

# RI・放射線利用研究経過 報告書

平成18年度

首都大学東京 RI 研究施設運営委員会

## ま え が き

放射線業務従事者として登録されている研究グループより平成 18 年度の研究経過報告書の提出をいただき、ここに研究経過報告書としてまとめました。特に、理系共通施設である RI 研究施設を利用されているグループには必ず提出して下さるようお願いしました。

18 年度は、公立大学法人に移行して 2 年目にあたり、新しい組織にもようやく慣れ、首都大学東京として研究・教育を推進してこられたグループの研究成果報告書です。

昨年度は、東京都立大学から公立大学法人への移行初年度にあたり、新事業所としての対応など忙しい毎日を送りましたが、2 年目となると「首都大学東京南大沢キャンパス」なる事業所名にも慣れ、諸証明の発行や受入れなどの事務的な業務についてもスムーズに遂行することができました。皆様のご協力に改めて感謝いたします。

また、都市教養学部理工学系、都市環境学部からは RI 研究施設運営のための経費として厳しい予算の中で継続的にご支援をいただき、何とか施設の運営を行うことができました。心より感謝の意を表します。

RI 研究施設が設置されて 16 年が経ち、多くの教職員や学生さんに利用されてきましたが、老朽化も進行しております。定期的な点検を行なうことで常に安全で、利用しやすい施設となるよう心がけておりますが、抜本的な補修、改修を必要とする機器・設備も少なからずあります。今後とも関係各位のご理解、ご協力を賜りますようよろしくお願い申し上げます。

おわりに、利用者の皆様には費用対効果に見合う施設として、これまで以上にご努力をいただき、より優れた研究成果を挙げられますようお願い申し上げます。

平成 19 年 10 月

首都大学東京 RI 研究施設運営委員会

委員長 片田 元己

# 目 次

I	平成18年度 利用状況の概要	
	1. 平成18年度 放射線業務従事者数	1
	2. RI研究施設利用者	1
	3. 利用時間	1
	4. 放射性物質の出入り	1
	5. 教育訓練の実施	2
	6. 健康診断	2
	7. 個人被ばく管理	2
	8. 放射線管理室委員会	3
	9. 学外での利用	3
	10. その他	3
II	平成18年度研究課題一覧・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4
III	RI研究施設を利用して行われた研究	
	1. 化学コース： 宇宙化学研究室	6
	2. 化学コース： 有機化学研究室	7
	3. 化学コース： 生物化学研究室	9
	4. 化学コース： 同位体化学研究室	11
	5. 生命科学コース： ホルモン細胞機構研究室	12
	6. 生命科学コース： 細胞エネルギー研究室	13
	7. 生命科学コース： 植物光応答機構研究室	13
	8. 都市環境学部 地理環境コース： 環境変遷学（地形・地質学）研究室	14

IV	学外共同利用研究機関あるいは学内のX線装置を利用して行われた研究	
1.	物理学コース： ESR物性解明研究室	18
2.	化学コース： 分子集合系物理化学研究室	19
3.	化学コース： 有機合成化学研究室	21
4.	都市環境学部 材料化学コース： 材料設計化学（金村研究室）	23
5.	都市環境学部 材料化学コース： 分子物性化学（吉田研究室）	24
6.	都市環境学部 材料化学コース： 材料設計化学（春田研究室）	26
V	研究成果など	27

## I 平成 18 年度 利用状況の概要

### 1. 平成 18 年度 放射線業務従事者数 421 名 (X線のみ取り扱う者も含む)

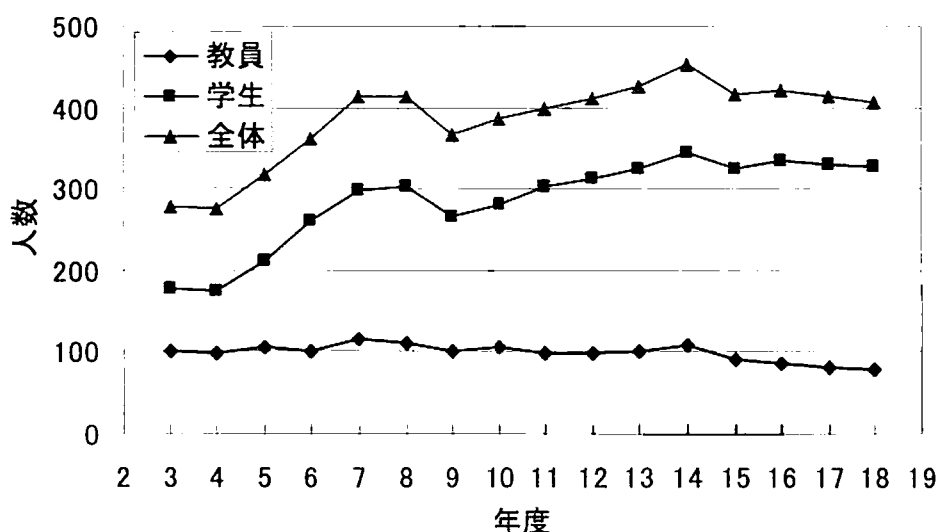
教職員： 都市教養 62 名、都市環境 14 名 システムデザイン 1 名

学 生： 都市教養 252 名、都市環境 71 名 システムデザイン 12 名

OU 2 名

(学生の所属については、指導教員の所属先とした。)

放射線業務従事者数の推移



### 2. RI 研究施設利用者

～20 名/日 出入の延べ人数では平均 40 名

### 3. 利用時間

○ 9 時～17 時 (月～金曜日)、それ以外の時間に使用する場合には、時間外届が必要となる。通常の利用時間：9 時～23 時 (月～日曜日)

○ 施設利用のできない日：平成 18 年 12 月 31 日～平成 19 年 1 月 3 日 (年末年始) 及び電気設備法定点検日 (平成 18 年 1 月 7 日、2 月 18 日但し 18 時以降は利用可能)、その他清掃日 (年 4 回)、排気設備の定期点検、貯留槽の清掃などのため数回程度利用できない日があった。

### 4. 放射性物質の出入り (平成 18 年度)

RI 購入件数 29 件 主な核種  $^3\text{H}$ 、 $^{32}\text{P}$ 、 $^{35}\text{S}$  など

RI 譲受件数 30 件 主な核種  $^{24}\text{Na}$ 、 $^{56}\text{Mn}$ 、 $^{57}\text{Co}$ 、 $^{59}\text{Fe}$ 、 $^{65}\text{Zn}$ 、 $^{82}\text{Br}$ 、 $^{198}\text{Au}$  など

RI 譲渡件数 なし

## 5. 教育訓練の実施

第1回：平成18年4月5日（水）（11号館204）対象：継続者のみ

午前：10時30分～12時 [125人]

第2回：平成17年4月13日（木）（11号館204）対象：新規及び継続者

午前：10時30分～12時（新規及び継続者）

午後：13時～17時30分（新規者のみ）

[207人：内新規146人]

第3回：平成16年4月19日（水）（12号館101）対象：X線継続者のみ

午前：10時30分～12時 [18人]

特別：平成16年4月15日（金）（11号館204）対象：生物学科関連継続者のみ

午後：16時20分～17時50分 [61人]

その他：追加 平成16年5月26日（金）（8号館309）対象：継続者

午後：16時20分～17時50分（継続者のみ） [9人]

○随時対応：身受講の継続者など（RI管理室）～数回

○免除者：予防規程第28条第4項に従い、11名について教育訓練の受講を免除した。（免除の基準：放射線取扱主任免許所持者及び管理室委員会委員）

## 6. 健康診断

学生：放射線障害防止法に基づき年1回 [首都大南大沢実施分338人]

日時：平成18年4月24、25日 9:30～11:30 13:30～16:30

場所：8号館大会議室（相模原協同病院に委託）

教職員：放射線障害防止法及び電離放射線障害防止規則に基づいて実施、ただし、

電離放射線障害防止規則の適用により年2回。 [第1回目：76人]

1回目（平成18年7月24日～28日）定期健康診断時に実施（委託先：

こころとからだの元気プラザ）

2回目（平成19年1月22日、23日） [第2回目：72人]

委託先にて受診 [7人]

○健康診断の未受診者は、放射線業務従事者として認定されない。

## 7. 個人被ばく管理

放射線業務従事者として認定された人に対して、毎月ガラスバッジを配布して行っている。測定は業者委託（（株）千代田テクノル）。

## 8. 放射線管理室委員会

管理の実務は、主任者及び業務委託で行っているが、管理上の問題点、方法などの検討、協力のために管理室委員会が設置されている。

## 9. 学外での利用

- 1) 日本原子力研究開発機構（原子力科学研究所）
- 2) 高エネルギー加速器研究機構
- 3) 理化学研究所
- 4) (財) 高輝度光科学研究センター
- 5) 京都大学原子炉実験所
- 6) 分子科学研究所
- 7) 東北大学大学院理学研究科附属原子核理学研究施設
- 8) 東北大学サイクロトロンラジオアイソトープセンター
- 9) (独) 放射線医学総合研究所
- 10) 東京都医学研究機構東京都臨床医学研究所
- 11) 国外 Laboratoire Leon Beillouin-CE/Saclay

## 10. その他

- 大学等放射線協議会「平成 18 年度 大学等における放射線安全管理研修会」に参加  
(平成 18 年 8 月 29 日 (平成 8 年 2 月より、団体会員として加入))
- 放射線安全講習会 (主催: 放射線障害防止中央協議会、(財) 原子安安全技術センター) に参加 (平成 18 年 12 月 15 日)
- 放射線取扱主任者年次大会 (放射線管理研修会) に参加 (平成 18 年 11 月 9 日、10 日)

## II 平成 18 年度研究課題一覧

放射線業務従事者として登録されている教職員・学生による研究活動は、R1 研究施設、理工学研究施設やコース、研究室内に設置されている X 線装置の利用、学外の共同利用施設での利用など多岐にわたっている。以下の表にそれぞれの研究課題を示す。

### 平成 18 年度放射線関連研究課題一覧

都市教養学部 理工学系

コース・研究室	課 題
数理科学／計算システム	CMOS トランジスタの $\gamma$ 線吸収蓄積による特性変化の研究
物理学／原子物理実験	高エネルギー加速器を用いた原子物理実験
ナノ物性	磁気共鳴を用いた物性研究
E S R 物性解明	磁気共鳴測定に用いる試料の X 線解析
高エネルギー実験	ポジトロニウムの生成および消滅過程の研究 高エネルギー加速器を用いた素粒子実験
高エネルギー実験・ 千葉グループ	X 線照射による岩塩中の自由電子の寿命測定ポジトロニウムの生成および消滅過程の研究
光物性	放射光を用いた光物性および量子光学の研究
電子物性	強相関電子系物質の電子状態の研究 微細構造を持つ物質の研究
宇宙物理実験	宇宙観測用 X 線検出器の開発
化学／物性物理化学	分子性伝導体、フラーレンの構造と物性
分子集合系物理化学	中性子線・X 線散乱を用いた分子集合体の構造研究
無機化学	遷移金属体を用いた新物質の合成・構造研究
宇宙化学	核・放射化学的手法を用いた宇宙物質の研究
有機化学	新規共役系有機化合物の構造と性質
反応物理化学	単層ナノチューブの電子顕微鏡による研究
有機合成化学	X 線を用いた有機化合物の構造の決定
生物化学	タンパク質・核酸の構造および生物活性に関する研究
同位体化学	メスバウアー分光法による分子間・分子内結合状態の研究 鉄錯体における $\text{Co-60}$ $\gamma$ 線による放射線分解過程の研究 放射線管理に関する研究



都市教養学部 理工学系

コース・研究室	課 題
生物科学／神経分子機能	Cdk5 の活性と脳機能に関する研究
発生プログラム	発生における遺伝子発現制御
ホルモン細胞機構	植物ホルモン生合成の調節および胚発生機構
植物光応答機構	植物の形態形成に関する研究
細胞遺伝学	ショウジョウバエを用いた遺伝子機能の解析
分子遺伝学	細菌の遺伝子発現に関する研究
環境微生物	環境中の微生物による物質代謝の研究
生化学	昆虫細胞の機能発現に関する研究
細胞エネルギー	光合成細菌のエネルギー代謝に関する研究
発生制御	免疫電子顕微鏡法による各種抗原の局在
機械工学／精密機械材料	材料強度に関する研究
電気電子／電子物性	超伝導材料のX線による評価
電気通信工学	X線照射による岩塩中の自由電子の寿命測定

都市環境学部

都市基盤環境／衛生工学	$\gamma$ 線照射による難分解性高濃度有機性廃水の処理
材料化学／機能システム化学 (長岡・川上研)	芳香族ポリイミドの合成と物性に関する研究
材料設計化学 (金村研)	高機能セラミックス材料の構造解析
分子計測化学 (山田研)	金属水素化物に関する研究
有機合成化学 (山口研)	X線結晶解析による錯体触媒の研究
分子物性化学 (吉田研)	機能性有機材料の構造解析
機能システム化学 (木村研)	磁場を利用した高分子構造制御の研究
分子変換化学 (井上研)	遷移金属錯体をルイス酸触媒とした不斉ボ核反応
材料設計化学 (春田研)	高機能触媒材料のX線による構造解析
地理環境／環境変遷学 (地形・地質学)	堆積物のルミネッセンス年代測定

システムデザイン学部

ヒューマンメカトロニクス／精密加工	X線回折法による材料の結晶学的解析
-------------------	-------------------

### Ⅲ RI 研究施設を利用して行われた研究

RI 研究施設を主として利用して行われた研究の経過報告書（研究課題・研究概要）などを示す。成果については、後段にまとめて掲載した。

#### 1. 化学コース： 宇宙化学研究室

##### ○研究課題

核・放射化学的手法を用いた宇宙物質の研究

##### ○研究概要

種々の宇宙化学的、地球化学的試料を用いて、その元素や同位体組成を調べ、太陽系の形成や惑星の進化過程から現在の地球表層での物質循環に至る幅広い研究を行っている。元素組成定量のために主に放射化分析法を利用している。既存の方法を利用するだけでなく、新たな試料に適用するための開発も同時に行っている。

