

精密構造変換解析研究領域：メガヘルツ繰り返しのフェムト秒白色光パルス発生と高精度時間分解分光への応用

理学研究科化学専攻 代表者 熊崎 茂一
支援・助言担当事業推進担当者 寺嶋 正秀



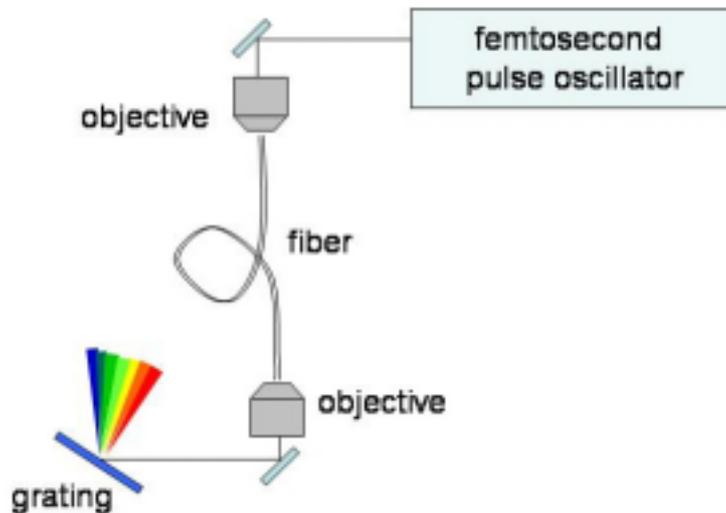
本プロジェクトの目的は、メガヘルツ繰り返しのフェムト秒白色光パルス発生とその応用について探索である。このプロジェクトの背景であるが、フェムト秒領域の時間幅のパルスレーザーをガラス、水などの透明媒体に集光することにより得られるフェムト秒白色光は、光源の波長変換、分光への利用などにおいて不可欠の存在である。しかしながら、通常は1パルスあたりでマイクロジュールレベルの強いパルス光が必要で、そのためには光共振器の後段に増幅器を設置する必要がある。よって、増幅器の性能の制約により、フェムト秒白色光のパルス繰り返し周波数はせいぜい数百kHzにとどまっていた。

最近になってフォトニッククリスタルファイバーが開発され、チタンサファイアレーザーの発振波長(800nm近辺)で、屈折率の波長依存性を極めて小さく抑制することが可能となった。その結果、レーザーパルスの時間幅を広げないまま長距離にわたり光パルスを伝播させることができ、パルスあたりナノジュール程度の強さの光パルスでも可視近赤外の超広帯域フェムト秒白色光が発生できるようになった。よって、共振器単独でフェムト秒白色光を発生することが可能で、その場合のパルス繰り返しは100メガヘルツにもなる。このように非常に繰り返しが高いということは擬似的連続発光光源としての高度利用が期待できることを意味する。従来連続発光ランプで行ってきた白色光を必要とする多くの実験をコヒーレントな光源に置き換えることで多方面の実験の精密化が期待できる。

白色光発生の実証

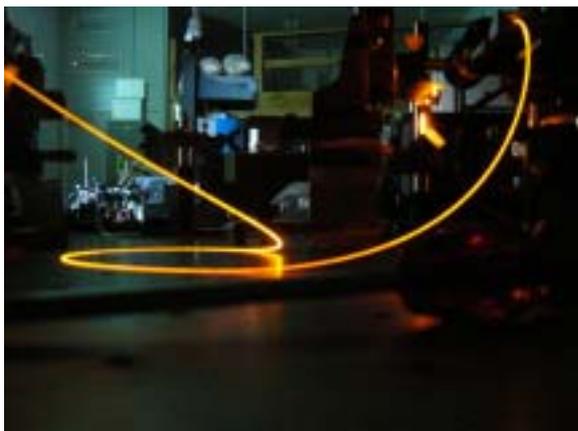
今回用いたフェムト秒レーザー共振器はコヒーレント社製ミラであり、中心波長772nm、パルス時間幅約200フェムト秒、繰り返し周波数は76MHz、平均パワー出力は約500mWであった。そして、フォトニッククリスタルファイバーとしてはクリスタルファイバー社製のもので750nmにおいて分散がゼロになるように作成されている。

図1のように対物レンズにより、ファイバーコアへ集光し、白色光発生を試みた。この際、対物レンズおよびファイバ端面は3次元の自由度を持つマイクロメートル精度のステージに固定して注意深く光をファイバへ導入した。ファイバーへの導入部分は特に精密な位置合わせが必要で、0.5マイクロメートルの精度で微調整ができる3次元ステージを用いた。

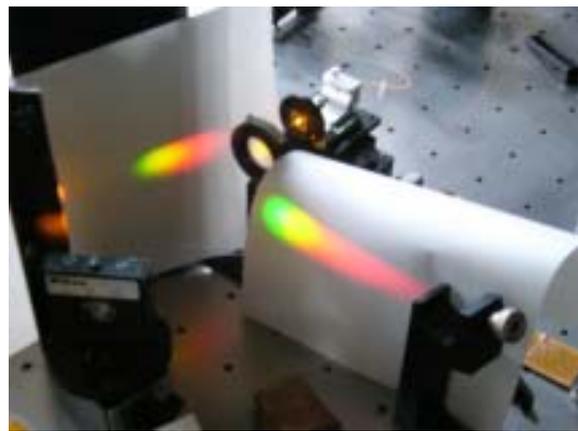


(図1) フォトニッククリスタルへの集光光学系の簡略図

その結果、約200mWの平均出力の光を導入した時点で、図2,3のような様子の安定な白色光発生を確認することができた。十分な特性評価や性能試験は未だ完了していないものの、使用すべきフェムト秒レーザー共振器の性能は格段に高い必要は無いことが判明した。各種分光実験の利用に十分な白色光光源である、といえるであろう。これまで利用されてきた低繰り返し率のフェムト秒白色光とは異なる方面での利用が今後期待される。時間分解分光、顕微分光、などへの効果的な応用を計画している。



(図2) 光ファイバー内で白色光が発生したため、光ファイバー全体が黄色を帯びて見える様子



(図3) 光ファイバーから出力されたフェムト秒白色光パルスのスペクトルを回折格子で分散させた様子

精密構造変換解析研究領域：溶媒和電子のエネルギーダイナミクスの解明

京都大学国際融合創造センター創造部門 代表者 木村 佳文
支援・助言担当事業推進担当者 寺嶋 正秀



本プロジェクトでは、反応中間体のエネルギー散逸過程を直接検出するシステムの開発と、その応用としての溶媒和電子のエネルギー散逸過程の評価をおこなった。溶媒和電子とは放射光や紫外光の照射などによって、溶液中に放出された電子が溶媒和をうけて安定に存在しているものである。溶液系に存在する最も簡単な量子系である溶媒和電子は、凝縮系における量子論と統計論の格好の研究対象であり、多くの研究者の興味を集めてきた。これまで、溶媒和電子の電子状態、生成機構あるいは光励起緩和過程など、溶媒和電子に関わるさまざまな物性・ダイナミクスが、理論的、実験的研究に盛んに研究されている。特に、溶媒和電子の生成過程や、その安定化のプロセスは近年のレーザー実験技術の発展や、緩和現象を取り扱う量子統計論の発展等とあいまって盛んに議論がおこなわれている。しかしながら、これまでの実験的研究の多くは、可視領域から近赤外領域にかけて溶媒和電子の示す吸収スペクトルのダイナミクスに基づくものであり、その解釈にあたっては、たとえば水和電子の励起状態寿命ひとつととって、いまだ混沌とした状況にある。

本プロジェクトではこれらの諸問題を打開する新しいアプローチとして、生成パルスと四波混合分光法の一つである過渡回折格子(TG)法を組み合わせた5パルスの実験システムを構築し、溶媒和電子と溶媒分子とのエネルギーの交換過程の直接検出をおこなった。具体的には生成パルスでつくられた溶媒和電子の存在寿命中に、溶媒和電子の吸収スペクトルに共鳴した波長でTG測定をおこない、その信号に含まれる音響信号を解析することにより、水和電子のエネルギー散逸過程を評価した。以下にその実験の詳細ならびに得られた新しい知見を紹介する。

(1)生成パルスを含むピコ秒過渡回折格子(TG)法の開発

TG法による熱放出速度の測定においては、パルスレーザーの交差励起で光励起された分子が、熱を放出することで発生する音波の立ち上がり速度を評価する。図1に今回製作した装置の概略図を示す。ファイバーレーザーの基本波(CPA-2001, 1 kHz, 800 mW, 776 nm)による自作のOPAシステムの出力(640 nm, 180 fs)を、溶媒和電子を励起するポンプ光として用い、プローブ光にはレーザーの基本波を用いた。OPAをアンプした残りの基本波によって3倍波(259 nm)を生成し、これを溶媒和電子を生成するパルスとして用いた。

測定においては、まず生成パルスをサンプル溶液に照射し溶媒和電子を生成させ、およそ3ns後に二つのポンプパルスを同時にサンプルに照射することで溶媒和電子を光励起し、電子励起状態を生成する。電子励起状態の溶媒和電子が基底状態に緩和する過程で熱を放出し、その熱による音響信号をプローブ光の回折強度でモニターする。プローブ光とポンプ光のタイミングはディレイラインを挿引することで調節できる。プローブ光の波長が可変であるので、本システムは溶媒和電子に限らず、多くの中間体の測定にも対応でき、多様な反応系に活用できるものである。

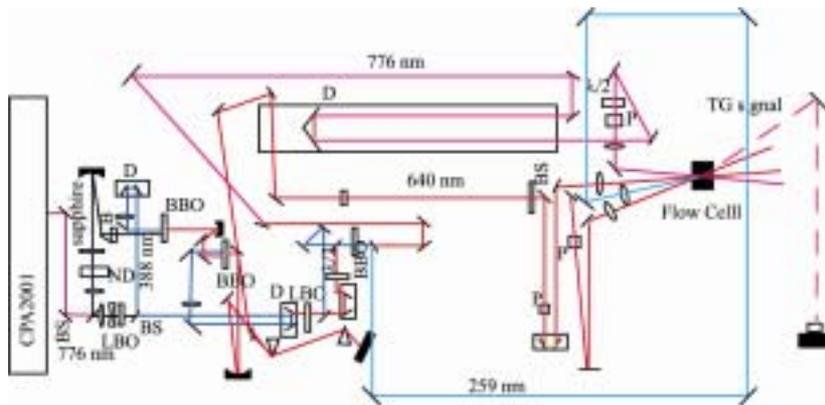


図1 .生成パルスを含むピコ秒 TG 測定システム。
P: ポララーザー, λ/2:波長版, BS:ビームスプリッター, D:遅延装置

(2) 溶媒和電子の熱放出過程の測定

今回測定の対象としてもちいた溶媒は水、メタノール、エタノールである。図2に文献に見られる溶媒和電子の吸収スペクトルと今回の励起波長との関連を示す。本研究ではヨウ化物イオン溶液を生成パルスで光励起することにより、ヨウ化物イオンから電子を放出させて溶媒和電子を生成させたが、3 ns 後において溶媒和電子はその生成過程にはよらずに安定した吸収スペクトルを示すことが知られている。

図3に音響信号の一例を示す。生成パルスが存在しないときにはこの信号は得られないこと、またヨウ化物イオンを含まない純粋な溶媒でも信号が見られないことから、この信号は溶媒和電子に由来するものであると考えた。この信号に対し、溶媒の温度上昇に伴う屈折率変化のみを考慮した以下の式に基づき解析をおこなった。

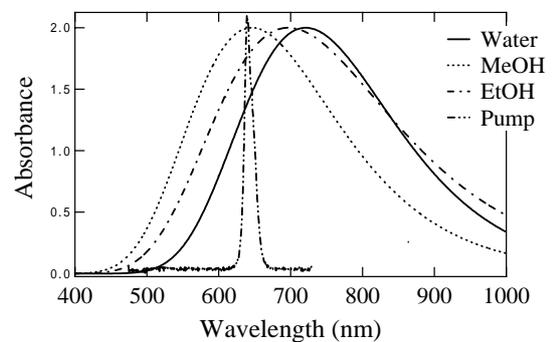


図2 溶媒和電子の吸収スペクトルとポンプパルスの波形

$$I_{TG}(t) \propto \left\{ \frac{1}{k_{th} + \omega^2} \left[\left(\frac{k_{th}}{\omega} \sin(\omega t) - \cos(\omega t) \right) \times \exp(-d_a t) + \exp(-k_{th} t) \right] - \frac{1}{(1/\tau_{temp})^2 + \omega^2} \left[\left(\frac{1}{\omega \tau_{temp}} \sin(\omega t) - \cos(\omega t) \right) \times \exp(-d_a t) + \exp(-t/\tau_{temp}) \right] \right\}^2$$

ここで、 q , k_{th} , ω , d_a , および τ_{temp} はそれぞれグレーティング格子ベクトル、熱拡散係数、音波の周波数、音波の減衰定数、および溶媒の温度上昇時間である。実験データは図の実線で示されるように、この式によくフィットした。

フィッティングによって得られた τ_{temp} の結果を表1に示す。表1には過渡吸収法(TA)による文献値も合わせて示している。これまでの研究の成果から、溶質・溶媒へのエネルギー移動において、溶媒分子への振動モードへのエネルギー移動が効率よく起こる場合、TG法で評価される温度上昇時間は溶質分子の熱放出時間よりも長くなることがわかっている。これは溶媒にいったん蓄えられた振動エネルギーが、ふたたび並進エネルギーに変換される(V-Tエネルギー移動)のに時間がかかるからである。メタノール等でのV-T変換過程がおおむね10ピコ秒であることから、過渡吸収で見られる早い成分が励起状態の寿命だと仮定すると、励起状態のエネルギーのうち7割が溶媒の振動モードへ遷移していることが明らかとなった。

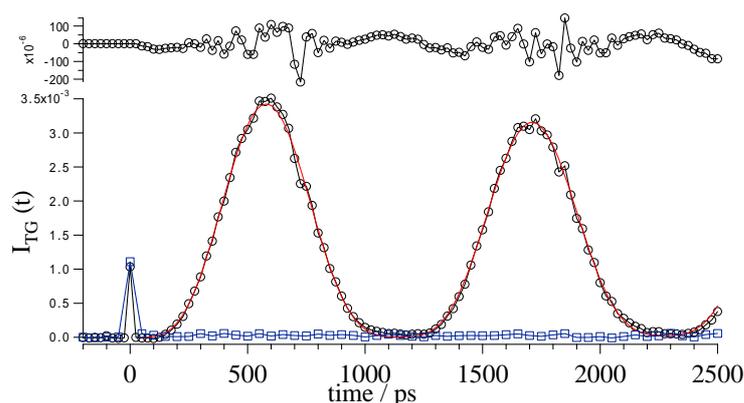


図3 メタノール中での TG 音響信号の一例。四角は生成パルスを入れないときに見られる信号。上図はフィッティングの残差を示す。

表1 今回の測定により得られた溶媒の温度上昇時間と過渡吸収法による寿命との比較

	Acoustic	TA at λ_{pr} [3]		
	τ_{temp} (ps)	λ_{pr} (nm)	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)
MeOH	16	660	0.46	5.4
EtOH	15	740	0.62	6.9

主な研究成果外部報告

・学会報告等

- (1) 木村佳文, 寺嶋正秀, “過渡回折格子法でみた溶媒和電子のエネルギーダイナミクス”, 分子構造総合討論会, 2003.9.24-27, 京都
- [2] 山本義則, 木村佳文, 寺嶋正秀, “過渡回折格子法を用いた超臨界流体中におけるアズレンの振動緩和過程の研究”, 分子構造総合討論会, 2003.9.24-27, 京都
- (3) 木村佳文, 寺嶋正秀, “溶媒和電子のエネルギー緩和過程の研究”, 第26回溶液化学シンポジウム, 2003.10.17-19, 滋賀
- [4] 木村佳文, 山本義則, 寺嶋正秀, “超臨界流体中でのアズレンの振動緩和: 溶媒側からのアプローチ”, 第44回高圧討論会, 2003.11.21-23, 日吉
- (5) 木村佳文, “超臨界流体から見た凝縮系のエネルギー散逸過程”, 第12回理論化学シンポジウム, 2004.9.112-14, 滋賀
- [6] 木村佳文, “光熱分光法による凝縮相でのエネルギー散逸過程の研究”, 分子構造総合討論会, 2004.9.27-30, 広島

・論文発表等

- [1] “Photo-thermalization dynamics of azulene in supercritical fluids studied by the transient grating method”, Y. Kimura, Y. Yamamoto, and M. Terazima, Ultrafast Phenomena XIV, 2004, in press.

