

フロギストン

CO₂ センサー CO₂ sensor

本解説記事の研究では CO₂ 分圧は CO₂ ガス流量および N₂ あるいは空気の流量を制御、混合することで制御した。CO₂ 分圧のモニターに使用したものが固体電解質型 CO₂ センサーである。本センサーは基準極である Li と Fe の複合酸化物から供給される Li イオンが Li イオン伝導体である固体電解質を通して、Li₂CO₃ で構成される検知極で CO₂ と反応、その際に検知極と基準極間に発生する起電力が CO₂ 濃度変化に比例することを利用するものである。小型化が容易であり、安価で市販もされている。他の CO₂ センサーとしては CO₂ の赤外線吸収量から濃度を測定する NDIR (Non Dispersive InfraRed) 式、赤外線吸収による分子振動をマイクロフォンで測定する Photoacoustic 式などが市販となっている。光吸収を用いるので定量性は優れているが現在のところコストは固体電解質型より高い。また半導体の電気伝導が CO₂ 吸着によって変化することを利用する半導体式もあるが、他のガス等の影響を考慮しなければならないことが問題となっている。

(日本大学 橋本 拓也)

擬ファントホッフプロット Pseudo van't Hoff plot

化学平衡が成立していれば平衡定数 K 、絶対温度 T 、標準状態での化学反応のギブス自由エネルギー変化 ΔG° の間には、気体定数を R とすると以下の式が成立する。

$$\ln K = -\Delta G^\circ / RT$$

化学反応の標準エンタルピー変化、標準エントロピー変化を各々 ΔH° 、 ΔS° とすると上式は

$$\ln K = -\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R$$

となる。これは ΔH° 、 ΔS° の温度依存性が無視できるとすると横軸に温度の逆数、縦軸に平衡定数の対数をとると、傾きが $-\Delta H^\circ / R$ 、切片が $\Delta S^\circ / R$ の直線が得られることを示しており、このプロットをファントホッフプロットという。本解説記事のように固相に CO₂ が吸収され、固相が得られる反応では K は CO₂ 分圧、 $P(\text{CO}_2)$ の逆数となるので、縦軸を $P(\text{CO}_2)$ の対数としてもファントホッフプロットが得られる。本図は温度のみで横軸、CO₂ 分圧のみで縦軸の座標が決まるため、CO₂ 吸収・放出の条件を読み取ることが容易である。また本来のファントホッフプロットの作成には一定の $P(\text{CO}_2)$ 下での平衡温度を測定する必要があるが、走査型 TG では昇温・降温速度を無限小とすることは出来ないので、本記事の研究では反応速度が十分速いと仮定し、一定の走査速度で質量が変化する温度を近似的に平衡温度としている。そのため本研究で得られた図は“擬”ファントホッフプロットと記述した。

(日本大学 橋本 拓也)

グアニン四重鎖 (G4) 構造 G-quadruplex structure

グアニン四重鎖 (G4) 構造 (G-quadruplex structure) : 核酸には、核酸の標準構造である二重鎖とは異なる高次構造がいくつか知られている。G4 構造はそのような非標準構造のひとつであり、グアニンが多く含まれる配列の一本鎖核酸から形成される。4 つのグアニン塩基が非標準塩基対であるフーグステイン塩基対により平面的に並んだ G-カルテットを形成する。G-カルテットが重なり、グアニン塩基のスタッキング相互作用と、さらに G-カルテットの中心に金属イオンが配位することで安定な G4 構造が形成される。配列や配位する金属イオンの種類により異なるトポロジー (パラレル、アンチパラレル、ミックス型など) を持つことがわかっている。テロメアのように生体内に存在するグアニンリッチ配列で G4 構造が形成され、生命プロセスの制御を行っていることが示唆されている。それだけではなく、G4 構造が含まれる核酸分子をセンサーや医薬品として応用する研究が盛んに進められている。

(甲南大学 富田 恵麗沙, 川上 純司)

アプタマー aptamer

特定のタンパク質などの標的分子に結合する一本鎖のオリゴ核酸であり、インビトロ選択法などにより人工的に取得される。タンパク質と同様にフォールディングによって複雑な高次構造を形成することでターゲット分子への親和性を得る。その高い結合親和性と特異性を持つことから、核酸抗体とも呼ばれる。アプタマーはバイオセンサー、診断、そして核酸医薬など幅広く応用に用いられている。核酸医薬として用いる場合、ターゲット分子への高い特異性を付与することが容易であること、どのような分子もターゲットにすることが可能であることといった、低分子医薬品や抗体医薬品とは異なる強みを有している。さらに、抗体医薬品と比較して、化学合成が可能であること、別の分子をコンジュゲートしても活性構造のフォールディングが崩れにくいなど、創薬的なアドバンテージをもつ。2024 年 8 月現在、過去に承認されたアプタマー核酸医薬は 2 品目である。

(甲南大学 富田 恵麗沙, 川上 純司)

