

自然科学系プロジェクト報告書

サブプロジェクト名称

「多重極限環境下の物性研究」

1 総括表

1-1 組織

氏名		部門
代表	津江保彦	理学部門/物理科学
分担	西岡 孝	理学部門/物理科学
	松村政博	理学部門/物理科学
	加藤治一	理学部門/物理科学
	島内理恵	理学部門/物理科学
	飯田 圭	理学部門/物理科学
	藤山亮治	理学部門/応用化学
	金野大助	理学部門/応用化学
	市川善康	理学部門/海洋生命・分子工学
	中野啓二	理学部門/海洋生命・分子工学

1-2 研究経費

総額 1,767 千円（うち大学改革促進経費 1,467 千円）

1-3 活動総表

事項		件数等	金額（千円）	
研究 活動	学術論文	33		
	著書	0		
	紀要	1		
	報告書	1		
	学会発表	89		
	セミナー・講演 会・シンポジウ ム等の開催	3		
地域貢献		7	高天連携授業「身近の便利を支える物理科学体験講座」 スーパーサイエンスハイスクール事業、国際会議組織委 員、全国共同利用研究所運営委員、機関誌編集委員等	
外部資金			科研費	6,050
			共同研究	0
			受託研究	0
			奨学寄付金	0
			その他	403 (SPP)
			合計	6,453
特許等		登録1件、申請1件		
その他特記事項		特になし		

2 研究概要

2-1 研究目的

本プロジェクトでは、「物性」をキーワードに、新物質の開発、ならびに新規合成された新物質や未知あるいは既存の物質の未解明の物性の解明を主要な研究の目的としている。新物質の開発ならびに諸物性の解明は、試料合成・測定・理論的分析からなる。本サブプロジェクトにおける研究は、次の4つのサブグループを構成して行っている：（1）物性グループ（西岡・松村・加藤・島内）（2）ハドロン物性論グループ（津江・飯田）（3）計算化学グループ（藤山・金野）（4）天然物化学グループ（市川・中野）。物理系研究者と化学系研究者が協力し、試料作成をはじめ、低温・強磁場・高圧のいわゆる多重極限環境下で諸物性の測定を行い、さらに物理学的な視点と化学的な視点から理論的分析を行なうという、分野融合・分野横断的な面が本サブプロジェクト研究の特徴である。しかしながら、本サブプロジェクトにおける我々の方針は、プロジェクト全体で取り組む課題を狭く設定して人的資源を強制的に投入して成果を急ぐのではなく、現在各研究者が最大限興味を持って進めている研究を推進し、無理のない自然な形で研究面での分野融合をはかり、各課題の解明に際して分野横断的な視点を通して自然、とくに環境下での諸物性を理解していくことにある。

2-2 研究成果

研究内容とその成果の詳細は各メンバーからの報告に譲る。総合的に勘案して、発表論文数、学会発表数から見て、昨年度に引き続き活発な研究活動を行っていると言えるであろう（昨年度は票論文数36編、学会発表数101回）。プロジェクトを構成するサブグループ内では研究協力を頻繁に行ないながら研究成果をあげてきている。本年度得られた研究成果は、2013年2月22日13時30分から17時まで高知大学理学部2号館5階共通セミナー室1において行われた『『多重極限環境下の物性研究』成果報告会』において報告されている。なお、成果報告会への参加者は21名であった。

2-3 特筆すべき事項

研究活動は第1クールから引き続き発展させているものが多い。しかしながら、新しい測定装置の開発があり、特筆に値する。また、大学院博士課程在籍者数は全体で4名を数える。2月22日現在、博士課程へ新たに1名の受験応募者があり、もし合格すれば総勢5名となる。今年度は2名の進学者があり、来年度も受け入れられれば、毎年、博士課程進学者を受け入れていることとなる。大学院博士課程進学者数は本サブプロジェクトの研究活動の活発さの指標となると思われる。博士課程大学院生をリサーチアシスタントとして活用し、若手を育成しながら研究活動を進展させており、本サブプロジェクトの研究活動の活性化がはかられている。

「物性」サブプロジェクト

横磁場無冷媒マグネットを用いた磁気・輸送特性システムの開発

● 西岡 孝（自然科学系理学部門）

1. 研究目的

ほとんどの希土類金属間化合物の高温の磁性は伝導電子と希土類に局在している 4f 電子との cf 交換相互作用 $H_{cf} = -J_{cf} \mathbf{s} \cdot \mathbf{f}$ から生じる近藤効果と RKKY 相互作用の競合で理解ができる。近藤効果は 4f 電子の磁気モーメントを消失させるのに対して RKKY 相互作用は磁気秩序を誘発する。 J_{cf} に対する依存性の違いにより、 J_{cf} が小さい領域では局在的な磁気秩序が生じ、 J_{cf} が大きい領域では磁気秩序は存在せず 4f 電子は遍歴的にふるまう。

ところが、 $CeRu_2Al_{10}$ は様々な測定から J_{cf} が比較的大きく、遍歴磁性領域に近いにもかかわらず、27 K という Ce 化合物にしては異常に高い温度で相転移を引き起こす。これが新種の相転移であるということをお我々は 2009 年に提案し、それ以来国内外で非常に活発な研究がおこなわれている。

本年度の目的は、この相転移がどれだけ異常であるかを明らかにするために、正常と思われる同じ結晶構造の磁性と比較することに焦点を絞った。また、それを実行するために横磁場無冷媒マグネットを用いた磁気・輸送特性システムの開発を行った。

2. 研究結果

(1) 成果

横磁場無冷媒マグネットを用いた全自動磁化・ホール効果測定システムの開発

横磁場無冷媒マグネットは 2009 年度の概算要求で設置された。液体ヘリウムを用いることなく、7 T という強磁場を水平方向に発生し、1.8 K まで温度を下げることでできるシステムである。このシステムの利点は磁場が横向きであるので、試料を回転させるだけで物理量の角度変化が測定できることである。磁化測定システムの概略を図 1 に示す。測定法は振動試料型磁化測定法(VSM)により行った。横磁場を加えられた試料をインダクションモーターで 2 Hz で振動させ、その周囲に設置されている検出コイルを用いて誘導起電力を測定する。測定感度を向上させるためにロックインアンプを用いる。その参照信号は上部に取り付けられた永久磁石から得ている。永久信号か

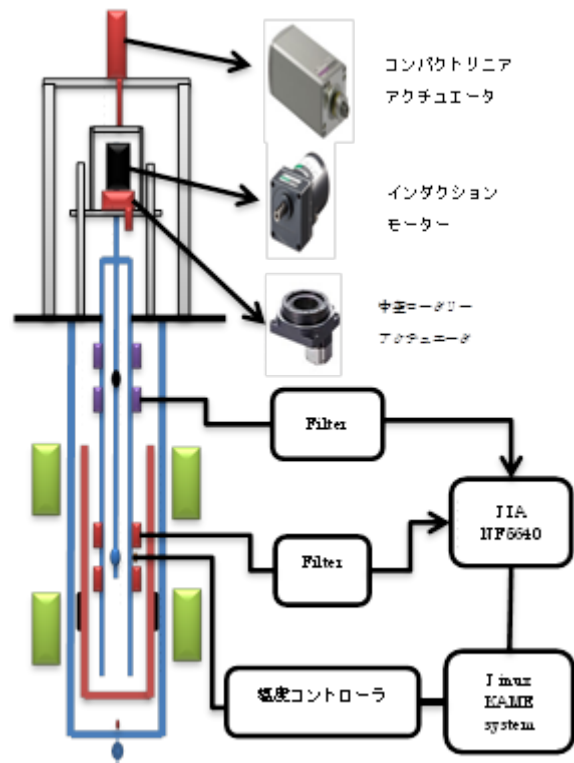


図 1 全自動化無冷媒横磁場マグネット磁化測定システムの概略図 r

らの信号および試料からの信号は filter を通してロックインアンプに接続されている。このシステムで約 1×10^{-5} emu の感度が得られる。これは市販の VSM とほぼ同等である。試料回転機構は中空ロータリーエンコーダーを用いて行った。試料の最適位置を調べるための上下機構にはコンパクトリニアアクチュエーターを用いた。これらに加えて磁場、温度はいずれも Linux の KAME system (高知大北川健太郎製作) により自動制御されており磁化の角度、磁場、温度依存性を完全に自動で測定できる。ホール効果、磁気抵抗測定に関しても類似のシステムを用いて完成することができた。角度回転磁化測定ができるのは世界で数か所である。これにより、従来共同研究等で外部に依頼しなければできなかった実験が高知大学でようやくできるようになったばかりでなく、市販の装置では困難な角度回転ができるようになった。是非、学内外の方に活用していただきたい。

RFe₂Al₁₀ (R=Ce 以外の希土類元素)の磁性

RFe₂Al₁₀はCeRu₂Al₁₀と同じYbFe₂Al₁₀型結晶構造を持っている。CeRu₂Al₁₀の相転移の主要な特徴を列挙すると次のようになる。

- (1) 相転移温度が高い
- (2) 半導体的である
- (3) 結晶場分裂が大きい
- (4) 転移温度以下でギャップが開く
- (5) 転移温度以下で電気抵抗にとびがみられる
- (6) 磁性は2次的である
- (7) 磁気秩序の伝搬ベクトルはb軸である
- (8) 磁性は一軸異方性を示すがa,c両軸でメタ磁性を示す。

我々はRFe₂Al₁₀の単結晶を9種類フラックス法で作成し、それらの電気抵抗、磁化の測定を行った。それらの測定のうち、図2に上記システムで行ったDyFe₂Al₁₀の4 Kにおける磁化曲線の角度依存性を示す。DyFe₂Al₁₀の磁気構造は中性子回折実験から伝搬方向をb軸方向にもつらせん磁性であるが知られている。らせん磁性の磁化を全角度測定したのはおそら我々が初めてであろう。らせん磁性を反映して、結晶構造の4回対称性とは異なる2回対称性が現れていることがわかる。この測定結果はCeRu₂Al₁₀の上で述べた(6)~(8)の性質に該当するものである。この測定を始めとした実験により、(4)~(8)の特徴はCe以外の希土類にも表れていることがわかった。(1)~(3)の特徴は大きなJ_{cf}に起因するものである。したがって、CeRu₂Al₁₀の相転移は全く新しいものではなくて、結晶構造に起因する相転移が大きなJ_{cf}によってエンハンスされたものと理解することができる。

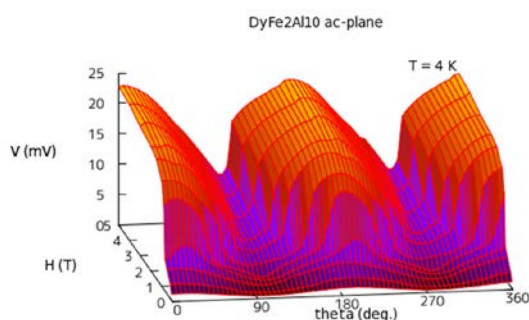


図2 DyFe₂Al₁₀の4 Kにおける磁化の磁場、角度依存性

(2) 問題点等

この研究により、今まで様々な異常磁性が列挙されていたばかりのCeRu₂Al₁₀の研究に見通しがついたものと思われるが、機構の解明には、ホール効果、磁気抵抗の角度依存性に加えて、圧力下の実験が必要である。装置開発の面からは、このシステムを超高圧、超低温へと拡張することがあげられる。これは次年度の課題としたい。

3. 今後の展望

我々の研究グループは2004年度から多重極限(極低温・強磁場・超高压)に加えて、単結晶育成システムの開発を行ってきた。それがほぼ一段落した段階であると思われるが、さらに進化したシステムに発展させて高知大学から新物質を世に送り出すことに尽力したい。

