分子システム研究

平成 24 年度 成果報告書

独立行政法人 理化学研究所 新領域開拓課題 平成25年3月

はじめに

物質は階層構造をなします。この物質階層構造においては高次の層へ行くに従い系 はより多くの分子を含むようになりますが、これらはただ数として集まるのではなく、 互いに連動・協奏・相互作用して低次の系には見られない高い機能を実現しています。 この高次の階層に位置する物質系の性質と機能を解明し、制御し、利用することは物質 科学の大命題です。理化学研究所ではこのような問題意識を共有する研究者が連合し、 平成24~28年度の5年間のプロジェクトとして「分子システム研究」を開始しました。 この研究プロジェクトでは、分子集合体や生体分子系など "単一の性質を示す分子単 体あるいは分子部分が集まり、他と連動・協奏・作用し合うことによって個々では発現 できない構造・性質・機能を発現する物質系"を「分子システム」と定義し、これが実現 している高い機能を解明、制御、利用するために、物理・化学・生物・工学のアクティ ビティを集結した総合研究を推進します。自然科学の総合研究所である理研の強みを最 大限に生かして分野横断的な研究体制を組み、分子集合体や生体分子系を主たる対象に 物質合成・創製と計測・理論の両面から研究を強力に推進します。具体的には、(1) 観測と理論によって分子システムの基礎過程を"理解する"解析チーム、(2)分子集 合体の構築と評価を通して分子システムを"操る"制御チーム、(3)生理的に重要な タンパク質を中心に生体分子系の構造・機能を研究することによって分子システムを "学ぶ"生体チーム、(4)それらから得られる知見や戦略を融合して新規な人工的分 子システムを創成して"利用する"融合チームの4つのチームで研究を推進し、相互に 連関しながら新しい物質科学を開拓します。またわれわれは、理研において研究を強力 に推進するだけでなく、同時に全国の研究者と結んで研究ネットワークの形成をはかる ことが重要だと考えています。そのため、分子システム研究には現在6つの大学・研究 機関の高いアクティビティをもつ研究者にも参加していただいています。その意味で、 この「分子システム研究」は、基礎学術から応用基礎までを縦断的に結んだ融合研究に よって物質科学研究の新しい潮流を生み出そうとする研究プロジェクトです。

このたび初年度である平成24年度の研究報告書を作成いたしました。本報告をご 高覧の上、ご指導ならびにご助言を下さるようにお願い申し上げます。

> 新領域開拓研究「分子システム研究」グループ代表者 独立行政法人理化学研究所 主任研究員

田原太平

目 次

Ι.	メンバーリスト・・・・・・・・・・・・・・・・	1
П.	シンポジウム・セミナー・・・・・	9
Ш.	研究成果・・・・・	27
IV.	業績リスト・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	129
V.	解説・記事等・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	157

I. メンバーリスト

分子システム研究

メンバーリスト

(平成25年3月現在)

分子システム解析チーム (チームリーダー:田原 太平)

田原 太平	主任研究員	(田原分子分光研究室)
大澤 正久	専任研究員	(田原分子分光研究室)
竹内 佐年	專任研究員	(田原分子分光研究室)
山口 祥一	專任研究員	(田原分子分光研究室)
石井 邦彦	研究員	(田原分子分光研究室)
二本柳 聡史	基幹研研究員	(田原分子分光研究室)
乙須 拓洋	基礎科学特別研究員	(田原分子分光研究室)
藤澤 知績	基礎科学特別研究員	(田原分子分光研究室)
服部 達哉	特別研究員	(田原分子分光研究室)
WEI, Zhengrong	特別研究員	(田原分子分光研究室)
CHENG, Chao-Han	特別研究員	(田原分子分光研究室)
GHOSH, Subhadip	特別研究員	(田原分子分光研究室)
ADHIKARI, Aniruddh	訪問研究員	(田原分子分光研究室)
MYALITSIN, Anton	訪問研究員	(田原分子分光研究室)
SINGH, Prashant Chand	dra 国際特別研究員	(田原分子分光研究室)
SARTIN, Matthew Mccul	llough 国際特別研究員	(田原分子分光研究室)
KUNDU, Achintya	国際プログラムアソシエイ	、ト (田原分子分光研究室)
倉持 光	大学院生リサーチアソシコ	ニイト (田原分子分光研究室)
松崎 維信	大学院生リサーチアソシコ	ニイト (田原分子分光研究室)
BHATTACHARYA, Sukanya	a 実習生	(田原分子分光研究室)
HUANG, Yu-Hsuan	実習生	(田原分子分光研究室)
杉田 有治	主任研究員	(杉田理論分子科学研究室)
李 秀栄	基幹研研究員	(杉田理論分子科学研究室)
八木 清	研究員	(杉田理論分子科学研究室)
ANDREI, Pisliakov	協力研究員	(杉田理論分子科学研究室)
小林 千草	協力研究員	(杉田理論分子科学研究室)
小串 典子	協力研究員	(杉田理論分子科学研究室)
PAI-CHI, Li	特別研究員	(杉田理論分子科学研究室)
二島 渉	特別研究員	(杉田理論分子科学研究室)
小室 靖明	大学院生リサーチアソシエイ	ト (杉田理論分子科学研究室)
渡部 茂久	研修生	(杉田理論分子科学研究室)

金 有洙	准主任研究員	(Kim 表面界面科学研究室)
清水 智子	基幹研研究員	(Kim 表面界面科学研究室)
今田 裕	特別研究員	(Kim 表面界面科学研究室)
南谷 英美	基礎科学特別研究員	(Kim 表面界面科学研究室)
JUNG, Jaehoon	国際特別研究員	(Kim 表面界面科学研究室)
OH, Junepyo	基礎科学特別研究員	(Kim 表面界面科学研究室)
LIM, Hyunseob	特別研究員	(Kim 表面界面科学研究室)
ZHU, Liping	国際プログラムアソシエイト	(Kim 表面界面科学研究室)
竹本 整司	大学院生リサーチアソシエイト	(Kim 表面界面科学研究室)
YANG, Hyunjin	大学院生リサーチアソシエイト	(Kim 表面界面科学研究室)
大宮 拓馬	国際プログラムアソシエイト	(Kim 表面界面科学研究室)
今井 みやび	実習生	(Kim 表面界面科学研究室)
上治 寛	実習生	(Kim 表面界面科学研究室)
柚木 清司	准主任研究員	(柚木計算物性物理研究室)
白川 知功	基礎科学特別研究員	(柚木計算物性物理研究室)
Badaut, Vivien	特別研究員	(柚木計算物性物理研究室)
渡部 洋	特別研究員	(柚木計算物性物理研究室)
Yan, Sun	国際プログラムアソシエイト	(柚木計算物性物理研究室)

分子システム制御チーム (チームリーダー:加藤 礼三) 加藤 礼三 主任研究員 (加藤分子物性研究室) 大島 勇吾 専任研究員 (加藤分子物性研究室) 研究員 山下 穣 (加藤分子物性研究室) 崔 亨波 基幹研研究員 (加藤分子物性研究室) Abdel Jawad Majed 国際特別研究員 (加藤分子物性研究室) 圓谷 貴夫 特別研究員 (加藤分子物性研究室) (加藤分子物性研究室) 山本 浩史 客員主幹研究員 田嶋 尚也 客員研究員 (加藤分子物性研究室) 山本貴 客員研究員 (加藤分子物性研究室) 高田 昌樹 主任研究員 (高田構造科学研究室) 加藤 健一 専任研究員 (高田構造科学研究室) 大隅 寛幸 専任研究員 (高田構造科学研究室) 小曽根 崇 特別研究員 (高田構造科学研究室) 金榮勲 国際プログラムアソシエイト (高田構造科学研究室) 金 廷恩 客員研究員 (高田構造科学研究室) 水野 伸宏 客員研究員 (高田構造科学研究室)

分子シスラ	⁼ム生体チーム	(チームリーダー:城	宜嗣)
城 宜嗣	主任	£研究員	(城生体金属科学研究室)
中村 寛	夫 專伯	£研究員	(城生体金属科学研究室)
久野 玉	雄 專任	£研究員	(城生体金属科学研究室)
杉本 宏	専伯	£研究員	(城生体金属科学研究室)
當舍 武	彦 専伯	£研究員	(城生体金属科学研究室)
久保 稔	研究	行員	(城生体金属科学研究室)
直江 洋	一 特別	刂研究員	(城生体金属科学研究室)

土井 章弘	特別研究員	(城生体金属科学研究室)
佐藤 希美	大学院生リサーチアソシエイト	(城生体金属科学研究室)
YOUNG, David	国際プログラムアソシエイト	(城生体金属科学研究室)
寺坂瑛理奈	特別研究員	(城生体金属科学研究室)
石井 頌子	研修生	(城生体金属科学研究室)
大西 亮介	研修生	(城生体金属科学研究室)
南 皓輔	研修生	(城生体金属科学研究室)
米倉 功治 眞木 さおり 渡邊 真宏 影山 裕子 田中 庇衣子	准主任研究員 研究員 (タン 研究員 技官 技官	 (米倉生体機構研究室) パク質結晶構造解析研究グループ) (米倉生体機構研究室、産総研) (米倉生体機構研究室)
山十 까私丁	12日	(不后生)(於時如九生)

分子システム融合チーム (チームリーダー:前田 瑞夫)

前田	瑞夫	主任研究員	(前田バイオ工学研究室)
尾笹	一成	專任研究員	(前田バイオ工学研究室)
細川	和生	專任研究員	(前田バイオ工学研究室)
宝田	徹	專任研究員	(前田バイオ工学研究室)
座古	保	專任研究員	(前田バイオ工学研究室)
藤田	雅弘	專任研究員	(前田バイオ工学研究室)
金山	直樹	基幹研研究員	(前田バイオ工学研究室)
小笠原	〔 慎治	客員研究員	(前田バイオ工学研究室)
武政	誠	客員研究員	(前田バイオ工学研究室)
秋山	好嗣	協力研究員	(前田バイオ工学研究室)
SÖRGJI	ERD, Karin	特別研究員	(前田バイオ工学研究室)
BU, To	ong	国際プログラムアソシエイト	(前田バイオ工学研究室)
平峯	勇人	連携大学院生	(前田バイオ工学研究室)
吉田	知識	連携大学院生	(前田バイオ工学研究室)
鹿川	裕翔	連携大学院生	(前田バイオ工学研究室)
田中	克典	准主任研究員	(田中生体機能合成化学研究室)
PRADI	PTA, Ambara Rac	hmat 特別研究員	(田中生体機能合成化学研究室)
筒井	歩	特別研究員	(田中生体機能合成化学研究室)
岩田	隆幸	研修生	(田中生体機能合成化学研究室)

外部研究機関

KEK 物質構法	造科学研究所 (グル	ープリーダー:熊井	玲児)
熊井 玲児	教授	(KEK	物構研)
村上 洋一	教授	(KEK	物構研)
中尾 裕則	准教授	(KEK	物構研)
小林 賢介	研究員	(KEK	物構研)
高橋 由香	利 研究員	(KEK	物構研)
中尾 朗子	副主任研究	ぞ員 (総合	↑科学研究機構)

分子科学研究所グループ(グループリーダー:小杉 信博)

小杉	信博	教授	(光分子科学第三研究部門)
長坂	将成	助教	(光分子科学第三研究部門)
山根	宏之	助教	(光分子科学第三研究部門)
大東	琢治	助教	(極端紫外光研究施設)
湯沢	勇人	IMS フェロー	(光分子科学第三研究部門)
新井	秀実	博士研究員	(極端紫外光研究施設)
望月	建爾	大学院生	(総合研究大学院大学)
LELOU	P, Valentin	国際インターンシップ院生	(光分子科学第三研究部門)

京都大学グループ (グループリーダー:時任 宣博)

a)	· 有機元素化学	サブ	ゲ	ルー	プ
u,		/ /	/ /		/

時任	宣博	教授	(有機元素化学研究領域)
笹森	貴裕	准教授	(有機元素化学研究領域)
水畑	吉行	助教	(有機元素化学研究領域)
吾郷	友宏	助教	(有機元素化学研究領域)
三宅	秀明	研究員	(有機元素化学研究領域)
菅又	功	研究員	(有機元素化学研究領域)
b)構造	有機化学サブグル	<i>~</i> ープ	
村田	靖次郎	教授	(構造有機化学研究領域)
若宮	淳志	准教授	(構造有機化学研究領域)
村田	理尚	助教	(構造有機化学研究領域)
黒飛	敬	研究員	(構造有機化学研究領域)

東京工業大学グループ (グループリーダー:藤井 正明)

藤井	正明	教授	(資源化学研究所分光化学部門)
石内	俊一	助教	(資源化学研究所分光化学部門)
宮崎	充彦	助教	(資源化学研究所分光化学部門)
SOHN,	Woon Yong	JSPS 博士課程特別研究員	(資源化学研究所分光化学部門)

大阪大学グループ (グループリーダー:水谷 泰久)

水谷	泰久	教授	(阪大院理水谷研究室)
石川	春人	講師	(阪大院理水谷研究室)
水野	操	助教	(阪大院理水谷研究室)
下尾	祐未	大学院生	(阪大院理水谷研究室)
中谷	圭祐	大学院生	(阪大院理水谷研究室)
山田	健太	大学院生	(阪大院理水谷研究室)
大友	章裕	大学院生	(阪大院理水谷研究室)
左海	岳	大学院生	(阪大院理水谷研究室)
東野	飛鳥	大学院生	(阪大院理水谷研究室)
加来	祥太郎	学部生	(阪大院理水谷研究室)
中嶋	亜侑美	学部生	(阪大院理水谷研究室)
名倉	あさ美	学部生	(阪大院理水谷研究室)
宮本	光紘	学部生	(阪大院理水谷研究室)
山脇	竹生	学部生	(阪大院理水谷研究室)

東北大学グループ (グループリーダー:山下 正廣) 山下正廣 教授 (東北大学大学院理学研究科化学専攻)

円 一 工 庾	1717	
加藤恵一	助教	(東北大学大学院理学研究科化学専攻)
米田忠弘	教授	(東北大学多元物質科学研究所)

-8-

Ⅱ. シンポジウム・セミナー

平成24年度

分子システム研究第1回春季研究会

日程: 平成 24 年 5 月 22 日(火)~23 日(水)

会場:浜名湖ロイヤルホテル

主催:独立行政法人 理化学研究所

田原分子分光研究室

-12-



-14-

「分子システム研究」第1回春合宿 プログラム

2012 年 5 月 22 日 (火) -23 日 (水) 於 浜名湖ロイヤルホテル

(静岡県浜松市西区雄踏町山崎 4396-1)

***** 2012.5.22 (火) *****

- 12:30-13:00 受付
- 13:00-13:10 開会挨拶
- 13:10-13:20 宿泊、全体のスケジュール等説明
- 13:20-13:50 0-1 崔 亨波 (加藤分子物性研究室) 「超高圧下におけるジチオレン金属錯体の電気的性質」
- 13:50-14:20 0-2 小曽根 崇 (高田構造科学研究室) 「放射光構造科学による水素吸蔵のための分子デザイン」
- 14:20-14:50 0-3 清水 智子 (Kim 表面界面科学研究室) 「フッ化フラーレン2次元超構造の形成と電子状態の解明」

休憩(20分)

- 15:10-16:10 0-4 田中 克典 (田中生体機能合成化学研究室) 「有機合成化学者の研究が本当に生物学や医療診断分野に貢献できるのか」
- 16:10-16:40 0-5 金山 直樹 (前田バイオ工学研究室) 「DNA で躾るナノ粒子」

休憩(20分)

17:00-18:00 自由討論

夕食(18:00-20:00)

20:00-22:00 ポスターセッション

***** 2012.5.23 (水) *****

朝食(7:00-9:20)

【午前の部】

9:20-10:20 0-6 杉田 有治 (杉田理論分子科学研究室) 「理論計算による分子システム研究」

休憩(20分)

- 10:40-11:00 0-7 野村 光城 (加藤分子物性研究室) 「白金 dmit 錯体塩を用いた新規な分子性導体の開発」
- 11:00-11:20 0-8 須田 理行 (加藤分子物性研究室) 「自己組織化プロセスを利用した単分子膜モット FET の開発」
- 11:20-11:40 0-9 南谷 英美 (Kim 表面界面科学研究室)
 「分子対称性が生みだす特殊な電子相関効果一吸着分子における SU(4)近藤効果」
- 11:40-12:00 0-10 小笠原 慎治 (前田バイオ工学研究室) 「光応答性核酸による遺伝子発現制御」

昼食(12:00-13:20)

【午後の部】

- 13:20-13:50 0-11 石井 邦彦 (田原分子分光研究室) 「新しい蛍光相関分光法による生体分子システムの揺らぎ解析への アプローチ」
- 13:50-14:20 0-12 白川 知功 (柚木計算物性物理研究室) 「ミオグロビン中の鉄イオンの電子状態 一物性理論からのアプローチー」

休憩(20分)

- 14:40-15:10 0-13 杉本 宏 (城生体金属科学研究室) 「金属タンパク質の構造から生命現象を探る」
- 15:10-15:40 0-14 渡邊 真宏 (米倉生体機構研究室) 「細菌のイオン共役型エネルギー供与体の構造基盤研究」
- 15:40-15:50 閉会の辞

ポスター発表

- P-1 「フェムト秒ラマン分光を用いた反応分子の実時間構造追跡」 田原分子分光研究室 竹内佐年
- P-2 「ヘテロダイン検出和周波発生の液体界面への応用」 田原分子分光研究室 山口祥一
- P-3 「帯電した界面における水の構造とホフマイスター系列」 田原分子分光研究室 二本柳聡史
- P-4 「二次元蛍光寿命相関分光で観るシトクロム c のマイクロ秒
 構造移転ダイナミクス」
 田原分子分光研究室 乙須拓洋
- P-5 「時間分解蛍光分光によるハイドロゲル中の水のダイナミクスの研究」 田原分子分光研究室 服部達哉
- P-6 「紫外共鳴フェムト秒誘導ラマン分光によるイエロープロテイン発色団の 超高速励起状態構造ダイナミクスの観測」 田原分子分光研究室 倉持光
- P-7 「気液界面における振動和周波発生の機構と分子の中心対称性」 田原分子分光研究室 松崎維信
- P-8 「糖鎖認識の立体構造ダイナミクスと生命の高次機能」 杉田理論分子科学研空室 李秀栄
- P-9 「Construction of Photon STM/NC-AFM」 Kim 表面界面科学研究室 今田裕
- P-10 「π 共役系分子膜の STM 観測及び物性制御」Kim 表面界面科学研究室 今井みやび
- P-11「有機超伝導トランジスタ」分子科学研究所山本浩史
- P-12 「π-d系分子性導体λ-(BETS)₂FeCl₄のスピン誘起絶縁化機構」 加藤分子物性研究室 大島勇吾

- P-13 「生分解性ポリエステル分解酵素の結晶構造」 城生体金属科学研究室 久野玉雄
- P-14 「一酸化窒素還元酵素の構造と機能:呼吸酵素における機能変換の仕組み」 城生体金属科学研究室 當舎武彦
- P-15 「病原菌由来ヘムトランスポーターによる鉄獲得戦略」 城生体金属科学研究室 直江洋一
- P-16 「病原細菌のヘム鉄感知の分子機構解明」 城生体金属科学研究室 土井章弘
- P-17 「生体の作動機構をより高い分解能で"見る"/
 Higher-Resolution Biological Structures from Various Sample Forms by Electron and X-Ray Imaging
 米倉生体機構研究室 米倉功治
- P-18
 「DNA 担持ナノ粒子の特性解析」

 前田バイオ工学研究室
 藤田雅弘
- P-19 「固体ナノポアによる高分子の1分子解析」前田バイオ工学研究室 武政誠
- P-20 「Human molecular chaperone prefoldin can inhibit A β fibrillation and contribute to formation of non-toxic A β aggregates」 前田バイオ工学研究室 Karin Sörgjerd

平成 24 年度 分子システム研究 研究報告会

日程:平成25年2月26日(火)~27日(水) 会場:理化学研究所 鈴木梅太郎ホール 主催:独立行政法人 理化学研究所 基幹研究所 田原分子分光研究室

-20-

平成 24 年度「分子システム研究」研究報告会 プログラム 2013 年 2 月 26 日 (火) - 27 日 (水) 於 理化学研究所 鈴木梅太郎ホール

***** 第一日目 2013.2.26 (火) *****

- 12:30-13:00 受付
- 13:00-13:10 開会挨拶 玉尾 皓平(理研·基幹研究所所長)
- 13:10-13:20 概要説明 田原 太平(理研・田原分子分光研究室)
- 13:20-14:05 **I-1** 大峯 巌(分子科学研究所) 「水のミクロな性質;揺らぎ、反応、相転移」
- 14:05-14:30 **O-1** 杉田 有治(【解析】 理研・杉田理論分子科学研究室) 「分子動力学と分子力場ポテンシャル」
- 14:30-14:55 **O-2** 柚木 清司(【解析】理研・柚木計算物性物理研究室) 「グラフェンにおける格子欠陥誘起近藤効果 -第一原理強相関物質シミュ レーションに向けた密度行列繰り込み群法を用いた不純物ソルバー開発-」

休憩(15分)

- 15:10-15:35
 O-3 田原 太平(【解析】理研・田原分子分光研究室)
 「同期のとれない生体高分子の構造ダイナミクスの観測:二次元蛍光相関 分光法の開発」
- 15:35-16:00 **O-4** 金 有洙(【解析】理研・Kim 表面界面科学研究室) 「分子システムにおける界面形成と物性制御」
- 16:00-16:25 **O-5** 藤井 正明(東京工業大学資源化学研究所) 「分子認識に関わる生体分子の水素結合構造の解明」

休憩(15分)

- 16:40-17:05 **O-6** 小杉 信博(分子科学研究所 光分子科学研究領域) 「軟X線透過吸収分光の溶液化学、電気化学への応用及び顕微分光への展 開」
- 17:05-17:30 **O-7** 熊井 玲児(高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所) 「量子ビームを使った分子システムの結晶構造・電子構造評価」
- 18:00-20:00 意見交換会 於 広沢クラブ

***** 第二日目 2012.2.27 (水) *****

【午前の部】

- 9:15-10:00 **I-2** 鹿野田 一司(東京大学大学院工学系研究科) 「分子性物質;物性物理学における立ち位置」
- 10:00-10:25 **O-8** 加藤 礼三(【制御】 理研・加藤分子物性研究室) 「超分子相互作用を用いた Bilayer 系分子性導体の開発」

休憩(15分)

- 10:40-11:05 **O-9** 高田 昌樹(【制御】 理研・高田構造化学研究室) 「物質設計プロトコール構築のための静電相互作用可視化法の開発」
- 11:05-11:30 **O-10**山下 正廣(東北大学大学院 理学研究科科学専攻) 「単分子量子磁石を用いた量子分子スピントロニクスの創成」
- 11:30-11:55 **O-11**時任 宣博(京都大学 化学研究所) 「新規な典型元素クラスター化合物の合成とその構造・物性の解明」

昼食(11:55-13:00)

【午後の部】

- 13:00-13:45 **I-3** 栗栖 源嗣(大阪大学 蛋白質研究所) 「生体エネルギー変換を担う分子システムのX線構造解析」
- 13:45-14:10 **O-12** 城 宜嗣(【生体】理研・城生体金属科学研究室) 「生体分子システム ― 脱窒システムと生体内鉄動態を例に―」

休憩(15分)

- 14:25-14:50 **O-13** 米倉 功治(【生体】 理研・米倉生体機構研究室) 「電子線とX線による生体超分子構造の解析」
- 14:50-15:15 **O-14** 水谷 泰久 (大阪大学大学院理学研究科) 「タンパク質機能をうみだすアロステリック機構の解明」

休憩(15分)

- 15:30-16:15
 I-4
 宮原
 裕二(東京医科歯科大学
 生体材料工学研究所)

 「バイオトランジスタによる生体分子認識の検出」
- 16:15-16:40 **O-15** 前田 瑞夫(【融合】理研・前田バイオ工学研究室) 「分子システムとしてのDNAナノ粒子の特性と応用」
- 16:40-17:05 **O-16**田中 克典(【融合】理研・田中生体機能合成化学研究室) 「有機合成化学反応を活用する生体分子システム解明への新戦略」
- 17:05-17:15 閉会の辞

セミナーリスト

- 「高速原子間力顕微鏡」
 浅川 雅 博士(金沢大理工学域)
 平成 24 年 4 月 11 日
- "二量子コヒーレンス ESR による長距離測定法の確立とタンパク質構造解析への応用 Developments of Double Quantum Coherence ESR and an Application to studies of Protein Structures" Dr. Jun Abe (Tohoku Univ.) 平成 24 年 4 月 13 日
- "Laser spectroscopic study on molecular recognition of crown ethers in the gas phase" Dr. Masahisa Osawa (Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN) 平成 24 年 4 月 16 日
- 4. "Ultrafast Excited-State Dynamics of d-d Transition States on Extended Metal Atom Chains" Dr. Chao-Han Cheng (National Tsing Hua University, Taiwan)
 平成 24 年 4 月 19 日
- 5. 「有機光触媒が"働く瞬間"のポンプープローブ結晶構造解析」 星野 学 博士 (東京工業大学大学院理工学研究科 博士研究員) 平成24年4月19日 物構研談話会
- 6. 「ヨウ化スズ系可溶性有機・無機ハイブリッド半導体の高伝導性とホールドーピングに関する 研究」 高橋 由香利 博士 (KEK 物構研 研究員)
 - 平成24年4月26日物構研談話会
- 「二成分情報伝達系 PhoQ」
 江口 陽子 博士(近大農学部)
 平成 24 年 5 月 1 日
- 8. 「イオン変位と逆向きに大きな自発分極が生じる分子結晶の電子型強誘電性」 小林 賢介 博士 (KEK 物構研 研究員) 平成 24 年 5 月 7 日 物構研談話会
- 9. "Structural Dynamics and Reactive Motions in Charge Transfers Studied by Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy"
 Dr. Tomotsumi Fujisawa (Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN)
 平成 24 年 5 月 7 日
- 10. "Understanding Interfacial Structure and Diffusion in Multilayer Optoelectronic Devices" Prof. Ian Gentle (the University of Queensland, Professor) 平成 24 年 5 月 10 日 物構研談話会
- 「細菌のイオン共役型エネルギー供与体の構造基盤研究」 渡邊 真宏 博士 (理化学研究所 特別研究員) 平成 24 年 5 月 23 日
- 12. "Progress in cluster research toward novel functionality" Dr. Hisato Yasumatsu (Cluster Research Laboratory, Toyota Technological Institute) 平成 24 年 6 月 19 日
- 13. "Probing Molecular and Supramolecular Chirality by Experimental and Theoretical Chiroptical Methods"

Dr. Nina Berova (Department of Chemistry, Columbia University, USA, Professor) 平成 24 年 6 月 27 日

- 14. "Heme Transporters" Iqbal Hamza (U. Maryland, USA) 平成 24 年 7 月 9 日
- 15. "Ynamides: A Modern Functional Group In the New Millennium"
 Dr. Richard P. Hsung (Department of Pharmaceutical Sciences School of Pharmacy, University of Wisconsin, USA, Professor)
 平成 24 年 8 月 3 日
- 16. "Microsecond-resolved tracking of protein folding by single-molecule FRET measurements"

Dr. Hiroyuki Oikawa, Prof. Satoshi Takahashi (Institute for Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University) 平成 24 年 8 月 29 日

- 17. "Gapped spin liquid phase in the J1-J2 Heisenberg model by a Bosonic resonating valence-bond ansatz" Dr. Tao Li (Renmin University, China, Professor) 平成 24 年 8 月 31 日
- 18.「炭素配位子を有する高配位有機テルル化合物の化学」
 佐藤 総一 准教授(首都大学東京 大学院理工学研究科 准教授)
 平成24年9月3日
- 19. 「量子ビームが拓く新しい摩擦の世界」 松川 宏 教授(青山学院大学理工学部教授) 平成24年9月3日 物構研談話会
- 20.「トライボロジーにおける固液界面研究の重要性」 平山 朋子 准教授 (同志社大学理工学部エネルギー機械工学科 准教授) 平成 24 年 9 月 3 日 物構研談話会
- 21.「1次元ボーズ粒子系の密度行列繰り込み群による研究」
 江島 聡 博士 (Universitat Greifswald, Germany, 博士研究員)
 平成 24 年 9 月 3 日
- 22. 「ENDOR 法によるラジカル SAM 酵素の反応機構解析」 堀谷 正樹 博士 (Northweatern Univ. USA) 平成 24 年 9 月 4 日
- 23. "New Developments at DECTRIS"
 Dr. Clemens Schulze-Briese (CSO of DECTRIS Ltd.)
 平成 24 年 9 月 7 日 物構研談話会
- 24. "Plasmonics for single-molecule photochemistry and optical nanoscopy"
 Prof. Zee Hwan Kim (Department of Chemistry, Korea University, Associate Professor)
 平成 24 年 9 月 21 日
- 25. "Two color enhanced IR-MPD spectroscopy of organic acids and oligo-nuclear metal complexes" Prof. Gereon Nidner-Schatteburg (Chair of Physical Chemistry, Department of Chemistry, TU Kaiserslautem, Germany) 平成 24 年 9 月 24 日
- 26. "Biophotonics Its Potential and Future"
 Prof. S Umapathy
 (Dept. of Inorganic and Physical Chemistry, Indian Institute of Science, Bangalore, India)
 平成 24 年 9 月 28 日
- 27. "Coherent Oscillations in Quantum Dots: Theoretical and 2D Electronic Spectroscopic Studies" Dr. Madhuri Mukhopadhyay 平成 24 年 10 月 1 日
- 28. "Novel Persistent and Stable Silyl Radicals and Radical Activation of SiH bonds by Organozinc and Silylzinc Reagents" Dr. Yitzhak Apeloig (Israel Institute of Technology, Israel, Professor)
 - 平成 24 年 10 月 16 日
- 29. "The Chemistry of Si₆R₆ Isomers"
 Dr. David Scheschkewitz (Saarland-University at Saarbrücken, Germany, Professor)
 平成 24 年 10 月 16 日
- 30. "Mode-dependent nonadiabatic coupling of cyclohexane on Cu(100)"
 Mr. Ken-ichi Inoue (Ph. D student, Kyoto Univ.)
 平成 24 年 10 月 24 日
- 31. "Understanding Molecular Interaction and Dynamics in DNA and Growth of Nanorods" Prof. Sobhan Sen (School of Physical Sciences, Jawaharlal Nehru University, Delhi, India) 平成 24 年 11 月 6 日
- 32. "Molecular dynamics simulations of the ribosome: quantifying energy landscapes of accommodation and translocation"

Dr. Karissa Sanbonmatsu (Los Alamos National Laboratory) 平成 24 年 11 月 14 日

- 33. "Chemistry of graphene oxide and its hybrid nanomaterials"
 Prof. Byeong-Su Kim (Interdisciplinary School of Green Energy, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST), Assistant Professor)
 平成 24 年 11 月 16 日
 34. "Novel Structure, Bonding, and Reactivity for Pnictogens in Low Coordinate Environments? Is Phosphorus a Carbon Copy?"
 - Phosphorus a Carbon Copy? Dr. Chris Russell (University of Bristol, U.K., Reader in Synthetic Inorganic Group) 平成 24 年 11 月 19 日
- 35. "Beyond Two-State Model of Protein Folding and Unfolding"
 Prof. Krishnamoorty
 (Dept. of Chemical Sciences, Tata Institute of Fundamental Research, Mumbai, India)
 平成 24 年 11 月 19 日
- 36. 「急速混合凍結法と共鳴ラマン分光法を用いたヘム―非ヘム鉄酵素モデルタンパク質における NO 反応メカニズムの解析」
 - 松村 洋寿 博士 (Oregon Health & Science Univ. USA) 平成 24 年 11 月 20 日
- 37. "Calculations on Tunneling by Carbon Tell Experimentalists Where to Look and Where to Look For" Prof. Weston Thatcher Borden (Department of Chemistry, University of North Texas, Professor) 平成 24 年 11 月 26 日
- 38. "Chemoglycomics Approach for Probing Specific Carbohydrate Protein Interaction" Dr. Shang-Cheng Hung (Genomics Research Center, Academia Sinica, Taiwan, Professor) 平成 24 年 12 月 3 日
- 39.「触媒化蛋白質を用いた糖蛋白質ラベル化法の開発」
 林 隆宏 博士(京大工)
 平成 24 年 12 月 5 日
- 40. 「新規なヘム蛋白質の構造から見出される生命維持の仕組み」
 澤井 仁美 博士(岡崎統合バイオ)
 平成 24 年 12 月 7 日
- 41. "Multimodal Imaging Diagnostics of Amyloid States in Alzheimer's Disease"
 Dr. Mikael Lindgren (Department of Physics, Norwegian University of Science and Technology, Norway, Professor)
 平成 24 年 12 月 10 日
- 42. "High Resolution Structure of Cu-Binding Proteins"Dr. Svetlana Antonyuk (U. Liverpool, UK)平成 24 年 12 月 10 日
- 43. 「制御ラジカル重合による精密表面改質と新材料創製」
 辻井 敬亘 教授 (京都大学 化学研究所 教授)
 平成 24 年 12 月 14 日
- 44. 「有機合成を基盤とする生物活性分子の機能解析と創製」
 深瀬 浩一 教授 (大阪大学 大学院理学研究科 教授)
 平成 24 年 12 月 14 日
- 45. "Chemistry and Physics in κ-H₃(Cat-EDT-TTF)₂ ~from purely organic single-component conductor to quantum spin liquid~"
 磯野 貴之 博士 (東京大学物性研究所森研究室 ISSP 特任研究員)
 - 平成 24 年 12 月 20 日
- 46. "Detection of Reaction Intermediates Using Infrared Spectroscopy"
 Prof. Yuan-Pern Lee
 (Department of Applied Chemistry and Institute of Molecular Science, National Chiao Tung University, Taiwan
 平成 24 年 12 月 21 日
- 47. 「連続時間量子モンテカルロ法とその応用」

古賀 昌久 准教授 (東京工業大学大学院 理工学研究科 准教授) 平成 24 年 12 月 25 日

- 48. Multireference quantum chemistry in π-conjugated systems and nuclear dynamics" Dr. Wataru Mizukami (University of Bristol, UK) 平成 24 年 12 月 26 日
- 49. "NHC-Borane complexes: from stabilized reactive intermediate to polymer synthesis"
 Dr. Emmanuel Lacote (CPE Lyon, University of Lyon, France, Group Leader)
 平成 25 年 1 月 11 日
- 50. "Spin Structure and Dynamics of Volborthite with a Distorted Kagome Lattice" 吉田 誠 助教 (東京大学物性研究所滝川研究室 助教) 平成 25 年 1 月 17 日
- 51. "Quantitative and *in situ* spectroscopic study on color change in firefly bioluminescence" Ms. Yu Wang (Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo) 平成 25 年 1 月 18 日
- 52. "Vibrational Spectra of X[M(dmit)₂]₂ and a Diversity in the Ground State of X[Pd(dmit)₂]₂"
 山本 貴 助教 (大阪大学大学院理学研究科化学専攻物性物理化学研究室 助教)
 平成 25 年 1 月 24 日
- 53. "UV-UV hole burning sspectroscopy in a quadrupole ion trap"
 Prof. Nam Jonn Kim (Dept. of Chemistry, Chungbuk National Univ., Korea)
 "Solvent-assisted conformational isomerization of meta-substituted phenols"
 Prof. Hyuk Kang (Dept. of Chemistry, Ajou Univ., Korea)
 平成 25 年 1 月 31 日
- 54. 「テンソル繰り込み群の紹介と格子上の場の理論の数値シミュレーションへの応用に向けて」 清水 裕也 博士 (KEK 理論センター 博士研究員) 平成 25 年 2 月 1 日
- 55. "Photo-induced phase transition in a quantum spin chain"
 高吉 慎太郎 博士 (東京大学大学院 工学系研究科 博士研究員)
 平成 25 年 2 月 18 日
- 56. 「水和ヒドロキシドクラスター[OH(H₂O)_n n=2-4]の振動スペクトル:OH-の第一水和数は?」 高橋 開人 博士 (台湾原子分子科学研究所) 平成 25 年 2 月 21 日
- 57. 「電子線とX線による生体超分子構造の解析」 米倉 功治 博士 (理化学研究所 准主任研究員) 平成 25 年 2 月 27 日
- 58. "Understanding and Controlling the Microbial Rhodopsins 微生物型ロドプシン分子の理解と制御" Dr. Yuki Sudo (Nagoya University, Institute for Molecular Science) 平成 25 年 3 月 7 日

Ⅲ. 研究成果

分子システム解析チーム (チームリーダー:田原太平)

-30-
生体分子システムの揺らぎ解析のための 二次元蛍光相関分光法の開発

石井邦彦,田原太平

理研·田原分子分光

我々は生体分子システムの機能に関わる揺らぎを分光学的アプローチに基づいて解明することを 目指している。酵素反応やフォールディングなど、複数の準安定構造の間の揺らぎが生体機能の理 解のために重要であるケースは数多い。これらの現象に対して、多数分子の平均測定から揺らぎを 議論することは難しい。その代わり、揺らぎを一分子レベルでリアルタイム追跡し、その時間変化 の一般的な特徴を抽出した上で、分子固有の性質として記述することが求められている。このため には、一分子の分光シグナルをできる限り幅広い時間スケールで詳細に計測するための手段が必要 になる。実際現在までに、溶液中の単一自由分子に対して数十マイクロ秒から数秒の時間スケール で蛍光強度の揺らぎを測定する方法が報告されている[1,2]。

我々はさらなる時間分解能の向上を目指すため、蛍光相関分光法(FCS)に着目し、FCSの原理 を応用した新しい測定・解析技術の開発を試みている。FCSでは分光シグナルの時間変化*I*(*T*)に含 まれる情報のうち 2 点相関関数*C*(Δ*T*)=〈*I*(*T*)*I*(*T*+Δ*T*)〉のみを扱う。この量は統計平均であり、分子一 つ一つのシグナルを厳密に区別して追跡することを要求しない。このため、溶液中の試料分子の濃 度を極端に低く抑える必要がない(もちろん揺らぎが測定系のノイズに埋もれてしまわない程度に は低濃度でなくてはならない)。このことからFCSは、分子の少数性を利用して揺らぎを直接計測す る分光法でありながら、ナノ秒領域までの高い時間分解能を比較的容易に達成できる。ただし実際 には、*C*(Δ*T*)の値のみを用いて系の不均一性の詳細を描出することは難しい。我々の基本戦略は、 FCSにおける蛍光強度*I*(*T*)を付加的な分光パラメータ*x*を用いて*I*(*T*; *x*₁), *I*(*T*; *x*₂), ...のように分類し、 得られる情報の量を増やすことで、FCSの分子種識別能力を大幅に向上させることである[3]。

生体分子の構造変化を FCS や単一分子分光法で観測する場合、蛍光共鳴エネルギー移動(FRET) 法が用いられることが多い。ところが FCS では基本的に2つの光子から分子の状態変化を判定する ため、FRET による計測法を直接応用することは難しい。通常の FRET 計測ではドナー色素とアク セプター色素の間の励起エネルギー移動を各色素固有の波長で測定した蛍光強度(=検出光子数) の比から求めるので、分解能を確保するために多くの検出光子数が必要になるからである。蛍光相

関分光法ではひとつの光子からその時点での分子 の状態について何らかの情報が得られなければな らない(信号積算による改善が見込めるので、精 度は粗くてもよい)。我々はFRETのエネルギー移 動効率をドナー蛍光・アクセプター蛍光の強度比 からではなく、ドナー蛍光の蛍光寿命から求める ことでこの問題を回避できると考えた[4,5]。パル スレーザーを使って蛍光色素を周期的に励起し、 蛍光光子の放出遅延時間を励起パルスを基準とし て正確に測定すれば、各光子に蛍光寿命の情報を 付加することができる(図1)。放出時間が速い光



図1 蛍光寿命の情報を付加した光子デー タ。T, t はそれぞれ実験開始からの経過時間 と励起パルスからの遅延時間。 子は FRET 効率の高い分子に由来する確率が高く、遅い光子はその逆になると予想される。このことを利用して分子の状態変化を蛍光寿命の変化として観測するのである。

このような発想に基づいて得られた光子データを 体系的に整理して可視化するため、我々は二次元蛍光 相関分光法を提案した[6]。これはある一定の時間間 隔をもって放出された光子の対を集め、各光子対の一 つ目・二つ目の光子の励起 — 発光遅延時間をそれぞれ 横軸・縦軸に取って二次元ヒストグラムを作成するも のである。この二次元マップから無相関成分(別々の 分子から放出された光子の対に相当する)を適切に引 き去ると、一分子 FRET 実験によるものと等価な情報 を与える二次元相関マップが得られる。さらに各軸を 逆ラプラス変換して発光遅延時間から蛍光寿命へ変 換することで、FRET のエネルギー移動効率が異なる 状態間の交換がどのような時間スケールで起こって いるかを可視化することができる。図2は蛍光寿命τ が異なる2つの状態 (τ =1 ns, 5 ns) を仮定して人工 的に発生させた光子データを解析した例である。逆ラ プラス変換には最大エントロピー法を用いた。光子対 の間隔△T を2つの状態間の交換反応の時間スケール

(50 µs) より短く設定した場合(a, $\Delta T = 0 - 10 \mu s$)、 2 つの状態を表す対角ピークのみが観測されるが、 ΔT を長くすると(b, $\Delta T = 200 - 220 \mu s$)、それらの間 の交差ピークが現れる。この交差ピークの ΔT 依存性 を調べることで2 状態の平衡化過程を追跡すること ができる。



図 2 動的モンテカルロシミュレーシ ョンデータの解析例。(a)交換反応前、(b) 反応後の二次元蛍光寿命相関マップ。

現在我々はこの手法を応用して、ヘアピン型一本鎖 DNA の塩基対生成反応など生体高分子の構造揺らぎが重要な役割を果たすプロセスをマイクロ秒の時間分解能で調べる研究を進めており、従来の方法では見えなかった高速時間領域での揺らぎの詳細が明らかにされつつある。さらに、レーザー照射点の多焦点化により信号収集効率を高めた新たな装置等、測定手法のさらなる高度化に向けた開発研究が進行中である。本手法を基盤としてタンパク質・DNA・RNA 等の構造揺らぎの特徴をつかみ、機能の発現において重要な生体分子システムのダイナミクスの本質を理解し、分子の科学として記述することが最終的な目標である。

【参考文献】

- [1] Hoffmann A. et al. Phys. Chem. Chem. Phys. 2011, 13, 1857.
- [2] Kamagata K. et al. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 11525.
- [3] 石井邦彦·田原太平, 生物物理, 2012, 52(6), 295.
- [4] Ishii, K.; Tahara, T. J. Phys. Chem. B 2010, 114, 12383.
- [5] Ishii, K.; Tahara, T. Chem. Phys. Lett. 2012, 519-520, 130.
- [6] Ishii, K.; Tahara, T. manuscript in preparation.

