

図1. シンコナルカロイドおよびリボフラビン部位を有するらせん高分子の構造とその応用. 研究紹介 (1) より



図2. Simplified molecular image of PS-ONB-PMMA (top) and AFM images of PS-ONB-PMMA thin film before and after UV irradiation and selective solvent rinsing (bottom). 研究成果報告 (1) より

## CONTENTS

研究紹介(1)機能性キラル材料としてのらせん高分子	2
研究紹介(2)深海生物の蛋白質の耐圧性の原理の解明とその応用を目指して	3
研究成果報告(1)光照射により解裂する結合点を有するブロック共重合体の調製とその相分離構造	4
研究成果報告(2)Effect of Hydrogen Peroxide on Carbon Materials Produced by Gas-Liquid Plasma	5
研究成果報告(3)分子動力学法によるMOF細孔中PEG分子挙動の分子的解明	6
顕微ラマン講習会報告	7
高解像度SEM講習会報告	7
レーザーリソグラフィ講習会報告	7
VBL安全講習会報告	7
名大祭オープンラボ報告	7
新研究員紹介	8

# 研究紹介 (1)

## 機能性キラル材料としてのらせん高分子

工学研究科・物質制御工学専攻 飯田 拓基、八島 栄次

DNA やタンパク質が二重らせんや  $\alpha$ -ヘリックスなどの美しいらせん構造を形成し、それに由来する精緻な機能を発現していることに鑑み、これら生体類似の構造を有するらせん高分子を人工的に合成する試みが長年に渡り活発に行われてきた。近年の精密有機合成・重合技術の目覚ましい進展により、人工らせん高分子の合成技術は長足の進歩を遂げ、構造がほぼ完全に制御された種々のらせん高分子の合成が可能になってきている。一方で、らせん構造が有する右巻き・左巻きのキラリティ (らせんキラリティ) を活用し、らせん高分子を機能性キラル材料へ応用する試みは、未だ発展の途上にある挑戦的な課題であると言える。

このような背景のもと、我々のグループでは機能性部位を有するらせん高分子・超分子の創成に取り組むとともに、不斉触媒や不斉識別 (光学分割) 材料などのキラル材料としての応用に焦点をあて、研究を行っている。最近、天然由来のシンコナルカロイド誘導体を側鎖に有するらせん高分子 (poly-1) が、不斉 Henry 反応の良好な高分子不斉触媒として機能し、対応するモノマーやらせん構造を有さないポリマーにくらべ、著しく高い不斉選択性を示すことを見出した (図1)。この結果は、高分子のらせんキラリティの制御が、高選択的な高分子不斉触媒の開発に極めて有用であることを示している。類似のポリマーは、HPLC 用のキラルカラムとして用いることにより、市販のキラルカラムに匹敵する実用的な光学分割材料になりうることも明らかになった。また、ビタミン B<sub>2</sub> として知られるリボフラビンをも主鎖骨格に有する光学活性高分子 (poly-2) の合成に初めて成功し、得られたポリマーがらせん状にねじれた超分子会合体を形成することを明らかにした (図1)。このポリマーは、キラルな超分子構造由来の不斉選択性を発現する高分子不斉触媒として働くとともに、そのフィルムが一級・二級アミン蒸気を選択的に分子認識し、色変化をもたらすセンシング材料として応用できることも明らかになった。今後は、低分子では到底成し得ないらせん高分子・超分子に特異な機能の創出を目指して、さらなる研究を行ってゆきたいと考えている。

### 参考文献:

- 1) Tang, Z.; Iida, H.; Hu, H.-Y.; Yashima, E. *ACS Macro Lett.* 2012, 1, 261-265.
- 2) Iida, H.; Iwahana, S.; Mizoguchi, T.; Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 15103-15113.

