

兵庫県立大学理学部

低温センターだより

第 16 号



2024 年 3 月

目次

1. あいさつ (巻頭言)	
低温センター長 水戸 毅	3
2. 研究ノート	
2-1 ポリフルオロビルディングブロックを活用した機能性 有機フッ素材料の開発研究	
吾郷 友宏	5
2-2 振動分光法を用いたタンパク質の構造機能解析	
久保 稔	
柳澤 幸子	13
3. 寒剤を用いた研究業績	19
3-1 電子物性学	20
3-2 電磁物性学	23
3-3 量子物性学	25
3-4 光物性学	27
3-5 機能性物質学Ⅱ	29
3-6 構造物性学	31
3-7 物質反応論Ⅱ	35

4.	地域への貢献・学外との連携	37
5.	寒剤利用状況	38
6.	令和4年，令和5年に行なった点検修理	39
7.	低温センター関係行事	41
8.	テクノから	43
9.	編集後記	44



あいさつ（巻頭言）

氏名 水戸 毅
所属 電磁物性学講座

2023 年度（令和 5 年度）4 月より低温センターのセンター長（任期 2 年）を務めております。1 年目は様ざまなトラブルに見舞われたところもありますが、センターの運営スタッフのご尽力とユーザーの皆さんのご協力を得て、無事に新しい年度を迎えることができそうです。この場を借りてお礼を申し上げます。この 1 年を振り返り、センターの運営状況などについてご報告いたします。

今年度の低温センターは、前年度末の 3 月で 5 年間低温センターの運営に尽くしてくださった事務嘱託員の三枝さんが一旦本学を離れられたため、山根悠先生（センター運営兼任、電子物性学講座）と、4 月に本学着任（同兼任、電磁物性学講座）となった藤井拓斗先生に主な運営を担っていただく体制でスタートしました。両先生ともに献身的にセンター運営に携わってくださり、ありがたいという気持ちと同時に頼もしさを感じた 1 年でした。10 月からは三枝さんが復職され、運営の陣営としては盤石の体制ができました。

2021 年（令和 3 年）3 月に納入されたヘリウム液化機は、この 7 月上旬までは順調に運転を続けておりましたが、その後研究棟から回収ラインに空気が混入するトラブルが発生し、3 月末に至るまでヘリウムガス純度が十分に上がらない状態が続いています。ヘリウム液化機には、高純度のヘリウムガスに再生する機能がありますが、いったん混入した不純ガスを取り除くのにこんなにも長い期間を要するのだと思い知らされました。相変わらず続いているヘリウム危機の影響でヘリウム単価が高騰している事情を背景にしてか、今年度の全ヘリウム使用量は前年度比で約 15%減と見込まれます。にもかかわらず、液化機の運転日数は昨年度と変わっていないのですが、これはヘリウムガス純度低下のために液化効率が下がっているためです。この件に関連して、以下二つのことについて書かせていただきます。

一つ目は、ガスバッグの更新事業についてです。今回のトラブル発生後に、山根先生、藤井先生、三枝さんがセンター内のリーク（ガス漏れ）チェックを行ってくださり、他に二つの漏れ箇所が発見されました。その内の一つが、回収された使用済みガスが一旦貯蔵されるガスバッグです。ヘリウム液化機に体力的な余裕がない現状を打開するには、他のガス純度を下げる要因をできるだけ取り

除くことが必要で、事務に相談をしたところ、運良く今年度予算でガスバッグ更新をしていただけることになりました(3月19日に更新工事が無事完了)。いつも迅速に対応してくださる総務課の水杉さんをはじめ、事務の方々に感謝いたします。

二つ目は、今回の空気混入トラブルに対処するために来ていただいた業者さんから得た情報についてです。先述の通り、本学でヘリウム液化機を更新したのは2021年3月。その後、世界的には急激なインフレや人件費の高騰が生じ、日本では急激な円安が進みました。その結果、ヘリウム液化機の事業費は2倍以上に高騰しているそうです。ある大学では、同様の事情のために液化機更新事業が棚上げ状態にあると聞きます。結果的に、本学の液化機更新事業は、阪神淡路大震災から25年が経って一区切りついたという機運の高まった時期(この頃から、少なくとも理学研究科では学内の大型予算措置が増えたように思います)と物価高・円安が始まった時期の間隙を縫って実現したということになります。もし更新が1年遅れていれば、更新事業を実現できなかった可能性が高く、今さらながら私達の運の良さに胸をなでおろしました。しかし同時に、更新から10年後、次回の更新を考えなくてはならない時には、これまでの経済的観念では立ち行かないことも意味します。こうした状況に、私達はどうか対処していったら良いのでしょうか。

月並みではありますが、まず、30年間はたらし続けてくれた初代液化機と同様、現有液化機を大切に使い続け、少しでもその機器寿命を長持ちさせたいと思います。最近、別のある大学においてコンプレッサーの故障のために数か月に渡って液化運転ができない状態に陥ったという惨事を聞きました。思いがけないトラブルだったのだと想像しますが、そうしたリスクをできるだけ低減するため、機器の保守など日頃からセンターの管理に気を付けていきたいと思います。そのためには、山根先生、藤井先生のような専門性の高い責任教員と、三枝さんのように低温センターに常駐してセンター機器の様子を監視してくださるスタッフの存在は欠かせません。加えて、次の更新時期までに、教育と研究における液化機の役割についても一度よく考えておくことが肝心だと思います。その結果、やはり液化機更新が必要と判断される場合に備えて、今からその更新事業の価値を高める努力をすることが必要でしょう。

最後になりましたが、電子物性学講座の住山昭彦先生が今年度をもってご退職されます。播磨理学キャンパスにおける低温センターの生みの親で電子物性学講座初代教授の小田祺景先生に引き続き、住山先生には低温センター運営に多大なる貢献をしていただきました。後を継ぐ者として、先生のこれまでのご尽力に感謝の意を表しますとともに、先生方から引き継いだ低温センターをこれからも安定して運営していくという決意をここに新たにしたいと思います。

ポリフルオロビルディングブロックを活用した機能性有機フッ素材料の開発研究

1. 有機フッ素化合物の特徴^{1,2}

ハロゲン元素のうち、塩素、臭素、ヨウ素は人工・天然を問わず多種多様な有機化合物に含まれており、これらのハロゲン化合物の性質や反応は学部の有機化学でも詳説されている。一方、フッ素を含む有機化合物となると状況はがらりと変わる。学部・大学院を問わず一般の有機化学の講義で有機フッ素化合物に触れることは皆無に近く、フッ素化学の研究室に配属されでもない限り、有機フッ素化合物の性質を詳しく学ぶことは少ない。フッ素は天然には蛍石や氷晶石などの無機物として産出するのがほとんどで、天然有機フッ素化合物はフルオロ酢酸など 30 例程度にとどまっており、ほぼ全ての有機フッ素化合物は人工合成されたものである。近年話題となっている PFAS (polyfluorinated alkyl substances) と総称されるペルフルオロアルキル基 (perfluoroalkyl, R_F 基と略される) を有する化合物群も、界面活性剤や潤滑剤、離型剤などの工業目的で開発された有機フッ素化合物である。

フッ素は電気陰性度が全元素中最大であると共に原子半径が水素に次いで小さいため、有機化合物にフッ素を導入しても分子のサイズや形状への影響はわずかであるが、安定性や反応性、電気物性などの性質は大きく変化する。C-F 結合は C-H 結合よりも強いいため、有機化合物に多数存在する C-H 結合を C-F 結合に置換することで、化学的安定性や耐熱性などの向上が可能である。フッ素の電気陰性度から C-F 結合は分極率が小さく、このことが有機フッ素化合物の小さい分子間力の原因となっており、非粘着性、低摩擦性、撥水撥油性といった特徴につながる。C-F 結合の分極率の小ささは、有機フッ素化合物の低誘電特性や高い光透過性、低屈折特性の原因ともなっている。こうした性質から、有機フッ素化合物は家庭用調理器具、自動車、半導体など幅広い分野で応用されてきた。1938 年に DuPont 社がポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を開発して以来、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE) やポリフッ化ビニル (PVF)、ポリニフッ化ビニリデン (PVDF) といった様々なフルオロポリマーが開発されている。小分子化合物についても C-F 結合の強さとフッ素原子の小ささを活かして、医薬品や農薬化合物へのフッ素導入による活性向上や、フッ素の電気陰性度を活用した有機トランジスターや有機太陽電池用の n 型有機半導体分子の開発が盛んに行われている。詳しくは日本フッ素化学会の WEB サイト (<http://sfcj.jp/>) や参考文献 1、2 を参照されたい。

筆者は 2016 年度に茨城大学工学部生体分子機能工学科 (現: 物質科学工学科) に着任して以来、有機フッ素化学がご専門の久保田俊夫先生 (2020 年逝去)、高分子化学がご専

門の福元博基先生と有機フッ素材料の開発に取り組んでおり、フロン類に代表されるポリフルオロ化合物をビルディングブロックとしたフルオロポリマー合成を検討している。

2. 有機フッ素化合物の NMR 測定

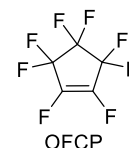
有機フッ素化合物の研究では、 ^1H , ^{19}F , ^{13}C などの核種を対象とした核磁気共鳴 (nuclear magnetic resonance, NMR) 法による構造解析を日常的に行うため、NMR 装置に必須の液体ヘリウム供給をご担当いただいている低温センター無くして研究推進は不可能である。近年の世界的なヘリウム不足に起因し超伝導 NMR 装置の維持が難しくなっており、ヘリウム回収再液化系を備えていない研究機関では、液体ヘリウムの供給困難から NMR 装置が停止されてしまい関連した研究が事実上ストップする事例が出ている。強力な永久磁石を用いた卓上 NMR と呼ばれる装置も徐々に広まってはいるが、超伝導マグネットを用いた NMR 装置に比して磁場強度が 1/10 程度のため感度や分解能の点で最先端研究に求められるレベルに全く達していない。高温超伝導体を用いた NMR 装置も研究開発が盛んであるが、筆者のような有機化学の実験研究者が扱えるようになるにはもうしばらくかかりそうである。低温センターのおかげで高磁場 NMR 装置の長期的維持が可能であるのは、本キャンパスの分子科学研究拠点として大きな優位性である。

筆者の研究対象であるポリフルオロ化合物の場合、 ^{19}F が有力な NMR 活性核種であるため、 ^{19}F NMR で豊富な構造情報を得ることができる。 ^{19}F は ^1H と同様にスピン 1/2 であり、天然存在比が 100%、磁気回転比も ^1H に近いことから、 ^1H に次ぐ高い NMR 感度を有する核種である (相対感度: ^1H 1.00, ^{19}F 0.83, ^{13}C 0.0002)。 ^1H NMR と違い重溶媒を必須としないことも ^{19}F NMR の強みであり、反応溶液をそのまま測定することも可能である (^{31}P NMR なども同様)。一方、有機フッ素化合物の ^1H , ^{13}C NMR では、これらの核種が分子内の ^{19}F とカップリングすることが NMR 解析でしばしば問題となる。 ^{13}C NMR を測定する際は、分子内に存在する ^1H とのカップリングを広帯域 ^1H デカップラーによって消去することでシグナルを単純化できる (同時に ^{13}C の感度も向上)。しかし ^{19}F と他の核種のカップリングを消去する機能は一般の NMR 装置には備わっていないため、有機フッ素化合物の ^{13}C (および他の核種の) NMR を測定すると ^{13}C - ^{19}F カップリングした多重線のシグナルが観測される。このことは特にポリフルオロ化合物では致命的な問題となる。すなわち ^{13}C NMR シグナルが分子内の ^{19}F とのカップリングによって極めて複雑に分裂し、同時にシグナルの強度が低下するため、ほとんどのケースで実質的に解析不可能なスペクトルとなる。実際にポリフルオロ化合物の文献では「 ^{13}C NMR シグナルは ^{19}F とのカップリングで複雑に分裂し測定・解析困難」と記載され化学シフトなどの NMR 情報が提示されていないことが多い。一方、本研究科の JEOL 製 ECZ-600R NMR 分光計は ^1H , ^{19}F , ^{13}C 核種の三重共鳴が可能な JEOL ROYAL プローブを備えており、高度にフッ素化された有機化合物についての高分解能 ^{13}C NMR 測定ができる。三重共鳴測定は ^1H - ^{19}F - ^{13}C の組み合わせに限ったものではなく、 ^{31}P など他の低周波核種を組み合わせた測定も可能だが、有機化合物の炭素骨格の解析に関わる

