

RI・放射線利用研究経過 報告書

平成19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 19 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。

19 年度は、公立大学法人に移行して 3 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。

3 年目となり、事業所名である「首都大学東京南大沢キャンパス」に違和感はなくなりましたが、法令改正に伴い導入された、「定期確認」と 3 年ごとに受ける「施設検査」を同時に受けること年度にあたり、やや多忙な年度となりました。施設運営におきましては皆様のご協力をいただきスムーズに遂行することができました。

また、都市教養学部理工学系、都市環境学部からは、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。

平成 3 年に RI 研究施設が設置されて以来、多くの教職員や学生の皆さまに利用されてきましたが、17 年が経ち、多くの設備に老朽化が進行しております。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、補修、更新を必要とする機器・設備も少なからずあります。放射線施設は、安全面からその維持管理には他の施設に比較して経費がかかります。今後とも関係各位のご理解、ご協力を賜り、これからも RI 研究施設が安全でかつ利用しやすい施設として維持、運営してゆきたいと思っております。

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、RI・放射線を利用した多くの研究・開発において成果を挙げられますようお願い申し上げます。

平成 20 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

平成19年度 利用状況の概要

1. 平成19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	2
5. 教育訓練の実施	2
6. 健康診断	2
7. 個人被ばく管理	3
8. 業務委託	3
9. 放射線管理室委員会	3
10. 放射線管理状況報告書の提出	3
11. 定期講習の受講	3
12. 定期検査・定期確認について	4
13. 学外での利用(本事業所では、学外での利用が比較的多い)	4
14. その他	4

平成19年度研究課題一覧	5
--------------	---

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 - 核・放射化学的手法を用いた宇宙物質の研究 -	7
2. 化学コース:有機化学研究室 - 新規共役系有機化合物の構造と性質 -	9
3. 化学コース:生物化学研究室 - タンパク質・核酸の構造と生物活性に関する研究 -	11
4. 化学コース:同位体化学研究室 - メスbauer分光法による分子間・分子内結合状態の研究、 金属錯体の放射線分解過程の研究 -	11
5. 生命科学コース:神経分子機能研究室 - Cdk5の活性と脳機能に関する研究 -	13
6. 生命科学コース:ホルモン細胞機構研究室 - 植物ホルモン生合成調節および胚発生機構 -	15
7. 生命科学コース:環境微生物研究室 - 環境中の微生物による物質代謝の研究 -	15
8. 生命科学コース:細胞エネルギー研究室 - 光合成細菌のエネルギー代謝に関する研究 -	16
9. 地理環境コース:地形・地質学研究室 - 堆積物のルミネッセンス年代測定 -	17

学外共同利用研究機関あるいは学内の 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 - 磁気共鳴測定に用いる試料のX線解析 -	20
2. 物理学コース:宇宙物理実験研究室 - 宇宙観測用X線検出器の開発 -	21
3. 化学コース:有機合成化学研究室 - X線を用いた有機化合物の構造決定	23
4. 機械工学コース:材料加工研究室 - 単結晶ニッケル基超合金の高温特性評価 -	25
5. 材料化学コース:材料設計化学(金村研究室) - 高機能セラミックス材料の構造解析 -	25
6. 材料化学コース:分子変換化学(井上研究室) - 遷移金属借体をルイス酸触媒とする不斉求核反応 -	27

研究成果など	29
--------	----

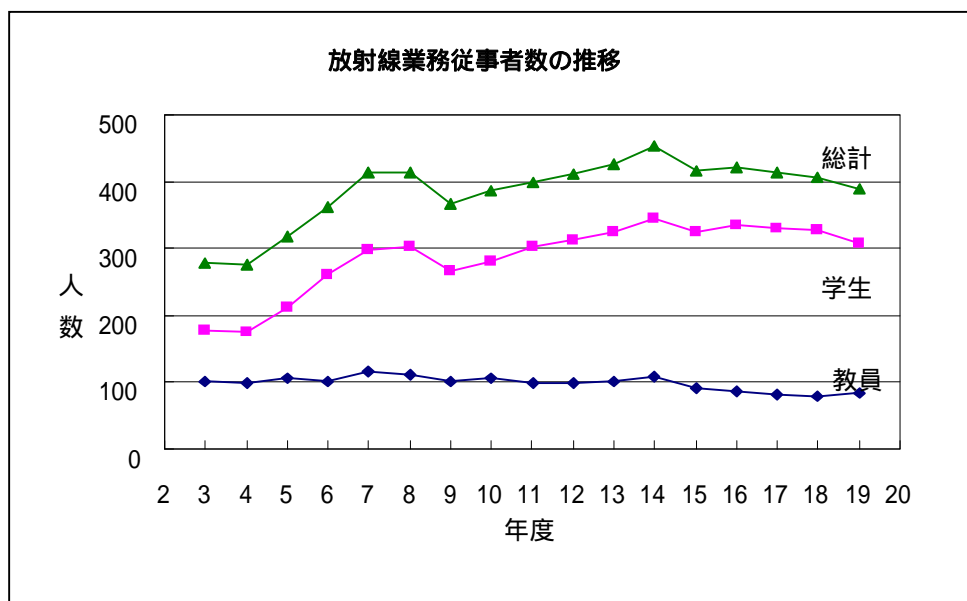
平成 19 年度 利用状況の概要

1 . 平成 19 年度 放射線業務従事者数 397 人 (X 線のみ取り扱う者も含む)

教職員 : 都市教養 61 人、都市環境 20 人、システムデザイン 1 人、OU 1 人

学 生 : 都市教養 231 人、都市環境 69 人、システムデザイン 12 人、OU 3 人

(学生の所属先については、指導教員の所属先とした。)



2 . R I 研究施設利用者

~ 20 人 / 日 出入の延べ人数では、~ 50 人。

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 ~ 22 時 (月 ~ 日曜日)

施設利用のできない日 : 平成 19 年 12 月 29 日 ~ 平成 20 年 1 月 3 日 (年末年始) 及び電気設備法定点検日 (平成 19 年 2 月 17 日 (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る。

4. 放射性物質の出入

R I 購入件数 19件 主な核種 ^{32}P 、 ^{35}S など

R I 譲受件数 22件 主な核種 ^{24}Na 、 ^{46}Sc 、 ^{59}Fe 、 ^{57}Co 、 ^{196}Au 、 ^{198}Au など

5. 教育訓練の実施

第1回：平成19年4月4日(水)((11号館204)対象：継続者のみ

午前：10時30分～12時 [122人]

第2回：平成19年4月11日(木)(11号館204)対象：新規及び継続者

[173人：内新規137人]

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)

第3回：平成19年4月17日(火)(12号館101)対象：X線継続者のみ

午前：10時30分～12時 [23人]

特別：平成19年4月21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 [57人]

その他：追加 平成19年4月28日(土) (8号館304)対象：継続者

午前：10時30分～12時00分(継続者のみ) [18人]

随時対応：4/28(午後、学2)、5/21(学1)、10/22(教2、学3)、10/25(教1)、1/8(学1)

免除者：予防規程第28条第4項に従い、8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 305人]

日時：平成19年4月23、24日 9:30～11:30 13:30～16:30

場所：8号館大会議室(神奈川県厚生農業協同組合連合会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：84人]

1回目(平成19年7月23日～27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20年1月15日～17日)[特定化学物質(学生も含む)等と一緒にため3日間] [第2回目：85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）：昨年度から教職員についても首都大学東京として委託（契約は荒川キャンパスも一緒）。

8. 業務委託

1) 測定・清掃関連（(株)イング）

- ・放射線作業の場の測定、空气中放射性物質濃度の測定など（作業環境測定）
- ・清掃（床、ドラフト：4回/年）：6月、9月、12月、3月に実施
- ・放射線管理業務の一部

形態：月～金（8：30～17：00）放射線管理業務補助業務など遂行のため1名常駐）

2) 設備保守点検委託（富士電機システムズ（株））

排気・給気設備、排水設備、実験冷却水設備、モニタリングシステムなど

排気フィルタの交換（8月）貯留槽の清掃、モニタリングシステムなどの点検については、19年12月10日から14日にかけて集中的に実施。

3) 放射性廃棄物の引渡し（1回/年）

（社）日本アイソトープ協会 平成20年1月28日（月）

9. 放射線管理室委員会

放射線管理の実務は、担当の教員（化学コース教授：片田、同助教：秋山）及び業務委託常駐者（岩月）で行っているが、管理上の具体的問題点、方法等の検討、協力などのために管理室委員会が設置されている。

委員：汲田（物理）、大浦（化学）、岡本（生命）、古屋（生命）、斉藤（生命）、
山崎（都市基盤環境）

開催：年1、2回及び教育訓練時の受付など

10. 放射線管理状況報告書の提出

4月1日から翌年の3月31日までの期間における事業所の放射性同位元素の在庫及び放射線管理の状況について、事業所長を通じて、文部科学大臣に提出する。（19年度分については、平成20年6月に提出。）

11. 定期講習の受講

放射線障害防止法第36条の2台1項の規定により、本事業所の選任放射線取扱主任者2名は、それぞれ平成19年12月13日及び平成20年1月30日に定期講習を受講し、所定の定期講習を修了した。次回は、3年後。

1 2 . 定期検査・定期確認について

放射線障害防止法第 12 条の 9 の規定により、平成 20 年 3 月 13 日に「定期検査」を、同法第 12 条の 10 の規定により、3 月 14 日に「定期確認」を受けた。(いずれも 3 年を超えない期間ごとに受けなければならない。)

「定期検査」、「定期確認」について、それぞれ「合格」、「適合」と認められた。

1 3 . 学外での利用(本事業所では、学外での利用が比較的多い。)

- 1) 原子力研究開発機構(東海研究所)
- 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 Hhan Meitner Institute

1 4 . その他

大学等放射線協議会、放射線安全講習会(主催:放射線障害防止中央協議会、(財)原子安全技術センター)、放射線取扱主任者年次大会(主任者研修)などに参加。

平成 19 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、R I 研究施設、共同利用 X 線装置やコース、研究室に設置されている X 線装置の利用、学外の共同利用施設など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 19 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 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	ナノ構造体の磁気共鳴
E S R 物性解明	磁気共鳴測定試料の X 線構造解析
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及び消滅過程の研究
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、フラレーンの構造と物性
分子集合系物理化学	中性子線・X 線散乱および放射性同位体を用いた分子集合体の構造研究
無機化学	遷移金属錯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	単層カーボン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決定
生物化学	タンパク質・核酸の構造と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、 金属錯体の放射線分解過程の研究

都市教養学部 理工学系

コース / 研究室	課 題
生命科学 / 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
発生プログラム・上村先生	透過電顕によるウニ卵の観察
ホルモン細胞機構	植物ホルモン生合成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	細菌の遺伝子発現機構に関する研究
環境微生物	環境中の微生物による物質代謝の研究
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
機械工学 / 精密機械材料	材料強度に関する研究
材料加工 (箕)	単結晶ニッケル基超合金の高温特性評価
電気電子工学 / 電子物性工学第一	超伝導材料の X 線による評価
電子通信工学	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	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 (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 (内山研)	金属水素化物に関する研究
分子変換化学 (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
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)	金ナノ粒子の触媒作用に関する研究
地理環境 / 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

ヒューマンエレクトロニクス / 精密加工学	X 線回析法による材料の結晶学的解析
-----------------------	--------------------

人間科学研究科

ヘルスケア・フーズサイエンス / 栄養生化学	消化管の物質輸送と輸送体発現に関する研究
------------------------	----------------------

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の研究を行っている。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。放射化分析法は、安定核種を核反応により放射性核種に変換し、これから放出される放射線を測定することにより、元素濃度を定量する分析法である。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。これらの方法を環境試料、特に大気浮遊粒子の元素組成定量にも応用している。

また、日本原子力研究開発機構 核超重元素核化学研究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ている。

以下に 19 年度に得られた成果の一部を紹介する。

Tafassasset 隕石中の主要及び微量元素組成

石質隕石は、太陽系初期に形成されて以来、変成することなくコンドルールを保持したまま現在に至った「コンドライト」と、母天体の溶融によってケイ酸塩と金属-硫化物の分別が起こり、多様に分化した「エコンドライト」に大きく分けられる。始原的なコンドライトと分化したエコンドライト両方の特徴を持ち、分化過程の中間に位置すると考えられる隕石の化学組成を考察することは、惑星の進化過程について詳細な議論を行う上で非常に有用となる。

