

1P061

原子間力顕微鏡を用いた近接場光還元銀ナノ微粒子による表面増強 ラマン散乱

(関学大・理工) ○北濱康孝、鈴木利明、尾崎幸洋

【序】近年、表面増強ラマン散乱 (SERS) バイオイメージングの開発が進められている。SERS は銀ナノ微粒子二量体の間隙におけるプラズモン共鳴増強電磁場によって発現するので、単一分子レベルでも検出可能な感度の高さと数 nm オーダーの空間分解能が理論上は可能である。さらに、振動モードのシャープなピークから対象分子の詳細な同定ができる上に、水分子には不活性なので水を豊富に含んだ生体系の分析に適している。

SERS バイオイメージング測定は、生体細胞表面に銀ナノ微粒子を吸着させる手法で行われている。しかしながら、この手法では銀ナノ微粒子を選択的に吸着させることができないという欠点がある[1]。一方、硝酸銀水溶液に細胞を浸して化学あるいは光還元で細胞膜上に銀ナノ微粒子を生成させる手法も行われている。還元剤を使う化学還元法では細胞全体を銀ナノ微粒子が覆ってしまうことになるし、光還元法の場合は集光位置を選択することで銀ナノ微粒子を任意の場所に生成することも可能だが、空間分解能は光の回折限界に制限されてしまう[2]。

そこで、原子間力顕微鏡 (AFM) で用いられるカンチレバーの先端に極微小な開口を作り、そこに光を照射して近接場を発生させる。硝酸銀水溶液を含ませたゲルに開口カンチレバーを近づけ、近接場光還元により任意の位置に単一銀ナノ微粒子を作製し、その形状と SERS スペクトルのその場測定を試みた。

【実験】4%のポリビニルアルコール水溶液に $2\mu\text{M}$ の硝酸銀、 $2\mu\text{M}$ のクエン酸ナトリウム、 $2\mu\text{M}$ のカチオン性チアシアニン色素分子、 2mM のチオシアン酸カリウムを加えた後、4%のホウ砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 水溶液を体積比 10:1 で混合して、色素などを含んだゲルを生成させる。AFM (ユニソク社製) に取り付けた開口カンチレバー (開口径 200nm) をこのゲル表面に近づけて、488nm のレーザー光を開口部に照射し、近接場光還元で銀ナノ微粒子を作製した。

【結果と考察】まず、試料のゲルに通常的手法 (50 倍の対物レンズ) でレーザー光を集光し、far-field SERS の測定を行ったところ、チアシアニン色素分子由来のラマンスペクトルが観測された。還元剤であるクエン酸ナトリウムを添加しない場合はスペクトルが観測されず、色素の吸着を助けるチオシアン酸カリウムを添加しない場合はスペクトルが弱かった。このスペクトルの強度は、光

照射の時間が長いほど強かった（図 1）。これは、光還元により銀ナノ微粒子が生成して SERS が発現していることを示している。また、試料のゲルを一昼夜冷暗所で乾燥させて far-field SERS の測定を行ったところ、銀イオンが無い場合には色素分子ではなく、ポリビニルアルコール由来のラマンスペクトルが観測された（図 2）。このことも、試料ゲル中の色素分子が銀ナノ微粒子により SERS として観測されたことを示している。

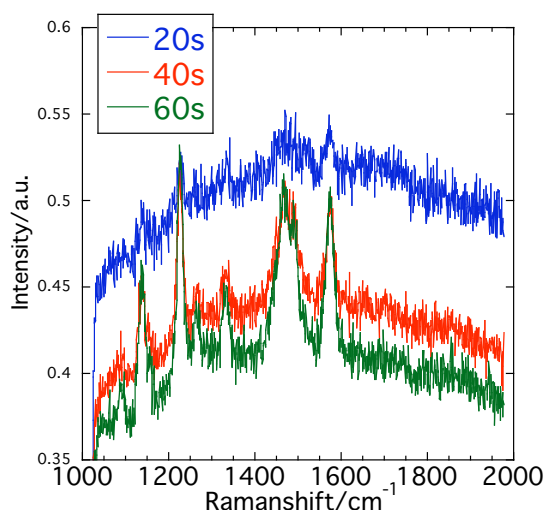


図 1 試料ゲルからの時間分解 SERS スペクトル

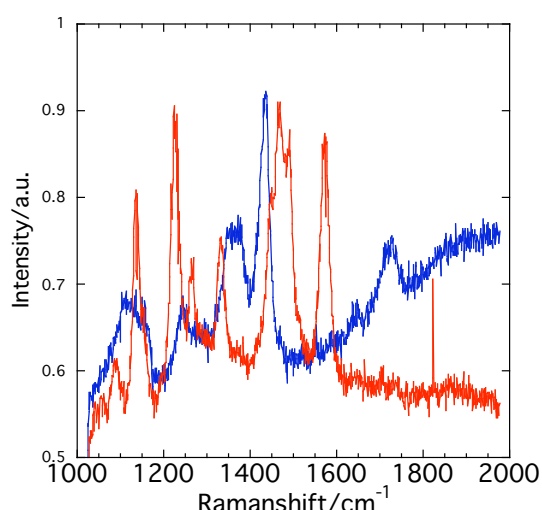


図 2 銀イオン有り（赤）と無し（青）の試料ゲルからのラマンスペクトル

開口カンチレバーで光照射前のゲル表面を AFM 測定して平滑であることを確認した。レーザー光を照射して 3 分後に測定すると、直径 280~220nm、高さ 20nm の隆起が観測された（図 3）。この隆起の直径はカンチレバーの開口径にほぼ等しいので、銀ナノ微粒子凝集体ができたものと考えられる。また、異なる場所で 5 分間レーザーを照射した後に AFM 測定すると、照射前には無かったくぼみが観測された。こちらは長時間照射したために、生成した銀ナノ微粒子凝集体のプラズモン共鳴による熱の発生でゲルに穴があいたのではないかと思われる。このような銀ナノ微粒子凝集体からの近接場 SERS の測定を行う。

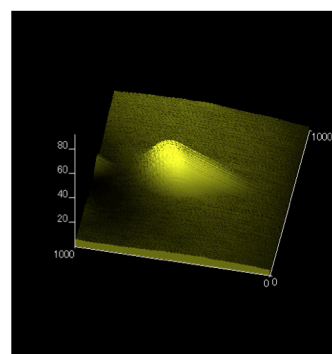


図 3 近接場光還元後の試料ゲルの AFM 画像 (1 μ m x 1 μ m)

【参考文献】

- [1] A. Sujith, T. Itoh, H. Abe, K. Yoshida, M. S. Kiran, V. Biju, M. Ishikawa, *Anal. Bioanal. Chem.*, **394**, 1803 (2009).
- [2] Y. Kitahama, T. Itoh, T. Ishido, K. Hirano, M. Ishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press.

1P062

パルスレーザー励起によるプラズモンを用いた発光性ナノ粒子の光捕捉
(北大院理¹・阪府大工²・さきがけ³) ○東海林竜也¹, 柴田 路子¹, 利光 麻里子¹,
高瀬 舞¹, 村越 敬¹, 水本 義彦², 石原 一², 喜多村 昇¹, 坪井 泰之^{1,3}

【序】 顕微鏡の対物レンズを用いて cw レーザーを強く集光し、溶液中に分散しているマイクロ/ナノ粒子を捕捉・操作する光ピンセットは、溶液中の生体分子も捕捉できる [1,2]。しかしながら、光ピンセットによる分子捕捉には非常に高強度な cw レーザーを必要とするため、より効率的な分子捕捉法が求められている。一つの方法として、cw レーザーの代わりにパルスレーザーを用いることにより、低い光強度で粒子が捕捉できることが報告されており、極めて興味深い [3]。一方、我々は 貴金属ナノ粒子の局在表面プラズモン (localized surface plasmon; LSP) による電場増強効果を利用した光捕捉法に注目し、量子ドット [4] や発光性高分子ナノ粒子だけでなく、それよりもさらに小さな鎖状高分子が光捕捉されることを明らかにした (本討論会 1D12, 2P055, 2P056 参照)。この LSP 光捕捉は、従来の光ピンセット法と比べ、微弱な光で強い捕捉力を生み出す新たな光捕捉法として期待される。本講演では、より効率的な光捕捉法を目指し、プラズモン励起光源としてフェムト秒レーザーを用いた発光性高分子ナノ粒子の光捕捉について報告する。

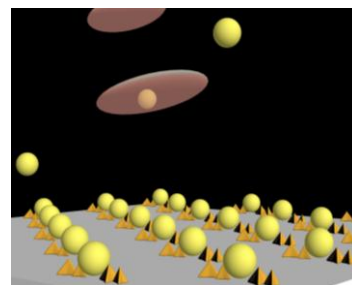


Fig. 1 局在表面プラズモンを用いたナノ粒子光捕捉のイメージ図

【実験】 近赤外領域に局在表面プラズモンの吸収を有する金ナノダイマーが、規則配列した基板を使用した (Fig. 1)。捕捉対象として、色素担持ポリスチレンナノ粒子 (直径 100, 200, 500 nm) を用いた。局在表面プラズモンの励起光源として近赤外フェムト秒レーザーまたは比較実験のために近赤外 cw レーザーを使用した。また、ナノ粒子の励起光源として可視レーザーまたは水銀ランプを使用し、各光源を同軸で顕微鏡分光装置に導入した。この光学系を用いることで、複数の金ナノダイマーを一度に励起しナノ粒子を光捕捉できる。金ナノダイマーへのナノ粒子の捕捉過程を、蛍光顕微鏡観察、発光スペクトルおよび発光強度の経時変化により追跡した。

【結果と考察】 LSP を用いたナノ粒子の光捕捉では、これまで cw レーザー光が励起光源として用いられてきた。実際 cw レーザーを用いて LSP を励起すると、従来の光ピンセットでは達成できない光強度で、ナノ粒子や高分子鎖が光捕捉された。しかしながら、それと同時に金基板表面で光熱効果が引き起こされ、捕捉メカニズムが複雑化することが明らかになった。

一方、LSP 励起光源としてパルスレーザーを使用すると、このような光熱効果を抑制しつつ、より低い光強度で粒子捕捉されることが期待される。Fig. 2 に、パルスレーザー励起による高分子ナノ粒子 (直径 500

nm) の光捕捉の蛍光顕微鏡観察像を示す。LSP を光励起すると、拡散運動により照射付近に接近した粒子が金ナノダイマー表面に次々と捕捉され、Fig. 2 に示すようなナノ粒子の二次元粒子集合体が照射範囲にのみ形成された。このときの平均レーザー強度は、 1.0 kW/cm^2 であり、従来の光ピンセット法では捕捉できない強度である。金ナノダイマーのないガラス基板

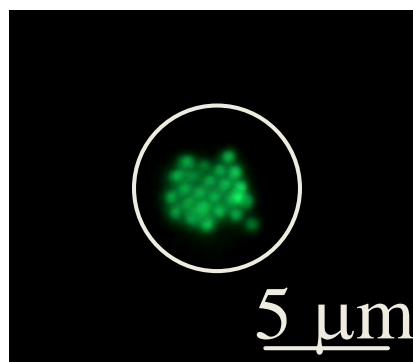


Fig. 2 パルスレーザー励起による高分子ナノ粒子 (直径 500 nm) のプラズモン光捕捉の蛍光顕微鏡観察像。白色円内のみで LSP 励起している。

表面での粒子捕捉実験や、レーザーの偏光方向に対する捕捉挙動変化から、形成された二次元粒子集合体は、LSP 励起に伴う増強電場により粒子が光捕捉されたものと結論づけられる。このような LSP 光捕捉されたナノ粒子の拡散運動を動画解析により追跡すると、光捕捉されていない時に比べ抑制されることが明らかとなった。cw 光励起ではナノ粒子は安定に長時間光捕捉されるが、Fig. 3 にパルス光励起時における蛍光強度の経時変化を示すように、パルス光励起ではナノ粒子は断続的に光捕捉されることがわかった。LSP 光捕捉による粒子の滞在時間は、励起光強度に比例し、直径 500 nm の粒子では、数 kW/cm² 程度で光捕捉される。これは cw 光励起で光捕捉した場合と同程度であり、期待していた cw 光励起よりも効率的な光捕捉には至らなかった。

しかしながら、cw 光励起時に見られた光熱効果による粒子の熱対流運動はパルス光励起時には観測されなかった。このことから、パルス光励起では熱対流の発生を抑制しつつ、LSP の増強電場による光圧の効果のみで、粒子捕捉現象を説明できると期待される。

当日は、粒子サイズおよびレーザー光強度による捕捉挙動変化に関して詳細を報告するとともに、パルス光励起では直鎖高分子の cw 光励起時の捕捉挙動と異なる挙動がみられたので併せて報告する。

以上の知見から、我々はパルスレーザー励起によるプラズモンを用いたナノ粒子の光捕捉に初めて成功した。使用したレーザーの光強度は、従来の光ピンセットの光強度よりも遙かに小さく、LSP を用いることで効率的にナノ粒子を捕捉できることを実証した。今後、LSP による光捕捉メカニズムをより詳細に明らかにするとともに、タンパク質や核酸などの生体分子の LSP 捕捉法の確立を目指す。

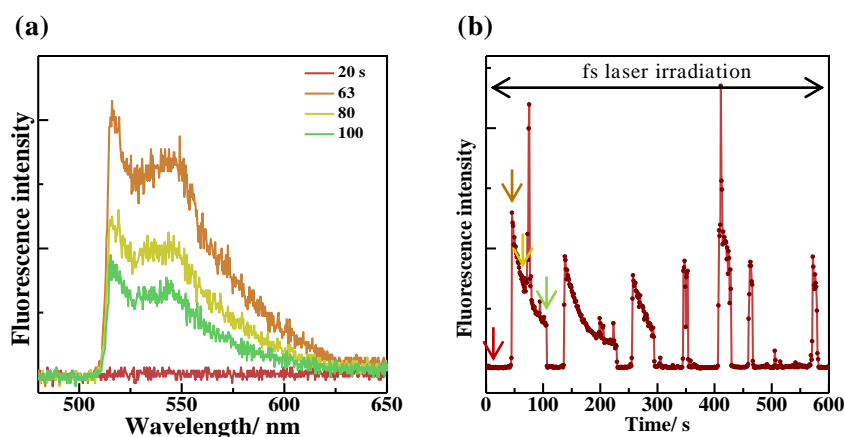


Fig. 3 ナノ粒子 (直径 500 nm) のプラズモン光捕捉の分光観察。(a) 蛍光スペクトル、凡例の時間は (b) の時間軸に対応。(b) ナノ粒子の発光強度の経時変化

【謝辞】 本研究の一部は文科省・科研費「特定領域研究」“光-分子強結合反応場の創成”(470) の助成の下に行なわれました。

【参考文献】 [1] Y. Tsuboi, T. Shoji, N. Kitamura, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 5589. [2] (a) T. Sugiyama, T. Adachi, H. Masuhara, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1480. (b) H. Masuhara, T. Sugiyama, T. Rungsimanon, K. Yuyama, A. Miura, J. Tu, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 869. [3] L. Pan, A. Ishikawa, N. Tamai, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 161305(R). [4] Y. Tsuboi, T. Shoji, N. Kitamura, M. Takase, K. Murakoshi, Y. Mizumoto, H. Ishihara, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2327.

単一単層カーボンナノチューブの酸化還元能評価 (北大院理) ○保科 真司、高瀬 舞、保田 諭、村越 敬

【序論】

単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotube : SWNT)の電子構造は1次元電子閉じ込め構造に起因した電子状態密度が発散するファンホープ特異性を有する。また、その発散点ならびにフェルミ準位の電気化学ポテンシャルは、直径やカイラリティといった幾何構造に対して非常に鋭敏に変化する[1]。そのため、ターゲット反応に特化した電子媒介や触媒としての利用が期待されているが、単一構造での検証は非常に困難であった。これに対して表面増強ラマン散乱(Surface-Enhanced Raman Scattering : SERS)活性な金属規則配列構造を有する基板を用いることで、単一 SWNT のラマン測定が可能となる。本研究では、単一 SWNT の SERS スペクトル測定を行い、さらにこの系に対して酸化剤・還元剤を加えた水溶液中において、そのスペクトルの経時変化を観測・評価することで、単一 SWNT の電子状態密度の変化、さらに SWNT の酸化還元能について詳細な検証を試みた。

【実験】

Angle Resolved Nanosphere Lithography (AR-NSL)法により、ガラス基板上にラマン測定の励起光波長である 785 nm にプラズモン吸収を有する規則配列 Au ナノダイマー構造を作製し、吸収スペクトルによって評価を行った。N-メチルピロリドン中に SWNT が孤立分散した SWNT 高分散溶液を、作製した SERS 活性基板に滴下・乾燥し、超純水によるリンス処理を行うことで、単一 Au ナノダイマーギャップ中に単一 SWNT を担持した。SWNT の SERS スペクトル測定を行い、単一であることを確認したのち、酸化剤($K_3[Fe(CN)_6]$)ならびに還元剤($K_4[Fe(CN)_6]$)を含む水溶液中において、単一 SWNT の *in-situ* SERS スペクトル測定を行い、その経時変化から反応の電子移動について評価した。

【結果と考察】

Fig. 1. に Au ダイマーに対する入射偏光方位を 90° 変化させて測定した吸収スペクトルを示す。ダイマーの長軸方向に偏光した入射光を用いた場合にのみ、本系のラマン励起光波長である 785 nm 付近に極大吸収を有することが確認された。これより SERS を誘起し、高強度のラマンシグナルが得られると考えられる。Fig. 2 に、単一 SWNT の SERS スペクトルを示す。100 - 300 cm^{-1} には、SWNT 特有の振動モードである直径方位振動である radial breathing mode (RBM)、1300 cm^{-1} 付近には構造欠陥由来の D-band、1600 cm^{-1} 付近にはグラフ

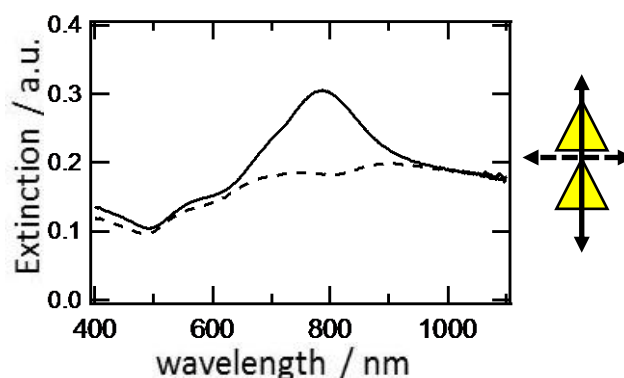


Fig. 1. 規則配列 Au ダイマー基板の吸収スペクトル. 右図はスペクトルに対応する偏光方位を示しており、実線がダイマーの長軸、破線が単軸方向に沿って偏光している.

エン構造由来の G-band が明瞭に観測され、典型的な SWNT の SERS スペクトルが観察された。また、RBM のシグナルの半値幅から単一の SWNT を観測していることが明らかとなった。また、SWNT 特有である RBM の波数からそのカイラリティが同定できることが知られている。カイラリティを決定することにより、これまで報告された SWNT の電子状態密度計算から電子状態も予測することが可能となる。また、電子の光励起過程によって観測されるラマン散乱強度の変化が電子状態変化を反映している [1] を用いて、SWNT の酸化還元能評価を行うことが可能となる。

Fig. 3. に、酸化剤 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) を含む水溶液中にて観測された RBM 強度の経時変化を示す。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 存在下では RBM 強度が減少している。この結果から、単一 SWNT は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ によって酸化され電子密度が減少し、それに伴い RBM 強度も減少したと考えられる。一方、還元剤である $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 存在下では RBM 強度の変化は観測されなかった。このことから $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ と SWNT 間では電子授受が起きていない、もしくは RBM 強度に影響を与えるほどの SWNT が還元されていないということが示唆された。これらの結果から測定に用いた単一 SWNT は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ によって容易に酸化されることがわかり、両者間の電子移動や SWNT の電子状態変化がどのように起きているかを予測することができる。以上から本手法により、単一 SWNT の電子移動反応特性ならびに酸化還元能の検証が可能であることが示された。

【参考文献】

[1] K. Okazaki *et al.*, *Phys. Rev. B.*, 68, 035434 (2005)

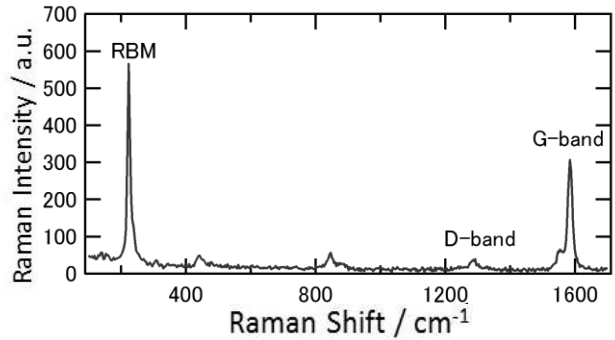


Fig. 2. SERS 活性基板を用いた単一 SWNT の SERS スペクトル. $\omega_{\text{RBM}} = 226 \text{ cm}^{-1}$ で (10, 5) の SWNT である。

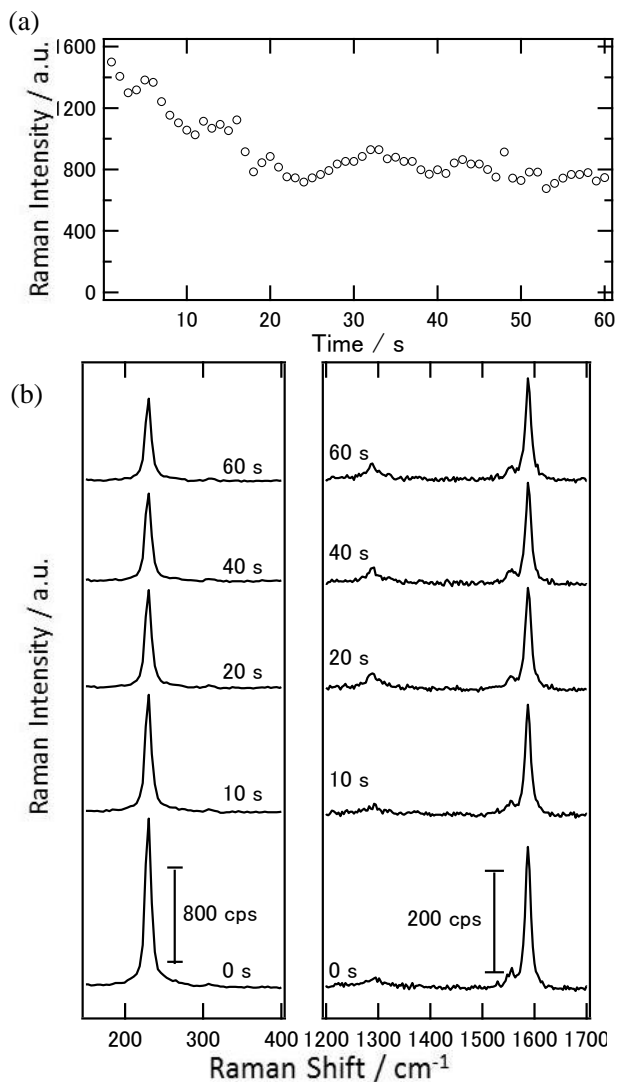


Fig. 3. (a)酸化剤($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$)存在下における RBM 強度の経時変化と(b)それに対応する時間の SERS スペクトル。

赤外外部反射法による水面上ステアリン酸薄膜の分子構造解析

—低密度分子膜から多層膜までの凝集状態と分子配向について—

(昭和大・教養¹、名工大・しくみ²) ○山本雅人¹、稲垣昌博¹、森博也²、吉田大輔²、山本靖²

【緒言】近年、両親媒性分子からなる Langmuir 膜の凝集過程について、蛍光顕微鏡やブルースター角顕微鏡を用いた形態観察で、滴下法と圧縮法での凝集状態の違いが調べられている^[1]。本研究では圧縮法と比較して極限分子占有面積が大きくなる滴下法を用いて、ステアリン酸 Langmuir 膜を作成し、その凝集状態を赤外外部反射 (IER) 法で調べたので報告する。今回は特に滴下量依存性について、単分子層を形成する滴下量よりも多い場合を含めて検討を試みた。

IER 法は試料の前処理が不要で、表面付近の情報が非接触で得られる。試料表面がフレネル反射を与える場合、その反射スペクトルの偏光・入射角依存性を、大気-Langmuir 膜-水の 3 層モデルを仮定して解析できる。反射スペクトルから、縦軸が複素屈折率の虚部 (k) の吸収スペクトル (k スペクトル) が、気-液界面にある薄膜について得られる^[2-4]。一方、測定で用いる赤外領域の入射光が、気-液界面分子に与える影響も議論されており^[5]、今後 IER 法が探索的手法として一般的に用いられるためには、基礎データの蓄積が重要と考えられる。

これまで、筆者らは IER スペクトルから k スペクトルへの変換を行い、 n -ヘプタデカン (n -C₁₇H₃₆) 純液体の自由表面付近の分子構造を議論した^[4]。また、室温のメタノール、エタノール、ベンゼンについても、CH 伸縮振動領域の k スペクトルについて議論してきた^[6]。昨年発表では、Dipalmitoyl phosphatidyl choline (DPPC) の Langmuir 膜の炭化水素鎖の炭素骨格平面の配向について検討しており^[7]、今回の結果との比較検討もしていきたい。

【実験・計算】測定、機器、解析に関しては前回まで^[4,6,7]と同様である。測定は室温で行われた。超純水を深さ 7 mm のトラフに入れ、その水面上にステアリン酸/クロロホルム溶液を滴下してステアリン酸 Langmuir 膜を作成した。滴下量 1.5~30 分子数/nm² (単分子層数に置き換えると 0.25~4.9 層分程度) の場合について、偏光・入射角を変えて IER スペクトルを測定した。s 偏光では入射角 (法線からの角度、 θ) が 8~80°、p 偏光では θ が 65~80° の条件で測定した。その後、補正と最適化計算を行い、 k スペクトルに変換した^[2-4]。

CH 伸縮振動領域でのフィッティング処理において、強く観測される 2 種類のバンド、メチレン基の CH₂ 対称伸縮振動 ($\nu_s(\text{CH}_2)$) と CH₂ 逆対称伸縮振動 ($\nu_{as}(\text{CH}_2)$) のみを仮定した。速やかな収束と滴下量依存性の同条件での比較のため、今回は仮に n_∞ を 1.5 に、膜厚を 2 nm (直鎖状ステアリン酸分子の長軸長さ) に固定して計算し、その結果については定性的な議論にとどめることとした。

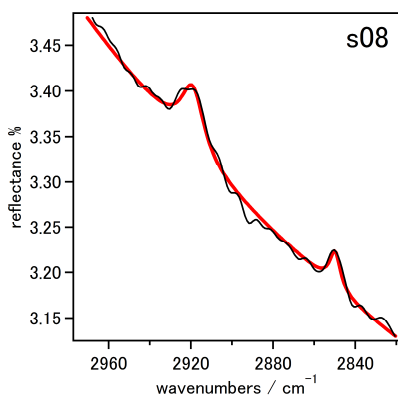


図1 IER スペクトル
(s 偏光、8° 入射)

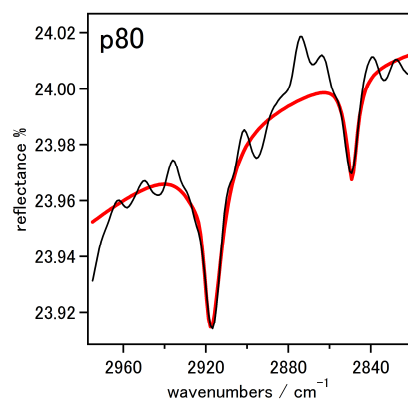


図2 IER スペクトル
(p 偏光、80° 入射)

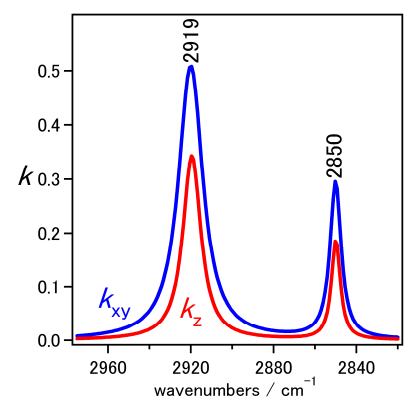


図3 CH 伸縮振動領域の k
(ピーク数 2 個で計算)

