。すでに我々は、Tbt基を用いることにより初めての安定な中性の含ケイ素芳香族

化合物であるシラベンゼン1、2-シラナフタレン2、9-シラアントラセン3を安定な化合物として合成・単離することに成功している。本年度は、2-シラナフタレンの位置



異性体である 1-シラナフタレン **4** の合成について検討を行った。

次式に示すように、対応するプロモ

体 **5** の脱臭化水素反応により **4** を淡黄

色の結晶として得ることに成功した。

これは 1-シラナフタレンの初めての

合成・単離例である。**4** の構造に関し

ては、各種 NMR、UV/vis、Raman お

よびマススペクトル、理論計算により検討を行い、シラベンゼン **1** や 2-シラナフタレ

ン **2**、9-シラアントラセン **3** の場合と同様に、これらのスペクトルがいずれも芳香族

化合物に特徴的なスペクトルを示すことを見出し、**4** もまた芳香族性を有することを

明らかにした。

また、1-シラナフタレン **4** の熱安定性についても検討を行い、**4** が重ベンゼン中

100 °C における 12 時間の加熱により、[2+4] 付加環化体である二量体 **5** をほぼ定量的

に与えることを明らかにした。また、この二量化反応が室温においても徐々に進行し、

4 を室温で 1 ヶ月間放置することによってもほぼ定量的に **6** が得られることを明らか

にした。この結果は位置異性体である 2-シラナフタレン **2** が 100 °C においても安定

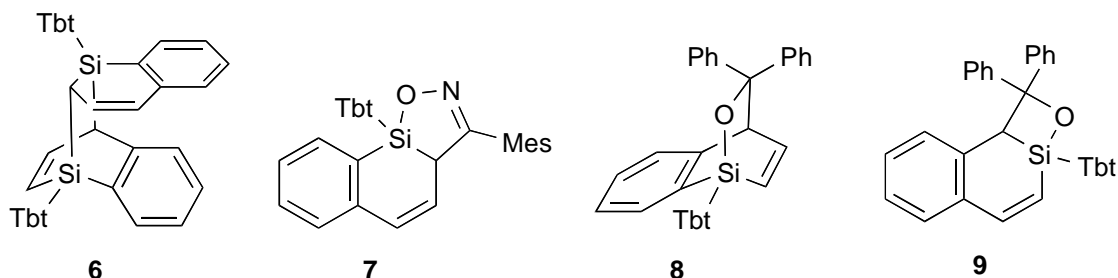
であることと対照的である。また 1-シラナフタレン **4** とメシトニトリルオキシドとの

反応においては 1,2-付加が進行して [2+3] 付加環化体 **7** が、ベンゾフェノンとの反応

においては 1,4-付加が進行して [4+2] 付加環化体 **8** が得られることを明らかにした。

この結果は 2-シラナフタレン **2** とベンゾフェノンとの反応において [2+2] 付加環化

体 **9** が生成することと対照的である。



(2)初めての安定なゲルマベンゼンの合成とその性質

含ケイ素芳香族化学種に関しては比較的多くの研究が行われ

ているのに対し、含ゲルマニウム芳香族化合物に関する研究例

は非常に少ない。我々はごく最近、Tbt 基を用いることにより

初めての安定な中性の含ゲルマニウム芳香族化合物として 2-ゲ

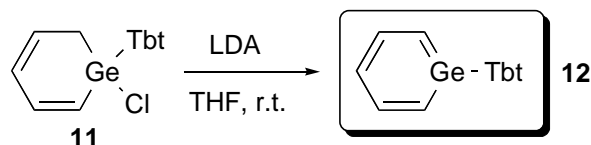
ルマナフタレン **10** を合成・単離することに成功し、**10** もまた芳香族性を示すことを明

らかにした。

本年度の研究において我々は右に示す

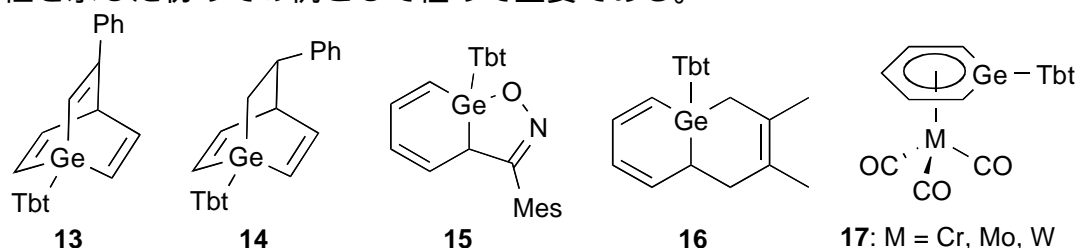
ように Tbt 基を有するクロロゲルマン **11**

の脱塩化水素反応により初めての安定な



ゲルマベンゼン **12** を無色の結晶として得ることに成功した。**12** の構造に関しては、 ^1H および ^{13}C NMR、UV-vis、Raman スペクトル、X線結晶構造解析および理論計算により検討を行い、ゲルマベンゼン **12** もまたベンゼンやシラベンゼン **1** と同様に芳香族性を有することを明らかにした。

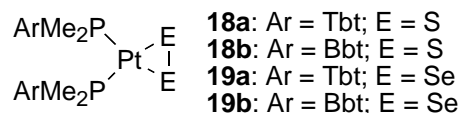
さらに、X線結晶構造解析などからゲルマベンゼンが高い芳香族性を有すると考えられるにも関わらず、**12** と種々の反応剤との反応において Ge-C 二重結合の極めて高い反応性に由来する付加反応が進行することを明らかにした。すなわちゲルマベンゼン **12** とフェニルアセチレン、スチレンとの反応においては 1,4-付加反応が進行して [4+2] 付加環化生成物 **13**, **14** が生成し、メシトニトリルオキシド、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンとの反応においては 1,2-付加反応が進行して対応する付加環化生成物 **15**, **16** が得られることを明らかにした。また、メタノール、水との反応においては 1,2-付加、1,4-付加の両方が進行することを見出した。さらに、6 族金属錯体 $[\text{M}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) との反応を検討し、ゲルマベンゼン環が 6 族金属に η^6 -型で配位したアレーン錯体 **17** を合成することに成功した。これらは初めての η^6 -ゲルマベンゼン・遷移金属錯体であるとともに、含高周期 14 族元素芳香族化合物の芳香族化合物としての反応性を示した初めての例として極めて重要である。



(3)白金・ジカルコゲニド錯体の合成と性質

O_2 , S_2 , および Se_2 を配位子とする遷移金属錯体（遷移金属・ジカルコゲニド錯体）に関しては、基礎化学的な興味だけでなく触媒化学や生物化学的な観点から、これまでに数多くの化合物が合成され、その性質が明らかにされている。しかしながら、硫黄およびセレン配位子は金属間を架橋した構造を形成し易いため、配位子間の立体障害が小さい場合には単核のジカルコゲニド錯体の合成は困難となり、これまでに単離された単核の S_2 および Se_2 錯体は 6 以上の高配位数をとる金属錯体に限られていた。特に平面 4 配位構造の錯体を形成しやすい二価 10 族元素の錯体では、 O_2 錯体については数多くの報告があるものの、 S_2 および Se_2 錯体の単離例はなくその性質は明らかにされていなかった。

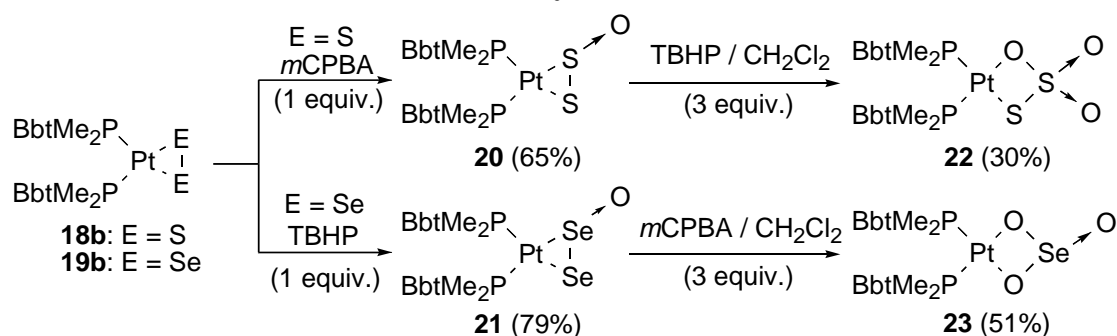
我々は、Tbt 基または Bbt 基を有するホスフィン配位子を用いて立体的に複核錯体の形成を抑えることにより、単核錯体として S_2 および Se_2 の白金



錯体 $\text{PtE}_2(\text{PArMe}_2)_2$ (**18a**: E = S, Ar = Tbt; **18b**: E = S, Ar = Bbt; **19a**: E = Se, Ar = Tbt; **19b**: E = Se, Ar = Bbt) を初めて合成・単離することに成功した。 **18b** および **19b** の X 線結晶

構造解析により、いずれの錯体も PtE_2 ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) の三員環構造を有しており、中心の白金原子周りは平面四配位構造であることが明らかになった。

次に得られた S_2, Se_2 錯体の酸化反応について検討した。これまでイリジウムの S_2, Se_2 錯体の酸化では、まずモノオキシド体である S_2O , Se_2O 錯体が生成し、さらに S_2O 錯体を酸化すると 1,2-ジスルホキシド(S_2O_2)錯体が得られることが報告されている。**18b**, **18b** に対して 1 当量の TBHP (*tert*-butyl hydroperoxide)あるいは *m*CPBA (*m*-chloroperbenzoic acid) を用いて酸化反応を行ったところ、対応する S_2O 錯体 **20**, Se_2O 錯体 **21** が得られた。さらに **20** に対して過剰量の TBHP を用いて反応を行うと 1,2-ジスルホキシド錯体ではなく、チオスルファト(S_2O_3)錯体 **22** が生成することを見出した。一方、**21** に対して過剰量の *m*CPBA を作用させると **20** の場合とは異なり、セレニト(SeO_3)錯体 **23** が生成することが明らかとなった。



*m*CPBA = *m*-chloroperbenzoic acid; TBHP = *tert*-butyl hydroperoxide

主な研究成果外部報告

・ 学会報告等

- (1) Norihiro Tokitoh, "New Progress in the Chemistry of Silaaromatic Compounds and their Heavier Congeners", the 89th Annual Meeting of the Korean Chemical Society, 2002.4.20-21, Seoul, Korea. (招待講演)
- (2) Norihiro Tokitoh, Norio, Nakata, and Nobuhiro Takeda, "Reactions of Kinetically Stabilized Germabenzene and 2-Germanaphthalene with Elemental Sulfur and Selenium", 20th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, 2002.7.14-19, Flagstaff, Arizona, U.S.A.
- (3) Norihiro Tokitoh, "New Aspects in the Chemistry of Silaaromatics", The 13th International Symposium on Organosilicon Chemistry, 2002.8.25-30, Guanajuato, Mexico (招待講演)
- (4) 時任宣博, "速度論的安定化を利用した含高周期 14 族元素芳香族化合物の合成とその芳香族性", 第 7 回ケイ素化学協会シンポジウム, 2002.11.25-26, 大磯プリンスホテル, 神奈川県中郡大磯町 (招待講演)
- (5) Norihiro Tokitoh, "Syntheses of Stable Aromatic Species Containing a Heavier Group 14 Element by Taking Advantage of Kinetic Stabilization and Their Aromaticity", The Workshop of "The Study Circle for Organosilicon Chemistry", 2003.2.20-21, Kyugpook National Univ., Taegu, Korea (招待講演)
- (6) 時任宣博, "速度論的安定化を利用した含高周期 14 族元素芳香族化学種の創製", 日本化学会第 83 春季年会, 2003.3.18-21, 早稲田大学 (受賞講演)
- (7) 時任宣博, "速度論的安定化に基づく新規含ヘテロ元素動的錯体の合成とその構造", 特定領域研究「動的錯体の自在制御化学」第 2 回公開シンポジウム, 2003.6.28-29, 東北大学 (依頼講演)
- (8) Norihiro Tokitoh, Kazuto Nagata, Nobuhiro Takeda, "Synthesis and Properties of the First Disulfur and Diselenium Complexes of Platinum", The 10th International Symposium on Inorganic Ring Systems,

2003.8.17-23, Burlington, Vermont, U.S.A. (招待講演)

・論文発表等

- (1) "Syntheses and Crystal Structures of the First Disulfur and Diselenium Complexes of Platinum", K. Nagata, N. Takeda, and N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 136-138.
- (2) "Synthesis and Structure of the First Stable Phosphabismuthene", T. Sasamori, N. Takeda, M. Fujio, M. Kimura, S. Nagase, and N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 139-141.
- (3) "Synthesis of Kineically Stabilized Silaneselone and Silanetellone", N. Tokitoh, T. Sadahiro, K. Hatano, T. Sasaki, N. Takeda, and R. Okazaki, *Chem. Lett.*, 2002, 34-35.
- (4) "The First Stable 9-Silaanthracene", N. Takeda, A. Shinohara, and N. Tokitoh, *Organometallics*, 2002, **21**, 256-258.
- (5) "Synthesis and Characterization of an Extremely Hindered Tetraaryl-substituted Digermene and Its Unique Properties in the Solid State and in Solution", N. Tokitoh, K. Kishikawa, R. Okazaki, T. Sasamori, N. Nakata, and N. Takeda, *Polyhedron*, 2002, **21**, 563-577.
- (6) "6-Chloro-2,4-dinitrophenylhydrazine as a Useful Crystalline Agent for the Determination of Absolute Configuration", Y. Kawai, M. Hayashi, and N. Tokitoh, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 465-467.
- (7) "Syntheses, Structures and Properties of Kinetically Stabilized Distibenes and Dibismuthenes, Novel Doubly Bonded Systems between Heavier Group 15 Elements", T. Sasamori, Y. Arai, N. Takeda, R. Okazaki, Y. Furukawa, M. Kimura, S. Nagase, and N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2002, **75**, 661-675.
- (8) "Synthesis and Properties of the First Stable Germabenzene", N. Nakata, N. Takeda, and N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 6914-6920.
- (9) "Reactions of 2-Germanaphthalene with Elemental Sulfur and Selenium: Synthesis of Novel Cyclic Polychalcogenides Containing a Germanium, Trichalcogenagermolanes", N. Nakata, N. Takeda, and N. Tokitoh, *Chem. Lett.*, 2002, 818-819.
- (10) "Propanone 2-chloro-4,6-dinitrophenylhydrazone", Y. Kawai, M. Hayashi, and N. Tokitoh, *Acta Crystallographica E*, 2002, **58**, o1098-o1099.
- (11) "Synthesis and Properties of the First 1-Silanaphthalene", N. Takeda, A. Shinohara, and N. Tokitoh, *Organometallics*, 2002, **21**, 4024-4026.
- (12) "Synthesis and Isolation of the First Germacyclopropabenzene: A Study to Elucidate the Intrinsic Factor for the Ring Deformation of Cyclopropabenzene Skeletons", N. Tokitoh, K. Hatano, T. Sasaki, T. Sasamori, N. Takeda, N. Takagi, and S. Nagase, *Organometallics*, 2002, **21**, 4309-4311.
- (13) " η^6 -Germabenzene Complexes of Chromium and Molybdenum", N. Nakata, N. Takeda, and N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 115-117.
- (14) "Synthesis and Properties of the First Stable Neutral Germaaromatic Compound, 2-{2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl}-2-germanaphthalene", N. Nakata, N. Takeda, and N. Tokitoh, *Organometallics*, 2003, **22**, 481-489.
- (15) "Unusual Oxidation of Dichalcogenido Complexes of Platinum", K. Nagata, N. Takeda, and N. Tokitoh, *Chem. Lett.*, 2003, **32**, 170-171.
- (16) "The First Examples of Stable Benzenes Fused with Two Three-membered Rings: Synthesis and Structures of the Two Stereoisomers of Bis(silacyclopropa)benzenes", T. Tajima, K. Hatano, T. Sasaki, T. Sasamori, N. Takeda, and N. Tokitoh, *Chem. Lett.*, 2003, **32**, 220-221.
- (17) "Reaction of Stable Germabenzene with Chalcogens: Synthesis and Structure of a Novel Germanium Analog of Pentathiepane, 1,2,3,4,5,6-Pentathiagermaepane", N. Nakata, N. Takeda, and N. Tokitoh, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **672**, 66-71.
- (18) "Synthesis and Properties of the First Stable Silylene-Isocyanide Complexes", N. Takeda, T. Kajiwarra, H. Suzuki, R. Okazaki, and N. Tokitoh, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 3530-3543.
- (19) "Synthesis, Structure, and Properties of the First Disulfur and Diselenium Complexes of Platinum", K. Nagata, N. Takeda, and N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2003, **76**, 1577-1587.

新規物質創製変換 ナノ構造を制御した人工光合成系の構築

工学研究科 分子工学専攻 今堀 博



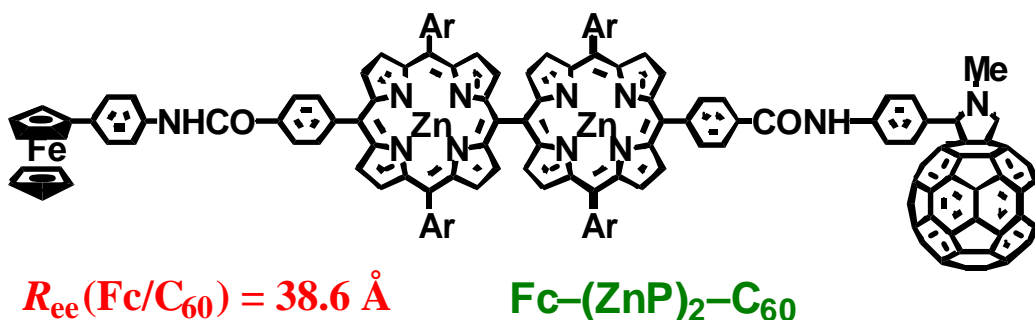
今堀 博 (いまほり ひろし)

1961年京都生まれ。1985年京都大学理学部卒。1990年同大学理学研究科博士後期課程修了。1990年ソーク生物学研究所博士研究員、1992年大阪大学産業科学研究所助手、1999年大阪大学工学研究科助教授を経て、2002年京都大学工学研究科教授、現在に至る。2001年より科学技術振興機構さきがけ研究21研究代表者を兼務。2002年ポルフィリン・フタロシアニン学会若手奨励賞を受賞。フラーレンなどの新規炭素材料を用いた人工光合成の研究を展開している。

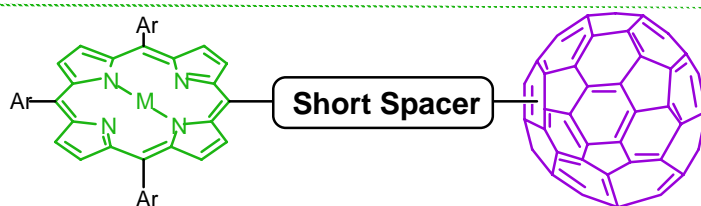
本プロジェクトは、光合成が分子レベルで機能する生体機械であることに着目し、その原理の解明と光電変換系への適用を目指す。具体的な研究対象として、(1)ポルフィリン・フラーレン連結系の光ダイナミクス、(2)自己組織化単分子膜による光電変換デバイスの構築を取り上げた。以下では、これらの研究対象毎の成果を紹介する。

(1) ポルフィリン・フラーレン連結系の光ダイナミクス

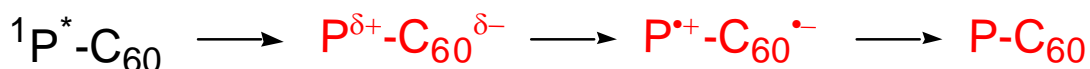
ポルフィリン・フラーレン系はその小さな再配列エネルギーのために、光合成のように光電荷分離を加速し、逆電子移動を阻害する。そこで、種々のポルフィリン・フラーレン連結分子を合成し、高効率・長寿命電荷分離状態の生成を目指した。特にフェロセン・メソ、メソポルフィリンダイマー・フラーレン連結系 ($\text{Fc}-(\text{ZnP})_2-\text{C}_{60}$) では、最終の電荷分離状態が80%以上の高効率で生成することを見出した。しかしながら電荷分離寿命は距離依存性から予測されるよりも短いことがわかった。これは多段階逆電子移動が直接の逆電子移動よりも優先するためであることが、逆電子移動速度の温度依存性の実験から明らかになった。



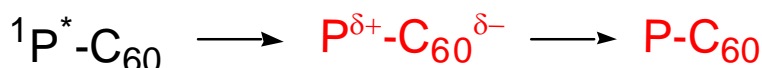
また、ポルフィリンとフラーレンが近接した連結系の光ダイナミクスをフェムト・ピコ秒領域の時間分解分光法により検討した。その結果、光電荷分離状態の前駆体としてエキサイプレックスが必ず生成することを見出した。これらの結果はドナー・アクセプター系の高速光ダイナミクスに有益な基礎的知見を与えると思われる。



Polar Solvents

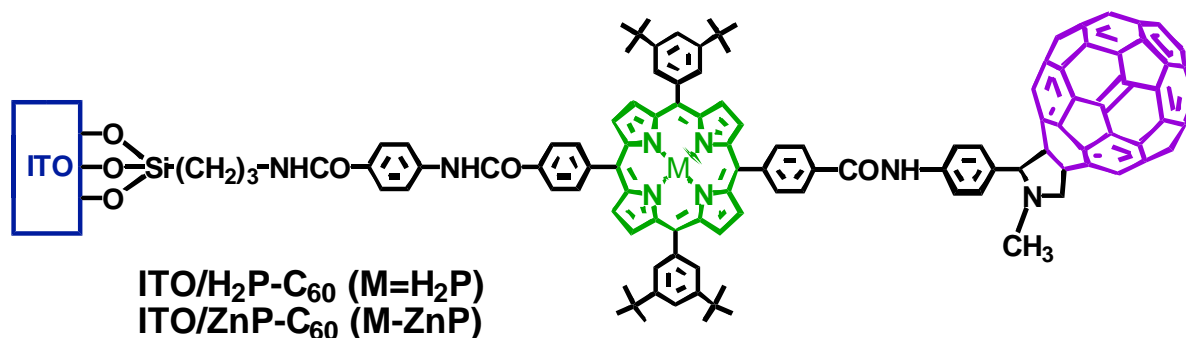


Nonpolar Solvents



(2) 自己組織化単分子膜による光電変換デバイスの構築

i) ポルフィリン・フラーレン連結分子が高效率で光電荷分離状態を生成すること、および ii) ITO 電極上ではポルフィリン励起 1 重項状態の失活が抑制できること、に着目して、ITO 電極上に連結分子 (ITO/MP-C₆₀ (M=2H, Zn)) の自己組織化単分子膜を作製した。まず ITO 電極上の SAM 膜構造に関して、連結分子が高密度に配列している分子像を AFM により初めて視覚化できた。また、連結系において、ポルフィリンのみの参照系に比べて、1 桁以上光電変換特性が向上することを見出した。これは C₆₀ が電子受容体として優れた特性を示すことを意味している。



以上、本プロジェクトにおいては、ドナー・アクセプター連結系における電子移動の制御因子の解明ならびに、光電荷分離機能分子修飾電極を用いた光電変換デバイスの開発を行った。今後、よりエネルギー変換効率の高い光電変換系を構築することを目指したい。

主な研究成果外部報告

・ 学会報告等

(1-1) 今堀 博, “人工光合成をめざした再配列エネルギー制御”, “再配向エネルギーと光エネルギー変換”多元研ミニシンポジウム, 2002.11.6, 東北大 (招待講演)

(1-2) 今堀 博, “有機・無機複合系を利用した人工光合成”, 複合系の光化学と光機能セミナー, 2003.1.27, 産業技術総合研究所 (招待講演)

(1-3) Hiroshi Imahori, Yukiyasu Kashiwagi, Hiroko Yamada, Tomoo Sato, Yasuyuki Araki, Osamu Ito, Shunichi Fukuzumi, “Photoinduced Electron Transfer in Ferrocene-Porphyrin Oligomer-Fullerene Systems”, 203rd Meeting of the Electrochemical Society, 2003.4.27-5.2, Paris, France (招待講演)

(1-4) Hiroshi Imahori, “Porphyrin and Fullerene as a Novel Donor-Acceptor Couple in Photoinduced Electron Transfer”, XXth International Conference on Photochemistry, 2003.7.26-31, Nara (招待講演)

(2-1) 今堀 博, “人工光合成系構築をめざした有機化学戦略”, 有機合成のニュートレンド 2003, 2003.2.13, 大阪 (招待講演)

(2-2) 今堀 博, “人工光合成を目指した光機能性有機材料の創製”, 日本学術振興会情報科学用有機材料第 142 委員会 A 部会 (液晶材料)・B 部会 (インテリジェント有機材料) 合同研究会, 2003.7.18, 東京 (招待講演)

(2-3) Hiroshi Imahori, “Porphyrin and Fullerene-Based Artificial Photosynthetic Materials for Photovoltaics”, E-MRS 2003 Spring Meeting, 2003.6.10-13, Strasbourg, France (招待講演)

・ 論文発表等

(1-1) Linkage Dependent Charge Separation and Charge Recombination in Porphyrin-Pyromellitimide-Fullerene Triads, H. Imahori, K. Tamaki, Y. Araki, T. Hasobe, O. Ito, A. Shimomura, S. Kundu, T. Okada, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 2803-2814.

(1-2) Uphill Photooxidation of NADH Analogues by Hexyl Viologen Catalyzed by Zinc Porphyrin-Linked Fullerenes, S. Fukuzumi, H. Imahori, K. Okamoto, H. Yamada, M. Fujitsuka, O. Ito, D. M. Guldi, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 1903-1908.

(1-3) Optical Properties of Fullerene and Non-Fullerene Peapods, H. Kataura, Y. Maniwa, M. Abe, A. Fujiwara, T. Kodama, K. Kikuchi, H. Imahori, Y. Misaki, S. Suzuki, Y. Achiba, *Appl. Phys. A*, 2002, **74**, 349-354.

(1-4) Stepwise Charge Separation and Charge Recombination in Ferrocene-*meso,meso*-Linked Porphyrin Dimer-Fullerene Tetrad, H. Imahori, K. Tamaki, Y. Araki, Y. Sekiguchi, O. Ito, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 5165-5174.

(1-5) Comparison of Reorganization Energies for Intra- and Inter-molecular Electron Transfer, H. Imahori, H. Yamada, D. M. Guldi, Y. Endo, A. Shimomura, S. Kundu, K. Yamada, T. Okada, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 2344-2347.

- (1-6) Exciplex-Like Intermediate States in Photoinduced Electron Transfer in Porphyrin-Fullerene Dyads, T. J. Kesti, N. V. Tkachenko, V. Vehmanen, H. Yamada, H. Imahori, S. Fukuzumi, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 8067-8077.
- (1-7) Small Reorganization Energy of Intramolecular Electron Transfer in Fullerene-Based Dyads with Short Linkage, K. Ohkubo, H. Imahori, J. Shao, Z. Ou, K. M. Kadish, Y. Chen, G. Zheng, R. K. Pandey, M. Fujitsuka, O. Ito, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 10991-10998.
- (1-8) Porphyrin-Fullerene Dyad with a Long Linker: Formation of Charge Transfer Conformer in LB Film, N. V. Tkachenko, V. Vehmanen, J.-P. Nikkanen, H. Yamada, H. Imahori, S. Fukuzumi, H. Lemmetyinen, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **366**, 245-252.
- (1-9) Acceleration and Deceleration of Photoinduced Electron Transfer Rates by an Electric Field in Porphyrin-Fullerene Dyads, N. Ohta, S. Mikami, Y. Iwaki, M. Tsushima, H. Imahori, K. Tamaki, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **368**, 230-235.
- (1-10) C₇₀ vs. C₆₀ in Zinc Porphyrin-Fullerene Dyads: Prolonged Charge Separation and Ultrafast Energy Transfer from the Second Excited Singlet State of Porphyrin, T. Kesti, N. V. Tkachenko, H. Yamada, H. Imahori, S. Fukuzumi, H. Lemmetyinen, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2003, **2**, 251-258.
- (1-11) Long-Lived Charge-Separated State Produced by Photoinduced Electron Transfer in Zinc Imidazoporphyrin-C₆₀ Dyad, Y. Kashiwagi, K. Ohkubo, J. A. McDonald, I. M. Blake, M. J. Crossley, Y. Araki, O. Ito, H. Imahori, S. Fukuzumi, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 2719-2721.
- (1-12) Ultrafast Photodynamics of Exciplex Formation and Photoinduced Electron Transfer in Porphyrin-Fullerene Dyads Linked at Close Proximity, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, J. Sonoda, K. Ohkubo, T. Sato, H. Imahori, and S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A*, in press.
- (2-1) Large Photocurrent Generation of Gold Electrodes Modified with [60]Fullerene-liked Oligothiophenes Bearing a Tripodal Rigid Anchor, D. Hirayama, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, T. Hasobe, H. Yamada, H. Imahori, S. Fukuzumi, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 532-533.
- (2-2) Enhancement of Photocurrent Generation by ITO Electrodes Modified Chemically with Self-Assembled Monolayers of Porphyrin-Fullerene Dyads, H. Yamada, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, S. Fukuzumi, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 892-895.
- (2-3) Photocurrent Generation Using Gold Electrodes Modified with Self-Assembled Monolayers of Fullerene-Porphyrin Dyad, H. Yamada, H. Imahori, S. Fukuzumi, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 2034-2040.
- (2-4) Enhancement of Light-Harvesting and Photocurrent Generation by ITO Electrodes Modified with *meso,meso*-Linked Porphyrin Oligomers, T. Hasobe, H. Imahori, H. Yamada, T. Sato, S. Fukuzumi, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 409-412.
- (2-5) Photovoltaic Properties of Self-Assembled Monolayers of Porphyrins and Porphyrin-Fullerene Dyads on ITO and Gold Surfaces, H. Yamada, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, T. K. Ahn, S. K. Kim, D. Kim, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **124**, 9129-9139.
- (2-6) Nanostructured Artificial Photosynthesis, H. Imahori, Y. Mori, Y. Matano, *J. Photochem. Photobiol., C*, 2003, **4**, 51-83.
- (2-7) Structure and Photoelectrochemical Properties of ITO electrodes Modified with Self-Assembled Monolayers of *meso,meso*-Linked Porphyrin Oligomers, T. Hasobe, H. Imahori, H. Yamada, T. Sato, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *J. Porphyrin Phthalocyanine*, in press.

生体関連物質化学 有機化学的な DNA の研究とドラッグの分子設計

工学研究科 合成・生物化学専攻 齋藤 烈



齋藤 烈 (さいとう いさお)

1941年福島生まれ。1968年京都大学大学院工学研究科博士課程修了。京都大学工学部助手、助教授を経て1991年京都大学工学部教授。専門 生物有機化学。この10年間はゲノム化学の研究が中心。1996年・2001年科学技術振興事業団 CREST 研究代表者、2002年・SORST 研究代表者。日本化学会、光化学協会、近畿化学協会、日本光医学・光生物学会などの理事、評議員。IUPAC 有機化学部門 TITLAR MEMBER, アメリカ光生物学会 COUNCILOR。受賞、日本化学会進歩賞、光化学協会賞、日本化学会賞、米国光生物学協会功績賞、IUPAC Fellow, AAAS Fellow。

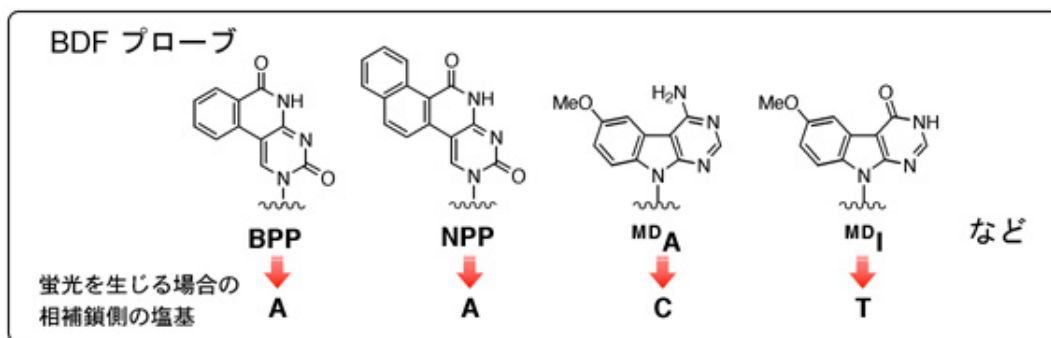
本プロジェクトは、生命の根源である遺伝子 DNA に関する有機化学的研究と将来の遺伝子治療や遺伝子診断に役立つドラッグを開発するための基礎研究をおこなっている。具体的な研究対象として、(1) 相手塩基を見分ける蛍光性核酸塩基 BDF の開発と SNP タイピングへの応用、(2) DNA ミスマッチ認識分子のデザインと遺伝子診断のための SNPs 検出チップの開発、(3) DNA ワイヤの開発および配列選択的な光駆動型ドラッグ放出システムを取り上げた。以下では、これらの研究対象ごとの成果を紹介する。

(1) 相手塩基を見分ける蛍光性核酸塩基 BDF の開発と SNP タイピングへの応用

相手塩基を見分ける蛍光性核酸塩基 BDF を世界に先駆けて開発した。これは、標的核酸とハイブリダイゼーションさせたときに BDF の相手の塩基の種類によって蛍光発光するシステムである。多数の BDF 塩基が開発済みであり、配列によって適切な BDF を選択しプローブを設計することができる。このシステムは、SNP のような核酸中のほんの一塩基の違いを簡単に検出、識別することができるので、SNP タイピングへ適用することができるだろう。

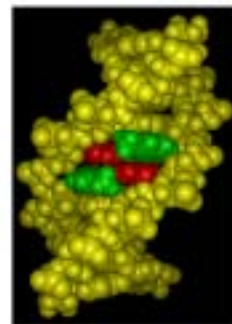
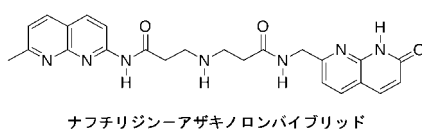
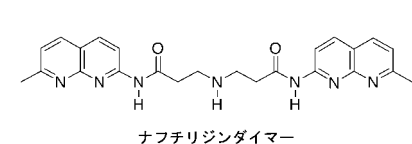


開発された BDF 塩基のうち主たるものは、以下の通りである。



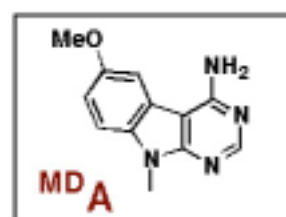
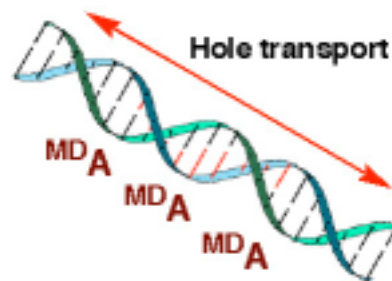
(2) DNA ミスマッチ認識分子のデザインと遺伝子診断のための SNPs 検出チップの開発

DNA は通常 G-C、A-T 塩基対から形成されているが、これらとは異なるミスマッチ塩基対 (G-A、G-T など 8 種類あります) を持つ DNA に結合する分子を研究した。これまでに、G-G ミスマッチに結合する「ナフチリジンダイマー」や G-A ミスマッチや A-A ミスマッチに結合する「ナフチリジン-アザキノロンハイブリッド」の開発に、世界で初めて成功した。これらミスマッチ結合分子は、遺伝子変異の迅速検出、テロメラーゼ阻害剤、RNA-タンパク結合阻害剤への応用が期待されている。



(3) DNA ワイヤの開発および配列選択的な光駆動型ドラッグ放出システム

DNA 二重らせんの塩基対の重なりを介して、DNA 分子内で電子移動(ホール移動)が起こることが近年明らかになっている。このことは DNA をナノスケールの導線(分子ワイヤー・ナノワイヤー)として利用することができることを示唆している。有機合成を使って、DNA 分子内ホール移動を自在に制御できる系を設計し、新たな機能性高分子材料の創出を目指した。ホールを捕



捉するヌクレオシドを有機合成によって合成し、DNA 分子内ホール移動のメカニズムの解明や、ホール移動の制御を目指して研究をおこなった。また、効率的にホールを輸送し、かつ酸化分解を引き起こさないヌクレオシドを開発した。現在このホール輸送 DNA をナノワイヤーとして利用するためのシステム作りをおこなっている。

以上、本プロジェクトにおいては、生命の根源である遺伝子 DNA に関する有機化学的研究と将来の遺伝子治療や遺伝子診断に役立つドラッグを開発するための基礎研究を行った。学術的にも実用的にも重要な成果をだすことができた。また、ともに研究に携わった学生諸君の研究能力の向上も認められ、本プロジェクトは、教育的効果についても評価できる。

主な研究成果外部報告

・ 論文発表等

- (1) ^{15}N NMR Study on Site-selective Binding of Metal ions to Guanine Runs in DNA: A Good Correlation with HOMO Distribution, A. Okamoto, K. Kanatani, T. Taiji, and I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1172-1173.
- (2) Ab Initio Molecular Orbital Study on Cu(I)-Mediated G Selectivity of GGG Triplet toward One-Electron Oxidation, Y. Yoshioka, H. Kawai, T. Sato, K. Yamaguchi, and I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1968-1974.
- (3) Highly Efficient Sequence-Specific DNA Interstrand Cross-Linking by Pyrrole/Imidazole CPI Conjugates, T. Bando, A. Narita, I. Saito, and H. Sugiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3471-3485.
- (4) Rational Design of a DNA Wire Possessing an Extremely High Hole Transport Ability, A. Okamoto, K. Tanaka, and I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 5066-7072.
- (5) Clear Distinction of Purine Bases on the Complementary Strand by a Fluorescence Change of a Novel Fluorescent Nucleoside, A. Okamoto, K. Tanaka, and I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 4972-4973.
- (6) Phototriggered Drug Release from Functionalized Oligonucleotides by a Molecular Beacon Strategy, A. Okamoto, K. Tanabe, T. Inasaki, and I. Saito, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2003, **115**, 2606-2608.
- (7) Formation and Destruction of the Guanine Quartet in Solution Observed by Cold-spray ionization Mass Spectrometry, S. Sakamoto, K. Nakatani, I. Saito and K. Yamaguchi, *Chem. Commun.*, 2003, 788-789.
- (8) Assessment of the Sequence Dependency for the Binding of 2-Aminonaphthyridine to the Guanine Bulge, K. Nakatani, S. Horie, T. Murase, S. Hagihara, and I. Saito, *Bioorg. Med. Chem.*, 2003, **11**, 2347-2353.
- (9) Detection of A/G Single Nucleotide Alteration in RNA Using Base-discriminating Fluorescent Oligodeoxynucleotides, A. Okamoto, K. Tanaka, I. Saito, *Chemistry. Lett.*, 2003, **32**, 684-685.
- (10) Synthesis and Properties of a Novel Fluorescent Nucleobase, Naphthopyridopyrimidine, A. Okamoto, K. Tanaka, and I. Saito, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 6871-6874.
- (11) Design of Base-discriminating Fluorescent Nucleoside and Its Application to T/C SNP Typing, A. Okamoto, K. Tanaka, T. Fukuta, and I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 9296-9297.
- (12) P-Loop Catalytically Assisting the Enzymatic Cleavage of Single-Stranded DNA, A. Okamoto, K. Tanabe, and I. Saito, *Bioorg. Med. Chem.*, 2003, **11**, 3747-3751.
- (13) Affinity Labeling of a Single Guanine Bulge, K. Nakatani, S. Horie, and I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 8972-8973.