そのような隕石である Tafassasset 隕石について、日本原子力研究開発機構の研究用原子炉 JRR-3M を用いて、中性子誘導即発線分析法と機器中性子放射化分析法により、主要及び微量元素の定量を行った。得られた 18 元素 (B, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sm, Gd) の定量値より、Tafassasset 隕石の化学組成上の特徴を明らかにし、分化の過程を考察した。

Tafassasset 隕石の化学組成は、多くの元素で始原的なコンドライトと似た組成であった。しかし、これまで文献で Tafassasset 隕石との類似性が指摘されてきた CR コンドライトやブラチナイトの各小グループに当てはまるものではなかった。また、Ti, Sm はコンドライトより枯渇しており、Tafassasset 隕石母天体上で激しい分化活動があったと考えられる。

月隕石 Dhofar1428 の元素組成

研究例が少ない月起源隕石である Dhofar 1428 の元素組成の測定を行い、この隕石の化学的特徴を考察した。日本原子力研究開発機構の研究炉 JRR-3M にて即発線分析並びに機器中性子放射化分析(10

秒照射)を行い、Dhofar 1428 隕石中の元素の定量を行った。これら二つの分析方法により、18 種類の元素の定量値を得ることができた。この月隕石 Dhofar 1428 の主要元素組成(wt.%)、 $\text{SiO}_2 = 46.1$, $\text{TiO}_2 = 0.20$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 28.7$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.10$, $\text{FeO} = 4.6$, $\text{MnO} = 0.06$, $\text{MgO} = 4.7$, $\text{CaO} = 16.1$, $\text{Na}_2\text{O} = 0.34$, $\text{K}_2\text{O} = 0.06$ を得ることができた。

Dhofar 1428 はこれまでに鉱物観察の結果が一例報告されているのみで、この隕石は、月高地由来であり、基質部分が溶融を経験してガラス化した衝突溶融角礫岩であると報告されている。本研究で、 Al_2O_3 と $(\text{MgO} + \text{FeO})$ の相関より、化学組成から Dhofar 1428 は高地由来であることを確認できた。また、これまで研究された衝突溶融角礫岩の中で Fe, Mg などのマフィック成分や、Sm などの液相濃集元素が多かった。衝突溶融角礫岩は、月の表層よりも深い部分の岩石であるされており、月地殻そのものの情報を良く残していると考えられている。この隕石が月上で存在していた場所の元素組成は、月の地殻の中でも特徴的な組成をもった地域である可能性が考えられる。

放射化学的中性子放射化分析法による岩石試料中のリンの定量の基礎検討

リンは岩石中に存在する主要元素の一つであるがその含有量は低く、花崗岩では 50ppm 以下程度である。リンの定量法として蛍光 X 線分析、原子吸光分析、誘導結合プラズマ原子発光分析などがあるが、これらの方法で微量なリンを正確に分析することは困難である。そこで、中性子放射化分析法による定量を試みた。中性子照射により生成する放射性核種は ^{32}P であるが、これはガンマ線を放出しない純放射体である。そのため、放射化学的手法により他の元素から分離・精製後、ベータ線を測定する必要がある。そこで本研究では岩石試料からのリンの分離・精製法、および 線自己吸収についての検討を行った。

放射性トレーサー ^{32}P , ^{46}Sc , ^{59}Fe , ^{60}Co を用いて以下の分離精製操作の確認を行った。岩石試料をアルカリ融解後、陰イオン交換・陽イオン交換を行い、リンをモリブドリン酸アンモニウム沈殿として回収した。さらにこの沈殿を溶解し、リン酸マグネシウムアンモニウム沈殿として精製した。イオン交換後の 線測定の結果から ^{46}Sc , ^{59}Fe , ^{60}Co がリンフラクションから分離できていることを確認した。分離操作全体を通しての収率は 27.4%であった。線を GM 計数管にて測定した。収率 50%までは自己吸収の補正はほとんど必要ないが、これを超えると補正が必要であることがわかった。

博士論文・修士論文、卒業研究

【博士論文】

(1) 白井 直樹: 「火星隕石の化学組成から推定した火星での火成活動」

【修士論文】

(1) 田中奈津子: 「ニッケル-硫化物 fire assay 法を用いた同位体希釈 ICP-MS 法による岩石試料中の微量白金族元素の定量」

(2) 宝積 俊和: 「南極産 HED 隕石の化学組成: 化学組成から見たホルワライトの構成要素」

(3) 流田 和弥: 「ICP-MS 法を用いた宇宙・地球化学的試料中の Zn, Cd, In, Tl, Pb, Bi の定量方法の開発」

【卒業研究】

- (1) 菅原 慈 : 「光量子放射化分析法による大気浮遊粒子中の炭素の定量」
- (2) 田村 麻衣 : 「Tafassasset 隕石中の主要及び微量元素組成」
- (3) 日高 義浩 : 「月隕石 Dhofar1428 の元素組成」
- (4) 渡部 良 : 「放射化学的中性子放射化分析法による岩石試料中のリンの定量の基礎検討」

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

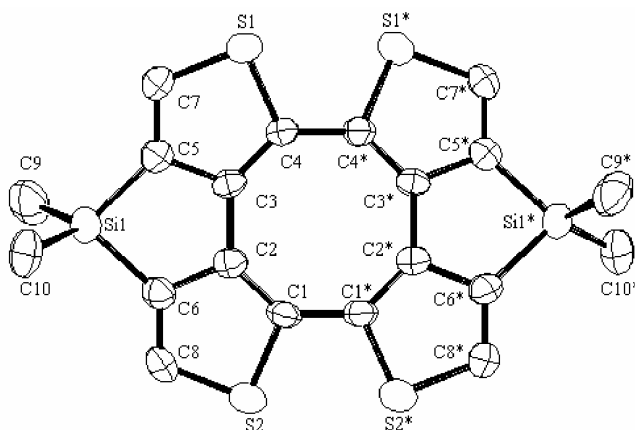
研究概要

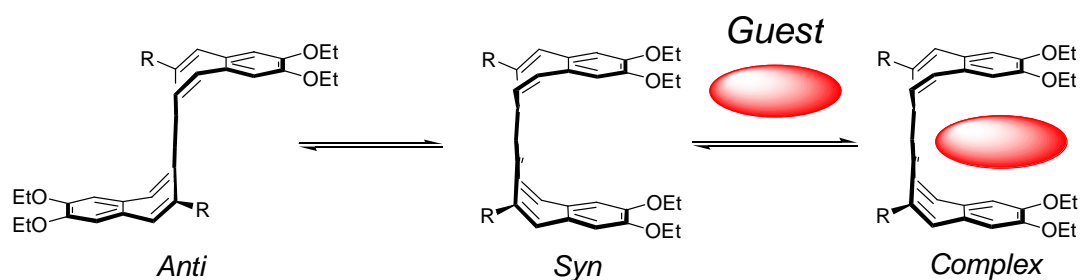
有機化合物とは炭素を含む化合物の総称であり、その他の原子との組み合わせ、結合の種類や立体環境を変えることで多様な構造を持つ化合物が構築できる。その構造などを制御することで、光物性、電気伝導性、生理活性などを持つ新しい化合物の合成や、複数の分子を組み合わせた超分子構造の形成なども可能であり、その成果をナノマテリアル、電子・光学材料、医薬品など様々な分野へ応用することが期待されている。本研究室ではこのような新しい物性と機能を持つ有機化合物を設計・合成し、その性質を調べている。また、これまででない化合物を合成するためには、今まで用いていた方法では合成できないこともあり、それらを解消するため効率的で選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

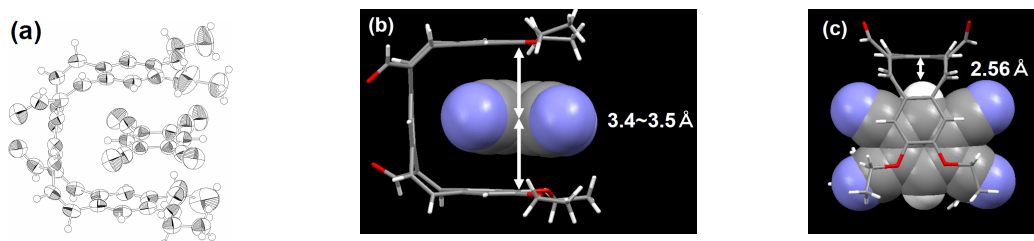
例えば、右に示す中央に平面性シクロオクタテトラエン(COT)構造を有する環状オリゴチオフェン4量体の構造を決定し、チオフェンの位をジメチルシリル基で架橋することで中央のCOT骨格が平面に強制されることを明らかにすることができた。この化合物の物性はCOT骨格の平面性に強く影響を受けるため、X線結晶構造解析により精密な構造を知ることは、類似の化合物群との比較の上で必要不可欠である。

また当研究室では、以下に示すようなジベンゾシクロオクタテトラエン(DBCOT)骨格を二分子縮環させた化合物の合成とその性質について調べている。この化合物は、溶液状態で *anti* 体と *syn* 体の二つの配座異性体が平衡状態にあり、そこにアクセプター性の分子を添加することで平衡が *syn* 体へと偏り、その空孔内にそのアクセプター性の分子をゲストとして取り込むピンセット型のホスト分子として機能することを見出している。

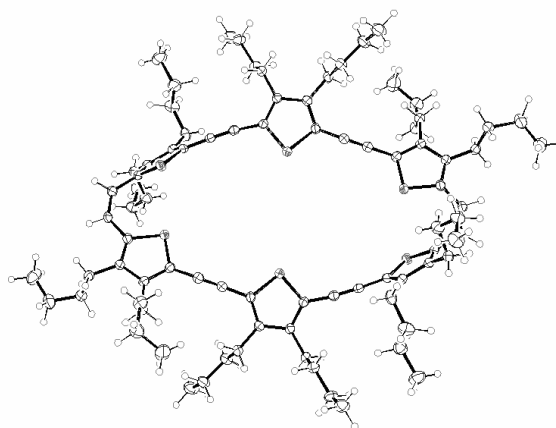




最近になり、アクセプター性の分子に 1,2,4,5-テトラシアノベンゼン(TCNB)を用いた時に、その包接錯体の結晶が析出し、X線結晶構造解析を行うことができた。



一方、環状オリゴチオフェンは共役ポリマーの無限共役長モデルとして非常に興味を持たれ、その結晶構造には興味もたれる。最近では、このような環状オリゴチオフェンの構造解析に成功した。その結果末端のチオフェンユニットは分子平面より歪んだ構造をとっており、これはパッキングにおいて上下より別の分子のアルキル鎖が内部空孔を埋めるように近づくためであることが明らかになった。



博士・修士論文、卒業研究

【学位論文】

- (1) 江野澤英穂、「TTF オリゴマーの自己組織化とナノ構造体に関する研究」 2007 年、博士学位論文、首都大学東京
- (2) 大前武士、「中央に平面性シクロオクタテトラエン構造を有する環状チオフェン 4 量体の合成と性質」2008 年、修士学位論文、首都大学東京
- (3) 山川 純、「オリゴフェニレン類の合成およびナノ構造に関する研究」2008 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 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}P で 位を標識した [^{-32}P]ATP を使用し、 ^{32}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、14-3-3 タンパク質存在下での 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) のリン酸化を解析した。その結果、CaMKK の Ser74 か Ser475 が PKA によってリン酸化されると、14-3-3 タンパク質が直接 CaMKK を制御可能なことが明らかになった。アミノ酸置換変異型と野生型タンパク質の ^{32}P による標識実験によって CaMKK の Ser74 と Ser475 はいずれもリン酸化され、生理的に機能していることがわかった。すなわち CaMKK はいずれかのセリン残基を変異によって置換されてしまうと 14-3-3 タンパク質によってその活性を阻害されてしまった。以上の結果から、14-3-3 は CaMKK の活性を変動させる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依存することを明らかにできた。

博士論文・修士論文、卒業研究

【博士論文】

(1) 垣内 一恵： 「Global proteomic analysis of 14-3-3 protein interaction in the yeast *Saccharomyces cerevisiae*」

【修士論文】

- (1) 木戸 一貴： 「免疫アフィニティー精製と LC-MS ショットガン法を用いたユビキチン化タンパク質の解析」
(2) 唐渡 遼： 「アクチン重合制御タンパク質 CapZ の機能調節に関する研究」
(3) 田沼 亮一： 「細胞運動におけるアクチン重合調節タンパク質 CIPH の役割に関する研究」
(4) 清水 祐亮： 「マウス胚性幹細胞のマーカータンパク質の探索」

