

Science Journal of Kanagawa University

Vol. 20 No.2

Special Number: Reviews in Memory of the 20th Anniversary,
Faculty of Science and Research Institute for Integral Science,
Kanagawa University

目 次

巻頭言

鈴木 季直： 神奈川大学理学部・総合理学研究所開設 20 周年を記念して 115

総 説

情報科学科

内田啓一郎： 並列コンピュータアーキテクチャの動向 117

張 善俊： 画像処理と電子透かし 121

野口健一郎： 形式手法 — ソフトウェアの信頼性確保のアプローチ — 125

田中 賢： ファイアウォールにおけるパケットフィルタリングの最適化 129

永松 礼夫： 動的なソフトウェアの更新についての研究動向 133

桑原 恒夫： ソフトウェアの複雑性に対する挑戦 — オブジェクト指向によるアプローチ — 137

中山 堯： 自然言語理解と対話システム 141

後藤 智範： 長漢字熟語に対する自動分割手法について 145

紀 一誠 Issei Kino : PH-Distribution 149

羽鳥 尹承： カオス・フラクタル・複雑系 155

粕屋 伸太 Shinta Kasuya : Extremely Blue-Tilted Axion Isocurvature Fluctuations 159

長澤 倫康： 初期宇宙における熱プラズマによって安定化された埋め込まれた欠陥 163

知久 哲彦： フラストレートイジングモデルにおけるダメージ現象 167

木村 敬： Hubbard 模型における超伝導と超流動 171

水野 智久： 高速バリスティック伝導用の新構造半導体デバイスの研究： ソースヘテロ構造による
電子速度の向上 177

中田 穰治、斎藤 保直： イオンビーム照射によるカーボン系材料の高機能化を目指して — 中田
穰治研究室 10 年の歩み — 181

星野 靖 (中田穰治研究室)： 量子ビームを用いた薄膜表面・界面の研究 187

化学科

川本 達也：含硫シッフ塩基ニッケル (II) 錯体の反応性と反応生成物	193
野宮 健司、坂井 善隆：ジルコニウム (IV)/ ハフニウム (IV) を含有するサンドイッチ型ポリ酸塩の合成、構造と性質	197
坂井 善隆、野宮 健司 (野宮健司研究室)：二種類のテトラポッド型チタン (IV) 三置換 Dawson 型ポリ酸塩四量体の合成と性質	201
杉谷 嘉則、武井 尊也：高周波分光法の開発と水の状態分析への応用	205
西本 右子：エコマテリアルとしての機能水 — 分析化学的評価を中心に —	209
蜂谷 宝人、加部 義夫 (加部義夫研究室)：フラレン C ₆₀ の骨格合成と変換反応	213
木原 伸浩：分子認識場、選択的反応場および酸化分解性高分子	219
中村 大和 (旧・竹内敬人研究室)：ロタキサンのデスクリッピング反応	223
松本 正勝、伊集院久子、渡辺 信子、谷村 昌俊：ホタルの発光における色調変調メカニズム — ジオキセタン型化学発光の視点からの提言 —	227
渡辺 信子、松本 正勝 (松本正勝研究室)：ヘテロ原子で安定化されたベンジル位アニオンを利用した分子内環化反応とその化学発光化合物合成への応用	233
伊集院久子、山田 真希、大橋 守、谷村 昌俊、渡辺 信子、松本 正勝 (松本正勝研究室)：MALDI-TOF-MS における 1,2- ジオキセタン化合物の電子移動誘発分解	237
山口 和夫、伊藤 倫子：感光性シランカップリング剤の開発とパターン化自己組織化単分子膜への応用	241
力石 紀子 (山口和夫研究室)：樽型有機ホスト分子とポリオキソバナデート塩の自己組織化による超分子の構築	245
天野 力：クラスターとナノ粒子	249
大石不二夫 (大石不二夫研究室)：高分子材料の耐久性に関する研究	253
永井 靖隆：ポリエステル系熱可塑性エラストマーの光劣化の解析	259
谷本 光敏：遷移金属を含む多重項活性分子種のマイクロ波分光	263
平田 善則：液体のダイナミクスと溶液光化学反応機構	267
森 和亮、松永 諭：細孔を持つカルボン酸金属錯体の発見	271

生物科学科

小谷 享 Susumu Kotani：Biochemical and cell biological characterizations of microtubule-associated proteins	275
泉 進：昆虫の表皮を構成する蛋白質	279
内野 圭一、白木 麻里、齊藤 光實 (齊藤光實研究室)：ポリ-3-ヒドロキシ酪酸の代謝	283
櫻井 英博、北島 正治、増川 一、井上 和仁 (井上和仁研究室)：シアノバクテリアの光合成系とニトロゲナーゼを利用した海面上での水素の大規模生産を目指した研究開発	287

豊泉 龍児、茂木 和枝：脊椎動物胚の左右非対称性成立機構について — 内臓と脳神経系の左右性決定の研究小史 —	291
安積 良隆、早川 俊、北村 巧 Yoshitaka Azumi, Shun Hayakawa and Koh Kitamura : Cell Cycle and Chromosomes in Plants: So Many Kinds, So Many Destinies.	297
日野 晶也：細胞生物学研究室第3で開発された理科実験教材	301
鈴木 季直：筋生理学研究のための電子顕微鏡技法	305
小笠原 強、市川貴美子：魚類の体液浸透濃度調節と環境塩分適応 — 細胞、個体、行動の連動 —	311
金沢 謙一：自然史の研究	315
鈴木 祥弘：海洋の温度環境と生物の対応	319
浜口 哲一：インベントリー調査の意義と平塚市における現状	323
Science Journal of Kanagawa University 投稿規定	327
著者索引	331
編集後記	332

■巻頭言■

神奈川大学理学部・総合理学研究所開設 20 周年を記念して

鈴木季直

神奈川大学総合理学研究所 所長

In Memory of the 20th Anniversary of Founding of Faculty of Science and
Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

Suechika Suzuki

Director of the Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

本年（西暦 2009 年、平成 21 年）、神奈川大学理学部は開設 20 周年を迎えました。横浜の中心地域、神奈川区六角橋に於いて 80 年余の歴史を刻む神奈川大学は、より広く社会に貢献できる国際的な大学へと発展することを目指し、開設 60 周年の記念事業の一環として、1989 年（平成元年）に、ここ湘南の地、平塚市土屋に理学部と経営学部からなるキャンパスを新たに開設致しました。爾来、教職員、学生が一丸となり、キャンパスの発展に努めて来ましたことにより、今日、めでたく開設 20 周年を迎えられましたことは慶賀の至りです。

さて、総合理学研究所も開設 20 周年を迎え、歓びを分かちこととなりますが、以下に述べますような事情により、20 周年であるという解釈については些か疑問を呈する方もおられるかも知れませんので、そのことについて若干触れておきたいと存じます。総合理学研究所は、神奈川大学学則に基づき、理学に関する研究と調査を行い、学問の向上と発展に寄与することを目的として設置され、活動しております。各学部併設される研究所の制度は他にあまり類を見ない神奈川大学独特のものであり、独自の予算を持ち、学部からは自由な立場で事業計画を立てることができることから学内外との共同研究の推進には極めて有効な組織として機能しています。総合理学研究所は、1986 年（昭和 61 年）に、藤原鎮男（元）教授を初代所長として、理学部開設を準備する「知識情報研究所」として出発しました。湘南ひらつかキャンパス開設時に、正式に理学部併設の研究所となり、その後、1994 年（平成 6 年）、所長が門屋 卓（元）教授から杉谷嘉則教授に交代された折に研究所の名称は現在の「総合理学研究所」に改称されました。このあたりの事情は、1989 年（平

成元年）から発行されている「年報」に詳細が述べられており、明らかです。その後、研究所の所長は、1998 年（平成 10 年）に釜野徳明（元）教授、2002 年（平成 14 年）には齊藤光實教授、2008 年（平成 20 年）に私へと交代して参りましたが、学内外との共同研究の奨励と実践、理学部教員からなる所員、客員教授、客員研究員、大学院生の研究活動の支援を堅持した事業を推進しております。以上のように湘南平塚キャンパス開設前後から今日までを振り返りますと、前身の「知識情報研究所」開設からは必ずしも 20 周年とは申せませんが、正式に学部併設の研究所になりました時からはまさしく理学部と同様に開設 20 周年ということになります。

昨年の初夏に、総合理学研究所運営委員会は開設 20 周年の記念事業を検討し、研究所機関誌である本誌 *Science Journal of Kanagawa University* に理学部全研究室の研究を紹介する総説を掲載するという企画を所員会議に提案し、全員一致の賛意のもと、特集号を発刊することを決定致しました。この企画については、大学当局にもご理解き、特集号発刊の特別予算措置もご配慮下さいましたことは誠に幸いであり、この場をお借りして改めてお礼申し上げます。企画が決定されてからの編集作業は本誌編集委員会に委ねられました。その間に、本年 6 月の定期第 20 巻第 1 号の編集と発刊もありましたので例年以上に大変でありましたが、所員皆様や学外からのご協力も賜り、原稿も順調に集まりまして、ほぼ予定通りに、本誌第 20 巻第 2 号として、ここに、「総説集」となる特集号を発刊できましたことは大変喜ばしく、ご協力頂きました皆様には厚くお礼申し上げます。

特集号発刊を企画した段階で、前述致しましたよ

うに、記念となるよう理学部全研究室の研究紹介となる総説を掲載することと致しましたが、学部で研究室を主宰されておられる所員各位には、特に、各研究室の大学院生や卒業研究生の研究に役立つよう当該する研究の知見をまとめて総説として頂くようお願い致しました。この意を汲み取り、著者はもとより、大学院および学部学生諸君には本特集号の各論文を大いに活用して頂けることを期待致します。また、本理学部、大学院、理学研究科を卒業あるいは修了されて活躍されておられる皆様にも、本特集号には貴重な研究情報が満載されているとお考え頂き、有効にご利用頂ければ幸いと存じます。さらに、掲載されました総説は、いずれもその分野において大いに活躍されておられる所員がそれぞれにまとめたものであり、必ずや、学外の多くの研究者の方々にも広く閲覧して頂けるものであると強く確信致しております。

余談となりますが、本誌 *Science Journal of Kanagawa University* は、2005年（平成17年）に、開設時の「知識情報研究所」時代から発行されていた「年報」を改編し、紀要を兼ねた科学誌として再出発致しました。その際に「年報」の号数を引き継ぎその巻数と致しましたが、偶然にも、本巻は丁度第20巻となっております。また、本年は、再出発から丁度5年目であり、この段階で、開設20周年

を記念する「総説集」を特集第2号として発行できましたことは、本誌の今後の発展の可能性を予感させ、喜ばしく感ずる次第です。

記念事業およびこれまでの継続事業の他に、総合理学研究所は、昨年度から今年度にかけて、これまでの懸案事項であった教育研究小委員会を発足させました。小笠原 強教授に委員長を委嘱し、数名の所員、客員研究員で構成された委員会で、学部教育に対して研究所として具体的に何を支援できるかについて検討して頂くことになりました。また、本誌関係では、広報担当の豊泉龍児先生のご努力で一昨年から総合理学研究所のホームページから論文閲覧が可能になりましたが、本年度には図書館からも同様の情報発信が行なわれるようになりました。総合理学研究所は、開設20周年を大事な節目と考え、本学理学部および大学院理学研究科における研究および教育を積極的に支援し、共にさらに発展出来るよう活動を継続して行きたいと考えております。

最後になりましたが、この度、めでたく開設20周年を迎えることが出来たのも、ひとえに、初代所長をはじめ代々の所長および所員の皆様のご尽力のたまものであり、改めてお礼申し上げます。また、総合理学研究所のますますの発展を祈願し、現所員の皆様のこれまで以上の篤いご支援とご協力を賜りますようお願い申し上げます。

■ 総 説 (内田啓一郎研究室) ■

並列コンピュータアーキテクチャの動向

内田啓一郎^{1,2}

Trend of Parallel Computer Architecture

Keiichiro Uchida^{1,2}

¹ Department of Information Sciences, Faculty of Sciences, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: uchida@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Parallel computer architecture has been developed for more than 40 years. According to the recent rapid evolution of electronic device technology, 1 billion or more transistors are mounted on a single LSI chip so that it is easy to construct a computer system with multiple processors in a single chip. A super computer includes more than 10 thousand processors and even a personal computer has multiple processors. This article describes the history and trend of parallel computer architecture, including Space Shared Tile Architecture which is proposed for recent device technology.

Keywords: SIMD, parallel-processor, interconnect, multi-core system, PC-cluster, tile architecture, electronic device technology, LSI, CMOS, wiring delay

はじめに

近年の急速な電子回路技術の発展に伴い、LSI (Large Scale Integration) チップには10億個以上のトランジスタ回路が搭載されるようになった。このため価格も低減できることにより、容易に多重プロセッサが実現できるようになった。したがって、並列プロセッサシステムは急速に発展し、近年のスーパーコンピュータや大規模サーバでは何万台ものプロセッサが1システムの中に搭載されるようになってきている。

一方、並列計算機の歴史は古く、すでに1960年代から、並列計算機概念が構築されていた。その中でも特に有名な計算機としてILLIAC IVがある。その後MPP (Massively Parallel Processor) 方式が出現したがコスト的な不利によって停滞した。最近では、プロセッサ価格低減とソフトウェアの進化もあって広く並列コンピュータが普及している。本論文では、並列計算機の歴史と技術動向および最近の並列コンピュータアーキテクチャについて、いくつかの例を示しながら解説する。

1. 電子回路技術とコンピュータ設計

電子計算機(コンピュータ)が世の中に現れてから60年を超える。当初は電子回路素子として真空管が使われたので、高温熱電子流を発生するための電

力消費と装置体積は巨大であった。その後、固体半導体によるトランジスタが使われ、消費電力、装置体積は大幅に減少した。シリコンを材料とする半導体技術が急激に進歩し、その動作原理は電流の有無によって0または1の2進数を表現する方式であった。その後、電流を流さず、保持電圧によって2進数を表現するCMOS (Complementary Metal Oxide Silicon) 方式に置き換わったことにより、消費電力は圧倒的に小さくなった。最近のCMOS半導体技術は微小化技術によってさらに消費電力、体積の低減を果たし、それに伴って高集積化と高速化が実現された。最近では10億個以上のトランジスタが1.5cm角ほどのLSIチップに実装されており、ふんだんに素子を使うことができるようになった。

現在のプロセッサでは、特に記憶素子を活用して、高速化を実現した。プロセッサ内に主記憶データをコピーして記憶するキャッシュや、ページアドレスや分岐先命令アドレスを記憶するテーブルなどを配置し、LSIチップの約3/4を占めるようになっていく。過去に走行したプログラムの履歴を利用して、その後のプログラム走行を予測する方式である。今後、新規コンピュータアーキテクチャ(構成方式)の創出による大きな性能改善は期待しにくい状況にあり、ハードウェア投資に比べた性能向上率はそれ

ほど改善されなくなりつつある。つまり単一プロセッサの高速化に対する技術進歩は飽和状態に近づいていると言って差し支えない。

単一プロセッサの性能向上率が上限に達したとすれば、システム性能向上のためには、たくさんのプロセッサを置かざるを得ない。幸いなことに半導体集積化技術は進展し続けており、LSI チップの中に複数のプロセッサを収容することが可能となった。したがって現在は、マルチコア（多重プロセッサ）構成のコンピュータがシステム構成の前提となり、ハイエンドのスーパーコンピュータのみならず、個人用 PC においてもマルチコア化が広く流通している。したがって、並列プロセッサアーキテクチャは当たり前のコンピュータ技術になっている。マルチスレッドソフトウェア技術の進展などがマルチコアシステムの普及を加速したが、さらに並列コンピュータアーキテクチャを生かし切るために、並列多重処理用ソフトウェア技術やその開発環境の高度化などが今後の IT 技術の挑戦課題である。

それでは、並列プロセッサの進歩について歴史的観点から振り返ってみる。

2. 並列コンピュータの歴史

本格的な電子計算機（コンピュータ）ENIAC の登場から約 60 年となり、近年の単一 PC (Personal Computer) 用プロセッサでも百万倍 (10^6) を超える性能を持つようになった。当時の開発費 49 万ドルは現在の貨幣価値換算で、概略 15 億円と推察し、かつ PC が十万円とすれば、性能価格比は 15×10^9 (150 億) 倍となる。このような圧倒的な進歩があった技術分野は他に例を見ない。この進歩は前節で述べたように電子回路技術の発展とともにコンピュータアーキテクチャの進展によるものが大きい。

すでに 40 年以上前から複数のプロセッサを配置して、単一プロセッサの限界を打破するプロジェクトが始まっていた。イリノイ大学は ILLIAC IV¹⁾ というコンピュータを開発した。当初 256 台の PE (Processing Element) を設置する計画 (1968 年)

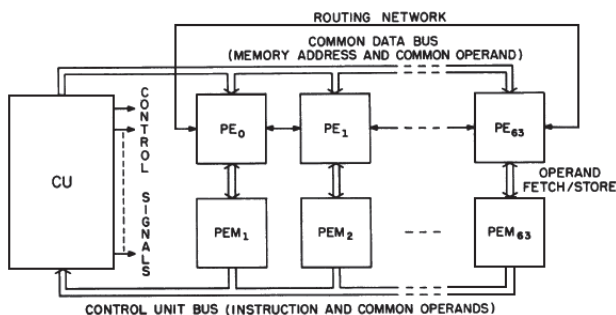


図 1. System configuration of ILLIAC IV¹⁾.

であったが、最終的に 64 台の PE に留まった。図 1 にシステム構成を示す。

当時の並列コンピュータアーキテクチャの目的は科学技術計算の速度を大幅に改善することであった。この目的を達成するため SIMD (Single Instruction stream Multiple Data stream) 方式を採用した。つまり、たくさんのデータに対して同じ演算を行う方式である。SIMD を実現するにはパイプライン方式（時間的並列化）と並列方式（物理的に並列に装置を配置する）がある。1970 年代には、商用機では価格性能比の優れたパイプラインが採用され、ILLIAC IV のような挑戦的なプロジェクトでは並列方式が採用された。ILLIAC IV のアーキテクチャでは CU (Control Unit) は全 PE を統括し、SIMD 用の命令を各 PE に配信する。PE はそれぞれ自己メモリ (PEM) を持ち、各 PE 用が使うためのデータを保持する。こうして同じ操作を多重データに対して行うことができる。i 番目の PE は i+1、i-1、i+8、i-8 の 4 つの PE と接続され、そのいずれかと交信することができた。現在ではこの接続方式は 2 次元トラス接続と言われている。

開発費不足と技術的問題点を克服して、64PE の ILLIAC IV は 1976 年頃に稼働し、大規模科学計算の道具として利用された。ILLIAC IV プロジェクトは SIMD 方式の並列コンピュータを構築するための基礎技術を生み出したと言ってよい。

1980 年代には民間企業の努力によって並列コンピュータの開発が実行された。これらのコンピュータは MPP (Massively Parallel processor) と呼ばれた。1983 年に Goodyear MPP、Connection Machine、が出荷された。これらは 1 ビット演算プロセッサを数万個結合するシステムであり、8/16/32 ビットデータはそれぞれの個数のプロセッサを接続して演算することもできるなどの特徴的なアーキテクチャでもあった。台数は極端に大きい、32 ビットの演算にはその数のプロセッサが必要であるため、システム性能としては通常のスーパーコンピュータにくらべて同等程度であり、処理形態においては専用計算機のイメージはぬぐえなかった。

nCUBE という機械は 32 ビット構成のプロセッサを持ち、PE 間の結合網として n-cube 方式を採用し、1985 年に出荷された。当時注目を集めた Video On Demand 映像放送システムの構築要素となることが目標でもあった。

これら MPP 方式の機械は当時としては使い勝手と価格性能比の競合力に対する問題から、販売台数を確保することができず、結果的にほとんどの企業は消滅してしまった。

1995年以降になると、PC価格は数万円程度に低減し、サーバ用高速プロセッサで開発された設計技術を取り入れたことにより、Intelプロセッサは性能もサーバプロセッサと同等レベルまで向上してきた。PCの出荷台数はサーバのそれを遥かに上回り、サーバプロセッサのコスト競争力はPCプロセッサの量産規模に太刀打ちできなくなった。この結果、PCクラスと呼ばれるコンピュータアーキテクチャが出現した。つまり標準的なPCと標準的な結合ネットワーク（インターコネクト）で構成したシステムが价格的に優位となり、何万台以上を接続したスーパーコンピュータが実現し、一般のサーバにも浸透する時代に突入した。

このように最近のハイエンド並列コンピュータアーキテクチャではプロセッサの数が数万にも及ぶため、ネットワークの構成はILLIAC IV方式の2次元では不十分なので、3次元トーラス方式に拡張して採用されるようになった。一方PCそのものも先に述べたようにマルチコアが全面的に採用されるようになり、現在殆どのコンピュータは何らかのレベルで並列コンピュータであると言う事が出来る。

3. STA (Space Sharing Tile Architecture)

半導体加工プロセスの微細化の進歩により、トランジスタを駆動するゲート遅延時間の減少率に比べて、配線遅延時間の減少率が鈍いので、ゲート遅延時間よりも配線遅延時間の割合が相対的に増加している。この配線遅延、つまり配列プロセッサ間の距離を最短化するタイルアーキテクチャが最近提案された^{2,3)}。

さらに、空間分割によってスレッド並列処理効率を高めたSTAが提案されている^{4,5)}。図2にSTAのシステム構成を示す。

STAでは4×4の16個の演算タイルで計算を行い、グローバルコントローラで演算タイルと記憶系統を制御する。演算タイルは命令実行部と4つの隣接演算タイルへのデータリンクを持つ。記憶系統としては、データキャッシュ、命令キャッシュ、コンテキストレジスタを持つ。キャッシュの背景にメモ

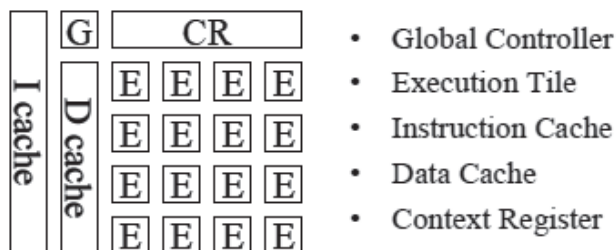


図2. STAシステム構成。

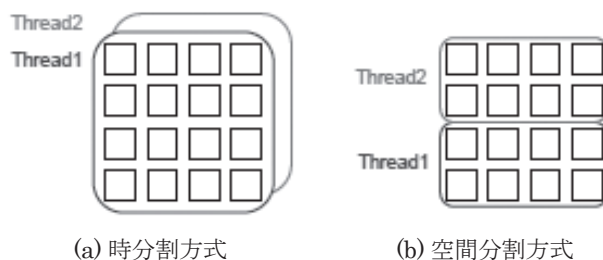


図3. マルチスレッドの割り当て。

リ(MEM)の存在を前提としている。コンテキストレジスタは、複数のスレッドのコンテキストを保持する。STAではできるだけ多くの演算タイルを駆動して、演算効率を高める。

通常のタイルアーキテクチャでは2つのスレッドを割りつけるときは、別時間つまり時分割方式で動作させる。図3(a)のようにThread1は16個のタイル全体に割り付けられるので、Thread1の切り替え時点までThread2の実行は待たされる。

STAでは図3(b)のように16個のタイルプロセッサを分割して2つのスレッドを同時に割り付けて、空間分割方式で動かすことができる。したがって演算タイルを8個以下で動かす場合は同一時間間隔で2スレッドを実行することができる。

OSはプロセスとプロセス内のスレッドを管理し、スレッドをグローバルコントローラに割り当てる。STAでは、ハードウェアマルチスレッディングを実現するため、グローバルコントローラでスレッドを管理する。また、管理できる最大スレッド数は4とした。グローバルコントローラはスレッドのスケジューリングを行い、実行対象スレッドを選択し、演算タイルに供給する命令の転送指示を出す。そして、演算タイルは供給された命令を解釈・実行する。図4にSTA用コンパイラの機能を示す。

コンパイラのバックエンド部分は、ループ展開、関数インライン化、プレディケート変換などを行って並列実行可能な命令群を引き出し、ベーシックブロックを組み合わせたハイパーブロックを生成する。そして、ハイパーブロックを物理的な16個の演算タイルにマッピングするためにマップドブロッ

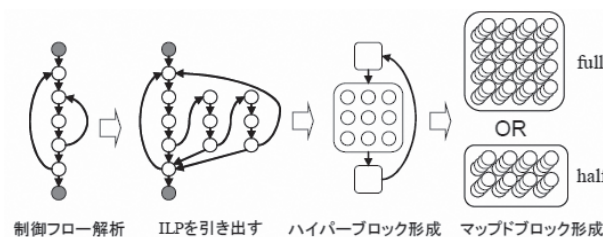


図4. STAコンパイラ。

クを生成する。マップドブロックは並列命令実行数に合わせてタイルサイズを変える (full/half)。マップドブロック対応して演算タイルが実行するコードを命令ブロックとして生成し、ブロックの識別子 (ID) やサイズの情報をブロックヘッダに付加する。実行可能なコードはメモリに格納される。コンパイラは未実装であるが処理の構想を記述している。

図 5 にグローバルコントローラの動作概要を示す。

グローバルコントローラは、TM (Thread Manager)、TS (Thread Scheduler)、EM (Execution Manager)、BP (Branch Predictor) を持つ。TM は、スレッドが実行する命令ブロックに対応するブロックヘッダを管理し、スレッド制御の中心として機能する。TS は、スレッドを適切にマッピングして、効率よく演算タイルで実行できるように異なるサイズが混在するスレッド群をスケジューリングする。EM は、演算タイルで実行する命令の供給を制御する。BP は、次に実行するブロックを予測する。

図 6 にスレッドスケジューリングの例を示す。

スケジューリングを行うために深さ 4 の循環キューを用いる。キュー内の左側の数字は TM が持つスレッド管理スロットの ID で、右側はスレッドが実行するブロックのサイズである。図 5 はブロックサイズが full と half が混在している場合である。まず、最初に実行するスロット 1 のブロックサイズが half なので、half であるスロット 3 と同時実行する。その後、スロット 2、4 という順で実行するので 3 単位時間でこれらのスレッド実行が完了する。なお、空間分割をしない場合は 4 単位時間が必要である。

STA の動作検証をするため、ソフトウェアによるシミュレータを開発した。シミュレータはクロックごとに動作を行い、実行サイクル数を測定するこ

とができる。リダクション計算 (総和など) によって STA の性能を測定した。総和 (sum) 計算では、空間分割機能がない場合に 48 サイクル、STA では 40 サイクルとなり、1.2 倍の効果があつた。最大値 (max) 計算では 1.33 倍の速度向上が見られ、使用率は 65% になった。世の中の計算には、多くのデータに対して独立な計算と、リダクション計算のように演算結果を次の演算で使う必要がある依存関係を持つ計算とがある。STA ではタイルプロセッサの数は 16 個とし、分割数を 2 としたが、現状の半導体電子回路技術に基づく本格的な実装では 1000 個規模にすることは容易であろう。その場合に分割数を 100 以上にでき、空間分割処理は依存関係計算に対して大きな性能向上となることが予想できる。

おわりに

本論文では、コンピュータの誕生から現在までのコンピュータアーキテクチャについて、電子回路技術の発展と並列コンピュータアーキテクチャとの関係に注目して述べた。現在は高性能・大規模スーパーコンピュータから個人用のコンピュータまで、並列コンピュータアーキテクチャを持つことになった。

STA は最近の半導体電子回路に最適化された並列コンピュータアーキテクチャである。今後の課題は、マルチスレッド管理をミドルウェア階層において十分にサポートし、ユーザアプリケーションプログラムを高い効率で実行できる環境を構築することである。この高機能プログラム開発環境を築くことができれば、空間分割機能を持つ STA は多数台大規模並列コンピュータ構築に有効であろう。

文献

- 1) Barnes G, Brown R, Kato M, Kuck D, Slotnick D and Stokes R (1968) The ILLIAC IV computer. *IEEE Transactions on Computer* C17: 746-757.
- 2) Taylor MB, Kim J, Miller J, Wentzclaff D, Ghodrati F, Greenwald B, Hoffmann H, Johnson P, Lee J, Lee W, Ma A, Saraf A, Seneski M, Shnidman N, Strumpfen V, Frank M, Amarasinghe S and Agarwal A (2002) The raw microprocessor: A computational fabric for software circuits and general purpose program. *IEEE Micro* 22: 25-35.
- 3) Burger D, Keckler SW, McKinley KS, Dablin M, John LK, Lin C, Moore CR, Burrill J, McDonald RG and Yoder W (2004) Scaling to the end of silicon with EDGE architectures. *IEEE Computer* 37: 44-55.
- 4) 矢頭岳人, 米澤直記, 内田啓一郎 (2008) タイルアーキテクチャに対するマルチスレッドの空間分割. 第 7 回 FIT 講演論文集. pp.231-232.
- 5) 矢頭岳人 (2009) 空間分割マルチスレッディングアーキテクチャ. 神奈川大学大学院理学研究科情報科学専攻修士論文.

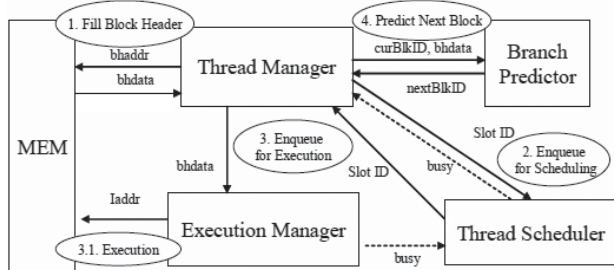


図 5. グローバルコントローラ。

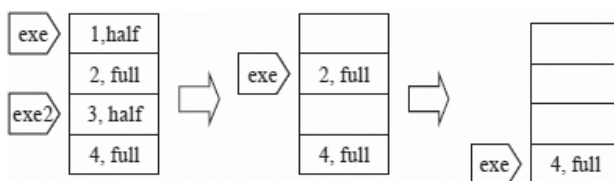


図 6. スレッドスケジューリング。

■ 総 説 (張 善俊研究室) ■

画像処理と電子透かし

張 善俊^{1,2}

Image Processing and Watermarking

Shanjun Zhang^{1,2}

¹ Department of Information Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: Zhang@info.kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Visual image processing is the main research field of our laboratory. Researches on pattern recognition, such as face detection, finger recognition and Braille recognition are occupied. Other application researches in medical image processing, intelligent traffic systems are also important aspects of the researches in the laboratory. In this paper, our focus is put on reviewing the current progress of watermarking.

Keywords: Image processing, biometrics, pattern recognition, watermarking, security, internet

はじめに

張研究室は、画像情報処理技術を基本として、視覚情報処理全般を研究の対象にしている。研究の目的は人間が持っている視覚機能を、いかにしてコンピュータによってより能率よく実現できるかである。「百聞は一見にしかず」といわれるように、人間の情報処理の大半は視覚情報にかかわっている。人混みの中から古い友人を見つけることは人間にとっては、さほど難しくないが、コンピュータにそれを行わせるとまずどこに人の顔があるかを正確に検出しなければならないし、古い友人の顔の特徴を抽出し、今検出したヒトの顔の特徴に許容範囲の変動を加えてパターンマッチングをする必要がある。過去にたくさんの研究が行われているにもかかわらず、人間に匹敵できるように、瞬時に人混みのなかから古い友人を見つけることができない。一方、監視カメラのモニタの前にずっと座り込み、不審者の侵入を漏れなく見つけることは人間にとっては苦痛である。動画画像処理技術を利用して、背景差分法とフレーム差分法を併せてシーンの変化を自動的に抽出し、不審者の侵入を検出し、人間を単調な仕事から解放することができる。

本研究室では、画像認識、移動物体抽出、交通標識の検出、点字画像認識、画像の電子透かしなどの研究を行っている¹⁻⁹⁾。以下はバイオメトリック個人認証、点字認識と電子透かしについて概説する。

1. バイオメトリック個人認証

バイオメトリック個人認証とは人間の身体的特徴や行動特徴の情報を用いて行う個人認証する技術である。この技術を使うと、伝統的なパスワードやIDカードなどの物的なものによる認証よりも次のようなメリットがある。(1) 認証される本人は、必ず認証現場にいること。(2) 生体認証に使われる特徴は、基本的にすべての人が持っている。同じ特徴を持つ他人がいないし、時間によって特徴が認証結果に影響するような変化がない。よって、忘却、紛失する心配はない。漏洩や盗難によって他人に認証される危険性が低い。(3) 使用者に負担を掛けずに、複数の身体情報を組み合わせて使うことができる。

現在によく使われているバイオメトリック特徴は、身体的な特徴に代表される静的な情報と行動の癖に代表される動的情報である。

前者では、顔、指紋、掌形、網膜、虹彩、耳たぶの形、声紋などが良く使われている。顔は人間にとっては、一番馴染み深い個人認証特徴であるが、眼鏡や表情、加齢によって変化があるので、認識率が低下してしまうことがある。また、双子が同一人物に認識される可能性がある。指紋と瞳のなかの虹彩は万人不同の性質をもっており、高い認証精度をもっている。後者では、筆跡、瞬き、リップムーブメントなどがある。筆跡は筆記時の軌跡、速度、筆圧の変化の個人差などを利用している。オンラインによる筆跡記録での認証と筆跡画像だけを利用したオフ

表 1. Comparison of biometric technologies based on perceptions of three biometrics experts

Biometrics	Universality	Uniqueness	Permanence	Collect ability	Performance	Acceptability	Circumvention
Face	high	low	medium	high	low	high	low
Fingerprint	medium	high	high	medium	high	medium	high
Hand Geometry	medium	medium	medium	high	medium	medium	medium
Iris	high	high	high	medium	high	low	high
Retinal Scan	high	high	medium	low	high	low	high
Signature	low	low	low	high	low	high	high
Voice Print	medium	low	low	high	low	high	low
F.Thermogram	high	high	high	medium	high	medium	high

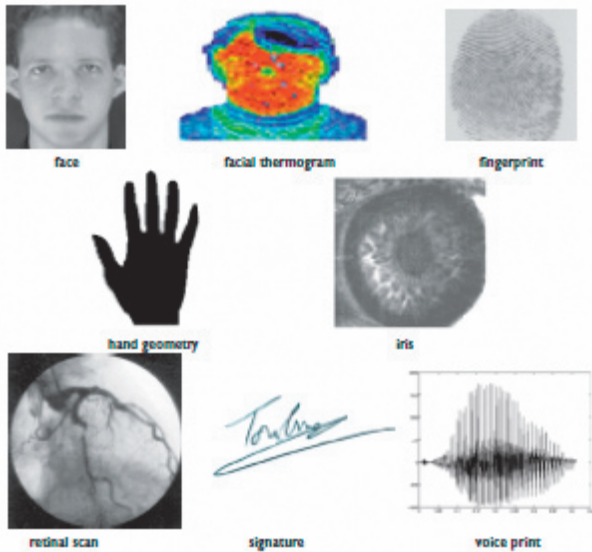


図 1. Examples of different biometric characters.

ラインの筆跡の認証がある。人間が無意識にしている瞬きの動作は高速であり、他人が真似することが困難である。また、発話時の唇の動きの癖も人によって違う。瞬きとリップムーブメント自体では、唯一に生体認証を成功させるのが難しいが、ほかの静的な特徴と組み合わせて、認証率を上げることができる。図 1 は代表的なバイオメトリック特徴を示している¹⁰⁾。

バイオメトリック認証の弱点は、経年変化によって認証が出来なくなったり、複製によって破られたりすることである。生体情報はパスワードのように覚えなくてもよいが、生体情報は簡単に変更できないため、一度複製によって破られると一生安全性が回復できなくなってしまう危険性がある。バイオメトリック情報の安全性問題が課題となっている。

表 1 は主なバイオメトリック特徴¹⁰⁾ の比較をまとめている。

2. 点字認識

現在、点字は駅やエレベータなど多くの所に設置されている。しかし日本の視覚障害者約 35 万人のうち、点字を使用している人は約 1 割しかいない。これは失明してから点字を覚えること、触って点の位置を

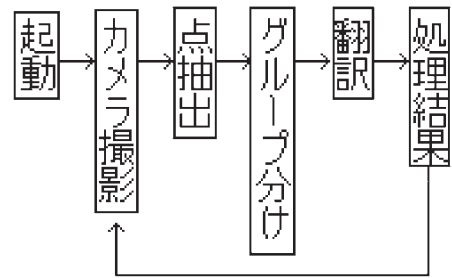


図 2. Flow chart of the Braille recognition.

特定することが難しいのが原因である。本研究室では、点字が読めない人でも点字の内容を理解できるように、携帯電話のカメラで撮影した点字画像から点を抽出、翻訳すること成功させている⁵⁻⁶⁾。

点字とは、縦三点、横二点の計六点の配置で一字を表現し、指で触れて読み取るため凸点になっている。一点字（最大六点）を一マスと呼び、一マス中の横の点間隔を横点間、縦の点間隔を縦点間と呼び、マスとマスの横間隔をマス間と呼ぶ。点字は点の組み合わせから考えると $2^6 = 64$ 通りしか文字を表現できないが、数符や外文字という次の文字の種類を表す点字（ここでは「判別符」と呼ぶ）との二マスの組み合わせにより、仮名文字、数字、アルファベットや、音楽記号などの専門的な点字の表現まで可能となる。

現在、カメラ付き携帯電話、PHS の合計普及台数は既に 1 億台を突破、人口普及率は年々増加している。携帯電話による点字認識はユーザーに新たな負担を増やさずに、誰もが街中の点字を読むことが出来るようにすることが容易になる。図 2 は、携帯電話による点字認識の流れである。

点字は凸点なので光の反射により点部分が背景より白く、明るく写ることが多い。そのため、周りより明るい部分を抽出することが出来る動的しきい値処理を使用した。しかし、この処理だけでは、点字ではない部分も点字候補として抽出されてしまう可能性がある。そこで、点字の次のような特徴、つまり、“凸点である”、“円形である”、“複数の同型の点が集まっている”、という特徴を用いて点候補を抽出

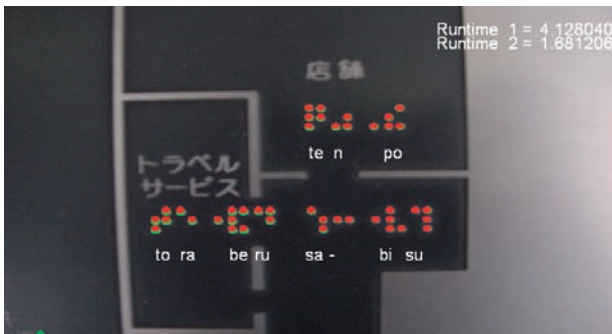


図 3. An example of Braille recognition.

し、ノイズ除去を行った。結果的にほぼ実時間の点字認識を成功した。図 3 はカメラ付き携帯電話による点字認識の一例である¹²⁾。

3. 電子透かし

現在のマルチメディアの時代は画像内容を操作して加工することが便利になった。容易な複製編集機能も画像の盗用と乱用につながりかねない。画像の知識所有権を保護したり、画像内容の悪意の改竄から保護したりするために、電子透かし技術がよく使われている。電子透かし技術とは、画像などのデジタルコンテンツに対して、コンテンツ自体とは別の情報を埋め込む技術をいう。図 4 は電子透かしの一例である。(a) はオリジナル画像である。(b) は「張研究室」の QR コードを埋め込んだ透かし画像である。(c) は画像に埋め込むための情報である。QR コードは 2 進数の 01 系列として元画像に埋め込まれる⁸⁾。

電子透かしは可視なものと不可視なものがある。可視なものは容易に知覚できるので、明示的にコンテンツの所有を示すことで、コンテンツの乱用に抑止を働くが、コンテンツ自体の鑑賞に支障をきたす場合がある。コンテンツに明示的に所有者の名前やロゴマークを付加するやり方は可視な電子透かしの一例である。一方、不可視なものは人間の知覚(視覚・聴覚)の特性を利用し、透かし情報を第 3 者に透明な形で、デジタルコンテンツに埋め込まれている。

この透かし情報は特定の人だけしか知ることができないように、埋め込まれる方法が工夫されている。人が知覚できないという点と秘密にされた情報を知ることができないという点では、暗号技術に類似性もある。しかし、暗号の場合、コンテンツが暗号化されていることは人に認識されるがコンテンツ自体が秘密になっているのに対して、電子透かしの場合は、コンテンツ自体は秘密ではなく、それと別の情報が埋め込まれていることが認識できないという点が本質的に異なっている。また、コンテンツに対してこれと別の情報を添付し、その改ざんができない

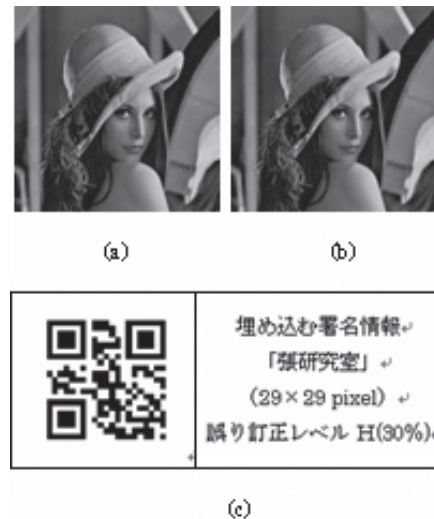


図 4. Example of watermarking. (a) Original image, (b) watermarked image, (c) QR code which is changed into a binary series to be hidden in the original image.

ようにするという点では、デジタル署名(電子署名)技術に類似性もある。しかし、デジタル署名の場合は、それをコンテンツに添付すれば長さ(ビット数)が増加し、受信者が署名部分だけを削除することが可能であるのに対し、電子透かしの場合は、長さが増加せず、透かしだけを削除することが不可能である点で相違する。

各種の電子透かし技術の中では、ロバストなものと脆弱なものがある。ロバストなものは画像圧縮、フィルタリング、幾何学的な変形などの攻撃に耐えられ、容易に透かし情報を除去されたいように設計されている。脆弱なものは透かし入りの画像への微細な変更を検出できるように設計されている。実際に電子透かし技術は主に 3 つのモデルで利用されている。それは著作権主張モデル、原本性確認モデルと付属情報付加モデルである。

著作権主張モデルでは、コンテンツの著作権者を示す情報や、コンテンツの購入者・利用者に関する情報を電子透かしとして埋め込み、著作者がコンテンツの著作権を主張するためにその透かし情報を用いる。この利用形態では、電子透かしが使用されていることで、不正利用者に心理てきな抑制を与える。また、不正利用を監視するのに役に立つ。例えば、ある種のコンテンツが主に使われるところで、著作権に関する透かし情報自動的に抽出するようなロボットプログラムを置くことで、不正使用を摘発する。この利用モデルで使われる電子透かし技術はロバストな技術が望ましい。

原本性確認モデルでは、コンテンツの原本性を示す情報や、特殊なパターンを電子透かしとして埋め込む。これで、写真画像の改ざんを検知したり、デ

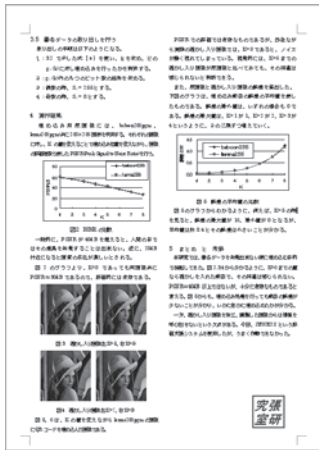


図 5. An example of fragile watermarking. The right side shows an enlarged watermarked image of a seal. The left side shows a document with a seal stamped with. The watermark is restricted by the contents of the documents.

デジタル画像の改ざん位置を検出したり、ホームページの真正性を確認したりすることができるような電子透かし技術を採用する。この際に使われる電子透かし技術はむしろ脆弱な技術の方が望ましい。特に法廷で証拠として使われる医療写真データ、事故現場のデータは、その原本性と真正性がとても重要である。画像鑑定システムでは、法律、商業、新聞や国防などの分野では利用されている。現在、日本も含めて、電子政府が広く推進されているが、公文章に押されている電子印鑑が抜き出されてほかで流用されないために、脆弱な透かし情報を公的な印鑑に埋め込むことが一つの手段である。図 5 は脆弱な透かしの一例である¹⁵⁾。印鑑画像の中に、印鑑を押される文章の内容によって抽出された透かし情報を埋められている。文章のなかの配置の変化も印鑑の透かし情報を変えてしまうので、見た目では同じ印鑑でも、実は埋め込まれている透かし情報が全然違う。これで、違う文章に押されている印鑑を切り取りして使っても透かし情報を解析することで判明することができる。この際に使われている透かし技術は脆弱なものも望ましい。

付属情報付加モデルでは、マルチメディアコンテンツの保護を目的とせず、マルチメディアコンテンツに関する関連情報または付属情報を電子透かしとしてそのコンテンツに埋め込み、コンテンツの利用時に透かし情報を読み出して参照・利用するという形態がある。電子透かしはコンテンツと付属情報を

一体化するための手段またはコンテンツ全体の容量を増さずに付属情報を付加する手段として用いられる。

おわりに

本論文は、張研究室に行われている研究をベースに、画像処理の 3 つの分野を中心に概説をした。しかし、画像処理の応用範囲はもっと広い。医用画像処理、ロボット視覚、画像計測とステレオ視覚、コンピュータグラフィックスなどの研究も本研究室で展開している。

文献

- 1) 諏訪俊成 (2002) フレーム間差分と背景画像を用いた移動物体の抽出. 2002 年度神奈川大学理学部情報科学科卒業研究.
- 2) 山口俊和 (2003) 指紋認証におけるずれ耐性の強化. 2003 年度神奈川大学理学部情報科学科卒業研究.
- 3) 吉原友視 (2004) 角度によらない髪の毛の自動抽出とその応用. 2004 年度神奈川大学理学部情報科学科卒業研究.
- 4) 鎌田隆平 (2006) 安全運転支援のためのビジュアル制御システム. 2006 年度神奈川大学理学部情報科学科卒業研究.
- 5) 角田 朋 (2003) 画像からの点字抽出と翻訳. 2003 年度神奈川大学理学部情報科学科卒業研究.
- 6) 加藤勝彦 (2005) カメラ付き携帯電話による点字認識. 2005 年度神奈川大学理学部情報科学科卒業研究.
- 7) 堀江綾子 (2007) 平均顔を用いた顔画像による年齢推定の検証. 2007 年度神奈川大学理学部情報科学科卒業研究.
- 8) 高橋雄一 (2003) ウェーブレット変換による電子透かしの埋め込み. 2003 年度神奈川大学理学部情報科学科卒業研究.
- 9) 芥田皓介 (2008) 文書画像に依存した電子印鑑の作成. 2008 年度神奈川大学理学部情報科学科卒業研究.
- 10) Jain AK, Bolle R and Pankanti S(1999) *Biometrics: Personal Identification in Networked Society*. Kluwer, New York.
- 11) 中村高雄, 小川 宏, 高嶋洋一 (1998) 静止画像に対する電子透かし技術. NTT R&D 47: 711-714.
- 12) Zhang S and Yoshino K(2007) A braille recognition system by the mobile phone with embedded camera. ICICIC 2007: 1321-1324.
- 13) 松井甲子雄 (1998) 電子透かしの基礎—マルチメディアのニュープロテクト技術. 森北出版, 東京.
- 14) 田中愛子, 小野 東, 岡本栄司 (2003) 電子透かしを用いたデジタル画像の改竄検出法に関する一提案. 2003 年暗号と情報セキュリティシンポジウム SCIS2003 講演論文集. pp.1091-1095.
- 15) Zhang S, Yoshino K and Zhu H (2009) Document contents image critical issuing of authorized electronic seal. INASS2009 講演論文集.



■ 総 説 (野口健一郎研究室) ■

形式手法 — ソフトウェアの信頼性確保のアプローチ —

野口健一郎^{1,2}

Formal Methods — An Approach to Realizing Reliable Software —

Kenichiro Noguchi^{1,2}

¹ Department of Information Sciences, Faculty of Science, Department of Information Science, Graduate School of Science, and Research Institute of Integral Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

⁴ To whom correspondence should be addressed. E-mail: noguchi@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: This paper reviews the various formal methods and their application to the development of reliable software.

Keywords: formal methods, specification description, VDM, Z language, B method, SPIN, extended state transition method

はじめに

インターネットとウェブの進展、および携帯電話、自動車などさまざまな機器・機械へのコンピュータの組み込みによるいわゆるユビキタス時代の到来により、我々の社会はコンピュータ、とくにその中のソフトウェアに依存するようになった。そして、ソフトウェア不良のために JR の自動改札システムが一斉に動かなくなるなど、ソフトウェアの信頼性上の問題が社会活動に大きな影響を与えるようになった。しかし、ソフトウェアの品質の確保は容易ではない。実用的なソフトウェアの不良 (バグ) を如何にゼロにするかは、情報科学・情報技術における極めて重要な、社会的責任も大きい挑戦課題である。そこで、ソフトウェア設計に論理的・数学的な手法を導入してソフトウェアの信頼性を確保する取り組みが行われており、実際のシステムに適用されて成果を上げるようになってきた。本稿では、形式手法 (Formal Methods) と呼ばれるそのような取り組みについて概説し、またそれらが持つ課題に言及する。

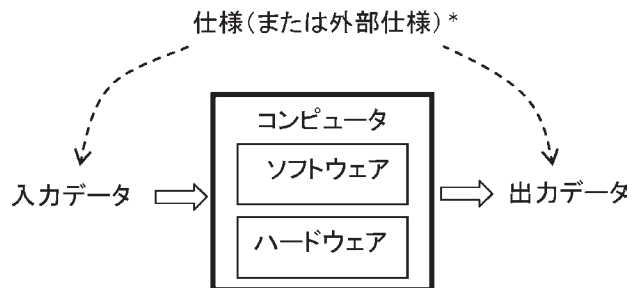
1. ソフトウェア開発の問題点と形式手法 ソフトウェア開発における問題点

ソフトウェアはハードウェアと共にコンピュータを構成する要素である (図 1)。コンピュータの高機能化・適用分野の広がりにつれて、それらの実現をソフトウェアが担うようになり、コンピュータの開発コストの大部分をソフトウェアが占めるようになった。高機能を担うソフトウェアは、複雑性が増して、開発が容易ではない。ハードウェアの場合、その論

理的な動作は有限状態機械としてモデル化でき、科学的な設計手法が適用できる。しかし、実用的なソフトウェアの場合、有限状態でモデル化できるものは稀であり、そのモデルは無限状態を持つチューリング機械となってしまう。

ソフトウェア開発の最初の段階で、ソフトウェアが実現すべき機能を明確に記述することが必要である。機能を明確にしたものはすなわち仕様であり、利用者 (すなわち外部) から見たものであることを強調して外部仕様と呼ばれることもある (図 1)。無限状態でモデル化されるソフトウェアの仕様を明確に記述することは難しい、という大きな問題が存在する¹⁾。

実用的なソフトウェアの開発において、プログラム化 (コーディング) が終わっても開発は完了しない。



*仕様は次から成る:

- ・入力データと出力データの形式 (構文規則)
- ・入力データ・出力データ間の関係 (意味規則)

図 1. コンピュータにおけるソフトウェアの位置付け。

テストされていないプログラム部分は、高い確率で動かないため、作成したプログラムのテストは必須である。実用的なソフトウェアにおいては、実際に開発工数の50%以上をテスト作業が占めている。それにもかかわらず、完全なテストは困難である。テストは、実際にプログラムを動かして、「特定の入力データのシーケンスに対して、妥当な出力データのシーケンスが得られるか」（それをテストケースという）を確認するものである。実用的なソフトウェアの場合、使い方、すなわち入力データのシーケンスとそれに対応する出力データのシーケンスには無限の組合せがある。特に、モデル自体が無限状態である場合、その多様性は複雑なものとなる。テストケースは無数の組合せの中から有限個を選択することになるため、テストは完全にはならない。これはソフトウェアのバグをゼロにするのを困難にする大きな理由である。

形式手法の目的

形式手法²⁾が対象とする第1の分野は、上に述べた仕様の記述であり、論理的・数学的な手法で仕様を明確に記述することを目指している。

形式手法が対象とする第2の分野は、ソフトウェアのテストである。形式手法で記述した仕様から、効果的なテストケースを生成することや、さらにプログラム化された後のテストだけでなく、形式手法で記述した仕様レベルでのテストも行われる。

さらに、ソフトウェアの開発のその他の段階への適用も目指されている。

2. 形式手法の概要

形式手法の主要な狙いは仕様の明確な記述にある^{3,4)}。形式手法は、仕様記述言語としての観点から分類できる。

モデルベースの形式手法

仕様記述では、意味規則（図1参照。それは機械の振舞いの規則である）の記述が課題である。それを解決するために、意図される振舞いのモデルを作ることが行われる。モデルは、状態とそれを変化させる操作として記述する。IBMのウィーン研究所で開発されたVDM (Vienna Development Method) は、その最も古いものである。これはVDM-SL (Specification Language) としてISOの標準になっている⁵⁾。

Z言語は、仕様をスキーマとして記述する⁶⁾。各スキーマは、状態や変数の宣言と、制約条件を表す述語から成る。記述には数理論理学の記法が用いられる。

Z言語と同じ開発者によるBメソッドは、振舞い

をプログラムに近い形で記述する⁷⁻⁹⁾。

有限状態機械に基づく形式手法

対象が有限状態機械としてモデル化できれば、状態遷移図（または表）として、意味規則を含めた仕様の厳密な記述が可能になる。

しかし、実用的なソフトウェアへの適用は難しい。そこで、有限状態機械に、内部データも許して、それにより振舞いの記述をすることが行われてきている。筆者らは、かなり以前にその方式を提案し、OSの仕様記述に適用した¹⁰⁾。また、それをより広いソフトウェアの開発に適用する方式を確立した¹¹⁾。この拡張状態遷移技法により記述した仕様を直接実行して検証する研究を進めている¹²⁾。

OSIの通信プロトコルの記述のために、やはり有限状態機械に内部データの記述も許した方式であるEstelleが利用された¹³⁾。

SPINは分散ソフトウェアシステムのモデルのための効率的な検証を目指した形式手法である¹⁴⁻¹⁶⁾。システムを非同期に動くプロセスの集合としてPromela言語を用いて記述する。各プロセスは状態を持ち、また内部変数も利用できる。また、システムの正当性の要求を線形時相論理(LTL)式で記述するが、これは次に述べる代数的な手法である。

以上の方式では、いくつかの拡張された有限状態機械がお互いに通信するモデルとして仕様を記述している。

プロセス代数に基づく形式手法

有限状態機械は、入力データに注目して見れば、正規表現に相当する。このように、入力データおよび出力データのシーケンスの規則を記述する方式がある。このような表現法は時相論理と呼ばれる。

C. A. R. Hoareが提案したCSP (Communicating Sequential Processes) はそのひとつである¹⁷⁾。内部変数も利用して、シーケンスがそれらの値に依存して変わることをガード条件として記述する。

OSIの通信プロトコルの記述のために、時相論理に基づく記述言語であるLOTOSが利用された¹⁸⁾。

3. 形式手法のソフトウェア開発への適用

ソフトウェア開発のどのような局面で形式手法が適用できるかを図2に示す。多くの形式手法には自動化ツールが付属しており、開発に利用できる。ここでは、適用の具体例を含めて述べる。

仕様記述と検証への適用

すでに述べたように、多くの形式手法は仕様の明確

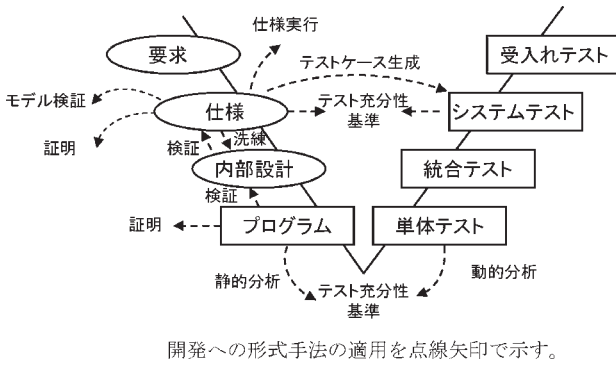


図 2. 形式手法のソフトウェア開発への適用 (文献¹⁹⁾の図に修正を加えたもの。

```

result <-- sk_send(dst, msg, wm_t) =
PRE dst ∈ PID ∧ msg ∈ MESSAGE ∧ wm_t ∈ N
THEN
  IF current ≠ dst ∧ dst ∈ allocated_pid
  THEN
    IF pstate(dst) = p_waiting
    THEN
      rmsg_ptr := rmsg_ptr ← {dst→msg} ||
      set_mid(dst) ||
      rmsg_src := rmsg_src ← {dst→current} ||
      smsg_dst := smsg_dst ← {current→dst} ||
      p_mode := p_mode ← {current→swait, dst→ptwkup} ||
      IF wm_t > 0
      THEN
        timers := {dst} ← timers ← {current→wm_t+now}
      ELSE
        timers := {dst} ← timers
      END ||
      result := dst_waiting
    ELSE
      rmsgs(dst) := rmsgs(dst) ∪ {current} ||
      set_smid ||
      smsg_dst := smsg_dst ← {current→dst} ||
      p_mode := p_mode ← {current→swait} ||
      IF wm_t > 0
      THEN
        timers := timers ← {current→wm_t+now}
      END ||
      result := dst_running
    END
  ELSE
    result := error
  END
END

```

図 3. B による OS カーネル機能の記述例²³⁾。

な記述を主たる目的にしている。また、形式手法に付属するツールにより、記述した仕様の正しさの検証を行えるようにしている。

携帯電話組込み用モバイル FeLiCa IC チップの開発において、VDM に基づく形式仕様記述手法を適用した例が報告されている²⁰⁾。

比較的小さな OS を対象に、その仕様を Z 言語で記述した研究が報告されている²¹⁾。

B メソッドを安全な組込み用 OS の設計に適用する研究を行った^{23, 24)}。仕様を B で記述し、付属のツールで仕様の整合性の検証を行った。記述例として、メッセージ通信機能の sk_send カーネルコールの仕様を記述したものを図 3 に示す。

拡張状態遷移技法を用いた仕様記述手法を安全な組込み用 OS の設計に適用した¹²⁾。記述した仕様を

```

<statemachine>
  <input type = "1" name = "send">
    <predicate name = "PREDICATE1">
      :
    </predicate>
    <predicate name = "PREDICATE2">
      Condition = sk.skmode;
      <state number = "2">
        <action>
          if (in.val == pid || ! existPID(in.val)) {
            ret = returnInfo(ERROR);
            state = 5;
            Output(SCHEDULER, SCHEDULE);
          } else {
            timeout = in.val2;
            in.val2 = genID();
            Output(in.val, 6, in.val, in.val2, in.str);
            saveSendInfo(in.val, in.val2);
            state = 3;
          }
        </action>
      </state>
    <stategroup name = "default">
      <action dontcare = "true">
    </action>
    </stategroup>
  </predicate>
</input>
<input type = "2" name = "receive">
  :

```

図 4. 拡張状態遷移表による OS 仕様記述 (XML 表記、部分)¹²⁾。

実行する環境を作成し、テストケースを与えて仕様レベルで実行することにより、仕様の妥当性や問題点を検証できた。拡張状態遷移表をプログラムで処理できるようにするため、それを XML 表記する方式を開発した。仕様記述例を図 4 に示す。

内部設計への適用

形式手法による仕様記述を洗練 (refine) させることにより内部の設計へと進めることが可能である。

前節で述べた Z 言語による OS の仕様記述をもとに、それを洗練させて内部の設計を進めた研究が報告されている。しかし、洗練は人手の作業となっている²²⁾。

B メソッドは仕様からプログラム作成までを段階的詳細化によってサポートしている。B メソッドでは仕様と詳細化の各段階で整合性を検証する方法と、下位段階への詳細化の正当性を検証する方法が提供されている。B メソッドを安全な組込み用 OS の設計に適用する研究の一環として、仕様記述を洗練させて内部の設計を進める研究を行った^{23, 24)}。一部の検証は自動化できず、手動で検証した。

テストへの適用

形式手法による仕様記述とテストを結合して効果を上げるための多くの試みが行われている¹⁹⁾。テストへの主要な適用例としては、仕様記述に基づくテストケースの生成がある。

仕様に基づくテストケース生成には、根本的な課題がある。仕様における入力シーケンスと出力シーケンスの組合せの無限の (または事実上無限に等し

い) 多様性から、仕様に基づいて有限のテストケースを選択するのは困難であり、内部の構造を前提にして選択する必要がある。Dijkstraはこのことを“機械装置の構造を考慮する”²⁵⁾と言っている。形式手法では、仕様記述で用いた構造を前提にテストケースを選択することになり、それが実際の実装の構造と異なる場合は、有効性が無くなってしまふ。

さらに、Dijkstraの有名な、“プログラムのテストは、虫(誤り)が‘ある’ことを示すのに使えるが、‘ない’ことを示すには使えない!”²⁵⁾という言葉のように、完全なテストは不可能である。テストとともに、プログラムの正しさの証明も必要であろう。Hoareは、テストは帰納的な証明のベースのケースを提供する、と言っているとのことだが¹⁹⁾、今後のあるべき方向を示唆しているように思われる。

おわりに

実用的なソフトウェアの設計における本質的な問題は、仕様の作成からテストまで、無限をどのように支配できるか、である。無限を支配するための一般解は存在しない。問題ごとに、個別に解を見付ける必要がある。

形式手法も、ソフトウェアの信頼性確保の一般解になるわけではない。問題ごとに、すなわち開発するソフトウェアごとに、個別に形式手法をうまく適用していく必要がある。

謝辞

形式手法の適用実験やツールの開発に携わってくれた野口研究室の大学院生、学生諸君に感謝します。

文献

- 野口健一郎 (2007) 外部仕様のパラドックス —問題点と対策の考察—. *神奈川大学理学誌* **18**: 27-36.
- 荒木啓二郎 (2008) フォーマルメソッドの過去・現在・未来 —適用の実践に向けて—. *情報処理* **49**: 493-498.
- Wieringa R (1998) A survey of structured and object-oriented software specification methods and techniques. *ACM Comput. Surv.* **30**: 459-527.
- 荒木啓二郎, 張漢明 (2002) IT Text プログラム仕様記述論. オーム社, 東京.
- ISO/IEC 13817-1: (1996) Information technology - programming languages, their environments and system software interfaces - Vienna Development Method - Specification Language - Part 1: Base Language, International Standard.
- ポッター B, シンクレア J and ティル D [田中武二監訳] (1993) ソフトウェア仕様記述の先進技法 — Z 言語, プレンティスホール. トップラン, 東京.
- Abrial J-R (1996) *The B-Book —Assigning Programs to Meaning*. Cambridge University Press.
- B Language Reference Manual Version 1.8.5, ClearSy.
- 来間啓伸 (2007) Bメソッドによる形式的仕様記述. 近代科学社.
- 野口健一郎, 元岡 達 (1973) オペレーティング・システムの記述に関する一考察. *情報処理* **14**: 98-105.
- 野口健一郎 (1990) ソフトウェアの論理的設計法. 共立出版, 東京.
- 野口健一郎, 川守田慶 (2008) 拡張状態遷移技法を用いた仕様検証の実験 —組込み用 OS 試作への適用—. *第7回科学技術フォーラム (FIT 2008) 講演論文集 第1分冊*. pp. 187-188.
- ISO 9074 (1989) Information processing systems - Open Systems Interconnection - Estelle: A formal description technique based on extended state transition model, International Standard.
- Holzmann GJ (1997) The model checker SPIN. *IEEE Transactions on Software Engineering* **23**: 1-17.
- Holzmann GJ (2004) *The SPIN Model Checker: Primer and Reference Manual*. Addison Wesley.
- 中島 震 (2008) *SPIN モデル検査 検証モデリング技法*. 近代科学社.
- Hoare CAR [吉田信博訳] (1992) ホーア CSP モデルの理論. 丸善, 東京.
- ISO 8807 (1989) Information processing systems - Open Systems Interconnection - LOTOS - A formal description technique based on the temporal ordering of observational behaviour, International Standard.
- Hierons RM, Bogdanov K, Bowen JP, Cleaveland R, Derrick J, Dick J, Gheorghe M, Harman M, Kapoor K, Krause P, Luttmgen G, Simons AJH, Vilkomir S, Woodward MR and Zedan H (2009) Using formal specifications to support testing. *ACM Comput. Surv.* **41**: 9(1-76).
- 栗田太郎 (2008) 携帯電話組込み用モバイル FeLiCa IC チップ開発における形式仕様記述手法の適用. *情報処理* **49**: 506-513.
- Craig ID (2007) *Formal Models for Operating System Kernels*. Springer-Verlag, London, England.
- Craig ID (2007) *Formal Refinement for Operating System Kernels*. Springer-Verlag, London, England.
- 川守田慶, 野口健一郎 (2008) 形式手法を用いた組込み用 OS の試作—Bメソッドによる仕様検証実験—. *第7回科学技術フォーラム (FIT 2008) 講演論文集 第1分冊*. pp. 185-186.
- 川守田慶 (2009) 安全な組込み向け OS の研究—形式手法を用いた設計と試作—. *神奈川大学大学院理学研究科情報科学専攻修士論文*.
- ダイクストラ EW, ホーア CAR, ダール O-J [野下浩平, 川合 慧, 武市正人共訳] (1972) 構造化プログラミング論. *構造化プログラミング 第I章*. サイエンス社, 東京.

■ 総 説 (田中 賢研究室) ■

ファイアウォールにおけるパケットフィルタリングの最適化

田中 賢^{1,2}

Optimization of Filtering Rules in Firewalls

Ken Tanaka^{1,2}

¹ Department of Information Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: ktanaka@info.kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Efficient packet filtering on network gears such as routers or multi-layer switches, is necessary for a secure network. We therefore surveyed the method of packet filtering in those gears. After introducing some improvements to the filtering mechanism, we propose a theoretical framework for efficient packet filtering, formalized the filtering rules as a set of logic formulas and proposed a reconstruction method in order to mitigate the load on network gears. Finally, we discuss the computational problems of this framework, the specification of the number of evaluated packets, as well as the gap between security policies and filter descriptions.

Keywords: packet filtering, filtering rules, access list, security policy

はじめに

パケットフィルタリングは、不正なパケットが内部ネットワークに侵入することを防ぐ基本的なセキュリティ技術である。これは、外部ネットワークと内部ネットワークの間でやりとりされるパケットを、ファイアウォールに記述されたルールによって選別することで実現されている。

今日、大学や研究機関、大規模な企業のファイアウォールで記述されているルールは、数百から千を超えるといわれる。外部ネットワークの脅威が増加するに伴い、ファイアウォールにおいて記述されるルールは増加の一途をたどる。外部の脅威が除去されたことを確認する手段はないため、一度追加されたルールが削除されることがないからである。

ここで問題になるのは、まずルールの増加によって発生する外部と内部の通信の遅延である。音声、映像などの実時間性を求めるサービスの場合、パケット転送の遅延はそのままサービス品質の低下につながる。

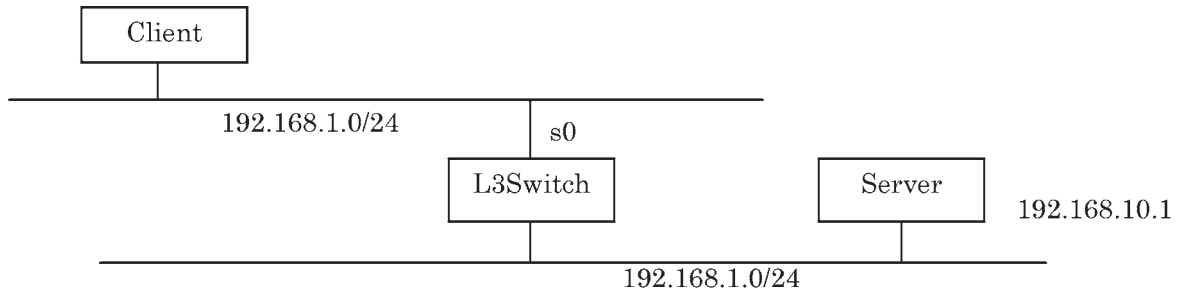
もう1つの問題点は、たくさんのルールをセキュリティポリシーに従うように如何にして維持していくか、という点である。危険性を伴うサービスを排除することが、本来の業務や利便性全般に影響を及ぼす事態は極力避けなければならない。このため、記述されるルールは例外を伴った複雑なものになりが

ちで、その結果フィルタの全体像が見えづらくなる。

本論文では前者の問題に着目し、パケットフィルタリングの効率を改善するいくつかの取り組みについて述べる。1. では、典型的なパケットフィルタリングの構成と、いくつかの関連研究を紹介する。2. では、筆者が提案するパケットフィルタリングのモデルを概説する。3. では、残された問題と他の問題への発展の可能性、最近の研究成果にふれる。また後者の問題として提示したポリシーに合致するフィルタを維持するための方法についても述べる。

1. パケットフィルタリング

パケットフィルタリングが行われる代表的な機器は、ルータ、レイヤ3スイッチなどのネットワーク機器である。代表的なネットワーク機器ベンダである CISCO 社の ACL に従ったフィルタの記述例を図1に示す。1行目では、送信元 IP アドレス 192.168.1.0、送信元ワイルドカードマスク 0.0.0.255、宛先 IP アドレス 192.168.10.1 で、TCP のポート番号 80(www) に向けたパケットを拒否 (deny) している。2行目では、任意の送信元 IP アドレスから任意の宛先 IP アドレスへの IP パケットを許可している。フィルタリングの際、規則は上位のものから順に適用されるが、ACL の最後には暗



```
access-list 100 deny tcp 192.168.1.0 0.0.0.255 host 192.168.10.1 eq www
access-list 100 permit ip any any
```

図1. CISCO 社 IOS ACL でのフィルタの記述例.

黙の拒否ルールが含まれるため、フィルタの最後には必要に応じてこのような許可規則を置く。ここでは2つの規則をまとめて番号100のACLとして定義している。L3Switchの外側のインタフェースs0において、到着する内向きのパケットに対してこのACLを適用することで、ClientからServerのwebサービスへのアクセスを制限することができる。

同様のパケットフィルタリング機能は、ネットワーク機器にとどまらず、クライアント・サーバ機器の標準的な機能として実装され、機器ごとのセキュリティを個別に確保することにも用いられている。

多くのフィルタは、デフォルト許可型、つまり拒否・許可するパケットの条件を1つずつルール化し、それらの条件に合致しないパケットについては全て許可をするという形式である。機器に到着するパケットは最上位の規則から順にチェックされるため、大部分のパケットはすべての規則による評価を経たのち転送される。このため、規則が増加するに従い評価に伴う遅延が増大し、パケット転送の遅延、ひいては通信品質の低下を引き起こす。この問題を解決するいくつかの方法が提案されてきた。

パケット分類のアルゴリズムを改善する試みとして Gupta ら¹⁾は、パイプライン方式のハードウェア上で、RFC(Recursive Flow Classification)とよぶアルゴリズムにより単位時間あたり30,000,000パケットのフィルタを行う方法を提案した。Lakshman ら²⁾も、新たなフィルタリングアルゴリズムにより128,000のルールに対し単位時間あたり1,000,000パケットのフィルタリングを可能とする改善法を提案している。この他、⁴⁻⁶⁾も、同様にアルゴリズムの改良法を提案しているが、いずれも実時間でのフィルタリング性能に基づいて評価しており、それらの客観的な比較・評価は難しい。

筆者ら⁷⁾は、パケットフィルタリングの問題を最適化問題として形式化し、フィルタリングがネットワーク機器に及ぼす負荷を定量化することで、種々

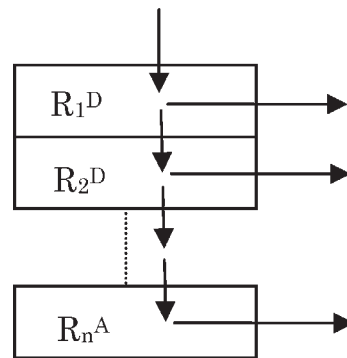


図2. パケットフィルタリングのモデル.

のアルゴリズムの客観的な評価を可能にした。次章では、パケットフィルタリングのモデルと、最適化問題の解法の1つを紹介する。

2. パケットフィルタリングのモデル

ネットワーク機器におけるパケットフィルタリングは図2のようにモデル化することができる。図中、 R_i は*i*番目のフィルタリングルールのルール、*n*はフィルタリングルールを構成するルールの数である。*i*をルール R_i のルール番号とよぶ。AとDは各ルールがパケットに付与する評価型で、Aはパケットの転送許可を、Dはパケットの転送拒否をそれぞれあらわす。ルールが与える評価型を明示する際は R_i に評価型を添え、 R_i^A によりパケットの転送を許可するルールを、 R_i^D により転送を拒否するルールをあらわす。

ルータにパケットが到着すると、 R_1 から順にルールを適用し、パケットの転送を許可するか拒否するかを判断する。ルール R_n では、それ以前のルールで評価型が決まらなかったすべてのパケットについて、デフォルトの評価型を与える。

各ルールの条件式は、以下のような論理式とする。

$$R_i = b_0 b_1 \cdots b_m \quad (b_i \in \{0, 1, \cdot\})$$

送信元アドレス、送り先アドレス、ポート番号、プ

ロトコルといった条件をすべてビット列として1つの論理式として扱う。式中の-はドントケアである。

各ルールで評価型が決まるパケットの数を評価パケット数とよび、 $|R_i|$ と表す。ルールは R_1 から順に適用されるので、 $|R_i|$ は R_i 以前のすべてのルールに依存する。1つのルールを適用することによるネットワーク機器の負荷を1とすると、一組みのルール R によって決まるフィルタリングの負荷 $L(R)$ は、 $|R_i(F)|$ の重み付の総和として以下のように定義できる。

$$L(R) = \sum_{i=1}^n i |R_i|$$

$L(R)$ は、フィルタリングがネットワーク機器に与える負荷を表す。フィルタリングルールの効率を最適化することは、 $L(R)$ を最小にするようなルール R を構成する問題と定義できる。この問題をフィルタリングルール最適化問題とよぶ。

3. 最適化アルゴリズム

フィルタリングルール最適化問題は、論理関数最小化問題の一種と考えることができる。筆者らは、ルールの入れ替えと併合を用いた以下のような最適化アルゴリズムを提案した⁷⁾。

- (1) 評価型の等しいフィルタリングルールが連続するようルールを入れ替える。
- (2) Quine-McCluskey 法によりルールを併合する。
- (3) (1)、(2) を繰り返し行い、フィルタリングルールの数を最小にする。
- (4) 上位ルールの評価パケット数が多くなるようフィルタリングルールを入れ替える。

以下に、提案したアルゴリズムによるルール再構成の例を示す。* はドントケアを表す。

(1) 再構成前

まず、各ルールの評価パケット数を算出する。

R_1^A	0001	$ R_1^A =1$
R_2^D	11*0	$ R_2^D =2$
R_3^A	0000	$ R_3^A =1$
R_4^A	11**	$ R_4^A =2$
R_5^D	10*1	$ R_5^D =2$
R_6^D	10*0	$ R_6^D =2$
R_7^A	1***	$ R_7^A =0$
R_8^A	1*1*	$ R_8^A =0$
R_9^D	****	$ R_9^D =6$
$L(R)$		92

(2) 入れ替えと併合

R_1^A	0001	着目ルール
R_2^D	11*0	
R_3^A	0000	上位に移動可能
R_4^A	11**	R_2^D と重複するため移動不可
R_5^D	10*1	
R_6^D	10*0	
R_7^A	1***	R_6^D と重複するため移動不可
R_8^A	1*1*	R_6^D と重複するため移動不可
R_9^D	****	

ルール R_3^A を上位に移動する。

R_3^A	0000	
R_1^A	0001	着目ルール
R_2^D	11*0	
R_4^A	11**	
R_5^D	10*1	
R_6^D	10*0	
R_7^A	1***	
R_8^A	1*1*	
R_9^D	****	

R_3^A と R_1^A を併合してリナンバする。

R_1^A	000*	
R_2^D	11*0	着目ルール
R_3^A	11**	
R_4^D	10*1	移動可能
R_5^D	10*0	移動可能
R_6^A	1***	
R_7^A	1*1*	
R_8^D	****	R_7^A と重複するため移動不可

ルール R_4^D と R_5^D を上位に移動する。

R_1^A	000*	
R_5^D	10*0	
R_4^D	10*1	
R_2^D	11*0	着目ルール
R_3^A	11**	
R_6^A	1***	
R_7^A	1*1*	
R_8^D	****	

R_5^D と R_4^D を併合してリナンバする。

R_1^A	000*	
---------	------	--

R_2^D 10**
 R_3^D 11*0
 R_4^A 11** 着目ルール
 R_5^A 1*** 移動可能
 R_6^A 1*1* 移動可能
 R_7^D ****

ルール R_5^A と R_6^A を上位に移動する。

R_1^A 000*
 R_2^D 10**
 R_3^D 11*0
 R_6^A 1*1*
 R_5^A 1***
 R_4^A 11** 着目ルール
 R_7^D ****

R_6^A 、 R_5^D と R_4^D を併合してリナンバする。

R_1^A 000*
 R_2^D 10**
 R_3^D 11*0
 R_4^A 1***
 R_5^D ****

(3) 再度入れ替え

評価パケット数を算出する。

R_1^A 000* $|R_1^A|=2$
 R_2^D 10** $|R_2^D|=4$
 R_3^D 11*0 $|R_3^D|=2$
 R_4^A 1*** $|R_4^A|=2$
 R_5^D **** $|R_5^D|=6$
 $L(R)=54$

$|R_1^A \& R_2^D|=0$ かつ $|R_1^A| < |R_2^D|$ より入れ替えを行なう。

R_1^D 10** $|R_1^D|=4$
 R_2^A 000* $|R_2^A|=2$
 R_3^D 11*0 $|R_3^D|=2$
 R_4^A 1*** $|R_4^A|=2$
 R_5^D **** $|R_5^D|=6$

終了。

この例では、 $L(R)$ は 92 から 52 へ減少した。ルール入れ替えの条件などアルゴリズムの詳細については文献⁷⁾を参照されたい。

おわりに

ここで概説したモデルは、パケットフィルタリングに留まらず、ルーティングテーブルの最適化、SPAM の分類など、論理式で記述されたルールによって分類を行う問題全般に広く応用できる。論理関数最小化問題がフィルタリング最適化問題に帰着されると予想されることから、この問題は NP 困難と予想される。今後、評価パケット数の近似値を多項式時間で実行するアルゴリズムを考案することが、本手法の実用化の鍵となる⁸⁾。

人手によって数百のフィルタリングルールを管理・運用していくことは大きな困難を伴う。これは、ルールの数もさることながら、要求されるフィルタの仕様と実際のルール記述とのギャップに起因する問題である。ネットワーク機器でのルールの記述はハードウェア実装上の利便を優先したもので、管理者のポリシーを表現するには不適切である。このギャップを解決するには、仕様からフィルタルールを生成するコンパイラを作成することが1つの解決策となる。

文献

- 1) Gupta P and McKeown N (1999) Packet Classification on Multiple Fields. In: *ACM SIGCOMM*. pp.147-160.
- 2) Gupta P and McKeown N (1999) Packet Classification using Hierarchical Intelligent Cuttings. In: *Hot Interconnects VII*. pp.34-41.
- 3) Lakshman TV and Stiliadis D (1998) High-Speed Policy-based Packet Forwarding Using Efficient Multidimensional Range Matching. In: *ACM SIGCOMM '98, Vol.28*. pp.203-214.
- 4) Baboescu F and Varghese G (2001) Scalable Packet Classification. In: *ACM SIGCOMM*, San Diego. pp.199-210.
- 5) Feldmann A and Muthukrishnan S (2000) Tradeoffs for Packet Classification. In: *IEEE Infocom*, Barcelona. pp.1193-1202.
- 6) Woo TYC (2000) A Modular Approach to Packet Classification: Algorithms and Results. In: *IEEE Infocom*, Barcelona. pp.1213-1222.
- 7) 田中 賢, 伊藤 聖 (2005) ネットワーク機器の負荷を軽減するフィルタリングルール再構成法. *電子情報通信学会論文誌 J88DI*: 905-912.
- 8) 小出淳一, 田中 賢, 三河賢治 (2008) パケットフィルタリング最適化問題における多項式時間アルゴリズム. *第7回情報科学技術フォーラム講演論文集*. pp.151-152.

■ 総 説 (永松礼夫研究室) ■

動的なソフトウェアの更新についての研究動向

永松礼夫^{1,2}

Research Overview of Dynamic Software Updating Methods

Leo Nagamatsu^{1,2}

¹ Department of Information Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: lnag@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: In recent computer and information systems, providing a non-stop service is important, as well as rapid system updating for bug-fixing and advanced services. In this report, we discuss the outline of dynamic updating methods, which can support both continuous service availability and system module replacement in a limited way. In our laboratory, various approaches using popular script language (JavaScript) and HTML-based functional WEB pages with dynamic addition and deletion of functions in a programming language framework, are discussed. In this area, many difficulties arise from browser incompatibility, unexpected requests to change the specification of function and limited name space issues of baseline programming language.

Keywords: computer system, dynamic updating, programming interface, JavaScript, unexpected change

はじめに

現代の情報システムでは、24時間連続してサービスをするためにシステム停止が許されない状況でありながら、新サービスの追加や新たに見つかった問題の修復のためシステムを迅速に変更できることも要求される。動的更新とは、このような場合に稼働中のシステムを止めず（動いたままで）ソフトウェアの一部を変更する技術を総称する。

当然、進行中のトランザクション処理（取引データなど）についての整合性は保証されなければならないので、一般には、更新を行なうタイミングや交換される機能の範囲についての制限を設けたり、交換されたソフトウェア部品について、一時的に更新前と更新後のものを併行運用したりして、問題が生じないような工夫を行なう必要がある。

本稿では、これらの動的更新に関連する研究について概要を述べる。

1. 動的な更新 進化するプログラム

コンピュータ科学の長年の夢として「ひとつのプログラム（情報システム）が実行を続けながら、環境に順応して新たな機能を獲得するなどの進化ができ

るか」という問題が何度も問われて来た。また、その前段階として、「子供を産むプログラム」あるいは「あるプログラムを実行した出力がそのプログラム自身である」ような、自己再生プログラム¹⁾についても関心が払われてきた。

スクリプト言語はコンパイラを介さないため、実行結果として出力された文字列をそのまま次の世代のプログラムとして使える利点がある。HTMLページとJavaScript²⁾の組み合わせは、画面遷移を伴わない閉じた世界の中で、自分を書き換えて次の世代のプログラムに置き換える例が作りやすく、研究者の対象としても魅力的であった。金田の研究³⁾によって、基本的な自己再生の方法や、一部を変化させるバリエーションが報告されている。

プログラムの部品交換

ハードウェアの世界ではFPGAが一般に普及している。ソフトウェアについても自動アップデートといった例はあるが、システムの再起動や、関連するプログラムの停止が必要なものが多い。

それらを排して、実行中のプログラムの一部を部品交換する場合に、交換単位を一つの関数として実

装する方法の確立や、その際の制限条件の明確化が最初のテーマであった。

山本と谷口らの研究⁴⁾では、関数が入れ子になって呼び出されている状況を想定し、現在直接実行されているか、それを間接的に呼び出している最中の関数は交換できないという仮定の元で、関数が交換可能になるのを待つために、実行状態を把握することや、交換に関する条件を緩和して交換の機会を増やす方法が研究された。佐々木の研究⁵⁾では、OSが通常備えているダイナミック・リンク・ライブラリの関数管理テーブルの機能を利用し、簡便に動的な関数定義の変更を実装している。

交換機能の OS サポート

OSの機能に内包するように部品交換の機能を組み込んだ「彩 OS」⁶⁾の研究がある。それと同時に新旧のソフトウェア部品の違いとして、関数の引数の個数や、引数の型が変更になる場合を考えて、整合性を保つためのインタフェース・モジュールが導入された。そこで判明したのは互換性や整合性の管理の重要さである。インタフェース・モジュールの構成について研究⁷⁾も行った。

2. 構造の整合を維持した変更

構造化文書

ワープロ文書でも、ソフトウェア全体でも、大きな構造をもつデータを構造化文書として捉える考え方がある。

この考え方を一般化して表示を作り出す元になる内部表現による記述をソースと呼び、ユーザーに見える画面や出力される文書をビューと呼ぶ。例えば、タグや別ファイルにある画像やスタイルの情報を含んだ HTML ファイルはソースであり、それをブラウザで表示させた結果がビューである。

設計データと製品であれば、仕様変更や検討の対象になるのがソースであり、利用者が目にするものがビューである。利用者から見た改良提案を取り込むため、ビューの「この場所」に対応するソースの特定が必要になる。

双方向変換

GUIを用いた編集では多少なりとも文章の背後にある構造を考えている。柔軟な情報表現の操作のためには、ソースとビューを双方向的に関連付け、片方で行われた更新の結果を他方にフィードバックする技術が重要である。つまり、目次を変更すれば本文の対応箇所がすぐに変更され、逆に本文を変更すれば目次の対応箇所がすぐに変更されるような機

能が望まれる。ただし、一般にはソースからビューへの変換はレンダリングとして定義されてるが、逆変換は必ずしも定義されていない。ビュー側での指示に基づいた編集を行うためには、数学的手法を用いるなどして逆変換を定義するか、保存して置いたソースとの差分から対応付けて、実用的に許容できるような逆変換を提供するなどの方法がある。

武市による研究⁸⁾では、XMLを用いて文書構造を規定することで、逆変換を言語ツールとして実装している。

Wiki

似たようなビューとソースを行き来する機能を持つシンプルな例として wiki がある。平成 18 年度は wiki や類似のシステムを対象にソースとビューの操作について検討した。ある月のカレンダーと日々の予定表が連動する例をとりあげた研究¹⁰⁾では、双方向変換を簡便に実現するために、ユーザが編集モードで入力したソースに相当する情報を、ビューと同時に保存しておき、あとで再編集する際には保存されたソースを再利用することで、記憶するファイルのデータは多くなるが、再計算が不要になることを確かめた。この考えに基づいて、商品のカタログのような定型的な文書の生成を簡便に行なう方法についても研究⁹⁾した。

3. JavaScript による機能追加

外部ファイル上のスクリプト

HTML ファイルに Web ページを記述する場合に、そこで用いられるスクリプトを別ファイルに分けて記述することができる。このような本体の HTML 以外にあるスクリプトをまとめたファイルを「外部 JS ファイル」と呼ぶ。静的に最初から読み込んでおく場合は、ファイル名を extfile.js として、`<script language="JavaScript" src="extfile.js">`というタグを記述すればよい。この操作を DOM の機能を用いて動的に行うには、

```
var n = document.createElement(" script");
n.setAttribute(" type"," text/javascript");
n.setAttribute(" src"," extfile.js");
document.getElementsByTagName(" head")[0].
```

```
appendChild( n );
```

のようなスクリプトを記述し、実行により DOM 構造の一部として組み込まれる。appendChild が実行された時点で外部 JS ファイルの読み込みと解釈が行われ、それがスクリプトから新たな関数や変数の定義として利用可能になる。

ただし、この処理は場合によっては時間がかかる

ため、外部 JS ファイル側で記述された関数は、`appndChild` の実行直後は未定義で、しばらく後に定義済みになる状況が観測される。従って、外部 JS ファイルを動的に結合する場合には、タイマー等を用いて関数が定義済みになるのを待ってからそれを利用する処理が必要なことがある。

名前が後で決定可能なこと

さて、後からのプログラム修正のために動的変更を重ねる Web ページの場合、主旨からして、最初のプログラムが稼働した後で判明した修正を実装するために外部 JS ファイルを後から作るのが一般的である。その際に追加対象となる関数名やファイル名は前もって予想することはできない。

そこで、「最小の予備知識」とすることを考える。これは、将来行われる変更について予想ができないので、それを妨げるような前提をなるべく排除してシステムを設計しておくことである。例えば、新規に追加される関数の名前が事前に決められている実装よりも、パラメータとして任意の名前を後から指定できる実装のほうが、より予備知識や前提の縛りが無いといえる。

クロージャの利用

JavaScript の特徴として、名前のない関数の実体を無名関数として定義し、変数などに代入できる。平成 19 年度の卒業研究では、クロージャと呼ばれる関数インスタンスをオブジェクトとして保存する方法を用いることで、特定の名前のグローバル変数を使わなくても、タイマーで起動される処理のパラメータを保存することができる。

これを応用して、状態が準備完了 (`typeof` の値が `function` になって、関数として使えるよう) になったことを一定時間ごとに確認するようなルーチンを、外部 JS ファイルの名前を後から与えられるような汎用の部品として実装することを実現¹¹⁾した。

並列実行の管理

JavaScript ではイベント駆動による割り込み処理が基本であり、Ajax¹²⁾のような非同期の並行処理の導入はやや後付けの感がある。そのため、スレッドやプロセスのモデルに馴染んだプログラマには取り付きにくい面もある。牧と岩崎らの研究¹³⁾は、並列処理を支援する枠組みを実装する試みである。

JavaScript のコミュニティではいろいろのライブラリによる拡張がされて言語の機能を補っていることも魅力である。

現実の問題との対応

現実の世界で使われるアプリケーションを具体的に想定して、動的更新の立場からの単位となるそれぞれの機能要素が実行される状況や更新される状況がどのように干渉し得るかについての考察した。例えば銀行の現金預払い端末が対象なら預金引出しのトランザクションという通常業務と、振込め詐欺対策として一定額以上の送金をチェックする機能を追加する更新作業との兼ね合いについてである。

また、人間がすこし考えた後に何か手を打つようなゲーム (数独やオセロ) を対象に、人間をサポートする「ヒント表示機能」を一つのゲームの進行中に追加する状況を想定して、学部生でも興味を持てる題材を設定した研究¹⁴⁾を行っている。

4. ブラウザの違いによる問題点

Microsoft Internet Explorer (IE) とそれ以外のブラウザ (Firefox や google chrome) で挙動が違うことが多い。

外部 JS ファイルのロード処理

外部 JS ファイルを動的に読み込みをした後に外部 JS ファイル内で定義された関数や変数が `undefined` の状態が観測される。(firefox や chrome ではローカルファイルでも常に、IE では別サーバ上にある場合のみ起きる) これを解決するため前述のクロージャを用いた方法を研究した。

状態が `unknown` となる問題

これは IE のみで発生する現象である。オブジェクトの状態 (`typeof` の値) が `unknown` となり、以後は一切の操作を受け付けなくなる。参照や代入を試みると `out of memory` のダイアログの出るエラーとなる。内部的に無効なポインタになってしまったように見える。

最初は、外部 JS ファイルの利用と関連して起こると思われたが、そうでない場合でも特定の操作 (後述) で起きることが判明した。一度 `unknown` になった変数をリセットする方法は未解明である。

変数スコープが乱れる問題

グローバルやローカル変数の区別のように、変数がどのブロックの文から参照できるかをスコープという。JavaScript でのスコープはグローバルとローカルの二種類のみのはずである。

さて、ある `form` 中のボタンをクリックしたとき、変数 `x` に 1 を代入する操作は、ボタン内のスクリプト (`onclick=` 以降の引用符の中) を使って


```
<input type=button onclick="x=1;">
```

と直接記述する方法（『ボタン内』と呼ぶ）がある。

また同じ変数 x に 1 を代入する操作を、ボタン内では

```
<input type=button onclick="setXone()">
```

と関数を呼び出すだけにし、呼ばれた関数で

```
function setXone(){ x=1; }
```

と書く方法（『関数内』と呼ぶ）の二通りが考えられる。

この二つが同等でなく、結果（変数 x の状態や値）が参照する場所で異なることが IE のみで起きる。ボタン内の代入結果は、他のボタン内からは観測・操作できるが、関数内からはできない。とくに、ボタン内で定義した変数を、関数内から delete すると状態（typeof の値）が unknown となってしまう。

推測ではあるが、onclick もイベントハンドラの一つと考えられ、IE ではイベント関連の実装が他のブラウザと異なった箇所があるのでその影響と思われるが、詳細は説明されていない。

いろいろの差異はあるが、よく知られた現象や、よく使われる手順についてはブラウザの差異を吸収して同じインタフェースで機能を提供する目的で prototype.js のようなライブラリが存在する。

おわりに

このように、IE とそれ以外の Firefox や chrome での挙動が違うなどブラウザの実装による差異や、innerHTML のような利便性のために複数の表現を許した実装でのあいまい性による問題点はあるものの、HTML と JavaScript によって Web ページにより多くの機能を持たせたり、それをダイナミックに連動したり変更する技術は、さらに多くの可能性を持っており、今後のさらなる発展が期待できる技術分野である。

謝辞

関連研究や議論に協力いただいた永松研究室のゼミ生ならびに卒研生各位に感謝する。

文献

- 1) 永松礼夫, 江坂直紀, 中山泰一 (1997) プログラム作成過程の個性 — 自己印刷問題を例として. *情報処理学会夏のプログラミングシンポジウム論文集* pp.95-104.
- 2) European Computer Manufacturers Association (2000) ECMAScript Language Specification. <http://www.ecma.ch/ecma1/STAND/ECMA-262.HTM> 3rd edition.
- 3) 金田 泰 (1997) Web ページを自己再生産する JavaScript プログラム. *夏のプログラミング・シンポジウム, 情報処理学会*. pp.105-112.
- 4) 山本 淳, 谷口秀夫 (2005) 動的リンク機能を利用した実行中プログラムの部分入替えにおけるプログラム状態把握法. *電子情報通信学会論文誌 (D-I) J88DI: 800-812*.
- 5) Sasaki H and Nagamatsu L (2003) An evaluation of runtime software updating models: on waiting time for exchangeable state. In: *Proc. of HC2003 conference*. pp.111-116.
- 6) 小林良岳, 佐藤友隆, 唐野雅樹, 結城理憲, 前川 守 (2001) 彩: コンパイル時に自動生成される Portal をもとに動的再構成可能なオペレーティングシステム. *電子情報通信学会論文誌 J84D1: 605-616*.
- 7) 木島恭平 (2007) ソフトウェアの動的再構成. *神奈川大学理学部情報科学科平成 18 年度卒業論文*.
- 8) 武市正人 (2008) 双方向変換による高信頼構造化文書処理—高い生産性を持つ高信頼ソフトウェア作成技術の開発. *情報処理 49: 1265-1270*.
- 9) 前田佑貴, 篠原 亮 (2008) 構造化文書の側面に着目したパンフレット作成システム. *神奈川大学理学部情報科学科平成 19 年度卒業論文*.
- 10) 田口晴希 (2008) 構造化文書の側面に着目したスケジュール帳の設計. *神奈川大学理学部情報科学科平成 19 年度卒業論文*.
- 11) 湯川貴之 (2009) Web ページ機能の動的な更新—外部スクリプト追加時のタイミング管理—. *神奈川大学理学部情報科学科平成 20 年度卒業論文*.
- 12) Garrett JJ (2005) Ajax - A new approach to web applications, <http://www.adaptivepath.com/publications/essays/archives/000385.php>
- 13) 牧 大介, 岩崎英哉 (2007) 非同期処理のための JavaScript マルチスレッドフレームワーク. *情報処理学会論文誌, プログラミング 48 SIG_12 PRO_34: 1-18*.
- 14) 豊留 賢 (2009) Web ページの機能の動的な変更 — ブラウザによる HEAD 構造の違い—. *神奈川大学理学部情報科学科平成 20 年度卒業論文*.

■ 総 説 (桑原恒夫研究室) ■

ソフトウェアの複雑性に対する挑戦 — オブジェクト指向によるアプローチ —

桑原恒夫^{1,2}

Challenges to Software Complexity — Object-Oriented Approach —

Tsuneo Kuwabara^{1,2}

¹ Department of Information Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa, 259-1293 Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: kuwabara@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: The object-oriented approach is used to reduce the cognitive load on the complex software systems. This review shows the various techniques of the object oriented approach compared with those of the conventional structured design approach, and demonstrates that the object-oriented approach is more suitable to analyze and represent complex targets.

Keywords: software, object oriented, use case, inheritance, aggregation, requirements

はじめに

近年、情報システムは益々広範な領域で利用され、社会におけるその重要度は増大している。それにつれて情報システムの担う機能も飛躍的に増加している。その結果、情報システムは複雑化の一途を辿り、数百万ステップ規模のソフトウェア開発は今や当たり前前となっている。このような大規模で複雑なソフトウェアの開発に当たっては、ソフトウェアそのものとともに開発対象とする実体世界をいかに解りやすく表現するかが重要な技術となる。

ソフトウェアの開発手法は、構造化設計手法などこれまで色々な手法が提案・実行されてきた。本稿ではその中で近年脚光を浴びているオブジェクト指向設計に焦点を当て、そのなかでソフトウェアの複雑性にどう対応しようとしているかを解説する。特に本稿では、プログラミングなどの下流工程ではなく、分析・設計の上流工程に焦点を当て、その中で使われる UML という表記法を中心に解説する。なお本稿では、ソフトウェアに対する要求条件の中の機能要求に焦点を当て、非機能要求（性能、信頼性、セキュリティ、使いやすさなど）には触れない。

1. ソフトウェアの複雑性の本質

人間が一度に処理できる情報量には限界がある。一方、本来個別の事象は厳密には全て異なった特性を有する。しかしそれらの全てを異なったものとして考えているのは処理する情報量が莫大になり、人間に

は対応できなくなる。そこで類似した事象にはぼく共通する要素（かつある立場から見て重要な要素）を抜き出し、その共通要素でその事象の集合の特性を代表させる。これによって扱うべき情報量を減らし、人間による処理を可能とする。これが抽象化、またはモデル化と呼ばれる手法であり、科学一般に共通の手法である。

さらに物理学や化学などの伝統的な学問ではモデルの特性を数値化して取り扱い、さらにその数値間の関係を定式化していく。そして既知の状態から式中の係数（パラメータ）の値を求め、これによって未知の状態を予測する。そしてその扱う量が連続量である場合には微分・積分の手法を駆使することができ、それによって一見複雑な現象を見事に単純化して表現することに成功している。この事情は一部の状態量の取りうる値を離散的とする量子力学においても同じである。

しかしソフトウェアでは、そもそも取り扱う特性が数値的でない場合がほとんどである。つまり扱う対象が名義尺度やせいぜい順序尺度であり、微分・積分はおろか四則演算さえ行えない。以下に簡単な例を示す。銀行預金の種類として、普通預金、定期預金、当座預金を考える。預金種類毎に扱える取引内容や手続き方法が違っていると想定されるが、その違いを預金種類間で定式化することはできない。そもそも「扱える取引内容や手続き方法」などは数値では

ないからである。したがってこれまで物理学や化学などを飛躍的に発展させてきた定量的なモデル化の手法は、ソフトウェアの複雑さの解決には残念ながら何の役にも立たない。その結果残るのは大量の非数値的なパラメータによる組合せの爆発である¹⁾。これがソフトウェアの複雑性の本質であり、人間の理解を、したがって取り扱いを著しく困難にする原因である。(ちなみにこの問題は組合せ最適化などは根本的に異なる。組み合わせ最適化では説明変数は非数値でも目的変数は数値である。例えば巡回セールスマン問題でも要は距離という数値を最小にする問題である。)

2. 分解によるアプローチ

全体として複雑な対象をいくつかの部分に分解し、部分ごとに処理することで複雑さを低減しようという試みは古来より行われてきた手法である。ソフトウェアの世界でも当然この方法が採用されてきた。本章では分解に関する構造化設計でのアプローチとオブジェクト指向設計でのアプローチを比較して考察してみる。

ここでは商品の受注から発送までの商品販売業務

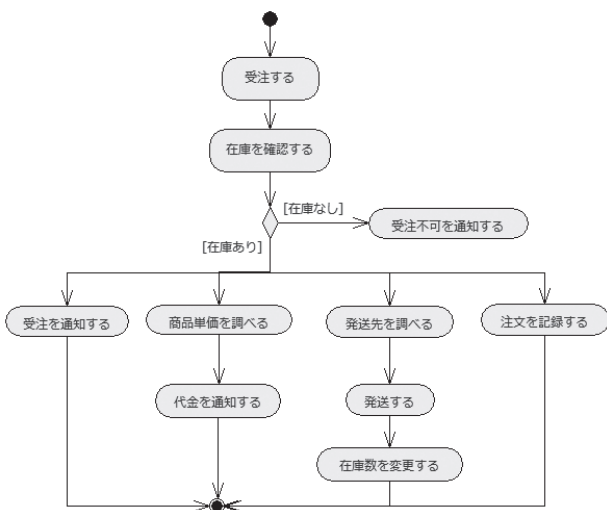


図 1. 構造化設計による販売業務の表現。

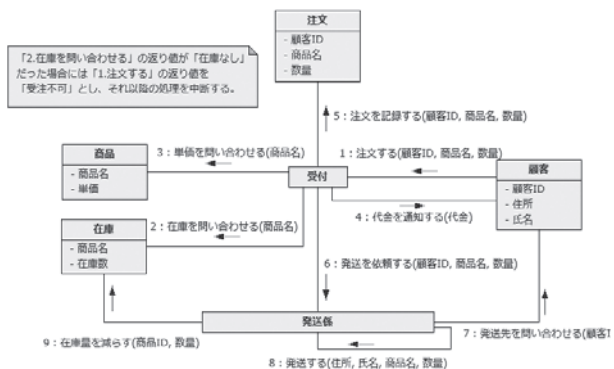


図 2. オブジェクト指向設計による販売業務の表現。

を対象に、以下の条件のもとで分析する。

- (1) まず顧客が商品名と数量を指定して発注する。
- (2) 販売会社は在庫を確認し、在庫の有無によって受注の承諾／不承諾を顧客に返事する。
- (3) 受注する場合、販売会社は商品の単価を調べて代金を顧客に通知するとともに、顧客に送付先を尋ねて商品を発送する。また注文の内容を記録する。
- (4) 発送後、販売会社は商品の在庫を変更する。

以上の業務内容を構造化設計で一般に用いられるフローチャートで表すと図 1 のようになる。また UML のコミュニケーション図で表わすと図 2 のようになる。問題は図 1 と図 2 のどちらが解りやすいかだけではない。図 1 と図 2 のどちらを書く作業のほうが情報や情報相互間の関係を漏れなく抽出できるかが重要な問題である。

以下に 2 つの図の特徴を対比して述べる。図 1 では全てを「～する」という行為 (アルゴリズム) のみで表現している。それに対し図 2 では「受付」、「商品」などの存在物 (以下、オブジェクトという) とそれに付属する属性及び行為によって表現されており、現実世界をより忠実に再現している。また図 1 では業務実行の主体者として販売会社全体しか連想できないが、図 2 では役割のより明確な顧客、販売会社の受付、発送係の 3 者を連想できる。その結果、設計者は業務の抽出に際してより具体的に考えられ、抽出漏れの減少が期待できる。

なお Booch は上記の例より複雑な業務について 2 つのアプローチを比較し分析している¹⁾。

3. 階層化によるアプローチ

複雑なものを階層化することで理解を容易にするアプローチも良く行われる。ソフトウェアの世界では、

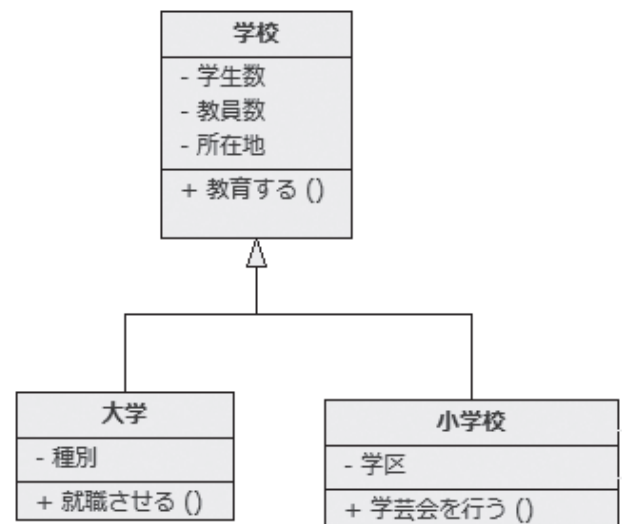


図 3. 学校の継承関係。

is-a 関係に基づく階層化と has-a 関係に基づく階層化がしばしば用いられる。オブジェクト指向でもこの両者を表現する手法が用意されている。

is-a 関係による階層化

(1) クラス間の is-a 関係

is-a 関係とは抽象—具象の関係を言う。UML のクラス図を用いて具体例を図 3 に示す。学校という抽象度の高い事物に対し、大学や小学校はより具体性が高い。小学校や大学に共通の属性として学校は「学生数」、「教員数」、「所在地」などの属性と「教育する」という操作を持つ。一方大学や小学校は各々独自の属性（例えば小学校では「学区」と操作（例えば小学校では「学芸会を行う」）を持つ。このような階層化により、共通の属性や操作は抽象度の高い上位の学校に記載するだけで良くなる。この結果表現の節約、ひいては認知的負荷の軽減が達成できる。

ところで図 3 に登場する「学校」、「大学」、「小学校」はいずれも実体世界の存在物ではない。いわばそのひな形のようなものであり、オブジェクト指向の世界ではクラスと呼ばれる。図 3 に示した関係はクラス間の抽象—具象関係の表現であり、継承（もしくは汎化）と呼ばれる。

(2) クラス—インスタンス間の is-a 関係

実際の存在物はクラスを具体化することで生成される。この具体化したものをオブジェクト指向ではインスタンスと呼ぶ。例えば図 3 示した「小学校」を具体化すると、図 4 に示す「横浜青葉山小学校」というような具体的な存在となる。この具体化は、図 3 に示すクラス「小学校」の属性に具体的な属性値を入れることで行われる（例えば属性「学区」の属性値を「青葉山地区」としているなど）。

ソフトウェアの実装上はこのようにクラスからインスタンスを生成する。しかし人間が概念を形成する過程では、逆に類似したインスタンスの集合からクラスを発見するのであり、その過程で表現の節約が達成されていくと考えるべきである。

has-a 関係による階層化

オブジェクト指向では has-a 関係に対して集約という表現法を用いる。図 5 にこの集約を用いて大学の

横浜青葉山小学校:小学校
学生数 = 850
教員数 = 25
所在地 = 横浜市青葉区青葉山1-1
学区 = 青葉山地区

図 4. 小学校のインスタンス化.

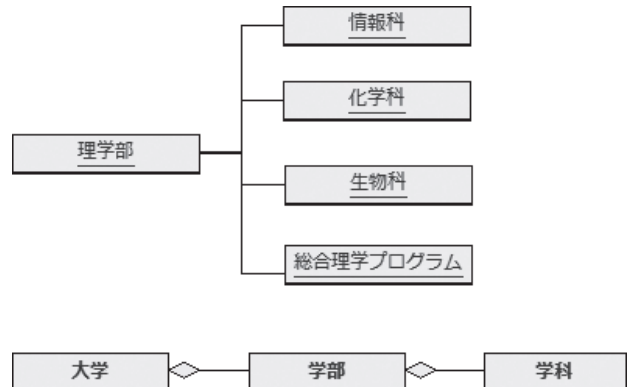


図 5. 大学の集約関係.

学部・学科の関係を表した例を示す。ここで図 5 の上の図はインスタンスによる集約の表現であり、下の図はクラスによる集約の表現である。この集約により、全体・部分の関係をなす構造を簡便に表現できる。集約は本来インスタンス間の関係を規定するものである（例えば GUI のウィンドウにボタンが付くかどうか、付くならどんなボタンが何個付くかはそのウィンドウを具体的に指定しないと決まらない）。しかし集約は図 5 の下の図のように簡便にクラス間の関係として表現することも多い。なおこの has-a 関係を、part-of 関係と呼ぶ場合もある¹⁾。

4. 要求定義の記述法 —ユースケースの利用—

ソフトウェアシステム開発の初期段階において、要求定義を記述する必要がある。従来はこれを箇条書き等で表現していたが、UML ではユースケース図とそのイベントフローでこの要求定義を記述する²⁾。桑原研が開発し授業に活用している e-Dream という e-Learning システムの一部の要求定義を例に、従来の方法とユースケースによる方法を対比して以下に示す。e-Dream は穴埋め式演習問題を学生に行わせながら、その進行状況や学生の解答内容を教員がリアルタイムで確認して学生にアドバイスを送るシステムである³⁾。

図 6 に、従来の方法で記述した要求定義を記す。このような箇条書き方式では、どうしても個々の要求の羅列に陥りやすい。この例では、「1. 学習の状況把握」と「2. アドバイスの送信」の関連が希薄になっている。その結果、相互の関連で発生する要求を見落としやすくなる。この例では既に構築されたシステムから書き起こしているの見落としは無い。しかしそうでない場合、例えば 1.(5) のような要求を発見できたかどうかは疑問である。

次に UML におけるユースケース図を図 7 に示す。ユースケース図では図 7 に示すように各ユースケース間の関係（「質問に答える」、「誤答グループにア

1. 学習の状況把握
 - (1) 問題毎に現在取り組んでいる学生数、正解者数を表示すること。
 - (2) 全問正解者数を表示すること。
 - (3) 問題を選択すると、その問題の小問ごとの学生の誤答内容を誤答学生数とともに表示すること。
 - (4) 学生からの質問を表示すること。
 - (5) 質問を選択すると、その学生の直近の解答内容を表示すること。
2. アドバイスの送信
 - (1) 同一の誤答を行った学生全員に同報でアドバイスを送信できること。
 - (2) 質問に対するアドバイスを送信できること。その際、質問文とともにアドバイスが送信されること。また送信先を質問者のみ、質問者と同じ問題に取り組んでいる学生全員、クラスの学生全員のいずれかに指定できること。

図 6. 箇条書きによる要求定義の記述例.

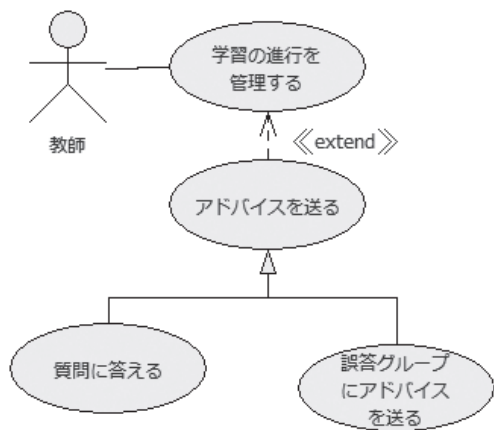


図 7. ユースケース図による要求定義の記述例.

「アドバイスを送る」は共に「アドバイスを送る」の具体化であり、「アドバイスを送る」は「学習の進捗を管理する」の過程で発生する等)も記述できる。

次にこのユースケース図のイベントフローを図 8 に示す。このようにイベントフローではユーザ (UML ではアクターという) とシステムのやり取りを対話形式で記述するので、要求定義の記述中に具体的なイメージがわかり易く、記述漏れの減少が期待される。さらに慎重を期す場合にはこのイベントフローの内容をより具体化したシナリオという記述を追加することもある (シナリオの説明は紙面の都合で省略する)。なおイベントフローやシナリオはそのままテストケースとしても利用できる。

おわりに

オブジェクト指向的アプローチは複雑なソフトウェアの構築に際し、人間の認知的負荷をできるだけ軽

前提条件：指導対象とする演習を選択している。
メインフロー

- (1) システムは問題毎の現在取り組んでいる学生数と既に正解した学生数、全問正解した学生数、これまでに送った教師よりのアドバイス、学生よりの質問を表示する。
- (2) 教師は問題を選択する。
- (3) システムは選択された問題の小問毎に正解、学生の誤答と当該誤答者数を表示する。
- (4) 教師は 2. に戻って別の問題を選択する。
[演習を終了する場合は (5) に移行]
[誤答グループにアドバイスを送る場合は代替フロー A に移行]
[質問に答える場合には代替フロー B に移行]
- (5) 教師は解説ボタンを押し、問題の解説や正解の提示を行う。

代替フロー A

- (1) 教師は誤答を選択する。
- (2) システムはアドバイス入力ウィンドウを表示する。
- (3) 教師はアドバイスを入力し、送信ボタンを押す。
- (4) システムはその誤答を行った学生全員に同報でアドバイスを送信する。

代替フロー B

- (1) 教師は質問を選択する。
- (2) システムはアドバイス入力ウィンドウとともにその学生の直近の解答内容を表示する。
- (3) 教師はアドバイスを入力するとともに、そのアドバイスを質問者のみに送信するか、その問題を行っている学生全員に送信するか、クラスの学生全員に送信するか選択して送信ボタンを押す。
- (4) システムは選択された学生に同報で質問文とアドバイスをセットにして送信する。

図 8. イベントフローによる要求定義の記述例.

減させるための技術である。システムの複雑さが益々増大することが予想される中、オブジェクト指向に対する期待は大きい。さらに SOA⁴⁾ やアスペクト指向²⁾ などの、別の視点からの共通性に着目する技術に対しても注意を向けていく必要がある。

文献

- 1) Booch G, Maksimchuk R, Engle M, Young B, Conallen J and Houstox K (2007) *Object Oriented Analysis and Design with Applications (Third Edition)*. Addison Wesley, Boston.
- 2) Jacobson I and Pan-Wei NG (2004) *Aspect-Oriented Software Development with Use case*. Addison Wesley, Boston.
- 3) 西谷 匠, 杉山雄一郎, 樋山 聡, 桑原恒夫 (2008) 誤答に対する教師のリアルタイムでのアドバイスを支援する e-ラーニングシステム. *電子情報通信学会論文誌 J991D*: 1538-1549.
- 4) 長瀬嘉秀, 藤川幸一 (2006) *SOA システムモデリングハンドブック*. 翔泳社, 東京.

■ 総 説 (中山 堯研究室) ■

自然言語理解と対話システム

中山 堯^{1,2}

Natural Language Understanding and A Dialogue System

Takashi Nakayama^{1,2}

¹ Department of Information Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-city, Kanagawa 259-1205, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: nakayama@info.kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Perspectives of natural language understanding and dialogue systems are described. Question answering challenge proposed as one of NTCIR tasks is considered to be a variation of dialogue systems, the results of which show the difficulty of natural language understanding. It is difficult simply because the meaning of sentences cannot be represented adequately. Natural language processing has become one of the key technologies in the field of computer science, especially for Web related information processing. On the other hand, dialogue systems have been studied long since the advent of computers, and recognized how difficult it is to realize one. Here, we show some ideas targeting understanding and representing the meaning of sentences in Japanese.

Keywords: natural language processing, natural language understanding, question answering, text retrieval, text understanding, dialogue, learning

はじめに

ウェブの発展と相俟って自然言語処理関連の研究開発が盛んである。ウェブへのアクセスは自然言語で行われるからだ。ウェブ上の情報メディアが多様になっても言葉がその中心にあるのは変わらないだろう。ウェブのコミュニティ化が進むほど言葉の果たす役割が大きくなるだろう。主役は人間であるから人間同士のコミュニケーションのメディアとしてウェブを通過する言語を捉える立場がある一方で、ウェブ上に蓄積された言語情報を解析して必要で有用な情報を取り出すというアプローチがある。前者は SNS という形で社会に浸透している。後者は言うまでもなく Google に代表される検索エンジンがそれである。世界中で使われているこれらを広くウェブをメディアとするコミュニケーションと考えれば、膨大な量のコミュニケーションが地球規模で交わされていることになる。ウェブがなくてもオーラルをはじめとしてローカルに発せられるコミュニケーションを合わせれば量的には同じくらいにはなるのかも知れないが、それが単一のメディアに乗って蓄積されているという点が驚異というべきなだろう。これからの世界の経済や産業、政治や社会のシステムがウェブによって激変していくことは間違

いないだろう。国家の概念すら変容していくに違いない。世界の秩序の再構築は歴史の必然ではあるだろうが、ウェブによってそれが個人の眼に見えるほどに加速されるであろうということだ。それをさらに加速する手段として、コンピュータによる言語理解という技術がある。コンピュータが言葉の意味を理解して人間とあるいは他のコンピュータとコミュニケーションができるようになれば、情報の扱いは次の新しい段階に進むことになる。コンピュータと人間の対話は古くから研究されて来た問題であるが、これも言葉の意味と理解を扱う問題に他ならない。最近、言語処理に加えて言語理解と呼ぶ場面を見かけることが多くなった。言葉の意味を扱う研究が盛んになって来た証拠でもある。

1. 理解の機構

問合せに対して推論で結論が得られた場合、その推論をしたエージェントが何かを理解したことになるだろうか。例えば、「XはYであるか？」に対して「XはYである」が結論として得られた場合、その結論が直接的な表現としては新たに得られた表明であるとすれば、それはそのエージェントにとって新しい

知識ということになるだろうか。推論が自分の知識を使って行われた場合、その結論は元々その知識に含まれていたものと考えられることもできるが、あらゆる形で保持していた訳ではない。すべてを明示的に記述することは不可能ということもある。ある表明を得るための知識と推論機構を持っていれば、その表明自体は新しい知識ではないのだろうか。問題は推論機構を働かせるための前提にあるように思われる。例えば、「温度センサーの付いたIHコンロでも鍋の油が過熱されて発火することがあるか」という質問に対して、温度センサーの仕組み（温度センサーが正しく機能する条件）と鍋の底面の状態についての知識があれば、yesと答えることができる。これは知識の問題でもあるが、与えられた問題をその知識が使えるような形に整理する解析処理が必要である。すぐに回答できない場合、我々はその発火の仕組みを説明された時点で「理解した」という感覚を持つ。理解することができたのは、自分が推論することができる（自分の使える知識の）レベルまで問題を整理して与えられたからだと考えられる。そこで用いた推論機構は自分がそのときに持っているものであり、その推論機構が適切に働くことによって問題を理解したことになる。理解した結果の表明は、それまでの自分の知識と整合した形で記憶される。これは他の問題でも同じであろう。多くの場合、我々は生得的な理解の機構を持っていて、それを抽象化した推論形式を再学習していると思われる。ロジックなどはその典型であろう。しかし、推論プロセスとその結果が「理解」のすべてではないように思われる。物事の理解はもっと全体的で広がりのある知覚を伴っているのではないだろうか。

文の意味を理解するというのは、何を意味するのだろうか。対話システムで用意している知識ベースが「質問文-回答文-意図文」のような単純な形式である場合、入力文（これが質問だったりする）に対する類似の質問文を知識ベースから探して来て、十分類似していれば入力文の意味がその質問文と同じであるとして処理する（類似文探索も重要な課題の一つである）。ここでは文の意味が文の表層的な類似性や格パターンの類似性などによって代替されると考える。語の意味の類似性もシソーラスの利用によってそこに含めることができる。ここでの意味の類似性の発見はいずれにしるパターンマッチングによっている。原理的には、自分の持っている記憶から与えられたパターンに近いものを探して来てそれを認識するということから（つまり、再認識）、人間の行う理解の仕方に近い素直な方法ということもできる。しかし、それでは不十分だと直観的に感じ

るだろう。その理由はさまざま考えられるが、一つは何か分ったという時のビビッドな感覚が捨てられているということがある。文の持つ意味が自分の記憶（世界モデル）に有機的に結びつけられて、そこにちゃんと収まったところが見えるという、その感覚がないように思われる。それは、入力が単一の記憶パターン（質問文）にだけマッチして、それが出力されたというだけで、その文の意味がマッチした記憶の周囲に伝わって、全体としてある世界が活性化するという意識が生じないからだ、と言うことができそうだ。これは、マッチングが推論のようなプロセスを経た場合でも同じではないかと思われる。演繹推論はパターンマッチングの連鎖だから、活性化する文が複数になるということはあるが、それらが一体となってその周囲の記憶を呼び覚まして意味のある世界を推論主体であるエージェントに見せるということをする訳ではない。

そもそも実体を知らずに物事を理解するのは難しい。文の意味が実在物を表す場合にはそのことははっきりする。人間であれば、少なくともそれを知っている場合は確かにその意味を理解したという実感を持つことができる。それを知らない場合（その実在物が自分にとって未知である場合）でも、その文を構成する単語の意味を知っていれば、その統語構造によって文全体の意味を構築することができることが多い（結局、想像がつかない場合もあり得るが）。抽象概念の場合は後者に近い。数学の概念などはその最たるものだろう。数字の場合はそれでも実体の個数を経験しているので実世界との対応がつけられるということから確信が得られやすい。理解が難しくなるのは、抽象概念の上に関係概念を構築していくときに、途中が曖昧になると外部世界に頼ることができないということが大きいと思われる。もっとも、実在物にしても、ある語の示す実体がそれであると知っているということは、その実体記憶の記号としてその語を記憶しているということであるから、抽象概念の記憶との違いはないのかも知れない。どちらもそのことだけで記憶されている訳ではない。そもそも文字自体が抽象概念なのだ。文字が分らなければ語は分らないし、語が分らなければ文は理解できない。パターンマッチングは文字や語のレベルの一致とさらに同義語や類義語の考慮や格パターンくらいは考慮するとしても、語の意味や文の意味の現実世界とのつながり（シンボルグラウンディング）について調べる訳ではない。

では、人間が理解するような仕方でも文の意味をコンピュータに理解させることができるだろうか。全体としては現段階ではできない相談だけれども、ロ

ロボットからのアプローチがそれをめざしているといえるだろう。近頃は身体性に着目した研究が盛んに行われて来ている。しかし、身体性についてはもうずっと以前から哲学による指摘があった。それを今ロボットという形で検証していると言ったところだろうか。ロボットが言語を獲得する日までそう遠くないかも知れない。認識した状況を記号に置き換えればまずラベリングした状況記憶が実現できる。問題は状況をどのように記憶するかだ。そして、連続する自分の周囲の時空間をどのように切り出して認識し、自分の世界として記憶して行くか。脳科学からの知見がどれくらい役に立つかは微妙なところだ。装置による観測レベルが意味の理解プロセスのユニットまで到達して、その動きが眼で観察できるようになればよいけれども、それがいつ頃可能になるだろうか。

2. 対話システム

語の意味記憶空間 (WSSS: Word Sense Storage Space) は、10年ほど前から我々の研究室で開発を続けている自然言語理解の基盤モジュールの一つで、日本語の単語をユニットとしたフレームネットワークである。このアイデアを発展させて、文節ネットワークを対話文から生成・学習するような機能を持つ対話システムが開発された¹⁾。これは対話における曖昧性の解消方式の実証のために開発されたものであり、対話方式は入力文に類似した質問文を前節で例示したような知識ベースを探索して、適当な回答文を出力するという単純なものだが、その処理の途中で文節と連文節をノードとする文節ネットワークを生成する機能を持っている。現在、これを利用して、質問に対して活性伝播によって応答するシステムを開発している。WSSSは語をノードとするフレームネットワークとして設計しているので、対話システムの基盤知識として融合することによって柔軟な質問応答システムを実現できることを期待している。

この対話システムは、残念ながらハードウェアとしての身体性を取り入れられる仕組みにはなっていない。従って、環境との身体的インタラクションを通して意味を学習するということはできないのだが、対話の相手である人間の発話が一種の環境としての役割を果たせるのではないかと考えている。人間同士の対話を考えてみれば、対話によってある種の学習が行われることは明らかだ。同じようにマシン(対話システム)も人間相手の対話によって学習することができれば、文の意味を理解する仕方を学習できるかも知れない。もっとも、その検証の手段

はマシンからの返事の自然さとの確かさという間接的な方法によるしかないのだが、応用の観点からはそれで十分な価値があるとも言える。文節ネットワークを対話の一時記憶、フレームネットワークを長期記憶として対話知識を構成することができる。さらに、特定領域の知識を文節ネットワークとして構築することによって直接的な対話知識として利用することができる。対話の代わりに特定領域の知識源であるテキストを入力して文節ネットワークに変換することにより文節ネットワークを一度に生成することができる。これを知識ネットワークと呼んでいる。対話時の入力(質問)文に対する回答はその知識ネットワークに対して活性伝播を行うことによって出力することができる。話題によって知識ネットワークを切り換えることによってそれぞれの分野の詳細な内容についての応答が可能になる。これは先述のパターンマッチングによる回答文探索と同じだろうか。単発の質問応答で、回答文が最大活性値のノードとして見つかった場合は最大類似度の質問文が見つかった場合と同じとみなすことができる。しかし、対話は発話が継続して全体としての談話構造を形成するのが普通である。文節ネットワークによる一時記憶はその談話構造に相当する。また、それが独立した空間としてではなく、一般的概念空間(意味記憶空間)上の知識ネットワークに埋め込まれた形で形成されるという特徴を持っている。そのことによって、マシンの持つ世界の一部が活性化されて、その中で文の意味が理解されるという図式が実現される(もちろん、記憶内容は記号のみであるから限定された“意味”である)。知識ネットワークのノードを活性化し、対話の継続する間、その活性状態を保持することによって文脈や連想による部分世界を知覚した状態に近い記憶の状態を模倣することができる可能性がある。つまり、その状態にあるときに入力された文による活性伝播が行われると、文脈によるバイアスのかかった知識ネットワーク(想定された世界モデルの中で)探索が行われることになる。話題や焦点などの文脈が保持追跡される制約の中で文の意味が探索される。また、知識ネットワーク(文節ネットワーク)を文間関係によって構造化し、WSSSと融合することによって個別のイベントの探索だけでなく、継承やロジックによる推論能力を持たせることができるし、さらにモダリティ、テンス・アスペクト、ヴォイスなどを含めることもできる柔軟性がある。そして、対話エージェントとしての個々の人間(対話ユーザ)との約束によってシンボルグラウンディング問題を解決できる場面もあると思われる。ユーザとの対話によってユーザの記憶空間に適応し、いわばユーザにカスタマイズされることによって個々の対話エージェン

トとして固有の進化（学習・適応）を遂げることが期待される。

3. 質問応答システム

質問応答システムは国内では国立情報学研究所の主権による NTCIR-3 のタスクの一つとして設定されてから注目を集めるようになった²⁾。NTCIR-6 では回答タイプを限定しない理由や定義や手順を質問とするタスクが設定され、現在進行中の NTCIR-8 ではさらに言語横断質問応答サブタスクが設定されている。これらは対話システムに近い形態に発展して来ているとも言えるが、客観的な評価をすることが目的となっていて、結果的にはまだ複雑な質問に対してきちんと答えるにはかなりの距離がある。NTCIR-6 の参加チームの手法は様々であるが、知識源（新聞記事など）は外部にあるので、その中から質問に対する回答文候補をいかに効率よく検索するかが最初の関門となる。そのために、元の知識源に何らかの前処理（インデクシングやタギングなど）を施しておくという戦略が用いられることが多い。回答候補に対しては意味的な処理を考慮した何らかのマッチングが行われる。グラフマッチングもその一つであるが、それはマッチングを精密にする工夫であって、知識空間全体をグラフに変換している訳ではない³⁾。従って、質問文は単にマッチングさせられるだけである。質問タイプを推定して探索空間を制限するという前処理は行うものの、そのバイアスが正しいかどうかで探索の成否が左右される。これは質問のメタレベルでの理解と言えるが、回答文の元は新聞記事であるので、個々の文が一つの質問に対応する形に書いてある訳ではなく解釈に自由度がある点が困難さの原因の一つになっている。語彙的連鎖や格構造などを推定することなどは行っているが、文の意味が存在する空間をまだ確実に発見することができておらず、従ってそれを表現できていないということであろう。

おわりに

十数年前からコーパス（現実の言語データ）を対象とした研究が盛んに行われ、さまざまな言語知識の獲得が行われて来た。それらは現在、種々の言語資源として結実し、広く公開されて研究開発や実用システムに提供されている⁴⁾。また、今世紀に入ると Semantic Web に代表されるように言葉の意味を

扱う技術の研究が盛んになって来た⁵⁾。そのような技術の基本的アイデアは XML などに見られるように、言葉にメタデータ（タグ）を付与すると言うものであるが、ウェブの普及と実用性からすれば当然な方向であろう。ウェブ上ではテキストだけでなく音声や画像などのマルチモーダルデータも同様に扱える。対話システムはもちろん音声や画像などを統合したものが本来のすがたである。人間を相手にして話しをする場合は、顔や動作や声の表情から意味を読み取ることができてほしいのは当然の要求だろう。それらを要素技術と言ってしまえば簡単だが、そのような情報の扱いの中にこそ本質があるはずである。自然言語の発生を素朴に考えると、音声を用いた情報伝達の進化といった図式化をしたくなるのだが、実際には音声以外による多様な情報伝達が行われることを考えると、要するに状況を分節的に認識して、それを記号化し、記憶して再現・伝達するという機構があれば、それを個体間で共有することが可能となり、社会化されて言語となるのではないかと想像される。従って、言語をそれが使われる現実の場（主体と環境）から切り離すことはできないはずなのだが、言語化された情報がメディア化されるとそれ自体に理解に必要な情報が潜在していると錯覚してしまうところがある。実際には、言葉の意味は、それを解釈する主体の側に（それを認識するという意味で）存在するのだから、その主体をどのように作るかが正しいアプローチに違いない。そこに身体性に着目する根拠があるのだが、それでも自分の記憶を外部に移してみたいという欲求はしばらく消えないだろうと思われる。外部記憶としてのウェブが登場し、ウェブをエージェントの環境として学習をさせることで実用的にも魅力的な対話システムが実現できる可能性は捨てきれない。

文献

- 1) 奥口悠一（2005）情報検索対話における検索結果の対話的絞り込みとユーザ発話の曖昧性解消. *NAIST-IS-MT0351141*.
- 2) 神門典子（2002）NTCIR とその背景. *人工知能学会誌* 17: 296-300.
- 3) Harada M, Kato Y, Takehara K, Kawamata M, Sugimura K and Kawaguchi J (2007) QA system metis based on semantic graph matching at NTCIR 6. In: *Proceedings of NTCIR-6. Workshop Meeting, 2007*.
- 4) [GSK] <http://www.gsk.or.jp/>
- 5) [W3C Semantic Web] <http://www.w3.org/2001/sw/>

■ 総 説 (後藤智範研究室) ■

長漢字熟語に対する自動分割手法について

後藤智範^{1,2}

Automatic Segmentation Methods for Kanji Compound Words

Tomonori Gotoh^{1,2}

¹ Department of Information Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: gotoh@info.kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Kanji compound words or noun phrase consisted in them intend to explain key concepts or themes in Japanese texts. Especially long kanji compound words have these characteristics in academic papers or patent documents. Some typical methods of automatic segmentation for kanji compounds words were reviewed in this report. Moreover, advantages and problems on these methods were discussed.