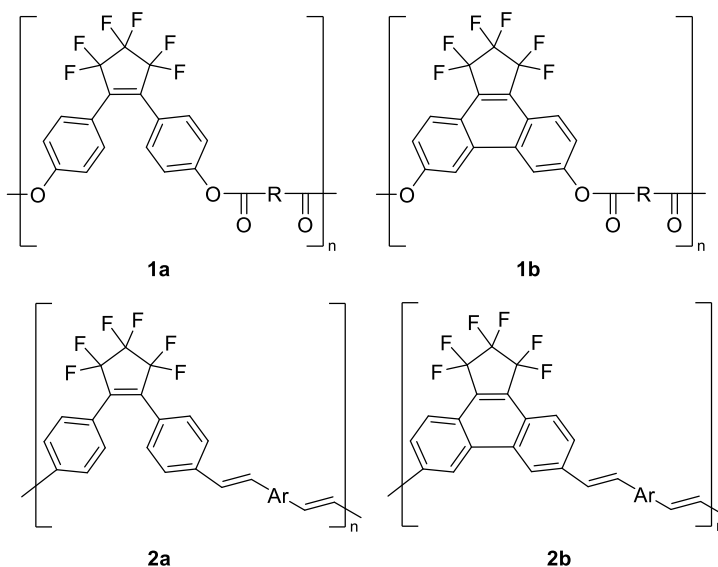
^1H - ^{19}F - ^{13}C 三重共鳴法が筆者の分野では最も重要かつ魅力的である。以下に述べる研究事例で、 ^1H - ^{19}F - ^{13}C 三重共鳴によるポリフルオロ化合物の高分解能 ^{13}C NMR 測定の実例も紹介する。

3. 1,2,2,3,3,4,4,5-オクタフルオロシクロペンテン (OFCP) をペルフルオロビルディングブロックとしたフルオロポリマーの合成

OFCP は半導体製造用ドライエッチング剤として開発された環状ペルフルオロアルケンであり、ビニル位 C-F 結合が付加脱離型の求核置換反応に活性であるため、二重結合上に種々の置換基を導入できる。OFCP の有機化学への利用例としてはフォトクロミズム特性を持つジエニルエテン類の合成が挙げられるが³、高分子分野への利用は Smith らのビスフェノール類との縮合重合による耐熱性ポリマーなど少数の例に限られている⁴。共同研究者の福元教授らは、OFCP から得られるジアリールエテンの酸化的光環化反応 (Mallory 反応) によってアリーレン部位をフェナントレン構造に縮環することで、ペルフルオロプロピレン骨格を持つフェナントレン誘導体を合成し共役ポリマーへ展開していた⁵。



この結果を基に、筆者らはジアリールエテンまたはフェナントレン構造を繰り返し単位に持つポリエステル **1**⁶ およびポリ (アリーレンビニレン) **2**⁷ を合成した。アリーレン部位をジアリールエテン型 (**1a,2a**) からフェナントレン型 (**1b,2b**) に変化させることで、ポリマーの溶解性や耐熱性が変化するとともに共役系の拡張に起因して吸収・発光が長波長化することを明らかにした。こ



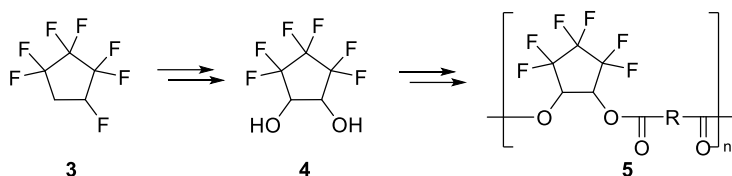
これらのポリマーはフルオロポリマーと芳香族ポリマー両方の性質を受け継ぐ形で、高い耐熱性、ガラス転移点を示し、耐熱性樹脂としての特性を有することが分かった。OFCP を原料としたフルオロポリマーに関しては文献 1 も参照されたい。

4. ハイドロフルオロカーボンフロン (HFC) を原料としたフルオロポリマーの合成

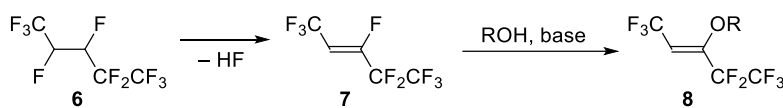
フロン類は洗浄剤や冷媒を始め多種多様な方面で利用されているポリフルオロ化合物 (またはペルフルオロ化合物) であるが、利用後は大気放出や焼却によって無機フッ化物まで分解されているのが殆どで、大量のエネルギーを消費して合成された化学物質の処理方

法として好ましいものではない。近年では PFAS 類を始めとした有機フッ素化合物の環境負荷も問題となっており、フロン類の再資源化は重要なテーマである。再資源化法としてはロータリーキルン焼却や電気分解による蛍石などの無機フッ化物への分解が一般的であるが、エネルギー効率の観点からすると有機フッ素化合物を有機物のまま他の材料へ変換できるのは好ましいことである。ただしアクセス可能な有機材料の構造が極度に限定されるので、真っ新たなフッ素資源に戻せる完全分解法の方が一般性の点では圧倒的に優れる⁸。

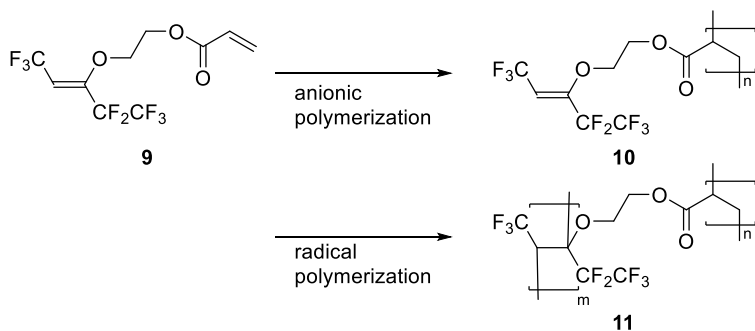
筆者は有機合成化学の視点からのフロン類再資源化法としてフルオロポリマーなどのビルディングブロックとしての活用を検討しており、先述した OFCP 等のペルフルオロカーボン (FC) 類に加え、部分フッ素化炭化水素であるハイドロフルオロカーボン (HFC) の変換も検討している。HFC は C-H 部位での反応性が高く容易に分解するため、環境適合性代替フロンとして利用されている。筆者は精密洗浄剤として利用されている 1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシクロペンタン **3** (ゼオローラ®H として日本ゼオンから販売) から短工程でシクロペンタン-1,2-ジオール **4** を合成し、このものを重合して耐熱性と可視光透明性を有するポリフルオロエステル **5** を得た⁹。植物由来モノマーとの共重合化でバイオベースポリエステルへの展開も検討中である。



やはり精密洗浄剤である 2*H*,3*H*-デカフルオロペンタン **6** (バートレル™ XF としてケマーズより販売) から脱 HF 反応によってフルオロアルケン **7** を合成し、引き続いてビニル位 C-F 結合の求核置換反応によって官能基を導入したポリフルオロアルキ



ルアルケン **8** を得た¹⁰。ポリフルオロアルキルアルケンはフッ素原子の立体障害と電子求引性のためカチオン重合やアニオン重合は起きにくい一方、ラジカル重合性は有するため、導入する重合性官能基を上手く選ぶことでポリフルオロアルキルアルケン部位の重合と導入した重合性官能基の重合を独立に行うことが可能である (orthogonal polymerization)。アニオン重合性のアクリレート部位を導入したアルケン **9** のアニオン重合では、アクリレート部位での重合のみが進行しポリアクリレート **10** が得られた。ポリマー **10** にラジカル開始剤を添加しキャスト成膜した状態で加熱すると、ポリフルオロアルキルアルケン部位のラジカル重合が進行し、耐熱性と透明性を持つ不溶性ポリマー **11** が得られた。ポリマー **11** の構造は、固体 CP-MAS ¹³C NMR 法で決定した (CP-MAS: cross polarization-magic angle spinning)。

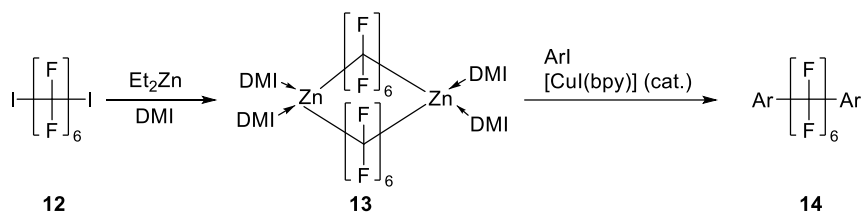


5. ペルフルオロアルキレン構造を持つフルオロポリマーの合成

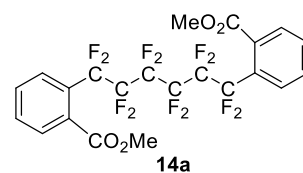
ペルフルオロアルキレン基 $(-\text{CF}_2)_n-$ は PTFE の部分構造を切り出したもので、様々なフルオロポリマーに見られる骨格である。筆者は茨城大在籍時から東ソー・ファインケム株式会社との共同研究で、ペルフルオロアルキレン基を持つ有機フッ素化合物の合成や機能評価を行っている¹¹。一例として、ポリスチレンの側鎖ベンゼン環へ環状 $(\text{CF}_2)_4$ -ユニットを導入すると、熱分解温度とガラス転移温度が 100°C 以上上昇することを見出している¹²。 R_F 基を導入した耐熱性ポリスチレン誘導体が以前に報告されているが、耐熱性向上の効果は環状 $(\text{CF}_2)_4$ -ユニットが優れている。また $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ ($n=4,6$) と I-Ar-I モノマーの溝呂木—Heck 重合で、5%重量損失温度 ($T_{d5\%}$) が 400°C 以上に達する耐熱性共重合体を得ている¹³。

本学着任後、ペルフルオロアルキレン構造の芳香族ポリマーの主鎖構造への導入法開発に着手した。芳香族ポリマーの主鎖にペルフルオロアルキレン構造を組み込むことで、フルオロポリマー由来の耐熱性や撥水撥油性、低誘電率特性などの物性を付与でき、燃料電池用イオン交換膜を始めとした応用が見込まれる。ペルフルオロアルキレンと芳香族ユニットのカップリング法として化学量論量の銅粉末や Ni(0) 錯体を用いる Ullmann カップリング型反応が知られていたが、高価な貴金属が大量に必要であり、加えて反応の後処理も煩雑なため大スケールでの実施が難しい。そこで4年生の馬場智也君の卒業研究として、ペルフルオロアルキレンと芳香族ユニットのカップリングの触媒化を検討してもらった。東京大学の内山先生が R_F 亜鉛反応剤とハロアレーンの銅触媒カップリングを報告しておられた¹⁴。内山先生の条件を出発点にカップリング反応の条件探索を行った結果、2,2'-ビピリジンなどの二座配位子と CuI との錯体を触媒とすることで、I $(\text{CF}_2)_6$ -I (**12**) から調製した有機亜鉛反応剤 [(DMI) $_2$ Zn $\{(\text{CF}_2)_6\}_2$ Zn(DMI) $_2$] (DMI = *N,N'*-dimethylimidazolidinone) (**13**) とヨードアレーン (ArI) とのカップリングが良好に進行し、ジアリール化生成物 Ar $(\text{CF}_2)_6$ -Ar **14** が中程度の収率で得られることを見出した¹⁵。今後、本触媒反応を用いた重合やポリマー側鎖の修飾、クロスリンク反応への展

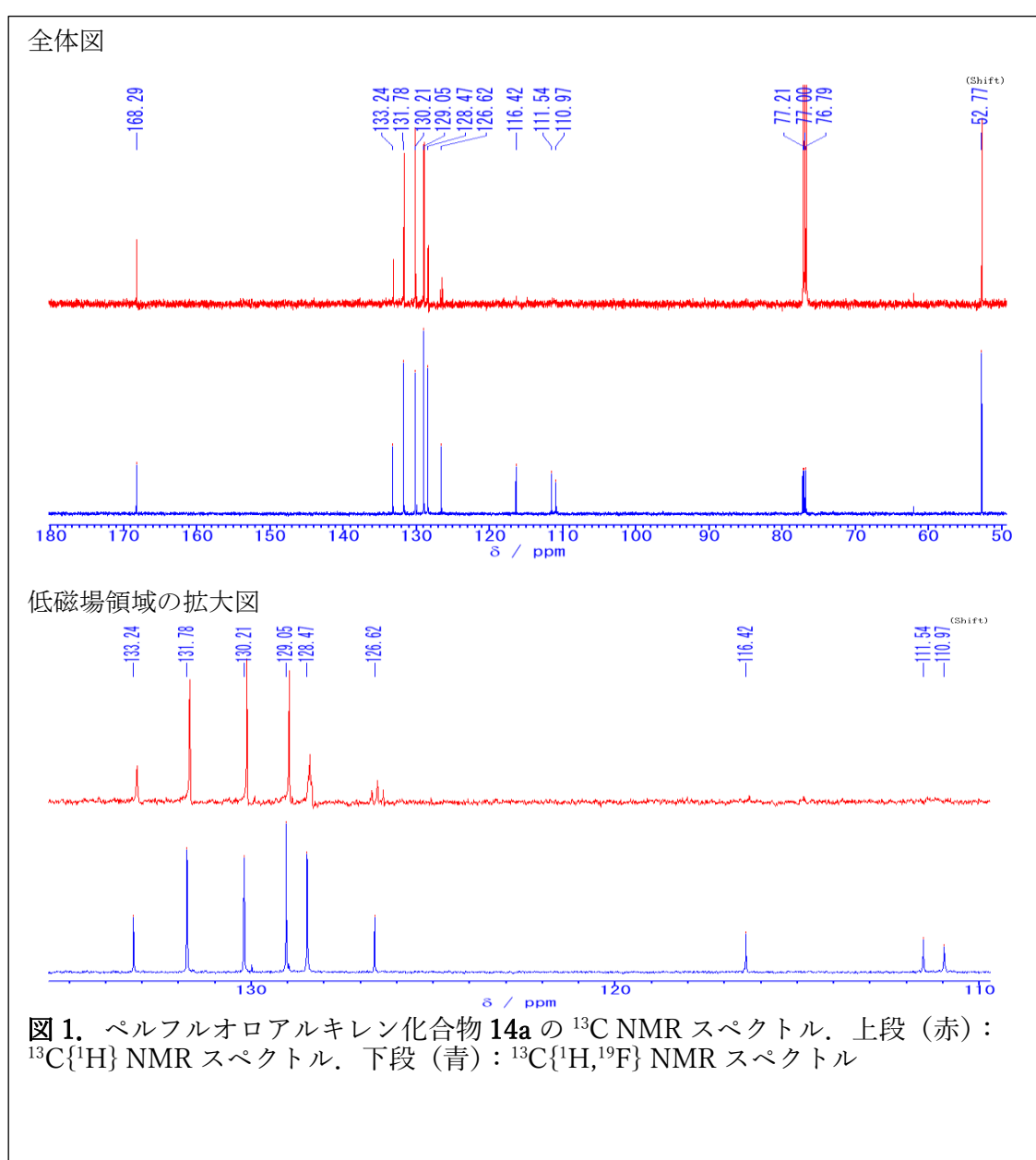
開を検討する。さて最後に ^1H - ^{19}F - ^{13}C 三重共鳴法を用いた ^{13}C NMR 測定