4. 業績リスト

(1) 学術論文

- Anisotropic Spin Dynamics in the Kondo Semiconductor CeRu₂Al₁₀, J. Robert, J.-M. Mignot, S. Petit, P. Steffens, T. Nishioka, R. Kobayashi, M. Matsumura, H. Tanida, D. Tanaka, M. Sera Phys. Rev. Lett. **109** (2012) 267208. 他全15編

(2) 学会発表

【国際会議発表】

- the 19th International Conference on Magnetism (Korea) 2012/7/8 ~ 13, 3件
- 2012 Kochi International Workshop –Frontiers in Paleo- and Rock Magnetism in Asia (Japan), 1件

【国内学会発表】

- 日本物理学会第67回年次大会(関西大学), 2012年3月, 18件
- 日本物理学会第66回秋季大会, 2012年9月(横浜国立大学), 11件
- 応用物理学会中国四国支部, 日本物理学会中国支部・四国支部, 日本物理教育学会中国四国支部, 2012年度支部学術講演会, 6件
- その他5件

(3) 地域貢献活動

- 高大連携授業: 2012年8月9, 10日
「身近の便利を支える物理科学体験講座」
高知大学

(4) 外部資金

- 「平成23年度科学研究費補助金」新学術領域研究(領域提案): 代表 3,400千円(直接経費) 102千円(間接経費)
- 「サイエンス・パートナーシップ・プロジェクト」JST: 代表 403千円(直接経費)
- 「共同研究」
日本信号, 昭和螺旋管製作所(継続) 0千円

(5) その他

- 特許登録: 極低温冷凍機, 特願2007-326028
- 特許申請: 冷凍機用ポット, 特願2012-163103

Al-NQR による CeT_2Al_{10} ($T=Ru, Os$) の新奇相転移の研究

● 松村政博 (自然科学系理学部門)

1. 研究目的

昨年度に引き続き CeT_2Al_{10} ($T=Ru, Os$) の新奇相転移の転移機構を、Al-NQR を通じて微視的立場から検討する。通常希土類化合物の磁気秩序は局在 f 電子磁気モーメントによる伝導電子分極を媒介とした磁気モーメント間 RKKY 相互作用によって起こる。この場合の転移温度 T_{RKKY} は de Gennes scaling と呼ばれる $T_{RKKY} \propto (g_J - 1)^2 J(J+1)$ の関係に従う。局在系 $GdRu_2Al_{10}$ での転移温度は ~ 16 K であることが実験的に決まっているので、この scaling から CeT_2Al_{10} では $T_{RKKY} \sim 0.2$ K と見積もられる。しかし実際には $T_0=27$ K, 28.6 K という高温で磁気秩序が起こる。更にこの反強磁性磁気秩序は通常の局在反強磁性に比較して不可思議な点があることを昨年度に詳述した。

この新奇相転移について別な角度から接近する研究も進んでいる。同一結晶構造をもつ $CeFe_2Al_{10}$ は新奇相転移を示さないだけでなく、Ce 4f 電子は高濃度近藤効果によって局在性を失い、いわゆる価数揺動領域にあり、 ϵ_F 近傍に ~ 70 K 程度の混成ギャップをもつ近藤半導体である。同じ構造で遷移金属を変えると 4f 電子状態が大きく変化し、一方では新奇相転移を示し、一方では近藤半導体となる。今回は、少し後戻りする感もあるが、新奇相出現の背景となる 4f 電子状態を詳細に調べることを目的とし、明確に局在 RKKY 系である $NdRu_2Al_{10}$ の Al-NQR を行い、 CeT_2Al_{10} の結果と比較する。

2. 研究結果

(1) 成果

$NdRu_2Al_{10}$ の NQR スペクトル、核スピン-格子緩和時間 T_1 の測定を行い、半定量的に CeT_2Al_{10} との比較を行い、以下の成果を得た。

(a) Al-NQR スペクトルの比較

図 1 に $NdRu_2Al_{10}$ の NQR スペクトルの全体図と Al(5) サイトの四重極周波数 ν_{NQR} の温度変化を示した。 ν_{NQR} と非対称パラメータ η は $CeRu_2Al_{10}$ とほぼ同等で、電荷分布の違いはないことが分かる。また、 $T_N \sim 2.4$ K 以下の磁気秩序によって Al(5) サイトが分裂する。 CeT_2Al_{10} では分裂しないことと対照的な結果である。 $NdRu_2Al_{10}$ は RKKY 相互作用による磁気構造で、 CeT_2Al_{10} はそれとは違うこ

とを示唆すると考えられる。

図 2 に ν_{NQR} の温度依存性を示した。今回新たに、 CeT_2Al_{10} では $T^\dagger \sim 60$ K (Ru)、 ~ 70 K (Os) より低温で $NdRu_2Al_{10}$ に比べて ν_{NQR} の温度変化が抑制されることが分かった。また、 T_0 ではわずかに段階的に減少する。

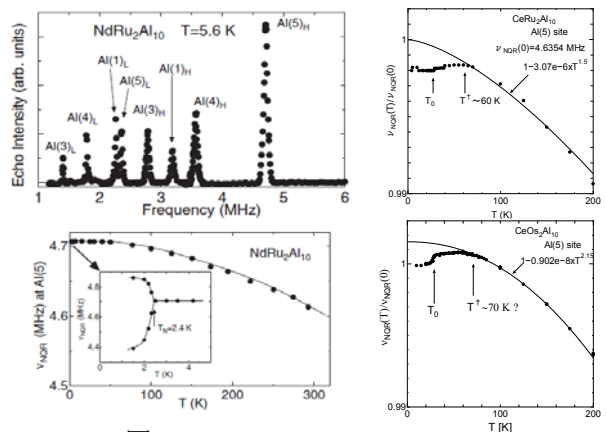


図 1

図 2

(b) 核スピン-格子緩和時間の比較

図 3 に $NdRu_2Al_{10}$ と CeT_2Al_{10} の $1/T_1$ の結果を示した。 $NdRu_2Al_{10}$ の結果は予想通り局在モーメントモデルでよく説明できる。このモデルでは $1/T_1 \propto \gamma^2 H_{hf}^2 \tau_f$ と書ける。 τ_f は局在モーメントの揺らぎ特性時間で、 H_{hf} は f 電子スピンと Al 核スピン間の超微細相互作用結合定数、 γ は ^{27}Al 核の磁気回転比である。ここで、局在モーメントの揺らぎには RKKY 交換周波数による $1/\tau_{ff}$ と、f 電子の伝導電子スピン交換散乱による $1/\tau_{cf}$ の 2 種類が考えられ、それぞれ独立に並列的に起こるので、

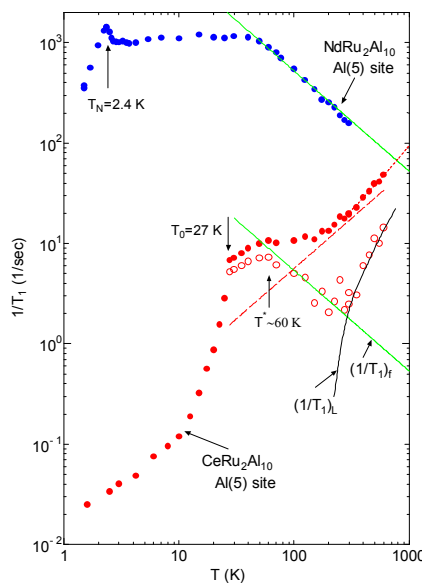


図 3

$1/\tau_f = 1/\tau_{ff} + 1/\tau_{fc}$ となり、このモデルでは a, b, c を定数として $1/T_1 = c/(a+bT)$ のような温度変化が期待される。低温では $1/\tau_{fc}$ は小さく、 $1/\tau_f$ は $1/\tau_{ff}$ によって支配され、一定値となる。温度が高くなると逆に $1/\tau_{cf}$ が支配的となり、 $1/T_1 \propto 1/T$ となる。このような定性的な一致だけでなく、定量的にも計算値と実測値の一致はほぼ妥当であることを示すことができる。局在モーメント系ではこの様な $1/T_1$ の温度変化がしばしば観測されている。

一方、新奇相転移系 $CeRu_2Al_{10}$ の $1/T_1$ は高温領域が全く異なるように見える。温度にほぼ比例する $1/T_1$ の増大は、格子系(熱浴)において局在モーメントの自由度と伝導電子の自由度が分離しており、核系はこの2つの熱浴系へ並列的に緩和すると考えられる。従って $1/T_1 = (1/T_1)_f + (1/T_1)_c$ である。 $(1/T_1)_f$ は局在モーメント系への緩和の寄与、 $(1/T_1)_c$ は伝導電子系への緩和の寄与である。Nd系でも $(1/T_1)_c$ は原理的には存在するが $(1/T_1)_f$ に比べて無視できるほど小さいと考えられる。 $CeRu_2Al_{10}$ の f 電子状態と $NdRu_2Al_{10}$ のそれを比較するためには $CeRu_2Al_{10}$ の $(1/T_1)_c$ を差し引く必要がある。図中の○印は $(1/T_1)_c$ を差し引いた結果である。高温領域で増大するのはもう一つの熱浴自由度である格子振動系への緩和の寄与があるためであると考えられる。比較すべき $(1/T_1)_f$ は $T^* \sim 60$ K まで $NdRu_2Al_{10}$ と同じ温度依存性を示すことが分かる。従って少なくとも T^* までの高温領域では $CeRu_2Al_{10}$ の f 電子は局在しているものと考えられる。

T^* より低温では $1/T_1$ の抑制が起こる。これは低エネルギー励起の減少を意味しており、近藤コヒーレンス状態の始まりを表しているのではないかと考えられる。そして、光電子分光や光学伝導度において観測された T_0 に先行するギャップ形成が抑制に関係していると思われる。

図4に CeT_2Al_{10} ($T=Ru, Os, Fe$) の $1/T_1$ の温度依存性をまとめて示した。今回新たに測定した Os

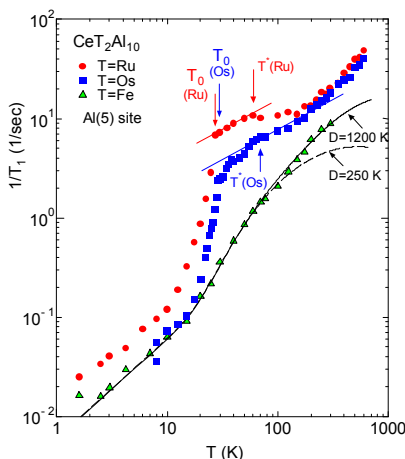


図4

は $T=Ru$ と同様な温度依存性を示すので、同様な解析を行うと $T^* \sim 70$ K となり、また T^* 以下での抑制はより顕在化する。相転移のない近藤半導体 $T=Fe$ での

混成ギャップへの繋がりを考えれば、混成ギャップによる抑制であると考えられる。このような T_0 より先行したギャップが電気抵抗 ρ の増大や磁化率 χ の抑制にも関与していると考えられる。

3. 今後の展望

$T > T^*$ では $(1/T_1)_f$ が $NdRu_2Al_{10}$ のそれに比べて2桁小さいことは注目に値する。これは $H_{hf}/(J_{cf}\rho(\epsilon_f))$ が7倍程度新奇系の方が大きくなっていることを意味する。 H_{hf} 違いを決定すれば、高い T_0 の理由が解明されるかもしれない。今後異方性を含めた定量的な検討を要する。

さて、 $1/T_1$ の解析から4f電子は T^* で局在から近藤コヒーレンスへ変化すると解釈されるが、 T^* は ν_{NQR} が抑制される温度 T^\dagger に非常に近いことに気付く。近藤コヒーレンスの発達に伴うわずかな価数変化(価数クロスオーバー)が起こることを意味しているのかも知れない。近年、f電子化合物磁性を統一的に見るドニアク相図を価数変化という観点から見直すことが提案されている。本系はこのような統一描像を研究する上で、一つのモデル系になるかもしれない。

4. 業績リスト

(1) 学術論文

1. ^{27}Al -NQR Study on Novel Phase Transition in $CeOs_2Al_{10}$. M. Matsumura, T. Inagaki, H. Kato, T. Nishioka, H. Tanida, and M. Sera. J. Phys. Conf. Series 400 (2012) 032052.
2. Nuclear Spin-Lattice Relaxation Study for 4f Electron State in CeT_2Al_{10} ($T=Ru, Os,$ and Fe): Comparison with RKKY System $NdRu_2Al_{10}$. M. Matsumura, N. Tomita, S. Tanimoto, Y. Kawamura, R. Kobayashi, H. Kato, T. Nishioka, H. Tanida, and M. Sera. J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 023702.
3. Unusual magnetic order in CeT_2Al_{10} ($T=Ru, Os$) in comparison with localized $NdFe_2Al_{10}$. K. Kunimori, M. Nakamura, H. Nohara, H. Tanida, M. Sera, T. Nishioka and M. Matsumura. Phys. Rev. 86 (2012) 245106.