Keywords: kanji compound words, word base, automatic segmentation, probabilistic method.

はじめに

日本語のテキストにおいて、主要な概念・テーマは漢字熟語を含む名詞句に表現されることが多い。漢字熟語からなる専門用語は、5文字以上の長漢字熟語からなることも非常に多い。長漢字熟語は、1～3文字のより基本的な熟語で構成されている。長漢字熟語を自動的に高精度で基本単位に分割できれば、学術・特許データベース、ウェブに対する自然言語解析に大きな恩恵をもたらす。

本報告は、漢字熟語を自動的に基本単位に分割する主要な手法の概略を紹介するものである。

1. 漢字熟語の構造

漢字熟語を構成する基本単位は一般に「語基 (word base)」とよばれる。語基は単独で意味をもち、その多くは、文の中で自立語として単独で用いられる。日本語の漢字熟語において、ほとんどの2文字漢字は、語基とみなされる。また、3文字以上の漢字熟語でも、語基として扱う方が妥当と考えられる熟語も多々ある。

漢字熟語の語基構成を調査・分析した初期の研究として野村の研究がある^{1,2)}。野村は、新聞記事に含まれる3文字および4文字の漢字熟語を対象に、手動で分割し、語基の品詞特性から語基を分類し、さらにこの情報に基づいてこれらの熟語の語基構成の特性を明らかにした。

2. 長漢字熟語の自動分割

複数語基からなる漢字熟語に対する最も単純な分割手法の概略は、以下のようなものである。

漢字熟語を前方から辞書中の熟語 (語基) と照合し、一致すればそれを単位とみなし分割する。これを末尾まで繰り返し替える。

この方法の場合、複数の分割パターンが存在し、分割解が一意に決まらない場合が生ずる。例えば、以下の熟語では2パターンの分割解が生ずる。

例) 「活性化熱電池」

分割解 1. 活 性 化 熱 電 池

分割解 2. 活 性 化 熱 電 池

この場合、1と2で異なっている部分の「熱電」及び「電池」はいずれも単独で用いられる語であるが、この例の場合、この熟語の構造上分割解2が正解となる。

3. 自動熟語分割の手法

語基分割に関する研究では、以下の4つの代表的な手法が挙げられる。

- (1) 係り受けに着目した手法³⁾
- (2) 語基間の遷移確率に基づく手法⁴⁾
- (3) 名詞間の意味の共起頻度を利用した手法⁵⁾
- (4) 文脈情報を利用した手法⁶⁾

語基間の係り受けに着目した手法

宮崎は漢字複合語を構成する語基間の係り受けに着

目した自動分割手法を提案した³⁾。

(1) 係り受け規則の適用

「前方の単語から後方の単語に係る」、「単語の係り先は一つに限る」、「複数の単語を一つの単語が受けてもいい」、「係り受けの非交差性を守る」を原則として、以下のように品詞毎に係り受け規則を定めた。

(a) 数詞

数詞の係り受け規則は表 1 になる。

表 1. 係り受け規則

係り受けの型	例
助数詞+数詞	約 10
数詞+助数詞	50 パーセント
助数詞+接尾	(50) パーセント強
数詞+接尾	10 以下

(b) 接辞

接辞は、他の語と必ず結合して用いられる。

例) 前 首相

(c) 一般語の係り受け

名詞を「サ変動詞型名詞」と「形容動詞型名詞」になる場合に前方の名詞と結合する。

例) 格安 (形動)、安定 (サ変)

(2) 分割方法

以下の 4 つのステップでなされる。

例) 畜産物価格安定法

1. 形態素解析を行い全分割パターンの作成し、語基数をそれぞれ算出

- 1. 畜産物価格安定法 → 4
- 2. 畜産物価格安定法 → 5
- 3. 畜産物価格安定法 → 5
- 4. 畜産物価格安定法 → 5
- 5. 畜産物価格安定法 → 5

2. 各分割パターンの係り受けの個数を求める

- 1. 物価 (名詞) → 格安 (形動) → 1
- 2. 畜産 (サ変) → 物 (接尾),
価格 (名詞) → 安 (接尾) → 2
- 3. 無し → 0
- 4. 畜産 (名詞) → 物 (接尾),
価格 (名詞) → 安定 (サ変) → 法 (接尾) → 3
- 5. 格 (名詞) → 安定 (サ変) → 法 (接尾) → 2

3. 係り受け解析を行い 2 で求めた語基数の差を求める

- 1. 畜産物価格安定法 → 4 - 1 = 3
- 2. 畜産物価格安定法 → 5 - 2 = 3
- 3. 畜産物価格安定法 → 5 - 0 = 5
- 4. 畜産物価格安定法 → 5 - 3 = 2
- 5. 畜産物価格安定法 → 5 - 2 = 3

4. 差が最小となる分割パターンを自動分割の解とする

4. 畜産物価格安定法

4 の手順で解が一意に判断できない場合には、単語の使用頻度による選択を行う。

語基間の遷移確率に基づく

武田、藤崎は、漢字複合語をマルコフモデルの出力と考え、状態遷移モデル (図 1) で表現し、短単位からなる語の各遷移確率を用いた漢字複合語の自動分割手法の提案を行った⁴⁾。初期状態を I とし、終了状態 F までの遷移確率を求め、それが最大となるパターンを解とした。

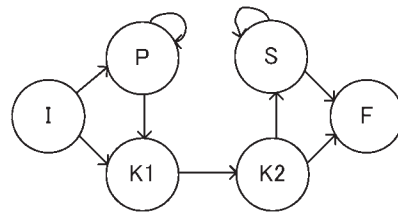


図 1. 状態遷移モデル.

図 1 において、I は初期状態、P は接頭辞、S は接尾辞、K1 および K2 は語基の 1 文字目と 2 文字目、F は終了状態を表している。

遷移確率は、トレーニングデータを用いた『状態遷移確率推定アルゴリズム』を用いて行った。遷移確率は、ベイズの事後確率推定法を利用し、初期確率と繰り返し時の確率を求めている。

式: 状態遷移のカウン트의総和 / すべての状態についての状態遷移のカウン트의総和

この研究では漢字複合語を (接頭辞)* 語基 (接尾辞)* の形で表現され、この表現のまとまりで、表されるとしている。

(1) 分割方法

以下の手順で分割する。

- 1. 漢字複合語の短単位モデルの遷移図を生成する
- 2. 各状態遷移確率を求める

例) 太陽熱発電

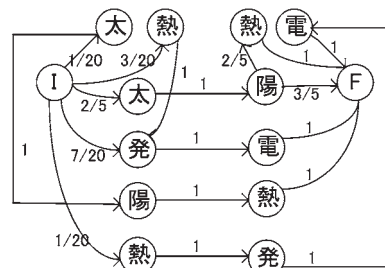


図 2. 確率の設定された状態遷移モデル.

- 3. 状態遷移確率が最大のものを解とする

分割パターン 生起確率

(a) 太陽熱発電 0.0175

- (b) 太陽 熱 発電 0.056
- (c) 太陽 熱 発電 0.036
- (d) 太陽 熱 発電 0.012

ここで、(b) と (c) は分割は同様であるが、b は「熱」が接尾辞、(c) は接頭辞として扱われたため同じ分割となる 2 通りの分割パターンが存在した。この手法による分割精度は表 2 の通りとなった。

表 2. 分割精度

文字長	分割精度	文字長	分割精度
3	99.04	7	91.17
4	95.38	8	88.00
5	95.02	9	86.09
6	89.65	10	83.19

各短単位による確率モデルが作られるため、トレーニングデータ中から抽出した最も確かな解を得ることができる。

名詞間の意味的共起頻度を利用した手法

小林らは、共起頻度を用いた漢字複合語の分割手法の提案を行った⁵⁾。共起頻度は 4 文字漢字を 2 文字+2 文字と分割し、共起関係を求める。その分割した語を意味分類 (クラス) に置き換え、そのクラス間の共起頻度を求めるということを行う。

分割はクラス間の共起頻度を元に全ての分割パターンに対して優先度を計算する計算式を用いて最も確率の高い分割結果を解とするようになっている。

(1) 共起データの抽出

共起頻度は 4 文字漢字 16 万語を分割し、意味クラスの共起頻度を求めることにより抽出した。

漢字熟語→分割結果 →意味クラス置換
例) 政治運動→政治・運動→Class1・Class2

上記のように意味クラスに置き換えられた単語間の共起頻度を求める。

$$cv(class1, class2) = \frac{RF(class1; class2)}{RF(class1; *) \cdot RF(*; class2)}$$

- RF(class1; class2) → class1、class2 の順序でコーパスに出現した相対頻度
- * はどの意味クラスでも良い

自立語数最小となる可能な分割を求める。この方法を用いた漢字複合語の分割例を示す。

例) 歩行者通路

「歩行者 通路」、「歩 行者 通路」

(2) 意味分類辞書を検索する

歩行 [133] 者 [110:120] 通路 [147]

歩 [19:133:145] 行者 [124] 通路 [147]

・「」内は意味分類、「 : 」は複数の場合
ここから作られる全ての意味分類パターンは、以下となる。

[133][110][147] [133][120][147]

更にこのパターンの全係り受けパターンを考える。

[19][124][147] [133][124][147]

[145][124][147]

[133][110][147] は [[133,110],[147]] と [[133], [110, 147]] の 2 パターンの係り受けが考えられる。こうして計算された 10 パターンについての優先度の計算を行う。

(3) 優先度計算

以下の計算結果を得る。

歩行 [133] 者 [110] 通路 [147]

= p([[133,110],[147]])

= p([133,110]) · p(147) · cv(110,147)

= p(133) · p(110) · cv(133,110) · cs(110,147)

= cv(133,110) · cv(110,147)

= 1.19 · 1.14

= 1.36

: cv(133,110)=1.19、cv(110,147)=1.14、

cv(133,147)=1.13

この手法により 4 文字以上の漢字複合語を分割した結果が表 3.3 である。

表 3. 意味的共起情報を用いた分割の精度

文字長	データ数	分割精度
4	956	96
5	730	69
6	787	61
7 ~	535	32

辞書中に存在せず、意味クラスが振られなかった語はテストケースから除かれている。

文脈情報に基づく手法

韓らは、分割可能な語基間の共起情報を使用する手法を提案し、評価実験を行った⁶⁾。

(1) 分割方法

共起割合による分割は下記手順で行われる。

1. 全分割パターンの生成を行う
2. 式により共起割合を求める

$$R = \frac{\sum_{i=1 \dots n, j=1 \dots n}^{i \neq j} C_{wiwj}}{n P_2}$$

n は複合語内の語基数、C_{wi wj} は w_i が w_j を修飾する場合 1 となり、修飾しない場合には 0 となる。

上式により最も共起割合が高いものを解とする。

上式は相互情報量による分割を用いている。これは、コーパス上の出現頻度の高い単語の共起頻度による誤分割が起きるため、共起の有無ではなく、共起する割合を相互情報量として用いた。これは次式により相互情報量が得られる。

$$I(x, y) = \log \frac{N \times f(x, y)}{f(x) \times f(y)}$$

相互情報量が大きいかほど単語 x, y の関係が強いことを示している。C*w*ij を I*w*ij とすることで、平均相互情報量 $I(-)$ が最も大きい分割候補を解とした。相互情報量を考慮することにより、共起割合の式は次式となる。

$$\bar{I} = \frac{\sum_{i=1 \dots n, j=1 \dots n}^{i \neq j} I_{wiwj}}{n P_2}$$

この研究では、相互情報量に加え文脈を考慮した複合語の分割を行っている。分割対象となる漢字熟語が出現したテキスト全体の単語と複合語の語基との共起関係を用いた。漢字複合語を含むテキストを入力とし、テキスト中の名詞を抽出する。そして各分割候補の語基とテキスト中の名詞の相互情報量を求める。優先度は次式を用いて行われる。

$$p = \frac{\sum_{i=1 \dots n, j=1 \dots n}^{i \neq j} I_{wiwj}}{n P_2} + (k+1) \frac{\sum_{i=1 \dots n}^{j=1 \dots m} (I_{wiwj} + I_{wjwi})}{2 \times n P_1 \times m P_1}$$

n: 複合語内の語基数、m: テキスト中の単語数
k: 複合語とテキスト中に存在する単語の総数

共起割合を基準として、相互情報量、文脈情報を利用すると、分割結果の精度は順に良くなる (表 4)。特に文字長が増加した場合の文脈情報利用の際の分割精度が良くなっている。

5, 7, 10 文字の漢字複合語計 300 に対して 90% を超える分割結果を得ている。複合語内の共起情報と相互情報量を利用した分割を行う事で 4% 程度の成功率を得ている。文脈情報を利用しない場合と比較

表 4. 共起情報, 相互情報量, 文脈情報を用いた分割手法の精度

手法 文字長	共起割合	相互 情報量	文脈情報
5	90.2	94	95
7	88.6	91	94
10	77.0	87	90

して、文字長が長くなった場合に 3% 程度精度が向上したと報告されている。

4. 紹介手法の特性、問題点

前章の手法には以下の問題点が挙げられる。

- (1) 性能評価で用いているデータ数が少ない
- (2) 辞書に登録されていない熟語 (未知語基) は対象外とされる
- (3) 分割候補の生成に多くの計算を必要とする
- (4) 熟語長が増えると分割精度の低下が著しい

(2)、(3) の問題は実用化において、特に問題となる。

学術・特許データベース、あるいはインターネットの web ページのような大量の文書を対象とする場合、紹介した手法では、未知語が増加し、性能評価で得られた分割精度が低下することは容易に推測される。

おわりに

3 章で紹介した自動分割手法は、いずれも 2 章に挙げた野村の漢字熟語の構成についての情報を利用していない。筆者らは、野村³⁾の研究に基づき 5~10 文字の約 2 万語の長漢字熟語に対し、その語基構成を解析した^{7,8)}。分割対象漢字熟語の語基構成についての情報を利用できれば、確率的手法を用いない決定的な分割手法の可能性が考えられる。

文献

- 1) 野村雅昭 (1973) 三字漢字の構造. 国立国語研究所報告 No.51. 秀英出版, 東京. pp.37-62.
- 2) 野村雅昭 (1974) 四字漢字の構造. 国立国語研究所報告 No.54. 秀英出版, 東京. pp.36-80.
- 3) 宮崎正弘 (1984) 係り受け解析を用いた複合語の自動分割法. 情報処理学会論文誌 25: 970-979.
- 4) 武田浩一, 藤崎哲之助 (1987) 統計的手法による漢字複合語の自動分割. 情報処理学会論文誌 28: 952-961.
- 5) 小林義行, 徳永健伸, 田中穂積 (1996) 名詞間の意味的共起情報を用いた複合名詞の解析. 自然言語処理 3: 29-43.
- 6) 韓東力, 加藤浩一, 古郡廷治 (2001) 文脈情報を利用した多文字複合語の分割. 電子情報通信学会技術研究報告 101: 29-34.
- 7) 梅木定博, 森本貴之, 後藤智範 (2008) 辞書見出し語の 6 文字漢字熟語を対象とした語基構成の解析. 情報処理学会研究報告 自然言語処理 研究報告 No.184. pp.13-18.
- 8) 梅木定博, 後藤智範 (2008) 辞書見出し語の 7 文字漢字熟語を対象とした語基構成の解析. 情報処理学会研究報告 自然言語処理 研究報告 No.184. pp.113-118.

■ Review (Kino Laboratory) ■

PH Distribution

Issei Kino^{1,2}

¹ Department of Information Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: kano@info.kanagawa-u.ac.jp

Abstract: A short introduction to the state of the art Phase-type distribution (PH distribution) is presented. A new approach to the analysis of a PH-subgenerator that involves Jordan canonical formulation is described. This new method is used to demonstrate that if all of the eigenvalues of a PH-subgenerator are real, then the closed form of the PH distribution is a linear combination of Erlang distributions, whereas if the subgenerator has complex eigenvalues, the closed form of the PH distribution is no longer so simple, but is instead a more complex form that includes trigonometric functions in addition to the linear combination of Erlang distributions. The present paper also shows that the dominant parameter for the degree of a PH distribution is not the size but rather the degree of the minimal polynomial of the PH-subgenerator.

Keywords: Phase-type distribution, Markov process, Jordan canonical form, minimal representation.

Introduction

In queueing analysis, it is often convenient to represent the interarrival time (or service time) distribution as a distribution that is generated from a finite sum, a finite mixture of exponentially distributed random variables, or a combination thereof. This approach is usually referred to as the method of phases (or stages). The Erlang distribution with k phases can be represented by a convolution of k exponentials having the same parameter, so that the distribution can be constructed of k exponentials in series. A hyper-exponential distribution H_k is constructed with k parallel exponentials. A phase-type distribution (PH distribution) is a generalized distribution used in the phase method. For any arbitrary distribution G of non-negative random variables, there exists a sequence of PH distributions $\{H_n\}$ that converges to G . The PH distribution was proposed by Neuts⁶⁾ as the distribution of absorption time in a finite-state Markov process. Since then, PH distributions have been used widely in stochastic modeling in various fields, such as queueing theory, risk analysis, and reliability theory^{7,4)} Many authors have contributed to the study of PH distributions and related topics, including the minimal PH-representation problem, the triangular PH distribution, PH simplicity, PH-majorization, polytopes, and matrix-exponential distribution^{1,8,9,10)} A survey of

the current status of research on PH distributions is given in O’Cinneide¹¹⁾. Kishi and Kino³⁾ derived the closed form of a PH distribution using the Jordan canonical form, which is a well-established formulation that provides complete analysis of matrix structures, particularly for matrices with multiplicated eigenvalues. Based on the closed form of PH distribution, they show that if all eigenvalues of a PH-subgenerator are real, then the closed form of the PH distribution is a linear combination of Erlang distributions, whereas if a PH-subgenerator has complex eigenvalues, then the closed form of the PH distribution is no longer a linear combination of Erlang distributions, but is instead a more complex form that includes trigonometric functions. A point process on $[0, \infty)$ with epochs such that interarrival times are i.i.d. (independent and identically distributed) random variables with common PH distribution is referred to as a phase-type renewal process. Kishi and Kino²⁾ proposed the semi-PH process, which is similar to the phase-type renewal process. The semi-PH process is a class of stochastic process in which interarrival epochs are random variables of identically distributed with a given PH distribution but are not independent random variables.

The remainder of the present paper is organized as follows. The PH distribution is defined in Sec-

tion 1. In Section 2, we introduce the closed form of the PH distribution for three simple cases based on Jordan canonical form. The simplest case, in which the PH-subgenerator Q has one real multiplied eigenvalue, is examined first. We then extend this case the PH-subgenerator Q , which has multiplied multiple real eigenvalues. Finally, we consider the PH-subgenerator Q , which has one multiplied real eigenvalue and a pair of multiplied conjugate complex eigenvalues. Examples are also presented in this section. For additional details, see Kishi and Kino³⁾[2]. Finally, we conclude the paper in Section 3.

1. Definition of PH distribution PH-subgenerator

Let Q be a $(n \times n)$ matrix with negative diagonal, non-negative off-diagonal elements, non-positive row sums, and at least one negative row sum. The matrix Q is referred to as a subgenerator in the literature of Markov processes. Based on Q , we define a continuous time Markov process with $(n + 1)$ states $(0, 1, 2, \dots, n)$ and with an infinitesimal generator Q^* of the form

$$Q^* = \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{0} \\ \mathbf{q} & Q \end{pmatrix} \tag{1}$$

where the 0 state is an absorption state, the states $(1, 2, \dots, n)$ are transient, $\mathbf{0}$ is the row vector with all elements being 0, $\mathbf{q} = -Q\mathbf{1}$, and $\mathbf{1}$ is the column vector with all elements being 1. We write $\alpha^* = (\alpha_0, \alpha)$ to denote the initial probability vector of Q^* . The PH distribution represented by (α, Q) is defined as the distribution of the absorption time of random variable X to the absorption state 0 with initial probability α^* in the Markov process. We refer to Q as a PH-subgenerator of the Markov process and (α, Q) as a PH-representation of the PH distribution. If $\alpha_0 \neq 0$, then the PH distribution has a mass at time 0. For the case in which $\alpha_0 = 0$, we can simply add $f(0) = \alpha_0$ to the absolutely continuous part of $f(t)$, $t > 0$ to obtain $f(t)$ for $t \in [0, \infty)$. Therefore, in the present study, we assume that $\alpha_0 = 0$, or, equivalently, that $\alpha\mathbf{1} = 1$. The probability distribution function $F(t) = P(X \leq t)$, the density function $f(t)$, and the Laplace-Stieltjes transform (LST) $E(e^{-\theta X})$ for a PH distribution with representation (α, Q) are given as

$$F(t) = 1 - \alpha \exp(Qt)\mathbf{1} \tag{2}$$

$$f(t) = \alpha \exp(Qt)\mathbf{q} \tag{3}$$

for $t \in [0, \infty)$ and

$$E(e^{-\theta X}) = \alpha(\theta\mathbf{I} - Q)^{-1}\mathbf{q}, \quad \text{Re}(\theta) > 0. \tag{4}$$

Since these equations include the matrix exponential $\exp(Qt)$ expressed in the infinite series of the matrices, these equations are not closed-form equations.

Characteristic polynomial and minimal polynomial

The characteristic polynomial for a matrix Q of the PH-subgenerator is defined as $c(t) = \det(t\mathbf{I} - Q)$, where \mathbf{I} is the identity matrix and $c(t)$ is a monic polynomial, i.e., a polynomial for which the leading coefficient is 1. Monic polynomials $p(t)$ that satisfy $p(\mathbf{A}) = \mathbf{0}$ are, in general, said to be annihilating polynomials for a square matrix \mathbf{A} . A unique annihilating polynomial of minimal degree exists for matrix \mathbf{A} , and this polynomial is referred to as the minimal polynomial for matrix \mathbf{A} . The minimal polynomial for the PH-subgenerator Q is denoted as $m(t)$, i.e., $m(t)$ is the unique monic polynomial of minimal degree such that $m(Q) = \mathbf{0}$. The Cayley-Hamilton theorem guarantees that $\text{deg}[m(t)] \leq n$. The minimal polynomial $m(t)$ divides the characteristic polynomial $c(t)$. Moreover, Q is diagonalizable if and only if $m(t)$ is a product of distinct linear factors, otherwise Q is similar to a Jordan canonical form.

Eigenvalues

The matrix Q has n eigenvalues (including multiplicity), which are the solutions of the characteristic equation $c(t) = 0$. The eigenvalues may be either real or complex. The index for an eigenvalue λ of Q is defined as the smallest positive integer k such that $\text{rank}[(Q - \lambda\mathbf{I})^k] = \text{rank}[(Q - \lambda\mathbf{I})^{k+1}]$ and is denoted as $\text{index}(\lambda) = k$. The geometric multiplicity for an eigenvalue λ is equal to the maximum number of linearly independent eigenvectors associated with λ and is equivalent to the number of Jordan cells for λ in the Jordan canonical form for Q . From Perron-Frobenius theory[12], we have the following proposition.

Lemma 1.1 : The PH-subgenerator Q has at least one negative eigenvalue and real parts of other eigenvalues are strictly negative. ■

Multiplicated eigenvalues

If every eigenvalue of a given PH-subgenerator Q is distinct, or if the minimal polynomial of Q is a product of distinct factors, then Q is simply diagonalizable and the problem becomes easy to analyze. PH-subgenerators, however, may have multiplied eigenvalues, which may have different eigenvalue indices. For example, a PH-subgenerator $Q_{(k)}$ for the

k -Erlang distribution has one real eigenvalue, λ , the algebraic multiplicity of which is k and the index of which is $k - 1$. On the other hand, a PH-subgenerator $\mathbf{Q}_{(k_1+k_2)}$ for a mixture of k_1 -Erlang and k_2 -Erlang distributions, where $k_1 + k_2 = k$, has the same eigenvalue, λ , with the same algebraic multiplicity k as $\mathbf{Q}_{(k)}$. However, the index of the eigenvalue is, in general, different from $\mathbf{Q}_{(k)}$. Thus, even though $\mathbf{Q}_{(k)}$ and $\mathbf{Q}_{(k_1+k_2)}$ have the same spectrum (a set of distinct eigenvalues) and the same algebraic multiplicity, the structures of these matrices are different. In order to determine the matrix structures of these PH-subgenerators, as well as the difference between these matrices, the Jordan canonical forms for $\mathbf{Q}_{(k)}$ and $\mathbf{Q}_{(k_1+k_2)}$ must be obtained.

2. Closed form

Multiplicated single read eigenvalue

In this subsection, we consider the simplest case, in which the PH-subgenerator \mathbf{Q} ($n \times n$) has only one multiplied real eigenvalue λ with index m , so that the characteristic polynomial and the minimal polynomial are given in the following forms:

$$c(t) = (t - \lambda)^n \quad \text{and} \quad m(t) = (t - \lambda)^m \quad (5)$$

where $m \leq n$. From Lemma 1.1, $\lambda < 0$. In this case, the algebraic multiplicity of λ is n , and the largest Jordan cell size is m . The geometric multiplicity of λ is defined as $\dim N(\mathbf{Q} - \lambda \mathbf{I})$ where $N(\mathbf{Q} - \lambda \mathbf{I})$ is the nullspace of $(\mathbf{Q} - \lambda \mathbf{I})$, i.e., $N(\mathbf{Q} - \lambda \mathbf{I}) = \{\mathbf{x} | (\mathbf{Q} - \lambda \mathbf{I})\mathbf{x} = \mathbf{0}\}$.

Standard theory for the Jordan canonical form indicates that \mathbf{Q} is similar to the Jordan canonical form

$$\mathbf{J}(\lambda) = \bigoplus_{\ell=1}^{\ell(\lambda,1)} \mathbf{J}_{\ell}(\lambda, 1) \oplus \bigoplus_{\ell=1}^{\ell(\lambda,2)} \mathbf{J}_{\ell}(\lambda, 2) \oplus \cdots \oplus \bigoplus_{\ell=1}^{\ell(\lambda,m)} \mathbf{J}_{\ell}(\lambda, m) \quad (6)$$

where $\ell(\lambda, k)$ is the number of Jordan cells of size k for $k = 1, 2, \dots, m$. In other words, there exists a regular matrix \mathbf{U} such that

$$\mathbf{U}^{-1} \mathbf{Q} \mathbf{U} = \mathbf{J}(\lambda) \quad \text{or equivalently} \quad \mathbf{Q} = \mathbf{U} \mathbf{J}(\lambda) \mathbf{U}^{-1}. \quad (7)$$

In Eq. (6), if $\ell(\lambda, k) = 0$, then we simply skip $\mathbf{J}_{\ell}(\lambda, k)$, i.e., we assume that $\mathbf{J}_{\ell}(\lambda, k) = \emptyset$ for $\ell(\lambda, k) = 0$. The notation in Eq. (6) is used hereinafter. We denote a Jordan cell of size k associated with the eigenvalue λ and a nilpotent matrix with index k , which is the smallest positive integer such that

$(\mathbf{N}_k)^k = \mathbf{0}$, as follows:

$$\mathbf{J}_{\ell}(\lambda, k) = \begin{bmatrix} \lambda & 1 & & & \\ & \lambda & 1 & & \\ & & \ddots & \ddots & \\ & & & \lambda & 1 \\ & & & & \lambda \end{bmatrix}$$

and $\mathbf{N}_k = \begin{bmatrix} 0 & 1 & & & \\ & 0 & 1 & & \\ & & \ddots & \ddots & \\ & & & 0 & 1 \\ & & & & 0 \end{bmatrix}$ for $k \geq 2$.

We define $\mathbf{N}_1 = (0)$ and $\mathbf{J}_{\ell}(\lambda, 1) = \lambda$. Note that

$$\mathbf{J}_{\ell}(\lambda, k) = \lambda \mathbf{I}_k + \mathbf{N}_k \quad (8)$$

where \mathbf{I}_k is an identity matrix of size k . The subscript ℓ in $\mathbf{J}_{\ell}(\lambda, k)$ is used to distinguish Jordan cells of the same size that have the same eigenvalue for $\ell = 1, 2, \dots$. A block-diagonal matrix \mathbf{A} with block diagonals of square matrices $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \dots, \mathbf{A}_n$ can be expressed as follows:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \mathbf{A}_1 & & & \\ & \mathbf{A}_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & \mathbf{A}_n \end{bmatrix} = \mathbf{A}_1 \oplus \mathbf{A}_2 \oplus \cdots \oplus \mathbf{A}_n$$

We apply the Jordan chain technique to accomplish this similarity transformation (7). Let $\mathbf{U}_{\ell}(\lambda, k)$ be the right Jordan chain block associated with Jordan cell $\mathbf{J}_{\ell}(\lambda, k)$. Then, the regular matrix \mathbf{U} is given as

$$\mathbf{U} = \left((\mathbf{U}_{\ell}(\lambda, k))_{\ell=1}^{\ell(\lambda, k)} \right)_{k=1}^m \quad (9)$$

Note that $\mathbf{U}_{\ell}(\lambda, k)$ is an $(n \times k)$ matrix that consists of k right Jordan chain column vectors. In Eq. (9), we denote the matrix $\mathbf{U} = (\mathbf{U}_i)_{i=1}^{\ell}$ for the matrices $\mathbf{U}_1, \mathbf{U}_2, \dots, \mathbf{U}_{\ell}$ with same row size as $\mathbf{U} = (\mathbf{U}_1, \mathbf{U}_2, \dots, \mathbf{U}_{\ell})$.

Matrix exponential form

The matrix exponential form for $\mathbf{Q}t$ is written as the following infinite series of matrices:

$$\exp(\mathbf{Q}t) = \mathbf{I} + t\mathbf{Q} + \frac{t^2}{2!} \mathbf{Q}^2 + \cdots + \frac{t^n}{n!} \mathbf{Q}^n + \cdots \quad (10)$$

From the similarity transformation of Eq. (7), the n -th power of matrix \mathbf{Q} is given as

$$\mathbf{Q}^n = \mathbf{U} \mathbf{J}(\lambda)^n \mathbf{U}^{-1}. \quad (11)$$

Substituting Eq. (11) into Eq. (10), we can express the matrix exponential $\exp(\mathbf{Q}t)$ as follows:

$$\exp(\mathbf{Q}t) = e^{\lambda t} \mathbf{U} \left(\bigoplus_{k=1}^m \bigoplus_{\ell=1}^{\ell(\lambda, k)} \exp(\mathbf{N}_k t) \right) \mathbf{U}^{-1}.$$

Density function

Let the matrix \mathbf{V} be an inverse matrix of \mathbf{U} , i.e., $\mathbf{V} = \mathbf{U}^{-1}$. We define the following row and column vectors:

$$\mathbf{g}_\ell(\lambda, k) = \alpha \mathbf{U}_\ell(\lambda, k) \quad \text{and} \quad \mathbf{h}_\ell(\lambda, k) = \mathbf{V}_\ell(\lambda, k) \mathbf{q}$$

for $k = 1, 2, \dots, m$, $\ell = 1, 2, \dots, \ell(\lambda, m)$, respectively, where $\mathbf{V}_\ell(\lambda, k)$ is a $(k \times n)$ submatrix in \mathbf{U}^{-1} that appears the position corresponding to the position at which $\mathbf{U}_\ell(\lambda, k)$ appears in ${}^t\mathbf{U}$. Note that $\mathbf{V}_\ell(\lambda, k)$ consists of generalized left eigenvectors associated with the Jordan cell $\mathbf{J}_\ell(\lambda, k)$. We hereinafter use ${}^t\mathbf{A}$ to denote the transposition of either a matrix or a vector \mathbf{A} .

The elements of $\mathbf{g}_\ell(\lambda, k)$ and $\mathbf{h}_\ell(\lambda, k)$ are denoted as follows:

$$\mathbf{g}_\ell(\lambda, k) = (\gamma_{\ell,j}(\lambda, k))_{j=1}^k \tag{12}$$

$$\mathbf{h}_\ell(\lambda, k) = [\delta_{\ell,j}(\lambda, k)]_{j=1}^k. \tag{13}$$

where the row vector $\mathbf{u} = (u_1, u_2, \dots, u_k)$ is denoted as $\mathbf{u} = (u_i)_{i=1}^k$, and the column vector $\mathbf{v} = {}^t(v_1, v_2, \dots, v_k)$ is denoted as $\mathbf{v} = [v_i]_{i=1}^k$. Note that

$$\mathbf{g} = \alpha \mathbf{U} \quad \text{and} \quad \mathbf{h} = \mathbf{V} \mathbf{q} \quad (= \mathbf{U}^{-1} \mathbf{q})$$

where the row vector \mathbf{g} and the column vector \mathbf{h} are defined such that

$$\mathbf{g} = \left((\mathbf{g}_\ell(\lambda, k))_{\ell=1}^{\ell(\lambda, k)} \right)_{k=1}^m \quad \text{and} \quad \mathbf{h} = \left[(\mathbf{h}_\ell(\lambda, k))_{\ell=1}^{\ell(\lambda, k)} \right]_{k=1}^m.$$

Proposition 2.1 : The probability density function $f(t)$ of a PH distribution with representation (α, \mathbf{Q}) is given in closed form as follows:

$$f(t) = \sum_{n=0}^{m-1} \varphi_n(\lambda) \frac{t^n}{n!} e^{\lambda t} \tag{14}$$

where

$$\varphi_n(\lambda) = \sum_{k=n+1}^m \sum_{\ell=1}^{\ell(\lambda, k)} \sum_{s=1}^{k-n} \gamma_{\ell,s}(\lambda, k) \cdot \delta_{\ell,s+n}(\lambda, k). \tag{15}$$

Remark 2.1 : If we write $\mathcal{E}_{n,\lambda}$ for the Erlang(n, λ) density

$$\mathcal{E}_{n,\lambda}(t) = \frac{(-\lambda)^n t^{n-1}}{(n-1)!} e^{\lambda t}, \quad t \geq 0,$$

then we can rewrite the density function (14) as follows:

$$f(t) = \sum_{n=1}^m \zeta_n(\lambda) \mathcal{E}_{n,\lambda}(t) \quad \text{where} \quad \zeta_n(\lambda) = \frac{\varphi_{n-1}(\lambda)}{(-\lambda)^n}. \tag{16}$$

Equation (16) implies that the density function $f(t)$ is a linear combination of Erlang distributions. Here, we use the term “linear combination” rather than “mixture” because the coefficient $\zeta_n(\lambda)$ may be either positive or negative.

Remark 2.2 : The degree of a PH distribution is defined to be the degree of the denominator of LST $E(e^{-\theta X})$. Proposition 2.1 asserts that the degree $D(\alpha, \mathbf{Q})$ of the PH distribution is less than or equal to degree m of the minimal polynomial, i.e., $D(\alpha, \mathbf{Q}) \leq m$. In other words, the dominant parameter for the degree of a PH distribution is not the order of the PH-subgenerator, but rather the degree of the minimal polynomial.

Multiplicated multiple real eigenvalues

Generalizing the results obtained in the previous study, we consider a PH-subgenerator \mathbf{Q} ($n \times n$) with r ($0 < r \leq n$) real and different eigenvalues $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_r$ with index m_1, m_2, \dots, m_r and with algebraic multiplicity n_1, n_2, \dots, n_r , respectively. Thus, the characteristic polynomial and the minimal polynomial of \mathbf{Q} are

$$c(t) = \prod_{i=1}^r (t - \lambda_i)^{n_i} \quad \text{and} \quad m(t) = \prod_{i=1}^r (t - \lambda_i)^{m_i}.$$

Then, we have the following proposition.

Proposition 2.2 : The probability density function $f(t)$ of a PH distribution with representation (α, \mathbf{Q}) is given in closed form as follows:

$$f(t) = \sum_{i=1}^r \sum_{n=0}^{m_i-1} \varphi_n(\lambda_i) \frac{t^n}{n!} e^{\lambda_i t} \tag{17}$$

where

$$\varphi_n(\lambda_i) = \sum_{k=n+1}^{m_i} \sum_{\ell=1}^{\ell(\lambda_i, k)} \sum_{s=1}^{k-n} \gamma_{\ell,s}(\lambda_i, k) \cdot \delta_{\ell,s+n}(\lambda_i, k)$$

and $\gamma_{\ell,s}(\lambda_i, k)$ and $\delta_{\ell,s+n}(\lambda_i, k)$ are the extensions of Eqs. (12) and (13), respectively, to the multiplicated multiple-eigenvalues case.

Remark 2.3 : We can rewrite the density function (17) as a linear combination of Erlang distributions $\mathcal{E}_{n,\lambda}$ as follows:

$$f(t) = \sum_{i=1}^r \sum_{n=1}^{m_i} \zeta_n(\lambda_i) \mathcal{E}_{n,\lambda_i}(t) \tag{18}$$

where $\zeta_n(\lambda_i) = \frac{\varphi_{n-1}(\lambda_i)}{(-\lambda_i)^n}.$

Remark 2.4 : Proposition 2.2 asserts that the degree $D(\alpha, Q)$ of the PH distribution is less than or equal to the summation of indices for each eigenvalue, i.e., $D(\alpha, Q) \leq m_1 + m_2 + \dots + m_r$.

Example 2.1 : For a PH-subgenerator with multiplied multiple eigenvalues. Consider a PH distribution with representation (α, Q) , where for $\nu > 0$

$$Q = \begin{bmatrix} -\nu & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\nu & -\nu & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2\nu & \nu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \nu & -2\nu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -3\nu & \nu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -3\nu & 2\nu \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -3\nu \end{bmatrix}$$

$\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_7)$, $\alpha_i > 0$ for $i = 1, 2, \dots, 7$, and $q = -Q\mathbf{1} = t(\nu, 0, \nu, \nu, 2\nu, \nu, 3\nu)$. Note that this example contains a feedback loop, i.e., Q is not a triangular matrix. Eigenvalues of Q are $-\nu$ and -3ν . The characteristic polynomial and the minimal polynomial for Q are

$$c(t) = (t+\nu)^3(t+3\nu)^4 \quad \text{and} \quad m(t) = (t+\nu)^2(t+3\nu)^3,$$

respectively, so that the algebraic multiplicities of the eigenvalue $-\nu$ and -3ν are 3 and 4, $\text{index}(-\nu) = 2$, and $\text{index}(-3\nu) = 3$, i.e., $m_1 = 2$ and $m_2 = 3$, respectively. The largest Jordan cells for $-\nu$ and -3ν are 2 and 3, respectively. There exist two Jordan cells of size 1 and 2 for the eigenvalue $-\nu$ and two Jordan cells of size 1 and 3 for the eigenvalue -3ν .

The closed form of the probability density function is of the following form:

$$\begin{aligned} f(t) &= \alpha \exp(Qt)q \\ &= \varphi_0(-\nu)e^{-\nu t} + \varphi_1(-\nu)te^{-\nu t} + \varphi_0(-3\nu)e^{-3\nu t} \\ &\quad + \varphi_1(-3\nu)te^{-3\nu t} + \varphi_2(-3\nu)\frac{t^2}{2!}e^{-3\nu t} \end{aligned}$$

where

$$\begin{aligned} \varphi_0(-\nu) &= (\alpha_1 + \alpha_3 + \alpha_4)\nu, & \varphi_1(-\nu) &= \alpha_2\nu^2 \\ \varphi_0(-3\nu) &= (2\alpha_5 + \alpha_6 + 3\alpha_7)\nu, \\ \varphi_1(-3\nu) &= (\alpha_5 + 6\alpha_6)\nu^2, & \varphi_2(-3\nu) &= 6\alpha_5\nu^3. \quad \blacksquare \end{aligned}$$

In this example, the PH distribution is not of degree 7 (which is the order the PH-subgenerator) but is less than or equal to the summation of the indices for each eigenvalue $-\nu$ and -3ν , i.e., $D(\alpha, Q) \leq 2 + 3$. Thus, Remark 2.4 is confirmed.

One multiplied real eigenvalue and a pair of multiplied conjugate complex eigenvalues

The eigenvalues of Q may be either real or complex.

Since the PH-subgenerator Q consists of only real number elements, the complex eigenvalues occur in conjugate pairs, i.e., if σ is a complex eigenvalue of Q , then $\bar{\sigma}$ is also a complex eigenvalue of Q , where $\bar{\sigma}$ denotes the conjugate complex number of σ .

We consider here the simple case in which the PH-subgenerator Q ($n \times n$) has only one multiplied real eigenvalue λ and a pair of conjugate complex eigenvalues $(\sigma, \bar{\sigma})$ with multiplication. The characteristic polynomial and the minimal polynomial of Q are assumed to be as follows:

$$\begin{aligned} c(t) &= (t - \lambda)^{n_1} ((t - \sigma)(t - \bar{\sigma}))^{n_2} \\ \text{and } m(t) &= (t - \lambda)^{m_1} ((t - \sigma)(t - \bar{\sigma}))^{m_2} \end{aligned}$$

for $m_1 \leq n_1$ and $m_2 \leq n_2$. Note that $\lambda < 0$ and $\text{Re}(\sigma) < 0$. The probability density function is given in the following proposition.

Proposition 2.3 : The probability density function $f(t)$ of a PH distribution with representation (α, Q) is given in closed form as follows:

$$\begin{aligned} f(t) &= \sum_{n=0}^{m_1-1} \varphi_n(\lambda) \frac{t^n}{n!} e^{\lambda t} \\ &\quad + \sum_{n=0}^{m_2-1} 2\tau_n(\sigma) \cos\{\nu(\sigma)t + \theta_n(\sigma)\} \frac{t^n}{n!} e^{\mu(\sigma)t}. \end{aligned}$$

where

$$\begin{aligned} \varphi_n(\lambda) &= \sum_{k=n+1}^{m_1} \sum_{\ell=1}^{\ell(\lambda,k)} \sum_{s=1}^{k-n} \gamma_{\ell,s}(\lambda, k) \delta_{\ell,s+n}(\lambda, k) \\ \eta_n(\sigma) &= \sum_{k=n+1}^{m_2} \sum_{\ell=1}^{\ell(\sigma,k)} \sum_{s=1}^{k-n} \gamma_{\ell,s}(\sigma, k) \delta_{\ell,s+n}(\sigma, k) \\ \eta_n(\bar{\sigma}) &= \overline{\eta_n(\sigma)}, \quad \tau_n(\sigma) = |\eta_n(\sigma)|, \end{aligned}$$

$\theta_n(\sigma) = \arg \eta_n(\sigma)$, $\nu(\sigma) = \text{Im}(\sigma)$, and $\mu(\sigma) = \text{Re}(\sigma)$, and $\gamma_{\ell,s}(\lambda, k)$, $\delta_{\ell,s+n}(\lambda, k)$, $\gamma_{\ell,s}(\sigma, k)$, and $\delta_{\ell,s+n}(\sigma, k)$ are extended versions of Eqs. (12) and (13) for the case of one real eigenvalue and a pair of complex eigenvalues.

Remark 2.5 : As shown in Proposition 2.3, if Q has complex eigenvalues, then the closed form of $f(t)$ is no longer a linear combination of Erlang distributions, but is instead a more complex form that includes trigonometric functions.

Example 2.2 : For a PH-subgenerator with one real eigenvalue and a pair of conjugate complex eigenvalues with multiplication. Consider the PH distribution with representation (α, Q) , where $\alpha =$

(0.2, 0, 0, 0.5, 0.3, 0) and

$$Q = \begin{bmatrix} -3 & 2 & 0.5 & 0 & 0 & 0 \\ 0.5 & -4 & 1.5 & 0 & 0 & 0 \\ 3.5 & 0.5 & -5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -5 & 0.5 & 3.5 \\ 0 & 0 & 0 & 1.5 & -4 & 0.5 \\ 0 & 0 & 0 & 0.5 & 2 & -3 \end{bmatrix}. \quad (19)$$

Eigenvalues λ , σ and $\bar{\sigma}$ of Q are $\lambda = -1.122$, $\sigma = -5.438 + 1.307i$ and $\bar{\sigma} = -5.438 - 1.307i$, respectively, and $\mathbf{q} = {}^t(0.5, 2, 1, 1, 2, 0.5)$. In this example, the characteristic polynomial and the minimal polynomial for Q are

$$c(t) = (t + \lambda)^2(t + \sigma)^2(t + \bar{\sigma})^2$$

and $m(t) = (t + \lambda)(t + \sigma)(t + \bar{\sigma})$

so that all of these eigenvalues have an algebraic multiplicity of 2 and an index of 1, i.e., $n_1 = n_2 = 2$ and $m_1 = m_2 = 1$. Clearly, $\mu(\sigma) = -5.438$ and $\nu(\sigma) = 1.307$. Numerical computation reveals that $\varphi_0(\lambda) = 1.139$, $\eta_0(\sigma) = 0.0304 + 0.302i$, $\tau_0(\sigma) = 0.305$, and $\theta_0(\sigma) = 1.470$. The closed form of the PH distribution is then given as

$$f(t) = \varphi_0(\lambda) + 2\tau_0(\sigma)e^{\mu(\sigma)t} \cos\{\nu(\sigma)t + \theta_0(\sigma)\}$$

$$= 1.139 e^{-1.122t}$$

$$+ 0.610 e^{-5.348t} \cos\{1.307t + 1.470\}. \quad \blacksquare$$

Remark 2.6 : The PH representation (α, Q) given in the example is consistent but redundant. The representation of Eq. (α, Q) , where

$$Q = \begin{bmatrix} -3 & 2 & 0.5 \\ 0.5 & -4 & 1.5 \\ 3.5 & 0.5 & -5 \end{bmatrix}, \quad \alpha = (0.2, 0.3, 0.5)$$

is equivalent to the PH representation of Eq. (19).

Conclusion

The closed form of the PH distribution based on the

Jordan canonical form was introduced. Generalization of the PH distribution has been reported in Kishi and Kino²⁾.

Finally, the proposed method of analyzing the PH-subgenerator using the Jordan canonical form is effective and may provide insight into the PH distribution.

References

- 1) Asumussen S and Bladt M (1996) Renewal theory and queueing algorithms for matrix-exponential distribution. *Proc. MAMI*. pp.313-341.
- 2) Kishi Y and Kino I (2006) Closed form of PH-distribution. *JORSJ* **49**: 98-116.
- 3) Kishi Y and Kino I (2006) Generation of semi-PH process. *JORSJ* **49**: 290-305.
- 4) Latouche G and Tayloy P (2002) *Matrix-Analytic Methods: Theory and Applications*. World Scientific, New Jersey.
- 5) Meyer CD (2000) *Matrix Analysis and Applied Linear Algebra*. SIAM.
- 6) Neuts MF (1981) *Matrix-Geometric Solutions in Stochastic Models*. Dover Publications, NY.
- 7) Neuts MF (1989) *Structured Stochastic Matrices of M/G/1 Type and Their Applications*. Marcel Dekker.
- 8) O' Cinneide CA (1990) Characterisation of Phase-type distributions. *Stochastic Models* **6**: 1-57.
- 9) O' Cinneide CA (1991) Phase-type distributions and invariant polytope. *Advances in Applied Probability* **23**: 515-535.
- 10) O' Cinneide CA (1993) Triangular order of triangular phase-type distributions. *Stochastic Models* **9**: 507-529.
- 11) O' Cinneide CA (1999) Phase-type distributions: Open problems and a few properties. *Stochastic Models* **15**: 731-757.
- 12) Seneta E (1973) *Non-negative Matrices: And Introduction to Theory and Applications*. John Wiley & Sons, NY.

■ 総 説 (羽鳥尹承研究室) ■

カオス・フラクタル・複雑系

羽鳥尹承^{1,2}

Chaos, Fractal and Complex Systems

Tadatsugu Hatori^{1,2}

¹ Department of Information Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1205, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail : hatori@info.kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Nonlinear phenomena have long been investigated in various fields such as plasma physics or fluid mechanics, and we have recently concentrated on a few subjects in nonlinearity, including chaos, fractal and complex systems.

Keywords: nonlinearity, mathematical sciences, mathematical physics, chaos, fractal, complex systems, computer simulation

はじめに

羽鳥研究室では数理学・数理物理の分野の中で、カオス・フラクタル・複雑系の研究をおこなってきた。共通のキーワードは非線形性である。非線形現象と呼ばれる多くの現象があるが、すべてが個性的で奇妙なものが多い。しかしそれを理解するための普遍的な考え方はないため、唯一普遍的なツールである計算機にたよってきた。計算機による研究は主として学生諸君が行ったものであるが、その中で多くの間違いを探るのが私の役割であった。非線形現象の研究には長い経験も欠かせない。

1. カオス・確率過程の将来予測

カオス課程の将来予測

ある1種類の量の時系列データを与えられたとき、それにつづく時系列を予測するという問題は長く研究されてきた。特にその時系列が決定論的規則に従って変動している場合、すなわちカオスによる確率過程の場合、これもすでに多くの研究がある。われわれの研究においても、ロジスティック写像によって生成された時系列データに対して、その事実を伏せておいて、3層パーセプトロンのアルゴリズムを適用して、いわゆる誤差逆伝搬学習法によって精度の高い将来予測が可能であることを実証してきた¹⁾。特に時系列が周期的な場合には将来の任意の時点に至るまで予測が可能であった。カオス時系列に対しては5-6ステップ先の将来予測が可能であることを示した。これはカオスにおける初期値に対する敏感な依存性を裏づけるものである。リアプノ

ノイズ

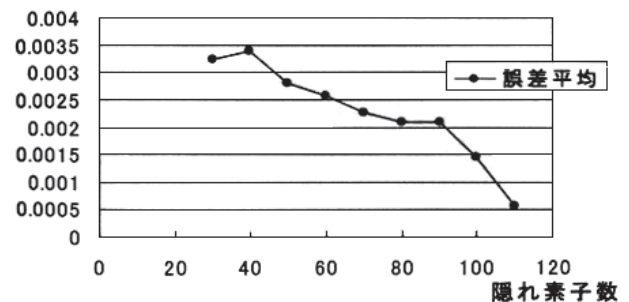


図1. 予測データの誤差平均。

フ指数による概算とも整合している。

ノイズを含むカオス課程の将来予測

しかし、現実の時系列データは純粋なカオス課程であることはむしろ稀であろう。すなわち、決定論的規則に純粋な確率過程が重畳されている可能性が高い。さらには、データを観測するときには避けることのできないノイズの効果もある。すなわち、時系列を決める規則はトレンドとノイズの和で表せる場合の理論と将来予測の具体的アルゴリズムの開発を行っている。トレンドの部分が線形な構造を持っている場合はすでに多くの研究がある。カオスが関係する場合にはトレンドの部分が非線形となる。この非線形な確率過程がポイントである。

一つの試みとしてウェーブレット多重解像度解析を適用してデータをトレンドとノイズに分解する手

法を試している²⁾。トレンドを一旦取り出せば純粹に決定論的なカオス課程に対する将来予測が可能である。

2. フラクタル

フラクタルとは何か

物理学にとって対称性は重要な役割を果たすことが知られている。対称性の一つ「自己相似性」に着目するとフラクタルに突き当たる。部分が全体と相似であるとき自己相似という。フラクタルは自己相似性を持った図形ないしは冪則を持つ法則などを総括する概念である。フラクタルはその気で探せばいたるところに存在している。自然では、山、川、海岸、雲、稲妻、雪片などである。たとえば雲の高解像度の映像があるとすると。その映像の一部を拡大しても雲の映像と見える。さらにその一部を拡大してもやはり雲にみえる。これは自己相似性を意味している。言語の世界で知られている Zipf の法則もフラクタルである。「多くの文章の中から単語をその頻度順に並べたとき、第 r 位の単語の頻度は $1/r$ に比例する」というのがこの法則である。不思議なことであるが十分な説明はされていない。

立体フラクタル・球面フラクタル

フラクタル図形のうちわれわれの目にするものはほとんどが 2 次元空間の図形である。当研究室では Java 3D を使って 3 次元空間にフラクタルを描画し、立体感を味わいつつ新しい図形を創造する研究をおこなってきた。描画のためのアルゴリズムは IFS といわれる手法を適用した。

プラトン立体（正凸多面体）の対称性をもつ立体フラクタルの描画を行った³⁾。

さらに、球面上フラクタル図形の描画も行った。トポロジカルには 2 次元空間だがエンドレスの模様となる点が通常と異なる。

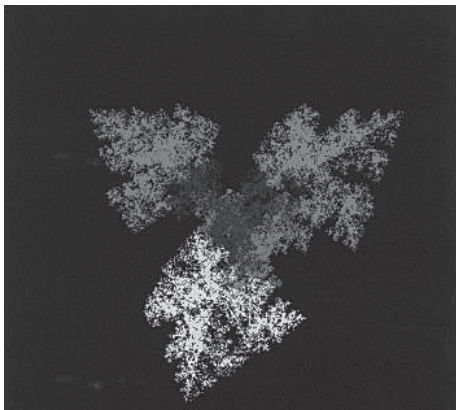


図 2. 正四面体フラクタル。

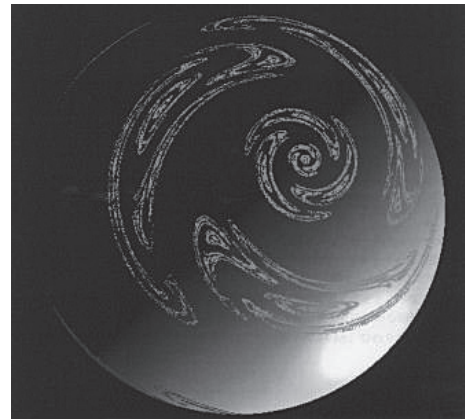


図 3. 球面上フラクタル。

これらの立体図形は 3D のオブジェ、3D のイلمミネーションと見なすことができ、魅力的である。

フラクタルキャビティ

この課題はある実験に触発されたものである⁴⁾。すなわち、スポンジ状の 3D フラクタル構造をもつ樹脂に 8GHz の電磁波を 1 千万分の 1 秒閉じ込めることに成功した。電磁波を長時間閉じ込める技術は世界的な競争である。これはコンピュータのメモリや光エネルギーの蓄積などへの応用を考えているからである。樹脂という素材で電磁波を閉じ込めるのは不可能のように思われるが、フラクタル構造をもっていることが重要な閉じ込めメカニズムを持つとしか考えられない。フラクタル空洞の中に局在化した電磁波モードが存在することを意味する。我々はフラクタル媒質中の電磁波の固有モードの計算をおこなっている。2 次元空間のシェルピンスキーガスケットにおける局在モードの計算をおこなった⁵⁾。

さらに 1 次元空間のフラクタル、カントールセットの中の局在モードの計算もおこなっている⁶⁾。実験は 3 次元であるが、1 次元の計算でも事の本質は理解できるものと期待している。

3. 複雑系と計算機シミュレーション 超臨界流体

自由度の大きい複雑系の研究には計算機シミュレーションを除いては有効な研究手法は少ない。超臨界流体の研究には粒子シミュレーションが必要であるが、幸い、多体系の特殊目的超並列計算機 MDGRAPE3 が理研のグループにより開発された。このボードを使って超臨界流体の精密な計算機シミュレーションを行い成果をあげた。このボードはサーバーに搭載できるのでスーパーコンピュータなみの性能を一研究室で得ることができる。

気体から液体に相転移する場合、臨界温度と臨界

圧力というものがある。この臨界点では液体と気体の両方の性質をもつ。たとえば、水や二酸化炭素は超臨流体となると物の溶解度が飛躍的に上昇する。このメカニズムを解明するために MDGRAPE3 を使った分子動力学シミュレーションを行った⁷⁾。計算速度が速いので、贅沢な時間発展アルゴリズム（2次のシンプレクティックインテグレータ）を使用した。メカニズムを簡潔にのべるなら、溶媒としての超臨界流体は液体と気体が空間的に局在していて、その分布はフラクタル構造になっているため、液体の部分は優れた溶媒となり、気体部分は全体としての拡散性を高めるのに寄与している。

次の課題もある実験に触発されたものである⁸⁾。日本のあるグループは地球温暖化ガスである炭酸ガスを安価に分解する研究を行った。その過程で発見されたことであるが、マイクロメートルギャップの直流放電による二酸化炭素の分解実験で、二酸化炭素が臨界点にあるときに異常に低い放電破壊電圧が観測された。また稀ガスである Xe ガスに対しても同様の現象がみられた。我々の前述のシミュレーションは Xe ガスに良く適用できる。相互作用はレナー

ド・ジョーンズ型を採用した。この計算より得られた臨界点における分子の空間配位を使って、外部から印加した一様直流電場が原子集団の分極により内部電場がどのように変わるかを自己無撞着な計算により求めた。その結果、臨界状態の Xe ガスの内部では局所的に強い電場が誘起されていることが分かった⁹⁾。

したがって放電破壊電圧が下がったように見える。なお、臨界状態と同じ圧力、温度、であっても粒子の空間分布が一様に近い場合は、内部に強い電場が誘起されることはなかった。

2次元乱流

2D のベナール熱対流のシミュレーションのコードを開発した¹⁰⁾。空間微分は擬スペクトル法を、時間発展は中点法を採用した。2次元乱流では「逆カスケード」という興味深い現象が知られている。空間スケールの短い揺動のエネルギーが非線形効果で長いスケールの揺動に変換される。これは通常の3次元乱流とは逆の現象である。2次元特有の、微細な構造から大きな構造を生成する過程であり、秩序を生み出すメカニズムとなる。

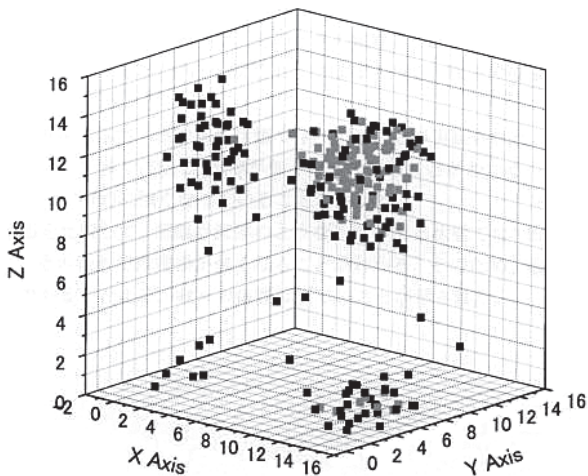


図 4. 臨界点における分布。

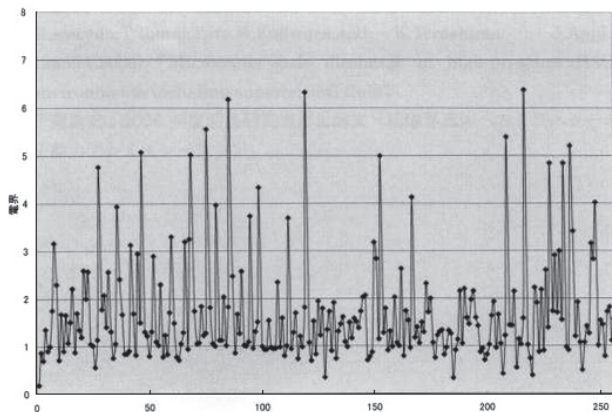


図 5. 臨界点における分布。

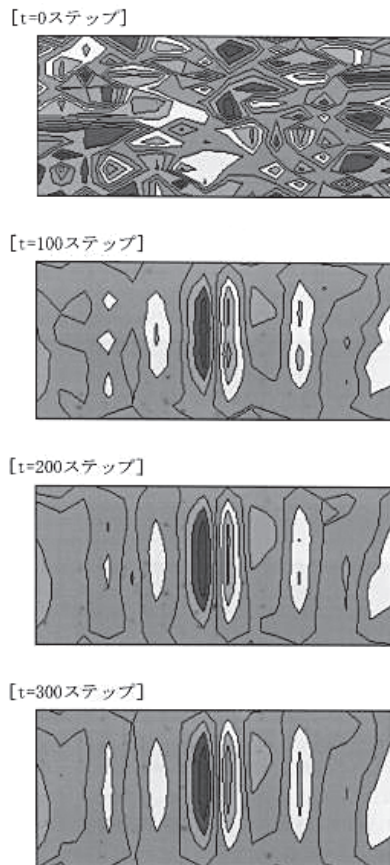


図 6. 臨界点における分布。

おわりに

非線形現象は数学のみを頼りに研究を進めるのは困難である。ただし、例外としてソリトンがあげられる。しかしこれ以外には重要な例外を思いつかない。大多数の非線形現象は数学で扱えないものである。そこで頼りになるのは計算機である。計算機を友とした数理学、数理物理の世界が広がりつつある。非線形現象は一般性に乏しく、非常に個別的である。個性的といってもよい。

しかし、数学は何の役にも立たないのだろうか。物理学の原理や法則は忘れてもよいのだろうか。答えは否である。計算機に全面的に頼るのは危険である。絶えず人間がチェックする必要がある。人間が判断するよりどころは数学と原理、法則である。たとえば、カオスの発見のあった1960年代に今から思えばお粗末な計算機の結果から「カオス」の概念を発見したわけだが、その陰には数学的な考察、すぐれた洞察力が貢献している。当時カオスに対しては強い疑念が抱かれていた。そのため人生に影響するような被害にあった人もいたときいている。

謝辞

私が神奈川大学に赴任して10年になる。この間、卒業研究や修士論文を通じて約80人の諸君と辛くしかしとても楽しい研究生活を送ってきた。この機会に80人の皆さんに感謝したいとおもいます。

文献

- 1) 尾関昌一郎, 久保田陽正, 角田 敦, 中村嘉雅, 藤原飛一, 山本大地 (2005-7) 誤差逆伝搬学習法による将来予測の分析 2005. ノイズを付加したカオスデータのパーセプトロンによる将来予測 2006. ノイズの

伴うロジスティック写像の誤差逆伝搬学習法による将来予測 2007. 2005, 2006, 2007年度神奈川大学理学部情報科学科卒業研究論文集.

- 2) 鈴木安武 (2008) Wavelet 解析でノイズを除去したデータによる将来予測. 2008年度神奈川大学理学部情報科学科卒業研究論文集.
- 3) 林 貴洋, 鯉淵一輝, 徳山裕介, 鈴木将人, 半田勝也, 山田紘士, 堀部 真 (2006-8) 立体フラクタルと球面フラクタル 2006. 立体フラクタル図形と球面フラクタル図形 (正四面体) 2007. 立体フラクタル (正十二面体と正二十面体) 2008. 2006, 2007, 2008年度神奈川大学理学部情報科学科卒業研究論文集.
- 4) Takeda T, Kirihara S, Miyamoto Y, Sakoda K and Honda K (2004) Localization of electromagnetic waves in tree-dimensional fractal cavities. *Phys. Rev. Letters* **192**: 93902-1~93902-4.
- 5) 小澤祐介, 林宗太郎, 大澤正英, 中村嘉雅 (2006-7) Sierpinski Gasket 上のラプラシアン固有値 2006. Sierpinski Gasket に閉じ込められた電磁波 2007. 2006, 2007年度神奈川大学理学部情報科学科卒業研究論文集.
- 6) 大澤正英 (2009) Sierpinski Gasket 及びカントールセットに閉じ込められた電磁波. 2009年度神奈川大学大学院理学研究科情報科学専攻修士論文として準備中.
- 7) 千葉貴史 (2006) 超臨界流体へのクラスターの溶解の分子動力学シミュレーション. 2006年度神奈川大学大学院理学研究科情報科学専攻修士論文.
- 8) Sawada M, Tomita T, Ito T, Fujiwara H and Terashima K, (2006) Micrometer-scale discharge in high-pressure H₂O and Xe environment including supercritical fluid. *J. Appl. Phys.* **100**: 123304-1~123304-5.
- 9) 木下理沙, 丸山斐子 (2008) 超臨界流体の外部静電場に対する応答. 2008年度神奈川大学理学部情報科学科卒業研究論文集.
- 10) 前田誠裕 (2008) 擬スペクトル法によるベナール対流のシミュレーション. 2008年度神奈川大学理学部情報科学科卒業研究論文集.

■ Review (Kasuya Laboratory) ■

Extremely Blue-Tilted Axion Isocurvature Fluctuations

Shinta Kasuya^{1,2}

¹ Department of Information Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1205, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: kasuya@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: We review the axion model that generates isocurvature fluctuations with the blue spectrum, $n_{\text{iso}} = 2-4$, which is suggested by recent analyses of admixture of adiabatic and isocurvature perturbations with independent spectral indices, $n_{\text{ad}} \neq n_{\text{iso}}$. The distinctive feature of the model is that the spectrum is blue on large scales while scale-invariant on small scales. This is naturally realized by the dynamics of the Peccei-Quinn scalar field.

Keywords: isocurvature fluctuations, axion

Introduction

Large scale structures of the universe, such as galaxies and clusters of galaxies, have formed through gravitational instabilities, initiated by the primordial seed density fluctuations, which were created during inflation. The simplest initial condition seeded these inhomogeneities is the (almost) scale-invariant adiabatic curvature perturbations. They can fit to very precise measurements of the cosmic microwave background temperature and polarization anisotropies, large-scale structures, and supernovae ^{1, 2, 3}). It is usually realized by the single-field inflation where the inflaton fluctuations are responsible for the adiabatic perturbations.

Generally, there will exist other light fields whose fluctuations during inflation become isocurvature perturbations ⁴). Therefore, the admixture of isocurvature and adiabatic fluctuations could be what really happened in the early universe. Observational analyses with the assumption that the spectral indices of the adiabatic and isocurvature fluctuations are the same, $n_{\text{ad}} = n_{\text{iso}} \simeq 1$, have revealed that the contributions from the isocurvature perturbation should be small.

However, there is *a priori* no reason for the isocurvature fluctuations to have (almost) scale-invariant spectrum. In fact, more general analyses with independent spectral indices of adiabatic and isocurvature modes based on recent observations result in the favor of much more contribution of the isocurvature component with an extremely blue tilt ($n_{\text{iso}} \simeq 2-4$) ⁵).

In this review, we show the supersymmetric axion

model for generating isocurvature fluctuations with an extremely blue spectrum⁶). Since the axion is a good candidate of the cold dark matter of the universe, and has nothing to do with radiation, it gives rise to uncorrelated isocurvature fluctuations. The axion isocurvature fluctuation is usually expressed as $\delta a/a \simeq H/(2\pi F_a \theta)$, where H is the Hubble parameter during inflation, F_a the axion decay constant, and θ a misalignment angle. The key to produce the blue spectrum is that we promote F_a as a dynamical field $\varphi \equiv "F_a"$, which initially has a large value $\simeq M_P$, evolves towards smaller values, and stops at $\simeq F_a$ during inflation. It is realized very simply and naturally in the SUSY axion model, and we can obtain extremely blue spectrum such as $n_{\text{iso}} \simeq 4$ on large scales, which is connected to the scale-invariant spectrum on small scales.

1. How to get the blue spectrum

Let us consider a toy model of a complex scalar field Φ , whose energy density is negligible during inflation. Fluctuations in the phase direction give rise to an isocurvature perturbation, while fluctuations in the radial direction are negligibly small due to large effective mass in that direction as shown shortly. Thus, the isocurvature fluctuation is given by

$$\frac{\delta\theta}{\theta} \simeq \frac{H}{2\pi\varphi\theta}, \quad (1)$$

where we denote $\Phi = \varphi e^{i\theta}/\sqrt{2}$. Since the Hubble parameter during inflation is (almost) constant, it is

the decreasing amplitude of φ that makes the isocurvature perturbation blue-tilted. When the field φ has mass of $O(H)$, it can roll down in the potential during inflation, and, in addition, its fluctuation $\delta\varphi$ is suppressed. The potential is simply reduced to

$$V \simeq \frac{1}{2}cH^2\varphi^2, \quad (2)$$

when φ has a large field value, and $c \sim O(1)$ is a constant. Then the φ -field obeys the equation,

$$\ddot{\varphi} + 3H\dot{\varphi} + cH^2\varphi = 0, \quad (3)$$

which has a solution of the form $\varphi \propto e^{-\lambda Ht}$ with

$$\lambda = \frac{3}{2} - \frac{3}{2}\sqrt{1 - \frac{4}{9}c}, \quad (4)$$

for $0 \leq c \leq 9/4$. Since the isocurvature fluctuation is estimated as

$$\Delta_{\text{iso}}^2 \propto \left(\frac{\delta a}{\varphi}\right)^2 \sim \left(\frac{H}{\varphi}\right)^2 \propto e^{2\lambda Ht}, \quad (5)$$

its spectral index is given by

$$n_{\text{iso}} - 1 \equiv \frac{d \ln \Delta_{\text{iso}}^2}{d \ln k} = 2\lambda = 3 - 3\sqrt{1 - \frac{4}{9}c}. \quad (6)$$

Therefore, we obtain the blue spectrum, even extremely blue such as $n_{\text{iso}} = 4$ for $c = 9/4$. As shown explicitly in the following sections, the field φ eventually settles down in the minimum of the potential placed at $\varphi \simeq F_a$. Thereafter the isocurvature fluctuation becomes scale-invariant.

2. Axion model

The axion^(7,8) is a Nambu-Goldstone boson associated with the Peccei-Quinn (PQ) symmetry breaking, and is the most natural solution to the strong CP problem in QCD. The PQ symmetry breaking scale F_a is astrophysically and cosmologically constrained within the range of $10^{10} - 10^{12}$ GeV. The axion can be cold dark matter for the higher values.

Let us consider a concrete model of the axion in supersymmetry (SUSY). We take the following superpotential:

$$W = h(\Phi_+\Phi_- - F_a^2)\Phi_0. \quad (7)$$

Here Φ_+ , Φ_- , and Φ_0 are chiral superfields with PQ charges +1, -1, and 0, respectively, and h is a constant of $O(1)$. The scalar potential is obtained as

$$V_{\text{SUSY}} = h^2 |\Phi_+\Phi_- - F_a^2|^2 + h^2(|\Phi_+|^2 + |\Phi_-|^2)|\Phi_0|^2, \quad (8)$$

where we denote the scalar components with the same symbols as the superfields. One can easily see the ex-

istence of the flat direction which satisfies

$$\Phi_+\Phi_- = F_a^2, \quad \Phi_0 = 0. \quad (9)$$

In addition, SUSY breaking effects lift the flat direction by soft mass terms,

$$V_m = m_+^2|\Phi_+|^2 + m_-^2|\Phi_-|^2 + m_0^2|\Phi_0|^2, \quad (10)$$

at low energy scales, where m_+ , m_- , and m_0 are of $O(\text{TeV})$, as well as the so-called Hubble-induced mass terms during inflation,

$$V_H = c_+H^2|\Phi_+|^2 + c_-H^2|\Phi_-|^2 + c_0H^2|\Phi_0|^2, \quad (11)$$

where c_+ , c_- , and c_0 are positive constants of $O(1)$, which stem from the supergravity effects. Notice that no Hubble-induced A-terms will appear due to PQ symmetry. We assume $H \ll F_a$ in order not to destroy the flat direction (9). Taking into account the fact that $\Phi_0 = 0$ and $m_i \ll H$ ($i = \pm, 0$) during inflation, we only consider the potential of the form,

$$V = h^2 |\Phi_+\Phi_- - F_a^2|^2 + c_+H^2|\Phi_+|^2 + c_-H^2|\Phi_-|^2. \quad (12)$$

Owing to the Hubble-induced mass terms, the minimum of the potential is given by

$$|\Phi_+^{\text{min}}| \simeq \left(\frac{c_-}{c_+}\right)^{1/4} F_a, \quad |\Phi_-^{\text{min}}| \simeq \left(\frac{c_+}{c_-}\right)^{1/4} F_a. \quad (13)$$

Since it is symmetric between Φ_+ and Φ_- , we consider $|\Phi_+| > |\Phi_-|$ without loss of generality.

Now we must identify the axion field a . Rewriting Φ_{\pm} as

$$\Phi_{\pm} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{\pm} \exp(i\theta_{\pm}), \quad \theta_{\pm} \equiv \frac{a_{\pm}}{\sqrt{2}\varphi_{\pm}}, \quad (14)$$

we can define the fields a and b as

$$a = \frac{\varphi_+}{(\varphi_+^2 + \varphi_-^2)^{1/2}}a_+ - \frac{\varphi_-}{(\varphi_+^2 + \varphi_-^2)^{1/2}}a_-, \quad (15)$$

$$b = \frac{\varphi_-}{(\varphi_+^2 + \varphi_-^2)^{1/2}}a_+ + \frac{\varphi_+}{(\varphi_+^2 + \varphi_-^2)^{1/2}}a_-. \quad (16)$$

From Eqs.(8) or (12), the potential $V(b)$ for the field b is obtained as

$$V(b) = -h^2 F_a^2 \varphi_+ \varphi_- \cos\left(\frac{(\varphi_+^2 + \varphi_-^2)^{1/2} b}{\varphi_+ \varphi_-}\right), \quad (17)$$

which implies that the mass of b is given by $\sim h(\varphi_+^2 + \varphi_-^2)^{1/2}$. Since the field value is $\varphi_+ \simeq M_P$ initially, and decreases until it reaches to F_a , as shown in the next section, $m_b \gg H$ during inflation and hence b -field quickly settles down into the minimum of the potential. On the other hand, the potential for a -field is flat and we can regard it as the axion. During inflation, the quantum fluctuations of a develop as

$$\delta a \simeq \delta a_+ \simeq \frac{H}{2\pi}, \quad (18)$$

where $\varphi_+ \gg \varphi_-$, while $\delta b \simeq 0$ because it is very massive, $m_b \gg H$. Thus, $\delta a_- \simeq -(\varphi_-/\varphi_+)\delta a_+$. Therefore, we have

$$\delta\theta_{\pm} = \frac{\delta a_{\pm}}{\sqrt{2}\varphi_{\pm}} \simeq \pm \frac{H}{2\sqrt{2}\pi\varphi_+}. \quad (19)$$

The crucial point is that the amplitude of the fluctuation is determined solely by the larger field value φ_+ . Also notice that the fluctuations in the radial directions $\delta\varphi_+$ and $\delta\varphi_-$ are both suppressed due to large curvatures in their potentials which stem from the first term in V_{SUSY} [Eq.(8)] and the Hubble-induced mass terms [Eq.(11)].

The axion isocurvature perturbation is given by

$$\mathcal{S}_a \equiv \frac{\delta n_a}{n_a} - \frac{\delta n_\gamma}{n_\gamma} = 2\frac{\delta a}{a} \simeq \frac{H}{\sqrt{2}\pi\varphi_+\theta_+}, \quad (20)$$

where n_a and n_γ denote the number densities of the axion and photon, respectively, and we use Eqs.(14) and (18) in the last equality. Therefore, the isocurvature fluctuation is written as

$$\Delta_S^2(k) = A_{\text{iso}} \left(\frac{k}{k_0}\right)^{n_{\text{iso}}-1}, \quad A_{\text{iso}} \simeq \frac{H^2}{2\pi^2\varphi_+^2\theta_+^2} \Big|_{k=k_0}. \quad (21)$$

Recent analyses of the admixture of adiabatic and isocurvature perturbations with independent spectral indices, $n_{\text{ad}} \neq n_{\text{iso}}$, reveal that the isocurvature contribution cannot be negligible compared to the adiabatic mode at the pivot scale k_0 and the blue spectral index of the isocurvature fluctuation is favored such as $n_{\text{iso}} \sim 4$ ⁵⁾.

3. Dynamics of the fields and isocurvature fluctuations

As shown in the previous section, the amplitude of the isocurvature fluctuation is solely determined by the larger field value φ_+ with the constant Hubble parameter during inflation, $H \simeq \text{const}$. We therefore need to investigate the dynamics of φ_+ only. It is reasonable to consider that the fields slide only along

the flat direction, so that $\varphi_- = 2F_a^z/\varphi_+$, thus the potential can be approximated as

$$V \simeq \frac{1}{2}c_+H^2\varphi_+^2 + 2c_-H^2F_a^4\frac{1}{\varphi_+^2} \simeq \frac{1}{2}c_+H^2\varphi_+^2, \quad (22)$$

where the last equality holds when φ_+ has a large field value. Now we must just follow the same argument discussed in Sec.II. Therefore the spectral index of axion isocurvature fluctuations becomes

$$n_{\text{iso}} - 1 \equiv \frac{d \ln \Delta_{\text{iso}}^2}{d \ln k} = 2\lambda = 3 - 3\sqrt{1 - \frac{4}{9}c_+}. \quad (23)$$

We thus obtain the blue spectrum with $1 < n_{\text{iso}} \leq 4$ for $0 < c_+ \leq 9/4$. The prominent feature of this model is that φ_+ eventually settles down to the minimum of the potential [Eq.(13)], and hence we have scale-invariant spectrum afterwards, smoothly connected from the blue spectrum on large scales. The e -folds during the field evolving from $\simeq M_P$ to $\simeq F_a$ are estimated as

$$N_{\text{blue}} \simeq \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{M_P}{F_a} \right), \quad (24)$$

which gives $N_{\text{blue}} \simeq 10$ for $F_a = 10^{12}$ GeV and $\lambda = 3/2$ ($c_+ = 9/4$), for example.

Finally we comment on the initial amplitude of the fields. The φ_+ should be at large field values in the beginning. One of the simple mechanism to realize this situation is to consider pre-inflation, where the pre-inflaton and the Φ_+ have nonrenormalizable coupling in the Kähler potential so as to give rise to a negative Hubble-induced mass term during pre-inflation. In this case, the initial condition will be $\varphi_+ \simeq M_P$.

Conclusion

We have seen the concrete model for generating isocurvature fluctuations with the extremely blue spectrum for some range of the scales. It is based on the axion model in supersymmetry. The supergravity effects raise the Hubble-induced mass terms in the potential of the φ_{\pm} -fields. These Hubble-induced mass terms make the fields evolve during inflation. In particular, the field value of φ_+ determines the amplitude of the axion isocurvature perturbation: the blue tilt is due to the dynamics of φ_+ moving from the large initial value ($\sim M_P$) down to the PQ symmetry breaking scale F_a during inflation. Depending on the coefficient of the Hubble-induced mass term, c_+ , we can obtain $1 < n_{\text{iso}} \leq 4$. The prominent feature of this model is that the blue spectrum is realized only

while φ_+ is evolving and after it settles down into the potential minimum the spectrum becomes scale-invariant.

The actual scale L where the spectrum is blue is determined by e-folds N' after φ_+ settles down to F_a . For example, $n_{\text{iso}} > 1$ at $L \gtrsim 1$ Mpc for $N' \simeq 47$ assuming that the present Hubble radius corresponds to $N \simeq 55$. Observations of large-scale structures, or even PLANCK, could see the existence of the isocurvature fluctuations with a huge blue tilt, which may approve our model in the near future.

Acknowledgments

The author is grateful to Masahiro Kawasaki for collaboration.

References

- 1) Komatsu E [WMAP Collaboration] (2009) Five-year Wilkinson Microwave Anisotropy Probe (WMAP) observations: cosmological interpretation. *Astrophys. J. Suppl.* **180**: 330-376.
- 2) Tegmark M [SDSS Collaboration] (2006) Cosmological constraints from the SDSS luminous red galaxies. *Phys. Rev.* **D74**: 123507.
- 3) Astier P, [The SNLS Collaboration] (2006) The Supernova Legacy Survey: measurement of Ω_M , Ω_Λ and w from the first year data set. *Astron. Astrophys.* **447**: 31-48.
- 4) Linde AD (1984) Generation of isothermal density perturbations in the inflationary universe. *JETP Lett.* **40**: 1333-1336.
- 5) Sollom I, Challinor A and Hobson MP (2009) Cold dark matter isocurvature perturbations: constraints and model selection. *Phys. Rev.* **D79**: 123521.
- 6) Kasuya S and Kawasaki M (2009) Axion isocurvature fluctuations with extremely blue spectrum. *Phys. Rev.* **D80**: 023516.
- 7) Peccei RD (2008) The strong CP problem and axions. *Lect. Notes Phys.* **741**: 3-17
- 8) Raffelt GG (2008) Astrophysical axion bounds. *Lect. Notes Phys.* **741**: 51-71.

■ 総 説 (長澤倫康研究室) ■

初期宇宙における熱プラズマによって 安定化された埋め込まれた欠陥

長澤倫康^{1,2}

Embedded Defects Stabilized by Thermalized Plasma in the Early Universe

Michiyasu Nagasawa^{1,2}

¹ Department of Information Sciences, Faculty of Science, Department of Information Sciences, Graduate School of Science, and Research Institute of Integral Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: nagasawa@info.kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Cosmological defects may exist at present and at the same time they still involve high energy states in the very early universe. Such high energy states cannot be realized in ground accelerator experiments so defects provide invaluable opportunities to apply and investigate physical fundamental theories. On the other hand, defects may also explain unresolved cosmological problems such as the origin of cosmic structures, baryon asymmetry, dark matter, and the primordial magnetic field. So far topologically stable defects have mainly been studied in the literature : however, it was shown recently that other kinds of defects would play an important role in cosmic evolution. This review briefly introduces the stabilization mechanism of embedded defects and their possible applications to cosmology and astrophysics.

Keywords: cosmology, embedded defect, pion string, primordial magnetic field

はじめに

宇宙論は、自然科学、特に物理学の立場から宇宙の誕生や進化の様相を明らかにすることを目的とするが、同時に高エネルギー物理の基礎理論の構築にも貢献することができる。宇宙初期に実現される高温、高密度の状態は、地上の粒子加速器が到達し得る水準をはるかに超え、重力の量子論的効果が無視できなくなる領域にまでも至ると信じられている。こうして、実験的に検証が困難な高いエネルギーでの理論を初期宇宙に適用して、素粒子論、宇宙論双方に関する新たな知見を得ていこうとするのが素粒子的宇宙論の考え方であり、宇宙論的欠陥 (Cosmological Defect)¹⁾ もこの分野の重要な研究対象の一つである。

欠陥とは、なんらかの相転移における転移前の相が残されたものであり、我々に身近な相転移との類推を利用して表現すると、温度が融点以下に十分下がったにもかかわらず氷の中に存在する水滴のようなものである。本来あるべき姿とは異なっているという意味で、「欠陥 (Defect)」と称される。このような欠陥が宇宙論的相転移によって生成されるのが宇宙論的欠陥であり、その可能性を初めて指摘した

Kibble は、素粒子の相互作用の統一理論を標準ビッグバン宇宙論に適用した²⁾。現在は4つに分かれている相互作用が宇宙初期には1つに統一されていたとすると、宇宙が進化するにつれて次々と相互作用が分化するのに対応して、自発的対称性の破れを伴う相転移が起こったはずである。

ここでは、具体的に対称性の破れを起こす模式的な例として、1成分の実スカラー場 ϕ を採用する。実際の宇宙論的相転移では ϕ はヒグス場に相当し、統一理論のモデルに応じて様々な対称性の破れ方が実現される。さて、 ϕ が

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}(\partial_\mu\phi)^2 - V(\phi),$$
$$V(\phi) \equiv \frac{M_{\text{eff}}^2}{2}\phi^2 + \frac{\lambda}{4}\phi^4, \quad (1)$$

なるラグランジアンに従うとする。相転移によって M_{eff}^2 の符号が正から負に転ずると、有効ポテンシャルをそれぞれ、

$$V(\phi) = \frac{\lambda}{4} \phi^2 \left(\phi^2 + \frac{2M_{\text{eff}}^2}{\lambda} \right), \quad (2)$$

および

$$V(\phi) = \frac{\lambda}{4} \left(\phi^2 - \frac{|M_{\text{eff}}^2|}{\lambda} \right)^2 - \frac{|M_{\text{eff}}^4|}{4\lambda}, \quad (3)$$

と書き表せばわかるように、基底状態と系を不変に保つ変換も、

	基底状態	対称性を保つ変換	
$M_{\text{eff}}^2 > 0 :$	$\phi = 0$	$\{\pm\phi \leftrightarrow \mp\phi\}$	
$M_{\text{eff}}^2 < 0 :$	$\phi = \pm\sqrt{\frac{ M_{\text{eff}}^2 }{\lambda}}$	恒等変換	

と変化する。転移前の基底状態は ϕ の符号を反転しても不変だが、転移後にはこの対称性が失われてしまう。これが自発的対称性の破れである。

対称性が破れると基底状態が縮退し、相転移後に、十分遠く離れた宇宙の領域が異なる基底状態に落ち着くことが可能になる。なぜならば、場が因果関係を持つことのできる相関距離には、宇宙誕生から相転移までに光速で情報が伝わる範囲、という上限が存在するからである。このような非一様な基底状態の分布が実現されると、各領域の境界には対称性が破れていない状態である $\phi = 0$ の部分が取り残され、相転移後の基底状態、すなわち真の真空と相転移前の基底状態、いわゆる偽の真空の差の分である $\frac{|M_{\text{eff}}^4|}{4\lambda}$ だけ、高いエネルギーを持つ。これが宇宙論的欠陥であり、その中でも位相的欠陥と呼ばれるものは、場の配位の不連続な変化が起こらないと消滅しないため、安定に存在できる。(1) の例では面状のドメインウォールが生成されるが、採用するモデルによって欠陥は、線状のストリング、点状のモノポールなどの様々な形状を持ち、その厚みや太さの典型的なスケールは、場のコンプトン波長に相応する長さ $\sim |M_{\text{eff}}^2|^{-1/2}$ 程度となる。一般に、相転移における対称性の破れ方がわかれば、生成される位相的欠陥の種類を知ることができる。

一方、埋め込まれた欠陥は、位相的欠陥が生成されないと判定される対称性の破れ方を伴う相転移における、欠陥の配位を実現する解であり、有限温度のプラズマによる有効ポテンシャルへの補正を考慮することにより、安定化され得る³⁾。こうして、これまでは欠陥の生成が起こらないとされてきた相転移においても、宇宙論的に重要な役割を果たしうるストリングやドメインウォールが作られる可能性が生じる。その中でも本稿では以下、最も興味深い可能性として、ストリングを取り扱うことにする。

1. コズミックストリング (宇宙ひも)

ϕ を複素スカラー場として、相転移後の有効ポテンシャルが

$$V(\phi) = \frac{\lambda}{4} (|\phi|^2 - v^2)^2, \quad (4)$$

である場合を考える。ここで λ は無次元の結合定数であり、 v は対称性が破れるスケールとなる。この場合、位相的欠陥として宇宙論的なストリング、すなわちコズミックストリングが生成される。相転移後の基底状態、つまり真の真空は円周状の

$$\phi = ve^{ix} \quad (0 \leq x < 2\pi), \quad (5)$$

なる部分であり、 $\phi = 0$ の領域が直線状に連なったストリングを想定すると、この領域から十分離れた場所での ϕ の値は、ストリングを軸とする円柱座標のもと、

$$\phi = ve^{in\theta}, \quad n = \pm 1, \pm 2, \pm 3... \quad (6)$$

でなければならない。なぜならば、ストリングの周囲を一周した時の場の位相の変化は、連続性の条件から 2π の整数倍でなければならないからであり、この n はストリングの巻数と呼ばれる。ストリングの太さ δ は、

$$\delta \sim (\lambda v^2)^{-1/2}, \quad (7)$$

であり、エネルギー線密度 μ は、

$$\mu \sim v^2, \quad (8)$$

となる。

次に、埋め込まれたストリングに対応する場合として、 ϕ を実の 3 成分を持つスカラー場

$$\phi = (\phi_1, \phi_2, \phi_3), \quad (9)$$

とし、(4) と同じ有効ポテンシャルに従うとする。位相幾何学的な分類に基づけば、このモデルの基底状態は $|\phi|=v$ を満たす球面となり、線状の欠陥であるストリングは生成されないことになる。しかし、真空の解としてスカラー場の配位がストリング状の構造を持つことは可能である。例えば、スカラー場の 3 成分のうちの 1 つである ϕ_3 の値を

$$\phi_3 = 0, \quad (10)$$

と固定すると、残る 2 成分が

$$\phi_1 + i\phi_2 = ve^{i\theta}, \quad (11)$$

と巻数 1 のストリングを表す配位となった値が解となる (図 1)。ただし、位相的欠陥の場合とは異なり、

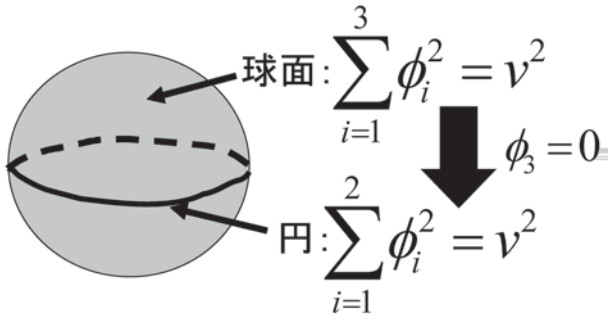


図1. 自由度の制限による基底状態の変化.

ϕ_3 は 0 と異なる値を取ることができるので、このままではストリングの配位を消滅させて自明な真空の分布を実現することができてしまう。しかし、何らかの効果により ϕ_3 が 0 のままである方がエネルギー的に有利であれば、埋め込まれたストリングが安定化されることになる。

2. パイオンストリング

埋め込まれたストリングの重要な例として、ここではパイオンストリングに着目する³⁾。単純化された QCD 線形シグマモデルを採用すると、 σ 場と 3 つのパイオン $\vec{\pi} = (\pi^0, \pi^1, \pi^2)$ が、

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_0 &= \frac{1}{2} \partial_\mu \sigma \partial^\mu \sigma + \frac{1}{2} \partial_\mu \vec{\pi} \partial^\mu \vec{\pi} - V_0, \\ V_0 &\equiv \frac{\lambda}{4} (\sigma^2 + \vec{\pi}^2 - v^2)^2, \end{aligned} \quad (12)$$

に従うことになる。4 つのスカラール場のうち σ と π_0 の 2 つが電気的に中性であり、残りの 2 つが電荷を持っている。荷電スカラール場の成分を

$$\pi^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi^1 \pm i\pi^2), \quad (13)$$

と 2 つの複素場にまとめなおすと、電磁相互作用を導入した場合のラグランジアンスカラール場部分を、

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \frac{1}{2} \partial_\mu \sigma \partial^\mu \sigma + \frac{1}{2} \partial_\mu \pi^0 \partial^\mu \pi^0 \\ &+ D_\mu^+ \pi^+ D^{\mu-} \pi^- - V_0, \end{aligned} \quad (14)$$

$$D_\mu^\pm \equiv \partial_\mu \pm eA_\mu,$$

と書くことができる。ただし、 A_μ は電磁相互作用のゲージ場で、 e は荷電パイオンの電荷の大きさ、すなわち素電荷である。

もしゲージ場が有限温度プラズマの一部であるならば、 A_μ に

$$\langle A_\mu \rangle = 0, \quad \langle A_\mu A^\mu \rangle = \kappa T^2, \quad (15)$$

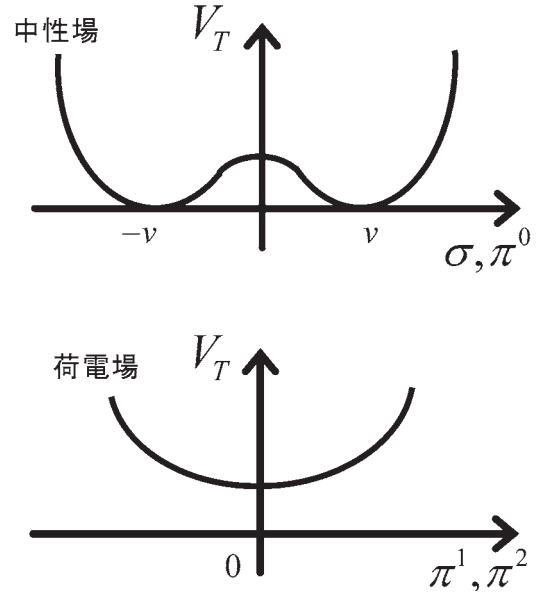


図2. 有限温度でのパイオン場に対する有効ポテンシャル上: 中性場, 下: 荷電場.

なる Hartree 的な近似を適用して、その結果を \mathcal{L} に代入することができる。ここで T は宇宙の温度であり、 κ は 1 程度の数である。こうしてスカラール場に対する有効ポテンシャルは、

$$V_T(\sigma, \vec{\pi}) = V_0 + \frac{1}{2} e^2 \kappa T^2 \{ (\pi^1)^2 + (\pi^2)^2 \}, \quad (16)$$

となる (図2)。この手法が成り立つためには、光子だけが熱平衡にあり、他のゲージ場やスカラール場などは平衡からずれていなければならない。この仮定は、相転移温度以下で少なくとも光の再結合温度以上のある領域で、正しいであろう。こうして、ゼロ温度では球と同等だった基底状態が、有限温度では円となる。従って、十分高い温度において埋め込まれたストリングが安定となることはもっともらしいと言える。

変分法を使ってパイオンストリングが安定である条件を調べたところ、温度 T が

$$T > T_D \equiv 2\lambda^{1/2} \kappa^{-1/2} e^{-1} v, \quad (17)$$

を満たせば十分であることがわかり、 $\lambda e^2 \ll 1$ ならばこの温度 T_D は相転移の温度よりも小さいので、少なくともある温度範囲で埋め込まれたストリングが安定となることがわかる。

実際には T_D 以下の温度でもストリングが安定なままである可能性もあり、数値シミュレーションによって埋め込まれたストリングの構造の進化を追ったところ、 T_D 付近まで偽の真空をコアに持つストリング配位が保持され、この温度でコア相転移と呼ば

れる現象が起こることが確かめられた。コア相転移とは、スカラー場の値がゼロの部分が消失したとしても、パイオンストリングが崩壊するのではなく、ストリングのコアで荷電スカラー場が有限の期待値を持つようになる現象である。これは、スカラー場の中性成分による巻数が保存されることから理解できて、

$$\begin{array}{ll} \text{ストリングコア} & \text{十分遠方} \\ T > T_D : \sqrt{(\pi^1)^2 + (\pi^2)^2} = 0 & 0 \\ T < T_D : \sqrt{(\pi^1)^2 + (\pi^2)^2} > 0 & 0 \text{ のまま} \end{array}$$

と、中性パイオン場の配位は不変のまま、コアで荷電パイオンが有限期待値を持ち、宇宙全域でパイオン場が真の真空に落ち着く過程である。

コア相転移を起こしたストリングは超伝導化することが期待され、このように内部で超伝導電流が流れているストリングによって、銀河内、銀河間にあまねく存在する磁場の起源を説明し得る⁴⁾。さらには、QCD スケールに到達する地上実験で、パイオンストリングの生成を確認できる可能性もある⁵⁾。

おわりに

宇宙論的欠陥は、宇宙の進化に取り残されて頑固に古い時代の遺物を守っていることもあり、「欠陥」などと呼ばれてはいるが、宇宙進化史で果たす役割は多岐に渡り得る。特に、埋め込まれた欠陥まで考慮すると、対称性の破れ方が位相的な安定性を保証しない欠陥であっても、宇宙論的諸問題の解決に貢献することになる。本稿ではその例として、パイオ

ンストリングが初期磁場の起源を説明し得ることに触れたが、他にも、素粒子の標準モデルが预言する埋め込まれたストリングである電弱ストリングは、バリオン非対称を作り出すことによって宇宙の物質の起源をもたらすことができる⁶⁾。

素粒子の統一理論を信じる限り、宇宙がその進化過程で何らかの対称性の破れを伴う相転移を経験したことは必然であり、宇宙論的欠陥の存在は、我々の宇宙の歴史において必要欠くべからざるものである。

謝辞

本研究の数値シミュレーションの一部は、京都大学基礎物理学研究所の SX8 によって実行された。

文献

- 1) Vilenken A and Shellard EPS (1994) *Cosmic Strings and Other Topological Defects*. Cambridge University Press, Cambridge.
- 2) Kibble TWB (1976) Topology of cosmic domains and strings. *J. Phys.* **A9**: 1387-1398.
- 3) Nagasawa M and Brandenberger R (1999) Stabilization of embedded defects by plasma effects. *Phys. Lett.* **B467**: 205-210.
- 4) Brandenberger R and Zhang X (1999) Anomalous global strings and primordial magnetic fields. *Phys. Rev.* **D59**: 081301.
- 5) Mao H, Li L, Nagasawa M, Zhang X and Huang T (2005) Signal of the pion string at high-energy collisions. *Phys. Rev.* **C71**: 014902.
- 6) Nagasawa M and Brandenberger R (2003) Stabilization of the electroweak Z string in the early universe. *Phys. Rev.* **D67**: 043504.

■ 総 説 (知久哲彦研究室) ■

フラストレートイジングモデルにおけるダメージ現象

知久哲彦^{1,2}

Damage Phenomena in Frustrated Ising Models

Tetsuhiko Chikyu^{1,2}

¹ Department of Information Science, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: chikyu@info.kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Frustration brings rich factors to ordering processes, such as non-monotonic temperature dependence in correlations and order parameters, reentrant phase transitions, extremely slow relaxation and so on. Damage phenomena give information about the properties characteristic in frustrated systems, which cannot be observed in equilibrium quantities.

Keywords: Ising models, frustration, damage phenomena

はじめに

磁性をはじめとする物性における秩序化現象は競合のない相互作用を持つ規則系においては温度について単調に振る舞い、その機構も熱的な擾乱による無秩序化とエネルギーによる秩序化のバランスという形でよくとらえることができる。しかし相互作用が競合する「フラストレーション」と呼ばれる状況がある場合は、秩序化は単純に捉えられない。

フラストレーションの秩序化に及ぼす第1の効果は基底状態の不安定化による秩序のソフト化にあり、その結果相互作用の競合のない強磁性の場合に比べて転移温度は一般的に低下もしくは消失する。第2にフラストレーションによって異なる対称性を持つ秩序が各温度領域で安定化され、逐次的に秩序の対称性が変化するリエントラント転移というものが出現する場合がある。第3に主として動的性質に顕著に表れる特徴がある。すなわち静的長距離秩序の存在しない常磁性相においてもエネルギー的に強い拘束条件が働き、フラストレーションは「積極的に」秩序を壊す作用を持ち、高温での熱的に秩序が壊れる場合と様相が異なる。このような領域においてはいかなる静的な物理量にも異常は認められないにもかかわらず、動的には長距離まで残る相関を伴いながら運動しているものと考えられる。ダメージ現象という視点から系をとらえなおすと、このようなフラストレートした系の動的な性質を効率的に記述できることがわかっており、イジングモデルにおけるそのあらましを紹介する。

1. 諸概念

イジングモデルにおけるフラストレーション

相互作用が反強磁性的なものを含んだループをもつとき、全スピン対を安定状態に保つことができない場合がある。たとえば、反強磁性相互作用で結合した3スピン系の場合、いかなるスピン配置においてもエネルギー的に不安定な強磁性的ペアが存在する。それに伴い、全系の基底状態は一般に多くの縮退を持つ。このようなフラストレーションループが無数に存在する無限個のスピンからなる系の場合、基底状態の縮重度は無限大になり、絶対0度においても安定な秩序が存在しない場合がある。

パーコレーション描像

秩序の空間的成長を定量的に表す量として相関距離というものがある。これは高温相においてはスピンの2体相関関数の指数的減衰の特徴的スケールとして定義されるが、直観的にはスピンの運動のある瞬間のスナップショットにおいて秩序を保ったクラスターの平均的半径のようなものと考えてよい。より正確には以下のようなスピン変数に依存したパーコレーションを考えればよい。

ハミルトニアンが $H = -\sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j$ で与えられるような温度 T の系において、そのスピン状態と相互作用から構成される以下のようなパーコレーションを考える。この表示は Fortuin と Kasteleyn¹⁾ によって与えられたもので、ここでは FK 表示と呼ぶことにする。

2つのスピン i, j 間の相互作用に対して、 $J_{ij}\sigma_i\sigma_j < 0$ の場合は空ボンド、 $J_{ij}\sigma_i\sigma_j > 0$ の場合は確率 $p_{ij} = 1 - \exp(-2\beta|J_{ij}|)$, ($\beta = 1/k_B T$) で占有ボンドを対応させると、点 i と点 j が同じ連結したクラスターに属する確率 c_{ij} は次式で与えられる²⁾

$$c_{ij} = c_{ij}^+ + c_{ij}^-$$

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = c_{ij}^+ - c_{ij}^-$$

ただし、 c_{ij}^\pm はそれぞれ $\sigma_i\sigma_j$ が点 i と点 j が同じクラスターに属する確率を表す。特にすべてのスピン対 i, j について $J_{ij} \geq 0$ のとき (より一般的にフラストレーションがないとき) は、 $c_{ij}^- = 0$ もしくは $c_{ij}^+ = 0$ なので $c_{ij} = |\langle \sigma_i \sigma_j \rangle|$ が成立する。フラストレーションがある一般の場合には $c_{ij} \geq |\langle \sigma_i \sigma_j \rangle|$ が成立し、 $c_{ij} = 0 \rightarrow \langle \sigma_i \sigma_j \rangle = 0$ (逆は必ずしも成立しない) がわかる。これらのことより、イジングモデルの長距離秩序が現れる温度 T_c とこれに対応するパーコレーションモデルの無限クラスターが出現する温度 T_p には $T_p \geq T_c$ の関係が成立することが分かる。フラストレーションがないときには等号が成立する。

ダメージ現象

2つの同じ相互作用を持つ系 (レプリカ 1, 2) のスピン状態 $\{\sigma_i^{(1)}\}, \{\sigma_i^{(2)}\}$ があるとき、この 2 レプリカ系のダメージ D とその規格化 d を次式で定義する。

$$D = \sum_i d_i$$

$$d_i = \frac{1}{2} |\sigma_i^{(1)} - \sigma_i^{(2)}|$$

$$d = \frac{D}{N}$$

N は各系の全スピン数である。 D は情報理論でいうところのハミング距離に相当する。

ここでこの 2 レプリカ系について以下のような確率過程を考える。まず各系ごとにみると温度 T の平衡状態に確率的に収束するダイナミクスを考慮することができる。ここでは一度に任意に選ばれた 1 スピンの状態を更新する **single spin flip** の場合を考える。そのダイナミクスは 0 から 1 までの値をとる適当な一様乱数列 x_t と統計力学的重率から定まる閾値 p_t を用いて

$$\sigma_j(t) = 1 \quad (p_t \leq x_t \leq 1 \text{ のとき})$$

$$\sigma_j(t) = -1 \quad (0 \leq x_t < p_t \text{ のとき})$$

と表せる。特にダイナミクスが熱浴法の場合は、 $p_t = \frac{1}{1 + \exp(-\beta \Delta E)}$ (ΔE は $\sigma_j(t) = 1$ のときと $\sigma_j(t) = -1$ のときのエネルギーの差) となる。

2 レプリカ系のダイナミクスは各系が互いに異なる初期状態から出発し、上記で与えられる共通の乱

数列 (確率の意味で等しいだけでなく、共通の乱数サンプルを用いるというところが重要) によって時間発展を与える。そのときある時刻 t_0 で $D(t_0) = 0$ となるとそれ以降の時刻 $t \geq t_0$ においても $D(t) = 0$ となるので、 $D = 0$ の状態は確率過程でいうところの吸収状態になっていることがわかる。したがって有限系 (N が有限) の場合は温度 T によらず $t \rightarrow \infty$ で必ず $D \rightarrow 0$ に収束するが、無限系の場合は必ずしもそうではない。

2 レプリカ系のダイナミクスが以下の性質をもつとき、このダイナミクスは「単調性」を持つという。

$$\exists t_0, \forall i, \quad \sigma_i^{(1)}(t_0) \geq \sigma_i^{(2)}(t_0) \rightarrow$$

$$\forall t \geq t_0, \forall i, \quad \sigma_i^{(1)}(t) \geq \sigma_i^{(2)}(t)$$

系が強磁性相互作用のみを持つとき、以前定義したダイナミクスは単調性をもつことがわかる。(定義を修正することでフラストレーションのない場合に一般化できる)

この確率過程のサンプル平均をとり、 $t \rightarrow \infty$ の極限を考えた時、各点のダメージの期待値 $\langle d_i \rangle$ とスピンの期待値 $\langle \sigma_i \rangle$ の間には以下の不等式が成立する。

$$\langle d_i \rangle \geq \frac{1}{2} (|\langle \sigma_i^{(1)} \rangle - \langle \sigma_i^{(2)} \rangle|)$$

同様に全系においては、

$$\langle d \rangle \geq \frac{1}{2} |m_1 - m_2|$$

が成り立つ。ここで m_j はレプリカ j の 1 スピンあたりの自発磁化である。初期条件としてレプリカ 1 をすべてのスピンが 1 の状態、レプリカ 2 をすべてのスピンが -1 の状態から始めると、 $T < T_c$ の平衡状態において $m_1 \neq m_2$ なので $T < T_c$ で $\langle d \rangle = 0$ となる。ダメージ転移温度 T_d を $T \geq T_d$ で $\langle d \rangle = 0$, $T < T_d$ で $\langle d \rangle > 0$ となる温度と定義すると上記の性質は $T_d \geq T_c$ を意味する。

系が強磁性でダイナミクスが単調性を持つ場合、2 レプリカの初期状態を上記と同じように取るとより強く以下の性質が成り立つ。

$$\langle d \rangle = \frac{1}{2} (m_1 - m_2)$$

したがって $m_1 = m_2 = 0 \Leftrightarrow \langle d \rangle = 0$ となり、 $T_d = T_c$ が成り立つ。(この結果はフラストレーションがない場合に一般化できる)

2. ダメージの解析と物理的解釈 転移温度

種々のフラストレート系について転移温度をシミュレーションにより評価した結果をまとめてみる。

(a) 2次元±Jモデル

$$T_c = 0 < T_p^{(3)} \cong T_d^{(4)} \cong 1.82 < T_f \cong 2.26$$

(b) 3次元±Jモデル

$$T_c = 1.8 < T_p^{(5)} \cong T_d^{(6)} \cong 3.95 < T_f \\ \cong 4.51$$

(c) 反強磁性三角格子モデル

$$T_c = 0 < T_p \cong T_d \cong 2.6^{(2)} < T_f \cong 3.60$$

ここで T_f はそれぞれの場合に対応する強磁性モデルの転移点である。これらの結果は前節の議論から導出された $T_p > T_c$, $T_d > T_c$ と整合している。またフラストレーションの大きいこれらの場合ではそれぞれの不等号の両側の値は大きく異なっていることがわかる。また相互作用強度を連続的に変化させるパラメータを導入し、フラストレーションを弱めていくと T_d の値は連続的に T_c に接近することも確かめられた。さらにメトロポリス法のような熱浴法以外のダイナミクスから強磁性の場合に単調性を満たすように構成されるダイナミクスによるダメージ現象を観測すると、そこから得られる T_d の値は熱浴法によるものと近い値を持つことが確認されている。このことよりダメージ転移温度 T_d はダイナミクスの種類についてある程度普遍性があることが期待される。

さらに注目すべき点はいずれの場合も $T_p \cong T_d$ が成立していることである。この理由について以下考察する。

物理的解釈

この現象の機構を考察するために以下のような設定を考える。

まず2つのレプリカ上のある同じ1点0におけるスピンの値を $\sigma_0^{(1)} = 1$, $\sigma_0^{(2)} = -1$ に固定した上であとは同様にダイナミクスを展開する。そのときこの拘束条件のためにダメージは平衡状態でも0にならず、以下の関係を満たすことが導出される。

$$\langle d_i \rangle = \langle d_i^\dagger \rangle + \langle d_i \rangle$$

$$\langle d_i \rangle = \langle d_i^\dagger \rangle - \langle d_i \rangle$$

ただし $\langle d_i^\dagger \rangle$ はそれぞれ $\sigma_i = \pm 1$ のとき d_i , $\sigma_i = \mp 1$ のとき0として平均をとったものである。これらの関係式はFK表示における連結確率の関係式と同じ形をしており、強磁性のときは値そのものが完全に一致する。したがって一見異なる現象であるFK表示におけるクラスターの成長構造とダメージの空間伝搬領域の成長の機構には共通のものがあることが期待される⁷⁾。

まず $T < T_c$ においては自由エネルギーの安定点が分岐し、自発的対称性の破れが生じ、その結果空間的に固定された特定の対称性を持つ秩序が出現する。さらにオーダーパラメータの出現に伴いダ

メージも残存する。

一方 $T_c < T < T_p$ においては自由エネルギーの安定状態は対称性の破れていない1つの状態に限られ、空間に固定された秩序は存在しない。それにもかかわらずダメージは有限に残るのはなぜか。ダメージの残存は熱的ノイズで駆動される系の初期の記憶が永遠に残っていることを意味している。一方で空間上の1点(あるいはそれを拡張した特定の空間対称性をもつ集団モード)の状態を時系列で解析しても熱的ノイズにより初期状態の情報は残らない。したがってダメージの残存はダイナミクス(より強くは1点の情報がノイズに消されず動的に伝搬する範囲)を視点にすることで初めて理解できる現象ということができ、フラストレートした系特有の性質をとらえているといえる。

$T_d < T$ においてはある1点の影響は熱的擾乱によって無限遠方に伝わらず、十分遠くではスピンは独立に熱運動しているものとみなせる。したがってフラストレート系においては静的秩序の存在しない $T_c < T$ の領域はダメージ現象により2つの異なる領域に区別できることがわかる。

スピングラスや希釈磁性体のようなランダム系においてはスピンのランダム凍結が始まるスピングラス転移点よりも高温側にグリフィス相という特有の性質をもつ領域が存在する場合がある。この領域においてはランダム系特有の不均一性により、秩序のできやすい任意に大きい領域が出現する確率が0でないことに起因する諸物理量の弱い特異性が存在し、この領域は強磁性転移点に達するまで広がっている。このようにランダム系では高温側の無秩序相が様相の異なる2種類の区別できる領域に分かれることが知られている。

この現象とダメージ現象によって特徴づけられる無秩序相の区別は以下の点で異なる。第一にグリフィス相はランダム性によって引き起こされ、規則系には存在しない。しかるに反強磁性三角格子上のモデルのように規則系においてもダメージ相は存在する。第二にグリフィス相は希釈磁性体のようなフラストレーションのない系においても存在するが、ダメージ相はフラストレーションによって引き起こされる。したがってともに無秩序相に出現するダメージ相とグリフィス相は全く異なるものといえる。フラストレートしたランダム系においてグリフィス相とダメージ相という異なる性質に起因する現象が互いにどのように影響を及ぼし合うかは今後の課題である。

まとめ

フラストレートしたイジングモデルにおいて、ダメージ現象を通して常磁性相での無秩序化の2種類の異なる機構を分離することができた。またこの現象はダイナミクスによらずある程度定量的に普遍性を持つことも確かめられた。ダメージは初期状態の記憶がノイズによって完全に消失せず動的に残存する効果といえる。この効果が実際の物性でどのような観測可能な量と関係づけられるかは今後の課題である。またこのような動的記憶機構が現実の記憶デバイスとして利用できる可能性もありその点でも興味深い。

文献

- 1) Fortuin CM and Kasteleyn PW (1972) On the random-cluster model: I. Introduction and relation to other models. *Physica* **A57**: 536-564.
- 2) Coniglio N, di Liberto F, Monroy G and Peruggi F (1991) Cluster approach to spin glasses and the frustrated-percolation problem. *Phys. Rev.* **B44**: 12605.
- 3) Cataudella V (1992) Percolation transition in systems with frustration. *Physica* **A183**: 249.
- 4) Derrida B and Weisbuch G (1987) Dynamical phase transitions in 3-dimensional spin glasses. *Europhys. Lett.* **4**: 657.
- 5) Neumann AU and Derrida B (1988) Finite size scaling study of dynamical phase transitions in two dimensional models: Ferromagnet, symmetric and non symmetric spin glasses. *J. Phys.* **49**: 1647.
- 6) De Arcangelis, Coniglio A and Peruggi F (1991) Percolation transition in spin glasses. *Europhys. Lett.* **14**: 515.
- 7) Chikyu T (1997) Physical interpretation of damage spreading phenomena. *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**: 360-366.

■ 総 説 (木村 敬研究室) ■

Hubbard 模型における超伝導と超流動

木村 敬^{1,2}

Superconductivity and Superfluidity on the Hubbard Model

Takashi Kimura^{1,2}

¹ Department of Information Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: tkimura@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Superconductivity and superfluidity, which are the most striking phenomena in condensed matter physics, are reviewed based on the Hubbard model for fermionic or bosonic systems by including the author's theoretical research. The Hubbard model has been historically introduced to analyze the ferromagnetic properties of transition metals and is considered to be one of the most relevant theoretical models for copper-oxide superconductors or quasi-one dimensional copper-oxide ladder superconductors. In addition, recent optical lattice systems can be considered as the almost ideal Hubbard model, where the superfluid-Mott insulator transition of bosonic atoms has been observed.

Keywords: Hubbard model, renormalization group, mean-field approximation, quantum Monte Carlo simulation, cuprate ladders, optical lattices, superfluid-Mott insulator transition

はじめに

超伝導は 1911 年に水銀の電気抵抗の消失から発見された¹⁾。一方超流動は 1937 年に⁴He の粘性の消失として発見されたが²⁾、当初超伝導とは別の現象と考えられていた。しかし長年の難問だった超伝導が 1957 年にいわゆる BCS 理論³⁾で説明され、また超流動が Bose-Einstein 凝縮のもとに生じることが分かると、いずれの量子力学的状態も Bose 粒子 (あるいは電子のペアとしての有効 Bose 粒子) からなる巨視的波動関数の位相が確定値を持ち、自発的に対称性が破れた状態であるという意味で、本質的に同じ状態であることが分かった。

超伝導については、BCS 理論がほとんどの既知の超伝導体について実験を極めてよく説明したため、応用上重要な高い超伝導転移温度 (Tc: Critical Temperature) を求めて新しい超伝導体の探索は続いていたが、物理的理解は済んだものと思われていた。しかし 1985 年に銅酸化物高温超伝導体⁴⁾が発見されると事態は一変した。銅酸化物では、同位体置換を成分について行ったときの Tc の変化 (同位体効果) が、格子振動の量子 (フォノン) を電子同士が交換して生じる電子間引力に超伝導の起源を求める BCS 理論から期待されるものとは異なっていたため、新しい引力の起源が求められることとなった。

高温超伝導体は絶縁体のセラミックに電荷 (電子またはホール) を化学的にドーピングしてつくられる。母体のセラミックには格子点当たり 1 つの価電子が存在しており、バンド理論によれば金属になるはずである。ところが、隣の格子点に電子が移動すると、価電子の軌道が局在した d 軌道であるため、もともといた電子とのクーロン相互作用によるエネルギーが運動エネルギーに比べて非常に大きくなってしまふ。このクーロン斥力は電子の移動を妨げ、系を絶縁体にする。このような絶縁体は提唱者の名前から Mott 絶縁体と呼ばれる⁵⁾。

固体物理では、このような強く相互作用する電子系の問題は従来から研究されていた。その代表例は高温超伝導体と同様に局在軌道 (d または f 軌道) が価電子軌道になっている遷移金属の磁性体である。この問題に取り組んだ Hubbard は、遷移金属の Hamiltonian (量子力学でのエネルギー演算子) として格子点に強く束縛された一電子模型 (tight-binding model) に、同じ格子点での電子間相互作用を入れた Hubbard 模型を提唱した⁶⁾。

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^+ c_{i\sigma}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1)$$

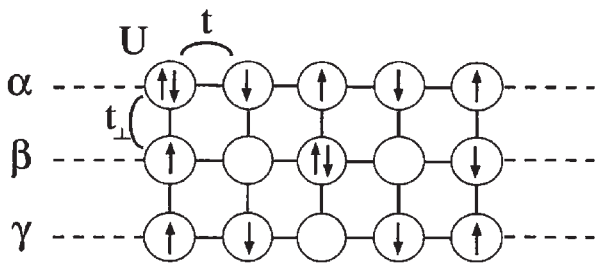


図1. Hubbard 模型 (3本のチェーンからなる梯子の場合).