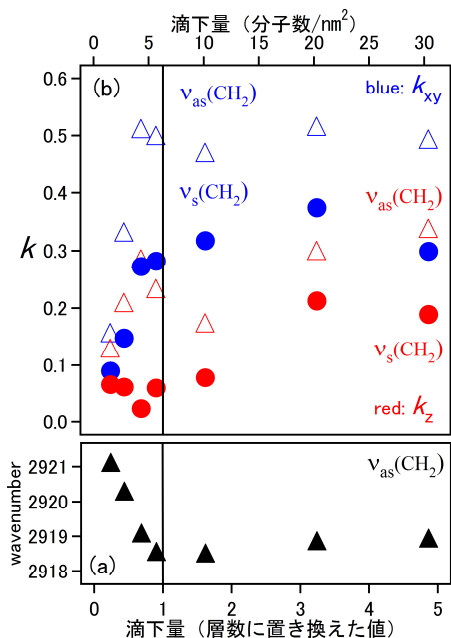


図4 CH₂伸縮振動バンドの強度と波数（ピーク数2個を仮定した場合）

【結果・考察】図1は、滴下量30分子数/nm²（4.9層分程度）のステアリン酸Langmuir膜について、s偏光を入射角8°（s08）で測定したIERスペクトルである。黒線は実験結果（補正後）、赤線はシミュレーションの結果である。同条件の試料についてp偏光、入射角80°（p80）で測定したIERスペクトルを図2に示す。これらの結果から得られたkスペクトルを図3に示す。青線は層状モデルの面内方向（xy）、赤線は法線方向（z）のスペクトルを示している。CH伸縮振動領域の吸収ピークは、ステアリン酸分子内の疎水基、すなわち長鎖アルキル基によるものである。図3より、CH₂逆対称伸縮振動（ν_{as}(CH₂））が2919 cm⁻¹に、CH₂対称伸縮振動（ν_s(CH₂））が2850 cm⁻¹に見出された。これらのピーク位置から、長鎖アルキル基はgauche形を少し含む可能性はあるが、ほぼ直鎖状であると考えた。

図4(a)はν_{as}(CH₂）の波数の滴下量依存性、また図4(b)はν_{as}(CH₂）とν_s(CH₂）のバンドのピーク強度の滴下量依存性を示している。(a)より、1層程度以上の滴下量では低波数側の

2918~2919 cm⁻¹程度となっており、水面上で単分子層を形成した後は、滴下量が増加してもgauche形が少ないことがわかる。また(b)より、k_{xy}スペクトルに見出されるピーク強度の方がk_zの場合よりも強い傾向であり、ステアリン酸分子の長鎖アルキル基が直鎖状で、水表面に垂直の法線に沿う形で立っていることと対応する。一方、1層程度までの滴下量におけるk_{xy}スペクトルとk_zスペクトルにおけるν_s(CH₂）/ν_{as}(CH₂）の相対強度の差は、主に分子配向で説明できると考えている。すなわち、gauche形を含む長鎖アルキル基の中で、平均として分子長軸が傾いており、trans形が連続する部分でメチレン基の炭素からなる骨格平面に異方性があるためと考えられる。

バルク状態でのステアリン酸のν_{as}(CH₂）とν_s(CH₂）のk値は、それぞれ0.264、0.200程度と考えられる^[3]。図4(b)から、1層程度以上の滴下量のν_{as}(CH₂）のk_{xy}値は0.5程度であり、それ以上の滴下量ではほぼ一定である。薄膜の密度がバルクの密度より2倍も高いとは考えにくく、実際は膜厚が仮定値2 nmよりも大きいと考えられる。また、k_{xy}値が滴下量に比例して増加していないことから、界面で安定なステアリン酸膜を形成している以外の分子は、赤外光照射による効果で測定領域外に追い出されている可能性がある^[5]。

【文献】

- [1] Yoshida, D.; Yokoyama, T.; Shimoaki, T.; Tomita, T.; Yoshida, T.; Yamamoto, Y.; Taga, K.; Sumino, A.; Dewa, T.; Nango, M.; Yamamoto, M.; Sheravani, Z. *in preparation*.
- [2] Yamamoto, K.; Ishida, H. *Appl. Spectrosc.* **1994**, *48*, 775.
- [3] Hasegawa, T.; Takeda, S.; Kawaguchi, A.; Umemura, J. *Langmuir* **1995**, *11*, 1236.
- [4] Yamamoto, M.; Suzuki, M.; Kimura, T.; Itoh, K. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*(34), 13232.
- [5] Sakai H. and Umemura, J. *Langmuir* **1997**, *13*, 502.
- [6] 山本雅人、流石恵子、畑川香江、稲垣昌博 分子科学討論会予稿集 2008 福岡, 3P076.
- [7] 山本雅人、稲垣昌博、横山高視、吉田大輔、山本靖 分子科学討論会予稿集 2010 大阪, 1P051.

1P065

炭素ナノ空間のサイズと形状の水素吸着エネルギーにおよぼす効果

(東海大・理¹, 長崎総科大・新技創研²) ○石川 滋¹, 山邊 時雄²

【序】燃料電池駆動車実用化のためには、貯蔵量が 6wt% 以上の水素貯蔵材料が必要であり、この貯蔵量を達成するうえでこの材料には水素 1 分子あたり 160 meV 以上の吸着エネルギーが求められる。多くの候補の中でも炭素材料は質量が軽くかつ比較的強い吸着力を示すことから水素貯蔵材料として注目されてきた。カーボンナノチューブをはじめ様々な炭素材料への水素貯蔵が試みられてきたが、これらの材料の水素吸着エネルギーは 40–90 meV の範囲にあり、室温での水素貯蔵量は 2wt% を超えず目標値に到達できないでいる。そこで本研究では大きな吸着力が得られる炭素材料の構造を探索すべく、単層グラファイトがつくるナノ空間への水素吸着エネルギーを、その空間の形状と大きさを変えて評価した。水素分子と炭素原子間の相互作用は、グラファイト面からの水素分子散乱実験によってパラメーターを決定したレナード・ジョーンズの(12,6)ポテンシャルを用いて評価した。ここでは単層グラファイト 2 枚からなるスリット、単層グラファイトの円柱および球がつくる空洞への水素 1 分子の吸着の結果について報告する。

【結果】用いたレナード・ジョーンズパラメータ ϵ と σ の値はそれぞれ 3.89 meV と 2.89 Å である[1]。グラファイト面の炭素原子数密度を $0.382/\text{Å}^2$ とし、グラファイト面を連続体とみなしてグラファイト面と水素分子との相互作用を計算した。空洞と水素分子との水素吸着ポテンシャルエネルギーは、水素分子を空洞の中心に置いた場合、いずれの空洞においても

$$W(d,0) = \frac{D_e}{3} \left[2 \left(\frac{d_e}{d} \right)^{10} - 5 \left(\frac{d_e}{d} \right)^4 \right]$$

の形で表される。ここで d 、 D_e ならびに d_e はそれぞれ、空洞の中心からグラファイト面までの距離、 W の最小値とこのときの d の値を表す。 D_e (d_e) の値は、スリットで 94 meV (2.89 Å)、円筒で 158 meV (3.14 Å)、球で 203 meV (3.37 Å)

であった。円筒や球空洞では目標値 160 meV に匹敵あるいはそれ以上の吸着エネルギーが得られ、また空洞の半径はカーボンナノチューブやフラーレンに相当する大きさであった。

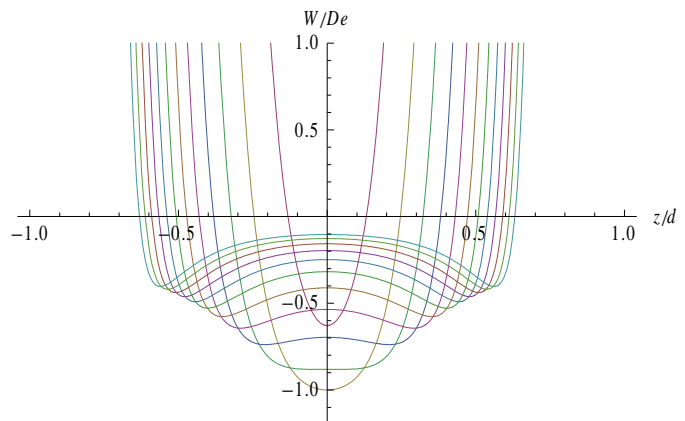
炭素ナノ空間が形状を保ちながらそのサイズを大きくすると、吸着ポテンシャルはダブルウェル型になり、水素分子は空洞の中心から一方の表面に片寄る。このことを球空洞の場合について示す。球の中心からの水素分子の変位を z として W を z^4 まで展開すると、

$$W(d, z) = W(d, 0) + \frac{D_e}{3} \left[44 \left(\frac{d_e}{d} \right)^{10} - 25 \left(\frac{d_e}{d} \right)^4 \right] \left(\frac{z}{d} \right)^2 + \frac{D_e}{3} \left[\frac{2002}{5} \left(\frac{d_e}{d} \right)^{10} - 70 \left(\frac{d_e}{d} \right)^4 \right] \left(\frac{z}{d} \right)^4 + \dots$$

となる。半径 d が大きくなるとポテンシャルは浅くなり、 d が臨界値 $(44/25)^{1/6} d_e$ (~ 3.70 Å) を超えると、ポテンシャルはダブルウェル型になる。スリットと円筒の空洞の場合、臨界値はそれぞれ $(11/5)^{1/6} d_e$ (~ 3.30 Å) と $(242/125)^{1/6} d_e$ (~ 3.51 Å) であった。

図 1 に球空洞の水素吸着ポテンシャルエネルギーを、半径を $0.9 d_e$ から $2.0 d_e$ まで $0.1 d_e$ ずつ変化させて示す。半径が $\sim 1.1 d_e$ (~ 3.70 Å) までは、水素分子の位置 z が球の中心 ($z=0$) にあるときポテンシャルは極小となるが、これを超えるとポテンシャルはダブルウェルになることがわかる。半径が $\sim 1.2 d_e$ (~ 4.0 Å) 以上では、ポテンシャルの極小値は $\sim 0.7 D_e$ 以上となり、目標値に達しなくなる。

図 1. 半径 d の球空洞中の水素吸着ポテンシャルエネルギー W . W は $d=d_e$ のとき最小値 D_e をとる. エネルギーは、 d を $0.9 d_e$ から $2.0 d_e$ まで $0.1 d_e$ ずつ変化させて示してある. z は水素分子の位置を表わす.



[1] L. Mattera, F. Rosatelli, C. Salvo, F. Tommasini, U. Valbusa and G. Vidali, Surf. Sci. 93,515-25(1980).

1P066

スパッタ法によるイオン液体中への金ナノ粒子調製における温度・アニオン効果

(千葉大院・融合)

○大西 慧, 畠山 義清, 加藤 淳一, 西川 恵子

【序】イオン液体は常温において液体状態で存在する有機塩であり、難揮発性や高いイオン伝導性といった性質を持つ物質である^[1]。これらのうち、特に難揮発性を利用し、アルゴンスパッタ法によりイオン液体中に金属ナノ粒子を調製する手法^[2]が報告されている。我々はこれまでに、本手法によって調製される金ナノ粒子の粒径に及ぼすカチオン鎖長の依存性^[3]や、調製時におけるイオン液体温度が粒径分布に与える効果^[4]などの研究を行ってきた。今回、用いるイオン液体のアニオン種、調製時のイオン液体温度等の条件を検討することで得られた金ナノ粒子について報告する。粒径分布は小角 X 線散乱 (SAXS) 測定より評価を行った。実験より得られた知見から、金ナノ粒子のイオン液体中での成長過程および粒径制御因子について議論する。

【実験】金ナノ粒子調製に用いるイオン液体は、カチオンを全て 1-butyl-3-methylimidazolium (C_4mim^+) とした。対となるアニオンは bis(fluorosulfonyl)amide (FSA^-)、trifluoromethanesulfonate (OTf^-)、tetrafluoroborate (BF_4^-)、hexafluorophosphate (PF_6^-)、bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ($TFSA^-$) の 5 種を選定した (Fig. 1)。イオン液体は事前に真空乾燥を行い、水分量を 20 ppm 以下としている。スパッタ時のイオン液体温度をパラメータとして変化させ、それぞれ試料を調製した。ここで温度範囲は 20–80 °C とした。金ナノ粒子の粒径分布について、SAXS 測定より評価を行った。また、一部のサンプルについては、透過型電子顕微鏡観察により粒子の形状を確認した。試料の吸湿性を考慮し、全ての作業は Ar 雰囲気下で行った。

【結果と考察】SAXS 測定により得られたパターンについて、球状粒子を仮定した理論散乱曲線を用いたフィッティングを行い、粒径分布を導出した。この結果を Fig. 2 に示した。

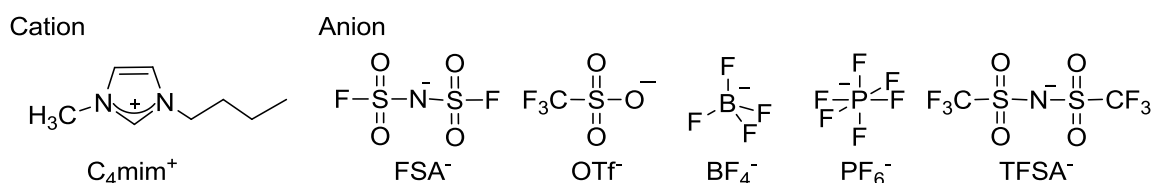


Fig. 1 イオン液体構造式

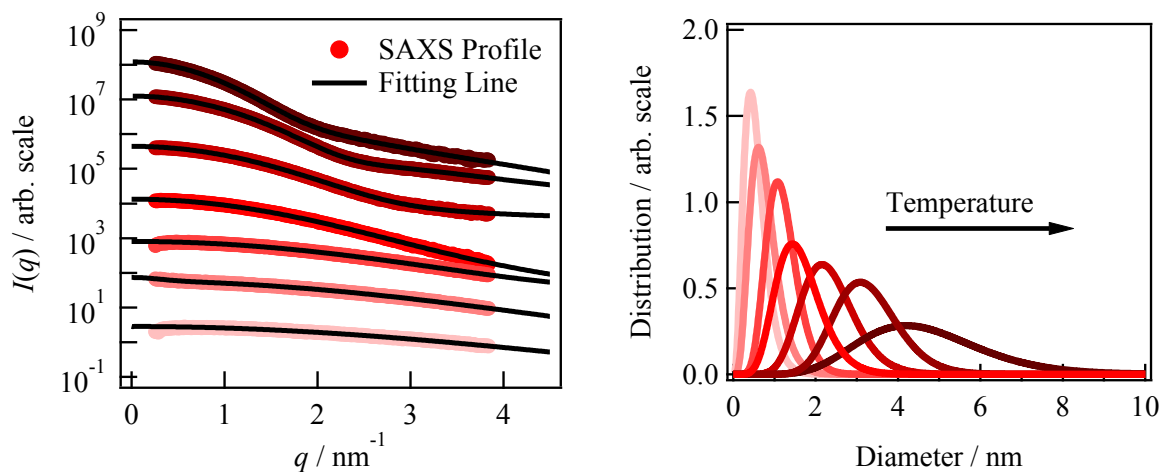


Fig. 2 左 : SAXS profile、右 : 粒径分布 ($Au-C_4mim^+/BF_4^-$)

更に、粒径分布の特徴を表現するパラメータとして、ピーク位置および半値全幅を抽出した。我々は、調製温度に対する粒子の成長が、スパッタ粒子のイオン液体中での拡散と関連する^[3]と考えている。Storks-Einstein の関係式より、スパッタ粒子の大きさが一定であると仮定したとき、スパッタ粒子のイオン液体中での拡散係数 D は $T\eta^{-1}$ に比例する。Fig. 3 に横軸を $T\eta^{-1}$ とし、各イオン液体についてピーク位置をプロットしたものを示した。PF₆⁻ アニオンの場合を除いて、拡散係数の増加に従い、粒径が増大する様子が確認できる。この成長の程度はアニオン種により異なり、イオン液体の金ナノ粒子に対する保護能、熱安定性などを反映しているものと考えられる。

次に、低温調製における粒径に着目した。20 °C 調製(PF₆⁻のみ 30 °C)でのピーク位置を、各アニオンの体積に対してプロットしたものを Fig. 4 に示した。ここでエラーバーは分布の半値全幅である。これより、アニオンの体積に対してピーク位置が線形関係にあることが明らかになった。同様に、イオン液体中での還元法による、他の金属ナノ粒子調製においても、保護アニオンの体積との線形関係^[5,6]が報告されている。拡散係数の小さい、低温での調製においては、アニオンの体積により一義に粒径が決定することを示唆する。一方、高温側においての粒子の成長については、拡散係数の増加による粒子の成長が支配的であることが予想される。このとき、強く保護された金ナノ粒子ほど粒子同士の集合による成長が起りにくく、粒子が大きくなるものと考えられる。

以上の結果より、イオン液体のアニオン種は生成する粒子に大きな影響を与えることが明らかとなった。特にアニオンの体積は粒径を決定する重要な因子であり、アニオン体積が大きくなるほど、粒径は増大する。このことから、金ナノ粒子表面にアニオンが存在してナノ粒子を安定化し、更にその周囲を取り巻くようにカチオンが配位していることが予想される。

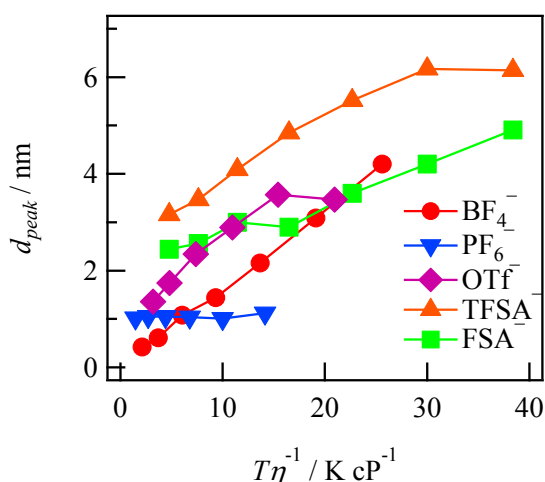


Fig. 3 拡散係数に対するピーク位置

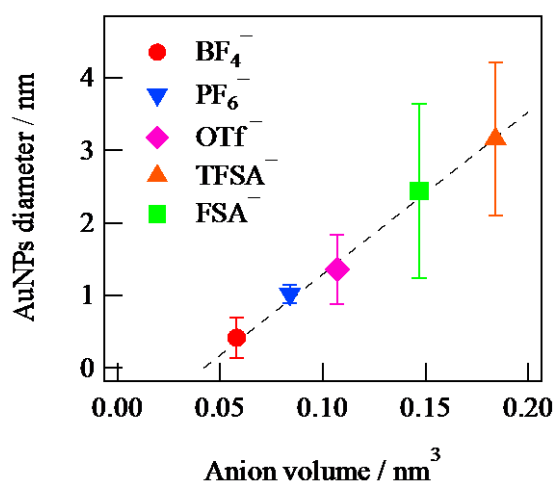


Fig. 4 アニオン体積依存

【参考文献】

- [1] イオン液体 II -驚異的な進歩と多彩な未来- (監修：大野弘幸), シーエムシー出版, 2006
- [2] T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 243117.
- [3] Y. Hatakeyama, M. Okamoto, T. Torimoto, S. Kuwabata, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 3917.
- [4] Y. Hatakeyama, S. Takahashi, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 11098.
- [5] E. Redel, R. Thomann, C. Janiak, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 14.
- [6] C. Vollmer, C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, in Press.

ナノポーラス金触媒による有機化学反応の機構解明

(東北大融合研*, 理研基幹研**, 東北大院理***,
東工大院総理工****, 東北大 WPI-AIMR*****)

○湊 丈俊*, **, 伊藤英輔**, 石川敬章***, 畠山直也***,
原 正彦**, ****, 金 有洙**, 浅尾直樹*****, 山本嘉則*****

【序】

金は化学的に不活性な金属であるが、数十 nm の細孔を持つナノポーラス構造を形成することで化学的な活性を持ち、触媒活性を示すことが近年明らかとなった[1-3]。当初、ナノポーラス金 (AuNPore) の触媒活性は、気相における不均一触媒反応に対するものが主に報告されたが、我々はジメチルフェニルシラン (Me_2PhSiH) [4] やフェニチルアルコール ($\text{PhCH}(\text{OH})\text{Me}$) などの液相における有機物の酸化反応に対し、高い触媒活性を示すことを明らかとしている。しかし、AuNPore が示す触媒反応の機構は明らかとなっていない。本研究では、X 線光電子分光 (XPS)、昇温脱離分析 (TDS) などを用い、AuNPore が示す有機化学反応の機構解明に取り組んだ成果を報告する。

【実験】

AuNPore は、厚さ 40 μm の金と銀の合金 (金と銀の原子比 3 : 7) を濃硝酸で 18 時間室温処理し、銀を溶解させることで調製した。得られた AuNPore は、ポーラスサイズが約 20 nm である (図 1)。XPS 測定と TDS 測定は超高真空、室温で行った。

【結果と考察】

ジメチルフェニルシランの酸化反応

AuNPore は、 Me_2PhSiH と水の反応 ($\text{Me}_2\text{PhSiH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}_2\text{PhSiOH} + \text{H}_2$) に対して高い触媒活性を示す[4]。この触媒活性発現機構を調べるために、まず、XPS を用いて AuNPore の電子状態を調べた。AuNPore から得られた Au 4f 7/2 の XPS スペクトルは、84.0 eV にピークを示し、単結晶の Au(111) と同じエネルギー値であった (図 1 赤、灰色)。また、

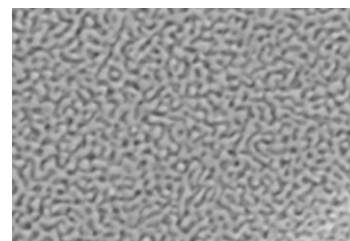


図 1. AuNPore の典型的な SEM 像 (1270 nm × 850nm).

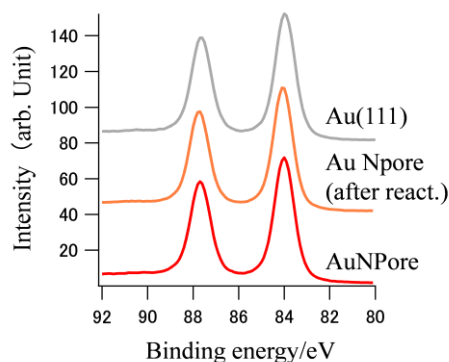


図 2. Me_2PhSiH と水の反応前 (赤)、後 (橙) の AuNPore と Au(111) (灰色) の Au 4f XPS スペクトル

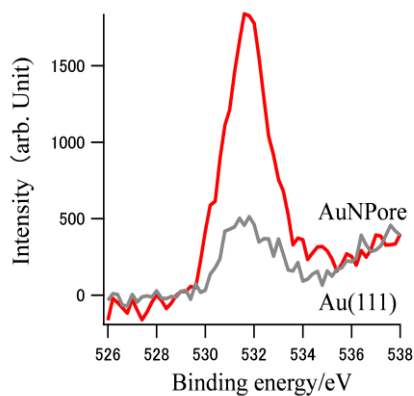


図 2. H_2O 処理後の AuNPore (赤) と Au(111) (灰色) の O 1s XPS スペクトル

Me₂PhSiH や水の処理によって Au 4f のピーク位置は変化せず (図 2 橙)、AuNPore の金の酸化状態は調製直後、反応中いずれにおいても Au(0) であると考えられる。このことから、AuNPore の触媒活性は、特異な電子状態には起因しないと考えられる。

次に、反応物質である Me₂PhSiH や水と AuNPore との相互作用を XPS を用いて調べた。Me₂PhSiH 処理に対する変化において、AuNPore と Au(111) では XPS スペクトルに大きな違いは観測されなかった。一方、水で処理した場合、吸着した H₂O の O 1s に起因すると考えられる 531.7 eV のピーク面積が、AuNPore では、Au(111) に比べて 5.3 倍大きな値となり (図 3)、AuNPore は Au(111) に比べて水が安定に吸着することが分かった。さらに、反応溶液処理後の H₂O の TDS を測定したところ、Au(111) からは試料周辺の脱ガスに由来する信号の緩やかな上昇のみが観察されたのに対し、AuNPore からは 393 K に脱離ピークが観察された (図 3)。SEM 測定の結果から、393 K 処理によりポラス構造に変化は見られなかったことから、この脱離ピークは、AuNPore に吸着された水の脱離に由来するものと帰属される。これは、ナノポラス構造を形成することにより、水が安定に吸着できることを示し、Me₂PhSiH との反応頻度を高めることが、AuNPore が示す高い触媒活性の要因であると考えられる。

フェニルエチルアルコールの酸化反応

ナノポラス金触媒は、PhCH(OH)Me と酸素の反応 (PhCH(OH)Me + 1/2O₂ → PhC(O)Me + H₂O) においても高い触媒活性を示す。XPS 測定の結果から、PhCH(OH)Me や酸素の処理によって、Au の酸化状態に変化は観測されず、特異な電子状態によるものではないことが分かった。反応溶液処理後の TDS 測定の結果、AuNPore では、373 K に酸素の明瞭な脱離ピークが観測され (図 4a)、酸素分子が安定に吸着できることが分かった。また、反応生成物である PhC(O)Me の脱離ピークは Au(111) では 393 K で観測されたが、AuNPore では 358 K に観測された (図 4b)。この結果から、AuNPore が PhCH(OH)Me と酸素の反応に高い活性を示す理由は、1. 反応物である酸素分子を安定に吸着できること、2. 生成物である PhC(O)Me を容易に脱離できること であると考えられる。

【文献】 [1] V. Zielasek *et al.*, *Angew. Chem.*, **2006**, *45*, 8241–8244, [2] C. Xu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 42–43. [3] A. Wittstock *et al.*, *Science*, **2010**, *327*, 319–322, [4] N. Asao *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 10093–10095.