- (14) Hole Trapping at N6 -Cyclopropyldeoxyadenosine Suggests a Direct Contribution of Adenine Bases to Hole Transport through DNA, C. Dohno, A. Ogawa, K. Nakatani, and I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 10154-10155.
- (15) Enzymatic Ligation and Extension of DNA Wire, K. Tanaka, K. Nishiza, A. Okamoto, and I. Saito, *Nucleic Acid Res. Suppl.*, 2003, **3**, 39-40.
- (16) Electrochemical Detection of Single-Base Mismatches in DNA by a Redox-Active Intercalator conjugated Oligonucleotide, K. Yamana, N. Kawakami, T. Ohtsuka, Y. Sugie, H. Nakano, and I. Saito, *Nucleic Acid Res. Suppl.*, 2003, **3**, 89-90.
- (17) Detection of the C-C Mismatched Base Pair by Small Ligands, A. Kobori, H. Suga, K. Nakatani and I. Saito, *Nucleic Acid Res. Suppl.*, 2003, **3**, 131-132.
- (18) The Binding of Naphthyridine Tetramer to Guanine-Rich Sequences, V. Goto, S. Hagihara, A. Kobori, K. Nakatani, and I. Saito, *Nucleic Acid Res. Suppl.*, 2003, **3**, 133-134.
- (19) 2,6-Diaminonaphthyridine Derivatives bind to a Single Nucleotide Bulge in DNA, H. Suda, S. Hagihara, A. Kobori, K. Nakatani, and I. Saito, *Nucleic Acid Res. Suppl.*, 2003, **3**, 139-140.
- (20) Development of the Drug Release System in Hole Transfer Reaction through DNA, K. Tanaka, A. Okamoto, and I. Saito, *Nucleic Acid Res. Suppl.*, 2003, **3**, 153-154.
- (21) DNA Nanomotor using Duplex-Quadruplex Conformational Transition, K. Kanatani, Y. Ochi, A. Okamoto, and I. Saito, *Nucleic Acid Res. Suppl.*, **3**, 161-162.
- (22) Clear Distinction of Pyrimidine Bases on the Complementary Strand by Fluorescence Change of Novel Fluorescent Nucleosides, K. Tanaka, A. Okamoto, and I. Saito, *Nucleic Acid Res. Suppl.*, 2003, **3**, 171-172.
- (23) Photochemical Ligation of DNA "Words" for DNA Computing, N. Kishi, M. Ogino, I. Saito, Y. Yoshimura and K. Fujimoto, *Nucleic Acid Res. Suppl.*, 2003, **3**, 183-184.
- (24) Bis-Pyrene Labeled DNA Aptamer as an Intelligent Fluorescent Biosensor Kazushige Yamana, Yusuke Ohtani, Hidehiko Nakano, and Isao Saito *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters.*, 2003, **13**, 3429-3431

・ 特許出願等

1. 遺伝子検出用プローブと電気化学的遺伝子検出方法 (特許願 2002-299931) 発明者 齋藤 烈、岡本晃充、金谷啓一郎、吉田存方、木島重基
2. ポリゴヌクレオチド誘導体およびその利用 (特許願 2002-333326) 発明者 齋藤 烈、岡本晃充、田中一生、福田 哲夫、飯田 満、加藤輝久
3. ポリゴヌクレオチド誘導体およびその利用 (特許願 2002-333353) 発明者 齋藤 烈、岡本晃充、田井中 一貴、飯田 満、加藤輝久
4. 電気法による遺伝子変異の検出方法 (特許願 2002-159232) 山名一成、齋藤 烈、熊本 論、川上直子
5. ヌクレオチド誘導体と DNA チップ (整理番号 02F072US) 発明者 齋藤 烈、岡本晃充、吉田安子
6. ヌクレオチド標識試薬およびそれが導入されたオリゴヌクレオチド誘導体 (特許願 2003-309026) 発明者 齋藤 烈、岡本晃充、市場智久、山根明男

生体関連物質化学 **ヘム蛋白質の分子工学**

工学研究科 分子工学専攻 森島 績

森島 績 (もりしま いさお)

1940年名古屋市生。1963年京都大学工学部燃料化学科卒業。1965年同大学院燃料化学専攻修了。同年同博士課程中退。工学博士（京都大学）。1965年京都大学工学部石油化学科助手、1971年同助教授を経て1989年同大学大学院工学研究科分子工学専攻教授、現在に至る。2002年4月より京都大学福井謙一記念研究センター長を併任。この間、1975年から1年間米国NIH客員研究員、1995年から1年間分子科学研究所客員教授併任。アメリカ生化学・分子生物学会名誉会員。一貫して金属酵素蛋白質の構造と機能ならびに分子設計に関する分子生物化学、生物物理化学、ならびに蛋白質分子工学の研究に従事している。平成12年より文部省特別推進研究「構造および機能単位としてのモジュールを組み合わせた新規蛋白質の分子設計と創製」を遂行している。1996年より日本学術振興会審査会専門委員、学術審議会専門委員など。

金属酵素蛋白質を中心に、分子の特異的な性質と機能の発現には蛋白質構造や活性中心の微細分子構造のみならず電子の挙動が重要であるとの観点に立ち、分子のミクロ構造、電子構造や分子的、電子的諸過程の実験的解明、これらを制御する静的及び動的構造因子の探索を通じ、新しい特性を示す新規機能性蛋白質の分子設計を行ってきた。具体的な研究対象として、(1)蛋白質における分子、電子レベルでの構造機能相関の解明、(2)新規機能性蛋白質の制御メカニズムの解明、(3)蛋白質の折り畳み過程の研究を取り上げ、種々の物理化学的、生化学的、分子生物学的手法を縦横に駆使して研究を推し進めている。以下では、過去1年間に論文発表された研究成果を紹介する。

(1) 蛋白質における分子、電子レベルでの構造機能相関の解明**(1-1) プチダレドキシンとの複合体形成に伴うシトクロム P450cam の NMR による構造変化の解析**

緑膿菌由来の P450cam は、還元酵素であるプチダレドキシン (Pdx) から電子を受け取り、カンファアの水酸化反応を行う酸素添加酵素である。この水酸化反応において P450cam に電子を与えられるのは Pdx のみであり、Pdx 結合による P450cam の構造変化が電子伝達に必須と考えられている。これまで多くの研究者がその詳細を明らかにしようとしてきたが、P450cam・Pdx 結合体の結晶化が困難なことなどからまだ十分検討されてはいない。今回、NMR 測定により、Pdx との結合に伴う P450cam の構造変化の解析を行ったところ、軸配位子システインの プロトンのシフト値は、Pdx との結合に伴い、0.12ppm 高磁場側にシフトした。このことから、ヘム鉄に軸配位子システインが 0.1 近づいていると考えられ、Pdx 結合により、軸配位子システインのチオレートからヘム鉄への電子供給を増加させ、酸素結合の解裂を促進させると推測できた。さらに、軸配位子のみではなく、基質及び配位子結合部位も Pdx との結合に伴い、変化することが明らかになった。カンファアの 5-エキソ、7-エキソのメチルプロトン

は、それぞれ 1.28, 0.20 ppm ずつ高磁場シフトした。このことは、カンファアがヘム鉄へむかって 0.15-0.7 Å 動いたことを示唆しており、ラジカル再結合メカニズムに基づけば、カンファアのヘム鉄への接近は酸素添加反応を促進すると考えられる。以上のことから、Pdx は、P450 のヘム近傍構造を変化させ、それによってヘムに配位した酸素の活性化を促進し、それに続く基質への酸素添加反応を起こしやすくしていると考えられる。

(1-2) シトクロム P450cam で触媒される酸素添加反応における近位側の水素結合ネットワークの役割

P450cam におけるヘムシステインのチオレート配位周辺の水素結合は、広く P450 種に保存されており、ヘムに配位した酸素の活性化やシステインの配位構造の維持重要な役割を果たしていると考えられている。そこでその構造的、機能的役割をより明らかにするため、360 番グルタミン (Glu360) 残基を変異させることで、軸配位子周辺の水素結合ネットワークに摂動を与えた。Gln360 側鎖と軸配位子 Cys357 のカルボニル酸素間の水素結合を欠くロイシン変異体 (Q360L) と、Gln360 アミドプロトンと Cys357 の硫黄原子間の静電的相互作用を欠くプロリン変異体 (Q360P) を作製した。Q360L, Q360P において還元電位がそれぞれ 45, 70 mV 負にシフトしたことから、軸配位子チオレートの電子供給が増加していることが明らかになった。さらに、358 位のアミドプロトンを欠く L358P 変異体との結果とあわせると、アミドプロトンとチオレート配位子の水素結合、静電的相互作用が、P450cam の還元電位を正方向にそれぞれ 45mV, 35mV シフトさせていると考えられる。以上のことから、P450cam の近位側水素結合ネットワークは、ヘム・チオレート配位を安定化させ、ヘム鉄の還元電位を制御していると考えられた。

(2) 新規機能性蛋白質の制御メカニズムの解明

(2-1) ヒトの脳内グロビン蛋白質「ニューログロビン」は、酸化ストレス下、「GDP/GTP 交換反応抑制タンパク質(GDI)」として機能しうる

最近、脳神経細胞に特異的に発現し、可逆的な酸素結合が可能な蛋白質「ニューログロビン(Ngb)」が報告された。この Ngb を過剰に発現させると脳虚血、再灌流に伴う細胞死が減少し、他方、Ngb の発現量を低下させると細胞死が増加することから、酸化ストレスに伴う細胞死を抑制する働きが Ngb にあることが示唆される。しかし、その神経細胞死の抑制メカニズムはまだ明らかになっていない。そこで、今回、我々はこの Ngb が脳神経系においてシグナル伝達系を制御する分子として機能しているという仮説を立て、Ngb が関与する脳神経シグナル伝達系を明らかにすることを目指した。まず、Ngb と相互作用する脳内蛋白質分子を特定することを試みるために、Ngb のアミノ酸配列に対し BLAST search を行い、相同性の高い蛋白質の検索を行った。次に、検索結果をもとに、Ngb と結合する可能性のある蛋白質をリストアップし、表面プラ

ズモン共鳴法を用いて、invitro の系で蛋白質間相互作用の解析を行った。その結果、酸化ストレスにより生じる酸化型 Ngb が、ヘテロ三量体 G タンパク質の サブユニット(G)と特異的に結合し、さらに、「GDP/GTP 交換反応抑制タンパク質(GDI)」として機能することが明らかになった。一方、通常の酸素結合型 Ngb は G と結合できないことも明らかになった。以上のことから、Ngb は、酸化ストレスに伴い構造を変化させ、G 蛋白質と結合しシグナル伝達系を制御することにより、神経細胞死を抑制している可能性がある。

(2-2) 鉄代謝制御蛋白質 IRP2 における制御メカニズムの解明

生体内の鉄代謝は、生命活動の恒常性を維持する上で重要である。細胞内の鉄イオン濃度に応じてその代謝蛋白質を制御するのが IRP であり、その反応機構上、IRP1 と IRP2 に分類される。このうち、IRP2 は、鉄イオン存在下ではユビキチン化され、その蛋白質分解系による分解されることが知られているが、鉄イオンがどのような化学種で IRP2 と結合し、どのような経路で分解されるのかについては、その詳細が明らかではなかった。我々は、IRP2 にヘムが結合し、そのヘム結合により、IRP2 の酸化的修飾が誘起され、それによってリングフィンガー蛋白質 HOIL-1 が IRP を認識し、ユビキチン化反応が開始されることを見出した。このことは、IRP2 へのヘムの結合が IRP2 のユビキチン化のための特定の認識シグナルとなっていることを示しており、細胞内の鉄イオン濃度の変化がヘムを通じて検知される新たな機構を示唆している。

(3) 蛋白質の折り畳み過程の研究

(3-1) ポリ L グルタミン酸の多段階ヘリックス形成

蛋白質の折り畳み機構を解明する上で、その構造上の基本単位であるヘリックスの形成の分子機構を詳細に知ることは重要である。今回我々は、ポリ L グルタミン酸 (PGA) のヘリックス形成のダイナミックスをミリ秒分割フーリエ変換赤外吸収 (FTIR) および円二色性 (CD) 分光装置により観測した。34 残基からなる PGA のヘリックス形成を、高速液体混合装置 (混合不感時間は 50 マイクロ秒) により、pH ジャンプすることにより開始させると、アミド I 吸収帯の IR は全ヘリックス含量の速い増加 (100 マイクロ秒未満) を示す一方、時間分割 CD スペクトルからは、短いヘリックスセグメント (5 ± 1 残基) の速い (150 マイクロ秒未満) 形成、それに続く短いヘリックスから 10 残基より長いヘリックスへのゆっくりとした (1 ミリ秒未満) 伸長過程が観測できた。このような多段階のヘリックス形成は、PGA のプロトン化した側鎖間の強い水素結合相互作用によって起こると考えられ、蛋白質の折り畳み過程における側鎖の役割について明らかにすることができた。

主な研究成果外部報告

学会報告等

- 1-1. 当舍武彦, 原田治幸, 吉岡資郎, Yano, K. Jason, Poulos, L. Thomas, 石森 浩一郎, 森島 績, ”プチダレドキシン-P450cam複合体形成に伴う構造変化と酸素添加反応の分子機構”, 日本化学会第 83 回春季年会, 2003.3.18-21, 早稲田大学
- 1-2. 雨森龍彦, 当舍武彦, 高橋 聡, 堀洋, 石森 浩一郎, 森島 績, ”シトクロム P450cam の電子供与蛋白質に対する認識特性の変換”, 日本化学会第 83 回春季年会, 2003.3.18-21, 早稲田大学
- 1-3. Koji Matsuura, Shiro Yoshioka, Satoshi Takahashi, Koichiro Ishimori, Tatsushi Mogi, Hiroshi Hori, Isao Morishima, “The observation of the dioxygen activation of cytochrome *bo* from *Escherichia coli* by submillisecond-resolved freeze quench EPR spectroscopy”, 11th International Conference of Bioinorganic Chemistry, 2003.7.18-23, Carins Convention Center Carins, Australia
- 2-1. 若杉桂輔, 中野智美, 森島績, “脳内に局在するグロビン蛋白質「ニューログロビン」の新規機能の発見”, 第 25 回 日本分子生物学会年会, 2002.12.11-14, パシフィコ横浜
- 3-1. T. Kimura, S. Takahashi, S. Akiyama, T. Uzawa, K. Ishimori, I. Morishima, “Direct Observation of the Multistep Helix Formation of Poly-L-Glutamic Acids Using Microsecond-Resolved FTIR and CD Spectroscopies”, Biophysical Society 47th Annual Meeting, 2003.3.1-5, San Antonio, Texas, USA
- 3-2. 木村 哲就, 高橋 聡, 今野 卓, 石森 浩一郎, 森島 績, ”マイクロ秒分割 FTIR および CD 分光法による一本鎖モネリンの折り畳み初期過程の観測”, 日本化学会第 83 回春季年会, 2003.3.18-21, 早稲田大学
- 3-3. 鵜澤尊規, 秋山修志, 木村哲就, 高橋聡, 石森浩一郎, 森島績, 西川幸宏, 藤沢哲郎, ”アポミオグロビンの折れ畳み過程におけるサブミリ秒領域でのヘリックス形成過程と蛋白質収縮過程の観測”, 生体分子討論会, 2003.6.28-29, 京大・理学部

論文発表等

- 1-1. “Kinetic and spectroscopic characterization of a hydroperoxy compound in the reaction of native myoglobin with hydrogen peroxide”, T. Egawa, S. Yoshioka, S. Takahashi, H. Hori, S. Nagano, H. Shimada, K. Ishimori, I. Morishima, M. Suematsu, Y. Ishimura, *J. Biol. Chem.*, 2003, in press.
- 1-2. “NMR study on the structural changes of cytochrome P450cam upon the complex formation with putidaredoxin: Functional significance of the putidaredoxin-induced structural changes”, T. Tosha, S. Yoshioka, S. Takahashi, K. Ishimori, H. Shimada, I. Morishima, *J. Biol. Chem.*, 2003, in press.

- 1-3. "Activation of Hydrogen Peroxide in Horseradish Peroxidase Occurs within approximately 200 micro s Observed by a New Freeze-Quench Device", M. Tanaka, K. Matsuura, S. Yoshioka, S. Takahashi, K. Ishimori, H. Hori, I. Morishima, *Biophys. J.*, 2003, **84**, 1998-2004.
- 1-4. "Roles of the proximal hydrogen bonding network in cytochrome P450cam-catalyzed oxygenation", S. Yoshioka, T. Tosha, S. Takahashi, K. Ishimori, H. Hori, I. Morishima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 14571-14579.
- 1-5. "Molecular mechanism of the electron transfer reaction in cytochrome P450(cam)--putidaredoxin: roles of glutamine 360 at the heme proximal site", T. Tosha, S. Yoshioka, H. Hori, S. Takahashi, K. Ishimori, I. Morishima, *Biochemistry*, 2002, **41**, 13883-13893.
- 1-6. "Oxidation-state-dependent protein docking between cytochrome c and cytochrome b(5): high-pressure laser flash photolysis study", Y. Furukawa, K. Ishimori, I. Morishima, *Biochemistry*, 2002, **41**, 9824-9832.
- 1-7. "Investigation of the electron-transfer mechanism by cross-linking between Zn-substituted myoglobin and cytochrome b(5)", Y. Furukawa, F. Matsuda, K. Ishimori, I. Morishima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 4008-4019.
- 1-8. "Structural dynamics of distal histidine replaced mutants of myoglobin accompanied with the photodissociation reaction of the ligand", M. Sakakura, I. Morishima, I. M. Terazima, *Biochemistry*, 2002, **41**, 4837-4846.
- 2-1. "Oxidized human neuroglobin acts as a heterotrimeric Galpha protein guanine nucleotide dissociation inhibitor", K. Wakasugi, T. Nakano, I. Morishima, *J. Biol. Chem.*, 2003, in press.
- 2-2. "Identification of the ubiquitin-protein ligase that recognizes oxidized IRP2", K. Yamanaka, H. Ishikawa, Y. Megumi, F. Tokunaga, M. Kanie, T. A. Rouault, I. Morishima, N. Minato, K. Ishimori, K. Iwai, *Nat. Cell Biol.*, 2003, **5**, 336-340.
- 2-3. "NO-induced activation mechanism of the heme-regulated eIF2alpha kinase", H. Ishikawa, B.G. Yun, S. Takahashi, H. Hori, R. L. Matts, K. Ishimori, I. Morishima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13696-13697.
- 3-1. "Direct observation of the multistep helix formation of poly-L-glutamic acids", T. Kimura, S. Takahashi, S. Akiyama, T. Uzawa, K. Ishimori, I. Morishima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 11596-11597.
- 3-2. "Conformational landscape of cytochrome c folding studied by microsecond-resolved small-angle x-ray scattering", S. Akiyama, S. Takahashi, T. Kimura, K. Ishimori, I. Morishima, Y. Nishikawa, T. Fujisawa, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2002, **99**, 1329-1334.

生体関連物質化学 生体機能物質の創製と機能

化学研究所 杉浦 幸雄

杉浦 幸雄 (すぎうら ゆきお)

昭和 17 年生まれ。昭和 39 年京都大学薬学部薬学科卒業。昭和 40 年京都大学薬学部助手、昭和 57 年同助教授を経て、昭和 63 年京都大学化学研究所教授、現在に至る。この間、平成 10 年～12 年に京都大学化学研究所長、平成 12 年～14 年京都大学附属図書館宇治分館長を務める。主として遺伝子の発現に深くかかわっている亜鉛フィンガータンパク質の構造と機能を明らかにするとともに、新しい人工亜鉛フィンガータンパク質を設計・創製し、遺伝子発現の制御を展開する。

昭和 59 年日本薬学会奨励賞、平成 4 年アップジョン科学研究賞、平成 12 年日本薬学会賞を受賞。

本プロジェクトは、生体内で作用する広範なタンパク質や酵素の中で、特に遺伝子を標的とするタンパク質、亜鉛フィンガーに焦点を当て、新しい人工タンパク質・ペプチドを設計・創製し、それらの機能を検討することによって、転写などの遺伝子機能を制御する物質の探索を目指している。亜鉛フィンガーモチーフは体系的な DNA 結合モチーフであり、約 30 アミノ酸残基から成るコンセンサス配列を有し、この配列中の 2 つのシステイン残基と 2 つのヒスチジン残基を配位子として亜鉛(II)が結合し、高次構造を形成している。これ迄に、本亜鉛フィンガーモチーフを基にして、新規な機能を有する人工亜鉛フィンガーペプチドの合成に成功した。すなわち、長い塩基配列を認識できるマルチ亜鉛フィンガーペプチド、AT 塩基を特異的に認識できる亜鉛フィンガーペプチド、DNA 湾曲を誘起させる人工亜鉛フィンガーペプチドなどを創製した。本プロジェクトによって、新しい機能をもった人工亜鉛フィンガーも向上し、教育的効果も十分に評価できる。

主な研究成果外部報告

・学会報告等

- (1) 杉浦幸雄, “亜鉛フィンガータンパク質の設計と機能”, 第 29 回生体分子科学討論会, 2003. 7. 11–12, 岡崎市 (特別講演)
- (2) Wataru Nomura, Yukio Sugiura, “Nine-Zinc Finger Proteins”, 11th International Conference on Biological Inorganic Chemistry, 2003. 7. 19-23, Cairns, Australia(招待講演)

・論文発表等

- (1) “Novel Strategy for the Design of a New Zinc Finger: Creation of a Zinc Finger for the AT-Rich Sequence by α -Helix Substitution”, M. Nagaoka, Y. Doi, J. Kuwahara, Y. Sugiura, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124** (23), 6526-6527.
- (2) “Conversion of Antennapedia Homeodomain to Zinc Finger-Like Domain: Zn(II)-Induced Change in Protein Conformation and DNA Binding”, Y. Hori, Y. Sugiura, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124** (32), 9362-9363.
- (3) “GFP-Linked Zinc Finger Protein Spl: Fluorescence Study and Implication for N-Terminal Zinc Finger 1 as Hinge Finger”, K. Matsushita, Y. Sugiura, *Bioorg. Med. Chem.*, 2003, **11** (1), 53-58.

生体関連物質化学 遺伝子・タンパク質の検出・運搬システムの構築

工学研究科 合成・生物化学専攻 青山 安宏



青山安宏（あおやまやすひろ）

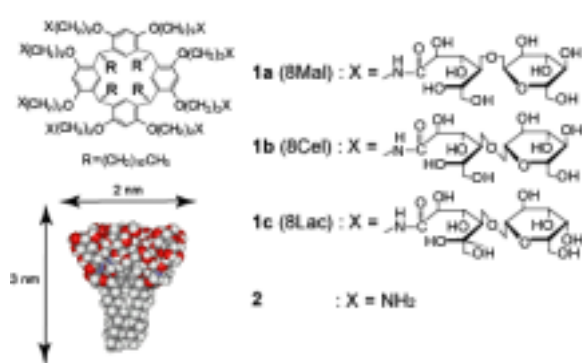
1945 年京都生まれ。1969 年京都大学工学部合成化学科卒業。1971 年同大学院合成化学専攻修士課程終了。1974 年同博士課程終了、工学博士（京都大学）。1974 年九州大学工学部助手、1981 年長岡技術科学大学工学部助教授、1988 年同教授、1995 年九州大学有機化学基礎研究センター教授（1998 年よりセンター長）。2001 年京都大学大学院工学研究科教授、現在に至る。生物有機・無機化学、分子認識化学、超分子化学などの研究に従事。1999 年より 5 年間、科学技術振興事業団・戦略的基礎研究推進事業（CREST）「有機ゼオライト触媒を用いる反応制御」を遂行。1990 年日本化学会学術賞、1993 年フルカ賞、新潟日報学術賞を受賞。現在の専門分野は生体認識化学。

生体には、ウイルス、リボソーム、フィブリル、タンパクのサブユニット構造など、数とサイズと形が制御された高分子のオリゴマーの例が多く存在する。しかるに、超分子化学は、従来、ホスト・ゲスト型の小さな求心（convergent）系か、結晶、ゲル、表面などの大きな無限系をもっぱら扱ってきた。私達は、本研究において、糖クラスターのナノ粒子で遺伝子を覆った“人工グリコウイルス”をボトム・アップ的に構築することを検討した。

ー人工グリコウイルスと遺伝子運搬への応用ー

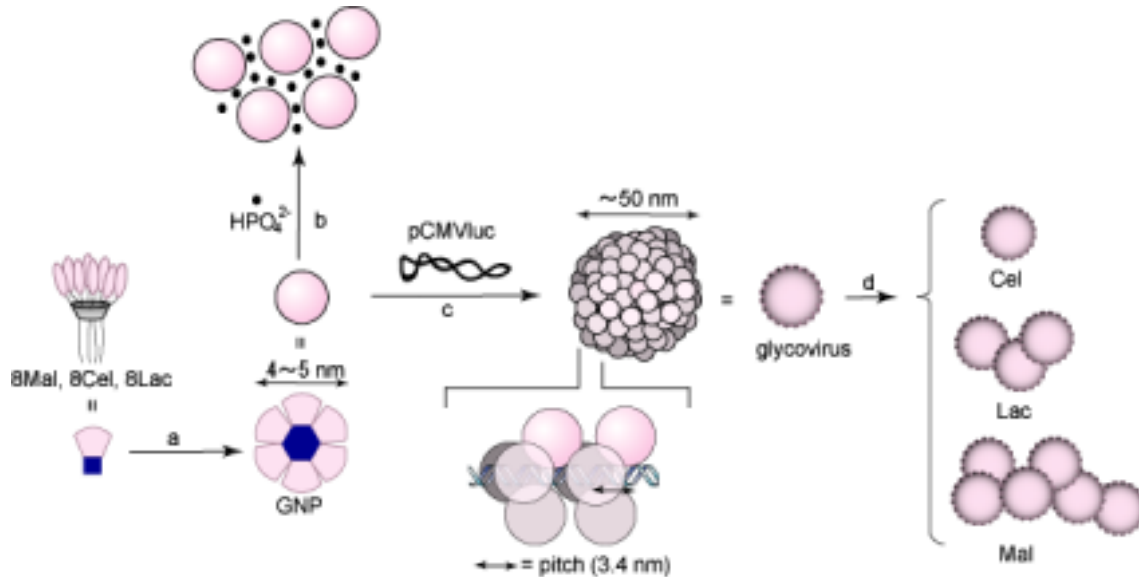
人工ウイルスは遺伝子運搬におけるウイルスベクターと非ウイルスベクターの橋渡し機能を持ちえる興味深い研究対象である。我々は本研究を通じ、ミセル様の糖クラスター・ナノ粒子で遺伝子（7040 塩基対の pCMVluc）を数とサイズを制御して覆った人工ウイルスベクターの構築に成功した。両親媒性の大環状糖クラスター化合物 1a-1c（8Mal, 8Cel, 8Lac）はカリックスレゾルシンアレン骨格上に α -グルコース、

β -グルコース、 β -ガラクトース基を末端とする 8 個の糖残基（それぞれマルトース、セロビオース、ラクトース由来）を有し（図 1）、水中で会合数 6-8 のミセル様ナノ粒子（GNP）を生成する（図 2）。GNP のサイズは 4-6 nm であり、7040 塩基対のプラスミド DNA（pCMVluc）に化学量論的（ピッチあたり GNP 2 個）に結合し、密にパックされ電荷が効率良く遮蔽（表面電位、 ~ 0



（図 1）両親媒性大環状グリコクラスター化合物の構造と空間充填モデル。

mV) された ”人工グリコウイルス” を与え、これは糖依存的 (Mal > Lac >> Cel) に会合を起こすことが動的光散乱や透過電顕(図3)から示される。両親媒性グリコクラスターからナノ粒子、グリコウイルス、さらにはウイルス会合体への階層的な ”成長” は模式的に図2に示されている。

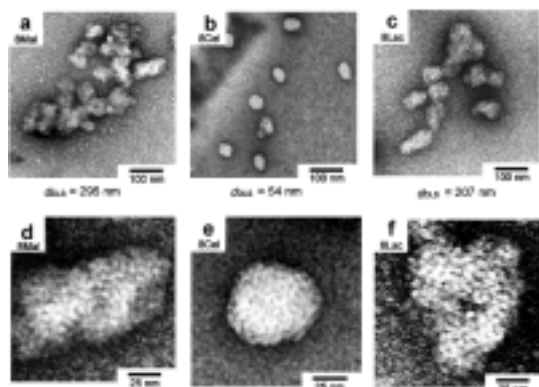


(図2) 両親媒性グリコクラスター化合物のナノ粒子 (GNP)、グリコウイルスへ、その会合体への階層的な成長課程。リン酸イオンで誘起される GNP の凝集についても示す。

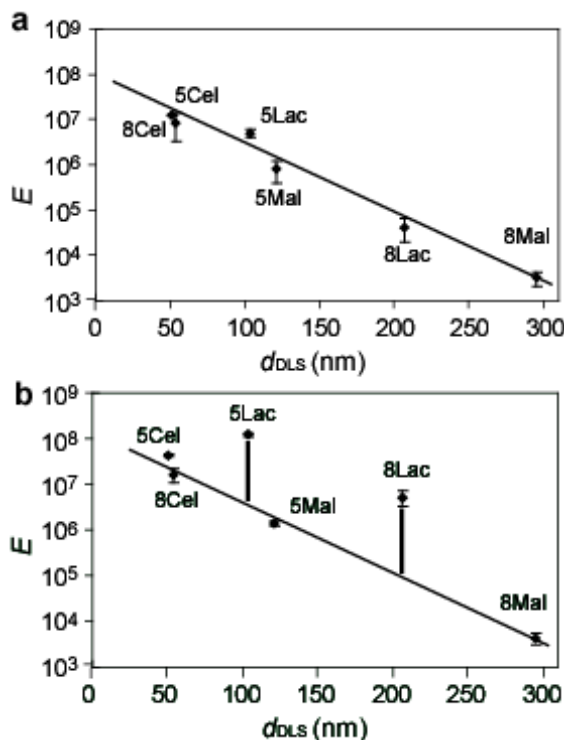
このようにして得られたグリコウイルスは蛍光タンパクであるルシフェラ・ゼの遺伝子を有しており、細胞の飲作用であるピノサイトーシスにより Hela 細胞に取り込まれ、ルシフェラ・ゼを発現する。糖クラスター / P = 2.0 の条件 (P はプラスミドの塩基あるいはリン酸部位) 下でルミネッセンス法により得られた遺伝子導入効率はグリコウイルスの会合状態に依存し、サイズの増大とともに減少する(図4a、部分的に糖置換された 5Mal, 5Cel, 5Lac ウイルス由来のグリコウイルスの結果も含む)。半対数プロットで線形の活性-サイズ相関はウイルスを取り込む細胞の飲作用 (ピノサイトーシス) が 100 nm 以下の単量体ウイルスに対してのみ有効であることを示している。肝細胞 HepG2 に対しても似たようなサイズ効果が認められる(図4b)が、ガラクトース末端を有する 8Lac あるいは 5Lac ウイルスの活性はサイズから予想されるよりも2桁ほど高い。これらのガラクト・スウイルスは会合しており、本来は活性が低い、肝細胞表面に存在するガラクトース受容体 (アシアログリコプロテインレセプター) に特異的に捕捉されるために活性が2桁向上していることが分かる。

人工ベクタ・としては従来は例外なくアミンベースのポリカチオン誘導体が用いられて来た。これらは容易にポリアニオンである核酸と静電的に結合する。問題はサイズ制御が困難な点にある。ポリカチオンとポリアニオンは容易に架橋し、多くの核酸分子を含む巨大な会合体を往々にして生成し、これは拡散効率が悪い体内での使用には困難をきたす。本系では、プラスミドと人工ウイルスの間に明瞭な化学量論が存在し、電荷をもたない人工グリコウイルスには静電効果が働かない。このような条件下において明確なサイズの効果 (サイズ依存性) が立証できた。

また、非会合性のガラクトースウイルスを構築することが肝細胞へのタ・ゲティングを向上させる究極の課題であることも明らかになった。



(図3) ネガティブ染色による 8Mal (a, d), 8Cel (b, e), 8Lac (c, f) ウイルスの透過電顕写真と拡大図 (d-f)。



(図4) HeLa 細胞 (a) HepG2 細胞 (b) に対する種々のグリコウイルスの遺伝子導入効率。

本研究においては両親媒性グリコクラスター化合物のナノ粒子、グリコウイルスへの階層的な成長が明らかになったが、そこには糖の巧妙な接着制御能が見てとれる。糖鎖間の相互作用はGNPの例外的な安定性に寄与すると思われるが、その相互作用はGNPの自己会合を引き起こすほどには強くない。にもかかわらず、DNAmの鋳型に配列したGNPは密なコンパクションを起こし、生じたグリコウイルスは、今度は糖依存的に会合。一件ファジーな糖鎖の会合挙動も「糖は必要な時には会合性になる」と解釈できるのかもしれない。硫酸化あるいはカルボキシル化されたアニオン性の糖鎖は細胞外マトリックスにグリコサミノグリカンとして多く存在しており、本研究で明らかになったアニオンと糖鎖の強い相互作用はこの点興味深いものがある。

主な研究成果外部報告

・学会報告等 (招待・基調講演)

- (1) 青山安宏, "糖で被覆された人工ウイルスを用いる遺伝子運搬", 日本化学会生体関連化学部会東北地区講演会, 2002.12.17, 仙台。
- (2) Yasuhiro Aoyama, "DNA-Saccharide Interactions. Gene Delivery Using Size-Controlled

- Artificial Glycoviruses", The First Trilateral Workshop on Organic Chemistry, 2003.1.17-19, Taipei (Taiwan).
- (3) Yasuhiro Aoyama, "Bottom-Up Construction of Nanometric Sizes", International Symposium on Nanometric Metal Complexes, 2003.3. 22-24, Okazaki.
- (4) 青山安宏、"人工ウイルスを用いる遺伝子運搬"、日本薬学会大23年会、2003.3.27-29、長崎。
- (5) Yasuhiro Aoyama, "Macrocyclic Glycoclusters. From Amphiphile through Nanoparticle to Glycovirus", 7th International Conference on Calixarenes, 2003.8.13-16, Vancouver (Canada)

・論文等

- (1) "Selective 3-O- and/or 6-O-Glycosidation of Unprotected O- and S-Glycosides Promoted by an Intramolecularly Coordinated Arylboronic Compounds" (Selected Paper), K. Oshima, T. Yamauchi, M. Shimomura, S. Miyauchi, Y. Aoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2002, **75**, 1319-1324.
- (2) "Acridinylresorcinol as a Self-Complementary Building Block of Robust Hydrogen-Bonded 2D Nets with Coordinative Saturation. Preservation of Crystal Structures upon Guest Alteration, Guest Removal, and Host Modification", T. Tanaka, T. Tasaki, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 12453-12462.
- (3) "Macrocyclic Glycoclusters. Self-Aggregation and Phosphate-Induced Agglutination Behaviors of Calix[4]resorcarene-Based Quadruple-Chain Amphiphiles with a Huge Oligosaccharide pool", O. Hayashida, K. Mizuki, K. Akagi, A. Matsuo, T. Kanamori, T. Nakai, S. Sando, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 594-601.
- (4) "Artificial Viruses and Their Application to Gene Delivery. Size-Controlled Gene Coating with Glycocluster Nanoparticles", Y. Aoyama, T. Kanamori, T. Nakai, T. Sasaki, S. Horiuchi, S. Sando, T. Niidome, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3455-3457.
- (5) "Remarkably Size-Regulated Cell Invasion by Artificial Viruses. Saccharide-Dependent Self-Aggregation of Glycoviruses and Its Consequences in Glycoviral Gene Delivery", T. Nakai, T. Kanamori, S. Sando, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 8465-8457.
- (6) "Facile preparation of DNA-tagged carbohydrates", S. Sando, K. Matsui, Y. Niinomi, N. Sato, Y. Aoyama, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2003, **13**, 2633-2636.
- (7) "Protein Refolding Assisted by Self-Assembled Nanogels as Novel Artificial Molecular Chaperone" Y. Nomura¹, M. Ikeda, N. Yamaguchi, Y. Aoyama, K. Akiyoshi, *FEBS Lett.*, 2003, in press.
- (8) "macrocyclic Glycoclusters: From Amphiphiles through Nanoparticles to Glycoviruses" (Concepts Article), *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, in press.

・ Patents

- (1) "小分子捕捉能を有する固体有機金属化合物"、青山安宏、遠藤健、特開 2002-128732。
- (2) "有機ホスフィンカルボン酸を配位子とする固体有機金属化合物"、特開 2002-155095。
- (3) "含リン有機ゼオライト類似体及び製造法"、遠藤健、濱田文男、青山安宏、鈴木秀雄、特願 2003。
- (4) "アントラセン系有機ゼオライト類縁体、その気体の吸蔵体及びその製造法"、特願 2003-4484000。
- (5) "ホスホリルアントラセン化合物、製造法及びその用途"、特願 2003-4496000。

生体関連物質化学 カルコゲン機能素子の物性と構築



化学研究所 江崎 信芳

江崎 信芳（えさき のぶよし）

1949 年大阪市生まれ。1973 年京都大学農学部農芸化学科卒業、1979 年同大学院農学研究科博士課程修了。京都大学農学博士。同年京都大学化学研究所助手、1989 年同助教授を経て、1996 年同教授、現在に至る。1998～2000 年および 2002～2004 年、日本生化学会理事。1999～2003 年、日本農芸化学会理事。1999～2003 年、日本生物工学会理事。2000～2003 年、日本学術会議第 18 期生物工学研究連絡委員。2001～2004 年、科学研究費特定領域研究を推進。

鉄硫黄タンパク質は、鉄と無機硫黄原子から成る鉄硫黄クラスターを持つタンパク質の総称であり、細菌から高等動植物までほとんど全ての生物に存在し、生体内で必須の役割を担っている。鉄硫黄クラスターの生合成には、*isc* (iron-sulfur cluster) オペロンにコードされるタンパク質が重要な働きをすることがわかっているが、その生合成プロセスの多くは未解明であり、硫黄をターゲット分子に転移するメカニズムの詳細もほとんど知られていない。そこで鉄硫黄クラスターの生合成の初期段階において関与すると考えられるシステインデスルフラゼ (IscS) と IscS から鉄硫黄タンパク質への硫黄転移を仲介することが示唆されているタンパク質 IscU との相互作用について得られた成果を紹介する。

これまでの研究により、IscSとIscUがシステイン存在下においてジスルフィド結合を介して複合体を形成することを示した (図 1)。複合体形成状態にあるIscS/IscUをプロテアーゼ処理後、ジスルフィド結合を持つペプチドを分析することにより、IscSのCys328とIscUのCys63がジスルフィド結合を形成することを明らかにした。またIscSはIscUにより活性化されることを示し、アミノ酸残基を部位特異的に置換することにより、IscUのCys63が活性化に必須であることを示した。これらの結果は鉄硫黄クラスターの形成機構を理解する上で非常に重要である。これらの結果と既知のIscSホモログの3次元構造を基に、我々は鉄硫黄クラスター形成の初期段階における

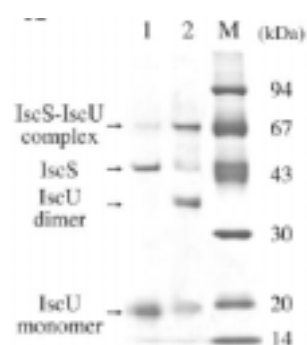


図 1. IscS と IscU の複合体形成
lane 1. 2-メルカプトエタノールを用いた還元後のサンプル
lane 2. 還元処理を行っていないサンプル

機構を推定した (図 2)。

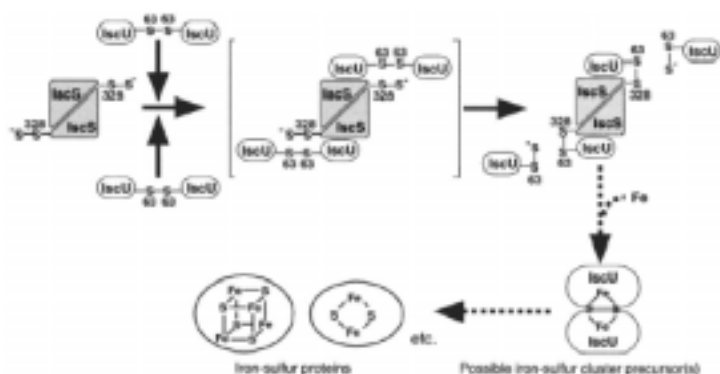


図 2. IscS/IscU 複合体形成と鉄硫黄クラスターの形成

IscSからIscUへの硫黄の転移はIscUのCys63によるIscS-Cys328のS_γ原子への攻撃によって開始される

以上のように、本プロジェクトにおいて、鉄硫黄クラスターの生合成の初期段階における、IscS、IscU の相互作用を詳細に明らかにした。また共に研究に携わった学生諸君の研究能力も向上し、本プロジェクトは教育的効果も大きかったと評価できる。

主な研究成果外部報告

・ 学会報告など

- (1) Studies of the function of selenium in mouse brain, Kuwana E, Mihara H, Esaki N, 2002 Annual Meeting, Jpn. Soc. Biosci. Biotech. and Agrochem., 26 March
- (2) Iron-sulfur cluster formation in *E. coli*: Properties of the IscS-IscU complex, Kato S, Mihara H, Kurihara T, Yoshimura T, Esaki N, 2002 Annual Meeting, Jpn. Soc. Biosci. Biotech. and Agrochem., 26 March
- (3) Identification of the proteins involved in chroloacryliric acid metabolism in *Burkholderia* sp., Kurata A, Kurihara T, Kamachi H, Esaki N, 2002 Annual Meeting, Jpn. Biochem. Soc., 16 October.
- (4) Properties of *N*-methyl-L-amino acid dehydrogenase of *Pseudomonas putida*, Kakutani R, Mihara H, Yasuda M, Ueda M, Esaki N, 2002 Annual Meeting, Jpn. Biochem. Soc., 17 October.