ここで $t > 0$ は電子の最近接格子点 i, j 間の飛び移りの大きさ、 $c_i (c_i^\dagger)$ は格子点 i での電子の消滅 (生成) 演算子を表している。この右辺第一項は運動エネルギーを与えている。 U は同じ格子点に上下のスピンをもった電子が来たときの相互作用エネルギーである。固体中では $U > 0$ (斥力) である。前述のように、一般に格子点当たり電子数が1個のとき、 $U \gg t$ ならば Mott 絶縁体を実現する。

このように Hubbard 模型は固体中の電子を記述するシンプルであり、かつ本質を捕らえた模型として研究されてきた。ところで近年、超高真空中に磁場によるゼーマンエネルギーや、レーザー光で原子の気体を閉じ込める技術が発展し、1995年には Bose-Einstein 凝縮が実現された (2001年 Nobel 賞)。さらにレーザー光の干渉縞で周期ポテンシャル、すなわち人工格子をつくることも可能になった。一般に固体物理で Hubbard 模型が採用される際は、実際の複雑な固体の Hamiltonian から見ればかなり粗い近似になっているのに対し、この周期ポテンシャルはほぼ正確な Hubbard 模型を“つくって”いる。例えば、詳細は後述するが、この系で理論から期待されている原子の Mott 絶縁体と超流動状態の極低温での相転移が実現されている⁷⁾。このため、この系は、“固体物理の正確な実験”を行う場としても期待されている。本稿では、この Hubbard 模型における超伝導と超流動の理論的研究について、著者自身の研究を含めてレビューを試みたい。

1. 2次元系と梯子系の Hubbard 模型の超伝導

銅酸化物は CuO_2 が構成する平面が層状に連なった構造をしており、2次元 Hubbard 模型を解析することで理解できると期待される。ところで BCS 理論は格子振動を媒介とした電子間の有効引力が超伝導の起源であるとしたが、Hubbard 模型には生の引力は入っていない。ところで Mott 絶縁体状態で、電子のスピンに注目し運動エネルギー項を摂動として考えると、隣接した電子が逆向きのスピンをもった反強磁性と呼ばれる状態となることがわかっている。これは、Hubbard 模型が電子のスピンを上下逆

向きに揃える働きを持つことを意味している。また現実の銅酸化物でも Mott 絶縁体ではスピンは反強磁性状態となっている。これはスピンの向きの分布を Fourier 変換した際、波長が π/a (a は格子定数) の成分がピークを持つことを意味している。Mott 絶縁体に電荷をドーピングした状態では、系全体での反強磁性のスピンの並びは失われて、反強磁性への傾向を表す“スピンの揺らぎ”のみが残る。しかし、この揺らぎは超伝導を与える電子間の実効的な引力として働くことが示される。ところが、Hubbard 模型には最も興味のある2次元では厳密に波動関数あるいは、超伝導の強さを測る超伝導相関関数を解析的に求めるのは不可能であり、また有限な大きさのクラスターの数値計算ではサイズが小さすぎて (10 × 10 程度) 決定的な結論を出すことができなかった。

そのような観点からも注目されたのが1次元の銅酸化物のチェーンを並べた構造をした“梯子系”である。1994年 Rice は梯子系が偶数本の鎖からなるときはスピン自由度のエネルギーギャップ (結びついた一重項の $\uparrow\downarrow$ スピンを三重項にするためのギャップ) が存在し、それを活かした超伝導が得られることを予言した⁸⁾。その後、著者も含むいくつかのグループが2本梯子の Hubbard 模型において実際に数値計算を行い、低温極限で強い超伝導相関が存在することの確認を行った⁹⁾。梯子系では、同じ格子点数のクラスターを取り扱う場合、2次元系に比べてかなり長い (各チェーン 100 格子点位) の長さを扱うことができ、サイズが小さいことから来る問題を緩和することができたためである。そして、実験的にも1994年に青学大のグループが超伝導転移を確認した¹⁰⁾。

しかし、この議論を2次元系に拡張するには問題が残されていた。まずこのスピンギャップは奇数本のチェーンから成る梯子系には存在しなかった。また、偶数本からなる系でもスピンギャップはチェーンの本数が多くなるほど小さくなっていった。そもそも2次元系には、厳密な意味でのスピンギャップは存在しない。すなわち、スピンギャップ=超伝導とすることはできないのである。

そこで著者らは3本のチェーンからなる Hubbard 模型について、まず $U > 0$ が無限小の場合に厳密な解析となる U に関する摂動的繰り込み理論から相関関数の振る舞いを解析的に決定した¹¹⁾。解析の結果、スピンギャップが存在しないにも関わらず強い超伝導相関が得られることが分かった。実は“スピンギャップが存在しない”というのは、一部の自由度にはギャップがあっても、全部の自由度にはギャップがないということの意味している。この

“隠れたギャップ”はNMRなどの実験や全部のスピンの自由度を同時に見る計算では見えて来ない。しかしながら、この隠れたギャップは超伝導には本質的に効いており、系はこのギャップを活かして超伝導になることができるのである。

この結果の正当性を有限の大きさの U について確認するため、著者らはさらに量子 Monte Carlo simulation による計算を行って、2本のチェーンの場合と同様に、強い超伝導相関を確認することができた¹²⁾。

これらの研究によって、1次元から2次元の超伝導が理解できる可能性は示された。しかしながら、より多くのチェーンについて、2次元系にどのようにクロスオーバーしていくのかについては問題が複雑すぎ、いくつかの研究があるものの明確な理解には至っていないというのが著者の見解である。

2. 高い T_c を持つ格子系の探索

高温超伝導体は“高温”といわれるが、その超伝導転移温度はただか 160K である。ではどのようにすればより高温の超伝導が可能なのかについては、理論的指針はなかった。そこで著者らは、高温超伝導体の結晶構造である正方格子で実験に近い T_c を与える“揺らぎ交換近似法”を用いて、高い T_c を与える¹³⁾ 格子構造を初出の理論¹³⁾をもとに探索し、プラケット格子¹⁴⁾、テトラマー格子¹⁵⁾、Shastry-Sutherland 格子¹⁶⁾ などいくつかの格子で高い T_c が得られることを見出した。これらの研究から高い T_c を与える格子構造は、いくつかのパーツに分かれた Fermi 面をもち、かつその Fermi 面のパーツ間に nesting があり、前述のスピンの揺らぎが強く存在することが必要であることが分かった。

これらの研究において調べた格子には結晶構造としてはそれに近い既存の物質があるものの、電子間相互作用や電子濃度などが異なり、既存の物質に完全に該当するものは存在しなかった。しかしながら、2008年に発見された鉄とヒ素の化合物による超伝導体¹⁷⁾においては、パーツに分かれたフェルミ面とその間にあるスピンの揺らぎという意味でその理想的な状況が実現している可能性が指摘されている¹⁸⁾。その T_c は 50K 程度と液体窒素温度よりも低く、高温超伝導体には及ばないが、他の超伝導体に比べれば非常に高い T_c を持つといえ、上記のメカニズムが高い T_c を得るのに有効であることが確かめられたと考えられる。将来的には、銅酸化物を母体として、若干の格子構造の変形などができれば、室温に迫る T_c が得られる可能性がある。

3. Bose 粒子の Hubbard 模型と超流動絶縁体転移

2002年レーザー光による光周期ポテンシャル(光格子)にトラップされた Bose 原子 (^{87}Rb) 気体において、Mott 絶縁状態と超流動状態の間の相転移が確認された⁷⁾。ここでの相転移は絶対零度に近い条件下で、Hubbard 模型の t と U をレーザー光によって変えることによって得られている。Bose 粒子の Hubbard 模型はそれまで超伝導の Josephson 接合アレイの近似的な模型として調べられてはいたが、その場合は、理論的に真に興味深い粒子数が少ないときの量子力学的な揺らぎを見ることはできない。その点、この系は Bose 粒子の Hubbard 模型を現実のものとすることができた。しかし一方で、この実験は理論ではすでに理解されていたものを出したに過ぎない。

そこで著者らは今まで Josephson 接合アレイでは考えられておらず(その必要がなかった)、かつ光格子では導入が容易なスピンの自由度を考慮することにした。原子の種類を変えることで、光格子系ではスピンの有無も調整が可能である。具体的には、反強磁性的な相互作用を持つスピン $S=1$ の Bose 原子の Hubbard 模型の超流動—Mott 絶縁体転移を、スピンがない系で精密な Monte Carlo simulation と定性的に同じ結果を与え、また次元が高いほどよい変分関数で、無限次元では厳密となる Gutzwiller 型変分波動関数による解析を用いた¹⁹⁾。これはその前に行った摂動的な平均場による解析²⁰⁾の改良版となる(この以前の解析では二次転移しか記述できない)。

スピンの有無は2つの重要な違いを生み出した。一つ目は、原子数が偶数のときに、Mott 絶縁体相が相図上での面積を増やし、安定化されることである。これはスピンのがらと変わり易い超流動相に比べて、Mott 相では $\uparrow\downarrow$ のスピンの一重項を組むことでエネルギーを得るからである。

二つ目は、相転移がスピンのないときの二次転移(連続的転移)から部分的に一次転移(不連続的転移)へと変わったことである。これは、超流動状態が各格子点上で大きな粒子数の不確定性と大きなスピンを持ち、光でいうところのコヒーレント状態に近い状態になる一方で、Mott 絶縁体状態が確定した原子数をもつと同時に全スピンも0の一重項状態となるため、スピンの大きな超流動状態と連続的に繋がらないためである。なお、著者らの解析はあくまで近似的な解析であったが、最近 Monte Carlo simulation が1次元系において行われ、やはり一次転移が得られている²¹⁾。Gutzwiller 近似は高次元でより正確なので、1次元でも正しいということは2・

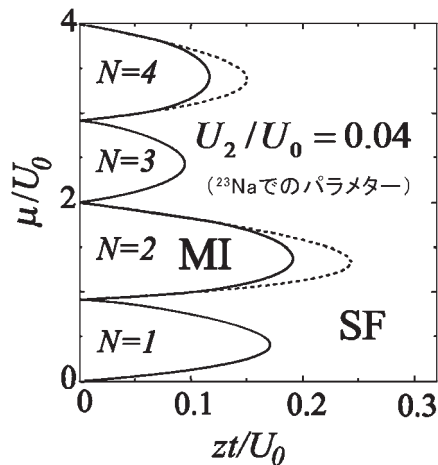


図2. スピン $S=1$ Bose-Hubbard 模型の相図. 実線の内側が Mott 絶縁体相, 外側が超流動相を表す. 実線と破線がずれているところで一次相転移になっている. ここではスピンの依らない (依る) 相互作用の成分, は化学ポテンシャル, は格子の最近接格子点数を表す.

3次元でも著者らの解析は正しい可能性が高いと言える。なお、著者らはこの研究に続いてゼーマン相互作用の意味での磁場効果についても解析を行い、強磁場極限でスピン自由度が実効的に働かなくなるまでのクロスオーバーについて知見を得た²²⁾。

おわりに

Hubbard 模型における超伝導・超流動研究は更なる発展を見せており、上記に取り上げたトピックに加えて、上下スピンの Fermi 粒子数が異なる場合の運動量を持ったペアリング状態 (FFLO 状態²³⁾) の可能性や、結晶秩序と超流動秩序の共存した超固体²⁴⁾ が Hubbard 模型が拡張された Hamiltonian で見られる可能性なども新しい話題として盛んに研究されている。Hubbard 模型はシンプルで、かつ本質を解析するには適している。固体物理では、非常に複雑な Hamiltonian を扱うような傾向にあるが、複雑であることが問題を冗長にするばかりでは必ずしもよいことではない。シンプルな系で本質を抉り、新しい現象を探ることが物理としての面白みではないかと著者は考えている。

謝辞

この場をお借りして、東京大学青木秀夫教授、電気通信大学黒木和彦教授、早稲田大学栗原進教授を初めとする現在までの共同研究者の方々に深く感謝の意を述べたいと思います。

文献

1) Onnes HK (1911) The superconductivity of mercury. *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* **12**: 120-121.

- 2) Leggett A (1999) Superfluidity. *Rev. Mod. Phys.* **71**: S318-S323.
- 3) Bardeen J, Cooper LN and Schrieffer JR (1957) Theory of superconductivity. *Phys. Rev.* **108**: 1175-1204.
- 4) Bednorz JG and Mueller KA (1987) Possible high-Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Phys.* **B64**:189-193.
- 5) Mott NF (1949) The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals. *Proc. Phys. Soc. Lond. Series A* **62**: 416.
- 6) Hubbard J (1963) Electron correlations in narrow energy bands. *Proc. R. Soc. Lond.* **A276**: 238-257.
- 7) Greiner M, Mandel O, Esslinger T, Hänsch TW and Bloch I (2002) Quantum phase transition from a superfluid to a mott insulator in a gas of ultracold atoms. *Nature* **415**: 39-44.
- 8) Rice TM, Gopalan S and Sigrist M (1993) Superconductivity, spin gaps, and luttinger liquids. *Europhys. Lett.* **23**: 445-449.
- 9) Kuroki K, Kimura T and Aoki H (1996) Quantum Monte Carlo study of the pairing correlation in the Hubbard ladder. *Phys. Rev.* **B54** (Rapid. Comm.): R15641-R15644.
- 10) Uehara M, Nagata T, Akimitsu J, Takahashi H, Mōri N and Kinoshita K (1996) Superconductivity in the ladder material $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41.84}$. *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**: 2764-2767.
- 11) Kimura T, Kuroki K and Aoki H (1996) Correlation functions in the three-chain hubbard ladder. *Phys. Rev.* **B54** (Rapid. Comm.): R9608-R9611.
- 12) Kimura T, Kuroki K and Aoki H (1997) Superconductivity in the three-leg hubbard ladder: a quantum Monte Carlo study. *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**: 1599-1602.
- 13) Kimura T, Kuroki K and Aoki H (1998) Pairing correlation in the three-leg hubbard ladder - renormalization group and quantum monte carlo studies. *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**: 1377-1390.
- 14) Kuroki K. and Arita R (2001) Possible high-Tc superconductivity mediated by antiferromagnetic spin fluctuations in systems with fermi surface pockets. *Phys. Rev.* **B64**: 024501 (1-5).
- 15) Kimura T, Tamura H, Kuroki K, Shiraishi K, Takayanagi H and Arita R (2002) Superconductivity in quantum dot superlattices composed of quantum wire networks. *Phys. Rev.* **B66**: 132508 (1-4).
- 16) Kimura T, Zenitani Y, Kuroki K, Arita R and Aoki H (2002) Hybridization-induced superconductivity from electron repulsion on a tetramer lattice having a disconnected fermi surface. *Phys. Rev.* **B66**: 212505 (1-4).
- 17) Kimura T, Kuroki K, Arita R and Aoki H (2004) Possibility of superconductivity in the repulsive Hubbard model on the shastry-sutherland lattice. *Phys. Rev.* **B69**: 054501 (1-5).
- 18) Matsuishi S, Inoue Y, Nomura T, Yanagi H, Hirano M and Hosono H (2008) Superconductivity induced by co-doping in quaternary fluoroarsenide CaFeAsF . *J. Am. Chem. Soc.* **130**: 14428-14429.
- 19) Kuroki K, Onari S, Arita R, Usui H, Tanaka Y, Kontani, H and Aoki H (2008) Unconventional pairing originating from the disconnected fermi surfaces of

- superconducting LaFeAsO_{1-x}F_x. *Phys. Rev. Lett.* **101**: 087004 (1-4).
- 20) Kimura T, Tsuchiya S and Kurihara S (2005) Possibility of a first-order superfluid–mott-insulator transition of spinor bosons in an optical lattice. *Phys. Rev. Lett.* **94**: 110403 (1-4).
- 21) Tsuchiya S, Kimura T and Kurihara S (2004) Superfluid–mott insulator transition of spin-1 bosons in an optical lattice. *Phys. Rev.* **A70**: 043628 (1-11).
- 22) Batrouni GG, Rousseau VG and Scalettar RT (2009) Magnetic and superfluid transitions in the one-dimensional spin-1 boson hubbard model. *Phys. Rev. Lett.* **102**: 140402 (1-4).
- 23) Kimura T, Tsuchiya S, Yamashita M and Kurihara S (2006) Superfluid–mott insulator transition of spin-1 bosons in optical lattice under magnetic field. *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**: 074601 (1-11).
- 24) Batrouni GG, Huntley MH, Rousseau VG and Scalettar RT (2008) Exact numerical study of pair formation with imbalanced fermion populations. *Phys. Rev. Lett.* **100**: 116405 (1-4).
- 25) Saito S, Kurihara S and Suzuki YY (1999) Quantum transition to supersolid phase. *Journal of Superconductivity* **12**: 231-232.

■ 総 説 (水野智久研究室) ■

高速バリスティック伝導用の新構造半導体デバイスの研究 ：ソースヘテロ構造による電子速度の向上

水野智久^{1,2}

Experimental Study of Novel High-Speed Semiconductor Devices
using Source-Heterojunction Structures

Tomohisa Mizuno^{1,2}

¹ Department of Information Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa, 259-1293 Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: mizuno@info.kanagawa-u.ac.jp

Abstract: We have experimentally studied a novel high-speed MOSFET with source heterojunction structures (SHOT) for the ballistic transport of carriers and successfully demonstrated high velocity electron injection into the channel from the source regions at room and low lattice-temperatures in SHOTs. Moreover, a new abrupt source-heterojunction with relaxed/strained-semiconductor structures has been developed by the local O⁺ ion implantation technique.

Keywords: ballistic transport, heterojunction, CMOS, ULSI, SSOI, SGOI, ion implantation

はじめに

現在のナノ領域での CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) 素子の性能は、旧来のスケールリング則¹⁾の方法によって素子の微細化を行っても、飽和傾向を示し、これが ULSI (Ultra Large Scale Integration) の高速化の妨げになっている。これは、キャリア速度がソース端での熱速度やフェルミ速度によって決定されているからである²⁾。従って、CMOS 素子の高速化のためには、新たなソース素子構造、所謂ソースエンジニアリングが必要となってきた。

我々は、エミッター/ベース間にヘテロ構造を有する HBT (Heterojunction Bipolar Transistor)³⁾ の概念を MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) 構造に応用した高速ソースヘテロ構造素子 (SHOT: Source Heterojunction MOS Transistor) を開発し、その高速性を実証してきた。即ち、SHOT では、ソースを緩和 SiGe 層、チャンネルには歪み Si 層を用いることによって⁴⁻⁶⁾、ソースヘテロ端の伝導帯バンドのエネルギー差 ΔE_c (ソース領域の伝導帯レベルがチャンネルより高い) を利用し、ソースからチャンネルへの高速電子注入が実現できる。

本稿では、SHOT の動作概念、電子速度向上の実証から、新たなヘテロ構造の提案までを述べる。

1. ソースヘテロ構造の概要及び素子作成

図 1 に、SHOT 断面と横方向のバンド分布の模式図

を示す。SHOT は、埋め込み酸化膜上の半導体表面に形成され、ソースヘテロ端の伝導帯のエネルギー差 ΔE_c を電子の運動エネルギーに変換することによって、電子速度 v の向上 Δv が達成できる。即ち、

$$\Delta v = \sqrt{\frac{2\Delta E_c}{m^*}} \quad (1)$$

ここで、 m^* はチャンネルの電子の有効質量である。 Δv を増大させるには、エネルギー差 ΔE_c を大きくするヘテロ構造と、 m^* の小さいチャンネルの半導体材料が必須となる。

ΔE_c を実現するには、 n チャンネル素子の場合、表 1 のソースヘテロ構造の候補に示すような電子親和力を持つ半導体の組み合わせが必要となる。今回は、素子作成が容易なヘテロ A を用いた素子を開発した。

図 2 に、SHOT の製造法を示す。通常の SSGOI (strained-Si/SiGe on Insulator)⁷⁾ 基板上に MOS 形成後、Ge イオン注入 (ドーズ量 $1.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$) を行ってソース SiGe 層を作製する (図 2(a))。素子特性のシミュレーション結果より⁸⁾、 Δv の増大化に

表 1. n チャンネル素子用ソースヘテロ構造

n チャンネル	条件	ヘテロ A	ヘテロ B	ヘテロ C
ソース	$\chi_c > \chi_s$	SiGe	Si	Si _{1-x} C _x
チャンネル		歪 Si	歪 Si	Si

χ_c 及び χ_s はチャンネル及びソース領域の半導体の電子親和力である。 ΔE_c 実現には、 $\chi_c > \chi_s$ 。

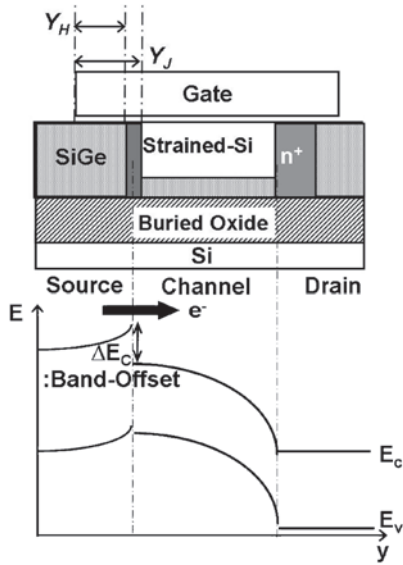


図 1. SHOT 断面図及び横方向バンド模式図。 Y_H 及び Y_J は、それぞれソース SiGe 層及び n^+ 層のゲートオーバーラップ長を示す。

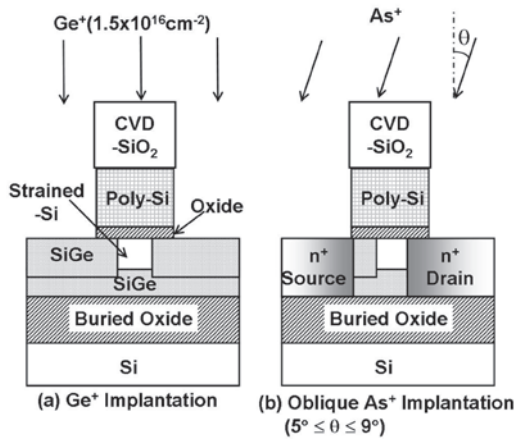


図 2. SHOT の製法. (a) 通常の SSGOI 基板上に MOS 構造作成後、ソース SiGe 作成用の Ge イオン注入を行う。(b) 入射角度 θ の As^+ の斜めイオンを行い、 n^+ 拡散層を形成する。

は図 1 に示すようなソース pn 接合面とヘテロ面の相対位置の最適な関係、即ち $(Y_J - Y_H)$ の最適長があるため、図 2(b) に示すようにソース/ドレイン n^+ 拡散層形成用の As^+ イオンの入射角度 θ ($5^\circ \leq \theta \leq 9^\circ$) の条件を変えた素子を作製した。その結果、 Y_J の変化量 ΔY_J は $T_G (\tan 9^\circ - \tan 5^\circ)$ だけ変化させることができる (T_G はゲート電極の厚さ)。今回 ΔY_J は約 30nm の変調が可能である。

2. 電子速度の向上の実証

今回作製したチャンネル長 $L_{EFF} 100\text{nm}$ の SHOT 特性は、通常の SSOI 素子 (strained-Si on Insulator)¹⁾ と比較した。今回、 v は素子の相互コンダクタンス G_M ($\equiv \partial I_D / \partial V_G$; ここで I_D 及び V_G はそれぞれドレイン電流及びゲート電圧) を使って、次式で求めた。

$$v = \frac{G_M}{WC_{OX}} \quad (2)$$

ただし、 W 及び C_{OX} はチャンネル幅及びゲート絶縁膜容量である。

図 3 はソース Ge の横方向分布の測定結果と、ゲート/ソース間容量 C_{GS} ($\equiv WY_J\epsilon_{OX}/T_{OX}; \epsilon_{OX}$ 及び T_{OX} はそれぞれゲート絶縁膜の誘電率及び膜厚) から求めた Y_J の θ 依存性である。 Y_J は、予想通り θ の増大とともに、減少すること確認された。Ge は、イオン注入後の熱工程により拡散し、ヘテロは傾斜構造となっていることが判明した。

図 4 に、SHOT の電子速度の $(Y_J - Y_H)$ 依存性である。 v は $(Y_J - Y_H)$ に大きく依存し、ヘテロ面が pn 接合に近づくとき、電子速度が増大することがわかる。しかも、SSOI の速度と比較して、SHOT の速度が増大していることが明らかである。

更に、図 5(a) に図 4 で示した最大の $(Y_J - Y_H)$ の条件を持つ SHOT と SSOI の速度の格子温度 T 依存性を示す。両構造とも、低温化とともに v が増す。更に、全ての温度範囲で、SHOT の速度が増大しているのがわかる。図 5(b) に SSOI の v に対する SHOT の v 向上率を示す。 v 向上率は、低温化にともない緩やかな増大を示し、ほぼ $T^{-0.02}$ で合わせ込むことができる。この物理機構を解明するために、 T を変化させたときの、 v と低電界移動度 μ との関係を図 6 に示す。両構造とも、 v は μ のほぼ冪乗 ($v \propto \mu^a$) で表されるのがわかる。即ち、電子速度の増大は、その格子散乱の抑制に起因していること、更に言えば、チャンネルの平均速度 v はソース端での電子の初速 ($\equiv \mu E_s$, E_s はソース端での電界) によって決定されていると言える。図 6 より、等しい μ においても SHOT の v が向上しているのは、 ΔE_c による電子速度増大の直接の証拠である。この両構造

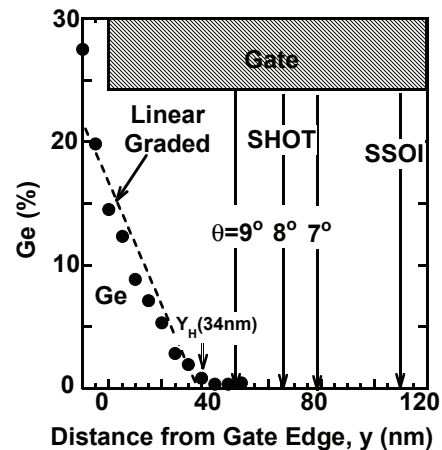


図 3. EDX 法 (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) による Ge 濃度分布結果 (●), 及びソース拡散層の横方向 pn 接合位置 (矢印) の As^+ 入射角度依存性。

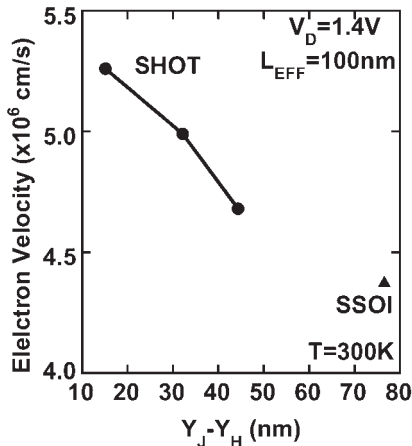


図 4. 室温での SHOT 電子速度 (●) の pn 接合端からヘテロ面位置 ($Y_J - Y_H$) 依存性. $L_{EFF}=100\text{nm}$, $V_D=1.4\text{V}$. ▲は SSOI の電子速度.

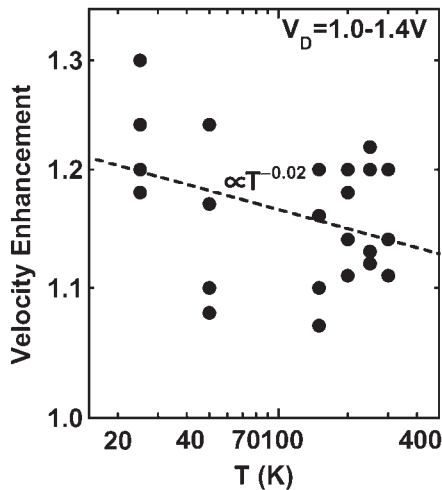
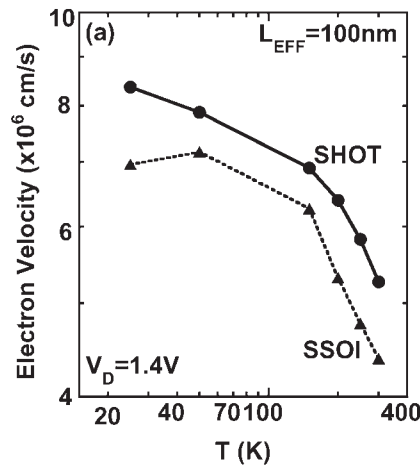


図 5. (a) 電子速度 (SHOT: ●, SSOI: ▲), 及び (b) 電子速度向上率の格子温度依存性. (a): 低温での速度増大は電子の格子散乱の低減化による. $L_{EFF}=100\text{nm}$, $V_D=1.4\text{V}$.

素子での v の差を電子運動エネルギー差 ΔE_K として計算すると、約 1.8meV となり ΔE_C の 2.3% しかない。今回の素子が図 3 で示したように、傾斜ヘテロ構造のため、効率よく ΔE_C を電子運動エネルギーに変換できなかったためである。従って、ソースヘテロ構

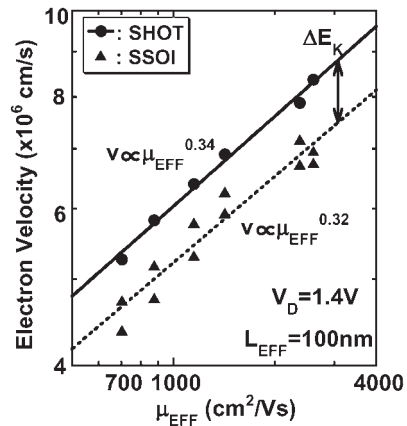


図 6. 電子速度の電子移動度依存性の素子構造 (SHOT: ●, SSOI: ▲) における違い. 電子移動度の温度依存性は、大面積素子 ($W=L_{EFF}=100\mu\text{m}$) により求めた. 矢印は、 ΔE_C による電子運動エネルギー増大分 ΔE_K を示す.

造の急峻化が、素子高速化には必須となる。

3. 新ソースヘテロ構造の検討

この節では、急峻、且つ p -MOS にも適用できるソースヘテロ構造の検討について述べる⁸⁾。これを達成するには、ヘテロ面で、不純物原子が拡散するようなヘテロ構造ではなく、 n -MOS では表 1 のヘテロ B 構造、 p -MOS では表 2 のヘテロ D 構造のようなソースヘテロ構造を歪みの有無で実現できることが必須となる。従って、局所的な歪み制御技術の開発が重要である。

図 7 は、 n -MOS 用の SSOI 基板を用いた緩和 Si/歪み Si (ヘテロ B) 構造の製法である。SSOI 基板への O^+ イオン注入により、歪 Si/埋め込み酸化膜界面に (両層の結合エネルギーを E_B) に E_B 以上の反跳エネルギー E_R を与えることによって、その界面での歪み Si の滑りが発生し、歪の緩和が起こる。従って、 O^+ イオン注入された領域とされない領域の境界で、緩和 Si/歪み Si のヘテロ構造が実現でき、図 7(b) のように伝導帯のバンドオフセット ΔE_C が形成できる。 p -MOS 用の緩和 SiGe/歪み SiGe (ヘテロ D) も同様な製法により、SGOI 基板を使って実現できる。そのためには、歪み半導体/埋め込み酸化膜界面に E_R を最大に、半導体層中には、できるだけ E_R を小さくし結晶性劣化を抑制する必要がある。このイオン注入の設計は、SRIM⁹⁾ のシミュレータを使って行った。

図 8 は、 O^+ イオン注入した領域のラマンシフト

表 2. p チャネル素子用ソースヘテロ構造

n チャネル	条件	ヘテロ C	ヘテロ D
ソース	$\chi_c + E_{GC} < \chi_s + E_{GS}$	$\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$	SiGe
チャネル		Si	歪 SiGe

E_{GC} 及び E_{GS} はそれぞれチャネル及びソース領域の禁制帯幅である. ΔE_V 実現には、 $\chi_c + E_{GC} > \chi_s + E_{GS}$.

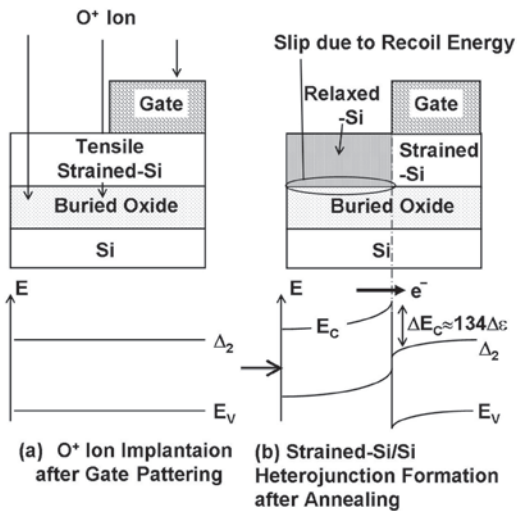


図7. SSOI 基板への O⁺ イオン注入法を用いた n チャネル新ヘテロ構造断面図及び横方向バンドモード図。(a) ゲート電極をマスクにしたイオン注入前、歪 Si の伝導帯エネルギーレベルは 2 重縮退のパレーレベル Δ₂, (b) イオン注入後、埋め込み酸化膜界面イオンの反跳エネルギーによる界面での歪 Si の滑りにより、歪が緩和する。その結果、緩和 Si の伝導帯エネルギーレベルが 6 重縮退のパレーレベルまで上昇し、ヘテロ界面でのバンドオフセット ΔE_c が実現できる。

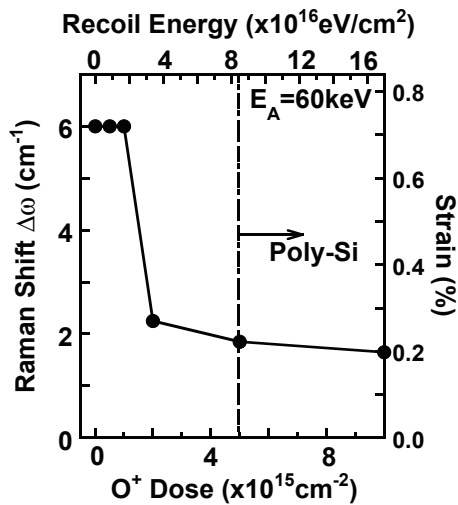


図8. 歪 Si 層のラマンシフト (左軸: 緩和 Si ピークの 520cm⁻¹ からのシフト量) 及び歪量 (右軸) の O⁺ ドーズ依存性. 上軸は埋め込み酸化膜界面の原子一層への E_R の SRIM の計算結果から求めた. O⁺ ドーズが 2×10¹⁵cm⁻² 付近で急激に歪緩和が起こっているのがわかる。

量 (緩和 Si のピークとの差)、及び歪み量の O⁺ イオンドーズ量依存性を示す。歪み Si 層は、臨界ドーズ量付近で急激に応力緩和が進むことが判明した。従って、歪み緩和には臨界 E_R が存在し、O⁺ イオン注入により臨界 E_R に達すると、歪み Si 層の滑りが一気に進むものと考えられる。しかも SSOI 層の断面 TEM (Transmission Electron Microscope) 観測から、良好な結晶性も確認できた。これにより、旧来のヘテロ構造を凌駕できる新ソースヘテロ構造が実現できる可能性が明らかとなった。

おわりに

ソースヘテロ構造におけるバンドオフセットのエネルギー差をキャリアの運動エネルギーに変換できる新構造素子 SHOT の開発を行った。その結果、電子速度の向上を実証できた。更に、急峻なヘテロ接合用の緩和/歪み半導体構造を、簡易な O⁺ イオン注入時の反跳エネルギーを利用して実現でき、今後の高速 CMOS の実現の目処がたった。

謝辞

本稿は、半導体 MIRAI プロジェクト、及び水野研究室での研究をまとめたもので、共同研究者である東京農工大の鮫島俊之教授を始め、卒業生の溝口直樹君、谷本光太郎君、山内知明君らの関係各位に感謝します。また、O⁺ イオン注入に関して、本理学部の中田穰治教授、星野靖特別助手、斉藤保直非常勤講師、大学院生の有馬広記君に感謝いたします。本研究の一部は、科研費 (20035014, 21560371)、NEDO、及び学内共同研究奨励金の助成を受けたものである。

文献

- 1) Sze SM and Ng KK (2006) *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley-Interscience.
- 2) Natori K (1994) Ballistic metal-oxide-semiconductor field effect transistors. *J. Appl. Phys.* **76**: 4879-4890.
- 3) Iyer SS, Patton GL, Delage SS, Tiwari S, and Stork JMC (1987) Silicon-germanium base heterojunction bipolar transistors by molecular beam epitaxy. In: *IEDM Tech. Dig. 1987*. pp. 874-876.
- 4) Mizuno T, Sugiyama N, Tezuka T, Moriyama Y, Nakaharai S, Maeda T and Takagi S (2005), High-speed source-heterojunction-MOS-transistor (SHOT) utilizing high-velocity electron injection. In: *IEEE Trans. Electron Devices, ED-52*. pp.2690-2696.
- 5) Mizuno T, Irisawa T and Takagi S (2007) Device Design of high-speed source-heterojunction-MOS-transistors (SHOT): Optimization of source band-offset and graded-heterojunction. In: *IEEE trans. electron devices, ED-54*. pp.2598-2605.
- 6) Mizuno T, Moriyama Y, Tezuka T, Sugiyama N and Takagi S (2008) Experimental study of single source-heterojunction MOS transistors (SHOTs) under quasi-ballistic transport. In: *Symp. VLSI Tech. Dig, Honolulu*. pp.22-23.
- 7) Mizuno T, Sugiyama N, Tezuka T, Numata T and Takagi S (2003) High performance strained-SOI CMOS devices using thin film SiGe-on-insulator technology. In: *IEEE Trans. Electron Devices, ED-50*. p.988.
- 8) Mizuno T, Mizoguchi N, Tanimoto K, Yamauchi T, Tezuka T and Sameshima T (2009) Novel source heterojunction structures with relaxed-/strained-layers for quasi-ballistic CMOS transistors using ion implantation induced relaxation technique of strained-substrates. In: *Extended Abst. of SSDM, Sendai*. (in press).
- 9) Ziegler JF: <http://www.srim.org/>.

■ 総 説 (中田穰治研究室) ■

イオンビーム照射によるカーボン系材料の高機能化を目指して — 中田穰治研究室 10 年の歩み —

中田穰治^{1,2} 斎藤保直²

Fabricating High-Functional Carbon Materials Using Ion Beam Irradiation
— Ten-Year Progress of Nakata Jyoji Laboratory —

Jyoji Nakata^{1,2} and Yasunao Saito¹

¹ Department of Information Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa, 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail:jyojin@info.kanagawa-u.ac.jp

Abstract: The Nakata Jyoji Laboratory was first established in Kanagawa University about ten years ago. In this review, we look back on the history and progress of this laboratory. The authors have been engaged in various ion implantation processes in to Si semiconductors, using mainly MeV-ion-beam irradiation, at NTT LSI and Basic Research Labs. The IBIEC (Ion-Beam-Induced Epitaxial Crystallization) process is one of the most prominent achievements, developed in these laboratories. Since joining Kanagawa University (K.U.), we have tried to apply this IBIEC process to electrical activation of dopant-ion-implanted diamond semiconductors. We also the review progress of Nakata Jyoji Lab. in K. U. during the past ten years. Almost posficular experimental apparatus, such as medium-current ion-implanter of peculiar specification, Pelletron-type MeV-ion-beam accelerator, STM and XPS apparatus, Hall-Effect measurement equipment, Raman-Spectrum spectroscopy device, RHEED, PL and EL apparatus has been established and used in this laboratory. We have recently proposed patent of fabricating chirality-controlled CNT formation method, utilizing ion implantation of catalytic metal ions into insulating film on the crystalline substrate structure.

Keywords: diamond, ion-implantation, Hall effect, microwave plasma, CVD, chirality, CNT

はじめに

中田研究室は 10 年前に発足した研究室である。平塚開設からはちょうど 20 年目になる。神奈川大学理学部情報科学科に物理実験系の教員として採用され現在に至っている。当初情報科学科と聞いて物理実験ができるのかと戸惑ったのを鮮明に覚えている。平塚キャンパス開設 20 周年にあたり、中田研究室 10 年間の歩みを概観して今後の展望をレビューしたい。

1. NTT 研究所から神奈川大学へ (1999 ~ 2003 年度)

大学に赴任する前は NTT 物性科学研究所においてイオンビーム照射による物質の改質と物性分析という研究分野に携わった。具体的には、2.5-MeV Van-de-Graaff 型加速器による MeV 級イオンビーム照射とそれを利用した物性実験、小型 SOR (Synchrotron Orbital Radiation) 光源用超伝導電子蓄積リングの設

計、製造に携さわった。即ち、一貫して、加速器科学、又はそれを利用した物性物理学の分野で仕事をしてきた。

その中でも特に Van-de-Graaff 加速器を利用したイオンビーム誘起結晶成長法 (Ion-Beam-Induced Epitaxial Crystallization, IBIEC) は、著者の代表的な業績である^{1,2)}。IBIEC は著者が Si に MeV 級イオンビームを照射することにより、通常の熱処理温度 (550-600°C) より遥かに低温 (200-300°C) で非晶質 Si 層が下地の単結晶 Si 基板に対してエピタキシャル単結晶成長することを見出したのが世界最初である。その後、世界各地でこの研究が活発に行なわれた。対象も Si だけではなく、Ge, SiGe, BP, Al₂O₃ 等さまざまな材料に広がり、この現象が観測されている。理論的検討も活発に行なわれ、この現象を説明する各種モデルが提案された。

通常イオン照射は照射損傷を誘起し、結晶性を低下させる方向に作用する。しかし、IBIECにより通常の熱処理よりも遥かに低温において、非晶質層がエピタキシャル成長して、むしろ逆に結晶性が増加する方向に作用する。このような一見逆説的な現象がなぜ起きるのか、さまざまなモデルが提案され議論されている。基板単結晶界面付近で非晶質層内部に誘起される何らかの形の欠陥（空格子点や未結合手等）が低温結晶化或いは欠陥回復に寄与していること、また照射イオンの電子的非弾性散乱が単結晶化を増速することも分かってきた³⁾。しかし、この現象を総括的かつ定量的に説明するモデルは未だ提案されていない。

このIBIECという非熱平衡過程を利用した結晶化の方法を、通常の熱平衡過程である熱処理では全く電氣的に活性化が不可能な、イオン注入ダイヤモンドの電氣的活性化に利用できないかと着想した。ダイヤモンドにIBIECを適用したという報告は、著者等による検討以外ない⁴⁾。

このIBIECをSiに応用した例として、この非熱平衡過程という特徴を最大限に生かして、Siの固溶限界を超えて高濃度 ($10^{21} / \text{cm}^3$) にAsイオン注入でドーパされたSiに対しても、その注入したAsの80%以上を置換位置に入れて電氣的に活性化させることに成功している。

前記したように40年以上に及ぶ世界中の努力にも拘わらず、通常の熱処理によるイオン注入ダイヤモンドのn型化は実現出来ていない。唯一、Princeが酸素イオン注入により、n型を形成したとの報告があるが、n型ドーパントではない酸素イオン注入でn型がどうしてできるのか（ダブルドナーなのか）とか、あるいは酸素そのものの性質ではなく、酸素イオン注入による欠陥が誘起したn型層ではないのかとか議論の余地があり、ドーパントイオン注入によるn型活性化と断定するには至っていない。

以上のような状況にあった時、1999年4月に神奈川県へ赴任することになった。そこで、問題になったのは今までNTT研究所で使用していたVan-de-Graaff型加速器を神奈川県へ設置し、そこで研究を継続できるかということであった。当時、情報科学科の石岡俊也教授や化学科の田仲二郎教授が理事会といろいろ交渉し、また、NTT研究所側も移設に要する1500万円もの予算を拠出してくれ、とにもかくにも大学の私の研究室と、運搬を担当してくれた宇徳運輸の晴海の倉庫に収納することが出来た。しかし、それからが大変であった。理事会に働きかけて何とか設置スペースを確保したいということいろいろな説明資料を作ったり、理学部教授会メン

バーに集まって貰い、研究内容の紹介を行って協力を求めたり、また、横浜パシフィコで開かれた展示会に理学部代表で出展したりした。しかし、理事会からは良い返事がなく、ほとんど困りかけていた頃、ハイテクリサーチセンターを平塚キャンパスに設置しようという動きが理学部の中に出てきた。化学科、生物科学科が中心となって提案したプロジェクトにおいては、各学科の中に同じベクトルを向いた複数の研究室があるのでそれを束ねることが出来た。しかし、私の場合、情報科学科の中に実験系の先生はおらず、孤軍奮闘の中でほとんど一人のプロジェクトとして提案せざるを得ない状況であった。提案したプロジェクトの内容も予算がかかりすぎるということもあって、結局はずされ平塚キャンパスにVan-de-Graaff装置を設置する希望は完全に断たれてしまった。

2. 東工大大岡山キャンパスへ — Van-de-Graaff 加速器の移設 (2003年度～現在)

「捨てる神あれば拾う神あり」というわけで、神奈川県で装置を立ち上げるといふ希望が殆ど潰えた時、東工大大岡山キャンパスの服部俊彦教授から大岡山キャンパス内Van-de-Graaff実験棟で研究をしないかという声がかかった。まさに、地獄に一筋の光明を見出したような感じであった。東工大の加速器本体を使用し、二つのビームラインを神奈川県から移設してそこで実験をするという話であった。即OKの返事を出して移設のための手続きを始めようとしたが、これがまた、大変な作業であった。この話が持ち上がった時にはすでに、次年度特別予算を要求する時期を外してしまっていたため、移設に要する費用については当時情報科学科の数物系の先生方が中心になってカンパして下さった。数百万円の単位で集まった予算（実際にはそれだけでは足りず、2年間かけて支払った。）で何とか凌ぐことが出来た。

当時、卒業研究生が8人集まり（赴任した年度はゼロであった）東工大での立ち上げという貴重な経験をしたことは彼等の人生にとって、非常にプラスになったと思う。今でも年末には同期会を開くまとまりがいい学年である。

ここでの研究においては何と云っても大野伸一君という修士の学生の活躍に負うところが大きい。卒業研究では加速器を設置し、配線配管を行い真空に引くまでであったが、大野君との共同でRBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) 分析用のビームラインのアラインメントをレーザートランシットを駆使しながら行った。途中で筑波の産業技術総合研究所で研修を行っていた修士2年の小屋原直樹君

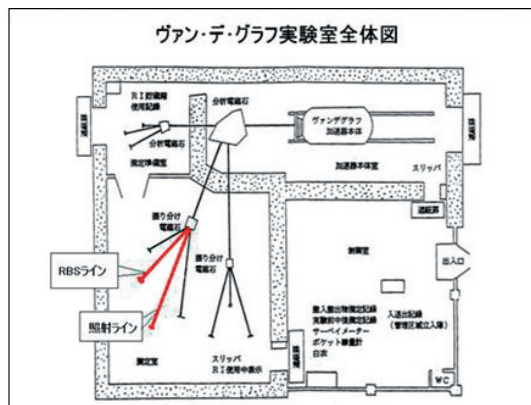
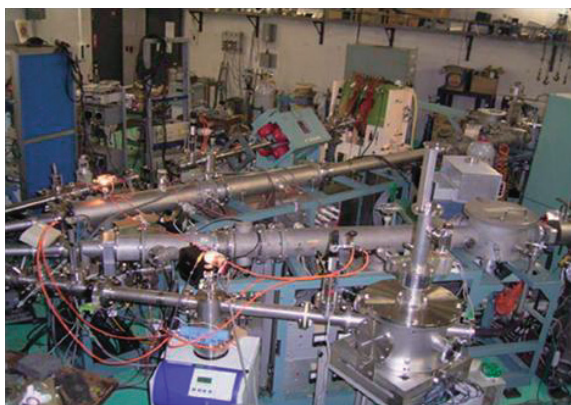


図1. 東工大大岡山キャンパスに設置された中田研究室専用の2本のビームライン(物質分析及改質). (右)はヴァン・デ・グラフ実験室全体図.

も加わり、最初の RBS スペクトルを観測した時の感激は今も忘れられない。

東工大における研究の大きな部分はダイヤモンド半導体の電氣的測定(ホール効果測定)に使用する電極材料(Ti, Pt, Au等)の真空蒸着条件やその後の熱処理による組成変化等の RBS、PIXE (Proton Induced X-Ray Emission) による解析である。ここでの大野君の研究は修士論文にまとめられている。(図1)

3. 私学助成による中電流型イオン注入装置とホール効果測定装置の導入 (2005 ~ 2006 年度)

ダイヤモンド半導体の電氣的活性化

東工大における研究と研究インフラの整備と並行して、神奈川大学における研究インフラの整備も私学助成を中心に行ってきた。1. で述べたように、イオン注入によりダイヤモンド半導体に導入される欠陥

とそのアニール方法に関する問題を解決しなければならない。そのために IBIEC による非熱平衡過程を利用したアニールを行なう前に、先ず、1000 °C 程度の高温状態でダイヤモンドにドーパントをイオン注入し、電氣的活性化を目指すことにした。即ち、高温イオン注入により、注入中に形成されるダイヤモンドのグラファイト化を極力防止することを目指したプロセスである。しかし、グラファイト化を防止するだけではなく、高温イオン注入したドーパントイオンが母材 C 原子のダイヤモンド格子置換位置に注入後に取り込まれて電氣的に活性化しなければならない。以上の実験を試みるため、高温イオン注入が可能な中電流イオン注入装置を私学助成により 2006 年 3 月に導入した。現在、高温イオン注入条件とデバイス特性の関係を検討している。また、中電流型イオン注入装置導入前に 2005 年 3 月に半導体の電氣特性評価には欠かすことのできな

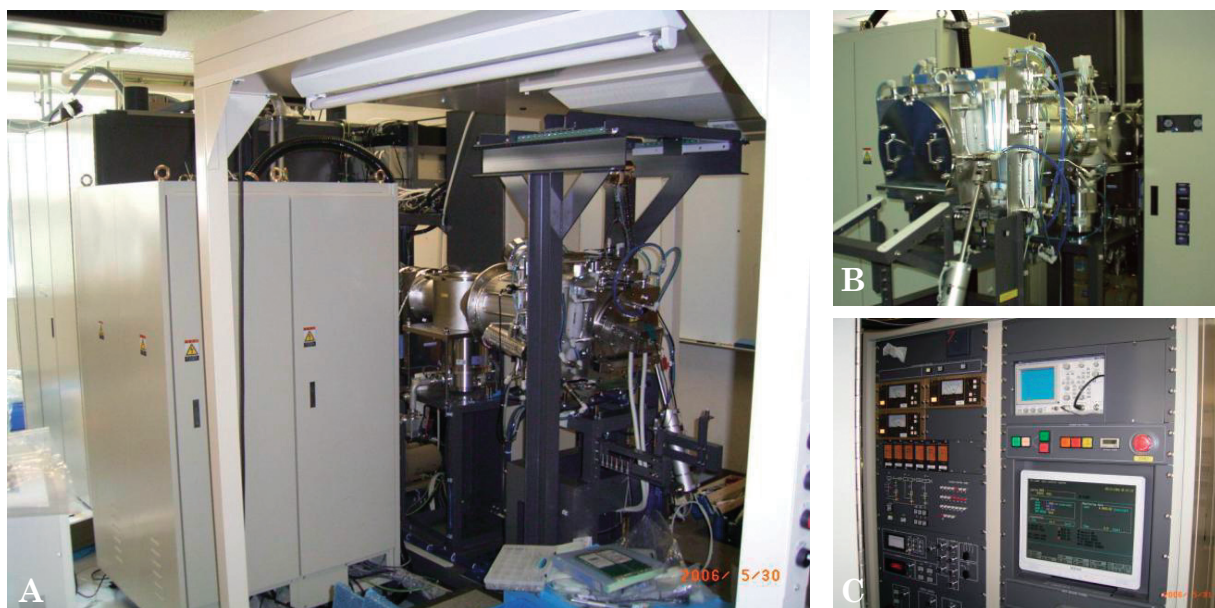


図2. 5 ~ 200 keV のエネルギー範囲で各種イオンを加速し、ターゲット試料温度を -200 °C ~ 1000 °C まで制御してイオン照射が可能。A. 中電流型イオン注入装置。B. 照射部。C. 制御部。

いホール効果測定装置も私学助成で導入した。(図2) この中電流イオン注入装置を用いて高温イオン注入し、グラファイト化を抑制できたとしても、注入ドーパントイオンが高温イオン注入後にダイヤモンド半導体の格子置換位置に取り込まれない可能性も考えられる。即ち、高温イオン注入だけでは電氣的に活性化しない場合も有り得る。その時にはさらに IBIEC プロセスを試みて MeV 級イオン照射により注入ドーパント原子を電氣的に活性化させることになる。

カイラリティー制御カーボンナノチューブの形成 (CNT)
中電流型イオン注入装置を導入したことにより研究の幅を半導体だけでなく、大きく広げることが出来た。その一つがカーボンナノチューブ (CNT) の形成である。CNT を高度に制御して作製する方法を目指した研究を提案し、新たな研究を始めることが出来た。具体的にはイオン注入装置を利用して CNT 成長の種となる触媒金属を制御性よく各種基板上に形成する。即ち、イオン注入照射量、照射レート、注入中温度等を制御しながら、触媒金属を基板に注入する。形成された触媒金属を種に、マイクロ波プラズマ CVD 法、熱 CVD 法等により CNT を成長させる。その時、CNT のカイラリティー(グラフェンシートの巻き方、或いは螺旋度)を制御した形で成長させる。これにより、カイラリティーにより決定される半導体、金属という性質を持った CNT を選択的に成長させる。従来世界中で CNT 成長の研究が非常に多くの人達によって行なわれているが、カイラリティーまで制御された形で効率よく CNT を成長させる技術は開発されていない。これが達成

された後に、現在の Si LSI プロセスにとって代わる、半導体 CNT を利用した新しい縦型 MOS デバイス構造とプロセスを提案している。ここで、その詳細を明らかにすることは出来ないが、以上の研究成果は現在特許としてまとめられ最終段階にある。

4. μ 波プラズマ CVD 装置と熱 CVD 装置の試作 (2005 ~ 2007 年度)

3. で述べたように、高温イオン注入あるいは IBIEC の適用により、ダイヤモンド半導体を電氣的に活性化させる試みをしているが、それとは別にダイヤモンド半導体の実用化には高品質のダイヤモンド薄膜の形成がプロセス上不可欠であり、マイクロ波プラズマ CVD 装置、熱 CVD 装置、酸化炉を試作し、高品質ダイヤモンド薄膜形成の研究を並行して行っている。(図3) 最終的には高品質ダイヤモンド薄膜にイオン注入によりドーパント原子を導入し、これを電氣的に活性化させることが最終目標である。

5. 1-MeV ペレットロン型加速器の導入とトンネル分光 STM 装置の導入 (2005 ~ 2007 年度)

2. で述べたように、東工大岡山キャンパスの Van-de-Graaf 型加速器を利用した IBIEC の実験、および RBS 測定実験は装置も順調に立ち上がったが、平塚キャンパスからは遠い場所にあり、卒業研究や修士研究においていつもそこで、実験を行うわけにはいかなかった。

そんな折、さる企業から高エネルギーイオンビームを加速できる分析専用 1 MeV ペレットロン型加速器を中古であるが、寄付したいとの申し出があった。

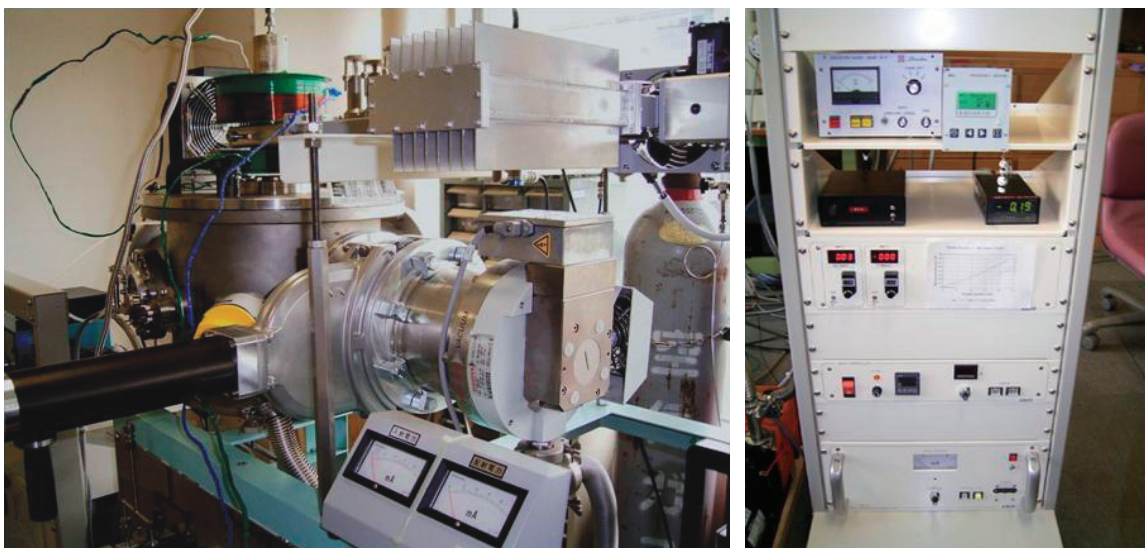


図3. ダイヤモンド CVD 薄膜形成装置. 装置本体部 (左) と電源部 (右). マイクロ波プラズマによる CVD 装置でダイヤモンド薄膜形成や、カーボンナノチューブの作製を行う。

これは私にとってはまさに渡りに船のありがたい話であった。このペレトロン型加速器はシングルエンドタイプの Van-de-Graaff 型加速器と同様に、MeV 級に各種イオンを加速できるタンデムタイプの小型加速器で RBS やチャネリング分析専用の加速器である。(図 4) 中田研究室の大きな研究テーマは「イオンビーム照射によるカーボン系材料の高機能化」であるが、イオンビームを用いた分析手法そのものも研究対象としている。即ち、RBS チャネリング法、核反応法、PIXE (Proton Induced X-ray-Emission) 法等の MeV 級の軽イオンビーム (陽子やヘリウム等) を手段とする微量分析法の高分解能、高感度化技術に取り組んでいる。これらの分析手法及び MeV 級イオンビーム照射は固体物理、化学、生物学は勿論、電気工学、機械工学等の理工学の広い分野で利用され、さらに医学、考古学等にも

応用可能なパワフルな手法である。

このように強力な分析ツールが手に入ると、今まで東工大で行っていた分析の仕事のほとんどすべてを神奈川大学の研究室で行うことが可能になった。また、MeV 級重イオン照射による物質改質に関しても質量分離は出来ないけれど、イオン源用ガスとして単体の物質や化合物 (例えば希ガスや N_2 , O_2 ガス等) を使用すれば、精度が出る実験を行うことが可能である。こうして、2003 年度に東工大に移設した設備、装置類の一部を 2009 年度に再び神奈川大学の中田研究室に呼び戻し、設置した。

一方、物質表面における原子レベルの像を観察できる STM (Scanning Tunneling Microscope) 装置を別のさる企業から寄付の申し出を受けてありがたく頂くことが出来た。(図 5) この STM 装置は単純に 1 個 1 個の原子像を見る事が出来るだけでなく、



図 4. 左から 1 MeV ペレトロン型加速器の全景, 圧力タンクを外したときに見える加速管とコラム, 測定系および照射系。

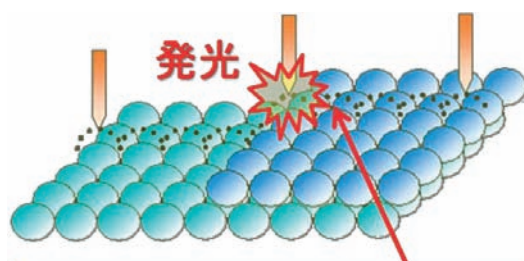
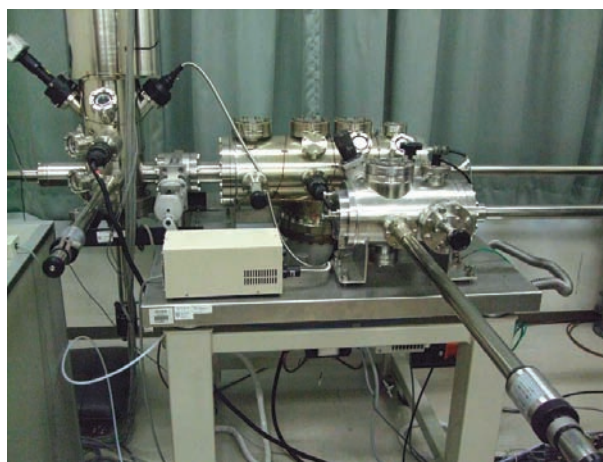
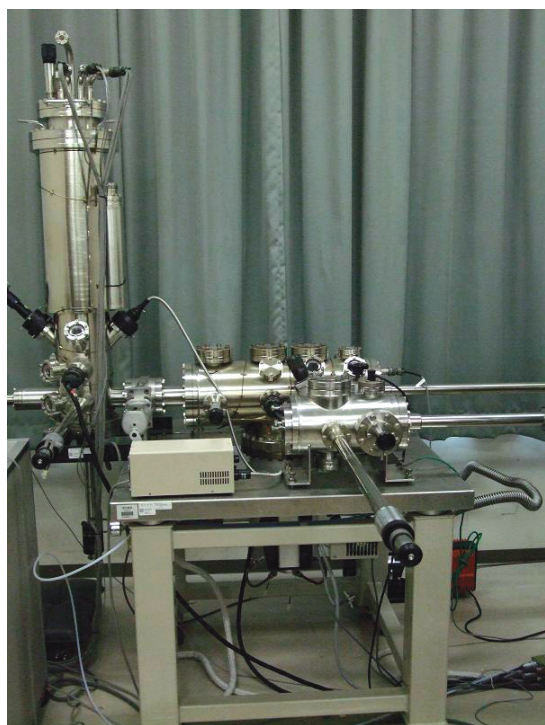


図 5. 局所的なトンネル分光可能な STM 装置写真と原子レベルでの発光を示す模式図。

構造的な欠陥分布のみならず、電子的な局所欠陥構造の検出

トンネル電子を注入して発光させ、原子の局所的なエネルギー状態を観測できる日本に3台しかない装置の内の一つである。この装置を使うと例えば現在カイラリティー制御されたCNTを成長させようとしているのだが一本一本のCNTのカイラリティーを観測したり、1本のCNTにおけるカイラリティー分布をマッピングしたりすることが可能となる。

6. 超高真空X線光電子分光装置の導入(2009年度)

2009年度にさる国立研究機関から超高真空X線光電子分光装置の中田研究室への譲渡の話があり、10月中旬に移設する予定になっている。これはX線を試料表面に照射し、光電効果により飛び出してくる電子のエネルギースペクトルを測定して、表面構成原子の化学結合状態を知ることが出来る装置でXPS (X-Ray stimulated Photo-electron Spectroscopy)



図6. XPS装置の全景。左側に著者、譲渡打合わせに研究所へ行った時のスナップである。

とも呼ばれる。この装置の導入により、本研究室において世の中で行われる物性実験の装置の殆どすべてが揃ったことになる。(図6)

おわりに

中田穰治研究室の神奈川大学における10年の歩みを総覧した。大学に赴任したばかりの頃は巨大な装置を抱えて立ち上げることもままならず、卒研究生も集まらず、八方塞がりの状態であった。現在は9億円近い研究設備、装置を備え、特別助手、非常勤講師の先生とスタッフも充実し、大学院生を含めて極めて充実した研究室体制を築くことが出来た。これは他の国立大学や国立研究機関と比較して劣らないというよりはむしろ凌駕する体制である。成果も続々と出始め、カイラリティー制御CNTの特許を8月末に提出した。今後理学部の中の新しい数物系学科の中核としての役割を担っていく所存である。

文献

- 1) Nakata J and Kajiyama K(1982)Novel low-temperature crystallization of amorphous Si by high-energy ion beam. *Appl. Phys. Lett.* **40**: 686-688.
- 2) Nakata J (1991) Mechanism of low-temperature crystallization and amorphization of amorphous Si layer on the crystalline Si substrate by high-energy heavy-ion beam irradiation. *Phys. Rev.* **B43**: 14643-14668.
- 3) Nakata J (1996) Evidence of enhanced epitaxial crystallization at low temperature by inelastic electronic scattering of mega-electron volt heavy-ion beam irradiation. *J. Appl. Phys.* **79**: 682-698.
- 4) Nakata J (1999) Annealing of ion-implanted defects in diamond by MeV ion-beam irradiation. *Phys. Rev.* **B60**: 2747-2761.

■ 総 説 (中田穰治研究室) ■

量子ビームを用いた薄膜表面・界面の研究

星野 靖^{1,2}

Study on Surfaces and Interfaces in Thin Films Using Quantum Beams

Yasushi Hoshino^{1,2}

¹ Department of Information Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1205, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: yhoshino@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Studies on surfaces and interfaces in solids using quantum beams for the last ten years are reviewed. The studies began with the SORIS beam line (BL-8) constructed at Ritsumeikan SR Center (Kusatsu, Shiga). The beam line consists mainly of synchrotron-radiation light-induced photoelectron spectroscopy (SR-PES), high-resolution medium energy ion scattering (MEIS) and a sample preparation chamber. Scattered ion energy in MEIS is analyzed by a special toroidal electrostatic analyzer with excellent energy resolution, allowing layer-by-layer depth profiling. Information on the chemical and electronic structure is complementally provided by SR-PES analysis. Atomic level characterization of the silicon carbide surface and initial reaction process with various materials was performed at graduate school. During subsequent study in Paris (Institut des NanoSciences de Paris à l'université de Pierre et Marie Curie) for two years, I mainly investigated the behavior of molecules diffused in nano-scale films by Rutherford backscattering and nuclear reaction analysis using a 2.5 MV Van de Graaff accelerator. Since joining Kanagawa University in 2008, my studies of materials by various quantum beams have continued.

Keywords: surface science, ion beam analysis, synchrotron-radiation

はじめに

固体の表面・界面の研究が注目され始めたのは、超高真空環境が実験室で簡単に作られるようになった1980年代からである。その後、各種実験装置の高分解能化と相まって、原子レベルで構造や物性の研究が精力的に進められるようになった。特に走査トンネル顕微鏡 (STM) の開発は、表面科学分野の研究を加速させ、20世紀のうちに一般的な物質表面の構造や物性のほとんどが解明されてきたと言っても過言ではない。そのような中で21世紀は、新奇な機能性を発現させる物質の探索やその機能性発現のメカニズムの解明という方向へ研究がシフトしつつある。

そのような表面科学の全盛期に、母校立命館大学にSRセンターが建設され、超小型超電導放射光リングが導入された。卒業研究から大学院までを過ごした表面物理研究室は、約3億円をかけSRセンターに世界最高分解能を有する中エネルギーイオン散乱分光装置 (MEIS) と放射光励起光電子分光装置 (SR-PES) を結合したSORISビームライン(愛称)^{1,2)}

を設置した。私自身、大学・大学院時代から、固体表面の構造や電子状態を原子層レベルで分析できる強力なツールとして、主にSORISビームラインと共に表面科学に関する研究を進めてきた^{3,7)}。また、大阪府枚方市にあるイオン工学センター(当時)や奈良女子大学のMeV級イオン加速器もたびたび利用し、ラザフォード後方散乱 (RBS) や核反応 (NRA) を用いた薄膜分析も行ってきた。

その後、運よく日本学術振興会特別研究員のポスドクとして、京都大学工学研究科およびフランスパリ第6大学 (Université de Pierre et Marie Curie) ナノサイエンス研究所で研究する機会を得た。パリナノサイエンス研究所では約2年にわたり、2.5 MeV Van de Graaff イオン加速器を用い、NRA 法および RBS 法による薄膜の分析を行ってきた⁸⁻¹⁰⁾。

2008年度から神奈川大学へ赴任することになり、2台の大型イオン加速器と東京工業大学 Van de Graaff 実験棟にビームラインを持ち、各種表面分析

(STM, XPS/UPS) 装置を有する中田研究室で共同研究を進めている。大型加速器とは切っても切れない縁にあるような気がする。

1. SORIS ビームラインと大学院生活

私はこれまで約 10 年にわたり、「量子ビームをプローブとして用い、固体表面やヘテロ界面における原子配列と電子状態の相関性および構成原子の動的挙動を原子レベルで解明する」ことを主なテーマとして研究を進めてきた。その出発点となったのが前掲の立命館大学 SR センター SORIS ビームラインであった (図 1)。このビームラインの特徴は、(1) 原子層レベルで制御された薄膜の作製が可能な分子線エピタキシー (MBE-RHEED) 装置と加熱機構 (1200°C)、(2) 固体表面・界面の原子配列や元素組成の深さ分布の決定に威力を発揮する MEIS/LEIS、そして (3) 原子同士の化学結合状態やバンド構造など電子状態に関する情報が得られる SR-PES/XAFS 装置を超高真空環境で結合した点にある。特に MEIS システムは、私の指導教員である城戸義明教授が万を持して設計した装置で、世界最高のエネルギー分解能 (実測値: $\Delta E/E=9 \times 10^{-4}$) を有するトロイダル型静電分析器により、1 原子層ごとの深さ方向分析が可能である。さらに SR リングから放射された真空紫外線～軟 X 線を励起光とした光電子分光と組み合わせた *in-situ* 分析により、さまざまな表面やヘテロ界面における構造・物性の統一的なキャラクタリゼーションが可能になった。

このような環境の中、卒業研究は大学 4 回生から開始された。最初の半年は大型加速器の使い方やメンテナンスに慣れるのと、洋書による光電子分光・イオン散乱分光法を中心とした各種表面解析手法の勉強でいっぱいであった。特に毎週出される解析プログラムの作成課題にはほとんどついていけない地獄の日々が続いた。やがてテーマが決まると、関連

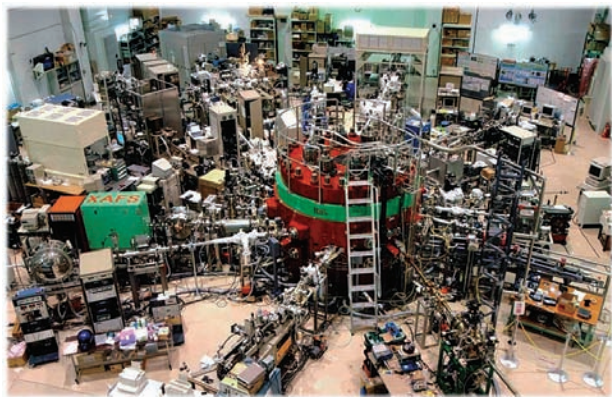


図 1. 立命館大学 SR センター 超小型超電導蓄積リングとビームライン。

する論文調査で何百とある論文の山と格闘することになった。さらには、4 回生だけでイオン工学センターを訪れ、RBS 実験を行うこともしばしばであった。怪しい実験データを持ち帰り、大目玉をくらったことも今は懐かしい。ただ、「本当に分かるまで何日も何日も考え抜いた」当時の経験は今でも役に立っているような気がする。

大学院に入ると実験や解析にも慣れ、本格的に研究を進められるようになってきた。テーマは「Si および SiC 清浄表面の構造と電子状態および金属・ガスとの反応初期過程に関する研究」となった。SR リングの運転時間が、当時は月曜日から土曜日の週 6 日制で平日は朝 10 時から夜 20 時であった。しかしながら、片付けやその日のデータ解析とフィードバック、翌日の準備などをやっていると、たいてい帰宅は未明になってしまう。ただ、他の SR 研究機関は、24 時間運転がほとんどであることを考えると、夜は家で眠れる時間が確保できるだけマシであった。このような環境の中で、博士前期・後期課程合わせて 4 年間研究を続け、「清浄 Si, SiC 表面の構造と Ni, 酸素との初期反応過程の原子レベルキャラクタリゼーション」として博士論文にまとめた。とてもヴァイタリティのある後輩たちに支えられたこともあり、当時は 2 か月に 1 本のペースで学術論文に投稿するほどの成果であった。

特に注目して研究してきたものとして、高周波・パワーデバイスとして将来期待されている単結晶シリコンカーバイド表面における金属および熱酸化膜の成長素過程と歪み分布、さらに形成された界面における原子配列と電子構造の相関性の解明が挙げられる。ここで興味深いのが、六方晶 SiC 結晶は、極性を持つ 2 つの結晶面 (Si 終端と C 終端) および無極性面を利用でき、かつそれぞれ表面処理方法の違いにより、いくつかの安定な再構成表面を制御して作製できる場所である。私は、まさに意図的に制御して作製した表面超構造や極性が表面の反応性 (活性) や電子物性などにどのような影響を及ぼすかということに関心を持って研究してきた。詳細は原著論文を参考いただきたい^{3,7)}。

2. パリナノサイエンス研究所時代

その後、日本学術振興会特別研究員として、京都大学工学研究科およびパリ第 6 大学 パリナノサイエンス研究所にて研究する機会を得た。特に 2 年間ほど滞在したパリナノサイエンス研究所では、2.5 MeV Van de Graaff イオン加速器を用いた NRA, RBS 分析に従事した。多くの加速器トラブルに恵まれ、両手では足りないくらいタンクを開けメンテナンスを

手伝った。ただ、加速器を保守・運転するエンジニアの人がちょうど同い年ということもあって、苦痛とも思わず楽しく仕事できた。特にヨーロッパの人の持つ研究に対する考え方や姿勢を学べたことは貴重な体験であった。

主に取り組んだテーマとしては、「同位体共鳴核反応法を用いた SiO₂/Si 系における CO 分子の拡散・反応機構の研究」である^{9,10}。共鳴核反応分析法は、高エネルギーイオンビームを用いた分析手法としては、RBS と並んで有名である。特に RBS では苦手とする軽元素の絶対定量分析にはその威力を最も発揮する。また阻止能の大きな領域でかつ共鳴幅が小さい核反応を用いることで、元素の深さプロファイル分析も可能になる。その代表的なものとしては、 $E_R=151\text{ keV}$ にある $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ ($\Gamma_R=100\text{ eV}$) や $E_R=429\text{ keV}$ $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ ($\Gamma_R=100\text{ eV}$) などが挙げられる。通常、2.5 MV の Van de Graaff 加速器では、このような中エネルギー領域の加速は困難であるが、150 keV の H⁺ で 100 nA 以上は軽く出すことが可能で、かつ電圧リップルが 30 mV という驚異的なセットアップがなされている。加速器にかかる研究者の執念は筆舌しがたい。本誌面を借りて、イオンビーム分析の一例として、パリナノサイエンス研究所にて行った「同位体共鳴核反応法を用いた SiO₂/Si 系における CO 分子の拡

散・反応機構の研究」の一部を紹介したい。

SiO₂ 中における CO 分子の拡散・反応過程を明らかにするため、拡散種として CO の同位体である $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ を使い、基板 Si¹⁶O₂/Si 中における拡散分子の挙動を核反応法によりトレースすることにした。今回注目した ^{18}O の分析には、151 keV にある狭共鳴核反応 $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ を用いた。また ^{13}C 、 ^{18}O の絶対量分析には、それぞれ $^{13}\text{C}(d, p)^{14}\text{C}$ @1100 keV、 $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ @750 keV を用いた。試料は、Si(001) 表面上に種々の膜厚 (30 – 1000 nm) を持つ熱酸化膜を作製し、いずれも 1100°C において $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ 中で熱処理した。ここで $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ 分圧は、50, 100, 200, 280, 350 mb とした。

図 2 に共鳴核反応 $^{13}\text{C}(d, p)^{14}\text{C}$ より定量した SiO₂/Si 中に含まれる ^{13}C 絶対量の初期酸化膜厚 (a) および $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ 処理時間依存性 (b) を示す。取り込まれた ^{13}C 量は、 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ 分圧及び処理時間に比例して増加していることが分かる。 ^{13}C の深さ分布を $^{13}\text{C}(p, \gamma)^{14}\text{N}$ @1748 keV 及び Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) 法により分析すると、ほぼ SiO₂/Si 界面”のみ”に分布していることが分かった。断面透過電子顕微鏡像から、界面に取り込まれた C は Si と反応しナノメートルサイズの β-SiC 微結晶を形成することが分かっている¹¹。図 3 に CO 熱処理した試料に対し HF 溶液を用い SiO₂ 膜を除去した後、SiO₂/Si 界面を観察した SEM 像である。界面に形成された SiC 微粒子が白い斑点をして観測されているのが分かる。

一方、取り込まれた ^{18}O 量を分析すると界面に取り込まれた ^{13}C 量に比べ、数倍も多い結果となった。図 4 に、酸化膜厚 55 nm の試料に対し種々の $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ 分圧で熱処理した試料に対する $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ 励起スペクトルをの一例を示す。プロトンエネルギーが 151 keV 付近が試料表面、エネルギーが高く

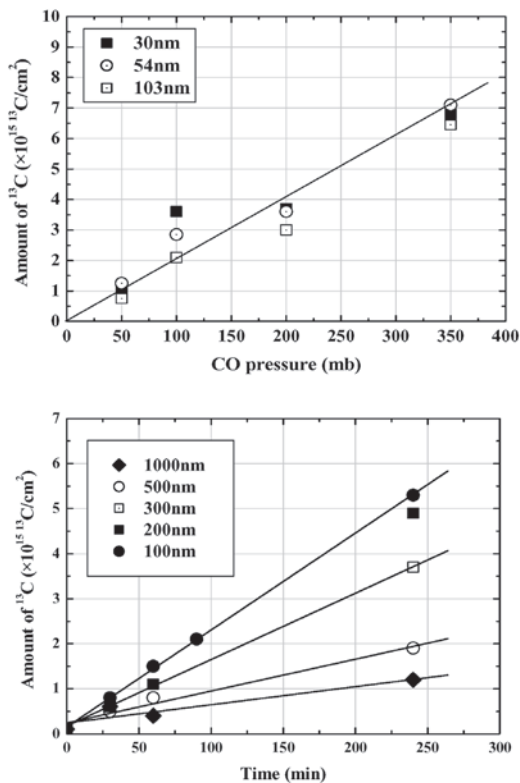


図 2. 共鳴核反応 $^{13}\text{C}(d, p)^{14}\text{C}$ @1100keV により定量した ^{13}C 絶対量の (a) 初期酸化膜厚および (b) 処理時間依存性。

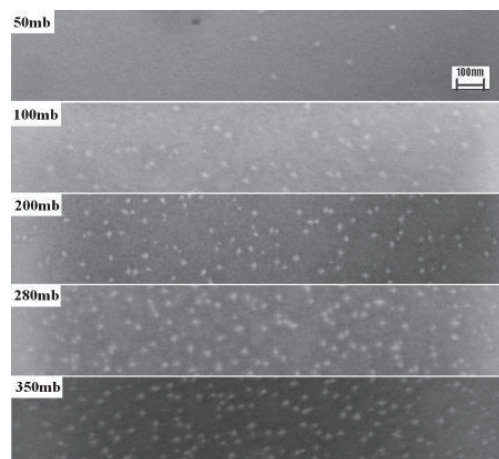


図 3. SiO₂/Si 界面に形成された SiC 微粒子の SEM 像。— CO 分圧依存性—

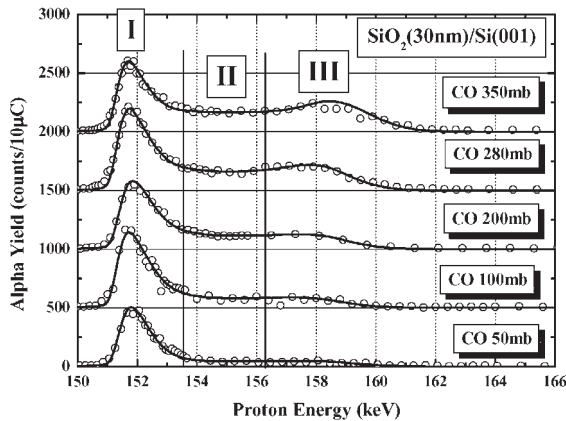
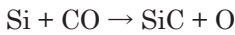
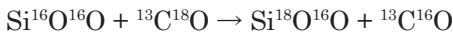


図 4. SiO₂ 中に取り込まれた ¹⁸O の深さ分布

なるにつれて試料内部の ¹⁸O 濃度を表している。このスペクトルから分かるように、¹⁸O は、¹³C とは異なり SiO₂ 膜中に広く分布していることが分かる。このことから、SiO₂ 中に取り込まれた CO 分子は、SiO₂ 中の酸素との間で原子交換をしながら拡散し、界面において次の化学反応により SiC 微結晶を生成していると言える。



ここで、原子状 O の放出は直接的には観測できないが、ただちに Si と反応して SiO₂ を形成していることは、SiO₂ 膜の増加として間接的に示されている。一方、シリカ内部での CO の拡散・反応モデルとして次のような置換反応が起こっていると考えられる。



この化学反応自体、マクロには何も起こっていないが、原子レベルでみるとキャリア分子中の酸素と SiO₂ バルク中の酸素の原子交換が起こっている。このような現象は、シリカ中の O₂ 分子では起こらない化学反応であり、CO 分子特有のものと言える。

シリカ中での CO の拡散・反応過程として、次のような拡散方程式を用いて検討する。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [{}^{18}\text{O}(x,t)]_c &= D \frac{\partial^2 [{}^{18}\text{O}(x,t)]_c}{\partial x^2} \\ &\quad - \frac{\gamma}{[\text{O}]_n} [{}^{16}\text{O}(x,t)]_n [{}^{18}\text{O}(x,t)]_c \\ &\quad + \frac{\gamma}{[\text{O}]_n} [{}^{16}\text{O}(x,t)]_c [{}^{18}\text{O}(x,t)]_n \quad (\text{式1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [{}^{18}\text{O}(x,t)]_n &= \frac{\gamma}{[\text{O}]_n} [{}^{16}\text{O}(x,t)]_n [{}^{18}\text{O}(x,t)]_c \\ &\quad - \frac{\gamma}{[\text{O}]_n} [{}^{16}\text{O}(x,t)]_c [{}^{18}\text{O}(x,t)]_n \quad (\text{式2}) \end{aligned}$$

(¹⁶O(x,t)_c 及び ¹⁶O(x,t)_n については同様なので省略)

ここで [¹⁶O(x,t)_c] および [¹⁶O(x,t)_n] はそれぞれ CO キャリアおよび SiO₂ ネットワーク中の質量数 A の酸素濃度を表わしている。また、γ は CO 分子と SiO₂ 間における酸素原子置換の頻度に対応する。共鳴核反応による実験結果と比較することによって、SiO₂ 中における CO 分子の拡散・反応メカニズムを考察する。図 4 に示す ¹⁸O 深さプロファイルで観測されるのは、SiO₂ 中に固定された ¹⁸O であるので、[¹⁸O(x,t)_n] に対応する。

拡散方程式を解く方法はいくつかあるが、ここでは適当な近似を用い、解析解を求めることにする。(式 1) と (式 2) から t が十分大きいとき、その解は、

$$[{}^{18}\text{O}(x,t;x_0)]_c \xrightarrow{t \gg 0} C_0 \frac{\cosh\left(\frac{x-x_0}{\lambda}\right)}{\cosh\left(\frac{x_0}{\lambda}\right)}$$

となることがわかる。したがって、熱処理時間 τ 後の酸素濃度は [O(x,t)_c] の時間積分から、

$$[{}^{18}\text{O}(x,\tau;x_0)]_n = C_0 \gamma \frac{\cosh\left(\frac{x-x_0}{\lambda}\right)}{\cosh\left(\frac{x_0}{\lambda}\right)} \cdot \tau$$

で与えられる。ここで、x₀ は初期酸化膜厚とする。また有効拡散距離 λ は、有効拡散係数 D* と原子交換係数 γ の比で表わされ、

$$\lambda \equiv \sqrt{\frac{D^*}{\gamma}}$$

とする。この解析解と図 4 に示されている実験データを比較することにより、シリカ中における CO 分子の有効拡散係数や原子交換レートや反応速度係数などの拡散や化学反応に関するパラメータを導き出すことができる。なお、図 4 における表面近傍の異常置換反応 (152 keV 付近のピーク) は、別のメカニズムで説明される。

このように、イオンビームを用いた分析手法は、質量分解と深さ分析が同時に測定できる利点がある。生体などの実験では、放射性同位元素を用いたトレーサ実験はよくなされているが、(安定) 同位体ラベルされた分子とイオンビーム核反応分析を組み合わせることで、固体中を拡散する分子の残した言わば“傷跡”の深さ分析が可能になる。そして最終的に、理論モデルとの比較によって、拡散・反応に関する貴重な物理・化学的情報を得ることが可能であることがわかる。

3. 神奈川大学へ

現在共同で研究を進めている情報科学科中田研究室は、ターミナル1 MVのタンデム型ペレットロンイオン加速器を有しており、RBS分析をはじめとしてNRA法やPIXE法など高エネルギーイオンを用いた各種分析評価ができる環境にある。また2008年から2009年度にかけて、ペレットロン加速器のメンテナンス及び測定システムのグレードアップが終了し、総合理学研究所共用機器として今後その特徴を活かした研究・教育活動を進めていく体制が整った。一方、2009年度からは、STMおよびXPS/UPSを用いた表面分析評価の研究も開始し、まさに本格的に「量子ビームを用いた表面・界面科学の研究」が緒についたところと言える。

おわりに

2008年4月より神奈川大学理学部情報科学科に赴任し、ちょうど1年半ほどが経過した。これまでの研究環境や考え方、雰囲気の違いに未だ慣れずにいるが、今はできる範囲のことをコツコツとやることで道は開けると信じ研究を進めている。

文献

- 1) Kido Y, Namba H, Nishimura T, Ikeda A, Yan Y and Yagishita A (1998) A novel analysis system of synchrotron-orbital-radiation-light induced photoemission coupled with ion scattering: SORIS. *Nucl. Instrum. Method* **B136-138**: 798-803.
- 2) 城戸義明, 西村智朗, 難波秀利 (2001) 立命館大学SRセンターにおける固体表面研究 - 光電子分光・イオン散乱結合ビームライン: SORIS -. *表面科学* **22**: 261-268.
- 3) Hoshino Y, Matsumoto S and Kido Y (2004) Ultrathin Ni layers grown epitaxially on SiC(0001) at room temperature. *Phys. Rev.* **B69**: 155303(1-7).
- 4) Hoshino Y, Fukuyama R and Kido Y (2004) Oxidized surface structure and oxidation kinetics for C-terminated 6H-SiC(000 $\bar{1}$)-2 \times 2 surface. *Phys. Rev.* **B70**: 165303(1-6).
- 5) Hoshino Y, Fukuyama R, Matsubara Y, Nishimura T, Tanaka S, Kohyama M and Kido Y (2005) Atomic structure of Si-rich 6H-SiC(000 $\bar{1}$) 2 \times 2 surface. *Phys. Rev.* **B71**: 195331(1-5).
- 6) Hoshino Y, Matsubara Y, Nishimura T and Kido Y (2005) Atomic and electronic structures of ultrathin Ni-deposited SiC(000 $\bar{1}$) 2 \times 2 surface. *Phys. Rev.* **B72**: 235416(1-9).
- 7) Hoshino Y, Kitsudo Y, Iwami M and Kido Y (2008) The phase and electronic structure of Au/Si(111) determined by high-resolution ion scattering coupled with photoelectron spectroscopy. *Surf. Sci.* **602**: 2089-2095.
- 8) Vickridge I, Ganem J-J, Hoshino Y and Trimaille I (2007) Growth of SiO₂ on SiC by dry thermal oxidation: Mechanisms. *J. Phys.* **D40**: 6254-6263.
- 9) Cavellin CD, Trimaille I, Ganem J-J, D'Angelo M, Vickridge I, Pongraz A and Battistig G (2009) An ¹⁸O study of the interaction between carbon monoxide and dry thermal SiO₂ at 1100°C. *J. Appl. Phys.* **105**: 33501(1-7).
- 10) Pongraz A, Hoshino Y, Battistig G, D'Angelo M, Cavellin CD, Ganem J-J, Trimaille I and Vickridge I (2009) A stable isotopic tracing study of the growth of silicon carbide nano-crystals at the SiO₂/Si interface by CO annealing. *J. Appl. Phys.* **106**: 24302(1-5).
- 11) Krafcsik OH, Josepovits KV, Tóth L, Pécz B, and Deák P (2002) Growth of epitaxial β -SiC at the SiO₂/Si interface as a result of annealing in CO. *J. Electrochem. Soc.* **149**: G297-G299.

■ 総 説 (川本達也研究室) ■

含硫シッフ塩基ニッケル(II)錯体の反応性と反応生成物

川本達也^{1,2}

Reactivity of Sulfur-Containing Schiff Base Nickel(II) Complexes and Reaction Products

Tatsuya Kawamoto^{1,2}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: kaw@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: The properties of Schiff base nickel(II) complexes with N,S donor atoms derived from 2-substituted benzothiazolines are reviewed in this paper. The reactivities of square-planar nickel(II) complexes are dependent on the substituent groups and their positions on the pendant phenyl rings. A Schiff base nickel(II) complex with unsubstituted phenyl rings is converted into a nickel(II) complex with a non-innocent ligand, the electric structure of which can not be described by a common structural formula. A family of nickel(II) complexes with an extended π -conjugated system, which has been synthesized by a similar route as for nickel(II) complexes with non-innocent ligands using bisthiazolines as the starting material, is regarded as a potential multifunctional material for NIR-absorbing dye and conductor.

Keywords: nickel(II) complex, Schiff base, isomerization, non-innocent ligand, multifunctional material

はじめに

シッフ塩基はアルデヒドあるいはケトンと第一級アミンとの脱水反応により生成する化合物の総称である。シッフ塩基を配位子とする金属錯体の研究は数多く知られているが、その金属を選ばない高い反応性により今でも多くの化学者によって新たなシッフ塩基金属錯体が合成・研究されている¹⁻⁵⁾。しかしながら、そのほとんどはN,O配位のものであり、N,S配位の錯体はあまり知られていない⁶⁻⁸⁾。その原因のひとつとして、N,O配位の配位子と同様な合成法では硫黄の高い反応性のため、対応するN,S配位の安定な配位子を得ることができないことが挙げられる。そこで我々はアルデヒドと第一級アミンである2-アミノチオフェノールより得られる含硫シッフ塩基配位子を有する金属錯体を、硫黄の高い反応性を環状構造となることにより抑えたベンゾチアゾリンを用いて合成した(図1)。ここではベンゾチアゾリン類より得られるN,S配位のシッフ塩基ニッケル(II)錯体の性質とそのシッフ塩基錯体から新たに生成するいくつかの錯体について報告する。また、ビスチアゾリンより得られる多機能性錯体についても併せて報告する。

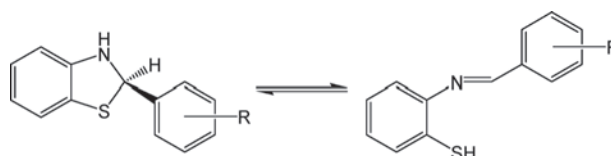


図1. ベンゾチアゾリンと含硫シッフ塩基配位子.

1. 含硫シッフ塩基ニッケル(II)錯体 四配位平面正方形シッフ塩基錯体の立体化学

エタノール中、ベンゾチアゾリン類と酢酸ニッケルの反応により得られるシッフ塩基ニッケル(II)錯体は四配位平面構造をとる。配位原子の配置によりシスとトランスの2つの異性体が考えられるが、一例を除きシス体だけが選択的に形成される。その唯一の例外が、置換基Rとして側鎖ベンゼン環の2つのオルト位にメチル基を導入した場合でありトランス体だけが得られる⁹⁾。分子模型による考察から、それはメチル基と中心金属のニッケル間での反発のためにシス配置を取れないことによると考えられる。一方、シス体においては側鎖の交差にともなって右回り(P)と左回り(M)のヘリシティが発現する(図2)。なお、側鎖ベンゼン環のオルト位の片方に様々

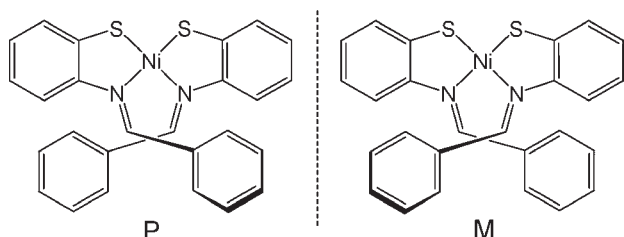


図 2. シス体におけるヘリシティ.

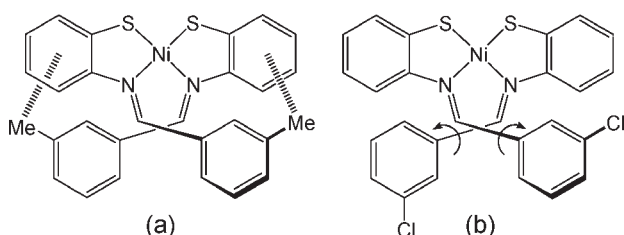


図 3. メタ位の置換基による構造変化.

な置換基を導入した場合、その置換基の電子的性質によって結晶構造が変化します。とりわけ電子供与性基の場合には、分子間での *edge-to-face* 相互作用 (CH/π 相互作用) にともなって自然分晶することが判明した¹⁰⁾。

さらに含硫 Schiff 塩基ニッケル (II) 錯体における CH/π 相互作用の存在は、側鎖ベンゼン環のメタ位にメチル基および塩素原子を導入することによって確認することができた¹¹⁾。メチル基の場合、X 線結晶解析および ^1H NMR から、 CH/π 相互作用により、もう一方の配位子の骨格ベンゼン環の上にそのメチル基が位置した構造 (図 3a) を選択的に取ることが明らかとなった。それに対して塩素原子の場合には、その塩素原子は必ずしも骨格ベンゼン環の上に位置しないこと (図 3b) が ^1H NMR からわかった。なお、 CH/π 相互作用の有無は含硫 Schiff 塩基ニッケル (II) 錯体の反応性にも大きな影響を及ぼす。

平面正方形錯体から八面体型錯体への異性化

側鎖の置換基によっては含硫 Schiff 塩基ニッケル (II) 錯体における特異な反応から予期しない化合物がもたらされることがある。そのひとつが四配位平面型 Schiff 塩基錯体から N_2S_2 配位の大環状配位子 (図 4 L) を有する六配位八面体型 Schiff 塩基錯体への異性化反応である¹²⁾。この反応は側鎖ベンゼン環の両方

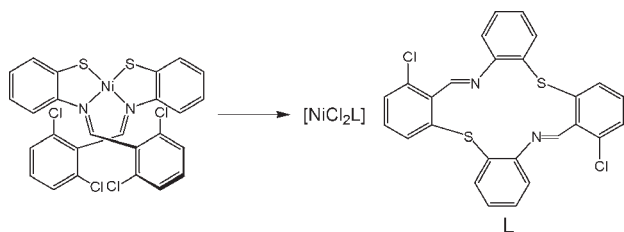


図 4. 平面型錯体から八面体型錯体への異性化.

のオルト位に塩素原子を導入した場合に起こり、塩素-炭素結合の切断およびニッケル-塩素、硫黄-炭素結合の生成からなる。なお、両者は同じ組成を有しており、互いに異性体の関係にある。このような反応が引き起こされる要因としては、Schiff 塩基錯体の側鎖ベンゼン環のオルト位にある塩素原子が中心金属のちょうど上下に位置していることが挙げられる。それによる金属-配位子間での相互作用がこの反応の引き金になったと推測できる。

2. ノンイノセントな配位子を有するニッケル錯体

Schiff 塩基錯体からビラジカル錯体への異性化

エタノール中、ベンゾチアゾリン類と酢酸ニッケルの反応により得られる Schiff 塩基ニッケル (II) 錯体は、それをトルエンに溶解するだけでイミノ炭素間での結合生成により N_2S_2 配位の 4 座配位子を有する錯体へと変化する (図 5)。また、生成した錯体はジチオレン錯体に代表される、その構造式を一義的に書き表すことができない、いわゆるノンイノセントな配位子を有する錯体であることがわかった¹³⁾。それはノンイノセントな配位子を有する錯体に特徴的な結合距離を示すとともに 2 つの可逆な酸化還元電位を示す酸化還元活性な化合物である。加えて、特徴的な非常に強い吸収を近赤外領域に示す。なお、この錯体は、K. Wieghardt らの研究¹⁴⁾に基づき、互いに反強磁性的な相互作用をもつ 2 つのラジカルを含んでいると考えることができる。

また、側鎖フェニル基の置換基として 2 位と 4 位に塩素原子を導入した場合には、Schiff 塩基ニッケル (II) 錯体のイミノ炭素間の結合生成によるノンイノセントな配位子を有する錯体の形成とともに、オルトメタレーションによりニッケル-炭素結合を有する硫黄架橋四核錯体が生成する (図 6)¹⁵⁾。この錯体の生成はオルト位の片方に塩素原子を導入したことによって、もう一方のオルト位の水素原子がニッケル上に強制的に位置するようになったことがポイントと考えられ、その結果 C-H 結合が活性化され、ニッケル-炭素結合が生成したものと推測できる。

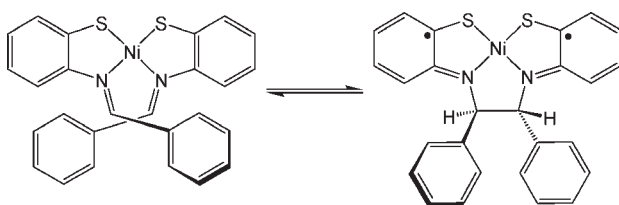


図 5. Schiff 塩基錯体とビラジカル錯体.

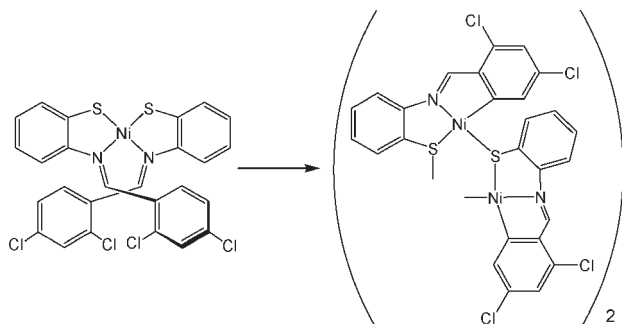


図6. Ni-C結合を有する硫黄架橋四核錯体の形成.

3. 拡張型ニッケル錯体 単一分子による伝導性錯体の形成

ノンイノセントな配位子を有する錯体は近赤外線吸収色素や伝導体への適用が期待される化合物である¹⁶⁾。そこで2.に示したようにノンイノセントな配位子を有する錯体がシッフ塩基ニッケル(II)錯体から得られたことに注目して、ビスチアゾリン類を用いることにより π 系の拡張を試みた¹⁷⁾。まず、モノチアゾリンとビスチアゾリンを出発物としてニッケル錯体の合成を行った(図7)。その結果、3種類の錯体を得られ、X線結晶解析からそのうち2つの錯体はノンイノセントな配位子を有する錯体であることがわかった¹⁸⁾。これら2つの錯体は近赤外領域に特徴的な吸収を示した(図9)。

次にビスチアゾリンだけを用いて合成した(図8)。生成した錯体(4)の吸収スペクトルは近赤外領域の最も長波長側に特徴的な吸収を示し、 π 系がさらに広がったことを示唆した(図9)。また、この吸収の原因を調べるため分子軌道計算(DV-X α)を行ったところ、側鎖の部分は全く関係なく、ニッケル周りの骨格部分に π 電子が広がったことによってもたらされたものであることが確かになった。しかしながら、いずれのノンイノセントな配位子を有する錯体とも伝導性を示すことはなかった。その原因を結晶構造から検討したところ、それぞれの分子間にはCH/ π 相互作用しか見られず、分子の積層が十分でないことがわかった。そこでCH/ π 相互作用が見られた部分の水素原子を塩素原子に置き換えて新たに錯体を合成した。その結果得られた錯体(5)は、ほぼ平面構造(図10)を有し、やはり近赤外領域に強い吸収を示した。また、その粉体の伝導度を測定したところ $1.5 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ の伝導性を示し、半導体であることが明らかとなった。そこでこのものの結晶構造を検討したところ、今度はface-to-faceの相互作用が見られ、分子同士は密に重なり合っていることが判明した。この分子間接触によって伝導性がもたらされたものと推定できる。

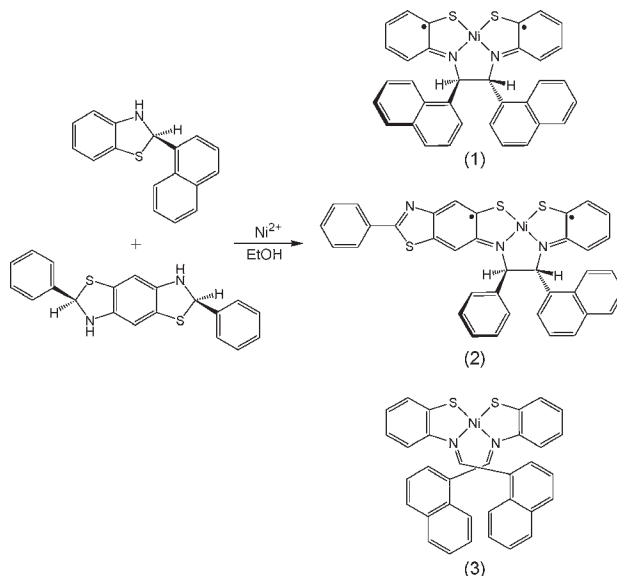


図7. 3種類の錯体の生成反応.

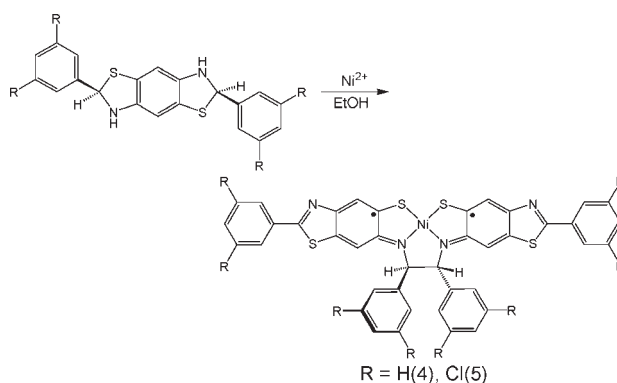
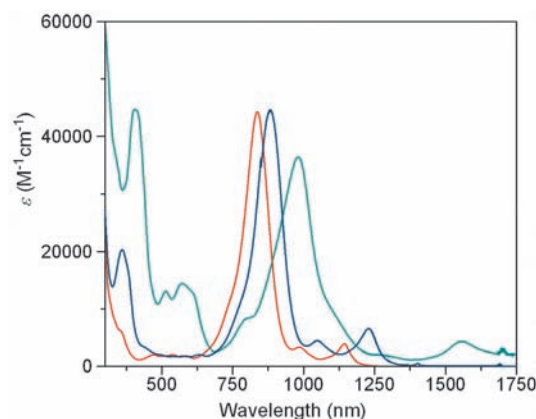


図8. ビスチアゾリン類を用いた錯形成反応.

図9. 錯体(1)の CH_2Cl_2 溶液-赤, 錯体(2)の CH_2Cl_2 溶液-青, 錯体(4)のDMF溶液-緑の吸収スペクトル.

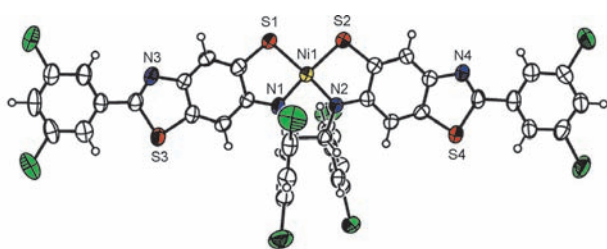


図 10. 伝導性錯体 (5) の分子構造.

おわりに

配位原子として硫黄を含む Schiff 塩基錯体は、N,O 配位のものに比べてその合成例が極端に少なく、その性質はよくわかっていなかった。ここではベンゾチアゾリン類を用いることで比較的容易に N,S 配位の Schiff 塩基錯体を得ることができ、しかも N,O 配位の Schiff 塩基錯体では見られない配位子間反応や硫黄架橋多核錯体の形成を明らかにすることができた。特にイミノ炭素間の結合生成によるノンイノセントな配位子を有する錯体の形成は、その特異な電子状態から、機能的物質の研究・開発へと展開できるものと考えられる。実際、一連のノンイノセントな配位子を有する錯体は近赤外領域に特徴的な非常に強い吸収を示すことから近赤外線吸収色素への適用が期待できるとともに、イミノ炭素間の結合生成反応に基づいて伝導性錯体の合成にも成功した。このように、配位原子として硫黄を含んだ新規 Schiff 塩基金属錯体による物性的に魅力ある物質の開発は、今後、錯体化学の新しい領域として大きな発展が期待できる。

謝辞

本研究を支えていただいた久司佳彦大阪大学名誉教授と今野巧大阪大学教授に、この場を借りてお礼申し上げます。

文献

- 1) Sunatsuki Y, Motoda Y and Matsumoto N (2002) Copper(II) complexes with multidentate Schiff-base ligands containing imidazole groups: ligand-complex or self-complementary molecule? *Coord. Chem. Rev.* **226**: 199-209.
- 2) Kojima M, Taguchi H, Tsuchimoto M and Nakajima K (2003) Tetradentate Schiff base-oxovanadium(IV) complexes: structures and reactivities in the solid state. *Coord. Chem. Rev.* **237**: 183-196.
- 3) Che CM and Huang JS (2003) Metal complexes of chiral binaphthyl Schiff-base ligands and their application in stereoselective organic transformations. *Coord. Chem. Rev.* **242**: 97-113.
- 4) Vigato PA and Tamburini S (2004) The challenge of cyclic and acyclic Schiff bases and related derivatives. *Coord. Chem. Rev.* **248**: 1717-2128.
- 5) Radecka-Paryzek W, Patroniak V and Lisowski J (2005) Metal complexes of polyaza and polyoxaaza Schiff base macrocycles. *Coord. Chem. Rev.* **249**: 2156-2175.
- 6) Akine S and Nabeshima T (2005) Novel thiosalomo ligand as a remarkably stable N_2S_2 salen-type chelate and synthesis of a nickel(II) complex. *Inorg. Chem.* **44**: 1205-1207.
- 7) Krinsky JL, Arnold J and Bergman RG (2007) Platinum group thiophenoxyimine complexes: syntheses and crystallographic/computational studies. *Organometallics* **26**: 897-909.
- 8) Stenson PA, Board A, Marin-Becerra A, Blake AJ, Davies ES, Wilson C, McMaster J and Schröder M (2008) Molecular and electronic structures of one-electron oxidized Ni^{III} -(dithiosalicylidene diamine) complexes: Ni^{III} -thiolate versus Ni^{II} -thiyl radical states. *Chem. Eur. J.* **14**: 2564-2576.
- 9) Kawamoto T and Konno T (2003) Synthesis and characterization of nickel(II) Schiff base complexes with methoxy or methyl groups at 2,6-positions of the pendant phenyl ring: the control of *cis* and *trans* geometries. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **76**: 127-132.
- 10) Kawamoto T and Kushi Y (1998) The effect of aromatic-aromatic interactions on the crystallization of helical nickel(II) complexes. *Inorg. Chim. Acta* **282**: 71-75.
- 11) Kawamoto T and Kushi Y (2000) CH/ π interaction in nickel(II) complexes derived from 2-substituted benzothiazolines. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**: 3022-3026.
- 12) Kawamoto T, Kuma H and Kushi Y (1996) Formation of a nickel(II) complex with a new N_2S_2 macrocyclic ligand by C-Cl bond cleavage and C-S bond formation. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**: 2121-2122.
- 13) Kawamoto T, Kuma H and Kushi Y (1997) Valence isomerization. Synthesis and characterization of cobalt and nickel complexes with non-innocent N_2S_2 ligand. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70**: 1599-1606.
- 14) Herebian D, Bothe E, Bill E, Weyhermüller T and Wieghardt K (2001) Experimental evidence for the noninnocence of *o*-aminothiophenolates: coordination chemistry of *o*-iminothiobenzosemiquinonate(1-) π -radicals with Ni(II), Pd(II), Pt(II). *J. Am. Chem. Soc.* **123**: 10012-10023.
- 15) Kawamoto T and Kushi Y (2004) Three types of nickel(II) complexes derived from 2-substituted benzothiazoline; formation of a tetranuclear complex by a sterically induced orthometallation reaction. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**: 289-294.
- 16) Stiefel EI (2004) Dithiolene chemistry. *Prog. Inorg. Chem.* **52**.
- 17) Kawamoto T and Konno T (2002) Formation of extended π electron system based on nickel(II) complex with non-innocent N_2S_2 ligand. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **379**: 443-448.
- 18) Kawamoto T, Takeda K, Nishiwaki M, Aridomi T and Konno T (2007) Square-planar $N_2S_2Ni^{II}$ complexes with an extended π -conjugated system. *Inorg. Chem.* **46**: 4239-4247.

■ 総 説 (野宮健司研究室) ■

ジルコニウム (IV)/ハフニウム (IV) を含有する サンドイッチ型ポリ酸塩の合成、構造と性質

野宮健司^{1,2} 坂井善隆¹

Syntheses, Structures and Properties of Zirconium(IV)/Hafnium(IV) Cluster Cations
Sandwiched between Two Lacunary Polyoxometalates

Kenji Nomiya^{1,2} and Yoshitaka Sakai¹

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: nomiya@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Six types of novel zirconium(IV)/hafnium(IV) cluster cations sandwiched between two lacunary species of Keggin- and/or Dawson-type polyoxometalates (POMs) have been synthesized and unequivocally characterized, i.e., $[M(\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{10-}$ ($M = \text{Zr}^{\text{IV}}$ (**K-Zr1**), $M = \text{Hf}^{\text{IV}}$ (**K-Hf1**)), $[\{\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}M(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{8-}$ ($M = \text{Zr}^{\text{IV}}$ (**K-Zr2**), $M = \text{Hf}^{\text{IV}}$ (**K-Hf2**)), $[M(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})]^{16-}$ ($M = \text{Zr}^{\text{IV}}$ (**D-Zr1**), $M = \text{Hf}^{\text{IV}}$ (**D-Hf1**)), $[\{\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}M(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{14-}$ ($M = \text{Zr}^{\text{IV}}$ (**D-Zr2**), $M = \text{Hf}^{\text{IV}}$ (**D-Hf2**)), $[M_3(\mu\text{-OH})_3(\text{A-}\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{9-}$ ($M = \text{Zr}^{\text{IV}}$ (**K-Zr3**), $M = \text{Hf}^{\text{IV}}$ (**K-Hf3**)), and $[\text{Hf}_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{P}_2\text{W}_{16}\text{O}_{59})_2]^{14-}$ (**D-Hf4**). [*Note:* in the abbreviation of the compounds the symbols of **K**- and **D**- stand for Keggin- and Dawson-type, respectively, and the symbols of **Zrn** and **Hfn** ($n = 1-4$) stand for the number of zirconium and hafnium nuclei in the sandwiched clusters, respectively.] Herein, their syntheses, molecular structures and behaviors in solution are described.

Keywords: zirconium(IV), hafnium(IV), cluster cation, polyoxometalate, lacunary species, Keggin-type, Dawson-type, sandwich structure

はじめに

タングステン (VI) やモリブデン (VI) の分子性金属酸化物クラスターであるポリ酸塩 (polyoxometalate) は、可溶性の酸化物であり、均一系および不均一系の (酸および酸化) 触媒、表面化学、材料化学、医薬品などの観点から、基礎および応用の両面から広範囲な研究がなされている¹⁾。ポリ酸塩の骨格を構成する金属を位置選択的に欠損させた欠損型ポリ酸塩は、単に八面体の穴が空いているだけではなく、飽和型に比べて欠損部位が高い表面塩基性を有するため、金属イオンや錯イオンのカチオン性化学種を有効に担持 (結合) できる化学反応空間として利用できる。最近我々の研究室では、Keggin 型や Dawson 型ポリ酸塩の欠損種と第 4 族カチオン (チタン (IV)、ジルコニウム (IV)、ハフニウム (IV)) の反応生成物を研究対象の一つとしてきた。チタン (IV) (0.75 Å) は骨格形成元素タングステン (VI) (0.74 Å) とイオン半径がほぼ同じなので、ポリ酸塩の欠損部位にチタン (IV) が挿入された化合物が形成される。

しかし、挿入された Ti(IV)-OH 種の分子間の縮合により、容易に Ti-O-Ti 結合が形成されるので、チタン (IV) 置換ポリ酸塩は一般に二量体~四量体のオリゴマーとして合成される。一方、同族元素のジルコニウム (IV) やハフニウム (IV) はチタン (IV) よりもイオン半径が大きい (0.85~0.86 Å) ので、欠損部位の中に入り込めず、欠損部位の酸素原子を 4 座配位原子とするポリ酸錯体を形成する。チタン (IV) 置換ポリ酸塩中のチタン (IV) は通常 6 配位しかとらないが、ジルコニウム (IV) やハフニウム (IV) は多様な配位数 (6, 7, 8 配位) をとる。そのため、ジルコニウム (IV)/ハフニウム (IV) 含有ポリ酸塩はジルコニウム (IV)/ハフニウム (IV) の種々のクラスターカチオン種を 2 つの欠損種でサンドイッチしたタイプの構造をとる。また配位不飽和なジルコニウム (IV)/ハフニウム (IV) 中心のルイス酸触媒作用が注目され、ジルコニウム (IV)/ハフニウム (IV) 含有ポリ酸塩の研究は最近急速に盛んになってきた²⁾。ここでは、当

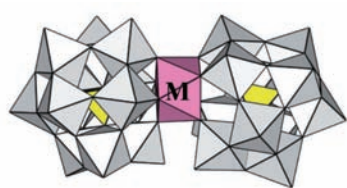


図1. K-Zr1, K-Hf1の多面体モデル.

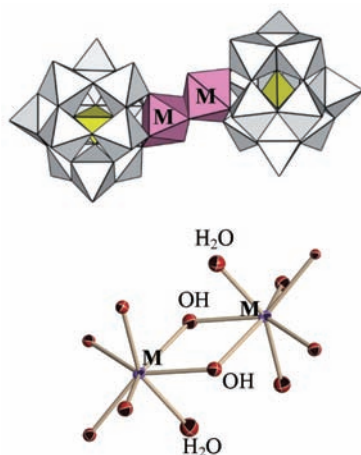


図2. K-Zr2, K-Hf2の多面体モデル(上)とM二核クラスターカチオン部分の拡大図(下).

研究室で最近までに扱ってきた6種類の新規ジルコニウム(IV)/ハフニウム(IV)含有ポリ酸塩の合成、構造、性質などを紹介する(ポリ酸塩の略号についてはAbstractを参照)。

1. 単核/二核のM (M = Zr^{IV}, Hf^{IV})/Keggin型一欠損種系サンドイッチ型ポリ酸塩

水溶液中でKeggin型タングストポリ酸塩[α -PW₁₂O₄₀]³⁻を炭酸ナトリウムと反応させて、*in situ*で一欠損種[α -PW₁₁O₃₉]⁷⁻を誘導し、1当量のMCl₂O·8H₂O (M = Zr^{IV}, Hf^{IV})を反応させると、単核のMカチオンがKeggin型一欠損種2つでサンドイッチされたポリ酸塩[M(α -PW₁₁O₃₉)₂]¹⁰⁻ (M = Zr^{IV} (K-Zr1), Hf^{IV} (K-Hf1)) (図1)が生成する。これらのポリ酸塩をEt₂NH₂塩として単離し、構造解析を行った³⁾。

これらのポリ酸塩は、どちらもM⁴⁺中心に α -Keggin型一欠損種2つがそれぞれ酸素原子で4座配位しており、Mは8配位のsquare antiprism型構造をとっていた。ポリ酸アニオン全体はC₂対称であり、キラル配置になっている。K-Zr1, K-Hf1のEt₂NH₂塩は、どちらも水からの再結晶によりラセミ体(鏡像体ペア)結晶として得られた。ほぼ同時期に研究していた米国のHillらはHf錯体のMe₂NH₂塩が自然分晶することを発見し⁴⁾、非常に注目された。

また、水溶液中*in situ*で形成したK-Zr1, K-Hf1

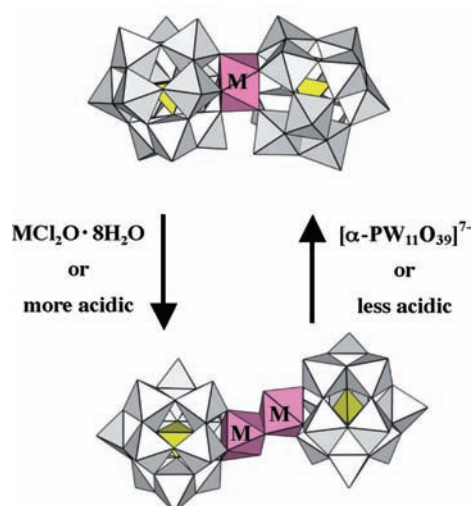


図3. K-M1とK-M2 (M = Zr, Hf)の相互変換.

にそれぞれ1当量のMCl₂O·8H₂O (M = Zr^{IV}, Hf^{IV})を反応させると、二核のMクラスターカチオン[M(μ -OH)(H₂O)]₂⁶⁺がKeggin型一欠損種2つでサンドイッチされたポリ酸塩[$\{\alpha$ -PW₁₁O₃₉M(μ -OH)(H₂O)]₂⁸⁻ (M = Zr^{IV} (K-Zr2), Hf^{IV} (K-Hf2)) (図2)が生成し、それをEt₂NH₂塩の結晶として単離した⁵⁾。

このポリ酸塩中のM原子は、Keggin型一欠損部位の4つの酸素原子と、M-(OH)-M結合の μ -OH基2つと、水分子1つによる7配位をとっていた。

興味深いのは、単核錯体K-Zr1および二核錯体K-Zr2が、水溶液中で条件によって相互変換できることである⁵⁾。水溶液中でK-Zr1に1当量のZrCl₂O·8H₂Oを反応させると、K-Zr2が生成し、逆にK-Zr2に2当量のKeggin型一欠損種を反応させると定量的にK-Zr1が生成する。また、水溶液の酸性度によっても相互変換が起こり、K-Zr1の水溶液を酸性側にシフトするとK-Zr2が生成し、K-Zr2の水溶液を中性に近づけるとK-Zr1に変化する(図3)。同様の相互変換が、K-Hf1およびK-Hf2間でも見られた。このような単核および二核のKeggin型錯体間の変換は溶液中の³¹P NMR測定により確認された⁵⁾。

2. 単核/二核のM (M = Zr^{IV}, Hf^{IV})/Dawson型 α_2 -一欠損種系サンドイッチ型ポリ酸塩

Dawson型ポリ酸塩の末端キャップ部分(B-site: 三つの八面体の稜共有部分)の八面体一つが欠損した α_2 -一欠損種[α_2 -P₂W₁₇O₆₁]¹⁰⁻とMCl₂O·8H₂O (M = Zr^{IV}, Hf^{IV})を1:1モル比、水溶液中、約100℃で反応させると、単核のMカチオン種がDawson型 α_2 -一欠損種2つでサンドイッチされたポリ酸塩[M(α_2 -P₂W₁₇O₆₁)]¹⁶⁻ (M = Zr^{IV} (D-Zr1), Hf^{IV} (D-Hf1)) (図4)が得られる³⁾。このポリ酸塩の構造は、Keggin型単核サンドイッチ錯体K-Zr1, K-Hf1と非常によく似

ており、Dawson 型 α_2 - 一欠損種 2 つがそれぞれ欠損部位の酸素 4 つで M に 8 配位 square antiprism 型で配位している。ポリ酸アニオンはキラル配置 (C_2 対称) をとるが、この合成法ではカリウム塩のラセミ体 (鏡像体ペア) の結晶として得られている³⁾。

Keggin 型の単核錯体 **K-Zr1**, **K-Hf1** の Me_2NH_2 塩が自然分晶することは確認されているが、Dawson 型単核錯体 **D-Zr1**, **D-Hf1** ではまだ確認されていない。

また、Dawson 型ポリ酸塩 α_2 - 一欠損種 [α_2 - $P_2W_{17}O_{61}$]¹⁰⁻ と $MCl_2O \cdot 8H_2O$ ($M = Zr^{IV}, Hf^{IV}$) を 1:1 モル比、塩酸酸性水溶液中、約 100 °C で反応させると、Keggin 型の場合と同様に、二核の M クラスタカチオン [$\{M(\mu-OH)(H_2O)\}_2\}^{6+}$] が Dawson 型 α_2 - 一欠損種 2 つでサンドイッチされたポリ酸塩 [$\{\alpha_2$ - $P_2W_{17}O_{61}M(\mu-OH)(H_2O)\}_2\}^{14-}$ ($M = Zr^{IV}$ (**D-Zr2**), Hf^{IV} (**D-Hf2**)) (図 5) が生成する。これらは Me_2NH_2 塩の結晶として得られた⁶⁾。

このポリ酸塩中の M は、Dawson 型 α_2 - 一欠損部位の 4 つの酸素原子、M-(OH)-M 結合の μ -OH 基 2 つ、水分子 1 つによる 7 配位構造をとっており、中心の M クラスタカチオン [$\{M(\mu-OH)(H_2O)\}_2\}^{6+}$] の構造は Keggin 型二核錯体 (**K-Zr2**, **K-Hf2**) とほぼ同じである。このように Keggin 型一欠損種と Dawson 型 α_2 - 一欠損種の欠損部位の反応性はよく似ている。

また、Keggin 型と同様に、Dawson 型の単核錯体 **D-Zr1** と二核錯体 **D-Zr2** 間でも、水溶液中で条件により相互変換させることができる⁷⁾。水溶液中

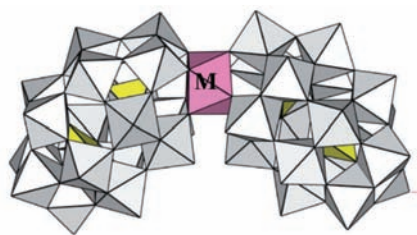


図 4. **D-Zr1**, **D-Hf1** の多面体モデル.