光子間隔解析による単一光子アバランシェフォトダイオードの 時間軸変動の補正

乙須拓洋,石井邦彦,田原太平

理研·田原分子分光

我々が開発を進めている蛍光寿命の情報を利用した新しい蛍光相関分光法(FCS)[1,2]においては、 少数の分子が発する蛍光信号を高感度かつ高時間分解能で観測するための検出器の性能が本質的 に重要となる。近年の技術の進歩により、高感度(量子効率数十%)と高時間分解能(最短100ピ コ秒以下)を兼ね備えた単一光子アバランシェフォトダイオード(SPAD)が入手可能となり、蛍 光寿命イメージング・単一分子分光・FCSにおける標準的な検出器として広く用いられるようにな ってきた。ただし、SPAD はその時間応答が顕著なカウントレート依存性を示すため、蛍光強度が 揺らぐケースでは蛍光寿命の測定に無視できない影響を与える場合があった。特にこの影響は蛍光 信号の揺らぎを計測する FCS において深刻であり、単一の検出器を用いて蛍光寿命の揺らぎを定量 する際の障害となっていた。本研究では、蛍光寿命の揺らぎを計測する FCS の測定精度の向上と測 定系の効率化を図るため、SPAD の時間応答のカウントレート依存性を詳細に解析し、さらにこれ を補正する簡便な方法を考案した[3]。

我々はまず時間応答と検出光子間隔(直前 に検出された光子との時間差)の関係に注目 し、これを解析することにより SPAD の時間 応答のカウントレート依存性を説明すること ができるかを検討した。時間応答と検出光子 間隔をすべての光子について解析するために、 時間相関単一光子計数装置(TCSPC)に実装 されているタイムタグモードを使って SPAD が出力する光子信号の時間分解計測を行った。 この測定モードを用いることで、図 1(a)に示



図1:(a)得られる光子データ (b)測定に用いた装 置の概略図

すように各検出光子の実験開始後からの絶対到着時間(マクロタイム、T)と励起後からの相対遅 延時間(マイクロタイム、t)についての情報を得ることが可能となる。実験は散乱体からの散乱光 を SPAD で検出する配置(図 1(b))で行い、そのマイクロタイムのヒストグラムを評価した。

カウントレートを変えて計測したSPADの時間応答を見ると(図 2(a))、時間応答(ピーク時間な らびに半値幅)がカウントレートに大きく依存していることが分かる。そこで、毎秒 200k カウン トで得たデータについて、検出光子を検出光子間隔($\Delta T_p=T_p-T_{p-1}$)によって分類し、検出光子間隔 に依存する時間応答関数を抽出した。図 2(b)に示すように、各応答関数は半値幅を変えずにピーク 時間のみ変化するような挙動を示した。この結果は、カウントレートに依存した時間応答が検出光 子間隔に依存したピーク時間のシフトのみで記述できることを示唆する結果となった。この点につ いて詳細な検討を行うため、異なるカウントレートで測定したデータについても同様に検出光子間 隔によって分類し、ヒストグラムを作成、応答関数のピーク時間を検出光子間隔に対してプロット した。その結果、ピーク時間の検出光子間隔依存性はカウントレートに依存しないことが明らかと なった(図 2(c))。このことから、カウントレートではなく直前の光子との時間間隔がSPADの時間



図2 (a) カウントレートに依存した応答関数 (b) 光子間隔に依存した応答関数

(c) 光子間隔に依存した応答関数のピーク時間 (d) (a)の光子データに関して補正を

行った応答関数

軸変動の唯一の決定因子であることが示された。

この結果を受けて、我々はカウントレートに依存した時間軸変動を補正する簡便な方法を提案した[3]。提案した補正法では、まず検出光子間隔に依存したピーク時間(図2(c))を理論式(本研究では Hill の式)によりフィッティングし補正カーブを得る。その後、得られた補正カーブと各検出 光子の検出光子間隔をもとにマイクロタイムの補正を行う。実際に、得られた光子データについて 補正を行った結果、補正前に見られた時間応答のカウントレート依存性は解消し、すべてのカウン トレートにおいて同一の時間応答が観測された(図2(d))。このことは今回我々が提案した補正法 の有用性を示す結果となった。本研究ではこの補正法の汎用性を調べるために、異なる波長、なら びに異なる検出特性を持った SPAD で得た光子データについても同様の補正を行った。その結果、 本研究で提案した補正法は、他波長、ならびに異なる特性を有する SPAD に対しても適用可能であ ることが分かった。この方法を用いて、蛍光寿命をもとにした生体分子システムのマイクロ秒ダイ ナミクス解析の精度が飛躍的に向上することが期待される。

【参考文献】

- [1] Ishii, K.; Tahara, T J. Phys. Chem. B 2010, 114, 12383.
- [2] Ishii, K.; Tahara, T. Chem. Phys. Lett. 2012, 519-520, 130.
- [3] Otosu, T.; Ishii, K.; Tahara, T. Rev. Sci. Instrum. 2013, 84, 036105.

蛍光分光法を用いたハイドロゲルの局所環境の研究: 超高強度ダブルネットワークゲルとシングルネットワークゲルの比較

服部達哉1,石井邦彦1,富永大輝2,長田義仁2,田原太平1

理研・田原分子分光¹, 理研・分子情報ユニット²

近年、高含水率と人体軟組織に匹敵する強度を併せもつハイドロゲルが開発され、生体組織を代替 しうる材料として注目を集めている。DN ゲルは2種類のポリマーから構成され、最適化された DN ゲルでは~90%の含水率ながら、機械的強度は構成成分ゲルのそれぞれ PAMPS (poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)、PAAm (polyacrylamide)の100~1000倍にも及ぶ[1]。 ポリマー鎖により形成される数 nm オーダーのゲル網目格子中では水のダイナミクスが制限される。 ゲル中の水は、熱分析などにより、大部分が液体の水と同様の状態であることが知られているが、 ダイナミクスについての情報は不十分であった。本研究では、DN ゲルとその構成成分ゲルを用い、 定常蛍光スペクトル測定とピコ秒時間分解蛍光測定を使用して蛍光プローブの局所環境を調べ、ゲ ルを構成する水・ポリマー鎖の構造とその機能・特性への関連を考察した[2]。

用いた蛍光プローブ分子(C6H)は、発光波長のシフト、蛍光寿命の変化を通して局所環境のプ ローブとして働くが、ゲル中での定常蛍光スペクトル、蛍光寿命は水溶液中とほぼ同様の結果を示 した。また、定常蛍光スペクトルの形状は励起波長依存性を示さなかった。これは、ゲル中のプロ ーブ分子がほぼバルクの水溶液中と同様の極性環境に存在し、ポリマー鎖との相互作用やポリマー 鎖の作る疎水性環境に存在する割合は無視できる程度であることを示唆している。

次に、以下のように定義される時間分解蛍光 異方性減衰の測定を行った(図1)。

$$r(t) = \frac{I_{vv}(t) - I_{vh}(t)}{I_{vv}(t) + 2I_{vh}(t)}$$

*I_{vv}(t), I_{vh}(t)*はそれぞれ励起光に対して平行、垂直 な蛍光減衰成分である。PAMPSゲル中のプロー ブ分子は水溶液中と同様の速い回転緩和を示し た。PAMPSゲルは用いたゲル中、最も含水率が 高く(~98%)、また架橋点間距離が数nm程度と の報告[3]があることからプローブ分子が自由 回転するのに十分な大きさの領域が存在し、バ



図1. 各ゲル中における C6H の蛍光異方性 減衰。

ルクの水と同様の性質を示す水(自由水)が存在することが示唆される。一方、PAAmとDNゲル中の異方性減衰データは水溶液中での緩和と同程度の速い回転緩和に加え、遅い緩和成分が観測された。この結果と、DNゲル中でのPAAmがPAMPSよりモノマー比にして20倍多いことから、DNゲル中での遅い回転緩和はPAAmポリマー鎖の影響が支配的であることが示唆される。PAAmとDNゲル中での遅い回転緩和は、PAAmポリマー鎖の形成するゲル網目中のconfined water領域に存在し、局所的に粘性の高い環境で回転を阻害されたプローブ分子に起因すると考えられる。

本研究で得られた蛍光異方性減衰を利用した蛍光プローブ分子の局所環境下での回転緩和ダイ ナミクスの測定結果は、中性子小角散乱のデータをもとに提案された定性的なポリマーネットワー クの構造モデル[1]を用いて説明できる(図2)。すなわち、PAMPS ゲルは架橋剤により形成された 枝分かれ構造により、プローブ分子がバルクの水溶液中と同様自由回転できる十分大きな空間が存在する。一方、PAAm ゲルは直鎖状のフレキシブルなポリマー鎖から成るため、ポリマー鎖自身の絡み合いによりゲル網目格子のサイズが数 nm の confined water 領域が形成される。実験的にもPAMPS ゲル中の架橋点間距離のような構造パラメータは PAAm ゲルでは得られていない。DN ゲル中では PAAm 鎖が PAMPS 鎖とも絡み合い、より複雑なポリマーネットワーク構造を形成することで単独のゲルに比べて DN ゲルが異常な強度を示すと考えられる。



図2. 各ゲル中で局所環境のモデル。

【参考文献】

[1] Gong, J. P. Soft Matter 2010, 6, 2583.

[2] Hattori, T.; Ishii, K.; Tominaga, T.; Osada, Y.; Tahara, T. Chem. Phys. in press.

[3] Tominaga, T.;Tirumala, V. R.; Lee, S.; Butler, P. D.; Lin, E. K.; Gong, J. P. J. Phys. Chem. B 2008, 112, 3903.

ヘテロダイン検出電子和周波発生分光による水の表面のpH測定

山口祥一,田原太平

理研·田原分子分光

水の表面はバルクよりも酸性なのか塩基性なのか、さ かんに議論されている.そのきっかけは、Jungwirthらに よる分子動力学 (MD) シミュレーションの研究であった¹. 彼らは、水の表面とバルクでのヒドロニウムイオン (H_3O^+)の自由エネルギーの差をMDシミュレーションに

よって計算した.そして H_3O^+ は表面ではバルクよりも3 kcal mol⁻¹安定で,それによって表面のpHはバルクよりも 2.2低くなる,と結論した.これは,振動和周波発生

(VSFG)^{2.3}と第二高調波発生(SHG)^{4.5}のいくつかの実 験によって定性的に支持された.しかしその一方,界面・ コロイド化学者からはほとんど支持されていない.なぜ なら純水中の気泡や油滴が負の電荷を帯びることは,長 く確立された実験事実であり,これはプロトンの方が水 酸化物イオン(OF)よりも水に対する親和性が高く, OF が気体/水界面や油/水界面に優先的に吸着するた めである,と解釈されているからである⁶.気泡の電気泳 動のpH依存性の実験では,バルクのpH 4.3以下では気泡 のゼータ電位は正(つまり気泡は正に帯電),4.3以上では ゼータ電位は負になることが報告されている⁷.Beattieは, この実験結果などをもとに,水の表面のpHはバルクより も約3高い,と強く主張している⁸.エレクトロスプレー質 量分析の実験も電気泳動と整合する結果を与えると考え られている⁹.

以上のように、水の表面のpHについて正反対の2つの主 張がある中で、我々は独自に開発したヘテロダイン検出 電子和周波発生(HD-ESFG)分光法¹⁰⁻¹⁵を水の表面のpH 指示薬に適用し、初めてバルクのpH測定と同じ原理の測 定を表面に対して行なった.図1(a)にpH指示薬の酸塩基平 衡式を示す.このpH指示薬はそのアルキル鎖によって界 面活性であり、バルクの水に溶解しない.図1(b)と(c)は HD-ESFGによって測定した水の表面のpH指示薬の二次 非線形感受率($\chi^{(2)}$)スペクトルの虚部と実部である. $\chi^{(2)}$ の虚部は紫外可視吸収スペクトルに対応するabsorptiveな



図 1. (a) pH 指示薬の酸塩基平衡. (b, c) 水の表面の pH 指示 薬の χ^(z) スペクトルの (b) 虚部と (c) 実部. バルクの pH を図 中に示す.



図 2. (a) pH 指示薬の解離度の pH 依存性. 黒丸は図 1(b, c) のデータから得られた解離度で,破線はフィット. 赤線は (b) から得られた,表面過剰ゼロの極限での解離度. (b) 解離度 0.5 を与えるバルク pH の表面過剰依存性. 赤丸は実験データで, 実線はフィット. 破線は誤差の範囲を表す.

バンド形を示し、実部はdispersiveなバンド形を示す.表面の吸着脱離平衡はpHを変えても移動しないので、スペクトルのバルクpH依存性はpH指示薬の酸塩基平衡の移動のみによる.虚部と実部の

いずれのスペクトルも、バルクpHによって値の変化しない"等吸収点"を示している.このことは 測定の信頼性を担保すると同時に、紫外可視吸収スペクトルによって酸塩基平衡の定量を行なうの と全く同じようにしてこれらのx⁽²⁾スペクトルを解析できることを意味している.

図2(a)は図1(b), (c)のデータを解析して得られた指示薬の解離度のバルクpH依存性である. バルクのpH 11.4のとき解離度は0.5となっている. これは指示薬の表面過剰が2.6 nm⁻²の場合であるが,図2(b)の実験結果が示す通り,表面過剰を減らすと解離度0.5を与えるpHは減少する. 表面過剰ゼロの極限では,バルクpH 10.7のとき解離度0.5となり,図2(a)の赤線がこれに対応する. 通常,解離度0.5を与えるpHはpKaであるが,図2(a)の赤線の示すバルクpH 10.7は指示薬のpKaには対応しない. なぜなら,図2(a)では表面の指示薬の解離度がバルクのpHに対してプロットされているからである. バルクではなく表面のpHに対してプロットすれば, pKaを得ることができる. そこで表面とバルクのpHの差をΔとすると,図2(a)の上の横軸により解離度を表面pHに対して仮想的にプロットすることができる. この場合,表面でのpKaは10.7+Δと表すことができる.

pK_aは図1(a)の酸から塩基への反応の標準反応ギブズ エネルギー $(\Delta r G^{\circ})$ によって与えられる. $\Delta r G^{\circ}$ は酸, 塩 基、プロトンの標準化学ポテンシャル (u°) で決まる. u° はその化学種の周囲の環境に依存する. 今回の酸塩基平 衡系の周囲の環境は,塩基の溶媒和発色によって評価で きることが報告されている¹⁶. 図3(a)は塩基の紫外可視吸 収のピーク波長と環境の(実効的)比誘電率の関係を示 している. 図1(b)の塩基のχ⁽²⁾の虚部のピーク波長は365 nmなので、水の表面の実効的比誘電率は39と決定される. さらに図3(b)に示すように、比誘電率とpKaの関係も混合 溶媒を用いて既に測定されている¹⁷. バルクの水(比誘 電率78)ではpK_aは7.8であるが,誘電率が低くなるほど pK_a は大きくなり、実効的比誘電率39の表面では pK_a は9.0 である. 解離度から求められたpK。10.7+Δと、溶媒和発 色から求められたpK₂ 9.0は同一なので, Δは-1.7となる. 今回の研究によって、表面はバルクよりも酸性であるこ とが初めて定量的に示された¹⁸.



図 3. (a) pH 指示薬の共役塩基の紫外可視吸収のピーク波長 と比誘電率の関係. 白抜き丸と実線は文献 16 のデータで, 点線は誤差の範囲を表す. 青丸は水の表面の pH 指示薬の ピーク波長 365.3 nm を実線上にプロットしたもので,表面 の実効的比誘電率 39 を与える. (b) pH 指示薬の pKa と比誘 電率の関係. 黒丸と実線は文献 17 のデータ. 青丸は水の表 面の実効的比誘電率 39 を実線上にプロットしたもので,表 面での pKa 9.0 を与える.

【参考文献】 [1] Buch et al. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2007, 104, 7342. [2] Mucha et al. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 7617. [3] Tarbuck et al. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 14519. [4] Petersen et al. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 7976. [5] Petersen et al. Chem. Phys. Lett. 2008, 458, 255. [6] 例えば「界面・コロイド化学の基礎」北原文雄[講談社]. [7] Takahashi J. Phys. Chem. B 2005, 109, 21858. [8] Beattie Phys. Chem. Chem. Phys. 2008, 10, 330. [9] Enami et al. J. Phys. Chem. Lett. 2010, 1, 1599. [10] Yamaguchi et al. J. Chem. Phys. 2008, 129, 101102. [11] Watanabe et al. J. Chem. Phys. 2010, 132, 144701. [12] Mondal et al. J. Phys. Chem. C 2011, 115, 3083. [13] Yamaguchi et al. J. Phys. Chem. C 2011, 115, 4168. [14] Yamaguchi, et al. J. Chem. Phys. 2011, 134, 184705. [15] Yamaguchi et al. J. Chem. Phys. 2011, 135, 194705. [16] Drummond et al. Photochem. Photobiol. 1987, 45, 19. [17] Fernández et al. J. Phys. Chem. 1977, 81, 1755. [18] Yamaguchi, et al. J. Chem. Phys. 2012, 137, 151101.

Three Distinct Water Structures at a Zwitterionic Lipid/Water Interface Revealed by Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation

J. A. Mondal[†], S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara

Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN

Present Address: [†]Radiation & Photochemistry Division, Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai 400085, India.

Lipid/water interfaces and associated interfacial water are vital for various biochemical reactions, but the molecular-level understanding of their property is very limited. We investigated the water structure at a zwitterionic lipid monolayer/water interface using heterodyne-detected vibrational sum frequency generation (HD-VSFG) spectroscopy.¹ To investigate interfacial water properties at the lipid/water interfaces, we used three different model lipids with varying headgroup structures. Figure 1 shows the chemical structures of these lipids; 1-palmitoyl-2-oleoyl- *sn*glycero- 3-phosphocholine (POPC), 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphoglycerol (DPPG), and 1,2-dipalmitoyl- 3-trimethylammonium propane (DPTAP), respectively. Isotopically diluted water was utilized in the experiments to minimize the effect of intra/intermolecular couplings.²

Figure 2 shows the imaginary part of $\chi^{(2)}$ (Im $\chi^{(2)}$; $\chi^{(2)}$ is the second-order nonlinear susceptibility) spectra of POPC (black), DPPG (red), and DPTAP (blue)/water interfaces in the OH stretch region. The Im $\chi^{(2)}$ spectra of anionic DPPG interface has a positive sign, which indicates net hydrogen-up (H-up) orientation of interfacial water at these interfaces.¹ In the case of a cationic DPTAP/water interface, the Im $\chi^{(2)}$ spectrum has a negative sign corresponding to the net hydrogen-down (H-down) orientation of interfacial water. For these charged lipids, interfacial water orientation is governed by the net electric field at the interface.³ In the case of the neutral zwitterionic lipid (POPC), there is no net electric field at the interface and, hence, the net water orientation at POPC/water interface depends on the preferred orientation of water in the close vicinity of the phosphate and choline groups and on the net dipole moment at the interface. It was found that the OH stretch band in the Im $\chi^{(2)}$ spectrum of the POPC/water interface exhibits a characteristic double-peaked feature with a dip at ≈ 3470 cm⁻¹ (black line, Figure 2).⁴

To interpret this peculiar spectrum of the POPC/water interface, $Im\chi^{(2)}$ spectra of a zwitterionic surfactant/water interface and mixed lipid/water interfaces were measured. The $Im\chi^{(2)}$ spectrum of the zwitterionic surfactant/water interface clearly shows both positive and negative bands in the OH stretch region, revealing that multiple water structures exist at the interface.⁴ At the mixed lipid/water interfaces, while gradually varying the fraction of the anionic and cationic lipids, we observed a drastic change in the $Im\chi^{(2)}$ spectra, in which the spectral features similar to the anionic, zwitterionic, and cationic lipid/water interfaces coexist at the interface, the H-down oriented water structure and H-up oriented water structure appear in the vicinity of the respective charged sites. In addition, it was found that a positive $Im\chi^{(2)}$ appears around 3600 cm⁻¹ for all the monolayer interfaces examined, indicating weakly-interacting water species existing in the hydrophobic region of the zwitterionic lipid/water interface. Based on these results, we concluded that the characteristic $Im\chi^{(2)}$ spectrum of the zwitterionic lipid/water interface arises from three different types of water existing at the interface: (1) the water associated with the negatively charged phosphate, which is

strongly H-bonded and has a net H-up orientation, (2) the water around the positively charged choline, which forms slightly weaker H-bonds having a net H-down orientation, and (3) the water weakly interacting with the hydrophobic region of the lipid, which has a net H-up orientation. These results are the first spectroscopic evidence of the preferred water orientation and distinct water structures at zwitterionic lipid/water interfaces, which play a crucial role in many important biochemical reactions.



Fig. 1. Chemical structures of three model lipids. POPC is a zwitterionic (neutral) lipid.



Fig. 2. $\text{Im}\chi^{(2)}$ spectra of PG (red), TA (blue), and PC(black)/water interfaces in OH stretching region, measured with *ssp* polarization combination and surface pressure ~ 25 ± 3 mN/m. Instead of neat water, isotopically diluted water (H2O/HOD/D2O = 1/8/16) was used.

References

- (1) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. J. Chem. Phys. 2009, 130, 204704.
- (2) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 6867.
- (3) Mondal, J. A.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 10656.
- (4) Mondal, J. A.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 7842.

レプリカ交換分子動力学計算による糖鎖立体構造予測

李秀栄¹,二島渉¹,宮下尚之²,山口芳樹³,杉田有治^{1,2} 理研・杉田理論分子科学¹,理研・QBiC²,理研・糖鎖構造生物学

糖鎖は細胞表面に多く存在し、細胞接着や ウィルス感染など細胞間の認識で重要な役割 を果たす。細胞表面には、種類や長さ、分岐 構造の異なる多種の糖鎖が存在しており、そ れらがどの様にして認識相手を識別している かは未だ明らかでない。糖鎖は高い運動性を もつ分子であり、溶液中では、単一の安定構 造ではなく、多様なコンフォマーの混合物と して存在していると考えられる。受容体が糖

鎖を認識する場合には、従来の「鍵と鍵穴」 モデルで説明されるタンパク質-リガンド認 識とは異なり、コンフォマー各々が特定の受





容体に対する鍵となる「複数鍵」モデルが有力な機構として提唱されている(図1)。

しかし、柔軟性の高い糖鎖は従来の構造生物学的手法(特にX線結晶構造解析)による構造決 定が極めて困難である。近年、計算機を用いた分子シミュレーションでも新しい手法が開発され、 糖鎖の計算においてもNMRなどの実験結果と比較しうる結果が得られつつある。私たちのグルー プでは、タンパク質の立体構造予測などで用いられてきたレプリカ交換分子動力学法¹を用いた糖 鎖の立体構造予測に取り組んできた。この手法では、温度の異なる複数のレプリカ(系のコピー) の分子動力学計算を並列・独立に実行し、ある頻度で隣接する温度を交換することで定温の分子 動力学計算では実現できない幅広い構造探索を可能にする。この方法を用いることで、従来のシ ミュレーションが小さな糖鎖モデル(2~3糖)の構造探索に限られてきたのに対して、大きな糖



図 2. REMD 計算から得られた N 型複合型糖鎖の立体構造分布

鎖の多様なコンフォメーションを十分に探索す ることが出来る。私たちはこれまでに、代表的な 糖鎖であるN型複合型糖鎖の水中での立体構造分 布を予測し、NMR実験のデータと良く一致する結 果を得ることに成功した(図2,3)。²計算結果 は、水中N型複合型糖鎖が明瞭に区別しうる5つ のコンフォマーをとっていることを示す。さら に、全てのN型複合型糖鎖に共通するコア構造(ペ ンタサッカライド部分)にN-アセチルグルコサミ ンやフコースといった修飾基を導入することで、 各コンフォマーの相対分布が顕著に変化し、特定 のコンフォマーが安定化されることを明らかに した。この結果は前述の「複数鍵」モデルを支持 し、受容体タンパク質による糖鎖認識で構造多形 性が本質的に重要であることを示唆する。

同様の計算手法を用いた別の試みとして、糖鎖 のイオンモビリティ質量分析(IM-MS)データの 予測も行った。質量分析は、糖鎖構造解析の有力 な手段として広く用いられているが、糖鎖異性体 の分離・同定は未だ大きな課題の一つである。 IM-MSは、分子の衝突断面積の違いを利用するこ とで、糖鎖異性体の分離同定を実現する手法とし て期待される。私たちは、レプリカ交換分子動力 学計算により得られた立体構造分布に対して衝 突断面積を計算するプロトコルを開発し、簡単な



図 3.2種のN型複合型糖鎖のスピン結合定数



図4.N型糖鎖異性体ペアの衝突断面積

N型糖鎖異性体ペアについて実験データと良く一致する結果を得た。³計算から得られた立体構造 のアンサンブルを解析した結果、マンノース1-3分枝にガラクト―スが付加した場合に分岐鎖 が還元末端側へ折り返ったコンパクトな構造を形成する傾向が見出された(図4)。本結果は、 糖鎖異性体間に観測されたドリフト時間の違いをよく説明できる。

【参考文献】

(1) Sugita, Y., & Okamoto, Y. (1999). Chem. Phys. Lett., 314: 141-151.

(2) Re, S. et al. (2011). *Biophys. J.*, 101: L44–46. Nishima, W. et al. (2012). *J. Phys. Chem. B*, 116: 8504–8512. Re, S. et al. (2012). *Biophys. Rev.*, 4: 179–187.

(3) Yamaguchi, Y. et al. (2012) Rapid Commun. Mass Spectrom., 26: 2877-2884.

Structure Prediction of Glycans by using the Replica-Exchange Molecular Dynamics Simulations

Suyong Re¹, Wataru Nishima¹, Naoyuki Miyashita², Yoshiki Yamaguchi³, Yuji Sugita^{1, 2}

¹Theoretical Molecular Science Laboratory, RIKEN, ²Laboratory for biomolecular function simulation, RIKEN

QBiC, ³Structural Glycobiology Team, RIKEN

N-glycan plays an important role in the recognition process regulating higher order biological functions such as cell-to-cell communications. In general, glycan consists of rigid saccharide units linked together through flexible glycosidic bonds and this arrangement gives rise to multiple conformers in solution. Experimental evidences insist that each receptor protein recognizes one distinct conformer (a particular "key") among multiple conformers ("bunch of keys") (Fig. 1). To clarify this, atomically detailed structural information of N-glycans is necessary, which is not normally accessible by experiment.





We performed extensive molecular dynamics simulations of N-glycans in solution using the replica-exchange molecular dynamics (REMD) method¹ that significantly enhances conformational sampling. We simulate four biantennary complex-type N-glycans, namely, unmodified, two single-substituted with either bisecting GlcNAc or core fucose, and di-substituted forms.² We observed five distinct conformers in solution, each of which is characterized by its local orientation of the Manα1-6Man glycosidic linkage, for all four N-glycans (Fig. 2). The chemical modifications significantly change their conformational equilibria. For example, the introduction of bisecting GlcNAc reduces the number of major conformations from five to two. The population change is attributed to specific inter-residue hydrogen bonds, including both direct and water-mediated bonds. The calculated NMR data, including nuclear Overhauser enhancement and scalar J-coupling constants, well agree to the experimental values, when the multiple conformers are taken into



Figure 2. Multiple conformers of the N-glycan obtained form the REMD simulations

account (Fig. 3). Our structural model supports the concept of "conformer selection", which emphasizes the importance of conformational flexibility of N-glycans in protein-glycan interactions.

We also applied the REMD simulations to predict the data from Ion mobility mass spectrometry (IM-MS). Mass spectrum is indispensible for glycans' structure analysis.³ A central issue in glycan mass analysis is the separation and identification of the isomeric glycans. IM-MS has the potential to separate

isomeric glycans by utilizing their unique collisional cross section. In order to understand the structural basis of the observed differences in drift time, we performed REMD simulations of a set of isomeric PA-glycans, G1(3) and G1(6), and calculated the collisional cross sections for each glycan. The calculated cross sections are in good agreement with the experimental data (Fig. 4). REMD simulations further provide the structural details, where the galactosylated Man a1-3 branch preferentially folds back to the core chitobiose portion to form a compact structure. The results well explain the observed differences in drift time for these isomeric PA-glycan.

References

(1) Sugita, Y., & Okamoto, Y. (1999). *Chem. Phys. Lett.*, 314: 141–151.









(2) Re, S. et al. (2011). *Biophys. J.*, 101: L44–46. Nishima, W. et al. (2012). *J. Phys. Chem. B*, 116: 8504–8512. Re, S. et al. (2012). *Biophys. Rev.*, 4: 179–187.

(3) Yamaguchi, Y. et al. (2012) Rapid Commun. Mass Spectrom., 26: 2877-2884.

光 STM の開発及びフタロシアニン単分子の光学特性制御

今田裕¹,清水智子¹,今井みやび^{1,2},川合真紀²,金有洙¹ 理研・Kim 表面界面¹,東大・新領域²

本研究では、単分子及び数個の分子で構成される 分子システムにおける、エネルギー移動や、光子-電 子間の相互エネルギー変換を解明・制御することを目 的としている。分子間のエネルギー移動や分子システ ムにおけるエネルギー変換は、光合成に代表される光 化学反応の初期過程で重要な役割を果たしており、そ の解明は化学・物理学だけでなく生物学においても大 きな意義を持っている。また、単分子を構成要素とし、 自然界に存在しない分子システムを構成し、新たな機 能を発現させることは分子デバイスへの応用の観点 からも重要であるといえる。

このような目的の実現のため、我々は単分子のマ ニピュレーションや電子状態測定が可能である超高 真空低温走査トンネル顕微鏡 (STM) に光照射・光検 出という新たな機能を付け加えた光STMの開発を行 った(図1)。性能評価として行ったp-type GaAs(110)表 面での測定では、世界最高レベルの性能を確認すると 共に(図2)、表面電子状態において電子エネルギーが 散逸されることを明らかにした[1]。この光STMを用 いて、まずもっとも簡単な分子システムである単分子 の発光測定を行った。単分子からのSTMを励起源とし た発光測定は、2003年に初報があったがこれまで1グ



図 2. (a) p-type GaAs(110)表面の STM 像。(b) 原子 分解能 STM 発光像。(c) 発光スペクトル。

ループしか成功しておらず、未解明な部分が多い現象である[2]。

分子にはPhthalocyanine (H₂Pc)を用い、基板には分子を金属から電子的相互作用を遮蔽するために 2原子層のNaCl薄膜を成長させたAg(111)表面を用いた。基板を10 Kに冷やした状態で分子を蒸着す ると、H₂Pc分子はNaCl薄膜上に孤立分子の状態で吸着した。

H₂Pc 分子には中心に 2 つの水素原子が存在するが、STM 探針から電子を注入することで再現性良 く水素原子を 1 つ 1 つ脱離させ、H₂Pc から水素原子が 1 つの H₁Pc, 水素原子のない H₀Pc を作り出 す事に成功した(図 3)。中心水素原子の数はトンネル電流の変化を観測することで確認する事がで きる。H₂Pc 分子では 2 段階のトンネル電流変化が観測され、H₁Pc では 4 段階、H₀Pc ではトンネル 電流の変化は観測されなかった(図 3 右図)。これは、探針直下に水素原子がいる場合に流れるト ンネル電流が増加する事と、水素原子の取りうる配置の数が H₂Pc 分子では 2 パターン、H₁Pc では 4 パターン、H₀Pc では 0 である事を考慮すると、中心水素原子の数と対応するものと考えられる。 図4にバイアス電圧を変化させて測定した、H₂Pc分子とH₀Pc分子のSTM発光スペクトルを示す。 H₂Pc分子おいては、バイアス電圧 2.6 V以上で鋭いピークが 1.8 eV に観測され(P₁)、さらに P₁の低エネルギー側には分子の振動準位由来であると考えられる一連のピーク群が観測された。一方、H₀Pc分子では、H₂Pc分子同様 1.8 eVのP₁及び低エネルギーに続くピーク群が観測されたが、これらの発光のスレッショルド電圧は 2.1 V と 500 mV の違いが見られた。これは発光に関与する電子状態が 500 meV 低エネルギー側にシフトしていることを示唆しており、走査トンネル分光法(STS)による電子状態測定で確かに電子状態がシフトしていることが認められた。

さらに H_0Pc 分子では、 H_2Pc 分子では観測されなかった発光ピークが 1.3 eV に観測された (P_2)。 P_2 の起源に関しては現在検討中であるが、水素原子が抜けたことで大きな変化が生じた分子中心に 存在する分子軌道が関与しているのではないかと推察される。分子の光学特性を変化させる他の要 因としては、対称性の変化があげられよう。 H_2Pc 分子おいては中心水素原子の存在により 2 回対称、 H_0Pc 分子では中心水素がないために 4 回対称であるが、対称性の変化によって光学遷移の選択則か ら禁制であった遷移が許容に変化した可能性がある。今後さらなる実験・解析を行い、機構を解明 する。



 $V_s = 2 V, l_t = 500 pA$

図 3. STM 誘起の水素脱離反応。左) フタロシア ニン分子の STM 像。右)水素原子の回転によるト ンネル電流変化。



図4. 左)H₂Pcと右)H₀PcのSTM発光スペクトルの バイアス電圧依存性(下から2V,0.1V刻みで3Vま で)。

【参考文献】

[1] Imada, H.; Shimizu, K. T.; Yamamoto, N.; Kim, Y. submitted.

[2] Qiu, X. H.; Nazin, G. V.; Ho, W. Science 2003, 299, 542

Au(111)面上の鉄フタロシアニン分子で現れる新奇な近藤効果

南谷英美¹,塚原規志²,川合真紀²,高木紀明²,金有洙¹ 理研・Kim 表面界面¹、東大・新領域²

近藤効果は、物性物理の教科書でもよく取り上げられる著名な物理現象の一つである。1930年代 に希薄磁性合金における電気抵抗極小現象として発見され、1964年に近藤淳博士により理論の基盤 が築かれて以来、50年近く理論・実験の両面から精力的に研究が進められている[1,2]。近藤効果の 魅力の一つは多様性にあると考えられる。近藤効果はオリジナルの希薄磁性合金だけでなく様々な 物質で現れ、さらに、各物質の特性と結びつくことによって興味深い物性を生じる。特に近年、微 細加工技術の発展により、ナノ構造において多彩な近藤効果を実現し観測できる可能性が飛躍的に 広がっている。とりわけ、走査トンネル顕微鏡(scanning tunneling microscope: STM)を用いると、表面 における近藤効果を高いエネルギー・空間分解能で観測することが可能である。このような状況の もと、我々は特に、金属表面上の分子における近藤効果とそのSTM観察に注目し、研究を進めてい る。

遷移金属フタロシアニン・ボルフィリン等の対称性の良い分子では、近藤効果に関与する中心金 属原子の電子状態は配位子場によって決定されている。そのため特定の軌道やスピン状態に由来す る、理論・実験の両面で興味深い近藤効果が実現している可能性が高い。さらに、表面に吸着して いる分子の特長として、STMによる分子操作や化学反応によって、配位子場を変調し、近藤効果を 制御することや、物理パラメータと近藤効果の関係を探ることが可能になる。これらの観点から、

Au (111) 面上の鉄フタロシアニン (Fe-phthalocyanine: FePc) での近藤効果について、理論・実験の共同研究を 行った結果、スピン自由度に加えて軌道自由度が関与す る珍しいタイプの近藤効果が生じていることを発見し た[3,4]。なお、実験部分は東京大学大学院新領域創成科 学研究科 川合・高木研究室が行った。

まず、トポグラフ像から,Au (111)面上のFePc に は2 つの安定な吸着構造があることが判明した(図1 a)。 一つは、Fe 原子がAu 原子の真上に配置するオントッ プ構造である。もう一つはFe 原子が2 つのAu 原子の 隙間上に配置するブリッジ構造である。このオントップ 構造とブリッジ構造が安定であるという傾向は、密度汎 関数理論 (density functional theory:DFT)による計算結果 とも一致した。トポグラフ像ではオントップ構造とブリ ッジ構造の違いは中心のFe 原子部分の明るさが微妙に 異なるだけであるが、Fe 原子上で測定されたSTS スペ クトルは2 つの構造で大きく異なる (図1 c,d)。ブ



図 1 a)Au(111) 面上の FePc の STM トポグラ フ像。o はオントップ構造を、b はブリッジ構 造を表す。 b)DFT から得られた安定な吸着構 造。 最安定構造がオントップ構造、 2 番目に 安定な構造がブリッジ構造に対応する。 c)Fe 原子上で測定した STS スペクトル。d) オント ップ構造における STS スペクトルの拡大図。

リッジ構造ではSTS スペクトル中に、半値幅24.9 meV のピーク形状が一つ、フェルミエネルギー近傍に表れる。オントップ構造では、半値幅19 meV のピーク形状に加えて、その内側に半値幅0.6 meV のディップ形状が存在する。これらのピーク形状が近藤効果に由来するのか、そして、なぜ吸着構造によってSTSスペクトルが大きく異なるのかを解明するために、DFTと数値くりこみ群(numerical renormalization group: NRG)を用いた理論研究を行った。

LDA+U法を援用したDFTによる局所状態密度の計算 結果から、オントップ構造とブリッジ構造の違いは、 Feのd_{zx}/d_{yz}軌道の縮重度にあることが判明した(図2 a)。 オントップ構造ではこれらの軌道が縮退しているが、ブ リッジ構造では縮退がとけている。また、金属表面への 吸着に伴う、電子が感じるポテンシャルの変化を描画し たところ、オントップ構造ではFe原子近傍のポテンシャ ルが孤立分子と同様の4回対称性を保っているのに対 して、ブリッジ構造では2回対称性へと対称性の低下が 起きていることが判明した(図2 b)。d_{zx}/d_{yz}軌道の縮重 度の違いはこの対称性の違いを反映している。

さらに、NRGを用いて、軌道縮退しているオントッ プ構造と、d_{zx} /d_{yz} 軌道間にエネルギーの差があるブリ ッジ構造でのSTS スペクトルを計算し、スペクトル幅



図 2 a) オントップ・ブリッジ構造における d_{zx}、 d_{yz}、d_z² 軌道に射影した Fe 原子における局所 状態密度。b) 各吸着構造における差電荷分布の 断面図。

から近藤温度を評価した。実験的に得られたSTS スペクトルの幅と温度依存性からは、オントップ 構造での近藤温度は2.7 Kと考えられる。計算で得られたオントップとブリッジ構造におけるスペク トルの幅の比からブリッジ構造の近藤温度を見積もると0.2 Kとなり、実験温度が0.4 Kであることを 合わせて考えると、ブリッジ構造では細いディップ形状が現れない原因を説明できる。

【参考文献】

[1] J. Kondo, Prog. Theor. Phys. 32, 37 (1964). [2] A. C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Cambridge Univ. Press, Cambridge 1993). [3] Minamitani E., Tsukahara N. Matsunaka D. Kim Y. Takagi N. Kawai M.:Phys. Rev. Lett., 109, 086602 (2012). [4] 南谷英美、塚原規志、金有洙、高木紀明:日本物理学会誌2013年3月号 最近の 研究から

Thermal reaction and stability reversal of photochromic diarylethene on Au(111) and Cu(111) studied by scanning tunneling microscopy

Tomoko Shimizu, Jahoon Jung, Hiroshi Imada, Yousoo Kim Surface and Interface Science Laboratory, RIKEN

Adsorption of molecules on solid surfaces often alters intrinsic molecular properties. Considering a potential application of molecules as components of molecular devices such as semiconducting wires, rectifiers and switches, it is crucial whether the expected and desired properties of the molecules are preserved or changed. It is therefore essential to fully understand adsorption states of the molecule of interest.

