

図1 組成の異なる ZnS-AgInS₂ 固溶体ナノ粒子の紫外光照射による発光。ナノ粒子はクロロホルム溶液に分散させた。

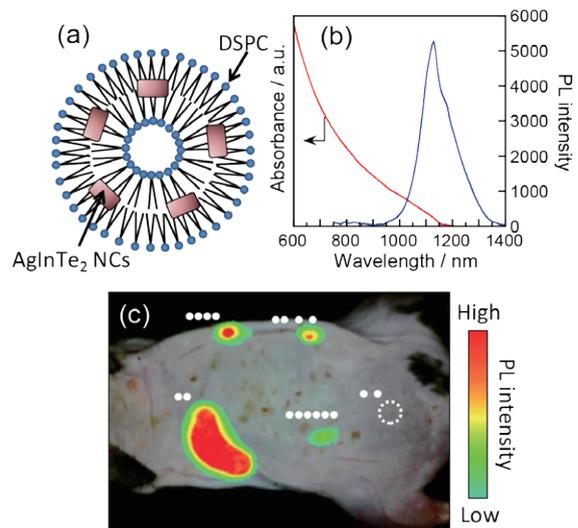


図2 リポソームに取り込ませた AgInTe₂ ナノロッド (幅 5.5 nm × 長さ 11.4 nm) (a) の吸収・発光スペクトル (b) とマウス皮下注射による in vivo 生体イメージング (c)。文献 [2] より許可を得て転載。

CONTENTS

研究紹介 (1) 新規低毒性量子ドットの作製と光機能材料としての利用	2
研究紹介 (2) 深海生物の蛋白質の耐圧性の解明とその制御技術の開発	3
研究成果報告 (1) キラル3,3'-ジアリールピナフチルジスルホン酸を用いる高次機能ナノ超分子触媒の開発	4
研究成果報告 (2) Key Challenges in Performing Angular Resolved Photo-Emission Spectroscopy on 2D Organic Nano-Material	5
研究成果報告 (3) チアアジアゾールジオキソド化合物の合成、構造解析、物性測定	6
平成27年度第6回VBLセミナー報告	7
VBL安全講習会	7
高解像度走査型電子顕微鏡利用講習会	7
レーザーリソグラフィ利用講習会	7
名大祭参加報告	7
新研究員紹介	8

研究紹介 (1)

新規低毒性量子ドットの作製と光機能材料としての利用

工学研究科 結晶材料工学専攻 教授 鳥本 司

サイズが数 nm 程度の半導体ナノ粒子は「量子ドット」ともいわれ、粒子サイズに依存してその物理化学特性が変化する。これは主に量子サイズ効果による電子エネルギー構造の変化のためである。これら粒子の変調可能な光吸収・発光特性を利用して、半導体ナノ粒子を光吸収層とする太陽電池、光触媒、生体分子マーカーが盛んに研究されている。しかしながら、従来の半導体ナノ粒子の多くは、CdSe, CdTe, PbS などの二元化合物半導体からなり、Cd, Pb などの高毒性元素を含むためにその利用範囲は大きく制限される。従って、半導体ナノ粒子を実用デバイスに利用するためには、粒子特性の高機能化・精密制御に加えて、低毒性化が必須である。そこで私たちの研究グループでは、I-III-VI₂ 族半導体およびそれらの固溶体が低毒性元素から構成されることに着目し、その高品質なナノ粒子の液相化学合成に取り組んでいる。さらに、低毒性ナノ粒子を用いる新規光機能材料・デバイスの開発を精力的に行っている。

ZnS-AgInS₂ 固溶体 ((AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂, ZAIS) ナノ粒子は、高温有機溶媒中での前駆体の熱分解反応により合成した [1]。得られた粒子は、紫外光照射によって高効率で発光し、発光色は粒子組成によって自在に変調できた。図1に、ZAIS ナノ粒子 (サイズ: 約 5 nm) を分散させたクロロホルム溶液に紫外光を照射したときの写真を示す。Zn 含有率が増加して粒子中のエネルギーギャップが増大すると、発光色が赤色から緑色へと変化した。これらの発光は結晶欠陥サイトに由来するものであり、発光ピークは非常にブロードであった (半値幅 > 100 nm)。ZAIS 粒子の発光量子収率は、粒子組成と粒子サイズによって大きく変化し、x = 0.5 で粒子サイズが 5.7 nm の粒子において最大 (約 80 %) となった。さらにカルコゲン元素を S から Te に変えると、ナノ粒子の光吸収および発光波長がともに近赤外領域にまで長波長シフトした。AgInTe₂ ナノ粒子は強いバンド端発光を約 1100 nm に示し、生体イメージング材料として利用することができた (図2) [2]。このように、多元素化するメリットは、半導体ナノ粒子を低毒性化できることに加えて、粒子構成元素の含有割合を制御すると幅広い波長領域で光化学特性を変調できることにある。今後、これらの多元ナノ粒子は、光機能材料として広範囲な利用が期待される。

[1] T. Kameyama, et al., *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 24740-24749.