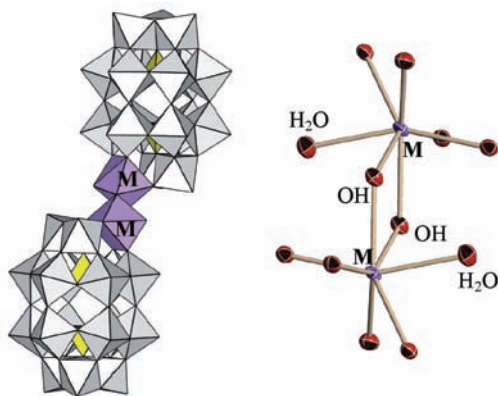


図 5. **D-Zr2**, **D-Hf2** の多面体モデル (左) と M 二核クラスタカチオン部分の拡大図 (右).

で単核錯体 **D-Zr1** に 1 当量の $ZrCl_2O \cdot 8H_2O$ を反応させると、二核錯体 **D-Zr2** が生成し、逆に二核錯体 **D-Zr2** に 2 当量の Dawson 型 α_2 - 一欠損種を反応させると単核錯体 **D-Zr1** が生成する。単核および二核の Hf 錯体間でも同様の相互変換が見られた。

3. 三核の M ($M = Zr^{IV}, Hf^{IV}$) /Keggin 型 A-site 三欠損種系サンドイッチ型ポリ酸塩

Keggin 型の三つの頂点共有八面体 (A-site) を欠いた三欠損種を前駆体にして、M (Zr^{IV}, Hf^{IV}) を反応させると、三核クラスタカチオン [$M_3(\mu-OH)_3\}^{9+}$] が Keggin 型三欠損種 2 つでサンドイッチされた錯体が得られる。

実際には、ヘテロ原子 P の Keggin 型 A-site 三欠損種 [$A-PW_9O_{34}$]⁹⁻ と $M(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($M = Zr^{IV}, Hf^{IV}$) を 1:3 モル比、水溶液中、80 °C、pH 1~2 の酸性条件で反応させると、2 種類のサンドイッチ型ポリ酸塩の混合物が得られる⁸⁾。すなわち、A- α -Keggin 型三欠損種 2 つによる α, α -型三核サンドイッチ型ポリ酸塩 [$M_3(\mu-OH)_3(A-\alpha-PW_9O_{34})_2\}^{9-}$] ($M = Zr^{IV}$ (**K-Zr3**), Hf^{IV} (**K-Hf3**)) (図 6 左) と α, β -型三核サンドイッチ型ポリ酸塩 [$M_3(\mu-OH)_3(A-\alpha-PW_9O_{34})(A-\beta-PW_9O_{34})\}^{9-}$] (図 6 右) の 7:3 混合物である。この存在比は Et_2NH_2 塩の単結晶 X 線構造解析と D_2O 中の ³¹P NMR から確認された。

さらに、この混合物を pH 1.0 の塩酸酸性水溶液中で加熱還流して、溶液を濃縮することで、 α, α -型だけを単離することができた⁸⁾。クラスタカチオン [$M_3(\mu-OH)_3\}^{9+}$] 中の M は 6 配位三角柱型であり、三

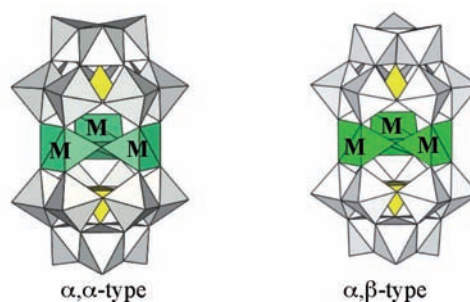


図 6. **K-Zr3**, **K-Hf3** の α, α -型(左)と α, β -型(右)の多面体モデル.

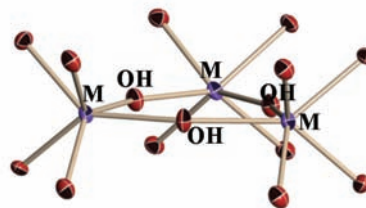


図 7. **K-Zr3**, **K-Hf3** の M 三核クラスタカチオン部分の拡大図.

つの三角柱が μ -OH 基で架橋された配位不飽和度が高い構造になっている (図 7)。

類似化合物として、ヘテロ原子 Si の β -Keggin 型 A-site 三欠損種 $[A-\beta-SiW_9O_{34}]^{10-}$ による Zr^{IV} 三核クラスターカチオンのサンドイッチ型ポリ酸塩 $[Zr_3(\mu-OH)_3(A-\beta-SiW_9O_{34})_2]^{11+}$ が 20 年前に米国の Finke らにより構造解析されている⁹⁾。

4. 四核の Hf^{IV} /Dawson 型二欠損種系サンドイッチ型ポリ酸塩

Dawson 型ポリ酸塩のキャップ部分 (B-site) の三欠損種 $[B-P_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ と $HfCl_4$ または $Hf(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ をモル比 1:2、酸性水溶液中、90 °C で反応させると、四核クラスターカチオン $[Hf_4(\mu_3-O)_2(\mu-OH)_2(H_2O)_4]^{10+}$ が Dawson 型二欠損種 $[P_2W_{16}O_{59}]^{12-}$ 2 つでサンドイッチされたポリ酸塩 $[Hf_4(\mu_3-O)_2(\mu-OH)_2(H_2O)_4(P_2W_{16}O_{59})_2]^{14+}$ (**D-Hf4**) (図 8) が生成する。これを Na 塩および Me_2NH_2 塩として単離した¹⁰⁾。

このポリ酸アニオン中の Hf^{IV} はすべて 7 配位であるが、水分子 2 つが配位した $Hf^{IV} 2$ つと水分子の配位なしの $Hf^{IV} 2$ つの非等価な Hf^{IV} が存在しており、ポリ酸アニオンは C_2 対称であった。この構造は Pope らが報告した Zr^{IV} 類縁体と同一の構造であった¹⁰⁾。

おわりに

ジルコニウム (IV)/ハフニウム (IV) 含有ポリ酸塩は、(1) ジルコニウム (IV)/ハフニウム (IV) のクラスターカチオンが二つのポリ酸塩欠損種でサンドイッチされた構造が特徴的であり、チタン (IV) 置換ポリ酸塩とは全く異なっていた。(2) ポリ酸塩中のジルコニウム (IV)/ハフニウム (IV) 中心は 6, 7, 8 配位などを取り、6 配位しかとらないチタン (IV) とは全く異なっていた。(3) ジルコニウム (IV) とハフニウム (IV) は非常によく似ており、それらのポリ酸塩の合成法、分子構造、溶液中の性質も非常によく似ていた。今後、

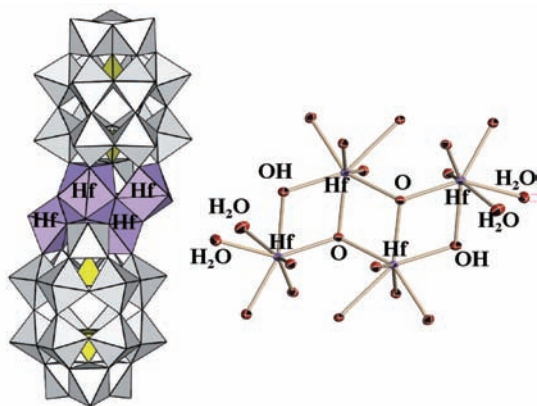


図 8. **D-Hf4** の多面体モデル (左) と M 二核クラスターカチオン部分の拡大図 (右)。

これらのポリ酸塩を用いて酸化触媒作用、ルイス酸触媒作用などの研究を行う予定である。

謝辞

本研究は平成 18 年度～20 年度科学研究費補助金 (基盤 (C): 18550062)、平成 19 年度～21 年度神奈川県ハイテクリサーチセンターおよび平成 21 年度神奈川県総合理学研究所共同研究の研究助成を受けた。

文献

- Hill CL, Ed. (1998) Polyoxometalates. *Chem. Rev.* **98**: 1-390.
- Boglio C, Micoine K, Rémy P, Hasenknopf B, Thorimbert S, Lacôte E, Malacria M, Afonso C and Tabet J-C (2007) Increased Lewis acidity in hafnium-substituted polyoxotungstates. *Chem. Eur. J.* **13**: 5426-5432.
- Kato CN, Shinohara A, Hayashi A and Nomiya K (2006) Syntheses and X-ray crystal structures of zirconium(IV) and hafnium(IV) complexes containing monovacant Wells-Dawson and Keggin polyoxotungstates. *Inorg. Chem.* **45**: 8108-8119.
- Hou Y, Fang X and Hill CL (2007) Breaking symmetry: Spontaneous resolution of a polyoxometalate. *Chem. Eur. J.* **13**: 9442-9447.
- Nomiya K, Saku Y, Yamada S, Takahashi W, Sekiya H, Shinohara A, Ishimaru M and Sakai Y (2009) Synthesis and structure of dinuclear hafnium(IV) and zirconium(IV) complexes sandwiched between 2 mono-lacunary α -Keggin polyoxometalates. *Dalton Trans.* **2009**: 5504-5511.
- 佐久 惟, 与座健治, 野宮健司 (2008) ジルコニウム (IV)/ハフニウム (IV) 含有 Dawson 型ポリオキソメタレート 2:2 型錯体の合成と分子構造. *日本化学会第 88 春季年会*. p.4PA-012.
- 佐久 惟, 野宮健司 (2008) ジルコニウム (IV) 含有 Dawson 型ポリ酸塩 1:2 型および 2:2 型錯体の反応性. *第 58 回錯体化学討論会*. p.2PC-004.
- Saku Y, Sakai Y, Shinohara A, Hayashi K, Yoshida S, Kato CN, Yoza K and Nomiya K (2009) Sandwich-type Hf^{IV} and Zr^{IV} complexes composed of tri-lacunary Keggin polyoxometalates: structure of $[M_3(\mu-OH)_3(A-\alpha-PW_9O_{34})_2]^{9-}$ (M = Hf and Zr). *Dalton Trans.* **2009**: 805-813.
- Finke RG, Rapko B and Weakley TGR (1989) Polyoxoanions derived from $A-\beta-SiW_9O_{34}^{10-}$: synthesis and crystallographic and ^{183}W NMR characterization of $Si_2W_{18}Zr_3O_{71}H_3^{11-}$, including its organic solvent soluble Bu_4N^+ salt. *Inorg. Chem.* **28**: 1573-1579.
- Saku Y, Sakai Y and Nomiya K (2009) Tetra-hafnium(IV) cluster cation sandwiched between 2 di-lacunary Dawson polyoxotungstate anions: synthesis and structure of $[Hf_4(\mu_3-O)_2(\mu-OH)_2(H_2O)_4(P_2W_{16}O_{59})_2]^{14+}$. *Inorg. Chem. Commun.* **12**: 650-652.
- Gaunt AJ, May I, Collison D, Holman KT and Pope MT (2003) Polyoxometal cations within polyoxometalate anions. Seven-coordinate uranium and zirconium heteroatom groups in $[(UO_2)_{12}(\mu_3-O)_4(\mu_2-H_2O)_{12}(P_2W_{15}O_{56})_4]^{32+}$ and $[Zr_4(\mu_3-O)_2(\mu_2-OH)_2(H_2O)_4(P_2W_{16}O_{59})_2]^{14+}$. *J. Mol. Struct.* **656**: 101-106.

■ 総 説 (野宮健司研究室) ■

二種類のテトラポッド型チタン(IV)三置換 Dawson 型 ポリ酸塩四量体の合成と性質

坂井善隆¹ 野宮健司^{1,2}

Syntheses and Properties of Two Types of Tetrapod-Shaped Tetramers
Composed of Trititanium(IV)-Substituted Dawson Polyoxometalates

Yoshitaka Sakai¹ and Kenji Nomiya^{1,2}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: nomiya@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Two types of tetrapod-shaped tetramers composed of trititanium(IV)-substituted Dawson polyoxometalates (POMs) have been synthesized, i.e., $[\{P_2W_{15}Ti_3O_{59}(OH)_{3f}4\{\mu_3-Ti(H_2O)_3X\}^{21-}$ ($X = Cl, Br, I, NO_3$) and $[\{P_2W_{15}Ti_3O_{57.5}(OH)_{3f}4Cl\}^{25-}$. The former was composed of one encapsulated X^- ion and four Dawson units linked through four bridging $\mu_3-Ti(H_2O)_3$ groups, while the latter was also composed of one encapsulated Cl^- ion and four Dawson units without the bridging groups. As for the latter tetramer, a new compound containing ammonium cation encapsulated in the central cavity has also been synthesized by a reaction with NH_4Cl and the separately prepared, tri-peroxotitanium(IV)-substituted Dawson POM monomer. Herein, their syntheses, molecular structures and properties are described.

Keywords: polyoxometalate, tri-titanium(IV)-substitution, tetrapod-shaped tetrameric structure, Dawson-type, encapsulating ion

はじめに

分子性の金属酸化物クラスターであるポリ酸塩 (polyoxometalate) は触媒、医療、材料科学といった広い分野で研究がなされている¹⁾。ポリ酸塩はタングステン(VI)やモリブデン(VI)などで構成されており、骨格を構成する金属の位置選択的な欠損種を合成の前駆体に用いることが出来る。欠損型のポリ酸塩の欠損部位は高い表面塩基性度を有しているため、カチオン性の異種金属を欠損した部位に組み込むことができる。チタン(IV)のイオン半径(0.75 Å)はタングステン(VI)のイオン半径(0.74 Å)とほぼ等しいため、チタン(IV)置換型のポリ酸塩が合成できる。複数のチタン(IV)で位置選択的に置換されたポリ酸塩はTiO₂やSrTiO₃と同様のフラグメントを骨格内に有するため、これらの化合物のモデル錯体として触媒作用や性質に興味を持たれている。また、このようなチタン(IV)置換ポリ酸塩は分子間のTi-O-Ti結合を形成しやすく、二~四量体のオリゴマーとして得られる。例えば、Keggin型タングストポリ酸塩の3つの頂点共有八面体(A-site)をチタン(IV)3つで置換した化合物

$[(\alpha-1,2,3-PW_9Ti_3O_{37})_2O_3]^{12-}$ は2つのKegginユニットが3本のTi-O-Ti結合で連結した二量体である²⁾。また、Dawson型タングストポリ酸塩の末端の3つの稜共有八面体部位(B-site)をチタン(IV)1つで置換した化合物 $[(\alpha_2-P_2W_{17}TiO_{61})_2(\mu-O)]^{14-}$ も2つのDawsonユニットが1本のTi-O-Ti結合で縮合した二量体である³⁾。このようなポリ酸塩オリゴマーはナノサイズの無機巨大分子として、その性質に大変興味もたれている。当研究室ではこれまでに、Dawson型タングストポリ酸塩の三欠損種から得られるチタン(IV)三置換体が反応条件に応じて二種類のテトラポッド型四量体を形成することを明らかにしてきた。本稿では、このテトラポッド型四量体の構造、性質に関する「テトラポッド型四量体の化学」を紹介する。

1. 二種類のテトラポッド型チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩四量体 (架橋なしと架橋あり)

Dawson型ポリ酸塩 $[\alpha-P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ の稜共有八

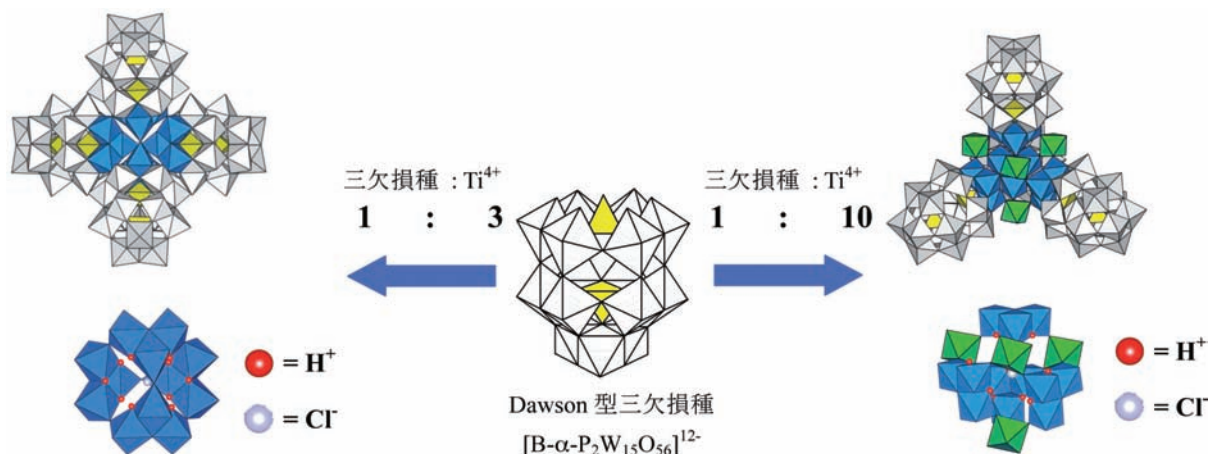


図1. 架橋なし四量体（左）と架橋あり四量体（右）の多面体モデルと TiO_6 八面体で構成される中心構造の拡大図。架橋あり四量体では4つの $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_3$ 基（緑の八面体）により架橋されている。架橋なし四量体と架橋あり四量体は Dawson 型三欠損種と Ti^{4+} の反応モル比によって作り分けできる。

面体 (B-site) の三欠損種 $[\text{B-}\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ と $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ をモル比 1 : 3、塩酸酸性水溶液中で反応させると、3個の TiO_6 八面体が稜共有したチタン (IV) 三置換体 “ $[\alpha\text{-}1,2,3\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{62}]^{12-}$ ” が形成されるが、速やかな自己縮合で Ti-O-Ti 結合を形成し、テトラポッド型の四量体になる。このポリ酸イオンは4つの “ $[\alpha\text{-}1,2,3\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{62}]^{12-}$ ” ユニットの Ti_3 サイトが仮想的な八面体空間の4つの三角面を交互に占有するように直接縮合した T_d 対称の分子 $[\{\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{57.5}(\text{OH})_3\}_4\text{Cl}]^{25-}$ (架橋なし四量体)⁴⁾ であり、中心の八面体空間に Cl^- イオンがカプセル化されている (図1)。また、Dawson ユニット内の Ti-O-Ti 結合を形成する稜共有酸素には H^+ が付加している (つまり $\text{Ti}(\text{OH})\text{-Ti}$ 結合になっている)。このポリ酸イオンは分子中に金属イオン 72 個 ($\text{W}_{60}\text{Ti}_{12}$) を含み、分子量 ca. 15700、直径 ca. 31.2 Å の球に内接する巨大分子である。このポリ酸塩では Cl^- イオンをカプセル化しているが、 Cl^- イオンフリーのものも報告されている⁵⁾。

一方、Dawson 型ポリ酸塩三欠損種 $[\text{B-}\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ に対して過剰の TiCl_4 (約 10 当量) を反応させると、4つの “ $[\alpha\text{-}1,2,3\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{62}]^{12-}$ ” ユニットの4つの $\mu_3\text{-Ti}(\text{H}_2\text{O})_3$ 基で架橋された新しいテトラポッド型四量体 $[\{\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{59}(\text{OH})_3\}_4\{\mu_3\text{-Ti}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4\text{Cl}]^{21-}$ (架橋あり四量体) の塩が得られる (図1)⁶⁾。このポリ酸イオンでも中心の四面体空間に Cl^- イオンがカプセル化されており、Dawson ユニット内の Ti-O-Ti 結合を形成する稜共有酸素には H^+ が付加していた。このポリ酸イオンは架橋なし四量体より若干大きく、分子中に金属イオン 76 個 ($\text{W}_{60}\text{Ti}_{16}$) を含み、分子量 ca. 16000、直径 ca. 32 Å の球に内接する大きさをもっている。

架橋あり四量体では TiCl_4 の代わりに、水溶液中

で $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ と BaX_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3$) の反応から誘導した “ TiX_4 ” を Dawson 型三欠損種と反応させることで、同一の架橋あり四量体構造をもち、カプセル化アニオン種が $\text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-$ の化合物も合成できる⁷⁾。このことから、架橋あり四量体の中心空間を形成している部位がカチオン性を有しているので、アニオンがカプセル化されることが明らかになった。架橋なし四量体と架橋あり四量体の形成は前駆体の Dawson 型三欠損種と Ti^{4+} の反応モル比に強く依存している。塩酸酸性下、室温での反応という条件下では、Dawson 型三欠損種と Ti^{4+} のモル比が 1 : 3 で架橋なし四量体が生成し、 Ti^{4+} を増やしていくと架橋なし四量体の他に架橋あり四量体が生成しはじめ、1 : 10 で架橋あり四量体のみが生成することが反応溶液の ^{31}P NMR 測定により確認された。

2. 二つのチタン (IV) 三置換 Dawson 型ポリ酸塩四量体のグリセリン存在下、硫酸酸性水溶液中での光酸化触媒作用

二種類のポリ酸塩四量体の光酸化触媒作用についても研究が行われた⁸⁾。架橋なし四量体または架橋あり四量体とグリセリンを含む硫酸水溶液に光照射 ($\lambda > 276 \text{ nm}$) すると、触媒的に水素が発生した。光触媒効率は架橋あり四量体より架橋なし四量体の方が高かった。これは二つのポリ酸塩の酸化還元特性が異なるためであると考えられている。光照射を行わない場合や、ポリ酸塩またはグリセリンが存在しない場合には水素が発生しないことから、ポリ酸塩は光触媒として作用しており、グリセリンは光で励起されたポリ酸塩への電子供与剤として消費されることが明らかになった。しかし、量子収率が低いいため、光酸化触媒として利用していくには改良が必要である。

3. 二種類のテトラポッド型四量体と過酸化水素の反応性: ペルオキシ種配位単量体の生成

二種類のチタン (IV) 三置換 Dawson 型タングストポリ酸塩四量体と過酸化水素 (H_2O_2) の反応性は大きく異なっている。架橋あり四量体の水溶液 (無色) に過剰の過酸化水素を加えると赤色透明溶液に変化する。この溶液に過剰の NaCl を加えると、3つのペルオキシ基がチタン (IV) 原子にそれぞれサイドオン配位したチタン (IV) 三置換 Dawson 型ポリ酸塩の単量体 $[\text{P}_2\text{W}_{15}(\text{TiO}_2)_3\text{O}_{56}(\text{OH})_3]^{9-}$ が得られ、構造解析された (図 2)⁹⁾。ペルオキシ基配位チタン (IV) 置換 Dawson 型ポリ酸塩の構造解析の例としては、世界で初めてである。一方、架橋なし四量体と過剰の過酸化水素の反応からは、このようなペルオキシ基配位チタン (IV) 三置換ポリ酸塩単量体を得ることはできない。

このペルオキシ基配位チタン (IV) 三置換ポリ酸塩単量体に配位したペルオキシ基は熱や還元剤で容易に分解する。そのような化学種は新しいチタン (IV) 置換ポリ酸塩ナノ構造体や無機巨大分子設計のビルディングブロックとしての利用が期待できる。実際、チタン (IV) 三置換 Dawson 型ポリ酸塩ペルオキシ種の単量体 $[\text{P}_2\text{W}_{15}(\text{TiO}_2)_3\text{O}_{56}(\text{OH})_3]^{9-}$ のペルオキシ基を水溶液中で熱や NaHSO_3 で分解すると架橋なし四量体 $[\{\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{57.5}(\text{OH})_3\}_4]^{24-}$ が再生する。また、塩酸酸性下、 Ti^{4+} イオン存在下の水溶液中でペルオキシ基を分解すると、架橋あり四量体 $[\{\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{59}(\text{OH})_3\}_4\{\mu_3\text{-Ti}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4\text{Cl}]^{21-}$ が再生することを ^{31}P NMR で確認した (図 2)。

4. アンモニウムカチオンをカプセル化した架橋なし四量体: カプセル化イオンの交換

二種類のチタン (IV) 三置換 Dawson 型ポリ酸塩四量体の中心空間にカプセル化されたイオン種はすべてアニオンであった。しかし、ペルオキシ基配位チタン (IV) 三置換ポリ酸塩単量体を固体状態で加熱処理してペルオキシ基を分解した後、水溶液中で NH_4Cl と反応させると、 Cl^- イオンはカプセル化されず NH_4^+ がカプセル化された架橋なし四量体 $[(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{60.5})_4(\text{NH}_4)]^{35-}$ の $(\text{NH}_4)_{27}\text{Na}_8$ 塩が結晶として得られた¹⁰⁾。単結晶 X 線構造解析から、この架橋なし四量体は、 Cl^- イオンのかわりに NH_4^+ イオンをカプセル化していることと、Dawson ユニット内の $\text{Ti}\cdot\text{O}\cdot\text{Ti}$ 結合を形成する稜共有酸素に H^+ が付加していないこと以外、 Cl^- イオンをカプセル化した架橋なし四量体と同じ構造であった。カプセル化された NH_4^+ イオンの存在は $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ をもちいて合成したサンプルの ^{15}N NMR 測定によっても確認された。また、 Cl^- イオンがカプセル化されていないことは全元素分析の結果からも支持されている。

架橋なし四量体にカプセル化されるイオン種が Cl^- (アニオン) か NH_4^+ (カチオン) かを決定する重要なファクターは $\text{Ti}\cdot\text{O}\cdot\text{Ti}$ 結合を形成する稜共有酸素への H^+ の付加のありなしである。 Cl^- イオンをカプセル化した架橋なし四量体では、この稜共有酸素に H^+ が計 12 個付加しているため、 TiO_6 八面体 12 個で形成される中心空間はカチオン性の高い状態になり、 Cl^- (アニオン) がカプセル化される。一方、この H^+ を中和すると逆にアニオン性が高い状態になるため、 NH_4^+ (カチオン) が中心空間に取り込まれると考えられる。

実際に、水溶液中で Cl^- イオンをカプセル化した架橋なし四量体 $[\{\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{57.5}(\text{OH})_3\}_4\text{Cl}]^{25-}$

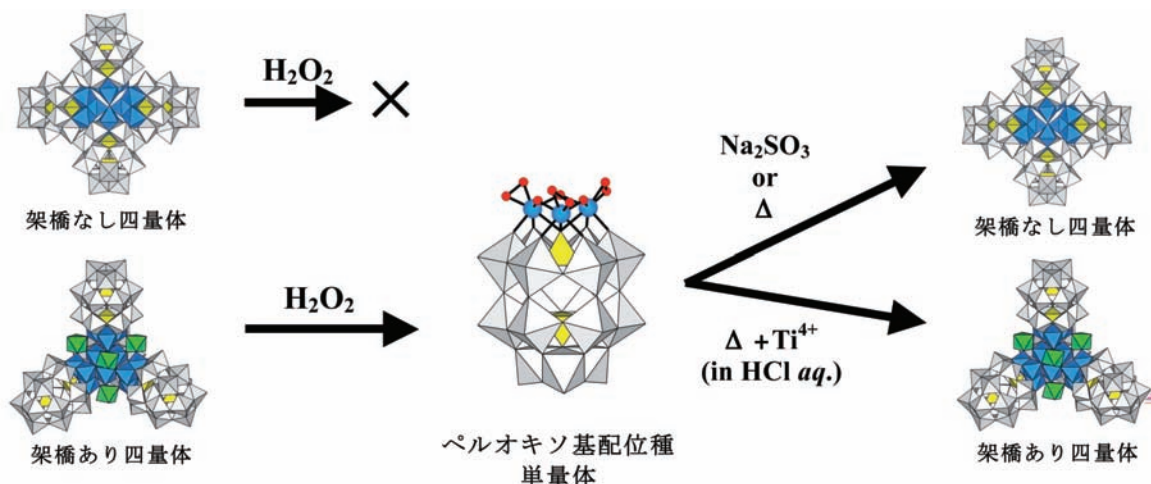


図 2. 架橋あり四量体と H_2O_2 aq. の反応から得られるペルオキシ基配位チタン (IV) 三置換ポリ酸塩単量体 (中央). このペルオキシ基配位種単量体から条件に応じて二つの四量体を再生できる。

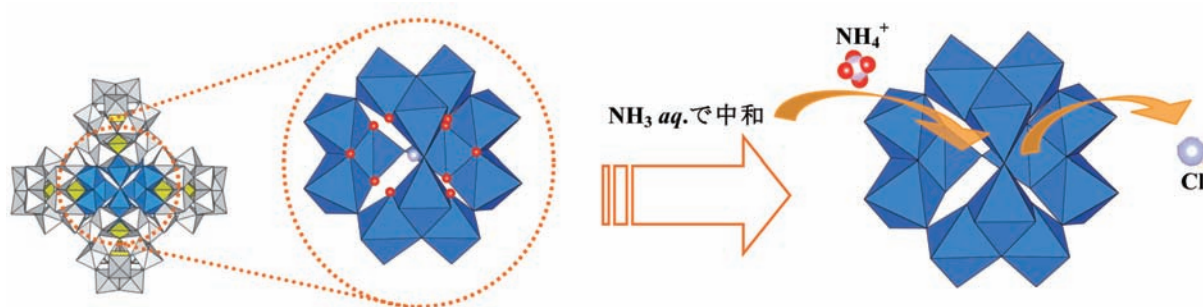


図 3. Cl⁻ をカプセル化した架橋なし四量体のカプセル化イオンの交換. Ti-(OH)-Ti 結合の H⁺ を NH₃ aq. で中和すると中心空間のアニオン性が高まり、カプセル化されていた Cl⁻ アニオンが抜け、NH₄⁺ カチオンがカプセル化される。

の 12 個の H⁺ を NH₃ aq. で中和すると、容易に NH₄⁺ がカプセル化された架橋なし四量体 [(P₂W₁₅Ti₃O_{60.5})₄(NH₄)]³⁵⁻ に変化する (図 3)。この溶液に NH₄Cl を加えて得られる NH₄ 塩では元素分析からカプセル化されていた Cl⁻ イオンが除かれていることがわかる。また、NH₄⁺ がカプセル化された架橋なし四量体を塩酸酸性水溶液に溶解すると Cl⁻ イオンをカプセル化した架橋なし四量体になることが ³¹P NMR 測定から確認されている。これらの結果から、架橋なし四量体は溶液の酸性度に強く依存して、基本構造を変えずにカプセル化イオンを交換できることが明らかになった¹⁰⁾。

おわりに

二種類のテトラポッド型四量体 (架橋なし、架橋あり) はナノサイズの巨大分子であり、その合成、構造、性質は“四量体の化学”として非常に興味深い。特に架橋なし四量体では、条件によりカプセル化されるイオン種の交換が可能であり、生体内のイオンチャンネルの無機モデルとも言える。今後、この交換可能なイオンの種類について詳細な研究を行う予定である。

謝辞

本研究は平成 14 年度～18 年度および 19 年度～21 年度神奈川大学ハイテクリサーチセンター、平成 18 年度～20 年度科学研究費補助金 (基盤 (C): 18550062) の研究援助を受けた。

文献

- Hill CL, Ed. (1998) Polyoxometalates. *Chem. Rev.* **98**: 1-390.
- Nomiya K, Takahashi M, Ohsawa K and Widegren JA (2001) Synthesis and characterization of trititanium(IV) 1,2,3-substituted α -Keggin polyoxotungstates with heteroatoms P and Si. crystal structure of dimeric, Ti-O-Ti bridged anhydride form of K₁₀H₂[α , α -P₂W₁₈Ti₆O₇₇] \cdot 17H₂O and confirmation of dimeric forms in aqueous solution by ultracentrifugation mo-

lecular weight measurements. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**: 2872-2878.

- Yoshida S, Murakami H, Sakai Y and Nomiya K (2008) Syntheses, molecular structures and pH-dependent monomer-dimer equilibrium of Dawson α -mono-titanium(IV)-substituted polyoxometalates. *Dalton Trans.* **2008**: 4630-4638.
- Sakai Y, Yoza K, Kato CN and Nomiya K (2003) A first example of polyoxotungstate-based giant molecule. Synthesis and molecular structure of a tetrapod-shaped Ti-O-Ti bridged anhydride form of Dawson tri-titanium(IV)-substituted polyoxotungstate. *Dalton Trans.* **2003**: 3581-3586.
- Kortz U, Hamzeh SS and Nasser NA (2003) Supramolecular structures of titanium(IV)-substituted wells-Dawson polyoxotungstates. *Chem. Eur. J.* **9**: 2945-2952.
- Sakai Y, Yoza K, Kato CN and Nomiya K (2003) Tetrameric, trititanium(IV)-substituted polyoxotungstates with an α -Dawson substructure as soluble metal-oxide analogues: molecular structure of the giant “tetrapod” [(α -1,2,3-P₂W₁₅Ti₃O₆₂)₄{ μ_3 -Ti(OH)₃Cl}]⁴⁵⁻. *Chem. Eur. J.* **9**: 4077-4083.
- Sakai Y, Yoshida S, Hasegawa T, Murakami H and Nomiya K (2007) Tetrameric, tri-titanium(IV)-substituted polyoxometalates with an α -Dawson substructure as soluble metal oxide analogues. synthesis and molecular structure of three giant “tetrapods” encapsulating different anions (Br⁻, I⁻, and NO₃⁻). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80**: 1965-1974.
- Hori H, Koike K, Sakai Y, Murakami H, Hayashi K and Nomiya K (2005) New application of glycerin from a photochemical approach: dihydrogen formation from aqueous glycerin by use of giant polyoxometalate photocatalysts. *Energy & Fuels.* **19**: 2209-2213.
- Sakai Y, Kitakoga Y, Hayashi K, Yoza K and Nomiya K (2004) Isolation and molecular structure of a monomeric, tris[peroxotitanium(IV)]-substituted α -Dawson polyoxometalate derived from the tetrameric anhydride form composed of four tris[titanium(IV)]-Substituted α -Dawson substructures and four bridging titanium(IV) octahedral groups. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**: 4646-4652.
- 野宮健司, 太田秀司, 坂井善隆, 新豊幸広, 吉田祥子 (2009) アンモニウムイオンが中心空間にカプセル化されたテトラポッド型チタン (IV) 三置換 Dawson 型ポリ酸塩の合成とカプセル化イオンの交換. *日本化学会第 89 春季年会*. p.2PA-105.

■ 総 説 (杉谷嘉則研究室) ■

高周波分光法の開発と水の状態分析への応用

杉谷嘉則^{1,2} 武井尊也¹

Development of High Frequency Spectroscopy and its Application to State Analysis of Water

Yoshinori Sugitani^{1,2} and Takaya Takei¹

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa, 259-1205, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: sugitani@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: The applications of high frequency spectroscopy (HFS) to analytical chemistry are presented. HFS is a new spectroscopic method developed by our group and has been studied for the last fifteen years. In the present short review, a brief outline of the measuring system is described, followed by presenting our findings on water and/or water solution systems. The behavior of water molecules in a macromolecular system such as PEG is also presented.

Keywords: high frequency, solution structure, dielectric constant, emulsion, PEG

はじめに

分析化学の一つの重要な分野として、分析手法そのものの開発があげられる。一つの分析手法・機器分析手法が開発されると、それによって新しい知見が次々と加えられ、それが次の新しい研究法の発展につながって行く。戦後の磁気共鳴、赤外法、X線分光法、質量分析法等々、みな同様である。

当研究室は長らく光音響法を中心に、電磁波と物質の相互作用の研究を行ってきたが、その過程より高周波と共鳴現象を組み合わせた「高周波分光法」を開発し、その分析化学への応用を目指して研究を重ねてきた。

高周波を分析手段に利用する試みは、戦後広く行われてきたことであり、物理化学の立場からも物性研究の一環として、誘電率測定を中心に詳しい研究が重ねられてきた¹⁾。これら手法を分析化学の分野で利用することも、広く検討されてきた。

ここに述べる高周波分光法は、これら前記の研究と背後でつながりはあるが、共鳴現象と結びつけて対象物質の誘電応答を観測する点で、新しいものである。

1. 高周波分光法の原理

高周波分光測定装置

まず装置の概要について述べる。構成に関し、図1に、測定装置の概略を示した。高周波の発振は、トラッキングジェネレーター (Anritsu, MH680A) で

行う。高周波出力は最大で 1mW 程度であり、0 ~ 2.2GHz の範囲で周波数掃引が可能である。

トラッキングジェネレーターからの出力 $V_i(f)$ は同軸ケーブル ($Z_0=50\Omega$) によって測定電極部に給電される。このとき測定電極部のインピーダンス $ZX(f)$ によって高周波電圧の不整合減衰 (反射、吸収) が起こるので、スペクトルアナライザー (Anritsu, MS2601A) で電圧の周波数依存性 $V(f)$ を観測し、これにより高周波スペクトルを得ることが出来る。図2は測定電極部の構造を模式的に示したものである。10 × 20 × 2mm の2枚の銅板の間に 10 × 10 × 2 mm のアクリル板を挿入し、平行平板電極としている。測定試料は、アクリル板が充填されてい

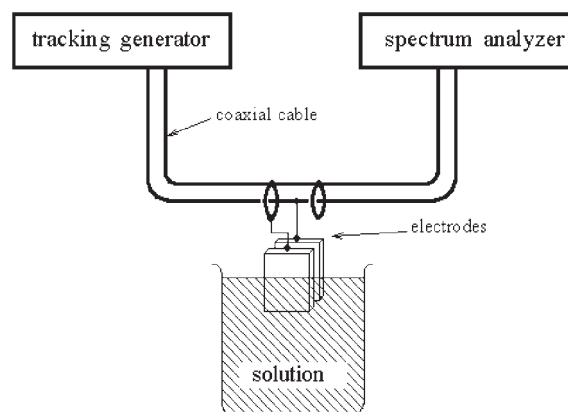


図1. Schematic figure of the experimental system.

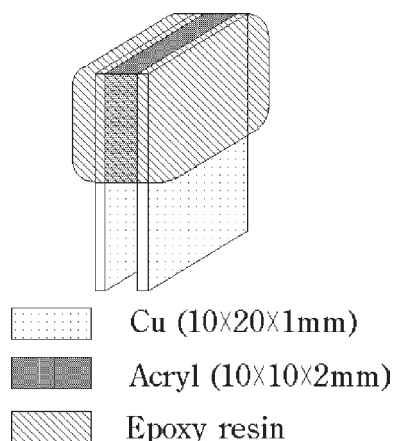


図 2. Sketch of the electrodes used in the present work.

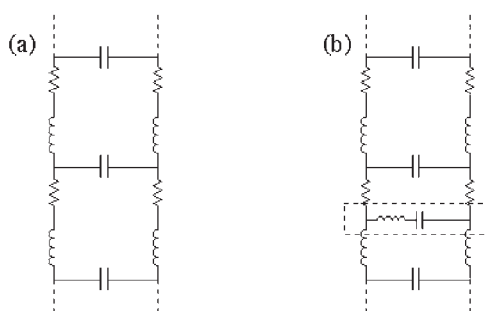


図 4. Equivalent circuit for resonance probe : for just the coaxial cable without the electrode connected (a), and for the case with the electrodes connected and inserted in solution (b). Inductive reactance in the dotted box in (b) denotes the one due to the copper plates of the electrode.

い空間、 $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}$ ($=200\mu\text{l}$) を満たしていれば良いことになるが、実際の測定では 5 ml 程度の試料セルに入れた試料溶液中に、測定電極部を浸漬することにより測定を行う。

高周波分光スペクトルと共振周波数

次に得られる高周波スペクトルと共振周波数について述べる。図 3 に水を試料としたときの高周波スペクトルを示す。横軸は周波数、縦軸は次式で表される減衰量である。

$$I(f) = 20 \log \frac{V(f)}{V_i(f)} \quad (1)$$

式 (1) において、 $V_i(f)$ は Tracking Generator の出力電圧であり、測定試料によらず一定の周波数依存性を示す。 $V(f)$ は電極間が測定試料で満たされたときに示すインピーダンス $ZX(f)$ によって変化する観測電圧である。図 3 に示されるように $I(f)$ はある特定の周波数で極小を示す。この周波数を共振周波数 f_R とする。

同軸ケーブル上に、測定電極を設けた場合の等価回路を図 4 に示す。図 4a は同軸ケーブルの等価回

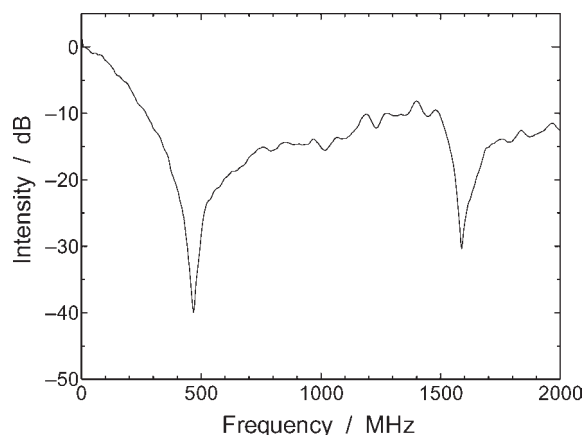


図 3. Resonance spectrum of pure water at 25 °C.

路であり、広い周波数範囲で一定のインピーダンス (50Ω) を示す。この同軸ケーブルに平行平板電極を組み込むことにより、図 4b の点線で囲まれた回路が新たに形成される。この部分は導線および電極として使用した銅板が有する自己インダクタンス L と、電極間容量 C との直列回路となり、特定の周波数で共振する。この LC 直列共振回路の共振周波数 f_R は、

$$f_R = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (2)$$

で与えられる。式 (2) 中の L は測定試料によらず一定であるので、高周波分光測定によって観測される f_R の変化は、主に電極間容量 C の変化によるものである。電極間容量 C は、

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{D} \quad (3)$$

と表すことができる。ここで ϵ_r は測定試料の比誘電率、 ϵ_0 は真空の誘電率、 S は電極面積、 D は電極間距離である。 ϵ_0 , S , D は測定試料によらず一定であるので、 C は近似的に ϵ_r のみの関数と見なすことができる。式 (3) の関係を使って式 (2) を書き換えると、

$$f_R = \frac{A}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (4)$$

の関係式が得られる。ここで A は回路定数であり試料によらず一定値となるため、 f_R は ϵ_r の平方根に反比例することがわかる。

したがって高周波分光測定の高周波数変化を追跡することにより、試料の誘電率変化を鋭敏に検出することが可能となる。

2. 溶液 / 分散系への応用

アルコール水溶液の溶液構造変化の検出

水は我々に最も身近な液体でありながら、その性質

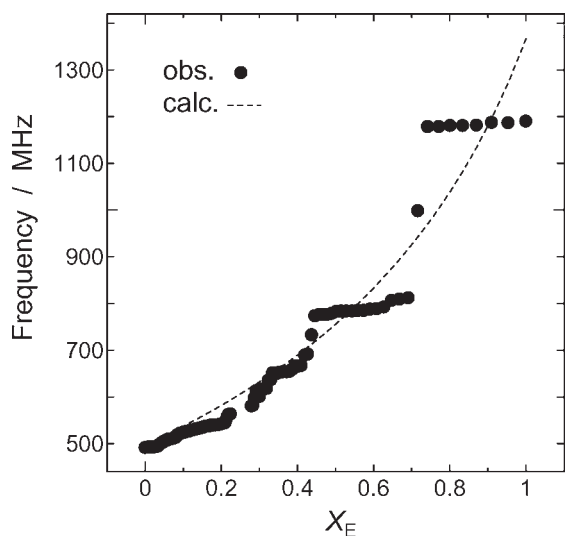


図5. Resonance frequency vs. mole fraction of ethanol for ethanol/water mixtures.

には未解明の部分が多く存在し、加えて水溶液の研究も現在盛んに行われている。中でもアルコール水溶液は、アルコール濃度によって溶液構造が変化することが、質量分析の結果などからも示されている興味深い系である。そこで種々のアルコール水溶液に対して高周波分光測定を行い、得られるスペクトルの共振周波数変化を追跡し、本手法の溶液構造分析への応用性について検討を行った²⁾。

図5にエタノール水溶液の測定結果を示す。図から明らかなように、いくつかのエタノールモル分率(X_E)で、共振周波数がステップ状に急激に変化していることが分かる。共振周波数のステップ状の変化は、 $X_E = 0.08, 0.22, 0.43, 0.73$ 付近で観測されている。これらの濃度のうち $X_E = 0.43$ を除く濃度は、NMRや質量分析そしてTDR法による研究で、エタノール水溶液の物理化学的性質が変化すると指摘されている濃度と良く一致している。これらの結果より、新たに開発した高周波分光法は溶液構造の変化にともなう誘電率変化を鋭敏に検出可能であることが判明した。従来の分析法と比較し装置の構造が単純であり、様々な試料への適用が期待される。

エマルションの安定性評価への応用

エマルションは、水と油のように本来混ざり合うことのない二種類の物質を、一方の連続相に他方の微粒子を分散させたものである。このエマルションは、医療、化粧、そして食品分野などで広く利用されている非常に重要な技術の一つである。しかし熱力学的に不安定であるため、何れ二相に分離してしまう。このため、エマルションの安定性を評価する技術は、品質保証・管理と言った観点から重要な意味を持つ。

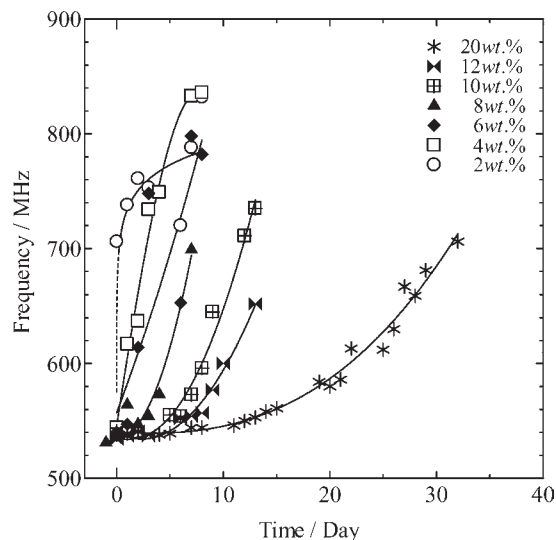


図6. Influence of the amount of emulsifier on the resonance frequency behavior.

エマルションの分離過程では、分散粒子と連続相の比重差によるクリーミング、分散粒子同士の凝集、そして分散粒子同士の合一化などの現象が生じている。そこで種々の条件で調製したエマルションに対する高周波分光測定を行い、エマルションの分離過程における測定値変化を詳細に検討した³⁾。その結果を図6に示す。試料は流動パラフィン5gに、乳化剤2~20wt%(0.1~1g)を添加してよく攪拌したものに、水相44.5gを徐々に添加しながらよく攪拌したものである。いずれの試料も時間経過に伴い、共振周波数が低周波数側から高周波数側へとシフトした。高周波シフトの割合は、乳化剤添加量が増えるに従って緩やかとなった。

ここで観測される共振周波数の高周波数側へのシフトは、比重の軽い油相成分が比重差により試料上部に集中してくるクリーミング減少をとらえたものである。油相の集中により試料上部の誘電率は低下するため、式(4)に従い共振周波数は高周波数側へシフトする。従って高周波数側へのシフトの速さは、エマルションの分離速度と見なすことができ、エマルションの安定性評価が可能であることが判明した。

3. 高分子中の水分子束縛状態分析

PEG-H₂O 混合系における水分子束縛状態分析

親水性高分子であるポリエチレングリコール(PEG)は高い結晶性を持ち、その分子構造の変化は水分子との相互作用に影響を及ぼす。結晶化したPEGは螺旋構造を取ることが知られており、親水性が著しく低下する。

この様にPEGの親水性は、分子の二次構造に大

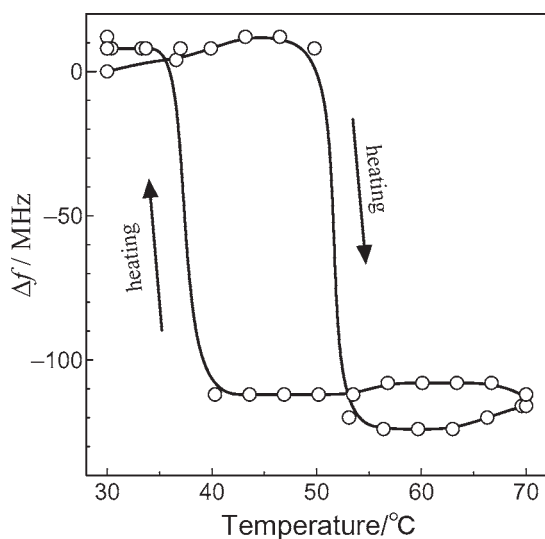


図7. Plots of Δf against the temperature change.

きく依存し、温度等の外的要因で大きく変化する。このため PEG-H₂O 混合系は、高分子鎖の水和状態を検討する上で非常に興味深く、且つ重要な系であるため、様々な研究が行われている。そこで PEG-H₂O 混合系の、高周波分光測定を行った⁴⁾。

分子量 10000 の PEG に、エチレンオキシド (EO) 1 モルあたり H₂O を 1 モル加えた試料の、温度による共振周波数変化を追跡した。図 7 に、その結果を示す。横軸は試料温度、縦軸は測定開始時の初期周波数からの周波数シフト量である。図のように加熱過程では大きく低周波数側へシフトし、冷却過程において再び高周波数側へシフトした。高周波分光法における周波数シフトは、試料の誘電率変化を反映したものであるため、PEG-H₂O 混合系の場合、図 8 のような PEG のランダムコイル-ヘリックス転位による、水の束縛状態変化が主な原因と考えられる。このことから、高周波分光法によって高分子中の水分子束縛状態変化を、鋭敏に検出できることが確認された。

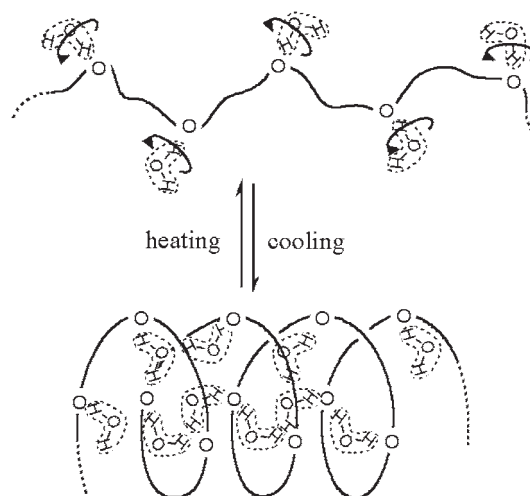


図8. Sketch of boundary state change of water caused by secondary structural change of PEG.

おわりに

高周波分光法の原理および応用的側面を簡単に述べた。ここで述べたように、高周波分光法は、水を含む多くの試料が測定の対象となり得る。水は生命にとって無くてはならないものであり、その状態分析は今後も重要性を増して行くであろう。その中において、本手法によって得られる情報から、新たな知見が得られるものと期待される。

文献

- 1) Nakamura H, Mashimo S and Wada A (1982) Precise and easy method of TDR to obtain dielectric relaxation spectra in GHz region. *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**: 1022-1024.
- 2) Takei T, Amano C, Nishimoto Y and Sugitani Y (1997) Stepwise change in the resonance frequency of water-alcohol mixtures, suggesting a rearrangement of the solution structure. *Anal. Sci.* **13**: 1043-1045.
- 3) Kageshima K, Takei T and Sugitani Y (2003) Monitoring the stability of an emulsion by high-frequency spectroscopy. *Anal. Sci.* **19**: 757-759.
- 4) Takei T, Inoue Y and Sugitani Y (2008) State analysis of bound water in hydrophilic polymer by high frequency spectroscopy. *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* **33**: 1371-1374.

■ 総 説 (西本右子研究室) ■

エコマテリアルとしての機能水 — 分析化学的評価を中心に —

西本右子^{1,2}

Activation of Aqueous Solution Using an Environmentally Conscious Method - Chemical Analysis of Activated Aqueous Solutions -

Yuko Nishimoto^{1,2}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1205, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: y24moto@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: The activation and analytical methods of an aqueous solution using an environmentally conscious method are described and compared with the bactericidal effects. With strong acidic electrolyzed water, the activation species are available chlorines, such as hypochlorous acid, and analytical methods using DPD titration and UV spectroscopy at pH 10-11 are applicable. The most effective pH range and salt concentration were investigated. With magnetic treated aqueous NaCl solutions, the activation species are hydroxyl radicals. With ultrasonic wave-treated alcoholic solutions, water-alcohol-interaction was related to the effects of treatment. In addition, the mechanism of the bactericidal effects was clarified.

Keywords: functional water, environment conscious materials, chemical analysis of water, bactericidal effect, eutectic

はじめに

日本機能水学会は「人為的な処理によって再現性のある有用な機能を獲得した水溶液の中で、処理と機能に関して科学的根拠が明らかにされたもの、及び明らかにされようとしているもの」が機能水であると定義している¹⁾。MRSAをはじめ多くの病原微生物の殺菌に有効であることから「機能水」の名称で使用が広まった強酸性電解水が系統的な機能水研究の先駆けとされる。現在でも強酸性電解水や胃腸症状改善のための飲用アルカリイオン水が代表とされている。強酸性電解水は1996年に手指洗浄用として、1997年には内視鏡洗浄用として薬事法認可を受け、2002年には次亜塩素酸水の名称で食品添加物指定を受けており、低濃度の塩化ナトリウムや塩化カリウムの水溶液を電気分解して得られる。この他に磁気や超音波、紫外線などの処理による水溶液も、この定義に含まれる場合がある。

環境影響を考慮すると、有用な機能に加えて、原材料は有害物質を極力抑え、低エネルギーで調製でき、排水の処理が容易であることが重要となる。エコマテリアルフォーラムでは、「資源から廃棄までの

ライフサイクル全体を通じて、人にやさしく、環境負荷を最小にし、特性・機能を最大にする材料」をエコマテリアルと定義している²⁾。我々は「エコマテリアル」としての機能水に注目して、分析・評価法の確立を目指して研究を進めている。以下に関連の研究を紹介する。

1. 強酸性電解水の分析化学的評価と塩素量の低減

強酸性電解水の分析

強酸性電解水とは水道水に食塩を添加して、隔膜を有する電解槽で電気分解して得られた陽極水をいう。使用が広まった初期の医療分野での報告から物性値や特性が季節や地域によって異なると考えられたため、電解条件を変化させて純水から強酸性電解水を調製し、分析を行った。さらに得られた分析値から、電解操作を経ずに溶液を調製し、機能の確認を行った。その結果、溶存酸素量を除き、電解操作を経ずに試薬から調製した、分析値が同一となる溶液が調製できることがわかり、殺菌効果試験とあわせて、

機能を示す活性種は次亜塩素酸であることが明らかとなった³⁻⁵⁾。季節や地域による効果の差異は主に水道水の水質であると考えられた。

塩素量の低減

次に溶液中の次亜塩素酸の分析法の検討を行った。強酸性電解水中の活性種である次亜塩素酸は遊離型の有効塩素とみなすことができる。上水や工業用水の試験方法に規定はあるものの、濃度域と pH 条件が大きく異なり、酸化物質を多く含むことから、適用は困難であったため、基礎検討を行い、安全面、環境影響を考慮して、pH6.2-6.6 での DPD (ジエチル *p*-フェニレンジアミン) 滴定による方法と NaOH により pH を 10-11 とし 292 nm の吸光度を測定する方法の 2 種の分析法を定めた⁶⁾。

水溶液中で次亜塩素酸は次亜塩素酸イオンと平衡にあり、 pK_a は 7.53 であるので、次亜塩素酸と次亜塩素酸の存在比は pH によってきまる。次亜塩素酸は 235 nm に次亜塩素酸イオンは 292 nm に吸収を有することから、UV スペクトルによって検討が可能である。そこで最も有効な pH 領域と必要最小限の有効塩素量を求めるために、化学分析を伴った殺菌効果試験を行った。pH 2.7-3.5、有効塩素量は 0.3 mM 以上であれば、即効的な殺菌効果がみられるが⁷⁾、共存塩濃度の増加に伴い殺菌効果は低下する⁸⁾ことがわかった。また pH3 以上であれば冷蔵により 50 日以上長期保存も可能である⁹⁾。以上より pH3 付近であれば、有効塩素量は 0.3 mM まで抑制できる。

2. 磁気処理による水溶液の機能化と分析 塩化ナトリウムの低濃水溶液

溶存酸素が存在する水溶液では、磁場の影響を受けて、接触角が小さくなる¹⁰⁾、塩と水の共晶の融解温度が低下する等の変化が観測される¹¹⁾。また *S. mutants*, *S. aureus* では嫌気性条件下では静磁場の影響で成長が阻害されるが、好気性条件下では阻害されないことが報告されている¹²⁾。そこで環境水に近い塩濃度である 10 mM の NaCl 水溶液に対して、中心磁場 80 mT の Nd 磁石による処理を行い、*E. coli* に対する影響を測定した。菌数は 1.2×10^5 から 48 時間後にはほぼ半数の菌数である 6.6×10^4 まで減少した。同様の結果は KCl, MgCl₂, CaCl₂ 溶液でも観測された。磁気処理前の溶液の溶存酸素量はいずれも約 8ppm であった。磁気処理による各溶液の水質の変化を詳細に検討したところ、*E. coli* の減数率はヒドロキシルラジカルの増加量が多いほど大きいことがわかった。磁気処理により生じたヒドロキシルラジカルが *E. coli* に影響を与えた結果と考えられた¹³⁾。

調製の際のエネルギーも小さく、廃水の環境影響もほとんどないと考えられることから、新しい機能水の可能性を示す結果といえる。

3. 超音波処理による水溶液の機能化と分析

エタノール 1-プロパノールの低濃度水溶液

低級アルコールは水と水素結合ネットワークを形成している。低級アルコールと水の相互作用は濃度によって段階的に変化し、高周波誘電特性によって検出できることが報告されている^{14,15)}。エタノールや 1-プロパノール水溶液はハロゲン化アルカリの水溶液と同様に水との共晶を形成する。低濃度の NaCl 水溶液では共晶の融解ピークが溶液構造によって変化することがわかっている¹⁶⁾。そのためアルコール水溶液の溶液構造に変化を与えるとされる超音波加振の影響を検討した。エタノール、1-プロパノール水溶液共にモル分率 0.10 では 80W の超音波加振によって溶液構造変化が観測され、共晶の融解熱量の低下、960 nm および 1150 nm 付近の水素結合に関与しない水による吸光度の増加、¹⁷O NMR の T_2 の低下が観測された。一方モル分率 0.05 ではこれらの変化は観測されなかった。アルコールに直接水和する水分子の数はエタノールでは 15、1-プロパノールでは 17 と報告されているため、充分水和された濃度域では 80W 程度の超音波加振によって水とアルコールの相互作用は影響を受けないが、水和が不十分なアルコール分子が存在する濃度域では水とアルコールとの相互作用を弱めるように働くことが示唆された¹⁷⁾。共晶の融解ピークがアルコールと水の相互作用を反映していることは、2-プロパノール水溶液の低温 XRD-DSC の結果からも示されている¹⁸⁾。

4. 機能水の殺菌メカニズム解明のための分析

電解水の殺菌メカニズムと pH の影響

電解酸性水の活性種は次亜塩素酸であるが、塩素系殺菌剤である二酸化塩素 (ClO₂) では、細胞膜に浸透し、グルコースオキシダーゼの -SH を酸化し -S-S- を生成することで酵素活性を阻害し、バクテリアの死滅をもたらすとされる。反応性の高いアミノ酸である L システイン (L Cys) や動植物界に広く存在する非タンパク細胞外チオールであるグルタチオン (GSH) も ClO₂ によって酸化される¹⁹⁾。次亜塩素酸と GSH との 1 : 1 混合溶液の中性付近の pH での詳細な ¹³C NMR による報告があることから²⁰⁾、次亜塩素酸の殺菌メカニズムが ¹³C NMR で

検討可能かを調べるために微酸性電解水 (pH6 付近) について GSH の化学構造に与える影響について検討した。その結果相互作用による化学シフトの変化が観測されたが、化学構造は維持され、グルタチオンジスルフィドにまでは変化していないことが明らかとなり、殺菌効果試験の結果と考え合わせ、 ^{13}C NMR で検討可能であると考えられた²¹⁾。そこでさらに pH 域を拡大し、*S. aureus*, *E. coli*, *P. aeruginosa* に対する 殺菌効果試験とあわせて GSH, L Cys と次亜塩素酸との相互作用を ^{13}C NMR によって検討した。いずれの菌種でも次亜塩素酸を含まない場合は pH2.5-12 において殺菌効果は観測されないこと、次亜塩素酸を含む倍は殺菌効果が観測されるが、アルカリ側で殺菌効果が弱まり、*S. aureus* では pH11 以上で、*P. aeruginosa* では pH4-5 付近から、*E. coli* では pH12 付近で殺菌効果が低下することがわかった。 ^{13}C NMR による検討から、次亜塩素酸は GSH と L Cys のアミノ基と相互作用すること、その相互作用はアルカリ側で弱まることが明らかとなった²²⁾。これらの結果は酸性電解水が二酸化塩素より穏やか作用で殺菌効果を示すというこれまでの結果を支持する結果であった。さらに次亜塩素酸と L Cys, L メチオニンの濃度比を詳細に検討し、アミノ酸と次亜塩素酸の溶存状態から、S を含むアミノ酸では、次亜塩素酸ははじめにアミノ基と相互作用し、ある境界濃度以上で S 原子との相互作用が生じることがわかってきた²³⁾。

以上の結果は、機能水の殺菌効果の検討が分析化学的見地から行えることを示すものと考えられる。

おわりに

環境影響を考慮した「機能水」の創成とその分析化学的評価について紹介した。強酸性電解水では殺菌効果を示す活性種が次亜塩素酸であることを化学分析から明らかとした上で、物理化学と分析値に基づいた溶液調製から機能を検証した。さらに殺菌効果試験を伴った詳細な検討から、塩素量が低減できる使用条件を pH2.7-3.5, 有効塩素 0.3 mM 以上とした。さらなる塩素量の低減を目指して、10 mM 程度の低濃度の塩の水溶液の磁気処理による殺菌効果を示す機能水の可能性を示した。これらの研究の過程で、機能水の機能の評価法として、活性種はもちろんのこと、水溶液状態の分析が重要であることを明らかとした。特に水との共晶は、水溶液中での水との相互作用を示す指標として有用であることがわかった。発展として、機能水の殺菌メカニズムの解明にもアミノ酸やグルタチオンをモデル物質として用いた基礎実験が有用であり、 ^{13}C NMR 等の分析手法が非常

に有効であることを示した。

資源から廃棄までのライフサイクル全体を通じて、環境負荷を最小に抑制し、特性・機能を最大限に発揮する「エコマテリアル」としての「機能水」の創成の可能性と、分析・評価法として環境影響を最小に抑制することを念頭に置いた研究結果を示した。水の世紀といわれる 21 世紀も 10 年を経た。今後益々関連の研究が発展するものと考えられる。

謝辞

本研究を進めるに当たり、昭和大学藤が丘病院、岩沢篤郎博士には殺菌効果試験をはじめ多大なるご指導ご協力をいただきました。深謝いたします。また引用文献に示した共著者の方々、特にその多くを占める本研究室の卒業研究生、大学院生に感謝いたします。

文献

- 財団法人日本機能水研究振興財団：<http://www.fwf.or.jp/kinousui.html>.
- 鈴木淳史 (2006) エコマテリアルのあり方。山本良一監修。丸善、東京。エコマテリアルハンドブック。pp.16-27.
- 西本右子, 森下裕子, 貝塚美保子 (1996) いわゆる機能水と呼ばれる強酸性電解水の評価。分析化学 45: 701-706.
- 野村浩康, 香田 忍, 米森重明, 下平哲司, 三宅晴久, 西本右子 (1998) 強酸性電解水の物理化学と殺菌作用。手術医学 19: 11-19.
- 岩沢篤郎, 中村良子 (1996) 酸性電解水と擬似的酸性水との殺菌効果の比較検討。感染症学雑誌 70: 915-922.
- 岩沢篤郎, 中村良子, 重山かの, 丹羽友和, 西本右子 (2002) 強酸性電解水の有効塩素測定法。防菌防黴 30: 627-633.
- 岩沢篤郎, 中村良子, 丹羽友和, 西本右子 (2002) 強酸性電解水の殺菌効果に対する pH の影響。防菌防黴 30: 635-643.
- 岩沢篤郎, 中村良子, 井上 啓, 丹羽友和, 西本右子 (2004) 強酸性電解水の殺菌効果に対する pH 及び共存塩濃度の影響。防菌防黴 32: 301-306.
- 西本右子, 井上 啓 (2004) 電解水の安定性に対する pH 及び温度の影響。機能水研究 2: 71-74.
- Otsuka I and Ozeki S (2006) Dose magnetic treatment of water change its properties? J. Phys. Chem. B110: 1509-1512.
- Fujiwara S and Nishimoto Y (1992) Magnetic field effect on freezing of aqueous sodium chloride solution in the presence of oxygen. Anal. Sci. 8: 873-874.
- Khono M, Yamazaki M, Kimura I and Wada M, (2000) Effect of static magnetic fields on bacteria: *Streptococcus mutants*, *Staphylococcus aureus*, and *Escherichia coli*. Pathophysiology 7: 143-148.
- 岩沢篤郎, 高橋法子, 中村良子, 西本右子 (2008) 低濃度塩水溶液に紫外線照射・磁気を処理した後のヒドロキシルラジカル生成と殺菌効果について。防菌防黴 36: 285-291.

- 14) 武井尊也, 杉谷喜則, 天野 力, 西本右子 (1996) アルコール水溶液の誘電特性とマイクロ構造. *分析化学* **45**: 903-908.
- 15) Takei T, Amano C, Nishimoto Y and Sugitani Y (1997) Stepwise change in the resonance frequency of water-alcohol mixtures, suggesting a rearrangement of the solution structure. *Anal. Sci.* **13**: 1043-1045.
- 16) Nishimoto Y (1993) The effect of oxygen content on the melting of the eutectic of physiological salinity solution. *J. Therm. Anal.* **40**: 413-418.
- 17) Nishimoto Y and Kaneki Y (2003) Detection of water-polar solvent interaction using melting of a eutectic. *Thermochimica Acta.* **399**: 139-144.
- 18) Nishimoto Y, Kaneki Y and Kishi A (2004) Simultaneous XRD-DSC measurements of water-2-propanol at sub-zero temperatures. *Anal. Sci.* **20**: 1079-1082.
- 19) Ison A, Odeh N and Margerum W (2006) Kinetic and mechanism of chlorine dioxide and chlorite oxidation of cysteine and glutathione. *Inorg. Chem.* **45**: 8768-8775.
- 20) Harwood TD, Nimmo L, Kettle AJ, Winterbourn CC and Ashby MT (2008) Molecular structure and dynamic properties of a sulfonamide delivative of glutathione that is produced under conditions of oxidative stress by hypochlorous acid. *Chem. Res. Toxicol.* **21**: 1011-1016.
- 21) 岡本公彰, 駒形安子, 奥田舜治, 西本右子, 鴨志田真弓, 中村悌一, 小宮山寛機 (2006) 微酸性電解水の抗微生物効果. *防菌防黴* **34**: 3-10.
- 22) 岩沢篤郎, 原野綾, 穂山由貴, 中村良子, 西本右子 (2009) 次亜塩素酸の殺菌効果に対する pH の影響. *防菌防黴* **37**: 243-252.
- 23) 岩沢篤郎, 安富真央, 中村良子, 西本右子 (2009) 次亜塩素酸の殺菌効果に対するアミノ酸添加の影響. *防菌防黴* (投稿中).

■ 総 説 (加部義夫研究室) ■

フラーレン C₆₀ の骨格合成と変換反応

蜂谷宝人¹ 加部義夫^{1,2}

Syntheses of Fullerene Framework and their Transformation Reaction

Houjin Hachiya¹ and Yoshio Kabe^{1,2}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: kabe@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Recent attempts at the synthesis of the fullerene C₆₀ framework and its transformation reaction are surveyed. In particular, the framework transformation of fullerooids and bisfullerooids followed by singlet oxygen oxygenation can create openings on the surface of fullerene C₆₀ cages resulting in the formation of open-cage fullerenes. Silyl- and germyl-substituted fullerenes developed by our laboratory provide new synthetic tools for open-cage fullerenes.

Keywords: fullerenes C₆₀, framework synthesis, framework transformation, fullerooids, bisfullerooids, silyl- and germyl-substituted fullerenes

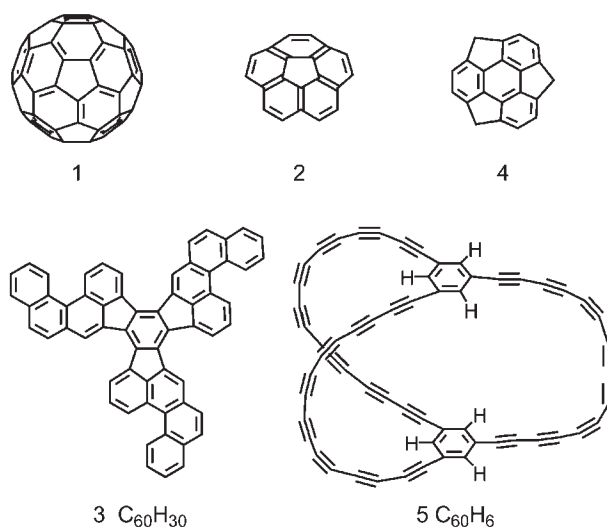
はじめに

1985年にKroto, Curl, Smalleyらによってグラファイトにレーザーを照射することで生成する炭素クラスター中にC₆₀(1)のピークが強く検出されたことからフラーレン化学ははじまった¹⁾。1990年にKratschmerらのグラファイトのアーキ放電によるC₆₀の大量合成法が可能になると種々の化学試剤による化学修飾が数多く報告され、フラーレン化学は急速に発展した²⁾。しかし、それら多くの研究からわかったことは、C₆₀(1)は60π電子系であるにもかかわらず、電子不足のモノオレフィンとして反応するという意外な結果であった。

一方、C₆₀のアーキ放電法などによらない有機化学的な骨格合成とその骨格変換反応はその研究が少なく、いまだ発展途中の段階である。本総説ではまずフラーレンC₆₀(1)の骨格合成について概説し、次にフレロイドから穴あきフラーレンへの骨格変換反応について解説する。最後に我々が最近見出したシリルおよびゲルミル置換フレロイドから穴あきフラーレンへの骨格変換反応について紹介する。

1. フラーレン C₆₀ の骨格合成

Kratschmerらの大量合成法が報告された翌年に、ScottらによりフラーレンC₆₀(1)の部分構造であるコアニュレン(2)が、約1000℃の真空フラッシュ熱分解法(FVP)により短段階で合成された³⁾。さらにScottらは同じFVP条件で縮合芳香族炭化水素

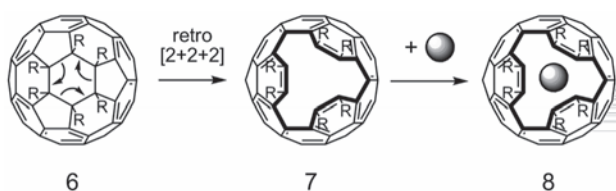


(3)は自発的に脱水素環化反応が進行しC₆₀を約1%の収率で合成できることを明らかにした。この研究をきっかけとして、現在ではコアニュレン(2)の室温溶液中での合成⁴⁾や遷移金属触媒を用いた合成⁵⁾が開発された。最近ではフラーレンのもう一つの部分構造であるスマネン(4)も遷移金属触媒を用いて合成されている⁶⁾。フラーレンC₆₀(1)の別途合成法として環状ポリイン(5)のアセチレンカップリングと脱水素縮合反応で合成する方法がRubinと戸部らにより試みられたが、この場合の脱水素縮合は成功していない⁷⁾。このようにフラーレンC₆₀(1)の合成は高温で低収率でしか実現されておらず、室温溶液

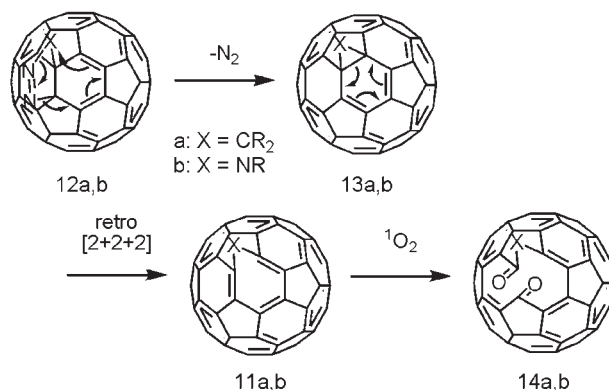
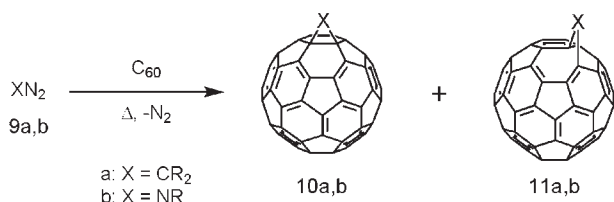
中では成功していない。しかしながら、その部分構造の湾曲型分子 (2,4) の合成法は着実に進歩しており、 C_{60} (1) とその望みの誘導体がフラスコで合成できるのもそう遠くはないと期待される。

2. フラーレン C_{60} の骨格変換反応

Rubin らは環状ポリイン (5) からのフラーレン C_{60} (1) の合成で、ベンゼン環に金属を配位させれば、金属内包フラーレンが合成できると期待した。金属内包フラーレンは現在 Kratschmer らのアーク放電法の際に金属酸化物を共存させることで数%の低収率で合成されているからである。この試みの失敗は Rubin らに新しいアイデアをもたらした。それはフラーレン C_{60} (1) に一度穴をあけて、その穴を通じて金属原子を内包させ、最後に穴を閉じるという計画である⁸⁾。具体的には C_{60} の一つのベンゼン環の 6 置換体 (6) を合成し、レトロ [2+2+2] 反応で三つの炭素-炭素結合を開裂させると 15 員環の開口部をもつ穴あきフラーレン (7) が生成する。この穴から金属原子を内包し最後に閉じる計画である。しかし実際に 6 置換体 (6) を合成すると、立体的に混み過ぎレトロ [2+2+2] 反応が起きなかった⁹⁾。

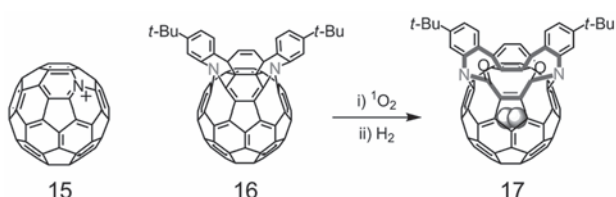


一方でフラーレン C_{60} (1) の化学修飾が研究された初期から、 C_{60} (1) とジアゾ (9a) やアジド化合物 (9b) との反応で 6 員環と 6 員環の間の [6,6] 閉環体 (10a,b) 以外に 5 員環と 6 員環の間の [5,6] 開環体 (11a,b) が副生することが知られていた。 C_{60} (1) は [6,6] 位に二重結合と [5,6] 位の一重結合からできているので [5,6] 開環体 (11a,b) の生成は不思議な反応である。[6,6] 閉環体 (10a,b) が 58π 系であるのに対して [5,6] 開環体 (11a,b) は 60π 系を保持し C_{60} (1) と類似していることからフレロイドと呼ばれた¹⁰⁾。フレロイド生成の反応機構を示すと、ジアゾ (9a) およびアジド (9b) の [2+3] 環化付加体 (12a,b) が生成し、これから脱窒素する際に [6,6] から [5,6] 位に転移が起こり、生成する [5,6] 開環体 (13a,b) が不安定なた

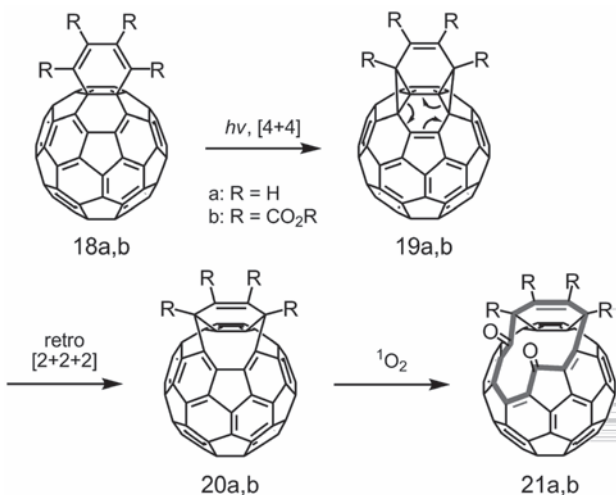


めにレトロ [2+2+2] 反応により一つの炭素-炭素結合が開裂してフレロイド (11a,b) が生成する。

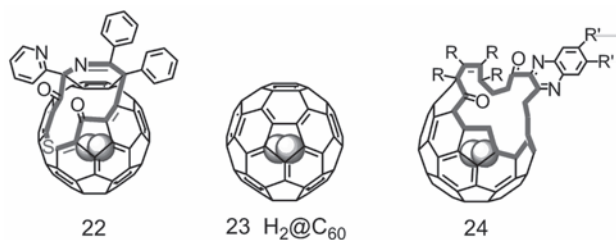
Wudl はアジド化合物 (9b: X=NR) から生成するアザフレロイド (11b: X=NR) の一重項酸素酸化で 11 員環の開口部をもつ穴あきフラーレン (14b: X=NR) をはじめて合成した¹¹⁾。しかしこの開口部は小さすぎて H_2 や He などの小さな分子も内包させることができなかった。Wudl らはこの穴あきフラーレン (14b: X=NR) を酸性条件下で分解することにより、きわめて特異な反応で C_{60} の炭素を一つ窒素に置換したアザフレロイド (15) の合成にはじめて成功した¹²⁾。



このフレロイド合成と続く一重項酸素酸化反応を 2 カ所で行うと、より大きな穴あきフラーレンの生成が期待できる。実際 Rubin らはビスアジド化合物と C_{60} (1) との反応で生成するビスアザフレロイド (16) の一重項酸素酸化で 14 員環の開口部を有する穴あきフラーレン (17) を合成し、内包率 5% で H_2 を内包させることにはじめて成功した¹³⁾。さら

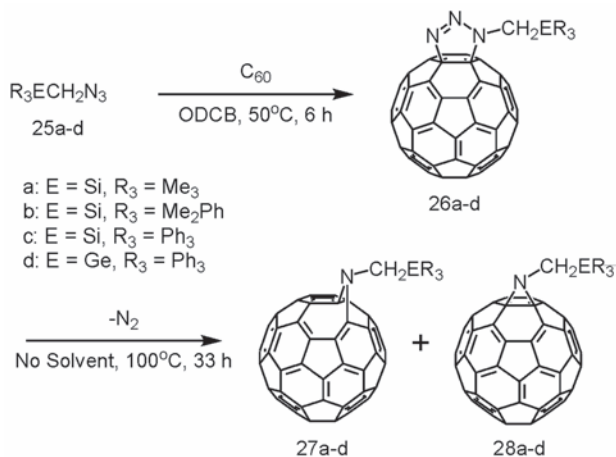


に Rubin らは C₆₀(1) の [6,6] 位にシクロヘキサジェンが縮環した 2 置換体 (18a: R=H) を合成し、C₆₀ 骨格との [4+4] 光環化付加 (19a: R=H) と、続くレトロ [2+2+2] 反応で二つの炭素-炭素結合が開裂してビスフレロイド (20a: R=H) が生成することを報告した¹⁴⁾。このビスフレロイド (20a: R=H) のコバルト錯体から金属内包フラーレンの合成を試みたが成功していない⁸⁾。小松・村田ら¹⁵⁾ はビスフレロイドの窒素類似体を精力的に研究し、その一重項酸素酸化で穴あきフラーレン (22) を合成し、内包率 100% で H₂ を内包させることに成功した。さらに驚くべきことに穴あきフラーレン (22) に合成と逆の反応を施すことで完全に H₂ を内包したフラーレン (23) の合成にも成功した¹⁶⁾。岩松・村田らは穴あきフラーレン (21b: R=CO₂R) とヒドラジンやジアミンとの特異な環拡大反応を見出し、20 員環の開口部をもつ穴あきフラーレン (24: R=CO₂Me, R'=H or Me) を合成し、H₂O、CO、NH₃ や CH₄ などの大きな分子が内包されることを報告している¹⁷⁾。



3. シリルおよびゲルミル置換フレロイドの骨格変換反応

我々はシリルおよびゲルミル置換されたアジド化合物 (25a-d) と C₆₀(1) との反応からトリアゾリン誘導体 (26a-d) が収率 26-36% で得られることを明らかにした。さらにこのトリアゾリン誘導体 (26a-d) は固体状態にて加熱することで対応するアザフレロイド (27a-d) を収率 19-41% で生成することを見出した¹⁸⁾。これに対してより熱的に安定な異性体であるアジリジ



ノフラーレン (28a-d) はトリアゾリン誘導体 (26a-d) の σ -ジクロロベンゼン (ODCB) 溶液を 170 °C にて加熱することで収率 9-33% にて与えられた。とくにトリフェニルシリル基およびゲルミル基を有するアザフレロイド (27c,d) とアジリジノフラーレン (28c) ではトルエン/二硫化炭素およびベンゼン/二硫化炭素から再結晶を行うことでそれぞれ赤褐色の単結晶を与えた。そしてその X 線結晶構造解析にはじめて成功しアザフレロイドの分子構造を明らかにすることができた (図 1)。またアザフレロイドの結晶構造からはトリフェニルシリル基が隣接するフラーレン骨格に対して π - π ならびに CH/ π 相互作用していることが示された (図 2)。

アザフレロイド (29a) は反応性に富んだ 2 つの橋頭位オレフィンを有しており、一重項酸素酸化を経て対応する穴あきフラーレン (30a) を与えることを前節で述べた。しかし二重酸化されたジケトイミド (31a) の生成はこれまで報告例がない。一重項酸素に対する橋頭位オレフィンの反応性は POAV 分析により P 軌道のなす二面角で予測できる¹⁹⁾。POAV 分析の結果、小松や岩松らが報告している穴あきフラーレン (33d,e) では前駆体であるビスフレロイド (32d,e) の二面角よりも大きく減衰し二重酸化が起き難いのにに対して、穴あきフラーレン (30a-d) は前駆体のアザフレロイド (29a-d) と同程度の二面角を示した (図 3 および表 1)。実際にアザフレロイド

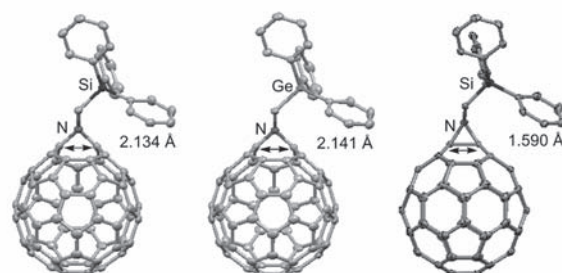


図 1. アザフレロイド (27c,d) とアジリジノフラーレン (28c) の X 線構造。

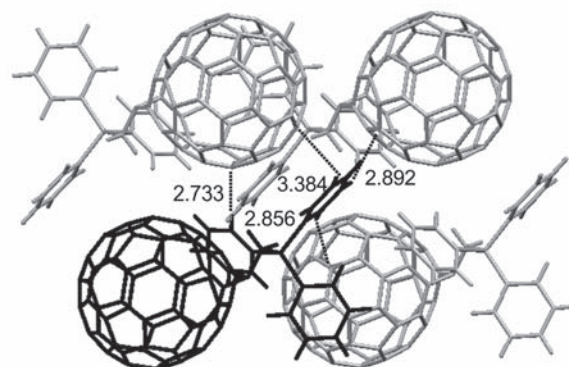
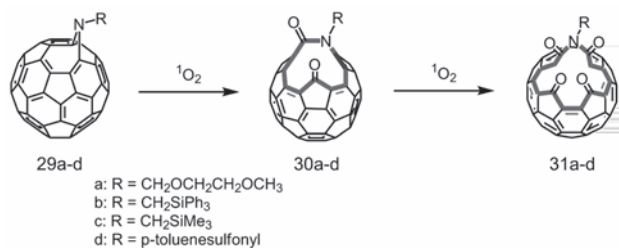


図 2. アザフレロイド (27c) のパッキング図。



(29b-d) の一重項酸素酸化を行うことで、対応する穴あきフラレン (30b-d) が収率 85-90% で与えられた²⁰⁾。さらに長時間酸化させると穴あきフラレン (30b,c) については POAV 分析の予想通りに、二重酸化された 15 員環の開口部をもつジケトイミド (31b,c) が収率 9-11% で生成することをはじめて見出した。一方穴あきフラレン (30d) については二重酸化されない²¹⁾。

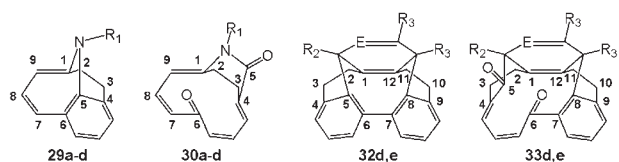
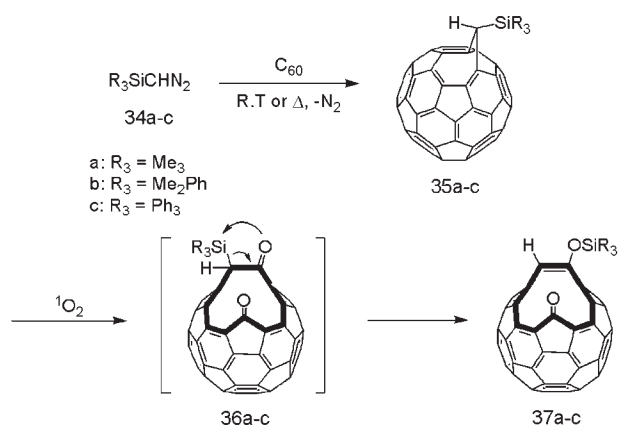


図 3. フレロイド (29a-d)、ビスフレロイド (32d,e) と、穴あきフラレン (30a-d) および (33d,e) の部分構造。

表 1. フレロイド (29a-d), ビスフレロイド (32d,e) と、穴あきフラレン (30a-d) および (33d,e) の POAV 分析

Fulleroid / ketolactam	29 (C1-C9, C5-C6)	30 (C1-C9)
a: R ₁ = CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	29.7, 30.1	28.8
b: R ₁ = CH ₂ SiPh ₃	30.2, 30.7	29.5
c: R ₁ = CH ₂ SiMe ₃	30.1, 30.3	29.6
d: R ₁ = p-toluenesulfonyl	28.9, 29.0	29.4
Bisfulleroid / diketone	32 (C5-C6, C7-C8)	33 (C7-C8)
d: E = N, R ₂ = Py, R ₃ = Ph	29.5, 29.9	14.1
e: E = CCO ₂ Me, R ₂ = R ₃ = CO ₂ Me	29.3, 29.7	13.6

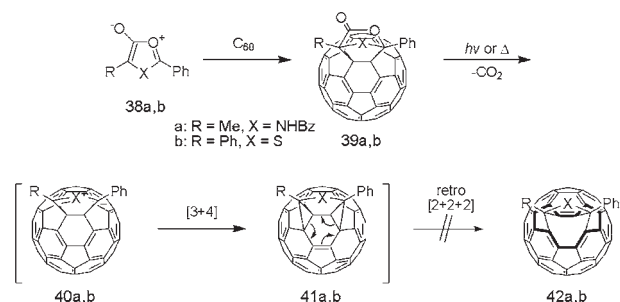
さらに我々はシリル基が置換した炭素架橋のフレロイド (35a-c) がジアゾメタンと C₆₀(1) との反応で立体選択的に生成することを見出した。この場合、嵩



高いシリル基は 5 員環上に位置することが計算化学からも支持された。このシリル置換フレロイド (35a-c) を一重項酸素酸化して生成する穴あきフラレン (36a-c) は容易にシリルエノールエーテル体 (37a-c) へと異性化した²²⁾。シリルエノールエーテルは有機合成では種々の炭素求電子剤と反応して炭素-炭素結合を形成することから今後の展開が期待できる。

おわりに

フラレン C₆₀(1) の骨格合成とその変換反応は従来の有機合成では例のない反応が多く、その合成計画も新規性が高い。したがって本総説で見てきたように失敗に終わる研究も多い。しかしたとえ失敗した試みも研究者間で共有して来たことがこの分野の発展の鍵になったと言える。最後に我々はメソイオン化合物 (38a,b) と C₆₀(1) との付加体 (39a,b) から脱炭酸と [3+4] 環化付加、続くレトロ [2+2+2] 反応によって新規ビスフレロイド (40a,b) の合成を試みた。しかし付加体 (39a,b) の質量分析では脱炭酸したイオンを検出できるが、その光・熱分解生成物の中からは目的物 (42a,b) を単離できないことを追加して終わる²³⁾。



文献

- 1) Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF and Smalley RE (1985) C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* **318**: 162-163.
- 2) Kratschmer W, Lamb LD, Fostiropoulos K and Huffman DR (1990) Solid C₆₀: a new form of carbon. *Nature* **347**: 354-358.
- 3) Scott LT (2004) Methods for the chemical synthesis of fullerenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**: 4994-5007.
- 4) Sygula A and Rabideau PW (2000) A practical, large scale synthesis of the corannulene system. *J. Am. Chem. Soc.* **122**: 6323-6324.
- 5) Wu Y-T, Hayama T, Baldrige KK, Linden A and Siegel JS (2006) Synthesis of fluoranthenes and indenocorannulenes: elucidation of chiral stereoisomers on the basis of static molecular bowls. *J. Am. Chem. Soc.* **128**: 6870-6884.
- 6) Sakurai H, Daiko T and Hirao T (2003) A synthesis of sumanene, a fullerene fragment. *Science* **301**: 1878.
- 7) Faust R (1998) Explosions as a synthetic tool? cy-

- cloalkynes as precursors to fullerenes, buckytubes, and buckyonions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**: 2825-2828.
- 8) Rubin Y (1997) Organic approaches to endohedral metallofullerenes: cracking open or zipping up carbon shells? *Chem. Eur. J.* **3**: 1009-1016.
 - 9) Chuang S-C, Clemente FR, Khan SI, Houk KN and Rubin Y (2006) Approaches to open fullerenes: a 1,2,3,4,5,6-hexaadduct of C₆₀. *Org. Lett.* **8**: 4525-4528.
 - 10) Diedrich F, Issacs L and Philp D (1994) Syntheses, structures, and properties of methanofullerenes. *Chem. Soc. Rev.* **1994**: 243-244.
 - 11) Hummelen JC, Prato M and Wudl F (1995) There is a hole in my bucky. *J. Am. Chem. Soc.* **117**: 7003-7004.
 - 12) Hummelen JC, Knight B, Pavlovich J, Gonzalez R and Wudl F (1995) Isolation of the heterofullerene C₅₉N as its dimer (C₅₉N)₂. *Science* **269**: 1554-1556.
 - 13) Rubin Y, Jarrosson T, Wang G-W, Bartberger MD, Houk KN, Schick G, Saunders M and Cross RJ (2001) Insertion of helium and molecular hydrogen through the orifice of an open fullerene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**: 1543-1546.
 - 14) Arce M-J, Viado AL, An Y-Z, Khan SI and Rubin Y (1996) Triple scission of a six-membered ring on the surface of C₆₀ via consecutive pericyclic reactions and oxidative cobalt insertion. *J. Am. Chem. Soc.* **118**: 3775-3776.
 - 15) Murata M, Murata Y and Komatsu K (2008) Surgery of fullerenes. *Chem. Commun.* **2008**: 6083-6094.
 - 16) Komatsu K, Murata M and Murata Y (2005) Encapsulation of molecular hydrogen in fullerene C₆₀ by organic. *synthesis. Science* **307**: 238-240.
 - 17) Whitener Jr KE, Cross RJ, Saunders M, Iwamatsu S, Murata S, Mizorogi N and Nagase S (2009) Methane in an open-cage [60]fullerene. *J. Am. Chem. Soc.* **131**: 6338-6339.
 - 18) Hachiya H, Kakuta T, Takami M and Kabe Y (2009) Syntheses and crystal structures of azafulleroid and aziridinofullerene bearing silyl or germyl benzene. *J. Organomet. Chem.* **694**: 630-636.
 - 19) Haddon RC and Raghavachari K (1996) Electronic structure of the fullerenes: homoconjugation in bridged C₆₀ derivatives. *Tetrahedron* **52**: 5207-5220.
 - 20) Hachiya H and Kabe Y (2009) Production of a 15-membered ring orifice in open-cage fullerenes by double photooxygenation of azafulleroid. *Chem. Lett.* **38**: 372-373.
 - 21) 志村慶太 (2009) スルホニル置換アザフレロイドの一重項酸素酸化反応. 2009年神奈川県立大学大学院理学部化学科卒業論文.
 - 22) Kabe Y, Hachiya H, Saito T, Shimizu D, Ishiwata M, Suzuki K, Yakushigawa Y and Ando W (2009) Diastereoselective syntheses and oxygenation of silyl fullerenes. *J. Organomet. Chem.* **694**: 1988-1997.
 - 23) 田村真理子 (2009) 1,3 双極子付加反応によるフラーレン骨格変換反応. 2009年神奈川県立大学大学院理学部研究科修士論文.

■ 総 説 (木原伸浩研究室) ■

分子認識場、選択的反応場および酸化分解性高分子

木原伸浩^{1,2}

Molecular Recognition, Selective Reaction Field, and Oxidatively Degradable Polymer

Nobuhiro Kihara^{1,2}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: kihara@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Stereoselective reaction fields based on hydrogen bonding of the amide group were developed. Reactive crown ether was prepared by the Nicholas ether-exchange reaction in dynamic covalent bond chemistry. A novel sulfonamide that can be deprotected by radical reduction was developed and a polyamide prepared from hydrazine was found to be an oxidatively degradable polymer.

Keywords: reaction field, hydrogen bonding of amide, crown ether, Nicholas reaction, ether-exchange, sulfonamide, radical reduction, hydrazine, oxidatively degradable polymer

はじめに

クラウンエーテルの発見から始まったホスト-ゲスト化学は、超分子化学という大きなうねりへと発展してきた。超分子システムの一つの究極の姿は、分子間相互作用の高度の集積体である生体システムであり、生体システムの作用を人工化合物で実現することは超分子化学の重要な目標である。

生体システムの特徴は、分子間相互作用の集積によって分子認識を行なうということだけでなく、その認識信号を、分子に対する何らかの化学的な作用の形で出力することにある。それに対して、通常の人工分子認識系では、ある分子を認識したことが、分光学的変調などの物理的な作用として出力される。化学的出力としてアロステリック効果については比較的検討が進んでいるが、酵素のように触媒作用を出力する分子認識系はほとんど見出されていない。

筆者は、神奈川大学への赴任にあたり、触媒作用を出力する分子認識システムを研究の中心に据えることにした。また、その分子システムが柔軟な分子認識を可能にするように、新しい分子認識部位の開発も検討した。さらに、有機合成化学の研究の裏打ちがなければ複雑な分子システムを合成するもできないことから、新しい有用な有機合成反応の開発も検討した。一方、二酸化炭素に関連した反応開発から派生して発見された酸化分解性高分子の研究も第二の極として掲げた。本総説では、それぞれの研究

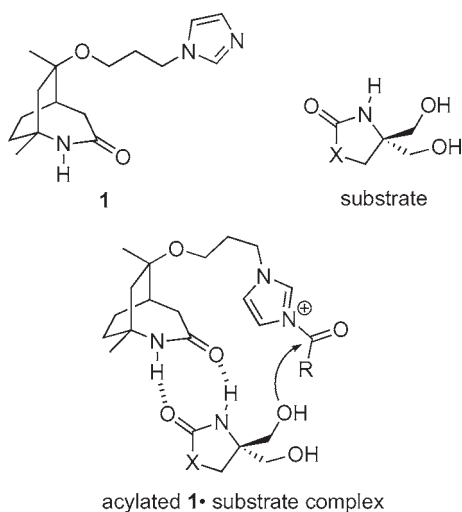
課題から1つずつトピックスを挙げて概説する。

1. 反応場

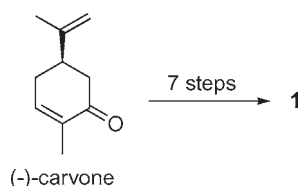
アミドの水素結合を利用した立体選択的反応場の開発
酵素の高い基質認識能、反応特異性、極めて高い反応促進効果は、いずれも、酵素の持つ反応場に基質が保持され、分子間反応が分子内反応に変換されることで実現されている。したがって、酵素のような触媒作用を人工化合物で実現するには、触媒作用を持つ官能基に対して基質を適切な位置関係で保持することが重要であり、高度な分子認識作用は必須ではない。そこで、基質認識するための相互作用部位として異方性の高い分子間相互作用である水素結合を用いて、立体選択的反応場の構築を検討した。

水素結合部位として、幅広い pH 領域で相補的な官能基認識が可能なアミドを用いた。特に環状二級アミドではコンホメーションが *s-trans* に固定されているので、自己相補的な基質認識部位として働くことを利用した。触媒性官能基としてはアシル化触媒活性を有するイミダゾールを用いた。環状二級アミドとイミダゾールを剛直なビシクロ環に組み込み、それぞれが空間的に特定の位置関係に固定された反応場 **1** を設計した。環状二級アミド部位を有するアルコールを基質として使い、**1** を触媒としてアシル化すると、まず **1** と基質が水素結合により錯体を形

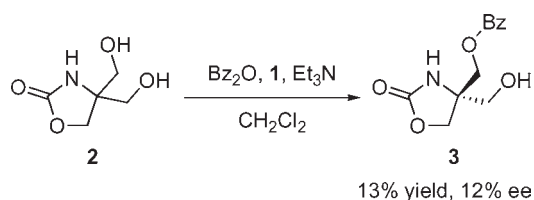
成し、それぞれのアミド同士の会合で作られる共平面に対してイミダゾール部位の側にあるヒドロキシ基が選択的にアシル化を受けるものと期待できる。



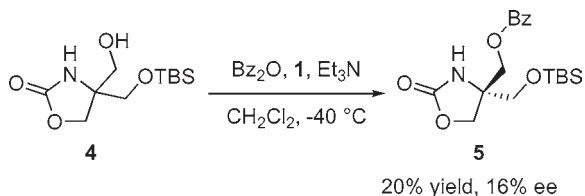
1は、中性条件下でのベックマン転位を鍵反応として、(-)-カルボンから7段階で合成され、その立体構造はX線結晶構造解析で確認された。



1の不斉反応場としての特性は、不斉アシル化反応によって評価した。2を塩化メチレン中、1を触媒として無水安息香酸でアシル化したところ、モノアシル化体3がee 12%で得られ、期待した通りに1が不斉反応場として機能することが明らかとなった。



次に4を基質として用い、1を触媒とする動力学的光学分割を検討した。溶媒として塩化メチレンを用い、-40℃で0.5当量の無水安息香酸によってアシル化反応を行なったところ、ee 16%で5が得られた。



1の反応中心であるイミダゾール部位は不斉中心から遠く離れている。それにも関わらず、1は2や4を立体選択的にアシル化した。eeは十分高いものではないが、水素結合によって基質が反応場に対してある特定の位置関係に固定された効果であると考えられる。このことは、触媒性官能基を基質認識部位に対して空間的に固定することによって、実際に立体選択的の反応場が構築できることを意味している。

ではどうしてeeが低いのであろうか？ 1と4の会合状態をNMRで調べたところ、1と4は、期待したようなアミド部位同士の会合だけではなく、ヒドロキシ基の関与する複雑な形式の水素結合により会合していることが明らかとなった。選択的にアミド部位同士で水素結合をするような基質では、高eeでアシル化反応が進行すると期待できる。

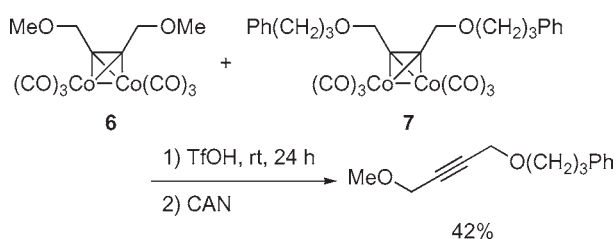
2. 分子認識部位

Nicholas 反応を利用したクラウンエーテルの熱力学的合成¹⁾

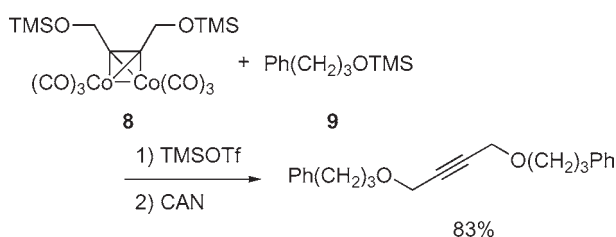
ある特定の条件下でその形成や交換が可逆となるような安定な共有結合は動的共有結合と呼ばれる。動的共有結合を利用すると、系の熱力学的安定性に応じて生成物が得られる。例えば大環状化合物を合成しようとする、環化と重合は競合するので、一般にはポリマーの生成を避けることができない。しかし、大環状化合物の合成に適切な条件下で動的共有結合を利用すると、動力学的に生成したポリマーを熱力学的な平衡によって大環状化合物へと異性化させ、定量的に大環状化合物を得ることが可能となる。

Nicholas 反応はコバルト-アルキン錯体のプロパルギル位での S_N1 反応である。通常 S_N1 反応では反応性の高いカチオン中間体による副反応を避けることはできないが、Nicholas 反応では、コバルトカルボニル部位がカチオンを強く安定化するために、副反応が抑えられる。これまでNicholas 反応を平衡反応として利用した例はなかったが、酸性条件下では脱離基としても求核剤としても働くエーテルを用いれば平衡となり、プロパルギルエーテルが動的共有結合として利用できるのではないかと考えた。

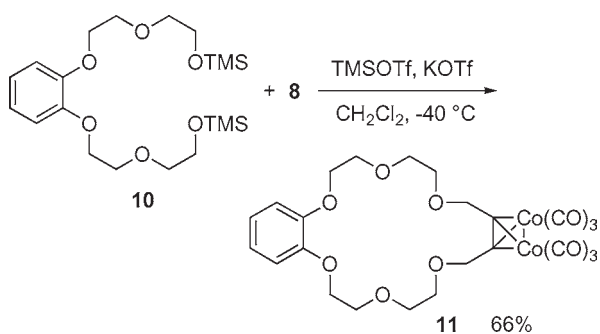
プロパルギルエーテルのコバルトカルボニル錯体6と7をTfOHで処理したところ、エーテル交換反応が進行し、室温で24時間後には平衡に達した。このことから、Nicholas エーテル交換反応が可逆であることが確認された。



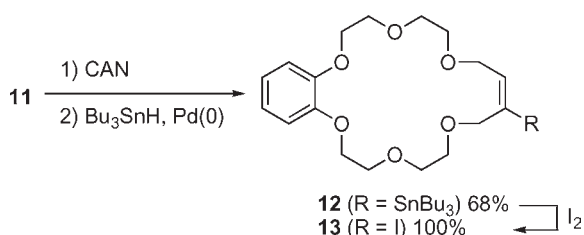
そこで、定量的にエーテル生成が進行するような条件を検討した。様々な脱離基を有するコバルトアルキン錯体と酸素求核剤との反応を検討したところ、脱離基としても求核剤としても TMS エーテルを用いた時に最も収率よくプロパルギルエーテルが得られることが明らかとなった。



そこで、8 と 10 の Nicholas エーテル交換反応を行なったところ、高濃度ではポリエーテルが、低濃度では大環状化合物であるクラウンエーテル 11 が、それぞれ熱力学的な安定性に従って、主生成物として得られた。さらに、カリウムイオンの存在下ではクラウンエーテルが熱力学的に有利になるため、高濃度でも収率よく 11 が得られた。



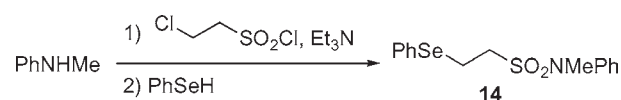
11 は、コバルトアルキン錯体の反応性を利用して様々な官能基化クラウンエーテルに誘導可能であり、ビニルスズ部位、ヨウ化ビニル部位を持つ反応性クラウンエーテルが高収率で得られた。



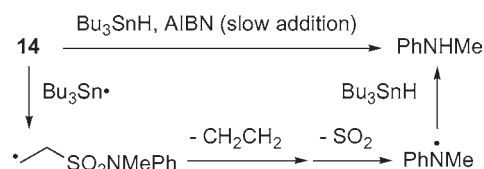
3. 有機合成化学

ラジカル反応で脱保護可能なスルホンアミドの開発
スルホンアミドは極めて安定なアミンの保護基であるが、過激な条件でしか脱保護できないため、その利用は限られている。したがって、穏やかな条件で脱保護できるスルホンアミドがあれば、極めて優れたアミンの保護基となる。一方、ラジカル反応は中性条件下で進行し、極めて高い官能基選択性を示すことから、ラジカル反応は脱保護反応の条件としては非常に優れている。そこで、ラジカル反応で脱保護できるアミンの保護基の開発を検討した。

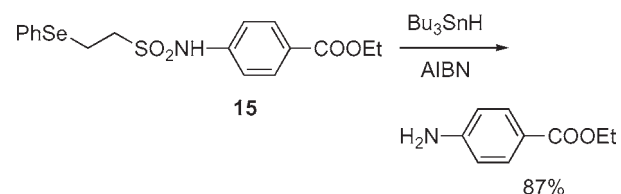
N-メチルアニリンを 2-クロロエタンスルホンルクロリドで処理した後、ベンゼンセレンオールを付加したところ、2-(フェニルセレン)エタンスルホンル基で保護された 14 が収率よく得られた。



ラジカル還元条件で 14 の脱保護を検討したところ、80 °C で 4 当量の Bu₃SnH と 2 当量の AIBN を 20 時間かけて加えると脱保護され、収率よく *N*-メチルアニリンが得られた。脱保護反応は、フェニルセレン基が Bu₃Sn ラジカルで引き抜かれた後、エチレンと二酸化硫黄が順に脱離して生成するアミニルラジカルの還元で進行しているものと考えられる。

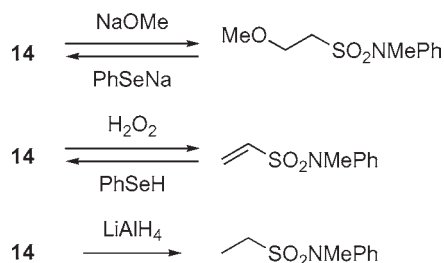


様々なアミンを用いて 2-(フェニルセレン)エタンスルホンル基によるアミンの保護とラジカル脱保護を検討したところ、いずれのアミンでも収率よく保護-脱保護できた。特に、エステル基を有する 15 では、エステル基は全く損なわれなかった。



2-(フェニルセレン)エタンスルホンアミドの安定性を検討した。14 は酸や NaBH₄ に対して安定であった。アルカリで処理するとフェニルセレン基の置換が起こったが、ベンゼンセレンラートによって元の 14 に戻った。酸化剤はセレンを酸化してビニルスルホンアミドを与えたが、ベンゼンセレンラートの付加

により 14 が再生された。LiAlH₄ は 14 をエタンスルホンアミドへと還元し、これを 14 に戻すことはできないが、スルホンアミドそのものは脱保護されなかった。



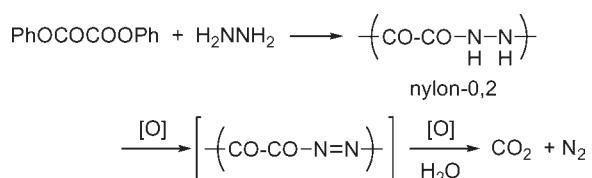
以上のことから、2-(フェニルセレン) エタンスルホニル基は安定で、穏やかな条件で脱保護できる、優れたアミンの保護基であることが実証された。

4. 酸化分解性高分子^{2,3)}

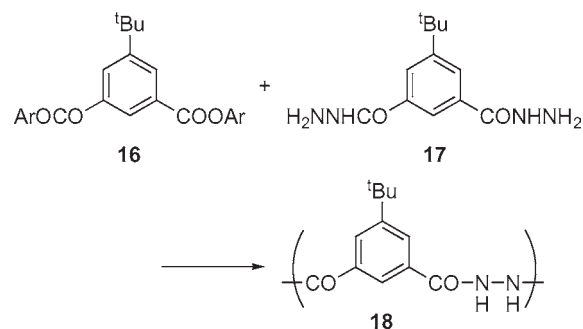
この研究の発端は、高エネルギー化合物として、ポリ(二酸化炭素)を合成しようということにあった。もちろん二酸化炭素は重合性のモノマーではないので、head-to-head 型のポリマーを考え、シュウ酸ジクロリドと TMS₂O₂ との重縮合を検討したが、期待したようなポリマーは得られなかった。



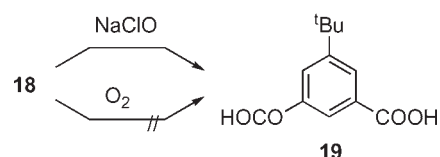
そこで、ポリ(二酸化炭素)と同様の高エネルギー物質であると期待できるポリ(一酸化炭素-窒素)の合成を検討した。シュウ酸ジフェニルとヒドラジンからナイロン-0,2 を合成し、それを注意深く酸化した。しかし、期待したアゾ体は得られず、窒素と二酸化炭素へと分解してしまった。この酸化反応を水中で行なうと効率良く酸化反応が進行したことから、ナイロン-0,2 は加水分解を伴いながら酸化分解することが明らかとなった。



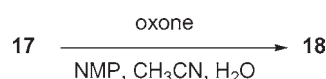
酸化分解性はヒドラジンをジアミン成分とするポリアミドに共通の性質であると期待できる。そこで、より一般的な構造のポリアミドについて検討した。16 と 17 を重縮合させたところ、高分子量のポリマー 18 が得られた。18 はナイロン-0,2 と同様に高耐熱性で (*T*_d 310°C) 酸素に対して安定であった。また、ナイロン-0,2 とは異なり、様々な有機溶媒に可溶であった。



18 を次亜塩素酸ナトリウム水溶液で処理したところ、速やかに分解反応が進行し、反応混合物からカルボン酸 19 が得られた。このことから、一般にヒドラジンをジアミン成分とするポリアミドは、空气中で安定でありながら、適切な酸化剤によって対応するモノマーを与える酸化分解性高分子であるということができる。



ヒドラジドは穏やかな酸化剤で酸化するとジアシルヒドラジンを与えることが知られている。そこで、17 の酸化カップリング重合による 18 の合成を検討した。酸化剤として oxone を用い、溶媒として NMP-アセトニトリル-水を用いると収率よく高分子量の 18 が得られた。このことから、酸化分解性高分子が容易に合成できるようになっただけでなく、酸化剤を使い分けることで、酸化分解性高分子の合成と酸化分解の両方を行なうことができるようになった。



おわりに

筆者らは様々なテーマの研究を同時並行的に進めている。これらは、常に互いに影響しあい、予想もつかない展開を見せる。この先、どのようなドラマが待っているのか、大変楽しみにしている。

文献

- 1) Kihara N and Kidoba K (2009) Dynamic covalent chemistry of the Nicholas ether-exchange reaction. *Org. Lett.* **11**: 1313-1316.
- 2) Kihara N, Ii R and Ogawa A (2007) Synthesis and properties of nylon-0,2 -oxidatively degradable polymer that is stable in air. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **45**: 963-967.
- 3) Kihara N, Iino Y and Misawa T (2008) Oxidative degradation of poly(isophthaloyl-hydrazine-1,2-diyl)s. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **46**: 6255-6262.

■ 総 説 (旧・竹内敬人研究室) ■

ロタキサンのデスリッピング反応

中村大和^{1,2}

Deslipping Reactions of Rotaxanes

Yamato Nakamura^{1,2}

¹ Kyowa Hakko Chemical Co., Ltd. Yokkaichi Research Laboratories, 2-3, Daikyo-Cho, Yokkaichi-City, Mie 510-8502, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: yamato.nakamura@kyowa-kirin.co.jp

Abstract: The deslipping reaction is a characteristic reaction of rotaxanes by which the ring and axle components are disconnected without breaking a covalent bond. The ease of deslipping is not only affected by the relative size of the ring and the stopper units but also by subtle structural changes. In particular, electronic and steric effects were found to be very effective on the kinetic parameters of the deslipping reactions.

Keywords: rotaxane, deslipping reaction, kinetic parameter, kinetic isotope effect.

はじめに

ロタキサンは大環状分子を軸状成分が貫通し、軸の両末端を嵩高い置換基で封鎖することで輪分子が軸上からすり抜けることができない構造をした超分子集合体である。この集合体は室温では安定であっても、加熱することで輪分子が軸成分上からすり抜け、フリーな成分に分解する場合がある。この共有結合の開裂を伴わないロタキサン特有の分解反応をデスリッピング反応という (図 1)。

初期の研究においてデスリッピング反応はロタキサンの構造的安定性を評価する方法として用いられていた¹⁾。ロタキサンの合成において、デスリッピング反応を抑制することは、ロタキサンのインターロック構造を保持するために不可欠であるといえる。輪分子を軸上に保持するためにストッパーは輪分子の空孔より嵩高くなければならない。合成されたロタキサンのストッパー、空孔の相対的なサイズが適切であるかを確認するために、得られたロタキサンは溶液中で加熱され、デスリッピング反応によるロタキサン構造の分解が起こるか否かが評価されていた。

またデスリッピング反応を考慮しなければならな



図 1. ロタキサンのデスリッピング反応。

いもう一つの例として、ロタキサンのスリップ法による合成が挙げられる (図 2)²⁾。フリーな輪分子とダンベル型分子の軸に引力的相互作用 (配位結合、電荷移動相互作用、水素結合、疎水性相互作用、イオン-双極子相互作用など) をする部位が存在し、かつストッパーが輪成分を潜り抜けることができる程度の嵩高さである場合、輪分子はダンベル型分子の軸上に徐々に挿入され、二つの成分はロタキサン構造を形成する。この輪分子の挿入反応はスリッピング反応と呼ばれ、共有結合の形成を伴わないことから反応触媒を必要とせず副反応も少ない優れた合成法として注目を集めている。ここでスリップ法によるロタキサン合成反応はスリッピング-デスリッピング平衡を形成していることに注意しなければならない。

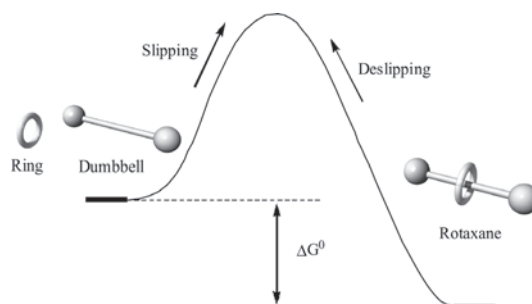


図 2. スリップ法によるロタキサン合成。輪分子が加熱によってストッパーを通り抜けることができ、かつロタキサン構造が各々の成分がフリーな時より熱力学的に安定であるとき、ロタキサンが生成する。

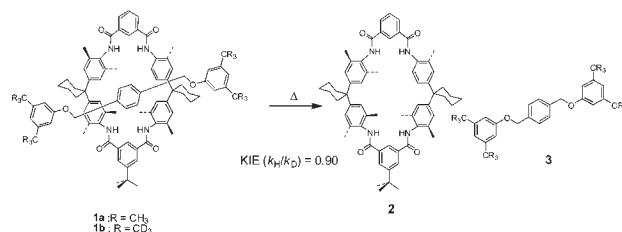
スリッピング反応による輪分子の挿入が起こりうるなら、当然ダンベル成分上から輪成分が脱離する逆反応（デスリッピング反応）も起こりうることになる。すなわちスリップ法によるロタキサン合成ではデスリッピング反応の抑制が収率向上の鍵であるといえるだろう。

デスリッピング反応の存在は古くから知られており、上述の二つの研究例においても、抑制すべき反応としてはあるが重要な研究対象となっている。しかしこれまでデスリッピングの反応自体に興味もたれ、積極的な研究が行われたことはあまりなかった。ところが近年デスリッピング反応は、その反応性に影響を与える要因の調査が盛んに行われている。これは近年盛んにおこなわれている機能性ロタキサンの研究に端を発する。立体配座異性体間の相互変換やその速度を外部刺激により制御できるロタキサンは、種々の超分子材料や分子機械への応用が期待されている研究対象であり³⁾、機能性ロタキサン設計指針を明確にするためには、配座異性体間の熱力学的安定性や相互変換速度に影響を与える要因の定量的な評価が必要である。デスリッピング反応の反応速度はロタキサンの配座異性体間の相互変換等の内部運動速度と強い関連があることが示唆されており、デスリッピング反応の速度論的解析はロタキサンの内部運動性を定量化できる手段となることが期待される。本稿ではロタキサンのデスリッピング反応に焦点をあて、反応性支配因子解明に関するこれまでの研究の概略を紹介する。

1. 輪とストッパーの相対サイズの影響 デスリッピング反応の速度論的同位体効果

デスリッピング反応は輪成分がストッパー上を通り抜け、フリーな成分に分解される過程であるため、その反応速度は輪成分の空孔サイズとストッパーの高さに依存すると考えられる。すなわち同様のサイズの輪分子を用いた場合、デスリッピング反応はストッパーがより小さいとき早く進行し、大きくなれば速度は遅くなる。

このデスリッピング反応における相対サイズの効果は非常に大きい。たとえば水素と重水素の置換は有機化学者が取り扱うことのできるもっとも小さなサイズ変化の一つだが、ストッパー部位の重水素置換という非常に小さなサイズの差でさえ、識別が十分可能なデスリッピング反応速度の差として検出することができる⁴⁾。式1はSchalleyらによって合成されたロタキサン **1a** とその重水素化体 **1b** のデスリ



式1. ロタキサン **1a** とその重水素化体 **1b** のデスリッピング反応とテトラクロロエタン- d_2 中で観測される速度論的同位体効果 (KIE).