【卒業研究】

- (1) 井汲真希： 「RNA の質量分析のためのゲル内消化法の検討」
(2) 石渡 優： 「Pumilio ドメインを持つ RNA 結合タンパク質 KIAA2021 の機能解析」
(3) 中込 壯則： 「酸化チタンカラムを用いたリン酸化ペプチドの精製法の検討」
(4) 松久 雄広： 「ES 細胞を用いた 14-3-3 タンパク質複合体の解析」

4 . 化学コース： 同位体化学研究室

研究課題

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；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 γ 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。19 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や Ph_4P^+ イオンなどを対イオンとする一連のシュウ酸鉄()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_4As^+ イオン、 Ph_4P^+ イオン及びテトラアルキルアンモニウムイオン ($n > 4$) を対イオンとしたシュウ酸鉄()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 本のスペクトルが観測され、その線幅はアルキル基の炭素数の増加とともに、すなわち Fe-Fe 間距離の増大とともに大きくなった。モノアルキルアンモニウム系では、アンモニウム基の水素を 1 個のベンジル基と 2 個のメチル基で置換した系では、液体窒素温度において $n = 18$ の場合に磁気分裂スペクトルが観測された。層間距離は置換する前とほぼ同じであるが、層内での Fe-Fe 間距離がベンジル基で置換したことにより広がり、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。

一方、 Ph_4As^+ イオン、 Ph_4P^+ イオン及び $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}^+$ イオン ($n = 4$) を対イオンとしたシュウ酸鉄()錯体では、室温から液体窒素温度の間で非対称なダブルレットが観測された。いずれの場合も液体ヘリウム温度ではほぼ対称なダブルレットとなり、非対称の原因は四極緩和による。このことは、モノアルキルアンモニウムやジアルキルアンモニウム錯体では対イオンはトリスの $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ イオンであったが、 Ph_4As^+ イオンや Ph_4P^+ イオンを対イオンとした場合には、 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ イオンとは異なっていることが示唆された。 Ph_4As^- あるいは Ph_4P^- シュウ酸鉄()錯体では、X線構造解析の結果から、2量体化した $[\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5]^{4-}$ イオン存在が報告されており、これらの結果とよい一致を示した。テトラアルキルアンモニウムイオンの場合においても、 n が 4 以上の場合には、対イオン Ph_4As^+ イオンや Ph_4P^+ イオンの場合と同様に $[\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5]^{4-}$ イオンとなることから、メスバウアースペクトル及び X線構造解析の結果からわかった。

(b) Fe を含むシュウ酸架橋多核錯体の研究

Fe や Cr をシュウ酸基で架橋した多核錯体を合成し、金属間の相互作用について検討した。この系でも、 $[\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5]^{4-}$ イオンの場合と同様に非対称なダブルレットが観測され、四極緩和の存在が示唆された。

四極緩和は、核スピンと核外電子スピンとの相互作用によるもので、核スピン $M = \pm 1/2$ と $M = \pm 3/2$ では歳差運動周期に違いがあり、その結果核外電子スピンの作る磁場の方向の変動との相互作用に差が生じ、観測されるダブルレットの線幅に違いが現れる。通常 $M = \pm 3/2$ の方が不完全に平均化された磁場を感じて広がったスペクトルとなる。

(c) アクチノイド・ランタノイドを内包した金属フラレーン研究

放射性核種 225-アクチニウム (^{225}Ac) を内包した金属フラレーンの医療応用をめざし、同族元素であるランタン (La) を内包した金属フラレーンを用いた水溶性金属フラレーンの合成の予備的研究を

行った。また、²²⁵Ac 金属フラレンや U、Th などの金属フラレン、原子炉で放射化した La を用いた水溶性金属フラレンなどを高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いて分析し、これらの性質を明らかにすることも継続的に行っている。

博士・修士論文、卒業研究

【卒業研究】

- (1) 須々木俊治: Fe を含むシュウ酸架橋多核錯体の合成とそのメスbauer分光学的研究
- (2) 長岡 英昭: 嵩高いカウンターカチオンを含むシュウ酸鉄()錯体の常磁性相互作用に関する系統的
研究

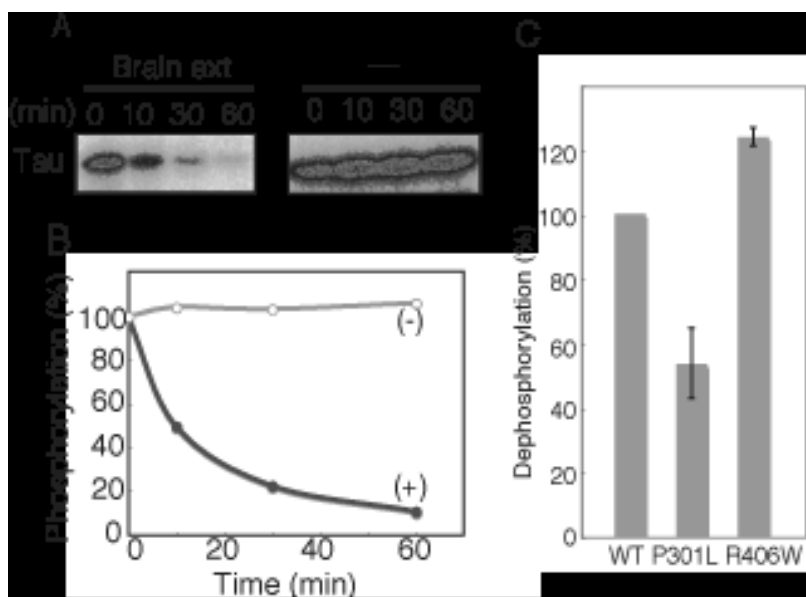
5 . 生命科学コース： 神経分子機能研究室

研究課題

Cdk5 の活性と脳機能に関する研究

研究概要：

サイクリン依存性キナーゼ(cyclin-dependent kinases:Cdks)はサイクリンにより細胞周期特異的に活性化されるセリン/スレオニンキナーゼで、細胞周期の進行に最も重要な役割を果たしている因子である。しかし、Cdk5 は最終分化し、分裂しなくなった神経細胞で主に活性が検出される細胞周期との関わりがない特異な Cdk である。それは Cdk5 の活性化サブユニット p35 が神経細胞特異的に発現しているからである。Cdk5 は p35 との結合により活性化され、p35 の量はプロテアソームによる分解で制御されている。Cdk5-p35 の機能の一つは細胞骨格タンパク質のリン酸化を介した神経細胞の形態と運動の制



御である。主な基質の一つとして微小管結合タンパク質タウが知られている。タウには生理的なリン酸化に加え、アルツハイマー病などで知られる異常リン酸化がある。この異常リン酸化にも Cdk5 は関与

しているが、その仕組みについては判っていない。タウの変異は FTDP17 と呼ばれる認知症で見つっている。即ち、タウの変異がタウの異常リン酸化を引き起こし、神経細胞死の原因になると考えられている。本研究ではタウの異常リン酸化について脱リン酸化反応の観点から検討した。精製したタウを Cdk5/p35 でリン酸化した後、ラット脳抽出液とインキュベートしたところ、タウに取り込まれているリン酸化量が減少した。この減少はフォスファターゼ阻害剤で抑制されることから、脱リン酸化と考えられた(図 1A、B)。脱リン酸化に関わるフォスファターゼは PP2A であった。FTDP17 変異タウである P301L と R406W を同様にリン酸化、脱リン酸化したところ、P301L は脱リン酸化されにくく、R406W は脱リン酸化されやすかった(図 1C)。タウの脱リン酸化には Pin1 ペプチジルイソメラーゼが関与すると報告されている。Pin1-KO マウス脳を用いて調べたところ、脱リン酸化が遅くなっていた。しかし、P301L と R406W では脱リン酸化速度の減少が見られなかった(図 2)。また、タウを微小管に結合させた後、脱リン酸化させたところ、より著しい脱リン酸化の抑制がみられた。この微小管による脱リン酸化の抑制は P301L や R406W では見られず、変異によらないものであった。タウの神経細胞内におけるリン酸化はプロテインキナーゼばかりではなく、プロテインフォスファターゼによる脱リン酸化によっても制御されており、脱リン酸化は Pin1 や微小管との結合によって大きく影響をうけることが明らかとなった。今後は、これらの制御系がアルツハイマー病を初めとする神経疾患にどのように関わっているかを明らかにすることが重要である。

図 1 タウのラット脳抽出液における脱リン酸化。(A) Cdk5/p35 でリン酸化したタウをラット脳抽出液に加え 0~60 分インキュベートし、リン酸化状態をオートラジオグラフで検出したもの(左)。右はコントロールで脳抽出液を加えなかったもの。リン酸化に変化はなく、リン酸の減少は脳抽出液中のフォスファターゼによるものであることが示された。(B) は(A)を定量した結果。(C)は FTDP17 型変異タウである P301L、R406W を同様に脱リン酸化した結果。P301L は脱リン酸化されにくく、R406W は脱リン酸化されやすいという結果が得られた。この結果は R406W が培養細胞中ではリン酸化されにくいという結果と一致する。

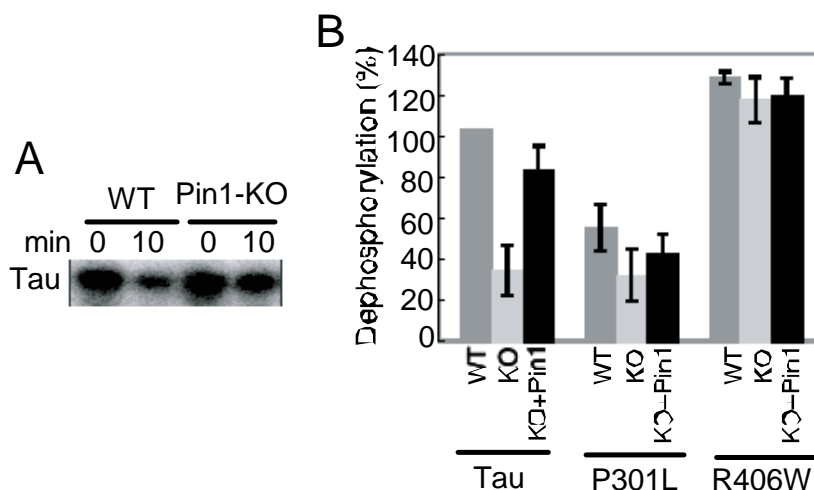


図 2 タウの脱リン酸化に対する Pin1 の影響。(A) Cdk5/p35 でリン酸化したタウを野生型 (WT) と Pin1-KO マウス脳抽出液を用いて 10 分間脱リン酸化した。WT に比べて、Pin1-KO では脱リン酸化が少なくなっていた。(B) FTDP17 型変異タウ、P301L と R406W、を同様に Pin1-KO マウス脳抽出液で脱リン酸化した。野生型マウス脳でみられた脱リン酸化の抑制が P301L と R406W では見られなかった。Pin1-KO マウス脳抽出液に精製 Pin1 を加えると (KO+Pin1) タウの脱リン酸化は早くなったが、精製 Pin1 の効果は P301L や R406W では殆ど観察されなかった。

博士論文・修士論文

【博士論文】

(1) 佐藤 裕： 「Cdk5 による Dab1 リン酸化の機能解析」

【修士論文】

(1) 上之園紗有子： 「Cdk5/p35 によるハンチントン病原因タンパク質ハンチンチンの凝集阻害」

(2) 佐藤 亘： 「カルパスタチン遺伝子改変マウスにおける Cdk5 活性化サブユニット p35 の限定分解」

(3) 四本健介： 「前頭側頭葉型認知症 (FTDP-17) 変異型タウの脱リン酸化」

(4) 安木 淳： 「CMT 患者より同定された変異 NF-L の繊維形成異常」

6 . 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))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。トウモロコシおよびイネ幼葉鞘における IAA の分布と移動、微量組織からの抽出と定量に関しての成果を得た。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。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。

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、現在、胚発生関連遺伝子の網羅的同定を試みている。

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。

7 . 生命科学コース： 環境微生物研究室

研究課題

環境中の微生物による物質代謝の研究

研究概要

長野県中房温泉では、野外を流れる硫化水素を含む熱水中に微生物マットが発達しており、本環境では生物地球科学的な物質循環が観察されるため、その構成微生物種や代謝反応を明らかにすることは、地球環境の成立や保全を考える上でも意義深い。本研究では、特に特徴的な色彩を示す同温泉の 65 域に発達している微生物マットを対象とした。