We have chosen to study one of the photochromic

1,2-bis(2,4-dimethyl-5-phenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5,-hexafluoro -1-cyclopentene (Fig. 1) [1], adsorbed on Au(111) and Cu(111). Due to isomerization reaction induced by light with two different wavelengths as well as by electronic stimuli, it may function as single molecular switches and ultra-high density memory devices. Thus, various attempts to immobilize the molecules to solid surfaces and photo-response of the immobilized DAE have been extensively studied [2]. The DAE has an advantage over azobenzene and spyropiran for memory applications because no thermal reaction occurs in its single crystalline form [3]. In this study we have investigated at the single molecular level how the properties of DAE are affected by the contact with electrode metals [4].

The experiments were carried out with a scanning tunneling microscope (STM) (Omicron GmbH) operated at liquid helium temperature in ultra-high vacuum (UHV). The clean and atomically flat Au(111) and Cu(111) surfaces were prepared by repeated cycles of sputtering and annealing. Either open-form or closed-form DAE was deposited using a home-made Knudsen cell. Temperature of the substrate during deposition was at room temperature (RT). The sample was then annealed to 355-365 K when necessary.



Fig. 1 Molecule used in this study (Left) open- form (Right) closed-form.

diarylethene (DAE)

molecules,



Fig. 2 STM images of DAE on Au(111) (a-b) and Cu(111) (c-d). (a) and (c), (b) and (d) are before and after annealing, respectively. (e) Closed-form deposition on Cu(111). (f) Enlarged image of closed-form (left) and open-form (right) on Cu(111).

-49-

Deposition of the open-form DAE on Au(111) produced two types of protrusions corresponding to single molecules in STM images as shown in Fig. 1(a). One has an oval shape and the other appears as an isosceles triangle, both with a bright spot at the center. After annealing the surface to 355-365 K, almost all the molecules turned into the triangular shape (Fig. 1(b)). This observation suggests that the oval-shaped molecules transform into the triangular-shaped molecules by thermal energy. The same phenomenon was observed also on Cu(111) as shown in Fig. 1(c) and 1(d). To clarify the relation between molecular conformation and observed microscopic image, we deposited UV light (375 nm) exposed powder, which contained mostly the dark-blue closed-form, on Cu(111) at RT. On the resulting surface we observed mostly the triangular shape as shown in Fig. 1 (e). It obviously indicates that the triangular-shaped molecules correspond to the closed-form while the oval-shaped ones to the open-form. Therefore, the thermal reactions demonstrated in Fig. 1(a) to 1(b) as well as 1(c) to 1(d) are isomerization reaction from the open-form to the closed-form, which is prohibited in gas-phase, solution and single

crystalline form. It also indicates the reversal in thermodynamic stability of two isomers: the closed-form is more stable than the open-form on the Au(111) and the C(111) surfaces, which is opposite to gas phase.

In order to support experimental observations on the reversal in thermodynamic stability between the open- and closed-form DAE, we performed density functional theory calculations for isolated molecules. Our computational results indicate that the closed-form is more stable than the open-form when the molecule becomes cationic and anionic states although the open-form is more stable than the closed-form when it is neutral. We further found that the larger amount of decreases in C-C bond lengths and Wiberg bond indices for the closed-form when DAE is ionized, which suggests more effective π -conjugated network connecting the terminal phenyl-rings for the closed-form than the open-form. Experimentally, based on scanning tunneling spectra, we confirmed that on Au(111) the molecule indeed becomes slightly cationic due to partial electron transfer from molecule to the Au substrate. On Cu(111), hybridization of molecular orbitals with Cu electronic states is significant, and we assume that it also noticeably change the conjugated network to stabilize the closed-form.



Fig. 3 Scanning tunneling spectra of DAE on (a) Au(111) and (b) Cu(111). Red: closed-form; blue: open-form; black: substrate metal.

[Reference]

- 1. M. Irie, S. Kobatake and M. Horichi, Scinece, 291, 1769 (2001).
- 2. W. R. Browne and B. L. Ferringa, Annu. Rev. Phys. Chem. 60, 407 (2009).
- 3. M. Irie, Proc. Jpn. Acad. Ser. B, 86, 472 (2010).
- 4. T. K. Shimizu. J. Jung, H. Imada and Y. Kim, in preparation

Ligand field effect at oxide-metal interface on the chemical reactivity of ultrathin

oxide film surface

Jaehoon Jung¹, Hyung-Joon Shin², Maki Kawai³, Yousoo Kim¹

Surface and Interface Science Laboratory, RIKEN¹,

School of Mechanical & Advanced Materials Engineering, Ulsan National Institute of Sci. and Tech., Korea² Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo²

Ultrathin oxide films grown on metal substrate are of great interest not only as supporting materials for chemically active nanoparticles but also as catalysts in the field of heterogeneous catalysis [1]. Using scanning tunneling microscopy (STM) and density functional theory (DFT) calculations, we have demonstrated that the chemical reactivity for water dissociation on an ultrathin MgO film grown on Ag(100) substrate depends greatly on film thickness and is enhanced as compared to that achieved with their bulk counterpart [2]. The change of chemical reactivity of ultrathin MgO film depending on the film thickness can be explained by the strengthening of the interaction between the oxide and metal interface layers. This result implies that



Fig. 1. Dissociation of water molecules on ultrathin MgO film grown on Ag(100) substrate with interface dopants of first row 3d transition metal (TM). (Ag, gray; 3d TM dopant, blue; Mg, green; O, red; H, white).

the artificial manipulation of the local structure at the oxide-metal interface is expected to play a pivotal role in controlling the catalytic activity of oxide film. As a preliminary study, we also reported that water dissociation on three model systems with defects at the oxide-metal interface of the 2-ML MgO/Ag(100) - an

O vacancy, an Mg impurity, or an O impurity - can improve the chemical reactivity of ultrathin MgO film supported by Ag(100) substrate using periodic DFT calculations [3]. Based on our previous results, we performed the systematic computational study on controlling the chemical reactivity of ultrathin MgO film grown on Ag(100) substrate for the dissociation of individual water molecules by 3d transition metal (TM) interface dopants (Fig. 1) [4].

To investigate the influence of interface dopant on the chemical reactivity of ultrathin oxide film for the dissociation of water molecules, we examined the dissociation mechanism of individual water molecules



Fig. 2. The variations of $E(\mathbf{A})$, $E(\mathbf{D})$ and E_{a} along the 3d TM (Sc ~ Zn) dopants.

adsorbed upon a MgO film surface with a dopant as shown in Fig. 1. Figure 2 shows the variation of the reaction energies, such as $E(\mathbf{A})$, $E(\mathbf{D})$ and E_a , during the dissociation of individual water molecules on

MgO/Ag(100) according to the kind of interface dopant (Sc ~ Zn). Interestingly, the shape of reaction energy variation along 3d TM series clearly shows a "*double-humped pattern*" which is usually observed in organometallic systems explained by ligand field stabilization energy with weak field ligands. Although the nature of the interfacial interaction between oxide film and a metal substrate cannot be easily described by a single term, we show that the chemical reactivity of an ultrathin oxide film supported by a doped-metal substrate can be mainly governed by the hybridization between the electronic states of a D_{TM} and an O_i (of oxide layer) at the interface. For systematic study on the influence of dopants upon the electronic structure at the oxide-metal interface, the projected density of states (PDOS) diagrams of $3d_{z^2}(D_{TM})$ and $2p_z(O_i)$ states for the all doped MgO/Ag(100) systems are illustrated in Figs. 3a and 3b, respectively. The distribution of electronic states for bonding and anti-bonding states is depicted by dotted blue and red circles, respectively, on the PDOS diagram of $2p_z(O_i)$ states. The identical alignment of the bonding states (about $-7 \sim -3$ eV) between a D_{TM} and an O_i in PDOS diagrams indicates the existence of orbital interaction along the z-axis at the

interface. Hybridization, i.e., the formation of bonding and anti-bonding states, between the electronic states of D_{TM} and O_i indicates that ultrathin MgO film behaves as a ligand for the interface dopants. Our results revealed that the chemical reactivity of the oxide film surface is strongly dependent on the tailored electronic structure caused by the interface dopants at the impurity level, which implies that chemical reactivity can be controlled by adjusting adhesion strength using



Fig. 3. PDOS of 3d TM (D_{TM}) doped MgO/Ag(100) (*int*- M_{dop} , $M = Sc \sim Zn$) before the adsorption of water molecule (**S**); z-components of (a) D_{TM} 3d and (b) O_i 2p. Bonding and anti-bonding states are depicted in (a) and (b) with blue and red dotted lines, respectively.

interface dopants. Therefore, the durability of the developed system and the fine-tuning of its chemical reactivity can be achieved without serious perturbation in the reaction mechanism. In addition, the variation of adhesion energy depending on the kind of dopant originates from hybridization between the electronic states of the interface dopants (D_{TM}) and interface oxygen (O_i), i.e., TM-ligand interaction, which can be described by traditional ligand field theory (LFT).

[Reference]

- [1] H.-J. Freund, Chem. Eur. J. 16, 9384 (2010)
- [2] H.-J. Shin, J. Jung, K. Motobayashi, S. Yanagisawa, Y. Morikawa, Y. Kim, and M. Kawai, Nat.
- Mater. 9, 442 (2010); J. Jung, H.-J. Shin, Y. Kim, and M. Kawai, Phys. Rev. B 82, 085413 (2010).
- [3] J. Jung, H.-J. Shin, Y. Kim, and M. Kawai, J. Am. Chem. Soc. 133, 6142 (2011).
- [4] J. Jung, H.-J. Shin, Y. Kim, and M. Kawai, J. Am. Chem. Soc. 134, 10554 (2012).

CO on Pt(111) : Overlayer structure and intermolecular interaction studied by Scanning Tunneling Microscopy

Hyunjin Yang^{1,2}, Maki Kawai², Yousoo Kim¹ Surface and Interface Science Laboratory, RIKEN¹, Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo²

Carbon monoxide (CO) on a platinum (Pt) surface is one of the most extensively studied systems in the field of surface science, for both practical importance in heterogeneous catalysis and the fundamental understanding of elementary processes at surfaces.¹ Among all the known information for CO adsorbed on

Pt(111) surface, it is well known that (a) for the adsorption site of CO, the atop site of substrate Pt atom is primarily occupied up to certain coverage, and (b) for the ordered overlayer structure, atop-dominant $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ structures appear up to coverage of ~0.3 ML, and atop-bridge mixed c(4×2) appears at higher coverage (Figure1).^{2,3} However the detailed overlayer structures at the intermediate coverages and the correlation between overlayer structures and the intermolecular interaction have not been well understood. By means of scanning tunneling microscopy, we tried to provide the real space observation of CO on Pt(111) at various surface coverage, to provide more precise information about the overlayer structure and intermolecular interaction.



Figure 1 Known overlayer geometry of CO on Pt(111)

All the experiments were performed using a low-temperature scanning tunneling microscope (Omicron GmbH) in an ultra-high vacuum (UHV) chamber ($P_{Base} 2.0 \times 10^{-11}$ Torr). A Pt(111) single crystal cleaned with typical annealing-sputtering cycle was exposed to CO gas at ~ 50 K followed by room temperature annealing, and observed with STM using electrochemically etched tungsten tip at 4.7 K.



Figure 2 Evolution of overlayer structures from 0.005 ML to 0.56 ML

As Figure 2 shows, the adsorption geometry and the formation of overlayer structures were observed in molecular resolution from coverage of 0.005 ML to approximately 0.56 ML, including $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^{\circ}$ islands, $c(4\times 2)$ domain, and so-called 'fault-line structure' with 1×1 boundary in $c(4\times 2)$ domain. At the low coverage limit (~ 0.005 ML), all the molecules are randomly scattered. From approximately 0.15 ML of surface coverage, island structures with local $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ geometry appears and the inter-island structure exhibit an anti-phase boundary. Near 0.3 ML, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ islands form $2r_0(r_0$ as inter-atomic distance of Pt substrate), resulting in $c(\sqrt{3}\times 2)$ rect local structure and concomitant incorporation of bridge CO inside the rectangular units. The phase transition from hexagonal phase ($(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ islands) to a c(4×2) rectangular lattice involves the widening of the $c(\sqrt{3}\times 2)$ rect boundary and compressing the island region, at the surface coverage of 0.37 ML. The resultant c(4×2) domain is well ordered over whole surface with bridge-CO vacancies. The number of bridge-CO vacancies systematically decreases to form complete $c(4\times 2)$ domain at

0.5 ML of surface coverage, and further adsorption involves the formation of 1×1 boundary inside $c(4 \times 2)$ domain.

Interestingly, bridge-vacant $c(4 \times 2)$ domain exhibit height modulation of atop CO by the number of adjacent bridge CO as shown in Figure 3, indicating the existence of inter-adsorbate interactions between the atop and bridge CO. As the origin of the height modulation of atop CO, two explanation were provided; (1) local charge re-distribution between atop and bridge CO due to different directions of Figure 3 A STM image of bridge-vacant c(4x2) charge transfer^{4,5}, and (2) electrostatic interaction between two opposite dipole, where atop and bridge CO have opposite direction of dipole.⁶



domain and the correlation of atop height and number of neighboring bridge CO

The STM observation according to the surface coverage clearly shows the evolution of overlayer structures, including the overlayer structures which have not been observed. Also the quantitative analysis of bridge-vacant $c(4 \times 2)$ domain suggests the existence of inter-adsorbate interaction between atop and bridge CO, to provide an explanation for co-existence of different adsorption species and consequent inter-adsorbate interaction.

[References]

- ¹G. Ertl, *Reactions at Solid Surfaces*, 2nd ed. (Wiley, 2009).
- ² H. Steininger, S. Lehwald, and H. Ibach, Surf. Sci. 123, 264 (1982).
- ³ M. Tüshaus, E. Schweizer, P. Hollins, and A.M. Bradshaw, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 44, 305 (1987).
- ⁴ P.R. Norton, J.W. Goodale, and E.B. Selkirk, Surf. Sci. 83, 189 (1979).
- ⁵ G. Ertl, M. Neumann, and K.M. Streit, Surf. Sci. 64, 393 (1977).
- ⁶ P. Deshlahra, J. Conway, E.E. Wolf, and W.F. Schneider, Langmuir **28**, 8408 (2012).

ミオグロビン活性中心に対するHaldane-Anderson模型の導出とそれ を用いた鉄ポリフィリン環の電子状態解析

白川知功¹, Vivien Badaut¹, 柚木清司¹

理研·柚木計算物性物理¹

遷移金属を含む金属タンパク質の様々な機能出現メカニズムの解明において、遷移金属を含む活

性中心の局所電子状態の理解が重 要であると考えられている。例え ば、最も簡単な遷移金属タンパク質 であるミオグロビンは筋肉中で酸 素分子を貯蔵するタンパク質であ るが、酸素分子は活性中心にある鉄 原子と化学結合することによりそ の機能を果たす(図1)。従って、 活性中心での遷移金属を含む局所 電子状態の正しい理解は、機能出現 のミクロなメカニズム解明におい



図1. ミオグロビンの活性中心(鉄ポリフィリン環)

て重要な意味を持つ。しかしながら、遷移金属イオンのスピン多重項状態を含めた3d電子状態の 高精度な理論的計算手法は、強い電子間相互作用の取扱いの困難さ故に未だに確立されていな い。

我々は、このような困難を解決するため新しい理論的計算手法の開発を物性物理学のバックグ ランドをもとに行っている。もちろん、これまでに多くの計算手法開発が試みられているが、こ れらはほぼ全て密度汎関数法等をベースにした量子化学計算手法の開発あるいは改良であった。 我々は、近年急速に発展してきた密度行列繰り込み群法等の物性物理学的手法を用いることによ り、この困難を解決したいと考えている。

今年度は、まず、鉄ポリフィリン環(図1)の有効模型(Haldane-Anderson 模型)を導出す る手法を確立した(図2)[1]。まず、①鉄ポリフェリン環の構造を与へ、交換相関汎関数として hybrid GGA を用いた Kohn-Sham 方程式を、GAUSSIAN を用いて計算する。次に、②この計 算によりフォック行列と重なり積分を求める。最後に、③直行基底を導出するために、鉄の3d 軌道を保ったままでブロック型グラムシュミット変換を行う。こうして、活性中心に対する Haldane-Anderson 模型の一体部分のパラメータが導出される。原理的には、鉄の3d 電子間相 互作用も第一原理計算的に決定できるが、今回はパラメータとして扱うことにした。

得られた Haldane-Anderson 模型を密度行列繰り込み群法等の物性物理学的計算手法で解析 する前に、まず、基底状態の相図を3d電子間クーロン相互作用の関数として計算した[1]。図3 は鉄原子の下にイミダゾールが結合した場合の平均場近似で得られた基底状態相図を示す。この 結果を見ると、クーロン相互作用を変えることにより、鉄イオンのスピン状態Sが0から1およ び2の状態が実現していることが分かる。実験的にはS=2であることが知られており、得られた 相図(図3)を見ると、このS=2状態が出現するために3d電子間相互作用が本質的であること が分かる。



図2. 遷移金属タンパク質の活性中心に対する一体部分の模型パラメーターを導出する方法(概略図)。



図3.平均場近似により計算した Haldane-Anderson 模型に対する基底状態相図。ここで、U は 3d 電子間クーロン 斥力、J は 3d 電子間フント結合。

最後に、我々は、鉄の3d電子間相互作用を近似無く正しく扱うために、Haldane-Anderson 模型に対する密度行列繰り込み群法を新しく開発した。その応用として、今年度は、最も簡単な 場合であるグラフェンにおける近藤問題に適用した。我々の開発した密度行列繰り込み群法を用 いることにより、例えば、磁性不純物周りのスピン状態の実空間分布がはじめてシミュレーショ ンできるようになった。この手法を用いれば、例えば、遷移金属の周りの活性中心でのスピン状 態分布も計算可能となり、活性中心の局所電子状態解明に非常に強力な計算手法になると期待し ている。

【参考文献】

[1] Badaut, V.; Shirakawa, T.: and Yunoki, S.: J. Phys.: Conf. Ser. 2012, 400, 032006.

分子システム制御チーム

(チームリーダー:加藤 礼三)

超分子相互作用を用いたBilayer系分子性導体の開発

草本哲郎¹,大島勇吾¹,山下智史²,山本浩史³,田嶋尚也⁴,加藤礼三¹

理研·加藤分子物性¹, 阪大·理², 分子研³, 東邦大·理⁴

分子性固体の電子物性は、結晶内の分子配列・配 向に大きく依存する。逆に、分子配列・配向を制 御することができれば、電子物性の理解・制御へ とつながる。この観点から、我々は、ハロゲン結 合や水素結合のような超分子相互作用を用いて、 これまでにない結晶構造を有する分子性導体を得 て、その電気・磁気物性を検討してきた。特に、 金属ジチオレン錯体 $Ni(dmit)_2$ (dmit = 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate)のアニオンラジカル と Alkyl-dihalopyridinium カチオンとの間の超分子相 互作用によって、Bilayer 系分子性導体が形成される ことを見出した[1,2]。Bilayer 系とは、結晶が2種類 の非等価な分子(Ni(dmit)2)層を含み、各々の層内に おける分子配列・配向が異なるため、各分子層が全く 異なる電子物性(例えば、金属性と絶縁性)を示し、 なおかつ2つの分子層の間の相互作用によって特異 な物性(例えば、近藤効果)が生じる系を指す。 (Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)₂]₂は、二次元遍歴電子系を形成 する分子層とモット (Mott) 絶縁化に由来する局在ス ピンを有する分子層を同一結晶内に有し、一種類のπ ラジカル (Ni(dmit) アニオンラジカル) が二つの異な った物性(金属伝導性と局在スピン磁性)を示すユ ニークな分子性導体である。また、 (Et-2,5-DBrP)[Ni(dmit)₂]₂ では、結晶内に存在する二 種類のアニオン層が共にモット(Mott)絶縁状態に ある。一方、Et-2,5-DBrP カチオンの2位の臭素原子 をヨウ素原子に置換した (Et-2I-5BrP)[Ni(dmit)2]2 も、 Et-2,5-DBrP 塩と同様の Bilayer 構造を有するが、両 塩の低温における磁気挙動は大きく異なる。これら



図 1. (Et-4BrT)[Ni(dmit)₂]₂の結晶構造とバンド構造。



図 2. (Et-4BrT)[Ni(dmit)₂]₂におけるカチオン…アニオ ン超分子相互作用。

の塩では、電子スピン間に有効な(反強磁性的)相互作用が働いているものの、極低温(<1K) においても磁気的長距離秩序が発達しない。さらに、層間の交換相互作用は、対カチオンによっ て大きく影響される。これは、Bilayer 系の特長の一つであり、このような Bilayer 系独自の性質の 解明、およびそれに基づく新奇な物性の開拓を目指している。

我々は、Alkyl-dihalopyridinium カチオンよりも分子サイズの小さい Alkyl-4-halothiazolium カチ オンである Et-4BrT を対カチオンとして用いたアニオンラジカル塩の構造と物性を検討した[3]。 (Et-4BrT)[Ni(dmit),]2の結晶内では、結晶学的に独立な二つのNi(dmit)2アニオン(A およびB) がカチオ ン層をはさんでそれぞれ独立した層を形成しており、この塩が Bilayer 系を構築していることが明らかとな った(図1)。結晶中ではカチオン上の臭素原子とアニオンの硫黄原子との間のハロゲン結合のみならず、 カチオンの硫黄原子とアニオンの硫黄原子間にも短い原子間接触が見られ、これらの超分子相互作用が Bilayer 構造の形成に寄与していると考えられる(図2)。バンド計算および電気・磁気特性測定の結果、こ の塩は両層共にモット絶縁状態にある Bilayer モット絶縁体であることがわかった。Layer A は狭い伝導 バンドを持ち、電子構造は擬一次元的である。面内のスピンは約 30K 以下で強磁性的短距離秩序を示 す(図3)。これは、分子性モット絶縁体で(弱強磁性等ではない)強磁性相互作用が出現し、しか も無機の強磁性モット絶縁体で良く見られる超交換相互作用ではなく、スピン分極による強磁性 発現の最初の例である。一方、Layer Bは、二次元的な伝導バンドを持ち、約60K以下で面内のスピン の反強磁性的短距離秩序が発達する。このように、この物質は、各層内でのスピン間相互作用が、分子 配列の違いによって、一方は反強磁性的、他方は強磁性的であるデュアル機能π電子系と言える。さら に、磁気抵抗測定の結果、1GPaの圧力下、4Kにおいて大きな負の磁気抵抗(-75% at 7T)を示すことが わかった(図4)。



図3. (Et-4BrT)[Ni(dmit)₂]₂の磁化率 (χ) および χT の 温度依存性。

図4. (Et-4BrT)[Ni(dmit)₂]₂の磁気抵抗。

【参考文献】

[1] Y. Kosaka, H. M. Yamamoto, A. Tajima, A. Nakao, H. Cui, and R. Kato, *CrystEngComm*, in press. [2] T. Kusamoto, H. M. Yamamoto, N. Tajima, Y. Oshima, S. Yamashita, and R. Kato, *Inorg. Chem.*, 2012, 51, 11645. [3] T. Kusamoto, H. M. Yamamoto, N. Tajima, Y. Oshima, S. Yamashita, and R. Kato, *Inorg. Chem.*, in press.

超高圧印加による単一成分分子性結晶の金属化

崔亨波¹, 圓谷貴夫^{1,2}, 宮崎剛², 岡野好則³, 加藤礼三¹

理研·加藤分子物性¹,物材機構²,分子研³

ジチオレン金属錯体は分子性導体の構成分子として基礎 物質であり、今まで多くの金属、超伝導が発見されている。 これらの分子性導体の大部分は二種類の成分からなり、電 気を流す部分はジチオレン金属錯体が担っている。また、 ジチオレン金属錯体は、HOMOとLUMOのエネルギー差が 小さいため、配位子を適切に化学修飾することにより、一 種類の分子からなる単一成分分子性金属を得ることが可能 である。約10年前に、日本の研究者により常圧で金属状態 を示す [Ni(tmdt)₂] (tmdt = trimethylene tetrathiafulvalenedithiolate)が発見され注目を集めるようにな った[1]。しかし、tmdtのように長い配位子をもつジチオレ ン金属錯体系単一成分分子性金属は大型単結晶作製が非常 に難しく、物性研究が制限されている。一方、小さい配位 子を有する中性ジチオレン金属錯体は、伝導性は悪いが比



図1.DAC 中のサンプルの顕微鏡写真

較的大きな単結晶を得やすい。分子性結晶の格子は柔らかいので、絶縁性結晶への超高圧印加は、 単一成分分子性金属探索の非常に有効な手段である。最近、我々はダイヤモンドアンビルセル (DAC)を用いた四端子電気抵抗測定技術を確立し[2]、30万気圧までの超高圧下における輸送現 象研究が可能となった。そこで、新規単一成分分子性結晶である[Ni(ddt)₂] (ddt = 1,4-dithiin-2,3-dithiolate)と、半導体として知られている基本物質[Ni(dmit)₂] (dmit = 1,3-dithiole-2-thione -4,5-dithiolate)の単結晶を作製し、25GPaまでの電気抵抗率測定を行い、超高圧下でのバン ド計算と比較することによりこれらの物質の金属化について検討した。

[Ni(ddt)₂]と[Ni(dmit)₂]の単結晶は、(*n*-C₄H₉N)₂[Ni(ddt)₂]と(*n*-C₄H₉N)₂[Ni(dmit)₂]を各々室温におい てアセトン中でヨウ素酸化することによって作成した。高圧下での電気抵抗率の測定は、DACを 用い、ガスケットはSUS301、圧力媒体としてDaphne Oil 7373、10mmの金線と金ペイントを用い て四端子を配線して直流法で行った(図1)。圧力は室温ルビー蛍光のR₁ラインを測定すること により決定した。また、サンプルをアルミナとアラルダイトの混合物を用いて薄い膜を作ること により、固化した圧力媒体からサンプルを守ることができた。[Ni(dmit)₂]の室温電気伝導度は6× 10⁻² S cm⁻¹であり、常圧では半導体であり活性化エネルギーは0.14 eVである。8.3GPaでは活性化 エネルギーが1meVまで小さくなり、16GPaでは金属領域が現れ、40Kまで金属状態を保った(図 2)。これは、超高圧下でバンド幅が広がり、HOMOバンドとLUMOバンドとが重なることによ り金属状態が実現したと考えられる。また、第一原理DFT法と強結合近似法の二種類の計算方法 によって得た高圧下のバンド構造は、16GPaで三次元フェルミ面の存在を示し、この金属状態の 出現が理論的にも支持された。第一原理法による理論的静水圧下での計算結果とよく一致するこ とは、我々の測定が非常に静水圧性の高い条件で行われたことを示唆している。ただし、得られ たフェルミ面は非常に小さいため、金属状態を低い温度まで保つことが難しくなり、低温で電気 抵抗率が上昇したと考えている。

単一成分分子性結晶[Ni(ddt)₂]は新規物質であり、結晶学的データは、monoclinic, $P2_1/n$, a= 6.701(2), b=11.317(4), c= 17.331(6) Å, $b= 95.427(5)^\circ$, V=1308 Å³である。結晶内では [Ni(ddt)₂]分子が強く二量化しており、二量体がb軸方向に積層し、Ni···Ni距離は3.0798 Åである。ジチオレン錯体系分子性伝導体の一種である(CH₃)₄N[Ni(dmit)₂]₂ではNi···Ni距離が3.736 Åである。このように強い二量体を形成しているため、結晶内ではHOMOバンドとLUMOバンドの交叉が起こる。この状態に高い圧力を印加すると2つのバンドのバンド幅が拡がり、両者が重なることによって新しい金属状態が実現すると考えられる。[Ni(ddt)₂]は常圧では半導体で、室温電気伝導度は、4×10⁻³ S cm⁻¹である。電気抵抗率は加圧とともに著しく減少し、9GPaでは常圧に比べ4桁ほど小さくなり、温度変化が非常に小さい半導体である。さらに11GPaでは金属になり、25Kまで金属状態を保つ(図3)。







【参考文献】

- [1] H. Tanaka, Y. Okano, H. Kobayashi, W. Suzuki, A. Kobayashi, Science 2001, 291, 285.
- [2] H. Cui, J. Brooks, A. Kobayashi, H. Kobayashi, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6358.

静電ポテンシャル可視化によるMOFの水素吸蔵細孔の設計

小曽根崇¹, 西堀英治², 高田昌樹¹

理研・高田構造科学¹,理研RSC-リガク連携センター²

燃料としての水素エネルギーの利用に対する関心が年々、高まってきている。この有用なエネルギー源である水素を、高密度かつ安全な貯蔵を可能とし、少ない外部エネルギーによって、「吸蔵・放出」過程が実現出来る貯蔵材料の開発が求められている。実用的な材料開発には、水素吸蔵に適した細孔空間の形状と、そのための物質設計のプロトコルが不可欠であり、そのためには吸着メカニズムを分子レベルで理解する必要がある。水素分子は無極性であるため、吸着には、ホスト空間側の静電場に依存するため、細孔空間内部全体を静電場レベルで議論することが重要である。このような背景のもと、放射光X線を利用したマキシマムエントロピー法(MEM)による電子密度分布解析による吸着水素の観測及び、静電ポテンシャル可視化法による、細孔空間内部の静電相互作用の直接観測を進めている。構造制御の可能

なホフマン型配位高分子錯体を対象として、吸着構造のメカニズム に迫る。今回、ホフマン型配位高分子の中でも、対称性の高い細孔 空間を有する{Fe(Pz)[M(CN)₄]} (pz = pyrazine, M = Ni, Pd, Pt) (図 1)¹について着目し、研究を行っ た。錯体{Fe(Pz)[Pd(CN)₄]}(1)について、77 K及

び20 Kにおける水素分子の等温吸着測定を行い、吸着挙動を確認した。次に、水素吸着状態及び、脱着状態での放射光粉末X線回折測定を



図1 {Fe(pz)[Pd(CN)₄]}(1) の結晶構造







行い、得られた回折データについてリートベルト解析を行った。得られた結晶構造因子F_{obs}を用いてMEM解析することで、結晶格子内の電子密度分布図を得た。この電子密度情報を基に、空間内の静電ポテンシャルを算出した。²

錯体1の等温吸着曲線を図2に示す。20 K 及び 77 K のどちらも低圧から急激な吸着量の増加 が観測された。80 KPa における単位格子一個あたりの吸着量は77 K で約2.55 分子(1.49 wt %)、 20 K で約3.55 分子(2.07 wt %)であった。温度を変化させた X 線回折パターンを比較すると、低 温になるにつれて、吸着状態での格子定数の明確な拡張(a,b 軸方向にのみ異方的に拡張している) が確認された(図3)。MEM 解析によって得られた電子密度分布情報から、細孔空間内の水素分子 位置の特定に成功した(図4、5)。この MEM 電子密度情報を用いた静電ポテンシャル解析結果 を図6 に示す。脱着状態の細孔空間内部において、Pd²⁺間つまり細孔中心のポテンシャルエネル ギーが低くなっていることが確認できた。また、65 K に対して35 K ではポテンシャルミニマム のエネルギーが高くなっていることを確認した。このようなポテンシャルの低い空間が存在して いるが、35 K における水素吸着の位置は (001)面上の対角方向 に広がっているのが確認できた(図4)。これは立体障害が少な い位置かつ、水素の充填率が効果的なパッキングが、この吸着 位置であることが考えられる。

本研究から得られた重要な知見は以下の二点である。

1) 35 K での対角方向の吸着サイトの分子間距離は約 3.59 Å

であった。このことは、吸着した水素分子が温度の低下に伴い固体水素の分子間ネットワーク(分子間距離:約3.7 Å)³に類似した配置へと変化することを示している。これは吸着量の増大に対応しており、細孔中心の最安定な吸着構造のポテンシャルエネルギーに打ち勝つことを示している。



図4 吸着状態における等電子密度面 (0.20 e/A³) a) 65 K, b) 35 K



図5 a) 脱着状態(65 K)における等電子密度面 (0.20 e/A³) b) (001)面の電子密度分布図 (0.1 ~ 10.0 e/A³まで表示)

2) 温度の低下に伴う吸着量の増大に対して、結晶格子が拡張する。この格子の拡張は固体水素に類似した分子間距離を実現するために起きていると考えられる。

このことから、水素分子を安定に細密充填させるには、固体水素に近い格子構造を目標に設計 することが重要である。言い換えるなら、細密充填構造相のポテンシャルエネルギー障壁を下げ るためと言える。ホフマン型配位高分子は各種金属イオンに置換しても、イオン半径の違いに由 来する格子定数の変化のみで同形構造を体系的に開発できる。この細孔空間の相互作用可視化手

法は吸着サイトの予測と配 位空間の構造設計に対する 指針を得るための新しいア プローチと言える。

本研究は、九州大学の大 場正昭教授等との共同研究 である。



参考文献

- a) M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, Angew. Chem, Int. Ed. Engl., (2009), 48, 4767. b) G. Agust, R. Ohtani, K. Yoneda, A. B. Gaspar, M. Ohba, J. F. Snchez-Royo, M. C. Muñoz, S. Kitagawa, J. A. Real, Angew. Chem, Int. Ed. Engl., (2009), 48, 8944.
- 2) Tanaka, H.; Kuroiwa, Y.; Takata, M. Phys. Rev. B (2006), 74, 172105.
- Mao, H.K.; Jephcoat, A.P.; Hemley, R.J.; Finger, L.W.; Zha, C.S.; Hazen, R.M.; Cox, D.E., Science, (1988) 239 1131.

Molecular Electronic Polarization Visualization in Bi₂SiO₅

-Protocol for Ferroelectric Properties-

Younghun Kim, Jungeun Kim, Masaki Takata

Structural Materials Science Laboratory, RIKEN SPring-8 Center

For design of novel functional materials, it is essential to understand not only their atomic level but also electron level structures. Our research target is Bi_2SiO_5 (BSO), which has been considered as one of good candidates of lead-free ferroelectric materials. This material has a Aurivillius-type structure with the parallel layer of silicate layers $(SiO_3)^{2-}$ sandwiched by the bismuth oxide layers $(Bi_2O_2)^{2+}$ as shown in Figure 1.^{1,2} In this system, the structural flexibility of the silicate layer can be regarded as a key factor of emergence of ferroelectric properties. In fact, a large electronic polarization along *c*-axis has been predicted by the DFT calculation. However, due to the crystal facet it is very difficult to



Fig. 1 Crystal structure of Bi₂SiO₅.

measure the electric susceptibility along b and c-axis. In this study, we have visualized the ionic polarization for each layer and demonstrated how we estimate a contribution of the electronic polarization to the macroscopic polarization using the charge density and electrostatic potential³ obtained by analyzing synchrotron powder diffraction data with Maximum Entropy Method (MEM).

By the precise structural analysis, it was found that BSO has a structural distortion induced by the structural phase transition from the orthorhombic (*Cmcm*; No. 63) to the monoclinic structure (*Cc*; No. 9) with cooling. Using the observed intensities estimated by Rietveld refinements, the MEM charge electron density and the electrostatic potential results were obtained. Figure 2 shows the electrostatic potential colored on an isoelectron density in the ferroelectric and paraelectric phase. This figure shows that a potential

difference between cation and anion at 300 K is enhanced compared with that at 773 K. These results correspond to the ionic polarization within each molecule. The significantly enhanced ionic polarization of each layer is indicative of the ferroelectricity of bulk BSO material.

Figure 3 shows two-dimensional electrostatic potential maps with their electric field. The electrostatic potential counter lines and electric field direction at 773 K for both layers are symmetrical. On the other hand, the distributions at 300 K are asymmetrical reflecting the crystal symmetry. Here we try to evaluate the electric susceptibility for each molecule to each direction a, b and c-axis. To calculate this, we composed the total



Fig. 2 3-dimensional electrostatic potential distribution for visualization of polarization. It was colored from 1.8 e/Å to 2.8 e/Å on 1.5 e/Å³ isosurface of charge density along *bc* plane having large polarization.

contribution into the nucleus charge and electron charge, which were calculated based on the atomic position and electron density, respectively. Note that total electron density was redistributed to each ion by the potential local minimum. As a result, the ferroelectric polarization of the silicate (bismuth oxide) layer were -8.5 (9.2), 0.0 (0.0) and -72.5 (52.6) μ C/cm² along *a*, *b* and *c*-axis, respectively. In addition, the total ferroelectric polarization is originated from the c-axis; they were 0.7, 0.0 and 19.9 μ C/cm² along *a*, *b* and *c*-axis, respectively. It seems that the polarization effect cancels each other out, but we have found the silicate layer plays a key role for ferroelectric polarization.