ッピング反応の速度論的同位体効果 (KIE) を示している。ここで水素化体と重水素化体での反応速度(注)の比で表される KIE はおよそ 0.9 程度であり、この値は共有結合の開裂を伴わない反応においては十分大きなものであるといえる。

2. デスリッピングにおける軸構造の効果 軸の柔軟性、長さの影響

一方で Schalley らはデスリッピング反応速度がより小さな構造的な違いにも影響されることを見だしている。彼らが興味を持ったのは軸の柔軟性や長さといった活性化エネルギーの大小に直接関与しないと思われる要因であった⁵⁾。これらの要因が反応速度に与える影響はほとんどない（もしくは小さい）ものと考えられていたが、予想に反しこれはかなり大きなものであった。彼らがデスリッピング反応を行ったロタキサンの構造とそのデスリッピング半減期を図3に示す。

4-7 はすべて同じ輪成分とストッパーで構成されるロタキサンである。ここで **4** と **5** の構造を比較するとその違いは軸上の二重結合の有無のみであり、**4** はストッパーと軸中心のビフェニル部位を連結するユニットが炭素-炭素二重結合で形成されているが、**5** は単結合で形成されている。このことは、**5** は **4** と比べ炭素-炭素結合の自由回転に由来する配座の柔軟性が高い軸を有していることを示している。**4** と **5** の DMF- d_7 中 333 K でのデスリッピング半減期を比較すると、約 2 倍の大きな差が観測された (**4**: $t_{1/2}$

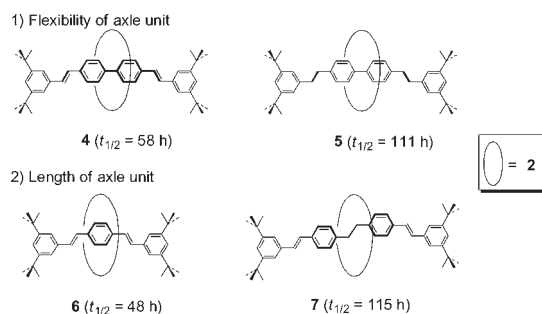


図3. DMF- d_7 中、333 K におけるロタキサン **4-7** のデスリッピング反応の半減期の比較。

注：本論文内で扱われるデスリッピング反応速度はすべて ^1H NMR の経時変化の解析により算出されている。

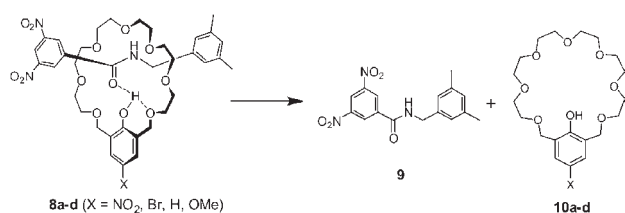
= 58 h, $5; t_{1/2} = 111$ h)。また **6** と **7** は **4** と比べ軸中心ユニットの長さがそれぞれ短いロタキサンと長いロタキサンである。**6** のデスリッピング半減期は 48 h と **4** より 20% ほど短く、**7** は 115 h と 2 倍近く長い。すなわちデスリッピング反応速度は軸の柔軟性や長さの増加に伴い遅くなることが分かる。

これら二つの実験結果のように、デスリッピング反応の活性化エネルギーに直接影響を及ぼすのではない要因も速度に大きな影響を持つことは非常に興味深い。軸の柔軟性や長さの増加はロタキサン構造の配座的自由度を増加させる要因であり、これが安定なロタキサン構造からデスリッピングの活性化状態への変換を確率的に困難にすることで反応速度を減少させているものと考えられる。

3. デスリッピングにおける電子的効果 ロタキサン成分間の水素結合能の影響

筆者らはデスリッピング反応速度へ影響を及ぼす要因として (1) 電子的効果と (2) 立体的効果に特に注目し研究を行っている。本節ではまず (1) の電子的効果に関連して、デスリッピング反応への成分間水素結合の影響について調べた研究について述べる。対象となるロタキサン **8a-d** の構造と、そのデスリッピング反応を式 2 に示す。**8a-d** は輪成分にフェノール性ヒドロキシ水素を持ち、軸成分上に存在するアミド酸素との間で水素結合を形成することが期待される。さらにこれらのロタキサンはフェノール性ヒドロキシ基のパラ位に異なる置換基を持ち ($X = \text{NO}_2, \text{Br}, \text{H}, \text{OMe}$)、これらがヒドロキシ水素の水素結合能に影響を与えるので、**8a-d** のデスリッピング反応速度と成分間水素結合の強さの関連を調べることで電子的効果の定量的評価ができると考えられる。

8a-d のデスリッピング反応は $\text{DMSO}-d_6$ で行われた。**8a-c** のデスリッピング速度はニトロ基を有する **8a** がもっとも大きくなり、 X の電子求引性の減少に伴って速度は減少した。さらに最も強い電子供与性のメトキシ基を導入した **8d** ではデスリッピング反応は進行しなかった (すなわちデスリッピング速度 k は $\text{NO}_2 > \text{Br} > \text{H} \gg \text{OMe}$ となる)。これらのロタキサンは IR スペクトルの詳細な検討から、成分間水素結合が電子求引性の減少とともに弱くなる

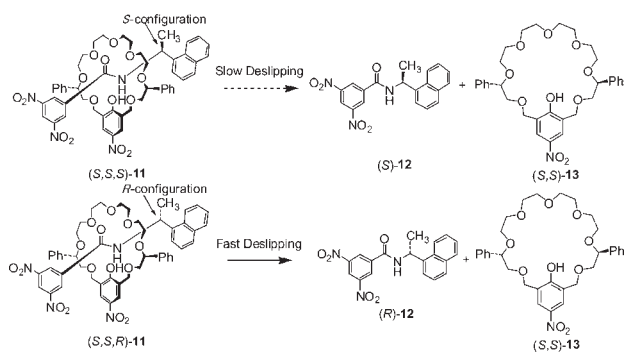


ことが明らかとなっており、成分間水素結合が弱いロタキサン **8a** ではデスリッピング反応が起こりやすくなり、成分水素結合が強いロタキサン **8d** ではデスリッピング反応が進行しにくくなることが証明された。

4. デスリッピングにおける立体効果 ジアステレオマーロタキサンのデスリッピング反応速度の違いとその反応機構

一方 (2) の立体的な要因を明らかにするために行われた、輪成分、軸成分双方に不斉中心を持つロタキサンのデスリッピング反応に関する調査について以下に述べる。ロタキサン (S,S,S)-**11**, (S,S,R)-**11** は輪成分と軸成分にそれぞれ不斉中心を持ち、軸成分上の不斉中心の立体配置のみが異なるジアステレオマーの関係にあるロタキサンである。これらのジアステレオマーロタキサンのデスリッピング反応を比較することにより、キラルな輪成分の軸成分に対する立体的な適合性が反応速度に及ぼす影響を明らかにすることにした (式 3)。(S,S,S)-**11** と (S,S,R)-**11** のデスリッピング反応速度を種々の溶媒 (テトラクロロエタン- d_2 、トルエン- d_8 、アセトニトリル- d_3 、 $\text{DMSO}-d_6$ 、 $\text{DMF}-d_7$) ごとに比較したところ、すべての溶媒中で (S,S,R)-**11** の方が (S,S,S)-**11** よりも速く反応が進行し、最大で 8 倍を超える大きな速度差が観測された。

これらのジアステレオマーロタキサンのデスリッピング反応は二段階で構成されることが詳細な反応機構解析により明らかとなっている。図 4 に示すように一段階目は輪成分がメチル基をくぐり抜けるステップで、このときロタキサン構造はまだ保持されている。続く第二段階では、輪成分はナフチル基を通り抜け、デスリッピング反応は完了しそれぞれの成分に分離する。軸成分上のメチル基はナフチル基より立体的に小さいため、輪成分がナフチルエチルストッパーを通り抜けるデスリッピング反応におい



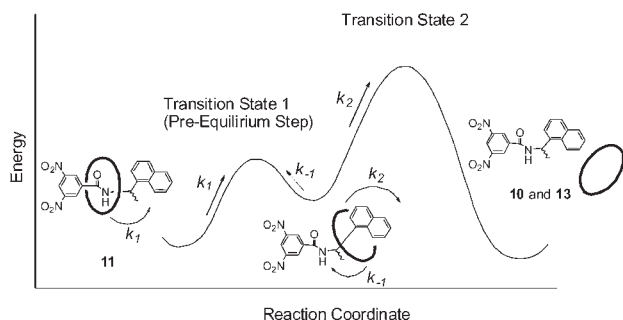
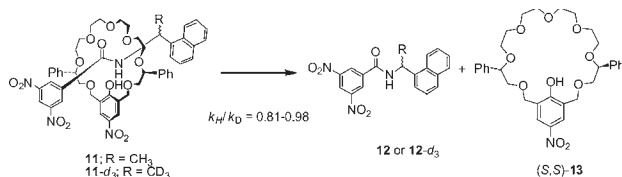


図 4. キラルロタキサン **11** の二段階デスリッピング反応機構とそのエネルギー図。



式 4. **11** と **11-d₃** のテトラクロロエタン-*d*₂, DMSO-*d*₆ 溶液でデスリッピング反応に観測される速度論的同位体効果。

て、最大の立体障壁は第二段階である。つまり、この反応では第一段階はプレ平衡状態、第二段階が律速段階となっている。このような二段階機構で進行するデスリッピング反応の反応速度は以下の式 (1) で表される。

$$k_{\text{obs}} = k_1 k_2 / k_{-1} = K k_2 \quad \dots \dots \quad (1)$$

この式から、ジアステレオマーロタキサンのデスリッピング反応では、第二段階の速度定数 (k_2) だけでなく、プレ平衡定数 (K) も反応速度に影響することが分かる。第一段階におけるプレ平衡状態の存在は軸上のメチル基を重水素化した (S,S,S)-**11-d₃**, (S,S,R)-**11-d₃** と非重水素化体とのデスリッピング反応速度の比較により証明されている (式 4)。上でも述べたようにデスリッピング反応では重水素化部位が反応の立体障害になるなら、水素 - 重水素間のサイズの違いにより反応速度に変化が現れることが分かっている。(S,S,S)-**11-d₃**, (S,S,R)-**11-d₃** のデスリッピング反応は対応する非重水素化体と比べ 2-19% の速度増加を示しており、この同位体効果はメチル基もデスリッピング反応速度に影響していることを示している。

おわりに

本稿では軸の柔軟性や長さ、ロタキサン成分間の相互作用の強さやキラルな成分同士の立体適合性といった要因が示すデスリッピング反応速度への高い応答性について紹介した。これらの要因は、ロタキサンの内部運動性と深いかわりを持ち、デスリッピング反応の統計的な解析がロタキサン運動性を明ら

かにするために有用であることを示唆している。これらの研究によって得られた知見は、機能性ロタキサンの開発の設計指針の一つとして役立つものと期待される。

また本稿では取り上げなかったが、最近ではデスリッピングを用いたドラッグデリバリーシステムの構築の試みや⁸⁾、AFM を用いたデスリッピング過程のエネルギー解析⁹⁾ などデスリッピングに関連する魅力的な研究が数多くなされている。これらを受けてデスリッピング反応の研究は今後さらに積極的に研究がおこなわれる分野になる可能性を秘めている。

謝辞

本総説は大阪大学大学院基礎工学研究科での研究に基づいた筆者の 2009 年度博士論文に基づいて執筆されました。当時ご指導、ご鞭撻を賜りました戸部義人教授、廣瀬敬治准教授に深く感謝いたします。

文献

- 1) Craig MR, Claridge TDW, Hutchings MG and Anderson HL (1999) Synthesis of a cyclodextrin azo dye [3] rotaxane as a single isomer. *Chem. Commun.* **1999**: 1537-1538.
- 2) Bolla MA, Tiburcio J and Loeb SJ (2008) Characterization of a slippage stopper for the 1,2-bis(pyridinium)ethane-[24]crown-8 ether [2]pseudorotaxane motif. *Tetrahedron* **64**: 8423-8427.
- 3) Raehm L and Sauvage JP (2001) *Molecular Machines and Motors*. Springer-Verlag, Berlin.
- 4) Felder T and Schalley CA (2003) Secondary isotope effects on deslipping reaction of rotaxanes: High-precision measurement of steric size. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**: 2258-2260.
- 5) Affeld A, Hübner GM, Seel C and Schalley CA (2001) Rotaxane or pseudorotaxane? Effects of small structural variations on the deslipping kinetics of rotaxanes with stopper groups of intermediate size. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**: 2877-2890.
- 6) Hirose K, Nakamura Y, Takano H, Nishihara K and Tobe Y (2009) Remarkable effects on hydrogen bonding between ring and axle components on deslipping reactions of rotaxanes. *Tetrahedron Lett.* **50**: 3443-3445.
- 7) Hirose K, Nakamura Y and Tobe Y (2009) Remarkable effects of chirality on deslipping reactions of diastereomeric rotaxanes and relevant mechanism involving pre-equilibrium. *Org. Lett.* **11**: 145-147.
- 8) Chiu S-H, Rowan SJ, Cantrill SJ, Glink PT, Garrell RL and Stoddart JF (2000) A rotaxane-like complex with controlled-release characteristics. *Org. Lett.* **2**: 3631-3634.
- 9) Brough B, Northrop BH, Schmidt JJ, Tseng, H-R Houk KN, Stoddart JF and Ho C-M (2006) Evaluation of synthetic linear motor-molecular actuation energetics. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **103**: 8583-8588.

■ 総 説 (松本正勝研究室) ■

ホタルの発光における色調変調メカニズム — ジオキセタン型化学発光の視点からの提言 —

松本正勝^{1,2} 伊集院久子¹ 渡辺信子¹ 谷村昌俊¹

Mechanistic Aspects of Color Tuning in Bioluminescence of Fireflies
— A Proposition from the Viewpoint of Dioxetane-based Chemiluminescence —

Masakatsu Matsumoto^{1,2}, Hisako K. Ijuin¹, Nobuko Watanabe¹,
and Masatoshi Tanimura¹

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: matsumo-chem@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Color tuning observed in the bioluminescence (BL) of fireflies is a marvelous phenomenon in luminous organisms. Luciferase-catalyzed oxygenation of luciferin LH₂ takes place in the firefly to give dioxetanone intermediate Dx, which decomposes immediately into excited oxyluciferin ¹(OxyLH)* emitting light. Surprisingly, the same LH₂ is used to display light ranging in color from green to red. Several influential mechanisms have been proposed to elucidate the phenomenon, based on the features of ¹(OxyLH)*. These mechanistic aspects of color tuning in BL are discussed, comparing with color modulation in chemiluminescence (CL) from CTID (charge-transfer-induced decomposition)-active dioxetanes. The phenomenon in which CL spectra of biaryl-substituted dioxetanes do not coincide with fluorescence spectra of their authentic emitters in an anisotropic microenvironment suggests that color tuning in the BL may be affected also by stereochemistry of Dx in Lc.

Keywords: bioluminescence, firefly, dioxetane, chemiluminescence, color modulation

はじめに

ホタルをはじめオワンクラゲ、ウミホタル、ホタルイカ、ラチア、発光キノコなどさまざまな生物が発光する。これらのうちホタルは他のものに比べ発光の効率が高いばかりでなく、大きく異なる特徴を幾つか有している。その一つが種類により黄緑色から赤色（最大発光波長 530 nm ~ 640nm）までの多様な色調の光を出すことである。生物発光も化学反応であるから、構造の異なるルシフェリンに由来するエミッターから異なる色調の光が出るのなら、これは不思議なことではない。しかしホタルとその仲間の昆虫たち（ヒカリコメツキや鉄道虫など）は全て同じ化学構造のルシフェリンを使って多様な色調の光を発する。このような特異な発光色調変調はそのメカニズムに対する強い関心からだけでなく、マルチチャンネル高感度発光分析などへの応用の面からも注目されている。本稿においては提案されている主要な色調変調メカニズムを紹介するとともに、生物発光の機構と深く関わるジオキセタン型化学発光に

おける色調変調に関する研究の視点からホタルの発光色調変調メカニズムについて考える。

1. ホタルの発光メカニズム

ホタルなどの昆虫の発光においては、ルシフェリン LH₂ が酵素ルシフェラーゼ Luc の作用により酸素酸化され高エネルギー中間体であるジオキセタン Dx を生成する（ただし Dx の構造については未だ確たる証拠がない）。図 1 に示すように、これが直ちに分解し CO₂ を放出する一方、一重項励起オキシルルシフェリン ¹(OxyLH)* を生成し発光する。ジオキセタン Dx に到る過程においては Mg²⁺ イオンの存在下においてルシフェリン LH₂ が ATP と反応し AMP との混合酸無水物 LH-AMP を生成、ついで脱プロトン化、酸素の付加を経て分子内閉環により Dx を生成する。LH-AMP の生成はカルボン酸とその α-位の活性化のためであろう。酸素の付加、すなわち 2 原子酸素添加の段階ではおそらく中間体アニオンと基底状態

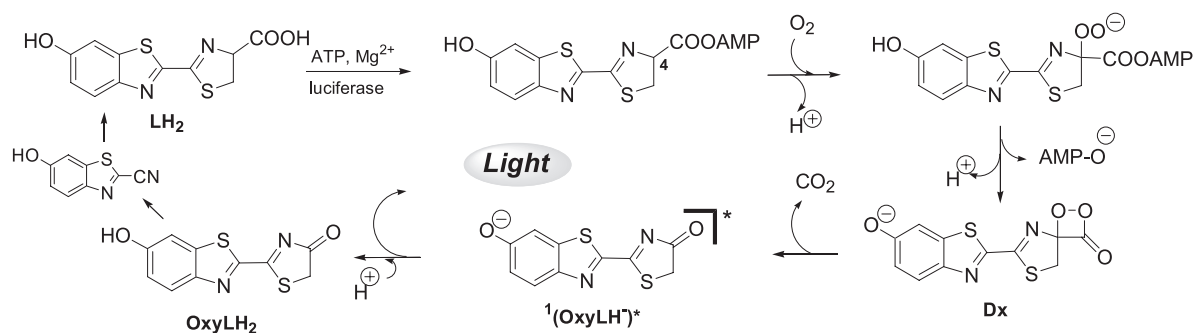


図1. ホタルの発光メカニズム.

酸素分子との間の電荷移動によりスーパーオキシドが生成するものと推察される。このような一連の反応は Luc のポケットの中で起こる。

2. ホタルの発光色調変調メカニズム

さて、発光色調変調は如何にして起こるのか。どのような場合でもエミッターはオキシルシフェリン OxyLH₂ あるいはそのアニオンであるから、Luc のポケットの立体構造変化、電子的、静電的性質の変化などが発光色調変調の原因となるはずである。このような考えの基にさまざまな説明が試みられてきている。今までに提案されている主なメカニズムとしては、① Keto/enol mechanism、② TICT mechanism、③ Microenvironment mechanism、④ Resonance-structure-based mechanism、⑤ Thermal vibration relaxation mechanism などがある。これらのメカニズムでは次のように色調変調が起こると考えられている。

Keto/enol mechanism

White らにより提案された考えで、図 2 に示すように、ケト型の一重項励起オキシルシフェリン ¹(OxyLH)^{*} が赤色光を放ち、エノール型互変異性

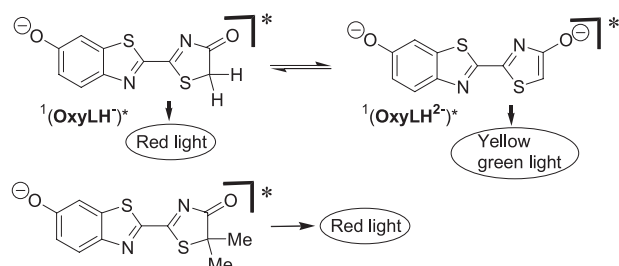


図2. keto-enol 互変異性による色調変調.

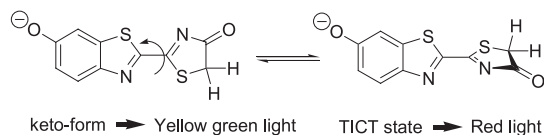


図3. TICT による赤色発光.

体の一重項励起オキシルシフェリン ¹(OxyLH²)^{*} が黄緑色光を放つとしている¹⁻³。¹(OxyLH)^{*} から ¹(OxyLH²)^{*} への異性化には Luc の活性部位にある塩基性アミノ酸残基が関与する。また、Ugarova らは酸性領域では ¹(OxyLH)^{*} が優位になると報告している⁴。しかし、Branchini らによるジメチルルシフェリン LMe₂ を基質とした Luc ミュータントを用いた研究で発光色調変調の起こることが分かり、エノール型の関与する必然性はなくなったようである⁵。

TICT mechanism

McCapra による考えで、ケト型の一重項励起オキシルシフェリン ¹(OxyLH)^{*} が平面構造をとるときに黄緑色光を放ち、2つの環がねじれて直交するとき TICT (Twisted Intramolecular Charge-Transfer) 型励起状態となり赤色光を放つとしている (図3)⁶。一方、最近の MO 計算による論文では TICT 型の寄与は可能性が極めて低いとされている¹⁴⁻¹⁸。しかし Luc のポケットの立体的制約との関連もあり、必ずしも否定できないと考えられる。

Microenvironment mechanism

Deluca や Ugarova が提唱している考えで、Luc の活性部位の極性が色調変調に関係するとしている⁷⁻¹⁰。例えば極性が低い場合には発光は青色移動し、極性が高い場合には赤色移動する。より具体的な例を図4、5に示した。Hirano らによると ¹(OxyLH)^{*} のフェノキシドアニオンに対するプロトンの関与の程度により発光色調変調が起こり、プロ

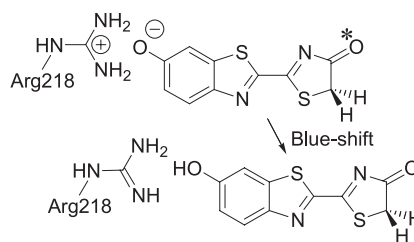


図4. Microenvironment mechanism.

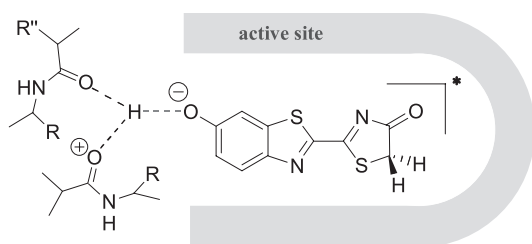


図 5. イオンペアーメカニズム.

トンを配位している Luc の活性部位の極性などが影響する¹¹⁾、としている。この考えも微視的環境メカニズムの範疇に入る。

Resonance-structure-based mechanism

最近 Branchini により提案されていて、混合酸無水物 LH-AMP から Dx が生成する際に脱離する AMP アニオンが $^1(\text{OxyLH})^*$ のカルボニル近傍にいて $^1(\text{OxyLH})^*$ の極限共鳴構造の一つであるキノイド/エノレートアニオン $^1(\text{OxyLHq})^*$ の寄与を抑えれば黄緑色光を放ち、AMP アニオンが離れていれば $^1(\text{OxyLHq})^*$ の寄与が大きくなり赤色発光するというものである¹²⁾。Microenvironment mechanism を一歩進めたものとも言える (図 6)。

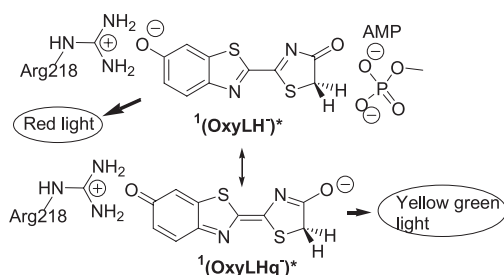


図 6. Resonance-structure メカニズム.

Thermal relaxation mechanism

Luc 中に取り込まれた LuH-AMP モデル化合物の X 線構造解析を基にして Nakatsu らにより出された考えである¹³⁾。すなわち、ルシフェリン $^1(\text{OxyLH})^*$ が Luc の疎水性側鎖により作られた非極性な微視的環境下できっちりと閉じ込められているときには高エネルギーの黄緑色光を放ち、 $^1(\text{OxyLH})^*$ が Luc の水素結合ネットワークにより、緩く閉じ込められているときに熱振動緩和により励起エネルギーの一部を失い、赤色の光を出すとしている。励起状態分子のエネルギー曲面に 2 つあるいはそれ以上の極小点があればこのようなことが起こりうるかもしれない。TICT mechanism とも類似しているようにも見えるが、Luc ポケット内での自由度が大きいときに赤色発光と考えている点では異なる。

3. ジオキセタン型化学発光における色調変調

ホタルの発光においてジオキセタンが鍵中間体であると強く示唆され、ジオキセタン化学の歴史もここから始まり、以来 40 年強が経った。しかし前半 20 年ほどの間に数多くのジオキセタンが合成されたが効率良く発光するジオキセタンは見出されず、長らくジレンマに陥っていた。生物発光と化学発光のこの大きな乖離を打破するきっかけとなったのが Schuster による CIEEL (Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence) の提唱である¹⁹⁾。「芳香族性電子供与体 AD からのペルオキシド ROOR への電子移動 (ET) による ROOR の分解、ラジカルイオンペアーの生成、逆電子移動 (BET) によるラジカルイオンペアーの消滅と励起 AD の生成、という素過程を経て効率良く発光する (図 7)」、というのがその概略である。その後のさまざまな研究から CIEEL (ET/BET 機構) には疑問も呈されている一方、電荷移動 (CT) により誘発されるペルオキシドの分解であることは確かなので、より広義に電荷移動誘発分解、すなわち CTID (Charge-Transfer-Induced Decomposition) と称することにする。ホタルなどの生物発光においてもジオキセタンあるいはジオキセタン中間体からの発光には CTID が関与しているようである。一方、CTID 型化学発光化合物の代表がフェノール性置換基を有するジオキセタンであり、これらは塩基処理によりオキシドフェニルアニオンで置換されたジオキセタンを生成、ただちに分解し効率良く発光する²⁰⁻²²⁾。CTID 活性ジオキセタンの中には生物発光を凌駕する発光効率を有するものが実現されている。また発光色調変調を起こすものも設計・合成されていて、これらの発光メカニズムの視点からホタルの発光色調変調メカニズムを考察する。

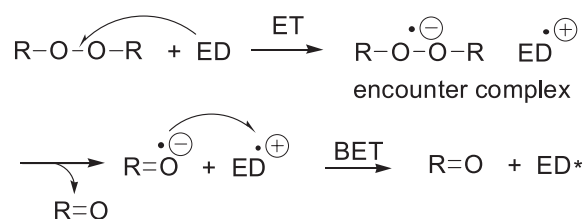


図 7. CIEEL.

Keto/enol type color modulation

分子内水素結合に基づく ESIPT (excited state intramolecular proton transfer) などケト/エノール互変異性体の関わる蛍光についてはさまざまな報告がある。化学発光においてもジオキセタン 1 と 2 がこれに該当する。図 8 に示すように、非極性溶媒中での

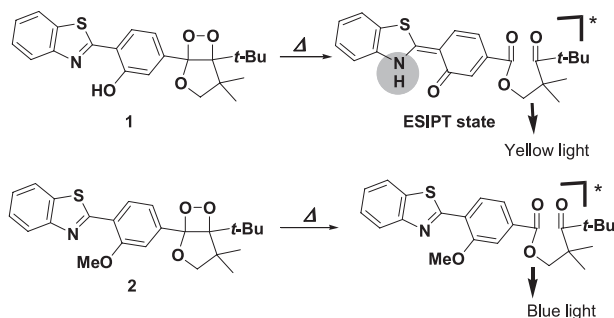


図 8. 化学発光におけるケト-エノール型色調変調.

加熱により 1 からはケト型に対応する発光が観られ、ケト型になりえない 2 からはエノール型に対応する発光が見られる²³⁾。このようにケト/エノール互変異性に基づく発光色調変調は化学的には可能なものである。

TICT type color modulation

ジオキセタン 3a は励起状態において電荷分離型になり、クラウンエーテル・*t*-BuOK 錯体を用いた配位場系で CTID を行うとクラウンエーテルの高さに依存して発光の色調が大きく変化する (図 9)。この色調変調はアントラセン環とフェノキシド環の捻じれが変化することによると考えられる (図 10)。ジオキセタン 3a-3f も配位場系で色調変調を起こす²⁴⁻²⁶⁾。ここで注目しているのは、完全な均一系においては 3 からの発光スペクトルと標品エミッターの蛍光スペクトルは一致するのに対し、配位場系では発光とエミッターの蛍光は一致しないことである。これは後述するように発光色調変調の起こる仕組みについて重要な意味を持つ。

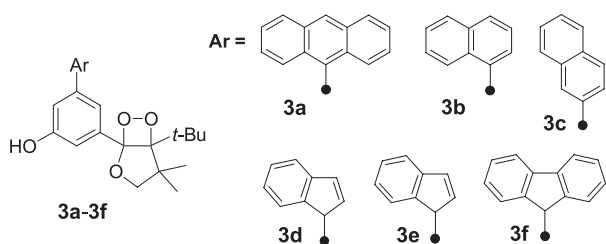


図 9. TICT 型発光色調変調を起こすジオキセタン.

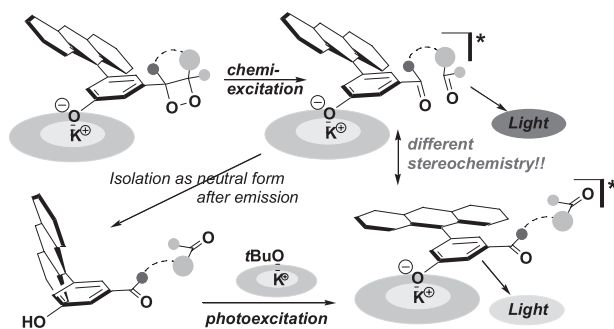


図 10. TICT 型化学発光.

【Microenvironment type color modulation】

図 11 に示したジオキセタン 4 はアルカリ金属イオンとキレートを形成すると発光の効率が劇的に向上する。そればかりか最大発光波長は $t\text{-Bu}_4\text{N}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ の順に大きく青色移動する²⁷⁾。オキシドアニオン中心とカチオン間の共有結合性 (裏返せばイオン結合性) の強さを反映しており Hirano らの報告と合致する現象といえる。

このように Keto/enol mechanism、TICT mechanism、Microenvironment mechanism 型の色調変調が起こりうることはジオキセタン型化学発光において実証された。一方、ホタルの発光色調変調メカニズムのうち Resonance-structure-based mechanism に相当するような化学発光系はまだ見出されていない。発光分子をゲスト分子として包み込んでしまうような系を設定できれば可能かもしれない。光学活性ピナフル系ジオキセタンのキラル誘導化学発光²⁸⁾ がこれに近いようにも思えるがより詳細な検討が必要である。

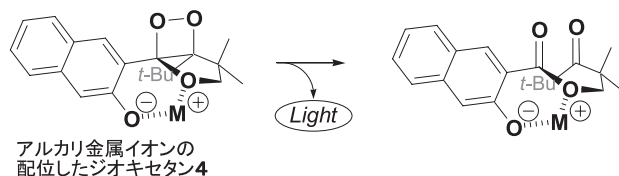


図 11. アルカリ金属イオンによる発光色調変調.

4. ジオキセタン型化学発光の視点からの提言

先にも触れたが、ホタルの発光色調変調メカニズムの研究では実験、理論を問わず励起 OxyLH から出発している。一方、第 3 節 [TICT type color modulation] で述べた発光スペクトルと標品エミッターの蛍光スペクトルの不一致は次のことを示唆している。立体的異方性の微視的環境下において、ジオキセタンの CTID により生成する励起分子 (エミッター) はジオキセタンの立体構造の履歴を残している。すなわち、ジオキセタンからの化学励起により生成する “*de novo*” 励起カルボニルは熱平衡にあるカルボニルの光励起により生成する励起カルボニルとは立体構造が異なる。このことから考え、ホタルの発光色調変調メカニズムの研究においても、Luc ポケット中における LH-AMP から Dx に到る立体構造についても考慮する必要がある。例えば、図 1 の反応経路中、2 つのチアゾール環近傍で最も立体的に込み合ったジオキセタン Dx における発光団の立体化学ははたしてオキシルシフェリン OxyLH のそれと同じであろうか。

文献

- 1) White EH, Rapaport E, Hopkins TA and Seliger HH (1969) Chemi- and bioluminescence of firefly luciferin. *J. Am. Chem. Soc.* **91**: 2178-2180.
- 2) White EH, Rapaport E, Seliger HH and Hopkins TA (1971) The chemi- and bioluminescence of firefly luciferin: An efficient chemical production of electronically excited state. *Bioorg. Chem.* **1**: 92-122.
- 3) White EH, Steinmetz MG, Miano JD, Wildes PD and Morland R (1980) Chemi- and bioluminescence of firefly luciferin. *J. Am. Chem. Soc.* **102**: 3199-3208.
- 4) Ugarova NN, Maloshenok LG, Uporov IV and Koksharov MI (2005) Bioluminescence spectra of native and mutant firefly luciferases as a function of pH. *Biochemistry (Moscow)*. **70**: 1262-1267.
- 5) Branchini BR, Murtiashaw MH, Magyar RA, Portier NC, Ruggiero MC and Stroh JG (2002) Yellow-green and red firefly bioluminescence from 5,5-dimethoxyluciferin. *J. Am. Chem. Soc.* **124**: 2112-2113.
- 6) McCapra F (1996) Mechanisms in chemiluminescence and bioluminescence unfinished business. In: *Bioluminescence and Chemiluminescence*, Hastings JW, Kricka LJ and Stanley PE, eds., Jhon Wiley & Sons, Chichester, U.K. pp. 7-15.
- 7) DeLuca M (1969) Hydrophobic nature of the active site of firefly luciferase. *Biochemistry* **8**: 160-166.
- 8) Ugarova NN (2008) Interaction of firefly luciferase with substrates and their analogs: a study using fluorescence spectroscopy methods. *Photochem. Photobiol. Sci.* **7**: 218-227.
- 9) Ugarova NN and Brovko LY (2002) Protein structure and bioluminescent spectra for firefly bioluminescence. *Luminescence*. **17**: 321-330.
- 10) Viviani VR, Arnoldi FGC, Neto AJS, Oehlmeyer TL, Bechara EJH and Ohmiya Y (2008) The structural origin and biological function of pH-sensitivity in firefly luciferases. *Photochem. Photobiol. Sci.* **7**: 159-169.
- 11) Hirano T, Hasumi Y, Ohtsuka K, Maki S, Niwa H, Yamaji M and Hashizume D (2009) Spectroscopic studies of the light-color modulation mechanism of firefly (Beetle) Bioluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **131**: 2385-2396.
- 12) Branchini BR, Southworth TL, Murtiashaw MH, Magyar RA, Gonzalez SA, Ruggiero MC and Stroh JG (2004) An Alternative mechanism of bioluminescence color determination in firefly luciferase. *Biochemistry* **43**: 7255-7262.
- 13) Nakatsu T, Ichiyama S, Hiratake J, Saldanha A, Kobashi N, Sakata K and Kato H (2006) Structural basis for the spectral difference in luciferase bioluminescence. *Nature* **440**: 372-376.
- 14) Ren A-M and Goddard JD (2005) Predictions of the electronic absorption and emission spectra of luciferin and oxyluciferins including salvation effect. *J. Photochem. Photobiol. B: Biology* **81**: 163-170.
- 15) Orlova G, Goddard JD and Brovko LY (2003) Theoretical study of the amazing firefly bioluminescence: The formation and structures of the light emitters. *J. Am. Chem. Soc.* **125**: 6962-6971
- 16) Li Z-W Ren, A-M Guo J-F, Yang T, Goddard JD and Feng J-K (2008) Color-tuning mechanism in firefly luminescence: Theoretical studies on fluorescence of oxyluciferin in aqueous solution using time dependent density functional theory. *J. Phys. Chem. A.* **112**: 9796-9800.
- 17) Nakatani N, Hasegawa J and Nakatsuji H (2007) Red light in chemiluminescence and yellow-green light in bioluminescence: Color-tuning mechanism of firefly, *Photinus pyrais*, studied by the symmetry-adapted cluster-configuration interaction method. *J. Am. Chem. Soc.* **129**: 8756-8765
- 18) Nakatani N, Hasegawa J and Nakatsuji H (2009) Artificial color tuning of firefly luminescence: Theoretical mutation by tuning electrostatic interactions between protein and luciferin. *Chem. Phys. Lett.* **469**: 191-194
- 19) Schuster GB (1979) Chemiluminescence of organic peroxides. Conversion of ground-state reactants to excited-state products by the chemically initiated electron-exchange luminescence mechanism. *Acc. Chem. Res.* **12**: 366-373.
- 20) Matsumoto M, Watanabe N, Hoshiya N and Ijuin HK (2008) Color modulation for intramolecular charge-transfer-induced chemiluminescence of 1,2-dioxetanes. *Chem. Record.* **8**: 213-228.
- 21) Matsumoto M and Watanabe N (2005) Structural aspects of 1,2-dioxetanes active toward intramolecular charge-transfer-induced chemiluminescence decomposition. *Bull. Chem. Soc. Jpn, Accounts* **78**: 1899.
- 22) Matsumoto M (2004) Advanced chemistry of dioxetane-based chemiluminescent substrates originating from bioluminescence. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **5**: 27-53.
- 23) Matsumoto M, Tanimura M, Akimoto T, Watanabe N and Ijuin HK (2008) Solvent-promoted chemiluminescent decomposition of a bicyclic dioxetane bearing a 4-(benzothiazol-2-yl)-3-hydroxyphenyl moiety. *Tetrahedron Lett.* **49**: 4170-4173.
- 24) Matsumoto M, Yamada K, Watanabe N and Ijuin HK (2007) Chemiluminescence of bicyclic dioxetanes bearing a hydroxyphenyl moiety substituted with carbazolyl, indolyl, or benzotriazolyl group in the coordination sphere. *Luminescence* **22**: 420-429.
- 25) Matsumoto M, Yamada K, Ishikawa H, Hoshiya N, Watanabe N and Ijuin HK (2007) Color modulation for intramolecular charge-transfer-induced chemiluminescence of bicyclic dioxetanes bearing a 3-hydroxy-5-naphthyl moiety in the coordination sphere. *Tetrahedron Lett.* **47**: 8407-8411.
- 26) Matsumoto M, Kasai D, Yamada K, Fukuda N, Hoshiya N, Watanabe N and Ijuin HK (2004) Color modulation for chemiluminescence of a dioxetane bearing a 3-(anthracen-9-yl)-5-hydroxyphenyl moiety induced by a complex of crown ether with potassium tert-butoxide. *Tetrahedron Lett.* **45**: 8079-8082.
- 27) Matsumoto M, Kakuno F, Kikkawa A, Hoshiya N, Watanabe N and Ijuin HK (2009) Alkaline metal ion-enhanced chemiluminescence of bicyclic dioxetanes bearing a hydroxyaryl group with an 'even' substitution pattern. *Tetrahedron Lett.* **50**: 2337-

- 2341.
- 28) Matsumoto M, Hamaoka K, Takashima Y, Yokokawa M, Yamada K, Watanabe N and Ijuin HK (2005) Chemiluminescence in molecular recognition: base-induced decomposition of optically active dioxetanes bearing a bisnaphthol moiety with a complex of optically active crown ether-potassium *tert*-butoxide. *Chem. Commun.* **2005**: 808-810.

■ 総説 (松本正勝研究室) ■

ヘテロ原子で安定化されたベンジル位アニオンを利用した分子内環化反応とその化学発光化合物合成への応用

渡辺信子^{1,2} 松本正勝¹

Novel Intramolecular Cyclization of a Benzylic Anion Stabilized by Hetero Atom and its Application to Synthesis of Chemiluminescence Compounds

Nobuko Watanabe^{1,2} and Masakatsu Matsumoto¹

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: nwatanab@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Alkyl benzyl ethers and alkyl allyl ethers bearing a carbonyl moiety in the alkyl chain undergo base-mediated intramolecular cyclization effectively, without the Wittig rearrangement or protophilic decomposition, to give hydroxytetrahydrofurans. Alkyl benzyl amides and alkyl benzyl sulfides undergo similar base-mediated intramolecular cyclization to give the corresponding pyrrolidines and tetrahydrothiophenes. The obtained heterocycles were converted easily to poly-substituted dihydrofurans, dihydropyrroles, and dihydrothiophenes, which were useful precursors for the synthesis of dioxetane-based chemiluminescence compounds.

Keywords: alkyl benzyl ethers, base-induced intramolecular cyclization, dihydrofurans, dihydropyrroles, dihydrothiophenes.

はじめに

高エネルギー化合物である 1,2-ジオキセタン (ジオキセタン) はホタルなどの生物発光の機構解明という視点や、合成化学、構造化学的興味と医療、生化学分野への応用という観点から盛んに研究されている。われわれもここ 10 年強にわたり、ジオキセタン型化学発光のメカニズム解明と、医学、生化学分析への応用を目指し、数多くのジオキセタンを設計、合成して来た¹⁻³⁾。このような研究を行う中で大きな問題が①如何にして構造変換に柔軟で②かつ優れた熱安定性を有するだけでなく③望みの時に容易に分解でき、④合成の容易なジオキセタン骨格を設計できるかにあった。

本稿においては、このような研究の過程で誕生した双環性ジオキセタン **1**¹⁻³⁾ の合成鍵中間体である多置換ジヒドロフラン **2** (図 1) の合成法の開発と、その展開について述べる。

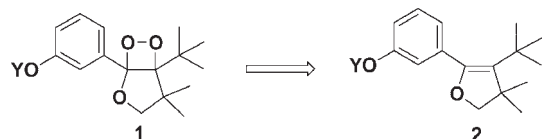


図 1. 双環性ジオキセタンと前駆体ジヒドロフラン。

1. 環状アセタールの脱水および McMurry 反応によるジヒドロフラン類の合成

双環性ジオキセタン **1** の合成前駆体となりうるジヒドロフラン類 **2** の合成には γ -ヒドロキシケトンより得られるヘミアセタールの脱水が古くから知られているほか、2つのカルボニル基の還元的カップリング反応によりオレフィンを生成する McMurry 反応⁴⁾ の利用がある (図 2)。しかし **2** のような多置換ジヒドロフランの合成においては、ヘミアセタール経由の反応では原料となる多置換 γ -ヒドロキシケトンの合成がネックとなる。そこでわれわれは、ジ

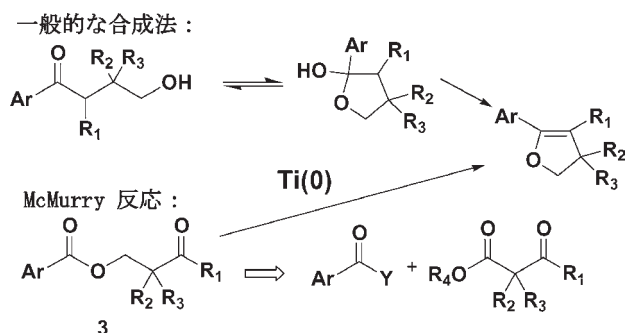


図 2. ジヒドロフランの合成法。

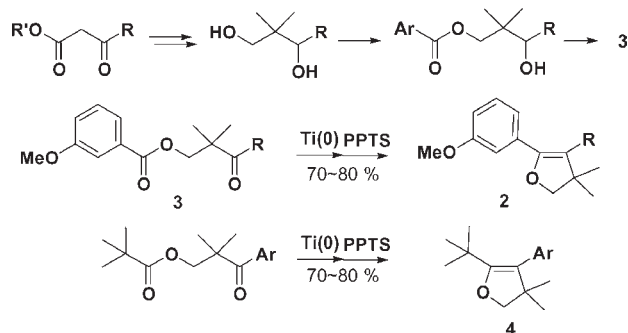


図 3. McMurry 反応によるジヒドロフラン類の合成.

ヒドロフラン 2 の合成に当たりまず γ -オキソアルキル=カルボン酸エステル類 3 の McMurry 反応を行った。エステル 3 のアルコール部分は、対応する β -ケトエステルから容易に合成できるので、アリールカルボン酸類と β -ケトエステル類が得られれば目的のジヒドロフラン類 2 を容易に得られことになる。安息香酸エステルより得られるジヒドロフラン類 2 のほかにジヒドロフラン環の 4,5 位置換基を入れ替えた芳香族ケトンが発光種となるジオキサタンの鍵中間体 4⁵⁾ についてもこの方法により合成した (図 3)。このように McMurry 反応は適用範囲の広い反応であるが、反応操作が煩雑なこと、高希釈下での反応を必要とすることから大量合成には極めて不向きであり新たな合成法の開発が必要となった。

2. ベンジルエーテルの α 位アニオンを利用した分子内環化反応によるジヒドロフラン類の合成

新たな方法として 1-ベンジルオキシペンタン-3-オン類 5 の利用を考えた。一般にベンジルエーテル類の α -カルボアニオン類は、プロトフィリックな脱離反応あるいは Wittig 転移を低温でも引き起こすため求核付加反応や置換反応などはほとんど知られていなかった⁶⁻¹⁰⁾。しかし 5 の場合、ベンジル位のアニオンを生成させれば分子内のちょうど反応しやすい位置にカルボニル基があることから求核的分子内環化が充分可能と考えられた (図 4)。

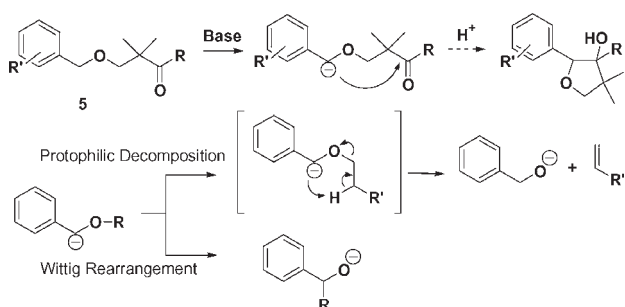


図 4. ベンジル位アニオンの反応.

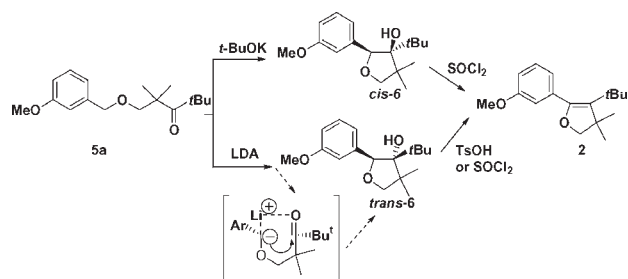
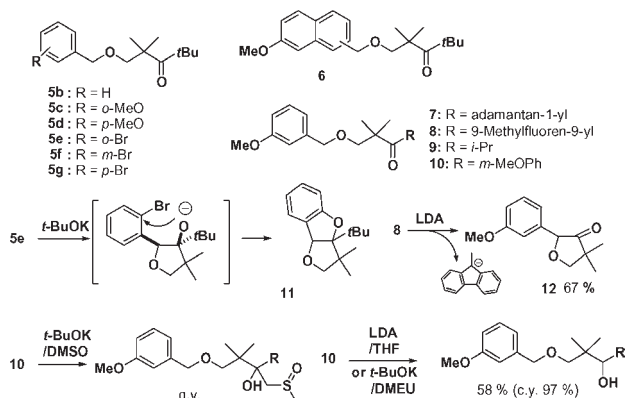


図 5. ベンジル位アニオンを利用した分子内閉環反応-1.

そこで 3-MeOC₆H₄ 体 5a を *t*-BuOK/DMSO 系で処理したところ閉環反応がスムーズに進行し、目的のテトラヒドロフラン体 6 が高収率で得られた。この際 6 の 2, 3 位置換基が *cis* 配置のものが選択的に得られた。一方、LDA/THF 系でも極めて効率良く反応が進行し、この場合には *t*-BuOK 系とは異なる *trans* 配置の異性体が選択的に得られた。LDA 系で主成する異性体では嵩高い置換基同士が *cis* 配置となっており、反応温度が低いほど選択性が向上することから Li⁺ イオンの配位により反応の立体化学が制御されると考えられる。3-ヒドロキシテトラヒドロフラン体 6 の脱水反応による目的のジヒドロフラン体 2 への変換は酸触媒あるいは SOCl₂ 系で効率よく進行した (図 5)¹¹⁾。

この閉環反応を他のフェニル体 5b、メトキシフェニル体 5c、5d、プロモフェニル体 5e~5g で検討したところ、LDA/THF 系ではすべて反応が進行したが、*t*-BuOK/DMSO 系の場合には、*o*-MeO 体 5c では反応の進行が遅く、*p*-MeO 体 5d では反応が進行しなかった。また *o*-Br 体 5e ではテトラヒドロフラン体からさらに閉環反応が進行した 11 がほぼ定量的に得られた。メトキシナフチル基を有する 6 ではすべての置換位で問題なく反応は進行した。*t*-ブチル基に変わってアダマンチル基を有する 7 でも効率よく閉環反応が進行したが、安定アニオンを形成する 9-メチルフルオレニル基を有する 8 では閉環反応は進行するものの 9-メチルフルオレンの脱離が進行し 12 が得られた。一方、分子内カルボニル基の α -炭素にプロトンのある (アルドール反応を起こし得る) 9 でも中程度の収率ながら閉環反応は進行した。一方アリールケトン 10 を用いて 4, 5-ジアリール置換ジヒドロフラン体の合成を試みたが、*t*-BuOK/DMSO 系では CH₃SOCH₂ の付加が主に進行し、LDA 系および *t*-BuOK/DMEU 系では還元反応が進行した (図 6)。結局 4,5-ジアリール置換ジヒドロフラン 13 の合成については 8 から得られた 12 にアリールリチウムを反応させることで付加体を合成し、続く脱


 図 6. ベンジル位アニオンを利用した分子内閉環反応².

水反応で目的のジヒドロフラン体を得た。12 を還元あるいはメチルリチウムと反応することで、4 位が無置換あるいはメチルのジヒドロフラン体 14 および 15 も得ることができた。その後、合成法の改良を行い最終的にはパントイルラク톤のメチルエーテル体のアリールリチウムを反応したのち酸処理する方法で安価にかつ収率よく 12 を合成できるようになった (図 7)。

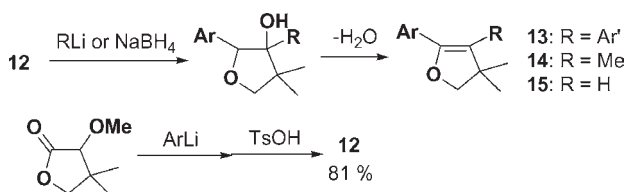


図 7. 4, 5-ジアリール置換ジヒドロフラン類の合成.

上述のベンジル位アニオンを用いる分子内閉環反応は、16、17 のようなシクロペンタンあるいはシクロヘキサン環上の置換基間でも効率よく進行し、縮環したジヒドロフラン類 18 および 19 の合成にも適用できた。シクロペンタン環上では *cis* および *trans* 配置の置換基間での反応を行なったが 75 ~ 86% の収率で進行した。この閉環反応では立体異性体の混合物が得られ、異性体によっては脱水反応が進行しにくいという問題があった (図 8)。

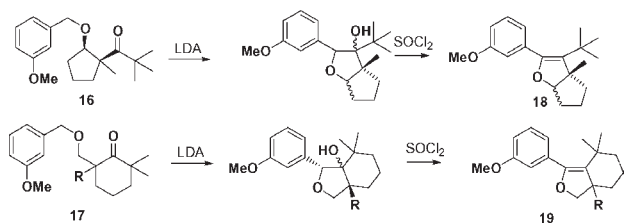


図 8. 縮環したジヒドロフラン類 18 および 19 の合成.

ベンジル位アニオンを用いる分子内閉環反応とそれに続く多置換脱水反応による新規な多置換ジヒドロフラン合成法は、置換フェニル体 5 およびナフチ

ル体 6 では大スケールでの反応が可能であることを確認している。前駆体となるアリールメチルエーテルも β -ケトエステル類から容易に得られる実用性のある合成法と言える。

3. 活性化されたエーテルの α -位アニオンの分子内環化反応

ベンジル位アニオンを用いる分子内閉環反応は 1-ベンジルオキシヘキサン-4-オン 20 でも進行し、ジヒドロピラン環の合成できることがわかった¹²⁾。しかし 7 員環への閉環を期待した 1-ベンジルオキシヘプタン-5-オン 21 では反応が進行しなかった (図 9)。

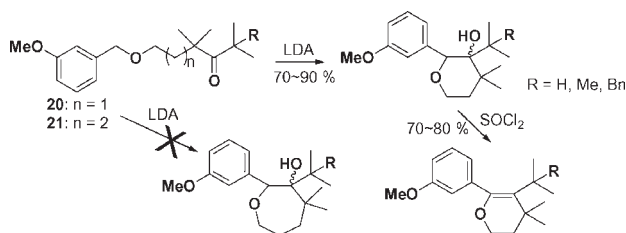


図 9. ジヒドロピラン体の合成.

ベンジル位と同様に α 位の活性化されたアリルエーテルでの塩基誘発分子内環化反応も検討した¹³⁾ (図 10)。22 を LDA/THF 系で反応させたところ同様に閉環反応が進行し、*cis*-23 および *trans*-23 体の混合物が得られ、反応温度の上昇とともに *cis*-23 体の生成比が増加した。22a の *t*-BuOK/DMSO 系では *cis*-23a 体の生成とともに二重結合の異性化した 24 が得られた。得られたテトラヒドロフラン体は脱水処理により対応するジヒドロフラン体 25 へ変換された。図 10 に示すように、アリル基上の置換基により、単に二重結合の異性化や脱離が起こり、目的の反応の進行しない場合があった。一方、プロパルギルエーテル体 26 でも同様に反応は進行し、ジヒドロフラン誘導体 27 を高収率で得た (図 10)¹⁴⁾。

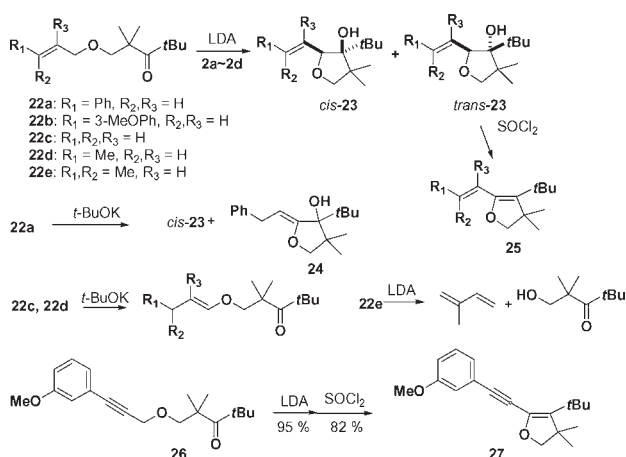


図 10. アリルエーテル類およびプロパルギルエーテル類の塩基誘発分子内環化反応.

4. ベンジルアミドおよびベンジルチオエーテルの α 位アニオンを利用した分子内環化反応

前節までに述べた多置換ジヒドロフランより合成されるジオキセタンは極めて熱安定性に優れていることから、この骨格を窒素置換ジオキセタンおよび硫黄置換ジオキセタンに展開することを考えた。ベンジルアミドおよびベンジルチオエーテルの α 位アニオンの求核反応はいくつか知られているが^{15,16)}、このような多置換ジヒドロピロールおよびジヒドロチオフェン環構築に利用した例はない。ジヒドロピロール 28 の合成では、N 位のアシル基としてベンゾイル、Boc 基の場合は効率よく閉環反応が進行したが、フラン系と異なり LDA 系でも *trans*-体が 80~90% で主成した。これは Li⁺イオンの配位がアシル基側に起こっているためと考えられる。N-Boc のテトラヒドロピロール体から得られる NH 体 29 には、アセチル基を含めた異なる置換基の N 位への導入が可能であった。また、ジヒドロチオフェン体 30 も同様に収率よく閉環反応を経由して合成できた (図 11)。

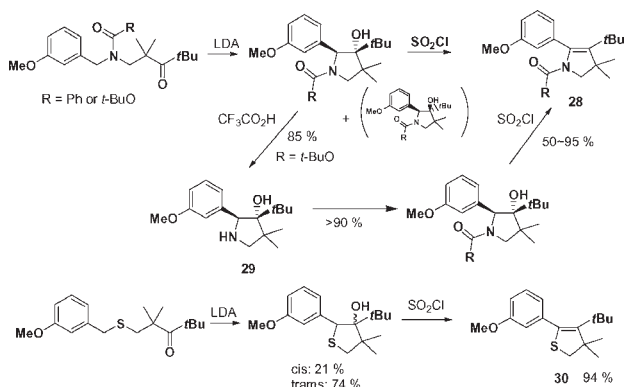


図 11. ジヒドロピロールおよびジヒドロチオフェンの合成.

まとめ

分子内の ϵ -あるいは γ -位にカルボニル基を配置したベンジルエーテル、N-ベンジルアミド、ベンジルスルフィド類は LDA や *t*-BuOK により、カルバニオンを生成し、容易に分子内閉環を起こすことが分かった。これらの反応により生成する化合物を脱水反応することにより、ジオキセタン型化学発光化合物合成の実験中間体となる環状のジヒドロフラン、ジヒドロピロールあるいはジヒドロチオフェンの得られることを明らかとした。

文献

- 1) Matsumoto M, Watanabe N, Hoshiya N and Ijuin HK (2008) Color modulation for intramolecular charge-transfer-induced chemiluminescence of 1,2-dioxetanes. *Chem. Record* **8**: 213-228.
- 2) Matsumoto M and Watanabe N (2005) Structural

aspects of 1,2-dioxetanes active toward intramolecular charge-transfer-induced chemiluminescence decomposition. *Bull. Chem. Soc. Jpn, Accounts* **78**: 1899-1920.

- 3) Matsumoto M, Watanabe N, Kasuga NC, Hamada F and Tadokoro K (1997) Synthesis of 5-alkyl-1-aryl-4,4-dimethyl-2,6,7-trioxabicyclo[3.2.0]heptanes as a chemiluminescent substrate with remarkable thermal stability. *Tetrahedron Lett.* **38**: 2863-2866.
- 4) Ladipo FT (2006) Low-valent titanium-mediated reductive coupling of carbonyl compounds. *Curr. Org. Chem.* **10**: 965-980.
- 5) Watanabe N, Nagashima Y, Yamazaki T and Matsumoto M (2003) Fluoride-induced chemiluminescent decomposition of dioxetanes bearing a siloxyaryl moiety to produce an alkyl aryl ketone as an emitter. *Tetrahedron* **59**: 4811-4819.
- 6) Maercker M (1987) Ether cleavage with organoalkali-metal compounds and alkali metals. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* **26**: 972-989.
- 7) Scholkopf U (1970) Recent results in carbanion chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9**: 763-773.
- 8) Matsushita M, Nagaoka Y, Hioki H, Fukuyama Y and Kodama M (1996) A simple method for the conversion of primary alcohols into terminal olefins. *Chem. Lett.* **1966**: 1039-1040.
- 9) Nakai T and Mikami K (1986) [2,3]-Wittig sigmatropic rearrangement in organic synthesis. *Chem. Rev.* **86**: 885-902.
- 10) Marshall JA (1991) The Wittig rearrangement. In: *Comprehensive Organic Synthesis, Vol.3*. Patternden G, ed., Pergamon, Oxford. p.975.
- 11) Matsumoto M, Watanabe N, Ishikawa and Murakami H (1997) Base-induced cyclization of 1-benzyl-2,2,4,4-tetramethylpentan-3-ones: Intramolecular nucleophilic addition of an anion of a benzyl ether to the carbonyl moiety without the Wittig rearrangement or protophilic decomposition. *Chem. Commun.* **1997**: 2395-2396.
- 12) Matsumoto M, Murayama J, Nishiyama M, Mizoguchi Y, Sakuma T and Watanabe N (2002) Synthesis of 1-(3-*tert*-butyldimethylsiloxy)phenyl-5,5-dimethyl-2,7,8-trioxabicyclo[4.2.0]octanes: New dioxetanes giving high chemiexcitation yields in thermolysis and in fluoride-induced CEEL-decay. *Tetrahedron Lett.* **43**: 1523-1527.
- 13) Watanabe N, Hattori R, Ishihara T and Matsumoto M (2007) Base-induced intramolecular cyclization of 1-(prop-2-enyl)oxy-2,2,4,4-tetramethylpentan-3-ones. *ITE Lett.* **8**: 575-578.
- 14) Matsumoto M, Ishihara T, Watanabe N and Hiroshima T (1999) Synthesis of thermally stable 1,2-dioxetanes bearing a phenylethenyl or a phenylethynyl moiety and their base-induced decomposition. *Tetrahedron Lett.* **40**: 4571-4574.
- 15) Biellmann JF, Ducep JB and Strasebourg F (1982) Allylic and benzylic carbanions substituted by heteroatoms. In: *Organic Reactions, Vol.27*. Hoboken NJ, ed., John Wiley & Sons, Inc. pp.3-62.
- 16) Kim BJ, Park YS and Beak P (1999) Asymmetric syntheses of derivatives of β - and γ -aryl and α -alkyl amino acids using *n*-BuLi/(-)-sparteine. *J. Org. Chem.* **64**: 1705-1708.

■ 総 説 (松本正勝研究室) ■

MALDI-TOF-MS における 1,2-ジオキセタン化合物の電子移動誘発分解

伊集院久子^{1,4} 山田真希² 大橋 守³ 谷村昌俊³ 渡辺信子³ 松本正勝³

Electron-Transfer Induced Decomposition of 1,2-Dioxetanes
Using MALDI-TOF-MS

Hisako K. Ijuin^{1,4}, Masaki Yamada², Mamoru Ohashi³, Masatoshi Tanimura³,
Nobuko Watanabe³ and Masakatsu Matsumoto³

¹ Hi-Tech Research Center, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² Application Development Center, Shimadzu Corporation, Kyoto-City, Kyoto 604-8511, Japan

³ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

⁴ To whom correspondence should be addressed. E-mail: ijyuh-01@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: 1,2-Dioxetanes bearing an aromatic electron donor undergo intramolecular charge-transfer-induced decomposition (CTID), for which one proposed mechanism is CIEEL comprised of the initial decomposition of dioxetane giving a radical ion pair and its annihilation yielding singlet-excited carbonyl through backward electron transfer; however, there has been little clear experimental confirmation. Thus, we attempted to clarify the mechanism of such reaction by mass spectrometry, which is a powerful tool to detect infinitesimal single species. We report here that MALDI conditions to ionize dioxetanes efficiently and analysis of their mass spectra to detect the characteristic fragment ions are formed by Norrish type decomposition from radical anion of dioxetanes, as a result of MS/MS spectrometry measurements of dioxetane using MALDI-QIT-TOF MS.

Keywords: 1,2-dioxetane, MALDI-TOF-MS, electron-transfer-ionization MS/MS, analysis

はじめに

電子供与性置換基 (ED) を有するジオキセタンは ED から O-O への分子内電荷移動に誘発される分解 charge-transfer-induced decomposition (CTID) を起こし効率良く発光する¹⁻²⁾。これらの CTID 型ジオキセタン化合物の発光機構に関する研究はかなり進んでいるが、理論計算に基づく仮説の域を出ず³⁾、実験的検証は未だ不十分である。高い化学発光効率を有する化合物を創出するためにも、発光機構の解明は必須である。CTID 型ジオキセタン化合物の化学発光では、溶媒との相互作用が反応の解析を複雑にしていると考えられるので、われわれは低圧気相反応を扱う質量分析に注目し、励起状態にある超微量不安定種の単分子分解過程の観測を目指すことにした。

最初に、有機過酸化物であるジオキセタンの質量分析を纏めてみると以下ようになる。

(1) 電子イオン化 (EI) : ハードなイオン化であり、ジオキセタン環からの酸素の脱離がしばしば観測される (図 1)。分子イオン ($[M]^+$) を検出するためには、イオン化電圧を下げるなどの工夫が必要になる。

(2) エレクトロスプレーイオン化 (ESI)

(3) 高速電子衝撃 (FAB)

(2), (3) はソフトなイオン化であり、Positive mode でも Negative mode でも分子量関連イオンとして $\{[M+H]^+, [M+Na]^+ \}$ あるいは $[M-H]^-$ が検出される。

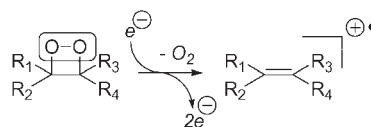


図 1. Electron Ionization (EI).

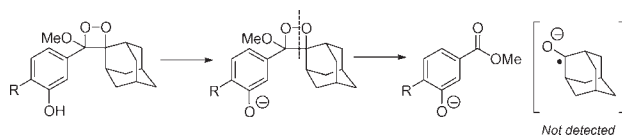


図 2. Chemiluminescent reaction of dioxetanes bearing an aromatic electron donor.

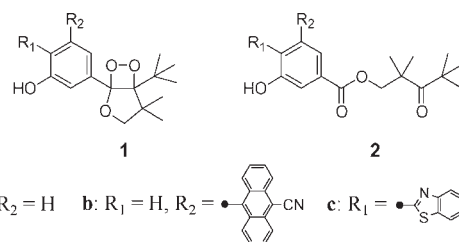
特に、Negative mode の FAB において CTID 型 ジオキセタン の $[M-H]^-$ を検出したのち、CID-MS/MS の手法を用いることにより、ジオキセタン環の O-O 結合と C-C 結合の両方の開裂が起きることを大橋らが初めて報告した (図 2)⁴⁾。この結果は多くの有機過酸化物の質量分析で観測される O-O 結合の均等開裂や酸素の脱離とは大きく異なる。

本研究では、多くのイオン化法の中から、光の吸収によってマトリックスが励起されるマトリックス支援レーザー脱離イオン化法 (MALDI) に新たに着目した。即ち、Negative mode で酸化電位の低いマトリックスを用いることにより、マトリックスからジオキセタンへの電子移動に起因するラジカルアニオンと分子内電子移動に由来するフラグメントイオンの検出できることが明らかとなった⁵⁾。

1. MALDI-TOF-MS におけるジオキセタン化合物のイオン化

MALDI 法は測定可能な質量範囲が原理的には無制限で、タンパク質・糖質・リン脂質のような生体高分子だけでなく、合成ポリマーの分析にもよく用いられる。ポリメタクリル酸メチル (PMMA) やポリエチレングリコール (PEG) 等の極性ポリマーでは $[M+H]^+$ 、 $[M+\text{アルカリ金属}]^+$ イオンを生成しやすい。一方、ポリスチレン (PS) のような極性官能基を持たないポリマーでは 1 価の遷移金属イオンの付加によりイオン化が可能である。一方、測定に必須のマトリックスに由来するクラスターイオンなどが観測されるために、分子量 500 以下の低分子化合物の分析には不向きとされている。このような背景にもかかわらず、低分子化合物の電子移動素過程を調べる手法として MALDI が威力を発揮すると考えた。そこでわれわれはフェノール性置換基を有するジオキセタン化合物 1a (図 3) を選び、negative-mode MALDI 条件下でのイオン化を検討した。

まず手始めに、MALDI 法で広く用いられている DHBA (3)、CHCA (4)、SA (5)、DT (6) をマトリックスとしたが、1a はイオン化しなかった。次に、プロトン受容体として有効に働くピリジン誘導体等を用いたところ 3-PHA (7)、nor-harman (8)、PTL (9)



a: $R_1 = R_2 = H$ b: $R_1 = H, R_2 = \text{anthracene-9-yl-CN}$ c: $R_1 = \text{thiazole-2-yl}$, $R_2 = H$

図 3. Dioxetanes and related keto esters.

DMAP (10) の中では 9 と 10 で 1a のイオン化が観測された。さらに、フェノール性置換基を有するジオキセタン化合物は塩基性条件下で不安定であることを考慮し、中性化合物で効率よく 1a をイオン化するマトリックスの検討を継続した。その結果、Soltzberg らによって報告された POT (11)⁶⁾ をマトリックスとして用いると効率よくイオン化することがわかった。11 は弱いルイス塩基として作用すると共に酸化電位の低い化合物である (図 4)。

マトリックスとして 11 を用いると 1a では脱プロトン化イオン ($[M-H]^-$) が検出された。対照的に 10-cyanoanthracene-9-yl 基を有する 1b では $[M-H]^-$ は検出されず、ラジカルアニオン ($[M]^\cdot$) のみが観測された。一方、同じ条件下で benzo[d]thiazole-2-yl 基を有する 1c では $[M]^\cdot$ と $[M-H]^-$ の両方が検出された。これら 3 種類のジオキセタン化合物のイオン化様式の違いはフェノキシ基にさらに電子を容易に受け取ることができる芳香環が置換しているか否かに起因していると考えられる。即ち、シアノアントラセンやベンゾチアゾールのような芳

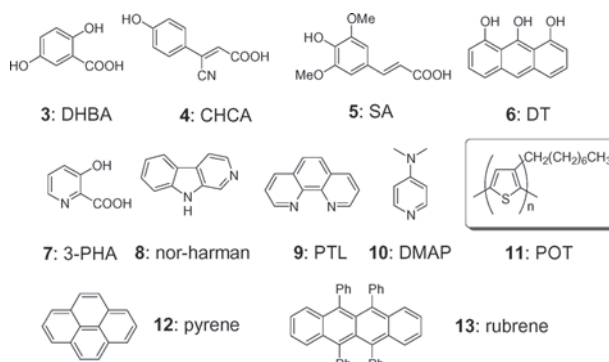


図 4. Structures of matrices.

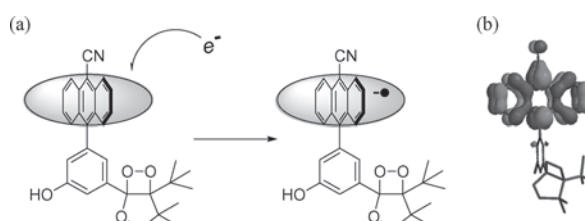


図 5. (a) Electron-transfer ionization of dioxetane 1b (b) the lowest unoccupied MO for 1b.

香族置換基は励起されたマトリックス分子から放出された電子を捕捉するアンテナの役割を果たしている。特に、ベンゼン環とシアノアントラセン環がほぼ直行している 1b は、受け取った電子がシアノアントラセン環に局在化しているために $[M]^{-}$ のみが検出されたのであろう (図 5)。

2. MALDI-TOF-MS/MS によるフラグメンテーション解析

電子の授受の際にアンテナの役割を果たす芳香環を有する 1c の Negative-mode full-scan スペクトルでは分子量関連イオン $\{[M]^{-}$ (m/z 411), $[M-H]^{-}$ (m/z 410) $\}$ だけではなく $[M-56]^{-}$ (m/z 355) と $[M-57]^{-}$ (m/z 354), $[M-86]^{-}$ (m/z 325) と $[M-87]^{-}$ (m/z 324) という 2 組のフラグメントイオンが検出された。1c で観測されたフラグメントイオンは post-source decay (PSD) 法を用いた場合には観測されないことから in-source decay (ISD) によって生成したイオンであると考えられる。一方、ジオキセタンの構造を考えると $[M-56]^{-}$ および $[M-86]^{-}$ はラジカルアニオン $[M]^{-}$ から 2-methyl-1-propene (14:56u) と pivalaldehyde (15:86u) が脱離して生成したと推測された。しかしながら、これらのフラグメントイオンはジオキセタン骨格を残したまま直接生成するとは考えられない。一つの可能性はジオキセタンの CTID で生成するケトエステルを経由して得られるのではないかという考えである。そこで、次に標品のケトエステル 2a-2c の同じ条件下でのイオン化を検討したところ、興味深いことに 2c では対応するジオキセタン 1c で観測されたフラグメントイオンは全く検出されなかった (表 1)。この結果から、full-scan スペクトルでは高歪化合物であるジオキセタンからは標品のケトエステルとは異なったエネルギー状態のケトエステルが生成していることが強く示唆された。続いてジオキセタン 1c のフラグメンテーション過程を精査するために MS/MS 測定を行っ

表 1. Relative abundances of detected ions for MALDI-TOF-MS of dioxetanes 1a-1c

	Relative abundance of molecule-related ion (%)		Relative abundance of fragment ion (%)			
	$[M]^{-}$	$[M-H]^{-}$	m/z 355	m/z 354	m/z 325	m/z 324
1a	ND	100	ND	ND	ND	ND
1b	100	ND	ND	ND	ND	ND
1c	100	71.6	6.5	5.3	1.4	1.7

ND : not detected.

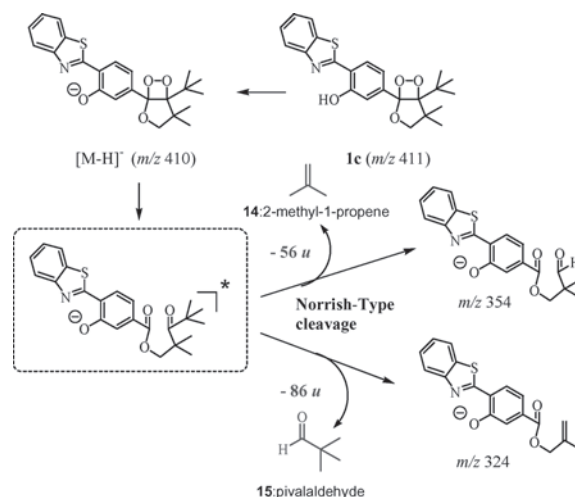


図 6. The plausible fragmentation pathways for deprotonated ion of dioxetane 1c.

た。1c において $[M-H]^{-}$ (m/z 410) をプリカーサーイオンとした場合、 m/z 354, 324, 282, 254 と 241 にプロダクトイオンを検出した。それ故に m/z 354 は $[M-H]^{-}$ (m/z 410) から 14 (56 u) が、 m/z 324 は 15 (86 u) が脱離することにより生成したイオンであることが明らかとなった。さらに、 m/z 410 から生成した m/z 354 ($[M-H-56]^{-}$) の MS/MS/MS では m/z 282, 254, 228 と 225 にプロダクトイオンを検出した。 m/z 410 から生成した m/z 282 の (MS)ⁿ の結果も併せて考えると図 6 に示す分解過程を経ると推測された。一方で、4 員環過酸化化合物である 1,2-ジオキセタンは高いエネルギーを内包しているために熱的あるいは分子内電荷移動を経て分解し、電子的に励起されたカルボニルフラグメントを与えることが知られている。1c の Negative-mode MALDI 条件下で観測された結果は電子的あるいは振動励起状態のケトエステルを経て特徴的なフラグメントイオンを与えたということを示唆するものである。即ち、1c は相当する励起状態のケトエステルに分解した後に Norrish type の開裂により 14(56u) と 15(86u) の脱離が進行したと推察される。

3. フラグメンテーションにおけるマトリックスの効果

前節で述べたように、励起されたマトリックス分子から電子を捕捉するためのアンテナ部位となる芳香環への photo-induced electron-transfer (ET) が重要な役割を果たすことが示唆された。即ち、Rehm-Weller の式 (eq. 1) に示されるように、 ΔG_{et} が負の値を示す場合に効率よく ET が起こる。11 の場合、酸化電位、励起エネルギーはそれぞれ 0.8V, 237.5 kJ mol⁻¹ であり、9-cyanoanthracene と benzothiazole

の還元電位 -1.58V , -1.32V を eq.1 に入力すると、 ΔG_{et} はそれぞれ -7.9 kJ mol^{-1} 、 -32.9 kJ mol^{-1} となり exothermic な ET が進行することが予想され、事実と合致する。

$$\Delta G_{\text{et}} = [E^0(\text{D}^+/\text{D}) - E^0(\text{A}/\text{A}^-)] - \Delta G_{0-0} \quad (\text{eq. 1})$$

ΔG_{et} = free energy for ET,

$E^0(\text{D}^+/\text{D})$ = oxidation potential of donor,

$E^0(\text{A}/\text{A}^-)$ = reduction potential of acceptor,

ΔG_{0-0} = excitation energy of donor.

そこで、11 と同程度の酸化電位の低い多環芳香族炭化水素化合物をマトリックスとして用いた場合も ET が進行すると推察される。例えば pyrene(12) の場合、酸化電位と励起エネルギーはそれぞれ 1.20V , 321 kJ mol^{-1} なので、eq.1 より 9-cyanoanthracene および benzothiazole では ΔG_{et} が $-52.75\text{ kJ mol}^{-1}$ 、 -77.8 kJ mol^{-1} になりイオン化が進行すると予想した。マトリックスとして 12, rubrene(13) を用いて同条件下で測定したところ、マトリックスとして 11 を用いた場合には $[\text{M}]^+$ のみが観測された 1b で 12 を用いた場合にフラグメントイオンが検出されることを見出した。13 を用いた場合には、やはりフラグメントイオンは観測されない。しかしながら、1c の場合には 12,13 を用いても 11 と顕著な違いは観測されなかった (図 7)。

では、何故マトリックスとして 12 を用いて 1b を測定した場合にフラグメンテーションが進行するのだろうか。可能性としては (1) ET、(2) Energy 移動、(3) exciplex の形成が考えられる。しかしながら、12 と 1b の LUMO のレベル、あるいは励起エネルギーを考慮すると、ET や Energy 移動は考えにくい。また、13 のような嵩高い置換基を有する化合物では効果が認められないことからおそらく 12 が exciplex を形成して、直接 ET が起こるためではないかと考えている。しかしながら、詳細はまだ不明であり、今後さらに検討する余地がある。

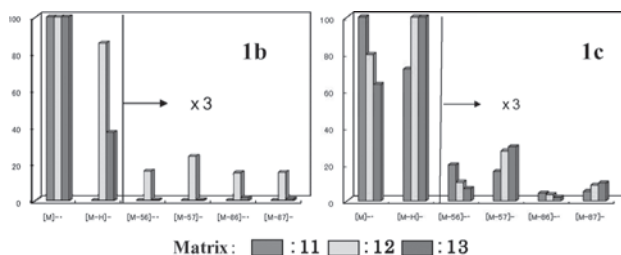


図 7. Matrix effect for ionization of dioxetanes 1b and 1c.

おわりに

われわれは、今まで高分子化合物の質量分析に有用とされてきた MALDI 法でマトリックスを選択することにより低分子化合物の分析に適用することに成功した。特に分子内に電子を捕捉することが可能な芳香環を有する 1b と 1c では、マトリックスとして POT を用いることにより Negative-mode MALDI 条件下で photo-induced electron-transfer により $[\text{M}]^+$ を与えることを見出した。また、ジオキセタンと発光分解生成物である対応するケトエステルの MS スペクトルを比較することにより、Negative-mode MALDI 条件下でジオキセタンでは励起状態のケトエステルを経て分子内 CTID が起こることを明らかにした。

われわれは、今まで質量に関する知見を得る手法であった質量分析法を、このように MALDI イオン化法を用いて光で誘起された電荷移動を伴う反応を解明するための 1 つの手法として提起できるのではないかと考えている。例えば、ジオキセタン化合物と同じような機構で発光すると言われている過シウ酸エステル誘導体などにも適用可能である。今後さらに質量分析の利点を生かして、適用範囲を広げていきたい。

文献

- 1) Matsumoto M (2004) Advanced chemistry of dioxetane-based chemiluminescent substrates originating from bioluminescence. *J. Photochem. Photobiol.* **C5**: 27-53.
- 2) Matsumoto M and Watanabe N (2005) Structural aspects of 1,2-dioxetanes active toward intramolecular charge-transfer-induced chemiluminescent decomposition. *Bull. Chem. Soc. Jpn. Accounts* **78**: 1899-1920.
- 3) Trofimov AV, Vasil'ev RF, Mielke K and Adam W (1995) Energy transfer-enhanced chemiluminescence of adamantanone (n, π^*) and ester (π, π^*) singlet and triplet excited states in the thermolysis of siloxyaryl-substituted spiroadaman tyl dioxetanes. *Photochem. Photobiol.* **62**: 35-43.
- 4) Ohashi M, Takanashi M, Watanabe N, Matsumoto M, Saisu T and Niwa H (2001) Intramolecular electron-transfer-induced cleavage of dioxetanes observed in fast-atom bombardment tandem mass spectrometry. *Eur. J. Mass Spectrom.* **7**: 441-445.
- 5) Ijuin HK, Yamada M, Ohashi M, Watanabe N and Matsumoto M (2008) Electron-transfer-induced decomposition of 1,2-dioxetanes in negative-mode malditof-ms. *Eur. J. Mass Spectrom.* **14**: 17-25.
- 6) Soltzberg LJ and Patel P (2004) Small molecule matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry using a polymer matrix. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **18**: 1455-1458.

■ 総 説 (山口和夫研究室) ■

感光性シランカップリング剤の開発とパターン化自己組織化単分子膜への応用

山口和夫^{1,3,4} 伊藤倫子²

Development of Photosensitive Silane Coupling Agents Applied to Patterned Self-Assembled Monolayers

Kazuo Yamaguchi^{1,3,4} and Michiko Ito²

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² Hi-Tech Research Center, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

³ Research Institute for Photofunctionalized Materials, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

⁴ To whom correspondence should be addressed, E-mail: kazu@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Silane coupling agents containing various functional groups protected as 2-nitrobenzyl derivatives were synthesized and employed in the formation of photosensitive self-assembled monolayers. Monolayers patterned by photoirradiation using a photomask were obtained and applied to fabricate cell microarrays and organic thin film transistors.

Keywords: self-assembled monolayer, silane coupling agent, 2-nitrobenzyl group, photopatterning, cell microarray, organic thin film transistor

はじめに

自己組織化単分子膜 (self-assembled monolayer, SAM)¹⁾ を形成するシランカップリング剤²⁾ やチオール系カップリング剤³⁾ は、無機材料表面に有機物を固定化して表面を機能化するための表面修飾剤として有用である。片末端に有機官能基、もう一端に表面との結合基を有する構造をしており、シランカップリング剤ではシリル基がシリコンやガラスなどの表面にあるヒドロキシ基と反応し、またチオール系カップリング剤ではチオール基がスルフィド結合を介して金などの表面に結合する。これらカップリング剤に光分解性基を導入したものが感光性表面修飾剤である。

光分解性基は有機合成のために光で脱保護できる保護基として開発された⁴⁾。固相合成のリンカー⁵⁾ としての使用、また最近注目されているのがケージド化合物⁶⁾ としての利用である。ケージド化合物とは、生理活性分子を光分解性基で化学修飾することで一時的に活性を失わせ、光で脱保護することで活性を覚醒させることのできる化合物の総称である。有機合成の保護基としてはさほど注目されなかった光分解性基であるが、光による局所的制御に適することからその利用は近年になって再認識されてい

る。代表的なものとして2-ニトロベンジル基がよく知られているが、近年では紫外光による1光子励起に比べて高い3次元の空間分解能で局所的に照射できる近赤外光による2光子励起も適用できる光分解性基が開発されている⁷⁻⁹⁾ (図1)。

光分解性基を適用した感光性表面修飾剤は次のような特徴をもつ。シランカップリング剤では加水分解性であるシリル基がヒドロキシ基やカルボキシ基などの求核種と反応するので同一分子内に共存できず、基板表面に直接導入できる有機官能基に制限があったが、光分解性基で保護した種々の官能基を光

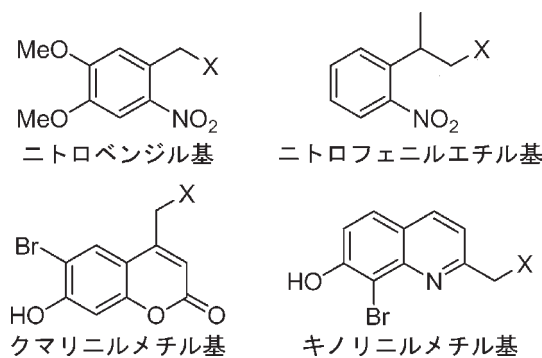


図1. 光分解性保護基 (X: 脱離基)。

照射するだけで簡便に基板表面に導入することが可能である。また、表層に位置する疎水性あるいは親水性セグメントを光分解性基で解離することで親水性または疎水性に切り換えて、表面の濡れ性を調節することができる。そして最大の利点は、フォトマスクを用いた照射により SAM にパターンを形成することができることである。つまり、表面修飾剤に光分解性基を組み込むと、基板表面の化学的および物理的性質を光により時空間制御することが可能となる。

ここで、感光性表面修飾剤に関する最近の報告例をいくつか示す。まず、疎水性のフッ化アルキル鎖を有する光分解性ニトロベンジル基でカルボキシ基を保護したシランカップリング剤にて調製した SAM に対して、フォトマスクを用いた照射によりカルボキシ基を露出させて接触角差の大きな親水性領域の流路を形成するマイクロ流体デバイスの作製がある¹⁰⁾。また、光解離性カルバメートを含むチオール系カップリング剤を用いて金基板を修飾し、光脱保護により生じたアミノ基を足掛りに細胞接着性ペプチド RGD を固定化し、細胞接着領域を制御した細胞アレイを作製している¹¹⁾。さらに、脱離に最適な光の波長が異なるニトロベンジル基とクマリニルメチル基を含む 2 種の光分解性シランカップリング剤から成る混合 SAM を作製し、波長選択的にそれぞれを脱保護する 2 段階パターンニングも報告されている¹²⁾。

SAM はケミカル/バイオセンシング¹³⁾ やエレクトロニクス¹⁴⁾ など多様な用途への応用が期待されている。バイオチップ作製や電子回路設計では基板上にマイクロないしはナノレベルで狙ったパターンの SAM を形成することが重要となり、正確に必要な分子や官能基を配列することが要求される。しかし、微細加工した鋳型に塗布した修飾剤を基板に転写するマイクロコンタクトプリンティング法や基板全面を修飾した SAM を遠紫外線によって局所的に結合切断や酸化除去するフォトリソグラフィ法などの従来のパターンニング技術¹⁵⁾ では、煩雑な操作を要するなど充分とは言い難い。

そこで我々は、光分解性 2-ニトロベンジル基を含むシランカップリング剤を設計・合成し、無機材料表面の修飾および近紫外線照射により基板表面を官能基化するパターン化手法を開発したので紹介する。

1. 感光性シランカップリング剤の開発

本研究で合成した感光性シランカップリング剤 1-6 を図 2 に示す。1¹⁶⁾, 2¹⁷⁾ は、2-ニトロベンジルエステルを含むものであり、照射によりカルボン酸に

変換される。3-5¹⁸⁾, 6¹⁹⁾ はそれぞれ照射によりそれぞれアルコール、チオール、アミン、スルホン酸が生成する。トリメトキシシリル基を持ち比較的低分子量の 1, 3 は、減圧蒸留により単離精製できた。トリクロロシリル基を含む 2 も 2-ニトロベンジルエステルとの反応が懸念されたが、減圧蒸留が可能であった。しかし、他の化合物は蒸留による精製は困難であり、トリクロロシリル基はもとよりアルコキシシリル基もシリカゲルと反応するため、シリカゲルカラムによる精製も困難であると考えていた。2000 年に、シリカゲルカラムの溶出溶媒にテトラメトキシシランを加えると、種々のシランカップリング剤が単離可能であると報告された²⁰⁾。我々も、この方法を用いることにより、4-6 を単離することができた。

1a-1c を用いたシリカゲルの表面修飾、照射を行った。ベンゼン溶液中 2 時間還流による固定化量を熱重量分析により求め、照射後のカルボキシ基の導入量を中和滴定により求めた。その結果を表 1 に示す。シリカゲルへの固定化量は、メチレン鎖長の長い 1b によるものが最も多い。ベンジル位のメチル置換基の有無によらず、照射 180 分後に、固定化量に対応して、ほぼ定量的にカルボキシ基が導入されることがわかった¹⁶⁾。

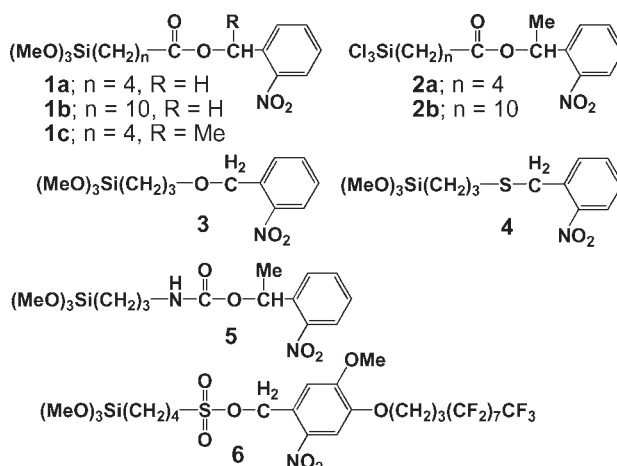


図 2. 感光性シランカップリング剤。

表 1. 修飾シリカゲルのキャラクターゼーション

修飾剤	固定化量 / $\mu\text{mol/g}$	発生したカルボン酸量 / $\mu\text{mol/g}$			
		照射時間/分			
		15	30	60	180
1a	185	94	114	155	184
1b	316	176	237	247	283
1c	205	166	171	178	203

表 2. 修飾したシリコンウェハ上の水の接触角

修飾剤	修飾温度	水の接触角 /degree				
		修飾時間 /h				
		1	2	3	4	5
1c	rt	41	36	44	-	-
1c	80°C	56	56	61	61	61
2a	rt	65	65	70	-	-
2a	80°C	69	69	66	69	70
2b	80°C	74	74	73	73	73

ついで、1c, 2a, 2b のベンゼン溶液を用いたシリコンウェハ基板への表面修飾 (感光性 SAM の形成) を行った。基板の接触角の値の変化から、トリメトキシシリル基を持つ 1c とは異なり、トリクロロシリル基を持つ 2a では、室温でもシリコンウェハが修飾されることがわかった (表 2)。超高压水銀灯を光源とし、パイレックスガラスフィルターを通して 300 nm より長波長の光を照射すると修飾基板表面上の水の接触角が低下した。さらに炭酸水素ナトリウム水溶液で処理するとさらに接触角が低下すること、ジアゾメタンで処理すると接触角が増大すること、および光照射前後の XPS 測定などによって、基板上の 2-ニトロベンジルエステルは光照射によってカルボン酸へ変換されることがわかった。

2a から得られた自己組織化単分子膜にフォトマスクを用いた光照射を行い、照射部分に導入されたカルボキシ基を、ポリアリルアミンやアミノ基を持つ蛍光微粒子で処理し、それぞれ走査型電子顕微鏡や蛍光顕微鏡で観察したところ、フォトマスク通りに線幅 4 μm までのカルボン酸のパターンが形成されていることがわかった¹⁷⁾。

2. 細胞培養基板への応用

カバーガラス上に調製した 2a の SAM を用いた細胞のパターニングを行った。SAM の光照射による変化とともに、パターニング法を図 3 に示す。2a の SAM を牛血清アルブミン (BSA) で処理した後、蛍光顕微鏡の水銀ランプを光源として視野絞りの部分にフォトマスクを挿入して光照射すると、2-ニトロベンジルエステルが開裂し、分解生成物とともに照射部分の BSA だけが除去される。この表面を細胞接着性のタンパク質であるフィブロネクチン (FN) で処理すると、光照射によりカルボキシ基が露出した親水性部分にのみ FN が吸着する。その後、細胞を播種すると、照射部位だけに細胞が接着した²¹⁾。さらに、予めパターニングされた細胞の近傍を照射することにより、細胞が束縛から解放され、移動と

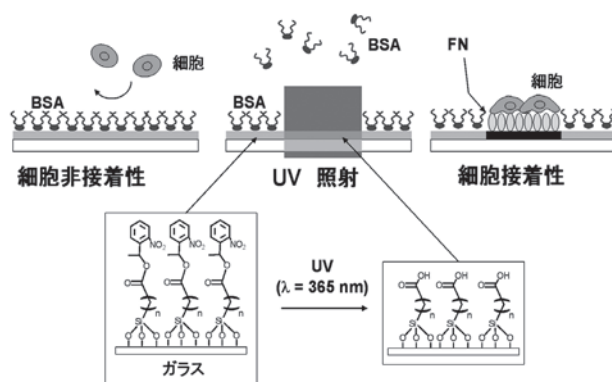


図 3. 感光性 SAM の光分解と細胞のパターニング手順。

増殖を促すこともできる²²⁾。この方法は、市販の蛍光顕微鏡下で行うことができ、感光性 SAM で修飾された基板さえあれば特別な装置を必要としない。この方法により、カバーガラス上に容易に細胞アレイを作製することができ、細胞-細胞間相互作用の研究をはじめとする様々な細胞生物学の研究に用いることができる。2b の基板上にパターン化した一細胞の近傍に、細胞より広い通路あるいは狭い通路を光照射により形成させて生じる葉状仮足あるいは糸状仮足によって、突起伸張を誘起させることができた。さらに、一細胞の移動速度の定量的解析を行うことができた²³⁾。

また、アルコール、チオール、アミンを導入できる 3, 4, 5 で修飾した基板を用いた細胞の接着性を検討した。その結果、5 から得られるアミンが露出する基板だけが図 3 のプロセスでフィブロネクチン処理することなく、照射部分が細胞接着性を示した¹⁸⁾。

3. 有機薄膜トランジスターへの応用

フレキシブルなプラスチック基板への有機薄膜トランジスターの作製に、感光性 SAM を用いるために、化合物 6 を設計・合成した。2-ニトロベンジルエステルの極大吸収波長は 260 nm 付近であるのに対し、4,5 位にアルコキシ置換基を導入することにより、340 nm 付近に大きく長波長シフトする。また、4 位にはパーフルオロアルキル基を導入することにより、SAM の接触角は 110° となった。さらに、カルボン酸エステルの代わりにスルホン酸エステルとすることにより、光照射、アルカリ洗浄により生成したスルホン酸塩が、接触角 20° とカルボン酸の場合より親水性を示した。この方法を用いて得た親水性と撥水性のパターンを利用して、電極用の導電性高分子をスピコートさせると、20 μm ギャップのきれいな電極のパターンが形成された¹⁹⁾。

おわりに

感光性シランカップリング剤について、我々の研究を中心に最近の研究をまとめた。細胞培養基板については、実用化への見通しがついたといえる。有機薄膜トランジスターなどのエレクトロニクス材料への応用も具体化するために、今後、基板に固定化した感光性 SAM の光照射前後の構造について、詳細に検討を行っていく予定である。

謝辞

本研究のうち、細胞培養基板については、中西淳氏（現物質・材料研究機構、前理化学研究所）らとの共同研究であり、有機薄膜トランジスターについては、日立製作所との共同研究である。ここに共同研究者らに感謝の意を表す。

本研究を遂行するにあたり、本学ハイテク・リサーチ・センター（2002-2009年度）から研究費を援助されたことに、感謝の意を表す。

文献

- Ulman A (1996) Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chem. Rev.* **96**: 1533-1554.
- Wasserman SR, Tao Y-T and Whitesides GM (1989) Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates. *Langmuir*. **5**: 1074-1087.
- Nuzzo RG and Allara DL (1983) Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **105**: 4481-4483.
- Pillai VNR (1980) Photoremovable protecting groups in organic synthesis. *Synthesis* **1980**: 1-26.
- Bochet CG (2002) Photolabile protecting groups and linkers. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*: 125-142.
- Gilbert D, Funk K, Dekowski B, Lechler R, Keller S, Möhrlen F, Frings S and Hagen V (2007) Caged capsaicins: New tools for the examination of TRPV1 channels in somatosensory neurons. *ChemBioChem*. **8**: 89-97.
- Ahmad SAA, Wong LS, ul-Haq E, Hobbs JK, Leggett GJ and Micklefield J (2009) Micrometer- and nanometer-scale photopatterning using 2-nitrophenylpropyloxycarbonyl-protected aminosiloxane monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **131**: 1513-1522.
- Furuta T, Watanabe T, Tanabe S, Sakyo J and Matsumoto C (2007) Phototriggers for nucleobases with improved photochemical properties. *Org. Lett.* **9**: 4717-4720.
- Davis MJ, Kragor CH, Reddie KG, Wilson HC, Zhu Y and Dore TM (2009) Substituent effects on the sensitivity of a quinoline photoremovable protecting group to one- and two-photon excitation. *J. Org. Chem.* **74**: 1721-1729.
- Zhao B, Viernes NOL, Moore JS and Beebe DJ (2002) Control and applications of immiscible liquids in microchannels. *J. Am. Chem. Soc.* **124**: 5284-5285.
- Park S and Yousaf MN (2008) An interfacial oxime reaction to immobilize ligands and cells in patterns and gradients to photoactive surfaces. *Langmuir*. **24**: 6201-6207.
- Stegmaier P, Alonso JM and del Campo A (2008) Photoresponsive surfaces with two independent wavelength-selective functional levels. *Langmuir*. **24**: 11872-11879.
- LaFratta CN and Walt DR (2008) Very high density sensing arrays. *Chem. Rev.* **108**: 614-637.
- Aswal DK, Lenfant S, Guerin D, Yakhmi JV and Vuillaume D (2006) Self assembled monolayers on silicon for molecular electronics. *Anal. Chim. Acta* **568**: 84-108.
- Gates BD, Xu Q, Stewart M, Ryan D, Willson CG and Whitesides GM (2005) New approaches to nanofabrication: Molding, printing, and other techniques. *Chem. Rev.* **105**: 1171-1196.
- Yamaguchi K, Kitabatake T, Izawa M, Fujiwara T, Nishimura H and Futami T (2000) Novel silane coupling agents containing a photolabile 2-nitrobenzyl ester for introduction of a carboxy group on the surface of silica gel. *Chem. Lett.* **29**: 228-229.
- Yamaguchi K, Nakayama H, Futami T and Shimizu T (2008) Development of photosensitive self-assembled monolayer using silane coupling agents containing 2-nitrobenzyl esters implied for application to cell array. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **21**: 519-524.
- Kikuchi Y, Nakanishi J, Shimizu T, Nakayama H, Inoue S, Yamaguchi K, Iwai H, Yoshida Y, Horiike Y, Takarada T and Maeda M (2008) Arraying heterotypic single cells on photoactivatable cell-culturing substrates. *Langmuir* **24**: 13084-13095.
- Arai T, Sato N, Yamaguchi K, Kawasaki M, Fujimori M, Shiba T, Ando M and Torii K (2007) Self-aligned fabrication process of electrode for organic thin-film transistors on flexible substrate using photosensitive self-assembled monolayers. *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**: 2700-2703.
- Barness Y, Gershevit O, Sekar M, Sukenik CN (2000) Functionalized silanes for the preparation of siloxane-anchored monolayers. *Langmuir*. **16**: 247-251.
- Nakanishi J, Kikuchi Y, Takarada T, Nakayama H, Yamaguchi K and Maeda M (2004) Photoactivation of a substrate for cell adhesion under standard fluorescence microscopes. *J. Am. Chem. Soc.* **126**: 16314-16315.
- Nakanishi J, Kikuchi Y, Takarada T, Nakayama H, Yamaguchi K and Maeda M (2006) Spatiotemporal control of cell adhesion on a self-assembled monolayer having a photocleavable protecting group. *Anal. Chim. Acta* **578**: 100-104.
- Nakanishi J, Kikuchi Y, Inoue S, Yamaguchi K, Takarada T and Maeda M (2007) Spatiotemporal control of migration of single cells on a photoactivatable cell microarray. *J. Am. Chem. Soc.* **129**: 6694-6695.

■ 総 説 (山口和夫研究室) ■

樽型有機ホスト分子とポリオキソバナデート塩の 自己組織化による超分子の構築

力石紀子^{1,2}

Construction of Supramolecular Structures Based on Self-organization of
Barrel-like Organic Host Molecule and Polyoxovanadate Salts

Noriko Chikaraishi Kasuga^{1,2}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: nkasuga@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Recently, three groups, including our group, reported several organic-inorganic hybrids composed of barrel-like cyclic host molecules (cucurbit[n]uril) and polyoxovanadates. This review mainly gives a brief summary of our preparation and the structures of four novel organic-inorganic hybrids *i.e.*, two 2D ladder-like structures, a 1:2 complex and a 1D infinitely linear chain from the reactions of decamethylcucurbit[5]uril (MeCuc5) and decavanadate salts ($M_6[V_{10}O_{28}]$, $M = Na^+$ or NH_4^+). Carbonyl oxygen atoms at the portals of MeCuc5 molecules coordinate to cations at the center or corner of the portals and the resulting cationic organic species and decavanadate anions interact through electrostatic interaction and hydrogen bonds in the crystals.

Keywords: supramolecular structures; cucurbit[n]uril; decamethylcucurbituril; polyoxovanadate; decavanadate salts; counter cations; ion-dipole interaction; intermolecular hydrogen bonds

はじめに

1967年にC. J. Pedersenがクラウンエーテルの論文を発表して以来¹⁾、クリプタンド、カリックスアレン、サイクラムなど、特定のイオンや分子と強く相互作用する有機ホスト化合物が多数合成され、ホストゲスト化学が発達した²⁾。ホストゲストの化学は、より大きな構造を持つ超分子化学へと発展し、種々の有機分子同士、無機-有機材料を組み合わせた自己組織化による分子集合体の rational design は、その中で活発に研究されている分野の1つである³⁾。

比較的最近注目されている有機ホスト分子に、樽状のかぼちゃのような形状をしたククルビットウリルがある (cucurbit[n]uril, 本論文ではCucと略す、図1a)。樽の上下の淵にあたる部分に酸素原子が環状に並んでいるため、静電相互作用により正の電荷を持つカチオンと相互作用する。また樽の空孔に種々の化合物を取り込む⁴⁾。Pohang大学のK. Kim教授のグループを始め、いくつかのグループが、Werner錯体とククルビットウリルの組み合わせをはじめとした、ロタキサンやカテナンのような複雑な集合体を続々と発表している (図1b)⁵⁾。

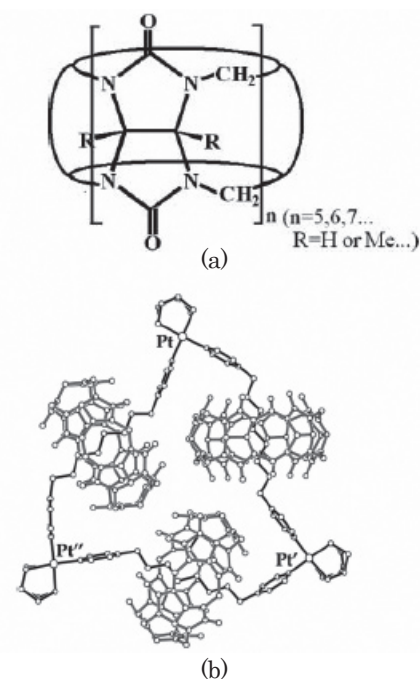


図1. 図1ククルビットウリル (a)、Cucを用いた超分子の例 (b)。

無置換クルビットウリルは水、有機溶媒への溶解性が低い。しかし九州大学の宮原雄治助教グループが、樽中央の腹にあたる部分にメチル基が10個ある5量体である decamethylcucurbit[5]uril (MeCuc5、図1a. $n=5$, $R=Me$) を収率よく合成する方法を報告し⁶⁾、MeCuc5はCucとしては水に可溶であり、モレキュラーシーブズのように O_2 、 N_2 、 CO_2 などのガスを吸収することが述べられた。

本学理学部森和亮教授が窒素を吸蔵する銅錯体を発見して以来⁷⁾、metal-organic frameworks (MOF) 又は metal-organic materials(MOM) は、分子ふるいや、分子貯蔵、触媒として期待され、特に近年成長の著しい分野である⁸⁾。多くのMOFやMOMは、金属イオンと有機配位子からなる Werner 型の錯体であった。最近、北大の小西克明教授グループから polyoxo-metalate (POM) salts⁹⁾ の1つである Keggin 型 POM, $Na_3[PW_{12}O_{40}]$ と有機ホスト分子であるカリックスアレーン (calixarene) から、アルコールや水を包接する規則正しい空孔を持つ超分子が形成されることが報告された¹⁰⁾。しかし、Keggin 型以外の POM がビルディングブロックとして用いられている例はほとんど報告されていなかった。

一方、本学野宮健司教授のグループでは、W(VI), Mo(VI), V(V), Nb(V), Ti(VI) の酸化物を組み合わせた種々のタイプの POM の合成、物性、機能評価研究を行っている¹¹⁾。バナジウムの POM、バナデート塩は、生体分子との相互作用、光学、磁気材料として広く研究されている POM の一つである¹²⁻¹⁴⁾。バナデート塩は溶媒に溶かされると、pH や濃度の条件に応じて、電荷の異なる多核種 (単核 ($H_2VO_4^-$, HVO_4^{2-} , VO_4^{3-}), 二核 ($H_2V_2O_7^{2-}$, $HV_2O_7^{3-}$, $V_2O_7^{2-}$), 四核 ($V_4O_{12}^{4-}$), 五核 ($V_5O_{15}^{5-}$), 十核 ($H_2V_{10}O_{28}^{4-}$, $HV_{10}O_{28}^{5-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$)) との平衡となることが知られている。デカバナデートは D2h 対称の構造をしており、28個ある酸素原子のうちカチオンや水和水と相互作用可能な外側の酸素原子には、i)O21 のように1つの V(V) に配位している O 原子、ii) O11 のように2つの V(V) に架橋配位している O 原子、iii) O12 のように3つ

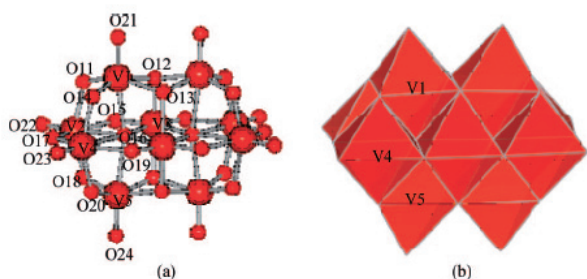


図2. デカバナデートの構造 ball-and stick form (a)、polyhedral model (b).

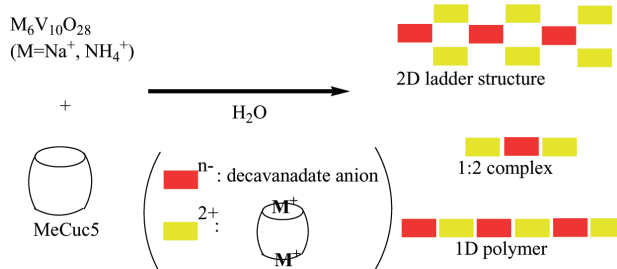


図3. 自己集合体の構築スキーム。

の V(V) に架橋配位している O 原子の3種類がある (図2)。我々は、対カチオンを持つデカバナデート塩 ($M_6V_{10}O_{28}$, M は対カチオン) と MeCuc5 を混合すれば、大きな正の電荷を持つ種 ($M^+ \dots MeCuc5 \dots M^+$) が形成され、ポリバナデートアニオンと、静電相互作用により多彩な集合体を構築できると予想した。

本報では、ごく最近無機、有機複合体としても報告がはじめていたクルビットウリル-POM 集合体の構築について、我々の結果と他の2グループが合成した関係深い超分子集合体について紹介する¹⁵⁻¹⁷⁾。

1. MeCuc5 とデカバナデート塩を室温、水中で混合して生成する自己集合体¹⁵⁾

デカバナデート塩は混合カチオンの塩も知られているので、我々はまず合成法が確立されているデカバナデート塩 ($Na_6V_{10}O_{28}$ または $(NH_4)_6V_{10}O_{28}$)¹⁸⁾ と MeCuc5^{6,19)} を出発原料に選び、図3に示すスキームで自己集合体の構築を行った。既報に従って原料を合成し、水中、室温でモル比等変えて混合した。数日後、MeCuc5 とデカバナデートのナトリウム塩から2種類、MeCuc5 とデカバナデートのアンモニウム塩から2種類、計4種類の結晶が得られた (表1)。

表1. 合成条件、キャラクタリゼーション、収率

	1(オレンジ結晶)	2(黄色結晶)
MeCuc5 (mmol)	0.5	0.6
$Na_6V_{10}O_{28}$ (mmol)	1.5	1.3
H_2O (mL)	75	6
Formula	$Na_4H_2V_{10}O_{28} \cdot (MeCuc5)_2 \cdot 13H_2O$	$Na_4H_2V_{10}O_{28} \cdot (MeCuc5)_2 \cdot 35H_2O$
Yield (%)	81	52
	3(オレンジ結晶)	4(褐色結晶)
MeCuc5 (mmol)	1.0	1.0
$(NH_4)_6V_{10}O_{28}$ (mmol)	0.5	3.0
H_2O (mL)	300	150
Formula	$(NH_4)_5HV_{10}O_{28} \cdot (MeCuc5)_2 \cdot 15H_2O$	$(NH_4)_5HV_{10}O_{28} \cdot MeCuc5 \cdot 6H_2O$
Yield (%)	69	92

取り出した結晶、十分真空乾燥した結晶は、それぞれ熱分析による重量減 (TG/DTA)、全元素分析 (ドイツの Pascher 社で C, H, V, O, N, Na 依頼測定) を行った。それらのデータを総合して結晶の組成と含まれている水分子の数を決定した。得られた結晶はリガク単結晶 X 線回折装置 Mercury で構造を決定した。

MeCuc5 と $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ から生成する自己集合体の構造

溶媒を水として室温で有機ホスト分子の MeCuc5 とデカバナデートナトリウム塩から得られた 2 種類の自己集合体の構造を図 4 に示す。

2 つの結晶は色がオレンジ、黄色と異なっていたが、MeCuc5 に 2 つ Na^+ が配位した種：デカバナデートアニオンが 2:1 の格子状ポリマーを形成していた。

Na^+ には水和水も配位していた。そして $(\text{H}_2\text{O})_n\text{Na}^+ \dots \text{MeCuc5} \dots (\text{H}_2\text{O})_n\text{Na}^+$ が線状に並び、その間にアニオンの $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ が入り込んだ構造をとっていた。2 つの結晶中の構造を比較すると、 $(\text{H}_2\text{O})_n\text{Na}^+ \dots \text{MeCuc5} \dots (\text{H}_2\text{O})_n\text{Na}^+$ のユニットの連結 (図 4 水和水の架橋による連結 (a) vs 水和水の水素結合による連結 (b))、 Na^+ に配位しているアニオンの向き、ラダー格子間に形成される空間の大きさが異なっていた。

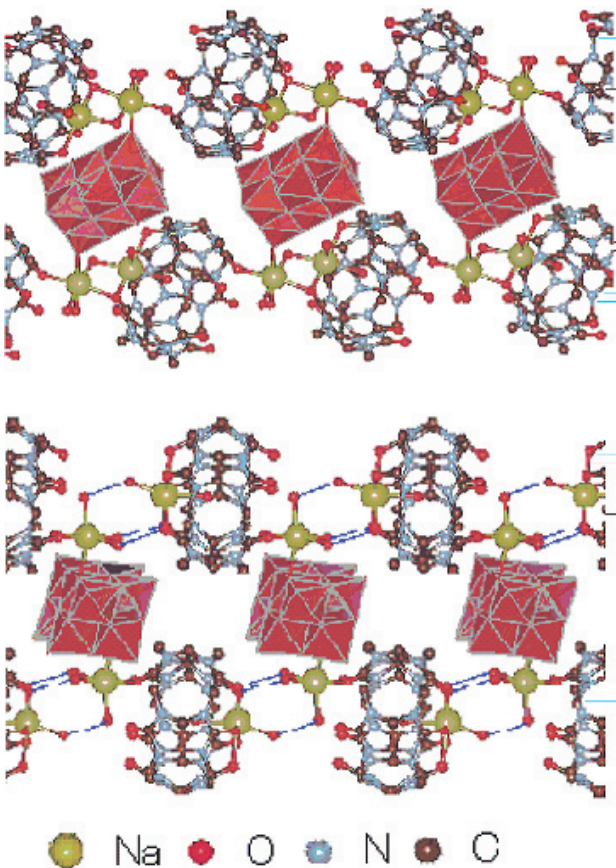


図 4. MeCuc5 と $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ から生成するオレンジ結晶 (a)、黄色結晶 (b) の構造。

それぞれの格子間空孔には水分子が取込まれていた。

MeCuc5 と $(\text{NH}_4)_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ から生成する自己集合体の構造

図 5 に MeCuc5 とデカバナデートアンモニウム塩のモル比を変えて水中で混合して得られた、オレンジと褐色結晶の 2 種類の構造を示す。

オレンジと褐色結晶は、組成が異なっていた。オレンジ結晶は MeCuc5 に 2 つ NH_4^+ が配位した種：デカバナデートアニオンが 2:1 の単量体、褐色結晶は MeCuc5 に 2 つ NH_4^+ が配位した種：デカバナデートアニオンが 1:1 の組成で、交互に並んだ 1 次元のポリマーを形成していた。いずれの結晶でも、 NH_4^+ は Na^+ と異なり、樽上分子の上下の酸素分子のほぼ中央に位置していた。

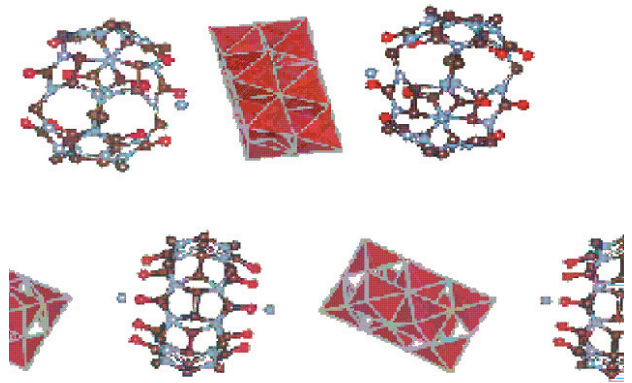


図 5. オレンジ結晶 (a)、褐色結晶 (b) の構造。

カチオンや反応条件を変えることにより、2 種類のデカバナデート塩と MeCuc5 から、格子状ポリマー、1:2 の単量体、直線型ポリマーの自己集合体を得ることができた。

2. MeCuc5 とバナデート塩から加熱しながら合成して生成する自己集合体の合成と構造^{16,17)}

偶然、ほぼ同時に福建物質結構研究所 R. Cao 教授グループが、バナジン酸塩 (NH_4VO_3 又は Na_3VO_4)、MeCuc5、無機塩 (XCl ; $\text{X}=\text{K}$ 又は Li) を出発物とし、異なる合成法 (水熱合成法: 140°C 、3 日、 < 1 気圧) により、3 種類の集合体 ($2[(\text{NH}_4)_2(\text{MeCuc5})] \cdot [\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 16.5\text{H}_2\text{O}$ 、($\{2[\text{K}_2(\text{H}_2\text{O})_{1.75}(\text{MeCuc5}@0.5\text{H}_2\text{O})] \cdot [\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\{2[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{MeCuc5}@0.5\text{H}_2\text{O})] \cdot [\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$) を得たことを報告した¹⁶⁾。

K^+ と NH_4^+ のイオン半径が似ているためか、対カチオンが K^+ と NH_4^+ の集合体は、 $\text{M}^+ \dots \text{MeCuc5} \dots \text{M}^+$ のユニットと $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ が静電相互作用と水素結合

により、ほぼ同じ 2 次元のポリマー構造を形成していた。対カチオンが Li^+ の集合体では、 $\text{Li}^+ \dots \text{MeCuc}5 \dots \text{Li}^+$ ユニット同士、 $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ 同士がそれぞれ層状構造をとり、分子間水素結合をしていた。

また、Iowa 州立大学の P. Kogerler 教授、Meryland 大学の L. Isaacs 教授、東大の水野哲孝教授グループは共同で、Ar や N_2 下、ククルビットウリルの 6 量体と VO_2 , KCl, KOH またはククルビットウリルの 8 量体と VO_2 , NaOH, メチルビオロゲンを室温から 70°C で攪拌することにより、2 種類の有機無機ハイブリッド集合体を得たことを報告している¹⁷⁾。得られた結晶の組成は $\text{K}_{12}[\text{Cuc}[6](\text{H}_2\text{O} \subset \text{V}_{18}\text{O}_{42})]$ と $\text{Na}_{12}[(\text{MV}^{+})_2 \subset \text{Cuc}[8](\text{H}_2\text{O} \subset \text{V}_{18}\text{O}_{42})]$ であった。両者とも混合原子価のポリバナデートアニオン $\{\text{V}_{18}\}$ と $\text{M}^+ \dots \text{Cuc}[n] \dots \text{M}^+$ がイオン-双極子相互作用し、複雑な 3 次元の超分子構造を形成していた。

おわりに

ほぼ同時期に報告された、ククルビットウリルとバナデートアニオンからなる自己集合体の合成と構造について、我々の結果を中心に述べた。自己集合体は、いずれも静電相互作用と分子間水素結合により複雑なネットワークを形成していた。他の 2 グループが単核のバナデート塩とククルビットウリル (5, 6, 8 量体) から複雑な有機、無機複合体が得ているため、ポリバナデートアニオンと Cuc の組み合わせからだけでも、合成条件を変えるとまだ多くの自己集合体が形成されうると考えられる。

POM と有機ホスト化合物を組み合わせた超分子の構築はまだ始まったばかりである。POM、ホスト化合物とも研究蓄積が多くある分野であり、その中から有用な触媒等の機能を持つ自己集合体がでてくることを期待したい。

謝辞

このテーマを含め、いろいろなアドバイスをいただいた山口和夫教授、野宮健司教授、実験を行ってくださった山口研究室卒業生 (植田一彦、梅田充、城所哉、服部健司諸君)、ESI マススペクトルの測定を教えてくださいました HRC 支援スタッフの伊集院久子博士に深く感謝致します。

文献

- Pedersen CJ (1967) Cyclic polyethers and their complexes with metal salts *J. Am. Chem. Soc.* **89**: 7017-7036.
- Gokel GW, Leevy WM and Weber ME (2004) Crown ethers: Sensors for ions and molecular scaffolds for materials and biological models. *Chem. Rev.* **104**: 2723-2750.
- Moulton B and Zawarotko MJ (2001) From molecules to crystal engineering: Supramolecular isomerism and polymorphism in network solids. *Chem. Rev.* **101**: 1629-1658.
- Lagona J, Mukhopadhyay P, Chakrabarti S and Isaacs L (2005) The cucurbit[n]uril family. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **44**: 4844-4870 and references therein.
- Kim K (2002) Mechanically interlocked incorporating cucurbituril and their supermolecular assemblies. *Chem. Soc. Rev.* **31**: 96-107.
- Miyahara Y, Abe K and Inazu T (2002) "Molecular" molecular sieves: Lid-Free Decamethylcucurbit[5]uril absorbs and desorbs gases selectively. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **41**: 3020-3023.
- Mori W, Sato T, Kato CN, Takei T and Ohmura T (2005) Discovery and development of metal carboxylates *Chem. Rec.* **5**: 336-351.
- Kitagawa S, Kitaura R and Noro S (2004) Functional porous coordination polymers. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **43**: 2334-2375.
- Hill CL, Ed. (1998) Polyoxometalates. *Chem. Rev.* **98**: 1-390 and references therein.
- Ishii Y, Takenaka Y and Konishi K (2004) Porous organic-inorganic assemblies constructed from Keggin polyoxometalate anions and calix[4]arene- Na^+ complexes structures and guest-sorption profiles. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **43**: 2702-2705.
- Saku Y, Sakai Y, Shinohara A, Hayashi K, Yoshida S, Kato CN, Yoza K and Nomiya K (2009) Sandwich-type Hf^{IV} and Zr^{IV} complexes composed of tri-lacunary Keggin polyoxometalates: structure of $[\text{M}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{A}-\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{9-}$ (M = Hf and Zr). *Dalton Trans.* **2009**: 805-813 and references therein.
- Chain EE (1991) Optical properties of vanadium dioxide and vanadium pentoxide thin films *Appl. Opt.* **30**: 2782-2787.
- Hirao T (1997) Vanadium in modern organic synthesis *Chem. Rev.* **8**: 2707-2724.
- Crans DC, Smees JJ, Gaidamauskas E and Young L (2004) The chemistry and biochemistry of vanadium and biological activities exerted by vanadium compounds. *Chem. Rev.* **104**: 849-902.
- Kasuga NC, Umeda M, Kidokoro H, Ueda K, Hattori K and Yamaguchi K (2009) Four novel solid-state supramolecular assemblies constructed from decavanadate salts and decacucurbit[5]uril. *Cryst. Growth Des.* **9**: 1494-1498.
- Lin J-X, Lu J, Cao R, Chen J-T and Su C-Y (2009) Supramolecular assembly from decavanadate anion and decacucurbit[5]uril. *Dalton Trans.* 1101-1103.
- Fang X, Kogerler P, Isaacs L, Uchida S and Mizuno N (2009) Cucurbit[n]uril-polyoxoanion hybrids. *J. Am. Chem. Soc.* **132**: 432-433.
- Johnson GK and Murmann RK (1979) Sodium and ammonium decavanadates(V). *Inorg. Synth.* **19**: 140-145.
- Janse K, Wego A, Buschmann HJ, Shollmeyer E and Dopp D (2003) Glycouril derivatives as precursors in the preparation of substituted cucurbit[n]urils. *Designed Monomers and Polymers* **6**: 43-55.

■ 総 説 (天野 力研究室) ■

クラスターとナノ粒子

天野 力^{1,2}

Clusters and Nanoparticles

Chikara Amano^{1,2}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1205, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: amano@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Four articles and one unpublished work on clusters and nanoparticles that we have reported in recent years are reviewed. The background of the problems studied is described briefly.