結果についてお示しする。測定対象としたのはジアリール化生成物 **14a** (Ar = 2-(MeO $_2$ C)C $_6$ H $_4$) であり、約 10 mg の **14a** を 0.5 mL の重クロロホルムに溶解したものを試料とした。図 1 に ^1H - ^{19}F - ^{13}C 三重共鳴で測定した $^{13}\text{C}\{^1\text{H},^{19}\text{F}\}$ NMR スペクトル (下段、青) と、比較のために通常の ^1H デカップルモードで測定した $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトル (上段、赤) を示す。三重共鳴法で測定すると $(\text{CF}_2)_6$ -部位に由来するシグナルが 110.97, 111.54, 116.42



ppm に見られるが、通常の ^{13}C NMR スペクトルには明確なシグナルが無い。多数の ^{19}F 核とのカップリングによってシグナルが複雑化し、ベースラインに埋もれるまで S/N 比が低下してしまっている。また 126.42, 128.47 ppm のシグナルは $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルでは $-\text{CF}_2$ -部位の ^{19}F とのカップリングで三重線となっているが、三重共鳴測定では ^{19}F とのカップリングが消えて一重線となっている。このように三重共鳴測定によって ^{13}C NMR シグナルの単純化に加え観測困難なシグナルを検出できる。 ^1H - ^{19}F - ^{13}C のスピン間の相関解析も可能であり、フルオロポリマーを始めとした複雑な有機フッ素化合物の構造解析に強力なツールとなる。



6. 謝辞

本稿の執筆にあたり、低温センターだより第13号(2020年)の杉村先生、藤田先生、下垣先生のご寄稿「不斉合成反応の開発」が大変参考になった。有機化学・高分子化学分野におけるNMR測定の重要性や理学研究科のNMR測定装置については杉村先生らの記事に詳細な説明がある。 ^1H - ^{19}F - ^{13}C 三重共鳴測定は岡山大学大学院自然科学研究科の押木俊之先生にご教示いただいたものであり、押木先生には有機フッ素化合物を始めとした有機典型元素化合物の構造解析でご協力を頂いている¹⁶。京都大学化学研究所の時任先生、水畑先生は化合物の構造解析でお世話になっている。茨城大学の福元先生とは有機フッ素化学に関する共同研究を継続している。久保田先生からは有機フッ素化学を1から教えて頂いた。京都工芸繊維大学の今野先生・山田先生、東京農工大学の山崎先生(現 名誉教授)・川崎先生をはじめとしたフッ素化学会の先生方には多方面でご指導ご鞭撻を頂いている。

参考文献

1. フッ素の特性が織りなす分子変換・材料化学、CSJカレントレビュー47、日本化学会編、化学同人(2024)。
2. (a) フッ素化学入門 先端テクノロジーに果すフッ素化学の役割、日本学術振興会・フッ素化学第155委員会編、三共出版(2004)；フッ素化学入門2010 基礎と応用の最前線、日本学術振興会フッ素化学第155委員会編、三共出版(2010)。
3. M. Irie, *Chem. Rev.* **100**, 1685 (2000).
4. J.-M. Cracowski, B. Sharma, D. K. Brown, K. Christensen, B. R. Lund, D. W. Smith, Jr., *Macromolecules*, **45**, 766 (2012).
5. H. Fukumoto, M. Ando, T. Shiota, H. Izumiya, T. Kubota, *Macromolecules*, **50**, 865 (2017).
6. S. Kataoka, H. Fukumoto, T. Kawasaki-Takasuka, T. Yamazaki, K. Nishimura, T. Agou, T. Kubota, *J. Fluorine Chem.*, **218**, 84 (2019).
7. H. Fukumoto, K. Shiitsuka, K. Yamada, S. Yamada, T. Konno, T. Kubota, T. Agou, *Polym. Int.*, **71**, 117 (2022).
8. B. Ameduri, H. Hori, *Chem. Soc. Rev.*, **52**, 4208 (2023).
9. T. Agou, R. Ohata, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, H. Fukumoto, T. Kubota, *J. Fluorine Chem.*, **210**, 78 (2018).
10. T. Agou, D. Aso, S. Kataoka, R. Tuchimochi, H. Fukumoto, T. Yamazaki, T. Kawasaki-Takasuka, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, T. Kubota, *J. Fluorine Chem.*, **213**, 74 (2018).
11. (a) T. Shirai, H. Fukumoto, T. Kubota, T. Agou, *Polymer*, **217**, 123478 (2021). (b) T. Shirai, S. Yamauchi, H. Kikuchi, H. Fukumoto, H. Tsukada, T. Agou, *Appl. Surf. Sci.*, **577**, 151959 (2022). (c) T. Agou, S. Saruwatari, T. Shirai, T. Kumon, S. Yamada, T. Konno, Y. Mizuhata, N.

- Tokitoh, Y. Sei, H. Fukumoto, T. Kubota, *J. Fluorine Chem.*, **234**, 109512 (2020).
12. T. Hisa, Y. Kanno, T. Shirai, T. Oshiki, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, H. Fukumoto, T. Agou, *Polymer*, **265**, 125588 (2023).
 13. H. Tsukada, T. Hisa, T. Shirai, T. Oshiki, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, H. Fukumoto, T. Agou, *J. Fluorine Chem.*, **261-262**, 110033 (2022).
 14. H. Kato, K. Hirano, D. Kuraichi, N. Toriumi, M. Uchiyama, *Chem. Eur. J.*, **21**, 3895 (2015).
 15. 吾郷友宏、馬場智也、井上大輔、パーフルオロアルキレン基を有する芳香族化合物の製造方法、兵庫県立大学、東ソー・ファインケム株式会社、特願 2023-216689、2023年12月22日出願。
 16. T. Agou, S. Hayama, N. Takano, S. Yamada, T. Konno, T. Oshiki, H. Komatsuzaki, H. Fukumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press. DOI: 10.1093/bulcsj/uoae014.

振動分光法を用いたタンパク質の構造機能解析

1. はじめに

生体物質構造学 II 分野では、振動分光法を用いてタンパク質の機能発現機構を研究している。我々は振動分光測定における検出器の冷却、測定試料の温度コントロールや急速凍結等で液体窒素を使用している。日頃から液体窒素の供給で低温センターには大変お世話になっており、まずは低温センターの維持管理をされている関係各位に深く感謝を記したい。以下、当分野の最近の振動分光研究を紹介する。

2. タンパク質の振動分光解析

赤外分光法やラマン分光法といった振動分光法は、分子の振動を観測する分析化学の手法である。我々はこの手法を構造生物学に適用している。具体的には、Asp、Glu、Trp、Tyr、Cys などの側鎖、ATP のリン酸基、種々のリガンドや補因子（ヘム、レチナール、フラビンなど）の振動モードを「局所プローブ」にして、タンパク質機能部位の化学構造変化（プロトン化、リン酸化、S-S 結合形成）や周囲環境変化（水素結合形成、親水性・疎水性変化）を解析している（図 1）。著者らはかつてこのような話を聞いたことがある。「X 線結晶解析は、薄暗い部屋でタンパク質を眺めるようなものである。一方、振動分光法は、懐中電灯をもって見たい箇所を詳しく照らすようなものである。」例えば、触媒残基のプロトン化状態を知りたい場合、あるいは電子密度だけでは物質同定しかねる場合など、局所に踏み込んだ解析が必要な場面は振動分光法の出番である。

基本的に、赤外分光法は極性結合箇所（O-H、C-O-C、C=O 等）を観たい場合に用いられ、ラマン分光法は無極性結合箇所（C-C、C=C 等）を観たい場合によく用いられる。また、ラマン分光法には入射光の波長を分子の電子吸収帯に一致させると信号強度が著しく増大する効果（共鳴ラマン効果）があるため、これを利用して発色団の選択的観測がよくなされる。本稿でもチトクロム *c* 酸化酵素のヘムやチロシナーゼの銅中心の選択的観測に共鳴ラマン効果が用いられている。

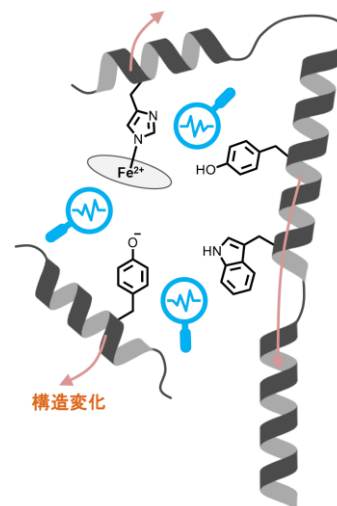


図 1. タンパク質の振動分光解析.

3. 一酸化窒素還元酵素の赤外分光研究

赤外分光法で得られる化学構造情報は、X線結晶解析が与える原子位置情報と相補的な関係にあるため、近年、赤外分光法とX線結晶解析を組み合わせた統合的解析の期待が高まっている。そこで我々は、SACLAを用いた時間分解X線結晶解析と時間分解赤外分光の統合研究を実施すべく、タンパク質微結晶を測定できる時間分解赤外分光装置を開発した。我々が開発した微結晶測定用のポンプ・プローブ時間分解測定装置を図2(a)に示す。FTIR顕微鏡の対物鏡(カセグレン鏡)にプリズムミラーを設置することで、微結晶に励起光を導いた。微結晶は多数の微小ウェルをもつセルに封入した。一つ一つのウェルには複数の微結晶が入るため、それらのアンサンブルのスペクトルを取得することになる。一つ一つのウェル毎にラピッドスキャン測定を行い、最後に多数のウェルのデータを平均する。時間分解能は8 msである。ところで一つ一つのウェルを順番に測定することは、試料を順次交換していることを意味する。従って、予め試料にケージド基質(光照射により基質を放出する化合物)を添加しておけば、酵素反応を観測することも可能である。

酵素反応追跡の可能性は、一酸化窒素還元酵素(P450nor)微結晶を測定することで実証した¹⁾。P450norは、地球上の窒素循環において一酸化窒素NOを亜酸化窒素N₂Oに変換する脱窒カビの酵素である($2\text{NO} + \text{NADH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{NAD}^+ + \text{H}_2\text{O}$)。P450norの酵素反応の肝は、ヘム活性中心での活性窒素種の生成にある。そこで我々はNO活性中間体の捕捉とその化学状態の決定を目指した。ケージドNOを使用してNO活性中間体のN-O伸縮振動バンドを観測したスペクトルを図2(b)に示す。¹⁴Nと¹⁵Nの同位体差スペクトルを解析することで、N-O伸縮振動バンドを同定した。NO伸縮振動数は1298 cm⁻¹であった。このN-O伸縮振動数は、活性窒素種がニトロキシルラジカルアニオン(Fe³⁺-NHO^{•-})であることを示している。我々はさらに細胞制御学II分野との共同研究により、NO活性中間体の構造を1.8 Å分解能で決定し、計算化学も併用しながら、NO活性中間体は2分子目のNOとラジカル-ラジカルカップリングを介してN-N結合を形成することを明らかにした。分光と構造のデータを併せることで、30年謎とされてきたN₂O産生機構が決定した。