また、日本原子力研究開発機構核化学的手法による超重元素の価電子状態の解明グループと共同で日本原子力研究所タンデム加速器を利用して、超アクチノイド元素の化学的性質の研究も行った。

以下に 18 年度に得られた成果の一部を紹介する。

#### 鉄隕石ギベオン中の宇宙線生成放射性核種 $^{53}\text{Mn}$ の放射化分析法による定量

鉄隕石ギベオンは、1836 年にナミビア共和国で発見され、その総重量は 26,000 kg 以上にのぼる。隕石中の宇宙線生成核種濃度の深度依存性は、宇宙空間での大きさや宇宙線照射環境を推定する重要な情報である。この隕石中の宇宙線生成放射性核種のうち  $^{10}\text{Be}$  や  $^{26}\text{Al}$  は深部まで測定されているが、特に  $^{53}\text{Mn}$  の報告は少ない。現在では、宇宙線生成放射性核種の定量は、加速器質量分析(AMS)法による測定が一般的であるが、 $^{53}\text{Mn}$  に関しては、まだ AMS 法が十分に開発されておらず、放射化分析法が有効な方法である。本研究は、より低濃度つまりギベオン隕石深部における  $^{53}\text{Mn}$  をより正確に定量する条件を探ることを目的とした。

試料として鉄隕石ギベオンの異なる深さから採取した #99, #1122, #204 をそれぞれ、0.5–1g 用いた。これらの試料の  $^{53}\text{Mn}$  濃度は、 $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$  濃度より 1/10 ずつ濃度が小さくなると予想された。

試料に既知量の Mn 担体(約 100  $\mu\text{g}$ )を添加後、Mn を化学分離し、これを日本原子力研究開発機構 JRR3 DR-1 孔にて 601.5 時間照射した。照射後ガンマ線測定による定性分析により、Ir, Co, Ag, ならびに Fe がまだ完全に分離できていないことが分かった。そこで放射性トレーサをもちいて Mn の精製方法を検討し、表 1 のように不純物を十分に除去でき、Mn の化学収率を 90% 以上で得ることができる方法を得た。この方法に従い、各試料の Mn を精製し、表 2 のような定量値を得た。

このときの定量限界は、収率 50% とすると 0.3 dpm/kg, 収率 80% とすると 0.2 dpm/kg であった。検出器の計数効率と天然放射性核種からの  $\gamma$  線のコンプトン散乱が定量限界を悪くしている主な

原因と考えられるため、より低バックグラウンドな環境で高計数効率の検出器を用いた測定がより低濃度の  $^{53}\text{Mn}$  定量には必要である。中性子照射時に  $^{55}\text{Mn}$  ( $n, 2n$ )  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{54}\text{Fe}(n, p)^{54}\text{Mn}$  による妨害反応がおこる。妨害反応を見積も

表 1 トレーサー実験による Mn 精製

	$^{54}\text{Mn}$	$^{192}\text{Ir}$	$^{60}\text{Co}$	$^{110\text{m}}\text{Ag}$
化学収率(%)	94.6 ± 1.4	< 0.6	< 0.06	< 0.2

表 2 ギベオン隕石中の  $^{53}\text{Mn}$  定量結果

試料	$^{53}\text{Mn}$ 濃度 (dpm/kg meteorite)	Mn 収率 (%)
#99	196 ± 10*	12
#1122	73.2 ± 5.1	83
#204	8.45 ± 0.59	58

\*既知濃度。比較標準試料として利用。

ったところ、試料#204 では  $^{53}\text{Mn}$  定量値への Mn の妨害は 40%, Fe の妨害は 1%であった。より低濃度な  $^{53}\text{Mn}$  を定量する場合は、化学分離の際に加えた Mn 担体量を 1/10 以下に減らすとともに、Fe をさらに除去する必要がある。

## ○博士・修士論文、卒業研究

### 【博士論文】

- (1) 唐牛 謙：「月隕石の化学組成に基づく月地殻の形成に関する地球化学的研究」

### 【修士論文】

- (1) 高田 共宏：「化学組成に基づくユレイライト隕石の形成過程の考察」  
 (2) 山崎 俊輔：「石質隕石の化学組成と宇宙線生成核種  $^{36}\text{Cl}$  の生成率に関する研究」

### 【学士論文】

- (1) 富田 智之：「東京都八王子市と江東区にて捕集した大気浮遊粒子  $\text{PM}_{2.5}$  の元素組成」  
 (2) 橋詰二三雄：「鉄隕石ギベオン中の宇宙線生成放射性核種  $^{53}\text{Mn}$  の定量」

## 2. 化学コース： 有機化学研究室

### ○研究課題

新規共役系有機化合物の構造と性質

### ○研究概要

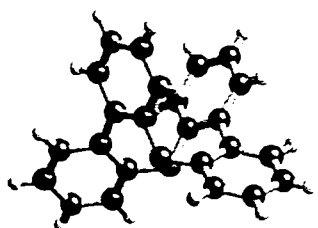
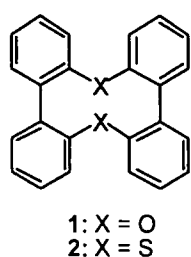
有機化合物とは炭素を含む化合物の総称であり、その他の原子との組み合わせ、結合の種類や立体環境を変えることで多様な構造を持つ化合物が構築できる。その構造などを制御することで、光物性、電気伝導性、生理活性などを持つ新しい化合物の合成や、複数の分子を組み合わせた超分子構造の形成なども可能であり、その成果をナノマテリアル、電子・光学材料、医薬品など様々な分野へ応用することが期待されている。本研究室ではこのような新しい物性と機能を持つ有機化合物を設計・合成し、その性質を調べている。また、これまでになかった化合物を合成するためには、今まで用いていた方

法では合成できないこともあり、それらを解消するため効率的で選択性の高い新しい合成反応(例えば有機金属化合物を触媒とする反応や電子移動反応で発生させたラジカル反応試剤の利用)の開発を行っている。

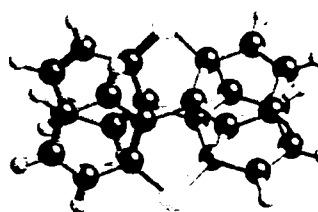
ここで作り出された膨大で多種多様な化合物群の分子構造を決定するために X 線結晶回折装置が使用される。現在、X 線結晶構造解析は、分子構造や結晶構造を議論する上で必要不可欠なものとなっており、他の分光学的方法だけでは得られない構造情報を高い精度で得ることが出来る。

例えば、下に示すヘテロ原子を含んだシクロファン類はヘテロ原子の種類によりその構造が異なり、酸素を含んだ化合物 1 では  $C_2$  対称型の構造をしているのに対し、硫黄を含んだ化合物 2 では  $D_2$  型のコンフォメーションをしていることが X 線結晶構造解析により明らかになった。

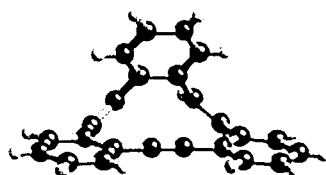
このようなシクロファン型化合物は、分子内にゲスト分子を取り込んだ包接錯体を形成する可能性が



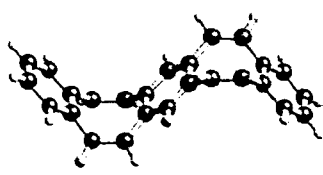
化合物 1 の構造



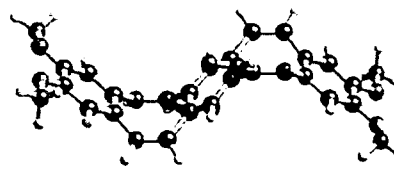
化合物 2 の構造



3

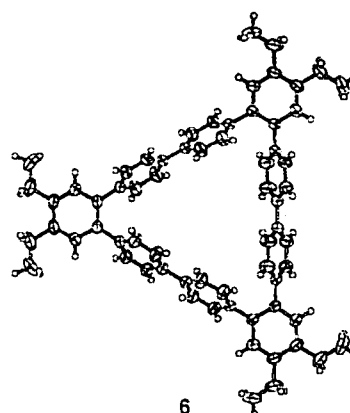


4



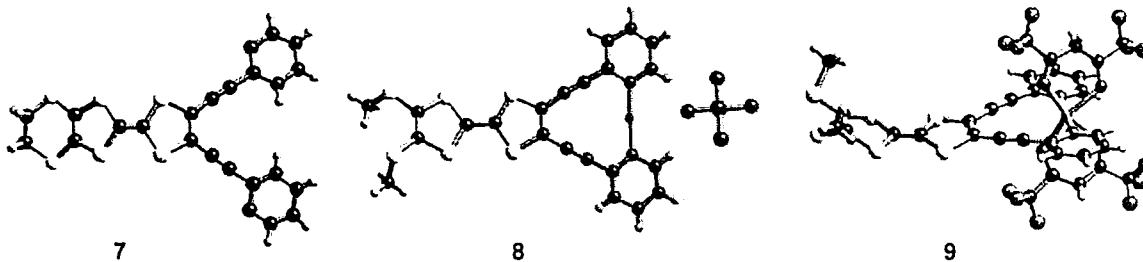
5

あり、分子認識や分子センサー、触媒機能などへの応用が期待されている化合物群である。我々のグループではこれらシクロファン型化合物の機能性について検討しているが、その際にも X 線結晶構造解析による分子構造決定が重要な役割を担っている。例えば、不飽和シクロファン類(3-4)や大環状オリゴフェニレン誘導体(6)などについてその構造を明らかにし、それらのホスト・ゲスト錯体形成に利用できる分子内空孔に関する知見を得た。実際には、これらのうち 3 および 6 で銀イオンと錯形成し、4 や 5 では電子不足の共役系分子と錯形成することがわかっており、それらの錯体の構造についても X 線結晶構造解析によって明らかに出来ることを期待している。



6

また、TTF 骨格を含んだ共役系についてもいくつかの化合物を合成し、その構造を決定している。TTF 誘導体は有機物伝導体における重要なドナー分子であり、酸化還元活性を有しているので、種々の機能性物質への応用が期待されている。TTF 誘導体研究では、分子間相互作用による結晶構造の構



築という観点から X 線結晶構造解析は必要不可欠なものとなっている。実際にはピリジン環を含んだ TTF 誘導体(7)とその類縁体の銅錯体 8 および 9 について結晶構造を明らかにした。現在、これらの化合物を用いて伝導性や磁性などの機能を併せ持つ多機能性物質構築についてさらに検討している。

○博士・修士論文、卒業研究

【学位論文】

- (1) 小林 雄介：「長鎖アルキルチオ基を有する TTF ジカルボン酸誘導体の合成と性質」2007 年、修士学位論文、首都大学東京
- (2) 西内 智彦：「ジベンゾシクロオクタテトラエン骨格を有するピンセット型化合物の合成と性質」2007 年、修士学位論文、首都大学東京
- (3) 渡邊さやか：「フェロセニルアミノトロポンおよびその銅錯体の合成と磁氣的性質に関する研究」2007 年、修士学位論文、首都大学東京

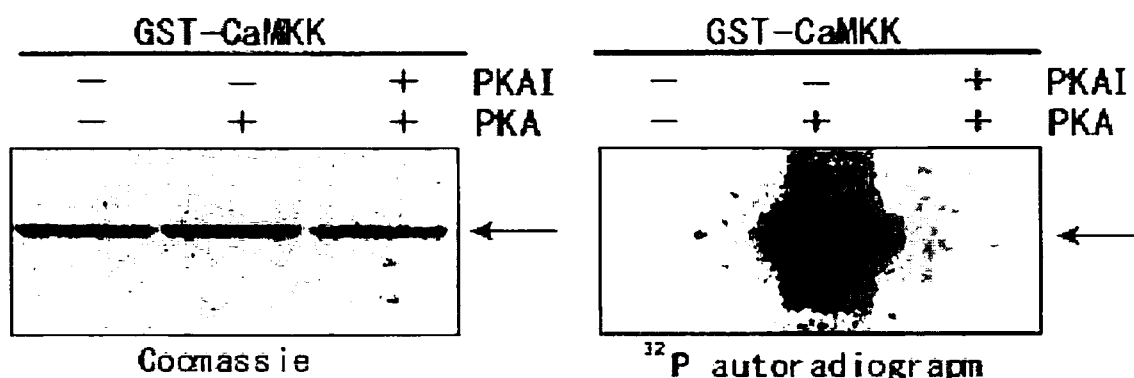
### 3. 化学コース： 生物化学研究室

○研究課題

タンパク質・核酸の構造と生物活性に関する研究

○研究概要

タンパク質リン酸化反応は、酵素であるタンパク質キナーゼが基質となるタンパク質のセリン、トレオニン、或いはチロシン残基の側鎖 OH 基に、ATP の  $\gamma$  位のリン酸 (P) を酵素的に転位させる反応である。この反応は細胞の分化・増殖・代謝・細胞死などの多彩な細胞機能を調節する最も重要な細胞内タンパク質翻訳後修飾の一つとして知られている。タンパク質リン酸化反応を解析するための最も一般的な方法は、 $^{32}\text{P}$  で  $\gamma$  位を標識した  $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$  を使用し、 $^{32}\text{P}$  の転位を受けたタンパク質の放射能をオートラジオグラフィーやシンチレーションカウンターで測定するものである。本年度の研究では、この方法を利用して、cAMP 依存性タンパク質キナーゼ (以下 PKA) によるカルモデュリン依存性キナーゼキナーゼ (以下 CaMKK) とフォスファチジルイノシトール 4-キナーゼ (以下 PI4K) のリン酸化を解析した。



