

リチウムイオンを閉じ込めたフラーレンの誘導体

松尾 豊（化学専攻 特任教授）

◆◆◆
陽イオン（リチウムイオン）を内包したフラーレンに有機分子を取り付けること（化学修飾）に世界で初めて成功した。この有機分子は、新型太陽電池のひとつである有機薄膜太陽電池の性能の高効率化や、医療方面への応用が期待される。
◆◆◆

今世紀、エネルギー問題に関わる研究の重要性はますます増している。太陽電池はクリーンな自然エネルギーとして注目を集めているが、実用上の問題点のひとつが製造コストであり、これを解決するために新型太陽電池の開発が行われている。インク印刷で安価に製造することができると見込まれている有機薄膜太陽電池も新型太陽電池のひとつであり、世界中で活発に研究開発が行われている。

有機薄膜太陽電池では、サッカーボールの形をした籠状分子であるフラーレン（C₆₀）は、欠かせない材料である。ただし、高いエネルギー変換効率を得るためには、フラーレンにさまざまな有機分子を取り付けて（化学修飾して）得られるフラーレン誘導体を用いる必要がある。高性能なフラーレン誘導体の開発が、有機薄膜太陽電池の高効率化の鍵を握っている。

われわれは、フラーレンの籠の中にリチウムイオン（Li⁺）を閉じ込めた「リチウムイオン内包フラーレン」に対して、精密な分子合成技術を駆使して有機分子を取り付けることに初めて成功し、優れた電子受容能をもつ新たな太陽電池材料を開発した。有機薄膜太陽電池の標準材料として汎用的に用いられている PCBM（[6,6]-Phenyl-C₆₁-Butyric Acid Methyl Ester）とよばれる化合物がもつ有機分子の部分をリチウムイオン内包フ

ラーレンに取り付けることで、リチウムイオン内包 PCBM を化学合成した。

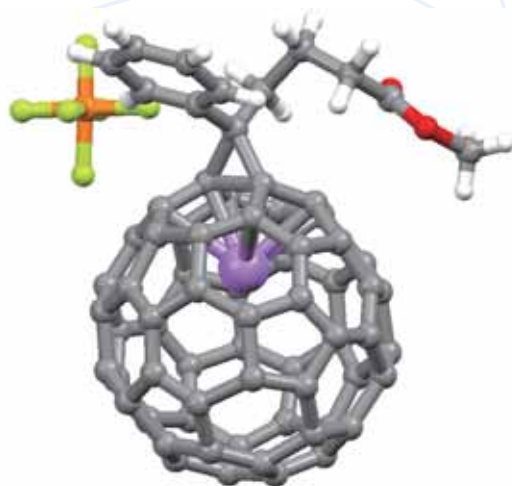
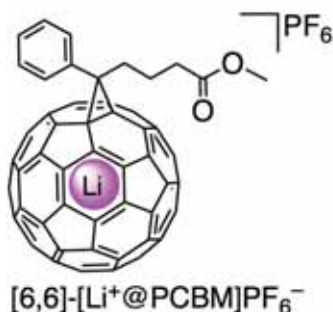
リチウムイオン内包 PCBM は従来の「空の」PCBM に比べ、高い電子受容能をもつことがわかった。分子に電子を1つ捕集させるために、通常の PCBM では 1.18 V の負電圧の印加が必要であったが、リチウムイオン内包 PCBM では 0.43 V の印加で済む。これはフラーレンの籠の中に陽イオンであるリチウムイオンが存在するためである。フラーレンはもともと電子を受け取る性質が高いが、リチウムイオンを内包することでその性質がさらに高まった。電子供与体から電子を受け取った電荷分離状態は長い寿命を示す。

X線結晶構造解析から得られた分子構造を図に示す（図）。リチウムイオンは籠の中心に位置するのではなく、化学修飾が行われた部分と相互作用するような形で、籠の外側の有機分子に近接した位置にあることがわかった。

