

魚住泰広教授に平成18年度日本化学会学術賞（有機化学系分野）および
第6回グリーン・サステイナブル・ケミストリー賞文部科学大臣賞

井村考平助教に平成18年度日本化学会進歩賞および平成18年度日本分光学会奨励賞

西條純一助教に日本化学会優秀講演賞

中川剛志助教に日本表面科学会講演奨励賞

東林修平助教に日本化学会春季年会「優秀講演賞」ならびにMC2007最優秀ポスター賞

根岸雄一助教に第1回PCCP Prize

鈴井光一氏に日本化学会化学技術有功賞

魚住泰広教授に平成18年度日本化学会学術賞（有機化学系分野）および 第6回グリーン・サステイナブル・ケミストリー賞文部科学大臣賞

分子スケールナノサイエンスセンタの魚住泰広教授が、「シナジスティック機能を発現する遷移金属触媒の開発」に関する業績で平成18年度日本化学会学術賞（有機化学系分野）を、「水中での精密化学合成を実現する高分子触媒の研究」の業績で第6回グリーン・サステイナブル・ケミストリー賞文部科学大臣賞を受賞した。

「環境にも人にも優しく、高い効率と選択性を持って、望みとする物質を簡単に、迅速に、自在に創り出す」ことこそ、化学者に課せられた使命である。従来大きな成果を挙げてきた分子レベルでの精緻な触媒設計・開発に加え、媒体・試薬・基質の物性や、接触界面、反応装置等によって規定される反応場全体が共同作用的（シナジスティック）に関わる反応駆動システムを構築すること、そして「化学反応」から「科学反応」へと脱皮することこそ次世代型有機分子変換の鍵となろう。

魚住泰広氏は、この目標の重要性をいち早く指摘し、これに果敢に挑戦し、

目覚ましい成果を挙げた。すなわち水中で不均一触媒を用いて有機分子変換を実施することで、水中でこそ発現する有機分子間の疎水的相互作用に基づく自発的な集合挙動を鍵とする独創的な反応駆動システムを提案・実践・確立し、従来の均一系化学反応を凌駕する新機能、高次機能触媒を創製している。

1. 水中不均一での触媒的有機分子変換

魚住氏は水中での不均一触媒有機変換を、両親媒性高分子であるポリスチレン-ポリエチレングリコール共重合体（PS-PEG）に遷移金属錯体触媒を固定化することで達成した。一般に不均一な反応状態は化学反応を遅滞させることが知られている。しかし水中に高分子担体と有機基質が混在する三重不均一場（水-油-固体）では、水に難溶性の有機分子が自発的に疎水性高分



子マトリクス内に拡散する。このマトリクス内に遷移金属錯体触媒を固定化しておくことにより、有機分子は触媒活性種近傍に自発集合し既存の均一触媒反応系を凌駕する変換工程が実現された。また、両親媒性PEG鎖は水中の酸塩基やイオン性反応剤とのインターフェイスとなり、このPS-PEG反応場を多様な水中反応系に適用することが可能となる。広範な反応に適用可能な独創的な反応駆動システムであり、既に

代表的なPd,Rh錯体触媒反応の多くが水中で有機溶剤を全く用いずに実施されている。魚住氏自身により、PS-PEG固定パラジウム錯体触媒、ロジウム錯体触媒、第4級アンモニウム塩触媒などが開発され、特にパラジウム触媒は国際的に市販されるに至っている。

2. ナノ金属粒子触媒による新規な分子変換

さらに魚住氏は、両親媒性高分子PS-PEGマトリクス内に組み上げた遷移金属錯体を還元的に分解し、マトリクス内でナノサイズの遷移金属粒子を発生・固定化し特徴ある新反応を開拓しつつある。すなわちPS-PEGに埋包されたナノPdあるいはPt粒子を調製し、これら白金族元素の酸化還元機能を利用したアルコール類の触媒的水中酸素酸化を実現した。つまり、この高