以上、本ミニプロジェクトにおいては、反応中間体の振動エネルギー緩和を測定するのに有効な生成パルスを含むピコ秒 TG 法の開発と、この手法で測定される溶媒和電子のエネルギー緩和ダイナミクスの考察を行った。また、研究に協力してくれた学生の非線形光学現象ならびに光熱変換過程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。

新規物性機能探求研究領域：トポタクティック反応を用いた 新規低次元磁性体の開発

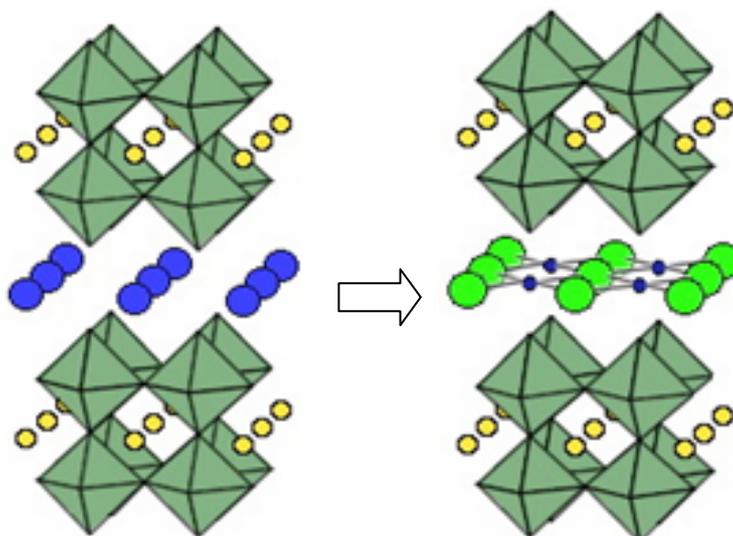
京都大学大学院理学研究科化学教室 代表者 陰山 洋
支援・助言担当事業推進担当者 吉村 一良



本プロジェクトでは、トポタクティックな低温合成法を用いた低次元磁性体の創成を目指した。この手法を用いる利点としては次の点が挙げられる。まず、状態図の枠組みを超えた物質設計が可能である（通常の固相反応法では得られない準安定相が得られる）。後で述べるように、今まで磁性研究者が目もくれなかったであろう非磁性体をモチーフにして最終的には磁性体を得ることができる。また、母体と反応物の構造は保たれるため、合理的な磁性体の構造設計が可能である。つまり非磁性の母体の構造をうまく選べば、一次元鎖、梯子格子、三角格子、カゴメ格子など、理論的に興味もたれている磁性格子を（原理的には）自在に設計することができる。以下では、特にイオン交換法を用いた新規二次元磁性体の合成、構造解析と、その物性について紹介する。

(1)イオン交換反応法による二次元磁性体合成

イオン交換反応の母体として用いたのは層状ペロブスカイトの一つである Dion-Jacobson 型化合物である。一般式は $AA'_{n-1}B_nO_{3n+1}$ とかけ、A は原子番号の大きいアルカリ金属、A'はアルカリ土類金属や希土類、B は Ti, Ta, Nb などが入ることが知られており、n はペロブスカイトブロックの数を表す。図1の左側には $A=Rb, A'=La, B=Nb, n=2$ に対応する $RbLaNb_2O_7$ の構造を示す。

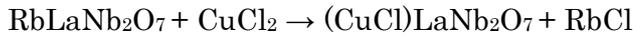


(図1) 左： $RbLaNb_2O_7$ の結晶構造。右： $(CuCl)LaNb_2O_7$ の結晶構造。 $Cu^{2+}(S=1/2)$ は二次元正方格子を形成する。

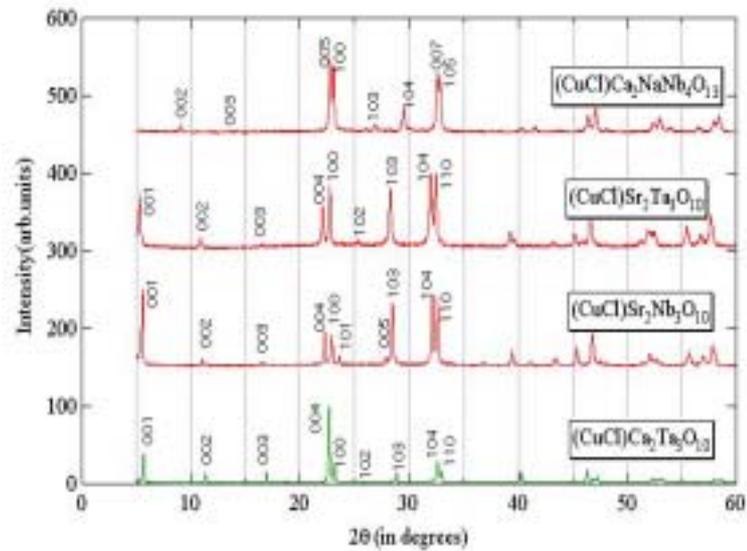
$RbLaNb_2O_7$ は非磁性（絶縁体）であり、粉末試料は白色である。

これらを母体として、遷移金属ハライド ($MX_2; M=Cu, Fe, Co, Ni...; X=Cl, Br, I$) とイオン交換反応を比較的マイルドな温度 (300K ~ 500) で行くと、 A^+ と $(MX)^+$ との交換が

起こり、 $(MX)A'_{n-1}B_nO_{3n+1}$ が得られた。副産物として AX ($RbCl$ など) ができる。 AX は水で可溶であるが、 $(MX)A'_{n-1}B_nO_{3n+1}$ は水に不溶なので、イオン交換後にお湯で洗浄することによって目的物のみを得ることができる。図 1 の反応は以下の式で書くことができる。



ここで $S=1/2$ を有する Cu^{2+} は正方格子を形成している。現在までに A' 、 B 、 n 、 M 、 X を変えることにより $(CuBr)LaTa_2O_7$ 、 $(CuCl)Ca_2Ta_3O_{10}$ 、 $(FeCl)Ca_2Ta_3O_{10}$ 、 $(CuCl)Sr_2Ta_3O_{10}$ など数多くの新規磁性体を合成することに成功した。 M によりスピン数の制御、 A' や B により格子の大きさ（つまり交換相互作用）の制御、 n により次元性の制御が行えるため、この系の磁性を系統的に理解するために十分な素材を得ることができたことになる。色は母体の白から主に M の種類によって変化する。例えば、 $M=Cu$ のときは黄緑で $M=Fe$ のときは薄茶である。

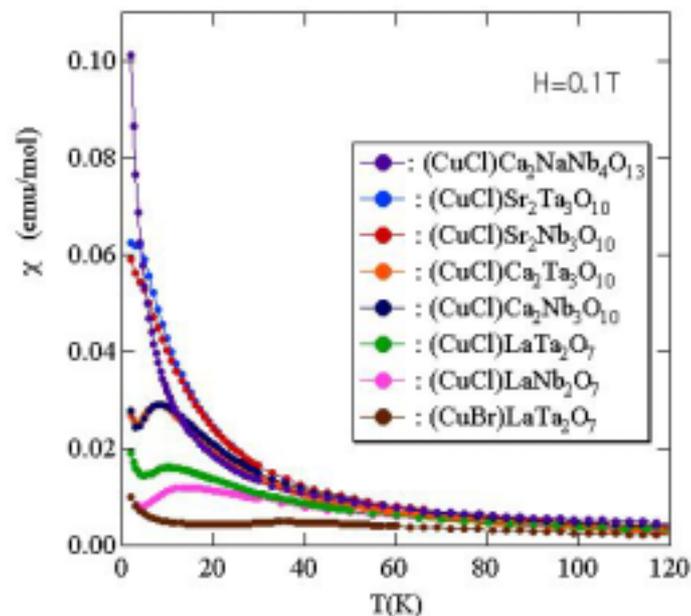


(図 2) イオン交換法によって得られた二次元磁性体の粉末 X 線回折パターン

(2) 構造解析と物性測定

図 2 に、得られた物質の代表的な粉末 X 線回折パターンを示す。観測された反射は、基本的に母体と同じ正方晶として指数付けすることができる。不純物（未反応の母体を含む）は存在しない。 A が MX という array に置き換わることを反映して c 軸は伸びる傾向にある。重要なのは、ICP や EDS 測定によって、組成は目的どおり（すなわち $(MX)A'_{n-1}B_nO_{3n+1}$ ）であることが確認されたことである。一般に低次元磁性体の研究では、低次元特異の現象が不定比性によってマスクされることが多い。本研究の結果は、得られた物質が低次元磁性の研究として十分良質であることを示す。

$M=Cu$ の系について、SQUID 磁束計を用いて 0.1T の磁場で測



(図 3) イオン交換法によって得られた二次元磁性体の磁化率の温度変化

定した磁化率の温度変化を図3に示す。A', X, Bの種類によって磁化率の振る舞いが大きく異なることがわかる。全てのサンプルにおいて高温側ではキュリーワイス的な温度依存性をする。高温部をキュリーワイスの式でフィッティングをしたところ、 $\text{Cu}^{2+}(S=1/2)$ がほぼ定比組成であるという、化学分析や構造解析と同様の結論を得た。

温度を下げていくと、いくつかの物質の磁化率はブロードな極大をもったあと減少することがわかる。このブロードな極大は、短距離秩序の発達を示しており、低次元磁性体に特徴的な振る舞いである。特に、 $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ の磁化率は低温で著しく減少することから基底状態はスピン-重項状態で最低励起状態との間にエネルギーギャップがあると考えられる。実際、最近行った非弾性中性子散乱実験はこの予想と一致する結果が得られている。現在、一連の物質の物性測定を行っている。

以上、本ミニプロジェクトにおいては、低温イオン交換法を用いた新規二次元磁性体の開発と、その磁性について明らかにした。研究に協力してくれた学生はこの戦略に自らのアイデアを加えることによって、新物質を続々と合成している。その意味で、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) 陰山洋, “新しい幾何学的フラストレーション系の化学と物理”, 青山学院大学・物理学科・コロキウム, 2004.1.9, 東京
- (2) H. Kageyama, L. Viciu, G. Caruntu, Y Ueda, and J.B. Wiley “New Magnetic Materials Obtained by Ion-Exchange Reactions from Non-Magnetic Layered Perovskites”, Conference on Highly Frustrated Materials, Grenoble, 2003.8.25-30
- (3) 陰山洋, 中西立, 北野太郎, 道岡千城, 吉村一良, G. Caruntu, L. Viciu, and J.B. Wiley “イオン交換反応を用いた低次元磁性体の開発 (I)”, 日本物理学会年会, 2004.3.25, 福岡
- (4) 中西立, 陰山洋, 北野太郎, 道岡千城, 吉村一良, G. Caruntu, L. Viciu, and J.B. Wiley “イオン交換反応を用いた低次元磁性体の開発 (II)”, 日本物理学会年会, 2004.3.25, 福岡
- (5) 中西立, 陰山洋, 北野太郎, 道岡千城, 吉村一良 “低温イオン交換反応を用いた低次元磁性体の開発 (I)”, 粉末冶金学会, 2004.5.26, 京都
- (6) 北野太郎, 中西立, 陰山洋, 道岡千城, 吉村一良 “低温イオン交換反応を用いた低次元磁性体の開発 (II)”, 粉末冶金学会, 2004.5.26, 京都
- (7) H. Kageyama, “Quantum Phase Transitions in the Low-Dimensional Spin Systems”, International Symposium on Quantum Spin Systems, 2004.11.30-12.3, Hayama.

・論文発表等

- (1) “New Magnetic Materials Obtained by Ion-Exchange Reactions from Non-Magnetic Layered Perovskites”, H. Kageyama, L. Viciu, G. Caruntu, Y Ueda, and J.B. Wiley, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, S585-S590(2004).
- (2) “Generation of Geometrically Frustrated Spin Systems”, H. Kageyama, *Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University)*, **3**, 12-20(2004).

新規物性機能探求研究領域：新規反応場の開発

理学研究科化学専攻 忍久保 洋・荒谷 直樹・加納 太一・新谷 亮
支援・助言担当事業推進担当者 大須賀 篤弘・林 民生・丸岡 啓二



有機反応における高選択的で高効率な反応の実現は依然として有機化学の重要な課題の一つである。本プロジェクトでは、反応が起こる空間を取り巻く環境を反応場としてとらえ、その制御を通して高い選択性や効率性を獲得し、更に従来なかった新反応を実現することを目的とする。

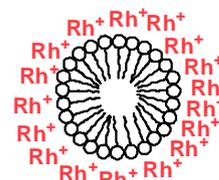
(1) ミセル反応場の開発 (担当：忍久保 洋)

水は非常に大きな非誘電率を持っており、イオン間のクーロン相互作用を弱める。また、水中ではイオンに対して効果的に溶媒和が起こり、水中ではイオン性化合物は水和されたイオンに解離する。ロジウムカチオン性錯体は水素化やヒドロシリル化などに高い触媒活性を示す。通常、ロジウムカチオン性錯体は有機溶媒中、塩化ロジウム錯体に銀塩を作用させてハロゲンを引き抜くことによって調製していた。しかし、水中では塩化ロジウム錯体をアニオン性の界面活性剤とともに水に溶解させるだけで、水和によりロジウムカチオン性錯体が得られることが明らかになった。

In Organic Solvents

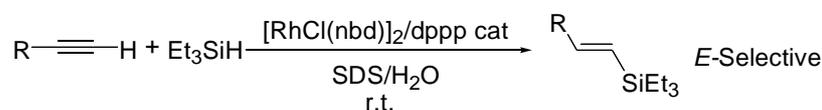


In Water



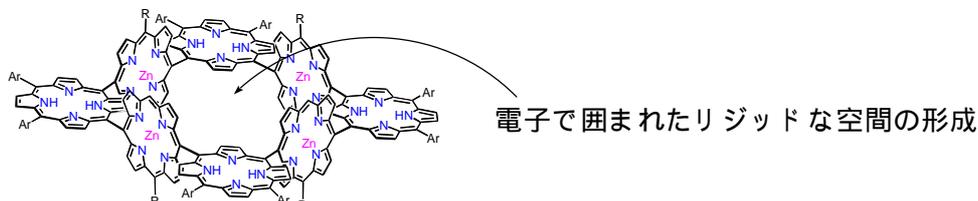
ミセル反応場

ロジウム錯体を触媒とするアルキンのヒドロシリル化はカチオン性錯体を用いるとトランス選択的に、中性錯体を用いるとシス選択的に進行することが知られている。そこで、界面活性剤 SDS の存在下、水中でロジウム触媒を用いてアルキンのヒドロシリル化を行い、どのような選択性が発現するか検討した。その結果、塩化ロジウムジエン錯体と SDS からなるミセル触媒系は高選択的にトランス体のヒドロシリル化生成物を与えた。この選択性は水中でカチオン性ロジウム種が生成していることを強く示唆する。一方、中性やカチオン性の界面活性剤を用いた場合にはこのような選択性は現れない。水中で生成するミセルが持つ電荷が重要な役割を持っていることを示すものである。このように、水中ミセル反応場で反応を行う場合、触媒活性種や中間体の水和による反応性の劇的な変化が起こりうるということが分かった。



(2) 拡張ポルフィリンに基づく反応場の構築 (担当: 荒谷 直樹)

本プロジェクトでは、配位性金属をキレートするポルフィリンを絶妙な空間に配置し、多点配位を利用した分子認識の達成を目指す。



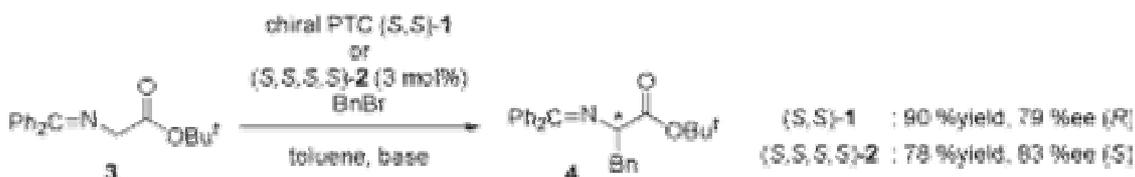
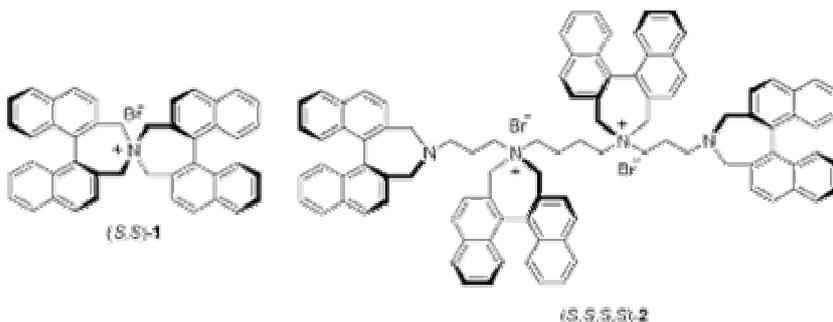
本年度は、上図にあるようにポルフィリンを環状に配置して巨大配位空間を形成し、その空間を利用した分子認識の展開を目標とした。標的化合物の合成に成功し、その特徴的な吸収スペクトルにより解析した。現在が(2)化合物の合成に着手している。今後、特にカーボンナノチューブなどの炭素材料を内包できれば、可溶化と同時に系や電子特性(金属・半導体)の選択もできると期待している。

dppp: 23% yield
dppb: 20% yield
cod: 73% yield

(3) 新規光学活性有機触媒の創製 (担当: 加納 太一)

本プロジェクトでは光学活性ピナフチル化合物と入手容易なポリアミンから様々なポリアンモニウム塩を調製し、これを光学活性相間移動触媒として利用したグリシン誘導体の不斉アルキル化反応について検討を行った。

その結果、テトラアミンから誘導された光学活性相間移動触媒(S,S,S,S)-2によるグリシン誘導体3の不斉ベンジル化反応においては、同じ絶対配置を有する光学活性ピナフチル化合物から調製したスピロ型光学活性相間移動触媒(S,S)-1を用いた場合は、逆のエナンチオ選択性でフェニルアラニン誘導体4が得られた。これらの結果はポリアミン骨格が反応における不斉環境に大きな影響を与えることを示しており、今後の相間移動触媒の設計における新たな可能性を提示するものである。



(4) 光学活性ロジウム触媒による高選択的反応の開発 (担当: 新谷 亮)

ロジウム触媒存在下、含水溶媒中において、内部アルキンとアリールポロン酸から3置換オレフィンが立体選択的に得られることが知られており、本プロジェクトではこの反応を基盤として、分子内環化反応に応用することで、式1で示されるような環状化合物の合成に関する研究を行った。