・ 論文発表など

- (1) "Characterization of a NifS-Like Chloroplast Protein from Arabidopsis. Implications for Its Role in Sulfur and Selenium Metabolism.", Pilon-Smits EA, Garifullina GF, Abdel-Ghany S, Kato S, Mihara H, Hale KL, Burkhead JL, Esaki N, Kurihara T, Pilon M, *Plant Physiol*, 2002, **130**, 1309-1318.
- (2) "Bacterial cysteine desulfurases: their function and mechanisms.", Mihara H, Esaki N, *Appl Microbiol Biotechnol*, 2002, **60**, 12-23.
- (3) "Hsc62, Hsc56, and GrpE, the third Hsp70 chaperone system of *Escherichia coli*." Yoshimune K, Yoshimura T, Nakayama T, Nishino T, Esaki N, *Biochem Biophys Res Commun*, 2002, **293**, 1389-1395.
- (4) "Crystallization and preliminary X-ray analysis of substrate complexes of leucine dehydrogenase from *Thermoactinomyces intermedius*.", Muranova TA, Ruzheinikov SN, Sedelnikova SE, Baker PJ, Pasquo A, Galkin A, Esaki N, Ohshima T, Soda K, Rice DW, *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr*, 2002, **58**, 1059-1062.
- (5) "The *iscS* gene is essential for the biosynthesis of 2-selenouridine in tRNA and the selenocysteine-containing formate dehydrogenase H.", Mihara H, Kato S, Lacourciere GM, Stadtman TC, Kennedy RA, Kurihara T, Tokumoto U, Takahashi Y, Esaki N, *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2002, **99**, 6679-6683.
- (6) "Network of Protein-Protein Interactions among Iron-Sulfur Cluster Assembly Proteins in *Escherichia coli*.", Tokumoto U, Nomura S, Minami Y, Mihara H, Kato S, Kurihara T, Esaki N, Kanazawa H, Matsubara H, Takahashi Y, *J Biochem (Tokyo)*, 2002, **131**, 713-719.
- (7) "Structure of External Aldimine of *Escherichia coli* CsdB, an IscS/NifS Homolog: Implications for Its Specificity toward Selenocysteine.", Mihara H, Fujii T, Kato S, Kurihara T, Hata Y, Esaki N, *J Biochem (Tokyo)* 2002, **131**, 679-685.
- (8) "Cys-328 of IscS and Cys-63 of IscU are the sites of disulfide bridge formation in a covalently bound IscS/IscU complex: Implications for the mechanism of iron-sulfur cluster assembly.", Kato S, Mihara H, Kurihara T, Takahashi Y, Tokumoto U, Yoshimura T, Esaki N, *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2002, **99**, 5948-5952.
- (9) "Selenocysteine lyase from mouse liver.", Mihara H, Esaki N, *Methods Enzymol*, 2002, **347**, 198-203.

生体関連物質化学 生体分子間相互作用の構造生物学

理学研究科 化学専攻 三木 邦夫

三木邦夫（みき くにお）

1952 年神戸市生．1975 年大阪大学工学部卒業，1977 年同大学院工学研究科博士前期課程修了，1978 年同大学院工学研究科博士後期課程中退．1981 年工学博士（大阪大学）．1978 年大阪大学工学部助手（1982～1983 年マックスプランク生化学研究所博士研究員），1991 年東京工業大学資源化学研究所助教授，1994 年京都大学理学部教授，1995 年京都大学大学院理学研究科教授，現在に至る．1999 年東北大学学際科学研究センター教授（併任），1999 年より理化学研究所播磨研究所主任研究員（兼務），1999 年より中華人民共和国浙江大学理学院化学系客座教授．この間，タンパク質結晶学による構造生物学の研究に従事，1987 年日本化学会進歩賞受賞，1997 年より 5 年間日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業（生命科学領域）プロジェクトリーダー，1998 年より Zeitschrift fuer Kristallographie 誌，Editor，2000 年より PROTEINS: Structure, Function and Genetics 誌 Editorial Board，2001 年日本結晶学会学術賞受賞，2002 年より文部科学省タンパク 3000 プロジェクト・個別的解析プロジェクト中核拠点代表者．

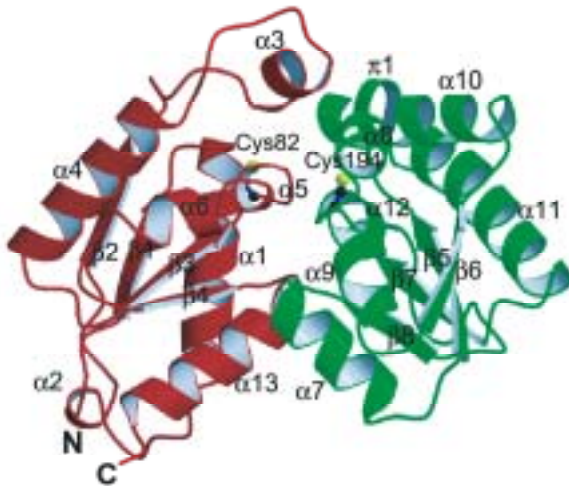
生体分子間相互作用の構造生物学的研究として，以下のようなタンパク質の立体構造を，シンクロトロン放射光を用いた X 線結晶解析によって決定し，その詳細な三次元構造を得るとともに，その構造に基づいてそれぞれの機能の解明を目指した．

超好熱性古細菌 *Pyrococcus horikoshi* 由来のアスパラギン酸ラセマーゼの結晶構造を決定した．D アミノ酸はアミノ酸ラセマーゼによって触媒されるラセミ化反応により生産されており，アミノ酸ラセマーゼの反応機構を解明することには興味を持たれる．一方，D アミノ酸が存在しないと思われてきた古細菌でも，最近アミノ酸ラセマーゼの存在が明らかになっている．この結晶構造は異常分散効果を考慮した重原子同型置換法によって決定し，得られた 1.9 Å 分解能の構造を基盤としてその反応機構を分子論的に議論した．

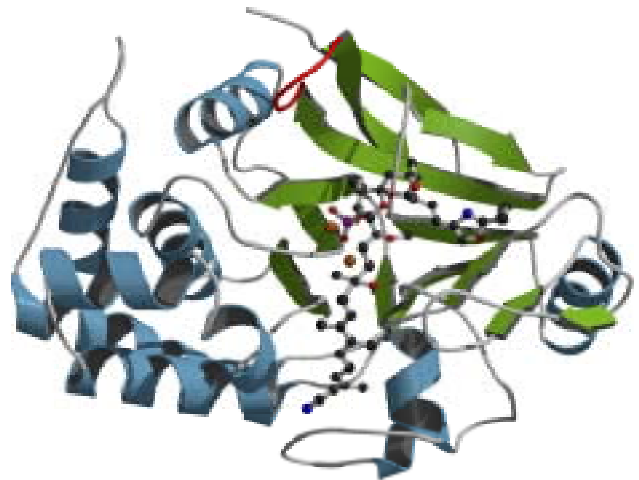
プロテインホスファターゼ 1 の触媒サブユニットは，種々の天然分子によって脱リン酸化反応を阻害される．その阻害分子の 1 つであるカリクリン A との複合体の結晶構造を 2.0 Å 分解能で決定した．カリクリン A 分子は伸びた構造でプロテインホスファターゼ 1 に結合しており，これまでの阻害様式とは異なる相互作用をしていることが分かった．

酸化剤耐性アルカリセリンプロテアーゼ， α -アミラーゼの結晶構造を決定した．*Bacillus* sp. KSM-KP43 株由来の KP-43 プロテアーゼの全体構造は 2 つのドメインを持ち，N ドメインはズブチリシンファミリーの酵素と類似の構造で，これに 8 本の β ストランドが 2 枚の β シートを構成するゼリーロール β バレル構造を持つ C ドメインが付加した構造となっている．カルシウムイオンはこれまでのものとは異なる部位に 3 個結合していて，そのうち 2 つは C ドメインに結合していた．一方 *Bacillus* sp. KSM-K38 由来の α -アミラーゼ，AmyK38 の全体構造は基本的には従来のアミラーゼと同様であったが，構造中 3 カ所にナトリウムイオンが存在し，カルシウムイオンの代わりにナトリウムイオンを利用して構造を維持していることが明らかになった．

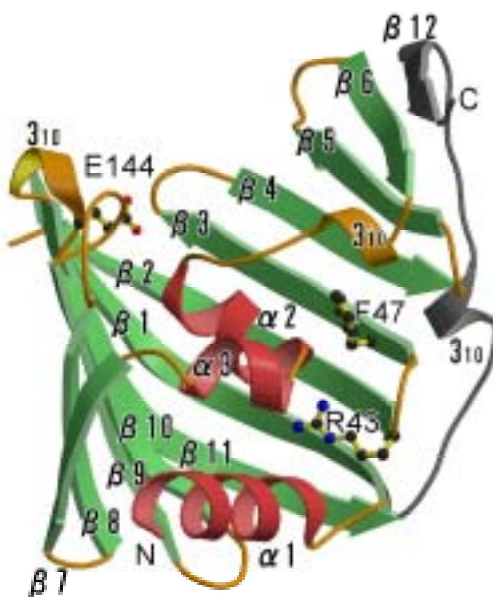
膜リポタンパク質局在化因子群 LolA (1.65 Å 分解能) と LolB (1.9 Å 分解能) の結晶構造を決定した。グラム陰性菌の持つ細胞質膜(内膜)と外膜の間のペリプラズム空間でのリポタンパク質輸送をつかさどるタンパク質群として, LolA (20kDa), LolB (21kDa), 細胞質膜の ABC トランスポーター LolCDE 複合体が発見された。LolCDE 複合体は ATP のエネルギーを利用してリポタンパク質を細胞質膜から遊離する。遊離したリポタンパク質は LolA と複合体を形成することによって, ペリプラズム空間に可溶化され, 外膜で LolB がリポタンパク質を受け取って外膜に組み込む。これら二つのタンパク質はアミノ酸配列の類似性はほとんどないにもかかわらず, 立体構造は



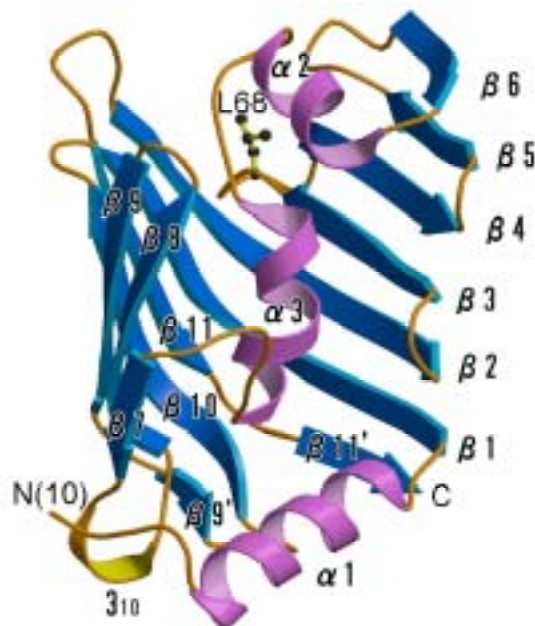
アスパラギン酸ラセマーゼ



プロテインホスファターゼ1



LolA



LolB

非常によく似ていた。タンパク質の中心部に疎水性のキャビティーを持つ袋状構造を取り、多様な構造をもつリポタンパク質の脂質部分を認識するのに都合のよい構造をしている。また、袋のフタを形成する α -ヘリックスの配置と疎水性のキャビティーでの芳香性残基の分布は LolA と LolB で異なっており、この構造上のわずかな違いが、ATP のエネルギーをつかうことなく、LolA から LolB へのリポタンパクの受け渡しに重要であることが示唆された。

主な研究成果外部報告

・学会報告等（国内外の招待講演ならびに国際会議での発表）

- (1) Y. Shomura, T. Yoshida, R. Iizuka, T. Maruyama, M. Yohda, and K. Miki, "Crystal Structure of Archaeal Group II Chaperonin Having the Defect of Refolding Activities", The 6th Biennial Meeting on Molecular Chaperones and the Heat Shock Response, 2002. 5.1-5, Cold Spring Harbor, New York, USA
- (2) K. Miki: "Structural Basis of Lipoprotein Transport by LolA and LolB in the Lol System", 2nd Tsinghua International Conference of Protein Sciences, TICPS 2, 2002. 6.3-6, Tsinghua University, Beijing, China (招待講演).
- (3) A. Kita, S. Matsunaga, A. Takai, H. Kataiwa, T. Wakimoto, N. Fusetani, M. Isobe, and K. Miki, "Crystal Structure of the Complex between Calyculin A and the Catalytic Subunit of Protein Phosphatase 1" XIXth Congress and General Assembly, International Union of Crystallography, 2002.8.6-15, Geneva, Switzerland.
- (4) 三木邦夫, "大学におけるターゲット指向型構造ゲノム科学・タンパク 3000 プロジェクト", シンポジウム「ターゲット指向型構造ゲノム科学の展望」, 第 25 回日本分子生物学会年会, 2002.12.11-14, 横浜市, パシフィコ横浜 (招待講演).
- (5) 三木邦夫, "タンパク質の個別的解析プログラムによる構造・機能研究 (企画「蛋白質結晶学と構造プロテオミクス」)", 日本放射光学会第 16 回年会・放射光科学合同シンポジウム, 2003.1.9-11, 姫路市, イーグル姫路 (招待講演).
- (6) 三木邦夫, "構造ゲノム科学と構造生物学の接点", CBI 学会第 227 回研究講演会「タンパク質研究の最前線」, 2003.1.20, 東京都千代田区, 日本化学会化学会館 (招待講演).
- (7) K. Miki, "Structural Basis of Bacterial Lipoprotein Localization System", The 8th Harima International Forum "Structural Biology of Biological Machinery", 2003. 3.19-21, Harima Science Garden City, SPring-8, Hyogo, Japan (招待講演).
- (8) A. Kita, S. Matsunaga, A. Takai, H. Kataiwa, T. Wakimoto, N. Fusetani, M. Isobe, and K. Miki, "Crystal Structure of the Complex between Protein Phosphatase 1 Catalytic Subunit and Calyculin A", International Symposium on Diffraction Structural Biology 2003, 2003. 5.28-31, Tsukuba, Japan.
- (9) 三木邦夫, "タンパク質結晶解析の迅速化, 高精度化" (シンポジウム「タンパク質結晶解析法の新機軸・立体構造決定の迅速化, 高精度化を目指して」), 日本生物物理学会第 41 回年会, 2003.9.23-25, 新潟市, 朱鷺メッセ (招待講演).
- (10) K. Miki, "Structural Basis of Energy-Independent Transfer of Lipoproteins", Japanese-German Biochemistry Meeting, 2003.9.29-30, Marburg, Germany.
- (11) K. Miki, "Structural Basis of Bacterial Lipoprotein Localization System", 2003 POSTECH Symposium of Structure and Folding in Protein Science, 2003. 10. 2, Pohang, Korea (招待講演).

・論文発表等

- (1) "Crystal Structure of the Complex between Calyculin A and the Catalytic Subunit of Protein Phosphatase 1", A. Kita, S. Matsunaga, A. Takai, H. Kataiwa, T. Wakimoto, N. Fusetani, M. Isobe, and K. Miki, *Structure*, 2002, **10**, 715-724.
- (2) "Crystal Structure of Aspartate Racemase from *Pyrococcus horikoshii* OT3 and Its Implication for Molecular Mechanism of PLP-independent Racemization", L. Liu, K. Iwata, A. Kita, Y. Kawarabayasi, M. Yohda, and K. Miki, *J. Mol. Biol.*, 2002, **319**, 479-489.

- (3) “Ultrahigh-Resolution Structure of High-Potential Iron-Sulfur Protein from *Thermochromatium tepidum*“, L. Liu, T. Nogi, M. Kobayashi, T. Nozawa, and K. Miki, *Acta Crystallogr.*, 2002, **D58**, 1085-1091.
- (4) “Structural Insight into Gene Duplication, Gene Fusion and Domain Swapping in the Evolution of PLP-independent Amino Acid Racemases“, L. Liu, K. Iwata, M. Yohda, and K. Miki, *FEBS Lett.*, 2002, **528**, 114-118.
- (5) “Crystallization and Preliminary X-ray Characterization of Archaeal Group II Chaperonin α Subunit from *Thermococcus* strain KS-1“, Y. Shomura, T. Yoshida, T. Maruyama, M. Yohda, and K. Miki, *Acta Crystallogr.*, 2002, **D58**, 1830-1832.
- (6) “Structural Studies of the Carbon Monoxide Complex of [NiFe] Hydrogenase from *Desulfovibrio vulgaris* Miyazaki F: Suggestion for the Initial Activation Site for Dihydrogen“, H. Ogata, Y. Mizoguchi, N. Mizuno, K. Miki, S. Adachi, N. Yasuoka, T. Yagi, O. Yamauchi, S. Hirota, and Y. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **39**, 11628-11635.
- (7) “Crystal Structure of the (R)-Specific Enoyl-CoA Hydratase from *Aeromonas caviae* Involved in Polyhydroxyalkanoate Synthesis“, T. Hisano, T. Tsuge, T. Fukui, T. Iwata, K. Miki, and Y. Doi, *J. Biol. Chem.*, 2003, **278**, 617-624.
- (8) “X-ray Crystallographic Characterization and Phasing of a Fucose Specific Lectin from *Aleuria aurantia*“, M. Fujihashi, D. H. Peapus, E. Nakajima, T. Yamada, J. Saito, A. Kita, Y. Higuchi, Y. Sugawara, A. Ando, N. Kamiya, Y. Nagata, and K. Miki, *Acta Crystallogr.*, 2003, **D59**, 378-380.
- (9) “Mutational Analysis of Allylic Substrate Binding Site of *Micrococcus luteus* B-P 26 Undecaprenyl Diphosphate Synthase“, K. Fujikura, Y.-W. Zhang, M. Fujihashi, K. Miki, and T. Koyama, *Biochemistry*, 2003, **42**, 4035-4041.
- (10) “Crystallization and Preliminary Crystallographic Study of the Outer-Membrane Lipoprotein Receptor LolB, a Member of the Lipoprotein Localization Factors“, K. Takeda, H. Miyatake, N. Yokota, S. Matsuyama, H. Tokuda, and K. Miki, *Acta Crystallogr.*, 2003, **D59**, 1224-1226.
- (11) “Crystal Structures of Bacterial Lipoprotein Localization Factors, LolA and LolB“, K. Takeda, H. Miyatake, N. Yokota, S. Matsuyama, H. Tokuda, and K. Miki, *EMBO J.*, 2003, **22**, 3199-3209.
- (12) “Crystal Structure of Calcium-free α -Amylase from *Bacillus* sp. Strain KSM-K38 (AmyK38) and Its Sodium Ion Binding Sites“, T. Nonaka, M. Fujihashi, A. Kita, H. Hagihara, K. Ozaki, S. Ito, and K. Miki, *J. Biol. Chem.*, 2003, **278**, 24818-24824.
- (13) “A Practical Phasing Procedure Using the MAD Method without the Aid of XAFS Measurements: Successful Solution in the Structure Determination of the Outer-Membrane Lipoprotein Carrier LolA“, K. Takeda, H. Miyatake, N. Yokota, S. Matsuyama, H. Tokuda, and K. Miki, *Acta Crystallogr.*, 2003, **D59**, 1440-1446.
- (14) “Crystal Structure of Dissimilatory Sulfite Reductase D (DsrD) Protein --- Possible Interaction with B- and Z-DNA by Its Winged-Helix Motif“, N. Mizuno, G. Voordouw, K. Miki, A. Sarai, and Y. Higuchi, *Structure*, 2003, **11**, 1133-1140.
- (15) “Crystal Structure of Fucose Specific Lectin from *Aleuria aurantia* Binding Ligands at Three of Its Five Sugar Recognition Sites“, M. Fujihashi, D. H. Peapus, N. Kamiya, Y. Nagata, and K. Miki, *Biochemistry*, 2003, **42**, 11093-11099.
- (16) “Crystallization and Preliminary X-ray Analysis of a Small Component of 4-Hydroxyphenyl-acetate 3-monooxygenase (HpaC) and Its Cofactor Complex from *Thermus thermophilus* HB8“, S.-H. Kim, H. Miyatake, T. Hisano, N. Ohtani, and K. Miki, *Acta Crystallogr.*, 2003, **D59**, in press.
- (17) “ATP Binding Is Critical for the Conformational Change from an Open to Closed State in Archaeal Group II Chaperonin“, R. Iizuka, T. Yoshida, Y. Shomura, K. Miki, T. Maruyama, M. Odaka, and M. Yohda, *J. Biol. Chem.*, 2003, in press.

・特許出願等

特願 2003-170689

発明の名称：「細菌リポタンパク質局在化因子 Lol A および Lol B の結晶構造」

出願日：平成 15 年 6 月 16 日

重点・ミニプロジェクト 課題一覧と実績報告

平成 16 年度実施 プロジェクト

代表者 木村 佳文 (理学研究科 化学専攻)

溶媒和電子のエネルギーダイナミクスの解明

支援・助言担当：精密構造変換解析研究領域 寺嶋 正秀

代表者 陰山 洋 (理学研究科 化学専攻)

トポタクティック反応による新規な定比磁性化合物の探索

支援・助言担当：新規物性機能探求研究領域 吉村 一良

平成 15 年度実施プロジェクト 成果報告一覧

代表者 大島 康裕，分担者 西山 雅祥 (理学研究科 化学専攻)

複雑分子系における構造変移ダイナミクス

支援・助言担当 精密構造変換解析研究領域 梶本 興亜 寺嶋 正秀

代表者 竹腰 清乃理，分担者 百瀬 孝昌 (理学研究科 化学専攻)

固体水素場を用いた高分解能 NMR

精密構造変換解析研究領域 新規物性機能探究研究領域

代表者 有賀 哲也，分担者 矢持 秀起，加藤 将樹 (理学研究科 化学専攻)

極端環境下での新物質・物性探索

支援・助言担当 新規物性機能探求研究領域 斎藤 軍治，吉村 一良

代表者 大井 貴史，分担者 嶋田 豊司，大須賀 篤弘 (理学研究科 化学専攻)

多機能含金属有機分子の創製と評価

支援・助言担当 新規物質創製変換領域 林 民生，丸岡 啓二

川崎 昌博，橋本訓 (工学研究科 分子工学専攻)

キャピティールリングダウン分光法によるハロゲンモノオキサイドラジカル反応の研究

精密構造変換解析領域

代表者 佐藤 啓文 (工学研究科 分子工学専攻)

分子論的描像に立脚した溶媒ダイナミクスの理論研究

支援・助言担当 精密構造変換解析領域 榊 茂好

代表者 笛野 博之 (工学研究科 分子工学専攻)

ダイオキシン分子アニオン分解過程の理論的研究

支援・助言担当 精密構造変換解析領域 田中 一義

佐藤 徹, 今堀 博 (工学研究科 分子工学専攻)

再配列エネルギーと振電相互作用に関する研究

精密構造変換解析領域

代表者 人見 穰 (工学研究科 分子工学専攻)

金属酵素機能発現錯体の精密設計と反応解析

支援・助言担当 生体関連物質化学研究領域 森島 績

代表者 中辻 博, 分担者 江原 正博, 長谷川 淳也, 福田 良一 (工学研究科 合成・生物化学専攻)

生体系と表面相互作用系の光・電子過程

精密構造変換解析研究領域

代表者 杉野目 道紀, 分担者 伊丹 健一郎 (工学研究科 合成・生物化学専攻)

有機金属反応剤の精密構造制御に基づいた新しい分子変換法の開拓

支援・助言担当 新規物質創製変換研究領域 北川 進

代表者 青山 安宏, 分担者 福居 俊昭, 岡本 晃充 (工学研究科 合成・生物化学専攻)

ゲノム情報を基盤とした新規技術・生物機能の開拓

支援・助言担当 生体関連物質化学研究領域 齋藤 烈, 今中 忠行, 青山 安宏

代表者 寺嶋 孝仁, 分担者 東 正樹 (化学研究所)

放射光を用いた新奇強磁性・強誘電性遷移金属酸化物の精密構造解析

支援・助言担当 新規物性機能探究領域 高野 幹夫

代表者 倉田 博基 (化学研究所)

位置分解内殻電子励起スペクトルによる局所状態分析法の構築

支援・助言担当 新規物性機能探求研究領域 磯田 正二

代表者 辻 勇人, 研究分担者 山口 茂弘 (化学研究所)

有機ケイ素化合物を含むシグマおよびパイ共役化合物の創製と光物性評価

支援・助言担当 新規物質創製変換領域 玉尾 皓平

代表者 武田 亘弘 (化学研究所)

10族元素 - カルコゲン元素間二重結合化学種の創製

支援・助言担当 新規物質創製変換研究領域 時任 宣博

代表者 栗原 達夫, 研究分担者 三原 久明 (化学研究所)

カルコゲン補因子の生合成機構と機能

支援・助言担当 生体関連物質化学研究領域 江崎 信芳

代表者 平竹 潤, 分担者 水谷 正治, 清水 文一 (化学研究所)

グリコシダーゼ阻害剤をツールとした、植物の生理活性物質の動的制御酵素の検索

支援・助言担当 生体関連物質化学研究領域 杉浦 幸雄

精密構造変換解析研究領域: **複雑分子系における構造変移ダイナミックス**

理学研究科化学専攻 代表者 大島 康裕 分担者 西山 雅祥
支援・助言担当事業推進担当者 梶本 興亜 寺嶋 正秀

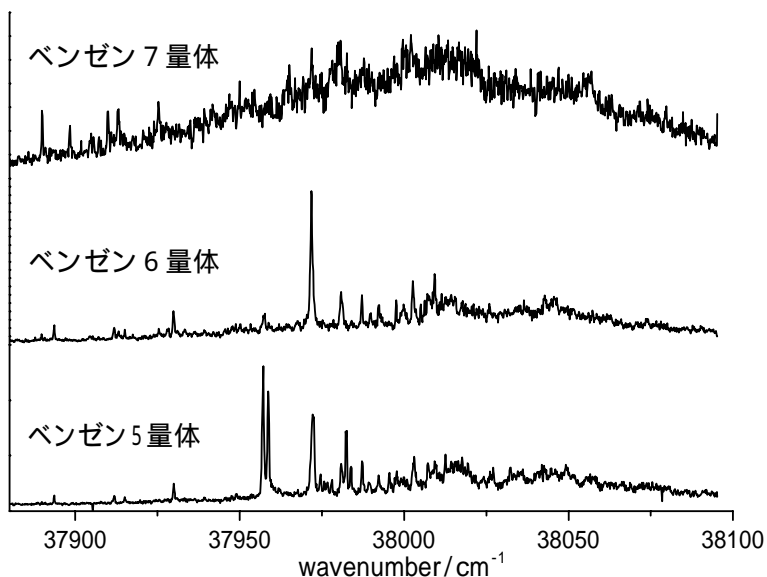


多数の内部自由度を持つ分子系は、全体の構造を大きく変化させながらエネルギー的に近接した複数の安定配置間を多様に移り変わる。このような構造変移運動の探索は、巨視的相転移現象に対する微視的モデルの構築や、生理活性物質の構造と機能の相関解明という観点から極めて重要である。本プロジェクトは、多自由度分子系の構造変移ダイナミックスを実験的にできうる限り明確に捉えることを目的として、分子クラスターにおける構造転移過程の分光学的探索、タンパク質の構造揺らぎと機能発現メカニズムの解明、の2テーマを推進している。以下では、これらの研究成果を紹介する。

(1)分子クラスターにおける構造転移過程の分光学的探索

数個～数十個程度の分子が弱い分子間力によって結合した集合体である気相クラスターは、系の運動自由度を比較的少数に制限し、かつ、系統的に増減するという特徴を有する。このため、極低温の気相孤立状態下での測定を行えば、構造変移運動を純粋に量子力学的現象として捉えることが可能となる。本研究代表者は、この数年、最も基本的な芳香族分子であるベンゼンの多量体について、質量選別共鳴イオン化法によって電子スペクトルの再検討を行なってきた。この一連の研究から、4半世紀以上にわたり定説とされてきたサイズの帰属が3量体以上に関しては誤りであることを発見し、互いに矛盾していた従来の実験・計算結果を合理的に説明する新たな帰属を提案した。さらに、3・4量体はクラスター内のベンゼンがすべて等価である高い対称性を保持した構造であることを実験的に証明した。本研究においてはさらに大きなサイズのクラスターへと展開し、構造と変移運動に関する実験的探索を行なった。5・6量体に対して、同一質量数で検出される異性体を選別して観測できるホールバーニング分光を適用し、 C_6H_6 と C_6D_6 との混合物のスペクトルを詳細に測定

した。その結果、3・4量体とは異なり、最安定配置は対称性の低い構造であることが明らかになった。さらに、6量体まではシャープな振電バンドが観測されるのに対して、7量体以上になると、明確なピークが観測されないブロードなスペクトルへと突然変化してしまうことを見出した(図

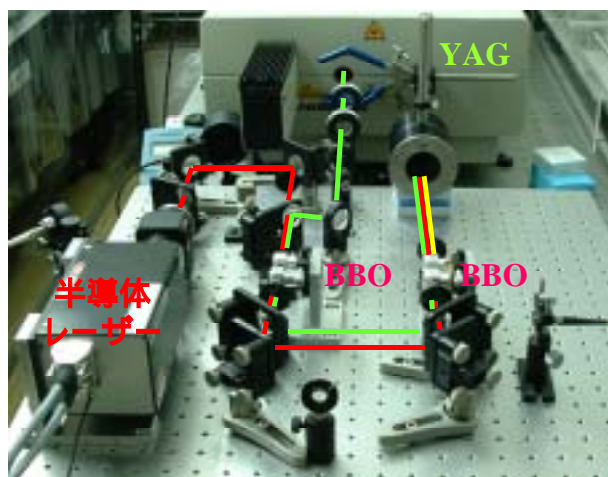


【図 1-1】 ベンゼン 5 ~ 7 量体の質量選別共鳴 2 光子イオン化スペクトル。ベンゼン 1 個が解離したイオンでモニター。

大きな構造揺らぎの存在を示唆しており、構造転移運動に関するポテンシャル超曲面の形態が、クラスターサイズに依存して顕著に変化することを示す結果である。今後、ホールバーニング分光による詳細な研究を予定している。

さらに、アントラセンとアンモニアからなるクラスターについて、レーザー誘起蛍光の測定を行い、クラスター内における溶媒分子の運動を研究した。特に、ホールバーニング分光を適用することにより、微弱な分子間振動バンドを高感度で検出することに成功した。溶媒が 1 個結合したクラスターにおいては、溶媒分子の内部回転による特徴的な分裂パターンが観測された。一方、溶媒が 2 個以上のクラスターでは、溶媒全体の変形運動に対応する低波数振動モードがある程度の強度を持つことが明らかになった。この結果は、溶質の光励起にともなう溶媒全体の安定構造の変化を、サイズを選別して分光学的に捉えたことに対応する。現在、溶媒・芳香族分子タイプのクラスターとしてより基本的な系である、ベンゼン・水、ベンゼン・アンモニアについて、質量選別共鳴イオン化法によって同様な研究を進めている。

構造変移に関するエネルギー準位構造の解明には、通常の色素レーザーよりも高い周波数分解能を有する光源が有力である。そこで、近年急速に進歩した波長変換技術と固体レーザーを活用し、全固体単一モードパルスレーザーを製作中である(図 1-2)。半導体レーザーをシード光として、BBO 非線型結晶を用

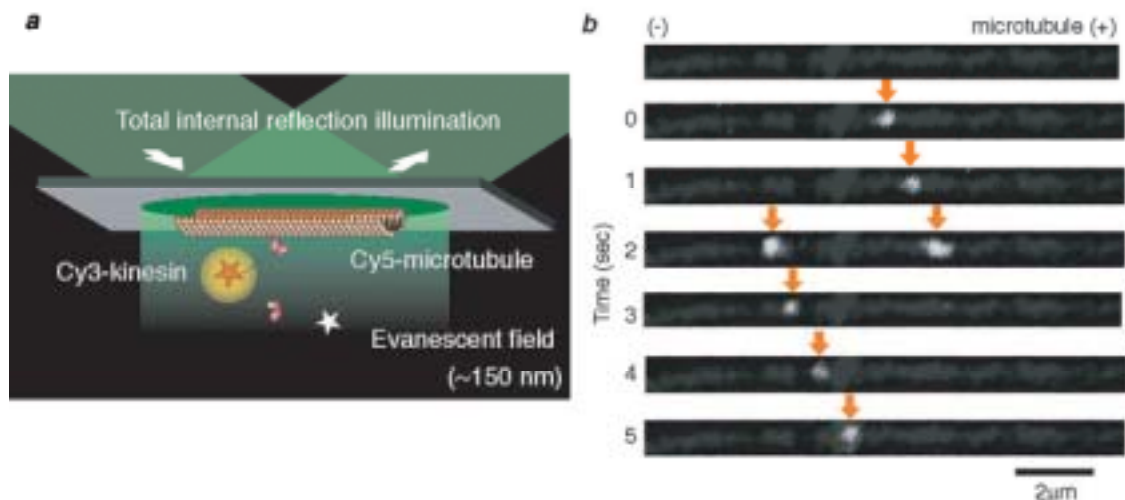


【図 1-2】 全固体単一モードパルスレーザー。

いて単一モードパルス YAG レーザー励起でパラメトリック増幅を行なう。出力光の倍周等により、幅広い波長領域で高出力のフーリエ限界パルス光が得られる。

(2)タンパク質の構造揺らぎと機能発現メカニズムの解明

生き物が持つ大きな特徴として、「動き」を挙げることができる。多くの個体は筋肉を用いて移動することが可能であり、また、細胞レベルでも細胞分裂や形態の変化などのように動きを伴う現象が数多く存在する。こうした生き物の動く機能を分子レベルで担っているのが、分子モーターと呼ばれるタンパク質である。キネシンは ATP を加水分解しながら微小管に沿って一方向に運動する代表的な分子モーターである。本研究の最終目的は、キネシンがどのようなメカニズムで運動するのか、その化学反応過程を明らかにすることにある。これまでの研究により、キネシン分子は分子周囲のランダムなブラウン運動を排除するのではなく、むしろ、巧みに利用することによって、一方向性の滑り運動を引き起こしている可能性が示されてきている。もし、この仮説が正しいならば、ブラウン運動の平均値とも言える温度を変化させることにより、キネシンがどのようにして方向性のないブラウン運動から方向性のある運動を取り出しているのか、その仕組みを調べることができるであろう。本研究では、まず、全反射型顕微鏡の開発に取り組み、蛍光ラベルされたキネシン 1 分子が微小管上をすべり運動を行う様子を捉えた(図 2-1)。これにより、分子モーターの機能発現をリアルタイムで可視化できるようになった。次に、ガラス表面に金の凝集体を吸着させ、それに対して集光した近赤外レーザー光を照射することで、局所的に室温から 20 程度の温度上昇を行える実験系を開発することに成功した。これにより、ガラス表面上の多くのキネシンにより引き起こされるすべり運動が温度上昇により活性化される様子を捉えることができた。今後は、両者の技術を組み合わせることにより、水溶液中の変性剤を温度コントロールすることでキネシンの構造を人為的に揺らがせ、キ



【図 2-1】キネシンのすべり運動の 1 分子イメージング。(a) ガラス・水溶液界面におけるレーザー光全反射による照明範囲の制限。(b) キネシンにラベルされた Cy3 の蛍光像の連続写真。

ネシン 1 分子のすべり運動がどのように変調されるのか調べていく予定である。

以上、本ミニプロジェクトにおいては、分子クラスターやタンパク質という少数多自由度系における構造変移過程を、それぞれの系に適応した光学的測定法を駆使することにより明らかにしつつある。そのうちの幾つかの研究は、博士課程大学院生が主体となって推進しているものであり、研究能力開発の面でも成果を挙げている。

主な研究成果外部報告

・学会報告等

- (1-1) R. Kanya, Y. Ohshima, "Pendular spectroscopy of aromatic molecules in a strong DC electric field," JST International Symposium "Control of Molecules in Intense Laser Fields," 2002.9.9–10, MeSci, Tokyo, Japan
- (1-2) 歸家令果, 大島康裕, "直流強電場を用いた芳香族分子の pendular 分光", 分子構造総合討論会, 2002.10.1–4, 神戸国際会議場
- (1-3) 大島康裕, "強静電場を用いた分子配向制御", 「強レーザー光子場における分子制御」研究会, 2003.1.16–17, 東京大学物性研究所, 柏 (招待講演)
- (1-4) 歸家令果, 大島康裕, "極性非対称こま分子の強電場下での振舞いの定式化と pendular 分光への応用", 分子構造総合討論会 2003, 2003.9.23–26, 京都テルサ
- (1-5) 歸家令果, 佐藤太一, 大島康裕, "強電場を用いた pendular 状態でのクマリンの電子スペクトル", 分子構造総合討論会 2003, 2003.9.23–26, 京都テルサ
- (2-1) 西山雅祥, 樋口秀男, 柳田敏雄, "ファインマンのサーマルラチェットモデルによるキネシンの運動解析", 日本生物物理学会 第 40 回年会, 2002.11.2–4, 名古屋大
- (2-2) 西山雅祥, "双頭キネシンの確率的なステップ生成機構", ナノワールドの運動とその原理を語るシンポジウム, 2003.7.25–26, 東北大 (招待講演)
- (2-3) M. Nishiyama, T. Watanabe, A.H. Iwane, T. Wazawa, Y. Ishii, T. Yanagida, M. Terazima, "Temperature dependence of sliding movement of single molecular motors," XXIst International Conference on Photochemistry, 2003.7.26–31, Nara, Japan
- (2-4) 西山雅祥, 寺嶋正秀, "生体分子モーターの 1 分子計測と動作メカニズム", 分子構造総合討論会 2003, 2003.9.23–26, 京都テルサ

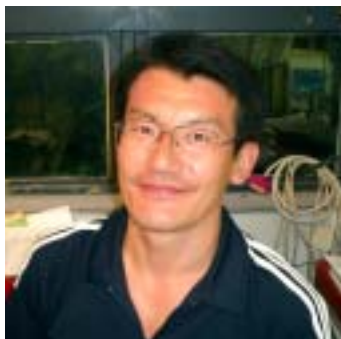
・論文発表等

- (1-1) "Microscopic hydration of the sodium chloride ion pair," A. Mizoguchi, Y. Ohshima, Y. Endo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1716–1717.
- (1-2) "Determination of dipole moment change on the electronic excitation of isolated Coumarin 153 by pendular-state spectroscopy," R. Kanya, Y. Ohshima, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **370**, 211–217.
- (1-3) "Intermolecular potential energy surface of Ar-SH($^2\Pi_i$) obtained by a simultaneous analysis of Ar-SH/D studied by FTMW spectroscopy," Y. Sumiyoshi, Y. Endo, Y. Ohshima, *J. Mol. Spectrosc.*, 2003, *in press*.
- (1-4) "Electronic spectrum of the anthracene-ammonia complex," R. Kanya, Y. Ohshima, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, *in press*.
- (1-5) "FTMW spectroscopy of jet-cooled 9-cyanoanthracene," Y. Ohshima, R. Kanya, Y. Sumiyoshi, and Y. Endo, *J. Mol. Spectrosc.*, 2003, *in press*.
- (2-1) "Chemomechanical coupling of the forward and backward steps of single kinesin molecules," M. Nishiyama, H. Higuchi, T. Yanagida, *Nature Cell Biology*, 2002, **4**, 790–797.
- (2-2) "Single molecule processes on the stepwise movement of ATP-driven molecular motors," M. Nishiyama, H. Higuchi, Y. Ishii, Y. Taniguchi, T. Yanagida, *Biosystems*, 2003, **71**, 147–158.