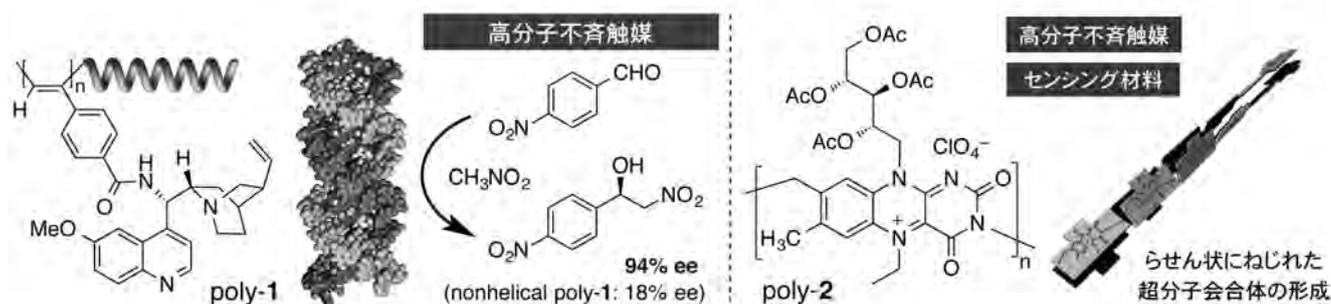


図1. シンコナルカロイドおよびリボフラビン部位を有するらせん高分子の構造とその応用.

## 研究紹介（2）

### 深海生物の蛋白質の耐圧性の原理の解明とその応用を目指して

シンクロトロン光研究センター 工学研究科 化学・生物工学専攻 生物機能工学分野 渡邊 信久

地球上の表面の約70%は海洋であり、海洋の平均水深は3,800mである。水深1,000m以上の深海が、体積にして海洋の75%以上を占める。水圧は水深10m毎に約1気圧上昇し、水深1万メートルでは約1,000気圧もの水圧がかかっている。しかし、そうした極限環境にも生物が生息しており、それらの生物の生体内では高水圧に適応した蛋白質が変性することなく高度に機能して生命を維持している。通常、蛋白質に圧力をかけると体積変化に依存して構造変化が起り、多くの場合その活性は低下し、最終的には失活する。この高圧変性は非常に古くから知られている蛋白質の特徴的な性質の一つであり、加圧による水分子の蛋白質内部への侵入が引き金となっているとされているが、実はその分子メカニズムは完全に解明されていない。

本研究室では、新たな研究テーマとして、ダイヤモンドアンビルセル（DAC）と放射光の高エネルギー（短波長）X線を組み合わせた高圧下での蛋白質結晶構造解析法を開発し、それをを用いて深海生物の蛋白質の耐圧性の原理の解明と、その応用を目指した研究を始めている。X線結晶構造解析は、微小結晶を用いて、蛋白質の分子構造のみならず、その水和水の構造も含めて原子レベルで解析することが出来る唯一の手法である。本研究は、最終的には各種プロセス用の高機能の耐圧性蛋白質の自在な創成が目標である。

図1は、比較的対称性の低い蛋白質結晶用に広い開口角を持ったDACを高エネルギー加速器研究機構の実験ステーションPF-AR NW12Aの回折計に搭載可能にした写真を示す。これを用いて手始めに3-イソプロピルリンゴ酸脱水素酵素（IPMDH）の結晶構造解析を常圧から600MPa（6,000気圧）以上の高圧まで行った。図2に常圧と580MPaでの構造解析例を示す。地上付近に生育する常圧生物のIPMDHの場合、高圧下では酵素活性部位の裏側に水分子（図中赤球）が侵入することを発見した。圧力にともなって、蛋白質分子中に水分子が侵入していく様子を実際に構造解析して観測したのは本研究が初めてである。この結果を元に水分子の侵入箇所付近の構造の詳細な解析を行い、アミノ酸残基を置換することで、水分子の侵入を阻害するように構造を改変することでIPMDHに耐圧性を獲得させることに成功している。

参考文献：Nagae, T, Kawamura, T, Chavas, LMG, Niwa, K, Hasegawa, M, Kato, C, Watanabe, N, *Acta Cryst.*, D68(3), 300-309 (2012).