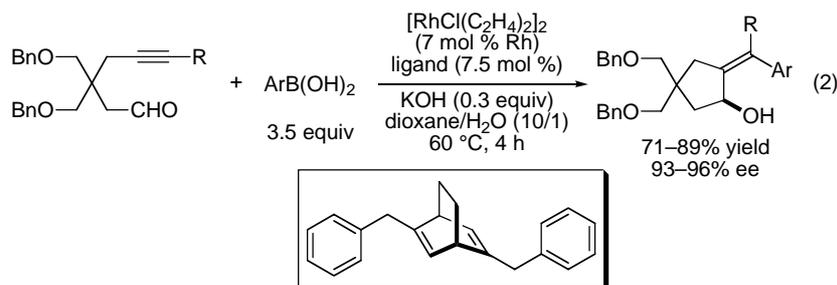
この反応においては、二座のホスフィン配位子を用いるとあまり効率良く生成物が得られないのに対し、ジエン配位子である1,5-シクロオクタジエン(cod)を用いることにより、目的生成物を高収率で得ることに成功した。ここで開発された反応条件はさまざまなアルキン・アルデヒド類の環化反応に対して適応できるばかりでなく、当研究室で近年、新規に設計・開発した光学活性なジエン配位子を用いることで、その不斉化にも成功し、対応する4置換オレフィンを有する環状アリルアルコール類が高いエナンチオ選択性で得られることも見出した(式2)。現在、この新規不斉反応のさらなる応用

に関する研究に取り組んでいる。

以上、本ミニプロジェクトにおいては、特徴ある反応場の開発を通して反応活性や選択性などの点で従来にない興味深い特性を持った反応を開発することができた。また、ともに研究を遂行した学生諸君の成長は顕著であり、主体的に研究を進めることができるレベルにまで達している。教育的にも大きな効果があったものと考えている。

主な研究成果外部報告

・学会報告等



(1-1) 忍久保洋, “水の特徴を活用した新規反応系の開発”, 日本化学会第 85 春季年会進歩賞受賞講演, 2004. 3.27, 神戸

(1-2) Dai Motoda, Hidenori Kinoshita, Hiroshi Shinokubo, and Koichiro Oshima, “Formation of Phosphine-Free Highly Active Rhodium Catalyst for [4 + 2] Annulation in Anionic Micellar System”, IUPAC ICOS-15, 2004.8.2-6, 名古屋

(1-3) Hidenori Kinoshita, Hiroshi Shinokubo, and Koichiro Oshima, “Direct Formation of η -Allylpalladium Species from Allyl Alcohol in an Aqueous–Organic Biphasic System”, IUPAC ICOS-15, 2004.8.2-6, 名古屋

(2-1) 荒谷直樹・大須賀篤弘, “メゾ-メゾ結合環状ポルフィリン多量体の合成と光物性”, 2004 年光化学討論会, 2004.11.1-3, つくば

・論文発表等

(1-1) “Phosphane-Free Rhodium Catalyst in an Anionic Micellar System for [4+2] Annulation of Dienes”, D. Motoda, H. Kinoshita, H. Shinokubo, and K. Oshima, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 1860-1862(2004).

(1-2) “Hydrosilylation of Alkynes with a Cationic Rhodium Species Formed in Anionic Micellar System”, A. Sato, H. Kinoshita, H. Shinokubo, and K. Oshima, *Org. Lett.*, **6**, 2217-2220(2004).

(1-3) “Water Enables Direct Use of Allyl Alcohol for Tsuji–Trost Reaction without Activators”, H. Kinoshita, H. Shinokubo, and K. Oshima, *Org. Lett.*, **6**, 4085-4088(2004).

(3-1) “Design of new polyamine-based chiral phase-transfer catalysts for the enantioselective synthesis of phenylalanine”, T. Kano, S. Konishi, S. Shirakawa, K. Maruoka, *Tetrahedron:Asymmetry*, **15**, 1243-1245(2004).

(4-1) “C₂ Symmetric Bicyclo[2.2.2]octadienes as Chiral Ligands: Their High Performance in Rhodium-Catalyzed Asymmetric Arylation of *N*-Tosylarylimines”, N. Tokunaga, Y. Otomaru, K. Okamoto, K. Ueyama, R. Shintani, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 13584–13585(2004).

(4-2) “Catalytic Asymmetric Arylative Cyclization of Alkynals: Phosphine-Free Rhodium/Diene Complexes as Efficient Catalysts”, R. Shintani, K. Okamoto, Y. Otomaru, K. Ueyama, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 54-55(2005).

新規物質創製変換領域：光機能性集合体の構築とその特性

工学研究科分子工学専攻 代表者 梅山 有和
支援・助言担当事業推進担当者 今堀 博

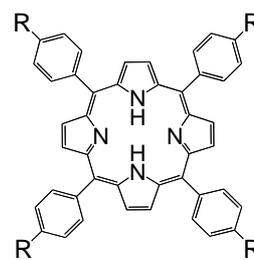


本プロジェクトは、ポルフィリンやフラーレンなどの光機能性分子の組織化、さらにその光物性、光電気化学特性の解明を目的とする。具体的には、(1) 水溶性ポルフィリン会合体の構築と光物性の解明、(2) 置換基変換によるフラーレンクラスター修飾電極の構造・物性制御、(3) ポルフィリン・フラーレン高次組織化膜の作製と光電変換系への応用、の3つの課題に取り組んだ。以下これらの研究成果を紹介する。

(1) 水溶性ポルフィリン会合体の構築と光物性の解明

ポルフィリン集合体は光合成光捕集系などとの関連から注目が集まっている。しかしながら、ポルフィリン周辺の置換に依存した集合体形成およびその光物性の相関はよく分かっていない。本研究では、テトラフェニルポルフィリンのフェニル基上に置換基を導入することにより、その集合体構造の制御と光物性の解明を試みた。

水溶性であるンモニオ基を側鎖にもつポルフィリン(図1)の塩酸水溶液中での紫外-可視吸収スペクトルを測定した。TPPOC4A、TPPOC8A 水溶液のソレー帯の吸収波長は塩酸濃度依存性を示し、高塩酸濃度条件下においてポルフィリンジカチオンの H 会合体が形成されることが明らかとなった。硫酸、硝酸水溶液中においては類似の短波長シフトが見られなかったことから、H 会合体形成への塩化物イオンの関与が示された。また、これらのポルフィリン誘導体をマイカ基盤上にスピコートすることで、厚さ 3~3.5 nm の単分子膜が形成され(図2、3)、H 会合



TPPOCnA: $R = O(CH_2)_nN^+Me_3Br^-$, $n = 4, 8$

図1. ポルフィリンの構造

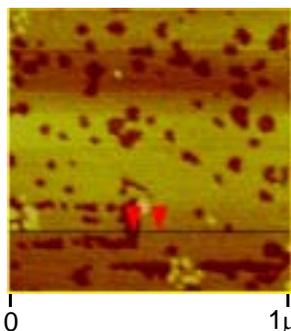


図2. [TPPOC4A/ 0.1M HCl]= 1.5×10^{-3} M をスピコートした AFM 画像

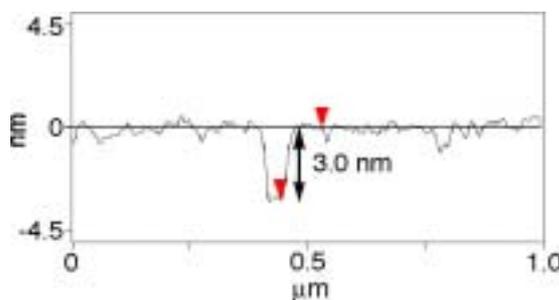


図3. 図1の AFM 画像断面図

体構造由来の光物性を示した。この手法は自己組織化されたポルフィリン単分子膜を得る簡便な手法として注目を集めている。

(2) 置換基変換によるフラーレンクラスター修飾電極の構造・物性制御

クリーンなエネルギー変換系として有機太陽電池が近年注目を集めている。Kamatらは逐次自己組織化法を用いて、 C_{60} クラスター形成、生成した C_{60} クラスターの酸化スズ電極上への電析を行い、高いエネルギー変換効率を得ている。しかしながら、その分子構造と修飾電極の表面構造および光電変換特性との相関は十分に解明されていない。本研究では種々の置換基を導入した C_{60} 誘導体を合成し(図4)、それらのクラスター形成過程、電極表面構造、及び光電気化学特性を C_{60} と比較、検討することで、分子構造と膜構造および光電変換特性の相関を解明することを目指した。

クラスター溶液状態の C_{60} 、 $C_{60}Ph$ 、 $C_{60}(C18)_2$ を、ITO/SnO₂電極上に電析することにより修飾電極を得た。電極上のAFM測定からクラスター粒径は置換基により異なることが示され(C_{60} : 100~160 nm、 $C_{60}Ph$: 160~260 nm、 $C_{60}(C18)_2$: 450~700 nm)、光電流発生(IPCE値(外部量子収率))は C_{60} 、 $C_{60}Ph$ 、 $C_{60}(C18)_2$ の順に小さくなった(図5)。光電流は、Iから C_{60} 励起3重項状態への電子供与、生成した C_{60} ラジカルアニオンから酸化スズの伝導帯への電子注入によって発生すると考えられる。 C_{60} 、 $C_{60}Ph$ 、 $C_{60}(C18)_2$ の電子受容性はほぼ同じであることから、立体障害の大きな置換基を導入するに従って、電子伝達を妨げるようなクラスター構造の集積体が電極上に構築されたために、光電変換特性の低下傾向が見られたと推察される。以上、分子構造と膜構造および光電変換特性の関係を系統的に明らかにすることができた。

(3) ポルフィリン-フラーレン高次組織化膜の作製と光電変換系への応用

これまでに当研究室ではポルフィリン修飾金ナノクラスター($H_2PC11MPC$)とフラーレンを用い、ポルフィリンとフラーレンの三次元的な立体構造を制御することで高効率なエネルギー変換システムを構築してきた(図6)。この系における高い光電変換機能発現には、ポルフィリン修飾金ナノクラスター・フラーレン集合体の組織化形成過程が重要な役割を果たしていると推測される。そこで本研究では、電極上でのナノ集合体の構造を分子設計により制御することによって、光電変換機能の向上を目指した。具体的には、交換反応によりポルフィリン修飾金ナノクラスターの3次元球表面により大きな“空間”を導入した系(図7)を構築し、フラーレンと共に酸化スズ電極上への三次元集積化を行い、その構造と光電気化学特性を評

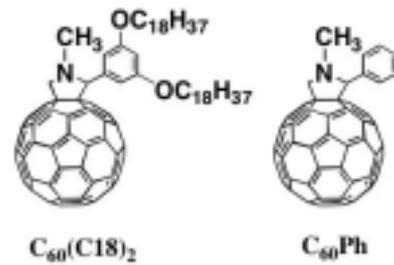


図4.フラーレン誘導体の構造

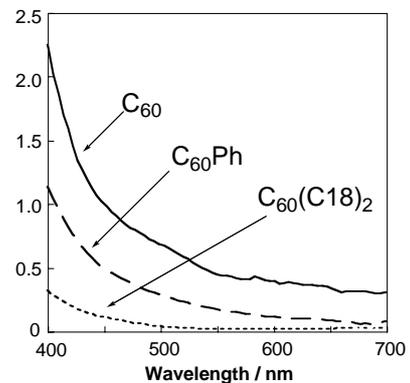


図5. ITO/SnO₂/(C_{60})_n (solid line)、ITO/SnO₂/($C_{60}Ph$)_n (dashed line)、ITO/SnO₂/($C_{60}(C18)_2$)_n (dotted line)の光電変換特性(電解液: 0.5 M LiI, 0.01 M I₂ アセトニトリル溶液)

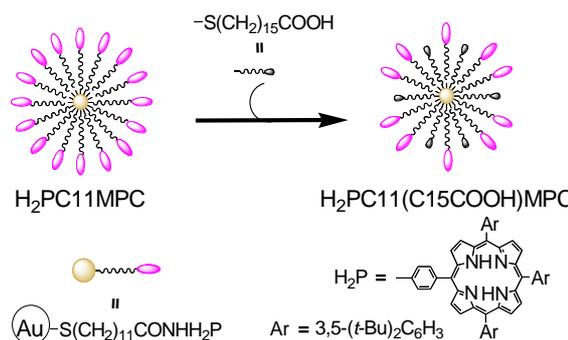
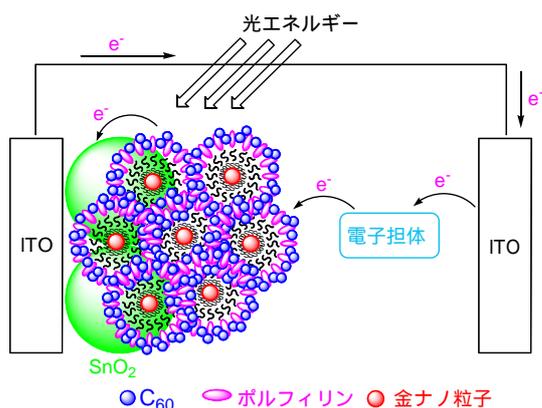


図 6. ポルフィリン・フラーレン高次組織化 図 7. ポルフィリン修飾金ナノクラスター
光電変換系

価した。

トルエン・アセトニトリル混合溶液中での(H₂PC11(C15COOH)MPC+C₆₀)_m クラスターの紫外・可視吸収スペクトルは H₂PC11(C15COOH)MPC+C₆₀ のトルエン溶液中に比べ、ソレー帯の長波長シフトおよびブロードニングが観察された。さらに、ITO/SnO₂/(H₂PC11(C15COOH)MPC+C₆₀)_m 系の光電流発生アクションスペクトルを測定したところ、フラーレンの添加濃度が上がるにつれて、光電流発生効率の向上が見られた。これらの結果から、金ナノクラスター上のポルフィリン間に適当な空隙を導入することによって、ポルフィリン間にフラーレンが効率良く取り込まれた高次構造が形成され、高い光電変換特性が得られたと考えられる。

以上、本ミニプロジェクトにおいては、ポルフィリンやフラーレンなどの光機能性ユニットの超分子構造体の構築と、その構造や諸物性の解明を行った。研究遂行の實際を担ってくれた学生諸君の研究能力も大いに向上し、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) 小黒あかね，細水康平，梅山有和，俣野善博，今堀博，荒木保幸，伊藤攻，“水溶性ポルフィリン会合体の構造と光物性”，光化学討論会，2004.11.1-3，つくば
- (2) 藤本篤史，堀田弘樹，梅山有和，俣野善博，今堀博，“逐次組織化法を用いた新規ポルフィリン修飾金ナノクラスター・フラーレンの酸化スズ電極上への三次元組織化と光電気化学特性”，光化学討論会，2004.11.1-3，つくば
- (3) 姜舜徹，堀田弘樹，梅山有和，俣野善博，今堀博，“フラーレンクラスターを電析させた酸化スズ電極上構造と光電気化学特性に対するフラーレン誘導体の置換基効果”，光化学討論会，2004.11.1-3，つくば

新規物性機能探求研究：機能性金属錯体の外場による磁気特性制御

工学研究科 合成・生物化学専攻 代表者 大場正昭 分担者 張浩徹・植村卓史
支援・助言担当事業推進担当者 北川 進



本プロジェクトでは、金属錯体の配位結合による柔軟な構造と磁気特性に焦点を当て、外場による分子構造の変化に伴う磁気特性制御を目指した。具体的には、無限構造を有する錯体磁性体のバルク体とナノ粒子、及び分子性の原子価互変異性錯体を用いて、(1) 錯体磁性体の圧力による磁気特性制御、(2) 原子価互変異性平衡錯体のバルク相転移と磁気特性の相関、及び(3) 錯体磁性体ナノ粒子における表面有機高分子の効果、を調べた。以下に各成果について紹介する。

(1) 錯体磁性体の圧力による磁気特性制御 (大場正昭)

錯体磁性体では、構築素子である常磁性金属錯体の高次元・高秩序の配列により、磁気モーメントが整列して磁気秩序を示す。 $[\text{Mn}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**; en = ethylenediamine; 図1) は、不完全キュバン骨格を基とする三次元型フェリ磁性体である。クランプ型セルを用いて静水圧により **1** に 1.36GPa まで加圧すると、フェリ磁性を保持したまま磁気相転移温度 T_c が 69 K から 102K まで圧力に対して一次に上昇した (図2)。これは加圧によって架橋金属間距離が縮まり磁気軌道の重なりが増すことで、Cr(III)⋯Mn(II) 間の反強磁性的相互作用 J が増したことに起因する。さらにダイヤモンドアンビルセルを用いて高圧をかけると、4.67GPa で T_c は 136K に到達したが、それ以上では飽和傾向となり、7.03GPa を超えると逆に低下した。加圧下での粉末 X 線回折(XRPD)より、7.03 GPa までの加圧で可逆的なセル長の短縮、それ以上ではアモルファス化が観測され、構造変化と T_c の相関が確認された。

一方、三次元型強磁性体である $[\text{Ni}(\text{dipn})_3][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**; dipn = dipropylentriamine) に同様に 1.42GPa まで加圧したところ、 T_c は 42K から 46K までのわずかな上昇を示した。これは、化合物 **2** では磁気軌道が厳密直交した強磁性的相互作用が基になっており、架橋金属間距離の変化の影響が小さいためと考えられる。