By using both the electron density and electrostatic potential maps, we demonstrated that the macroscopic polarization can be decomposed into electronic polarization. We believe that this approach is

very useful for designing of expected functional materials such as rare metal free ferroelectric material.

This research was conducted in collaboration with Prof. Mitsuru Itoh (Tokyo Institute of Technology) *et al*.

References

Park, B. H.; Kang, B. S.; Bu, S. D.; Noh, T.
W.; Lee, J.; Jo, W. *Nature* **1999**, 401, 682.
Irie, H.; Miyayama, M.; Kudo, T. *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 4089.

[3] Tanaka, H.; Kuroiwa, Y.; Takata, M. *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 172105.



Fig. 3 2-dimensional electrostatic potential map with electric vectors at each layer. The range of electrostatic potential value is from -2.15 e/Å to 21.85 e/Å for the silicate layer and from -2.00 e/Å to 20.00 e/Å for the bismuth oxide layer, respectively. The black arrows indicate electric vectors and they are evaluated from the minus gradient of the electrostatic potential at each point.
分子システム生体チーム

(チームリーダー:城 宜嗣)

嫌気呼吸における超分子複合体形成の分子科学

寺坂瑛里奈¹、石井頌子¹、當舍武彦²、中村寛夫²、杉本 宏²、久野玉雄²、佐藤希美²、 David Young²、城 宜嗣²

兵庫県立大・理学部¹、理研・城生体金属科学研究室²

膜結合型一酸化窒素還元酵素 (NOR) は、微生物が行う嫌気呼吸の鍵となる酵素であり、亜 硝酸還元酵素 (NiR; NO₂⁻ + 2H⁺ + $e \rightarrow$ NO + H₂O) が生成する一酸化窒素 (NO) の還元反応 (2NO + 2H⁺ + 2 $e \rightarrow$ N₂O + H₂O) を行う。生成物である亜酸化窒素 (N₂O) が、二酸化炭素CO₂の約310 倍の温室効果ガスであり、オゾン層破壊ガスであることから、NORは環境科学の観点からも注目 されている。さらに、NORは、好気呼吸の根幹を担っているチトクロム酸化酵素の祖先蛋白質で あるという点でも注目されている。これらの観点から、我々が最近明らかにした緑膿菌 *Pseudomonas aeruginosa*由来NOR (cNOR) と*Geobatillus stearothermophillus*由来NOR (qNOR) の 構造を基盤に、嫌気呼吸におけるNO分解の分子機構を理解する事を目的に研究を進めた。

配位子結合型cNORの構造解析: 昨年度、X線回折データを取ることができた還元CN結合型(2.5 Å分解能)に関して、徹底的にデータの解析を行ったところ、活性部位にみられる電子密度を説明するためには、2分子のCNイオンをそれぞれへム鉄および非ヘム鉄に配位させたモデルが妥当であることが示した。現在、2.6 Å分解能で得られた還元CO結合型のデータについても解析を行っており、CN結合型と同様に活性部位に2分子のCOが結合している構造が得られている。CNやCOが活性部位に結合することで、ヘム鉄-非ヘム鉄間の距離に0.5 Å程度の伸長がみられたが、その他のタンパク質部分には、構造変化が検出されなかった。また、よりかさ高い配位子として、アセトアルドキシム(CH₃-CH=N-OH)を結合させたcNORの構造を2.4 Å分解能で決定したが、この場合も目立った構造変化は確認できなかった。酸化型cNORの構造からは、2分子の基質NOが活性部位に結合するためには、活性部位に構造変化が起こり、基質結合部位の空間が大きくなると予想していたが、今回得られた結果は、むしろ活性部位の空間を狭く保つことで、2分子のNOを近接させ、N-N結合の形成を促進させることで、NO還元を円滑に行っていることを示唆している。

嫌気呼吸酵素超分子複合体の構造解析: 細胞内における効率良いNOの無毒化機構を理解 するために、cNORだけではなく他の嫌気呼吸酵素にも注目した。NiRによるNOの生成、cNORに よるNOの還元という一連の反応において、細胞毒性の高いNOが細胞内に拡散、蓄積されないこ とに注目し、NiRとNORが蛋白質複合体を形成し、効率良いNOの伝達を行っているという仮説を たてた。表面プラズモン共鳴装置による相互作用解析から、溶液中において、NiRとcNORが複合 体を形成しているという結果が示唆された。そこで、NiRとcNORを混合し、結晶化を試みたとこ ろ、複合体に由来すると思われる結晶が得られた。SPring-8におけるX線回折実験により、4.7 Å の分解能でデータ収集ができた。NiRおよびcNORのそれぞれの構造を用いて分子置換を行った結 果、低分解能ながらNiR-cNOR複合体の構造決定にいたった。結晶構造から、cNORのペリプラズ ム側に存在する可溶性ドメインとNiRが相互作用していることが示された。現在、より詳しい構 造情報を得るために、高分解能化を目指している。 大腸菌でのNOR発現系の構築: cNORの立体構造を基にした機能解析 を実施し、モデルを検証するための有 力な手法は遺伝子操作による組換え 変異タンパク質の取得である。そこ で、大腸菌内でシトクロムc生成遺伝 子群と緑膿菌のnorQOPCBD遺伝子を 共に発現させたところ、大腸菌細胞膜 からNO還元活性を有する組み換え型 cNORを取得することができた。

好熱菌および病原菌由来NORの 結晶構造解析: NORの構造と機能の 普遍性を確立する為に、好熱性細菌由 来のcNORおよびqNORの構造機能研 究に着手した。Thermus thermophiles由 来cNOR (TtcNOR)およびPersephonella marina由来qNOR (PmqNOR)の発現・精 製を試みた。PmqNORに関しては、大 腸菌発現株を大量培養した後、界面 活性剤n-dodecyl-β-D-maltosideを用い て可溶化し、Ni-アフィニティカラム を用いた精製を行うことによって、



図:NiR(オレンジ、黄)とcNOR(緑、青)の4種類の 超分子複合体の構造

結晶化条件の検討に適した精製度の試料を調製できた。一方、*Tt*cNORについては、Ni-アフィニ ティカラムへの結合が弱く、結晶化に適した精製度の試料の調製が困難であった。また、病原菌 が宿主の免疫系が産生するNOを分解し、宿主内で生育するためにキノール依存型NOR(qNOR)を 用いていることに着目し、病原菌由来qNORに関する研究もスタートさせた。既報およびデータ ベースに基づき、生理学的重要性が示唆されているqNORとして、髄膜炎菌(*N. meningitidis*)、ジフ テリア菌(*C. diphtheriae*)、肺炎菌(*M. catarrhalis*)、黄色ブドウ球菌(*S. aureas*)、日和見感染菌(*A. xylosoxidans*)由来qNORを選択し、大腸菌での発現系を構築した。それぞれのqNORを発現させた 大腸菌から膜画分を調製し、NO還元活性を調べたところ、髄膜炎菌、黄色ブドウ球菌、日和見 感染菌由来の3種類のqNORが効率よく発現していることがわかった。髄膜炎菌由来qNORについ ては、高い活性を保持した状態での精製にも成功した。今後は、病原菌由来qNORの構造学的研 究を進めるとともに、ケミカルバイオロジー分野の研究者と連携し、抗菌薬開発に向けた阻害剤 探索にも取り組む。

【参考文献】

[1] T. Hino, S. Nagano, H. Sugimoto, T. Tosha, Y. Shiro, Special Issue on *Respiratory Oxidases* in *Biochim*. *Biophys. Acta - Bioenergetics* 2012, *1817*, 680-687 [2] 日野智也、當舍武彦、城 宜嗣 生物物理、Vol 52, pp.
186-189 (2012) [3] T. Tosha, Y. Shiro IUBMB (International Union of Biochemistry and Molecular Biology) Life
2013, 65, 217-226 (2013) [4] A. V. Pisliakov, T. Hino, Y. Shiro, Y. Sugita POLS Comp. Biol. 2012, *8*, e1002674

生体内の鉄動態の分子論

直江洋一¹、土井章弘²、杉本 宏²、中村寛夫²、城 宜嗣²

理研·加藤分子物性研究室¹、理研·城生体金属科学研究室²

鉄は微生物から動植物までのすべての生物の生命維持に必須の金属元素である。生体内の鉄 の大部分はタンパク質に結合して存在し、その多くはタンパク質・酵素の活性中心として機能し ている。酸化還元反応、配位子結合反応をとおして、生体内におけるエネルギー変換、物質変換、 情報変換という重要な生理作用に関わっている。鉄は生体内で合成できないので、その生物も外 部からの取込みと、生体内部で回収(recycle)され、再利用(reuse)されるシステムが構築さ れている。本研究では、このような鉄の生体内動態に関わるタンパク質分子間の連環(まさに生 体分子システム)を分子レベルで明らかにすることを目的としている。

ヒトの鉄吸収に関与する還元酵素の構造研究:鉄は生体に必須なミネラルの一つであるが、 体内に過剰に存在すると活性酸素の産生源となって細胞障害を引き起こすため、鉄の細胞への吸 収や排出の制御が恒常性の維持にとって重要となる。ヒトで十二指腸 (duodenum)において食物 からの鉄分吸収を行なう際には腸管表面の細胞に入った鉄は、腸管上皮細胞膜上で6回膜貫通型 の鉄イオン還元酵素Duodenal cytochrome *b* (Dcyt*b*)によって三価 (Fe³⁺)から二価 (Fe²⁺) に還 元され、輸送タンパク質 Divalent Metal ion Transporter-1 (DMT-1) によって細胞内に取り込

まれる。我々は、ヒトの小腸での鉄獲得の分子メカニズムを解明すること 目的とし、Dcytbの分子構造解明をめざしている。大腸菌の発現系を用 いてDcytbを大量発現させ、界面活性剤n-dodecyl-8-D-maltosideなどを 用いて精製した試料から結晶が得られた(図1)。そのX線回折分解能は 構造解析には十分ではなかったため、Dcytbに特異的なモノクローナル抗 体のスクリーニングと精製を行った。得られた抗体とDcytbは安定な複合 体を形成することがゲルろ過クロマトグラフィーで確認できた。今後、大

量調製を行い結晶化に利用する事が可能である。



図1 Dcytbの結晶

病原菌のヘムセンサータンパク質の構造機能解析:病原菌にとっても鉄は必須元素であり、 多くの場合、宿主の血液ヘモグロビンのヘムを主な鉄源としている。病原菌の持つ二成分制御系 のセンサータンパク質が周囲のヘム濃度を感知し、ヘム分解系 (ヘムオキシゲナーゼ)と排出ポン プの遺伝子の発現を促進している。二成分制御系は、細菌や菌類、植物に普遍的に存在する環境 センサーであり、ヒスチジンキナーゼ (HK)とレスポンスレギュレーター (RR)が、環境 (光、酸 素、栄養など)変化を感知し、その情報を細胞内に伝達する。ジフテリア菌 Corynebacterium diphtheriaeはヒト上気道粘膜に感染する病原菌であり、我々はその二成分制御系タンパク質 ChrS/ChrA (HK/RR)が周囲のヘム濃度を感知するセンサーであることを直接的に証明した。 ChrS/ChrAがヘム濃度変化に応答して、タンパク質間で生じるATP 依存的なリン酸基転移反応 を介した細胞内情報伝達機構を原子・分子レベルで解明することを目的としている。本年度は、 ChrS/ChrAのX線結晶構造解析をおこなった。 その結果、遺伝子結合能をもつChrAの立体構造 を約2Å分解能で決定した。ま たChrSのこれまでに決定した 結晶化条件は、再現性が得ら れなかったため、新たに試料 調製方法から再検討を行っ た。界面活性剤n-decyl-β -D-maltosideに溶媒置換した サンプルを用いて行った結晶 化より、再現性の良い複数の 条件を新規に決定することが できた。得られた結晶は低分 解能の反射だったため、引き 続き結晶化条件の最適化を



図2 病原菌がヒトのヘモグロビンからからヘムを奪取するシステム

行う。また分解能向上を目指しChrSを特異的 に認識するモノクローナル抗体を作成した。数 種類のChrS認識抗体から、結晶化により最適 な抗体条件を検討中である。

病原菌の鉄吸収に関与するトランスポー ターの構造研究:病原微生物と宿主との間には 必須栄養元素である鉄の争奪戦がくりひろげ られており、病原菌の鉄代謝システムは創薬 ターゲットして注目されている。鉄の取り込 みの鍵となっているタンパク質を分子レベル



図3 (左) ヘムセンサータンパク質 ChrS、(右) ヘム トランスポーターの結晶

で理解するため、ABCファミリーに属するヘムトランスポーター複合体の構造解析を行ってい る。すでに結晶が得られている*Burkholderia cenocepacia*由来のヘムトランスポーターの試料に おいて、界面活性剤octylglucoside 存在下で可溶化、精製を試み、スクロース等の添加材を加え ることで結晶化にも成功した。またヘムが結合していると思われる色のついたヘムトランスポー ターの結晶も得られた。これら得られた結晶の構造解析のために必須となる SeMet 誘導体の調 製にも成功した。さらに、ヘムトランスポーターを構成するサブユニットの中で、ペリプラズム 側でヘムを捕捉するサブユニットのみの立体構造を1つのヘムを結合した状態と 2つのヘムを結 合した状態で明らかにした。これらの構造からヘムの受け渡しの際に必要な構造変化についての 知見が得られた。

細菌のイオン共役型エネルギー供与体の構造基盤研究

渡邊真宏, 眞木さおり, 田中麻衣子, 影山裕子, 米倉功治

理研·米倉生体機構

多くのグラム陰性細菌は、生存に必要不可欠な鉄やビタミンB₁₂およびタンパク質毒であるコリシンなどを外界から細胞膜を通じて取り込んでいる。それらの物質の細胞内輸送にはTonB依存性外膜レセプターやABCトランスポーターなど多くの膜タンパク質が深く関与している。物質の最初の輸送プロセスである外膜レセプターを通過するにはTonB、ExbB、ExbDで構成される3種類の 腹タンパク質複合体による細胞質膜内外のプロトン濃度勾配(pmf)からのエネルギー供与が必要であることが明らかになっている。このTonB-ExbB-ExbDは、細胞質膜上にあるプロトンチャネル型の膜タンパク質複合体であり、過去の研究よりExbBとExbD2種類の膜タンパク質がpmfを利用してTonBの構造変化を引き起こすことで外膜レセプターとの相互作用を可能にし、物質の輸送を制御していることが示唆されている。しかしながら、エネルギー供与を担う実体であるTonB-ExbB-ExbD複合体の立体構造情報はほとんどなく、そのプロセスは依然不明な点が多い。

本研究では、外膜と細胞質膜という物理的に隔てられた2つの膜の間で行われているプロトン チャネルTonB-ExbB-ExbD複合体のイオン共役型エネルギー供与機構をX線結晶構造解析により 解明することを目的とした。これまでの研究で、大腸菌のTonB-ExbB-ExbD 3者複合体のうち ExbB-ExbD複合体の大量発現系の構築、精製および結晶化に成功した。

Electron Crystallography of 3D Protein Crystals

Koji Yonekura¹, Chikashi Toyoshima²

¹RIKEN SPring-8 Center,

²Institute of Molecular and Cellular Biosciences, The University of Tokyo

Membrane proteins or macromolecular complexes often give tiny and thin crystals that are smaller than a few μ m and thinner than 0.1 μ m. Such samples are generally difficult to be prepared enough for many crystallization trials and to grow to crystals suitable for X-ray crystallography even with synchrotron radiation. Tiny and thin crystals, however, sometimes diffract electrons to ~ 2 Å resolution, because the scattering power of light atoms for electron is more than ~100,000 times higher than that for X-ray. X-rays are scattered by electrons around atoms, whereas electrons are scattered by Coulomb potential of atoms. Hence it is possible to observe experimental charge distributions of molecules [1, 2], which will unravel the working mechanisms of biological nano-machines in more detail.

A 3D crystal gives discrete diffraction spots in all the directions, and only a limited number of partial diffraction spots are recorded on a still diffraction pattern. Crystals have to be rotated or oscillated to integrate diffraction spots mechanically. It is a challenge for electron microscopy to control rotation of the specimen stage precisely and to process diffraction data from thin crystals. Fig. 1 shows an electron diffraction pattern from thin crystals of bovine catalase. We have been developing a new technology to fulfill electron crystallography of thin 3D protein crystals. Fig. 2 shows a GUI of our newly developed programs, which carry out 3D profile fitting to extract accurate intensities of diffraction spots. We have succeeded in obtaining the first 3D Coulomb potential maps of Ca^{2+} -ATPase and catalase thin 3D crystals at 3.0 Å and 2.4 Å resolution, respectively.



Fig. 1. Electron diffraction pattern from thin crystals of bovine catalase. A circle indicates a diffraction spot at 2.3 Å resolution.



Fig. 2. GUI of our newly developed programs to process electron diffraction patterns.

- [1] Kimura Y., Vassylyev D. G., Miyazawa A., Kidera A., Matsushima M., Mitsuoka K., Murata K., Hirai T. & Fujiyoshi
 Y. *Nature* 389: 206-211 (1997).
- [2] Mitsuoka K., Hirai T., Murata K., Miyazawa A., Kidera A., Kimura Y. & Fujiyoshi Y. J. Mol. Biol. 286: 861-882 (1999).

-76-

分子システム融合チーム

(チームリーダー:前田 瑞夫)

-78-

DNA二重鎖末端構造の揺らぎ制御に基づく

メゾスコピック論理ゲートの開発

金山直樹, 前田瑞夫

理研・前田バイオ工学

生物の遺伝情報媒体であるDNAは、π電子に富んだ核酸塩基を有する半剛直性の高分子電解質で ある。水溶液中におけるDNA二重鎖は、親水性の置換基(例えば、リン酸基、リボース部の水酸 基、核酸塩基部のイミノ基・ケト基など)が水分子と溶媒和し、隣接する核酸塩基同士の疎水性 相互作用(スタッキング)、および相補鎖間での核酸塩基の水素結合を介した塩基対形成が二重 らせん構造を安定化している。しかし、この構造は静的なものではなく、塩基対内への水分子の 侵入などにより、二重鎖構造が部分的に開閉する揺らぎ(ブリージング)を伴った動的なもので ある[1]。特にDNA二重鎖の末端部のブリージング(fraying motionと呼ばれる)は、近傍の水分子 の影響により同一鎖内の他の箇所に比べて頻度が高い。このようなDNA二重鎖末端の動的な構造 特性は、DNAの複製や転写などの生命プロセスにおいて重要な役割を担っていると考えられてい る。

これまでに我々のグループでは、比較的短い (< 50 bp) DNA 二重鎖がブラシ状に集積して形成される"DNAブラシ界面"に おいて、DNA二重鎖末端の塩基対構造に依存した界面特性が発 現することを報告してきた[2]。その背景には、DNAブラシ界 面における末端構造の揺らぎが強く関与していることが示唆 されている。例えば、DNAブラシで覆われたナノ粒子 (DNA ナノ粒子)の分散挙動が最表層の塩基対構造に強く依存すると いうコロイド界面現象が挙げられる[3]。興味深いことに、DNA ブラシ末端が相補的塩基対であるDNAナノ粒子は高イオン強 度溶液中において凝集・沈殿するのに対し、DNAブラシ末端の 僅か一組の塩基対がミスマッチ構造であるものは高イオン強 度溶液においても安定に分散状態を保持するのである(図1)。 これは、DNAブラシ末端におけるミスマッチ塩基対が、相補的 塩基対に比べて末端構造の大きな揺らぎを与え、DNAナノ粒子



図 1. DNA ブラシ末端構造に依存し た DNA ナノ粒子の分散挙動

間の反発力を高めることに起因していると考えられる。また最近,末端にT-Tミスマッチ構造を 導入したDNA金ナノ粒子が,分散媒に添加した水銀(II)イオン(Hg(II))をとりこんで T-Hg(II)-T 錯体を形成すると,高イオン強度環境下における分散安定性が著しく低下し,凝集することを明 らかにした[4]。これは,T-Tミスマッチ部位での錯体形成を介した擬似的な塩基対合がDNA二重 鎖末端の揺らぎを抑制し,粒子間の反発力を弱めたためと考えられる。これらは,① DNA二重 鎖末端構造の揺らぎはナノ粒子の分散挙動などのメゾスコピックな現象へ変換・増幅させられ る,② DNA二重鎖末端の構造の揺らぎを外部刺激によって制御できる,ことを意味している。 さらに強調すべきは,このような現象はDNAと金ナノ粒子を単に混和しただけでは惹起されず, 両者を適切にレイアウトした階層構造の形成(システム化)によりはじめて達成される点である。 以上の知見をもとに今年度は、核酸塩基と金属イオンの選択的錯体形成によるDNAブラシ 末端の揺らぎ制御に基づき、複数の入力に対し 論理的な応答を与える論理ゲートシステムの 開発に取り組んだ。概要を右に示す。ベースと なるのは、鎖長が16 bpのDNAブラシで覆われ た粒径が40 nm の金ナノ粒子である。この粒子 は、分散状態では金ナノ粒子である。この粒子 は、分散状態では金ナノ粒子の表面プラズモン 吸収に起因する鮮やかな赤色を示すが、凝集す ると無色(薄紫)へ変化する。DNAブラシ末 端には、水銀イオン(Hg(II))や銀イオン(Ag(I)) と X-M-X 錯体 (X=T, M= Hg(II); X=C, M=



図2. 検討を行った論理ゲートシステムの概略図

Ag(I))の形成が知られるT-TおよびC-Cミスマッチを導入し, 錯体形成をトリガーとするDNAブ ラシ末端構造の揺らぎの制御を可能とした。また,本システムではDNA金ナノ粒子分散液への Hg(II), Ag(I))の添加を input,分散液の色を output と定義した(赤:0, 無色(薄紫):1)。

3つの連続したT-T, C-CミスマッチをDNAブラシ末端に導入したNP-A(図3(a))は, Hg(II)と Ag(I)の両方が系中に存在する場合のみ凝集するAND型の応答性を示した(図3(b)).また,末端 から2,3番目の位置にT-T, C-Cミスマッチ,最末端にG-C塩基対を導入したdsDNAブラシを有す るNP-O(図4(a))は、Hg(II)とAg(I))のいずれかが系中に存在すれば凝集するOR型の応答性を示 した(図4(b)).注目すべきは、NP-AとNP-Oはコアの金ナノ粒子のサイズや表層のDNAブラシ 密度などの基本構造はほぼ同一であるにも関わらず、DNAブラシ末端の構造が僅かに異なるだけ でinputに対する応答性が全く異なっている点である.このことは、DNAブラシ末端構造の揺らぎ が本システムの応答性を左右する主要な因子となっていることを強く示唆している.



【参考文献】[1] Ambjornsson, T.; Banik, S. K.; Krichevsky, O.; Metzler, R. *Biophys. J.* **2007**, *92*, 2674. [2] 例え ば,金山直樹・前田瑞夫, CSJ カレントレビュー 09 金属および半導体ナノ粒子の科学(日本化学会編),第 13 章,化学同人,2012年. [3] Sato, K.; Hosokawa, K.; Maeda, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8102. [4] Kanayama, N.; Takarada, T.; Maeda, M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2077.

DNA担持金コロイドを1次元アレイ化したナノ構造体の作製

秋山好嗣¹, 鹿川裕翔^{1,2}, 宝田徽¹, 前田瑞夫^{1,2}

理研・前田バイオ工学¹,東大院・新領域²

ー本鎖DNAで密に覆われたDNA担持金コロイド(DNA-GNP)は、塩を含む生理的環境下におい て安定に分散する。凝集すると表面プラズモン共鳴に起因した鋭敏な色調変化が生じるが、この 現象とDNAが有する高度な分子認識能を複合化すれば、遺伝子診断をはじめとする高感度バイオ アッセイに応用することができる[1]。一方、最近ではDNA origamiに代表される規則的なナノ 構造体にDNA-GNPを位置を厳密に制御して固定する試みが数多く報告されている[2]。これま でに成しえなかった高度に秩序だったナノ材料を創製する目的においても、DNA-GNPは魅力的 な素材となっている。

本研究では、DNA-GNPからなる規則構造体を外部刺激で新たな別の規則構造体へと動的に変換し、可逆的に制御可能な新しい高機能性ナノ材料の構築を目的としている。動的な変換を誘起させるシグナルとしては、本研究室で独自に見出されたDNA-GNPの非架橋的な凝集現象の利用が挙げられる[3]。すなわち、DNA-GNPに担持された二重鎖DNAが完全相補鎖のとき、粒子間

の非架橋的な凝集が誘起される一方で、 DNA-GNP末端がわずか一塩基だけ異なるミスマ ッチ鎖の添加では粒子は分散状態を示す。特筆す べきは、この非架橋型の凝集現象は、イオン強度 や温度変化に伴い鋭敏かつ可逆的に粒子の凝集・ 再分散が可能な興味深い物性を示す点にある。し かし、一般的な非架橋型の凝集構造は、規則性を



図 1. DNA-GNP と鋳型 DNA からなる糸ビーズ構造 体のロッド状構造体への動的な構造制御

示さない。そこで、本研究では一本鎖DNAの鋳型にDNA-GNPを等間隔に配置した糸ビーズ状の 1次元アレイ化した規則的なナノ構造体をつくり、イオン強度の変化からロッド状構造への可逆 的な変換システムの構築をめざす(図1)。

本年度は、これら着想のもと鋳型DNAに粒径5 nmの金コロイドを3つ配置した3GNP糸ビーズ 構造体を設計した(図2)。具体的には、まず、金と特異的に結合できるチオール誘導体(ジチオー ル基)を末端に有する一本鎖DNA(35塩基)を粒子表面に1つ固定したところへ非架橋現象が誘起 できる16塩基からなるチオール化DNAを高密度で修飾した異種DNA-GNPとした。そして、200 塩基の鋳型DNAに粒子が結合可能な配列を3ヵ所導入することによって3GNPからなる糸ビーズ



図 2.3GNP と鋳型 DNA からなる糸ビーズ構造体の調製

構造体の調製を試みた。実際にDNA-GNP 分散液に鋳型DNAの添加量を変えて混ぜ たときのアガロースゲル電気泳動の結果を 図3に示す。DNA-GNPのみ(Lane 2)と鋳型 DNAに担持されたDNA-GNP(Lane 3-5)と の比較から、鋳型DNAの添加量に応じて3 種類の新たなバンドが確認された。そして、 Lane 4と5のように鋳型DNAに対して粒子 が相対的に過剰な条件としても、これら3 種類以外のバンドは観察されなかったこと



図 3. 糸ビーズ構造体の 3%アガロースゲル電気泳動(30 分、100V)。 Lane 1; 1.5 μ M GNP のみ, Lane 2; 1.5 μ M DNA-GNP のみ, Lane 3; 1.5 μ M DNA-GNP + 0.5 μ M 鋳型 DNA, Lane 4; 1.5 μ M DNA-GNP + 0.25 μ M 鋳型 DNA, Lane 5; 1.5 μ M DNA-GNP + 0.125 μ M 鋳型 DNA,

から、移動度が一番高い(DNA-GNPのみに一番近い)バンドから順にそれぞれ鋳型DNAへ担持さ れた1、2、3GNPからなる糸ビーズ構造体であると考えられる。ここで、Lane 4で一番移動度 が低いバンド(青枠)をゲルから単離してDLS測定を行ったところ平均粒径は32.8 nmとなった。 DNA-GNPのみの平均粒径が同一条件で18.1 nmであったことから、鋳型DNAの存在下で高次構 造体の形成が示唆された(data not shown)。更に、図3のゲル電気泳動で検出されたバンドのうち 点線で囲われたバンド(a, b, and c)を切り出して単離・精製した溶液を透過型電子顕微鏡(TEM) にて直接観察したところ、予想された通り鋳型DNAに2GNPと3GNPがそれぞれ担持された糸ビ ーズ構造体が観察された(図4-b, c)。図4-c中の拡大図から粒子間距離を見積もると、10 nm前後 の値となった。今回、使用している鋳型DNAのTスペーサー(51塩基)の長さは約20 nmで設計し ており、TEM測定用のサンプル調製時の乾燥工程によって若干、粒子同士が近づいているもの のロッド状構造体への変換をTEMで観察することが十分可能な距離であることが示された。

以上のことから、目的とする糸ビーズ状のナノ構造体が自発的かつ効率的に生成することがゲル電気泳動、DLS解析、およびTEM観察にて確認された。今後は、相補的な16塩基の一本鎖DNAと塩を添加してロッド状構造へ変換することを試みる予定である。



図 4. アガロースゲルから単離した DNA-GNP および糸ビーズ構造体の TEM 観察; a) DNA-GNP のみ、b) 2GNP 糸ビーズ構造体、c) 3GNP 糸ビーズ構造体

【参考文献】

[1] Hu, R.; Zhang, X.-B.; Kong, R.-M.; Zhao, X.-H.; Jiang, J.; Tan, W. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 16323 [2] たとえ ば、Kuzyk, A.; Schreiber, R.; Fan, Z.; Pardatscher, G.; Roller, E.-M.; Hogele, A.; Simmel, F. C.; Govorov, A. O.; Liedl, T. *Nature* **2012**, *483*,311 [3] Sato, K.; Hosokawa, K.; Maeda, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2025.

DNA担持ナノ粒子の構造解析

藤田雅弘¹, 平峯勇人^{1,2}, 前田瑞夫^{1,2}

理研・前田バイオ工学¹,東大院・新領域²

本研究では、構造科学的な観点を中心にして、オリゴ DNA が表面に密生した金ナノ粒子の非 架橋凝集のメカニズムを解明することを試みている。DNA 担持ナノ粒子は、表面に固定化され た DNA 二重鎖末端の塩基対構造に明敏に応答して分散・凝集の違いが出る。末端塩基対が相補 的な場合粒子は凝集しやすいが、変異があると分散したままである。DNA 鎖長,疎水核粒子の 大きさおよびイオン強度が粒子全体の分散安定性や凝集体構造に及ぼす影響を調べてみた。分散 安定性は紫外・可視吸収(UV-Vis) スペクトル測定、凝集体構造は小角 X 線散乱法(SAXS)を 主に用いて評価した。また、DNA 層間に働く相互作用をより直接的に評価するために、原子間 距離顕微鏡(AFM)を用いた表面間力測定を試みた。

DNA 鎖長が凝集構造に与える影響を先ず調べた。粒子表面に固定化された二重鎖 DNA の鎖長 に応じて近接粒子間距離は変わるものの、DNA 層が互いにある程度オーバーラップしながら粒 子は凝集していた(図 1)。DNA 鎖長が疎水核径に対し相対的に長くなると、末端塩基対が相補 的でも粒子は熱により分散性が向上することを明らかにした。(図 2)







図1. DNA 鎖長に対する粒子間距離(疎水核表面 間距離)との変化(a)と増分(b). 図中の点線 と実線は、二つの DNA 鎖同士の会合モデルを仮 定した場合のプロット.

図 2. プラズモンピーク波長の温度変化. 粒径 5、15、40 nm (Au5、Au15、Au45)の金ナノ粒子表面上に、(左から)15、 30、45 塩基対の DNA 鎖 (ds15、ds30、ds45) が固定化され た場合の結果を示す.

次に、異なる長さの二種類の DNA(15 塩基と 45 塩基)を担持し た金ナノ粒子(混合系)の非架橋凝集の解析を行った。45 塩基 と 完全に相補的な DNA を添加した場合、その近接粒子間距離は、45 塩基のみの金ナノ粒子(単一系)同士の距離と比較しても明らかに 短かった(図 3)。混合系の場合、二重鎖 DNA のグラフト密度は低 く、粒子凝集時には互いにオーバーラップしやすいために表面間距 離は短くなる。しかしながら混合系は凝集しにくい。低グラフト密 度のため DNA が揺らぎやすく立体反発力が増大していると考えら れる。

DNA 二重鎖末端塩基の組み合わせが非相補的でも非架橋凝集する場合があることが分かった。これは非相補的な組合せでも不安定



図3. 粒子表面間距離と二重鎖形 成率との関係. 鎖長の異なる DNA (15 塩基と45 塩基)の固定 化比率を変えて担持した粒子に 長鎖側の相補鎖を添加したとき の結果.

ながら塩基対を形成するためと考えられる。粒子の分散安定性はこの塩基対の安定性と強い相関 があり、その安定性の順に応じて加熱により粒子は分散しやすかった。(図4)

構造科学的観点に加え、実際に DNA 層間に働く相互作用を直接的に評価することを試みた。 金コートされたコロイドプローブに DNA を固定化させ、液中にてフォースカーブ測定を行った 結果の一例を図 5 に示す。金同士の場合は、互いに接触する際に引力が作用するが、DNA で覆 われていると斥力のみが観測された。ただし、その大きさには差異が見られ、DNA 二重鎖末端 に一塩基ミスマッチがあるときは、一本鎖や完全に相補的な二重鎖と比較して大きな斥力が観測 された。今後はこの斥力の詳細を明らかにしていく予定である。

以上の結果より、DNA 担持ナノ粒子で生ずる非架橋凝集は当初予測された二重鎖 DNA 間の end-to-end stacking の差異による現象ではなく、むしろ DNA 鎖あるいは密生層としての揺らぎに 起因する立体反発力の変動が粒子の分散安定性を決定づける重要な因子であると結論づけた。そ の立体反発力には幾つかのモードがあると考えられるが、末端に一塩基ミスマッチがある場合、 遠距離から作用する斥力が存在することが示唆された。



図 4. 非相補的末端塩基対の場合の凝集体 構造の SAXS 解析(上)とプラズモンピー ク波長の温度依存性(下).

図 5. AFM コロイドプローブを用いた表面間力 測定の結果.

【参考文献】

[1] Fujita, M.; Katafuchi, Y.; Ito, K., Kanayama, N., Takarada, T.; Maeda, M. J. Colloid Int. Sci. 2012, 368, 629-635.

分子シャペロンタンパク質によるアミロイドβ凝集の 構造および細胞毒性制御

座古保¹, Karin Sorgjerd¹, 吉田知識^{1,2}, 前田瑞夫^{1,2}

理研・前田バイオ工学¹,東大院・新領域²

タンパク質はポリペプチドとして合成された後、折れたたむことにより配列特異的な立体構造を形成して 初めて生理活性を有する.一方、折れたたみに失敗したポリペプチド鎖や変性したタンパク質が細胞内 で凝集体として蓄積し、細胞の障害をもたらすことが近年分かってきた.アルツハイマー病や狂牛病はそ の例である.これらの病気では共通してアミロイド線維と呼ばれるタンパク質凝集体が疾病の原因とされ ている.近年アルツハイマー病の原因物質とされているアミロイドベータ(Aβ)のアミロイド線維形成に おいて、分子シャペロンタンパク質の1種である sHsp(small heat shock protein)の関与が示唆されてい る.sHsp は通常は16量体構造をとっており、熱ストレスにより2量体などに解離し非天然状態のタンパク 質と結合することでタンパク質の変性凝集を抑制すると考えられている.一方、sHsp の構造状態によるア ミロイド凝集化への影響は明らかになっていない.そこで、本研究では解離温度が 40℃と明らかになっ ている分裂酵母 Schizosaccharomyces pombe 由来 SpHsp16.0を用いて、sHsp が Aβ42の線維形成に 与える影響について検討を行った.

PBS バッファーにA β 42 モノマー及び SpHsp16.0を 30uM となるように溶解した. 50℃もしくは 30℃で 24 時間インキュベートを行い、得られたアミロイド線維の 解析を行った(図1). TEM 観察およびアミロイド線維 に特徴的な積層 β シート構造に結合する蛍光色素 ThioflavinT(ThT)アッセイにより、SpHsp16.0 非存在下 での β シートを含むアミロイド線維形成が確認された (図2A). 一方、SpHsp16.0 添加のサンプルでは、

30℃ではアミロイド線維が観測されなかったのに



図1.構造の異なる SpHsp16.0 による A β 凝集への影響

対して、50℃では線維構造が観察された. これは予想に反して、SpHsp16.0 が会合状態ではアミロイド線 維形成を阻害したが解離状態では線維形成を阻害しなかったことを示唆する. SpHsp16.0 存在下で形 成した線維は積層 βシートをほとんど含有していないことがわかった(図2B). また、免疫沈降実験によ り、この線維は SpHsp16.0 を含んでいることが示された.

得られた A β 線維をラット副腎細胞 PC12 に対する細胞毒性を MTT アッセイにより評価した. SpHsp16.0 非存在下で形成したアミロイド線維はインキュベート温度に依らず高い細胞毒性が観測され たが、SpHsp16.0 存在下(50°C)で形成した線維の細胞毒性は著しく低減していた(図2C). 細胞との相 互作用を免疫染色により評価したところ、SpHsp16.0 存在下(50°C)で形成した線維は細胞表面との相互 作用が著しく抑制されていた(図2D). 一方で、予め作成した A β 線維と 50°Cで 2 量体に解離させた SpHsp16.0 の複合体について評価したところ、ThT 蛍光は高く、細胞毒性も有したままであることが分か った. これらの結果は SpHsp16.0 存在下(50°C)で形成した線維は A β 線維と SpHsp16.0 の単なる複合体 ではないことを示唆している.

本研究では、SpHSP16.0 は会合体構造で A β の線維化を抑制し、解離構造の存在下では通常のアミ

ロイドとは異なる A β 線維が形成されることが明らかになった.この線維は積層 β シートを含まず、細胞毒性は非常に低減されていた.また、この線維は細胞表面との相互作用を抑制することで細胞毒性を低減していることが示唆された[1,2].我々はこれまでにインスリンのアミロイドについても、細胞毒性と細胞との相互作用に相関があることを見いだしており[3]、今回の結果と一致する.