(2) 学会発表

1. Al-NQRによる CeT_2Al_{10} ($T=Ru, Os$) の新奇相転移の研究; 高知大理, 広大院先端^A 松村政博, 稲垣貴之, 加藤治一, 西岡孝, 谷田博司^A, 世良正文^A, 2012年3月24日, 日本物理学会第67回年次大会(関学大)
2. Al-NQRによる CeT_2Al_{10} ($T=Ru, Os$) の新奇相転移の研究 II; 松村政博, 富田直矢, 山尾美奈実, 加藤治一, 北川健太郎, 西岡孝, 谷田博司^A, 世良正文^A 高知大理, 広大院先端物質^A, 2012年9月21日, 日本物理学会秋の分科会(横浜国大)

(3) その他 なし

トンネル構造を有する低次元酸化物の合成の試み

● 加藤 治一（自然科学系理学部門）

1. 研究目的

ホランダイト型の結晶構造をもつ化合物は、一般に $A_xM_yO_{16}$ ($0 \leq x \leq 2$) なる組成式を持ち、M は遷移金属元素、A は様々なカチオンが入る。M 元素を中心とした酸素八面体が各々その稜を共有して図 1 (a) のような一次元鎖を作り、それが軸方向を揃えて図 1 (b) のように 4 柱を単位として組みあがる。その結果として軸方向に大きなトンネル様間隙ができ、そこに A カチオンが入るといった結晶構造になっている。この結晶構造の大きな特徴は①M 原子がフラストレーションを内包した形で低次元に（対称性よく）配置されていること、そして②トンネル内カチオン A に大きな不定比性が存在しうることである。後者の特徴は、混合原子価状態にある M 元素の平均価数が、トンネル内カチオンの組成量によって決定されることにつながっている。そしてそれは、カチオンの量を制御することで、トンネルの骨格部分にあたる M 原子の結晶構造を大幅に変更すること無しに物性を制御しうる可能性を暗示しているかもしれない。実際、筆者は以前バナジウムを含むホランダイト型化合物 $Bi_xV_8O_{16}$ において、トンネル内カチオン (Bi) の量に応じて劇的に物性が変化し、金属絶縁体転移や量子液体状態などの珍奇な相が現れることを示している [1]。

マンガン (Mn) は遷移金属の中でもひとときわ際だって変化に富む元素の一つである。本研究では、マンガンを含むホランダイト型化合物 $A_xMn_8O_{16}$ を研究対象に選んだ。この系は、従来まで合成の報告は多々あるものの物性の報告は数少なく、しかも半導体的な挙動を示すものしか知られていな

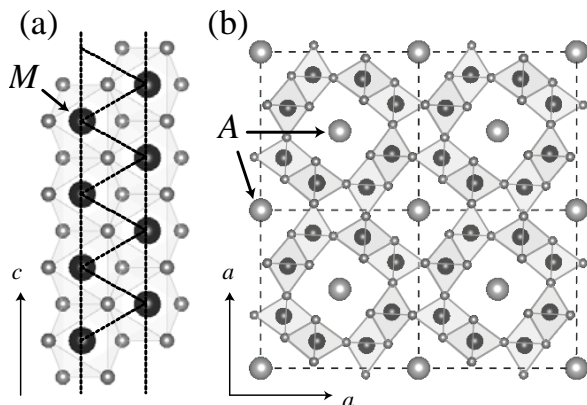


図 1 ホランダイト型結晶構造

い [2]。ここでは、種々の物理的・化学的な手法を駆使し、トンネル内カチオンの種類や量を自在に制御することで、金属絶縁体転移や多重磁気転移など従来までは知られていなかった新しい物性の発現をねらう。

[1] H. Kato, et al., JPSJ, 70(2001)325

[2] 例えば S. Ishiwata, et al., JPCM 18(2006)3745

2. 研究結果

(1) 成果

種々の方法でホランダイト型マンガン酸化物の合成を試みた。まず (I) 固相反応法で合成した結果を述べる。本稿ではバリウム (Ba) がトンネル内カチオンになる場合に限って扱う。従来の固相反応を使った報告によれば、ホランダイト相はトンネル内カチオン Ba の組成が $1.23 \leq x \leq 1.36$ の範囲でのみ安定に生成されるとされていた [3]。これ以外の組成ではホランダイト相が焼成温度 ($\sim 880^\circ\text{C}$) で不安定になってしまうようである。本研究で固相反応法を用いるにあたって、より低温で焼成を行う必要があると考えた。フラックス法 (原材料に混晶しない別の化合物を混ぜ込んで融点を下げる手法) をヒントにして、出発物質に添加剤を混入することでより低温でも固相反応が促進されることを期待した。出発物質として市販の Ba 化合物, Mn 酸化物の他に、添加剤を混ぜ込んで $700\text{--}800^\circ\text{C}$ で焼成を行った。なお添加剤は化学的手法 (もっとも簡単には水に溶かす) により容易に取り除くことができるものを選ぶ。種々の添加剤を試してみたところ、NaCl/KCl を 1:1 で混合したものを Mn に対して 50%モル比で添加した場合に、トンネル内カチオン Ba の組成が $1.0 \leq x \leq 1.5$ の範囲でホランダイト相が安定に生成されることを新たに見いだした。カチオン量の範囲が従来までの報告に比べ大幅に拡充されている。なお、こうして作成した試料の物性を測定したが、得られた全ての試料は、今まで知られているのと同様の半導体的な挙動を示すにとどまった。

次に、(II) wet method の結果を述べる。Muraoka らの研究 [4] を参考に、 Mn_2O_3 固体を 90°C の硫酸/硫酸アンモニウム溶液中で反応を進めることで、アンモニウムイオン (NH_4^+) をトンネル内カチオン

に含むホランダイト相を得ることができた。これは、次の (VII) につながる結果であろう。

[3]H. Ohsato, et al., Yogyo-Kyokai-Shi (1986) 94

[4]Y. Muraoka, et al., JSSC 144(199) 136

(2) 問題点等

上の実験と並行して、(III) 溶融電気分解法を用いた単結晶育成も試みている。この手法は、(フラックス剤を入れて) 原料を高温下で溶融液にした上で、電極を挿入しそこに電圧を印可することによって目的の化合物の単結晶を成長させようとするものである。フラックス剤として V_2O_5 を選択して $\sim 800^\circ\text{C}$ での溶融液を作り、白金電極を差し込み直流定電圧装置により 1.5-3.0V の定電圧をかけた。一定の結晶の成長が認められたが、ホランダイト相のそれは確認できなかった。溶融温度および電圧のさらなる調整が必要であろう。

他にも、ホランダイト相を得るために (IV) ゴルゲル法、(V) フラックス法、(VI) 共沈法などを用いて実験を行っているが、いずれも未だ安定して目的相は得られていない。条件をより煮詰めていくことが必要であろう。

3. 今後の展望

また、上記と並行した形で、トンネル内カチオンの自由な組成制御にむけ新たな戦略をもって研究を行っている。それは (VII) 一旦トンネル内の元素を抜いておき、そこに新たに任意のカチオンが導入できないか、というものである。前述の (II) のように得た $(\text{NH}_4^+)\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ は適切な条件下で加熱、急冷することによってトンネル内カチオンが脱落し、骨格構造のみとなったマンガンホランダイト相 ($\alpha\text{-MnO}_2$) となることが知られている [4]。現在はそれを得ることを目指して実験を進めている。安定して生成されるようになったならば、(VII) の戦略で自由にカチオンの種類・量が制御された化合物が自在に得られるようになるかもしれない。結晶のナノトンネル内へのカチオン導入は電気化学的手法 (電極を用いた酸化還元反応) や溶融塩下でのイオン導入などの手法を検討中である。

また、これまで得た試料は簡単に直流電気抵抗を測ったのみであるが、低温での磁性を知るために磁化率測定なども行っていきたい。磁気秩序を示すような場合には、核磁気共鳴法を用いて微視的な観点から Mn のもつ d 電子の物性を明らかにしていこうと考えている。

4. 業績リスト

(1) 学術論文
該当無し

(2) 紀要

該当無し

(3) 報告書

該当無し

(4) 学会発表

・ 加藤治一 他 「Cu-NMR測定にみるAサイト秩序ペロブスカイト系 $A'\text{Cu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ の A' 置換効果」 日本物理学会第68回年会 2013年3月29日、広島大学東広島キャンパス

・ 加藤治一 他 「A' $\text{Cu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ の Cu-NQR 測定」 日本物理学会 2012 年秋期大会 2012 年9月21日、横浜国立大学常磐台キャンパス

・ 田邊尚輝, 加藤治一 他 「かご状物質 C12A7:H の微視的物性」 日本物理学会2012年秋期大会 2012年9月21日、横浜国立大学常磐台キャンパス

・ 安部俊克, 加藤治一 他 「Aサイト秩序型規則ペロブスカイト系 $\text{RCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ の Cu-NMR 測定」 日本物理学会中四国支部学術講演会 2012年7月28日、山口大学常磐キャンパス、

・ 榊原匡希, 加藤治一 他 「ダブルペロブスカイト Mn 化合物の合成と物性評価」 日本物理学会中四国支部学術講演会 2012年7月28日、山口大学常磐キャンパス

・ 武田章生, 加藤治一 他 「ホランダイト型マンガン酸化物 $\text{Ba}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ の合成」 日本物理学会中四国支部学術講演会 2012年7月28日、山口大学常磐キャンパス

・ 田邊尚輝, 加藤治一 他 「かご状物質 C12A7 の合成と物性」 日本物理学会中四国支部学術講演会 2012年7月28日、山口大学常磐キャンパス

他、共同研究者として 国内学会において10件の発表

(5) セミナー等の開催

該当無し

(6) 地域貢献活動

・ 高大連携授業 「身近の便利を支える物理科学体験講座」 物性物理分野において主講師を務める。2012年8月8日-9日、高知大学理学部2号館にて開催

・ 小津高校スーパーサイエンスハイスクール事業 「SSH 物理実験体験ゼミー大学の実験を体験しよう」でテキストを執筆、主講師を務める。2012年12月16日、高知大学理学部2号館にて開催

(7) 外部資金

「平成22年度科学研究費補助金」 該当無し

「共同研究」 該当無し

「受託研究」 該当無し

「奨学寄付金」 該当無し

(8) その他

高温固体におけるイオン伝導挙動と物性に関する研究

● 島内 理恵 (自然科学系理学部門)

1. 研究目的

300~700°Cの高温がもたらす結晶固体中のイオンの伝導現象は、非常に特異な環境における、注目すべき物性の一つである。このようなイオン伝導が発言するに至る原因・結晶構造中における伝導挙動の機構・伝導性の向上に必要な結晶学および化学的要素について、詳細な解明が望まれている。