本研究によって得られたリチウム内包 PCBM は、格段に高い電子受容能をもつことから、有機薄膜太陽電池の研究に新たな展開を与え、エネルギー変換効率の高効率化に貢献するものと期待される。また、フラーレンの化学修飾は、電子材料の応用のみならず、生物学的な応用などでも重要な役割を果たしており、遺伝子治療などの医療面での応用も期待される。

本研究成果は、内閣府の最先端・次世代研究開発支援プログラム「フラーレン誘導体の合成を基盤とした化学的アプローチによる高効率有機薄膜太陽電池の開発」の支援のもとで得られた。本研究は、Y. Matsuo *et al.*, *Org. Lett.* 14, 3784 (2012) に掲載された。

（2012年7月12日プレスリリース）



■ 分子構造（左図）と X線結晶構造図（右図）。紫色の球がリチウムイオン。

最遠方の Ia 型超新星の残骸を発見

濱野 哲史 (天文学専攻 博士課程 1 年)
小林 尚人 (天文学専攻 准教授)

われわれは、ひじょうに遠方の重力レンズクエーサーを背景光として用いることにより、地球から約 120 億光年先の遠方に位置するガス雲が Ia 型超新星の残骸であることを明らかにした。超新星残骸は、超新星爆発の後に残される球状のガス雲で、宇宙におけるさまざまな元素が生成・拡散される最も主要な現場である。本研究は、鉄元素を大量に生成することで知られている Ia 型超新星の残骸を、重元素の合成が始まりだした宇宙初期において確認した初めての例であり、自然に存在する主要な元素の起源に迫る重要な成果である。

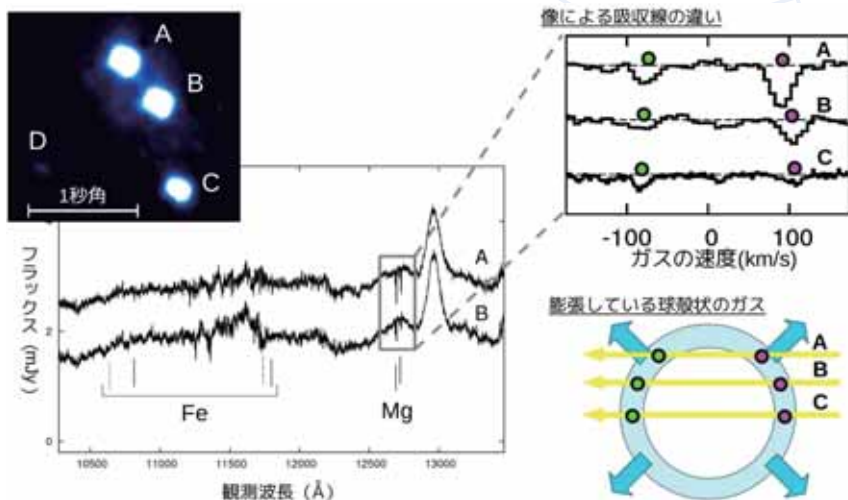
過去において星や銀河を形作ってきたガス雲の性質を調べることは、複雑で多様な銀河宇宙が 137 億年の歴史のなかでどのように形成されたかを解明する上で不可欠である。宇宙論的遠方のガス雲が発する電磁波を直接観測することは難しいが、「クエーサー」とよばれるひじょうに明るい天体 (理学部ニュース 2012 年 5 月号「理学のキーワード第 36 回」参照) を背景光源とすることで、そのスペクトル上のガス雲の吸収線を調べることができる。ただしこの手法では、クエーサーとわれわれを結ぶ 1 視線上でしか観測できず、ガス雲の広がりや運動がわからないという重大な欠点がある。

そこでわれわれは、この困難を克服するために、重力レンズクエーサーによる研究を進めている。これは、手前にある銀河の重力により周囲の空間が歪むことで光線が曲がり像が複数に分裂して見えるクエーサーで、この天体を分光観測すると、手前のガス雲を複数の点で調べられる。それに加えて「重力レンズ」という名が示す通り、あたかも宇宙空間に浮かぶ巨大なレンズを通したかのようにガス雲を拡大して調べることもできる。