その結果、CaMKK（上図）は、PKA によってリン酸化されることが分かった。このリン酸化は PKA の阻害剤（PKAI）を添加することにより完全に抑制されたことから、PKA を介するものであることが確認できた。次いで、リン酸化により CaMKK の酵素活性が変動するかを、酵素の基質 GST-CaMKI を用いて解析した。その結果、14-3-3 の存在下でのみ、リン酸化された酵素ではリン酸化されない酵素に比べてその活性が 20%以下にまで低下していることが分かった。これらの結果は、CaMKK は PKA の基質であり、PKA によるリン酸化と、リン酸化反応に依存した 14-3-3 タンパク質の結合によって活性調節を受けていることを示唆した。また、PI4K に関して行った結果でも、PI4K は PKA の基質であり、PKA によるリン酸化と、リン酸化反応に依存した 14-3-3 タンパク質の結合によって活性調節（阻害）を受けていることが分かった。以上の結果から、14-3-3 は CaMKK と PI4K の両酵素活性を変動させる共通のコファクター分子であり、その作用は PKA によるリン酸化反応に共役することを明らかにできた。

#### ○博士・修士論文、卒業研究

##### 【修士論文】

- (1) 名垣 和紀：「多段階アフィニティータグ法と LC-MS ショットガン法を用いたユビキチン化標的タンパク質の大規模解析」

##### 【卒業研究】

- (1) 今村 有紗：「TiO<sub>2</sub> カラムクロマトグラフィーによるリン酸化ペプチドの精製」
- (2) 大滝 英紀：「N-結合型糖タンパク質の相対定量解析法」
- (3) 松田 亮蔵：「線虫 N-結合型タンパク質のグリコフォーム解析」
- (4) 吉江 勝仁：「タンパク質大規模解析システムの 3 次元化のための基礎検討」

## 4. 化学コース： 同位体化学研究室

### ○研究課題

- 1) メスバウアー分光法による分子間・分子内結合状態の研究
- 2) 金属錯体の放射線分解過程の研究

### ○研究概要

メスバウアー分光法は、原子核が放出する  $\gamma$  線が同種の原子核によって共鳴吸収される現象を利用した分光法で、1958年に西ドイツの R. L. Mössbauer によって発見された。無反跳核  $\gamma$  線共鳴分光法とも呼ばれる。メスバウアー分光法は鉄やスズなど限られた元素（およそ 40 元素）にしか適用できないが、その元素の周りの化学状態や磁気性質、相転移など多くの情報が得られ、特に原子価状態については直接に知見が得られる。18 年度は、以下のテーマを中心に主としてメスバウアー分光法を用いて研究を進めた。

#### (a) シュウ酸鉄錯体におけるスピン-スピン相互作用及びスピン-格子相互作用の研究

アルキルアンモニウムを対イオンとする一連のシュウ酸鉄(III)錯体を合成し、メスバウアースペクトルの測定を行った。Ph<sub>4</sub>As<sup>+</sup>イオンを対イオンとしたシュウ酸鉄(III)錯体以外はいずれも液体窒素温度において、常磁性緩和による幅広い 1 本のスペクトルとして観測された。線幅はアルキル基の炭素数の増加 (Fe-Fe 間距離の増大) とともに大きくなったが、モノアルキルアンモニウム系では、C18 においても磁気分裂スペクトルは観測されなかったが、2 本鎖のジアルキルアンモニウム系では、C12 において磁気分裂スペクトルが観測された。層間距離はほぼ同じであるが、層内での Fe-Fe 間距離が二本鎖になることに広がり、その結果緩和時間が遅くなり、磁気分裂スペクトルが観測されるようになったものと考えられる。

#### (b) 鉄錯体の電子状態と格子力学的挙動の研究

固体中でも原子は熱により振動しており、その振幅の程度は分子内や分子間の結合の強さに依存している。メスバウアースペクトルのピークの大きさは、メスバウアー原子である鉄やスズの格子振動(熱振動)と関係しており、スペクトル強度の温度変化から、特に分子間結合の強さについて情報が得られる。ヘキサシアノ鉄(III)酸イオンと希土類錯イオン(カプロラクタムや尿素等)やアルキルジアンモニウムイオンとヘキサシアノ鉄(II)酸イオンとの錯体を合成し、その構造や電子状態について考察した。

Tb-カプロラクタム-鉄錯体では、1次元のポリマー錯体が形成されていることを X 構造解析により明らかにした。また、アルキルジアンモニウム錯体においては、モノアルキル基の場合に比較して、両端で鉄錯体イオンと相互作用するため分子運動が抑制されていることが分かった。

#### (c) ユウロピウム $\beta$ -ジケトン錯体の蛍光特性と格子力学的研究

ユウロピウムメスバウアースペクトルの温度変化測定から得られる格子力学的パラメータと蛍光強度との関連を検討するために、種々のユウロピウム  $\beta$ -ジケトン錯体を合成し、蛍光スペクトル及びメスバウアースペクトルの測定を行った。その結果、蛍光強度と格子振動の間には、必ずしも

正の相関は成り立たず、直接的な相関関係を見出すことはできなかったが、配位子の低振動化や配位子の非対称性と格子振動の間には相関があることを見出した。

#### ○博士・修士論文、卒業研究

##### 【修士論文】

- (1) 花田 晃一：「希土類-鉄錯体のメスバウアー分光学的研究」
- (2) 田口 香織：「ユウロピウム $\beta$ -ジケトン錯体のメスバウアー分光学的研究」

##### 【卒業研究】

- (1) 池ノ上倫士：「シュウ酸鉄錯体のメスバウアー分光法による研究」
- (2) 小澤 昇歩：「アルキルアンモニウムをカウンターイオンとしたヘキサシアノ鉄錯体の系統的構造変化に関する研究」
- (3) 豊田 弘啓：「トリスアルキルジカルバミン酸鉄(Ⅲ)の光還元反応に関する研究」

## 5. 生命科学コース： ホルモン細胞機構研究室

#### ○研究課題

植物ホルモン生合成調節および胚発生機構

#### ○研究概要

植物ホルモン（主に、オーキシシン（IAA）とアブシジン酸（ABA））の生合成経路と関与する酵素の特定、また、それら植物ホルモンの作用機構を植物の胚発生や形態形成との関連で明らかにするため、分子生物学・分子遺伝学・生化学的研究手法を用いて研究を進めた。オーキシシンに関しては、トウモロコシ幼葉鞘における分布と移動、微量組織からの抽出と定量に関して一定の成果を得た。また、イネ幼葉鞘先端部と基部を用いたマイクロアレイ解析を行い、先端部特異的に発現する遺伝子群を網羅的に同定し、その中からオーキシシン関連遺伝子の絞り込みを行っている。アブシジン酸に関しては、ABA合成経路の最終段階を触媒するAAO3タンパク質の組織分布、およびABAの植物体での移動に関して新たな知見を得た。さらにAAO3遺伝子上流域に結合する核タンパク質も同定している。その成果の一部は、国際会議を含む学会及び論文等に発表した。オーキシシンに関しては、未だに生合成経路、関連遺伝子が特定されていないことから、これに関連するテーマをさらに発展させる方向で取り組みを進めている。また、アブシジン酸の気孔閉鎖の作用に関して、孔辺細胞自体がこのホルモンを合成する可能性を示す結果を得ており、これはこれまでの教科書を変える知見であり今後の研究進展が期待される。植物の初期胚形成に関しては、胚形成機構の分子基盤を逆遺伝学的に解析するための研究手法を確立した。

RIは、遺伝子/タンパク質関連の様々な分析（ノーザン・サザン解析、ゲルシフト分析など）、お



よび低分子のトレーサー等で使用された。

## 6. 生命化学コース： 細胞エネルギー研究室

### ○研究課題

光合成細菌のエネルギー代謝に関する研究

### ○研究概要

光合成によるエネルギー獲得過程では多様な電子伝達タンパクが複雑なネットワークを形成し、呼吸など他のエネルギー代謝経路とリンクしていることが知られている。しかし、個々の経路やそこに働く電子伝達タンパクの同定は未だ不十分である。しかもこれらのタンパクは酸素濃度や光強度など環境要因の変化に応じて合成量が巧みに調節されており、変動する環境に合わせて電子伝達経路を最適化している。本研究では光合成色素タンパク質・電子伝達タンパク質の構造遺伝子およびその発現調節に働く遺伝子をクローニングし、光合成エネルギー変換の全容を解明することを目指している。

ラジオアイソトープを用いたトレーサー実験によりこれまで当研究室で得られた成果として、紅色イオウ細菌 *Allochromatium vinosum* における光捕集タンパク LH1 をコードする遺伝子 *pufA* および *pufB* の重複の発見や、それぞれの RNA への転写量が DNA の局所構造の違いにより制御されていることの検証が挙げられる。また、紅色光合成細菌 *Rhodovulum sulfidophilum* においては、光合成遺伝子の発現制御に *regA* および *regB* 遺伝子産物による二成分制御系が重要な働きをすることを見いだした。別の紅色光合成細菌や、光合成細菌の中で系統分類学上最も古く分岐したと考えられている緑色糸状細菌の光合成関連遺伝子でも同様のことがあるか、研究を進める予定である。

### ○博士・修士論文、卒業研究

#### 【博士論文】

(1) 増田 真二：「紅色細菌における光合成遺伝子の構造と酸素による発現調節」

#### 【修士論文】

(1) 永島 咲子：「紅色光合成細菌 *Allochromatium vinosum* における光捕集タンパクの遺伝子重複と発現機構」

(2) 高見 明子：「紅色細菌様の緑色糸状細菌における光合成遺伝子群の同定および転写様式解析」

## 7. 生命科学コース： 植物光応答機構研究室

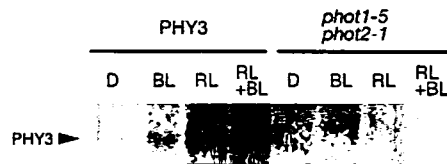
### ○研究課題

植物の形態形成に関する研究

## ○研究概要

植物の発生・分化などの生命現象プログラムの一部は、外界の環境情報によって制御されている。種子発芽や細胞の分裂、生長、開花などの植物の形態形成現象も、「光」という環境情報の影響を受けている。光によって調節される「光形態形成」反応は、光受容体の制御下にある。我々がホウライシダで発見したフィトクロム 3 (PHY3) は、N 末端側に赤色光受容部位、C 末端側に青色光受容部位を持つ受容体型プロテインキナーゼの構造をしている。この光受容体が、光に依存したタンパク質リン酸化活性を持つのかどうかを調べるため、各種光照射による PHY3 自己リン酸化活性への効果を検討した。

暗所で生育した植物体から PHY3 を含む粗タンパク質画分を調製し、光照射後に[ $\gamma$ -<sup>32</sup>P]ATP を加え取り込み反応を行った。反応産物を SDS-PAGE で分離後、オートラジオグラフィーによって自己リン酸化を検出した。



D: 光照射無し (対照)  
BL: 青色光照射  
RL: 赤色光照射  
RL+BL: 青色光・赤色光同時照射  
*phot1-5 phot2-1*: PHY3 非発現植物体から調製した粗タンパク質画分

上図実験結果より、PHY3 が青色光・赤色光のいずれの波長の光においてもリン酸化活性を持つことが示され、PHY3 が青色光受容体と赤色光受容体の両方の機能を 1 分子で有する光受容体であることが明らかになった。さらに、PHY3 の自己リン酸化シグナルが青色光・赤色光の同時照射によって増大することも明らかになった。

これらの知見から、赤色光情報と青色光情報が PHY3 分子内で相乗効果を生み、弱い光にも応答できるようになることが明らかとなった。PHY3 はシダ植物固有の光受容体であり、PHY3 がシダ植物の弱光環境適応戦略の一端を担う鍵分子であることが想像される。

## 8. 都市環境学部・地理環境コース： 環境変遷学（地形・地質学）研究室

### ○研究課題

堆積物のルミネッセンス年代測定

### ○研究概要

・火山起源石英のルミネッセンス特性と年代測定

火山岩起源の石英（以下、火山石英）の光ルミネッセンス（OSL）信号は、深成岩起源の石英からなる堆積物中の石英とは大きく異なる特徴をもつ。OSL の励起光としてもちいる青色発光ダイオードの強度を一定の割合で増加させながら測定する linear modulated (LM) OSL を用いると、OSL 信号の成分を、異なる光イオン化断面積の信号に分離することができる。この方法で、火山岩起源の石英の OSL と堆積物中に普遍的にみられる石英の OSL を比較したところ、火山石英の OSL には、堆積物の年代測定にもちいられる、fast および medium 成分は存在せず、まったく異なる成分から構成されることがわかった。また火山石英の OSL 信号の寿命は 1700 年程度と短いため、年代測定に用いることが難しいこともわかった。一方で、火山石英は明るい赤色の熱ルミネッセンス（TL）をしめす。この赤色 TL（以下 RTL）は、非常に安定で、測定の再現性もよいが、加熱する際に生じる黒体輻射と RTL の分離が難しいという問題があった。この問題は、TL の測定の際にヒーター温度を一定速度で昇温するのではなく、一定温度（約 380°C）に保ちながら測定し（アイソサーマル TL）、黒体輻射を一定のバックグラウンドとして差し引くことで解決した。また、測定ディスクを従来のステンレス製ではなく、熱伝導にすぐれた銀製のものをもちいることにより、さらに S/N 比を向上することができた。図 1 に火山石英の RTL（昇温速度 2°C/秒）と異なる温度（300°C~400°C）でのアイソサーマル TL をしめす。RTL 法により、始良丹沢テフラ、支笏第一テフラ、鬼界葛原テフラ、沼沢芝原テフラ、阿多鳥浜テフラ、大町 A1Pm テフラ、樋脇テフラの年代を測定し、それぞれ、約 30ka, 42ka, 97ka, 120ka, 210ka, 390ka, 570ka という年代がもとめられた。