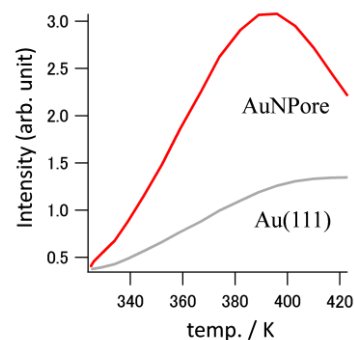


図 3. AuNPore (赤) と Au(111) (灰色) における H₂O (質量数 18) の TDS スペクトル

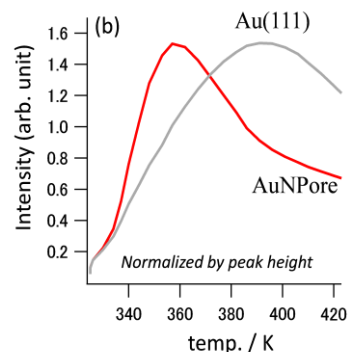
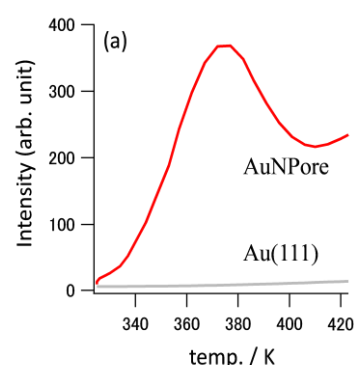


図 4. AuNPore (赤) と Au(111) (灰色) における (a) O₂ (質量数 32) と (b) PhC(O)Me (質量数 120) の TDS スペクトル

分極した無機アニオン分子混合による 1 次元銅金属錯体の吸着挙動制御

(北大院環境科学¹・北大電子研²) ○福原克郎¹・野呂真一郎^{1,2}・久保和也^{1,2}・中村貴義^{1,2}

【諸言】

これまでゼオライトや活性炭などの様々な多孔性材料が生み出されてきたが、構造設計性に乏しいため精密に吸着挙動を制御する材料として不向きであった。近年、高い構造設計性・多様性を持ち作製が容易であるという理由から、多孔性金属錯体がそれらに代わる新しい多孔性材料として注目を集めている。これまで多くの多孔性金属錯体が合成され、そのガス・蒸気吸着特性について精力的に研究されてきたが、選択性や吸着量、吸着開始圧等のパラメーターを精密に制御した例は限られている。我々はこれまで金属カチオン、無機アニオン、及び中性有機架橋配位子の 3 つのパーツから構成される金属錯体に着目し、無機アニオンが吸着ガスと金属錯体との相互作用を強める重要な役割を担っている事を明らかにしてきた^[1,2]。また我々は最近 PF₆⁻アニオンを含む 1 次元銅金属錯体 [Cu(PF₆)₂(bpp)₂]_n (**1**, bpp = 1,3-bis(4-pyridyl)propane) がフッ素原子由来の負のポテンシャル (図 1) により CO₂ ガスに対する高い吸着選択性を示し、また低い吸着開始圧 ($P/P_0 = 2 \times 10^{-3}$) を有していることを明らかにしたが、その CO₂ 吸着量は低かった (Langmuir surface area : 379 m²·g⁻¹)。一方で CF₃SO₃⁻アニオンを含む 1 次元銅金属錯体 [Cu(CF₃SO₃)₂(bpp)₂]_n (**2**) は錯体 **1** と同様に CO₂ に対する高い吸着選択性を持ち、高 CO₂ 吸着量 (Langmuir surface area : 1,004 m²·g⁻¹) を示したが、高い吸着開始圧 ($P/P_0 = 0.6$) を有していた。そこで本研究では高吸着量と低吸着開始圧を示す CO₂ 分離材料を開発する事を目的に、2 種類の異なる無機アニオンを同時に含む銅金属錯体を作製し、ガス吸着特性に対する混合アニオン効果について検討した。

【実験方法】

錯体は以下の方法で作製した。bpp 配位子を acetone に溶かし、さらに Cu(CF₃SO₃)₂ 塩と Cu(PF₆)₂ 塩を混合した H₂O + MeOH 溶液を滴下することにより、様々なアニオン比を持つ銅金属錯体 [Cu(PF₆)_x(CF₃SO₃)_{2-x}(bpp)₂]_n (**3** (x = 0~2)) を得た。構造の確認は粉末 X 線回折測定により行い、錯体内におけるアニオンの含有比は ICP 発光分析法により決定した。CO₂ の吸着測定は 195 K、N₂ の吸着測定は 195 K 及び 77 K で行った。

【結果と考察】

1 と **2** は前駆体 **1**·2acetone と **2**·2acetone からアセトン分子を除くことにより得られる。**1**·2acetone と **2**·2acetone は単結晶 X 線構造解析の結果からどちらも銅のエクアトリアル位から bpp 配位子が銅イオン間を架橋した非常によく似た 1 次元構造を有していた。また **1**·2acetone の銅イオンのア

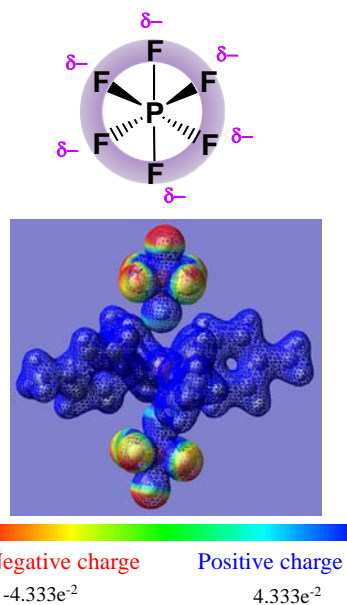


図 1. 金属錯体 **1** の銅イオン周りの静電ポテンシャルマッピング

キシャル位にはアセトン 2 分子が存在し (Cu-O = 2.932(6) Å)、2·2acetone の銅イオンのアキシャル位にはアセトン分子 (Cu-O = 3.478(2) Å) と CF_3SO_3^- アニオン分子 (Cu-O = 2.393(2) Å) が存在した。これら各前駆体のアセトン分子を取り除くと、銅イオンのアキシャル位にそれぞれ PF_6^- アニオンと CF_3SO_3^- アニオンが弱く配位することを IR スペクトルにより明らかにした。

今回作製した **3** の IR スペクトル及び粉末 X 線回折測定の結果から、**3** は **1** と **2** の単純混合物ではなく、また両アニオン分子を含んでいる事が示唆された。ICP 発光分析によって錯体内に含まれるアニオン比を調べたところ、ほぼ仕込比と一致していることが判明した。得られた **3** を用いて 195 K における CO_2 吸着等温線測定を行ったところ、**3** において **1** + **2** の単純混合物の吸着等温線 (図 2(a): 実線) では観測されない特異な吸着挙動が見られ、アニオン比に応じてその挙動も変化していった。特に CF_3SO_3^- のアニオンを多く含む **3** ($x = 0.20$) は相対圧 $P/P_0 = 0.5$ 付近で **2** に似た構造転移を伴う急激な吸着量増加が観測された。**3** ($x = 0.20$) の吸着開始圧は CF_3SO_3^- アニオンのみを含む錯体 **2** で観測された吸着開始圧 ($P/P_0 = 0.6$) よりも約 0.1 程度低くなった (図 2(a))。以上の結果から、アニオンが混在した **3** の作製により吸着挙動の制御が可能であることが判明した。また、195 K における N_2 吸着等温線測定を行ったところ、**1**、**2**、**3** ($x = 0.20$) いずれも N_2 をほとんど吸着しなかった。この結果は無機アニオン分子混合により、 CO_2 吸着選択性を保持したまま CO_2 吸着量や吸着開始圧を制御できる事を示している。

次に N_2 の吸着挙動における混合アニオン効果について詳細に検討するため、77 K における N_2 の吸着等温線測定を行った (図 2(b))。その結果、**3** において CO_2 の時と同様に **1** + **2** の単純混合物 (図 2(b): 実線) では再現できない挙動が観測され、中でも **3** ($x = 0.71$) において相対圧 $P/P_0 = 0.03$ 付近から急激な吸着量の上昇が確認された。従って、本研究で用いた手法は CO_2 ガス以外の他のガス分子に対する吸着挙動の制御にも有効であるという事が判明した。当日は他のアニオン比の錯体についても吸着特性評価を行い、詳細な吸着メカニズムについて報告する。

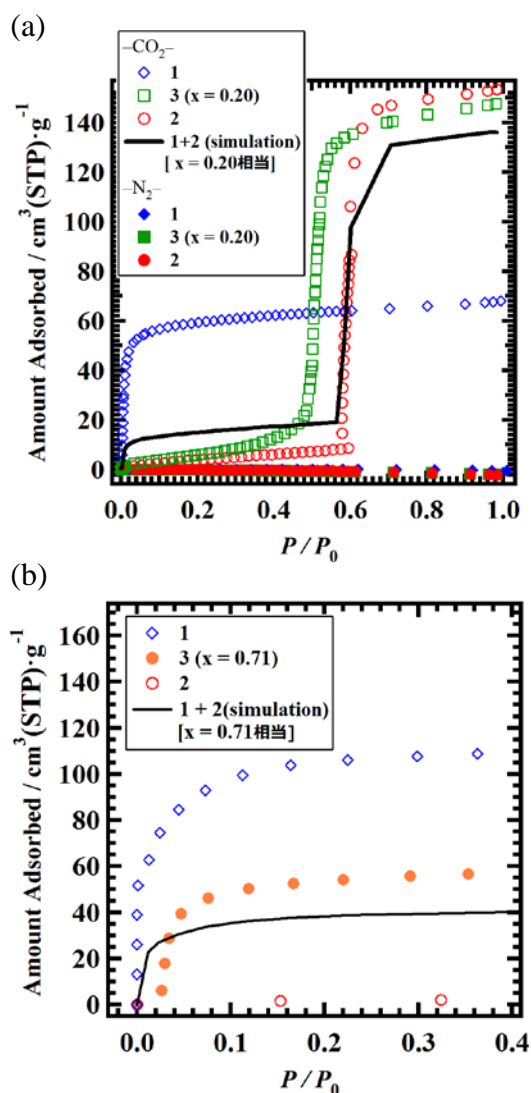


図 2. **1, 2** 及び **3** の (a) 195 K における CO_2 、 N_2 吸着等温線及び (b) 77 K における N_2 吸着等温線

[1] S. Noro, D. Tanaka, H. Sakamoto, S. Shimomura, S. Kitagawa, S. Takeda, K. Uemura, H. Kita, T. Akutagawa, T. Nakamura, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3346.

[2] S. Noro, T. Ohba, K. Fukuhara, Y. Takahashi, T. Akutagawa, T. Nakamura, *Dalton. Trans.* **2011**, *49*, 2268.

Au₁₀ と金属塩の反応

(茨城大・理^[1]、北海道大・触媒化学研究センター^[2]、(株)リガク・アプリケーション・ソフトウェア開発部^[3]) ○大沼沙織^[1]、幕内悦予^[1]、角山寛規^[2]、佃達哉^[2]、佐々木明登^[3]、泉岡明^[1]

【序】最近、サブナノメートルクラスの高金クラスターの構造や反応についての報告が数多くなされている。今回我々は、トリフェニルホスフィン(TPP)を配位子とした Au₁₁ クラスターの調製時に、比較的安定な Au₁₀ クラスターが存在することを ¹H-NMR スペクトルや ESI-Mass 測定によって確認した。また、単離した Au₁₀ クラスターと金属塩を反応させることによって、Au₁₁ や AgAu₁₀ が生成することを報告する。

【実験】Au₁₀ クラスターは、塩化メチレン-メタノール混合溶媒中で TPPAuCl を 1 当量の水素化ホウ素ナトリウムで還元することにより得た。溶媒を留去し、アセトン中で 1 時間静置後、得られた沈殿を塩化メチレン-ヘキサン混合溶媒で洗浄した。得られた生成物の組成は、塩化メチレン溶媒を用いて ESI-Mass 測定により帰属した。

【結果と考察】生成物の ESI-Mass 測定により、4100(m/z)に強度の大きいポジティブイオンピークが観測された(図 1)。解析の結果、このシグナルは [TPP₈Au₁₀Cl]⁺(4101.4)の組成をもつクラス

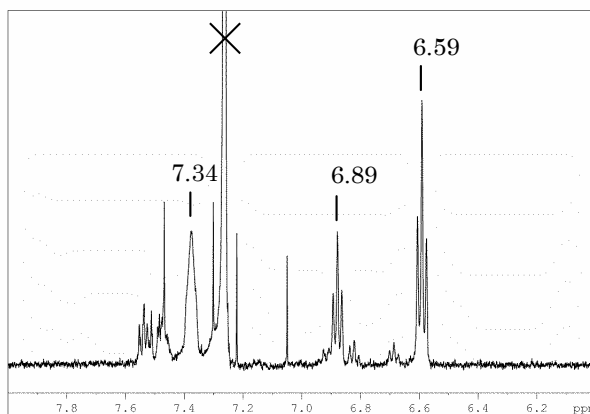
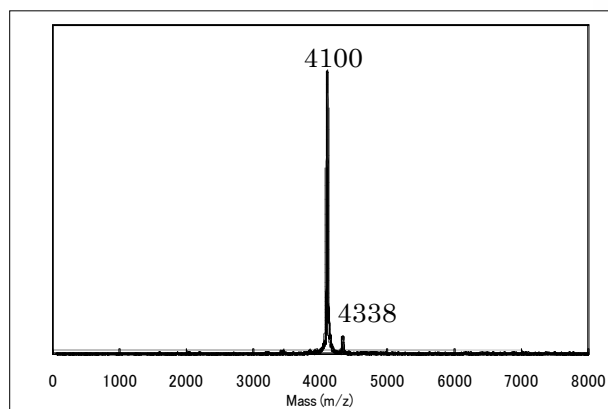


図 1 Au₁₀ クラスターの ESI-Mass スペクトル 図 2 Au₁₀ クラスターの ¹H-NMR スペクトル

ターによるものと帰属された。さらに、4338(m/z)に強度の小さなポジティブイオンピークが観測され、この組成は[TPP₈Au₁₁Cl₂]⁺(4333.3)であると同定した。生成物の ¹H-NMR スペクトルはほぼ 1 種類のクラスターに由来するシグナルを示した(図 2)。δ = 6.59、6.89、7.34ppm の吸収は、それぞれ *m*-位、*p*-位、*o*-位のフェニル水素と帰属した。7.5ppm 付近の一連のシグナルは原料の TPPAuCl によるものである。

還元反応の粗生成物をクロロホルム中で室温 20 時間攪拌すると Au₁₀ の減少に伴って TPPAuCl と Au₁₁ に変化することが NMR スペクトルを追跡することにより明らかになった。Au₁₁ クラスターはマスマスペクトルが 4338(m/z)にポジティブイオンピークを示したことにより確認した。また、この試料のネガティブイオンピークは 268(m/z)に観測され、その組成は[AuCl₂]⁻(266.9m/z)であると帰属された。これより、生成した Au₁₁ クラスターの組成は[TPP₈Au₁₁Cl₂]⁺[AuCl₂]⁻と同

定できた。

一方、この Au_{10} クラスターの塩化メチレン溶液に $\text{Et}_4\text{NAuCl}_2$ を添加すると TPPAuCl をほとんど副成せず短時間でほぼすべての Au_{10} が Au_{11} クラスターに変化した。反応後の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル ($\delta = 6.68, 6.93, 7.30\text{ppm}$) を図 3 に示した。このことから Au_{10} クラスターは $[\text{AuCl}_2]^-$ と反応し、 AuCl がクラスター内に組み込まれることによって安定な Au_{11} クラスターが生成したと考えられる。

この方法を利用し、 AgAu_{10} クラスターの調製を試みた。 Au_{10} クラスターの塩化メチレン溶液に 1 当量の TPPAgNO_3 を添加したところ、反応生成物の $^1\text{H-NMR}$ は、 Au_{11} クラスターの化学シフトとわずかに異なるスペクトル ($\delta = 6.70, 6.93, 7.28\text{ppm}$) が観測された。 AgAu_{10} 、 Au_{11} 、 Au_{10} クラスターの UV-vis 吸収スペクトルを図 4 に示す。これらのクラスターは、それぞれ 413、414、421nm に吸収極大をもつことが

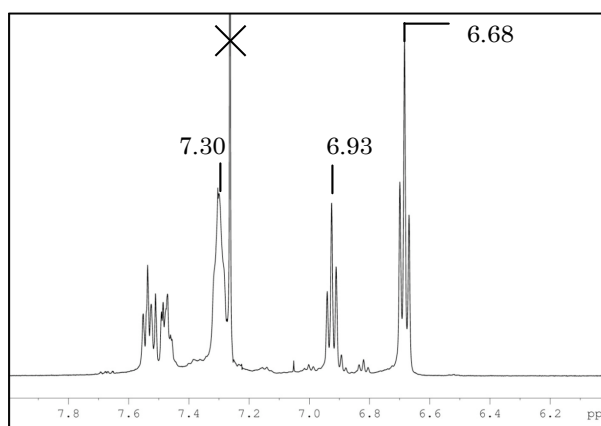


図 3 Au_{10} クラスターから Au_{11} クラスターへの変化後の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

わかった。 AgAu_{10} の

NMR や吸収スペクトルが Au_{11} クラスターのスペクトルに類似していることから AgAu_{10} の構造は Au_{11} の 1 つの金原子が銀原子に置き換わった構造をしているものと考えられる。最近、バイメタルクラスターとして PdAu_{24} クラスターが Pd 塩と Au 塩の混合物を還元することにより単離されている。¹⁾

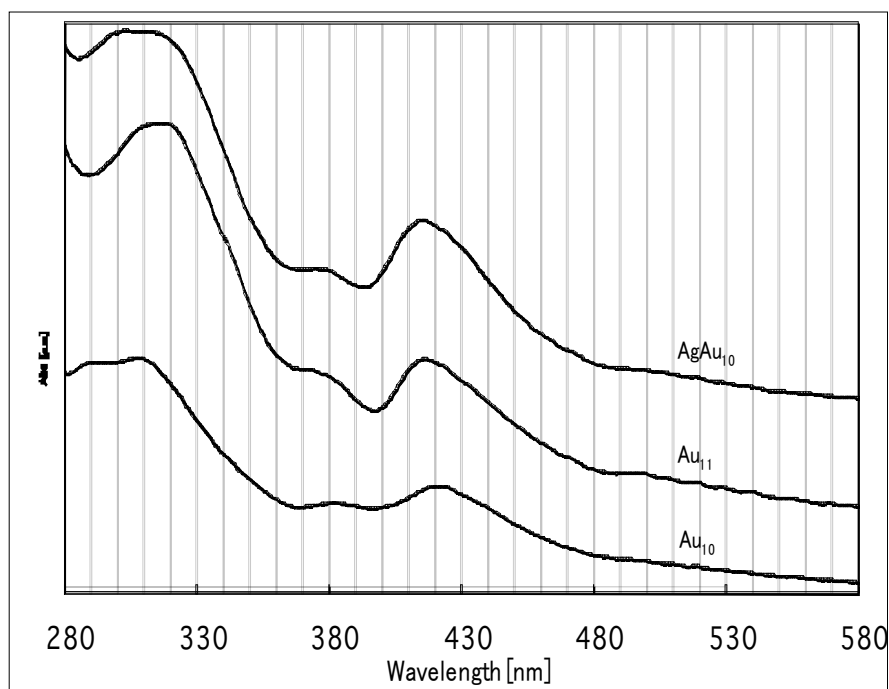


図 4 生成物の UV-vis 吸収スペクトル (solv. CH_2Cl_2)

一方、今回の我々の実験結果は Au_{10} クラスターと異種金属塩(MX)との反応により選択的に MAu_{10} クラスターを得る一般的方法論となり得る事を示唆しており、バイメタルクラスターの新たな調製法として提示したい。他の金属塩との反応についても報告する予定である。

1) Y. Negishi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 6219

Metal-Organic Framework を鋳型とした 3次元ネットワークポリマーの構築

北大院総化¹・北大院理²・九大院工³ ○石渡拓己¹・古川雄基¹・杉川幸太^{2,3}・小門憲太^{1,2}・佐田和己^{1,2}

【序】 剛直な有機架橋配位子と金属イオンの配位結合により構築される Metal-Organic Framework (MOF)は近年、最も注目を集める機能性材料であり、ガス吸蔵、分子認識、触媒などへの応用が報告されている。これらの機能はゲスト分子と MOF 骨格との相互作用に起因する。したがって、特定の官能基や構造を MOF 空孔、あるいは表面へ導入することで MOF の新たな機能化が可能となる。このような背景のもと MOF に多様な相互作用部位を付与する手法として、MOF を作製後、架橋配位子に官能基を修飾する事後修飾反応が注目されている。そこで MOF の高い周期性と大きな三次元空孔を利用し、クリックケミストリーを利用した事後修飾反応により、MOF を鋳型として、ネットワークポリマーを作製することを着想した(Figure 1)。本研究では MOF 骨格を形成している剛直な架橋配位子間を多官能性の架橋剤で共有結合により架橋した。さらにこのネットワーク化した MOF (Cross-linked MOF, CL-MOF)より金属イオンを除去し、MOF 由来の立方体形状を反映した有機成分のみからなるネットワークポリマー (MOF-Template Polymer, MTP)の作製を試みた。

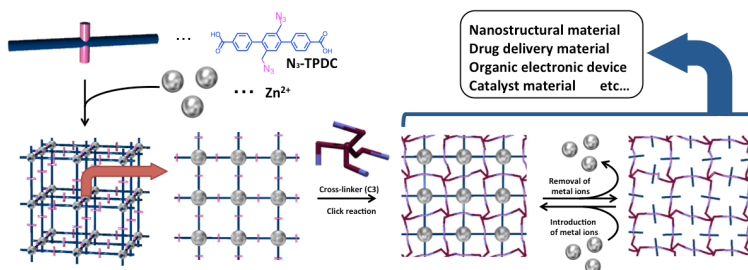


Figure 1. Conceptual diagram of this work

【実験】 アジド基を有するターフェニルジカルボン酸型有機配位子 N_3 -TPDC と硝酸亜鉛六水和物を用いて N_3 -MOF を作製した。この N_3 -MOF を多官能性の架橋分子 C3 のジエチルホルムアミド(DEF)の溶液(0.1 M) 5 ml に浸漬し、飽和 CuBr / DEF 溶液 250 μ l を加えた。80°C で 7 日間、加熱静置することで CL-MOF を作製した。さらに CL-MOF を MOF の分解溶媒である 30% HCl aq / DEF (v/v, 1:6) 混合溶液に浸漬することで亜鉛イオンとカルボキシレートの配位結合を分解した。また、作製した MTP を硝酸亜鉛 / DEF 溶液に浸漬し、80°C にて 7 日間加熱した。

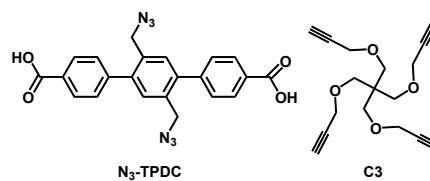


Figure 2. N_3 -TPDC and C3

【結果と考察】 N_3 -MOF (Figure 3a)を C3 とのクリック反応により架橋することで N_3 -MOF と同様の立方体の構造体が得られた(Figure 3b)。この構造体の IR スペクトルより、アジド基に由来するピーク(2090 cm^{-1})が消失したことから、クリック反応が

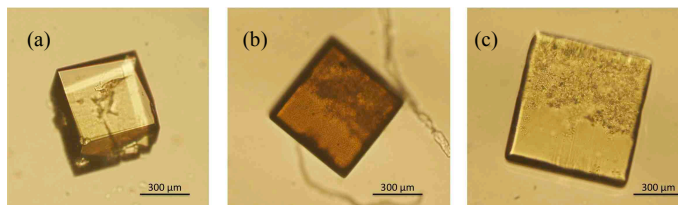


Figure 3. Microphotographs of (a) N_3 -MOF, (b) CL-MOF, and (c) MTP

進行したことが示された(Figure 4a, b)。また XRPD スペクトルのパターンに変化がないことからこの構造体は反応前後で結晶構造を保ったままであることが明らかとなった。これらの結果は結晶性、及び外形を保持したまま架橋反応が進行したことを示している。

続いて **CL-MOF** を酸性条件にて配位結合を分解したところ、**CL-MOF** の立方体の形状が維持されたまま反応が進行した(Figure 3c)。架橋反応をしていない **MOF** は同一の酸性条件下において結晶状態を保つことはできず、溶解することから、この構造体は **CL-MOF** 中の架橋配位子が架橋によって固定化されているため、形状を保っていると考えられる。この構造体の IR スペクトルにおいて、金属イオンに配位したカルボキシレートに由来するピーク(1390 cm^{-1})が消失し、カルボキシル基に由来するピーク(1700 cm^{-1})が出現したことから、亜鉛錯体が分解し、カルボン酸が生成していることが示された(Figure 4b, c)。また、この構造体の XPS 測定(Figure 5)からは亜鉛が検出されず、分解液の ICP 分析から **CL-MOF** 中の亜鉛イオンの約 90% が回収されたことが明らかとなった。これらの結果よりこの構造体が共有結合のみから構築されるネットワークポリマー、**MTP** に変換したと考えられる。しかしながら、**MTP** の XRPD 測定からは明確なピークは確認されず、**CL-MOF** と異なり非晶質であった。

この **MTP** のネットワークポリマーとしての性質を調べるために、様々な溶媒での膨潤度を測定したところ、**MTP** は DEF、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)中で 3~4 倍の膨潤度(v/v)を示した。また、**MTP** を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬させたところ、水中、及びメタノール中においても膨潤し、膨潤特性に pH 依存性があることが示唆された。

MTP を硝酸亜鉛 / DEF 溶液に浸漬し、 80°C にて 7 日間加熱することで **CL-MOF** の再構成を試みた。IR スペクトルより、金属イオンに配位したカルボキシレートに由来するピーク(1390 cm^{-1})が出現し、カルボキシル基に由来するピーク(1700 cm^{-1})が消失したことから、金属イオンの配位が確認された(Figure 4d)。

このように **MOF** のナノ空孔を利用し、結晶状態を経由して有機架橋配位子を架橋することでネットワークポリマーを作製することはこれまでにない手法であり、共有結合性のネットワークポリマーを作製する上で新しい方法と考えられる。また、**MTP** は自己組織化により綿密にデザインされた **MOF** 由来の構造を反映していることが考えられ、従来のネットワークポリマーには見られないナノスケールで制御された構造を有していることが期待される。

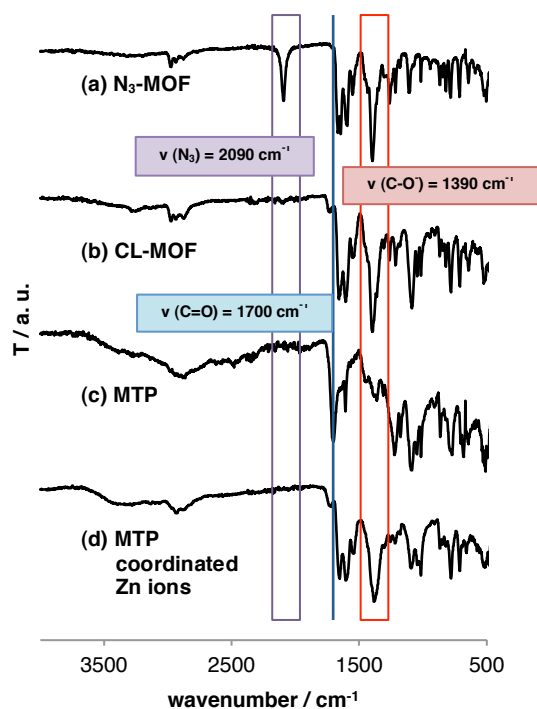


Figure 4. IR spectra of (a) **N₃-MOF**, (b) **CL-MOF**, (c) **MTP**, (d) **MTP coordinated Zn ions**

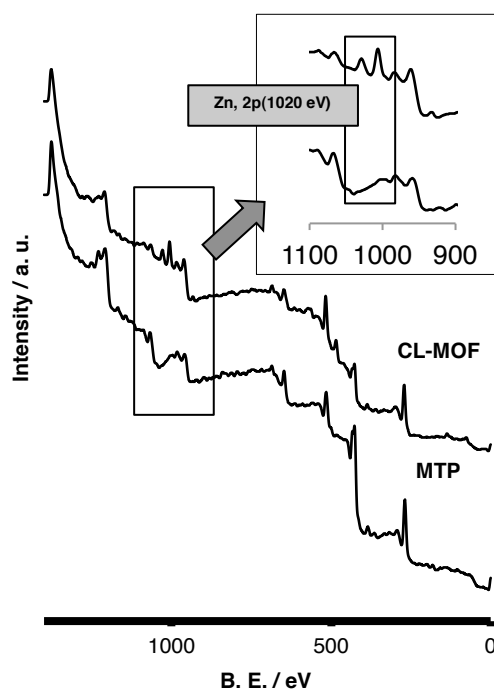


Figure 5. XPS analysis of **CL-MOF** and **MTP**

ポリオキソメタレート-SWNT 複合体 2 次電池の発展と その固体電気化学反応の解析

(名大院理¹、分子研²、名大物質国際研³、CREST⁴)

○河崎直也¹、濱中俊¹、王恒¹、横山利彦²、吉川浩史¹、阿波賀邦夫^{3,4}

【序】近年、携帯電話、ポータブル機器、電気自動車などに利用される次世代エネルギー材料として、急速充電かつ高容量な 2 次電池の開発に注目が集まっている。これまでに我々は、多電子の酸化還元能を示す Mn12 クラスタ ([Mn₁₂O₁₂(CH₃COO)₁₆(H₂O)₄], Mn12Ac) やポリオキソメタレート ([PMo₁₂O₄₀]³⁻, POM) などの分子クラスターを正極活性物質とする「分子クラスター電池」を開発し、従来の Li イオン電池よりも大きい容量と急速充放電の可能性を示してきた^[1]。また、その発展として、図 1 に示すような単層カーボンナノチューブ(SWNT)をプラットフォームとした分子クラスターとの複合体を作製し、効率的な電子移動やリチウムイオンの拡散の実現を試みた。その結果、この複合体では、従来の分子クラスター電池よりも大きな容量と急速充放電が可能であることを見出した^[2]。本研究では、この POM/SWNT ナノ複合体の更なる高機能化を目指し、複合体作製時における POM と SWNTs の比率を様々に変化させることで、複合体中の POM の被覆率の変化を検討するとともに、その電池特性の違いを検討した。更に、複合体がクラスター分子単体の時よりも高容量を有する要因を明らかにするため、POM/SWNT 複合体電池の充放電中の *in-situ* XAFS 分析を行なった。

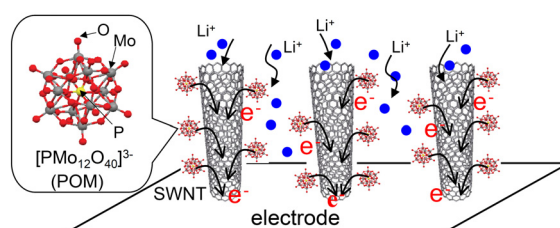


図 1 POM/SWNT 複合体電池の模式図

【様々な POM/SWNT 比率を有する複合体】精製した SWNT をトルエン溶液に懸濁させ、超音波を照射しながら $(n\text{-Bu}_4\text{N})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ のアセトニトリル溶液をゆっくり滴下し、ろ過により POM/SWNT 複合体を得た。なお、複合体を作製する際、最終的な POM の複合体中の重量比率が 25wt% から 90wt% まで様々に変化するように調製した。各比率で作製した POM/SWNT 複合体の TEM 像を測定したところ、図 2 に示すように全てのサンプルで SWNT 上に黒い粒子が存在していることが分かった。EDX により Mo 元素が確認されたこと、及び、黒い粒子の粒径が約 1nm であることから、POM が分子単位で SWNT 上に吸着していることが明らかとなった。図 2 (a),(b),(c) は、POM の重量比率が 30wt%、50wt%、90wt% のものであり、POM/SWNT の比率を増加させるとともに SWNT 上に担持された POM の割合が増えることが確認できた。