[2] T. Kameyama, et al., *Nanoscale* **2016**, 8, 5435-5440.

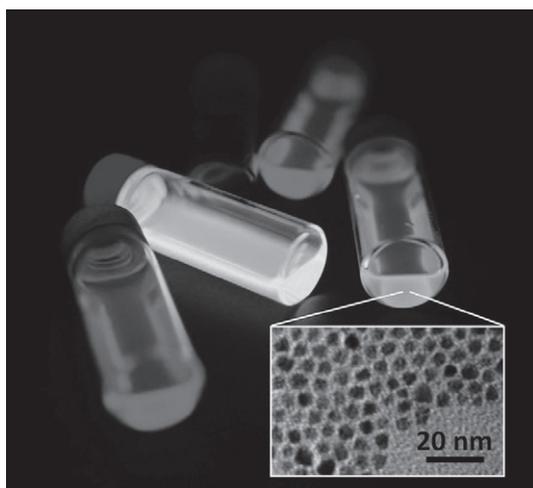


図1 組成の異なる ZnS-AgInS₂ 固溶体ナノ粒子の紫外光照射による発光。ナノ粒子はクロロホルム溶液に分散させた。

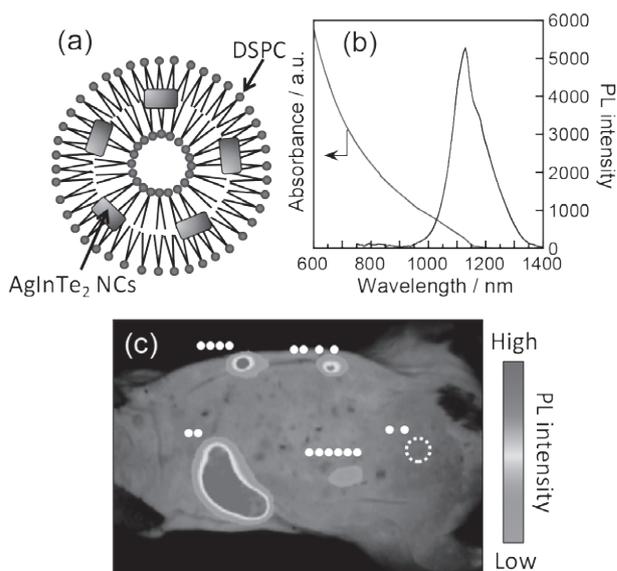


図2 リポソームに取り込ませた AgInTe₂ ナノロッド (幅 5.5 nm × 長さ 11.4 nm) (a) の吸収・発光スペクトル (b) とマウス皮下注射による in vivo 生体イメージング (c)。文献 [2] より許可を得て転載。

研究紹介(2)

