

RI・放射線利用研究経過 報告書

平成20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 20 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ていますが、最近では RI 研究施設を利用するグループが減少しており、報告数が少ないことが気になります。特に生命系での減少が顕著で、この傾向は全国的なものです。一方で、新規に利用されるグループもあり、RI 研究施設の必要性は減じているわけではありません。研究の対象、手法は時代と共に変わりますが、これからはますます多くのグループが、RI 研究施設を利用されることを期待しています。

平成 20 年度は、公立大学法人に移行して 4 年目にあたり、首都大学東京として初めての学部卒業生を出した年度でした。毎年延べ人数で 100 名以上の方の他事業所宛の「放射線業務従事者」の認定証明書などを書いています。その際事業所名としては、「首都大学東京南大沢キャンパス」と記載します。これは荒川キャンパスにも放射線事業所があるため、首都大学東京として設立される時に、南大沢キャンパスの事業所名を「首都大学東京南大沢キャンパス事業所」とし、健康福祉学部のある荒川キャンパスの事業所名を「首都大学東京荒川キャンパス事業所」としたことによります。当初はかなり違和感がありましたが、4 年も経った現在では「首都大学東京南大沢キャンパス事業所」という署名にもすっかり慣れました。

平成 19 年度は、「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、多忙な年度となりましたが、平成 20 年度はやや余裕のある年度となりました。年度末には空調設備の更新があり、その対応に追われましたが、設備更新も無事終了し、また、利用者の皆さまには放射線安全管理の面でご協力をいただいたことにより、RI 研究施設をスムーズに運営することができました。

さらに、都市教養学部理工学系、都市環境学部からは、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ています。心より感謝の意を表します。

今後とも関係各位のご理解、ご協力を賜り、これからも RI 研究施設が安全に維持、管理していただけますようよろしくお願い申し上げます。

平成 21 年 8 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20年度 利用状況の概要

1. 平成20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	3
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. 東京都多摩東部を震源とする地震（多摩東部地震）への対応	4
11. 放射線管理状況報告書の提出	4
12. 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
13. その他	4

II 平成20年度研究課題一覧・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 5

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－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：同位体化学研究室－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－	9
3. 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－	11
4. 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－	13
5. 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－	14
6. ヘルスポモーションサイエンスコース：運動生化学研究室－骨格筋への糖輸送調節の解析－	15

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. 化学コース：分子集合系物理化学研究室－中性子線・X線散乱を用いた分子集合体の構造研究－	17
2. 化学コース：無機化学研究室－遷移金属錯体を用いた新物質の合成・構造研究－	18
3. 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－	19
4. 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－	21
5. 分子応用化学コース：分子物性化学（吉田研究室）－機能性有機材料の構造解析－	22
6. 分子応用化学コース：材料設計化学（春田研究室）－金ナノ粒子の触媒作用に関する研究－	24
7. 分子応用化学コース：機能システム化学（久保研究室）－X線を用いた分子集合構造の解析－	24

V 研究成果など・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 27

I 平成 20 年度 利用状況の概要

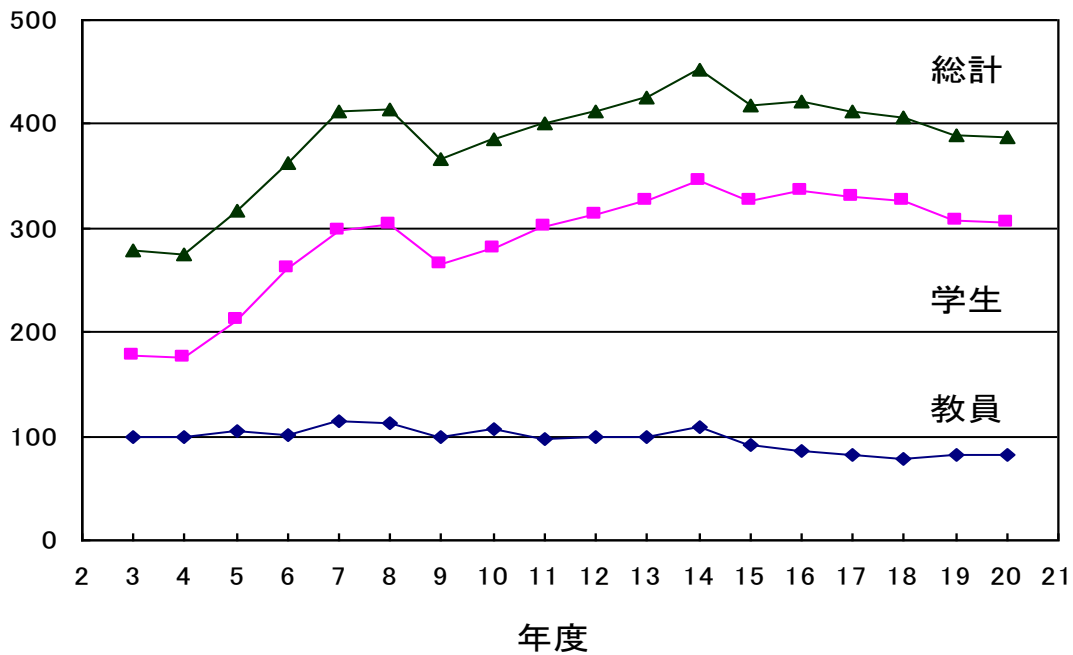
1. 平成 20 年度 放射線業務従事者数 387 人 (X線のみ取り扱う者も含む)

教職員： 都市教養 64 人、都市環境 15 人、OU 3 人

学 生： 都市教養 225 人、都市環境 73 人、OU 7 人

(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. 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 20 年 12 月 30 日～平成 21 年 1 月 3 日 (年末年始) 及び電気設備法定点検日 (平成 21 年 2 月 22 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 () 平成 19 年度

R I 購入件数 14 件(14 件)主な核種 ^3H 、 ^{14}C 、 ^{32}P 、 ^{35}S など

R I 譲受件数 39 件(22 件)主な核種 ^{24}Na 、 ^{46}Sc 、 ^{59}Fe 、 ^{57}Co 、 ^{82}Br 、 ^{196}Au 、 ^{198}Au 、 ^{140}La 、 ^{142}Pr 、 ^{153}Gd など

5. 教育訓練の実施

第1回：平成20年4月2日（水）（11号館204）対象：継続者のみ 【再教育】

午前： 10時30分～12時 [123人]

- 1) 放射線障害予防規程関係（30分）放射線取扱主任者 片田元己
- 2) 放射線障害防止法関連（45分）放射線取扱主任者 片田元己
（放射線事故の事例の紹介を含む）
- 3) R I 研究施設の利用について（15分） 放射線管理室

第2回：平成20年4月10日（木）（11号館204）対象：新規及び継続者【新規・再教育】

[200人：内新規136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）

R I 研究施設責任者挨拶 都市教養学部理工学系長 奥村次徳

- 1) 放射線障害予防規程関係（30分） 放射線取扱主任者 片田元己
- 2) 放射線障害防止法関連（60分） 放射線取扱主任者 片田元己
（放射線事故の事例の紹介を含む）

3) 放射性同位元素の取扱い

- i) 化学関係 都市教養学部理工学系 化学コース 大浦泰嗣
- ii) 生物学関係 都市教養学部理工学系 生命科学コース 松浦克美
- iii) 物理学関係 都市教養学部理工学系 物理学コース 千葉雅美
- iv) R I 安全取扱（全般） 放射線取扱主任者 片田元己

第3回：平成20年4月15日（火）（8号館304）対象：X線継続者のみ 【再教育】

午前： 10時30分～12時 [25人]

- 1) 法令関係 放射線取扱主任者 片田元己
- 2) X線の取扱い 都市環境学部材料化学コース 吉田博久

特 別：平成20年4月18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 [46人]

- 1) 法令関係 放射線取扱主任者 片田元己
- 2) R I の取扱等について 都市教養学部生命科学コース担当者

その他：追加 平成20年4月26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） [13人]

○随時対応： 5/16（学1）、5/23（学2）、5/26（学1）、5/27（客員教授1）6/3（学1）、7/14（学2）、11/27（教1）

○免除者：予防規定第28条第4項に従い、下記の9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（主）及び管理室委員会委員（管））

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 295人]

日 時：平成20年4月23日(水)、24日(木) 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健康管理センターさがみはらに委託))

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。

1回目(平成19年7月28日(月)~8月1日(金))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) [第1回目：83人+2(別途)]

2回目(平成21年1月15日(火)~15日(木)) [特定化学物質(学生も含む)等と一緒に
のため3日間] [第2回目：84人+2(別途)]

○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、20年12月1日(月)から5日(金)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21年1月27日(火)

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)、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. 東京都多摩東部を震源とする地震（多摩東部地震）への対応

平成20年8月8日 12時57分頃発生

気象庁のHPへアクセスし、本地域が震度4であることを確認した。その後直ちに放射線施設・設備について点検を行い、特に異常がなかったためメールにより異常のなかったことを文部科学省放射線規制室に連絡した。（放射線取扱主任者は夏季集中の講義中で不在だったため、理工学研究科分子物質化学専攻の秋山氏（同位体化学研究室：RI研究施設を担当）が対応。一連の措置後直ちに主任者に報告し、主任者は措置の内容について了承した（H20.8.8、13時過ぎ）。

11. 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した。（19年度分については、平成20年6月に提出。）

12. 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（原子力科学研究所）
- 2) 原子力研究開発機構（高崎量子応用研究所）
- 3) 高エネルギー加速器研究機構
- 4) 理化学研究所
- 5) (財)高輝度光科学研究センター
- 6) 府立大学
- 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) (独)放射線医学総合研究所
- 9) 東京都医学研究機構東京都臨床医学研究所
- 10) 国外 DESY 研究所、CERN 韓国原子力研究所、フランス重イオン加速器研究所

13. 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。

参考

- 放射線施設：RI研究施設、ECDガスクロ使用室（8号館436室、9号館249室及びRI棟108室）

II 平成 20 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 20 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
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	磁気共鳴測定試料の X 線構造解析
高エネルギー実験	①ポジトロニウムの生成および消滅過程の研究 ②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	誘電率の放射線照射効果に関する研究
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	①強相関電子系物質の電子状態の研究 ②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	分子性物質の物性と構造研究
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	低温マトリクス中ガンマ線照射によるラジカル負イオンの生成
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	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 ③金属フラーレンの放射化学的研究

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 の活性制御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
数理科学 /計算システム	電子デバイスの γ 線吸収蓄積障害の研究
機械工学 /精密機械材料	材料強度に関する研究
材料加工（筧）	単結晶ニッケル基超合金の高温強度特性評価
小林研	生体活性セラミックスに関する研究
電気電子 /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	誘電率の放射線照射効果に関する研究

都市環境学部

コース/研究室	課 題
都市環境基盤 /衛生工学	γ 線照射による難分解性高濃度有機性廃水の処理
分子応用化学 /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）	高機能光反応場の構造解析
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

人間健康科学研究科

コース/研究室	課 題
ヘルスポモーションサイエンス /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
運動生化学	骨格筋への糖輸送調節の解析

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、その元素組成や宇宙線生成放射性核種濃度を調べ、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。宇宙線生成放射性核種は、筑波大学タンデム加速器を利用した加速器質量分析法により調べている。

また、日本原子力研究開発機構(JAEA) 超重元素核化学研究グループと共同で JAEA 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 20 年度に得られた成果の一部を紹介する。

中性子放射化分析によるユレライト隕石の元素分析

ユレライトは分化した隕石であるが、始原的な性質ももっている特異な隕石である。本研究では元素組成がまだ報告されていない 4 個のユレライト隕石 NWA2234, NWA3222, NWA4508, NWA4519 を分析し、化学的特徴を明らかにすることを目的とした。