図2.多量体(30°C)・2量体(50°C)の SpHsp16.0 の存在下、非存在下における A β 凝集評価. A)透過型 電子顕微鏡像. B)ThT 蛍光. 450nm の励起光による 482 nm の蛍光を測定. C)細胞毒性. PC12 細胞にサンプル を加えた際の細胞生存率を MTT 法により評価、D)細胞への結合評価. 抗 A β 抗体、Alexa555 標識二次抗体を 用いた蛍光免疫染色像

【参考文献】

[1] M. Sakono, A. Utsumi, T. Zako, T. Abe, M. Yohda and M. Maeda, *Biochem Biophys Res Commun*. 430, 1259 (2013) [2] T. Zako, M. Sakono, T. Kobayashi, K. Sorgjerd, K. P. R. Nilsson, P. Hammarstrom, M. Lindgren and M. Maeda, *ChemBioChem* 13, 358 (2012) [3] 吉田 知識・座古 保・カリン ソルヤード・前田 瑞夫、第 85 回日 本生化学会年会、2012

アザ電子環状反応による細胞表面標識法を活用した 癌転移の早期検出

田中克典¹,森脇健太²,三善英知²,深瀬浩一³ 理研・田中生体機能合成化学¹,阪大・院医²,阪大・院理³

これまでに報告者らは、「高速6π-アザ電子環状反応」を開発し、室温・数分という温和な条件下、 生細胞表層上のアミノ基に対して、その機能に影響を与えることなく標識基を導入することに成 功している(下図)[1]。そこで本研究では、開発した「高速6π-アザ電子環状反応」を用いて 癌細胞を蛍光標識化し、ヌードマウス内での初期癌転移を非侵襲的に可視化することを試みた。 特に、転移の鍵となる糖鎖遺伝子を欠損・回復させた癌転移を可視化して、糖鎖構造が癌転移に 及ぼす効果を生きた動物レベルで実証することを目的とした[2]。

まず、既に確立した電子環 状反応のプロトコルに従っ て、癌細胞に対して近赤外線 領域に吸収を持つ蛍光色素 (Hilyte Fluor 750) を導入 した結果、癌細胞を殺傷する ことなく効率的に表面を蛍光 標識することができた。そこ で、癌細胞のアスパラギン結 合型糖鎖(ル結合型糖鎖)が 癌の転移に与える影響を蛍光 イメージングにより検討し た。始めに、ヒト胃癌株細胞 MKN-45 お よ てバ *N*-acetylglucosaminyl



transferase (GnT-V) を強制発現させた MKN-45 糖鎖改変癌細胞について転移イメージングを実施した。GnT-V を強制発現させることによって、癌細胞表層におけるマトリプターゼの耐性獲得 やα5β1インテグリンのガレクチンを介した癌細胞の遊走と浸潤の亢進により、転移が促進されることが既に知られている[3]。報告者の方法により標識した両者の癌細胞を、BALB/c ヌードマウスの腹腔内に投与して蛍光イメージングを行った結果、既に7日後に MKN-45 糖鎖改変癌細胞 がより顕著な転移を示すことを、明確に可視化することができた(下記図(a))。

一方、N-結合型糖鎖におけるコアフコースが欠如したヒト結腸癌株細胞HCT116、およびフコー スの合成に必要なGDP-mannose-4,6-dehydratase (GMDS)を遺伝子導入してフコシル化を回復さ せたHCT116糖鎖改変癌細胞についてもイメージングを行った。HCT116糖鎖改変癌細胞では、NK細 胞によるTRAILを介したアポトーシスにより転移が抑制されることが既に分かっており[4]、報告 者らはこの効果についてもイメージングにより、1ヶ月後に明確に可視化することができた(下 記図(b))。このように、糖鎖構造に起因する癌転移の促進や制御効果を生きた動物レベルで非侵 襲的に検証することに成功した。

本研究成果で示したいずれの系の場合にも、従来の剖検を基盤とする実験では、これら転移を 可視化するために2、3ヶ月の時間が必要とされてきた。報告者らの「アザ電子環状反応」によ る細胞表面の効率的な標識法と生体内イメージングの手法を併用することによって、短時間で転 移を可視化することができた。癌転移の可視化と検出を目的とした研究分野において、画期的な 方法論を示す成果である。



Time after injection -

【参考文献】

[1] Tanaka, K.; Moriwaki, K.; Yokoi, S.; Koyama, K.; Miyoshi, E.; Fukase, K. *Bioorg. Med. Chem.* 2013, *21*, 1074.
[2] Tanaka, K.; Minami, K.; Tahara, T.; Fujii, Y.; Siwu, E. R. O.; Nozaki, S.; Onoe, H.; Yokoi, S.; Koyama, K.; Watanabe, Y.; Fukase, K. *ChemMedChem* 2010, *5*, 841. [3] Ihara, S.; Miyoshi, E.; Ko, J. H.; Murata, K.; Nakahara, S.; Honke, K.; Dickson, R. B.; Lin, C.-Y.; Taniguchi, N. *J. Biol. Chem.* 2002, *277*, 16960. [4] Moriwaki, K.; Shinzaki, S.; Miyoshi, E. *J. Biol. Chem.* 2011, *286*, 43123.

鋳型誘起反応の開発に基づく

リン酸化タンパク質認識ペプチドの化学転写合成

田中克典¹,岩田隆幸¹,白坏早苗²,景山知佳²,田原強³,野崎聡³,Eric R. O. Siwu², 田村理⁴,道家駿祐⁴,村上啓寿⁴,尾上浩隆³,渡辺恭良³,深瀬浩一²

理研・田中生体機能合成化学¹, 阪大・院理², 理研・分子イメージングセンター³, 阪大・院薬⁴

リン酸化シグナル伝達を代表例として、多くの細胞内シグナル伝達機構はタンパク質/タンパク 質相互作用によって厳密に制御されており、この相互作用を低分子化合物で選択的に制御するこ とは、現在最も盛んに検討されているトピックの一つである。従来、標的のリン酸化タンパク質 相互作用を選択的に阻害する分子を見出す方法として、専らリン酸基を含むタンパク質の部分構 造に注目し、これを疑似化する分子の探索や配座固定などの誘導化が行われてきた(図1)。こ れに対して報告者らは、分子設計の新戦略として、リン酸化タンパク質(鋳型)に相互作用する

天然類似機能性ペプチドを、独自の鋳型誘起 反応により鋳型から転写合成することを検 討した。その結果、EGFRを高発現する癌細胞 内において、特定のリン酸化タンパク質を選 択的に認識する Grb2/SH2 ドメイン (Growth-factor Receptor-Bound protein 2/Src Homology 2)の疑似ペプチドを創製す ることに成功した[1]。



<鋳型誘起合成の戦略と Grb2/SH2 ドメイン疑似ペプチドの創製>

報告者らは、アジド基のような反応活性基を備えたリン酸基結合ペプチド1 に対して、鋳型と なる標的リン酸化タンパク質を結合させた後(図2、ステージⅠ)、さらに幾つかのペプチドラ イブラリーを作用させることにより、最終的にこのライブラリーの中から鋳型に最もフィットす るペプチドが平衡条件下で選択されると考えた(ステージⅡ)。この段階で、非可逆的な結合形 成反応(鋳型誘起反応、ステージⅢ)を実施することにより、鋳型のリン酸化タンパク質に最も 選択的なペプチドが得られると予測した。この際、非可逆的な結合形成反応として、Huisgen[3+2] 環化反応の活性化基であるヒスチジンをペプチドに導入することによって(図2、ペプチド1の

構造参照)、「自己活性化型反応」を実現し、これまで難しい とされてきた複雑なペプチド 同士の反応を良好に進行させることに成功した。

実際の検討では、Grb2/SH2 が認識するリン酸化部分配列 に選択的な分子を効率良く得 るために、既知のモデルリン酸 化環状ペプチド3を鋳型とし て用いた(図2下図)。すなわ



ち、ヒスチジン残基を導入したペプチド1に対して、リン酸化ペプチド3(鋳型)の存在下、ア セチレンペプチドライブラリー2とのHuisgen反応を行った。3の非存在下でのクリック生成物 とHPLCを比較検討した結果、4を含む数種類のペプチドがリン酸化ペプチド3の存在下で顕著に 生成することが判明した。

そこでこれらペプチドを再合成し、3 に対する解離定数を求めた結果、化合物4は、1.5 μMの 結合活性を示すことが判明した(図2)。このように、我々が提起した鋳型誘起合成を以て、 Grb2/SH2ドメインの疑似低分子となり得るペプチドを創製することができた。さらに、化合物4 の配座を分子内メタセシス反応により固定化することにより、より強い相互作用を示すペプチド 5 (590 nM)を得ることにも成功した。

<Grb2/SH2 ドメイン疑似ペプチドの細胞および動物レベルでの癌選択的増殖抑制効果>

EGFR を高発現する A431 ヒト扁平上皮癌細 胞(Grb2/SH2 を介した シグナル伝達が細胞増 殖に寄与する)に対し て、得られたペプチド4 作用させたところ、効率 的に癌細胞に導入され



るとともに、顕著な細胞増殖抑制活性やアポトーシス活性を示した

(図3A)。一方、EGFR を高発現しない C6 ラットグリオーマ細胞に 対してもペプチド4は細胞内に取り込まれたが、これらの効果は全 く認められなかった(図3B)。さらに、Huisgen 反応前駆体である 分岐リジンペプチド1(図2参照)を用いた場合にも、両者の細胞 に増殖抑制効果は見られなかった。そこで、ビオチン標識体を用い て A431 細胞ライセートから標的のリン酸化タンパク質を探索した ところ、4 は A431 細胞内でリン酸化 Shc タンパク質に選択的に結 合して、A431 細胞選択的に増殖抑制活性を示すことが明らかとな った(図3C)。

さらに、標的の A431 細胞または C6 細胞を移植したそれぞれの癌 モデルマウスに対して、1 週間継続してペプチド4を尾静脈注射し



たところ(図4)、コントロールに比較して、C6 癌の増殖には全く影響を及ぼさなかったのに対 して、A431 癌の体積増加を選択的に抑制することが判明した。以上のように、報告者が開発した 鋳型誘起反応を適応することによって、動物内でも選択的に望む癌の増殖を抑制するペプチドを 創製することに成功した。

【参考文献】

Tanaka, K.; Shirotsuki, S.; Iwata, T.; Kageyama, C.; Tahara, T.; Nozaki, S.; Siwu, E. R. O.; Tamura, S.; Douke, S.; Murakami, N.; Onoe, H.; Watanabe, Y.; Fukase, K. ACS Chem. Biol. 2012, 7, 637. [2] Iwata, T.; Tanaka, K.; Tahara, T.; Nozaki, S.; Onoe, H.; Watanabe, Y.; Fukase, K. Mol. BioSyst. 2013, 9, 1019.

共役イミンの「見過ごされてきた反応性」の開拓による 有機合成化学への展開と生体機能制御の解明

田中克典, Ambara R. Pradipta, 筒井歩

理研·田中生体機能合成化学

報告者らは、共役アルデヒドとアミンから得られる共役イミン誘導体の「新奇な反応性」を発見 するとともに、これを効率的な有機合成に展開した。さらに、本反応がこれまでに見過ごされて きた重要な生物活性に関する可能性を見出した。

共役イミンの[4+4]環化反応、および[4+2]環化反応の発見とその合成的展開

一般的に、『共役アルデヒドに対して一級アルキルアミンを反応させると、対応する共役イミン (共役 Schiff 塩基)が得られる』ことは常識である。このようにして得られる窒素上にアルキ ル基を持つ共役イミンは、加水分解や熱に対して非常に不安定であることが知られており、分解 や重合するために有機合成化学にはほとんど用いられて来なかった。同様に、共役アルデヒドに 対してフェニルグリシノールに代表される1,2-エタノールアミン誘導体を作用させると、対応す る共役イミンやアミノアセタールが得られると信じられて来た。しかし、報告者らは、この場合、 中間に生じる共役イミンが速やかに[4+4]環化反応を起こし、1,5-ジアザビシクロオクタン誘導 体を与えることを見出した。計算化学を用いて、この原因を詳細に調べたところ、アミンの隣接 位にある水酸基が反応促進に大きく関わっていることを見出した。この反応は様々な置換基を持 つ共役アルデヒドに対して一般的であり、多置換を持つ1,5-ジアザビシクロオクタン誘導体の新 規合成法として開拓した(下図上欄)。



一方、[4+4]環化生成物に対して、さらにホルムアルデヒドを作用させることにより、新規な イミンの[4+2]反応が進行することも発見した(上図下欄)。原料として用いた共役アルデヒドの 置換基を選択することにより、あるいは得られた[4+2]環化生成物に対してさらに置換基を導入

することにより、様々な置換パターンを有するジアミノプロパン化合物を簡便かつ立体選択的に 得ることができた。すなわち、報告者らが見出した一連のイミノ[4+4]/[4+2]環化カスケード反 応により、アクロレインなどの共役アルデヒドから誘導される不安定な M-アルキルイミンの反応 性を制御して、新たに C3 ユニットとして有機合成化学的に利用することを可能とした。

ポリアミン由来の共役イミン [4+4]環化反応の発見とその生体制御の可能性

上記のように、1,2-アミノアルコールとアクロレインなどの共役アルデヒドから得られる共役イ ミンが速やかに[4+4]環化反応を起こすことを見出したが、さらにポリアミンとアクロレインか ら得られる共役イミンの場合にも、同様に[4+4]環化反応が進行することを発見した。興味深い ことに、ポリアミンの種類や反応条件によって、1,5-ジアザビシクロオクタンやさらに1分子の ポリアミンで架橋された 2,6,9-トリアザビシクロ[3.3.1]ノナンが高収率で得られる。一般的に アクロレイン自体がアミン塩基の存在下で速やかに重合反応を起こすことはよく知られている が、ポリアミンとアクロレインの付加体として 1,5-ジアザビシクロオクタンを示したのは今回が 初めての例あり、天然物生理活性分子から得られる共役イミンの『見過ごされていた新奇反応性』 である。

一方、動脈硬化やアルツハイマー、あるいは癌関連疾患に代表される酸化ストレスを要因とす る疾患の原因物質として、これまでスペルミンやスペルミジンから生合成されるアクロレインが その候補として議論されてきた。このように、共役アルデヒドであるアクロレインが生体内でポ リアミンから代謝されて生産されることを考慮に入れると、報告者が見出したポリアミンとアク ロレインとの[4+4]環化反応は、この新奇反応が疾患の原因や様々な生体内での機能制御を担っ ている可能性を示す結果である。そこで報告者らは、スペルミンやスペルミジンを代表とするポ リアミンとアクロレインから誘導される環化付加生成物について、その類縁体の合成や生理活性 評価の結果に基づき、生体機能制御の可能性についてさらに検討した。その結果、これらの環化 生成物が酸化ストレスの原因物質の1つであるとともに、エピジェネティクスの制御にも厳密に 関与する可能性を見出した。



外部研究機関

KEK 物質構造科学研究所グループ

(グループリーダー:熊井 玲児)

有機強誘電体TTF-CAにおける巨大な電子分極とその起源

熊井玲児^{1,2},小林賢介¹,堀内佐智雄^{2,3},賀川史敬^{2,4},村上洋一¹,十倉好紀^{3,4,5}

KEK 物構研 PF/CMRC¹, JST-CREST², 產総研³, 東大院工⁴, 理研 CEMS⁵

交互積層型電荷移動錯体 TTF-CA[1]は、典型的な中性・イオン性転移物質であり、高温中性相 で電子ドナーTTF と電子アクセプターCA の等間隔な一次元積層様式の構造を有するが、低温イ オン性相ではドナーからアクセプターへの電荷移動を起こすと同時に積層方向に二量化した構 造相転移を示す。転移温度(T_c = 81 K)近傍で誘電率の発散的な増大が見られ、反転対称をもたな い構造(Pn)へ対称性が変化することから、低温イオン性相は強誘電相であることが明らかにされ ていた。発見から 30 年以上たつ物質であるが、抵抗値が低いことに基づくリーク電流や絶縁破 壊の問題などがあり、電場・分極履歴(P E ヒステリシス)、あるいは焦電流の測定などが困難であ り、強誘電相における分極の値は知られていなかった。低温における分子の価数($\rho \sim 0.6$)、及び 分子の変位量が小さいことから、点電荷モデルによるイオン分極は小さいと考えられていたが、 Berry 位相論に基づく第一原理計算から予測される分極の値が有機物としては比較的大きい 7 ~ 10 μ Ccm⁻¹程度であると報告があり[2]、その分極の値や分極発現機構が注目を集めていた。

今回、良質な単結晶の作成及び測定条件の詳細な検討により、TTF-CA における電場・分極履 歴の測定に成功し、大きな分極値をもつことを確認するとともに、放射光回折実験によって得ら れた分子の変位と分極の方向の関係から、この物質における分極は単純な点電荷モデルでは説明 できず、巨大な電子分極がその起源であることを明らかにした [3]。

結晶は常法に従い、昇華精製したドナー分子、アクセプター分子を用いた共昇華によって作成 した。放射光回折実験は KEK PF におけるビームライン BL-8A で行い、Si 単結晶(111)を用い た二結晶分光器によって単色化した X 線 (λ=1.55Å)を用い、イメージングプレートを用いて撮 影した振動写真から回折強度の測定を行った。試料の冷却には、He 吹き付け型冷凍機を用いた。

低温強誘電相における TTF-CA の電場・分極履歴を図 1 に示す。相転移近傍では結晶の抵抗値 が低く、また低温では反転電場が大きくなるため観測が難しくなることから、限られた温度範囲 のみで観測が可能であった。低温の結晶構造から予測される点電荷モデルでの分極値は、 $P = 0.3\mu$ Ccm⁻¹程度であるが、図 1 からわかるようにこの結晶の分極値は $P = 7 \mu$ Ccm⁻¹ と、第一原 理計算が予言する通り、大きな値を有することが明らかになった。

TTF-CA の示す大きな分極の起源として、イオン対による点電荷から生じるイオン分極に加 え、電子の偏りによって生じる分極の寄与が考えられる。第一原理計算では、非磁性の基底状態 を有するときには分極の方向がイオン分極の逆向きに生じると予言されており、TTF-CAにおけ る分極の方向を決定するために放射光 X 線回折実験を行った。X 線回折において、結晶が反転対

称をもたない構造では、異常分散の寄与により Bijvoet 対(httと品I)の回折強度に差が生じるた

め、これを用いて結晶の絶対構造を決定することが可能である。強誘電体の結晶では一般に反転 対称がないことから、外部から電場を印加して結晶中の分極の向きを揃えると、電場の方向、す なわち分極の方向と分子の変位の対応関係が明らかになる。TTF-CA単結晶を用い、転移温度以 上で電場を印加しながら冷却を行うことで分極を誘起させ、Bijvoet 対の回折強度3(101)と3(101)

の変化を測定した。図 2 に示すように、転移温度 以下でこれらの回折強度の差が明確に観測され、 また、電場の印加方向を入れ替えることによって 強度比が逆転する様子も見られた。観測された回 折強度の比は低温の結晶構造から計算される値に よく一致しており、結晶全体で単一の分極ドメイ ンになっていることが確認された。いくつかの指 数での回折強度の大小関係から分子の変位方向を 決定したところ、点電荷モデルから予想される変 位とは逆方向である、すなわち正電荷をもつTTF がプラス極側に、負電荷をもつCA がマイナス極 側へ変位していることが明らかになった(図 3)。こ のことは、イオン分極よりも 1 桁以上大きな分極 がイオンの変位とは逆方向に生じたことを意味して おり、TTF-CA における分極の起源がドナー・アクセ



図1. TTF-CAにおける電場-分極履歴

TTF^{0.6+}

CA0.6-

プター二量体における電子の偏りとその動的な電子移動によるものであることを示唆している。



図2. Bijvoet対の回折強度比の温度依存性



【参考文献】

[1] J. B. Torrance *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 253 (1981).
[2] G. Giovannetti *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 266401 (2009), S. Ishibashi *et al.*, *Physica B*, **405**, S338 (2010).
[3] K. Kobayashi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 237601 (2012).

分子科学研究所グループ (グループリーダー:小杉 信博)

軟X線吸収分光法による メタノール水溶液の局所構造の研究

長坂将成,小杉信博

分子研

本チームでは分子システム系、特に分子間相互作用系を中心に、軟X線分光の国際共同研究の実施を目的とする。具体的には、分子科学研究所UVSOR施設にしかない装置を利用して、相互作用している分子サイトの局所電子状態解析から、分子間相互作用系の特性を明らかにすることを目的としている。この1年間は新規導入装置のコミッショニングのためにカナダ、アメリカ、ドイツ、イギリス、台湾、オーストラリアの研究者と国際共同を進めたが、成果としてまとまったものにはなっていないため、現在、投稿準備中のメタノールの成果のみを報告する。

水は3次元の水素結合ネットワークを形成するのに対して、液体メタノールの水酸基は水素結 合の手が半分しかなく、1次元鎖状や2次元環状のネットワークを形成すると考えられている。 そのためメタノール水溶液では、次元性の低いメタノールと3次元的な水の相互作用により、濃 度に依存した複雑な水素結合構造を取ることが予想される。中性子回折からは水が多い場合に3

次元的な混合クラスターを形成することが示 唆されているが[1]、その局所構造は十分に理 解されていない。最近、我々は液体の軟 X 線 吸収分光法を透過法で測定できる図1のよう な液体セルを開発した[2]。本研究は、炭素 1s 内殻 K 吸収端の軟 X 線吸収分光測定を様々な 比率のメタノール水溶液で行い、水溶液中のメ タノールの局所構造を明らかにすることを目 的とした。炭素内殻スペクトル変化は主に疎水 相互作用、特に最近接のメチル基間相互作用の 変化に由来すると考えられる。なお、親水性相 互作用の影響を受ける酸素内殻スペクトルか らは、水、メタノールから見て水素結合してい る隣の分子が水かメタノールかの区別がつか なかったので、その結果はここでは省略する。



図 1. 液体セル。I:真空(ビームライン側)、II:バ ッファー室、III:液体層、IV:検出器室からなる

実験は分子研 UVSOR 施設の高輝度軟 X 線アンジュレータライン BL3U で行った。液体セル は図1のような構造をしている。液体薄層は2枚のSi₃N₄メンブレン(100 nm 厚)で挟んでいるが、 直接、真空に接しないようにヘリウムで満たしたバッファー層を介するようになっている。バッ ファー層に導入するヘリウムの圧力を調整することによりメンブレンがたわむことを利用し、液 体層の厚さを 20 nm - 2000 nm で制御可能となっている[2]。液体はポンプで流せるようにな っているが、本研究では放射線損傷がみられなかったため、液体流を止めて測定している。

図2に得られたメタノール水溶液の炭素内殻の軟X線吸収スペクトルを示す。一般に気体のピ ークは液体になると青方シフトするとともにブロードになってつぶれてしまうが、最初の1,2 本のピークは分子内に局在している空状態への励起なので、液体になっても生き残っていること が多い。メタノールでは最初の2本のピークが生き残っている。288eV付近のピークに相当する 空軌道はメチル基成分以外に水酸基成分を持っているために、水素結合の影響を受けるが、炭素 内殻スペクトルは水の割合に対してほと んど変化を示さない。酸素内殻スペクトル が変化しないのと同じ理由と考えられる。 他方、290 eV 付近のピークはほとんどメ チル基成分しかない空軌道への内殻励起 に相当し、水の割合が増えるほど青方シフ トする。これはメチル基同士の距離が近づ いたことによると思われる。液体メタノー ルは6~8個のメタノールの1次元鎖か2 次元環構造と言われている[3]。水分子が入 ることによって、メタノールと水の2次元 あるいは3次元の混合クラスターが形成 されて、メチル基同士の距離がもとの1次 |元鎖/2次元環状構造よりも近くなった と考えられる。この結果は中性子回折の結 |果[1]と矛盾しない。

図3に最もスペクトル変化の大きな 289 eV 領域の強度を異なる濃度ごとに表 示したものを示す。このような解析から強 度変化は非線形であり、3つの領域がある ことが分かった。まずメタノールが豊富な 領域Iでは、強度は液体メタノールからほ とんど変化せず、水による大きな影響は見 られない。このように炭素周辺の局所電子 構造の変化が少ないのは、1次元メタノー ル鎖の両末端に水が水素結合する程度の 相互作用しかないと考えれば説明が付く。



図2 メタノール水溶液の炭素内殻スペクトルの濃度依存性



図3 メタノールスペクトル強度の濃度依存性

水の割合を更に増やすと、メタノールのモル比率 0.7 あたりでの"相転移"を経て、領域 II にお いて、その強度は緩やかに減少する。"相転移"はメタノールの1次元鎖/2次元環状構造の中に 水分子が組み込まれて炭素間相互作用が強まった構造ができたことによることが分子動力学シ ミュレーションからわかった。水が増えてもスペクトルに反映している炭素間相互作用が大きく は変わらないことから、メタノール:水=2:1~1:2の領域 II ではメタノールのとる構造と して、この1次元鎖/2次元環状構造の中に水分子が組み込まれた構造が大勢を占めていると考 えられる。

水の割合を更に増やすと、メタノールのモル比率 0.3 あたりから、強度変化が大きくなる領域 III になる。メタノール:水=1:2あたりから水の3次元構造が支配的になり、疎水的なメチル 基間相互作用を増す方向でメタノールが閉じ込められるようなメチル基周辺の局所構造をとる ものと判断される。

【参考文献】

[1] S. Dixit *et al.*, Nature **416**, 829 (2002).
[2] M. Nagasaka *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat.
Phenom. **177**, 130 (2010).
[3] S. Sarkar and R. N. Joarder, J. Chem. Phys. **99**, 2032 (1993).
京都大学グループ

(グループリーダー:時任 宣博)

-104-

アルミニウム間二重結合化学種の合成研究

時任 宣博

京都大学 化学研究所

アルケンやアルキンなど第二周期元素間多重結合化合物が有機化学のみならず様々な研究分 野において重要な役割を果たしているのとは対照的に、高周期典型元素の不飽和化合物は反応性 が高く、通常の条件下では単離困難であることから研究が立ち遅れてきた。近年、かさ高い置換 基を用いた速度論的安定化の手法を活用することで、高周期典型元素間二重結合などの高反応性 化学種の合成・単離が盛んに行われ、様々な典型元素や遷移金属元素を組み合わせた多重結合が 合成されてきた[1]。しかしながら、13 族元素を含む不飽和化合物は電子求引性が非常に高く、 容易に他の分子との反応や自己多量化が進行するため、今なお合成が非常に困難な化合物群であ る。最近、ガリウム、インジウム、タリウムについては安定な二重結合化合物が報告されたが[2]、 アルミニウム間二重結合であるジアルメンに関しては安定な化合物としての合成例は無く、過渡 的に発生したジアルメンの捕捉反応がわずかに二例報告されているのみであり[3]、ジアルメンの 性質はほとんど分かっていない。我々は独自に開発した非常にかさ高いアリール基を活用するこ とで、ジアルメンの合成と性質解明を目的として検討を行った。以下、ジアルメンの発生と捕捉 の検討を中心に報告する[4]。

Bbp 基 (2,6-ビス[ビス(トリメチルシリル)メチル]フェニル基)を有する 1,2-ジブロモジアルマ ン2[5]の還元的脱臭素化によって、ジアルメン1の合成を試みた。ベンゼン中、室温で2に対し 2当量の KC₈を作用させたところ、ジアルメン1は観測されず、化合物3が赤色固体として定量 的に生成した (Scheme 1)。化合物3は、1とベンゼンとの Diels-Alder 反応によって生成したも のと考えられる。6π芳香族であるベンゼンは反応性が低い化合物であり、Diels-Alder 反応を進 行させるには、電子不足なジェノフィルや遷移金属錯体化が必要とされている。今回の検討では、 ジアルメン1の高い HOMO・低い LUMO に起因して、ベンゼンの π/π *軌道との効果的な軌道相 互作用が可能となり、通常は起こりにくい Diels-Alder 反応が進行したものと考えられる。



Scheme 1

上記の結果から、芳香族炭化水素よりも反応性の低い溶媒を用いることで、ジアルメン1を単 離可能であると考えた。ヘキサン中、KC₈を用いて2の還元を検討したところ、赤色の固体が得 られたが複雑な混合物であった。この生成物をヘキサンから再結晶したところ、微量の赤色の単 結晶が得られ、X線結晶構造解析からこの生成物は3つのアルミニウムからなる三角形クラスタ ーであるシクロトリアルマン4であることが分かった(Scheme 2)。溶媒をヘキサメチルジシロ キサン(Me₃SiOSiOMe₃)に代えて同様の反応を行ったところやはり複雑な混合物となったが、 再結晶によって化合物4を20%の収率で単離することができた。化合物4は、2の還元で生じた ジアルメン1が解離することでアルミレン5を生じた後、1と5の会合、または三分子の5が会 合することで生成したものと考えている。化合物4の単結晶を重シクロヘキサンに溶解し¹H NMR スペクトルを測定したところ、非常に複雑な混合物となり、この溶液を再び濃縮すること で微量の4の単結晶が回収された。これらの結果から、4の三核クラスター構造は結晶中でのみ 安定であり、溶液中では1や5といった活性種への分解を経由して、様々なアルミニウム化合物 の混合物を与えることが示唆される。理論化学計算でも、4のような中性のシクロトリアルマン は安定構造ではなく、対応するジアルメンとアルミレンへと解離することが示されている[6]。 結晶中では、パッキング力や、置換基間の van der Waals 引力などの弱い相互作用が集積されるこ とにより、4の構造が安定化されたものと考えられる。



【参考文献】

[1] R. C. Fischer and P. P. Power, *Chem. Rev.*, **110**, 3877 (2010). [2] a) N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, and P. P. Power, Angew. *Chem. Int. Ed.* **41**, 2842 (2002); b) R. J. Wright, A. D. Phillips, A. D. Hardmann, and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 85358 (2002); c) R. J. Wright, A. D. Phillips, S. Hino, and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4794 (2005). [3] a) a) R. J. Wright, A. D. Phillips, and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4794 (2005). [3] a) a) R. J. Wright, A. D. Phillips, and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4794 (2005). [3] a) a) R. J. Wright, A. D. Phillips, and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 10784 (2003); b) C. Chui, X. Li, C. Wang, J. Zhang, J. Cheng, and X. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 2245 (2006), *45*, 2245. [4] a) 長田浩一・吾郷友宏・JIN Peng・永瀬茂、日本 化学会第 93 春季年会, 2013, 3F3-50; b) 長田浩一・吾郷友宏・時任宣博、第 39 回有機典型元素化学 討論会、2012、O-27; c) 長田浩一・吾郷友宏・時任宣博、第 58 回有機金属化学討論会、2012、P3C-25. [5] T. Agou, K. Nagata, H. Sakai, Y. Furukawa, and N. Tokitoh, *Organometallics*, **31**, 3806 (2012). [6] G. N. Srinivas, A. Anoop, E. D. Jemmis, T. P. Hamilton, K. Lammertsma, J. Leszczynski, and H. F. Shaefer, III, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 16397 (2003).

新規なジゲルメン架橋[2]フェロセノファンの発生

時任 宣博

京都大学 化学研究所

化学的または電気化学的酸化還元反応や光励起により容易に酸化数を制御できる遷移金属d電子 ユニットを有機 π 電子系化合物で架橋した「d- π 電子共役系化合物」は新規物性の発現が期待され ており、盛んに研究が行われている[1]。我々の研究グループでは、安定な酸化還元挙動を示すフェ ロセンやルテノセンを遷移金属 d 電子ユニットとして、2つのメタロセン部位を高周期 14 族また は 15 族元素からなる特異な π 電子系によって架橋した新規 d- π 電子共役系化合物を合成・単離し、 それらの性質を明らかにしてきた (Figure 1)[2]。アルケンなどの第二周期元素間二重結合に比べ、 高周期典型元素間の二重結合では HOMO の上昇と LUMO の低下が起こるため優れた π スペーサー として機能し、多段階の酸化還元系の構築などの興味深い性質を見出している。今回我々は、新な 含高周期元素 d- π 電子共役系化合物として、フェロセンの上下の Cp 環を高周期 14 族元素間二重 結合であるジゲルメン (Ge=Ge) で架橋したジゲルメン架橋[2]フェロセノファン1 の合成を試みた [3]。





ビス(ジブロモゲルミル)フェロセン2に対し、還元剤として KC₈を作用させることで還元的脱臭 素化反応を行ったところ、目的としたジゲルメン架橋[2]フェロセノファン1ではなく、新規な Ge₄ 四員環化合物であるテトラゲルメタン3が得られた(Scheme 1)。化合物3は、2の還元で発生した ジゲルメン1の二量体に対応しており、Ge-Ge 結合の開裂によって目的の1の発生が可能であると 期待される。実際に、高圧水銀灯を用いてテトラゲルメタン3の光分解反応を検討したところ、3 の構造異性体であるゲルミルトリゲルミラン4がほぼ定量的に生成した。この結果は、光照射によ って3の Ge-Ge 結合が開裂し、ジゲルメン1が発生したことを示唆している。すなわち、光照射 によって3から二分子の1が発生した後、1の Tip 基が[1,2]-転位することでゲルミルゲルミレン5 へと異性化し、1と5が結合することで4が生成したものと考えられる。ジゲルメン1をトラップ する目的で、メタノール共存下で3に光照射を行ったところ、1のメタノール付加体6が定量的に 得られたことからも、1の発生が支持された。そこで、低温条件下で3の光反応を行えば、Tip 基 の[1,2]-転位が抑制されジゲルメン1を直接観測が可能であると考え、次の検討を行った。 ヘキサン中、-78 ℃ で3に対し光照射を行った後、低温のまま UV/vis スペクトルを観測したと ころ、410 nm にジゲルメンのπ-π*遷移に対応すると考えられる強い光吸収が観測され、ジゲルメ ン1の存在を確認することができた。この反応溶液を昇温すると強い光吸収は減衰し、最終的には ゲルミルゲルミレン4の UV/vis スペクトルと一致したことから、4が1を経由して生成しているこ とが分かった。



Scheme 1

【参考文献】

[1] a) K. D. Demadis, C. M. Hartshorn, and T. J. Meyer, *Chem. Rev.*, **101**, 2655 (2001); b) M. Kurihara and H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.*, **226**, 125 (2002). [2] a) T. Sasamori, A. Yuasa, Y. Hosoi, Y. Furukawa, and N. Tokitoh, *Organometallics*, **27**, 3325 (2008); b) A. Yuasa, T. Sasamori, Y. Hosoi, Y. Furukawa, and N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. J.*, **82**, 793 (2008); c) T. Sasamori, H. Miyamoto, H. Sakai, Y. Furukawa, and N. Tokitoh, *Organometallics*, **31**, 3904 (2012); d) N. Nagahora, T. Sasamori, Y. Watanabe, Y. Furukawa, and N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. J.*, **80**, 1884 (2007); e) T. Sasamori, A. Hori, Y. Kaneko, and N. Tokitoh, *New J. Chem.*, **34**, 1560 (2010); f) T. Sasamori, M. Sakagami, M. Niwa, H. Sakai, Y. Furukawa, and N. Tokitoh, *Chem. Commun.*, **48**, 8562 (2012); g) M. Sakagami, T. Sasamori, H. Sakai, Y. Furukawa, and N. Tokitoh, *Chem. Asian J.*, in press. [3] 宫本久·笹森貴裕·時任宣博、第 59 回有機金属化学討論会, 2012, 01-13.

ヘリウムと窒素原子を内包したフラーレンC60ならびにC70の発生

村田靖次郎1

京大化研1

フラーレンの炭素骨格を自在に切断ならびに修復する反応は、内包フラ ーレンの効率的な合成において重要である。我々は、開口部をもつ C_{60} 誘導 体を用いて、水素分子ならびに水分子を内包したフラーレン C_{60} を合成を報 告してきた[1,2]。しかし、これまでは異種の原子や分子をフラーレンに内 包させた例はない。本研究では C_{60} ならびに C_{70} に対して、「分子手術法」 と「窒素プラズマ法」という 2 つの内包フラーレンの製造法を適用し、へ リウム原子と窒素原子を段階的に内包させることを試みた(図1)。

開口 C_{60} 誘導体を高圧のヘリウムガスと高温で接触させた 後、光反応によって開口部を順次縮小させることで、ヘリウム 原子を 30%内包した $He@C_{60}$ を合成した[3]。さらに、リサイク ル HPLC によって $He@C_{60}$ の内包率を 95%に向上させることが できた。この $He@C_{60}$ とニッケルオクタエチルポルフィリンの 共結晶を作製し、単結晶 X 線構造解析をおこなったところ、 C_{60} 内部の中心に存在するヘリウム原子の観測に初めて成功した

(図2)[4]。

ヘリウム原子内包フラーレンの内部において、追加で原子や 分子を導入するのに十分な空間があるかどうかに興味が持たれ

る。今回、30%の内包率の He@C₆₀ に対して、窒素プラズマ法を用いた窒素原子内包を試みた結果、 ヘリウム原子と窒素原子の両方を内包した HeN@C₆₀の発生を ESR スペクトルから確認した (Scheme

[4]。同様の実験を He@C₇₀ に適用することにより、HeN@C₇₀の発生も確認した。ESR スペクトルの解析から、HeN@C₆₀ならびに HeN@C₇₀は、ヘリウムが隣接しない N@C₆₀ならびに N@C₇₀よりも超微細結合構造定数が大きく、窒素原子上の s 電子密度が増大していることが明らかとなった。

謝辞:X線結晶構造解析はSPring-8(BL38B1)にて行われたものであり、ご支援頂いた関係者の皆様に感謝致します。

【参考文献】

[1] Komatsu, K.; Murata, M.; Murata, Y. Science 2005, 307, 238. [2]

Kurotobi, K.; Murata, Y. Science 2011, 333, 613. [3] Morinaka, Y.; Tanabe, F.; Murata, M.; Murata, Y.; Komatsu,
K. Chem. Commun. 2010, 46, 4532. [4] Morinaka, Y.; Sato, S.; Wakamiya, A.; Nikawa, H.; Mizorogi, N.; Tanabe,
F.; Murata, M.; Komatsu, K. Furukawa, K.; Kato, T.; Nagase, S.; Akasaka, T.; Murata, Y. Nat. Commun. 2013, 4, 1554 (5 pages).



図1. HeN@C₆₀の発生。



図 2. 単結晶 X 線回折により得られた He@C₆₀の構造。

Scheme 2



-110-

東京工業大学グループ

(グループリーダー:藤井 正明)

-112-

カテコールアミン類の分子内水素結合における協同効果

石内俊一, 藤井正明

東工大・資源研

アドレナリンに代表されるカテコールアミン神経伝達物質(図1)は、これまでの研究の結果、 気相中で特異的に少数のコンフォメーションしかとらないことを見いだしている[1,2]。この原因 の一つとして、カテコール OH 基とアミン鎖の双極子-双極子相互作用により、特定のコンフォ メーションが強く安定化されていることが挙げられる。さらに、特異的に安定化されたコンフォ メーションでは、アミン鎖における分子内水素結合が、双極子-双極子相互作用による安定化を

受けない場合に比べて強くなることも 見出した[1-3]。このメカニズムを明ら かにするため、種々のカテコールアミ ン関連分子および水クラスターに対し て2重共鳴レーザー分光法を適用し、 その構造と水素結合強度を検討した。



図2にドーパおよびその関連分子であるフェニルアラニン、チロシン及びその水クラスターの 赤外スペクトルを示す。ここに取り上げた分子は、共通のアミン(アミノ酸)鎖をもち、ベンゼ ン環のフェノールOH置換基の数や環境が異なる。フェニルアラニン及びチロシンは気相中でそ れぞれ6個[4]及び12個[3]のコンフォマーをもつが、図中の赤外スペクトルはそれぞれの最安定 のコンフォメーションのもので、カルボキシ基のOH基がアミノ基の窒素原子との間で水素結合 を形成している。チロシンのコンフォメーションは、解析の結果、アミノ酸鎖が6種類のコンフ オメーションをとり、それぞれがフェノールOH基の2種類の配向をもつことによって合計12種 類存在することが分かった[3]。一方、フェノールOH基の降にもう1つOH基を有するドーパで は単独のコンフォメーションしか観測されない[1,2]。そのアミノ酸鎖の構造はチロシンの最安定 構造のそれと一致することが赤外スペクトルの解析から明らかになった[2]。また、図に示したフ ェノール・水クラスターの赤外スペクトルは、チロシンの最安定コンフォマーがフェノールOH 基と水の酸素原子の間に水素結合を形成した構造に対応する。従って、図2に示した分子のアミ ノ酸鎖のコンフォメーションは全て共通である。

ここで、分子内水素結合したカルボキシOH基の伸縮振動に注目すると、フェノールOH基とは 水素結合の様な直接相互作用は存在しないにも関わらず、フェノールOH基の導入及びその水素 結合形成に伴い低波数シフトしていることが分かる。即ち、これらの変化に伴いアミノ酸鎖の水 素結合強度が増すことを示している。これは、フェノールOH基及びその周辺の水素結合形成に より大きな部分双極子モーメントを形成し、これがアミノ酸鎖に分極を誘起した結果、アミノ酸 鎖の水素結合強度が増したものと考えられる。実際に自然結合軌道(NBO)解析によって得られた 部分電荷を基にアミノ酸鎖及びフェノールOH基の部分双極子モーメントを見積もると、アミノ 酸鎖の部分双極子モーメントの大きさとアミノ酸鎖内の水素結合強度に正の相関があることが 分かった(表1)。アミノ酸鎖の部分双極子モーメントの増大は、上に述べた様にフェノールOH



図 2 a) フェニルアラニン[4]、b) チロシン[3]、c) チロシン・水クラスター及び d) ドーパ [2]の赤外スペクトル

基部位の双極子モーメントの増大によって誘起されたと考えられるが、表2を見るとフェノール OH基周辺の部分双極子モーメントはドーパよりチロシン・水クラスターの方が大きい値となっ ているにも関わらず、アミノ酸鎖の部分双極子モーメントはドーパの方が大きい。これは、それ ぞれのフェノールOH基周辺の部分双極子モーメントの方向の違いが原因であると考えられる。 ドーパではフェノールOH基及びアミノ酸鎖の部分双極子モーメントがほぼ反平行になってお り、そのためフェノールOH基の部分双極子モーメントがアミノ酸鎖に効率的に分極をもたらし たと考えられる。一方、チロシン・水クラスターでは水との水素結合を最適化する様にはたらき、 その結果、アミノ酸鎖とフェノールOH基の部分双極子モーメントは反平行配置から大きくずれ、 アミノ酸鎖の分極誘起が効率的ではなくなったと考えられる。

これらの結果は、分子内水素結合における協同効果を系統的に観測したものであると言える。 この様な協同効果は、分子の離れた部分の構造が別の部分の柔軟性に影響を及ぼすことを示して おり、分子の柔軟性を考える上で重要な懸案事項の1つであることが示された。 表1 部分双極子モーメントの大きさ(mD)

	アミノ酸鎖	フェノール OH 基
チロシン(最安定コンフォマー)	1385	561
チロシン(最安定コンフォマー)・水クラスター	1389	1466
ドーパ	1402	1009

【参考文献】

[1] Mitsuda, H.; Miyazaki, M.; Nielsen, I. B.; Çarçabal, P.; Dedonder, C.; Jouvet, C.; Ishiuchi, S.; Fujii, M. J. Phys.