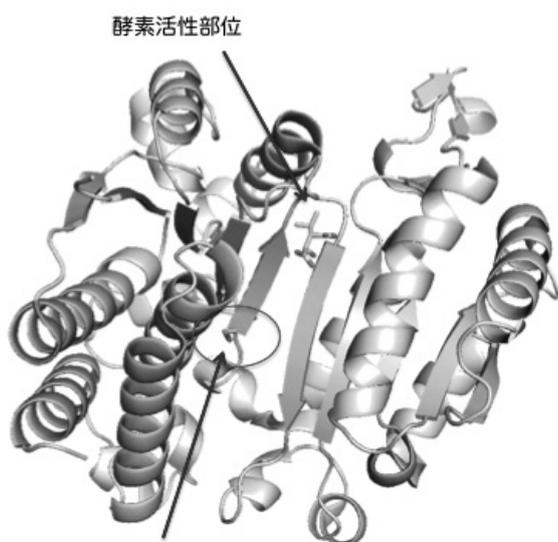
深海生物の蛋白質の耐压性の解明とその制御技術の開発

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） 渡邊 信久

深海の高水圧に耐えて生息する生物は、耐压性蛋白質を保有していることが知られている。しかし、そうした蛋白質の圧力耐性のメカニズムは不明であった。3-イソプロピルリンゴ酸脱水素酵素 (IPMDH) は、生物に必須なアミノ酸であるロイシンの生合成過程で働く酵素蛋白質である。アメリカのオナイダ湖で分離された常圧菌シュワネラオネイデンシス (MR-1 株) と、世界最深のマリアナ海溝のチャレンジャー海淵 (水深 10,898m) で発見された絶対好圧菌シュワネラベンティカの IPMDH では、両者のアミノ酸配列や立体構造はほとんど同じであるが、前者は 1,000 気圧では活性が 70% 程度まで減少するのに対して、後者は 95% 以上の活性を維持する。

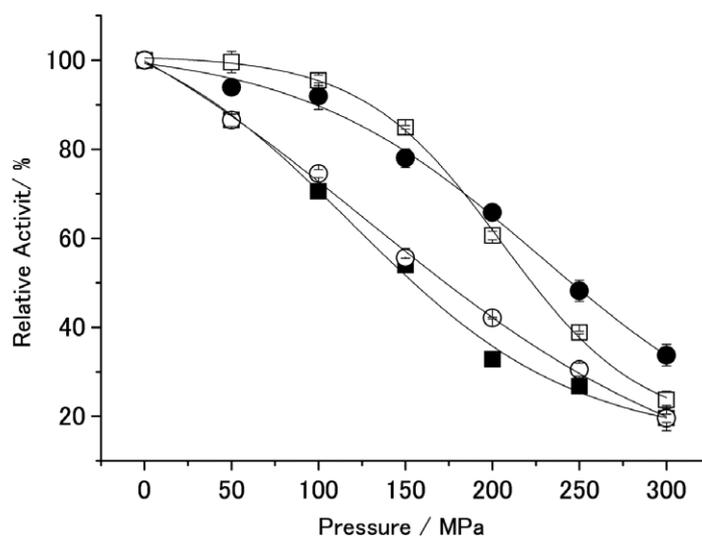
私達は、常圧菌の IPMDH について、高圧装置 (ダイヤモンドアンビルセル: DAC) とシンクロトロン放射光の高エネルギーで強い X 線を用いて構造解析を行い、圧力によって IPMDH の活性部位の裏側に水分子がクサビのように割込んで行く様子を発見した。その水分子の場所を比較すると、266 番目のアミノ酸が常圧菌ではセリンであるものが、絶対好圧菌ではアラニンに変わっていた。常圧菌の IPMDH のセリンをアラニンに置き換えた人工変異型 IPMDH (S266A) を作成して耐压性を調べたところ、深海生物並の耐压性を獲得することに成功した。また、逆に深海生物の IPMDH のアラニンをセリンに置き換えると耐压性を失った。すなわち、IPMDH の全体で 364 個のアミノ酸のうち、たった 1 つのアミノ酸の改変で深海型の耐压性酵素を陸上型の酵素にしたり、逆に陸上型の酵素を深海型の耐压性酵素にしたりする事が自在に制御出来た。これまで、深海生物の蛋白質の耐压性の獲得には複雑な要素が絡み合っていると考えられて来たが、意外なことにたった 1 つのアミノ酸の違いのレベルで実現されていることが分かった。

参考文献: Hamajima, Y., Nagae, T., Watanabe, N., Ohmae, E., Kato-Yamada, Y., and Kato, C., *Extremophiles*, **20**(2), 177-186 (2016).



266番のアミノ酸

IPMDH の 364 個のアミノ酸のうち、266 番目のわずか 1 つの違いが、深海の水圧にも耐える性質を決めていた。



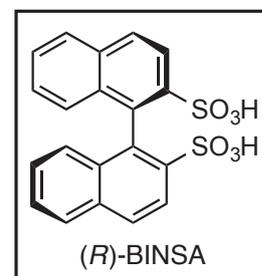
●; 深海酵素、○; 深海酵素の A266S 変異体、
■; 陸上酵素、□; 陸上酵素の S266A 変異体

研究成果報告(1)