JAEA JRR-3 にて、ユレライト隕石 NWA2234 (563.94 mg), NWA3222 (355.97 mg), NWA4508 (775.40 mg), NWA4519 (674.98 mg) を即発 γ 線分析 (PGA) および機器中性子放射化分析 (INAA) を行った。また NWA2234 と NWA3222 については、放射化学的中性子放射化分析を行い、希土類元素を定量した。

放射化分析法により 32 元素の定量値を得た。図 1 に代表的な元素の定量値を CI コンドライト濃度で規格化し

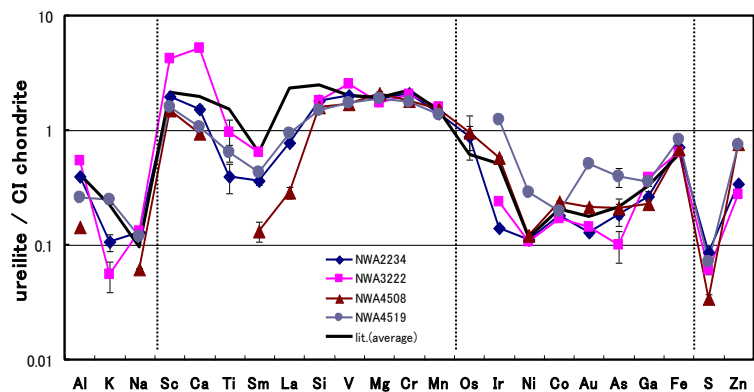


図 1 CI コンドライトで規格化した元素存在度

た値を斜長石に濃集しやすい元素，親石性元素，親鉄性元素，親銅性元素の順に並べた．比較のためこれまでに報告されているユレライトの分析値から計算した平均値を示した．本研究によりはじめて上記4個の隕石の元素組成が得られた．4個のユレライト間で同じ存在度パターンを示すことがわかり，これらの値は平均値とよく一致し，平均的なユレライトであることがわかった．Al, K, Na が枯渇していることは斜長石成分の欠如していること整合する．また希土類元素は軽希土が枯渇しているパターンと豊富なパターンの二つにそれぞれ分かれた．

CK コンドライトの主要及び微量元素

CK コンドライトは，始原的な特徴を持ち，酸化的环境下で生成されたと考えられている炭素質コンドライトの中の一つのサブグループで，近年分類された新しいグループである．そのため，詳しい組成はまだ明らかにされていない．そこで，10個のCK コンドライトの化学組成を求め，化学的特徴を明らかにすることを目的とした．

本研究では JAEA JRR-3 を用いた放射化分析法により計 26 元素の主要及び微量元素の定量値を得た．これらは，INAA で求められた文献値とほとんど一致した値が得られた．また，PGA を用いる事により INAA では定量不可能な元素を今回新たに定量出来た．図 2 に CI コンドライトでの元素存在度で規格化した定量値を元素の凝縮温度の高い順にプロットした．図中の灰色の帯は 37 個の CK コンドライトの文献値の範囲を示し，実線は CK の落下隕石の平均値を示す．本研究で分析した隕石は，CK コンドライトの特徴である Al から Cr までの比較的フラットなパターン，そして Au 以降（揮発性を持つ元素）の右下がりの傾向を示した．今回新たに得られた Ti, Gd, Si, Cl, S の元素濃度は他の元素から得たパターンの傾向とよく一致することがわかった．また，多くの元素で試料間の相違は小さかったが，Ni, Cl, S は試料間で値が大きくばらつく事がわかった．

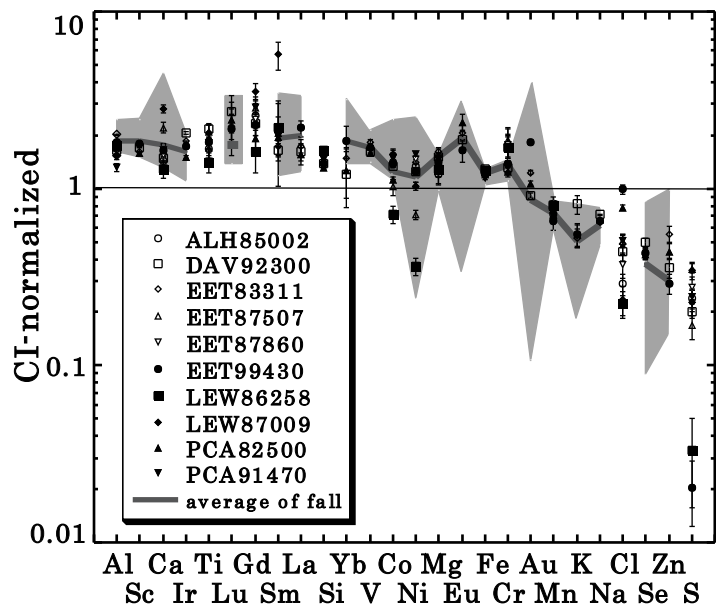


図 2 CI コンドライトで規格化した元素濃度パターン

コンドライト質隕石中の宇宙線生成核種 ^{36}Cl の標的要素別生成率

宇宙線生成核種 ^{36}Cl は，Cl の中性子捕獲反応や ^{36}Cl よりも質量数の大きな元素の核破砕反応により生成される．これらの反応による ^{36}Cl 生成率は照射される粒子の種類やエネルギーによって変動し，その変動は元素ごとに異なった特徴を示す．そこで， ^{36}Cl 生成反応の標的要素ごとの生成率を求め，求め

た生成率から宇宙線照射環境，宇宙環境等を推定することを目的とした。

^{36}Cl 生成反応の標的要素ごとの ^{36}Cl 生成率を求めるために，試料から標的要素濃度が異なる相を作成し，各相中での ^{36}Cl 濃度を求めた。隕石試料として Gold Basin 隕石 (L4 コンドライト) 2 片 (#A, #B とする) と Gao 隕石 (H5 コンドライト) を用いた。細かく砕いた隕石を磁石により金属相，珪酸塩相 (= 非金属相) に分けた。珪酸塩相は硝酸で処理し，可溶相と不溶相を得た。

相分離した試料の元素濃度は INAA により， ^{36}Cl 濃度は筑波大学加速器質量分析計によって定量した。

Gold Basin #A, #B の金属相中の ^{36}Cl 濃度から，地球大気突入前は表層からそれぞれ 90cm, #B は 120cm 付近に存在していたと見積もることが出来た。Gao 隕石の標的要素に対する ^{36}Cl 濃度は Herzog らの多段階の照射をうけたとする報告を支持する。暫定的な ^{36}Cl 生成率は以下ようになった。今後，より正確な ^{36}Cl 生成率を求める。

表 1 元素群の ^{36}Cl 生成率 dpm/kg elements]

元素群	Gold Basin		Gao
	#A	#B	
Cl	25000	27000	26000
K + Ca	59	43	82
Ti + Cr + Mn	30	17	54
Fe + Co + Ni	2.1	1.1	7.6

○博士論文・修士論文、卒業研究

【修士論文】

- (1) 伊佐 純子 : 「金属相を含むユークライト隕石及び玄武岩質隕石の宇宙化学的考察」
- (2) 橋詰 二三雄: 「鉄隕石 Gibeon 中の宇宙線生成放射性核種 ^{53}Mn と ^{36}Cl 濃度の定量と, 安定核種 ^{55}Mn 定量法の検討」
- (3) 長谷川 雅人: 「始原的エコンドライト「Divnoe」の宇宙化学的研究」

【卒業研究】

- (1) 栗飯原はるか: 「中性子放射化分析によるユレライト隕石の元素分析」
- (2) 伊佐 美紀 : 「CK コンドライトの主要及び微量元素組成」
- (3) 鈴木 智誠 : 「光量子放射化分析法による大気浮遊粒子の形態別炭素濃度定量のための基礎検討」
- (4) 浜中 芳文 : 「コンドライト質隕石中の宇宙線生成核種 ^{36}Cl の標的要素別生成率」

2. 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 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 γ 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。放射性同位元素を利用することにより、金属フラーレンの化学的反応性などに関する詳細な知見が得られる。20 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) アルキルアンモニウムマロン酸鉄錯体におけるスピン-スピン相互作用の研究

アルキルアンモニウムを対イオンとする一連のマロン酸鉄 (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。長鎖のモノアルキルアンモニウムイオン ($10 \leq n \leq 18$) を対イオンとしたマロン酸鉄 (III) 錯体は層状構造を有し、いずれも液体窒素温度において、スピン-スピン相互作用による幅広い 1 本のスペクトルが観測された。その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、 $n=10$ においては、半値幅が $\sim 5.0 \text{ mms}^{-1}$ と $n=18$ の場合 (3.09 mms^{-1}) に比較してかなり大きく、層間の Fe-Fe 間距離だけでは説明がつかない、異常な結果が得られた。この結果を説明するためには、より低温で測定するか反磁性イオンであるマロン酸コバルト (III) イオンとの混晶試料を合成するなど、多角的な検討が必要である。また、シュウ酸鉄 (III) 酸錯体の場合と比較して、対応するアルキル基鎖のマロン酸鉄 (III) 酸錯体の線幅は狭くなっており、予測とは逆の傾向が見られた。この点についても、単結晶構造解析を行うなどして、2 次元層内での Fe-Fe 間距離を正確に求める必要がある。

さらに、 Ph_4As^+ あるいは Ph_4P^+ イオンを対イオンとするシュウ酸鉄 (III) 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、当研究室でも合成し、メスバウアースペクトルの測定において四極緩和していることを明らかにしたが、対応するマロン酸鉄 (III) 錯体は合成することができなかった。このことは、シュウ酸の場合には 2 量体化した $[\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5]^{4-}$ イオンの形成が可能であったが、マロン酸の場合には橋架けが困難なためと推定される。

(b) シュウ酸架橋した Fe (III) 錯体の研究

Fe^{III} をシュウ酸基で架橋した 2 核錯体、 $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Fe}_2(\text{ox})(\text{NCS})_8]$ や $\text{Fe}_2(\text{ox})(\text{acac})_4$ などを合成し、鉄-鉄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レットが観測され、四極緩和の存在が観測された。四極緩和とは、核スピンと核外電子スピン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。これらの系ではいずれも低エネルギー側のピークが広がっており、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と同様、四極分裂の符号は負であることが確認できた。

(c) ランタノイド-鉄錯体の構造と格子力学的研究

フェロセンモノカルボン酸やフェロセンジカルボン酸とランタノイドイオンとの錯体やフェナントロリンを配位子として付加した錯体を合成し、メスバウアースペクトルの温度依存性からフェロセン部位の格子力学的挙動について検討した。ランタノイド元素の原子番号と鉄原子の平均自乗変位の間には一定の相関が見られたが、結晶水の存在が大きく影響していることがわかった。

また、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ をアニオンとし、ジメチルホルムアミド (DMF) や 18-クラウン-6 (18-crown-6) を酸素配位子とする一連のランタノイド (Ln) -鉄錯体 (Ln-DMF) 系では、メスバウアースペクトルの四極分裂値が Gd と Tb の間で不連続に変化し、錯体の構造が変化していることが示唆された。Ln-crown 系では、La から Sm までしか合成できなかったが、四極分裂の大きさから、La と Ce、Pr と Nd 及び Sm のグループに分けることができ、XRD の結果とも一致した。Ln に 1 個の CN 基が N で架橋している Ln-DMF 系の方が歪んでいてより大きな四極分裂値となることが予測されたが、Ln-crown 系の方が大きな四極分裂の値が観測された。このことは、 d_{xz} 及び d_{yz} 軌道の方が d_{xy} 軌道よりエネルギーが低いと考えると説明はつくが、温度変化測定をするなどして確認する必要がある。

(d) ランタノイドを内包した金属フラーレンの研究

放射性同位元素を利用し、金属フラーレンの化学的反応性などに関する知見を得た。金属内包フラーレン $\text{M}@\text{C}_{82}$ に対しアゾメチリドを用いた 1-3 双極子付加を施したところ、内包金属による反応収率に差は見られなかった。また、酸化物重合体の生成過程ではフラーレンケージが開裂することにより内包金属が放出されることが示唆される結果を得た。