図1. 蛋白質単結晶用 DAC を NW12A の回折計に搭載した写真。

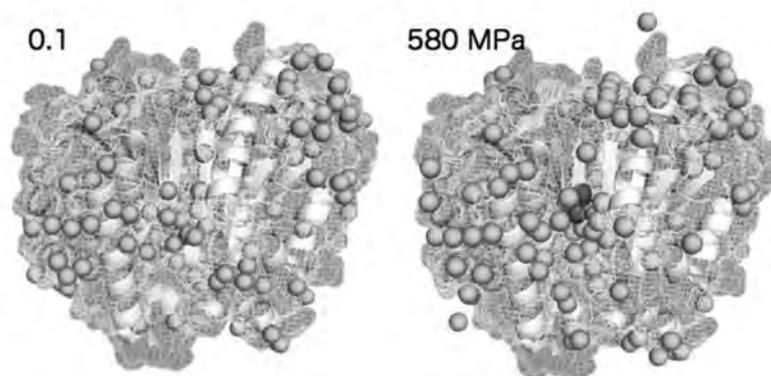


図2. 常圧と580 MPa(5,800気圧)での蛋白質IPMDH表面の水の構造。高圧下では、濃く示した水分子が分子表面から分子中に侵入を始める。

# 研究成果報告 (1)

## 光照射により解裂する結合点を有するブロック共重合体の調製とその相分離構造

化学・生物工学専攻 Siti Sarah (VBL非常勤研究員)、松下 裕秀\*  
九州大学 分子システムデバイス国際リーダー教育センター 川口 大輔

近年、高分子材料の高機能・高性能化の要求に伴い、多相系高分子材料の開発が盛んに行われている。ブロック共重合体に代表される多相系高分子材料はメソスケールの規則構造を形成するため、光の透過、反射、屈折を制御するフォトニクス材料や、ナノメートルサイズのコロイドを分離する限外ろ過膜などへの応用が期待されている。必要とされる規則構造の空間スケールは用途に応じて大きく異なるので、望みの材料設計を可能にするために、多相系高分子材料の物理化学的性質を理解することが重要となる。

ブロック共重合体は互い非相溶な異種高分子が共有結合で結ばれたため、分子内相分離を起こし、自己組織化によりマイクロ相分離構造と呼ばれるナノメートルスケールの規則的な相分離構造を呈する。このマイクロ相分離構造の界面は、異種成分間の結合点が集合することで形成されている (Figure 1)。結合点のみを光照射により切断できれば、マイクロ相分離状態を維持したまま、分子鎖に自由度を与えることができる。結合が切断した状態で系の温度をガラス転移以上に上げると、界面構造や、マイクロ相分離からマクロ相分離への転移が起こることが予想され、異種高分子界面の安定性や新規構造の構築に関する基礎的な知見を与えると考えられる。また、選択溶媒を用いて一成分を除去することによりナノポーラス材料を作成することも可能となり、材料構築にも有用である。本研究では、光照射により分解する *o*-nitrobenzyl (ONB) 基を結合部位に持つ Polystyrene/Polymethyl methacrylate ジブロック共重合体 (PS-ONB-PMMA) を調製し (Figure 2 top)、そのバルクおよび薄膜における相分離構造について検討している。

UV 照射及び選択溶媒処理を施した後の PS-ONB-PMMA 薄膜は、処理前のもの比べて高低差が大きくなった (Figure 2 bottom)。これは、基板に対して垂直に配向した PS-ONB-PMMA 薄膜のマイクロ相分離構造から、UV 照射及び選択溶媒処理により PS または PMMA が除去され、一成分のみからなるナノポーラス薄膜が形成していることを示唆している。次に、結合点が解裂した PS-ONB-PMMA 薄膜を熱処理し、マイクロ相分離構造の変化を追跡する。

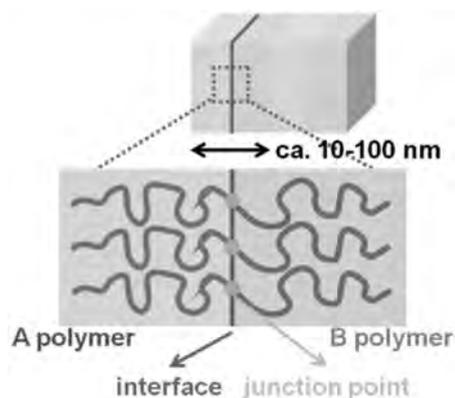


Figure 1. Lamellar structure formed by a diblock copolymer. Enlarged figure shows the diblock copolymer chains arrangement.



Figure 2. Simplified molecular image of PS-ONB-PMMA (top) and AFM images of PS-ONB-PMMA thin film before and after UV irradiation and selective solvent rinsing (bottom).