精密構造変換解析研究領域、新規物性機能探究研究領域：

固体水素場を用いた高分解能 NMR

理学研究科化学専攻 代表者 竹腰 清乃理, 分担者 百瀬 孝昌



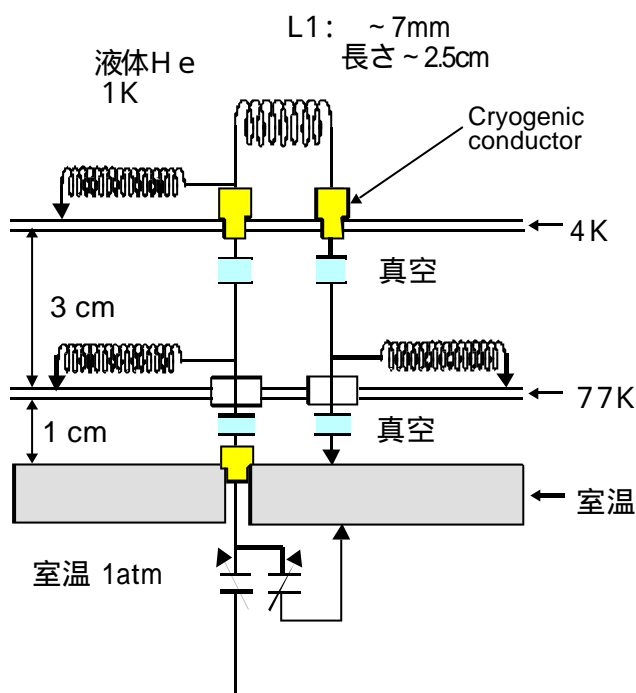
本プロジェクトは、凝縮相における分子クラスターの構造を研究するための全く新しい方法として、固体水素場を用いた高分解能 NMR 法を開発することを目指した研究である。具体的な研究目的として、(1) NMR 用ワイドボア超伝導磁石用のクライオスタットの設計・製作、(2) NMR プローブの設計・製作、(3) オルソ水素の NMR 測定、(4) 水のクラスターの NMR 測定を目指した。2003 年度内には (1) および (2) を完成させることができた。以下では、これまでの結果を報告する。

(1) NMR 用ワイドボア超伝導磁石用のクライオスタットの設計・製作

固体水素を場とした NMR 測定のために、1K 程度まで冷却できるクライオスタットを新たに設計・製作した。NMR 測定用のクライオスタットは超伝導磁石の中に挿入するため、材質の選定を注意深く行う必要がある。磁場を遮蔽せず、かつ自分自身が磁化を持たず、しかも自由に加工のできる材質を選定するために多くの時間を費やした。クライオスタット自身の設計は、サンプル室を 1K まで連続的に冷やせるように、クライオスタットのヘリウム槽を、4.2K の液体ヘリウムを入れる槽と液体ヘリウムの減圧をする槽の 2 つに分け、その間を細いステンレス管でつないで必要量の液体ヘリウムを減圧槽に供給できる様にした。外部からの熱量流入を詳細に計算し、サンプル室の到達温度が目標の 1K になるよう、遮蔽などの工夫を行った。また、液体ヘリウムの蒸発量を最低限に抑えるよう、通常液体窒素槽を使うところを、液体ヘリウムの蒸発気体を用いて冷却する方法を採用した。設計はほぼ完成し、クライオスタットの製作の最終段階に入っているところである。

(2) NMR プローブの設計・製作

上記のクライオスタットの基本設計に基づき、NMR 観測に必要なプローブの設計を行った。本研究では、NMR 観測に必要なラジオ波コイルをクライオスタット内に導入する方法として、これまでこのようなクライオスタットを用いた低温 NMR で一般に行われている長い伝送線を用いて上部からプローブを挿入する方式を用いず、ク



■ = 100pF以上

— (coil) = Large L

誘電率の大きなセラミクスコンデンサー ($> 100 \text{ pF}$) を用いた。このような大きな容量のキャパシタンスは水素のNMR共鳴周波数 300 MHz にはほとんど影響を与えない。また、このようにコンデンサーで分断している導線は電氣的に浮いてしまうために、大きなインダクタンスをもつコイルを接続してグラウンドに落としている。このコイルは近辺の浮遊容量と共になんらかの周波数のトラップ回路を形成するが、トラップする周波数が目的の水素のNMR共鳴周波数 300 MHz とかけ離れているためにNMR観測には影響をほとんど与えない。このような工夫を元に図のような装置をまずクライオスタットなしで組み上げてコイルの共振を目的の 300 MHz 付近にすることが出来ることを確認した。

以上、本ミニプロジェクトにおいて、これまでに、固体水素場におけるNMR測定に必要な観測装置の基本的な設計と開発が完了した。設計や研究遂行に携わってくれた学生諸君の研究能力も徐々に向上し、本プロジェクトは、教育的効果も大きかったと評価できよう。

主な研究成果外部報告

・学会報告等

(1-1) "Molecules in Quantum Matrices", Takamasa Momose, 4th International Conference on Low Temperature Chemistry, August 3- 8, 2002, Jyväskylä, Finland (Invited lecture).

ライオスタットの下部から導線を取り出すという新しい方法を開発した。この方式の場合、本クライオスタットの設計に依れば二重の真空層を通してコイルの導線を室温・大気圧のNMR受信系までつなぐ必要がある。単純に導線をつないだ場合には導線の熱伝導により試料部の温度上昇が懸念されるために、本研究では、各真空層で導線にコンデンサーを直列につなぐことで熱伝導を小さくすることを考えた。コンデンサーとしては金属板を2枚平行にしたものが熱伝導性の点では最良であるが、真空の誘電率が小さいために、作ることの出来るコンデンサーの容量が小さく、コイルを水素のNMR観測に必要な 300 MHz で共振させることが難しくなる。従って、本研究では、

- (1-2) "High-Resolution Spectroscopy of Small Molecules in Solid Parahydrogen", Takamasa Momose, 17th International Conference on High-Resolution Molecular Spectroscopy, September 1-5, 2002, Prague, Czech Republic (Invited lecture).
- (1-3) "High-Resolution Laser Spectroscopy of Pure Vibrational Transitions of Solid Parahydrogen", Takamasa Momose, 4th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, October 17-31, 2002, Freising, Germany (Invited lecture).
- (1-4) "Quantum Property of Solid Parahydrogen as Revealed by High-resolution Laser Spectroscopy", Takamasa Momose, Chemistry in Quantum Condensed Phases, March 10-11, 2003, Kyoto, Japan (Invited lecture).
- (1-5) "High-resolution Spectroscopy of Quantum Crystals" Takamasa Momose, IMS workshop "Molecular Science of Complex Condensed Phases", Nov. 8 - 11, 2002, IMS Okazaki, Japan.
- (2-1) " ^{13}C - ^1H Dipolar-assisted ^{13}C - ^{13}C Rotational Resonance under MAS and its Application", K. Takegoshi, 34th Midwest Regional ACS Meeting, June 26-29, 2002, Ypsilanti, MI, USA (Invited lecture).
- (2-2) "Structural determination of biomolecules by solid NMR", K. Takegoshi, The 856th Biological Symposium, October 7th, 2002, National Institute of Genetics, Mishima, Japan (Invited lecture).
- (2-3) "Distance geometry by solid NMR", K. Takegoshi, 44th Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference, March 30-April 4th, Savannah, Georgia, USA (Invited lecture).

・論文発表等

- (1-1) " SF_6 and its Clusters in Solid Parahydrogen Studied by Infrared Spectroscopy", Hiroyuki Katsuki, Takamasa Momose, and Tadamasa Shida, *J. Chem. Phys.* 2002, **116**(19), 8411-8417.
- (1-2) "The $2\text{P}_{1/2}$ - $2\text{P}_{3/2}$ Transition of the Iodine Atom Photoproduced from Alkyl Iodides in the Solid Parahydrogen: Detection of New Absorptions", Mizuho Fushitani, Takamasa Momose, and Tadamasa Shida *Chem. Phys. Lett.* 2002, **356** (3/4) 375-382.
- (1-3) "Observation of Discrete Energy States of Weakly Confined Vibron in Solid Parahydrogen", Hiroyuki Katsuki, Toshihiro Nakamura, and Takamasa Momose, *J. Chem. Phys.* 2002, **116**(20), 8881-8892.
- (1-4) "Nuclear Spin Selection Rule in the Photochemical Reaction of CH_3 in Solid Parahydrogen", Mizuho Fushitani, and Takamasa Momose, *J. Chem. Phys.* 2002, **116**(24), 10739-10743.
- (1-5) "A Remeasurement of the $2.4\ \mu\text{m}$ Orthohydrogen Induced Spectrum in Solid Parahydrogen" C. Michael Lindsay, Takeshi Oka, and Takamasa Momose, *J. Mol. Spectrosc.* 2003, **218**(1), 133-135.
- (1-6) "Quantum Property of Solid Hydrogen as Revealed by High-resolution Laser Spectroscopy", Hiroyuki Katsuki, Mizuho Fushitani, and Takamasa Momose, *Low Temp. Phys.* in press.
- (1-7) "A Study of Diffusion of H atoms in Solid Parahydrogen.", Mizuho Fushitani, and Takamasa Momose, *Low Temp. Phys.* in press.
- (2-1) ^{13}C - ^1H Dipolar-Driven ^{13}C - ^{13}C Recoupling without ^{13}C rf irradiation in NMR of Rotating Solids, K. Takegoshi, S. Nakamura, T. Terao, *J. Chem. Phys.* 2002, **118**(5), 2325-2341.
- (2-2) ^{13}C Nuclear Overhauser Polarization-Magic Angle Spinning (NOP-MAS) Spectroscopy in Uniformly ^{13}C -labeled Proteins, E. Katoh, K. Takegoshi, and T. Terao, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.

新規物性機能探求研究領域: **極端環境下での新物質・物性探索**

理学研究科化学専攻 代表者 有賀 哲也, 分担者 矢持 秀起, 加藤 将樹
支援・助言担当事業推進担当者 斎藤 軍治, 吉村 一良



本プロジェクトは、広範な凝縮系物質の物性の理解と制御を目指した、物質開拓と解析を行う研究である。具体的な研究対象として、(1) 表面強磁性体, (2) 高圧下での量子物性発現系, (3) 異方的有機導体を取り上げた。以下では、これらの研究対象毎の成果を紹介する。

(1) 表面強磁性体

数原子層膜厚の磁性薄膜は、古典電磁気学では説明できない興味深い物性を示すことがある。たとえば、薄膜状の磁性体では古典論的には表面平行に磁化される方が安定だが、膜厚がナノメートル・スケールまで小さくなると表面垂直に磁化されやすくなることがある（垂直磁気異方性）。また、磁性薄膜と非磁性薄膜を交互に積層したサンドイッチ構造では、磁化の方向によって電気抵抗が非常に大きくなる現象（巨大磁気抵抗）が観測される。さらに、3次元固体においては非磁性と考えられている元素であっても、超薄膜にすると強磁性を示す可能性が高いことが、理論的に予言されている。このような物質が実際に見いだされれば、金属強磁性の起源について重要な知見を与えるものであると同時に、現在の磁気記録の限界を超えるナノ磁気記録方式の可能性を示すものとしても興味深い。本研究では、非磁性金属表面における超薄膜表面強磁性体の可能性を探索することを目的としている。

結晶表面上の単原子層の磁性測定のために、超高真空極低温表面磁気光学 Kerr 効果 (MOKE) 測定装置を製作した(図 1-1)。これは、直線偏光($e > 10^6$)が結晶表面で反射される際に、磁化に比例して偏光角が回転することを利用して、単原子層以下の磁化を測定することができる装置である。試料は、液体ヘリウム冷却が可能な超高真空マニピュレータに取



図 1-1, 超高真空極低温表面 MOKE 装置（部分）。中央：真空槽、左手前：光源部、左奥：検出部、右中央手前：アルゴンイオン銃、右上手前：低速電子回折装置。

り付けられている。超高真空内での清浄化を行うため、冷却の他に、1200 K までへの加熱も可能な構造になっている。試料清浄化は、アルゴンイオン衝撃と真空加熱によって行う。試料表面の結晶構造、清浄度は、低速電子回折、Auger 電子分光によって調べることができる。

MOKE 装置の概略を図 1-2 に示す。光源、偏光子、検出器等は真空槽外にある。超高真空対応のために自製した磁石は、真空槽内での通電時の脱ガスを抑えるために液体窒素で冷却する。最大で 0.3 T 程度の磁場を印加することができる。磁場、試料、検出器の方位を組み合わせるにより、longitudinal、polar、transverse の三つのモードの測定が可能である。さらに、光弾性変調器により偏光変調することにより、交流 MOKE の測定も可能である。

この装置を用いて、金属表面上の新しい強磁性薄膜の探索を進めている。特に、バルクでは非磁性であるが、表面では強磁性を発現する可能性がある一連の物質について、表面構造を正確に規定した上で系統的な物性探索を進めようと考えている。

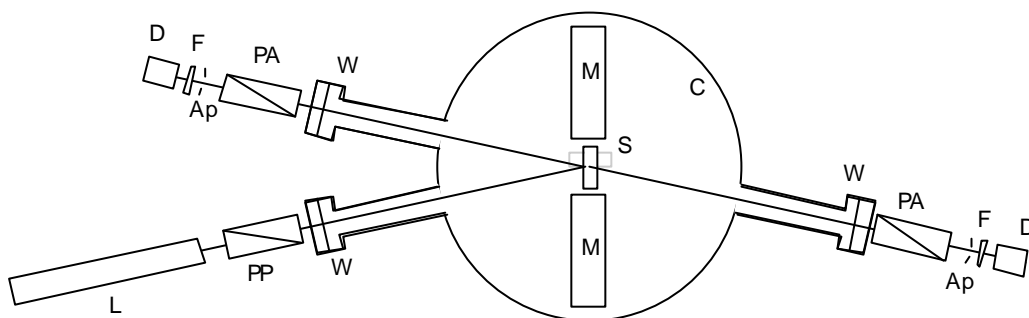


図 1-2. 超高真空極低温表面磁気光学 Kerr 効果(UHV-ULT-SMOKE)測定装置の概略 (DC 測定モード)。L: He-Ne レーザー、PP: 偏光子、W: 真空窓、S: 試料、M: 磁石、C: 超高真空槽、PA: 偏光子、Ap: アパーチャ、F: フィルタ、D: 検出器。試料は超高真空対応液体ヘリウム・クライオスタットに取り付けられており、10-1200 K の範囲で温度を変えられる。超高真空槽には、他にイオン銃、低速電子回折装置が取り付けられている。

(2) 高圧下での量子物性発現系

酸化物高温超伝導体の発見以来、強い電子相関 (強相関) に由来する現象が理論・実験両面から興味をもたれ、特にそれら強相関物性を示す化合物の母体物質となるような低次元構造を有する磁性体では、超伝導、金属-絶縁体 (MI) 転移、あるいは構造的にフラストレートした系などにおける軌道秩序、スピン-重項など、様々な強相関物性が報告されている。一方、このような強相関系に数? 数十 GPa 程度の高圧を印加した場合、電子の局在性が弱まり、量子臨界状態や超伝導などが発現する化合物が最近報告され、注目されている。高圧技術の向上とも相まって、高圧力下での電気・磁気的な物性評価は、新奇物性探索の有力な手段の一つになりつつある。

本研究では、主に強相関物性を示す遷移金属化合物 $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ (Bi-Hollandite, $x=1.5? 1.8$) について、高圧力下での物性評価を行い、新しい量子物性を探索した。

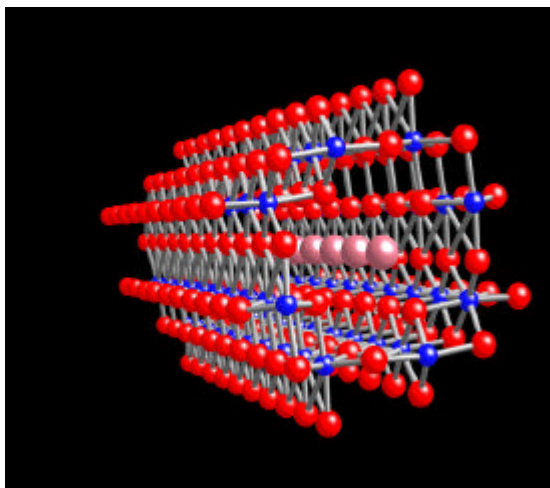


図 2-1 Bi-Hollandite の結晶構造。
青が V, 赤が O, ピンクが Bi を表す。

また、最近発見された Co 酸化物では初めての超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.35$, $y=1.3$) について、化学圧力効果の観点から核磁気共鳴 (NMR) を用いて、発現機構解明に重要となる超伝導対称性等を議論した。さらにこれらを含む遷移金属酸化物について、マクロおよびミクロな測定によりその物性を多角的に評価した。

図 2-1 は、Bi-Hollandite の結晶構造である。V-O ネットワークが Bi サイトを囲むようにカラムを作っている。V-O ネットワーク内では、 VO_6 八面体が稜共有で連なり、V 原子は三角格子的なダブルチェーン (DC) を形成する。この物質は、 $x=1.7$? 1.8 の範囲において金属? 絶縁体転移を示し、 $x=1.78$ において転移温度 T_{MI} が 72K と最大となる。 $x=1.78$ ($16/9$) において、形式的に V 原子の価数が $\text{V}^{3+}:\text{V}^{4+} = 2:1$ となることから、DC 内の反強磁性的 (AF) フラストレーションを解消するために電荷・軌道秩序が形成され、MI 転移を引き起こすと考えられる。この物質について、ダイヤモンドアンビル型高圧発生装置を用いて種々の圧力下における電気抵抗測定を行った。その結果を図 2-2 に示す。常圧での抵抗測定の結果、70K で MI 転移を示すことを確認した。1GPa においてすでに MI 転移は消失しているが、予想に反して絶縁体相が安定化されており、圧力を印加するとより抵抗が増大する。 ^{51}V 核の NMR 測定の結果、常圧における高温金属相において AF ゆらぎが示唆されており、単にバンド描像的にバンド幅が広がる効果よりも、AF フラストレーションが圧力によって弱まった結果、量子臨界現象的に MI 転移が高温側に消失したものと考えられる。AF ゆらぎ、フラストレーション、スピンドYNAMIKS の観点から引き続き NMR 測定を行っており、今後より詳細に検討したい。

次に、最近発見された Co 酸化物超伝導体の NMR 測定の結果について述べる。Co 酸化物系で初めての超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.35$, $y=1.3$) は、母体となる $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 酸化物に水分子をイン

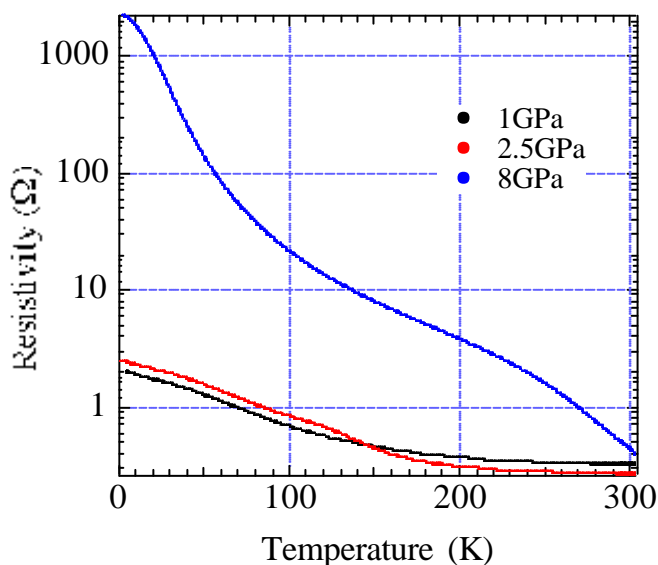


図 2-2 Bi-Hollandite の種々の圧力下における抵抗の温度依存性。

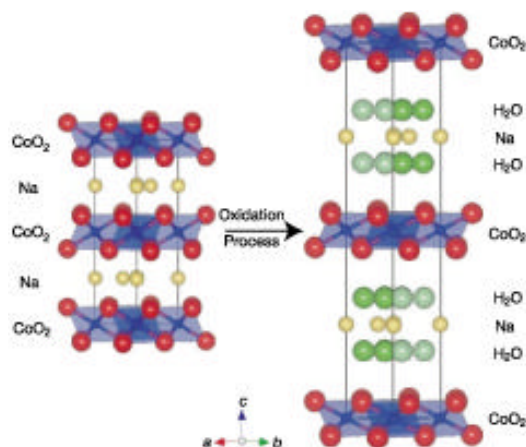


図 2-3 Na_xCoO_2 および $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造。

T_c 以下において、スピン帯磁率にともなって指数関数的に減少する。しかし図 2-4 で明らかなように、 T_c の前後において、実験誤差範囲内で Knight Shift は一定である。このことは、通常と異なって、超伝導のギャップ関数がこの化合物において異方的であることを示している。現在のところこの異方性は、 Sr_2RuO_4 や UPt_3 のように、超伝導を担うクーパ対の対称性が p 波的であることに起因すると考えられる。高温での常伝導状態において、強磁性的な相互作用が同じく NMR 測定によって示唆されており、 CoO_2 面において、RVB (Resonance Valence Bond) 状態 (Anderson によって、2 次元三角格子上で予測された一種のスピン液体状態。) が成立しているという興味深い理論研究も報告されている。さらに水分子のインターカレートによって CoO_2 面のランダムポテンシャルが影響を受け、超伝導発現と深く関連していると思われる。現在水分子を重水分子で置き換えた試料について NMR 測定を行っており、化学圧力効果の観点からのアプローチを進めていきたい。

ターカレートして得られ、超伝導転移温度 (T_c) は 4.7 K である。また、母体化合物と比べて結晶単位格子の c 軸長が 10.96 から 19.62 へと劇的に変化する。図 2-3 にそれらの結晶構造を示す。 CoO_2 面は 2 次元三角格子を形成しており、これは、 Na 量の減少による CoO_2 面へのキャリア導入と同時に、水分子による化学圧力効果が超伝導発現に深く関与していると思われる。この物質について、発現機構の観点から微視的な電子状態を明らかにするため ^{59}Co 核 NMR 測定を行った。その結果得られた Knight Shift の温度変化を図 2-4 に示す。Knight Shift は Co サイトの微視的な帯磁率を示すため、通常の超伝導体では

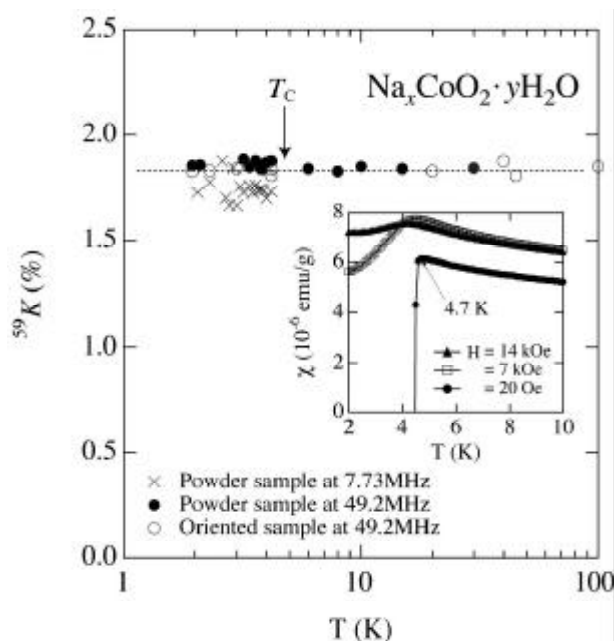
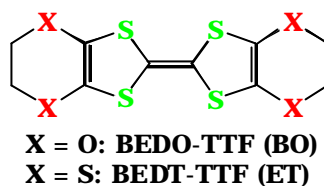


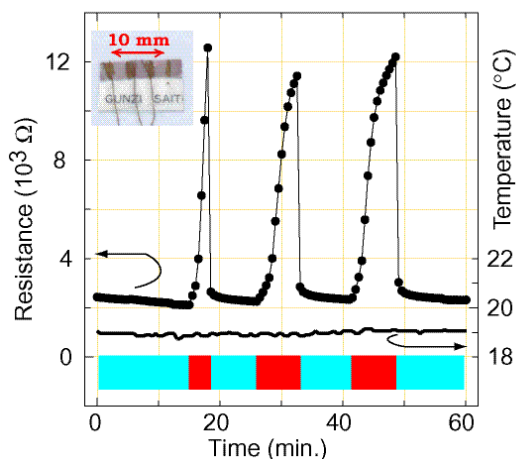
図 2-4 Co 酸化物超伝導体の Knight Shift の温度変化。挿入図は、各磁場における帯磁率の温度変化を示す。

(3) 異方的有機導体 (協力研究者: 前里 光彦)

本21世紀COE事業の招聘外国人研究員として来日した、Tracz 博士より Reticulate Doped Polymer (RDP)膜の作成技術を導入し、また、同博士と新規導電性薄膜の開拓研究を行った。従来より、BEDO-TTF(BO)の臭素錯体をポリ



カーボネートに組み込むと、透明でかつ金属的な薄膜が得られることが知られていた。本共同研究期間中、更に、この特異な導電性膜の電気抵抗が、雰囲気湿度に応答し可逆的な変化を示すことを見出した(図3-1)。臭素錯体以外にも、単結晶試料、或いは、高分子組込膜中で、湿度に依存する電気抵抗を示す BO 錯体を見出した。この事は、導電性電荷移動錯体の、新たな機能性を開拓したものと評価されよう。

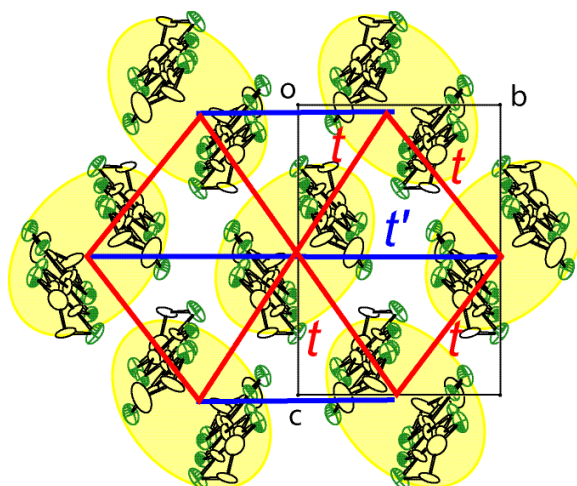


(図3-1) BOの臭素錯体を組み込んだRDP膜の電気抵抗の湿度依存性。横軸の水色と赤色で示した部分は、それぞれ、試料を湿った窒素ガスと乾燥した窒素ガスの気流下に置いた時間帯を示す。挿入図は、測定に用いた試料の写真。

異方的三角格子構造を持つ擬二次元有機伝導体 κ -(ET)₂X に対し、一軸性ひずみを印加することにより、人為的に結晶構造の異方性の制御を行い、構造異方性と電子状態との関係を詳細に調べた(図3-2)。超伝導体 κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ ($t'/t \sim 0.74$, 図3-3)において、伝導面内 c 軸方向へ一軸性ひずみを加える事により、超伝導転移温度 T_c が上昇する事を見出した。また、モット絶縁体 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ ($t'/t \sim 1.06$, 図3-3)においては、伝導面内の b 軸または c 軸方向へ一軸性ひずみを加える事により超伝導が誘起され、その T_c は静水圧下の値の約2倍にまで上昇した。これらの結果から、三角格子構造をより異方的にする事が T_c を上昇させるのに有効である事が分かった。



(図3-2) 一軸性ひずみを加えるために、エポキシに埋め込んだ試料(電極4端子付)



(図3-3) κ -(ET)₂XにおけるET分子の配列。分子長軸に沿った投影図を模式的に示した。

以上、本ミニプロジェクトにおいては、表面・高圧と言った極端な環境下における新規物性の発現、ならびに、新規機能性有機・無機物質の開拓を行った。また、共に研究遂行に携わってくれた学生諸君の研究能力も向上し、本プロジェクトは、教育的効果も大きかったと評価できよう。

主な研究成果外部報告

・学会報告等

(1-1) 有賀哲也、"金属表面における相転移の微視的機構"、表面低次元ナノ構造機能物質の創製と物性研究会、2003.7.8-10、東大。

(1-2) 八田振一郎、斎藤友香、奥山弘、西嶋光昭、有賀哲也、"In/Cu(001)表面における電荷密度波(CDW)相転移"、表面エレクトロニクス研究会、2003.7.31-8.1、東大。

(2-1) 加藤将樹、大野浩之、酒井宏典、吉村一良、"低次元性遷移金属酸化物 $\text{Na}_{3-x}\text{Ru}_4\text{O}_9$ の高温域での物性"、日本物理学会 第 58 回年次大会、2003.3.28-31、東北大

(2-2) 森本裕子、和氣剛、加藤将樹、吉村一良、" $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ の磁性"、日本化学会 第 83 春季年会、2003.3.18-21、早大

(3-1) 前里光彦、清水康弘、石川貴之、齋藤軍治、"κ型 BEDT-TTF 塩における一軸性ひずみ効果"、日本物理学会 第 58 回年次大会、2003.3.28-31、東北大

(3-2) Hideki Yamochi, Gunzi Saito, "Ethylenedioxy Substituted TTF's", NATO Advanced Study Institute (Organic Conductors, Superconductors and Magnets: From Synthesis to Molecular Electronics) 2003.4.29-5.11, 2003, Corfu, Greece (招待講演)

・論文発表等

(1-1) "Dual nature of a charge-density-wave transition on In/Cu(001)", T. Nakagawa, H. Okuyama, M. Nishijima, T. Aruga, H. W. Yeom, E. Rotenberg, B. Krenzer and S. D. Kevan, *Phys. Rev B*, 2003, **67**, 241401.

(1-2) "Electronic driving mechanisms for displacive reconstruction and its lifting by hydrogen adsorption on metallic surface alloy", N. Tsuboi, H. Okuyama, M. Nishijima and T. Aruga, *Phys. Rev B*, 2003, **68**, 033408.

(2-1) "Physical properties of $\text{Ba}_{1.09}\text{V}_8\text{O}_{16}$ with hollandite structure", T. Waki, Y. Morimoto, H. Kato, M. Kato, K. Yoshimura, *Physica B*, 2003, **329**, 938-939.

(2-2) "Synthesis and physical properties of pyrochlore iridium oxides $\text{Pb}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ir}_2\text{O}_{7-y}$ ", H. Sakai, H. Ohno, N. Oba, M. Kato, K. Yoshimura, *Physica B*, 2003, **329**, 1038-1039.

(2-3) "Magnetic properties of V-jarosite $\text{AV}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (A = Na, K) with kagome lattice", M. Kato, T. Hori, N. Oba, K. Yoshimura, T. Goto, *Physica B*, 2003, **329**, 1042-1043.

(2-4) "Superconductivity and high-field magnetization in $\text{EuSr}_2\text{RuCu}_2\text{O}_8$ ", M. H. Fang, Z. A. Xu, Y. F. Lin, G. F. Zhang, K. Yoshimura, M. Kato, K. Kosuge, T. Goto, *Physica C*, 2003, **386**, 667-670.

(2-5) "High-resolution photoemission study of $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ ", A. Irizawa, A. Higashiya, S. Kasai, T. Sasabayashi, A. Shigemoto, A. Sekiyama, S. Imada, S. Suga, H. Sakai, H. Ohno, M. Kato, K. Yoshimura, *Acta Physica Polonica B*, 2003, **34**, 553-556.

(3-1) "Spectroscopic Study of the [0110] Ordering in $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ ", O. Drozdova, K. Yakushi, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, *Synthetic Metals*, 2003, **133-134**, 277-279.

(3-2) "A Novel Metal-Insulator Transition in $(\text{EDO-TTF})_2\text{X}$ (X = PF_6 , AsF_6)", A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, *Synthetic Metals*, 2003, **133-134**, 463-465.

(3-3) "A New Packing Pattern of Conducting BEDO-TTF Complexes", H. Yamochi, T. Kawasaki, G. Saito, *Synthetic Metals*, 2003, **135-136**, 605-606.

(3-4) "Low Temperature Phase of a New Type Metal-Insulator Transition System", A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, *Synthetic Metals*, 2003, **135-136**, 643-644.

新規物質創製変換領域: 多機能含金属有機分子の創製と評価

理学研究科化学専攻 代表者 大井 貴史, 分担者 嶋田 豊司, 大須賀 篤弘

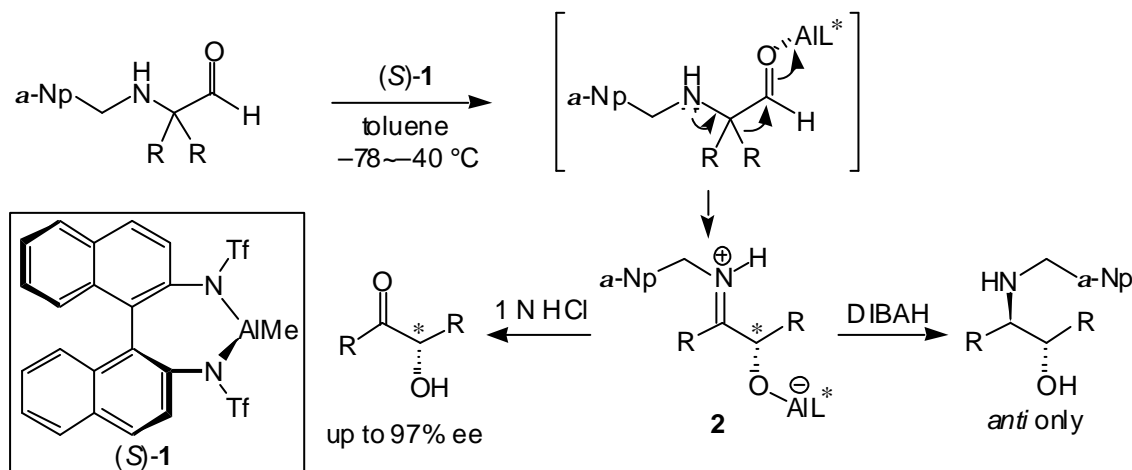
支援・助言担当事業推進担当者 林 民生, 丸岡 啓二



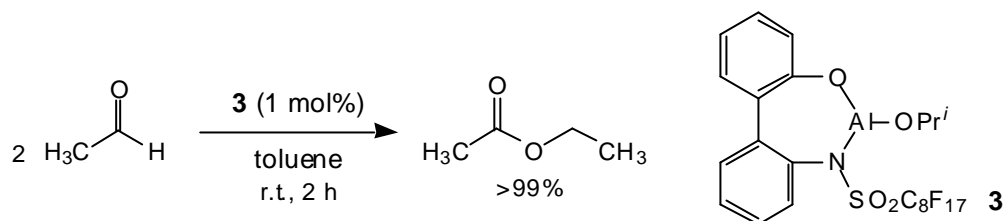
本プロジェクトは、ヘテロ原子を有する新規有機化合物の設計・合成、それらと金属との複合体形成を経て得られる構造の明確な含金属有機分子群の創製、さらには、その分子構造と機能発現の相関についての基礎的知見の集積により、全く新しい物質変換プロセス及び高機能性材料の案出を可能にする分子触媒・分子素材の開発を目的としてきた。具体的には、(1)特異な構造を有する含典型金属芳香族化合物のデザインと精密合成への展開、(2)光学活性含遷移金属有機分子触媒の創製と高効率不斉合成への応用、(3)環拡張ポルフィリン金属錯体を基本骨格とする高機能性分子素材の設計と合成という三つの課題に取り組んできた。以下、これらの研究課題ごとの成果を紹介する。

(1) 特異な構造を有する含典型金属芳香族化合物のデザインと精密合成への展開

本プロジェクトでは典型金属としてアルミニウムを選び、キラルな有機アルミニウム化合物 **1** を調製し、これをルイス酸として利用した新規分子変換プロセスの探索を行った結果、 α -位が二つの等価なアルキル基によって置換された α,α -ジアルキル- α -アミノアルデヒドの全く新しい不斉骨格転位反応の開発に成功した。本反応により、従来の方法では合成することが困難であった光学活性アシロイン縮合体が高い光学純度で得られる。更に、反応機構についての考察から、系内での対イオン中間体 **2** の生成を明らかにした。この知見を基に、**2** を直接水素化ジイソブチルアルミニウムで処理することで、アンチ体のアミノアルコールが立体選択性を損なうことなく得られることを見出した。これらの結果は、 α -アミノアルデヒド類の合成素子としての新たな可能性を引き出したものである。

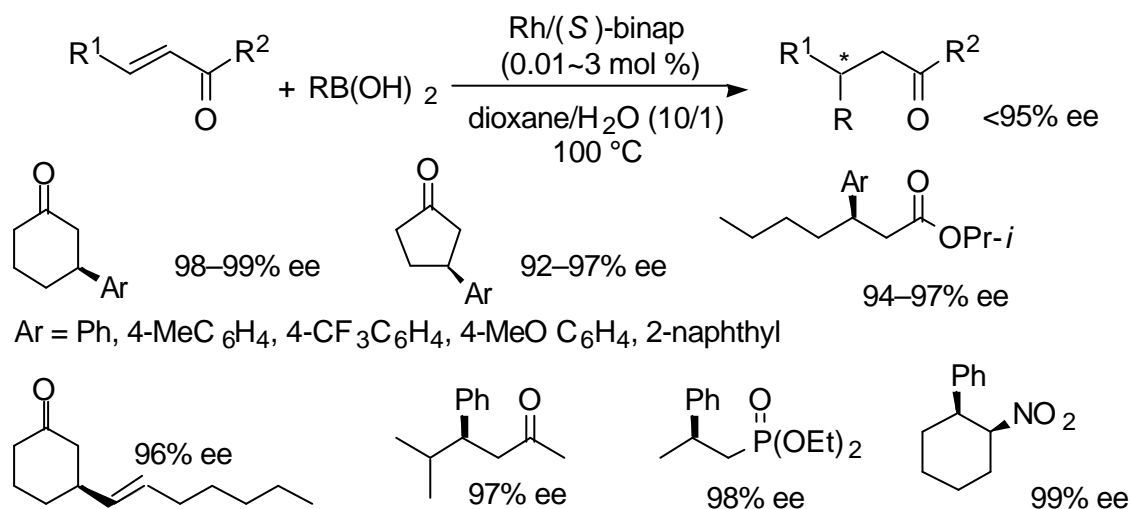


また、芳香族アルミニウム化合物 **3** を独自に設計・合成し、これが酢酸エチルの合成法として工業的価値の高いアセトアルデヒドの Tishchenko 反応の極めて有効な触媒として機能することを実証した。



(2) 光学活性含遷移金属有機分子触媒の創製と高効率不斉合成への応用

本プロジェクトの研究成果として binap を不斉配位子とするロジウム錯体触媒を用いた有機ボロン化合物などの不斉 1, 4 付加反応が挙げられる。この不斉 1, 4 付加反応は、不飽和ケトンやエステル、アミドなどのカルボニル化合物に限らずアルケニルホスホン酸エステルやニトロアルケンなど広範な電子不足オレフィンにも適用できる。いずれの基質との反応においてもエナンチオ選択性は極めて高く、95% ee を越える高い鏡像異性体過剰率の 1, 4 付加生成物を得ることができた。トランスメタル化によって発生させたロジウム炭素結合を含む中間体を経由して進むこの反応の触媒サイクルは、不斉反応に限らず他の新規有機合成反応に繋がる可能性が高い。



(3) 環拡張ポルフィリン金属錯体を基本骨格とする高機能性分子素材の設計と合成

ポルフィリンは4個のピロールと4個のメチン炭素からなる[18 π]芳香族化合物であるが、本プロジェクトの鍵化合物である「環拡張ポルフィリン」とは、5個以上のピロールとメチン炭素が交互に結合した環状共役化合物であり、真のポルフィリンホモログの化合物群である。これまでは、「環拡張ポルフィリンが安定に存在するかどうか？」さえ、明らかでなく、その関連化学は全く未開拓であった。最近、我々は、ピロールとペンタフルオロベンズアルデヒドからポルフィリン合成 (Rothmund-Lindsey 反応) を行う際に、通常の 10 倍の濃度条件で行うと、様々なサ

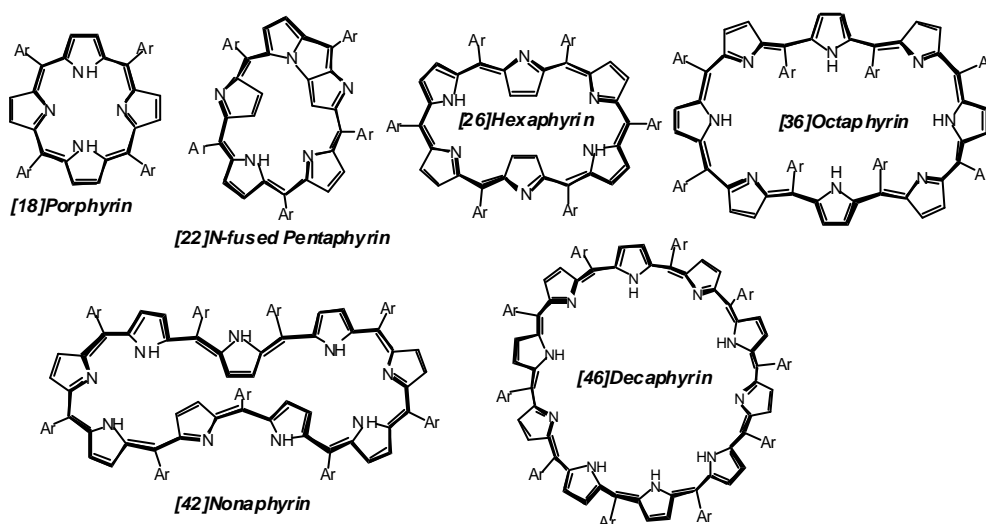
イズの環拡張ポルフィリンの一群が得られることを見いだした(J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 7190)。ペンタフィリンは、一つのピロールが反転してフューズした構造を取ることも明らかにした(Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40, 619)。

酸化触媒への利用も考慮し、パーフルオロ置換環拡張ポルフィリンの合成に成功した。これらパーフルオロ環拡張ポルフィリンは、通常の環拡張ポルフィリンと異なったコンフォメーションを取ることを単結晶構造解析で明らかにした。たとえば、ヘキサフィリンの8の字型の構造や、オクタフィリンの樽型構造を明らかにした。

また、ヘキサフィリンに銅イオンを作用させると2個の銅イオンを取り込んだ錯体が生成することも発見した。現在、銅イオン間のスピンスピン相互作用を検討中である。ニッケル、亜鉛などもよく似た構造を持つ金属2核錯体を与えることがわかった。

ペンタフルオロフェニル基を持つヘキサフィリンの4位のフッ素を選択的にアルコキシドで求核置換できることを見出し、ヘキサンに溶解するヘキサフィリンや水に溶けるヘキサフィリンを合成した。

ピロールと pentafluorobenzaldehyde の反応では、いろいろな環拡張ポルフィリンが生成し、分離などが非常に困難であった。これを改善すべく、dipyrromethane と pentafluorobenzaldehyde の反応をメタンスルホン酸でおこなったところ、偶数個のピロールを持つ環拡張ポルフィリンを環サイズ選択的合成に成功した。同様に、tripyrane からは、ヘキサフィリン、ノナフィリンを選択的に合成することがわかった。また、これまでは、環拡張ポルフィリンの合成にあたっては、ホルミル基の両オルト位に電子不足の置換基がついた芳香族アルデヒドしか用いることができなかったが、dipyrromethane を前駆体として用いることにより、いろいろな芳香族置換基をメゾに導入できることがわかった。



以上、本ミニプロジェクトにおいては、新規含金属有機分子群の創製と機能評価、ならびに、それらを活かした新しい分子変換法の開発を行った。また、共に研究遂行に携わってくれた大学院生諸君の確かな成長を肌で感じ、本プロジェクトの教育的効果もその成果の一つであることを付記したい。

主な研究成果外部報告

・学会報告等

(2-1) Tamio Hayashi, "Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition", the 223rd ACS National Meeting, 2002.4.7-4.11, Orlando, Florida, USA (招待講演)

(2-2) Tamio Hayashi, "Rhodium Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions", The 2002 Gordon Research Conferences on Organic Reactions and Processes, 2002.7.21-7.26, Bristol, USA (招待講演)

(2-3) Tamio Hayashi, "Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition", the ACS ProSpectives Conference Catalysis in Modern Organic Synthesis, 2003.3.2-3.5, Cambridge, Massachusetts, USA (招待講演)

(2-4) Tamio Hayashi, "Rhodium-Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond Forming Reactions", the 12th OMCOS Conference, 2003.7.6-7.10, Toronto, Canada (基調講演)

・論文発表等

(1-1) "Asymmetric Skeletal Rearrangement of Symmetrically α,α -Disubstituted α -Amino Aldehydes: A New Entry to Optically Active α -Hydroxy Ketones", T. Ooi, A. Saito, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3220-3221.