微生物マットの主要構成種を明らかにするため、微生物マットから、全 DNA を抽出し、全バクテリアの 16S rRNA 遺伝子断片を PCR 増幅し、クローン化後、塩基配列を得た。同様に硫酸還元菌の持つ APS 還元酵素遺伝子、光合成細菌の持つ反応中心複合体タンパク質遺伝子 (*pufLM*) も特異的プライマーを用いて PCR 増幅し、配列を解析した。硫黄化合物を代謝する細菌として、糸状性の非酸素発生型光合成細菌 *Chloroflexus aggregans*、好熱性硫黄酸化細菌 *Aquificales* spp.、好熱性硫酸還元菌の *Thermodesulfobacterium* spp. が検出された。これらは APS 還元酵素遺伝子および *pufLM* 遺伝子の解析からも確認された。65°C 域の微生物マットの主要構成種は光合成細菌の存在を除いては、光合成細菌の含まれない 75°C 域とほぼ共通することが示された。続いて、微生物マットの硫化水素利用活性を測定するため、現場から採取した微生物マットを温泉水と共にガラス瓶中で保温し、経時的に硫化水素濃度を測定した。嫌気光条件下では、緩やかな硫化水素の減少が観察され、*Chloroflexus* の光合成によると考えられた。好気暗条件下では、硫化水素は急速に消費され、*Aquificales* spp. による酸化反応であると考えられた。一方、嫌気暗条件下では硫化水素濃度の上昇が検出され、硫酸還元菌による作用であると考えられた。これらの硫黄代謝活性は、環境中では同時に起こっていると考えられる。また同様の条件で温泉水から炭酸塩を除いた場合には、光合成による硫化水素の減少が見られなかったこと、好気条件下での硫化水素消費速度が低下したことから、硫化水素を用いた独立栄養的な光合成と化学合成がいずれもマット内での一次生産として重要であることが示された。

硫黄化合物を代謝する微生物がマット内にどのように分布するかを明らかにするため、微生物マット切片に対して、特定種の 16S rRNA を標的とした CARD-FISH 法という高感度な蛍光 *in situ* ハイブリダイゼーション法を適用した。*Chloroflexus* 特異的、*Aquificales* 特異的なプローブを用いて微生物マットの多重染色を行ったところ、マットの表面付近に *Aquificales* が多い層があり、内部では *Chloroflexus* が約 30 μ m の厚さで数十の層を形成していた。これは好氣的に硫黄を酸化する *Aquificales* と、嫌気条件下で光合成を行う *Chloroflexus* の生理学的特徴に合致している。微生物マット内の場所によっては生理学的特徴が異なる微生物が数 μ m で隣接し、混在していることも明らかになった。

本研究により、温泉微生物マットの中で光合成細菌による硫黄酸化を伴う光合成と、硫黄酸化細菌による化学合成が同時に進行し、それが微生物マット全体の構造および内部環境に影響を与えていることが示唆された。これらの微生物代謝を放射性基質を利用して、マイクロオートラジオグラフィ法で観察することを計画したが、本年度は微生物種の特特定およびマット全体での活性測定に留まった。

8 . 生命科学コース：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

生細胞内では数多くの酵素反応が複雑に関連しあいながら進んでいる。その構成要素をひとつひとつ同定し、さらには反応機作を明らかにしていくことは生命の本質を理解することに繋がり、究極的には

反応を人為的に改変し有益な代謝経路を創出する可能性へと繋がる。本研究ではそうした視点の下、細菌の光合成とそれを取り巻くエネルギー代謝にスポットを当てている。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。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我々が得た代表的な知見として、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を明らかにしたことが挙げられる。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明らかにした。現在、別の紅色光合成細菌 *Rubrivivax gelatinosus* 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系状細菌 *Roseiflexus castenholzii* の光合成電子伝達タンパクの同定を進めている。

博士論文・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： 「紅色細菌様の緑色系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」

9 . 地理環境コース： 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

火山起源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 の測定の際に検出器の前に赤外カットフィルターを複数組み合わせることでより解決した。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。その結果、RTL 測定が火山噴火の年代決定に使える精度まで向上した (図 1)。現在 RTL 年代測定を用いて日本の主要な第四紀火山の噴火年代測定

を行っている

・ 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

有意義な光ルミネッセンス (Optically stimulated luminescence ; 以下 OSL) 年代を得るためには、鉍粒子の OSL 信号が堆積直前に十分な露光によりリセットされている必要があるが、実際にはすべての粒子の OSL 信号が堆積直前にリセットされるわけではない。この事実は逆に、OSL 年代と堆積年代がほぼ等しい露光粒子の含有量に着目することにより、堆積粒子の運搬過程を復元できる可能性を示している。2006 年度の作業に引き続き、現世の沿岸～深海の堆積物を対象に OSL 強度測定に基づき粒子の露光 / 未露光を判断し、試料中に露光粒子が含まれる割合「露光率」の分布を求め、砂質粒子の運搬過程について情報を抽出した。熊野川下流から紀伊半島南東沖の水深約 2000 m の深海表層までの表層の砂質堆積物を採取し、それぞれ露光率を求めた。露光率の分布 (図 2) より、表層の深海砂層の起源は陸棚や斜面の崩壊 (海域地震起源) ではあり得ず、熊野川下流域～河口砂州の堆積物の直接流入であることが示された。つまり本砂層は荒天に伴う増水もしくは暴浪により、河川～河口の堆積物が深海底へ流下して形成されたことが判明した。露光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共に、今後深海堆積物内の砂質粒子の OSL 年代と堆積年代 (放射年代値などを基に推定) を比較することにより、砂層の起源となる災害イベントの種類の特定に利用できるであろう。



図 1 主要な第四紀広域テフラの RTL 年代値

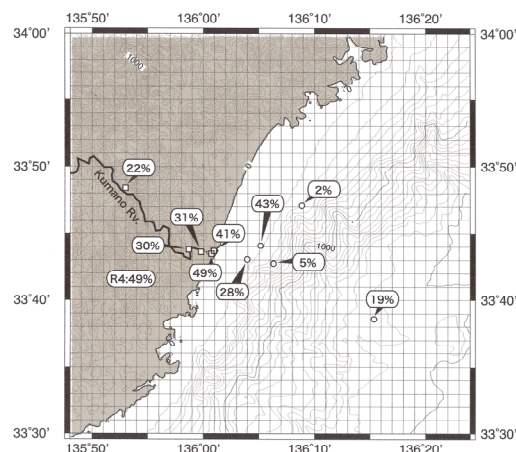


図 2 熊野地方の表層堆積物の露光率分布

・ OSL 年代測定法による利尻火山における火山麓扇状地の形成年代の推定

北海道北部に位置する利尻火山は、火山麓扇状地の模式地とされている。しかし、扇状地の形成年代は不明であるので、火山活動や古環境と地形形成の対応は議論できない。利尻火山西部における火山麓扇状地堆積物には、複数枚のシルトが挟まれる。このシルトから試料を採取し OSL 測定をおこなった結果、石英の OSL 信号が観察された。利尻火山の噴出物には石英が含まれないことや、利尻火山の基盤岩も地表面にほとんど露出していないことから、火山麓扇状地堆積物に挟まれるシルトはユーラシア大陸起源の風成塵 (以下レス) であると考えられる。レスは堆積時まで十分に露光が期待できるので、信頼度の高い OSL 年代値を得ることができる。これらのレスに OSL 年代測定法を適用した結果、利尻火山

西部の火山麓扇状地は、最終氷期極相期～完新世初頭にかけて堆積したと判断された(図3)。このことは、利尻火山西部における火山麓扇状地の地形発達が、火山活動と気候環境が複合的に寄与した結果であることを示唆するものである。

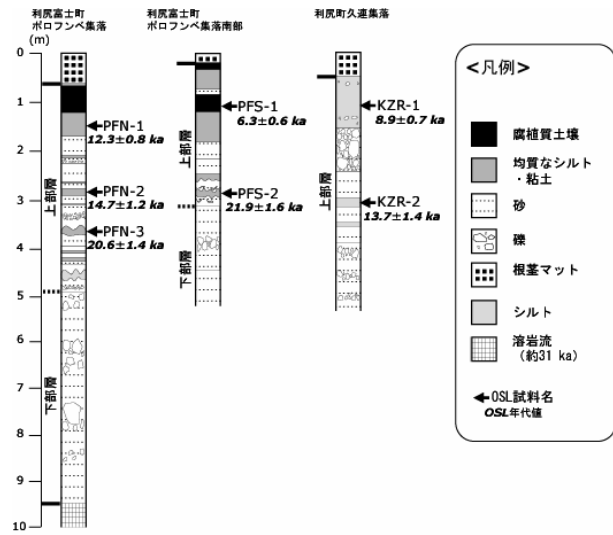


図3 利尻火山西部における火山麓扇状地堆積物の柱状図とOSL年代値

学外共同利用研究機関あるいは学内の 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

研究課題

磁気共鳴測定に用いる試料の X 線解析

研究概要

今年度は有機強磁性体 TDAE-C₆₀ の方位を決定するために、X 線回折実験を行った。

TDAE-C₆₀ は C₆₀ 分子(アクセプター)と TDAE 分子(ドナー)からなる電荷移動錯体で、純粋な有機系強磁性体として最も高い転移温度 16K を示す。TDAE 分子は 2 量体化しその上のスピンの消えており、強磁性は C₆₀ 分子上のスピンの担っていることが知られている。強磁性発現機構について、産総研、川本徹氏によって軌道秩序モデルが提案されている。それによると、協力的ヤン・テラー相互作用で歪んだ C₆₀ ボールの反強磁性的な軌道秩序が、強磁性の発現機構であると考えられる。この機構は圧力下 ESR により得られた転移温度の静水圧依存性(図 1 の Hydrostatic)を定量的に説明できることが示された。しかし C₆₀ ボールの並び方には図 2 に示した 2 通りの可能性が考えられる。そこでどちらが妥当な構造かを決定するために、一軸変位下の ESR により転移温度の一軸変位依存性を調べている。(産総研、川本氏、防衛大、徳本氏との共同研究)

図 1

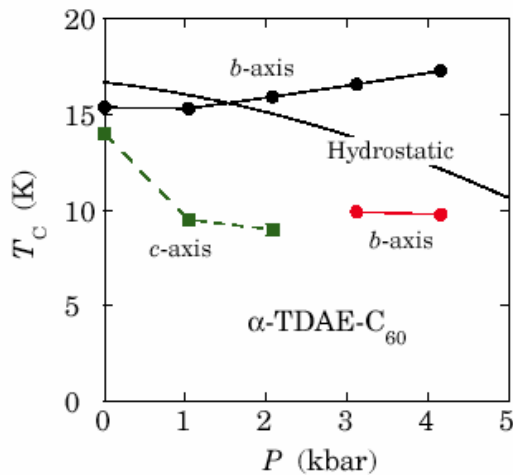
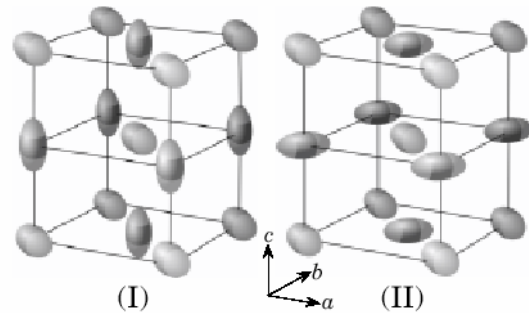


図 2



これまで b 軸、c 軸方向の一軸性圧力下 ESR の結果は以下に示すように (I) の構造を指示している。構造 (I) の場合、b 軸方向の歪みによって、C₆₀ ボールの反強磁性的な軌道秩序はほとんど影響を受けないが、一方構造 (II) の場合は、ab 面内の反強磁性的な配置が大きく変わってしまうと考えられる。よって、b 軸方向の歪みが増すにつれて転移温度が緩やかに上昇する図 1 の結果は構造 (I) を指示している。また、弱い van der Waals 力で結合しているボール間は縮みやすく、1kbar の圧力でヤン・テラー歪みと同程度の 0.01 の歪みが起きると期待される。そのため c 軸方向の 1kbar 以上の変位のもとで (I) の構造は

不安定であると思われる。実際、図1からわかるようにc軸変位の場合、転移温度は1kbarで急激に減少しそれ以上であまり歪みによらない。これも構造(I)を指示する。

今回残るa軸方向の歪みのもとでの転移温度の変化を調べ、構造(I)の妥当性を調べた。

TDAE-C₆₀結晶の方位はX-バンドE S Rの線幅、g-値の異方性と、物理教室共通実験室のX線回折装置(MAC Science M18XHF)による回折実験から決定した。図3はE S R線幅の結果で、報告されている異方性の結果と比較して各軸を対応させた。さらに確認するためにX線回折を行い、図4に示すようにa軸方向の格子定数に相当するスペクトルを得た。