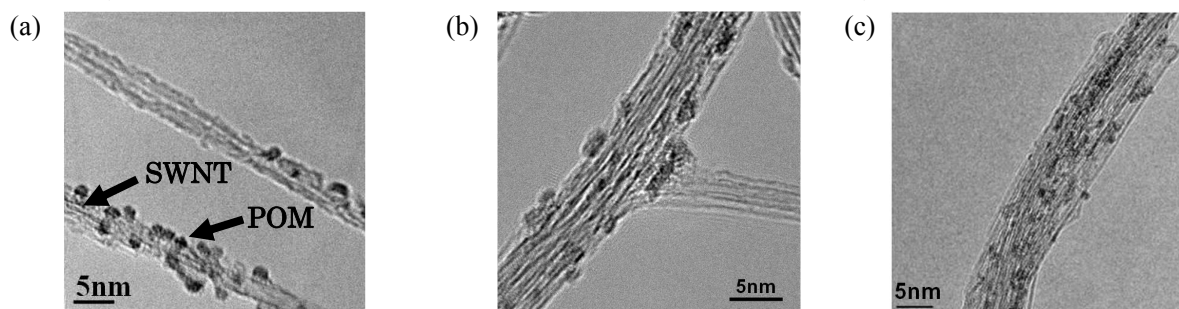


図 2 POM/SWNT の TEM 像。複合体中の POM の重量比率 (a) 30wt%、(b) 50wt%、(c) 90wt%

また、図 3 は、TEM から観測された SWNT 上への POM の被覆率を、作製時の POM/SWNT の比率に対してプロットしたものである。このグラフより、被覆率は複合作製時の POM の割合を増やすほど増加し、重量比率 90wt% で 50% になることが分かった。

【異なる POM/SWNT 比率における電池特性の検討】次に、様々な POM/SWNT 比率を持つ複合体の充放電特性について検討した。測定は、正極中の POM の割合が 10wt% となるように正極を作製し、コインセル電池を用いて、電圧範囲 4.2V-1.5V、電流 1mA で定電流充放電試験を行った。図 4 に各比率での最大放電容量を示す。重量比率 30wt% で放電容量は約 410Ahkg⁻¹ であり、複合比率を増やすとともに、約 260Ahkg⁻¹ へ収束していくことが分かった。

【POM/SWNT 複合体電池の XAFS 測定】最後に XAFS 測定の結果について述べる。高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設 BL-NW10A において、定電流充放電試験を行いながら Quick XAFS 法により *in-situ* Mo K-edge XAFS 測定を 1 サイクル目の充放電について行った。充放電過程の XANES スペクトルを図 5(a) に示す。吸収端エネルギーは、充電過程では高エネルギー側に、放電過程では低エネルギー側にシフトし、その変化は可逆であった。吸収端エネルギーより平均価数を求めたところ、図 5(b) に示すように、放電過程で Mo が 6 価から 4 価に還元されることが分かった。これは POM 電池の価数変化とほぼ一致している。このことは、複合体電池におけるより高い容量が POM の酸化還元以外に由来することを示し、それは POM/SWNT 複合体に電気二重層キャパシタが形成されたためではないかと考えられる。図 4 のように重量比率が小さいほど大きな放電容量を示したのは、このキャパシタ効果が被覆率の減少とともに大きくなっていったことを示すが、それについては詳細を検討中である。

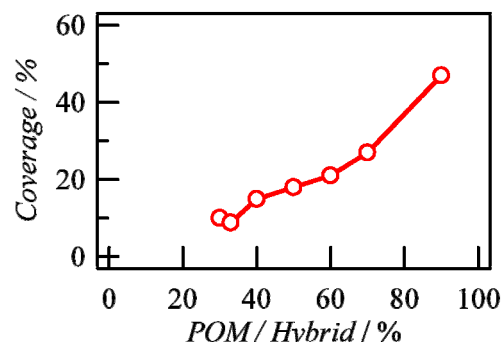


図 3 様々な重量比率での被覆率

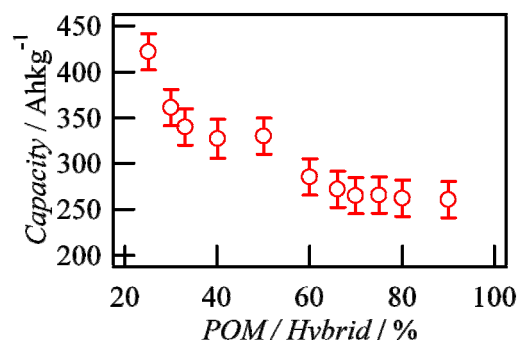


図 4 様々な複合比での電池特性

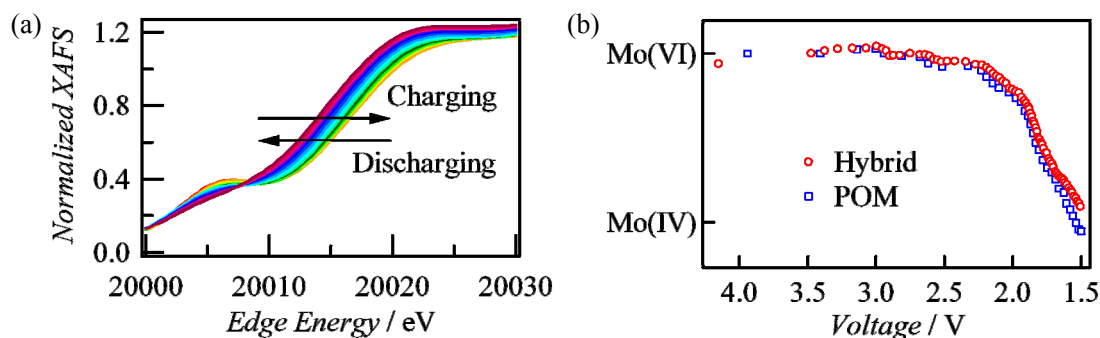


図 5 (a)XANES スペクトルの変化 (b)電圧に対する Mo の価数変化

【まとめ】本研究では、POM/SWNT 複合体の発展として、SWNT 上への POM の被覆率が様々な複合体を作製し、電池特性がその被覆率に影響されることを明らかにした。また、*in-situ* XAFS 測定から、POM/SWNT 複合体電池が高容量を示すのはキャパシタ効果であることが示唆された。今後、⁷Li-NMR によりキャパシタ効果について詳細な検討を行う予定である。

(参考文献)

[1] H. Yoshikawa *et al.*, *Chem. Commun.*, 2007, 3169

[2] N. Kawasaki, H. Yoshikawa, K. Awaga *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 3471 (HOT PAPER)

I型コラーゲンのチップ増強ラマン散乱

(関学大院・理工) ○南 聡史, 鈴木 利明, 平井 洋平, 佐藤 英俊, 尾崎 幸洋

【序論】 チップ増強ラマン散乱(TERS:tip-enhanced Raman scattering)法は, 金属ナノ探針の先端に励起光を照射することにより, 局在表面プラズモン共鳴を誘起して増強電場を発生させ, 光の回折限界を超えたナノ領域のラマン散乱を増強する測定法である. 近年, 微量物質の高感度検出分野に応用が期待されている中, 生体分子や細胞, 生体組織の直接測定への研究が多く試みられている. 中でも, I型コラーゲンは生体内で最も多く存在するタンパク質の一つであり, 骨や皮膚を形成するのに用いられる. I型コラーゲンは生体内で三重らせん構造をした棒状の分子(図1)が互いに会合して周期構造を持った繊維を形成していることが知られている.

本研究では, 調製方法を変えたコラーゲンについて, 銀ナノ粒子を用いた表面増強ラマン散乱(SERS:surface-enhanced Raman scattering)を測定し, コラーゲンの構造の違いによるSERSの変化を詳しく検討した. さらに, 基板上に固定したTERS測定を行い, 得られたスペクトルをSERSスペクトルの帰属¹⁾と比較しながら解析を試みた.

【実験】 SERS測定ではAl容器上にクエン酸還元にて作成した銀ナノコロイド分散液²⁾を滴下して乾燥し, I型コラーゲン溶液を滴下して乾燥した. さらにその上から銀ナノコロイド分散液を再度, 滴下して乾燥した(図2). コラーゲン溶液の乾燥方法については加熱乾燥したものと, 非加熱で真空乾燥したものとを作製し, 試料が熱によって変性した場合及び, 変性しないよう調製を行った場合のサンプルとした. 励起波長は514 nmのレーザーを用いてSERSスペクトルを測定した. また, TERS測定に関して, 銀蒸着された雲母基板上に0.5%-I型コラー

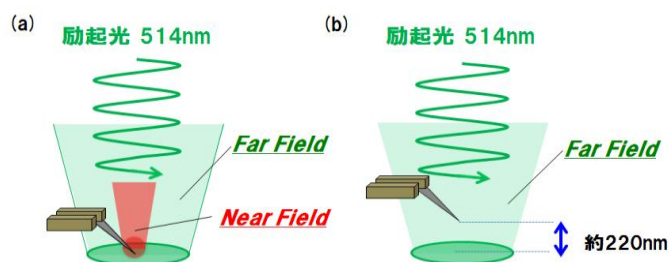


図3. TERSプローブ(a)接近時及び, (b)離脱時

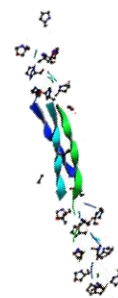


図1. I型コラーゲン分子の三重らせん構造 (PDB, 1KBV)

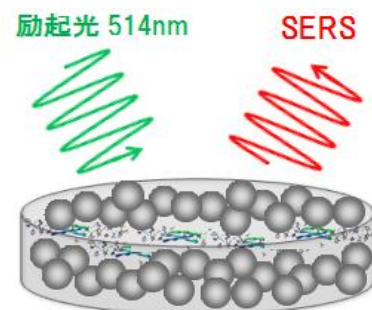


図2. 調製方法の異なるSERS測定

ゲン酢酸緩衝液を滴下して十分に真空乾燥を行ったサンプル基板を準備した. そこに, 銀蒸着されたタングステンニードル(先端半径:約100 nm)を非接触モードで試料に接近させて, 励起波長514 nmを照射して測定を行った[図3(a)]. 次に, 接近させたプローブを約220 nm離脱させて針先端による増強ラマンが観測されない条件で測定し[図3(b)], 2つの測定の差分によって得られた増強信号をTERSスペクトルとして得た.

【結果・考察】 調製方法の異なる SERS スペクトルの測定結果を図 4 に示す. 加熱したサンプルの結果[図 4(a)]に関して, 非常に鋭いピークを持ったスペクトル形状をしており, タンパク質の残基に由来するピークが観測された. これは, コラーゲンを加熱したことにより三重らせん構造が崩れてランダムコイル状となり, 銀コロイド表面に密着しやすい条件にあるため[図 5(a)], 粒子間の接点近傍に位置した部分から鋭敏な SERS シグナルが得られたと考えられる. 加熱を行わなかったサンプルの結果[図 4(b)]に関して, 図 4(a)と比較するとピークの線幅が広く, タンパク質の構造に由来するピークが観測された. これは, 試料に熱を与えないようにタンパク質の変性を抑え, 比較的, 穏やかな条件にあるため, 三重らせん構造を保持していると考えられ, 銀コロイド表面に試料が限られた部分に位置し[図 5(b)], それを反映した SERS スペクトルとなったと考えられる. したがって, コラーゲンの構造の違いの様子を SERS 法で捉えることが可能であると考えられる. 次に, TERS 測定に関して針接近時, 針離脱時及び, 差分したときのスペクトルを図 6 に示す. 針の接近時と離脱時との差分を取ることで得られた増強シグナルが主に 653, 944, 1213 cm^{-1} に観測された. これらピークは Phe(1213 cm^{-1}), C-C 結合(944 cm^{-1})に由来するシグナルと帰属された. この結果より, コラーゲンの微小領域の情報を得ていると考えられる.

【参考文献】

- 1) S.Stewart, P.M.Fredericks, *Spectrochimica Acta Part A*, **55** (1999) 1615-1660
- 2) P. C. Lee. D. Meisel. *J. Phys. Chem.* **86**, (1982), 3391

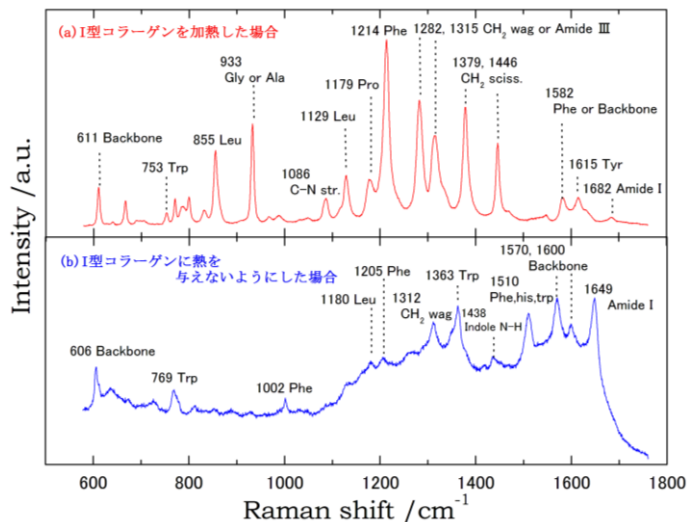


図 4. 調製方法の異なる I 型コラーゲンの SERS スペクトルの比較

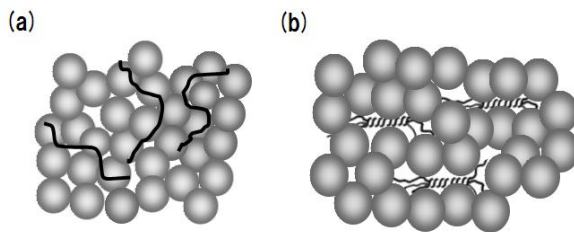


図 5. 予想される I 型コラーゲン分子の(a)三重らせん構造が崩壊, (b)三重らせん構造を保持

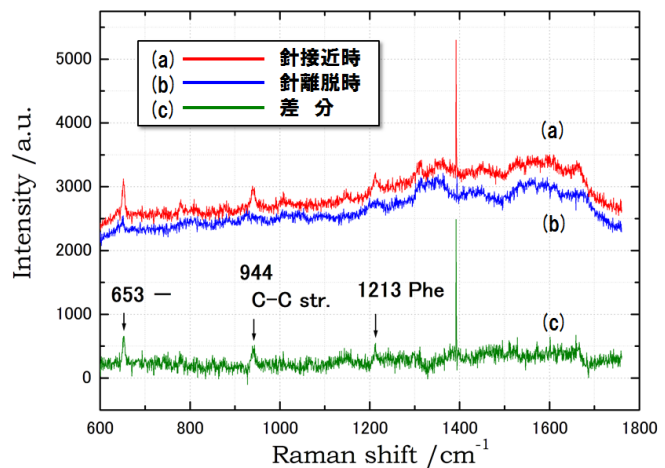


図 6. TERS プローブ接近時と離脱時における I 型コラーゲンのラマンスペクトル及び, その差スペクトル(TERS スペクトル)

希土類フタロシアニンダブルデッカー型錯体 (M = Tb, Er, Dy) / 金ナノ粒子集積体の合成と物性

(北大院環境科学¹, 北大電子研², 東北大多元研³)

○荒木瑞揮¹, 野田 祐樹¹, 久保和也^{1,2}, 野呂 真一郎^{1,2}, 芥川 智行³, 中村 貴義^{1,2}

【緒言】

金属ナノ粒子を機能性有機分子で保護した集積体は、粒子の構成元素、粒径、粒子間のカップリング強度、保護有機分子の機能性により発現する物性を変化させることができ、従来の有機物や無機物の結晶では発現することが難しい、電気、光、磁気特性を発現する材料として注目を集めている。有機分子-金ナノ粒子集積体は、ナノメートルオーダーで有機物と金属が複合化した系であり、その伝導挙動はサンプルサイズがマイクロメートルオーダーでありながら量子伝導に支配される興味深い物である。しかし、これまで有機分子と金ナノ粒子間の複合化は、粒子径の単分散性や安定性を考慮して金-硫黄間の共有結合を利用することが主流であった。そこで我々は、新たなナノ粒子材料の構築を目指し、金ナノ粒子を有機物との物理吸着で保護した系に着目した。物理吸着により、金ナノ粒子集合体では粒子間のカップリングが弱まるため、分子と金ナノ粒子の電子構造を互いに孤立させることが可能である。そのため、トンネル電子と分子の電子、磁気構造が関連した特異的な物性の発現が期待できる。

我々は金ナノ粒子に物理吸着させる保護基として中性の希土類フタロシアニンダブルデッカー型錯体 LnPc_2 (図1) に着目した。この錯体は中心金属の電子状態によって、単分子磁石や強磁性など様々な磁気挙動を発現する。本研究では希土類イオンの中で一軸異方性を有する Tb^{3+} 、および Dy^{3+} 、二軸異方性を有する Er^{3+} 、f軌道が閉殻の Lu^{3+} を用い、フタロシアニンダブルデッカー型錯体の磁性と金ナノ粒子集積体の量子伝導挙動の相関について検討する。

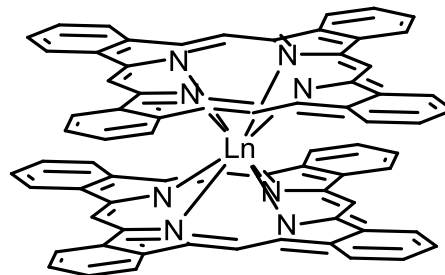


図1 希土類フタロシアニンダブルデッカー型錯体 (Ln = Lu, Tb, Er, Dy)

【実験】

DyPc_2 は $\text{Dy}(\text{OAc})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、1,2-dicyanobenzene と DBU を用いて 1-hexanol 中で5時間還流し、その後カラムクロマトグラフィー (silica, 2% $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) で分離することによって得た。他の LnPc_2 (Ln = Lu, Tb, Er) も同様に合成した。

$\text{LnPc}_2\text{-Au}$ は典型的な Brust 法を用いて作製した。 $\text{HAuCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液と $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$ のトルエン溶液を混合し、その後、 LnPc_2 のトルエン溶液を加えて15分間攪拌し、最後に NaBH_4 水溶液を加えて、10分間攪拌した。水とトルエンを分離してエタノールで沈殿させた後、クロロホルムで洗浄することによって $\text{LnPc}_2\text{-Au}$ を得た。

【結果および考察】

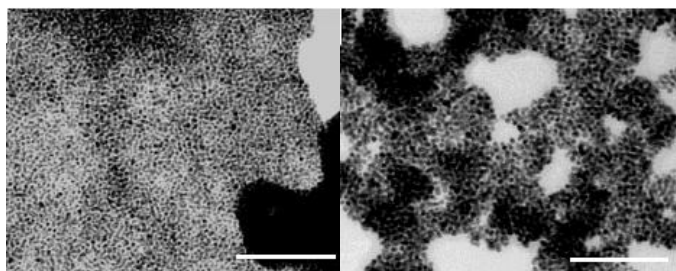


図2 集積体の TEM 像. スケールバー : 80 nm. (左) LuPc₂-Au, (右) TbPc₂-Au

金ナノ粒子集積体 LnPc₂-Au (Ln = Tb³⁺, Lu³⁺) の TEM 像を図2に示す。2つの集積体は中心金属イオンの違いに依存せず、平均粒径が約4 nmの単分散のナノ粒子で形成されていることが判明した。また、孤立した粒子はほとんどなく、粒子間はフタロシアニン環の面間隔に相当する約0.5 nmで凝集していることが明らかとなった。集積体は金ナノ粒子とフタロシアニン環のπ電子系とのファン・デル・ワールス相互作用によって安定していると考えられ、硫黄を用いた強固な共有結合、アルキルアンモニウム塩を用いた静電相互作用とは異なるものである。金ナノ粒子の1粒子あたりの吸着分子数は元素分析、分子断面積、金ナノ粒子の大きさから見積もった。金ナノ粒子の直径を3.8 nmと仮定すると、元素分析結果 (TbPc₂-Au : C = 7.11, H = 0.55, N = 1.95 %, LuPc₂-Au : C = 7.44, H = 0.97, N = 1.44 %) から金ナノ粒子あたりの吸着分子数は29個となった。一方分子断面積から計算される吸着可能分子数は、Pc環π平面と金ナノ粒子表面が平行に吸着していると仮定すると、およそ27個と算出できる。したがって LnPc₂分子は金ナノ粒子上に図3のように吸着していると予想される。

図4にLuPc₂及びTbPc₂を用いた金ナノ粒子集積体の抵抗の温度依存性を示す。室温付近ではアレニウス則、低温になるにつれてES-VRH則に従う傾向が見られた。また、25 K以下では両者に明らかな挙動の違いが見られた。当日は電気伝導挙動の詳細な解析を行うと共にLnPc₂-Au(Ln = Dy³⁺, Er³⁺)の物性測定結果も併せて発表する。

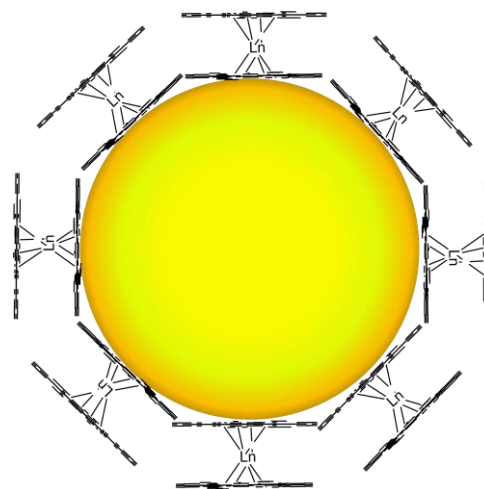


図3 金ナノ粒子に対する LnPc₂ 錯体の吸着構造 (便宜上、外側の分子のみ表示)

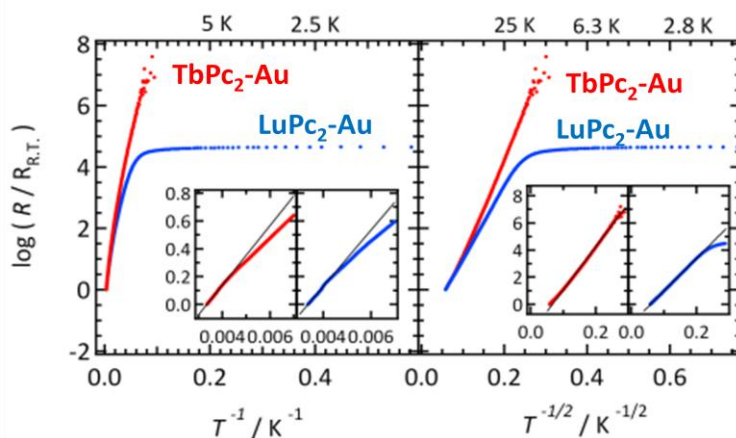


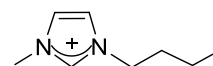
図4 各集積体の規格化抵抗値の温度依存性. 左 : T⁻¹ プロット 右 : T^{-1/2} プロット

スパッタによるポリエチレングリコール中への金ナノ粒子調製 ： 添加物および調製温度効果

(千葉大院・融合) ○加藤淳一、畠山義清、大西慧、西川恵子

【序】イオン液体をはじめとする低蒸気圧液体へのスパッタにより、液体中に金ナノ粒子を調製する手法が報告されている^[1-4]。この手法では、簡便に副生成物のない金ナノ粒子を調製することができるため、新たな金ナノ粒子調製法として注目されている。当研究室では低蒸気圧液体の中でも、イオン液体、さらに室温で液体となる低分子量ポリエチレングリコール(PEG)に着目し研究を行ってきた^[4,6]。PEGはイオン液体等と比べ安価であり、かつ水溶液中に調製される金ナノ粒子の安定化剤として用いられている物質である。これまでの研究から、金ナノ粒子の粒径がイオン液体、及びPEGの温度に依存する^[5,6]ことが分かっている。今回、添加物として種々のイオン液体を加えたPEGへのスパッタにより金ナノ粒子調製を行い、粒径制御を試みた。得られた結果から、イオン液体のアニオン種・温度を変化させた場合の効果について議論する。

【実験】平均分子量 600 の PEG に対して、1-butyl-3-methylimidazolium (C_4mim^+)カチオンを有するイオン液体を 80 mM になるように添加した。用いたアニオン種は Fig. 1 に示した 4 種である。PEG の温度を 22 °C から 60 °C まで変化させ、アルゴンイオンスパッタリングを行った。得られた金ナノ粒子の粒径は小角 X 線散乱(SAXS)測定により同定した。また、紫外可視吸収分光測定、透過型電子顕微鏡(TEM)観察も行った。



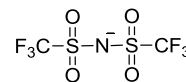
1-butyl-3-methylimidazolium



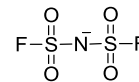
BF_4^-



PF_6^-



$TFSA^-$



FSA^-

Fig. 1 各添加イオン液体の構造

【結果・考察】スパッタにより調製された金ナノ粒子について、SAXS 測定より得られた散乱プロファイルにフィッティングを行い、粒径分布を導出した。PEG 中に C_4mim^+/BF_4^- を加え調製された金ナノ粒子の粒径分布を Fig. 2 に示す。PEG に添加物を加えずに調製された金ナノ粒子の分布よりも、粒径が小さく、分布幅が狭くなっている。

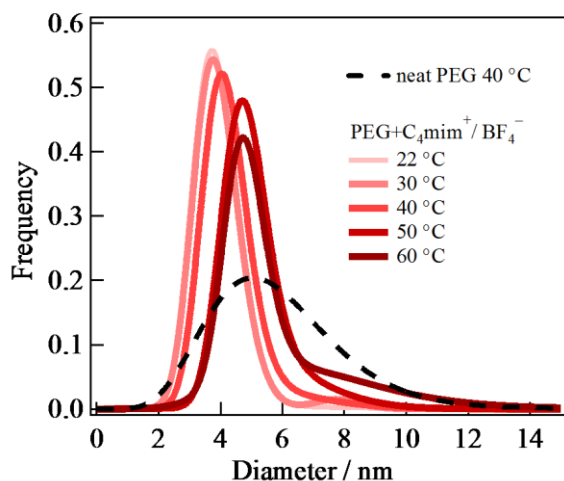


Fig. 2 C_4mim^+/BF_4^- 添加 PEG での粒径分布

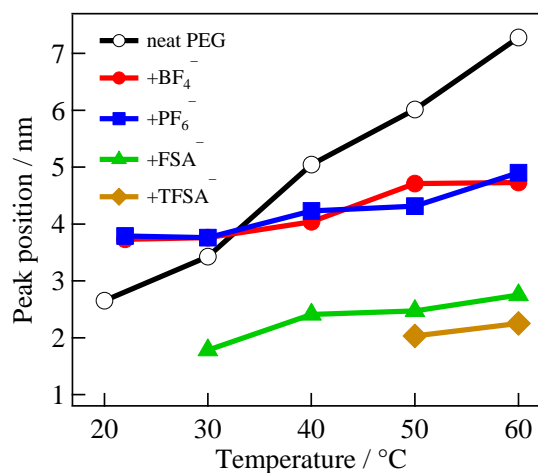


Fig. 3 温度によるピーク位置の変化

得られた粒径分布から、ピーク位置、及びピークの半値全幅を抽出した。同様にして他のイオン液体を加え、調製された金ナノ粒子のピーク位置を Fig. 3 に示した。イオン液体を加え調製した場合、PEG 単独の場合と比べ粒径が小さい。また、半値全幅の値は加えたイオン液体種でほぼ同程度であり、添加による減少が見られた。ピーク位置、および半値全幅がそれぞれ減少していることから、添加物により粒径分布が制御されているとわかる。

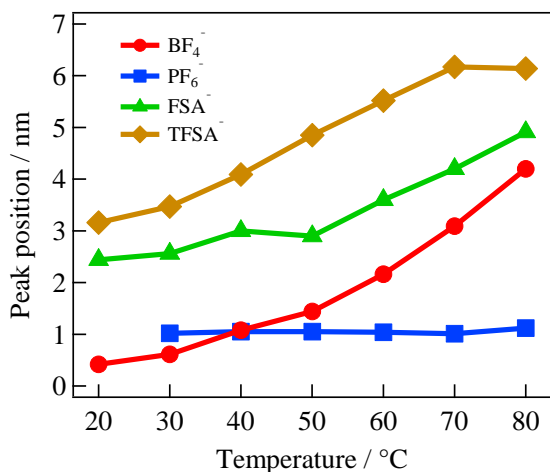


Fig. 4 neat なイオン液体へのスパッタにより調製された金ナノ粒子のピーク位置

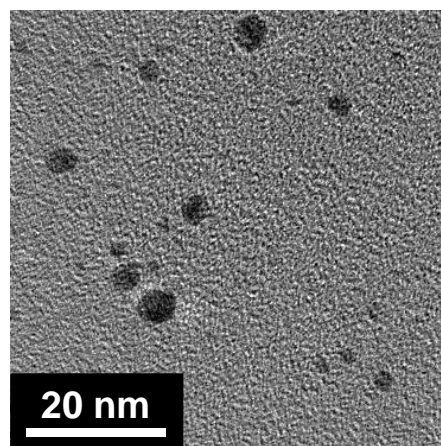


Fig. 5 C₄mim⁺ / TFSA⁻ 添加 60 °C 調製金ナノ粒子の TEM 画像

これらのデータと比較するため、neat なイオン液体にスパッタを行い、得られた粒子のピーク位置を Fig. 4 に示した。この比較から、添加物として加えた場合の粒径変化はイオン液体単独の場合とは大きく異なることがわかり、粒径の序列が両者で逆の傾向にある。特に TFSA アニオンにおいては同温度の neat なイオン液体で調製されたものとは比べ、粒径が小さい。これらの粒径変化は添加したアニオンの求核性に起因すると考えられる。TFSA アニオンは PF₆ アニオンよりも高い求核性を示すため^[7]、強く金ナノ粒子を保護する。C₄mim⁺ / TFSA⁻ を添加し 60 °C で調製された粒子について TEM 観察を行ったが、粒子は球状であった (Fig. 5)。60 °C で調製された neat な PEG では異方性を持った粒子が見られるが^[4]、TFSA アニオンを添加した際には、高い保護能のため金ナノ粒子を強く覆い、凝集・成長を防いだ結果として、球状粒子が得られると考えられる。

なぜ PEG 中でイオン液体の求核性の効果が強く表れるのかなど、まだ不明な点が多いものの、イオン液体添加により、これまでの我々の結果よりもさらに詳細な粒径制御が可能であることが明らかとなった。

【参考文献】

- [1] T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 243117.
- [2] H. Wender, L. F. Oliveira, A. F. Feil, E. Lissner, P. Migowski, M. R. Meneghetti, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 7019.
- [3] Y. Shishino, T. Yonezawa, S. Udagawa, K. Hase, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 703.
- [4] Y. Hatakeyama, T. Morita, S. Takahashi, K. Onishi, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 3279.
- [5] Y. Hatakeyama, M. Okamoto, T. Torimoto, S. Kuwabata, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 3917.
- [6] Y. Hatakeyama, S. Takahashi, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 11098.
- [7] M. J. Muldoon, C. M. Gordon, I. R. Dunkin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2001**, 2, 433.