## 研究成果報告（2）

### Effect of Hydrogen Peroxide on Carbon Materials Produced by Gas-Liquid Plasma

J. Jolibois<sup>1</sup>, J. Kularatne<sup>1</sup>, H. Kano<sup>2</sup>, M. Ito<sup>3</sup>, M. Hiramatsu<sup>3</sup>, H. Kondo<sup>1</sup>, K. Ishikawa<sup>1</sup> and M. Hori<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Plasma Nanotechnology Research Center, Nagoya University

<sup>2</sup>NU Eco Engineering Co. Ltd

<sup>3</sup>Dept. of Electrical Engineering and Computer Science, Meijo University

In the present work, the effect of hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) on carbon materials produced via gas-liquid plasma was investigated. For this, carbon materials were synthesized from a mixture of ethanol ( $C_2H_5OH$ ) and hexane ( $C_6H_{14}$ ). The  $C_6H_{14}$  concentration was modified from 0 to 40%. In this case, the solution played the role of carbon precursor. Ar atmospheric pressure plasma was generated in the vicinity of the gas-exposed electrode. A sequential discharge has been occurred between the plasma and the submerged electrode as shown in figure 1. After 15 minutes of plasma exposure, carbon materials were produced in the solution. Two series of samples were done for each hexane concentration to compare carbon materials treated and untreated by  $H_2O_2$ . Half of the samples were treated by adding 100 ml of  $H_2O_2$  in the solution. Samples were heated at 100 °C for 60 minutes. Carbon materials were collected on a filter paper and on a Si wafer. The growth rate was determined by measuring the net weight of carbon materials on the filter. The substances on the Si wafer were analyzed via material characterization (*i.e.* SEM, XPS, Raman spectroscopy, etc.).

The figure 2 shows the synthesis rate evolution versus the concentration of  $C_6H_{14}$  with and without the treatment of  $H_2O_2$ . In both cases, we observed that the synthesis rate of carbon materials increases linearly with the concentration of hexane in the solution. It suggests that the synthesis rate solely depends on the increase in hexane, and it does not depend on the applied voltage, plasma exposure or the volume of the solution. In addition, it clearly appears that the growth rate is enhanced after  $H_2O_2$  treatment. For example with 20% of hexane, the growth rate is 0.37 against 0.51 mg/min when carbon materials are treated by  $H_2O_2$ . It suggests that the hydrogen peroxide reacts with the carbon atoms of the solution due to its highly oxidative properties.

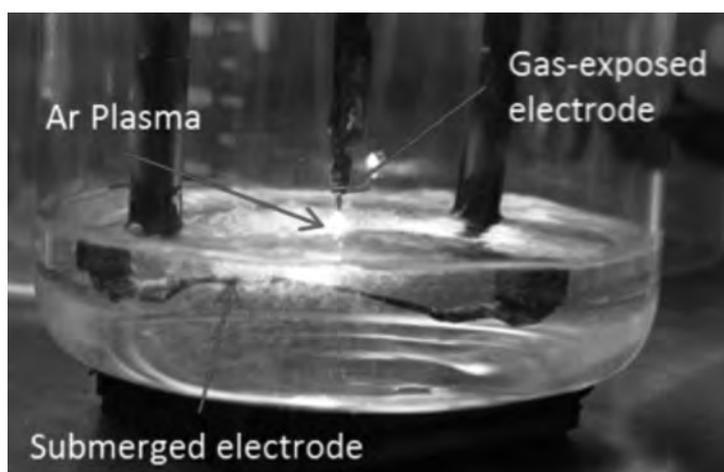


Fig1. Photo of the experimental setup.

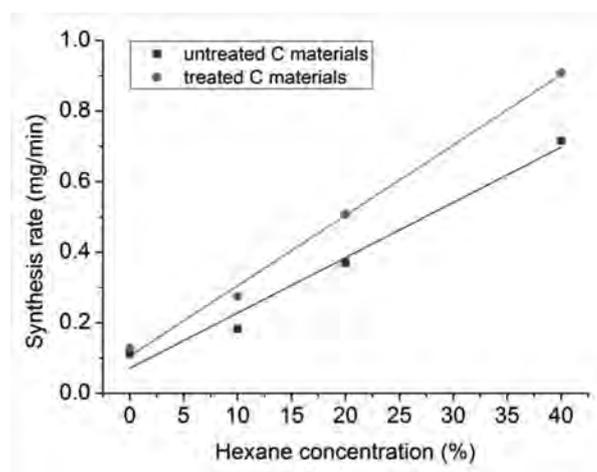


Fig. 2. Synthesis rate of nanographene versus hexane concentration with and without hydrogen peroxide treatment.