SELEX Systematic Evolution of Ligands by EXponential enrichment

特定の分子に結合親和性をもつオリゴ核酸を創生する手法であり、アプタマーの取得に一般的に用いられるインビトロ選択法のひとつである。まずオリゴ核酸 (DNA, RNA, 修飾核酸) から成るオリゴ核酸ライブラリーを調製し、標的分子と混合する。標的分子と結合したオリゴ核酸を回収し、PCR などで増幅させた次世代ライブラリーとする。この一連の流れを繰り返すことで、ターゲット分子への高い結合能と特異性をもつ分子を取得する。1990 年に初めて RNA アプタマーが開発され、その後 DNA アプタマーも SELEX により創出するこ

とが可能になった。現在では、人工核酸を用いたライブラリーからのセクションが可能になっており、より機能性の高いアプタマーの開発が可能になっている。

(甲南大学 富田 恵麗沙, 川上 純司)

トロンビン結合アプタマー Thrombin-binding aptamer, TBA

1992年にLouisらに見いだされたDNAアプタマーである。トロンビンは血液凝固に関わる酵素であり、フィブリノーゲンをフィブリンに変える働きをもつ。TBAはトロンビンに結合することで血液の凝固を阻害する機能を有している。手術における血液凝固のリスクを回避するために、血液凝固タンパク質であるトロンビンの働きを阻害する目的で開発された。鎖長は15塩基、配列は5'(GGTTGGTGTGGTTGG)3'である。下線で示した4つのグアニン同士と波線の4つのグアニン同士がGカルテットを形成する。そしてカリウムイオンなどの金属イオンの配位によってG4構造を形成していることが知られている。(甲南大学 富田 恵麗沙, 川上 純司)

バイオマスプラスチック biomass-based plastics

動植物や微生物などの生物資源(バイオマス)を構成する主要な成分である、糖類、脂質、タンパク質を出発原料として合成されるプラスチックを指す。注意すべき点として、原料がこれらの生体物質であることのみが要件であるため、いわゆる「バイオポリエチレン」のように、分子構造自体は従来の石油を出発原料として合成されるものと全く同一であるものも存在する。(東京農業大学 石井 大輔)

液晶ポリマー (LCP) liquid crystal polymer

熔融状態もしくは溶液状態において、自発的にもしくは外場(電場、磁場、力場など)のもとで液晶秩序を形成する高分子を指す。特に熱流動時に液晶相を発現するLCPは、流動方向に高い機械的強度を示す高性能プラスチックとして電子材料等に利用されている。(東京農業大学 石井 大輔)

ステレオコンプレックスポリ乳酸 poly(lactic acid) stereocomplex

脂肪族ポリエステルであるポリ乳酸には、ポリ(*l*-乳酸)(PLLA)とポリ(*d*-乳酸)(PDLA)という二種のエナンチオ

マーが存在する。PLLAとPDLAは分子鎖長軸方向に対しそれぞれ左巻きと右巻きのらせんコンホメーションをとるため、両者を混合した際にそれぞれのらせんが立体的にかみ合うことで、ステレオコンプレックスと呼ばれる複合体を形成する。(東京農業大学 石井大輔)

脂質ラフト lipid raft

脂質ラフト(lipid raft)は、生体膜に形成される数十~100nm程度のミクロドメインで、スフィンゴ脂質、飽和脂質とコレステロールに富み、その中に膜タンパク質を集積し、膜を介したシグナル伝達、細菌やウイルスの感染、細胞接着あるいは細胞内小胞輸送、さらに細胞内極性などに重要な機能を発現している。脂質ラフトはその周囲の領域と比較して流動性が比較的低いと考えられており、安定な分子集合体ではなく、外部からの刺激に応答して脂質やタンパク質分子の集合状態が変化する存在でもある。生体膜を模倣した脂質二分子膜系でも、飽和脂質とコレステロールに富む液体秩序相が、不飽和脂質に富む液体無秩序相と共存する不均一な膜形態が実現し、これが脂質ラフトのモデルとして取り扱われている。

(九州大学 瀧上 隆智)

ブリュースター角顕微鏡 (BAM) Brewster angle microscope

ブリュースター角顕微鏡は、界面に形成された単分子膜(あるいは吸着膜)の不均一な形態を観察することが可能な顕微鏡であり、光が入射面内に振動面をもつ直線偏光(p偏光)が、界面に対してブリュースター角で入射された場合に、界面からの反射が全く起こらない性質を利用した特殊な顕微鏡である。ブリュースター角は、界面を形成する媒質の屈折率の組み合わせで決まり、水/空気表面の場合には室温において約53°となっている。界面に物質が吸着し、媒質とは異なる屈折率を有する構造体(ドメイン)が形成されると、構造体からは反射光が生じ、ドメインの周囲との反射光強度のコントラストから、ドメインの形態を非侵襲的に観察することができる。解像度は数μm程度であり、メソスコピックな形態観察が可能である。(九州大学 瀧上 隆智)