本研究においては、イオンが電荷担体となる多結晶無機固体化合物・イオン伝導性セラミックスを対象とした。これらの物質は安定かつ強度を持ち、高温において化学組成変化に対応する起電力を生み出す。そのため、センサーや電力用固体電池などのデバイスへの応用が大きく期待されている。また材料としての応用的な展開を視野に入れた場合、コストパフォーマンスの高い合成手法の開発が必須となる。当研究室ではこれまで80°C以下の液相低温熟成を用いることによる低い温度条件による省エネルギー型の合成プロセスを開発してきたが、さらなる改良が望まれている。

今年度は、イオン伝導性セラミックスの中でもタングステン酸化合物に注目した。CaWO₄型化合物は青白色に発光ルミネッセンスを示す蛍光材料として知られている。この物質は今まで光物性を中心に広く研究されてきたが、そのイオン伝導性についてはほとんど研究例がない。本研究では水熱法を用いたCaWO₄の合成条件、電気伝導性、結晶構造について調べ、イオン伝導機構について考察を行った。またAl₂(WO₄)₃を対象にした省エネルギー型新合成プロセスについても水以外の溶媒の応用について検討をおこなった。

2. 研究結果

(1) 成果

テフロン製の反応容器を用いたマイクロオートクレーブに出発物質としてEDTA-CaとNa₂WO₄の水溶液を入れ、250°C 5時間水熱反応させることにより単一相の粉末状タングステン酸カルシウムCaWO₄を得ることが出来た。またSEM観察によると6-9μmの微細で均質な鋭角で構成された粒子であることがわかった。

これを1軸加圧成形し950°Cで24時間焼結させることにより厚さ3mm、直径13mmのディスク状試料を作成した。この試料はビッカース硬度180 kgmm²という高い値を示した。すなわち水熱法を用いて合成した均質で微細な鋭角状粒子を焼結材料粉末とすることにより、他の方法で作成した焼結体に比べ緻密で高強度なセラミックス試料を得ることができた。

次に、これに対して白金蒸着によりPt 2端子を作成し、複素インピーダンス法により800°Cまで電気伝導度を測定した。800°Cで $5.53 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}^{-1}$ の伝導度を示し、これは従来報告された固相法による試料より10³倍の値であり、非常に良好なイオン伝導体であった。また温度に対する伝導性の変化はV. Thangadruraiらにより報告されたSrWO₄の挙動に類似しており、CaWO₄もまた新しい酸素イオン伝導体であることが示唆された。

次に粉末X線回折結果に対してRietveld法による結晶構造解析をおこなった。酸素イオン伝導は、組成内に酸素空孔を持つタイプ、および格子間の隙間サイトを酸素イオンが移動できるタイプの2種が予想される。この物質は化学組成的に酸素空孔は存在しないと考えられる。またタングステン酸塩は3時限的な隙間の多い構造を持っており、隙間サイトの存在が期待できる。そこで今回は初期モデルとして隙間サイトの存在する形を用いて解析した。その結果、図1に示すような格子間隙間サイトを含む結晶構造を、十分な信

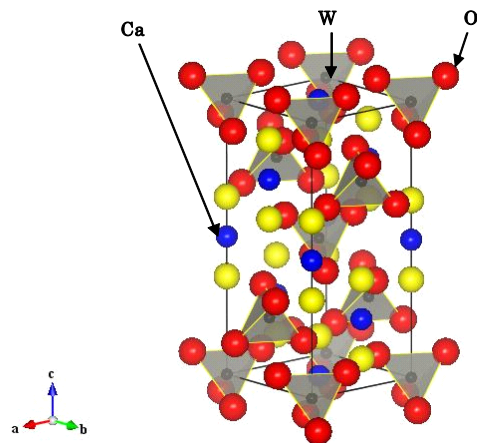


図1 格子間隙間サイトを想定した結晶構造

信頼度因子と共に得ることができた。さらに酸素イオン伝導機構の一つとして、この結晶構造を用いて、a 軸方向および b 軸方向に酸素イオンが移動する様子を考察することが出来た。

最後に、 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ を対象にした省エネルギー型新合成プロセスにおいて、溶媒の検討をおこなった結果を記す。今までの水溶媒にメタノール、エタノールを加えて詳細な合成実験をおこなったところ、従来は 80°C を必要とした合成を 60°C でも行うことが出来ることが明らかになった。これは画期的な結果であり、アルコール添加の効果の詳細についてさらに実験を進めている。

(2) 問題点等

すでに報告されている SrWO_4 との電気的・結晶学的な類似性からも、今回合成した CaWO_4 が酸素イオン伝導体であることは確かかと思われるが、まだ実験的には調べられていない。酸素雰囲気をコントロールしながら起電力を測定することにより、酸素イオン伝導の有無を詳細に調べる必要がある。またその結果、酸素イオン伝導が否定された場合は、イオン伝導のキャリアとなる可能性とがある Ca イオン伝導についても可能性についても検討しなければならない。

3. 今後の展望

酸素イオン伝導性に関する研究を進めるためには酸素雰囲気制御する装置が必須である。現在は有していないので、来年度は新教員と共にそれを作成し、さらに研究を進めたい。

また、同じ結晶構造を持つ物質にさらに、イオン半径や価数の異なる金属を固溶させ、新規物質を合成し、電気的物性と結晶構造の関係を調べていく。さらに新規省エネルギー型合成プロセスにおいて他の有機溶媒について利用できないかどうか、続けて合成実験を続けて行く予定である。

4. 業績リスト

(1) 学術論文

(2) 紀要

(3) 報告書

(4) 学会発表 (国際学会 1 件、国内学会 8 件)

1. “Electric properties and crystal structure of CaWO_4 ceramics prepared from powders synthesized by two processes: a traditional solid reaction method and a refined hydrothermal method”, Rie Shimanouchi,

Noriyuki Kobayashi, Hitoshi Nishizawa, 4th International Congress on Ceramics (ICC4), Chicago, USA, Jul. 15-20, 2012.

2. “ゾルーゲル法によるモリブデン酸塩系化合物の合成”, 中村祐子, 島内理恵, 西澤均, 2012 年日本化学会西日本大会 (日本化学会, 佐賀大学, 2012 年 11 月 10-11 日).

3. “ $\text{Na}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ の水熱合成と電気的物性”, 柴田洋亮, 野山晴玄, 島内理恵, 第 19 回ヤングセラミストミーティング (日本セラミックス協会, 徳島大学, 2012 年 11 月 16-17 日).

4. “リンチタン酸ジルコニウム固溶体の合成と物性評価”, 青山拓郎, 木下桂, 島内理恵, 第 19 回ヤングセラミストミーティング (日本セラミックス協会, 徳島大学, 2012 年 11 月 16-17 日).

5. “ゾルーゲル法による Mo 系化合物の合成”, 中村祐子, 島内理恵, 西澤均, 第 19 回ヤングセラミストミーティング (日本セラミックス協会, 徳島大学, 2012 年 11 月 16-17 日).

6. “ $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 合成プロセスにおけるアルコール添加の影響”, 大西春菜, 大道知未, 島内理恵, 第 19 回ヤングセラミストミーティング (日本セラミックス協会, 徳島大学, 2012 年 11 月 16-17 日).

7. “センサー材料用モリブデン酸アルミニウムの合成手法の検討”, 中村祐子, 西澤均, 島内理恵, 日本化学会第 93 春季年会 (日本化学会, 立命館大学, 2013 年 3 月 22 日-25 日).

8. “混合原子価型 $\text{Na}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ の合成と電気化学的特性”, 柴田洋亮, 大西春菜, 中村祐子, 野山晴玄, 島内理恵, 日本化学会第 93 春季年会 (日本化学会, 立命館大学, 2013 年 3 月 22 日-25 日).

9. “イオン伝導性タングステン酸化合物の水熱合成と伝導機構”, 島内理恵, 中村祐子, 柴田洋亮, 佐藤真一, 小林法之, 日本物理学会第 68 回年次大会 (日本物理学会, 広島大学, 2013 年 3 月 26 日-29 日).

(5) セミナー等の開催

(6) 地域貢献活動

(7) 外部資金

(8) その他

核物質の状態方程式とその応用

● 飯田圭（自然科学系理学部門）

1. 研究目的

原子核物理と物性物理の接点を探るにあたり、核子からなる物質、つまり核物質の性質を整理することは重要である。とはいえ、核物質の状態方程式すら、核子間の強い相関のためよくわかってはいないのが現状である。核物質においてどのような相状態が問題になるかを知るには、核力に基づく微視的アプローチとともに、現象論的アプローチも不可欠である。実際、核物質は、原子核においてはもちろんのこと、重イオン同士の衝突、中性子星といった特異な環境においてもみられる。このような特異な環境下、核物質は、さまざまな密度、中性子過剰度をもつことになる。原子核の質量・サイズの実験データから核物質の状態方程式に関する新たな情報を抽出し、中性子星内部にある核物質の多彩な側面を理解するのに役立つのが本研究の目的である。

2. 研究結果

(1) 成果

・超新星コアを構成する核物質の性質を飽和密度以下で調べた。時間依存ハートリー・フォック理論を用いて、有限温度下、パスタ状原子核の新規な構造や中重核三体衝突の可能性を見出した。

・原子核を完全に吸収的な球（くろたま）とみなし、くろたまの半径を陽子弾性散乱の回折ピーク角測定値に合わせて決めることにより、基底状態にある原子核の半径を定量的に記述することができる。ここでは安定核に対し、くろたま半径、物質半径、電荷半径間の関係を明らかにした。

・とりわけ強い磁場をもった中性子星はしばしば軟ガンマ線リピーターとして観測される。これらの天体からまれに観測される巨大フレアに現れる準周期振動は中性子星クラストのずりモードに起因する可能性がある。ここでは、ずり弾性率と対称エネルギーの密度依存性との関係を与えるのに、中性子超流動の効果を加味した。

(2) 問題点等

・超新星物質中のパスタ状原子核の平衡形状が限定的にしか調べられていない。また、結論を得るのに計算精度の向上が必要である。

・原子核のくろたま模型において、変形の効果が十分には入っていない。

・原子核の全反応断面積が核子+核子全断面積にいかに関与するかが理解できていない。

3. 今後の展望

中性子星はもともと、中性子物質のフェルミ縮退圧で支えられた天体、という理論の産物であったが、現在ではパルサーやX線連星系として数多く存在することが知られている。電子との電気中性条件と化学平衡条件のもと、核子の大部分が中性子と考えてよく、内部物質の密度範囲は非常に広い。このような物質は中性子星物質とよばれる。最近では、中性子星の質量が比較的精度よく測定される系において、1.4倍の太陽質量という典型値をはるかにこえる約2倍という値が出てきており、内部物質の構成因子に制限がつけられる可能性もある。

中性子星内部にある核物質は多彩な側面をもつ。原子核のクーロン格子が存在するクラストと呼ばれる外側の領域は、核物質の液気共存領域とみなすことができる。クラスト領域における物性は特に多彩であり、ほぼ中性子からなる気相の超流動、パスタのような形状をもつ気液共存相は、物性系との類似性も顕著である。

以上のような物性の宝庫である中性子星物質の研究を、中性子星観測、原子核実験の進展に着目しつつ今後も継続していく予定である。

4. 業績リスト

(1) 学術論文

・H. Sotani, K. Nakazato, K. Iida, and K. Oyamatsu: Probing the Equation of State of Nuclear Matter via Neutron Star Asteroseismology, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 201101

(2012).

・ H. Sotani, K. Nakazato, K. Iida, and K. Oyamatsu: Effect of superfluidity on neutron star crustal oscillations, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **428**, L21 (2013).

・ Y. Iwata, K. Iida, and N. Itagaki: Synthesis of thin, long heavy nuclei in ternary collisions, *Phys. Rev. C* **87**, 014609 (2013).