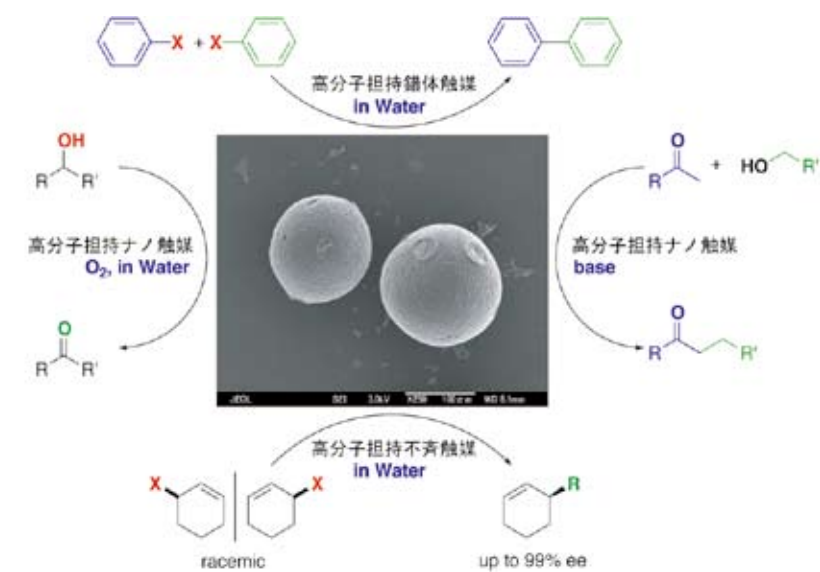
分子分散ナノ金属触媒存在下、アルコールを酸素下、水中で混ぜるだけで酸化反応が達成できる。アルコール類の酸化反応は有機変換の基幹的反応でありながら、一般的には未だに実用レベルの触媒反応が確立されていないことを考えると、これは極めて有望な成果であると言える。水中での酸化還元触媒機能を利用し、PCBなど有毒汚染源を含む水をギ酸によって還元的に分解し無毒化する反応も開発され注目を集めている。これらナノ金属粒子触媒反応では、上述の水中不均一での反応駆動原理と金属ナノ粒子特有の反応性がシナジスティックに融合することで、新たな有機分子変換を達成している。

3. 水中不均一条件下での触媒的不斉合成

魚住氏はかねてより均一系遷移金属触媒不斉合成の領域においても独自性の高い成果をあげてきた。その蓄積を上述の成果と統合することによって、魚住氏はさらに、水中不均一条件下における高立体選択的不斉触媒の開発に成功した。すなわち、独自に設計・開発した新規不斉ユニットであるピロロイミダゾリン骨格には、両親媒性高分子への連結、遷移金属への配位、不斉空間環境の最適化という3つの役割が設計段階から合理的に組み込まれており、「安全・環境調和型、回収再利用容易な水中不均一高立体選択的遷移金属触媒」へと展開された。特に、均一触媒系でさえ僅か数例の先行成功例しか無かった環状基質への高立体選択的アリル位置換反応を水中不均一Pd触媒系で達成し、理想的な有機分子変換に成功している。最近では数段階におよぶ不斉合成工程を、一切の有機溶剤を用いずに、用いた全ての触媒・試薬を簡便に回収再利用しつつ実現するなど、その完成度はますます向上しており、独創的発想から研究の完成にいたるまでを一貫して成し遂げつつある。

有機化学反応の水中実施や試薬・触媒の固定化の多くが均一系機能への「プラスアルファ」に留まる中で、魚住氏は反応システムの構成要素（基質、触媒、媒体、担体など）がシナジスティックに機能する水中不均一反応駆動システムを確立してきた。水中機能性固定化触媒によって有機溶剤の引火性や毒性の問題解消と触媒種の回収再利用が達成され、安全かつ環境調和型プロセスが実現されることも重要な付加的成果である。今後のますますの御発展を期待している。

(田中晃二 記)



高分子触媒構造 (代表例) PS-PEG: ポリスチレン-ポリエチレングリコール高分子 (両親媒性)



井村考平助教に平成18年度日本化学会進歩賞および平成18年度日本分光学会奨励賞



ナノ物質に固有の光学的・電子的な性質を解明し設計・制御するには、その励起状態の時間的・空間的な特性を理解することが不可欠である。井村助教は、光の回折限界の制限を受けない高い空間分解能で分光測定を実現するために、近接場光学を基礎とする空間・時間分解分光イメージングの新技术を開発し、ナノメートルスケールの空間分解能でナノ物質の性質の理解と制御を可能とする革新的な物理化学研究手法を確立した。さらにこれらを用いて、特に貴金属微粒子系のプラズモン共鳴を対象とした研究を行ない、プラズモンの波動関数の空間形状や表面増強分光の機構を実験的に解明した。井村助教の研究成果は、大きく分けて以下の3つになる。

