



# CAMT Newsletter

2016年 4月22日 No.9

## 目次

- 1. 最新研究成果 ..... 1
- 2. 受賞のお知らせ ..... 1
- 3. 新論文のご紹介 ..... 2

## 1. 最新研究成果



神戸 宣明教授らの研究グループは、安価なニッケル触媒を用いた二つのブタジエン、アルキル基、ベンゼン環を一挙に連結する手法を開発しました。以前の研究成果も合わせて、触媒を使い分けることにより安価な炭素源から様々な有機分子を作り分けることに成功しました。本成果は、様々な有機材料の合成手法の開拓につながることを期待されます。

詳細は、[こちら](#)をご覧ください。

## 2. 受賞のお知らせ



神戸 宣明教授が平成27年度の石油学会学会賞を受賞しました。

「遷移金属触媒による有機分子への飽和炭素鎖およびカルコゲン原子団の新規導入手法の開発」

この賞は、石油、天然ガスおよび石油化学工業について、ならびにこれらに関連する機械および装置について、貴重な研究を行い、その業績を発表し学術上特に顕著な功績のあったものに授与されるものです。

詳細は、[こちら](#)をご覧ください。



神戸 宣明教授が平成27年度の第68回日本化学会賞を受賞しました。

「高配位アニオン性活性種の創製と有機合成への応用」

この賞は、日本化学会員のうち、化学の基礎または応用に関する貴重な研究をなし、その業績が特に優秀な会員に授与されるものです。

詳細は、[こちら](#)をご覧ください。



工学研究科附属

アトミックデザイン  
研究センター

Center for Atomic and Molecular Technologies

〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1

TEL:06-6879-7917

FAX:06-6879-7916

E-mail: [info@camt.eng.osaka-u.ac.jp](mailto:info@camt.eng.osaka-u.ac.jp)

<http://www.camt.eng.osaka-u.ac.jp>



北野 勝久准教授研究グループの横山 高史君(D1)が、大阪大学フォトンクスセンター主催の第6回こども科学の教室「スーパー光塾」に学生スタッフの統括補佐として参画し、工学研究科長表彰を受賞しました。スーパー光塾は、地域の小学生を対象に、学生が主体となって行われたもので、その内容のレベルの高さ、アウトリーチ活動としても高評価を受けての受賞となりました。

詳細は、[こちら](#)をご覧ください。

### 3. 新論文のご紹介



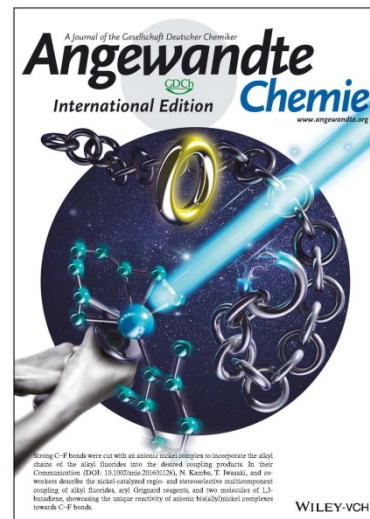
Nickel-Catalyzed Dimerization and Alkylarylation of 1,3-Dienes with Alkyl Fluorides and Aryl Grignard Reagents

Takanori Iwasaki, Xin Min, Asuka Fukuoka, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe

Angew. Chem. Int. Ed., in press (2016)

☆雑誌表紙でハイライト紹介されました。

Ni触媒を用いることにより、ブタジエン2分子とフッ化アルキルとアリールグリニャール試薬との4成分カップリング反応を開発しました。本法により、アルキル基とアリール基を3位と8位に有する1,6-オクタジエンが選択的に得られます。本反応は、Niのアニオン性錯体を触媒活性種とし、不活性な炭素-フッ素結合の効率的切断を伴って進行することが特徴です。



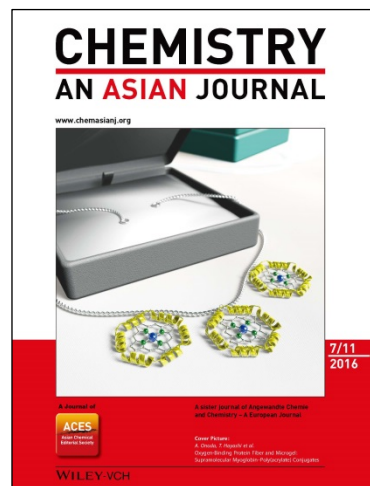
Oxygen-binding Protein Fiber and Microgel: Supramolecular Myoglobin-Poly(acrylate) Conjugates