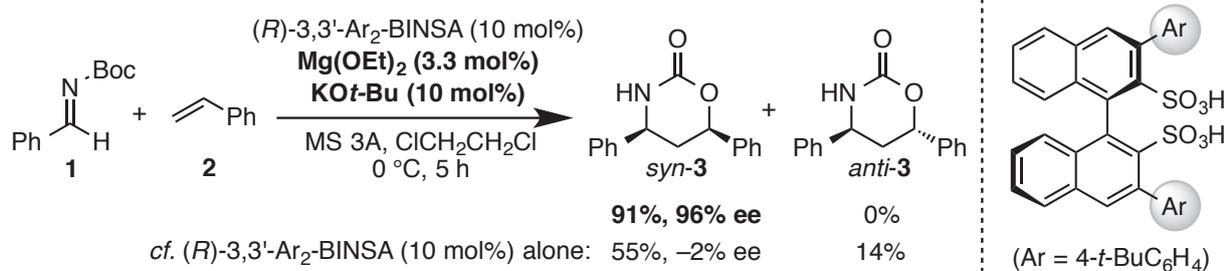
キラル 3,3'-ジアリールビナフチルジスルホン酸を用いる 高次機能ナノ超分子触媒の開発

VBL非常勤研究員 西川 圭祐

酸性プロトンを持つキラルビナフチル化合物は、キラル配位子やキラル有機分子触媒として優れた機能を発揮し、多くの不斉触媒反応で用いられている。一般的に、触媒におけるBrønsted酸性の強さは触媒活性を特徴づける大きな要因となる。既に、我々はカルボン酸、リン酸、リン酸イミドよりも遥かに酸性の強い官能基であるスルホン酸に着目し、その酸性度に見合った高い触媒活性が期待できるキラル1,1'-ビナフチル-2,2'-ジスルホン酸(BINSA)を開発済みである[1]。例えば、3,3'位が無置換のキラルBINSAとアキラルなアミンからなるキラルBINSAアンモニウム塩触媒を創製し、直截的不斉Mannich型反応、アザ-Friedel-Crafts反応、直截的不斉アミナル化反応を開発している[1-4]。そこで、今回、新たに合成法を確立したキラル3,3'- Ar_2 -BINSA[5-7]を用いて、3,3'位の置換基効果とスルホン酸本来の強い酸性度を活かした高次機能ナノ超分子触媒による新規不斉触媒反応の開発を行った。



キラル3,3'- Ar_2 -BINSAの強力なBrønsted酸性度を存分に発揮させるため、スチレンと*N*-Bocアルジミンの付加環化連続反応に着目した。環化中間体の*t*-Bu基の分解を促進するために、強酸が必要である。既にアキラルなBrønsted酸である HBF_4 を用いた反応が開発されていたが[8]、有機合成上重要な素子である光学活性 β -アミノアルコールの効率的製造につながる不斉触媒化の報告はなかった。実際に、まずキラル3,3'- Ar_2 -BINSA ($\text{Ar} = 4\text{-}t\text{-BuC}_6\text{H}_4$)を有機触媒として用いて、アルジミン1とスチレン2の付加環化連続反応を検討した(Scheme 1)。その結果、反応は進行したものの、生成物3のエナンチオ選択性は期待に反してわずか2% eeであった。一方、3,3'- Ar_2 -BINSA (10 mol%), $\text{KO}t\text{-Bu}$ (10 mol%), $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ (3.3 mol%)から調製した触媒を用いると、91%収率、96% eeで化合物3が得られた。興味深いことに、カリウム塩単独及びマグネシウム塩単独では、反応は進行するもののエナンチオ選択性は極めて低かった。創製したキラル3,3'- Ar_2 -BINSA:K:Mg触媒はクラスター構造が示唆されており、今後詳細な錯体構造や反応機構の解明を行ない、従来の不斉触媒では達成困難であった反応開発を可能にする革新的ナノ触媒機能を追求する。



Scheme 1 キラル 3,3'- Ar_2 -BINSAを用いるスチレンとアルジミンの不斉付加環化連続反応

参考文献

- [1] Hatano, M.; Maki, T.; Moriyama, K.; Arinobe, M.; Ishihara, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16858.
- [2] Hatano, M.; Sugiura, Y.; Ishihara, K. *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1311.
- [3] Hatano, M.; Sugiura, Y.; Akakura, M.; Ishihara, K. *Synlett* **2011**, 1247.
- [4] Hatano, M.; Ozaki, T.; Sugiura, Y.; Ishihara, K. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4986.
- [5] Hatano, M.; Ozaki, T.; Nishikawa, K.; Ishihara, K. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10405.
- [6] 波多野学, 西川圭祐, 石原一彰 *TCIメール* **2014**, No. 160, 2.
- [7] Hatano, M.; Ishihara, K. *Asian. J. Org. Chem.* **2014**, *3*, 352.
- [8] Uddin, N.; Ulicki, J. S.; Foersterling, F. H.; Hossain, M. M. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4353.