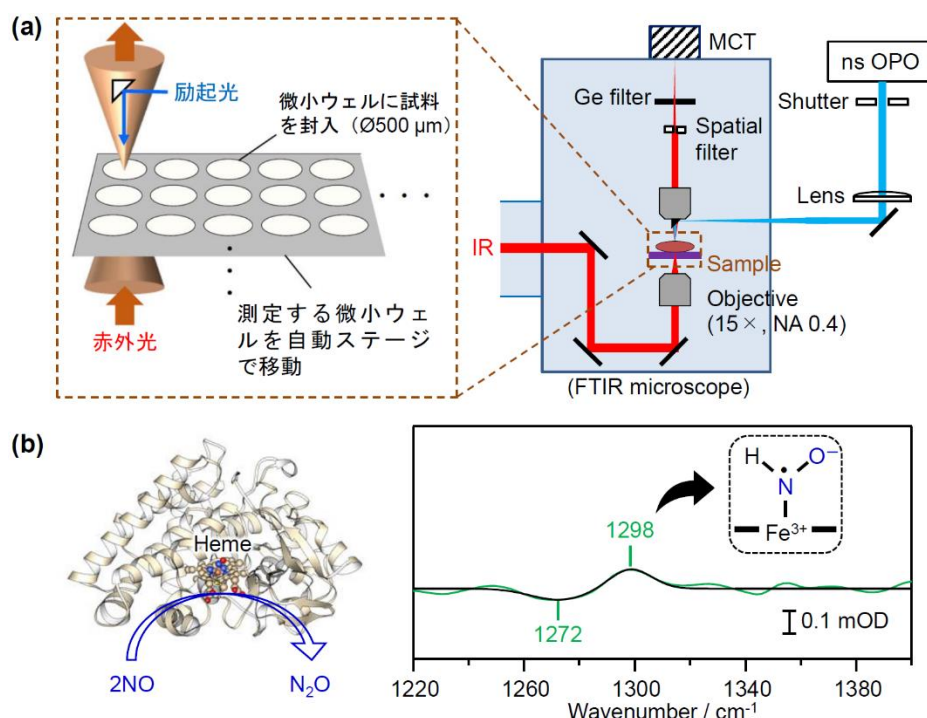


図 2. P450nor の赤外分光研究. (a) 顕微赤外分光装置のスキーム. (b) P450nor の構造と NO 活性中間体を捉えた赤外吸収差スペクトル. ¹⁴N と ¹⁵N の同位体差スペクトルを表示.

4. チトクロム *c* 酸化酵素活性増強因子の共鳴ラマン分光研究

チトクロム *c* 酸化酵素 (CcO) はミトコンドリア呼吸鎖の末端にあるヘム酵素で、チトクロム *c* (Cyt. *c*) から受け取った電子を使って酸素を水にまで還元するとともに、その反応と共役してプロトンをポンプする膜タンパク質である (図 3 (a))。生じたプロトン濃度勾配は ATP 合成に利用される。そのため CcO の機能低下はエネルギー産生というミトコンドリア機能の低下に直結し、難病指定されているミトコンドリア病の一因と言われている。CcO の活性増強因子はその治療薬候補として研究が盛んに行われているが、近年、低酸素ストレス下で CcO の活性を増強する 12 kDa の低分子膜タンパク質が発見された。Higd1a (*hypoxia inducible domain family, member 1A*) と名付けられたそのタンパク質は、CcO に直接結合してアロステリックに活性を増強する。我々は Higd1a の作用機序解明を目指して、Higd1a が CcO のヘム近傍に誘起する構造変化を、ヘム共鳴条件下 ($\lambda_{\text{ex}} = 441.6 \text{ nm}$) のラマン測定により調べた。

Higd1a の有無で還元型 CcO の共鳴ラマンスペクトルを比較したところ、ヘム側鎖根元のポルフィリン炭素 C_β が変位する振動バンドに変化が検出された²⁾。ヘム側鎖の中でもプロピオン酸はプロトンポンプ経路の一部を構成している点で注目される。ヘムプロピオン酸の振動バンドは H/D 交換によって明確に帰属できることが知られている。そこで H/D 交換を行い、さらに Higd1a 有無の差スペクトルを詳細に調べた。その結果、

へム a ピロール D 環のプロピオン酸 (1249 cm^{-1})、へム a_3 ピロール D 環のプロピオン酸 (1233 cm^{-1})、へム a ピロール A 環のプロピオン酸 (1215 cm^{-1}) に由来する振動バンドにおいて *Higd1a* の結合による強度変化を検出した (図 3 (b))。この強度変化は、それらプロピオン酸近傍の構造変化を反映している (厳密にいうとポルフィリン骨格 C_β と側鎖プロピオン酸 C_1 との間の超共役の変化を反映)。一方、*Higd1a* の有無で酸素還元中心 (二核中心) には構造変化が起こらないことを別のラマン測定で明らかにした。以上を踏まえると、*Higd1a* は CcO のプロトンポンプ機能を増強している可能性が高い。この結果を受け、*Higd1a* による CcO のプロトンポンプ活性増強を評価すべく、現在 CcO をリポソームに再構成した実験系を構築しているところである。

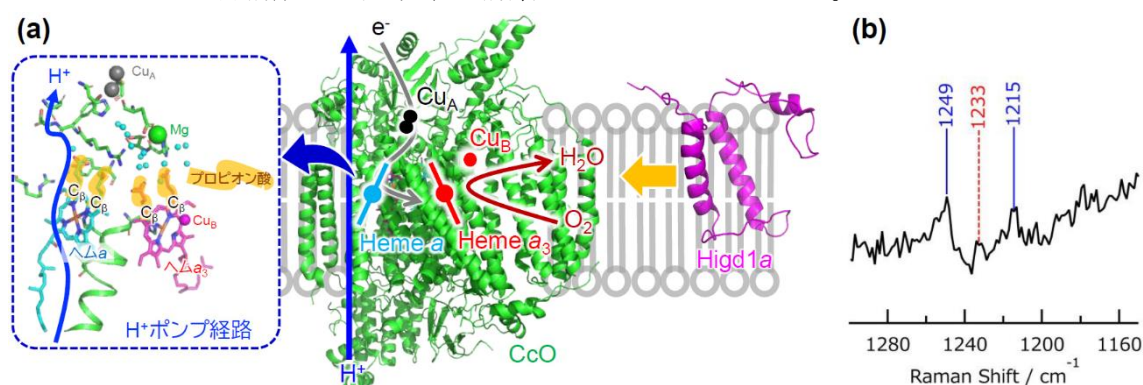


図 3. CcO の共鳴ラマン分光研究. (a) CcO の構造と機能. 酸素還元反応はへム a_3 と Cu_B からなる二核中心で触媒される. *Cyt. c* からの電子は Cu_A とへム a を介して二核中心に伝達され、その電子伝達と共役してプロトンがポンプされる. へム a のプロピオン酸はプロトンポンプ経路の一部を構成している. (b) 還元型 CcO の共鳴ラマン差スペクトル. *Higd1a* の有無による差を表示. 重水中.

5. チロシナーゼの共鳴ラマン分光研究

我々の研究室は共同利用機器センター (振動分光) の維持運営も行っており、学内外から共同研究を広く受け入れている³⁻¹³⁾。それらは金属錯体や金属タンパク質の低温ラマン測定が殆どである。その中からここではチロシナーゼのラマン研究を紹介したい¹⁰⁾。

チロシナーゼは、2つの銅原子からなる活性中心をもち、チロシンを水酸化してドーパキノンにまで変換する酵素である。チロシナーゼの反応は、銅中心に分子状酸素が結合し、ペルオキシ種 (活性酸素の一種) が生成することから始まる。次にチロシンが活性酸素の近傍に結合し、酸素添加反応によってドーパが生成する。反応後半でドーパはさらにドーパキノンに変換される。この反応の肝はチロシンへの酸素添加にある。近年チロシナーゼの構造生物学が進展しており、チロシンが結合すると銅中心がチロシンに向かってスライドすることが明らかにされた。その際、元々の配位子である His103 が銅原子から脱離し、その代わりに基質チロシンが銅原子に配位する (図 4 (a))。それでは銅中心がスライドすることで、ペルオキシ種の電子状態 (反応性) はどのように変化

するのだろうか？この疑問に答えるため、銅中心のスライドを厳密に再現する変異体 (H103F) が作製され、その変異体ペルオキシ種の X 線結晶解析と共鳴ラマン分光研究が行われた。

ここでは我々が測定した変異体ペルオキシ種の共鳴ラマンスペクトルを図 4 (b)に示す。LMCT 帯に共鳴する 355 nm でラマン測定を行うことで、銅中心の振動モードのみを選択的に観測した。さらに ^{16}O と ^{18}O の同位体差スペクトルを解析することで、Cu-O ならびに O-O 伸縮振動バンドを同定した。561 cm^{-1} のバンドは Cu-O 逆対称伸縮振動に帰属される。1123 cm^{-1} のバンドはその倍音である。737 cm^{-1} のバンドは O-O 伸縮振動である。ここでは O-O 伸縮振動数に着目したい。銅中心がスライドしていない野生型ペルオキシ種の O-O 伸縮振動は先行研究より 745 cm^{-1} である¹⁴⁾。それと比較すると変異体ペルオキシ種 (即ち銅中心スライド後) の O-O 伸縮振動は 8 cm^{-1} 低かった。このことは、銅中心のスライドによってペルオキシ種はさらに還元的に活性化されたことを示している。この結果を受けて、X 線結晶解析では伸長した O-O 結合距離で構造精密化がなされた。分光と構造のデータを併せることで、銅中心のスライドによるチロシナーゼの動的な反応活性制御機構が明らかとなった。

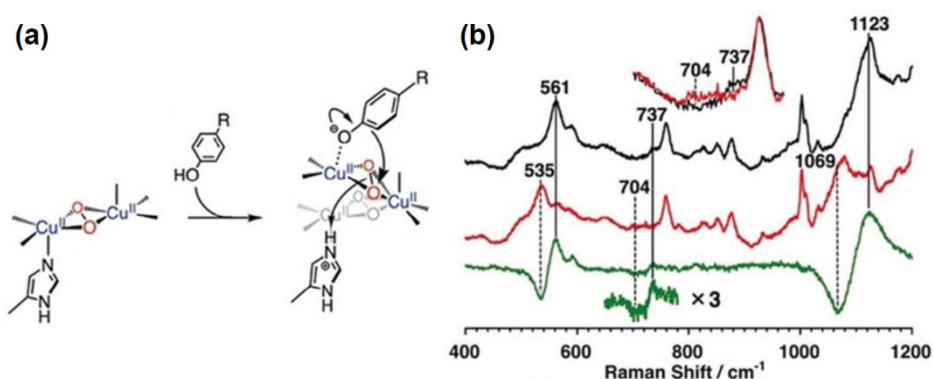


図 4. チロシナーゼの共鳴ラマン分光研究. (a) 基質チロシンの結合と銅中心のスライド. (b) H103F 変異体ペルオキシ種の共鳴ラマンスペクトル¹⁰⁾. (黒) $^{16}\text{O}_2$ 試料、(赤) $^{18}\text{O}_2$ 試料、(緑) 同位体差スペクトル.

6. おわりに

以上、生体物質構造学 II 分野の研究の一部を紹介させていただきました。構造生物学では X 線結晶解析、クライオ電子顕微鏡、NMR といった手法がまず思い浮かべられるが、振動分光法はそれらと相補的な情報を与える有用な解析手法である。今後も低温センターと共にこのユニークな研究分野を発展させていきたい。

参考文献

- [1] Nomura, T. et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 118, e2101481118 (2021).
- [2] Yanagisawa, S. et al. 第 48 回生体分子科学討論会 (2022)

- [3] Kokubo, Y. et al. *Inorg. Chem.* 62, 5320-5333 (2023).
- [4] Nishida, Y. et al. *Nat. Commun.* 13, 7591 (2022).
- [5] Nagatomo, S. et al. *Biophys. J.* 121, 2767-2780 (2022).
- [6] Gupta, R. et al. *Chem. Sci.* 13, 5707-5717 (2022).
- [7] Mikata, Y. et al. *Inorg. Chem.* 61, 786-790 (2022).
- [8] Shinke, T. et al. *Chem. Eur. J.* 27, 14730-14737 (2021).
- [9] Xue, S.-S. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 142, 15305-15319 (2020).
- [10] Fujieda, N. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 59, 13385-13390 (2020).
- [11] Kokubo, Y. et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020, 1456-1464 (2020).
- [12] Kadoya, Y. et al. *Inorg. Chem.* 58, 14294-14298 (2019).
- [13] Kotani, H. et al. *Dalton Trans.* 48, 13154-13161 (2019).
- [14] Fujieda, N. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 1180-1183 (2011).