Toshikazu Ono, Yasushi Hisaoka, Akira Onoda, Koji Oohora, and Takashi Hayashi

Chem. Asian J., 55, in press (2016)

☆雑誌表紙でハイライト紹介されました。

本論文はアクリル酸ポリマー鎖の側鎖の一部にヘム誘導体を共有結合で修飾し、アポミオグロビン(天然のミオグロビンからヘムを除去したタンパク質)を加えることにより、ポリマー上でミオグロビンの再構成を行ったものです。この結果、ミオグロビンを側鎖に持つポリマーが作製されました。また、アポミオグロビン2量体を用いるとタンパク質が架橋剤の役割を果たし、見かけ上クロスリンクしたポリマー集積体が得られました。ポリマーの構造は原子間力顕微鏡(AFM)で観測し、後者の系では、マイクロゲルの形成も確認されました。



7/11  
2016



### Intraprotein Transmethylation via a CH<sub>3</sub>-Co(III) Species in Myoglobin Reconstituted with a Cobalt Corrinoid Complex

Yoshitsugu Morita, Koji Oohora, Akiyoshi Sawada, Kazuki Doitomi, Jun Ohbayashi, Takashi Kamachi, Kazunari Yoshizawa, Yoshio Hisaeda, and **Takashi Hayashi**

Dalton Trans., 2016,45, 3277-3284.

☆雑誌表紙でハイライト紹介されました。

本論文は、メチオニン合成酵素の構造及び機能モデルを提案したものです。メチオニン合成酵素は、活性中心に複雑なビタミンB12誘導体を有し、生体内でホモシステインからメチオニンを合成する重要な触媒ですが、メチオニン合成酵素そのものが複雑で巨大なタンパク質であるため、その中間体の構造や反応機構はまだ完全には明らかになっていません。そのために、単純化したモデルが必要ですが、我々のグループでは、本酵素反応におけるタンパク質の役割も明確にするために、活性中心のコバルト錯体を有するミオグロビンを調製しました。特に、タンパク質中で、コバルトメチル錯体の生成とメチル基の転移反応を追跡し、量子化学計算も用い、ヒスチジンのコバルト錯体への軸配位挙動が、コバルト錯体のメチル化と、それに続くメチル基の転移反応を制御・活性化していることを突き止めました。



### In Situ Observation of Wetting Ionic Liquid on a Carbon Nanotube

K. Imadate, **K. Hirahara**

Langmuir vol. 32, pp. 2675(2016).

本論文では、固体表面の有するナノレベルの微細構造が濡れに与える影響を明らかにするために、カーボンナノチューブ (CNT) 1本が濡れるときの曲率効果について電子顕微鏡内力計測をもとに調べました。実際には、カンチレバー探針に取り付けたCNTの先端がイオン液体に接触してメニスカスを形成する瞬間に液体の方へ引き込まれる力を、カンチレバーのたわみとばね定数から求めました。その結果、CNT表面に形成した液膜の厚さを含めたみかけの直径が10nm以上の場合には、見かけの直径と測定された力の関係がマクロスケールで確立された式で記述できることを明らかにしました。



### Refilling of Carbon Nanotube Cartridge for 3D Nanomanufacturing

**Raman Bekarevich, Masami Toyoda, Shuichi Baba, Toshihiko Nakata, Kaori Hirahara,**

Nanoscale Issue 13, pp. 7217 (2016).


本論文では、狙ったCNT 1本の先端に、サイズ制御された金ナノワイヤを確実に充填できる手法を確立しました。電子顕微鏡内でマニピュレータを用いてCNTを通電加熱し、開端加工とともに内径の調整をします。このCNT先端へ金ナノ粒子を担持した別のCNTを接触させて温めると、金ナノ粒子を構成する金原子が移動します。ここで、熱勾配を調整すると、金原子を開端したCNTへ移動して充填され、金粒子を次々と連結させてナノワイヤを成長させることができました。一見単純な作業に見えますが、マクロ領域の毛管現象とは異なる機構が支配的であり、ナノ領域特有の条件制御が要求される工程となっています。

 Stability of pseudotwins in D0<sub>3</sub>-type alloys calculated from first principles

**Masataka Mizuno, Hiroyuki Y. Yasuda, Hideki Araki**

Acta Materialia, 109 (2016) 82-89.