1P075

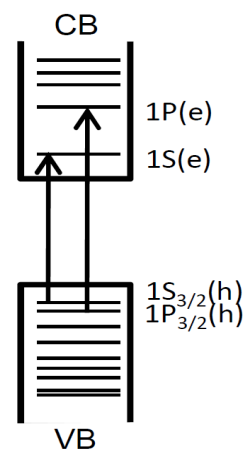
CdTe 量子ドットにおける超高速励起子緩和過程の研究

(関学大理工) ○森西祐太, 宇田川健, 小林洋一, 玉井尚登

【序】原子がアボガドロ数単位で連なったいわゆるバルク半導体は連続した電子状態を取っているため、ホットキャリアの緩和は主にフォノンで起こることが知られている。一方、半導体量子ドット(QDs)の電子状態は離散的であり、フォノン緩和が抑制されるにも関わらず超高速で緩和することが知られている。これらの過程は強いキャリア間相互作用や表面状態などが影響している事がこれまでの研究で明らかになっているが[1]、これらは CdSe QDs に関する報告のみであり、別の半導体量子ドットを用いた報告はほとんどない。本研究では、試料に CdTe 量子ドットを用いて、バンド端の離散的な電子状態 ($1S(e)-1S_{3/2}(h)$ 、 $1P(e)-1P_{3/2}(h)$ 遷移) (図 1)を共鳴励起しフェムト秒過渡吸収スペクトル測定を行うことにより、状態間の電子、正孔の緩和過程を詳細に明らかにすることを目的として実験を行った。また、電子、正孔それぞれの緩和過程をより明確に区別して明らかにするために、現在フェムト秒領域の光カーゲート法を用いた時間分解発光分光の構築を行っているので、その概要についても報告する。

【実験】試料は、過塩素酸カドミウム・六水和物を純水に溶解し、チオグリコール酸(TGA)を加え、窒素雰囲気下で Al_2Te_3 と H_2SO_4 で反応させて生じた H_2Te ガスを吹き込むことにより水溶性 CdTe QDs 前駆体を合成した[2]。さらに $100^\circ C$ で一定時間還流し、粒径の異なる TGA キャップ CdTe QDs を作製した。本研究で用いた CdTe QDs の粒径は吸収、発光スペクトルから見積もった[3]。フェムト秒過渡吸収分光は、光源に 1kHz の再生増幅器付き Ti:Sapphire レーザー(Tsunami)を用いて、光パラメトリック増幅器(OPA)により、励起波長を選択的にそれぞれ変化させた励起光をポンプ光として、プローブ光には基本波(800 nm)を重水に集光させることで、発生したスーパーコンティニューム光(白色光)を用いて過渡吸収測定を行った。また、 $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ 遷移は励起子吸収ピークに対応しているのに対し、 $1P(e)-1P_{3/2}(h)$ 遷移は図 2(a)の基底状態の吸収スペクトルから判別できなかったため、低温の励起スペクトル測定により得られた結果[4]を参考にして励起波長を設定した。

【結果と考察】図 1 に CdTe QDs の電子状態の模式図を示す。このエネルギーダイアグラムから $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ 共鳴励起では電子・正孔のバンド内緩和過程は観測されないと考えられる。一方、 $1P(e)-1P_{3/2}(h)$ 共鳴励起では、 $1P(e)$ から $1S(e)$ への緩和過程や $1P_{3/2}(h)$ から $1S_{3/2}(h)$ への緩和過程が存在すると考えられる。これらの事を考慮しながら、 $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ 共鳴励起及び $1P(e)-1P_{3/2}(h)$ 共鳴励起の過渡吸収測定を行った。



CdTe QDs

図 1. CdTe QDs の電子状態の模式図

図 2(b)に $D = 3.4$ nm CdTe QDs の $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ 状態及び $1P(e)-1P_{3/2}(h)$ 状態で共鳴励起した時の過渡吸収スペクトルを示す。この過渡吸収スペクトルは励起光強度 $20 \mu\text{W}$ 条件下で 150 fs 後のスペクトルを示し、平均励起子数 $\langle N_0 \rangle < 1$ で複数励起子数が生成されないように測定した。 $1P(e)-1P_{3/2}(h)$ 共鳴励起の過渡吸収スペクトルから第一励起子吸収ピークより長波長側の 600nm 付近に正の吸収ピークが現れていることがわかる。これは、 $1P_{3/2}(h)$ 状態に存在する正孔が違う準位へ遷移する過程が由来して観測されていると考えられる。また、 $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ 状態で共鳴励起した時の過渡吸収のシグナルピークが励起光により長波長シフトしていることがわかる。これは励起波長が 585 nm なため、サイズの大きい QDs の吸収が支配的にブリーチングとして観測されて、シフトしたと考えられる。

図 3 に CdTe QDs の $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ 状態及び $1P(e)-1P_{3/2}(h)$ 状態で共鳴励起した時の $1S$ 状態における過渡吸収ダイナミクスを示す。これらのダイナミクスを比較すると、 $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ 共鳴励起の過渡吸収ダイナミクスでは、パルス幅以内にシグナルが観測されたのに対し、 $1P(e)-1P_{3/2}(h)$ 共鳴励起の過渡吸収ダイナミクスでは約 260 fs のライズ成分が観測された。このライズ成分は $1P(e)$ から $1S(e)$ への電子の緩和過程が観測されていると考えられる。

また、現在構築している光カーゲートを用いた時間分解発光分光については、カー媒質に信号強度の大きい二硫化炭素溶液を用いることで、寿命の短い亜鉛テトラフェニルポリフィリン(ZnTPP)エタノール溶液の S_2 蛍光のカー信号を観測することに成功している。今後、量子ドットの発光ダイナミクスへの応用に用いる予定である。

【参考文献】

- [1] Ryan R. Cooney, Samuel L. Sewall, Eva A. Dias, D. M. Sagar, Kevin E. H. Anderson, and Patanjali Kambhampati, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 245311.
- [2] Chunliang Li, Norio Murase, *Chem. Lett.* **2005**, 92-93.
- [3] W. William Yu, Lianhua Qu, Wenzhuo Guo, and Xiaogang Peng, *Chem. Matter* **2003**, 15, 2854-2860.
- [4] Haizheng Zhong, Michelle Nagy, Marcus Jones, and Gregory D. Scholes, *J. Phys. Chem.* **2009**, 113, 10465-10470.

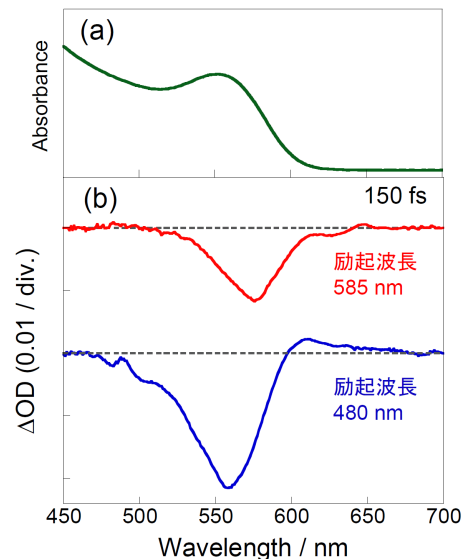


図 2. (a) CdTe QDs の吸収スペクトル (b) $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ (赤) 及び $1P(e)-1P_{3/2}(h)$ (青) を共鳴励起した時の過渡吸収スペクトル

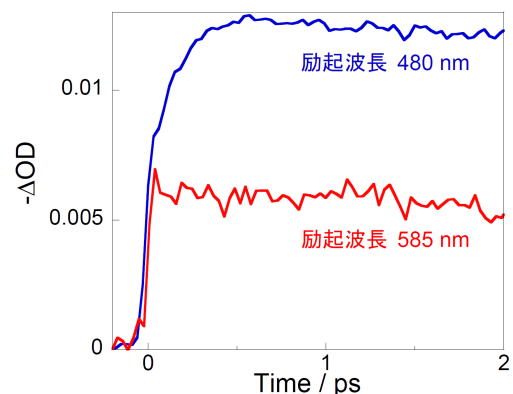


図 3. CdTe QDs の $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ 共鳴励起 (赤) 及び $1P(e)-1P_{3/2}(h)$ 共鳴励起 (青) の過渡吸収ダイナミクス

【序】

DNAの二重らせんやタンパク質の α ヘリックスなど生体内では分子が自己組織化により、らせん構造物となり、生体機能をつかさどる例が数多くある。しかし、生体内のらせん構造は、水素結合やファンデルワールス力など分子間の微小な相互作用が積み上げられた結果生み出される構造であり、らせん構造を構築するための制御因子を見出すことさえ困難である。近年、両親媒性ポリマーなど超分子の分野で、分子を精密に合成し、官能基を付加することで、らせん構造物の構築が試みられている。光学活性であるキラルな官能基をポリマーに加えることで、らせん構造を誘起する試みであり、右巻きと左巻きの2種類は、官能基の光学活性部位が自己集合する際に選択されている。本研究において、元来光学活性な生体分子を超えた形でのナノらせん構造構築を目指し、光学活性中心を持たないアキラルな分子から、光学活性キラルなナノ構造体であるらせん構造構築を試み、そのらせん構造発現のメカニズムを探求している。

【実験】

図1に銀 p-トシルアセチリドの分子構造を示した。銀アセチリドに置換基としてトルエンが付加した構造であり、光学活性中心を持たないアキラルな分子である。

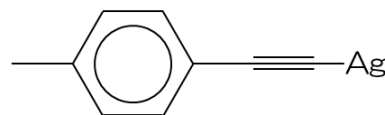


図1 銀 p-トシルアセチリド

この銀アセチリドは、トリメチルアミン存在下アセトニトリル溶媒中で、硝酸銀とエチニルトルエンを反応させること

で得た。ナノ構造構築のために、粗生成物をジクロロメタンもしくはトルエン中でトリメチルホスフィンと反応させ、ホスフィン錯体の形で溶解させた。メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールなどのアルコール類を加え、ホスフィンを外し再結晶化させることでナノ物質を得た。

再結晶生成物は、アルコール中超音波等で懸濁させ、シリコン基板上に滴下・乾燥後、走査型電子顕微鏡SEM (VE-9800、KEYENCE) でナノ構造を観測した。

【結果と考察】

この銀アセチリド化合物は極性溶媒にも無極性溶媒にも不溶性をもつ。しかし、ホスフィン錯体を形成することで有機溶媒に可溶となり、再結晶過程を行うことができるようになる。図2に溶媒としてエタノールを用いて再結晶を行ったときのSEM像を示した。基本的にはベルト状のナノ構造物であるが、ベルト物質が軸方向にねじれた構造をとっていることが分かる。再結晶を行った化合物は、図1に示したように光学活性中心を持たないアキラルな分子である。しかし、ねじれ構造、つまり、一種のらせん構造である光学活性なナノ構造物がSEMにより観測された。図2より、右巻きであるのか左巻きであるのかSEMの分解能が低いため判断することができないが、おそらく、出発物質がアキラルな分子であるため、その存在量は半々のラセミ状態になっていると考えられる。

一方、再結晶溶媒を2-プロパノールで行ったときの結晶構造を図3に示した。同様にベルト形状のナノ構造物が観測されたが、図2とは対照的に全くねじれていない構造であった。再結晶

溶媒を変えることで、ナノ構造物をらせん物質と非らせん物質に制御できたことを意味する。また、光学活性中心を持たない分子が、らせん構造へと結晶成長するメカニズムを、溶媒効果から調べることができると考えられる。

メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールと5種類のアルコール溶媒でアルキル鎖を変化させることで極性を制御しながら再結晶を行った。極性の強いメタノール・エタノールでは、図2のようなナノらせん構造体を得ることができるのに対し、極性の弱い2-プロパノール・1-ブタノールでは、ほとんどが、らせんを巻かない図3のようなベルト状となった。両者の中間である1-プロパノールでは、まっすぐなナノベルト状とナノらせん状が混在した結果であった。再結晶時の溶媒の混合方法や析出温度など、生成物を制御する要因は他にも多くあるが、すくなくとも同一条件で再結晶を行った結果、溶媒の極性が銀アセチリド分子のらせん化に大きく寄与していることが分かった。

銀アセチリド分子のX線結晶構造解析を行い、まず、分子のパッキング様式を調べることが、らせん構造の発現機構解明に必要不可欠ではあると考え、現在、取り組んでいる。しかし、現時点でも、らせん構造のメカニズムとして、結晶の欠陥が関与しているのではないかと仮説を立てている。メタノールやエタノールで再結晶した結晶はベルト物質が所々で枝分かれをした構造となっており、結晶としての質が高くないと推定される。一方、2-プロパノールや1-ブタノールではベルト物質が非常に長く結晶成長したものも見られ、らせん物質とベルト物質で結晶の質の違いが観測されている。結晶の質により、具体的な、らせん構造の誘起メカニズムは不明だが、例えば、表面における点欠陥のような分子パッキングの欠損がナノベルト状物質に歪みを生じさせ、らせん構造化したのではないかと推定している。



図2 再結晶溶媒がエタノールのとき

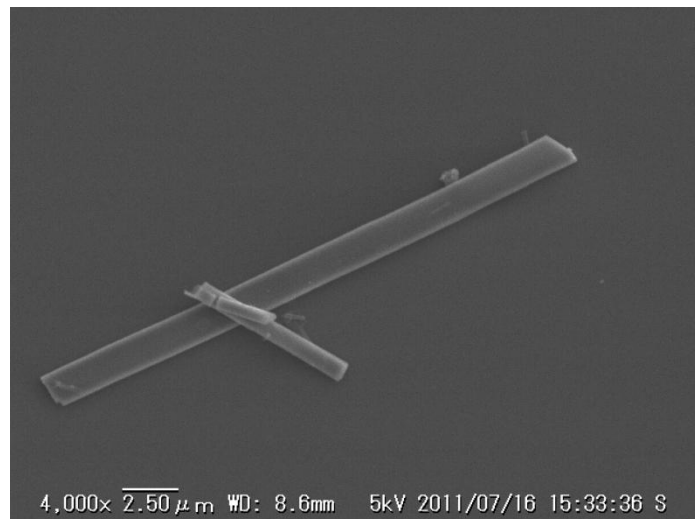


図3 再結晶溶媒が2-プロパノールのとき

極性カラムによる魔法数金クラスターの高分解能サイズ分離

(東理大院・総合化学^[1], 北大・触セ^[2]) 阪本千尋^[1], 佃達哉^[2], 根岸雄一^[1]

【序】

チオラートによって保護された金クラスター(Au:SR クラスター)は、新規機能性材料の構成単位として大きな注目を集め、盛んに研究が行われている。数ナノメートル(> 2nm)の金属コアをもつクラスターについては、対称性の高い金属コアを有するクラスターが安定に生成し、またそれらのクラスターの吸収スペクトルには電子の集団運動に起因するプラズモン吸収が観測されることが明らかにされている。一方、コア直径が 1nm 程度まで微細化した Au:SR クラスターについては、幾何構造的な安定性に加え、価電子総数が閉殻電子構造を満たすことが安定化の必須条件として加わっており^[1]、またそのような小さなクラスターの吸収スペクトルにおいてはもはやプラズモン吸収は観測されないことが明らかにされている。このように、Au:SR クラスターの安定化の起源や電子構造はコアサイズとともに変化するが、それらがどのサイズから生じ始めるのかという基本的問題に対しては未だ明確な結論が得られていない。こうした問題に対して理解を進めるためには、まず第一に、両者の領域に跨る Au:SR クラスターを高純度で単離することが必要となる。Au:SR クラスターについてはこれまで、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$ などの魔法数クラスターの単離が報告されている。本研究では分離法として極性カラムを用いたところ、これまでに単離の報告のない二つの魔法数クラスター、 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ 、 $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ を新たに単離することに成功した。 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ と $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ について、それらの価電子総数を計算することで、それらの安定化の起源について検討した。また、吸収スペクトルより、二つの魔法数クラスターの電子構造についても考察した。

【実験】

Au:SR クラスターは広く用いられている Brust 法により合成した。まず、金イオン(HAuCl_4)を相関移動剤により、水相からトルエン相に移動させた。このトルエン溶液にドデカンチオール($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$)を加えた後、 NaBH_4 により金イオンを還元し、 $\text{Au:SC}_{12}\text{H}_{25}$ クラスターを調製した。調製溶液を真空乾燥させた後、過剰量のドデカンチオールを加えて加熱攪拌し、安定種の絞り込みを行った。得られた安定種を極性カラムによりサイズ毎に分離した。カラムには、 $5\mu\text{m}$ の粒径のシリカゲルの表面に C_8H_{17} がエンドキャップしたカラムと $5\mu\text{m}$ の粒径のシリカゲルの表面にフェニル基がエンドキャップしたカラムを連結させて用いた。溶媒にはジクロロメタンを用い、分離を促進させるために過塩素酸テトラブチルアンモニウム (10mM) を加えた^[2]。分離した各成分を、レーザー脱離イオン化(LDI)質量分析、エレクトロスプレーイオン化(ESI)質量分析、高分解能電子顕微鏡観測(HR-TEM)、紫外可視吸収分光により評価した。

【結果及び考察】

図 1 に安定種のクロマトグラムを示す。クロマトグラム中には複数のピーク(1-5)が観測された。図 2 に、1-5 の LDI 質量スペクトルを示す。解析の結果 1、2、4 にはそれぞれ既知の $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{44}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{60}$ のみが含まれていることが分かった。一方、3 と 5 はこれまでに単離の報告がないクラスターである。これら二つの魔法数金クラスターの化学組成を決定するために、両者の ESI 質量スペクトルを測定した。図 3 に 3 と 5 の ESI 質量スペクトルを示す。質量スペクトル中には、 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ 、 $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ の質量に相当する位置にピークが観測された。化学組成について確認するため、配位子にオク

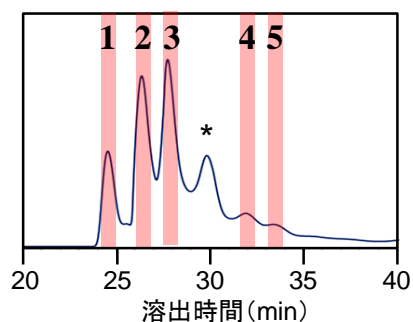


図 1. 安定種のクロマトグラム.*は $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ と $\text{Au}_{144}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{60}$ の混合物。

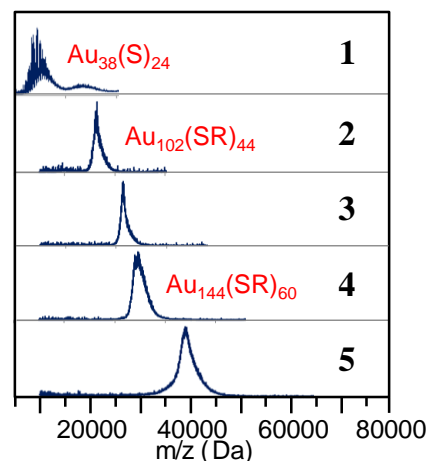


図 2. 1-5 の LDI 質量スペクトル。

タンチオールを用いて同じ方法でクラスターを単離し、その ESI 質量スペクトルを測定した。その結果、二つの質量差より、**3** と **5** には確かにそれぞれ、50 個及び 68 個の配位子が含まれていることが確認された。これらの結果より、今回新たに単離されたクラスターは、 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ 、 $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ の化学組成を有していると結論した。

単離された二つのクラスターの安定化の起源について考察するため、価電子総数を以下の式[1]により計算した。

$$[\text{Au}_N(\text{SR})_M]^z \text{ の価電子総数 } n^* : n^* = N - M - Z \quad (1)$$

$\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ と $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ が中性である ($Z=0$) と仮定すると、その価電子総数はそれぞれ 80 個及び 120 個と計算され、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ や $\text{Au}_{102}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{44}$ とは異なり閉殻電子構造を満たしていないことが分かった。このことから、 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ と $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ は幾何的要因により安定化されていると考えられる。こうした結果に基づくと、 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ より大きなサイズのクラスターでは、価電子総数が閉殻電子構造を満たすことが安定化の必須条件ではなくなっていると考えられる。

そこで次に幾何構造について考察した。 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ については、一世代小さな $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ と類似した構造 (図 4(a)) を取っていると予想される。実際、 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ の HR-TEM 写真より、 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ は $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ と同様に 5 回対称の金属コアを有していることが確認された。 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ については、i) 接頭 20 面体 Au_{79} (図 4(b)) を金属コアに持つこと、ii) その金属コアの周りを 19 個の [-S-Au-S] オリゴマーと 2 個の [-S-Au-S-Au-S-] オリゴマーが覆っていること、iii) その際、コアの表面原子 (42 個) 全てに硫黄が配位していること、が単結晶 X 線構造解析により明らかにされている[3]。こうした構造より一回り大きな構造として、 Au_{79} の上下に層を一層足した Au_{115} を金属コアに持ち (図 4(d))、その表面原子 (50 個) 全てに [-S-Au-S] オリゴマーが覆った構造 (図 4(c)) を考えてみると、その化学組成は $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ となり、今回単離されたクラスターの化学組成と一致する。このことから、我々は $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ については図 4(c) に示す幾何構造を取っていると予想している。 $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ については現在、同様なルールに基づき、その幾何構造を検討している最中である。

図 5 に **1-5** の紫外可視吸収スペクトルを示す。今回単離された $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ の吸収スペクトルには、**1**、**2**、**4** と同様に、可視領域にピーク構造が観測された。スペクトル中には、プラズモン吸収に帰属されるピーク (~520nm) は観測されなかった。このことから、 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ は、**1**、**2**、**4** と同様に、小さなクラスター特有の電子構造を有していると考えられる。それに対して、 $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ の吸収スペクトルにおいては、スペクトルがなめらかになり、520nm 付近に弱いピークが観測された。このことは、 $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ においてはプラズモン吸収が発現していることを強く示唆している。こうした結果より、Au:SR クラスターにおいては、 $\text{Au}_{144}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{60}$ と $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ の間のサイズ領域から徐々に電子が集団運動することが可能となり、プラズモン吸収が現れ始めてくると解釈される。

[1] M. Walter, J. Akola, O. Lopez-Acevedo, P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, R. L. Whetten, H. Grönbeck, H. Häkkinen, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., **2008**, *105*, 9157.

[2] Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Niihori, T. Iwasa, K. Nobusada, Phys. Chem. Chem. Phys., **2010**, *12*, 6219.

[3] P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, Science, **2007**, *318*, 418.