また、二次元型強磁性体 $[\text{Ni}(\text{dmn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{tfs} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (**3**; 図3; dmen = 1,1-dimethylethylenediamine) に同様に加圧すると、常圧では典型的な強磁性を示したが、0.63GPa 付近から磁化曲線に変曲点が現れ、0.94GPa ではほぼ完全にメタ磁性的挙動へと変化した。圧力下の XRPD より、加圧により二次元層間距離が短くなり、その結果二次元層間の反強磁性的相互作用が強まることで、二次元層内で整列した磁気モーメントが層間で打ち消されるメタ磁性的磁気構造へ秩序化したことが明らかとなった。圧力を開放すると構造を保持したまま元の強磁性体に戻った。弱い二次元層間相互作用をトリガーとすることで、バルク磁性の可逆的な変換を達成できた。

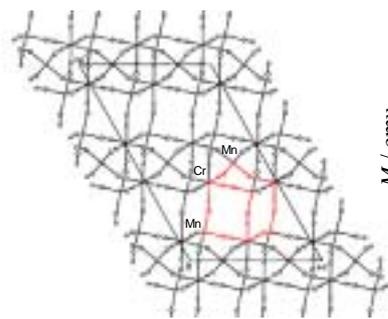


図1 1の三次元構造

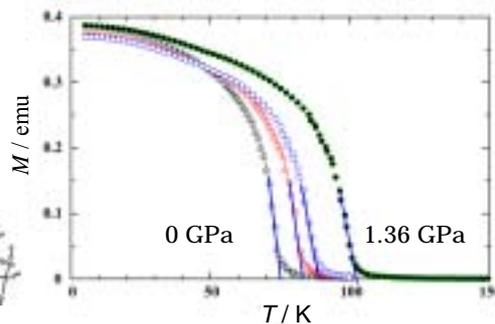


図2 1の圧力下での磁気挙動の変化

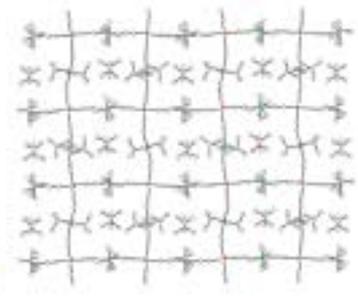


図3 3の2次元シート構造

(2) バルク相転移を示す原子価互変異性平衡錯体 (張 浩徹)

α -キノン金属錯体は、金属イオン及び配位子上での多段階のレドックス挙動に加えて、外場により誘起される金属-配位子間の電荷移動により、原子価互変異性平衡 (Valence Tautomerism (VT)) を示す。我々は、VT 錯体 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{DTBSQ})(\text{DTBCat})(\text{bpy})]$ (low-spin (LS)) $\rightleftharpoons [\text{Co}^{\text{II}}(\text{DTBSQ})_2(\text{bpy})]$ (high-spin (HS)) (DTBSQ = 3,5-di-*tert*-butyl- semiquinonate, bpy = 2,2'-bipyridine) の集合構造に構造柔軟性を付与し、分子内電子状態変化と分子集合状態が強く連動した新しい分子集合系の構築を目的に、鎖長の異なる 5 種の bpy 誘導体を含む $[\text{Co}(\text{DTBQ})_2(\text{C}_n\text{bpy})]$ ($n = 0(\text{C0}), 1(\text{C1}), 5(\text{C5}), 9(\text{C9}), 13(\text{C13})$; 図 4 a) を合成し、長鎖導入効果について検討した。

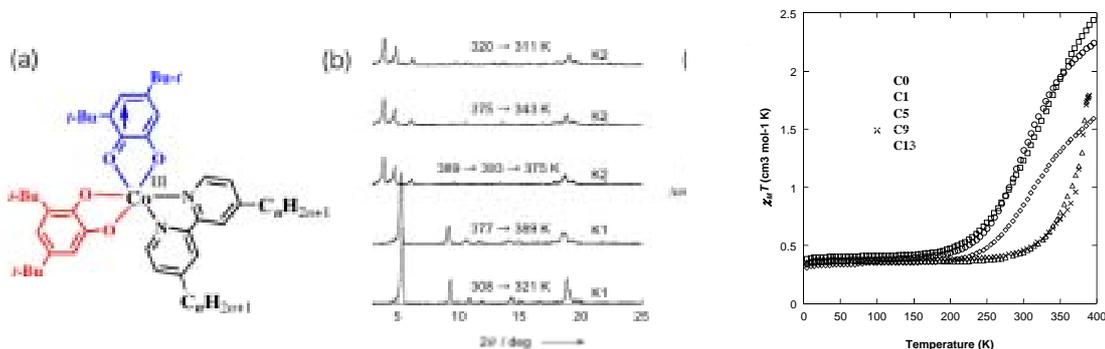


図4 (a) 含長鎖 VT 錯体, (b) 錯体 C13 の結晶構造相転移 (XRPD), (c) 錯体 C0 - C13 の磁気挙動

$[\text{Co}(\text{DTBQ})_2(\text{C}_n\text{bpy})]$ (C0 - C13) は 100K で $0.359\text{-}0.409 \text{ emuKmol}^{-1}$ の値を示し、 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{DTBSQ})(\text{DTBCat})(\text{C}_n\text{bpy})]$ が主である (図 4 c)。一方、すべての錯体において昇温による磁化率の増加が観測され、300 K における LS fraction はそれぞれ、 $0.65(\text{C0}), 0.71(\text{C1}), 0.81(\text{C5}), 0.97(\text{C9}), 0.93(\text{C13})$ であり、長鎖による平衡温度の上昇が明らかとなった。これは長鎖部位の秩序化効果が主要因であると考えられる。このような通常の VT 平衡に加えて、C9, C13 においては重量減少を伴わない新たな吸熱過程が 400 及び 390K に存在することが明らかとなった。C0 - C5 錯体においては、このような吸熱過程は存在しないと同時に LS \rightleftharpoons HS の変換過程にはバルク結晶相は一定に保たれる。一方、C9, C13 における吸熱過程は、金属-配位子間電荷移動と磁化の不連続変化を伴う不可逆的な構造転移であることが確認された (図 4 b)。これは、鎖長の長いアルキル鎖の融解に伴う結晶相転移を伴う協同的原子価互変異性平衡であると考えられる。更に興味深いことに、構造相転移温度において両錯体は磁化の異常を示し、結晶構造相転移と分子内電子移動が協同的に生じていることを示した。

(3) 錯体磁性体ナノ粒子における表面有機高分子の効果 (植村卓史)

金属ナノ粒子やカーボンナノチューブのようなナノサイズ材料では、サイズ、形状、表面に依存する特異的な性質が発現する。金属錯体の集積化した配位高分子の結晶化をナノメートルスケールで制御できれば、従来にはない機能性を備えた分子系の構築が期待できる。我々は、強磁性を示す Prussian Blue (PB) ナノ粒子を合成し、このナノ粒子表面を保護している有機高分子の極性の違いによる磁気特性の変化を調べた。

中性の PVP で保護された PB ナノ粒子 (12 - 27 nm) はバルク状では不溶な種々の有機溶媒に可溶化した。PB ナノ粒子の強磁性体への T_c は、その粒径が小さくなるに従って徐々に下がり、明確なサイズ依存性が確認された。また、サイズ減少とともに超常磁性的な挙動が観測された。一方、カチオン性高分子である PDDA を用いて合成した PB ナノ粒子はサイズの制御が難しく、得られた複合体は水のみにも可溶であった。また、粒子サイズが小さいにも関わらず、超常磁性ではなく強磁性を示した。これより、ナノ粒子表面と被覆する高分子との静電的な相互作用により、粒子表面の電荷分布に変化が生じていることが示唆された。

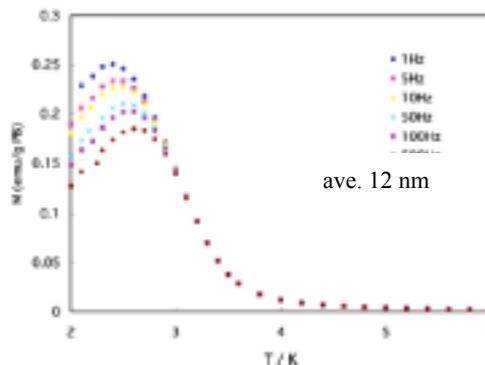


図5 PVP 被覆 PB ナノ粒子の交流磁化率の温度依存

主な研究成果外部報告

学会報告

- (1) 植村卓史, “配位結合型高分子のナノサイズ結晶: プルシアンブルーナノ粒子の合成とそのサイズ効果”, 第 53 回高分子学会年次大会 2004.5.27, 神戸
- (2) Masaaki Ohba, “Systematic syntheses of 3d-3d-4f mixed-metal complexes and an extension to trimetallic assembled system”, 34th Intern. Conf. Coordination Chemistry, 2004.7.20, Mexico
- (3) Ho-Chol Chang, “Molecularly Assembled Transition Metal Complexes with Redox-active Ligands”, 34th Intern. Conf. Coordination Chemistry, 2004.7.21, Mexico
- (4) Takashi Uemura, “Controlled Crystallization of Coordination Polymers at Nanometer Scale”, 34th Intern. Conf. Coordination Chemistry, 2004.7.21, Mexico
- (5) 張浩徹, “酸化還元活性ポリカテコラート錯体の動的構造と性質”, 第 54 回錯体化学討論会, 2004.9.25, 熊本
- (6) 植村卓史, “多孔性配位高分子の結晶成長制御による異方的ナノ空間材料の創成”, 第54回錯体化学討論会, 2004.9.23, 熊本
- (7) Masaaki Ohba, “Systematic Studies of Cyanide-Bridged Bimetallic Assemblies toward Molecule-Based Multiferroics”, Intern. Conf. Molecule-based Magnets, 2004.10.7, Tsukuba

論文発表

- (1) “Size and Surface Effects of Prussian Blue Nanoparticles Protected by Organic Polymers”, T. Uemura, M. Ohba, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.*, **43**, 7339 (2004).
- (2) “A Series of Trinuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}$ Complexes Derived from 2,6-Di(acetoacetyl)pyridine: Synthesis, Structure, and Magnetism”, T. Shiga, M. Ohba, H. Ōkawa, *Inorg. Chem.*, **43**, 4435 (2004).
- (3) “Pressure Effects on a Dimetallic Ferrimagnet $[\text{Mn}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ”, T. Maeda, M. Mito, H. Deguchi, S. Takagi, W. Kaneko, M. Ohba, H. Ōkawa, *Polyhedron*, in press (2004).

生体関連物質化学研究領域：遺伝子の検出と機能解明

工学研究科合成・生物化学専攻 代表者 中谷 和彦
分担者 跡見 晴幸・山東 信介・原 雄二
支援・助言担当事業推進担当者 青山 安宏



本プロジェクトでは、各研究者が専門とする研究領域において独自の研究を進めるとともに、研究者間での相補的、補完的な研究領域の発掘と更なる共同研究の推進を目的とし、「遺伝子の検出とその機能解明」という比較的広範囲なプロジェクト課題を設定して多角的な研究を行った。

(1) 遺伝子変異を低分子で検出する手法開発

遺伝子変異を迅速、簡便、安価に検出する手法は、これから実現する個人治療確立になくしてはならない技術である。我々は、低分子によるミスマッチ検出を基盤技術とした遺伝子変異検出を検討し、トシン-シトシンミスマッチに認識する分子「アミノナフチリジンダイマー」を見出した。まず、シトシンと相補的な水素結合表面をもつヘテロ環を探索した。シトシンの場合、環中央にN3位の水素結合受容体があるために、対合するヘテロ環に水素結合供与体となるN-H基が必要となった。このような分子を探索、設計、合成した結果、アミノナフチリジンダイマー極めて強くシトシン-シトシンミスマッチに結合することを見出した。(図1) 100 μM の濃度で添加すると、C-Cミスマッチを含む DNA 5'-d(CTAA GCC AATG)-3'/3'-d(GATT GCC TTAC)-5' (4.5 μM) の融解温度を 14.0 $^{\circ}\text{C}$ 上昇させたが、完全な二本鎖 DNA ではほとんど融解温度の上昇は認められなかった。さらに長いリンカーでアミノナフチリジン環を結合した分子では、融解温度変化は 18.0 $^{\circ}\text{C}$ まで上昇した。水素結合相補性について調べたところ、この分子は中性水溶液中で容易にプロトン付加を受けることが明らかとなった。即ち、ナフチリジン環の1位窒素がプロトン付加を受けると、ナフチリジン環の水素結合表面はシトシンと完全に相補的となり、その結果シトシンと強く結合していることが示唆された。

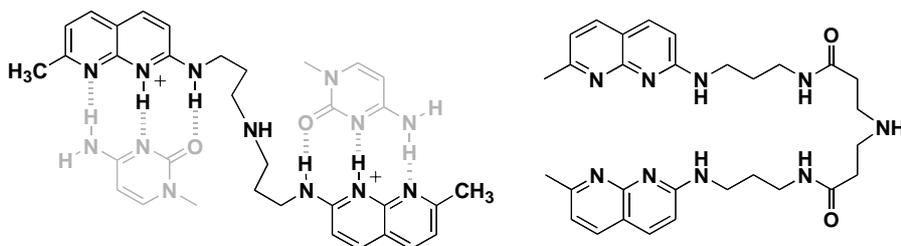


図1 アミノナフチリジンダイマーによるC-Cミスマッチ認識

(2) 新規タンパク質 EFHC1 点変異による若年性てんかん発症機構の解明

てんかんは神経細胞の活性制御異常により、痙攣、強直発作、失神発作を主症状とする中枢神経系疾患である。その発症機構の一つとして、カルシウムチャネル群の活性化異常が提唱されてきたが、その分子メカニズムは不明であった。我々は若年性てんかん原因遺伝子として 6p11-p12 遺伝子座より EFHC1 の単離に成功した。EFHC1 は電位依存性 R 型カルシウムチャネル C 末端に結合するタンパク質であり、R 型カルシウム電流増強を惹起するが、てんかん家系に見られる EFHC1 点変異体では、R 型カルシウムチャネルに対する電流増強効果が消失することをそれぞれ明らかにした。さらに EFHC1 一過的発現神経細胞において野生型 EFHC1 は神経細胞死を誘導するのに対し、点変異体では抑制された。以上、EFHC1 点変異に伴う R 型カルシウムチャネル制御機構異常により不必要な神経細胞を選別する機構が損なわれ、てんかん症状へ至るといった新たな発症機構解明に成功した。

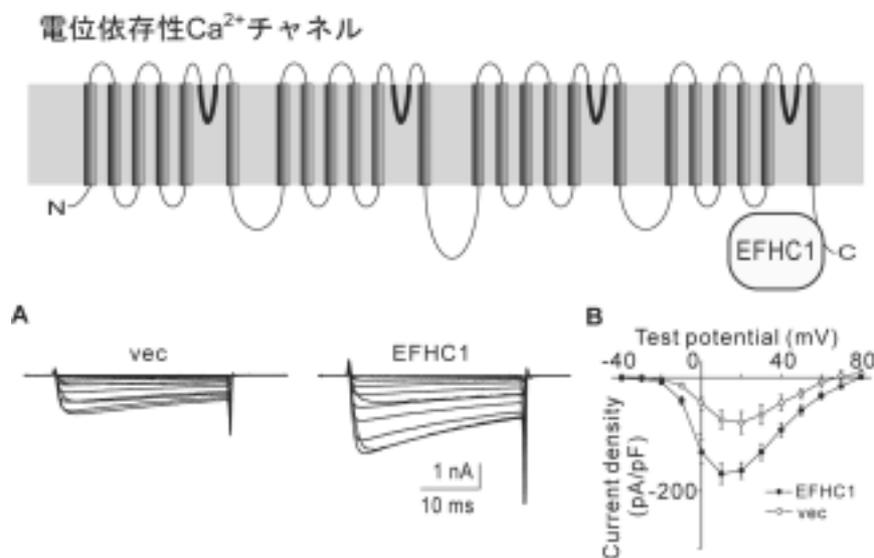


図2 電位依存性カルシウムチャネル結合タンパク質 EFHC1 によるカルシウムチャネル活性増強

(3) 超好熱菌由来機能未知遺伝子の *in vivo* 機能解明

我々は超好熱始原菌 *Thermococcus kodakaraensis* KOD1 株のゲノム解析を終了し、2306 個の推定 ORF が存在することを明らかにした。また、超好熱菌では不可能であった特異的遺伝子破壊系を構築することもできた。本年度は KOD1 株のゲノム情報と遺伝子破壊系を利用して様々なターゲット遺伝子の *in vivo* 機能解析を進めた。その結果、1) 超好熱菌で特定されていなかった fructose 1,6-bisphosphatase 遺伝子の特定、2) 超好熱菌では知られていなかった新しい核酸合成経路 (acetaldehyde + glyceraldehyde 3-phosphate \rightarrow deoxyribose 5-phosphate \rightarrow deoxyribose 1-phosphate \rightarrow nucleoside) の発見、3) diacetylchitobiose deacetylase、exo- \square -D-glucosaminidase、glucosamine-6-phosphate deaminase からなる新規なキチン代謝系の発見、等が達成された。

(4) 細胞膜内における遺伝子の解析

従来の遺伝子診断は細胞より抽出した遺伝子を用いて行われており、遺伝子の変異、発現

状況は全細胞の平均値として取り扱われてきた。我々は、個々の細胞の遺伝子発現相関、細胞間ネットワークを解明することを目標とし、細胞膜を破壊せず、細胞の多様性を維持したまま遺伝子を検出・診断する技術の開発を行った。具体的には標的遺伝子をアロステリックエフェクターとする自己切断DNA酵素配列を設計し、非酵素的に細胞内遺伝子を識別することを試みた。自己切断により蛍光発光を起こす機能を導入し、細胞外における溶液系、また、固定化大腸菌内においても1塩基の精度で標的とする核酸を診断・検出することに成功した。