(1-2) "Isopropoxyaluminum 1,1'-Biphenyl-2-oxy-2'-perfluorooctanesulfonamide as a Catalyst for Tishchenko Reaction", T. Ooi, K. Ohmatsu, K. Sasaki, T. Miura, K. Maruoka, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 3191-3193.

(2-1) "Catalytic Cycle of Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Organoboronic Acids. Arylrhodium, Oxa- π -allylrhodium, and Hydroxorhodium Intermediates", T. Hayashi, M. Takahashi, Y. Takaya, M. Ogasawara, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 5052-5058.

(2-2) "A New Type of Catalytic Tandem 1,4-Addition-Aldol Reaction Which Proceeds through an (Oxa- π -allyl)rhodium Intermediate", K. Yoshida, M. Ogasawara, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 10984-10985.

(2-3) "Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Aryltitanium Reagents Generating Chiral Titanium Enolates. Isolation as Silyl Enol Ethers", T. Hayashi, N. Tokunaga, K. Yoshida, J. W. Han, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 12102-12103.

(2-4) "A New *cine*-Substitution of Alkenyl Sulfones with Aryltitanium Reagents Catalyzed by Rhodium: Mechanistic Studies and Catalytic Asymmetric Synthesis of Allylarenes", K. Yoshida, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 2872-2873.

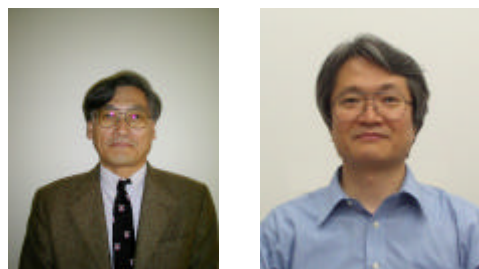
(3-1) "Perfluorinated *meso*-Aryl-Substituted Expanded Porphyrins", S. Shimizu, J.-Y. Shin, H. Furuta, R. Ismael, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 78-82.

(3-2) "Ring Size Selective Synthesis of *meso*-Aryl Expanded Porphyrins", R. Taniguchi, S. Shimizu, M. Suzuki, J. Shin, H. Furuta, A. Osuka, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 2505-2507.

(3-3) "Regioselective Nucleophilic Substitution Reaction of *meso*-Hexakis(pentafluorophenyl) Substituted [26]Hexaphyrin", M. Suzuki, S. Shimizu, J.-Y. Shin, and A. Osuka, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 4597-4601.

精密構造変換解析領域：キャビティリングダウン分光法による ハロゲンモノオキサイドラジカル反応の研究

工学研究科分子工学専攻 川崎昌博 橋本訓



本プロジェクトではレーザー光を用いて、化学反応キネティクスおよびダイナミクスの研究を行っている。具体的には、オゾン層破壊や地球温暖化など地球の大気中における化学反応を解明するための大気環境化学反応に関連するラジカル化学反応である。分子と光の相互作用ダイナミクス、および固体・表面の光物性をレーザ分光法、光電子分光法などを用いて研究している。

Cavity ring-down (CRD) 分光法は1988年にO'KeefeとDeaconにより発明されたレーザを用いた新規の高感度吸収測定法である。典型的なCRD分光法の装置図を左図に示す。主な原理としては、サンプルの入った

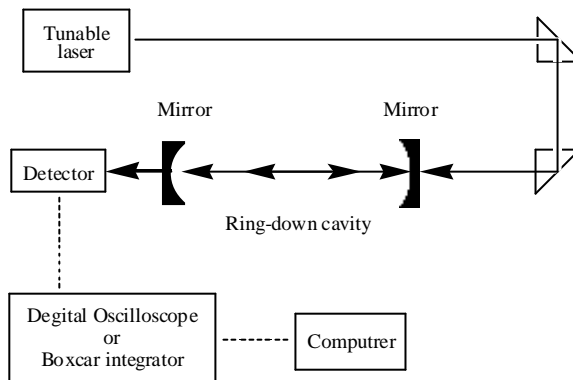


Fig. Schematic diagram of the typical cavity ring-down apparatus.

の両端に反射率の高いミラーをもつキャビティの一方からパルスレーザ光を照射し、キャビティ内で多重反射された結果出てくる光を他方で検出する。このキャビティ内での多重反射のため、レーザ光の通る光路は非常に長い(数km)ものとなり、サンプルによる吸収が数千倍に増幅されて観測される。そのため、吸収法であるにもかかわらず、最も感度の高いとされている発光法やイオン検出に近い高感度検出を可能にする。また、CRD分光法は従来から存在する吸収法を基礎にしているために、ほぼすべての物質に対して用いることができ、また非常に定量性がよい測定法である。また、CRD分光法では発光法やイオン検出と異なり全圧力を容易に変化させて測定を行うことが可能であり、このこともCRD分光法の利用範囲を広げている。

しかしながら、従来のCRD分光法の装置はレーザ光源としての大きなパルスレーザなどの必要性により、装置全体が高価な高価なものになりその利用範囲や利便性がかなり限られてきた。そこで、このCRD分光法の装置をより簡略なものにすることによって様々な分野へ応用が可能にしたいと考えている。具体的には、レーザ光源として連続光の半導体レーザ(400 nm - 1.5 μm)を使った分光法として、新たに開発されたIntegrated Cavity Output Spectroscopy (ICOS)法を用いて小型化を可能

にする。この ICOS 法は CRD 分光法より 100 倍近く高感度な測定法である。この ICOS 法をより簡略化し、他分野への応用性を広げる予定である。ICOS 法の装置の小型化研究によってこれまで分子分光学の分野において主に用いられてきたこの測定法が他の分野への利用が可能となると考えられる。実際には、水中の微量成分測定への利用や大気汚染物質のフィールドにおける測定への利用、またストップフロー法などの従来用いられてきた分析装置へ組み込みも可能になる。分析装置の測定感度の向上や装置の簡略化などに多大な貢献ができると考えられる。

(1)パルスレーザーを用いて酸化ハロゲンラジカルのひとつである IO ラジカルと海洋から発生するジメチルスルフィドとの反応速度定数の圧力依存性を調べた例を次の図 2 に示す

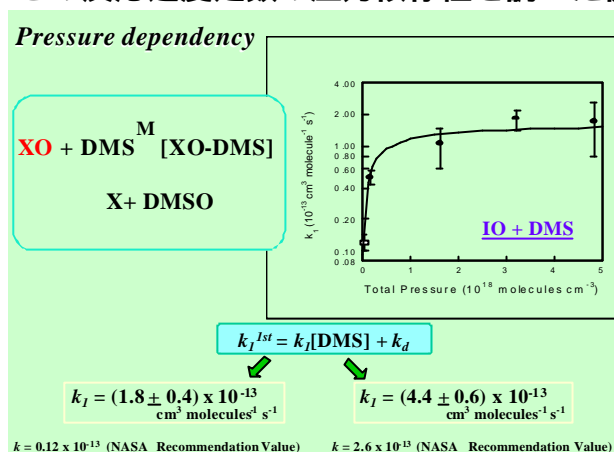


図 2 IO ラジカルとジメチルスルフィド

の反応速度定数圧力依存性

(2)半導体レーザーを用いて CO 分子の 2 倍音吸収スペクトルを 0.001 cm^{-1} の分解能で検出した例を図 3 に示す。

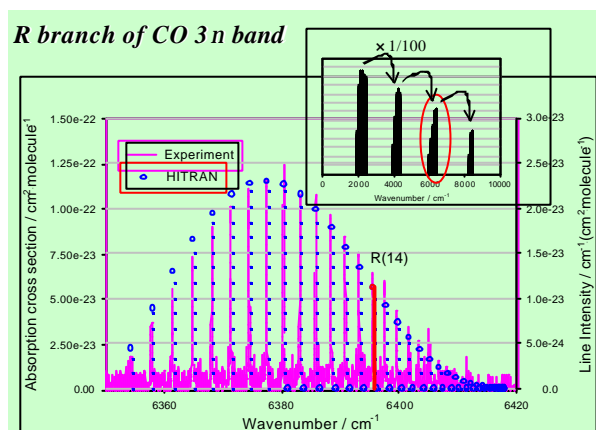


図 3 半導体レーザーによる CO 倍音吸収

主な研究成果外部報告

・学会報告等

(1)Cavity Ring Down Spectroscopic Study of the Reactions of Halogen Atoms and Halogen Monoxide Radicals with Dimethylsulfide

Y. Nakano, S. Enami, S. Nakamichi, S. Hashimoto, M. Kawasaki, T. J. Wallington

17th International Symposium on Gas Kinetics (2002)

Essen, August 24 - 29, 2002

(2)"Cavity Ring Down Spectroscopic Studies of Reactions"*

M. Kawasaki

Kobe International Symposium 2002: Molecular Structure and Dynamics

2002. 10. 31 - 11.02 Rokko Oriental Hotel

(3)Applications of Cavity Ring Down Spectroscopy to Atmospheric Reaction Kinetics of Dimethylsulfide

S. Enami, Y. Nakano, S. Nakamichi, S. Hashimoto, M. Kawasaki

8TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ATMOSPHERIC SCIENCES AND APPLICATIONS TO AIR QUALITY, Tsukuba, 2003.3

(4)Cavity Ring-Down Studies of Atmospheric Important Reactions of Iodine Compounds

Shinichi Enami/Junya Ueda/Yukio Nakano/Satoshi Hashimoto/Masahiro Kawasaki

21st International Congress on Photochemistry, Nara, 2003.7.26-31

論文発表等

1) Isotope $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio measurements of water vapor by use of the third overtone band region with cavity ring-down and photoacoustic spectroscopic techniques,

K. Samura, S. Hashimoto, M. Kawasaki, E. Kagi, T. Ishiwata, Y. Matsumi

Appl. Opt., 2002, **41**, 2349-2354.

2) Cavity ring-down study of the visible absorption spectrum of the phenyl radical and kinetics of its reactions with Cl, Br, Cl_2 , and O_2

K. Tonokura, Y. Norikane, M. Koshi, Y. Nakano, S. Nakamichi, M. Goto, S. Hashimoto, M. Kawasaki, M.P.S. Andersen, M.D. Hurley, T.J. Wallington

J. Phys. Chem., 2002, **A 106** (24): 5908-5917.

3) Temperature and pressure dependence study of the reaction of IO Radicals with Dimethyl Sulfide by Cavity Ring-Down Laser Spectroscopy

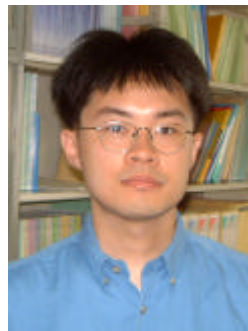
Y. Nakano, S. Enami, S. Nakamichi, S. Aloisio, S. Hashimoto, M. Kawasaki

J. Phys. Chem. A (in press)

精密構造変換解析：分子論的描像に立脚した溶媒ダイナミクスの理論研究

工学研究科分子工学専攻 代表者 佐藤 啓文

支援・助言担当事業推進担当者 榊 茂好



本プロジェクトは、現実の実験に即した実践的化学反应理論の構築とそれに基づく反応過程の分子論的な理解を目的としている。我々が具体的なターゲットとしている遷移金属錯体を含む触媒反応や種々の有機合成反応など、実際の化学反应の多くは溶液内で進行しており、溶媒が反応の成否にしばしば大きな影響を与えることはよく知られている。しかしながらこれら現実的で複雑な系における溶媒効果については巨視的な観点に基づいた現象論的考察しかなされていないのが現状である。本プロジェクトでは化学反应において溶媒が果たす役割を分子論的描像に立脚して明らかにし、ダイナミクスを含めた種々の過程の理解を目指している。

(1) 溶媒再配置エネルギーの微視的起源

溶媒の性質を知る上で鍵となる物理量の一つは溶媒再配置エネルギー()である。これは溶質分子の電子構造の変化によって引き起こされる、新たな溶媒和状態への溶媒分子の緩和に対応している。また、この物理量を計算できれば、平衡状態近傍での揺らぎについての情報を引出すことが可能である。最近我々は、量子化学と分子性液体の統計力学理論の組み合わせることで多原子分子系の が第一原理的に算出できることを示した。本プロジェクトではこの方法を発展させ、 を溶質分子を構成する原子毎の寄与に分割する方法や、 を溶媒分子からの静電的および非静電的相互作用に分割する方法を提案した。こうした分割法により、溶質分子を構成する原子を単位として溶媒和の揺らぎを考察することが初めて可能となった。

観測量 は、平衡状態回復に伴う溶媒和自由エネルギー変化であり、必ず正となる。しかしながら、原子を単位として考えた場合は正負の寄与の和となることが分かった。これは、溶媒和構造は構成原子(部位)間のバランスで決定しており、特定の部位にとってエネルギー的に安定な構造が、隣接する部位にとっても必ずしも安定とは限らないことに由来している。つまり単一の(溶質)分子と言えども、溶媒和およびその揺らぎが原子レベルでは不均一であることを示唆している。

(2) 溶質分子の電子状態変化を記述する新しい方法

溶媒和は溶質分子の電子状態を変化させていることはよく知られているが、その変化の原子レベルの考察は全くなされていない。殊に上述した溶媒和の不均一性は電子状態の不均一な変化を強く示唆しており、非常に興味深い。そこで溶質分子の電子エネルギーを原子レベルに分割する方法を提案し、水中の互変異性化反応に適用した(図 2-1)。その結果、溶媒和と溶質の電子状態変化、それぞれにおける不均一性はお互いに打ち消し合う傾向にあることが分かった。例えば、水素結合のような強い溶媒和を受ける原子 A と、比較的弱い溶媒和しか受けない原子 B が結合して分子を構成する場合、原子 A においては強い溶媒和によるエネルギー安定化とともに電子状態変化に伴う大きなエネルギー不安定化を受けるので、結果として原子 A 近傍全体と原子 B 近傍全体でのエネルギー変化はそれほど大きな差異がない、と見る事ができる。

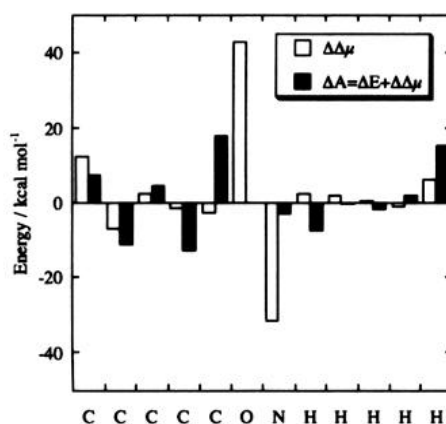


図 2-1: 2-pyridone の互変異性化反応における溶媒和。横軸は構成原子、縦軸は溶媒和に伴うエネルギー変化 (□: 溶媒和自由エネルギー、■: 溶媒和自由エネルギーおよび溶質分子の電子状態変化の和、それぞれの各原子に対する寄与) である。溶媒和自由エネルギーの差は 30~40kcal/mol と大きい、A の変化量は半分程度になる。

(3) 様々な遷移金属錯体の溶媒和構造 (小野紘平・河本一平)

金属錯体が水和構造については、これまで理論的な検討があまりなされていない。そこで微視的溶媒和構造が計算できるである RISM-SCF 法および RISM 法を用いて、水中のシスプラチンや $\text{Ru}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ の溶媒和構造およびその溶媒和エネルギーについて検討を行った。

以上のように、本ミニプロジェクトにおいては、化学反応の溶媒和ダイナミクスの理解のために、基礎的方法論の開発と応用を行っている。殊に(1)で述べた溶媒の揺らぎを取り扱う方法はダイナミクス理論の展開に直接関係しており、今後も検討を続ける予定である。

主な研究成果外部報告

・ 学会報告等

- (1-1) 佐藤啓文, "溶液内分子の電子状態変化と溶媒緩和", 第 25 回溶液化学シンポジウム, 2002. 9. 26-28, 大阪大学 (招待講演)
- (1-2) Hirofumi Sato, Shigeyoshi Sakaki, "Ab initio Theoretical Study of Chemical Reaction in Solution: RISM-SCF/MCSCF approach", XIth International Congress of

Quantum Chemistry, 2003.7.20-26, Univ. of Bonn, Germany

(2-1) 佐藤啓文, "溶媒和に伴う分子の電子状態変化", 分子研研究会 高精度大規模理論計算が開く新しい分子科学, 2002. 11. 29-12. 1, 岡崎国立共同研究機構 (招待講演)

(2-2) 佐藤啓文, 榊茂好, "溶液内分子のエネルギー分配法", 理論化学討論会, 2003.5.13-5.15, 岡崎国立共同研究機構

(2-3) 山崎健, 佐藤啓文, 平田文男, "溶液中分子の電子状態理論: スペクトル表示を用いた分子間相互作用の記述", 理論化学討論会, 2003.5.13-5.15, 岡崎国立共同研究機構

(3-1) 河本一平, 佐藤啓文, 榊茂好, "ルテニウム錯体の水和: 構造とエネルギーの理論的研究", 理論化学討論会, 2003.5.13-5.15, 岡崎国立共同研究機構

(3-2) 中島晋吾, 佐藤啓文, 榊茂好, "シリルおよびゲルミル架橋錯体の構造と結合性の理論的研究", 理論化学討論会, 2003.5.13-5.15, 岡崎国立共同研究機構

(3-3) Shigeyoshi Sakaki, Tatsunori Takayama, Manabu Sugimoto, Hirofumi Sato, "Unusual Reaction of $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)$ with SiH_4 and Its Participation to Catalytic Reaction Mechanism", XIth International Congress of Quantum Chemistry, 2003.7.20-26, Univ. of Bonn, Germany

(3-4) Hitoshi Tamura, Hideki Yamazaki, Hirofumi Sato, Shigeyoshi Sakaki, "Unusual Ir(V) Complex and Its Participation to C-H s-Bond Activation of Benzene", XIth International Congress of Quantum Chemistry, 2003.7.20-26, Univ. of Bonn, Germany

・論文発表等

"Enthalpy and Entropy Decomposition of Free-Energy Changes for Side-Chain Conformations of Aspartic Acid and Asparagine in Acidic, Neutral, and Basic Aqueous Solutions", T. Kimura, N. Matubayasi, H. Sato, F. Hirata, M. Nakahara, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 12336-12343.

"Theoretical Study on Electronic and Solvent Reorganization Associated with a Charging Process of Organic Compounds: I. Molecular and Atomic Level Description of Solvent Reorganization", H. Sato, Y. Kobori, S. Tero-Kubota, F. Hirata, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 2753-2760.

精密構造変換解析：ダイオキシン分子アニオン分解過程の理論的研究

工学研究科分子工学専攻 代表者 笛野 博之

支援・助言担当事業推進担当者 田中 一義

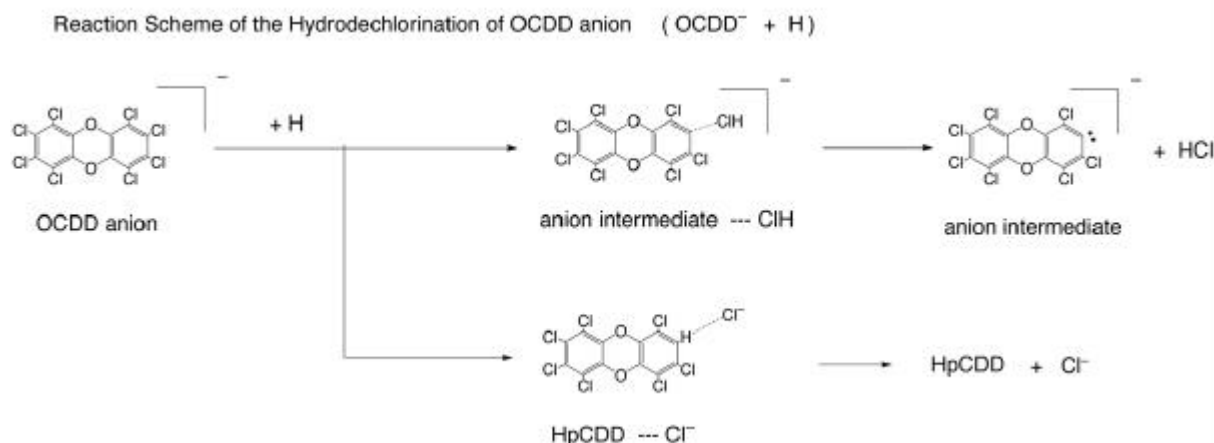


本プロジェクトでは、極めて高い毒性を示すダイオキシン類の抑制・除去を目指し、生成・分解反応過程の理論的解析を行った。研究対象として、(1)ダイオキシン分子アニオン分解過程、(2)フェナントレンを出発物質とするジベンゾフラン生成機構を取り上げた。以下では、これらの成果を紹介する。

(1)ダイオキシン分子アニオン分解過程

ダイオキシン類には極めて高い毒性を示す物質が含まれ、大きな環境問題となっており、除去技術の確立が強く求められている。そのため、ダイオキシン類のより効率の良い分解過程を探し出すことが必要となる。ダイオキシン類であるポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン(PCDD)の無塩素置換体は毒性がほとんどなく、ダイオキシン脱塩素化反応は、ダイオキシンを無害化する処理技術として重要なものである。PCDDは正の電子親和力を持ち、そのアニオンがエネルギー的に中性分子より安定となる。アニオン状態からの分解反応は中性状態のものとは異なると考えられ、その反応性は興味深い。そこで、octachlorodibenzo-p-dioxin(OCDD)を取り上げ、OCDDアニオンのH原子による脱塩素化反応を密度汎関数法 B3PW91/6-31G** 法により理論的に解析・検討した。

脱塩素化反応には HCl を脱離する経路と heptachlorodibenzo-p-dioxin(HpCDD)と



Cl[?] に解離する経路があることがわかった。我々の OCDD 中性分子の脱塩素化反応の結果と違い、各々の経路において、H が Cl を引き抜く際、及び H が芳香環に付加する際の活性化障壁が存在せず、加えて百数十 kcal/mol の発熱反応であるので、容易に反応が進行すると考えられる。また、中性状態の場合と異なり、安定な σ -complex 中間体は存在しない。

(2) フェナントレンを出発物質とするジベンゾフラン生成機構

ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDF)はダイオキシン類の一種であり、生成機構の一つとして多環芳香族炭化水素(PAH)から生成することが報告されている。本研究では、PAH の一種であるフェナントレンが酸素原子と反応し、ジベンゾフランを生成する機構を分子軌道計算により解析した。

図1のように、フェナントレンが一重項及び三重項の酸素原子と反応し、分子内で酸素原子が架橋する構造(中間体)を経てジベンゾフランが生成する反応機構について検討した。MP2/6-31G* 法により得られた相対エネルギー値を図1に示した。三重項状態においては、フェナントレンに酸素原子が付加する過程の活性化エネルギーが74.8kcal/mol と高い。そして、生成物ではアセチレンが三重項状態であった。また、一重項状態はアセチレンの基底一重項状態へつながる経路であり、活性化エネルギーは求められていないが、三重項状態より反応が進行しやすいと言える結果となった。

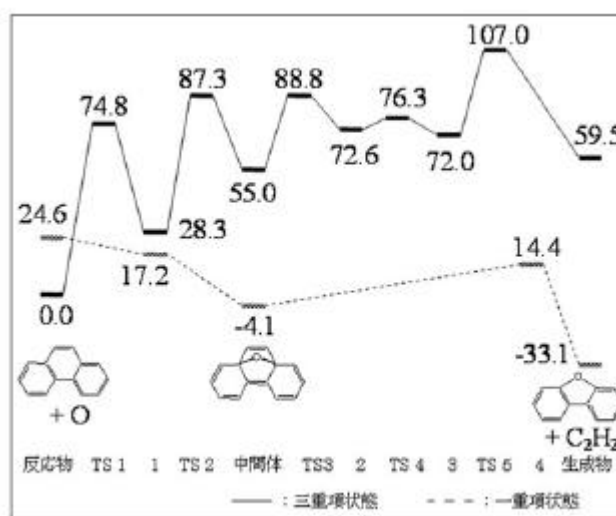


図1 MP2/6-31G* 法によるジベンゾフラン生成反応経路における相対エネルギー値 (kcal/mol)

以上、本ミニプロジェクトにおいては、ダイオキシン分子アニオン分解、及びフェナントレンを出発物質とするジベンゾフラン生成機構の理論的解析を行った。これらの成果はダイオキシン類の抑制・除去技術の確立に寄与すると期待される。

主な研究成果外部報告

・学会報告等

中筋健介、笛野博之、田中一義、“フェナントレンを出発物質とするジベンゾフラン生成機構に関する理論的研究”、日本化学会第83春季年会、2003.3.28-31、早稲田大

・論文発表等

“Theoretical Study of the Dechlorination Reaction Pathways of Octachloro-dibenzo-*p*-dioxin”, H. Fueno, K. Tanaka and S. Sugawa *Chemosphere*, 2002, **48**, 771-778.

精密構造変換解析：再配列エネルギーと振電相互作用に関する研究

工学研究科分子工学専攻 佐藤 徹、今堀 博

フラレンの電子移動反応においては、再配列エネルギーの核因子の寄与が重要であることが実験的に知られている (H. Imahori et al. Chem. Phys. Lett. 263(1996)545.). 本研究では再配列エネルギーを制御することを目指し、フラレンにおける再配列エネルギーを振電相互作用の観点から理論的に検討している。1 電子移動したフラレン、すなわち C_{60} モノアニオンの電子構造は t1u x Hg Jahn-Teller モデルで解析することができる。1 次振電相互作用のみを考慮するとき、このモデルハミルトニアンは $SO(3)$ の高い対称性を有し、自発的に対称性の崩れた基底状態は無限の縮重をもつ。しかし、2 次の振電相互作用を考えると、無限の縮重はとけ、 D_{5d} あるいは D_{3d} の対称性をもつ極小と D_{2h} の対称性の鞍点が断熱ポテンシャル面上に生じる。本研究では、8 つある Hg 振動モードのそれぞれについて、Jahn-Teller 断熱ポテンシャルを系統的に調べている。 D_{5d} 構造に対する各モードごとの再配列エネルギーを下に示す。

Table: Reorganization energy of D_{5d} C_{60} monoanion

mode	frequency/cm-1	Reorganization Energy/meV
Hg(1)	294.8	5.7
Hg(2)	475	6.65
Hg(3)	761.3	10.9
Hg(4)	827.6	2.77
Hg(5)	1182	3.44
Hg(6)	1325	0.45
Hg(7)	1546	10.5
Hg(8)	1772	14.6

このうち、Hg(3), Hg(7), Hg(8) が大きな再配列エネルギーを持つことがわかり、必ずしも低振動のモードの安定化が大きいわけではないことがわかった。

論文発表

“Jahn-Teller Effect in Circulenes”, T. Sato et al., *Adv. Quant. Chem.* in press.

生体関連物質化学の研究領域: **金属酵素機能発現錯体の精密設計と反応解析**

工学研究科分子工学専攻 代表者 人見 穰

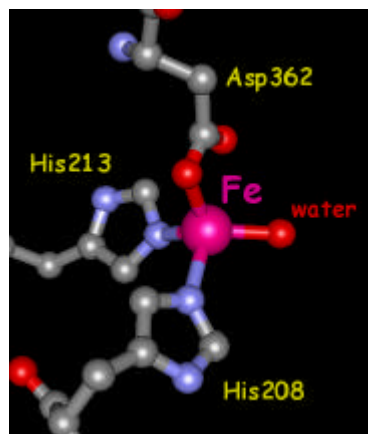
支援 助言担当事業推進担当者 森島 績



本プロジェクトは金属錯体の精密設計による金属酵素反応機構の解明と金属酵素類似機能発現人工システムの構築を目指している。現在、(1) 単核非ヘム鉄酵素の配位構造の精密再現, (2) 酸素添加酵素の反応機構解明, (3) 配位子設計による人工金属酵素の構築, (4) 高原子価活性種の安定化に基づく選択酸化触媒の開発を中心に研究を行っている。以下ではこれらの研究対象毎の成果を紹介する。

(1) 単核非ヘム鉄酵素の配位構造の精密再現 (協力研究者: 吉田裕志, 内田圭介)

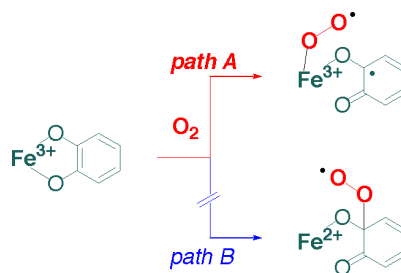
ヘム酵素同様, 単核非ヘム鉄酵素も様々な基質の水酸化及び環化反応を行う。しかし, 鉄高原子価状態を安定化するヘム骨格を持たない単核非ヘム鉄酵素が如何にして酸化活性種を生成しているのかは現在も不明である。単核非ヘム鉄酵素に共通して見られる鉄配位構造 (図 1-1) を精密に再現する非ヘム鉄モデル錯体を設計・合成し, その酸素添加反応を詳細に解析することによりこの問題に迫る。今回, C-clamp 型構造ユニットを配位子に組み込むことにより, この特異な配位構造の再現に成功した。現在, この錯体の反応活性について検討中である。



(図 1-1) 単核非ヘム鉄酸素添加酵素の鉄配位構造

(2) 酸素添加酵素の反応機構解明 (協力研究者: 多勢雄一郎, 吉田裕志, 吉田将人)

カテコールの intradiol の位置に酸素原子を挿入するカテコール二原子酸素添加酵素は, 活性中心に鉄三価イオンを有している。しかし, 如何にして酸素分子がカテコールに取り込まれるのかは未だ明らかではなかった。今回, 様々な酵素モデル錯体の合成と低温下における反応解析を行い, これまでの定説を覆す結果を得た。すなわち, 酸素分子がまずカテコール部位ではなく鉄中心に結合することを明らかにした (図 2-1)。また, 酸素-酸素結合の開裂様式により酸素原子添加

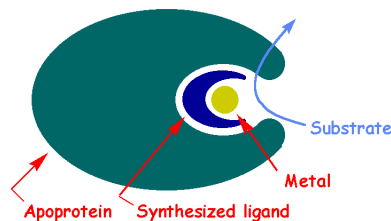


(図 2-1) カテコラート鉄三価錯体と分子状酸素の反応

位置が制御されていることも明らかにした。

(3) 配位子設計による人工金属酵素の構築 (協力研究者 : 向井英史 , 吉村英哲)

金属酵素の活性部位は蛋白質に囲まれており, 通常形成しやすいビス配位金属錯体あるいはオキソ架橋二核錯体が形成することはない。これによって, 金属酵素の活性中心は基質や水分子の配位可能な配位座を持ち, 酵素機能発現能の源となっている。本研究では反応活性な低配位金属錯体を水中で構築するために, アポ蛋白質の



(図 3-1)人工金属酵素の概念図

疎水空孔を利用した (図 3-1)。アポ蛋白質の疎水空孔への挿入を目的として設計された窒素 2 座配位子は水溶液中, 亜鉛イオンとビス配位錯体を形成するが, アポ蛋白質存在下では 1:1 錯体を形成した。また, この配位子からなる亜鉛錯体はアポ蛋白質存在下でのみ顕著な加水分解能を示した。

(4) 高原子価活性種の安定化に基づく選択酸化触媒の開発 (協力研究者 : 吉田 直史)

高原子価活性種の安定化を目指した電子構造設計に基づく新規な構造を有する非ヘム鉄錯体酸化触媒の開発を目指している。カテコールを配位子にもつ新規金属錯体を設計し, 現在, その合成を行っている。

以上, 本プロジェクトにおいて単核金属酵素の反応機構に関する重要な発見がなされた。また, 人工金属酵素の構築に関して有用な知見を得ることができた。

主な研究成果外部報告

学会報告等

- (1-1) 内田圭一, 人見 穰, 船引卓三, “2-His-1-carboxylate facial triad 構造を有する新規配位子の設計と合成”, 日本化学会 第 83 回春季年会, 2003.3.18-21, 東京
- (2-1) 多勢雄一郎, 人見 穰, 船引卓三, “三座配位子を用いた非ヘム鉄(III)錯体によるカテコール酸素添加反応”, 日本化学会 第 83 回春季年会, 2003.3.18-21, 東京
- (2-2) 吉田将人, 人見 穰, 船引卓三, “非ヘム鉄(III)カテコラート錯体の反応性に及ぼす立体効果”, 日本化学会 第 83 回春季年会, 2003.3.18-21, 東京
- (2-3) 吉田裕志, 人見 穰, 船引卓三, “カテコールのエクストラジオール型酸素添加機構”, 日本化学会 第 83 回春季年会, 2003.3.18-21, 東京
- (2-4) Takuzo Funabiki, Masato Yoshida, Hiroshi Yoshida, Yuichiro Tase, Akira Ando, Yutaka Hitomi, “On the Mechanisms of Oxygenations of Catechols by Oxygenases and Their Model Complexes”, 11th International Conference on Biological Inorganic Chemistry, 2003.7.19-23, Cairns, Australia
- (2-5) Yutaka Hitomi, “Model Studies on the Mechanisms of Catechol Dioxygenases”, Symposium on Biological Inorganic and Related Chemistry, 2003.8.11, Kyoto, Japan
- (3-1) 吉村英哲, 人見 穰, 船引卓三, “錯体—蛋白質ハイブリット触媒の開発”, 日本化学会 第 83 回春季年会, 2003.3.18-21, 東京

論文発表等

- (2-1) “非ヘム鉄酸素添加酵素モデル研究から触媒開発へのアプローチ”, 触媒, 2003, 45, 44-49.

精密構造変換解析研究領域：生体系と表面相互作用系の光・電子過程

工学研究科合成・生物化学専攻

代表者 中辻 博 分担者 江原 正博、長谷川 淳也、福田 良一



代表者 中辻 博

分担者 江原 正博

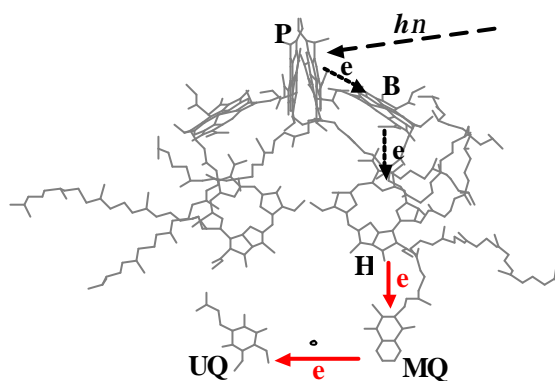
分担者 長谷川 淳也

分担者 福田 良一

本プロジェクトでは、生体分子系の光・電子過程、表面 分子相互作用系の電子状態や触媒作用、および重原子を含む系における相対論効果に関する理論研究を行った。以下に、これらの研究の成果を報告する。

(1) 生体分子系の光・電子過程

光合成反応中心における電子移動(bacteriopheophytin(H)-menaquinone(MQ)-ubiquinone(UQ))の energetics について、反応に伴う構造緩和と周辺残基が色素の電子状態に及ぼす影響について研究した。図 1-1 に光合成反応中心における電子移動を示す。気相中の色素の電子親和力は $H > MQ = UQ$ であり実際の電子移動を説明できない。蛋白質の効果を含めると、UQ, MQ の電子親和力は気相中より約 30 kcal/mol 程度大きくなり、H の電子親和力を上回り、反応熱の計算値は実験値をほぼ再現した。

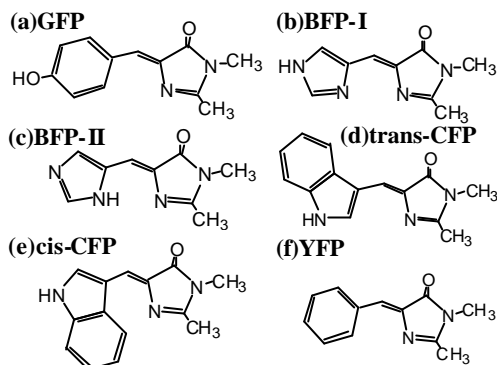


(図 1-1) 光合成反応中心における電子移動

即ち、周辺のアミノ酸残基が色素の電子親和力を調節し、電子移動に重要な役割を果たしている事が明らかになった。また、反応に伴う構造緩和をQM/MM法で研究したが、構造の変化は小さく、反応の駆動力は周辺残基によって調節された色素の電子親和力にあることが明らかになった。

また、生体分子の吸収・発光スペクトルに SAC-CI 法を応用し、生体光化学反応機構の研究を行っている。一例として、オワンクラゲ(Aequorea victoria)に含まれる GFP(緑色蛍光タンパク質)と幾つかの mutant(図 1-2)の分子構造を決定するために、SAC-CI 法を用いて、各分子の異性体の励起・蛍光エネルギーについての計算を行った(表 1-1)。結果は実験値をよく再現している。これまで BFP と CFP の基底状態の構造

が不確定であったが、今回の結果は、それぞれ BFP-II と trans-CFP の構造をとることを示唆している。



(図 1-2) GFP および変異体の色素構造

表 1-1. GFP とその変異体の色素の励起・蛍光エネルギー

Molecule	Excitation energy (eV)		Fluorescence energy (eV)	
	SAC-CI		SAC-CI	
	Gas ^a	Protein ^b	Gas	Protein
GFP	3.23	3.21	3.12	2.70
BFP-I	3.41	3.16	2.92	
BFP-II	3.11	3.22	3.25	2.77
cis-CFP	3.15		2.68	
trans-CF	2.99		2.84	2.55
YFP	3.33		3.44	2.81

^aGas phase calculations. ^bElectrostatic effect is included by point-charge model.