○博士論文・修士論文、卒業研究

【修士論文】

(1) 佐原 裕士：「金属-フェロセンジカルボン酸錯体の合成とそのメスバウアー分光学的研究」

【卒業研究】

(1) 菊池玲央奈：「シュウ酸架橋した鉄 (III) 錯体の合成とそのメスバウアー分光学的研究」

(2) 佐竹 勇樹：「ランタノイド-鉄錯体の合成とそのメスバウアー分光学的研究」

(3) 古川 英典：「放射化学的手法を用いた軽ランタノイド金属内包フラーレンの反応性に関する研究」

(4) 両角 伸：「マロン酸鉄 (III) 錯体の合成とそのメスバウアー分光学的研究」

3. 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

分裂細胞において細胞周期の進行を促進する最も重要な因子であるサイクリン依存性キナーゼ (Cdk5) の活性は、サイクリンとの結合、リン酸化/脱リン酸化によって制御されている。Cdk5 の 1 つである Cdk5 は分裂しない神経細胞で特異的に活性が検出される。Cdk5 は神経細胞の分化、移動、シナプス活動、老化、細胞死など様々な神経活動を制御している。Cdk5 の活性化因子には p35 と p39 の 2 つがある。これまで p35 については多くの研究がなされているが、p39 についてはよく判っていない。最近、Cdk5/p35 は界面活性剤 {Nonidet P-40, (NP-40)} 処理によってその活性が亢進するのに対し、Cdk5/p39 は不活性化さ

れることを我々は報告した (2007)。p35 と p39 は C 末端領域に相同性の高い Cdk5 結合領域 (Globular Domain (GD)) を持ち、この領域にまで切り詰めた断片 p35GD と p39GD でも同様の結果が得られた。NP-40 に対する二つの複合体の反応の違いは、神経細胞においてそれぞれに特異的な機能を考察するうえで重要である。本研究では p35/Cdk5 と p39/Cdk5 の安定性と活性の違いを明らかにする為、サブユニット間相互作用について検討した。

p35GD は 8 つの α -ヘリックス構造からなる。p35GD と p39GD のアミノ酸配列を比較すると、 $\alpha 5$ の直前にある p35GD の Ser252 が p39GD では Pro288 になっていた。Cdk5 と直接に結合する $\alpha 5$ -ヘリックスの直前のアミノ酸の違いは、Cdk5 との結合に大きく影響を与えると考えた。タンパク質立体構造予測ソフトで p35GD WT と p39GD WT、またそれぞれ置換体 p35GD S252P と p39GD P288S の構造を予測したところ、p35GD S252P は p39GD タイプに、p39GD P288S は p35GD タイプに変化した。p35 と p39 の安定性と活性の違いを明らかにするため、p35GD S252P と p39GD P288S を作成し、Cdk5 との結合および活性化への影響を調べた。しかし、p35GD S252P と p39GD P288S の両方で、安定性と活性化に大きな変化は見られなかった (図 1)。次に、p35GD(p25)/Cdk5 の結晶構造を

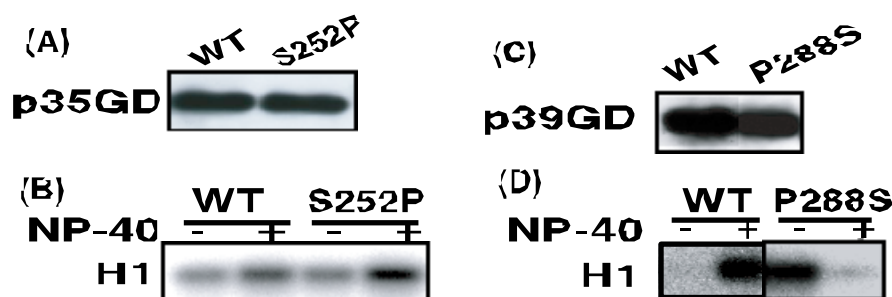


図 1 p35 の Ser252 と p39 の Pro288 を相互に交換した p35GD S252P と p39GD-P288S の Cdk5 との複合体形成とキナーゼ活性。

(A) と (B)、p35GD (WT) または p35GD S252P (S252P) を Cdk5 と共に HEK293 細胞に発現させた。(A) は発現確認のためのウェスタンブロッティング。(B)、p35GD 及び p35GD 変異体を免疫沈降して、測定したキナーゼ活性。(C) と (D)、p39GD または p39GD P288S を Cdk5 と共に HEK293 細胞に発現させ、発現確認をウェスタンブロッティングで確認し (C)、免疫沈降して調べたキナーゼ活のオートラジオグラフ (D)。Ser と Pro の交換は、Cdk5 への結合、活性に影響を与えなかった。

元に p39GD/Cdk5 の構造を予測したところ、p35 と p39 には Cdk5 との結合に関わる水素結合数に違いが見られた。p35 では Asp259, Asn266, Ser270 が 3 つの水素結合をしていたが、p39 では対応するアミノ酸が Gln295, Gln302, Pro306 に変化しており、水素結合できるのは Gln295, Gln302 の 2 つになっていた。p35 と p39 の安定性の違いを明らかにする為、これらのアミノ酸を交換した p35GD の変異体を作成し、それらの安定性と活性を測定した。1 つ又は 2 つずつ交換した変異体 D259Q, N266Q, S270P, D259Q/N266Q, D259Q/S270P, N266Q/S270P では大きな変化はみられなかったが、3 つとも交換した変異体 D259Q/N266Q/S270P では NP-40 による活性化がみられなくなった (図 2, A-C)。また、p39GD でも 3 つのアミノ酸を交換した変異体 Q295D/Q302N/P306S は安定化していた (図 2, D-F)。以上のことから、複合体の NP-40 に対する安定性には水素結合の数が大きく寄与していることが考えられた。

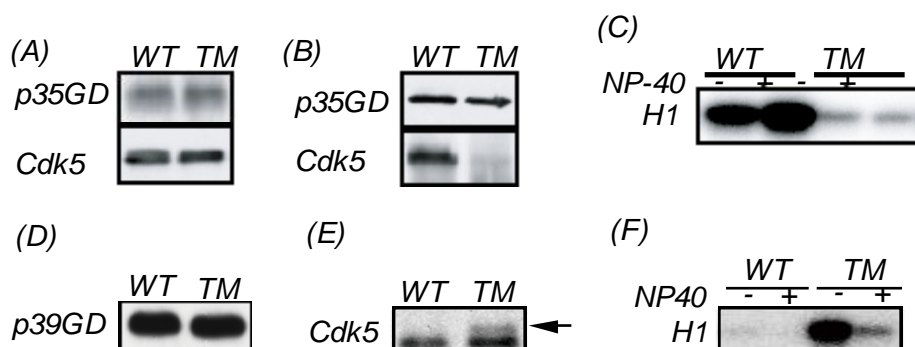


図2 p35GD および p39GD の 3 アミノ酸置換体(TM) と Cdk5 の複合体形成とキナーゼ活性。

(A)-(C), p35GD WT または p35GD の 3 アミノ酸の置換体 D259Q/N266Q/S270P を Cdk5 と共に HEK293 細胞に発現させた。(A)は発現確認のためのウェスタンブロッティング。(B)は免疫沈降して Cdk5 の結合をみた結果。(C)はそのキナーゼ活性。p35GD TM に結合している Cdk5、キナーゼ活性はともに減少していた。TM で検出されたキナーゼ活性は NP-40 で若干低下していた。(D)-(F), p39GD の 3 アミノ酸置換体(TM) と Cdk5 の複合体形成とキナーゼ活性。p39GD WT または p39GD の 3 アミノ酸の置換体、Q295D/Q302N/P306S, を Cdk5 と共に HEK293 細胞に発現させた。(A)は発現確認のためのウェスタンブロッティング。(B)は免疫沈降して Cdk5 の結合をみた結果。(C)はそのキナーゼ活性。(C) と (F) はオートラジオグラフ。P39GD TM に結合している Cdk5 は増加していた。しかし、キナーゼ活性は減少していた。

○博士論文・修士論文、卒業研究

【修士論文】

- (1) 一瀬 徹 : 「p35 と p39 の定量的発現量解析による Cdk5 活性化機構の検討」
- (2) 伊達 弘毅 : 「神経伝達物質, グルタミン酸及び GABA, による Cdk5 活性化サブユニット p35 の発現調節」
- (3) 瀧上 孝裕 : 「神経細胞におけるアダプタータンパク質 CIN85 の発現と局在」
- (4) 矢野 雅士 : 「Cdk5/p35 と Cdk5/p39 の分子構造の違いに由来する安定性とキナーゼ活性について」

【博士論文】

- (1) 堤 弘次 : 「Cdk5 活性化サブユニット p35 結合性プロテインキナーゼ AATYK の機能解析」

4. 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ン関連遺伝子の絞り込みを行っている。オーキシンに関しては、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、受精および胚発生関連遺伝子の網羅的同定を試みている。また、受精卵の細胞内極性形成機構についても解析を行っている。

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。

5. 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。

様々な温度域に発達している微生物マットを採取し、その細菌多様性を 16S rRNA 遺伝子を対象とした T-RFLP 法およびクローンライブラリー法を用いて解析した。温度依存的な菌叢の違いを明確にすることができた。また調査地の微生物マットにおいてこれまで考えられていたよりも硫黄酸化細菌の種多様性が高いことが明らかになった。

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て、その物質循環を解析した。65℃域では、光合成細菌（*Chloroflexus aggregans*）の他に、硫酸還元菌（*Thermodesulfobacterium* sp.）が主要構成種である。また発酵性細菌と予想される *Fervidobacterium* sp. の存在も示された。そこで、本微生物マットにおける水素発生と水素消費を解析し、この微生物生態系における微生物間の関係や水素が物質やエネルギー循環にどのように寄与しているかを考察した。

採取した微生物マットを研究室に持ち帰り、窒素気相下、65℃で培養し経時的に水素発生量を測定した。光に関係なく、水素の発生は検出できなかったが、硫酸還元菌の阻害剤を添加すると顕著な水素発生がみられた。またその水素発生は、光照射によって約半分に抑制された。以上の結果から、水素は光合成細菌ではなく、発酵性細菌によって発生しており、硫酸還元菌がその消費者と考えられた。またマット中の微生物細胞を分散懸濁した場合は、硫酸還元菌の阻害剤を添加しなくても顕著な水素発生が見られたため、水素の授受には細胞間の近接した分布が必要であると考えられる。

先行研究と本研究から、微生物マットでは、①光合成細菌による硫化水素を利用した有機物合成、②発酵性細菌による有機物からの水素生産、③硫酸還元菌による水素を利用した硫化水素生産、以上3点

が示唆された。このことから、有機化合物・水素・硫化水素が電子伝達体（還元力）として循環していることが考えられた。これまでの物質循環は、炭素を中心に考えられてきたが、本研究では物質と還元力の循環を同時に提示することで理解が進んだ。物質と還元力の流れを同時に示すことは、微生物マットだけでなく、地球上の生態系や環境の変遷を理解するためのモデルになると考えられる。

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と硫酸還元菌による硫酸塩の還元という硫黄循環、水素の生産と消費、独立栄養細菌による炭酸固定とその生産する有機物の消費、が進行し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、本年度は微生物マットの構成種の特定およびマット全体での活性測定に留まった。

6. ヘルスプロモーションサイエンスコース：運動生化学研究室

○研究課題

骨格筋への糖輸送調節の解析

○研究概要

骨格筋は血液中に過剰になった糖の「捨て場」として受容量が非常に大きい。骨格筋には血液中から血糖を取り込む機構（糖輸送機構）が備わっていて、血糖の約70%は骨格筋に取り込まれて利用されることが分かっている（図1）。糖取り込みを促進させるホルモンは生体内で唯一インスリンだけである。そのため、何らかの原因で骨格筋のインスリン感受性が低下してしまうと、すぐに糖尿病を罹患することになる。人類が糖尿病に非常に脆弱な理由は、ここにある（図1）。