(2) 紀要

・ B. Schuetrumpf, M. A. Klatt, K. Iida, J. A. Maruhn, K. Mecke, and P.-G. Reinhard: Time-Dependent Hartree-Fock Approach to Nuclear Pasta at Finite Temperature, in *Proceedings, FAIRNESS 2012, Hersonissos, Greece* (2012).

(3) 報告書

なし

(4) 学会発表

・ K. Iida: Equation of state of asymmetric nuclear matter, unstable nuclei, and nuclear pasta, 3rd Year of APCTP-WCU Focus Program "From dense matter to compact stars in QCD and in hQCD," Pohang, April 15, 2012.

・ 近藤久直, 飯田圭, 小濱洋央, 親松和浩: くらたまモデルによる安定核構造の系統的解析、RIBF-ULIC ミニワークショップ「不安定核と核データ」、和光、2012年8月3日。

・ 飯田圭: 中性子星クラストとパスタ原子核、京都大学基礎物理学研究所研究会「ハドロン物質の諸相と状態方程式: 中性子星の観測に照らして」、京都、2012年8月30日。

・ 小濱洋央, 飯田圭, 親松和浩: 中間エネルギーでの相互作用断面積データとくらたま断面積公式、日本物理学会 2012 年秋季大会、京都、2012 年 9 月 11 日。

・ 祖谷元、中里健一郎、飯田圭、親松和浩: 中性子星クラストのずりモードにおける超流体の効果、日本物理学会 2012 年秋季大会、京都、2012 年 9 月 13 日。

・ 飯田圭: 対称エネルギーとパスタ原子核、新学術領域研究「実験と観測で解き明かす中性子

星の核物質」キックオフシンポジウム、和光、2012 年 10 月 27 日。

・ 近藤久直, 飯田圭, 小濱洋央, 親松和浩: 原子核半径のシステムティックス、第 35 回素粒子論グループ四国セミナー、高知、2012 年 12 月 15 日。

・ A. Kohama, K. Iida, and K. Oyamatsu: Nuclear sizes, total reaction cross sections, and nuclear symmetry energies, RIBF ULIC mini-WS on "Systematic study of nuclear radii -Theory and Experiment-, " Wako, December 28, 2012.

・ 小濱洋央, 飯田圭, 親松和浩, 小浦寛之: 中間エネルギーでの不安定核全反応断面積と変形度、日本物理学会第 68 回年次大会、東広島、2013 年 3 月 27 日 (予定)。

(5) セミナー等の開催

・ 板垣直之氏 (京大) に「中性子過剰核におけるエキゾチックな構造: 原子核構造の基礎からクラスタ描像まで」について講演いただいた。

・ 第 35 回素粒子論グループ四国セミナーを開催した。

(6) 地域貢献活動

・ 「原子核研究」編集委員 (2010 年 4 月より)

・ 京都大学基礎物理学研究所「熱場の量子論とその応用」世話人 (2002 年 8 月より)

・ 京都大学基礎物理学研究所「クォーク・ハドロン科学国際共同研究プログラム」滞在型研究会組織委員 (2007 年 3 月より)

・ 京都大学基礎物理学研究所共同利用運営委員 (2011 年 1 月より 2012 年 12 月まで)

(7) 外部資金

・ 新学術領域研究 (領域提案) 「中性子星と核物質の理論研究」 (代表者: 大西明) の分担者 (H24 年度 35 万)。

(7) その他

・ H24 年度スパコン「京」一般利用の公募に際して参画した研究課題「格子量子色力学における有限温度密度相転移の研究」 (代表者: 橋本省二) が、条件付きながら選定された。

強い相互作用するクォーク・ハドロン多粒子系の相構造の研究

● 津江 保彦（自然科学系理学部門）

1. 研究目的

素粒子達の中でも、強い相互作用するハドロンの集団が極限環境下に置かれた際に示す物性について探求することを目的としている。特に高温・高密度の極限環境下では、陽子・中性子・パイ中間子などといったハドロンからなる物質は、これらの素粒子を構成する基本粒子であるクォーク・グルオン多体系に相変化すると考えられている。高温・低密度の状況は宇宙初期、低温・高密度での状況は中性子星内部で実現されると考えられており、また温度・密度がともに高い状況はCERN（欧州原子核機構）のLHC(Large Hadron Collider)実験での実現が期待され、強い相互作用する多粒子系が示す物性の理論研究は特に興味深い。理論的には、高密度では単純なクォーク物質ではなくカラー超伝導状態が実現されることが予想されており、さらにはクォークスピンの揃ったクォーク強磁性相が実現するかも知れず、観測で示唆されている強磁場を持つ中性子星（マグネター）との関係からも興味深い対象である。さらにSO(5)対称性を持つモデルにおいては、電子系とクォーク・ハドロン系の相構造の類似性が指摘されており、クォーク・ハドロン系で『多重極限環境下の物性』を明らかにすることはまた強相関電子系での『多重極限環境下の物性』の相補的理解に繋がる可能性がある。本サブプロジェクトでは、強い相互作用するクォーク・ハドロン多体系に焦点を絞り、それらが多重極限環境下で示す物性を明らかにすることを研究目的としている。

2. 研究結果

(1) 成果

強い相互作用するクォークまたはハドロン多体系は、多重極限環境下で様々な相を取り得ることがこれまでの世界中の多くの研究で明らかにされつつある。まず、南部・Jona-Lasinio(NJL)モデルを拡張し、ハドロン側は核物質の飽和性が再現されるような核子多体系としての対称核物質を考え、クォーク側では単純なクォーク物質を想定し、両相の圧力を比較することによって、どちらの相が実現されるかを、有限温度・有限密度の多重極限環境下で考察した。NJLモデルは強い相互

作用を持つ“カイラル対称性の自発的破れ”を説明するモデルとして導入されたものであり、カイラル対称性とその回復を同時に調べることができる。有限温度・有限密度の多重極限状況下では、特に低温高密度側で、カイラル対称性は回復しているが、素励起は核子である相が存在しうたことをこの模型でも示した。この相の存在可能性は理論的に示唆されてきており、quarkyonic相と呼ばれるが、我々の用いた拡張されたNJLモデルにおいても存在が示唆される結果を得た。

また、クォーク間にテンソル型の4点相互作用を導入したNJLモデルにおいて、高密度ではクォークスピンの整列したクォークスピン偏極相が存在することを明らかにした。従来はカイラル対称性が回復し、クォーク質量が零となるとスピン偏極は消えると考えられていたが、クォーク間のテンソル型相互作用に起因したスピン偏極はクォーク質量が零でも残り、スピン偏極から生じることが期待されるクォーク自発磁化により、高密度クォーク物質では強磁性相が実現するかも知れない。

(2) 問題点等

NJLモデルによる研究では、核子とクォークで形式上共通するモデルを用いているが、実際には核子とクォークそれぞれを基本的な場として扱っており、完全に統一したモデルで相転移を扱い得ないのではあるが、QCDの有効模型としてエネルギー領域の違いでそれぞれのモデルが実現されていると考え、解決困難なクォーク閉じ込めの問題を避けることが可能であると考えている。したがって、相補的に格子QCD計算のようなシミュレーション計算も必要であると考えている。また、有限温度ではポリヤコフループを考慮したPNJLモデルの利用も有力視されるので、今後の検討課題である。

クォーク強磁性相に関しては、自発磁化の評価を行う必要がある。すべてのランダウ準位からの寄与を足し合わせるのには困難であることが予想されるので、妥当な近似が必要かも知れない。また、高密度ではクォーク物質は単純なクォークガスではなく、例えばカラー超伝導を示すことが理論的に予想されているので、下アラー超伝導とクォークスピン偏極の関わりを検討する必要が残されている。

このほかにも、グルーボール質量に関する研究を行っているが、有限温度でのグルーボール質量の変化を理論的に評価することは、極限環

境下の物性を知る上で重要な課題となろう。

3. 今後の展望

拡張された NJL 模型において、有限温度・密度でのクォーク相の特徴を見たが、引き続きクォーク物質側にはカラー超伝導状態を、核物質側には核子超流動状態を含め、高温・高密度の多重極限環境下で、強い相互作用するハドロン・クォーク多体系が如何なる相構造・相転移を示すかを明らかにしていくことが課題として残されている。また、対称核物質ではなく殆ど中性子からなる中性子物質とクォーク物質の相転移を調べることにより、天体現象である中性子星の進化や構造研究に繋がるものと期待される。

クォーク強磁性相の存在可能性に関しては、カラー超伝導相との競合を考慮する必要がある。また、磁場の強さを見積もることで、マグネターのような強磁場を実現できるかを調べることは中性子星の物理を理解する上で興味深い課題であろう。

グルーボール研究では、多重極限環境下で質量などの性質がどのように変化するかを調べるのが急務である。これにより、グルオン多体系を通して強い相互作用の相の様相を見ることが可能であると期待される。

4. 業績リスト

(1) 学術論文

(i) “Background of the $su(2)$ -Algebraic Many-Fermion Models in the Boson Realization ---Construction of Minimum Weight States by Means of an Auxiliary $su(2)$ -Algebra and Its Related Problems ---”

Y. Tsue, C. Providencia, J. da Providencia and M. Yamamura, Progress of Theoretical Physics Vol.127, No.1 (2012),pp.117-143.

(ii) “Note on the Minimum Weight States in the $su(2)$ -Algebraic Many-Fermion Model--- Extension of the Role of the Auxiliary $su(2)$ -Algebra ---”

Y. Tsue, C. Providencia, J. da Providencia and M. Yamamura, Progress of Theoretical Physics Vol.127, No.2 (2012),pp.303-314.

(iii) “Re-formation of Many-Quark Model with the $su(4)$ -Algebraic Structure in the Schwinger Boson Realization --- Reconsideration in the Original Fermion Space ---”

Y. Tsue, C. Providencia, J. da Providencia and M. Yamamura, Progress of Theoretical Physics Vol.127, No.4 (2012),pp.751-768.

(iv) “Color-Singlet Three-Quark States in the $su(4)$ -Algebraic Many-Quark Model--- An

Example of the $su(4)\otimes su(4)$ -Model ---”

Y. Tsue, C. Providencia, J. da Providencia and M. Yamamura, Progress of Theoretical Physics Vol.127, No.4 (2012),pp.769-779.

(v) “Scalar and Pseudoscalar Glueball Masses within a Gaussian Wavefunctional Approximation”

Y. Tsue, Progress of Theoretical Physics Vol.128, No.2 (2012),pp.373-396.

(vi) “Effective Potential Approach to Quark Ferromagnetization in High Density Quark Matter”

Y. Tsue, J. da Providencia, C. Providencia, and M. Yamamura, Progress of Theoretical Physics Vol.128, No.3 (2012),pp.507-522.

(vii) “The BCS-Bogoliubov and the $su(2)$ -Algebraic Approach to the Pairing Model in Many-Fermion System--- The Quasiparticle in the Conservation of the Fermion Number ---”

Y. Tsue, C. Providencia, J. da Providencia and M. Yamamura, Progress of Theoretical Physics Vol.128, No.4 (2012),pp.693-715.

(viii) “A Role of the Quasiparticle in the Conservation of the Fermion Number ---An Example Illustrative of the Deformation of the Cooper Pair ---”

Y. Tsue, C. Providencia, J. da Providencia and M. Yamamura, Progress of Theoretical Physics Vol.128, No.4 (2012),pp.717-726.