(2) 表面 分子相互作用系の電子状態および触媒作用

金属表面に吸着した分子の光電子スペクトルは、表面と吸着分子の相互作用を分光学的に研究することができる重要な研究手法であるが、理論的にはイオン化状態と金属 吸着分子間の電子移動の両者を精度良く記述することが重要である。本研究では、励起状態やイオン化状態など様々な電子状態を精密に記述することができる SAC-CI 法と、表面 分子相互作用系において電子移動が重要である系に有効である Dipped Adcluster Model (DAM) 法を結合することにより、固体表面の光電子スペクトルの詳細な理論研究を行った。ここでは、Ni (001)表面上における CO 分子の吸着構造、吸着エネルギーおよびイオン化スペクトルの結果について示す。

Ni (001)表面上における CO 分子の吸着のモデルとして、CO/Ni₅を用いた。on-top 吸着における吸着構造と吸着エネルギーの結果を表 2-1 に示す。DAM+SAC-CI 法による結果は、吸着構造および吸着エネルギーともに実験値とよく一致した。また、電子移動を考慮しないクラスターモデル(CM)では CO 分子の吸着が再現できないことがわかる。

表 2-1. Ni 表面 CO の吸着構造と吸着エネルギー

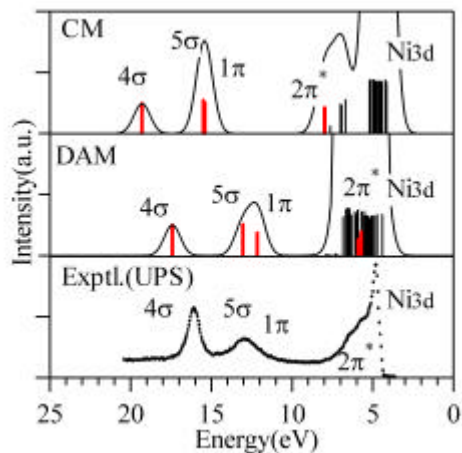
	実験	DAM+SAC-CI	CM+SAC-CI
R _{C-O} ()	1.13	1.16	-
R _{Ni-C} ()	1.80	1.90	吸着せず
E _{ad} (eV)	1.3	1.4	吸着せず

表 2-2 に気相の CO 分子と Ni (001)表面に吸着した CO 分子のイオン化ポテンシャル (I.P.)の比較を示す。また、図 2-1 には理論スペクトルと光電子スペクトルを比較する。表面吸着系では、Ni 表面からの電子供与によって生成された *軌道からのイオン化に帰属されるピークが、最も低エネルギー領域に出現することが理論的に示された。また、表面との相互作用により、全体的に I.P.は気相分子の場合と比べて低エネルギー側にシフトするが、DAM+SAC-CI 法はこれをよく再現した。CM ではこれらのピークの位置をうまく再現できない。また、CO 分子の 軌道のピークは、表面の d 軌道

との相互作用により、他の軌道より気相分子からのシフトが小さいが、理論はこれについても良い結果を与えた。

表 2-2. CO 分子および Ni(001)表面に吸着した CO 分子のイオン化エネルギー (eV)

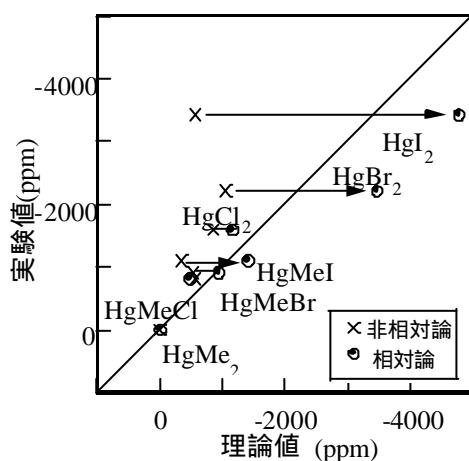
軌道	実験	表面		気相	
		DAM+SAC-CI	CM+SAC-CI	実験	SAC-CI
2 *	6.0	5.9	8.0	----	---
1	12.5	12.2	15.4	16.91	17.00
5	13.0	13.2	15.5	14.01	13.79
4	16.2	17.5	19.3	19.72	19.66



(図 2-1) CO/Ni(001)系の実験および理論スペクトル

(3) 重原子を含む系 相対論効果の重要性

重金属を含む系では、相対論的效果が、電子状態に対して重要な寄与をする。本研究では、相対論的效果を考慮し、重原子を含む分子のプロパティを精度良く予測できる理論の開発を行った。図 3-1 に、水銀化合物の ^{199}Hg -NMR 化学シフトの理論値と実験値の比較を示す。水銀核 NMR の化学シフトの起源が相対論効果そのものであり、非相対論に基づく理論では、化学シフトを説明できない。本研究による相対論的效果を考慮した理論により、水銀核のような重金属核の NMR 化学シフトを精度良く予測することが可能となった。



(図 3-1) ^{199}Hg -NMR 化学シフトの理論値と実験値の比較

主な研究成果外部報告

・学会報告等

- (1-1) 藤本和宏、長谷川淳也、中辻博、“SAC-CI 法による GFP およびその変異体の励起状態に関する理論的研究”、理論化学討論会、2003.5.13-15、分子科学研究所
- (1-2) 長谷川淳也、一色潤貴、中辻博、“開環テトラピロール化合物の励起状態に関する理論的研究”、理論化学討論会、2003.5.13-15、分子科学研究所
- (1-3) J. Hasegawa, K. Fujimoto, M. Isshiki, and H. Nakatsuji, “SAC-CI applied to biomolecular spectroscopy”, XIth International Congress of Quantum Chemistry 2003, 7.20-26, 2003, Bonn, Germany
- (2-1) 倉本圭、江原正博、中辻博、“金属表面吸着分子の光電子スペクトルに関する理論研究：DAM+SAC-CI の応用”、理論化学討論会、2003.5.13-15、分子科学研究所
- (2-2) 松宗憲彦、倉本圭、中辻博、“Pt(111)表面に吸着した NO 分子の構造と振動スペクトルに関する理論的研究：DAM 法の応用”、理論化学討論会、2003.5.13-15、分子科学研究所
- (2-3) K. Kuramoto, M. Ehara, and H. Nakatsuji, “Theoretical study on the photoelectron spectroscopy of the surface adsorbate using the DAM(Dipped Adcluster Model)+SAC-CI method”, XIth International Congress of Quantum Chemistry 2003, 7.20-26, 2003, Bonn, Germany
- (3-1) 福田良一、中辻博、“重原子核 NMR 化学シフトの理論的研究 相対論及び置換基の効果”、理論化学討論会、2003.5.13-15、分子科学研究所
- (3-2) R. Fukuda, M. Hada, and H. Nakatsuji, “Relativistic and electron correlation effects on the magnetic shielding constants of heavy elements: the quasi-relativistic GIAO-MP2 study” XIth International Congress of Quantum Chemistry 2003, 7.20-26, 2003, Bonn, Germany

・論文発表等

- (1-1) “Energetics of the Electron Transfer from Bacteriopheophytin to Ubiquinone in the Photosynthetic Reaction Center of Rhodospirillum rubrum: Theoretical Study”, J. Hasegawa, M. Ishida, H. Nakatsuji, Z. Lu, H. Liu, W. Yang, *J. Phys. Chem. B* 2003, **107**, 838-847.
- (1-2) “Electronic Excitations of the Green Fluorescent Protein Chromophore in its Protonation States: SAC/SAC-CI study”, A. K. Das, J. Hasegawa, T. Miyahara, M. Ehara, and H. Nakatsuji, *J. Comp. Chem.* 2003, in press.
- (2-1) “Outer- and inner-valence ionization spectra of N₂O and HN₃: SAC-CI study”, M. Ehara, S. Yasuda, H. Nakatsuji, *Z. Phys. Chem.* 2003, **217**, 161-176.
- (2-2) “Theoretical investigation on the valence ionization spectra of Cl₂O, ClOOCl, and F₂O by correlation-based configuration interaction methods”, P. Tomasello, M. Ehara, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* 2003, **118**, 5811-5820.
- (3-1) “Quasirelativistic theory for the magnetic shielding constant. I. Formulation of Douglas-Kroll-Hess transformation for the magnetic field and its application to atomic systems”, R. Fukuda, M. Hada, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* 2003, **118**, 1015-1026.
- (3-2) “Quasirelativistic theory for the magnetic shielding constant. II. Gauge-including atomic orbitals and applications to molecules”, R. Fukuda, M. Hada, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* 2003, **118**, 1027-1035.

新規物質創製変換研究領域: **有機金属反応剤の精密構造制御に基づいた**

新しい分子変換法の開拓

工学研究科合成・生物化学専攻 代表者 杉野目道紀, 分担者 伊丹健一郎

支援・助言担当事業推進担当者 北川進

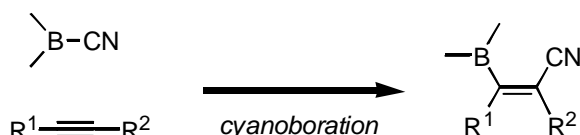


本プロジェクトは、比較的安定で単離することが可能な有機金属化合物として有機ホウ素、有機ケイ素化合物に注目し、中心金属上での官能基導入等による精密構造制御により、新しい反応特性を発現させることを目的とした研究である。具体的には、(1) 置換基交換反応の制御に基づく多官能性有機金属反応剤の開発、(2) 配位性制御基を有する有機金属反応剤の開発を行った。

(1) 置換基交換反応の制御に基づく多官能性有機金属反応剤の開発 (ニッケル及びパラジウム触媒によるアセチレンの分子内シアノ化反応)

複数の反応性置換基や反応制御官能基を中心金属上に有する多官能性有機金属反応剤は、画期的な選択的有機合成法の開発を可能とする新しい有機反応剤として注目され始めている。しかしながら、このような多官能性反応剤の調製には大きな困難を伴うことが多く、新しい方法の提供が求められてきた。本プロジェクトにおいては、金属上での配位子交換反応を利用して初めて調製される多官能性有機金属反応剤を利用した、新しい有機合成反応について研究を行った。

アセチレンに対する含シアノ結合の付加反応は、 α,β -不飽和ニトリル類の合成法として重要であり、これまでシアン化水素、シリルシアニド、アシルニトリルなどの遷移金属触媒付加反応が報告されている。用いるシアノ化合物に由来する様々な置換基が β 位に導入されるため、同様の付加反応を起こす新しいシアノ化合物の開発と、効果的な触媒反応条件の探索が望まれている。我々は、シアノ化合物としてシアノボランを用いる、「シアノ化反応」に注目した。シアノボランはごく最近我々が

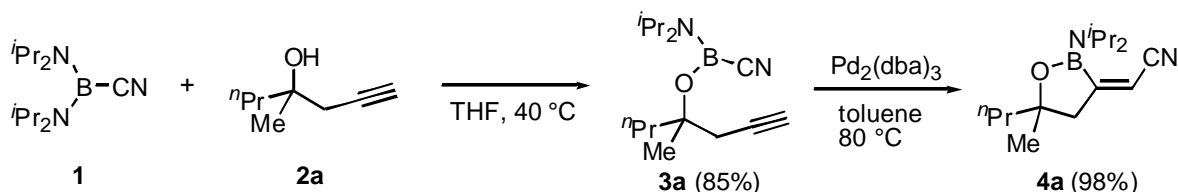


アルデヒドのシアノ化反応における興味深い反応性を初めて明らかにした化合物群であり、アセチレンへの付加反応により合成中間体として有用な、 α,β -ボリル- α,β -不飽和ニトリルを与えることが期待される。しかしながら、アセチレンとシアノボラ

ンの反応を様々なパラジウム触媒の存在下で行っても、収率の良い付加反応は進行しなかった。そこで、分子内シアノホウ素化反応を検討することとした。

分子内シアノホウ素化反応に用いる基質は、ホウ素上にシアノ基とアセチレン部位を有する置換基を有している必要があるが、このような化合物の合成はこれまで確立されていなかった。我々はこのような化合物を簡便に得る方法として、ジアミノシアノボランの二つのアミノ基のうち一つを、ホモプロパルギルアルコールと交換する方法を検討することにした。

シアノボラン **1** とホモプロパルギルアルコール **2a** の反応は 40 で進行し、選択的アミノ？アルコキシ交換反応により、シアノボリルエーテル **3a** が高収率で得られた。**3a** を様々な遷移金属触媒の存在下で反応させた結果、パラジウム及びニッケル錯体を触媒量用いると、分子内シアノホウ素化反応が高収率で進行し、endo 環化によって 5 員環生成物 **4a** が得られることがわかった。



同条件下、様々なホモプロパルギルアルコールから調製したシアノボリルエーテル

Table 1. Intramolecular Cyanoboration of Homopropargylic Ethers^a

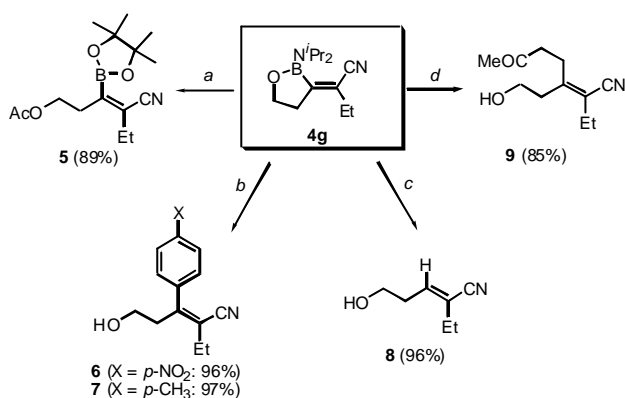
entry	substrate	conditions, ^b time/h	product	% yield ^c
1		A, 2		88 (99)
2		A, 2		84 (97)
3		A, 7		92 (98)
4		B, 5		88 (99)
5		C, 10		63 (83)
6		B, 43		94
7		B, 20		86 ^d (99)

^a Cyanoborane **3** in toluene was heated in the presence of the catalyst (5 mol% Pd or Ni). ^b Condition A: Pd₂(dba)₃, 80 °C. B: Pd(PPh₃)₄, 110 °C. C: Ni(COD)₂, 110 °C. ^c NMR yield in parentheses (1,3-dimethoxybenzene as an internal standard). ^d E:Z = 93:7.

の反応も収率よく進行し、対応する生成物を与えた。**3a**を生成させるアミノ？アルコキシ交換反応は、分子内シアノホウ素化反応と同時に行うことも可能であった。すなわちパラジウム触媒を含んだ**1**の溶液を加熱し、この溶液に**2a**をゆっくりと滴下したところ、**4a**が94%収率で得られた。

このようにして得られた生成物の合成中間体としての利用について検討した。鈴木？宮浦カップリング反応に加え、ロジウム触媒存在下での共役付加反応により他の方

Scheme 1. Transformations of **4g**^a



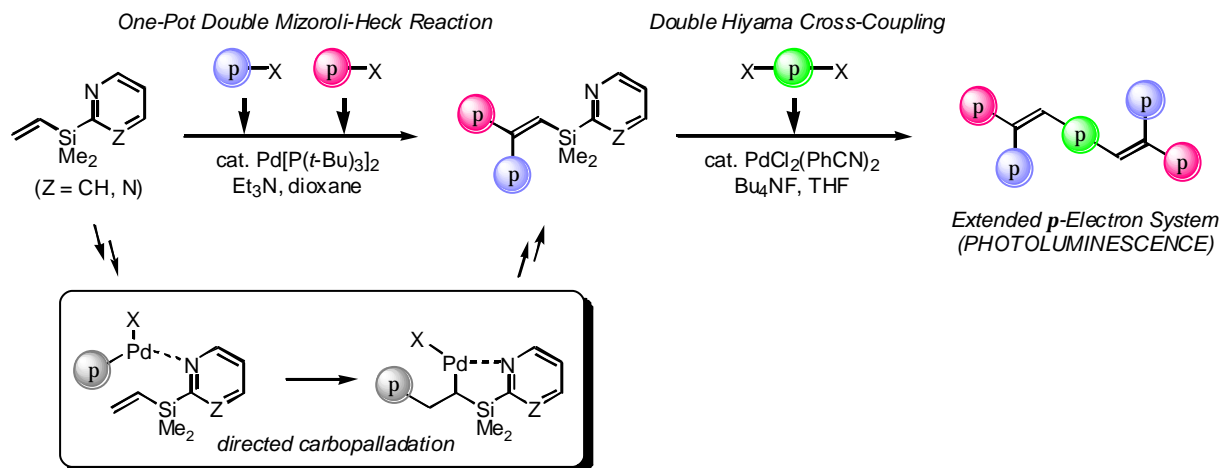
^a (a) pinacol (1.2 equiv), Ac₂O (1.2 equiv), THF, 40 °C.; (b) *p*-XC₆H₄-I, Pd₂(dba)₃, *t*-Bu₃P, KF, H₂O, dioxane, 80 °C; (c) Rh(acac)(COD), dppb, H₂O, dioxane, 50 °C; (d) methyl vinyl ketone, Rh(acac)(COD), dppp, MeOH, dioxane, 50 °C.

法では合成しがたい多置換，-不飽和ニトリルの合成が可能となった。

(2) 配位性制御基を有する有機金属反応剤の開発

本研究においては、配位性制御基を有する有機金属反応剤を開発し、有機金属反応剤そのものの官能基化・構造修飾を配位駆動型反応によって達成し、従来法では困難な有機金属反応剤の創製を目指した。

アルケニルケイ素化合物は、安定で取り扱い容易な有機金属反応剤として有機合成上有用ではあるが、高度に官能基化・構造修飾されたものの合成は困難であった。我々は、Pd触媒を用いたビニルシランに対する Mizoroki-Heck 反応がケイ素上に配位性のピリジル基やピリミジル基を導入することで速やかに進行し、アルケニルケイ素化



合物がほぼ定量的に得られることを見出した。

さらに、これまでほとんど報告例のないワンポットダブル Mizoroki-Heck 反応も進行することが明らかとなり、高度に官能基化されたアルケニルケイ素化合物の合成が可能となった。これは、Mizoroki-Heck 反応の素反応である carbopalladation がピリジル基やピリミジル基の配位隣接効果によって促進されたためだと推定され、錯体化学的にも確認された。

このようにして得られたアルケニルケイ素化合物は、Pd 触媒およびフッ化物イオンの存在下で、有機ハロゲン化物と Hiyama カップリング反応を起こし、多置換オレフィンが得られる。また、有機ジハロゲン化物を用いたダブル Hiyama カップリング反応を行うと、さらに拡張された電子系の構築が可能となった。得られた化合物群は、フォトルミネッセンスを有しており、有機 EL などへの応用も期待できる。さらに、これらの反応を用いた共役高分子の合成あるいは非共役高分子の側鎖上での拡張電子系の構築などにも成功しており、新しいタイプの高分子発光材料としての利用が期待できる。

以上、本ミニプロジェクトにおいては、(1) 置換基交換反応の制御に基づく多官能性有機金属反応剤の開発、(2) 配位性制御基を有する有機金属反応剤の開発を行い、これまでに報告例のないいくつかの新しい反応を見出すことに成功した。

主な研究成果外部報告

・学会報告等

(1-1) 杉野目道紀, 野口宙幹, 蓮井智章, 村上正浩, “環状シリルボランの合成と反応”, 日本化学会第 83 春季年会、2003.3.18-21, 早稲田大

(1-2) 杉野目道紀, 大村智通, 三宅由寛, 村上正浩, “二重不斉誘起を利用した末端アレンの不斉シリルホウ素化”, 日本化学会第 83 春季年会、2003.3.18-21, 早稲田大

(1-3) 杉野目道紀, 山本暁彦, 村上正浩, “遷移金属触媒を用いたアセチレンの分子内シアノホウ素化反応”, 日本化学会第 83 春季年会、2003.3.18-21, 早稲田大

(1-4) 杉野目道紀, Lars Uehlin, 山本暁彦, 村上正浩, “アミナーティブ C? C 結合形成: ジアミノボロンエノラートとアルデヒドの反応による ? アミノケトン合成”, 日本化学会第 83 春季年会、2003.3.18-21, 早稲田大

(2-1) Kenichiro Itami, Koichi Mitsudo, Toshiki Nokami, Toshiyuki Kamei, Jun-ichi Yoshida, “Toward General and Diversity-Oriented Synthesis of Multisubstituted Olefins: A Platform Strategy”, 2nd Tatehina Conference on Organic Chemistry, 2003.11.15-16, Tatehina, Japan.

(2-2) Kenichiro Itami, Toshiyuki Kamei, Jun-ichi Yoshida, “Directed Carbomagnesation across Alkynyl(2-pyridyl)silane Leading to a Diversity-Oriented Synthesis of Tamoxifen-type Tetrasubstituted Olefin Library”, The 2nd International Symposium of the Kyoto COE Project “Element Science”, 2003.1.10-11, Kyoto, Japan.

(2-3) Kenichiro Itami, Koichi Mitsudo, Jun-ichi Yoshida, “A Pyridylsilyl Group Expands the Scope of Catalytic Intermolecular Pauson-Khand Reactions”, The 2nd International Symposium of the Kyoto COE Project “Element Science”, 2003.1.10-11, Kyoto, Japan.

(2-4) 伊丹健一郎, 亀井稔之, 峯野雅博, 吉田潤一, “連続的クロスカップリング反応によるジアリールメタン合成”, 日本化学会第 83 春季年会、2003.3.18-21, 早稲田大

(2-5) 伊丹健一郎, 亀井稔之, 吉田潤一, “Tamoxifen 型四置換オレフィンの Diversity-Oriented 合成”, 日本化学会第 83 春季年会、2003.3.18-21, 早稲田大

・論文発表等

(1-1) “Nickel-Catalyzed Silaboration of Small-Ring Vinylalkanes: Regio- and Stereoselective (*E*)-Allylsilane Formation via C-C Bond Cleavage”, M. Suginome, T. Matsuda, T. Yoshimoto, Y. Ito, *Organometallics*, 2002, **21**, 1537.

(1-2) “Highly Effective, Easily Accessible Screw-Sense-Determining End Group in the Asymmetric Polymerization of 1,2-Diisocyanobenzenes”, M. Suginome, S. Collet, Y. Ito, *Org. Lett.* 2002, **4**, 351.

(1-3) “1,2-Azaboretidine Formation in the Reactions of (Boryl)(silyl)iminomethylenes via Possible Generation of (Amino)(boryl)carbene Species”, M. Suginome, T. Fukuda, Y. Ito, *J. Organomet. Chem.* 2002, **643-644** (Special Issue for Prof. F. Mathey), 508.

(1-4) “Bis(dialkylamino)cyanoboranes: Highly Efficient reagents for the Strecker-type Aminative Cyanation of Aldehydes and Ketones”, M. Suginome, A. Yamamoto, Y. Ito, *Chem. Comm.* 2002, 1392.

(1-5) “Palladium- and Nickel-Catalyzed Intramolecular Cyanoboration of Alkynes”, M. Suginome, A. Yamamoto, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 6358.

(1-6) “Enantioface-Selective Palladium-Catalyzed Silaboration of Allenes via Double Asymmetric Induction”, M. Suginome, T. Ohmura, Y. Miyake, S. Mitani, Y. Ito, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, ASAP article.

(1-7) “Regio- and Stereoselective Synthesis of Boryl-Substituted Allylsilanes via Transition Metal-Catalyzed Silaboration”, M. Suginome, Y. Ito, *J. Organomet. Chem.* 2003, **680** (Boron Special Issue), 43.

(2-1) “Metal-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes and Alkynes Using Dimethyl(pyridyl)silane”, K. Itami, K. Mitsudo, A. Nishino, J. Yoshida, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 2645-2652.

(2-2) “2-Pyridyldimethylsilyl Group as a Removable Hydrophilic Group in Aqueous Organic Reactions: Formation of Molecular Aggregates and Dramatic Rate Enhancement in Diels-Alder Reactions”, K. Itami, T. Nokami, J. Yoshida, *Adv. Synth. Catal. (Water Special Issue)*, 2002, **344**, 441-451.

(2-3) “A Pyridylsilyl Group Expands the Scope of Catalytic Intermolecular Pauson-Khand Reactions”, K. Itami, K. Mitsudo, J. Yoshida, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 3481-3484.

(2-4) “A General and Straightforward Route toward Diarylmethanes. Integrated Cross-Coupling Reactions Using (2-Pyridyl)silylmethylstannane as an Air-Stable, Storable, and Versatile Coupling Platform”, K. Itami, M. Mineno, T. Kamei, J. Yoshida, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 3635-3638.

(2-5) “AgOAc-Catalyzed Aldehyde Allylation Using Allyldimethyl(2-pyridyl)silane”, K. Itami, T. Kamei, M. Mineno, J. Yoshida, *Chem. Lett.*, 2002, 1084-1085.

(2-6) “Pyridylsilyl Group-Driven Cross-Coupling Reactions”, K. Itami, K. Mitsudo, T. Nokami, T. Kamei, T. Koike, J. Yoshida, *J. Organomet. Chem. (Cross-Coupling Special Issue)*, 2002, **653**, 105-113.

(2-7) “The Use of Hydrophilic Groups in Aqueous Organic Reactions”, K. Itami, J. Yoshida, *Chem. Rec.*, 2002, **2**, 213-224.

(2-8) “Tag Strategy in Separation and Recovery”, J. Yoshida, K. Itami, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3693-3716.

(2-9) “Efficient and Rapid C-Si Bond Cleavage in Supercritical Water”, K. Itami, K. Terakawa, J. Yoshida, O. Kajimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 6058-6059.

(2-10) “Palladium-Catalyzed Rearrangement/Arylation of 2-Allyloxypyridine Leading to the Synthesis of N-Substituted 2-Pyridones”, K. Itami, D. Yamazaki, J. Yoshida, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 2161-2164.

生体関連物質化学研究領域: **ゲノム情報を基盤とした新規技術・生物機能の開拓**

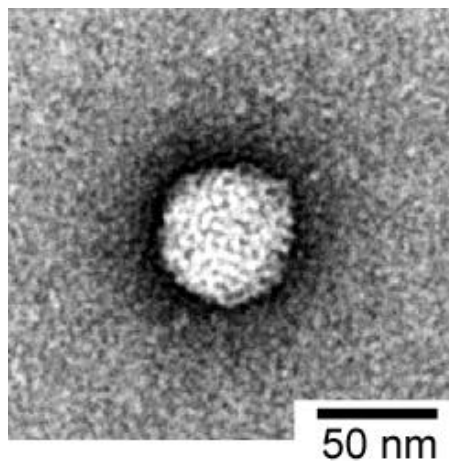
工学研究科合成・生物化学専攻 代表者 青山安宏, 分担者 福居俊昭, 岡本晃充
支援・助言担当事業推進担当者 齋藤 烈, 今中忠行



ゲノム解読が次々に進み、膨大なゲノム情報を如何なる戦略をもって活用するかが世界共通の重要研究課題として捉えられている。本ミニプロジェクトにおいては、豊富なゲノム情報を利用して生命の基本的なメカニズムの理解を深めるとともに、ゲノム情報の有効活用を目指した新しい基盤技術を開拓することを目的としている。具体的には(1)人工グリコウイルスの構築と遺伝子運搬への応用、(2)超好熱菌のゲノム情報を基盤とする生命基本原理の解明、(3)新機能人工核酸の開発とゲノムケミストリーへの展開、の3つの研究課題を設定した。

(1) 人工グリコウイルスの構築と遺伝子運搬への応用

カリックスレゾルカレンを骨格とする大環状糖クラスター化合物が水中でミセル様の会合体(グリコクラスターナノパーティクル、GNP)を形成し、これが核酸のリン酸イオンと強く相互作用する結果、前者を鋳型としてこれを取り囲み、数とサイズが高度に規制された「人工グリコウイルス」が生成することが明かとなった(図1-1)。人工ウイルスは細胞に「感染力」があり、内含された遺伝子をタンパクに発現させる。人工ウイルスを用いた新しい遺伝子運搬系は細胞毒性も軽微であり、ウイルスやポリカチオンを用いる従来の遺伝子導入系の欠点を克服するものとして大きな関心を寄



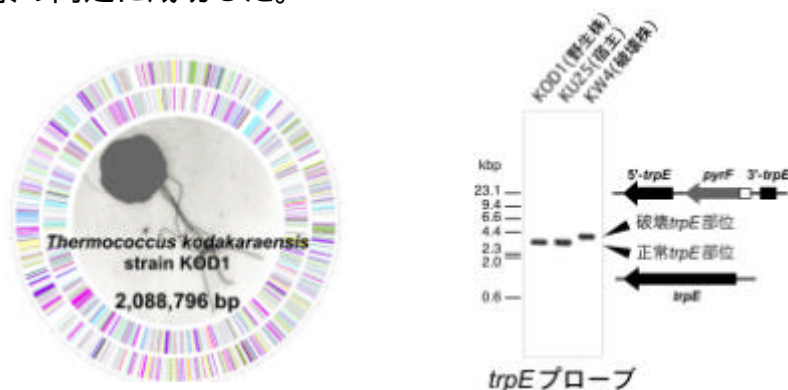
(図1-1) GNPでコートされた人工ウイルス

せられている。人工グリコウイルスの末端糖鎖を変化させると、(1)ウイルスが糖選択的に会合を起こすこと、(2)会合したウイルスの感染力(遺伝子導入効率)は著しく低下すること、(3)会合の程度を反映するウイルスのサイズ(平均粒径)と導入効率の間には負の傾きを有する直線関係が存在すること、(4)末端ガラクトースを有する人工ウイルスの肝細胞に対する受容体経由効果が100倍程度あり、ウイルスベクターの活性を凌駕するガラ

クト？ ス被覆人工ウイルスの構築が可能であることが明らかにされた。また、ウイルス粒子の形成に深く関わる多点水素結合に関しても多くの有用な知見が得られた。

（２）超好熱菌のゲノム情報を基盤とする生命基本原理の解明

超好熱菌始原菌は進化系統樹において根の近傍に分岐する系統枝を占め、真核細胞に類似しながらも単純化された複製・転写・翻訳・修復機構などを有している。これらことから、超好熱菌始原菌は生命の基本原理や進化を理解する上で格好のモデル生物であると言える。本ミニプロジェクトにおいては超好熱始原菌 *Thermococcus kodakaraensis* KOD1 株を対象とし、本研究期間中にその全ゲノム解析、特異的遺伝子破壊系の構築とともに、ゲノム情報を基盤とした遺伝子機能解析を進めてきた。なかでも、本菌で確立された特異的遺伝子破壊法は超好熱菌では世界で唯一の技術であり、超好熱菌の遺伝学的研究を可能にするものと高い評価を得ている。また本菌の生化学的解析に加えてゲノム情報を駆使することにより、始原菌特有の糖新生系酵素 fructose-1,6-bisphosphatase、キチン分解系酵素 $\text{exo-}\beta\text{-D-glucosaminidase}$ などの新規酵素の同定に成功した。

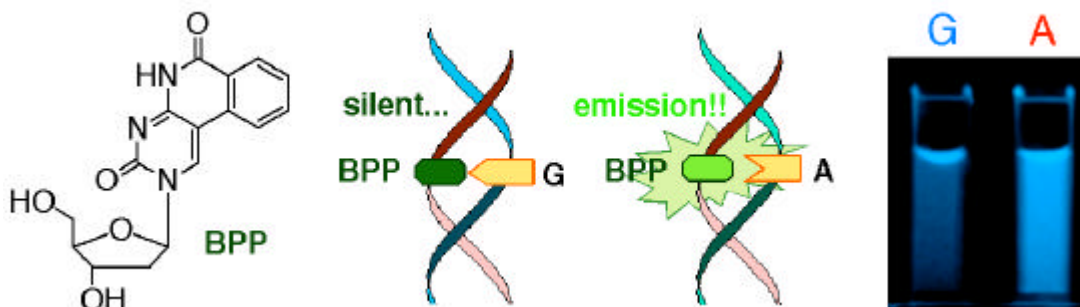


（図 2-1）左図：超好熱始原菌 *Thermococcus kodakaraensis* KOD1 の電子顕微鏡写真とそのゲノム。右図：*trpE* 遺伝子特異的破壊株のサザンブロット解析

（３）新機能人工核酸の開発とゲノムケミストリーへの展開

本プロジェクトにおいては、新規機能性核酸の設計・合成および評価を行った。本研究期間中に、塩基識別型蛍光核酸プローブ・DNA ワイヤー・光駆動型ドラッグリリースシステム・機能性人工核酸 PNA を使ったメチルシトシン検出システムなどの開発を行った。そのなかでも、塩基識別型蛍光核酸プローブは、DNA の標識・温度制御の最適化など長い時間・煩雑な手間を必要としてきたこれまでの遺伝子の一塩基多型タイプングの方法を革新的に変える可能性がある研究成果である。私たちは、新規人工蛍光核酸塩基の有機合成およびそれらの評価を繰り返すことにより、相補鎖上の塩基の種類によって蛍光発光したり消光したりする賢い蛍光核酸塩基を十種類近く得た。

その結果、混合するだけでターゲット DNA の配列（一塩基多型など）を蛍光発光によって読み出すことができる塩基識別型蛍光核酸プローブを実現することができた。



（図 3-1）塩基識別型蛍光核酸プローブの一例。塩基識別型蛍光核酸塩基 BPP は、その相補鎖側の塩基がアデニンの時強い蛍光を発するが、グアニンが相補鎖の塩基の場合にはその蛍光発光は弱い。

以上、本ミニプロジェクトにおいては、ゲノム情報を基盤とした遺伝子の運搬、検出、破壊による機能解析に着目し、これら新規技術を用いた解析により有用な知見を数多く得ることができた。また、共同で研究の遂行に携わった諸研究員、学生の研究能力も飛躍的に向上し、その意味で十分な教育効果も発揮されたと判断できる。

主な研究成果外部報告

・学会報告等（代表例）

- (1-1) 青山安宏、"人工ウイルスを用いる遺伝子運搬" 日本薬学会第 123 年、2003.3.27-29、長崎（特別講演）
- (1-2) Yasuhiro Aoyama, "Macrocyclic Glycoclusters. From Amphiphile through Nanoparticle to Glycovirus", 7th International Conference on Calixarenes, 2003.8.13-16, Vancouver, Canada（基調講演）
- (2-1) Tadayuki Imanaka, "Hydrogen production by the hyperthermophilic archaeon, *Thermococcus kodakaraensis* KOD1", Gratama Workshop 2003, 2003.5.12-15, Utrecht, The Netherlands（基調講演）
- (3-1) Akimitsu Okamoto, Isao Saito, "New Technology for SNP Typing Using Fluorescent Nucleobases" HUGO2003 2003.4.27-30, Cancun, Mexico

・論文発表等（代表例）

- (1-1) "Acridinylresorcinol as a Self-Complementary Building Block of Robust Hydrogen-Bonded 2D Nets with Coordinative Saturation. Preservation of Crystal Structures upon Guest Alteration, Guest Removal, and Host Modification", T. Tanaka, T. Tasaki, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 12453-12462.
- (1-2) "Macrocyclic Glycoclusters. Self-Aggregation and Phosphate-Induced Agglutination Behaviors of Calix[4]resorcicarene-Based Quadruple-Chain Amphiphiles with a Huge Oligosaccharide pool", O. Hayashida, K. Mizuki, K. Akagi, A. Matsuo, T. Kanamori, T. Nakai, S. Sando, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 594-601.
- (1-3) "Artificial Viruses and Their Application to Gene Delivery. Size-Controlled Gene Coating with Glycocluster Nanoparticles", Y. Aoyama, T. Kanamori, T. Nakai, T. Sasaki, S. Horiuchi, S. Sando, T. Niidome, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3455-3457.
- (1-4) "Remarkably Size-Regulated Cell Invasion by Artificial Viruses. Saccharide-Dependent Self-Aggregation of Glycoviruses and Its Consequences in Glycoviral Gene Delivery", T. Nakai, T. Kanamori, S. Sando, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 8456-8457.
- (1-5) "Facile preparation of DNA-tagged carbohydrates", S. Sando, K. Matsui, Y. Niinomi, N. Sato, Y.

Aoyama, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2003, **13**, 2633-2636.

(1-6) "Protein Refolding Assisted by Self-Assembled Nanogels as Novel Artificial Molecular Chaperone" Y. Nomura, M. Ikeda, N. Yamaguchi, Y. Aoyama, K. Akiyoshi, *FEBS Lett.*, 2003, in press.

(2-1) "Characterization of an Exo- β -D-glucosaminidase Involved in a Novel Chitinolytic Pathway from the Hyperthermophilic Archaeon *Thermococcus kodakaraensis*", T. Tanaka, T. Fukui, H. Atomi, T. Imanaka, *J. Bacteriol.* 2003, **185**, 5175-5181.

(2-2) "Targeted Gene Disruption by Homologous Recombination in the Hyperthermophilic Archaeon *Thermococcus kodakaraensis* KOD1", T. Sato, T. Fukui, H. Atomi, T. Imanaka, *J. Bacteriol.* 2003, **185**, 210-220

(2-3) "Catalyzing "Hot" Reactions: Enzymes from Hyperthermophilic Archaea", T. Imanaka, H. Atomi, *Chem. Rec.*, 2002, **2**, 149-163.

(2-4) "The Unique Pentagonal Structure of an Archaeal Rubisco Is Essential for Its High Thermostability", N. Maeda, T. Kanai, H. Atomi, T. Imanaka, *J. Biol. Chem.* 2002, **277**, 31656-31662.

(2-5) "A Novel Candidate for the True Fructose-1,6-bisphosphatase in Archaea", N. Rashid, H. Imanaka, T. Kanai, T. Fukui, H. Atomi, T. Imanaka, *J. Biol. Chem.* 2002, **277**, 30649-30655.

(2-6) "A Membrane-bound Archaeal Lon Protease Displays ATP-independent Proteolytic Activity towards Unfolded Proteins and ATP-dependent Activity for Folded Proteins", T. Fukui, T. Eguchi, H. Atomi, T. Imanaka, *articles, J. Bacteriol.*, 2002, **184**, 3689-3698.

(3-1) "Design of Base-discriminating Fluorescent Nucleoside and its Application to T/C SNP Typing", A. Okamoto, K. Tanaka, T. Fukuta, I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 9296-9297.

(3-2) "Clear Distinction of Purine Bases on the Complementary Strand by a Fluorescence Change of a Novel Fluorescent Nucleoside", A. Okamoto, K. Tanaka, I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 4972-4973.

(3-3) "Rational Design of a DNA Wire Possessing an Extremely High Hole Transport Ability", A. Okamoto, K. Tanaka, I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 5066-5071.

(3-4) "Phototriggered Drug Release from Functionalized Oligonucleotides by a Molecular Beacon Strategy", A. Okamoto, K. Tanabe, T. Inasaki, I. Saito, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2003, **42**, 2502-2504.

(3-5) " ^{15}N -NMR Study on Site-Selective Binding of Metal Ions to Guanine Runs in DNA: A Good Correlation with HOMO Distribution", A. Okamoto, K. Kanatani, T. Taiji, I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 1172-1173.

(3-6) "Site-Specific Discrimination of Cytosine and 5-Methylcytosine in Duplex DNA by Peptide Nucleic Acids (PNA)", A. Okamoto, K. Tanabe, I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 10262-10263.