3. 寒剤を用いた研究業績

Low-Temperature Physics & Superconductivity 大学院理学研究科物質科学専攻
物質機能解析分野
電子物性学

2022 年度

国内外発表等

1. Yu Yamane, Akira Yamaguchi, Akihiko Sumiyama: Transport and Magnetic Properties of Europium-based Quasi-one-dimensional Compounds Eu_2BiS_4 and $\text{Eu}_{1.1}\text{Bi}_2\text{S}_4$, The 29th International Conference on Low Temperature Physics(Sapporo, 2022).
2. Akihiko Sumiyama, Masashi Hoshikawa, Yu Yamane, Akira Yamaguchi, Gaku Motoyama(島根大), Noriaki Kimura(東北大), Etsuji Yamamoto(原子力機構), Yoshinori Haga(原子力機構), Yoshichika Ōnuki(理研): Pressure Dependence of Magnetic Penetration Depth of UPt_3 Derived by DC Magnetization Measurements, The 29th International Conference on Low Temperature Physics(Sapporo, 2022).
3. 山根悠・山口明・住山昭彦：擬一次元構造をもつ六方晶化合物 $\text{La}_3\text{TrGaS}_7$ (Tr:遷移金属)の磁性、日本物理学会 2022 年秋季大会(東工大)、2022
4. 星川昌嗣・岩永千春・山根悠・山口明・住山昭彦・本山岳(島根大)・木村憲彰(東北大)・山本悦嗣(原子力機構)・芳賀芳範(原子力機構)・大貫惇睦(理研)：重い電子系超伝導体 UPt_3 の高圧下超伝導相の研究、日本物理学会 2022 年秋季大会(東工大)、2022
5. 山根悠・小林優太・森賢太郎・山口明・住山昭彦：カイラルな結晶構造をもつ六方晶 $\text{La}_3\text{TrGaS}_7$ (Tr = Fe, Co, Ni)における一次元磁性、日本物理学会 2023 年春季大会(オンライン)、2023
6. 伊藤貴大・黒田将司・川勝大地・山根悠・山口明・住山昭彦・本山岳(島根大)・広瀬雄介(新潟大)・摂待力生(新潟大)・大貫惇睦(理研)：空間反転対称性のない重い電子系超伝導体 CePt_3Si の自発磁化の圧力依存性II、日本物理学会 2023 年春季大会(オンライン)、2023
7. 大槻博哉・山根悠・高橋龍之介・中田勝・山口明・住山昭彦・和達大樹：非線形光学物質 $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ の合成と第二高調波発生、日本物理学会 2023 年春季大会(オンライン)、2023
8. 山根悠、One-dimensional Magnetism in Hexagonal Chiral Compounds $\text{La}_3\text{TrGaS}_7$ (Tr= Fe, Co, Ni)、ISSP ワークショップ「カイラル物質科学の新展開」2022
9. Atsuki Kumashita, Akira Yamaguchi, Hiroo Tajiri(JASRI), Jun Usami(産総研), Akihiko Sumiyama, Yu Yamane, Tomoki Minoguchi(東京大), Masaru Suzuki(電通大), Yoshiharu Sakurai(JASRI): Simulation of Surface X-ray Diffraction for Submonolayer Helium Films

- on Graphite, The 29th International Conference on Low Temperature Physics(Sapporo, 2022).
10. Atsuki Kumashita, Hiroo Tajiri(JASRI), Akira Yamaguchi, Jun Usami(産総研), Akihiko Sumiyama, Yu Yamane, Masaru Suzuki(電通大), Tomoki Minoguchi(東京大), Yoshiharu Sakurai(JASRI), Hiroshi Fukuyama(東京大): Surface X-ray Diffraction from Monolayer ^4He Film on Graphite: Simulations and Preliminary Observations, International Conference on Ultra Low Temperature Physics(Otaru, 2022).
 11. Hiroo Tajiri(JASRI), Akira Yamaguchi, Atsuki Kumashita, Jun Usami(産総研), Yu Yamane, Akihiko Sumiyama, Masaru Suzuki(電通大), Tomoki Minoguchi(東京大), Hiroshi Fukuyama(東京大), Yoshiharu Sakurai(JASRI): Development of surface X-ray diffraction at low temperatures, International Conference on Ultra Low Temperature Physics(Otaru, 2022).
 12. 隈下敦貴・山口明・田尻寛男(JASRI)・宇佐美潤(産総研)・山根悠・住山昭彦・箕口友紀(東京大)・鈴木勝(電通大)・櫻井吉晴(JASRI)・福山寛(東京大): 単原子層 ^4He 薄膜の表面 X 線回折シミュレーション、日本物理学会 2022 年秋季大会(東工大)、2022
 13. 田尻寛男(JASRI)・山口明・隈下敦貴・宇佐美潤(産総研)・山根悠・住山昭彦・福山寛(東京大): 放射光 X 線散乱による超低温表面観察のためのグラファイト基板の探索、第 36 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(立命館大)、2023
 14. 田尻寛男(JASRI)・山口明・隈下敦貴・宇佐美潤(東京大)・山根悠・住山昭彦・鈴木勝(電通大)・箕口友紀(東京大)・福山寛(東京大)・櫻井吉晴(JASRI): 超低温における表面 X 線回折法の開発、日本物理学会 2023 年春季大会(オンライン)、2023
 15. 池田祥貴・高村一輝・小澤芳樹・田原圭志朗・山口明・山根悠・住山昭彦・阿部正明: ルテニウム三核錯体から成る水素結合型ハニカムネットワークの構造制御と磁気特性、錯体化学会第 72 回討論会(九州大)、2022
 16. 室岡啓太(神戸大), 本田航大(神戸大), 永井大介(神戸大), 本荘洋章(神戸大), 小手川恒(神戸大), 藤秀樹(神戸大), 久保徹郎(岡山理科大), 山本理香子(広島大), 山根悠, 鬼丸孝博(広島大)
 17. 日比野瑠央(北海道大), 柳澤達也(北海道大), 三上義人(北海道大), 日高宏之(北海道大), 網塚浩(北海道大), Sergei Zherlitsyn(マックスプランク), 宮田敦彦(マックスプランク), Joachim Wosnitza(マックスプランク), 山根悠, 川上裕大(広島大), 鬼丸孝博(広島大)

発表論文

1. Gaku Motoyama(島根大), Tetsuya Mutou(島根大), Masaki Kuninaka(島根大), Manabu Adachi(島根大), Akira Yamaguchi, Akihiko Sumiyama: BCS Relation Pressure Dependence of Tin:High-Pressure Point-Contact Spectroscopy Fabrication Improvement, J. Phys. Soc. Jpn.,91 064705(2022)
2. Akihiko Sumiyama, Daichi Kawakatsu, Masashi Kuroda, Akira Yamaguchi, Yusuke Hirose(新潟大), Rikio Settai(新潟大), Yoshichika Ōnuki(理研): Unconventional Superconductivity of CePt₃Si Probed by DC Magnetization Measurements, J. Phys. Soc. Jpn.,91074713(2022)
3. Akihiko Sumiyama, Takumi Nagaeki, Akira Yamaguchi, Ke Jia(中国科学院), Jie Yang(中国科学院), Youguo Shi(中国科学院), Guo-qing Zheng(岡山大): Superconducting Transition in Quasi-One-Dimensional Superconductor Cs₂Cr₃As₃ Probed by DC Magnetic Susceptibility, J. Phys. Soc. Jpn.,92015001 (2023)
4. A. Wörl(Augsburg 大)・M. Garst(Karlsruhe 工科大)・Y. Yamane・S. Bachus(Augsburg 大)・T. Onimaru(広島大)・P. Gegenwart(Augsburg 大):Divergent thermal expansion and Grüneisen ratio in a quadrupolar Kondo metal, Physical Review Research 4, L022053 (2022).

2022 年度

国内外発表等

1. S. Yoshida, T. Koyama, H. Yamada, Y. Nakai, K. Ueda, Y. Haga (JAEA), K. Kitagawa (Univ. Tokyo), T. Mito: Systematic NMR Study of Intermediate Valence Compound SmS, The 29th International Conference on Low Temperature Physics, LT29, 2022 年
2. 吉田章吾, 北川健太郎(東大院理), 山田陽彦, 小山岳秀, 中井祐介, 上田光一, 水戸毅, 芳賀芳範(原子力機構先端研): 金色相SmS の低温, 高圧下で現れるギャップ状態と磁気秩序状態の³³S-NMR 測定による研究II、日本物理学会 2022 年秋季大会2022 年
3. 西川智稀, 吉田章吾, 中井祐介, 上田光一, 水戸毅, 伊賀文俊(茨城大理): 近藤絶縁体SmB₆におけるNMR 緩和率の磁場角度依存性、日本物理学会 2022 年秋季大会 2022 年
4. 吉田章吾, 平岡奈緒香(東大院理), 北川健太郎(東大院理), 武藤哲也(島根大総合), 芳賀芳範(原子力機構先端研), 中井祐介, 水戸毅: SmS 金色相における特異なギャップ状態-高圧下における³³S-NMR と帯磁率の研究-、日本物理学会 2023 年春季大会 2023 年
5. 上田朔(東大院新領域), 片上舜(東大院新領域), 吉田章吾, 中井祐介, 水戸毅, 水牧仁一朗(熊本大理), 岡田真人(東大院新領域): 核磁気共鳴法へのデータ駆動科学的手法の開発、日本物理学会 2023 年春季大会2023 年
6. Y. Nakai, T. Fujii, Y. Koshita, M. Hirata (Tohoku Univ.), Y. Hasegawa, Y. Akahama, K. Ueda, T. Mito: High-Field NMR Study of Black Phosphorous under Hydrostatic Pressure, The 29th International Conference on Low Temperature Physics, LT29, 2022 年
7. 横山駿, 中井祐介, 水戸毅, メイヨーアレックス浩(阪大基礎工), 高橋英史(阪大基礎工), 石渡晋(阪大基礎工): トポロジカル半金属₋EuP₃ のNMR による研究、日本物理学会 2022 年秋季大会 2022 年
8. 藤原健太, 藤井拓斗, 中井祐介, 上田光一, 赤浜裕一, 水戸毅: 圧力誘起半導体-半金属転移近傍におけるディラック電子系物質黒リンの³¹P-NMR による研究II、日本物理学会 2023 年春季大会 2023 年
9. T. Mito, T. Nakayama, K. Miyamoto, Y. Nakai, K. Ueda, S. Gabani (Slovak. Acad. Sci.), G. Pristas (Slovak. Acad. Sci.), K. Flachbart (Slovak. Acad. Sci.), K. Siemensemeyer (Hahn Meitner Institut Berlin), N. Shitsevalova (Natl. Acad. Sci. Ukraine): NMR Study on

the Shastry-Sutherland Magnet TmB_4 , The 29th International Conference on Low Temperature Physics, LT29, 2022 年

10. 水谷聖, 中井祐介, 水戸毅, Md. Riad Kasem (都立大理), 水口佳一(都立大理): 高エントロピー合金型超伝導体 $TrZr_2$ ($Tr =$ 遷移金属) のNQRによる局所構造の研究、日本物理学会 2022 年秋季大会2022 年
11. 水谷聖, 中井祐介, 水戸毅, Md. Riad Kasem (都立大理), 水口佳一(都立大理): $TrZr_2$ ($Tr =$ 遷移金属) における高エントロピー合金化サイトのNMR/NQR から見た局所構造・電子状態の研究、日本物理学会 2023 年春季大会2023 年

発表論文

1. S. Yoshida, T. Koyama, H. Yamada, Y. Nakai, K. Ueda, Y. Haga (JAEA), K. Kitagawa (Univ. Tokyo), T. Mito: Symmetry Analysis of Zero-Field Antiferro-quadrupole Order in CeB_6 : Extremely Low-Frequency ^{11}B -NQR Study, *J. Phys. Soc. Jpn.* **92**, 034702 (2023)
2. 水戸毅、吉田章吾: Sm 化合物における特異な非磁性-磁性転移: SmS の ^{33}S -NMR 研究、*高圧力の科学と技術***32**, 3-11 (2022).
3. Takuto Fujii, Yusuke Nakai, Michihiro Hirata (Tohoku Univ.), Yasumasa Hasegawa, Yuichi Akahama, Koichi Ueda, and Takeshi Mito: Giant Density of States Enhancement Driven by a Zero-Mode Landau Level in Semimetallic Black Phosphorus under Pressure, *Phys. Rev. Lett.* **130**, 076401 (2023).

2022 年度

国内外発表等

1. 河智史朗・平賀晴弘(SungKyunKwan 大)・山浦淳一(KEK)・飯村壮史(NIMS)・筒井智嗣(JASRI)・依田芳卓(JASRI)・細野秀雄(東工大)・小林寿夫 「高濃度水素置換 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ ($x = 0.35, 0.51$) における鉄のフォノン状態」日本物理学会2023年春季大会 (2023 年3 月オンライン開催)
2. 池田修悟・神田智弘・河智史朗・青山拓也 (東北大) ・大串研也 (東北大) ・小林寿夫 「圧力下 ^{58}Fe 核共鳴前方散乱実験による梯子型鉄系化合物 BaFe_2Se_3 の磁性測」日本物理学会2023 年春季大会 (2023 年3 月オンライン開催)
3. 木下勇海・永澤延元(JASRI)・増田亮(弘大)・依田芳卓(JASRI)・中村優貴(名大)・榊原祐弥(名大)・米山祐樹(名大)・出口和彦(名大)・小林寿夫 「価数揺動物質 AuAlYb の準結晶と近似結晶のメスバウアー分光法による電子状態の解明」日本物理学会2023年春季大会 (2023 年3 月 オンライン開催)
4. 淵端真恩・河智史朗・河口沙織(JASRI)・門林宏和(JASRI)・伊藤利充(産総研)・小林寿夫 「マルチフェロイック物質 BiFeO_3 における圧力下での結晶構造」、日本物理学会2023 年春季大会 (2023 年3 月 オンライン開催) .
5. R. Toyama(東工大), S. Kawachi, J. Yamaura(東工大、KEK), T. Fujita(高知大), Y. Murakami(KEK), H. Hosono(東工大) and Y. Majima(東工大): Nanostructure-Induced L_{10} -Ordered CoPt Ferromagnetic Nanowires on Si/SiO₂ Substrates. Intermag. 2023, IEEE Magnetics (May 15 - 19, 2023 in Sendai, Japan).