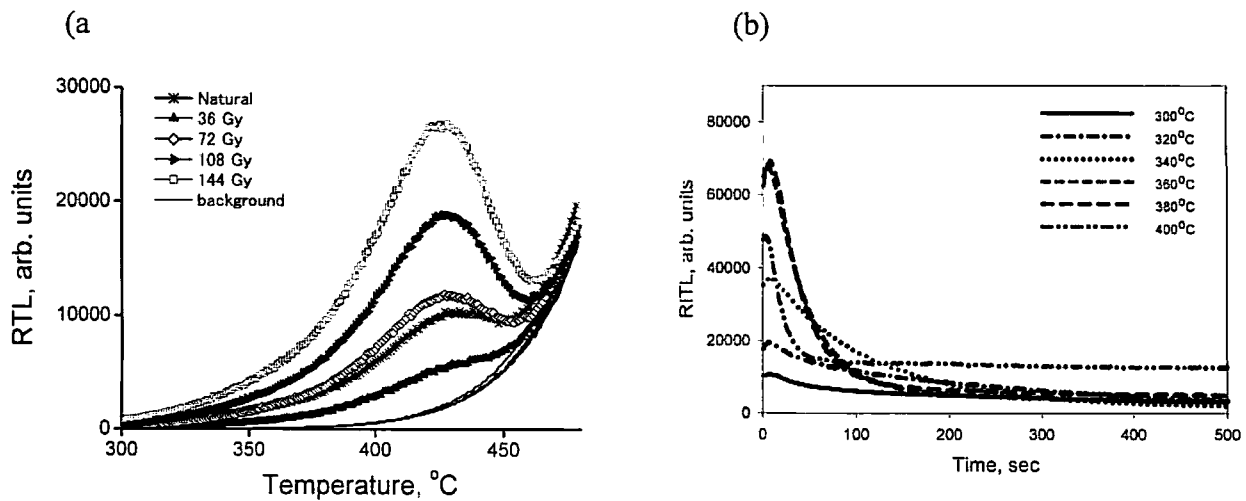


図 1 : (a)火山石英の RTL と (b)アイソサーマル RTL

・氷河・周氷河地形に関連する堆積物の OSL 年代測定

利尻島および北海道北部に存在する氷河地形・周氷河地形の調査を行い、堆積物中の微細石英を用いて OSL 年代の推定をおこなった。これらの微細石英はアジア大陸より飛来したレスであると推定される。利尻島では、氷河地形から最終氷期に 3 回の氷河前進のあったことが推定され、古いものからヤムナイ I 期、II 期、III 期と呼ばれる。このうちのヤムナイ II 期のモレーンおよびこれを覆うレスの OSL 年代より、ヤムナイ II 期の氷河は 15-24ka の間に拡大したことがわかった。また、北海道北部

では、永久凍土現象の名残であるアイスウェッジが確認され、アイスウェッジ形成前のレス、およびアイスウェッジを覆うレスの複数の OSL 年代より、活動時期が 18-24ka であったことがわかった (図 2) .

独特の地形景観を示す北海道北部、宗谷丘陵においては、斜面堆積物表層部の OSL 年代測定をおこなった。その結果、約 22ka には周氷河作用による斜面物質の生産、堆積作用が卓越し、約 18ka および約 13ka には顕著な流水による斜面の削剥作用が卓越していたことがわかった。これらの結果は、約 2 万年前の比較的短期間には北海道北部に永久凍土が広く存在し、強力な周氷河作用が地表面の地形形成プロセスに影響を与えていたことを示す。また、ほぼ同時期に利尻山に谷氷河が発達していたことは、2 万年前の北海道北部の古環境が、日本の中でも特異な環境であったと位置づけられる。

中央アジア、キルギス共和国の、テルスケイ・アラトー山脈に分布する氷河地形および堆積物からも石英の OSL 年代測定をおこなった。4 回の氷河前進期のうち、もっとも古いステージと 2 番目に古いステージの年代は約 76ka および 21~29ka と推定された。さらにこの地域で OSL 年代測定をおこなう場合は、粗粒石英よりも、微細石英を用いる方がより正確な年代値を求められることがわかった。

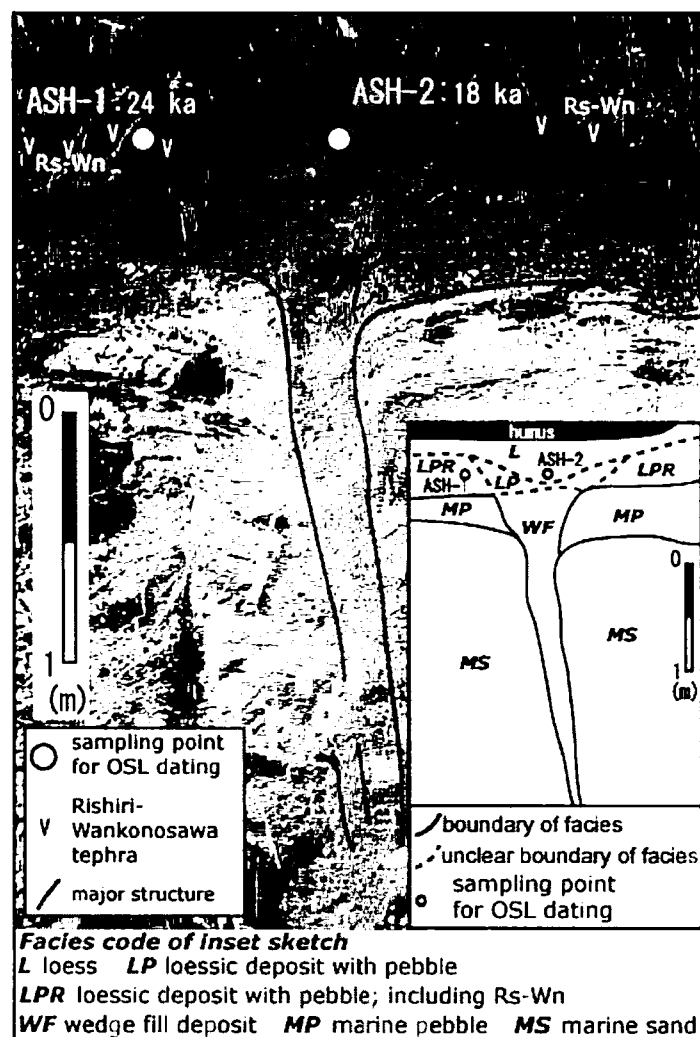


図 2：猿払村，芦野における化石凍結割れ目の構造と OSL 試料採取地点および年代

・OSL 強度測定に基づく堆積物の露光確率の推定と深海砂層の起源の解明

OSL は白色鉱物で認められている発光現象であり、十分な露光により信号がリセットされるという特色を持つ。現世の沿岸～深海の堆積物を対象に、OSL 強度測定に基づき露光粒子が含まれる割合、露光確率の変化を求め、砂質粒子の運搬過程について新たに情報を抽出した。紀伊半島南東沖の水深約 2000m の深海表層より採取された砂層、本海域に大量の土砂を供給する熊野川下流～河口砂州の堆積物、その前面の陸棚堆積物を採取し露光確率を求めた。露光確率の分布より、深海砂層の起源は河口砂州堆積物であること、すなわち河口砂州堆積物が洪水、暴浪等により崩壊し、深海に流れ下り砂層が形成されたことが推測された。露光確率分布は現世の海成堆積物の形成過程を考察する上で極めて有効な手段であると期待される。

#### IV 学外共同研究機関あるいは学内のX線装置を利用した研究

原子炉や放射光など学外の共同利用施設や学内のX線装置を利用しているグループの研究経過報告を以下に示す。

##### 1. 物理学コース： ESR物性解明研究室

###### ○研究課題

磁気共鳴測定試料のX線構造解析

###### ○研究概要

今年度はDNAにドーブした鉄のスピンの状態を調べるために、RI研究施設でメスバウアー効果の実験を行った。

DNA(Deoxyribo Nucleic Acid)は、生物の遺伝情報を司る有機鎖状高分子であり、二重螺旋構造をとることはよく知られている。近年は遺伝子工学の発展により、生物分野に限らない様々な領域での研究が盛んに行われている。物性物理の立場からDNAを物質としての観点からとらえると、優れた自己組織化力、構造設計の柔軟性、塩基対間の $\pi$ 軌道の重なりによる $\pi$ -band形成の可能性等の特性を持つことがわかる。これらから、DNAはナノデバイスの新素材として期待されている。

DNAの電子状態については、絶縁体、金属、超伝導と様々な結果が報告されてきたが、現在は、純粋なDNAは絶縁体であるとの認識が一般的である。そこで我々は、金属イオンをドーブしDNAにキャリアを注入し導電性を持たせることを目指している。まず、2価金属Mnをドーブした試料について、ESRスペクトルやSQUIDによる磁化測定の結果をくわしく解析したところ、Mnは2価のイオンとして1塩基対間に1つの割合で1次元的に配列する事がわかった。しかし、Mnイオンは、元々DNAの骨格上に存在した2つのNa<sup>+</sup>イオンに代わるだけで、期待したキャリア注入は実現しなかった。他の2価金属、Zn、Mg、Ca等でも同様の結果が得られ、結局これらの金属ドーブではキャリアを注入することはできないと結論された。しかし合成DNAを用いた金属ドーブDNAの作成から、金属イオンが塩基対間に配位し塩基同士をつなぐ役目をするために、A-T、G-Cという選択的組み合わせ以外の塩基対も可能であるという非常に興味ある結果が示唆された。

他方、2価のFeをドーブした場合には、ESR、SQUIDによる磁化率の測定より、Feは3価イオンとなってDNAに配位し、電子を1個・バンドに供給していることがわかった。例として2Kでの磁化曲線を図1に示す。この曲線を再現するBrillouin関数のパラメーターから、スピン5/2のFe<sup>3+</sup>、スピン1/2のFe<sup>3+</sup>、スピン1/2の・電子の数がそれぞれ $1.5 \times 10^{23}$ 、 $4.5 \times 10^{23}$ 、 $6.0 \times 10^{23}$  (個/mole-base-pair)と見積もられ、1塩基対にほぼ1個のFe<sup>3+</sup>が存在し、スピン5/2と1/2のFe<sup>3+</sup>の比が1:3と得られた。これをもとに、8 base-pairを単位として、格子の歪みによる結晶場の対称性の低下とスピン状態を関連づけるモデルを提案している。そこで、Feのスピン状態を確認するためにメスバウアー効果の実験を行った。窒素温度における測定結果を図2に示す。測定後の試料に劣化が見られ、Fe<sup>3+</sup>のス

ピン 5/2 は存在が確認できたがスピン 1/2 については劣化の影響か明確な信号は見られず、それらの比を決定するには至らなかった。劣化の原因として経時変化や・線照射の影響等考えられるが明らかではなく、この点の改善が必要である。さらに Co、Ni ドープの試料も作成したが、Mn、Zn 等の 2 価金属と異なり、20K 付近で電子状態の変化の可能性を示す現象が観測されている。これらについても、価数、スピン状態を知ることが重要であり、今後の課題である。

メスbauer効果の実験では RI 研究施設の片田先生に大変お世話になりました。ありがとうございました。

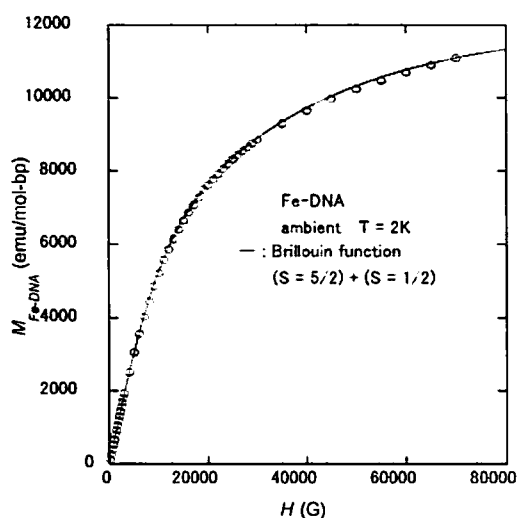


図 1

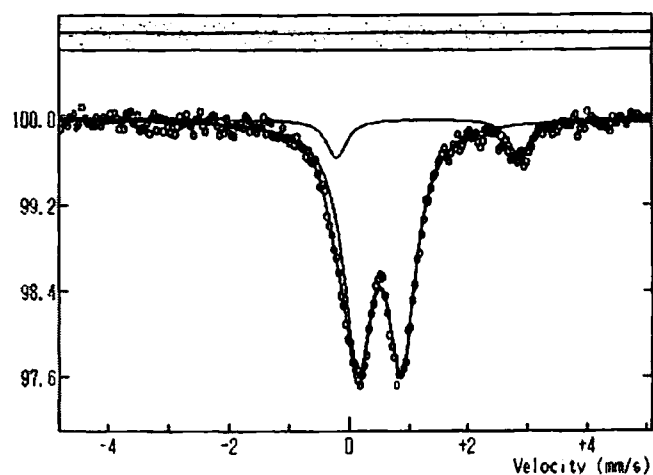


図 2

## 2. 化学コース： 分子集合系物理化学研究室

### ○研究課題

中性子線・X線散乱を用いた分子集合体の構造研究

### ○研究概要

#### (1) 中性子小角散乱による非イオン界面活性剤ラメラ相の流動場誘起相分離の研究

界面活性剤が形成するリोटロピック相は、流動場によってしばしば劇的な相転移や構造転移を起こすことが知られている。われわれはこれまでに、非イオン界面活性剤  $C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_7OH$  ( $C_{16}E_7$ ) /水系が作るラメラ相に対して、従来よりも遅い速度領域に注目して中性子小角散乱 (SANS) および小角光散乱 (SALS) の測定を行ってきた。その結果、特定のずり速度でラメラ繰返し距離  $d$  が不連続に減少して極小値をとること、極小値は濃度にあまり依存せず、静止状態の膜厚とほぼ同程度の値をとることがわかった。このことは、膜間の水層が排除され、濃縮されたラメラ相が分離していることを示唆している。そこで今回は膜厚が  $C_{16}E_7$  と大きく異なる  $C_{12}E_5$ /水系について SANS の測定を行った。