・特許出願等（代表例）

(1-1) "含リン有機ゼオライト類似体及び製造法", 遠藤健、濱田文男、青山安宏、鈴木秀雄、特願

(1-2) "アントラセン系有機ゼオライト類似体、その気体の吸蔵体及びその製造法", 遠藤健、濱田文男、青山安宏、鈴木秀雄特願 2003-4484000 号

(1-3) "ホスホリルアントラセン化合物、製造法及びその用途", 遠藤健、濱田文男、青山安宏、鈴木秀雄特願 2003-4496000 号

(2-1) "水素の製造法および製造装置", 今中忠行、跡見晴幸、福居俊昭、金井 保、今中洋行、大森良幸、上森賢悦、特開 2003? 116589 号

(2-2) "DNAポリメラーゼ関連因子", 北林雅夫、黒板敏弘、石田由和、小松原秀介、西矢芳昭、岡正則、川村良久、今中忠行、特許公開 2002? 360261 号

(2-3) "改変された耐熱性DNAポリメラーゼ", 黒板敏弘、北林雅夫、石田由和、小松原秀介、西矢芳昭、川上文清、川村良久、今中忠行、特許公開 2002? 253265 号

(3-1) "ベンゾデアザデニン誘導体塩基及びそれを用いた電子材料", 齋藤 烈、岡本晃充、田中一生、特願 2002-79803 号

(3-2) "配列選択的な光駆動型ドラッグ放出システム", 齋藤 烈、岡本晃充、田邊一仁、稲崎 毅、特願 2002-265404 2 号

(3-3) "遺伝子検出用プローブと電気化学的遺伝子検出方法", 齋藤 烈、岡本晃充、金谷啓一郎、吉田存方、木島重基、特願 2002-299931 号

(3-4) "ポリヌクレオチド誘導体およびその利用", 齋藤 烈、岡本晃充、田井中一貴、飯田 満、加藤輝久、特願 2002-333326 号

(3-5) "ポリヌクレオチド誘導体およびその利用", 齋藤 烈、岡本晃充、田中一生、福田哲夫、飯田 満、加藤輝久、特願 2002-333353 号

新規物性機能探究領域：

放射光を用いた新奇強磁性・強誘電性遷移金属酸化物の精密構造解析

化学研究所 代表者 寺嶋 孝仁, 分担者 東 正樹

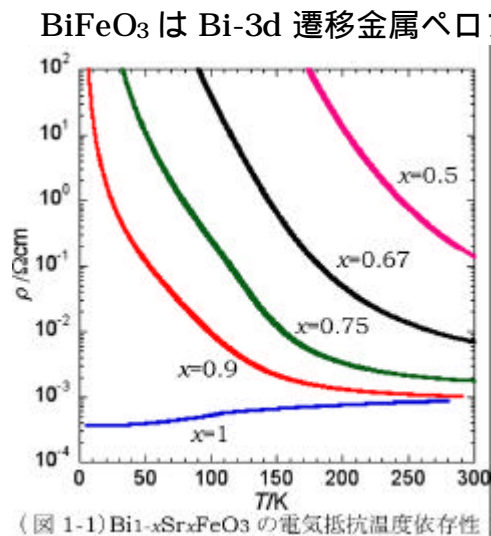
支援・助言担当事業推進担当者 高野幹夫



磁性と誘電性を併せ持つ物質はその相関を利用したセンサー材料や、電場で磁化を反転させる超低消費電力の磁気メモリーなど、多くの応用が考えられる。しかしながら現実の磁性強誘電体は少ない。磁性は部分占有された d 軌道の存在によるが、それと結合する結晶歪みは反転対称を有するのが普通であるのに、強誘電特性は反転対称を持たない構造によるものだからである。ところが Bi^{3+} や Pb^{3+} を含む遷移金属ペロブスカイトでは、それらの持つ $6s^2$ 孤立電子対の存在が反転対称のない局所的な歪みを生み、遷移金属による磁性と強誘電性が共存することが期待される。

残念ながら常圧で合成可能なビスマス-3d 遷移金属ペロブスカイトは BiFeO_3 だけだが、実際これは反強磁性強誘電体であることが知られており、盛んに研究されている。また、3GPa の高圧下で合成される BiMnO_3 は強磁性強誘電体であるとして注目を集めている。本研究ではその他のビスマス-3d 遷移金属ペロブスカイトや、ほとんど研究例のない鉛-3d 遷移金属において、主として高圧合成法を用いた合成と、放射光X線回折による構造解析を行う。また、圧力下での単結晶試料育成や薄膜育成、得られた試料の電気・磁気・光学測定も進めていく。具体的な研究対象として、(1) BiFeO_3 、(2) BiCoO_3 、(3) BiNiO_3 に関する成果を報告する。

(1) BiFeO_3 (協力研究者: 林直顕)

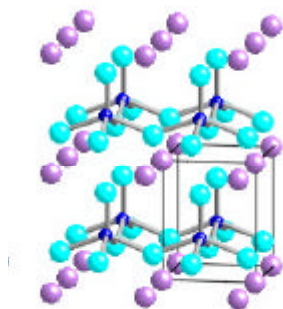


BiFeO_3 は Bi-3d 遷移金属ペロブスカイトとしては唯一常圧下で合成できる。また、最近になって薄膜試料が強磁性を示すことが示唆されて注目を集めている。まずはバルク単結晶、並びに薄膜試料の作製を開始した。その結果、 CO_2 気流中でのフラックス法で、シングルドメインの単結晶試料を得ることに成功し、液体窒素温度での P-E 履歴の測定で強誘電性を確認することが出来た。得られた試料の磁化測定をしたところ、スピンキャンティングによる弱強磁性を示すものの、基本的には反強磁性体であった。強磁性と報告されている薄膜試料の磁化データも飽和磁

化は $0.1 \mu_B$ 以下であり、おなじく弱強磁性であると考えられる。また、平行して、薄膜試料の作成を開始した。レーザーアブレーション法により SrTiO_3 基板上に良好なエピタキシャル薄膜を形成することができた。この薄膜は高抵抗の絶縁体であり、今後強誘電性、磁性について検討を行う。また、 Bi^{3+} を Sr^{2+} で置換してホールドーブした $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 系についても薄膜の作製を行った。 $x=2/3$ 付近で $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 系で見られるのと同様な電荷の不均化による金属-絶縁体転移が観測された。

(2) BiCoO_3 (協力研究者: 新高誠司)

BiCoO_3 合成に関する従来の報告としては、Yu. Ya. Tomashpol'skii et al., Soviet Physics-Crystallography 13 (1969) 859 がある。ここでは、まず常圧、600 ? 800 においてパイロクロア型の BiCoO_3 を合成し、それを 7GPa 700 の条件で高压高温処理することで、正方晶のペロブスカイト型の BiCoO_3 が得られるとされている。しかし、詳細な構造データは示されておらず、信憑性は低い。本研究では Bi_2O_3

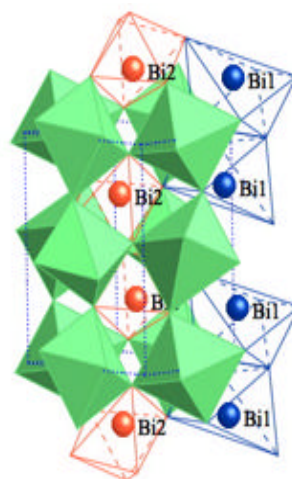


(図 2-1) 放射光 X 線回折のリートベルド解析で精密化した BiCoO_3 の結晶構造。代表的な強誘電体である PbTiO_3 と同じ構造である。

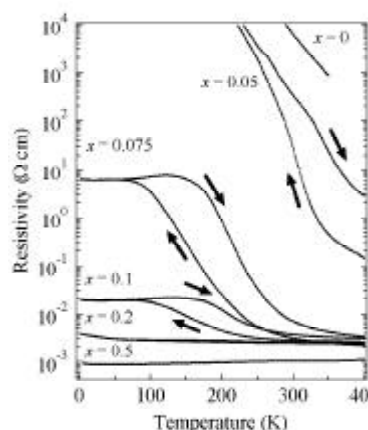
と Co_3O_4 の混合物を原料に、 KClO_4 を酸化剤として試料を合成した。SPring-8 ビームライン BL02B2 で放射光粉末回折実験を行い、直接法による初期構造の決定と Ritveld 法による精密化で構造解析を行った。その結果を図に示す。空間群 $P4mm$ の立方晶ペロブスカイトだが、Co は酸素 6 配位のオクタヘドロンと言うよりは酸素 5 配位のピラミッド状に配位されている。この構造は代表的な強誘電体である PbTiO_3 と同じ物で、磁性強誘電体の有力な候補物質が見つかったことになる。

(3) BiNiO_3 (協力研究者: 石渡晋太郎、Alexei Belik)

BiNiO_3 についてはこれまでに高压合成による良質な試料の合成と、放射光粉末 X 線回折による構造解析を行い、単斜晶ペロブスカイトであること、また、Bi が 3 価と 5 価に不均化した $\text{Bi}^{3+}_{1/2}\text{Bi}^{5+}_{1/2}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ と表されるもので、 Ni^{2+} を反映したスピン 1 反強磁性絶縁体であることを報告してきた。本研究においてはまず、粉末中性子回折実験でこの結晶構造を確認した。次に、Bi を La^{3+} で置換した $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ が組成に依存した温度で絶縁体—金属転移を起こすことを見いだした。X 線構造解析の結果、金属層の構造は斜方晶の GdFeO_3 型で、Bi のサイトは一種類しかないことがわかった。すなわちこの絶縁体—金属転移は、Bi の 3 価と 5 価への電荷



(図 3-1) BiNiO_3 の結晶構造。緑は NiO_6 八面体。



(図 3-2) $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ の
電気抵抗温度依存性

不均化が抑制され、Ni が 2 価から 3 価に酸化されることによるものである。さらに、 BiNiO_3 を加圧することでも、同様に構造転移を伴う絶縁体—金属転移を起こすことも明らかになった。

以上、本ミニプロジェクトにおいては、Bi-3d 遷移金属ペロブスカイトにおいて、新物質の探索、構造解析、物性の解明を行った。共に研究遂行に携わってくれた学生諸君の研究能力も徐々に向上し、本プロジェクトは、教育的効果も大きかったと評価できよう。

主な研究成果外部報告

・学会報告等

- (1) 齊藤高志, 東正樹, 西堀英治, 高田昌樹, 坂田誠, 中山則昭, 有馬孝尚, 木村剛, 浦野千春, 高野幹夫, “ RNiO_3 ($\text{R}=\text{Pr}, \text{Nd}$) の金属絶縁体転移における電荷不均化”, 日本物理学会 第 58 回年次大会, 2003.3.28-31, 東北大学川内キャンパス
- (2) 新高誠司, 山田幾也, 東正樹, 高野幹夫, “Bi を含んだペロブスカイト酸化物の高圧合成と物性”, 日本物理学会 第 58 回年次大会, 2003.3.28-31, 東北大学川内キャンパス
- (3) 石渡晋太郎, 東正樹, 高野幹夫, “ BiNiO_3 の A サイト置換による金属絶縁体転移”, 日本物理学会 第 58 回年次大会, 2003.3.28-31, 東北大学川内キャンパス
- (4) 山田幾也, 東正樹, 高野幹夫, 川本真也, 木村剛, 十倉好紀, “ BiMnO_3 の合成と構造解析”, 粉体粉末冶金協会 平成 15 年度春季大会, 2003.5.21-23, 早稲田大学国際会議場
- (5) S. Ishiwata, M. Azuma, K. Kato, E. Nishibori, M. Vacate, M. Skated, M. Takano, “High Pressure Synthesis and Crystal Structure of Perovskite BiNiO_3 , and Effects of A Site Substitution”, Joint 19th AIRAPT-41st EHPRG, International Conference on High Pressure Science and Technology, 2003.7.7-11, Bordeaux, France
- (6) S. Niitaka, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, “High-pressure Synthesis and Physical Properties of Bi-Contained Transition Metal Oxides BiCrO_3 , and BiCoO_3 ”, Joint 19th AIRAPT-41st EHPRG, International Conference on High Pressure Science and Technology, 2003.7.7-11, Bordeaux, France
- (7) T. Saito, M. Azuma, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, N. Nakayama, T. Arima, T. Kimura, C. Urano, M. Takano, “Single Crystal Growth of PrNiO_3 Perovskite at 4.5 GPa and the Study of its Metal-Insulator Transition”, Joint 19th AIRAPT-41st EHPRG, International Conference on High Pressure Science and Technology, 2003.7.7-11, Bordeaux, France

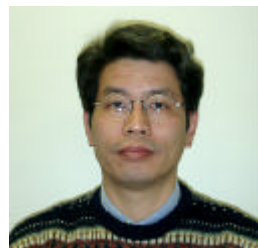
・論文発表等

- (1) “High Pressure Synthesis, Crystal Structure and Physical Properties of a New Ni(II) Perovskite BiNiO_3 ”, S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Kato, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**(12), 3733-3737.
- (2) “Magnetocapacitance Effect in Multiferroic BiMnO_3 ”, T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, 2003, **67**(18), 180401(R)-1-180401(R)-4.
- (3) “Suppression of A Site Charge Disproportionation in $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ ”, S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, *Physica B*, 2003, **329-333**(Part II), 813-814.
- (4) “Monoclinic Distortion in the Insulating Phase of PrNiO_3 ”, T. Saito, M. Azuma, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, N. Nakayama, T. Arima, T. Kimura, C. Urano, M. Takano, *Physica B*, 2003, **329-333**(Part II), 866-867.
- (5) “Single Crystal Growth of Transition Metal Oxides at High Pressures of Several GPa”, M. Azuma, T. Saito, S. Ishiwata, I. Yamada, Y. Kohsaka, H. Takagi, M. Takano, *Physica C*, 2003, in press.
- (6) “放射光 X 線回折を利用した高圧合成研究”, 東正樹, 齊藤高志, 新高誠司, 石渡晋太郎, 神田浩周, 山田幾也, 高野幹夫, 内海渉, *固体物理*, 2003, **38**(2), 141-150.

新規物性機能探求研究領域：位置分解内殻電子励起スペクトルによる 局所状態分析法の構築

化学研究所構造解析基礎Ⅱ 代表者 倉田 博基

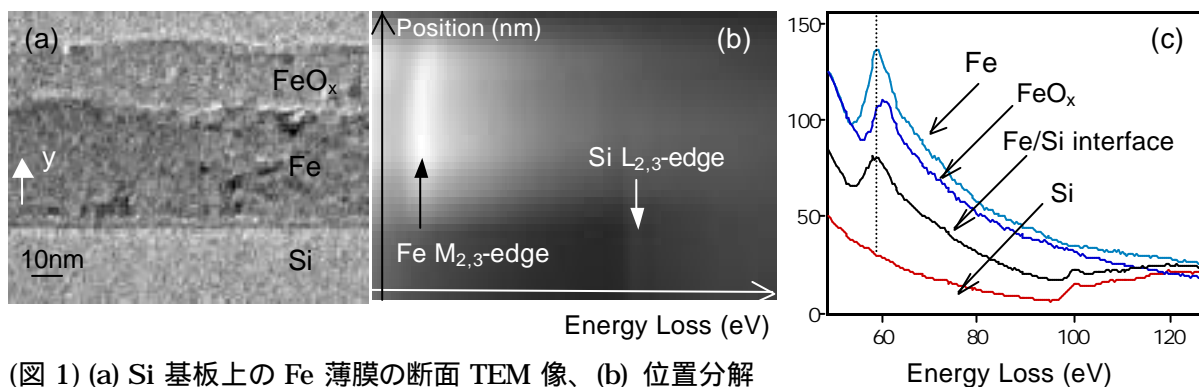
支援・助言担当事業推進担当者 磯田 正二



本プロジェクトでは、ナノ領域での構造や組成、電子状態を「その場」で解析する手法の開発を目指した研究を行った。具体的には、透過電子顕微鏡に複合された電子エネルギー損失スペクトル (EELS) を用いて、内殻電子励起スペクトルの吸収端に観察される微細構造を測定し、励起原子近傍の結合状態や電子状態の解明に利用する。特に、電子顕微鏡の結像機能を有効に利用することにより、位置分解された内殻電子励起スペクトルの計測を実現し、空間分解能が高い分析手法を構築することを目的とした。さらに、内殻電子励起スペクトルの微細構造による局所領域の電子状態解明を目指して、非経験的な電子構造計算に立脚したスペクトルの解析法も構築した。特に、内殻電子の励起過程で生成する内殻ホールの効果を取り入れた局所電子状態計算を試みた。以下では、(1) 位置分解内殻電子励起スペクトル法の開発、(2) 吸収端微細構造の理論計算の成果を紹介する。

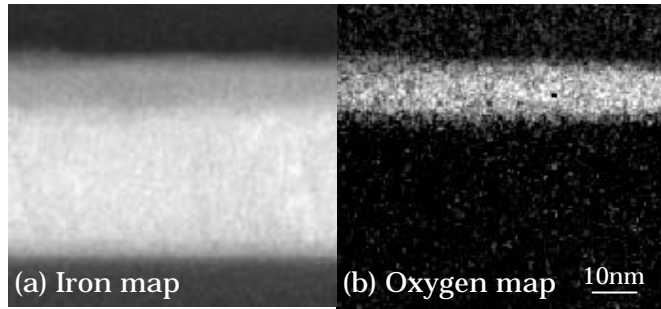
(1) 位置分解内殻電子励起スペクトル法の開発

位置分解スペクトルの測定は、化学研究所に設置されている超高分解能分光型透過電子顕微鏡 (加速電圧：1MV) の電子分光システムを改良することにより実施された。この局所スペクトル法は、透過電子顕微鏡で観察している像の中で、特定方向の位置情報を保持したまま、内殻電子励起スペクトルを2次元 CCD によって測定するもので、短時間で異なる位置からのスペクトルを同時に計測できる利点を有している。図1にはシリコン基板上に作製された鉄薄膜の断面観察例を示す。断面試料の透過電子



(図 1) (a) Si 基板上の Fe 薄膜の断面 TEM 像、(b) 位置分解内殻電子励起スペクトル、(c) Fe 薄膜、Fe 酸化物、Si 基板および Fe/Si 界面からの内殻電子励起スペクトル。Fe 酸化物領域では Fe-M_{2,3} ピークにシフトが見られる。

顕微鏡像(a)の y 方向について、位置情報を保持したまま内殻電子励起スペクトルを測定したものが(b)である。この位置分解スペクトルの縦軸は位置を表し、横軸はスペクトルのエネルギー損失を表している。スペクトル強度は画像の濃淡で表示されている。位置の 1 画素は 1nm、エネルギーの 1 画素は 0.38eV で測定された。

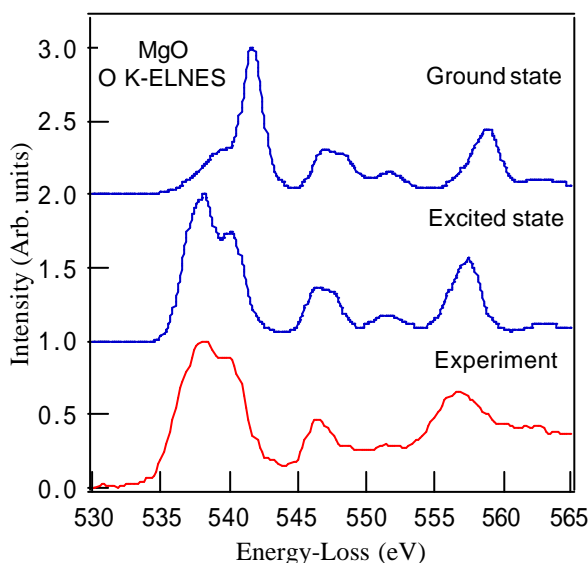


(図 2) 鉄及び酸素の内殻電子励起スペクトル強度による元素マップ。

(c)は鉄層、鉄表面層(上部)、シリコン基板、鉄/シリコン基板界面におけるスペクトルを(b)からそれぞれ取り出し表示したものである。鉄の $M_{2,3}$ 吸収端のピーク位置が試料表面で約 1.5eV 高エネルギー側にシフトしていることが観察された。図 2 は鉄と酸素の内殻電子励起スペクトル強度を用いて観察された元素マップである。試料表面には酸化鉄が形成されていることが明瞭に認められ、スペクトルのシフトは酸化鉄層の存在によるものと同定された。この例で分かるように、位置分解内殻電子励起スペクトル法は、局所領域から高い空間分解能で多数のスペクトルが同時計測されるため、位置による結合状態変化を高精度で捉えることができる。この結果は、新たな局所状態分析法の開拓として評価できよう。

(2)吸収端微細構造の理論計算（協力研究者：根本隆）

EELS で測定される内殻電子励起スペクトルの吸収端微細構造 (ELNES) は、非占有伝導バンドの部分状態密度を反映する。しかし、電子励起過程で生成する内殻ホールのポテンシャルが局所状態密度を変化させる場合もあるため、ELNES の定量的理解のためには、内殻ホール効果を考慮した励起状態の電子構造を第一原理計算で行う



(図 3) MgO の酸素 K 殻 ELNES とバンド計算による理論スペクトル。

必要がある。本研究では、バンド計算 (WIEN2K) を用いた ELNES の理論解析に着手した。図 3 は MgO の酸素 K 殻 ELNES の実験スペクトルとバンド計算による理論スペクトルを比較したものである。内殻ホールを取り入れた励起状態の計算では、広いエネルギー範囲にわたって実験スペクトルとよく一致している。一方、基底状態計算ではエッジ近傍で不一致が見られ、これは内殻励起子の影響によるものと考えられる。また、価電子バンドと伝導バンドの局所状態密度は、励起原子サイトで大きく変化していることが見出され、励起状態計算の重要性が明らかにされた。この結果

は、ELNES を利用した局所状態分析において励起状態計算が不可欠であり、定量的な解析が可能であることを示したものとして評価されよう。

また、この計算手法では内殻ホールを含むスーパーセルを用いているため、完全結晶ばかりでなく、構造欠陥や不純物を含んだ電子状態解析にも適用できることが明らかにされた。この事は、位置分解スペクトル法による界面あるいは欠陥近傍の局所状態解析として、ELNES の変化が有効なツールとなり得ることを示せた点で大きな意義がある。

以上、本ミニプロジェクトにおいては、局所領域の状態解析に有用な位置分解内殻電子励起スペクトル法の開発と、この手法で測定される吸収端微細構造の理論解析法の構築を行った。また、研究に協力してくれた学生の局所状態解析法に対する理解も深まり、本プロジェクトは教育的にも大きな成果があったと評価できよう。

主な研究成果外部報告

・学会報告等

- (1) 倉田博基, “EELS の現状と今後の課題”, 第 47 回日本電子顕微鏡学会シンポジウム, 2002.11.28-29, 仙台
- (2) Daisuke Takajo, Takashi Nemoto, Hiroki Kurata, Seiji Isoda, “Replacement of molecules at liquid/solid interface”, Intern. Conf. Nano-molecular Electronics, Kobe, 2002.12.11
- (3) 倉田博基, 磯田正二, “電子顕微鏡法によるナノスケール解析”, ナノテクノロジー総合支援プロジェクトシンポジウム, 2003.3.8, 京都
- (4) 倉田博基, 磯田正二, “エネルギー分析型電顕による局所分析と可視化” 日本顕微鏡学会関東支部第 27 回講演会, 2003.3.15, 東京
- (5) 倉田博基, “電子エネルギー損失分光法”, 第 13 回電顕大学, 2003.4.23-24, 東京
- (6) 倉田博基, 磯田正二, 北條喜一, “STEM-EELS による局所領域の状態分析”, マイクロビームアナリシス第 141 委員会, 2003.5.22-23, 京都
- (7) 辻本将彦, 倉田博基, 根本隆, 磯田正二, 寺田尚平, 鍛示和利, “第一原理計算による TiN_x の ELNES スペクトル解析”, 第 59 回日本顕微鏡学会, 2003.6.7-9, 札幌
- (8) 倉田博基, 辻本将彦, 根本隆, 磯田正二, “ELNES における内殻ホール効果”, 第 59 回日本顕微鏡学会, 2003. 6. 7-9, 札幌
- (9) 倉田博基, “電子エネルギー損失分光法及びマッピング法の基盤開発と材料局所状態解析への応用”, 第 59 回日本顕微鏡学会, 2003. 6. 7-9, 札幌
- (10) 越野雅至, 根本隆, 倉田博基, 磯田正二, “電子線損傷におけるハロゲン元素置換効果と Spatial Vacancy”, 第 59 回日本顕微鏡学会, 2003. 6. 8-9, 札幌
- (11) 越野雅至, 倉田博基, 磯田正二, “3d 遷移金属フタロシアニンの 3d 電子状態”, 第 16 回 DV-X α 研究会, 2003. 8. 6-8, つくば

・論文発表等

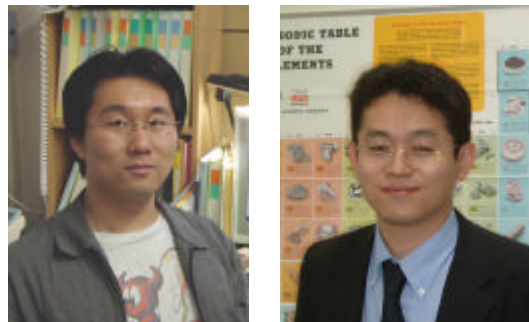
- (1) “Defect structure of high-T_c superconductor by high-energy heavy ion irradiation”, M. Sasase, S. Okayasu, H. Kurata, K. Hojou, *J. Electron Microscopy*, 2002, **51**, S235-S238.
- (2) “Inhomogeneous substitution of polyhalogenated copper-phthalocyanine studied by high-resolution imaging and electron crystallography”, T. Kobayashi, T. Ogawa, S. Moriguchi, T. Suga, K. Yoshida, H. Kurata, S. Isoda, *J. Electron Microscopy*, 2003, **52**, 85-90.
- (3) “Facets, indium distribution, and lattice distortion of InGaAs/GaAs quantum dots observed by three-dimensional scanning transmission electron microscope”, K. Ozasa, Y. Aoyagi, M. Iwaki, H. Kurata, *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**, 313-317.

新規物質創製変換領域：有機ケイ素化合物を含むシグマおよび

パイ共役化合物の創製と光物性評価

化学研究所 代表者 辻 勇人，研究分担者 山口茂弘

支援・助言担当事業推進担当者 玉尾皓平



ケイ素？ ケイ素 結合電子は、「共役」とよばれる非局在化効果のために、炭素？炭素 結合電子のような振る舞いをする。したがって、ケイ素？ケイ素 結合から成る化合物ポリシランは、ポリアセチレンやポリフェニレンに代表される 共役化合物に類似の物性を示す。ポリシランの 共役由来の物性は、ケイ素主鎖のコンフォメーションに大きく依存することが、UV 吸収スペクトルのサーモクロミズムなどから経験的に知られている。ところが、鎖長やコンフォメーションなどの構造が明らかな化合物を用いて、物性のコンフォメーション依存性を実験的に確認された例は少ない。そこで本プロジェクトでは、分子構造と物性の相関について評価をおこなうことを目的とし、オリゴシランなどの 共役系と 共役系を含む分子の合成をおこなった。以下、具体的な研究成果について記す。

ドナー？オリゴシラン？アクセプター連結系の合成（研究協力者：戸叶基樹・片岡 健）

オリゴシラン鎖の構造と電子移動特性の関係を評価することを目的とし、様々なコンフォメーションを有するオリゴシラン鎖とドナー、アクセプターを共有結合により連結した系を設計した。Chart 1 に示すように、ドナーとして金属ポルフィリン ($M^1 = \text{Zn}$ など) アクセプターとして他のポルフィリン ($M^2 = \text{H}_2$ など) またはフラーレン C_{60} が *anti* または *syn* のコンフォメーションを有するテトラシラン連結された分子がターゲットである。

まず最初に、ポルフィリンの meso 位にオリゴシ

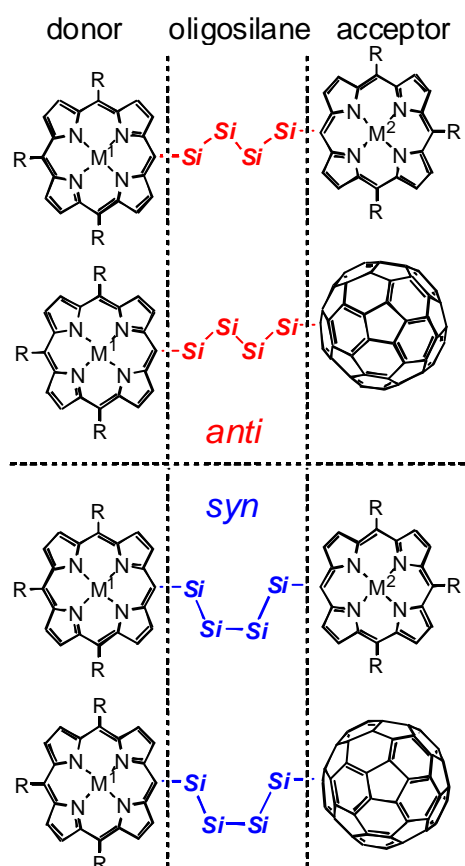
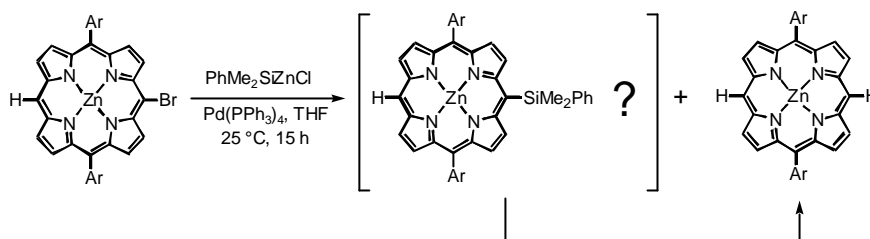


Chart 1

ラン鎖を直接導入する方法を開発するため、フェニルジメチルシリル基の導入を種々検討したが、目的とする化合物を安定に単離することができなかった (Scheme 1)。

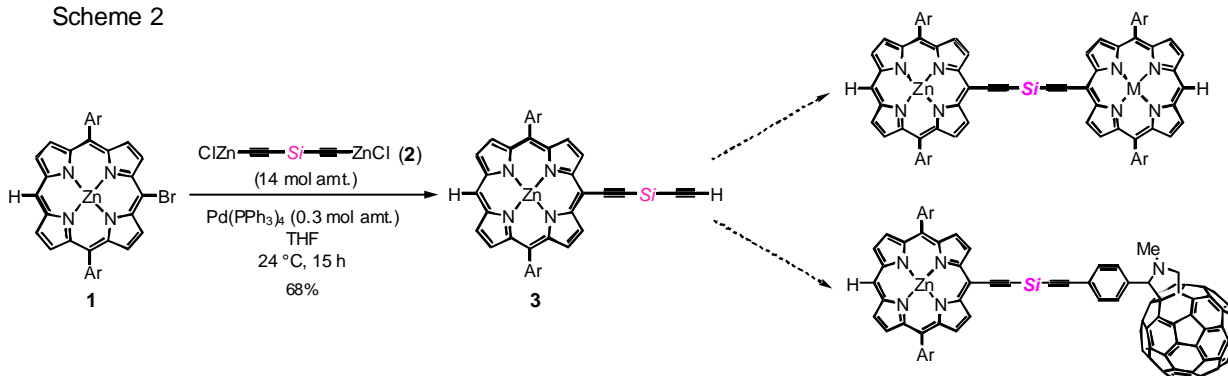
そこで次に、オリゴシラン鎖とポルフィリンの間にアセチレンをスペーサーとして連結した分子の合成を試みた (Scheme 2)。

Scheme 1



の方法で合成したプロモポルフィリン **1** と 1, -ジエチニルオリゴシランの亜鉛誘導体 **2** ($\text{Si} = -(\text{SiMe}_2)_2-$) との、パラジウム触媒カップリングにより、**2** の片方にだけポルフィリンが導入された分子 **3** が得られた。この合成法を用いると、目的とするジエチニルオリゴシラン鎖の両末端を非対称に修飾することができると期待される。このように、これまでの研究で、目的化合物の合成に有用な反応条件を見いだすことに成功した。

Scheme 2



以上、本ミニプロジェクトでは、ポルフィリン？オリゴシラン？フラーレン連結系といった、これまでになかった新しい化合物群の一般的合成法の開発をおこなった。研究遂行に携わってくれたポスドク・学生諸氏も、はじめは扱い慣れない化合物に苦心していたが、日々工夫を凝らすことで扱いこなし、合成や分離・精製スキルの向上とともに、工夫することの大切さ、楽しさを改めて実感したことと思われ、教育的効果も大きなものであったと考えられる。

主な研究成果外部報告

・学会報告等

(1) H. Tsuji, M. Toganoh, K. Tamao, "Construction of Porphyrin-Containing Oligosilanes", The International Symposium on Dynamic Complexes, 2003.8.3-4. Tokyo Institute of Technology

新規物質創製変換研究領域: 10 族元素? カルコゲン元素間二重結合化学種の創製

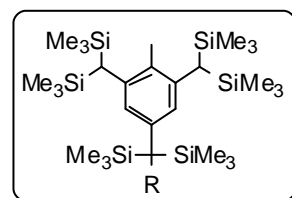
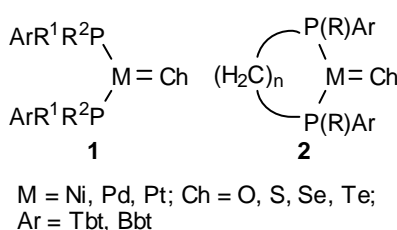
化学研究所 代表者 武田 亘弘

支援・助言担当事業推進担当者 時任 宣博



遷移金属元素とカルコゲン元素（16 族元素、すなわち酸素 [O]、硫黄 [S]、セレン [Se]、テルル [Te] など）間の二重結合化合物に関しては、その構造・反応性等の基礎的な興味だけでなく、触媒反応の鍵反応中間体、酵素反応の反応中心モデル、機能性材料の合成原料などとしても興味を持たれ、盛んに研究が行われている。10 族元素（ニッケル [Ni]、パラジウム [Pd]、白金 [Pt]）とカルコゲン元素間の二重結合化合物に関しては、ニッケル? 硫黄二重結合化合物が石油精製の際の水素化脱硫反応のモデル反応における鍵反応中間体として提唱され、注目を集めている。しかしながら、その二重結合は不安定であり、10 族元素? カルコゲン元素間二重結合化合物の合成・単離例は未だ報告されておらず、その性質は未知である。

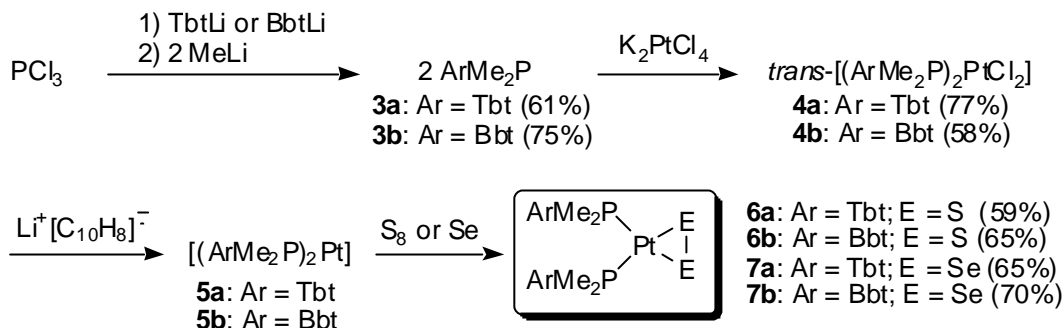
本研究では、高周期典型元素間二重結合化学種の合成に有用であった立体保護基である 2,4,6-トリス[ビス(トリメチルシリル)メチル]フェニル基 [Tbt 基] や 2,6-ビス[ビス(トリメチルシリル)メチル]-4-[トリス(トリメチルシリル)メチル]フェニル基 [Bbt 基] を活用した速度論的安定化の手法を 10 族元素? カルコゲン元素間二重結合化学種に展開することを目的とする。具体的には、配位子として Tbt 基または Bbt 基を有する新規なかさ高い単座および二座ホスフィン配位子を開発し、これらの配位子の置換基のかさ高さを組み合わせることにより、目的の 10 族元素? カルコゲン元素間二重結合化合物 **1**, **2** を安定な化合物として合成・単離する。そして得られた二重結合化合物の物性・反応性等を系統的に明らかにし、その有機合成反応への応用を目指している。以下に本年度の成果を紹介する。

Tbt R = H; Bbt: R = SiMe₃

(1) 初めての白金? ジスルフィドおよびジセレンド錯体の合成

本年度は、かさ高い単座配位子 **3** を用いた白金と硫黄およびセレンとの二重結合化学種の合成について検討を行なった。まず、PCl₃ と TbtLi または BbtLi とを反応させ

た後に 2 当量の MeLi を作用させることによりかさ高いリン配位子 3 を合成し、3 と K_2PtCl_4 の配位子交換反応を行うことによりジクロロ白金錯体 4 を得た。4 のリチウムナフタレニドによる還元反応により 0 価白金錯体 5 を発生させた後に単体硫黄と反応させたところ、目的の白金？硫黄二重結合化合物 1 は生成せず、白金の S_2 錯



体 6 が主生成物として得られた。また、カルコゲン源として単体セレンを用いた場合には、白金の Se_2 錯体 7 が得られた。 O_2 , S_2 , または Se_2 を配位子とする遷移金属錯体は、基礎化学的な興味だけでなく、触媒化学や生物化学的な観点から注目されている化学種である。しかしながら、10 族元素の S_2 および Se_2 錯体の単離例はなくその性質は明らかにされていない。そこで、得られたジカルコゲニド錯体 6, 7 の性質について詳細に調べた。 S_2 錯体 6b および Se_2 錯体 7b に関しては X 線結晶構造解析を行い、その立体構造を決定した。一例として 6b の分子構造を図 1 に示す。いずれの錯体も PtE_2 ($E=S, Se$) の三員環構造を有しており、中心の白金原子周りは平面四配位構造であることが明らかになった。

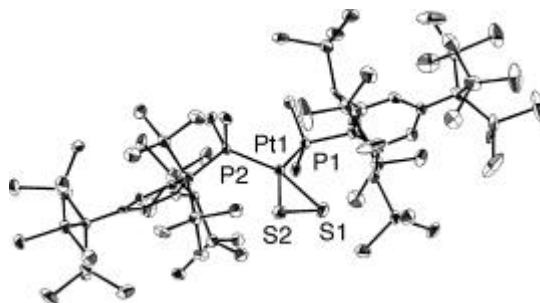
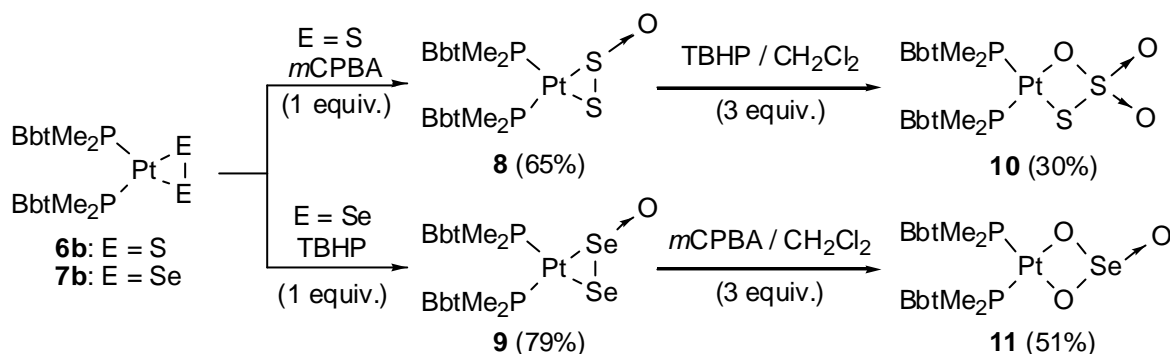


図 1 . 6b の分子構造

(2) 白金？ジカルコゲニド錯体の酸化反応

次に得られた S_2, Se_2 錯体の酸化反応について検討した。これまでイリジウムの S_2, Se_2 錯体の酸化では、まずモノオキシド体である S_2O , Se_2O 錯体が生成し、さらに S_2O 錯体を酸化すると 1,2-ジスルホキシド(S_2O_2)錯体が得られることが報告されている。6b, 7b に対して 1 当量の TBHP (*tert*-butyl hydroperoxide)あるいは *m*CPBA (*m*-chloroperbenzoic acid) を用いて酸化反応を行ったところ、対応する S_2O 錯体 8, Se_2O 錯体 9 が得られた。さらに 8 に対して過剰量の TBHP を用いて酸化反応を行うと 1,2-ジスルホキシド錯体ではなく、チオスルファト(S_2O_3)錯体 10 が生成することを見出した。一方、9 に対して過剰量の *m*CPBA を作用させると 8 の場合とは異なり、セレニト(SeO_3)錯体 11 が生成することが明らかとなった。



mCPBA = *m*-chloroperbenzoic acid; TBHP = *tert*-butyl hydroperoxide

以上のように本年度の研究により、新規な環構造である PtE₂ (E=S, Se) 環を有する白金錯体 6, 7 を合成し、それらの構造と酸化反応性を明らかにすることに成功した。来年度以降は、6, 7 の反応性をさらに明らかにするとともに、6, 7 の脱カルコゲン化反応や酸化生成物 8, 9, 10 の熱反応による白金？硫黄およびセレン二重結合化学種 1 の合成について検討を行なう予定である。

主な研究成果外部報告

・学会報告等

- (1) Kazuto Nagata, Nobuhiro Takeda, Norihiro Tokitoh, "The First Disulfur and Diselenium Complexes of Platinum", 20th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, 2002.7.14-19, Flagstaff, Arizona, U.S.A.
- (2) Kazuto Nagata, Nobuhiro Takeda, Norihiro Tokitoh, "Structure, and Reactions of the First Platinum Complexes Bearing a Disulfur and Diselenium Ligand", 49th Symposium on Organometallic Chemistry, Japan, 2002.9.12-13, Kobe Univ.
- (3) Kazuto Nagata, Nobuhiro Takeda, Norihiro Tokitoh, "The First Disulfur and Diselenium Complexes of Platinum", The 2nd International Symposium of the Kyoto COE Project "Elements Science", 2003.1.10-11, Kyoto Univ.
- (4) 武田亘弘, "かさ高いリン配位子を用いた白金？ジカルコゲニド錯体の合成とその性質", 第2回資源化学研究所若手フォーラム, 2003.3.4, 東工大(依頼講演)
- (5) 長田一人, 武田亘弘, 時任宣博, "かさ高いホスフィンを有する白金？ジカルコゲニド錯体およびその酸化生成物における分子内 CH-E (E = O, S, Se) 相互作用", 第83日本化学会春季年会, 2003.3.18-21, 早大
- (6) Norihiro Tokitoh, Kazuto Nagata, Nobuhiro Takeda, "Synthesis and Properties of the First Disulfur and Diselenium Complexes of Platinum", The 10th International Symposium on Inorganic Ring Systems, 2003.8.17-23, Burlington, Vermont, U.S.A. (招待講演)

・論文発表等

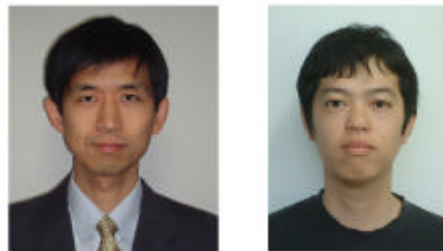
- (1) "Syntheses and Crystal Structures of the First Disulfur and Diselenium Complexes of Platinum", K. Nagata, N. Takeda, and N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 136-138.
- (2) "Unusual Oxidation of Dichalcogenido Complexes of Platinum", K. Nagata, N. Takeda, and N. Tokitoh, *Chem. Lett.*, 2003, **32**, 170-171.
- (3) "Synthesis, Structure, and Properties of the First Disulfur and Diselenium Complexes of Platinum", K. Nagata, N. Takeda, and N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2003, **76**, 1577-1587.