骨格筋のもう一つの大きな特徴は、収縮することである。さらに「筋収縮」は、インスリンに比肩する強力な糖輸送促進効果を有する。加えて、筋収縮による糖輸送は糖尿病患者にあっても正常である。この現象はそれほど広くは知られておらず、例えば臨床医学のテキストにこれに関する記述がある物は稀有である。しかし、その存在の意義は非常に重要で、例えば糖尿病治療の新たなターゲットとしてその解析が待たれている。

以上の理由から、骨格筋における糖輸送

の機序を細胞内情報伝達機構に着目して解き明かす必要がある。本研究室は、骨格筋への糖輸送を定量するシステムを本学RI施設にセットアップすることを平成20年度の目標とし、成功裏に達成した。図2に、マウスおよびラットの単離骨格筋を *in vitro* で培養するシステムの概略図を示した。培養液にある細胞内分子の刺激剤や遮断剤を加えたり、電気刺激を加えたりして、骨格筋細胞の外部・内部環境を

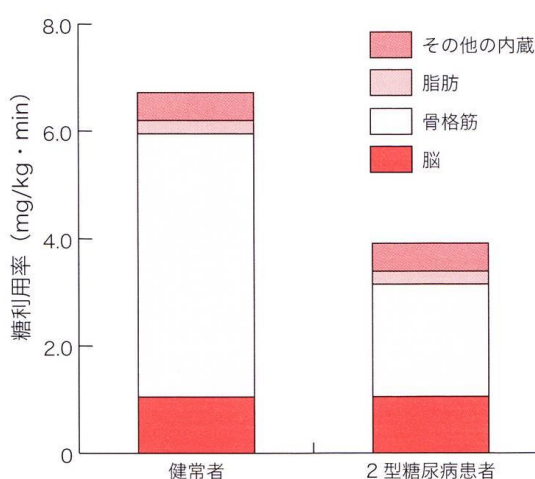
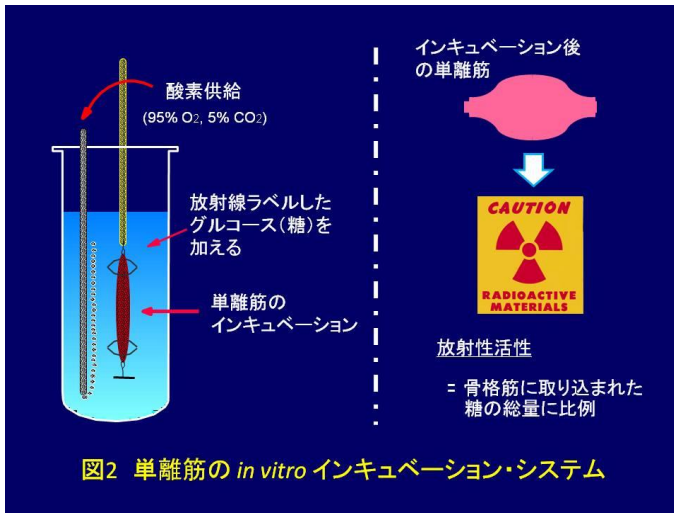


図1 各臓器別の糖利用率 ~筋の糖利用が低下が糖尿病に直結~



変化させる。同時に、放射線ラベルしたグルコースを培養液に加えておくと、処理終了後に細胞内に取り込まれた糖を定量することができる。

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. 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) 非イオン界面活性剤系におけるずり流動場誘起ラメラ/オニオン転移

界面活性剤ラメラ相がずり流動場によりオニオン相（多重膜ベシクルのみで充填された相）に転移する現象は 15 年ほど前に見出され、その後種々の系で報告されている。転移機構やベシクルサイズに関する理論はいくつか提案されているが、未だに不明の点が多く残されている。最近われわれは非イオン界面活性剤 $C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)_mOH$ (C_nE_m) の 1 つ $C_{16}E_7$ と水の 2 成分系ラメラ相に対する小角光散乱/ずり応力同時測定により、一定ずり速度下において温度を上昇させるとオニオン相に転移することを見出した。これまでに同属系で温度下降に伴うラメラ→オニオン転移が報告されているが、温度上昇に伴う転移は報告がなく、その機構は興味深い。そこで転移温度近傍において X 線小角散乱 (SAXS) /ずり応力同時測定を行い、nm スケールにおける構造変化を追跡した。

図 1 に $C_{16}E_7$ ラメラ相 (48wt%) において、ずり速度一定 ($3s^{-1}$) 下で温度を 15 分毎に 0.1 K 上昇させた場合の SAXS パターンとずり応力の温度依存性と、radial および tangential 配置における SAXS 回折ピーク強度から推察したラメラ膜の配向の模式図を示す。これらの結果は、膜の μm スケールにおける "coherent buckling" がオニオン形成を引き起こすことを示唆している。

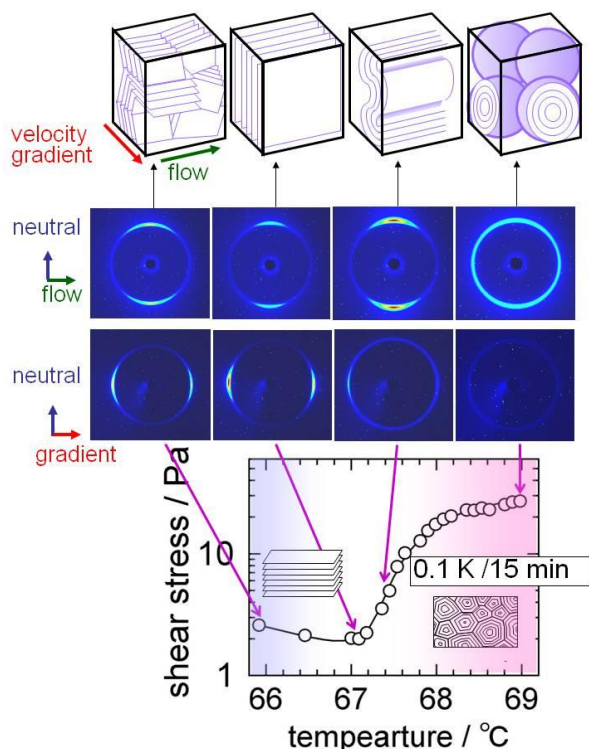


図 1 X 線小角散乱 (SAXS) /ずり応力同時測定の結果とラメラ→オニオン転移過程

○博士論文・修士論文、卒業研究

【修士論文】

- (1) 伊藤真紀子：「非イオン界面活性剤系におけるずり流動場誘起ラメラ/オニオン相転移過程の追跡」
- (2) 峯岸麻美：「卒業研究 「脂質キュービック液晶の構造安定性に対する電解質の効果」

2. 化学コース：無機化学研究室

○研究課題

遷移金属錯体を用いた新物質の合成・構造研究

○研究概要

共役π電子系を有する分子の結晶配列は、π-π相互作用と CH-π相互作用のバランスにより支配されることが知られている。金属ポルフィン (MPor、M：金属)は拡張π電子系を持つ重要な生体関連分子の母骨格であるにもかかわらず、その合成が困難であるため、詳細な性質が明らかにされていない。特に結晶構造に関してはフリーベース(2HPor)、NiPor 及び Ge(OMe)₂Por が報告されているのみである。本研究では、種々の MPor (M = 2H, Zn, Ag, Pd, Pt, VO)を系統的に合成し、それらの結晶構造と支配因子について考察した。

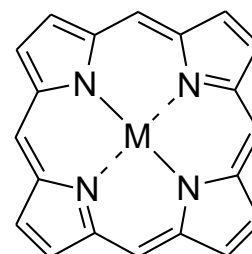
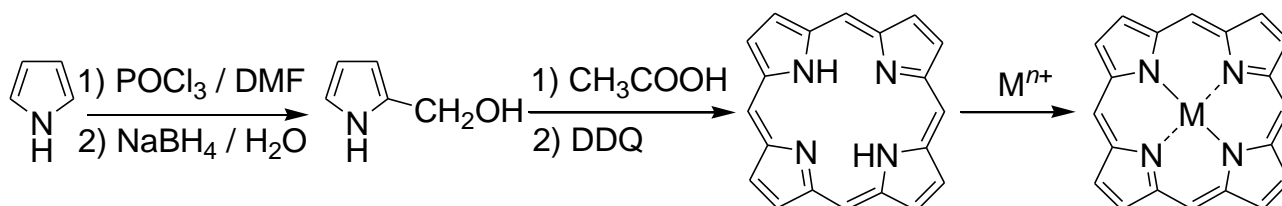


図1 金属ポルフィン

2HPor の合成は下式の方法で行い、目的となる MPor は対応する金属塩を作用させることにより得た。Pt、Ag など一部の金属ではマイクロ波照射による加熱で、収率の向上及び反応時間短縮という効果が見られた。ベンズニトリルやジクロロベンゼンなどの高沸点溶媒を用いた熱再結晶法により単結晶を得、その単結晶を用いて X 線結晶構造解析を行った。



M	試薬	reflux	MW
Zn	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O / CHCl ₃	77% (2 h)	
Pd	PdCl ₂ / PhCN	79% (4 h)	
Pt	PtCl ₂ / PhCN	66% (10 h)	77% (0.75 h)
Ag	AgCH ₃ COO / PhCN	29% (6.5 h)	77% (0.75 h)
Cd	Cd(CH ₃ COO) ₂ / toluene	94% (3.5 h)	
VO	VO ₂ SO ₄ ·nH ₂ O / PhCN	43% (4 h)	

既報の H₂Por、NiPor は、[2+2] Sandwich-Herringbone(SHB)型結晶(図 2a)をとる。Pd、Pt も同様の構造を示した。一方、AgPor、CoPor、CuPor は二量体と三量体が交互に配列した[2+3] SHB 型結晶(図 1b)をとることが分かった。さらに、ZnPor では[2+3] SHB 型の配列をとると共に、条件を変えることによりβ型結晶(図 1c)が得られた。これらの結晶構造と中心金属の電気陰性度には強い相関があり、電気陰性度が小さい金属ほど集積数の多い[2+3] SHB 型結晶、またはβ型結晶をとる傾向が強いことを明らかにした。

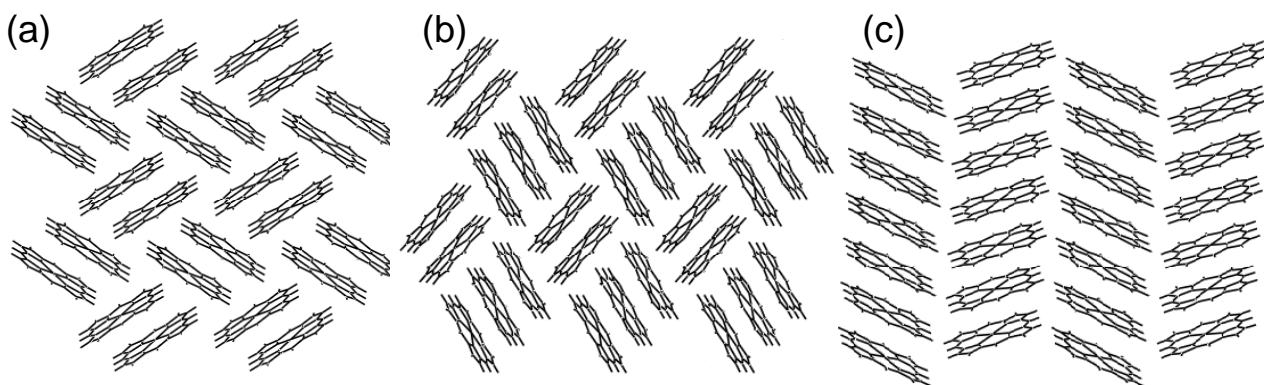


図 2 MPor の結晶構造 (a) [2+2] SHB 型 (M = 2H, Ni, Pd, and Pt), (b) [2+3] SHB 型 (M = Zn, Ag, Co, and Cu), (c) β 型 (M = Zn).