Chem. Lett. 2010, 1, 1130. [2] Ishiuchi, S.; Mitsuda, H.; Asakawa, T.; Miyazaki, M.; Fujii, M. Phys. Chem. Chem.

Phys. 2011, 13, 7812. [3] Shimozono, Y.; Yamada, K.; Ishiuchi, S.; Tsukiyama, K.; Fujii, M. Phys. Chem. Chem.

Phys. **2013**, *15*, 5163. [4] Snoek, L. C.; Robertson, E. G.; Kroemer, R. T.; Simons, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 49.

Gas phase spectroscopy of acetaminophen - Reassignments of conformers by electronic and IR spectra

W. Y. Sohn, S. Ishiuchi, M. Fujii

Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology

Acetaminophen (AAP, see Fig. 1), which is regarded as one of enzyme inhibitors, and has been considered a drug for antipyretic, analgesic and common cold, has been studied by gas phase spectroscopy. Beames and Hudson reported the first electronic spectrum of AAP in the gas phase by using laser desorption method to vaporize the sample.[1] This report showed that only one conformer exists in AAP. However, it had been doubted because it has OH group at para-position of Fig. 1 Ground state optimized structures and aromatic ring with respect to amide group. As barrier height of OH rotation is sufficiently high, the molecule



relative energies of each conformer of AAP.

can be easily frozen at each local minimum. It means that it should have at least two conformers along OH orientation in gas phase. As expected, it was demonstrated that AAP has two conformers in gas phase by S. J. Lee et al.[2] They distinguished two different conformers by UV-UV hole burning (HB) spectroscopy. The most intense band was assigned to *cis*-conformer, and a weak transition which is located 33 cm⁻¹ low-frequency from the origin of the *cis*-conformer was re-assigned to *trans*-conformer from the previous assignment of a hot band of the methyl rotational level. Though it seems that the previous work solved the questions on the variety of conformers in AAP, the reported spectra enhance questions. The most serious problem is that the HB spectrum of the *cis*-isomer gives the transition at the origin of the trans-isomer. If their assignment is correct, no signal should appear at the transition of another species. Even though the overlap of transitions between two conformers is possible, it is very difficult for the transition at the origin of the trans-isomer to be shown in the HB spectrum of the cis-isomer because contribution of *trans*-isomer at the origin of *cis*-isomer should be small.

Thus, we motivated to measure the HB spectra of AAP independently with the advanced laser desorption molecular beam spectrometer. The thorough spectral cooling enables us to clearly observe vibronic structures. In present study, the HB spectroscopy shows co-existence of four independent species in the resonance enhanced multi photon ionization (REMPI) spectrum of AAP (Fig. 2).[3] The simplest interpretation for four species is that there is four isomers arose from OH orientation (cis(OH)- and trans(OH)-) and cis and trans isomers for amide bond (cis(amide)- and trans(amide)-; see Fig. 1). However, as depicted in Fig. 1, it is not reasonable because the *cis*(amide)-isomers locate more than 3 kcal/mol higher in energy than the *trans*(amide)-isomers. For this energy difference, comparable population in a supersonic jet cannot be expected.

To solve this puzzling problem, we considered internal rotational levels of methyl group (Fig. 3), and



Fig. 2 REMPI spectrum (upper trace) and HB spectra (bottom trace) observed by probing A to D bands in REMPI spectrum.

could explain the 4 different HB spectra and their vibronic levels successfully.[3] It was concluded that A and B are derived from *trans*(OH) with *trans*(amide) isomer, but B arises from vibrationally exciterd level of methyl internal rotation (1e). Similarly, C and D come from *cis*(OH) with *trans*(amide), but D arises from 1e level. Thus, it is concluded that AAP has two rotational isomers along the OH orientation in the molecular beam.

References

[1] Beames, J. M.; Hudson, A. J. Phys. Chem. Chem. Phys.
2010, 12, 4157. [2] Lee, S. J.; Min, A.; Kim, Y.; Ahn, A.; Chang, J.; Lee, S. H.; Choi, M. Y.; Kim, S. K. Phys. Chem. Chem. Phys. 2011, 13, 16537. [3] Sohn, W. Y.; Ishiuchi, S.; Miyazaki, M.; Kang, J.; Lee, S.; Min, A.; Choi, M. Y.; Kang, H.; Fujii, M. Phys. Chem. Chem. Phys. 2013, 15, 957.



Fig. 3 The energy levels of methyl internal rotation with the potential curves.

Gas phase spectroscopy and anharmonic vibrational analysis of the 3-residue peptide Z-Pro-Leu-Gly-NH2 by laser desorption supersonic jet technique

S. Ishiuchi, M. Fujii

Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology

The interplay between gas-phase infrared (IR) spectroscopy and accurate quantum chemical calculations has brought innovative progress to the study of the secondary structure of peptides. One of the main emphases of these studies is obviously to reveal the intrinsic structure of polypeptides, which assists us to understand the solvent effect on their structures



Fig. 1 Z-Pro-Leu-Gly-NH₂.

concerning folding and denaturalization. One of the main interests for studying peptides is the elucidation of local preferences and the competition among them. Different secondary structures, such as γ -folds, β -strands, β -turns and 3_{10} -helices, are characterized by different intramolecular hydrogen-bonding (H-bonding) networks of the types, C_5 , C_7 , C_{10} and C_{13} , where C_n indicates an H-bond network consisting of an *n*-membered ring, N-H··· π , and exhibit distinct spectroscopic signatures. The N-H stretching transition (Amide A band), which is highly sensitive to this interaction, shows a red shift upon the formation of an H-bond, and thus provides precise information about the H-bond network. In general, the extent of the red shift is greater with stronger interactions. Hence, the amide A band is expected to exhibit an increasing amount of red shifts for the following interaction: N-H··· $\pi < C_5$, $< C_{10}, < C_7$.[1]

In this work, we applied the gas phase spectroscopy to Z-PLG-NH₂ (Z= benzyloxycarbonyl, P=Pro, L=Leu, G=Gly) (Fig. 1), which is a partial peptide of a neuro-peptide "oxytocin". By analyzing the electronic spectrum of Z-PLG-NH₂, it was found that the peptide possesses almost single conformation in gas phase. So we measured IR spectrum of the main conformer at NH stretch region (Fig. 2). Five distinctly sharp and strong transitions are observed at 3319, 3341, 3366, 3447, and 3516 cm⁻¹. Only the N-H stretching frequencies of Z-PLG-NH₂ are expected to be observed in this spectral range, and all of the bands should be assigned to N-H stretching vibrations. However, Z-PLG-NH₂ has only four N-H oscillators, namely, Leu-NH, Gly-NH, and two of the terminal -NH₂ group, and thus the assignment is non-trivial. The observed five transitions in the N-H stretching frequency region are expected to be due to splitting by anharmonic coupling. The IR spectrum and its tentative assignments were reported in our previous paper.[2] The previous analysis mainly relied on analogous vibrational bands of related molecules, and no discussion was possible about the splitting of bands.

To establish a structural assignment, we performed anharmonic vibrational structure calculations by the second-order vibrational quasi-degenerate perturbation theory (VQDPT2) based on a vibrational self-consistent field (VSCF) zeroth-order description. The calculations were performed by using the SINDO program package developed by Dr. Yagi (who is now in Sugita group at Riken) [3]. Fig. 3 shows a simulated IR spectrum of conformer **A** obtained by VQDPT2. The calculated vibrational eigenstates are expressed as a linear combination of the VSCF configuration function. Thus, for the sake of



Fig. 2 IR spectrum of Z-PLG-NH2 (a) and simulated ones of 4 stable conformers A~D.

understanding, each transition is color-coded according to the weight of the symmetric and anti-symmetric stretching modes of the NH_2 , N-H stretching modes of Gly and Leu, and other modes. Anharmonic vibrational analysis reveals that the symmetric stretching mode of NH_2 contributes to the two experimentally observed transitions at 3319 and 3341 cm⁻¹, thus confirming the assignment of the splitting. The resonance partner of the anharmonic splitting is mainly a combination tone of NH_2 bending and C=O

stretching of Gly. In addition, it is found that the origin of the broad band at 3366 cm⁻¹ is the anharmonic coupling between the N-H stretching mode of Gly and the low-frequency modes in which the peptide main chain moves collectively. The strong coupling between them is plausible from a physical point of view, because the N-H bond of Gly forms a C₁₀ H-bond network with the O=C bond of the Zgroup and this hydrogen bond should be the mostly affected by the collective motion of the peptide main chain.



Fig. 3 Theoretical anharmonic IR spectrum of conformer A obtained by VQDPT2 method compared with the recorded IR dip spectrum.

References

[1] Chin, W.; Piuzzi, F.; Dimicoli, I.; Mons, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1033. [2] Chakraborty, S.; Yamada, K.; Ishiuchi, S.; Fujii, M. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *531*, 41. [3] Yagi, K. SINDO is a suit of programs including a PES generator and solver of the vibrational many-body problem developed by K. Yagi (Univ. of Tokyo).

大阪大学グループ

(グループリーダー:水谷 泰久)

時間分解共鳴ラマン分光法を用いたヘモグロビンの

高次構造ダイナミクス研究

山田健太1,石川春人1,水野操1,水谷泰久1

阪大院理1

【序論】 ヒトヘモグロビン (Hb) は赤血球内に含 まれる酸素運搬体タンパク質であり、2種類のサブユ ニットα鎖とβ鎖が2つずつ会合した四量体構造をと っている。酸素運搬に重要な Hb の性質として、協 同的酸素親和性がある。その仕組みは、「Hb には親 和性の異なる2種類の四次構造があり、酸素分圧に 応じて両者の間を遷移する」というモデルで理解さ れている。酸素結合数に応じてタンパク質の構造が どのように変化するかを明らかにすることは、Hbの 協同性発現機構を理解する上で非常に重要である。 われわれは、時間分解共鳴ラマン分光法を用いて、 Hbの構造ダイナミクスを調べた。ここでは、α鎖お よびβ鎖の単離鎖の構造ダイナミクスに関する研究 成果、α鎖とβ鎖を分光学的および機能的に区別した 金属置換混成 Hb の構造ダイナミクスに関する研究 成果を報告する。



図1. ヒト成人ヘモグロビンの立体構造。ヒト成人 ヘモグロビンはα鎖 (オレンジ色) とβ鎖 (緑色)の 2種類のサブユニットから構成されている。

【実験】 組換えヘモグロビンは大腸菌中で発現したものを精製して得た。これに、p-クロロ水 銀安息香酸を用いて単離鎖を調製した。また、単離β鎖を塩酸アセトン法によってヘムを抜き、単 離α鎖と混成した後、Ni ヘムを滴下し、イオン交換カラムで精製することによって、 α FeβNi 混成 Hb を調製した。単離鎖の測定では波長 532 nm のポンプ光と波長 436 nm のプローブ光を、金属 置換混成 Hb の測定では波長 532 nm のポンプ光と波長 418 nm および 436 nm のプローブ光を用 いて、一酸化炭素 (CO) 脱離に伴う時間分解共鳴ラマンスペクトルを測定した。

【単離鎖の構造ダイナミクスに関する研究】 協同性を示す Hb 四量体と協同性を示さない単離鎖 での構造変化の違いを解明することは協同性発現機構を考える上で重要である。単離α鎖、単離β 鎖ともに、CO 脱離した過渡種のスペクトルには、ヘム由来のラマンバンドの波数および強度の変 化が観測された。それぞれのラマンバンドを指数関数でフィッティングした結果、いずれのバンド についても、α鎖はβ鎖に比べてスペクトル変化が速いことがわかった。これは、α鎖はβ鎖に比べ て CO 脱離に伴うヘムおよびヘム周辺の構造変化が速いことを示唆する。また、Hb 四量体と比較 すると、いずれのバンドについても、四量体は単離鎖に比べてスペクトル変化が速かった。これは、 サブユニット間の相互作用がヘムポケットの構造変化の速度に影響を与えることを示唆する。この ことは、サブユニット間の相互作用がヘムに対する張力の変化を引き起こすと仮定している Perutz モデルと一致している。 【金属置換混成 Hb の構造ダイナミクスに関する研究】 サブユニット間を伝播する構造変化を追 跡するために、βサブユニットのヘムを Ni ヘムに置換した混成 Hb (αFeβNi 混成 Hb) の構造ダイ ナミクスを調べた。波長 436 nm のプローブ光を用いることで、αFeβNi 混成 Hb 中のαFe ヘムに 由来するラマンバンドを、また波長 418 nm のプローブ光を用いることで、βNi ヘムに由来するラ マンバンドを選択的に観測することに成功した。CO 脱離後の過渡種のスペクトルには、αFe ヘム 由来のバンドおよびβNi ヘム由来のラマンバンドともに波数の変化が観測された。αFe ヘム由来の バンドの変化は、その時定数が、金属置換をしていない Hb から得られた時定数と一致した。これ は、金属置換が Hb の構造ダイナミクスに影響を与えていないことを示している。また、βNi ヘム に由来するラマンバンドの変化は、時定数を約 20 μs とする単一の指数関数でよくフィットできる ことがわかった。得られた時定数から、αFe ヘムで CO 脱離後に起きた構造変化がサブユニット界 面を介してβNi ヘムに数十マイクロ秒で伝播することが示唆された。過去の研究で、Hb のサブユ ニット界面には 2 つの成分(時定数 2 μs および 20 μs)の変化があることが報告されており、βNi ヘムの構造変化はサブユニット界面の変化とほぼ同期して起きていると考えられる。この研究は、 ひとつのサブユニットから界面を介して伝わる隣接するサブユニットの構造変化を観測した最初 の例である。



図2. αFeβNi 混成 Hb のリガンド脱離に伴う波数シフト。左は鉄ーヒスチジン伸縮振動バンドおよびニッケ ルーヒスチジン伸縮振動バンド、右はヘムの面外振動のひとつであるγ7 バンドの結果を示す。桃色はαFe ヘム、 青色はβNi ヘムの値である。指数関数へのカーブフィッティングによって得られた時定数を図中に示す。破線 はデオキシ形(定常状態においてリガンドが結合していない状態)の値である。

【参考文献】(1) Yamada, K.; Ishikawa, H.; Mizutani, Y. J. Phys. Chem. B 2012, 116, 1992-1998.

酸素センサータンパク質 FixL のリガンドに依存した

構造変化の観測

矢野真司1,山脇竹生1,石川春人1,水野操1,中村寛夫2,城宜嗣2,水谷泰久1

阪大院理¹,理研·城生体金属科学²

【序論】 FixLは、酸素濃度に応じてキナーゼ活性を制御 するセンサーキナーゼであり、転写調節因子 FixJ とともに 窒素固定関連遺伝子の発現制御を行っている。FixL はセン サードメインとキナーゼドメインからなり、センサードメ インにガス分子結合部位としてへムを含む。酸素の脱着に 応じてセンサードメインが構造変化し、その変化が触媒ド メインへと伝搬し、キナーゼ活性を変化させる。すなわち、 酸素が脱離した状態ではキナーゼ活性をもつのに対し、酸 素が結合した状態ではキナーゼ活性が大きく抑制されてい る。キナーゼ活性抑制の度合いは他のガス分子と比較して 酸素で特に顕著であり、このことは FixL が酸素結合に対し て特異的な構造変化を示すことを意味している。本研究で は紫外共鳴ラマン分光法を用いて、FixL のタンパク質構造



図1.酸素センサータンパク質 FixL の作
 動機構

を調べた。その結果、ガス分子に依存したタンパク質の構造変化を見出した。また、時間分解スペクトルデータに基づいて、その変化の速度を求めた。

【実験】 スペクトル測定は FixL のセンサードメインについて行った。その野生型および変異体 の試料は大腸菌を利用して発現させ、カラムクロマトグラフィーによって精製した。定常状態紫外 共鳴ラマンスペクトル測定はプローブ光波長 225 nm で行った。ナノ秒時間分解紫外共鳴ラマンス ペクトル測定はポンプ - プローブ法によって行い、ポンプ光に波長 532 nm、プローブ光に波長 225 nm のパルス光を用いた。

【結果・考察】 リガンド脱離に伴うセンサードメインの構造変化を明らかにするために、センサ ードメイン試料についてスペクトル測定を行った。図1はFixLセンサードメインのデオキシ形(定 常状態においてリガンドが結合していない状態)、酸素結合形(オキシ形)、一酸化炭素(CO)結 合形の、それぞれの定常状態紫外共鳴ラマンスペクトルを比較したものである。デオキシ形とオキ シ形、デオキシ形と CO 結合形、それぞれの差スペクトルから、1610 cm⁻¹付近に観測される、チ ロシン残基に由来する Y8a バンドの強度が、オキシ形のみ他の2種よりも強くなっていることが わかる。これは酸素結合に特異的な構造変化を反映していると考えられる。そこで、スペクトル変 化に寄与しているチロシン残基を特定するために、ヘム近傍に存在するチロシン残基を置換した3 種の変異体 Y190F、Y197F、Y201Fを作製し、同様の測定を行った。その結果、Y201F 変異体で のみ、WT で見られた強度変化が見られなかった。この結果に基づき、Y201 がスペクトル変化の 原因であり、酸素結合に特異的に構造変化していると帰属した。この結果は結晶構造に見られるア ミノ酸残基の配向変化とも矛盾しない。次に、時間分解紫外共鳴ラマンスペクトル測定によって、 Y201 由来のラマンバンドの時間変化を観測した。その結果を図2に示す。時間分解スペクトルに は、Y8a バンドに強度変化が観測された。 その変化を解析したところ、強度変化はサ ブマイクロ秒の時定数で起きることがわか った。この結果は、酸素脱離後 Y201 周辺に サブマイクロ秒の時定数で変化が起きるこ とを示している。また、酸素の認識とキナ ーゼ活性抑制に重要な役割を果たしている アミノ酸残基 R214 を置換した変異体 R214A を作製した。この変異体はキナーゼ 活性抑制不能となることが明らかになって いる。R214A について WT と同様の測定を 行うことによって、R214 の構造変化と、 Y201 の構造変化の関連について考察した。

次に、触媒ドメインの構造変化を明ら かにするために、全長タンパク質試料につ いてスペクトル測定を行った。野生型と変 異体のスペクトルの比較から、全長タンパ ク質においても、酸素脱離に伴って Y201 周辺に構造変化が起きることがわかった。 さらに、触媒ドメインに含まれる3個のチ ロシン残基にもスペクトル変化が観測され、 ヘムから酸素が脱離するのに伴って、触媒 ドメインにも構造変化が起きることが具体 的に示された。現在全長タンパク質の結晶 構造解析はなされておらず、触媒ドメイン に関する立体構造情報が乏しいため、この 知見は極めて重要である。今後は全長タン パク質に対しても、リガンド脱離に伴う時 間分解紫外共鳴ラマンスペクトルを測定し、 触媒ドメインの構造変化がどのように起き るのかを調べる予定である。

【参考文献】(1) Hiruma, Y. Kikuchi, A.; Tanaka,A.; Shiro, Y.; Mizutani, Y. *Biochemistry* **2007**, *46*, 6086-6096.

(2) Yoshida, Y.; Ishikawa, H.; Aono, S.; Mizutani Y.; *Biochim. Biophys. Acta - Proteins and Proteomics* **2012**, *1824*, 866–872.



図2. FixLのオキシ形、CO 結合形、デオキシ形の紫外 共鳴ラマンスペクトル。リガンド結合に伴うスペクトル 変化を、差スペクトルの形で下に示している。



図3. FixL の酸素脱離に伴う時間分解紫外共鳴ラマン スペクトル。

東北大学グループ

(グループリーダー:山下 正廣)

単分子量子磁石を用いた量子分子スピントロニクスの創成

山下正廣¹,加藤恵一¹,米田忠弘²

東北大院理¹,東北大多元研²

一般に有機ラジカルは不安定なものが多い上に、STM測定試料作成 時の高温での超高真空状態に耐えうるものは限られている。このよ うな条件を満たす有機ラジカルとして、図1の三角形構造をした 1,3,5-triphenyl-6-oxoverdazyl (TOV)中性有機ラジカルに注目し、近藤 効果を用いた表面吸着分子のスピン検出と表面磁性についての研究 を行った。近藤効果は金属中の希薄磁性原子がもつスピンが伝導特 性を変化させる現象として知られており、スピンと伝導電子の相互 作用がもたらす効果であることが近藤らによって理論的に明らかに



図1 TOV の構造式

されている。しかしながら分子についてその効果はあまり調べられておらず、有機分子磁性研究 に応用できる可能性がある。本研究では、安定有機ラジカルであるTOVを金表面に蒸着させた系 で近藤共鳴を調べた。図2の左パネルに示すように三角形の分子が、ダイマーやヘキサマーを形 成しているのが観察できる。ダイマーを拡大すると、図2中央パネルにあるように二種類のTOV



分子が観察され、検討 の結果これらはTOVと Hが分子に吸着した TOV-Hであることが判 明した。TOVとTOV-H に対する近藤ピークを 調べたのが右パネルで あり、TOVでのみピー クが観察されている。 これはTOVのスピンと

図2 安定有機ラジカル分子である1,3,5-triphenyl-6-oxoverdazyl (TOV)の 金表面への吸着状態と、近藤ピーク

Hの吸着によるスピンの消失とでよく説明され、有機分子近藤効果がラジカルによる表面磁性観 測に有効であることを示した[1]。

一方、分子の設計・合成により分子の磁気的な性質を制御する試みも平行して行っている。新 しく合成したフタロシアニン(Pc)とナフタロシアニン(NPc)の2枚のヘテロな配位子がテルビ ウム原子を挟んだ、2,3-Naphthalocyaninato (NPc) Phthalocyaninato (Pc) Tb(III) (TbNPcPcと表記) を合成し、SMM(単分子磁石)特性について研究を行った。さらに配位子場の違いによるSMM 特性への影響を調べる目的で、TbNPc2も新たに新規合成した(図3)。3種類のダブルデッカー 型テルビウム錯体TbPc2、TbNPcPc、TbNPc2それぞれについて分子配列と孤立分子におけるSMM 特性を比較した結果、配位子場の効果に比して分子間磁気的相互作用がSMM特性に大きな影響 を及ぼすことが分かった。今後、分子配列とSMM特性の関係を詳細に調べる予定である。

また、フタロシアニン積層型ダブルデッカー型ランタノイド錯体は、空気中自動酸化されπラ

ジカルが非局在化して存在している。さらに熱に安定で金基板上へ真空蒸着が可能であり、STM



やSTS測定でπラジカル の近藤共鳴に関する研究 を行ってきた。[3] ここでは、新しく合成し たフタロシアニンとナフ タロシアニンの2枚のへ テロな配位子がテルビウ ム原子を挟んだ、

配位子の異なる3種類の double-decker 型 SMM 錯体の模式図 図3

TbNPcPcについて、膜形成時の磁気的挙動を調べた。分子は真空中では自由に回転できるが、表 面に吸着した場合に、反転する自由度が失われるため、NPc配位子を上に吸着した分子(NPc-up 分子)、Pc配位子を上に吸着した分子(Pc-up分子)は表面キラル状態を形成し、二つの分子は 異なった物性を持つ。それらは構造と電子・スピン構造の両方に影響し、膜においては均一な分 布が破れ、一方の分子のみが凝縮することも予想される。図4では孤立したNPc-up分子とPc-up 分子のSTM像を示すが、異なる配位子の形状からこれらを識別することは容易である。またTbPc2 分子と同じく不対π電子が作る近藤状態が出現し、スペクトルには上に凸のピークとして観測さ れた。被覆率が上昇すると、NPc-up分子だけで構成される1次元鎖が出現する。その場所では近 藤ピークが凹のdipとして観察された。これはスピン間の相互作用であるRKKY相互作用によって

形成されたと考 える。さらに被覆 率を上昇させ、単 層膜を形成した 場合、スピンは消 滅する。このよう に、分子の設計に より、スピンに多 様性を持たせた 膜の形成が可能 であることを示



図4 2,3-Naphthalocyaninato (NPc) Phthalocyaninato ヘテロダブルデッカー錯体 の STM 像と近藤共鳴ピーク

した[2]。

また、TbPc,の近藤共鳴に関する成果とTbNPcPcで得られた結果を考慮すると、π電子過剰にな ると近藤温度(T_K)は上昇する傾向にある。[2,3] そこで電子構造と近藤温度の関係を調べる 目的でπ電子拡張分子TbNPcっに関して近藤共鳴の研究を進める予定である。

【参考文献】

[1] J. Liu, H. Isshiki, K. Katoh, T. Morita, B. K. Breedlove, M. Yamashita, T. Komeda, J. Am. Chem. Soc. 135 pp. 651-658 (2013). [2] T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, K. Katoh, M. Shirakata, B. K. Breedlove, M. Yamashita, ACS Nano 7 pp. 1092-1099 (2013). [3] T. Komeda, K. Katoh, M. Yamashita, Coordination Chemistry Reviews (in press).

IV. 業績リスト

(1)原著論文

- 1. J. A. Mondal, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara, "Three distinct water structures at a zwitterionic lipid/water Interface revealed by heterodyne-detected vibrational sum frequency generation," J. Am. Chem. Soc., **134**, 7842-7850 (2012)
- H. Kuramochi, S. Takeuchi and T. Tahara, "Ultrafast Structural Evolution of Photoactive Yellow Protein Chromophore Revealed by Ultraviolet Resonance Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy," J. Phys. Chem. Lett., 3, 15, 2025–2029 (2012)
- 3. S. Yamaguchi, A. Kundu, P. Sen and T. Tahara, "Quantitative estimate of the water surface pH using heterodyne-detected electronic sum frequency generation," J. Chem. Phys, **137**, 151101 (2012)
- P. C. Singh, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara, "Ultrafast vibrational dynamics of water at a charged interface revealed by two-dimensional heterodyne-detected vibrational sum frequency generation," J. Chem. Phys. 137, 9, 094706-1 – 094706-6 (2012)
- 5. J. A. Lyons, D. Aragão, O. Slattery, A. V. Pisliakov, T. Soulimane, and M. Caffrey: "Structural insights into electron transfer in caa3-type cytochrome oxidase", Nature **487**, 514-518 (2012)
- M. Kajikawa, P. Li, E. Goto, N. Miyashita, M. Aoki-Kawasumi, M. Mito-Yoshida, M. Ikegaya, Y. Sugita, S. Ishido: "The Intertransmembrane Region of Kaposi's Sarcoma-Associated Herpesvirus Modulator of Immune Recognition 2 Contributes to B7-2 Downregulation", J. Virology 86, 5288-5296 (2012)
- 7. Y. Yamaguchi, W. Nishima, S. Re, and Y. Sugita: "Confident identification of isomeric N-glycan structures by combined ion mobility mass spectrometry and hydrophilic interaction liquid chromatography", Rapid Commun Mass Spectrom **26**, 2877-2884 (2012)
- 8. S. Re, W. Nishima, N. Miyashita, Y. Sugita: "Conformational flexibility of N-glycans in solution studied by REMD simulations", Bio. Phys. Rev. **4**,179-187 (2012)
- M. Ghosh, S. Re, M. Feig, Y. Sugita, C-H. Choi: "Interionic Hydration Structures of NaCl in Aqueous Solution: A Combined Study of Quantum Mechanical Cluster Calculations and QM/EFP-MD Simulations", J. Phys. Chem. B 117, 289-295 (2012)
- C-H. Choi, S. Re, M. Feig, Y. Sugita: "Quantum Mechanical/Effective Fragment Potential Molecular Dynamics (QM/EFP-MD) Study on Intra-Molecular Proton Transfer of Glycine in Water" Chem. Phys. Lett. 539-540, 218-221 (2012)
- 11. M. Nagae, S. Re, E. Mihara, T. Nogi, Y. Sugita, J. Takagi: "Crystal structure of α5β1 integrin ectodomain: Atomic details of the fibronectin receptor", J. Cell. Biol. **197**, 131-140 (2012)
- 12. Y. Sugita, N. Miyashita, P. Li, T. Yoda, and Y. Okamoto: "Recent Applications of Replica-Exchange Molecular Dynamics Simulations of Biomolecules", Curr. Phys. Chem. **2**, 401-412 (2012)
- J. Jung, S. Re, Y. Sugita, S. Ten-no: "Improved constrained optimization method for reaction-path determination in the generalized hybrid orbital quantum mechanical/molecular mechanical calculations", J. Chem. Phys. **138**, 044106 (2013)
- Y. Komuro, N. Miyashita, T. Mori, E. Muneyuki, T. Saitoh, D. Kohda, and Y. Sugita, "Energetics of the Presequence-Binding Poses in Mitochondrial Protein Import Through Tom20", J. Phys. Chem. B 117, 2864-2871 (2012)
- 15. S. Katano, Y. Kim, M. Trenary, and M. Kawai: "Orbital-selective single molecule reactions on a metal surface studied by low-temperature scanning tunneling microscopy", Chem. Commun. in press
- 16. S. Kamakura, J. Jung, T. Minato, Y. Kim, Md. Z. Hossain, H. S. Kato, T. Munakata, and M. Kawai: "Dispersive electronic states of the π -orbitals stacking in single molecular lines on the Si(001)-(2×1)-H surface", J. Phys. Chem. Lett. **4**, 1199-1204 (2013).
- 17. S. M. Russell, Y. Kim, D.-J. Liu, J. W. Evans, and P. A. Thiel: "Structure, formation, and equilibration of ensembles of Ag-S complexes on an Ag surface", J. Chem. Phys. **183**, 071101(1-4) (2013). [Cover

Article]

- C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, M. Kanno, N. Tsukahara, E. Minamitani, Yousoo Kim, M. Kawai, and N. Takagi: "Substrate-induced symmetry breaking in silicone", Phys. Rev. Lett. **110**, 076801(1-5) (2013).
- 19. K. Motobayashi, S. Katano, Yousoo Kim, and M. Kawai: "Spectral fitting of action spectra for motions and reactions of single molecules on metal surfaces", Bull. Chem. Soc. Jpn. **86**, 75-79 (2013).
- 20. R. Arafune, C.-L. Lin, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Yousoo Kim, N. Takagi, and M. Kawai: "Structural transition of silicene on Ag(111)", Surf. Sci. **608**, 297-300 (2013).
- 21. R. Arafune, H.-J. Shin, J. Jung, E. Minamitani, N. Takagi, Yousoo Kim, and M. Kawai: "Combined scanning tunneling microscopy and high-resolution electron energy loss spectroscopy study on the adsorption state of CO on Ag(001)", Langmuir **28**, 13249-13252 (2012).
- 22. T. Okada, Yousoo Kim, M. Trenary, and M. Kawai: "Identification at the single molecule level of C2Hx moieties derived from acetylene on the Pt(111) surface", J. Phys. Chem. C **116**, 18372–18381 (2012).
- 23. J.-H. Kim, K. Tahara, J. Jung, S. De Feyter, Y. Tobe, Yousoo Kim, and M. Kawai: "Ordering of molecules with π -conjugated triangular core by switching hydrogen bonding and van der Waals interactions", J. Phys. Chem. C **116**, 17082-17088 (2012).
- 24. Emi Minamitani, Noriyuki Tsukahara, Daisuke Matsunaka, Yousoo Kim, Noriaki Takagi, and Maki Kawai: "Symmetry-driven novel Kondo effect in a molecule", Phys. Rev. Lett. **109**, 086602(1-5) (2012).
- 25. J. Jung, H.-J. Shin, Yousoo Kim, and M. Kawai: "Ligand field effect at oxide-metal interface on the chemical reactivity of ultrathin oxide film surface", J. Am. Chem. Soc. **134**, 10554–10561 (2012).
- 26. T. Minato, M. Kawai, and Yousoo Kim: "Creation of single oxygen vacancy on titanium dioxide surface", J. Mater. Res. 27, 2237-2240 (2012).
- 27. C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Yousoo Kim, N. Takagi, and M. Kawai: "Structure of silicene grown on Ag(111)", Appl. Phys. Express **5**, 045802(1-3) (2012).
- 28. E. Minamitani, D. Matsunaka, N. Tsukahara, N. Takagi, M. Kawai, and Yousoo Kim: "Density functional theory calculation for magnetism of Fe-phthalocyanine molecules on Au(111)", e-J. Surf. Sci. Nanotech. **10**, 38-44 (2012).
- 29. T. K. Shimizu (§), J. Jung (§), T. Otani, Y.-K. Han, M. Kawai, and Yousoo Kim: "Two dimensional superstructure formation of fluorinated fullerene on Au(111): A scanning tunneling microscopy study", ACS Nano 6, 2679-2685 (2012). [(§) These authors contributed equally to this work.]
- N. Asao, N. Hatakeyama, Menggenbateer, T.i Minato, E. Ito, M. Hara, Yousoo Kim, Y. Yamamoto, M. Chen, W. Zhang, and A. Inoue: "Aerobic oxidation of alcohols in the liquid phase with nanoporous gold catalysts", Chem. Commun. 48, 4540-4542 (2012)
- 31. V. Badaut, T. Shirakawa and S. Yunoki: "A Haldane-Anderson model study for the spin- and chargestates of iron in home proteins," J. Phys.: Conf. Ser. **400**, 032006/1-4 (2012).
- 32. G. Chen, Q. Zhnag, X. Gong and S. Yunoki: "d⁰ ferromagnetic surface in HfO₂," J. Phys.: Conf. Ser. **400**, 032008/1-4 (2012).
- 33. S. Zhang, S. Yamagiwa, M. Okumura and S. Yunoki: "Kernel polynomial method on GPU," Int. J. Parallel Prog. **41**, 59-88 (2013).
- 34. Y. Wang, B. Wang, Q. Zhang, D. Shi, S. Yunoki, F. Kong and N. Xu: "Tunable electronic properties of ZnO nanowires and nanotubes under a transverse electric field," J. Appl. Phys. **113**, 034301/1-5 (2013)

(2)著書、解説等

- 1. 石井邦彦、田原太平、"先端的な蛍光相関分光法を応用した生体分子のダイナミクスの解析"、 生物物理 52 巻 6 号, 295 - 298 (2012)
- 2. 南谷英美,塚原規志,金有洙,高木紀明:"分子骨格と吸着構造が生み出す新奇な近藤効果"、日本物理学会誌、68、162-166 (2013)

(3)招待講演

1. T. Tahara, "Structure and Dynamics of Water at Charged Aqueous Interfaces Studied by HD-VSFG," Telluride Workshop on Nonlinear Workshop at Interfaces, Telluride Intermediate School, Telluride, Colorado, USA (June 17-21, 2012)

- 2. T. Tahara, "New insights into structure and dynamics of water interfaces obtained by phase-sensitive heterodyne detection of vibrational sum-frequency generation," The Second Hsinchu Symposium on Advanced Spectroscopy and Imaging in Molecular Science, National ChiaoTung University, Hsinchu, Taiwan (July 5-6, 2012)
- 3. T. Tahara, "Seeing interfaces with ultrashort light," NCTU Student Summer School, 新竹県尖石郷岩上 湯屋, Hsinchu, Taiwan (July 6-7, 2012)
- 4. S. Takeuchi, H. Kuramochi, T. Tahara, "Ultraviolet-resonance femtosecond stimulated Raman study of the initial events in photoreceptor chromophore," XVIIIth International Conference on Ultrafast Phenomena, University of Lausanne, Lausanne, Switzerland (July 8-13, 2012)
- 5. T. Tahara, "Heterodyned nonlinear electronic spectroscopy at liquid interfaces," Gordon Research Conference on Electronic Spectroscopy and Dynamics, Bates College, Lewiston, ME, USA (July 22-27, 2012)
- 6. T. Tahara, "Heterodyned nonlinear electronic spectroscopy at liquid interfaces," Gordon Research Conference on Electronic Spectroscopy and Dynamics, Bates College, Lewiston, ME, USA (July 22-27, 2012)
- 7. S. Takeuchi, H. Kuramochi, T. Tahara, "Femtosecond Raman study of structural evolutions in photoreceptor chromophore," The 23rd International Conference on Raman Spectroscopy, Indian Institute of Science, Bangalore, India (August 12-17, 2012)
- 8. S. Yamaguchi, A. Kundu, P. Sen and T. Tahara, "pH of the Water Surface Evaluated by Heterodyne-Detected Electronic Sum Frequency Generation," The 23rd International Conference on Raman Spectroscopy, Indian Institute of Science, Bangalore, India (August 12-17, 2012)
- 9. T. Tahara, "New insight into water interfaces obtained by steady-state and time-resolved heterodyne-detected vibrational sum-frequency generation," 224th ACS National Meeting & Exposition, Philadelphia, Pennsylvania, USA (August 19-23, 2012)
- 10.S. Takeuchi, H. Kuramochi, T. Tahara, "Femtosecond Raman tracking of primary structural evolution in photoreceptor chromophore," 10th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics, Institute of Atomic and Molecular Sciences, Taipei, Taiwan (October 23-27, 2012)
- 11.T. Tahara, "Heterodyned multiplex sum-frequency generation and its extension to time-resolved measurements for water interfaces," Workshop on Structure and Dynamics of Water in Gas, Liquid and Solid Phases, Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica, Taipei, Taiwan (November 28-30, 2012)
- 12.T. Tahara, "New insights into water interfaces obtained by heterodyne sum-frequency generation," International Symposium on Molecular Organization and Complexity: A Chemical Perspective, University of Calcutta, Kolkata, India (February 6-8, 2013)
- 13.J. A. Mondal, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, "Interface Water at the Charged and Zwitterionic Model Membrane/Water Interfaces Studied by Heterodyne-Detected Vibrational Sum-frequency Generation," North Eastern Hill University, Meghalaya, India (March 20-22, 2013)
- 14.T. Tahara, "Seeing the unseen to unveil fundamental molecular processes," IBS Symposium on 'Present status and future perspective of photo-science', Institute of Basic Science (IBS), Seoul, Korea (March 19, 2013)
- 15.田原太平、"新しい非線形分光で明らかになる界面の水の多様性、"理研「水科学」ワークショップ、理研(和光)、2012年5月21日~22日
- 16.山口祥一、"Nonlinear Laser Spectroscopy for Surfaces and Interfaces of Liquids、" CAS-RIKEN Frontier Science Workshop 2012、大磯プリンスホテル(中郡大磯町)、2012 年 5 月 26 日
- 17.田原太平、"フェムト秒の光で分子を観る、" 日本化学会関東支部群馬地区講演会、群馬大学(桐 生)、2012年7月3日
- 18.二本柳聡史、"ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法の開発と界面水の構造並びにダイナミク スの解明、"平成24年度日本分光学会年次講演会、東京工業大学・百年記念館(東京)、2012年 11月27日~29日
- 19.田原太平、"複雑さと柔らかさ、"日本化学会第 93 春季年会、シンポジウム(3/22 複雑系のための分子科学、特別講演)、立命館大学びわこ・くさつキャンパス(草津)、2013 年 3 月 22 日~25日
- 20.Y. Sugita, R. Harada, and F. Michael: "Hydration structure and dynamics under protein crowding

environments," ACS Meeting, Philadelphia, USA, Aug. (2012)