図1に例としてずり速度  $0.5 \text{ s}^{-1}$  における  $C_{12}E_5$  ラメラ相 (35 wt%,  $58^\circ\text{C}$ ) からの SANS パターンの時間変化を示す。時間の経過と共に膜の配向が強まった後2種類の回折ピークが共存することがわかる。新たに生じた回折ピークに相当する繰返し距離  $d$  は 5nm で、静止状態の値 8nm に比べて大幅に減少した。 $10\text{s}^{-1}$  以上のずり速度ではこのような不連続な減少は見られず、その意味で  $C_{16}E_7$  系 (40–55 wt%,  $70^\circ\text{C}$ ) と同様の結果が得られた。ただし  $d$  の極小値はいずれの系も 5nm で、 $C_{16}E_7$  系では膜厚と同程度になったのに対して、 $C_{12}E_5$  系では膜厚 (約 3nm) に比べてかなり大きな値となった。これは  $C_{12}E_5$  の膜の弾性率が  $C_{16}E_7$  よりも小さいことに関係していると考えられるが、従来の理論ではこの結果を説明できない。

## (2) X線小角散乱/ずり応力同時測定による非イオン界面活性剤ラメラ/オニオン転移の研究

1993年に界面活性剤ラメラ相が特定のずり速度領域でオニオン相 (多重膜ベシクルが充填した相) に転移することが見出されて以来、種々の系でオニオン相形成が報告されている。しかしその形成機構については依然として不明の点が多く残されている。これらを解明するためには、まずオニオン相の形成条件を「動的相図」 (ずり速度・ずり応力などを変数の1つに選んだ相図) として表現することが必要であるが、そのような系は数えるほどしかなく、変数の数も限られている。

先に述べた  $C_{16}E_7$  系や  $C_{12}E_5$  系における実験においてもオニオン相形成を示唆する結果が得られている。これらの系は、ラメラ相の温度・濃度範囲が広く、また前者は静止状態の構造を詳細に調

べているため、「動的相図」を作成する上で適した系と考えられる。そこでこれらの系に対して広い温度・濃度範囲における「動的相図」を作成することによるオニオン相形成条件の検討を計画し、SALS, SAXS, および粘度の測定を行った。

図1に  $C_{16}E_7$  ラメラ相 (48wt%) の温度を段階的に上昇させた場合の SAXS/ずり応力同時測定の結果を示す。1~2度の上昇によって粘度が1桁以上増加し、同時にラメラの配向が急速に

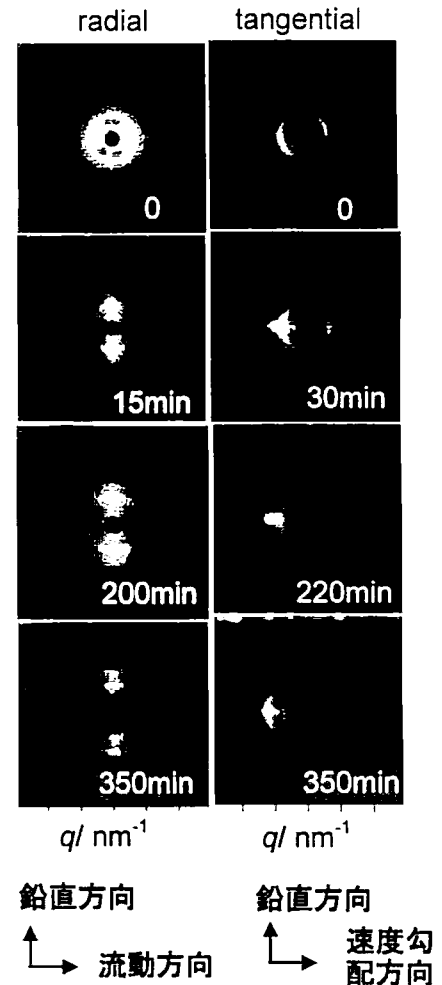


図1 ずり流動場中 (ずり速度  $0.5 \text{ s}^{-1}$ ) における  $C_{12}E_5/D_2O$  系ラメラ相 (35 wt%,  $58^\circ\text{C}$ ) からの SANS パターンの時間変化

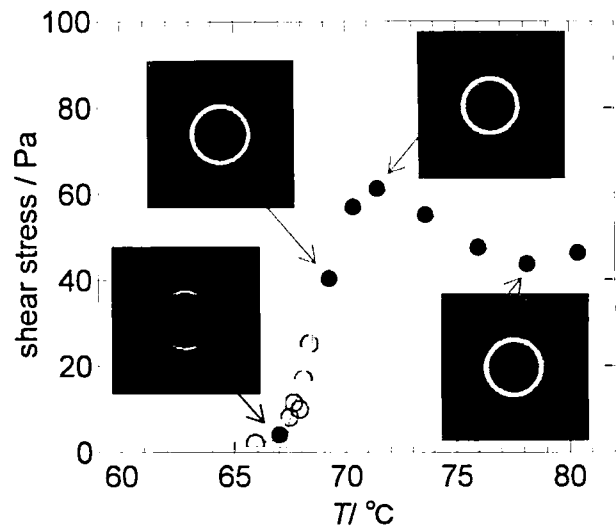


図2  $C_{16}E_7$ /水系ラメラ相 (48 wt%, ずり速度  $3 \text{ s}^{-1}$ ) における SAXS/ずり応力同時測定の温度依存性 (異なる記号は異なる run に対応)。流動方向は水平方向。



消失することがわかる。このような転移は 50 wt%付近の狭い濃度領域でのみ観測された。これまでに同属体の  $C_{10}E_3$  系において、温度下降によるラメラ→オニオン転移が示されているが、今回の結果は見かけ上これとは逆になっており、興味深い。

○博士・修士論文、卒業研究

【修士論文】

(1) 小阪有里子：「非イオン界面活性剤ラメラ相におけるずり流動場誘起構造転移」

【卒業研究】

(1) 伊藤真紀子：「ずり応力測定による非イオン界面活性剤ラメラ/オニオン転移の研究」

### 3. 化学コース： 有機合成化学研究室

○研究課題

X線を用いた有機化合物の構造決定

○研究概要

#### 1) 置換飽和不飽和混合系カルコゲノクラウンエーテルの合成と錯形成

クラウンエーテルの酸素原子を硫黄・セレン・テルルなどのカルコゲン原子に置き換えたカルコゲノクラウンエーテルは数多く合成され、その性質についても報告されている。我々は、カルコゲン原子間の炭素鎖を全て二重結合に置き換えた不飽和カルコゲノクラウンエーテルを合成し、その構造および錯形成について検討し報告した。現在我々は、単結合と二重結合を組み合わせた飽和不飽和混合系カルコゲノクラウンエーテルの合成と性質に関する研究を行っている。本研究では、分子修飾の足がかりになる置換基としてメトキシカルボニル基を有する置換飽和不飽和混合系セレナクラウンエーテルを合成し、その性質を検討した。

下記のスキームに示した合成経路により、置換飽和不飽和混合系セレナクラウンエーテル 1 を合成した。

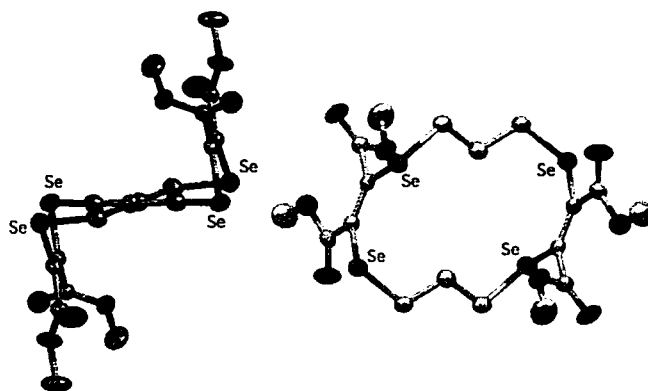
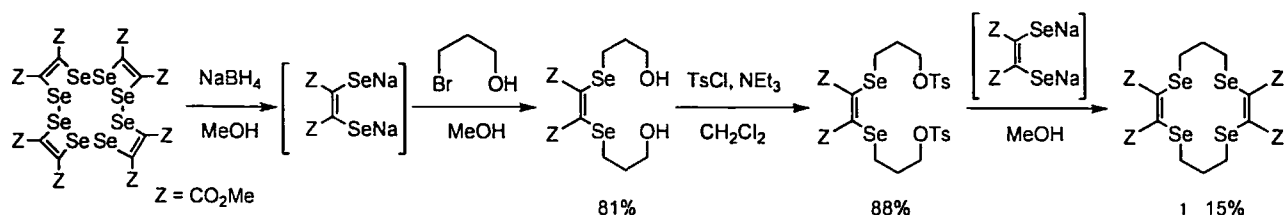


図 1. 1 の結晶構造

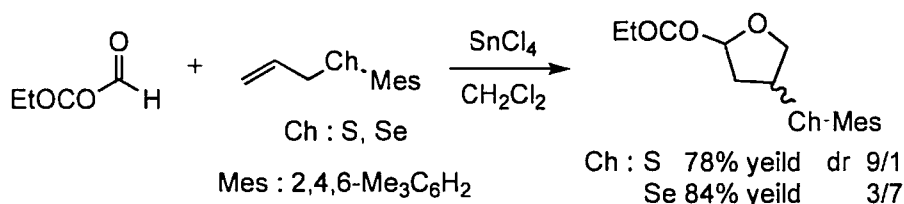


X線結晶構造解析により、1の結晶構造を明らかにした。セレン原子と炭素原子との結合距離は 1.93 ~ 1.98 Å、セレン原子と二つの炭素原子との結合角は 100° 前後となっており、ひずみのない構造をしていた。また二つのオレフィン環は環の平面に対して互いに逆向きに位置していることがわかった。

## 2) ルイス酸を用いたアリルカルコゲニドの環化付加反応

これまでに有機硫黄化合物とルイス酸とを組み合わせた反応において、有機硫黄化合物の立体構造を利用した反応は報告されている。しかし、化学的性質を利用した反応は報告されていない。そこで、有機硫黄化合物の新たな合成化学への応用として、化学的性質を利用したルイス酸触媒を用いた反応を検討した。

ルイス酸触媒として四塩化スズを用い、アリルスルフィドまたはアリルセレニドとグリオキシムエチルとの反応を行ったところ、[3+2]環化付加反応が進行し、テトラヒドロフラン誘導体が生成した。



この反応の立体選択性を明らかにするために、得られたテトラヒドロフラン誘導体を加水分解によってカルボン酸へと誘導した後、X線結晶構造解析により生成物の立体化学を明らかにした。その結果、アリルスルフィドを用いた場合には *cis* 体、アリルセレニドの場合、*trans* 体が主生成物として得られることがわかった。従って、この環化反応において、用いるカルコゲニドにより、立体選択性が逆転することが明らかとなった。

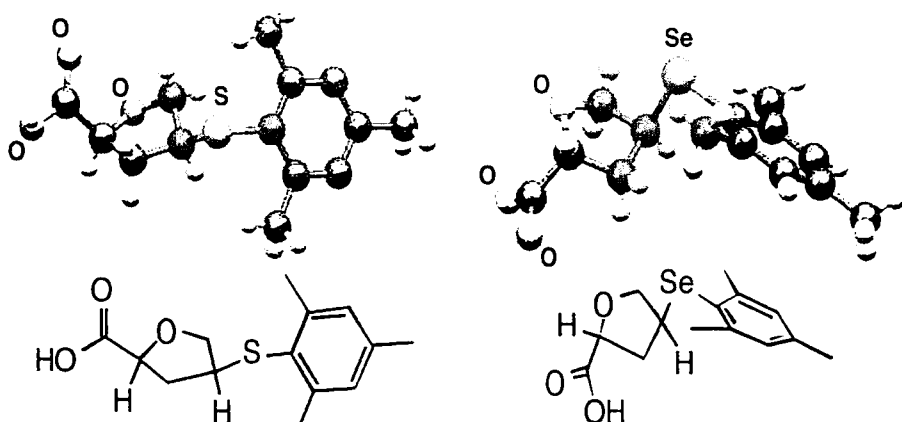


図2. 環化付加反応における主生成物の立体構造

#### 4. 都市環境学部・材料化学コース： 金村研究室（材料設計化学）

##### ○研究課題

高機能セラミックス材料の構造解析

##### ○研究概要

平成 18 年度は、電気化学的エネルギー変換デバイスであるリチウム二次電池や電気化学キャパシタに関連する材料の研究開発を行った。コロイド結晶鑄型法により 3 次元規則配列多孔性炭素を合成し、電気二重層キャパシタ用電極材料として評価した。また、全固体型リチウム二次電池の固体電解質として期待されている  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  や  $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$  のゾルゲル法による合成およびイオン伝導性の評価を行った。さらに、リチウム二次電池の正極材料である  $\text{LiFePO}_4$  の水熱合成や  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  のゾルゲル法による合成について研究した。従来のリチウム二次電池正極材料である  $\text{LiCoO}_2$  と比較して  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  は充放電容量が大きく、次世代型リチウム二次電池正極材料として期待されている。

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  のゾルゲル法による合成は次のように行った。ゾルは 2-プロパノール、ポリビニルピロリドン ( $M_w = 55000$ )、酢酸、水、酢酸ニッケル、酢酸コバルト、酢酸マンガン、酢酸リチウムをモル比 30: 1: 40: 70: 1/3: 1/3: 1/3: 1.1 で混合することにより作製された。作製したゾルをゲル化させた後、 $600^\circ\text{C}$  で 10 時間仮焼成し、 $700$ ,  $800$ ,  $900$  あるいは  $1000^\circ\text{C}$  でさらに 10 時間焼成した。図 1 に  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  の粉末 X 回折パターンを示す。いずれの試料においても、 $\text{LiCoO}_2$  と同じく層状構造を有しており、空間群は R-3m であると考えられる。 $700$ ,  $800^\circ\text{C}$  で作製された試料では、ピークがブロードであり、結晶性が低いと考えられる。 $900$ ,  $1000^\circ\text{C}$  で作製された試料の回折ピークはシャープであり、結晶性が高いと考えられる。しかし、 $1000^\circ\text{C}$  で作製された試料では  $32^\circ$  付近に不純物に起因すると考えられるピークが観察された。ICP による組成分析の結果、 $700$ ,  $800$ ,  $900^\circ\text{C}$  で焼成された試料では Li : Ni : Co : Mn のモル比はほぼ 1 : 1/3 : 1/3 : 1/3 となっていた。しかし、 $1000^\circ\text{C}$  で焼成された試料中の Li : Ni : Co : Mn のモル比は 0.66 : 0.32 : 0.32 : 0.36 となり、焼成中に Li が欠損していることがわかった。よって、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  や  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , NiO などが不純物として微量存在しているものと考えられる。