1. 非線形・時間分解近接場分光装置の開発

高い空間分解能をもつ近接場光学顕微分光はナノ物質の励起状態の特性解明に有効であるが、分子分光法で蓄積されてきた非線形分光・時間分解分光の技術を取り入れることで、更に強力な手段となる。井村助教は空間分解能50 nm、時間分解能100 fsを同時に実現する時間分解近接場分光装置を開発

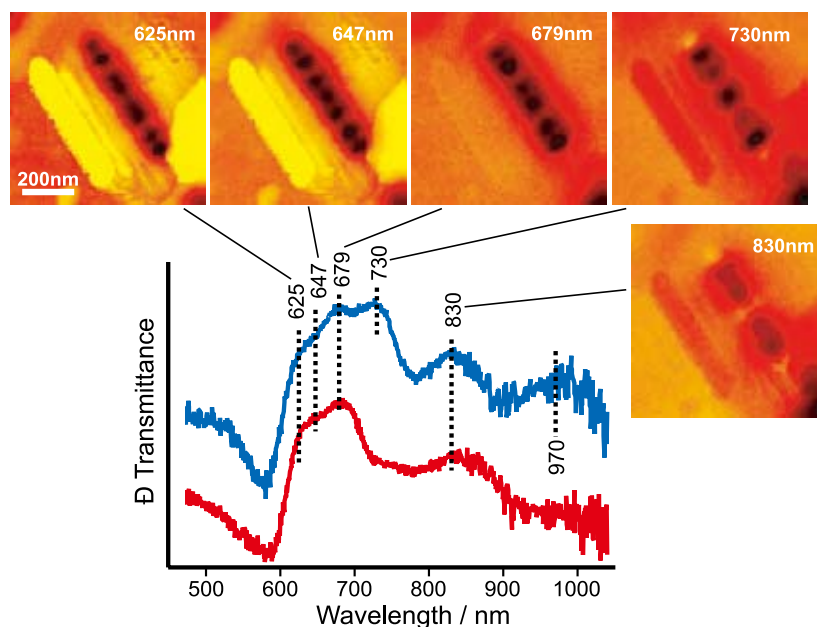
し、またその装置によって近接場二光子励起測定が可能であることを示した。

2. 貴金属ナノ微粒子におけるプラズモンの波動関数イメージング

直径数nmから数百nmの貴金属微粒子では、電磁場に応答する自由電子の集団運動（局在プラズモン共鳴）が光学特性を支配する起源となっている。プラズモン共鳴状態の波動関数の空間特性とその動的挙動、また局在光電場の空間分布の解明は、金属微粒子の性質の理解に不可欠である。しかしそれには、光の回折限界を超える空間分解能が要求される。

井村助教は、まず棒状微粒子である貴金属ナノロッドの近接場透過イメー

ジング分光を行った。ナノロッドの透過像では、ロッドの長軸方向に規則的に明暗を繰り返す空間振動構造が見られ、それがプラズモン波動関数の空間構造を光学的に直接観察したものとなっていることを実証した。また井村助教は、近接場によるパルス光照射で、単一金微粒子およびその集合体が効率良く二光子励起発光を起こすことを見だし、それを用いた近接場二光子励起イメージングによるプラズモン波動関数を高いコントラスト比で可視化することに成功した。さらに、金ナノロッドのフェムト秒時間分解イメージング測定を行い、光励起に伴うプラズモン波動関数の動的な変化をとらえることにも成功した。



近接場分光顕微鏡で観測した金ナノロッド（直径20 nm、長さ510 nm）の近接場透過スペクトルと近接場透過イメージ。透過スペクトルは、ロッド上の異なる2カ所で測定したもの。600 nmから長波長にいくつかの共鳴ピークが見られ、これらは伝導電子がロッドの軸方向に振動するプラズモンモードによる共鳴による。それぞれの共鳴ピーク波長で測定した透過イメージには、軸方向に空間的に振動する構造が見られ、これらはプラズモンモードの波動関数が可視化されたものである。まさに、「1次元箱の中の粒子」や「弦の振動」に対応する結果である。

これらの研究により、井村氏はナノ物質の励起状態の波動関数を光学的に直接観測する手法を確立した。これはナノ物質の物理化学研究に新しい次元を開くものであり、将来の発展に大きな影響を与えうる重要な成果である。