研究成果報告 (2)

Key Challenges in Performing Angular Resolved Photo-Emission Spectroscopy on 2D Organic Nano-Material

VBL Researcher **Karim Nissar Mohammad**

Angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES), measures the density of single particle excitations in the reciprocal space of a solid. It does simultaneous measurement of both energy and momentum of electrons in the solid. By resolving in energy-momentum space, ARPES gives the capability of imaging the electronic band structures of materials. By using ARPES I expected to access the intrinsic electronic structure inside Nickel Bis (dithiolene) nanosheet. Nickel Bis (dithiolene) nanosheet is an organic 2-D material developed by [1] since analysis of its electronic dynamics is still an undiscovered issue. But, before employing ARPES it seemed important to figure out the key challenges in performing ARPES for a 2-D organic material. In my research, I am planning to employ angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) measurements on Nickel Bis (dithiolene) nanosheet. Here, my objective is to find out the challenges to obtain ARPES data for a 2-D organic nano-material.

First we re-synthesized Nickel Bis (dithiolene) nanosheet as shown in Figure 1. In Figure 1 both horizontal and vertical domain was considered to be 100 μm to ensure

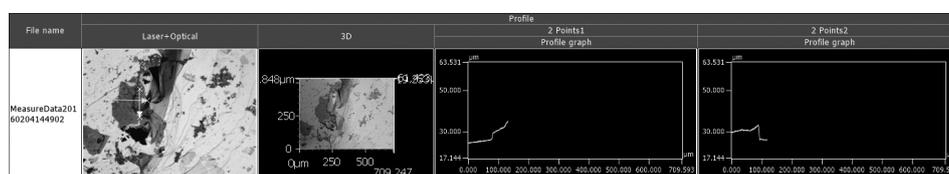


Figure 1. Domain and thickness profile of resynthesized Nickel Bis (Dithiolene)

its compatibility with the beamline used in ARPES from Spring-8. The thickness was found to be around 25 to 35 μm . Therefore, we attempted to perform ARPES but no dispersion observed after performing ARPES.

To find out the reason behind no dispersion state, Photoemission Spectroscopy was performed as shown in Figure 2 (a) and (b). The target of Figure 2(a) and 2(b) are different domains. In the case of Figure 2(a), due to the low electro-conductivity, the photoemission intensity was found quite low. Such a behavior is often seen when a sample is charged up. It seems this happened because the thickness of sample was too thick. Core level peaks of Ni and S were able to be observed for Sample of Figure 2(b) that seemed to have lower thickness. But the sample also seemed to have many grains in the spot size of the beam, which does harm to ARPES.

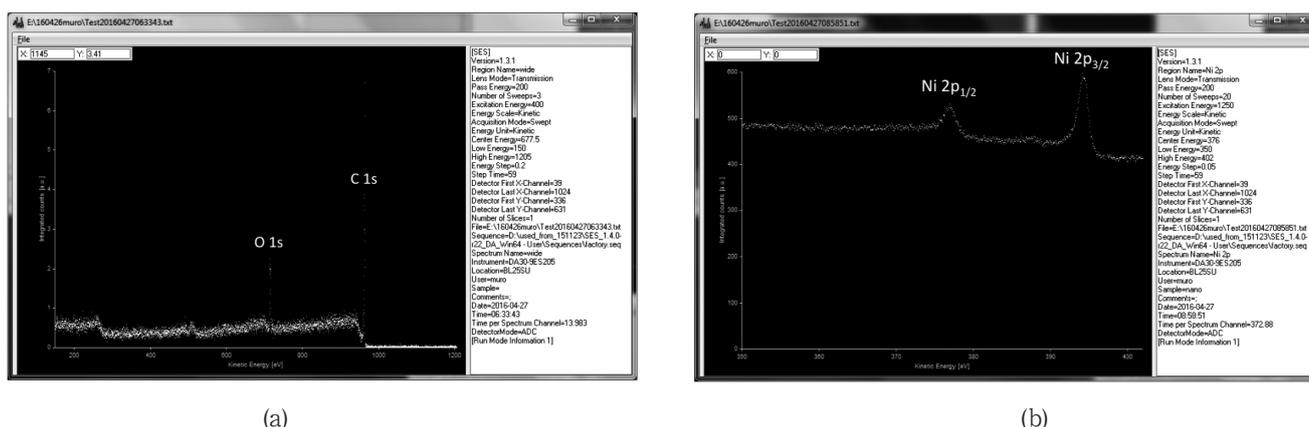


Figure 2 PES on two different domains [(a) top (b) bottom] of Nickel Bis (Dithiolene)

In conclusion, I can say that the key challenges to perform ARPES for 2d organic nano-materials are as follows.