X線反射率法 X-Ray reflectivity

X線反射率法は、液体表面、液/液界面、固体表面など、界面そのものおよび界面に形成された分子薄膜(界面膜)の構造(厚さ、密度、粗さ)を分子レベルで評価することができる。X線は電子と相互作用するため、電子密度のコントラストが生じた境界面で反射・屈折の現象が生じる。X線を試料表面に対して低角度で入射した場合、入射角が臨界角以下では全反射するが、臨界角を超えた角度では、分子薄膜の電子密度お

よび厚さに依存して、境界面から反射された X 線の干渉によるフリンジと呼ばれる振動パターンを生じる。この振動パターンをモデル解析しフィッティングを行うことで、界面膜構造の評価を行う。近年では SPring-8 等の高強度のシンクロトロン放射 X 線を利用した測定から、高速（秒オーダー）かつ精密な構造評価が可能となっている。

(九州大学 瀧上 隆智)

向により試料表面に電荷を生じているものがある。

(熊本大学 寺澤 有果菜, 富山大学 喜久田 寿郎)

強誘電相転移 ferroelectric phase transition

一つの固相から他の固相へと結晶構造のわずかな変化で対称性が変わる構造相転移において、低対称相の構造が高対称相の構造に比べてどれだけ異なっているのかを表す示量変数である秩序変数が、分極に関係する相転移をいう。秩序変数の熱平均は高対称相においてゼロであり、低対称相では温度に依存する自発分極が現れる。秩序変数が分極である相転移を直接型（真性）、分極と結合したひずみや磁化などその他の物理量であるものを間接型（外因性）と分類される。また、秩序変数が相転移温度において連続的に変化するものを 1 次相転移、不連続に変化するものを 2 次に近い 1 次相転移といい、相転移温度付近で低対称相と高対称相の両方の結晶構造が共存する。このほか、秩序変数に寄与する分極の起源から、強誘電体は秩序-無秩序型と変位型に大別される。秩序-無秩序型では硫酸トリグリシン、亜硝酸ナトリウムなどのように、結晶構造に反転可能な永久双極子が存在していて、高対称相では永久双極子の向きが無秩序で平均構造をとり、低対称相では双極子同士の相互作用が温度擾乱よりも強くなり永久双極子が規則正しく配向して自発分極を生じる。変位型ではチタン酸バリウムのように高対称相で対称性の高い位置にあった原子が対称性の低い位置に変位して自発分極を生じる。振動子の運動に例えると、温度低下に伴えばね定数が弱くなり振動子の角振動数がゼロに近づくように見え、この振動モードをソフトモードという。秩序-無秩序型では過減衰の振動子の減衰項が大きくなるように見え、これを臨界緩和という。

(熊本大学 寺澤 有果菜, 富山大学 喜久田 寿郎)

自発分極 spontaneous polarization

試料に電場を印加していないときの単位体積当たりの双極子モーメントの総和であり、試料表面の電荷密度である。全 32 種類の結晶点群のうち、結晶構造に中心対称性がなく極性を有する焦電体とも呼ばれる 10 種類の点群に現れる。自発分極の向きは結晶構造で決まるため、通常はその向きを変えることができず、表面に現れる電荷による静電エネルギーを減らすために双晶構造をとることが多い。強誘電体では強誘電相転移温度以下で自発分極が現れ、電場などにより比較的容易にその向きを反転することができる。このため、単結晶であっても静電エネルギーを減らすために自発分極の向きが異なる複数の領域（ドメイン）が試料内に形成される。これら各ドメインの自発分極の向きは電場を印加することで揃えること（ポーリング）ができる。このほか、蠟や樹脂、高分子膜など結晶以外の物質でも電荷密度分布の偏りや分子の自発的配

有機強誘電体 organic ferroelectrics

最初に発見された強誘電体は、1921 年に Valasek が報告した酒石酸塩のロッシェル塩 ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) である。その後、チオ尿素やポリフッ化ビニリデンにおいて強誘電性が発見されたが、無機強誘電体に比べて結晶構造が複雑であり、相転移温度が低く自発分極もあまり大きくないことから有機強誘電体の報告例は少ない。有機強誘電体は、分子の自由度を活かした設計が可能であることや、軽量で柔軟性や加工性に優れているというメリットのため、幅広い用途への適応が期待される。また、有機分子にはキラリティを有するものが多く、分子自身にキラリティがなくても結晶化するとキラリティを有するものもあり、光の偏光状態を直接検知するセンサなどへの応用も考えられる。有機材料の特性を活かした十分な材料設計として、1990 年前後にテトラシアフルバレンなどのドナー・アクセプター型や、四角酸などの水素結合型の有機強誘電体が開発され、クロコン酸では無機強誘電体チタン酸バリウムに匹敵する分極も報告されている。近年では、さらに有機強誘電体が発見されつつあり、産業応用だけでなく、基礎学理の構築にも貢献することが多いに期待される。

(熊本大学 寺澤 有果菜, 富山大学 喜久田 寿郎)