3. 貴金属ナノ微粒子集合体における局所光電場と表面増強分光の機構

単一分子レベルの検出感度を持つ表面増強ラマン散乱 (SERS) の発現機構として、金属微粒子の会合体において微粒子間の隙間に局所的に生じる強い光電場がその主要な起源と考えられ

ている。しかし従来は、局所的な増強電場を実験的に直接観察した例はなく、実際にSERSの起源であるかどうかは明らかではなかった。

井村助教は、前述の近接場二光子誘起発光イメージングを金微粒子の会合体における光電場分布の観測に適用した。その結果、実際に隙間に局所的な電場増強があることを明らかにし、さらに近接場ラマン散乱像を併用することで、微粒子間隙で極めて大きなラマン増強度が得られることを示した。すなわち、金属微粒子会合体における局所電場増強とそれに起因するSERSの機

構を、初めて実験的に実証することに成功した。

以上のように、井村助教は近接場分光を基礎とした革新的研究により、局所光電場や波動関数の可視化といった、従来の研究手法では考えられない直接観察を可能とした。これらの研究成果は、ナノ物質の物理化学・分光学の基礎としてばかりでなく、導波路や高感度センサー等へのプラズモンの様々な応用にも広く波及しうるものである。

(岡本裕巳 記)

西條純一助教に日本化学会優秀講演賞



平成19年春季年会で物質分子科学研究領域電子構造研究部門助教の西條純一氏が日本化学会優秀講演賞を受賞された。講演題目は「金属アセチリド錯体の光および熱分解を用いた金属ナノ粒子1次元配列の作成」というもので、その内容は、金属フェニルアセチリド ($[M-C\equiv C-Ph]_n$, $M = Ag, Cu$) ナノワイヤー巨大分子の光や熱による分解によってナノ粒子の1次元配列化を試みたものである。これら錯体のうち、

銅錯体は合成時にワイヤー径30 nm程度のナノワイヤーとして得られる。一方、銀錯体は溶媒に不溶なナノロッドとして得られるが、一旦 PMe_3 との錯体にする事でトルエンに溶解、ROHでの希釈により PMe_3 を脱離・再結晶化することでナノワイヤーを得たのである。ROHとして最小のメタノールを用いたものは径が20-30 nmであり、Rが大きくなると径も太くなる。長さは10ミクロン以上のものも得られる。このワイヤーに光を照射すると5-10 nmの金属粒子が並んで析出するが、最近の研究では粒子の表面には $-C\equiv C-Ph$ 負イオンが直接結合しており、部分的には銀粒子同士が $-C\equiv C-Ph-(C\equiv C-Ph)_n-Ph-C\equiv C-$ 鎖で繋がっていることも考えられる。これは、ラマンスペクトルに「金属粒子に結合した $-C\equiv C-$ 鎖」、及び「 $-Ph-C\equiv C-Ph$ 」の信号が出現することと、銀粒子は脱水素触

媒として作用すること、そして光照射後は伝導度が4500倍に増加することから推論されている。西條氏がこのような新しいナノ構造体を安価にしかも大量に合成する道を開いたことが受賞の理由になったであろう。

西條純一氏は神奈川県秦野市出身であり、東京工業大学で博士課程(複研究室)までを終え、1ヶ月の博士研究員を経験した後、分子研の西グループの助手として赴任している。大変静かで取つきにくい面を持っているように見えるが、協調性にも優れ、化学合成技法に長けていると共に物理学の素養にも人一倍優れた面を持つ数少ない若手研究者である。金属と有機基を含む伝導物質や磁性物質あるいはナノ触媒の開発にこれからその能力をますます発揮されることを願っている。

(西 信之 記)

中川剛志助教に日本表面科学会講演奨励賞



物質分子科学研究領域・電子構造研究部門の中川剛志助教が、平成18年11月に行われた第26回表面科学講演大会において講演奨励賞（若手研究者部門）を受賞し、19年5月の同学会総会において表彰された。受賞タイトルは「磁性超薄膜におけるレーザー光電子による磁気円二色性」である。詳細はちょうど本号の「分子科学の最先端」で述べられているが、中川氏は、磁性薄膜試料から放出される光電子の磁気円二色性を測定すると、仕事関数程度のエネルギーの光を照射した際に、磁