まだ予備実験の段階であるが、a軸方向の3.7kbarまでの一軸性圧力のもとで転移温度はほとんど変化せず、構造(I)を指示する結果が得られている。

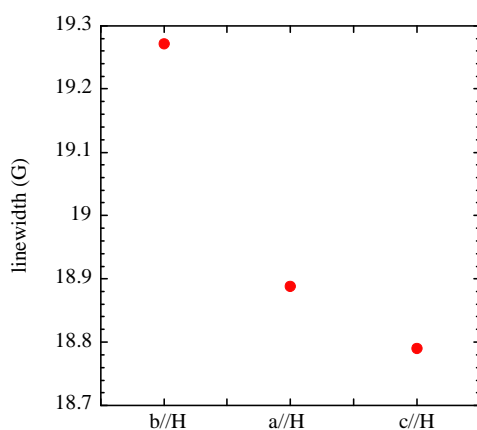


図3

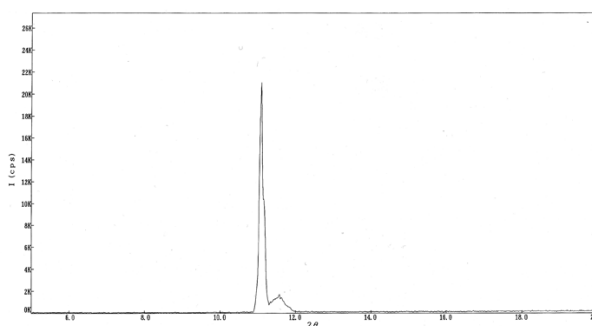


図4

2 . 物理学コース： 宇宙物理実験研究室

研究課題

宇宙観測用X線検出器の開発

研究概要

超伝導遷移型温度計(TES)を用いたX線マイクロカロリメータは世界で最高の分光能力を持つ、非分散型X線検出器であり、次世代X線天文衛星への搭載が期待される。X線マイクロカロリメータとはX線一光子を吸収体で吸収し、温度変化を高精度の温度計で読み出す装置である。TES型温度計を用いれば、これまで主流である半導体検出器に比べ、原理的に1桁以上優れたエネルギー分解能を達成できる(Irwin & Hilton 2005, Appl. Phys. 99, 63)

我々はマイクロマシン技術を用いた TES 型 X 線マイクロカロリメータの自作化を進め、H18 年度に 1 ピクセルの素子を完成し、5.9 keV の X 線に対して 4.8 eV(FWHM)のエネルギー分解能を達成した(研究成果 1)。そこで次なる目標として、撮像化を目指して、256 ピクセル素子の開発を行った。このピクセル数は世界最大級である。

我々の製作プロセスフローを図 2 に示す。まずシリコン酸化膜および窒化膜をシリコン(100)基板の上に成膜し、さらにその上に Ti と Au の二重薄膜からなる TES をパターニングする。次に TES 上に吸収体の根本部分を成膜し、さらにその上に、吸収体の上部を成膜する。最後に、TES 温度計および吸収体を、熱浴であるシリコン基板と熱的に分離するため、ドライエッチング(DRIE)で裏堀りを行って完成となる。

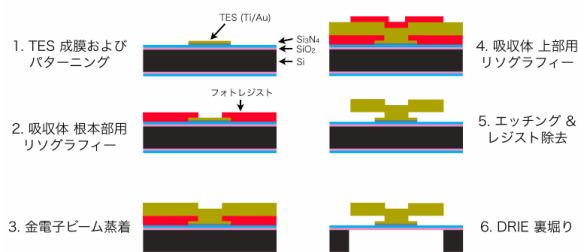


図 2. 256 ピクセル TES 型 X 線マイクロカロリメータのプロセスフロー。

我々はまずベアシリコン基板に対して TES を成膜し、吸収体付けの条件だしを行った。そして図 3 に示すようにマッシュルーム型吸収体付き 256 ピクセル素子を完成することができた。吸収体上部は SEM で見る限り、基板から浮いているように見える。

平行して、シリコン裏堀りのためのドライエッチングの条件だしを行い、図 4 に示すように TES の中心から穴が貫通するような条件を出した。この TES に X 線を照射してエネルギー分解能を測定した所、5.9 keV の X 線に対する分解能は 11 eV となった。この値は単素子の値(4.8 eV)には及ばないが、今後吸収体を付けることで熱化が一樣になり、分解能は向上するだろうと期待される。

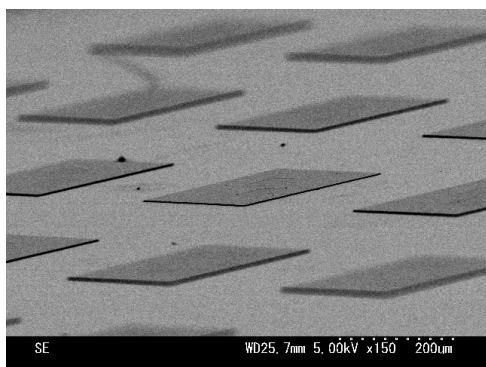


図 3. 電子顕微鏡による 256 ピクセル吸収体付き TES。

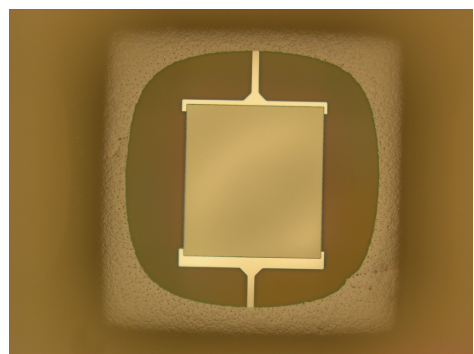


図 4. 256 ピクセル TES を基板裏面から見た光学顕微鏡写真。真ん中の四角が TES、上下に延びているのは Au 配線。

一方で、裏堀り後のシリコン窒化膜および酸化膜から成るメンブレンには皺が寄るという現象が見られた。これはシリコン窒化膜の応力制御ができていないためと考えられ、今後、膜の再選定が必要となる。

3. 化学コース：有機合成化学研究室

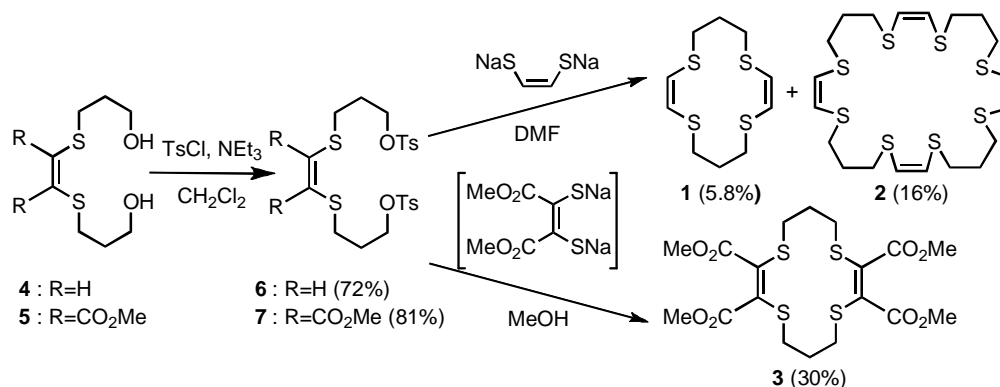
研究概要

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

ドナー原子を酸素原子から他原子に置き換えたクラウンエーテルは種々報告されている。我々は、酸素原子を硫黄及びセレン原子で置換し、炭素鎖にシス二重結合を導入した不飽和チア及びセレナクラウンエーテルについて研究を行っており、炭素-炭素結合を単結合から二重結合に置き換えることで、環構造の柔軟性が抑制され、コンホメーションの変化や、金属イオンとの錯形成において高い選択性の発現が期待される。本研究では、飽和系と不飽和系との間に位置する炭素鎖に単結合と二重結合を交互に組み合わせた飽和不飽和混合系チアクラウンエーテルを合成し、その性質及び包接挙動について検討した。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チアクラウンエーテルを合成した。



X線結晶構造解析により、1、2及び3の結晶構造を明らかにした。硫黄原子とsp²炭素間の結合距離は1.74~1.77 Å、硫黄原子とsp³炭素間距離は1.81~1.82 Å、硫黄原子と二つの炭素原子との結合角は約100°となっており、ひずみのない構造であった。また、二つのオレフィンが環の平面に対して逆向きに位置していることがわかった。

4．機械工学コース：材料加工研究室（現航空宇宙材料学研究室）

研究課題

単結晶ニッケル基超合金の高温強度特性

研究概要：

近年航空機用ジェットエンジンは温室効果ガスの抑制，燃料消費量の削減等の目的から高出力，高効率化に向けて技術開発が進められている．熱効率の観点からタービン入口温度の上昇が効果的であるが，それに伴いエンジン部材にかかる負荷は増大している．高温，高応力下で用いられるタービン動翼は特に負荷が大きいため，優れたクリープ強度を持つ単結晶 Ni 基超合金が用いられている．単結晶 Ni 基超合金は FCC 構造を持つ Ni 基固溶体の母相（ γ 相）と $L1_2$ 構造を持つ金属間化合物の析出相（ γ' 相）からなる二相合金であるが， γ 相と γ' 相の格子定数が極めて近いこと事実上単結晶とみなされている．現在，開発初期に作られた単結晶 Ni 基超合金に合金の高温強度を上昇させる Re（レニウム）を添加した第 2，3 世代合金が実機に使用されている．しかし，Re 添加は同時に有害相である TCP 相の析出を促進させた．そのため Ru（ルテニウム）は TCP 相の析出を抑制することから合金に添加され，実際に Ru が添加された第 4，5 世代超合金が新たなタービン動翼材として注目されている．しかし Ru 添加合金のクリープ特性については未だ明らかにされていない．そこで本研究では 750 °C/750 MPa，900 °C/392 MPa にて引張及び圧縮クリープ試験を行ない，クリープ強度に及ぼす Ru 添加の影響を調べることを目的とした．

本研究では Ru を含まない基材合金の第 3 世代単結晶 Ni 基超合金 NKH-304，基材合金に 3mass% の Ru を添加した第 4 世代単結晶 Ni 基超合金 NKH-510 を用いた．引張および圧縮クリープ試験は 750 °C/750 MPa，900 °C/392 MPa にて行なった．クリープ試験片は，背面 X 線ラウエ法を用い $\langle 001 \rangle$ 方向を負荷応力方向となるようワイヤ放電加工機で切り出し，電解研磨にて仕上げた．試験後における合金のミクロ組織を透過型電子顕微鏡 (TEM) にて観察した．TEM 観察用試料はツイングジェット電解研磨法により作製した．

5．材料化学コース：金村研究室

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 19 年度は、主に、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。特に、コバルトのような希少金属元素を含まず、かつ熱的安定性にも優れたリチウム二次電池の正極材料として注目されているオリビン型リチウムリン酸鉄 LiFePO_4 の水熱合成とその構造解析を積極的に行った。

LiFePO_4 の短所は、リチウムイオン伝導性と電子伝導性が非常に低いため、電極抵抗が大きくなってしまふことである。この短所を克服するために、(1)結晶の形状を制御し、リチウムイオンの拡散パスを

短くすること、(2)結晶粒にカーボンコートをし電極抵抗を下げることを試みた。

鉄源には $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、リチウム源には $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、リン源には $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ および H_3PO_4 、炭素源にはアスコルビン酸を用いた。原料の混合比を変化させることで溶液の pH を調節し、その影響を調べた。窒素雰囲気下において、脱気した超純水に各出発物質を溶解させ、テフロン内筒にリチウム源、リン源、鉄源、炭素源溶液の順で加え、5 分間攪拌した。170 °C で 12 時間水熱処理を行い、冷却した後、ろ過により生成物を採取した。超純水とアセトンで生成物を洗浄した後、85 °C で 1 時間真空乾燥を行った。カーボン層の結晶性を向上させるため、作製した試料を $\text{Ar}/\text{H}_2(30\%)$ 雰囲気下において 700 °C で 1 時間熱処理した。

混合時の pH を 3.47、5.15 および 8.99 として合成した試料の XRD パターンを Fig. 1 に示す。それぞれの試料は LiFePO_4 (空間群 Pnma) 単相であることを確認した。ピーク強度比が同じでないことから、pH によって結晶粒子の形状が変化したことが示唆される。粒子形状をより詳しく調べるために、TEM 観察を行った。得られた TEM 像を Fig. 2 に示す。混合時の pH により、生成物の粒子形状が異なることが分かった。pH 3.47、5.15 および 8.99 において合成した LiFePO_4 の粒子形状はそれぞれベルト状、板状および不定形であった。