(2) 紀要

(3) 報告書

(4) 学会発表

(i) 李東奎, 津江保彦, “拡張された NJL モデルでの有限温度・密度相の解析” 日本物理学会 第 67 回年次大会, 2012/3/25

(ii) 李東奎, 津江保彦 “拡張された NJL モデルでの相図とそのスカラー・ベクトルカップリング依存性” 日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012/9/14

(5) セミナー等の開催

第 35 回素粒子論グループ四国セミナー

高知大学理学部 2012 年 12 月 15-16 日開催

(6) 地域貢献活動

(7) 外部資金

科学研究費助成金：基盤研究(C)「多重極限環境下での強い相互作用する多体系の真空構造、励起モード及び諸物性の研究」1, 100, 000 円 (直接経費)

(8) その他

置換基効果を用いた縮合多環炭化水素骨格の電子伝達機構の解析

● 藤山 亮治 (自然科学系理学部門)

1. 研究目的

フラーレンやカーボンナノチューブは炭素共役系で構築された非平面の構造体であり、その構造や分子のひずみ、非平面性に由来する電子的性質の変化、凸面と凹面の化学反応性や分子間相互作用の違いなど分子構造や反応性から興味深い化合物である。本研究では、非平面性に由来する電子的性質の研究の一環として、先ず研究での基準となる平面の構造体である共役系化合物における置換基効果、電子的伝達について計算化学より調べた。

縮合多環炭化水素の置換基効果については、置換基の電子的効果を誘起効果と共鳴効果を 1 つの置換基定数で表す Hammett 式では相関されず、誘起効果と共鳴効果を分離した LSFE 式が最も良い相関を与える。しかしながら、多環炭化水素については、置換基効果の解析に必要な置換体の合成上の問題などから、系統的また広範な置換基効果の研究は困難である。その点、計算による構造最適化による置換体の計算はカチオン中間体を含め、容易に実行可能である。また計算化学による置換基効果解析は、反応系と生成系で原子数、電子数等が同じアイソデスミック反応を用いて実験結果と同等以上成果を達成している。

以上の点から昨年までに、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、4 個のベンゼン環から成るテトラセン、テトラフェン、クリセン、トリフェニレンなどのカチオンと各位置での置換基との相互作用を LSFE 式によって解析した。すべての縮合多環炭化水素のすべての置換位置で、LSFE 式によるプロットはよい相関線 (相関係数 0.95 以上) を与えることが明らかになった。本年は、この LSFE 式解析の反応定数 ρ 値についての化学的な意味を理解するための研究を試みた。

2. 研究結果

昨年までの結果を要約すると次のようになる。(1) 縮合多環炭化水素化合物に対して、 σ_i , σ_π^+ , σ_π^- の置換定数を用いた LSFE 式 ($\Delta E = \rho_i \sigma_i + \rho_\pi^+ \sigma_\pi^+ + \rho_\pi^- \sigma_\pi^-$) で最も良い相関関係を与え

た。(2) カチオンと同じ環の置換体 (3 および 4 置換体) の反応定数 ρ_i 値は縮合環が増えるほど絶対値が小さくなる、すなわち置換基の効果が小さくなる。(3) カチオンと同じ環の置換体 (3 および 4 置換体) の反応定数 ρ_i 値は他の縮合環置換体の値より大きい。しかしながら、反応中心から遠い置換位置の ρ_i 値が必ずしも小さな値にはならない。(4) ρ_π^+ 値は同じ環の置換では共鳴可能な位置での絶対値が大きい。(5) ρ_π^+ 値は置換基の位置が反応中心から離れると小さくなる。(6) どの置換位置においても ρ_π^+ 値は ρ_π^- 値より大きい。(7) ρ_π^- 値は置換位置による変動が小さい。これらはすべてカチオンに対する縮合多環炭化水素骨格の電子伝達に関する結果である。カチオンとアニオンとの安定化では、置換基の電子的効果がまったく逆の向きの効果になることから、特に ρ_π^+ 値、 ρ_π^- 値が逆の結果になるのかに注目して 4 個のベンゼン環から成るテトラセン、テトラフェン、クリセン、トリフェニレン骨格などでの酸素アニオンに対する置換基効果を調べた。

酸素アニオンに対する置換基効果の解析結果を簡単に要約すると、炭素カチオンと同様に LSFE 式によって良く相関でき、 ρ_π^+ 値、 ρ_π^- 値の挙動は ρ_π^+ 値、 ρ_π^- 値を逆転させた結果となった。

そこで、これら 3 つの ρ 値のより詳細な解析を行うために以下のように 7 置換テトラセン誘導体で、骨格の炭素原子を sp^2 混成軌道に保ちながら骨格の炭素原子を削除した 20 数種構造でのプロトン移動のアイソデスミック反応による評価を行った。図にはその中の 4 つ代表的な構造を示している。図の波線は原子を除くことにより削除されている結合を示す。結合していた原子を削除された炭素原子は原子価を保つために水素原子を付加してある。それらの LSFE 解析結果を表に示した。

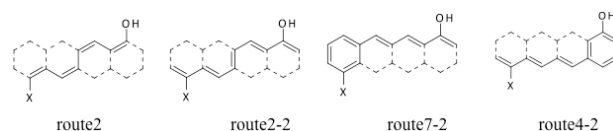


表 各構造の ΔE の LSFE 解析の結果

	ρ_i	ρ_{π^+}	ρ_{π^-}	相関係数
tetracen-1-ol	6.96 ± 2.56	6.52 ± 2.09	12.93 ± 3.65	0.974
route 2	8.66 ± 6.62	7.73 ± 5.40	44.35 ± 9.43	0.966
route 2-2	8.51 ± 1.95	3.72 ± 1.59	6.47 ± 2.77	0.974
route 7-2	7.33 ± 1.63	3.13 ± 1.33	7.44 ± 2.32	0.979
route 4-2	7.81 ± 2.12	2.56 ± 1.73	4.40 ± 3.03	0.954

表には原子の削除のない 7 置換テトラセン誘導体の結果も記載した。縮合環の原子を除いたにもかかわらず、LSFE 式はよい相関を与えている。Hammett 則の置換基定数はベンゼン誘導体から求めた値であるにもかかわらず、LSFE 式でよい相関が得られるのは驚異的である。

ρ 値について見てみると、誘起効果の寄与を表すと考えられる ρ_i 値は誤差を考慮すると一定値を示していると考えられる。すなわち、 ρ_i 値は置換基と反応中心の間の位置関係が空間的に決まっていれば置換基と反応中心の間の結合数によらないと推定される。一方、 ρ_{π^-} 値は構造変化に敏感に変化している。原子の削除のない 7 置換テトラセン誘導体の 12.93 と比較すると、二重結合の末端に置換基と反応中心が結合している route2 では ρ_{π^-} 値が極端に大きく、二重結合を通して置換基の電子求引基の効果が強く作用していることになる。route2-2 との構造的な違いは置換基と反応中心の結合している二重結合の位置のみである。この構造の違いだけで ρ_{π^-} 値を説明するには無理があるように思われる。route7-2 は route2-2 と 3 つの ρ 値が同じような値になっている。これらの点については、さらに研究が必要である。

(2) 問題点等

これまで計算した縮合多環炭化水素骨格のカチオン、アニオンに対する置換基効果は立体障害が小さい位置ですべて LSFE 式により良い相関が得られた。また、縮合多環炭化水素骨格の炭素原子を除いた 20 数種の構造において LSFE 式で相関可能であった。現時点において得られている結果は、大筋では置換基効果を誘起効果と共鳴効果で定性的な説明ができる。しかしながら、LSFE 式の解析結果である ρ (ρ_i , ρ_{π^+} , ρ_{π^-}) 値が相互作用のない、それぞれ独立した値であるかを確かめておく必要がある。

3. 今後の展望

現在までに有機化学の教科書は反応の結果に基づいた反応機構により系統的に記述されている。その中で、有機電子論的理解は簡便で有用である。しかしながら、その適用範囲を明確にしておくことでより精度の高い化学反応の研究が可能となる。フラーレンやカーボンナノチューブは

炭素共役系で構築された非平面の構造体で、平面系での電子効果は軌道の重なり等から独立した置換基定数で正確に表現することが難しいそうである。置換基効果の置換基定数による解析の限界と置換基定数によらない新たな概念が必要とされる。今後は、置換基定数による直線自由エネルギー関係則の成立の理論的考察と新たな置換基のパラメータに向けた研究も有意義であろう。

4. 業績リスト

(1) 学術論文

S. Kiyooka, D. Kaneno, R. Fujiyama “Parr’s index to describe both electrophilicity and nucleophilicity”
Tetrahedron Letters **54**,339-342 (2013).

(2) 紀要

なし

(3) 報告書

なし

(4) 学会発表

○藤山亮治, 岡本郁也, ” 四環縮合ベンゼン系の置換基効果解析”, 日本コンピュータ化学会 2012 春季年会(東京), 6 月 17-18 日。

○辻村侑徳, 岡本郁也, 田中智基, 秋山剛, 林克紀, 藤山亮治, ” 多環芳香族炭化水素化合物の定量的置換基効果解析方法”, 高知化学会研究会(高知), 9 月 1 日。

○藤山亮治・小谷祐太, ” カルボラン骨格の電子的効果に関する計算化学的研究 II”, 第 23 回基礎有機化学討論会(京都), 9 月 19-21 日。

○藤山亮治・小谷祐太・公文啓瑛, ” 数種のカルボラン骨格における置換基効果”, 2012 年日本化学会西日本大会(佐賀), 11 月 10-11 日。

(5) セミナー等の開催

なし

(6) 地域貢献活動

SPP (高校生対象) 「高校生のためのおもしろ科学講座」, 実施主担当者等の世話係。

(7) 外部資金

「平成 22 年度科学研究費補助金」 基盤研究 C 代表 0 千円 (直接経費) 0 千円 (間接経費)
「共同研究」
「受託研究」
「奨学寄付金」

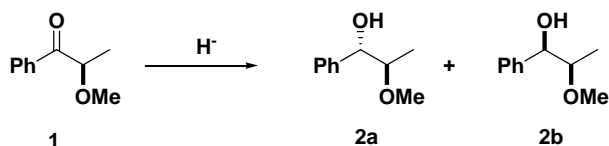
(8) その他

金属イオンや溶媒が有機反応に及ぼす影響について

● 金野 大助 (自然科学系理学部門)

1. 研究目的

α 位に不斉中心を有する鎖状ケトンをヒドリド還元すると、互いにジアステレオマーの関係にある2種類のアルコールが生成物として得られる。これらのジアステレオマーの生成比(面選択性)は、用いるヒドリド試薬や溶媒の種類によって変化することが知られているが、選択性が発生する詳細な反応機構や、溶媒が反応性に関与するメカニズムなどは明かとなっていない。本研究では、 α -メトキシ置換ケトンである 2-methoxypropio-phenone (**1**) をヒドリド還元して2種類のアルコール (**2a**, **2b**) を生成する反応を取り上げ、ヒドリド試薬や溶媒の種類を変化したときに観測される面選択性について、実験及び計算化学の両面から検証することで、 α -置換ケトンがヒドリド試薬によってアルコールに還元される際のメカニズム解析および面選択支配因子の解明を試みた。



2. 研究結果

(1) 成果

基底状態や遷移状態の構造最適化およびエネルギー計算には分子軌道計算(Gaussian09プログラム)を用いて行った。その際の計算手法としてHF、MP2 および様々なDFT法を用いた。基底関数は3-21G(d)~6-31+G(d)を場合に依じて用いた。また、溶媒効果の評価にはCPCM法を用いた。

実験において、合成した **1** を基質とし $NaBH_4$ または $LiAlH_4$ を用いて数種類の溶媒中でそれぞれ還元反応を行ったところ、いずれの条件下においても **2a** の生成比が **2b** よりも多かった(Table 1)。また **2a** の選択性は、用いる溶媒の違いによって $MeOH < THF < Et_2O$ の順に高くなり、同一溶媒条件下では $NaBH_4$ よりも $LiAlH_4$ を用いた場合の方が高くなっていた。次に分子軌道計算によって、**1** から **2a** または **2b** が生成する遷移状態(**2a-TS**, **2b-TS**) を求めたところ、配座異性体の存在によりそれぞれ5種類の構造が得られたが、**2a-TS**, **2b-TS** のいずれにおいても、カルボニル酸素およ

びメトキシ酸素がともに試薬の金属に配位したキレート構造を取った遷移状態が、エネルギー的に最も安定であった(Figure 1)。また、これらの遷移状態構造に対して、CPCM法を用いることにより溶媒効果の影響を加味したエネルギーを求め、Boltzmann分布式により選択性の理論値を算出したところ、実験値との良い一致が見られた(Table 1)。

一方、モデル計算として $LiAlH_4$ によるアセトンの還元反応における初期錯体構造について構造最適化計算を行ったところ、2つの溶媒分子がリチウム原子に配位したときに、この系が最も安定化されることが明らかとなった。これらの結果より、**1** のヒドリド還元反応においては、基質がヒドリド金属とキレート形成することにより反応系が安定化されること、また、溶媒分子がヒドリド金属に配位することで選択性に大きく影響していることが明らかとなった。

Table 1. Calculated and Experimental Selectivities on Hydride Reduction of 2-Methoxypropio-phenone.