発表論文

1. Y. Sakaguchi, S Ikeda, N. Kawamura(JASRI), M. Mizumaki(JASRI), K. Kuga(東大), S. Suzuki(東大), S Nakatsuji(東大), and H. Kobayashi: Pressure-induced changes of valence fluctuation in β -YbAlB₄ probed by x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B* **105** (2022) 155129-1–8.
2. H. Kobayashi, Y. Sakaguchi, H. Kitagawa, M. Oura, S. Ikeda, K. Kuga(東大), S. Suzuki(東大), S. Nakatsuji(東大), R. Masuda(弘大), Y. Kobayashi(京大), M. Seto (京大), Y. Yoda(JASRI), K. Tamasaku(理研), Y. Komijani (Rutgers 大) , P. Chandra (Rutgers 大) , and P. Coleman (Rutgers 大) : Observation of a critical charge mode in a strange metal. *Science* **379** (2023) 908-912.
3. R. Toyama(東工大), S. Kawachi, J. Yamaura(東工大、KEK), Y. Murakami(KEK), H. Hosono(東工大) and Y. Majima(東工大): Large coercivity of 13 kOe in L_{10} -ordered CoPt on Si/SiO₂ substrates by hydrogen annealing. *Jpn. J. Appl. Phys.* **61** (2022) 065002.
4. R. Toyama(東工大), S. Kawachi, J. Yamaura(東工大、KEK), T. Fujita(高知大), Y. Murakami(KEK), H. Hosono(東工大) and Y. Majima(東工大): Nanostructureinduced L_{10} -ordering of twinned single-crystals in CoPt ferromagnetic nanowires. *Nanoscale Adv.* **4** (2022) 5270.

2022 年度

国内外発表等

1. Y. Tanaka, K. Kaneshima, N. Yasuda, Y. Fukuyama, K. Yamada, M. Suzuki: Xray pump and optical probe experiments for materials science at synchrotron and XFEL facilities, Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment (LSC2022), Yokohama, April 20-22 (2022)
2. J. Wochnowski, R. Obata, K. Kaneshima, Y. Tanaka: Highly Flexible Coated Hollow Capillaries for Synchrotron Radiation, International Conference on X-ray Optics and Applications (XOPT2022), Yokohama, April 20-22 (2022).
3. 小幡竜世, 久保壮生, 後長葵, 金島圭佑, Joern Wochnowski, 田中義人: X線伝送用フレキシブルファイバーの伝搬特性評価, 第36回日本放射光学学会年会・放射光科学合同シンポジウム(立命館大学2023年1月)
4. 山田貴大, 泉瞭, 池淵徹也, 岡部純幸, 久保壮生, 小幡竜世, 小林玲, 久保田雄也, 大河内拓雄, 塩田陽一, 森山貴広, 小野輝男, 松田巖, 富樫格, 田中義人, 鈴木基寛: Magnetization switching by circularly polarized x-ray free electron laser, 第70回応用物理学会春季学術講演会(上智大学2023年3月)
5. 貴田祐一郎, 橋本智, 宮本修治, 富樫格, 富澤宏光, 岡部純幸, 後長葵, 金島圭佑, 田中義人, 田中隆次: 単一サイクルFEL 原理実証用超短パルスレーザー光源の開発, 第19回日本加速器学会(オンライン2022年10月)
6. 田中義人, 貴田祐一郎, 後長葵, 金島圭佑, 橋本智, 富樫格, 富澤宏光, 田中隆次: ニュースバルにおけるレーザーシーディング法を用いたコヒーレント短パルス光の発生, ニュースバルシンポジウム2023(イーグレ姫路2023年3月)
7. 後長葵, 貴田祐一郎, 金島圭佑, 橋本智, 富樫格, 富澤宏光, 水田亮, 水牧仁一朗, 田中隆次, 田中義人: フェムト秒パルスレーザーシーディングによるコヒーレント光発生とその評価, ニュースバルシンポジウム2023(イーグレ姫路2023年3月)
8. 石川潔, 井上真里: 発光検知による基底状態Li 原子のCPT 暗共鳴の観測, 日本物理学会2023年春季大会, 24aA1-7(オンライン2023年3月)

9. 石川潔: 光ポンピングしたスピン偏極アルカリ金属原子による精密計測, レーザー学会第43 回年次大会, E07-20a-IX-01 (ウィンクあいち2023 年1 月)

発表論文

1. T. Hasegawa, M. Marui, Y. Tanaka: Electric field dependence of terahertz wave emission in temperature-controlled GaAs epitaxial films, *Appl. Phys. Express*, 15, 051001 (2022)
2. Kiyoshi Ishikawa: Pseudopotential analysis on hyperfine splitting frequency shift of alkali-metal atoms in noble gases, revisited, *J. Chem. Phys.* 158, 084306 (2023).
3. Kiyoshi Ishikawa, Mari Inoue, Mayu Yamamoto: Emission detection of dark resonance in a dilute lithium atomic vapor, *J. Opt. Soc. Am. B* 39, 2300 (2022).
4. Kiyoshi Ishikawa: Noble-gas atoms characterized by hyperfine frequency shift of lithium atom, *J. Chem. Phys.* 156, 144301 (2022).
5. K. Kaneshima, T. Minami, T. Kyoda, Y. Tanaka: Dispersion measurement of an objective lens for ultrafast microscopy, *Opt. Continuum* 1, 1939 (2022).
6. K. Imasaka, Y. Shinohara, T. Kaji, K. Kaneshima, N. Ishii, J. Itatani, K. L. Ishikawa, S. Ashihara: High harmonic generation from GaSe in a deep-UV range well above the bandgap, *Opt. Continuum* 1, 1232 (2022).
7. M. Kobayashi, Y. Arashida, K. Asakawa, K. Kaneshima, M. Kuwahara, K. Konishi, J. Yumoto, M. Kuwata-Gonokami, J. Takeda, I. Katayama: Pulse-to-Pulse ultrafast dynamics of highly photoexcited $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films, *Jpn. J. Appl. Phys.* 62, 022001 (2023).

2022 年度

国内外発表等

1. 西本拓史(兵庫県大院工), 角屋智史(甲南大理工), 三宅力優, 小田丈志, 西田純一(兵庫県大院工), 久保和也, 田島裕之, 川瀬毅(兵庫県大院工), 山田順一: 等方性 3 次元的有機半導体 TP-BT の合成と薄膜トランジスタ特性, 第 16 回分子科学討論会 2022 横浜, 横浜, 9 月 19-22 日(2022).
2. 荒田園巳, キムユナ (宇都宮大工), 星野哲久 (新潟大院自然科学), 角屋智史 (甲南大理工), 芥川智行 (東北大多元研), 山田順一, 久保和也: 電子ドナー/アクセプター配位子からなる非対称型金 (III) 錯体が示す熱的構造相転移, 第 16 回分子科学討論会, 横浜, 9 月 19-22 日 (2022) .
3. 望月理美, 山田順一, 久保和也: 2,2'-ビピリジン誘導体と TTF 骨格を含むジチオレン配位子が結合した非対称平面 4 配位型パラジウム(II)錯体の合成とラジカルカチオン塩の結晶構造, 日本化学会第 103 回春季年会, 野田, 3 月 22-25 日 (2023) .

発表論文

1. H. Nishimoto(兵庫県大院工), T. Kadoya(甲南大理工), R. Miyake, T. Oda, J. Nishida(兵庫県大院工), K. Kubo, H. Tajima, T. Kawase(兵庫県大院工), J. Yamada, “An isotropic three-dimensional organic semiconductor 2-(thiopyran-4-ylidene-1,3-benzodithiole (TP-BT): asymmetric molecular design to suppress access resistance(Cover Picture 採択),”*CrystEngComm*.24, 5562–5569 (2022).
2. T. Kadoya(甲南大理工), M. Shishido, S. Sugiura(東北大金研), T. Higashino(産総研), K. Tahara, K. Kubo, T. Sasaki(東北大金研), J. Yamada, “Crystal Structures and Conducting Properties of Mott Insulator (BEDT-BDS)PF₆: Selenium Substitution Effect in the Parent (BEDT-BDT)PF₆,” *Chem. Lett.*51, 683–686 (2022).
3. T. J. Blundell(ノッティンガム・トレント大), A. L. Morrill(ノッティンガム・トレント大), E. K. Rusbridge(ノッティンガム・トレント大), L. Quibell(ノッティンガム・トレント大), J. Oakes(ノッティンガム・トレント大), H. Akutsu(阪大院理), Y. Nakazawa(阪大院理), S. Imajo(東大物性研), T. Kadaya(甲南大理工), J. Yamada, S. J. Coles(サウサンプトン大), J. Christensen(サウサンプトン大), L. Martin(ノッティンガム・トレント大), “Molecular Conductors from bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene with tris(oxalate)gallate and tris(oxalate)iridate,” *Mater. Adv.*3, 4724–4735 (2022).
4. 【公開特許】久保和也・キムユナ(北海道大学電子研)・堀葵、エレクトロクロミックデバイス、特開 2022-149675.
5. S.Arata, Yuna Kim (宇都宮大工), Norihisa Hoshino (新潟大院自然科学), K.Tahara (香川大工), K.Takahashi (北大電子研), T.Kadoya (甲南大理工), T.Inoue, T.Nakamura (北大電子研), T.Akutagawa (東北大多元研), J.Yamada, K.Kubo “Unique Thermal Structural Phase Transitions Exhibited by Unsymmetrical Organometallic Gold(III)-Dithiolene Complexes with Pentylthio and Hexylthio Groups,” *Eur. J. Inorg. Chem.*26, e202300017(2023).

2022 年度

国内外発表等

1. 「ピラジン配位ルテニウム三核錯体の自発的薄膜成長と界面電子移動および紫外~近赤外エレクトロクロミック特性」 下元 直樹・中家 卓也・田原 圭志朗・小澤 芳樹・谷 佳樹・高橋 龍之介・和達 大樹・阿部 正明, 錯体化学会第 72 回討論会 (九州大学, 2022.09) .
2. 「ルテニウム三核錯体から成る水素結合型ハニカムネットワークの構造制御と磁気特性」 池田 祥貴・高村 一輝・田原 圭志朗・小澤 芳樹・山口 明・山根 悠・住山 昭彦・阿部 正明, 錯体化学会第 72 回討論会 (九州大学, 2022.09) .
3. 「ルテニウム三核錯体内包ミセル型カプセルの電気化学挙動と 2 次元ナノ構造作製」 五島 大河 (熊本大学) ・池田 祥貴・阿部 正明・吉沢 道人 (東京工業大) ・吉本 惣一郎 (熊本大) , CSJ 化学フェスタ (タワーホール船堀, 2022.10) .
4. 「X 線光電子分光と低エネルギー逆光電子分光による Ru 三核錯体の電子状態の観測」 谷 佳樹・川島 雅哉 (千葉大) ・高橋 龍之介・下元 直樹・田原 圭志朗・阿部 正明・吉田 弘幸 (千葉大) ・和達 大樹, 日本物理学会 2022 年秋季大会 (京都大学桂キャンパス, 2022.09) .
5. 「ミセル型カプセルへの内包を利用したルテニウム三核クラスターの電気化学挙動とナノ構造形成」 五島 大河・手塚 菜々子 (熊本大) ・池田 祥貴・阿部 正明・吉沢 道人 (東京工業大) ・吉本 惣一郎 (熊本大) , 2022 年電気化学秋季大会, (神奈川大学みなとみらいキャンパス, 2022.09)
6. ルテニウム三核クラスター内包ミセル型カプセルを利用した電気化学挙動とナノ構造形成の可能性」 五島大河 (熊本大) ・池田 祥貴・下元 直樹・阿部 正明・吉沢 道人 (東京工業大) ・吉本 惣一郎, 第 59 回化学関連支部合同九州大会 (北九州国際会議場, 2022.07) .
7. 「ルテニウム三核錯体から成る水素結合型ハニカムネットワークの構造制御と磁気特性」 池田 祥貴・高村 一輝・田原 圭志朗・小澤 芳樹・山口 明・山根 悠・住山 昭彦・阿部 正明, 日本化学会第 103 春季年会 (東京理科大学野田キャンパス, 2023.03) .
8. 「クロム(III)三核錯体を利用した水素結合型ハニカムネットワークの構築とその物性評価」 住川 舜・池田 祥貴・高村 一輝・小澤 芳樹・田原 圭志朗・山口 明・山根 悠・住山 昭彦・阿部 正明 日本化学会第103春季年会 (東京理科大学野