気円二色性感度が通常の条件よりも約2桁も向上することを発見した。この発見によれば、現在、磁気ナノ構造を観測する分光学的手段として活用されている第3世代シンクロトロン放射光源を用いたX線磁気円二色性光電子顕微鏡法が、紫外光を用いても遂行可能であることを示唆している。これまで紫外光利用はX線利用に比べて感度が2桁程度低く、磁気円二色性光電子顕微鏡法の適用が困難とされていたが、本研究により2桁の向上が見込めればX線と同程度の感度での計測が可能となる。実際、中川氏は、試料の仕事関数をCs被覆により調節したNi薄膜のナノ磁気構造の紫外磁気円二色性光電子顕微鏡像の観測に、紫外レーザーを用いて見事成功した。これらの一連の成果に対して同賞が受賞された。

現在、紫外磁気円二色性光電子顕微鏡法を一般的な手法とするため、光エネルギーを仕事関数に合わせられる波長可変紫外レーザーを導入するととも

に、超高速スピンドYNAMIXSを追跡するためのポンプ-プローブ時間分解システムを構築中である。これが成功すると、シンクロトロン放射光を用いずに磁性薄膜の磁気円二色性光電子顕微鏡像が観測できるようになるばかりか、放射光では到達が現状不可能なフェムト秒時間分解計測が可能となる。

中川氏のこの発見とそれに基づく一連の成果は、本賞以外にも日本物理学会誌の総説（62巻522頁、2007年）でも取り上げられるなど注目を集めている。また、この研究が評価されて、平成19年度科学研究費補助金若手研究（A）（19~21年）を獲得し、さらに一歩進んだ目標である、二光子光電子分光、光電子エネルギー分析、およびこれらの顕微計測を掲げている。二光子磁気円二色性は研究例も極めて少なく、偏光依存性や時空間分解測定は大きな可能性を秘めた最先端研究であり、その進展が期待される。

（横山利彦 記）

東林修平助教に日本化学会春季年会「優秀講演賞」ならびにMC2007最優秀ポスター賞



分子スケールナノサイエンスセンター助教の東林修平助教が、2007年3月に開催された日本化学会第87春季年会において優秀講演賞を受賞した。また同年5月に開催されたSymposium on Molecular Chirality 2007（MC2007）において、優秀ポスターの中でも最も優れた発表に贈られる最優秀ポスター賞を受賞した。対象となった研究は「キラルバッキーボウルの合成研究」である。

フラレン部分構造であるお椀型共役化合物「バッキーボウル」の中には、

その骨格自身にキラリティを有している誘導体が存在する。これらはキラル型カーボンナノチューブの先端構造に相当するため、キラルボウルのキラリティ制御はナノチューブの単一組成合成実現へ向けた基礎技術として、学術的にも実用的にも重要な課題の一つである。しかしながら従来のアプローチではホモキラル体を合成することは困難であり、未解決な問題であった。東林博士は、自身のバックグラウンドである逐次合成の技術を駆使することで、ホモキラルバッキーボウルの合成を世

界に先駆けて達成した。すなわち、はじめにキラルなお椀骨格の構築に必要な重要な反応を自ら新規開発し、その反応を足がかりにホモキラル体を生成・観測することに成功している。さらにCDスペクトルによってラセミ化過程

を追跡することにより、バッキーボウルの特徴的な動的挙動のひとつであるボウル反転の活性化エネルギーを正確に算出することにも成功している。

今回の結果は、有機化学、カーボン化学を含めた多くの研究者に対して

多大なインパクトを与えるものであり、また東林博士の卓抜なプレゼンテーション能力により今回の受賞となった。今後も有機合成化学の枠にとどまらず、ますますの研究の発展に期待したい。

(櫻井英博 記)

根岸雄一助教に第1回PCCP Prize



このたび、物質分子科学研究領域の根岸雄一助教が、「Development of Precise Synthesis Method of Thiolated-Gold Clusters and Elucidation of Their Fundamental Properties」に関する業績で、第1回PCCP Prizeを受賞した。PCCP Prizeは、Royal Society of Chemistry, PCCP (Physical Chemistry Chemical Physics) and Faraday Discussionが制定したもので、物理化学、光化学、理論化学、触媒化学、電気化学、コロイド・界面化学、ナノテク・材料、分析化学などPCCP誌がカバーする研究領域で傑出した研究成果があり、将来の活躍が期待される若手研究者に授与される。

チオラート単分子膜で保護された金ナノ粒子は、機能性物質やナノデバイスの構成要素として広く注目されている。一方、金ナノ粒子のサイズを2 nm程度まで微小化すると金属としての性質が失われはじめ、数~数十量体領域