・審査員のつかない学会要旨

- (1) "Synthesis of Novel Platinum Dichalcogenido-Complexes by Taking Advantage of Bulky Phosphine Ligands", K. Nagata, N. Takeda, and N. Tokitoh, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 2002, **177**, 1859-1862.

生体関連物質化学研究領域：カルコゲン補因子の生合成機構と機能

化学研究所 代表者 栗原達夫, 研究分担者 三原久明
支援・助言担当事業推進担当者 江崎信芳



本プロジェクトでは、生体内で必須の役割を担う有機カルコゲン分子や金属カルコゲンクラスターを対象とし、その合成機構、特にこれらを特徴づける硫黄・セレンの導入機構の詳細を明らかにすることをめざす。

生体内の電子伝達を担う鉄硫黄クラスター、炭酸固定やカルボキシル基転移反応に関与するピオチン、アルデヒド基転移に関与するチアミン、酸化ストレスに対する防御を担うセレノシステイン残基、効率的なタンパク質生合成に要求される tRNA 修飾塩基（チオウリジン・セレノウリジン）など有機カルコゲン分子や金属カルコゲンクラスターの生合成には、システイン・セレノシステインからの硫黄・セレン脱離が共通の初発反応として含まれることがわかっている。大腸菌では、システイン・セレノシステインからの硫黄・セレン脱離は、NifS 様タンパク質、IscS、CSD、CsdB によって触媒される。我々は、これら NifS 様タンパク質をコードする遺伝子をそれぞれ破壊した株を作製し、IscS が tRNA 修飾塩基（図 1）の生合成に関与し、CSD と CsdB はその生合成に必須ではないことを示した（図 2）。また、*iscS* 遺伝子の欠損は、セレン含有酵素であるギ酸脱水素酵素 H の存在量を劇的に減少させた。これらの結果から、硫黄・セレンの代謝における IscS の多機能性を明らかにした。

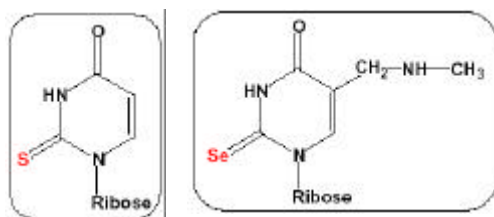


図 1. 2-チオウリジン（左）と 5-メチルアミノメチル-2-セレノウリジン（右）

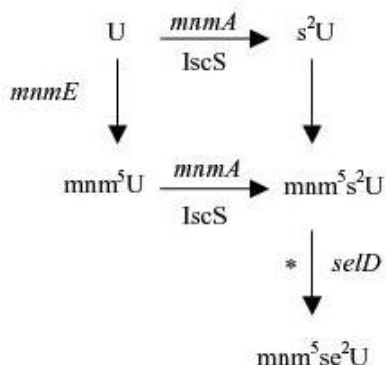


図 2. tRNA に含まれる 5-メチルアミノメチル-2-セレノウリジンの推定生合成経路
5-メチルアミノメチル-2-セレノウリジンの生合成には、5-メチルアミノメチル-2-セレノウリジンの前駆体である 2-チオウリジンとともに IscS が必要である。s²U、mnm⁵U、mnm⁵s²U は、それぞれ、2-チオウリジン、5-メチルアミノメチルウリジン、5-メチルアミノメチル-2-チオウリジンを示す。星印は未同定の遺伝子産物の関与を示す。

以上のように、本ミニプロジェクトにおいて、有機カルコゲン分子や金属カルコゲンクラスターの生合成の初発反応における IscS の働きと、IscS の多機能性を明らかにした。また共に研究に携わった学生諸君の研究能力も向上し、

本プロジェクトは教育的効果も大きかったと評価できる。

主な研究成果外部報告

・ 学会報告等

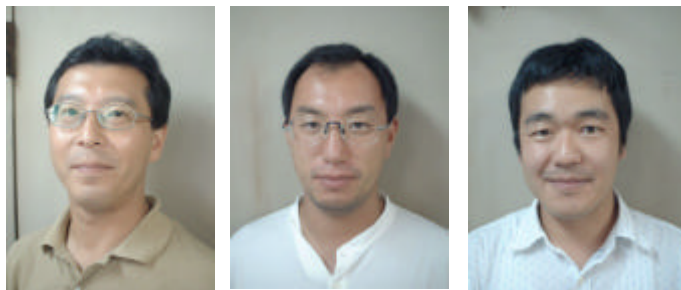
1. Studies of the function of selenium in mouse brain, Kuwana E, Mihara H, Esaki N, 2002 Annual Meeting, Jpn. Soc. Biosci. Biotech. Agrochem., 26 March
2. Iron-sulfur cluster formation in *E. coli*: Properties of the IscS-IscU complex, Kato S, Mihara H, Kurihara T, Yoshimura T, Esaki N, 2002 Annual Meeting, Jpn. Soc. Biosci. Biotech. Agrochem., 26 March
3. Identification of the proteins involved in chloroacrylic acid metabolism in *Burkholderia* sp., Kurata A, Kurihara T, Kamachi H, Esaki N, 2002 Annual Meeting, Jpn. Biochem. Soc., 16 October.
4. Properties of *N*-methyl-L-amino acid dehydrogenase of *Pseudomonas putida*, Kakutani R, Mihara H, Yasuda M, Ueda M, Esaki N, 2002 Annual Meeting, Jpn. Biochem. Soc., 17 October.

・ 論文発表等

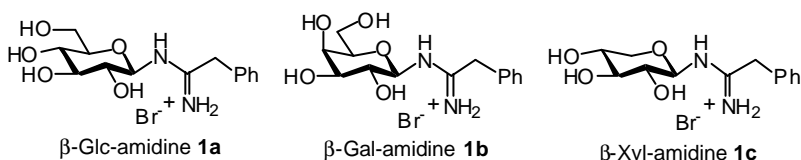
1. "Assembly of Iron-Sulfur Clusters Mediated by Cysteine Desulfurases, IscS, CsdB and CSD, from *Escherichia coli*", Kurihara T, Mihara H, Kato S, Yoshimura T, Esaki N, *Biochim. Biophys. Acta*, 2003, **1647**, 303-309.
2. "Enhanced Selenium Tolerance and Accumulation in Transgenic Arabidopsis Expressing a Mouse Selenocysteine Lyase", Pilon M, Owen JD, Garifullina GF, Kurihara T, Mihara H, Esaki N, Pilon-Smits EA, *Plant Physiol.*, 2003, **131**, 1250-1257.
3. "Characterization of a NifS-Like Chloroplast Protein from Arabidopsis. Implications for Its Role in Sulfur and Selenium Metabolism.", Pilon-Smits EA, Garifullina GF, Abdel-Ghany S, Kato S, Mihara H, Hale KL, Burkhead JL, Esaki N, Kurihara T, Pilon M, *Plant Physiol.*, 2002, **130**, 1309-1318.
4. "Bacterial Cysteine Desulfurases: Their Function and Mechanisms.", Mihara H, Esaki N, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2002, **60**, 12-23.
5. "The *iscS* Gene Is Essential for the Biosynthesis of 2-Selenouridine in tRNA and the Selenocysteine-Containing Formate Dehydrogenase H.", Mihara H, Kato S, Lacourciere GM, Stadtman TC, Kennedy RA, Kurihara T, Tokumoto U, Takahashi Y, Esaki N, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2002, **99**, 6679-6683.
6. "Network of Protein-Protein Interactions among Iron-Sulfur Cluster Assembly Proteins in *Escherichia coli*.", Tokumoto U, Nomura S, Minami Y, Mihara H, Kato S, Kurihara T, Esaki N, Kanazawa H, Matsubara H, Takahashi Y, *J. Biochem. (Tokyo)*, 2002, **131**, 713-719.
7. "Structure of External Aldimine of *Escherichia coli* CsdB, an IscS/NifS Homolog: Implications for Its Specificity toward Selenocysteine.", Mihara H, Fujii T, Kato S, Kurihara T, Hata Y, Esaki N, *J. Biochem. (Tokyo)* 2002, **131**, 679-685.
8. "Cys-328 of IscS and Cys-63 of IscU Are the Sites of Disulfide Bridge Formation in a Covalently Bound IscS/IscU Complex: Implications for the Mechanism of Iron-Sulfur Cluster Assembly.", Kato S, Mihara H, Kurihara T, Takahashi Y, Tokumoto U, Yoshimura T, Esaki N, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2002, **99**, 5948-5952.
9. "Selenocysteine Lyase from Mouse Liver.", Mihara H, Esaki N, *Methods. Enzymol.*, 2002, **347**, 198-203.

生体関連物質化学研究領域：グリコシダーゼ阻害剤をツールとした、
植物の生理活性物質の動的制御酵素の検索

化学研究所生体分子機能研究部門 代表者 平竹 潤, 分担者 水谷正治, 清水文一
支援・助言担当事業推進担当者 杉浦 幸雄



【目的】 本プロジェクトは、 α -グリコシダーゼの特異的阻害剤であるグリコシルアミジン誘導体を植物に *in vivo* で与え、その結果引き起こされる形態上の変化（生育、葉の形状、根の伸長、屈性、花芽形成等）を手がかりに、直接あるいは間接的にグリコシダーゼが関与する生理現象を抽出、その過程に関わるグリコシダーゼを単離・同定し、植物の生理現象におけるグリコシダーゼの機能を明らかにすることを目的としたものである。すなわち、植物の生長や環境応答に深く関わる植物ホルモンなどの生理活性物質は、多くの場合、配糖化（ α -グルコシル化）を受けて一時的に不活性化され、その形で貯蔵、体内輸送されたのち、必要な時期、必要な部位で再活性化を受け、適切な生理作用を示すことが知られている。また、配糖体は、マスタードオイルや青酸など、植物が持つ生体防御物質の毒性をマスクする「保護基」としても重要で、不活性な配糖体が必要に応じて活性化（脱グリコシル化）され、本来の生理活性をあらわす。したがって、グリコシダーゼの阻害剤を与えると、生理活性物質本来のホメオスタシス（恒常性）が乱され、それが、植物体の形態上の変化となって現れることが予想される。そこで、本プロジェクトでは、酵素のグリコン特異性に応じてグリコシダーゼを選択的に阻害する阻害剤として本代表者らが開発したグリコシルアミジン誘導体 **1a-c** をツールとして用い、本化合物を植物に与えた場合に観察される形態変化を足がかりに、グリコシダーゼが介在する生理現象をピックアップし、そこに関与する未知のグリコシダーゼを、本化合物をリガンドとするアフィニティークロマトにより単離・精製し、その性質を明らかにすることを目的としたものである。



【方法】

(1)植物体に対するグリコシルアミジン誘導体の作用（協力研究者：小林由里子、加藤正宏）

規定の濃度の α -グリコシルアミジン誘導体 **1a-c** の水溶液（100 mM, 1 mM および

0.1 mM) を調製し、フィルターにより滅菌処理した。これら α -グリコシルアミジンを、それぞれ最終濃度で 1 mM, 100 μ M, 10 μ M, 1 μ M および 0.1 μ M 含む GM 培地 (0.8% agar) 25 mL を培養用シャーレに入れ、固形寒天培地を作製した。ここへ、別の GM 培地で生育させた発芽 3 日目のシロイヌナズナ (*Arabidopsis thaliana* ecotypes Columbia) を 5 個体ずつ移植し、シャーレを立てた状態で 22°C のインキュベーター内で明条件下 18 日間培養した。培養 18 日目に植物体を実体顕微鏡で観察し、形態上の変化を記録するとともに、地上部と根を切り離し、地上部の生重量を測定した。

また、化合物 1a-c をそれぞれ 100 μ M ずつ含む GM 液体培地を調製し、200 mL 三角フラスコに入れた。ここへ、別の GM 培地で生育させていた発芽 10 日目の同シロイヌナズナを 10 個体ずつ移植し、22°C のインキュベーター内で明条件下 12 日間振とう培養した (110 rpm)。培養 12 日目に植物体を取り出し、水分を口紙で軽く拭いた後、全植物体の湿重を測定した。

(2) α -グリコシルアミジンをリガンドとするアフィニティー吸着体の作製とチャ葉 α -グリコシダーゼのアフィニティー精製 (協力研究者: 井上和子、張正竹)

アフィニティークロマト用担体 TSK gel Amino Toyopearl 650M (2 mL, 0.2 mmol NH₂) を dry DMSO (5 mL) に懸濁し、*N*-(γ -maleimidobutyryloxy)succinimide (GMBS) (450 mg, 1.6 mmol) を加え、室温で 10 時間振とうした。反応混合物を吸引ろ過し、ゲルを水、エタノールおよびヘキサンで順次洗浄したのち風乾した。未反応のアミノ基を過剰の Ac₂O および pyridine を用いてアセチル化したのち、同様に洗浄、乾燥した。得られたゲルを dry pyridine (5 mL) に懸濁後、 α -グリコシルアミン (2) (180 mg, 1 mmol) および 2-iminothiolane \cdot HCl (138 mg, 1 mmol) を同時に加え、室温で 24 時間振とうした。反応混合物を吸引ろ過し、ゲルを水、エタノールおよびヘキサンで順次洗浄したのち風乾した。未反応のマレイミド基を過剰の 2-mercaptoethanol を用いてブロックしたのち、同様に洗浄、乾燥しアフィニティー吸着体 3 を得た。得られた吸着体 3 (2 mL) を 0.1 M クエン酸緩衝液 (pH 6) に懸濁してカラムに詰め、4°C で同緩衝液で平衡化した。

チャ葉 (*Camellia sinensis* var. *sinensis* cv. Yabukita) のアセトンパウダー 10 g を、0.1 M クエン酸緩衝液 (pH 6) 200 mL に懸濁し 4 で 4 時間攪拌したのち、ガーゼでろ過した。ろ液を 4 で 30 分間遠心 (14,000 rpm) し、上清に等容量の -20°C のアセトンを加え、0°C で 1 時間、4°C で一晩、緩やかに攪拌した。上清を遠心で除き (14,000 rpm, 10 分) 沈殿を 0.1 M クエン酸緩衝液 (pH 6) 50 mL に溶かしたのち、14,000 rpm で 4°C、10 分間遠心した。その上清 (0.32 mg/ protein/mL, 10 mL) を、上記のカラムにアプライし、同緩衝液でカラムを洗浄した (0.05 mL/min)。フローズルー画分 (10 mL, Fr. 2) を集めたのち、カラムを 0.1 M クエン酸緩衝液 (pH 6) 20 mL で洗浄し (0.15 mL/min) 弱く吸着しているタンパク質を溶出させた (各 2 mL, Fr. 3-10)。その後、カラムを 1 M NaCl を含む同緩衝液で洗浄し (0.13 mL/min)、溶出画分を集めた (各 2.5 mL, Fr. 11-15)。その後、カラムを 0.5 M グルコースを含む同緩衝液で溶出し (0.1

mL/min)、溶出画分を集めた(各 2 mL, Fr. 16-21)。最後にカラムを 5 M urea で洗浄した。タンパク質量は 280 nm における吸収で、また、 α -グルコシダーゼ活性は、*p*-nitrophenyl β -D-glucopyranoside (*p*NP-Glc) を基質として分光学的に求めた。

【結果および考察】

(1) 植物体に対するグリコシルアミジン誘導体の作用

α -グルコシルアミジン 1a, β -ガラクトシルアミジン 1b および α -キシロシルアミジン 1c は、それぞれ、 α -グルコシダーゼ、 β -ガラクトシダーゼおよび α -キシロシダーゼの選択的阻害剤で、 K_i にしてそれぞれ 1 μ M レベルで酵素を阻害する強い阻害活性を有する。これらグリコシダーゼ阻害剤を固形寒天培地に適量加えてシロイヌナズナの幼植物体を培養し、培養 18 日後に植物の形態を観察したところ、図 1 に示すような形態の変化が観測された。すなわち、 α -グルコシルアミジン 1a は、1 mM の濃度で、植物体全体が太く、特に葉柄が太く短くなり、また葉の色も濃く、全体に生長が促進される傾向があった。また、阻害剤を入れない対照区とは異なり、葉の出方が十字対生ではなく、ランダムに葉が出る傾向が認められた。注目すべきは、幼植物体につぼみが形成されたことである。すなわち、このような幼植物体につぼみが形成されることは普通はないが、1 mM の化合物 1a 存在下ではつぼみが形成され、本

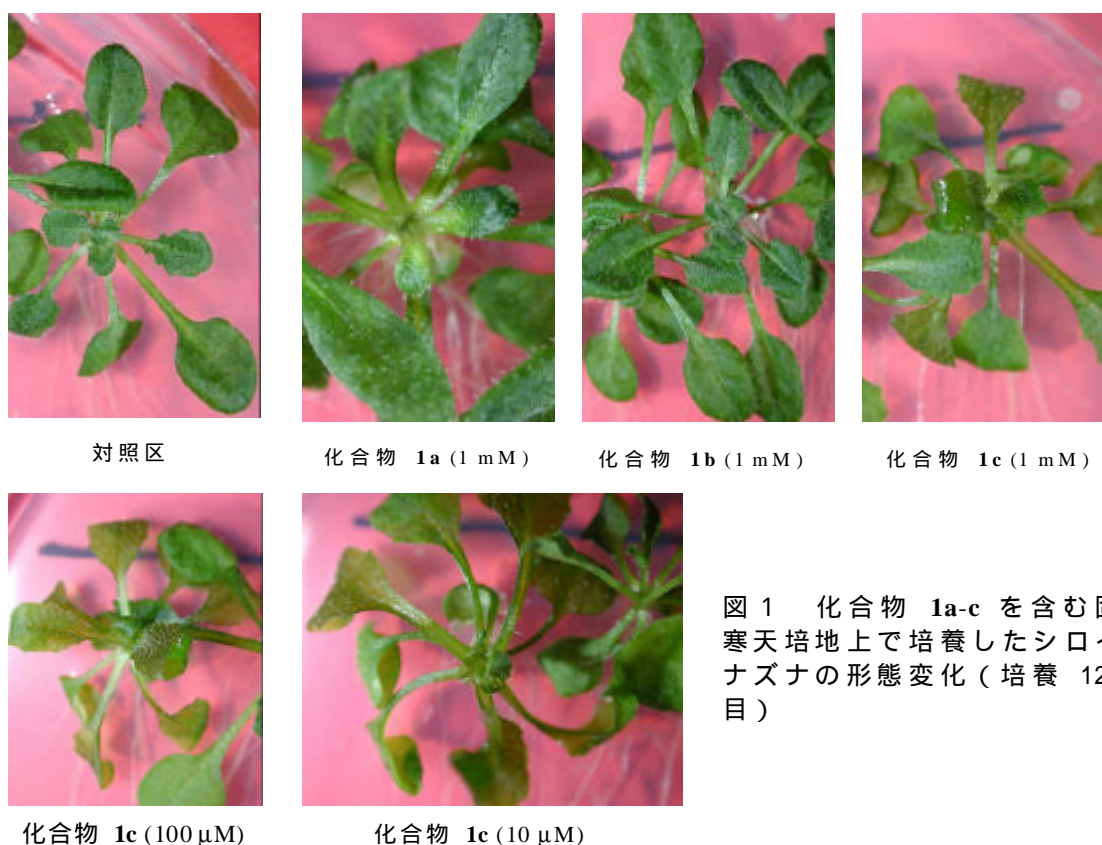


図 1 化合物 1a-c を含む固形寒天培地上で培養したシロイヌナズナの形態変化(培養 12 日目)

化合物が花芽形成に影響を与えることがわかった。しかし、以上のような変化は、1 mM より低濃度の実験区では全く観察されず、濃度に応じた変化は見られなかった。一方、 β -ガラクトシルアミジン 1b では、いずれの濃度でも、形態上の変化は全く観察されなかった。興味深いことに、 α -キシロシルアミジン 1c を加えた場合に[0]

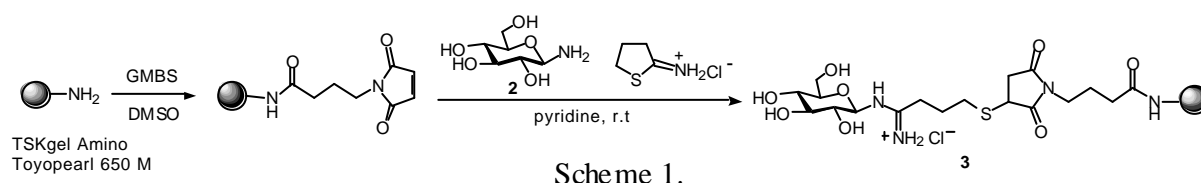
は、葉の色が顕著にうすく淡黄緑色となり、また、葉柄が細長く伸びて全体に葉が垂れ下がる変化がはっきり現れた。しかも、この変化には濃度依存性が見られ、化合物 1c の濃度が上がるに従い、葉の退色、垂れ下がりの程度が顕著となった。対照区と比べて変化が認められる 1c の最小濃度は 10 μ M であった。

一方、固形寒天培地で生育させたシロイヌナズナの地上部を切り取り、その生重量を測定したところ、化合物 1a を加えた実験区では、いずれの濃度においても、他の化合物を加えた場合に比べて 50% 程度生重量が大きく、生育がよいことが示唆されたが、生重量の濃度依存性は観察されなかった。一方、化合物 1b および、形態上の変化が大きく見られた化合物 1c では、対照区が生重量との違いは全く見られず、化合物の濃度に依存して生重量が変わることもなかった。また、化合物 1a-c をそれぞれ 100 μ M ずつ含む液体培地で 12 日間振とう培養したシロイヌナズナの生重量は対照区とほとんど違いがなく、液体培養では生育そのものに与える影響はいずれの化合物にも見られなかった。しかし、化合物 1c を加えた液体培養では、対照区に比べて根の長さが短く、かつ量が明らかに少なく、根の発育が抑制されている様子が観察された。これは、他の化合物では見られない特徴である。

以上の結果から、グリコシルアミジン誘導体のうち、 α -キシロシルアミジン 1c が、濃度に依存して、シロイヌナズナの形態（葉の色、葉柄の形と長さ、根の生育）に明らかな変化を引き起こすことがわかった。一方、グルコシル誘導体 1a では生重量の増加が見られたが形態に顕著な変化はなく、また、ガラクトシル誘導体 1c はシロイヌナズナの生育や形態に何の変化も引き起こさなかったことから、この形態上の変化は化合物 1c に特徴的なものである。本化合物が α -キシロシダーゼの選択的阻害剤であることを考えると、これら植物の形態上の変化に、何らかの形で α -キシロシダーゼが関与している可能性が示唆される。

(2) α -グルコシルアミジンをリガンドとするアフィニティー吸着体の作製とチャ葉 α -グルコシダーゼのアフィニティー精製

α -グルコシルアミジンをリガンドとするアフィニティー吸着体を作製するために、末端にマレイミド基をもつアフィニティー用固定化担体を調製し、これに対して α -グルコシルアミン 2 と 2-iminothiolane \cdot HCl を同時に加えることにより、ワンポットで α -グルコシルアミジンをリガンドとして固定化する新しい方法を開発した



(Scheme 1)。すなわち、2 と環状チオイミデートによる開環的アミジン化と同時に、生じた末端 SH 基が共役付加によって担体のマレイミド基にトラップされ、中間体である α -グルコシルアミジンを単離することなく、一段階で、スペーサーの末端に α -グルコシルアミジンを固定化し、 α -グルコシダーゼ精製用のアフィニティー吸着体

を調製することに成功した。この固定化方法は一般性があり、用いる α -グリコシルアミンを変えることにより、対応する α -グリコシルアミジンをワンポットで簡便に固定化することができるため、酵素のグリコン部分の基質特異性に応じたアフィニティー吸着体をテラーメードにつくる優れた方法である。実際、2 の代わりに α -ガラクトシルアミンを用いて、 α -ガラクトシルアミジンをリガンドとするアフィニティー吸着体を調製し、この吸着体を用いてカビ由来の α -ガラクトシダーゼを選択的に吸着、アフィニティー精製することにも成功している。

さて、 α -グルコシダーゼ用のアフィニティー吸着体 3 をカラムに詰め、そこへ、チャ葉から調製した粗酵素抽出液をアプライし、緩衝液および 1 M NaCl でカラムを順次洗浄したのち、0.5 M グルコースを含む緩衝液で溶出させたところ、グルコース溶出画分に顕著な α -グルコシダーゼ活性が認められた (図 2)。

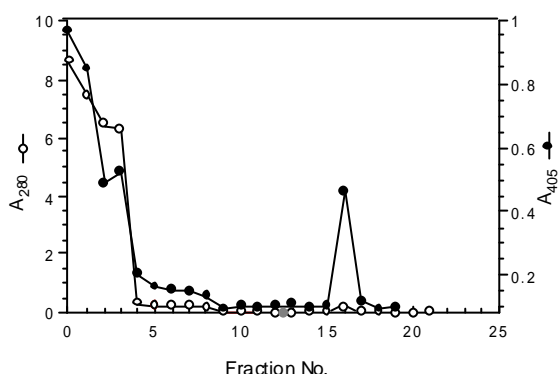


図 2 アフィニティー吸着体 3 によるチャ葉粗酵素液の溶出曲線

Protein content (○, absorbance at 280 nm), α -glucosidase activity (●, pNP- β -Glc, absorbance at 405 nm), Fr. 0, crude enzyme; Fr. 1, pass-through fraction from the control gel; Fr. 2, pass-through fraction from the adsorbent 3; Fr. 3-10, washing with 0.1 M citrate buffer (pH 6); Fr. 11-15, washing with 1 M NaCl; Fr. 16-21, elution with 0.5 M glucose; Fr. 22-25, washing with 5 M urea.

さらに、各フラクションを SDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動により分析したところ、粗酵素液中に多数あるタンパク質のうち、分子量約 65,000 のタンパク質が特異的にカラムに吸着された。このタンパク質は、高濃度の塩でも溶出されずカラムに保持されたのち、グルコースによって溶出され、電気泳動的にほぼ単一のタンパク質として回収された (図 3)。 p NP-Glc を用いた活性測定の結果、当該タンパク質は α -グルコシダーゼの一種であることが判明し、 α -グルコシルアミジンをリガンドとする吸着体 3 を用いたアフィニティークロマトにより、チャ葉粗酵素抽出液から、一段階で、電気泳動的にほぼ単一の α -グルコシダーゼを精製することに成功した。本酵素は、分子量 65,000、 p NP-Glc に対して $K_m = 0.7$ mM, $V_{max} = 1.6$ μ mol/min/mg の活性を示し、リガンドとして用いた α -グルコシルアミジンによって強い阻害を受けることがわかった ($K_i = 2.1$ μ M)。本酵素の精製を表 1 に示す。

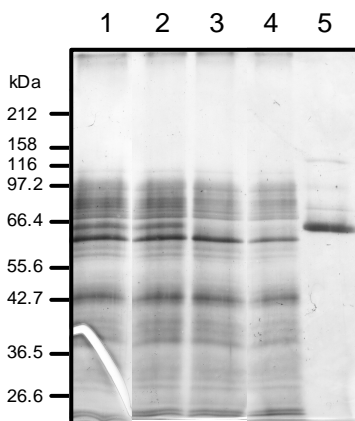


図 3 各フラクションの SDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動

10% (w/v) SDS-PAGE、銀染色。Lane 1, crude enzyme; lane 2, pass-through fraction from the control gel; lane 3, pass-through fraction from the affinity adsorbent 3; lane 4, washing with 0.1 M citrate buffer (pH 6.0); lane 5, eluate with 0.5 M glucose.

表 1 アフィニティー吸着体 3 によるチャ葉 β -グルコシダーゼの精製

Enzyme	Total protein (μ g)	Total activity ^a (unit)	Specific activity (unit/mg)	Purification (-fold)	Yield (%)
Crude	3200	3.3×10^{-3}	1.0×10^{-3}	1	100
Affinity purified ^b	13	2.7×10^{-4}	2.1×10^{-2}	20	8.2

^a Activity was measured with *p*NP- β -Glc as substrate

^b Fraction 16 in Fig. 2.

チャ葉には少なくとも 3 種類の β -グルコシダーゼが含まれ、精製された酵素はそのうちの 1 種類であった。残り 2 種類の酵素はこの条件下ではカラムに吸着せず溶出したため (図 1、Fr. 2-9) β -グルコシダーゼ活性の見かけの回収率 (8.2%) および精製度 (20 倍) が低い値に留まったものと思われる。しかし、きわめて多数のタンパク質の中から、当該酵素のみがほぼ単一に精製されていることから、当該酵素の実際の精製度は非常に高いことがうかがえる。ちなみに、アフィニティークロマトに用いる緩衝液の pH を 5 に下げることにより、残る 2 種類の β -グルコシダーゼのうちの 1 種類もカラムに吸着し、同様に、グルコースで溶出させることにより、前述の酵素と同じく、電気泳動的にほぼ単一になるまで精製することに成功している。さらに、これら精製された 2 種類の酵素のアミノ酸配列を調べ、その情報をもとに DNA プロンプを作製し、チャ葉から抽出した mRNA をもとに作製した cDNA ライブラリーをスクリーニングすることにより、当該酵素 2 種類の遺伝子をクローニングすることにも成功した。遺伝子のアミノ酸配列解析の結果、2 つの β -グルコシダーゼは、大麦由来の β -グルカン加水分解酵素ときわめて相同性の高いグリコシダーゼであることが判明した。

以上のように、本ミニプロジェクトにおいて、強力なかつ選択的なグリコシダーゼ阻害剤であるグリコシルアミジン誘導体が、植物のグリコシダーゼ研究においてきわめて有用なツールとなることが実証された。すなわち、一連のグリコシルアミジン誘導体を *in vivo* でシロイヌナズナに与えた結果引き起こされる形態上の変化を指標に、シロイヌナズナの形態形成には、何らかの形で β -キシロシダーゼが関与しているとの示唆が得られた。また、 β -グルコシルアミジンをリガンドとするアフィニティー吸着体により、チャ葉の粗酵素抽出液から、特定の β -グルコシダーゼ 2 種類を 1 段階で精製し、そのアミノ酸配列をもとに、遺伝子をクローニングするところまでこぎつけたことは、現象の発見から、当該グリコシダーゼの遺伝子のクローニングまで、いわば、グリコシダーゼ研究の出発点からゴールまでをひととおり完結させたことを意味する。したがって、今後、シロイヌナズナの形態形成に重要と思われる未知の β -キシロシダーゼをアフィニティークロマトにより精製し、その遺伝子をクローニングする方向へと研究を発展させ、グリコシルアミジン誘導体をツールとして駆使する

研究を展開させたい。また、一連の研究を通して、共に研究遂行に携わってくれた学生諸君の研究遂行能力、特に、課題の発見と解決能力が大きく向上し、本プロジェクトが大きな教育的効果をもたらしたことを評価したい。

主な研究成果外部報告

・学会報告等

- (2-1) 平竹 潤, “選択的 β -グリコシダーゼ阻害剤のデザイン— β -Glycosylamidine 誘導体の設計と合成、その応用—”, 京都大学化学研究所第 102 回研究発表会, 2002.12.6, 京都大学化学研究所
- (2-2) 平竹 潤, 坂田完三, “新規グリコシダーゼ阻害剤の開発と応用”, 近畿バイオ関連産業プロジェクト 連携促進事業 技術シーズ公開会, 2003. 2. 17, 千里ライフサイエンスセンター
- (2-3) Kato Masahiro, “Inhibition of β -glucosidases by β -glucosylamidine derivatives”, 6th Hirschegg Winter School on Chemical Biology, 2003. 3. 9-16, Marburger Haus, Hirschegg, Kellnawalsertal, Austria
- (2-4) 平竹 潤, 坂田完三, “新規グリコシダーゼ阻害剤 (β -グリコシルアミジン) の開発と応用 —グリコシダーゼの新規機能の解明、産業的利用などに役立つテララーメードな新規グリコシダーゼ阻害剤—”, 第 1 回近畿産学官連携フォーラム, 2003.3.11, 大阪府立女性総合センター
- (2-5) 坂田完三, “茶の香気生成とグリコシダーゼ”, 第 6 回「応用糖質科学ワークショップ」—食と糖質の意外なつながり—, 2003.5.22, 明治製菓 (株) 関東工場
- (2-6) 平竹 潤, “選択的 β -グリコシダーゼ阻害剤 β -glycosylamidine 誘導体の設計と合成、その応用”, 日本農芸化学会関西支部 第 430 回例会およびミニシンポジウム, 2003. 7. 12, 大阪府立大学

・論文発表等

- (2-1) “ β -Glycosylamidine as Ligand for Affinity Chromatography Tailored to Glycon Substrate Specificity of β -Glycosidases”, K. Inoue, J. Hiratake, M. Mizutani, M. Takada, M. Yamamoto, K. Sakata, *Carbohydr. Res.*, 2003, **338**, 1477-1491.
- (2-2) “Glycosylamidine as Potent Selective and Easily Accessible Glycosidase Inhibitors and Their Application to Affinity Chromatography”, J. Hiratake, K. Sakata, *Methods in Enzymology*, 2003, **363**, 421-444.
- (2-3) “Purification by Affinity Chromatography and Cloning of Tea Leaf β -Glucosidases Concerned with Tea Aroma Formation.”, Z. Zhang, M. Mizutani, K. Inoue, J. Hiratake, X. Wan, K. Sakata, manuscript in preparation.

新聞報道等 リスト

2003.1.1	朝日新聞	玉尾教授	朝日賞受賞紹介記事
2003.1.9	日本経済新聞	北川教授	研究内容紹介記事
2003.1.10	朝日新聞	小松教授	研究内容紹介記事
2003.3.14	科学新聞	林教授	日本化学会賞受賞紹介記事
2003.3.14	科学新聞	時任教授	日本化学会学術賞受賞紹介記事
2003.4.4	欧州化学会 Chemistry a European Journal 小松教授	学術雑誌表紙での研究内容紹介	
2003.6.13	日刊工業新聞	小松教授	研究内容紹介記事
2003.6.16	米国化学会機関誌 Chemical & Engineering News 小松教授	研究内容紹介記事	
2003.6	米国化学会情報誌 Modern Drug Discovery 青山教授	研究紹介記事	
2003.9.17	朝日新聞	北川教授	研究紹介記事
2003.9.30	Japan Nanonet Bulletin 文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクトインタビュー記事	玉尾教授	
2003.9.30	フランス日刊紙 Ouest-France 交流紹介記事	海外大学院生との定期的セミナー 新規物性機能探求研究領域（齋藤軍治 田中一義）	
2003.10.10	化学工業日報	玉尾教授	研究紹介記事

平成 14 年度 会計概要

目的別支出

1 , 重点・ミニプロジェクト 経費	
内 訳	金 額
多核種磁場勾配高次分子構造 観測装置	9,999,000
ランプ励起高出力パルス ND : Y A G レーザー	8,971,000
液体クロマトグラフ	3,699,000
ハイパフォーマンス コンピュータ 4 式	4,742,000
パーソナルコンピュータ 20 台	5,257,000
液晶プロジェクター 3 台	2,294,000
ポテンショガルバノスタット	1,544,000
計算データ並列可視化 システム	1,523,000
その他備品	18,625,000
50 万円未満備品	16,494,000
合 計	73,148,000

2 , 重点・ミニプロジェクト 経費	
内 訳	金 額
消耗品費	94,723,191
合 計	94,723,191

3 , リサーチフェロー	
内 訳	金 額
C O E ポスドク研究員	11,514,000
合 計	11,514,000

4 , 招へい外国人研究員・ 非常勤講師経費	
内 訳	金 額
招へい外国人研究員	2,221,000
外国人招へい旅費	7,766,000
特別講演謝金	764,000
合 計	10,751,000

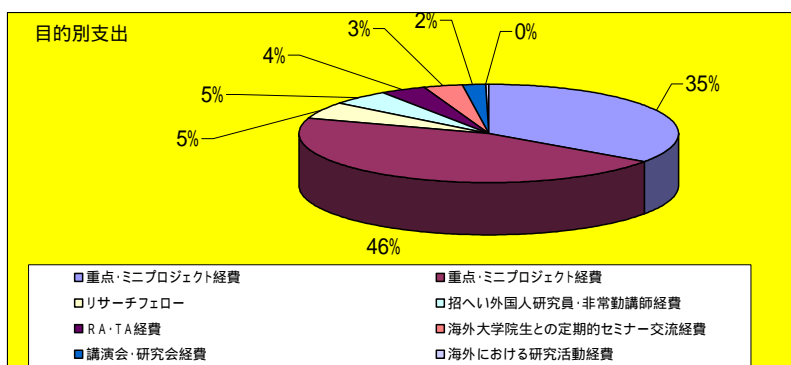
5 , R A ・ T A 経費	
内 訳	金 額
R A 経費 26 名	5,040,000
研究協力謝金	3,429,000
合 計	8,469,000

6 , 海外大学院生との定期的 セミナー交流経費	
内 訳	金 額
外国旅費	6,779,000
合 計	6,779,000

7 , 講演会・研究会経費	
内 訳	金 額
国内旅費	3,570,000
会議費	746,000
合 計	4,316,000

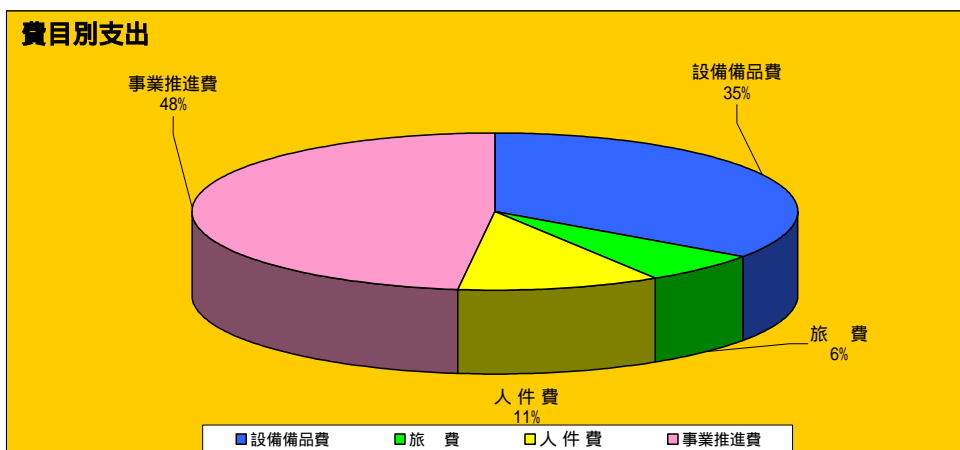
8 , 海外における研究活動 経費	
内 訳	金 額
学生派遣旅費	300,000
合 計	300,000

総 合 計	210,000,191
-------	-------------



費目別支出

交 付 決 定 額		実 支 出 額	
内 訳	金 額	内 訳	金 額
高次分子構造観測装置	10,000,000	多核種磁場勾配高次分子構造観測装置	9,999,000
N D : Y A G レーザー	10,000,000	ランプ励起高出力パルス N D : Y A G レーザー	8,971,000
液体クロマトグラフ	3,700,000	液体クロマトグラフ	3,699,000
ワークステーション	2,360,000	ハイパフォーマンスコンピュータ 4 式	4,742,000
計算データ並列可視化システム	2,050,000	計算データ並列可視化システム	1,523,000
その他備品	18,250,000	パーソナルコンピュータ 2 0 台	5,257,000
5 0 万円未満備品	11,330,000	液晶プロジェクター 3 台	2,294,000
		ポテンショガルバノスタット	1,544,000
		その他備品	18,588,000
		5 0 万円未満備品	16,494,000
合 計	57,690,000	合 計	73,111,000
国内旅費	6,490,000	国内旅費	3,570,000
外国旅費	13,740,000	外国旅費	7,079,000
外国人招へい旅費	4,250,000	外国人招へい旅費	2,445,000
合 計	24,480,000	合 計	13,094,000
C O E ポスドク研究員	7,200,000	C O E ポスドク研究員	11,514,000
招へい外国人研究員	2,510,000	招へい外国人研究員	2,221,000
T A ・ R A 経費	2,240,000	R A 経費 2 6 名	5,040,000
非常勤職員・C O E 研究員	6,400,000	研究協力謝金	3,429,000
謝金	2,240,000	特別講演謝金	764,000
合 計	20590000	合 計	22,968,000
消耗品費	97,690,000	消耗品費	94,723,191
招へい外国人滞在費	5,200,000	招へい外国人滞在費	5,321,000
会議費	2,400,000	会議費	746,000
印刷製本費	1,500,000	その他雑費	37,000
委託費	450,000		
合 計	107,240,000	合 計	100,827,191
総 合 計	210,000,000	総 合 計	210,000,191





Kyoto University Alliance for Chemistry
<http://chemistry.coe21.kyoto-u.ac.jp/coe/index.html>