# 研究成果報告 (3)

## 分子動力学法による MOF 細孔中 PEG 分子挙動の分子的解明

VBL非常勤研究員 高柳 昌芳

多孔性配位高分子 MOF (metal-organic framework) は有機配位子を金属イオンによって連結することで形成されるナノメートルサイズの細孔に富む物質である。MOF 細孔内に取り込まれた分子は興味深い性質を示すことが知られている。細孔内に取り込まれたポリエチレングリコール (PEG) は低温時には四量体を形成して固体的な挙動を示し、高温時には単量体に分離し液体的な挙動となることが実験的に測定されている<sup>1)</sup>。ただし MOF 細孔内 PEG は結晶構造のような長距離秩序に欠けているため、X 線回折法による構造決定は不可能であるため詳細な原子レベルでの構造情報は現時点で得られていない。

本研究では分子動力学 (MD) 計算により MOF 細孔内に取り込まれた PEG 分子の立体構造、構造ダイナミクスの解明を目指す。MD 計算に必要な MOF フレームワークの力場として近年報告された MOF-FF 力場<sup>2)</sup>を採用した。頻繁に回転する TED (triethylenediamine) 配位子の正確な二面角回転パラメータを特定するために B3LYP/aug-cc-pVDZ-pp レベルの分子軌道計算をモデル系 (図1) に対し実行し、回転障壁 0.16 kcal/mol を得た。得られた MOF の力場パラメータを用い、MOF 細孔内に PEG 4 量体を配置した初期構造 (図2) から低温 193 K で MD 計算を 2 ns 実行したところ、四量体構造は測定結果通り安定であった。現在、MOF 細孔内 PEG 4 量体構造の安定性と構造ダイナミクス、さらに細孔内での PEG 分子の拡散挙動の調査を推進中である。特に拡散挙動に関しては、タンパク質 (ヘモグロビン) 内部空洞の酸素分子拡散挙動の研究<sup>3)</sup> で得られた知見を活かし、ナノ空間内で進行する複雑な拡散挙動の効率的な解析・可視化を目指す。