定電流充放電試験により試料の電気化学特性を評価した。pH 3.47 および 8.99 で合成した LiFePO_4 の放電容量は約 120 mA h g^{-1} であったが、pH 5.15 で合成した LiFePO_4 の放電容量は理論容量の 95 % にあたる 163 mA h g^{-1} であった。 LiFePO_4 における Li^+ の拡散は b 軸方向に沿って起こることが知られているが、pH 5.15 で得られた板状結晶は ac 面が大きく露出しており (Fig. 1 b)、また、b 軸方向の厚さは $0.2 \mu\text{m}$ 程度と薄い。このため、 Li^+ の拡散に基づく抵抗が小さくなり、充放電容量が大きくなったと考えられる。

pH 5.15 で作製した板状結晶の特性をさらに向上させるため、粒子表面にカーボンコーティングを施したところ、高速充放電時の容量が大幅に増大した。カーボンコートした板状結晶は、10 C (0.1 時間で満充電から完全放電) の高充放電レートにおいて、 105 mA h g^{-1} の放電容量を示した。

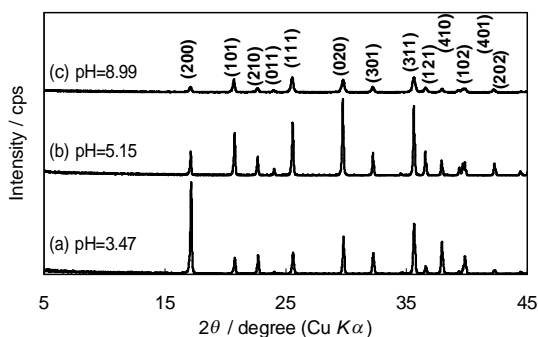


Figure 1 XRD patterns of LiFePO_4 prepared by hydrothermal method from the solutions of pH = 3.47 (a), 5.15 (b), and 8.99 (c).

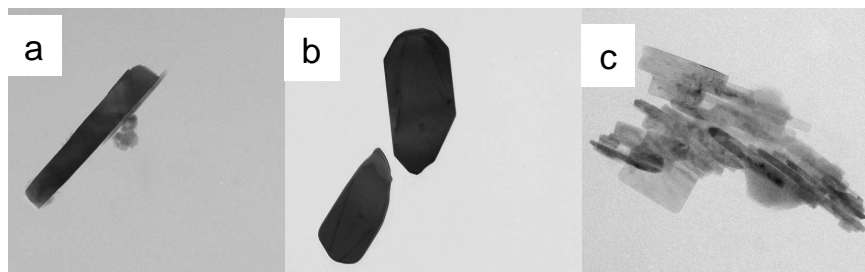


Figure 2 TEM images of LiFePO_4 prepared by hydrothermal method from the solutions of $\text{pH} = 3.47$ (a), 5.15 (b), and 8.99 (c).

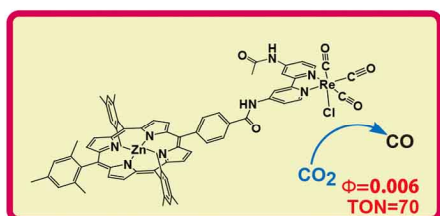
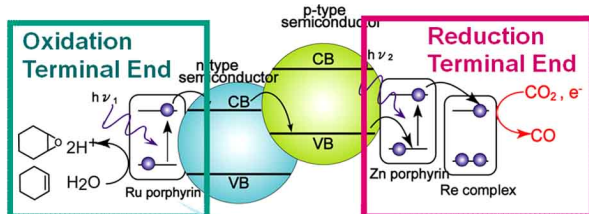
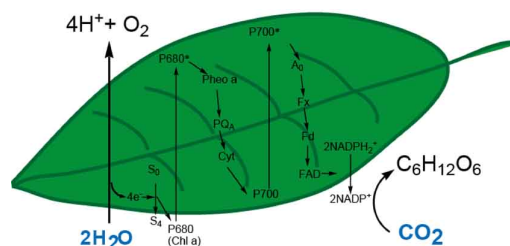
6 . 材料化学コース： 井上研究室

研究課題

遷移金属錯体をレイス酸触媒とする不斉求核反応

研究概要

石油や石炭を代表とする埋蔵エネルギー源から太陽光エネルギーをはじめとする半永久的なエネルギー源への転換は、資源の枯渇の回避を含むいわゆる持続可能な社会の構築という観点からだけでなく、地球環境保全や CO_2 排出の抑制の観点からも重要である。現状では人類は太陽光エネルギーを発電および熱源として利用しつつあるが、一方で植物は水と二酸化炭素を原料に、可視光をエネルギー源として、生命活動に必要な炭水化物を非常に効率よく合成している。(右図) 光エネルギーを化学変換反応に利用しようとする場合、実際に物質変換を行う触媒の開発が重要であるだけでなく、光エネルギーをいかに効率よく集め・伝



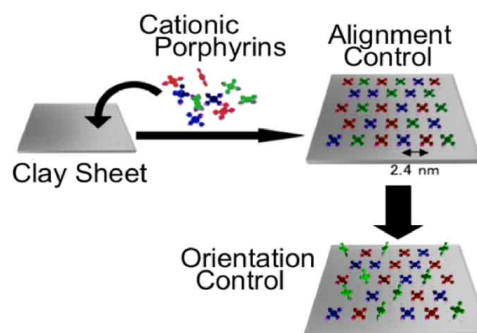
え・失われないかが重要となってくるが、光合成は温度に変換すれば数万にも相当する高い化学エネルギーを持つ光の利用法として電気や熱以外の重要な利用例のお手本と言える。

当研究室では、可視光エネルギーを利用し、水を電子源、二酸化炭素を電子受容体とする人工光合成型物質変換反応場の構築を目指しているが、既に水を電子源かつ酸素源として可視光酸化反応を行う触媒の開発に成功しており、さらなる高効率・高付加価値化と詳細な機構解明を目指している(左図)。また、光エネルギーを失わずに集め伝える人工光合成反応場の構築として、当研

研究室で見出した層状化合物上にポルフィリン色素が規則配列するサイズマッチング効果（下図）や同じく同研究室で開発した光応答性色素の層間への導入などを利用して、光アンテナや電荷分離など高度に立体制御された光捕集・伝達反応場の構築を検討している。

放射線を利用した分析法は、当研究室でも単結晶 X 線構造解析、X 線回折(XRD)、および蛍光 X 線(XRF)による分析が研究対象の分析に有効かつ有用と考え、職員ならびに学生有志について放射線講習を受講し利用資格を得ている。RI については使用していない。

電荷間距離をさまざまに変えた層状化合物の合成の検討において、その組成分析および構造解析のため XRF および XRD 測定を行ったところ、当初の計画通りのカチオンおよびアニオン組成で目的物が生成していることが明らかとなった。また、さまざまな層状化合物の層間への色素導入を行ったところ、導入に伴い XRD による層間距離の変化が観測された。詳細については割愛するが、これらのサンプルについて様々な光化学的挙動・特性の測定・観察を行った。尚、本年度は単結晶 X 線構造解析による解析は行わなかった。今後、錯体触媒ならびに光応答性色素の構造解析のため結晶作成を経て測定を行う予定である。



研究成果など

宇宙化学研究室

- 1) “Determination of trace halogens in rock samples by radiochemical neutron activation analysis coupled with k_0 -standardization method”; H. Ozaki and M. Ebihara, *Anal. Chim. Acta* **583**, 384-391 (2007).
- 2) “Radiochemical neutron activation analysis of Mo and W in geochemical and cosmochemical samples with an emphasis on correction of fission products”; Y. Oura, T. Motohashi and M. Ebihara, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **271**, 305-309 (2007).
- 3) “Elemental composition of atmospheric particulates collected in Japan in 2002 to 2004”; Y. Oura, H. Iguchi, T. Nagahata, H. Nakamatsu, T. Otoshi and M. Ebihara, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **272**, 381-385 (2007).
- 4) “Determination of trace siderophile elements in rock and meteorite samples by radiochemical neutron activation analysis”; M. Takeda, H. Minowa and M. Ebihara, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **272**, 363-369 (2007).
- 5) “Determination of hydrogen in geological rock samples by neutron-induced prompt gamma-ray analysis”; S. Yamazaki, Y. Oura and M. Ebihara, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **272**, 353-357 (2007).
- 6) “Vertical distribution of scandium in the north central Pacific”; H. Amakawa, M. Nomura, K. Sasaki, Y. Oura and M. Ebihara, *Geophys. Res. Lett.* **34**, L11606 (2007).
- 7) “Sequential determination of ultra-trace highly siderophile elements and rare earth elements by radiochemical neutron activation analysis: Application to pallasite meteorites”; H. Minowa, M. Takeda and M. Ebihara, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **272**, 321-325 (2007).
- 8) “Comparative study of activation analyses for the determination of trace halogens in geological and cosmochemical samples”; T. Nakamoto, Y. Oura and M. Ebihara, *Anal. Sci.* **23**, 1113-1119 (2007).
- 9) “Extraction behavior of rutherfordium into tributylphosphate from hydrochloric acid”; H. Haba, K. Tsukada, M. Asai, A. Toyoshima, Y. Ishii, H. Toume, T. Sato, I. Nishinaka, T. Ichikawa, S. Ichikawa, Y. Nagame, W. Sato, K. Matsuo, Y. Kitamoto, Y. Tashiro, S. Shinohara, J. Saito, M. Ito, T. Ikezawa, M. Sakamaki, S. Goto, H. Kudo, H. Kikunaga, M. Arai, S. Kamataki, A. Yokoyama, K. Akiyama, K. Sueki, Y. Oura, M. Schädel, W. Brühle, and J. V. Kratz, *Radiochimica Acta* **95**, 1-6 (2007).

有機化学研究室

- 10) 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.
- 11) 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).
- 12) J. Nishijo, A. Miyazaki, T. Enoki, R. Watanabe, Y. Kuwatani, M. Iyoda,

- d-Electron-Induced Negative Magnetoresistance of a π -d Interaction System Based on a Brominated-TTF Donor.
Inorg. Chem., **44**, 2493-2506 (2005).
- 13) 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).
- 14) Y. Kuwatani, G. Yamamoto, M. Oda, M. Iyoda, Nickel-catalyzed dimerization of [5]cumulenes (hexapentaenes).
Bull. Chem. Soc. Jpn., **78**, 2188-2208 (2005).
- 15) 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).
- 16) Y. Miyake, M. Wu, M. J. Rahman, Y. Kuwatani, and M. Iyoda
Efficient Construction of Biaryls and Macrocyclic Cyclophanes via Electron-TransferOxidation of Lipshutz Cuprates.
J. Org. Chem., **71**, 6110-6117 (2006).
- 17) Y. Miyake, E. Isomura, and M. Iyoda
Selective hydrosilylation of 1-alkynes using iridium catalyst with biphosphinine ligand
Chem. Lett., **35**, 836-837 (2006).
- 18) A. Miyazaki, M. Aimatsu, T. Enoki, R. Watanabe, E. Ogura, Y. Kuwatani, M. Iyoda
Physical properties of pi-d interaction-based molecular conducting magnet (EDO-TTFBr₂)(₂)FeCl₄ under pressure
J. Low Temp. Phys., **142**, 477-480 (2006).
- 19) 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).
- 20) 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).
- 21) 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).
- 22) 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).