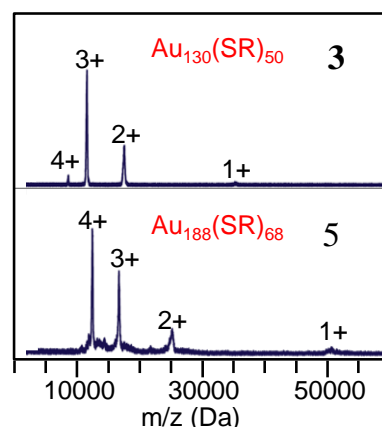


図 3. **3** と **5** の ESI 質量スペクトル。

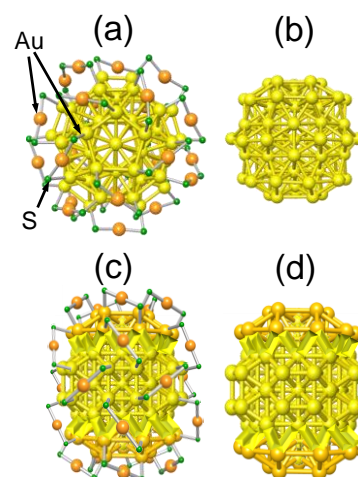


図 4. $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ の (a) 幾何構造と (b) その金属コアの構造[3]。 $\text{Au}_{130}(\text{SR})_{50}$ の (a) 予想構造と (b) その金属コアの構造[3]。

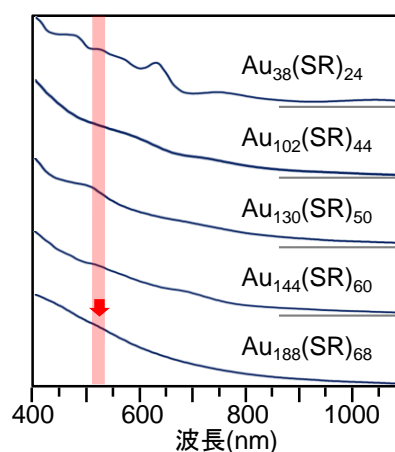


図 5. **1-5** の紫外可視吸収スペクトル。

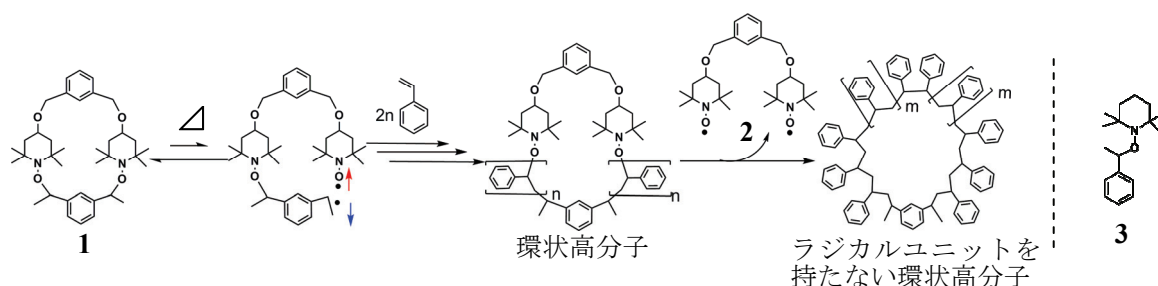
1P078

ニトロキシル系ビラジカルを利用したオレフィン類の環拡大重合反応とその追跡

(名大院理*・名大物質国際研**) ○角谷 亮介*・松下 未知雄*・阿波賀 邦夫**

[序] 近年、さまざまな形を持つ高分子の合成やその物性に注目が集まっている。中でも分子末端を持たない環状高分子は、融点^[1]や粘性^[2]等の物性に線状高分子とは異なる特性が見出され、興味を持たれている。環状高分子の合成法としては直鎖状分子の末端連結法^[3]や、金属触媒を用いた環拡大メタセシス^[4]が用いられているものの、選択性と基質一般性を兼ね備えた効率的な合成法は確立されておらず^[5]、広範な物性の検討には至っていない。

本研究では、多くのオレフィンモノマーに対する汎用性とリビングな重合特性を持つニトロキシルラジカルによる制御・リビングラジカル重合に注目し、2つの重合反応点を持つ環状開始剤 **1** を設計・合成するとともに、これを用いた環拡大リビングラジカル重合による環状ポリスチレンの選択的合成を試みた。



[結果と考察]

[重合] スチレンモノマーと開始剤の比を 1300 : 1 とし、アニソールまたはトルエン溶液中で重合を行い、GPC を用いて反応の追跡を行った。環状開始剤 **1** の他に比較のため、重合反応点を 1 つ持つ線状開始剤 **3** もあわせて検討した。その結果、いずれの場合も生成物の分子量が経過時間に比例して増大することが確認された。アニソール溶液中 100°C で重合した試料の GPC を図 1 に示す。環状開始剤 **1** による重合では、同条件下で線状開始剤 **3** を用いた場合と比べて広い分子量分布が見られた。環状開始剤 **1** の場合、C-ON 結合の開裂により生成するビラジカル種の再結合反応が環状構造のため速く、伸長反応が抑えられる一方、一旦反応が進むと分子量の増大に伴い環状構造の効果が薄れて再結合反応の速度が低下し、成長速度が大きくなるためと考えられる。

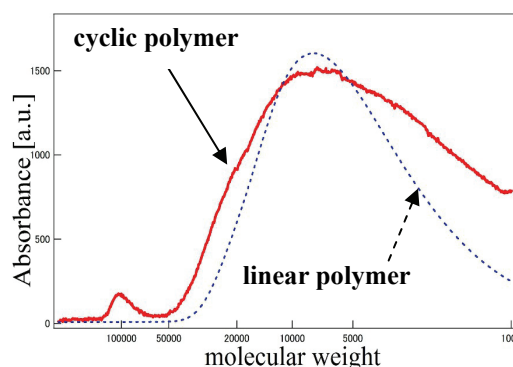


図 1 環状開始剤 **1** または線状開始剤 **3** を用いた重合反応物の GPC 分析

[MALDI-TOF-MS 解析]

環状開始剤 **1** から得られた重合物を MALDI-TOF-MS により解析した結果を図 2 に示す。マトリックス及びイオン化剤には、ジスラノール及びテトラフルオロ酢酸銀をそれぞれ用いた。スチレンモノマー単位である分子量 104 の間隔でピーク群が確認され、これらのピーク群を予想される高分子の同位体パターンと比較することにより解析を行った。開始剤に由来しない熱重合による重合体が繰り返しピーク群内に 5% 程度の割合で確認されたものの、他のピーク群は環状開始剤 **1** に由来する構造を持つ高分子の同位体パターンと良好な一致を示し、環状開始剤 **1** による重合の進行が支持された。また、線状開始剤 **3** を用いて重合した場合とは異なり、環状開始剤 **1** を用いた重合では開始剤に由来する構造を 1 つ持つもの(重合体 **4**)だけでなく、2 つ持つもの(重合体 **7**)、酸素が脱離したものの(重合体 **5**)、ラジカルユニットが脱離した重合反応点を含まないもの(重合体 **6**)も含まれている事が示唆された(図 3)。これらの誘導体は、重合反応の過程で生成した可能性のほか、MALDI-TOF-MS 測定の際に照射されるレーザーの影響で生成した可能性もあり、更なる解析を進めている。一方、重合体 **7** は 1 つの分子に環状開始剤由来の構造を 2 つ持つ 2 倍体、または 2 つの環状高分子で構成されるカテナン型の構造である可能性が示唆される。現在得られた環状高分子から重合活性点を含まない環状高分子の合成を試みている。

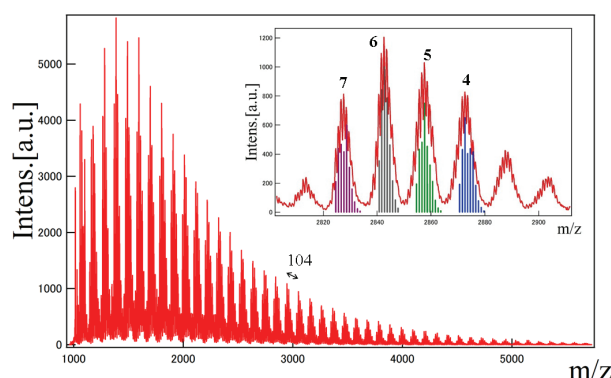


図 2 環状開始剤 **1** を用いた重合生成物の MALDI-TOF-MS と同位体パターンとの比較

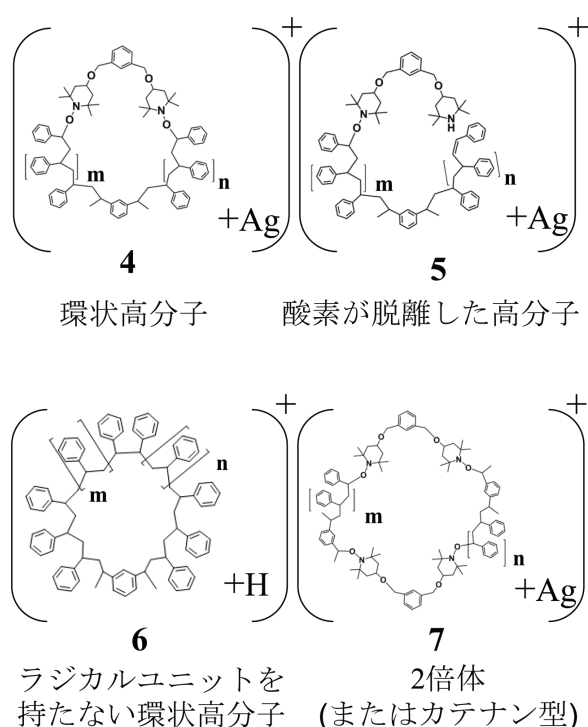


図 3 生成が示唆される高分子の構造

【参考文献】

- [1] A. Takano, Y. Kushida, Y. Ohta, K. Masuoka and Y. Matsushita, *Polymer* **2009**, *50*, 1300.
- [2] G. B. McKenna, G. Hadziioannou, P. Lutz, G. Hild, C. Strazielle, C. Straupe, P. Rempp, A. J. Kovacs, *Macromolecules* **1987**, *20*, 498.
- [3] J. Xu, J. Ye, S. Liu, *Macromolecules* **2007**, *40*, 9103.
- [4] C. W. Bielawski, D. Benitez, R. H. Grubbs, *Science* **2002**, *297*, 2041.
- [5] A. Narumi, S. Zeidler, H. Bargawi, C. Ender, W. H. Binder, *J. Polym. Sci.* **2010**, *48*, 3402.

1P079

ナノプロセッシングによる金ナノ粒子の成長過程とその加熱時間依存性

(千葉大院・融合科学¹, 宇大院・工²)

○栗原 健太¹, 森田 剛¹, 上原 伸夫², 西川 恵子¹

【緒言】 粒径 2 nm 以下の金ナノクラスター水溶液に、熱応答性高分子であるポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) (P-NIPAAm) を加え、加熱・冷却の過程を経ると、粒径数十 nm 程度まで粒子が成長することが上原らによって報告されている¹⁾。この現象はナノプロセッシングと呼ばれ、還元剤を必要とせず、比較的簡便な操作で粒子を成長させることが可能であるため、新たな金ナノ粒子調製法としての利用が考えられている。また、粒径が小さく、可視部に吸収を持たない金ナノクラスターを、プラズモン吸収 (500 nm 付近の光吸収、赤色の呈色) を持つ大きさまで成長させることが可能であるため、現象自体のセンシング等への応用も期待される。

しかし、ナノプロセッシングのメカニズムを解明するための詳細な実験は現在のところ行われていない。そこで、本研究ではナノプロセッシングの加熱時間のみを変化させた試料を調製し、それぞれの試料に対して多角的な手法により、含まれているナノ粒子の総合的な評価を行い、機構解明の足掛かりとなることを目標とした。

【実験】 0.043 g-Au/Lの金ナノ粒子溶液をシリカゲルのカラムに通し、粒径2 nm以下の金ナノクラスターのみを含んだ溶液を調製した。スクリー管を五本用意し、それぞれの容器に上記の溶液1.5 mLと2 wt%のP-NIPAAm水溶液2.5 mLを加えた。湯浴を用いて全ての容器を同時に90 °Cに加熱し、加熱後10分経過毎に一本ずつ取り出した。取り出した容器は氷浴を用いて直ぐに冷却し、ナノ粒子の成長を停止させた。

調製した試料に対し、透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察、小角X線散乱 (SAXS) 測定、紫外可視 (UV-Vis) 吸収測定を行い、各試料中に含まれる金ナノ粒子の評価を行った。TEMはJEM-2100F (JEOL) を使用した。SAXSは高エネルギー加速器研究機構のPhoton FactoryにあるBL-15Aにて測定を行った。

【結果・考察】 図 1 は TEM 観察により得られた、試料中に含まれるナノ粒子の代表的な画像である。図 1(a)に示したような小さな粒子の集合体は加熱時間の短い試料中で観察され、加熱時間 40 分、50 分の試料中では確認されなかった。それに対し、図 1(b)に示したような形の整った大きな粒子は、加熱時間が長くなるにつれて多く観察された。

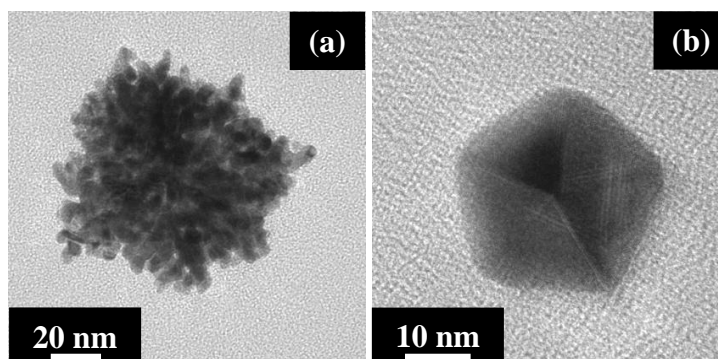


図1 試料中に含まれる代表的なナノ粒子のTEM画像
(a)小さな粒子の集合体 (b)形の整った大きな粒子

この結果から、小さな粒子の集合体は成長の途中段階であり、この形態を経た後に形の整った大きな粒子へと成長していると考えられる。

得られた SAXS パターンに対しフーリエ変換を行い、実空間の情報を持つ距離分布関数 (DDF) を計算した。DDF からは各試料中に含まれる散乱体の最大長を求めた。加熱時間と最大長の関係を図 2 に示す。加熱時間が 10~30 分の試料に比べて、40 分、50 分の試料では最大長が減少している。この最大長の減少から、小さな粒子の集合体から形の整った大きな粒子へと変化する際に、小さな粒子同士が融合し、空隙や表面の凹凸が埋められたことが示唆される。

図 3 に UV-Vis スペクトルを示す。スペクトルを比較すると、加熱時間が長くなるにつれて、530 nm 付近の吸収が増大する傾向が見られた。また、加熱時間 10~30 分の試料では 700 nm 付近にピークが確認された。530 nm の吸収の増大は、融合してプラズモン吸収を持つ大きさまで成長した粒子の数が増加したことが主な要因であると考えられる。また、700 nm のピークは加熱時間の短い試料中でのみ観察されたことから、融合する前の、隣接した状態にあるナノ粒子の吸収によるものであると推測される。

以上の測定結果と、熱応答性高分子の加熱により広がったランダムコイル状態から縮んだグロビュール状へと相変化 (ランダムコイル-グロビュール転移) する性質から、ナノプロセッシングでは、図 4 に示したように、加熱により高分子の相転移が起こり、そこに金ナノクラスターが巻き込まれて集められ (①→②)、金ナノクラスター同士が融合し (②→③)、形の整った大きな粒子へと成長していると考えられる (③→④)。

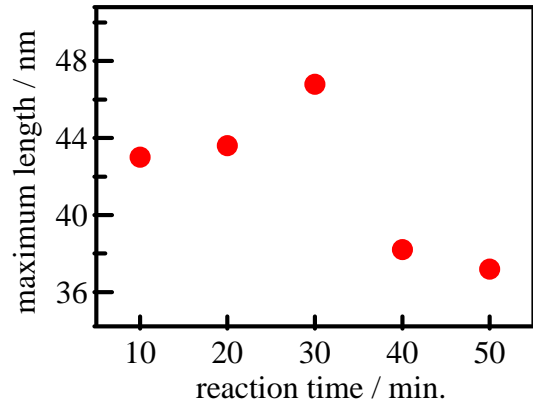


図 2 加熱時間と散乱体の最大長の関係

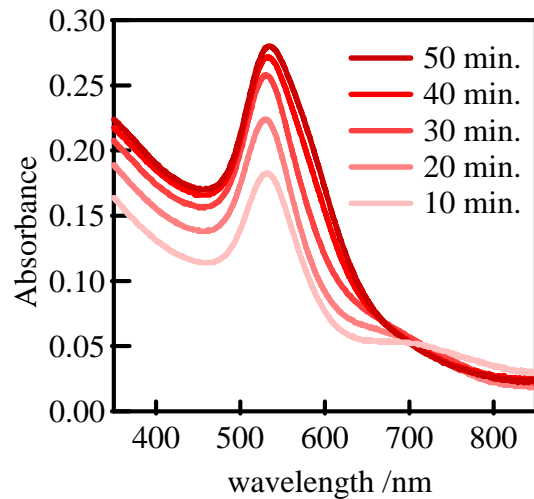


図 3 各加熱時間の UV-Vis スペクトル

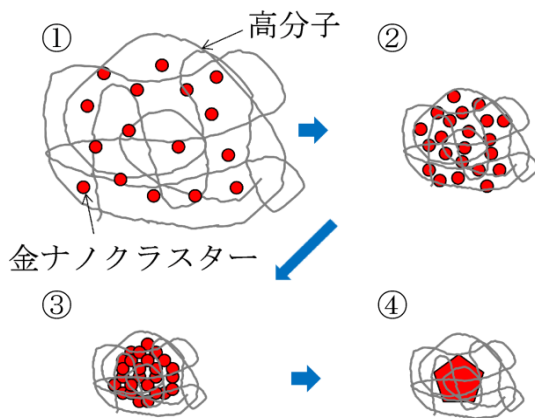


図 4 ナノプロセッシングの機構模式図

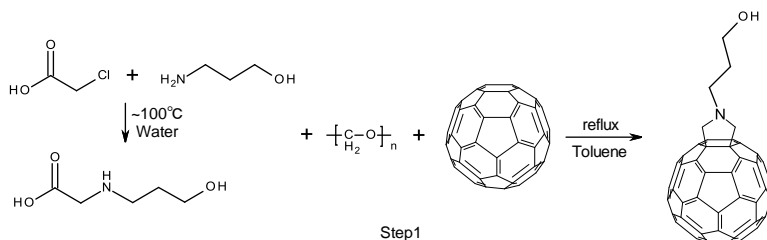
1P080

新奇な両親媒性化合物としての硫酸化フラーレン誘導体の合成とその界面化学的性質

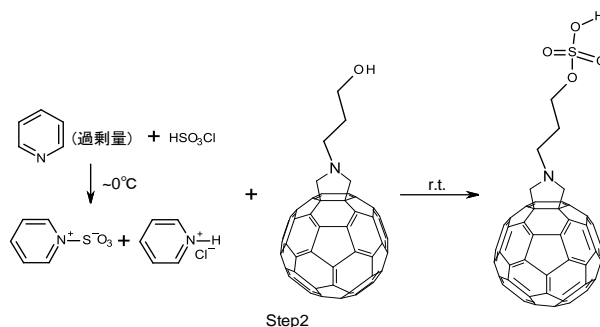
(愛知教育大) ○伊田智洋, 伊藤巧, 三浦浩治, 中野博文, 日野和之

【序】フラーレンは球状骨格を有する炭素の同素体で、すべての炭素原子が共役系を形成するため、特異な光学特性を示す。また、HOMO-LUMO のバンドギャップが 2.6 eV と比較的小さく、電子受容体としてふるまう。これらの特徴から、電子デバイス、特に有機薄膜太陽電池の素子として応用が期待されている。しかしながら、フラーレンは π 電子同士の高い相互作用によって凝集体を形成するため、電子デバイス化においてはその凝集を抑え、配向性の高いフラーレンの集合構造を構築する必要がある。これまで、両親媒性フラーレンの親水基としてヒドロキシ基を用いたラングミュア膜、LB 膜が報告されている。本研究では、より親水性の高い硫酸基を導入した両親媒性フラーレン誘導体を設計・合成した。置換基の効果を比較するため、ヒドロキシ体と硫酸化体のそれぞれについて π -A 曲線を測定した。

【実験】フラーレンに硫酸基を導入する反応は、2 段階で行った。まず、クロロ酢酸と対応するヒドロキシアルキルアミン ($\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$) を水中で反応



させ、N-(n-ヒドロキシアルキル)グリシンを含む水溶液を調製した。これにフラーレン C_{60} とパラホルムアルデヒドを含むトルエン溶液を加え、加熱還流することで N-(n-ヒドロキシアルキル)フラロピロリジン ($\text{C}_{60}\text{NC}_n\text{OH}$) を収率 20 % で単離した。得られた $\text{C}_{60}\text{NC}_n\text{OH}$ をクロロスルホン酸 / ピリジン



ン溶液に溶解後、室温で攪拌することで N-(n-ヒドロキシアルキル)フラロピロリジン-O-スルホン酸 ($\text{C}_{60}\text{NC}_n\text{OSO}_3\text{H}$) を収率 70 % で単離した。単離した化合物は NMR と質量分析により構造および純度を確認した。

$\text{C}_{60}\text{NC}_n\text{OH}$ ($n=3\sim 6$) について、それぞれクロロホルムを展開溶液として水面に展開し、 π -A 曲線を測定した (濃度: $3\times 10^{-4}\sim 6\times 10^{-5}\text{M}$, 展開量: $50\sim 300\mu\text{l}$)。 $\text{C}_{60}\text{NC}_n\text{OSO}_3\text{H}$ ($n=3\sim 6$) はトリエチルアミン塩としてクロロホルムに溶解させて π -A 曲線を測定した。

【結果と考察】一般的なフラーレンの 1,3-双極子環化付加反応は、脱気したトルエン、クロロベンゼンなどのベンゼン系溶媒中でグリシン誘導体とアルデヒドを加熱還流することで行われる。しかし、この方法では目的物を 2 % しか得られなかった。また、複数の化合物(未同定)を副生成物として生じるため、目的物の単離操作が煩雑であったが、系にグリシン誘導体を含む水溶液を共存させることで、収率を 20 % まで向上させることができた。この時、脱気クロロベンゼン中で生成するような副生成物は得られなかった。今回使用したグリシン誘導

体は分子内にヒドロキシ基を有する。したがって、グリシン誘導体を単離する過程で溶媒を除くと、乾固したところで脱水縮合と思われる反応が起こり、単離が困難であった。このため、グリシン誘導体は未反応のヒドロキシアルキルアミンを含んだ状態で反応に使用したが、これがホルムアルデヒドと反応し、還元されることで様々な副生成物を生じた。また、グリシン誘導体の生成時に同時に生じる HCl が環化付加反応を阻害する。系に水が存在することで、ヒドロキシアルキルアミンと HCl が水相に分配されたため副反応が起こらず、比較的高収率で目的物をトルエン相に与えたものと考えられる。

脱水 DMF 中での三酸化硫黄トリメチルアミン錯体によるヒドロキシ基の硫酸化反応ではヒドロキシ基の変換効率が 50 % 以下と低く、さらに DMF 中で硫酸基の構造が一部分解することが ¹H NMR および HPLC のピークシフトから示唆された。そこで DMF を使用せずに、ピリジンとクロロスルホン酸を氷冷下で反応させて得た三酸化硫黄ピリジン錯体を含むピリジン溶液中でヒドロキシ基の硫酸化反応を行い、70 % の収率で目的物を単離した。

C₆₀NC_nOH (n=3~6) のラングミュア膜の π -A 曲線を測定した結果、アルキル鎖の長さに依存した変化は現れなかった。試料が完全に溶解した状態(濃度約 6×10^{-5} M)で、崩壊圧は 55 mN/m となり、一般的な両親媒性分子およびフラーレンの崩壊圧(40 mN/m)と比較して大きな値を示した(図 1(b))。これはヒドロキシ基が水面と比較的強く相互作用していることを示唆している。固体膜領域の直線部分を表面圧 = 0 に外挿して得られる 1 分子あ

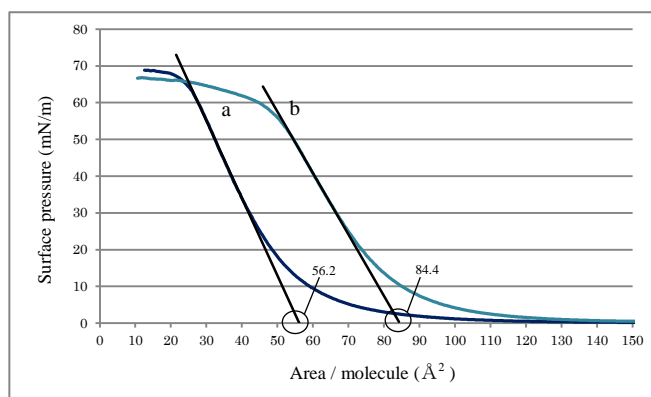


図 1 C₆₀NC₃OH の π -A 曲線
(a)濃度 2.9×10^{-4} M, 展開溶液クロロホルム(50 μ l)
(b)濃度 5.8×10^{-5} M, 展開溶液クロロホルム(300 μ l)

たりの占有面積 A_0 は、 $A_0 = 80 \sim 85 \text{ \AA}^2$ であった。フラーレン骨格の大きさ 86.6 \AA^2 に近い値をとることから、アルキル鎖が水面に対して垂直な方向に並んだ単分子膜を形成していると考えられる(図 2)。一方、分散した状態(濃度約 3×10^{-4} M)では $A_0 = 54 \sim 59 \text{ \AA}^2$ であり、複層膜を形成していることが示唆される(図 1(a))。崩壊圧は 65 mN/m であり、希薄溶液に比べて大きな値をとった。これは溶液中の凝集状態が水面に展開した際にある程度保持されていることを示唆している。C₆₀NC_nOSO₃H (n=3~6) の π -A 曲線は今後測定を重ね、再現性を確認する。

また、今回測定した系の特徴として、表面圧を測るウィルヘルミープレートが表面を圧縮中に、バリアの移動方向に沿って傾いてしまうほど流動性がほとんどなく硬い膜を形成することが分かった。これにより、表面圧が

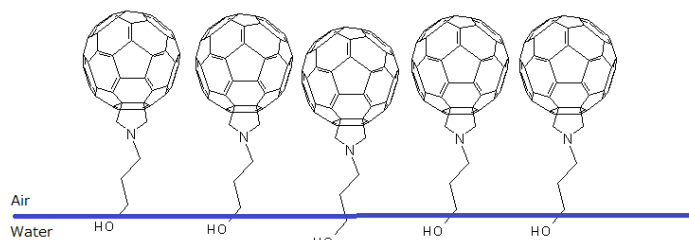


図 2 水面に展開された C₆₀NC₃OH の様子(イメージ)

30 mN/m を超え、固体膜が形成され始めたところでプレートの傾きに由来すると思われるノイズが観測された。ウィルヘルミープレートをトラフの中央に固定し、バリアを両サイドから移動して圧縮することでプレートの傾きを抑え、ノイズを解消することができた。

1P081

キラルチオール置換反応による光学活性三角形銀ナノプレートの合成と

その不斉光学特性

(中央大・理工) ○西田直樹, 小島康裕, 田中秀樹

【緒言】異方性ナノ結晶のひとつである三角形銀ナノプレートは、特定の結晶面が露出した形状を持ち、球状の銀ナノ粒子とは異なる表面プラズモン吸収帯を持つなど、特異的な性質を持つ。我々は以前、還元剤を使用しない三角形銀ナノプレートの光還元による作製法を報告した[1]。一方、光学活性をもった分子で保護された金属ナノ粒子は、分子単体とは異なる新たな光学活性を発現することが知られている。そこで本研究では、三角形ナノプレートと光学活性分子を組み合わせることにより、さらに特異的な光学活性の発現を目指した。具体的には、光学活性を持った三角形ナノプレートをチオール置換反応で合成し、評価を行った。

【実験】硝酸銀と PVP のエタノール溶液に、超高压水銀ランプによる紫外線照射を行うことによって、三角形銀ナノプレートを得た[1]。この溶液に、光学活性分子であるグルタチオン (GSH) のメタノール溶液を Ar ガス置換下で加え、遮光および密閉して一晩攪拌した。得られた生成物を走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 観察、紫外可視吸収スペクトル、円偏光二色性 (CD) スペクトル測定、X 線光電子分光 (XPS) 測定を行い評価した。

【結果と考察】図 1 に GSH 置換反応後の三角形ナノプレート (Ag:SG) の CD スペクトルを示す。350 nm 付近で負、600 nm 付近では正のコットン効果が得られたことが見て取れる。この波長領域は GSH 分子そのものの光学活性波長とは異なることから、GSH を付加することによって三角形ナノプレートに起因する領域に光学活性が誘起されたと考えられる。

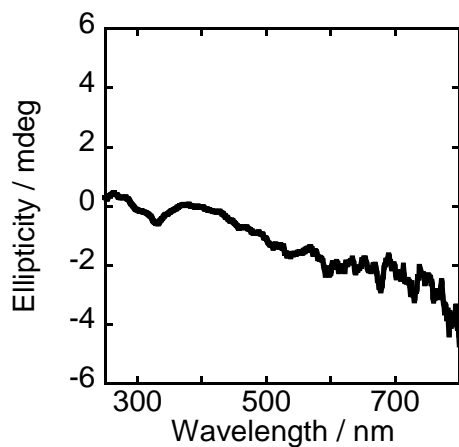


図 1. Ag:SG の CD スペクトル

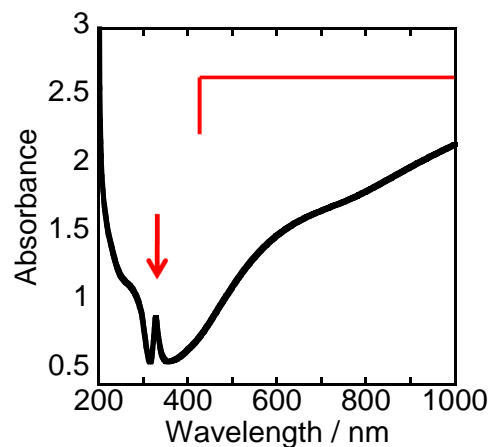


図 2. Ag:SG の吸収スペクトル

次に、図2にAg:SGの吸収スペクトル測定の結果を示す。350 nm 付近に鋭い吸収ピークと400~1000 nmにかけてブロードな吸収が得られた。これらの吸収は三角形ナノプレート特有のプラズモン吸収帯に由来する。これらからGSH置換反応によっても三角形はその形状を保っていることがわかった。さらにこの波長は、図1で得られた三角形ナノプレートのコットン効果の波長とも対応する。このことより、GSH置換反応によって三角形ナノプレートの表面プラズモンバンドに起因するコットン効果が得られたことが示唆される。

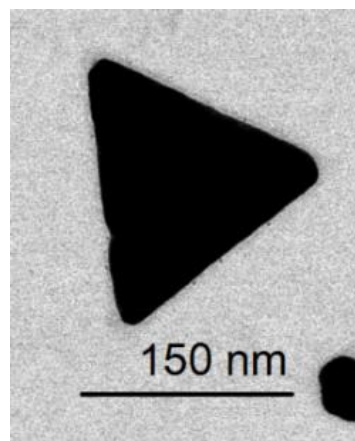


図3. Ag:SGのSTEM像

図3にAg:SGのSTEM像を示す。STEM像を見ると、形状がほぼ正三角形で一辺の長さが150 nm程度の三角形ナノ結晶が見てとれる。この形状はGSH置換反応前の、PVP保護三角形ナノプレートの形状とほぼ同じである。このSTEM像よりGSH置換反応によっても三角形はその形状を保っていることがわかった。

図4にAg:SGのXPSスペクトルを示す。置換反応前のPVP保護ナノプレートではAg 3dの結合エネルギーは367.5 eVに見られているが[1]、今回のAg:SGのAg 3dの結合エネルギーは368.2 eVに見られた。この結合エネルギーは金属銀に対応する。三角形ナノプレートのPVPがGSH置換反応により外れたことが示唆される。さらに、S 2pスペクトルでは、結合エネルギーが162.1 eVに見られた。この結合エネルギーはS-Agとよく一致しており[2]、GSH分子(≥ 164 eV)とは異なる結合エネルギーである。これらのXPSの結果から、三角形ナノプレートのPVPからGSHへの置換反応が成功したことが示唆された。

[1] H. Murayama, N. Hashimoto, H. Tanaka, Chem. Phys. Lett. 482 (2009) 291.