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粉末電極の定電流充放電測定結果を図 2 に示す。 $700$  および  $800^\circ\text{C}$  で焼成した粉末では、放電容量は  $130$  および  $150\text{ mA h g}^{-1}$  であった。これらの放電容量はいずれも文献値よりも小さな値であり、試料の結晶性が低いことに起因していると考えられる。 $900^\circ\text{C}$  で焼成されたサンプルでは放電容量は  $170\text{ mA h g}^{-1}$  でありもっとも大きな値を示した。 $1000^\circ\text{C}$  で焼成されたサンプルでは、放電容量は  $147\text{ mA h g}^{-1}$  程度であり、 $900^\circ\text{C}$  で焼成された試料よりも放電容量は小さな値となった。 $1000^\circ\text{C}$  で焼成されたサンプルでは、不純物が微量存在しているため、不可逆容量が大きくなったものと考えられる。よって、ゾルゲル法により  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  合成する際の最適な焼成温度は  $900^\circ\text{C}$  付近であることがわかった。

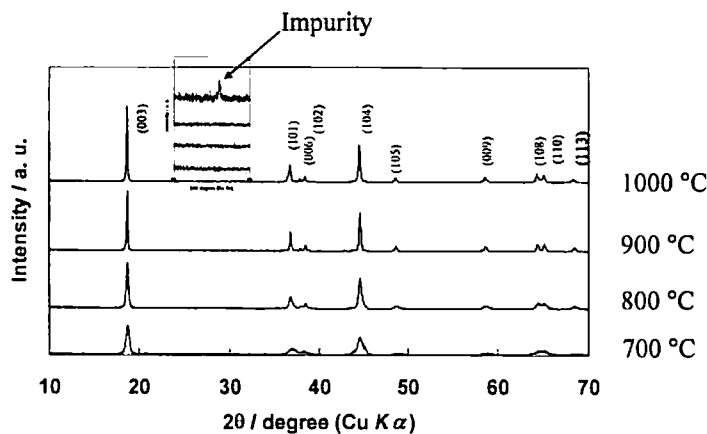


Figure 1 XRD patterns of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  powders prepared at 700 °C, 800 °C, 900 °C, and 1000 °C (d) for 10 h.

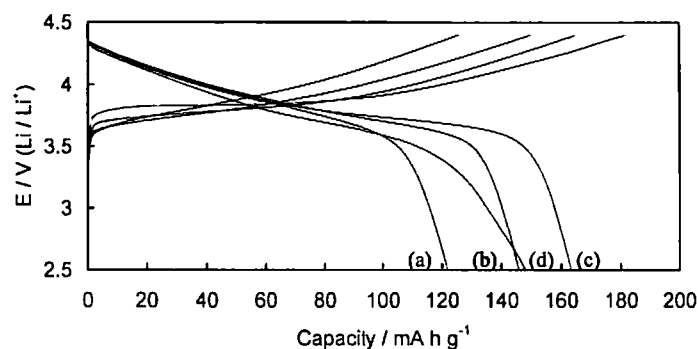


Figure 2 Charge and discharge curves of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  powder prepared at 700 °C (a), 800 °C (b), 900 °C (c), and 1000 °C (d) for 10 h.

## 5. 都市環境学部・材料化学コース： 吉田研究室（分子物性化学）

### ○研究課題

機能性有機材料の構造解析

### ○研究概要

有機・高分子材料の構造解析ならびに秩序化過程の解析を、熱測定と X 線散乱（回折）（DSC-XRD）同時測定を用いて行っている。構造形成過程のダイナミクス解析を行うためには、時間分解能の高い X 線測定を必要とするため、高エネルギー加速器研究機構放射光施設（つくば）、浦項加速器研究所（浦項、韓国）ならびに学内理工研究施設 X 線システムを利用している。平成 18 年度は次の三テーマを行った。

- 1) 両親媒性二元ブロック共重合体のナノ構造配向制御
- 2) 両親媒性ブロック共重合体単分子膜の構造解析

### 【両親媒性二元ブロック共重合体のナノ構造配向制御】

ブロック共重合体はマイクロ相分離に伴うナノオーダーの規則構造を形成する。この規則構造は共重合体の組成と温度によって変化し、放射光を利用した小角 X 線散乱 (SAXS) 光学系を利用することで、DSC-XRD 同時測定による相転移挙動を動的な変化として測定することが可能である。我々の研究室では、親水性のポリエチレンオキシド(PEO)と疎水性の側鎖に液晶メソゲンを持つメタクリル酸誘導体から構成される液晶型両親媒性二元ブロック共重合体 PEO-*b*-PMA(X)を合成し、その相転移を詳細に検討し相図を明らかにした。SAXS による構造解析から、液晶型両親媒性ブロック共重合体では液晶形成がナノシリンダー構造を安定化させることを見出した。さらにナノシリンダー構造の配列制御が液晶メソゲンの配列を制御することで可能になった。液晶メソゲンの配列制御はブロック共重合体の単分子膜を基盤に作成し、二次元圧力を制御することで行った。1 nm の液晶メソゲンを制御することで、300 nm のシリンダーを配向させることができる。

### 【両親媒性ブロック共重合体単分子膜の構造解析】

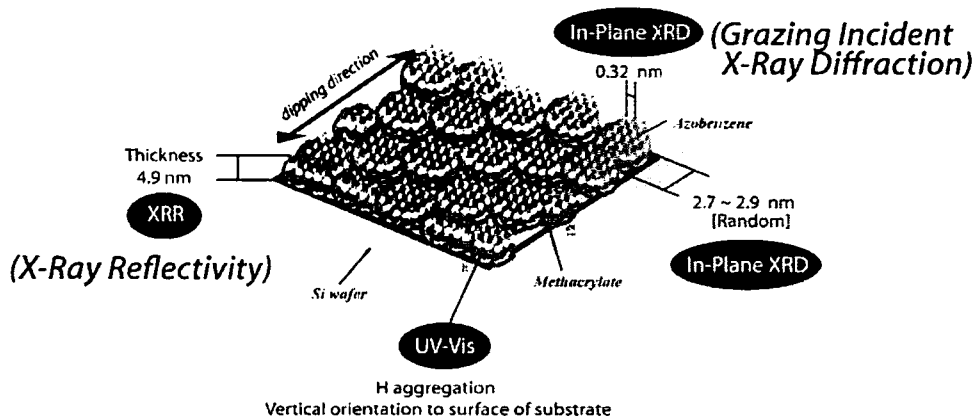


Fig.1 Schematic structure of liquid crystalline amphiphilic di-block copolymer

PEO-*b*-PMA(Az)ブロック共重合体は両親媒性であるため、水面に展開すると単分子状のラングミュラ膜を形成する。二次元固体圧力でシリコン基板にすくい上げると単分子膜あるいは多層膜のLB膜を得ることができる。これらの膜を全反射 X 線散乱法ならびに斜入射 X 線回折法を用いて解析した。その結果、単分子膜の表面構造は 1 分子の集合体が規則配列していること、液晶メソゲンであるアゾベンゼン分子が基板面に対してほぼ垂直に配列してその面間隔が 0.4nm であることが明らかになった。単分子膜の構造を Fig.1 に示す。

○博士・修士論文、卒業研究

#### 【修士論文】

- (1) 石川 大輔：「クラウンエーテル型脂質分子集合体の構造と物性」
- (2) 椎名 敦子：「長鎖アルキル基を持つ両親媒性モノマーの自己組織化構造とその構造制御高分子の機能」

## 6. 都市環境学部・材料化学コース： 春田研究室（材料設計化学）

### ○研究課題

高機能触媒材料のX線による構造解析

### ○研究概要

金ナノ粒子を酸化物や有機高分子、活性炭表面に担持した触媒は、きわめて低温で一酸化炭素を酸化することができるなど、他の貴金属触媒には見られない高い触媒活性を示すことが見いだされた。金ナノ粒子の触媒活性は金ナノ粒子の大きさや担体の種類に大きく依存することが報告されている。我々は、様々な触媒反応に対する金ナノ粒子触媒の反応活性を調べるとともに、触媒の構造評価を行っている。触媒の構造評価として、透過型電子顕微鏡による粒子径・担持状態の観察、昇温脱離法・昇温還元法・昇温酸化法による表面吸着サイトや酸化・還元特性の評価、粉末X線回折法による金ナノ粒子の結晶子径測定、酸化物担体の結晶性の評価、結晶系の同定を行っている。

## V 研究成果

### 宇宙化学研究室

- 1) "Glass veins in the unequilibrated eucrite Yamato 82202" ; P. C. Buchanan, T. Noguchi, D. D. Bogard, M. Ebihara, I. Katayama, *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 1883-1898(2005).
- 2) "Precise determination of Sc in natural water by neutron activation analysis coupled with preconcentration of Sc" , M. Nomura, M. Sato, H. Amakawa, Y. Oura and M. Ebihara , *Anal. Chim. Acta* 553, 58-63(2005).
- 3) "Chemical Studies on Rutherfordium (Rf) at JAERI" ; Y. Nagame, K. Tsukada, M. Asai, A. Toyoshima, K. Akiyama, T. Kaneko-Sato, M. Hirata, I. Nishinaka, S. Ichikawa, H. Haba, S. Enomoto, K. Matsuo, D. Sakai, Y. Kitamoto, H. Hasegawa, Y. Tani, W. Sato, A. Shinohara, M. Ito, J. Saito, S. Goto, H. Kudo, H. Kikunaga, N. Kinoshita, A. Yokoyama, K. Sueki, Y. Oura, H. Nakahara, M. Sakama, M. Schädel, W. Büchle, J. V. Kratz, *Radiochim. Acta* 93, 519-526 (2005).
- 4) "Collaborative monitoring study of airborne particulate matters among seven Asian countries" ; M. Ebihara, Y.-S. Chung, W. Chueinta, B.-F. Ni, T. Otoshi, Y. Oura, F. L. Santos, F. Sasajima, Sutisna and A. K. B. H. Wood, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 269, 259-266 (2006).
- 5) "Feldspathic clasts in Yamato 86032: Remnants of the lunar crust with implications for its formation and impact history" ; L. Nyquist, D. Bogard, A. Yamaguchi, C.-Y. Shih, Y. Karouji, M. Ebihara, Y. Reese, D. Garrison and H. Takeda , *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 5990-6015 (2006).
- 6) " $\alpha$  decay of  $^{238}\text{Cm}$  and the New Isotope  $^{237}\text{Cm}$ " ; M. Asai, K. Tsukada, S. Ichikawa, M. Sakama, H. Haba, I. Nishinaka, Y. Nagame, S. Goto, Y. Kojima, Y. Oura, and M. Shibata *Phys. Rev. C* 73, 067301 (2006).

### 有機化学研究室

- 7) Y. Kuwatani, J. Igarashi, and M. Iyoda  
All-Z-Hexabenzo[24]annulene with a triangular benzene cluster substructure  
*Tetrahedron Lett.*, 45, 359-362 (2004).
- 8) M. Iyoda, R. Watanabe, and Y. Miyake,  
Anomalous Ring Cleavage of 1,3-Dithiole- and 1,3-Diselenole-2-thiones under the  
Cross-coupling Conditions Using Triethyl Phosphite  
*Chem. Lett.*, 2004, 570-571.
- 9) M. Hasegawa, J. Takano, H. Enozawa, Y. Kuwatani, and M. Iyoda  
Aggregation of Star-Shaped Tris(tetrathiafulvalenylethynyl)benzene in Solution and in the  
Solid State

- Tetrahedron Lett., 45, 4109-4112 (2004).
- 10) M. Iyoda, S. Sirinintasak, Y. Nishiyama, A. Vorasingha, F. Sultana, K. Nakao, Y. Kuwatani, H. Matsuyama, M. Yoshida, and Y. Miyake  
Copper-Mediated Simple and Efficient Synthesis of Tribenzohexadehydro[12]annulene and Its Derivatives  
Synthesis, 2004, 1527-1531.
  - 11) K. Hara, M. Hasegawa, Y. Kuwatani, H. Enozawa, M. Iyoda,  
Mono- and bis(tetrathiafulvaleno)hexadehydro[12]annulenes.  
Chem. Commun., 2004, 2042-2043.
  - 12) M. Iyoda, M. Hasegawa, Y. Miyake,  
Bi-TTF, Bis-TTF, and Related TTF Oligomers.  
Chem. Rev., 104, 5085-5113 (2004).
  - 13) M. Iyoda, H. Enozawa, Y. Miyake,  
Bis(tetrathiafulvaleno)octadehydro[20]annulene with multi-functionality.  
Chem. Lett., 33, 1098-1099 (2004).
  - 14) M. Iyoda, Y. Kuwatani, S. Yamagata, N. Nakamura, M. Todaka, G. Yamamoto,  
Novel  $\pi$ -Expanded Radialene Macrocycles with Inner Cavity.  
Org. Lett., 6, 4667-4670 (2004).
  - 15) Y. Miyake, M. Wu, J. M. Rahman, M. Iyoda,  
Novel electron-transfer oxidation of Lipshutz cuprates with 1,4-benzoquinones: an efficient homo-coupling reaction of aryl halides and its application to the construction of macrocyclic systems.  
Chem. Commun. 2005, 411-413.
  - 16) R. Watanabe, Y. Miyake, Y. Kuwatani, M. Iyoda,  
Bis(ethylenedioxy)-1,4,5,8-tetraselenanaphthalene: The first example of tetraselenanaphthalene.  
Chem. Lett., 34, 68-69 (2005).
  - 17) J. Nishijo, A. Miyazaki, T. Enoki, R. Watanabe, Y. Kuwatani, M. Iyoda,  
d-Electron-Induced Negative Magnetoresistance of a  $\pi$ -d Interaction System Based on a Brominated-TTF Donor.  
Inorg. Chem., 44, 2493-2506 (2005).
  - 18) M. Iyoda, J. M. Rahman, A. Matsumoto, M. Wu, Y. Kuwatani, K. Nakao, Y. Miyake,  
Synthesis of nonaphenylenes and dodecaphenylenes using electron-transfer oxidation of Lipshutz cuprate intermediates.  
Chem. Lett., 34, 1474-1475 (2005).