- 21.Y. Sugita: "Protein Crowding Affects Hydration Structure and Dynamics," 2012 Telluride Workshop on Protein and Peptide Interactions in Cellular Environments, Telluride CO, USA, June (2012)
- 22.杉田有治: "ライフサイエンス分野での将来の HPCI のあり方について"、TCCI 第3回研究会、 愛知県岡崎市、2012 年 10 月
- 23.杉田有治: "糖鎖の構造多形と分子認識機構"、第10回糖鎖科学コンソーシアムシンポジウム、 東京、2012年11月
- 24.Y. Sugita: "Biomolecular simulations under cellular environments: Hydration and Protein Stability in Crowded Conditions," QBiC symposium, Kobe, Japan, Nov. (2012)
- 25.Y. Sugita: "How macromolecular crowding affects protein stability and dynamics?" 4th Biosupercomputing symposium, Tokyo, Japan, Dec. (2012)
- 26.Y. Sugita: "How macromolecular crowding affects protein stability and dynamics?", iCeMS Symposium on Theoretical and Computational Biology, Kyoto, Japan Mar. (2013)
- 27.Y. Kim: "From single molecule to molecular assembly: Fabricating, understanding and manipulating interfaces", Korea-Japan Joint International Symposium on Molecular Systems (KJMS), Muju, Korea, Feb. (2013).
- 28.Y. Kim: "Single-molecule chemistry with tunneling electrons", 7th Japanese-French Frontiers of Science Symposium (JFoSS7), Otsu, Japan, Jan. (2013).
- 29.Y. Kim: "Single-molecule chemistry on un ultrathin MgO film", Symposium on Surface and Nano Science 2013 (SSNS'13), Zao, Japan, Jan. (2013).
- 30.Y. Kim: "Reaction control of a single molecule with STM", Tsinghua-RIKEN Joint Workshop, Beijing, China, Oct. (2012).
- 31.Y. Kim: "Mode-selective and state-selective chemistry of a single molecule on an ultrathin insulating film", 2012 RCAS-TNNA Symposium Recent Development in Nanomaterials: Structures, Dynamics & Applications, Taipei, Taiwan, Oct. (2012).
- 32.Y. Kim: "Mode-selective and state-selective chemistry of a single molecule with STM", Surface Science Workshop, Tokyo, Japan, Mar. (2012).
- 33.金有洙: "金電極と π 共役分子との界面相互作用"、日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわ こ・くさつキャンパス, 滋賀県草津市, 2013 年 3 月.
- 34.金有洙: "STM を用いた単一分子振動分光",日本物理学会 2012 年秋季大会, 横浜国立大学, 神奈 川県横浜市, 2012 年 9 月
- 35.S. Yunoki: "Microscopic study of spin-orbit-induced Mott insulator and unconventional superconductivity in Ir oxides," IGER International Symposium on Science of Molecular Assembly and Biomolecular Systems 2012, Nagoya, Japan Sept. (2012).
- 36.白川知功: "蜂の巣構造を持つ物質の多彩な性格"、千葉大学先進科学オムニバスセミナー、千葉 県千葉市、2012年12月.
- 37.柚木清司: "Defect induced ferromagnetism for a wide band gap insulator without magnetic ions"、第 22 回コンピュテーショナル・マテリアルズ・デザイン (CMD[®]) ワークショップ、兵庫県神戸市、2012 年 3 月

(4)特許出願

なし

(5)会議主催等

- シンポジウム「スーパーコンピューティング:分子ネットワークと細胞内ダイナミクス」,(第 50回日本生物物理学会年会),2012年9月23日
- 2. 理研シンポジウム「理論と実験の連携によるグライコバイオロジーの新展開」, 2013 年 3 月 12 日

(6)受賞

- 1. 倉持 光: "第 6 回分子科学討論会(東京)2012 分子科学会優秀講演賞"、分子科学会、2012 年 10 月 19 日
- 2. 二本柳 聡史: "日本分光学会奨励賞"、日本分光学会、2012年11月28日

- 3. JUNG, Jaehoon: "平成 24 年度 理化学研究所 研究奨励賞"、理化学研究所、2012 年 3 月.
- 4. 今井 みやび: "Best Poster Award" Korea-Japan Joint Symposium on Molecular Systems、Muju, Korea, 2012 年 2 月.
- 5. YANG, Hyunjin: "Best Poster Award" Korea-Japan Joint Symposium on Molecular Systems、Muju, Korea, 2012 年 2 月.
- 6. 凑 丈俊: "日本化学会第 92 春季年会(2012)優秀講演賞(学術)"、日本化学会、2012年4月
- 7. 渡部 洋:"研究奨励賞"、理化学研究所、2013年3月14日

(7) その他特筆すべき事項(新聞記事等)

- 1. 日刊工業新聞、"有機分子金属と接触時 新たな「近藤効果」"、2012年8月22日.
- 2. 日経産業新聞、"金属表面の有機物 極低温で性質変化"、2012年8月21日.
- 3. 日刊工業新聞、"[フッ化フラーレン] 金電極に均一膜形成"、2012年3月23日

(1)原著論文

- T. Kusamoto, H. M. Yamamoto, N. Tajima, Y. Oshima, S. Yamashita, and R. Kato: "Bilayer Mott System with Cation...Anion Supramolecular Interactions Based on a Nickel Dithiolene Anion Radical: Coexistence of Ferro- and Antiferromagnetic Anion Layers and Large Negative Magnetoresistance", Inorg. Chem., in press
- 2. H. M. Yamamoto, J. Ueno, and R. Kato, "Critical Behavior of a Filling-Controlled Mott-Transition Observed at an Organic Field-Effect-Transistor Interface", European Physical Journal, in press
- 3. Y. Kosaka, H. M. Yamamoto, A. Tajima, A. Nakao, H. B. Cui, and R. Kato, "Supramolecular Ni(dmit)₂ Salts with Halopyridinium Cations", CrystEngComm., **15**, 3200-3211 (2013)
- 4. K. Koizumi, K. Ishizaka, T. Kiss, M. Okawa, R. Kato, and S. Shin, "Bulk-Sensitive Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy on TTF-TCNQ", J. Phys. Soc. Jpn., **82**, 025004/1-2 (2013)
- 5. O. M. Vyaselev, R. Kato, H. M. Yamamoto, M. Kobayashi, L. V. Zorina, S. V. Simonov, N. D. Kushch, and E. B. Yagubskii, "Properties of Mn^{2+} and π -Electron Spin Systems Probed by ¹H and ¹³C NMR in the Organic Conductor κ (BETS)₂Mn[N(CN)₂]₃", Crystals, **2**(2), 224-235 (2012)
- 6. T. Kusamoto, H. M. Yamamoto, N. Tajima, Y. Oshima, S. Yamashita, and R. Kato, "Bilayer Mott System Based on Ni(dmit)₂ (dmit = 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) Anion Radicals: Two Isostructural Salts Exhibit Contrasting Magnetic Behavior", Inorg. Chem., **51**(21), 11645-11654 (2012)
- 7. T. Kiss, A. Chainani, H. M. Yamamoto, T. Miyazaki, T. Akimoto, T. Shimojima, K. Ishizaka, S. Watanabe, C.-T. Chen, A. Fukaya, R. Kato, and S. Shin, "Quasiparticles and Fermi Liquid Behaviour in an Organic Metal", Nature Comm., **3**, 1089/1-6 (2012)
- B. Zhou, Y. Idobata, A. Kobayashi, H. B. Cui, R. Kato, R. Takagi, K. Miyagawa, K. Kanoda, and H. Kobayashi, "Single-Component Molecular Conductor [Cu(dmdt)₂] with Three-Dimensionally Arranged Magnetic Moments Exhibiting a Coupled Electric and Magnetic Transition", J. Am. Chem. Soc., 134(30), 12724-12731 (2012)
- R. Kato and C. Hengbo, "Cation Dependence of Crystal Structure and Band Parameters in a Series of Molecular Conductors, β'-(Cation)[Pd(dmit)₂]₂ (dmit = 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate)", Crystals, 2(3), 861-874 (2012)
- D. Fujita, K. Suzuki, S. Sato, M. Yagi-Utsumi, Y. Yamaguchi, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Takata, M. Noda, S. Uchiyama, K. Kato and M. Fujita: "Protein Encapsulation within Synthetic Molecular Hosts", Nat. Commun. 3, 1093/1-1093/7 (2012)
- 11. D. Miyajima, F. Araoka, H. Takezoe, J. Kim, K. Kato, M. Takata and T. Aida: "Ferroelectric Columnar Liquid Crystal Featuring Confined Polar Groups within Core–Shell Architecture", Science **336**, 209-213 (2012)
- T. Osawa, T. Kajitani, D. Hashizume, H. Ohsumi, S. Sasaki, M. Takata, Y. Koizumi, A. Saeki, S. Seki, T. Fukushima and T. Aida: "Wide-Range 2D Lattice Correlation Unveiled for Columnarly Assembled Triphenylene Exacarboxylic Esters", Angew. Chem. Int. Ed. 51, 7990-7993 (2012)
- J. J. Lee, A. Yamaguchi, Md. A. Alam, Y. Yamamoto, T. Fukushima, K. Kato, M. Takata, N. Fujita and T. Aida: "Discotic Ionic Liquid Crystals of Triphenylene as Dispersants for Orienting Single-Walled Carbon Nanotubes", Angew. Chem. Int. Ed. 51, 8490-8494 (2012)
- 14. S. Tanaka, T. Sakurai, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, K. Kato, M. Takata, A. Osuka and T. Aida: "Toward Ultralow-Bandgap Liquid Crystalline Semiconductors: Use of Triply Fused Metalloporphyrin Trimer–Pentamer as Extra-Large π -Extended Mesogenic Motifs", Chem. Eur. J. **18**, 10554-10561 (2012)

(2)著書、解説等

なし

(3)招待講演

1. 加藤礼三:"金属錯体系ソフト π 電子システムの開発"、東邦大学複合物性研究センターシンポジ ウム「機能性有機化合物の新展開」、千葉県船橋市、2012 年 12 月

(4)特許出願

なし

(5)会議主催等

- 1. 分子研研究会「生物物質科学の展望」、岡崎、2013年1月10-11日
- 2. XVII Sagamore Conference on Electron Charge, Spin and Momentum Densities "Great Potentials from Advanced Probes", Kitayuzawa, Hokkaido, Japan, July 15-20 (2012)
- 3. 第1回 RSC-CMSI 合同セミナー「マルチスケール構造科学を拓く高エネルギー光科学と計算科 学の戦略的協奏」、SPring-8、2012 年 9 月 15 日

(6)受賞

なし

- (7) その他特筆すべき事項(新聞記事等)
- 1. 科学新聞、"有機導体の高い金属性 その原因を突き止める 東大・理研・物材機構など共同"、 2012 年 10 月 12 日
- 2. 電波新聞(3面)、"理化学研、東大、筑波大、東工大 CNT/イオン液晶複合材料を開発 配向や電 気伝導性制御 アクチュエータや光フィルターなど 光学材料への応用期待"、2012年8月16日
- 3. 日経産業新聞(11面)、"ナノチューブの導電性 液晶材料で制御 東大など技術開発"、2012年8 月6日
- 4. 日刊工業新聞(17 面)、"理研など CNT1000 倍高分散化 液晶材 電気伝導性を制御"、2012 年 8 月1日
- 5. 神戸新聞 (1 面)、"スーパーコンピューター京が拓く未来④ SACLA と連携 電池素材開発 新物 質に光"、2012 年 9 月 29 日
- 6. 神戸新聞 (1 面)、"レーザー施設「さくら」のデータ スパコン「京」で処理 新素材開発へタッ グレアメタル代替品など研究"、2012年9月9日

(1)原著論文

- Y. Matsumoto, T. Tosha, A. V. Pisliakov, T. Hino, H. Sugimoto, S. Nagano, Y. Sugita, Y. Shiro: "Crystal Structure of Quinol-Dependent Nitric Oxide Reductase from *Geobacillus Stearothermophilus*" *Nat. Strl. Mol. Biol.* **19**, 238-245 (2012)
- 2. H. Sawai, H. Sugimoto, Y. Shiro, H. Ishikawa, Y. Mizutani, S. Aono: "Structural Basis for Oxygen Sensing and Signal Transduction of the Heme-Based Sensor Protein Aer2 from Pseudomonas aeruginosa" *Chem. Commun.* **48**, 6523-6525 (2012)
- 3. R. Makino, S. Yazawa, H. Hori, Y. Shiro: "Interactions of Soluble Guanylate Cyclase with a P-Site Inhibitor: Effects of Gaseous Heme Ligands, Azide, and Allosteric Activators on the Binding of 2'-Deoxy-3'-GMP" *Biochemistry* **51**, 9277-9289 (2012)
- 4. S. Asamizu, S. Hirano, H. Onaka, H. Koshino, Y. Shiro, S. Nagano: "Coupling Reaction of Indolepyruvic Acid by StaD and Its Product: Implications of Biosynthesis of Indolocarbazole and Violacein" *ChemBioChem* **13**, 2495–2500 (2012)
- T. Fujishiro, O. Shoji, N. Kawakami, T. Watanabe, H. Sugimoto, Y. Shiro, Y. Watanabe: "Chiral Substrate Analogues Assisted Stereoselective Epoxidation Catalyzed by H₂O₂-Dependent Cytochrome P450SPa" *Chem. Asian J.* 7, 2286-2293 (2012)
- 6. A. V. Pisliakov, T. Hino, Y. Shiro, Y. Sugita: "Molecular Dynamic Simulations Reveal Proton Transfer Pathways in Cytochrome C-Dependent Nitric Oxide Reductase" *POLS Comp. Biol.* **8**, e1002674 (2012)

(2)著書、解説等

- T. Hino, S. Nagano, H. Sugimoto, T. Tosha, Y. Shiro: "Molecular Structures and Mechanism of Bacterial Nitric Oxide Reductase" Special Issue on *Respiratory Oxidases* in *Biochim. Biophys. Acta - Bioenergetics* 1817, 680-687 (2012)
- L. Salomonsson, J. Reimann, T. Tosha, N. Krause, N. Gonska, Y. Shiro, P. Adelroth: "Proton Transfer in the Quinol-dependent Nitric Oxide Reductase from Geobacillus stearothermophilus during Reduction of Oxygen" Special Issue on *Respiratory Oxidases* in *Biochim. Biophys. Acta - Bioenergetics* 1817, 1914-1920 (2012)
- 3. Y. Shiro, H. Sugimoto, T. Tosha, S. Nagano, T. Hino: "Structural Basis for Nitrous Oxide Generation by Bacterial Nitric Oxide Reductases" the Proceedings of the Royal Society Meeting '*Nitrous oxide, the forgotten greenhouse gas*', *Philosophical Transactions B, The Royal Society* **367**, 1195-1203 (2012)
- 4. Y. Shiro: "Structure and Function of Bacterial Nitric Oxide Reductases, Anaerobic Enzymes" Special Issue on *European BioEnergetic Conference 2012* in *Biochim. Biophys. Acta Bioenergetics* 1817, 1907-1913 (2012)
- 5. 日野智也、當舍武彦、城 宜嗣: "一酸化窒素還元酵素の結晶構造から見えてきた呼吸酵素の機 能変換"生物物理、Vol 52, pp. 186-189 (2012)
- 6. H. Sugimoto, Y. Shiro: "Diversity and Substrate Specificity in the Structures of Steroidogenic Cytochrome P450 Enzymes" *Biol. Pharm. Bull.* **35**, 818-823 (2012)
- T. Tosha, Y. Shiro: "Crystal Structures of Nitric Oxide Reductases Provide Key Insights into Functional Conversion of Respiratory Enzymes" IUBMB (International Union of Biochemistry and Molecular Biology) Life 65, 217-226 (2013)
- 8. 中迫雅由、高山裕貴、苙口友隆、白濱圭也、関口優希、山本雅貴、米倉功治、引間孝明、眞木 さおり、高橋幸生、鈴木明大、松永幸大、加藤翔一、星貴彦:"非結晶粒子のコヒーレントX線回 折イメージング"、レーザー研究、40、680-686 (2012)
- 9. 中迫雅由、高山裕貴、苙口友隆、白濱圭也、関口優希、山本雅貴、米倉功治、引間孝明、眞木 さおり、高橋幸生、鈴木明大、松永幸大、加藤翔一、星貴彦:"X線自由電子レーザーを用いた非 結晶粒子のコヒーレントX線回折イメージング実験"、月刊 OPTRONICS、31、101-106 (2012)

(3)招待講演

- 1. Shiro, Y.: "Molecular Structures and Mechanism of Bacterial Nitric Oxide Reductase" Seventh International Conference on Porphyrins and Phtalocyanines, Jeju, Korea, July 1-6 (2012)
- 2. Shiro, Y.: "Structural Basis for NO Reduction by Bacterial Nitric Oxide Reductases" 17th European
Bioenergetics Conference 2012 (EBEC 2012), Freiburg, Germany, Sept. 15-20 (2012)

- Shiro, Y.: "Functional Characterization of Some Hemoproteins Based on Their Molecular Structures" The 6th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (AsBIC6), Hong Kong, Nov. 5-8 (2012) Plenary Lecture
- 4. Shiro, Y.: "Functional Characterization of Some Hemoproteins Based on Their Molecular Structures" *The First International Symposium on Biofunctional Chemistry (ISBC2012)*, Tokyo, Nov. 28-30 (2012)
- 5. 米倉功治、眞木さおり:"低温電子顕微鏡法による生体超分子複合体の構造解析"、第13回医学生物学電子顕微鏡学会、大阪、2012年11月
- 6. K. Yonekura, and S. Maki-Yonekura: "Cryo-Electron Microscopy of Biological Macromolecular Structures," 4-th France-Japan Joint Seminar "Imaging of spatiotemporal hierarchies in living cells an overview of dynamics from molecules to cells -," Harima, Japan, Jan. (2013)
- K. Yonekura: "Structure Analysis of Biological Macromolecular Complexes by Electron- and X-rays," The 5th Biennale RIKEN Joint Retreat "Behavior - from Molecules, Cell to Organisms -," Shizuoka, Japan, Feb. (2013)

(4)特許出願

なし

(5)会議主催等

- 1. 第12回日本蛋白質科学会年会 ワークショップ「遷移金属イオンが関与する蛋白質科学と生体 機能制御」名古屋国際会議場、2012年6月22日
- 2. "50th Anniversary Symposium on Cytcohrom P450 in Fukuoka" Kyusyu Uov., Dec. 2-3 (2012)
- 3. 日本化学会第93春季年会 特別企画「分子活性化:生命化学から有機合成化学へのメッセージ」 立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2012年3月25日

(6)受賞

1. 城 宜嗣:平成24年度「重要業績表彰」理化学研究所、2013年3月15日

(7) その他特筆すべき事項(新聞記事等)

 Nature Café Report「第11回 内・外環境と生物応答 ~肝要変化への適用メカニズムと P450」 (上記、シンポジウムの後の行われた Nature Café のレポート)

http://www.natureasia.com/ja-jp/nature-cafe/reports/11-cyto-p450

- M. Fujita, Y. Katafuchi, K. Ito, N. Kanayama, T. Takarada and M. Maeda: "Structural study on gold nanoparticle functionalized with DNA and its non-cross-linking aggregation," J. Colloid Interface Sci., 368, 629-635 (2012).
- 2. K. Ozasa, H. Ito, M. Maeda and M. Hara: "Surface-potential undulation of Alq(3) thin films prepared on ITO, Au, and n-Si," J. Nanosci. Nanotechnol., **12**, 499-502 (2012).
- 3. M. Sakono, T. Zako and M. Maeda: "Naked-eye detection of amyloid aggregates using gold nanoparticles modified with amyloid beta antibody," Anal. Sci., **28**, 73-76 (2012).
- 4. M. Sakono, T. Zako, M. Yohda and M. Maeda: "Amyloid oligomer detection by immobilized molecular chaperone," Biochem. Eng. J., **61**, 28-33 (2012).
- K. M. Psonka-antonczyk, J. Duboisset, B. T. Stokke, T. Zako, T. Kobayashi, M. Maeda, S. Nystrom, J. Mason, P. Hammarstrom, K. P. R. Nilsson and M. Lindgren: "Nanoscopic and photonic ultrastructural characterization of two distinct insulin amyloid states," Int. J. Mol. Sci., 13, 1461-1480 (2012).
- 6. T. Zako, M. Sakono, T. Kobayashi, K. Sörgjerd, K. P. R. Nilsson, P. Hammarstrom, M. Lindgren and M. Maeda: "Cell interaction study of amyloid using luminescent conjugated polythiophene: Implication that amyloid cytotoxicity is correlated with prolonged cellular binding," ChemBioChem, **13**, 358-363 (2012).
- 7. A. Han, K. Hosokawa and M. Maeda: "Activity measurement of protein kinase and protein phosphatase by microchip phosphate-affinity electrophoresis," Anal. Biochem., **421**, 782-784 (2012).
- 8. N. Sasaki, J. Gong, M. Sakuragi, K. Hosokawa, M. Maeda and Y. Ito: "Hydrodynamic cell pairing and cell fusion through a microslit on a microfluidic device," Jpn. J. Appl. Phys., **51**, 030206 (2012).
- C. Y. Chen, K. Ozasa, K. Katsumata, M. Maeda, K. Okada and N. Matsushita: "Bioactive titanium oxide-based nanostructures prepared by one-step hydrothermal anodization," J. Phys. Chem. C, 116, 8054-8062 (2012).
- W.-Y. Ooi, M. Fujita, P. Pan, H.-Y. Tang, K. Sudesh, K. Ito, N. Kanayama, T. Takarada and M. Maeda: "Structural characterization of nanoparticles from thermoresponsive poly(*N*-isopropylacrylamide)-DNA conjugate," J. Colloid Interface Sci., 374, 315-320 (2012).
- L. M. Kundu, H. Tsukada, Y. Matsuoka, N. Kanayama, T. Takarada and M. Maeda: "Estimation of binding constants of peptide nucleic acid and secondary-structured DNA by affinity capillary electrophoresis," Anal. Chem., 84, 5204-5209 (2012).
- H. Arata, H. Komatsu, A. Han, K. Hosokawa and M. Maeda: "Rapid microRNA detection using power-free microfluidic chip: coaxial stacking effect enhances the sandwich hybridization," Analyst, 137, 3234-3237 (2012).
- 13. H. Tsukada, T. Watanabe, N. Kanayama, T. Takarada and M. Maeda: "Quantitative SNP genotyping by affinity capillary electrophoresis using PEG-oligodeoxyribonucleotide block copolymers with electroosmotic flow," Electrophoresis, **33**, 2122-2129 (2012).
- 14. R. Watanabe-Tamaki, A. Ishikawa, T. Tanaka, T. Zako and M. Maeda: "DNA-templating mass production of gold trimer rings for optical metamaterials," J. Phys. Chem. C, **116**, 15028-15033 (2012).
- 15. C. Y. Chen, K. Ozasa, K. Katsumata, M. Maeda, K. Okada and N. Matsushita: "CaTiO3 nanobricks prepared from anodized TiO2 nanotubes," Electrochem. Commun., **22**, 101-104 (2012).
- P. Pan, M. Fujita, W.-Y. Ooi, K. Sudesh, T. Takarada, A. Goto and M. Maeda: "Thermoresponsive micellization and micellar stability of poly(*N*-isopropylacrylamide)-*b*-DNA diblock and miktoarm star polymers," Langmuir, 28, 14347-14356 (2012).
- H. Arata, H. Komatsu, K. Hosokawa and M. Maeda: "Rapid and sensitive microRNA detection with laminar flow-assisted dendritic amplification on power-free microfluidic chip," PLoS One, 7, e48329 (2012).
- 18. K. Tanaka, E. R. O. Siwu, S. Hirosaki, T. Iwata, R. Matsumoto, Y. Kitagawa, A. R. Pradipta, M.

Okumura and K. Fukase: "Efficient synthesis of 2,6,9-triazabicyclo[3.3.1]nonanes through amine-mediated formal [4+4] reaction of unsaturated imines," Tetrahedron Lett., **53**, 5899-5902 (2012).

- 19. K. Fukase and K. Tanaka: "Bio-imaging and cancer targeting with glycoproteins and *N*-glycans," Curr. Opin. Chem. Biol., **16**, 614-621 (2012).
- 20. K. Tanaka: "Development of azaelectrocyclization-based labeling and application to noninvasive imaging and targeting using *N*-glycan derivatives -In pursuit of *N*-glycan functions on proteins, dendrimers, and living cells-," Trends in Glycoscience and Glycotechnology, **24**, 47-64 (2012).
- 21. K. Tanaka, S. Shirotsuki, C. Kageyama, T. Tahara, S. Nozaki, E. R. O. Siwu, T. Iwata, S. Tamura, S. Douke, N. Murakami, H. Onoe, Y. Watanabe and K. Fukase: "Template-assisted and self-activating clicked peptide as a synthetic mimic of the SH2 domain," ACS Chem. Biol., 7, 637-645 (2012).
- K. Tanaka, S. Yokoi, K. Morimoto, T. Iwata, Y. Nakamoto, K. Nakayama, K. Koyama, T. Fujiwara and K. Fukase: "Cell surface biotinylation by azaelectrocyclization: Easy-handling and versatile approach for living cell labeling," Bioorg. Med. Chem., 20, 1865–1868 (2012).
- K. Tanaka, K. Mazumder, E. R. O. Siwu, S. Nozaki, Y. Watanabe and K. Fukase: "Auxiliary-directed oxidation of ursolic acid by "Ru"-porphyrins: Chemical modulation of cytotoxicity against tumor cell lines," Tetrahedron Lett., 53, 1756–1759 (2012).
- 24. K. Tanaka, S. Katsumura and K. Fukase: "Discovery and application of 6π-azaelectrocyclization to natural product synthesis & synthetic biology," Sci. China Chem., **55**, 19-30 (2012).
- 25. T. Kobayashi, F. Hasegawa, Y. Hirose, K. Tanaka, H. Mori and S. Katsumura: "Stereocontrolled synthesis of substituted chiral piperidines via one-pot asymmetric 6π-azaelectrocyclization: Asymmetric syntheses of (–)-dendroprimine, (+)-7-epidendroprimine, (+)-5-epidendroprimine, and (+)-5,7-epidendroprimine," J. Org. Chem., 77, 1812–1832 (2012).
- M. Murou, H. Kitano, M. Fujita, M. Maeda and Y. Saruwatari: "Self-association of switterionic polymer-lipid conjugates in water as examined by scattering measurements," J. Colloid Interface Sci., 390, 47-53 (2013).
- 27. A. Han, K. Hosokawa and M. Maeda: "Application of microchip phosphate-affinity electrophoresis to measurement of protease activity in complex samples," Anal. Biochem., **432**, 8-10 (2013).
- M. Sakono, A. Utsumi, T. Zako, T. Abe, M. Yohda and M. Maeda: "Formation of non-toxic Aβ fibrils by small heat shock protein under heat-stress conditions," Biochem. Biophy. Res. Commun., 430, 1259-1264 (2013).
- 29. K. Ozasa, J. Lee, S. Song, M. Hara and M. Maeda: "Euglena-based neurocomputing with two-dimensional optical feedback on swimming cells in micro-aquariums," Appl. Soft Comput., **13**, 527-538 (2013).
- 30. H. Tsukada, L. M. Kundu, Y. Matsuoka, N. Kanayama, T. Takarada and M. Maeda: "Quantitative single-nucleotide polymorphism analysis in secondary-structured DNA by affinity capillary electrophoresis using a polyethylene glycol-peptide nucleic acid block copolymer," Anal. Biochem., **433**, 150-152 (2013).
- A. M. Akimoto, T. Takarada and M. Maeda: "Preparation of cell-culturing glass surfaces that release branched polyethyleneimine triggered by thiol-disulfide exchange," Colloids Surf. B, 103, 360-365 (2013).
- 32. N. Terada, T. Zako and M. Maeda: "Photon counting histogram using numerical date of point spread function," Jpn. J. Appl. Phys., **52**, 038001 (2013).
- 33. K. Ozasa, J. Lee, S. Song, M. Hara and M. Maeda: "Microfluidic gas sensing with living microbial cells confined in a microaquarium," Key Eng. Mater., **543**, 431-434 (2013).
- T. Iwata, K. Tanaka, T. Tahara, S. Nozaki, H. Onoe, Y. Watanabe and K. Fukase: "Conformationally fixed analog of peptide mimic of Grb2-SH2 domain: Synthesis and evaluation against A431 cancer cell," Mol. BioSyst., 9, 1019-1025 (2013).
- 35. K. Tanaka, K. Moriwaki, S. Yokoi, K. Koyama, E. Miyoshi and K. Fukase: "Whole-body imaging of

tumor cells by azaelectrocyclization: Visualization of metastasis dependence on glycan structure," Bioorg. Med. Chem., **21**, 1074-1077 (2013).

(2) 著書、解説等

- 1. 前田瑞夫: "DNA がつくるソフト界面の特異な性質"、膜、4月号、183-188 (2012).
- 2. 金山直樹、前田瑞夫: "ポリマーの生長・分解を利用するシグナル増幅"、ぶんせき、 6 月号、 307-311 (2012).
- 3. 金山直樹、前田瑞夫: "DNA コンジュゲート・ナノ粒子を利用した高性能バイオ診断"、先端バイオマテリアルハンドブック、418-422 (2012).
- 4. 金山直樹、前田瑞夫: "DNA 担持ナノ粒子 その奇妙な性質とバイオ応用—"、金属および半導体ナノ粒子の科学(CSJ カレントレビュ—09)、124-132 (2012).
- 5. 座古保: "近赤外光を用いたバイオイメージングのためのナノ粒子開発とがん医療応用" 化学工業、 Vol. 65、No. 7、22-29 (2012).
- 6. M. Takemasa, M. Fujita and M. Maeda: "Glycan analysis using a solid state nanopore," Nanopores for Bioanalytical Applications, 89-92 (2013).
- 7. 田中克典: "鋳型誘起反応の開発に基づくリン酸化タンパク質認識ペプチドの化学転写合成"、 Peptide Newsletter Japan、86、15-19 (2012).
- 8. 田中克典、深瀬浩一: "糖鎖の生体内イメージング"、ここまで進んだバイオセンシング・イメージング (CSJ カレントレビュ—10)、114-122 (2012).
- 9. 深瀬浩一、田中克典:"糖鎖機能解明に向けた新規化学修飾反応:糖鎖とリンパ球の in vivo イメ ージング"、がん医療や創薬に貢献する in vivo イメージングと生体機能解析・制御の最前線 (実 験医学増刊)、疾患克服を目指したケミカルバイオロジー、30、第3章5項 (2012).
- 10.深瀬浩一、藤本ゆかり、下山敦史、田中克典: "細菌由来複合糖質の合成と自然免疫研究"、有機 合成化学協会誌、70、113-130 (2012).

(3) 招待講演

- 1. M. Maeda: "DNA-Functionalized Nanoparticles for Biosensing," The 2nd RIKEN-McGill Univ. Scientific Workshop, Wako, Japan, Apr. (2012).
- M. Maeda: "Molecular Soft-Interface Science for Reliable Biosensing," Bio Tech 2012, Tokyo, Apr. (2012).
- 3. 前田瑞夫: "DNA がつくるソフト界面の特異な性質"、日本膜学会第 34 年会、東京、2012 年 5 月.
- 4. 前田瑞夫: "DNA 複合体高分子を用いたアフィニティ電気泳動法の開発と遺伝子検査への応用"、 第62回日本電気泳動学会シンポジウム、東京、2012年5月.
- 5. 細川和生:"自律駆動マイクロチップを用いたイムノアッセイ"、生物化学的測定研究会 第 17 回学術集会、東京、2012年6月.
- 6. M. Maeda: "DNA-Carrying Gold Nanoparticles for Bioanalytical Applications," GOLD 2012, Tokyo, Japan, Sep. (2012).
- 7. T. Zako: "Chaperone Engineering-New Bio-Functions of Molecular Chaperone Protein," KIEFEE 2012, Trondheim, Norway, Sep. (2012).
- T. Zako: "Application of NIR Fluorescence Imaging for Colon Cancer Surgery," Biomedical Seminar for New Endoscopic Techniques, Arrixaca, Spain, Sep. (2012).
- T. Zako, H. Hyodo, K. Soga, H. Kishimoto, M. Maeda, K. Kaneko and M. Ito: "Development of over-1000 nm Near Infrared [OTN-NIR]-Fluorescent Nanophosphors and Application for Laparoscopic Cancer Surgery," SMIT 2012, Barcelona, Spain, Sep. (2012).
- 10.前田瑞夫: "新しいセンシング材料としての DNA 担持ナノ粒子"、日本分析化学会 第26回新潟 地区部会研究発表会、新潟、2012年9月.
- 11.前田瑞夫: "生物模倣とソフト界面"、科研費新学術領域「生物規範工学」公開ワークショップ、 東京、2012年10月.
- 12.M. Maeda: "DNA-Functionalized Nanoparticle Biosensors," 7th Sweden-Japan BioNano WS, Stockholm, Sweden, Oct. (2012).
- 13.前田瑞夫: "DNA 修飾ナノ粒子を用いる分析化学"、第28回日本イオン交換研究発表会、東京、

2012年10月.

- 14.金山直樹: "DNA 複合化ナノ構造体の開発"、神奈川大学 理学研究科、総合理学研究所講演会、 平塚市、2012 年 11 月.
- 15.前田瑞夫: "DNA 修飾ナノ粒子を用いる分析化学"、日本分析化学会 第9回茨城地区分析技術交 流会、那珂郡東海村、2012年11月.
- 16.M. Maeda: "PolyNIPAM-DNA Conjugate: Unique Properties and Applications," NIPAM-80, Hawaii, USA, Dec. (2012).
- 17.M. Maeda: "DNA-Carrying Nanoparticles: Synthesis, Unique Properties, Characterization and Applications," ICBS2013, Tsukuba, Mar. (2013).
- 18.田中克典:"インビボ精密合成化学"、悠化会第2回例会、(社)近畿化学協会 悠化会、(株)塩野義製薬、大阪、2012年5月.
- 19.田中克典: "共役イミンの新奇反応性開拓とマイクロフロー合成への展開"、フロー・マイクロ合成研究会 第54回研究会、一般社団法人 近畿化学協会フロー・マイクロ合成研究会、大阪、2012年6月.
- 20.田中克典: "共役イミンの新奇反応性開拓から始める有機合成化学者のバイオロジー"、関西学院 大学理工学部講演会、関西学院大学理工学部、三田市、2012年6月.
- 21.田中克典: "研究と趣味に磨きをかけてオンリーワンの自分を創る"、関西学院大学大学院理工学 研究科 大学院オープンキャンパス、関西学院大学理工学部、三田市、2012年6月.
- 22.K. Tanaka: "A Synthetic Chemist's Approach to Chemical Biology: From Enzyme Inhibition, Natural Products Synthesis to In Vivo Imaging by 6p-Azaelectrocyclization," Hong Kong Polytechnic University, Dept. of Applied Biology and Chemistry, Hong Kong, Oct. (2012).
- 23.K. Tanaka: "A Synthetic Chemist's Approach to Chemical Biology: From Enzyme Inhibition, Natural Products Synthesis to In Vivo Imaging by 6p-Azaelectrocyclization," University of Hong Kong, Dept. of Chemistry, Hog Kong, Oct. (2012).
- 24.K. Tanaka: "A Synthetic Chemist's Approach to Chemical Biology: From Enzyme Inhibition, Natural Products Synthesis to In Vivo Imaging by 6p-Azaelectrocyclization," Chinese University of Hong Kong, Dept. of Chemistry, Hong Kong, Oct. (2012).
- 25.K. Tanaka: "A Synthetic Chemist's Approach to Chemical Biology: From Enzyme Inhibition, Natural Products Synthesis to In Vivo Imaging by 6p-Azaelectrocyclization," Hong Kong University of Science and Technology, Dept. of Chemistry, Hong Kong, Oct. (2012).
- 26.K. Tanaka: "A New Strategy of Synthetic Biology: From Enzyme Inhibition, Natural Products Synthesis to PET Imaging by 6p-Azaelectrocyclization," Division of Chemistry and Biological Chemistry, School of Physical and Mathematical Sciences, Nanyang Technological University, Singapore, Oct. (2012).
- 27.K. Tanaka: "Renaissance of Traditional Transformations Under Microfluidic Conditions: Practical Synthesis of Biofunctional Natural Products," Flow Chemistry Asia, Select Biosciences Ltd., Singapore, Oct. (2012).
- 28.田中克典: "不飽和イミンの「隠された反応性」の開拓とケミカルバイオロジーへの展開"、成蹊 大学理工学部講演会、東京、2012年11月.
- 29.K. Tanaka: "Synthetic Chemist's Challenges to Complex Biomolecular Systems," 2nd RIKEN-KFU WORKSHOP, Physics, Chemistry and Biology of Complex Systems-On the way to trans disciplinary research, Kazan Federal University, Russia, Nov. (2012).
- 30.K. Tanaka: "Chemical Labeling and In Vivo Imaging of Biomolecules: Synthetic Approach toward Clinical Applications," The 3rd International Scientific and Practical Conference Postgenomic methods of analysis in biology, and laboratory and clinical medicine, Russia, Nov. (2012).
- 31.K. Tanaka: "Unexplored Reactivity of Unsaturated Imines: Application to Organic Synthesis and Chemical Biology," 第41回ケミカルバイオロジー領域研究会、和光市、2012年11月.
- 32.田中克典: "共役イミンの「隠された反応性」の開拓と天然物ケミカルバイオロジーへの展開"、 早稲田大学理工学研究科講演会、東京、2012年12月.
- 33.K. Tanaka: "Unexplored Reactivity of Unsaturated Imines: Application to Organic and Material Synthesis and Chemical Biology under Microfluidic Conditions," National Center of Applied Microfluidic Chemistry Department of Chemical Engineering, POSTECH, Korea, Jan. (2013).
- 34.田中克典: "天然生物活性機構に携わる新奇な共役イミン反応性の検証と展開"、農芸化学会仙台 大会 2013 年度、超活性天然物とケミカルバイオロジーへの応用、農芸化学会、仙台市、2013 年

3月.

(4) 特許出願

なし

- (5) 会議主催等
- 1. International Association of Colloid and Interface Scientists 2012 (IACIS 2012), Sendai, Japan, May 13-18, 2012.
- 2. ナノバイオ合同研究会、和光、2012年6月19日.
- 3. The Second Asian Chemical Biology Conference, Southern Beach Hotel & Resort OKINAWA, Itoman, Okinawa, Japan, July 4-6, 2012.
- 4. 新学術領域研究合同公開シンポジウム、東京、2012年7月10日.
- 5. 新学術領域研究 ソフトインターフェースの分子科学「第8回公開シンポジウム」、米沢、2012 年7月26日.
- 6. 新学術領域研究 ソフトインターフェースの分子科学「ソフト界面と計測・センシング」、東京、 2012 年 8 月 8-9 日.
- International Union of Materials Research Societies International Conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICEM 2012), Symposium D-1: Biomaterials and Biomimetic Materials, Yokohama, Japan, September 23-28, 2012.
- 8. 新学術領域研究 ソフトインターフェースの分子科学「新技術発表会」、東京、2012年11月9日.
- 9. 新学術領域研究 ソフトインターフェースの分子科学「第9回公開シンポジウム」、東京、2013 年1月23日.