- 1) Obtaining a thin sample with larger domain dimensions.
- 2) Obtaining a grain-free sample
- 3) Obtaining a sample with large electro-conductivity.

[1] T. Kambe, R. Sakamoto, K. Hoshiko, K. Takada, M. Miyachi, J.-H. Ryu, S. Sasaki, J. Kim, K. Nakazato, and M. Takata, “ π -Conjugated Nickel Bis (dithiolene) Complex Nanosheet,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 7, pp. 2462–2465, 2013.

研究成果報告(3)

チアジアゾールジオキシド化合物の合成、構造解析、物性測定

VBL非常勤研究員 珠玖 良昭

窒素および硫黄から成るヘテロ環の硫黄原子に酸素原子が二つ結合した1,2,5-チアジアゾール1,1-ジオキシド部位を有する化合物は、良好な電子受容性化合物である。我々は現在までに、配位能を有するチアジアゾールジオキシド化合物 tdapO_2 (図1左) が一電子還元することにより常温大気下においても安定なラジカル種を生成することから、この化合物の磁性研究を行ってきた [1]。この様な研究の中で、近年 **1** の骨格を有するチアジアゾールジオキシド化合物が固体での蛍光を示すことを見出したので、**1** やその類縁体の合成、構造解析および物性測定から蛍光特性の研究を進めた。

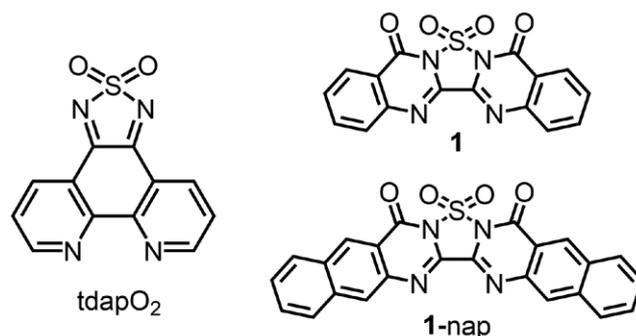


図1 tdapO_2 、**1** および **1-nap** の分子構造

図1に示した化合物 **1** は、1975年に合成の報告がなされた化合物

であるが [2]、今回我々は **1** が固体状態で蛍光を示すことを見出した。また、**1** の共役系を拡張した **1-nap** の合成も新規に行った。真空昇華法により分子 **1** および **1-nap** の単結晶作成に成功し、その結晶構造解析によって **1** および **1-nap** の結晶構造は π 相互作用による一次元スタック構造を

形成することが分かった。また、真空蒸着法により **1** および **1-nap** の薄膜の作成も行った。図2aに分子 **1** の結晶の発光スペクトルを示す。**1** は固体状態で、453 nmに発光極大を有する青色の発光を示し、その量子収率は $\Phi = 0.2$ と比較的良好的な固体発光を示すことが分かった。また、新規に合成を行った **1** の類縁体 (**1-nap**) の蛍光特性についても調べたところ (図2b)、その発行極大は526 nmと π 共役系の拡張による長波長シフトを示し、その量子収率は $\Phi = 0.3$