- 19) Y. Kuwatani, G. Yamamoto, M. Oda, M. Iyoda, Nickel-catalyzed dimerization of [5]cumulenes (hexapentaenes).  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 78, 2188-2208 (2005).  
H. Enozawa, M. Hasegawa, D. Takamatsu, K. Fukui, M. Iyoda, Synthesis of Tris(tetrathiafulvaleno)dodecadehydro- [18]annulenes and Their Self-Assembly. Org. Lett., 8, 1917-1920 (2006).
- 20) Y. Miyake, M. Wu, M. J. Rahman, Y. Kuwatani, and M. Iyoda  
Efficient Construction of Biaryls and Macrocyclic Cyclophanes via Electron-Transfer Oxidation of Lipshutz Cuprates.  
J. Org. Chem., 71, 6110-6117 (2006).
- 21) Y. Miyake, E. Isomura, and M. Iyoda  
Selective hydrosilylation of 1-alkynes using iridium catalyst with biphosphinine ligand  
Chem. Lett., 35, 836-837 (2006).
- 22) A. Miyazaki, M. Aizawa, T. Enoki, R. Watanabe, E. Ogura, Y. Kuwatani, M. Iyoda  
Physical properties of pi-d interaction-based molecular conducting magnet (EDO-TTFBr<sub>2</sub>)(2)FeCl<sub>4</sub> under pressure  
J. Low Temp. Phys., 142, 477-480 (2006).
- 23) K. Nakao, M. Nishimura, T. Tamachi, Y. Kuwatani, H. Miyasaka, T. Nishinaga, and M. Iyoda  
Giant Macrocycles Composed of Thiophene, Acetylene, and Ethylene Building Blocks  
J. Am. Chem. Soc., 128, 16740-16747 (2006).
- 24) M. Hasegawa, H. Enozawa, Y. Kawabata, and M. Iyoda  
Hexagonally Ordered Nanostructures Comprised of a Flexible Disk-like Molecule with High Self-Assembling Properties at Neutral and Cationic States  
J. Am. Chem. Soc., 129, 3072-3073 (2007).
- 25) S. Sirinintasak, Y. Kuwatani, S. Hoshi, E. Isomura, T. Nishinaga and M. Iyoda  
Short-step syntheses and complexation properties of Z,Z-tribenzodidehydro- and all-Z-tribenzo[12]annulenes  
Tetrahedron Lett., 48, 3433-3436 (2007).
- 26) Y. Kobayashi, M. Hasegawa, H. Enozawa, and M. Iyoda  
Electroactive Nanowires Based on Simple 4,5-Bis(dodecylthio)- and 4,5-Bis(octadecylthio)-4',5'-bis(methoxycarbonyl)tetrathiafulvalenes  
Chem. Lett., 36, 720-721 (2007).

## 生物化学研究室

- 27) Kaji H, Yamauchi Y, Takahashi N, Isobe T.

Mass spectrometric identification of N-linked glycopeptides using lectin-mediated affinity capture and glycosylation site-specific stable isotope tagging.

Nat Protoc. 2006;1(6):3019-27.

- 28) Nagaki K, Yamamura H, Shimada S, Saito T, Hisanaga S, Taoka M, Isobe T, Ichimura T.  
14-3-3 Mediates phosphorylation-dependent inhibition of the interaction between the ubiquitin E3 ligase Nedd4-2 and epithelial Na<sup>+</sup> channels.  
Biochemistry. 2006 May 30;45(21):6733-40.
- 29) Kajiya A, Kaji H, Isobe T, Takeda A.  
Processing of amyloid beta-peptides by neutral cysteine protease bleomycin hydrolase.  
Protein Pept Lett. 2006;13(2):119-23.
- 30) Shinkawa T, Taoka M, Yamauchi Y, Ichimura T, Kaji H, Takahashi N, Isobe T.  
STEM: a software tool for large-scale proteomic data analyses.  
J Proteome Res. 2005 Sep-Oct;4(5):1826-31.
- 31) Nunomura K, Nagano K, Itagaki C, Taoka M, Okamura N, Yamauchi Y, Sugano S, Takahashi N, Izumi T, Isobe T.  
Cell surface labeling and mass spectrometry reveal diversity of cell surface markers and signaling molecules expressed in undifferentiated mouse embryonic stem cells.  
Mol Cell Proteomics. 2005 Dec;4(12):1968-76. Epub 2005 Sep 20.
- 32) Higashino F, Aoyagi M, Takahashi A, Ishino M, Taoka M, Isobe T, Kobayashi M, Totsuka Y, Kohgo T, Shindoh M.  
Adenovirus E4orf6 targets pp32/LANP to control the fate of ARE-containing mRNAs by perturbing the CRM1-dependent mechanism.  
J Cell Biol. 2005 Jul 4;170(1):15-20. Epub 2005 Jun 27.
- 33) Kitazawa M, Yamakuni T, Song SY, Kato C, Tsuchiya R, Ishida M, Suzuki N, Adachi E, Iwashita S, Ueno S, Yanagihara N, Taoka M, Isobe T, Ohizumi Y.  
Intracellular cAMP controls a physical association of V-1 with CapZ in cultured mammalian endocrine cells.  
Biochem Biophys Res Commun. 2005 May 27;331(1):181-6.
- 34) Nagano K, Taoka M, Yamauchi Y, Itagaki C, Shinkawa T, Nunomura K, Okamura N, Takahashi N, Izumi T, Isobe T.  
Large-scale identification of proteins expressed in mouse embryonic stem cells.  
Proteomics. 2005 Apr;5(5):1346-61.
- 35) Ichimura T, Yamamura H, Sasamoto K, Tominaga Y, Taoka M, Kakiuchi K, Shinkawa T, Takahashi N, Shimada S, Isobe T.  
14-3-3 proteins modulate the expression of epithelial Na<sup>+</sup> channels by

phosphorylation-dependent interaction with Nedd4-2 ubiquitin ligase.

J Biol Chem. 2005 Apr 1;280(13):13187-94. Epub 2005 Jan 26.

## 同位体化学研究室

- 36) Variable temperature Mössbauer spectroscopic studies of oxo-centered trinuclear mixed-valence iron succinate, mesaconate and isophthalate complexes  
D. Afroj and M. Katada, *Hyperfine Int.*, 166, 409-416 (2006).
- 37) A steep one-step [HS-LS] to [LS-LS] spin transition in a 4, 4'-bipyridine linked one-dimensional coordination polymer constructed from pyrazolate bridged Fe(II) dimer  
Ko Yoneda, Keiichi Adachi, Shinya Hayami, Yonezo Maeda, Motomi Katada, Akira Fuyuhiko, Satoshi Kawata, And Sumio Kaizaki, *Chem. Comm.*, 2006, 45-47.
- 38) Synthesis and Characterization of New Borate-Vanadate Mixed-Glasses  
H. Tachibana and M. Katada, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 268, 125-128 (2006).
- 39) An  $[\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{O}]^{4+}$  Core Wrapped by two  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_3]^-$  Unites  
K. Yoneda, K. Adachi, K. Nishino, M. Yamasaki, A. Fuyuhiri, M. Katada, S. Kaizaki, and S. Kawata, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 545-5461 (2006).
- 40) Mössbauer Study on Double Perovskite with Clossal Magneto-resistance: Chemical Pressure Effect of  $\text{SrFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  Substituted with Ba or CA  
K. Nomura, A. Rykov, T. Yamashiro, A. Chikamatsu, T. Mitsui, and M. Katada, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 266, 543-551 (2005).
- 41) Pyrogenic Iron(III)-Doped  $\text{TiO}_2$  Nanopowders Synthesized in RF Thermal Pladma: Phase Formation, Defect Structure, Band Gap, and Magnetic Properties  
X. H. Wang, J. G. Li, H. Kamiyama, M. Katada, N. Ohashi, Y. Moriyoshi, and T. Ishigaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 10982-10990 (2005).
- 42) Characterization of novel cation-ordered compounds with fluorite and  $\alpha\text{-PbO}_2$  related structures prepared by oxidation of Sn-Nb-O pyrochlore  
Takahisa Omata, Masao Kita, Shinya Otsuka-Yao-Matsumoto, Motomi Katada, *J. Phys. Chem. Solids*, 66, 53-62 (2005).
- 43) 「(社) 日本アイソトープ協会編、放射線・アイソトープを取扱う前に —教育訓練テキスト—」、丸善、2005年。
- 44) 「(社) 日本アイソトープ協会編、放射線安全管理の実際」、丸善、2006年。
- 45) 「(社) 日本アイソトープ協会編、アイソトープ・放射線利用入門 最近の進歩を中心に」、丸善、2006年。

## ホルモン細胞機能研究室

- 46) Uchiumi, T., Shinkawa, T., Isobe, T., Okamoto, T. (2007) Identification of the major protein components of rice egg cells. J Plant Res. (in press).
- 47) Uchiumi, T., Uemura, I., Okamoto, T. (2007) Establishment of an in vitro fertilization system in rice (*Oryza sativa* L.). Planta (in press).
- 48) Saika, H., Okamoto, M., Miyoshi, K., Kushiro, T., Shinoda, S., Jikumaru, Y., Fujimoto, M., Arikawa, T., Takahashi, H., Ando, M., Arimura, S., Miyao, A., Hirochika, H., Kamiya, Y., Tsutsumi, N., Nambara, E., Nakazono, M. (2007) Ethylene promotes submergence-induced expression of OsABA8ox1, a gene that encodes ABA 8'-hydroxylase in rice. Plant Cell Physiol. 48:287-298.
- 49) Lin, P.-C., Hwang, S.-G., Endo, A., Okamoto, M., Koshiha, T., Cheng, W.-H. (2007) Ectopic Expression of *ABA2/GINI* in Arabidopsis Promotes Seed Dormancy and Stress Tolerance. Plant Physiol. 143:745-758.
- 50) Nishimura, T., Mori, Y., Furukawa, T., Kadota, A., Koshiha, T. (2006) Red light causes a reduction in IAA levels at the apical tip by inhibiting de novo biosynthesis from tryptophan in maize coleoptiles. Planta 224: 1427-1435.
- 51) Saito, S., Okamoto, M., Shinoda, S., Kushiro, T., Koshiha, T., Kamiya, Y., Hirai, N., Todoroki, Y., Sakata, K., Nambara, E., Mizutani, M. (2006) A plant growth retardant uniconazole is a potent inhibitor of ABA catabolism in Arabidopsis. Biosci. Biotech. Biochem. 70: 1731-1739.
- 52) Okamoto, M., Kuwahara, A., Seo, M., Kushiro, T., Asami, T., Hirai, N., Kamiya, Y., Koshiha, T., Nambara, E. (2006) CYP707A1 and CYP707A2, which encode ABA 8'-hydroxylases, are indispensable for a proper control of seed dormancy and germination in Arabidopsis. Plant Physiol. 141: 97-107.
- 53) Uchiumi, T., Komatsu, S., Koshiha, T., Okamoto, T. (2006) Isolation of gametes and central cells from *Oryza sativa* L. Sex. Plant Reprod. 19: 37-45.
- 54) Umezawa, T., Okamoto, M., Kushiro, T., Nambara, E., Oono, Y., Seki, M., Kobayashi, M., Koshiha, T., Kamiya, Y., Shinozaki, K. (2006) CYP707A3, a major ABA 8'-hydroxylase involved in dehydration and rehydration response in *Arabidopsis thaliana*. Plant J. 46:171-182.
- 55) Kikuchi, A., Sanuki, N., Higashi, K., Koshiha, T., Kamada, H. (2006) Abscisic acid and stress treatment are essential for the acquisition of embryogenic competence by carrot somatic cells. Planta, 223: 637-645.
- 56) Nagira, Y., Ikegami, K., Koshiha, T., Ozeki, Y. (2006) Effect of ABA upon anthocyanin synthesis in regenerated torenia shoots. J. Plant Res., 119: 137-144.
- 57) Lefebvre, V., North, H., Frey, A., Sotta, B., Seo, M., Okamoto, M., Nambara, E., Marion-Poll, A. (2006) Functional analysis of Arabidopsis *NCED6* and *NCED9* genes indicates that ABA

synthesised in the endosperm is involved in the induction of seed dormancy. *Plant J.*, 45: 309-319.