以上、本ミニプロジェクトにおいては、各研究者の研究内容を交換するとともに、お互いに補完できる研究領域の情報も得られるなど、今後の研究進展、より深度の高い共同研究への移行など多岐に有益であったと評価できる。

主な研究成果外部報告

・学会報告等

- (1) 中谷和彦, “ミスマッチ結合リガンドによる SNP 検出法の開発”, 2004 年日本化学会特別講演, 神戸
- (2) 中谷和彦, “ミスマッチ認識に基づいた SNPs (遺伝子一塩基多型) 検出センサーの開発”, 2004 年慶應義塾大学 21 世紀 COE プログラム KE10 LCC 講演会, 横浜
- (3) 原雄二, “非選択カチオンチャネル TRPM2 と結合する新規タンパク質 EFHC1 の同定”, 第 78 回日本薬理学会年会, 横浜
- (4) 跡見晴幸, “超好熱菌 *Thermococcus kodakaraensis* 由来遺伝子の *in vivo* 機能解明”, 極限環境微生物学会, 平成 16 年 11 月 17 日、極限環境微生物学会研究奨励賞受賞講演

・論文発表等

- (1) “The SPR Sensor Detecting The Cytosine-Cytosine Mismatches”, A. Kobori, S. Horie, H. Suda, I. Saito, K. Nakatani, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 557-562(2004).
- (2) “Detection of Guanine-Adenine Mismatches by Surface Plasmon Resonance Sensor carrying Naphthyridine-Azaquinolone Hybrid on the Surface”, S. Hagihara, H. Kumasawa, Y. Goto, G. Hayashi, A. Kobori, I. Saito, K. Nakatani, *Nucleic Acids Res.* **32**, 278-286(2004).
- (3) “Mutations in *EFHC1* cause juvenile myoclonic epilepsy” T. Suzuki, AV. Delgado-Escueta, K. Aguan, J. Shi, ME. Alonso, Y. Hara, M. Nishida, T. Numata, MT. Medina, T. Takeuchi, R. Morita, D. Bai, S. Ganesh, Y. Sugimoto, J. Inazawa, JN. Bailey, A. Ochoa, A. Jara-Prado, A. Rasmussen, J. Ramos-Peek, S. Cordova, F. Rubio-Donnadieu, Y. Inoue, M. Osawa, S. Kaneko, H. Oguni, Y. Mori, K. Yamakawa. *Nature Genetics* **36**, 842-849(2004).
- (4) “Reverse gyrase is not a prerequisite for hyperthermophilic life” H. Atomi, R. Matsumi, T. Imanaka. *J. Bacteriol.* **186**, 4829-4833(2004).
- (5) “Concerted action of diacetylchitobiose deacetylase and exo- β -D-glucosaminidase in a novel chitinolytic pathway in the hyperthermophilic archaeon *Thermococcus kodakaraensis* KOD1” T. Tanaka, T. Fukui, S. Fujiwara, H. Atomi, T. Imanaka *J. Biol. Chem.* **279**, 30021-30027(2004).
- (6) “Amplified nucleic acid sensing using programmed self-cleaving DNAzyme” S. Sando, T. Sasaki, K. Kanatani, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 15720-15721(2003).

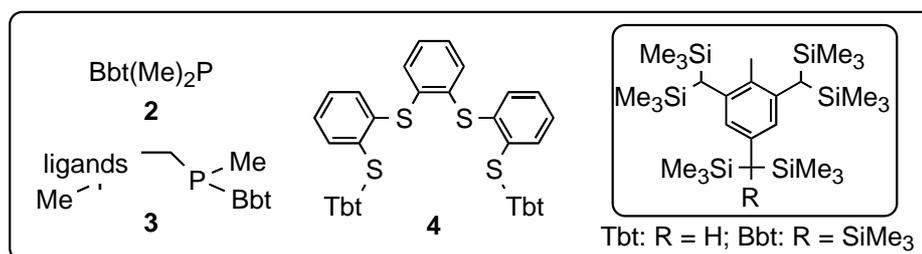
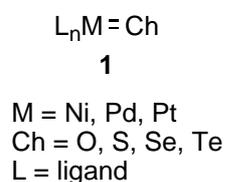
新規物質創製変換研究領域：10族元素-カルコゲン元素間 二重結合化学種の創製

化学研究所 物質創製化学研究系 有機元素化学領域 代表者 武田 亘弘
支援・助言担当事業推進担当者 時任 宣博

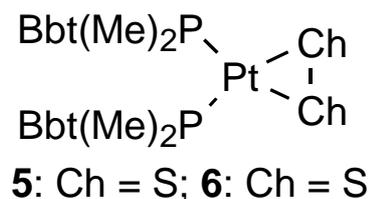


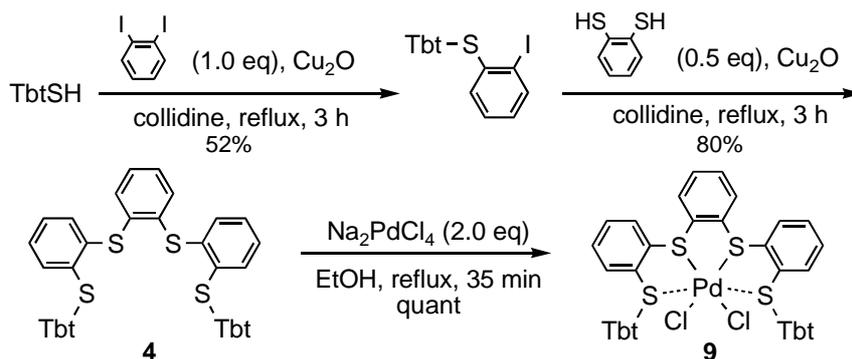
遷移金属元素とカルコゲン元素（16族元素，すなわち O, S, Se, Te, etc.）間の二重結合化合物に関しては，その構造・反応性等の基礎的な面だけでなく，触媒反応の鍵反応中間体，酵素反応の反応中心モデル，機能性材料の合成原料などとしても興味を持たれ，盛んに研究が行われている。特に10族元素（Ni, Pd, Pt）とカルコゲン元素間の二重結合化合物に関しては，ニッケル-硫黄二重結合化合物が石油精製の際の水素化脱硫反応のモデル反応における鍵反応中間体として提唱され，注目を集めている。しかしながら，その二重結合は不安定であり，10族元素-カルコゲン元素間二重結合化合物の合成・単離例は未だ報告されておらず，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 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 2 および 3 を開発し，目的の10族元素-カルコゲン元素間二重結合化合物 1 を安定な化合物として合成・単離する。さらに，末端に Tbt 基を有するポリチオエーテル配位子 4 の開発についても検討を行い，4 を用いた10族元素-カルコゲン元素間二重結合化合物 1 の合成についても検討を行う。そして得られた二重結合化合物 1 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す。



我々は平成15年度前半までのミニプロジェクト研究において，単座ホスフィン配位子 2 を合成し，2 を用いることにより初めての白金-ジスルフィド錯体 5 およびジセレニド錯体 6 の合成に成功した。平成15年度においては5および6の脱カルコゲン化反応，二座ホスフィン配位子 3 およびポリチオエーテル配位子 4 の合成，さらに3および4を用いた10族金属錯体





主な研究成果外部報告

・学会報告等

(1) N. Takeda, H. Hamaki, N. Tokitoh, "Synthesis and Properties of the First Monomeric, Donor-free Lithium β -Diketiminates Stabilized by Bulky Substituents", The 3rd International Symposium of the Kyoto COE Project "Elements Science", 2004.1.9-10, Uji.

(2) 清水大助, 武田巨弘, 笹森貴裕, 時任宣博, "かさ高い置換基を有する新規ポリチオエーテル配位子の合成とその応用", 第84日本化学会春季年会, 2004.3.26-29, 西宮

(3) 濱木裕史, 武田巨弘, 笹森貴裕, 時任宣博, "極めてかさ高い β -ジケチミナト配位子を用いた4族金属錯体の合成と反応", 第84日本化学会春季年会, 2004.3.26-29, 西宮

(4) N. Tokitoh, D. Shimizu, N. Takeda, T. Sasamori, "Synthesis of Polythioethers Tethered with Bulky Aryl Groups and Their Complexation with Late-transition Metals", The 21st International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-21), 2004.7.4-7.9, Madrid, Spain.

(5) D. Shimizu, N. Takeda, T. Sasamori, N. Tokitoh, "Synthesis of a Novel Polythioether Ligand Bearing Bulky Substituents and Its Application to the Synthesis of Late Transition Metal Complexes", THE 7th IUPAC INTERNATIONAL CONFERENCE ON HETEROATOM CHEMISTRY (ICHAC-7), 2004.8.20-25, Shanghai, China.

(6) H. Hamaki, N. Takeda, T. Sasamori, N. Tokitoh, "Synthesis of Low-valent Titanium Complexes Bearing an Extremely Bulky β -Diketiminato Ligand", The 7th IUPAC International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-7), 2004.8.20-25, Shanghai, China.

(7) 濱木裕史, 武田巨弘, 笹森貴裕, 時任宣博, "新規なかさ高いリチウム-ジケチミナートの合成・構造およびその4族金属錯体合成への応用", 第17回基礎有機化学討論会, 2004.9.23-25, 仙台

(8) 清水大助, 武田巨弘, 笹森貴裕, 時任宣博, "かさ高い置換基を有する新規ポリチオエーテル配位子の合成および後期遷移金属との錯体形成反応", 第51回有機金属化学討論会, 2004.10.22-23, 東京

・論文発表等

(1) "Polysulfido Complexes of Main Group and Transition Metals", N. Takeda, N. Tokitoh, R. Okazaki, In *Topics in Current Chemistry 231, "Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds II"*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 153-202 (2003).

(2) "A Monomeric, Donor-free Lithium Complex with a New Overcrowded β -Diketiminato Ligand", N. Takeda, H. Hamaki, and N. Tokitoh, *Chem. Lett.*, **33**, 134-135 (2004).

(3) "Synthesis of a Chelate Ring Compound Containing a Lithium Atom by Taking Advantage of a New Unsymmetrical β -Diketiminato Ligand Bearing Bulky Substituents, N. Takeda, H. Hamaki, and N. Tokitoh, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **179**, 727-728 (2004).

(4) "Synthesis and Properties of the First Disulfur and Diselenium Complexes of Platinum", N. Tokitoh, K. Nagata, and N. Takeda, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **179**, 915-927 (2004).

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



磁性と強誘電性の共存する材料は、次世代メモリ材料、センサー材料等への応用の期待から、盛んに研究されている。メモリ材料とした場合、電荷のある無し、又は磁石の S・N の 2 通りで表される情報を、それらを掛け合わせた 4 通りで表現出来るため、 4^n (n は記憶子の数) の情報を記録できることになり、容量が飛躍的に増大する。また、誘電特性と磁性の相関が強く、電場によって磁化の向きをコントロールできるならば、消費電力を劇的に低減した磁気メモリを実現できる。一般に強誘電体は良い絶縁体であるため、強磁性絶縁体としての特性を活かし、スピントロニクスキーデバイスであるスピフィルターとしての応用も考えられる。しかしながら、現実の磁性強誘電体は珍しく、また、ほとんどが磁氣的応答の小さい反強磁性である。

磁性強誘電体の候補物質として、ビスマス・鉛と、磁性を持つ遷移金属元素を組み合わせた酸化物(代表的な物としてはペロブスカイト)が考えられる。強誘電性は反転対称のない、歪んだ結晶構造がもたらす性質である。ビスマス・鉛は強い共有結合性のために酸素を引きつけようとするし、また、 $6s^2$ の孤立電子対が立体障害となって歪んだ結晶構造が安定化される。実際、ペロブスカイト PbTiO_3 は非磁性であるものの、代表的な強誘電体であるし、 BiFeO_3 、 BiMnO_3 はそれぞれ反強磁性強誘電体、強磁性強誘電体であることが知られている。他のビスマス・鉛-3d 遷移金属ペロブスカイトとしては 1960 年代に BiCrO_3 、 BiCoO_3 、 BiNiO_3 、 PbCrO_3 の報告があるものの、その信頼性は低く、正確な構造や物性は知られていなかった。こうした状況をふまえ、これらビスマス・鉛-3d 遷移金属ペロブスカイトを見直し、磁性強誘電体を探索することを狙いとして研究を行った。

(1) PbVO_3 の高圧合成： PbTiO_3 ファミリーの新しいメンバー

鉛-3d 遷移金属ペロブスカイトとしては、 PbTiO_3 の他には PbCrO_3 が立方晶の反強磁性体であるとの報告があるだけである。 PbMnO_3 はいわゆるペロブスカイト構造ではない。バナジウムは周期表でチタンとクロムの間が存在し、 PbVO_3 もペロブスカイト構造を取ることが期待されたので、高圧合成を試みた。出発原料は $4\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ で、合成条件は $6\text{GPa} \cdot 1000$ である。放射光 X 線粉末回折実験の結果、 PbVO_3 は正方晶の PbTiO_3 型構造を持つことが分かった。室温で $a=3.80391(5)$ 、 $c=4.67680(8)$ であるから、正方晶歪みの大きさを表す da は 1.229 と、代表的な強誘電体である PbTiO_3 ($da=1.064$) よりさらに大きい。このため、点電荷を仮定した分極の計算(結晶を等方的なイオンの集まりとし、理想位置からの変位と電荷の積を計算)では、 $101 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ という非常に大きな値が見積もられる(同様に計算した PbTiO_3 の分極は $57 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)。結晶構造の特徴は、酸素の作る 8 面体の中心からの V^{4+} の変位が大きく、8 面体と言うよりは、ピラミッド型の配位になっていることである。

同様のピラミッド型の配位は $(VO)_2P_2O_7$ などでも見られるので、これは V^{4+} の特性を反映していると思われる。残念ながらこの大きな歪みのため、抗電場も大きく、粉末焼結体試料を用いた測定では、分極の反転は観測されていない。また、酸化されて $Pb_2V_2O_7$ になる 600K 以下では、強誘電転移に伴う立方晶への構造変化も観測されていない。

この構造転移は圧力を印加することで起こすことができる。常圧で測定した粉末 X 線回折パターンには、正方晶の 101 と 110 反射が独立に観測されているが、3.5GPa 以上ではこれらは 1 つになっている。これは、正方晶から立方晶への構造転移が起こったことを示している。 V^{4+} はスピン 1/2 を持っているので、 $PbTiO_3$ と違い、 $PbVO_3$ は磁性体でもある。しかしながら磁化率、比熱の温度変化には、磁気転移に対応する異状は見つかっていない。だとすれば 600K 以上に T_N をもつ反強磁性体だと判断するのが普通だが、ESR、NMR の測定では磁気秩序を確認することはできなかった。この化合物の磁性については、さらなる研究が必要である。

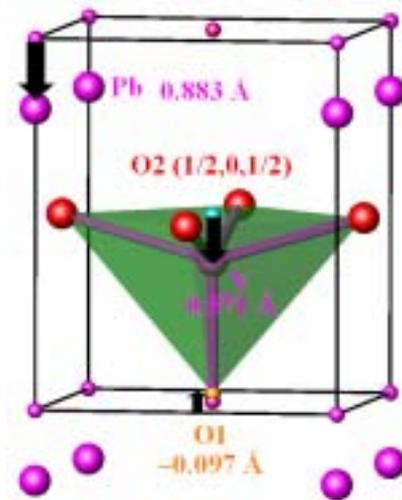


Fig.1 Crystal structure of $PbVO_3$ determined by means of synchrotron X-ray powder diffraction study. Heavy atomic displacements give rise to a large spontaneous polarization.

(2) デザインされた新しい強磁性強誘電体 Bi_2NiMnO_6

この3年間に、考えられるビスマス・鉛-3d 遷移金属ペロブスカイトを全て合成、結晶構造を決定した。しかし、残念ながら $BiMnO_3$ 以外はすべて反強磁性で、強磁性強誘電体を見つけることは出来なかった。 $BiMnO_3$ の強磁性は特殊な軌道秩序によるもので、物質設計で引き起こせる類のものではない。しかしながら、強磁性的な相互作用は e_g 電子を持つ磁性イオンと持たない磁性イオンを酸素を介して配置することでも得られる。すなわちペロブスカイト構造において、2種のイオンを互い違い(岩塩型)に配置することが出来れば良いのである。実際 La_2CoMnO_6 、 La_2NiMnO_6 、 La_2CuNiO_6 は強磁性体であるという報告がある。

こうしたことをふまえ、 Bi_2NiMnO_6 は強磁性強誘電体になるという期待のもとに合成実験を行った。原料は $Bi_2O_3+MnO_2+NiO$ 、合成条件は 6GPa・800・30分、その後 Mn と Ni の秩序化の度合いを上げるため、室温まで 8 時間かけて徐冷している。放射光 X 線粉末回折で決定した Bi_2NiMnO_6 の結晶構造が図 14 である。設計通り、 $BiCrO_3$ ・

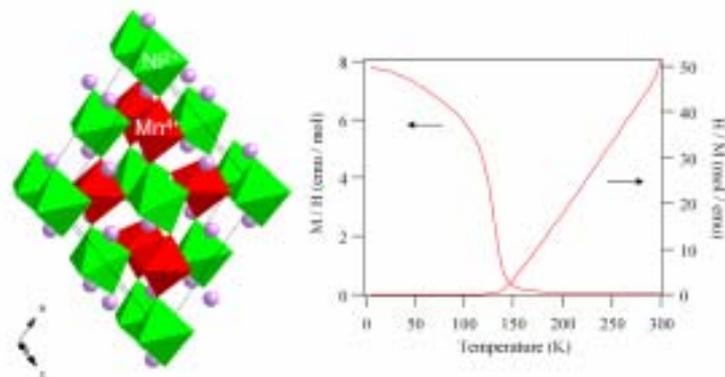


Fig. 2: Crystal structure of a designed ferromagnetic ferroelectric Bi_2NiMnO_6 .