であった。今後、発光のメカニズムなど詳細に検討を行う。

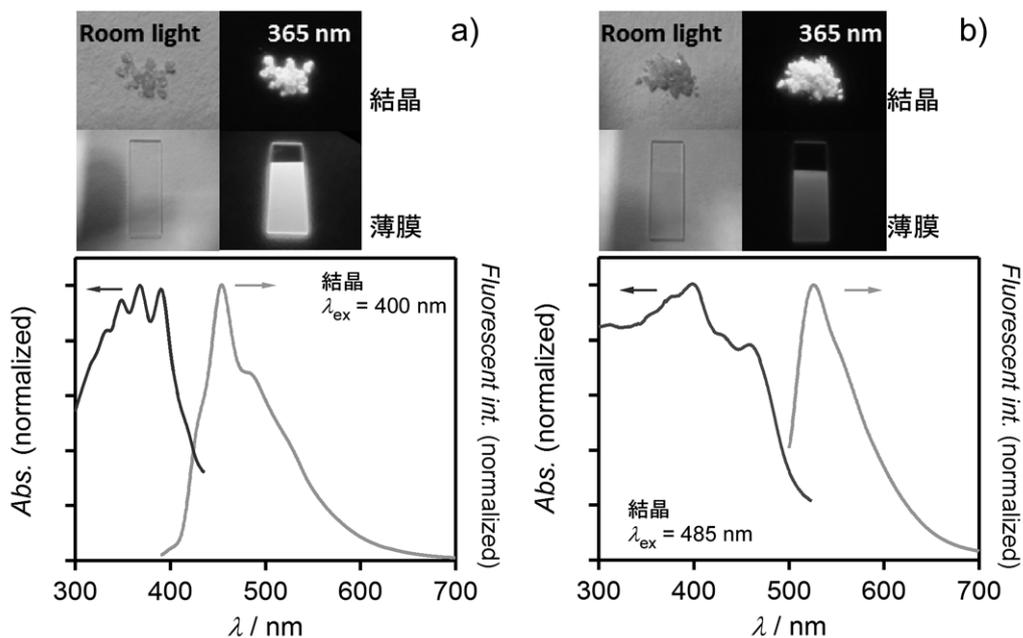


図2 **1** (a) および **1-nap** (b) の固体状態における蛍光特性

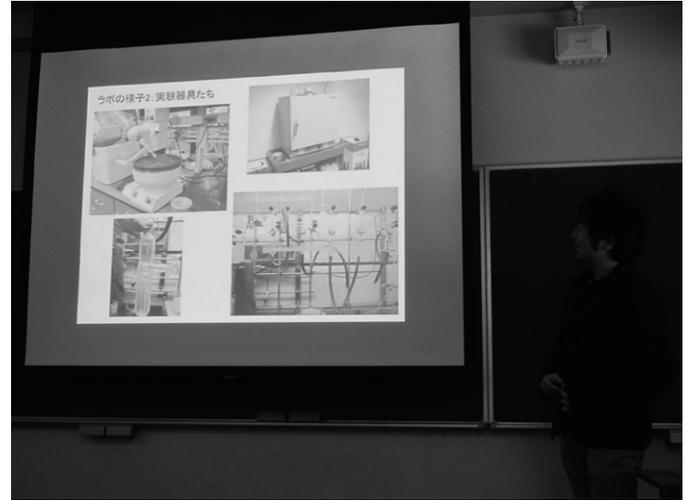
[1] a) Y. Shuku, R. Suizu, K. Awaga, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11859-11861. b) Y. Shuku, R. Suizu, A. Domingo, C. J. Calzado, V. Robert, K. Awaga, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 9921-9930. c) Y. Shuku, K. Awaga, *Molecules*, **2014**, 19, 609-640.

[2] R. Y. Wen, A. P. Komin, R. W. Street, M. Carmack, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 2743-2748.

平成 27 年度第 6 回 VBL セミナー報告

報告者：工学研究科化学・生物工学専攻 廣戸 聡

平成 28 年 3 月 4 日 (金) 11 時より約 1 時間、工学部 1 号館 141 講義室において、報告者自身による VBL 海外派遣の報告会が「外部刺激応答光機能性分子の合成および解析についての研究」という題目で開かれました。報告者は平成 27 年度 8 月から 2 月までアメリカのヴァージニア大学に派遣され、Cassandra L. Fraser 教授のもと、圧力応答性を示す有機色素の合成およびその物性評価、高分子化によるゲル化挙動の発現についての研究成果を報告されました。派遣先では高分子を用いた生体イメージング材料の応用展開を始めており、既存の色素を用いて細胞への親和性を高めた材料設計やそれに伴う自己組織化能の発現について紹介されました。それだけではなく、アメリカ人のみで構成される研究室の、研究時間の使い方の違いや、共同研究の展開の早さなどアメリカと日本の研究の仕方の違いについて紹介されました。また、派遣先でアメリカ人の学生に対する講義をさせてもらった経験談についても話され、参加者の興味を惹いていました。講演会には 19 名の参加者にお集りいただき、活気のあるセミナーとなりました。



高解像度走査型電子顕微鏡 利用講習会

S5200 (日立ハイテク) 利用講習会が 5 月 25 日と 26 日に分けて実施され 13 名が受講した。本装置は利用度が高く、講習会受講者のみ利用可能としている。