3. 化学コース：有機化学研究室

○研究課題

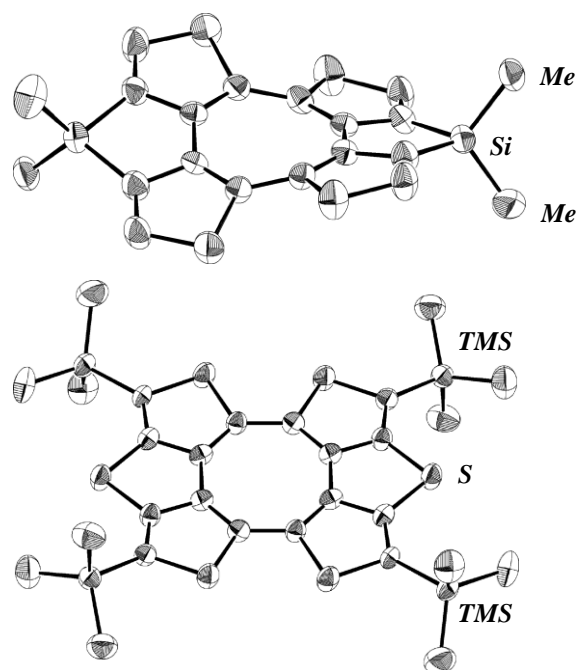
新規共役系有機化合物の構造と性質

○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。

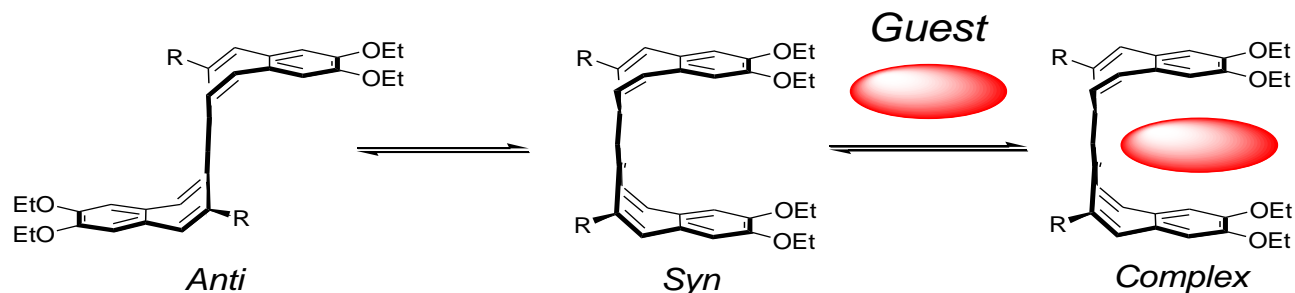
ここで作り出された膨大で多種多様な化合物群の分子構造を決定するために X 線結晶回折装置が使用される。現在、X 線結晶構造解析は、分子構造や結晶構造を議論する上で必要不可欠なものとなっており、他の分光学的方法だけでは得られない構造情報を高い精度で得ることが出来る。

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 β 位をジメチルシリル基、およぼ硫黄で架橋することで中央の COT 骨格が平面性が異なることを明らかにすることができた。この化合

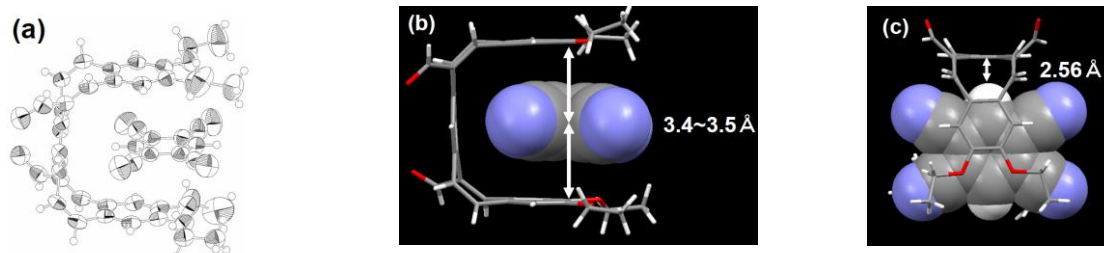


物の物性は COT 骨格の平面性に強く影響を受けるため、X 線結晶構造解析により精密な構造を知ることが、類似の化合物群との比較の上で必要不可欠である。

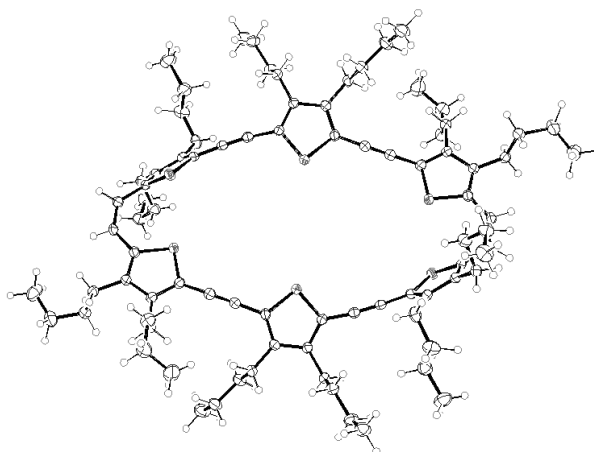
また当研究室では、以下に示すようなジベンゾシクロオクタテトラエン (DBCOT) 骨格を二分子縮環させた化合物の合成とその性質について調べている。この化合物は、溶液状態で *anti* 体と *syn* 体の二つの配座異性体が平衡状態にあり、そこにアクセプター性の分子を添加することで平衡が *syn* 体へと偏り、その空孔内にそのアクセプター性の分子をゲストとして取り込むピンセット型のホスト分子として機能することを見出している。



その中で、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。



○博士論文・修士論文、卒業研究

【修士論文】

- (1) 田中慶太：「 π 拡張環状チオフェン 6 量体、9 量体、12 量体の合成と物性に関する研究」
2009 年、修士学位論文、首都大学東京

- (2) 藤井美香：「チオフェン-ピロール混合オリゴマーの合成と性質」2009年、修士学位論文、首都大学東京
- (3) 本名陽平：「新しい機能発現を目指した TTF およびそのオリゴマーの合成的研究」2009年、修士学位論文、首都大

4. 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チア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、アルキル鎖にプロピレン鎖を持ち、二重結合にエステル基を有する飽和不飽和混合系チアクラウンエーテル **1** と各種遷移金属イオンとの錯形成反応の検討を行った。

1 とホウ弗化銀との反応を行ったところ、無色の針状の結晶を得ることができ、X線結晶構造解析より **1** と銀イオンとの比が 1:1 の錯体 **2** が生成していることがわかった。錯体 **2** は、2つの環で2つの銀イオンを挟み込んでおり、2つの環の二重結合を挟んだ2つの硫黄原子が銀イオンの周りを歪んだ四面体型に配位していた。また、銀イオンを介して b 軸方向に連なったポリマー構造をとっていることがわかった。

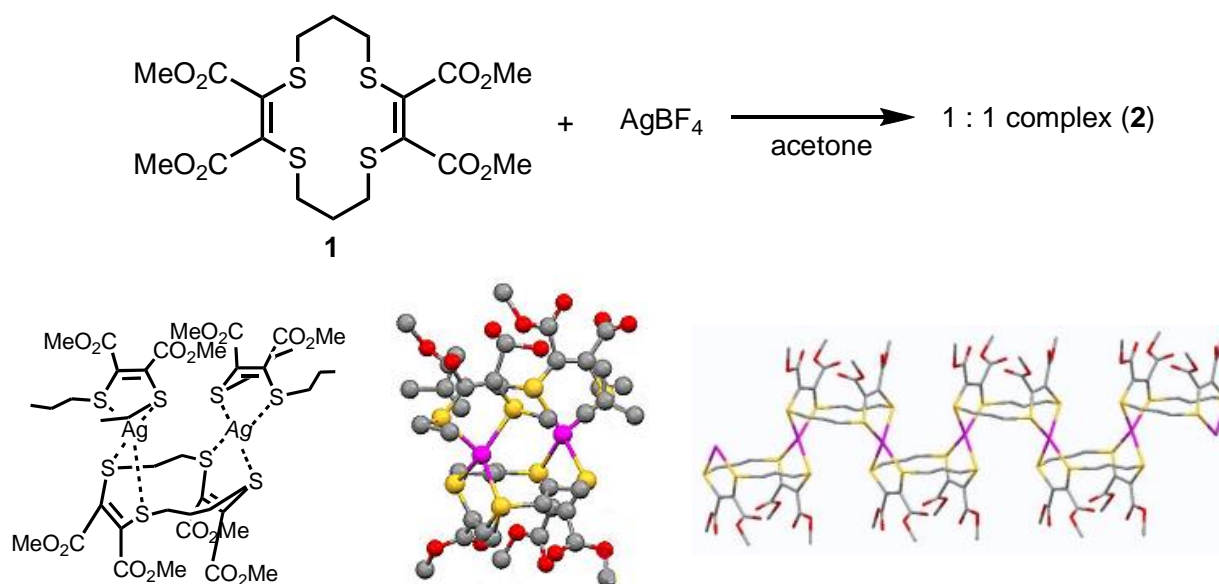


図1. 化合物 **2** の X線結晶構造

2) ブタジインとチタノセンペンタスルフィドとの反応

当研究室ではジメチルアセチレンジカルボキシレート(DMAD)とチタノセンペンタスルフィドとの反応により、チタノセンジチオレン錯体が生成し、更に塩化スルフリルによる酸化によって、ジチエットやジスルフィド結合で架橋した二量体および四量体が得られることを報告している。本研究ではDMADの代わりに共役した三重結合を持つジフェニルブタジインを用いて、チタノセンペンタスルフィドとの反応によりどのような化合物が生成するのかを調べると共に、その生成物の反応性について検討した。

ジフェニルブタジインとチタノセンペンタスルフィドとの反応により、チオフェン骨格を有するチタノセンジチオレン錯体**3**を収率25%で得ることができた。得られた**3**と塩化スルフリルとの反応を行ったところ、ジスルフィド結合により架橋したチオフェン三量体**4**を収率15%で、五量体**5**を少量ながら得ることができた。化合物**3**、**4**、**5**の構造はX線結晶構造解析により決定した。