BiMnO₃と同様の単位胞に、Ni²⁺とMn⁴⁺が岩塩型に配置されている。

このため、Bi₂NiMnO₆は期待通りの強磁性体であった。T_cは140K、5Tでの磁化はBi₂NiMnO₆あたり4.2μ_Bである。Mn³⁺はスピン3/2、Ni²⁺がスピン1であるから、この値は期待される5μ_Bよりは少し小さい。これはMnとNiの秩序配列が完全ではなく、一部に反強磁性的なNi-O-NiやMn-O-Mn結合があるためだと考えている。

X線回折パターンは高温でGdFeO₃型のものへと変化する。このことから、T_c=480Kの強誘電体であることが示唆される。強誘電性については、薄膜試料の分極測定で確認された。

以上のように、Bi₂NiMnO₆が設計通りの強磁性強誘電体であることが確認された。ここで用いた、「ピスマスダブルペロプスカイトにおいて、e_g電子を持つ磁性イオンと持たない磁性イオンを岩塩型に配列することで強磁性強誘電体を得る」というアイデアは、他の磁性イオンの組み合わせでも実現可能である。実際予備的な実験としてBi₂CoMnO₆とBi₂CuMnO₆の合成をおこない、前者がT_c=80Kの、後者がT_c=440Kの強磁性体であることは確認済みである。特に後者は室温動作する強磁性強誘電体である可能性が高い。構造解析、強誘電性の確認、薄膜化を急ぎたい。

Selected Publications

· Articles

1. A. A. Belik, M. Azuma, T. Saito, Y. Shimakawa and M. Takano, New Member of PbTiO₃ Family: Synthesis, Structure, and Properties of PbVO₃, *Chem. Mater.* 印刷中
2. S. Niitaka, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, Crystal structure and dielectric and magnetic properties of BiCrO₃ as a ferroelectromagnet, *Solid State Ionics*, **172** (2004) 557-559.
3. "Characterization of Quasi-One-Dimensional S=1/2 Heisenberg Antiferromagnets Sr₂Cu(PO₄)₂ and Ba₂Cu(PO₄)₂ with Magnetic Susceptibility, Specific Heat, and Thermal Analysis", A.A. Belik, M. Azuma, M. Takano, *J. Solid State Chem.*, **177** (3) 883-888 (2004).
4. "Magnetic Properties of Some Cu-Containing Phosphates", A.A. Belik, M. Azuma, M. Takano, *J. Mag. Mater.*, **272-276** (Part 2) 272-276 (2004).
5. "SrFe₂(PO₄)₂: Ab Initio Structure Determination with X-Ray Powder Diffraction Data and Unusual Magnetic Properties", A.A. Belik, M. Azuma, M. Takano, B.I. Lazoryak, *Chem. Mater.*, **16** (22) 4311-4318 (2004).
6. "Phase Transitions in Sr-Containing Phosphates and Vanadates with β-Ca₃(PO₄)₂-Related Structures", A.A. Belik, M. Azuma, M. Takano, *Solid State Ionics*, **172** (1-4) 533-537 (2004).
7. "A 'Checkerboard' Electronic Crystal State in Lightly Hole-Doped Ca_{2-x}Na_xCuO₂Cl₂", T. Hanaguri, C. Lupien, Y. Kohsaka, D.-H. Lee, M. Azuma, M. Takano, H. Takagi, J.C. Davis, *Nature*, **430** (7003), 1001-1005 (2004).
8. "Pressure-Induced Buckling of Spin Ladder in SrCu₂O₃", M. Azuma, H. Yoshida, T. Saito, T. Yamada, M. Takano, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (26), 8244-8246 (2004).
9. "Imaging Nanoscale Electronic Inhomogeneity in the Lightly Doped Mott Insulator Ca_{2-x}Na_xCuO₂Cl₂", Y. Kohsaka, K. Iwaya, S. Satow, T. Hanaguri, M. Azuma, M. Takano, H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.*, **93** (9), 097004-1-097004-4 (2004).

生体触媒化学研究領域：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態制御酵素の検索

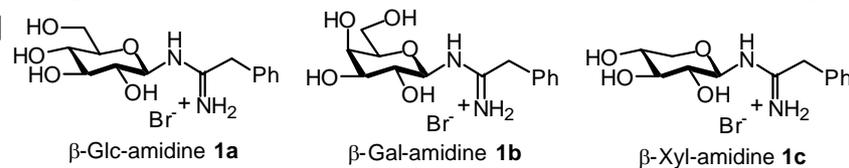
化学研究所生体触媒化学研究領域 代表者：平竹 潤

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



本プロジェクトは、 β -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、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）や細胞壁生合成が乱され、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。



本年度は、キチナーゼに代表される特異な反応機構をもつグリコシダーゼへの展開をめざして、環状グルコシルアミジンの合成と family 20 *N*-acetyl- β -glucosaminidase (NAG) 阻害について検討した結果と、植物の生体防御物質の貯蔵体として位置づけられる β -プリメベロシドの特異的加水分解酵素、 β -primeverosidase のアフィニティー精製について得た成果について報告する。

(1) 環状グルコシルアミジン誘導体の合成と family 20 NAG 阻害活性

Family 20 に属する *N*-acetyl- β -glucosaminidase (NAG) は、通常の立体保持型グリコシダーゼとは異なり、基質の2位のアセトアミド基の隣接基関与（分子内求核触媒）により環状のオキサゾリニウムイオン中間体を経て反応を触媒する特異な反応機構を持つ酵素である（図1）。

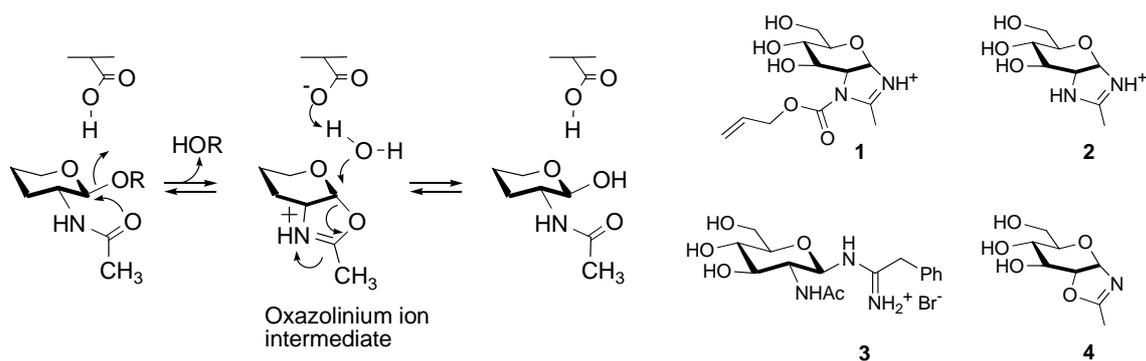


図1 Family 20 *N*-acetyl- β -glucosaminidase の反応機構

そこで、反応中間体アナログとして、環状グルコシルアミジン誘導体（イミダゾリン）1 および 2 を、また、対照化合物として、鎖状の β -グリコシルアミジン 3 および中性環状化合物のイソオキサゾリン 4 をそれぞれ合成した。化合物 1, 2, 3 および 4 の合成ルートを図 2 に示す。すなわち、文献の方法により *D*-glucosamine HCl より 5 段階で導いた化合物 5

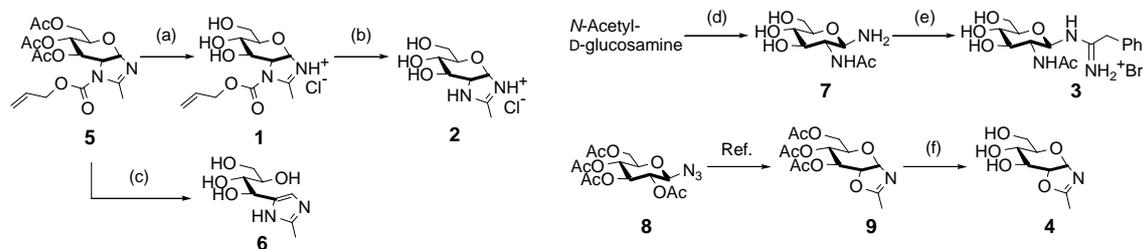


図2 Reagents and conditions: (a) HCl, MeOH, rt, 90%; (b) $\text{HCOO}^- \text{HNEt}_3^+$, cat. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, PPh_3 , CH_3CN , rt, 85%; (c) cat. $\text{MeO}^- \text{Na}^+$, MeOH, rt, 33%. (d) $\text{NH}_4^+ \text{HCO}_3^-$ (1 eq.), sat. NH_3 in MeOH, 40 °C, 78%; (e) *S*-Methyl phenylthioacetimidate hydrobromide, pyridine, 0 °C, 45%; (f) cat. NEt_3 , MeOH, rt, 63%.

を酸性条件下で脱アセチル化し化合物 1 を得た。通常塩基性条件下での脱保護 (cat. $\text{MeO}^- \text{Na}^+ / \text{MeOH}$ 等) ではイミダゾリン 1 は得られず、それが加溶媒分解、異性化したイミダゾール誘導体 6 のみが得られた。また、イミダゾリン 1 の alloc 基を Pd 触媒を用いた還元的条件下で脱保護し、イミダゾリン 2 を得た。鎖状グルコシルアミジン 3 は既報の方法により、対応する β -グリコシルアミン 7 より合成した。また、 β -グリコシルアジド 8 を、既知の方法によりトリフェニルホスフィンで処理し、環状のイソオキサゾリン 9 に導いたあと、脱アセチル化し、化合物 4 を得た。

合成した化合物 1-4 は、family 20 に属する 2 種類の *N*-acetyl- β -glucosaminidase (NAG Jack bean および NAG C) と、通常のグリコシル酵素中間体を経て反応を触媒する family 3 の酵素 (NAG A および NAG 3A) の合計 4 種類の酵素を用いてアッセイした (Table 1)。その結果、環状グルコシルアミジン 1 および 2 は、family 20 に属する NAG の非常に強力な阻害剤として作用し、その阻害定数 K_i は 1.6 ~ 0.1 μM 以下であった。しかし、family 3 に属する NAG は全く阻害せず、きわめて高い選択的阻害活性を持つことが判明した。このことは、化合物 1, 2 が、family 20 NAG の触媒機構に特徴的な環状オキサゾリン中間体をよくミミックしていることを示しており、予想どおり、酵素の反応機構に応じた高い選択的阻害活性が得られた。

Table 1. Inhibitory activities of compounds **1**, **2**, **3** and **4** against β -*N*-acetylglucosaminidases (NAGs) and β -glucosidases

Enzyme	K_i (μ M)				
	1	2	3	4	
Family 20	NAG Jack bean ^a	0.58 \pm 0.06	0.087 \pm 0.016	490 \pm 10 ^b	78 \pm 5 ^{b,c}
	NAG C ^d	1.6 \pm 0.3	0.17 \pm 0.03	25 \pm 1 ^b	- ^e
Family 3	NAG A ^f	N.I. ^g	N.I.	N.I.	-
	NAG 3A ^h	N.I.	N.I.	65 \pm 1 ^b	-
<i>Aspergillus niger</i> β -glucosidase		N.I.	N.I.	-	-
Almond β -glucosidase		N.I.	N.I.	-	-

^a Family 20 NAG from jack bean (*Canavalia ensiformis*), $K_m = 620 \mu$ M (*p*NP- β -GlcNAc). ^b IC₅₀ (μ M). ^c Measured at pH 7. ^d Family 20 NAG from *Streptomyces thermoviolaceus*,²⁸ $K_m = 400 \mu$ M (*p*NP- β -GlcNAc). ^e Not determined. ^f Family 3 NAG from *Streptomyces thermoviolaceus*,²⁹ $K_m = 40 \mu$ M (*p*NP- β -GlcNAc). ^g N.I.: less than 50% inhibition at 1000 μ M inhibitors. ^h Family 3 NAG from *Clostridium paraputrificum*,³⁰ $K_m = 20 \mu$ M (*p*NP- β -GlcNAc).

また、同じグリコシルアミジンでも、鎖状化合物 **3** では阻害がほとんど見られなかったこと、正電荷のないイソオキサゾリン **4** では、きわめて弱い阻害活性しか観測されなかったことは、イミダゾリン **1** および **2** のもつ環状構造と正電荷が、ともに、オキサゾリニウム中間体をミミックし酵素と強い親和性を得るための必須の構造的要因と思われる。ところで、アルカリ性条件下では、化合物 **1**, **2** とともにイミダゾール誘導体 **6** へと分解、異性化した。イミダゾリン環窒素上に alloc 基がある化合物 **1** では、遊離のイミダゾリン **2** に比べて、その阻害活性は数分の 1 程度に低下するが、その反面、化学的安定性が飛躍的に向上し、pH 11 における半減期 $t_{1/2}$ は約 3 日であった。また、化合物 **1** は、酸性および中性水溶液中 (pH 1 および 7) では非常に安定で、室温で 1 ヶ月保存しても 90% 以上の純度を保っていた。Alloc 基がついても、化合物 **1** は依然として、 $K_i = 1 \mu$ M 程度の強い阻害活性を示していることから、化合物 **1** は、family 20 ならびに、類似の反応機構をもつ family 18 キチナーゼの実用的な阻害剤として広く応用できる化合物である。

(2) β -プリメベロシダーゼのアフィニティー精製

茶葉由来の β -プリメベロシダーゼは、family 1 に属する立体保持型の β -グリコシダーゼの一種であるが、プリメベロース (Xyl β 1-6Glc) の還元末端 β -グリコシド結合を選択的に加水分解する二糖配糖体特異的グリコシダーゼである。本酵素は、茶樹においては、 β -フェネチルアルコール等の香気性アルコールの配糖体 (β -プリメベロシド) を選択的に加水分解し、生体防御物質である香気性アルコールを遊離させ、害虫に対する摂食阻害等の生理活性を發揮する生理学的な役割を担っている。そこで、本酵素を効率的に単離精製するために、 β -プリメベロシルアミジン誘導体をリガンドとするアフィニティー吸着体 **10** を作製し、それを用いて、本酵素のアフィニティー精製を行った。

アフィニティー吸着体 **10** は、プリメベロースから導いた β -プリメベロシルアミン **11** をもとに、既報の方法により、スパーサーを介してアミノトヨパールに固定化した (図 3)。合成したアフィニティー担体 **11** を用いて β -プリメベロシダーゼのアフィニティー精製を行った。酵素の吸着および脱着条件を検討したところ、pH によって酵素の吸着—脱着のが制御できることが判明した。すなわち、50 mM Tris-HCl 緩衝液 (pH 7) を用いて酵素を吸着させ

ると、約 90%の酵素が吸着し、その時の吸着容量を計算すると、ゲル 1 mL あたり 1 mg 以上の酵素が吸着されていることが判明した。酵素の吸着したゲルを 50 mM Tris-HCl 緩衝液 (pH 7) で洗浄後、20 mM 酢酸-NaOH 緩衝液 (pH 4) を流すと、吸着していた酵素が溶出し、電気泳動的に単一のバンドを与える高純度の α -プリメベロシダーゼが回収された。酵素の溶出パターンを図 4 に、また、酵素の SDS-PAGE を図 5 に示す。

このように、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は、プリメベロシダーゼのアフィニティー精製に代表されるように、酵素の基質特異性に応じてテーラーメイドに酵素を精製することのできる非常に有用なツールとして使えることが確認された。また、pH 7 付近で酵素が吸着、pH 4 付近の酸性側で酵素が溶出される現象は、グリコシルアミジンのアミジニウム基が、酵素の活性残基のうち、酸-塩基触媒として作用しているカルボキシ基と静電的相互作用していることを示唆し、これが、リガンドと酵素との結合に大きな影響をもつことを示している。このことは、 α -プリメベロシダーゼについて、阻害活性 ($1/K_i$) の pH 依存性と酵素活性 (k_{cat}/K_m) の pH 依存性を調べた結果とも一致する。すなわち、酵素に対する阻害活性は pH が高くなるほど強くなり、pH 依存性の曲線より算出した pK_a 値は 5.2 であり、この値は k_{cat}/K_m の pH 依存性曲線より算出したアルカリ側の pK_a 値とほぼ一致した。すなわち、酵素の酸-塩基触媒となるカルボキシ基の解離定数と一致したことから、アミジニウム基の正電荷と、酵素の酸-塩基触媒残基 (カルボキシ基) の負電荷との間の静電的相互作用が、酵素と阻害剤との結合に重要な役割を果たしていることが判明した。この事実は、他の酵素、たとえば、*Aspergillus niger* 由来の α -グルコシダーゼでも観測されており、グリコシルアミジン誘導体に共通した阻害機構と思われる。このことは、グリコシルアミジン誘導体をリガンドとするアフィニティー精製においては、すべて、酵素の酸-塩基触媒残基の pK_a (約 6-7 付近) 以上