Keywords: cluster, nanoparticle, structure, UV-Vis spectrum, molecular dynamics

はじめに

クラスターは2個以上の原子や分子が結合してできるミクロの集合体であり、それが成長して集合体の直径がナノメートル程度の大きさになったものはナノ粒子と呼ばれる。1980年頃にクラスターのテーマが流行し始めて以来、私はずっと興味を持ち研究を続けてきた。原子や分子、そして固体や液体は以前から化学者と物理学者の研究対象であった。しかしその間の領域にある対象すなわちクラスターが抜けているという指摘はなるほどと思われた。当初は奇抜な考えもかなりあった。私のクラスター研究は分子線 ESR によるリチウムクラスターの構造の研究から始まり、それは東京大学教養学部物理学教室の菱沼博士の手伝いであった¹⁾。

1. 性質；紫外可視透過スペクトル 金 - 銀合金ナノ粒子の紫外可視光吸収波長の線形性²⁾

問題と背景

大学時代の化学科の同級生であり旭電化(株)研究所の森尾君から手紙と論文のコピーが送られてきた。論文のコピーは物質研究所の中尾氏が透明ポリマー中に貴金属コロイド粒子(ナノ粒子)を熱分解で作成する方法を提案したものであった³⁾。手紙は、その貴金属ナノ粒子・ポリマーハイブリッドは材料としての応用も期待されるので、共同研究をしないかという誘いであった。そこで、論文に書かれていた金、銀、パラジウム、白金ナノ粒子の発展として、エポキシ樹脂中に熱分解で金・銀合金ナノ粒子をつくれないかという問題に取り組んだ。

答え

金錯体と銀錯体を含むエポキシ樹脂中の熱分解により樹脂中に金・銀合金ナノ粒子ができることを紫外可視透過スペクトルにより確認した。その時、金・銀合金ナノ粒子の吸収極大波長に関する線形法則が発見された：任意の組成の金・銀合金ナノ粒子の吸収極大波長は金ナノ粒子の吸収極大波長と銀ナノ粒子の吸収極大波長により金錯体と銀錯体の初期濃度比に従って線形に表される。この線形法則は合金ナノ粒子が金原子と銀原子が均一に混ざり合っている構造を採ることに起因している。また、加熱時間の増加に伴う合金ナノ粒子の吸収極大波長の低波長へのシフトが観測された。それは加熱の初期には金ナノ粒子のほうが銀ナノ粒子よりもできやすいことを示唆している。

考察と発展

電子顕微鏡による画像のデータがなかったので、論文の原稿は1-2年間編集部で留め置かれた。電子顕微鏡による画像観察ができればナノ粒子の生成の信頼性が増すとともに、その他の情報も得られただろう。画像観察のためにはウルトラマイクロームが必要であった。この研究は銅やロジウムなど他の金属のナノ粒子・ポリマーハイブリッドや、2種の金属間の合金ナノ粒子・ポリマーハイブリッドなどに展開できるだろう。

2. 構造；分子動力学シミュレーション

二次元希ガスクラスターの魔法数⁴⁾

問題と背景 質量分析により三次元キセノンクラスターの魔法数が発見され、それらが閉殻数であるという解釈がなされた⁵⁾。分子動力学シミュレーションによる三次元希ガスクラスターの構造とエネルギーの計算が行われた。また、結晶表面に吸着した二次元希ガスクラスターの構造の実験も行われた。これらの研究を背景として、当研究室では分子動力学シミュレーション技術を採用することとした。それは研究方法としてコンピュータと計算化学に興味を持ち続けたいと思ったためである。演習問題として単純であると思われた二次元希ガスクラスターの魔法数と偶奇交代を研究した。

答え

原子数 $N = 2-92$ の範囲の二次元希ガスクラスターの結合エネルギーと昇華エネルギーを2種の成長系列に沿って計算した。ポテンシャルの最大勾配に沿って粒子を動かす最大勾配降下経路法分子動力学を用いた。クラスターの安定構造は最密充填六角形成長系列に基づくものである。閉殻数7は魔法数の性質を示し、閉殻数19, 37, 61, 91は弱い魔法数の性質を示す。また、 $N = 9-18$ の範囲では構成原子数が偶数と奇数のクラスターのエネルギーが交互に増減する偶奇交代の現象が観測される。クラスターが成長して薄膜に移行する境界の原子数は6000と見積もられる。レナード・ジョーンズポテンシャルに関しては遠隔原子対の全ポテンシャルエネルギーに対する寄与が無視できない。そのために最近接原子間距離はポテンシャルの最小値を与える距離よりもやや短くなる。その程度は中心に近いほど大きい。

考察と発展 以上の結果は吸着希ガス原子と結晶表面との相互作用が弱い場合に成り立つ。結晶表面との相互作用が次第に強くなる場合に二次元希ガスクラスターの構造や魔法数、偶奇交代がどのように変化するかは興味深い。

初稿に対してレビューアのコメントが2,3ついで来たが、建設的な意見であった。

希ガスクラスターの構造と原子間ポテンシャル⁶⁾

問題と背景

希ガスの原子間ポテンシャルとして昔からレナード・ジョーンズ(12, 6)ポテンシャルが用いられている。しかしこのポテンシャルは斥力項の次数を変えても希ガス結晶の立方最密充填構造を与えず、六方最密充填構造を導く。ポテンシャルの形を変えることにより立方最密充填構造がより安定になるという結果

があった。希ガスクラスターに関する実験と計算が行われた結果、構成原子数の少ない小さなクラスターは非結晶的二十面体構造をとり、大きなクラスターはccp立方八面体構造をとるということが標準の見解となった。結晶構造に関する結果を考えると、クラスターの安定構造も原子間ポテンシャルの形により変化するのでは無いかという問題が生じる。

答え

最大勾配降下経路法分子動力学シミュレーションにより希ガスクラスターの構造と原子間ポテンシャルの関係、特に非結晶二十面体構造の原子間ポテンシャルの変化に対する安定性を調べた。原子数 $N = 13, 55$ の魔法数クラスターの構造とエネルギーを3種類のモデルポテンシャル、各々1つのパラメータを含むレナード・ジョーンズ、ボルン・マイヤー、モース型ポテンシャルに関して計算した。二十面体構造は中程度の巾を持つ多くのポテンシャルに関して安定である。しかし、巾の狭い硬いポテンシャルに関しては $N = 13$ クラスターの六方最密充填(hcp)単位胞構造や $N = 55$ クラスターの立方最密充填(ccp)立方八面体は二十面体構造よりも安定である。ポテンシャルの巾の変化に対する二十面体から立方最密充填(ccp)立方八面体への変化は $N = 55$ クラスターの方が早く起きる。この結果からより大きいクラスターの構造の転移は中くらいの巾のポテンシャルでも起きることが推定される。巾の広い軟らかいポテンシャルに関して $N = 55$ クラスターは液滴様の球形構造を二十面体や立方八面体よりも好む。

考察と発展

上記の結果から、小さいクラスターは、中程度の井戸巾を持つポテンシャルに関して二十面体を好み、狭い井戸巾の硬いポテンシャルに関して立方最密充填構造や六方最密充填構造を好み、広い井戸巾の軟らかいポテンシャルに関して液滴様の球形構造を好む、という仮説が得られる。この仮説をもっと大きな原子数のクラスターに関して確かめてみたい。

あるレビューアはこの種の研究は無限に可能であるので、驚くべき結果がない場合には掲載不可という判断を下した。しかし、捨てる神あれば拾う神ありで、投稿雑誌を変えたところ採用になった。

希ガスクラスターの構造転移⁷⁾

問題と背景

レナード・ジョーンズ(L-J)ポテンシャルにより相互作用する希ガスクラスターのエネルギーが非結晶的二十面体構造とccp立方八面体構造の閉殻クラスター

に関して原子数 $N = 10179$ までスーパーコンピュータを用いて計算された(未発表)。 $N = 8217$ 以下では二十面体構造、 $N = 10179$ で始めて立方八面体構造が安定になり、この間で2つの構造の交叉が起こる。当研究室は分子動力学シミュレーション技術の経験み、10000 粒子の計算に挑戦するまでになった。一方、昔からレナード・ジョーンズポテンシャルとしてわずかに異なる2つの形が使われてきた。この2種のポテンシャルの違いを希ガスクラスター構造の交叉の問題で考えた。

答え

最大勾配降下経路法により非結晶的二十面体 (ic) 構造と ccp 立方八面体構造の $N = 13\text{-}10179$ の閉殻希ガスクラスターに関してそのエネルギーを計算した。Table 1, 2 に示されるように2種の L-J ポテンシャル L-J1 と L-J2 に関するエネルギー値は6-8桁の範囲で一致した。エネルギー値は換算単位で表示されている。カッコ内は時間間隔である。

Table 1. Energy values for L-J1 and L-J2 potential; ic structure

N	L-J1	L-J2	L-J2(ref.)
55	279.24847 (0.0001)	279.24847 (0.0001)	279.248
147	876.46121 (0.0001)	876.46121 (0.0001)	876.461
561	3842.39 (0.0002)	3842.39 (0.0002)	3842.39
3871	—	29558.9 (0.0001)	29558.9

Table 2. Energy values for L-J1 and L-J2 potential; ccp structure

N	L-J1	L-J2	L-J2(ref.)
55	268.27645 (0.0001)	268.27645 (0.0001)	268.276
147	854.37660 (0.0001)	854.37660 (0.0001)	854.376
561	3792.0972 (0.0002)	3792.0972 (0.0001)	3792.09
3871	29472.7 (0.0001)	29472.7 (0.0001)	29472.7
10179	—	80219.4 (0.0001)	80219.3

考察と発展

この一致は予想外であったので、始めはうっかり同じポテンシャルを用いてしまったのかと思った。しかし、異なる2種のポテンシャルに対して一致することを確認できた。そこで一致の原因を考えた。2種のポテンシャルは極小を与える原子間距離が異なるので、2つの極小が一致するように平行移動してみたが、2種のポテンシャルエネルギー曲線にはずれがあったので、一致は期待できない。しかし、極小を与える2つの原子間距離の比21/6で拡大あるいは縮小する変数変換により2種のポテンシャルは完全に重なった。すなわち変数変換により1つの問題が別の問題に移った。それがポテンシャルの見かけの違いに関わらずまったく同じ結合エネルギーを与える原因であることがわかった。

銀クラスターの構造と交叉⁸⁾

問題と背景

レナード・ジョーンズポテンシャルを用いた希ガスクラスターの分子動力学計算では10000 粒子まで計算できるようになった。次に金属クラスターを視野に入れ、グプタポテンシャルを用いる分子動力学計算をしたいと思っていた。希ガスクラスターで構造の交叉が起きたと同様に、金属クラスターでも構造の交叉が起きる。しかももっと小さい原子数で起きるらしい。銀クラスターの構造の交叉に関しては第2近接粒子までの相互作用を取り入れ第3近接粒子以上の相互作用を無視する切断グプタポテンシャルを用いた分子動力学計算による結果が既に出されていた。しかし、構造の交叉は精妙な現象であるので切断しない完全なグプタポテンシャルを用いて計算し、結果を比較したいと思った。グプタポテンシャルは金属結晶の表面付近の面間隔の減少を説明するためグプタにより1981年に提案されたものであり、多体力の項を含む点の特徴である。

答え

分子動力学により非結晶構造の二十面体および立方最密充填結晶構造の立方八面体の銀クラスター Ag_N (原子数 $N = 13\text{-}6525$) の構造とエネルギーを計算した。分子動力学としては最大勾配降下経路法を、金属原子間ポテンシャルとしてはグプタポテンシャルを用いた。計算の結果は $N \leq 1415$ (粒子直径 3.6 nm) のクラスターは非結晶二十面体を安定構造とし、 $N \geq 2057$ (4.1 nm) のクラスターは立方最密充填立方八面体をとるというものである。2つの構造の交叉は $N \approx 1590$ (3.7 nm) で起きると推定される。

考察と発展

グプタポテンシャルを用いた最大勾配降下経路法ではレナード・ジョーンズポテンシャルを用いた場合には見られなかった2種の異常な現象(アノマリー)が観測された。第1のアノマリーは計算の途中で見られるエネルギーのほうが最終的な安定構造のエネルギーよりもやや低い現象である。途中エネルギーの低い点の周りで精密な計算をしたが、やはりそれは安定な構造のエネルギーではなかった。これはレナードジョーンズポテンシャルの場合には見られないグプタポテンシャルに特異な現象である。第2のアノマリーは原子数の多い二十面体構造にのみ見られるもので、初期原子間距離の異なる2種の計算に関して安定な構造のエネルギー値がわずかに異なる現象である。それらの点の周りのポテンシャルの局所構造を調べる研究を既に始めている。

クラスターの構造には二十面体非結晶構造と立方最密充填結晶構造の他に、立方最密充填結晶構造の四面体からなる多重双晶十面体、多重双晶二十面体、およびそれらが持つギャップを解消したものなどがあるらしい。また立方最密充填結晶構造のうちにも立方八面体の他に正四面体、正八面体、立方体、ウルフ型などの外形の異なるものがあり、十面体にも原型のほかに2種のトランケーション構造が提案されている。これらは全てエネルギーが異なり、電子回折図形も異なるので、互いに区別できる。実際にどの外形を持つクラスターが存在するかは興味ある問題である。構造、エネルギー、電子回折散乱関数の計算を既に始めている。

この論文の初稿に対してレビューアのコメントまたは質問が11個ついて来た。そのすべてに丁寧に答えたところ、掲載可になった。

おわりに

現在は電子回折の実験が可能で、クラスターのデバイ・シェラー環が測定できるようになっている。湿式法で還元してつくったパラジウムナノ粒子と銀ナ

ノ粒子の構造の研究、特に構造の原子数依存性を研究している。分子動力学計算では小さい銀ナノ粒子は非結晶的二十面体構造をとることが示されているのに対し、実験は銀ナノ粒子の構造はccp構造であることを示す。しかしその格子定数は結晶のそれよりも5%伸びていることが注目すべき点である。金属ナノ粒子が実際に非結晶的二十面体構造をとることを明確に示すにはデバイ・シェラー環の観察では限界があり、電子散乱関数を得ることが是非必要である。

文献

- 1) Hishinuma N (1996) Symmetrized shape oscillation in the structure of ${}^6\text{Li}_7$ clusters observed by molecular beam electron-spin resonance. *J. Chem. Phys.* **105**: 5358-5368.
- 2) Amano C, Miura O, Kuwabara K and Morio K (2001) Linearity in optical absorption spectra and gold-silver alloy colloidal particles in epoxy resin. *J. Colloid and Interface Sci.* **236**: 379-381.
- 3) Nakao Y (1993) Preparation and characterization of noble metal solid sols in poly(methyl methacrylate). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**: 826-828.
- 4) Amano C, Urushibara T, Shiobara T, Hatano R, Watanabe Y and Miyauchi O (2003) Closed-shell numbers and two-dimensional rare gas microclusters. *J. Colloid and Interface Sci.* **258**: 50-55.
- 5) Echt O, Sattler K and Recknagel E (1981) Magic numbers for sphere packings: Experimental verification in free xenon clusters. *Phys. Rev. Lett.* **47**: 1121-1124.
- 6) Amano C, Komuro M, Mochizuki S, Urushibara H and Yamabuki H (2006) Interatomic potential and the structure of rare gas clusters. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **758**: 41-48.
- 7) Xie J, Northby JA, Freeman DL and Doll JD (1989) Theoretical studies of the energetics and structures of atomic clusters. *J. Chem. Phys.* **91**: 612-619.
- 8) Amano C, Niina H, and Mikami Y (2009) Molecular dynamics on silver cluster structures along the icosahedral noncrystalline and the cuboctahedral c.c.p. growth sequence. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **904**: 64-68.

■ 総 説 (大石不二夫研究室) ■

高分子材料の耐久性に関する研究

大石不二夫^{1,2}

Research on Durability of Polymeric Materials

Fujio Ohishi^{1,2}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: fujio@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Survey of our research on the durability of polymeric materials over 45 years is described. The durability of material systems in railways and various industrial fields is the most important performance to identify the reliability of each system. The durability of such materials has not been elucidated and was therefore studied by the author. Our research had three aims: (1) Degradation analysis, (2) Durability evaluation, (3) Life prediction. This paper shows the outline of our research in RTRI over 26 years and Kanagawa University for 19 years, performed by Dr. Yasutaka Nagai, other co-workers and 243 students.

Keywords: durability, polymeric material, degradation, life, plastics, rubber, fiber, composites

はじめに

材料とは物質にある機能を持たせたものであり、高分子物質からなる材料が、すなわち高分子材料である。プラスチック・ゴム・繊維と複合材料がこれに相当する。高分子材料は天然のものも合成のものも広く活用されている。その製造技術の進歩は目覚ましいが、それらの耐久性に関する研究は鉄道技術研究所の故松田種光氏により本格的に開始された。筆者は同氏を試験官として採用され、1964年に同研究所にて高分子材料の耐久性の研究を開始した。以来46年にわたり、その研究を継続してきた。途中、国鉄改革に直面し、財団法人鉄道総合技術研究所へ移行したが、そこで3年間理事長直属の研究専門官として研究を続け、1990年に神奈川大学へ移り、以来20年湘南ひらつかキャンパスにてこの研究を続け、今日に至っている。本稿では、46年にわたり続けてきた「高分子材料の耐久性」に関する研究を展望してみたい。

1. 劣化解析と耐久性評価と寿命予測

材料にとってその信頼性は不可欠であるが、その信頼性を支える大黒柱の第一柱が耐久性—すなわち初期の性能が維持されるか?—である。この高分子材料の耐久性は材料の初期性能と共に、材料が構築するある機能を果たすシステム（これを材料システムと呼ぼう¹⁾）の根幹をなすものである。もともと高分

子物質は低分子物質と異なり、多分子性、多分散性を有し、より複雑である。しかも高分子材料は主成分の高分子を中核に、種々の副成分からなる複雑系であり、その原料に熱や力をかけてプロセッシング（成形加工）を施して部材を得る。その部材からある製品（材料システム）が形成される。その製品がさまざまな使用環境にさらされながら、光・熱・力・電気などの外的エネルギーの攻撃を受けて、劣化（好ましくない変化）が生ずるわけである。筆者は材料の使用側から、この実用上要請が強いが、極めて複雑な研究課題にチャレンジしてきた。

2. 耐久性の研究の3つのアプローチ

高分子材料の耐久性の課題に取り組むにあたり、その主体は次の3方向と見定めた。すなわち「劣化解析」「耐久性評価」「寿命予測」である。そこで筆者はこれら3方向から研究に取り組んできた。

「劣化解析」の定義と研究方針

材料の成形加工中、保管中、使用中の好ましくない変化が劣化と定義されている。金属では腐食、生体では老化と呼ばれる。この劣化を材質の主として化学変化や物理変化としてとらえて、その変化量を定量的に明らかにし、可能な限りその劣化機構を究めることを「劣化解析」 Degradation Analysis と定義

して研究を進めてきた。試料は実験室で合成した純度が高く、不純物を含まない高分子物質ではなく、実用的な材質から出来るだけ副成分を含まない試料を入手した。試料の成形はフィルムやシート状にし、実用の量産成形法とは必ずしも一致しない。

「耐久性評価」の定義と研究方針

ある機能を有する材料システムを構成する材料が、それぞれの用途において、物理化学的な環境条件の下で、外的エネルギーを受け続ける場合に、いかに機能を維持し耐用できるか？を相対的に評価することを、「耐久性評価」Durability Evaluation と定義している。新材料開発のための試作品のスクリーニングテストの一環として重視されたり、材料がある規格やスペック（仕様）に適合するか？の判定や、改良品と従来品との比較、外国品や他社品との比較に適用されるなど実用上の要請が強い。出来るだけ評価基準を設けて、研究を進めてきた。

「寿命予測」の定義と研究方針

ある材料システムが期待される機能をいつまで保持できるか？を定量的に予測することが、「寿命予測」Life prediction の定義である。寿命の定義は当事者間で予め定め、寿命を使用時間または使用回数で表す。それぞれの用途において、使用環境、使用条件の下で実使用される場合の寿命を、促進実験（加速テスト）により、実使用や屋外暴露試験（銚子と宮古島に標準暴露場あり）との類似性および促進性を高めながら、定量的に予測することを目指して研究を進めてきた。

3. 高分子材料の耐久性研究の経緯 研究の経緯

前職場の鉄道技研と鉄道総研（合わせて鉄研、RTRI）の26年間、高分子材料の耐久性の研究と高分子材料を全国新幹線網やリニヤモーターカーシステム（現リニヤイクスプレス）へ応用する開発研究に携わってきた²⁾。耐久性の研究ではプラスチックの耐疲労性の評価法の研究から開始し、各種の疲労装置を開発提案した。ついで環境条件と応力との相乗作用によるプラスチックの耐環境・応力性の寿命予測法—C形寿命予測法—を確立した。ついで各種プラスチック・ゴム・複合材料の耐久性のほぼ全域、とくに耐光性、耐薬品性、耐環境・応力性、耐候性の研究を進めた。平成2年に神奈川大学へ移り、19年半を越えて今日まで高分子化学の教育とともに高分子材料の耐久性の研究を、学内・他大学・公的研究所・企業と連携しながら展開し、今日に至っている。

研究成果の著書、総説

今日まで46年間の研究成果を研究論文を中心に4に展望するが、それらをもとにまとめた高分子材料の耐久性全般に関する著書を掲げる。総説については方向別に示す。

高分子材料の耐久性の著書

鉄道技研において耐久性の研究を進めながら、まず高分子材料全体を理解するため³⁾を刊行した。ついでそれまでの研究成果と系統的な文献調査から「プラスチックの耐久性」⁴⁾を出版した。本書はこの分野の先駆けの書となった。引き続いて「プラスチックの寿命」（成澤郁夫氏と共著）⁵⁾および「高分子材料の耐久性」⁶⁾を著した。ほかに共著として、「工業材料の耐候性」⁷⁾「高分子材料の寿命とその予測」⁸⁾など数冊。また「Polymeric Materials Encyclopedia」⁹⁾が国際的に出版され、その中の大項目—耐久性 Durability を担当執筆した。

高分子材料の耐久性の総説

- (1) 全体の総説¹⁰⁻¹⁴⁾
- (2) 劣化解析に関する総合報告¹⁵⁾
- (3) 耐久性評価に関する総合報告^{16,17)}
- (4) 寿命予測に関する総説¹⁸⁾

4. 「劣化解析」に関する主な研究成果

高分子材料の中から多種のプラスチック・ゴム・繊維・複合材料を採り上げて、それぞれの環境、使用条件下での劣化を解析した。その主な実例から、研究論文の発行順や学会発表順に述べる。それらの成果をもとに執筆した「劣化解析」に関する総説は3に掲げる。

高分子材料の劣化解析の研究成果

「劣化解析」は主に神奈川大学において研究を進めてきた。まず劣化解析の対象として選んだ高分子材料の材種は、プラスチック・ゴム・熱可塑性エラストマー（TPE）に及ぶが、中でも熱可塑性エラストマーの光劣化機構¹⁹⁻²⁴⁾に関する論文と学会発表についてはここでは割愛し、共同研究者の永井靖隆氏の別稿に譲る。それ以外を年度順にあげるとSBR/EPDMのウェザリング²⁵⁾・ポリエーテルイミド・MXD6ナイロン²⁶⁾・ポリカーボネート²⁷⁾・南鳥島暴露ゴムのウェザリング²⁸⁾・ポリプロピレンの自動車内劣化²⁹⁾エポキシ樹脂の光・熱劣化^{30,31)}・二種のポリイミドの熱劣化³²⁾・モールド用エポキシ樹脂のウェザリング³³⁾・ジメチルフェニレンエーテルの光劣化^{34,35)}。ポリフェニレンエーテルの光劣化とEB・

ガンマー線劣化^{36,37}・PBO 繊維の光劣化³⁸・ポリブチレンナフタレート³⁹・ポリブチレンサクシネートラクテートの光劣化⁴⁰・スチレン/ α メチルスチレンランダムコポリマーの光劣化⁴¹・カーボネート系熱可塑性ポリウレタンエラストマーの光劣化⁴²・PBNPTMG 系 TPE の光劣化⁴³・水系熱可塑性ポリウレタンの光劣化⁴⁴・ポリフロロアルキルアクリレートの光劣化⁴⁵・環状オレフィン系ポリマーの光劣化^{46,47}・オレフィン系ハイブリットコポリマーの光劣化⁴⁸・耐熱性ポリ乳酸の湿熱劣化⁴⁹・ノルボルネン/エチレンランダムコポリマーの光劣化⁵⁰などであり、それぞれの高分子材料の環境条件下の劣化をかなり明らかにすることができ、いずれも学会発表済みである。

高分子材料の劣化解析法の研究成果

この範囲は次の3項目を含んでいる。すなわち、(1) 促進劣化法の開発 (2) 劣化度分析法の提案 (3) 劣化の新規研究法である。研究開始にプラスチックの耐疲労性の促進評価法として、各種の疲労試験装置の開発を進めた。まず、プラスチックの疲労過程を粘弾性特性の変化から追跡することを試み、せん断式粘弾性装置を試作も進めたが、疲労による粘弾性変化は微少であったため、みかけの複素弾性率変化の追跡を実現した⁵¹。さらに、応力を負荷しながら環境条件下で促進劣化させられる複合劣化装置の開発にチャレンジし、C形法を確立できた。詳しくは5と6に述べる。さらに、劣化に伴う化学発光をケミルミ法を試み装置化して進めた⁵²。一方、クリエティブな劣化研究法として、マイクロチャンネルチップ法を提案した。これは今日マイクロケミストリイとして脚光を浴びている分野の初期から試みてきたもので⁵³⁻⁵⁵数ミクロンのごく細いガラスの管の中を高分子試料液と劣化促進剤を併流させながら反応させ、管の出口で採取した液を微量分析して劣化を調べる方法である。この方法により微量の試作試料での劣化予測が可能となり、新材料の開発競争に威力を発揮しよう。さらに今日では一般化した計算化学を劣化解析へ導入し学会発表している⁵⁶。表1に当研究室で初めて試みた新手法を示す。

5. 「耐久性評価」に関する主な研究成果

「耐久性評価法の開発」に重点を置いて研究してきた。それは研究開始当時、評価法が未熟な状況であり、とくに力が介在する条件下での劣化破損事故が鉄道現場で頻発し始めていた。そこでプラスチック用の疲労試験装置の開発から着手し、「定荷重式」「定変形式」「回転曲げ式」「複式」「ねじり式」「繰り返

表1. 新手法の特徴

手 法	特徴・適用範囲・制約
TMCL	[特徴] 昇温速度可変、環境条件と応力条件の同時付加と応力緩和・フォトンの同時追跡可
	[範囲] プラスチック・硬質ゴム・複合材料
	[制約] 軟質試料の場合はC形試片は不適当・矩形試片と薬液滴下の組み合わせ
相関法 PAS	[特徴] 表面層の解析が可能
	[範囲] プラスチック・ゴム
	[制約] バルクの変化は不明
SAICAS	[特徴] 断面方向の変質、劣化層の深さ、剪断強度特性の評価
	[範囲] プラスチック・ゴム
	[制約] 温度依存性あり（温度可変に改造）
TMOL	[特徴] 真空、ガス置換可。温度可変、応力付加可 フォトン計測可、酸素吸収測定可
	[範囲] プラスチック・ゴム
	[制約] 複数試料同時は困難

衝撃式」などの疲労試験装置を開発試作し⁵⁷、実用的なデータを集積した。さらにプラスチックの耐久性、耐疲労性を支配する材料・成形条件の因子をポリカーボネートに関して系統的に明らかにした⁵⁷。これらに並行して、各種のプラスチックの種々の使用条件下の耐久性の評価を進めた。その主な論文や学会発表から年度順に以下に述べるが、総説は3に掲げた。まず、「プラスチックの疲労追跡法」を開発し、それを用いて10種のプラスチックを疲労挙動から分類した。また「ねじり方式による耐久性判定法」を提案し、スーパーエンジニアリングプラスチックについて強度と疲労特性を発表した。一方、鉄研ではリアモーターカーシステムや新幹線等への高分子材料の応用開発にも参画したが、ここでは触れない²⁾。また鉄道材料の耐久性の向上も進め、例として「レール絶縁の長寿命化」を共著した¹⁷⁾。6で採り上げる「C形法」を含めて、開発してきた種々の新しいプラスチック用耐久性評価法の提案を一括して国際会議で発表し論文にまとめた⁵⁸⁾。次に耐久性評価法に関する筆者の研究紹介を掲げる⁵⁹⁻⁶³⁾。次にそれぞれの使用条件下の耐久性評価を行った材種を掲げる。ポリカーボネート・ポリエチレン・ポリプロピレン・ポリアセタール・各種スーパーエンブラ・各種熱可塑性エラストマー・ポリアミド系ポリマー

アロイ・各種ゴム・各種繊維・各種 FRP など広範囲に及んでいる。

6. 「寿命予測」に関する主な成果

「寿命予測」は鉄道など材料の使用側からの要請が強く、寿命予測法の開発に着手し、まず C 形の割り円環状試験片と光弾性スケールを考案した⁶⁴⁾。最初はこれらと変形保持板を組み合わせ「C 形応力劣化簡便法」を開発した⁶⁴⁾。ついで、装置化して「C 形応力劣化追跡法」を開発した⁶⁵⁾。これまで困難であったプラスチックの応力条件下の薬液劣化（環境一応力劣化と命名）の連続追跡が可能となった。この装置で薬液中の応力緩和を計測記録することにより得られる「SSC インデックス」を提案し、この値が環境一応力劣化の指標となることを見いだした。そこで、東北・上越新幹線の建設中に頻発した軌道用ポリカーボネートの現場破損を調査し、その破壊を再現でき十年間の耐用率を算出した。さらに同一材質の成形品を十年間以上山陽本線の最大勾配、急曲線区間において現場敷設試験を実施して、十年間の耐用率を求めた。この両者の耐用率と前述の「SSC インデックス」と相関性があることを見だし、C 形寿命予測法を確立した⁶⁶⁾。この予測法が JRS に採用され、軌道現場での破損の発生の防止が実現できた。さらに寿命予測法を深度化させるため、C 形装置のシリーズ化を進め、恒温槽内で薬液中応力負荷条件下でケミルミネッセンスも追跡可能な「TMCL 劣化追跡装置」ならびに、高温ガス置換可能な応力負荷ケミルミネッセンス装置「TMOL 装置」を試作した。「メカノケミルミ法」をプラスチックの環境一応力劣化の解析法として学会発表し⁶⁷⁾、ついでポリスチレンとポリカーボネートについて、サーモメカノケミルミ法を適用し、化学発光の発光種を 20 枚のカットフィルターを用いて調べた結果、励起カルボニル基を認めた⁶⁸⁾。その間、プラスチックの応力破壊や環境一応力破壊の瞬間をフォトンカウントで検知した。その後、C 形法などを活用して、例えば住宅用ポリエチレン不織布・碍子用シリコンゴム・ガラス繊維強化ポリプロピレン⁶⁹⁾の使用環境下の寿命予測などを進めた。

7. おわりに

以上、46 年間にわたる筆者の「高分子材料の耐久性」に関する研究の軌跡を展望した。「日暮れて道遠し」の感が残るが、振り返って後悔は無い。この間、鉄道技研・鉄道総研の同僚達、東京電機大学等から毎年受け入れた学外卒業研究生総勢 18 名、そして神奈川大学理学部・大学院大石研究室の 20 年にわた

る総勢 192 名の卒業研究生、合計 33 名の院生諸君の寄与は大きく、研究論文 82 報、学会発表 280 回に及んでいる。平成 5 年度より研究室に加わった主任技術員永井靖隆博士の貢献は極めて大きい。同氏が主体となり博士号に結実した熱可塑性エラストマーの光劣化に関する研究は、ご本人に別稿で紹介していただいた。また、ここで引用できなかった学生諸君に謝意を表したい。

謝辞

共同研究などで西本右子准教授のご指導ご協力によるところも大であった。さらに一昨年より研究室の顧問役の上田有司氏のご協力もいただいた。また、鉄研時代は産公連携、大学では産学連携を活発に展開したため多くの企業人のお世話になった。以上の方々に深く感謝する。

文献

- 1) 大石不二夫 (1987) 開発工学—シーズ・ニーズ ジョイントテクノロジー. 朝倉書店, 東京.
- 2) Ohishi F (1987) Polymeric materials for railways and their durability. *TECHNO JAPAN*. **20**: 29-37.
- 3) 栗原福次, 大石不二夫 (1969) 活用ガイド高分子材料. オーム社, 東京.
- 4) 大石不二夫 (1975) プラスチックの耐久性. 工業調査会, 東京.
- 5) 大石不二夫, 成澤郁夫 (1987) プラスチック材料の寿命. 日刊工業新聞社, 東京.
- 6) 大石不二夫 (1993) 高分子材料の耐久性. 工業調査会, 東京.
- 7) 鉄研グループ, 大石不二夫 (1985) 工業材料の耐候性. 日刊工業新聞社, 東京.
- 8) 大石不二夫, 早川 浄 (1991) プラスチック第 5 章 (続) 高分子材料の寿命とその予測. *アイピーシー* **147**: 139-152.
- 9) Ohishi F (1997) Polymeric materials encyclopedia. In: *Durabilit*, Vol.3. CRC Press, Inc. New York. pp.1945-1951
- 10) 大石不二夫 (1998) ケミルミネッセンスの高分子劣化研究への応用. *マテリアルライフ* **10**: 3-5.
- 11) 大石不二夫 (1999) 総説: 高分子材料の信頼性を支える劣化解析, 耐久性評価, 寿命予測. *高分子* **48**: 838-841.
- 12) Ohishi F (1989) Durability and its evaluation in polymeric materials. *Corrosion Engineering* **38**: 655-671.
- 13) 大石不二夫 (1989) 高分子材料の耐久性とその評価法. *Boshoku Gijutsu* **38**: 599-607.
- 14) 大石不二夫 (2008) 高分子材料の耐久性～劣化解析・耐久性評価・寿命予測～. *繊維学会誌* **164**: 229-237.
- 15) 大石不二夫 (1998) ケミルミネッセンスの高分子劣化研究への応用. *マテリアルライフ* **10**: 3-5.
- 16) 研究グループ編 (1981) 鉄道用材料の耐候性評価. *鉄道技術研究報告 No.1176*.
- 17) 研究グループ編 (1983) レール絶縁の長寿命化. *鉄道技術研究報告 No.1247*.
- 18) 大石不二夫 (1999) 寿命予測—その考え方, 進め方—. *マテリアルライフ* **11**: 93-104.

- 19) Nagai Y, Ogawa N and Ohishi F (1997) Analysis of weathering of thermoplastic polyester elastomers. *Polymer Degradation and Stability* **65**: 217-224.
- 20) Nagai Y, Ogawa N, Nishimoto Y, Ohishi F (1999) Analysis of weathering of a thermoplastic polymer elastomer. II - Factors affecting weathering of polyether-polyester elastomer *Polymer Degradation and Stability* **65**: 217-224.
- 21) Nagai Y, Nakamura, Miyake D, Ohishi F, Ueno H, Matsumoto N and Kaji A (2005) Photodegradation mechanisms in poly(2,6-butylenenaphthalate-tetramethyleneglycol)(PBN-PTMG) 2 : Wavelength sensitivity of the photodegradation. *Polymer Degradation and Stability* **88**: 256-260.
- 22) Nagai Y, Matsumoto N, Kaji A and Ohishi F (2005) Photodegradation mechanisms in poly(2,6-butylenenaphthalate-tetramethyleneglycol)(PBN-PTMG) 1 : Influence of the PTMG content. *Polymer Degradation and Stability* **88**: 251-255.
- 23) Nagai Y and Ohishi F (2008) Photodegradation mechanisms in poly(2,6-butylenenaphthalate-tetramethyleneglycol)(PBN-PTMG) 3 : Photodegradation induced by the carbonyl group in ann, π^* excited state. *Polymer Degradation and Stability* **93**: 134-138.
- 24) Takahashi M, Nagai Y and Ohishi F (2008) Analysis of photodegradation of cyclic olefin. *Polymers Trans. MRS. Japan 2008* **33**: 1367-1370.
- 25) 永田浩之, 西本右子, 大石不二夫 (1993) 合成ゴムのウェザリングに関する劣化解析の試み. 日本ゴム協会エラストマー討論会予稿集.
- 26) 宮崎幸輔, 大石不二夫, 西本右子 (1994) プラスチックのウェザリングによる劣化の特性評価. 高分子学会年会予稿集.
- 27) 望月宣明, 大石不二夫, 武井尊也, 永井靖隆 (1995) ポリカーボネートのプラズマ劣化及び熱劣化の PAS・¹H-NMR による解析. マテリアルライフ学会年次大会予稿集.
- 28) 江尻知美, 大石不二夫, 高山俊夫, 富板 崇 (1999) 南鳥島における屋外暴露ゴムの劣化解析. 日本化学会第 76 春季年会予稿集.
- 29) 森田 順, 大石不二夫, 半田浩一, 鳥井信吉, 高山俊夫 (1999) 自動車内装用ポリプロピレンの車内環境劣化の解析. 日本化学会第 76 春季年会予稿集.
- 30) 渋澤 大, 大石不二夫, 高山俊夫 (1999) 新エポキシ樹脂の光劣化の解析. 高分子学会北陸支部研究発表会予稿集.
- 31) 渋澤 大, 大石不二夫, 永井靖隆, 西本右子 (2000) 直鎖上高分子量エポキシ重合体の光・熱劣化. 高分子の崩壊と安定化研究討論会予稿集.
- 32) 吉見 力, 大石不二夫, 清水道正 (2000) 骨格の異なる 2 種類のポリイミドの長期熱劣化における構造変化. 日本化学会第 77 春季年会予稿集.
- 33) 大石不二夫, 浦辺修一, 保土田善文, 高柳隆寿 (2001) 屋外用エポキシモールド樹脂の劣化解析. 東光電気技報.
- 34) Nishimoto Y, Ohishi F, Satou K and Nagai Y (2000) Sensitive detection of degradation of modified poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) by dynamic load thermomechanical analysis. *Polymer Degradation and Stability* **68**: 431-436.
- 35) Nishimoto Y, Ohishi F and Sato K (2004) Recent advances in environmentally compatible polymers. In: *Weathering Analysis*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge. pp.341-346.
- 36) 田中伸弥, 永井靖隆, 西本右子, 大石不二夫 (2001) ポリフェニレンエーテルの光劣化における波長依存性. 第 12 回マテリアルライフ学会予稿集.
- 37) 平野鉄之助, 大石不二夫 (2001) ポリフェニレンエーテルの EB・ γ 線照射による変化. 高分子学会第 50 回北陸支部研究発表会予稿集.
- 38) 志賀忠宏, 阿部幸浩, 北河 亨, 大石不二夫 (2004) 強靱繊維 PBO の光による劣化の解析. マテリアルライフ学会 第 8 回冬季研究発表会予稿集.
- 39) 三宅智之, 永井靖隆, 上乃 均, 松本直美, 大石不二夫 (2004) ポリブチレンナフタレート of 光劣化の解析. 高分子の崩壊と安定化研究討論会予稿集.
- 40) 桜井正人, 永井靖隆, 大石不二夫, 岸本 学, 加藤 聡 (2005) 環境持続型高分子ポリブチレンサクシネートラクトの光劣化. 第 54 回高分子討論会予稿集.
- 41) 藤巻 厚, 永井靖隆, 大石不二夫 (2005) スチレン/ α -メチルスチレンランダムコポリマーの光劣化反応の解析. 高分子の崩壊と安定化研究討論会予稿集.
- 42) 高橋 優, 大石不二夫 (2007) 環状オレフィン系ポリマーの耐光性. 第 18 回マテリアルライフ学会予稿集.
- 43) 田中定宏, 永井靖隆, 大石不二夫, 小林幸治, 山下勝久 (2006) ポリブチレンナフタレート・ポリテトラメチレングリコール系熱可塑性エラストマーの HALS による耐光性の向上. マテリアルライフ学会予稿集.
- 44) Fujii Y, Nagai Y and Ohishi F (2007) Analysis of photodegradation products of the waterborne thermoplastic polyurethane. 第 18 回日本 MRS 学術シンポジウム予稿集.
- 45) Kimoto N and Ohishi F (2007) The comparison between photo-resistance of poly(fluoroalkyl acrylate)s. 第 18 回日本 MRS 学術シンポジウム予稿集.
- 46) Takahashi M, Nagai Y and Ohishi F (2008) Analysis of photodegradation of cyclic olefin polymers *Trans. MRS. Japan 2008*. **33**: 1367-1370.
- 47) Takahashi M, Nagai Y and Ohishi F (2007) Analysis of photodegradation of cyclic olefin polymers. 第 18 回日本 MRS 学術シンポジウム予稿集.
- 48) 田辺尚幸, 永井靖隆, 大石不二夫 (2009) オレフィン系ハイブリッドコポリマーの光劣化機構の究明. 第 58 回高分子学会年次大会予稿集.
- 49) 宮澤一成, 大石不二夫 (2009) 耐熱性ポリ乳酸の湿熱劣化の究明. 第 58 回高分子学会年次大会予稿集.
- 50) 中出賢志郎, 永井靖隆, 大石不二夫 (2009) ノルボルネン・エチレンランダムコポリマーの光劣化. マテリアルライフ学会第 20 回研究発表会予稿集.
- 51) 大石不二夫 (1963) プラスチックの疲労中の弾性率変化の追跡法. 日本材料学会 **17**: 826-831.
- 52) 大石不二夫 (1998) ケミルミネッセンスの高分子劣化研究への応用. マテリアルライフ **10**: 3-5.
- 53) 田中伸弥, 永井靖隆, 北森武彦, 金 幸男, 渡慶次学, 大石不二夫 (2002) マイクロチャンネルチップを用いた高分子の新しい促進劣化法の提案. マテリアルライフ学会 第 6 回冬季研究発表会予稿集.
- 54) 岸本龍介, 大石不二夫, 倉本憲幸, 渡慶次学, 北森武彦 (2004) マイクロチャンネルチップを用いたポリアニリンの促進酸化劣化と促進光劣化. 繊維学会 2004 年度年次大会予稿集.
- 55) 大久保賢, 大石不二夫, 渡慶次学, 北森武彦 (2006) マイクロチャンネルチップによるポリフェニレンエーテルの酸性条件下における劣化解析. 第 10 回マテリアルライフ学会冬季研究発表会予稿集.

- 56) 原田俊紀, 藤林俊生, 大石不二夫 (1996) 計算化学を応用した高分子材料の劣化解析法. 第45回高分子学会年次大会予稿集.
- 57) Ohishi F, Nakamura S, Koyama J, Minabe K and Fujisawa Y (1976) Factors affecting dynamic durability of polycarbonate under bending, torsional and impacting fatigue and in cavitation and dynamic solvent cracking conditions. *Journal of Applied Polymer Science* **20**: 79-92.
- 58) Ohishi F (1995) New evaluating methods of environmental stress degradation and weathering for plastics and rubbers. *Die Angewandte Macromol Chemie*. **232**: 187-192.
- 59) 大石不二夫 (1986) 高分子材料の信頼性と耐久性. *高分子学会誌* **35**: 646-650.
- 60) Ohishi F (1989) Durability and its evaluation in polymeric Materials. *Corrosion Engineering* **38**: 655-671.
- 61) 大石不二夫 (1998) ケミルミネッセンスの高分子劣化研究への応用. *マテリアルライフ* **10**: 3-5.
- 62) 大石不二夫 (1998) 劣化解析-耐久性評価-寿命予測. *マテリアルライフ学会誌* **10**: 252-259.
- 63) 大石不二夫 (1999) 高分子材料の信頼性を支える劣化解析, 耐久性評価, 寿命予測. *高分子* **48**: 838-841.
- 64) Ohishi F (1970) A new photoelastic method for valuating durability of plastics. *Journal of Applied Polymer Science* **14**: 2225-2237.
- 65) Ohishi F (1971) A New apparatus for measuring various properties of plastics using c specimens. *Journal of Applied Polymer Science* **15**: 381-390.
- 66) 大石不二夫 (1982) 軌道に用いるポリカーボネートの実用状態における耐久性の研究. *東京都立大学, 博士論文* pp.1-151.
- 67) 斎藤弘康, 大石不二夫, 武井尊也, 永井靖隆 (1994) 高分子の環境応力劣化の新しい解析手法 (I) ケミルミネッセンス光音響分析等による劣化の判定. *高分子学会年次大会予稿集*.
- 68) 望月宣明, 永井靖隆, 大石不二夫 (1996) プラスチックの環境応力劣化の新しい解析方法. 第45回高分子学会年次大会予稿集.
- 69) 和賀 健, 大石不二夫 (2009) ガラス繊維強化ポリプロピレンの耐環境・応力性の評価. *マテリアルライフ学会, 第13回冬季研究発表会予稿集*.

■ 総 説 (大石不二夫研究室) ■

ポリエステル系熱可塑性エラストマーの光劣化の解析

永井靖隆^{1,2}

Analysis of the Photodegradation of Thermoplastic Polyester Elastomers

Yasutaka Nagai^{1,2}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: yasutaka@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: In order to identify the photodegradation of poly(butylene terephthalate)-co-poly(tetramethyleneglycol); (PBT-PTMG) and poly(2,6-butylene naphthalate)-co-poly(tetramethyleneglycol); (PBN-PTMG), their photolysis with monochromatic irradiation or with polychromatic irradiation have been investigated. The results of photo-irradiations indicate that the photodegradation of thermoplastic polyester elastomers occurs mainly in the ether parts of the soft-segment, where photo-irradiation generates ester bonds, aldehyde, formate and propyl end groups, and cross-linking as well. Moreover, we discuss the initiation reaction on the basis of the analytical results of the PBN-PTMG in the presence or absence of 2, 2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone; (22' DH4MBP) or 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone; (2H4MBP) as a UV absorber, respectively. The PBN-PTMG containing 22' DH4MBP exhibits better resistance to the incident light of *ca.* 370 nm corresponding to the absorption of the n, π^* transition of the carbonyl group in the PBN block than of the PBN-PTMG containing 2H4MBP. Therefore, we concluded that the photodegradation of the PBT-PTMG and PBN-PTMG is induced through the hydrogen abstraction by carbonyl groups in n, π^* excited states.

Keywords: thermoplastic polyester elastomer, photodegradation mechanism, carbonyl group, n, π^* excited state

はじめに

熱可塑性エラストマーは、塑性変形を防止するハードセグメントと、常温でエントロピー弾性を発揮するソフトセグメントから成っており、これによって常温でゴム弾性体の性質を示し、高温では可塑化して熱可塑性プラスチックと同様の成形方法が適用できる。これらの特徴から、熱可塑性エラストマーは、ゴムの代替材料やプラスチックの改質剤等として需要を伸ばしている。熱可塑性エラストマーには、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリスチレン系熱可塑性エラストマーなどがあり、これらの熱可塑性エラストマーの中でポリエステル系熱可塑性エラストマーは、使用温度範囲が広い、機械的強度、耐油性、耐衝撃性および耐摩耗性に優れるなどの特徴から、自動車部品、電気電子部品、

建築、土木材料および一般工業製品などに広く使用されている。このようにポリエステル系熱可塑性エラストマーは、幅広い分野で使用されているにもかかわらず、光劣化の解析に関する論文は少なく¹⁻³⁾、光劣化機構は不明な点が多い。この材料を屋外で使用するとき、ウェザリングや光劣化機構を明らかにすることは、安定剤の選択や材料設計において大変貴重な情報となる。

筆者らは、これまで各種熱可塑性エラストマーの光劣化の解析に関する研究⁴⁾を行っており、その中で、ソフトセグメントにポリテトラメチレングリコールをブロック成分として用いたポリエステル系熱可塑性エラストマーに光照射したとき生成する光劣化生成物の構造や光劣化の波長依存性を明らかにしてきた⁵⁻⁸⁾。また最近、この光劣化が、励起されたカルボニルがポリテトラメチレングリコールブロックの

エーテル酸素の隣のメチレン炭素から水素を引き抜くことにより開始することを明らかにした⁹⁾。本報では、ポリエステル系熱可塑性エラストマーに関する筆者らのこれまでの研究成果を紹介する。

1. キセノンアークランプを用いた連続光照射

一般に高分子材料の光劣化特性を調べるためには、光源にキセノンアークランプやカーボンアークなどを用い、フィルターで290nm以下の波長をカットした光を試料に照射する方法を用いることが多い。290nm以下の波長をカットする理由としては、高分子材料を屋外環境で使用するとき、試料が受ける光は地表に届く太陽光であり、その波長はおよそ290nm以上であるからである。我々は、ハードセグメントにポリブチレンテレフタレート、ソフトセグメントにポリテトラメチレングリコール(PBT-PTMG)およびハードセグメントにポリブチレンナフタレート、ソフトセグメントにポリテトラメチレングリコール(PBN-PTMG)を用いたマルチブロックコポリマーであるポリエステル系熱可塑性エラストマー2種(図1)にキセノンアークランプを光源とした耐光性試験機を使用し、290nm以上の波長の連続光を照射し、光劣化機構を解析した。

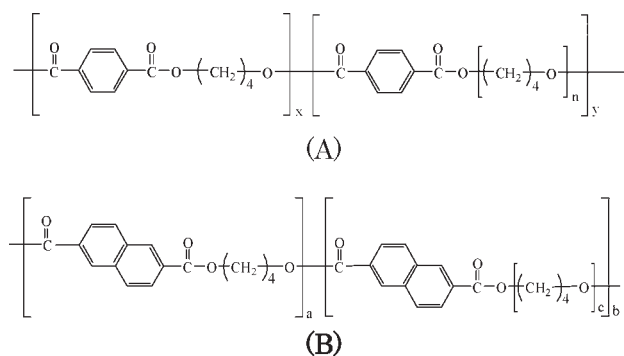


図1. PBT-PTMG(A)およびPBN-PTMG(B)の化学構造。

その結果、図2および図3に示すように、両試料とも光照射により末端アルデヒド(図2, 3, 4の①に対応)、末端蟻酸エステル(図2, 3, 4の②、④に対応)、末端プロピルエーテル(図2, 3, 4の③に対応)、脂肪族エステル結合を含む分子鎖およびクロロホルム不溶物が生成することが分かった。

これらの解析結果から、PBT-PTMGおよびPBN-PTMGは、光照射により、おもにソフトセグメントのPTMGブロックで劣化が起り、PTMGブロックのエーテル酸素の隣のメチレン炭素にヒドロペルオキシドが生成し、分解することにより、図4に示したような劣化生成物が生成することが明らかとなった。

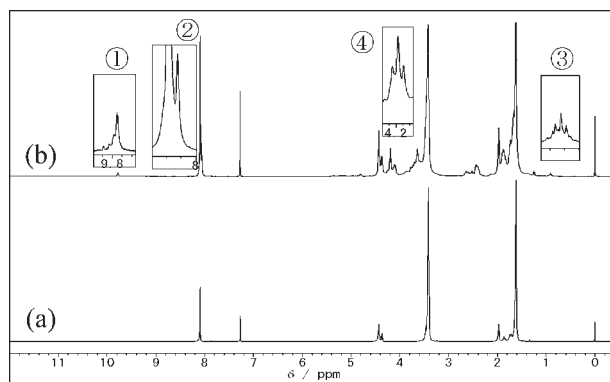


図2. PBT-PTMGの連続光照射前(a)と50時間照射後(b)の¹H NMRスペクトル。

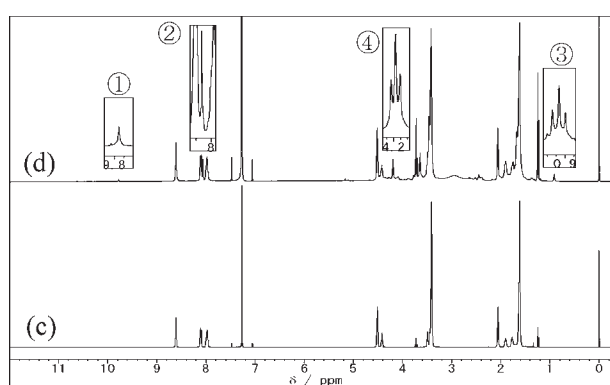


図3. PBN-PTMGの連続光照射前(c)と50時間照射後(d)の¹H NMRスペクトル。

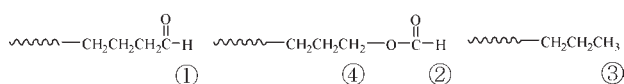


図4. PBT-PTMGおよびPBN-PTMGの光劣化生成物の化学構造。

これらをまとめると、図5および図6に示すような光劣化機構が提案できる。

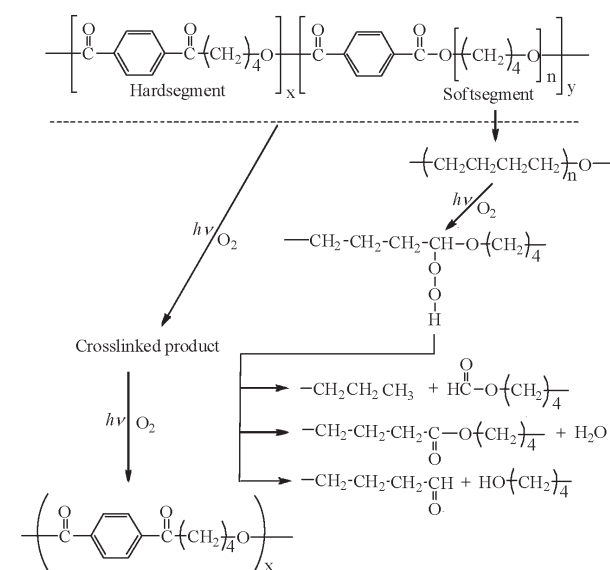


図5. PBT-PTMGの光劣化機構。

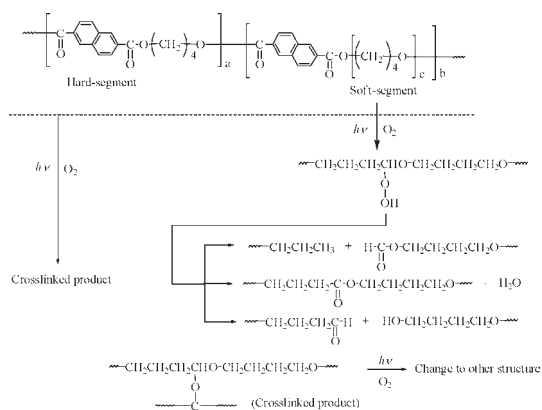


図 6. PBN-PTMG の光劣化機構.

2. 岡崎大型スペクトログラフを用いた単色光照射

キセノンアークランプを使用した光照射実験では、290nm 以上の波長の連続光を照射したときの光劣化機構を明らかにしたが、これらの劣化反応がどのような波長で起こるかについての知見は得られていない。そこで、自然科学研究機構の基礎生物学研究所にある岡崎大型スペクトログラフを使用し、単色光を照射することにより、PBT-PTMG および PBN-PTMG の光劣化の波長依存性について検討した。放射露光量は、それぞれの試料の光劣化特性の違いから、PBT-PTMG では 0.7 MJ/m^2 、PBN-PTMG では 2.0 MJ/m^2 とした。岡崎大型スペクトログラフの諸元については、Watanabe らにより報告¹⁰⁾ されている。

照射した単色光の波長に対する規格化数平均分子量の変化から (図 7)、PBT-PTMG では 310 nm、PBN-PTMG では 370 nm ~ 380 nm の波長の光を照射した試料で数平均分子量の低下が著しいことが分かる。また、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルの積分強度比 (蟻酸エステルのメチレンプロトンと PBT-PTMG ではベンゼン環のプロトン、PBN-PTMG ではナフタレン環のプロトンの積分強度比) から求めた光劣化生成物の生成量 (図 8) も、数平均分子量と同様の傾向を示している。

これらの特異的な波長は、PBT-PTMG および PBN-PTMG 中のカルボニル基の励起波長と一致していることから、これらの試料の光劣化は、励起カルボニル基が関与していることが示唆される。カルボニル基の光化学反応は、1. 分子間水素引き抜き反応、2. 分子内水素引き抜き反応 (Norrish Type II 反応)、3. α 開裂 (Norrish Type I 反応)、4. アルケンへの [2+2] 付加環化 (Paterno-Büchi 反応) などがあり、これらの反応の原因となる励起状態としては n, π^* が最も重要である。 n, π^* 励起状態にあるカルボニル酸素はラジカル的な性質を持ち、水素引き抜き

反応を起こすことが良く知られている。そこで、計算化学により PTMG のモデル化合物として低分子エーテルを用いて、炭素-水素間の結合エネルギーを計算したところ、モデル化合物中のエーテル酸素の隣のメチレン基の炭素と水素の結合エネルギーが小さいことが分かり、その他の実験結果とあわせて、PBT-PTMG および PBN-PTMG 分子中のカルボニル基が照射された光により n, π^* 状態に励起され、この励起カルボニル基が PTMG ブロックのエーテル酸素の隣のメチレン炭素から水素を引き抜き劣化が開始することが明らかとなった。

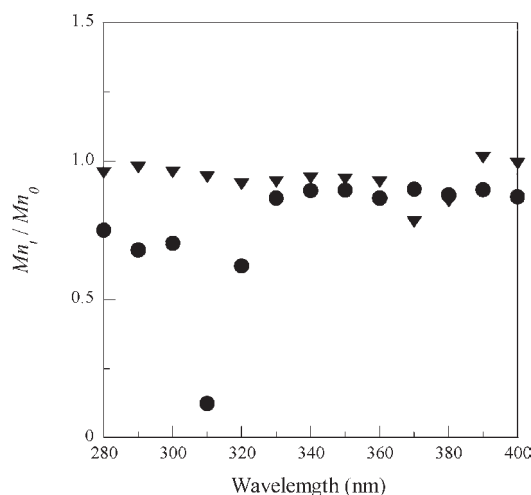


図 7. 照射波長に対する規格化数平均分子量の変化. ●: PBT-PTMG, ▼: PBN-PTMG.

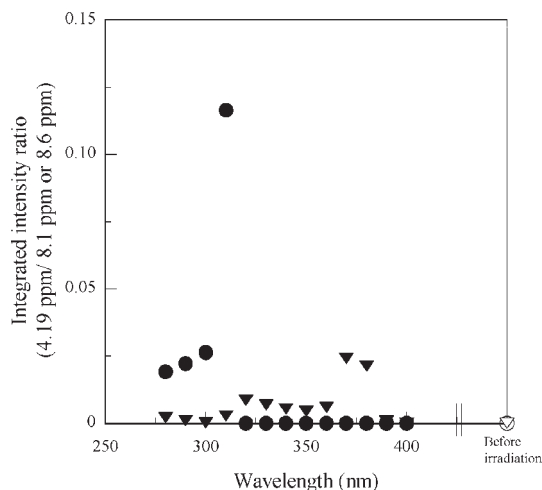


図 8. 照射波長に対する積分強度比 (蟻酸エステル:④) の変化. ●: PBT-PTMG, ▼: PBN-PTMG.

3. 紫外線吸収剤による光劣化の抑制

PBT-PTMG や PBN-PTMG の光劣化が、励起カルボニル基による水素引き抜き反応から開始することが明らかとなったので、PBN-PTMG のカルボニル基の励起波長領域である 360 nm に最大吸収波長を持つ紫外線吸収剤 2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェ

ノン(2,2'-DH4MBP)または280 nmに最大吸収波長を持つ紫外線吸収剤2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン(2H4MBP)をPBN-PTMGにそれぞれ0.3 wt%添加し、岡崎大型スペクトログラフを用い単色光照射実験を行った結果、規格化重量平均分子量の低下は(図9)、2,2'-DH4MBPを配合した試料においてほとんど起こらず、2H4MBPを配合した試料では、無配合試料と同程度の減少が起こることが分かる。このことは、PBN-PTMGの光劣化が、励起カルボニル基により引き起こされるという結果を支持している。

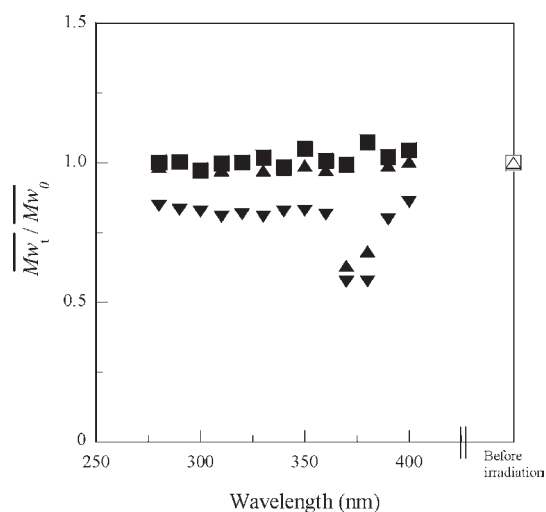


図9. 照射波長に対する規格化重量平均分子量の変化。
▼: PBN-PTMG, ■: PBN-PTMG with 2,2'-DH4MBP,
▲: PBN-PTMG with 2H4MBP.

おわりに

筆者らによるポリエステル系熱可塑性エラストマーの光劣化機構の研究から、これらのブロックコポリマーの光劣化が、芳香族ポリエステルブロックのカルボニル基が励起され、この励起カルボニル酸素によりPTMGブロックのエーテル酸素の隣のメチレン基から水素が引き抜かれることにより開始することが明らかとなった。このような反応は、紫外線領域に励起波長を有するカルボニル基と常温で運動性の高いPTMGブロックを有する熱可塑性エラストマーに特有の反応であると考えられる。またこの光劣化反応は、カルボニル基の励起波長に極大吸収を持つ紫外線吸収剤を試料に配合することにより効率的に抑制できることが分かった。

本報では述べなかったが、最近我々は、脂肪族ポリエーテルと光励起により水素引き抜き反応を起こすことが知られているカルボニル化合物を使って、脂肪族ポリエーテルの水素引き抜き反応の起こりやすさについての研究を行っており、このような研究の結果が、多くの高分子材料の材料設計や配合の効率化に寄与できれば幸いである。

謝辞

本研究は、理学部化学科大石研究室で行ってきたもので、ご指導頂きました大石不二夫教授はじめ歴代の大石研究室の卒業生の皆様に感謝申し上げます。また、単色光照射実験でご協力頂きました基礎生物学研究所の渡辺正勝教授はじめ大型スペクトログラフ室の関係者の皆様、各種試料の提供およびご助言を頂きました東洋紡績株式会社総合研究所の上乃均所長はじめ関係者の皆様に感謝の意を表します。

文献

- 1) Tabankia HM, Philippart JL and Gardette JL (1985) Photo-oxidation of block copoly(ether-ester) thermoplastic elastomers. *Polym. Degrad. Stabil.* **12**: 349-362.
- 2) Tabankia HM and Gardette JL (1987) Photo-oxidation of block copoly(ether-ester) thermoplastic elastomers: part 2-origins of the photo-yellowing. *Polym. Degrad. Stabil.* **19**: 113-123.
- 3) Pan JQ and Zhang J (1992) A study of the ageing behaviour of a new polyester-polyether elastomer. *Polym. Degrad. Stabil.* **36**: 65-72.
- 4) 永井靖隆 (2002) 熱可塑性エラストマーのウェザリングの解析. *防錆管理* **46**: 1-10.
- 5) Nagai Y, Ogawa T, Liu YZ, Nishimoto Y and Ohishi F (1997) Analysis of weathering of thermoplastic polyester elastomers-I. Polyether-polyester elastomers. *Polym. Degrad. Stabil.* **56**: 115-121.
- 6) Nagai Y, Ogawa T, Nishimoto Y and Ohishi F (1999) Analysis of weathering of a thermoplastic polyester elastomer II. Factors affecting weathering of a polyether-polyester elastomer. *Polym. Degrad. Stabil.* **65**: 217-224.
- 7) Nagai Y, Nakamura D, Miyake T, Ueno H, Matsumoto N, Kaji A and Ohishi F (2005) Photodegradation mechanisms in poly(2,6-butylene-naphthalate-co-tetramethyleneglycol)(PBN-PTMG). I: Influence of the PTMG content. *Polym. Degrad. Stabil.* **88**: 251-255.
- 8) Nagai Y, Nakamura D, Ueno H, Matsumoto N, Kaji A and Ohishi F (2005) Photodegradation mechanisms in poly(2,6-butylene-naphthalate-co-tetramethyleneglycol)(PBN-PTMG). II: Wavelength sensitivity of the photodegradation. *Polym. Degrad. Stabil.* **88**: 256-260.
- 9) Nagai Y, Miyagishi D, Akagawa T, Ohishi F, Ueno H, Kobayashi K, Yamashita K and Watanabe J (2008) Photodegradation mechanisms in poly(2,6-butylene-naphthalate-co-tetramethyleneglycol)(PBN-PTMG), part III: Photodegradation induced by the carbonyl group in n, π^* excited states. *Polym. Degrad. Stabil.* **93**: 134-138.
- 10) Watanabe M, Furuya M, Miyoshi Y, Inoue Y, Iwahashi I and Matsumoto K (1982) Design and performance of the okazaki large spectrograph for photo-biological research. *Photochem. Photobiol.* **36**: 491-498.

■ 総 説 (谷本光敏研究室) ■

遷移金属を含む多重項活性分子種のマイクロ波分光

谷本光敏^{1,2}

Microwave Spectroscopic Study on Multiplet Transient Species of Transition Metals Produced by Sputtering Reactions

Mitsutoshi Tanimoto^{1,2}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: sctanimoto@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: The recent development of microwave spectroscopic study on transient transition metal species produced by the sputtering reaction was reviewed. Observation of the microwave spectrum of such active species was enabled by the accidental production of a transient metal species, while the search for an aluminum-bearing compound was attempted. Detailed analysis of the spectrum could assign it to the spectrum of chromium monochloride, which was produced by the sputtering reaction. This finding led us to further attempt to observe the microwave spectrum of other transition metal compounds.

Keywords: transition metal species, microwave spectroscopy, transient species, sputtering reaction

はじめに

遷移金属化合物は典型元素だけを含む分子種と異なり、きわめて特異的な反応を示すので、古くから触媒などとして多くの分野で利用されてきた。遷移金属化合物の特異的な反応の原因の一つは遷移金属が d 電子を持ち、その電子構造が非常に複雑になるためである。典型元素だけからなる分子ではその電子基底状態は Δ あるいは Π 、スピン多重度は 3 重項以下であるのに対し、遷移金属分子種では基底状態の対称性が Δ 、 Φ 等、スピン多重度が 6 重項という場合も認められる。さらに、遷移金属分子種では低いエネルギーの電子励起状態が多く存在するため、これらの状態間の相互作用も多く引き起こされ、電子状態は益々複雑になる。

このような多様な電子状態間に見出されるスペクトルは必然的に複雑なものとなるため、二原子分子に対してでさえ少し前までは感度は高いが、精度は低い紫外・可視分光法がもっぱら用いられてきた。マイクロ波分光法は分光法の中でも最も分解能が高く、それにより含金属活性分子種の回転スペクトルを観測できれば、その解析から新しい物理化学的性質を明らかにすることが可能である。ここでは我々が含遷移金属活性種のスペクトルを検出するに至った経緯とともに、その後得られた数多くの含金属

分子種の結果の内の一部についても簡単に述べる。

1. マイクロ波分光における短寿命遷移金属分子種の生成

マイクロ波分光法により短寿命分子種を検出するためには、目的とする分子をセル内に効率よく生成させることが極めて重要である。遷移金属化合物ではその融点が 1000°C 以上と非常に高いので、分光器内に高濃度で生成させるという問題を解決しなくてはならない。このために主として次の 4 つの方法が用いられている：

- (1) 高温セルを用いて金属または金属化合物を気化させる方法
- (2) 揮発性の含金属化合物の反応を用いて、活性種を生成させる方法
- (3) レーザー蒸発により金属蒸気を発生させる方法
- (4) 我々が利用しているスパッタリング反応を用いる方法

以下、これらについて簡単に述べることにする。

高温セルの利用

高温セルを用いる方法は導波管型のセルを高温に加熱し、固体の化合物から蒸気を発生させて、閉核電

子構造をもつハロゲン化銀の回転スペクトルを観測したのが最初である。この方法では 1000°C以上の加熱は困難であり、一般的に金属を含む化合物の検出に用いられたことはなかった。その後、Ziurysらは Broida 型高温炉を用いた高温セル分光器を製作し、様々な含遷移金属化合物を検出した。この方法では高温の金属蒸気を大量に発生させられるので、活性分子種の濃度を高めることができ、またエネルギーの低い電子励起状態にまで分子を分布させることが可能である。ただし、貴金属の場合には大量の試料を使用することが不利になる。

揮発性の含金属化合物の利用

遠藤らは揮発性の含金属化合物であるフェロセンを酸素放電プラズマ中で反応させ、活性種 FeO を発生させた。この方法は、通常の短寿命活性種のマイクロ波分光の場合に利用されてきた方法であり、それが金属を含む化合物にも適用できることが示された。また、田中らはエキシマレーザーを用いて、揮発性化合物を光分解する手法を開発した。本方法の難点は揮発性金属化合物が少なく、金属の種類が限られることである。

レーザー蒸発の利用

金属の棒に高出力のレーザーを照射し、金属蒸気を発生させる方法はレーザー励起蛍光分光法 (LIF) による電子スペクトルの研究の分野で早くから利用されてきた。Steimleらは LIF とマイクロ波・可視二重共鳴法 (MODR) を用いて、Y を含む活性種の MODR スペクトルを測定した。この方法では活性種が生成する場所が空間的にレーザー照射点付近に限られるので、長いセルを用いる通常のマイクロ波分光器と組み合わせることは困難である。それに対し、空洞共振器を用いる FT (フーリエ変換) MW 分光法と組み合わせた場合にはその強みが十分に発揮される。Gerry らはこの方法により多様な金属化合物を系統的に発生させ、種々の物理化学的性質を明らかにした。この方法はレーザー光を金属に直接照射するため、多様な金属に応用可能であり、試料の量も少なくすむことも大きな利点である。

スパッタリング反応の利用

スパッタリング反応は放電中に生成したイオンを金属板に衝突させ、その際に金属原子を気相にたたき出す反応である。衝突の標的とする金属板を変えることにより、種々の金属との反応を起こさせることができる。濃度高く金属原子をセル中に放出させるためには標的金属板の面積が広いことが必要である。

そのため狭い範囲からの光を集光することによりスペクトルを観測できる紫外・可視分光法では上記の 3 つの方法に比較してあまり利用されてこなかった。それに対し、比較的大きな体積の空間にわたり活性分子を発生させる必要のある通常のマイクロ波分光法では高温に加熱する必要がなく、また特別な装置を必要としないため、スパッタリング法は極めて使い勝手がよく、力を発揮する。スパッタリング法を最初に用いたのは齋藤らによる金属の硫化物のマイクロ波分光による研究であると思われる (1990 年頃)。硫黄を含む化合物 (H_2S , OCS , CS_2) の蒸気を Ar で希釈し、ステンレス陰極を用いて放電し、FeS を生成させた。我々は 1995 年頃にスパッタリング法が金属を含む活性種の生成に有効であることを偶然見出して、3d 金属を含む一ハロゲン化物の研究を展開した。同じ頃齋藤らは一酸化物の研究を展開した。本方法は多様な金属に対して適用可能であり、消費される金属の量は比較的少量である。ただし、スパッタリング率の低い金属には応用できない。

2. マイクロ波分光器¹⁾

実験に使う光源変調マイクロ波分光器は通常の短寿命分子種を検出するのに用いてきたものをそのまま使用した。このように特別の装置を必要としないことはスパッタリングを用いる本方法の大きな特徴である。分光器のセルは直径 10cm、長さ 2m のパイプ管からなる自由空間セルである。セルの両端はテフロンレンズにより密封しており、真空を保つようになっている。内部にはステンレス製の放電用円筒電極が取り付けられており、これに 5kV までの直流電圧を印加し、グロー放電させる。このセルはメカニカルブースターポンプにより排気する。標的金属の板は電極の上に置くのが一般的であるが、場合によっては金属粉末を置くこともある。試料ガスは希ガスで希釈してセル内に導く。できるだけ周波数の高い領域で回転スペクトルを観測するために、クライストロンからのマイクロ波を倍周器に導いた。マイクロ波検出器は液体ヘリウムで冷却した InSb 検出器を用いた。

3. 遷移金属化合物の回転スペクトル $\text{CrCl} (X^0 \Sigma^+)$ の検出^{2,3)}

我々が遷移金属化合物のスペクトルを検出したのは偶然の実験結果によるものであるが、その経緯を簡単に述べることにしたい。ヨーロッパで開催された分光関係の学会で AlCl の第一励起状態 $\alpha^3 \Pi$ のかなり精密な分子定数が報告された。そこで我々は、そのマイクロ波スペクトルを観測することを試みた。

三塩化アルミニウム AlCl_3 は比較的低い温度で蒸気を与えるので、その蒸気を He ガスでセル内に送り込んで、放電分解を行なった。 AlCl のスペクトルが予測される周波数領域を掃引していたとき、電子基底状態で振動的には励起状態にある AlCl のスペクトル線（磁場の影響を受けない）以外に、磁場をかけたときに Zeeman 効果のためにスペクトル線が消えて見えなくなる正体不明な 6 本のスペクトル線を観測した。このスペクトル線の間隔は約 50MHz のほぼ等間隔であった。さらに 6 本の組は 10GHz おきに出現した（図 1 参照）。この正体不明のスペクトル線群の観測が我々が遷移金属化合物とかかわる発端であった。最初はこのスペクトル群が AlCl の電子励起状態のものであろうと考えたが、6 本のスペクトルの説明をつけることはどうしてもできなかった。そこで未知のスペクトル線の前駆体となっている化合物を別のものと入れ替えて、なおかつスペクトルが出現するかどうかを検討した。これにより分子種に含まれる元素をある程度推定できる。そこで AlCl_3 を AlBr_3 に変えたところ問題のスペクトルは見られなかった。一方、 AlCl_3 の代わりに、 CCl_4 および SiCl_4 に変えたときは強度は弱くなったものの 6 本線群を観測できた。このことから、6 本組みは単一の分子種によるものであると考えられ、この分子種は Al を含まず、塩素 Cl を含むことが明らかになった。

図 1 に示したように一つの回転遷移がほぼ等間隔で、等強度の 6 本の吸収線に分裂して観測されている場合、その原因の一つとして原子核スピン I と電子スピン S の相互作用に基づく超微細構造が考えられる。この場合には吸収線の間隔は回転の角運動量子数 J が大きくなるにつれて狭くなることが予想され、これでは実験で観測されたスペクトルを帰属することはできなかった。そこで、この吸収線の約 50MHz という比較的広い間隔が高スピン分子種の微細構造による可能性を検討した。その結果、スペクトルを与えた分子種が ${}^6\Delta$ 電子状態であると考えると、スペクトルの帰属が可能であった。

このような多重項の電子状態は典型元素の分子種では考えにくく、遷移金属原子のように複数の d 電子を持つ原子を含む分子でなければならない。分光器の中に入っている金属は放電用のステンレス電極板のみである。そこで電極から金属原子が叩き出された、すなわちスパッタリング現象が起きた可能性が考えられた。ステンレスは Fe 70%、Cr 20%、Ni 10% からなる合金であるので、 ${}^6\Delta$ 電子状態の分子種は鉄またはクロムと塩素との二原子分子と考えられた。分子種を決定するのに決定的であったのは同位体種の回転スペクトルの観測である。塩素には

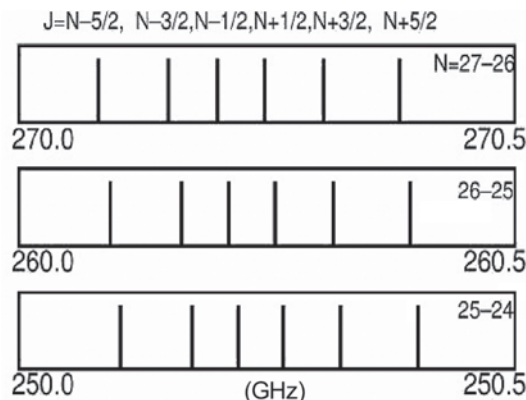


図 1. 6 本組みのスペクトル線。

${}^{35}\text{Cl}$ の他に、天然存在度が ${}^{35}\text{Cl}$ の 1/3 である ${}^{37}\text{Cl}$ が存在する。そこで、現在観測されているスペクトルが存在度の高い ${}^{35}\text{Cl}$ 種のものであるとすると、同位体で置換した時の換算質量の違いを用いて ${}^{37}\text{Cl}$ 同位体種のスペクトルが現れる周波数を極めて精度よく推定することができる。 Fe^{37}Cl および Cr^{37}Cl 分子種に予測される周波数領域でスペクトルをさがし、 Cr^{37}Cl 分子種に相当する周波数のところで、先に観測したスペクトルに比較して強度の弱い吸収線を観測できた。これによって分子種を確定できた。

塩素原子核は $I = 3/2$ であるので、核スピんに起因する超微細構造が予測されたが、観測されなかった。このことは CrCl 結合は極めてイオン性が高く、 Cr^+Cl^- のように表わされ、塩素原子核の周りの電子分布が球対称に近いことを示していた。つまり、不対電子は Cr 原子上に存在し、Cl 原子上には存在しないことがわかった。不対電子の分布に関するより詳しい情報はのちに FTMW スペクトルによる研究により明らかにした⁴⁾。

FeCl ($X^6\Delta_i$) の検出⁵⁾

このようにステンレス電極のスパッタリングにより Cr 化合物が気相中に生成したことが明らかになった。先に述べたように、ステンレスには Cr より遥かに多い Fe が含まれている。とすれば、CrCl よりずっと強い FeCl のスペクトルが観測できるのではないかと考えられた。幸いなことに FeCl 分子の電子スペクトルが測定されており、およその分子定数がわかっていた。電子基底状態は Δ 状態で、 Δ 状態の場合と異なり、スピン副状態にエネルギー差があり、 Ω の大きい方がエネルギーが低くなっている反転 (inverted) 状態であった。この情報を基に予想値付近でスペクトルを探したところ、容易にスペクトルを見つけることができた。ところが、その強度は予想したほどには強くなく、CrCl と同程度であった（図 2）。この理由としては Cr 原子の方が Fe 原子よ

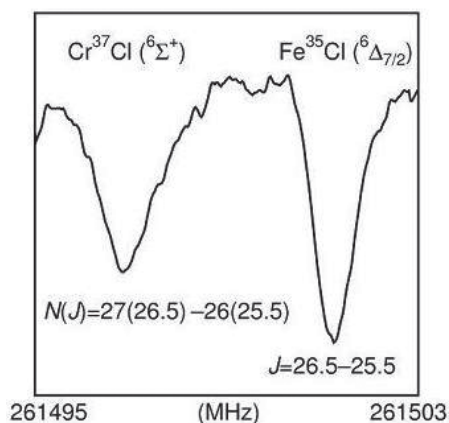


図2. 観測されたスペクトル.

りスパッタリングされやすいか、FeClの方がCrClよりスペクトルが弱い(すなわち、電気双極子モーメントの値が小さい)かであろうと考えられた。合金中の金属が叩き出されるのにそれほど大きな差があるとは思えず、スペクトルの線幅(双極子モーメントが小さい方が線幅が狭くなる)がFeClの方が細かったことから、スペクトル強度の違いは双極子モーメントの違いによるものであると結論した。

塩素源として、CrClの場合にはAlCl₃、SiCl₄、CCl₄を、FeClの場合にはAlCl₃およびFeCl₃を用いたが、いずれの場合にもAlCl₃が最も効果的であった。なぜAlCl₃が最も適していたかについては分かっていない。

その他の遷移金属多重項化合物

CrClとFeClをステンレス電極をターゲットとしたスパッタリング反応により生成させられたので、この方法を応用すれば多様な金属電極と放電ガスの組み合わせにより色々な二原子分子を生成できようと考えて実験を続けた。その結果、単純に電極から金属を叩き出すというような考え方では不十分であることが次第に明らかになってきた。CrClのClがFに変わったCrFのスペクトルは同様の方法で比較的容易に観測することができた。一方、FeFはCrFと同じ条件で実験を行なっても、スペクトルを観測することができなかつた。当時はこの原因を説明することができず、スパッタリング反応にはどうも予想しがたい状況があるらしいと考えるようになった。

この後、ハロゲン化ニッケル(NiF, NiCl, NiBr, NiI)、金、銀、白金の化合物についてもスパッタリングにより活性化合物のスペクトルを検出できた。ターゲットとする金属の量が少なく済むことは白金、金のような高価な貴金属の化合物を研究するのに極めて好都合であった。さらに、種々の金属についての実験結果を積み重ねることにより、ターゲット金属

と試料ガスの相互作用、つまりどのような形でガスが表面に吸着するかについても、次第に状況が明らかになりつつある。どのような条件下で金属活性種が生成するかを検討することにより、スパッタリングのメカニズムを明らかにする鍵が得られるのではないかと考えられる。

おわりに

目標とした実験結果と異なった偶然の実験結果からスパッタリング法により含金属活性分子種が生成させられることを見出し、それをもとに多くの遷移金属を含む短寿命分子種を検出した^{6,7)}。これまでに観測された分子種は数多くの活性種の中でもごく一部であり、これからも他の生成法によるものも含めて、多くの未知分子種が検出され、新たな知見が見つかるものと考えられる。さらに、近年スペクトルが検出および解析されてきた3原子分子種(MCO, MCN等)についても生成法に関する方法論が確立しつつある。4原子以上の多原子分子種では、困難の度合いが一段と高くなることが予想されるが、多くの研究者の努力により、それらの困難も次第に解決され、新たな分野が開けてくると信じている。

謝辞

本研究を行なうに当たり、共同研究者である静岡大学の岡林利明教授と岡林恵美博士、および研究室の学生諸君に非常に多くの尽力を頂いた。心から感謝致します。

文献

- 1) Okabayashi T and Tanimoto M (1993) Millimeter and submillimeter wave spectroscopy of HNC and DNC in the vibrationally excited states. *J. Chem. Phys.* **99**: 3268-3271.
- 2) Oike T, Okabayashi T and Tanimoto M (1995) Laboratory millimeter-wave spectrum of chromium monochloride. *Astrophys. J.* **445**: L67-L68.
- 3) Oike T, Okabayashi T and Tanimoto M (1998) Millimeter wave spectroscopy of chromium monochloride (CrCl). *J. Chem. Phys.* **109**: 3501-3507.
- 4) Katoh K, Okabayashi T, Tanimoto M, Sumiyoshi Y and Endo Y (2004) Electronic properties of CrF and CrCl in the $X^6\Sigma^+$ state: Observation of the halogen hyperfine structure by Fourier transform microwave spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **120**: 7927-7932.
- 5) Tanimoto M, Saito S and Okabayashi T (1995) Microwave spectrum of FeCl radical in electronic ground $^6\Delta_1$ state. *Chem. Phys. Lett.* **242**: 153-156.
- 6) 岡林利明, 谷本光敏 (2001) マイクロ波分光法で見た遷移金属を含む多重項ラジカルの世界. *Rep. Fac. Sci., Shizuoka Univ.* **35**: 27-38.
- 7) 岡林利明 (2007) スパッタリング反応中に見られる含遷移金属多重項活性種のマイクロ波分光. *分光研究* **56**: 247-258.

■ 総 説 (平田善則研究室) ■

液体のダイナミクスと溶液光化学反応機構

平田善則^{1,2}

Liquid Dynamics and Mechanisms of the Photochemical Reaction in Solution Phase

Yoshinori Hirata^{1,2}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom corresponding should be addressed. E-mail: hiratay@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Using molecular dynamics simulation, we have investigated the liquid dynamics of organic solvents and homogeneous nucleation in the gas → liquid transition of argon. Transient absorption and photoconductivity measurement techniques have been used to elucidate the photoionization mechanism of *N, N*-diethyl-*p*-phenylenediamine in various polar solvents. Time-resolved epr measurements of aromatic amines with the maleic anhydride system in 2-propanol shed light on the relation between the spin polarization mechanism and the photochemical primary process.

Keywords: photoionization; photoinduced electron transfer; electron spin polarization; nucleation and phase transition

はじめに

2000年の理学部化学科着任以来、進めてきた研究は表題のとおり I) 液体のダイナミクス、II) 溶液光化学反応機構の解明、に大別できる。研究目的は液体、溶液中の分子運動、分子の変化を実時間で追跡することにより溶液化学反応のメカニズム、ダイナミクスを明らかにすることである。用いた手法は、前者では分子動力学 (MD) シミュレーション、後者ではピコ秒過渡吸収、時間分解 (tr-)epr 等の過渡的測定法である。対象とした系は多岐にわたるが、以下では I-1) 液体のダイナミクス、I-2) アルゴンの均一核形成と凝縮、II-1) *N, N*-ジエチル-*p*-フェニレンジアミン (DEPD) の高極性溶媒中の一光子イオン化、II-2) 種々の芳香族ジアミンの 2-プロパノール中の光イオン化とスピン分極、について説明する。これらの他に、ジフェニルアセチレンの励起状態の電子構造と光物理過程、フェノール等の芳香族アルコールとアンモニウム間の錯体生成とその構造に関する研究も行っている。

I-1. 液体のダイナミクス¹⁻³⁾

本研究ではペンタン、アセトニトリル等の純液体の分子の運動を MD シミュレーションにより追跡し、速度相関関数から低波数部のラマン散乱スペクトルを得ることで液体のダイナミクスに関する知見を得

た。MD シミュレーションでは系を構成する原子の運動方程式を解き、時間の経過とともにそれら原子の位置、速度を追跡するが、ここでは古典力学を用い、200 個程度の分子について計算した。なお、周波数の高い水素原子の運動は無視し、アセトニトリルをメチル基と C、N の 3 原子分子として扱い、 $200 \times 3 \times 3 = 1800$ 元の連立 2 階微分方程式を 1 fs 程度の時間間隔の差分方程式として解く。原子間相互作用は Lennard-Jones ポテンシャルとクーロン相互作用を考えた。ペンタンは 5 原子分子とし、クーロン相互作用は無視した。計算を行う系は現実の液体の大きさと比べ、あまりにも小さいが、周期境界条件を用いることで、様々な物性、物理量を再現でき、得られたスペクトルは実測のラマン散乱とよく一致した。さらに、測定が容易ではない 50 cm^{-1} 以下のスペクトルも得られた。また、実現不可能な温度、密度領域のシミュレーションを行うこともできる。これらと、これまでほとんど調べられていなかった回転の交差相関関数を併せて考察し液体のダイナミクスにおける協同運動の重要性を示した。

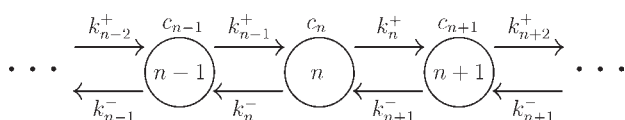
I-2. アルゴンの均一核形成と凝縮

相転移は物質の物理的変化であるが、その中でも一

次相転移は身の回りでしばしば観測され、共通の特徴としてエントロピーに飛びが現われる。気体の凝縮、昇華、液体の凝固はいずれもエントロピーの減少を伴い、大きな活性化自由エネルギーを持つ。大きな活性化障壁を通過する過程は“rare event”と呼ばれ、ボルツマン分布からわかるように障壁の頂上付近の分布が小さい。したがって、MDシミュレーションにとって扱いにくい現象であり、現在の計算機の能力で相転移を実現させるには過冷却の程度を現実より大きくしなければならない。

一次相転移はすべて核形成とその成長過程ととらえることができ、反応座標として核（クラスター）を構成する分子数 n を採ることが一般的である。こうした過程についての知見を得るには大きさ n の核の生成、消滅速度と自由エネルギー曲線を求める必要がある。また、遷移状態に対応する臨界核の大きさ n^* によって相転移を特徴付けることができる。なお、液体クラスターの定義（気体との区別）は重要で、ここでは原子間距離だけではなく近接原子数も判断の基準に含めたので $n=1$ の液体クラスターを考えることができる。

本研究ではこれらの重要なパラメーターをMDシミュレーションの結果から、従来の方法より容易かつ正確に評価する方法を開発した。対象とした過程はアルゴン気体の凝縮であり、メカニズムを Scheme I に示す。ここで大きさ n の液体分子クラスター（濃度 c_n ）の大きさが $n+1$ あるいは $n-1$ になる単位時間当たりの確率がそれぞれ k_n^+ 、 k_n^- である。

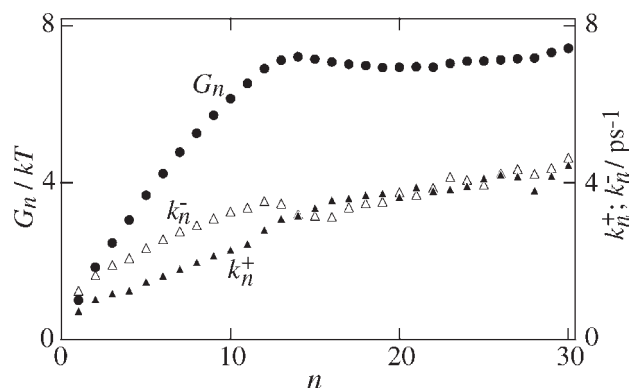


Scheme I

各段階では、詳細釣り合い $c_n k_n^+ = c_{n+1} k_{n+1}^-$ が成り立ち、活性化ギブズエネルギーは次式から得られる。 G_n の原点はシミュレーションを行った温度の気体のアルゴンである。

$$\frac{k_n^+}{k_{n+1}^-} = \frac{c_{n+1}}{c_n} = \exp\left(-\frac{G_{n+1} - G_n}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G_n}{k_B T}\right)$$

ここで、 k_n^+ 、 k_n^- は核 n の“first passage time”の分布と成長/縮小の分岐比から求めることができる。なお、“first passage time”は核 n の大きさが初めて $n+1$ あるいは $n-1$ になるまでの時間である。こうして得られた k_n^+ 、 k_n^- および G_n を図 1 に示す。 G_n は $n=14$ まで n と共に増加し、極大 $n=n^*=14$ に達する。その後、変化が小さくなるのは $n > n^*$ の領域では平衡が成り立たず ($n=\infty$ は吸収境界)、 G_n を

図 1. Cluster size dependence of G_n , k_n^+ , and k_n^- .

正しく求められないため S/N が悪い場合、 n^* の評価を困難にする。一方、速度定数は $n \leq 13$ では $k_n^+ < k_n^-$ となり、 n と共に増加するが、 $n \geq 14$ では二つの速度定数がほぼ等しくなる。したがって、遷移状態で初めて双方向の速度定数が等しくなることを利用しても n^* が得られ、 G_n からの値と一致した。従来法では数 100 以上の初期配置からシミュレーションを繰り返す必要があるが、新方法では 1 回のシミュレーションから信頼性の高い結果を得ることもでき、従来法では得られなかった k_n^+ 、 k_n^- の評価も可能である。なお、図 1 は 20 回のシミュレーションの結果を積算して得たもので、 n^* は同じ温度、過飽和度の文献値と一致した。しかし、個々のシミュレーション、あるいはシミュレーションの一部分から求めた n^* および、自由エネルギー曲線は初期配置に依存した広い分布を持ち、 n だけでは反応座標として不十分で、遷移状態の構造等に関する知見が必要なことを示している。

II-1. *N,N*-ジエチル-*p*-フェニレンジアミンの高極性溶媒中の一光子イオン化⁴⁾

DEPD は *N,N,N',N'*-テトラメチル-*p*-フェニレンジアミン (TMPD) と比べ、酸化電位が高いが、アセトニトリルのような高極性溶媒中では蛍光状態経由のイオン化を観測することができた。さらに、2-プロパノール溶液では中間体として長寿命イオン対が生成する。

図 1 に DEPД の 2-プロパノール中の光電流の時間依存性を示す。顕著な励起波長依存性が観測されるが、どちらの励起波長でも観測される 200 ns 程度の立ち上がりは励起光強度依存性から、一光子イオン化によることがわかる。248 nm 励起では二光子イオン化によるスパイク状の信号が見られ、一光子イオン化の寄与は比較的小さい。また、過渡吸収測定からカチオンは寿命約 4 ns の DEPД の蛍光状態から生成することがわかった。なお、スパイク状の電

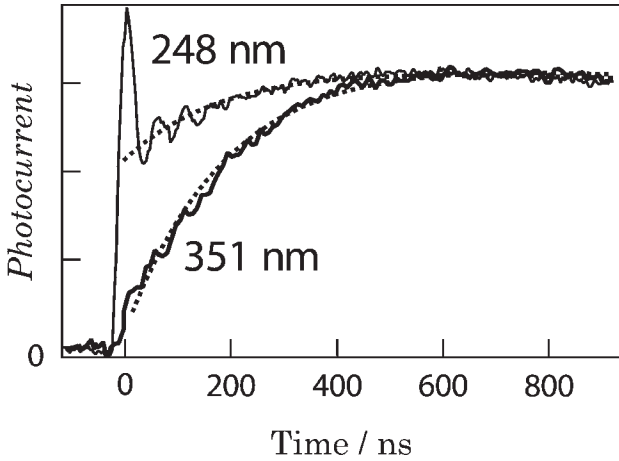


図 2. Excitation wavelength dependence of the transient photoconductivity of DEPD in 2-propanol.

流はイオン化により生成したジェミネート対が外部電場に対して配向する際に生じたもので、解離イオンによるものではない。一方、1-プロパノール溶液では一光子過程は観測されず、二光子イオン化による電流のみが観測されたが、解離イオン収量は低い。また、過渡吸収測定では蛍光状態からのイオン化は観測できず、励起後数 10 ps 以内に二光子イオン化により生じたイオン対のジェミネート再結合が観測された。

以上より DEPD の一光子イオン化は 2-プロパノール中では蛍光状態から生成した長寿命イオン対を経て起こるが、こうした過程は誘電率がほとんど等しい 1-プロパノール中では観測できないことがわかる。また、2-プロパノール中で生成する長寿命イオン対が二光子イオン化で生成するジェミネート対と同様の誘起電流を与えるものであれば、スパイク状の信号が観測されるはずであるが、351 nm 励起の光電流からわかるように観測されなかった。これは長寿命イオン対の双極子モーメントがジェミネート対に比べて小さい（イオン間距離が短い）ことを示唆しており、距離が短いにもかかわらず寿命が長いことは興味深い。

II-2. 種々の芳香族ジアミンの 2-プロパノール中の光イオン化とスピン分極⁵⁾

II-1 でも示したように 2-プロパノール中では長寿命イオン対が生成しやすく、*N,N,N',N'*-テトラメチルベンジジン (TMB)、TMPD 等の芳香族ジアミンと電子受容体となる無水マレイン酸 (MA) を含む系ではイオン対の顕著なスピン分極が観測される。図 2 に TMB/MA 系の 2-プロパノール溶液の tr-epr スペクトルを示す。高 MA 濃度 (a) では MA アニオンによる 3 本のスペクトル線が全て発光になるが、低

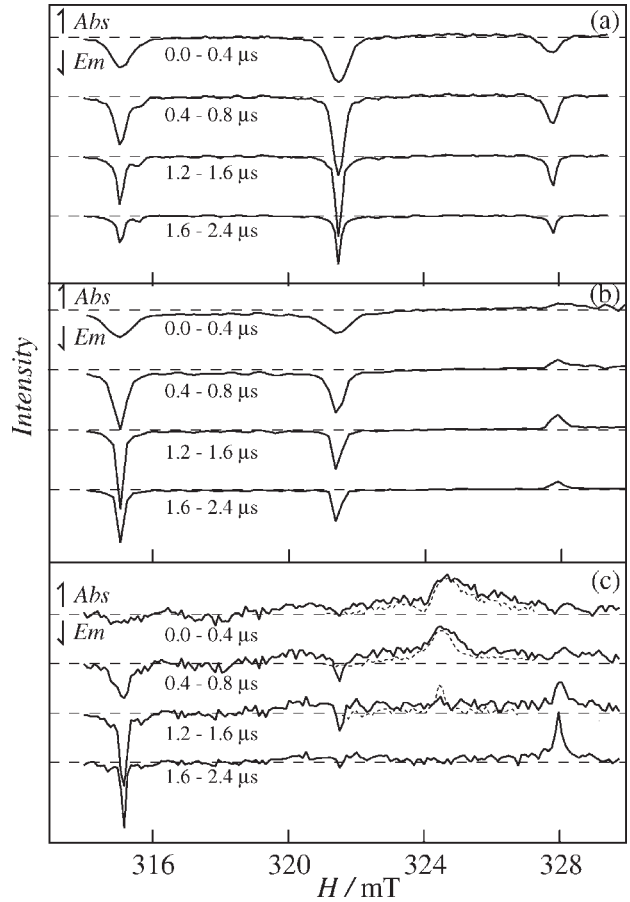


図 3. Tr-epr spectra of the TMB/MA in 2-propanol system with various concentration of MA.

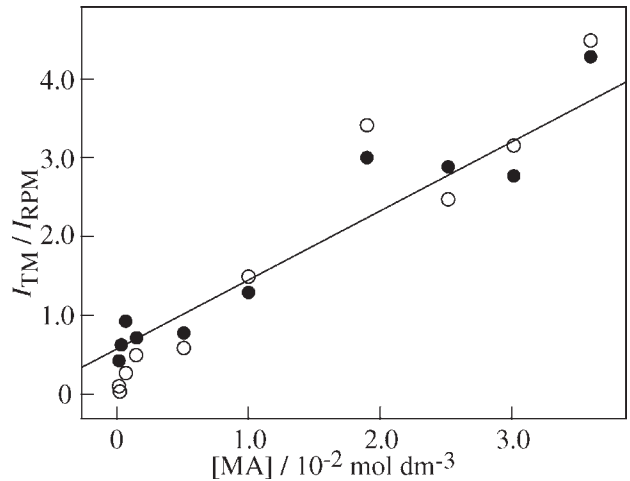


図 4. MA-concentration dependence of I_{TM}/I_{RPM} .

MA 濃度 (c) では高磁場の線が吸収になり、さらに 352.5 T 付近には溶媒和電子による短寿命の吸収が観測される。MA アニオンのスペクトル形状がスピンの分極機構に依存することは知られているが、ここで観測されたスペクトルは強度比が低磁場側から 1 : 2 : 1 の三重項機構 (TM) による全発光スペクトルと 1 : 0 : -1 のラジカル対機構 (RPM) によるものに

分割できる。図3にこれら二つの成分の強度比 I_{TM}/I_{RPM} の MA 濃度依存性を示す。

一方、蛍光の消光測定から錯体経由の電子移動過程が存在し、これに基づいた Stern-Volmer プロットの解析と図4の比較から TM は錯体経由の電子移動、RPM は蛍光の動的消光により生成したイオン対に起因することが示唆された。なお、図4の直線の勾配が、S-V プロットから得られた蛍光消光速度定数により再現できることはこの機構を支持する。

図4と類似の挙動は TMPD/MA 系でも観測されるが、TMB ではさらに、三重項経由の過程も観測される。TMB では TMPD と異なり、低 MA 濃度では3本のスペクトル線の立ち上に差が見られる。低磁場の線は濃度によらず、観測の時間分解能で立ち上がるのが、高磁場および中央の線の立上りには遅れが見られた。そのため、図2の低濃度部に見られるように、 I_{TM}/I_{RPM} が遅延時間により異なる。すなわち、低 MA 濃度では遅延時間が大きい時 (○) は 1:0:-1 の分極パターンの寄与が大きくなり直線より下にずれるが、これは MA による消光を受けなかった蛍光状態からの項間交差で生じた三重項経由の電荷分離による。

謝辞

ここに記した成果はこれまでの卒業研究、化学特別研究の結果である。これらの研究を行った卒業生諸君に感謝する。

文献

- 1) Hirata Y (2001) Temperature and density dependences of the dynamics of liquid n-pentane studied by molecular dynamics simulation. *Chem. Lett.* **2001**: 292-293.
- 2) Hirata Y (2002) Molecular dynamics simulation study of the rotational and translational motions of liquid acetonitrile. *J. Phys. Chem.* **A106**: 2187-2191.
- 3) Hirata Y (2004) Temperature and density dependences of the low frequency phonon modes of methanol investigated by molecular dynamics simulation. *J. Mol. Liquids* **111**: 39-45.
- 4) Hirata Y and Kawashima O (2004) Photoionization and Ion Pair Formation of *N, N*-Diethyl-*p*-phenylenediamine in Various Polar Solvents. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**: 2173-2178.
- 5) Hirata Y and Araki S (2007) Photoinduced electron transfer of *N, N, N', N'*-tetramethyl-*p*-phenylenediamine and maleic anhydride in 2-propanol. *Chem. Phys. Lett.* **437**: 28-31.

■ 総 説 (森 和亮研究室) ■

細孔を持つカルボン酸金属錯体の発見

森 和亮^{1,2} 松永 諭¹

Discovery and Development of Porous Metal Carboxylates

Wasuke Mori^{1,2} and Satoshi Matsunaga¹

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: wmori@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: We have found a form of copper(II) terephthalate that adsorbed an enormous amount of gases such as N₂, O₂, Ar and Xe. Copper(II) terephthalate is the first metal complex found to be capable of adsorbing gases. This complex has opened a new field of adsorbent chemistry and is recognized as a leader in the construction of microporous metal complexes. In extending the route for the synthesis of microporous complexes, we obtained many new porous materials that are widely recognized as useful materials for applications in areas such as gas storage, molecular sieves, catalysis, inclusion complexes, and surface science.

Keywords: new porous materials, metal complex, gas storage, catalysis

はじめに

多孔性物質であるゼオライト、活性炭、メソポーラスシリカは、触媒等に応用され工業的に極めて重要な地位を確立している。近年、金属イオンと有機配位子から構成される多孔性金属錯体が新たな次世代多孔性物質として高い注目を集めている。これは架橋有機配位子で金属イオンを架橋した多次元格子状構造であるため、金属錯体の特徴である高い設計性と柔軟な構造を備えており、ガス吸蔵、分子ふるい、触媒等の応用への期待から現在世界中で研究がなされている。

この多孔性金属錯体を利用したガス吸蔵の研究が盛んになされるようになったのは1997年以降であるが、我々は1970年代初頭にテレフタル酸銅(II)が多量の気体を吸蔵することを既に見出している。以後、種々のカルボン酸含有配位子と金属イオンとの反応により、膨大な種類の多孔性金属錯体を合成し、ガス吸蔵特性の解明のみならず触媒への研究も行ってきた^{1,2)}。本稿では、多孔性金属錯体の発見の経緯から現在までの研究を概観する。

1. 細孔性テレフタル酸銅(II)の発見

20世紀の中頃、酢酸銅(II)一水和物に代表される特徴的な二核構造を有するカルボン酸銅(II)錯体の磁気的挙動に大きな関心が寄せられていた。このカルボン酸銅(II)錯体の分子間、特にベンゼン環を通しての磁

氣的相互作用を調べるべく、テレフタル酸銅(II)錯体の合成を行った。酢酸銅(II)、もしくはギ酸銅(II)とテレフタル酸のそれぞれのメタノール溶液を混合すると、青白色のアモルファス状の沈殿しか得られなかった。そこで、ギ酸を添加したところ、沈殿が消えて青緑色の均一な溶液となり、室温で放置することでテレフタル酸銅(II) **1** を青緑色の結晶を得ることに成功した(図1)。**1**の結晶を集めてFaraday型磁気天秤を用いて磁化率の温度変化を測定する際、**1**が多量のN₂ガスを吸蔵することを偶然発見した。その後、すぐさまN₂、O₂、Ar、Xeの各種ガスの吸着量の温度変化(等圧吸着曲線)を測定したところ、N₂、O₂、Arは銅(II)イオン1mol当たり、それぞれ1.8、2.2、1.9mol取り込むことが明らかとなった(図2)。より嵩高いXeは、これらの約半分である0.9mol取り込むことがわかり、これは分子モデリングの結果とも良く一致している。磁化率測定の結果から、**1**は酢酸銅と同様の二核構造を有していることも明らかとなった。

これらのガス吸着量は非常に多く、例えば100gのテレフタル酸銅(II)で30gものO₂を吸蔵することができ、さらに可逆的に吸脱着が可能である。

2. 細孔性ジカルボン酸銅(II)二核錯体の探索

テレフタル酸銅(II)が多量の気体を吸蔵することが

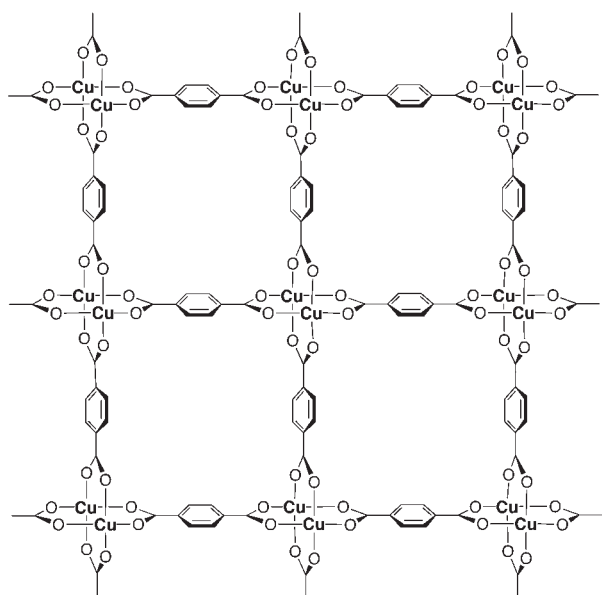
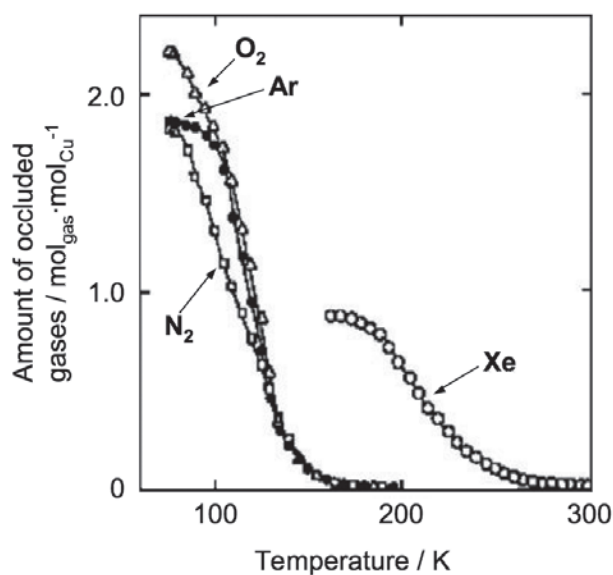


図 1. テレフタル酸銅(II)の構造.

明らかとなったため、テレフタル酸 (*p*-BDC) と同様にカルボン酸を複数個有する配位子を用いて新たな気体吸着物質の探索を行った。配位子にフマル酸、マロン酸、*cis*-、及び *trans*-1,4-シクロヘキサジカルボン酸 (*cis*-1,4-CHDC、*trans*-1,4-CHDC)、2,6-ナフタレンジカルボン酸 (2,6-NDC) を用いた銅(II)錯体の合成に成功し(それぞれ化合物 2、3、4、5、6 とする)、N₂ 吸蔵測定を行った(表 1)。配位子にマロン酸、及び *cis*-1,4-シクロヘキサジカルボン酸を用いた 3、5 以外は、N₂ を吸蔵し、また、細孔サイズは配位子の大きさにより制御することが可能であることが明らかとなった。

3. 細孔性ジカルボン酸金属二核錯体

酢酸銅(II)型二核構造を取り得る金属は銅以外にも Cr、Zn、Co、Rh、Ru、Mo など数多く知られており、これらの金属を用いて同様の合成戦略により多孔性金属錯体の構築が可能と考えられる。そこで Rh、Ru、Mo を金属に用いた各種細孔性ジカルボン

図 2. テレフタル酸銅(II)の 20 Torr における等圧吸着曲線; N₂ (□)、Ar (●)、O₂ (△)、Xe (○).

酸金属錯体を合成した(表 2)。いずれの金属を用いても気体を吸蔵することが明らかとなった。金属に Ru₂(II,III) を用いた場合、テレフタル酸銅(II)と同様の二次元層構造を有しているが、対アニオンのハロゲンイオンが二次元層を架橋するように配位しており、直線的な細孔を有する三次元構造をとっていることも明らかとなった³⁾。

4. モノカルボン酸二核金属錯体

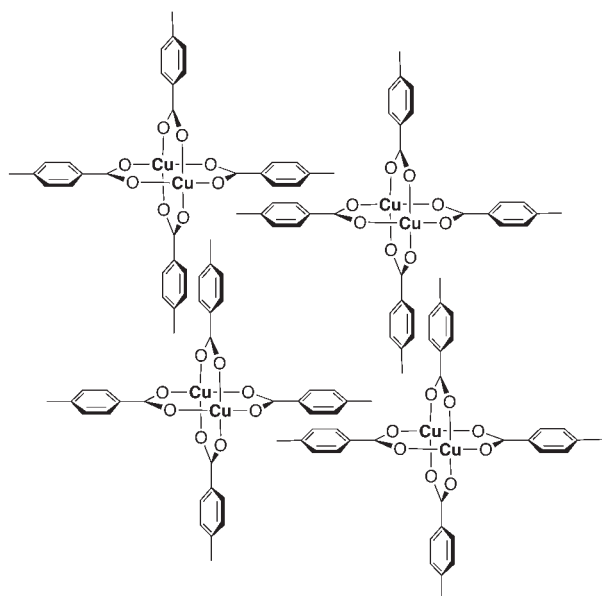
ジカルボン酸を配位子に用いた配位高分子が、安定な細孔を有することを明らかにしてきたが、モノカルボン酸を用いた二核錯体でもディスクリートな錯体が配位子同士のπスタックにより安定な細孔を形成する(図 3)。酢酸銅(II)型二核錯体を取ることで知られる Cu、Rh、Mo を用いて、*p*-メチル安息香酸 Cu(19)、Rh(20)、Mo(21) を合成した。いずれも安定な細孔を有し、N₂ ガスを吸着することが明らかとなった³⁾。このように 0 次元ともいえるモノカルボン酸金属二核錯体をビルディングブロックとして、

表 1. ジカルボン酸銅錯体の気体吸蔵特性

Cu(II) dicarboxylate	Compound No.	Amount of occluded N ₂ (mol _{N₂} / mol _{Cu})	Averaged pore diameter ^[a] (Å)
Cu ₂ (<i>p</i> -BDC) ₂	1	1.8	6
Cu ₂ (fumarate) ₂	2	0.8	5.4
Cu ₂ (maronate) ₂	3	0	-
Cu ₂ (<i>cis</i> -1,4-CHDC) ₂	4	1.1	4.9
Cu ₂ (<i>trans</i> -1,4-CHDC) ₂	5	0	-
Cu ₂ (2,6-NDC) ₂	6	1.1	Not measured

表 2. ジカルボン酸金属二核錯体の N₂ 最大吸着量

Ligand	Compound No.			Amount of occluded N ₂ (mol _{N₂} / mol _{metal})		
	7	8	9	Mo	Ru	Rh
fumarate	7	8	9	1.1	0.7	0.7
<i>p</i> -BDC	10	11	12	2.0	1.3	1.4
<i>trans</i> -1,4-CHDC	13	14	14	0.7		0.8
<i>trans, trans</i> -Muconate	16	17	18	0.9	0.8	1.2

図 3. *p*-メチル安息香酸銅(II)のπスタックによる細孔構造.

分子間相互作用(πスタックや水素結合)を利用した集積化を行うことでも、安定な細孔構造を構築することを明らかにすることが出来、細孔の設計指針を大きく広げることが出来た。

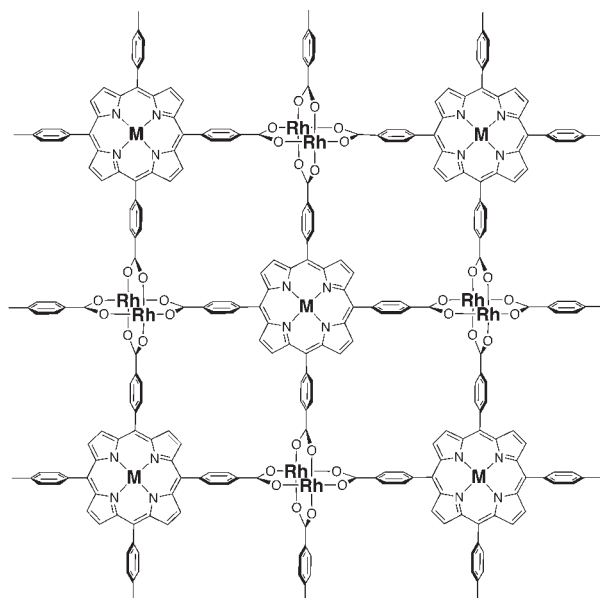
5. 多孔性金属錯体の応用

多孔性 Rh 錯体を用いたオレフィンへの水素化触媒反応⁵⁾

不飽和炭化水素の水素化は重要な工業プロセスの一つであり、これまでも様々な固体触媒が報告されている。多孔性金属錯体は、触媒活性点となる金属錯体部位が全て細孔表面上に露出しているため高い触媒活性が期待できる。

そこで、配位子にテトラカルボキシフェニルポルフィリン(TCPP)、骨格を構成する金属としては Rh を用いた $[\text{Rh}_2(\text{MTCPP})]_\infty$ (M=2H, Cu, Ni, Pd) を合成し、オレフィンの水素化触媒反応の評価を行った。

酢酸ロジウムと MTCPP(M = 2H, Cu, Ni, Pd) との

図 4. $[\text{Rh}_2(\text{MTCPP})]_\infty$ (M = 2H, Cu, Ni, Pd).

反応から多孔性ロジウム錯体 $[\text{Rh}_2(\text{MTCPP})]_\infty$ (M = 2H **22**, Cu **23**, Ni **24**, Pd **25**) を得た(図 4)。これら **22** ~ **25** は、いずれも細孔を有し気体吸蔵能を示すことが明らかとなった。細孔径は 5Å 程度でありエチレンやプロペンなどの基質となる有機物質が細孔内に進入するのに十分な大きさであることが示された。この **22** ~ **25** を触媒として、194K におけるプロペンの水素化反応評価をおこなったところ、いずれも高い水素化触媒活性を示した。また、TCPP の中心金属に依存し活性が大きく変化することが明らかとなり、その活性は中心金属 Pd > Cu > Ni > 2H の順番であった。特に中心金属に Pd を用いた **25** においては最も高い活性を示し、180 分後には転化率が 100% に到達し、ポルフィリン中心金属と架橋 Rh サイトとの間の顕著なバイメタリック効果が見られた。これは極めて高い触媒活性であり、多孔性金属錯体が固体触媒としても極めて有望であることを示す結果といえる。

多孔性 Ru 錯体を用いた水の光分解⁶⁾

永続的なエネルギーシステムの構築を目指すべく、太陽光の利用を目指した水の分解による水素発生反応が注目を浴びている。このエネルギーシステムが構築されれば、エネルギー問題は解決したに等しく、世界中で研究がなされている。我々は、高い比表面積と高い金属の露出度を有する多孔性金属錯体が、水素発生触媒の有望な候補となると考え、光水分解による水素発生を目指すこととした。

$[\text{Ru}^{2+2+}_2(\text{p-BDC})_2]_n$ (**26**)、 $[\text{Ru}^{2+3+}_2(\text{p-BDC})_2\text{BF}_4]_n$ (**27**)、 $[\text{Ru}^{2+3+}_2(\text{p-BDC})_2\text{Cl}]_n$ (**28**) を水素発生触媒として用い

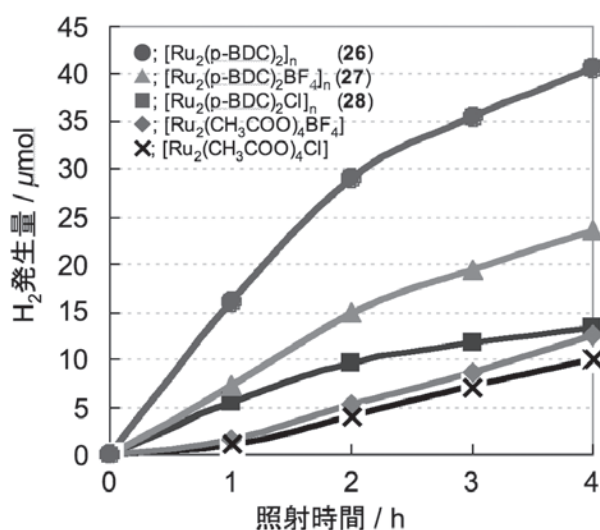


図 5. 水の光分解による水素発生の経時変化。

て、光増感剤に $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 、電子伝達体に MV^{2+} を添加し、光照射による水の分解反応を行った。420nm 以下の光照射下で、多量の水素の発生を確認した (図 5)。光照射後 4h での活性の順序は、 $[\text{Ru}_2(\text{p-BDC})_2]_n > [\text{Ru}_2(\text{p-BDC})_2\text{BF}_4]_n > [\text{Ru}_2(\text{p-BDC})_2\text{Cl}]_n$ であった。このことから、水の分解における光触媒活性は $\text{Ru}_2(\text{II}, \text{II})$ が $\text{Ru}_2(\text{II}, \text{III})$ よりも優れている事が明らかとなった。光照射後 4h での 26 の TON は、水素発生サイト $[\text{Ru}_2(\text{p-BDC})_2]_n$ を基準として 8.16、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ を基準として 81.6 であり、その量子収率は、450nm の単波長の光照射で 4.82% であった。この値は、分子触媒としては高活性な値である。また、ディスクリートな $\text{Ru}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{BF}_4$ や $\text{Ru}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}$ に比べ、多孔性金属錯体化した 27、28 の方が高い活性を示し、多孔性金属錯体が水の光分解においても極めて有望な手段の 1 つである事が明らかとなった。

おわりに

我々は、テレフタル酸銅 (II) が多量の期待を吸蔵することを偶然に発見した。このセレンディピティに

より出発した多孔性金属錯体の広範な分野は、今後学術的にも工業的にも有用性を増していくことであろう。この分野のさらなる発展を願うとともに、これらの新たな物質が環境問題やエネルギー問題を解決することを期待している。

謝辞

本研究は、これまで森研究室に在籍した多くの学生諸君の多大な努力により築き上げられたものであります。この場を借りてお礼申し上げます。

文献

- 1) Mori W, Takamizawa S, Kato CN, Ohmura T and Sato T (2004) Molecular-level design of efficient microporous materials containing metal carboxylates: inclusion complex formation with organic polymer, gas-occlusion properties, and catalytic activities for hydrogenation of olefins. *Micropor. Mesopor. Mater.* **73**: 31-46.
- 2) Mori W, Sato T, Kato CN, Takei T and Ohmura T (2005) Discovery and development of microporous metal carboxylates. *The Chemical Record* **5**: 336-351.
- 3) Takamizawa S, Yamaguchi K and Mori W (1998) The gas-occlusion properties of dicarboxylate (fumarate, trans-trans-muconate and terephthalate) ruthenium (II, III) dinuclear complexes. *Inorg. Chem. Commun.* **1**: 177-178.
- 4) Mori W and Takamizawa S (2002) Suprazeolite microporous materials of metal carboxylates. In: *Organometallic Conjugation*. Nakamura A, Ueyama N and Yamaguchi K, eds., Kodansha Springer, Tokyo. pp.179-213.
- 5) Sato T, Mori W, Kato CN, Yanaoka E, Kuribayashi T, Ohtera R and Shiraishi Y (2005) Novel microporous rhodium (II) carboxylate polymer complexes containing metalloporphyrin: syntheses and catalytic performances in hydrogenation of olefins. *J. Catal.* **232**: 186-198.
- 6) Kataoka Y, Sato K, Miyazaki Y, Masuda K, Tanaka H, Naito S and Mori W (2009) Photocatalytic hydrogen production from water using porous material $[\text{Ru}_2(\text{p-BDC})_2]_n$. *Energy Environ. Sci.* **2**: 397-400.

■ Review (Kotani Laboratory) ■

Biochemical and cell biological characterizations of microtubule-associated proteins

Susumu Kotani^{1,2}

¹ Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: kotani-bio@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Microtubule is a ubiquitous structure in eukaryotic cytoplasm, playing a variety of important roles. Since the structure of microtubules is rather simple, accessory proteins that bind to microtubules are important in investing microtubules with diverse functions. I have been working on some of the accessory proteins called microtubule-associated proteins (MAPs), such as the 190-kDa MAP (MAP4) and the 250-kDa MAP (ferritin), to name a few. In this article, my accomplishments on MAP4 are summarized. MAP4 has a polar structure made of a projection domain and a microtubule-binding domain. The latter is further divided into a Pro-rich region, a Repeat region, and a Tail region. The Pro-rich region enhances the binding of MAP4 to microtubules, while the Repeat region ensures the promotion of ordered microtubule assembly. MAP4 has several isoforms produced by alternative splicing of a single gene. Isoforms with deletions in the Repeat region may modulate the microtubule surface property, which in turn may regulate the interaction between microtubules and other cytoplasmic structures. An isoform with a deletion in the Pro-rich region is neuron-specific. Since this isoform is rapidly exchanging between microtubule-bound and unbound states in the living cells, it may serve the dynamic reorganization of neural cytoskeletons.

Keywords: microtubules, microtubule-associated proteins, MAP4

Introduction

In a typical eukaryotic cell, various kinds of materials and small vesicles are coming and going throughout the cytoplasm. What are the driving forces for these movements? Diffusion was once regarded as the only candidate, but studies have shown that more than a minute is required for a vesicle to diffuse across a normal size cell, which is too slow for biological processes to occur. Nowadays, an elaborate cytoplasmic structure, the cytoskeleton, is widely recognized to be responsible for these movements. The main target of my research, the microtubule, is one of the three major cytoskeletal components, which are the microfilament (actin filament), the intermediate filament, and the microtubule.

Besides the cytoplasmic transport, cell division is another well-known microtubule-dependent cellular event. Microtubules construct mitotic spindles, and separate the chromosomes. Including these roles, microtubules, which are present ubiquitously in eukaryotic cells, contribute to diverse biological pro-

cesses.

The major constituent of the microtubule is a heterodimer of globular proteins, α - and β -tubulin, and various accessory proteins, including motor proteins that are associated with the structure. My interest is especially in these accessory proteins.

1. Identification and isolation of microtubule-associated proteins (MAPs)

The biochemical analyses of microtubules started in the mid 1970's. Using the mammalian brain, which is rich in microtubules, mass purification of microtubule proteins was achieved. Soon after this isolation, several accessory proteins, such as MAP1, MAP2, and τ , were biochemically identified. The term, MAP stands for the microtubule-associated protein. Originally, the term was proper to MAP1 and MAP2, but now, it is generally used when we refer to a factor that associates with microtubules both

in vitro and *in vivo*.

The early *in vitro* studies demonstrated that the function of MAPs is to bind to microtubules and to assemble microtubules. In living cells, MAPs regulate the dynamics of cytoplasmic microtubules by stabilizing preformed microtubules and by nucleating nascent microtubules. Since the structure of a microtubule is rather simple, the functional diversity of microtubules, as described above, is believed to rely on the diversity of bound MAPs. However, later studies in the late 70's and early 80's revealed that the brain MAPs, MAP1, MAP2, and τ , are exclusively expressed in mammalian brain, despite the wide-spread distribution of microtubules. Consequently, other cells were reasonably expected to contain MAPs of their own. Out of this point of view, attempts to identify non-neural MAPs were actively carried out in the 80's.

I studied non-neural MAPs at that time, and my best achievements were the identification of the 190-kDa MAP¹⁾, and the 250-kDa MAP²⁾. Later studies have shown that the 190-kDa MAP is a new class of MAP, MAP4, and the 250-kDa MAP is identical to ferritin, the ubiquitous iron-binding protein. In this article, I will focus on MAP4, and will show my results in three historical stages according to my career. My achievements on ferritin are described elsewhere³⁾.

2. Stage 1: The University of Tokyo (-1988)

The isolation and the initial characterizations of MAP4 were carried out while I was at the University of Tokyo.

Although my colleague and I reported the 190-kDa MAP as a new MAP, several other researchers around 1980 reported MAPs with similar characteristics to ours, but claimed that their MAPs were unique and not related to other known MAPs (see ref. 4 for review). We carefully checked the characteristics of these proteins, and finally concluded that they should be considered as orthologs⁵⁾. Subsequent genetical evidences supported the idea, and now these MAPs are collectively called MAP4. In contrast to MAP1, MAP2, and τ , which are restricted to the brain as have been mentioned, MAP4 was found in various types of cells and tissues, and in many kinds of mammalian species. Until now,

MAP4 is the only known mammalian MAP that is present ubiquitously.

We then studied the molecular architecture of MAP4 using proteolytic analyses and cDNA sequencing (see ref. 6 for review). Since MAPs are relatively large molecules, some of which contain thousands of amino acid residues, no information concerning the primary structure of MAPs was available in the mid 80's.

The MAP4 molecule revealed to be roughly divided into two domains: the microtubule-binding domain, and the projection domain. The microtubule-binding domain is rich in basic amino acid residues, and is responsible for all of the fundamental functions as a MAP. On the other hand, the projection domain, which is rich in acidic residues, protrudes from the microtubule surface, and the function of the domain is not yet specified.

We further characterized the microtubule-binding domain, and revealed that the domain is further divided into three subdomains. The most N-terminal region shows a characteristic amino-acid content, of which proline accounts for nearly 20%. So we call this region the Pro-rich region. The extreme C-terminal, in which no specific structural or functional features have been found, is simply called the Tail region. The middle is the Repeat region, named after the characteristic repeats of a unit sequence of about 20 amino acids in length. We call each unit the assembly-promoting sequence (AP sequence), since a synthetic peptide containing one of these sequences binds to microtubules and promotes microtubule assembly. We and others found sequences similar to the AP sequences in MAP2 and τ , two major brain MAPs, as well. It is widely accepted now that sequences are essential for MAP activity, and may be derived from an ancient, primordial MAP molecule⁴⁾.

The overall molecular architectures of MAP2, MAP4, and τ are also very much alike, that is, on their N-terminal half lie the acidic projection domains, the rest being the basic microtubule-binding domains. The Repeat regions, containing multiple AP sequences, are preceded by regions rich in proline, and followed by short hydrophilic portions, although no sequence homologies are found outside the Repeat regions of the three molecules. These similarities encouraged us to uncover the fundamental mechanism of a MAP

molecule to interact with microtubules by investigating the structural features.

3. Stage 2: The Kyushu Institute of Technology (1988-2004)

While I was at the Kyushu Institute of Technology, I usually worked with graduate students under my supervision.

In order to analyze structural features of MAP4 in detail, we prepared various kinds of truncated MAP4 fragments, each containing a different combination of subdomains, and tested their effects on the polymerization of tubulin. The dissociation constants and the stoichiometries of the binding between the fragments and microtubules were also determined⁴⁾.

The most striking result was on the Repeat region activity: The region was revealed to bind to only one or two tubulin molecules, and was unable to assemble free tubulins into microtubules. Why is this result striking? As I have commented earlier, the region contains multiple repeats, each of which can bind to a tubulin molecule. So many researchers had thought that the region can bind to multiple tubulin molecules, and that the multiple binding is essential for the activity of a MAP molecule to nucleate and stabilize microtubules. Our result was supported by other reports using MAP2 fragments or τ fragments, showing that the Repeat region does not bind to multiple tubulin molecules and that the region alone is not sufficient for the activity of a MAP molecule.

Then, by what mechanism does a MAP molecule assemble free tubulins into microtubules? Our extensive studies using various truncated fragments brought us to the conclusion that the combination of the two subdomains, the Pro-rich region and the Repeat region, is essential for the activity of a MAP molecule. According to our model, the Repeat region facilitates the longitudinal tubulin-tubulin interaction by acting on each single tubulin molecule, and elongates protofilaments, while the Pro-rich region operates to strengthen the lateral interactions between two protofilaments, and stabilize the microtubule nuclei⁷⁾.

4. Stage 3: Kanagawa University (2004-)

As have already mentioned, the overall molecular

architecture of MAP2, MAP4, and τ are similar to each other. There is one more important common characteristic among the three proteins; that is, the production of multiple splicing variants. Each of the three proteins is encoded by only one gene, which generates multiple variants by alternative splicing specific to each cell type and developmental stage⁸⁾. The alternative splicing in general is now expected to account for the proteomic and functional diversity of higher eukaryotic organisms. Among the various aspects we have studied concerning the MAP4 isoforms, I will comment on two interesting points: the Repeat region variation, and the Pro-rich region deletion.