- 田キャンパス, 2023.03) .
9. "Reversible Conversion of Multiple Non-Covalent Interactions in Vapochromic Gate-Open-Close Crystals of a Rhenium(I) Complex: In-Situ Observation of the Guest-Induced Structural Transformation Dynamics", Yuki Matusda, Ryota Nakamura, Yoshiki Ozawa, Keishiro Tahara, Toshikazu Ono (九州大), Nobuto Yoshinari, Takumi Konno (大阪大), Kunihiisa Sugimoto (近畿大), Shintaro Kobayashi, Shogo Kawaguchi (JASRI), Masaaki Abe, 錯体化学会第72回討論会 (九州大学, 2022.09) .
 10. "Studies on the single-crystal to single-crystal phase transition in $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{ppt})]$ by super-resolution microscopy", Xiao Ma, Kyoko Enomoto, Kazuyuki Ishii (東京大), Yuki Matsuda, Masaaki Abe, 錯体化学会第72回討論会 (九州大学, 2022.09) .
 11. "Vapochromic Gate-Open-Close Crystals of a Rhenium(I) Complex" Yuki Matsuda, Ryota Nakamura, Keishiro Tahara, Yoshiki Ozawa, Toshikazu Ono (九州大), Masaaki Abe, The 4th International Symposium of Ionic Coordination Compounds (ISICC-4) (大阪大学, 2022. 12) .
 12. 「新規分子性トリカルボニルレニウム(I)錯体結晶のゲートオープン機能に基づくベイポクロミック挙動と蒸気誘起発光増大」 松田 雄貴・小澤 芳樹・田原 圭志朗・小野 利和 (九州大) ・吉成 信人, 今野 巧 (大阪大) ・杉本 邦久・小林 慎太郎・河口 彰吾 (JASRI) ・阿部 正明, 第19回 ホスト・ゲスト・超分子化学シンポジウム (岡山大学津島キャンパス, 2022.06) .
 13. 「非共有結合性相互作用の可逆的な組み替えに基づくゲート開閉型ベイポクロミック錯体結晶の開発と構造転換ダイナミクスのその場観察」 松田 雄貴・小澤 芳樹・田原 圭志朗・小野 利和 (九州大) ・吉成 信人・今野 巧 (大阪大) ・杉本 邦久・小林 慎太郎・河口 彰吾 (JASRI) 阿部 正明, 2022年光化学討論会 (京都大学桂キャンパス, 2022.09) .
 14. 「分子性レニウム(I)錯体結晶が示す非共有結合性相互作用を利用したゲート開閉型ベイポクロミック挙動と構造転換ダイナミクスのその場観察」 松田 雄貴・小澤 芳樹・田原 圭志朗・小野 利和 (九州大) ・吉成 信人・今野 巧 (大阪大) ・杉本 邦久 (近畿大) ・小林 慎太郎・河口 彰吾 (JASRI) ・阿部 正明, 日本化学会第 103 春季年会 (東京理科大学野田キャンパス, 2023.03) .
 15. "Probing Guest-Induced Dynamics of Crystal Structure Transformation of a Luminescent Transition-Metal Complex with Multiple Weak Interactions", Masaaki Abe, The 4th International Symposium of Ionic Coordination Compounds (ISICC-4) (大阪大学, 2022. 12) .
 16. 「キュバン型臭化銅(I)四核錯体結晶の発光サーモクロミズム及びピエゾクロミズム」 藤原 麻友香・小澤 芳樹・田原 圭志朗・阿部 正明, 錯体化学若手の会夏の学校 2022 (東京工業大学大岡山キャンパス, 2022.08) .

17. 「キューバン型銀(I)四核錯体結晶における発光ピエゾクロミズムの包接溶媒依存性」 藤原 麻友香・阪上 琢也・小澤 芳樹・田原 圭志朗・阿部 正明 錯体化学学会第 72 回討論会 (九州大学, 2022.09) .
18. 「イミドイルアミジナト白金(II)錯体の発光と結晶構造の圧力および温度依存性」 岸川 亮 (長崎大) ・中内 健司・藤原 麻友香・小澤 芳樹・阿部 正明・堀内 新之介 (東京大) ・杉本 邦久 (近畿大) ・作田 絵里・有川 康弘・馬越 啓介 (長崎大) , 錯体化学学会第 72 回討論会 (九州大学, 2022.09) .
19. 「キューバン型銀(I)四核錯体結晶における発光ピエゾクロミズムの包接溶媒依存性」 藤原 麻友香・阪上 琢也・小澤 芳樹・田原 圭志朗・阿部 正明, 日本化学会第 103 春季年会 (東京理科大学野田キャンパス, 2023.03) .
20. 「イミノチオラト銅(I)多核錯体の溶液内核数変換平衡反応」 野本 康平・小澤 芳樹・田原 圭志朗・阿部 正明, 錯体化学若手の会夏の学校 2022 (東京工業大学大岡山キャンパス, 2022.08)
21. 「銅(I)および銀(I)六核錯体結晶の溶媒蒸気による発光スイッチング応答」 竹中 裕紀・井上 晴貴・山下悠雅・小澤 芳樹・田原 圭志朗・阿部 正明 日本化学会第 103 春季年会 (東京理科大学野田キャンパス, 2023.03) .
22. 「イミノチオラト銅(I)多核錯体の溶液内核数変換平衡反応」 野本 康平・久保 雅裕・森 香織・小澤 芳樹・田原 圭志朗・阿部 正明 日本化学会第 103 春季年会 (東京理科大学野田キャンパス, 2023.03) .
23. 「[2.2]パラシクロファン置換有機ボロン錯体の結晶のピエゾフルオロクロミズムに対する分子内および分子間 π スタック効果」 入井 駿・大垣 拓也 (大阪公大) ・小澤 芳樹・阿部 正明・太田 英輔・松井 康哲・池田 浩 (大阪公大) , 2022 年光化学討論会 (京都大学桂キャンパス, 2022.09) .
24. 「有機ボロン錯体結晶の蛍光の圧力応答性に対する分子内および分子間 π スタック効果」 入井 駿・大垣 拓也 (大阪公大) ・小澤 芳樹・阿部 正明・佐藤 寛泰 (リガク) ・太田 英輔・松井 康哲・池田 浩 (大阪公大) , 第 32 回基礎有機化学討論会 (京都パルスプラザ, 2022.09)
25. 「[2.2]パラシクロファン置換有機ボロン錯体結晶のピエゾフルオロクロミズム」, 入井 駿・大垣 拓也 (大阪公大) ・小澤 芳樹・阿部 正明・佐藤 寛泰 (リガク) ・太田 英輔・松井 康哲・池田 浩 (大阪公大) , (第 30 回有機結晶シンポジウム, 2022.11) .
26. 「[2.2]パラシクロファン部を有する有機ホウ素錯体結晶のピエゾフルオロクロミズムと結晶構造の相関」 入井 駿・大垣 拓也 (大阪公大) ・小澤 芳樹・阿部 正明・佐藤 寛泰 (リガク) ・松井 康哲・池田 浩 (大阪公大) , 日本化学会第 103 春季年会 (東京理科大学野田キャンパス, 2023.03) .

27. "Charge storage of redox-active self-assembled monolayers toward organic transistor applications", Keishiro Tahara, Takashi Ikeda, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC8 2022), (Taiwan/オンライン, 2022.08) .
28. "Preparation of Self-Assembled Monolayers of Pt(II) Catecholate Complexes Containing an Organic Semiconductor Unit to Improve Organic Transistor Performance" Keishiro Tahara, Yuya Ashihara, Takashi Ikeda, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, 錯体化学会第 72 回討論会 (九州大学, 2022.09) .
29. 「BTBT 骨格を配位子に導入した新規ヘテロレプティック銅(I)二核錯体の合成と同定」 池田 貴志・田原 圭志朗・角屋 智史 (甲南大)・小澤 芳樹・阿部 正明, 日本化学会第 103 春季年会 (東京理科大学野田キャンパス, 2023.03) .

発表論文

1. "Electrochemical atomic force microscopy of two-dimensional trinuclear ruthenium clusters molecular assembly and dynamics under redox state control" Soichiro Yoshimoto, Jinnosuke Kato, Hiroki Sakamoto, Hironori Minamoto, Keita Daicho, Kazuki Takamura, Naoki Shimomoto, Masaaki Abe, *Nanoscale*, 2022, 14, 8929-8933.
2. "Remarkable Piezofluorochromism of an Organoboron Complex Containing [2.2]Paracyclophane" Shu Irii, Takuya Ogaki (大阪公大) , Hana Miyashita, Kazutaka Nobori, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, Hiroyasu Sato (リガク) , Eisuke Ohta, Yasunori Matsui, Hiroshi Ikeda (大阪公大) , *Tetrahedron Letters*, 2022, 101, 153913.
3. "Lewis-Pairing-Induced Electrochemiluminescence Enhancement from Electron Donor-Acceptor Diads Decorated with Tris(pentafluorophenyl)borane as an Electrochemical Protector", Takashi Ikeda, Keishiro Tahara, Ryoichi Ishimatsu, Toshikazu Ono, Luxia Cui, Momoka Maeda, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, *Angewandte Chemie, International Edition*, 2023 62(21) e202301109.
4. "Synthesis of an Organometallic Alkyl-Co(III) Complex with Amidoquinoline Directing Groups via C(sp³)-H Activation and its UV-vis/NMR Spectroscopic, Crystallographic, DFT, and Electrochemical Studies" Keishiro Tahara, Shun Takezaki, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2022, 95, 400-409.

2022 年度

国内外発表等

1. アミド基をもつテトラフェニル-2,7-ジアザピレンの合成および性質、小田原 正浩・溝上 諒平・原 光生・芥川 智行・関 隆広・忍久保 洋・三宅 由寛、第 32 回基礎有機化学討論会（2022 年 9 月）
2. キラル二級アミン触媒と超原子価ヨウ素試薬を用いたアルデヒド α 位の不斉アシルオキシ化反応、西本 直也・下垣 実央・藤田 守文・三宅 由寛、第 49 回有機典型元素化学討論会（2022 年）
3. フェニルエチルマロン酸エステルを用いた[5+1]環化反応によるテトラリン合成、山口 真稔・下垣 実央・三宅 由寛・藤田 守文、日本化学会第 103 春季年会（2023 年）
4. キラル二級アミン触媒によるエナミン経由型反応において超原子価ヨウ素試薬を用いたアルデヒド α 位の不斉アシルオキシ化反応、西本 直也・下垣 実央・藤田 守文・三宅 由寛、日本化学会第 103 春季年会（2023 年）
5. 新規キラルアニオン型ジカルボキシレート相間移動触媒を用いたフェノール類の脱芳香族的な不斉フッ素化反応、松林 祐希・下垣 実央・藤田 守文・三宅 由寛、日本化学会第 103 春季年会（2023 年）
6. シンコナルカロイド由来有機分子触媒を用いた 2-ナフトール類の不斉脱芳香族的な臭素化反応、大前 皓平・下垣 実央・三宅 由寛・藤田 守文、日本化学会第 103 春季年会（2023 年）

発表論文

1. S. Akahori, A. Kaga, J. Kim, H. Yorimitsu, D. Kim, H. Shinokubo, Y. Miyake: Protonation-Induced Antiaromaticity in Octaaza[8]circulenes: Cyclooctatetraene Scaffolds Constrained with Four Amidine Moieties, *Chem. Asian J.* **2022**, *17*, e202200244.
2. M. Nishijo, S. Mori, T. Nishimura, H. Shinokubo, Y. Miyake: Stepwise *N*-Methylation of Ruthenium and Cobalt 5,15-Diazaporphyrins: Post-Functionalization of Porphyrinoid Catalysts, *Chem. Asian J.* **2022**, *17*, e202200305.