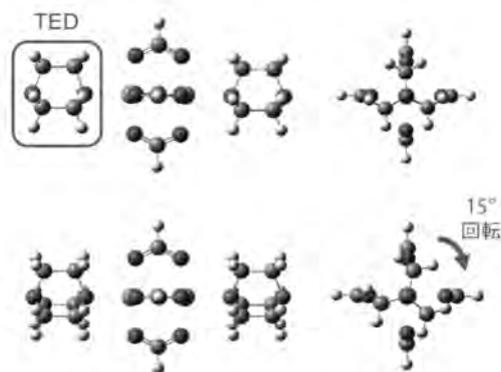


図1. TED 二面角パラメータ決定のためのモデル系

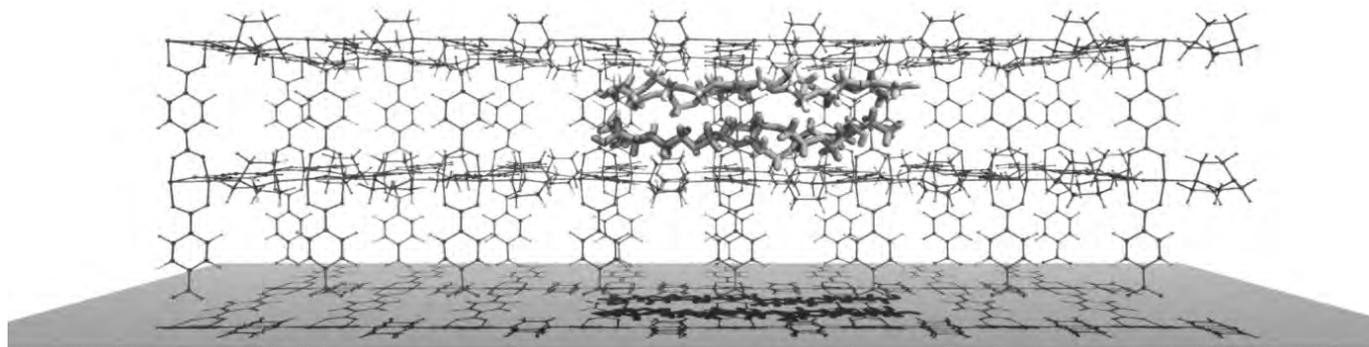


図2. MOF 細孔内 PEG 4 量体の MD 計算系

- 1) Uemura, T.; Yanai, N.; Watanabe, S.; Tanaka, H.; Numaguchi, R.; Miyahara, M. T.; Ohta, Y.; Nagaoka, M.; Kitagawa, S. *Nature comm.* 2010, 1, 83.
- 2) Tafipolsky, M.; Amirjalayer, S.; Schmid, R. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 14402.
- 3) Takayanagi, M.; Kurisaki, I.; Nagaoka, M. *J. Phys. Chem. B* 2013, 117, 6082.

## 顕微ラマン講習会報告

Renishaw サービスマンによる装置ハードウェア概要、測定手順、解析の説明の後、実際の測定と解析を受講者に行なってもらった。

装置名：高速ラマンイメージングシステム（レニショー製、InVia Reflex 532St）

日時：2013年5月17日（金）午前11時から午後4時

場所：VBL2階分析室（203号室）

## 高解像度SEM講習会報告

S5200（日立ハイテク）の利用者講習会が5月22日と23日に分けて13時から実施された（対象者10名）。このSEMは極めて高性能なため、利用希望者は同1階にある汎用SEM（日立ハイテクS4300）の利用経験者に限る。また、この講習会を受講しなければ利用できない。なお、EDX利用希望者には、後日（6月4日）取扱説明を行った。高解像度SEMは年々利用者が増加しており、ほぼ毎日数人の利用者がいることからナノプロセス研究に於いて大変重要な装置となっている。

## レーザーリソグラフィ講習会報告

本講習会を5月29日、13時30分から2時間程度、技術支援センターの齋藤氏が担当し開催し3研究室、8名が受講した。直描装置として0.6 $\mu\text{m}$ のライン作成が可能であるが、ここ数年マスク作製に利用している研究室が多い。本装置の仕様を次に示す。レーザーは405nm半導体レーザー、ヘッドは最小描画サイズ1 $\mu\text{m}$ （描画スピード10 mm<sup>2</sup>/min）と0.6 $\mu\text{m}$ （描画スピード3.0 mm<sup>2</sup>/min）の2つ、デフォルトは1 $\mu\text{m}$ 用。基板サイズ15mmx15mmから200mmx200mmまで。光学またはエアールを使ったオートフォーカス機能。描画データ入力フォーマット（DXF,CIF,GDS II ,Gerber,BMP,Asic,STL）は多様であるがバージョンによって変換できないものもある。利用には本講習会の受講を必要とする。

## VBL安全講習会報告

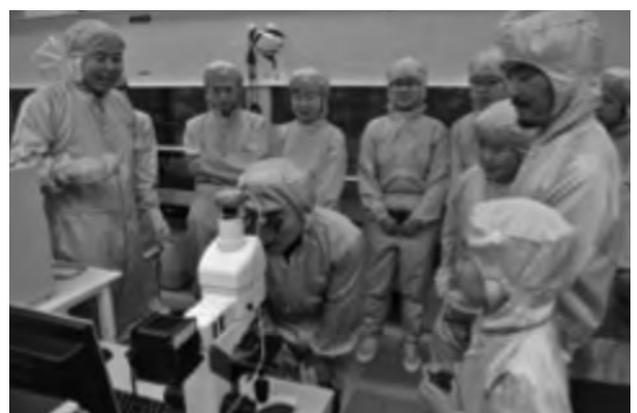
本講習会を6月7日（金）午後1時から1時間30分、ベンチャー・ホールで開催した。参加者は19研究室119名で内訳は職員5名、研究生1名、後期課程12名、前期課程51名、学部生44名であった。また、クリーンルームの立上げの参考にしたいと科学技術交流財団から6名の参加があった。VBLの概要と高圧ガスの取扱い、高圧ガス管理保安システムについての話の後、逢坂研究員から薬品の取扱いと管理システム、廃液の取扱いについて説明があった。引き続きクリーンルームの使用法について講習会を行い、緊急時の対応や薬品の管理、クリーンドラフトの使い方など、ルールを守り利用者が気持ちよく実験ができる作業環境の維持に協力するよう説明があった。終了後、クリーンルーム前室で空気呼吸器の装着訓練を行ったが、参加した学生は「空気ボンベが意外に重く経験しないと装着に手間取りますね」と訓練の必要性を実感していた。