First, we prepared four Repeat region isoform fragments with difference in the number and the arrangement of the AP sequences to test their activity. The most prominent difference in their activity was observed under electron microscope. The ultra-thin slices of microtubules that assembled in the presence of MAP4 isoform fragments revealed that many microtubules are closely attached in the presence of one isoform, while contact is very rare in the presence of other isoform fragments used in the study. We attributed the result to the difference in the microtubule surface properties. Tubulin is an acidic protein, so the surface of microtubules is negatively charged. Consequently, microtubules will repel each other under normal circumstances. The 5-repeat isoform is especially basic. So, when it binds to microtubules, the negative charges are neutralized, and the adjacent microtubules become close together.

Although the contact between microtubules was the observed *in vitro* outcome of the surface property change, contact does not usually occur in the cytoplasm because of the projection domains of native MAPs. Consequently, we considered that the change in the microtubule surface properties will regulate other cellular events than contact between microtubules in the cell. One such cellular event is the traffic of motor proteins. So we checked whether the movement of kinesin, one of the well-known motor proteins, is affected or not. It was revealed that the 5-repeat isoform of MAP4 strongly inhibited the movements, while 4-repeat and 3-repeat isoforms did not, which favors our idea⁹⁾.

In 2005, we identified a new isoform, which has a

73-residue deletion in the Pro-rich region¹⁰. This type of isoform has never been detected in MAP2 or τ . The most characteristic feature of this isoform is its expression pattern. Normal MAP4 is ubiquitous, while this isoform is restricted to the brain and adrenal medulla, both of which contain neural ectoderm-derived cells. When microinjected into cultured neural cells, the isoform was revealed to exist broadly in a cell: it was found even in the very distal regions of the neurite tips, in contrast to the microtubules and normal MAP4.

The microtubule-stabilizing activity of this isoform is relatively weak, both *in vitro* and *in vivo*. The turnover rate between the microtubule-bound and unbound state of the new isoform is about three times faster than that of a normal isoform. The new isoform may be mainly expressed in the region where the cytoskeleton is actively reorganizing, such as neuronal growth cones, and regulate not only microtubule dynamics, but also the interaction between microtubules and other cytoskeletal components, such as actin. We are now further studying the cytoplasmic localizations of MAP isoforms, using double-label, or triple-label techniques.

Conclusion and Perspectives

I have summarized my accomplishments on MAP4. Its domain organization has been revealed and the mechanism by which it promotes microtubule assembly is proposed. To push forward with this project, I am now trying to solve the tertiary structure of the smallest active site polypeptide of MAP4. The complete active-site structure will be beneficial to our future work. The function of the projection domain has been left untouched, and will be one of the major future projects. Some isoforms are revealed

to have functions specific to each isoform *in vitro*. Isoform-specific antibodies would be helpful to demonstrate the roles of each isoform *in vivo*.

References

- 1) Kotani S, Murofushi H, Maekawa S, Sato C and Sakai H (1986) Characterization of microtubule-associated proteins isolated from bovine adrenal gland. *Eur. J. Biochem.* **156**: 23-29.
- 2) Katsuki M, Tokuraku K, Nakagawa H and Kotani S (2000) Purification and characterization of a new, ubiquitously distributed class of microtubule-associated protein with molecular mass 250 kDa. *Eur. J. Biochem.* **267**: 7192-7200.
- 3) Hasan MR, Nakagawa H and Kotani S (2009) Iron metabolism and microtubules. *Sci. J. Kanagawa Univ.* **20**: 1-9.
- 4) Tokuraku K, Katsuki M and Kotani S (2002) Structural and functional analyses of microtubule-associated protein 4. *Recent Res. Dev. Biochem.* **3**: 315-333.
- 5) Kotani S, Murofushi M, Maekawa S, Aizawa H and Sakai H (1988) Isolation of rat liver microtubule-associated proteins. *J. Biol. Chem.* **263**: 5385-5389.
- 6) Katsuki M, Tokuraku K, Murofushi H and Kotani S (1999) Functional analysis of microtubule-binding domain of Bovine MAP4. *Cell Struct. Funct.* **24**: 337-344.
- 7) Tokuraku K, Katsuki M, Nakagawa H and Kotani S (1999) A new model for microtubule-associated protein (MAP)-induced microtubule assembly. *Eur. J. Biochem.* **259**: 158-166.
- 8) Matsushima K and Kotani S (2007) Neuronal microtubule-associated proteins. *NeuroQuantology* **5**: 9-31.
- 9) Tokuraku K, Matsushima K, Matsui T, Nakagawa H, Katsuki M and Kotani S (2003) The number of repeat sequences in microtubule-associated protein 4 affects the microtubule surface properties. *J. Biol. Chem.* **278**: 29609-29618.
- 10) Matsushima K, Aosaki M, Tokuraku K, Hasan MR, Nakagawa H and Kotani S (2005) Identification of a neural cell specific variant of microtubule-associated protein 4. *Cell Struct. Funct.* **29**: 111-124.

■ 総 説 (泉 進研究室) ■

昆虫の表皮を構成する蛋白質

泉 進^{1,2}

Cuticle Proteins in Insects

Susumu Izumi^{1,2}

¹ Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: izumi-bio@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Insect cuticles are extracellular lamellate structures composed mainly of proteins and chitin. In holometabola insects, cuticles undergo masked changes in their morphology during metamorphosis. An increasing number of reports have accumulated in recent years which deal with the molecular properties and developmental profiles of cuticle proteins of various insect species. The present review summarizes findings on the molecular properties of insect cuticle proteins and regulation of the expression of genes coding for cuticle proteins.

Keywords: insect, integument, cuticle proteins, chitin, gene expression, ecdysteroid, juvenile hormone

はじめに

昆虫の皮膚は個体の表面を被う巨大な器官で筋肉の付着点となっているため、脊椎動物の内骨格に対して外骨格とも呼ばれる¹⁾。皮膚は構造上、外部から順に表皮、真皮、基底膜の各部分に分けられる。さらに、表皮は大きく外表皮と原表皮の二つに分けられ、外表皮は昆虫の皮膚の最外層に相当し厚さ1~4 μmと非常に薄い層ではあるが、水分の蒸散を防ぐとともに微生物や殺虫剤の侵入を防いでいる。原表皮は200 μm以上の厚さをもち、蛋白質とキチンがその全有機化合物の90%を占めている。上層はキノン硬化による分子間架橋のため硬化しており外原表皮と呼ばれている。そしてその下に硬化していない内原表皮が存在する。いずれもキチン繊維と蛋白質の複合体が幾層にも重層した構造をとっている。表皮の強度は基本的にはこの原表皮により担われている。原表皮の下に真皮が存在し、これは一層の真皮細胞から構成されている。真皮細胞は表皮の構成成分である蛋白質やキチンなどを分泌している。さらに真皮細胞の底部に基底膜が存在し体腔との境界を形成している。昆虫は脱皮することにより成長するが表皮は成長に伴い形態的かつ物理化学的に大きな変貌をとげる。特に完全変態昆虫ではその変化が顕著である。すなわち幼虫期には柔軟な表皮構造を持ち活発な摂食活動を支えているが蛹期には高度に硬化した表皮を持つようになり運動性の低下した個体を保

護している。このような変態に伴う表皮の構造変化には表皮を構成する蛋白質の組成の変化^{2,3)}ならびにキノン硬化の様式の変化^{4,5)}が大きく寄与していると考えられる。昆虫の表皮を構成する蛋白質の組成が変態の過程を通して大きく変動することからこれら蛋白質の生合成系は昆虫後期発生におけるホルモンによる遺伝子発現調節機構を研究する上で非常に良いモデル系として注目されてきた^{6,7)}。本稿では昆虫の表皮を構成する蛋白質の物理化学的性質およびそれらをコードする遺伝子のホルモンによる発現調節機構についてカイコ *Bombyx mori* において明らかになってきた知見を中心に論ずる。

1. 表皮を構成する蛋白質

表皮中に含まれる蛋白質はキチン等と共有結合を形成しているものと、キチンと非共有結合的に結合しているものとに大別できる¹⁾。前者の蛋白質は精製の難しさもあり、現在のところあまり研究が進んでいない。一般に表皮蛋白質と呼ばれているものは後者に属する。つまり高濃度のグアニジン塩酸等、水素結合を破壊するような溶剤で表皮から容易に抽出することができ、キチンに親和性を持つ蛋白質を表皮蛋白質と呼んでいる^{2,8-11)}。表皮においてキチンと蛋白質がどのような複合体を形成しているのかについてX線回折の結果をもとにモデルが提唱されて

いる¹¹⁾。それによるとキチン繊維の周りに柱状をした蛋白質が螺旋状にとりまいており、この蛋白質は6分子でちょうどキチン繊維を一回転するように配列している。このキチン蛋白質複合体の直径は7.25 nm でありこれをマイクロフィブリルと呼んでいる。またこの柱状の蛋白質の分子量は25,000～30,000 であると推定されている。表皮蛋白質の組成および物理化学的性質についてはトノサマバッタ *Locusta migratoria*¹²⁾、クロバエ *Calliphora vicina*¹³⁾、キイロショウジョウバエ *Drosophila melanogaster*^{14,15)}、タバコスズメガ *Manduca sexta*¹⁶⁻¹⁸⁾、カイコ¹⁹⁻²¹⁾ 等、多くの昆虫で報告がなされている。いずれの種においても表皮蛋白質は分子量10k から30k 位にわたり複数種検出され多様性に富むものであることが判明している。さらに表皮蛋白質の物理化学的性質を明らかにするうえで重要な一次構造の解析は主としてこれらの蛋白質をコードする mRNA または遺伝子 DNA の構造解析により行われている。

2. カイコの表皮蛋白質

カイコの主要表皮蛋白質の組成は比較的単純であり幼虫期には分子量30k、22k、18k、17k、蛹期には29k、23k、14k のものが検出される¹⁹⁾。これらのうち幼虫表皮蛋白質では分子量30k の BMCP30、蛹表皮蛋白質では分子量23k の PCP2 が分離精製されその物理化学的かつ免疫化学的性質が詳しく解析されている。さらにこれらの cDNA および遺伝子 DNA¹⁹⁻²²⁾ も構造解析が完了している。

幼虫の表皮を構成する主要表皮蛋白質 BMCP30 はキチンに対し非常に強い親和性を示すことが判明している。抗 BMCP30 抗体による免疫化学的解析により BMCP30 は胚の表皮や孵化直後の幼虫の表皮中には全く検出されないが孵化後数時間で表皮中に蓄積しはじめそれ以後幼虫期の全てのステージにおいて主要表皮蛋白質として存在することが明らかになっている。蛋白質の一次構造から読み取れる BMCP30 の大きな特徴として -Arg-Gly-Asp- のトリペプチド配列 (RGD 配列) を有するということがある。この配列はフィブロネクチンやコラーゲン等細胞外マトリックス蛋白質に見られる配列であり細胞接着のシグナルになっている²³⁾。細胞側の受容体はインテグリンスーパーファミリーとよばれる一群の細胞膜を貫通する形で存在する蛋白質であり、この蛋白質が RGD 配列を認識することにより細胞を基質に接着させている²⁴⁾。現在までに判明している RGD 配列を持つ蛋白質はほとんどが細胞接着能を有している。カイコ BMCP30 もこの例に漏れることなく確かに細胞接着能を持つことが培養細胞を

用いた実験において確認された。また、この接着能は RGD 配列を含む合成ペプチドにより阻害され、さらに二価陽イオンが接着活性に必須であることが判明している。このことから BMCP30 はインテグリンスーパーファミリーのリガンドとなっていると推測される。脊椎動物では細胞外マトリックス蛋白質であるコラーゲンが個体の形態維持に大きく寄与していると考えられている。しかし節足動物ではコラーゲンの存在はほとんど知られておらず現在のところキイロショウジョウバエの基底膜にその存在が知られているにすぎない²⁵⁾。節足動物の形態は外骨格である表皮により維持されている。カイコでは BMCP30 がキチンと共同作用し強固なキチン繊維-表皮蛋白質複合体を形成しこれを足場として表皮細胞がしっかりと接着することにより個体の形態を維持しているのではないだろうか。BMCP30 は先に述べたように幼虫の表皮中に多量に存在するが変態後の蛹の表皮には全く検出されない。しかし蛹の後期になると蛹の表皮の下に成虫体が形成されその成虫体腹部表皮中に BMCP30 エピトープが再びイムノブロットで検出されるようになる¹⁹⁾。成虫の腹部表皮は鱗粉により覆われているが鱗粉を除いてみると外見上幼虫表皮と大変よく似ており柔軟さと強韌性をあわせ持っていることがよくわかる。BMCP30 がこのように幼虫、成虫の両表皮に存在することからこの蛋白質はキチンと共同して表皮の柔軟性をも発現させているのではないだろうか。BMCP30 cDNA をクローニングする際に同時に複数の別種の幼虫表皮蛋白質をコードする mRNA の塩基配列がクローニングされてきた²²⁾。これらの構造解析を行ったところ、これらがコードする蛋白質はキイロショウジョウバエの LCP1¹²⁾ やタバコスズメガの LCP14 および LCP16/17 と呼ばれている¹⁷⁾ 一群の幼虫表皮蛋白質と非常に高いホモロジーを持つことが判明した。カイコと同じ鱗翅目昆虫であるタバコスズメガではこの一群の蛋白質が表皮中に多量に存在しておりこれらが主要表皮蛋白質であるとされている。

クローニングした幼虫表皮蛋白質 cDNA を用いて表皮蛋白質-キチン複合体形成機構についての解析も進んでいる²⁶⁾。カイコの5種類の幼虫表皮蛋白質と他の昆虫表皮蛋白質の一次構造を比較した結果、表皮蛋白質は C-末端側に共通構造 (Cuticle Protein Domain; CPD) を持つことが明らかになった。

次に蛹の表皮蛋白質の構造について述べる。蛹の表皮はキノン硬化により物理的に幼虫のものよりより強固なものとなっている。しかし蛹化直後の表皮は硬化が進んでおらず表皮蛋白質を容易に7M 尿素等で抽出することが可能であり、抽出された蛋白質

からキチンに対して強い親和性を持つ蛹主要表皮蛋白質 PCP2 が精製されている。さらに PCP2 の cDNA および遺伝子 DNA が単離されそれらの構造解析が完了している¹⁹⁾。この蛋白質は分子内に非常に多くの繰り返し構造を含んでおりシグナルペプチドが切断された後の成熟 PCP2 蛋白質はフェニアラニンと含硫アミノ酸を欠失している。トノサマバツ前成虫の表皮蛋白質中に類似蛋白質の存在が確認されている¹²⁾。

3. 表皮蛋白質遺伝子の発現調節機構

BMCP30 遺伝子の発現を解析したところ、この蛋白質の mRNA は 4 齢幼虫までは摂食期間中に活発に真皮細胞で合成される。しかし 5 齢（終齢）幼虫になると脱皮後 3 日目から mRNA は徐々に減少しはじめ 5 日目ごろには表皮の細胞中から消失することが明らかになった。カイコは 5 齢 3 日目頃に蛹へ発生するように運命づけられる。この時期以前には常にある一定レベル以上の幼若ホルモンが体液中に存在し各組織において幼虫型の遺伝子発現を維持させていると考えられる。しかし、5 齢 3 日目頃に幼若ホルモンが体液中から消失するとその発現が停止するのではないかと考えられる。カイコの 5 齢 3 日目の幼虫に幼若ホルモンを投与するとその幼虫の 5 齢期間が延長し幼虫が成長し続けるという現象が知られている。このような処理をした幼虫ではそれ以降においても真皮細胞中における BMCP30 mRNA の減少が抑えられることが判明した。核内 RNA の解析結果からこれは BMCP30 mRNA の分解が抑えられるためではなく新たに BMCP30 遺伝子の転写が起り、mRNA が蓄積することに起因する²¹⁾。同様の結果は BMCP13 遺伝子の発現についても観察されている。以上の結果より真皮細胞において BMCP30 および BMCP18 遺伝子の発現は幼若ホルモンにより誘導される。BMCP18 遺伝子の発現制御には脊椎動物の転写因子である COUP-TF や HNF-4 やショウジョウバエの転写因子である Seven-up のホモログである Bmsvp が関わっていることが明らかにされている²⁷⁾。

蛹の主要クチクラ蛋白質である PCP2 の遺伝子は蛹化時に真皮細胞で発現し活発に PCP2 合成を行う。しかしその他にも各齢の幼虫脱皮時にも少量ながら発現が見られる¹⁹⁾。この PCP2 遺伝子の発現時期と体液中における昆虫ホルモンの消長²⁸⁾を比較した結果 PCP2 遺伝子はエクジソンの大きなピークの後に発現するのではないかと推察された。このことを証明するために、エクジソンと幼若ホルモンの血中濃度が低下している 5 齢 4 日目の幼虫²⁹⁾から頭胸部を

除去し遊離腹部を作製し、この遊離腹部にエクジソンを投与して PCP2 mRNA の発現を解析した。エクジソン投与後 3 日目に幼虫表皮の下部に蛹の表皮の形成が見られさらに 4 日目には両表皮の間隙に脱皮液が満たされていた。この 4 日目の真皮細胞中に PCP2 mRNA の蓄積が確認された¹⁹⁾。これはカイコの正常発生における吐糸から蛹化に至る過程と非常によく一致している。この結果は PCP2 遺伝子の発現にエクジソンが直接ではないにしろ何らかのトリガーとしてはたらいっているという可能性を強く示唆している。

おわりに

カイコでは幼虫期および蛹期の主要表皮蛋白質が単離され、さらにそれらをコードする mRNA 塩基配列がクローニングされたことにより両表皮蛋白質の物理化学的性質がかなり明らかになってきた。表皮蛋白質はキチンに対し結合能を有することからレクチンとしての活性を持ち合わせている可能性が示唆されている。キチン結合性レクチンについては多くの報告があるがそのほとんどは植物または微生物由来のものである。現在知られている動物由来のキチン結合性レクチンは軟体動物有殻類のウチムラサキ *Saxidomus purpuratus*³⁰⁾ およびカイメン *Aaptospapillata sp.*³¹⁾ から単離されたもののみである。表皮の構造を生化学的にさらに詳しく解析するためにもカイコ表皮蛋白質がレクチン活性を有するか否かについて検討する必要がある。一方、カイコでは幼虫期および蛹期における昆虫ホルモンによる表皮蛋白質生合成の調節機構がかなり明らかになってきた。現在これらをコードする遺伝子の発現調節領域について組織特異性および発生段階特異性に注目し *in vivo* および *in vitro* の両面で解析が進行中である。これらの解析から得られるデータをもとにして昆虫の表皮の持つ生化学的かつ細胞生物学的特性について、そして変態の分子機構についての解析を今後さらに進展させたいと考えている。

文献

- 1) Hackman RH (1984) The structure and permeability of integument. In: *Biology of the Integument, 1. Invertebrates*. Bereiter-Hahn J, Matolsky AG and Richards KS, eds., Springer-Verlag, Berlin. pp.583-610.
- 2) Fristrom JW, Hill RJ and Watt F (1978) The procuticle of *Drosophila* heterogeneity of urea soluble proteins. *Biochemistry* 17: 3917-3924.
- 3) Chihara CJ, Silvert DJ and Fristrom JW (1982) The cuticle proteins of *Drosophila melanogaster*: Stage specificity. *Dev. Biol.* 89: 379-388.
- 4) Andersen SO (1985) Functions of the cuticle. In: *Comprehensive Insect Physiology, Biochemistry and*

- Pharmacology vol.3*. Kerkut GA and Gilbert LI, eds., Pergamon Press, New York. pp.59-74.
- 5) Ashida M and Yamazaki HI (1990) Biochemistry of the phenoloxidase system in insects: With special reference to its activation. In: *Molting and Metamorphosis*. Ohnishi E and Ishizaki H, eds., Japan Scientific Societies Press, Tokyo. pp.239-265.
 - 6) Riddiford LM and Hiruma K (1990) Hormonal control of sequential gene expression in *Lepidopteran* epidermis. In: *Molting and Metamorphosis*, Ohnishi E and Ishizaki H, eds., Japan Scientific Societies Press, Tokyo. pp.207-222.
 - 7) Apple RT and Fristrom JW (1990) Regulation of pupal cuticle gene expression during metamorphosis in *Drosophila melanogaster*. In: *Molting and Metamorphosis*. Ohnishi E and Ishizaki H, eds., Japan Scientific Societies Press, Tokyo. pp.223-237.
 - 8) Hackman RH (1975) Expanding abdominal cuticle in the bug *Rhodnius* and the tick *Boophilus*. *J. Insect Physiol.* **26**: 1613-23.
 - 9) Larsen NJ (1975) Isolation and characterization of proteins from the cuticle of *Limulus polyphemus* L. *Comp. Biochem. Physiol.* **B51**: 323-329.
 - 10) Welinder BS (1975) The crustacean cuticle-III. Composition of the individual layers in *Cancer pagurus* cuticle. *Comp. Biochem. Physiol.* **B52**: 659-663.
 - 11) Hamdrakas SJ, Willis JH and Iconomidou VA (2002) A structural model of the chitin-binding domain of cuticle proteins. *Insect Biochem. Mol. Biol.* **32**: 1577-83.
 - 12) Hojrup P, Andersen SO and Roepstorff P (1986) Primary structure of a structural protein from the cuticle of the migratory locust. *Locusta migratoria*. *Biochem. J.* **236**: 713-720.
 - 13) Blackwell J and Weih MA (1980) Structure of chitin-protein complexes: Ovipositor of the ichneumon fly *Megarhyssa*. *J. Mol. Biol.* **137**: 49-60
 - 14) Chihara CJ, Silvert DJ and Fristrom JW (1982) The cuticle proteins of *Drosophila melanogaster*: Stage specificity. *Dev. Biol.* **89**: 379-88.
 - 15) Snyder M, Hunkapiller M, Yuen D, Silvert D, Fristrom J and Davidson N (1982) Cuticle protein genes of *Drosophila*: Structure, organization and evolution of four clustered genes. *Cell* **29**: 1027-1040.
 - 16) Wolfgang WJ and Riddiford LM (1986) Larval cuticular morphogenesis in the tobacco hornworm, *Manduca sexta*, and its hormonal regulation. *Develop. Biol.* **113**: 305-316.
 - 17) Rebers JE and Riddiford LM (1988) Structure and expression of a *Manduca sexta* larval cuticle gene homologous to *Drosophila* cuticle genes. *J. Mol. Biol.* **203**: 411-423.
 - 18) Horodyski FM and Riddiford LM (1989) Expression and hormonal control of a new larval cuticular multigene family at the onset of metamorphosis of the tobacco hornworm. *Develop. Biol.* **132**: 292-303.
 - 19) Nakato H, Izumi S and Tomino S (1990) Structure and expression of gene coding for a pupal cuticle protein of *Bombyx mori*. *Biochim. Biophys. Acta* **1132**: 161-167.
 - 20) Nakato, H, Shofuda K, Izumi S and Tomino S (1994) Structure and developmental expression of a larval cuticle protein gene of the silkworm. *Bombyx mori*. *Biochim. Biophys. Acta* **1218**: 64-74.
 - 21) Nakato H, Takekoshi M, Togawa T, Izumi S and Tomino S (1997) Purification and cDNA cloning of evolutionally conserved larval cuticle proteins of the silkworm. *Bombyx mori*. *Insect Biochem. Mol. Biol.* **27**: 701-709.
 - 22) Shofuda K, Togawa T, Nakato H, Tomino S and Izumi S (1999) Molecular cloning and characterization of a cDNA encoding a larval cuticle protein of *Bombyx mori*. *Comp. Biochem. Physiol. B: Biochem. Mol. Biol.* **122**: 105-109.
 - 23) Ruoslahti E and Pierschbacher MD (1987) New perspectives in cell adhesion: RGD and integrins. *Science* **238**: 491-497.
 - 24) Hynes RO (1987) Integrins: A family of cell surface receptors. *Cell* **48**: 549-554.
 - 25) Blumberg B, Mackrell A and Fessler JH (1988) *Drosophila* basement membrane procollagen alpha 1(IV). II. Complete cDNA sequence, genomic structure, and general implications for supramolecular assemblies. *J. Biol. Chem.* **263**: 18328-18337.
 - 26) Togawa T, Nakato H and Izumi S (2004) Analysis of the chitin recognition mechanism of cuticle proteins from the soft cuticle of the silkworm, *Bombyx mori*. *Insect Biochem. Mol. Biol.* **34**: 1059-1067.
 - 27) Togawa T, Shofuda K, Yaginuma T, Tomino S, Nakato H and Izumi S (2001) Structural analysis of gene encoding cuticle protein BMCP18, and characterization of its putative transcription factor in the silkworm, *Bombyx mori*. *Insect Biochem. Mol. Biol.* **31**: 611-620.
 - 28) Kiguchi K and Agui N (1981) Ecdysteroid levels and development events during larval molting in the silkworm, *Bombyx mori*. *J. Insect Physiol.* **27**: 805-812.
 - 29) Fukuda S (1940) Induction of pupation in silkworm by transplanting the prothoracic gland. *Proc. Imp. Acad. (Tokyo)* **16**: 414-416.
 - 30) Tatsumi M, Arai Y and Itoh T (1982) Purification and characterization of a lectin from the shellfish, *Saxidomus purpuratus*. *J. Biochem.* **91**: 1139-1146
 - 31) Bretting H, Kabat EA, Liao J and Pereira MEA (1976) Purification and characterization of the agglutinins from the sponge *Aaptos papillata* and a study of their combining sites. *Biochemistry* **15**: 5029-5038.

■ 総 説 (齊藤光實研究室) ■

ポリ-3-ヒドロキシ酪酸の代謝

内野圭一¹ 白木麻里¹ 齊藤光實^{1,2,3}

Metabolism of Poly-3-Hydroxybutyrate

Keiichi Uchino¹, Mari Shiraki¹ and Terumi Saito^{1,2,3}

¹ Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² Department of Biological Sciences, Graduate School of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

³ To whom correspondence should be addressed. E-mail: 43saito-bio@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Poly-3-hydroxybutyrate (PHB) is a biopolyester synthesized by a wide range of bacteria, as well as by some Archaea, and is deposited as insoluble cytoplasmic inclusions. An overview of the metabolism of PHB inside and outside the cell is provided. The first extracellular PHB depolymerase gene was cloned from *Ralstonia pickettii* T1. The enzyme is composed of catalytic, linker, and PHB-binding domains. At present, extracellular PHA depolymerase structural genes from different bacteria have been cloned and the nucleotide sequences have been obtained. The first intracellular PHB depolymerase gene was cloned from *Ralstonia eutropha* H16. Mutation of the gene reduced degradation PHB efficiently, but did not inhibit all hydrolytic activity, suggesting the existence of an other enzyme(s). Other intracellular PHB depolymerases have been researched and we found three different depolymerases based on the similarity of their amino acid sequences with extracellular PHB-degrading enzymes. In addition, a novel reaction, thiolysis of PHB with coenzyme A, was found and the thiolysis of PHB was the dominant reaction in PHB inclusions in *R. eutropha* H16. Different algorithms suggest that PHB depolymerase belong to the alpha/beta-hydrolase superfamily, with a conserved serine or cysteine residue as a catalytic nucleophile.

Keywords: polyhydroxyalkanoates, PHB depolymerase, (R)-3-hydroxybutyrate

はじめに

PHB (ポリヒドロキシ酪酸) は様々な細菌および古細菌が作るポリエステル的一种である¹⁾。(R)-3-ヒドロキシ酪酸 (3HB) のカルボキシル基と水酸基の間から水が取れて長く繋がった非常に簡単なバイオポリマーである。PHB がポリプロピレン等に類似する物性を持ち、且つ生分解性を有するため、生分解性プラスチックとして応用されている。PHB は、腸内細菌等の栄養豊富な環境に生息するものには見られないが、土壌や水環境中の多くの細菌および古細菌で見られる貯蔵性脂質であり、他の貯蔵物質と同様、栄養が制限された時に分解されて栄養源となり、生存に有利に働くと考えられている。細胞内では封入体として存在し、代謝に必要な蛋白質は、その表面に局在している。本稿では、現在までの PHB 代謝の概要とともに、最近の知見を紹介する。

1. PHB の合成

PHB の合成は、PHA (polyhydroxyalkanoate) 重合酵素が行うが、代謝経路は、生物種と炭素源の種類によって異なる。通性化学合成独立栄養細菌 *Ralstonia eutropha* などの細菌が糖で生育する場合には、acetyl-CoA から 3 段階で合成される。(i) β -keto-thiolase が 2 分子の acetyl-CoA を acetoacetyl-CoA にし²⁾、(ii) acetoacetyl-CoA 還元酵素が (R)-3-hydroxybutyryl-CoA にし³⁾、(iii) PHA 重合酵素が重合する (図 1)。紅色非硫黄光合成細菌 *Rhodospirillum rubrum* の場合、あるいは脂肪酸分解の中間体を使う場合では、(S)-3-hydroxybutyryl-CoA を (R)-3-hydroxybutyryl-CoA に異性化する酵素を必要とする⁴⁾。*R. eutropha* H16 では、これらの酵素は PHB 封入体中に局在しており、効率的な PHB 合成を行っていると考えられている⁵⁾。様々な細菌の

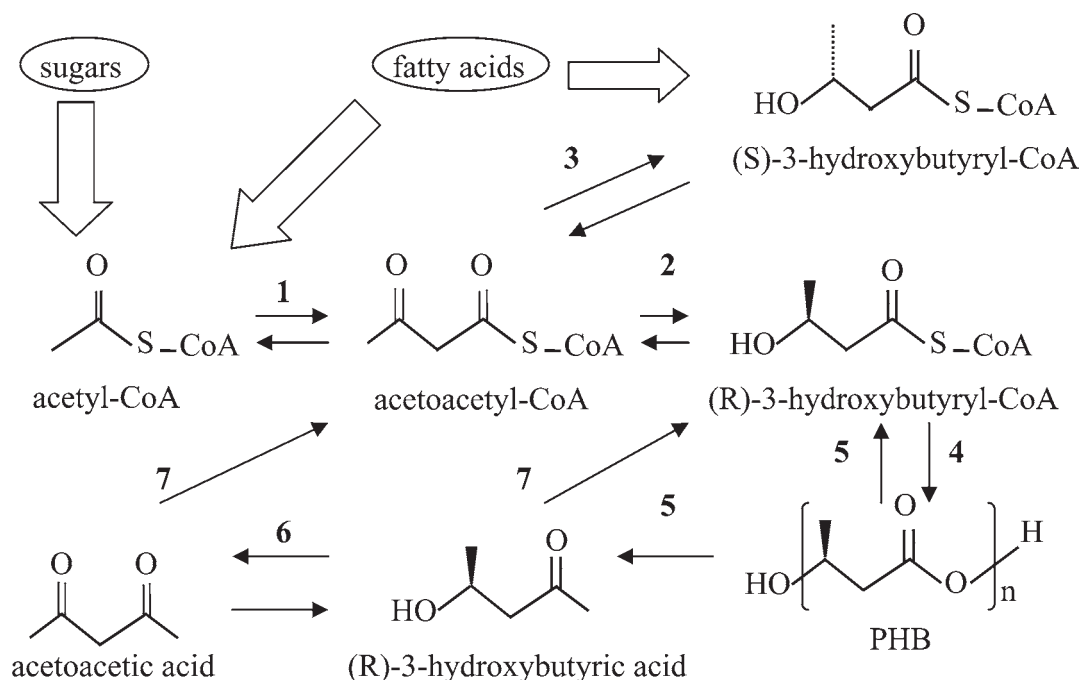


図1. PHBと関連化合物の代謝経路. 解糖系による糖の分解、脂肪酸の β 酸化などによって供給される acetyl-CoA または、(S)-3-hydroxybutyryl-CoA が材料となる. 各番号は以下の酵素を示す. 1, β -ketothiolase; 2, acetoacetyl-CoA reductase; 3, 3-hydroxyacyl-CoA dehydrogenase; 4, PHA synthase; 5, PHB depolymerase; 6, 3-hydroxybutyrate dehydrogenase; 7, acyl-CoA synthetase.

合成酵素の研究が精力的に進められており、最近では、蛋白質工学的に改変された酵素を使ってポリ乳酸を合成できる酵素が開発され、注目されている⁶⁾。

2. 細胞外の PHB の分解

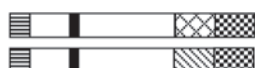
PHB の生分解には細胞外と細胞内の二つの系が存在する⁷⁾。環境中の PHB は幾らかの細菌とカビが分泌する分解酵素によって加水分解されて、オリゴマーか単量体となり、細胞に取り込まれる⁸⁾。代表的な PHB 分解菌 *Ralstonia pickettii* T1 は、PHB 分解酵素とオリゴマー分解酵素を分泌する。これらの遺伝子は、この細菌で初めてクローニングされ、配列が調べられた⁹⁻¹⁰⁾。活性中心はセリン残基で、リパーゼボックスと呼ばれる配列 GXSXG (X は任意のアミノ酸残基) からなる¹¹⁾。PHB 分解酵素には、C-末端部分の PHB に吸着する部分と N-末端側のエステルを加水分解する触媒部位が存在し、さらにその両者を繋ぐリンカー部分の三つの部分があることが明らかになり、各ドメインの詳細な役割については蛋白質工学の手法を用いて解析された¹²⁾。この研究の後に、日本も含めて世界中で数十種類の細胞外 PHB 分解酵素遺伝子のクローニングが行われたが、細菌の PHB 分解酵素は多少の違いがあるものの概ねこのようなドメイン構造を取っていることが分かった (図2)。しかし、PHB を分解するカビ、*Penicillium funiculosum* の細胞外 PHB 分解酵素は

PHB 結合ドメインを持たず、酵素分子全体に渡って PHB と相互作用する部分が散らばっていることが判明した。この酵素の結晶構造解析が久野らによって行われ、この酵素が α/β 加水分解酵素の変形であることが明らかとなった¹³⁾。発現の調節に関しては、TetR 様のリプレッサー蛋白質が関与している事がトランスポゾンを用いた研究によって明らかとなりつつある。

3. 細胞内の PHB の分解

細胞内 PHB 分解系は細胞外分解系ほど理解が進んでいなかった。細胞内の分解酵素は細胞から取り出した PHB は分解できるが、精製された PHB は分解できない¹⁰⁾。精製された PHB は半結晶性であるが、細胞内 PHB は Barnard と Sanders の NMR を用いた研究によってアモルファスの状態にあることが明らかにされ¹⁵⁾、細胞内の分解酵素はアモルファスの PHB しか分解できないことが示唆された。最初に成功した分解酵素のクローニングの試みでは、新規 PHB 分解酵素を得るために、代表的な PHB 蓄積菌である *R. eutropha* H16 から細胞内分解酵素の遺伝子をショットガン法によってクローニングを行った¹⁵⁾。その際、精製された PHB を人工的にアモルファス状態にした基質 (人工 PHB 顆粒) を使用し、加水分解活性を指標としてスクリーニングを行った。その結果、既知の細胞外分解酵素とは全く違っ

Type 1

Ralstonia pickettii T1

Type 2

Comanoman acidovorans

Type 3

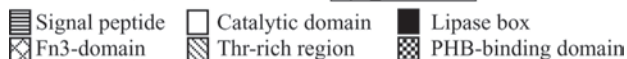
Penicillium funiculosum

図 2. 細胞外 PHB 分解酵素のドメイン構造。

たアミノ酸配列を有する新規細胞内分解酵素が得られた。この酵素は PHA 重合酵素の配列と類似性を示し、活性中心および触媒に関連するアミノ酸残基も両方で保存されていた¹⁷⁾。この酵素の遺伝子を破壊した変異株では、細胞内の PHB 分解速度が大きく落ちたことから、生理学的に重要な事が確かめられたが、全ての PHB 分解は阻害されなかった。この結果は、他にも分解酵素が存在する事を示唆していたため、他の PHB 分解酵素の探索が進められ、細胞外分解酵素との類似性等からその他 3 種の細胞内分解酵素遺伝子がクローニングされて、酵素の性質が調べられた (図 3)。いくつかのグループが異なった命名法を用いているが、発見者らは、発見順に PhaZa, PhaZb¹⁷⁾, PhaZc, および PhaZd と呼んでいる。いずれも人工 PHB 顆粒を加水分解する *R. eutropha* H16 の酵素である。PhaZa は、最初にクローニングされた酵素である。PhaZb は、細胞外のオリゴマー加水分解酵素との類似性を基にして得られた¹⁹⁾。最近の研究から、この酵素は、シグナル配列を持っている事から、細胞外膜あるいはペリプラズム (細胞膜周縁腔) に局在する事が示されている (未発表)。PhaZc は、他の菌の細胞内オリゴマー分解酵素との類似性より得られた¹⁹⁾。PhaZd は、細胞外の酵素と相同な酵素であるが、シグナル配列と PHB 結合ドメインを欠く酵素であり、4 種類の中では最も加水分解活性が高い²¹⁾。これらの研究以降多くの分解酵素が発見されているが、ほとんどはこれらの相同蛋白質である。

4. PHB 代謝に関連する他の蛋白質

PHB の分解産物である 3HB は、3HB *dehydrogenase* によってアセト酢酸に変換される²²⁾。アセト酢酸は、CoA を付加されて acetoacetyl-CoA になる。封入体の表面は、脂質と蛋白質の一重膜に覆われているが、蛋白質のほとんどは、Phasin と呼ばれる両親媒性の小蛋白質である²³⁾。Phasin の代謝に対する影響は、未だ明らかではないが、加水分解を抑えることは分

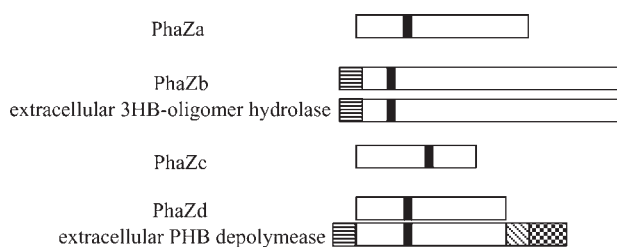
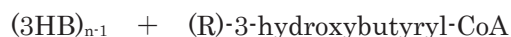


図 3. 細胞内 PHB 分解酵素のドメイン構造。ドメインの役割は図 2 と同様である。ただし、PhaZa はリパーゼボックスを持っていないため、黒四角は活性中心を示す。

かっている (未発表)。

5. もう一つの分解様式

従来 PHB の分解では、加水分解しか知られていなかったが、最近、細胞内での PHB の加硫分解が分解酵素の一種 PhaZa によって触媒されることが報告された⁹⁾。この反応は次式で表される。



即ち、エステル結合が水ではなく CoA によって切断される。PHB 封入体を調製し、これに CoA を加えると (R)-3-hydroxybutyryl-CoA が生成した。PhaZa の内の一つを欠く変異体から調製した封入体を用いた場合には、活性が有意に低下する事から、PhaZa がこの反応を触媒している事が示唆された。この反応は、PHB の合成反応の逆反応であるが、*in vitro* での PHA 重合酵素による PHB の合成反応はほぼ不可逆反応である (チオエステル結合はエステル結合よりエネルギーが高い)。従って、実際に反応が起こっているが、理論的には、逆反応はほとんど起こらないはずなので、加硫分解に対する適切な説明が行われる事が望ましい。また、少なくとも *R. eutropha* H16 における細胞内の PHB の分解には PhaZa による加硫分解反応が重要であることが示されたが、なぜ PhaZa の他に 3 つの分解酵素があるのかは良く分かってない。

おわりに

1989 年の PHA 重合酵素と細胞外分解酵素のクローニングからこの 20 年で PHB 代謝の分野においても分子生物学的研究の発展は著しかった。今後も急速に拡大する原核生物のゲノム情報とともに研究が進んでいくものと思われる。PHB 代謝のモデル生物である *R. eutropha* H16 では、加硫分解によって PHB が分解されることは、明らかとなったが、他の細菌では、ゲノムプロジェクトによると PhaZa を持っているにもかかわらず加硫分解が認められない事もあ

り、この反応の一般性については、今後の研究が待たれる。

謝辞

本研究の一部にハイテクリサーチセンターの補助金を援助頂きました事に謝意を表します。

文献

- 1) Anderson AJ and Dawes EA (1990) Occurrence, metabolism, metabolic role, and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates. *Microbiol. Rev.* **54**: 450-472.
- 2) Nishimura T, Saito T and Tomita K (1978) Purification and properties of β -ketothiolase from *Zoogloea ramigera*. *Arch. Microbiol.* **116**: 21-27.
- 3) Saito T, Fukui T, Ikeda F, Tanaka Y and Tomita K (1977) An NADP-linked acetoacetyl CoA reductase from *Zoogloea ramigera*. *Arch. Microbiol.* **114**: 211-217.
- 4) Moskowicz GJ and Merrick JM (1969) Metabolism of poly- β -hydroxybutyrate. II. Enzymatic synthesis of d-(-)- β -hydroxybutyryl coenzyme A by an enoyl hydratase from *Rhodospirillum rubrum*. *Biochemistry* **8**: 2748-2755.
- 5) Uchino K, Saito T, Gebauer B and Jendrossek D (2007) Isolated poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) granules are complex bacterial organelles catalyzing formation of PHB from acetyl coenzyme A (CoA) and degradation of PHB to acetyl-CoA. *J. Bacteriol.* **189**: 8250-6.
- 6) Taguchi S, Yamada M, Matsumoto K, Tajima K, Sato Y, Munekata M, Ohono K, Kohda K, Shimamura T, Kambe H and Obata S (2008) A microbial factory for lactate-based polyesters using a lactate-polymerizing enzyme. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105**: 17323-17327.
- 7) Jendrossek D and Handrick R (2002) Microbial degradation of polyhydroxyalkanoates. *Annu. Rev. Microbiol.* **56**: 403-432.
- 8) Sugiyama A, Kobayashi T, Shiraki M and Saito T (2004) Roles of poly(3-hydroxybutyrate) depolymerase and 3HB-oligomer hydrolase in bacterial PHB metabolism. *Curr. Microbiol.* **48**: 424-7.
- 9) Saito T, Suzuki K, Yamamoto J, Fukui T, Miwa K, Tomita K, Nakanishi S, Odani S, Suzuki J and Ishikawa K (1989) Cloning, nucleotide sequence, and expression in *Escherichia coli* of the gene for poly(3-hydroxybutyrate) depolymerase from *Alcaligenes faecalis*. *J. Bacteriol.* **171**: 184-9.
- 10) Zhang K, Shiraki M and Saito T (1997) Purification of an extracellular D(-)-3-hydroxybutyrate oligomer hydrolase from *Pseudomonas* sp. strain A1 and cloning and sequencing of its gene. *J. Bacteriol.* **179**: 72-7.
- 11) Shinohe T, Nojiri M, Saito T, Stanislawski T and Jendrossek D (1996) Determination of the active sites of the poly(3-hydroxybutyrate) depolymerases of *Pseudomonas lemoignei* (PhaZ5) and of *Alcaligenes faecalis*. *FEMS Microbiol. Lett.* **141**: 103-9.
- 12) Nojiri M and Saito T (1997) Structure and function of poly(3-hydroxybutyrate) depolymerase from *Alcaligenes faecalis* T1. *J. Bacteriol.* **179**: 6965-70.
- 13) Hisano T, Kasuya K, Tezuka Y, Ishii N, Kobayashi T, Shiraki M, Oroudjev E, Hansma H, Iwata T, Doi Y, Saito T and Miki K (2006) The crystal structure of polyhydroxybutyrate depolymerase from *Penicillium funiculosum* provides insights into the recognition and degradation of biopolyesters. *J. Mol. Biol.* **356**: 993-1004.
- 14) Saito T, Saegusa H, Miyata Y and Fukui T (1992) Intracellular degradation of poly(3-hydroxybutyrate) granules of *Zoogloea ramigera* I-16-M. *FEMS Microbiol. Rev.* **9**: 333-8.
- 15) Barnard GN and Sanders JK (1989) The poly- β -hydroxybutyrate granule in vivo. A new insight based on NMR spectroscopy of whole cells. *J. Biol. Chem.* **264**: 3286-3291.
- 16) Saegusa H, Shiraki M, Kanai C and Saito T (2001) Cloning of an intracellular Poly[D(-)-3-Hydroxybutyrate] depolymerase gene from *Ralstonia eutropha* H16 and characterization of the gene product. *J. Bacteriol.* **183**: 94-100.
- 17) Kobayashi T, Shiraki M, Abe T, Sugiyama A and Saito T (2003) Purification and properties of an intracellular 3-hydroxybutyrate-oligomer hydrolase (PhaZ2) in *Ralstonia eutropha* H16 and its identification as a novel intracellular poly(3-hydroxybutyrate) depolymerase. *J. Bacteriol.* **185**: 3485-90.
- 18) Kobayashi T and Saito T (2003) Catalytic triad of intracellular poly(3-hydroxybutyrate) depolymerase (PhaZ1) in *Ralstonia eutropha* H16. *J. Biosci. Bioeng.* **96**: 487-492.
- 19) Saegusa H, Shiraki M and Saito T (2002) Cloning of an intracellular D(-)-3-hydroxybutyrate-oligomer hydrolase gene from *Ralstonia eutropha* H16 and identification of the active site serine residue by site-directed mutagenesis. *J. Biosci. Bioeng.* **94**: 106-112.
- 20) Kobayashi T, Uchino K, Abe T, Yamazaki Y and Saito T (2005) Novel intracellular 3-hydroxybutyrate-oligomer hydrolase in *Wautersia eutropha* H16. *J. Bacteriol.* **187**: 5129-35.
- 21) Abe T, Kobayashi T and Saito T (2005) Properties of a novel intracellular poly(3-hydroxybutyrate) depolymerase with high specific activity (PhaZd) in *Wautersia eutropha* H16. *J. Bacteriol.* **187**: 6982-90.
- 22) Takanashi M, Shibahara T, Shiraki M and Saito T (2004) Biochemical and genetic characterization of a D(-)-3-hydroxybutyrate dehydrogenase from *Acidovorax* sp. strain SA1. *J. Biosci. Bioeng.* **97**: 78-81.
- 23) Pötter M and Steinbüchel A (2005) Poly(3-hydroxybutyrate) granule-associated proteins: impacts on poly(3-hydroxybutyrate) synthesis and degradation. *Biomacromolecules* **6**: 552-560.

■ 総 説 (井上和仁研究室) ■

シアノバクテリアの光合成系とニトロゲナーゼを利用した 海面上での水素の大規模生産を目指した研究開発

櫻井英博^{1,4} 北島正治² 増川 一¹ 井上和仁^{1,2,3}

Research and Development of Large-Scale Hydrogen Production on the Sea Surface Utilizing Photosynthetic Systems and Nitrogenase of Cyanobacteria

Hidehiro Sakurai^{1,4}, Masaharu Kitashima², Hajime Masukawa¹
and Kazuhito Inoue^{1,2,3}

¹ Research Institute for Photosynthetic Hydrogen Production, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² Research Institute for Integral Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

³ Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

⁴ To whom correspondence should be addressed. E-mail: sakurai@waseda.jp

Abstract: This paper briefly describes our current R & D strategy utilizing photosynthesis and the nitrogenase enzyme of cyanobacteria. In order to reduce CO₂ emissions from burning fossil fuels in appreciable amounts, the replacement energy source will by necessity be substantial in scale. We propose large-scale renewable energy production utilizing the sea surface. The biological basis of the relevant energy metabolism of cyanobacteria, and our efforts to improve their hydrogen production activity by genetic engineering are briefly described.

Keywords: cyanobacteria, hydrogen production, mari-culture, photosynthesis, renewable energy, solar energy

はじめに

われわれは、地球温暖化の緩和のために、光合成微生物であるシアノバクテリア（別名：ラン藻類、ラン色細菌）を利用し、太陽光をエネルギー源とし、水素を化石燃料代替エネルギーとして、洋上で大規模生産することを目標に研究開発を行っている^{1,3,5,7,8,10}。

表1に示すように、地表が受ける太陽光エネルギーは、人類が消費する化石燃料エネルギーの6,000倍を超えるほど莫大である。しかし、その光強度は地球平均で約1,500 kWh/m²/年程度と低いので、仮に1%のエネルギー変換効率で水素が生産できたとしても、そのエネルギーは15 kWh/m²/年程度で、売価を1 kWh 当たり 50 円としても、年間の総売り上げは750 円/m²程度である。太陽光発電などの他の太陽光利用方式と同様に、光合成による水素生産においても、常に経済性を意識しながら研究開発を進める必要がある⁵。

人類社会（約65億人）が消費するエネルギーは、食物摂取エネルギー（1人、2,000kcal/日）と比較

して世界平均で20倍、日本は約50倍、米国は約100倍に達している（表1）。陸上エネルギー作物の栽培により、現在の食糧生産と同程度のエネルギーが得られたとしても、化石燃料消費の5%を満たすに過ぎない。このように、陸上バイオマスには量的限界があるので、われわれは、海面を利用する生産方式を提案している（図1）⁵。

表1. 太陽光エネルギーと社会的エネルギー消費

	数量	比率
世界		
一次エネルギー消費 (2006)	(494)	(1.22)
（うち化石エネルギー）	404	1.00
光合成純生産	4,200	11
太陽光エネルギー	2,700,000	6,700
食物摂取エネルギー	20	0.05
日本		
一次エネルギー消費 (2005)	(23.8)	(1.21)
（うち化石エネルギー）	19.7	1.00
太陽光エネルギー（陸地）	2,100	107
同上（含排他的経済水域）	33,000	1,700
日本のバイオマス利用可能量	1.26	0.064

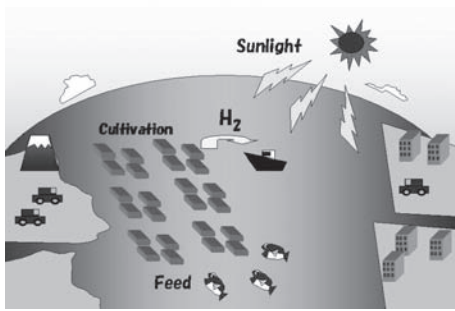
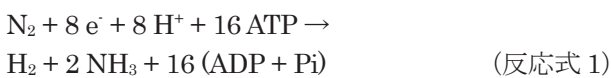


図1. 海面を利用して大規模光合成水素生産を行うイメージ図.

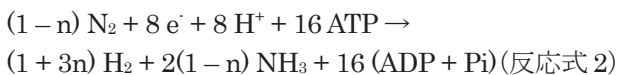
1. シアノバクテリアによる水素生産^{1,3,5,7,8,10} ニトロゲナーゼとヒドロゲナーゼ

シアノバクテリアは、高等植物や藻類と同様に水を電子供与体として、酸素発生型光合成をおこなう原核生物であり、水素生産に利用できる酵素は、ニトロゲナーゼとヒドロゲナーゼである。

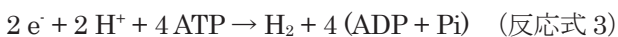
ニトロゲナーゼは、空気中の窒素ガスを固定する酵素で、マメ科植物の根に共生する根粒菌など一部の原核生物がその活性を持つ。水を電子供与体として利用できる光合成生物のうちニトロゲナーゼを持つのは、一部のシアノバクテリアに限られ、クロレラなどの真核光合成生物は持たない。酵素は、多くの場合 Mo、Fe、S からなる金属クラスターを結合している (Mo 型ニトロゲナーゼ) が、Mo の代わりに V (V 型ニトロゲナーゼ)²⁾ や Fe (Fe-only 型ニトロゲナーゼ) を持つものもある。ニトロゲナーゼ反応では、水素が必然的副産物として発生するので、ニトロゲナーゼを水素生産に利用することができる。窒素固定の効率が最も高いとき (N₂ 濃度が十分高いとき)、Mo 型酵素の反応は、次式のように表され、電子の 1/4 が水素生産に向けられる：



Mo 型以外の酵素では、次式のように表される：



窒素ガスが存在しない条件下 (例: Ar 気相) では、全ての電子が水素生産に向かう。



ニトロゲナーゼは、上記反応式に示されるように大量の ATP (生体の高エネルギー物質) を消費するので理論的最高エネルギー変換効率は低いが、水素生産が不可逆的に起こることが、その利点である。

これに対しヒドロゲナーゼは、水素生産の理論的最高エネルギー変換効率が高いが、反応は可逆的なため、光合成により生成する酸素の存在下では生産された水素の再吸収が起こりやすい。再吸収を避け

るためには、水素を毎日収穫する必要があり、曇天下での再吸収の懸念も残る。

われわれは、このような総合的判断から、ニトロゲナーゼを基礎とする水素生産方式を採用し、その研究開発に取り組んでいる。

シアノバクテリアのニトロゲナーゼを利用した光生物的水素生産

ニトロゲナーゼは酸素感受性が高いので、酸素発生を伴う光合成を利用して水素生産を行うとき、両反応をいかにして共存させるかという問題が生じるが、シアノバクテリア自身が、さまざまな方法でその問題を解決しており、酸素共存下でも水素生産を持続できる。われわれが利用しているシアノバクテリア (*Anabaena*、*Nostoc* 属等) は、窒素栄養欠乏下では、通常酸素発生型光合成を行う栄養細胞の一部が約 10-20 細胞の間隔で異型細胞 (ヘテロシストと呼ばれる) へ分化し、そこでニトロゲナーゼ反応を行う (図2)。

異型細胞は窒素固定に特化しており、自身は光化学系 I (PSI) のみを持ち、光化学系 II (PSII) を持たないので酸素を発生しない。ニトロゲナーゼ反応には、多量の電子と ATP が必要であるが、それらは隣接する栄養細胞から供給される有機化合物 (通常

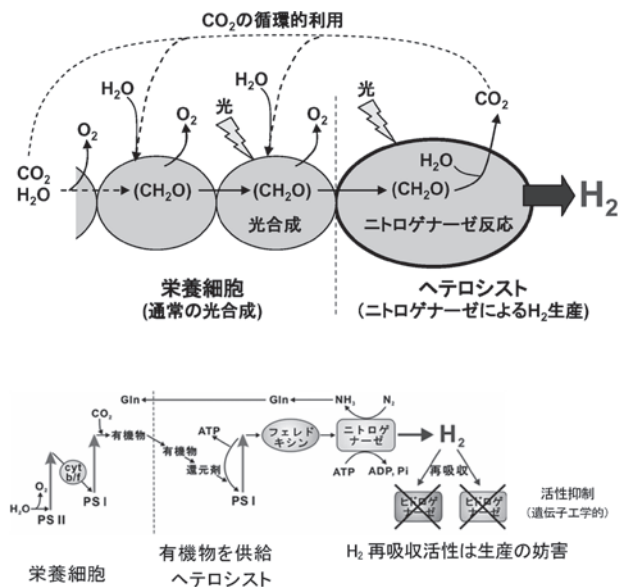


図2. シアノバクテリアの光合成系と酵素ニトロゲナーゼを利用した水素生産. 図の左側は通常的光合成を営む栄養細胞、右側は窒素固定に特化したヘテロシスト (異型細胞) (上図、下図共). 上図: 主な原料と産物の流れ ((CH₂O) は糖質などの光合成産物). 原料は水で、最終産物は水素と酸素. 培養時 CO₂ は循環的に利用される. 下図: エネルギー及び水素を中心とする物質代謝系概念図. ATP: 高エネルギー物質, cyt b/f: シトクロム b₆/f 電子伝達体, Gln: グルタミン, PSI, PSII: 光化学系 I, II, フェレドキシン: 電子伝達体.

の酸素発生型光合成により合成)に依存しており、ヘテロシスト内の光化学系Iは、還元型フェレドキシンを供給するとともに、電子伝達系によりATPを生産する(光リン酸化)。このように、2種類の細胞の分業により、糸状体全体として酸素発生型光合成と共存して窒素固定/水素生産を行うことができる。固定された窒素はグルタミン(Gln)として異型細胞から栄養細胞に送られ、細胞の成育に必要な窒素源として利用される。

光合成水素生産効率増大に向けた改良

野生型シアノバクテリアはヒドロゲナーゼを持ち、ニトロゲナーゼが生産した水素を再吸収してしまう。前者を遺伝子工学的に不活性化することにより得られる改良株は、酸素共存下で夜間でも水素を再吸収しないので、水素を数週間に一度収穫すれば十分で、経済的水素生産が可能となる。

水素生産が向上した改良株は、以下のようにして作成した。窒素固定をするシアノバクテリアでは、全ゲノム塩基配列が *Nostoc/Anabaena* sp. PCC 7120 株で初めて明らかにされた。この株は、ニトロゲナーゼを合成する遺伝子のほかに、2つのヒドロゲナーゼ(取り込み方 *Hup*、と双方向性 *Hox*)を合成する遺伝子を含んでいた。そこで、両遺伝子を遺伝子工学的に破壊したところ、光合成に基づく水素生産活性は、野生株の4-7倍に上昇した⁹⁾。

次に窒素固定をするシアノバクテリア13株について、光合成による窒素固定活性を測定し、最も高いものとして *Nostoc* sp. PCC 7422 株を選んだ。この株は、双方向性ヒドロゲナーゼ活性がほとんどなく、取り込み型の活性だけを持っていたので、後者の遺伝子の塩基配列を明らかにし、それを分断破壊した改良株を作成した。その改良株は高い水素生産活性を示し、光合成による酸素発生下に、水素を濃度約30%まで蓄積できた⁹⁾。

改良シアノバクテリアを用いて、水素の繰り返し生産が可能であることを図3に示す。この実験では最初、シアノバクテリアを空気に5% CO₂を添加した空気下で光合成的に生育させる。これを窒素源を含まない培地に移し、N₂濃度を低下させた幾つかの気相下で培養したところ、この実験では1% N₂を含むものが、水素生産性が最も長期に亘り持続した。4日ごとに、蓄積した水素を収穫したのち、気相を交換したが、3回目にも水素生産活性は低下せず、長期に亘って水素を繰り返し生産できることが示された。

N₂濃度1%のものが水素生産性が最もよく持続したという結果は、次のように解釈される：N₂濃度が高いと、窒素固定反応が進み、シアノバクテリアの

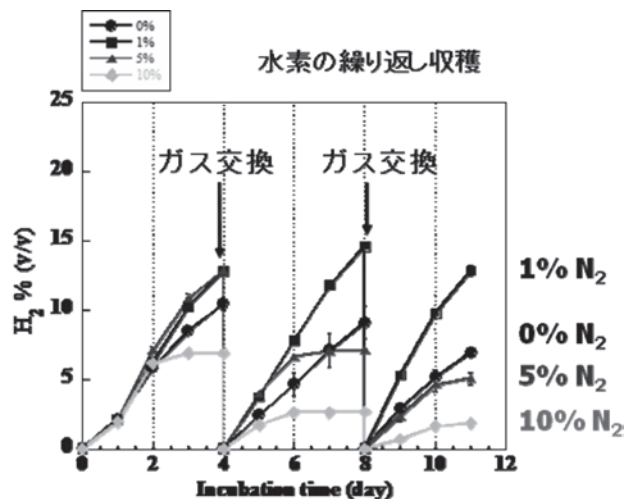


図3. *Nostoc* sp. PCC 7422 の取り込み型ヒドロゲナーゼ遺伝子破壊株 ($\Delta hupL$) による水素の繰り返し生産。

窒素栄養が容易に充足されるため、シアノバクテリアは短期間のうちに窒素固定活性を低下させてしまい、それに連れて水素生産活性も低下する。N₂が全くないと、新たな窒素栄養が供給されないため、細胞全体の活力を維持できないのではないかと考えられる。

2. 将来の低コスト水素生産のための検討

将来、海面を利用して水素を経済的に生産するためには、バイオリクター(生物生産容器)の低コストかを図らなければならない。そこで、3層のプラスチックバッグからなるバイオリクターを海面に浮かべて、水素を生産する方式を提案している。バッグの内層はシアノバクテリアの培養液を保持し、中層は水素バリアー性が高く水素の蓄積を可能とする。外層は、内側の2層を保護するものである。中層に、水素バリアー性の高い膜として(株)クレハ製のベセーラ®を試験的に利用したところ、水素の漏れは5日間で数%以下という良好なバリアー性を確認できた。真水をベースとする培養液を内層バッグに入れてバイオリクターを海面に浮かべれば、比重差により、培養液は均一な層として広がるので、光合成生物による物質生産にとって好適な環境となる。

将来は、例えば、幅25m、長さ200mの巨大なバイオリクターを、数km²以上の広大な海面に多数浮かべて水素を生産する方式を提案している。シアノバクテリアが1%のエネルギー変換効率で水素を生産し、水素の収穫、精製、運搬に、そのエネルギーの1/2が消費される(エネルギー回収率0.5)と仮定すると、地球表面の1%を利用することにより、人類が消費する化石燃料の約36%を代替できると試算される。

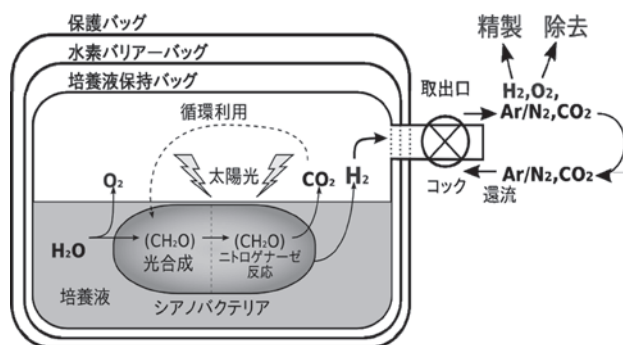


図4. 3層のプラスチックフィルムからなる光合成水素生産用バイオリアクター。低コストで、水素を光合成的に大量に生産するための装置。成育に必要な資材は、水と栄養塩類である。不用になったシアノバクテリアは魚の餌としても利用可能で、全生産過程を通じて、環境に対する負荷が極めて低いことが特徴である。

3. シアノバクテリアの水素生産性向上に向けた当面の研究課題（生物的側面）

Mo型ニトロゲナーゼは、窒素固定に最も適しているため、気相の N_2 濃度を相当低く保たないと、短時間の内に窒素栄養が充足されて、生物の適応現象のため、ニトロゲナーゼ及び水素生産活性が短時間で低下してしまう。この問題は、ニトロゲナーゼの部位特異的アミノ酸置換、クラスターに配位するホモクエン酸の合成酵素破壊⁴⁾、Mo型に代わり、V型、Fe-only型が優先的に活性発現するように改良すること等により、克服できる可能性がある。また、シアノバクテリアは一般に弱光に適応しているため、屋外光のように強い光の下では、光飽和現象を起こして光エネルギー効率が低いという傾向を示す。この改良も、大きな課題である。

おわりに

シアノバクテリアの光合成を利用した大規模水素生産の技術開発は、生物の改良面ばかりでなく、他の多くの関連技術も発展途上段階にあるが、本提案のような大規模水素生産が実用化できれば、地球温暖化の緩和にきわめて大きな貢献ができる可能性がある。

謝辞

本研究は、私立大学学術研究高度化推進事業 ハイテク・リサーチ・センターおよび科学研究費補助金、基盤研究(B)(No. 21380200)の援助を受けた。

文献

- 1) Sakurai H, Masukawa H and Inoue K (2009) A preliminary survey of the economical viability of large-scale photobiological hydrogen production utilizing mariculture-raised cyanobacteria. In: *Handbook on Cyanobacteria: Biochemistry, Biotechnology and Applications*. Gault PM and Marler HJ, eds., Novapublishers. (in press).
- 2) Masukawa H, Zhang Xh, Yamazaki E, Iwata S, Nakamura K, Mochimaru M, Inoue K and Sakurai H (2009) Survey of the distribution of different types of nitrogenases and hydrogenases in heterocyst-forming cyanobacteria. *Mar. Biotechnol.* **11**: 397-409.
- 3) Sakurai H, Masukawa H, Zhang Xh, Ikeda H and Inoue K (2008) Improvement of nitrogenase-based photobiological hydrogen production by cyanobacteria by gene engineering – hydrogenase and homocitrate synthase. In: *Photosynthesis. Energy of Sun*. Allen JF, Gantte, Golbeck JH and Osmond B, eds., Springer. pp. 1283-1286.
- 4) Masukawa H, Inoue K, and Sakurai H (2007) Effects of disruption of homocitrate synthase genes on photobiological hydrogen production and nitrogenase of *Nostoc* sp. PCC 7120. *Appl. Env. Microbiol.* **73**: 7562-7570.
- 5) Sakurai H and Masukawa H (2007) Invited review: Promoting R & D in photobiological hydrogen production utilizing mariculture-raised cyanobacteria. *Mar. Biotechnol.* **9**: 128-145.
- 6) Yoshino F, Ikeda H, Masukawa H and Sakurai H (2007) High photobiological hydrogen production activity of a *Nostoc* sp. PCC 7422 uptake hydrogenase-deficient mutant with high nitrogenase activity. *Mar. Biotechnol.* **9**: 101-112.
- 7) 櫻井英博, 増川 一 (2006) シアノバクテリアによる光生物的水素生産—水素を一次エネルギーとして大規模生産を目指す—。 *燃料電池* **6**: 46-52.
- 8) 櫻井英博, 増川 一 (2003) ラン色細菌の光生物的水素生産。化石燃料代替エネルギーの開発を目指して。 *蛋白質核酸酵素* **48**: 1824-1831.
- 9) Masukawa H, Mochimaru M and Sakurai H (2002) Disruption of the uptake hydrogenase gene, but not of the bidirectional hydrogenase gene, leads to enhanced photobiological hydrogen production by the nitrogen-fixing cyanobacterium *Anabaena* sp. PCC 7120. *Applied Microbio. Biotechnol.* **58**: 618-624.
- 10) 櫻井英博, 持丸真里, 増川 一 (2000) 光生物的水素生産研究開発の再評価の提案 —再生可能なエネルギー源の創設を目指して—。 *水素エネルギーシステム* **25**: 49-55.

■ 総 説 (豊泉龍児研究室) ■

脊椎動物胚の左右非対称性成立機構について — 内臓と脳神経系の左右性決定の研究小史 —

豊泉龍児^{1,2} 茂木和枝^{2,3}

Left-right Specification of the Visceral Organs and CNS in Vertebrate Embryos
— Review of the History of Early Investigations —

Ryuji Toyoizumi^{1,2} and Kazue Mogi^{2,3}

¹ Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² High-tech Research Center, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

³ To whom correspondence should be addressed. E-mail: toyoik02@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: In vertebrates, the heart, visceral organs and part of the central nervous system undergo left-right asymmetrical morphogenesis. In the late 1990s, many important genes that are expressed left-right asymmetrically during embryonic stages have been identified. Among them, *nodal*, *lefty* and *pitx2* play a pivotal role in the specification of left-right orientation, and are commonly expressed in the left lateral plate mesoderm at the somite stage in vertebrate model organisms. The central nervous system of lower vertebrates (teleosts and amphibians) develops a left-right asymmetrical neural circuit related to the afferent and efferent projections to the habenulae, the paired nuclei of the dorsal diencephalon. In teleosts, left-handed parapineal projections to the left habenula nucleus and left-right asymmetrical gene expressions in the habenulae are the most attractive lateralized phenomena for developmental biologists. Here, *nodal* and (possibly) *pitx2* are again the key genes for left-right specification of the habenulae and pineal complex. In this review, we overview the history of the molecular study of left-right specification in vertebrate embryos.

Keywords: left-right asymmetry, *nodal*, *lefty*, TGF- β , *pitx2*, habenula, pineal, parapineal, optic chiasm, *Clupeiformes*, *Spratelloides gracilis*, *Etrumeus teres*, laterality

はじめに

内臓の左右非対称性には一定の法則性がある。例えば殆どのヒトで、心臓の心尖部はからだの左側に位置する。前原勝矢らは、4000人の日本人を調査したところ、そのうち8人で内臓の左右性が反転していたことを報告している¹⁾。言い換えれば、殆どのヒトで内臓の左右性は決定されているのである。

1990年代の半ばになり、それまで知られていなかった『左右非対称に発現する遺伝子』が次々と同定され、それらの殆どが、脊椎動物の内臓の左右性決定に積極的に関与することが明らかにされてきた。また2000年前後から、間脳背側の松果複合体の形成領域、手綱核の形成領域に左右非対称に発現する遺伝子群もいくつか同定され始め、手綱核を中心とした左右非対称な神経回路網構築の研究も盛んになっている。*nodal-pitx2*経路を核とした、左側決定の経

路が、内臓や脳神経回路の左右性決定を主導しているというストーリーが浮かびあがりつつあるが、本総説では、これらの研究の歴史を振り返ってみたい。

1. 内臓逆位を高頻度で示す二つのマウス変異体; *iv* と *inv*

脊椎動物の内臓の左右性が遺伝的な支配を受けることは、マウスの *iv* 突然変異体の発見によるとされている。1959年、HummelとChapmanは、ホモ接合体において50%の頻度で内臓逆位を示す常染色体劣性遺伝形式の突然変異を持つマウスを発見し、*iv* (*inversus viscerum*) 系統と名づけた²⁾。この発見により、内臓の左右性は、特定の遺伝子により支配される現象であることが明らかになったのである。その後、40年近くを経て、*iv* 突然変異の原因となる

遺伝子は、*left/right-dynein (lrd)* と呼ばれる微小管関連モータータンパク質であり、繊毛を構成するタンパク質のひとつであることが、近年明らかにされた³⁾。iv マウスの発見に際しては、母乳を飲んで白くなった新生仔の胃の位置が逆位を示していることが発見の端緒となったという。生物学研究において、観察眼が重要であることの証左のひとつであろう。

更に、1993年、横山尚彦らによって、「100%内臓逆位」の *inv* マウス変異体が報告された⁴⁾。横山らは、*tyrosinase mini-gene* の挿入突然変異マウスを人工的に作出する過程で、ホモ接合体のほぼ100%の頻度で内臓逆位を示す常染色体劣性遺伝形式のマウス突然変異系統を得て、これを *inv* (*inversion of embryonic turning*) 系統と名づけた⁴⁾。*inv* 変異マウスの原因となる遺伝子は、MochizukiらとMorganらによって独立に同定された。*inv* 変異体の原因遺伝子は、*ankyrin* モチーフと *calmodulin* 結合部位を持つ細胞膜裏打ちタンパク質をコードしている^{5,6)}。*Inv* タンパク質は初期胚内で一様に分布し、*inv* マウスが何故、100%内臓逆位を示すのかについては、現在でもそのメカニズムの核心部分は分かっていないと思われる。しかしながら、*iv*, *inv* の2系統のマウス変異体の存在から、脊椎動物内臓の左右非対称性が特定の遺伝子群によって規定されることが確実となった。そして、その原因となる遺伝子の同定と下流で働く遺伝子群の発現パターンの調査を通じて、内臓の左右非対称性の問題に分子生物学的解析の糸口がもたらされた。

2. 左右非対称に発現する遺伝子 *nodal*

nodal は、マウス胚のオルガナイザー領域である *node* に発現する遺伝子として同定された。その後、マウス *node* における *nodal* の発現を詳細に観察したところ、右側よりも左側で強く発現すること、ならびに *nodal* は一過的に左の側板中胚葉に発現することが判明した。

左側板中胚葉に *nodal* が発現するという発現パターンについては、硬骨魚類（ゼブラフィッシュ、メダカ）、両生類（アフリカツメガエル）、鳥類（ニワトリ）、哺乳類（マウス、ラット、ウサギ）で保存されていることが次第に明らかにされていった。また、尾索動物のホヤにおいても、体の左側のみに *nodal* が発現することが判明した⁷⁾。但し、この場合の発現は、左の表皮に発現する。頭索動物のナメクジウオについても、後期神経胚の体の左側の中胚葉と内胚葉に発現することが判った⁸⁾。

興味深いことに、*nodal* 相同遺伝子の発現パターンの探索の結果、棘皮動物のウニや半索動物のギボ

シムシにおいては、*nodal* 遺伝子は、からだの右側に発現することが明らかになった⁹⁾。また、今年、前口動物の *nodal* の発現パターンが軟体動物について報告され、前口動物である軟体動物においても、*nodal* は殻体の巻き方に応じて左右非対称な発現を示す（右巻きの種 (*Lottia gigantea*) では胚の右側に、左巻きの種 (*Biomphalaria glabrata*) では胚の左側に発現する) ことが判明した¹⁰⁾。

nodal の左右性決定における重要性は、様々な動物で様々な研究技法により証明されている。マウスの場合、*nodal* 遺伝子は1つしかなく、中胚葉誘導に必須の役割を示すために、これのノックアウトは中胚葉形成不全による胚性致死となる¹¹⁾。しかしながら、*nodal* の *hypomorph* では、体節期までは生存し、生存胚の内臓左右軸は高頻度で逆転する^{12,13)}。また、側板中胚葉における *nodal* の *conditional* なノックアウトマウスでも、内臓左右軸が高頻度で逆転する¹⁴⁾。

硬骨魚類のゼブラフィッシュは、コイ科に属するモデル魚類として世界中で広く利用されている。年中多産であり、孵化前までの初期発生は急速に進み、胚の透明度が高い。ゼブラフィッシュの *nodal* は、*squint*, *cyclops*, *southpaw* と3種類ある。このうち、*cyclops* と *southpaw* が左側板中胚葉に一過性の発現を示し、*cyclops* は間脳背側領域の手綱核形成予定領域の左側において、一過性の発現を示すが *southpaw* は、脳領域に発現することはない¹⁵⁾。

cyclops の *weak allele* においては、高頻度に内臓逆位が生じるため、*cyclops* はゼブラフィッシュにおける左右決定に関与することが明らかとなった¹⁶⁾。また、*southpaw* のアンチセンス核酸を卵割期のゼブラフィッシュ胚に投与し翻訳阻害を行ったところ、内臓逆位が生じたため、*southpaw* も左右性決定に関与すると考えられている。*southpaw* を同定した Rebagliatiらは、*southpaw* の翻訳阻害により、間脳領域の *cyclops* の発現も高頻度で右側にシフトしたり、両側に発現するようになることから、左側板中胚葉から間脳背側側に向けて、未知のシグナル伝達経路があるとしているが、現在でもその分子的な実体は不明である¹⁵⁾。

両生類アフリカツメガエルの場合、*nodal* 相同遺伝子は6つある¹⁷⁾。そのうち、*Xnr-1* (*Xenopus nodal related-1*) のみが左右非対称な発現パターンを示す¹⁸⁾。*Xnr-1* は後期胞胚期に植物極側の一部の細胞で発現し、原腸胚期には原口背唇部で発現する。初期神経胚期から中期神経胚期にかけての発現は、ISHのレベルでもRT-PCRによっても確認出来ず、発現は一時期消失すると考えられている。中期

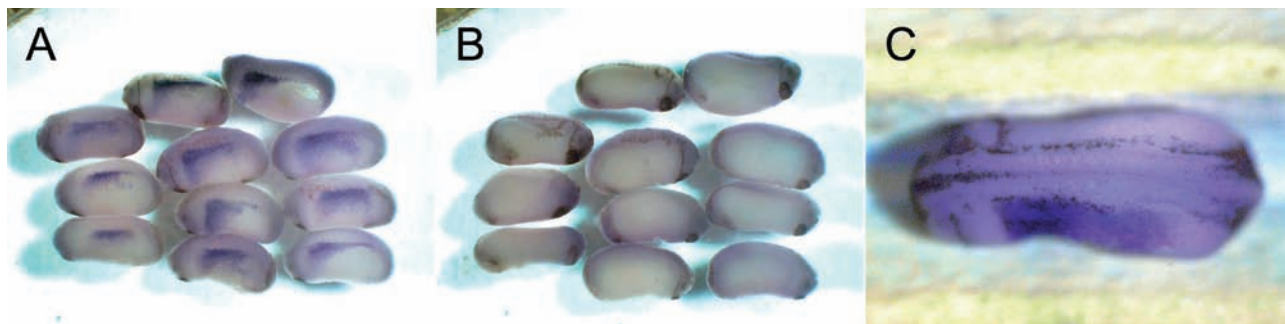


図 1. アフリカツメガエル初期尾芽胚（体節期胚）における *Xnr-1* (*Xenopus nodal related-1*) の発現パターン. 左側面では側板に発現しているが (A), 右側面には発現していない (B). 背側からみると, 左側板のみに発現していることがわかる (C).

神経胚期の終盤ないし後期神経胚期に、*Xnr-1* は、胚の後方、原腸蓋の天井の 2 箇所左右対称な発現を開始する。この発現の開始には、Cerberus-DAN family に属する分子の *Coco* が関与することが知られている¹⁹⁾。後期神経胚期には、*Xnr-1* の発現が左側板中胚葉の後方から始まり、これが前方に発現領域を拡大し、一過的に左側板中胚葉全域で維持される (図 1 参照)。次いで左側板の発現は後方から次第に消失していき、遂には左側の予定心臓中胚葉の一部に限局する²⁰⁾。*Xnr-1* のクローンは、世界中に広く行き渡っているために、*Xenopus* の *nodal* 相同遺伝子の過剰発現実験によく用いられている。*Xnr-1* の過剰発現は中胚葉の過形成などの効果を示したために、*Xnr-1* は中胚葉誘導に必須の分子であると誤解されてきた節がある。しかしながら、我々は *Xnr-1* の配列に相補的なアンチセンス核酸 3 種類をツメガエル 4 細胞期の左側割球に微量注射するなどして、*Xnr-1* の本質的な役割は、左側板中胚葉に発現することでツメガエル胚の左側を決めることにあり、*Xnr-1* の翻訳阻害を行っても中胚葉誘導そのものは影響を受けず、注射胚の外部形態や内部形態は左右性以外に影響を受けないことを示した²¹⁾。この結果は、Ali Hemmati-Brivanlou のグループによって追試され、支持されている¹⁹⁾。

3. *nodal* の発現制御を行う左右非対称遺伝子 *lefty*

Lefty は、*Nodal* と同じ細胞間シグナルを媒介するペプチド性因子の大きなファミリーである TGF- β superfamily に属する分子である。1996 年に大阪大学の濱田博司らのグループによって同定された²²⁾。発見当初、*Lefty* は左側決定因子と考えられていたが、その後、左側板における拡散性因子 *Nodal* の阻害因子として、*Nodal* 活性を調節する因子であることが次第に明らかにされた²³⁻²⁵⁾。disulphide 結合で結ばれた homodimer として働く *Nodal* とは異なり、

Lefty は単量体として働くと考えられている。また、単量体であるため、*Nodal* よりも胚内を早く拡散する。

マウスの場合、*lefty* には *lefty-1*, *lefty-2* の二つがあり、*lefty-1* は主に神経底板、脊索といった中軸組織の左側で、*lefty-2* は主に左側板中胚葉で発現する。*lefty-1*, *lefty-2* のノックアウトマウスも大阪大学の濱田グループの目野らによって作出された^{23,25)}。その結果、当時の予想からは意外なことに、*lefty* のノックアウトマウスは、『左側相同』の表現型を示すことが判った。これは、*Lefty* が左側決定因子として機能するとした場合には考えにくい結果である。そして *Lefty* の機能は *Nodal* の feedback inhibitor であるとされた²⁶⁾。

nodal, *lefty* の転写調節領域の詳細な解析から、FAST(FoxH1) 結合配列が重要であることが明らかにされた^{27,28)}。中胚葉誘導の分子カスケードにおいて Activin/*Nodal* シグナルの細胞内伝達に必要な転写因子であることが知られていた FAST は、左右性決定の分子機構においても重要であることが判った。

Nodal をはじめとする TGF- β superfamily のシグナル伝達経路の細胞質シグナルメディエーターである Smad のノックアウトマウスの解析の結果、*Smad2* や *Smad5* の遺伝子破壊により高頻度で内臓逆位が生じることが判明した^{29,30)}。このことから、TGF- β superfamily のリガンドが内臓の左右性決定に関与していることが裏付けられた。

TGF- β superfamily のリガンドは、細胞外で、Cerberus-DAN family のペプチド性分子によって活性調節を受ける。ニワトリ胚では *cerberus* の発現は左右非対称性を示すことが明らかにされ、右側板への異所性の発現実験により、心臓逆位やニワトリ胚の『振れ』(ニワトリ胚は卵黄表層で発生が進むために、体節期胚は頭部の振れを示す) についての逆位が生じることが判った³¹⁾。multiantagonist として作用する Caronte (Cerberus/DAN family の一員) の機

能解析の結果、Caronte が左側板において BMP や Nodal と複雑な相互作用をし、Nodal の左側板における発現を誘導する結果をもたらすことが Belmonte のグループによって報告された³²⁾。その分子モデル、特に側板における BMP の作用に関しては、Rosa らの反論がなされたものの、Caronte が左右性決定に関与することは間違いのないであろう。ツメガエルの Cerberus/DAN family に属する Coco についても、その発現は左右対称であるが、左右性決定に関与することが明らかにされた¹⁹⁾。硬骨魚類においては、Charon と呼ばれる Cerberus-DAN family の分子が、ゼブラフィッシュ、メダカ、ヒラメでクローニングされている。ゼブラフィッシュにおいては Charon の詳細な機能解析もなされており、左右対称な発現を示すにもかかわらず、Southpaw の活性調節を通じて左右性決定に関与することが明らかにされている³³⁾。興味深いことに、ゼブラフィッシュの charon はクッパー小胞（魚類体節期胚の尾部に出現する、左右性決定の胚性器官）の両側で左右対称に発現するものの、メダカ charon はクッパー小胞の右側で強く発現し、これがメダカ southpaw の同領域における左側での強い活性に結びついていると考えられている³⁴⁾。ヒラメの Charon の発現は左右対称である。

4. 左右性決定を主導する転写因子 *pitx2*

様々な脊椎動物で、体節期の左側板中胚葉において、*nodal* は *pitx2* の左側特異的な発現を誘導する。*pitx2* は bicoid 型のホメオボックス遺伝子であり、ヒトにおいては Axenfeld-Rieger 症候群の原因遺伝子である³⁵⁾。*pitx2* は、内臓器官が実際に左右非対称に形態形成を始める発生段階まで持続的に各器官の左側で発現する²⁶⁾。ゼブラフィッシュ幼生の間脳においても、背側の松果体・手綱核の予定領域の左側に発現することが知られている³⁶⁻³⁸⁾。他に、脳下垂体、ラートケ氏嚢、歯芽、眼の周囲の間充織に発現することが知られている。*pitx2* は左右非対称な形態形成に到るまで発現し続けるために『左右性決定の最終遺伝子』と捉えられており、マウス、ニワトリ、ツメガエル、ゼブラフィッシュにおいては *nodal* によって発現誘導されることが証明されている²⁶⁾。*pitx2* のノックアウトマウスは、肺の左側相同等の表現型を示す。これらの知見から、Pitx2 は、他の転写因子と協働し、左右非対称な器官形態を形成する主要な転写因子であると考えられている。

5. 魚類の視神経交叉の左右非対称性

魚類の間脳手綱核に関連した神経回路網は左右非対称性を示す。では、他の神経領域で左右性を示す領

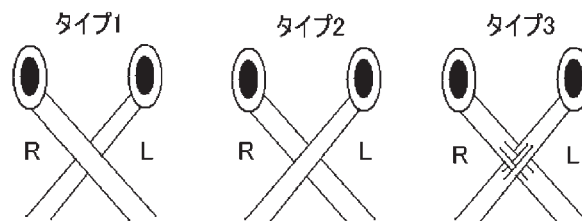


図 2. 全交叉である硬骨魚類の視神経交叉のパターン。原始的な硬骨魚を除き、殆どの魚類は、上記のタイプ 1～3 に分類されるパターンを示した。

域はないのであろうか？ 答えは No である。魚類の視神経は全交叉である。従って、右眼、左眼のいずれの視神経が交叉において腹側を走行するかで、左右非対称性が生じうる。我々は、海産魚、淡水魚の区別なく、入手可能な魚 25 種について、各種 30 個体前後を徹底的に解剖した。その結果、魚類の視神経交叉は、図 2 に示すタイプ 1、タイプ 2、タイプ 3 に大別することが出来ることを見だした。更に、ニシン目で興味深い現象を発見した。ニシン目のキビナゴは、解剖個体の殆どがタイプ 1 であり、キビナゴにごく近縁なウルメイワシは、解剖個体の全てがタイプ 2 であった³⁹⁾。ニシン目の他の魚種は、ひとつの種の中にタイプ 1 とタイプ 2 が並存する種であるか、タイプ 3 を示した³⁹⁾。何故、ニシン目の特定の種だけがこのような左右性の著しい視交叉パターンを示すのか、興味深い。視神経交叉の左右非対称性を決定するメカニズムを探索するためには、形成期の視神経交叉領域に発現する遺伝子の解析が必要であろう。脊椎動物やプラナリアにおいて、視神経交叉領域に発現する遺伝子がいくつか同定されており、これらの相同遺伝子のニシン目魚種における探索が今後の展開の端緒になるであろう。

6. ヒト脳の左右非対称性

ヒトの脳は、巨視的には左右対称であるが、左脳と右脳の、シルビウス溝の脳底に対する角度、シルビウス溝の深さ、また側頭回の大きさが左右非対称であることが知られている⁴⁰⁾。サルの側頭回の大きさも左右非対称である。シナプスレベルの左右非対称性も明らかにされた。記憶や情動を司る海馬の歯状回とよばれる部分の錐体細胞に投射するシナプスは、左側海馬と右側海馬では、左右非対称な投射パターンを示すことが九州大学の伊藤功らのグループによって明らかにされた⁴¹⁾。間脳領域における *nodal* や *pitx2* の発現の左右非対称性と、これらの微視的なシナプスレベルでの非対称性とを結ぶ手掛かりは現在の知見にはない。しかしながら、今年になり、ゼブラフィッシュの嗅球から手綱核に到る神

経回路が左右非対称であることが理研の吉原良浩のグループによる発見された⁴²⁾。下等脊椎動物においては、手綱核が左右非対称な神経回路のセンター的な役割を果たす可能性がある。

スペリー (Roger W. Sperry) やガッツァニガ (Michael S. Gazzaniga) らは脳梁切断手術 (分離脳手術) を受けた癲癇患者を対象に脳機能研究を行い、左脳と右脳がきわめて異なる情報処理を担っているばかりか、異なる「価値観」(好き嫌いなど) を有することを明らかにし、スペリーらは1981年ノーベル医学・生理学賞を受賞している。今日では、我々の高次脳機能は、右脳と左脳とで異なる情報処理の賜物であることは広く知られている。しかしながら、発生物学的な左右性に関する知見と、認知心理学的な左右性に関する知見とを繋ぐ研究は、まだ下等脊椎動物を対象に始まったばかりである。今後は、マウスやラットなどの哺乳類をモデルに、その脳神経系で左右非対称に発現する遺伝子のスクリーニングを出発点に、神経回路網の左右性を分子レベルで明らかにしていくことが、我々の脳機能の左右非対称性の理解に有用なアプローチとなるであろう。そのような試みは既に始まっている⁴³⁾。

おわりに

様々な動物の様々な左右非対称性のメカニズムが明らかにされることで、動物の適応放散、種間相互作用のメカニズムに新しい理解がもたらされ、生物多様性の理解は促進するであろう。我々の発見した、ニシン目のキビナゴとウルメイワシの視神経交叉の相補的な左右非対称性など、種の生存戦略としての左右性は、神経科学と生態学の双方からのアプローチが必要となってくる。サイエンスとしての左右学は、様々な分野の研究者間の協力があってこそ、その全貌が次第に明らかにされていくであろう。

謝辞

本文に記した、キビナゴとウルメイワシの視神経交叉の左右非対称性の研究は、細胞生物学研究室第一の竹内重夫前教授 (現名誉教授) の許で、卒研生の三沢一也君、宇都宮健太郎君、川田祐大君、豊泉研卒研生の山崎敏久君と共に行った共同研究です。また、当時、茂木和枝は総理研客員研究員として同研究に従事しておりました。総理研元所長釜野徳明名誉教授、前所長齊藤光實教授、現所長鈴木季直教授ならびに所員各位には大変お世話になってまいりました。ここに感謝いたします。

文献

- 1) 前原勝矢 (1989) *右利き・左利きの科学*. 講談社, 東京. ISBN 4061327828. pp. 192-193.
- 2) Hummel KP and Chapman DB (1959) Visceral inversion and associated anomalies in the mouse. *J. Hered.* **50**: 9-13.
- 3) Supp DM, Witte DP, Potter SS, and Brueckner M (1997) Mutation of an axonemal dynein affects left-right asymmetry in *inversus viscerum* mice. *Nature* **389**: 963-966.
- 4) Yokoyama T, Copeland NG, Jenkins NA, Montgomery CA, Elder FF and Overbeek PA (1993) Reversal of left-right asymmetry: a *situs inversus* mutation. *Science* **260**: 679-682.
- 5) Mochizuki T, Saijoh Y, Tsuchiya K, Shirayoshi Y, Takai S, Taya C, Yonekawa H, Yamada K, Nihei H, Nakatsuji N, Overbeek PA, Hamada H and Yokoyama T (1998) Cloning of *inv*, a gene that controls left/right asymmetry and kidney development. *Nature* **395**: 177-181.
- 6) Morgan D, Turnpenny L, Goodship J, Dai W, Majumder K, Matthews L, Gardner A, Schuster G, Vien L, Harrison W, Elder FF, Penman-Splitt M, Overbeek P and Strachan T (1998) *Inversin*, a novel gene in the vertebrate left-right axis pathway, is partially deleted in the *inv* mouse. *Nat. Genet.* **20**: 149-156.
- 7) Morokuma J, Ueno M, Kawanishi H, Saiga H and Nishida H (2002) *HrNodal*, the ascidian *nodal*-related gene, is expressed in the left side of the epidermis, and lies upstream of *HrPitx*. *Dev. Genes Evol.* **212**: 439-446.
- 8) Yu JK, Holland LZ, and Holland ND (2002) An amphioxus *nodal* gene (*AmphiNodal*) with early symmetrical expression in the organizer and mesoderm and later asymmetrical expression associated with left-right axis formation. *Evol. Dev.* **4**: 418-425.
- 9) Duboc V, Röttinger E, Lapraz F, Besnardeau L, and Lepage T (2005) Left-right asymmetry in the sea urchin embryo is regulated by nodal signaling on the right side. *Dev. Cell* **9**: 147-158.
- 10) Grande C and Patel NH (2009) Nodal signalling is involved in left-right asymmetry in snails. *Nature* **457**: 1007-1011.
- 11) Zhou X, Sasaki H, Lowe L, Hogan BL and Kuehn MR (1993) Nodal is a novel TGF- β -like gene expressed in the mouse node during gastrulation. *Nature* **361**: 543-547.
- 12) Lowe LA, Yamada S and Kuehn MR (2001) Genetic dissection of nodal function in patterning the mouse embryo. *Development* **128**: 1831-1843.
- 13) Brennan J, Norris DP and Robertson EJ (2002) Nodal activity in the node governs left-right asymmetry. *Genes Dev.* **16**: 2339-2344.
- 14) Kumar A, Lualdi M, Lewandoski M and Kuehn MR (2008) Broad mesodermal and endodermal deletion of Nodal at postgastrulation stages results solely in left/right axial defects. *Dev. Dyn.* **237**: 3591-601.
- 15) Long S, Ahmad N and Rebagliati M (2003) The zebrafish nodal-related gene southpaw is required for visceral and diencephalic left-right asymmetry. *Development* **130**: 2303-2316.
- 16) Rebagliati MR, Toyama R, Fricke C, Haffter P and

- Dawid IB (1998) Zebrafish *nodal*-related genes are implicated in axial patterning and establishing left-right asymmetry. *Dev. Biol.* **199**: 261-272.
- 17) Takahashi S, Yokota C, Takano K, Tanegashima K, Onuma Y, Goto J and Asashima M (2000) Two novel *nodal*-related genes initiate early inductive events in *Xenopus* Nieuwkoop center. *Development* **127**: 5319-5329.
 - 18) Jones CM, Kuehn MR, Hogan BL, Smith JC and Wright CV (1995) Nodal-related signals induce axial mesoderm and dorsalize mesoderm during gastrulation. *Development* **121**: 3651-3662.
 - 19) Vonica A and Brivanlou AH (2007) The left-right axis is regulated by the interplay of Coco, Xnr1 and *derrière* in *Xenopus* embryos. *Dev. Biol.* **303**: 281-294.
 - 20) Lowe LA, Supp DM, Sampath K, Yokoyama T, Wright CVE, Potter SS, Overbeek P and Kuehn MR (1996) Conserved left-right asymmetry of nodal expression and alterations in murine *situs inversus*. *Nature* **381**: 158-161.
 - 21) Toyozumi R, Ogasawara T, Takeuchi S and Mogi K (2005) *Xenopus nodal related-1* is indispensable only for left-right axis determination. *Int. J. Dev. Biol.* **49**: 923-938.
 - 22) Meno C, Saijoh Y, Fujii H, Ikeda M, Yokoyama T, Yokoyama M, Toyoda Y and Hamada H (1996) Left-right asymmetric expression of the TGF β -family member *lefty* in mouse embryos. *Nature* **381**: 151-155.
 - 23) Meno C, Shimono A, Saijoh Y, Yashiro K, Mochida K, Ohishi S, Noji S, Kondoh H and Hamada H (1998) *lefty-1* is required for left-right determination as a regulator of *lefty-2* and *nodal*. *Cell* **94**: 287-297.
 - 24) Meno C, Gritsman K, Ohishi S, Ohfuji Y, Heckscher E, Mochida K, Shimono A, Kondoh H, Talbot WS, Robertson EJ, Schier AF and Hamada H (1999) Mouse *Lefty2* and zebrafish *antivin* are feedback inhibitors of nodal signaling during vertebrate gastrulation. *Mol. Cell* **4**: 287-298.
 - 25) Meno C, Takeuchi J, Sakuma R, Koshiba-Takeuchi K, Ohishi S, Saijoh Y, Miyazaki J, ten Dijke P, Ogura T and Hamada H (2001) Diffusion of nodal signaling activity in the absence of the feedback inhibitor *Lefty2*. *Develop. Cell* **1**: 127-138.
 - 26) Hamada H, Meno C, Watanabe D and Saijoh Y (2002) Establishment of vertebrate left-right asymmetry. *Nat. Rev. Genet.* **3**: 103-113.
 - 27) Norris DP, Brennan J, Bikoff EK and Robertson EJ (2002) The *Foxh1*-dependent autoregulatory enhancer controls the level of Nodal signals in the mouse embryo. *Development* **129**: 3455-3468.
 - 28) Saijoh Y, Adachi H, Sakuma R, Yeo CY, Yashiro K, Watanabe M, Hashiguchi H, Mochida K, Ohishi S, Kawabata M, Miyazono K, Whitman M and Hamada H (2000) Left-right asymmetric expression of *lefty2* and *nodal* is induced by a signaling pathway that includes the transcription factor FAST2. *Mol. Cell* **5**: 35-47.
 - 29) Nomura M and Li E (1998) *Smad2* role in mesoderm formation, left-right patterning and craniofacial development. *Nature* **393**: 786-790.
 - 30) Chang H, Zwijsen A, Vogel H, Huylebroeck D and Matzuk MM (2000) *Smad5* is essential for left-right asymmetry in mice. *Dev. Biol.* **219**: 71-78.
 - 31) Zhu L, Marvin MJ, Gardiner A, Lassar AB, Mercola M, Stern CD and Levin M (1999) *Cerberus* regulates left-right asymmetry of the embryonic head and heart. *Curr. Biol.* **9**: 931-938.
 - 32) Rodríguez Esteban C, Capdevila J, Economides AN, Pascual J, Ortiz A and Belmonte JCI (1999) The novel Cer-like protein *Caronte* mediates the establishment of embryonic left-right asymmetry. *Nature* **401**: 243-251.
 - 33) Hashimoto H, Rebagliati M, Ahmad N, Muraoka O, Kurokawa T, Hibi M and Suzuki T (2004) The *Cerberus*/*Dan*-family protein *charon* is a negative regulator of Nodal signaling during left-right patterning in zebrafish. *Development* **131**: 1741-1753.
 - 34) Hojo M, Takashima S, Kobayashi D, Sumeragi A, Shimada A, Tsukahara T, Yokoi H, Narita T, Jindo T, Kage T, Kitagawa T, Kimura T, Sekimizu K, Miyake A, Setiamarga D, Murakami R, Tsuda S, Ooki S, Kakihara K, Naruse K and Takeda H (2007) Right-elevated expression of *charon* is regulated by fluid flow in medaka Kupffer's vesicle. *Dev. Growth Differ.* **49**: 395-405.
 - 35) Footz T, Idrees F, Acharya M, Kozlowski K and Walter MA (2009) Analysis of mutations of the *PITX2* transcription factor found in patients with Axenfeld-Rieger syndrome. *Invest. Ophthalmol. Vis. Sci.* **50**: 2599-2606.
 - 36) Essner JJ, Branford WW, Zhang J and Yost HJ (2000) Mesendoderm and left-right brain, heart and gut development are differentially regulated by *pitx2* isoforms. *Development* **127**: 1081-1093.
 - 37) Concha ML, Burdine RD, Russell C, Schier AF and Wilson SW (2000) A nodal signaling pathway regulates the laterality of neuroanatomical asymmetries in the zebrafish forebrain. *Neuron* **28**: 399-409.
 - 38) Liang JO, Etheridge A, Hantsoo L, Rubinstein AL, Nowak SJ, Belmonte JCI and Halpern ME (2000) Asymmetric nodal signaling in the zebrafish diencephalon positions the pineal organ. *Development* **127**: 5101-5112.
 - 39) Mogi K, Misawa K, Utsunomiya K, Kawada Y, Yamazaki T, Takeuchi S and Toyozumi R (2009) Optic chiasm in the species of order Clupeiformes, family Clupeidae: optic chiasm of *Spratelloides gracilis* shows an opposite laterality to that of *Etrumeus teres*. *Laterality* **14**: 495-514.
 - 40) Toga AW and Thompson PM (2003) Mapping brain asymmetry. *Nat. Rev. Neurosci.* **4**: 37-48.
 - 41) Kawakami R, Shinohara Y, Kato Y, Sugiyama H, Shigemoto R and Ito I (2003) Asymmetrical allocation of NMDA receptor epsilon2 subunits in hippocampal circuitry. *Science* **300**: 990-994.
 - 42) Miyasaka N, Morimoto K, Tsubokawa T, Higashijima S, Okamoto H and Yoshihara Y (2009) From the olfactory bulb to higher brain centers: genetic visualization of secondary olfactory pathways in zebrafish. *J. Neurosci.* **29**: 4756-4767.
 - 43) Sun T, Patoine C, Abu-Khalil A, Visvader J, Sum E, Cherry TJ, Orkin SH, Geschwind DH and Walsh CA (2005) Early asymmetry of gene transcription in embryonic human left and right cerebral cortex. *Science* **308**: 1794-1798.

■ Review (Azumi Laboratory) ■

Cell Cycle and Chromosomes in Plants: So Many Kinds, So Many Destinies

Yoshitaka Azumi^{1,2}, Shun Hayakawa¹ and Koh Kitamura¹

¹ Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: adumiy01@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: A fertilized egg, the first cell of a new generation, receives two sets of chromosomes—one from the maternal gamete and the other from the paternal gamete—and starts somatic cell division. Although dividing cells of plants maintain two sets of chromosomes, differentiating plant cells do not always keep two sets. Microspores and megaspores after meiosis have only one set, and many mature cells have more than two sets of chromosomes as a result of endoreduplication or other developmental programs. In this review, a variety of destinies of plant chromosomes will be discussed.

Keywords: plant chromosome, somatic cell division, mitosis, meiosis, endoreduplication

Introduction

Chromosomes were first observed by Karl Wilhelm von Nägeli in 1842 as nuclear material easily subjected to staining. At that time, the relationship between chromosomes and heredity was not clear. However, with further research on chromosomes, and with the re-discovery of Mendel's Laws, the chromosome theory of inheritance was proposed in 1902. This referred to chromosomes as the carrier of genetic elements (genes). Chromosomes are now known to consist of proteins and DNA. The nucleotide sequences of DNA comprising genes store the genetic information itself. Chromosomes play many roles. They contain the genes, which encode proteins required for various structural components of the cell, and also hold sequences that function in regulating gene expression, chromosome replication, and other cellular events, such as spindle formation and nuclear membrane re-organization. For these reasons, elucidating chromosome structure and function has been a major theme in cell biology research.

Chromosomes have several functional elements, including the centromere, telomere, and replication origin¹⁾. During mitosis, kinetochores are constructed on the centromeres, and microtubules from spindle poles attach to the kinetochores. Telomeres are necessary to ensure complete replication at ends of the chromosomes and protect the ends from deg-

radation and improper end joining. Replication origins are scattered along the chromosomes and intra- and inter-chromosome coordination of their activity to start replication is very important to maintain chromosome structure and genome integrity.

Every species of organism is generally described as having a fixed number of chromosomes. Every fertilized egg of a species always has the same number of chromosomes, and the chromosome number present in the fertilized egg is maintained throughout the generation until meiosis. However, with the exception of dividing meristematic cells, many cells constituting a plant undergo increases or decreases in chromosome number. This may be due to variations in the cell cycle or different kinds of cell divisions, such as endocycle and polynucleation. One of the remarkable examples of such diverse destinies for chromosomes is that of the trichome cells, located at the epidermis, which can contain 16 times more chromosomes than a normal diploid cell. Such diverse chromosomal outcomes and the cell cycle control leading to this diversity will be covered in this review.

Here, we use the term 'mitosis' to refer to a nuclear division, and 'somatic cell division' to indicate a normal cell cycle in which two $2n$ daughter cells are produced from a $2n$ progenitor cell.

1. Vegetative growth phase

After germination, plants grow at two poles, developing above-ground parts (shoots) and below-ground parts (roots). Both shoots and roots are composed of three kinds of tissues: the epidermal tissue, ground tissue, and vascular tissue. All cells of these tissues originate from the shoot apical meristem (SAM) or root apical meristem (RAM). The SAM consists of a central zone, peripheral zone and rib meristem. Growth of the SAM during the vegetative phase is indeterminate and the SAM produces new cells in the central zone through somatic cell division. The cells in the central zone stay in an undifferentiated state. Those that are produced in the peripheral or rib meristem emerge from the meristem and commence differentiation. Most of these cells become integrated into stem tissue, such as the vascular bundle or ground tissue. The cells that become sieve tube elements or vessel elements stop proliferating completely, whereas cells that become the leaf primordia or cambium reacquire the ability to proliferate. Cell lineages arising from the central zone always retain two sets of chromosomes, regularly performing somatic cell division, which is the normal type of cell division familiar in many text books. In contrast, in mature leaves there exist a variety of specially differentiated cells, such as stomatal guard cells and trichomes, which have varying levels of ploidy.

Somatic cell division

The dividing cells of the meristem are fundamental to growth and indispensable for giving rise to the next generation. Without acquiring cell-type specific features, these cells are able to continue cell division, like embryonic cells or cells of a cultured cell line. The cell cycle consists of G1, S, G2, and M phases, and is controlled by an endogenous program, and every chromosome replicates only once at S phase in each cycle. In plants, as in yeasts and animals, key regulators of the cell cycle are cyclin-dependent kinases (CDKs), which form complexes with cyclins. Activity of a CDK, the catalytic subunit of the complex, is regulated by the regulatory subunit cyclin²⁾. In Arabidopsis, there are eight classes consisting of 29 CDKs³⁾. G1-phase CDKs and S-phase CDKs prepare the cell for and promote chromosome replication, and M-phase CDKs accelerate

mitosis. In Arabidopsis, six classes of more than 50 cyclins are known³⁾. The plant hormones, auxin and cytokinin, are involved in cell division by activating expression of cyclin D. The cyclin D/CDKA complex releases the E2F transcription factor from its association with RBR (Retinoblastoma-related protein), and promotes expression of genes necessary for DNA replication, such as *ORC* genes, *CDC6*, *CDT1*, *MCM3*, *PCNA*.

Research into DNA replication initiation machinery in yeasts and animals is at a more advanced stage than in plants, and has revealed many of the genes involved in the process. Recently, the corresponding genes have also been isolated from plants. DNA replication requires genes such as *ORC*, *CDC6*, *CDT1*, *MCM3*, and *PCNA*, and plants have been confirmed to contain homologues of these genes. Replication origins are bound by the origin recognition complex (ORC) composed of ORC1-6 proteins throughout the cell cycle. In the G1 phase, MCM helicase joins to the complex guided by CDC6 and CDT1 to form the pre-replicative complex (pre-RC). During S phase, depending on CDK activity and DDK (Dbf4-dependent kinase) activity, CDC45 complexes with the pre-RC and activates MCM to open the double-stranded DNA. PCNA proteins recruit DNA polymerase to the complex to start DNA replication. Some replication origins start replication at early S phase and others at late S phase. At the completion of the process, two identical chromosomes are produced from one chromosome as sister chromatids connected by the cohesin protein.

At prophase of mitosis, the sister chromatids begin to condense and appear as thin thread-like structures. They are highly condensed by metaphase, and converge at the metaphase plate during metaphase. At the beginning of anaphase, the cohesion is broken down and sister chromatids separate and move towards opposite poles of the cell. During the final phase of mitosis, telophase, each chromosome de-condenses and the nuclear membrane reorganizes around the new nuclei. After mitosis, cytokinesis follows and two daughter cells are created. The two cells are identical in their genetic content, but their respective environments have changed. Consequently, they may undergo different developmental programs from this point.

Endocycle

During cell differentiation in the vegetative growth phase, some cells diverge from normal somatic cell division and undergo a unique developmental process, called an endocycle, which produces polyploid cells. The endocycle promotes endoreduplication of chromosomes and results in accumulation of chromosomes. Most differentiated cells in *Arabidopsis* are known to be polyploids⁴. A familiar example of an endocycle is in the trichome developmental program. *Arabidopsis* trichomes are large, branched, single-cell hairs extending from the leaf epidermis and contain 4C or more chromosomes, up to 32C.

The switch from somatic cell division to endocycle requires inhibition of mitosis and, at the same time, activation of or permission for multiple rounds of DNA replication. It has been suggested that the machinery for this switch could involve inhibition of M-phase CDKs and increased activity of S-phase CDKs. Data confirming this suggestion has been emerging from various experimental evidence. It has been shown that to be polyploid, cells require special mechanisms to properly endoreduplicate their chromosomes, in addition to devices for normal somatic cell division. In the dwarf *Atspo11-3* mutant, the endocycle fails to occur during cell elongation⁵. This mutant is defective for topoisomerase VI, which is necessary for chromosome decatenation and so for successive rounds of endoreduplication.

In polyploid cells, chromosomes are known to occur as polytene chromosomes, which bundle at the centromeres. This can be observed by probing with centromere-specific sequence using the fluorescent in situ hybridization technique: both 2C and 16C cells represent 10 signals, but signals from 2C are small and weak, while those from 16C are large and bright⁵.

Somatic reduction

Somatic reduction is a phenomenon in which the chromosome number of daughter cells is reduced from a diploid to a haploid level. Somatic reduction has been observed in root cells of *Vicia sativa* and other plants⁶. This form of chromosome number modification is very rare and its biological function remains unclear. In this special type of cell division, homologous chromosomes might pair and form tetrads with haploid chromatids. This could be the

result of ectopic expression of meiosis-related genes that change the cell cycle program and cause this abnormal cell division to take place.

2. Reproductive growth phase

External environmental signals and internal developmental programs cooperate to change the developmental phase from vegetative to reproductive. After this transition, the SAM becomes an inflorescence meristem and begins to give rise to flower primordia. This transition is called floral induction. Flowers produce unique organs that are not seen during the vegetative phase, such as pistils, stamens, petals and sepals. Developing stamens produce several layers of cell: the epidermal cells, the middle-layer cells, the tapetum cells, and the pollen mother cells (PMCs). The pistil produces ovules, in which embryo-sac mother cells (EMCs) differentiate. The PMCs and the EMCs undergo meiosis and produce microspores and megaspores, in which the chromosome number is halved from 2n to 1n. After double fertilization between one sperm cell and the egg cell, and between the second sperm cell and the central cell, the egg develops into an embryo (2n) and the central cell into the endosperm (3n).

Meiosis

During meiosis in PMCs and EMCs, two rounds of mitosis follow one round of replication, which consequently gives rise to haploid spore cells. Both parental spore mother cells lose one set of chromosomes at this time. The first round of mitosis (meiosis I) is unique to meiosis and the second (meiosis II) is very much similar to somatic cell division. In mitosis as well as meiosis I and II, there are four stages: prophase, metaphase, anaphase, and telophase. Prophase I (prophase of meiosis I) is subdivided into five sub-stages, leptotene, zygotene, pachytene, diplotene, and diakinesis. One of most important features of chromosome behavior in meiosis is synapsis between homologous chromosomes in the pachytene stage. During synapsis, homologous chromosomes pair and become connected to each other by a proteinaceous structure called the synaptonemal complex. Recombination occurs between homologous chromosomes, not between sister chromatids, and as a result, crossovers are formed. These chromosomes stay as bivalents up to metaphase I, but reduction-

ally separate into univalents composed of sister chromatids at anaphase I. In meiosis II, each chromosome separates equally into sister chromosomes. Recombination and crossover formation depend on double-strand breaks (DSBs) formed by Spo11. The broken ends are processed to create single-strand ends by Mre11 and Rad50, and work as probes to seek homologous sequences with the help of Dmc1 and Rad51. Generally this process appears conserved among eukaryotes. However, there are several unique features in plant meiosis. For example, Arabidopsis has two *Spo11* genes, *AtSPO11-1* and *AtSPO11-2*, both of which are necessary to create DSBs⁷⁾. In plants, it has also been revealed that SOLO DANCERS (SDS), a meiosis-specific cyclin, regulates DSB formation, possibly through mediating AtSPO11 activity⁸⁾.

Multi-nucleation

The tapetum cells, which surround PMCs, supply nutrients to the PMCs and substrates for PMC cell wall construction. Tapetum cells and PMCs have very similar developmental backgrounds, and a single mutation can change the destiny of tapetum cells into that of PMCs⁹⁾. In normal development, tapetum cells stop cytokinesis and enter into a multi-nucleation phase. The tapetum cells can accumulate up to eight nuclei during development, and at the stage of pollen maturation, the tapetum cells undergo apoptosis in order to scatter the pollen for pollination.

The endosperm is another example of multi-nucleation: the central cell of the embryo sac, which contains two polar nuclei, fuses with one of the sperm cells from the pollen and becomes triploid. During Arabidopsis seed formation, the central cell of embryo sac completes several rounds of chromosome replication and mitosis, prior to the commencement of endosperm cellularization. In other plants such as maize, endoreduplication occurs after cellularization.

In multi-nucleation processes, S-phase CDKs and M-phase CDKs are known to be expressed. However, the molecular mechanism required to suppress cytokinesis after each round of mitosis are not known at present.

Conclusion

There are many kinds of cell cycle that occur

throughout cell growth and differentiation, and many destinies await chromosomes in the various plant developmental programs. Chromosomes are indispensable because they carry genes that ultimately control cellular activity. However, while in some cells chromosomes are multiplied by endoreduplication or multi-nucleation, in other cells they are reduced in number through meiosis or are destroyed along with the cell itself during senescence or apoptosis. Molecular mechanisms controlling these cell cycles are largely unknown and various lines of research are therefore underway. In order to understand plant development in greater detail, further investigation of cell cycle control must be conducted.

References

- 1) Sumner A (2003) *Chromosomes*. London Blackwell.
- 2) Inze D (2007) Cell cycle control and plant development. In: *Annual Plant Reviews* **32**. Oxford Blackwell. pp.31-36.
- 3) Menges M, de Jager SM, Gruijssem W and Murray JAH (2005) Global analysis of the core cell cycle regulators of Arabidopsis identifies novel genes, reveals multiple and highly specific profiles of expression and provides a coherent model for plant cell cycle control. *Plant J.* **41**: 546-566.
- 4) Galbraith DW, Harkins KR and Knapp S (1991) Systemic endopolyploidy in *Arabidopsis thaliana*. *Plant Physiol.* **96**: 985-989.
- 5) Breuer C, Stacey NJ, West CE, Zhao Y, Chory J, Tsukaya H, Azumi Y, Maxwell A, Roberts K and Sugimoto-Shirasu K (2007) BIN4, a novel component of the plant DNA topoisomerase VI complex, is required for endoreduplication in *Arabidopsis*. *Plant Cell* **19**: 3655-3668.
- 6) Sharma AK and Bhattacharjee D (1953) Somatic reduction in untreated leguminous plants. *Genetica* **26**: 410-414.
- 7) Stacey NJ, Kuromori T, Azumi Y, Roberts G, Breuer C, Wada T, Maxwell A, Roberts K and Sugimoto-Shirasu K (2006) *Arabidopsis* SPO112 functions with SPO11-1 in meiotic recombination. *Plant J.* **48**: 206-216.
- 8) Azumi Y, Liu D, Zhao D, Li W, Wang G, Hu Y and Ma H (2002) Homolog interaction during meiotic prophase I in *Arabidopsis* requires the SOLO DANCERS gene encoding a novel cyclin-like protein. *EMBO J.* **21**: 3081-3095.
- 9) Zhao D, Wang G, Brooke S and Ma H (2002) The *EXCESS MICROSPOROCTES1* gene encodes a putative leucine-rich repeat receptor protein kinase that controls somatic and reproductive cell fates in the *Arabidopsis* anther. *Genes Development* **16**: 2021-31.

■ 総 説 (日野晶也研究室) ■

細胞生物学研究室第3で開発された理科実験教材

日野晶也^{1,2}

Development of Teaching Materials for a High School Biology Course

Akiya Hino^{1,2}

¹ Department of Biological Sciences, Graduate School of Science and Institute of Integral Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: aky-hino-bio@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: There are many reasons why the Department of Science is more suitable than the Department of Education for training the science teachers. It is not easy to recognize how coils DNA or how enzyme reactions proceed, but it is important to try to understand them and in these situations, teaching with experiments is very efficient. In this paper, some teaching materials for a high school biology course are reviewed.

Keywords: DNA, enzyme reaction, biology, teaching materials

はじめに

1989年に神奈川大学理学部が開設された当初から細胞生物学研究室第3では、主に海産無脊椎動物の配偶子を用いて発生生物学領域の研究を展開してきた。この20年間に、角田恒雄¹⁾、河井忍²⁾の両君が博士号を取得した。また、滝沢文秀³⁾、水野勝⁴⁾、風間真⁵⁾、岡野華奈⁶⁾、三重野隆⁷⁾、森博章⁸⁾と渡井恵理華⁹⁾の各氏が修士課程を修了した。これらの研究は大きく分けると、ミトコンドリアや中心体といった細胞小器官のDNAを扱った研究と、受精時および発生初期過程における卵と精子それぞれの生化学的変化や形態形成の解析に大別できる。大学院生がこれらをテーマとしている関係から、卒業研究のテーマとしても多くが上記の範疇に入るものだった。これらの研究の殆どは、主に日本動物学会などで発表してきた。本稿では、今まで発表の機会が殆どなかった理科教育の教材研究に関するものに絞って紹介する。

1. 発端

卒業研究のテーマに教材開発を選んだ理由

本学の理学部が開設された直後から、いわゆる理科離れが話題となり始めていた。関東地方にはあまり例の無い私学の理学部として、社会的な意義からも、理科を担当する教員の養成もその必要性が議論された。当時学部の完成年度までは、教員の人事はもとよりカリキュラムの改訂もできなかったが、教員養成課程に関しては追加が認められ、改めて審査が行われ、中学と高校の「理科」の教員免許取得のため

の授業や実習が開講されることになった。理学部設立の3年目、6号館の建設が始まったころ、教職課程用の生物実習担当者の一人として加わったことが、著者が教職課程を意識する発端となった。

大学に入学を送る高校教育の現場では、教員を目指し教育学部を受験する場合は文系クラスに属することが一般的である。理科の教員を目指す場合でも同様で、この状況は当時も現在もさほど変化していない。このことは、高校時代に「物理」、「化学」、「生物」のうち1科目しか学んでいない教員が現場に立つ可能性が高いことを意味している。やや特異な例として「地学」は、公立の進学校や女子高の文系クラスではむしろ大学入試センター試験での受験を勧めている場合が散見されている。「総合学習」の中で理系分野が取り上げられることもあるが、科学の基礎を学ぶために授業が展開されていることまず無い。

高校での状況と理科教育の重要性を考えると、「理科」を教える教員を理学部で育成する必要があることは明らかである。さらに、筆者の個人的な経験では、教育実習などでの高校を訪問し理科教育の現状について情報交換する中で、観察や実習についての重要性や、基礎的な理解について熱く語る先生は、理学部や農学部出身の方が多く感じられる。このような個人的な経験と社会的な背景から、著者が担当する研究室の卒業研究のテーマとして、教材研究を取り入れることにした。勿論、配属されてくる学生本人が教員を目指し、学校現場での実習方法その

ものの開発に意欲のある学生に限って取り組むこととした。これまでの卒業論文の中から、数例について紹介する。

2. サケの精巢を用いた簡便な DNA 抽出法

図 1 にここで紹介する本卒業研究¹⁰⁾の要旨を示す。

背景

指導要領が改訂された現在でこそ「生物 I」生命の連続性の章に DNA の抽出実験が紹介されているが、遺伝子の本体が DNA であることを解説するために、19 世紀後半から 20 世の前半に行われたいくつかの実験例が述べられているだけである。古典的な塩基性色素アセトカーミンやオルセインでタマネギの鱗片細胞の核を染めた顕微鏡写真などが掲載されているだけで、説明には上記の形質転換実験の過程や結果がイラストで示されている程度である。

目的

実際に生徒が手を動かして、DNA を巻き取る方法で細胞から抽出する。そのための材料の探索と実験手法を改良した。これと同時に、高校の教育現場で実施できるように、遠心機などの機材を使わず、50 分の授業に収まるように工夫をした。

材料、溶液、器具

一般的に用いられ入手しやすいウシやブタの肝臓を始めとして、いろいろな材料を試みた。発生の観察に用いられるウニの精巢も扱いやすいが、核酸分解酵素の活性が高く、低温で短時間に抽出をしないと、DNA を巻き取れない場合が多かった。

最終的には、サケのシラコが適した材料であることが分かった。食卓に上る安価な食材であり、真夏は入手しにくい、新鮮なものよりも一旦冷凍保存した方が取り扱い安いことも、材料として選んだ要因となっている。

抽出のための溶液としては、10mM クエン酸ナトリウムに溶解した 0.9%NaCl、2M NaCl のみとした。また、通常は SDS などの非イオン性の界面活性剤を用いるが、食器洗い用の中性洗剤やコンタクトレンズの洗浄保存液が代用できることも確かめた。この他薬品として、クロロホルムと冷蔵したエタノールが抽出に必須である。エーテルやアセトンによる洗浄は時間的に余裕がある場合に行う。

使用する器具類も最小限に止めた。実験操作は全て容量 25mL 程度の栓付きの試料ビン内で行う。この容器が 2～5 人を一組とした各班にあることが望ましい。その他、解剖バサミ、乳鉢と乳棒、試験管、

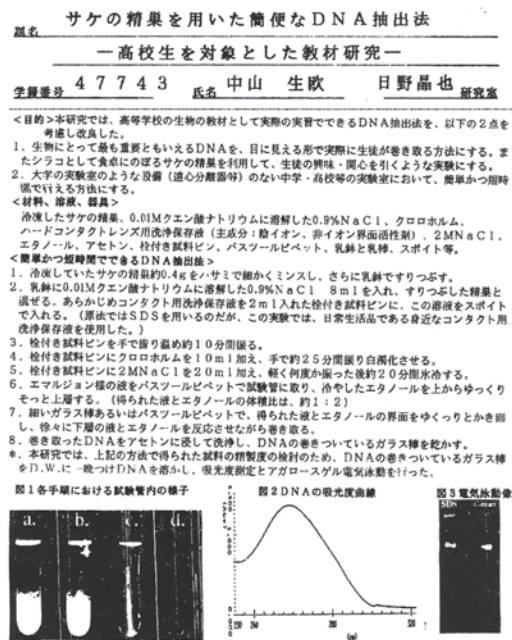


図 1. サケの精巢を用いた簡便な DNA 抽出法。

パスツールピペットと駒込ピペットおよび実験操作中の抽出液を氷冷用容器が、各班に必要となる。

実験操作

1. 冷凍しておいたサケの精巢約 0.4 g をハサミで細かくミンスし、さらに乳鉢ですり潰す。
2. 乳鉢に 10mM クエン酸ナトリウム溶液に溶解した 0.9% NaCl 溶液を加え、糊状になった精巢と良く混合する。予めコンタクトレンズ用洗浄保存液を 2mL 入れた栓付き試料ビンに、スポイトを用いて乳鉢内の溶液を全て移す。
3. 栓付き試料ビンを両手で握り、体温で温めながら約 5 分間振り続ける。
4. 栓付き試料ビンにクロロホルムを 10mL 加え、さらに両手で温めながら 10 分程度分程度振る。
5. 栓付き試料ビンに 2M NaCl を 20 mL 添加する。何度か軽く振ったのち、15 分間氷冷する。
6. 白いエマルジョン様の溶液を 5mL 程度スポイトで試験管に移す。そこへ、2 倍溶の冷やしたエタノールをゆっくりと上層する。
7. 細いガラス棒もしくはパスツールピペットで、抽出溶液とエタノールの境界面をゆっくりとかき回し、繊維状の高分子を巻き取る。
8. ガラス棒ごとエーテルとアセトン溶液に漬けて洗浄したのち、ガラス棒を風乾する。(両方の溶液を用いる必要はなく、この段階は省略可能。)

結果および評価

上記の操作は適宜短縮して 50 分以内で行うことがで

きる。また、両手で温めながら振盪している間や、淡泊質を塩析させるために氷冷している時間を利用して、どのような反応が進行しているか説明する余裕がある。なによりも、最終段階でエタノールとの界面に高分子が析出し、綿あめのようにガラス棒に巻きつかせる段階は生徒に感動を与える。この操作によって、DNAが高分子であることを実感させることができる。図1の下方には、右から試験管内でDNAが巻き取られる様子、この方法で抽出したDNAの吸光度曲線、アガロース電気泳動像が示されている。260nmと280nmの吸光度比1.8程度が得られた。これを鋳型として用いてPCR反応などさらに高度な実験を想定していない場合には、十分な純度である。

この卒業研究で開発された材料と方法は、その後多くの教育現場で利用され、教科書¹¹⁾に採用されるまでになっている。

3. 酵素反応を理解するための簡便な実験装置の検討

背景

改定された「生物Ⅱ」のみならず「化学Ⅱ」には選択範囲ではあるが、単元として「生命の化学」があり、酵素が関与する反応が多く取り上げられている。しかし、高校レベルで実験として扱う酵素反応の殆どが呈色反応あり、定性的には理解できるが、定量的な理解を深めることが可能な実験例は皆無であった。化学反応を測定するには、多くの場合特別な装置を必要とする。Ostwald-Cannon-Fenskeの粘度計を用いれば、高分子が分解される酵素反応によって溶液の粘度が低下する反応を計時的にしかも定量的に捉えることができる。この装置をヒントに簡便な実験装置を作成した。

目的

酵素反応を定量的に解析し、実験結果をグラフ化できる実験と装置の開発を目指した。

実験装置

この卒業論文¹²⁾要旨に示されている実験装置の拡大図を図2に示す。テフロンPFA製の内径6mm、肉厚約2mmのチューブをアルコールランプで加熱し、キャピラリーを作成する要領で一気に引き延ばして細長いチューブを作成した。その際、両端は約5cm程元の太さの部分を残し、反応溶液溜として使用できるように工夫した。図2に示したように、厚手の台紙にグラフ用紙貼り付けた上に、この装置を固定して片方の円筒部に目印の線を書き込み、正確に反復操作ができるように工夫した。

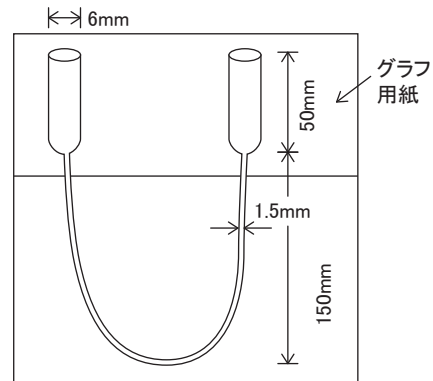


図2. 溶液の粘度を測定するための簡易装置。

材料と方法

教科書に記載されている例として、基質に可溶性デンプンを酵素にアミラーゼを用いた。溶媒として最終濃度3mM NaCl、10mM リン酸カリウム溶液を用意した。

実験例1「酵素反応による溶液の粘度低下と酵素の熱失活」

- ①溶媒のみ1.5mLの流下時間を測定する。
- ②30mg/mLのデンプン溶液1.5mLの流下時間を測定する。
- ③このデンプン溶液に5mg/mLのアミラーゼ溶液5μLを加え、3分おきに6回流下時間を測定する。
- ④同様の実験を90℃、10分間熱処理したアミラーゼ溶液を用いて行う。

実験例2「酵素反応の最適pH」

溶媒のpHを4～12にそれぞれ調整し、各pH溶液にデンプンを30mg/mLなるよう溶解する。溶液にはpH指示薬としてBTB溶液を加える。各デンプン溶液に5mg/mLのアミラーゼ溶液5μLを加え、3分おきに6回流下時間を測定し比較する。

実験例3「酵素濃度と反応量、反応速度」

デンプン溶液を30mg/mLに調整する。5mg/mLのアミラーゼ溶液をそれぞれ2.5μL、5μL、10μL、20～50μLと変化させて加えた場合の反応溶液の流下時間を、3分間隔で5回測定する。それぞれの酵素量における流下時間の変化量を算出し、グラフを作成する。

評価

この装置は、高分子が酵素を受けて低分子化すると、溶液の粘度が低下することを応用したものである。例えば、DNAとDNA分解酵素を用いて同様な実験を行うことができる。この装置を用いることである。これまで反応の定量性を具体的に示すことができな

かった酵素反応を分かり易くすることが可能となった。個々の実験では良い再現性がえられるが、結果として得られる流下時間は、手製の装置であるために装置ごとに異なった値となる。しかし、用いる装置が異なっても、反応開始時の流下時間を100として相対化すれば、互いに比較できる数値を得ることができる。この装置ではミカエリス・メンテンの逆数プロットは作成できないが、酵素反応を定量的な理解には十分に役立つ教材となった。

4. この他の教材研究

最近教育現場へPCが導入され、またフリーの画像解析ソフトの利用が可能となった。そこで、分光高度計の代わりに、反応前後の試験管内の溶液をデジタルカメラで撮影し、Image Jを使用した解析を試みた¹³⁾。反応にはカイコの体液に含まれるフェノール酸化酵素を用いた。この反応では、チロシンが酸化されて黒色のメラニンが生成される。この反応の前後の試験管をデジタルカメラで撮影したのち、Image Jで8ビットに変換し、画像解析ツールのヒストグラムを選択してグレー値を算出する。対照実験のグレー値との差を求め、反応時間で割ると、見かけ上の反応速度を算出することができた。この方法を用いれば、基質濃度と反応速度の二重逆数プロットの解析も可能である。

また、実験の結果を統計的に処理するためにExcelなどの表計算ソフトを利用し、「情報」や「数学」といった他の教科との関連を意識した実験教材の開発も行われた¹⁴⁾。具体的には、ウニの発生初期で細胞分裂が等割の時期の細胞を分離し、その直径を測定し、体積の変化をグラフ化させるものである。ウニ卵は非常に同調良く細胞分裂が進み、受精後2時間以内に起こる3回の分裂は等割である。受精直後にCaとMgを欠如した海水を処理することで、受精膜を取り除くと、これらの割球が分裂後に体積が半分になる。実際には割球の直径を測定することで、体積を算出し、結果をグラフ化させる。この実験の場合、得られたDATAの処理ばかりでなく、指数関数などについても説明でふれることになるので、教科を超えた指導が可能となっている。

おわりに

2008年1月に中央教育審議会から幼稚園から高等学校までの学習指導要領の改善について答申がなされた。ゆとり教育からの揺り戻しともいえるこの答申の中には、「社会の変化への対応の観点から教科等を横断して改善すべき事項」が取り上げられている。この中で、「関連の深い特定の教科等を中心にし

つつ教科等を横断して知識・技能を指導するとともに、これらを素材に子どもたちが考えたり、実践しようとするきっかけを与えることが求められる。」と述べられている。このような答申がまとめられる以前から、大学の理学部の教育現場では入学者の基礎学力低下、とりわけ理科分野の理解不足を感じていた。これは、単なる知識不足よりもむしろ初等・中等教育の現場での実験・観察などの体験の欠如に負うところが大きい。これらを払拭するためにも、ここで示したような、生徒が思わず前に出てくるような魅力的な観察実験や、教科を超えた実験教材の開発を今後とも進めて行きたい。

謝辞

ここに紹介できたのは、この20年間の成果のほんの一部にすぎない。この場をお借りして、卒業生だけでなく、本学科関係各位に謝意を表したい。

文献

- 1) 角田恒夫(1997) マボヤ *Halocynthia roretzi* (Drasche) とイガボヤ *Halocynthia hispica* (Herdman) における種分化について—mtDNAを用いた解析—. 神奈川大学大学院理学研究科博士論文.
- 2) 河合 忍(2002) イトマキヒトデの精子中心体に局在する新奇 DNA の解析—in situ PCR法を用いた細胞生物学的研究—. 神奈川大学大学院理学研究科博士論文.
- 3) 滝沢文秀(1995) *Halocynthia* 属内のホヤ種間における遺伝的距離の解析. 神奈川大学大学院理学研究科修士論文.
- 4) 水野 勝(1997) ウニ骨片基質遺伝子 *SM50* を用いた棘皮動物の分子系統樹作成の試み. 神奈川大学大学院理学研究科修士論文.
- 5) 風間 真(1999) 受精時における精子ミトコンドリアの変化. 神奈川大学大学院理学研究科修士論文.
- 6) 岡野華奈(2000) ノルエビネフリン処理によるウニ胚および培養細胞の形態形成異常. 神奈川大学大学院理学研究科修士論文.
- 7) 三重野隆志(2002) NiCl₂ 処理による発生異常に対する5-methylcytosine の効果. 神奈川大学大学院理学研究科修士論文.
- 8) 森 博章(2006) ウニ初期発生過程におけるアポトーシスの役割. 神奈川大学大学院理学研究科修士論文.
- 9) 渡井恵理華(2008) ウニ卵の受精前後および初期発生過程におけるCaspase活性について. 神奈川大学大学院理学研究科修士論文.
- 10) 中山生欧(1996) サケの精巢を用いた簡便なDNA抽出法. 神奈川大学理学部応用生物科学科卒業論文.
- 11) 川島誠一郎編(2007) DNAの抽出. 高等学校用教科書「生物I」. 数研出版, 東京. p.135.
- 12) 新井英樹(1997) 酵素反応を理解するための簡便な実験装置の検討. 神奈川大学理学部応用生物科学科卒業論文.
- 13) 新野このみ(2007) デジタルカメラと解析ソフトImage Jを用いた酵素反応の定量. 神奈川大学理学部生物科学科卒業論文.
- 14) 森 洋平(2006) ムラサキウニの各発生段階における割球の体積比較. 神奈川大学理学部生物科学科卒業論文.