[2] B. Zeng, L. Huang, F. Zhao, L. Hu, J. Electroanal. Chem. 576 (2005) 85.

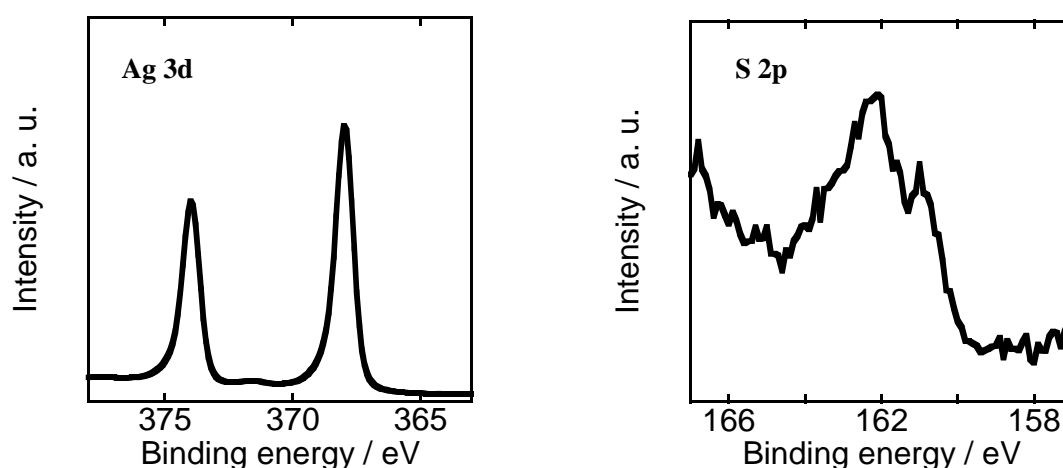


図4. Ag:SGのXPSスペクトル

1P082

protein A を対象とした拡張アンサンブル法 によるフォールディングシミュレーション

(名古屋大学理学研究科 物質理学専攻¹、理学研究科附属構造生物学研究センター²、工学研究科附属計算科学連携教育研究センター³)

○森正統¹、岡本祐幸^{1,2,3}

【序】

タンパク質などの生体高分子の機能を理解することは生命現象を理解する上で、重要である。タンパク質分子は 20 種類のアミノ酸が数珠つなぎに結合した高分子であり、自然の環境下では一定の立体構造をとっている。タンパク質が合成された直後のひも状の状態から天然構造に構造変化していくことをフォールディングと言う。タンパク質分子はフォールディングを行うことにより生体内で有用な機能を発現することができる。したがって、その構造を計算機シミュレーションによって予測することは重要である。しかしながら、生体系のような複雑な系を扱うシミュレーションを行う際には、系が複雑な自由エネルギー曲面を持つことにより、分子シミュレーションはしばしば多くの局所的な自由エネルギー極小状態にとらわれるという問題が起こる。このことが物理量の計算を困難にし、系の緩和を遅くする。

このような問題を解決する方法に拡張アンサンブル法がある。この方法では系の緩和を促すような人工的なアンサンブルを導入し、それに基づいてシミュレーションを行う方法である。この拡張アンサンブル法を用いることで、通常分子動力学シミュレーションよりも効率的に系の状態をサンプリングすることを可能にしている。

【方法】

本研究では、3本の α -helixから構成される protein A (Staphylococcus aureus) を用い、拡張アンサンブル法のひとつであるレプリカ交換分子動力学法 (REMD) による、フォールディングシミュレーションを行った。図 1 に REMD の概念図を示す。

初期構造として、PDB 構造を高温で分子動力学シミュレーションを行った結果得られた特定の構造を持たない伸びた構造を用いた。溶媒効果として Generalized-Born/Surface Area (GB/SA) を導入し、270K から 600K の間でレプリカ数 30 の REMD シミュレーションを各レプリカ当たり 100ns 行った。

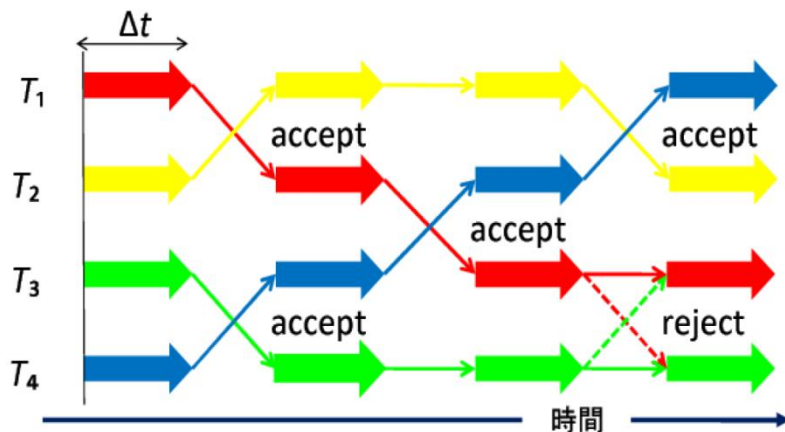


図 1: レプリカ交換のイメージ図。赤、黄、緑、青の矢印がそれぞれのレプリカを表している。

【結果と考察】

図 2 は各温度のエネルギー分布である。隣接する温度のエネルギー分布はよく重なっていることが分かり、レプリカ交換が適切に行われていることが示唆される。二次構造判定 (DSSP) を行ったところ、タンパク質の二次構造の形成は、アミノ酸配列の端の方が α -helix の形成率が高いことが分かった (図 3 参照)。発表当日はその他の解析結果についても示し、protein A の折り畳み機構について議論する。加えて二次構造予測と組み合わせたより効率的な三次構造探索に取り組んだ結果も示す予定である。

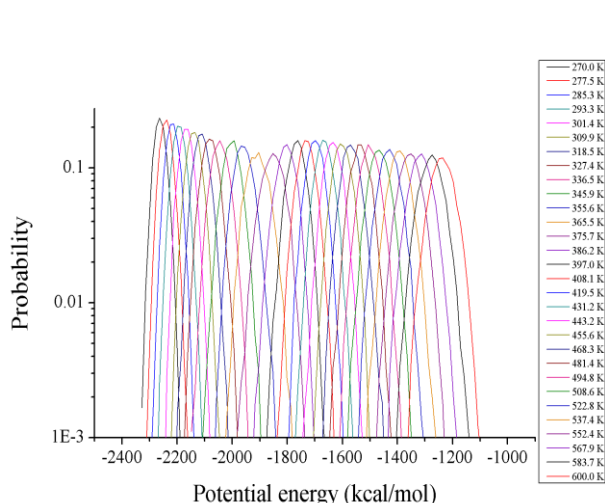


図 2: 各温度におけるエネルギー分布

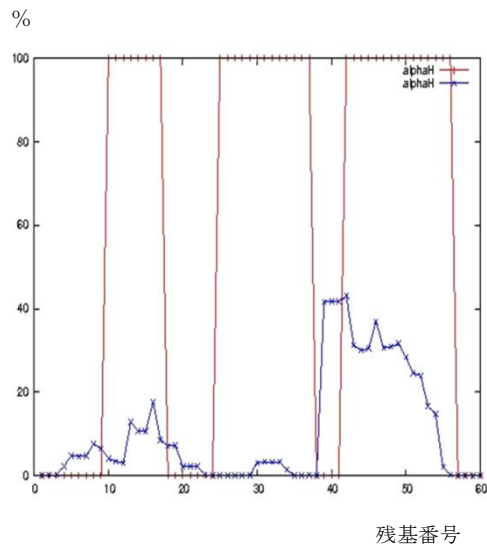


図 3: 二次構造解析による α -helix の形成率

1P083

Anabaena PCC7119 ferredoxin 活性中心のイオン化ポテンシャルの構造依存性
(阪大院理) ○安田 奈都美, 畑ヶ 宇宙, 齋藤 徹, 片岡 祐介, 北河 康隆, 川上 貴資,
山中 秀介, 奥村 光隆

【序】 生体内では様々な酸化還元反応が起こっており、その反応には電子伝達体となる分子やタンパク質が関わっている。Ferredoxin (Fd) は代謝や光合成に関与している電子伝達タンパク質の1つであり、鉄-硫黄クラスターを含有している。そのクラスターに含まれる鉄、硫黄原子の数は Fd の種類によって異なり、[2Fe-2S] Fd、[3Fe-4S] Fd、[4Fe-4S] Fd が存在する。これらのクラスターは Fe^{II} と Fe^{III} を含んでいるため多様な電子状態が考えられるが、生体内に存在する電子状態は酸化状態と還元状態の 2 つの状態に限られる。生体はこの状態をうまく制御することにより、機能を発現させている。従って、これらの酸化還元電位も含めたクラスターの電子状態制御機構は理学的視点のみならず応用という観点からも大変興味深い。本研究では機構解明への第一歩として、クラスターの構造変化がイオン化ポテンシャルにどのような影響を与えるのかを密度汎関数計算により調べた。

【計算したモデル】 本研究では藻類の一種である *Anabaena* PCC7119 に存在する [2Fe-2S] Fd に着目した。この Fd は酸化状態と還元状態のそれぞれの X 線結晶構造が得られている [1]。そこで、酸化型 [2Fe-2S] Fd (PDB ID: 1QT9)、還元型 [2Fe-2S] Fd (PDB ID: 1CZP) の座標を用いて Fig. 1 に示したような 2 つの活性中心モデル構造を構築した。まず、水素結合を含まない

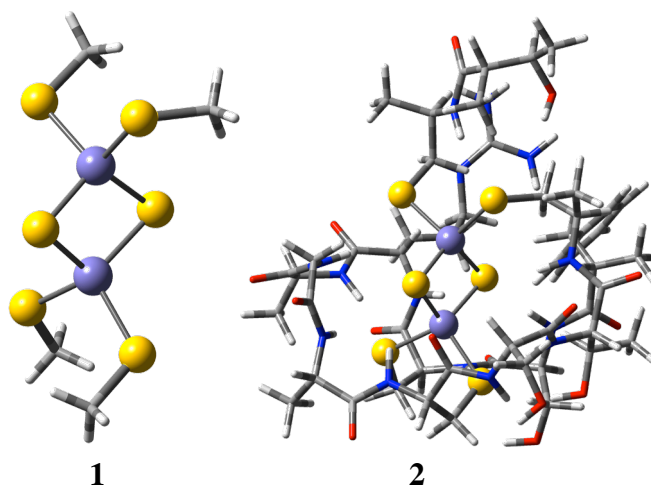


Fig. 1 計算したモデル

モデル(1)として [2Fe-2S] クラスターに配位する Cys 残基をメタンチオールで置換したもの、つぎに水素結合を含むモデル(2)として、水素結合に関与するアミノ酸 13 残基全てを含んだものに対して計算を行った。

【計算方法】 計算手法は UB3LYP を使い、基底関数は Fe, C, N, O, H に関しては 6-31G*、S に関しては 6-31+G* を用いた。酸化状態と還元状態について計算を行い、エネルギーの差から 4 種類のイオン化ポテンシャルを式(1) – (3) を用いて求めた。

$$IP_{O-O} = OX(ox) - OX(red) \quad \dots(1)$$

$$IP_{R-R} = RED(ox) - RED(red) \quad \dots(2)$$

$$IP_{O-R} = OX (ox) - RED (red) \quad \dots(3)$$

ここで構造について酸化型を OX、還元型を RED とし、電子状態について酸化状態を ox、還元状態を red と示す。

【結果】 計算されたイオン化ポテンシャルは、モデル 1 では IP_{O-O} , IP_{R-R} , IP_{O-R} の全てで負の値となり、酸化状態が安定であることを示したが、モデル 2 では IP_{O-O} は負の値、 IP_{O-R} は正の値となり、構造により電子状態の安定性に違いが生じた。また、その絶対値は水素結合の有無により全く異なった (Table 1)。モデル 1 においては、同一の構造でのイオン化ポテンシャルである IP_{O-O} , IP_{R-R} , 異なる構造間でのイオン化ポテンシャルである IP_{O-R} の全てにおいてほとんど同じ値が得られた。これはクラスター部分における構造変化によるエネルギーの違いが酸化状態、還元状態ともにほとんどないことを示している。他方モデル 2 の結果より、どちらの構造においても周辺アミノ酸残基からの水素結合がイオン化ポテンシャルに大きく影響することが明らかとなった。 $[2Fe-2S]$ クラスタは、酸化状態 $[Fe_2S_2(Cys)_4]^{2+}$, 還元状態 $[Fe_2S_2(Cys)]^{3-}$ ともに負電荷を帯びている。鉄-硫黄クラスターはこのように負電荷をもつものが多く、周辺アミノ酸のペプチド結合と、鉄に配位している Cys 残基の硫黄または架橋硫黄とが水素結合することによる、負電荷の中和が重要であると考えられている。モデル 2 において IP_{O-O} の絶対値がモデル 1 に比べ小さくなったのは、水素結合により還元状態がより安定化されることで酸化状態とのエネルギー差が小さくなったためである。これにより電子の授受がより起こりやすくなると考えられる。また、モデル 2 における構造と電子状態によるエネルギーの違いを Fig. 2 に示した。還元状態のエネルギーは酸化型構造と還元型構造で 0.10 eV の差を示した。以上の結果から、タンパク場が無い場合(モデル 1)では、クラスターの構造変化はイオン化ポテンシャルにほとんど影響を及ぼさないが、周辺のアミノ酸残基を加えることにより差異が現れるということが明らかになった。

Table 1 イオン化ポテンシャル [eV]

	モデル 1	モデル 2
IP_{O-O}	-5.40	-0.07
IP_{R-R}	-5.38	
IP_{O-R}	-5.39	0.03

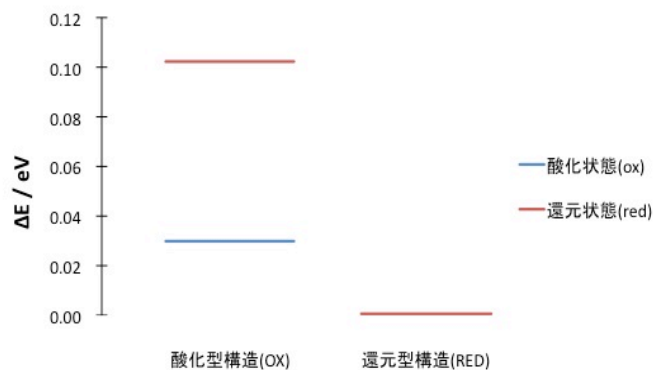


Fig. 2 モデル 2 の構造と電子状態によるエネルギー差

【参考文献】

[1] R. Morales, et al. Biochemistry 38 (1999) 15764.

1P084

分子動力学法による DHFR の構造変位に対する自由エネルギー変化

(金沢大院・自然)

○西村めぐみ，齋藤大明，川口一朋，AcepPurqon，長尾秀美

【序論】ジヒドロ葉酸還元酵素 (DHFR) はニコチンアミドアデニンジヌクレオチドリン酸 (NADPH) を補酵素として、ジヒドロ葉酸 (DHF) をテトラヒドロ葉酸 (THF) に還元する酵素である。この触媒反応によって生成された THF は、生体の DNA 構築においてチミンの生成で基質の役割を果たし、細胞の分裂、成長に重要な役割を果たしている。このことから DHFR は制がん剤のターゲットのタンパク質とされてきた。酵素の機能発現のためには、酵素の構造変位が重要な役割を果たしていることが知られており、この構造変位を理解することが酵素の機能を理解する上で重要な課題である。

DHFR の触媒サイクルでは、DHFR の 10~24 残基の Met20 ループと呼ばれる構造が、closed 状態、open 状態、occluded 状態と構造を変位させることによって、補酵素の NADPH と基質の DHF が DHFR に結合、解離し触媒サイクルが進行すると考えられている [1][2]。この触媒サイクルは初めに、DHFR と NADPH が結合した状態で、Met20 ループが図 1 左図の closed 状態になっている。その後、Met20 ループが図 1 右図の open 状態になり DHF が結合する。またその後に、Met20 ループが closed 状態になることによって DHFR の活性化部位に NADPH と DHF が結合し、NADPH のプτεリン環の C6 原子から DHF の N5 原子に水素が付加され DHF は THF に還元される。次に、Met20 ループが occluded 状態となり、DHFR から NADPH が酸化された NADP^+ が解離する。最後に NADPH が DHFR に結合し、THF が解離することによって触媒サイクルが完了する。本研究では、この一連の触媒サイクルにおいて、DHFR と NADPH が結合している状態に基質 DHF が結合する前後での、Met20 ループの構造変位に対する自由エネルギー曲線を求め、構造安定性に寄与している相互作用について議論する。

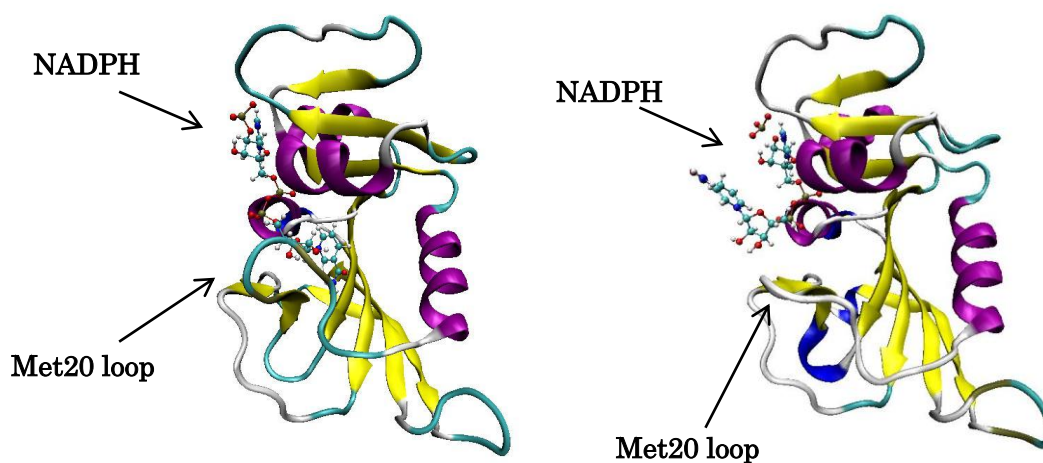


図 1: NADPH が結合している DHFR の構造

(左図: Met20 ループが closed 状態 右図: Met20 ループが open 状態)

【計算方法】

DHFR と NADPH が結合している初期構造には、X 線結晶構造解析から報告されている PDB コードの Met20 ループが closed 状態である 1DRH、Met20 ループが open 状態である 1RA1 の構造を用いた。DHFR は総原子数 2489、総残基数 159 残基、 β シートが 8、 α ヘリックスが 4 のタンパク質である。

Met20 の構造変位による構造安定性を求めるため、アンブレラサンプリング法を用いて自由エネルギー曲線を求める。まず、NEB 法 (Nudged Elastic Band Method) を用いて、Met20 ループの closed 状態、open 状態の中間状態を用意する。NEB 法とは、初期状態と最終状態の間で必要なエネルギーが最も低くなる状態を探し出し、最小エネルギー経路を探索する手法である。初めに、DHFR の Met20 ループが初期の状態 (closed 状態) と最終の状態 (open 状態) を線形補間していくつかの DHFR の構造を作成し、隣り合った構造同士を仮想的なバネでつなぐ。バネでつながれている各中間状態の構造の経路に垂直に働く力の成分、平行に働く力の合力を最小化することによって最小エネルギー経路を探索する。

次に、求めたそれぞれの中間状態から DHFR の構造をサンプリングする。サンプリングした構造から反応座標を RMSD として Weighted Histogram Analysis Method (WHAM 法) を用い、自由エネルギー曲線を求めるため Potential of Mean Force (PMF) を計算し構造の安定性について考察する。

計算プログラムには AMBER10 を用いた。溶媒モデルに GB モデルを用い Born 半径 25 Å、力場には Amberff03 力場を用いた。カットオフ距離 30 Å、SHAKE 法を用いて水素原子を拘束し、温度制御には Langevin dynamics 法を用いて計算を行う。

DHFR の Met20 ループ構造変位に対する自由エネルギー曲線やその構造変位に寄与する相互作用についての考察、また、基質 DHF が結合することによって変化する Met20 ループの構造安定性についての考察など、計算結果については当日発表する。

【参考論文】

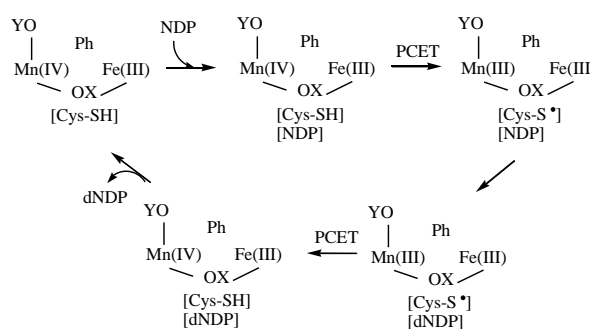
- [1] Michael R. Sawaya and Joseph Kraut, *Biochemistry*, **36**, 586–603 (1997)
- [2] David D. Boehr, et al, *Science*, **313**, 1638 (2006)

Mn/Fe 2 核系 RNR の酸化還元状態の電子状態に関する理論化学計算

(三重大院工) ○吉岡泰規、三谷昌輝

[序] リボヌクレオチドレダクターゼ(RNR)はリボヌクレオチドをデオキシリボヌクレオチドに還元する酵素である。I型 RNR は古くから研究がなされており、R2 二量体にある鉄2核とチロシルラジカルとで電子伝達を行っている。一方、Ic型 RNR では、Mn(IV)/Fe(III)がチロシルラジカルの機能代替を行っていることが最近報告され、その分子構造の X 線構造解析がなされた[1]。Scheme 1 に示すように、リボヌクレオチドは R1 二量体で還元されるが、その際、システインから PCET 機構

によって R2 二量体にある Mn(IV)/Fe(III) 2 核系にプロトンと電子が同時に移動し、システインはラジカルに変化し、触媒作用を示す。Mn と Fe を架橋する OX が、 μ -オキソであるか OH イオンであるかはよく判っておらず、Mn イオンに配位する OY もまた、OH イオンであるか水分子であるかよく判っていない。本研究では、配位子である OX と OY を理論化学計算から明らかにし、各状態の分子構造と電子状態を解明する。



Scheme 1. RNRの触媒機構

[モデリングと計算方法] X 線構造解析(3EE4)をもとに、Glu68、Glu101、Glu167、Glu202 は CH_3COO^- に、His104、His205 はメチルイミダゾールに、Tyr175 はフェノールに、MYR は $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ に置き換えた。Scheme 1 に示す Mn(IV)/Fe(III)状態には、(OX, OY)として、(O^{2-} , OH_2) **1** と (OH^- , OH^-) **2** を選択し、系全体の電荷を中性とした。PCETによって電子とプロトンを受け取った状態には、(OH^- , OH_2) **3** とした。**1**, **2**, **3** に対し高スピン状態(HS)と対応する低スピン状態(LS)を求めた。まず、HS状態を通常の方法で求め、LS状態には、HS状態の非制限解を利用して broken symmetry (BS)に相当する解を求めた。LS状態の電子状態の解析には、自然軌道を用いた。電子状態計算には、hybrid型密度汎関数法である B3LYP法を採用し、基底関数として、Mn と Fe には Wachters の DZ を、それ以外の原子には 6-31G*を用いた。構造最適化では、ペプチド骨格につながる原子は固定し他の全ての原子は最適化した。計算には、Gaussian 03 を使用した。

[結果と考察] Table に示すように、酸化状態に対応する **1** と **2** はともに HS 状態より LS 状態が低エネルギーである。**2** の LS 状態は **1** の LS 状態より 2.1 kcal/mol 高エネルギーである。**1_{LS}** と **2_{LS}** の spin contamination はともに 3.0 に近く、系内に反強磁性的な spin coupling が 3 組存在することを示している。自然軌道解析から電子占有数が 1.0 に対応する孤立したラジカル軌道が鉄原子上に二つ局在していることが判る。すなわち、**1_{LS}** と **2_{LS}** の Mn と Fe の酸化数はそれぞれ Mn(IV)と Fe(III)であり、実験から得られている酸化数と良い対応を示している。**1_{LS}** と **2_{LS}** の最適化構造を Figure に示す。**1_{LS}** の Mn-Fe の原子間距離は 3.352 Å であり、Mn(IV)/Fe(III)に対応する X 線構造の原子間距離の 3.574 Å よりは短くなっているが、**2_{LS}** では

Table 1. Total charges, spin multiplicities, spin contamination, total energies (hartree), relative energies (kcal/mol), spin coupling constants (cm^{-1}), and oxidation states of low and high spin states for three complexes.

	(OX, OY)	($C, 2S + 1$) ^{a)}	$\langle S^2 \rangle_{\text{SC}}$	$E_{\text{tot}} + 4586.0$	ΔE_{rel}	$J_{\text{Mn-Fe}}$	Ox. States
1_{LS}	(O, H ₂ O)	(0, 3)	2.9454	-0.809697	0.0	-76	Mn(IV), Fe(III)
1_{HS}	(O, H ₂ O)	(0, 9)	0.0527	-0.804923	3.00		Mn(IV), Fe(III)
2_{LS}	(OH, OH)	(0, 3)	3.0478	-0.806370	2.09	-8	Mn(IV), Fe(III)
2_{HS}	(OH, OH)	(0, 9)	0.0616	-0.805858	2.41		Mn(IV), Fe(III)
3_{LS}	(OH, H ₂ O)	(0, 2)	4.0291	-1.457024	0.0	-12	Mn(III), Fe(III)
3_{HS}	(OH, H ₂ O)	(0, 10)	0.0435	-1.455998	0.64		Mn(III), Fe(III)

a) Total charge and spin multiplicity.

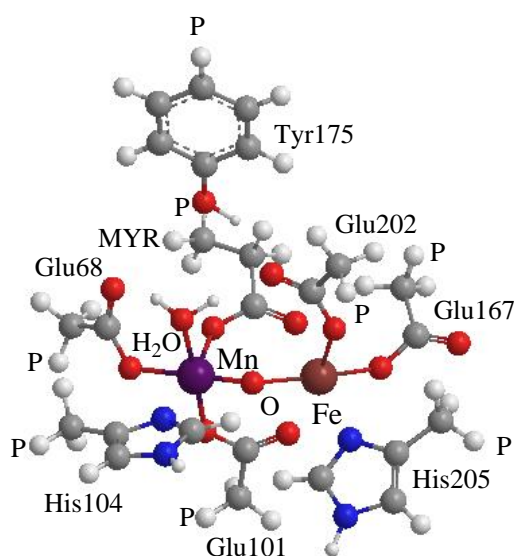


Figure. Optimized geometry of **1_{LS}**. MYR is a myristic acid.

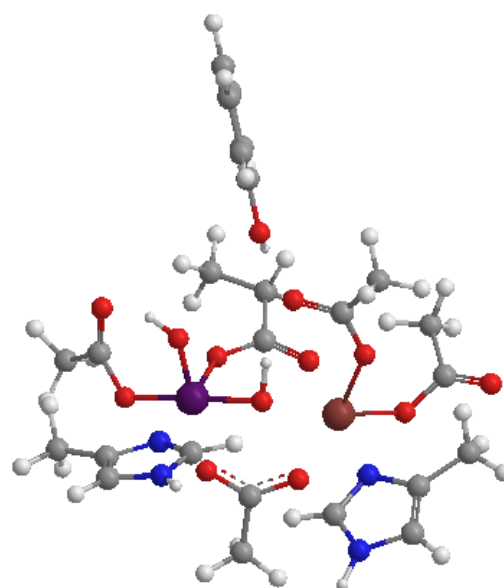


Figure. Optimized geometry of **2_{LS}**.

3.611 Å とわずかに長くなっている。

R1 二量体からの PCET より形成される **3** (OH⁻, H₂O) は、**1** または **2** のどちらからでも得られる可能性がある。**3** も **1** と **2** 同様に、LS 状態が HS 状態よりも安定である。**3_{LS}** の spin contamination は 4.0 であり、4 組の反強磁性的 spin coupling が存在する。自然軌道解析から孤立した一つのラジカル軌道は Fe 原子上に局在しており、Mn と Fe の酸化数が Mn(III) と Fe(III) であることが判る。PCET 機構によって Fe ではなく Mn が還元されている。Mn-Fe の原子間距離は 3.583 Å であり、X 線構造の原子間距離の 3.574 Å とよい一致を示している。

1_{LS} の構造では、Mn に配位する水分子の酸素原子と Glu202 および Tyr175 の酸素原子との距離はそれぞれ 2.760 と 3.331 Å であるが、**2_{LS}** では、3.024 と 4.244 Å である。**3_{LS}** を形成するためのプロトン経路として、**2_{LS}** は **1_{LS}** よりは経路が広く、**2_{LS}** の方が **1_{LS}** より有利な構造をしていると言える。

[参考文献]

[1] C. S. Andersson et al., PNAS, 105, 5633 (2009). PDB ID: 3EE4.