- 23) E. Isomura, K. Tokuyama, T. Nishinaga, M. Iyoda
Synthesis and Properties of 4',5'-Bis(methylthio)-4,5-bis(2-pyridylethynyl)tetrathiafulvalene and its Copper Complexes.
Tetrahedron Lett., **48**, 5895-5898 (2007).
- 24) M. Iyoda
Syntheses, Structures, and Supramolecular Properties of Giant π -Expanded Macrocyclic Oligothiophenes.
Heteroatom Chem. **18**, 460-466 (2007).
- 25) M. Iyoda, M. Hasegawa, H. Enozawa
Self-assembly and Nanostructure Formation of Multi-functional Organic π -Donors.
Chem. Lett. **36**, 1402-1407 (2007).
- 26) H. Enozawa, Y. Honna, M. Iyoda
Self-assembly and Solvatochromic Fiber Formation of 4,5-Bis(dodecylthio)tetrathiafulvalene-4'-carboxylic Acid and its Derivatives.
Chem. Lett. **36**, 1434-1435 (2007).
- 27) Y. Miyata, M. Terayama, T. Minari, T. Nishinaga, T. Nemoto, S. Isoda, K. Komatsu
Synthesis of Oligo(thienylfuran)s with Thiophene Rings at Both Ends and their Structural, Electronic, and Field-Effect Properties.
Chem. Asian J. **2**, 1492-1504 (2007).
- 28) M. Takase, V. Enkelmann, D. Sebastiani, M. Baumgarten, K. Müllen
Annularly fused hexapyrrolohexaazacoronenes: an extended π system with multiple interior nitrogen atoms displays stable oxidation states.
Angew. Chem. Int. Ed. **46**, 5524-5527 (2007).
- 29) A. Miyazaki, H. Yamazaki, M. Aimitsu, T. Enoki, R. Watanabe, E. Ogura, Y. Kuwatani, and M. Iyoda,
Crystal structure and physical properties of conducting molecular magnets with a halogen-substituted donor: (EDO-TTFBr₂)₂FeX₄ (X = Cl, Br),
Inorg. Chem., **46**, 3353-3366 (2007).
- 30) T. Nishinaga, T. Uto, R. Inoue, A. Matsuura, N. Treitel, M. Rabinovitz, K. Komatsu
Antiaromaticity and Reactivity of the Planar Cyclooctatetraene Fully Annulated with Bicyclo[2.1.1]hexane Units
Chem. Eur. J., **14**, 2067-2074 (2008).
- 31) M. Williams-Harry, A. Bhaskar, G. Ramakrishna, T. Goodson, III,
M. Imamura, A. Mawatari, K. Nakao, H. Enozawa, T. Nishinaga, M. Iyoda
Giant Thienylene-Acetylene-Ethylene Macrocycles with Large Two-Photon Absorption Cross Section and Semishape-Persistence
J. Am. Chem. Soc., **130**, 3252-3253 (2008).

生物化学研究室

- 32) Kaji H, Kamiie J, Kawakami H, Kido K, Yamauchi Y, Shinkawa T, Taoka M, Takahashi N, Isobe T.
"Proteomics reveals N-linked glycoprotein diversity in *Caenorhabditis elegans* and suggests an atypical

- translocation mechanism for integral membrane proteins” *Mol Cell Proteomics*, **6(12)**, 2100-9 (2007)
- 33) Sato Y, Taoka M, Sugiyama N, Kubo K, Fuchigami T, Asada A, Saito T, Nakajima K, Isobe T, Hisanaga S. ”Regulation of the interaction of Disabled-1 with CIN85 by phosphorylation with Cyclin-dependent kinase 5” *Genes Cells*, **12(12)**,1315-27 (2007)
- 34) Kakiuchi K, Yamauchi Y, Taoka M, Iwago M, Fujita T, Ito T, Song SY, Sakai A, Isobe T, Ichimura T. ”Proteomic analysis of *in vivo* 14-3-3 interactions in the yeast *Saccharomyces cerevisiae*” *Biochemistry*, **46(26)**, 7781-92, (2007)
- 35) Taniguchi M, Taoka M, Itakura M, Asada A, Saito T, Kinoshita M, Takahashi M, Isobe T, Hisanaga S. ”Phosphorylation of adult type Sept5 (CDCrel-1) by cyclin-dependent kinase 5 inhibits interaction with syntaxin-1” *J Biol Chem*. **282(11)**, 7869-76, (2007)
- 36) Uchiumi, T., Shinkawa, T., Isobe, T. & Okamoto, T.: Identification of the major protein components of rice egg cells. *J. Plant Res.* **120**, 575-579 (2007).
- 37) Tanaka Y, Imamura J, Kanai F, Ichimura T, Isobe T, Koike M, Kudo Y, Tateishi K, Ikenoue T, Ijichi H, Yamaji Y, Yoshida H, Kawabe T, Omata M.: Runx3 interacts with DNA repair protein Ku70. *Exp. Cell Res.* **313(15)**, 3251-60 (2007).
- 38) Ito T, Watanabe H, Yamamichi N, Kondo S, Tando T, Haraguchi T, Mizutani T, Sakurai K, Fujita S, Izumi T, Isobe T, Iba H.: Brm transactivates the telomerase reverse transcriptase (TERT) gene and modulates the splicing patterns of its transcripts in concert with p54 nrb. *Biochem J.* **411**, 201-209 (2007)
- 39) Tanaka Y, Osaka T, Hattori A, Murakani Y, Matsufuji T, Matsufuji S, Shinkawa T, Isobe T. and Mizutani T.: SLA/LP, an Antigen in Autoimmune Hepatitis Patients: Influence on Selenocysteine Synthesis and its Complex with HSP70. *J. Health Sci.* **53**, 682-691 (2007).

同位体化学研究室

- 40) “Extraction behavior of rutherfordium into tributylphosphate from hydrochloric acid”
H. Haba, K. Tsukada, M. Asai, A. Toyoshima, Y. Ishii, H. Toume, T. Sato, I. Nishinaka, T. Ichikawa, S. Ichikawa, Y. Nagame, W. Sato, K. Matsuo, Y. Kitamoto, Y. Tashiro, A. Shinohara, J. Saito, M. Ito, T. Ikezawa, M. Sakamaki, S. Goto, H. Kudo, H. Kikunaga, M. Arai, S. Kamataki, A. Yokoyama, K. Akiyama, K. Sueki, Y. Oura, M. Schädel, W. Bröchle and J.V. Kratz, *Radiochim. Acta*, **95**, 1-6 (2007).
- 41) 大学等放射線施設協議会編「大学等における放射線安全管理の要点とQ & A 新版」, アドスリー (2007) .
- 42) 「平成 19 年度第 1 種放射線取扱主任者試験 - 直前チェックポイント下、化学」, 原子力 eye、7 月号 .
- 43) “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).
- 44) “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.

- 45) "Synthesis and Characterization of New Borate-Vanadate Mixed-Glasses"
H. Tachibana and M. Katada, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **268**, 125-128 (2006).
- 46) "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).
- 47) 「(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。
- 48) 「(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。

神経分子機能研究室

- 49) Yamada, M., Saito, T., Sato, Y., Kawai, Y., Sekigawa, A., Hamazumi, Y., Asada, A., Wada, M., Doi, H., and Hisanaga, S. Cdk5-p39 is a labile complex with the similar substrate specificity to Cdk5-p35. *J. Neurochem.* 102, 1477-1487, 2007.
- 50) Taniguchi, T., Taoka, M., Itakura, M., Asada, A., Saito, T., Kinoshita, M., Takahashi, M., Isobe, T., and Hisanaga, S. Phosphorylation of adult type sept5 (cdcrel-1) by cyclin-dependent kinase 5 inhibits interaction with syntaxin-1. *J. Biol. Chem.* 282, 7869-7876, 2007.
- 51) Saito, T., Konno, T., Asada, A. and Hisanaga, S. p25/Cdk5 promotes the progression of cell death in nucleus of ER-stressed neurons. *J. Neurochem.* 102, 133-140, 2007.
- 52) Kamei, H., Saito, T., Ozawa, O., Fujita, Y., Asada, A., Bibb, J. A., Saido, T. C., Sorimachi, S., and Hisanaga, S. Suppression of calpain-dependent cleavage of the cdk5 activator p35 to p25 by site-specific phosphorylation. *J. Biol. Chem.* 282, 1687-1694, 2007.
- 53) Ishii, A., Nonaka, T., Taniguchi, S., Saito, S., Arai, T., Mann, D., Iwatsubo, T., Hisanaga, S., Goedert, M., and Hasegawa, M. Casein kinase 2 is the major enzyme in brain that phosphorylates Ser129 of human α -synuclein: Implication for α -synucleinopathies. *FEBS Lett.* 581, 4711-4717, 2007.
- 54) Sato, K., Zhu, Y.-S., Saito, T., Yotsumoto, K., Asada, A., Hasegawa, M. and Hisanaga, S. Regulation of the membrane association and kinase activity of Cdk5-p35 by phosphorylation of p35. *J. Neurosci. Res.* 85, 3071-3078, 2007.
- 55) Nguyen, C., Hosokawa, T., Kuroiwa, M., Ip, N., Nishi, A., Hisanaga, S. and Bibb, J. A. Differential regulation of the Cdk5-dependent phosphorylation sites of inhibitor-1 and DARPP-32 by depolarization. *J. Neurochem.* 103, 1582-1593, 2007.
- 56) Hamazaki, J., Sasaki, K., Kawahara, H., Hisanaga, S., Tanaka, K., and Murata, S. Rpn10-mediated degradation of ubiquitinated proteins is essential for mouse development. *MCB*, 27, 6629-6638, 2007.
- 57) Sato, Y., Taoka, M., Sugiyama, N., Kubo, K., Fuchigami, T., Asada, A., Saito, T., Nakajima, K., Isobe, T. and Hisanaga, S. Regulation of the interaction of Disabled-1 with CIN85 by phosphorylation with Cyclin-dependent kinase 5. *Genes to Cells* 12, 1315-1327, 2007.

ホルモン細胞機構研究室

- 58) Feng, Y.W., Komatsu, S., Furukawa, T., Koshihara, T., Kohno, Y. (2008) Proteome analysis of

- proteins responsive to ambient and elevated ozone in rice seedlings. *Agric. Ecosys. Environ.* (in press).
- 59) Fujino, K., Matsuda, Y., Ozawa, K., Nishimura, T., Koshihara, T., Fraaije, M., Sekiguchi, H. (2008) *NARROW LEAF 7* controls leaf shape mediated by auxin in rice. *Mol. Genet. Genomics* (in press).
- 60) Sawada, Y., Aoki, M., Nakaminami, K., Mitsuhashi, W., Tatematsu, K., Kushiro, T., Koshihara, T., Kamiya, Y., Inoue, Y., Nambara, E., Toyomasu, T. (2008) Phytochrome- and gibberellin-mediated regulation of abscisic acid metabolism during germination of photoblastic lettuce seeds. *Plant Physiol.* 146: 1386-1396.
- 61) Nagashima, A., Suzuki, G., Uehara, Y., Saji, K., Furukawa, T., Koshihara, T., Sekimoto, M., Fujioka, S., Kuroha, T., Kojima, M., Sakakibara, H., Fujisawa, N., Okada, K., Sakai, T. (2007) Phytochromes and cryptochromes regulate the differential growth of *Arabidopsis* hypocotyls in both a PGP19-dependent and a PGP19-independent manner. *Plant J.* 53: 516-529.
- 62) Melhorn, V., Matsumi, K., Koiwai, H., Ikegami, K., Okamoto, M., Nambara, E., Bittner, F., Koshihara, T. (2007) Transient expression of *AtNCED3* and *AAO3* genes in guard cells causes the stomatal closure in *Vicia faba* L. *J. Plant Res.* 121: 125-131.
- 63) Biswas, K.K., Ooura, C., Higuchi, K., Miyazaki, Y., Van Nguyen, V., Rahman, A., Uchimiya, H., Kiyosue, T., Koshihara, T., Tanaka, A., Narumi, I., Oono, Y. (2007) Genetic characterization of mutants resistant to the antiauxin p-chlorophenoxyisobutyric acid (PCIB) reveals that *AAR3*, a gene encoding DCN1-like protein, regulates responses to the synthetic auxin 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in *Arabidopsis* roots. *Plant Physiol.* 145: 773-785.
- 64) Uchiumi, T., Uemura, I., Okamoto, T. (2007) Establishment of an in vitro fertilization system in rice (*Oryza sativa* L.). *Planta* 226: 581-589.
- 65) Uchiumi, T., Shinkawa, T., Isobe, T., Okamoto, T. (2007) Identification of major protein components of rice egg cells. *J. Plant Res.* 120: 575-579.
- 66) Furukawa, T., Ono, Y., Kishi, K. (2007) Gummy stem blight of balsam pear caused by *Didymella bryoniae* and its anamorph *Phoma cucurbitacearum*. *J. Gen Plant Pathol.* 73:125-128.

細胞エネルギー研究室

- 67) Alric J, Lavergne J, Rappaport F, Vermeglio 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
- 68) Kimura Y, Alric J, Verméglio A, Masuda S, Hagiwara Y, Matsuura K, Shimada K and 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.
- 69) 永島賢治 (2007) 紅色光合成細菌における反応中心への電子供与体の多様性. *光合成研究* 17, 29-35.

地形・地質学研究室

- 70) 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.

- 71) 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.