D0<sub>3</sub>型構造を有する金属間化合物における擬双晶の安定性について第一原理計算により調べました。その結果、双晶擬弾性が発現するFe<sub>3</sub>Gaや変形双晶が観察されているFe<sub>3</sub>Alでは、変形双晶が観察されていないFe<sub>3</sub>GeやFe<sub>3</sub>Siに比べて擬双晶のエネルギーが低いことが明らかになりました。電子状態を解析した結果、このような擬双晶の安定性の違いは母相の結合状態の違いに起因していることが分かりました。また、擬双晶の回復過程のエネルギー・プロファイルを求めた結果、エネルギー障壁はなく、各層の双晶ひずみが連続的に回復していくことが分かりました。このような特徴がFe<sub>3</sub>Gaにおける双晶擬弾性の発現に寄与していると考えられます。

 Low-energy mass-selected ion beam production of fragments produced from hexamethyldisilane for SiC film formation

**S. Yoshimura, S. Sugimoto, M. Kiuchi**

Journal of Applied Physics, Vol. 119, No. 10, 103302-1-4, (2016).

シリコンカーバイド (SiC) の成膜においては、通常はシランガスが用いられます。シランは爆発性の高い、極めて危険なガスです。そこで我々は、ヘキサメチルジシランを用いたSiC成膜プロセスを提案しています。本研究では、ヘキサメチルジシランを解離してできた各種のフラグメントから、シリコン原子と炭素原子を1個ずつ持つSiCH<sub>4</sub><sup>+</sup>を質量分離により抽出し、約100eVのイオンビームを作成しました。また、このイオンビームを800°Cのシリコン基板に照射する実験も行いました。得られたサンプルを分析した結果、3C-SiC膜が堆積していることを確認しました。

 Optical properties of tumor tissues grown on the chorioallantoic membrane of chicken eggs: a tumor model to assay of tumor response to photodynamic therapy

**N. Honda, Y. Kariyama, H. Hazama, T. Ishii, Y. Kitajima, K. Inoue, M. Ishizuka, T. Tanaka, K. Awazu**

therapy Journal of Biomedical Optics, 20 (12), 125001 (2015)

光線力学的治療法 (PDT) の新規光源および新規光感受性薬剤を開発する上で、非臨床試験および臨床試験を行い適切な治療条件を把握する必要があります。合理的に開発を進める上で、動物モデルに比べ倫理的に問題の少なく安価な腫瘍モデルを用いて条件を絞り込んだ上で少数例の試験を行うことが有効です。本論文では、腫瘍モデルとして受精鶏卵の漿尿膜にがん細胞を移植し作製した腫瘍移植鶏卵モデルの有用性を評価しました。波長350~1000 nmにおいて腫瘍移植鶏卵モデルおよび担がんマウスのがん組織の光学特性を評価し、光学特性が同等であることが明らかとなりました。腫瘍移植鶏卵モデルは、PDTの光照射条件の選定に有用な腫瘍モデルです。



Synthesis, characterization, and properties of a benzofuran-based cage-shaped borate: photo activation of Lewis acid catalysts

**Akihito Konishi**, Ryosuke Yasunaga, Kouji Chiba, Makoto Yasuda

Chem. Commun., 52 3348-3351, (2016).

ルイス酸は有機合成上欠かすことのできない反応試剤です。本稿では、そのルイス酸性の緻密な制御を目的に、ベンゾフラン骨格を組み込んだかご型ホウ素錯体を合成し、その性質について精査しました。検討の結果、今回のベンゾフランかご型ホウ素錯体は、高いルイス酸性を示すとともに、従来のかご型ホウ素錯体と異なり、分子間相互作用による高い触媒活性を示すことが明らかとなりました。さらに、光を照射することで触媒活性の向上がみられ、これらの性質はベンゾフランを導入したことに由来する双極子モーメントと $\pi$ 拡張のためと結論づけました。 $\pi$ 電子の働きの制御が、高機能ルイス酸触媒の重要な設計指針であることを提案出来ました。