本研究では、ハワイ・マウナケアにある国立天文台ハワイ観測所の口径 8.2 m のすばる望遠鏡を用いて、B1422+231 という 4 つの像に分かれた重力レンズクエーサーを観測し、中でも最も近接した A、B 像の赤外線高分散スペクトルを分解して取得することに世界で初めて成功した (図)。その結果、118.5 億光年先に位置するガス雲中のマグネシウムと鉄による吸収線を検出した。B1422+231 はとくに重力レンズ効果が強いいため、ガス雲が見かけ上約 400 倍にも拡大され、宇宙論的遠方であってもその構造を詳細に調べることができる稀有な例となっている。このガス雲は過去に A、C 像を観測した米国の研究グループによって発見されたが、吸収線の特徴的な形から、球殻状に膨張している可能性が示唆されていた。われわれは、新たに取得した B 像を加えた 3 像の吸収線を比較することで、このガス雲が球殻状に膨張していることを、その大きさや膨張運動の速度の決定を含めて確定することに成功した。その結果、このガス雲は超新星残骸であることが明らかになった。本研究は、宇宙論的スケールでの遠方のガス雲の正体を具体的に解明した世界で初めての例であり、重力レンズクエーサーを用いたガス雲の研究の今後の進展が期待される。

また今回見つかった鉄の吸収線の性質から、この超新星残骸が鉄元素を大量に生成する「Ia 型」の超新星によるものであることが明らかとなった。鉄は数ある元素の中でも一番安定な原子核をもち、宇宙の化学進化において最も重要な指標となっている。本研究は、重元素の合成が始まりだした宇宙初期の Ia 型超新星を捉えた初めての例として、鉄をはじめとする多様な元素の起源に迫る成果である。なおこれらの結果は、S. Hamano *et al.*, *The Astrophysical Journal* 754, 88 (2012) に掲載された。

(2012 年 7 月 17 日プレスリリース)



4 つの像に分かれた重力レンズクエーサー B1422+231 (左上) に対して、本研究で取得した A、B 像の赤外線高分散スペクトル (左下)。118.5 億光年先のガス雲によるマグネシウム (Mg) と鉄 (Fe) の吸収線が検出された。A、B、C 像に共通した対称性をもつ 2 本の吸収線が検出され (右上図: 緑と紫の丸で示す)、C 像のデータは M. ローチ (Michael Rauch) 博士より提供、ガス雲が右下図のような構造をもっていることが明らかになった。

細胞壁のパターンを形成する分子機構の解明

小田 祥久 (生物科学専攻 助教)
 福田 裕穂 (生物科学専攻 教授)

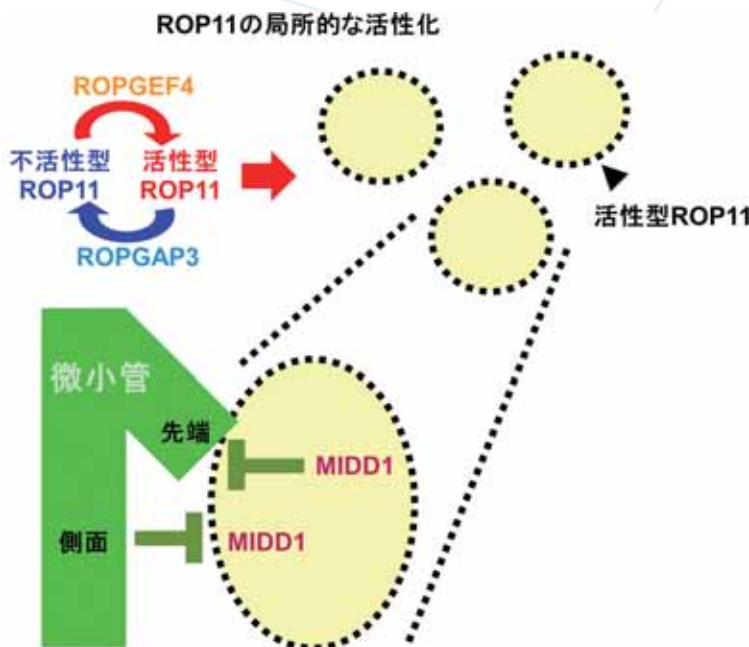
植物細胞はセルロース微繊維をおもな成分とする細胞壁に覆われている。セルロース微繊維が“たが”となって細胞の成長を制限するため、セルロース微繊維の沈着パターンが細胞の形を決定することが知られているが、この細胞壁のパターンを決定する分子的な仕組みは未解明だった。私たちは、特徴的なパターンの細胞壁をつくる木部道管に着目して研究を行い、細胞壁のパターンを決定する4つの遺伝子を発見した。これらの遺伝子は、セルロース微繊維を合成するためのルールとなる表層微小管の配置を制御することによって、細胞壁のパターンを決定していた。