ESR 物性解明研究室

- 72) "Synthesis and charge/discharge properties of polyacetylenes carrying 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinoxy radicals", J. Qu, T. Katsumata, M. Satoh, J. Wada, J. Igarashi, K. Mizoguchi, and T. Masuda, *Chemistry - A European Journal* **13**, 7965-73 (2007).
- 73) "Spin Density Distribution and Electronic States in (DMe-DCNQI)₂ M (M=Li, Ag, Cu) from High-Resolution Solid-State NMR", Y. Shinohara, S. Kazama, K. Mizoguchi, M. Hiraoka, H. Sakamoto, S. Masubuchi, R. Kato, K. Hiraki, and T. Takahashi, *Phys. Rev. B* **76**, 035128 (1-9) (2007).
- 74) "AF-like Ground State of Mn-DNA and Charge Transfer from Fe to Base- π -Band in Fe-DNA", K. Mizoguchi, S. Tanaka, M. Ojima, S. Sano, M. Nagatori, H. Sakamoto, Y. Yonezawa, Y. Aoki, H. Sato, K. Furukawa, and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 043801-1-4 (2007).
- 75) "EPR study of the electronic states in natural and doped DNA", K. Mizoguchi, in *ELECTROACTIVE POLYMERS: MATERIALS & DEVICES*, edited by S. A. Hashmi (Allied Publishers, Dalhousie, India, 2007), Vol. 1, p. 1-10.
- 76) "Electronic States of natural and metal-ion doped DNAs", K. Mizoguchi, S. Tanaka, and H. Sakamoto, *J. Low Temp. Phys.*, **142**, 379-82 (2007).
- 77) "Electron spin dynamics in (DMe-DCNQI)₂ M (M = Li_{1-x}Cu_x(x < 0.14), Ag)", M. Hiraoka, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, R. Kato, T. Kato, T. Nakamura, K. Furukawa, K. Hiraki, T. Takahashi, T. Yamamoto, and H. Tajima, *J. Low Temp. Phys.* **142**, 617-20 (2007).
- 78) "Neutral-Ionic transition of (BEDT-TTF)(CIME TCNQ) studied by ESR under pressure", H. Sakamoto, K. Mizoguchi, and T. Hasegawa, *J. Low Temp. Phys.* **142**, 637-40 (2007).
- 79) "EPR study on the electronic states of \square' -(BEDT-TTF)(TCNQ)", S. Konno, S. Kazama, M. Hiraoka, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, H. Taniguchi, T. Nakamura, and K. Furukawa, *J. Low Temp. Phys.* **142**, 621-4 (2007).
- 80) "Determination of the π -charge distribution of DMe-DCNQI molecule in (DMe-DCNQI)₂ M, M=Li, Ag, and Cu", K. Mizoguchi, Y. Shinohara, S. Kazama, M. Hiraoka, H. Sakamoto, R. Kato, K. Hiraki, and T. Takahashi, *J. Low Temp. Phys.* **142**, 625-8 (2007).
- 81) "Comment on "Intrinsic Low Temperature Paramagnetism in B-DNA", K. Mizoguchi, S. Tanaka, and H. Sakamoto, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 089801 (2006).
- 82) "Uniaxial Strain Study in Purely Organic Ferromagnet α -TDAE-C60 - Mechanism and Structure", K. Mizoguchi, M. Takei, H. Sakamoto, T. Kawamoto, M. Tokumoto, A. Omerzu, and D. Mihailovic, *Polyhedron* **24**, 2373-5 (2005).
- 83) "ESR in the organic materials: Temperature - Frequency - Pressure (in Japanese)", K. Mizoguchi, *Electron Spin Science* **3**, 114-23 (2005).

- 84) "Magnetic study of the electronic states in B-DNA and M-DNA doped with metal ions", K. Mizoguchi, S. Tanaka, T. Ogawa, N. Shiobara, and H. Sakamoto, *Phys. Rev. B* **72**, 033106 (1-4) (2005).
- 85) "Electron spin resonance studies in the doped polyaniline PANI-AMPSA: Evidence for local ordering from linewidth features", V. Sitaram, A. Sharma, S. V. Bhat, K. Mizoguchi, and R. Menon, *Phys. Rev. B* **72**, 035209(1-7) (2005).
- 86) "Magnetic Properties of (BEDT-TTF)(CIME TCNQ) Studied by ESR under Pressure: a neutral-ionic crossover and thermoinduced mesophase", H. Sakamoto, K. Mizoguchi, and T. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 186401 (1-4) (2004).
- 87) "Magnetism of a and b-TDAE-C₆₀", K. Mizoguchi, M. Takei, M. Machino, H. Sakamoto, M. Tokumoto, T. Kawamoto, A. Omerzu, and D. Mihailovic, *J. Mag. and Mag. Mat.* **272**, E215-6 (2004).
- 88) "Spin soliton dynamics and pressure effects in the spin-Peierls system (DME-DCNQI)₂M(M=Li,Ag)", M. Hiraoka, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, T. Kato, K. Furukawa, R. Kato, K. Hiraki, and T. Takahashi, *J. Mag. and Mag. Mat.* **272-276**, 1077-78 (2004).

宇宙物理実験研究室

- 89) Yoshino et al., "The Noise and Energy Resolution of the Ti/Au Bilayer X-ray TES Calorimeter with an Au Absorber", *Journal of Low Temperature Detector*, **151**, 1, (2008)
- 90) Yoshitake et al., TES workshop 2008 申し込み済み
- 91) Ezoe et al., SPIE Astronomical Instrumentation 2008 申し込み済み

有機合成化学研究室

- 92) Molecular Transformations of Unsaturated Thiocrown Ethers. Tsuchiya, T.; Okada, Y.; Shimizu, T.; Hirabayashi, K.; Kamigata, N. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 76-80.
- 93) Optical Resolution of Selenonium Imides Stabilized by an 8-Dimethylamino-1-naphthyl Group. Soma, T.; Kamigata, N.; Hirabayashi, K.; Shimizu, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 2389-2394.
- 94) Lewis Acid Mediated Reactions of Allyl Chalcogenides with Ethyl Glyoxylate. Hirabayashi, K.; Sato, H.; Kuriyama, Y.; Matsuo, J.-i.; Sato, S.; Shimizu, T.; Kamigata, N. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 826-827.
- 95) Stabilizing Effect of Interamolecular Lewis Base Toward Racemization of Optically Active Selenoxides. Soma, T.; Shimizu, T.; Hirabayashi, K.; Kamigata, N. *Heteroatom Chem.* **2007**, *18*, 301-311.
- 96) Multi-step regulation of anion recognition by redox-active pseudocryptand. Nabeshima, T.; Masubuchi, S.; Taguchi, N.; Akine, S.; Saiki, T.; Sato, S. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 1595-1598.
- 97) Supramolecular Complexes of La@C82 with Unsaturated Thiocrown Ethers. Tsuchiya, T.; Kurihara, H.; Sato, K.; Wakahara, T.; Akasaka, T.; Shimizu, T.; Kamigata, N.; Mizorogi, N.; Nagase, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2006**, 3585-3587.
- 98) Isolation and Molecular Structure of the Organo-persulfuranes [12-S-6(C6)]. Sato, S.; Matsunaga, K.; Horn, E.; Furukawa, N.; Nabeshima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6778-6779.

材料加工研究室（現航空宇宙材料学研究室）

- 99) 耐摩耗鋼板の機械的特性とミクロ組織に及ぼす軟化熱処理の影響，原田智也、笥幸次、竹野裕之、吉田功，鉄と鋼，Vol.94（2008），p. 130
- 100) 耐酸化コーティングを施した単結晶 Ni 基超合金のクリープ特性に及ぼす結晶二次方位の影響，上原慎矢，笥幸次，村上秀之，日本学術振興会第 123 委員会研究報告，49（2008），pp. 45-50
- 101) 単結晶 Ni 基超合金のクリープ強度に及ぼす Ru の影響，津野展康，島林俊介，笥幸次，Catherine Rae，橋詰良吉，日本学術振興会第 123 委員会研究報告，49（2008），pp. 51-55
- 102) 耐熱合金の熱物性測定検討報告書（財）資源探査用観測システム・宇宙環境利用研究開発機構 発行 2008 年 3 月
- 103) 航空機エンジン用耐熱合金の高温強度，笥幸次，第 133 回超塑性研究会，2007 年 11 月
- 104) 単結晶 Ni 基超合金の 900 °C クリープにおける引張/圧縮異方性，津野展康，笥幸次：日本学術振興会第 123 委員会研究報告，Vol. 47（2006），p. 169
- 105) Tension/compression asymmetry in yield and creep strengths of Ni-based superalloy with a high amount of tantalum, M. Yamashita and K. Takehi, Scripta Materialia 55 (2006) 139-142
- 106) Effect of plastic anisotropy on creep strength of single crystal Ni-base superalloys, H. Koyabu, N. Tsuno and K. Takehi, 8th Liège Conference, Materials for Advanced Power Engineering, 2006, Liège, Belgium, 299-308

材料設計化学（金村研究室）

- 107) "Particle morphology, crystal orientation, and electrochemical reactivity of LiFePO₄ synthesized by the hydrothermal method at 443 K", K. Dokko, S. Koizumi, H. Nakano and K. Kanamura, *J. Mater. Chem.*, **17**, 4803-4810 (2007)
- 108) "Preparation and characterization of three dimensionally ordered macroporous Li₄Ti₅O₁₂ anode for lithium batteries", S.-W. Woo, K. Dokko, K. Kanamura, *Electrochimica Acta* **53**, 79-82 (2007).
- 109) "Preparation of LiMn₂O₄ thin-film electrode on Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃ NASICON-type solid electrolyte", K. Dokko, K. Hoshina, H. Nakano, K. Kanamura, *Journal of Power Sources*, **174**, 1100-1103 (2007).
- 110) "Preparation of Three Dimensionally Ordered Macroporous LiCoO₂ Cathode for Lithium Batteries", S.-W. Woo, H. Nakano, K. Dokko, and K. Kanamura, *Key Engineering Materials* **350**, 195-198 (2007)

分子変換化学（井上研究室）

- 111) "Preparation and characterization of highly purified montmorillonite", K. Suzuki, S. Takagi, T. Sato, T. Yoneda, *Nendo Kagaku*, 2007, **46**, 147-155.
- 112) "Dichroic Measurements on Dicationic and Tetracationic Porphyrins on Clay Surfaces with Visible Light Attenuated Total Reflectance", Miharuru Eguchi, Hiroshi Tachibana, Shinsuke Takagi*, D. A. Tryk, Haruo Inoue*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2007, **80**, 1350-1356.

- 113) 「金属錯体のナノ空間制御による外場応答」, 井上晴夫、高木慎介、日本化学会 第二次先端ウオッチング 報告書 NO.3 「次世代 型環境応答性金属錯体」 [A4 判 60 頁 平成 19 年 3 月発行] 2007, 37.
- 114) "Time-resolved chemiluminescence study of the TiO₂ photocatalytic reaction and its induced active oxygen species.", Min, Lingyue; Wu, Xing-Zheng; Tetsuya, Shimada; Inoue, Haruo. *Luminescence* (2007), **22**(2), 105-112.
- 115) "Highly efficient supramolecular photocatalysts for CO₂ reduction using visible light.", Sato, Shunsuke; Koike, Kazuhide; Inoue, Haruo; Ishitani, Osamu., *Photochemical & Photobiological Sciences* (2007), **6**(4), 454-461.
- 116) "Effects of Axial Ligands on Intercalation of Tetraphenylporphyrinatoantimony(V) into Smectite Clay Layers", Tsutomu Shiragami*, Keiko Nabeshima, Jin Matsumoto, Masahide Yasuda, and Haruo Inoue, *Res. Chem. Intermed.* 2007, **33**, 169.
- 117) "Fabrication of Hybrid Langmuir-Blodgett Membrane of Dialkyldimethylammonium / Vanadium Oxide Gel", Hisanao Usami, Yukiyasu Iijima, Yasushi Moriizumi, Hitoshi Fujimatsu, Eiji Suzuki, and Haruo Inoue, *Res. Chem. Intermed.* 2007, **33**, 101.
- 118) "Energy Transfer Reaction of Cationic Porphyrin Complexes on the Clay Surface; The Effect of Sample Preparation Method", Shinsuke TAKAGI,* Miharū EGUCHI, Haruo INOUE *, *Res. Chem. Intermed.* 2007, **33**, 177.
- 119) "Microscopic structure of adsorption cationic porphyrines on a clay surfaces: Molecular Alignment in an artificial light-harvesting system", Miharū EGUCHI, Hiroshi TACHIBANA, Shinsuke TAKAGI, and Haruo INOUE*, *Res. Chem. Intermed.* 2007, **33**, 191.