- 58) Woodward, C., Bemis, S., Hill, E. J., Sawa, S., Koshiba, T., Torii, K. U. (2005) Interaction of auxin and ERECTA in elaborating Arabidopsis inflorescence architecture revealed by the activation tagging of a new member of the YUCCA family putative flavin monooxygenases. *Plant Physiol.*, 139:192-203.
- 59) Fedorova, E., Redondo, F. J., Koshiba, T., Pueyo, J. J., de Felipe, M. R., Lucas, M. M. (2005) Aldehyde oxidase (AO) in the root nodules of *Lupinus albus* and *Medicago truncatula*: Identification of AO in meristematic and infection zones. *Mol. Plant Microbe Interact.*, 18:405-413.
- 60) Okamoto, T., Scholten, S., Lörz H., Kranz, E. (2005) Identification of genes that are up- or down-regulated in the apical or basal cell of maize two-celled embryos and monitoring their expressions during zygote development by a cell manipulation- and PCR-based approach. *Plant Cell Physiol.*, 46:332-338.
- 61) Nakabayashi, K., Okamoto, M., Koshiba, T., Kamiya, Y., Nambara, E. (2005) Genome-wide profiling of stored mRNA in *Arabidopsis thaliana* seed germination: epigenetic and genetic regulation of transcription in seed. *Plant J.*, 41: 697-709.
- 62) Ogata, Y., Iizuka, M., Nakayama, D., Ikeda, M., Kamada, H., Koshiba, T. (2005) Possible involvement of abscisic acid in the induction of secondary somatic embryogenesis on seed coat-derived carrot somatic embryos. *Planta*, 221: 417-423.
- 63) Mori, Y., Nishimura, T., Koshiba, T. (2005) Vigorous synthesis of indole-3-acetic acid in the apical very tip leads to a constant basipetal flow of the hormone in maize coleoptiles. *Plant Sci.*, 168: 467-473.
- 64) Minami, A., Nagao, M., Ikegami, K., Koshiba, T., Arakawa, K., Fujikawa, S., Takezawa, D. (2005) Cold acclimation in bryophytes: Low temperature-induced freezing tolerance accompanied by increases in expression of stress-related genes but not those in endogenous abscisic acid. *Planta*, 220: 414-423.

### 細胞エネルギー研究室

- 65) Alric J, Lavergne J, Rappaport F, Vermeaglio A, Matsuura K, Shimada K and Nagashima KVP (2006) Kinetic performance and energy profile in a roller coaster electron transfer chain: A study of modified tetraheme-reaction center constructs. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 4136-4145
- 66) Tomii T, Shibata Y, Ikeda Y, Taniguchi S, Haik C, Mataga N, Shimada K, Itoh S (2007) Energy and electron transfer in the photosynthetic reaction center complex of *Acidiphilium rubrum* containing Zn-bacterio-chlorophyll *a* studied by femtosecond up-conversion spectroscopy.

*Biochim. Biophys. Acta* 1767, 22-30.

- 67) Kimura Y, Alric J, Vermeaglio A, Masuda S, Hagiwara Y, Matsuura K, Shimada K, Nagashima KVP (2007) A new membrane-bound cytochrome *c* works as an electron donor to the photosynthetic reaction center complex in the purple bacterium, *Rhodovulum sulfidophilum* *J. Biol. Chem.* 282, 6463-6472.

### 植物光応答機構研究室

- 68) Kanegae, T., Hayashida, E., Kuramoto, C. and Wada, M. (2006) A single chromoprotein with triple chromophores acts as both a phytochrome and a phototropin. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 103: 17997-18001.

### 環境変遷学研究室

- 69) Tsukamoto, S., Denby, P. M., Murray, A. S., and Bøtter-Jensen, L. 2006. Time-resolved luminescence from feldspars: new insight into fading. *Radiation Measurements*, 41, 790-795.
- 70) Toyoda, S., Tsukamoto, S., Usui, H., Hameau, S., and Suzuki, T. 2006. Dating of Japanese Quaternary tephras by ESR and Luminescence methods. *Quaternary Geochronology*, 1, 320-326.
- 71) Kondo, R., Tsukamoto, S., Tachibana, H., Miyairi, Y., and Yokoyama, Y. 2007. Age of glacial and periglacial landforms in northern Hokkaido, Japan, using OSL dating of fine grain quartz. *Quaternary Geochronology*, 2, 260-265.
- 72) Narama, C., Kondo, R., Tsukamoto, S., Kajiura, T., Ormukov, C, and Abdrakhmatov, K. 2007. OSL dating of Glacier deposits during the Last Glacial in the Terskey-Alatoo Range, Kyrgyz Republic. *Quaternary Geochronology*, 2, 249-254.
- 73) Tsukamoto, S., Murray, A.S., Huot, S., Watanuki, T., Denby P.M., and Bøtter-Jensen, L. 2007. Luminescence property of volcanic quartz and the use of red isothermal TL for dating tephras. *Radiation Measurements*, 42, 190-197.

### E S R 物性解明研究室

- 74) K. Mizoguchi, S. Tanaka, M. Ojima, S. Sano, M. Nagatori, H. Sakamoto, Y. Yonezawa, Y. Aoki, and H. Sato:  
AF-like Ground State of Mn-DNA and Charge Transfer from Fe to Base- $\pi$ -Band in Fe-DNA, *J. Phys. Soc. Jpn.* 76, 043801-1-4 (2007).
- 75) K. Mizoguchi:  
EPR study of the electronic states in natural and doped DNA in ELECTROACTIVE POLYMERS: MATERIALS & DEVICES, edited by S. A. Hashmi (Allied Publishers, Dalhausie, India, 2007), Vol. 1, p. 1-10.

- 76) K. Mizoguchi, S. Tanaka, and H. Sakamoto:  
 Comment on "Intrinsic Low Temperature Paramagnetism in B-DNA", Phys. Rev. Lett. 96, 089801 (2006).
- 77) K. Mizoguchi, M. Takei, H. Sakamoto, T. Kawamoto, M. Tokumoto, A. Omerzu, and D. Mihailovic:  
 Uniaxial Strain Study in Purely Organic Ferromagnet  $\alpha$ -TDAE-C<sub>60</sub>- Mechanism and Structure -, Polyhedron 24, 2373-5 (2005).
- 78) K. Mizoguchi, S. Tanaka, T. Ogawa, N. Shiobara, and H. Sakamoto:  
 Magnetic study of the electronic states in B-DNA and M-DNA doped with metal ions, Phys. Rev. B72, 033106, (1-4) (2005).
- 79) Sitaram, A. Sharma, S. V. Bhat, K. Mizoguchi, and R. Menon:  
 Electron spin resonance studies in the doped polyaniline PANI-AMPSA: Evidence for local ordering from linewidth features, Phys. Rev. B72, 035209 (1-7) (2005).
- 80) H. Sakamoto, K. Mizoguchi, and T. Hasegawa:  
 Magnetic Properties of (BEDT-TTF)(ClMeTCNQ) Studied by ESR under Pressure: a Neutral-Ionic Crossover and Thermoinduced Mesophase  
 Phys. Rev. Lett. 93, 186401(1-4) (2004)
- 81) K. Mizoguchi, M. Takei, M. Machino, H. Sakamoto, M. Tokumoto, T. Kawamoto, A. Omerzu, and D. Mihailovic:  
 Magnetism of  $\alpha$ - and  $\beta$ -TDAE-C<sub>60</sub>  
 J. Mag. And Mag. Mat. 272, E215 (2004)
- 82) M. Hiraoka, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, T. Kato, K. Furukawa, R. Kato, K. Hiraki, and T. Takahashi:  
 Spin Soliton Dynamics and Pressure effects in the spin-Peierls System  
 J. Mag. And Mag. Mat. 272, 1077 (2004)
- 83) M. Hiraoka, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, T. Kato, and R. Kato:  
 Charge transport in the insulating state of (DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Li above T<sub>SP</sub> : a possibility of the fractional charged soliton conduction with  $\pm e/2$   
 Phys. Rev. Lett. 91, 056604 (2003).
- 84) D. W. Breiby, S. Sato, E. J. Samuelsen, and K. Mizoguchi:  
 Electron Spin Resonance Studies of Anisotropy in Semiconducting Polymeric Films,  
 J. Polym. Sci.: Part B: Polym. 41, 3011-3025 (2003).
- 85) S. Sato, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, H. Morioka, and T. Kimura:  
 Orientational distribution of PPy rings analysed with g-shift anisotropy of ESR,  
 Synth. Met. 135-136, 421-422 (2003).
- 86) H. Sakamoto, K. Mizoguchi, and T. Hasegawa:

ESR studies of mixed-stack charge-transfer compounds of (BEDT-TTF) analogs under pressure,  
*Synth. Met.* 135-136, 611-612 (2003).

- 87) K. Mizoguchi, T. Yamabe, H. Sakamoto, L. Damjanovic, and V. I. Srdanov:  
Pressure tuning of the exchange interactions between *s*-electrons in a b.c.c. lattice of  
sodalite cages,  
*Physica B* 329-333, 1255-1256 (2003).
- 88) M. Hiraoka, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, and R. Kato: Quasi-one dimensional diffusive motion  
of spin solitons in the spin-Peierls state of (DMe-DCNQI)2Li,  
*Physica B* 329-333, 1201-1202 (2003).
- 89) K. Mizoguchi, T. Yamabe, H. Sakamoto, L. Damjanovic, and V. I. Srdanov:  
Electronic states of alkali-electro-sodalite under pressure,  
*Synth. Met.* 137, 909-910 (2003).
- 90) M. Hiraoka, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, and R. Kato:  
Evidence for spin solitons in spin-Peierls system (DMe-DCNQI)2Li,  
*Synth. Met.* 135-136, 649-650 (2003).
- 91) M. Hiraoka, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, and R. Kato  
Spin soliton dynamics and magnetic susceptibility of (DMe-DCNQI)2 Li by ESR under pressure  
*Synth. Met.* 133-134, 417-418 (2003).

### 分子集合系物理化学研究室

- 92) K. Miyazaki, Y. Kosaka, Y. Kawabata, S. Komura, and T. Kato  
“Shear-Induced Structural Transition in the Lamellar Phase of C<sub>16</sub>E<sub>7</sub>/D<sub>2</sub>O System. Time  
Evolution of Small-Angle Neutron Scattering at a Constant Shear Rate.”  
*J. Appl. Cryst.* 40, s332-s334 (2007).
- 93) T. Kato, Y. Kawabata, M. Fujii, T. Kato, M. Hato and H. Minamikawa  
“Micelle Structures in Aqueous Solutions of Glucose-Based Surfactants Having an  
Isoprenoid-Type Hydrophobic Chain”  
*J. Colloid Interface Sci.* 312, 122-129 (2007).
- 94) H. Seto, M. Nagao, and Y. Kawabata  
“Pressure-dependence of the bending modulus of surfactant monolayers in ternary  
microemulsion systems observed by neutron spin echo”  
*Colloids Surf. A* 284-285, 430-433 (2006).
- 95) M. Nagao, N. L. Yamada, Y. Kawabata, H. Seto, H. Yoshizawa, and T. Takeda  
“Relocation and Upgrade of Neutron Spin Echo Spectrometer, iNSE”  
*Physica B* 385-386, 1118-1121 (2006).



- 96) T. Kato, K. Miyazaki, Y. Kawabata, S. Komura, M. Fujii, and M. Imai  
 “Shear-Induced Structural Transition in a Lyotropic Lamellar Phase Studied by Small-Angle Neutron and Light Scattering”  
*J. Phys. : Condens. Matter* 17(31), S2923-S2928 (2005).
- 97) H. Kawasaki, A. Sasaki, T. Kawashima, S. Sasaki, R. Kakehashi, I. Yamashita, K. Fukada, T. Kato, and H. Maeda  
 “Protonation-Induced Structural Change of Lyotropic Liquid Crystals in Oley- and Alkyldimethylamine Oxides/Water Systems”  
*Langmuir* 21, 5731-5737 (2005).

### 材料設計化学（金村研究室）

- 98) “Comparison of Electrochemical Behavior of  $\text{LiCoO}_2$  Thin Films Prepared by Sol-Gel and Sputtering Processes” , T. Matsushita, K. Dokko, K. Kanamura, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 152, pp. A2229-A2237 (2005).
- 99) “Preparation of three dimensionally ordered macroporous  $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$  by colloidal crystal templating process” , K. Dokko, N. Akutagawa, Y. Isshiki, K. Hoshina, K. Kanamura, *Solid State Ionics*, Vol. 176, pp. 2345-2348 (2005).
- 100) “Three-dimensionally ordered macroporous carbons having walls composed of hollow mesosized spheres” , S.-W. Woo, K. Dokko, K. Sasajima, T. Takei, and K. Kanamura, *Chem. Commun.*, 4099-4101 (2006).
- 101) “ゾルゲル法による  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  粉体の合成と規則配列多孔膜の作製” , 一色 康博, 獨古 薫, 金村 聖志, *粉体および粉末冶金*, Vol. 53, pp. 856-859 (2006).

### 分子物性化学（吉田研究室）

- 102) Langmuir-Blodgett Membrane of Amphiphilic Di-block Copolymer as The Quasi-Equilibrium State, Sunyoung Jung, Hirohisa Yoshida, *Colloids & Surfaces A*, Vol. 284-285, 305-308 (2006)
- 103) Thermal stability of para- and olto-isomers of tris-decyl-(ethyl-benzyl)-ammonium chloride, Takuma Baba, Takeshi Yamada, Yoshikazu Nishikawa, Hirohisa Yoshida, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 81, 3, 651-655 (2006)
- 104) Thermal expansion of liquid crystalline amphiphilic di-block copolymer observed by simultaneous DSC-XRD, Ryoko Watanabe, Tomokazu Iyoda, Takeshi Yamada, Hirohisa Yoshida, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 81, 3, 713-717 (2006)
- 105) Nano-scale structure change of amphiphilic di-block copolymer by blend, S. Y. Jung, H. Yoshida, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 81, 3, 719-724 (2006)
- 106) Thermally reversible structural transformation involving a C-H O hydrogen bond in

asupramolecular crystal, Daisuke Ishii, Takeshi Yamada, Tomokazu Iyoda, Hirohisa Yoshida, Masaru Nakagawa, *Chemistry Letters*, Vol. 35, 12, 1394-1395 (2006)

107) Syntheses and nanostructure of amphiphilic liquid crystalline block copolymers with various mesogene units, Sadayuki Asaoka, Takayuki Uekusa, Takeshi Yamada, Hirohisa Yoshida, Tomokazu Iyoda, *Trans. Materials Research Society Japan*, Vol. 31, No. 2, 537-540 (2006)