VBL安全講習会

## 名大祭オープンラボ報告

名大祭の研究室公開の企画に参加し、期間中の6月8日（土）、9日（日）の両日、「VBL実験室公開」と題した見学会を行った。高解像度走査型電子顕微鏡によるナノ多孔構造の観察像を見ていただいた。その後、クリーンルーム内に入室していただき、蒸着装置、STM、MOCVD、電子線描画装置、MBEなどの装置の見学と説明を行った。見学者の方々は、理工系の方が多く、お見せしたナノ多孔構造や半導体ナノプロセスについて、その応用に関する質問や光・電子の量子効果についての質問など、かなり専門的な内容を説明することとなった。「ナノ構造」や「新材料」といったキーワードに質問が集まり、一般の方々の材料分野への期待が感じられた。



名大祭オープンラボ

## 研究員紹介



情報科学研究科 長岡正隆教授の下で、有機金属錯体（MOF）内の細孔に取り込まれたゲスト高分子、特にポリエチレングリコール（PEG）の原子レベルの構造、挙動を研究しています。実験的手法による構造決定が困難な MOF 細孔内 PEG 分子の構造を分子動力学計算により解析することで、MOF 細孔内高分子の立体構造制御につながる新たな知見を得ることを目的としています。よろしくお祈いします。

高柳 昌芳



Hello, everyone! My name is Hunsoo Jeon from Korea. I received Ph.D. degree in semiconductor physics from Korea Maritime University in 2012. The theme of my research in Korea was grown the III-V nitride semiconductors by HVPE. At present, I work as a postdoctoral researcher of Venture Business Laboratory in Nagoya University, collaborating with Prof. Amano's laboratory. Recently, my research focuses on the growth of InGaN or InN using HVPE system. Thank you very much. Sincerely yours,

Hunsoo Jeon



私は、現在、工学研究科の八島栄次教授の下で、特定の機能を付与したらせん分子の設計・合成を行っています。また、合成したらせん分子の巻き方向を一方向巻きに制御することで、らせん構造に由来するキラリティを用いた様々な応用を検討しています。核磁気共鳴測定や円二色性測定により溶液中での構造を予測し、構造と機能の相関関係の知見を得ることで、らせん構造だからこそ成し遂げることができる現象や新規な反応の開発が期待できます。VBL 研究員として、自身の研究だけでなく、研究・教育に貢献できるように頑張りたいと思います。よろしくお祈いします。

逢坂 直樹



工学研究科マテリアル理工学専攻の宇治原教授のもと、ヘテロエピタキシャル成長のナノ構造形成メカニズムの解明、金ナノ粒子による2次元構造形成メカニズムの解明に着手しております。宇治原研究室のもつ実験的知見と私が培ってきた結晶成長理論の知見を元にして、ニーズに隠れた基礎的現象の解明とともに新たな結晶成長の知見を得られることを期待しております。よろしくお祈いいたします。

勝野 弘康



This is Hafiz Ashraf Haque from Bangladesh. I completed my M.S. degree from University of Dhaka, and achieved my Ph.D. in Molecular Design and Engineering from Nagoya University in 2013. I have joined as a postdoctoral researcher at Venture Business Laboratory in Nagoya University, collaborating research with Professor Dr. Takahiro Seki and Dr. Shusaku Nagano. Now I would like to focus on the liquid crystalline polymer brush bearing photochromic molecules. Thanks a lot. Sincerely yours,

Hafiz Ashraf Haque



4月よりVBL非常勤研究員として着任しました酒井康成です。現在、理学研究科物質理学専攻の阿波賀邦夫教授のもとで、イオン液体の表面・界面構造を研究しています。イオン液体は、低い蒸気圧・各種物質に対する幅広い溶解能などの性質を有している新奇機能性化合物であり、2相系触媒やリチウムイオンバッテリーなどへの利用が期待されています。その際、イオン液体と他の物質が形成する界面の構造が反応性や性能に大きな影響を与えられ考えられますので、その界面構造を非線型分光法やMDシミュレーションを用いて解明することを目標としています。VBL研究員として研究・教育に貢献したいと思ひます。よろしくお祈いいたします。

酒井 康成