OEC の高解像度 X 線構造における CaMn_4O_5 クラスターの
電子状態に対する構造最適化の効果

(三重大院工) ○市野智也、吉岡泰規

[序] 酸素発生複合体 OEC は光化学系 II で水二分子を酸素分子へ変換する四電子酸化反応を触媒する酵素である。OEC の反応活性部位は 4 つの Mn と 1 つの Ca から成る酸化物クラスターである。その触媒サイクルは S_0 から S_4 までの 5 つの酸化状態を介して進行すると知られている。

OEC の立体構造は今まで 3.5–3.0 Å 分解能の X 線回折実験[1,2]により決定されてきたが、低分解能のために構造の不確かさが目立っていた。例えば、3.5 Å 分解能での X 線構造「ロンドン構造」(PDB id:1S5L)[1]は各 Mn の配位数が充たされておらず、基質水分子も解像されていない。しかし、全ての金属原子と周りのアミノ酸残基が適度に解像されたことで、量子化学計算による触媒機構解明の出発構造として利用された。本年、1.9 Å 分解能での X 線構造(PDB id:3ARC)[3]が新たに決定された。「ロンドン構造」と比較すると、この反応活性部位は CaMn_4O_4 と異なって、図 1 に示すようにオキソ酸素が 1 つ増えた CaMn_4O_5 である。さらに各 Mn は 6 個の配位子によって充たされており、そのうちの 1 つの Mn のみと Ca にそれぞれ 2 つの水分子が配位していることから、これらの水分子が基質水分子である可能性が高い。アスパラギン酸やグルタミン酸は金属原子に対し単座的ではなく二座的に配位結合している。Tyr161 から Asp61 までの水分子による水素結合ネットワークが形成されている。

この新しい X 線構造に基づき、Asp61 や Tyr161 や Arg357 のような CaMn_4O_5 の第二配位子を含めた大きな系を取り扱った理論化学計算はまだない。本研究では、まず S_0 状態を想定した X 線構造そのものの CaMn_4O_5 に対する高スピン(HS)状態の電子状態を明らかにする。次に、 CaMn_4O_5 と水分子を最適化した構造に対する HS 状態と低スピン(LS)状態の電子状態を明らかにする。さらに S_1 と S_2 の電子状態を明らかにする。

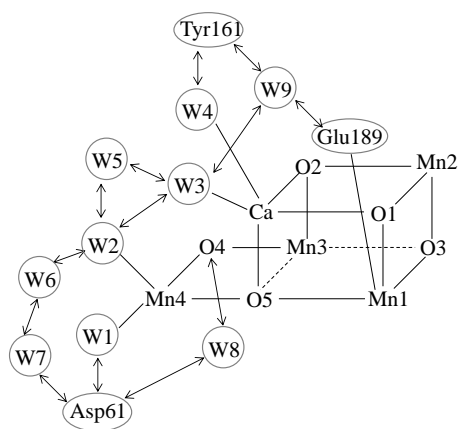


図 1. CaMn_4O_5 クラスター骨格と水分子(W)の概略図。両矢印は水素結合を表す。

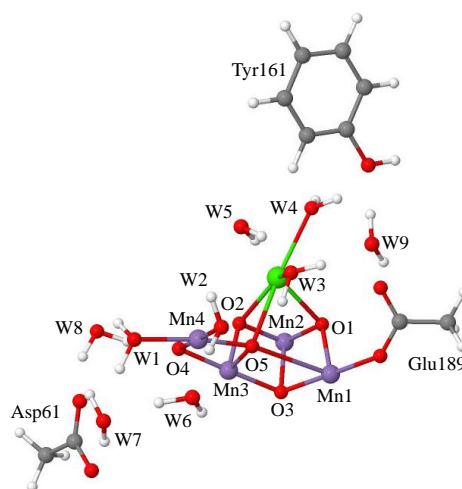


図 2. モデル 2 の CaMn_4O_5 クラスター骨格と水分子(W)の構造。

[計算方法] 計算方法は遷移金属を含む系に有用な結果を与える B3LYP 法に加えて、HS 状態には通常非制限法を、LS 状態には HS 状態の軌道を利用した broken-symmetry 法を適用した。基底関数は Mn に Wachters の DZ を、H、C、N、O、Ca に 6-31G*を用いた。全ての計算には Gaussian09 を使用した。

[結果・考察] 表 1 に S_0 状態を想定したモデル **1** と **2** と **3** における CaMn_4O_5 の電荷とスピン密度を示す。**1** では解像された原子を固定し、水分子として付け加えた水素原子のみを最適化してある。**2** では CaMn_4O_5 と水分子を最適化させた(図 2)。**1** のスピン密度を見ると、オキソ酸素に負のスピン密度が出現し、Mn のスピン密度から Mn の酸化数を明確に決定することができない。最適化された **2** の Mn のスピン密度を見ると、Mn3 のみが 3 に近く、他の 3 つの Mn は 4 に近く、Mn の酸化数は(Mn1, Mn2, Mn3, Mn4)=(III, III, IV, III)である。 S_0 状態の Mn の酸化数は(II, III, IV, IV)または(III, III, III, IV)であると考えられているが、我々の計算結果は後者の酸化数の組みと一致しており、Mn(II)は存在しないと予想される。このように X 線構造中の CaMn_4O_5 と水分子を部分構造最適化することで、個々の Mn の酸化数を明確に決定することができる。LS 状態は HS 状態の **2** を用いてつくられた。Mn のスピン密度から Mn3 は down-spin でなければならず、残りの Mnのうち Mn2 を down-spin に換えたモデルを **3** とする。**3** は **2** よりエネルギー的に 3.73 kcal/mol 安定である。 $\langle S^2 \rangle = 7.861$ の計算値は本来の $\langle S^2 \rangle = 0.75$ と比べて 7.111 も多くずれており、これは Mn 同士による 7 組の反強磁性的スピンカップリングの形成を意味している。

表 1. S_0 状態を想定したモデル **1** と **2** と **3** における CaMn_4O_5 の電荷(ρ)とスピン密度(σ)

	1^a		2^a		3^b	
	ρ	σ	ρ	σ	ρ	σ
Mn1	1.736	3.889	1.726	3.889	1.718	3.855
Mn2	1.696	4.058	1.737	3.935	1.749	-3.879
Mn3	1.631	3.931	1.845	3.094	1.812	-2.963
Mn4	1.590	4.503	1.710	3.913	1.717	3.901
O1	-0.936	-0.218	-0.994	-0.028	-0.975	0.046
O2	-0.949	-0.143	-0.956	-0.067	-0.982	-0.103
O3	-1.087	-0.048	-1.110	0.075	-1.083	0.030
O4	-0.849	-0.570	-0.994	-0.009	-0.976	-0.021
O5	-0.812	-0.637	-1.006	-0.046	-1.001	0.023
Ca	0.722	0.028	0.779	0.020	0.773	0.002

^a (C, 2S+1)=(-1, 16)

^b (C, 2S+1)=(-1, 2)

[参考文献]

- [1] K. N. Ferreira, et al., Science. 303 (2004) 1831-1838. [2] B. Loll, et al., Nature, 438 (2005) 1040-1044.
 [3] Y. Umena, et al., Nature, 473 (2011) 55-60.

分子シミュレーションによるアロステリックタンパク質と DNA 間の特異的相互作用の解析

(豊橋技術科学大学) ○大山達也、野村和哉、栗田典之

【序】

DNA から mRNA への遺伝情報の転写機構は、ラクトースリプレッサー(LacR)のようなアロステリック効果を示すタンパク質により巧みに制御されている。LacR に Fig. 1 のようなリガンドが結合することにより、LacR の構造が大きく変化することが、これまでの実験 [1] で報告されている。LacR のリガンドは、結合による LacR と DNA の結合特性の変化より分類される。インデューサは、LacR に結合することにより LacR と DNA 間の結合を弱め、その結果、LacR と DNA が分離し DNA の転写を活性化させる。一方、アンチインデューサは、LacR に結合することにより、LacR と DNA 間の結合を強め、DNA の転写をより抑制する。先行研究 [2] では、LacR に結合するリガンドの違いによる LacR の構造、及び電子状態の変化を解析し、LacR とリガンド間の結合に重要な LacR のアミノ酸残基、及び LacR

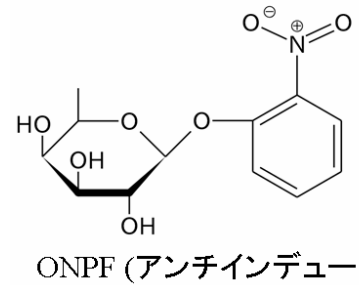
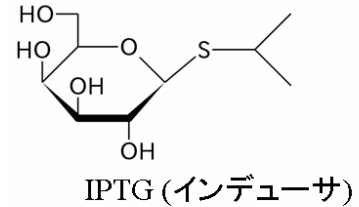


Fig. 1 LacR に結合するリガンド

と DNA 間の結合に重要な LacR のアミノ酸残基と DNA 塩基を明らかにした。しかし、解析する構造を古典分子力学(MM)法のみで決定しており、熱のゆらぎやリガンド結合に伴う LacR の構造の変化(アロステリック効果)を十分に考慮しているとは言い難いものであった。

本研究では、リガンド結合が LacR に与える影響、及びリガンド結合による LacR と DNA 間の結合特性の変化をアロステリック効果を考慮して原子・電子レベルで明らかにする。そのため、インデューサ、あるいはアンチインデューサが結合した LacR-DNA 複合体、及びリガンドが結合していない LacR-DNA 複合体の構造を作成し、分子動力学(MD)計算とフラグメント分子軌道(FMO)法を用い、リガンド結合が LacR と DNA 間の特異的相互作用に与える影響を解析した。

【計算手順】

1. LacR-DNA 複合体の水和構造の作成

本研究の目的を達成するためには、リガンド結合ドメインと DNA 結合ドメインを含み、DNA と結合している LacR の構造が必要である。また、LacR とリガンドの結合にはタンパク質内に存在する水分子(結晶水)が重要な働きをする場合があり、結晶水を含んだ構造の方がより現実的である。これらの条件を満たす構造として、Protein Data Bank に登録された 1EFA の構造を初期構造として採用した。この構造は、LacR-DNA 複合体に ONPF が結合した構造であり、この構造の DNA のリン酸基にカウンターイオンとして Na^+ を付加することで LacR-DNA-ONPF の初期構造とした。さらに、LacR-DNA-ONPF の ONPF を削除した構造を LacR-DNA とし、LacR-DNA-ONPF の ONPF を IPTG に置換した構造を LacR-DNA-IPTG の初期構造とした。これらの 3 つの複合体構造の周囲 9 \AA に水分子を付加し、古典 MD 計算プログラム Amber9 を用い、 300 K で、 10 ns の MD 計算を行い、各複合体の構造変化を比較検討した。また、MD 計算で求めた複数個のスナップショットを MM 計算で最適化し、複合体の水中での最安定構造を決定した。

2. LacR とリガンド及び DNA 間の特異的相互作用の解析

LacR とリガンド間、及び LacR と DNA 間の特異的相互作用を明らかにするため、水和した複合体構造の電子状態を FMO 計算プログラム ABINIT-MP ver 4.3 のマルチレイヤー法を用いて解析した。LacR とリガンド間の電子状態計算では、リガンドとその周囲 5 Å に存在するアミノ酸残基と水分子を電子相関を考慮した MP2/6-31G 法、その他のアミノ酸残基、カウンターイオンを HF/6-31G 法で計算した。一方、LacR と DNA 間の電子状態計算では、LacR の DNA 結合ドメインのアミノ酸残基 (2~61 残基)、DNA、LacR と DNA 間に存在する水分子、及びカウンターイオン周囲 3 Å の水分子を MP2/6-31G 法で扱い、その他のアミノ酸残基を HF/6-31G 法で扱って計算した。なお、DNA は DNA 骨格と DNA 塩基を 1 フラグメントとして計算した。

【結果と考察】

MM で最適化した構造と MD 計算した時の LacR の C α 原子の RMSD を Fig. 2 に示す。この結果より、リガンドと結合していない LacR、及び IPTG と結合している LacR は ONPF と結合している LacR より柔軟であることが明らかになった。これは、ONPF と結合した LacR は DNA と結合した状態で構造を固定化し、DNA と分離しにくい状態になっているものだと考えられる。一方、IPTG と結合した LacR は ONPF と結合した LacR より柔軟であるため、DNA から分離しやすい構造になっていると考えられる。

また、IPTG と結合している LacR の MD 前の構造と MD 後の構造を比較した所、LacR の DNA 結合ドメインの構造が大きく変化していることが明らかとなった(Fig. 3)。MD 前の構造では、Ser31 と Thr34 が DNA のリン酸基と水素結合を形成しているが、MD 後にこれら水素結合は消失している。そのため、Ser31 と Thr34 が LacR と DNA の結合に重要であると考えられる。

これら結果に対する考察、及び電子状態の解析結果は当日のポスターにて発表する。

【参考文献】

- [1] R. Daber, S. Stayrook, A. Rosenberg, M. Lewis, J. Mol. Biol., 2007, 340, 609-619.
- [2] T. Ohyama, M. Hayakawa, S. Nishikawa, N. Kurita, J. Comput. Chem. 2011, 32, 1661-1670.

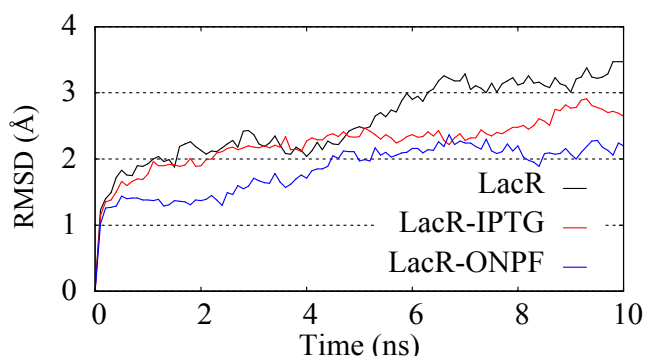


Fig. 2 Change in RMSD between initial structure and MD structure

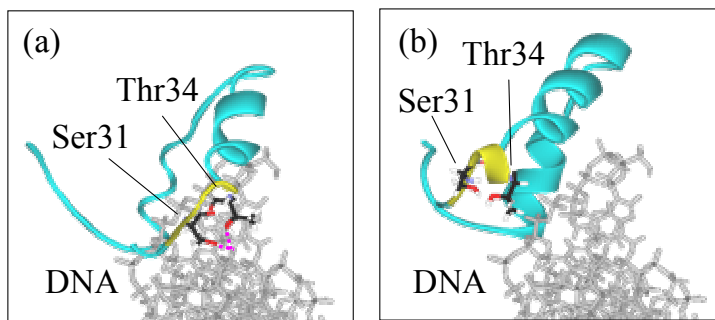


Fig. 3 Structure of DNA and DNA binding domain of LacR in (a) before and (b) after MD.

陰溶媒モデルによる膜蛋白質の
フォールディングシミュレーション
(名古屋大学大学院理学研究科 物質理学専攻^{*}, 理学研究科附属構造生物学研究センター^{**}, 工学研究科附属計算科学連携教育研究センター^{***})

○ 浦野諒^{*}, 岡本祐幸^{*,**,***}

【序】

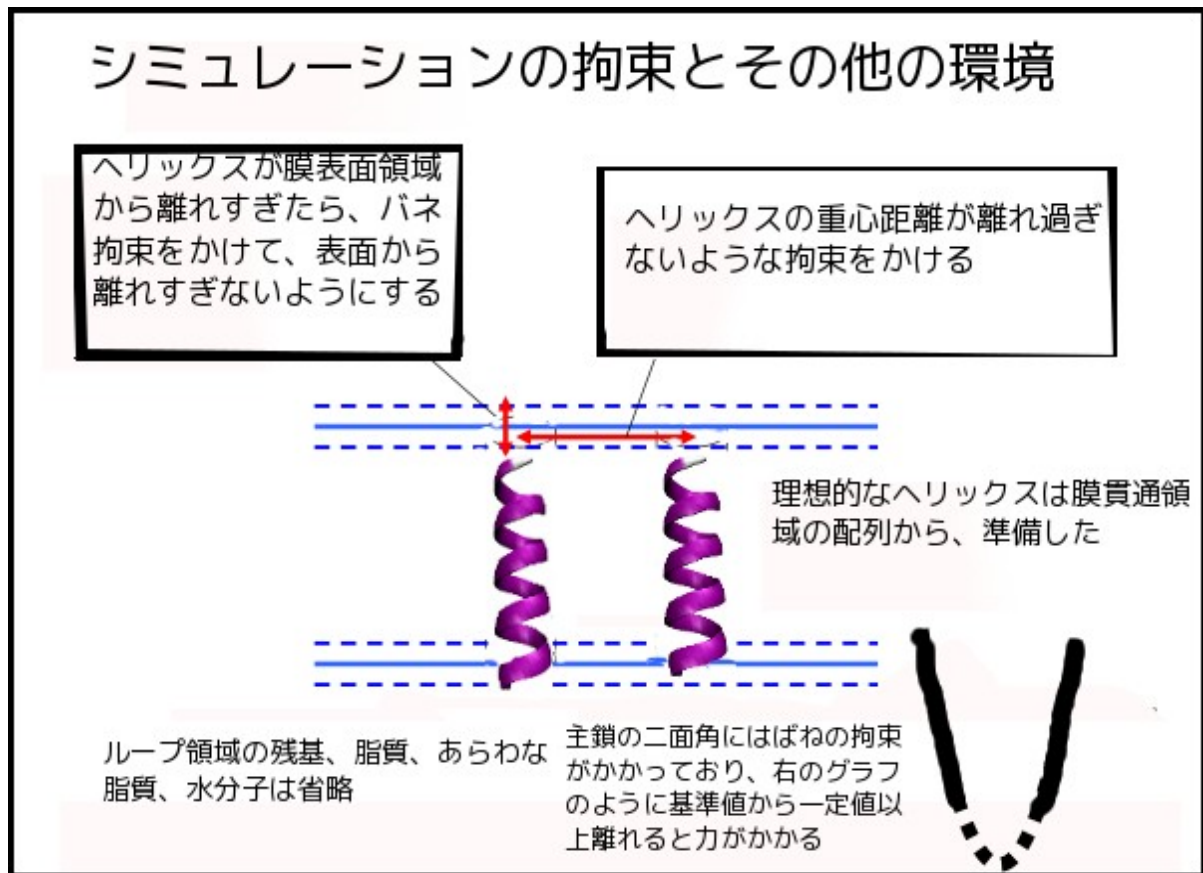
蛋白質には水溶性蛋白質と膜蛋白質の2種類がある。水溶性蛋白質は、水環境中に存在し、その機能を果たすものであり、現在X線結晶構造解析実験などにより決められる蛋白質の立体構造の9割以上がこれである。一方、膜蛋白質は、膜を貫通して存在し、膜の内外の情報伝達の役割などを担っている。しかしながら、自然界では膜に存在するという条件が原因となり、たとえば、膜蛋白質の結晶化や生成などが難しく、その立体構造の決定は実験的に行うことは困難である。実際に、膜蛋白質のデータベースであるPDBTMによると、その登録されている構造の中の比率は2%である。一方、バイオインフォマティクスによるとゲノムの中の約30%が膜蛋白質であるといわれている。すなわち、実験的に決められた構造の数は非常に低い比率であることがわかる。よって、膜蛋白質の立体構造を理論的方法によりシミュレーションをもちいて決定できれば、非常に有効性が高いことが分かる。このようなシミュレーションの先行研究として、小久保・岡本による膜貫通ヘリックスのヘリックス構造を剛体として扱った研究がある[1,2]。今回私達はその手法を拡張し、ヘリックス構造に対して、たわみを許すシミュレーションを行った。

【方法】

対象とする膜蛋白質の中の膜貫通ヘリックス領域の配列から、理想ヘリックス構造を用意し、シミュレーションにより構造を求める。

- 1) シミュレーションの効率を改善するために拡張アンサンブル法の一つであるレプリカ交換モンテカルロ法を用いた。これを行うことにより、蛋白質の構造空間の探索を効率よく行うことができる。
- 2) 溶媒である膜環境を、脂質分子をあらわに用いる方法を使わずに、蛋白質が膜環境に存在する場合生じる蛋白質の動きの制限を拘束で表す陰溶媒として取り

扱った。下図により説明を示す。シミュレーションを行うときにヘリックス構造がたわみやまがりを引き起こすような運動を加えることで、ヘリックス構造の変化を含めたシミュレーションを行った。



【結果と考察】

例として、膜貫通ヘリックスを二つもち実験により構造の決定されている膜蛋白質グリコフォリン A の例をあげる。実験により決定された構造と比較する指標となっている RMSD が 1.8 \AA と近いことにより、自由エネルギー最小の構造は実験構造に近い構造を得た。解析として、シミュレーションから得られた 200K の構造を主成分分析をおこなった。主成分分析により分類した結果として、得られたクラスターの構造は 9 つである。一方、先行研究 [2] ではクラスターは 3 つしかできなかった。さらに得られたクラスターの極小構造が PDB 構造と RMSD 指標でみて十分に近い構造であることも明らかになった。膜貫通ヘリックスの歪みをいれても、近い構造を予測できるということが分かる。

ポスター発表においては他の膜蛋白質の構造に対して、今回の手法を適用した結果も示す予定である。

[1] H. Kokubo and Y. Okamoto, *Chem. Phys. Lett.* **383**, 397-402 (2004).

[2] H. Kokubo and Y. Okamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2571-2585 (2004).

1P089

分子シミュレーションによる芳香族炭化水素受容体と ダイオキシン類間の特異的相互作用の解析

(豊橋技術科学大学大学院¹、東芝研究開発センター²、理化学研究所³)

○宮城慧¹、澤村聡視¹、佐篠和哉¹、村田享士郎¹、石原-菅野美津子²、
伊藤聡³、栗田典之¹

【序】

近年、地球上に様々な環境汚染物質が存在し、様々な生物に悪影響を及ぼしている。その代表である環境ホルモンは、内分泌攪乱物質とも呼ばれ、生体の各器官の働きを調節する情報伝達を担うホルモンの分泌を狂わせる。その代表的な物質としてダイオキシン類があり、その中には、PCDD類、PCDF類など222種類の異性体が存在する。これらの異性体に含まれる塩素原子の数や位置が異なることにより、異性体の毒性が大きく変化することが知られているが、この変化の原因は解明されていない。ダイオキシン類が体内に侵入すると、芳香族炭化水素受容体 (AhR: Aryl hydrocarbon receptor) に結合する。AhRは外来異物が生体内に取り込まれた時に、これらを特異的に結合し、高い親和性で認識し、その情報を核に伝え、代謝酵素の発現を誘導するタンパク質である[1]。しかし、AhRの立体構造、及びAhRとダイオキシン類間の相互作用機構は未解明であり、ダイオキシン類の毒性発現機構を解明する際のボトルネックとなっている。

我々は、これまでに、マウス AhR の LBD (Ligand binding domain)の構造、及びLBDに TCDD (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin) (図 1a) が結合した複合体の水中での安定構造を、分子モデリング手法と古典分子力場法を用いて求めた[2]。また、TCDDの異性体である TrCDD (1,2,4-trichlorodibenzo-p-dioxin)(図 1b)をLBDに結合させた複合体の構造を水中で最適化し、LBDとTCDD/TrCDD間の相互作用の強さを、Ab initio fragment molecular orbital (FMO)法[3]を用いて解析した[4]。その結果を基に、これまでの実験で判明しているTCDDとTrCDDの毒性の違いの原因を、電子レベルで明らかにした。本研究では、AhRと様々なTCDD異性体間の特異的相互作用の相違を明らかにする目的で、生体内での環境をより詳しく考慮し、AhRとTCDD異性体の複合体の安定構造を求めた。その構造を基に、異性体の毒性の違いを、原子・電子レベルで説明することを試みた。

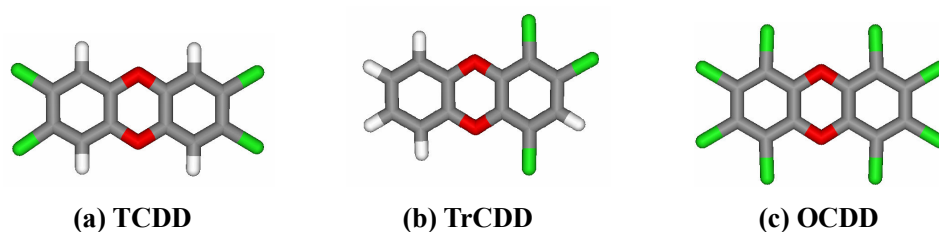


図1 ダイオキシン類の構造の違い (緑：塩素原子、白：水素原子、赤：酸素原子)

【計算手法】

本研究では、ダイオキシン類として、PCDDs (Poly Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins)に属し、毒性がある異性体 7 種類のうち、最も毒性の強い TCDD、毒性のない TrCDD、及び毒性が TCDD の 400 分の 1 しかない OCDD (1,2,3,4,6,7,8,9-octachlorodibenzo-p-dioxin) (図 1c) を採用し、ラット AhR の LBD との結合特性を解析した。

AhR の LBD の構造は、タンパク質の構造予測プログラム MODELLER[5]を用い、このタンパク質に含まれる His 残基のプロトネーションを、周囲の環境 (pKa 値) を考慮して複数個設定し、古典分子力学計算プログラム AMBER9[6]、及び FMO 法[3]を用い、最安定なプロトネーション構造を決定した。更に、タンパク質リガンドドッキングプログラム Autodock 4.2[7]を用い、LBD の構造にダイオキシン類をドッキングし複合体を作成し、その周囲に溶媒水を付加し、複合体の構造を AMBER9 を用い、水中で最適化した。最後に、FMO 計算を用い、LBD の各アミノ酸残基とダイオキシン類間の特異的相互作用を、原子・電子レベルで明らかにした。

【結果と考察】

AhR に各ダイオキシン類をドッキングし、水中で構造最適化した結果を図 2 に示す。TrCDD に関しては、複合体の代表構造が 2 つあり、それぞれ、図 2(b)、2(c)に構造を示す。各リガンドは塩素原子の位置が異なるため、AhR のリガンド結合ポケット内での向き及び位置が異なる。これらの最適化構造の電子状態を FMO 計算で計算し、AhR の各アミノ酸と各ダイオキシン類間の特異的相互作用を、電子レベルで解析した。その結果を基に、どのような構造のダイオキシン類が AhR により強く結合できるかを明らかにした。また、AhR のアミノ酸の中で、結合に重要なアミノ酸を特定した。詳細は当日のポスターで発表する。

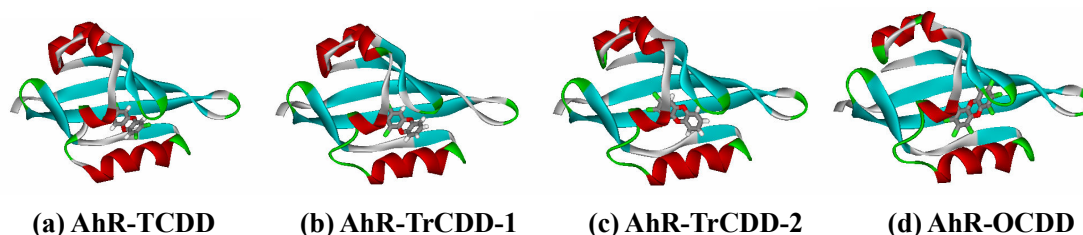


図 2 ラット AhR の LBD とダイオキシン類の複合体の安定構造

【参考文献】

- [1] J. V. Schmidt, *et al.*, *Annu Rev Cell Dev Biol.*, 1996, 12, 55.
- [2] S. Miyagi, *et al.*, *Int. J. Quantum Chem.*, 2011
- [3] K. Kitaura, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 336, 163.
- [4] E. Yoshikawa, *et al.*, *J. Mol. Graph. Model.*, 2010, 29, 197.
- [5] A. Sali, *et al.*, *J. Mol. Biol.*, 1993, 234, 779.
- [6] D. A. Case, *et al.*, *J. Comput. Chem.*, 2005, 26, 1668.
- [7] G. M. Morris, *et al.*, *J. Comput. Chem.*, 2009, 16, 2785.