(6) 受賞

- 1. M. Sakono and T. Zako: "FEBS Journal Top Cited Paper Award," Wiley-Blackwell, July 1 (2012).
- 2. K. Ozasa, J. Lee, S. Song, M. Hara, M. Maeda: "Best Poster Prize," The Sixth International Conference on Quantum, Nano and Micro Technologies (ICQNM2012), August 24 (2012).
- C. Y. Chen, F. Chimoto, K. Ozasa, K. Katsumata, J. Hieda, M. Nakai, M. Maeda, M. Niinomi, K. Okada and N. Matsushita: "Best Poster Prize," The Third International Symposium on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structural Metallic and Inorganic Materials (AMDI-3), November 7 (2012).
- 4. 金山直樹: "優秀発表賞"、高分子表面研究会、2013年2月1日.
- 5. 岩田隆幸: "一般講演部門優秀賞"、若手ペプチド夏の勉強会、2012年8月7日.
- 6. 北谷方嵩(共同研究者): "ポスター発表部門優秀賞"、若手ペプチド夏の勉強会、2012 年 8 月 7 日.
- 7. 田中克典: "平成 24 年度審查員表彰"、科学研究費助成事業(科研費) 2012 年 12 月 10 日

(7) その他特筆すべき事項(新聞記事等)

- 1. プレスリリース、"可搬型のマイクロチップで極微量マイクロ RNA を高速検出 がん、アルツ ハイマー病、糖尿病などの超早期在宅診断に威力—"、2012 年 11 月 8 日.
- 2. 化学工業新聞、"自立駆動で早期診断/miRNA 検出チップ"、2012 年 11 月 9 日.
- 3. 日刊工業新聞、"マイクロ RNA/数十分で簡単に検出/理研/電源不要の小型装置"、2012 年 11 月 14 日.
- 4. 読売新聞(夕刊・科学欄・最前線)、"ナノ世界で『金』を活用/空気の浄化、遺伝子診断も/DNA 同士の結合、色の変化でわかる"、2012年11月22日.
- 5. 理研ニュース (FACE)、"ナノポアで糖鎖の精密構造を解析する研究者"、2013年3月5日

- 1. R. Kumai, S. Horiuchi, J. Fujioka, and Y. Tokura, "Ferroelectricity and Pressure-Induced Phenomena Driven by Neutral Ionic Valence Instability of Acid-Base Supramolecules", J. Am. Chem. Soc. 134, 1036-1046 (2012).
- 2. S. Ishibashi, S. Horiuchi, R. Kumai, and K. Terakura, "First-principles calculations of spontaneous polarization for TTF-QBrCl₃", *Phys. Status Solidi B*, **249**, 1008–1011 (2012).
- 3. Kensuke Kobayashi, Sachio Horiuchi, Reiji Kumai, Fumitaka Kagawa, Youichi Murakami, and Yoshinori Tokura, "Electronic Ferroelectricity in a Molecular Crystal with Large Polarization Directing Antiparallel to Ionic Displacement", *Phys. Rev. Lett.* **108**, 237601:1-5 (2012) (Highlighted Articles)
- S. C. Lee, A. Ueda, H. Kamo, K. Takahashi, M. Uruichi, K. Yamamoto, K. Yakushi, A. Nakao, R. Kumai, K. Kobayashi, H. Nakao, Y. Murakami, and H. Mori, "Charge-order driven proton arrangement in a hydrogen-bonded charge-transfer complex based on a pyridyl-substituted TTF derivative", *Chem. Commun.*, 48, 8673-8675 (2012).
- 5. Norihisa Hoshino, Fumichika Iijima, Graham N. Newton, Norifumi Yoshida, Takuya Shiga, Hiroyuki Nojiri, Akiko Nakao, Reiji Kumai, Youichi Murakami & Hiroki Oshio, "Three-way switching in a cyanide-bridged [CoFe] chain", *Nature Chemistry* **4**, 921–926 (2012).
- M. Ikawa, T. Yamada, H. Matsui, H. Minemawari, J. Tsutsumi, Y. Horii, M. Chikamatsu, R. Azumi, R. Kumai, and T. Hasegawa, "Simple push coating of polymer thin-film transistors", *Nature Commun.* 3, 1176:1-8 (2012).
- 7. T. Shikama, T. Shimokawa, S. Lee, T. Isono, A. Ueda, K. Takahashi, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, K. Kobayashi, Y. Murakami, M. Kimata, H. Tajima, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, Y. Nishio, K. Kajita, and H. Mori, "Magnetism and Pressure-Induced Superconductivity of Checkerboard-Type Charge-Ordered Molecular Conductor β -(meso-DMBEDT-TTF)₂X (X = PF₆ and AsF₆)", *Crystals* **2**, 1502-1513 (2012).
- 8. Sachio Horiuchi, Fumitaka Kagawa, Kensuke Hatahara, Kensuke Kobayashi, Reiji Kumai, Youichi Murakami & Yoshinori Tokura, "Above-room-temperature ferroelectricity and antiferroelectricity in benzimidazoles", *Nature Commun.* **3**,1308:1-6 (2012).
- Takayuki Isono, Hiromichi Kamo, Akira Ueda, Kazuyuki Takahashi, Akiko Nakao, Reiji Kumai, Hironori Nakao, Kensuke Kobayashi, Youichi Murakami & Hatsumi Mori, "Hydrogen bond-promoted metallic state in a purely organic single-component conductor under pressure", *Nature Commun.* 4, 1344:1-6 (2013).
- Sachio Horiuchi, Reiji Kumai, and Yoshinori Tokura, "High-Temperature and Pressure-Induced Ferroelectricity in Hydrogen-Bonded Supramolecular Crystals of Anilic Acids and 2,3-Di(2-pyridinyl)pyrazine", J. Am. Chem. Soc., 135, 4492–4500 (2013).

(2)著書、解説等

- 1. 小林賢介, "電子移動機構による自発分極形成を有機強誘電体で実証", セラミックス 47 No.11, 890 (2012)
- 2. 小林賢介、熊井玲児, "有機強誘電体 TTF-CA におけるイオン変位と逆向きに生じる巨大な電気分極", PF News 30, 10-14 (2012).
- 3. 小林賢介、熊井玲児、堀内佐智雄, "有機結晶の電子型強誘電性", 固体物理 47 No.12, 757-766 (2012).

(3)招待講演

1. R. Kumai: "Pressure-Induced Ferroelectricity of Acid–Base Supramolecules", IUCr Commission on High Pressure 2012 Meeting, Mito, Japan, September, (2012).

(4)特許出願

(5)会議主催等

- 1. CMRC 研究会「構造物性研究の現状と今後の展開 -共鳴軟X線散乱を中心に-」, つくば, 2013 年 3 月 12-13 日.
- 2. CMRC 全体会議, つくば, 2013 年 3 月 13 日.
- 3. CMRC研究会「相関電子系の新奇な誘電性 -電子物性と構造物性-」,つくば, 2012年11月19-20 日.

(6)受賞

- (7) その他特筆すべき事項(新聞記事等)
- 1. プレスリリース(KEK、産総研、JST、東大、理研)、"新たな電気分極発現原理を有機強誘電体 で実証—高機能な強誘電体実現に向けて期待される電子移動機構—"、2012 年 5 月 29 日. (マイ ナビニュース掲載)
- 2. ViewPoint "Electrons Weigh in on Ferroelectricity" 2012 年 6 月 4 日 Physics, 5, 63 (2012).
- 3. プレスリリース(産総研、KEK、JST)、液体を強くはじく表面に半導体を塗布する新しい製膜技術 有機ポリマートランジスタの高性能化を実現-、2012年10月31日.(日経産業新聞、マイナビニュース掲載)
- 4. プレスリリース(JST、東大、KEK、理研)、"ビタミン B12 などに含まれるイミダゾールが 強誘 電性や反強誘電性を持つことを発見"、2012 年 12 月 19 日 (科学新聞、マイナビニュース掲載)
- 5. プレスリリース(東大、KEK、CROSS)、"金属状態を示す純有機単成分導体の発見"、2013 年 1 月 9 日 (科学新聞、日経プレスリリース掲載)

- 1. M. Nagasaka, N. Kosugi, E. Rühl, "Structures of small mixed krypton-xenon clusters," J. Chem. Phys. **136**, 234312 (2012)
- 2. M. Nagasaka, E. Serdaroglu, R. Flesch, E. Rühl, N. Kosugi, "Structures of mixed argon-nitrogen clusters," J. Chem. Phys. **137**, 214305 (2012).
- 3. R. Flesch, E. Serdaroglu, F. Blobner, P. Feulner, X. O. Brykalova, A. A. Pavlychev, N. Kosugi, E. Rühl, "Gas-to-solid shift of C 1s-excited benzene," Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 9397-9402 (2012).
- 4. K. Atak, N. Engel, K. M. Lange, R. Golnak, M. Gotz, M. Soldatov, J. E. Rubensson, N. Kosugi, E. F. Aziz, "The Chemical Bond in Carbonyl and Sulfinyl Groups Studied by Soft X-ray Spectroscopy and ab initio Calculations," ChemPhysChem **13**, 3106-3111 (2012)
- 5. H. Yamane and N. Kosugi, "Hybridized electronic states in potassium-doped picene probed by soft x-ray spectroscopies," AIP Advances 2, 042114 (2012).
- 6. T. Maruyama, S. Sakakibara, S. Naritsuka, W. Norimatsu, M. Kusunoki, H. Yamane, N. Kosugi, "Band alignment of a carbon nanotube/n-type 6H-SiC heterojunction formed by surface decomposition of SiC using photoelectron spectroscopy," Appl. Phys. Lett. **101**, 092106 (2012).
- J. W. Chiou, Y. F. Wang, S. C. Chen, W. F. Pong, H. Yamane, N. Kosugi, T. Regier, L. Liu, T. K. Sham, "Nitrogen-Functionalized Graphene Nanoflakes (GNFs:N): Tunable Photoluminescence and Electronic Structures," J. Phys. Chem. C 116, 16251-16258 (2012).

(2)著書、解説等

なし

(3)招待講演

1. N. Kosugi, "Core-Level Shifts of Free and Interacting Molecules", 15th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure XAFS15, Beijing, China, Jul.(2012).

(4)特許出願

なし

(5)会議主催等

なし

(6)受賞

なし

(7) その他特筆すべき事項(新聞記事等)

- 1. T. Agou, T. Sasamori, and N. Tokitoh: "Synthesis of an Arylbromosilylene-Platinum Complex by Using a 1,2-Dibromodisilene as a Silylene Source," *Organometallics*, **31**, 1150-1154 (2012).
- H. Hamaki, N. Takeda, M. Nabika, and N. Tokitoh: "Catalytic Activities for Olefin Polymerization: Titanium(III), Titanium(IV), Zirconium(IV), and Hafnium(IV) beta-Diketiminato, 1-Aza-1,3-butadienyl-Imido, and 1-Aza-2-butenyl-Imido Complexes Bearing an Extremely Bulky Substituent, the Tbt Group (Tbt=2,4,6-[(Me₃Si)₂CH]₃C₆H₂)," *Macromolecules*, 45, 1758-1769 (2012)
- 3. K. Sugamata, T. Sasamori, and N. Tokitoh: "Generation of an Organotellurium(II) Cation," *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 775-778.
- T. Agou, Y. Sugiyama, T. Sasamori, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Takagi, J. D. Guo, S. Nagase, D. Hashizume, and N. Tokitoh: "Synthesis of Kinetically Stabilized 1,2-Dihydrodisilenes," J. Am. Chem. Soc., 134, 4120-4123 (2012).
- 5. H. Miyake, T. Sasamori, and N. Tokitoh: "Synthesis and Properties of 4,5,6-Triphospha[3]radialene," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 3458-3461 (2012).
- T. Agou, K. Nagata, H. Sakai, Y. Furukawa, and N. Tokitoh: "Synthesis, Structure, and Properties of a Stable 1,2-Dibromodialumane(4) Bearing a Bulky Aryl Substituent," *Organometallics*, **31**, 3806-3809 (2012).
- 7. T. Sasamori, H. Miyamoto, H. Sakai, Y. Furukawa, and N. Tokitoh: "1,2-Bis(ferrocenyl)digermene: A d-π Electron System Containing a Ge=Ge unit," *Organometallics*, **31**, 3904-3910 (2012).
- 8. T. Sasamori, M. Sakagami, M. Niwa, H. Sakai, Y. Furukawa, and N. Tokitoh: "Synthesis of a stable 1,2-bis(ferrocenyl)diphosphene," *Chem. Commun.*, **48**, 8562-8564 (2012).
- H. Miyake, T. Sasamori, J. I. Wu, P. v. R. Schleyer, and N. Tokitoh: "The 4,5,6-triphospha[3]radialene dianion: a phosphorus analogue of the deltate dianion. A NICS(0) (π_{zz}) examination of their aromaticity," *Chem. Commun.*, 48, 1140-1142 (2012).
- 10.E. Azuma, N. Nakamura, K. Kuramochi, T. Sasamori, N. Tokitoh, I. Sagami, and K. Tsubaki: "Exhaustive Synthesis of Naphthofluoresceins and their Functions," *J. Org. Chem.*, **77**, 3492-3500 (2012).
- 11.H. Watanabe, T. Yoshimura, S. Kawakami, T. Sasamori, N. Tokitoh, and T. Kawabata: "Asymmetric aldol reaction via memory of chirality," *Chem. Commun.*, **48**, 5346-5348 (2012).
- 12.S. Azuma, K. Nishio, K. Kubo, T. Sasamori, N. Tokitoh, K. Kuramochi, and K. Tsubaki: "Three Different Dimerizations of 2-Bromo-3-methyl-1,4-naphthoquinones," J. Org. Chem., 77, 4812-4820 (2012).
- 13.M. Sakagami, T. Sasamori, H. Sakai, Y. Furukawa, and N. Tokitoh: "1,2-Bis(ferrocenyl)-Substituted Distibene and Dibismuthene: Sb=Sb and Bi=Bi Units as π Spacers between Two Ferrocenyl Units," *Chem. Asian J.*, in press.
- 14.Y. Morinaka, M. Nobori, M. Murata, T. Sagawa, S. Yoshikawa, Y. Murata: "Synthesis and Photovoltaic Properties of Acceptor Materials Based on the Dimerization of Fullerene C₆₀ for Efficient Polymer Solar Cells," Chem. Commun. 49, 3670-3672 (2013).
- 15.Y. Morinaka, S. Sato, A. Wakamiya, H. Nikawa, N. Mizorogi, F. Tanabe, M. Murata, K. Komatsu, K. Furukawa, T. Kato, S. Nagase, T. Akasaka, Y. Murata: "X-ray Observation of a Helium Atom and Placing a Nitrogen Atom inside He@C_{60} and He@C_{70} ," Nat. Commun. **4**, 1554/1-1554/5 (2013).
- 16.A. J. Horsewill, K. S. Panesar, S. Rols, J. Ollivier, M. R. Johnson, M. Carravetta, S. Mamone, M. H. Levitt, Y. Murata, K. Komatsu, J. Y.-C. Chen, J. A. Johnson, X. Lei, N. J. Turro: "Inelastic Neutron Scattering Investigations of the Quantum Molecular Dynamics of a H₂ Molecule Entrapped inside a Fullerene Cage," Phys. Rev. B 85, 205440/1-205440/12 (2012).
- 17.A. Zoleo, R. Lawler, X. Lei, Y. Li, Y. Murata, K. Komatsu, M. D. Valentin, M. Ruzzi, N. J. Turro: "ENDOR Evidence of Electron-H₂ Interaction in a Fulleride Embedding H₂," J. Am. Chem. Soc. **134**, 12881-12884 (2012).
- 18.C. Beduz, M. Carravetta, J. Y.-C. Chen, M. Concistre, M. Denning, M. Frunzi, A. J. Horsewill, O. G. Johannessen, R. Lawler, X. Lei, M. H. Levitt, Y. Li, S. Mamone, Y. Murata, U. Nagel, T. Nishida, J. Ollivier, S. Rols, T. Room, R. Sarker, N. J. Turro, Y. Yang: "Quantum Rotation of *Ortho* and *Para*-water

Encapsulated in a Fullerene Cage," Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 109, 12894-12898 (2012).

- 19.Y. Li, J. Chen, X. Lei, R. Lawler, Y. Murata, K. Komatsu, N. J. Turro: "Comparison of Nuclear Spin Relaxation of H₂O@C₆₀ and H₂@C₆₀ and Their Nitroxide Derivatives," J. Phys. Chem. Lett. 3, 1165-1168 (2012).
- 20.Y. Li, X. Lei, R. G. Lawler, Y. Murata, K. Komatsu, N. J. Turro: "Synthesis, Isomer Count, and Nuclear Spin Relaxation of H₂O@Open-C₆₀ Nitroxide Derivatives," Org. Lett. **14**, 3822-3825 (2012).

(2)著書、解説等

- 1. 村田靖次郎: "水1分子だけを取り込んだフラーレン"、現代化学、48-52 (2012).
- 2. 村田靖次郎: "フラーレン誘導体の新世界"、化学と工業、65、113-114 (2012).
- 3. 村田靖次郎: "フラーレン C60 内部に閉じ込められた水単分子"、Japanese Scientists in Science-サイエンス誌に載った日本人研究者、44 (2012).
- 村田靖次郎: "分子内包フラーレンの π 電子科学"、CSJカレントレビュー「未来材料を創出 する π 電子系の科学」、化学同人、p70-76 (2013).

(3)招待講演

- 1.「典型元素多重結合の化学における最近の進歩」、時任宣博、近畿化学協会・有機金属部会平成2 4年度第3回例会、広島大学、西条(平成24年10月26日)
- 2. 村田靖次郎: "小分子内包フラーレンの有機合成"、奈良先端未来開拓コロキウム 2012、奈良県生 駒市、2012 年 12 月.
- 3. 村田靖次郎: "フラーレンを用いた基礎科学、材料化学"、岡山大学大学院自然科学研究科講演会、 岡山県岡山市、2012年9月.

(4)特許出願

なし

(5)会議主催等

1. Conference Chairman

"The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-10)", Uji, Kyoto, Japan, May 20-25 (2012).

(6)受賞

- 1. 黒飛敬: "第9回大澤賞"、フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会、2013年3月12日.
- 2. 西村秀隆: "薄膜太陽電池奨励賞"、第4回薄膜太陽電池セミナー、2012年10月19日.
- 3. 西村秀隆: "ポスター賞"、第23回基礎有機化学討論会、2012年9月21日.
- 4. 若宮淳志: "平成 24 年度 文部科学大臣表彰 若手科学者賞"、文部科学賞、2012 年 4 月 9 日.

(7) その他特筆すべき事項(新聞記事等)

- 1. 日本経済新聞、"フラーレン内に2種原子注入"、2013年3月12日.
- 2. 日刊工業新聞、"ヘリウム原子構造解析"、2013年3月6日.
- 3. 京都新聞、"異種原子 閉じ込め成功"、2013年3月6日.

- 1. S. Ishiuchi, K. Yamada, S. Chakraborty, K. Yagi, and M. Fujii: "Gas-phase Spectroscopy and Anharmonic Vibrational Analysis of the 3-Residue Peptide Z-Pro-Leu-Gly-NH2 by the Laser Desorption Supersonic Jet Technique", Chem. Phys. (2013) in press.
- 2. Y. Shimozono, K. Yamada, S. Ishiuchi, K. Tsukiyama, and M. Fujii: "Revised conformational assignments and conformational evolution of tyrosine by laser desorption supersonic jet laser spectroscopy", Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 5163-5175 (2013).
- 3. T. Nakamura, M. Miyazaki, S. Ishiuchi, M. Weiler, M. Schmies, O. Dopfer, and M. Fujii: "IR Spectroscopy of the 4-Aminobenzonitrile-Ar Cluster in the S_0 , S_1 Neutral and D_0 Cationic States", ChemPhysChem **14**, 741-745 (2013).
- 4. M. Schmies, A. Patzer, S. Kruppe, M. Miyazaki, S. Ishiuchi, M. Fujii, and O. Dopfer: "Microsolvation of the 4-Aminobenzonitrile Cation (ABN⁺) in a Nonpolar Solvent: IR Spectra of ABN⁺-Ln (L=Ar and N₂, $n \leq 4$)", ChemPhysChem **14**, 728-740 (2013).
- 5. M. Miyazaki, A. Kawanishi, I. Nielsen, I. Alata, S. Ishiuchi, C. Dedonder, C. Jouvet, and M. Fujii: "Ground State Proton Transfer in Phenol-(NH₃)n (n \leq 11) Clusters Studied by Mid-IR Spectroscopy in 3-10 µm Range", J. Phys. Chem. A **117**, 1522-1530 (2013).
- 6. T. Shimizu, R. Yoshino, S. Ishiuchi, K. Hashimoto, M. Miyazaki, and M. Fujii: "Structure of 1-naphthol–water clusters in the S₁ state studied by UV–IR fluorescence dip spectroscopy and ab initio molecular orbital calculations", Chem. Phys. Lett. **557**, 19-25 (2013).
- 7. W. Y. Sohn, S. Ishiuchi, M. Miyazaki, J. S. Kang, S. Y. Lee, A. Min, M. Y. Choi, H. Kang, and M. Fujii: "Conformationally resolved spectra of Acetaminophen by UV-UV hole burning and IR dip spectroscopy in gas phase", Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 957-964 (2013).
- 8. K. Sakota, Y. Kouno, S. Harada, M. Miyazaki, M. Fujii, and H. Sekiya, "IR spectroscopy of hydrated tryptamine cation: the molecular level "friction" induced by a single water", J. Chem. Phys. **137**, 224311-1-5 (2012).
- 9. M. Weiler, T. Nakamura, H. Sekiya, O. Dopfer, M. Miyazaki, and M. Fujii: "Ionization-Induced Solvent Migration in Acetanilide-Methanol Clusters Inferred from Isomer-Selective Infrared Spectroscopy", ChemPhysChem **13**, 3875-3881 (2012).
- K. Tanabe, M. Miyazaki, M. Schmies, A. Patzer, M. Schütz, H. Sekiya, M. Sakai, O. Dopfer, and M. Fujii: "Watching Water Migration around a Peptide Bond", Angew. Chem. Int. Ed. 51, 6604-6607 (2012).
- 11. S. Chakraborty, K. Yamada, S. Ishiuchi, and M. Fujii: "Gas phase IR spectra of tri-peptide Z-Pro-Leu-Gly: Effect of C-terminal amide capping on secondary structure", Chem. Phys. Lett. **531**, 41-45 (2012).

(2)著書、解説等

1. M. Fujii and O. Dopfer: "Ionisation-induced site switching dynamics in solvated aromatic clusters: phenol-(rare gas)_n clusters as prototypical example", Int. Rev. Phys. Chem. **31**, 131-173 (2012).

(3)招待講演

- 1. S. Ishiuchi: "Laser desorption supersonic jet spectroscopy of neurotransmitter molecules and partial peptides of their receptors", 19th International Mass Spectrometry Conference, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, Sep. (2012).
- 2. M. Fujii: "Conformational study on neurotransmitters by laser-desorption supersonic jet spectroscopy", Annual Meeting on Photochemistry 2012, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan, Sep. (2012).
- 3. M. Fujii: "Why a soft molecule work as a key Conformational study on neurotransmitters by laser spectroscopy", Séminaire au laboratoire PIIM, Université d'Aix-Marseille, Marseille, France, Jul. (2012).
- 4. M. Fujii: "Ionization-induced dynamics in solvated clusters studied by picosecond time-resolved IR spectroscopy: Monitoring a migrating solvent", Seminar der Abteilung Molekülphysik, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, Germany, Jun. (2012).

- 5. 石内俊一:"生体関連分子の気相分光"、第6回分子科学会シンポジウム、早稲田大学西早稲田 キャンパス、2012年6月.
- 6. S. Ishiuchi: "Conformational Evolution of Tyrosine and Its Relevant Molecules", The 16th East Asian Workshop on Chemical Dynamics, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan, Apr. (2012).

(4)特許出願

なし

(5)会議主催等

- 1. 特定領域研究「高次系分子科学」成果公開シンポジウム、東京工業大学すずかけ台キャンパス、 2012 年 5 月 25-26 日.
- 2. Core-to-Core International Symposium on Ionization Induced Switching, Université d'Aix Marseille, France, Mar. 15th (2013).
- 3. 中長期テーマシンポジウム「複雑系のための分子科学―複雑さと柔らかさ」、日本化学会第93 春期年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013年3月22日.

(6)受賞

1. W.Y. Sohn: "日本化学会第93春期年会学生講演賞"、日本化学会、2013年3月.

(7)その他特筆すべき事項(新聞記事等)

- Y. Yoshida, H. Ishikawa, S. Aono and Y. Mizutani: "Structural Dynamics of Proximal Heme Pocket in HemAT-Bs Associated with Oxygen Dissociation," Biochim. Biophys. Acta - Proteins and Proteomics, 1824, 866–872 (2012).
- 2. H. Sawai, H. Sugimoto, Y. Shiro, H. Ishikawa, Y. Mizutani and S. Aono: "Structural Basis for Oxygen Sensing and Signal Transduction of the Heme-based Sensor Protein Aer2 from *Pseudomonas aeruginosa*," Chem. Comm., **48**, 6523–6525 (2012).
- Y. Furutani, T. Okitsu, L. Reissig, M. Mizuno, M. Homma, A. Wada, Y. Mizutani and Y. Sudo "Large Spectral Change Due to Amide Modes of a β-Sheet upon the Formation of an Early Photointermediate of Middle Rhodopsin," J. Phys. Chem. B, 117, 3449–3458 (2013).
- 4. S. Inada, M. Mizuno, Y. Kato, A. Kawanabe, H. Kandori, Z. Wei, S. Takeuchi, T. Tahara and Y. Mizutani: "Primary Structural Response in Tryptophan Residues of Anabaena Sensory Rhodopsin to Photochromic Reactions of the Retinal Chromophore," Chem. Phys., in press.

(2)著書、解説等

1. 水野操、水谷泰久: "タンパク質のアロステリックな動きが見えた!X 線パルスを用いたダイナ ミクス研究の新展開"、月刊化学、67、68-69 (2012).

(3)招待講演

- 1. Y. Mizutani: "Vibrational energy flow in hemeproteins," 23rd International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2012), Bangalore, India, August (2012).
- 2. 水谷泰久: "時間分解振動分光法を用いたヘムタンパク質の構造ダイナミクス研究"、第 25 回生物無機化学夏季セミナー、せせらぎ街道の宿「たかお」、2012 年 8 月.
- 3. 水谷泰久: "レチナールタンパク質の光サイクル初期過程の観測"、平成24年度 生理研研究会 「膜機能分子の機能・構造ゆらぎの時空間スペクトル解析」、岡崎コンファレンスセンター、2012 年9月.
- 4. 水野操:"紫外共鳴ラマン分光法によるタンパク質の高速ダイナミクス観測"、日本分光学会先端 レーザー分光部会「先端的レーザー分光技術による分子科学の新展開」、岡崎カンファレンスセンター、2013年2月.
- 5. 水谷泰久: "時間分解共鳴ラマン分光法の開拓とタンパク質ダイナミクス研究"、第1回卓越拠点 物理化学若手ワークショップ、京都大学理学研究科、2013年3月.
- 6. 水谷泰久: "時間分解共鳴ラマン分光法でタンパク質に起きていることを観る"、日本化学会第 93 春季年会、立命館大学 びわこ・くさつキャンパス、2013 年 3 月.

(4)特許出願

なし

(5)会議主催等

なし

(6)受賞

- 1. 水谷泰久:"第30回日本化学会学術賞"、日本化学会、2013年3月23日.
- (7) その他特筆すべき事項(新聞記事等)

- 1. H. Miyasaka, T. Madanbashi, A. Saitou, R. Ishikawa, M. Yamashita, S. Bahr, W. Werrsdorfer, R. Crelac., "Cyano-Bridged Mn^{III}-M^{III} Single-Chain Magnets with M^{III}=Co^{III}, Fe^{III}, Mn^{III}, and Cr^{III,"}, Chem. Eur. J., **18**, 3942-3954(2012)
- K. Katoh, Y. Horii, N. Yasuda, W. Wernsdorfer, K. Toriumi, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, "Multiple-Decker Phthalocyaninato Dinuclear Lanthanide(III) Single-Molecule Magnets with Dual-Magnetic Relaxation Processes", Dalton Transactions (invited), 41, 13582-13600(2012) (Front Cover)
- 3. R. Robles, N. Lorente, H. Isshiki, J. Liu, K. Katoh, M. Yamashita, and T. Komeda, "Spin Doping of Individual Molecules by Using Single-Atom Manipulation", Nano. Lett., **12**, 3609-3612(2012)
- M. Mito, O. Ogawa, H. Deguchi, M. Yamashita, and H. Miyasaka, "Pressure Effect on Two-Dimensional Networked Single-Molecule Magnets Exhibiting AC Field Switchable Megetic Properties", J. Phys. Soc. Jpn, 81, 064716-1-6(2012)
- H. Matsuzaki, S. Takaishi, M. Takamura, S. Kumagai, M. Yamashita, and H. Okamoto, "Temperature- and Pressure-Induced Charge-Density-Wave to Mott-Hubbard Phase Transition in Quasi-One-Dimensional Bromide-Bridged Pd Compound", J. Phys. Soc. Jpn., 81, 074705-1-5(2012)
- K. Katoh, K. Umetsu, B. K. Breedlove, M. Yamashita, "Magnetic Relaxation Behavior of a Spatially Closed Dysprosium(III) Phthalocyaninato Double-Decker Complex", Sci. China Chem. (invited), 55(6), 918-925(2012)
- H. Tanaka, S. Kuroda, H. Iguchi, S. Takaishi, and M. Yamashita, "Electron Spin Resonance Observation of Dehydration-induced Spin Excitation in Quasi-One-Dimensional Iodo-Bridged Diplatinum Complexes", Phys. Rev. B, 85, 073104(2012)
- 8. H. Iguchi, S. Takaishi, B. K. Breedlove, M. Yamashita, H. Matsuzaki, and H. Okamoto, "Controlling the Electronic States and Physical Properties of MMX-Type Diplatinum-Iodide Chain Complexes via Binary Counterions", Inorg. Chem., **51**, 9967-9977(2012)
- 9. R. Ishikawa, K. Katoh, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, "Mn^{III}(tetra-biphenyl-porphyrin)-TCNE Single Chain Magnet via Suppression of the Interchain Interaction", Inorg. Chem., **51**, 9123-9131(2012)
- 10.T. Komeda, H. Isshiki, J.Liu, K. Katoh, M. Shirakata, B. Breedlove, and M. Yamashita, "Switching of the Kondo Resonance of a 2,3-Naphthalocyaninato Phthalocyaninato Tb(III) Double-Decker Complex via Surface Chirality", ACS Nano, accepted(2013)
- 11.T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, T. Morita, K. Katoh, and M. Yamashita, "First Observation of a Kondo Resonance for a Stable Neutral Pure Organic Radical, 1,3,5-Triphenyl-6-Oxoverdazyl, Adsorbed on Au(111)", J. Am. Chem. Soc., 135, 651-658(2013)
- 12.R. Ishikawa, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, "Crystal Structure and Magnetic Properties of A Dinuclear Iron(III) Complex with A Face-to-Face Encounter Bis(Salen)-Type Ligand", Eur. J. Inrog. Chem., 716-719(2013)
- 13.M. L. Mercurie, L. Pilia, E. Sessini, P. Deplano, M. Yamashita, K. Kubo, M. Niwa, H. Ito, H. Tanaka, S. Kuroda, J. Yamada, "New BDH-TTP/[M^{III}(C₅O₅)₃]³⁻ (M=Fe, Ga) Isostructural Molecular Metal", Inorg. Chem., **52**, 423-430(2013)
- 14.M. Shin, S. Takaishi, S. Kumagai, Y. Ueda, B. K. Breedlove, H. Matsuzaki, H. Okamoto, Y. Wakabayashi, and M.. Yamashita, "Smallest Optical Gap for Quasi-One-Dimensional Iodo-Bridged Platinum Compounds via Chemical Pressure", J. Chem. Soc., Dalton Trans., accepted (2013)
- S. Takaishi, M. Hada, N. Ishihara, B. K. Breedlove, K. Katoh, and M. Yamashita, "Coordination Mode-Tuned Stacking Motif in A[Ni(pdt)₂].2H₂O (A=Na and K; pdt=2,3-pyrazinedithiol) and its Physical Properties", Polyhedron (Invited), accepted (2012)
- 16.M. Ren, D. Pinlowicz, M. Yoon, K. Kim, L. –M. Zheng, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, "Dy(III) Single-Ion Magnet Showing Extreme Sensitivity to (de)hydration", Inorg. Chem., in press (2013).

(2)著書、解説等

1. K. Katoh, H. Isshiki, T. Komeda, and M. Yamashita, "Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets Composed of Multiple-Decker Phthalocyninato Terbium(III) Complex", Chem. Asian J. (invited), **7**, 1154-1169 (2012)

- 2. 熊谷翔平、高石慎也、山下正廣: "一次元電子系の常識を打ち破れ一化学者と物理学者の連携", 化学、67、66-67(2012)
- 3. 山下正廣、加藤恵一: "「単分子量子磁石」を用いた「量子分子スピントロニクス」の実現を目指して(上)近藤共鳴との遭遇と単分子メモリー動作実現",現代化学、500,38-42(2012)
- 4. 山下正廣: "単分子量子磁石を用いた単分子メモリー –国会図書館の全ての情報を各砂糖サ イズのデバイスに収納するー", 30 年後の化学の夢ロードマップ(日本化学会)、33(2012)
- 5. W. –X. Zhang, R. Ishikawa, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, "Single-Chain Magnets: Beyond the Glauber Model", RSC Advances, **3**, 3772-3798(2013)
- 6. 山下正廣、加藤恵一: "「単分子量子磁石」を用いた「量子分子スピントロニクス」の実現を目指して(下) πラジカルで近藤共鳴を制御する",現代化学、503,48-52(2013)
- 7. 山下正廣、加藤恵一: "ダブルデッカー型フタロシアニン Ln(III)単分子量子磁石を用いた量子分 子スピントロニクスの最前線",まぐね、印刷中(2013)
- 8. 山下正廣: "単分子量子磁石を用いた量子分子スピントロニクスの現状と展望"第二次先端ウオ ッチング調査:融合領域の創成 分子エレクトロニクスから分子スピントロニクスへの展望(日 本化学会)、9-43(2013)
- 9. M. Yamashita and S. Takaishi, "One-Dimensional Ni(III) and Pd(III) Mott Insulators" Comprehensives in Inorganic Chemistry, in press(2013)
- 10.T. Komeda, K. Katoh and M. Yamashita, "Double-Decker Phthalocyanine Complexes; Scanning Tunneling Microscopy Study of Film Formation and Spin", Coord. Chem. Rev., in press(2013)
- 11.加藤恵一、山下正廣: "鉄の辞典、分子性結晶・錯体", 朝倉書店(2012)
- 12.山下正廣、塩谷光彦、石川直人: "ハウスの無機化学(上)", 東京化学同人(2012)
- 13.山下正廣、塩谷光彦、石川直人: "ハウスの無機化学(下)", 東京化学同人(2012)
- 14.M. Yamashita and H. Okamoto eds, "Material Design and New Physical Properties in MX- and MMX-Chain Compounds", Springer(2013)

(3)招待講演

- 1. M. Yamashita "Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets", Eurasia Chemical Conference, Colf, Greece, 18-24, April, 2012
- 2. M. Yamashita "Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets", Fujihara Seminar, Sendai, Japan, 8-10, May, 2012
- 3. 山下正廣: "単分子量子磁石を用いた単分子量子磁石の最前線", 新学術領域「融合マテリアル」 公開講演会、慶応大学、6月8日、2012年
- 4. M. Yamashita "Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets", International Conference on Molecule-Based Magnets in Greece, Tesalloniki, Greece, 11-14, June, 2012
- 5. M. Yamashita "Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets", International Conference on Superconductor and Nanomagnets, Barcelona, Spain, 2-5, July, 2012
- 6. 山下正廣: "単分子量子磁石を用いた単分子量子磁石の最前線",新学術領域「π空間化学」公開 講演会、金沢、7月19日、2012年
- 7. M. Yamashita "Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets", International Conference on Spintronics, Sydney, Australia, 23-25, July, 2012
- 8. M. Yamashit, "Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets", Japan-China Joint Conference on Metal Clusters, Fukuoka, 13-15, August, 2012
- 9. M. Yamashita "Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets", International Conference on f-element, Venice, Italy, 27-31, August, 2012
- M. Yamashita "Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets", SPINOS, Londo, UK, 9-10, September, 2012
- 11.M. Yamashita "Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets", ICCC40, Valencia, Spain, 11-13, September, 2012
- 12.M. Yamashita "Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets", Japan-UK Summer School, Dahrum, UK, 24-30, September, 2012
- 13.M. Yamashita "Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets", ICMM, Florida, USA, 8-11, October, 2012

- 14.M. Yamashita "Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets", NMS-V, Shian, China, 15-16, October, 2012
- 15.M. Yamashita "Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets", Japan-Germany Joint Symposium, Germany, 24-28, October, 2012
- 16.山下正廣: "単分子量子磁石を用いた単分子量子磁石の最前線", 熊本大学講演会、熊本、11月2日、2012年
- 17.山下正廣: "ナノサイエンスとは?大学とは?金属錯体とは?",高大連携講座、仙台一高、11月 8日、2012年
- 18.山下正廣: "単分子量子磁石を用いた単分子量子磁石の最前線",新潟大学講演会、新潟、11月13日、2012年
- 19.山下正廣: "単分子量子磁石を用いた単分子量子磁石の最前線",大阪大学講演会、大阪、11月19日、2012年
- 20.山下正廣: "単分子量子磁石を用いた単分子量子磁石の最前線", 神戸大学講演会、神戸、11月20 日、2012年
- 21.M. Yamashita "Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets", Frontier Science, Rennes, France, 2-6, December, 2012
- 22.M. Yamashita "Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets", Campus Asia Symposium, Sendai, 17-19, December, 2012
- 23.M. Yamashita "Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets", Campus Asia Symposium, Seoul, Korea, 20-25, January, 2013
- 24.M. Yamashita "Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets", Frontier on Molecule-Based Magnets, Sendai, 19, February, 2013
- 25.M. Yamashita "Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets", Campus Asia Symposium, Shanghai, China, 9, March, 2013
- 26.山下正廣: "単分子量子磁石を用いた単分子量子磁石の最前線", 分子研研究会、岡崎、3月13日、 2013年
- 27.山下正廣: "単分子量子磁石を用いた単分子量子磁石の最前線",日本化学会春季年会、 3月25日、2013年

(4)特許出願

なし

(5)会議主催等

- 1. Fujihara Seminar, Sendai, Japan, 8-10, May, 2012
- 2. 卓越大学院研究会、東北大学、2013年2月4-6日

(6)受賞

なし

(7) その他特筆すべき事項(新聞記事等)

- 1. 河北新報、「分子性量子磁石最新研究を発表 仙台でセミナー」、2012年5月9日
- 2. 科学新聞、「-東北大の研究グループー 近藤ピークを用いた単分子メモリ動作実現」、2012 年 6 月 22 日
- 3. 河北新報、「単分子表面原子で文字-小型省エネ新型メモリーへ道」、2012年7月26日
- 4. 科学新聞、「中性有機ラジカル分子で初めて近藤共鳴の観測に成功」、2012年12月7日
- 5. 科学新聞、「単一分子に表と裏- 表裏で異なる近藤温度を初めて観測」、2013年2月22日

編集
田原 太平
独立行政法人 理化学研究所
田原分子分光研究室
〒351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1 Tel. 048-467-7928 / Email. tahei@riken.jp