では「クラスターならではの」の特異的な構造・物性が発現するものと予想される。根岸助教は、これまで未踏の研究対象であった金クラスターに着目し、これを精密かつ系統的に合成する方法を開発するとともに、その構造・安定性・反応性を様々な手法をもちいて評価した。研究成果の概略は以下の通りである。

【1】 ポリアクリルアミドゲル電気泳動法/ゲル浸透クロマトグラフィーによるサイズ分画とエレクトロスプレーイオン化/レーザー脱離イオン化質量分析法を組み合わせ、再現性の高い合成法を確立した。この方法によって、原子レベルでサイズが規定された金クラスター (Au_{10} , Au_{15} , Au_{18} , Au_{22} , Au_{25} , Au_{29} , Au_{33} , Au_{39} など) を系統的に単離することが可能となった。

【2】 50量体以下の金クラスターの電子構造が離散的であり、サイズに対して敏感に変化することを示した。さらに、フォトルミネッセンス・常磁性・光学活性など、バルクやナノ粒子ではみられない性質が発現することを見出

した。これらの性質が、金チオラート界面における電荷移動や構造変形などに起因するものと結論した。

【3】 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ (18個のチオラートに保護された Au_{25}) が、熱力学・化学的に特異的に高い安定性を示すことを発見した。理論・計算分子科学研究領域信定准教授の理論計算の結果をもとに、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の特異的な安定性が電子的な閉殻構造によるものではなく、環状の金チオラートオリゴマーによる表面修飾によるものと結論した。さらにエッチングに対する特異的な安定性を利用して、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ を選択的かつ大量(100 mgスケール)に合成する方法を開発した。

根岸助教は現在、2次元金表面上のチオラート単分子膜の界面構造との相関も見据えながら、チオラート単分子膜保護金クラスターの幾何構造に関する知見を得るための新たな実験手法の開発に取り組んでいる。今後の進展に期待したい。

(佃 達哉 記)



原子レベルでサイズが規定された金クラスターの系統的な合成の例

鈴木光一氏に日本化学会化学技術有功賞



技術課機器開発班長（装置開発室）の鈴木光一氏が、「精密機械技術を駆使した革新的実験機器の設計・製作」に関する業績として日本化学会の化学技術有功賞を受賞された。鈴木班長は装置開発室の機械グループのリーダーとして分子科学の実験研究に必要とされる装置を研究者と共に開発して来られ、分子科学の学術研究に大きく貢献された。その業績が高く評価され今回の受賞につながった。受賞理由となった業績には、「High-Mass用TOF質量分析装置」、「高密度配向分子ビーム発生装置」、「マイクロチップレーザ装置」

「バイオセンサー・バイオチップ」など、いずれも高度な精密機械設計と製作技術がなくてはならないものばかりの開発に貢献したことが挙げられ、これらの中には新規な発想による機械設計で特許になっているものもある。しかし、実際にはこれだけではなく、昭和57年頃の極端紫外光実験施設（UVSOR）の立ち上げ時期には、そこで利用される各種分光器の建設に参加し、機械設計や製作の面で貢献されている。その分光器製作では精密機械技術が必須であり、ここで多く経験を積み重ね、その精密機械技術を生かして低温実験装置、光学実験装置など多くの実験装置づくりをされてきた。このような実績は数え上げれば枚挙に暇がないほどである。

鈴木班長は平成7年から3年間、人事交流で名古屋大学の理学部に赴任され、そこでは分子科学とは異なる学術領域の装置開発に携わってこられた。たとえば月探査用の観測装置に搭載する耐

衝撃軸受けの開発、衛星搭載用のX線検出器のベリリウム窓の開発・製作、ダイヤモンド切削による非球面金属ミラーなどの超精密加工などがある。これらの技術や経験を平成10年に分子研に戻られてから分子科学の研究機器開発に効果的に融合させることで、研究を支える装置開発をより高度なものへと推進し、分子研の実験研究に大きな貢献をされている。

近年では、鈴木氏が培ってこられた技術を基にナノマイクロレベルの微細な機械加工技術に力を注いでおられ、マイクロ流路技術など新たな技術を必要とする研究にも大いに貢献されている。現在、分子科学研究も世界的な厳しい競争の中に置かれている。そこで独創性の高い大きな成果を生み出すための原動力として鈴木氏にはその一翼を担って頂いていることは間違いない。今後さらなるご活躍を期待する。

（宇理須恒雄 記）