Reagent	Solvent	calc. ^a		exp.	
		Re	Si	Re	Si
$NaBH_4$	Et_2O	75	25	89	11
$NaBH_4$	THF	68	32	83	17
$NaBH_4$	MeOH	61	39	59	41
$LiAlH_4$	Et_2O	99	1	93	7
$LiAlH_4$	THF	99	1	86	14

^a Optimization at B3LYP/6-31+G(d) level.

(2) 問題点等

本研究では溶媒が反応に及ぼす効果を、CPCM法という静電場で代用しているが、この方法では溶媒分子の立体的な影響を評価することができない。我々の以前の研究により、溶媒分子の立体効果も反応性に大きく影響を及ぼすことがわかっており、この効果についても考慮する必要がある。

3. 今後の展望

溶媒分子をあらわに取り込んだ分子軌道計算を用いることによって、溶媒が反応に及ぼす立体的効果を評価し、反応選択性の本質を解明する。

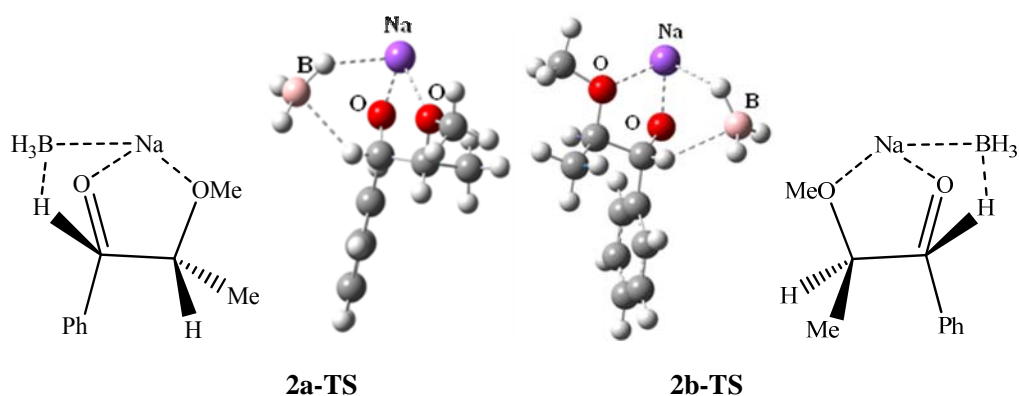


Figure 1. Optimized transition state structure of NaBH_4 reduction of 2-methoxypropiophenone (B3LYP/6-31+G(d) level calculation).

4. 業績リスト

(1) 学術論文

“Parr’s index to describe both electrophilicity and nucleophilicity”, Kiyooka, S.; Kaneno, D.; Fujiyama, R., *Tetrahedron Lett.*, **2013**, 23, 339-342.

(2) 紀要

なし

(3) 報告書

“溶媒が有機反応に及ぼす影響に関する理論研究”, 金野大助, 友田修司, 加藤良, 佐々木勝行, 田部井優, 長野竜弥, 計算科学研究センターレポート, **2012**, 12, 136-137.

(4) 学会発表

“ β -置換エステルの H/D 交換反応におけるジアステレオ選択性”, 佐々木勝行, 金野大助, 第 93 回日本化学会春季年会, 2013 年 3 月 23 日, 草津

“キラル超原子価ヨウ素試薬を用いた不斉ジオキシトシル化反応の機構解明”, 長野竜弥, 金野大助, 第 93 回日本化学会春季年会, 2013 年 3 月 23 日, 草津

“不斉有機触媒を用いた立体選択的アルドール反応の開発”, 笹岡愛, 金野大助, 第 93 回日本化学会春季年会, 2013 年 3 月 24 日, 草津

“チオ尿素を用いた One-Pot クロスカップリング反応によるチオエーテル合成法の開発”, 山本淳史, 金野大助, 第 93 回日本化学会春季年会, 2013 年 3 月 23 日, 草津

“Theoretical Study on the Mechanism and Diastereoselectivity of Hydride Reduction of Ketones.”, M. Tabei, D. Kaneno, 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12), November 2012, Kyoto, Japan.

“One-Pot Cross-Coupling Synthesis of Thioethers Using Thiourea and Alkyl and/or Aryl Halides.”, A. Yamamoto, H. Saigo, K. Sasaki, D. Kaneno, 12th International Kyoto Conference on New Aspects of

Organic Chemistry (IKCOC-12), November 2012, Kyoto, Japan.

“ α -置換ケトンのヒドリド還元における反応機構の解明”, 金野大助, 田部井優, 第 23 回基礎有機化学討論会, 2012 年 9 月 19 日, 京都

“環境調和型 one-pot クロスカップリング反応による有機カルコゲン化合物合成”, 山本淳史, 西郷ひかり, 佐々木勝行, 金野大助, 第 23 回基礎有機化学討論会, 2012 年 9 月 19 日, 京都

“Theoretical Study on the Mechanism and Diastereoselectivity of Hydride Reduction of Ketones.”, D. Kaneno, M. Tabei, Y. Suzuki, M. Miura, S. Tomoda, 21st IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC 21), September 2012, Durham, UK.

“含カルコゲンエステルエノラートの求電子付加反応における反応と選択性”, 佐々木勝行, 金野大助, 第 2 回有機反応機構研究会, 2012 年 8 月 28 日, 大阪

“2-メトキシプロピオフェノンの NaBH_4 還元における面選択性発現機構の解明”, 田部井優, 金野大助, 第 2 回有機反応機構研究会, 2012 年 8 月 28 日, 大阪

“超原子価ヨウ素試薬による立体選択的反応の機構解明”, 長野竜弥, 金野大助, 第 2 回有機反応機構研究会, 2012 年 8 月 28 日, 大阪

(5) セミナー等の開催

“特別研究経費『統合的バイオイメージング研究者育成事業』第 5 回ミニシンポジウム — 天然物化学とケミカルバイオロジーの新展開 —”, 世話人, 2012 年 12 月 12 日, 高知

(6) 地域貢献活動

“自然に学ぶ有機化学”, 出張講義, 12 月, 高知, 土佐女子高等学校

(7) 外部資金

なし

(8) その他

なし

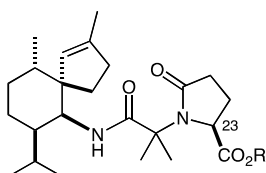
「物性」サブプロジェクト

天然物の合成研究

● 市川 善康 (自然科学系理学部門)

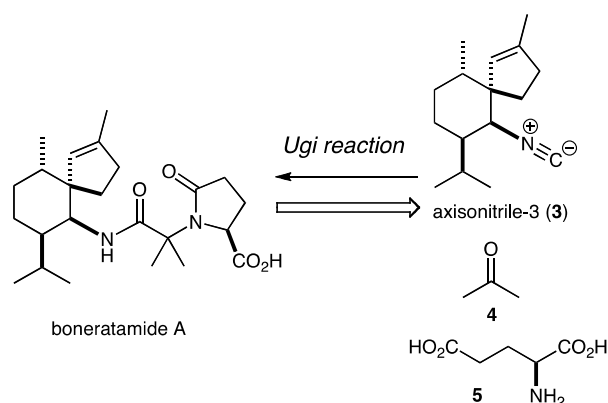
1. 研究目的

ボネラタミドA(1)は、2004年にAndersen等によって海綿*Axinyssa aplysinoides*より単離された海洋天然物である。構造はメチルエステル2のX線結晶構造解析によって決定され、セスキテルペンにグルタミン酸がアミド結合によって連結された特異な構造式が提出された。



boneratamide A (1): R = H
methyl ester of boneratamide A (2): R = Me

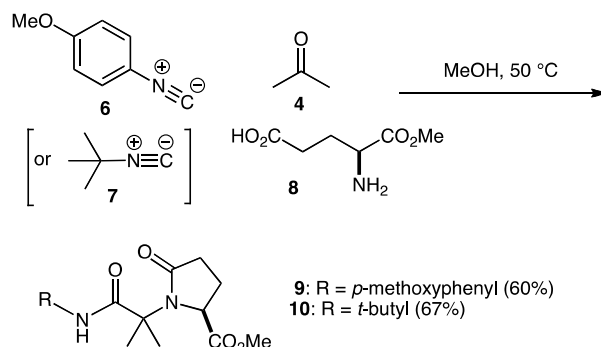
ボネラタミドA(1)の構造式を眺めると、生体内ではUgi反応によってイソニトリル含有テルペン3とアセトン(4)、グルタミン酸(5)から合成されていることが推定できる。この生合成仮説に立脚したボネラタミドA(1)の合成を検討した。



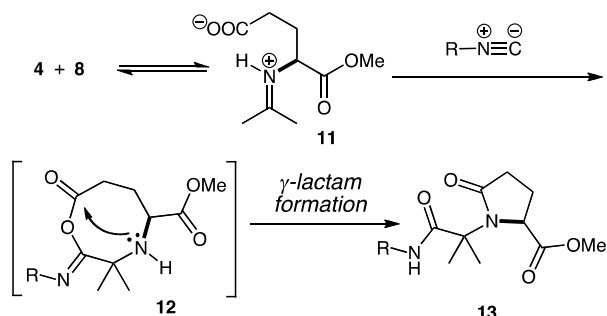
2. 研究結果

モデル化合物としてイソニトリル6、アセトンとグルタミン酸誘導体8の反応を検討した。溶媒にメタノールをもちいて反応を行うと、9が収率60%で得られた。さらに立体障害のある*t*-ブチルイソシアニドを用いると、67%の収率で10が得られた。この実験より、Ugi反応をもちいて、ボネラタミドA(1)の右側部分の骨格を1段階で合成する

ことに成功した。

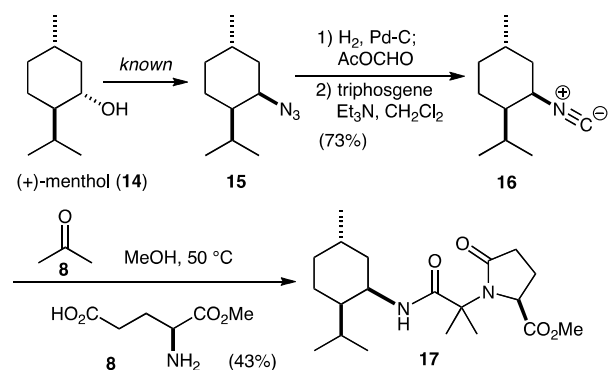


反応機構として、下記の経路を考えている。すなわち、アセトン(4)とグルタミン酸誘導体8からイミン11が生成して、これにイソシアニドが付加してイミデート中間体12となる。イミデート中間体12の分子内アシル転位によって、 γ -ラクタム13が生成する。



次にスピロ結合が欠損したボネラタミドA 17の合成を検討した。メントール(14)を出発原料として選び、文献記載の方法でアジド15を調製した。アジド15を接触水素添加によって還元してアミンとする。生成したアミンは単離することなく、反応系内にギ酸酢酸無水物を加えてホルミル化した。さらにトリエチルアミンを塩基として、ホルミル体をトリホスゲンで脱水してイソニトリル16を合

成した。合成したイソニトリル **16** と、アセトン、グルタミン酸誘導体 **8** の Ugi 反応をメタノール中で行うと、収率 43% でスピロ結合が欠損したボネラタミド A **17** を得ることに成功した。



海洋天然物ボネラタミド A の右側部分が、生体内で Ugi 反応により構築されている仮説を提案した。提案した仮説に立脚して、イソニトリル、アセトンとグルタミン酸誘導体を用いた Ugi 反応をメタノール中で行い、ボネラタミド A の右側部分の合成に成功した。さらにメントールを出発原料として、スピロ構造が欠損したボネラタミド A を合成した。以上の成果は、天然物の多様性を獲得するために、生体内でも Ugi 反応が使われていることを示唆しており、未知の酵素 ugiase の存在を暗示する。

業績リスト

学術論文

1. Synthesis of Manzacidin A and C: Efficient Construction of Quaternary Carbon Stereocenters Bearing Nitrogen Substituents, Y. Ichikawa, K. Okumura, Y. Matsuda, T. Hasegawa, M. Nakamura, A. Fujimoto, T. Masuda, K. Nakano, H. Kotsuki, *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, *10*, 614.