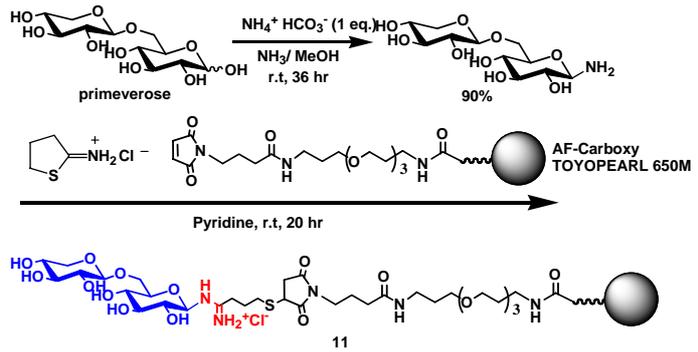


図 3 α -プリメベロシルアミジンをリガンドとす

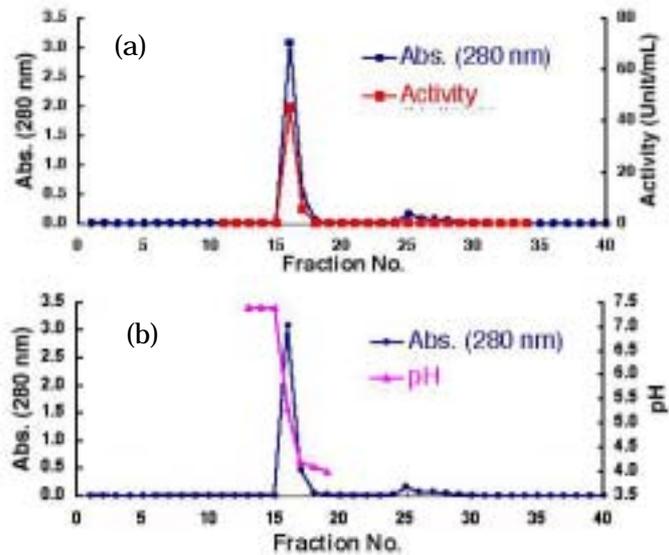


図 4 アフィニティー吸着体 11 からの α -プリメベロシダーゼの溶出曲線。(a) タンパク質 (280 nm) と α -プリメベロシダーゼ活性の溶出パターン (b) pH 変化とタンパク質 (280 nm) の溶出パターン

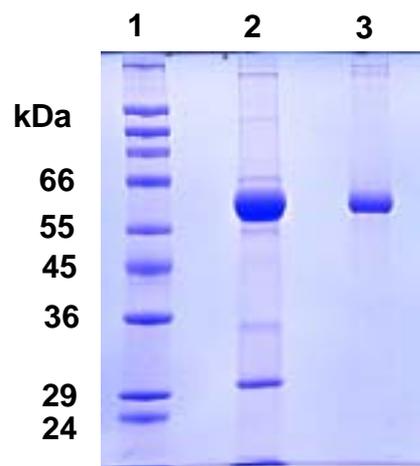


図 5 アフィニティー吸着体 11 による α -プリメベロシダーゼの精製。Lane 1: Molecular marker; lane 2: Crude enzyme; lane 3: Affinity-purified enzyme

の pH によって酵素を吸着させ、その pK_a 値以下の pH によって酵素を脱着するというシステムティックなクロマト方法を用いることができることを示唆している。

以上のように、グリコシルアミジン誘導体は、酵素のグリコン部基質特異性に応じて、テラーメードに酵素を阻害するばかりでなく、それをリガンドとするアフィニティー吸着体は、酵素との相互作用にもとづいたきわめて合理的な pH コントロールで、ねらった酵素を確実にアフィニティー精製することのできるきわめて有用な研究ツールとして機能しうることを確認した点で大きな意義がある。また、研究に協力してくれた学生の合成技術の向上、情報収集能力や学会発表の技術の向上にも寄与し、本プロジェクトは教育的にも大きな成果があったことを評価したい。

主な研究成果外部報告

・学会報告等

- (1) 宇野哲也, 加藤正宏, 平竹 潤, 坂田完三, “環状グルコシルアミジンの合成と α -N-アセチルグルコサミニダーゼに対する阻害活性”, 日本農芸化学会関西支部・中部支部合同大会, 2003.10. 5, 京都大学
- (2) Kato, M.; Hiratake, J.; Takada, M.; Ogawa, K.; Sakata, K. “Inhibition of β -Glucosidases by β -Glucosylamidine Derivatives”, The 9th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-9), 2003. 11. 11, Kyoto Park Hotel
- (3) Kato, M.; Hiratake, J.; Takada, M.; Ogawa, K.; Sakata, K. “Glycosylamidines as Potent and Selective Glycosidase Inhibitors”, First International Symposium on Biomolecular Chemistry (ISBC2003), 2003. 12. 4, 淡路夢舞台国際会議場
- (4) 齋野広道, 水谷正治, 平竹 潤, 坂田完三, “二糖配糖体特異的グルコシダーゼ α -プリメベロシダーゼの昆虫細胞による大量発現”, 日本農芸化学会 2004 年度大会, 2004. 3. 30, 広島大学
- (5) 餘目 哲, 林田晃典, 碓氷泰市, 鶴喰寿孝, 森 茂治, 平竹 潤, 坂田完三, “香気前駆体を水解する微生物由来 α -グリコシダーゼの精製とフェノール系香気成分の配糖化”, 応用糖質科学会平成 16 年度大会 (第 53 回), 2004. 9. 15, かごしま県民交流センター
- (6) 平竹 潤, 加藤正宏, 坂田完三, “ α -グリコシダーゼ阻害剤 α -グリコシルアミジンの物性と作用機作” 2004 年度 (平成 16 年度) 日本農芸化学会関西支部大会, 2004. 10. 3, 滋賀県立大学
- (7) 平竹 潤, 齋野広道, 坂田完三, 西本 雅, 碓氷泰市, 加藤正宏, 水谷正治, 坂田完三, “ α -グリコシルアミジン誘導体をリガンドとするグリコシダーゼのアフィニティー精製 α -阻害剤の作用機作と酵素-リガンド相互作用”, 2004 年度 (平成 16 年度) 日本農芸化学会関西支部大会, 2004. 10. 3, 滋賀県立大学
- (8) 平竹 潤, “研究ツールとしての選択的グリコシダーゼ阻害剤 α -グリコシルアミジン誘導体の合成、阻害活性とその応用”, 第 30 回糖質科学懇話会, 2004. 11. 19, 京都
- (9) 平竹 潤, “研究ツールとしてのグリコシダーゼ阻害剤 α -グリコシルアミジン誘導体の設計、阻害活性および応用”, 酵素分子デザイン研究会, 2004. 11. 26, 東京国際フォーラム

・論文発表等

- (1) “Molecular Cloning and Characterization of *Bifidobacterium bifidum* 1,2- α -L-Fucosidase (AfcA), a Novel Inverting Glycosidase (Glycoside Hydrolase Family 95)”, Katayama, T.; Sakuma, A.; Kimura, T.; Makimura, Y.; Hiratake, J.; Sakata, K.; Yamanoi, T.; Kumagai, H.; Yamamoto, K. *J. Bacteriology* 2004, **186**, 4885-4893.
- (2) “Emission of 2-phenylethanol from its β -D-glucopyranoside and the biogenesis of these compounds from [2H8] L-phenylalanine in rose flowers”, Hayashi, S.; Yagi, K.; Ishikawa, T.; Kawasaki, M.; Asai, T.; Picone, Turnbull C.; Hiratake, J.; Sakata, K.; Takada, M.; Ogawa, K.; Watanabe, N., *Tetrahedron* 2004, **60**, 7005-7013.
- (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

化学研究所先端ビームナノ科学センター 代表者 倉田 博基
支援・助言担当事業推進担当者 磯田 正二



本プロジェクトの目的は、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にある。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した位置分解内殻電子励起スペクトルの計測は、空間分解能が高い分析手法であるため、固体内界面や欠陥近傍などの局所状態解析に有効である。また、測定された吸収端微細構造を定量的に解析するために、非経験的な電子構造計算に立脚したスペクトル計算も検討した。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より精密な局所電子状態計算を試みた。以下では、単純な構造欠陥である原子空孔がおよぼす局所電子構造変化について、位置分解スペクトル法と第一原理バンド計算を併用して行った研究成果を紹介する。

窒素空孔を含む TiN の吸収端微細構造による局所電子構造解析（協力研究者：根本隆）

窒化チタン(TiN)は窒素空孔を含む不定比化合物を形成することが知られている。空孔の存在は機械的強度や電気伝導性に影響するため、その電子構造を探求することは物理的な興味だけでなく実用的にも重要な課題である。図 1(a)にはデバイス配線に利用されている TiN 膜の透過電子顕微鏡による断面観察を示す。TiN 膜は Ti 膜上にスパッタ蒸着法により作製されている。Ti 膜との界面から垂直に約 20nm の線上を位置分解スペクトル法により測定された窒素の K 殻吸収端微細構造 (ELNES) を図 1(b)に示す。同様の手法で測定された Ti の L

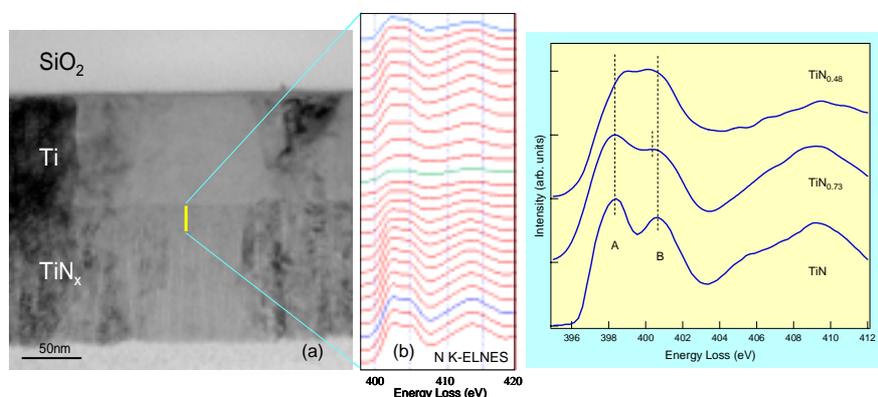


図 1 (a)TiN_x/Ti 界面の透過電子顕微鏡像 (b) 窒素 K 殻吸収端微細構造の位置分解スペクトル
(c) 窒素 K 殻吸収端微細構造の窒素濃度依存性

殻スペクトルとの定量分析を行った結果、界面に近づくにつれ TiN_x 膜中の窒素空孔濃度が増加し、それに伴って窒素の ELNES にも変化が現れていることがわかった。特に、空孔濃度が増加すると吸収端直上のピーク A, B の間隔が狭くなり、相対強度比も変化している。

このようなスペクトル構造変化を理解するため、窒素空孔を含むスーパーセル構造に対して第一原理バンド構造計算により ELNES のシミュレーションを行った。計算には電子励起の際に生成する窒素 1s 内殻ホールを考慮した励起状態の計算を行った。また、励起窒素原子サイトからそれぞれ異なる位置に窒素空孔を導入することにより、ELNES の窒素空孔サイト依存性を検討した。図 2 には励起原子から第 1, 2, 4 近接サイトにそれぞれ窒素空孔を導入したときの ELNES の計算結果を示す。比較のために空孔が存在しない場合のスペクトルも示されている。スペクトル変化は窒素空孔が第 2 近接サイトに導入されたときのみ現れており、ピーク A, B の間隔の減少や相対強度変化は図 1 の実験結果と一致した傾向にある。

計算により得られた ELNES の空孔サイト依存性を理解するために、サイト分解した部分状態密度分布を詳細に検討した結果、空孔導入による局所電子構造変化は空間的に局在化しており、その影響は空孔に最近接したチタンを介して窒素の第二近接サイトにおける結合状態を変化させていると結論された。特に、最近接チタンと窒素の間に空孔準位と呼ばれる新たな電子準位が価電子バンドに形成され、それに伴い同じ対称性を有する伝導バンドの状態密度分布に変化が生じていることが明らかになった。このような空孔の存在による結合変化の方向依存性は、本来この物質の共有結合性が高いために生じているものと理解される。

以上、本ミニプロジェクトにおいては、位置分解内殻電子励起スペクトル法を利用した原子空孔を含む局所領域のスペクトル計測と、第一原理計算に立脚した吸収端微細構造の理論解析を行い、窒素空孔近傍の電子構造変化を明らかにした。この結果は、欠陥や不純物原子を含む系に対する新たな局所状態解析法の開拓として評価できよう。さらに、本研究で採用された内殻ホールを考慮した励起状態計算法は、NiO などの強相関電子系における吸収端微細構造の計算にも成功しており、スペクトル解析法として広範な応用が期待される。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る。

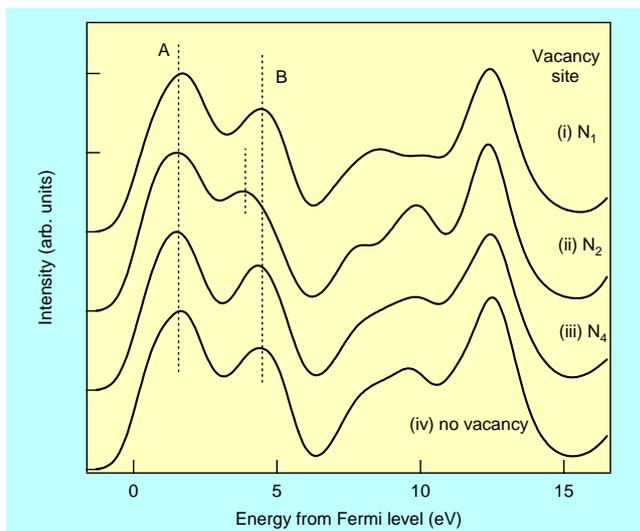


図2 窒素空孔導入による窒素 K 殻 ELNES の変化

主な研究成果外部報告

・学会報告等

(1) Hiroki Kurata, "Development of a nanotip FEG for STEM and ELNES analysis", International workshop on HRTEM and GIF investigation on nanomaterials, Taiwan, 2003.12.12 [招待講演]

(2) Hiroki Kurata, Masahiko Tsujimoto, Takashi Nemoto, Seiji Isoda, "Core hole effects on the oxygen K-ELNES of transition metal oxides", 8th Asia-Pacific Conference on Electron Microscopy, Kanazawa, 2004.6.7 [招待講演]

- [3] Seiji Isoda, Takashi Kobayashi, Tetsuya Ogawa, Sakumi Morigudhi, Takeo Suga, Kaname Yoshida, Hiroki Kurata, "Occupancy of substituted halogens in an organic molecule studied by high-resolution imaging and electron crystallography", 8th Asia-Pacific Conference on Electron Microscopy, Kanazawa, 2004.6.7
- (4) Shouhei Terada, Kazutoshi Kaji, Fumiko Yano, Kyouichiro Asayama, Masahiko Tsujimoto, Hiroki Kurata, "Analysis of the TiN/Ti interface using TEM-EELS", 8th Asia-Pacific Conference on Electron Microscopy, Kanazawa, 2004.6.8
- (5) Masahiko Tsujimoto, Hiroki Kurata, Takashi Nemoto, Seiji Isoda, Shouhei Terada, Kazutoshi Kaji, "Calculation of N-K ELNES of titanium nitride with nitrogen vacancies" 8th Asia-Pacific Conference on Electron Microscopy, Kanazawa, 2004.6.8
- (6) Masashi Koshino, Hiroki Kurata, Seiji Isoda, "DV-X α calculation of electron energy-loss near edge structures of 2,3,5,6,-tetrafluoro-7,7,8,8,-tetracyanoquinodimethane (F₄TCNQ)", 8th Asia-Pacific Conference on Electron Microscopy, Kanazawa, 2004.6.8
- (7) Takashi Nemoto, Daisuke Takajo, Hiroki Kurata, Seiji Isoda, "Nano-scale direction control of 2-dimensional organic crystals at liquid/solid interface", 8th Asia-Pacific Conference on Electron Microscopy, Kanazawa, 2004.6.10
- (8) Yuzuru Kubota, Hiroki Kurata, Seiji Isoda, "Nanodiffraction and characterization of titanate nanotube prepared by hydrothermal method", KJF 2004, Okinawa, 2004.11.4
- (9) Hiroki Kurata, Masahiko Tsujimoto, Takashi Nemoto, Seiji Isoda, "First-principles calculations of electron energy-loss near-edge structure", 2nd Workshop on Nanotechnology User Support Project, Tokyo, 2004.11.10 [招待講演]
- (10) 倉田博基、辻本将彦、根本隆、磯田正二, "EELS の吸収端微細構造による局所状態分析と可視化", 日本顕微鏡学会第 49 回シンポジウム, 2004. 11. 8, 名古屋 [招待講演]
- (11) Hiroki Kurata, Masahiko Tsujimoto, Takashi Nemoto, Seiji Isoda, "First principles calculations of electron energy-loss near-edge structure of transition metal compounds", IUMRS International Conference in Asia, Hsinchu(Taiwan), 2004.11.16 [招待講演]
- (12) 倉田博基, 磯田正二, "EELS の最新技術とその応用", 日本顕微鏡学会関西支部セミナー, 2004. 12. 11, 大阪

・論文発表等

- [1] "Replacement of molecules at liquid/solid interfaces", D. Takajo, T. Nemoto, H. Kurata, S. Isoda, H. Ozaki and Y. Mazaki, *Thin Solid Film*, **438-439**, 428-432(2003).
- (2) "Characterization of Grätzel dye on TiO₂ particles by transmission electron microscopy", Y. Yoshioka, M. Tsujimoto, M. Koshino, T. Nemoto, T. Ogawa, H. Kurata and S. Isoda, *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, **424**, 95-102(2004).
- (3) "In-situ AFM observation of the deposition process in monomolecular organic layers", Y. Miyamoto, K. Yoshida, T. Nemoto, H. Kurata and S. Isoda, *Jap. J. Appl. Phys.*, **7B**, 4606-4609(2004).
- (4) "DV-X α calculation of electron energy-loss near-edge structures of 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8- tetracyanoquinodimethane (TCNQ)", M. Koshino, H. Kurata and S. Isoda, *J. Electron Spectroscopy and Related Pheno.*, **135**, 191-200(2004).
- [5] "Release of helium from irradiation damage in Fe-9Cr ferritic alloy", K. Ono, K. Arakawa, H. Shibasaki, H. Kurata, I. Nakamichi and N. Yoshida, *J. Nucl. Mater.*, **329-333**, 933-937(2004).
- [6] "Influence of nitrogen vacancies on N K-ELNES of titanium nitride", M. Tsujimoto, H. Kurata, T. Nemoto, S. Isoda, S. Terada and K. Kaji, *J. Electron Spectroscopy and Related Pheno.*, *in press*.