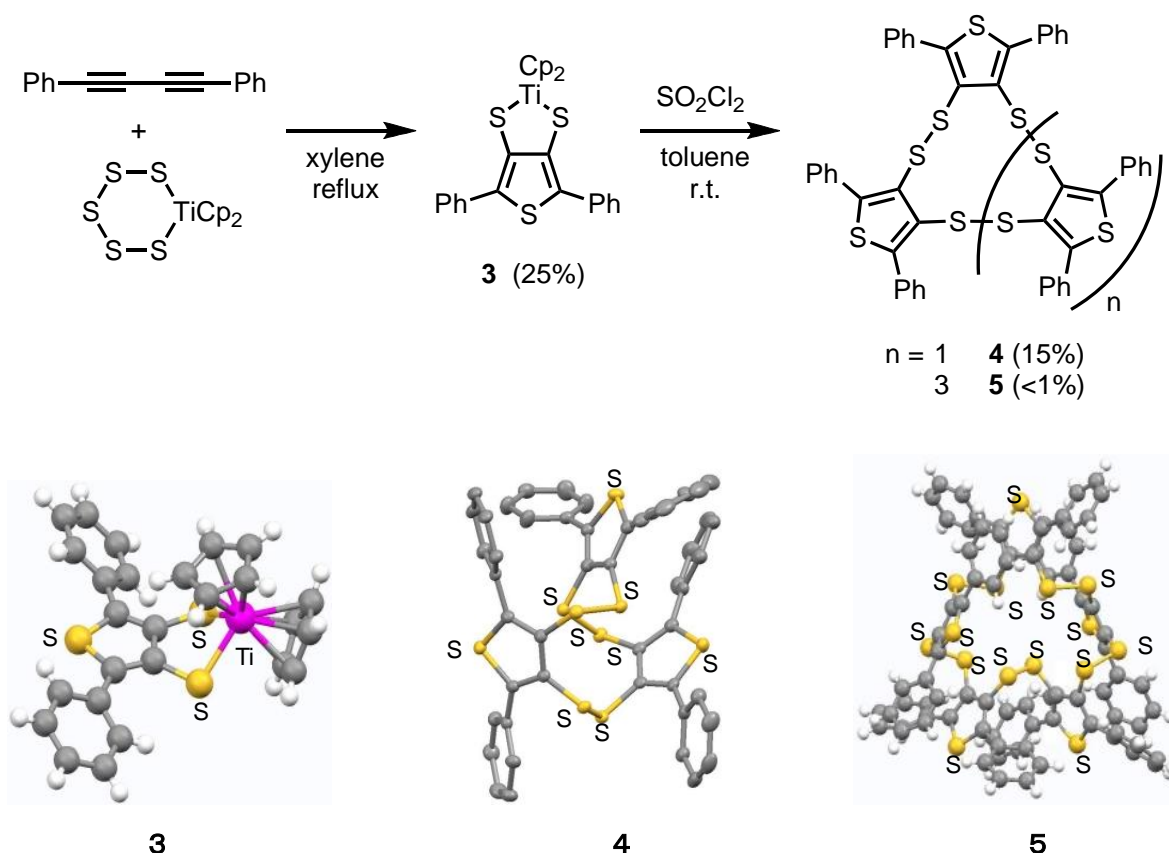


図2. 化合物**3**、**4**、**5**のX線結晶構造

5. 分子応用化学コース：吉田研究室

○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)、大型放射光施設 Spring8 (兵庫)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 20 年度は次のテーマを行った。

- 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) 両親媒性単分子膜ならびに多層膜の構造解析

【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。液晶を形成するメソゲン(X)を変化させると、マイクロ相分子構造も影響を受ける。メソゲンとしてアゾベンゼン(Az)とスチルベン(Stb)を持つ液晶型ブロック共重合体の相図を作成した(Fig.1)。

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ことが明らかになった。

【両親媒性ブロック共重合体単分子膜の構造解析】

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。

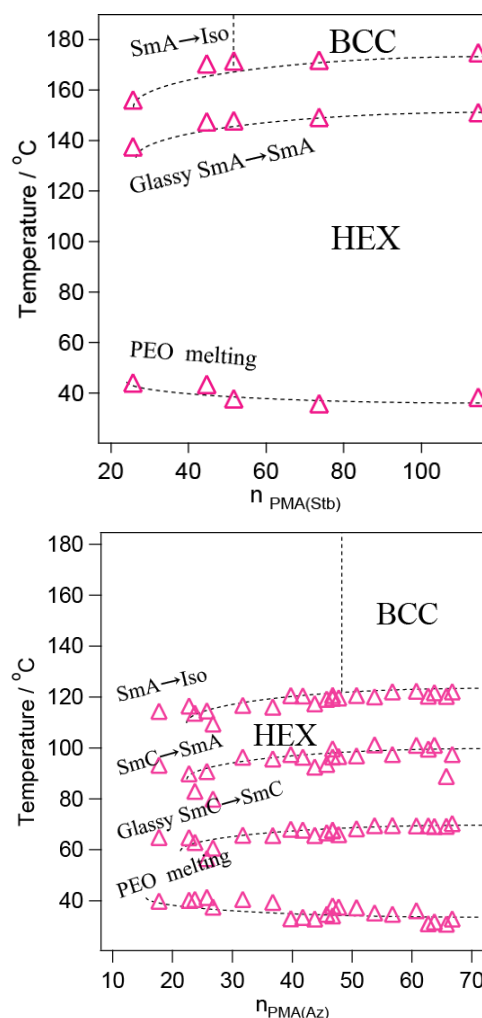


Fig. 1 Phase diagrams for PEO₁₁₄-*b*-PMA(Stb)_n (upper) and ob PEO₁₁₄-*b*-PMA(Az)_n (lower)

○博士論文・修士論文、卒業研究

【博士論文】

(1) 井上 芳久 : 「多成分高分子系マイクロ相分離構造の原子間力顕微鏡による解析」

【修士論文】

(1) 白石 貴志 : 「高分子ナノ空間における構造形成と相転移」

(2) 鄒 徳慶 : 「シリカ/高分子ナノコンポジットの熱分解」

(3) 高橋 孝太郎 : 「量子化学効果を目指した金ナノ構造体の二次元規則配列」

6. 分子応用化学コース：春田研究室

○研究課題

金ナノ粒子の触媒作用に関する研究

○研究概要

化学的に安定であるとされている金は 5nm 以下のナノ粒子として固体に担持させることで、触媒活性が発現する。金ナノ粒子の触媒特性は担体の種類によって大きく変化することが知られ、触媒特性に及ぼす担体効果を整理することは高活性な触媒を探索する上で非常に重要である。本研究において、酸化担体の結晶性や結晶構造を粉末 X 線回折で評価した。

貴金属酸化物を担体とした金ナノ粒子触媒の触媒活性を検討するために、今回酸化銀を担体とした金ナノ粒子触媒を作製した。従来の共沈法によって金/酸化銀触媒を作製すると、粉末 X 線回折から原料である塩化金酸から生成する塩化銀、あるいは沈殿剤の炭酸ナトリウムから生成する炭酸銀が検出された。酸化銀単相からなる担体を作製するために、水酸化金を原料とした新しい方法を開発し、金/酸化銀触媒を作製することに成功した。

7. 分子応用化学コース：久保研究室

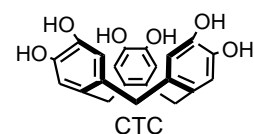
○研究課題

X 線を用いた分子集合構造の解析

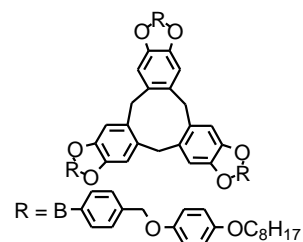
○研究概要

分子間での非共有結合的な相互作用を駆動力としたボトムアップ型のナノ材料創製が活発におこなわれており、そのなかで超分子ゲルは、魅力ある研究課題のひとつである。当研究室では、含ホウ素動的共有結合をもつ有機ゲル化剤が Lewis 塩基性化合物との相互作用を通じて、可逆的な構造変化を引き起こし、化学刺激応答型有機ゲル化剤を導くものと考え研究をおこなった。

新規ゲル化剤の開発において、シクロトリカテキレン (CTC) を基本骨格と



CTC



1

して用いた。CTC は強固な半球状構造で、リム部位への官能基の修飾が容易であるという特徴をもつ。さらに、分子間での π - π 相互作用は自己集合構造の形成において重要な駆動力となる。われわれは、CTC のカテコール部位にオクチル鎖を有するフェニルボロン酸誘導体 (**3**) を組み込んだトリス (ボロネートエステル) 体 (**1**) を設計・合成し、ゲル化剤としての機能発現及び化学刺激によるホウ素部位の構造変換に基づいた応答性を期待した。

表題化合物 (**1**) は、*p*-ブロモベンジルブロミド (**4**) を出発原料に、3 段階で合成された。当該化合物は、種々の有機溶媒 (クロロホルム, トルエン, THF 等) をゲル化した。その中で、トルエンの使用が最も効果的であり、限界ゲル化濃度は 0.46 wt% であった。FE-SEM によるトルエンキセロゲルの形態観察の結果から、リボン状構造とともに、10 ~ 20 nm 幅の細い筋が観測された。分子の会合状態の解析は、XRD によっておこなわれた。小角領域においていくつかのピークが観測され、その回折パターンはヘキサゴナルカラムナー会合構造と良い一致を示した (Figure 1)。また、格子定数 a は 28.5 Å と算出された

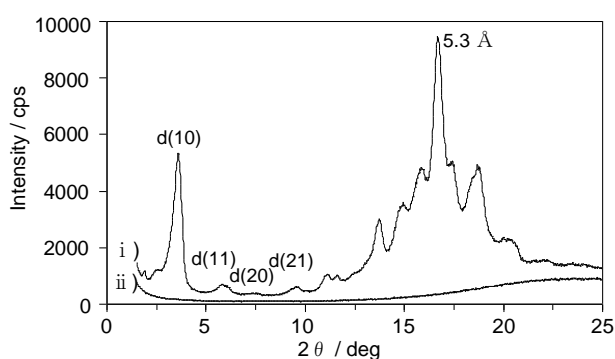


Figure 1. XRD patterns of i) xerogel of **1** and ii) blank at room temperature. The xerogel was prepared from toluene (2.5 wt%).

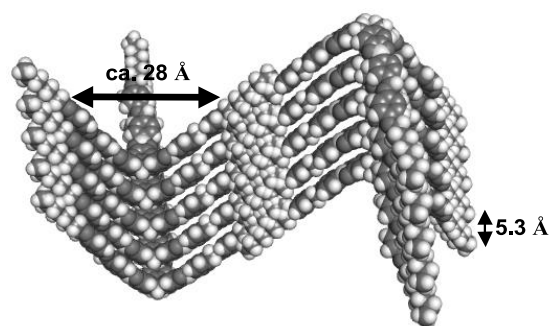


Figure 2. Possible molecular packing structure of toluene gel.

($a = 2 \times d_{10} \sqrt{3}$)。この値は、**1** がシャトルコック型構造を形成した際のオクチル鎖の末端間距離よりも短い値であることから、オクチル鎖同士が分子間で互いに入り込んでいることを示唆している。一方、広角領域においては π - π スタック間の距離に由来するピーク (5.3 Å) が観測された。以上の結果より、**1** は、CTC 部位間の π - π 相互作用、オクチル鎖同士のファンデルワールス力により Figure 2 のような会合構造を形成し、ゲル化能を発現しているものと考察した。得られたゲルの化学刺激応答性の調査として、ホウ素部位と相互作用するルイス塩基性ゲスト種の添加実験をおこなった。はじめに、**1** のトルエンゲル (10 mM, 1.5 wt%) に *n*-Bu₄NAcO (4.5×10^{-3} mmol; **1** に対して 3 当量) のクロロホルム溶液 (7.5 μ L) を添加し超音波を 3 分間照射したところ、ゾル化が観測された。これは AcO⁻ の配位によりホウ素部位の一部が sp² から sp³ に構造変換し、それにともない自己集合構造が崩れたためと考えられる。また、この相転移は Et₂NH の添加でも同様に観測された。さらに、減圧加熱下で Et₂NH を除去し、残渣にトルエンを加えると試料が再びゲル化した。これは、ゾル状態から Et₂NH を取り除くことで、集合構造が再構築され、ゲル化が起きたと考えられる。このように、Et₂NH を用いることで化学刺激による可逆的なゾル-ゲル相転移を達成した。以上の結果は、学術誌に速報された (Y. Kubo, W. Yoshizumi, T. Minami, *Chem. Lett.* **2008**, 37, 1238–1239)。

○博士論文・修士論文、卒業研究

【修士論文】

- (1) 吉住 渉：「含ホウ素シクロトリカテキレン誘導型有機ゲル化剤の合成と性質」(埼玉大学大学院理工学研究科化学系専攻博士前期課程)

【卒業論文】

- (1) 山本 渚：「含ホウ素シクロトリカテキレン誘導型有機ゲル化剤の開発」(都市環境学部材料化学コース)