■ 総 説 (鈴木季直研究室) ■

筋生理学研究のための電子顕微鏡技法

鈴木季直^{1,2}

Electron Microscope Techniques for the Research in Muscle Physiology

Suechika Suzuki^{1,2}

¹ Department of Biological Sciences, Faculty of Science; Department of Biological Sciences, Graduate School of Science; and Research Institute of Integral Science, Kanagawa University Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: suechika-bio@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Since the electron microscope was developed in 1950s, various techniques to prepare biological specimens have been applied for electron microscope observation. In the research field of muscle physiology concerning the mechanism of muscle contraction and its regulation, electron microscope studies have contributed significantly. This paper summarizes the current electron microscope techniques to detect dynamic structural change and intracellular Ca^{2+} movement during the excitation-contraction coupling and/or the contraction-relaxation cycle in muscles.

Keywords: E-C coupling, muscles, intracellular Ca^{2+} movement, PM-SR complex, electron microscopy

はじめに

動物の特性である“動き”は主として各種の筋が収縮することによって達成されており、筋収縮の仕組みを明らかにすることは古くからの生物学の大きな研究課題であった。今日では、筋収縮機構の概略は A.F. Huxley ら^{1,2)}によって提唱された滑り説(またはクロスブリッジ説)で説明され、S. Ebashi ら³⁾の研究によりその調節に Ca^{2+} が重要な役割を果たしている(Ca 説)ことが明らかにされている。しかし、これらによって収縮と調節の仕組みがすべて解明された訳ではなく、詳細について未解決の問題は多い。前者については現在もなお滑り説の基本をなす諸仮定の再検証が精力的に進められており、後者については興奮伝達機構を中心とする興奮収縮連関の諸過程の解析や筋種ごとの収縮・弛緩にともなう Ca^{2+} 動態の研究がなされている。

20 世紀中頃に電子顕微鏡が実用化されるに至り、極めて短期間に細胞内の微細構造が解明された。その時期は、筋研究分野において丁度滑り説や Ca 説が提唱された時期とほぼ重なっており、両説の検証に透過型電子顕微鏡は大きく寄与した。例えば、滑り説の提唱に至る A.F. Huxley ら^{1,2)}の生理実験結果の妥当性も、当時、H.E. Huxley⁴⁾により極めて明瞭な筋節の電顕像が示されたことにより支持されたと

言えるだろう。また、調節機構に関連した興奮収縮連関の諸過程を明らかにしていく過程で、横行小管・筋小胞体(T-SR)複合体の微細構造解析は重要な情報を与えた^{5,6)}。

電子顕微鏡は電子線を線源とするので、基本的に鏡体内は高真空に保たれねばならない。従って、観察対象が水を含んでいることは極めて不都合である。一方、生体を構成する細胞の 70~80%は水であり、観察のために生体試料から水を除くことは、水を媒体とする生体内反応の動的観察を著しく制限することになる。電子顕微鏡が実用化されて以来、生物学の分野では、水処理をめぐる、観察試料づくりに大きな努力が払われてきた。1970 年代から始められた急速凍結法は、生体に瞬間的な物理的固定を施すことにより、連続する変化を一瞬一瞬で切取ることを可能にした。急速凍結法とそれに続く様々な凍結技法(図 1 参照)の開発と発展により、近年では、電子顕微鏡は単なる微細構造観察の装置ではなく、生体機能の動的な研究装置としても活用されるようになった。本稿では、20 世紀後半からの筋生理学研究、特に収縮機構と収縮調節機構研究に種々の透過型電子顕微鏡技法がどのように用いられたかを概説し、今後の筋生理学研究、生物学研究、自然

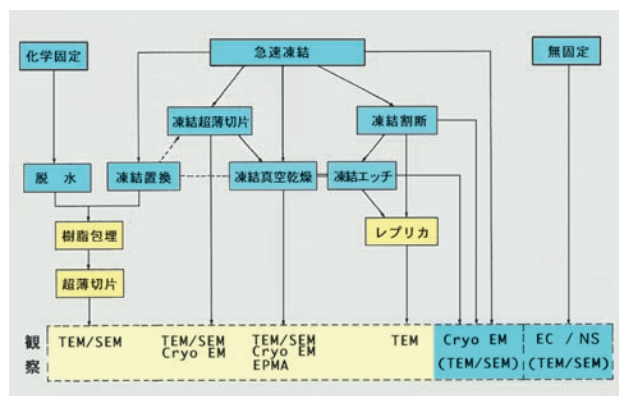


図1. 種々の電子顕微鏡用試料作製法と観察法. TEM: 透過型電子顕微鏡. SEM: 走査型電子顕微鏡. Cryo EM: クライオ電子顕微鏡. EPMA: 電子プローブマイクロアナリシス (分析電子顕微鏡による X-線マイクロアナリシス).

科学研究に寄与できる電子顕微鏡技法の可能性について考察する。

1. 電子顕微鏡技法の概略

図1は、電子顕微鏡観察のための生物試料作製過程と最終的にその試料を観察する電子顕微鏡の種類との関係を示したものである。現在最も一般的な電子顕微鏡観察法は図1左側に示されている化学固定で始まる超薄切片観察法である。この方法では、最終的に生体内の水が占める部分はすべて Epoxy 系樹脂で置換され、熱重合された樹脂包埋試料をウルトラマイクロームで薄切片し、その超薄切片を電子顕微鏡で観察する。この方法により 1960 年代には殆どの細胞内微細構造が明確にされた。切片観察法は、生体(細胞)の一平面を切り出して観察するので細胞内微細構造の立体情報を得るには不向きである。しかし、連続切片観察とそれに基づく三次元再構築や、ステレオ写真観察によりかなりの立体情報は得られる。本来、立体情報を得るには走査型電子顕微鏡が適しているが、分解能の問題等により、筋生理学研究で走査型電子顕微鏡が使われた例は殆どない。切断面下の三次元情報を得るための透過型電子顕微鏡法として最も有効なのは後に述べるフリーズエッチングレプリカ法である。

急速凍結法(図1、中央)は、生体内の水を細胞内構造にダメージを与えることのない超微小氷晶へと一気に変化させ、生理状態を停止(固定)する方法で、今日では生体機能観察に欠かせない技法である。方法の詳細については別に著した小論文を参照されたい^{7,8)}。凍結置換の最終作業は超薄切片法と同じであるが、凍結超薄切片と凍結切断はそれぞれ動的元素分析法とレプリカ観察法に必要な前処理過程となっている。

無固定試料の観察(図1、右側)は特殊に開発された電子顕微鏡を用いることで可能になるが、水により電子は散乱され、分解能も極端に低下することから生物試料への応用は現実的ではない。それとは別に、単離蛋白質、ウイルス、細菌を無固定で見する方法として電子顕微鏡開発初期から用いられているネガティブ染色法があり、これは現在でもなお有効な技法である。

2. 筋線維微細構造観察

超薄切片法のみに限らず種々の技法を用いて様々な生物の細胞内微細構造を観察しても、現在では新たに見出すことができるのは、その殆どが実験的に制御された動的変化の結果であり、新しい構造を発見できる機会は極めて稀である。しかし、新種の生物の組織観察や、既知の生物でも特定の組織・器官の精密な走査観察によっては新しい構造の発見もありうる。

筋の興奮収縮連関の前段階では、細胞膜である形質膜(PM: plasma membrnae)の興奮が細胞内 Ca^{2+} 貯蔵構造の筋小胞体(SR: sarcoplasmic reticulum)に伝達される重要な過程があり、筋には、必ず形質膜と筋小胞体が接合部を形成する形質膜-筋小胞体(PM-SR)複合体が形成されている。骨格筋ではSRは形質膜の陥入構造である横行小管(T管: transverse tubule)と接合部を形成し、SRはその基本単位構造が常に筋節を取り囲むように配置されるのでT管の両側に対となるSRの終末槽が配置される。こうして、PM-SR複合体は1本のT管と2個のSRからなるので三つ組(triad)と呼

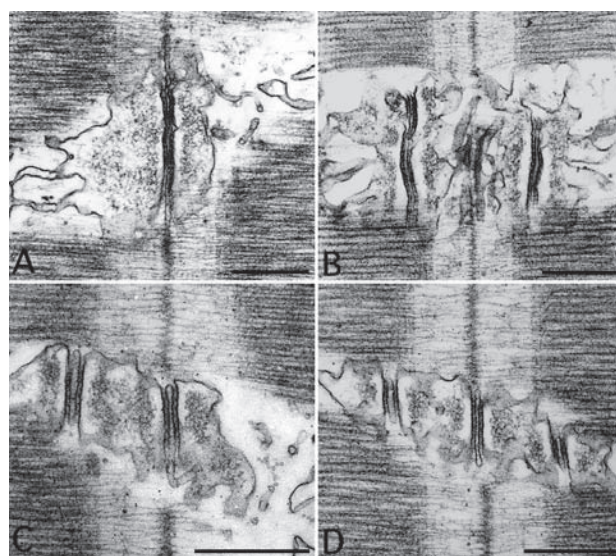


図2. カサゴウキブクロ筋に見られる T-SR 複合体の種類^{10,11)}. A. Z 型 triad. B. AI 型 triad. C. Pentad. D. Heptad. Scale: 0.5 μ m.

ばれる⁶⁾。1990年代には、種々の骨格筋（横紋筋）では、T管が筋節のZ帯レベルにあるもの（Z型 triad: 図2A）とA帯とI帯の境界領域にあるもの（AI型 triad: 図2B）との二種類の triad が認められており、しかも、筋種によって含まれる型は決まっていると考えられていた。当時、凍結切片・元素分析法により収縮-弛緩に伴う骨格筋細胞内 Ca^{2+} 動態を研究し始めていた著者は、筋原線維の横紋が横方向によく揃っている硬骨魚カサゴのウキブクロ筋を研究対象とし、超薄切片法による基本的な構造観察を行っていた。この段階で、ウキブクロ筋の特定領域では、2種の triad のみならず、pentad（図C）や後に論文発表時に heptad（図D）と名付けた T-SR 複合体が一本の筋線維内に同時に含まれており、それらの筋線維内分布は規則的であることが明らかにされた¹⁰⁾。これは、現在では極く一般的な樹脂包埋・超薄切片観察法でも緻密な精査により全く新しい構造や事実を見出すことができるという

実例である。

殆どの平滑筋の筋線維直径は小さく、一般に、T管は見られないが、軟体動物タツナミガイの体壁筋では形質膜の陥入構造（T管様構造）が観察されている¹²⁻¹⁴⁾。この筋のSRは、主に形質膜直下に局在して dyad を形成しているが、T管様構造膜とで形成される PM-SR 複合体は時に triad 様に見えることがある。著者らは連続切片を観察し、三次元再構築を試み、この接合部には骨格筋と同等の foot（RyR: ryanodine receptor）が局在することを確認した¹⁴⁾。

滑り説を基本にしたクロスブリッジ説は筋フィラメントを剛体と仮定することにより成立している。研究の詳細は省略するが、著者は、超薄切片法でこの問題に取り組み、筋フィラメントがかなり軟らかいことを示した¹⁵⁾。一方、骨格筋において筋節は力発生の最小単位構造として重要であることが認識されている。一般に、標準的な筋節長は 2.2 ~ 2.3 μm とされているが、ある種の甲殻類

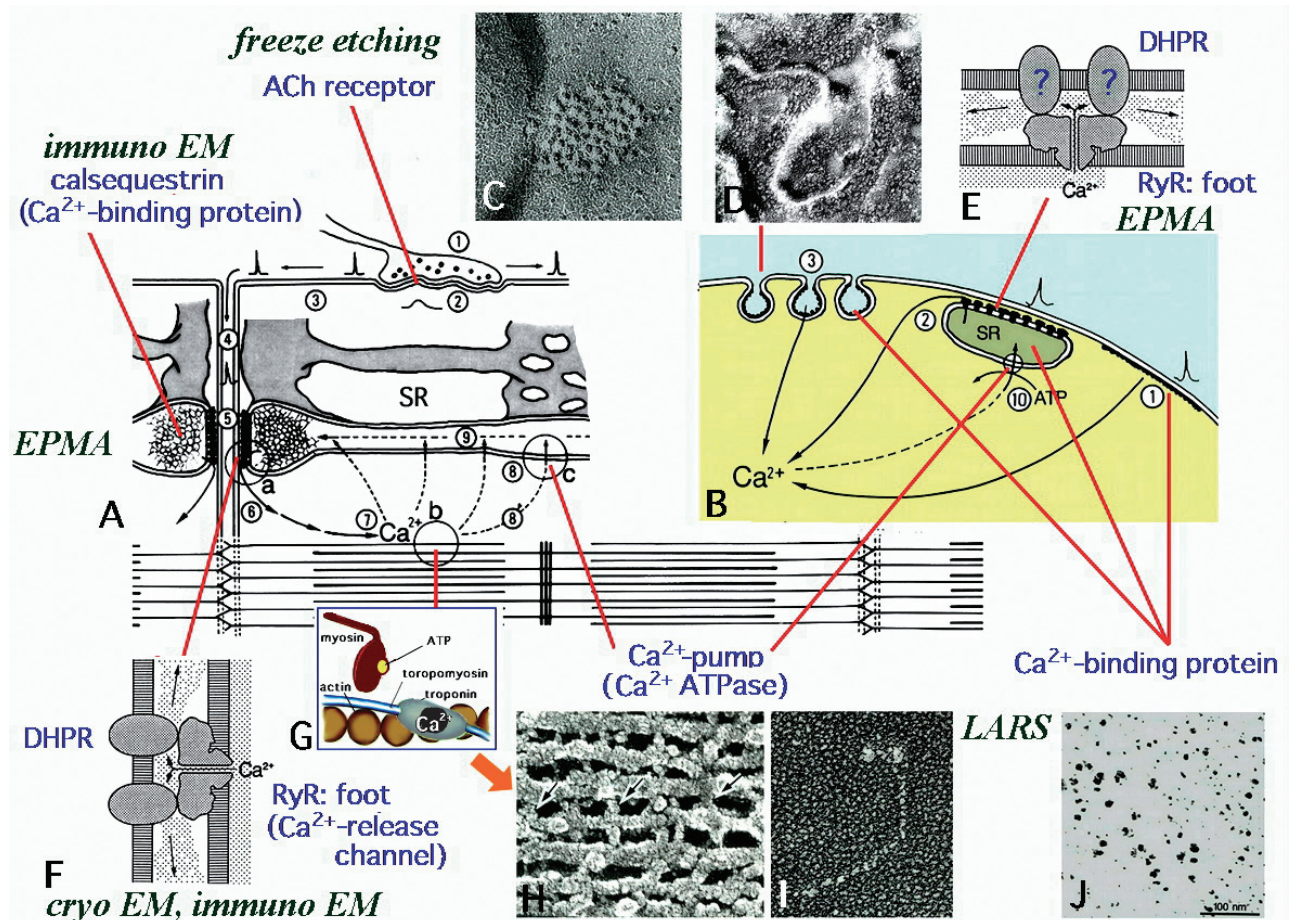


図3. 筋収縮機構とその調節機構研究のための電子顕微鏡技法を示す概念図。A. 骨格筋の興奮収縮連関の諸過程。文献16から改図。B. 平滑筋の興奮収縮連関の諸過程。文献16から改図。C. 平滑筋形質膜接合部を構成する蛋白質粒子。フリーズレプリカ像。文献13から引用。D. 平滑筋小陥凹のフリーズレプリカ像。E, F. ジヒドロピリジン受容体 (DHPR) とリアノジン受容体 (RyR) の活性化に伴う SR 終末槽からの Ca^{2+} 放出。文献9から引用。G. 細いフィラメント上のアクチン活性化過程。H. カエル骨格筋のクロスブリッジを示すフリーズエッチングレプリカ像。文献17から引用。I. ミオシン分子の LARS 像。J. 軟体動物平滑筋の Ca^{2+} 結合蛋白質の LARS 像。

は異常に長い筋節長の骨格筋を持つことが知られている。これらの筋の筋節長が長いこと理由は目下不明であり、これを明らかにするためには、超薄切片法を始めとする種々の電子顕微鏡技法によりこれらの筋の微細構造に関する知見を得ることが重要である。

3. 収縮要素の動的変化の検出

滑り説を成立させているクロスブリッジ説は、活性化されたミオシン分子とアクチン分子の相互作用によってもたらされる分子運動であるとされている。A.F. Huxley ら²⁾によれば、この時、ミオシン分子の頭部は細いフィラメント上で角度変化を生じ、ATP による解離にともない首振り運動が生ずると説明されている。この状況を検証することは難しいが、最も有効な電子顕微鏡技法はフリーズエッチングレプリカ法であった。この方法では、図 3H に示されるように、太いフィラメント上のミオシン分子や細いフィラメントを構成する主要成分のアクチンモノマーも確実に観察できる。収縮-弛緩サイクルの特定の時期に筋を急速凍結し、それぞれの生理状態におけるミオシン頭部の角度測定を行なうことで電子顕微鏡的にミオシン頭部の動きを検出でき、ミオシン頭部内に屈曲点のあることが明らかにされた¹⁶⁾。

筋節を構成する蛋白質はミオシンとアクチンのみではない。コネクチンやネブリンなどのフィラメント状で分布する巨大蛋白質の他に、20 種以上の蛋白質が筋節の構築に関与していることが知られている¹⁶⁾。フリーズエッチングレプリカ法は、これらの蛋白質の役割を研究していく上で今後も不可欠な電子顕微鏡技法である。

4. 興奮収縮連関と細胞内 Ca^{2+} 動態

従来、細胞内のイオン動態を調べる有効な方法は細胞化学法であった。特に筋収縮-弛緩サイクルに伴う細胞内 Ca^{2+} 動態の検出にはピロアンチモン酸法が有効であり、著者も骨格筋や平滑筋で細胞内 Ca^{2+} 動態について多くの結果を報告している^{18,19)}。一方、凍結切片-元素分析法²⁰⁾はこの課題を研究するためのより有効な技法であり、定量的に行なうことで精度の高い動態検出が可能となる。 Ca^{2+} 以外のイオン動態検出も同時に行えることから、今後は機能研究全般に適用されるだろう。

5. 蛋白質の分子観察

前述したように、蛋白質などの高分子観察の最も簡単な古典的方法はネガティブ染色法である。この方法をさらに進歩させた方法が低角度回転蒸着法

(LARS: low angle rotary shadowing) で、分子散布にスプレー法を併用して蒸着膜を作製すると殆どの蛋白質分子が直接観察できる (図 3I, J)。蛋白質などの細胞内局在の研究に有効な技法には免疫電子顕微鏡法がある。検出対象に対する抗体の準備は必須事項であるが、方法は確立されており、今後の細胞機能研究に欠かすことのできない技法である。

おわりに

解説した電子顕微鏡技法は全て 21 世紀後半に向かうこれからの筋生理学研究に有効なものである。しかし、技法が有用であればある程それを修得することは容易でない。電子顕微鏡を用い、筋研究を進めたい人には、粘り強い技法修得に努力されることを望みたい。

文献

- 1) Huxley AF (1957) Muscle structure and theories of contraction. *Prog Biophys biophys Chem.* **7**: 255-318.
- 2) Huxley AF and Simmons RM (1971) Proposed mechanism of force generation in striated muscle. *Nature* **233**: 533-538.
- 3) Ebashi S and Endo M (1968) *Prog. Biophys. mol. Biol.* **18**: 123-183.
- 4) Huxley HE (1969) The mechanism of muscular contraction. *Science* **164**:1356-1366.
- 5) Franzini-Armstrong C (1970) Studies of the triad. I. Structure of the junction in frog twitch fibers. *J. Cell Biol.* **47**: 488-499.
- 6) Franzini-Armstrong C and Jorgensen AO (1994) Structure and development of E-C coupling units in skeletal muscle. *Ann. Rev. Physiol.* **56**:509-534.
- 7) 鈴木季直 (1992) 凍結技法, 第 6 章. よくわかる電子顕微鏡技術. 平野 寛, 宮澤七郎監修, 朝倉書店, 東京. pp.137-148.
- 8) 鈴木季直 (1993) 電子顕微鏡観察に用いられる凍結技法. *検査と技術* **21**:311-318.
- 9) 鈴木季直 (1965) 骨格筋の興奮収縮連関. *電子顕微鏡* **30**: 74-78.
- 10) Suzuki S, Nagayoshi H, Ishino K, Hino N and Sugi H (2003) Ultrastructural organization of the transverse tubules and the sarcoplasmic reticulum in a fish sound-producing muscle. *J. Electron Microsc.* **52**: 337-347.
- 11) Suzuki S (2004) Various T tubule-SR contacts in the fish swim-bladder muscle: Two different type of triads, pentads and heptads. *Cytologia* **69**: i-ii (Technical note).
- 12) Prescott L and Brightman MW (1976) The sarcolemma of Aplysia smooth muscle in freeze fracture preparation. *Tiss. Cell* **8**: 241-258.
- 13) Sugi H and Suzuki S (1978) Ultrastructural and physiological studies on the longitudinal body wall muscle of *Dolabella auricularia* I. Mechanical response and ultrastructure. *J. Cell Biol.* **79**: 451-466.
- 14) Kinami M and Suzuki S (2006) Structural analysis of dyadic contacts in the longitudinal body wall muscle of a mollusk *Dolabella auricularia*. *Sci. J.*

- Kanagawa Univ.* **17**: 21-30.
- 15) Suzuki S and Sugi H (1983) Extensibility of the myofilaments in vertebrate skeletal muscle as revealed by stretching rigor muscle fibers. *J. Gen. Physiol.* **81**: 531-546.
 - 16) 鈴木季直 (2002) 筋. *生物学データ集*. 朝倉出版, 東京. pp. 1462-1503.
 - 17) Suzuki S and Sugi H (1993) Freeze fracture studies on the cross-bridge angle distribution at various states and the thin filament stiffness in single skinned frog muscle fibers. *J. Electron Microsc.* **42**: 107-116.
 - 18) Suzuki S and Sugi H (1982) Mechanisms of intracellular calcium translocation in muscle. In: *The Role of Calcium in Biological Systems, Vol.1*. Anghileri LJ and Tuffet-Anghileri AM, eds., CRC Press, Boca Raton, Florida. pp.201-217.
 - 19) Suzuki S and Sugi H (1989) Evaluation of the pyroantimonate method for detecting intracellular calcium localization in smooth muscle fibers by the X-ray microanalysis of cryosections. *Histochemistry* **92**:95-101.
 - 20) Suzuki S, Hino N and Sugi H (2004) Intracellular calcium translocation during the contraction-relaxation cycle in scorpionfish swimbladder muscle. *J. Exp. Biol.* **207**: 1093-1099.

■ 総 説 (小笠原 強研究室) ■

魚類の体液浸透濃度調節と環境塩分適応 — 細胞、個体、行動の連動 —

小笠原 強^{1,2} 市川貴美子¹

Osmoregulation and the Environmental Adaptation in the Teleost Fish
— Cells, Individual, and Behavior —

Tsuyoshi Ogasawara^{1,2} and Kimiko Ichikawa¹

¹ Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: ogasat01@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Teleost fish are the first animals that established a homeostasis of the internal environment. Gills, kidney, and intestine correspond to the osmoregulatory organs in the fish, and their epithelial cells like the chloride cells contribute largely to the salt-water balance. Euryhaline teleosts such as eel, salmon, and medaka survive both in fresh water (FW) and in seawater (SW), modifying the regulatory mechanisms. The medaka adapt SW via dilute SW. The fish are transferred to the “preference box”, where the fish migrate from FW compartment to that of SW and vice versa. After a few days in the box, they developed new SW-type chloride cells in the gills, and showed the enhanced SW adaptability during the direct transfer to SW. It seems possible in the animals that a behavior could sustain a physiological ability. Furthermore, animals in the field move to select an optimal conditions; there might be no rapid change in the environment. Our findings need to be reevaluated considering if the studies reflect the organisms in situ.

Keywords: teleost fish, osmoregulation, adaptation, chloride cells, behavior, preference box, natural environment

はじめに

この総説では魚類の浸透濃度調節について多少の知見を参照し、当研究室の最近のデータを併記しながら Biology の今後の方向をかなり自由に模索する。Krogh A. (1939) による古典的名著¹⁾をはじめ、昨今の知見などについては数ある優れた総説^{2,3)}を参照されたい。したがって多少の逸脱と偏見は許容され、翻って若い研究学徒のエネルギーの一部となれば幸いである。

あらゆる生命の“かたち”は細胞である。このなかで生命を司る緻密な生化学反応系が絶えることなく稼働している。細胞膜を隔て生命と非生命とが接する。単細胞生物では細胞のすぐ外側がいわゆる外部環境である。生物が多細胞化すると生物個体と外界との間に外皮が形成され、個々の細胞は外部とは一線を画す内部の環境にとり囲まれる。この環境は極めて大きな意味をもち、その安定性こそが多細胞生物の生きざまを理解しようとするときの重要なヒ

ントとなる。周知のように、これは Bernald や Cannon が前世紀に提唱した重要な概念である。このランドマークに立返り、新たな生物学の方向を探索する好機である。コイやフナ、カツオやサンマの内部環境濃度つまり体液の濃さは、われわれヒトと同じでありおよそ 1/3 濃度の海水である。あらゆる脊椎動物の内部環境濃度は一律である。河川池沼、海洋、および陸上・空中といった生息環境に係らない。つまり、このことは魚類すなわち最下等の脊椎動物で獲得されたメカニズムである。動物がどのような外部環境下に生活しようとも、生命の源である細胞は同じひとつの、安定した薄い海水環境にいてと考えて間違いはない。専門化した一群の浸透濃度調節細胞が、内・外部の濃度の調節を行っている。つまり、滑空するツバメと大海原を回遊するサケの個々の細胞はおなじ溶液に浸っていることになる。個体はあらゆる環境に適応しているように見えるが、細

胞のレベルからするとどう捉えるべきなのであろうか。動物はまた迅速な運動と行動を旨とする一群の生きものである。この特質を踏まえた行動生理学という分野はあるものの、期待に添う進展はみえていない。河口域など塩分濃度の変動する環境での魚類の行動は興味もたれる。動物ではいわゆる生理的機能と行動とが連動してはじめて環境適応が成立し、個体としての生活がなりたつことをまず念頭においてほしい。

1. 浸透濃度調節

体液の浸透濃度が調節されていることは脊椎動物に共通する事象である。単に体液の濃度が常に薄い海水レベルに自動的に保たれているだけのことである。いまさら説明すべき問題点が残されているのであろうか。生きものにとって「自動的に云々される」とは、教科書でいう恒常性(ホメオスタシス)である。われわれはさまざまなホメオスタシスをもつが、いずれも生命現象の根幹をなす生理機構に関わる。日常休むことなくあたりまえのように作動するメカニズムであり、ややもすると見過ごしてしまう現象でもある。生命は水のなかのある種の化学反応系である。バクテリアからヒトまで水がなければ存在しない。生命現象を探索するとき、われわれはあらゆる階層から生きものを選び出すことが出来るが、この点はまだまだ十分とはいえない。いまの興味と対象生物とのマッチングを機会あるごとに検討すべきであろう。生物種の十分な理解のもとに、あらゆる材料を場面に応じて使い分けるなら、またこれまでにない方向への進展も期待出来よう。ここでは高等な動物を例にとる。これまでの生命の進化適応の歴史を包含しているはずである。つまり脊椎動物である。体液浸透濃度の恒常性について検索するなら、ヒトではなくてサカナになる。サカナは外側に水を携えた脊椎動物である。ヒトなどの陸上動物では水の“管理”にやや無理があり、査定に手間取るところがある。

動物の浸透濃度調節の要点は塩分と水の流入出の調節とシンプルに捉えるべきである。淡水であれ海水であれ環境中の水界は、液状の H_2O と塩分だけである。一方、生体内ではこの他に蛋白質や糖などを含む。浸透濃度調節は極めてシンプルに塩分と水の動き(flux)だけを視野に入れればよい。不思議なことに、生物は塩分を輸送する系はあるものの生命のもとである水そのものを移動するメカニズムをもたない。水は塩分の濃淡と逆方向に拡散移動する。水を移動する場合には、まず塩分を移動させる。このことがこの調節系の唯一の理屈である。当たり前ではあるが、水も他の物質と同様に薄い方か

ら濃い方へと移動する。適応生理学の重鎮 Schmidt-Nielsen(1975)⁴⁾は「水の濃度(water concentration)」として解説している。いずれにしても、コイもマグロも体液濃度は薄い海水レベルに調節されている。コイなどの淡水魚では、尿を大量に産生して排水し、塩分を外界より体内に取り込む。海水魚では、いわばこの逆方向のfluxをおこなう。尿量を抑え、海水を飲み込んで水分を補う一方で過剰になる塩分を外界に排出する。サケやウナギなどは海洋と河川とを回遊する。広塩性魚類というが、これらは双方方向のfluxを巧みに変換して塩分濃度の大きく異なる水界をまたぐ。水の収支は体重を指標として見積もることができる。ウナギを海水に移行すると一時的に体重が減少し、海水に適応させた個体を淡水に戻すと体重は増加する⁵⁾。さらに、ウナギの咽頭を外科的に封じて海水に移行すると、体液浸透濃度が著しく上昇して死亡する⁶⁾。いずれにしても、この調節は鰓や腸や腎臓といった浸透濃度調節器官の上皮細胞、それらの統合する内分泌系、さらには浸透濃度を感知するセンサー系が総動員される。念頭におくべきは、サカナをはじめとする脊椎動物の個々の細胞は1/3程度の薄い海水中で生活しているという事実である。

2. 塩類細胞

上皮細胞とは、少なくとも一端に他の細胞などに接しない自由(free)な面をもつ細胞である。身体の外側、および体内の管状構造の組織を形成する。魚類では一般的な体表、鰓、消化管ならびに腎尿細管などの内腔側の細胞である。この細胞は個体の外側と内側とを隔てる構造壁ともなるが、塩分や蛋白質や糖などのfluxをおこなう。

鰓は多目的器官とも呼ばれ呼吸の他に、粘液の産生、塩分代謝などさまざまな機能を果たす。塩類細胞は塩分のfluxに特化した鰓上皮細胞であり、ミトコンドリアを多量に含む。外部と連通する複雑な管系を細胞質に発達させる特徴的な細胞である。これまでに多くの研究がなされている^{7,8)}。当研究室でもメダカの塩類細胞について組織像観察を長年にわたって行っている。図1に淡水(図1A)および海水(図1B)に適応させたメダカの鰓の蛍光染色組織を示す。DASPEIは二十数年前に開発されたミトコンドリアを選別する蛍光染料である。生体に処理するが、生理機能に影響を与えることなく染色液中に魚類を長期間飼育することも出来る。共焦点レーザー顕微鏡下で観察すると、海水に適応した個体では蛍光シグナルが増加し塩類細胞の活性が高くなっていることが推測される。同じ部位を光学プレパラートで調

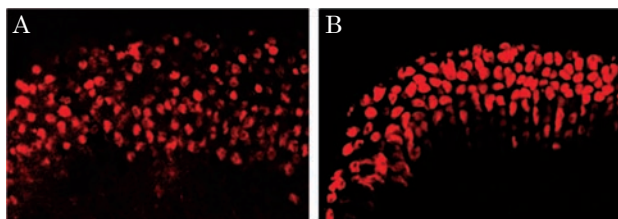


図1. ミトコンドリアを識別する蛍光色素 DASPEI で染色したメダカ鰓のレーザー顕微鏡像. 赤色のシグナルは塩類細胞を示す. 淡水個体 (1A) に比べ海水に適応すると (1B) 塩類細胞は増殖肥大する.

べて再確認すると塩類細胞の肥大増殖像が観察される。この細胞が主に海水適応に関わることは確かである。Na と Cl をとを排出するという電気生理学的な裏付けもある。しかし、塩類細胞はキンギョなどの典型的な淡水魚にも認められる。決定的な証拠はまだ得られていないが、淡水中では塩分の吸収に携わること間違いなからう。すなわち、海水型と淡水型、つまり塩分を正反対に輸送する二種類の塩類細胞が存在するようである。

広塩性魚類では外界塩分濃度の変動に応じて機能的に異なる塩類細胞が入れ替わることになる。一部の塩類細胞は機能を逆転しつつ、同時に新たな機能の塩類細胞を分化させるとい⁹⁾。あるいは、外界塩分濃度が変動すると扁平な表皮細胞が旧型の塩類細胞開口部を遮断して塩分の輸送を一時的に停止しながら新型の塩類細胞の出現を待つ¹⁰⁾ のかも知れない。いずれにしても、海・淡水型の塩類細胞の交換時には興味を持たれる。

腎臓は魚類の重要な浸透濃度調節器官である。水界の動物の窒素代謝産物のほとんどは鰓からアンモニアとして拡散排出される。このことから、腎臓の本来の役割は水と塩分の調節であり、陸上動物ではこの機能に窒素代謝産物の排泄を上乗せしたと考えられる。尿細管上皮細胞が主として淡水中での実質的な水と塩分の調節にあずかる。原尿から塩分だけを体内に再び吸収する一方水分はそのままにする。その結果、多量の尿が産生される。つまり、腎臓は周囲の淡水からの浸水に対処するいわば排水装置であることがメカニカルに理解されよう。海水に適応させた広塩性魚類を淡水に移行すると、尿細管細胞群は腎臓という内部の複雑な器官の一部ではあるが、予想に反して迅速に変化する¹¹⁾。浸水による体液量の増加にいち早く対処する必要性が見て取れる。海水中では体液濃度を保つために脱水に対処する。体液塩濃度より三倍も濃い外界水を飲み込み、腸を経由して一旦体内に取り入れる。塩分を鰓の塩類細胞から排出する。いずれにしても、魚類は外界との水の流入出を物理的に遮断せずに体液塩濃度を

一定に維持している。このいかにも生物学的な、つまり最終的には一個体のレベルで収支を合わせるといふ点は注目に値する。

胚の浸透濃度調節はよくわかっていない。精子や卵は体内環境から一気に淡水や海水中に放出される。メダカでは胚発生初期に卵嚢上皮に、やがて腹部上皮に塩類細胞様細胞が出現する。鰓が分化する以前に塩類細胞が現れる。胚の時期にも成魚と同様の仕組みで内部塩分環境が調節されていることを示唆する¹²⁾。いずれにしても、塩類細胞あるいはその類似の細胞は、胚から成体に至るまで、そしてさまざま器官において、魚類の体液浸透濃度調節に深く関与するユニバーサルな細胞であることは疑う余地もない。しかしながら、陸上生活を経て再び海洋に生活の場を求めたクジラをはじめとする海洋哺乳類においてなぜ塩類細胞が再出現しなかったのかは興味のもたれるところである。

3. 個体レベルでの考察

生物は一個体で生活する。個々の機能を統合して考察して初めて一個体が成立し、同時に“Biology”が姿を現して生物の真の姿が見えてくる。魚類の体液浸透濃度調節には器官として鰓、腸、および腎臓が関わる。個々の器官の動態については子細な知見が蓄積されているが、それらがどのように連動し個体として調節を行うかについては研究データがない。対象生物をまるごと扱うという姿勢がいまこそ求められる Organismal physiology (個体レベルの生理学) という概念はあるが進展はほとんどみられない。いずれにしても、環境塩分濃度の変動に応じ鰓と腎臓は予想を超えて迅速に応答する。このような浸透圧調節器官は、内分泌系の制御下にある。しかしながら、外界塩分濃度の変動直後にみられる形状変化は、従来の浸透濃度調節ホルモンによる制御とは異なる調節系が存在する可能性を示唆する。末梢の調節上皮が中枢の制御系の関与なしに自律的に機能する可能性もある。あるいは、魚類を外界塩分濃度の異なる水槽に移すなど環境を急変させると、上皮組織の機械的な変形が観察される。これが極めて初期の“調節”に関与するかも知れない¹¹⁾。鰓は電解質の調節を担い、腎臓は主に水の調節にあたる。このような調節器官の連携により、水と塩分の二つの要素が同時に調節されるなら極めて効率がよい。ある環境に十分に適応した後には、このような恒常的な調節が行われるらしい。しかし、環境変化の直後にはまず水分の調節機構が先に稼働し、次に塩分調節機構が作動する可能性がある⁶⁾。

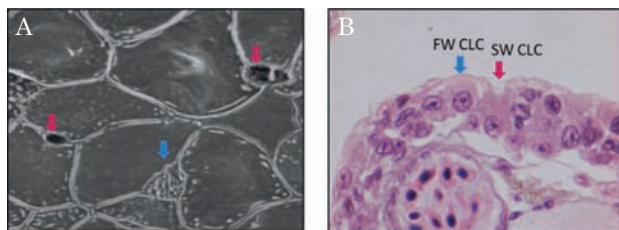


図 2. Preference box に 2 日間おいたメダカの鰓組織. 走査型顕微鏡像 (A) と光学顕微鏡像 (B) を示す. 淡水型塩類細胞 (青矢印) に混じり海水型塩類細胞 (赤矢印) が分化してくる.

4. 適応と行動

シロサケの稚魚は河川から海に移動し、産卵成魚は海から遡上する。このとき、塩分濃度の異なる水域を幾度か往来してから目的の水界へと回遊するらしい。メダカは海水によく適応して繁殖もするが、希釈海水での短期間の予備適応が不可欠である。ウナギは海水に直接投入してもたいていは適応する。いずれにしても、塩分濃度の段階的な上昇により潜在的な海水適応能が発現する可能性がある。淡水と海水とを自由に移動できる水槽 (freshwater-seawater preference box) で調べた¹³⁾。図 2 に示すようにメダカは淡・海水の間を頻りに往復する。この間、鰓上皮には淡水型に混じり海水型の塩類細胞が分化してくる。このような個体を取り出して海水に投入すると、死亡することなく適応する。本来の生理学的機能、および自由に移動するという行動学的機能が協調し、“個体としての環境適応”を行った結果と推測される。メダカのような広塩性魚類がこの装置で海水区画へ“旅”をする理由はわからない。極めて興味もたれる現象である。海水区画に入ると体液浸透濃度が上昇するはずである。生理学的な対応を待つまでもなく、となりの淡水区画に戻るなら体液浸透濃度はもとのレベルに落ち着く。生理学的な対応限界を“行動”が補足しているのかも知れない。実験室内でのデータには、いわゆる行動が加味されない。自然界ではわれわれの予測し得ない現象が起きている。ラボでの実験について検討しなおす必要がある。一方で、キンギョや熱帯魚のゼブラフィッシュは海水適応能の極端に低いとされるコイ科の魚類である。メダカとは異なる行動を示し、この装置中では淡水域に滞留して海水区画に遊泳することはない。

おわりに

著しく電子情報化が進み他での実験例などは瞬時に

入手できる昨今である。しかしながら、生物を探索しようという途に立つ諸君の“生命観 (勘)” ひいては科学観は、そのためにかえって萎えてしまっていないだろうか。洪水のように溢れる学問知見に押し流されることなく、対象事象をくまなく観察する。脳を通過させて淘汰することである。魚類であれ、バクテリアであれ、植物であれ、あるいは生化学であれ、生態学であれ、それも **Biology** というまさに生命現象を扱う極めて広範な学問のひとつの入り口にすぎない。生物学は歴史の浅い学問分野といわれて久しいが、むしろ永遠にそうであるべきかも知れない。生物学は時間軸をも含めた総合科学である。理系文系といった枠をも超えるものかもしれない。生物科学に係らない仕事に就く諸君も含め、ひとときであれ生きものを探求する経験をもつことは、「生きている」ということを考える折りに何物にも代えがたいヒントを与えることは確かである。

文献

- 1) Krough A (1939) *Osmotic Regulation in Aquatic Animals*. Cambridge Univ. Press.
- 2) Bentley PJ (1971) *Endocrines and Osmoregulation*. Springer, Berlin.
- 3) Bradley TJ (2009) *Animal Osmoregulation*. Oxford Univ. Press.
- 4) Schmidt-Nielsen K (1975) *Animal Physiology*. Cambridge Univ. Press.
- 5) 齊藤 元 (2007) 魚類の海水適応と水分代謝. 2006 年度神奈川大学大学院理学研究科学位論文要旨集. pp. 133-136.
- 6) 對馬知子 (2007) 魚類の海水適応に関わるイオン動態と消化管の役割. 2006 年度神奈川大学大学院理学研究科学位論文要旨集. pp.137-140.
- 7) Wood CM and Shuttleworth TJ (1995) Cellular and molecular approaches to fish ionic regulation. In: *Fish Physiology*. Academic Press, San Diego. pp. 285-315.
- 8) Hazon N, Eddy FB and Flick G (1997) *Ionic Regulation in Animals*. Springer, Berlin.
- 9) Hiroi J, Yasumasu S, MaCormick SD, Hwabg P-P, and Kaneko T (2008) Evidence for an apical Na-Cl cotransporter involved in ion uptake in a teleost fish. *J.Exp.Biol.* **211**: 2584-2599.
- 10) Ichikawa K (2000) Rapid modification of the branchial cells of medaka during adaptation to environmental salinity. *Zool. Sci.* **17** Suppl: p. 29.
- 11) 三浦久宜 (2008) 広塩性魚類の環境塩分適応における鰓および腎の組織学的変換と動態. 2007 年度神奈川大学大学院理学研究科学位論文要旨集. pp. 121-124.
- 12) 中野陽子 (2006) 魚類の生活史初期における浸透圧調節機構の組織的探索. 2005 年度神奈川大学大学院理学研究科学位論文要旨集. pp141-144.
- 13) 市川貴美子 (2008) メダカ (*Oryzias latipes*) の海水適応と行動. 日本動物学会第 79 回大会予稿集. pp.119.

■ 総 説 (金沢謙一研究室) ■

自然史の研究

金沢謙一^{1,2}

Study of Natural History

Ken'ichi Kanazawa^{1,2}

¹ Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: kanazawa@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: During the time of Darwin, when biological evolution was accepted among scientists, natural history developed from a descriptive study of nature to scientific research to study the diversity, structure and history of nature. This development, however, caused natural history to be definitely reduced to its organizational units, zoology, botany, geology, mineralogy, etc, and later to further smaller units. In the 20th century, each smaller unit achieved great success under reductionism, but it became more independent and began to lose its relationship to other units of natural history. In the 21st century, environmental threats have become the most important issues for all humans. In this situation, the small units that developed as independent sciences are being reintegrated into natural history for systematic understanding of nature and to provide a real sense of the value of nature. Considering this drift of natural history, students have been researching evolutionary biology in our laboratory.

Keywords: natural history, evolutionary biology, paleontology, reductionisms, integrative science

はじめに

自然史とは「自然そのものの多様性や仕組み、さらにその生い立ちを理解しようとする科学」である。日本語の自然史は、英語の *natural history* の直訳であるが、英語の語源は、古代ローマのプリニウスが記した「*Historia naturalis*」に遡る。この書物は自然についての知識を集大成したもので、自然が静的に記述されており、自然史への第一歩がそこから始まったことを示している。

日本では、当初、博物学と訳されたこともあり、現在でも博物学を *natural history* の訳語として用いることが多い。しかし、明治時代に導入された博物学と自然史とは似て非なるものである。*Natural history* は、19世紀の後半、ダーウィンが「種の起源」を著し、進化思想が科学界に定着し始めた時期に変貌を遂げた。単なる自然の静的な記述と体系化に留まっていた博物学から、その仕組みや生い立ちを探索する自然史へと変わったのである。自然の事物は、生物、無生物を問わず、長大な時間をかけて形成されたものである。これらの形成過程や機構を探索する学問として、博物学が自然史へと発展したことは当然の成り行きと言える。このような歴史を経てき

た *natural history* ゆえに、ダーウィン以前の博物学とそれ後の自然史は区別されるべきなのである。

Natural history が科学としての歩みを始め、自然史へと変化する過程では、当時の潮流である還元主義的な学問の細分化が起こり、動物学、植物学、地質学、鉱物学等が生まれた。20世紀を通して、これらの学問分野はさらなる細分化により発展を続けた。これにより自然史は解体し、一方、自然史から生まれた学問は、自然の事物を細かく分解することで、その構成成分の解明に成功し、驚くべき成果を次々ともたらした。しかし、細分化と専門化が進んだ還元主義的世界では、それらの成果の多くが個々の学問分野の業績として認識されるに留まり、もはや自然史の中に位置づけられることは無くなっていった。

しかし、時は21世紀を迎え、潮流は変わった。細分化により発展した各分野の成果は、今や自然史という枠組みの下に再び統合されつつある。自然の仕組みやその生い立ちの理解へ向けて、時代は着実に動いている。これは、還元主義による科学技術の目覚ましい進歩が人間社会の暴走的発展をもたら

し、環境破壊を招いたことと密接に関係している。人類の生存をも脅かしかねない状況に至り、21世紀最大の課題である「自然と人類の共生」を洞察するために不可欠な総合科学として、自然史は蘇生したのである。自然史の研究は、地球環境の大切さとその実態、生物の多様性、生物間の相互作用、生態系や環境の自然回復力などに関する基礎知識の上に立つ正統な自然観をもたらす。21世紀は、この自然観を研究者や教育者はもちろん、政治家から各種産業に携わる人々までが広く共有しなければならない時代になったのである。

1. 自然史の位置づけ

自然史が広い自然科学の分野でどの様な位置にあるのかを考えてみよう。基礎的な自然科学は高校の理科の教科にもあるように、物理、化学、生物、地学の四分野に大別される。図1は、これらの基礎的な自然科学の関係を模式的に表している。四つの基礎分野を四面体の各頂点に配置すると、四つの頂点を結ぶ稜には図に書かれた学問分野で代表されるような数多くの研究分野がある。自然史は全体として生物学と地学を結ぶ稜の上にあり、そこには系統分類学、生態学、生物地理学などの生物寄りの分野と、地史学、自然地理学、古生物学など地学寄りの分野が含まれる。これらの分野はいずれも野外で自然そのものを観察し、一次的な資料に基づき、歴史科学的な視点とあらゆる科学的方法を適用して、総合的な結論を導くという点で共通している。

2. 自然史科学としての進化生物学

神奈川大学生物科学科集団生物学研究室第二では、様々な生物の様々な側面の研究を行っている。巻貝の捕食行動、巻貝の個体群間の遺伝的変異、二枚貝

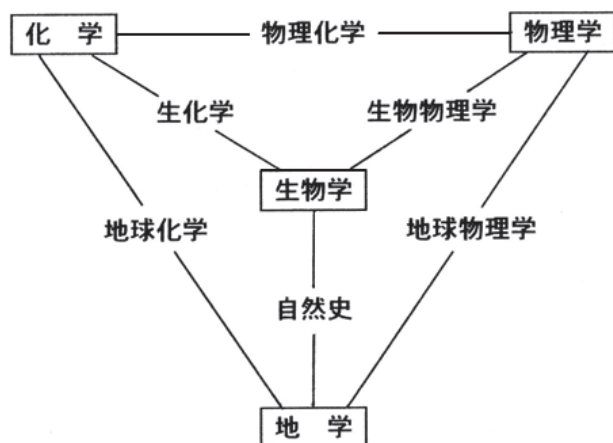


図1. 基礎的な自然科学の四面体。自然史はほぼ生物学と地学を結ぶ稜に位置する。速水格氏の御厚意による。

の系統分類、ヤドカリの殻交換、ウニ類の機能形態、化石ウニ類の分類と古生態、水生昆虫の生態といった具合である。研究内容を一見すると、20世紀に細分化された学問分野を念頭に置く人にとっては、学問上一貫性のない研究室と写るかもしれない。しかし、これらの研究はすべて、上に述べてきたような、総合科学としての自然史の枠組みに収まる。つまり「自然そのものの多様性や仕組み、さらにその生い立ちを理解しようとする科学」の研究として括ることができる。さらに言えば、生物進化を前提に自然現象を捉えているという点で一貫性があり、進化生物学の研究として位置づけることができる。そこでは、最初の生命が地球上に誕生して以来、生命は途切れることなく連綿と続き、環境との相互作用の中で進化を遂げ、現在の多種多様な生物が出現したとする考えが前提となっている。つまり、我々が目にするあらゆる生物は、その形も行動もすべてが祖先の辿った歴史の所産として考えるのである。

ここで注意したいのは、進化生物学が生物学の他の分野、例えば発生学、遺伝学、生理学などと並列の関係ではないということである。進化生物学は、生物学のほとんどの分野を包含している。そして、他のすべての生物科学の現象を説明するための枠組みを提供し、逆に、他のすべての分野に依存している^{1,2)}。進化生物学は総合科学として成立しているのである。

大部分の学生は進化にかなりの興味をもつものの、進化生物学の研究は苦手である。子供の時から受けてきた科学の教育が還元主義的であるためか、対象を分解して調べることはできても、それらを統合することがうまくできない。それでも、研究室で行われる様々な進化生物学的研究、異なる分野の成果を基盤とし、様々な生物を対象とした研究を見ることによって、統合による総合科学に次第に親しんでゆく。すなわち、僅かずつではあるものの、思考回路に変化が生じてくるのである。ものの考え方は習慣によるところが大きく、日常的に接する考え方に影響を受けるものである。私は学生諸君が、進化生物学の研究を通して自然史科学を理解し、そこから21世紀を担う自然観をもつようになることを期待している。

3. 生物学と古生物学の統合

神奈川大学生物科学科集団生物学研究室第二の最大の特徴と言え、生物学と古生物学の統合による進化生物学の研究が行われていることである。自然史が生物と地学の統合領域であることを考えれば、この二分野の統合は当然のように思われるかもしれないが、これがかなり稀なことなのである。例えば、今、

日本全国の大学にある生物学教室を見渡した時、化石を扱い、生物学と古生物学の統合的な研究を行っている研究室はたった二つしかないという事実がその実態を端的に示している。

生物学も古生物学も元をたどれば同じ博物学の中に同居していた。しかし、博物学が自然史へと変貌する過程で、それぞれが独立の学問分野として歩み始めた。生物学は現生種のみを扱う分野となり、還元主義的細分化により出会った化学や物理学との関係を深めて、生命の仕組みを明らかにする方向へと発展した。一方、古生物学は、化石が地層中から産出することから、地質学の枠組みで他の地質学的現象と共に捉えられ、生物の系統と地球環境の変遷を明らかにする方向へと発展した³⁾。還元主義的色彩を強める生物学と、歴史科学的色彩の濃い古生物学では、学問に対する根本的な哲学の違いから、その結合は20世紀には困難であったと思われる。

生物学者の中には、進化の機構を明らかにしない古生物学は進化研究に必要なと考える者がかつては多く存在した。古生物学の研究を揶揄した「古生物学者は、自動車を見てあれはバスだ、あれはタクシーだと表面的な形ばかりを云々するが、自動車がどのような仕組みで走るのかはまったく考えない」と言う話は有名である。還元論で進化を研究するならば、これは真理かもしれない。しかし、なぜ同じ内燃機関をもつ自動車にバスとタクシーが存在するのであろうか。これは環境との相互作用により生じた多様性である。集団遺伝学や分子生物学がいかに進化機構を明らかにしたとしても、環境との相互作用により実際に生じた生物の形の多様性は古生物学なしには決して明らかにならない。古生物学は生物が辿った進化の歴史を地球環境の変遷とともに化石という具体的な証拠により提示する唯一の分野であ

る。進化研究に歴史科学の側面がある以上、古生物学が扱う過去の生物の存在を無視して進化生物学は成立しない。

ここに述べた進化生物学の概念で生物の存在を考える場合の枠組みを模式的に示したのが図2である。四面体の各頂点には生物の存在を決める重要な四つの要素、歴史系統、生物学的機能、形態形成、環境が配置されている。これらの制約の下である形をもつ生物が存在すると考えるのである。生物学的機能は、環境に適応する上で生物がもつ生存や繁殖に係わる機能である。生理学が扱うような内的機能と機能形態学や行動学が扱うような外的な機能を含む。形態形成は、遺伝情報に基づく発生的過程である。生物体が物質からなる以上、形態形成は物理・化学的な現象を利用して行われ、それらの調節過程が形態を決める。しかし、同じ物理・化学的調節過程であっても、軟体動物の付加成長と節足動物の脱皮のように異なる成長様式の下ではその制約により異なる形態形成パターンが生じる。環境は、生物を取り巻き、生物と相互作用する環境である。これら三つの要素は互いに制約として働き、生物の存在を決める。一方、四番目の要素、歴史系統は他の要素とは等価ではなく、それらの根源となるものである。ある時点、ある場所に存在する生物は、その祖先から受け継いだ遺伝的制約を受けており、祖先が生きてきた環境の制約を受けている。すなわち、どの時点の歴史系統的制約か、言い換えれば、どの進化段階の制約かにより残りの三つの要素は決まるのである。

この歴史系統的制約を考えることの重要性をウニ類の殻構造を例に見てみよう。ウニ類の殻は、歩帯板2列1組からなる歩帯が5条、間歩帯板2列1組からなる間歩帯が5条、これらが交互に組み合わせられて球形をつくり、その上端を頂上系、下端を周口部がふさぐ構造をもつ(図3)。殻は頂上系の周りに新しい殻板が追加され、各殻板が付加成長することで大きくなる。現生のウニ類のみを扱う生物学者は、この構造がすべての現生ウニ類に共通することから、これをウニ類の全体の制約と考える。しかし、化石記録は、この構造が古生代から中生代へ唯一生き延びたマイオキダリス類がもっていた形質であり、中生代以降のウニ類の歴史系統的制約であることを教えてくれる⁷⁾。古生代のウニ類では、殻板列の数は一定ではなく、殻板が整然と並んでいた訳でもなく、多くは頂上系も持たなかった。これは、古生代のウニ類が柔軟な殻構造をもち、殻板は至る所に追加できたことと関係しているようである。そして、マイオキダリス類はこの柔軟な殻をもつグループから派生したのである。したがって、現生ウニ類

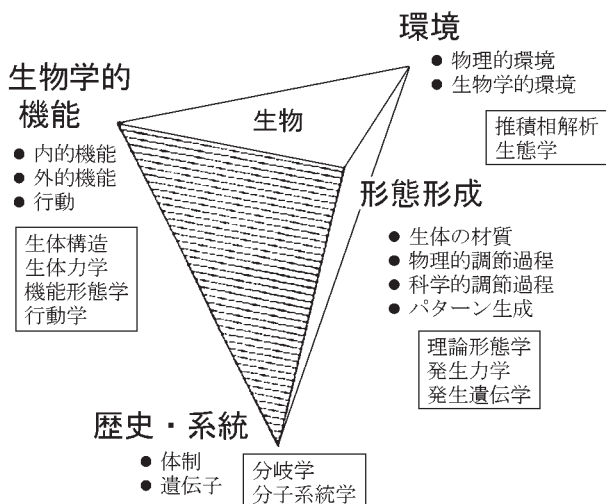


図2. 生物の存在を考える枠組み。文献4～6を基に改作。

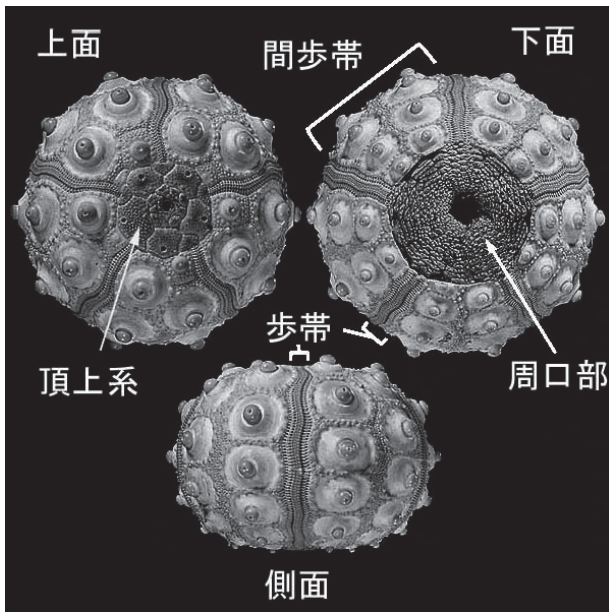


図 3. ウニ類の殻構造 (現生のキダリス類).

のもつ殻構造はウニ類全体の歴史系統的制約ではないことがわかる。すると、現生ウニ類の形態形成プログラムにおいても、わずかな調整により殻板の追加位置や殻板の結合状態を変更して柔軟な殻をつくれる可能性が示唆される。

このように、生物の存在の根源となる歴史系統的制約を的確に捉えることは、生物進化を研究する上での枠組みとして極めて重要である。歴史系統的制約の実体は遺伝子であるが、実在した生物の表現形は古生物学によりもたらされるのである。

おわりに

自然界の事物を眺めた時、その造形の見事さ、あるいは、その存在の神秘さにただ感嘆することがある。木の葉に完璧に擬態した蛾、遙かな旅の末、自分の生まれた浜辺へと帰るウミガメ。人が生まれながらに抱く自然への興味や憧憬、畏怖の念、それが自然史研究の原点である。自然史は大変奥深い学問であるが、研究の対象は地球上のいたるところにある。誰でも何時でも何処でも始められることができる大衆科学の性格を持ち合わせている。博物学の時代を含めて考えれば、自然史は人類にとって最も早くから意識された身近で自然発生的な精神文化と言えるだろう。それ故、21世紀最大の課題である「自然と人類の共生」を洞察するための正統な自然観をもたらすものとして期待されるのである。

自然史を構成する学問分野は、20世紀の還元主義

の時代に大発展を遂げ、多くの成果をもたらした。還元主義の申し子として成功を収めた20世紀の人々は、その貴重な成果を21世紀へ伝える責務を負うことは当然である。しかし、自然史は細分化された学問分野を再統合することで今後発展する総合科学である。自然史研究においては、20世紀の成功体験に基づく還元主義を21世紀の学問を進める考え方として押しつけるのは慎むべきであろう。

謝辞

ここに述べてきた自然史についての考えは、長い年月をかけて私の中に構築されたものである。子供時代からすでに備わっていた生来の(おそらくは遺伝的?)生き物に対する興味から出発し、学問という遺伝子に頼らずに伝達可能な文化のおかげで、多くの人から様々な事を教えていただいた。大学では当初から生物進化の研究を志していたが、本物の自然史研究に触れる幸運、運命の巡り合わせがなかったら、現在の自分はなかったと思われる(当時は還元主義全盛の時代であった)。最初に自然を記述することの重要性を説いて下さったのは、千葉大学の山口寿之先生である。京都大学の鎮西清隆先生の下では、体系的な観察とその記述の方法、生物進化を考える枠組みについて教えていただいた。現在の自然史研究室を創設された、私の前任者である速水格先生からは、自然史研究の歴史、哲学的基盤を始めとするあらゆる面での貴重な御教示を賜った。これらの先生方には、さらに、大学教養人としての在り方、教育についての信念等、私が現在の職を全うする上で欠かすことのできない根源的な部分を教えていただいた。この場を借りて、心より感謝申し上げる。

文献

- 1) Campbell AB and Reece BJ (2005) *Biology (7th Ed.)*. Person Educatin, New Jersey.
- 2) Futuyma DJ (1998) *Evolutionay Biology*. Sinauer Associates, Inc. Massachusetts.
- 3) 速水 格 (1998) 古生物の研究, 古生物学の略史. *古生物の総説・分類*. 速水 格, 森 啓編, 朝倉書店, 東京. pp. 1-37.
- 4) Seilacher A (1970) Arbeitskonzept zur Konstruktions-Morphologie. *Lethaia* 3: 393-396.
- 5) Seilacher A and Chinzei K (1993) Progress in constructional morphology. *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.* 190: 165-167.
- 6) 生形貴男 (2005) 構形成態学. *古生物の形態と解析*. 森 啓, 棚部一成編, 朝倉書店, 東京. pp.127-139.
- 7) 金沢謙一 (2009) ウニの進化史, 18章. *ウニ学*. 本川達雄編, 東海大学出版, 神奈川. pp.392-439.

■ 総 説 (鈴木祥弘研究室) ■

海洋の温度環境と生物の対応

鈴木祥弘^{1,2}

Correspondence of Organisms to Thermal Environment in the Ocean

Yoshihiro Suzuki¹

¹ Department of Biological Sciences, Faculty of Science; Department of Biological Sciences, Graduate School of Science; and Research Institute of Integral Science; Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed.

Abstract: Molecular techniques have been developed in all fields of biology, including biological oceanography. The correspondence of organisms to the thermal environments in the ocean, which is one of the fields of biological oceanography, is currently being studied using these techniques. To study any correspondence, temporal and spatial variations in thermal environments considered should be considered and 3 different ways of correspondence, such as adaptation, acclimation and response along with the gene expressions of organisms on the Earth.

Keywords: temperature, environment, adaptation, acclimation, response

はじめに

近年の生物学の進歩の原動力が、分子生物学分野で開発された技術（ここでは「バイオテクノロジー」と呼んでしまう）にあることは言うまでもない。バイオテクノロジーは分子生物学以外の分野へも浸透し、関連するあらゆる分野の科学を急速に進展させた。生物海洋学もその例外ではない。海洋にはプランクトンネットで集めることが難しく、顕微鏡を用いても形の違いを判別できないような生物が存在する。旧来の研究方法では、このような生物は、存在の有無を決めることすら容易でなく、研究対象にすならなかった。こうした生物への適用はバイオテクノロジー浸透の好例である。海水を濾過してフィルター上に全ての生物を集め、そこから DNA を抽出する。さまざまな生物の DNA を含むこの抽出物を鋳型として、分類指標となる DNA 断片を増幅する。増幅された DNA 断片の塩基配列を決定し、インターネット上のデータベースで既知の生物と比較すれば、海水中に存在した生物の見当がつく。既知の塩基配列があれば、存在を間接的に示すことが出来る。また、この DNA 断片を利用すれば、目的の生物を見つけたり、生物量を推定したりできる。こうした方法により、これまで気にもとめられていなかったある種の細菌 (α -proteobacteria) が海中に大量に存在することが明らかになっている¹⁾。また、外洋性シアノバクテリアについて全ゲノムの塩基配列が決

定されたこと²⁾も、生物海洋学の分野へのバイオテクノロジーの浸透を端的に示している。比較的ゲノムサイズの小さな原核生物ばかりでなく、真核生物の珪藻数種についても全ゲノムが読解されている³⁾。将来さらに多くの海洋生物について全ゲノムが決定され、その情報が利用可能になると予想される⁴⁾。分類などに利用される特定の領域の DNA 塩基配列や、重要な蛋白質のアミノ酸配列などの情報は、さらに急速に集積しつつある。これら海洋生物に関する情報を利用すれば、バイオテクノロジーの適用範囲はこれからも広がってゆくことであろう。

多くの生物に共通で汎用性のある技術は、比較的速く浸透しつつある。これに対し、個々の生物種や特定の環境への対応を調べるためには、技術を調整してそれぞれの研究に適用する必要がある。私たちの研究室では、海水中の微細藻類が低温環境下で、どのように光合成や増殖を維持しているかを調べている。この研究に分子生物学的手法を適用するためには、培養の難しい微細藻類を培養せず、数細胞の個体から DNA を増幅し、直接 DNA の塩基配列を決定する必要があった⁵⁾。このために技術を調整し、光合成速度の鍵酵素の解析を進めている⁶⁾。調整は多くの研究者でなされており、さらにさまざまな分野でバイオテクノロジーが利用可能になるであろう。以上のような点に特に留意して、本稿では、「海洋の

温度環境と生物の対応」について現在の問題点を整理し、今後の進歩を考えてゆくことにする。

2. 海洋の温度環

酵素反応など生物の活動に不可欠な反応は、液体状態の水の中で行われる。このため、生物が生きて活動できる温度の範囲は、後述する一部の例外を除いて0～100℃を大きく外れることはない。海洋は液体状態の水で充たされており、基本的にこの温度範囲内にある。水は高い比熱(1.00 at 15℃)を持つため、温度変化は小さい。さらに、水が蒸発する際には高い蒸発熱(9719 cal mol⁻¹)で海水を冷却し、海水が形成される際には、高い凝固熱(1435 cal mol⁻¹)で海水を温める。海洋の表面(海面)では大気との間で熱交換が行われ、太陽からの放射エネルギーが吸収されており、エネルギーを吸収・放出した海水の温度は変化する。しかし、海洋の温度の変動幅は陸上環境に比べて小さく、海面水温の一日の変動は外洋で0.3℃以内であり、浅海域でも2℃以内である。年間変動を見ても、季節変動の顕著な中緯度の海域でも年間変動幅は6～7℃で、大陸からの寒気や暖気の影響を受ける海域でも18℃に過ぎず、北極海域や熱帯海域では2～5℃以内であり、南極海域では変動幅はさらに小さい⁷⁾。緯度による太陽放射エネルギーの違いは、さらに長い時間をかけて地球規模で、海域による水温の違いを作り出している。顕熱や蒸発熱や凝固熱といった潜熱として大量に蓄えられたエネルギーは海流などによって、遠く地理的に移動させられることがある。このため、実際の温度環境は緯度だけでは決まらず、非常に複雑なものとなっている⁷⁾。それでも、海面の水温は熱帯外洋で30℃程度、極域海洋でも-2℃(海水の氷点)であり、海洋の温度は液体の水が存在する温度範囲の一部でしか変化しない。

海域によっては特徴的な鉛直方向の温度変化も生じている。低・中緯度海域では、暖められて密度の低下した水塊は表面から移動せずに、表面でさらに暖められて鉛直方向に成層する。風や波で乱流混合が生じると、表層から数～数百mの水深まで均一な温度の表面混合層が形成されることもあるが、この下層では乱流混合でも水塊の移動が生じにくく、水深1000mにかけての急な温度勾配(永年水温躍層)を伴うさらに大きな成層構造が形成される。深層では温度変化は非常に小さく、水深2000～3000mになると、海域によらず水温は約4℃、さらに深層で約0～3℃となる⁷⁾。一方、高緯度海域では、冷やされた海面の温度は深層との差が小さい⁸⁾。高緯度海域では表層から深層まで0℃前後で変化の小さ

い、均一な温度環境が形成されていると見ることができる。

さらに、海洋の一部には100℃から0℃の範囲を逸脱して液体の水が存在する特異的な環境が存在する。深海では高い圧力のために、100℃以上の高温でも水は液体のまま存在可能である。「熱水鉱床」では地質活動による熱と深海の圧力のために、液体のまま水の水の温度が300℃以上にまで上昇する⁹⁾。また、結氷した海水中には、結氷の際に析出し濃縮された塩類や過冷却によって、-2℃以下の低温でも液体のまま存在する小水塊(ブライン)がある。こうした環境にも、液体の水の中で生きて生活するさまざまな生物が存在することが知られている⁸⁾。

3. 海洋生物の温度環境への対応

海洋には全ての分類群に属する多様な生物が生活する。これらのうち、ほ乳類や鳥類は、熱を発生させて体内の温度を能動的に調節する能力を持ち、「恒温生物」あるいは「内温生物」(endotherm)と呼ばれる。内温生物の温度環境への対応は体内の温度環境を維持にある。発熱を行う器官・組織の発達、体温が上昇した際の熱の放出、寒冷な環境での保温などの体温維持の機構は古くから調べられてきた¹⁰⁾。こうした対応により維持される一定の体温は、代謝系などを大がかりに変化させることなく、内温生物がさまざまな温度環境で生活することを可能にしている。

一方、それ以外の分類群に属する生物は体内の温度を能動的に調節する能力を持たない。周囲の水温によって体内の温度も変化することから、「変温生物」と呼ばれてきた。しかし、深海や極海域など水温変化に乏しい環境に生活する変温生物は、自然環境下では体温が変化しない「恒温生物」である。矛盾を生じさせないために、これらの生物の体温が外部の温度によって決まることに着目して、これらの生物は「外温生物」(ectotherm)と呼ばれる。中でも体サイズが小さい微生物は、体内の温度を能動的に維持することは不可能である。微生物が外部環境とは異なる温度を維持するためには、細胞壁や細胞膜を挟んで温度差を作り出す必要がある。数百～数千℃mm⁻¹に相当する温度勾配を水中で維持できるであろうか? また、大きな生物にも体内温度の維持を行わない生物が多い。体内の温度維持のために大量のエネルギーを消費する内温動物に比べ、外温生物は生産効率が高い⁸⁾。この一方で、外温生物には生息温度環境に合わせた代謝系などの対応が不可欠である。

外温生物の温度環境への対応は、さまざまな温度においた生物示すの特性で調べられる。特に微生物では、増殖と対応づけて考えられることが多い。適

切な培地を用いて培養を行うと、増殖の低温限界の温度で増殖が始まり、培養温度の上昇とともに増殖速度が上昇する。ある一定の温度で増殖速度の上昇停止し、至適温度と言われるこの温度で最大増殖速度を示す。さらに培養温度を上げると、増殖速度が急激に低下して停止する高温限界をむかえる（図1）。これらの低温限界、高温限界、至適温度は生物により異なり、その違いは生息温度環境への対応を反映していると考えられる¹¹⁾。多くの外温生物では、最大増殖速度を示す至適温度は、増殖の高温限界に近く、タンパク質の熱変性などの不具合が生じ始める温度でもある。より高温に限界を持つ他の生物はこの同じ温度で、不具合無くより高い増殖速度を示すことが多い。異なる生息温度環境から単離された珪藻種で増殖速度を比較した研究では、他の種に比べて高い増殖速度を示す温度は各種の至適温度より低温にあり、この温度は藻類が自然環境中で単離された温度に近いことが分かっている¹²⁾。最大増殖速度を与える至適温度が、生物に最適の温度であるようなイメージを与えるが、この温度が生理・生態学的至適温度とは必ずしも一致しないことには注意が必要である。

外温生物は、増殖の低温・高温限界によって分けられる。寒冷な環境に生息し0℃でも増殖可能な外温生物を好冷生物 (psychrophiles)、大腸菌のように30～40℃で増殖し、10℃以下で増殖が停止するような中温生物 (mesophiles)、50～60℃で増殖し、40℃以下や70℃以上で増殖が停止する好熱生物 (thermophiles)、さらに高温で増殖可能な超高温生物 (hyperthermophiles) がある (Madigan e et al., 1997)。また、広い温度範囲で増殖可能な広温性生物 (eurytherms) と、狭い温度範囲でしか増殖でき

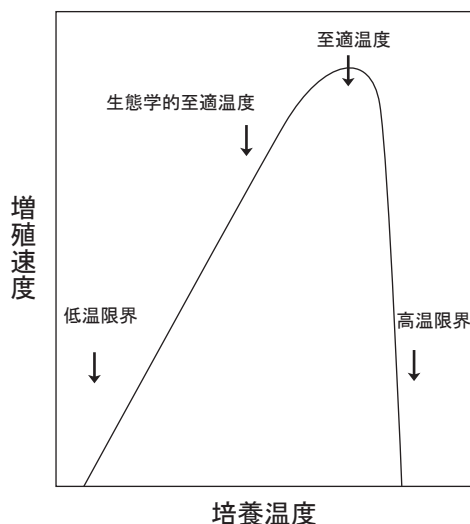


図1. 生物の増殖に与える温度の影響.

ない狭温性生物 (stenotherms) の分けることもある。深海の低温環境が大部分を占める海洋の生物は、ほとんどが好冷生物となってしまうが、海洋生物が海中のさまざまな環境を棲み分けていることを考えると、この低温の範囲のわずかな温度差が生物に与える影響が重要であるのかもしれない。また、海洋には深海ばかりでなく、低・中緯度の表面混合層のような中温生物の生息環境や、深海の熱水鉱床のように300℃を超える超高温生物の生息環境、海氷中のように結氷温度を下回る好冷性物の生息環境もある。それぞれの生物の行う温度環境への対応は非常に興味深い問題である。

4. 温度環境への対応を調べるために

実際の対応が生物ごとに異なる一方で、共通祖先から進化した地球上の生物の対応は、その対応の基本的仕組みが共通である。生物の対応は、DNA にコードされる遺伝情報を RNA に転写し、これをタンパク質に翻訳して環境に合わせた生体を形成すること、さらに、形成された生体成分の活性を化学的修飾して調節することなどで行われる（図2）。既存の生体成分の活性調節は短い時間で行うことができる。一方、環境に合わせて、酵素・タンパク質などの生体成分の量を変化させたり、同じ機能で異なる特性を持つアイソザイムを発現して生体成分の質を変化させたりすることは時間を要するが、より大きな環境変化に対応できる。さらに、長い時間の間には、突然変異や自然淘汰により、DNA の遺伝情報に変化が生じ、新規生体成分などを持つようになる。新規生体成分は、既存の生体成分を用いた対応より、さらに大きな環境変化に生物を対応させることができる。このように、生物は遺伝情報の発現に沿った異なる対応が可能であり、生体成分の活性調節による応答 (response)、環境に合わせた生体再形成による順化 (acclimation) と DNA の遺伝情報の変化と新規生体成分の獲得による適応 (adaptation) に分けて考えられる。

生物は基本的に全ての対応が可能であるが、自然環境下で全ての対応が有効に機能するとは考えにくい。深海の温度は5℃以下で変化しない。また、極海域においても一年を通じて5℃以下の低温が維持される。このような温度環境における生物の対応は応答や順化よりも適応によって行われると考えられる。適応による低温への対応は DNA の遺伝情報を調べることで明らかにできる。一方、中・低緯度海域の表面混合層では温度が季節変化する。さまざまな温度に曝されるこの海域の生物は、適応ばかりでなく順化が有効に機能すると考えられる。順化は、

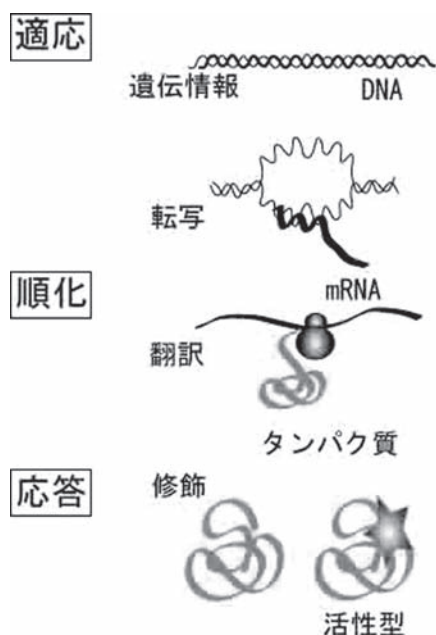


図2. 生物の環境への対応。

同じ生物を異なる温度で生活させて生じる生理学的特性の変化や、タンパク質などの生体成分の量的・質的变化、RNAの転写量の変化などとして検出可能である。日周鉛直移動を行う動物プランクトンなどの生物が表面混合層と深層の水塊の間を移動する場合には、短い時間で異なる温度への対応が必要であり、応答も重要な役割を担っている可能性が高く、生体成分の修飾や活性調節などの応答にも着目する必要がある。この他にも、300℃を超える「熱水鉱床」には、100℃を超える高温で増殖する細菌が確認されている⁹⁾。低温環境にある海水中にも海氷藻類が存在する。私達の研究室では、氷点以下の低温への藻類の増殖や光合成の維持機構を、適応と順化に着目して解析を進めている。

おわりに

近年、生物学に関連するあらゆる分野にバイオテクノロジーが浸透し、目覚ましい進展が見られる。海洋の温度環境に対する生物の対応を研究する上でも、旧来の知識や手法に加え、バイオテクノロジーを有効に利用することが不可欠であり、これにより旧来難しかったさまざまな問題が解明されつつある。こうした研究を行う際には、環境変動の空間的・時間的スケールと生物の対応が遺伝情報の発現経路に沿った「適応」「順化」「応答」により行われていることを念頭に置くことが重要である。

文献

- 1) Morris RM, Rappe MS, Connon SA, Vergin KL, Siebold WA, Carlson CA and Giovannoni SJ (2002) SAR11 clade dominates ocean surface bacterioplankton communities. *Nature* **420**: 806-810.
- 2) Dufresne A, Salanoubat M, Partensky F, Artiguenave F, Axmann IM, Barbe V, Duprat S, Galperin MY, Koonin EV, Le Gall F, Makarova KS, Ostrowski M, Oztas S, Robert C, Rogozin IB, Scanlan DJ, Tandeau de Marsac N, Weissenbach J, Wincker P, Wolf YI and Hess WR (2003) Genome sequence of cyanobacterium *prochlorococcus marinus* SS120, an early minimal oxypototrophic genome. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **100**: 10020-5.
- 3) Armbrust EV, Berges JA, Bowler C, Green BR, Martinez D, Putnam NH, Zhou S, Allen AE, Apt KE, Bechner M, Brzezinski MA, Chaal BK, Chiovitti A, Davis AK, Demarest MS, Detter JC, Glavina T, Goodstein D, Hadi MZ, Hellsten U, Hildebrand M, Jenkins BD, Jurka J, Kapitonov VV, Kroger N, Lau WW, Lane TW, Larimer FW, Lippmeier JC, Lucas S, Medina M, Montsant A, Obornik M, Parker MS, Palenik B, Pazour GJ, Richardson PM, Rynearson TA, Saito MA, Schwartz DC, Thamatrakoln K, Valentin K, Vardi A, Wilkerson FP and Rokhsar DS (2004) The genome of the diatom *thalassiosira pseudonana*: Ecology, and metabolism. *Science* **306**: 79-86.
- 4) DeLong EF and Karl DM (2005) Genomic perspectives in microbial oceanography. *Nature* **437**: 336-42.
- 5) Iwatani N, Murakami S and Suzuki Y (2005) A sequencing protocol of some DNA regions in nuclear, chloroplast and mitochondrial genomes with an individual colony of *thalassiosira nordenskioldii* cleve (Bacillariophyceae). *Polar bioscience* **18**: 35-46.
- 6) Yazawa A and Suzuki Y (2005) Characteristic primary structures of Rubisco in some icealgal diatom species. In: *Photosynthesis: Fundamental Aspects to Global Perspectives*. Bruce D, ed., Allen Press, Kansas, USA. pp. 984-6.
- 7) Lalli CM and Parsons TR (1993) *Biological Oceanography: An introduction*. Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, UK.
- 8) Medlin LK and Priddle J (1990) *Polar Marine Diatoms*. British Antarctic Survey, UK.
- 9) Reysenbach AL and Shock E (2002) Merging genomes with geochemistry in hydrothermal ecosystems. *Science* **296**: 1077-1082.
- 10) 内田清一郎, 菅原 浩 (1977) *適応の生物学*. 講談社サイエンティフィック, 東京.
- 11) Madigan MT, Martinko JM and Parker J (1997) *Biology of Microorganisms 8th Ed.* Prentice Hall International, Inc., USA.
- 12) Suzuki Y and Takahashi M (1995) Photosynthesis and respiration characteristics of arctic algal community inhabiting under poor light and low temperature environments. *J. Phycol.* **31**: 880-888.

■ 総 説 (浜口哲一研究室) ■

インベントリー調査の意義と平塚市における現状

浜口哲一^{1,2}

Significance of Inventory Investigation and The Present Condition in Hiratsuka City

Tetsuichi Hamaguchi^{1,2}

¹ Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: ft160139ql@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: “Inventory” originally means a list of fortune, but is now used as a comprehensive list of animals, plants or natural items in a local area. In recent years, making an inventory of animals and plants has been reevaluated because it is important fundamental information for the conservation of biodiversity. In this paper, the animals and plants recorded in Hiratsuka City (Kanagawa prefecture, Japan) are listed: 3299 native species and 354 alien species. Insufficient groups should be investigated and a complete inventory made.

Keywords: inventory, biodiversity, Hiratsuka City

はじめに

インベントリーとは、もともと財産目録といった意味の言葉であるが、現在ではある地域に存在する動植物や事物、現象などについての網羅的なリストという意味で使われている。生物分類学においては、動植物相の把握はもっとも基本的な任務であり、数世紀にわたって地球上のあらゆる地域の動植物を分類し、記載する努力が続けられてきた。そうした意味で、インベントリー調査は、きわめて古典的な仕事であるということができ、近年その意義が再評価されるようになってきた。

その大きな背景の一つとして、1992年に開かれた国連環境開発会議において生物多様性条約が採択され、生物多様性の保全が地球的な課題であることに世界的な合意が得られたことがあげられる。生物多様性の保全には、さまざまな活動が含まれるが、たとえば絶滅のおそれの高い動植物種の現状を把握するためには、その基礎資料として各分類群に属する種のリストが不可欠になる。そうした意味で、各地域のインベントリー調査の必要が高くなっていると言える。

わが国においても、『第3次生物多様性国家戦略』にあげられた行動計画の中で、「野生生物目録・標本情報などの整備」が取り上げられ、その重要性が明記されている¹⁾。

1. インベントリー調査の問題点

わが国におけるインベントリー調査の現状をみると、必ずしも十分に進んでいるとは言えず、それには、複数の原因があると考えられる。一つには、各分類群についての専門家の不足である。分類学は、古い学問として軽視されてきた傾向があり、大学で分類学を専攻しようとするのがごく限られた研究室しかない現状がある。分類群によっては、専門家が数人しかいないような場合もあり、標本の同定を依頼することさえ簡単にはできないのが現実である。

また、インベントリー調査においては、同定の根拠となった標本の保存が重要な意味を持っており、標本を永続的に保存する博物館が不可欠である。しかし、わが国においては十分な施設網ができていないと言いがたく、1箇所も自然史博物館がない県も存在する。

こうした状況がある一方で、わが国の自然は暖温帯に中心を持ち、さらに氷河期に影響を受けることが少なかったこともあいまって、都市化が進んだ国としては、多様な生物相を保っている。そうした条件もあって、動植物全体についてのインベントリー調査は、十分に進んでいるとは言えないのが現状である。

2. 平塚市におけるインベントリー調査

次に、神奈川県湘南ひらつかキャンパスが立地し

ている神奈川県平塚市におけるインベントリー調査の現状について概観する。平塚市においては、1976年に平塚市博物館が開館し、それ以来、さまざまな形で地域の動植物相の把握に努めてきた。ここでは、文献資料に基づき、陸域および淡水域（河口部の汽水域を含む）で記録された動植物について分類群ごとの種類数をまとめ（表1）、インベントリー調査の進行状況について示した。なお、分類群の捉え方については、統一的な分類体系によるものではなく、便宜的に整理したものである。

脊椎動物

哺乳類については、平塚市博物館に若干の標本が収蔵されており、その目録が刊行されている²⁾。また、神奈川県では中大型種についての分布情報をまとめている³⁾。これらを合わせると、平塚市域で記録された哺乳類は、在来種10種、外来種3種の合計13種である。

平塚市域の鳥類については、1973年から1982年までの観察記録2300件を収録した『平塚鳥類誌』が刊行されている⁴⁾。また、かつて相模川河口に存在していた干潟の鳥類についての詳細な観察記録と1973年から1988年までの目録が刊行されている⁵⁾。その後、日本野鳥の会神奈川支部による継続的な観察記録の収集が行われるようになり、約18万件にのぼるデータベースが構築され、その記録の概要は鳥類目録として刊行されている⁶⁾。これらの資料によると、平塚市域で記録された鳥類は在来種249種、外来種18種の合計267種である。

爬虫類については、生息状況や分布についてのまとまった報告はなく、平塚市博物館に収蔵されている8種の標本記録のみである²⁾。

両生類については、平塚市博物館が呼びかけた市民参加によるカエル類の分布調査が行われ、その結果が報告されている^{7,8)}。それによると、市域で記録されたカエル類は、在来種7種、外来種1種である。

魚類については、相模川水系について3編⁹⁻¹¹⁾、金目川水系について3編¹²⁻¹⁴⁾の報告がある。これらの報告を合わせると、平塚市域の淡水および汽水域で記録された魚類は在来種69種、外来種12種の合計80種となる。

無脊椎動物

昆虫類については、神奈川昆虫談話会によって『神奈川県昆虫誌』がまとめられ、神奈川県全域について各分類群ごとに過去の文献記録がすべて網羅されている¹⁵⁻³⁶⁾。また、平塚市域の昆虫については、トンボ目³⁷⁾、バッタ目³⁸⁾、チョウ目のチョウ類³⁹⁾につ

いてのまとまった報告があるほか、平塚市博物館に収蔵されている標本について目録が刊行されている^{40,41)}。これらの文献を合わせると、昆虫類全体では、平塚市域で記録された種は在来種1327種、外来種13種の合計1340種である。目ごとの詳細については表1に示した。

クモ類については、1980年代に平塚クモの会による調査が行われ⁴²⁾、その記録のもとになった標本が平塚市博物館に収蔵されている⁴⁰⁾。それによると、平塚市域で記録されたクモ類は在来種244種である。

昆虫類、クモ類以外の節足動物については、まとまった調査はされていないが、環境省の身近な生き物調査の中で、サワガニなどが記録され⁴³⁾、また相模川河口の汽水域について5種のカニ類が記録されている⁴⁴⁾。これらを合わせると記録された甲殻類は、在来種6種、外来種1種の7種である。

軟体動物については、陸生のカタツムリ類について、1999年から2000年にかけて、市内約100箇所分布調査が行われた。その中で種の同定がされ、分布がまとめられたのは、在来種4種、外来種2種の合計6種であった⁴⁵⁾。また、相模川河口の干潟の二枚貝が5種報告されている⁴⁴⁾。

環形動物など、その他の無脊椎動物については、平塚市域の調査や報告がまったくない現状である。

植物

平塚市の種子植物およびシダ植物については、守矢淳一氏による長年の研究があり⁴⁶⁾、また神奈川県立生命の星・地球博物館と神奈川県植物誌調査会が進めている神奈川県植物誌調査の一環として、平塚市博物館が中心となって平塚市域の分布調査を進めてきた^{47,48)}。これらの結果を合わせると、種子植物としては在来種789種、外来種303種の合計1092種、シダ植物としては在来種97種、外来種4種が記録されている。

コケ植物については、樹幹着生性の種について2編の報文がある^{49,50)}。また、近年、湘南コケの会による調査活動が行われ、吉沢の宮下川流域⁵¹⁾、博物館周辺⁵²⁾について、それぞれ報告がされている。これらを合わせると、市域で記録された種は、在来種142種、外来種1種合計143種となる。

菌類

平塚市域の菌類については、神奈川キノコの会が1990年以来、継続的に調査を行い、得られた標本は平塚市博物館に収蔵されている。1996年までに収集された標本については目録が公表されている⁵³⁾。ここに収録された標本の中で、平塚市域で採集された

ものは、担子菌類 315 種、子のう菌類 27 種の合計 342 種である。

おわりに

表 1 に示した通り、現在までに平塚市域で記録された動植物の種類数は、在来種 3299 種、外来種 354 種の合計 3653 種となっている。分類群ごとに見てみると、鳥類、魚類、バッタ目、シダ植物、種子植物のように、近隣地域と比較して調査がよく進んでいる分類群がある一方で、チョウ目のガ類のように

非常に立ち遅れている分類群もある。今後、平塚市の自然環境を保全していくためには、バランスのとれたインベントリー調査を進めることが不可欠の課題となるであろう。

神奈川大学は、平塚市の丘陵地に立地しており、その敷地の一部には樹林や湿地を含む良好な自然環境が残されている。キャンパス内の動植物についてのインベントリー調査を進めることは、教材資源の開発という意味を持つと同時に、平塚市のインベントリーの充実にも貢献できるであろう。

表 1. 平塚市域で記録された動植物の種類数

分類群 taxa	在来種 native species	外来種 alien species	主要文献 literature
哺乳綱 Mammalia	10	3	2, 3
鳥綱 Aves	249	18	4, 5, 6
爬虫綱 Reptilia	8		2
両生綱 Amphibia	7	1	7, 8
硬骨魚綱 Osteichthyes	69	12	9, 10, 12, 13, 14
昆虫綱 Insecta			
ハチ目 Hymenoptera	179	3	15, 16
チョウ目 Lepidoptera	68	1	17, 18, 37
ハエ目 Diptera	52		19
コウチュウ目 Coleoptera	712	4	22, 41
アミメカゲロウ目 Neuroptera	18		23
カメムシ目 Hemiptera	174	2	24, 25, 26, 27
バッタ目 Orthoptera	64	1	33, 38
トンボ目 Odonata	31		34, 39
カゲロウ目 Ephemeroptera	10		35
その他の昆虫 Other insects	19	2	20, 21, 28, 29, 30, 31, 32, 36, 40
甲殻綱 Crustacea	6	1	43, 44
クモ綱 Arachnida	244		42
軟体動物門 Mollusca	9	2	44, 45
単子葉植物綱 Monocotyledonopsida	225	62	46, 47, 48
双子葉植物綱 Dicotyledonopsida	555	236	46, 47, 48
裸子植物 (球果植物門 Coniferophyta など)	9	1	46, 47, 48
シダ植物 (シダ門 Pterophyta など)	97	4	46, 47, 48
蘚類綱 Bryopsida	96		49, 50, 51, 52
苔類綱 Hepaticopsida	42	1	49, 50, 51, 52
ツノゴケ綱 Anthocerotopsida	4		49, 50, 51, 52
担子菌門 Basidiomycota	315		53
子のう菌門 Ascomycota	27		53
合計 (3653 種)	3299	354	

文献

- 1) 環境省 (2008) 第 3 次生物多様性国家戦略. 東京.
- 2) 平塚市博物館 (1991) 動物資料目録 I. 平塚.
- 3) 神奈川県 (1992) かながわの鳥と獣. 横浜.
- 4) 平塚市博物館 (1983) 平塚鳥類誌. 平塚.
- 5) 相模川河口野鳥観察グループ (1989) 相模川河口の鳥類その 5. 平塚.
- 6) 日本野鳥の会神奈川支部 (2007) 神奈川の鳥 2001-05. 横浜.
- 7) 平塚市博物館みんなで調べよう (1989) 平塚市周辺のカエル類の分布 1 - 鳴き声による調査 -. 自然と文化 12: 55-68.
- 8) 平塚市博物館みんなで調べよう (1991) 平塚市周辺のカエル類の分布 2 - 産卵とオタマジャクシによる調査 -. 自然と文化 14: 51-62.
- 9) 長峯嘉之, 浜口哲一 (1980) 相模川汽水域の魚類相. 自然と文化 3: 21-32.
- 10) 浜口哲一 (1982) 相模川中下流域の魚類相. 自然と文化 5: 35-48.
- 11) 浜口哲一 (1999) 相模川河口で採集されたチワラスボについて. 神奈川自然誌資料 20: 75-76.
- 12) 浜口哲一, 林 弘章 (1983) 平塚市の淡水魚類. 神奈川自然誌資料 4: 60-69.
- 13) 木村喜芳 (1988) 花水川水系の魚類. 神奈川県自然保全研究会報告書 7: 28-41.
- 14) 永井紀行, 齋藤和久, 小林悦子 (2005) 金目川水系の魚類. 自然と文化 28: 1-32.
- 15) 久保田政雄, 酒井春彦 (2004) ハチ目 (アリ科). 神奈川県昆虫誌. 神奈川昆虫談話会, 小田原. pp.1327-1336.

- 16) 長瀬博彦(2004)ハチ目(アリ科を除く). *神奈川県昆虫誌*. 神奈川県昆虫談話会, 小田原. pp.1241-1326.
- 17) 中村進一, 芦田孝雄, 原 聖樹, 岩野秀俊, 美ノ谷憲久(2004)チョウ目(チョウ類). *神奈川県昆虫誌*. 神奈川県昆虫談話会, 小田原. pp.1159-1228.
- 18) 中島秀雄, 山本光人(2004)チョウ目(ガ類). *神奈川県昆虫誌*. 神奈川県昆虫談話会, 小田原. pp.907-1158.
- 19) 鈴木 裕, 脇 一郎, 久保浩一(2004)ハエ目. *神奈川県昆虫誌*. 神奈川県昆虫談話会, 小田原. pp.845-906.
- 20) 高野 愛, 上田康之(2004)ノミ目. *神奈川県昆虫誌*. 神奈川県昆虫談話会, 小田原. pp.843-844.
- 21) 脇 一郎, 中村剛之(2004)シリアゲムシ目. *神奈川県昆虫誌*. 神奈川県昆虫談話会, 小田原. pp.837-841.
- 22) 平野幸彦(2004)コウチュウ目. *神奈川県昆虫誌*. 神奈川県昆虫談話会, 小田原. pp.335-835.
- 23) 脇 一郎(2004)アミメカゲロウ目. *神奈川県昆虫誌*. 神奈川県昆虫談話会, 小田原. pp.320-334.
- 24) 河合省三(2004)カメムシ目(腹吻亜目:カイガラムシ上科). *神奈川県昆虫誌*. 神奈川県昆虫談話会, 小田原. pp.297-308.
- 25) 松本嘉幸(2004)カメムシ目(腹吻亜目:アブラムシ上科). *神奈川県昆虫誌*. 神奈川県昆虫談話会, 小田原. pp.283-296.
- 26) 松本浩一(2004)カメムシ目(腹吻亜目:キジラミ上科・コナジラミ上科). *神奈川県昆虫誌*. 神奈川県昆虫談話会, 小田原. pp.273-282.
- 27) 林 正美, 尾崎光彦(2004)カメムシ目(異翅亜目・顎吻亜目). *神奈川県昆虫誌*. 神奈川県昆虫談話会, 小田原. pp.213-272.
- 28) 高野 愛, 高橋和弘(2004)ハジラミ目. *神奈川県昆虫誌*. 神奈川県昆虫談話会, 小田原. p.211.
- 29) 浜口哲一(2004)ゴキブリ目. *神奈川県昆虫誌*. 神奈川県昆虫談話会, 小田原. pp.204-206.
- 30) 槐 真史・浜口哲一(2004)カマキリ目. *神奈川県昆虫誌*. 神奈川県昆虫談話会, 小田原. pp.199-203.
- 31) 高橋耕司(2004)ハサミムシ目. *神奈川県昆虫誌*. 神奈川県昆虫談話会, 小田原. pp.193-198.
- 32) 槐 真史・浜口哲一(2004). ナナフシ目. *神奈川県昆虫誌*. 神奈川県昆虫談話会, 小田原. pp.89-192.
- 33) 浜口哲一, 中原直子(2004)バッタ目. *神奈川県昆虫誌*. 神奈川県昆虫談話会, 小田原. pp.139-188.
- 34) 苅部治紀, 川島逸郎, 岸 一弘, 石川 一(2004)トンボ目. *神奈川県昆虫誌*. 神奈川県昆虫談話会, 小田原. pp.67-130.
- 35) 石綿進一(2004)カゲロウ目. *神奈川県昆虫誌*. 神奈川県昆虫談話会, 小田原. pp.45-66.
- 36) 中村修美, 吉田篤人(2004)カマアシムシ目. *神奈川県昆虫誌*. 神奈川県昆虫談話会, 小田原. pp.33-36.
- 37) 槐真史, 小口岳史, 佐藤正幸, 関野 樹(1990)湘南地方のトンボ(1981年-1989年). *湘南昆虫* 1: 8-39.
- 38) 浜口哲一(1998)平塚市における夜鳴く虫の分布. *自然と文化* 21: 21-40.
- 39) 槐 真史, 小口岳史, 塩見雪枝(1991)湘南地方のチョウ(1981-1989年). *湘南昆虫* 2: 6-29.
- 40) 平塚市博物館(1999)*動物資料目録II*. 平塚.
- 41) 平塚市博物館(2008)*動物資料目録III甲虫類*. 平塚.
- 42) 平塚クモの会(1986)平塚市の真正クモ類1. リストおよび分布. *自然と文化* 9: 75-102.
- 43) 槐 真史, 岸 一弘, 高橋和也, 浜口哲一, 松本文人(1992)湘南地域における「身近な生きもの調査1990年度」. *自然と文化* 15: 15-48.
- 44) 秋山章男(1977)相模川河口の水質・底質と底生動物相. *自然と文化* 1: 31-50.
- 45) 平塚市博物館「みんなで調べよう」(2004)平塚市における代表的なカタツムリ類の分布. *自然と文化* 27: 29-44.
- 46) 守矢淳一(1979)平塚市野外植物目録. *自然と文化* 2: 13-96.
- 47) 平塚市博物館(2000)*湘南植物誌V*. 平塚.
- 48) 神奈川県植物誌調査会(2001)*神奈川県植物誌2001*. 神奈川県立生命の星・地球博物館, 小田原.
- 49) 小林由美子(1986)平塚市の樹幹着生コケ類について. *自然と文化* 9: 63-74.
- 50) 若井慎一(2002)平塚市の樹幹着生コケとその環境. *自然環境科学研究* 15: 71-87.
- 51) 湘南コケの会(2005)宮下川流域(平塚市吉沢)のコケ類相. *自然と文化* 28: 33-52.
- 52) 湘南コケの会(2007)平塚市博物館周辺のコケ植物. *自然と文化* 30: 55-70.
- 53) 平塚市博物館(1997)キノコ類標本目録. 平塚.

Science Journal of Kanagawa University

投稿規定

1 編集方針

Science Journal of Kanagawa University は、神奈川大学総合理学研究所の事業および研究の成果を公表する科学誌であり、事業報告、公募研究の成果報告論文、情報科学、化学、生物学その他理学全般にわたる所員による一般研究論文、所員が所外の研究者と行なった共同研究に関する論文等を掲載する。投稿者は原則として神奈川大学総合理学研究所所員であるが、編集委員会の承認により所員以外の投稿論文も掲載する。論文の共著者については特に規定しない。なお、本誌名称の略記は *Sci. J. Kanagawa Univ.* とし、和名は神奈川大学理学誌である。

2 掲載論文の種類

研究論文は、総説 (Review)、原著 (Full-length Paper/ Note)、および報告書 (Report) とする。原著には短報 (Note) を含み、報告書は原著に準ずる。

上記論文の他に、テクニカルノート (Technical Note) および研究交流報告 (Report of Research Communication) を掲載する。

掲載する論文は和文および英文である。

3 原稿の体裁 (総説および原著)

総説および原著論文 (短報を含む) の原稿は、下記要領に従って、そのまま印刷できるように仕上げる。なお、報告書、テクニカルノートおよび研究交流報告についてはそれぞれ以下の4、5、6に示す。

(1) 頁数

短報は、刷り上がり4頁以内とするが、それ以外の論文には特に頁制限はない。但し、編集委員会により論文が冗長と判断された場合には頁数は限定される。

(2) 原稿用紙サイズ

A4版の用紙を用いる。本文および図表の占める範囲 (紙面) は縦横 245 × 170mm とする。この場合、余白は、上辺 30 mm、下辺 20 mm、左辺 20 mm、右辺 20 mm である。

(3) 段組み

研究課題名、著者名、研究課題名 (英語)、著者名 (英語)、所属 (英語)、Abstract (英文)、Keywords (英語) は1段組みとする。但し、所属、Abstract、Keywords は紙面内で更に左右およそ 10 mm ずつの余白を置く。

研究課題名、著者名、研究課題名 (英語)、著者名 (英語) は中央揃え、所属 (英語)、Abstract (英文)、Keywords (英語) は左右両端揃えとする。

序論、材料と方法、結果、討論、謝辞、文献は2段組み、左右両端揃えとする。

(4) 使用文字 (フォントの種類)

基本的に、和文はMS明朝、英文はCenturyとする。但し、 μ などのギリシャ文字や数学記号などを部分的に異なる字体にすることは差し支えない。

図の説明文および表もこれに準ずるが、図中の文字や記号については特に限定しない。文字サイズは下記の各項目で指示する。

(5) 論文構成

研究課題名、著者名、研究課題名 (英語)、著者名 (英語)、所属 (英語)、Abstract (英文)、Keywords (英語)、序論、材料と方法、結果、討論、謝辞、文献 (英語または日本語) の順とする。図と表は本文中の適切な位置に挿入する。

(6) 論文種の表示

第1頁、第1行目に左揃えで、前後に■記号を付して論文種を記入する。

例えば、■総説■、■原著■、■原著 (短報) ■、■報告書■ など、

英文では、■Review■、■Full-length Paper■、■Note■、■Report■ など。

最終的には編集委員が判断して論文種を決定する。

文字は、MSゴシックで11P (ポイント) とし、太字にはしない。

次の研究課題名まで1行あける。

(7) 研究課題名、著者名、所属

本文が和文の場合、研究課題名 (日本語) は太字 (Bold) で14P (ポイント)、著者名 (日本語) は太字で12Pとする。著者と著者の間

は1文字分のスペースをあける。

続く、研究課題名（英語）は13P、著者名（英語）は12P、所属（英語）は9Pとし、これらは太字にしない。

本文が英文の場合、研究課題名は太字で14P、著者名は太字で12P、所属（英語）は太字にせず9Pとする。

それぞれの間は1行あけを原則とするが、著者名（英語）と所属（英語）の間は行間をあけない。

著者の所属が複数の場合には、各著者名末尾および対応する所属の先頭に上つき数字（1、2、3、など）を付し区別する。

本文が英文の場合、研究課題および所属は前置詞、冠詞、接続詞を除き各語の最初の文字を大文字で記述し、著者名はフルネームで名姓の順に記述する。最終著者の前は“and”を置く。

次のAbstractまでは1行あける。

(8) Abstract

要旨は原則的に英文とする。語数は250語程度が適切であるが、特に制限しない。

見出し（Abstract:）からは1文字あけて要旨本文を書く。

文字サイズは、見出し（Abstract:）は太字で11P、要旨本文は10Pとする。

(9) Keywords

要旨に続けて、行間をあけず、Keywords:の見出しを置き、1字あけて、5語程度（英語）のKeywordsを付す。

文字は10Pを用い、見出し（Keywords:）はイタリックで太字とする。

次の本文との間は1行あける。

(10) 本文

横2段組、各段48行とする。

1行の文字数は和文23文字、英文46文字とする。

序論、材料と方法、結果、討論、謝辞の各項目の見出しは左揃えとする。

各項目間は1行分のスペースをあける。

文字サイズは、各項目の見出しは太字で12P、本文は10Pとする。

各項目の第1段落の出だしは左寄せではじめ、第2段落から出だしを1文字（英文では2文字）あける。

必要なら、各項目内で小見出しを設ける。小見出しは太字で10Pとする。

項目の見出しと小見出しの間は1行スペース

をあける。

小見出しの文章の出だしは左寄せとする。

(11) 文献

文献の項目見出しは左揃えとする。

文献は本文に引用した順に番号を付し、記載する。

番号は片括弧（閉じ括弧のみ）表示とする。

本文中では、片括弧つき番号を“上つき文字”とし、該当する部分に必ず記入する。

文字サイズは、項目の見出しは太字で12P、各文献は9Pとする。

文献が日英混合の場合、和文の文献のアルファベットと数字には、Centuryのフォントを用いる。

以下は記入例である。

- 1) Fawcett DW and Revel J-P (1961) The sarcoplasmic reticulum of a fast-acting fish muscle. *J. Cell Biol.* **10** Suppl: 89-109.
- 2) Suzuki S, Hamamoto C and Shibayama R (2005) X-ray microanalysis studies on the calcium localization along the inner surface of plasma membranes in the anterior byssus retror muscle of *Mytilus edulis*. *Sci. J. kanagawa. Univ.* **16**: 9-17.
- 3) Squire J (1981) *The Structural Basis of Muscular Contraction*. Plenum Press, New York.
- 4) Suzuki S and Sugi H (1982) Mechanisms of intracellular calcium translocation in muscle. In: *The Role of Calcium in Biological Systems, Vol. I*. Anghileri LJ and Tuffet-Anghileri AM, eds., CRC Press, Boca Raton, Florida. pp. 201-217.
- 5) 鈴木季直 (1989) 電子顕微鏡による生物試料の元素分析法. *微生物* **5**: 34-44.
- 6) 佐藤賢一, 鈴木季直 (1998) *生命へのアプローチ*. 弘学出版, 東京.
- 7) 鈴木季直 (1992) 凍結技法, 第6章. よくわかる電子顕微鏡技術. 平野 寛, 宮澤七郎監修, 朝倉書店, 東京. pp. 137-148.
- 8) 安積良隆, 鈴木秀穂 (2003) シロイヌナズナを用いた植物の有性生殖研究における最近の展開 2003. *神奈川大学総合理学研究 所年報 2003*. pp.41-80.

(12) 表

本文中の適切な部分に挿入し、紙面内では中央揃えとする。

表の上部には必ず番号（表 1.、Table 1. など）とタイトルを付し、本文との整合を期す。

表のタイトルは、表の幅にあわせて両端揃えとする。

表のスタイルについては特に定めないが、用いる文字や数字のサイズは本文のそれを超えないように配慮する。

(13) 図

本文中の適切な部分に挿入し、紙面内では中央揃えとする。

図には必ず番号（図 1.、Fig.1. など）を付し、本文との整合を期し、図の下部に番号と説明文を加える。図が細分化されている場合には、A、B、C …（図 1A.、Fig.1A. など）をつけて区別する。

図の説明文は、図の幅にあわせて両端揃えとする。

図の説明文に限り、和文でもピリオド（.）とカンマ（,）を用いる（和文の句読点は用いない）。

図の番号および説明文の文字サイズは 9P とする。

図はできるだけ分かりやすいものとし、図中の文字や記号は高さ 3～5 mm 程度にする。写真はデジタル化で不明瞭にならないよう、極度の圧縮は避ける。

(14) 単位

SI unit を用いる。和文であっても、原則的に、数値および単位には半角文字を用い、%および°Cを除き、数値と単位の間は必ず半角分スペースをあける。

(15) 作製見本

希望者には作製見本を配付する。

原稿は、作製見本および既に発表されている本誌の各論文を参照して作製する。

4 原稿の体裁（報告書）

これに該当するものは、神奈川大学および総合理学研究所より研究費助成を受けた研究の報告書である。

下記要領に従って、原稿はそのまま印刷できるように仕上げる。

個別の助成研究の報告書は原著と同等に扱うので 3 の規定に準じて原稿を作製する。

多人数による共同研究のうち、

- (1) 各研究者が全員原著と同等の論文（短報

の場合も含めて）を投稿出来る場合は、それらを原著として扱い、原稿は 3 の規定に準じて作製する。

- (2) 各研究者が要約を作製し、代表者がそれらを一つの報告書としてまとめる場合は、編集委員会の指示に従ってこれを作製する。この場合も、文書のレイアウト、フォントの種類とサイズなどの基本的な原稿作製基準は 3 の規定と同じである。

報告書のうち、著者が希望し編集委員会が採択したもの、あるいは編集委員会が選択し著者の同意が得られたものは原著または短報として掲載する。

5 原稿の体裁（テクニカルノート）

これに該当するものは、研究技術および研究装置の紹介記事である。

研究論文（原著および報告書）の規定に準じて原稿を作製する。

6 原稿の体裁（研究交流報告）

これに該当するものは、研究交流を目的とした他大学・研究所訪問記、海外研究留学報告、国内外開催の国際学会参加報告などである。

本誌、18 巻掲載の該当論文を参照し、英文要旨を省略できることを除いて、研究論文（原著および報告書）の規定に準じて原稿を作製する。

7 投稿と略題名提出

明瞭に印刷された図を含むオリジナルの印刷された原稿 1 部とそれがファイルされているデジタル記録媒体（FD、MO、CD など）を編集委員会（神奈川大学総合理学研究所）に提出する。論文の課題名が長い場合には、和文で 25 字、英文で 50 字以内の略題名（Running Title）が必要である。略題名は原稿に加え、別紙に記入して提出する。

8 投稿論文の審査

適時、レフリーによる校閲を行ない、採否や再投稿請求は編集委員会で決定する。

総説、および編集委員会が認める特殊な報告書の場合を除き、既に発表されている論文の著作権

を侵害するような原稿は採用されない。

9 原稿の校正

掲載決定原稿は、ゲラ刷りの段階で著者の校正を依頼する。校正は最低限の修正に留める。

10 投稿料

原則として投稿は無料であるが、カラー印刷を含むものについての著者経費負担の有無および負担額は編集委員会で決定する。投稿原稿の体裁が規定にあわず、編集段階で修正に経費が生じた場合は著者が実費を負担するものとする。

11 別刷

掲載された総説および原著（短報を含む）は別刷り 50 部が著者に無料贈呈される。50 部を超えて希望された別刷部数については実費を徴する。

12 著作権等

掲載論文の内容についての責任は著者が負うものとする。その著作権は著者に属するが、著作権は神奈川大学総合理学研究所に属する。

Auther Index

A

- Amano, Chikara 天野 力 249
 Azumi, Yoshitaka 安積良隆 297

C

- Chikaraishi, Noriko Kasuga 力石紀子 245
 Chikyu, Tetsuhiko 知久哲彦 167

G

- Gotoh, Tomonori 後藤智範 145

H

- Hachiya, Houjin 蜂谷宝人 213
 Hamaguchi, Tetsuichi 浜口哲一 323
 Hatori, Tadatsugu 羽鳥尹承 155
 Hayakawa, Shun 早川 俊 297
 Hino, Akiya 日野晶也 301
 Hirata, Yoshinori 平田善則 267
 Hoshino, Yasushi 星野 靖 187

I

- Ichikawa, Kimiko 市川貴美子 311
 Ijuin, Hisako K. 伊集院久子 227, 237
 Inoue, Kazuhito 井上和仁 287
 Ito, Michiko 伊藤倫子 241
 Izumi, Susumu 泉 進 279

K

- Kabe, Yoshio 加部義夫 213
 Kanazawa, Ken'ichi 金沢謙一 315
 Kasuya, Shinta 粕屋伸太 159
 Kawamoto, Tatsuya 川本達也 193
 Kihara, Nobuhiro 木原伸浩 219
 Kimura, Takashi 木村 敬 171
 Kino, Issei 紀 一誠 149
 Kitamura, Koh 北村 巧 297
 Kitashima, Masaharu 北島正治 287
 Kotani, Susumu 小谷 享 275
 Kuwabara, Tsuneo 桑原恒夫 137

M

- Masukawa, Hajime 増川 一 287
 Matsumoto, Masakatsu 松本正勝 227, 233, 237
 Matsunaga, Satoshi 松永 諭 271
 Mizuno, Tomohisa 水野智久 177
 Mogi, Kazue 茂木和枝 291

- Mori, Wasuke 森 和亮 271

N

- Nagai, Yasutaka 永井靖隆 259
 Nagamatsu, Leo 永松礼夫 133
 Nagasawa, Michiyasu 長澤倫康 163
 Nakamura, Yamato 中村大和 223
 Nakata, Jyoji 中田穰治 181
 Nakayama, Takashi 中山 堯 141
 Nishimoto, Yuko 西本右子 209
 Noguchi, Kenichiro 野口健一郎 125
 Nomiya, Kenji 野宮健司 197, 201

O

- Ogasawara, Tsuyoshi 小笠原 強 311
 Ohashi, Mamoru 大橋 守 237
 Ohishi, Fujio 大石不二夫 253

S

- Saito, Terumi 齊藤光實 283
 Saito, Yasunao 斎藤保直 181
 Sakai, Yoshitaka 坂井善隆 197, 201
 Sakurai, Hidehiro 櫻井英博 287
 Shiraki, Mari 白木麻里 283
 Sugitani, Yoshinori 杉谷嘉則 205
 Suzuki, Suechika 鈴木季直 305
 Suzuki, Yoshihiro 鈴木祥弘 319

T

- Takei, Takaya 武井尊也 205
 Tanaka, Ken 田中 賢 129
 Tanimoto, Mitsutoshi 谷本光敏 263
 Tanimura, Masatoshi 谷村昌俊 227, 237
 Toyozumi, Ryuji 豊泉龍児 291

U

- Uchidai, Keiichiro 内田啓一郎 117
 Uchino, Keiichi 内野圭一 283

W

- Watanabe, Nobuko 渡辺信子 227, 233, 237

Y

- Yamada, Masaki 山田真希 237
 Yamaguchi, Kazuo 山口和夫 241

Z

- Zhang, Shanjun 張 善俊 121



編集後記

Science Journal of Kanagawa University 第 20 卷 No.2 を平塚キャンパス開設 20 周年記念号として発行できたことを編集員一同お喜び申し上げます。

昨年の 7 月の編集委員会ではじめて 20 周年記念号の出版の話しが持ち上がり、当初第 20 巻の付録または別冊として掲載広告料で発行することも考えられましたが、幸い大学の 20 周年記念事業の一貫として特別予算で発行することができました。そのため同時に編集作業を進めた既刊の第 20 巻 No.1 が前年度の総合理学研究所の研究費で行われた成果論文を主体とした通常の内容であるのに対して、本分冊第 20 巻 No.2 は理学部の三学科の研究室の研究内容を紹介する総説誌となっております。ほぼ全部の総合理学研究所に所属し、研究室を主宰する先生および研究員の方から投稿していただきました。その数 48 報、数の多さとともに内容の素晴らしさに、あらためて驚くとともに深く感謝申し上げる次第です。

さて現在 Science Journal of Kanagawa University は一学部の紀要から本格的な総合科学雑誌に飛躍しようとしています。すでに名称変更を済ませ冊子体裁も整えられ、今後編集体制の充実（編集委員会内規など）と研究所外の審査員による審査員制度が課題になります。それにつけても本号の内容を見ると総合科学雑誌へのポテンシャルを感じざるをえないのは小生一人でしょうか。今後ともより質の高い論文の投稿と機会あるごとにその論文を引用していただき、科学分野で広く知られるような総合科学雑誌をめざして、研究所員みなさんのご協力とご支援をお願いします。最後に総合理学研究所所長と編集長を兼務でご尽力をいただいた鈴木季直先生、研究所事務鈴木照子さんと編集委員の方々に感謝申し上げます。

[総合理学研究所 化学科 加部義夫]

神奈川大学理学誌編集委員会

委員長

鈴木季直

生物科学科

委員

天野 力

化学科

長澤倫康

情報科学科

井上和仁

生物科学科

加部義夫

化学科

張 善俊

情報科学科

Science Journal of Kanagawa University

Editor-in-Chief

Suechika Suzuki

Department of Biological Sciences

Editors

Chikara Amano

Department of Chemistry

Michiyasu Nagasawa

Department of Information Sciences

Kazuhito Inoue

Department of Biological Sciences

Yoshio Kabe

Department of Chemistry

Shanjun Zhang

Department of Information Sciences

Science Journal of Kanagawa University Vol. 20 No.2 (*Sci. J. Kanagawa Univ.*)

発行日	2009 年 10 月 20 日
編集者	Science Journal of Kanagawa University 編集委員会
発行者	神奈川大学総合理学研究所
発行所	〒 259-1293 平塚市土屋 2946 Tel. 0463-59-4111 (内 2500) Fax. 0463-58-9684
印刷所	光和サービス株式会社