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



本ミニプロジェクトは、生体内で必須の役割を担う有機カルコゲン分子を対象とし、その合成機構、特にこれらの特徴づける硫黄・セレンウムの導入機構の詳細を明らかにしようとする研究である。

セレンは哺乳類の必須微量元素であり、生体内ではセレンタンパク質のセレノシステイン残基として重要な働きを担っていることが知られている。セレンタンパク質は、図1のような経路で合成されると考えられている。

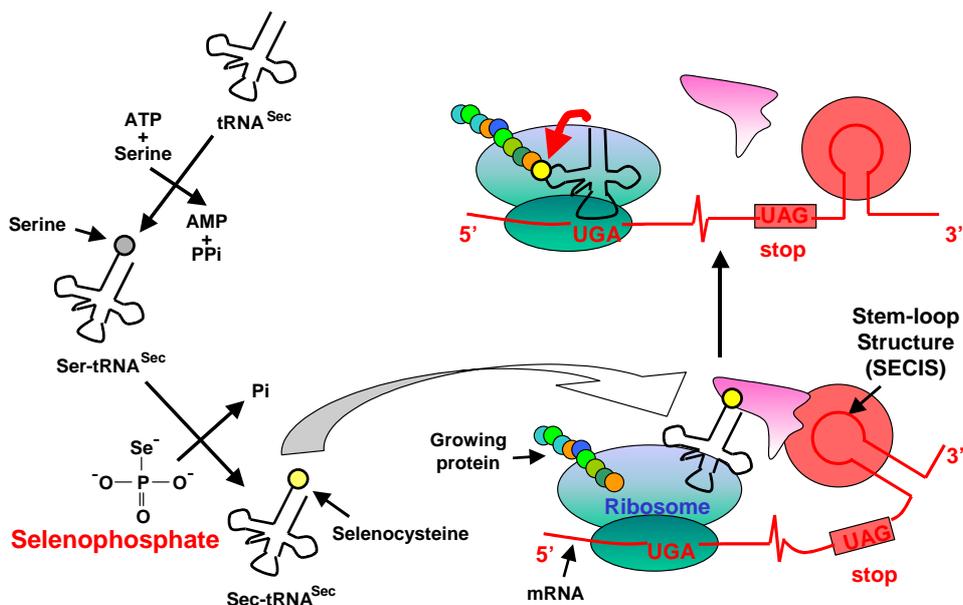


図1.セレノシステイン生合成とタンパク質へのセレノシステイン挿入

セレンタンパク質生合成においては、セレノリン酸とセリル tRNA から合成されるセレノシステイル tRNA が、mRNA からポリペプチドへの翻訳段階で取り込まれることがわかっている。しかし、セレンタンパク質合成に必須であるセレノリン酸に至るまでの過程は、不明であった。我々は、ラットのアミノ酸代謝を研究する過程で、セレノシステインを元素状セレンとアラニンに分解するセレノシステインリアーゼを見いだした。そこで、生体内で本酵素がセレンタンパク質合成に関与しているのかを検討した。標的 mRNA を特異的に分解することでタンパク質としての発現を抑制する RNA interference を用い、*in vivo* におけるセレノ

システインリアーゼの発現抑制により、セレンタンパク質の活性が低下することを明らかにした。また本酵素の発現抑制は、ヒト由来の HeLa 細胞における著しい生育障害をもたらした。このことから生体内において、本酵素はセレノリン酸合成酵素の基質として、元素状セレンを供給していることが明らかとなった（図2）。

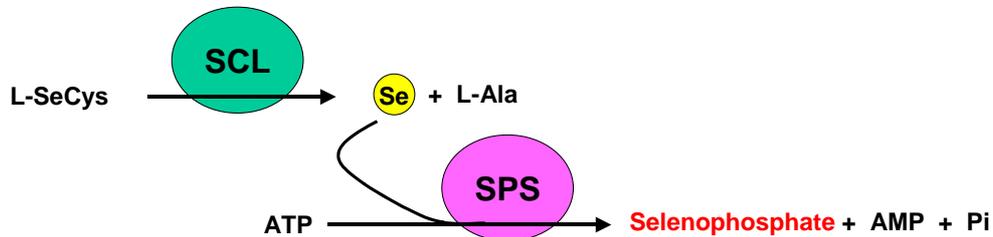


図2. SCL と SPS によるセレノリン酸の生合成

SCL: セレノシステインリアーゼ

SPS: セレノリン酸合成酵素

以上のように、本プロジェクトにおいて、生体内のセレンタンパク質合成に必須であるセレノリン酸の生合成経路を明らかにした。また、本プロジェクトにおいて、共に研究に携わった学生諸君の研究能力も向上し、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) Analysis of expression level of selenocysteine lyase in mouse, Kurokawa S, Mihara H, Kurihara T, Esaki N, 2004 Annual Meeting, Jpn. Soc. Biomed. Res. Trace Elem., 1 July
- (2) Functional analysis of Suf proteins, Ano K, Kazuoka T, Mihara H, Kurihara T, Esaki N, 2004 Annual Meeting, Jpn. Soc. Biosci. Biotech. and Agrochem., 30 March
- (3) Identification of Iron-Sulfur Proteins by Differential Screening Using an IscS-Deficient Strain, Yamane M, Mihara H, Kurihara T, Takahashi Y, Yoshimura T, Esaki N, 2003 Annual Meeting, Jpn. Biochem. Soc., 16 October.

・論文発表等

- (1) “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 EAH, *Plant Physiol*, **131**, 1250-1257(2003)
- (2) “A novel regulatory function of selenocysteine lyase, a unique catalyst to modulate major urinary protein”, Kwak MS, Mihara H, Esaki N, *J Mol Catal B: Enzymatic*, 23367-23372(2003)
- (3) “Effects of Selenium Deficiency on the Expression of Selenoprotein mRNAs in Mouse Brain”, Kuwana E, Kurokawa S, Mihara H, Kurihara T, Yoshimura T, Esaki N *Biomed Res Trace Elem*, 14293-14296(2003)
- (4) “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*, **1647**, 303-309(2003)

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 典型元素機能化学 代表者 辻 勇人
支援・助言担当事業推進担当者 玉尾 皓平



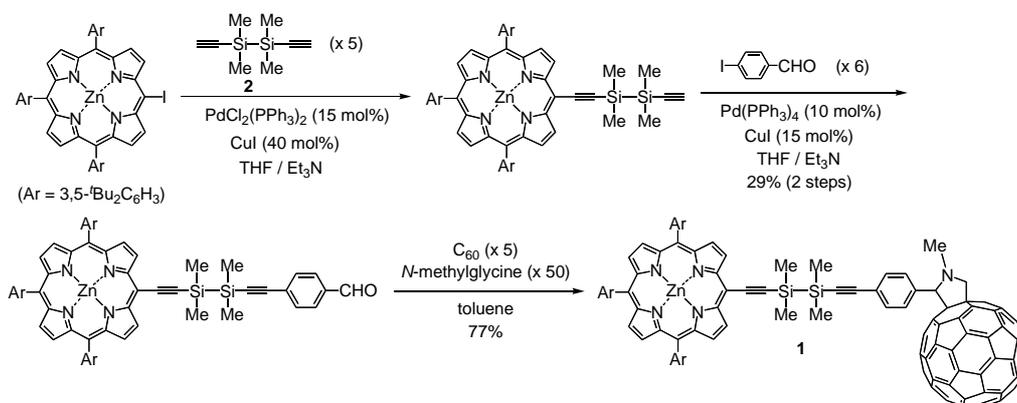
ポリシランはケイ素-ケイ素結合電子の非局在化（共役）に由来する UV 吸収や発光などの興味深い光物性を示す。これらの物性は、ケイ素鎖の鎖長やコンホメーションなどの立体構造に大きく依存することが UV 吸収スペクトルのサーモクロミズムなどから経験的に知られている。近年、われわれは鎖長やコンホメーションなどの立体構造が制御されたオリゴシラン類を用いて、構造と光物性との関係を実験的に検証してきた。

そこで本プロジェクトでは、ケイ素鎖の立体構造と光励起電子移動速度および電荷分離状態寿命との関係解明を目的として、ドナーである亜鉛ポルフィリンとアクセプターであるフラレン C₆₀ をオリゴシランで架橋した分子を合成し、それらの物性評価をおこなった。以下、これまでに得られた成果について記す。

（１）ジアルキニルジシラン架橋分子の合成と光物性

まず、ポルフィリンとフラレンがジアルキニルジシランで架橋された化合物 1 の合成を検討した。Scheme 1 に示すように、菌頭カップリングにより 2 のアルキン末端に逐次、亜鉛ポルフィリン、*p*-ホルミルフェニル基を導入し、最後に Prato の方法でフラレン C₆₀ を導入することで、目的化合物 1 を得た。得られた化合物 1 は各種 NMR スペクトル、質量分析等により同定した。

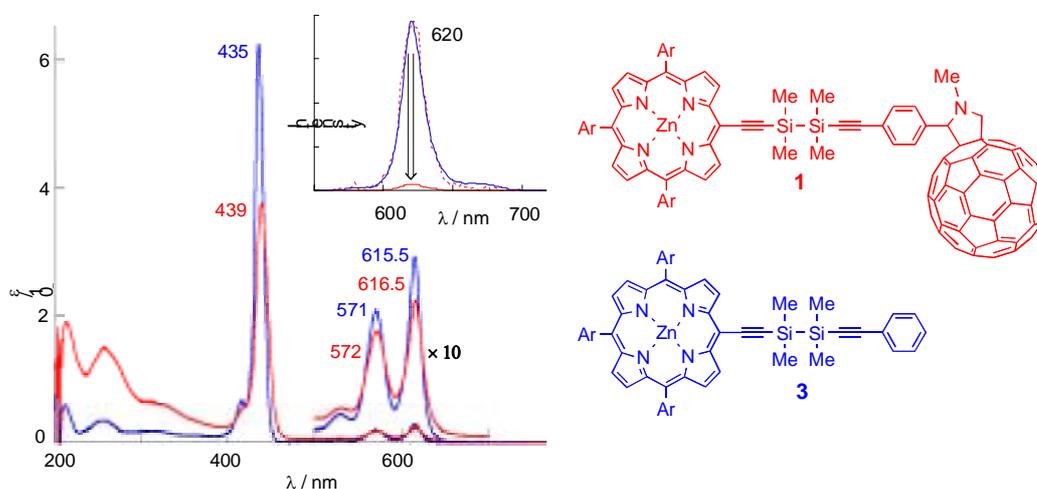
Scheme 1



化合物 1 と、同様に合成した C₆₀ 部分を持たない参照化合物 3 の紫外可視吸収スペクトルを図 1 に示す。化合物 1 における亜鉛ポルフィリン由来の 439 nm の吸収帯(Soret 帯)は、参照化合物 3 に比べて強度が弱く、幅広になっている。これは、化合物 1 の基底状態において亜

鉛ポルフィリン部分と C_{60} 部分間に何らかの相互作用が存在していることを示唆するものである。また、**1** の THF 中室温における定常状態での蛍光スペクトルの測定をおこなったところ、参照化合物 **3** に比べて亜鉛ポルフィリン一重項励起状態由来の発光が著しく消光されていることがわかった (図 1, inset)。

化合物 **1** のベンズニトリル中、室温にて、532 nm で励起したときの過渡吸収スペクトル測定 (東北大学多元物質科学研究所・伊藤攻教授グループ測定) の結果、亜鉛ポルフィリンラジカルカチオン (ZnP^{+})、フラレーンラジカルアニオン (C_{60}^{-}) の発生が確認され、フラレーンラジカルアニオンの半減期 $\tau_{1/2}(C_{60}^{-})$ から見積もった電荷分離状態の寿命は 340 ns であった。現在、過渡吸収、蛍光寿命測定得られたデータを基に、電荷移動、電荷再結合の詳細なメカニズムについて解析中である。



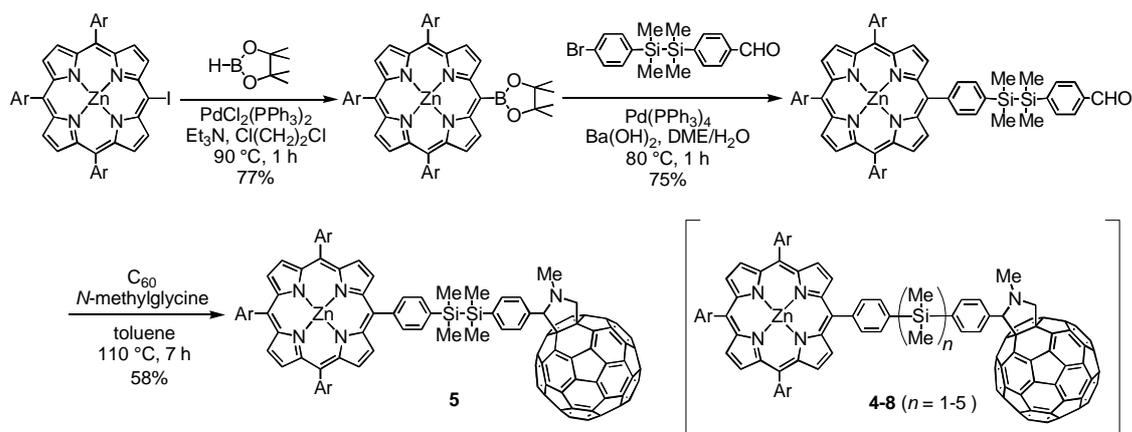
(図 1) 化合物 **1** (赤線) と参照化合物 **3** (青線) の紫外可視吸収スペクトル (THF 中, 室温)。 (inset) 化合物 **1** (赤線: 実線は量子収率の比を反映したもの, 点線は発光極大の強度を **3** に合わせたもの) と参照化合物 **3** (青線) の蛍光スペクトル (THF 中, 室温, 励起波長 435 nm)。

(2) ジフェニルオリゴシラン架橋分子の合成と光物性

化合物 **1** およびその前駆体は切断されやすいケイ素- sp 炭素結合を含むため、化学的にあまり安定ではない。そこで、より安定な化合物の合成を目的として、アルキンに代わって p -フェニレンをケイ素鎖の両末端に有する化合物 **4-8** を設計・合成した。代表例として、ジシランを含む化合物 **5** の反応条件を Scheme 2 に示す。

化合物 **4-8** に関しても、紫外可視吸収スペクトルにおける Soret 帯強度の減少および幅広化が、また定常発光スペクトルにおける亜鉛ポルフィリン一重項励起状態からの発光の消光が観測されている。現在、過渡吸収スペクトルおよび蛍光寿命測定等による電荷移動、電荷再結合の詳細について検討中である。

Scheme 2



以上、本ミニプロジェクトでは、オリゴシラン架橋ポルフィリン・フラーレン連結分子といった、新規化合物群の一般的合成法の開発と光物性測定をおこなってきた。研究遂行に携わっているポスドク・学生諸氏も、当初は慣れない化合物の扱いや物性測定に苦心していたが、日々工夫を凝らすことで合成、分離・精製や測定技術の向上が見られた。本研究を通して、工夫することの大切さ、それが報われたときの楽しさを再認識したことと思われ、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) Hayato Tsuji, Motoki Toganoh, Kohei Tamao, "Construction of Porphyrin-Containing Oligosilanes", The International Symposium on Dynamic Complexes, 2003.8.3-4, Tokyo
- (2) 戸叶基樹, 片岡健, 柴野佑紀, 辻勇人, 玉尾皓平, "オリゴシラン・ポルフィリン連結分子の合成と性質", 第8回ケイ素化学協会シンポジウム, 2003,10,17-18, Kyoto
- (3) Hayato Tsuji, Motoki Toganoh, Yuki Shibano, Takeshi Kataoka, Kohei Tamao, "Synthesis and Properties of Porphyrin-Oligosilane-Fullerene Hybrid Molecules", The 3rd International Symposium of the Kyoto COE Project "Elements Science", 2004.1.9-10, Kyoto.
- (4) Hayato Tsuji, Motoki Toganoh, Yuki Shibano, Kohei Tamao, "Synthesis and Properties of Porphyrin-Oligosilane-Fullerene Hybrid Molecules", 21 Century COE-RCMS International Conference "Frontiers of Physical Chemistry on Molecular Materials", 2004.1.13-14, Nagoya.
- (5) 辻勇人, 戸叶基樹, 片岡健, 柴野佑紀, 玉尾皓平, "ポルフィリン・オリゴシラン・フラーレン連結分子の合成と物性", 日本化学会第84春年会, 2004.3.26-29, 兵庫.
- (6) Yuki Shibano, Hayato Tsuji, Motoki Toganoh, Takeshi Kataoka, Kohei Tamao, "Synthesis and Properties of Porphyrin-Oligosilane-Fullerene Hybrid Molecules", CREST International Symposium on Radical Ion Reactivity (ISRIR 2004), 2004,6.20-24, Hyogo.
- (7) 辻勇人, "ポルフィリン・オリゴシラン・フラーレン連結系の合成と物性評価", 科学研究費補助金・特定領域研究「動的錯体の自在制御化学」第3回公開シンポジウム, 2004.6.25-26, 岡山.