V 研究成果など

宇宙化学研究室

- 1) “Reliability of prompt gamma-ray analysis for the determination of Na and Mg in rock samples” : Y. Karouji and M. Ebihara, *Anal. Sci.* **24**, 659-663 (2008).
- 2) “Determination of iridium and gold in rock samples by using pre-concentration neutron activation analysis” : N. Tanaka, Y. Oura and M. Ebihara, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **278**, 603-606 (2008).
- 3) “Linear electron accelerator for radiochemical studies at Tohoku University” : Y. Oura, T. Otsuki, K. Hirose and M. Ebihara, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **278**, 723-726 (2008).
- 4) “Chemical compositions of magnetic spherules collected from deep sea sediment” : S. Sekimoto, T. Kobayashi, K. Takamiya, M. Ebihara and S. Shibata, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **278**, 319-322 (2008).
- 5) “Application of NAA to air particulate matter collected at thirteen sampling sites in eight Asian countries: A collaborative study” : M. Ebihara, Y. S. Chung, H. M. Dung, J. H. Moon, B.-F. Ni, T. Otsuki, Y. Oura, F. L. Santos, F. Sasajima, Sutisna, B. S. Wee, W. Wimolwattanapun, A. K. B. H. Wood, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **278**, 463-467 (2008).
- 6) “Multiple gamma-ray detection method and its application to nuclear chemistry” : M. Oshima, Y. Toh, Y. Hatsukawa, M. Koizumi, A. Kimura, A. Haraga, M. Ebihara and K. Sushida, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **278**, 463-467 (2008).
- 7) “Fluoride Complexation of Element 104, Rutherfordium (Rf), Investigated by Cation-exchange Chromatography” : Y. Ishii, A. Toyoshima, K. Tsukada, M. Asai, H. Toume, I. Nishinaka, Y. Nagame, S. Miyashita, T. Mori, H. Suganuma, H. Haba, M. Sakamaki, S. Goto, H. Kudo, K. Akiyama, Y. Oura, H. Nakahara, Y. Tashiro, A. Shinohara, M. Schädel, W. Bröchle, V. Pershina, J. V. Kratz, *Chemistry Letters* **37**, 288-289 (2008).
- 8) “Hexafluoro Complex of Rutherfordium in Mixed HF/HNO₃ solutions” : A. Toyoshima, H. Haba, K. Tsukada, M. Asai, K. Akiyama, S. Goto, Y. Ishii, I. Nishinaka, T. K. Sato, Y. Nagame, W. Sato, Y. Tani, H. Hasegawa, K. Matsuo, D. Saika, Y. Kimoto, A. Shinohara, M. Ito, J. Saito, H. Kudo, A. Yokoyama, M. Sakama, K. Sueki, Y. Oura, H. Nakahara, M. Schädel, W. Bröchle, J. V. Kratz, *Radiochimica Acta* **96**, 125-134 (2008)

同位体化学研究室

- 9) “A cyano-bridged hetero-tetranuclear [Sm₂(o-phen)₂(DMF)₆(H₂O)₂(□-CN)₄Fe₂(CN)₈]-5H₂O·CH₃OH: synthesis, structure. Mössbauer spectrum, and magnetism”
Ya-Feng Huang, Ho-Hsiang Wei, and Motomi Katada, *J. Coord. Chem.*, **61**, 2683 (2008).
- 10) “Hexafluoro complex of rutherfordium in mixed HF/HNO₃ solutions”
Toyoshima, H. Haba, K. Tsukada, M. Asai, K. Akiyama, S. Goto, Y. Ishii, I. Nishinaka, T. K. Sato, Y. Nagame, W. Sato, Y. Tani, H. Hasegawa, K. Matsuo, D. Saika, Y. Kitamoto, A. Shinohara, M. Ito, J. Saito, H. Kudo, A. Yokoyama, M. Sakama, K. Sueki, Y. Oura, H. Nakahara, M. Schaedel, W. Bruechle, and J. V. Kratz

Radiochim. Acta, **96**, 125 (2008).

- 11) “Fluoride Complexation of Element 104, Rutherfordium (Rf), Investigated by Cation- exchange Chromatography”
Y. Ishii, A. Toyoshima, K. Tsukada, M. Asai, H. Toume, I. Nishinaka, Y. Nagame, S. Miyashita, T. Mori, H. Sugauma, H. Haba, M. Sakamaki, S. Goto, H. Kudo, K. Akiyama, Y. Oura, H. Nakahara, Y. Tashiro, A. Shinohara, M. Schädel, W. Brüchle, V. Pershina, and J. V. Kratz, *Chem. Lett.* **37**, 288 (2008).
- 12) 片田元己、「平成 20 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、**54 (8)**、64 (2008).
- 13) 秋山和彦、「平成 19 年度京都大学原子炉実験所専門研究会「原子核プローブ生成とそれを用いた物性研究Ⅲ」、放射化学ニュース、**17**、46 (2008).
- 14) “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. Brüchle and J. V. Kratz, *Radiochim. Acta*, **95**, 1-6 (2007).
- 15) 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). (共著)
- 16) 片田元己、「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、**53 (8)**、68 (2007).

神経分子機能

- 17) Kubota, K., Sato, Y., Suzuki, Y., Goto-Inoue, N., Toda, T., Suzuki, M., Hisanaga, S., Suzuki, A., and Endo, T. Rapid Analysis of Glycopeptides Using Lectin Affinity Chromatography with MALDI-TOF Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **80**, 3693-3698, 2008.
- 18) Asada, A., Yamamoto, N., Gohda, M., Saito, T., Hayashi, N., and Hisanaga, S. Myristoylation of p39 and p35 is a determinant of cytoplasmic or nuclear localization of active cyclin-dependent kinase 5 (Cdk5) complexes. *J. Neurochem.* **106**, 1325-1336, 2008.
- 19) Inukai, Y., Nonaka, T., Arai, T., Yoshida, M., Hashizume, Y., Beach, T. G., Buratti, E., Baralle, F. E., Akiyama, H., Hisanaga, S., and Hasegawa, M. Abnormal phosphorylation of Ser409/410 of TDP-43 in FTLD-U and ALS. *FEBS Lett.* **582**, 2899-2904, 2008
- 20) Sawano, M., Imai, T., Oka, M., Yamamoto, N., Nakajima, Y., Hisanaga, S., Matsushima, H., Senoo, T., and Takehana, M. Function and localization of microtubules in the Lens. *J. Japanese Soc. Cataract Res.* **20**, 52-57, 2008.
- 21) Tsutsumi, K., Tomomura, M., Furuichi, T., and Hisanaga, S. Palmitoylation-dependent endosomal localization of AATYK1A and its interaction with Src. *Gene to Cell* **13**, 949-964, 2008.
- 22) Kaminosono, S., Saito, T., Oyama, F., Ohshima, T., Asada, A., Nagai, Y., Nukina, N., and Hisanaga, S.

- Suppression of mutant huntingtin aggregate formation by Cdk5/p35 through the effect on microtubule stability. *J. Neurosci.* 28, 8747-8755, 2008.
- 23) Okada, S., Yamada, E., Saito, T., Ohshima, K., Hashimoto, K., Yamada, M., Uehara, Y., Tsuchiya, T., Shimizu, H., Tatei, K., Izumi, T., Yamauchi, K., Hisanaga, S., Pessin, J. E., and Mori, M. CDK5-dependent phosphorylation of the Rho family GTPase TC10 α regulates insulin-stimulated GLUT4 translocation. *J. Biol. Chem.* 283, 35455-35463, 2008.
- 24) Masuda, M., Hasegawa, M., Nonaka, T., Oikawa, T., Yonetani, M., Yamaguchi, Y., Kato, K., Hisanaga, S., Goedert, M. Inhibition of alpha-synuclein fibril assembly by small molecules: analysis using epitope-specific antibodies. *FEBS Lett.* 583, 787-791, 2009.
- 25) Akimoto, M., Mishra, K., Lim, K-T., Tani, N., Hisanaga, S., Katagiri, T., Elson, a., Mizuno, K. and Yakura, H. Tyrosine phosphatase PTPe is a negative regulator of Fc ϵ RI-mediated mast cell responses. *Scandinavian Journal of Immunology* in press
- 26) Yonetani, M., Nonaka, T., Masuda, M., Inukai, Y., Oikawa, T., Hisanaga, S., and Hasegawa, M. Conversion of Wild-type α -Synuclein into Mutant-type Fibrils and its Propagation in the Presence of A30P Mutant. *J. Biol. Chem.* in press.

ホルモン細胞機構

- 27) *Okamoto T. (2009) In vitro fertilization with isolated rice gametes: production of zygote and zygote and embryo culture. *Methods Mol. Biol.* (in press)
- 28) Wang S. and *Okamoto T. (2009) Involvement of polypyrimidine tract-binding protein (PTB) related proteins in pollen germination in *Arabidopsis*. *Plant and Cell Physiol.* 50: 179-190.
- 29) Sugawara, S., Hishiyama, S., Jikumaru, Y., Hanada, A., Nishimura, T., Koshiba, T., Zhao, Y., Kamiya, Y., *Kasahara, H. (2009) Biochemical analyses of indole-3-acetaldoxime-dependent auxin biosynthesis in *Arabidopsis*. *PNAS* (in press).
- 30) Raab, S., Drechsel, G., Hartung, W., Koshiba, T., Bittner, F., *Hoth, S. (2009) Identification of a novel E3 ubiquitin ligase that is required for suppression of premature senescence in *Arabidopsis*. *Plant J.* (in press)
- 31) Ikegami K., Okamoto M., *Seo M., *Koshiba T. (2009) Activation of abscisic acid biosynthesis in the leaves of *Arabidopsis thaliana* in response to water deficit. *J. Plant Res.* (in press)
- 32) *Umemura, K., Satoh, J., Iwata, M., Uozumi, N., Koga, J., Kawano, T., Koshiba, T., Anzai, H., Mitomi, M. (2009) Contribution of salicylic acid glucosyltransferase, OsSGT1, to chemically-induced disease resistance in rice plants. *Plant J.* 57: 463-472.
- 33) Endo, A., Koshiba, T., Kamiya, Y., *Nambara, E. (2008) Vascular system is a node of systemic stress responses. Competence of the cell to synthesize abscisic acid and its responsiveness to external cues. *Plant Signal. Behav.* 3: 1-3.
- 34) Endo, A., Sawada, Y., Takahashi, H., Okamoto, M., Ikegami, K., Koiwai, H., Seo, M., Toyomasu, T., Mitsuhashi, W., Shinozaki, K., Nakazono, M., Kamiya, Y., Koshiba, T.,

- *Nambara, E. (2008) Drought induction of Arabidopsis 9-cis-epoxycarotenoid dioxygenase occurs in vascular parenchyma cells. *Plant Physiol.* 147: 1984-1993.
- 35) *Kranz E., Hoshino Y. and Okamoto T. (2008) In vitro fertilization with isolated higher plant gametes. *Methods Mol. Biol.* 427: 51-69.
- 36) 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.* 125: 255-265.
- 37) *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* 279: 499-507.
- 38) 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.
- 39) *Furukawa, T., Ushiyama, K., Ono, Y., Kishi, K. (2008) *Corynespora* leaf spot of scarlet sage caused by *Corynespora cassiicola*. *J. Gen. Plant Pathol.* 74:117-119.
- 40) 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. (2008) 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.
- 41) 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.
- 42) 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.
- 43) Uchiumi, T., Uemura, I., *Okamoto, T. (2007) Establishment of an in vitro fertilization system in rice (*Oryza sativa* L.). *Planta* 226: 581-589.
- 44) Uchiumi, T., Shinkawa, T., Isobe, T., *Okamoto, T. (2007) Identification of major protein components of rice egg cells. *J. Plant Res.* 120: 575-579.
- 45) *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.
- 46) 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.

- 47) Lin, P.-C., Hwang, S.-G., Endo, A., Okamoto, M., Koshiba, T., *Cheng, W.-H. (2007) Ectopic Expression of *ABA2/GINI* in Arabidopsis Promotes Seed Dormancy and Stress Tolerance. *Plant Physiol.* 143:745-758.