2. Aminohydroxyacetone synthons: Versatile Intermediates for the Organocatalytic Asymmetric Aldol Reaction, Komatsu, Y.; Watanabe, R.; Ikishima, H.; Nakano, K.; Ichikawa, Y.; Kotsuki, H. *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, *10*, 2993-3001.

3. 山岡 具倫, 市川 善康, 小槻 日吉三, “海洋天然物アゲラスタチン A の合成”, 有機合成化学協会誌, **70**, 615-628 (2012).

学会発表

- 1) ミリオシンの合成研究 (高知大理), 絹谷孝弘・市川善康, 日本化学会第92春季年会 (2012), 横浜, 慶応義塾大学 日吉・矢上キャンパス (3. 25~28, 2012)

- 2) 無保護糖を用いたウレアグリコシドの合成研究 (高知大理), 南貴弘, 佐伯宣佳・市川善康, 日本化学会第92春季年会 (2012), 横浜, 慶応義塾大学 日吉・矢上キャンパス (3. 25~28, 2012)

外部資金

「平成 24 年度科学研究費補助金」基盤研究 C 研究課題 「窒素原子が結合した不斉四級炭素をもつ天然物の合成研究」

代表 1,200 千円 (直接経費) 360 千円 (間接経費)

パラジウム触媒を用いた新反応系の開発

● 中野 啓二 (自然科学系理学部門)

1. 研究目的

単純な分子を出発原料として付加価値の高い分子へと変換することは有機合成化学が担っている最も重要な使命のひとつである。これまでに知られている反応を組み合わせることによってどんな複雑な化合物であっても、合成することは原理的には不可能ではない。しかし、現実には簡単な分子ですら効率的に合成することは困難である。特に近年では、石油資源の限界、エネルギー問題、廃棄物による環境負荷などへの問題意識が高まり、合成化学の分野においても、不要な副生成物・共生成物を出さずにほしいものだけを合成する手法が求められている。触媒反応の活用はこれらの要求に対する回答のひとつとなる。

パラジウムは遷移金属錯体触媒の研究において中心的な金属であり、有機化学反応における基本的な酸化、還元、結合形成あらゆる種類の反応で触媒活性があり、最も多くの研究が報告されている。本研究では、パラジウム触媒を用いた炭素-炭素結合形成反応に注目して、新規反応系の開発を行う

2. 研究結果

(1) 成果

パラジウム触媒を用いた炭素-炭素結合形成反応は有機金属触媒反応研究の主流の一つである。中でも 2010 年のノーベル賞の対象となったクロスカップリング反応は簡便性、汎用性が高く、様々な応用研究だけでなく工業規模での実用化もされている優れた反応系である。このカップリング反応の応用として、アリル位ビニル化反応による 1,4 ジエン骨格構築法の確立を目指した。

二つの二重結合を sp^3 炭素一つはさんで持つ 1,4 ジエン骨格は不飽和脂肪酸をはじめ多くの有用物質に含まれる基本的な構造単位である。数ある 1,4 ジエン骨格構築法の中でアリル炭素とビニル炭素間でのカップリング反応 (図 1) は最も直截的で理想的な方法である。これまでにいくつかの反応が報告されているが、芳香環により活性が高められた基質、アート錯体として反応性が向上した反応剤を用いる必要がある、あるいは高温に加熱あるいは長時間の条件が必要など、反応性、

選択性、操作性といった観点から満足できる優れた反応系は見出されていないのが現状である。

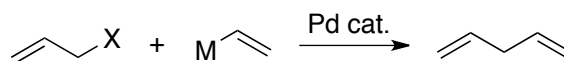


図 1. カップリング反応による 1,4 ジエン骨格の構築

まずは高活性触媒反応系を確立するために基質として 2-シクロヘキセニルカルボナート (1) を用い、ビニルホウ素化合物として、オクチンに対するヒドロホウ素化によって得られるビニルボロン酸のカテコールエステル 2 を用いて、パラジウム化合物、塩基、溶媒、その他添加剤等系統的に検討を行った。その結果図 2 に示すように、基質濃度 0.25 M, 5 mol% の $\text{Pd}(\text{dba})_2$, 塩基として 1 当量の炭酸カリウムを用い、DMF もしくはアセトニトリル中 25 °C という温和な条件下で定量的に 1,4-ジエン骨格を構築できる高活性触媒系アリル位ビニル化反応を確立した。

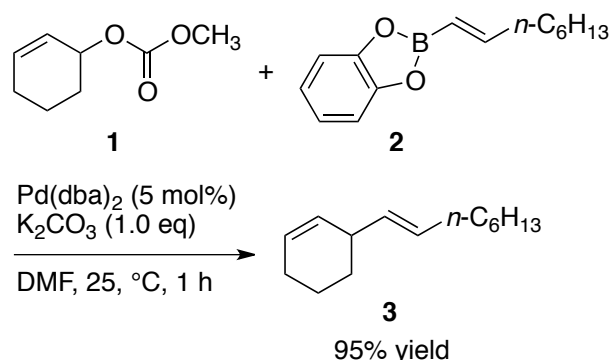


図 2. パラジウム触媒を用いた 2-シクロヘキセニルカルボナート (1) とビニルボロン酸エステル 2 のカップリング反応

(2) 問題点等

アリル位に脱離基を持つ化合物を基質に用いたカップリング反応では図 3 に示すように、アリルパラジウム中間体からの反応において 2 カ所の反応点が存在するため、生成物には 2 種類の位置異性体が存在する。基質としてアリルカルボナート 1 を用いた場合には、アリルパラジウム中間体は対称性を持つため、二つの反応点は等価となり、生成物も一種類である。

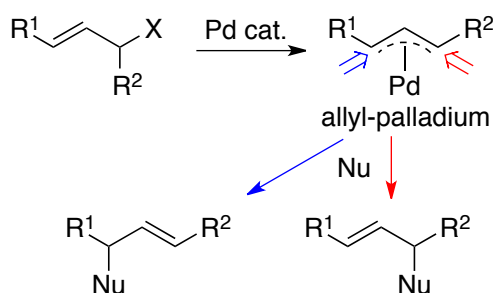
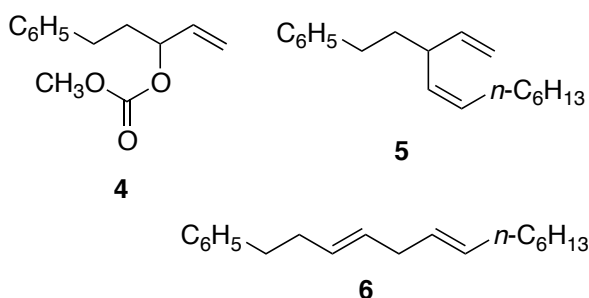


図 3. アリルカップリングにおける位置異性体の生成

本反応系でこの位置選択性に関する挙動を確認するために、鎖状のアリルカルボナート **4** を基質に用いて反応を行った。条件最適化の結果、基質として **1** を用いたときは少し異なるが、酢酸パラジウムを触媒に用いて、アセトニトリルを溶媒とすることで、91%の収率で **5** および **6** の混合物を得このとき、**5/6** 比は 1:5 であった。



合成化学的には **5** および **6** のどちらか一方のみを条件によって作り分けることのできる手法が望まれる。溶媒および配位子の添加効果の検討によって **5/6** 比は 3:4-1:8 の幅で変動することが確認できている。しかし、現状では作り分けを可能にするにはまだ検討不足と言える。

現段階では、これまでにない高活性触媒系を見いだした点でこの分野における大きな前進となるものであるが、基質、反応剤等反応の一般性および、反応の選択性を制御することができて、有機合成上、真に有用な反応といえる。

3. 今後の展望

問題点において挙げた一般性と選択性の問題を解決するために、まず、反応性について基質の一般性の確認を行う。脱離基として炭酸エステル以外により調製が簡便な酢酸エステル、あるいは対応するハロゲン化アリルやアリルアルコール類での反応を検討する。また、アリルカルボナート **1** の環上に置換基を導入した基質を用いて、特に反応点の置換様式と反応性の関係について確認する。

位置選択性については、まずアリルカルボナート **4** を基質に用いて配位子の電子的、立体的影響を系統的に整理し、一方の異性体のみを生成物とする系の確立を目指す。この際、既存の配位子では困難である場合には新たな配位子を設計、合成することも視野に入れる。また、上述の一般性を検討した基質についても、位置選択性の問題が出てくる場合には条件の最適化を行う。

4. 業績リスト

(1) 学術論文

1. “Highly efficient asymmetric michael addition reaction of malonates to α , β -unsaturated ketones promoted by a chiral thiourea/PPY dual-catalyst system” Moritaka, Maya; Miyamae, Naomu; Nakano, Keiji; Ichikawa, Yoshiyasu; Kotsuki, Hiyoshizo, *Synlett* **2012**, 2554–2558.
2. “A new environmentally friendly method for the Baeyer-Villiger oxidation of cyclobutanones catalyzed by thioureas using H_2O_2 as an oxidant” Sasakura, Niiha; Nakano, Keiji; Ichikawa, Yoshiyasu; Kotsuki, Hiyoshizo *RSC Advances*, **2012**, 2, 6135–6139.
3. “Aminohydroxyacetone synthons: versatile intermediates for the organocatalytic asymmetric aldol reaction” Komatsu, Yoshiyuki; Watanabe, Riki; Ikishima, Hideaki; Nakano, Keiji; Ichikawa, Yoshiyasu; Kotsuki, Hiyoshizo *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2012**, 10 2993–3001.
4. “Synthesis of manzacidin A and C: efficient construction of quaternary carbon stereocenters bearing nitrogen substituents” Ichikawa, Yoshiyasu; Okumura, Ken; Matsuda, Yasunori; Hasegawa, Tomoyuki; Nakamura, Mitsuhiro; Fujimoto, Aya; Masuda, Toshiya; Nakano, Keiji; Kotsuki, Hiyoshizo *Organic & Biomolecular Chemistry* **2012**, 10, 614–622.

(2) 紀要

(3) 報告書

(4) 学会発表

「鈴木-宮浦型カップリング反応による 1,4 ジエン骨格の構築」中野 啓二, 野上 幸菜, 日本化学会第 9 2 春季年会, 2012 年 3 月 24 日, 草津

(5) セミナー等の開催

(6) 地域貢献活動

(7) 外部資金

(8) その他