植物の体はさまざまな形の細胞でつくられており、細胞の形を適切に制御することは植物の生長において必須である。細胞膜のすぐ下に並ぶ表層微小管は、セルロース合成酵素複合体のルールとして働き、セルロース微繊維の沈着パターンを誘導することで、植物細胞の形を制御している。木部道管では表層微小管の配置に偏りが生じ、特徴的なパターンで細胞壁が沈着する。私たちはまず、シロイヌナズナの培養細胞を用いて、木質細胞を試験管内でつくり出す細胞培養システムを構築し、このシステムを用いて木質細胞で発現する遺伝子をDNAマイクロアレイ法により解析した。さらに、高速・高感度の顕微鏡を用いて木質細胞で発現する遺伝子の機能を解析した結果、細胞壁

のパターン形成において重要な働きをする4つの遺伝子を同定することに成功した。これらの遺伝子はそれぞれ、ROP11 (small GTPaseの一種)とその活性化因子(ROPGEF4)および不活性化因子(ROPGAP3)、そしてROP11と微小管の両方と結合するタンパク質(MIDD1)をコードしていた。これら4つの遺伝子をタバコの葉の表皮細胞に導入することで、木質細胞の細胞壁と同じパターンをつくり出すことに成功した。この現象を詳細に調べた結果、ROPGEF4とROPGAP3が協調的に働くことで、ROP11が細胞膜上で局所的に活性化されることが判明した。活性化したROP11はMIDD1と結合し、その近傍の表層微小管の先端を分解することで、細胞壁の形成を局所的に抑制し、細胞壁のパターンをつくり出していた。一方、表層微小管は先端以外の部分で、MIDD1を介して活性化型のROP11を細胞膜から排除することが分かった。このように、表層微小管と活性化したROP11が互いに抑制することで、細胞壁の形がつくり出されていることが判明した(図)。

興味深いことに、これらの遺伝子は木質細胞以外の細胞でも発現していることから、木質細胞以外のさまざまな細胞の形の決定に関わる可能性がある。これらの遺伝子を発見したことで今後、植物細胞の形や機能を自在に制御する新しい技術の開発、生育の速い有用植物や、加工しやすい植物バイオマスの作出などにつながると期待される。本研究はYoshihisa Oda and Hiroo Fukuda, *Science* 337, 1333 (2012)に掲載された。

(2012年9月6日プレスリリース)



MIDD1を介した表層微小管と活性化型ROP11との相互に排他的な作用

細胞壁パターン形成モデル。ROPGEF4とROPGAP3が協調的に働くことで、ROP11が細胞膜上で局所的に活性化される。活性化したROP11はMIDD1と結合し、その近傍の表層微小管の先端を分解することで、細胞壁の形成を局所的に抑制する。一方、表層微小管は先端以外の部分で、MIDD1を介して活性化型のROP11を細胞膜から排除するため、表層微小管と活性化したROP11が相互に排他的に作用する。