4. 地域への貢献

液体窒素を用いて物質を冷やすことで、物質の性質は大きく変化します。この仕組みを理解してもらうとともに、科学への興味をもっていただくため、近隣の小・中学校への寒剤の提供を行っています。

○ 寒剤の提供等

令和5年

5月10日 兵庫県立大学附属高等学校

液体窒素提供



5. 学外との連携

企業や他の大学・研究機関が、本学において行なう研究活動にも寒剤が利用されています。今後も産学連携など学外との協力、交流の一助としても当センター供給の寒剤が役立てば幸いです。

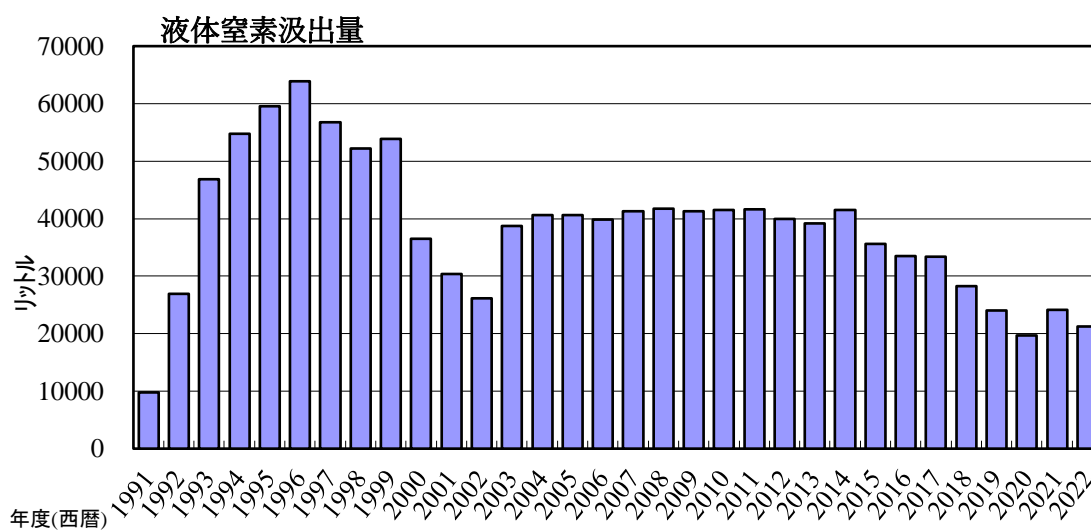
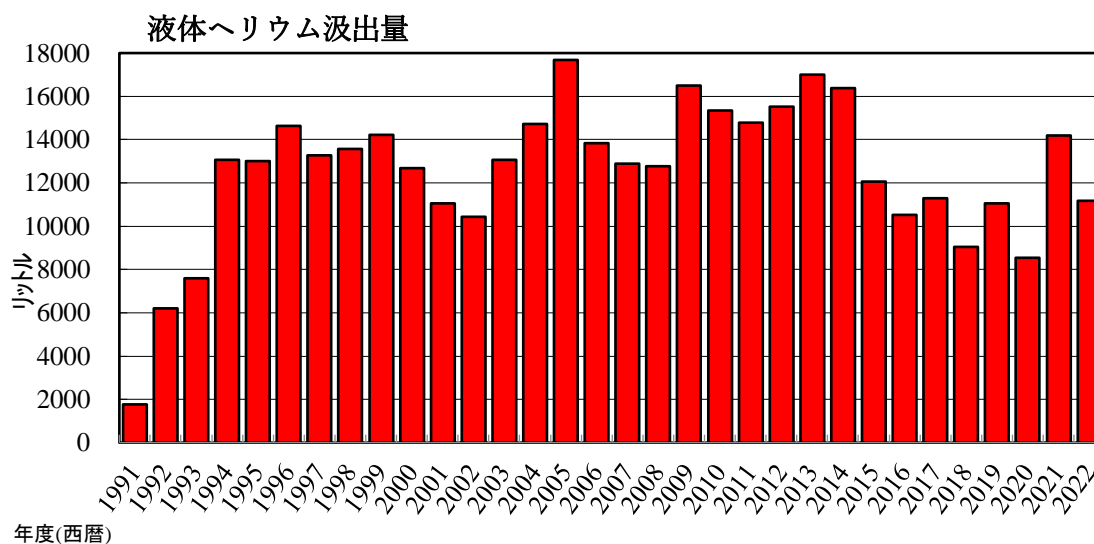
6. 寒剤利用状況

1. 利用分野

- ・液体ヘリウム 理学部物質科学科 6 分野
- ・液体窒素 理学部物質科学科 11 分野，生命科学科 13 分野
学部 3 年次学生実験

2. 液体ヘリウム・液体窒素の消費量

近年、液体ヘリウムは年間 10,000 ℓ～14,000 ℓ が使用されている。液体窒素に関しては、年間 25,000 ℓ の汲み出しがあり、ヘリウム液化の際の液体窒素の消費を加えると年間 38,000 ℓ が消費されている。



6. 令和4年、令和5年に行った点検修理

・2022年2月3日 圧縮機室エアコン新設工事

圧縮機室に設置されている回収圧縮機と液化用圧縮機は、冬季に室内が5℃以下になる際、動作保証温度を下回ってしまうため、起動しなくなる。これまでは、センサー部分をヒーターで温めて無理やり起動していたが、装置に負荷がかかる懸念があった。今回、研究等のエアコン更新に合わせて圧縮機室にエアコンを新設した。今後は、真冬日にエアコンを起動することにより、余分な負荷なく圧縮機を運転できると期待できる。

・2022年2月22日 液体窒素汲出し場塗装工事

本センターの液体窒素汲出し場は、屋根と暴風壁から成る建屋の中にある。経年劣化により、この建屋の塗装と断熱材がはがれてきた。そこで、業者に依頼し、断熱材はすべて取り外し、壁と屋根に関しては再塗装を行った。

・2022年10月7日 液体窒素汲出し場バルブ修理

液体窒素のユーザーから、左右二系統あるうちの、右側のバルブから液体窒素が漏れていると連絡があった。業者と連絡を取り調べてもらおうと、バルブについている真鍮製の袋ナットが経年劣化によりひび割れていた。コロナ禍による品不足から、バルブをすぐに新調できないということで、取り急ぎ中古のバルブに取り換えてもらい、汲出しを再開することができた。約1か月後、バルブの納品・取り換えを行い、事なきを得た。

・2023年2月22日 タービンセンサーエラーによる液化機の停止

液化機の起動時、タービンが回っていないというエラーとともに液化機が停止した。タービンの回転数を計測するセンサーの不調であり、特に外気温が氷点下になる時に起こりやすい。既に交換用のセンサーは購入済みであるが、交換には小池酸素の木下氏による作業が必要であるため、作業日の調整を行っている。

・ 2023 年 2 月 28 日 油水分離機ドレインバルブからのリーク

高圧システムのリークチェックを行ったところ、油水分離機のドレインバルブ周辺から少量のヘリウムガスが検出された。このバルブは分離した油を排出するためのものであり、バルブを通過する油の作用によって良いシールが保たれないことがある。この時は、一度バルブを開けて油を放出させた後に再度閉めたところ、リークはなくなった。症状が頻発するようであればバルブの交換が必要である。

・ 2023 年 7 月~10 月 回収ガス純度低下に伴う液化機の不調

7 月 10 日から 11 日にかけて、約 10 m^3 の大気が研究室から回収ラインに混入した。低温センターに設置されている回収ガスの純度計は一時 74.3%まで低下した。これに伴い、液化機の液化効率が 20 L/h (従来は 50 L/h) まで低下した。液化機には内部精製機が設置されているため、通常であれば液化を繰り返すごとに回収ガスは精製され、元の状態に戻るはずであった。しかし、数か月経っても液化効率は改善せず、現在も 40 L/h 程度である。この原因を明らかにするため、小池酸素の木下氏に調査を依頼したところ、やはり回収ガスの純度が下がっていることが原因であろうとのことだった。したがって、上に述べた大気以外に、現在も定常的に大気が回収ラインへ混入している可能性がある。

・ 2023 年 11 月 ガスバッグ周辺のリークチェック

回収ラインへの大気の混入経路を探るために、ガスバッグ周辺のリークチェックを行った。ガスバッグ出入り口の直管を接続するストラブカップリングから漏れていたため、新品に交換した。また、ガスバッグ本体周辺からもヘリウムガスが検出されたため、どこかに小さな穴があることが明らかとなった。このため、ガスバッグの交換について検討中である。

7. 低温センター関係行事

令和4年度

2022年

- 4月15日 安全講習会 講師:低温センター 山根 悠
- ① 寒剤の性質と危険防止についての説明
 - ② 液体窒素, 液体ヘリウム容器の取り扱い, 保安に関する訓練
 - ③ 液体窒素, 液体ヘリウムの取り扱いに関する訓練
 - ④ 異常の発見と緊急連絡の方法について
- 6月2日 低温センター運営委員会(リモート会議)
- (住山昭彦, 水戸毅, 河智史朗, 藤田守文, 山田大智, 山根悠)
- ① 2022年度の低温センター予算について
 - ② 保安管理組織について
 - ③ 緊急時の対応について
 - ④ 2021年度寒剤使用量についての報告
 - ⑤ 2021年度の寒剤価格決定
- 6月1日 ヘリウム液化設備定期自主検査、ガスドライヤー開放検査
～6月3日
- 6月8日 液化窒素貯槽定期自主検査
- 7月22日 兵庫県高圧ガス保安協会による保安検査
- 10月21日 ヘリウム回収用地下配管自主点検
- 10月23日 高圧ガス保安活動促進週間
～11月29日
- 12月16日 液化窒素貯槽定期自主検査、窒素汲出バルブ修理

令和 5年度

2023年

- 4月14日 安全講習会 講師:低温センター 山根 悠
- ①寒剤の性質と危険防止についての説明
 - ②液体窒素, 液体ヘリウム容器の取り扱い, 保安に関する訓練
 - ③液体窒素, 液体ヘリウムの取り扱いに関する訓練
 - ④異常の発見と緊急連絡の方法について
- 5月29日 低温センター運営委員会
(水戸毅, 住山昭彦, 河智史朗, 久保和也, 柴田直樹, 山根悠)
- ①2023年度の低温センター予算について
 - ②保安管理組織について
 - ③緊急時の対応について
 - ④2022年度寒剤使用量についての報告
 - ⑤2022年度の寒剤価格の決定
- 6月1日 液化窒素貯槽定期自主検査
- 6月6日 ヘリウム液化設備定期自主検査
～6月8日油水分離機、ガスドライヤー開放検査
- 6月27日 回収用圧縮機開放検査
～6月29日
- 7月21日 兵庫県高圧ガス保安協会による保安検査
- 9月21日 ヘリウム液化機不調調査
～9月22日
- 12月19日 液化窒素貯槽定期自主検査

8. テクノから

今年は、新型コロナウイルスの影響が落ち着き、日常が取り戻されたように感じる一年だった。もちろん日常自体が、緊急事態宣言が発令した2020年より前とは異なる。大学において、この差異は顕著であった。ちょうど今年度は、2020年に入学し、遠隔で授業を1年半程度受けた学生が卒業研究生として研究室に配属された年だった。横の繋がりが希薄なまま研究室での集団生活が始まり、苦労した学生も少なくはないだろう。

光都においては、以前に比べ、日中の人の出入りが少し増えたように思える。昼間のコンビニは、毎日のように駐車場が満員になっている。光都周辺で仕事をされている方も多いようだが、ゴルフ客も多いように思える。昨年、山崎JCT―播磨新宮IC間が開通したためかもしれない。この道の開通は、個人的には非常に利便性の良いものである。

増えたといえば、今年は、カメムシ(学名:*pentatomidea*)が例年に比べ増えたように思う。学名からわかるように、背中には5角形の甲羅のようなものを背負い、刺激すると強烈な臭いを発するあのカメムシだ(英語では、*stink bug* と呼ばれるらしい)。カメムシが大量発生すると大雪が降るという迷信があるらしいが(Googleで「カメムシ 大雪」で検索すると10万件以上がヒットする)、光都では、今年は特に大雪という日はなく、履き替えたスタッドレスタイヤが活躍する場はほとんどなかった。来年度は、カメムシが少なく、大雪もない年になることを願うばかりである。

低温センター助教(兼務) 藤井 拓斗



9. 編集後記

2023 年は、嘱託職員の三枝さんが 3 月に退職されたことに伴い、しばらくの間教員のみで低温センターを運営する必要がありました。幸い、4 月に電磁物性学講座の助教に着任した藤井さんが共に運営に携わって下さり、また三枝さんもアドバイスを下さったので、何とか乗り切ることができました。その他、低温センターの運営に協力して下さった皆様を含めて感謝を申し上げます。

さて、今年度の大きな事件と言えば、やはり 2023 年 7 月から続いている液化機の不調でしょう。7 月に大気が混入して以降、液化機内部精製機の入り口と出口の間の差圧が付きやすい(= 精製機が汚れやすい)状態が続いています。ある程度の差圧がつくと精製機の再生作業に入り、その間液化効率が下がってしまうため、結果として通常よりも長く液化運転しなければならない現状です。まだ原因の特定には至っておりませんので、引き続き調査を続けていく次第です。

低温センターが供給した寒剤を用いた研究成果の一部と低温センターの活動内容を皆様に知っていただくために、今年も「低温センターだより」を発行します。この一年も継続的に安定した寒剤の供給を行えたことは、利用者の方々に低温センターの運営についてのご理解、ご協力をしていただいているためだと考えています。今後とも関係者皆様のご協力とご支援をよろしくお願い致します。

令和 5 年 3 月
低温センター
山根 悠

兵庫県立大学理学部低温センターだより

第 16 号

令和 6 年 (2024 年) 3 月

編集責任者 低温センター長 水戸 毅

編集担当 山根悠 三枝和史

表紙画 山根悠

発行 兵庫県立大学理学部低温センター

〒678-1297 兵庫県赤穂郡上郡町 3-2-1

TEL & FAX 0791-58-0130

表紙: 理学部の地域猫 (右の猫は 2 月に亡くなりました)