レーザーリソグラフィ利用 講習会

6 月 8 日に技術支援センターの齋藤氏が担当し 7 名が受講した。本装置も講習会を受講しなければ利用できない。ガラスマスクの作製の他、直描も可能で Si 基板の描画条件を HP にアップロードしている。



VBL 安全講習会

クリーンルーム利用者を対象に 6 月 3 日 (金) にベンチャーホールで開催した。参加者は 14 研究室 68 名で内訳は職員 5 名、研究員 9 名、後期課程 5 名、前期課程 16 名、学部生 33 名であった。講師を務めた技術支援センターの齋藤氏から薬品の使用法や管理・廃液の保管、クリーンドラフトの使い方などの説明があった。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。



名大祭参加報告

名大祭のラボレクチャー企画に参加し、期間中の 6 月 4 日 (土)、5 日 (日) の両日、VBL 見学会を行った。例年、高解像度走査型電子顕微鏡にて測定した様々なナノ構造体の観察像の紹介とクリーンルームに入室しての様々な装置の見学を行った。小学生から 60 代の方まで、20 人以上の参加者があった。



研究員紹介



My name is Raj Kumar Roy, coming from India. I received my master degree in Chemical Science from Indian Institute of Science, Bangalore in 2007. I achieved my Ph.D. degree in Polymer Chemistry from the same university in 2012. At present, I work as a postdoctoral researcher of Venture Business Laboratory in Nagoya University, collaborating with Prof. Eiji Yashima. Recently, my research focuses on the folding of a polymer chain into a higher order structure for asymmetric catalysis.

Roy Raj Kumar



私は、工学研究科 量子工学専攻の齋藤弥八教授のもとで、電子顕微鏡に搭載されている電子源について研究を行っています。一般に、電子源には六ホウ化ランタンやタンゲステンなどが用いられているが、我々は、多層カーボンナノチューブ (MWNT) 電子源について注目し研究を行っている。MWNT は従来の電子源に比べ、低真空度においても安定し、高い輝度を有しており、様々な応用が期待出来る電子源である。この MWNT 電子源を搭載した小型電子顕微鏡を作製し、性能評価を進めている。VBL 研究員として格好悪く無い様に、がんばって研究をやりたいです。

入田 賢



My name is Zheng Sun. I came from China. I achieved my master and doctor degrees in department of electrical engineering, Nagoya University. I work as a postdoctoral researcher of Venture Business Laboratory in Nagoya University from April 1st, 2016, collaborating with Prof. Hiroshi Amano. Recently, my research is focusing on GaN-based low energy loss power devices. With heteroepitaxial growth GaN on SiC substrate by metalorganic vapor phase epitaxy system, I am expecting to fabricate high power switch devices with low loss energy to contribute for the energy problem.

Zheng Sun



大阪大学の電気電子情報工学専攻にて、タンパク質結晶化技術の開発に取り組み学位を取得しました。その後は、京都大学と科学技術振興機構にて、太陽電池用シリコン単結晶の新規結晶成長技術の開発を行って来ました。現在は、未来材料・システム研究所の宇治原研究室にて、次世代パワーデバイス材料として期待されている SiC 結晶の大型化と低欠陥化に取り組んでいます。高品質な機能性材料を作製する技術確立することで、社会に貢献したいと考えています。よろしくお願ひします。

村井 良多



My name is Amalraj Frank Wilson, coming from India. I received my Doctorate Degree with the Research Center for Nano-Device and Systems from Nagoya Institute of Technology, Japan in 2014. My research focused on investigating the reliability issues of AlGaIn/GaN High Electron Mobility Transistors (HEMTs) on Si substrate. For a short period, I worked as an Assistant Professor at M.I.E.T Engineering College, TamilNadu, India. At present, I work as a Postdoctoral Researcher for Venture Business Laboratory in Nagoya University, working with Prof. Hori-Sekine Laboratory. Currently my research focuses on the low temperature growth of AlGaIn/GaN HEMTs on Si substrates using the Radical Enhanced Metal Organic Chemical Vapor Deposition (REMOCVD).

Amalraj Frank Wilson



My name is Satyananda KAR, coming from India. I received my master degree in physics from Utkal University, Bhubaneswar in 2004. I achieved my Ph.D. degree in experimental plasma physics from Institute for Plasma Research (IPR), Gandhinagar in 2011. At present, I work as a postdoctoral researcher of Venture Business Laboratory in Nagoya University, collaborating with Prof. Umehara's laboratory and Prof. Hori's Laboratory. Recently, my research focuses on the microwave excited plasmas and carbon based thin film deposition.

Satyananda KAR