運動性化学研究室

- 48) Mizushige T, Saitoh K, Manabe Y, Nishizuka T, Taka Y, Eguchi A, Yoneda T, Matsumura S, Tsuzuki S, Inoue K, Fushiki T., Preference for dietary fat induced by release of beta-endorphin in rats., *Life Sci.*; 2009 (in press)
- 49) Saitou K, Yoneda T, Mizushige T, Asano H, Okamura M, Matsumura S, Eguchi A, Manabe Y, Tsuzuki S, Inoue K, Fushiki T. Contribution of gustation to the palatability of linoleic acid., *Physiol Behav.*; 2009; 96, 142-8.
- 50) Fujii N, Ho RC, Manabe Y, Jessen N, Toyoda T, Holland WL, Summers SA, Hirshman MF, Goodyear LJ. Ablation of AMP-activated protein kinase alpha2 activity exacerbates insulin resistance induced by high-fat feeding of mice. *Diabetes.* 2008 Nov;57(11):2958-66
- 51) Taylor EB, An D, Kramer HF, Yu H, Fujii N, Roeckl KS, Bowles N, Hirshman MF, Xie J, Feener EP, Goodyear LJ. Discovery of TBC1D1 as an insulin-, AICAR-, and contraction-stimulated signaling nexus in mouse skeletal muscle. *J.Biol.Chem.* 2008; 283(15):9787-96.
- 52) Kramer HF, Taylor EB, Witczak CA, Fujii N, Hirshman MF, Goodyear LJ, Calmodulin-binding domain of AS160 regulates contraction- but not insulin-stimulated glucose uptake in skeletal muscle. *Diabetes* 2007; 56(12):2854-62.
- 53) Ho RC, *Fujii N, Witters LA, Hirshman MF, Goodyear LJ. Dissociation of AMP-activated protein kinase and p38 mitogen-activated protein kinase signaling in skeletal muscle. *Biochem.Biophys.Res.Commun.* 2007; 56(5):1403-9.* (co-first author)
- 54) Rockl KS, Hirshman MF, Brandauer J, Fujii N, Witters LA, Goodyear LJ. Skeletal muscle adaptation to exercise training: AMP-activated protein kinase mediates muscle fiber type shift. *Diabetes* 2007; 56(8):2062-9.
- 55) Fujii N, Seifert MM, Kane EM, Peter LE, Ho RC, Winstead S, Hirshman MF, Goodyear LJ. Role of AMP-activated protein kinase in exercise capacity, whole body glucose homeostasis, and glucose transport in skeletal muscle. - Insight from analysis of a transgenic mouse model - *Diabetes Res.Clin.Pract.* 2007; 77:S92-8.
- 56) Witczak CA, Fujii N, Hirshman MF, Goodyear LJ. Ca²⁺/calmodulin-dependent protein kinase kinase-alpha regulates skeletal muscle glucose uptake independent of AMP-activated protein kinase and Akt activation. *Diabetes* 2007; 56(5):1403-9.

分子集合系物理化学研究室

- 57) S. Bulut, J. Hamit, U. Olsson, and T. Kato
“On the Concentration-Induced Growth of Nonionic Wormlike Micelles”
Eur. Phys. J. E, **27**, 261-273 (2008).

- 58) M. Hato, H. Minamikawa, and T. Kato
 “Sugar-Based Surfactants with Isoprenoid-type Hydrophobic Chains - Physicochemical and Biophysical Aspects”
 in “*Sugar-Based Surfactants*”, C. C. Ruiz, Ed., 361-412, CRC Press (2008).
- 59) K. Miyazaki, Y. Kosaka, Y. Kawabata, S. Komura, and T. Kato
 “Shear-Induced Structural Transition in the Lamellar Phase of C₁₆E₇/D₂O System. Time Evolution of Small-Angle Neutron Scattering at a Constant Shear Rate.”
J. Appl. Cryst. **40**, s332–s334 (2007).
- 60) 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).
- 61) 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).
- 62) 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).

無機化学研究室

- 63) 杉浦健一、山下健一、浅野素子、波田雅彦、“□電子拡張系における Hartree-Fock の分子対称性の崩れと環状ポルフィリン多量体の電子状態”*固体物理*, 43 (11), 129-136 (2008)
- 64) 杉浦健一、“分子ワイヤーの合成技術”(松重和美,田中一義、和田泰雄 監修)、(シーエムシー出版,2009), *分子エレクトロニクスの基盤技術と将来展望* 第II部、第二章、 pp. 96-112.

有機化学研究室

- 65) 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).
- 66) 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).
- 67) Y. Miyake, E. Isomura, and M. Iyoda

- Selective hydrosilylation of 1-alkynes using iridium catalyst with biphosphinine ligand
Chem. Lett., 35, 836-837 (2006).
- 68) 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).
- 69) 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).
- 70) 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).
- 71) 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).
- 72) 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).
- 73) 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).
- 74) M. Iyoda
Syntheses, Structures, and Supramolecular Properties of Giant \square -Expanded Macrocyclic Oligothiophenes
Heteroatom Chem. **18**, 460-466 (2007).
- 75) M. Iyoda, M. Hasegawa, H. Enozawa
Self-assembly and Nanostructure Formation of Multi-functional Organic \square -Donors.
Chem. Lett. **36**, 1402-1407 (2007).
- 76) 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).
- 77) 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).

- 78) 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).
- 79) A. Miyazaki, H. Yamazaki, M. Aimatsu, 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).
- 80) T. Nishinaga, T. Uto, R. Inoue, A. Matsuura, N. Treitel, M. Rabinovitz, K. Komatsu
Antiaromaticity and Reactivity of the Planar Cyclooctatetraene Fully Annelated with Bicyclo[2.1.1]hexane Units
Chem. Eur. J., **14**, 2067-2074 (2008).
- 81) 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).
- 82) J. Yamakawa, M. Ohkoshi, F. Takahashi, T. Nishiuchi, Y. Kuwatani, T. Nishinaga, M. Yoshida, M. Iyoda
Synthesis and Properties of Cyclic [5]meta-Phenyleneacetylene and Its Corresponding Cyclophane Polyone, [25](1,3)Cyclophanedecaone
Chem. Lett., **37**, 784-785 (2008).
- 83) M. J. Rahman, J. Yamakawa, A. Matsumoto, H. Enozawa, T. Nishinaga, K. Kamada, M. Iyoda
Synthesis of Nonaphenylenes and Dodecaphenylenes Using Electron-Transfer Oxidation of Lipshutz Cuprates and Formation of Nanostructural Materials from Hexadodecyloxynonaphenylene
J. Org. Chem., **73**, 5542-5548(2008).
- 84) M. Hirama, Y. Kato, C. Seki, H. Matsuyama, N. Oshikiri, M. Iyoda
Asymmetric cycloaddition of 1,2-dihydropyridine derivatives in the presence of Lewis acids
Chem. Lett., **37**, 924-925 (2008).
- 85) K. Nakao, T. Nishiuchi, and M. Iyoda
Syntheses, Structures, and Properties of Bithiophenophanes Bridged at 1,8-Positions of Naphthalenes
Heterocycles, **76**, 727-745 (2008).
- 86) Y. Miyake, S. Watanabe, S. Aono, T. Nishinaga, A. Miyazaki, T. Enoki, H. Miyasaka, H. Otani, M. Iyoda

Long-distance ferromagnetic coupling through spin polarization in a linear heterotrinary iron(III)-copper(II)-iron(III) complex derived from 5-ferrocenyl-2-aminotroponone
Chem. Commun., 6167-6169(2008).

87) D. Wu, X. Feng, M. Takase, M. C. Haberecht, K. Müllen

Synthesis and Self-assembly of Dibenzo[*jk,mn*]naphtho[2,1,8-*fgh*]-thebenidinium Derivates
Tetrahedron **64**, 11379-11386 (2008).

88) X. Feng, M. Liu, W. Pisula, M. Takase, J. Li, K. Müllen

Supramolecular Organization and Photovoltaics of Triangle-shaped Discotic Graphenes with Swallow-tailed Alkyl Substituents
Adv. Mater. **20**, 2684-2689 (2008).

89) X. Feng, W. Pisula, L. Zhi, M. Takase, K. Müllen

Controlling Columnar Orientation of C_3 -symmetric "Superbenzenes" by Alternating Polar/Apolar Substitutions
Angew. Chem. Int. Ed. **43**, 1703-1706 (2008).

90) X. Feng, W. Pisula, M. Takase, V. Enkelmann, M. Wagner, N. Ding, K. Müllen Synthesis, Helical Organization, and Fibrous Formation of C_3 Symmetric Methoxy Substituted Discotic Hexa-*peri*-hexabenzocoronene
Chem. Mater. **20**, 2872-2874 (2008).

有機合成化学研究室

91) Molecular Transformations of Unsaturated Thiocrown Ethers. Tsuchiya, T.; Okada, Y.; Shimizu, T.; Hirabayashi, K.; Kamigata, N. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 76-80.

92) 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.

93) 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.

94) 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.

95) 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.

分子物性化学 (吉田研究室)

96) Anisotropic Ion Conductivity in Liquid Crystalline Diblock Copolymer Membranes with Perpendicularly Oriented PEO Cylindrical Domains, Jingze Li, Kaori Kamata, Motonori Komura, Takeshi Yamada, Hirohisa Yoshida, Tomokazu Iyoda, *Macromolecules*, Vol. 40 p. 8125-8128 (2007)

97) Order-Order and Order-Disorder Transitions in Thin Films of an Amphiphilic Liquid Crystalline Diblock Copolymer, Jinhwan Yoon, Sun Young Jung, Byungcheol Ahn, Kyuyoung Heo, Sangwoo Jin, Tomokazu Iyoda,

Hirohisa Yoshida, and Moonhor Ree, *J. Phys. Chem. B*, 112 (29), 8486–8495 (2008)

- 98) Phase transitions of polymers over T and P ranges under various hydraulic fluids: Polymer/supercritical gas systems and liquid to solid polymer transitions, Severine Boyer, Jean-Pierre Grolier, Hirohisa Yoshida, Jean-Marc Haudin, Jean-Loup Chenot, *J. Mol. Liq.*, 147, 24-29 (2009)
- 99) 熱分析による高分子ブレンド系の混合状態評価, 鄭先玲、吉田博久、熱測定、34 (5)、223-231 (2007)
- 100) 熱を用いたナノ粒子の計測・分析技術, 井上芳久、鄭先玲、吉田博久、粉体工学会誌, 45 (1), 39-46 (2008)
- 101) 熱測定を基盤とした有機分子集合体のナノ構造解析とその制御, 山田武、吉田博久、未来材料、8(5), 38-43 (2008)

材料設計化学（春田研究室）

- 102) “Influence of the support and the size of gold clusters on catalytic activity for glucose oxidation”, T. Ishida, N. Kinoshita, H. Okatsu, T. Akita, T. Takei, M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 9265-9268 (2008).

機能システム化学（久保研究室）

- 103) S. Horie, Y. Kubo, Fluorescence-based Indicator Displacement Assay for Phosphosugar Detection Using Zinc(II) Dipicolylamine-appended Phenylboronic Acid, *Chem. Lett.* **2009**, 38, 616–617.
- 104) K. Kataoka, S. Okuyama, T. Minami, T. D. James, Y. Kubo, Amine-triggered molecular capsules using dynamic boronate esterification, *Chem. Commun.* **2009**, 1682–1684.
- 105) Y. Kubo, W. Yoshizumi, T. Minami, Development of Chemical Stimuli-responsive Organogel Using Boronate Ester-substituted Cyclotriphosphazene, *Chem. Lett.* **2008**, 37, 1238–1239.
- 106) A. Nonaka, S. Horie, T. D. James, Y. Kubo, A pyrophosphate-induced reorganization of reporter-receptor assembly via boronate esterification; new strategy of a turn-on fluorescent detection of multi-phosphates in aqueous solution, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 3621–3625.
- 107) T. Minami, K. Kaneko, T. Nagasaki, Y. Kubo, Isothiouonium-based amphiphilic gold nanoparticles with a colorimetric response to hydrophobic anions in water: a new strategy for fluoride ion detection in the presence of a phenylboronic acid, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 432–436.